

(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
2017 年 9 月 21 日(21.09.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/159407 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/304 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/008520
- (22) 国際出願日: 2017 年 3 月 3 日(03.03.2017)
- (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 2016-056075 2016 年 3 月 18 日(18.03.2016) JP
- (71) 出願人: 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 5 2 5 3 番地 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: 奥村 雄三(OKUMURA, Yuzo); 〒5150001 三重県松阪市大町 1 5 1 0 番地 セントラル硝子株式会社 硝子研究所内 Mie (JP). 福井 由季(FUKUI, Yuki); 〒5150001 三重県松阪市大町 1 5 1 0 番地 セントラル硝子株式会社 硝子研究所内 Mie (JP). 高田 朋宏(TAKATA, Tomohiro); 〒5150001 三重県松阪市大町 1 5 1 0 番地 セントラル硝子株式会社 硝子研究所内 Mie (JP). 深澤 宏紀(FUKAZAWA, Hiroki); 〒5150001 三重県松阪市大町 1 5 1 0 番地 セントラル硝子株式会社 硝子研究所内 Mie (JP).

齋尾 崇(SAIO, Takashi); 〒5150001 三重県松阪市大町 1 5 1 0 番地 セントラル硝子株式会社 硝子研究所内 Mie (JP). 公文 創一(KUMON, Soichi); 〒5150001 三重県松阪市大町 1 5 1 0 番地 セントラル硝子株式会社 硝子研究所内 Mie (JP).

(74) 代理人: 小林 博通, 外(KOBAYASHI, Hiromichi et al.); 〒1040044 東京都中央区明石町 1 番 2 9 号 掖済会ビル S H I G A 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, 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, 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

[続葉有]

(54) Title: WAFER CLEANING METHOD

(54) 発明の名称: ウェハの洗浄方法

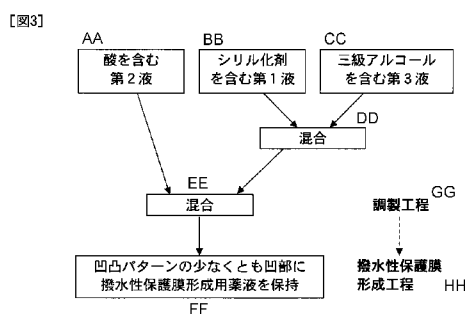


FIG. 3:
AA Second solution including acid
BB First solution including silylation agent
CC Third solution including tertiary alcohol
DD, EE Mixing
FF Hold chemical solution for forming water-repellent protective film in at least recessed parts of textured pattern
GG Preparation step
HH Step of forming water-repellent protective film

(57) Abstract: Disclosed is a wafer cleaning method, comprising: a step of preparing a chemical solution for forming a water-repellent protective film, by mixing a first solution containing a silylation agent represented by general formula $[(R^1)_a(H)_{3-a}Si]_2-NH$, a second solution containing an acid, and a third solution containing a tertiary alcohol; and a step in which the aforementioned chemical solution is held in at least the recessed parts of the textured pattern of the wafer, to form a water-repellent protective film on the surface of said recessed parts. The amount of the tertiary alcohol with respect to 100% by mass of the total quantity of the aprotic solvent which may be contained in the first solution, the nonaqueous solvent which may be contained in the second solution, and the nonaqueous solvent including the tertiary alcohol contained in the third solution, is 80 to 100% by mass, and the quantity of the silylation agent with respect to 100% by mass of the total quantity of first to third solutions is 0.5 to 20% by mass. With this method liquid contact members made from polyvinyl chloride resin are less susceptible to deterioration, and it is possible to exhibit a stable water repellency-imparting effect.

(57) 要約:

[続葉有]



ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, 添付公開書類:

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).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

開示されているのは、一般式 $[(R^1)_a(H)_{3-a}Si]_2-NH$ で表されるシリル化剤を含む第 1 液と、酸を含む第 2 液と、三級アルコールを含む第 3 液とを混合して撥水性保護膜形成用薬液を調製する工程、前記薬液をウェハの凹凸パターンの少なくとも凹部に保持して、該凹部表面に撥水性保護膜を形成する工程を有する、ウェハの洗浄方法である。前記第 1 液中に含まれることのある非プロトン性溶媒、前記第 2 液中に含まれることのある非水溶媒、及び、前記第 3 液中の前記三級アルコールを含めた非水溶媒の総量 100 質量%に対する前記三級アルコールの量が 80 ~ 100 質量%であり、前記第 1 ~ 第 3 液の総量 100 質量%に対する前記シリル化剤の量が 0.5 ~ 20 質量%である。この方法は、塩化ビニル樹脂製の接液部材を劣化させ難く、安定した撥水性付与効果を発現することができる。

明 細 書

発明の名称： ウェハの洗浄方法

技術分野

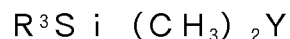
[0001] 本発明は、接液部材として塩化ビニル樹脂を含むウェハの洗浄装置を用いるウェハの洗浄方法に関する。

発明の背景

[0002] ウェハの洗浄装置には、特許文献1～8のように、洗浄液や処理液に接触する部材（接液部材）に塩化ビニル樹脂を用いたものがあり、使用する洗浄液や処理液には該塩化ビニル樹脂を劣化させないことが求められている。

[0003] 本出願人は、特許文献9において、
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、撥水性洗浄液として、
シリコンウェハのSiと化学的に結合可能な反応性部位と疎水性基を含む撥水性化合物からなるもの、又は、該撥水性洗浄液の総量100質量%に対して0.1質量%以上の該撥水性化合物と、有機溶媒とが混合されて含まれるものについて開示しており、該撥水性洗浄液を用いたウェハの洗浄方法について開示している。

また、該撥水性化合物として下記の化合物を用いることを開示している。



ここで、 R^3 は、炭素数が1～18の炭化水素基を含む1価の有機基、または、炭素数が1～8のパーフルオロアルキル鎖を含む1価の有機基である。また、Yは、Siと結合する元素が窒素の1価の有機基を示す。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平05-259136号公報

特許文献2：特開平07-245283号公報

特許文献3：特開平 10－189527 号公報

特許文献4：特開平 10－229062 号公報

特許文献5：特開平 11－283949 号公報

特許文献6：特開 2001－087725 号公報

特許文献7：特開 2008－098440 号公報

特許文献8：特開 2010－003739 号公報

特許文献9：特開 2010－192878 号公報

発明の概要

[0005] 接液部材として塩化ビニル樹脂を含むウェハの洗浄装置で

表面に微細な凹凸パターンを有し該凹凸パターンの少なくとも一部がシリコン元素を含むウェハを洗浄する方法において、

特許文献 9 に記載の撥水性保護膜形成用薬液（撥水性洗浄液）であっても、薬液に含まれる溶媒として、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）等のグリコールアセテート類やシクロヘキサノン等のケトン類を用いると、該薬液により上記塩化ビニル樹脂が劣化してしまう場合があった。

また、特許文献 9 に記載の撥水性保護膜形成用薬液（撥水性洗浄液）に含まれる撥水性化合物は、プロトン性溶媒と反応し易いため、該撥水性化合物と、プロトン性溶媒とを混合した後の撥水性保護膜形成用薬液は、撥水性付与効果が不安定となってしまう場合があった。

[0006] そこで本発明は、接液部材として塩化ビニル樹脂を含むウェハの洗浄装置で

表面に微細な凹凸パターンを有し該凹凸パターンの少なくとも一部がシリコン元素を含むウェハ（以降、単に「ウェハ」と記載する場合がある）を洗浄する方法において、

塩化ビニル樹脂製の接液部材を劣化させ難く、かつ、

安定した撥水性付与効果を発現することができるウェハの洗浄方法を提供することを課題とする。

[0007] 本発明は、接液部材として塩化ビニル樹脂を含むウェハの洗浄装置で表面に微細な凹凸パターンを有し該凹凸パターンの少なくとも一部がシリコン元素を含むウェハを洗浄する方法において、

下記一般式〔1〕で表されるシリル化剤を含む第1液と、

酸を含む第2液と、

三級アルコールを含む第3液

とを混合して撥水性保護膜形成用薬液を調製する、調製工程、

調製工程後に上記撥水性保護膜形成用薬液を上記凹凸パターンの少なくとも凹部に保持して、該凹部表面に撥水性保護膜を形成する、撥水性保護膜形成工程

を有し、

上記調製工程で用いる、

上記第1液中に含まれることのある非プロトン性溶媒、

上記第2液中に含まれることのある非水溶媒、及び、

上記第3液中の上記三級アルコールを含めた非水溶媒

の総量100質量%に対する上記三級アルコールの量が80～100質量%であり、

上記調製工程で用いる、上記第1液、第2液及び第3液の総量100質量%に対する上記シリル化剤の量（シリル化剤仕込み濃度）が0.5～20質量%である、

ウェハの洗浄方法を提供する。

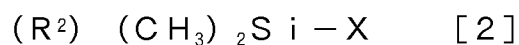


〔式〔1〕中、 R^1 はそれぞれ互いに独立して、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～18の1価の炭化水素基からなる群から選ばれる少なくとも1つの基であり、 a は2又は3である。

〕

なお、本発明において、調製工程後、撥水性保護膜形成工程前に薬液を保管した時間を「静置時間」と呼ぶ。

- [0008] 上記調製工程において、予め第1液と第3液を混合した混合液と、第2液とを混合することが好ましい。
- [0009] 上記シリル化剤が、ヘキサメチルジシラザン、テトラメチルジシラザン、1, 3-ジエチルテトラメチルジシラザン、1, 3-ジプロピルテトラメチルジシラザン、1, 3-ジブチルテトラメチルジシラザン、1, 3-ジヘキシルテトラメチルジシラザン、1, 3-ジオクチルテトラメチルジシラザン、1, 3-ビス(トリフルオロプロピル)-テトラメチルジシラザン、1, 3-ビス(ノナフルオロヘキシル)-テトラメチルジシラザン、1, 3-ビス(トリデカフルオロオクチル)-テトラメチルジシラザンからなる群から選ばれる少なくとも1つであることが好ましい。
- [0010] 上記第3液が三級アルコールのみからなることが好ましい。
- [0011] 上記三級アルコールが、tert-ブチルアルコール、tert-アミルアルコール、2-メチル-2-ペンタノール、3-メチル-3-ペンタノール、3-エチル-3-ペンタノールからなる群から選ばれる少なくとも1つであることが好ましい。
- [0012] なお、本発明において洗浄液や撥水性保護膜形成用薬液の溶媒として上記三級アルコールを用いる場合は、該洗浄液や該薬液中で該三級アルコールが凝固しないように、液温を制御することが望ましい。上記三級アルコールを用いる上記の洗浄液や薬液の液温を、該三級アルコールの融点以上の温度とすることがより好ましい。
- [0013] 上記酸が、トリフルオロ酢酸、トリフルオロ酢酸無水物、トリフルオロメタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸無水物、及び下記一般式〔2〕で表されるシリル化合物からなる群から選ばれる少なくとも1つであることが好ましい。



〔式〔2〕中、 R^2 は、水素元素、または、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～8の1価の炭化水素基であり、 X は、 $-OC(=O)CF_3$ 、または $-OS(=O)_2CF_3$ である。〕

- [0014] 上記シリル化剤仕込み濃度が1～20質量%であることが好ましい。
- [0015] 上記調製工程で用いる、第1液、第2液及び第3液の総量100質量%に対する酸の量が0.01～5質量%であることが好ましい。
- [0016] 上記調製工程と上記撥水性保護膜形成工程を連続的に行うことが好ましい。
- [0017] 上記撥水性保護膜形成工程の後で、該凹部の撥水性保護膜形成用薬液を乾燥により上記凹部から除去することが好ましい。
- [0018] 上記撥水性保護膜形成工程の後で、該凹部の撥水性保護膜形成用薬液を該薬液とは異なる洗浄液に置換し、該洗浄液を乾燥により上記凹部から除去することが好ましい。
- [0019] また、上記乾燥後のウェハ表面に、加熱処理、光照射処理、オゾン曝露処理、プラズマ照射処理、及びコロナ放電処理からなる群から選ばれる少なくとも1つの処理を施して上記撥水性保護膜を除去してもよい。

発明の効果

- [0020] 本発明のウェハの洗浄方法を行っても、ウェハの洗浄装置中の塩化ビニル樹脂製の接液部材は劣化し難い。

また、本発明のウェハの洗浄方法によると、安定した撥水性付与効果を発現することができる。

また、従来の装置から接液部材等の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。

図面の簡単な説明

- [0021] [図1]表面が微細な凹凸パターン2を有する面とされたウェハ1の概略斜視図。

[図2]図1中のa-a'断面の一部を示したもの。

[図3]本発明の洗浄方法の一例を表すフローチャート。

[図4]凹部4が保護膜形成用薬液8を保持した状態の模式図。

[図5]保護膜が形成された凹部4に液体が保持された状態の模式図。

[図6]実施例3及び比較例2の静置時間と接触角の関係をプロットしたグラフ

。

詳細な説明

[0022] 本発明の洗浄方法の対象となるウェハとしては、ウェハ表面にシリコン、酸化ケイ素、又は窒化ケイ素などケイ素元素を含む膜が形成されたもの、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シリコン、酸化ケイ素、又は窒化ケイ素などケイ素元素を含むものが含まれる。また、少なくともケイ素元素を含む複数の成分から構成されたウェハに対しても、ケイ素元素を含む成分の表面に保護膜を形成することができる。該複数の成分から構成されたウェハとしては、シリコン、酸化ケイ素、及び、窒化ケイ素などケイ素元素を含む成分がウェハ表面に形成したもの、あるいは、凹凸パターンを形成したときに、該凹凸パターンの少なくとも一部がシリコン、酸化ケイ素、及び、窒化ケイ素などケイ素元素を含む成分となるものも含まれる。なお、上記薬液で保護膜を形成できるのは上記凹凸パターン中のケイ素元素を含む部分の表面である。

[0023] 一般的に、表面に微細な凹凸パターンを有するウェハを得るには、まず、平滑な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製作する。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に対応するウェハ表面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ウェハが得られる。

[0024] 上記ウェハ表面を微細な凹凸パターンを有する面とした後、水系洗浄液で表面の洗浄を行い、乾燥等により水系洗浄液を除去すると、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ウェハ1の概略斜視図を示し、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。

[0025] 上記のようにエッチングによって得られた、表面に微細な凹凸パターンを有するウェハは、本発明の洗浄方法に先立って、エッチングの残渣などを除去するために、水系洗浄液で洗浄されてもよいし、該洗浄後に凹部に保持された水系洗浄液を該水系洗浄液とは異なる洗浄液（以降、「洗浄液A」と記載する）に置換してさらに洗浄されてもよい。

[0026] 上記水系洗浄液の例としては、水、あるいは、水に有機溶媒、過酸化水素、オゾン、酸、アルカリ、界面活性剤のうち少なくとも1種が混合された水溶液（例えば、水の含有率が10質量%以上）とするものが挙げられる。

[0027] また、上記洗浄液Aとは、有機溶媒、該有機溶媒と水系洗浄液の混合物、それらに酸、アルカリ、界面活性剤のうち少なくとも1種が混合された洗浄液を示す。

[0028] 本発明において、ウェハの凹凸パターンの少なくとも凹部に上記薬液や洗浄液を保持できるのであれば、該ウェハの洗浄方式は特に限定されない。ウェハの洗浄方式としては、ウェハをほぼ水平に保持して回転させながら回転中心付近に液体を供給してウェハを1枚ずつ洗浄するスピン洗浄に代表される枚葉方式や、洗浄槽内で複数枚のウェハを浸漬し洗浄するバッチ方式が挙げられる。なお、ウェハの凹凸パターンの少なくとも凹部に上記薬液や洗浄液を供給するときの該薬液や洗浄液の形態としては、該凹部に保持された時に液体になるものであれば特に限定されず、たとえば、液体、蒸気などがある。

[0029] 上記洗浄液Aの好ましい例の一つである有機溶媒の例としては、炭化水素類、エステル類、エーテル類、ケトン類、含ハロゲン溶媒、スルホキシド系溶媒、ラクトン系溶媒、カーボネート系溶媒、アルコール類、OH基を持つ

多価アルコールの誘導体、OH基を持たない多価アルコールの誘導体、窒素元素含有溶媒等が挙げられる。中でも、塩化ビニル樹脂を劣化させ難いため、炭化水素類、エーテル類、アルコール類、アセテート基を持たない多価アルコールの誘導体が好ましい。上記洗浄液Aとして有機溶媒を用いる場合は、好適溶媒である、炭化水素類、エーテル類、アルコール類が、有機溶媒の総量のうち80質量%以上を占めることが望ましい。

[0030] 本発明の保護膜形成用薬液は、上記の水系洗浄液や洗浄液Aを該薬液に置換して使用される。また、上記の置換した薬液は該薬液とは異なる洗浄液（以降、「洗浄液B」と記載する）に置換されてもよい。

[0031] 本発明の撥水性保護膜形成用薬液は、上記調製工程で、下記一般式[1]で表されるシリル化剤を含む第1液と、酸を含む第2液と、三級アルコールを含む第3液とを混合して得られる。



[式[1]中、R¹はそれぞれ互いに独立して、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～18の1価の炭化水素基からなる群から選ばれる少なくとも1つの基であり、aは2又は3である。]

なお、上記調製工程で用いる、
上記第1液中に含まれることのある非プロトン性溶媒、
上記第2液中に含まれることのある非水溶媒、及び、
上記第3液中の上記三級アルコールを含めた非水溶媒
の総量100質量%に対する上記三級アルコールの量が80～100質量%である。

また、上記調製工程で用いる、上記第1液、第2液及び第3液の総量100質量%に対する上記シリル化剤の量（シリル化剤仕込み濃度）が0.5～20質量%である。

[0032] （第1液について）

上記シリル化剤がウェハ表面のシラノール基と反応することにより、該ウ

エハ表面に撥水性の保護膜が形成する。

[0033] 上記シリル化剤の具体例としては、ヘキサメチルジシラザン、テトラメチルジシラザン、1, 3-ジエチルテトラメチルジシラザン、1, 3-ジプロピルテトラメチルジシラザン、1, 3-ジブチルテトラメチルジシラザン、1, 3-ジヘキシルテトラメチルジシラザン、1, 3-ジオクチルテトラメチルジシラザン、1, 3-ビス(トリフルオロプロピル)-テトラメチルジシラザン、1, 3-ビス(ノナフルオロヘキシル)-テトラメチルジシラザン、1, 3-ビス(トリデカフルオロオクチル)-テトラメチルジシラザン等が挙げられ、撥水性付与効果の観点から、ヘキサメチルジシラザン、1, 3-ジブチルテトラメチルジシラザン、1, 3-ビス(トリフルオロプロピル)-テトラメチルジシラザン等が好ましい。

[0034] 上記シリル化剤が液体状態である場合は、上記第1液には希釈のための溶媒は含まれていなくてもよい。具体的には上記第1液が液体状態のシリル化剤のみからなるものでもよい。

一方、上記シリル化剤が固体状態である場合は、該シリル化剤を溶解して液体とするために上記第1液には溶媒が含まれる。また、上記シリル化剤が液体状態であっても、該シリル化剤を希釈するために上記第1液に溶媒が含まれていてもよい。このとき、第1液に含まれることのある溶媒は、シリル化剤と反応しない非プロトン性溶媒である。非プロトン性溶媒としては、例えば、炭化水素類、エステル類、エーテル類、ケトン類、含ハロゲン溶媒、OH基を持たない多価アルコールの誘導体等が挙げられる。

[0035] (第2液について)

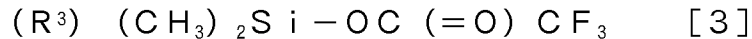
上記酸は、上記シリル化剤とウェハ表面のシラノール基との反応を促進するものであり、それ自身が保護膜の一部を形成するものであってもよい。

[0036] 上記酸の具体例としては、トリフルオロ酢酸、トリフルオロ酢酸無水物、トリフルオロメタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸無水物、及び下記一般式[2]で表されるシリル化合物等が挙げられる。



[式 [2] 中、 R^2 は、水素元素、または、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～8の1価の炭化水素基であり、 X は、 $-OC(=O)CF_3$ 、または $-OS(=O)_2CF_3$ である。]

撥水性付与効果の観点から、トリフルオロ酢酸、トリフルオロ酢酸無水物、及び下記一般式 [3] で表されるシリル化合物等が好ましい。



[式 [3] 中、 R^3 は、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～8の1価の炭化水素基である。]

[0037] 上記酸が液体状態である場合は、上記第2液には希釈のための溶媒は含まれていなくてもよい。具体的には上記第2液が液体状態の酸のみからなるものでもよい。

一方、上記酸が固体状態である場合は、該酸を溶解して液体とするために上記第2液には溶媒が含まれる。また、上記酸が液体状態であっても、該酸を希釈するために上記第2液に溶媒が含まれていてもよい。このとき、第2液に含まれることのある溶媒は、酸と反応しない非水溶媒である。非水溶媒としては、非プロトン性溶媒が好ましく、例えば、炭化水素類、エステル類、エーテル類、ケトン類、含ハロゲン溶媒、OH基を持たない多価アルコールの誘導体等が挙げられる

[0038] (第3液について)

上記三級アルコールは、上記撥水性保護膜形成用薬液に含まれる溶媒の1つである。

上記以外の一級アルコールや二級アルコールを用いると、上記シリル化剤と混合した際に該シリル化剤が当該アルコールと速やかに反応して、撥水性付与効果が不安定となる傾向がある。

一方、三級アルコールを用いると、調製工程後にシリル化剤と三級アルコールの反応が比較的緩やかであり、意外なことに安定した撥水性付与効果を発現することができる。

これは、上記のアルコールは立体障害が大きいいためシリル化剤との反応が

抑制され易いためと考えられる。そのため三級アルコールを用いることが重要である。

[0039] 三級アルコールとしては、*tert*-ブチルアルコール、*tert*-アミルアルコール、2-メチル-2-ペンタノール、3-メチル-3-ペンタノール、3-エチル-3-ペンタノール等が挙げられ、凝固点の観点から、*tert*-アミルアルコール、2-メチル-2-ペンタノール、3-メチル-3-ペンタノール、3-エチル-3-ペンタノールが好ましい。

[0040] なお第3液には、上記のアルコール以外の非水溶媒が含まれていてもよい。また、第3液は三級アルコールのみであってもよい。上記第3液が三級アルコールのみからなるものであると、塩化ビニル樹脂製の接液部材を劣化させ難い効果と、安定した撥水性付与効果を発現する効果をバランスよく発揮でき、さらに第2液との相溶性が良好であるためより好ましい。

[0041] (撥水性保護膜形成用薬液とその調製について)

本発明の薬液中には上記三級アルコール以外の非水溶媒が含まれていてもよいが、塩化ビニル樹脂の劣化を低減する観点や、シリル化剤との反応抑制の観点から、薬液原料中に含まれる全溶媒（すなわち、第1液中に含まれることのある非プロトン性溶媒と、第2液中に含まれることのある非水溶媒と、第3液中の上記三級アルコールを含めた非水溶媒の総量100質量%）に対する、三級アルコールの量は80～100質量%であることが好ましい。より好ましくは90～100質量%である。

[0042] 上記調製工程で用いる、第1液、第2液及び第3液の総量100質量%に対する上記シリル化剤の量（シリル化剤仕込み濃度）は0.5～20質量%であることが好ましい。0.5質量%未満では撥水性付与効果が不十分になってしまう場合がある。また、20質量%を超えるシリル化剤を用いても、撥水性付与効果のそれ以上の向上はほとんどないため、コストの観点からシリル化剤含有量の上限は20質量%が好ましい。さらに、塩化ビニル樹脂の劣化を低減する観点から、より好ましくは1～20質量%、更に好ましくは1～15質量%である。

- [0043] 上記調製工程で用いる、第1液、第2液及び第3液の総量100質量%に対する酸の量が0.01～5質量%であることが好ましい。0.01質量%未満では撥水性付与効果が不十分となってしまう場合がある。また、5質量%を超えても撥水性付与効果は向上せず、逆に、ウェハ表面を浸食したり、不純物としてウェハに残留してしまう場合がある。より好ましくは0.05～3質量%、更に好ましくは0.1～2質量%である。
- [0044] また、上記薬液の調製工程で用いる原料中の水分の総量が、該原料の総量に対し5000質量ppm以下であることが好ましい。水分量の総量が5000質量ppm超の場合、上記シリル化剤の効果が低下し、上記保護膜を短時間で形成しにくくなる。このため、上記薬液原料中の水分量の総量は少ないほど好ましく、特に1000質量ppm以下、さらには500質量ppm以下が好ましい。
- [0045] また、上記薬液中の液相での光散乱式液中粒子検出器によるパーティクル測定における0.2 μ mより大きい粒子の数が該薬液1mL当たり100個以下であることが好ましい。上記0.2 μ mより大きい粒子の数が該薬液1mL当たり100個超であると、パーティクルによるパターンダメージを誘発する恐れがありデバイスの歩留まり低下及び信頼性の低下を引き起こす原因となるため好ましくない。また、0.2 μ mより大きい粒子の数が該薬液1mL当たり100個以下であれば、上記保護膜を形成した後の、溶媒や水による洗浄を省略または低減できるため好ましい。なお、上記0.2 μ mより大きい粒子の数は少ないほど好ましいが該薬液1mL当たり1個以上あってもよい。なお、本発明における薬液中の液相でのパーティクル測定は、レーザを光源とした光散乱式液中粒子測定方式における市販の測定装置を利用して測定するものであり、パーティクルの粒径とは、PSL（ポリスチレン製ラテックス）標準粒子基準の光散乱相当径を意味する。
- [0046] ここで、上記パーティクルとは、原料に不純物として含まれる塵、埃、有機固形物、無機固形物などの粒子や、薬液の調製中に汚染物として持ち込まれる塵、埃、有機固形物、無機固形物などの粒子などであり、最終的に薬液

中で溶解せずに粒子として存在するものが該当する。

[0047] また、上記薬液中のNa、Mg、K、Ca、Mn、Fe、Cu、Li、Al、Cr、Ni、Zn及びAgの各元素（金属不純物）の各元素の金属不純物含有量が、該薬液総量に対し各0.1質量ppb以下であることが好ましい。上記金属不純物含有量が、該薬液総量に対し0.1質量ppb超であると、デバイスの接合リーク電流を増大させる恐れがありデバイスの歩留まりの低下及び信頼性の低下を引き起こす原因となるため好ましくない。また、上記金属不純物含有量が、該薬液総量に対し各0.1質量ppb以下であると、上記保護膜をウェハ表面に形成した後の、溶媒や水による該ウェハ表面（保護膜表面）の洗浄を省略又は低減できるため好ましい。このため、上記金属不純物含有量は少ないほど好ましいが、上記の含有量範囲内であれば該薬液の総量に対して、各元素につき、0.001質量ppb以上であってもよい。

[0048] 上記調製工程では、第1液と第2液と第3液を混合した際に発熱する場合があるため、液温を室温付近に維持しながら混合することが好ましい。

[0049] また、上記調製工程において、第1液と第2液と第3液を同時に混合すること、または、図3のように、予め第1液と第3液を混合した混合液と、第2液とを混合することが好ましい。

第2液中の酸に対して、第1液中のシリル化剤や、第3液中の三級アルコールは反応や相互作用することがあり、結果として撥水性付与効果が不十分となってしまう場合がある。このため、第1液中のシリル化剤を第3液で希釈した状態で第2液と混合することが望ましい。

[0050] （撥水性保護膜の形成について）

そして、調製工程後に該薬液を上記凹凸パターンの少なくとも凹部に保持して、該凹部表面に撥水性保護膜を形成する、撥水性保護膜形成工程を行う。調製工程で第1液、第2液及び第3液を混合すると、シリル化剤は酸や三級アルコールと反応するが、その反応は、三級アルコール以外の一級アルコールや二級アルコールを用いた場合に比べて緩やかである。そのため、安定

した撥水性付与効果を発現し易い。

[0051] 上記の調製工程から撥水性保護膜形成工程を連続的に行ってもよい。例えば、第1液が流れる流路と第2液が流れる流路と第3液が流れる流路が、途中で合流するような流路をつくり、合流部で第1液と第2液と第3液とを合流させて撥水性保護膜形成用薬液を調製し、流路末端から撥水性保護膜形成用薬液をウェハに供給することで、上記の調製工程から撥水性保護膜形成工程を連続的に行ってもよい。

または、第1液と第3液の混合液が流れる流路と、第2液が流れる流路が、途中で合流するような流路をつくり、合流部で第1液と第2液及び第3液の混合液とを合流させて撥水性保護膜形成用薬液を調製し、流路末端から撥水性保護膜形成用薬液をウェハに供給することで、上記の調製工程から撥水性保護膜形成工程を連続的に行ってもよい。

または、第1液が流れる流路と、第2液と第3液の混合液が流れる流路が、途中で合流するような流路をつくり、合流部で第1液と第2液及び第3液の混合液とを合流させて撥水性保護膜形成用薬液を調製し、流路末端から撥水性保護膜形成用薬液をウェハに供給することで、上記の調製工程から撥水性保護膜形成工程を連続的に行ってもよい。

このように、調製工程から撥水性保護膜形成工程を連続的に行う方法は、再現性良く撥水性付与効果を発現することができ、ロット間でバラツキの少ない撥水性付与効果を達成し易いため好ましい。また、ロット間でバラツキを少なくするという観点から、第1液と第3液の混合液が流れる流路と、第2液が流れる流路が、途中で合流するような流路をつくり、合流部で第1液及び第3液の混合液と第2液とを合流させて撥水性保護膜形成用薬液を調製することが特に好ましい。

[0052] 上記のように水系洗浄液や洗浄液Aでの洗浄の後に、該洗浄液を保護膜形成用薬液に置換し、凹凸パターンの少なくとも凹部に該薬液が保持されている間に、該凹凸パターンの少なくとも凹部表面に上記保護膜が形成される。本発明の保護膜は、必ずしも連続的に形成されていなくてもよく、また、必

ずしも均一に形成されていなくてもよいが、より優れた撥水性を付与できるため、連続的に、また、均一に形成されていることがより好ましい。

[0053] なお、本発明において、撥水性保護膜とは、ウェハ表面に形成されることにより、該ウェハ表面の濡れ性を低くする膜、すなわち撥水性を付与する膜のことである。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いだが、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。なお、撥水性保護膜は、上記シリル化剤から形成されたものであってもよいし、シリル化剤を主成分とする反応物を含むものであっても良い。

[0054] 図4は、凹部4が保護膜形成用薬液8を保持した状態の模式図を示している。図4の模式図のウェハは、図1のa-a'断面の一部を示すものである。この際に、凹部4の表面に保護膜が形成されることにより該表面が撥水化される。

[0055] 保護膜形成用薬液は、温度を高くすると、より短時間で上記保護膜を形成しやすくなる。均質な保護膜を形成しやすい温度は、10℃以上、該薬液の沸点未満であり、特には15℃以上、該薬液の沸点よりも10℃低い温度以下で保持されることが好ましい。上記薬液の温度は、凹凸パターンの少なくとも凹部に保持されているときも当該温度に保持されることが好ましい。なお、該薬液の沸点は該保護膜形成用薬液に含まれる成分のうち、質量比で最も量の多い成分の沸点を意味する。

[0056] （撥水性保護膜形成工程の後の工程について）

上記のように保護膜を形成した後で、凹凸パターンの少なくとも凹部に残った上記薬液を、洗浄液Bに置換した後に、乾燥工程に移ってもよい。該洗浄液Bの例としては、水系洗浄液、有機溶媒、水系洗浄液と有機溶媒の混合物、または、それらに酸、アルカリ、界面活性剤のうち少なくとも1種が混

合されたもの、並びに、それらと保護膜形成用薬液の混合物等が挙げられる。上記洗浄液Bは、パーティクルや金属不純物の除去の観点から、水、有機溶媒、または水と有機溶媒の混合物がより好ましい。

[0057] 上記洗浄液Bの好ましい例の一つである有機溶媒の例としては、炭化水素類、エステル類、エーテル類、ケトン類、含ハロゲン溶媒、スルホキシド系溶媒、アルコール類、多価アルコールの誘導体、窒素元素含有溶媒等が挙げられる。中でも、塩化ビニル樹脂を劣化させ難いため、炭化水素類、エーテル類、アルコール類、アセテート基を持たない多価アルコールの誘導体が好ましい。上記洗浄液Bとして有機溶媒を用いる場合は、好適溶媒である、炭化水素類、エーテル類、アルコール類が、有機溶媒の総量のうち80質量%以上を占めることが望ましい。

[0058] また、本発明の薬液によりウェハ表面に形成された保護膜は、上記洗浄液Bとして有機溶媒を用いると、該洗浄液Bの洗浄によって撥水性が低下しにくい傾向がある。

[0059] 保護膜形成用薬液により撥水化された凹部4に液体が保持された場合の模式図を図5に示す。図5の模式図のウェハは、図1のa-a'断面の一部を示すものである。凹凸パターン表面は上記薬液により保護膜10が形成され撥水化されている。そして、該保護膜10は、液体9が凹凸パターンから除去されるときもウェハ表面に保持される。

[0060] ウェハの凹凸パターンの少なくとも凹部表面に、保護膜形成用薬液により保護膜10が形成されたとき、該表面に水が保持されたと仮定したときの接触角が50°～130°であると、パターン倒れが発生し難いため好ましい。接触角が大きいと撥水性に優れるため、60°～130°が更に好ましく、65°～130°が特に好ましい。

[0061] 次に、上記薬液により保護膜が形成された凹部4に保持された液体を乾燥により凹凸パターンから除去する。このとき、凹部に保持されている液体は、上記薬液、上記洗浄液B、または、それらの混合液でも良い。上記混合液は、保護膜形成用薬液に含まれる各成分が該薬液よりも低濃度になるように

含有されたものであり、該混合液は、上記薬液を洗浄液Bに置換する途中の状態の液でも良いし、あらかじめ上記各成分を洗浄液Bに混合して得た混合液でも良い。ウェハの清浄度の観点からは、水、有機溶媒、または、水と有機溶媒の混合物が好ましい。また、上記凹凸パターン表面から液体が一旦除去された後で、上記凹凸パターン表面に洗浄液Bを保持させて、その後、乾燥しても良い。

[0062] なお、保護膜形成後に洗浄液Bで洗浄する場合、該洗浄の時間、すなわち洗浄液Bが保持される時間は、上記凹凸パターン表面のパーティクルや不純物の除去の観点から、10秒間以上、より好ましくは20秒間以上行うことが好ましい。上記凹凸パターン表面に形成された保護膜の撥水性能の維持効果の観点から、洗浄液Bとして有機溶媒を用いると、該洗浄を行ってもウェハ表面の撥水性を維持し易い傾向がある。一方、上記洗浄の時間が長くなりすぎると、生産性が悪くなるため15分間以内が好ましい。

[0063] 上記乾燥によって、凹凸パターンに保持された液体が除去される。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、送風乾燥、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。

[0064] 上記乾燥の後で、さらに保護膜10を除去してもよい。撥水性保護膜を除去する場合、該撥水性保護膜中のC-C結合、C-F結合を切断することが有効である。その方法としては、上記結合を切断できるものであれば特に限定されないが、例えば、ウェハ表面を光照射すること、ウェハを加熱すること、ウェハをオゾン曝露すること、ウェハ表面にプラズマ照射すること、ウェハ表面にコロナ放電すること等が挙げられる。

[0065] 光照射で保護膜10を除去する場合、該保護膜10中のC-C結合、C-F結合の結合エネルギーである 83 kcal/mol 、 116 kcal/mol に相当するエネルギーである 340 nm 、 240 nm 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、メタルハライドランプであれば、例えば、照度計（コニカミノルタセンシング製照射強度計UM-10、受光部UM-360〔ピーク感度波長：365 nm、測定波長範囲：310～400 nm〕）の測定値で100 mW/cm²以上が好ましく、200 mW/cm²以上が特に好ましい。なお、照射強度が100 mW/cm²未満では保護膜10を除去するのに長時間要するようになる。また、低圧水銀ランプであれば、より短波長の紫外線を照射することになるので、照射強度が低くても短時間で保護膜10を除去できるので好ましい。

[0066] また、光照射で保護膜10を除去する場合、紫外線で保護膜10の構成成分を分解すると同時にオゾンが発生させ、該オゾンによって保護膜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、低圧水銀ランプやエキシマランプなどが用いられる。また、光照射しながらウェハを加熱してもよい。

[0067] ウェハを加熱する場合、400～1000℃、好ましくは、500～900℃でウェハの加熱を行うことが好ましい。この加熱時間は、10秒～60分間、好ましくは30秒～10分間の保持で行うことが好ましい。また、当該工程では、オゾン曝露、プラズマ照射、コロナ放電などを併用してもよい。また、ウェハを加熱しながら光照射を行ってもよい。

[0068] 加熱により保護膜10を除去する方法は、ウェハを熱源に接触させる方法、熱処理炉などの加熱された雰囲気中にウェハを置く方法などがある。なお、加熱された雰囲気中にウェハを置く方法は、複数枚のウェハを処理する場合であっても、ウェハ表面に保護膜10を除去するためのエネルギーを均質に付与しやすいことから、操作が簡便で処理が短時間で済み処理能力が高いという工業的に有利な方法である。

[0069] ウェハをオゾン曝露する場合、低圧水銀灯などによる紫外線照射や高電圧による低温放電等で発生させたオゾンをウェハ表面に供することが好ましい。ウェハをオゾン曝露しながら光照射してもよいし、加熱してもよい。

[0070] 上記の光照射、加熱、オゾン曝露、プラズマ照射、コロナ放電を組み合わせ

せることによって、効率的にウェハ表面の保護膜を除去することができる。

実施例

[0071] 以下、本発明の実施形態をより具体的に開示した実施例を示す。なお、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

[0072] ウェハの表面を凹凸パターンを有する面とすること、凹凸パターンの少なくとも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の検討がなされ、既に確立された技術であるので、本発明では、保護膜形成用薬液の撥水性付与効果と塩化ビニル樹脂の該薬液に対する耐性について、評価を行った。なお、実施例において、接触角を評価する際にウェハ表面に接触させる液体としては、水系洗浄液の代表的なものである水を用いた。

[0073] ただし、表面に凹凸パターンを有するウェハの場合、該凹凸パターン表面に形成された上記保護膜自体の接触角を正確に評価できない。

[0074] 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 μ l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。

[0075] そこで、本実施例では上記薬液を表面が平滑なウェハに供して、ウェハ表面に保護膜を形成して、該保護膜を表面に凹凸パターンが形成されたウェハの表面に形成された保護膜とみなし、種々評価を行った。なお、本実施例では、表面が平滑なウェハとして、表面が平滑なシリコンウェハ上にSiO₂層を有する「SiO₂膜付きウェハ」を用いた。

[0076] 詳細を下記に述べる。以下では、評価方法、保護膜形成用薬液の調製、保護膜形成用薬液を用いたウェハの洗浄方法、評価結果を記載する。

[0077] 〔評価方法〕

以下の（１）～（２）の評価を行った。

[0078] (1) ウェハ表面に形成された保護膜の接触角評価

保護膜が形成されたウェハ表面上に純水約 $2\ \mu\text{l}$ 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、接触角が 50° 以上である場合を合格とした。

[0079] (2) 塩化ビニル樹脂の該薬液に対する耐性

本発明の実施例では、接液部材として塩化ビニル樹脂を含むウェハの洗浄装置でウェハを洗浄した際の該接液部材の劣化の有無を評価する代わりに、保護膜形成用薬液に塩化ビニル樹脂を浸漬して該塩化ビニル樹脂の劣化の有無を評価した。具体的には、保護膜形成用薬液に、塩化ビニル樹脂（表面は艶あり）を浸漬し、 40°C で4週間浸漬したのち、塩化ビニル樹脂の劣化を目視で観察し、膨潤などの劣化の有無を確認した。劣化がないものを合格、あるものを不合格とした。

[0080] [実施例1]

(1) 撥水性保護膜形成用薬液の調製

表1のように、第1液、第2液及び第3液を準備し、それらを 30°C に維持しながら混合することで撥水性保護膜形成用薬液を調製した。

なお、表中で、「HMD S」はヘキサメチルジシラザンを意味し、「t A A」は三級アルコールであるt-アミルアルコールを意味し、「T F A」は酸であるトリフルオロ酢酸を意味する。

[0081]

[表1]

	第1液	第2液	第3液	酸の仕込み 濃度 [質量%]	全溶媒中の 三級アルコールの総量 [質量%]	塩化ビニル 樹脂の 耐性	静置時間に対する 接触角 [°]		
							2分	5分	10分
実施例 1	HMDS 2.76g	TFA 0.02g	tAA 17.22g	0.1	100	合格	74	74	74
実施例 2	HMDS 2.76g	TFA 0.10g	tAA 17.14g	0.5	100	合格	82	80	80
実施例 3	HMDS 2.76g	TFA 0.20g	tAA 17.04g	1.0	100	合格	84	82	82
実施例 4	HMDS 2.76g	TFAA 0.10g	tAA 17.14g	0.5	100	合格	84	82	80
実施例 5	HMDS 2.76g	TMSTFA 0.10g	tAA 17.14g	0.5	100	合格	80	80	78
実施例 6	HMDS 2.76g	TFA 0.10g	tBA 17.14g	0.5	100	合格	82	82	80
比較例 1	HMDS 2.76g	TFA 0.02g	iPA 17.22g	0.1	0	合格	32	28	26
比較例 2	HMDS 2.76g	TFA 0.20g	iPA 17.04g	1.0	0	合格	44	38	32
比較例 3	HMDS 2.76g	TFA 0.10g	2B10A 17.14g	0.5	0	合格	30	26	24
比較例 4	HMDS 2.76g	TFA 0.10g	PGMEA 17.14g	0.5	0	不合格	88	88	86
比較例 5	HMDS 2.76g	—	tAA 17.24g	0	100	合格	5	5	5

[0082] (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 $1\ \mu\text{m}$ の熱酸化膜層を有する Si ウェハ）を 1 質量% のフッ酸水溶液に室温で 10 分浸漬し、純水に室温で 1 分、2-プロパノール（IPA）に室温で 1 分浸漬した。

[0083] (3) シリコンウェハ表面への保護膜形成用薬液による表面処理

上記「(1) 撥水性保護膜形成用薬液の調製」で調製した撥水性保護膜形成用薬液を、表 1 の「静置時間」で示される時間静置した薬液に、上記のシリコンウェハを 30°C で 1 分浸漬した（撥水性保護膜形成工程）。次いで IPA に 20°C で 1 分、純水に 20°C で 1 分浸漬した。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、表面の純水を除去した。

[0084] 得られたウェハを評価したところ、表 1 に示すとおり、静置時間が 10 分間程度の薬液を用いても、接触角はほとんど変化せず、ウェハ表面に安定した撥水性を付与できることが確認された。また、塩化ビニル樹脂の該薬液に対する耐性も良好であった。

[0085] [実施例 2～6]

実施例 1 で用いた酸の濃度、酸の種類、三級アルコールの種類を変更して、それ以外は実施例 1 と同様にウェハの表面処理を行い、評価を行った。結果を表 1 に示す。なお、表 1 中で、「TFAA」は酸であるトリフルオロ酢酸無水物を意味し、「TMSTFA」は酸であるトリメチルシリルトリフルオロアセテートを意味し、「tBA」は三級アルコールである t-ブチルアルコールを意味する。

[0086] 実施例 2 及び実施例 3 では、酸であるトリフルオロ酢酸の濃度を増加させ、実施例 4 では、酸にトリフルオロ酢酸無水物（TFAA）を用い、実施例 5 では、酸にトリメチルシリルトリフルオロアセテート（TMSTFA）を用い、実施例 6 では、三級アルコールに t-ブチルアルコール（tBA）を用いたが、いずれの場合も 10 分間程度では、接触角は変化せず、ウェハ表面に安定した撥水性を付与できることが確認された。また、塩化ビニル樹脂の該薬液に対する耐性も良好であった。実施例 3 の静置時間と接触角の関係

をプロットしたグラフを図6に示す。

[0087] [比較例1～4]

表1に示すように、酸の仕込み濃度や薬液中の溶媒を変更して、それ以外は実施例1と同様にウェハの表面処理を行い、さらにその評価を行った。

比較例1は、第3液中に三級アルコールを含めず、薬液中の溶媒として二級アルコールのイソプロピルアルコール（iPA）のみを用いた実験例であり、表面処理後の接触角が30°程度と低く、撥水性付与効果は不十分であった。また、接触角は静置時間が長いほど低くなる傾向があった。

比較例2は、比較例1の酸の仕込み濃度を高くした実験例であり、表面処理後の接触角が50°未満であり、撥水性付与効果は不十分であった。また、接触角は静置時間が長いほど低くなる傾向があった。比較例2の静置時間と接触角の関係をプロットしたグラフを図6に示す。

比較例3は、第3液中に三級アルコールを含めず、薬液中の溶媒として一級アルコールの2-ブチル-1-オクタノール（2B1OA）のみを用いた実験例であり、表面処理後の接触角が30°程度と低く、撥水性付与効果は不十分であった。また、接触角は静置時間が長いほど低くなる傾向があった。

比較例4は、第3液中に三級アルコールを含めず、薬液中の溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）のみを用いた実験例であり、塩化ビニル樹脂の耐性は、膨潤が発生したため不十分であった。

[0088] [比較例5]

本比較例は、第2液を用いずに、第1液及び第3液のみを用いた実験例であり、表面処理後の接触角が10°未満と低く、撥水性付与効果は見られなかった。

[0089] [実施例7]

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%のフッ酸水溶液に室温で10分浸漬し、純水に

室温で1分、2-プロパノール（iPA）に室温で1分浸漬した。

HMDSとtAAを2本のチューブでそれぞれ30℃に維持しながら別々に送液し、途中でY字管にて該2液を合流させたチューブを、さらにY字管にてTFAを30℃に維持しながら送液するチューブと合流させることにより、撥水性保護膜形成用薬液を調製し、当該薬液（30℃）をチューブ先端から吐出させた。HMDSとTFAとtAAの流量は、質量比で10：0.5：89.5に調整した。

このとき、上記のシリコンウェハを、上記チューブ先端から吐出される薬液が当たるように設置しておいたため、当該吐出によりシリコンウェハ表面に薬液が保持された状態となった。上記薬液保持状態を1分間継続した。次いで、シリコンウェハをiPAに20℃で1分、純水に20℃で1分浸漬し、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、表面の純水を除去した。

本操作を別々のシリコンウェハ3枚に対しそれぞれ実施した。

[0090] すなわち、本実施例では、別々の配管から第1液、第2液及び第3液を供給し、混合するとともにすぐにシリコンウェハに供給するものである。

結果を表2に示す。本実施例で得られた3枚のウェハの接触角はほとんど差異が見られなかった。これより、第1液と第2液と第3液を混合する調製工程と撥水性保護膜形成工程を連続的に行う場合は、ウェハ表面にロット間でバラツキの少ない撥水性を付与できることが確認された。

[0091] [表2]

	第1液	第2液	第3液	接触角 [°]		
				1枚目	2枚目	3枚目
実施例7	HMDS	TFA	tAA	76	76	76

[0092] 一般式〔1〕で表されるシリル化剤を含む第1液と、酸を含む第2液と、三級アルコールを含む第3液とを混合して調製した撥水性保護膜形成用薬液により撥水性保護膜形成工程を行う実施例では、ウェハ表面に、安定した撥

水性を付与でき、塩化ビニル樹脂を劣化させ難いことが確認された。

[0093] 一方、薬液中の溶媒として、二級アルコール、及び一級アルコールのみを用いた比較例 1 ～ 3 では、いずれも 2 分間程度の静置時間で撥水性付与効果が不十分であり、接触角は静置時間が長いほど低くなる傾向であった。

さらに薬液中の溶媒として、三級アルコールではなく、それ以外の溶媒であるグリコールアセテート類のみを用いた比較例 4 では、撥水性を発現し静置時間に対して接触角がほとんど変化しなかったものの、塩化ビニル樹脂の耐性が不十分であった。

また、第 2 液を用いずに、第 1 液と第 3 液のみを用いた比較例 5 では撥水性付与効果が不十分であった。

符号の説明

- [0094] 1 ウェハ
2 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 に保持された保護膜形成用薬液
9 凹部 4 に保持された液体
10 保護膜

請求の範囲

- [請求項1] 接液部材として塩化ビニル樹脂を含むウェハの洗浄装置で
 表面に微細な凹凸パターンを有し該凹凸パターンの少なくとも一部が
 シリコン元素を含むウェハを洗浄する方法において、
 下記一般式〔1〕で表されるシリル化剤を含む第1液と、
 酸を含む第2液と、
 三級アルコールを含む第3液
 とを混合して撥水性保護膜形成用薬液を調製する、調製工程、
 調製工程後に前記撥水性保護膜形成用薬液を前記凹凸パターンの少
 なくとも凹部に保持して、該凹部表面に撥水性保護膜を形成する、撥
 水性保護膜形成工程
 を有し、
 前記調製工程で用いる、
 前記第1液中に含まれることのある非プロトン性溶媒、
 前記第2液中に含まれることのある非水溶媒、及び、
 前記第3液中の前記三級アルコールを含めた非水溶媒
 の総量100質量％に対する前記三級アルコールの量が80～100
 質量％であり、
 前記調製工程で用いる、前記第1液、第2液及び第3液の総量10
 0質量％に対する前記シリル化剤の量（シリル化剤仕込み濃度）が0
 . 5～20質量％である、
 ウェハの洗浄方法。



[式〔1〕中、R¹はそれぞれ互いに独立して、一部又は全ての水素
 元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～18の1
 価の炭化水素基からなる群から選ばれる少なくとも1つの基であり、
 aは2又は3である。]

- [請求項2] 前記調製工程において、予め第1液と第3液を混合した混合液と、第

2液とを混合する、請求項1に記載のウェハの洗浄方法。

[請求項3] 前記シリル化剤が、ヘキサメチルジシラザン、テトラメチルジシラザン、1,3-ジエチルテトラメチルジシラザン、1,3-ジプロピルテトラメチルジシラザン、1,3-ジブチルテトラメチルジシラザン、1,3-ジヘキシルテトラメチルジシラザン、1,3-ジオクチルテトラメチルジシラザン、1,3-ビス(トリフルオロプロピル)-テトラメチルジシラザン、1,3-ビス(ノナフルオロヘキシル)-テトラメチルジシラザン、1,3-ビス(トリデカフルオロオクチル)-テトラメチルジシラザンからなる群から選ばれる少なくとも1つである、請求項1又は2に記載のウェハの洗浄方法。

[請求項4] 前記第3液が三級アルコールのみからなる、請求項1～3のいずれかに記載のウェハの洗浄方法。

[請求項5] 前記三級アルコールが、tert-ブチルアルコール、tert-アミルアルコール、2-メチル-2-ペンタノール、3-メチル-3-ペンタノール、3-エチル-3-ペンタノールからなる群から選ばれる少なくとも1つである、請求項1～4のいずれかに記載のウェハの洗浄方法。

[請求項6] 前記酸が、トリフルオロ酢酸、トリフルオロ酢酸無水物、トリフルオロメタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸無水物、及び下記一般式〔2〕で表されるシリル化合物からなる群から選ばれる少なくとも1つである、請求項1～5のいずれかに記載のウェハの洗浄方法。



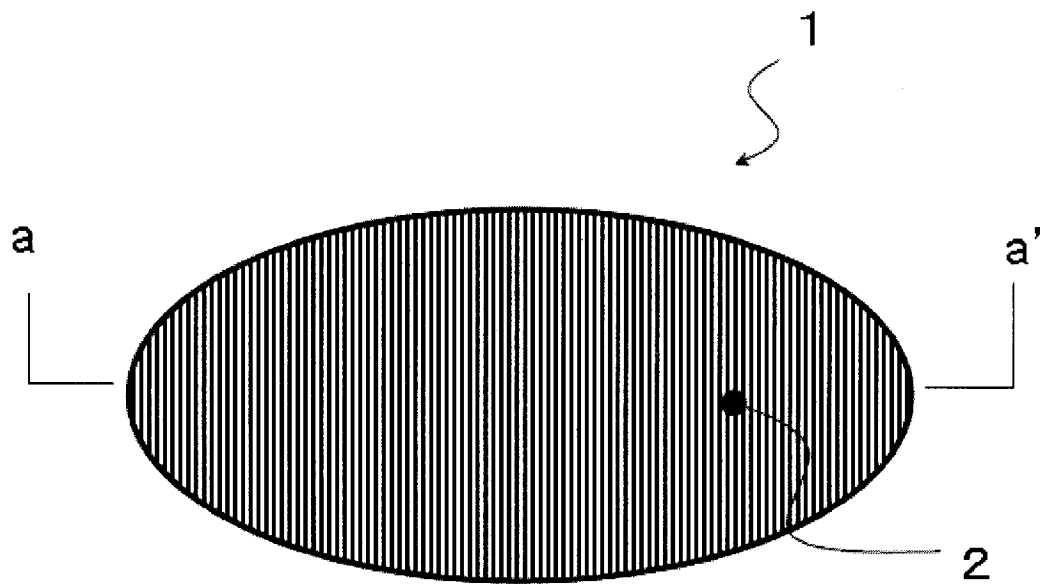
〔式〔2〕中、 R^2 は、水素元素、または、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～8の1価の炭化水素基であり、 X は、 $-OC(=O)CF_3$ 、または $-OS(=O)_2CF_3$ である。〕

[請求項7] 前記シリル化剤仕込み濃度が1～20質量%である、請求項1～6の

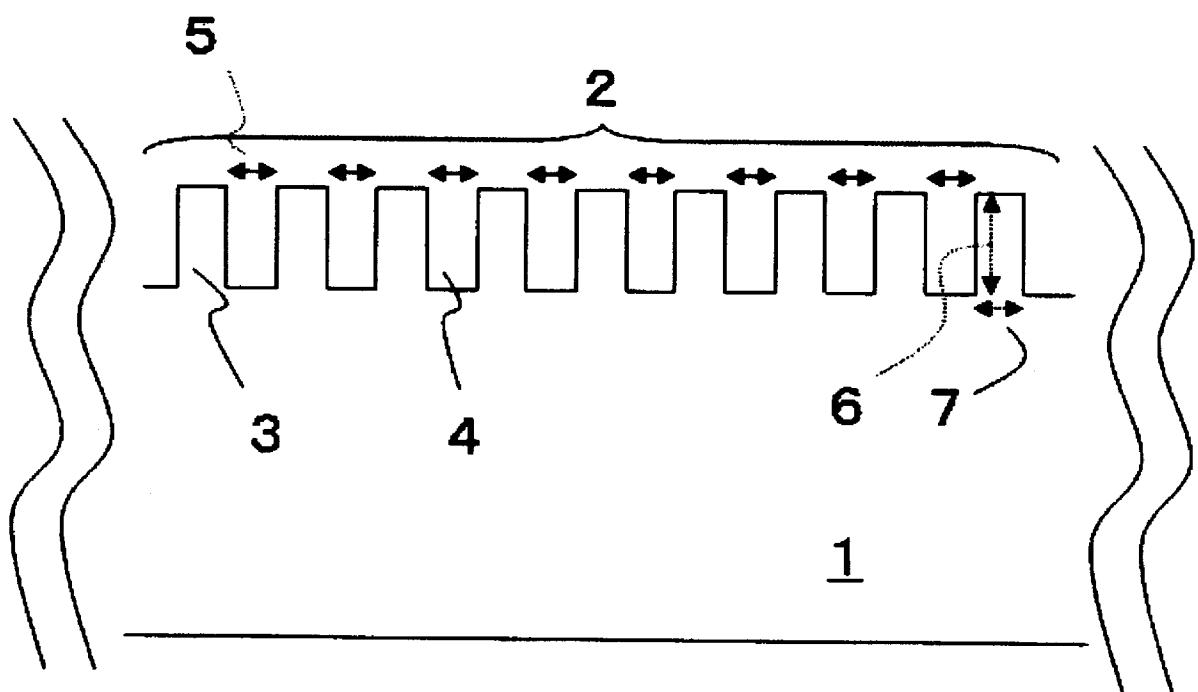
いずれかに記載のウェハの洗浄方法。

- [請求項8] 前記調製工程で用いる、第1液、第2液及び第3液の総量100質量%に対する酸の量が0.01～5質量%である、請求項1～7のいずれかに記載のウェハの洗浄方法。
- [請求項9] 前記調製工程と前記撥水性保護膜形成工程を連続的に行う、請求項1～8のいずれかに記載のウェハの洗浄方法。
- [請求項10] 前記撥水性保護膜形成工程の後で、該凹部の撥水性保護膜形成用薬液を乾燥により前記凹部から除去する、請求項1～9のいずれかに記載のウェハの洗浄方法。
- [請求項11] 前記撥水性保護膜形成工程の後で、該凹部の撥水性保護膜形成用薬液を該薬液とは異なる洗浄液に置換し、該洗浄液を乾燥により前記凹部から除去する、請求項1～9のいずれかに記載のウェハの洗浄方法。
- [請求項12] 前記乾燥後のウェハ表面に、加熱処理、光照射処理、オゾン曝露処理、プラズマ照射処理、及びコロナ放電処理からなる群から選ばれる少なくとも1つの処理を施して前記撥水性保護膜を除去する、請求項10又は11に記載のウェハの洗浄方法。

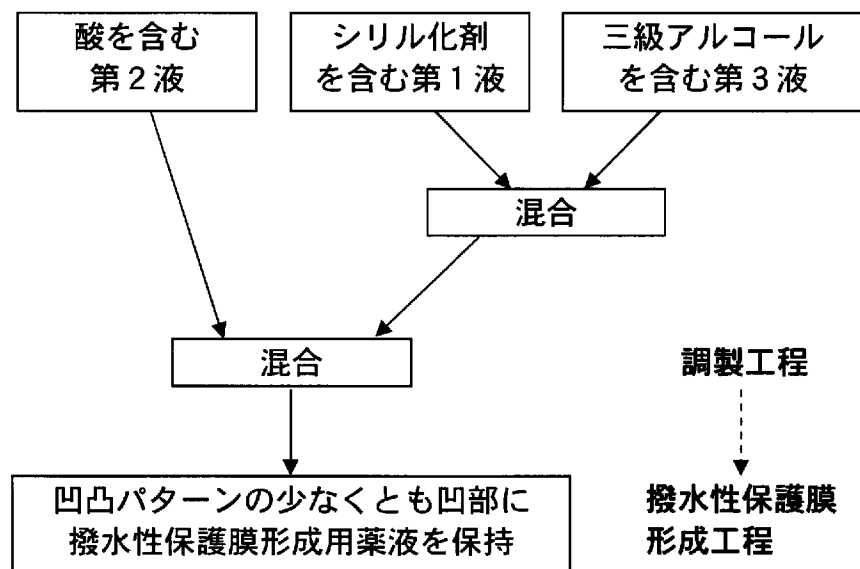
[図1]



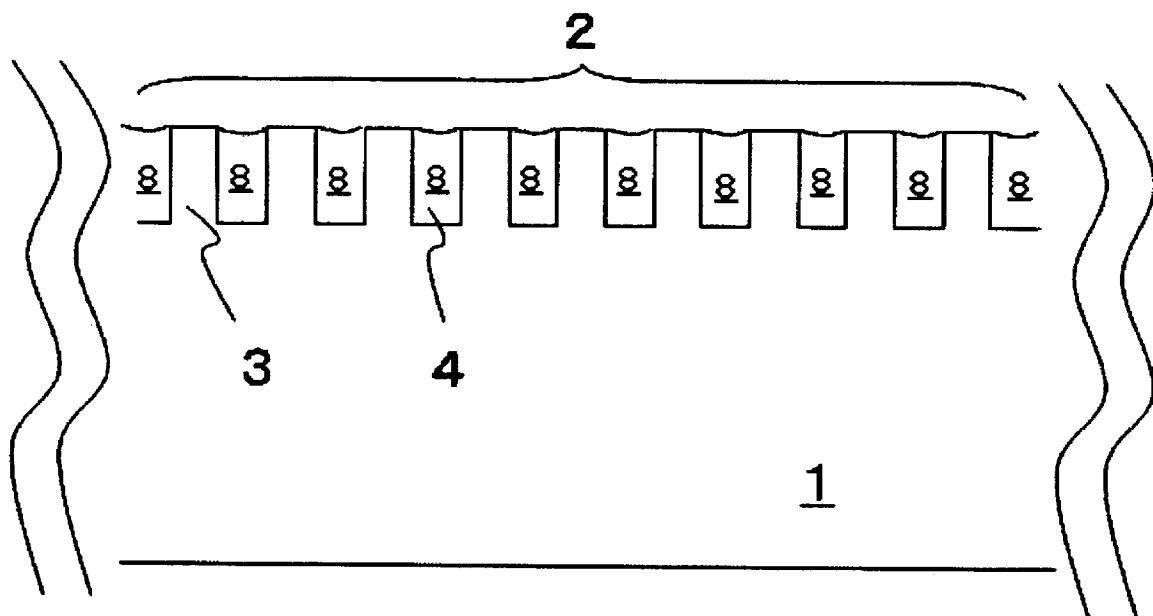
[図2]



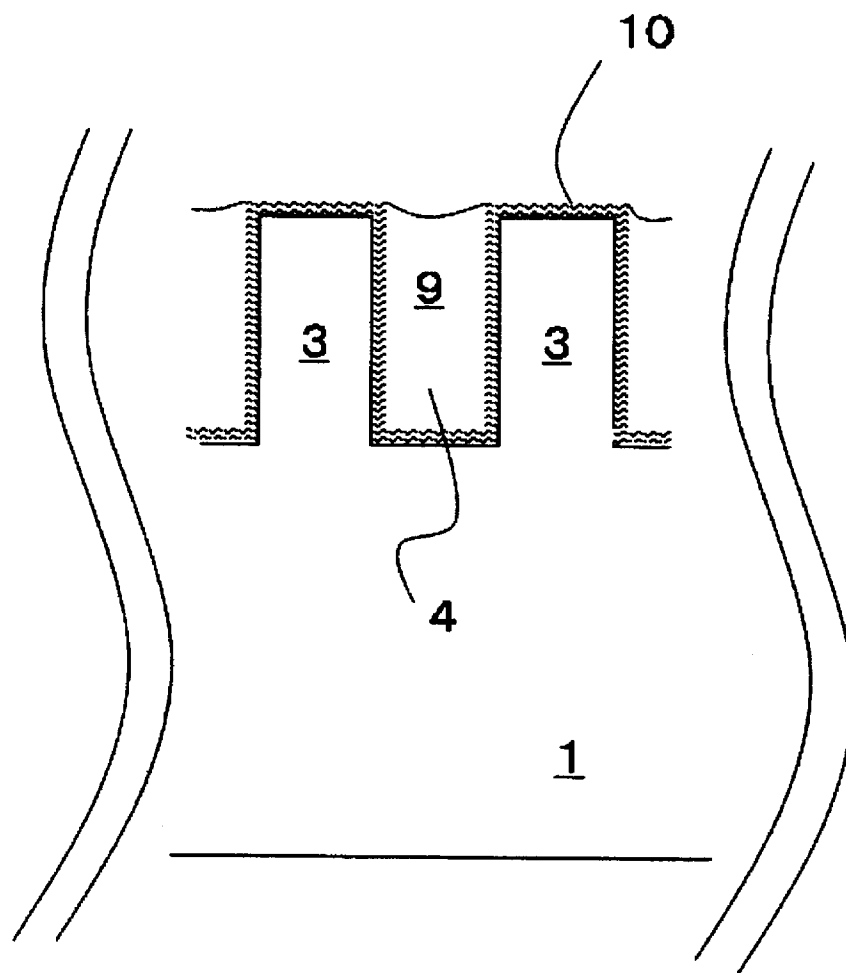
[図3]



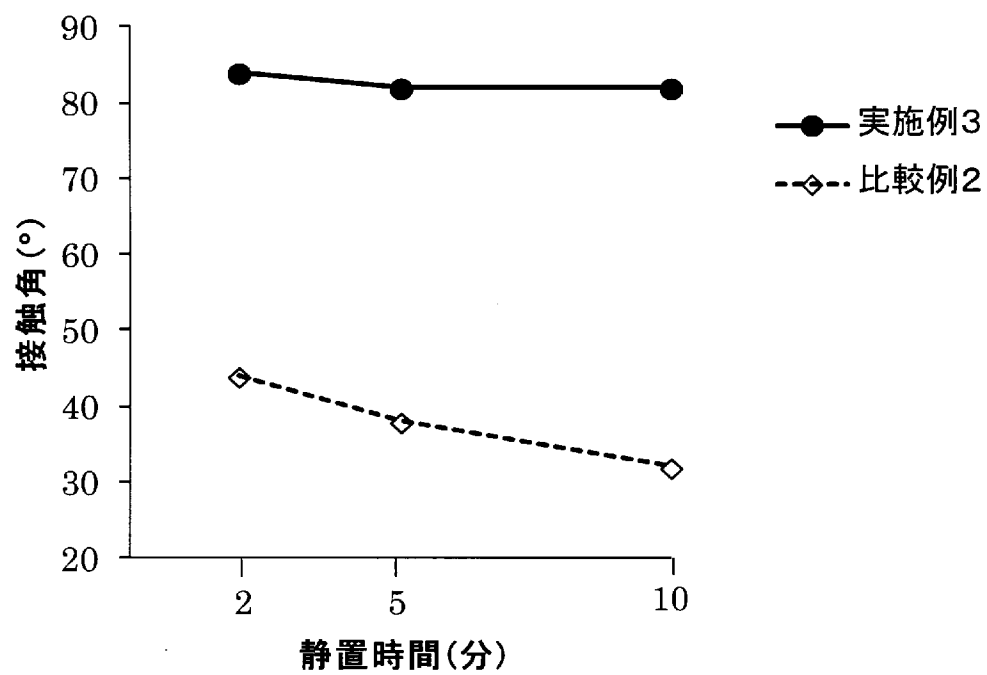
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/008520

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/304(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)

H01L21/304

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	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.
A	JP 2013-138178 A (Central Glass Co., Ltd.), 11 July 2013 (11.07.2013), paragraphs [0075], [0115], [0121] & US 2014/0311379 A1 paragraphs [0116], [0158], [0164] & WO 2013/080822 A1 & TW 201329220 A & KR 10-2014-0143737 A	1-12

☒ 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
07 April 2017 (07.04.17)

Date of mailing of the international search report
18 April 2017 (18.04.17)

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/JP2017/008520

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-118347 A (Central Glass Co., Ltd.), 13 June 2013 (13.06.2013), claims 1 to 4, 6; paragraphs [0059], [0083] to [0085], [0168], [0171] & US 2012/0211025 A1 claims 1 to 4, 6; paragraphs [0097], [0122] to [0124], [0224], [0226] & WO 2012/090779 A1 & TW 201232196 A & SG 190068 A1 & CN 103283004 A & KR 10-2013-0088896 A	1-12
A	JP 2010-272852 A (Central Glass Co., Ltd.), 02 December 2010 (02.12.2010), claims 1 to 4; paragraphs [0028] to [0030], [0058], [0062] & US 2011/0214685 A1 claims 14 to 17; paragraphs [0043] to [0045], [0075], [0079] & WO 2010/123001 A1 & TW 201100535 A & SG 174322 A1 & KR 10-2011-0139306 A	1-12

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

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

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
A	JP 2013-138178 A（セントラル硝子株式会社）2013.07.11, 第75, 115, 121段落 & US 2014/0311379 A1, 第116, 158, 164段落, & WO 2013/080822 A1 & TW 201329220 A & KR 10-2014-0143737 A	1-12

☒ 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

07.04.2017

国際調査報告の発送日

18.04.2017

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
A	JP 2013-118347 A (セントラル硝子株式会社) 2013.06.13, 請求項 1-4, 6, 第59, 83-85, 168, 171段落 & US 2012/0211025 A1, 請求項 1-4, 6, 第97, 122-124, 224, 226段落, & WO 2012/090779 A1 & TW 201232196 A & SG 190068 A1 & CN 103283004 A & KR 10-2013-0088896 A	1-12
A	JP 2010-272852 A (セントラル硝子株式会社) 2010.12.02, 請求項 1-4, 第28-30, 58, 62段落 & US 2011/0214685 A1, 請求項 14-17, 第43-45, 75, 79段落, & WO 2010/123001 A1 & TW 201100535 A & SG 174322 A1 & KR 10-2011-0139306 A	1-12