

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 7 部門第 2 区分

【発行日】平成28年10月27日 (2016.10.27)

【公開番号】特開2015-76418(P2015-76418A)

【公開日】平成27年4月20日 (2015.4.20)

【年通号数】公開・登録公報2015-026

【出願番号】特願2013-209535(P2013-209535)

【国際特許分類】

H 0 1 L 21/304 (2006.01)

C 0 7 C 211/07 (2006.01)

C 0 7 F 9/38 (2006.01)

【F I】

H 0 1 L 21/304 6 4 7 Z

H 0 1 L 21/304 6 5 1 B

H 0 1 L 21/304 6 4 3 A

H 0 1 L 21/304 6 4 2 A

H 0 1 L 21/304 6 5 1 J

H 0 1 L 21/304 6 4 7 A

H 0 1 L 21/304 6 4 5 C

H 0 1 L 21/304 6 4 5 D

C 0 7 C 211/07

C 0 7 F 9/38 A

【手続補正書】

【提出日】平成28年9月6日 (2016.9.6)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 1 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 1 2】

金属系ウェハの製造においては、保護膜形成工程の前に、パーティクルや金属不純物を除去するために種々の洗浄液により洗浄が行われる。本発明では、保護膜形成工程の前の洗浄で用いられる洗浄液を、保護膜形成用薬液（以降、単に「薬液」と記載する場合がある）が酸性であるか塩基性であるかによって変更することによって、ウェハ表面の撥水性を向上させることができることを見出した。具体的には、保護膜形成用薬液が塩基性であれば酸性の洗浄液を用い、保護膜形成用薬液が酸性であれば塩基性の洗浄液を用いることにより、ウェハ表面に形成された保護膜がより大きい水接触角を有するため、ウェハ表面の撥水性に優れることを見出した。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 4 0

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 4 0】

上記炭化水素類の例としては、トルエン、ベンゼン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどがあり、上記エステル類の例としては、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、アセト酢酸エチルなどがあり、上記エーテル類の例としては、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、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどがあり、上

記ケトン類の例としては、アセトン、アセチルアセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、シクロヘキサノンなどがあり、上記含ハロゲン溶媒の例としては、パーフルオロオクタン、パーフルオロノナン、パーフルオロシクロペンタン、パーフルオロシクロヘキサン、ヘキサフルオロベンゼンなどのパーフルオロカーボン、 $1, 1, 1, 3, 3$ -ペンタフルオロブタン、オクタフルオロシクロペンタン、 $2, 3$ -ジハイドロデカフルオロペンタン、ゼオローラH（日本ゼオン製）などのハイドロフルオロカーボン、メチルパーフルオロイソブチルエーテル、メチルパーフルオロブチルエーテル、エチルパーフルオロブチルエーテル、エチルパーフルオロイソブチルエーテル、アサヒクリンAE-3000（旭硝子製）、Nov ec 7100、Nov ec 7200、Nov ec 7300、Nov ec 7600（いずれも3M製）などのハイドロフルオロエーテル、テトラクロロメタンなどのクロロカーボン、クロロホルムなどのハイドロクロロカーボン、ジクロロジフルオロメタンなどのクロロフルオロカーボン、 $1, 1$ -ジクロロ- $2, 2, 3, 3, 3$ -ペンタフルオロプロパン、 $1, 3$ -ジクロロ- $1, 1, 2, 2, 3$ -ペンタフルオロプロパン、 1 -クロロ- $3, 3, 3$ -トリフルオロプロペン、 $1, 2$ -ジクロロ- $3, 3, 3$ -トリフルオロプロペンなどのハイドロクロロフルオロカーボン、パーフルオロエーテル、パーフルオロポリエーテルなどがあり、上記スルホキシド系溶媒の例としては、ジメチルスルホキシドなどがあり、上記ラクトン系溶媒の例としては、
 - ブチロラクトン、
 - バレロラクトン、
 - ヘキサノラクトン、
 - ヘプタノラクトン、
 - オクタノラクトン、
 - ノナノラクトン、
 - デカノラクトン、
 - ウンデカノラクトン、
 - ドデカノラクトン、
 - バレロラクトン、
 - ヘキサノラクトン、
 - オクタノラクトン、
 - ノナノラクトン、
 - デカノラクトン、
 - ウンデカノラクトン、
 - ドデカノラクトン、
 - ヘキサノラクトンなどがあり、上記カーボネート系溶媒の例としては、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネートなどがあり、アルコール類の例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、 $1, 2$ -プロパンジオール、 $1, 3$ -プロパンジオール、ジプロピレングリコール、 $1, 2$ -ブタンジオール、 $1, 3$ -ブタンジオール、 $1, 4$ -ブタンジオール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラエチレングリコール、テトラプロピレングリコール、グリセリンなどがあり、上記多価アルコールの誘導体の例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノプロピルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコールモノプロピルエーテル、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノプロピルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、テトラプロピレングリコールモノメチルエーテル、ブチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエー

テル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジアセテート、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールジアセテート、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、テトラエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、テトラエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、テトラエチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルプロピルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールジアセテート、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジエチルエーテル、トリプロピレングリコールジブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコールジアセテート、テトラプロピレングリコールジメチルエーテル、テトラプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、テトラプロピレングリコールジアセテート、ブチレングリコールジメチルエーテル、ブチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ブチレングリコールジアセテート、グリセリントリアセテートなどがあり、窒素元素含有溶媒の例としては、ホルムアミド、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N - メチル - 2 - ピロリドン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ピリジンなどがある。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0053

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0053】

上記無機塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウム、アンモニア等が挙げられる。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0054

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0054】

上記有機塩基としては、例えば、ピリジン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルモノエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2 - ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド（コリン）、水酸化テトラメチルアンモニウム等が挙げられる。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 8 3

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 8 3 】

上記したような撥水性保護膜形成剤の中でも、金属系の物質に対する親和性、及び、撥水性付与効果を考慮して、特に好ましいものは、例えば、上記一般式 [4] で表されるような、 $C_8H_{17}COF$ 、 $C_9H_{19}COF$ 、 $C_{10}H_{21}COF$ 、 $C_{11}H_{23}COF$ 、 $C_{12}H_{25}COF$ 、 $C_{13}H_{27}COF$ 、 $C_{14}H_{29}COF$ 、 $C_{15}H_{31}COF$ 、 $C_{16}H_{33}COF$ 、 $C_{17}H_{35}COF$ 、 $C_{18}H_{37}COF$ 、 $C_8H_{17}COCl$ 、 $C_9H_{19}COCl$ 、 $C_{10}H_{21}COCl$ 、 $C_{11}H_{23}COCl$ 、 $C_{12}H_{25}COCl$ 、 $C_{13}H_{27}COCl$ 、 $C_{14}H_{29}COCl$ 、 $C_{15}H_{31}COCl$ 、 $C_{16}H_{33}COCl$ 、 $C_{17}H_{35}COCl$ 、 $C_{18}H_{37}COCl$ 、 $C_8H_{17}COBr$ 、 $C_9H_{19}COBr$ 、 $C_{10}H_{21}COBr$ 、 $C_{11}H_{23}COBr$ 、 $C_{12}H_{25}COBr$ 、 $C_{13}H_{27}COBr$ 、 $C_{14}H_{29}COBr$ 、 $C_{15}H_{31}COBr$ 、 $C_{16}H_{33}COBr$ 、 $C_{17}H_{35}COBr$ 、 $C_{18}H_{37}COBr$ 、 $C_{11}H_{23}COI$ 、 $C_{12}H_{25}COI$ 、 $C_{13}H_{27}COI$ 、 $C_{14}H_{29}COI$ 、 $C_{15}H_{31}COI$ 、 $C_{16}H_{33}COI$ 、 $C_{17}H_{35}COI$ 、 $C_{18}H_{37}COI$ 等の化合物が挙げられる。上記の化合物を用いると、より短時間で前記凹部表面に保護層を形成しやすくなり、かつ、後述する後洗浄工程において撥水性の維持効果に優れるため好ましい。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 8 6

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 8 6 】

保護膜形成用薬液中の保護膜形成剤の濃度は、該薬液の総量 1 0 0 質量%に対して 0 . 0 0 0 5 ~ 5 0 質量%であることが好ましい。0 . 0 0 0 5 質量%未満では、撥水性付与効果が不十分となる傾向があり、5 0 質量%超であると有機溶媒に溶解しにくい傾向がある。さらに好ましくは 0 . 0 0 1 ~ 5 質量%、特に好ましくは 0 . 0 0 2 ~ 3 質量%である。