

(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
2023年10月19日(19.10.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/199824 A1

(51) 国際特許分類:

H01L 21/304 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/014102

(22) 国際出願日: 2023年4月5日(05.04.2023)

(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 2022-065098 2022年4月11日(11.04.2022) JP

特願 2022-128657 2022年8月12日(12.08.2022) 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);
〒1010054 東京都千代田区神田錦町 3 丁目
7 番地 1 セントラル硝子株式会社内 Tokyo
(JP). 照井 貴陽 (TERUI Yoshiharu); 〒1010054
東京都千代田区神田錦町 3 丁目 7 番地 1
セントラル硝子株式会社内 Tokyo (JP). 吉
田 彩香 (YOSHIDA Ayaka); 〒1010054 東京都
千代田区神田錦町 3 丁目 7 番地 1 セント
ラル硝子株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 速水 進治 (HAYAMI Shinji); 〒1410031
東京都品川区西五反田 7 丁目 9 番 2 号 K
D X 五反田ビル 9 階 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP,
KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: SURFACE TREATMENT COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING WAFER

(54) 発明の名称: 表面処理組成物、およびウェハの製造方法

(57) Abstract: The present invention pertains to a surface treatment composition which is supplied as vapor to the surface of a wafer having a concave-convex pattern on the surface and is used to form a water-repellent protective film on the surface, the surface treatment composition containing a silylating agent and a solvent, wherein the silylating agent contains a silicon compound represented by $(R^1)_3Si-X$ (R^1 's are each independently a group selected from the group consisting of a C1-10 hydrocarbon group and a C1-10 hydrocarbon group in which some or all of the hydrogen atoms are substituted with fluorine atoms, and X is an amino group), and the solvent contains at least 75 mass% of a hydrocarbon solvent per 100 mass% of the total amount of the solvent.

(57) 要約: 本発明の表面処理組成物は、表面に凹凸パターンを有するウェハの表面に蒸気として供給され、表面に撥水性保護膜を形成するために用いられる、シリル化剤および溶媒を含む表面処理組成物であって、シリル化剤が、 $(R^1)_3Si-X$ (ただし、 R^1 はそれぞれ独立して炭素数が1~10の炭化水素基、及び、水素原子の一部または全てがフッ素原子に置換された炭素数が1~10の炭化水素基からなる群より選択される基であり、Xはアミノ基である) で表されるケイ素化合物を含み、前記溶媒が、溶媒の総量100質量%中、75質量%以上の炭化水素溶媒を含むものである。



WO 2023/199824 A1

明 細 書

発明の名称：表面処理組成物、およびウェハの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、表面処理組成物、およびウェハの製造方法に関する。

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、微細化が進行するに伴って、回路パターンのパターン倒れが問題となっている。半導体デバイス製造においては、パーティクルや金属不純物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。この洗浄工程において、半導体デバイスの微細化に伴いパターンのアスペクト比が高くなると、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。この現象がパターン倒れである。パターン倒れの発生を防止するためにパターンの設計を変更せざるを得なかったり、また生産時の歩留まりの低下に繋がったりするため、洗浄工程におけるパターン倒れを防止する方法が望まれている。

[0003] パターン倒れを防止する方法として、パターン表面に撥水性保護膜を形成することが有効であることが知られている。この撥水化はパターン表面を乾燥させずに行う必要があるため、洗浄液等を保持した状態のパターン表面に、当該パターン表面を撥水化することができる撥水性保護膜形成用薬液を供給して、洗浄液等から上記薬液へ置換することにより撥水性保護膜を形成する。

[0004] この種の技術として、特許文献1に記載の技術が知られている。特許文献1には、シリル化剤、炭酸ジエチルおよび炭酸プロピレンを溶媒として含む表面処理組成物が記載されている（特許文献1の実施例5）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2019/193967号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、本発明者が検討した結果、上記特許文献1に記載の表面処理組成物において、水接触角の増大のし易さの点で改善の余地があることが判明した。

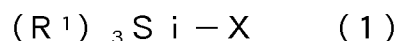
課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、さらに検討したところ、シリル化剤としてトリアルキルシリルアミン等のケイ素化合物、および溶媒として、溶媒中の含有量が97質量%以上の炭化水素溶媒を併用することにより、当該表面処理組成物が水接触角を増大し易いことを見出し、その後の検討により、溶媒中の炭化水素溶媒の含有量を75質量%以上とすれば実用的な高い接触角を維持できることをさらに見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] 本発明の一態様によれば、以下の表面処理組成物およびウェハの製造方法が提供される。

[0009] 1. 表面に凹凸パターンを有するウェハの前記表面に蒸気として供給され、前記表面に撥水性保護膜を形成するために用いられる、シリル化剤および溶媒を含む表面処理組成物であって、

前記シリル化剤が、式(1)で表されるケイ素化合物を含み、



(ただし、 R^1 はそれぞれ独立して炭素数が1~10の炭化水素基、及び、水素原子の一部または全てがフッ素原子に置換された炭素数が1~10の炭化水素基からなる群より選択される基であり、 X はアミノ基である)

前記溶媒が、前記溶媒の総量100質量%中、75質量%以上の炭化水素溶媒を含む、

表面処理組成物。

2. 1. に記載の表面処理組成物であって、
前記炭化水素溶媒の含有量が、前記溶媒の総量100質量%中、97質量%以上である、表面処理組成物。
3. 1. または2. に記載の表面処理組成物であって、
前記炭化水素溶媒が、芳香族炭化水素を含む、表面処理組成物。
4. 1. ~3. のいずれか一つに記載の表面処理組成物であって、
前記シリル化剤の含有量が、当該表面処理組成物100質量%中、0.3質量%以上30質量%以下である、表面処理組成物。
5. 1. ~4. のいずれか一つに記載の表面処理組成物であって、
1気圧における前記溶媒の沸点と前記シリル化剤の沸点との沸点差（溶媒の沸点-シリル化剤の沸点）が20℃以上である、表面処理組成物。
6. 1. ~5. のいずれか一つに記載の表面処理組成物であって、
前記ケイ素化合物が、トリメチルシリルジメチルアミン、トリメチルシリルジエチルアミン、N-（トリメチルシリル）-ターシャリーブチルアミン、およびヘキサメチルジシラザン、ならびにこれらのトリメチルシリルアミンの少なくとも1つのトリメチルシリル基がエチルジメチルシリル基、プロピルジメチルシリル基、ブチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、および、デシルジメチルシリル基のいずれかに置換された化合物、からなる群から選ばれる一又は二以上を含む、表面処理組成物。
7. 1. ~6. のいずれか一つに記載の表面処理組成物であって、
下記の手順で測定される、表面処理後のシリコンウェハ表面の水接触角が80°超である、表面処理組成物。

（手順）

表面に熱酸化膜層を有する平滑なシリコンウェハを1質量%のフッ酸水溶液に25℃で10分浸漬し、純水に25℃で1分、2-プロパノール（iPA）に25℃で1分浸漬し、洗浄する。

洗浄後の前記シリコンウェハを、iPAを液盛りした状態で水平に配置し

、当該表面処理組成物の蒸気をシリコンウェハに供給する。

続いて、前記シリコンウェハの前記表面において、前記蒸気を液体に状態変化させて、前記表面に保持されていたIPAを前記液体に置換する。

続いて、前記シリコンウェハをIPAに25℃で1分浸漬する。

その後、前記シリコンウェハにエアーを吹き付けて、前記表面のIPAを除去する。

以上の工程により得られたシリコンウェハ表面上に対して、純水2μlを用いて、JIS R 3257:1999「基板ガラス表面のぬれ性試験方法」に準拠して、上記の水接触角を測定する。

8. 1. ~ 7. のいずれか一つに記載の表面処理組成物であって、

前記表面処理組成物が、非環状炭酸エステルを含まないか、前記表面処理組成物100質量%中2質量%以下で非環状炭酸エステルを含む表面処理組成物。

9. 1. ~ 8. のいずれか一つに記載の表面処理組成物であって、

触媒を含まないか、前記表面処理組成物100質量%中2質量%以下の含有量で触媒を含む、表面処理組成物。

10. 1. ~ 9. のいずれか一つに記載の表面処理組成物であって、

光散乱式液中粒子検出器を用いて測定される、0.2μmより大きい粒子の数が、当該表面処理組成物1mL当たり 1.0×10^4 個以下である、表面処理組成物。

11. 1. ~ 10. のいずれか一つに記載の表面処理組成物であって、

誘導結合プラズマ質量分析法を用いて測定される、Na、Mg、Ca、Mn、Fe、Cu、Li、Al、Cr、Ni、ZnおよびAgの合計含有量が、当該表面処理組成物中、100質量ppb以下である、表面処理組成物。

12. 表面に凹凸パターンを有するウェハを準備する工程と、

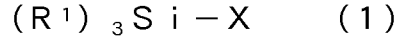
前記ウェハの前記表面に洗浄液を供給して洗浄する工程と、

前記洗浄液を保持した前記表面に表面処理組成物の蒸気を供給し、前記表面において、前記蒸気を液体に状態変化させ、前記洗浄液を前記液体で置換

し、前記表面の少なくとも一部に撥水性保護膜を形成する工程と、を含む、
ウェハの製造方法であって、

前記表面処理組成物が、シリル化剤および溶媒を含み、

前記シリル化剤が、式(1)で表されるケイ素化合物を含み、



(ただし、 R^1 はそれぞれ独立して炭素数が1~10の炭化水素基、及び、水素原子の一部または全てがフッ素原子に置換された炭素数が1~10の炭化水素基からなる群より選択される基であり、 X はアミノ基である)

前記溶媒が、前記溶媒の総量100質量%中、75質量%以上の炭化水素溶媒を含む、

ウェハの製造方法。

13. 12.に記載のウェハの製造方法であって、

前記炭化水素溶媒の含有量が、前記溶媒の総量100質量%中、97質量%以上である、ウェハの製造方法。

14. 12. または13.に記載のウェハの製造方法であって、

前記表面処理組成物において、前記炭化水素溶媒が、芳香族炭化水素を含む、ウェハの製造方法。

15. 12. ~14. のいずれか一つに記載のウェハの製造方法であって、

前記表面処理組成物において、前記シリル化剤の含有量が、当該表面処理組成物100質量%中、0.3質量%以上30質量%以下である、ウェハの製造方法。

16. 12. ~15. のいずれか一つに記載のウェハの製造方法であって、

前記表面処理組成物において、1気圧における前記溶媒の沸点と前記シリル化剤の沸点との沸点差(溶媒の沸点-シリル化剤の沸点)が20℃以上である、ウェハの製造方法。

17. 12. ~16. のいずれか一つに記載のウェハの製造方法であって

、
前記表面処理組成物において、前記ケイ素化合物が、トリメチルシリルジメチルアミン、トリメチルシリルジエチルアミン、N-（トリメチルシリル）-ターシャリーブチルアミン、およびヘキサメチルジシラザン、ならびにこれらのトリメチルシリルアミンの少なくとも1つのトリメチルシリル基がエチルジメチルシリル基、プロピルジメチルシリル基、ブチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、および、デシルジメチルシリル基のいずれかに置換された化合物、からなる群から選ばれる一又は二以上を含む、ウェハの製造方法。

18. 12. ~ 17. のいずれか一つに記載のウェハの製造方法であって

、
前記表面処理組成物が、非環状炭酸エステルを含まないか、前記表面処理組成物100質量%中2質量%以下で非環状炭酸エステルを含むものである、ウェハの製造方法。

19. 12. ~ 18. のいずれか一つに記載のウェハの製造方法であって

、
前記表面処理組成物が触媒を含まないか、前記表面処理組成物100質量%中2質量%以下の含有量で触媒を含むものである、ウェハの製造方法。

20. 12. ~ 19. のいずれか一つに記載のウェハの製造方法であって

、
前記表面処理組成物において、光散乱式液中粒子検出器を用いて測定される、 $0.2\ \mu\text{m}$ より大きい粒子の数が、当該表面処理組成物1 mL当たり 1.0×10^4 個以下である、ウェハの製造方法。

21. 12. ~ 20. のいずれか一つに記載のウェハの製造方法であって

、
前記表面処理組成物において、誘導結合プラズマ質量分析法を用いて測定される、Na、Mg、Ca、Mn、Fe、Cu、Li、Al、Cr、Ni、ZnおよびAgの合計含有量が、当該表面処理組成物中、100質量ppb

以下である、ウェハの製造方法。

22. 12. ~ 21. のいずれか一つに記載のウェハの製造方法であって、

前記ウェハの前記表面に IPA が保持された状態で、前記表面処理組成物の蒸気を供給する、ウェハの製造方法。

23. 12. ~ 22. のいずれか一つに記載のウェハの製造方法であって、

前記表面処理組成物の各成分の材料を混合する工程を含み、前記材料中の水分の総量が、材料の総量に対して 2000 質量 ppm 以下である、ウェハの製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、水接触角を増大し易い表面処理組成物、およびそれを用いたウェハの製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]表面が微細な凹凸パターンを有するウェハの斜視模式図である。

[図2]図1中の a - a' 断面の一部を示す断面模式図である。

[図3]液体を保持した凹部に組成物の蒸気を供する状態の断面模式図である。

[図4]撥水性保護膜が形成されたウェハの断面模式図である。

発明を実施するための形態

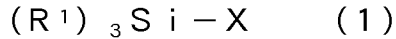
[0012] 以下、本発明の実施の形態について、図面を用いて説明する。なお、すべての図面において、同様な構成要素には同様の符号を付し、適宜説明を省略する。また、図は概略図であり、実際の寸法比率とは一致していない。

[0013] 本実施形態の表面処理組成物の概要を説明する。

[0014] 本実施形態の表面処理組成物は、表面に凹凸パターンを有するウェハの表面に蒸気として供給され、表面に撥水性保護膜を形成するために用いられるものである。

この表面処理組成物は、シリル化剤および溶媒を含み、シリル化剤が、下記式(1)で表されるケイ素化合物を含み、溶媒が、溶媒の総量 100 質量

%中、75質量%以上の炭化水素溶媒を含むように構成される。



(ただし、R¹はそれぞれ独立して炭素数が1~10の炭化水素基、及び、水素原子の一部または全てがフッ素原子に置換された炭素数が1~10の炭化水素基からなる群より選択される基であり、Xはアミノ基である)

[0015] 本実施形態の表面処理組成物を用いて、表面に凹凸パターンを有するウェハの製造に適用することにより、凹凸パターンのパターン倒れを抑制することが可能である。

[0016] ここで、半導体ウェハの製造を一例に挙げて説明する。

半導体ウェハの製造プロセスにおいて、成膜、リソグラフィやエッチングなどを経て基板（ウェハ）表面に微細な凹凸パターンが形成され、その後、ウェハ表面を清浄なものとするために、水や有機溶媒を用いた洗浄工程などの湿式処理が行われ、湿式処理によってウェハに付着した洗浄液やリンス液などの液体を除去するために乾燥工程も行われる。

かかる乾燥工程中には、微細な凹凸パターンを有するウェハにおいて、凹凸パターンの変形や倒れが起こりやすいことが知られている。

表面処理組成物の蒸気を用いて凹凸パターンに撥水性保護膜を形成し、ウェハ表面が撥水性を発揮するように表面改質することによって、上記乾燥工程における凹凸パターンの変形や倒れを抑制することが可能になる。これにより、製造安定性に優れたウェハ製造方法を実現できる。

[0017] 本発明者の知見によれば、シリル化剤として前記所定のケイ素化合物を含み、溶媒として、溶媒中の含有量が97質量%以上の炭化水素溶媒を併用することにより、当該表面処理組成物が水接触角を増大し易いことが判明した。さらに、溶媒中の含有量が75質量%以上まで広げた炭化水素溶媒を併用することでも、実用的な高い接触角を維持できることが判明した。製造プロセスのスループット向上の観点から、より短時間でも水接触角をより増大させ易い手法を用いることが好ましい。

[0018] 詳細なメカニズムは定かではないが、シリル化剤の前記所定のケイ素化合

物と反応し難い溶媒である炭化水素を溶媒の主成分として用いることにより、液体中での反応を抑制し、保管安定性を向上できるとともに、気体（蒸気）中での反応も抑制されるため、当該表面処理組成物は水接触角を増大し易いと考えられる。

また、沸点が高い（揮発性が低い）溶媒が優先的にウェハ表面に凝集し、洗浄液との置換が進むため、シリル化剤が洗浄液と反応して消費されることを抑制できるので、水接触角の増大のし易さを発揮できると考えられる。

[0019] 以下、本実施形態の表面処理組成物の構成について詳述する。

[0020] (シリル化剤)

表面処理組成物は、シリル化剤として、下記式（１）のケイ素化合物を一または二以上含む（以下、式（１）で表されるケイ素化合物のことを、単にケイ素化合物と呼称することもある）。

ただし、シリル化剤は、下記式（１）ケイ素化合物のみを含んでもよいが、本発明の効果を損なわない限り下記式（１）ケイ素化合物以外のシリル化剤を含んでもよい。

[0021] $(R^1)_3Si-X$ (1)

（ただし、 R^1 はそれぞれ独立して炭素数が１～１０の炭化水素基、及び、水素原子の一部または全てがフッ素原子に置換された炭素数が１～１０の炭化水素基からなる群より選択される基であり、 X はアミノ基である）

[0022] 前記アミノ基は、アンモニア、第一級アミンまたは第二級アミンから水素を除去した１価の基が挙げられるが、例えば、 $-NH_2$ 、ジアルキルアミノ基（ $-N(CH_3)_2$ 、 $-N(C_2H_5)_2$ 等）、 t -ブチルアミノ基、アリルアミノ基、 $-NHSi(CH_3)_3$ 、 $-NH-C(=O)-Si(CH_3)_3$ 、 $-NHC(=O)CH_3$ 、 $-NHC(=O)CF_3$ 、 $-N(CH_3)C(=O)CH_3$ 、 $-N(CH_3)C(=O)CF_3$ 、 $-NHC(=O)-OSi(CH_3)_3$ 、 $-NHC(=O)-NH-Si(CH_3)_3$ （例えば、 N, N' -ビス（トリメチルシリル）尿素等）、窒素を含む環を有する基（ただし、環を構成する窒素原子が前述した Si 原子と結合する）等を用いてもよい。上記の窒素を含

む環としては、例えば、ピペリジン環、イミダゾール環（例えば、N-トリメチルシリルイミダゾール等）、トリアゾール環（例えば、N-トリメチルシリルトリアゾール等）、テトラゾール環、オキサゾリジノン環、モルホリン環、その他の窒素含有複素環等が挙げられる。前記アミノ基は、水接触角をより一層増大させる観点から、ジアルキルアミノ基であることが好ましく、アルキル基の炭素数が1~4であるジアルキルアミノ基であることがより好ましく、ジメチルアミノ基（ $-N(CH_3)_2$ ）であることがさらに好ましい。

R¹は、水接触角をより一層増大させる観点から、それぞれ独立して、炭素数が1~10の炭化水素基を含むことが好ましく、炭素数が1~6の炭化水素基を含むことがより好ましく、炭素数が1~4の炭化水素基を含むことがさらに好ましい。

また、水接触角をより一層増大させる観点から、少なくとも一つのR¹は炭素数が3~4の炭化水素基を含むことが好ましく、プロピル基またはブチル基を含むことがより好ましい。

[0023] 前記ケイ素化合物は、一分子中、1個のSi原子に、前述したR¹で表される基が3個、アミノ基が1個結合した構造を少なくとも有するシラン化合物である。具体例として、例えば、トリメチルシリルジメチルアミン、トリメチルシリルジエチルアミン、N-(トリメチルシリル)-ターシャリーブチルアミン、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシリルピペリジン、及びN-(トリメチルシリル)-イミダゾール等のトリメチルシリルアミン、上記トリメチルシリルアミンの少なくとも1つのトリメチルシリル基がエチルジメチルシリル基、プロピルジメチルシリル基、ブチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、および、デシルジメチルシリル基のいずれかに置換された化合物（具体的には、エチルジメチルシリルジメチルアミン、プロピルジメチルシリルジメチルアミン、ブチルジメチルシリルジメチルアミン、ヘキシルジメチルシリルジメチルアミン、オクチルジメチルシリルジメチルアミン、および、デシルジメチルシリルジメ

チルアミン等)等が挙げられる。これらを単独で用いても2種以上を組み合わせて用いてもよい。

この中でも、蒸気化した際のシリル化剤の失活しにくさ(蒸気安定性)の観点から、トリメチルシリルジメチルアミン、トリメチルシリルジエチルアミン、N-(トリメチルシリル)-ターシャリーブチルアミン、ヘキサメチルジシラザン、上記トリメチルシリルアミン(トリメチルシリルジメチルアミン、トリメチルシリルジエチルアミン、N-(トリメチルシリル)-ターシャリーブチルアミン、及びヘキサメチルジシラザン)の少なくとも1つのトリメチルシリル基がエチルジメチルシリル基である化合物、プロピルジメチルシリル基である化合物、ブチルジメチルシリル基である化合物、ヘキシルジメチルシリル基である化合物、オクチルジメチルシリル基である化合物、及び、デシルジメチルシリル基である化合物(具体的には、エチルジメチルシリルジメチルアミン、プロピルジメチルシリルジメチルアミン、ブチルジメチルシリルジメチルアミン、ヘキシルジメチルシリルジメチルアミン、オクチルジメチルシリルジメチルアミン、および、デシルジメチルシリルジメチルアミン等)からなる群より選択される少なくとも一種が好ましい。

また、シリル化反応性の観点から、トリメチルシリルジメチルアミン、トリメチルシリルジエチルアミン、およびN-(トリメチルシリル)-ターシャリーブチルアミンからなる群より選択される少なくとも一種がより好ましい。

また、水接触角をより一層増大させる観点から、トリメチルシリルジメチルアミン、プロピルジメチルシリルジメチルアミン、およびブチルジメチルシリルジメチルアミンからなる群より選択される少なくとも一種が好ましい。

[0024] シリル化剤の含有量の下限は、表面処理組成物100質量%中、例えば、0.3質量%以上、好ましくは1質量%以上、より好ましくは2質量%以上である。これにより、当該表面処理組成物が水接触角を増大し易い。

一方、シリル化剤の含有量の上限は、当該表面処理組成物100質量%中

、例えば、30質量%以下、好ましくは25質量%以下、より好ましくは20質量%以下、さらに好ましくは15質量%以下である。これにより、保存安定性を向上できる。

[0025] 前記ケイ素化合物の含有量の下限は、シリル化剤100質量%中、例えば、50質量%以上、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは95質量%以上である。これにより、当該表面処理組成物が水接触角を増大し易い。

一方、前記ケイ素化合物の含有量の上限は、シリル化剤100質量%中、特に限定されないが、100質量%以下、複数のシリル化剤を併用する場合、98質量%以下でもよい。

[0026] (溶媒)

表面処理組成物は、溶媒として、炭化水素溶媒を一または二以上含む。

[0027] 前記炭化水素溶媒としては、1気圧で液体である炭素数が5~24の炭化水素が挙げられ、直鎖構造だけでなく、分岐構造や環状構造を有する炭化水素であってもよい。また、含まれる炭化水素は、2重結合を有していても良く、水素原子の一部がハロゲン原子に置換されていても良い。

[0028] 炭化水素溶媒の具体例として、例えば、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、*n*-ノナン、*n*-デカン、*n*-ウンデカン、*n*-ドデカン、*n*-トリデカン、*n*-テトラデカン、*n*-ヘキサデカン、*n*-オクタデカン、*n*-アイコサン、等の直鎖状、並びにそれらの炭素数に対応する分岐状の飽和脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、プロピルシクロヘキサン、イソプロピルシクロヘキサン、ブチルシクロヘキサン、アミルシクロヘキサン、1,1,3-トリメチルシクロヘキサン、1,1,4-トリメチルシクロヘキサン、1,2,3-トリメチルシクロヘキサン、1,2,4-トリメチルシクロヘキサン、1,3,5-トリメチルシクロヘキサン、デカリン等の脂環式炭化水素、メントン(ortho-, meta-, 又はpara-)、ジフェニルメントン、リモネン、テルピネン(alpha-, beta-, 又はgamma-)、ボルナン、ノルボルナン、ピナン、ピネン(alpha-, 又はbeta-

一)、カラン、ロンギホレン、等の環状炭化水素、ベンゼン、アリルベンゼン、トルエン、スチレン、キシレン、(o-, m-, 又は p-)、エチルベンゼン、1, 2-ジエチルベンゼン、1, 3-ジエチルベンゼン、1, 4-ジエチルベンゼン、1, 2, 3-トリメチルベンゼン、1, 2, 4-トリメチルベンゼン、1, 3, 5-トリメチルベンゼン、n-ブチルベンゼン、イソブチルベンゼン、tert-ブチルベンゼン、等の芳香族炭化水素、1, 3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、等のハロゲン化炭化水素、等が挙げられる。これらを単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

この中でも、水接触角の増大のし易さの観点から、炭化水素溶媒として、1, 2, 4-トリメチルベンゼン、1, 3, 5-トリメチルベンゼン、tert-ブチルベンゼン、エチルベンゼン、1, 3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、p-キシレン、n-ノナン、及びイソドデカンからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく、1, 2, 4-トリメチルベンゼン、1, 3, 5-トリメチルベンゼン、tert-ブチルベンゼン、エチルベンゼン、1, 3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、及びp-キシレンからなる群から選ばれる少なくとも1種がより好ましい。

[0029] なお、水接触角の増大のし易さは、実施例等で後述するように、平滑な熱酸化膜付きシリコンウェハ表面にIPAを液盛りした状態で、そこに所定の条件で表面処理組成物の蒸気を40秒間供給し、IPAで洗浄し、乾燥して得たサンプルの5地点において水接触角を測定して得た平均値で評価した。

[0030] また、水接触角のバラつきを抑制し易い観点から、炭化水素溶媒は、芳香族炭化水素を含むことが好ましい。芳香族炭化水素の中でも、1, 2, 4-トリメチルベンゼン、1, 3, 5-トリメチルベンゼン、tert-ブチルベンゼン、エチルベンゼン、1, 3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、及びp-キシレンからな

る群から選ばれる少なくとも1種を含むことがより好ましい。

なお、水接触角のバラつきは、上述したサンプルの5地点における水接触角の測定結果から算出した標準偏差で評価した。

[0031] 溶媒は、溶媒の総量100質量%中、75質量%以上、好ましくは80質量%以上、より好ましくは85質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは97質量%以上、さらに好ましくは99質量%以上の炭化水素溶媒を含む。これにより、当該表面処理組成物が水接触角を増大し易い。溶媒中の炭化水素溶媒の含有量を97質量%以上とし、上記の好ましい種類の炭化水素溶媒を併用することで、より高い水接触角を実現しつつも、水接触角のバラつきを抑制できる。

また溶媒は、実質的に炭化水素溶媒のみからなるものとしてもよい。なお、炭化水素溶媒の含有量は100質量%でもよい。この場合、検出できない程度の他の溶媒が含まれることを許容する。

[0032] 溶媒は、溶媒の総量100質量%中、25質量%以下、好ましくは20質量%以下、より好ましくは15質量%以下、さらに好ましくは10質量%以下、さらに好ましくは5質量%以下、さらに好ましくは3質量%以下、さらに好ましくは1質量%以下の量であれば、前述した炭化水素溶媒以外の他の溶媒を含有してもよい。他の溶媒としては非プロトン性溶媒が好ましく、例えば、エステル類、ケトン類、含ハロゲン溶媒（前記炭化水素溶媒の水素原子の少なくとも一部がフッ素原子などのハロゲン原子に置換されたハロゲン化炭化水素を除く）、OH基を有さない多価アルコールの誘導体等を用いてもよく、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート（PGMEA）を用いることが好ましい。

[0033]（表面処理組成物）

本実施形態の一例として、前記ケイ素化合物および炭化水素溶媒の合計の含有量は、表面処理組成物100質量%中、例えば、60質量%以上、好ましくは80質量%以上、より好ましくは95質量%以上である。これにより、水接触角を増大し易い。

また、表面処理組成物を、シリル化剤と炭化水素溶媒のみからなるものとしてもよく、前記ケイ素化合物と炭化水素溶媒のみからなるものとするのが好ましい。

[0034] また、表面処理組成物は、1気圧における溶媒の沸点とシリル化剤の沸点との沸点差（溶媒の沸点－シリル化剤の沸点）が、例えば10℃以上、好ましくは20℃以上、より好ましくは30℃以上、さらに好ましくは40℃以上、さらに好ましくは50℃以上、さらに好ましくは55℃以上である。これにより、沸点が高い溶媒が優先的にウェハ表面に凝集し、洗浄液との置換が進むため、シリル化剤が洗浄液との接触により失活することを抑制し、結果として当該表面処理組成物は水接触角を増大し易い。また、溶媒の沸点は蒸気化の際にシリル化剤が熱分解しない程度であればよく、上記の沸点差も特に限定されるものではない。例えば、200℃以下としてもよく、180℃以下としてもよく、150℃以下としてもよく、130℃以下としてもよく、110℃以下としてもよい。

複数種を含む溶媒およびシリル化剤の沸点は、溶媒およびシリル化剤に含まれる成分のうち、最も含有率（質量％）が多い成分の沸点を採用する（ただし、最も含有率が多い成分が2種以上存在した場合には、温度が最も高い方の沸点を採用する）。

[0035] 表面処理組成物は、水の含有量が少ないことが好ましく、実質的に水を含まないことが特に好ましい。

[0036] 本実施形態の表面処理組成物は、本発明の目的を阻害しない範囲で、上述した成分以外の他の成分を含むことができる。この他の成分としては、例えば、前述したケイ素化合物以外の他のシリル化剤、炭化水素溶媒以外の他の溶媒、界面活性剤、およびBHT（ジブチルヒドロキシルエン）などの酸化防止剤等が挙げられる。

[0037] 上記表面処理組成物は、前記表面処理組成物が、非環状炭酸エステルを含まないか、前記表面処理組成物100質量％中2質量％以下で非環状炭酸エステルを含むように構成されてもよい。上記範囲内とすることにより、保存

安定性を向上させることができる。また、前記表面処理組成物が非環状炭酸エステルを実質的に含まないとしてもよい。なお、実質的に含まないとは、前記表面処理組成物の性能に影響に与えない程度であればよく、例えば、表面処理組成物中1質量%以下としてもよい。

[0038] 上記表面処理組成物は、触媒を含まないか、前記表面処理組成物100質量%中2質量%以下で触媒を含むように構成されてもよい。触媒とは、ウェハ表面とシリル化剤（前述したケイ素化合物）との反応を促進するものである。また、保存安定性をより向上させる目的で、触媒を実質的に含まないとしてもよい。なお、実質的に含まないとは、前記表面処理組成物の性能に影響に与えない程度であればよく、例えば、表面処理組成物中1質量%以下としてもよい。

[0039] 触媒としては、トリメチルシリルトリフルオロアセテート、トリメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、ジメチルシリルトリフルオロアセテート、ジメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、ブチルジメチルシリルトリフルオロアセテート、ブチルジメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、ヘキシルジメチルシリルトリフルオロアセテート、ヘキシルジメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、オクチルジメチルシリルトリフルオロアセテート、オクチルジメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、デシルジメチルシリルトリフルオロアセテート、デシルジメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、スルホン酸、該スルホン酸の無水物、該スルホン酸の塩、スルホン酸誘導体、スルホン酸エステル、スルホンイミド、スルホンイミド誘導体、スルホンメチド、スルホンメチド誘導体、酸イミド化物、含窒素複素環化合物、およびシリル化複素環化合物が挙げられる。

[0040] 本実施形態の表面処理組成物は、上述の各成分を混合することで得られる。

得られた混合液は、必要に応じて、吸着剤やフィルターなどを用いて、精製されてもよい。また、各成分を予め蒸留で精製、吸着剤やフィルターなど

を用いて精製してもよい。

[0041] 表面処理組成物は、下記の手順で測定される、表面処理後のシリコンウェハ表面の水接触角が、例えば 80° 超、好ましくは 81° 以上、より好ましくは 83° 以上、さらに好ましくは 85° 以上、さらに好ましくは 87° 以上、さらに好ましくは 89° 以上となるように構成される。当該水接触角が大きいほど、表面処理組成物が水接触角を増大し易いと言える。

(手順)

表面に熱酸化膜層を有するシリコンウェハを1質量%のフッ化水素酸に 25°C で10分浸漬し、純水に 25°C で1分、2-プロパノール(iPA)に 25°C で1分浸漬し、洗浄する。

洗浄後のシリコンウェハを、iPAを液盛りした状態で水平に配置し、表面処理組成物の蒸気をシリコンウェハに供給する。

続いて、シリコンウェハの表面において、前記蒸気を液体に状態変化させて、表面に保持されていたiPAを液体に置換する。

続いて、シリコンウェハをiPAに 25°C で1分浸漬する。

その後、シリコンウェハにエアを吹き付けて、表面のiPAを除去する。

以上の工程により得られたシリコンウェハ表面上に対して、純水 $2\mu\text{l}$ を用いて、JIS R 3257:1999「基板ガラス表面のぬれ性試験方法」に準拠して、上記の水接触角を測定する。測定は上述のシリコンウェハサンプルの5地点において行い、その平均値を「水接触角」として採用する。また、上記5地点での水接触角の測定結果から算出した標準偏差を「水接触角のバラつき」として採用する。

[0042] 表面処理組成物は、光散乱式液中粒子検出器を用いて測定される、 $0.2\mu\text{m}$ より大きい粒子の数が、当該表面処理組成物 1mL 当たり、例えば、 1.0×10^4 個以下、好ましくは 1.0×10^3 個以下、より好ましくは 1.0×10^2 個以下となるように構成される。これにより、蒸気処理装置内や表面処理組成物を蒸気化する気化室、その他送液部等が汚染されて、デバイス

の歩留まり低下及び信頼性の低下が生じる恐れを抑制できる。

一方、上記0.2 μm より大きい粒子の数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組成物1 mL当たり1個以上あってもよい。

表面処理組成物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。

パーティクルとは、表面処理組成物の各成分の材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、組成物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、最終的に組成物中で溶解せずに粒子として存在するものが該当する。

[0043] 表面処理組成物は、誘導結合プラズマ質量分析法を用いて測定される、Na、Mg、Ca、Mn、Fe、Cu、Li、Al、Cr、Ni、ZnおよびAgの合計含有量が、当該表面処理組成物中、例えば、100質量ppb以下、好ましくは10質量ppb以下、より好ましくは1質量ppb以下となるように構成される。これにより、蒸気処理装置内が汚染されて、デバイスの歩留まり低下及び信頼性の低下が生じる恐れを抑制できる。

一方、上記の合計含有量が上記の範囲内であれば、該組成物の総量に対して、各元素につき、0.0001質量ppb以上であってもよい。

[0044] 以下、表面処理組成物を用いたウェハの製造方法について説明する。

[0045] 本実施形態のウェハの製造方法は、表面に凹凸パターンを有するウェハを準備する工程と、ウェハの表面に洗浄液を供給して洗浄する工程と、洗浄液を保持した表面に、上記の表面処理組成物の蒸気を供給し、表面において、前記蒸気を液体に状態変化させ、前記洗浄液を当該液体で置換し、表面の少なくとも一部に撥水性保護膜を形成する工程と、を含む。

上記の工程の他、プレリンス（第一リンス）工程、ポストリンス（第二リンス）工程、乾燥工程、および撥水性保護膜の除去工程等を一または二以上行ってもよい。

本実施形態のウェハの製造方法に用いる表面処理組成物には、上述で説明した表面処理組成物と同様のものを用いることができる。

[0046] 図1～4は、表面処理組成物を用いたウェハの製造工程の一例を示す。

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の斜視模式図である。図2は、図1中のa-a'断面の一部を示すウェハ1の断面模式図である。図3は、液体8を保持した凹部4に組成物の蒸気9を供する工程を示す図である。図4は、組成物により撥水性保護膜11が形成された凹部4を液体10で洗浄する工程を示す図である。

[0047] まず、表面に凹凸パターンを有するウェハ1を準備する。

[0048] ウェハ1の準備工程において、ウェハ表面に凹凸パターン2を形成する方法の一例である以下の方法を用いてもよい。

まず、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に対応する基板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、表面に凹凸パターン2を有するウェハ1が得られる。

[0049] 凹凸パターン2が形成されたウェハ、及び凹凸パターン2の材質については特に限定されない。

ウェハ1の材質としては、シリコンウェハ、シリコンカーバイドウェハ、シリコン元素を含む複数の成分から構成されたウェハ、サファイアウェハ、各種化合物半導体ウェハなど各種のウェハを用いることができる。

[0050] 凹凸パターン2の材質としては、Si、Ti、Ge、W、並びにRu、これらを1種以上含む、酸化物、窒化物、窒素酸化物、炭化窒化物、及び炭化酸化物からなる群から選ばれる一又は二以上を含んでもよい。例えば、凹凸パターン2の材質として、酸化ケイ素、窒化ケイ素、多結晶シリコン、単結

晶シリコン、シリコンゲルマニウムなどのシリコン系材料、窒化チタン、タングステン、ルテニウム、窒化タンタル、スズなどのメタル系材料、及びそれぞれを組み合わせた材料、レジスト（フォトレジスト）材料などを用いることができる。

[0051] 凹凸パターン2は、例えば、表面の垂直方向に沿って配置された一または二以上の構造体、及び／又は、垂直方向と直交する水平方向に沿って配置された一または二以上の構造体を有する三次元構造で構成されてもよい。このような三次元構造の一例としては、ロジックデバイスやメモリーデバイスの少なくとも一部を構成してもよく、例えば、FinFET、ナノワイヤーFET、ナノシートFET、または他のマルチゲート型のFET、三次元メモリーセル等が挙げられる。

[0052] 図2は、凹凸パターン2の一例を示す断面図である。

本実施形態において、凹凸パターン2のパターン寸法は、表面の面内方向における少なくとも一つの幅方向の寸法、及び／又は、表面に対して垂直方向における少なくとも一つの高さ方向の寸法と定義できる。

凹凸パターン2のパターンにおける（基板厚み方向の）断面構造において、その幅及び高さの少なくとも一以上のパターン寸法、又は凹凸パターン2のパターンにおける三次元構造（XYZの3次元座標）において、その幅（X軸方向の長さ）、高さ（Y軸方向の長さ）、及び奥行き（Z軸方向の長さ）の少なくとも一以上のパターン寸法が、例えば、30nm以下でもよく、20nm以下でもよく、10nm以下でもよい。これはパターン同士の間隔であってもよい。このような微細な凹凸パターン2を有するウェハ1を用いた場合においても、本実施形態の表面処理組成物を適用できる。

[0053] このような表面処理組成物は、例えば、パターン寸法が30nm以下、好ましくは20nm以下である凹凸パターン2を有するウェハ1を表面処理するために用いるものとして好適である。

[0054] 凸部3のアスペクト比は、例えば、3以上でも、5以上でも、10以上でもよい。脆弱な構造の凸部3を有する凹凸パターン2においてもパターン倒

れを抑制できる。

一方、凸部3のアスペクト比は、特に限定されないが、100以下でもよい。

凸部3のアスペクト比は、凸部の高さ6を凸部の幅7で除した値で表される。

[0055] また、凹部の幅5は、例えば、70nm以下、好ましくは45nm以下でもよい。

凹部の幅5は、図2の断面視において、隣接する凸部3と凸部3との間隔で示される。

[0056] 続いて、ウェハ1の表面を洗浄液で洗浄する。

洗浄工程では、ウェハ1の表面を、洗浄液の一つである水性洗浄溶液と接触させてもよい。

水性洗浄溶液としては、例えば、水、アルコール、水酸化アンモニウム水溶液、テトラメチルアンモニウム水溶液、フッ酸水溶液、塩酸水溶液、過酸化水素水溶液、硫酸水溶液、及び有機溶媒等が挙げられる。これらを単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0057] 洗浄工程は、表面処理工程の前や後述する第一リンス工程の前に、1回又は2回以上行ってよい。複数の洗浄工程の間、洗浄工程と表面処理工程との間に、他の工程が含まれてもよい。

[0058] 続いて、必要に応じて、ウェハ1の表面を洗浄液の一つである第一のリンス溶液と接触させてもよい（第一リンス工程）。

[0059] 第一のリンス溶液としては、水性洗浄溶液と異なる洗浄液を用いることができ、例えば、水や有機溶媒、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、酸化剤のうち少なくとも1種が混合されたもの等が挙げられる。

第一のリンス溶液に用いられる有機溶媒として、炭化水素類、エステル類、エーテル類、ケトン類、ハロゲン元素含有溶媒、スルホキッド系溶媒、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。

この中でも、有機溶媒として、メタノール、1-プロパノール、及び2-プロパノール（イソプロパノール）等の炭素数3以下のアルコールから選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましい。

[0060] また、第一のリンス溶液として、複数種を用いても良い。例えば、酸水溶液あるいはアルカリ水溶液を含む溶液、有機溶媒の順でリンスを行うことができる。また、さらに水性洗浄溶液を追加し、酸水溶液あるいはアルカリ水溶液を含む溶液、水性洗浄溶液、有機溶媒の順で行ってもよい。

[0061] 第一リンス工程は、洗浄工程の後や表面処理工程の前に、1回又は2回以上行ってよい。複数の第一リンス工程の間、第一リンス工程と表面処理工程との間に、他の工程が含まれてもよい。

[0062] 前記洗浄液の供給方法は、公知の手段を用いることができるが、例えば、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洗浄液を供給してウェハを1枚ずつ洗浄するスピン洗浄装置を用いる洗浄方法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洗浄装置を用いるバッチ方式が挙げられる。また、後述する表面処理組成物のように、前記洗浄液を蒸気で供給してもよい。

これにより、ウェハ1の凹凸パターン2の少なくとも凹部4に洗浄液を保持させることができる。

[0063] 続いて、凹凸パターン2の少なくとも凹部4に洗浄液（液体8）を保持した状態で、本実施形態の表面処理組成物の蒸気9を凹凸パターン表面に供給し、ウェハ表面にて蒸気9を液体10に状態変化させ、少なくとも凹部4に保持された液体8を液体10に置換して保持することにより、ウェハ表面の少なくとも一部、例えば、凹部4の表面に撥水性保護膜（保護膜11）を形成する。

[0064] 表面処理組成物の蒸気9が供給されるとき、ウェハ表面に保持される洗浄液（液体8）は、上記の水性洗浄溶液でも、第一のリンス溶液でもよく、製造安定性の観点から、第一のリンス溶液が好ましく、この中でも、2-プロパノール（IPA）が含まれてもよい。すなわち、ウェハの製造方法の一態

様としては、ウェハの表面にIPAが保持された状態で、表面処理組成物の蒸気9を供給してもよい。

[0065] また、ウェハの製造方法は、表面処理組成物の各成分の材料を混合する工程を含み、前記材料中の水分の総量が、材料の総量に対して、例えば、200質量ppm以下、好ましくは500質量ppm以下、より好ましくは1000質量ppm以下、さらに好ましくは50質量ppm以下としてもよい。材料中の水分の総量が少ないほど、水接触角を増大し易い表面処理組成物を得やすいため好ましい。

[0066] 表面処理組成物の蒸気9を供給する方法としては、例えば、チャンバ内に、凹凸パターン2の少なくとも凹部4に液体8を保持したウェハ1を配置し、別途、表面処理組成物を蒸発させて得た蒸気を、配管やノズルを介して凹凸パターン表面に供給する方法等が挙げられる。蒸気の供給に際して窒素ガスや乾燥空気などのキャリアガスを用いてもよい。

[0067] ただし、表面処理組成物を蒸気化する方法は、上記の方法に特に限定されない。

例えば、所定量の液体状態の表面処理組成物を気化室に導入して、表面処理組成物が全量蒸発するのに十分な加熱を行い、全量蒸発した後に蒸気9を、上記凹凸パターン表面に供給するべく、配管やノズルへ送り出す、バッチ式の蒸気化方法が挙げられる。

[0068] また、例えば、予め熱せられた小規模な気化部（例えば、配管の一部に加熱手段を設ける等）に表面処理組成物の液滴を滴下し、滴下の都度その全量の表面処理組成物が蒸発するようにして、該蒸気9を、上記凹凸パターン表面に供給するべく、配管やノズルへ送り出す、連続式の蒸気化方法が挙げられる。

[0069] なお、蒸気化の温度は、保護膜形成成分である上記シリル化剤の熱分解が引き起こされる恐れがない温度に抑えることが好ましい。

好ましい蒸気処理の条件としては、窒素ガスを導入し、上述のように得た蒸気と該窒素ガスの混合気体の組成が一定となってから上記凹凸パターン表

面に該混合気体を供給することが挙げられる。

処理中の基板付近の雰囲気温度すなわち蒸気の温度は、凹部４に保持されていた液体８の沸点よりも低いことが好ましい。これを満たすと、凹部に保持された液体８を表面処理組成物で置換する前に液体８が揮発しまうことを防ぐことができるため、凹凸パターン２のパターン倒れを抑制しやすくなる。

- [0070] 図３は、液体８を保持した凹部４に蒸気９を供する状態の模式図を示す。図４は、表面処理組成物により撥水性保護膜１１が形成された凹部４の状態の模式図を示す。図３、図４の模式図のウェハ１は、図１の $a-a'$ 断面の一部を示すものである。
- [0071] 図３、４に示すように、供給された蒸気９が、凹部４にて液体１０に状態変化し、凹部４に保持されていた液体８を液体１０が置換し、凹部４に液体１０が保持される。また、上記の状態変化を促進したり安定化させる目的で、ウェハ１や凹部４の温度を低くしたり、一定にする等の温度調整をしてもよい。
- [0072] ウェハ表面では、液体１０のシリル化剤が、ウェハ表面と反応し、上述の撥水性の官能基を有する部位がウェハ表面に固定されることによって、撥水性保護膜（保護膜１１）が形成される。
- [0073] 保護膜１１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。
- [0074] 第一のリンス溶液や水性洗浄溶液等のウェハ表面に保持された液体８を、表面処理組成物の蒸気９を液化した液体１０によって置換することにより、ウェハ１の表面における凹凸パターン２の表面が乾燥状態となる前に、表面改質処理、すなわち、保護膜１１の形成を行うことが可能となる。これにより、凹凸パターン２のパターン倒れを抑制できる。
- [0075] 必要に応じて、ウェハ表面に保持された液体１０に対して、加温処理、減圧処理、乾燥処理等の公知の手段を適用して、保護膜１１の形成を促進させ

てもよい。

[0076] 続いて、必要に応じて、保護膜 11 が形成されたウェハ表面を、第二のリンス溶液と接触させてもよい（第二リンス工程）。

第二のリンス溶液としては、第一のリンス溶液に例示したものをを用いることができる。

[0077] また、第二のリンス溶液として、複数種を用いても良い。例えば、水、イソプロパノール等の有機溶媒を、この順で接触させてリンスを行うことができる。

[0078] 第二リンス工程は、表面処理工程の後に、1回又は2回以上行ってよい。複数の第二リンス工程の間、第二リンス工程と表面処理工程との間に、他の工程が含まれてもよい。

[0079] 続いて、保護膜 11 の形成の後、必要に応じて、ウェハ 1 の表面を乾燥させる乾燥工程を行ってもよい。

乾燥工程により、ウェハ 1 の表面上に存在する液体を除去できる。

液体には、液体 10、第二のリンス溶液、または、これらの混合液が含まれてもよい。

乾燥手段としては、例えば、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、減圧乾燥などの公知の手段を用いてもよい。

[0080] 乾燥工程は、1回又は2回以上行ってもよく、例えば、表面処理工程の後や第二リンス工程の後に行ってもよい。なお、乾燥工程と第二リンス工程は交互に繰り返してもよい。

[0081] 続いて、ウェハ 1 の表面上の保護膜 11 を除去してもよい（除去工程）。

除去手段としては、加熱、UV照射、オゾン暴露、プラズマ照射、コロナ放電等が挙げられる。また、超臨界流体等の濃縮流体（酸、塩基、酸化剤を含んでもよい）による処理、蒸気処理を行ってもよい。これらを単独で用いても2種以上を組み合わせて用いてもよい。これらの処理は、大気圧下又は減圧下で行ってもよい。

[0082] 以上により、本実施形態の表面処理組成物を用いたウェハ1（半導体基板）が得られる。

[0083] 図1～4に示す製造方法は、ウェハパターンを対象とするものであるが、本発明はこれに限定されない。本実施形態の基板の製造方法は、レジストパターンを対象として、その洗浄・乾燥工程において本発明の表面処理組成物を用いることでレジストパターンの倒れを抑制することも可能である。

[0084] 上記の供給工程は、洗浄工程の後に実施する製造方法を説明したが、これに限定されず、凹凸パターン2に対して実施される様々な処理の後に実施してもよい。

基板の製造方法は、上記の工程以外にも、公知の処理を一または二以上組み合わせ合わせて用いてもよい。例えば、上記の除去工程の後に、プラズマ処理などの表面処理を行ってもよい。

[0085] 以上、本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することができる。また、本発明は上述の実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的を達成できる範囲での変形、改良等は本発明に含まれる。

実施例

[0086] 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。

[0087] [実施例1]

（表面処理組成物の調製）

シリル化剤としてトリメチルシリルジメチルアミン〔 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 〕（以降「TMSDMA」と略称する）5g、溶媒としてtert-ブチルベンゼン95gを混合し、表面処理組成物（以降「組成物」と略称する）を得た。

調製された直後の組成物は、下記に記載した要領で評価し、結果を表1に示した。

[0088] （組成物の水接触角の増大のし易さの評価（ウェハ表面に形成された撥水

性保護膜の接触角評価))

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。本発明では、組成物の蒸気でウェハを表面処理した際の撥水性付与効果について、評価を行った。

[0089] 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 1 1 (撥水性保護膜) 自体の接触角を正確に評価できない。

[0090] 水滴の接触角の評価は、J I S R 3 2 5 7 : 1 9 9 9 「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、水滴の接触角が非常に大きくなる。これは、W e n z e l 効果やC a s s i e 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。

[0091] そこで、本実施例では、上記組成物の蒸気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、下記の手順で評価を行った。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S i O₂層を有する、熱酸化膜付きシリコンウェハを用いた。

[0092] (1) シリコンウェハの洗浄

大きさが2 c m角の平滑な熱酸化膜付きシリコンウェハ (表面に厚さ1 μ mの熱酸化膜層を有するS i ウェハ; 協同インターナショナル製) を1質量%のフッ酸水溶液に25°Cで10分浸漬し、純水に25°Cで1分浸漬し、続いて、2-プロパノール (以降「i P A」と呼称する) に25°Cで1分浸漬した。

[0093] (2) シリコンウェハ表面への蒸気による表面処理

上記洗浄後にシリコンウェハを、i P Aを液盛りした状態で蒸気処理室に水平に配置し、上記にて調製した溶液状態の組成物を、下記の蒸気供給条件にて、蒸気化し該蒸気を蒸気処理室に供給した。

そして、50℃以下のウェハ表面にて供給した蒸気を液体に状態変化させて、ウェハ表面に保持されていたi P Aを該液体に置換した。

[0094] 上記組成物の蒸気供給条件：165℃に加熱された蒸気化室に、窒素ガスを2 dm³/分の流量で流しながら、0.01 g/秒の滴下速度で上記調製した溶液状態の組成物を滴下したところ、滴下全量が蒸気化した。該蒸気を即座に窒素ガスフローで蒸気処理室に供給した。当該処理を40秒間行った。

[0095] (3) シリコンウェハの洗浄

その後、シリコンウェハを蒸気処理室から取り出し、i P Aに25℃で1分浸漬した。最後に、シリコンウェハをi P Aから取出し、エアーを吹き付けて、表面のi P Aを除去した。

以上により、表面に保護膜が形成されたシリコンウェハを得た。

[0096] (4) 保護膜の水接触角測定

保護膜が形成されたウェハ表面上に純水2 μlを置き、J I S R 3 2 5 7 : 1 9 9 9 「基板ガラス表面のぬれ性試験方法」に準拠して、水滴とウェハ表面とのなす角（水接触角）を接触角計（協和界面科学製：C A - X型）で5点測定し、平均値及び標準偏差（ウェハ表面内の水接触角のバラつき）を算出した。

なお、上記(2)を行わず、(1)および(3)の処理を施して得られた、表面に保護膜が形成されていないシリコンウェハの表面における接触角は、10°未満であった。

[0097]

[表1]

表1

| | 組成物 | | | | シリル化剤と 溶媒の沸点差 [°C] | 評価 | |
|-------|---------|------------------------|-----------------------------|-------------------------------|--------------------------|----------------------|-------------------------|
| | シリル化剤 | 溶媒 | 溶媒中の 炭化水素溶媒の含有量 [質量%] | 組成物総量中、 シリル化剤の含有量 [質量%] | | 水接触角 (平均値) [°] | 水接触角 のバラツキ (標準偏差) |
| 実施例1 | TMSDMA | tert-ブチルベンゼン | 100 | 5 | 101 | 87 | 0.9 |
| 実施例2 | TMSDMA | 1,3,5-トリメチルベンゼン | 100 | 5 | 79 | 87 | 0.5 |
| 実施例3 | TMSDMA | 1,2,4-トリメチルベンゼン | 100 | 5 | 83 | 87 | 0.5 |
| 実施例4 | PDMSDMA | 1,2,4-トリメチルベンゼン | 100 | 5 | — | 91 | 0.6 |
| 実施例5 | BDMSDMA | 1,2,4-トリメチルベンゼン | 100 | 5 | — | 91 | 0.6 |
| 実施例6 | PDMSDMA | 1,2,4-トリメチルベンゼン | 100 | 3 | — | 90 | 0.6 |
| 実施例7 | BDMSDMA | 1,2,4-トリメチルベンゼン | 100 | 10 | — | 92 | 0.5 |
| 実施例8 | TMSDMA | 1,2,4-トリメチルベンゼン | 100 | 3 | 83 | 86 | 0.7 |
| 実施例9 | TMSDMA | 1,2,4-トリメチルベンゼン | 100 | 10 | 83 | 88 | 0.6 |
| 実施例10 | TMSDMA | tert-ブチルベンゼン | 100 | 3 | 101 | 86 | 0.9 |
| 実施例11 | TMSDMA | tert-ブチルベンゼン | 100 | 10 | 101 | 88 | 0.7 |
| 実施例12 | TMSDMA | 1,3,5-トリメチルベンゼン | 100 | 3 | 79 | 86 | 0.5 |
| 実施例13 | TMSDMA | 1,3,5-トリメチルベンゼン | 100 | 10 | 79 | 87 | 0.5 |
| 実施例14 | TMSDMA | エチルベンゼン | 100 | 5 | 50 | 86 | 0.7 |
| 実施例15 | TMSDMA | 1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン | 100 | 5 | 30 | 86 | 0.6 |
| 実施例16 | TMSDMA | 1,4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン | 100 | 5 | 31 | 86 | 0.4 |
| 実施例17 | TMSDMA | p-キシレン | 100 | 5 | 59 | 86 | 0.5 |
| 実施例18 | TMSDMA | n-デカン | 100 | 5 | 88 | 83 | 5.2 |
| 実施例19 | TMSDMA | n-ノナン | 100 | 5 | 64 | 85 | 2.3 |
| 実施例20 | TMSDMA | イソドデカン | 100 | 5 | 94 | 85 | 0.6 |
| 実施例21 | TMSDMA | エチルシクロヘキサノール | 100 | 5 | 46 | 83 | 0.6 |
| 実施例22 | TMSDMA | p-メンタン | 100 | 5 | 85 | 83 | 6.5 |
| 実施例23 | TMSDMA | ピナノール | 100 | 5 | 70 | 84 | 2.2 |
| 実施例24 | TMSDMA | 1,2,4-トリメチルベンゼン、イソドデカン | 100(60:40) | 10 | 83 | 87 | 0.6 |
| 実施例25 | TMSDMA | 1,3,5-トリメチルベンゼン、イソドデカン | 100(60:40) | 10 | 79 | 87 | 0.6 |
| 実施例26 | TMSDMA | tert-ブチルベンゼン、イソドデカン | 100(60:40) | 10 | 101 | 86 | 0.6 |
| 実施例27 | TMSDMA | 1,2,4-トリメチルベンゼン、PGMEA | 98 | 10 | 83 | 85 | 0.7 |
| 実施例28 | TMSDMA | 1,2,4-トリメチルベンゼン、PGMEA | 80 | 10 | 83 | 82 | — |
| 実施例29 | TMSDMA | tert-ブチルベンゼン、PGMEA | 98 | 10 | 101 | 84 | 0.7 |
| 実施例30 | TMSDMA | tert-ブチルベンゼン、PGMEA | 80 | 10 | 101 | 82 | — |
| 実施例31 | TMSDMA | ヘプタノール | 100 | 10 | 12 | 83 | 0.5 |
| 比較例1 | TMSDMA | 炭酸ジエチル、炭酸プロピレン | 0 | 5 | 41 | 80 | — |
| 比較例2 | TMSDMA | 1,2,4-トリメチルベンゼン、PGMEA | 70 | 5 | 83 | 80 | — |

[0098] [実施例2～実施例31、および比較例1～比較例2]

溶媒として表1に記載のものを用いた以外は、それぞれ実施例1と同様に組成物を調製して各種評価を行い、結果を表1に示した。表1中、シリル化剤と溶媒の沸点差の値は、公知の文献値又はカタログの値を用いて算出し、「—」は文献値等がなく未算出を示す。また、水接触角のバラツキの「—」は未測定を示す。

なお、実施例24の溶媒は、溶媒の総量中、1, 2, 4-トリメチルベンゼンが60質量%、イソドデカンが40質量%の混合溶媒であり、実施例25の溶媒は、1, 3, 5-トリメチルベンゼンが60質量%、イソドデカンが40質量%の混合溶媒であり、実施例26の溶媒は、tert-ブチルベ

ンゼンが60質量%、イソドデカンが40質量%の混合溶媒であり、実施例27の溶媒は、1, 2, 4-トリメチルベンゼンが98質量%、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート (PGMEA) が2質量%の混合溶媒であり、実施例28の溶媒は、1, 2, 4-トリメチルベンゼンが80質量%、PGMEAが20質量%の混合溶媒であり、実施例29の溶媒は、tert-ブチルベンゼンが98質量%、PGMEAが2質量%の混合溶媒であり、実施例30の溶媒は、tert-ブチルベンゼンが80質量%、PGMEAが20質量%の混合溶媒である。また、比較例1の溶媒は、溶媒の総量中、炭酸プロピレンが47質量%、炭酸ジエチルが53質量%となる混合溶媒であり、比較例2の溶媒は、溶媒の総量中、1, 2, 4-トリメチルベンゼンが70質量%、PGMEAが30質量%となる混合溶媒である。

また、実施例4と実施例6のシリル化剤は、プロピルジメチルシリルジメチルアミン [PDMSDMA : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$] であり、実施例5と実施例6のシリル化剤は、ブチルジメチルシリルジメチルアミン [BDMSDMA : $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$] である。

[0099] 実施例1～31の表面処理組成物の水接触角 (平均値) は、比較例1～2のものよりも大きいことから、本発明の表面処理組成物は従来のもの比べて水接触角を増大し易いと言える。

また、上記の実施例の中でも、溶媒として1, 2, 4-トリメチルベンゼン、1, 3, 5-トリメチルベンゼン、tert-ブチルベンゼン、エチルベンゼン、1, 3-ビス (トリフルオロメチル) ベンゼン、1, 4-ビス (トリフルオロメチル) ベンゼン、p-キシレン、n-ノナン、またはイソドデカンを用いた場合、水接触角をより増大し易い結果であった。

また、上記の実施例の中でも、溶媒として1, 2, 4-トリメチルベンゼン、1, 3, 5-トリメチルベンゼン、tert-ブチルベンゼン、エチルベンゼン、1, 3-ビス (トリフルオロメチル) ベンゼン、1, 4-ビス (トリフルオロメチル) ベンゼン、またはp-キシレンを用いた場合、より高

い水接触角が得られる上に、水接触角のバラつきも標準偏差が2.0より小さい結果であった。

[0100] この出願は、2022年4月11日に提出された日本出願特願2022-065098号および2022年8月12日に提出された日本出願特願2022-128657号を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

符号の説明

- [0101] 1 ウェハ
2 凹凸パターン
3 凸部
4 凹部
5 凹部の幅
6 凸部の高さ
7 凸部の幅
8 液体
9 蒸気
10 液体
11 保護膜

請求の範囲

- [請求項1] 表面に凹凸パターンを有するウェハの前記表面に蒸気として供給され、前記表面に撥水性保護膜を形成するために用いられる、シリル化剤および溶媒を含む表面処理組成物であって、
- 前記シリル化剤が、式(1)で表されるケイ素化合物を含み、
- $$(R^1)_3Si-X \quad (1)$$
- (ただし、 R^1 はそれぞれ独立して炭素数が1~10の炭化水素基、及び、水素原子の一部または全てがフッ素原子に置換された炭素数が1~10の炭化水素基からなる群より選択される基であり、 X はアミノ基である)
- 前記溶媒が、前記溶媒の総量100質量%中、75質量%以上の炭化水素溶媒を含む、表面処理組成物。
- [請求項2] 請求項1に記載の表面処理組成物であって、
- 前記炭化水素溶媒の含有量が、前記溶媒の総量100質量%中、97質量%以上である、表面処理組成物。
- [請求項3] 請求項1または2に記載の表面処理組成物であって、
- 前記炭化水素溶媒が、芳香族炭化水素を含む、表面処理組成物。
- [請求項4] 請求項1~3のいずれかに記載の表面処理組成物であって、
- 前記シリル化剤の含有量が、当該表面処理組成物100質量%中、0.3質量%以上30質量%以下である、表面処理組成物。
- [請求項5] 請求項1~4のいずれかに記載の表面処理組成物であって、
- 1気圧における前記溶媒の沸点と前記シリル化剤の沸点との沸点差(溶媒の沸点-シリル化剤の沸点)が20℃以上である、表面処理組成物。
- [請求項6] 請求項1~5のいずれかに記載の表面処理組成物であって、
- 前記ケイ素化合物が、トリメチルシリルジメチルアミン、トリメチルシリルジエチルアミン、N-(トリメチルシリル)-ターシャリー

ブチルアミン、およびヘキサメチルジシラザン、ならびにこれらのトリメチルシリルアミンの少なくとも1つのトリメチルシリル基がエチルジメチルシリル基、プロピルジメチルシリル基、ブチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、および、デシルジメチルシリル基のいずれかに置換された化合物、からなる群から選ばれる一又は二以上を含む、表面処理組成物。

[請求項7]

請求項1～6のいずれかに記載の表面処理組成物であって、

下記の手順で測定される、表面処理後のシリコンウェハ表面の水接触角が 80° 超である、表面処理組成物。

(手順)

表面に熱酸化膜層を有する平滑なシリコンウェハを1質量%のフッ酸水溶液に 25°C で10分浸漬し、純水に 25°C で1分、2-プロパノール (IPA) に 25°C で1分浸漬し、洗浄する。

洗浄後の前記シリコンウェハを、IPAを液盛りした状態で水平に配置し、当該表面処理組成物の蒸気をシリコンウェハに供給する。

続いて、前記シリコンウェハの前記表面において、前記蒸気を液体に状態変化させて、前記表面に保持されていたIPAを前記液体に置換する。

続いて、前記シリコンウェハをIPAに 25°C で1分浸漬する。

その後、前記シリコンウェハにエアーを吹き付けて、前記表面のIPAを除去する。

以上の工程により得られたシリコンウェハ表面上に対して、純水 $2\mu\text{l}$ を用いて、JIS R 3257:1999「基板ガラス表面のぬれ性試験方法」に準拠して、上記の水接触角を測定する。

[請求項8]

請求項1～7のいずれかに記載の表面処理組成物であって、

前記表面処理組成物が、非環状炭酸エステルを含まないか、前記表面処理組成物100質量%中2質量%以下で非環状炭酸エステルを含む表面処理組成物。

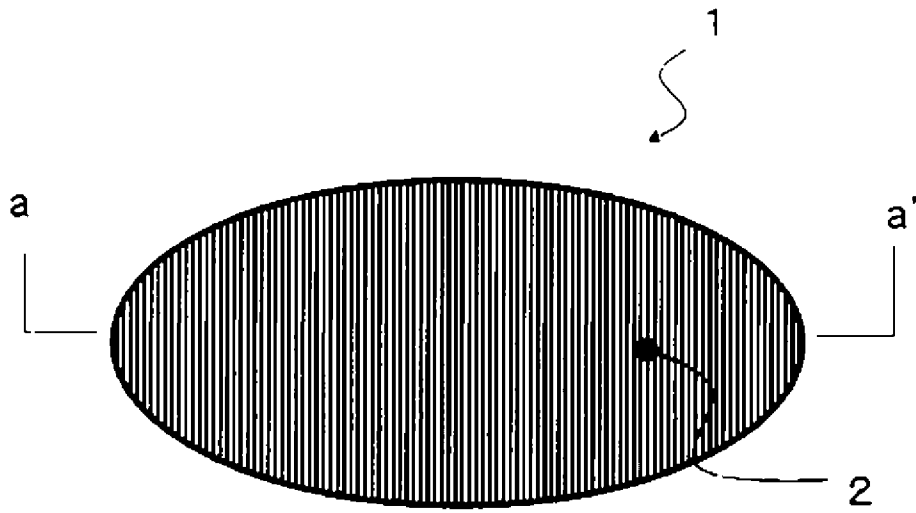
- [請求項9] 請求項1～8のいずれかに記載の表面処理組成物であって、
触媒を含まないか、前記表面処理組成物100質量%中2質量%以下の含有量で触媒を含む、表面処理組成物。
- [請求項10] 請求項1～9のいずれかに記載の表面処理組成物であって、
光散乱式液中粒子検出器を用いて測定される、 $0.2\mu\text{m}$ より大きい粒子の数が、当該表面処理組成物1mL当たり 1.0×10^4 個以下である、表面処理組成物。
- [請求項11] 請求項1～10のいずれかに記載の表面処理組成物であって、
誘導結合プラズマ質量分析法を用いて測定される、Na、Mg、Ca、Mn、Fe、Cu、Li、Al、Cr、Ni、ZnおよびAgの合計含有量が、当該表面処理組成物中、100質量ppb以下である、表面処理組成物。
- [請求項12] 表面に凹凸パターンを有するウェハを準備する工程と、
前記ウェハの前記表面に洗浄液を供給して洗浄する工程と、
前記洗浄液を保持した前記表面に表面処理組成物の蒸気を供給し、
前記表面において、前記蒸気を液体に状態変化させ、前記洗浄液を前記液体で置換し、前記表面の少なくとも一部に撥水性保護膜を形成する工程と、を含む、ウェハの製造方法であって、
前記表面処理組成物が、シリル化剤および溶媒を含み、
前記シリル化剤が、式(1)で表されるケイ素化合物を含み、
$$(R^1)_3Si-X \quad (1)$$

(ただし、 R^1 はそれぞれ独立して炭素数が1～10の炭化水素基、及び、水素原子の一部または全てがフッ素原子に置換された炭素数が1～10の炭化水素基からなる群より選択される基であり、 X はアミノ基である)
前記溶媒が、前記溶媒の総量100質量%中、75質量%以上の炭化水素溶媒を含む、
ウェハの製造方法。

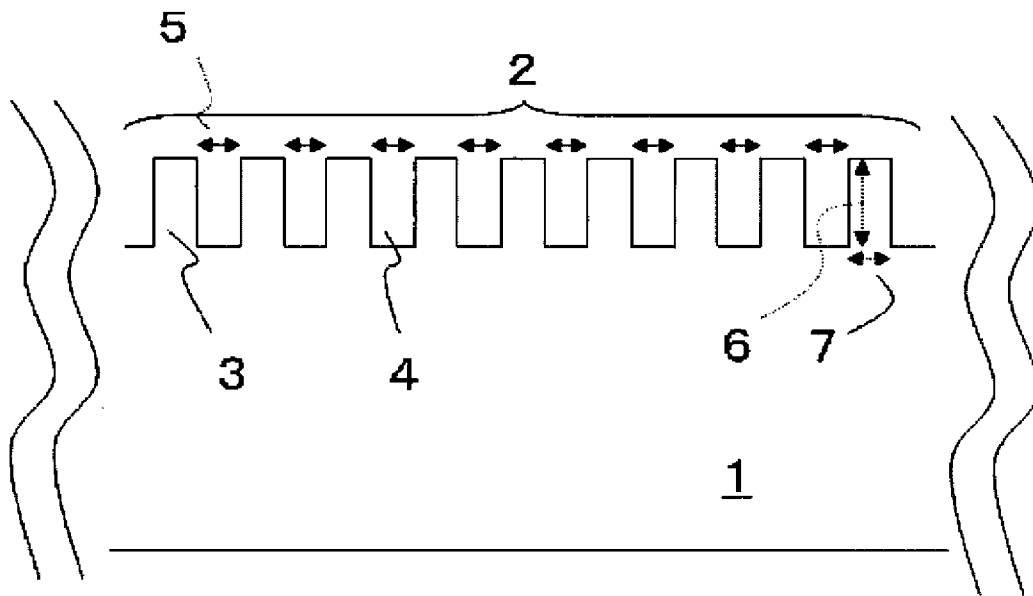
- [請求項13] 請求項12に記載のウェハの製造方法であって、
前記炭化水素溶媒の含有量が、前記溶媒の総量100質量%中、97質量%以上である、ウェハの製造方法。
- [請求項14] 請求項12または13に記載のウェハの製造方法であって、
前記表面処理組成物において、前記炭化水素溶媒が、芳香族炭化水素を含む、ウェハの製造方法。
- [請求項15] 請求項12～14のいずれかに記載のウェハの製造方法であって、
前記表面処理組成物において、前記シリル化剤の含有量が、当該表面処理組成物100質量%中、0.3質量%以上30質量%以下である、ウェハの製造方法。
- [請求項16] 請求項12～15のいずれかに記載のウェハの製造方法であって、
前記表面処理組成物において、1気圧における前記溶媒の沸点と前記シリル化剤の沸点との沸点差（溶媒の沸点－シリル化剤の沸点）が20℃以上である、ウェハの製造方法。
- [請求項17] 請求項12～16のいずれかに記載のウェハの製造方法であって、
前記表面処理組成物において、前記ケイ素化合物が、トリメチルシリルジメチルアミン、トリメチルシリルジエチルアミン、N-（トリメチルシリル）-ターシャリーブチルアミン、およびヘキサメチルジシラザン、ならびにこれらのトリメチルシリルアミンの少なくとも1つのトリメチルシリル基がエチルジメチルシリル基、プロピルジメチルシリル基、ブチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、および、デシルジメチルシリル基のいずれかに置換された化合物、からなる群から選ばれる一又は二以上を含む、ウェハの製造方法。
- [請求項18] 請求項12～17のいずれかに記載のウェハの製造方法であって、
前記表面処理組成物が、非環状炭酸エステルを含まないか、前記表面処理組成物100質量%中2質量%以下で非環状炭酸エステルを含むものである、ウェハの製造方法。

- [請求項19] 請求項12～18のいずれかに記載のウェハの製造方法であって、前記表面処理組成物が触媒を含まないか、前記表面処理組成物100質量%中2質量%以下の含有量で触媒を含むものである、ウェハの製造方法。
- [請求項20] 請求項12～19のいずれかに記載のウェハの製造方法であって、前記表面処理組成物において、光散乱式液中粒子検出器を用いて測定される、 $0.2\mu\text{m}$ より大きい粒子の数が、当該表面処理組成物1mL当たり 1.0×10^4 個以下である、ウェハの製造方法。
- [請求項21] 請求項12～20のいずれかに記載のウェハの製造方法であって、前記表面処理組成物において、誘導結合プラズマ質量分析法を用いて測定される、Na、Mg、Ca、Mn、Fe、Cu、Li、Al、Cr、Ni、ZnおよびAgの合計含有量が、当該表面処理組成物中、100質量ppb以下である、ウェハの製造方法。
- [請求項22] 請求項12～21のいずれかに記載のウェハの製造方法であって、前記ウェハの前記表面にIPAが保持された状態で、前記表面処理組成物の蒸気を供給する、ウェハの製造方法。
- [請求項23] 請求項12～22のいずれかに記載のウェハの製造方法であって、前記表面処理組成物の各成分の材料を混合する工程を含み、前記材料中の水分の総量が、材料の総量に対して2000質量ppm以下である、ウェハの製造方法。

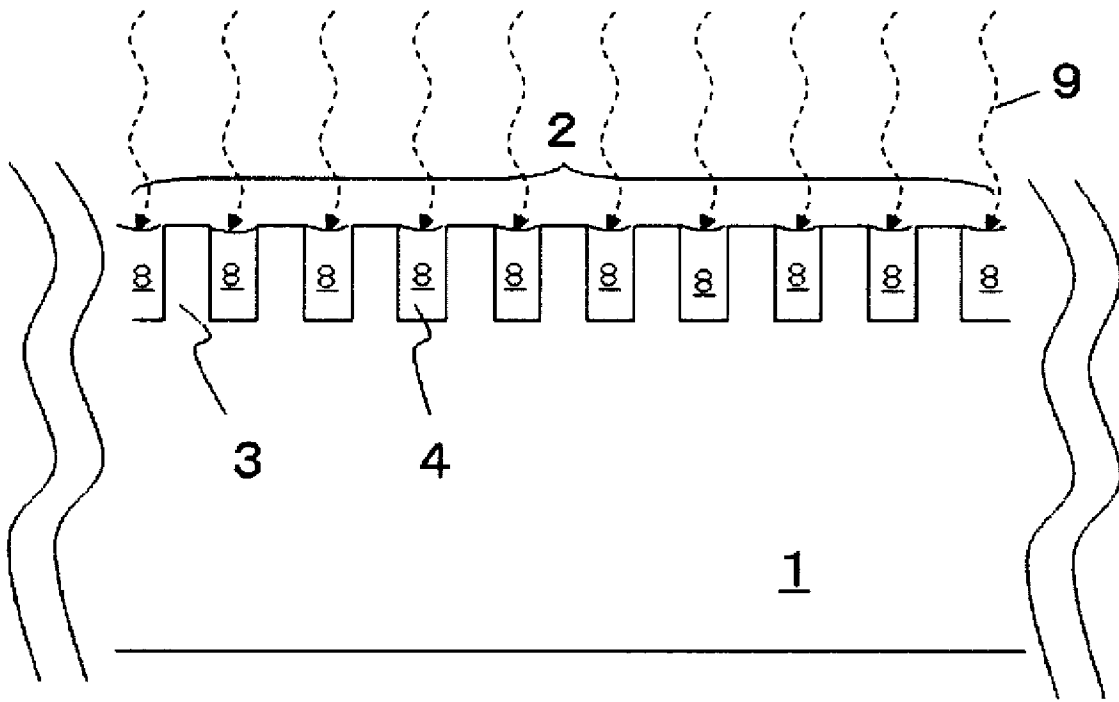
[図1]



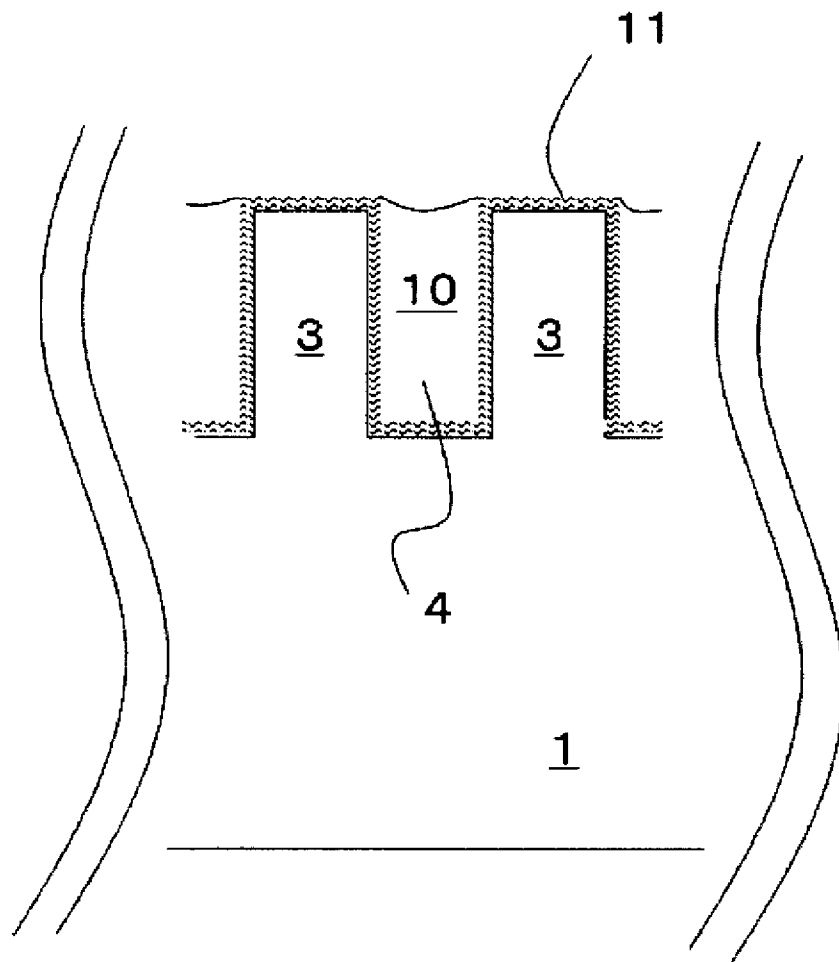
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/014102

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | |
|--|---|---|
| <i>H01L 21/304</i> (2006.01)i FI: H01L21/304 647A | | |
| 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 Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023 | | |
| 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 2019-80009 A (CENTRAL GLASS CO LTD) 23 May 2019 (2019-05-23) paragraphs [0017]-[0078] | 1-2, 4-13, 15-22 |
| Y | | 1-23 |
| X | JP 2017-168554 A (CENTRAL GLASS CO LTD) 21 September 2017 (2017-09-21) paragraphs [0023]-[0094], fig. 1-4 | 1-5, 7-16, 18-23 |
| Y | | 1-23 |
| X | WO 2019/159749 A1 (CENTRAL GLASS CO LTD) 22 August 2019 (2019-08-22) paragraphs [0011]-[0088], fig. 1-4 | 1-4, 7-15, 18-23 |
| Y | | 1-23 |
| Y | WO 2010/047196 A1 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) 29 April 2010 (2010-04-29) paragraphs [0024]-[0077], fig. 1 | 1-2, 4-13, 15-23 |
| Y | JP 2020-35793 A (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) 05 March 2020 (2020-03-05) paragraphs [0015]-[0145] | 1-2, 4-13, 15-23 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 13 June 2023 | | Date of mailing of the international search report 20 June 2023 |
| Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan | | Authorized officer Telephone No. |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/014102

| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|---|--|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| Y | JP 2010-192878 A (CENTRAL GLASS CO LTD) 02 September 2010 (2010-09-02) paragraphs [0023]-[0115], fig. 1-4 | 1-6, 8-23 |
| A | JP 2019-123860 A (CENTRAL GLASS CO LTD) 25 July 2019 (2019-07-25) entire text, all drawings | 1-23 |
| A | JP 2018-182112 A (CENTRAL GLASS CO LTD) 15 November 2018 (2018-11-15) entire text, all drawings | 1-23 |
| A | WO 2012/002346 A1 (CENTRAL GLASS CO LTD) 05 January 2012 (2012-01-05) entire text, all drawings | 1-23 |
| P, A | WO 2022/181530 A1 (CENTRAL GLASS CO LTD) 01 September 2022 (2022-09-01) entire text, all drawings | 1-23 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/014102

| Patent document cited in search report | | | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date (day/month/year) |
|--|-------------|----|-----------------------------------|--|-----------------------------------|
| JP | 2019-80009 | A | 23 May 2019 | (Family: none) | |
| JP | 2017-168554 | A | 21 September 2017 | US 2019/0074173 A1 paragraphs [0030]-[0124], fig. 1-4 | |
| | | | | WO 2017/159447 A1 | |
| WO | 2019/159749 | A1 | 22 August 2019 | US 2020/0339611 A1 paragraphs [0012]-[0130], fig. 1-4 | |
| | | | | CN 111699546 A | |
| | | | | KR 10-2020-0111781 A | |
| | | | | TW 201936619 A | |
| WO | 2010/047196 | A1 | 29 April 2010 | US 2011/0195190 A1 paragraphs [0043]-[0107], fig. 1 | |
| | | | | KR 10-2011-0086028 A | |
| | | | | TW 201025419 A | |
| | | | | JP 2010-103136 A | |
| | | | | JP 2010-129932 A | |
| JP | 2020-35793 | A | 05 March 2020 | US 2020/0062968 A1 paragraphs [0019]-[0234] | |
| | | | | KR 10-2020-0024099 A | |
| | | | | TW 202031803 A | |
| JP | 2010-192878 | A | 02 September 2010 | US 2011/0132397 A1 paragraphs [0030]-[0192], fig. 1-4 | |
| | | | | WO 2010/084826 A1 | |
| | | | | KR 10-2010-0119586 A | |
| | | | | TW 201033358 A | |
| | | | | SG 173043 A | |
| JP | 2019-123860 | A | 25 July 2019 | US 2020/0350176 A1 entire text, all drawings | |
| | | | | WO 2019/138870 A1 | |
| | | | | TW 201932575 A | |
| | | | | CN 111630633 A | |
| | | | | KR 10-2020-0108887 A | |
| | | | | SG 11202005846X A | |
| JP | 2018-182112 | A | 15 November 2018 | WO 2018/193841 A1 | |
| | | | | TW 201843731 A | |
| WO | 2012/002346 | A1 | 05 January 2012 | TW 201213523 A | |
| WO | 2022/181530 | A1 | 01 September 2022 | (Family: none) | |

| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01L 21/304(2006.01)i FI: H01L21/304 647A | | |
|---|---|------------------|
| 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）） 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 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023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 2019-80009 A（セントラル硝子株式会社）23.05.2019（2019-05-23） 段落[0017]-[0078] | 1-2, 4-13, 15-22 |
| Y | | 1-23 |
| X | JP 2017-168554 A（セントラル硝子株式会社）21.09.2017（2017-09-21） 段落[0023]-[0094], 図1-4 | 1-5, 7-16, 18-23 |
| Y | | 1-23 |
| X | WO 2019/159749 A1（セントラル硝子株式会社）22.08.2019（2019-08-22） 段落[0011]-[0088], 図1-4 | 1-4, 7-15, 18-23 |
| Y | | 1-23 |
| Y | WO 2010/047196 A1（東京応化工業株式会社）29.04.2010（2010-04-29） 段落[0024]-[0077], 図1 | 1-2, 4-13, 15-23 |
| Y | JP 2020-35793 A（東京応化工業株式会社）05.03.2020（2020-03-05） 段落[0015]-[0145] | 1-2, 4-13, 15-23 |
| Y | JP 2010-192878 A（セントラル硝子株式会社）02.09.2010（2010-09-02） 段落[0023]-[0115], 図1-4 | 1-6, 8-23 |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な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抵触するものではなく、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 13.06.2023 | 国際調査報告の発送日 20.06.2023 | |
| 名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 権限のある職員（特許庁審査官） 今井 聖和 5F 4666 電話番号 03-3581-1101 内線 3516 | |

| C. 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------|---|----------------|
| 引用文献の カテゴリ* | 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 2019-123860 A (セントラル硝子株式会社) 25.07.2019 (2019 - 07 - 25) 全文全図 | 1-23 |
| A | JP 2018-182112 A (セントラル硝子株式会社) 15.11.2018 (2018 - 11 - 15) 全文全図 | 1-23 |
| A | WO 2012/002346 A1 (セントラル硝子株式会社) 05.01.2012 (2012 - 01 - 05) 全文全図 | 1-23 |
| P, A | WO 2022/181530 A1 (セントラル硝子株式会社) 01.09.2022 (2022 - 09 - 01) 全文全図 | 1-23 |

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/014102

| 引用文献 | 公表日 | パテントファミリー文献 | 公表日 |
|-------------------|------------|--|-----|
| JP 2019-80009 A | 23.05.2019 | (ファミリーなし) | |
| JP 2017-168554 A | 21.09.2017 | US 2019/0074173 A1 段落[0030]-[0124], 図1-4 WO 2017/159447 A1 | |
| WO 2019/159749 A1 | 22.08.2019 | US 2020/0339611 A1 段落[0012]-[0130], 図1-4 CN 111699546 A KR 10-2020-0111781 A TW 201936619 A | |
| WO 2010/047196 A1 | 29.04.2010 | US 2011/0195190 A1 段落[0043]-[0107], 図1 KR 10-2011-0086028 A TW 201025419 A JP 2010-103136 A JP 2010-129932 A | |
| JP 2020-35793 A | 05.03.2020 | US 2020/0062968 A1 段落[0019]-[0234] KR 10-2020-0024099 A TW 202031803 A | |
| JP 2010-192878 A | 02.09.2010 | US 2011/0132397 A1 段落[0030]-[0192], 図1-4 WO 2010/084826 A1 KR 10-2010-0119586 A TW 201033358 A SG 173043 A | |
| JP 2019-123860 A | 25.07.2019 | US 2020/0350176 A1 全文全図 WO 2019/138870 A1 TW 201932575 A CN 111630633 A KR 10-2020-0108887 A SG 11202005846X A | |
| JP 2018-182112 A | 15.11.2018 | WO 2018/193841 A1 TW 201843731 A | |
| WO 2012/002346 A1 | 05.01.2012 | TW 201213523 A | |
| WO 2022/181530 A1 | 01.09.2022 | (ファミリーなし) | |