

## 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。

### 発明の背景

[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では、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、歩留まりが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 $\gamma$ 、もしくは、 $\cos \theta$ を小さくすれば、毛細管力を低減できると期待される。

[0007]  $P = 2 \times \gamma \times \cos \theta / S$  ( $\gamma$  : 表面張力、 $\theta$  : 接触角、 $S$  : パターン寸法)

[0008] 特許文献1には、 $\gamma$ 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、 $\gamma$ 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、 $\cos \theta$ 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。

[0009] また、特許文献2には、 $\cos \theta$ 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 $90^\circ$ 付近とすることで、 $\cos \theta$ 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。

[0010] 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。

[0011] 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る。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0012] 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

- [0013] 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シリコンウェハ用洗浄剤を提供することを課題とする。
- [0014] 本発明のシリコンウェハ用洗浄剤は、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、該シリコンウェハ用洗浄剤は少なくとも水系洗浄液と、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とを含み、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反応性部位と疎水性基を含む撥水性化合物と、少なくともアルコール溶媒を含む有機溶媒が混合されて含まれることを特徴とする。
- [0015] 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。
- [0016] 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。
- [0017] 本発明のシリコンウェハ用洗浄剤に含まれる水系洗浄液は、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、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に当該面の凹部に供給される。また、撥水性洗浄液の前記シリコンウェハへの供給を経ってから前記シリコンウェハへ供給されてもよい。さらには、撥水性洗浄液及び水系洗浄液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。
- [0018] 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、凹部の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。

[0019] 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、前記撥水性洗浄液を一旦保持することになる。この保持によって、凹部は撥水性化合物により撥水化された表面状態となる。本発明の撥水化された表面状態は、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。

[0020] 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反応性部位を含む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。従って、洗浄液が除去されるとき、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、該凹部表面の毛細管力が小さくなり、パターン倒れが生じにくくなる。前記の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該凹部表面の毛細管力は $2.1 \text{ MN/m}^2$ 以下であると、毛細管力が小さく、パターン倒れが生じにくいため好ましい。また、前記撥水化された表面状態は、光照射すること、シリコンウェハを加熱すること、及び、シリコンウェハをオゾン曝露することから選ばれる少なくとも1つの処理により除去できる。

[0021] また、撥水性洗浄液を、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と、アルコール溶媒が混合されて含まれることにより、短時間で前記凹部表面を十分に撥水化された表面状態としやすくなる。

[0022] 撥水性洗浄液において、前記撥水性化合物が、該撥水性洗浄液の総量100質量%に対して0.1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、99.9質量%超では、アルコールの効果（短時間で前記凹部表面を十分に撥水化できる）が小さくなる。

### 図面の簡単な説明

[0023] [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

[0024] 本発明のシリコンウェハ用洗浄剤は優れたパターン倒れ防止性を示すので、該洗浄剤を用いると、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中の洗浄工程が、スループットが低下することなく改善される。従って、本発明のシリコンウェハ用洗浄剤を用いて行われ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、生産性が高いものとなる。

[0025] 本発明の洗浄剤は、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。

[0026] 本発明のシリコンウェハ用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、水系洗浄液を当該面に供し、凹部に水系洗浄液を保持する工程

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Aで置換する工程

凹凸パターンの凹部表面を撥水化するための撥水性洗浄液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。

[0027] さらに、前記撥水性洗浄液を凹部に保持する工程の後で、凹部に保持され

た撥水性洗浄液を該撥水性洗浄液とは異なる洗浄液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。

[0028] 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すること、シリコンウェハを加熱すること、  
及び、シリコンウェハをオゾン曝露することから選ばれる少なくとも1つの  
処理を行う工程  
を有する。

[0029] 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すること、シリコンウェハを加熱すること、及び、シリコンウェハをオゾン曝露することから選ばれる少なくとも1つの処理を行う工程の間に、凹部に洗浄液Bを供し、該洗浄液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。

[0030] 前記撥水性洗浄液は、該撥水性洗浄液の総量100質量%に対して0.1～99.9質量%、好ましくは0.2～75質量%、さらに好ましくは0.3～50質量%の該撥水性化合物と、少なくともアルコール溶媒を含む有機溶媒が混合されて含まれるものである。撥水性化合物を0.1～99.9質量%含有することにより、短時間で前記凹部表面を均質に撥水化された表面状態としやすくなる。

[0031] 前記撥水性洗浄液は、少なくともアルコール溶媒を含む。該アルコール溶媒があると、前記撥水性化合物とシリコンウェハのSiとの反応が早くなり、短時間でシリコンウェハの凹部表面を十分に撥水化された表面状態としやすくなる。

[0032] 該アルコール溶媒の例としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、tert-ブ

タノール、i s o -ブタノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、1-オクタノールなどのアルキル基と1個の水酸基からなるアルコール、エチレングリコール、グリセリン、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、ジ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などの多価アルコールまたはその誘導体が挙げられる。

[0033] また、前記アルコール溶媒は、アルキル基と1個の水酸基からなるアルコールが好ましい。この場合、短時間でシリコンウェハの凹部表面を十分に撥水化された表面状態としやすくなる。さらに、アルキル基と1個の水酸基からなるアルコールの中でも、1級アルコール、または、2級アルコールは、短時間でシリコンウェハの凹部表面を十分に撥水化された表面状態としやすくなるので特に好ましい。

[0034] また、前記アルコール溶媒は、炭素数が10以下であることが好ましく、特に炭素数が6以下であることが好ましい。さらにまた、前記アルコール溶媒は、単独のものであっても、複数のアルコール溶媒の混合物であっても良い。

[0035] アルコール溶媒は、該撥水性化合物の総量100質量部に対して0.1～10000質量部、特に0.5～5000質量部とすると、短時間でシリコンウェハの凹部表面を十分に撥水化された表面状態としやすくなるので好ましい。

[0036] また、前記撥水性洗浄液は、アルコール溶媒以外の有機溶媒を含んでいても良い。前記撥水性化合物は、プロトン性溶媒と反応しやすいため、該アルコール溶媒以外の有機溶媒は、非プロトン性溶媒を用いると、短時間で撥水性を発現しやすくなるので特に好ましい。なお、非プロトン性溶媒は、非プロトン性極性溶媒と非プロトン性非極性溶媒の両方のことである。このよう

な非プロトン性溶媒としては、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、水酸基を持たない多価アルコールの誘導体、N-H結合を持たない含窒素化合物溶媒等が挙げられる。前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、前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、前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、前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、イソホロンなどがあり、前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-ジヒドロデカフルオロペンタン、ゼオローラH（日本ゼオン製）などのヒ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）、Novac HFE-7100、Novac HFE-7200、Novac 7300、Novac 7600（いずれも3M製）などのヒ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ヒ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ヒ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、前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、前記水酸基を持たない多価

アルコール誘導体の例としては、ジ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メ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、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、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、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メチルエーテルなどがあり、N-H結合を持たない含窒素化合物溶媒の例としては、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、トリエチルアミン、ピリジンなどがある。

[0037] また、前記アルコール溶媒以外の有機溶媒に不燃性のものを使うと、撥水性洗浄液が不燃性になる、あるいは、引火点が高くなって、該撥水性洗浄液の危険性が低下するので好ましい。含ハロゲン溶媒は不燃性のものが多く、不燃性含ハロゲン溶媒は不燃性有機溶媒として好適に使用できる。

[0038] この場合、前記アルコール溶媒以外の有機溶媒は、アルコール溶媒に対して、質量比で好ましくは2～95000倍、より好ましくは4～50000倍とされる。

[0039] また、ウェハを回転させながら前記撥水性洗浄液をウェハに供する場合、前記有機溶媒の沸点が低い場合、前記撥水性洗浄液がウェハ全面に濡れ広がる前に該洗浄液が乾燥しやすくなる。また、沸点が高い場合は粘性が高くなる傾向がある。このため、前記有機溶媒は沸点が70～220℃のものを用いるのが好ましい。このような溶媒としては、コストや他の洗浄液との溶解性（置換のしやすさ）を考慮すると、前記アルコールでは、1-プロパノール、2-プロパノール、前記アルコール以外の有機溶媒では、ジ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メチルエーテルアセテート、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、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、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メチルエーテル、シクロヘキサノンが好ましい。

[0040] 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。

[0041] なお、シリコンウェハとしては、自然酸化膜や熱酸化膜や気相合成膜（CVD膜など）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、該凹凸パターンの少なくとも一部が酸化ケイ素となるものも含まれる。また、シリコンや窒化ケイ素は、最表面が水や大気などとの接触により自然に酸化されて酸化ケイ素膜が表面に形成されることから、このようなものも使用できる。

[0042] また、シリコンおよび／または酸化ケイ素を含む複数の成分から構成されたウェハに対しても、該シリコンおよび／または酸化ケイ素表面を撥水化することができる。該複数の成分から構成されたウェハとしては、シリコンおよび／または自然酸化膜や熱酸化膜や気相合成膜（CVD膜など）などの酸化ケイ素膜が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および／または酸化ケイ素となるものも含まれる。

[0043] 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。

[0044] 本発明の好ましい態様では、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、水系洗浄液を当該面に供し、凹部に水系洗浄液を保持する。そして、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Aで置換する。該異なる洗浄液Aの好ましい例としては、本発明で特定する撥水性洗浄液、水、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種が混合されたもの等が挙げられる。特に、パターンのダメージや清浄度を考慮すると、本発明で特定する撥水性洗浄液、水、有機溶媒、あるいは、それらの混合物が特に好ましい。また、該異なる洗浄液Aとして該撥水性洗浄液以外を使用したときは、凹部4に該異なる洗浄液Aが保持された状態で、該異なる洗浄液Aを該撥水性洗浄液に置換していくことが好ましい。

[0045] また、該異なる洗浄液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、アルコール類、多価アルコールの誘導体、含窒素化合物溶媒等が挙げられる。

[0046] 前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、前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、前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、前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、イソホロンなどがあり、

前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-ジヒ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）、Novelc HFE-7100、Novelc HFE-7200、Novelc 7300、Novelc 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、前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、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、1, 3-プロパンジオールなどがあり、前記多価アルコールの誘導体の例としては、ジ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メチルエーテル、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、ジ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メ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、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、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、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メチルエーテルなどがあり、含窒素化合物溶媒の例としては、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。

[0047] 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。洗浄工程の際に、撥水性洗浄液が、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、撥水性洗浄液は図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り、凹部4が撥水化される。

[0048] 凹部4に前記撥水性洗浄液が一旦保持された状態から当該洗浄液とは異なる洗浄液への置換を経て、水系洗浄液を供する場合、凹部4に保持された撥水性洗浄液を、撥水性洗浄液とは異なる洗浄液Bと置換する。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、又は、有機溶媒、又は、前記水系洗浄液と有機溶媒の混合物、又は、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等が挙げられ、特に、パターンのダメージや清浄度を考慮すると、水系洗浄液、又は、有機溶媒、又は、前記水系洗浄液と有機溶媒の混合物が好ましい。また、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で、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。

[0049] また、前記異なる洗浄液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、含窒素化合物溶媒等が挙げられる。

[0050] 前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、前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、前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、前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、イソホロンなどがあり、前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-ジヒ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）、Novac HFE-7100、Novac HFE-7200、Novac 7300、Novac 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、前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、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、1, 3-プロパンジオールなどがあり、前記多価アルコールの誘導体の例としては、ジ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メチルエーテル、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、ジ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メ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、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、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、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メチルエーテルなどがあり、含窒素化合物溶媒の例としては、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。

[0051] 水系洗浄液の例としては、水、あるいは、水に有機溶媒、酸、アルカリのうち少なくとも1種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）とするものが挙げられる。特に、清浄度を考慮すると、水系洗浄液に水を用いることが好ましい。

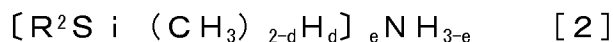
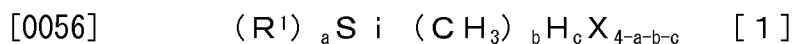
[0052] 撥水性化合物により撥水化された凹部4に水系洗浄液が保持された場合の模式図を図4に示す。図4の模式図のシリコンウェハは、図1のa－a'断面の一部を示すものである。凹部4の表面は撥水性化合物により撥水化された表面状態10となっている。そして、前記Siと化学的に結合可能なユニットによって、撥水化された表面状態10は、水系洗浄液9が凹部4から除去されるときもシリコンウェハ表面に保持されている。

[0053] 撥水性洗浄液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該凹部表面の毛細管力は $2.1 \text{ MN/m}^2$ 以下であることが好ましい。該毛細管力が $2.1 \text{ MN/m}^2$ 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 $1.5 \text{ MN/m}^2$ 以下が特に好ましく、 $1.0 \text{ MN/m}^2$ 以下がさらに好ましい。さらに、洗浄液との接触角を $90^\circ$ 付近に調整して毛細管力を限りなく $0.0 \text{ MN/m}^2$ に近づけることが理想的である。

[0054] また、撥水性洗浄液のシリコンウェハの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において、該反応性部位は、シラノール

基（ $\text{Si}-\text{OH}$ 基）と反応するものが挙げられ、その例として、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、ジアルキルアミノ基、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、 $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{COCF}_3$ 、イミダゾール環、オキサゾリジノン環、モルホリン環などの $\text{Si}-\text{N}$ 結合、アルコキシ基、アセトキシ基、トリフルオロアセトキシ基、 $-\text{OC}(\text{CH}_3)=\text{CHCOCH}_3$ 、 $-\text{OC}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{OC}(\text{CF}_3)=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ などの $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 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 $\text{Si}-\text{O}-\text{S}$ 結合、あるいは、ニトリル基などが挙げられる。また、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 $\text{C}-\text{F}$ 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、前記反応性部位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速やかに反応し、撥水性化合物がシロキサン結合を介してシリコンウェハの $\text{Si}$ と化学的に結合することによって、ウェハ表面を疎水性基で覆うことができるため、短時間で該ウェハの凹部表面の毛細管力を小さくできる。

[0055] さらに、撥水性洗浄液において、シリコンウェハの $\text{Si}$ 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が、下記一般式〔1〕および〔2〕からなる群から選ばれる少なくとも一つからなることが好ましい。



ここで、 $\text{R}^1$ は、それぞれ互いに独立して、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のフルオロアルキル鎖を含む1価の有機基である。 $\text{R}^2$ は、それぞれ互いに独立して、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のフルオロアルキル鎖を含む1価の有機基である。また、 $\text{X}$ は、それぞれ互いに独立して、ハロゲン基、アルコキシ基、アセトキシ基、トリフルオロアセトキシ基、 $-\text{OC}(\text{CH}_3)=\text{CHCOCH}_3$ 、 $-\text{OC}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{OC}(\text{CF}_3)=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ などの $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 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 $\text{Si}-\text{O}-\text{S}$ 結合、あるいは、ニトリル基などが挙げられる。

$\text{CF}_3$ ) = N-S i (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、-CO-NH-S i (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、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、ニトリル基、及び、S i と結合する元素が窒素の 1 価の有機基からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの基を示す。a は 1 ～ 3 の整数、b および c は、それぞれ、0 ～ 2 の整数であり、a と b と c の合計は 1 ～ 3 である。さらに、d は 0 ～ 2 の整数で、e は 1 ～ 3 の整数である。

[0057] また、前記一般式〔１〕の $R^1$ 、および、前記一般式〔２〕の $R^2$ は、それぞれ、 $C_mH_{2m+1}$  ( $m=1\sim 18$ )、または、 $C_nF_{2n+1}CH_2CH_2$  ( $n=1\sim 8$ )であることが特に好ましい。

[0058] 前記一般式 [1] で示される撥水性化合物としては、例えば、 $C_{18}H_{37}SiCl_3$ 、 $C_{10}H_{21}SiCl_3$ 、 $C_6H_{13}SiCl_3$ 、 $C_3H_7SiCl_3$ 、 $CH_3SiCl_3$ 、 $C_{18}H_{37}Si(CH_3)Cl_2$ 、 $C_{10}H_{21}Si(CH_3)Cl_2$ 、 $C_6H_{13}Si(CH_3)Cl_2$ 、 $C_3H_7Si(CH_3)Cl_2$ 、 $(CH_3)_2SiCl_2$ 、 $C_{18}H_{37}Si(CH_3)_2Cl$ 、 $C_{10}H_{21}Si(CH_3)_2Cl$ 、 $C_6H_{13}Si(CH_3)_2Cl$ 、 $C_3H_7Si(CH_3)_2Cl$ 、 $(CH_3)_3SiCl$ 、 $(CH_3)_2SiHCl$ などのアルキルクロシラン、あるいは、 $C_8F_{17}CH_2CH_2SiCl_3$ 、 $C_6F_{13}CH_2CH_2SiCl_3$ 、 $C_4F_9CH_2CH_2SiCl_3$ 、 $CF_3CH_2CH_2SiCl_3$ 、 $C_8F_{17}CH_2CH_2Si(CH_3)Cl_2$ 、 $C_6F_{13}CH_2CH_2Si(CH_3)Cl_2$ 、 $C_4F_9CH_2CH_2Si(CH_3)Cl_2$ 、 $CF_3CH_2CH_2Si(CH_3)Cl_2$ 、 $C_8F_{17}CH_2CH_2Si(CH_3)_2Cl$ 、 $C_6F_{13}CH_2CH_2Si(CH_3)_2Cl$ 、 $C_4F_9CH_2CH_2Si(CH_3)_2Cl$ 、 $CF_3CH_2CH_2Si(CH_3)_2Cl$ 、 $CF_3CH_2CH_2Si(CH_3)HCl$ のフルオロアルキルクロシラン、あるいは、前記クロシランのクロロ基を、ブロモ基などのクロロ基以外のハロゲン基、イソシアネート基、アルコキシ基、アセトキシ基、トリフルオロアセトキシ基、 $-OC(CH_3)=CHCOCH_3$ 、 $-OC(CH_3)=N-Si(CH_3)_3$ 、 $-OC(CF_3)=N-Si(CH_3)_3$ 、 $-CO-NH-Si(CH_3)_3$ 、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、ニトリル基、 $-NH_2$ 、 $-N(CH_3)_2$ 、 $-N(C_2H_5)_2$ 、 $-NHCOCH_3$ 、 $-N_3$ 、 $-N=C=S$ 、 $-N(CH_3)$

$\text{CH}_3) \text{COCH}_3$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3) \text{COCF}_3$ 、 $-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3) \text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{N}=\text{C}(\text{CF}_3) \text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{NHCO}-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{NHCO}-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、イミダゾール環、オキサゾリジノン環、モルホリン環に置き換えた撥水性化合物を用いることができる。

[0059] また、前記撥水性化合物の反応性部位が複数あると、該撥水性化合物が凝集しやすくなり、均質に撥水化された表面状態が得られにくくなる。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加熱時間を要するようになる。このため、該反応性部位の数を示す  $4-a-b-c$  は 1 であることがより好ましい。

[0060] 前記一般式 [2] で示される撥水性化合物としては、例えば、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NHSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NHSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_7$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NHSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_{13}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NHSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $\{(\text{CH}_3)_3\text{Si}\}_3\text{N}$ 、 $\{\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_2\}_3\text{N}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiNHSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NHSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NHSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NHSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NHSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$ 、 $\{\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\}_3\text{N}$  などを用いることができる。特に、前記一般式 [2] の  $e$  が 2 であるジシラザンが好ましい。

[0061] 上記で例示した撥水性化合物の中でも、短時間で凹部表面を十分に撥水化された表面状態としやすいという点から、前記一般式 [1] で  $X$  がクロロ基であるクロロシランが特に好ましい。

[0062] また、撥水性洗浄液中に水があると、撥水性化合物の反応性部位は、加水分解してシラノール基 ( $\text{Si}-\text{OH}$ ) となる。該反応性部位は、このシラノール基とも反応するため、その結果、撥水性化合物同士が結合して 2 量体化する。この 2 量体は、シリコンウェハの酸化ケイ素層のシラノール基との反

応性が低いため、シリコンウェハ表面を撥水化するのに要する時間が長くなる。このため、前記撥水性洗浄液の溶媒には、水以外、すなわち、前記少なくともアルコール溶媒を含む有機溶媒が使用される。

[0063] なお、前記撥水性洗浄液の溶媒には、微量の水分が存在してもよい。ただし、この水分が溶媒に大量に含まれると、撥水性化合物は該水分によって加水分解して反応性が低下することがある。このため、溶媒中の水分量は低くすることが好ましく、該水分量は、前記撥水性化合物と混合したときに、該撥水性化合物に対して、モル比で3モル倍未満とすることが好ましく、より好ましくは1モル倍、さらに0.5モル倍未満にすることが特に好ましい。

[0064] また、撥水性洗浄液には、前記撥水性化合物とウェハ表面の反応を促進させるために、触媒が添加されても良い。このような触媒として、トリフルオロ酢酸、無水トリフルオロ酢酸、ペンタフルオロプロキオン酸、無水ペンタフルオロプロキオン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、無水トリフルオロメタンスルホン酸、硫酸、塩化水素などの水を含まない酸、アンモニア、アルキルアミン、ジアルキルアミンなどの塩基、硫化アンモニウム、酢酸カリウム、メチルヒドロキシアミン塩酸塩などの塩、および、スズ、アルミニウム、チタンなどの金属錯体や金属塩、および、クロロシラン、トリメチルシリルトリフルオロアセトナート、トリメチルシリルトリフルオロメタンスルホネートなどが好適に用いられる。特に、触媒効果や清浄度を考慮すると、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、硫酸、塩化水素などの水を含まない酸、および、クロロシラン、トリメチルシリルトリフルオロアセトナート、トリメチルシリルトリフルオロメタンスルホネートなどが好ましい。

[0065] 触媒の添加量は、前記撥水性化合物の総量100質量%に対して、0.001～5質量%が好ましい。添加量が少なくなると触媒効果が低下するので好ましくない。また、過剰に多くしても触媒効果は向上せず、逆に、ウェハ表面を侵食したり、不純物としてウェハに残留する懸念もある。このため、前記触媒添加量は、0.005～3質量%が特に好ましい。

- [0066] さらにまた、撥水性洗浄液は、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、 $0 \sim 160^{\circ}\text{C}$ 、特には $10 \sim 120^{\circ}\text{C}$ で保持されることが好ましい。撥水性洗浄液の温度は、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。
- [0067] 次に、撥水性化合物により撥水化された凹部4に保持された洗浄液を除去し、さらに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すること、シリコンウェハを加熱すること、及び、シリコンウェハをオゾン曝露することから選ばれる少なくとも1つの処理を行う工程  
を有することが好ましい。
- [0068] 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、前記撥水性洗浄液を凹部に保持する工程の後で、凹部に保持された撥水性洗浄液と該撥水性洗浄液とは異なる洗浄液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、撥水性洗浄液、あるいは、該異なる洗浄液Bでも良い。
- [0069] 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。
- [0070] シリコンウェハ表面を光照射すること、シリコンウェハを加熱すること、及び、シリコンウェハをオゾン曝露することから選ばれる少なくとも1つの処理を行う工程では、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。
- [0071] 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  $58 \sim 80 \text{ kcal/mol}$ 、 $83 \text{ kcal/mol}$ 、 $116 \text{ kcal/mol}$  に相当するエネルギーである  $350 \sim 450 \text{ nm}$ 、 $340 \text{ nm}$ 、 $240 \text{ nm}$  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、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： $365 \text{ nm}$ 、測定波長範囲： $310 \sim 400 \text{ nm}$ ]）の測定値で  $100 \text{ mW/cm}^2$  以上が好ましく、 $200 \text{ mW/cm}^2$  以上が特に好ましい。なお、照射強度が  $100 \text{ mW/cm}^2$  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。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前記撥水化された表面状態 10 を除去できるので好ましい。

[0072] 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オゾンが発生させ、該オゾン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。また、光照射しながらシリコンウェハを加熱してもよい。

[0073] シリコンウェハを加熱する場合、 $400 \sim 700^\circ\text{C}$ 、好ましくは、 $500 \sim 700^\circ\text{C}$  でシリコンウェハの加熱を行う。この加熱時間は、 $1 \sim 60 \text{ min}$ 、好ましくは  $10 \sim 30 \text{ min}$  の保持で行うことが好ましい。また、当該工程では、オゾン暴露、プラズマ照射、コロナ放電などを併用してもよい。また、シリコンウェハを加熱しながら光照射を行ってもよい。

[0074] シリコン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シリコンウェハ表面に供することが好ましい。シリコン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。

- [0075] 前記のシリコンウェハ表面の撥水化された表面状態 10 を除去する工程では、前記光照射処理、前記加熱処理、前記オゾン曝露処理を組み合わせることによって、効率的に前記表面状態 10 を除去することができる。また、当該工程では、プラズマ照射、コロナ放電などを併用してもよい。

## 実施例

- [0076] 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、公知文献等に記載されているように、既に確立された技術であるので、本発明では、撥水性洗浄液の評価を中心に行った。また、背景技術等で述べた式

$$P = 2 \times \gamma \times \cos \theta / S$$
（ $\gamma$ ：表面張力、 $\theta$ ：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該凹部表面の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。

- [0077] 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できない。

- [0078] 撥水性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  $\mu$ 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。

[0079] そこで、本発明では撥水性洗浄液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、評価を行った。

[0080] 詳細を下記に述べる。以下では、撥水性洗浄液が供されたシリコンウェハの評価方法、撥水性洗浄液の調製、そして、シリコンウェハに撥水性洗浄液を供した後の評価結果が述べられる。

[0081] [撥水性洗浄液が供されたシリコンウェハの評価方法]

撥水性洗浄液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。

[0082] (1) 撥水性洗浄液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2 $\mu$ 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。

[0083] (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。

[0084] 
$$P = 2 \times \gamma \times \cos \theta / S$$

[0085] ここで、 $\gamma$ は表面張力、 $\theta$ 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:45nm、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<sup>2</sup>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<sup>2</sup>となる。そこで、中間の2.1MN/m<sup>2</sup>を目標とし、水が保持されたときの毛細管力が2.1MN/m<sup>2</sup>以下になれば合格(表中で○と表記)とした。

[0086] (3) 撥水性洗浄液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。

[0087] ・ランプ：アイグラフィックス製MO15-L312（強度：1.5kW）

・照度：下記条件における測定値が128mW/cm<sup>2</sup>

・測定装置：紫外線強度計（コニカミノルタセンシング製、UM-10）

・受光部：UM-360

（受光波長：310～400nm、ピーク波長：365nm）

・測定モード：放射照度測定

[0088] (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

原子間力電子顕微鏡（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、撥水性洗浄液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。

[0089] [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<sub>L</sub>、X<sub>R</sub>、Y<sub>B</sub>、Y<sub>T</sub>は、それぞれ、X座標、Y座標の測定範囲を示す。S<sub>0</sub>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<sub>R</sub> - X<sub>L</sub>) × (Y<sub>B</sub> - Y<sub>T</sub>) 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。

[0090] [実施例 1]

(1) 撥水性洗浄液の調製

撥水性化合物としてトリメチルクロロシラン  $[(CH_3)_3SiCl]$  ; 3 g、アルコール溶媒として2-プロパノール (iPA) ; 5 g とアルコール溶媒以外の有機溶媒としてトルエン ; 92 g との混合溶媒を混合し、約 5 min 攪拌して、撥水性洗浄液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 3 質量%、撥水性洗浄液の総量に対するアルコール溶媒の濃度（以降「アルコール濃度」と記載する）が 5 質量%の撥水性洗浄液を得た。

[0091] (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  $1 \mu m$  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 2 min 浸漬し、次いで純水に 1 min、アセトンに 1 min 浸漬した。

[0092] (3) シリコンウェハ表面への撥水性洗浄液による表面処理

シリコンウェハを、上記「(1) 撥水性洗浄液の調製」で調製した撥水性洗浄液に  $20^\circ C$  で 10 min 浸漬させた。その後、シリコンウェハを iPA に 1 min 浸漬し、次いで、水系洗浄液としての純水に 1 min 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。

[0093] 得られたウェハを上記「撥水性洗浄液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  $10^\circ$  未満であったものが、表面処理後の接触角は  $70^\circ$  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  $1.1 MN/m^2$  となり、毛細管力は小さかった。また、UV 照射後の接触角は  $10^\circ$  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  $0.5 nm$  未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さ

らにUV照射後に撥水性洗浄液の残渣は残らないことが確認できた。

[0094] [表1]

|        | 撥水性洗浄液                                                                                               |                       |                       |                       | 撥水性洗浄液の<br>表面処理前の処理 |            |             | 撥水性洗浄液の<br>表面処理後の処理 |    |    |                  | 評価結果                |                                       |                                    |                       |
|--------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|------------|-------------|---------------------|----|----|------------------|---------------------|---------------------------------------|------------------------------------|-----------------------|
|        | 撥水性化合物<br>濃度<br>[質量%]                                                                                | 70-100<br>濃度<br>[質量%] | 70-100<br>濃度<br>[質量%] | 70-100<br>濃度<br>[質量%] | 水洗後の洗浄に<br>用いる溶媒    | 温度<br>[°C] | 時間<br>[min] | 乾燥                  | 水洗 | 乾燥 | 初期<br>接触角<br>[°] | 表面処理後<br>接触角<br>[°] | 毛細管力<br>[MN/m <sup>2</sup> ]<br><計算値> | 撥水化された<br>表面状態の<br>除去性<br>(接触角[°]) | 表面<br>平滑性<br>(Ra[nm]) |
|        |                                                                                                      |                       |                       |                       |                     |            |             |                     |    |    |                  |                     |                                       |                                    |                       |
| 実施例 1  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl                                                                 | 3                     | IPA                   | 5                     | 70-100              | 20         | 10          | なし                  | あり | あり | <10              | Q(70)               | Q(1.1)                                | Q(<10)                             | Q(<0.5)               |
| 実施例 2  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl                                                                 | 1                     | IPA                   | 5                     | 70-100              | 20         | 10          | なし                  | あり | あり | <10              | Q(66)               | Q(1.3)                                | Q(<10)                             | Q(<0.5)               |
| 実施例 3  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl                                                                 | 3                     | IPA                   | 10                    | 70-100              | 20         | 10          | なし                  | あり | あり | <10              | Q(68)               | Q(1.2)                                | Q(<10)                             | Q(<0.5)               |
| 実施例 4  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl                                                                 | 3                     | nPA                   | 5                     | 70-100              | 20         | 10          | なし                  | あり | あり | <10              | Q(70)               | Q(1.1)                                | Q(<10)                             | Q(<0.5)               |
| 実施例 5  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl                                                                 | 3                     | IPA                   | 5                     | 70-100              | 20         | 10          | なし                  | あり | あり | <10              | Q(70)               | Q(1.1)                                | Q(<10)                             | Q(<0.5)               |
| 実施例 6  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl                                                                 | 3                     | 1-ブタノール               | 5                     | 70-100              | 20         | 10          | なし                  | あり | あり | <10              | Q(70)               | Q(1.1)                                | Q(<10)                             | Q(<0.5)               |
| 実施例 7  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl                                                                 | 3                     | 1-ブタノール               | 5                     | 70-100              | 20         | 10          | なし                  | あり | あり | <10              | Q(70)               | Q(1.1)                                | Q(<10)                             | Q(<0.5)               |
| 実施例 8  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl                                                                 | 3                     | IPA                   | 5                     | AE3000              | 20         | 10          | なし                  | あり | あり | <10              | Q(72)               | Q(1.0)                                | Q(<10)                             | Q(<0.5)               |
| 実施例 9  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl                                                                 | 3                     | IPA                   | 5                     | HFE-7100            | 20         | 10          | なし                  | あり | あり | <10              | Q(76)               | Q(0.8)                                | Q(<10)                             | Q(<0.5)               |
| 実施例 10 | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl                                                                 | 3                     | IPA                   | 5                     | CTFP                | 20         | 10          | なし                  | あり | あり | <10              | Q(72)               | Q(1.0)                                | Q(<10)                             | Q(<0.5)               |
| 実施例 11 | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl                                                                 | 3                     | IPA                   | 5                     | DCTFP               | 20         | 10          | なし                  | あり | あり | <10              | Q(72)               | Q(1.0)                                | Q(<10)                             | Q(<0.5)               |
| 実施例 12 | CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl                 | 3                     | IPA                   | 5                     | 70-100              | 20         | 10          | なし                  | あり | あり | <10              | Q(66)               | Q(1.3)                                | Q(<10)                             | Q(<0.5)               |
| 実施例 13 | CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl | 3                     | IPA                   | 5                     | 70-100              | 20         | 10          | なし                  | あり | あり | <10              | Q(70)               | Q(1.1)                                | Q(<10)                             | Q(<0.5)               |
| 実施例 14 | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl                                                                 | 3                     | IPA                   | 5                     | 70-100              | 20         | 10          | なし                  | あり | あり | <10              | Q(70)               | Q(1.1)                                | Q(<10)                             | Q(<0.5)               |
| 実施例 15 | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl                                                                 | 3                     | IPA                   | 5                     | HFE-7100            | 20         | 10          | なし                  | あり | あり | <10              | Q(74)               | Q(0.9)                                | Q(<10)                             | Q(<0.5)               |
| 実施例 16 | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl                                                                 | 3                     | IPA                   | 5                     | CTFP                | 20         | 10          | なし                  | あり | あり | <10              | Q(72)               | Q(1.0)                                | Q(<10)                             | Q(<0.5)               |
| 実施例 17 | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl                                                                 | 3                     | nPA                   | 5                     | HFE-7100            | 20         | 10          | なし                  | あり | あり | <10              | Q(80)               | Q(0.8)                                | Q(<10)                             | Q(<0.5)               |
| 実施例 18 | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl                                                                 | 3                     | nPA                   | 5                     | CTFP                | 20         | 10          | なし                  | あり | あり | <10              | Q(78)               | Q(0.7)                                | Q(<10)                             | Q(<0.5)               |
| 実施例 19 | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl                                                                 | 5                     | nPA                   | 5                     | HFE-7100            | 20         | 10          | なし                  | あり | あり | <10              | Q(82)               | Q(0.4)                                | Q(<10)                             | Q(<0.5)               |
| 実施例 20 | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl                                                                 | 10                    | nPA                   | 5                     | HFE-7100            | 20         | 10          | なし                  | あり | あり | <10              | Q(82)               | Q(0.4)                                | Q(<10)                             | Q(<0.5)               |
| 実施例 21 | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl                                                                 | 50                    | nPA                   | 5                     | HFE-7100            | 20         | 10          | なし                  | あり | あり | <10              | Q(84)               | Q(0.3)                                | Q(<10)                             | Q(<0.5)               |
| 実施例 22 | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl                                                                 | 5                     | nPA                   | 95                    | -                   | 20         | 10          | なし                  | あり | あり | <10              | Q(74)               | Q(0.9)                                | Q(<10)                             | Q(<0.5)               |
| 実施例 23 | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl                                                                 | 10                    | nPA                   | 90                    | -                   | 20         | 10          | なし                  | あり | あり | <10              | Q(78)               | Q(0.7)                                | Q(<10)                             | Q(<0.5)               |
| 実施例 24 | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl                                                                 | 50                    | nPA                   | 90                    | -                   | 20         | 10          | なし                  | あり | あり | <10              | Q(80)               | Q(0.6)                                | Q(<10)                             | Q(<0.5)               |
| 実施例 25 | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl                                                                 | 3                     | IPA                   | 5                     | HFE-7100            | 20         | 10          | なし                  | なし | あり | <10              | Q(74)               | Q(0.9)                                | Q(<10)                             | Q(<0.5)               |

## [0095] [実施例 2]

撥水性化合物濃度を 1 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  $66^{\circ}$  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  $1.3 \text{ MN/m}^2$  となり、毛細管力は小さかった。また、UV 照射後の接触角は  $10^{\circ}$  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  $0.5 \text{ nm}$  未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらに UV 照射後に撥水性洗浄液の残渣は残らないことが確認できた。

## [0096] [実施例 3]

アルコール濃度を 10 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  $68^{\circ}$  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  $1.2 \text{ MN/m}^2$  となり、毛細管力は小さかった。また、UV 照射後の接触角は  $10^{\circ}$  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  $0.5 \text{ nm}$  未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらに UV 照射後に撥水性洗浄液の残渣は残らないことが確認できた。

## [0097] [実施例 4]

アルコール溶媒に 1-プロパノール (nPA) 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  $70^{\circ}$  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  $1.1 \text{ MN/m}^2$  となり、毛細管力は小さかった。また、UV 照射後の接触角は  $10^{\circ}$  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  $0.5 \text{ nm}$  未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらに UV 照射後に撥水性洗浄液の残渣は残らないことが確認できた。

## [0098] [実施例 5]

アルコール溶媒にエタノール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  $70^{\circ}$  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 $1.1 \text{ MN/m}^2$ となり、毛細管力は小さかった。また、UV照射後の接触角は $10^\circ$ 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 $0.5 \text{ nm}$ 未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらにUV照射後に撥水性洗浄液の残渣は残らないことが確認できた。

[0099] [実施例 6]

アルコール溶媒に1-ブタノール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 $70^\circ$ 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 $1.1 \text{ MN/m}^2$ となり、毛細管力は小さかった。また、UV照射後の接触角は $10^\circ$ 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 $0.5 \text{ nm}$ 未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらにUV照射後に撥水性洗浄液の残渣は残らないことが確認できた。

[0100] [実施例 7]

アルコール溶媒に1-ヘキサノール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 $70^\circ$ 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 $1.1 \text{ MN/m}^2$ となり、毛細管力は小さかった。また、UV照射後の接触角は $10^\circ$ 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 $0.5 \text{ nm}$ 未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらにUV照射後に撥水性洗浄液の残渣は残らないことが確認できた。

[0101] [実施例 8]

撥水性洗浄液中のアルコール溶媒以外の有機溶媒として、フッ素系溶剤（旭硝子製アサヒクリンAE3000：ハイドロフルオロエーテル）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 $72^\circ$ 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 $1.0 \text{ MN/m}^2$ となり、毛細管力は小さかった。また、UV照射後の接触角は $10^\circ$ 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照射後に撥水性洗浄液の残渣は残らないことが確認できた。

[0102] [実施例 9]

撥水性洗浄液中のアルコール溶媒以外の有機溶媒として、フッ素系溶剤（住友3M製Novoc HFE-7100：ハイドロフルオロエーテル）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<sup>2</sup>となり、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照射後に撥水性洗浄液の残渣は残らないことが確認できた。

[0103] [実施例 10]

撥水性洗浄液中のアルコール溶媒以外の有機溶媒として、1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン（CTFP）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72°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1.0MN/m<sup>2</sup>となり、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照射後に撥水性洗浄液の残渣は残らないことが確認できた。

[0104] [実施例 11]

撥水性洗浄液中のアルコール溶媒以外の有機溶媒として、1,2ジクロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン（DCTFP）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72°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1.0MN/m<sup>2</sup>となり、毛細管力は小さかった。また、UV照射後

の接触角は $10^{\circ}$ 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 $R_a$ 値は $0.5\text{ nm}$ 未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらにUV照射後に撥水性洗浄液の残渣は残らないことが確認できた。

[0105] [実施例 1 2]

撥水性化合物にトリフルオロプロピルジメチルクロロシラン $[\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]$ 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 $66^{\circ}$ 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 $1.3\text{ MN/m}^2$ となり、毛細管力は小さかった。また、UV照射後の接触角は $10^{\circ}$ 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 $R_a$ 値は $0.5\text{ nm}$ 未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらにUV照射後に撥水性洗浄液の残渣は残らないことが確認できた。

[0106] [実施例 1 3]

撥水性化合物にノナフルオロヘキシルジメチルクロロシラン $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]$ 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 $70^{\circ}$ 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 $1.1\text{ MN/m}^2$ となり、毛細管力は小さかった。また、UV照射後の接触角は $10^{\circ}$ 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 $R_a$ 値は $0.5\text{ nm}$ 未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらにUV照射後に撥水性洗浄液の残渣は残らないことが確認できた。

[0107] [実施例 1 4]

上記「(2) シリコンウェハの洗浄」でシリコンウェハをフッ酸水溶液に $2\text{ min}$ 浸漬した後、純水に $1\text{ min}$ 、IPAに $1\text{ min}$ 浸漬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 $70^{\circ}$ 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 $1.1\text{ MN/m}^2$ となり、毛細管力は小さかった。また、UV照

射後の接触角は $10^{\circ}$ 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 $R_a$ 値は $0.5\text{ nm}$ 未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらにUV照射後に撥水性洗浄液の残渣は残らないことが確認できた。

[0108] [実施例 15]

撥水性洗浄液中のアルコール溶媒以外の有機溶媒をHFE-7100とした以外はすべて実施例 14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 $74^{\circ}$ 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 $0.9\text{ MN/m}^2$ となり、毛細管力は小さかった。また、UV照射後の接触角は $10^{\circ}$ 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 $R_a$ 値は $0.5\text{ nm}$ 未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらにUV照射後に撥水性洗浄液の残渣は残らないことが確認できた。

[0109] [実施例 16]

撥水性洗浄液中のアルコール溶媒以外の有機溶媒をCTFPとした以外はすべて実施例 14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 $72^{\circ}$ 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 $1.0\text{ MN/m}^2$ となり、毛細管力は小さかった。また、UV照射後の接触角は $10^{\circ}$ 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 $R_a$ 値は $0.5\text{ nm}$ 未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらにUV照射後に撥水性洗浄液の残渣は残らないことが確認できた。

[0110] [実施例 17]

アルコール溶媒に1-プロパノール(nPA)を用いた以外はすべて実施例 15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 $80^{\circ}$ 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 $0.6\text{ MN/m}^2$ となり、毛細管力は小さかった。また、UV照射後の接触角は $10^{\circ}$ 未満であり撥水化された表面状態は除去できた。さらに、U

V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照射後に撥水性洗浄液の残渣は残らないことが確認できた。

[0111] [実施例18]

撥水性洗浄液中のアルコール溶媒以外の有機溶媒をCTFPとした以外はすべて実施例17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78°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0.7MN/m<sup>2</sup>となり、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照射後に撥水性洗浄液の残渣は残らないことが確認できた。

[0112] [実施例19]

撥水性化合物濃度を5質量%とした以外はすべて実施例17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82°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0.4MN/m<sup>2</sup>となり、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照射後に撥水性洗浄液の残渣は残らないことが確認できた。

[0113] [実施例20]

撥水性化合物濃度を10質量%とした以外はすべて実施例17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82°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0.4MN/m<sup>2</sup>となり、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照射後に撥水性洗浄液の残渣は残らないことが確認できた。

## [0114] [実施例 2 1]

撥水性化合物濃度を 50 質量%とした以外はすべて実施例 17 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  $84^{\circ}$  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  $0.3 \text{ MN/m}^2$  となり、毛細管力は小さかった。また、UV 照射後の接触角は  $10^{\circ}$  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  $R_a$  値は  $0.5 \text{ nm}$  未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらに UV 照射後に撥水性洗浄液の残渣は残らないことが確認できた。

## [0115] [実施例 2 2]

撥水性洗浄液中の有機溶媒を 1-プロパノール (nPA) のみとした以外はすべて実施例 19 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  $74^{\circ}$  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  $0.9 \text{ MN/m}^2$  となり、毛細管力は小さかった。また、UV 照射後の接触角は  $10^{\circ}$  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  $R_a$  値は  $0.5 \text{ nm}$  未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらに UV 照射後に撥水性洗浄液の残渣は残らないことが確認できた。

## [0116] [実施例 2 3]

撥水性化合物濃度を 10 質量%とした以外はすべて実施例 22 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  $78^{\circ}$  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  $0.7 \text{ MN/m}^2$  となり、毛細管力は小さかった。また、UV 照射後の接触角は  $10^{\circ}$  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  $R_a$  値は  $0.5 \text{ nm}$  未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらに UV 照射後に撥水性洗浄液の残渣は残らないことが確認できた。

## [0117] [実施例 2 4]

撥水性化合物濃度を 50 質量%とした以外はすべて実施例 22 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  $80^{\circ}$  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 $0.6 \text{ MN/m}^2$ となり、毛細管力は小さかった。また、UV照射後の接触角は $10^\circ$ 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 $0.5 \text{ nm}$ 未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらにUV照射後に撥水性洗浄液の残渣は残らないことが確認できた。

[0118] [実施例 25]

上記「(3) シリコンウェハ表面への撥水性洗浄液による表面処理」でシリコンウェハを撥水性洗浄液に浸漬した後、純水に $1 \text{ min}$ 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、撥水化された表面状態のウェハを得た以外はすべて実施例 15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 $74^\circ$ 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 $0.9 \text{ MN/m}^2$ となり、毛細管力は小さかった。また、UV照射後の接触角は $10^\circ$ 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 $0.5 \text{ nm}$ 未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらにUV照射後に撥水性洗浄液の残渣は残らないことが確認できた。

[0119] [実施例 26]

撥水性洗浄液中のアルコール溶媒以外の有機溶媒をCTFPとした以外はすべて実施例 25と同じとした。評価結果は表 2に示すとおり、表面処理後の接触角は $72^\circ$ 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 $1.0 \text{ MN/m}^2$ となり、毛細管力は小さかった。また、UV照射後の接触角は $10^\circ$ 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 $0.5 \text{ nm}$ 未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらにUV照射後に撥水性洗浄液の残渣は残らないことが確認できた。

[0120]

[表2]

|        | 撥水性洗浄液                                                             |             |                      |              |                | 撥水性洗浄液の<br>表面処理後の処理  |            |             | 評価結果             |                     |                                       |                                    |                       |
|--------|--------------------------------------------------------------------|-------------|----------------------|--------------|----------------|----------------------|------------|-------------|------------------|---------------------|---------------------------------------|------------------------------------|-----------------------|
|        | 撥水性化合物<br>濃度<br>[質量%]                                              | 有機溶媒        |                      | 70℃以上<br>の溶媒 | 70℃以上の<br>有機溶媒 | 水<br>洗後の洗浄に<br>用いる溶媒 | 浸漬         |             | 初期<br>接触角<br>[°] | 表面処理後<br>接触角<br>[°] | 毛細管力<br>(MN/m <sup>2</sup> )<br><計算値> | 撥水化された<br>表面状態の<br>除去性<br>(接触角[°]) | 表面<br>平滑性<br>(Ra[nm]) |
|        |                                                                    | アルコール<br>溶媒 | アルコール<br>濃度<br>[質量%] |              |                |                      | 温度<br>[°C] | 時間<br>[min] |                  |                     |                                       |                                    |                       |
| 実施例 26 | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>                  | IPA         | 5                    | CTFP         | IPA            | IPA                  | 20         | 10          | <10              | O(72)               | O(1.0)                                | O(<10)                             | O(<0.5)               |
| 実施例 27 | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>                  | IPA         | 5                    | DCFP         | IPA            | IPA                  | 20         | 10          | <10              | O(72)               | O(1.0)                                | O(<10)                             | O(<0.5)               |
| 実施例 28 | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>                  | IPA         | 5                    | HFE-7100     | IPA            | IPA                  | 20         | 10          | <10              | O(74)               | O(0.9)                                | O(<10)                             | O(<0.5)               |
| 実施例 29 | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>                  | IPA         | 5                    | HFE-7100     | IPA            | IPA                  | 20         | 10          | <10              | O(72)               | O(1.0)                                | O(<10)                             | O(<0.5)               |
| 実施例 30 | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>                  | IPA         | 5                    | CTFP         | IPA            | IPA                  | 20         | 10          | <10              | O(72)               | O(1.0)                                | O(<10)                             | O(<0.5)               |
| 実施例 31 | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>                  | IPA         | 5                    | HFE-7100     | IPA            | IPA                  | 20         | 10          | <10              | O(74)               | O(0.9)                                | O(<10)                             | O(<0.5)               |
| 実施例 32 | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>                  | IPA         | 5                    | CTFP         | IPA            | IPA                  | 20         | 10          | <10              | O(72)               | O(1.0)                                | O(<10)                             | O(<0.5)               |
| 実施例 33 | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>                  | IPA         | 5                    | HFE-7100     | IPA            | IPA                  | 20         | 10          | <10              | O(74)               | O(0.9)                                | O(<10)                             | O(<0.5)               |
| 実施例 34 | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>                  | IPA         | 5                    | CTFP         | IPA            | IPA                  | 20         | 10          | <10              | O(72)               | O(1.0)                                | O(<10)                             | O(<0.5)               |
| 実施例 35 | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>                  | IPA         | 5                    | DCFP         | IPA            | IPA                  | 20         | 10          | <10              | O(72)               | O(1.0)                                | O(<10)                             | O(<0.5)               |
| 実施例 36 | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>                  | IPA         | 5                    | HFE-7100     | IPA            | IPA                  | 20         | 10          | <10              | O(74)               | O(0.9)                                | O(<10)                             | O(<0.5)               |
| 実施例 37 | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>                  | IPA         | 5                    | CTFP         | IPA            | IPA                  | 20         | 10          | <10              | O(72)               | O(1.0)                                | O(<10)                             | O(<0.5)               |
| 実施例 38 | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>                  | IPA         | 5                    | DCFP         | IPA            | IPA                  | 20         | 10          | <10              | O(72)               | O(1.0)                                | O(<10)                             | O(<0.5)               |
| 実施例 39 | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>                  | IPA         | 5                    | IPA          | IPA, HFE-7100  | IPA, HFE-7100        | 20         | 10          | <10              | O(70)               | O(1.1)                                | O(<10)                             | O(<0.5)               |
| 実施例 40 | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>                  | IPA         | 5                    | HFE-7100     | IPA, HFE-7100  | IPA, HFE-7100        | 20         | 10          | <10              | O(74)               | O(0.9)                                | O(<10)                             | O(<0.5)               |
| 実施例 41 | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>                  | IPA         | 5                    | HFE-7100     | IPA, HFE-7100  | IPA, HFE-7100        | 20         | 10          | <10              | O(74)               | O(0.9)                                | O(<10)                             | O(<0.5)               |
| 実施例 42 | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>                  | IPA         | 5                    | CTFP         | IPA, HFE-7100  | IPA, HFE-7100        | 20         | 10          | <10              | O(72)               | O(1.0)                                | O(<10)                             | O(<0.5)               |
| 実施例 43 | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>                  | IPA         | 5                    | DCFP         | IPA, HFE-7100  | IPA, HFE-7100        | 20         | 10          | <10              | O(72)               | O(1.0)                                | O(<10)                             | O(<0.5)               |
| 実施例 44 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl | IPA         | 5                    | HFE-7100     | IPA, HFE-7100  | IPA, HFE-7100        | 20         | 10          | <10              | O(78)               | O(0.7)                                | O(<10)                             | O(<0.5)               |
| 実施例 45 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl | IPA         | 5                    | HFE-7100     | IPA, HFE-7100  | IPA, HFE-7100        | 20         | 10          | <10              | O(82)               | O(0.5)                                | O(<10)                             | O(<0.5)               |
| 比較例 1  | 処理せず                                                               | —           | —                    | —            | —              | 7t <sub>1</sub>      | —          | —           | <10              | x(3.2)              | x(3.1)                                | —                                  | —                     |
| 比較例 2  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub> の加水分解物           | IPA         | 94.8                 | —            | —              | 7t <sub>2</sub>      | 20         | 10          | <10              | x(14)               | x(3.1)                                | —                                  | —                     |

[0121]

[実施例 27]

撥水性洗浄液中のアルコール溶媒以外の有機溶媒をDCTFPとした以外はすべて実施例25と同じとした。評価結果は表2に示すとおり、表面処理後の接触角は $72^{\circ}$ 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 $1.0\text{ MN/m}^2$ となり、毛細管力は小さかった。また、UV照射後の接触角は $10^{\circ}$ 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 $0.5\text{ nm}$ 未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらにUV照射後に撥水性洗浄液の残渣は残らないことが確認できた。

[0122] [実施例28]

上記「(3) シリコンウェハ表面への撥水性洗浄液による表面処理」でシリコンウェハを撥水性洗浄液に浸漬した後、エアーを吹き付けて、表面の撥水性洗浄液を除去した。次いで、IPAに $1\text{ min}$ 浸漬し、純水に $1\text{ min}$ 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することによって、撥水化された表面状態のウェハを得た以外はすべて実施例15と同じとした。評価結果は表2に示すとおり、表面処理後の接触角は $74^{\circ}$ 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 $0.9\text{ MN/m}^2$ となり、毛細管力は小さかった。また、UV照射後の接触角は $10^{\circ}$ 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 $0.5\text{ nm}$ 未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらにUV照射後に撥水性洗浄液の残渣は残らないことが確認できた。

[0123] [実施例29]

上記「(3) シリコンウェハ表面への撥水性洗浄液による表面処理」でシリコンウェハを撥水性洗浄液に浸漬した後、エアーを吹き付けて、表面の撥水性洗浄液を除去した。次いで、IPAに $1\text{ min}$ 浸漬し、最後に、シリコンウェハをIPAから取出し、エアーを吹き付けて表面のIPAを除去することによって、撥水化された表面状態のウェハを得た以外はすべて実施例15と同じとした。評価結果は表2に示すとおり、表面処理後の接触角は $72$

° 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  $1.0 \text{ MN/m}^2$  となり、毛細管力は小さかった。また、UV照射後の接触角は  $10^\circ$  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  $R_a$  値は  $0.5 \text{ nm}$  未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらにUV照射後に撥水性洗浄液の残渣は残らないことが確認できた。

[0124]      [実施例 30]

撥水性洗浄液中のアルコール溶媒以外の有機溶媒をCTFPとした以外はすべて実施例29と同じとした。評価結果は表2に示すとおり、表面処理後の接触角は  $72^\circ$  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  $1.0 \text{ MN/m}^2$  となり、毛細管力は小さかった。また、UV照射後の接触角は  $10^\circ$  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  $R_a$  値は  $0.5 \text{ nm}$  未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらにUV照射後に撥水性洗浄液の残渣は残らないことが確認できた。

[0125]      [実施例 31]

上記「(3) シリコンウェハ表面への撥水性洗浄液による表面処理」でシリコンウェハを撥水性洗浄液に浸漬した後、エアーを吹き付けて、表面の撥水性洗浄液を除去した。次いで、純水に  $1 \text{ min}$  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することによって、撥水化された表面状態のウェハを得た以外はすべて実施例15と同じとした。評価結果は表2に示すとおり、表面処理後の接触角は  $74^\circ$  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  $0.9 \text{ MN/m}^2$  となり、毛細管力は小さかった。また、UV照射後の接触角は  $10^\circ$  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  $R_a$  値は  $0.5 \text{ nm}$  未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらにUV照射後に撥水性洗浄液の残渣は残らないことが確認できた。

[0126]      [実施例 32]

撥水性洗浄液中のアルコール溶媒以外の有機溶媒をCTFPとした以外は

すべて実施例 3 1 と同じとした。評価結果は表 2 に示すとおり、表面処理後の接触角は  $72^{\circ}$  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  $1.0 \text{ MN/m}^2$  となり、毛細管力は小さかった。また、UV 照射後の接触角は  $10^{\circ}$  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  $R_a$  値は  $0.5 \text{ nm}$  未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらに UV 照射後に撥水性洗浄液の残渣は残らないことが確認できた。

[0127] [実施例 3 3]

上記「(3) シリコンウェハ表面への撥水性洗浄液による表面処理」でシリコンウェハを撥水性洗浄液から取出した後、エアーを吹き付けて、撥水化された表面状態のウェハを得た以外はすべて実施例 1 5 と同じとした。評価結果は表 2 に示すとおり、表面処理後の接触角は  $74^{\circ}$  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  $0.9 \text{ MN/m}^2$  となり、毛細管力は小さかった。また、UV 照射後の接触角は  $10^{\circ}$  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  $R_a$  値は  $0.5 \text{ nm}$  未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらに UV 照射後に撥水性洗浄液の残渣は残らないことが確認できた。

[0128] [実施例 3 4]

撥水性洗浄液中のアルコール溶媒以外の有機溶媒を CTFP とした以外はすべて実施例 3 3 と同じとした。評価結果は表 2 に示すとおり、表面処理後の接触角は  $72^{\circ}$  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  $1.0 \text{ MN/m}^2$  となり、毛細管力は小さかった。また、UV 照射後の接触角は  $10^{\circ}$  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  $R_a$  値は  $0.5 \text{ nm}$  未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらに UV 照射後に撥水性洗浄液の残渣は残らないことが確認できた。

[0129] [実施例 3 5]

撥水性洗浄液中のアルコール溶媒以外の有機溶媒を DCTFP とした以外

はすべて実施例 33 と同じとした。評価結果は表 2 に示すとおり、表面処理後の接触角は  $72^{\circ}$  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  $1.0 \text{ MN/m}^2$  となり、毛細管力は小さかった。また、UV 照射後の接触角は  $10^{\circ}$  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  $R_a$  値は  $0.5 \text{ nm}$  未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらに UV 照射後に撥水性洗浄液の残渣は残らないことが確認できた。

[0130] [実施例 36]

上記「(3) シリコンウェハ表面への撥水性洗浄液による表面処理」でシリコンウェハを撥水性洗浄液に浸漬した後、IPA に  $1 \text{ min}$  浸漬し、最後に、シリコンウェハを IPA から取出し、エアーを吹き付けて表面の IPA を除去することによって、撥水化された表面状態のウェハを得た以外はすべて実施例 15 と同じとした。評価結果は表 2 に示すとおり、表面処理後の接触角は  $74^{\circ}$  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  $0.9 \text{ MN/m}^2$  となり、毛細管力は小さかった。また、UV 照射後の接触角は  $10^{\circ}$  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  $R_a$  値は  $0.5 \text{ nm}$  未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらに UV 照射後に撥水性洗浄液の残渣は残らないことが確認できた。

[0131] [実施例 37]

撥水性洗浄液中のアルコール溶媒以外の有機溶媒を CTFP とした以外はすべて実施例 36 と同じとした。評価結果は表 2 に示すとおり、表面処理後の接触角は  $72^{\circ}$  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  $1.0 \text{ MN/m}^2$  となり、毛細管力は小さかった。また、UV 照射後の接触角は  $10^{\circ}$  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  $R_a$  値は  $0.5 \text{ nm}$  未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらに UV 照射後に撥水性洗浄液の残渣は残らないことが確認できた。

## [0132] [実施例 38]

撥水性洗浄液中のアルコール溶媒以外の有機溶媒を D C T F P とした以外はすべて実施例 36 と同じとした。評価結果は表 2 に示すとおり、表面処理後の接触角は  $72^{\circ}$  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  $1.0 \text{ MN/m}^2$  となり、毛細管力は小さかった。また、UV 照射後の接触角は  $10^{\circ}$  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  $R_a$  値は  $0.5 \text{ nm}$  未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらに UV 照射後に撥水性洗浄液の残渣は残らないことが確認できた。

## [0133] [実施例 39]

上記「(2) シリコンウェハの洗浄」でシリコンウェハをフッ酸水溶液に  $2 \text{ min}$  浸漬した後、純水に  $1 \text{ min}$  浸漬し、i P A に  $1 \text{ min}$  浸漬し、トルエンに  $1 \text{ min}$  浸漬した以外はすべて実施例 1 と同じとした。評価結果は表 2 に示すとおり、表面処理後の接触角は  $70^{\circ}$  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  $1.1 \text{ MN/m}^2$  となり、毛細管力は小さかった。また、UV 照射後の接触角は  $10^{\circ}$  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  $R_a$  値は  $0.5 \text{ nm}$  未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらに UV 照射後に撥水性洗浄液の残渣は残らないことが確認できた。

## [0134] [実施例 40]

上記「(2) シリコンウェハの洗浄」でシリコンウェハをフッ酸水溶液に  $2 \text{ min}$  浸漬した後、純水に  $1 \text{ min}$  浸漬し、i P A に  $1 \text{ min}$  浸漬し、H F E-7100 に  $1 \text{ min}$  浸漬した以外はすべて実施例 15 と同じとした。評価結果は表 2 に示すとおり、表面処理後の接触角は  $74^{\circ}$  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  $0.9 \text{ MN/m}^2$  となり、毛細管力は小さかった。また、UV 照射後の接触角は  $10^{\circ}$  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  $R_a$  値は  $0.5 \text{ nm}$  未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらに UV 照

射後に撥水性洗浄液の残渣は残らないことが確認できた。

[0135] [実施例 4 1]

上記「(2) シリコンウェハの洗浄」でシリコンウェハをフッ酸水溶液に 2 m i n 浸漬した後、純水に 1 m i n 浸漬した以外はすべて実施例 1 5 と同じとした。評価結果は表 2 に示すとおり、表面処理後の接触角は  $74^{\circ}$  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  $0.9 \text{ MN/m}^2$  となり、毛細管力は小さかった。また、UV 照射後の接触角は  $10^{\circ}$  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  $R_a$  値は  $0.5 \text{ nm}$  未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらに UV 照射後に撥水性洗浄液の残渣は残らないことが確認できた。

[0136] [実施例 4 2]

撥水性洗浄液中のアルコール溶媒以外の有機溶媒を C T F P とした以外はすべて実施例 4 1 と同じとした。評価結果は表 2 に示すとおり、表面処理後の接触角は  $72^{\circ}$  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  $1.0 \text{ MN/m}^2$  となり、毛細管力は小さかった。また、UV 照射後の接触角は  $10^{\circ}$  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  $R_a$  値は  $0.5 \text{ nm}$  未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらに UV 照射後に撥水性洗浄液の残渣は残らないことが確認できた。

[0137] [実施例 4 3]

撥水性洗浄液中のアルコール溶媒以外の有機溶媒を D C T F P とした以外はすべて実施例 4 1 と同じとした。評価結果は表 2 に示すとおり、表面処理後の接触角は  $72^{\circ}$  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  $1.0 \text{ MN/m}^2$  となり、毛細管力は小さかった。また、UV 照射後の接触角は  $10^{\circ}$  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  $R_a$  値は  $0.5 \text{ nm}$  未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらに UV 照射後に撥水性洗浄液の残渣は残らないことが確認できた。

## [0138] [実施例 4 4]

撥水性化合物にエチルジメチルクロロシラン〔 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 〕を用いた以外はすべて実施例 1 5 と同じとした。評価結果は表 2 に示すとおり、表面処理後の接触角は  $78^\circ$  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  $0.7 \text{ MN/m}^2$  となり、毛細管力は小さかった。また、UV 照射後の接触角は  $10^\circ$  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  $R_a$  値は  $0.5 \text{ nm}$  未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらに UV 照射後に撥水性洗浄液の残渣は残らないことが確認できた。

## [0139] [実施例 4 5]

撥水性化合物にプロピルジメチルクロロシラン〔 $\text{C}_3\text{H}_7\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 〕を用いた以外はすべて実施例 1 5 と同じとした。評価結果は表 2 に示すとおり、表面処理後の接触角は  $82^\circ$  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  $0.5 \text{ MN/m}^2$  となり、毛細管力は小さかった。また、UV 照射後の接触角は  $10^\circ$  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  $R_a$  値は  $0.5 \text{ nm}$  未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらに UV 照射後に撥水性洗浄液の残渣は残らないことが確認できた。

## [0140] [比較例 1]

シリコンウェハに撥水性洗浄液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、撥水化されていない表面状態のウェハを評価した。評価結果は表 2 に示すとおり、ウェハの接触角は  $3^\circ$  と低く、水が保持されたときの毛細管力は  $3.2 \text{ MN/m}^2$  と大きかった。

## [0141] [比較例 2]

トリメチルクロロシラン；  $3.0 \text{ g}$ 、iPA；  $94.6 \text{ g}$  を混合し、次いで、 $0.1 \text{ N}$  硝酸水溶液（ $\text{pH} 1$ ）；  $2.4 \text{ g}$  を添加し、約 24 時間室温で攪拌して、撥水性洗浄液を得た以外は、実施例 1 と同じとした。すなわち、本比較例では、反応性部位が加水分解した撥水性化合物を含む撥水性洗浄

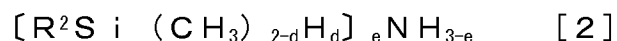
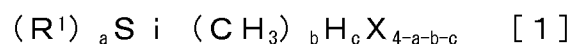
液を用いた。評価結果は表 2 に示すとおり、表面処理後の接触角は  $14^{\circ}$  と低く、水が保持されたときの毛細管力は  $3.1 \text{ MN/m}^2$  と大きかった。

### 符号の説明

- [0142]
- 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、該シリコンウェハ用洗浄剤は少なくとも水系洗浄液と、洗浄過程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とを含み、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反応性部位と疎水性基を含む撥水性化合物と、少なくともアルコール溶媒を含む有機溶媒とが混合されて含まれることを特徴とするシリコンウェハ用洗浄剤。
- [請求項2] 前記アルコール溶媒は、炭素数が10以下のアルコールからなる群から選ばれる少なくとも一つであ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。
- [請求項3] 前記撥水性化合物が、下記一般式[1]および[2]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または請求項2に記載のシリコンウェハ用洗浄剤。



ここで、 $R^1$ は、それぞれ互いに独立して、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のフルオロアルキル鎖を含む1価の有機基を表す。 $R^2$ は、それぞれ互いに独立して、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のフルオロアルキル鎖を含む1価の有機基を表す。また、 $X$ は、それぞれ互いに独立して、ハロゲン基、アルコキシ基、アセトキシ基、トリフルオロアセトキシ基、 $-OC(CH_3)=CHCOCH_3$ 、 $-OC(CH_3)=N-Si(CH_3)_3$ 、 $-OC(CF_3)=N-Si(CH_3)_3$ 、 $-CO-NH-Si(CH_3)_3$ 、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、ニトリル基、及び、 $Si$ と結合する元素が窒素の1価の有機基からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を表す。 $a$ は1～3の整数であり、 $b$ および $c$ は、

それぞれ、0～2の整数であり、aとbとcの合計は1～3である。  
さらに、dは0～2の整数であり、eは1～3の整数である。

[請求項4] 前記有機溶媒が、前記アルコール溶媒と非プロトン性溶媒であることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載のシリコンウェハ用洗浄剤。

[請求項5] 前記有機溶媒が、前記アルコール溶媒と不燃性含ハロゲン溶媒であることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれかに記載のシリコンウェハ用洗浄剤。

[請求項6] 前記撥水性洗浄液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該凹部表面の毛細管力を $2.1 \text{ MN/m}^2$ 以下とせしめるものであることを特徴とする請求項1乃至請求項5のいずれかに記載のシリコンウェハ用洗浄剤。

[請求項7] 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反応性部位と疎水性基を含む撥水性化合物と、少なくともアルコール溶媒を含む有機溶媒とが混合されて含まれることを特徴とするシリコンウェハの洗浄過程に使用される撥水性洗浄液。

[請求項8] 請求項1乃至請求項6のいずれかに記載のシリコンウェハ用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すること、シリコンウェハを加熱すること、及び、シリコンウェハをオゾン曝露することから選ばれる少なくとも1つの処理を行う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。