

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6426936号
(P6426936)

(45) 発行日 平成30年11月21日(2018.11.21)

(24) 登録日 平成30年11月2日(2018.11.2)

(51) Int.Cl. F I
HO 1 L 21/304 (2006.01)
 HO 1 L 21/304 6 4 7 Z
 HO 1 L 21/304 6 4 3 A

請求項の数 7 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2014-157194 (P2014-157194)	(73) 特許権者	000219967 東京エレクトロン株式会社 東京都港区赤坂五丁目3番1号
(22) 出願日	平成26年7月31日(2014.7.31)	(73) 特許権者	000004178 J S R株式会社 東京都港区東新橋一丁目9番2号
(65) 公開番号	特開2016-34006 (P2016-34006A)	(74) 代理人	100089118 弁理士 酒井 宏明
(43) 公開日	平成28年3月10日(2016.3.10)	(72) 発明者	相原 明德 東京都港区赤坂五丁目3番1号 赤坂B i zタワー 東京エレクトロン株式会社内
審査請求日	平成29年6月27日(2017.6.27)	(72) 発明者	吉田 祐希 東京都港区赤坂五丁目3番1号 赤坂B i zタワー 東京エレクトロン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 基板洗浄方法および記憶媒体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

有機溶媒と、フッ素原子を含み前記有機溶媒に可溶性重合体とを含有する成膜処理液を基板へ供給する成膜処理液供給工程と、

前記成膜処理液が前記基板上で固化または硬化してなる処理膜に対して該処理膜を除去する除去液を供給する除去液供給工程と

を含み、

前記除去液供給工程は、

前記処理膜に対して該処理膜を前記基板から剥離させる剥離処理液を供給する剥離処理液供給工程と、

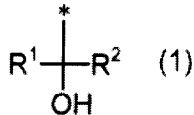
前記剥離処理液供給工程後、前記処理膜に対して該処理膜を溶解させる溶解処理液を供給する溶解処理液供給工程と

を含むことを特徴とする基板洗浄方法。

【請求項2】

前記重合体は、下記式(1)で表される部分構造を有することを特徴とする請求項1に記載の基板洗浄方法。

【化 1】



(式(1)中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立して水素原子、フッ素原子、炭素数1～8のアルキル基又はフッ素化アルキル基を表す。ただし、 R^1 又は R^2 の少なくともいずれか1つはフッ素原子または炭素数1～8のフッ素化アルキル基である。*は重合体を構成する他原子との結合部位を表す。)

【請求項3】

10

前記成膜処理液は、
低分子有機酸をさらに含有すること
を特徴とする請求項2に記載の基板洗浄方法。

【請求項4】

低分子有機酸が多価カルボン酸であること
を特徴とする請求項3に記載の基板洗浄方法。

【請求項5】

前記成膜処理液は、
水の含有量が、有機溶媒と水の合計中20質量%以下であることを
特徴とする請求項2～4のいずれか一つに記載の基板洗浄方法。

20

【請求項6】

前記剥離処理液は、純水であることを
特徴とする請求項1～5のいずれか一つに記載の基板洗浄方法。

【請求項7】

コンピュータ上で動作し、基板洗浄システム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、
前記プログラムは、実行時に、請求項1～6のいずれか一つに記載の基板洗浄方法が行われるように、コンピュータに前記基板洗浄システムを制御させること
を特徴とする記憶媒体。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

開示の実施形態は、基板洗浄方法および記憶媒体に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、シリコンウェハや化合物半導体ウェハ等の基板に付着したパーティクルの除去を行う基板洗浄装置が知られている。例えば特許文献1には、トップコート液を用いて基板の表面に処理膜を形成し、この処理膜を除去することで、処理膜とともに基板上のパーティクルを除去する基板洗浄方法が開示されている。

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2014-123704号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、特許文献1に記載の手法では、例えば下地膜を有する基板を処理する場合等、処理対象となる基板によっては処理膜が十分に除去されず、高いパーティクル除去性能が得られない可能性があった。

【0005】

50

実施形態の一態様は、高いパーティクル除去性能を得ることができる基板洗浄方法および記憶媒体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

実施形態の一態様に係る基板洗浄方法は、成膜処理液供給工程と、除去液供給工程とを含む。成膜処理液供給工程は、有機溶媒と、フッ素原子を含み上記有機溶媒に可溶性重合体とを含有する成膜処理液を基板へ供給する。除去液供給工程は、成膜処理液が基板上で固化または硬化してなる処理膜に対して処理膜を除去する除去液を供給する。

【発明の効果】

【0007】

実施形態の一態様によれば、高いパーティクル除去性能を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1A】図1Aは、本実施形態に係る基板洗浄方法の説明図である。

【図1B】図1Bは、本実施形態に係る基板洗浄方法の説明図である。

【図1C】図1Cは、本実施形態に係る基板洗浄方法の説明図である。

【図1D】図1Dは、本実施形態に係る基板洗浄方法の説明図である。

【図1E】図1Eは、本実施形態に係る基板洗浄方法の説明図である。

【図2】図2は、従来のトップコート液および本実施形態に係る成膜処理液の基板からの除去性に関する評価結果を示す図である。

【図3】図3は、本実施形態に係る基板洗浄システムの構成を示す模式図である。

【図4】図4は、本実施形態に係る基板洗浄装置の構成を示す模式図である。

【図5】図5は、本実施形態に係る基板洗浄装置が実行する基板洗浄処理の処理手順を示すフローチャートである。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、添付図面を参照して、本願の開示する基板洗浄方法および記憶媒体の実施形態を詳細に説明する。なお、以下に示す実施形態によりこの発明が限定されるものではない。

【0010】

<基板洗浄方法の内容>

まず、本実施形態に係る基板洗浄方法の内容について図1A～図1Eを用いて説明する。図1A～図1Eは、本実施形態に係る基板洗浄方法の説明図である。

【0011】

図1Aに示すように、本実施形態に係る基板洗浄方法では、シリコンウェハや化合物半導体ウェハ等の基板（以下、「ウェハW」と記載する場合もある）のパターン形成面に対し、「成膜処理液」を供給する。

【0012】

本実施形態に係る「成膜処理液」は、溶媒と、後述する式(1)で表される部分構造を有する重合体とを含有する基板洗浄用組成物である。かかる成膜処理液を用いることにより、下地膜の種類に依らず高いパーティクル除去性能を得ることができる。なお、重合体は、後述する式(1)で表される部分構造を有している場合に限らず、フッ素原子を含んでいれば、上記と同様の効果を得ることができる。

【0013】

ウェハWのパターン形成面に供給された成膜処理液は、固化または硬化して処理膜となる。これにより、ウェハW上に形成されたパターンやパターンに付着したパーティクルPがこの処理膜に覆われた状態となる（図1B参照）。なお、ここでいう「固化」とは、固体化することを意味し、「硬化」とは、分子同士が連結して高分子化すること（たとえば架橋や重合等）を意味する。

【0014】

つづいて、図1Bに示すように、ウェハW上の処理膜に対して剥離処理液が供給される

10

20

30

40

50

。剥離処理液とは、前述の処理膜をウェハWから剥離させる処理液である。

【0015】

剥離処理液は、処理膜上に供給された後、処理膜中に浸透していき処理膜とウェハWとの界面に到達する。このように、処理膜とウェハWとの界面に剥離処理液が入り込むことで、処理膜は「膜」の状態ではウェハWから剥離し、これに伴い、パターン形成面に付着したパーティクルPが処理膜とともにウェハWから剥離する（図1C参照）。

【0016】

ここで、例えば特開2014-123704号公報（特許文献1）には、トップコート液を用いて基板の表面に処理膜を形成し、この処理膜を除去することで、処理膜とともに基板上のパーティクルを除去する基板洗浄方法が開示されている。トップコート液とは、

10

【0017】

本実施形態に係る基板洗浄方法では、上記処理膜の除去のフローとして、まず基板上の処理膜を膜の状態では剥離させることを説明したが、上記トップコート液を用いると、たとえばSiN（窒化ケイ素）膜やTiN（窒化チタン）膜などの下地膜を有する基板によっては処理膜の剥離不足が生じることがあるため、処理膜の基板からの除去性が高くないことがあった。すなわち、処理対象となる基板によっては処理膜が十分に除去されず、パーティクル除去性能が十分に発揮されない可能性があった。

【0018】

そこで、本実施形態に係る基板洗浄方法では、前述の基板洗浄用組成物を成膜処理液として用いることとした。かかる成膜処理液は、従来のトップコート膜と比較して、処理膜の基板からの除去性が高く、SiN膜やTiN膜などの下地膜を有する基板を処理対象とする場合にも高いパーティクル除去性能を得ることができる。

20

【0019】

ここで、従来のトップコート液および本実施形態に係る成膜処理液の基板からの除去性に関する評価結果について図2を参照して説明する。図2は、従来のトップコート液および本実施形態に係る成膜処理液の基板からの除去性に関する評価結果を示す図である。

【0020】

図2には、ベアシリコンウェハおよびSiNウェハ（SiN膜を有する基板）に対し、トップコート液および成膜処理液の処理膜をそれぞれ形成した後、剥離処理液として常温（23～25度程度）の純水であるDIWを供給した場合における、各処理膜の基板からの除去性の評価結果を示している。図2の表中、「○」は、処理膜の基板からの除去率が90%以上であることを表し、「×」は同除去率が10%以下であることを表している。

30

【0021】

図2に示すように、従来のトップコート液の処理膜は、ベアシリコンウェハを処理対象とする場合には基板から良好に剥離するものの、SiNウェハを処理対象とする場合には、基板からの剥離が十分ではなく、除去性が低下することがわかる。

【0022】

一方、本実施形態に係る成膜処理液の処理膜は、ベアシリコンウェハを処理対象とする場合も、SiNウェハを処理対象とする場合も、基板から良好に剥離し、除去性が高いことがわかる。

40

【0023】

このように、本実施形態に係る基板洗浄方法では、成膜処理液を用いることにより、従来のトップコート液と比較して、SiN膜などの下地膜を有する基板に対する除去性を向上させることができる。したがって、本実施形態に係る基板洗浄方法によれば、トップコート液と比較して、多くの基板に対して高いパーティクル除去性能を得ることができる。なお、成膜処理液の具体的な組成等については、後述する。

【0024】

つづいて、図1Dに示すように、ウェハWから剥離された処理膜に対し、処理膜を溶解

50

させる溶解処理液が供給される。これにより、処理膜は溶解し、処理膜に取り込まれていたパーティクルPは、溶解処理液中に浮遊した状態となる。その後、溶解処理液や溶解した処理膜を純水等で洗い流すことにより、パーティクルPは、ウェハW上から除去される（図1E参照）。

【0025】

このように、本実施形態に係る基板洗浄方法では、ウェハW上に形成された処理膜をウェハWから「膜」の状態で剥離させることで、パターン等に付着したパーティクルPを処理膜とともにウェハWから除去することとした。

【0026】

したがって、本実施形態に係る基板洗浄方法によれば、化学的作用を利用することなくパーティクル除去を行うため、エッチング作用等による下地膜の侵食を抑えることができる。

10

【0027】

また、本実施形態に係る基板洗浄方法によれば、従来の物理力を利用した基板洗浄方法と比較して弱い力でパーティクルP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もできる。

【0028】

さらに、本実施形態に係る基板洗浄方法によれば、従来の物理力を利用した基板洗浄方法では除去が困難であった、粒子径が小さいパーティクルPを容易に除去することが可能となる。

20

【0029】

なお、本実施形態に係る基板洗浄方法において、処理膜は、ウェハWに成膜された後、パターン露光を行うことなくウェハWから全て除去される。したがって、洗浄後のウェハWは、成膜処理液を塗布する前の状態、すなわち、パターン形成面が露出した状態となる。

【0030】

<基板洗浄用組成物>

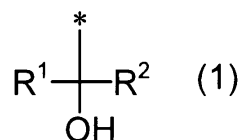
次に、上述した成膜処理液について具体的に説明する。なお、以下では、成膜処理液のことを「基板洗浄用組成物」と記載する場合もある。

【0031】

30

基板洗浄用組成物は、[A]溶媒と、[B]重合体とを含有する。[B]重合体が下記式(1)で表される部分構造を極性基として有することにより、基板洗浄用組成物が基板表面に対する適度な濡れ広がり性を示すとともに、形成された処理膜は剥離処理液に対する親和性と適度な溶解速度を有しており、基板表面のパーティクルを包み込んだ状態で速やかに除去され、高い除去効率を実現するものと推測される。

【化2】



40

(式(1)中、R¹、R²はそれぞれ独立して水素原子、フッ素原子、炭素数1~8のアルキル基又はフッ素化アルキル基を表す。ただし、R¹又はR²の少なくともいずれか1つはフッ素原子または炭素数1~8のフッ素化アルキル基である。*は重合体を構成する他原子との結合部位を表す。)

【0032】

基板洗浄用組成物は、さらに低分子有機酸(以下、単に「[C]有機酸」ともいう)を含有することができる。ここで低分子有機酸とは一分子内に1つ以上の炭素原子を含み、かつ重合または縮合反応により生ずる繰り返し構造を有しない酸をいう。分子量は限定されないが、一般的には40以上2000以下である。基板洗浄用組成物は、[C]有機酸を含有することにより、基板表面からの除去がさらに容易となる。たとえば、シリコン基

50

板表面に形成された処理膜に比べ、下地膜としてSiN膜を有する窒化ケイ素基板、下地膜としてTiN膜を有する窒化チタン基板の表面に形成された処理膜の除去には時間がかかる場合がある。[C]有機酸を添加することにより、処理膜の除去に要する時間を短縮できる。この理由は明らかではないが、例えば、基板表面に形成される処理膜が[B]重合体中に[C]有機酸が分散したものとなることにより処理膜の強度が適度に低下することが理由の1つとして考えられる。この結果、窒化ケイ素基板等の[B]重合体との相互作用が強い基板であっても、処理膜の除去がより容易になると考えられる。

【0033】

さらに、基板洗浄用組成物は[A]～[C]成分以外に、本発明の効果を損なわない範囲において、任意成分を含有していてもよい。

10

以下、各成分について説明する。

【0034】

<[A]溶媒>

[A]溶媒は、[B]重合体を溶解する成分である。[C]有機酸を添加する場合、[C]有機酸を溶解するものであることが好ましい。

【0035】

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

【0036】

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

20

【0037】

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

30

【0038】

ケトン系溶媒の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-iso-ブチルケトン、2-ヘプタノン、エチル-n-ブチルケトン、メチル-n-ヘキシルケトン、ジ-iso-ブチルケトン、トリメチルノナン等の鎖状ケトン系溶媒、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、シクロオクタノン、メチルシクロヘキサノン等の環状ケトン系溶媒、2,4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、アセトフェノン等が挙げられる。

【0039】

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

40

【0040】

エステル系溶媒の例としては、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、乳酸エチル等の1価アルコールカルボキシレート系溶媒や、アルキレングリコールモノアルキルエーテルのモノカルボキシレート、ジアルキレングリコールモノアルキルエーテルのモノカルボキシレート等の多価アルコール部分エーテルカルボキシレート系溶媒、ブチロラクトン等の環状エステル系溶媒、ジエチルカーボネート等のカーボネート系

50

溶媒、シュウ酸ジエチル、フタル酸ジエチル等の多価カルボン酸アルキルエステル系溶媒等が挙げられる。

【0041】

炭化水素系溶媒としては、例えば

n - ペンタン、i s o - ペンタン、n - ヘキサン、i s o - ヘキサン、n - ヘプタン、i s o - ヘプタン、2, 2, 4 - トリメチルペンタン、n - オクタン、i s o - オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒；

ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、n - プロピルベンゼン、i s o - プロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、i s o - ブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジ - i s o - プロピルベンゼン、n - アミルナフタレン等の芳香族炭化水素系溶媒等が挙げられる。

10

【0042】

これらの中で、有機溶媒が好ましい。有機溶媒としては、アルコール系溶媒、エーテル系溶媒が好ましく、モノアルコール系溶媒、ジアルキルエーテル系溶媒がより好ましく、4 - メチル - 2 - ペンタノール、ジイソアミルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エトキシプロパノール、乳酸エチルがさらに好ましい。

【0043】

[A] 溶媒中の水の含有率としては、20 質量%以下が好ましく、5 質量%以下がより好ましく、2 質量%以下がさらに好ましく、0 質量%が特に好ましい。[A] 溶媒中の水の含有率を上記上限以下とすることで、形成される処理膜の強度をより適度に低下させることができ、その結果パーティクル除去性能を向上させることができる。

20

【0044】

[A] 溶媒の含有量の下限としては、50 質量%が好ましく、60 質量%がより好ましく、70 質量%がさらに好ましい。上記含有量の上限としては、99.9 質量%が好ましく、99 質量%がより好ましく、95 質量%がさらに好ましい。[A] 溶媒の含有量を上記下限と上限との間とすることで、基板洗浄用組成物は、窒化ケイ素基板に対するパーティクル除去性能がより向上する。基板洗浄用組成物は、[A] 溶媒を1種又は2種以上含有していてもよい。

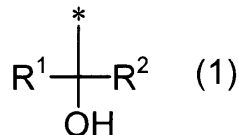
【0045】

< [B] 重合体 >

30

[B] 重合体は、[A] 溶媒に溶解する重合体である。[B] 重合体は、下記式(1)で表される部分構造を有する。

【化3】



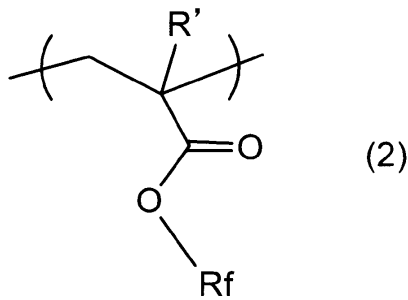
(式(1)中、R¹、R²はそれぞれ独立して水素原子、フッ素原子、炭素数1~8のアルキル基又はフッ素化アルキル基を表す。ただし、R¹又はR²の少なくともいずれか1つはフッ素原子または炭素数1~8のフッ素化アルキル基である。*は重合体を構成する他原子との結合部位を表す。)

40

【0046】

重合体の種類は特に限定されないが、合成の容易性、除去性の向上の観点から、環状ポリオレフィン、ポリ(メタ)アクリレートが好ましい。ポリ(メタ)アクリレートを用いる場合、好ましい重合体としては、下記式(2)で表されるフッ素原子を含む構造単位(以下、「構造単位(I)」ともいう)を有する重合体等が挙げられる。

【化4】



上記式(2)中、R'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。Rfは、上記式(1)で表される基又は上記式(1)で表される部分構造を含む基である。

10

【0047】

上記R'としては、構造単位(I)を与える単体の共重合性の観点から、水素原子、メチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

【0048】

上記Rfで表される基としては、例えば、

ヒドロキシジ(トリフルオロメチル)メチル基、ヒドロキシジ(トリフルオロメチル)エチル基、ヒドロキシジ(トリフルオロメチル)プロピル基、ヒドロキシジ(トリフルオロメチル)ブチル基等の炭素数1~20のヒドロキシ置換フッ素化鎖状炭化水素基；

20

ヒドロキシテトラフルオロシクロペンチル基、ヒドロキシテトラフルオロシクロヘキシル基等のヒドロキシ置換フッ素化脂環式炭化水素基；

ヒドロキシフェニルジフルオロメチル基等のヒドロキシ置換フッ素化芳香族炭化水素基などが挙げられる。

【0049】

Rfとしては、これらの中でヒドロキシ置換フッ素化鎖状炭化水素基が好ましく、ヒドロキシジ(トリフルオロメチル)ブチル基がより好ましい。

【0050】

構造単位(I)の含有割合としては、[B]重合体を構成する全構造単位に対して、10モル%~100モル%が好ましく、50モル%~100モル%がより好ましく、90モル%~100モル%がさらに好ましく、95モル%~100モル%が特に好ましい。構造単位(I)の含有割合を上記範囲とすることで、処理膜の除去性をより向上させることができる。

30

【0051】

[B]重合体はさらに、構造単位(II)として、フルオロアルキル基を含む構造単位、 β -ジケトン構造を含む構造単位、カルボキシ基を含む構造単位、スルホ基を含む構造単位、スルホンアミド基を含む構造単位、(メタ)アクリル酸アルキルに由来する構造単位、単環または多環ラクトン骨格を含む構造単位、ヒドロキシ基を含む構造単位、芳香環を含む構造単位又は酸解離性基を含む構造単位等を有していてもよい。構造単位(II)がフルオロアルキル基を含む場合、構造単位(II)の含有割合は[B]重合体中、50モル%以下が好ましく、30モル%未満がより好ましく、10モル%未満が特に好ましい。フルオロアルキル基を含む構造単位(II)の割合が50モル%を超える場合、特に後述する[C]有機酸を添加しない場合に、処理膜の除去性が低下する傾向がある。

40

【0052】

[B]重合体の酸解離定数としては、後述する[C]有機酸の酸解離定数よりも小さいことが好ましい。[C]有機酸よりも[B]重合体の酸解離定数を小さくすることで、処理膜の基板表面からの除去性をさらに高めることができる。[B]重合体及び[C]有機酸の酸解離定数は、公知の滴定法により求めることができる。酸解離定数の相対的な大小を評価する上では、滴定法よりも簡便な方法として、化学計算ソフトウェアを用いた計算値から求めてもよい。たとえば、ケムアクソン社が提供するプログラムを利用して計算す

50

ることができる。

【0053】

基板洗浄用組成物中の〔B〕重合体の含有量の下限としては、0.1質量%が好ましく、0.5質量%がより好ましく、1質量%がさらに好ましい。上記含有量の上限としては、50質量%が好ましく、30質量%がより好ましく、15質量%がさらに好ましい。上記含有量を上記下限と上記上限との間とすることで、処理膜の基板表面からの除去性をさらに高めることができる。

【0054】

基板洗浄用組成物中の全固形分に対する〔B〕重合体の含有量の下限としては、30質量%が好ましく、40質量%がより好ましく、50質量%がさらに好ましい。上記含有量の上限としては、99質量%が好ましく、98質量%がより好ましく、96質量%がさらに好ましい。

10

【0055】

<〔C〕有機酸>

基板洗浄用組成物は、さらに〔C〕有機酸を含むことができる。〔C〕有機酸を加えることにより、基板表面に形成された処理膜の除去がより容易となる。〔C〕有機酸は重合体でないものが好ましい。ここで「重合体でない」とは、繰り返し単位を有さないことをいう。〔C〕有機酸の分子量の上限としては、例えば、500であり、400が好ましく、300がより好ましい。〔C〕有機酸の分子量の下限としては、例えば、50であり、55が好ましい。

20

【0056】

〔C〕有機酸としては、例えば、

酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロヘキシル酢酸、1-アダマンタンカルボン酸、安息香酸、フェニル酢酸等のモノカルボン酸；

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

10-ヒドロキシデカン酸、チオール酢酸、5-オキソヘキサン酸、3-メトキシシクロヘキサンカルボン酸、カンファーカルボン酸、ジニトロ安息香酸、ニトロフェニル酢酸等のヘテロ原子含有モノカルボン酸；

30

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

シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ドデカンジカルボン酸、プロパントリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、ヘキサフルオログルタル酸、シクロヘキサンヘキサカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸等のポリカルボン酸；

上記ポリカルボン酸の部分エステル化物などが挙げられる。

【0057】

〔C〕有機酸の25における水に対する溶解度の下限としては、5質量%が好ましく、7質量%がより好ましく、10質量%がさらに好ましい。上記溶解度の上限としては、50質量%が好ましく、40質量%がより好ましく、30質量%がさらに好ましい。上記溶解度を上記下限と上記上限の間とすることで、形成される処理膜の除去をより容易にすることができる。

40

【0058】

〔C〕有機酸は、25において固体であることが好ましい。〔C〕有機酸が25において固体であると、基板洗浄用組成物から形成された処理膜中に固体状の〔C〕有機酸が析出すると考えられ、除去性がより向上する。

【0059】

〔C〕有機酸としては、処理膜の除去をより容易とする観点から、多価カルボン酸が好ましく、シュウ酸、リンゴ酸、クエン酸がより好ましい。

【0060】

50

基板洗浄用組成物中の〔C〕有機酸の含有量の下限としては、0.01質量%が好ましく、0.05質量%がより好ましく、0.1質量%がさらに好ましい。上記含有量の上限としては、30質量%が好ましく、20質量%がより好ましく、10質量%がさらに好ましい。

基板洗浄用組成物中の全固形分に対する〔C〕有機酸の含有量の下限としては、0.5質量%が好ましく、1質量%がより好ましく、3質量%がさらに好ましい。上記含有量の上限としては、30質量%が好ましく、20質量%がより好ましく、10質量%がさらに好ましい。

〔C〕有機酸の含有量を上記下限と上記上限との間とすることで、処理膜の除去をより容易とすることができる。

【0061】

<任意成分>

基板洗浄用組成物は、上記〔A〕～〔C〕成分以外の任意成分を含有していてもよい。任意成分としては、例えば、界面活性剤等が挙げられる。

【0062】

上記界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンn-オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンn-ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤などが挙げられる。

上記界面活性剤の含有量としては、通常、2質量%以下であり、1質量%以下が好ましい。

【0063】

<基板洗浄システムの構成>

次に、本実施形態に係る基板洗浄システムの構成について図3を用いて説明する。図3は、本実施形態に係る基板洗浄システムの構成を示す模式図である。なお、以下においては、位置関係を明確にするために、互いに直交するX軸、Y軸およびZ軸を規定し、Z軸正方向を鉛直上向き方向とする。

【0064】

図3に示すように、基板洗浄システム1は、搬入出ステーション2と、処理ステーション3とを備える。搬入出ステーション2と処理ステーション3とは隣接して設けられる。

【0065】

搬入出ステーション2は、キャリア載置部11と、搬送部12とを備える。キャリア載置部11には、複数枚のウェハWを水平状態で収容可能な複数の搬送容器（以下、「キャリアC」と記載する）が載置される。

【0066】

搬送部12は、キャリア載置部11に隣接して設けられる。搬送部12の内部には、基板搬送装置121と、受渡部122とが設けられる。

【0067】

基板搬送装置121は、ウェハWを保持するウェハ保持機構を備える。また、基板搬送装置121は、水平方向および鉛直方向への移動ならびに鉛直軸を中心とする旋回が可能であり、ウェハ保持機構を用いてキャリアCと受渡部122との間でウェハWの搬送を行う。

【0068】

処理ステーション3は、搬送部12に隣接して設けられる。処理ステーション3は、搬送部13と、複数の基板洗浄装置14とを備える。複数の基板洗浄装置14は、搬送部13の両側に並べて設けられる。

【0069】

搬送部13は、内部に基板搬送装置131を備える。基板搬送装置131は、ウェハWを保持するウェハ保持機構を備える。また、基板搬送装置131は、水平方向および鉛直

10

20

30

40

50

方向への移動ならびに鉛直軸を中心とする旋回が可能であり、ウェハ保持機構を用いて受渡部 1 2 2 と基板洗浄装置 1 4 との間でウェハ W の搬送を行う。

【 0 0 7 0 】

基板洗浄装置 1 4 は、上述した基板洗浄方法に基づく基板洗浄処理を実行する装置である。かかる基板洗浄装置 1 4 の具体的な構成については、後述する。

【 0 0 7 1 】

また、基板洗浄システム 1 は、制御装置 4 を備える。制御装置 4 は、基板洗浄システム 1 の動作を制御する装置である。かかる制御装置 4 は、たとえばコンピュータであり、制御部 1 5 と記憶部 1 6 とを備える。記憶部 1 6 には、基板洗浄処理等の各種の処理を制御するプログラムが格納される。制御部 1 5 は、記憶部 1 6 に記憶されたプログラムを読み出して実行することによって基板洗浄システム 1 の動作を制御する。制御部 1 5 は、たとえば CPU (Central Processing Unit) や MPU (Micro Processor Unit) 等であり、記憶部 1 6 は、たとえば ROM (Read Only Memory) や RAM (Random Access Memory) 等である。

【 0 0 7 2 】

なお、かかるプログラムは、コンピュータによって読み取り可能な記憶媒体に記録されていたものであって、その記憶媒体から制御装置 4 の記憶部 1 6 にインストールされたものであってもよい。コンピュータによって読み取り可能な記憶媒体としては、たとえばハードディスク (HD)、フレキシブルディスク (FD)、コンパクトディスク (CD)、マグネットオプティカルディスク (MO)、メモリカードなどがある。

【 0 0 7 3 】

上記のように構成された基板洗浄システム 1 では、まず、搬入出ステーション 2 の基板搬送装置 1 2 1 が、キャリア C からウェハ W を取り出し、取り出したウェハ W を受渡部 1 2 2 に載置する。受渡部 1 2 2 に載置されたウェハ W は、処理ステーション 3 の基板搬送装置 1 3 1 によって受渡部 1 2 2 から取り出されて基板洗浄装置 1 4 へ搬入され、基板洗浄装置 1 4 によって基板洗浄処理が施される。洗浄後のウェハ W は、基板搬送装置 1 3 1 により基板洗浄装置 1 4 から搬出されて受渡部 1 2 2 に載置された後、基板搬送装置 1 2 1 によってキャリア C に戻される。

【 0 0 7 4 】

< 基板洗浄装置の構成 >

次に、基板洗浄装置 1 4 の構成について図 4 を参照して説明する。図 4 は、本実施形態に係る基板洗浄装置 1 4 の構成を示す模式図である。

【 0 0 7 5 】

図 4 に示すように、基板洗浄装置 1 4 は、チャンバ 2 0 と、基板保持機構 3 0 と、液供給部 4 0 と、回収カップ 5 0 とを備える。

【 0 0 7 6 】

チャンバ 2 0 は、基板保持機構 3 0 と液供給部 4 0 と回収カップ 5 0 とを収容する。チャンバ 2 0 の天井部には、FFU (Fan Filter Unit) 2 1 が設けられる。FFU 2 1 は、チャンバ 2 0 内にダウンフローを形成する。

【 0 0 7 7 】

FFU 2 1 は、バルブ 2 2 を介してダウンフローガス供給源 2 3 に接続される。FFU 2 1 は、ダウンフローガス供給源 2 3 から供給されるダウンフローガス (たとえば、ドライエア) をチャンバ 2 0 内に吐出する。

【 0 0 7 8 】

基板保持機構 3 0 は、回転保持部 3 1 と、支柱部 3 2 と、駆動部 3 3 とを備える。回転保持部 3 1 は、チャンバ 2 0 の略中央に設けられる。回転保持部 3 1 の上面には、ウェハ W を側面から保持する保持部材 3 1 1 が設けられる。ウェハ W は、かかる保持部材 3 1 1 によって回転保持部 3 1 の上面からわずかに離間した状態で水平保持される。

【 0 0 7 9 】

支柱部 3 2 は、鉛直方向に延在する部材であり、基端部が駆動部 3 3 によって回転可能

10

20

30

40

50

に支持され、先端部において回転保持部 3 1 を水平に支持する。駆動部 3 3 は、支柱部 3 2 を鉛直軸まわりに回転させる。

【 0 0 8 0 】

かかる基板保持機構 3 0 は、駆動部 3 3 を用いて支柱部 3 2 を回転させることによって支柱部 3 2 に支持された回転保持部 3 1 を回転させ、これにより、回転保持部 3 1 に保持されたウェハ W を回転させる。

【 0 0 8 1 】

液供給部 4 0 は、基板保持機構 3 0 に保持されたウェハ W に対して各種の処理液を供給する。かかる液供給部 4 0 は、ノズル 4 1 と、ノズル 4 1 を水平に支持するアーム 4 2 と、アーム 4 2 を旋回および昇降させる旋回昇降機構 4 3 とを備える。

10

【 0 0 8 2 】

ノズル 4 1 は、バルブ 4 4 a ~ 4 4 c を介して、成膜処理液供給源 4 5 a、D I W 供給源 4 5 b およびアルカリ水溶液供給源 4 5 c にそれぞれ接続される。なお、本実施形態では、液供給部 4 0 のノズル 4 1 は 1 つであるが、2 つ以上のノズルを設けても良い。例えば、種別の異なる各処理液を個別に供給するために、4 つのノズルを設けても良い。

【 0 0 8 3 】

液供給部 4 0 は、上記のように構成されており、上述した成膜処理液（基板洗浄用組成物）、D I W またはアルカリ水溶液をウェハ W に対して供給する。

【 0 0 8 4 】

D I W は、処理膜をウェハ W から剥離させる剥離処理液の一例である。なお、D I W は、後述する溶解処理液供給処理後のリンス処理においてリンス処理液としても用いられる。

20

【 0 0 8 5 】

アルカリ水溶液は、処理膜を溶解させる溶解処理液の一例である。アルカリ水溶液は、たとえばアルカリ現像液である。アルカリ現像液としては、たとえばアンモニア水、テトラメチルアンモニウムヒドロキッド（T M A H : Tetra Methyl Ammonium Hydroxide）等の 4 級水酸化アンモニウム水溶液、コリン水溶液、の少なくとも一つを含んでいればよい。

【 0 0 8 6 】

回収カップ 5 0 は、回転保持部 3 1 を取り囲むように配置され、回転保持部 3 1 の回転によってウェハ W から飛散する処理液を捕集する。回収カップ 5 0 の底部には、排液口 5 1 が形成されており、回収カップ 5 0 によって捕集された処理液は、かかる排液口 5 1 から基板洗浄装置 1 4 の外部へ排出される。また、回収カップ 5 0 の底部には、F F U 2 1 から供給されるダウンフローガスを基板洗浄装置 1 4 の外部へ排出する排気口 5 2 が形成される。

30

【 0 0 8 7 】

< 基板洗浄システムの具体的動作 >

次に、基板洗浄装置 1 4 の具体的動作について図 5 を参照して説明する。図 5 は、本実施形態に係る基板洗浄システム 1 が実行する基板洗浄処理の処理手順を示すフローチャートである。基板洗浄システム 1 が備える各装置は、制御部 1 5 の制御に従って図 5 に示す各処理手順を実行する。

40

【 0 0 8 8 】

なお、以下では、成膜処理液として、後述する実施例 1 2 ~ 1 6 のいずれかの組成物を用いた場合の基板洗浄処理について説明する。

【 0 0 8 9 】

図 5 に示すように、基板洗浄装置 1 4 では、まず、基板搬入処理が行われる（ステップ S 1 0 1）。かかる基板搬入処理では、基板搬送装置 1 3 1（図 3 参照）によってチャンバ 2 0 内に搬入されたウェハ W が基板保持機構 3 0 の保持部材 3 1 1 により保持される。このときウェハ W は、パターン形成面が上方を向いた状態で保持部材 3 1 1 に保持される。その後、駆動部 3 3 によって回転保持部 3 1 が回転する。これにより、ウェハ W は、回

50

転保持部 3 1 に水平保持された状態で回転保持部 3 1 とともに回転する。

【 0 0 9 0 】

つづいて、基板洗浄装置 1 4 では、成膜処理液供給処理が行われる（ステップ S 1 0 2）。かかる成膜処理液供給処理では、液供給部 4 0 のノズル 4 1 がウェハ W の中央上方に位置する。その後、バルブ 4 4 a が所定時間開放されることにより、レジストが形成されていないウェハ W のパターン形成面に対して成膜処理液が供給される。このように、成膜処理液は、レジストを介することなくウェハ W 上に供給される。

【 0 0 9 1 】

ウェハ W へ供給された成膜処理液は、ウェハ W の回転に伴う遠心力によってウェハ W の表面に広がる。これにより、ウェハ W のパターン形成面に成膜処理液の液膜が形成される。形成される処理膜の膜厚は、1 0 n m ~ 5 , 0 0 0 n m が好ましく、2 0 n m ~ 5 0 0 n m がより好ましい。

10

【 0 0 9 2 】

つづいて、基板洗浄装置 1 4 では、乾燥処理が行われる（ステップ S 1 0 3）。かかる乾燥処理では、たとえばウェハ W の回転速度を所定時間増加させることによって成膜処理液を乾燥させる。これにより、たとえば成膜処理液に含まれる有機溶媒の一部または全部が気化して成膜処理液に含まれる固形分が固化または硬化し、ウェハ W のパターン形成面に処理膜が形成される。

【 0 0 9 3 】

なお、ステップ S 1 0 3 の乾燥処理は、たとえば、図示しない減圧装置によってチャンバ 2 0 内を減圧状態にする処理であってもよいし、F F U 2 1 から供給されるダウンフローガスによってチャンバ 2 0 内の湿度を低下させる処理であってもよい。これらの処理によっても、成膜処理液を固化または硬化させることができる。

20

【 0 0 9 4 】

また、基板洗浄装置 1 4 は、成膜処理液が自然に固化または硬化するまでウェハ W を基板洗浄装置 1 4 で待機させてもよい。また、ウェハ W の回転を停止させたり、成膜処理液が振り切られてウェハ W の表面が露出することがない程度の回転数でウェハ W を回転させたりすることによって成膜処理液を固化または硬化させてもよい。

【 0 0 9 5 】

つづいて、基板洗浄装置 1 4 では、剥離処理液供給処理が行われる（ステップ S 1 0 4）。かかる剥離処理液供給処理では、バルブ 4 4 b が所定時間開放されることにより、ウェハ W 上に形成された処理膜に対して剥離処理液である D I W が供給される。処理膜へ供給された D I W は、ウェハ W の回転に伴う遠心力によって処理膜上に広がる。

30

【 0 0 9 6 】

D I W は、処理膜中に浸透し、処理膜とウェハ W との界面に到達して、処理膜をウェハ W から剥離させる。これにより、ウェハ W のパターン形成面に付着したパーティクル P が処理膜とともにウェハ W から剥離される。

【 0 0 9 7 】

ここで、上述したように成膜処理液は、溶媒と、式 (1) で表される部分構造を有する重合体とを含有する。このような成膜処理液を用いることで、処理膜のウェハ W からの除去性が向上するため、ウェハ W 上のパーティクル P の除去性能を向上させることができる。

40

【 0 0 9 8 】

また、成膜処理液は、処理膜の除去性が高いことから、様々な材質からなる基板に対する適用が考えられる。適用可能な基板の例として、シリコン基板、アルミニウム基板、ニッケル基板、クロム基板、モリブデン基板、タングステン基板、銅基板、タンタル基板、チタン基板等の金属又は半金属基板；窒化ケイ素基板、アルミナ基板、二酸化ケイ素基板、窒化タンタル基板、窒化チタン等のセラミック基板等が挙げられる。これらの中で、シリコン基板、窒化ケイ素基板、窒化チタン基板が好ましく、窒化ケイ素基板がより好ましい。

50

【0099】

つづいて、基板洗浄装置14では、溶解処理液供給処理が行われる（ステップS105）。かかる溶解処理液供給処理では、バルブ44cが所定時間開放されることにより、ウェハWから剥離された処理膜に対して溶解処理液であるアルカリ水溶液が供給される。これにより、処理膜は溶解する。

【0100】

ここで、溶解処理液としては、たとえば、シンナー等の有機溶剤や、アルカリ現像液などのアルカリ水溶液などを用いることができる。なお、溶解処理液としてアルカリ水溶液を用いた場合、ウェハWおよびパーティクルPに同一極性のゼータ電位を生じさせることができる。これにより、ウェハWとパーティクルPとが反発し合うようになるため、パーティクルPのウェハWへの再付着を防止することができる。ステップS104の剥離処理液供給処理およびステップS105の溶解処理液供給処理は、成膜処理液が基板上で固化または硬化してなる処理膜に対して処理膜を除去する除去液を供給する除去液供給工程の一例に相当する。

10

【0101】

つづいて、基板洗浄装置14では、リンス処理が行われる（ステップS106）。かかるリンス処理では、バルブ44bが所定時間開放されることにより、回転するウェハWに対してDIWがリンス液として供給される。これにより、溶解した処理膜やアルカリ水溶液中に浮遊するパーティクルPが、DIWとともにウェハWから除去される。

【0102】

つづいて、基板洗浄装置14では、乾燥処理が行われる（ステップS107）。かかる乾燥処理では、たとえばウェハWの回転速度を所定時間増加させることによって、ウェハWの表面に残存するDIWを振り切ってウェハWを乾燥させる。その後、ウェハWの回転が停止する。

20

【0103】

つづいて、基板洗浄装置14では、基板搬出処理が行われる（ステップS108）。かかる基板搬出処理では、基板搬送装置131（図3参照）によって、基板洗浄装置14のチャンバ20からウェハWが取り出される。その後、ウェハWは、受渡部122および基板搬送装置121を経由して、キャリア載置部11に載置されたキャリアCに収容される。かかる基板搬出処理が完了すると、1枚のウェハWについての基板洗浄処理が完了する。

30

【0104】

上述してきたように、本実施形態に係る基板洗浄方法は、成膜処理液供給工程と、除去液供給工程とを含む。成膜処理液供給工程は、有機溶媒と、フッ素原子を含み（より好ましくは上述した式(1)で表される部分構造を有し）上記有機溶媒に可溶性重合体とを含有する成膜処理液を基板へ供給する。除去液供給工程（上述した剥離処理液供給処理および溶解処理液供給処理に相当）は、成膜処理液が基板上で固化または硬化してなる処理膜に対して処理膜を除去する除去液（剥離処理液および溶解処理液に相当）を供給する。

【0105】

したがって、本実施形態に係る基板洗浄システム1によれば、高いパーティクル除去性能を得ることができる。

40

【0106】

（その他の実施形態）

上述してきた実施形態では、成膜処理液供給処理と溶解処理液供給処理とを同一チャンバ内で行うこととしたが、成膜処理液供給処理と溶解処理液供給処理とは、別チャンバで行うこととしてもよい。かかる場合、たとえば図5に示すステップS101（基板搬入処理）～S103（乾燥処理）を行う第1の基板洗浄装置と、図5に示すステップS104（剥離処理液供給処理）～S108（基板搬出処理）を行う第2の基板洗浄装置とを図3に示す処理ステーション3に配置すればよい。また、剥離処理液供給処理と溶解処理液供給処理とを別チャンバで行ってもよい。

50

【0107】

また、上述してきた実施形態では、液体状のDIWを剥離処理液として用いる場合の例について説明したが、剥離処理液は、ミスト状のDIWであってもよい。

【0108】

また、上述してきた実施形態では、ノズルを用いることによって、DIWを処理膜に直接供給する場合の例について説明したが、たとえば加湿装置などを用いてチャンバ内の湿度を高めることによって、処理膜に対してDIWを間接的に供給するようにしてもよい。

【0109】

また、上述してきた実施形態では、常温の純水であるDIWを剥離処理液として用いる場合の例について説明したが、たとえば加熱された純水を剥離処理液として用いてもよい。これにより、処理膜の除去性をさらに高めることができる。

10

【0110】

また、上述してきた実施形態では、剥離処理液としてDIWを用いる場合の例について説明した。しかし、ウェハW上に形成された処理膜を溶解させることなく（あるいは、溶解させる前に）剥離させるプロセスが実行可能な組合せであれば、剥離処理液の種類は問わない。例えば、剥離処理液は、CO₂水（CO₂ガスが混合されたDIW）、酸またはアルカリ性の水溶液、界面活性剤添加水溶液、HFE（ハイドロフルオロエーテル）等のフッ素系溶剤、希釈IPA（純水で希釈されたIPA：イソプロピルアルコール）、の少なくとも一つを含んでいればよい。

【0111】

20

また、基板洗浄装置は、成膜処理液供給処理を行う前に、成膜処理液と親和性のある溶剤として、たとえばMIBC（4-メチル-2-ペンタノール）をウェハWに対して供給することとしてもよい。MIBCは、成膜処理液に含有されており、成膜処理液と親和性がある。なお、MIBC以外の成膜処理液と親和性のある溶剤としては、たとえばPGME（プロピレングリコールモノメチルエーテル）、PGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）などを用いてもよい。

【0112】

このように、成膜処理液と親和性のあるMIBCを事前にウェハWに塗り広げておくことで、後述する成膜処理液供給処理において、成膜処理液がウェハWの上面に広がり易くなるとともに、パターンの隙間にも入り込み易くなる。したがって、成膜処理液の使用量を削減することができるとともに、パターンの隙間に入り込んだパーティクルPをより確実に除去することが可能となる。また、成膜処理液供給処理の処理時間の短縮化を図ることもできる。

30

【0113】

また、上述してきた各実施形態では、溶解処理液供給処理としてアルカリ現像液を用いた場合の例について説明してきたが、溶解処理液は、アルカリ現像液に過酸化水素水を加えたものであってもよい。このように、アルカリ現像液に過酸化水素水を加えることによって、アルカリ現像液によるウェハW表面の面荒れを抑制することができる。

【0114】

また、溶解処理液は、MIBC（4-メチル-2-ペンタノール）、シンナー、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）等の有機溶剤であってもよいし、酢酸、蟻酸、ヒドロキシ酢酸等の酸性現像液であってもよい。

40

【0115】

さらに、溶解処理液は、界面活性剤を含んでもよい。界面活性剤には表面張力を弱める働きがあるため、パーティクルPのウェハW等への再付着を抑制することができる。また、除去対象の不要物としてはパーティクルPに限らず、例えばドライエッチング後またはアッシング後に基板上に残存するポリマー等の他の物質でも良い。

【実施例】

【0116】

50

次に、基板洗浄用組成物の実施例について説明する。

【0117】

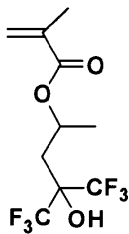
得られた重合体の重量平均分子量 (Mw) 及び数平均分子量 (Mn) は、東ソー製GPCカラム (G2000HXL: 2本、G3000HXL: 1本、G4000HXL: 1本) を用い、流量: 1.0 mL/分、溶出溶媒: テトラヒドロフラン、試料濃度: 1.0 質量%、試料注入量: 100 μ L、カラム温度: 40、検出器: 示差屈折計の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) により測定した。分散度 (Mw/Mn) は、Mw 及び Mn の測定結果より算出した。

【0118】

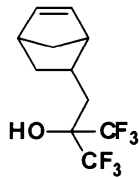
(重合体の合成)

重合体の原料として用いた化合物を以下に示す。

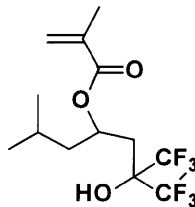
【化5】



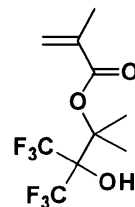
(M-1)



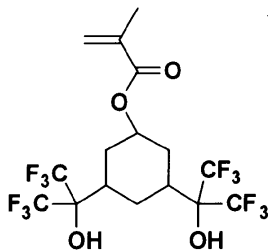
(M-2)



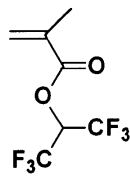
(M-3)



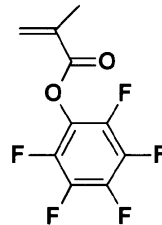
(M-4)



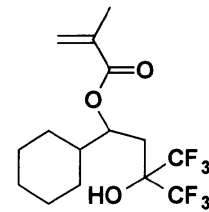
(M-5)



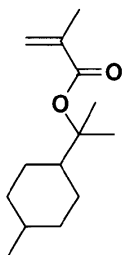
(M-6)



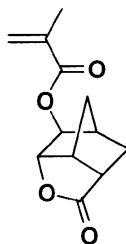
(M-7)



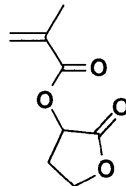
(M-8)



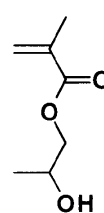
(M-9)



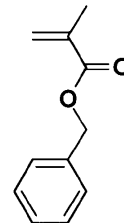
(M-10)



(M-11)



(M-12)



(M-13)

【0119】

(製造例1)

化合物 (M-1) 100 g (100モル%) 及びアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 7.29 g (7モル%) を 2-ブタノン 100 g に溶解させた単量体溶液を準備した。100 g の 2-ブタノン を投入した 1,000 mL の三口フラスコを 30 分窒素パージした。窒素パージの後 80 に加熱し、攪拌しながら上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、6 時間重合させた。重合終了後、反応溶液を 30 以下に冷却した。反応溶液を質量が 150 g になるまで減圧濃縮した。メタノール 150 g 及び n-ヘキサン 750 g を投入し、分離させた。分離後、下層液を回収した。回収した下層液に n-ヘキサン 750 g を投入し、再度分離精製した。分離後、下層液を回収した。回収した下層液から溶媒を除去し、4-メチル-2-ペンタノールを加えて、樹脂 (P-1) を含む溶液を得た。結果を表 1 に示す。

10

20

30

40

50

【 0 1 2 0 】

(製造例 2 ~ 1 0)

使用する化合物及び組み合わせを表 1 の通り変えた他は製造例 1 と同様にして樹脂 (P - 2) ~ (P - 1 1) を合成した。

【 0 1 2 1 】

【表 1】

製造例	樹脂	組成比 (mol%)	収率 (%)	重量平均 分子量 (Mw)	分散度
1	P-1	M-1(100)	80	10,500	1.52
2	P-2	M-2(100)	79	10,400	1.51
3	P-3	M-3(100)	80	10,000	1.55
4	P-4	M-4/M-5(70/30)	80	10,520	1.53
5	P-5	M-1/M-6(90/10)	81	9,900	1.5
6	P-6	M-4/M-6(80/20)	78	10,200	1.51
7	P-7	M-6/M-8(50/50)	79	10,450	1.52
8	P-8	M-3/M-6(70/30)	82	10,000	1.52
9	P-9	M-9/M-10(50/50)	84	7,400	1.35
10	P-10	M-11/M-12/M-13 (30/40/30)	90	80,000	1.85

10

20

【 0 1 2 2 】

(実施例 1)

重合体 (P - 1) 1 0 0 質量部、4 - メチル - 2 - ペンタノール 7 , 4 0 0 質量部を混合し、均一溶液とした。この溶液を HDPE 製のフィルター (孔径 5 nm、日本 P a l l 社製 P h o t o K l e e n E Z D) を用いて濾過した。液中の 1 5 0 μ m 以下のパーティクルが 1 0 個 / m L まで減少したことを液中パーティクルカウンタ (リオン社製、K S - 4 1 B) で確認し、基板洗浄用組成物 (D - 1) を調製した。固形分濃度は約 1 . 5 % であった。

30

【 0 1 2 3 】

(実施例 2 ~ 8 及び比較例 1 , 2)

樹脂を表 2 の通り変えた他は実施例 1 と同様にして、基板洗浄用組成物 (D - 2) ~ (D - 8) 及び比較組成物 (c - 1) , (c - 2) を調製した。

【 0 1 2 4 】

(実施例 9)

重合体 (P - 1) 1 0 0 質量部、有機酸として酒石酸 (A c - 1) 5 . 0 質量部及び 4 - メチル - 2 - ペンタノール 7 , 4 0 0 質量部を混合し、均一溶液とした。この溶液を HDPE 製のフィルター (孔径 5 nm、日本 P a l l 社製 P h o t o K l e e n E Z D) を用いて濾過した。液中の 1 5 0 μ m 以下のパーティクルが 1 0 個 / m L まで減少したことを液中パーティクルカウンタ (リオン社製、K S - 4 1 B) で確認し、基板洗浄用組成物 (D - 1) を調製した。固形分濃度は約 1 . 5 % であった。

40

【 0 1 2 5 】

(実施例 1 0 ~ 1 6 及び比較例 3 ~ 5)

樹脂及び有機酸を表 2 の通り変えた他は実施例 9 と同様にして、基板洗浄用組成物 (D - 1 0) ~ (D - 1 6) 及び比較組成物 (c - 3) ~ (c - 5) を調製した。

【 0 1 2 6 】

【表 2】

Run	組成物	樹脂		有機酸	
		種類	質量部	種類	質量部
実施例1	D-1	P-1	100	—	—
実施例2	D-2	P-2	100	—	—
実施例3	D-3	P-3	100	—	—
実施例4	D-4	P-4	100	—	—
実施例5	D-5	P-5	100	—	—
実施例6	D-6	P-6	100	—	—
実施例7	D-7	P-7	100	—	—
実施例8	D-8	P-8	100	—	—
実施例9	D-9	P-1	100	Ac-1	5
実施例10	D-10	P-2	100	Ac-2	5
実施例11	D-11	P-3	100	Ac-3	5
実施例12	D-12	P-4	100	Ac-4	5
実施例13	D-13	P-5	100	Ac-5	5
実施例14	D-14	P-6	100	Ac-6	5
実施例15	D-15	P-7	100	Ac-7	5
実施例16	D-16	P-8	100	Ac-8	5
比較例1	c-1	P-9	100	—	—
比較例2	c-2	P-10	100	—	—
比較例3	c-3	P-9	100	Ac-1	5
比較例4	c-4	P-9	100	Ac-9	5
比較例5	c-5	P-10	100	Ac-2	5

【 0 1 2 7 】

各実施例及び比較例で用いた有機酸は以下の通りである。本実施例では、有機酸はいずれも和光純薬製の試薬を使用した。

A c - 1 : 酒石酸

A c - 2 : シュウ酸

A c - 3 : クエン酸

A c - 4 : マレイン酸

A c - 5 : リンゴ酸

A c - 6 : フマル酸

A c - 7 : イソフタル酸

A c - 8 : テレフタル酸

A c - 9 : ポリアクリル酸 (和光純薬製ポリアクリル酸 5 0 0 0)

【 0 1 2 8 】

(粒子除去性及び膜除去性の評価)

予め粒径 2 0 0 n m のシリカ粒子を付着させた 1 2 インチウェハ上に、上述の基板洗浄装置 1 4 を使用してスピンコート法により各組成物の処理膜を形成した。処理膜が形成されたものについて、溶解処理液として 2 . 3 8 質量 % のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 (T M A H 溶液) を供給し、処理膜を除去した。除去性については、T M A H 溶液の供給開始から 2 0 秒以内に全ての処理膜の除去が完了したものを A 、 2 0 秒を超えて 1 分以内に完了したものを B 、 1 分以内に除去が完了しなかったものを C と判定した。また、処理膜の除去後にウェハ上に残存したシリカ粒子数を暗視野欠陥装置 (S P 2 , K L A - T E N C O R 社製) を用いて分析した。シリカ粒子の除去率が 7 0 % 以上のものを A 、 3 0 % 以上 7 0 % 未満のものを B 、 3 0 % 未満のものは C と判定した。なお、処理膜が形成できなかったものについては粒子除去性の欄に「塗布不可」と記載した。

【 0 1 2 9 】

(評価例 1 ~ 1 6 及び比較評価例 1 ~ 5)

ウェハとしてシリコンウェハを、基板洗浄用組成物 (D - 1) ~ (D - 1 6) 及び比較用組成物 (c - 1) ~ (c - 5) をそれぞれ用い、上述の評価方法にしたがって粒子除去性及び膜除去性を評価した。結果を表 3 に示す。

【 0 1 3 0 】

【表 3】

Run	組成物	粒子除去性	膜除去性
評価例1	D-1	A	A
評価例2	D-2	A	A
評価例3	D-3	B	A
評価例4	D-4	A	A
評価例5	D-5	A	B
評価例6	D-6	A	B
評価例7	D-7	A	B
評価例8	D-8	B	B
評価例9	D-9	A	A
評価例10	D-10	A	A
評価例11	D-11	A	A
評価例12	D-12	A	A
評価例13	D-13	A	A
評価例14	D-14	A	A
評価例15	D-15	A	A
評価例16	D-16	A	A
比較評価例1	c-1	C	C
比較評価例2	c-2	C	A
比較評価例3	c-3	C	C
比較評価例4	c-4	塗布不可	塗布不可
比較評価例5	c-5	C	A

10

20

30

【 0 1 3 1 】

(評価例 1 7 ~ 2 4 及び比較評価例 6 , 7)

シリコンウェハを窒化シリコン又は窒化チタンに、基板洗浄用組成物との組み合わせを表 4 の通り変えた他は上記と同様にして、粒子除去性及び膜除去性を評価した。結果を表 4 に示す。

【 0 1 3 2 】

【表 4】

Run	組成物	ウエハ材質			
		SiN		TiN	
		粒子除去性	膜除去性	粒子除去性	膜除去性
評価例17	D-9	A	A	A	A
評価例18	D-10	A	A	A	A
評価例19	D-11	A	A	A	A
評価例20	D-12	A	A	A	A
評価例21	D-13	A	B	A	B
評価例22	D-14	A	B	A	B
評価例23	D-15	A	B	A	B
評価例24	D-16	A	B	A	B
比較評価例6	c-3	C	C	C	C
比較評価例7	c-4	塗布不可	塗布不可	塗布不可	塗布不可

10

【0133】

各評価例と各比較評価例との比較より、本発明に係る基板洗浄用組成物は、基板表面に膜を形成してこれを除去する基板洗浄方法において、粒子除去性及び膜除去性とともに優れることがわかる。また、評価例5～8と評価例13～16との比較より、有機酸を加えることによって膜除去性がさらに向上することがわかる。

20

【0134】

(評価例25～31及び比較評価例8)

評価例4, 5, 12～16及び比較評価例3において溶解処理液の代わりに剥離処理液としての純水を供給した以外は同様にして粒子除去性及び膜除去性を評価した。結果を表5に示す。

【0135】

【表 5】

Run	組成物	粒子除去性	膜除去性
評価例25	D-4	A	A
評価例26	D-5	A	B
評価例27	D-12	A	A
評価例28	D-13	A	A
評価例29	D-14	A	A
評価例30	D-15	A	A
評価例31	D-16	A	A
比較評価例8	c-3	C	C

30

【0136】

(評価例32～36及び比較評価例9)

評価例20～24及び比較評価例6において溶解処理液の代わりに剥離処理液としての純水を供給した以外は同様にして粒子除去性及び膜除去性を評価した。結果を表6に示す。

40

【0137】

【表 6】

Run	組成物	ウェハ材質			
		SiN		TiN	
		粒子除去性	膜除去性	粒子除去性	膜除去性
評価例32	D-12	A	A	A	A
評価例33	D-13	B	B	A	A
評価例34	D-14	B	B	A	A
評価例35	D-15	B	B	A	A
評価例36	D-16	B	B	A	A
比較評価例9	c-3	C	C	C	C

10

【0138】

さらなる効果や変形例は、当業者によって容易に導き出すことができる。このため、本発明のより広範な態様は、以上のように表しかつ記述した特定の詳細および代表的な実施形態に限定されるものではない。したがって、添付の特許請求の範囲およびその均等物によって定義される総括的な発明の概念の精神または範囲から逸脱することなく、様々な変更が可能である。

【符号の説明】

【0139】

20

W ウェハ

P パーティクル

1 基板洗浄システム

2 搬入出ステーション

3 処理ステーション

4 制御装置

14 基板洗浄装置

20 チャンバ

21 FFU

30 基板保持機構

30

40 液供給部

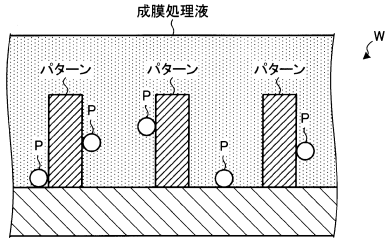
45a 成膜処理液供給源

45b DIW供給源

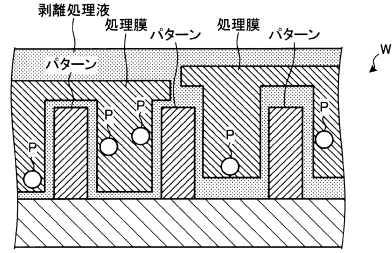
45c アルカリ水溶液供給源

50 回収カップ

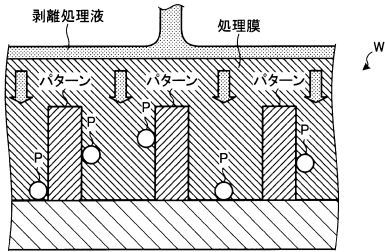
【図 1 A】



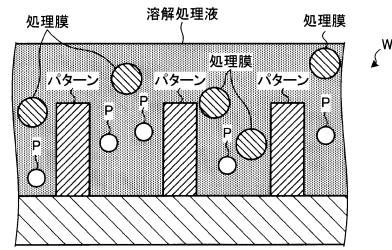
【図 1 C】



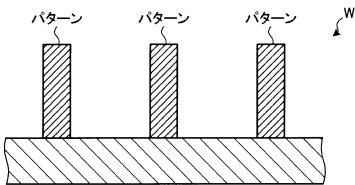
【図 1 B】



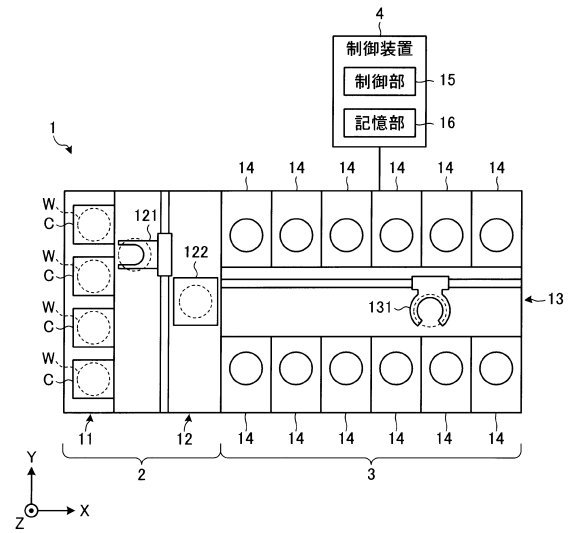
【図 1 D】



【図 1 E】



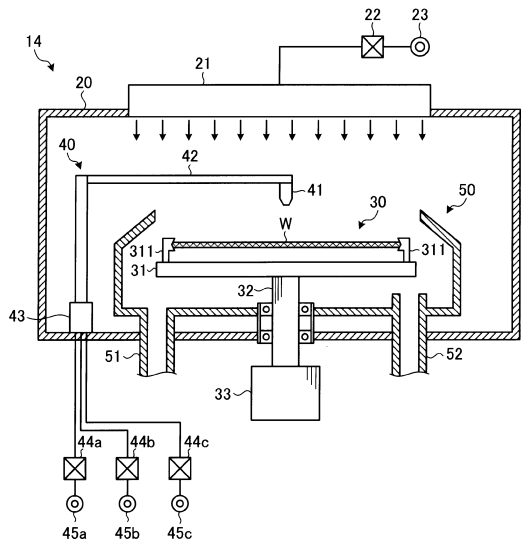
【図 3】



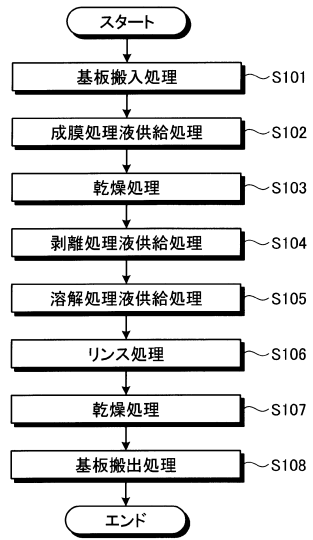
【図 2】

		基板	
		ベアシリコン ウェハ	SiNウェハ
薬液	トップコート液	○	×
	成膜処理液	○	○

【図4】



【図5】



フロントページの続き

- (72)発明者 河野 央
東京都港区赤坂五丁目3番1号 赤坂Bizタワー 東京エレクトロン株式会社内
- (72)発明者 山下 剛秀
東京都港区赤坂五丁目3番1号 赤坂Bizタワー 東京エレクトロン株式会社内
- (72)発明者 菅野 至
東京都港区赤坂五丁目3番1号 赤坂Bizタワー 東京エレクトロン株式会社内
- (72)発明者 望田 憲嗣
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内
- (72)発明者 島 基之
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内

審査官 堀江 義隆

- (56)参考文献 特開2014-123704(JP,A)
特開2012-103738(JP,A)
特開2006-336017(JP,A)
特開2010-039260(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 21/304
G03F 7/11