(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
2010 年 7 月 1 日(01.07.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/074134 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 21/304 (2006.01)　*H01L 21/308* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/071413

(22) 国際出願日: 2009 年 12 月 24 日(24.12.2009)

(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 2008-334478 2008 年 12 月 26 日(26.12.2008) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): セントラル硝子株式会社(CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部５２５３番地 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 七井　秀寿 (NANAI, Hidehisa). 濱口　滋生(HAMAGUCHI, Shigeo). 公文　創一(KUMON, Soichi). 赤松　佳則 (AKAMATSU, Yoshinori). 前田　一彦 (MAEDA, Kazuhiko).

(74) 代理人: 橋本　剛, 外(HASHIMOTO, Takeshi et al.); 〒1040044 東京都中央区明石町１番２９号 掖済会ビル　ＳＨＩＧＡ内外国特許事務所内 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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.

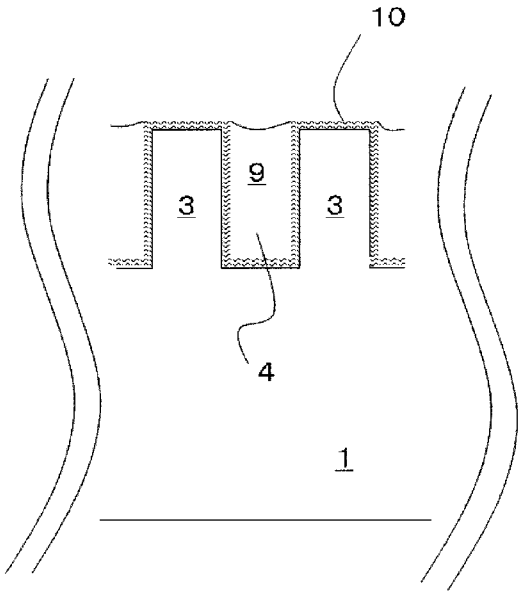
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) **Title**: CLEANING AGENT FOR SILICON WAFER

(54) 発明の名称 : シリコンウェハ用洗浄剤

[図4]



(57) **Abstract**: Disclosed is a cleaning agent for a silicon wafer which has a fine recess/projection pattern in the surface. The cleaning agent contains a cleaning liquid A and a cleaning liquid B. The cleaning liquid A is composed of an aqueous solution, and the cleaning liquid B is used for providing recesses in the recess/projection pattern with water repellency, and is obtained by mixing water or an acidic aqueous solution with an alcohol solution which contains an alcohol solvent and a water-repellent compound containing a hydrophobic group and a hydrolyzable moiety which enables formation of a unit that is chemically bondable with Si in the silicon wafer. The water-repellent compound is blended to be 0.2-20% by mass per 100% by mass of the total of the cleaning liquid B. This cleaning agent can improve the cleaning step wherein pattern collapse is easily induced.

(57) 要約: 表面に微細な凹凸パターンを有するシリコンウェハ用洗浄剤であり、該洗浄剤は、洗浄液Ａ、洗浄液Ｂを含み、前記洗浄液Ａは水系溶液からなり、洗浄液Ｂは凹凸パターンの凹部を撥水化するものであり、前記洗浄液ＢはシリコンウェハのＳｉと化学的に結合可能なユニットを生じせしめる加水分解性部位、疎水性基を含む撥水性化合物とアルコール溶媒を含むアルコール溶液、および、水または酸性水溶液が混合されてなるものであり、該撥水性化合物は、洗浄液Ｂの総量１００質量%中に０．２～２０質量%となるように混合されてなる。この洗浄剤によって、パターン倒れを誘発しやすい洗浄工程を改善できる。

WO 2010/074134 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： シリコンウェハ用洗浄剤

技術分野

[0001] 本発明は、半導体デバイス製造において、特に微細でアスペクト比の高い回路パターン化されたデバイスの製造歩留まりの向上を目的としたシリコン基板（ウェハ）の洗浄技術に関する。

背景技術

[0002] 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、さらなる高性能・高機能化や低消費電力化が要求されている。そのため回路パターンの微細化が進行しており、それに伴い製造歩留まりの低下を引き起こすパーティクルサイズも微小化している。その結果、微小化したパーティクルの除去を目的とした洗浄工程が多用されており、その結果、半導体製造工程全体の３～４割にまで洗浄工程が占めている。

[0003] その一方で、従来行われていたアンモニアの混合洗浄剤による洗浄が、回路パターンの微細化に伴い、その塩基性によるウェハへのダメージが問題となっている。そのため、よりダメージの少ない例えば希フッ酸系洗浄剤への代替が進んでいる。

[0004] これにより、洗浄によるウェハへのダメージの問題は改善されたが、半導体デバイスの微細化に伴うパターンのアスペクト比が高くなることによる問題が顕在化している。すなわち洗浄またはリンス後、気液界面がパターンを通過する時にパターンが倒れる現象を引き起こし、歩留まりを大幅に低下することが大きな問題となっている。

[0005] このパターン倒れは、ウェハを洗浄液またはリンス液から引き上げるときに生じる。これは、パターンのアスペクト比が高い部分と低い部分との間において、残液高さの差ができ、それによってパターンに作用する毛細管力に差が生じることが原因と言われている。

[0006] このため、毛細管力を小さくすれば、残液高さの違いによる毛細管力の差

が低減し、パターン倒れが解消すると期待できる。毛細管力の大きさは、以下に示される式で求められるＰの絶対値であり、この式からγ、もしくは、ｃｏｓθを小さくすれば、毛細管力を低減できると期待される。

Ｐ＝２×γ×ｃｏｓθ／Ｓ（γ：表面張力、θ：接触角、Ｓ：パターン寸法）

[0007] 特許文献１には、γを小さくしてパターン倒れを抑制する手法として気液界面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、この手法では、パターン倒れ防止に有効である一方、γが小さい２－プロパノール等の溶媒は通常の接触角も小さくなり、その結果、ｃｏｓθが大きくなる傾向にある。そのため、対応できるパターンのアスペクト比が５以下である等、限界があると言われている。

[0008] また、特許文献２には、ｃｏｓθを小さくしてパターン倒れを抑制する手法として、レジストパターンを対象とする技術が開示されている。この手法は接触角を９０°付近とすることで、ｃｏｓθを０に近づけ毛細管力を極限まで下げることによって、パターン倒れを抑制する手法である。

[0009] しかし、この開示された技術はレジストパターンを対象としており、レジスト自体を改質するものであり、さらに最終的にレジストと共に除去が可能であるため、乾燥後の処理剤の除去方法を想定する必要がなく、本目的には適用できない。

[0010] また、半導体デバイスのパターン倒れを防止する手法として、臨界流体の利用や液体窒素の利用等が提案されている。しかし、いずれも一定の効果があるものの、従来の洗浄プロセスと異なり、密閉系もしくはバッチでの処理が必要であるため、スループットなどコスト上問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特開２００８－１９８９５８号公報

特許文献2：特開平５－２９９３３６号公報

発明の概要

[0012] 半導体デバイスの製造時には、シリコンウェハ表面は微細な凹凸パターンを有する面とされる。本発明は、表面に微細な凹凸パターンを有するシリコンウェハの製造方法において、パターン倒れを誘発しやすい洗浄工程を改善するための洗浄剤を提供することを課題とする。

[0013] 本発明の洗浄剤は、表面に微細な凹凸パターンを有するシリコンウェハ用洗浄剤であり、該洗浄剤は、洗浄液Ａ、洗浄液Ｂを含み、

前記洗浄液Ａは水系溶液からなり、

洗浄液Ｂは凹凸パターンの凹部を撥水化するものであり、

前記洗浄液Ｂは、シリコンウェハのＳｉと化学的に結合可能なユニットを生じせしめる加水分解性部位、疎水性基を含む撥水性化合物とアルコール溶媒を含むアルコール溶液、および、水または酸性水溶液が混合されてなるものであり、該撥水性化合物は、洗浄液Ｂの総量１００質量%中に０．２～２０質量%となるように混合されてなる撥水性洗浄液とすることで、洗浄液Ｂにより撥水化されたシリコンウェハ表面の凹部に水が保持されたと仮定したときの毛細管力を２．１ＭＮ／m^2以下とせしめるものであることを特徴とする。

[0014] 本発明の洗浄剤において、各洗浄液はそれぞれ独立に使用され、該洗浄液は少なくとも２種類以上使用される。

[0015] また、本発明において、撥水性とは、物品表面の表面エネルギーを低減させて、水やその他の液体と該物品表面との間（界面）で相互作用、例えば、水素結合、分子間力などを低減させる意味である。特に水に対して相互作用を低減させる効果が大きいが、水と水以外の液体の混合液や、水以外の液体に対しても相互作用を低減させる効果を有する。該相互作用の低減により、物品表面に対する液体の接触角を大きくすることができる。

[0016] 本発明の表面に微細な凹凸パターンを有するシリコンウェハの洗浄剤では、凹凸パターンが形成されたシリコンウェハの洗浄に際して、洗浄液Ｂは洗浄液Ａの前記シリコンウェハへの供給を経てから前記シリコンウェハへ供給される。さらには、洗浄液Ｂはシリコンウェハ表面の凹部に当該洗浄液とは

異なる洗浄液が保持された状態で該異なる洗浄液を置換しながらシリコンウェハ表面に供されてもよい。

[0017] 本発明のシリコンウェハ用洗浄剤は、複数の洗浄液からなるもので、凹部に保持された洗浄液を、他の洗浄液で置換しながら用いられるもので、該洗浄剤は、最終的にシリコンウェハ表面から除去される。

[0018] 本発明のシリコンウェハ用洗浄剤にてシリコンウェハ表面が洗浄されている間に、シリコンウェハ表面の凹部は、前記撥水性化合物を含む洗浄液Ｂを一旦保持することになる。この保持によって、凹部表面は撥水性化合物により撥水化された表面状態となる。本発明では、前記撥水性化合物をシリコンウェハのＳｉと化学的に結合可能なユニットを生じせしめる加水分解性部位を有するものとしているので、洗浄剤が凹部から除去されるまで前記撥水化された表面状態をシリコンウェハ表面に保持させることができる。

[0019] 本発明では、洗浄液が凹部から除去、すなわち、乾燥されるとき、前記凹部表面が前記撥水化された表面状態となっているので、毛細管力が小さくなり、パターン倒れが生じにくくなる。洗浄液Ｂにおいて、前記撥水性化合物が０．２質量%未満では、前記凹部表面を十分に撥水化された表面状態としにくい。他方、２０質量%超では、該撥水性化合物が凝集しやすくなり、前記凹部表面を均質に撥水化された表面状態としにくい。その結果、シリコンウェハ表面を光照射又はシリコンウェハを加熱する工程にて、撥水性化合物の凝集に起因して形成された部位の除去のための付加的な光照射時間または加熱時間を要するようになる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]表面が微細な凹凸パターン２を有する面とされたシリコンウェハ１の概略平面図である。

[図2]図１中のａ－ａ’断面の一部を示したものである。

[図3]洗浄工程にて凹部４が洗浄液８を保持した状態の模式図を示している。

[図4]撥水化された表面状態の凹部４に水系洗浄液が保持された状態の模式図を示す図である。

詳細な説明

[0021] 本発明の洗浄剤を用いると、表面に微細な凹凸パターンを有するシリコンウェハの製造方法において、洗浄工程が改善される。従って、本発明の洗浄剤を用いる表面に微細な凹凸パターンを有するシリコンウェハの製造方法は、優れたパターン倒れ防止性を示し、シリコンウェハの生産性向上に奏功する。今後益々高くなると予想される例えば７以上のアスペクト比を有する凹凸パターンにも対応可能であり、より高密度化された半導体デバイス生産のコストダウンを可能とする。しかも従来の装置から大きな変更がなく対応でき、その結果、各種の半導体デバイスの製造に適用可能なものとなる。

[0022] 本発明の洗浄剤を用いる表面に微細な凹凸パターンを有するシリコンウェハの好適な洗浄方法は、

シリコンウェハ表面を微細な凹凸パターンを有する面とした後、水系溶液からなる洗浄液Ａを当該面に供し、凹部に洗浄液Ａを保持する工程、

凹部に保持された洗浄液Ａを該洗浄液Ａとは異なる洗浄液ａで置換する工程、

該凹部表面を撥水化するための洗浄液Ｂを該凹部に保持する工程、

洗浄剤を除去する工程

を有する。

[0023] さらに、前記洗浄液Ｂを凹部に保持する工程の後で、凹部に保持された洗浄液Ｂを該洗浄液Ｂとは異なる洗浄液ｂに置換してもよい。また、前記異なる洗浄液ｂへの置換を経て、該凹部に水系溶液からなる水系洗浄液を保持する工程を行うことがより好ましい。

[0024] また、前記洗浄剤を除去する工程は、

凹部に保持された洗浄液を乾燥により凹部より除去する工程、

シリコンウェハ表面を光照射、又はシリコンウェハを加熱して該凹部から撥水化された表面状態を除去する工程

を有する。

[0025] また、前記洗浄剤を除去する工程の、凹部に保持された洗浄液を乾燥により

凹部より除去する工程とシリコンウェハ表面を光照射、又はシリコンウェハを加熱する工程の間に、凹部に洗浄液Ｂとは異なる洗浄液ｂを供し、該異なる洗浄液ｂを乾燥により除去する工程を行ってもよいし、前記異なる洗浄液ｂを供した後に該凹部に水系溶液からなる水系洗浄液を保持し、該水系洗浄液を乾燥により除去する工程を行ってもよい。

[0026] 前記洗浄液Ｂは、シリコンウェハのＳｉと化学的に結合可能なユニットを生じせしめる加水分解性部位、疎水性基を含む撥水性化合物、アルコール溶媒を含むアルコール溶液、および、水または酸性水溶液が混合されてなるものであり、該撥水性化合物は、洗浄液Ｂの総量１００質量%中に０．２～２０質量%、好ましくは０．５～１０質量%となるように混合されてなるものとすることが好ましい。

[0027] シリコンウェハ表面を微細な凹凸パターンを有する面とするパターン形成工程では、まず、該ウェハ表面にレジストを塗布したのち、レジストマスクを介してレジストに露光し、露光されたレジスト、または、露光されなかったレジストをエッチング除去することによって所望の凹凸パターンを有するレジストを作製する。また、レジストにパターンを有するモールドを押し当てることでも、凹凸パターンを有するレジストを得ることができる。次に、ウェハをエッチングする。このとき、レジストパターンの凹の部分が選択的にエッチングされる。最後に、レジストを剥離すると、微細な凹凸パターンを有するシリコンウェハが得られる。

[0028] なお、シリコンウェハとしては、自然酸化膜や熱酸化膜などの酸化ケイ素膜が表面に形成したもの、あるいは、上記凹凸パターンを形成したときに、該凹凸パターンの表面の少なくとも一部が酸化ケイ素となるものも含まれる。

[0029] シリコンウェハ表面を微細な凹凸パターンを有する面とした後、洗浄液Ａで表面の洗浄を行い、乾燥等により洗浄液Ａを除去すると、凹部の幅が小さく、凸部のアスペクト比が大きいと、パターン倒れが生じやすくなる。該凹凸パターンは、図１及び図２に記すように定義される。図１は、表面が微細な凹凸パターン２を有する面とされたシリコンウェハ１の概略平面図を示し、

図２は図１中のａ－ａ’断面の一部を示したものである。凹部の幅５は、図２に示すように凸部３と凸部３の間隔で示され、凸部のアスペクト比は、凸部の高さ６を凸部の幅７で割ったもので表される。洗浄工程でのパターン倒れは、凹部の幅が７０ｎｍ以下、特には４５ｎｍ以下、アスペクト比が４以上、特には６以上のときに生じやすくなる。

[0030] また、図３は、洗浄工程にて凹部４が洗浄液８を保持した状態の模式図を示している。図３の模式図のシリコンウェハは、図１のａ－ａ’断面の一部を示すものである。洗浄工程では、まず水系溶液からなる洗浄液Ａが、凹凸パターン２が形成されたシリコンウェハ１に供される。この際、洗浄液Ａは図３に示したように少なくとも凹部４に保持された状態となる。ついで、凹部４に保持された洗浄液Ａを、洗浄液Ａとは異なる洗浄液ａで置換する。この異なる洗浄液ａの例としては、洗浄液Ｂ、水、水溶性有機溶媒、あるいは、それらの混合物、あるいは、それらに酸、アルカリ、界面活性剤のうち少なくとも１種以上が混合されたもの等が挙げられる。なお、水溶性有機溶媒は、該有機溶媒１００質量%に対して水が５質量%溶けるものが好ましい。また、複数の有機溶媒の混合液であっても良い。特に、この異なる洗浄液として洗浄液Ｂ以外を使用したときは、凹部４に洗浄液Ｂ以外の洗浄液が保持された状態を維持し、該洗浄液を洗浄液Ｂへと置換していくことが好ましい。

[0031] 次に凹部４に保持された洗浄液Ｂと該洗浄液Ｂとは異なる洗浄液ｂとの置換を経て、該凹部に水系溶液からなる水系洗浄液を保持する場合、この異なる洗浄液ｂの例としては、水系溶液からなる水系洗浄液、水、水溶性有機溶媒、あるいは、それらの混合物、あるいは、それらに酸、アルカリ、界面活性剤のうち少なくとも１種以上が混合されたもの等が挙げられる。特に、この異なる洗浄液ｂとして水系洗浄液以外を使用したときは、凹部４に水系洗浄液以外の洗浄液が保持された状態を維持し、該洗浄液を水系洗浄液へと置換していくことが好ましい。

[0032] 水系溶液からなる水系洗浄液である洗浄液Ａの例としては、水、あるいは、水に水溶性有機溶媒、酸、アルカリのうち少なくとも１種以上が混合された

水を主成分（例えば、水の含有率が５０質量%以上）とするもの等が挙げられる。

[0033] 撥水性化合物により撥水化された凹部４に水系洗浄液が保持された場合の模式図を図４に示す。図４の模式図のシリコンウェハは、図１のａ－ａ’断面の一部を示すものである。凹部４の表面は撥水性化合物により撥水化された表面状態１０となっている。そして、前記Ｓｉと化学的に結合可能なユニットによって、撥水化された表面状態１０は、水系洗浄液である９が凹部４から除去されるときもシリコンウェハ表面に保持されている。

[0034] 洗浄液Ｂにより撥水化されたシリコンウェハ表面の凹部、すなわち図４に示すような凹部４の表面が撥水性化合物により撥水化された表面状態１０となったとき、該凹部に水が保持されたと仮定したときの毛細管力は２．１ＭＮ／m^2以下であることが好ましい。該毛細管力が２．１ＭＮ／m^2以下であれば、パターン倒れが発生し難いため好ましい。また、該毛細管力が小さくなると、パターン倒れは更に発生し難くなるため、該毛細管力は１．５ＭＮ／m^2以下が特に好ましく、１．０ＭＮ／m^2以下がさらに好ましい。さらに、洗浄液との接触角を９０°付近に調整して毛細管力を限りなく０．０ＭＮ／m^2に近づけることが理想的である。

[0035] また、洗浄液Ｂのシリコンウェハのｓｉと化学的に結合可能なユニットを生じせしめる加水分解性部位と疎水性基を含む撥水性化合物において、該加水分解性部位の例として、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、アセトキシ基、トリフルオロアセトキシ基、－ＯＣ（CH_3）＝ＣＨＣＯＣH_3などのＳｉ－Ｏ－Ｃ結合、クロロ基、ブロモ基などのハロゲン基、イソシアネート基、アミノ基、イソチオシアネート基、アジド基、アセトアミド基、シラザンなどのＳｉ－Ｎ結合、アルキルスルホネート基、パーフルオロアルキルスルホネート基などのＳｉ－Ｏ－Ｓ結合、あるいは、ニトリル基などが挙げられ、該疎水性基の例として、炭化水素基を含む１価の有機基やＣ－Ｆ結合を含む１価の有機基が挙げられる。このような撥水性化合物は、前記加水分解性部位が加水分解して生成

する官能基がシリコンウェハの凹凸パターンの酸化ケイ素層のシラノール基と反応するため、ウェハに固定される。これにより、ウェハ表面を疎水性基で覆うことができるので毛細管力を小さくできる。

[0036] さらに、洗浄液Ｂにおいて、シリコンウェハのＳｉと化学的に結合可能なユニットを生じせしめる加水分解性部位と疎水性基を含む撥水性化合物が、

$C_mH_{2m+1}SiR_sX_{3-s}$ （ｍ＝１～１８）と

$C_nF_{2n+1}CH_2CH_2SiR_tY_{3-t}$ （ｎ＝１～８）と

からなる群から選ばれる少なくとも一つからなるものとすることが好ましい。ここで、ｓとｔは、０～２の整数であり、Ｒは、水素原子、または、１価の炭化水素基であり、ＸおよびＹは加水分解性部位である。

[0037] このような撥水性化合物により撥水化された表面状態は、シリコンウェハ表面を光照射又はシリコンウェハを加熱する工程にて除去しやすい。

[0038] $C_mH_{2m+1}SiR_sX_{3-s}$ （ｍ＝１～１８、ｓは０～２の整数、Ｒは水素原子、または、１価の炭化水素基）で示される撥水性化合物としては、例えば、$C_{18}H_{37}Si(OCH_3)_3$、$C_{10}H_{21}Si(OCH_3)_3$、$C_8H_{17}Si(OCH_3)_3$、$C_6H_{13}Si(OCH_3)_3$、$C_3H_7Si(OCH_3)_3$、$CH_3Si(OCH_3)_3$、$C_{18}H_{37}Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$C_{10}H_{21}Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$C_6H_{13}Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$C_3H_7Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$、$C_{18}H_{37}Si(CH_3)_2OCH_3$、$C_{10}H_{21}Si(CH_3)_2OCH_3$、$C_6H_{13}Si(CH_3)_2OCH_3$、$C_3H_7Si(CH_3)_2OCH_3$、$(CH_3)_3SiOCH_3$、$HSi(CH_3)_2OCH_3$、$C_{18}H_{37}Si(OC_2H_5)_3$、$C_{10}H_{21}Si(OC_2H_5)_3$、$C_6H_{13}Si(OC_2H_5)_3$、$C_3H_7Si(OC_2H_5)_3$、$CH_3Si(OC_2H_5)_3$、$C_{18}H_{37}Si(CH_3)(OC_2H_5)_2$、$C_{10}H_{21}Si(CH_3)(OC_2H_5)_2$、$C_6H_{13}Si(CH_3)(OC_2H_5)_2$、$C_3H_7Si(CH_3)(OC_2H_5)_2$、$(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$、$C_{18}H_{37}Si(CH_3)_2OC_2H_5$、$C_{10}H_{21}Si(CH_3)_2OC_2H_5$、$C_6H_{13}Si(CH_3)_2OC_2H_5$、$C_3H_7Si(CH_3)_2OC_2H_5$、$(CH_3)_3SiOC_2H_5$、$HSi(CH_3)_2OC_2H_5$などのアルキルアルコキシシラン、あるいは、$(CH_3)_3SiNHSi(CH_3)_3$、$C_2H_5Si(CH_3)_2NHS$

ｉ（CH_3）$_2C_2H_5$、C_3H_7Ｓｉ（CH_3）$_2$ＮＨＳｉ（CH_3）$_2C_3H_7$、C_6H_{13}Ｓｉ（CH_3）$_2$ＮＨＳｉ（CH_3）$_2C_6H_{13}$、C_6H_5Ｓｉ（CH_3）$_2$ＮＨＳｉ（CH_3）$_2C_6H_5$、（CH_3）$_3$ＳｉＮ｛Ｓｉ（CH_3）$_3$｝$_2$、C_2H_5Ｓｉ（CH_3）$_2$Ｎ｛Ｓｉ（CH_3）$_2C_2H_5$｝$_2$、（CH_3）$_2$ＨＳｉＮＨＳｉ（CH_3）$_2$Ｈなどのシラザン化合物、あるいは、前記アルキルアルコキシシランのアルコキシ基をクロロ基、イソシアネート基、アミノ基、ジアルキルアミノ基、－ＮＨＣＯＣＨ$_3$、－Ｎ$_3$、－Ｎ＝Ｃ＝Ｓ、－Ｎ（CH_3）ＣＯＣＨ$_3$、－Ｎ（CH_3）ＣＯＣＦ$_3$、－Ｎ＝Ｃ（CH_3）ＯＳｉ（CH_3）$_3$、－Ｎ＝Ｃ（CF_3）ＯＳｉ（CH_3）$_3$、－ＮＨＣＯ－ＯＳｉ（CH_3）$_3$、－ＮＨＣＯ－ＮＨ－Ｓｉ（CH_3）$_3$、イミダゾール環、オキサゾリジノン環、モルホリン環、アセトキシ基、トリフルオロアセトキシ基、－ＯＣ（CH_3）＝ＣＨＣＯＣＨ$_3$、ニトリル基などに置き換えたアルキルシランを用いることができる。

[0039] また、$C_nF_{2n+1}CH_2CH_2SiR_tY_{3-t}$（ｎ＝１～８、ｔは０～２の整数、Ｒは水素原子、または、１価の炭化水素基）で示される撥水性化合物としては、例えば、$C_8F_{17}CH_2CH_2Si$（ＯＣＨ$_3$）$_3$、$C_6F_{13}CH_2CH_2Si$（ＯＣＨ$_3$）$_3$、$C_4F_9CH_2CH_2Si$（ＯＣＨ$_3$）$_3$、$CF_3CH_2CH_2Si$（ＯＣＨ$_3$）$_3$、$C_8F_{17}CH_2CH_2Si$（ＯＣ$_2$Ｈ$_5$）$_3$、$C_6F_{13}CH_2CH_2Si$（ＯＣ$_2$Ｈ$_5$）$_3$、$C_4F_9CH_2CH_2Si$（ＯＣ$_2$Ｈ$_5$）$_3$、$CF_3CH_2CH_2Si$（ＯＣ$_2$Ｈ$_5$）$_3$、$C_8F_{17}CH_2CH_2Si$（CH_3）（ＯＣＨ$_3$）$_2$、$C_6F_{13}CH_2CH_2Si$（CH_3）（ＯＣＨ$_3$）$_2$、$C_4F_9CH_2CH_2Si$（CH_3）（ＯＣＨ$_3$）$_2$、$CF_3CH_2CH_2Si$（CH_3）（ＯＣＨ$_3$）$_2$、$C_8F_{17}CH_2CH_2Si$（CH_3）$_2$ＯＣＨ$_3$、$C_6F_{13}CH_2CH_2Si$（CH_3）$_2$ＯＣＨ$_3$、$C_4F_9CH_2CH_2Si$（CH_3）$_2$ＯＣＨ$_3$、$CF_3CH_2CH_2Si$（CH_3）$_2$ＯＣＨ$_3$のフルオロアルキルアルコキシシラン、あるいは、$CF_3CH_2CH_2Si$（CH_3）$_2$ＮＨＳｉ（CH_3）$_2CH_2CH_2CF_3$、$C_4F_9CH_2CH_2Si$（CH_3）$_2$ＮＨＳｉ（CH_3）$_2CH_2CH_2C_4F_9$、$C_6F_{13}CH_2CH_2Si$（CH_3）$_2$ＮＨＳｉ（CH_3）$_2CH_2CH_2C_6F_{13}$、$C_8F_{17}CH_2CH_2Si$（CH_3）$_2$ＮＨＳｉ（CH_3）$_2CH_2CH_2C_8F_{17}$、$CF_3CH_2CH_2Si$（CH_3）$_2$Ｎ｛Ｓｉ（CH_3）$_2CH_2CH_2CF_3$｝$_2$などのシラザン化合物、あるいは、前記フルオロアル

キルアルコキシシランのアルコキシ基をクロロ基、イソシアネート基、アミノ基、ジアルキルアミノ基、ＮＨＣＯＣＨ$_3$、－Ｎ$_3$、－Ｎ＝Ｃ＝Ｓ、－Ｎ（ＣＨ$_3$）ＣＯＣＨ$_3$、－Ｎ（ＣＨ$_3$）ＣＯＣＦ$_3$、－Ｎ＝Ｃ（ＣＨ$_3$）ＯＳｉ（ＣＨ$_3$）$_3$、－Ｎ＝Ｃ（ＣＦ$_3$）ＯＳｉ（ＣＨ$_3$）$_3$、－ＮＨＣＯ－ＯＳｉ（ＣＨ$_3$）$_3$、－ＮＨＣＯ－ＮＨ－Ｓｉ（ＣＨ$_3$）$_3$、イミダゾール環、オキサゾリジノン環、モルホリン環、アセトキシ基、トリフルオロアセトキシ基、－ＯＣ（ＣＨ$_3$）＝ＣＨＣＯＣＨ$_3$、ニトリル基などに置き換えたアルキルシランを用いることができる。

[0040] なお、加水分解性部位であるＸやＹは、加水分解反応性の点から、メトキシ基、エトキシ基が特に好ましい。

[0041] 洗浄液Ｂは、前記撥水性化合物の加水分解反応を進行させるために水または酸性水溶液を含ませることが好ましい。そして、洗浄液Ｂに含ませる酸性水溶液は、ｐＨ値が５以下、特に０～４に調整すると加水分解反応が早くなるため好ましい。酸は、硝酸、塩酸、酢酸、硫酸、あるいは、有機酸等を使用することができる。

[0042] また、洗浄液Ｂ中に含まれることのある水の量は、前記撥水性化合物が有する加水分解によりＳｉと化学的に結合可能なユニットの数に対して、分子数で１～２００倍量とすることが好ましい。１倍量未満では、加水分解反応が十分に進行しないことがある。また、２００倍量超では、洗浄液Ｂ中の前記撥水性化合物の溶解度が減少することがあり、均質な洗浄液Ｂを得にくくなることや、洗浄液Ｂのポットライフが短くなることがある。特には、水の量は、２～１００倍量とすることが好ましい。

[0043] また、洗浄液Ｂ中のアルコール溶媒としては、メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール等の低級アルコールが特に好ましい。

[0044] 洗浄液Ｂは、前記撥水性化合物とアルコール溶媒とを混合し、水または酸性水溶液を添加、攪拌して得ることが好ましい。ここで、前記撥水性化合物とアルコール溶媒を先に混合すると、撥水性化合物と水または酸性水溶液を処理液中に均質に混合させることが容易である。

[0045] 洗浄液Ｂは、温度を高くすると、より短時間で前記凹部表面を撥水化された表面状態としやすくなる。均質に撥水化された表面状態となりやすい温度は、１０～１２０℃、特には２０～８０℃で保持されることが好ましい。洗浄液Ｂの温度は、凹部４に保持されているときも当該温度に保持することが好ましい。

[0046] 次に、撥水性化合物により撥水化された凹部４に保持された洗浄剤を除去する工程が行われる。該工程は、

凹部に保持された洗浄液を乾燥により凹部より除去する工程

シリコンウェハ表面を光照射又はシリコンウェハを加熱して該凹部から撥水化された表面状態を除去する工程

を有することが好ましい。

[0047] 前記凹部から洗浄液が除去されるときに、凹部に保持されている洗浄液は、水系洗浄液が好ましい。この場合、前記洗浄液Ｂを凹部に保持する工程の後で、凹部に保持された洗浄液Ｂと該洗浄液Ｂとは異なる洗浄液ｂとの置換を経て該凹部に水系洗浄液を保持する工程を行うことが好ましい。なお、前記凹部から洗浄液が除去されるときに、凹部に保持されている洗浄液は、洗浄液Ｂ、あるいは、該異なる洗浄液ｂでも良い。

[0048] 前記の洗浄液を凹部より除去する工程では、洗浄液が乾燥により除去される。当該乾燥は、スピン乾燥法、ＩＰＡ（２－プロパノール）蒸気乾燥、マランゴニ乾燥、加熱乾燥、温風乾燥、真空乾燥などの周知の乾燥方法によって行うことが好ましい。

[0049] 前記のシリコンウェハ表面を光照射又はシリコンウェハを加熱する工程では、シリコンウェハ表面の撥水化された表面状態１０が除去される。

[0050] 光照射で前記撥水化された表面状態１０を除去する場合、撥水性化合物により撥水化された表面状態１０中のＳｉ－Ｃ結合、Ｃ－Ｃ結合、Ｃ－Ｆ結合を切断することが有効であり、このためには、それらの結合エネルギーである５８～８０ｋｃａｌ／ｍｏｌ、８３ｋｃａｌ／ｍｏｌ、１１６ｋｃａｌ／ｍｏｌに相当する太陽光線エネルギーである３５０～４５０ｎｍ、３４０ｎ

ｍ、２４０ｎｍよりも短い波長を含む紫外線を照射することが好ましい。この光源としては、メタルハライドランプ、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、エキシマランプ、カーボンアークなどが用いられる。紫外線照射強度は、例えば、照度計（ミノルタ製照射強度計ＵＭ－１０、受光部ＵＭ－３６０〔ピーク感度波長：３６５ｎｍ、測定波長範囲：３１０～４００ｎｍ〕の測定値で１００ｍＷ／ｃｍ^{2}以上が好ましく、２００ｍＷ／ｃｍ^{2}以上が特に好ましい。なお、照射強度が１００ｍＷ／ｃｍ^{2}未満では前記撥水化された表面状態１０を除去するのに長時間要するようになる。

[0051] また、光照射で前記撥水化された表面状態１０を除去する場合、紫外線で前記撥水化された表面状態１０の構成成分を分解すると同時に活性酸素を発生させ、該活性酸素によって前記撥水化された表面状態１０の構成成分を酸化揮発させると、処理時間が短くなるので特に好ましい。この光源としては、低圧水銀ランプやエキシマランプが用いられる。

[0052] シリコンウェハを加熱する場合、４００～７００℃、好ましくは、５００～７００℃でシリコンウェハの加熱を行う。この加熱時間は、１～６０ｍｉｎ、好ましくは１０～３０ｍｉｎの保持で行うことが好ましい。また、当該工程では、オゾン照射、プラズマ照射、コロナ放電などを併用してもよい。

実施例

[0053] シリコンウェハの表面を微細な凹凸パターンを有する面とすること、凹部に保持された洗浄液を他の洗浄液で置換することは、他の文献等にて種々なされているように、既に確立された技術であるので、本発明では、洗浄液Ｂの評価を中心に行った。また、背景技術等で述べた式

Ｐ＝２×γ×ｃｏｓθ／Ｓ（γ：表面張力、θ：接触角、Ｓ：パターン寸法）から明らかなようにパターン倒れは、洗浄液のシリコンウェハ表面への接触角、すなわち液滴の接触角と、洗浄液の表面張力に大きく依存する。凹凸パターン２の凹部４に保持された洗浄液の場合、液滴の接触角と、パターン倒れと等価なものとして考えてよい毛細管力とは相関性があるので、前記式と撥水化された表面状態１０の液滴の接触角の評価から毛細管力を導き

出してもよい。なお、実施例において、前記洗浄液として、水系洗浄液の代表的なものである水を用いた。

[0054] しかしながら、表面に微細な凹凸パターンを有するシリコンウェハの場合、パターンは非常に微細なため、撥水化された表面状態１０自体の撥水性を正確に評価することができない。

[0055] 撥水性の評価のための水滴の接触角の評価は、ＪＩＳ Ｒ ３２５７「基板ガラス表面のぬれ性試験方法」にもあるように、サンプル（基材）表面に数μｌの水滴を滴下し、水滴と基材表面のなす角度の測定によりなされる。しかし、パターンを有するシリコンウェハの場合、接触角が非常に大きくなる。これは、Ｗｅｎｚｅｌ効果やＣａｓｓｉｅ効果が生じるからで、接触角が基材の表面形状（ラフネス）に影響され、見かけ上の水滴の接触角が増大するためである。

[0056] そこで、本発明では洗浄液Ｂを表面が平滑なシリコンウェハに供して、撥水化された表面状態として、該表面状態を表面に微細な凹凸パターン２が形成されたシリコンウェハ１の撥水化された表面状態１０とみなし、種々評価を行った。

[0057] 詳細を下記に述べる。以下では、洗浄液Ｂが供されたシリコンウェハの評価方法、洗浄液Ｂの調製、そして、シリコンウェハに洗浄液Ｂを供した後の評価結果が述べられる。

[0058] 〔洗浄液Ｂが供されたシリコンウェハの評価方法〕

洗浄液Ｂが供されたシリコンウェハの評価方法として、以下の（１）～（４）の評価を行った。

[0059] （１）洗浄液Ｂにより撥水化された表面状態の接触角評価

撥水化されたウェハ表面上に純水約２μｌを置き、水滴とウェハ表面とのなす角（接触角）を接触角計（協和界面科学製：ＣＡ－Ｘ型）で測定した。ここでは撥水化された表面状態の接触角が５０～１２０°の範囲であったものを合格（表中で○と表記）とした。

[0060] （２）毛細管力の評価

下式を用いてＰを算出し、毛細管力（Ｐの絶対値）を求めた。

[0061] Ｐ＝２×γ×ｃｏｓθ／Ｓ

ここで、γは表面張力、θは接触角、Ｓはパターン寸法を示す。なお、線幅：４５ｎｍ、アスペクト比：６のパターンでは、ウェハが気液界面を通過するときの洗浄液が水の場合はパターンが倒れやすく、２－プロパノールの場合はパターンが倒れ難い傾向がある。パターン寸法：４５（ｎｍ）、ウェハ表面：酸化ケイ素の場合、洗浄液が、２－プロパノール（表面張力：２２ｍＮ／ｍ、酸化ケイ素との接触角：１°）では毛細管力は０．９８ＭＮ／m^2となる。一方、水銀を除く液体の中で表面張力が最も大きい水（表面張力：７２ｍＮ／ｍ、酸化ケイ素との接触角：２．５°）では毛細管力は３．２ＭＮ／m^2となる。そこで、中間の２．１ＭＮ／m^2を目標とし、水が保持されたときの毛細管力が２．１ＭＮ／m^2以下になれば合格（表中で○と表記）とした。

[0062] （３）洗浄液Ｂにより撥水化された表面状態の除去性

以下の条件でメタルハライドランプのＵＶ光をサンプルに２時間照射した。照射後に水滴の接触角が３０°以下となったものを合格（表中で○と表記）とした。

[0063] ・ランプ：アイグラフィックス製Ｍ０１５－Ｌ３１２（強度：１．５ｋＷ）

・照度：下記条件における測定値が１２８ｍＷ／ｃｍ^2

・測定装置：紫外線強度計（ミノルタ製、ＵＭ－１０）

・受光部：ＵＭ－３６０

（受光波長：３１０～４００ｎｍ、ピーク波長：３６５±５ｎｍ）

・測定モード：放射照度測定

[0064] （４）撥水化された表面状態の除去後のシリコンウェハの表面平滑性評価

原子間力顕微鏡（セイコー電子製：ＳＰＩ３７００、２．５μｍ四方スキャン）によって表面観察し、中心線平均面粗さ：Ｒａ（ｎｍ）を求めた。なお、Ｒａは、ＪＩＳ　Ｂ　０６０１で定義されている中心線平均粗さを測定

面に対し適用して三次元に拡張したものであり、「基準面から指定面までの偏差の絶対値を平均した値」として次式で算出した。撥水化された表面状態を除去した後のウェハのＲａ値が１ｎｍ以下であれば、洗浄によってウェハ表面が侵食されていない、および、洗浄液Ｂの残渣がウェハ表面にないとし、合格（表中で○と表記）とした。

[0065] [数1]

$$Ra = \frac{1}{S_0} \int_{Y_T}^{Y_B} \int_{X_L}^{X_R} |F(X,Y) - Z_0| \, dXdY$$

ここで、X_L、X_R、Y_B、Y_Tは、それぞれ、Ｘ座標、Ｙ座標の測定範囲を示す。S_0は、測定面が理想的にフラットであるとした時の面積であり、（$X_R - X_L$）×（$Y_B - Y_T$）の値とした。また、Ｆ（Ｘ，Ｙ）は、測定点（Ｘ，Ｙ）における高さ、Z_0は、測定面内の平均高さを表す。

[0066] 実施例１

（１）洗浄液Ｂの調製

先ず、撥水性化合物としてヘキシルトリメトキシシラン〔$C_6H_{13}Si(OCH_3)_3$〕；１．０ｇ、アルコール溶媒として２－プロパノール；９６．６ｇを混合し、約５分間撹拌した。次いで、０．１Ｎ硝酸水溶液（ｐＨ１．０）；２．４ｇを添加し、約２４時間室温で撹拌した。以上の方法により、洗浄液Ｂの総量に対する撥水性化合物の濃度（以降「撥水性化合物濃度」と記載する）が１．０質量%の洗浄液Ｂを得た。

[0067] （２）シリコンウェハの洗浄

平滑な熱酸化膜付きシリコンウェハ（表面に厚さ１μｍの熱酸化膜層を有するＳｉウェハ）を１質量%のフッ酸水溶液に２ｍｉｎ浸漬し、次いで純水に１ｍｉｎ浸漬した。

[0068] （３）シリコンウェハ表面への洗浄液Ｂによる表面処理

上記「（１）洗浄液Ｂの調製」で調製した洗浄液Ｂを６０℃に加温し、この洗浄液にシリコンウェハを４８時間浸漬させた。その後、シリコンウェハ

を純水に１ｍｉｎ浸漬した。最後に、シリコンウェハを純水から取出し、エアーを吹き付けて、表面の水分を除去した。

[0069] 得られたウェハを上記「洗浄液Ｂが供されたシリコンウェハの評価方法」に記載した要領で評価したところ、表１に示すとおり、表面処理前の初期接触角が１０°未満であったものが、表面処理後の接触角は６６°となり、撥水性付与効果を示した。また、上記「毛細管力の評価」に記載した式を使って水が保持されたときの毛細管力を計算したところ、毛細管力は１．３ＭＮ／m^2であり、毛細管力は小さかった。また、ＵＶ照射後の接触角は１０°未満であり撥水化された表面状態は除去できた。さらに、ＵＶ照射後のウェハのＲａ値は０．５ｎｍ未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらにＵＶ照射後に洗浄液Ｂの残渣は残らないことが確認できた。

[0070]

[表1]

	洗浄液B				浸漬		洗浄液Bの表面処理後の処理				評価結果				
	撥水性化合物	アルコール溶液	酸性水溶液のpH	撥水性化合物濃度[質量%]	温度[℃]	時間[hr]	乾燥	溶媒洗浄	水洗浄	乾燥	初期接触角[°]	表面処理後接触角([°])	毛細管力([MN/m²])<計算値>	撥水化された表面状態の除去性(接触角[°])	表面平滑性(Ra[nm])
実施例1	$C_6H_{13}Si(OCH_3)_3$	2-プロパノール	1.0	1.0	60	48	なし	なし	あり	あり	<10	○(66)	○(1.3)	○(<10)	○(<0.5)
実施例2	$C_6H_{13}Si(OCH_3)_3$	2-プロパノール	1.0	3.0	60	48	なし	なし	あり	あり	<10	○(76)	○(0.8)	○(<10)	○(<0.5)
実施例3	$C_6H_{13}Si(OCH_3)_3$	2-プロパノール	1.0	3.0	60	96	なし	なし	あり	あり	<10	○(88)	○(0.1)	○(<10)	○(<0.5)
実施例4	$C_{10}H_{21}Si(OCH_3)_3$	2-プロパノール	1.0	1.0	60	48	なし	なし	あり	あり	<10	○(70)	○(1.1)	○(<10)	○(<0.5)
実施例5	$C_{18}H_{37}Si(OCH_3)_3$	2-プロパノール	1.0	1.0	60	48	なし	なし	あり	あり	<10	○(74)	○(0.9)	○(<10)	○(<0.5)
実施例6	$C_{18}H_{37}Si(OCH_3)_3$	2-プロパノール	2.0	1.0	60	48	なし	なし	あり	あり	<10	○(70)	○(1.1)	○(<10)	○(<0.5)
実施例7	$CF_3CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$	2-プロパノール	1.0	1.0	60	48	なし	なし	あり	あり	<10	○(68)	○(1.2)	○(<10)	○(<0.5)
実施例8	$CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$	2-プロパノール	1.0	1.0	60	48	なし	なし	あり	あり	<10	○(74)	○(0.9)	○(<10)	○(<0.5)
実施例9	$C_6H_{13}Si(OCH_3)_3$: $CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ = 50:50	2-プロパノール	1.0	3.0	60	48	なし	なし	あり	あり	<10	○(76)	○(0.8)	○(<10)	○(<0.5)
実施例10	$C_6H_{13}Si(OCH_3)_3$	2-プロパノール	1.0	1.0	60	48	なし	あり	あり	あり	<10	○(66)	○(1.3)	○(<10)	○(<0.5)
実施例11	$C_6H_{13}Si(OCH_3)_3$	2-プロパノール	1.0	1.0	60	48	なし	あり	なし	あり	<10	○(66)	○(1.3)	○(<10)	○(<0.5)
実施例12	$C_6H_{13}Si(OCH_3)_3$	2-プロパノール	1.0	1.0	60	48	あり	あり	あり	あり	<10	○(68)	○(1.2)	○(<10)	○(<0.5)
実施例13	$C_6H_{13}Si(OCH_3)_3$	2-プロパノール	1.0	1.0	60	48	あり	あり	なし	あり	<10	○(68)	○(1.2)	○(<10)	○(<0.5)
実施例14	$C_6H_{13}Si(OCH_3)_3$	2-プロパノール	1.0	1.0	60	48	あり	なし	あり	あり	<10	○(68)	○(1.2)	○(<10)	○(<0.5)
実施例15	$C_6H_{13}Si(OCH_3)_3$	2-プロパノール	1.0	1.0	60	48	あり	なし	なし	なし	<10	○(68)	○(1.2)	○(<10)	○(<0.5)
比較例1	処理せず						なし	なし	あり	あり	<10	×(3)	×(3.2)	−	○(<0.5)

[0071] 実施例２

ヘキシルトリメトキシシランの濃度を３質量%とした以外はすべて実施例１と同じとした。評価結果は表１に示すとおり、表面処理後の接触角は７６°となり、撥水性付与効果を示した。また、水が保持されたときの毛細管力は０．８ＭＮ／m^2であり、毛細管力は小さかった。また、ＵＶ照射後の接触角は１０°未満であり撥水化された表面状態は除去できた。さらに、ＵＶ照射後のウェハのＲａ値は０．５ｎｍ未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらにＵＶ照射後に洗浄液Ｂの残渣は残らないことが確認できた。

[0072] 実施例３

シリコンウェハを洗浄液Ｂに９６時間浸漬させた以外はすべて実施例２と同じとした。評価結果は表１に示すとおり、表面処理後の接触角は８８°となり、優れた撥水性付与効果を示した。また、水が保持されたときの毛細管力は０．１ＭＮ／m^2であり、毛細管力は小さかった。また、ＵＶ照射後の接触角は１０°未満であり撥水化された表面状態は除去できた。さらに、ＵＶ照射後のウェハのＲａ値は０．５ｎｍ未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらにＵＶ照射後に洗浄液Ｂの残渣は残らないことが確認できた。

[0073] 実施例４

撥水性化合物にデシルトリメトキシシラン〔$C_{10}H_{21}Si(OCH_3)_3$〕を用いた以外はすべて実施例１と同じとした。結果、物性は表１に示すとおり、表面処理後の接触角は７０°となり、撥水性付与効果を示した。また、水が保持されたときの毛細管力は１．１ＭＮ／m^2であり、毛細管力は小さかった。また、ＵＶ照射後の接触角は１０°未満であり撥水化された表面状態は除去できた。さらに、ＵＶ照射後のウェハのＲａ値は０．５ｎｍ未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらにＵＶ照射後に洗浄液Ｂの残渣は残らないことが確認できた。

[0074] 実施例５

撥水性化合物にオクタデシルトリメトキシシラン〔$C_{18}H_{37}Si(OCH_3)_3$〕を用いた以外はすべて実施例１と同じとした。評価結果は表１に示すとおり

、表面処理後の接触角は７４°となり、撥水性付与効果を示した。また、水が保持されたときの毛細管力は０．９ＭＮ／m^2であり、毛細管力は小さかった。また、ＵＶ照射後の接触角は１０°未満であり撥水化された表面状態は除去できた。さらに、ＵＶ照射後のウェハのＲａ値は０．５ｎｍ未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらにＵＶ照射後に洗浄液Ｂの残渣は残らないことが確認できた。

[0075] 実施例６

撥水性化合物にオクタデシルトリメトキシシラン〔$C_{18}H_{37}Si(OCH_3)_3$〕を用い、且つ、酸性水溶液に１Ｎ酢酸水溶液（ｐＨ２．０）を用いた以外はすべて実施例１と同じとした。評価結果は表１に示すとおり、表面処理後の接触角は７０°となり、撥水性付与効果を示した。また、水が保持されたときの毛細管力は１．１ＭＮ／m^2であり、毛細管力は小さかった。また、ＵＶ照射後の接触角は１０°未満であり撥水化された表面状態は除去できた。さらに、ＵＶ照射後のウェハのＲａ値は０．５ｎｍ未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらにＵＶ照射後に洗浄液Ｂの残渣は残らないことが確認できた。

[0076] 実施例７

撥水性化合物にトリフルオロプロピルトリメトキシシラン〔$CF_3CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$〕を用いた以外はすべて実施例１と同じとした。評価結果は表１に示すとおり、表面処理後の接触角は６８°となり、撥水性付与効果を示した。また、水が保持されたときの毛細管力は１．２ＭＮ／m^2であり、毛細管力は小さかった。また、ＵＶ照射後の接触角は１０°未満であり撥水化された表面状態は除去できた。さらに、ＵＶ照射後のウェハのＲａ値は０．５ｎｍ未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらにＵＶ照射後に洗浄液Ｂの残渣は残らないことが確認できた。

[0077] 実施例８

撥水性化合物にトリデカフルオロオクチルトリメトキシシラン〔$C_6F_{13}CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$〕を用いた以外はすべて実施例１と同じとした。評価結

果は表１に示すとおり、表面処理後の接触角は７４°となり、撥水性付与効果を示した。また、水が保持されたときの毛細管力は０．９ＭＮ／m^2であり、毛細管力は小さかった。また、ＵＶ照射後の接触角は１０°未満であり撥水化された表面状態は除去できた。さらに、ＵＶ照射後のウェハのＲａ値は０．５ｎｍ未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらにＵＶ照射後に洗浄液Ｂの残渣は残らないことが確認できた。

[0078] 実施例９

撥水性化合物にヘキシルトリメトキシシラン〔$C_6H_{13}Si(OCH_3)_3$〕とトリデカフルオロオクチルトリメトキシシラン〔$C_6F_{13}C_2H_4Si(OCH_3)_3$〕を質量比で５０：５０とし、撥水性化合物濃度を３質量%とした以外はすべて実施例１と同じとした。評価結果は表１に示すとおり、表面処理後の接触角は７６°となり、撥水性付与効果を示した。また、水が保持されたときの毛細管力は０．８ＭＮ／m^2であり、毛細管力は小さかった。また、ＵＶ照射後の接触角は１０°未満であり撥水化された表面状態は除去できた。さらに、ＵＶ照射後のウェハのＲａ値は０．５ｎｍ未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらにＵＶ照射後に洗浄液Ｂの残渣は残らないことが確認できた。

[0079] 実施例１０

上記「（３）シリコンウェハ表面への洗浄液Ｂによる表面処理」でシリコンウェハを洗浄液Ｂに浸漬した後、シリコンウェハを２－プロパノールに１ｍｉｎ浸漬し、次いで、純水に１ｍｉｎ浸漬し、最後にシリコンウェハを純水から取出し、エアーを吹き付けて、表面の水分を除去して表面処理したウェハを得た以外はすべて実施例１と同じとした。評価結果は表１に示すとおり、表面処理後の接触角は６６°となり、撥水性付与効果を示した。また、水が保持されたときの毛細管力は１．３ＭＮ／m^2であり、毛細管力は小さかった。また、ＵＶ照射後の接触角は１０°未満であり撥水化された表面状態は除去できた。さらに、ＵＶ照射後のウェハのＲａ値は０．５ｎｍ未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらにＵＶ照射後に洗浄液Ｂの残渣は残ら

ないことが確認できた。

[0080] 実施例１１

上記「（３）シリコンウェハ表面への洗浄液Ｂによる表面処理」でシリコンウェハを洗浄液Ｂに浸漬した後、シリコンウェハを２－プロパノールに１ｍｉｎ浸漬し、最後にシリコンウェハを２－プロパノールから取出し、エアーを吹き付けて、表面の２－プロパノールを除去して表面処理したウェハを得た以外はすべて実施例１と同じとした。評価結果は表１に示すとおり、表面処理後の接触角は６６°となり、撥水性付与効果を示した。また、水が保持されたときの毛細管力は１．３ＭＮ／m^2であり、毛細管力は小さかった。また、ＵＶ照射後の接触角は１０°未満であり撥水化された表面状態は除去できた。さらに、ＵＶ照射後のウェハのＲａ値は０．５ｎｍ未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらにＵＶ照射後に洗浄液Ｂの残渣は残らないことが確認できた。

[0081] 実施例１２

上記「（３）シリコンウェハ表面への洗浄液Ｂによる表面処理」でシリコンウェハを洗浄液Ｂから取出した後、エアーを吹き付けて、表面の洗浄液Ｂを除去した。次に、シリコンウェハを２－プロパノールに１ｍｉｎ浸漬し、次いで、純水に１ｍｉｎ浸漬し、最後にシリコンウェハを純水から取出し、エアーを吹き付けて、表面の水分を除去して表面処理したウェハを得た以外はすべて実施例１と同じとした。評価結果は表１に示すとおり、表面処理後の接触角は６８°となり、撥水性付与効果を示した。また、水が保持されたときの毛細管力は１．２ＭＮ／m^2であり、毛細管力は小さかった。また、ＵＶ照射後の接触角は１０°未満であり撥水化された表面状態は除去できた。さらに、ＵＶ照射後のウェハのＲａ値は０．５ｎｍ未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらにＵＶ照射後に洗浄液Ｂの残渣は残らないことが確認できた。

[0082] 実施例１３

上記「（３）シリコンウェハ表面への洗浄液Ｂによる表面処理」でシリコン

ウェハを洗浄液Ｂから取出した後、エアーを吹き付けて、表面の洗浄液Ｂを除去した。次に、シリコンウェハを２－プロパノールに１ｍｉｎ浸漬し、最後にシリコンウェハを２－プロパノールから取出し、エアーを吹き付けて、表面の２－プロパノールを除去して表面処理したウェハを得た以外はすべて実施例１と同じとした。評価結果は表１に示すとおり、表面処理後の接触角は６８°となり、撥水性付与効果を示した。また、水が保持されたときの毛細管力は１．２ＭＮ／m^2であり、毛細管力は小さかった。また、ＵＶ照射後の接触角は１０°未満であり撥水化された表面状態は除去できた。さらに、ＵＶ照射後のウェハのＲａ値は０．５ｎｍ未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらにＵＶ照射後に洗浄液Ｂの残渣は残らないことが確認できた。

[0083] 実施例１４

上記「（３）シリコンウェハ表面への洗浄液Ｂによる表面処理」でシリコンウェハを洗浄液Ｂから取出した後、エアーを吹き付けて、表面の洗浄液Ｂを除去した。次に、シリコンウェハを純水に１ｍｉｎ浸漬し、最後にシリコンウェハを純水から取出し、エアーを吹き付けて、表面の水分を除去して表面処理したウェハを得た以外はすべて実施例１と同じとした。評価結果は表１に示すとおり、表面処理後の接触角は６８°となり、撥水性付与効果を示した。また、水が保持されたときの毛細管力は１．２ＭＮ／m^2であり、毛細管力は小さかった。また、ＵＶ照射後の接触角は１０°未満であり撥水化された表面状態は除去できた。さらに、ＵＶ照射後のウェハのＲａ値は０．５ｎｍ未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらにＵＶ照射後に洗浄液Ｂの残渣は残らないことが確認できた。

[0084] 実施例１５

上記「（３）シリコンウェハ表面への洗浄液Ｂによる表面処理」でシリコンウェハを洗浄液Ｂから取出した後、エアーを吹き付けて、表面の洗浄液Ｂを除去して表面処理したウェハを得た以外はすべて実施例１と同じとした。評価結果は表１に示すとおり、表面処理後の接触角は６８°となり、撥水性付

与効果を示した。また、水が保持されたときの毛細管力は１．２ＭＮ／m^2であり、毛細管力は小さかった。また、ＵＶ照射後の接触角は１０°未満であり撥水化された表面状態は除去できた。さらに、ＵＶ照射後のウェハのＲａ値は０．５ｎｍ未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらにＵＶ照射後に洗浄液Ｂの残渣は残らないことが確認できた。

[0085] 比較例１

シリコンウェハに洗浄液Ｂを供さなかった以外は、実施例１と同じとした。すなわち、本比較例では、撥水化された表面状態ではないシリコンウェハを評価した。評価結果は表１に示すとおり、ウェハの接触角は３°と低かった。また、水が保持されたときの毛細管力は３．２ＭＮ／m^2であり、毛細管力は大きかった。

符号の説明

[0086] １ シリコンウェハ

２ シリコンウェハ表面の微細な凹凸パターン

３ パターンの凸部

４ パターンの凹部

５ 凹部の幅

６ 凸部の高さ

７ 凸部の幅

８ 凹部４に保持された洗浄液

９ 凹部４に保持された水系洗浄液

１０ 撥水性化合物により撥水化された表面状態

請求の範囲

[請求項1] 表面に微細な凹凸パターンを有するシリコンウェハ用洗浄剤であり、該洗浄剤は、洗浄液Ａ、洗浄液Ｂを含み、

前記洗浄液Ａは水系溶液からなり、

洗浄液Ｂは凹凸パターンの凹部を撥水化するものであり、

前記洗浄液ＢはシリコンウェハのＳｉと化学的に結合可能なユニットを生じせしめる加水分解性部位、疎水性基を含む撥水性化合物とアルコール溶媒を含むアルコール溶液、および、水または酸性水溶液が混合されてなるものであり、該撥水性化合物は、洗浄液Ｂの総量１００質量%中に０．２～２０質量%となるように混合されてなる撥水性洗浄液とすることで、洗浄液Ｂにより撥水化されたシリコンウェハ表面の凹部に水が保持されたと仮定したときの毛細管力を２．１ＭＮ／m^2以下とせしめるものであることを特徴とするシリコンウェハの洗浄剤。

[請求項2] 洗浄液Ｂにおいて、シリコンウェハのＳｉと化学的に結合可能なユニットを生じせしめる加水分解性部位と疎水性基を含む撥水性化合物が、

$C_mH_{2m+1}SiR_sX_{3-s}$ （ｍ＝１～１８）と

$C_nF_{2n+1}CH_2CH_2SiR_tY_{3-t}$ （ｎ＝１～８）と

からなる群から選ばれる少なくとも一つからなることを特徴とする請求項１に記載のシリコンウェハ用洗浄剤。

ここで、前記式中のｓとｔは、０～２の整数であり、Ｒは、水素原子、または、１価の炭化水素基であり、ＸおよびＹは加水分解性部位である。

[請求項3] 表面に微細な凹凸パターンを有するシリコンウェハの洗浄過程中に凹凸パターンの少なくとも凹部を撥水化するための撥水性洗浄液であり、該撥水性洗浄液は、シリコンウェハのＳｉと化学的に結合可能なユニットを生じせしめる加水分解性部位、疎水性基を含む撥水性化合物

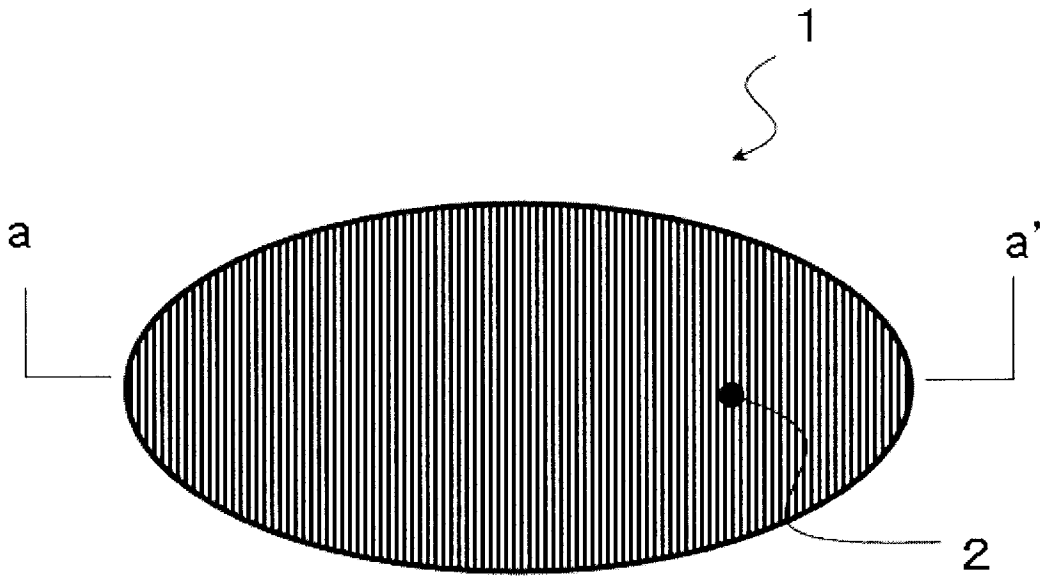
と、アルコール溶媒を含むアルコール溶液、および、水または酸性水溶液が混合されてなるものであり、該撥水性化合物は、撥水性洗浄液の総量１００質量%中に０．２～２０質量%となるように混合されてなるものであることを特徴とするシリコンウェハの洗浄過程中に使用される撥水性洗浄液。

[請求項4] 請求項１又は２に記載の洗浄剤を用いるシリコンウェハ表面の洗浄方法であり、該方法は、

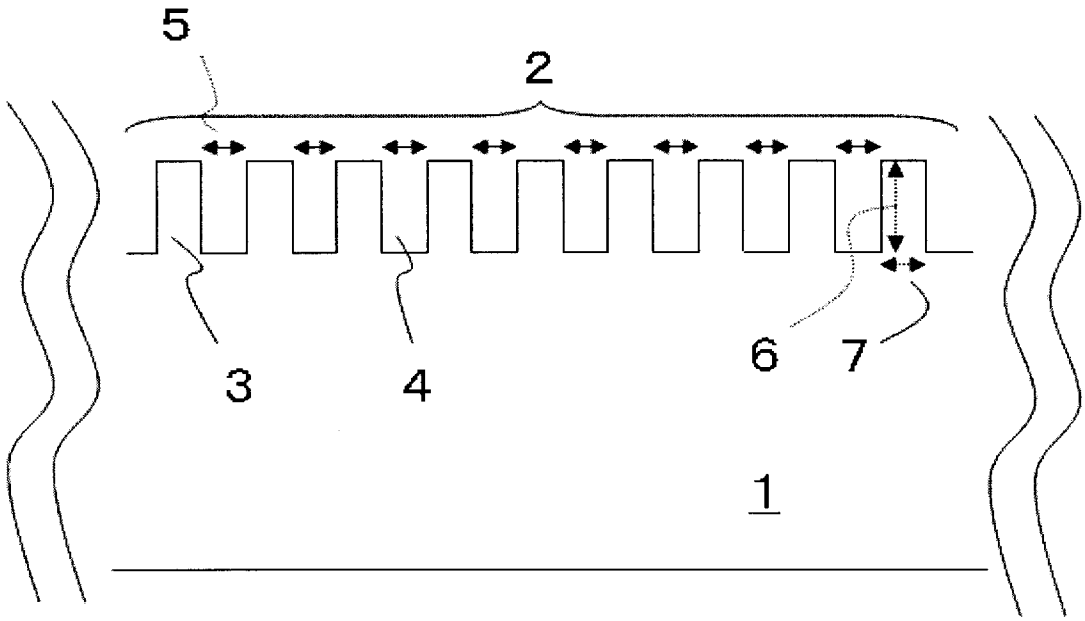
洗浄液をシリコンウェハ表面から取り除いた後にシリコンウェハ表面を光照射又はシリコンウェハを加熱する工程

を有することを特徴とするシリコンウェハ表面の洗浄方法。

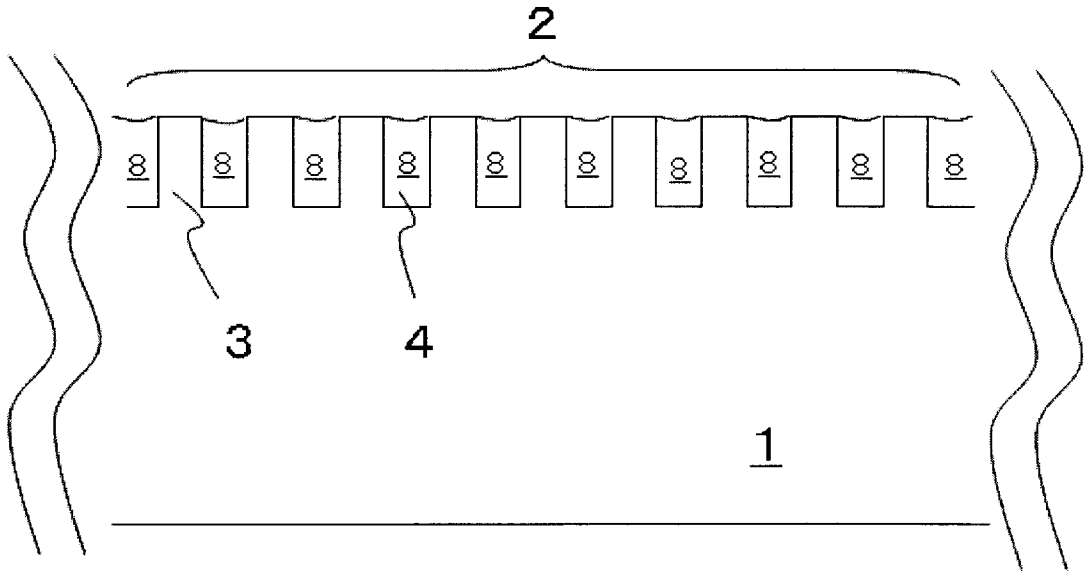
[図1]



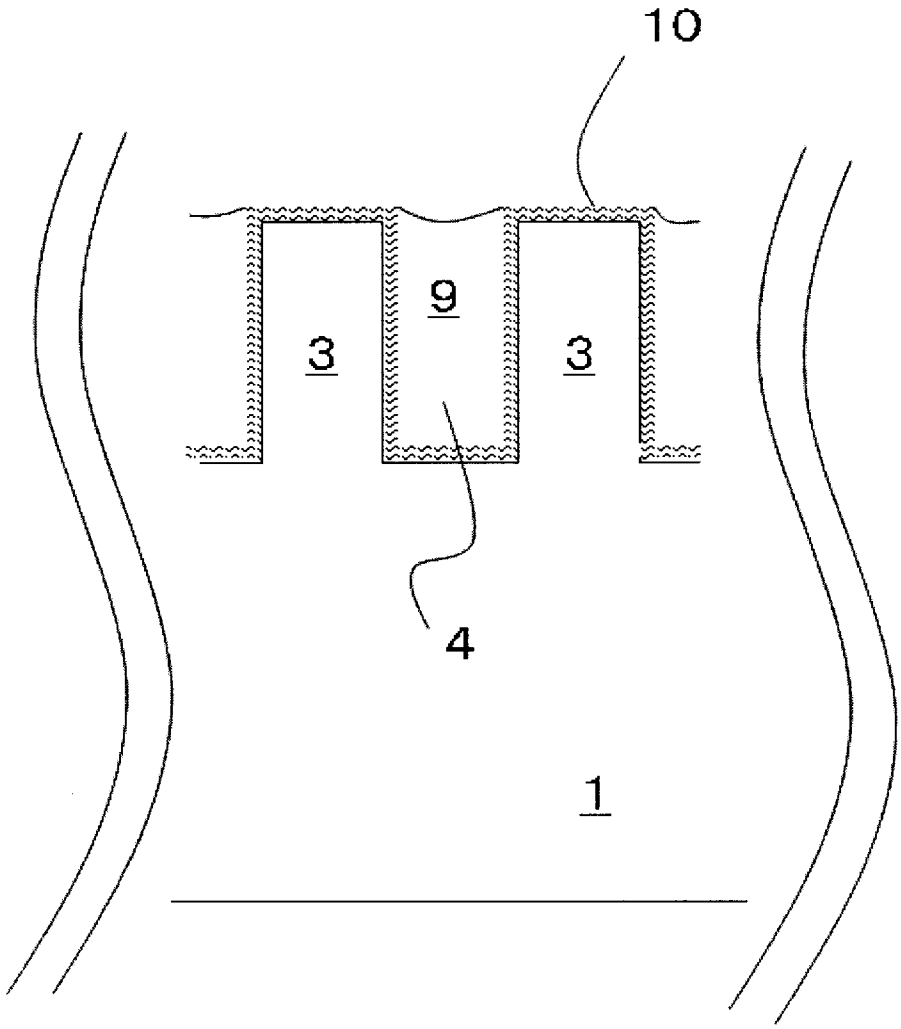
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/071413

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L21/304(2006.01)i, *H01L21/308*(2006.01)n

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, H01L21/308

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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 2008-547050 A (Advanced Technology Materials, Inc.), 25 December 2008 (25.12.2008), claims; paragraphs [0041] to [0057], [0064], [0095] & EP 1893355 A & WO 2006/138505 A1 & KR 10-2008-0023346 A & CN 101242914 A	1-4

☐ 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 08 March, 2010 (08.03.10)	Date of mailing of the international search report 16 March, 2010 (16.03.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００９／０７１４１３

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, H01L21/308(2006.01)n

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, H01L21/308

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	１９７１－２０１０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１０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 2008-547050 A（アドバンスド　テクノロジー　マテリアルズ，インコーポレイテッド）2008.12.25, 【特許請求の範囲】，【００４１】－【００５７】， 【００６４】，【００９５】 &EP 1893355 A & WO 2006/138505 A1 & KR 10-2008-0023346 A & CN 101242914 A	１－４

☐　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	国際調査報告の発送日
０８．０３．２０１０	１６．０３．２０１０

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　３Ｋ　３９４０
長谷井　雅昭
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３３３２