明　細　書

発明の名称 ： 保護膜形成用薬液

技術分野

[0001] 本発明は、半導体デバイス製造などにおいて、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基板（ウェハ）の洗浄技術に関する。特に、表面に微細な凹凸パターンを有するウェハの凹凸パターン倒れを誘発しやすい洗浄工程を改善することを目的とした撥水性保護膜形成用薬液等に関する。

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等の汚染物質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γ、もしくは、ｃｏｓθを小さくすれば、毛細管力を低減できると期待される。

[0007] Ｐ＝２×γ×ｃｏｓθ／Ｓ

（γ：表面張力、θ：接触角、Ｓ：パターン寸法）

特許文献１には、γを小さくしてパターン倒れを抑制する手法として気液界面がパターンを通過する前に洗浄液を水から２－プロパノールへ置換する技術が開示されている。しかし、この手法では、パターン倒れ防止に有効である一方、γが小さい２－プロパノール等の溶媒は通常の接触角も小さくなり、その結果、ｃｏｓθが大きくなる傾向にある。そのため、対応できるパターンのアスペクト比が５以下である等、限界があると言われている。

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

[0009] また、特許文献３には、シリコンを含む膜により凹凸形状パターンを形成したウェハ表面を酸化等により表面改質し、該表面に水溶性界面活性剤又はシランカップリング剤を用いて撥水性保護膜を形成し、毛細管力を低減し、パターンの倒壊を防止する洗浄方法が開示されている。しかし、上記で使用されている撥水剤は、撥水性付与効果が不十分である場合がある。

[0010] また、半導体デバイスのパターン倒れを防止する手法として、臨界流体の利用や液体窒素の利用等が提案されている。しかし、いずれも一定の効果が

あるものの、従来の洗浄プロセスよりもスループットが悪いなど、量産工程への適用が難しい。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特開２００８－１９８９５８号公報

特許文献2：特開平５－２９９３３６号公報

特許文献3：特許第４４０３２０２号

発明の概要

[0012] 半導体デバイスの製造時には、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し該凹凸パターンの少なくとも一部がシリコン元素を含むウェハ（以降、「シリコンウェハ」または単に「ウェハ」と記載する）の製造方法において、スループットが損なわれることなく、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、ウェハの凹凸パターン表面に撥水性保護膜を形成する保護膜形成用薬液を提供することを課題とする。

[0013] 本発明のウェハの凹凸パターン表面に撥水性保護膜を形成する保護膜形成用薬液（以降「保護膜形成用薬液」または単に「薬液」と記載する）は、表面に微細な凹凸パターンを有し該凹凸パターンの少なくとも一部がシリコン元素を含むウェハの洗浄時に、該凹凸パターンの少なくとも凹部表面に撥水性保護膜（以降「撥水性保護膜」または単に「保護膜」と記載する）を形成するための薬液であり、下記一般式［１］で表されるケイ素化合物Ａと酸Ａとを含み、該酸Ａ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、及び、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からなる群から選ばれる少なくとも１つであることを特徴とする。

[化1]

$$R^1_aSi(H)_bX_{4-a-b} \qquad [1]$$

（式［１］中、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、および、炭素数が１～８のフルオロアルキル鎖を含む１価の有機基から選ばれる少なくとも１つの基であり、Ｘは、それぞれ互いに独立して、Ｓｉ元素に結合する元素が窒素である１価の有機基であり、ａは１～３の整数、ｂは０～２の整数であり、ａとｂの合計は１～３である。）

[0014] 前記一般式［１］のR^1は、前記保護膜の表面エネルギーを低減させて、水やその他の液体と該保護膜表面との間（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。特に水に対して相互作用を低減させる効果が大きいが、水と水以外の液体の混合液や、水以外の液体に対しても相互作用を低減させる効果を有する。これにより、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。

[0015] 前記保護膜は、前記一般式［１］のＸがシリコンウェハのＳｉ元素と化学的に結合することによって形成される。従って、前記シリコンウェハの凹部から洗浄液が除去されるとき、すなわち、乾燥されるとき、前記凹部表面に前記保護膜が形成されているので、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。また、前記保護膜は、後工程で除去できる。

[0016] 前記酸Ａ、すなわち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、及び、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からなる群から選ばれる少なくとも１つは、前記ケイ素化合物ＡとシリコンウェハのＳｉ元素との反応を促進することに奏功する。当該酸Ａが前記薬液中に存在することにより、保護膜を短時間で形成することができる。なお、前記酸Ａが、保護膜の一部を形成してもよい。

[0017] なお、基材表面に保護膜を形成する速さ、すなわち、基材表面に撥水性を発現する速さは、前記ケイ素化合物Ａ由来の成分が基材表面の反応サイトに結合する速さによって決まるものである。上記の酸Ａが存在すると、前記ケイ素化合物Ａ由来の成分はシリコンウェハの凹凸パターン表面の反応サイトであるシラノール基と速やかに反応できるため、表面処理中に基材表面に充分な撥水性を付与することができる。

[0018] 前記薬液中の水の存在量が多くなると、前記ケイ素化合物Ａが加水分解して反応性が低下しやすくなり、ひいては、前記保護膜が形成されにくくなる。このため、出発原料中の水分の総量が、該原料の総量に対し５０００質量ｐｐｍ以下であることが好ましい。水分量が５０００質量ｐｐｍ超の場合、前記保護膜を短時間で形成しにくくなる。このため、前記水分の総量は、少ないほど好ましく、特に１０００質量ｐｐｍ以下、さらには５００質量ｐｐｍ以下が好ましい。さらに、水の存在量が多いと、前記薬液の保管安定性が低下しやすいため、水分量は少ない方が好ましく、２００質量ｐｐｍ以下、さらには１００質量ｐｐｍ以下が好ましい。なお、前記薬液の原料中の水分量は０．１質量ｐｐｍ以上であってもよい。

[0019] なお、前記酸Ａの代わりに、例えば、ブレンステッド酸を用いると、該ブレンステッド酸が前記ケイ素化合物Ａと反応して、ケイ素化合物Ａが減少、あるいは、ケイ素化合物Ａの反応性を低下させることがある。このため、該酸Ａが好ましい。

[0020] また、本発明の保護膜形成用薬液中に含まれる酸Ａは、反応によって得られたものであってもよい。例えば、下記一般式［２］で表されるケイ素化合物Ｂとトリフルオロ酢酸、無水トリフルオロ酢酸、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からなる群から選ばれる少なくとも１つ（以下、「酸Ｂ」と記載することがある）とを反応させて得られたものであってもよい。

[化2]

$$R^2_c(H)_dSi\text{-}Y \qquad [2]$$

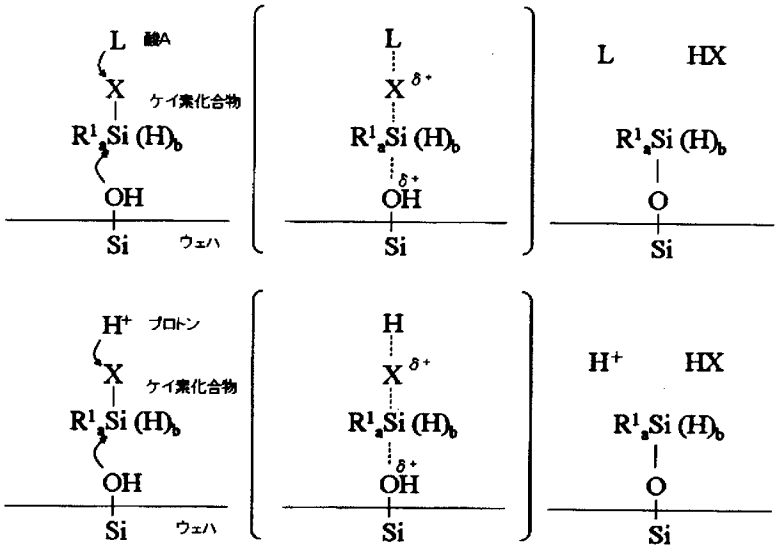
（式［２］中、$R^2_c(H)_dSi$－は、$(CH_3)_3Si$－、$(CH_3)_2(H)Si$－、$(C_4H_9)(CH_3)_2Si$－、$(C_6H_{13})(CH_3)_2Si$－、$(C_8H_{17})(CH_3)_2Si$－、または、$(C_{10}H_{21})(CH_3)_2Si$－である。また、Ｙは、それぞれ互いに独立して、Ｓｉ元素と結合する元素が窒素の１価の有機基を示す。）

[0021] 本発明の保護膜形成用薬液は、前記酸Ｂに対し前記ケイ素化合物Ｂを過剰に添加し、前記反応で消費されなかったケイ素化合物Ｂが、前記反応により生成した酸Ａを触媒として前記保護膜を形成するものであってもよい。すなわち、前記反応で消費されなかったケイ素化合物Ｂの余剰分はケイ素化合物Ａとして前記保護膜形成に寄与するものであってもよい。なお、前記ケイ素化合物Ｂは、前記酸Ｂに対して、モル比で０．２～１００００００モル倍とすることが好ましく、０．５～５００００モル倍、さらに１～１００００モル倍とすることが好ましい。

[0022] 前記酸Ａは、ケイ素化合物Ａから電子を受容することで、ケイ素化合物Ａとシリコンウェハ表面の反応サイトであるシラノール基との反応を促進し、ケイ素化合物Ａをシロキサン結合を介してシリコンウェハのＳｉ元素と化学的に結合させる触媒として作用する。酸Ａは下図の上段の機構のように作用しているものと考えられる。なお、図中で酸Ａを「Ｌ」と表記する。当該酸が前記薬液中に存在することにより、保護膜を短時間で形成することができ

る。前記薬液中の水の存在量が多くなると、前記ケイ素化合物Ａが加水分解して反応性が低下しやすくなり、ひいては、前記保護膜が形成されにくくなる。このため、出発原料中の水分の総量が、該原料の総量に対し５０００質量ｐｐｍ以下であることが好ましい。水分量が５０００質量ｐｐｍ超の場合、前記保護膜を短時間で形成しにくくなる。このため、前記水分の総量は、少ないほど好ましく、特に１０００質量ｐｐｍ以下、さらには５００質量ｐｐｍ以下が好ましい。さらに、水の存在量が多いと、前記薬液の保管安定性が低下しやすいため、水分量は少ない方が好ましく、２００質量ｐｐｍ以下、さらには１００質量ｐｐｍ以下が好ましい。なお、前記薬液の原料中の水分量は０．１質量ｐｐｍ以上であってもよい。前記酸Ａの代わりにブレンステッド酸を用いた場合、ブレンステッド酸は下図の下段の機構のように作用し、基材表面の反応サイトであるシラノール基が部分的に反応し、ケイ素化合物Ａをシロキサン結合を介してシリコンウェハのＳｉ元素と化学的に結合させると考えられるが、薬液中のブレンステッド酸がケイ素化合物Ａと反応して、ケイ素化合物Ａが減少、あるいは、ケイ素化合物Ａの反応性が低下されることから、基材表面に充分な撥水性を発現できない傾向がある。

[化3]



[0023] また、前記薬液中の液相での光散乱式液中粒子検出器によるパーティクル

測定における０．５μｍより大きい粒子の数が該薬液１ｍＬ当たり１００個以下であることが好ましい。前記０．５μｍより大きい粒子の数が該薬液１ｍＬ当たり１００個超であると、パーティクルによるパターンダメージを誘発する恐れがありデバイスの歩留まり低下及び信頼性の低下を引き起こす原因となるため好ましくない。また、０．５μｍより大きい粒子の数が該薬液１ｍＬ当たり１００個以下であれば、前記保護膜を形成した後の、溶媒や水による洗浄を省略または低減できるため好ましい。なお、前記０．５μｍより大きい粒子の数は該薬液１ｍＬ当たり１個以上あってもよい。なお、本発明における薬液中の液相でのパーティクル測定は、レーザを光源とした光散乱式液中粒子測定方式における市販の測定装置を利用して測定するものであり、パーティクルの粒径とは、ＰＳＬ（ポリスチレン製ラテックス）標準粒子基準の光散乱相当径を意味する。

[0024] また、前記薬液中の、Ｎａ、Ｍｇ、Ｋ、Ｃａ、Ｍｎ、Ｆｅ及びＣｕの各元素の金属不純物含有量が、該薬液総量に対し各１００質量ｐｐｂ以下であることが好ましい。前記の各元素の金属不純物としては、金属微粒子、イオン、コロイド、錯体、酸化物や窒化物といった形で、溶解、未溶解に係らず薬液中に存在するもの全てが対象となる。前記金属不純物含有量が、該薬液総量に対し１００質量ｐｐｂ超であると、デバイスの接合リーク電流が増大する恐れがありデバイスの歩留まり低下及び信頼性の低下を引き起こす原因となるため好ましくない。また、前記金属不純物含有量が、該薬液総量に対し各１００質量ｐｐｂ以下であると、前記保護膜を形成した後の、溶媒や水による洗浄を省略または低減できるため好ましい。なお、前記金属不純物含有量は、該薬液総量に対し各０．０１質量ｐｐｂ以上であってもよい。

[0025] 本発明の保護膜形成用薬液は、凹凸パターンが形成されたウェハの洗浄工程において洗浄液を該薬液に置換して使用される。また、前記置換した薬液は他の洗浄液に置換されてもよい。

[0026] 前記のように洗浄液を保護膜形成用薬液に置換し、凹凸パターンの少なくとも凹部表面に該薬液が保持されている間に、該凹凸パターンの少なくとも

凹部表面に前記保護膜が形成される。本発明の保護膜は、必ずしも連続的に形成されていなくてもよく、また、必ずしも均一に形成されていなくてもよいが、より優れた撥水性を付与できるため、連続的に、また、均一に形成されていることがより好ましい。

[0027] 本発明において、ウェハの撥水性保護膜とは、ウェハ表面に形成されることにより、該ウェハ表面の濡れ性を低くする膜、すなわち撥水性を付与する膜のことである。本発明において撥水性とは、物品表面の表面エネルギーを低減させて、水やその他の液体と該物品表面との間（界面）で相互作用、例えば、水素結合、分子間力などを低減させる意味である。特に水に対して相互作用を低減させる効果が大きいが、水と水以外の液体の混合液や、水以外の液体に対しても相互作用を低減させる効果を有する。該相互作用の低減により、物品表面に対する液体の接触角を大きくすることができる。

[0028] 本発明では、洗浄液が凹部から除去されるとき、すなわち、乾燥されるとき、前記凹凸パターンの少なくとも凹部表面に前記保護膜が形成されているので、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。また、前記保護膜は、ウェハ表面を光照射すること、ウェハを加熱すること、ウェハをオゾン曝露すること、及び、ウェハ表面にプラズマ照射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。

発明の効果

[0029] 本発明の保護膜形成用薬液によって形成される保護膜は撥水性に優れることから、ウェハの凹凸パターン表面の毛細管力を低下させ、ひいてはパターン倒れ防止効果を示す。該薬液を用いると、表面に微細な凹凸パターンを有する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、本発明の保護膜形成用薬液を用いて行われる表面に微細な凹凸パターンを有するウェハの製造方法は、生産性が高いものとなる。

[0030] 本発明の保護膜形成用薬液は、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。

図面の簡単な説明

[0031] [図1]表面が微細な凹凸パターン２を有する面とされたウェハ１の概略平面図である。

[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が保護膜形成用薬液８を保持した状態の模式図を示している。

[図4]保護膜が形成された凹部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。

発明を実施するための形態

[0032] 本発明の保護膜形成用薬液を用いる、表面に微細な凹凸パターンを有し該凹凸パターンの少なくとも一部がシリコン元素を含むウェハの好適な洗浄方法は、

（工程１）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、凹凸パターンの少なくとも凹部表面に水系洗浄液を保持する工程、

（工程２）凹凸パターンの少なくとも凹部表面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、

（工程３）前記洗浄液Ａを保護膜形成用薬液で置換し、該薬液を凹凸パターンの少なくとも凹部表面に保持する工程、

（工程４）乾燥により凹凸パターン表面から液体を除去する工程、

（工程５）保護膜を除去する工程

を有する。

[0033] さらに、保護膜形成用薬液を凹凸パターンの少なくとも凹部表面に保持する工程（工程３）の後で、該凹凸パターンの少なくとも凹部表面に保持された前記薬液を該薬液とは異なる洗浄液Ｂに置換した後に、乾燥により凹凸パターン表面から液体を除去する工程（工程４）に移ってもよい。また、前記

洗浄液Ｂへの置換を経て、該凹凸パターンの少なくとも凹部表面に水系溶液からなる水系洗浄液を保持した後に、乾燥により凹凸パターン表面から液体を除去する工程（工程４）に移ってもよい。また、前記保護膜形成用薬液が水系洗浄液と置換可能である場合は、前記洗浄液Ｂによる置換を省略しても構わない。

[0034] 本発明において、ウェハの凹凸パターンの少なくとも凹部表面に前記薬液や洗浄液を保持できるのであれば、該ウェハの洗浄方式は特に限定されない。ウェハの洗浄方式としては、ウェハをほぼ水平に保持して回転させながら回転中心付近に液体を供給してウェハを１枚ずつ洗浄するスピン洗浄に代表される枚葉方式や、洗浄槽内で複数枚のウェハを浸漬し洗浄するバッチ方式が挙げられる。なお、ウェハの凹凸パターンの少なくとも凹部表面に前記薬液や洗浄液を供給するときの該薬液や洗浄液の形態としては、該凹部表面に保持された時に液体になるものであれば特に限定されず、たとえば、液体、蒸気などがある。

[0035] 前記薬液中のケイ素化合物Ａは、下記一般式［１］で表される化合物であることが好ましい。

[化4]

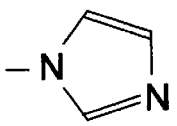
$$R^1_aSi(H)_bX_{4-a-b} \qquad [1]$$

（式［１］中、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、および、炭素数が１～８のフルオロアルキル鎖を含む１価の有機基から選ばれる少なくとも１つの基であり、Ｘは、それぞれ互いに独立して、Ｓｉ元素に結合する元素が窒素である１価の有機基であり、ａは１～３の整数、ｂは０～２の整数であり、ａとｂの合計は１～３である。）

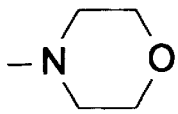
[0036] 前記一般式［１］において、ＸとしてのＳｉ元素に結合する元素が窒素の１価の有機基には、水素、炭素、窒素、酸素元素だけでなく、ケイ素、硫黄、ハロゲン元素などが含まれていても良い。Ｓｉ元素と結合する元素が窒素

の１価の有機基の例としては、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、－Ｎ（CH_3）Ｃ（Ｏ）CH_3、－Ｎ（CH_3）Ｃ（Ｏ）CF_3、－Ｎ＝Ｃ（CH_3）ＯＳｉ（CH_3）$_3$、－Ｎ＝Ｃ（CF_3）ＯＳｉ（CH_3）$_3$、－ＮＨＣ（Ｏ）－ＯＳｉ（CH_3）$_3$、－ＮＨＣ（Ｏ）－ＮＨ－Ｓｉ（CH_3）$_3$、イミダゾール環（下式［３］）、オキサゾリジノン環（下式［４］）、モルホリン環（下式［５］）、－ＮＨ－Ｃ（Ｏ）－Ｓｉ（CH_3）$_3$、－Ｎ（Ｈ）$_{2-g}$（Ｓｉ（Ｈ）$_h R^3_{3-h}$）$_g$（R^3は、一部または全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が１～１８の１価の炭化水素基、ｇは１または２、ｈは０～２の整数）などがある。このようなケイ素化合物Ａは、反応性部位であるＸがシリコンウェハの凹凸パターン表面の反応サイトであるシラノール基と速やかに反応し、ケイ素化合物Ａがシロキサン結合を介してシリコンウェハのＳｉ元素と化学的に結合することによって、ウェハ表面を疎水性のR^1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。

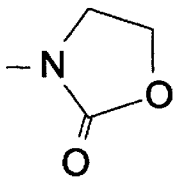
[化5]



[3]



[4]



[5]

[0037] また、前記一般式［１］において４－ａ－ｂで表されるケイ素化合物Ａの Ｘの数が１であると、前記保護膜を均質に形成できるのでより好ましい。

[0038] 前記一般式［１］におけるR^1は、それぞれ互いに独立して、C_mH_{2m+1}（ｍ＝１～１８）、および、$C_nF_{2n+1}CH_2CH_2$（ｎ＝１～８）から選ばれる少なくとも１つの基であると、前記凹凸パターン表面に保護膜を形成した際に、該表面の濡れ性をより低くできる、すなわち、該表面により優れた撥水性を付与できるためより好ましい。また、ｍとｎが１～８であると、前記凹凸パターン表面に保護膜を短時間に形成できるためより好ましい。

[0039] 前記一般式［１］で表されるケイ素化合物Ａとしては、例えば、CH_3Ｓｉ

$(NH_2)_3$、$C_2H_5Si(NH_2)_3$、$C_3H_7Si(NH_2)_3$、$C_4H_9Si(NH_2)_3$、$C_5H_{11}Si(NH_2)_3$、$C_6H_{13}Si(NH_2)_3$、$C_7H_{15}Si(NH_2)_3$、$C_8H_{17}Si(NH_2)_3$、$C_9H_{19}Si(NH_2)_3$、$C_{10}H_{21}Si(NH_2)_3$、$C_{11}H_{23}Si(NH_2)_3$、$C_{12}H_{25}Si(NH_2)_3$、$C_{13}H_{27}Si(NH_2)_3$、$C_{14}H_{29}Si(NH_2)_3$、$C_{15}H_{31}Si(NH_2)_3$、$C_{16}H_{33}Si(NH_2)_3$、$C_{17}H_{35}Si(NH_2)_3$、$C_{18}H_{37}Si(NH_2)_3$、$(CH_3)_2Si(NH_2)_2$、$C_2H_5Si(CH_3)(NH_2)_2$、$(C_2H_5)_2Si(NH_2)_2$、$C_3H_7Si(CH_3)(NH_2)_2$、$(C_3H_7)_2Si(NH_2)_2$、$C_4H_9Si(CH_3)(NH_2)_2$、$(C_4H_9)_2Si(NH_2)_2$、$C_5H_{11}Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_6H_{13}Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_7H_{15}Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_8H_{17}Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_9H_{19}Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_{10}H_{21}Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_{11}H_{23}Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_{12}H_{25}Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_{13}H_{27}Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_{14}H_{29}Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_{15}H_{31}Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_{16}H_{33}Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_{17}H_{35}Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_{18}H_{37}Si(CH_3)(NH_2)_2$、$(CH_3)_3SiNH_2$、$C_2H_5Si(CH_3)_2NH_2$、$(C_2H_5)_2Si(CH_3)NH_2$、$(C_2H_5)_3SiNH_2$、$C_3H_7Si(CH_3)_2NH_2$、$(C_3H_7)_2Si(CH_3)NH_2$、$(C_3H_7)_3SiNH_2$、$C_4H_9Si(CH_3)_2NH_2$、$(C_4H_9)_3SiNH_2$、$C_5H_{11}Si(CH_3)_2NH_2$、$C_6H_{13}Si(CH_3)_2NH_2$、$C_7H_{15}Si(CH_3)_2NH_2$、$C_8H_{17}Si(CH_3)_2NH_2$、$C_9H_{19}Si(CH_3)_2NH_2$、$C_{10}H_{21}Si(CH_3)_2NH_2$、$C_{11}H_{23}Si(CH_3)_2NH_2$、$C_{12}H_{25}Si(CH_3)_2NH_2$、$C_{13}H_{27}Si(CH_3)_2NH_2$、$C_{14}H_{29}Si(CH_3)_2NH_2$、$C_{15}H_{31}Si(CH_3)_2NH_2$、$C_{16}H_{33}Si(CH_3)_2NH_2$、$C_{17}H_{35}Si(CH_3)_2NH_2$、$C_{18}H_{37}Si(CH_3)_2NH_2$、$(CH_3)_2Si(H)NH_2$、$CH_3Si(H)_2NH_2$、$(C_2H_5)_2Si(H)NH_2$、$C_2H_5Si(H)_2NH_2$、$C_2H_5Si(CH_3)(H)NH_2$、$(C_3H_7)_2Si(H)NH_2$、$C_3H_7Si(H)_2NH_2$、$CF_3CH_2CH_2Si(NH_2)_3$、$C_2F_5CH_2CH_2Si(NH_2)_3$、$C_3F_7CH_2CH_2Si(NH_2)_3$、$C_4F_9CH_2CH_2Si(NH_2)_3$、$C_5F_{11}CH_2CH_2Si(NH_2)_3$、$C_6F_{13}CH_2CH_2Si(NH_2)_3$、$C_7F_{15}CH_2CH_2Si(NH_2)_3$、$C_8F$

$_{17}CH_2CH_2Si(NH_2)_3$、$CF_3CH_2CH_2Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_2F_5CH_2CH_2Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_3F_7CH_2CH_2Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_4F_9CH_2CH_2Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_5F_{11}CH_2CH_2Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_6F_{13}CH_2CH_2Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_7F_{15}CH_2CH_2Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_8F_{17}CH_2CH_2Si(CH_3)(NH_2)_2$、$CF_3CH_2CH_2Si(CH_3)_2NH_2$、$C_2F_5CH_2CH_2Si(CH_3)_2NH_2$、$C_3F_7CH_2CH_2Si(CH_3)_2NH_2$、$C_4F_9CH_2CH_2Si(CH_3)_2NH_2$、$C_5F_{11}CH_2CH_2Si(CH_3)_2NH_2$、$C_6F_{13}CH_2CH_2Si(CH_3)_2NH_2$、$C_7F_{15}CH_2CH_2Si(CH_3)_2NH_2$、$C_8F_{17}CH_2CH_2Si(CH_3)_2NH_2$、$CF_3CH_2CH_2Si(CH_3)(H)NH_2$等のアミノシラン、あるいは、前記アミノシランのアミノ基（$-NH_2$基）を、$-N=C=O$、$-N(CH_3)_2$、$-N(C_2H_5)_2$、$-N=C=S$、$-N_3$、$-NHC(O)CH_3$、$-N(CH_3)C(O)CH_3$、$-N(CH_3)C(O)CF_3$、$-N=C(CH_3)OSi(CH_3)_3$、$-N=C(CF_3)OSi(CH_3)_3$、$-NHC(O)-OSi(CH_3)_3$、$-NHC(O)-NH-Si(CH_3)_3$、イミダゾール環、オキサゾリジノン環、モルホリン環、$-NH-C(O)-Si(CH_3)_3$、$-N(H)_{2-g}(Si(H)_hR^3_{3-h})_g$（$R^3$は、一部または全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が１～１８の１価の炭化水素基、ｇは１または２、ｈは０～２の整数）に置き換えたものなどが挙げられる。

[0040] この中でも、前記式［１］のケイ素化合物ＡのＸは、$-N(CH_3)_2$、$-NH_2$、$-N(C_2H_5)_2$、$-N(CH_3)C(O)CH_3$、$-N(CH_3)C(O)CF_3$、$-NHC(O)-NH-Si(CH_3)_3$、イミダゾール環、$-N=C=O$、$-NH-C(O)-Si(CH_3)_3$、$-N(H)_{2-i}(Si(H)_jR^4_{3-j})_i$（$R^4$は、一部または全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が１～８の１価の炭化水素基、ｉは１または２、ｊは０～２の整数）が好ましい。

[0041] 前記薬液において、酸Ａの濃度は、前記ケイ素化合物Ａの総量１００質量％に対して０．０１～５０質量％であることが好ましい。添加量が少ないと

酸の効果が低下するので好ましくなく、過剰に多くしても触媒としての酸の効果は向上せず、逆に、ウェハ表面を浸食したり、不純物としてウェハに残留する懸念もある。このため、前記酸Ａの濃度は、前記ケイ素化合物Ａの総量１００質量％に対して０．０５～２５質量％であることが特に好ましい。

[0042] また、前記薬液において、前記のケイ素化合物Ａ及び酸Ａは、溶媒によって希釈されてもよい。前記薬液の総量１００質量％に対して、ケイ素化合物Ａと酸Ａの添加量の総和を、０．０１～１００質量％とすると、前記凹凸パターンの少なくとも凹部表面に均一に保護膜を形成しやすくなるため好ましい。０．０１質量％未満では、凹凸パターンの保護効果が不十分となる傾向がある。また、ケイ素化合物Ａと酸Ａの添加量の総和が多いとコストが高くなる。さらに、ケイ素化合物Ａと酸Ａは、水やアルコールなどのプロトン性溶媒と触れる、あるいは、ケイ素化合物Ａと酸Ａが反応することによって固形物を副生する場合があり、該総和が多いと生成する固形物の量も多くなる。該固形物は前記薬液に溶解できることが多いが、乾燥後にパーティクルとしてウェハ上に残留する危険性が増加するため、前記薬液の取り扱いが難しくなる。このような観点から、総和はさらに好ましくは０．０５～５０質量％、より好ましくは０．１～３０質量％である。さらに、ケイ素化合物Ａと酸Ａの添加量の総和が多いと、前記薬液の保管安定性を高くしやすい。このため、０．５～３０質量％、さらには１～３０質量％が好ましい。

[0043] 前記薬液において希釈に用いられることのある溶媒としては、例えば、炭化水素類、エステル類、エーテル類、ケトン類、ハロゲン元素含有溶媒、スルホキシド系溶媒、アルコール類、多価アルコールの誘導体、窒素元素含有溶媒などの有機溶媒が好適に使用される。この中でも、炭化水素類、エステル類、エーテル類、ハロゲン元素含有溶媒、スルホキシド系溶媒、多価アルコールの誘導体のうちＯＨ基を持たないものを用いると、前記凹凸パターン表面に保護膜を短時間に形成できるためより好ましい。

[0044] 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、前記ハロゲン元素含有溶媒の例としては、パーフルオロオクタン、パーフルオロノナン、パーフルオロシクロペンタン、パーフルオロシクロヘキサン、ヘキサフルオロベンゼンなどのパーフルオロカーボン、１、１、１、３、３－ペンタフルオロブタン、オクタフルオロシクロペンタン、２，３－ジハイドロデカフルオロペンタン、ゼオローラＨ（日本ゼオン製）などのハイドロフルオロカーボン、メチルパーフルオロイソブチルエーテル、メチルパーフルオロブチルエーテル、エチルパーフルオロブチルエーテル、エチルパーフルオロイソブチルエーテル、アサヒクリンＡＥ－３０００（旭硝子製）、Ｎｏｖｅｃ　ＨＦＥ－７１００、Ｎｏｖｅｃ　ＨＦＥ－７２００、Ｎｏｖｅｃ７３００、Ｎｏｖｅｃ７６００（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、前記多価アルコールの誘導体でＯＨ基を持たないものの例としては、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、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジアセテート、

トリエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、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る。

[0045] また、前記有機溶媒に不燃性のものを使うと、保護膜形成用薬液が不燃性になる、あるいは、引火点が高くなって、該薬液の危険性が低下するので好ましい。ハロゲン元素含有溶媒は不燃性のものが多く、不燃性ハロゲン元素含有溶媒は不燃性有機溶媒として好適に使用できる。

[0046] また、ウェハを回転させながら前記薬液をウェハに供する場合、前記有機溶媒の沸点が低すぎると、前記薬液がウェハ全面に濡れ広がる前に該薬液が乾燥しやすくなり好ましくない。また、沸点が高すぎると前記薬液の粘性が高くなりすぎる傾向があり好ましくない。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、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、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジアセテート、トリエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールジメチルエーテルが好ましい。

[0047] また、前記保護膜形成用薬液の出発原料中の水分量の総量は、該原料の総量に対し５０００質量ｐｐｍ以下であることが好ましい。水分量の総量が５０００質量ｐｐｍ超の場合、前記一般式［１］で表されるケイ素化合物Ａ及び酸Ａの効果が低下し、前記保護膜を短時間で形成しにくくなる。このため、前記水分量の総量は少ないほど好ましく、特に１０００質量ｐｐｍ以下、さらには５００質量ｐｐｍ以下が好ましい。従って、前記薬液に含まれるケイ素化合物Ａ、酸Ａや、前記薬液に含まれることのある溶媒は水を多く含まないものであることが好ましい。

[0048] また、前記薬液中の液相での光散乱式液中粒子検出器によるパーティクル測定における０．５μｍより大きい粒子の数が該薬液１ｍＬ当たり１００個以下であることが好ましい。前記０．５μｍより大きい粒子の数が該薬液１ｍＬ当たり１００個超であると、パーティクルによるパターンダメージを誘発する恐れがありデバイスの歩留まり低下及び信頼性の低下を引き起こす原因となるため好ましくない。また、０．５μｍより大きい粒子の数が該薬液１ｍＬ当たり１００個以下であれば、前記保護膜を形成した後の、溶媒や水による洗浄を省略または低減できるため好ましい。このため、前記薬液中の０．５μｍより大きい粒子の該薬液１ｍＬ当たりの個数は少ないほど好ましく、特に１０個以下、さらに２個以下が好ましい。また、前記０．５μｍより大きい粒子の数は該薬液１ｍＬ当たり１個以上あってもよい。

[0049] また、前記薬液中のＮａ、Ｍｇ、Ｋ、Ｃａ、Ｍｎ、Ｆｅ及びＣｕの各元素の金属不純物含有量が、該薬液総量に対し各１００質量ｐｐｂ以下であることが好ましい。前記金属不純物含有量が、該薬液総量に対し１００質量ｐｐｂ超であると、デバイスの接合リーク電流が増大する恐れがありデバイスの歩留まりの低下及び信頼性の低下を引き起こす原因となるため好ましくない。また、前記金属不純物含有量が、該薬液総量に対し各１００質量ｐｐｂ以下であると、前記保護膜を形成した後の、溶媒や水による洗浄を省略または低減できるため好ましい。このため、前記金属不純物含有量は少ないほど好ましく、特に各１質量ｐｐｂ以下、さらには各０．１質量ｐｐｂ以下が好ましい。また、前記金属不純物含有量は、該薬液総量に対し各０．０１質量ｐｐｂ以上であってもよい。

[0050] 前記一般式［１］で表されるケイ素化合物Ａと酸Ａを混合して含有させる保護膜形成用薬液の調製方法において、混合前のケイ素化合物Ａ、酸Ａ、及び、混合後の混合液のうち少なくとも１つを精製することが好ましい。また、保護膜形成用薬液が溶媒を含有する場合は、前記の混合前のケイ素化合物Ａ及び酸Ａは、溶媒を含んだ溶液状態であってもよく、この場合前記精製は、混合前のケイ素化合物Ａまたはその溶液、酸Ａまたはその溶液、及び、混

合後の混合液のうち少なくとも１つを対象とするものであってもよい。

[0051] 前記精製は、モレキュラーシーブ等の吸着剤や蒸留等による水分の除去、イオン交換樹脂や蒸留等によるＮａ、Ｍｇ、Ｋ、Ｃａ、Ｍｎ、Ｆｅ及びＣｕの各元素の金属不純物の除去、及び、フィルターろ過によるパーティクル等の汚染物質の除去のうち少なくとも１つの除去手段を用いて行われるものである。保護膜形成用薬液の反応性やウェハの清浄度を考慮して、水分を除去し、かつ、金属不純物を除去し、かつ、汚染物質を除去することが好ましく、除去する順番は問わない。

[0052] 本発明の保護膜形成用薬液中に含まれる酸Ａは、反応によって得られたものであってもよい。例えば、下記一般式［２］で表されるケイ素化合物Ｂと酸Ｂとを反応させて得られたものであってもよい。

[化6]

$$R^{2}_{c}(H)_{d}Si\text{-}Y \qquad [2]$$

（式［２］中、$R^{2}_{c}(H)_{d}Si-$は、$(CH_3)_3Si-$、$(CH_3)_2(H)Si-$、$(C_4H_9)(CH_3)_2Si-$、$(C_6H_{13})(CH_3)_2Si-$、$(C_8H_{17})(CH_3)_2Si-$、または、$(C_{10}H_{21})(CH_3)_2Si-$である。また、Ｙは、それぞれ互いに独立して、Ｓｉ元素と結合する元素が窒素の１価の有機基を示す。）

[0053] なお、酸Ｂに無水トリフルオロ酢酸、及び、無水トリフルオロメタンスルホン酸から選ばれる少なくとも１つを用い、前記ケイ素化合物Ｂと反応させて酸Ａを得ることで調製した薬液、または、前記ケイ素化合物Ａと酸Ａを出発原料として用いて調製した薬液は、安定性が優れるため、より好ましい。

[0054] 本発明の保護膜形成用薬液は、前記酸Ｂに対し前記ケイ素化合物Ｂを過剰に添加し、前記反応で消費されなかったケイ素化合物Ｂの余剰分はケイ素化合物Ａとして前記保護膜形成に寄与するものであってもよい。なお、前記ケイ素化合物Ｂは、前記酸Ｂに対して、モル比で０．２～１００００００モル倍とすることが好ましく、０．５～５００００モル倍、さらに１～１００００

モル倍とすることが好ましい。

[0055] なお、酸Ａが得られるのであれば、前記のケイ素化合物Ｂと酸Ｂとの反応以外の反応を利用してもよい。

[0056] 前記一般式［２］のケイ素化合物ＢのＹとしてのＳｉ元素に結合する元素が窒素の１価の有機基には、水素、炭素、窒素、酸素元素だけでなく、ケイ素、硫黄、ハロゲン元素などが含まれていても良い。Ｓｉ元素と結合する元素が窒素の１価の有機基の例としては、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、－Ｎ（CH_3）Ｃ（Ｏ）CH_3、－Ｎ（CH_3）Ｃ（Ｏ）CF_3、－Ｎ＝Ｃ（CH_3）ＯＳｉ（CH_3）$_3$、－Ｎ＝Ｃ（CF_3）ＯＳｉ（CH_3）$_3$、－ＮＨＣ（Ｏ）－ＯＳｉ（CH_3）$_3$、－ＮＨＣ（Ｏ）－ＮＨ－Ｓｉ（CH_3）$_3$、イミダゾール環、オキサゾリジノン環、モルホリン環、－ＮＨ－Ｃ（Ｏ）－Ｓｉ（CH_3）$_3$、－Ｎ（Ｈ）$_{2-p}$（Ｓｉ（Ｈ）$_q R^5_{3-q}$）$_p$（R^5は、一部または全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が１～１８の１価の炭化水素基、ｐは１または２、ｑは０～２の整数）などがある。

[0057] 前記式［２］のケイ素化合物Ｂとしては、例えば、（CH_3）$_3$ＳｉＮH_2、C_4H_9Ｓｉ（CH_3）$_2$ＮH_2、C_6H_{13}Ｓｉ（CH_3）$_2$ＮH_2、C_8H_{17}Ｓｉ（CH_3）$_2$ＮH_2、$C_{10}H_{21}$Ｓｉ（CH_3）$_2$ＮH_2、（CH_3）$_2$Ｓｉ（Ｈ）ＮH_2のアミノシラン、あるいは、前記アミノシランのアミノ基（－ＮH_2基）を、－Ｎ＝Ｃ＝Ｏ、－Ｎ（CH_3）$_2$、－Ｎ（C_2H_5）$_2$、－Ｎ＝Ｃ＝Ｓ、－N_3、－ＮＨＣ（Ｏ）CH_3、－Ｎ（CH_3）Ｃ（Ｏ）CH_3、－Ｎ（CH_3）Ｃ（Ｏ）CF_3、－Ｎ＝Ｃ（CH_3）ＯＳｉ（CH_3）$_3$、－Ｎ＝Ｃ（CF_3）ＯＳｉ（CH_3）$_3$、－ＮＨＣ（Ｏ）－ＯＳｉ（CH_3）$_3$、－ＮＨＣ（Ｏ）－ＮＨ－Ｓｉ（CH_3）$_3$、イミダゾール環、オキサゾリジノン環、モルホリン環、－ＮＨ－Ｃ（Ｏ）－Ｓｉ（CH_3）$_3$、－ＮＨ－Ｓｉ（CH_3）$_3$、－ＮＨ－Ｓｉ（Ｈ）（CH_3）$_2$、－ＮＨ－Ｓｉ（CH_3）$_2$（C_4H_9）、－ＮＨ－Ｓｉ（CH_3）$_2$（C_6H_{13}）、－ＮＨ－Ｓｉ（CH_3）$_2$（C_8H_{17}）、－ＮＨ－Ｓｉ（CH_3）$_2$（$C_{10}H_{21}$）、－Ｎ－｛Ｓｉ（CH_3）$_3$｝$_2$に置き換えたものなどが挙げられる。

[0058] この中でも、前記式［２］のケイ素化合物ＢのＹは、－Ｎ（CH_3）$_2$、－ＮH_2、－Ｎ（C_2H_5）$_2$、－Ｎ（CH_3）Ｃ（Ｏ）CH_3、－Ｎ（CH_3）Ｃ（Ｏ）CF_3、－ＮＨＣ（Ｏ）－ＮＨ－Ｓｉ（CH_3）$_3$、イミダゾール環、－ＮＨ－Ｃ（Ｏ）－Ｓｉ（CH_3）$_3$、－ＮＨ－Ｓｉ（CH_3）$_3$、－ＮＨ－Ｓｉ（Ｈ）（CH_3）$_2$、－ＮＨ－Ｓｉ（CH_3）$_2$（C_4H_9）、－ＮＨ－Ｓｉ（CH_3）$_2$（C_6H_{13}）、－ＮＨ－Ｓｉ（CH_3）$_2$（C_8H_{17}）、－ＮＨ－Ｓｉ（CH_3）$_2$（$C_{10}H_{21}$）が好ましい。

[0059] 例えば、ケイ素化合物Ｂとしてヘキサメチルジシラザンと、酸Ｂとして無水トリフルオロ酢酸を混合すると、無水トリフルオロ酢酸は、即座に反応して、酸Ａとしてのトリメチルシリルトリフルオロアセテートが得られる。

[0060] また、例えば、ケイ素化合物Ｂとしてヘキサメチルジシラザンと、酸Ｂとして無水トリフルオロメタンスルホン酸を混合すると、無水トリフルオロメタンスルホン酸は、即座に反応して、酸Ａとしてのトリメチルシリルトリフルオロメタンスルホネートが得られる。

[0061] また、例えば、ケイ素化合物Ｂとしてテトラメチルジシラザンと、酸Ｂとして無水トリフルオロ酢酸を混合すると、無水トリフルオロ酢酸は、即座に反応して、酸Ａとしてのジメチルシリルトリフルオロアセテートが得られる。

[0062] また、例えば、ケイ素化合物Ｂとしてテトラメチルジシラザンと、酸Ｂとして無水トリフルオロメタンスルホン酸を混合すると、無水トリフルオロメタンスルホン酸は、即座に反応して、酸Ａとしてのジメチルシリルトリフルオロメタンスルホネートが得られる。

[0063] また、例えば、ケイ素化合物Ｂとして１，３－ジブチルテトラメチルジシラザンと、酸Ｂとして無水トリフルオロ酢酸を混合すると、無水トリフルオロ酢酸は、即座に反応して、酸Ａとしてのブチルジメチルシリルトリフルオロアセテートが得られる。

[0064] また、例えば、ケイ素化合物Ｂとして１，３－ジブチルテトラメチルジシラザンと、酸Ｂとして無水トリフルオロメタンスルホン酸を混合すると、無

水トリフルオロメタンスルホン酸は、即座に反応して、酸Ａとしての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が得られる。

[0065] また、例えば、ケイ素化合物Ｂとして１，３－ジヘキシルテトラメチルジシラザンと、酸Ｂとして無水トリフルオロ酢酸を混合すると、無水トリフルオロ酢酸は、即座に反応して、酸Ａとしてのヘキシルジメチルシリルトリフルオロアセテートが得られる。

[0066] また、例えば、ケイ素化合物Ｂとして１，３－ジヘキシルテトラメチルジシラザンと、酸Ｂとして無水トリフルオロメタンスルホン酸を混合すると、無水トリフルオロメタンスルホン酸は、即座に反応して、酸Ａとしての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が得られる。

[0067] また、例えば、ケイ素化合物Ｂとして１，３－ジオクチルテトラメチルジシラザンと、酸Ｂとして無水トリフルオロ酢酸を混合すると、無水トリフルオロ酢酸は、即座に反応して、酸Ａとしてのオクチルジメチルシリルトリフルオロアセテートが得られる。

[0068] また、例えば、ケイ素化合物Ｂとして１，３－ジオクチルテトラメチルジシラザンと、酸Ｂとして無水トリフルオロメタンスルホン酸を混合すると、無水トリフルオロメタンスルホン酸は、即座に反応して、酸Ａとしての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が得られる。

[0069] また、例えば、ケイ素化合物Ｂとしてオクチルジメチル（ジメチルアミノ）シランと、酸Ｂとして無水トリフルオロ酢酸を混合すると、無水トリフルオロ酢酸は、即座に反応して、酸Ａとしてのオクチルジメチルシリルトリフルオロアセテートが得られる。

[0070] また、例えば、ケイ素化合物Ｂとしてオクチルジメチル（ジメチルアミノ）シランと、酸Ｂとして無水トリフルオロメタンスルホン酸を混合すると、無水トリフルオロメタンスルホン酸は、即座に反応して、酸Ａとしての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が得られる。

[0071] また、例えば、ケイ素化合物Ｂとして１，３－ジデシルテトラメチルジシラザンと、酸Ｂとして無水トリフルオロ酢酸を混合すると、無水トリフルオ

ロ酢酸は、即座に反応して、酸Ａとしてのデシルジメチルシリルトリフルオロアセテートが得られる。

[0072] また、例えば、ケイ素化合物Ｂとして１，３－ジデシルテトラメチルジシラザンと、酸Ｂとして無水トリフルオロメタンスルホン酸を混合すると、無水トリフルオロメタンスルホン酸は、即座に反応して、酸Ａとしての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が得られる。

[0073] また、前記のように反応によって酸Ａを得る場合も、保護膜形成用薬液の出発原料中の水分量の総量は、該原料の総量に対し５０００質量ｐｐｍ以下であることが好ましい。この場合も、前記原料中の水分量は少ないほど好ましく、特に１０００質量ｐｐｍ以下が好ましく、さらには５００質量ｐｐｍ以下が好ましい。さらに、水の存在量が多いと、前記薬液の保管安定性が低下しやすいため、水分量は少ない方が好ましく、２００質量ｐｐｍ以下、さらには１００質量ｐｐｍ以下が好ましい。なお、前記原料中の水分量の総量は０．１質量ｐｐｍ以上であってもよい。

[0074] また、前記のように酸Ａが反応によって得られた場合も、保護膜形成用薬液中の液相での光散乱式液中粒子検出器によるパーティクル測定における０．５μｍより大きい粒子の数が該薬液１ｍＬ当たり１００個以下であることが好ましい。前記０．５μｍより大きい粒子の数が該薬液１ｍＬ当たり１００個超であると、パーティクルによるパターンダメージを誘発する恐れがありデバイスの歩留まりの低下及び信頼性の低下を引き起こす原因となるため好ましくない。また、０．５μｍより大きい粒子の数が該薬液１ｍＬ当たり１００個以下であれば、前記保護膜を形成した後の、溶媒や水による洗浄を省略または低減できるため好ましい。このため、前記薬液中の０．５μｍより大きい粒子の該薬液１ｍＬ当たりの個数は少ないほど好ましく、特に１０個以下、さらに２個以下が好ましい。また、前記０．５μｍより大きい粒子の数は該薬液１ｍＬ当たり１個以上あってもよい。

[0075] また、前記のように酸Ａが反応によって得られた場合も、保護膜形成用薬液中のＮａ、Ｍｇ、Ｋ、Ｃａ、Ｍｎ、Ｆｅ及びＣｕの各元素の金属不純物含

有量が、該薬液総量に対し各１００質量ｐｐｂ以下であることが好ましい。前記金属不純物含有量が、該薬液総量に対し１００質量ｐｐｂ超であると、デバイスの接合リーク電流が増大する恐れがあり、デバイスの歩留まりの低下及び信頼性の低下を引き起こす原因となるため好ましくない。また、前記金属不純物含有量が、該薬液総量に対し各１００質量ｐｐｂ以下であると、前記保護膜を形成した後の、溶媒や水による洗浄を省略または低減できるため好ましい。このため、前記金属不純物含有量は少ないほど好ましく、特に各１質量ｐｐｂ以下、さらには各０．１質量ｐｐｂ以下が好ましい。また、前記金属不純物含有量は、該薬液総量に対し各０．０１質量ｐｐｂ以上であってもよい。

[0076] 前記ケイ素化合物Ｂと前記酸Ｂを混合し、反応させて含有させる保護膜形成用薬液の調製方法において、混合前のケイ素化合物Ｂ、前記酸Ｂ、及び、混合後の混合液のうち少なくとも１つを精製することが好ましい。また、保護膜形成用薬液が溶媒を含有する場合は、前記の混合前のケイ素化合物Ｂ及び前記酸Ｂは、溶媒を含んだ溶液状態であってもよく、この場合前記精製は、混合前のケイ素化合物Ｂまたはその溶液、前記酸Ｂまたはその溶液、及び、混合後の混合液のうち少なくとも１つを対象とするものであってもよい。また、前記反応により得られた酸Ａに、前記ケイ素化合物Ａまたはその溶液を混合して保護膜形成用薬液を調製する場合、混合前のケイ素化合物Ａまたはその溶液、反応により得られた酸Ａまたはその溶液、及び、混合後の混合液のうち少なくとも１つを対象とするものであってもよい。

[0077] 前記精製は、モレキュラーシーブ等の吸着剤や蒸留等による水分の除去、イオン交換樹脂や蒸留等によるＮａ、Ｍｇ、Ｋ、Ｃａ、Ｍｎ、Ｆｅ及びＣｕの各元素の金属不純物の除去、及び、フィルターろ過によるパーティクル等の汚染物質の除去のうち少なくとも１つの除去手段を用いて行われるものである。保護膜形成用薬液の活性や清浄度を考慮して、水分を除去し、かつ、金属不純物を除去し、かつ、汚染物質を除去することが好ましく、除去する順番は問わない。

[0078] また、本発明の保護膜形成用薬液は、前記一般式［１］で表されるケイ素化合物Ａ、酸Ａや、溶媒の他に、本発明の目的を阻害しない範囲で、他の添加剤等を含有してもよい。該添加剤としては、過酸化水素、オゾンなどの酸化剤、界面活性剤等が挙げられる。また、ウェハの凹凸パターンの一部に、前記ケイ素化合物Ａでは保護膜が形成しない材質がある場合は、該材質に保護膜を形成できるものを添加しても良い。また、触媒以外の目的で他の酸を添加しても良い。

[0079] また、本発明の保護膜形成用薬液は、原料を２つ以上に分けた状態で保管し、使用前に混合して使うこともできる。例えば、前記保護膜形成用薬液の原料の一部としてケイ素化合物Ａ、酸Ａを用いる場合、ケイ素化合物Ａと酸Ａを個別に保管し、使用前に混合することもできる。ケイ素化合物Ｂ、及び酸Ｂを用いる場合、ケイ素化合物Ｂと酸Ｂを個別に保管して使用前に混合することもできる。なお、混合前のケイ素化合物と酸はそれぞれ溶液状態であっても良い。また、上記のケイ素化合物と酸を同じ溶液で保管して使用前に別の原料と混合することもできる。

[0080] また、本発明の保護膜形成用薬液として、例えば、ハイドロフルオロエーテル、ハイドロクロロフルオロカーボン、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、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールジメチルエーテルからなる群より選ばれた少なくとも１種以上の有機溶媒が７６～９９．８９９９質量％、ヘキサメチルジシラザン、テトラメチルジシラザン、１，３－ジオクチルテトラメチルジシラザン、オクチルジメチル（ジメチルアミノ）シランからなる群より選ばれた少なくとも１種以上の化合物が０．１～２０質量％、トリフルオロ酢酸、無水トリフルオロ酢酸、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、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からなる群より選ばれた少なくとも１種以上の酸が

０．０００１～４質量％からなる混合物を含むもの、又は当該混合物だけからなるものを使用してもよい。

[0081] 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ウェハが得られる。

[0082] 表面に微細な凹凸パターンを有し該凹凸パターンの少なくとも一部がシリコン元素を含むウェハとしては、ウェハ表面にシリコン、酸化ケイ素、または窒化ケイ素などシリコン元素を含む膜が形成されたもの、あるいは、上記凹凸パターンを形成したときに、該凹凸パターンの表面の少なくとも一部がシリコン、酸化ケイ素、または窒化ケイ素などシリコン元素を含むものが含まれる。

[0083] また、シリコン、酸化ケイ素、および、窒化ケイ素から選ばれる少なくとも１つを含む複数の成分から構成されたウェハに対しても、シリコン、酸化ケイ素、および、窒化ケイ素から選ばれる少なくとも１つの表面に保護膜を形成することができる。該複数の成分から構成されたウェハとしては、シリコン、酸化ケイ素、および、窒化ケイ素から選ばれる少なくとも１つがウェハ表面に形成したもの、あるいは、凹凸パターンを形成したときに、該凹凸パターンの少なくとも一部がシリコン、酸化ケイ素、および、窒化ケイ素から選ばれる少なくとも１つとなるものも含まれる。なお、本発明の薬液で保護膜を形成できるのは前記凹凸パターン中のシリコン元素を含む部分の表面である。

[0084] 前記ウェハ表面を微細な凹凸パターンを有する面とした後、水系洗浄液で

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

[0085] 本発明の好ましい態様では、前記（工程１）に記したように、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、凹凸パターンの少なくとも凹部表面に水系洗浄液を保持する。そして、前記（工程２）に記したように、凹凸パターンの少なくとも凹部表面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。該洗浄液Ａの好ましい例としては、本発明で特定する保護膜形成用薬液、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、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。また、洗浄液Ａとして前記薬液以外を使用したときは、凹凸パターンの少なくとも凹部表面に洗浄液Ａが保持された状態で、該洗浄液Ａを該保護膜形成用薬液に置換していくことが好ましい。

[0086] また、該洗浄液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、ハロゲン元素含有溶媒、スルホキシド系溶媒、アルコール類、多価アルコールの誘導体、窒素元素含有溶媒等が挙げられる。

[0087] 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、前記ハロゲン元素含有溶媒の例としては、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ー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ージハイドロデカフルオロペンタン、ゼオローラＨ（日本ゼオン製）などのハイドロフルオロカーボン、メチルパーフルオロイソブチルエーテル、メチルパーフルオロブチルエーテル、エチルパーフルオロブチルエーテル、エチルパーフルオロイソブチルエーテル、アサヒクリンＡＥ－３０００（旭硝子製）、Ｎｏｖｅｃ　ＨＦＥ－７１００、Ｎｏｖｅｃ　ＨＦＥ－７２００、Ｎｏｖｅｃ７３００、Ｎｏｖｅｃ７６００（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ージクロロー２，２，３，３，３ーペンタフルオロプロパン、１，３ージクロロー１，１，２，２，３ーペンタフルオロプロパン、１ークロロー３，３，３ートリフルオロプロペン、１，２ージクロロー３，３，３ー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ー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、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジアセテート、トリエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、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、窒素元素含有溶媒の例としては、ホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ピリジンなどがある。

[0088] また、該洗浄液Ａに混合されることのある酸としては、無機酸や有機酸がある。無機酸の例としては、フッ酸、バッファードフッ酸、硫酸、硝酸、塩酸、リン酸など、有機酸の例としては、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ｐ－トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、ペンタフルオロプロピオン酸などが挙げられる。該洗浄液Ａに混合されることのあるアルカリとしては、アンモニア、コリンなどが挙げられる。該洗浄液Ａに混合されることのある酸化剤としては、オゾン、過酸化水素などが挙げられる。

[0089] なお、該洗浄液Ａが有機溶媒であれば、前記保護膜形成用薬液を水と接触させることなく凹部に供すことができるので好ましい。この中でも、該有機溶媒が水溶性有機溶媒（水１００質量部に対する溶解度が５質量部以上）を含むと、水系洗浄液から洗浄液Ａの置換が容易に行えるので好ましい。また、該洗浄液Ａが酸水溶液を含んでいれば、前記保護膜が短時間で形成できるので好ましい。

[0090] また、前記洗浄液Ａとして、複数の洗浄液を用いても良い。例えば、酸水溶液あるいはアルカリ水溶液を含む洗浄液と前記有機溶媒（好ましくは水溶性有機溶媒を含む）の２種類を洗浄液Ａに用い、酸水溶液あるいはアルカリ水溶液を含む洗浄液→前記有機溶媒の順で洗浄することができる。また、さ

らに水系洗浄液を追加し、酸水溶液あるいはアルカリ水溶液を含む洗浄液→水系洗浄液→前記有機溶媒の順で洗浄することもできる。

[0091] 図３は、洗浄工程にて凹部４が保護膜形成用薬液８を保持した状態の模式図を示している。図３の模式図のウェハは、図１のａ－ａ’断面の一部を示すものである。洗浄工程の際に、保護膜形成用薬液が、凹凸パターン２が形成されたウェハ１に供される。この際、前記薬液は図３に示したように凹部４に保持された状態となり、凹部４の表面に保護膜が形成されることにより該表面が撥水化される。

[0092] 保護膜形成用薬液は、温度を高くすると、より短時間で前記保護膜を形成しやすくなる。均質な保護膜を形成しやすい温度は、１０℃以上、該薬液の沸点未満であり、特には１５℃以上、該薬液の沸点よりも１０℃低い温度未満で保持されることが好ましい。前記薬液の温度は、凹凸パターンの少なくとも凹部表面に保持されているときも当該温度に保持されることが好ましい。

[0093] なお、他の洗浄液についても、１０℃以上、洗浄液の沸点未満の温度で保持しても良い。例えば、洗浄液Ａが酸水溶液を含む、特に好ましくは酸水溶液と沸点が１００℃以上の有機溶媒を含む溶液を用いる場合、洗浄液の温度を該洗浄液の沸点付近に高くすると、前記保護膜が短時間で形成しやすくなるので好ましい。

[0094] 前記凹凸パターンの少なくとも凹部表面に保護膜形成用薬液を保持する工程（工程３）の後で、該凹凸パターンの少なくとも凹部表面に保持された前記薬液を該薬液とは異なる洗浄液Ｂに置換した後に、乾燥により凹凸パターン表面から液体を除去する工程（工程４）に移ってもよく、この洗浄液Ｂの例としては、水系溶液からなる水系洗浄液、または、有機溶媒、または、前記水系洗浄液と有機溶媒の混合物、それらに酸、アルカリ、界面活性剤のうち少なくとも１種が混合されたもの、またはそれらに保護膜形成用薬液に含まれるケイ素化合物Ａ、及び酸Ａが該薬液よりも低濃度になるように添加されたもの等が挙げられる。

[0095] また、該洗浄液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、ハロゲン元素含有溶媒、スルホキシド系溶媒、アルコール類、多価アルコールの誘導体、窒素元素含有溶媒等が挙げられる。

[0096] 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、前記ハロゲン元素含有溶媒の例としては、パーフルオロオクタン、パーフルオロノナン、パーフルオロシクロペンタン、パーフルオロシクロヘキサン、ヘキサフルオロベンゼンなどのパーフルオロカーボン、１、１、１、３、３－ペンタフルオロブタン、オクタフルオロシクロペンタン、２，３－ジハイドロデカフルオロペンタン、ゼオローラＨ（日本ゼオン製）などのハイドロフルオロカーボン、メチルパーフルオロイソブチルエーテル、メチルパーフルオロブチルエーテル、エチルパーフルオロブチルエーテル、エチルパーフルオロイソブチルエーテル、アサヒクリンＡＥ－３０００（旭硝子製）、Ｎｏｖｅｃ　ＨＦＥ－７１００、Ｎｏｖｅｃ　ＨＦＥ－７２００、Ｎｏｖｅｃ７３００、Ｎｏｖｅｃ７６００（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、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジアセテート、トリエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、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、窒素元素含有溶媒の例としては、ホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ピリジンなどがある。

[0097] また、前記洗浄液Ｂへの置換を経て、該凹凸パターンの少なくとも凹部表面に水系溶液からなる水系洗浄液を保持した後に、乾燥により凹凸パターン表面から液体を除去する工程（工程４）に移ってもよい。

[0098] また、前記洗浄液Ｂとして、複数の洗浄液を用いても良い。例えば、有機溶媒（好ましくは水溶性有機溶媒を含む）と水系洗浄液の２種類を用いることができる。

[0099] 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、水系洗浄液に水を用いると、前記薬液によって撥水化された凹凸パターンの少なくとも凹部表面の該液との

接触角θが大きくなって該凹部表面の毛細管力Ｐが小さくなり、さらに乾燥後にウェハ表面に汚れが残りにくくなるので好ましい。

[0100] 保護膜形成用薬液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の模式図のウェハは、図１のａ－ａ’断面の一部を示すものである。凹凸パターン表面は前記薬液により保護膜１０が形成され撥水化されている。そして、該保護膜１０は、水系洗浄液９が凹凸パターン表面から除去されるときもウェハ表面に保持される。

[0101] ウェハの凹凸パターンの少なくとも凹部表面に、保護膜形成用薬液により前記保護膜１０が形成されたとき、該表面に水が保持されたと仮定したときの接触角は７０～１１０°であると、パターン倒れが発生し難いため好ましい。また、接触角は９０°に近いほど該凹部表面の毛細管力が小さくなり、パターン倒れが更に発生し難くなるため、７５～１０５°がさらに好ましい。また、毛細管力は１．１ＭＮ／m^2以下であることが好ましい。該毛細管力が１．１ＭＮ／m^2以下であれば、パターン倒れが発生し難いため好ましい。また、該毛細管力が小さくなると、パターン倒れは更に発生し難くなるため、該毛細管力は０．８ＭＮ／m^2以下がさらに好ましい。さらに、洗浄液との接触角を９０°付近に調整して毛細管力を限りなく０．０ＭＮ／m^2に近づけることが理想的である。

[0102] 次に、前記（工程４）に記したように、乾燥により凹凸パターン表面から液体を除去する工程が行われる。該工程では、凹凸パターン表面に保持された液体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。

[0103] 前記凹凸パターン表面から液体が除去されるときに、該表面に保持されている液体は、前記薬液、洗浄液Ｂ、水系洗浄液、及びそれらの混合液でもよい。なお、前記薬液を含む混合液は、前記薬液を洗浄液Ｂに置換する途中の状態の液でもよいし、あらかじめ前記薬液を該薬液とは異なる洗浄液に混合して得た混合液でもよい。また、前記凹凸パターン表面から液体が一旦除去

された後で、前記凹凸パターン表面に、洗浄液Ｂ、水系洗浄液、および、それらの混合液から選ばれる少なくとも１つを保持させて、その後、乾燥しても良い。

[0104] 次に、前記（工程５）に記したように、保護膜１０を除去する工程が行われる。前記保護膜を除去する場合、該保護膜中のＣ－Ｃ結合、Ｃ－Ｆ結合を切断することが有効である。その方法としては、前記結合を切断できるものであれば特に限定されないが、例えば、ウェハ表面を光照射すること、ウェハを加熱すること、ウェハをオゾン曝露すること、ウェハ表面にプラズマ照射すること、ウェハ表面にコロナ放電すること等が挙げられる。

[0105] 光照射で前記保護膜１０を除去する場合、該保護膜１０中のＣ－Ｃ結合、Ｃ－Ｆ結合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８３ｋｃａｌ／ｍｏｌ、１１６ｋｃａｌ／ｍｏｌに相当するエネルギーである３４０ｎｍ、２４０ｎｍよりも短い波長を含む紫外線を照射することが好ましい。この光源としては、メタルハライドランプ、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、エキシマランプ、カーボンアークなどが用いられる。紫外線照射強度は、メタルハライドランプであれば、例えば、照度計（コニカミノルタセンシング製照射強度計ＵＭ－１０、受光部ＵＭ－３６０〔ピーク感度波長：３６５ｎｍ、測定波長範囲：３１０～４００ｎｍ〕）の測定値で１００ｍＷ／ｃｍ^{2}以上が好ましく、２００ｍＷ／ｃｍ^{2}以上が特に好ましい。なお、照射強度が１００ｍＷ／ｃｍ^{2}未満では前記保護膜１０を除去するのに長時間要するようになる。また、低圧水銀ランプであれば、より短波長の紫外線を照射することになるので、照射強度が低くても短時間で前記保護膜１０を除去できるので好ましい。

[0106] また、光照射で前記保護膜１０を除去する場合、紫外線で前記保護膜１０の構成成分を分解すると同時にオゾンを発生させ、該オゾンによって前記保護膜１０の構成成分を酸化揮発させると、処理時間が短くなるので特に好ましい。この光源としては、低圧水銀ランプやエキシマランプが用いられる。また、光照射しながらウェハを加熱してもよい。

[0107] ウェハを加熱する場合、４００～７００℃、好ましくは、５００～７００℃でウェハの加熱を行う。この加熱時間は、０．５～６０分、好ましくは１～３０分の保持で行うことが好ましい。また、当該工程では、オゾン曝露、プラズマ照射、コロナ放電などを併用してもよい。また、ウェハを加熱しながら光照射を行ってもよい。

[0108] ウェハをオゾン曝露する場合、低圧水銀灯などによる紫外線照射や高電圧による低温放電等で発生させたオゾンをウェハ表面に供することが好ましい。ウェハをオゾン曝露しながら光照射してもよいし、加熱してもよい。

[0109] 前記のウェハ表面の保護膜を除去する工程では、光照射処理、加熱処理、オゾン曝露処理、プラズマ照射処理、コロナ放電処理などを組み合わせることによって、効率的にウェハ表面の保護膜を除去することができる。

[0110] 本発明の薬液は、前記ケイ素化合物Ａと前記酸Ａが最初から混合されて含まれる１液タイプでもよいし、前記ケイ素化合物Ａを含む液と前記酸Ａを含む液の２液タイプとして、使用する際に混合するものであってもよい。また、前記ケイ素化合物Ｂを含む液と前記酸Ｂを含む液の２液タイプとしてもよい。

実施例

[0111] 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、凹凸パターンの少なくとも凹部表面に保持された洗浄液を他の洗浄液で置換することは、他の文献等にて種々の検討がなされ、既に確立された技術であるので、本発明では、前記保護膜形成用薬液の評価を中心に行った。また、発明の背景等で述べた式

$$P = 2 \times \gamma \times \cos\theta / S$$

（γ：表面張力、θ：接触角、Ｓ：パターン寸法）

から明らかなようにパターン倒れは、洗浄液の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

式と保護膜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。

[0112] しかしながら、表面に微細な凹凸パターンを有するウェハの場合、パターンは非常に微細なため、該凹凸パターン表面に形成された前記保護膜１０自体の接触角を正確に評価できない。

[0113] 水滴の接触角の評価は、ＪＩＳ Ｒ ３２５７「基板ガラス表面のぬれ性試験方法」にもあるように、サンプル（基材）表面に数μｌの水滴を滴下し、水滴と基材表面のなす角度の測定によりなされる。しかし、パターンを有するウェハの場合、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。

[0114] そこで、本発明では前記薬液を表面が平滑なウェハに供して、ウェハ表面に保護膜を形成して、該保護膜を表面に微細な凹凸パターン２が形成されたウェハ１の表面に形成された保護膜１０とみなし、種々評価を行った。なお、本発明では、表面が平滑なウェハとして、表面に熱酸化膜層または窒化ケイ素層またはシリコン層を有し表面が平滑なシリコンウェハを用いた。

[0115] 詳細を下記に述べる。以下では、保護膜形成用薬液が供されたウェハの評価方法、該保護膜形成用薬液の調製、そして、ウェハに該保護膜形成用薬液を供した後の評価結果が述べられる。

[0116] 〔保護膜形成用薬液が供されたウェハの評価方法〕

保護膜形成用薬液が供されたウェハの評価方法として、以下の（１）～（４）の評価を行った。

[0117] （１）ウェハ表面に形成された保護膜の接触角評価

保護膜が形成されたウェハ表面上に純水約２μｌを置き、水滴とウェハ表面とのなす角（接触角）を接触角計（協和界面科学製：ＣＡ－Ｘ型）で測定した。

[0118] （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。

[0119] Ｐ＝２×γ×ｃｏｓθ／Ｓ

ここで、γは表面張力、θは接触角、Ｓはパターン寸法を示す。

本実施例では、パターン形状の一例として、パターン寸法に相当する線幅（凹部の幅）が４５ｎｍのラインアンドスペース形状のパターンのウェハを想定した。なお、線幅：４５ｎｍのパターンでは、気液界面がウェハ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^2となる。一方、水銀を除く液体の中で表面張力が最も大きい水（表面張力：７２ｍＮ／ｍ、酸化ケイ素との接触角：２．５°）では毛細管力は３．２ＭＮ／m^2となる。該毛細管力は１．１ＭＮ／m^2以下が好ましく、０．８ＭＮ／m^2以下が特に好ましい。

[0120] （３）保護膜の除去性

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。

・ランプ：アイグラフィックス製Ｍ０１５－Ｌ３１２
（強度：１．５ｋＷ）
・照度：下記条件における測定値が１２８ｍＷ／ｃm^2
・測定装置：紫外線強度計
（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

[0121] （４）保護膜除去後の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。保護膜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浸食されていない、および、前記保護膜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。

[0122] [化7]

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

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

[0123] ［実施例１］

（１）保護膜形成用薬液の調製

ケイ素化合物Ａとしてヘキサメチルジシラザン〔$(H_3C)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$〕；１ｇ、酸Ａとしてトリメチルシリルトリフルオロアセテート〔$(CH_3)_3Si-OC(O)CF_3$〕；０．１ｇと有機溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）；９８．９ｇを混合し、保護膜形成用薬液を得た。なお、前記薬液の出発原料中の水分の総量が、該原料の総量に対し５０００質量ｐｐｍ以下であることを確認した。モレキュラーシーブ４Ａ（ユニオン昭和製）により該薬液から水分を除去し、次いで、イオン交換樹脂（日本ポール製イオンクリーンＳＬ）により該薬液から金属不純物を除去し、次いで、フィルターろ過（日本インテグリス製オプチマイザー）により該薬液からパーティクルを除去し精製を行った。精製後の該薬液中の水分量をカールフィッシャー式水分計（京都電子製、ＡＤＰ

－５１１型）により測定を行ったところ、精製後の該薬液中の水分量は、該薬液総量に対し６質量ｐｐｍであった。また、精製後の該薬液中の金属不純物含有量を誘導結合プラズマ質量分析装置（横河アナリティカルシステムズ製、Ａｇｉｌｅｎｔ　７５００ｃｓ型）により測定したところ、精製後の該薬液中のＮａ、Ｍｇ、Ｋ、Ｃａ、Ｍｎ、Ｆｅ及びＣｕの各元素の金属不純物含有量は、該薬液総量に対しそれぞれ、Ｎａ＝２質量ｐｐｂ、Ｍｇ＝０．０４質量ｐｐｂ、Ｋ＝０．２質量ｐｐｂ、Ｃａ＝１質量ｐｐｂ、Ｍｎ＝０．００５質量ｐｐｂ、Ｆｅ＝０．０８質量ｐｐｂ、Ｃｕ＝０．０６質量ｐｐｂであった。また、液相での光散乱式液中粒子検出器によるパーティクル測定における０．５μｍより大きい粒子の数を光散乱式液中粒子測定装置（リオン社製、ＫＳ－４２ＡＦ型）により測定したところ、０．５μｍより大きい粒子の数は該薬液１ｍＬ当たり２個であった。なお、本実施例以降の実施例においても、薬液の出発原料中の水分の総量が、該原料の総量に対し５０００質量ｐｐｍ以下であることを確認し、同様の精製を行い、水分量が薬液総量に対し５０００質量ｐｐｍ以下であり、Ｎａ、Ｍｇ、Ｋ、Ｃａ、Ｍｎ、Ｆｅ及びＣｕの各元素の金属不純物含有量は、該薬液総量に対しそれぞれ１００質量ｐｐｂ以下であり、０．５μｍより大きい粒子の数は該薬液１ｍＬ当たり１００個以下であることを確認した薬液を用いた。

[0124] （２）シリコンウェハの洗浄

平滑な熱酸化膜付きシリコンウェハ（表面に厚さ１μｍの熱酸化膜層を有するＳｉウェハ）を室温で１質量％のフッ酸水溶液に２分浸漬し、次いで純水に１分、２－プロパノール（ｉＰＡ）に１分浸漬した。

[0125] （３）シリコンウェハ表面への保護膜形成用薬液による表面処理

シリコンウェハを、上記「（１）保護膜形成用薬液の調製」で調製した保護膜形成用薬液に２０℃で１０分浸漬させた。その後、シリコンウェハをｉＰＡに１分浸漬し、次いで、水系洗浄液としての純水に１分浸漬した。最後に、シリコンウェハを純水から取出し、エアーを吹き付けて、表面の純水を除去した。

[0126] 得られたウェハを上記「保護膜形成用薬液が供されたウェハの評価方法」に記載した要領で評価したところ、表１に示すとおり、表面処理前の初期接触角が１０°未満であったものが、表面処理後の接触角は８４°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０．３ＭＮ／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°未満であり保護膜は除去できた。さらに、ＵＶ照射後のウェハのＲａ値は０．５ｎｍ未満であり、洗浄時にウェハは浸食されず、さらにＵＶ照射後に保護膜の残渣は残らないことが確認できた。本実施例で用いた薬液は、４５℃で１週間保管後でも、外観上変化なく、表面処理後の接触角が８４°であり、性能低下は見られなかった。

[0127]

[表1]

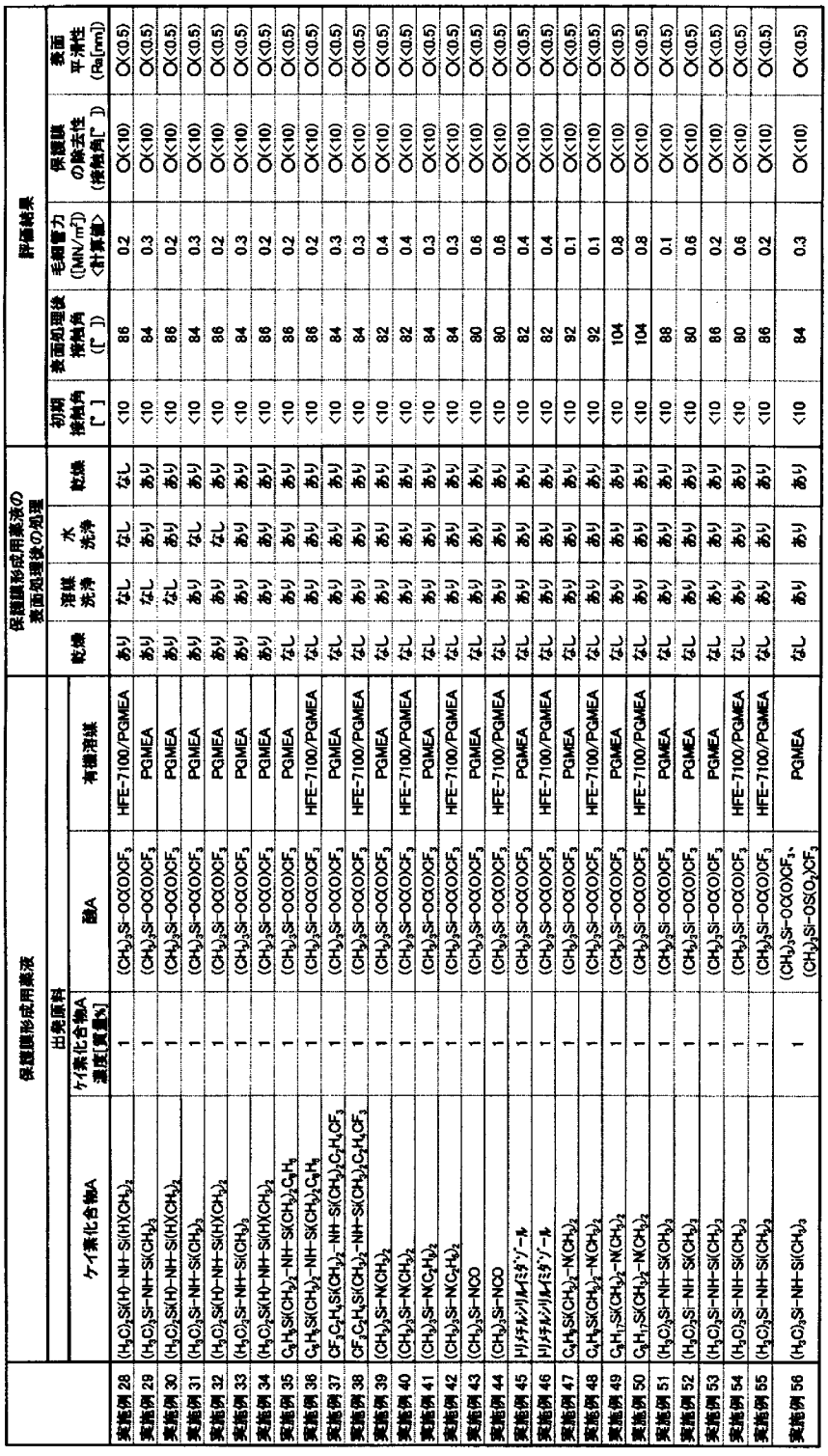
	保護膜形成用薬液					保護膜形成用薬液の表面処理後の処理				評価結果			
	出発原料												
	ケイ素化合物A	ケイ素化合物A濃度[質量%]	酸A	有機溶媒	乾燥	溶媒洗浄	水洗浄	乾燥	初期接触角[°]	表面処理後接触角[°]	毛細管力([MN/m²])<計算値>	保護膜の除去性<接触角[°]>	表面平滑性(Ra[nm])
実施例1	$(H_3C)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$	1	$(CH_3)_3Si-OC(O)CF_3$	PGMEA	なし	あり	あり	あり	<10	84	0.3	○(<10)	○(<0.5)
実施例2	$(H_3C)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$	5	$(CH_3)_3Si-OC(O)CF_3$	PGMEA	なし	あり	あり	あり	<10	86	0.2	○(<10)	○(<0.5)
実施例3	$(H_3C)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$	10	$(CH_3)_3Si-OC(O)CF_3$	PGMEA	なし	あり	あり	あり	<10	86	0.1	○(<10)	○(<0.5)
実施例4	$(H_3C)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$	1	$(CH_3)_3Si-OC(O)CF_3$	HFE-7100	なし	あり	あり	あり	<10	84	0.3	○(<10)	○(<0.5)
実施例5	$(H_3C)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$	5	$(CH_3)_3Si-OC(O)CF_3$	HFE-7100	なし	あり	あり	あり	<10	86	0.2	○(<10)	○(<0.5)
実施例6	$(H_3C)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$	1	$(CH_3)_3Si-OC(O)CF_3$	HFE-7100/PGMEA	なし	あり	あり	あり	<10	84	0.3	○(<10)	○(<0.5)
実施例7	$(H_3C)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$	5	$(CH_3)_3Si-OC(O)CF_3$	HFE-7100/PGMEA	なし	あり	あり	あり	<10	86	0.2	○(<10)	○(<0.5)
実施例8	$(H_3C)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$	10	$(CH_3)_3Si-OC(O)CF_3$	HFE-7100/PGMEA	なし	あり	あり	あり	<10	88	0.1	○(<10)	○(<0.5)
実施例9	$(H_3C)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$	1	$(CH_3)_3Si-OC(O)CF_3$	CTFP	なし	あり	あり	あり	<10	84	0.3	○(<10)	○(<0.5)
実施例10	$(H_3C)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$	1	$(CH_3)_3Si-OC(O)CF_3$	CTFP/PGMEA	なし	あり	あり	あり	<10	84	0.3	○(<10)	○(<0.5)
実施例11	$(H_3C)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$	1	$(CH_3)_3Si-OC(O)CF_3$	DCTFP	なし	あり	あり	あり	<10	84	0.3	○(<10)	○(<0.5)
実施例12	$(H_3C)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$	1	$(CH_3)_3Si-OC(O)CF_3$	DCTFP/PGMEA	なし	あり	あり	あり	<10	84	0.3	○(<10)	○(<0.5)
実施例13	$(H_3C)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$	1	$(CH_3)_3Si-OS(O_2)CF_3$	HFE-7100	なし	あり	あり	あり	<10	80	0.6	○(<10)	○(<0.5)
実施例14	$(H_3C)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$	1	$(CH_3)_3Si-OS(O_2)CF_3$	HFE-7100/PGMEA	なし	あり	あり	あり	<10	80	0.6	○(<10)	○(<0.5)
実施例15	$(H_3C)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$	1	$(CH_3)_3Si-OS(O_2)CF_3$	CTFP	なし	あり	あり	あり	<10	80	0.6	○(<10)	○(<0.5)
実施例16	$(H_3C)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$	1	$(CH_3)_3Si-OS(O_2)CF_3$	CTFP/PGMEA	なし	あり	あり	あり	<10	80	0.6	○(<10)	○(<0.5)
実施例17	$(H_3C)_2Si-NH-Si(CH_3)_2$	1	$(CH_3)_3Si-OC(O)CF_3$	PGMEA	なし	なし	あり	あり	<10	84	0.3	○(<10)	○(<0.5)
実施例18	$(H_3C)_2Si-NH-Si(CH_3)_2$	1	$(CH_3)_3Si-OC(O)CF_3$	HFE-7100/PGMEA	なし	なし	あり	あり	<10	84	0.3	○(<10)	○(<0.5)
実施例19	$(H_3C)_2Si(H)-NH-Si(H)(CH_3)_2$	1	$(CH_3)_3Si-OC(O)CF_3$	PGMEA	なし	なし	あり	あり	<10	86	0.2	○(<10)	○(<0.5)
実施例20	$(H_3C)_2Si(H)-NH-Si(H)(CH_3)_2$	1	$(CH_3)_3Si-OC(O)CF_3$	HFE-7100/PGMEA	なし	なし	あり	あり	<10	86	0.2	○(<10)	○(<0.5)
実施例21	$(H_3C)_2Si-NH-Si(CH_3)_2$	1	$(CH_3)_3Si-OC(O)CF_3$	PGMEA	なし	あり	なし	あり	<10	84	0.3	○(<10)	○(<0.5)
実施例22	$(H_3C)_2Si-NH-Si(CH_3)_3$	1	$(CH_3)_3Si-OC(O)CF_3$	HFE-7100/PGMEA	なし	あり	なし	あり	<10	84	0.3	○(<10)	○(<0.5)
実施例23	$(H_3C)_2Si(H)-NH-Si(H)(CH_3)_2$	1	$(CH_3)_3Si-OC(O)CF_3$	PGMEA	なし	あり	なし	あり	<10	86	0.2	○(<10)	○(<0.5)
実施例24	$(H_3C)_2Si(H)-NH-Si(H)(CH_3)_2$	1	$(CH_3)_3Si-OC(O)CF_3$	HFE-7100/PGMEA	なし	あり	なし	あり	<10	86	0.2	○(<10)	○(<0.5)
実施例25	$(H_3C)_2Si-NH-Si(CH_3)_2$	1	$(CH_3)_3Si-OC(O)CF_3$	PGMEA	あり	なし	なし	なし	<10	84	0.3	○(<10)	○(<0.5)
実施例26	$(H_3C)_2Si-NH-Si(CH_3)_2$	1	$(CH_3)_3Si-OC(O)CF_3$	HFE-7100/PGMEA	あり	なし	なし	なし	<10	84	0.3	○(<10)	○(<0.5)
実施例27	$(H_3C)_2Si(H)-NH-Si(H)(CH_3)_2$	1	$(CH_3)_3Si-OC(O)CF_3$	PGMEA	あり	なし	なし	なし	<10	86	0.2	○(<10)	○(<0.5)

[0128] [実施例２～５６]

実施例１で用いたケイ素化合物Ａ、ケイ素化合物Ａの濃度、酸Ａ、有機溶媒、保護膜形成用薬液の表面処理後の処理手順などの条件を適宜変更して、

ウェハの表面処理を行い、さらにその評価を行った。結果を表１～表２に示す。

[0129] [表2]



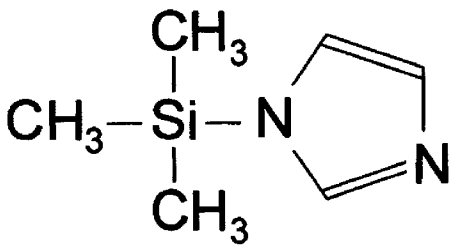
	保護膜形成用薬液				保護膜形成用薬液の表面処理後の処理				評価結果			
	出発原料											
	ケイ素化合物A	ケイ素化合物A濃度[質量%]	酸A	有機溶媒	乾燥	溶媒洗浄	水洗浄	乾燥	初期接触角[°]	表面処理後接触角[°]	毛細管力([MN/m^2])<計算値>	保護膜の除去性(接触角[°])	表面平滑性(Ra[nm])
実施例 28	$(H_3C)_2Si(H)-NH-Si(H)(CH_3)_2$	1	$(CH_3)_2Si-OC(O)CF_3$	HFE-7100/PGMEA	あり	なし	なし	なし	<10	86	0.2	○(<10)	○(<0.5)
実施例 29	$(H_3C)_2Si-NH-Si(CH_3)_3$	1	$(CH_3)_2Si-OC(O)CF_3$	PGMEA	あり	なし	あり	あり	<10	84	0.3	○(<10)	○(<0.5)
実施例 30	$(H_3C)_2Si(H)-NH-Si(H)(CH_3)_2$	1	$(CH_3)_2Si-OC(O)CF_3$	PGMEA	あり	なし	あり	あり	<10	86	0.2	○(<10)	○(<0.5)
実施例 31	$(H_3C)_2Si-NH-Si(CH_3)_3$	1	$(CH_3)_2Si-OC(O)CF_3$	PGMEA	あり	あり	なし	あり	<10	84	0.3	○(<10)	○(<0.5)
実施例 32	$(H_3C)_2Si(H)-NH-Si(H)(CH_3)_2$	1	$(CH_3)_2Si-OC(O)CF_3$	PGMEA	あり	あり	なし	あり	<10	86	0.2	○(<10)	○(<0.5)
実施例 33	$(H_3C)_2Si-NH-Si(CH_3)_3$	1	$(CH_3)_2Si-OC(O)CF_3$	PGMEA	あり	あり	あり	あり	<10	84	0.3	○(<10)	○(<0.5)
実施例 34	$(H_3C)_2Si(H)-NH-Si(H)(CH_3)_2$	1	$(CH_3)_2Si-OC(O)CF_3$	PGMEA	あり	あり	あり	あり	<10	86	0.2	○(<10)	○(<0.5)
実施例 35	$C_2H_3Si(CH_3)_2-NH-Si(CH_3)_2C_2H_3$	1	$(CH_3)_2Si-OC(O)CF_3$	PGMEA	なし	あり	あり	あり	<10	86	0.2	○(<10)	○(<0.5)
実施例 36	$C_2H_3Si(CH_3)_2-NH-Si(CH_3)_2C_2H_3$	1	$(CH_3)_2Si-OC(O)CF_3$	HFE-7100/PGMEA	なし	あり	あり	あり	<10	86	0.2	○(<10)	○(<0.5)
実施例 37	$CF_2C_2H_4Si(CH_3)_2-NH-Si(CH_3)_2C_2H_4CF_3$	1	$(CH_3)_2Si-OC(O)CF_3$	PGMEA	なし	あり	あり	あり	<10	84	0.3	○(<10)	○(<0.5)
実施例 38	$CF_2C_2H_4Si(CH_3)_2-NH-Si(CH_3)_2C_2H_4CF_3$	1	$(CH_3)_2Si-OC(O)CF_3$	HFE-7100/PGMEA	なし	あり	あり	あり	<10	84	0.3	○(<10)	○(<0.5)
実施例 39	$(CH_3)_2Si-N(CH_3)_2$	1	$(CH_3)_2Si-OC(O)CF_3$	PGMEA	なし	あり	あり	あり	<10	82	0.4	○(<10)	○(<0.5)
実施例 40	$(CH_3)_2Si-N(CH_3)_2$	1	$(CH_3)_2Si-OC(O)CF_3$	HFE-7100/PGMEA	なし	あり	あり	あり	<10	82	0.4	○(<10)	○(<0.5)
実施例 41	$(CH_3)_2Si-NC_4H_8)_2$	1	$(CH_3)_2Si-OC(O)CF_3$	PGMEA	なし	あり	あり	あり	<10	84	0.3	○(<10)	○(<0.5)
実施例 42	$(CH_3)_2Si-NC_4H_8)_2$	1	$(CH_3)_2Si-OC(O)CF_3$	HFE-7100/PGMEA	なし	あり	あり	あり	<10	84	0.3	○(<10)	○(<0.5)
実施例 43	$(CH_3)_2Si-NCO$	1	$(CH_3)_2Si-OC(O)CF_3$	PGMEA	なし	あり	あり	あり	<10	80	0.6	○(<10)	○(<0.5)
実施例 44	$(CH_3)_2Si-NCO$	1	$(CH_3)_2Si-OC(O)CF_3$	HFE-7100/PGMEA	なし	あり	あり	あり	<10	80	0.6	○(<10)	○(<0.5)
実施例 45	トリメチルシリルイミダゾール	1	$(CH_3)_2Si-OC(O)CF_3$	PGMEA	なし	あり	あり	あり	<10	82	0.4	○(<10)	○(<0.5)
実施例 46	トリメチルシリルイミダゾール	1	$(CH_3)_2Si-OC(O)CF_3$	HFE-7100/PGMEA	なし	あり	あり	あり	<10	82	0.4	○(<10)	○(<0.5)
実施例 47	$C_4H_9Si(CH_3)_2-N(CH_3)_2$	1	$(CH_3)_2Si-OC(O)CF_3$	PGMEA	なし	あり	あり	あり	<10	92	0.1	○(<10)	○(<0.5)
実施例 48	$C_4H_9Si(CH_3)_2-N(CH_3)_2$	1	$(CH_3)_2Si-OC(O)CF_3$	HFE-7100/PGMEA	なし	あり	あり	あり	<10	92	0.1	○(<10)	○(<0.5)
実施例 49	$C_8H_{17}Si(CH_3)_2-N(CH_3)_2$	1	$(CH_3)_2Si-OC(O)CF_3$	PGMEA	なし	あり	あり	あり	<10	104	0.8	○(<10)	○(<0.5)
実施例 50	$C_8H_{17}Si(CH_3)_2-N(CH_3)_2$	1	$(CH_3)_2Si-OC(O)CF_3$	HFE-7100/PGMEA	なし	あり	あり	あり	<10	104	0.8	○(<10)	○(<0.5)
実施例 51	$(H_3C)_2Si-NH-Si(CH_3)_3$	1	$(CH_3)_2Si-OC(O)CF_3$	PGMEA	なし	あり	あり	あり	<10	88	0.1	○(<10)	○(<0.5)
実施例 52	$(H_3C)_2Si-NH-Si(CH_3)_3$	1	$(CH_3)_2Si-OC(O)CF_3$	PGMEA	なし	あり	あり	あり	<10	90	0.6	○(<10)	○(<0.5)
実施例 53	$(H_3C)_2Si-NH-Si(CH_3)_3$	1	$(CH_3)_2Si-OC(O)CF_3$	PGMEA	なし	あり	あり	あり	<10	86	0.2	○(<10)	○(<0.5)
実施例 54	$(H_3C)_2Si-NH-Si(CH_3)_3$	1	$(CH_3)_2Si-OC(O)CF_3$	HFE-7100/PGMEA	なし	あり	あり	あり	<10	80	0.6	○(<10)	○(<0.5)
実施例 55	$(H_3C)_2Si-NH-Si(CH_3)_3$	1	$(CH_3)_2Si-OC(O)CF_3$	HFE-7100/PGMEA	なし	あり	あり	あり	<10	86	0.2	○(<10)	○(<0.5)
実施例 56	$(H_3C)_2Si-NH-Si(CH_3)_3$	1	$(CH_3)_2Si-OC(O)CF_3$, $(CH_3)_2Si-OS(O_2)CF_3$	PGMEA	なし	あり	あり	あり	<10	84	0.3	○(<10)	○(<0.5)

[0130] なお、表中で、「$(H_3C)_2Si(H)-NH-Si(H)(CH_3)_2$」は

テトラメチルジシラザンを意味し、「$C_6H_5Si(CH_3)_2-NH-Si(CH_3)_2C_6H_5$」はジフェニルテトラメチルジシラザンを意味し、「$CF_3C_2H_4Si(CH_3)_2-NH-Si(CH_3)_2C_2H_4CF_3$」は１，３－ビス（トリフルオロプロピル）テトラメチルジシラザンを意味し、「$(CH_3)_3Si-N(CH_3)_2$」はトリメチルシリルジメチルアミンを意味し、「$(CH_3)_3Si-N(C_2H_5)_2$」はトリメチルシリルジエチルアミンを意味し、「$(CH_3)_3Si-NCO$」はトリメチルシリルイソシアネートを意味し、「$C_4H_9Si(CH_3)_2-N(CH_3)_2$」はブチルジメチル（ジメチルアミノ）シランを意味し、「$C_8H_{17}Si(CH_3)_2-N(CH_3)_2$」はオクチルジメチル（ジメチルアミノ）シランを意味する。

[0131] また、実施例４５～４６では、保護膜形成用薬液中のケイ素化合物Ａとして、下式に示すトリメチルシリルイミダゾールを用いた。

[化8]



[0132] また、表中で、「$(CH_3)_3Si-OS(O_2)CF_3$」はトリメチルシリルトリフルオロメタンスルホネートを意味する。

[0133] また、表中で、「ＰＧＭＥＡ」はプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを意味し、「ＨＦＥ－７１００」はハイドロフルオロエーテル（３M製ＨＦＥ－７１００）を意味し、「ＨＦＥ－７１００／ＰＧＭＥＡ」は質量比でＨＦＥ－７１００：ＰＧＭＥＡ＝９５：５である混合溶液を意味する。「ＣＴＦＰ」は１－クロロ－３，３，３－トリフルオロプロペンを意味し、「ＣＴＦＰ／ＰＧＭＥＡ」は質量比でＣＴＦＰ：ＰＧＭＥＡ＝９５：５である混合溶液を意味する。「ＤＣＴＦＰ」はｃｉｓ－１，２－ジクロロ－３，３，３－トリフルオロプロペンを意味し、「ＤＣＴＦＰ／ＰＧＭＥＡ

」は質量比でＤＣＴＦＰ：ＰＧＭＥＡ＝９５：５である混合溶液を意味する。

[0134] また、実施例５６において、酸Ａとして、トリメチルシリルトリフルオロアセテートとトリメチルシリルトリフルオロメタンスルホネートを０．０５ｇずつ用いた。

[0135] 実施例１７～２０において、上記「（３）シリコンウェハ表面への保護膜形成用薬液による表面処理」でシリコンウェハを保護膜形成用薬液に浸漬した後、純水に１分浸漬し、最後にシリコンウェハを純水から取出し、エアーを吹き付けて、表面の純水を除去した。

[0136] 実施例２１～２４において、上記「（３）シリコンウェハ表面への保護膜形成用薬液による表面処理」でシリコンウェハを保護膜形成用薬液に浸漬した後、ｉＰＡに１分浸漬し、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を除去した。

[0137] 実施例２５～２８において、上記「（３）シリコンウェハ表面への保護膜形成用薬液による表面処理」でシリコンウェハを保護膜形成用薬液から取出した後、エアーを吹き付けて、表面の保護膜形成用薬液を除去した。

[0138] 実施例２９～３０において、上記「（３）シリコンウェハ表面への保護膜形成用薬液による表面処理」でシリコンウェハを保護膜形成用薬液に浸漬した後、エアーを吹き付けて、表面の保護膜形成用薬液を除去した。次いで、純水に１分浸漬し、最後に、シリコンウェハを純水から取出し、エアーを吹き付けて表面の純水を除去した。

[0139] 実施例３１～３２において、上記「（３）シリコンウェハ表面への保護膜形成用薬液による表面処理」でシリコンウェハを保護膜形成用薬液に浸漬した後、エアーを吹き付けて、表面の保護膜形成用薬液を除去した。次いで、ｉＰＡに１分浸漬し、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を除去した。

[0140] 実施例３３～３４において、上記「（３）シリコンウェハ表面への保護膜形成用薬液による表面処理」でシリコンウェハを保護膜形成用薬液に浸漬し

た後、エアーを吹き付けて、表面の保護膜形成用薬液を除去した。次いで、ｉＰＡに１分浸漬し、純水に１分浸漬し、最後に、シリコンウェハを純水から取出し、エアーを吹き付けて表面の純水を除去した。

[0141] 実施例５１において、上記「（２）シリコンウェハの洗浄」で、平滑な熱酸化膜付きシリコンウェハ（表面に厚さ１μｍの熱酸化膜層を有するＳｉウェハ）を１質量％のフッ酸水溶液に室温で２分浸漬し、純水に１分浸漬した。さらに、０．３質量％の塩酸水溶液に９８℃で１分浸漬し、次いで室温で純水に１分浸漬したのち、２－プロパノール（ｉＰＡ）に１分浸漬した。また、実施例５２、実施例５４では、平滑な窒化ケイ素膜付きシリコンウェハ（表面に厚さ０．３μｍの窒化ケイ素層を有するＳｉウェハ）を用いて、上記と同様の処理を行った。

[0142] 実施例５３、実施例５５において、上記「（２）シリコンウェハの洗浄」で、平滑な窒化ケイ素膜付きシリコンウェハ（表面に厚さ０．３μｍの窒化ケイ素層を有するＳｉウェハ）を１質量％のフッ酸水溶液に室温で２分浸漬し、純水に１分浸漬した。さらに、０．６質量％の塩酸水溶液とエチレングリコールの質量比が５０：５０の混合液に９８℃で１分浸漬し、次いで室温で純水に１分浸漬したのち、２－プロパノール（ｉＰＡ）に１分浸漬した。

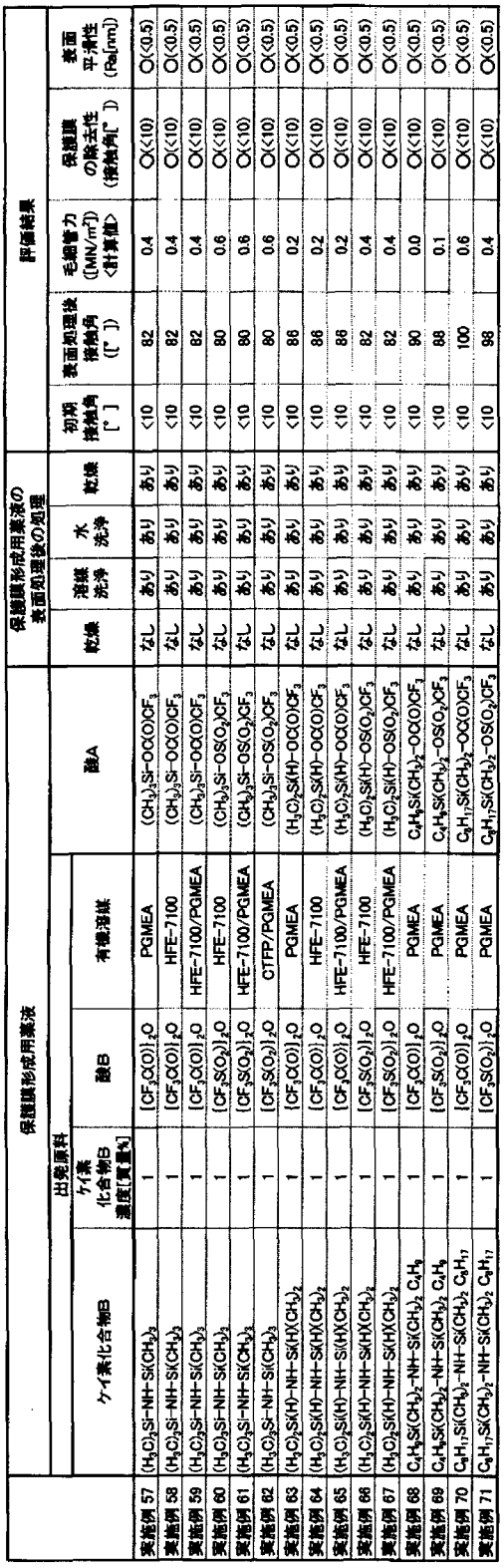
[0143] ［実施例５７］

ケイ素化合物Ｂとして、ヘキサメチルジシラザン〔（H_3C）$_3$Ｓｉ－ＮＨ－Ｓｉ（CH_3）$_3$〕；１ｇ、酸Ｂとして無水トリフルオロ酢酸〔{CF_3C（Ｏ）}$_2$Ｏ〕；０．１ｇと有機溶媒としてＰＧＭＥＡ；９８．９ｇを混合し、反応させることにより、酸Ａとしてトリメチルシリルトリフルオロアセテート、ケイ素化合物Ａとしてヘキサメチルジシラザン、有機溶媒としてＰＧＭＥＡを含む保護膜形成用薬液を得た以外は実施例１と同じとした。本実施例の薬液に含まれるヘキサメチルジシラザンは、前記の酸Ａを得るための反応で消費されなかったケイ素化合物Ｂであり、該成分はケイ素化合物Ａとして機能するものである。評価結果は表３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^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°未満であり保護膜は除去できた。さらに、ＵＶ照射後のウェハのＲａ値は０．５ｎｍ未満であり、洗浄時にウェハは浸食されず、さらにＵＶ照射後に保護膜の残渣は残らないことが確認できた。

[0144]

[表3]



	保護膜形成用薬液					保護膜形成用薬液の表面処理後の処理				評価結果			
	出発原料				酸A	乾燥	溶媒洗浄	水洗浄	乾燥	初期接触角[°]	表面処理後接触角([°])	毛細管力([MN/m²])<計算値>	保護膜の除去性(接触角[°])	表面平滑性(Ra[nm])
	ケイ素化合物B	ケイ素化合物B濃度[質量%]	酸B	有機溶媒										
実施例57	$(H_3C)_2Si-NH-Si(CH_3)_2$	1	$[CF_3C(O)]_2O$	PGMEA	$(CH_3)_3Si-OC(O)CF_3$	なし	あり	あり	あり	<10	82	0.4	○(<10)	○(<0.5)
実施例58	$(H_3C)_2Si-NH-Si(CH_3)_2$	1	$[CF_3C(O)]_2O$	HFE-7100	$(CH_3)_3Si-OC(O)CF_3$	なし	あり	あり	あり	<10	82	0.4	○(<10)	○(<0.5)
実施例59	$(H_3C)_2Si-NH-Si(CH_3)_2$	1	$[CF_3C(O)]_2O$	HFE-7100/PGMEA	$(CH_3)_3Si-OC(O)CF_3$	なし	あり	あり	あり	<10	82	0.4	○(<10)	○(<0.5)
実施例60	$(H_3C)_2Si-NH-Si(CH_3)_2$	1	$[CF_3S(O)_2]_2O$	HFE-7100	$(CH_3)_3Si-OS(O_2)CF_3$	なし	あり	あり	あり	<10	80	0.6	○(<10)	○(<0.5)
実施例61	$(H_3C)_2Si-NH-Si(CH_3)_2$	1	$[CF_3S(O_2)]_2O$	HFE-7100/PGMEA	$(CH_3)_3Si-OS(O_2)CF_3$	なし	あり	あり	あり	<10	80	0.6	○(<10)	○(<0.5)
実施例62	$(H_3C)_2Si-NH-Si(CH_3)_2$	1	$[CF_3S(O_2)]_2O$	CTFP/PGMEA	$(CH_3)_3Si-OS(O_2)CF_3$	なし	あり	あり	あり	<10	80	0.6	○(<10)	○(<0.5)
実施例63	$(H_3C)_2Si(H)-NH-Si(H)(CH_3)_2$	1	$[CF_3C(O)]_2O$	PGMEA	$(H_3C)_2Si(H)-OC(O)CF_3$	なし	あり	あり	あり	<10	86	0.2	○(<10)	○(<0.5)
実施例64	$(H_3C)_2Si(H)-NH-Si(H)(CH_3)_2$	1	$[CF_3C(O)]_2O$	HFE-7100	$(H_3C)_2Si(H)-OC(O)CF_3$	なし	あり	あり	あり	<10	86	0.2	○(<10)	○(<0.5)
実施例65	$(H_3C)_2Si(H)-NH-Si(H)(CH_3)_2$	1	$[CF_3C(O)]_2O$	HFE-7100/PGMEA	$(H_3C)_2Si(H)-OC(O)CF_3$	なし	あり	あり	あり	<10	86	0.2	○(<10)	○(<0.5)
実施例66	$(H_3C)_2Si(H)-NH-Si(H)(CH_3)_2$	1	$[CF_3S(O_2)]_2O$	HFE-7100	$(H_3C)_2Si(H)-OS(O_2)CF_3$	なし	あり	あり	あり	<10	82	0.4	○(<10)	○(<0.5)
実施例67	$(H_3C)_2Si(H)-NH-Si(H)(CH_3)_2$	1	$[CF_3S(O_2)]_2O$	HFE-7100/PGMEA	$(H_3C)_2Si(H)-OS(O_2)CF_3$	なし	あり	あり	あり	<10	82	0.4	○(<10)	○(<0.5)
実施例68	$C_4H_9Si(CH_3)_2-NH-Si(CH_3)_2C_4H_9$	1	$[CF_3C(O)]_2O$	PGMEA	$C_4H_9Si(CH_3)_2-OC(O)CF_3$	なし	あり	あり	あり	<10	80	0.0	○(<10)	○(<0.5)
実施例69	$C_4H_9Si(CH_3)_2-NH-Si(CH_3)_2C_4H_9$	1	$[CF_3S(O_2)]_2O$	PGMEA	$C_4H_9Si(CH_3)_2-OS(O_2)CF_3$	なし	あり	あり	あり	<10	88	0.1	○(<10)	○(<0.5)
実施例70	$C_8H_{17}Si(CH_3)_2-NH-Si(CH_3)_2C_8H_{17}$	1	$[CF_3C(O)]_2O$	PGMEA	$C_8H_{17}Si(CH_3)_2-OC(O)CF_3$	なし	あり	あり	あり	<10	100	0.6	○(<10)	○(<0.5)
実施例71	$C_8H_{17}Si(CH_3)_2-NH-Si(CH_3)_2C_8H_{17}$	1	$[CF_3S(O_2)]_2O$	PGMEA	$C_8H_{17}Si(CH_3)_2-OS(O_2)CF_3$	なし	あり	あり	あり	<10	98	0.4	○(<10)	○(<0.5)

[0145] [実施例５８～７１]

実施例５７で用いたケイ素化合物Ｂ、酸Ｂ、有機溶媒などの条件を適宜変

更して、ウェハの表面処理を行い、さらにその評価を行った。結果を表３に示す。

[0146] なお、表中で、「$C_4H_9Si(CH_3)_2-NH-Si(CH_3)_2C_4H_9$」は１，３－ジブチルテトラメチルジシラザンを意味し、「$C_8H_{17}Si(CH_3)_2-NH-Si(CH_3)_2C_8H_{17}$」は１，３－ジオクチルテトラメチルジシラザンを意味する。

[0147] また、表中で、「$\{CF_3S(O_2)\}_2O$」は無水トリフルオロメタンスルホン酸を意味する。

[0148] なお、実施例５８～５９において、酸Ｂとして用いている無水トリフルオロ酢酸は、ケイ素化合物Ｂであるヘキサメチルジシラザンと混合すると、即座に反応して、トリメチルシリルトリフルオロアセテートに変化するため、当該実施例は、酸Ａとしてトリメチルシリルトリフルオロアセテートを用いた場合と同じ意味をなす。

[0149] また、実施例６０～６２において、酸Ｂとして用いている無水トリフルオロメタンスルホン酸は、ケイ素化合物Ｂであるヘキサメチルジシラザンと混合すると、即座に反応して、トリメチルシリルトリフルオロメタンスルホネートに変化するため、当該実施例は、酸Ａとしてトリメチルシリルトリフルオロメタンスルホネートを用いた場合と同じ意味をなす。

[0150] なお、実施例６３～６５において、酸Ｂとして用いている無水トリフルオロ酢酸は、ケイ素化合物Ｂであるテトラメチルジシラザンと混合すると、即座に反応して、ジメチルシリルトリフルオロアセテートに変化するため、当該実施例は、酸Ａとしてジメチルシリルトリフルオロアセテートを用いた場合と同じ意味をなす。

[0151] また、実施例６６～６７において、酸Ｂとして用いている無水トリフルオロメタンスルホン酸は、ケイ素化合物Ｂであるテトラメチルジシラザンと混合すると、即座に反応して、ジメチルシリルトリフルオロメタンスルホネートに変化するため、当該実施例は、酸Ａとしてジメチルシリルトリフルオロメタンスルホネートを用いた場合と同じ意味をなす。

[0152] また、実施例６８において、酸Ｂとして用いている無水トリフルオロ酢酸は、ケイ素化合物Ｂである１，３－ジブチルテトラメチルジシラザンと混合すると、即座に反応して、ブチルジメチルシリルトリフルオロアセテートに変化するため、当該実施例は、酸Ａとしてブチルジメチルシリルトリフルオロアセテートを用いた場合と同じ意味をなす。

[0153] また、実施例６９において、酸Ｂとして用いている無水トリフルオロメタンスルホン酸は、ケイ素化合物Ｂである１，３－ジブチルテトラメチルジシラザンと混合すると、即座に反応して、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に変化するため、当該実施例は、酸Ａとして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を用いた場合と同じ意味をなす。

[0154] また、実施例７０において、酸Ｂとして用いている無水トリフルオロ酢酸は、ケイ素化合物Ｂである１，３－ジオクチルテトラメチルジシラザンと混合すると、即座に反応して、オクチルジメチルシリルトリフルオロアセテートに変化するため、当該実施例は、酸Ａとしてオクチルジメチルシリルトリフルオロアセテートを用いた場合と同じ意味をなす。

[0155] また、実施例７１において、酸Ｂとして用いている無水トリフルオロメタンスルホン酸は、ケイ素化合物Ｂである１，３－ジオクチルテトラメチルジシラザンと混合すると、即座に反応して、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に変化するため、当該実施例は、酸Ａとして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を用いた場合と同じ意味をなす。

[0156] ［実施例７２］

ケイ素化合物Ｂとして、ヘキサメチルジシラザン〔（H_3C）$_3$Ｓｉ－ＮＨ－Ｓｉ（CH_3）$_3$〕；１ｇ、酸Ｂとしてトリフルオロ酢酸〔CF_3C（Ｏ）－ＯＨ〕；０．１ｇと有機溶媒としてＰＧＭＥＡ；９８．９ｇを混合し、下式のように反応させることにより、酸Ａとしてトリメチルシリルトリフルオロアセテート、ケイ素化合物Ａとしてヘキサメチルジシラザン、有機溶媒としてＰ

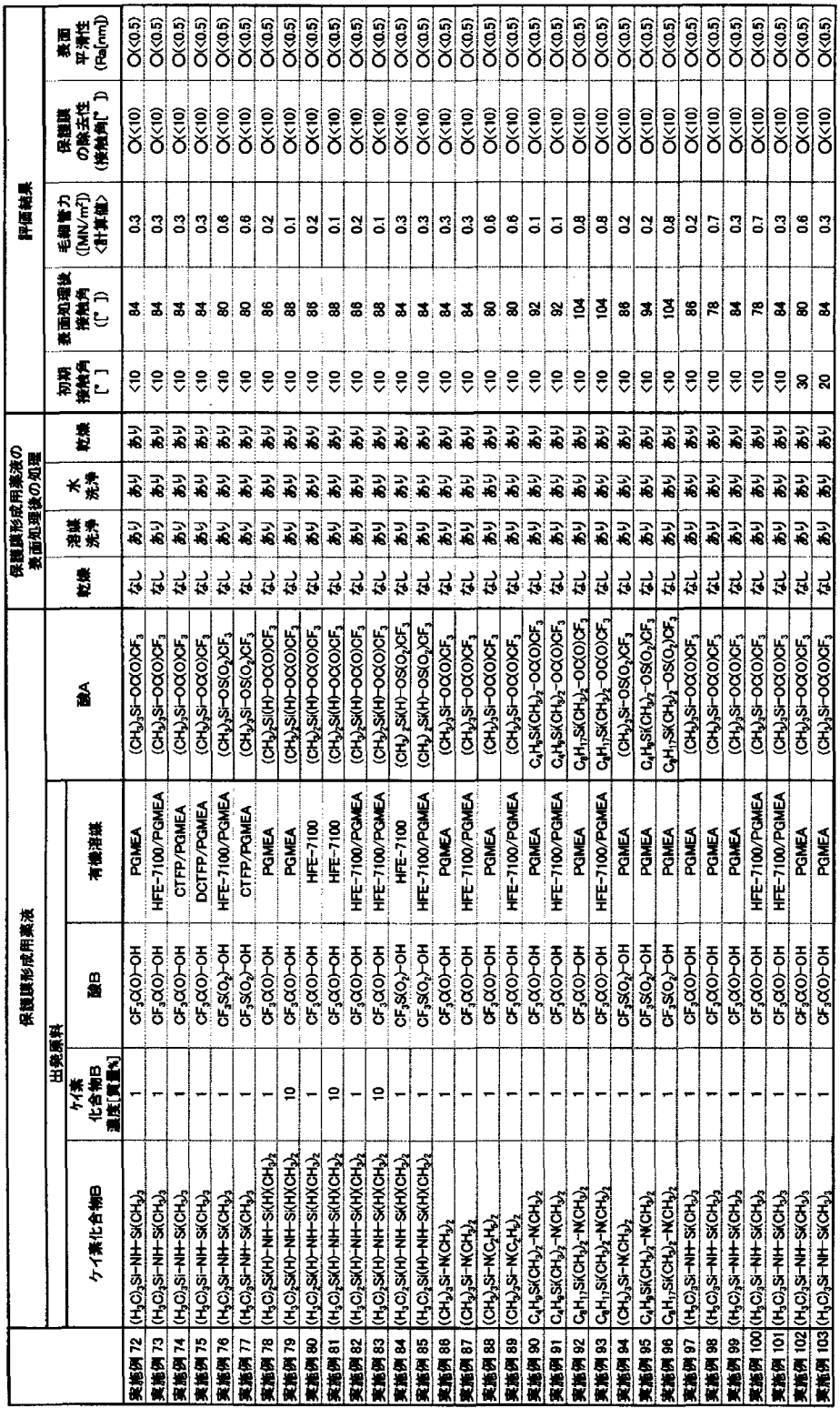
ＧＭＥＡを含む保護膜形成用薬液を得た以外は実施例１と同じとした。本実施例の薬液に含まれるヘキサメチルジシラザンは、前記の酸Ａを得るための反応で消費されなかったケイ素化合物Ｂであり、該成分はケイ素化合物Ａとして機能するものである。評価結果は表４に示すとおり、表面処理後の接触角は８４°となり、撥水性付与効果を示した。また、水が保持されたときの毛細管力は０．３ＭＮ／m^2となり、毛細管力は小さかった。また、ＵＶ照射後の接触角は１０°未満であり保護膜は除去できた。さらに、ＵＶ照射後のウェハのＲａ値は０．５ｎｍ未満であり、洗浄時にウェハは浸食されず、さらにＵＶ照射後に保護膜の残渣は残らないことが確認できた。

[化9]

$$(H_3C)_3Si\text{-}NH\text{-}Si(CH_3)_3 + 2\ CF_3C(O)OH$$
$$\rightarrow\ 2\ CF_3C(O)OSi(CH_3)_3 + NH_3$$

[0157]

［表4］



	保護膜形成用薬液					保護膜形成用薬液の表面処理後の処理				評価結果			
	出発原料				酸A	乾燥	溶媒洗浄	水洗浄	乾燥	初期接触角［°］	表面処理後接触角（°）	毛細管力（[MN/m²]）<計算値>	保護膜の除去性（接触角[°]）	表面平滑性（Ra[nm]）
	ケイ素化合物B	ケイ素化合物B濃度[質量%]	酸B	有機溶媒										
実施例72	$(H_3C)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$	1	$CF_3C(O)-OH$	PGMEA	$(CH_3)_3Si-OC(O)CF_3$	なし	あり	あり	あり	<10	84	0.3	○(<10)	○(<0.5)
実施例73	$(H_3C)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$	1	$CF_3C(O)-OH$	HFE-7100/PGMEA	$(CH_3)_3Si-OC(O)CF_3$	なし	あり	あり	あり	<10	84	0.3	○(<10)	○(<0.5)
実施例74	$(H_3C)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$	1	$CF_3C(O)-OH$	CTFP/PGMEA	$(CH_3)_3Si-OC(O)CF_3$	なし	あり	あり	あり	<10	84	0.3	○(<10)	○(<0.5)
実施例75	$(H_3C)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$	1	$CF_3C(O)-OH$	DCTFP/PGMEA	$(CH_3)_3Si-OC(O)CF_3$	なし	あり	あり	あり	<10	84	0.3	○(<10)	○(<0.5)
実施例76	$(H_3C)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$	1	CF_3SO_2-OH	HFE-7100/PGMEA	$(CH_3)_3Si-OS(O_2)CF_3$	なし	あり	あり	あり	<10	80	0.6	○(<10)	○(<0.5)
実施例77	$(H_3C)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$	1	CF_3SO_2-OH	CTFP/PGMEA	$(CH_3)_3Si-OS(O_2)CF_3$	なし	あり	あり	あり	<10	80	0.6	○(<10)	○(<0.5)
実施例78	$(H_3C)_3Si(H)-NH-Si(H)(CH_3)_2$	1	$CF_3C(O)-OH$	PGMEA	$(CH_3)_2Si(H)-OC(O)CF_3$	なし	あり	あり	あり	<10	86	0.2	○(<10)	○(<0.5)
実施例79	$(H_3C)_3Si(H)-NH-Si(H)(CH_3)_2$	10	$CF_3C(O)-OH$	PGMEA	$(CH_3)_2Si(H)-OC(O)CF_3$	なし	あり	あり	あり	<10	88	0.1	○(<10)	○(<0.5)
実施例80	$(H_3C)_3Si(H)-NH-Si(H)(CH_3)_2$	1	$CF_3C(O)-OH$	HFE-7100	$(CH_3)_2Si(H)-OC(O)CF_3$	なし	あり	あり	あり	<10	86	0.2	○(<10)	○(<0.5)
実施例81	$(H_3C)_3Si(H)-NH-Si(H)(CH_3)_2$	10	$CF_3C(O)-OH$	HFE-7100	$(CH_3)_2Si(H)-OC(O)CF_3$	なし	あり	あり	あり	<10	88	0.1	○(<10)	○(<0.5)
実施例82	$(H_3C)_3Si(H)-NH-Si(H)(CH_3)_2$	1	$CF_3C(O)-OH$	HFE-7100/PGMEA	$(CH_3)_2Si(H)-OC(O)CF_3$	なし	あり	あり	あり	<10	86	0.2	○(<10)	○(<0.5)
実施例83	$(H_3C)_3Si(H)-NH-Si(H)(CH_3)_2$	10	$CF_3C(O)-OH$	HFE-7100/PGMEA	$(CH_3)_2Si(H)-OC(O)CF_3$	なし	あり	あり	あり	<10	88	0.1	○(<10)	○(<0.5)
実施例84	$(H_3C)_3Si(H)-NH-Si(H)(CH_3)_2$	1	CF_3SO_2-OH	HFE-7100	$(CH_3)_2Si(H)-OS(O_2)CF_3$	なし	あり	あり	あり	<10	84	0.3	○(<10)	○(<0.5)
実施例85	$(H_3C)_3Si(H)-NH-Si(H)(CH_3)_2$	1	CF_3SO_2-OH	HFE-7100/PGMEA	$(CH_3)_2Si(H)-OS(O_2)CF_3$	なし	あり	あり	あり	<10	84	0.3	○(<10)	○(<0.5)
実施例86	$(CH_3)_3Si-N(CH_3)_2$	1	$CF_3C(O)-OH$	PGMEA	$(CH_3)_3Si-OC(O)CF_3$	なし	あり	あり	あり	<10	84	0.3	○(<10)	○(<0.5)
実施例87	$(CH_3)_3Si-N(CH_3)_2$	1	$CF_3C(O)-OH$	HFE-7100/PGMEA	$(CH_3)_3Si-OC(O)CF_3$	なし	あり	あり	あり	<10	84	0.3	○(<10)	○(<0.5)
実施例88	$(CH_3)_3Si-N(C_2H_5)_2$	1	$CF_3C(O)-OH$	PGMEA	$(CH_3)_3Si-OC(O)CF_3$	なし	あり	あり	あり	<10	80	0.6	○(<10)	○(<0.5)
実施例89	$(CH_3)_3Si-N(C_2H_5)_2$	1	$CF_3C(O)-OH$	HFE-7100/PGMEA	$(CH_3)_2Si-OC(O)CF_3$	なし	あり	あり	あり	<10	80	0.6	○(<10)	○(<0.5)
実施例90	$C_4H_9Si(CH_3)_2-N(CH_3)_2$	1	$CF_3C(O)-OH$	PGMEA	$C_4H_9Si(CH_3)_2-OC(O)CF_3$	なし	あり	あり	あり	<10	92	0.1	○(<10)	○(<0.5)
実施例91	$C_4H_9Si(CH_3)_2-N(CH_3)_2$	1	$CF_3C(O)-OH$	HFE-7100/PGMEA	$C_4H_9Si(CH_3)_2-OC(O)CF_3$	なし	あり	あり	あり	<10	92	0.1	○(<10)	○(<0.5)
実施例92	$C_8H_{17}Si(CH_3)_2-N(CH_3)_2$	1	$CF_3C(O)-OH$	PGMEA	$C_8H_{17}Si(CH_3)_2-OC(O)CF_3$	なし	あり	あり	あり	<10	104	0.8	○(<10)	○(<0.5)
実施例93	$C_8H_{17}Si(CH_3)_2-N(CH_3)_2$	1	$CF_3C(O)-OH$	HFE-7100/PGMEA	$C_8H_{17}Si(CH_3)_2-OC(O)CF_3$	なし	あり	あり	あり	<10	104	0.8	○(<10)	○(<0.5)
実施例94	$(CH_3)_3Si-N(CH_3)_2$	1	CF_3SO_2-OH	PGMEA	$(CH_3)_2Si-OS(O_2)CF_3$	なし	あり	あり	あり	<10	86	0.2	○(<10)	○(<0.5)
実施例95	$C_4H_9Si(CH_3)_2-N(CH_3)_2$	1	CF_3SO_2-OH	PGMEA	$C_4H_9Si(CH_3)_2-OS(O_2)CF_3$	なし	あり	あり	あり	<10	94	0.2	○(<10)	○(<0.5)
実施例96	$C_8H_{17}Si(CH_3)_2-N(CH_3)_2$	1	CF_3SO_2-OH	PGMEA	$C_8H_{17}Si(CH_3)_2-OS(O_2)CF_3$	なし	あり	あり	あり	<10	104	0.8	○(<10)	○(<0.5)
実施例97	$(H_3C)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$	1	$CF_3C(O)-OH$	PGMEA	$(CH_3)_3Si-OC(O)CF_3$	なし	あり	あり	あり	<10	86	0.2	○(<10)	○(<0.5)
実施例98	$(H_3C)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$	1	$CF_3C(O)-OH$	PGMEA	$(CH_3)_3Si-OC(O)CF_3$	なし	あり	あり	あり	<10	78	0.7	○(<10)	○(<0.5)
実施例99	$(H_3C)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$	1	$CF_3C(O)-OH$	PGMEA	$(CH_3)_3Si-OC(O)CF_3$	なし	あり	あり	あり	<10	84	0.3	○(<10)	○(<0.5)
実施例100	$(H_3C)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$	1	$CF_3C(O)-OH$	HFE-7100/PGMEA	$(CH_3)_3Si-OC(O)CF_3$	なし	あり	あり	あり	<10	78	0.7	○(<10)	○(<0.5)
実施例101	$(H_3C)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$	1	$CF_3C(O)-OH$	HFE-7100/PGMEA	$(CH_3)_3Si-OC(O)CF_3$	なし	あり	あり	あり	<10	84	0.3	○(<10)	○(<0.5)
実施例102	$(H_3C)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$	1	$CF_3C(O)-OH$	PGMEA	$(CH_3)_3Si-OC(O)CF_3$	なし	あり	あり	あり	30	80	0.6	○(<10)	○(<0.5)
実施例103	$(H_3C)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$	1	$CF_3C(O)-OH$	PGMEA	$(CH_3)_3Si-OC(O)CF_3$	なし	あり	あり	あり	20	84	0.3	○(<10)	○(<0.5)

［0158］ ［実施例７３～１０３］

実施例７２で用いたケイ素化合物Ｂ、ケイ素化合物Ｂの濃度、酸Ｂ、有機

溶媒などの条件を適宜変更して、ウェハの表面処理を行い、さらにその評価を行った。結果を表４に示す。

[0159] また、表中で、「CF_3C（Ｏ）－ＯＨ」はトリフルオロ酢酸を意味し、「CF_3S（O_2）－ＯＨ」はトリフルオロメタンスルホン酸を意味する。

[0160] 実施例７８では、下式の反応により、酸Ａとしてジメチルシリルトリフルオロアセテート、ケイ素化合物Ａとしてテトラメチルジシラザンを含む保護膜形成用薬液を得た。本実施例の薬液に含まれるテトラメチルジシラザンは、前記の酸Ａを得るための反応で消費されなかったケイ素化合物Ｂであり、該成分はケイ素化合物Ａとして機能するものである。

[化10]

$$(H_3C)_2Si(H)\text{-}NH\text{-}Si(H)(CH_3)_2 + 2\ CF_3C(O)OH \rightarrow 2\ CF_3C(O)OSi(H)(CH_3)_2 + NH_3$$

[0161] 実施例８６では、下式の反応により、酸Ａとしてトリメチルシリルトリフルオロアセテート、ケイ素化合物Ａとしてトリメチルシリルジメチルアミンを含む保護膜形成用薬液を得た。本実施例の薬液に含まれるトリメチルシリルジメチルアミンは、前記の酸Ａを得るための反応で消費されなかったケイ素化合物Ｂであり、該成分はケイ素化合物Ａとして機能するものである。

[化11]

$$(H_3C)_3Si\text{-}N(CH_3)_2 + CF_3C(O)OH \rightarrow CF_3C(O)OSi(CH_3)_3 + HN(CH_3)_2$$

[0162] 実施例８８では、下式の反応により、酸Ａとしてトリメチルシリルトリフルオロアセテート、ケイ素化合物Ａとしてトリメチルシリルジエチルアミンを含む保護膜形成用薬液を得た。本実施例の薬液に含まれるトリメチルシリルジエチルアミンは、前記の酸Ａを得るための反応で消費されなかったケイ素化合物Ｂであり、該成分はケイ素化合物Ａとして機能するものである。

[化12]

$$(H_3C)_3Si\text{-}N(C_2H_5)_2 + CF_3C(O)OH \rightarrow CF_3C(O)OSi(CH_3)_3 + HN(C_2H_5)_2$$

[0163] 実施例９０では、下式の反応により、酸Ａとしてブチルジメチルシリルトリフルオロアセテート、ケイ素化合物Ａとしてブチルジメチル（ジメチルアミノ）シランを含む保護膜形成用薬液を得た。本実施例の薬液に含まれるブチルジメチル（ジメチルアミノ）シランは、前記の酸Ａを得るための反応で消費されなかったケイ素化合物Ｂであり、該成分はケイ素化合物Ａとして機能するものである。

[化13]

$$C_4H_9Si(CH_3)_2\text{-}N(CH_3)_2 + CF_3C(O)OH \rightarrow CF_3C(O)OSi(CH_3)_2C_4H_9 + HN(CH_3)_2$$

[0164] 実施例９２では、下式の反応により、酸Ａとしてオクチルジメチルシリルトリフルオロアセテート、ケイ素化合物Ａとしてオクチルジメチル（ジメチルアミノ）シランを含む保護膜形成用薬液を得た。本実施例の薬液に含まれるオクチルジメチル（ジメチルアミノ）シランは、前記の酸Ａを得るための反応で消費されなかったケイ素化合物Ｂであり、該成分はケイ素化合物Ａとして機能するものである。

[化14]

$$C_8H_{17}Si(CH_3)_2\text{-}N(CH_3)_2 + CF_3C(O)OH \rightarrow CF_3C(O)OSi(CH_3)_2C_8H_{17} + HN(CH_3)_2$$

[0165] 実施例９７において、上記「（２）シリコンウェハの洗浄」で、平滑な熱酸化膜付きシリコンウェハ（表面に厚さ１μｍの熱酸化膜層を有するＳｉウェハ）を１質量％のフッ酸水溶液に室温で２分浸漬し、純水に１分浸漬した

。さらに、０．３質量％の塩酸水溶液に９８℃で１分浸漬し、次いで室温で純水に１分浸漬したのち、２－プロパノール（ｉＰＡ）に１分浸漬した。また、実施例９８、実施例１００では、平滑な窒化ケイ素膜付きシリコンウェハ（表面に厚さ０．３μｍの窒化ケイ素層を有するＳｉウェハ）を用いて、上記と同様の処理を行った。また、実施例１０２では、平滑なポリシリコン膜付きシリコンウェハ（表面に厚さ０．３μｍのポリシリコン層を有するＳｉウェハ）を用いて、上記と同様の処理を行った。

[0166] 実施例９９、実施例１０１において、上記「（２）シリコンウェハの洗浄」で、平滑な窒化ケイ素膜付きシリコンウェハ（表面に厚さ０．３μｍの窒化ケイ素層を有するＳｉウェハ）を１質量％のフッ酸水溶液に室温で２分浸漬し、純水に１分浸漬した。さらに、０．６質量％の塩酸水溶液とエチレングリコールの質量比が５０：５０の混合液に９８℃で１分浸漬し、次いで室温で純水に１分浸漬したのち、２－プロパノール（ｉＰＡ）に１分浸漬した。また、実施例１０３では、平滑なポリシリコン膜付きシリコンウェハ（表面に厚さ０．３μｍのポリシリコン層を有するＳｉウェハ）を用いて、上記と同様の処理を行った。

[0167] ［実施例１０４］

ヘキサメチルジシラザン〔$(H_3C)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$〕；１ｇ、酸Ｂとしてトリフルオロ酢酸〔$CF_3C(O)OH$〕；１ｇと有機溶媒としてＰＧＭＥＡ；９８ｇを混合して保護膜形成用薬液を得た以外は実施例１と同じとした。評価結果は、表面処理後の接触角は８４°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０．３ＭＮ／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°未満であり保護膜は除去できた。さらに、ＵＶ照射後のウェハのＲａ値は０．５ｎｍ未満であり、洗浄時にウェハは浸食されず、さらにＵＶ照射後に保護膜の残渣は残らないことが確認できた。

[0168] ただし、４５℃で１週間保管後の薬液を用いると、表面処理後の接触角は１０°であった。これは、トリフルオロ酢酸がヘキサメチルジシラザンと反

応して、ヘキサメチルジシラザンが消費されたためと考えられる。なお、出発原料として酸Ａを用いた実施例１の薬液は、４５℃で１週間保管後でも、表面処理後の接触角が８４°であり、性能低下は見られなかった。従って、ケイ素化合物Ａと酸Ａを出発原料として用いて調製した薬液のほうが、薬液の安定性が優れるため、より好ましい。

[0169] ［実施例１０５］

実施例１において、上記「（２）シリコンウェハの洗浄」で、平滑な熱酸化膜付きシリコンウェハ（表面に厚さ１μｍの熱酸化膜層を有するＳｉウェハ）を１質量％のフッ酸水溶液に室温で２分浸漬し、純水に１分浸漬した。さらに、上記「（３）シリコンウェハ表面への保護膜形成用薬液による表面処理」で、水に濡れたシリコンウェハをスピンコーターに設置し、１０００ｒｐｍの速度で回転させながら、該ウェハ表面に２－プロパノール（ｉＰＡ）を１分、次いで保護膜形成用薬液を１０分、次いでｉＰＡを１分、次いで純水を１分給液し、最後に何も給液しないまま１分間回転を継続し、表面の純水を除去した。得られたウェハの評価結果は、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^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°未満であり保護膜は除去できた。さらに、ＵＶ照射後のウェハのＲａ値は０．５ｎｍ未満であり、洗浄時にウェハは浸食されず、さらにＵＶ照射後に保護膜の残渣は残らないことが確認できた。

[0170] ［実施例１０６］

出発原料中の水分の総量が、該原料の総量に対し５５００質量ｐｐｍである原料を用いた以外は実施例２と同じとした。評価結果は、表面処理後の接触角は７０°となり、撥水性付与効果を示した。また、水が保持されたときの毛細管力は１．１ＭＮ／m^2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°未満であり保護膜は除去できた。さらに、ＵＶ照射後のウェハのＲａ値は０．５ｎｍ未満であり、洗浄時にウェハは浸食されず、さらにＵＶ照射後に保護膜の残渣は残らないことが確認できた。

[0171] 比較例１

シリコンウェハに保護膜形成用薬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５に示すとおり、ウェハの接触角は３°と低く、水が保持されたときの毛細管力は３．２ＭＮ／m^2と大きかった。

[0172]

[表5]

	保護膜形成用薬液					保護膜形成用薬液の表面処理後の処理				評価結果			
	出発原料												
	ケイ素化合物A	ケイ素化合物A濃度[質量%]	酸A、酸B以外の酸	有機溶媒	乾燥	溶媒洗浄	水洗浄	乾燥	初期接触角[°]	表面処理後接触角([°])	毛細管力([MN/m²])<計算値>	保護膜の除去性(接触角[°])	表面平滑性(Ra[nm])
比較例1	処理せず	—	—	—	なし	あり	あり	あり	<10	3	3.2	—	—
比較例2	$(H_3C)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$	1	—	PGMEA	なし	あり	あり	あり	<10	28	2.8	—	—
比較例3	$(H_3C)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$	1	$CH_3S(O_2)-OH$	PGMEA	なし	あり	あり	あり	<10	68	1.2	—	—
比較例4	$(H_3C)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$	1	CH_3COOH	PGMEA	なし	あり	あり	あり	<10	64	1.4	—	—
比較例5	$(H_3C)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$	1	H_2SO_4	PGMEA	なし	あり	あり	あり	<10	64	1.4	—	—
比較例6	$(H_3C)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$	1	H_3PO_4	PGMEA	なし	あり	あり	あり	<10	60	1.6	—	—
比較例7	$(H_3C)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$	1	HCl	PGMEA	なし	あり	あり	あり	<10	20	3.0	—	—
比較例8	$(H_3C)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$	1	HNO_3	PGMEA	なし	あり	あり	あり	<10	68	1.2	—	—

[0173] 比較例２

ヘキサメチルジシラザン；１．０ｇ、ＰＧＭＥＡ；９９．０ｇを混合し保護膜形成用薬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、酸を含まない保護膜形成用薬液を用いた。評価結果は表５に示すとおり、表面処理後の接触角は２８°と低く、水が保持されたときの毛細管力は２．８ＭＮ／m^2と大きかった。

[0174] ［比較例３～８］

実施例１で用いた酸Ａを変更して、ウェハの表面処理を行い、さらにその評価を行った。結果を表５に示す。

[0175] 表中で、「$CH_3S(O_2)-OH$」はメタンスルホン酸を意味し、「CH_3COOH」は酢酸を意味し、「H_2SO_4」は硫酸（水の含有量が２質量％）を意味し、「H_3PO_4」はリン酸（水の含有量が１５質量％）を意味し、「ＨＣｌ」は塩酸（水の含有量が６５質量％）を意味し、「HNO_3」は硝酸（水の含有量が３１質量％）を意味する。

[0176] 実施例１では酸Ａを用い、比較例３～８では酸Ａ以外の酸を用いており、それ以外は同一条件で表面処理を行ったものである。酸Ａであるトリメチルシリルトリフルオロアセテートを用いた実施例１のみがウェハ表面に優れた撥水性を付与できることが確認された。一方、比較例３～８は、シリコンウェハに充分な撥水性を付与できないことが確認された。シリコンウェハ表面に充分な撥水性を付与することができる薬液は、すなわち、シリコンウェハ表面の反応サイトであるシラノール基とケイ素化合物Ａを速やかに反応させて、ケイ素化合物Ａをシロキサン結合を介してシリコンウェハのＳｉ元素と化学的に結合させることができる薬液であるため、酸Ａであるトリメチルシリルトリフルオロアセテートが薬液の反応速度を顕著に増大させることが示唆される。

[0177] 実施例３５～３８、４７～５０、６８～７１、９０～９３、及び９５～９６は、前記一般式［１］のR^1として、比較的嵩高い炭化水素基を有するケイ素化合物Ａを用いたものであり、このようなケイ素化合物Ａはシリコンウェハ表面の反応サイトであるシラノール基と反応し、シロキサン結合を介してシリコンウェハのＳｉ元素を嵩高い炭化水素基で覆うことができるため、効率よくウェハ表面を撥水化させることができる。当然ながら、このような比

較的嵩高い炭化水素基を有するケイ素化合物Ａと、薬液の反応速度を顕著に増大させることができる酸Ａとを組み合わせて、さらに効率よくウェハ表面を撥水化させることができる。

[0178] ［参考例１～４］

実施例１で用いたケイ素化合物Ａ、有機溶媒を適宜変更し、さらに酸Ａ以外の酸としてトリメチルクロロシラン〔$(CH_3)_3SiCl$〕を用いて、ウェハの表面処理を行い、さらにその評価を行った。結果を表６に示す。本参考例で用いた薬液は、調合時に、白濁した外観となり、析出成分が見られたが、該薬液を精製し表面処理すると、接触角が７８～８４°であり、ほとんど変化がなく、本発明の実施例の薬液と同等の効果が得られた。

[0179]

[表6]

	保護膜形成用薬液				保護膜形成用薬液の表面処理後の処理				評価結果				
	出発原料												
	ケイ素化合物A	ケイ素化合物A濃度[質量%]	酸A、酸B以外の酸	有機溶媒	乾燥	溶媒洗浄	水洗浄	乾燥	初期接触角[°]	表面処理後接触角[°]	毛細管力([MN/m²])<計算値>	保護膜の除去性(接触角[°]))	表面平滑性(Ra[nm])
参考例1	$(H_3C)_2Si-NH-Si(CH_3)_2$	1	$(CH_3)_3SiCl$	PGMEA	なし	あり	あり	あり	<10	78	0.7	○(<10)	○(<0.5)
参考例2	$(H_3C)_2Si-NH-Si(CH_3)_2$	1	$(CH_3)_3SiCl$	HFE-7100/PGMEA	なし	あり	あり	あり	<10	78	0.7	○(<10)	○(<0.5)
参考例3	$(H_3C)_2Si(H)-NH-Si(H)(CH_3)_2$	1	$(CH_3)_3SiCl$	PGMEA	なし	あり	あり	あり	<10	80	0.6	○(<10)	○(<0.5)
参考例4	$(H_3C)_2Si(H)-NH-Si(H)(CH_3)_2$	1	$(CH_3)_3SiCl$	HFE-7100/PGMEA	なし	あり	あり	あり	<10	84	0.3	○(<10)	○(<0.5)

符号の説明

[0180] 1 ウェハ

2 ウェハ表面の微細な凹凸パターン

３　パターンの凸部

４　パターンの凹部

５　凹部の幅

６　凸部の高さ

７　凸部の幅

８　凹部４に保持された保護膜形成用薬液

９　凹部４に保持された水系洗浄液

１０　保護膜

請求の範囲

[請求項1] 表面に微細な凹凸パターンを有し該凹凸パターンの少なくとも一部がシリコン元素を含むウェハの洗浄時に、該凹凸パターンの少なくとも凹部表面に撥水性保護膜を形成するための薬液であり、下記一般式［１］で表されるケイ素化合物Ａと酸Ａとを含み、該酸Ａ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、オクチルジメチルシリルトリフルオロアセテート、及び、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からなる群から選ばれる少なくとも１つであることを特徴とする、保護膜形成用薬液。

[化15]

$$R^1_aSi(H)_bX_{4-a-b} \qquad [1]$$

（式［１］中、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、および、炭素数が１～８のフルオロアルキル鎖を含む１価の有機基から選ばれる少なくとも１つの基であり、Ｘは、それぞれ互いに独立して、Ｓｉ元素に結合する元素が窒素である１価の有機基であり、ａは１～３の整数、ｂは０～２の整数であり、ａとｂの合計は１～３である。）

[請求項2] 前記薬液の出発原料中の水分の総量が、該原料の総量に対し５０００質量ｐｐｍ以下であることを特徴とする、請求項１に記載の保護膜形成用薬液。

[請求項3] 前記薬液中の液相での光散乱式液中粒子検出器によるパーティクル測定における０．５μｍより大きい粒子の数が、該薬液１ｍＬ当たり１００個以下であることを特徴とする、請求項１または請求項２に記載

の保護膜形成用薬液。

［請求項4］ 前記薬液中のＮａ、Ｍｇ、Ｋ、Ｃａ、Ｍｎ、Ｆｅ及びＣｕの各元素の金属不純物含有量が、該薬液総量に対し各１００質量ｐｐｂ以下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保護膜形成用薬液。

［請求項5］ 請求項１乃至請求項４のいずれかに記載の保護膜形成用薬液の調製方法であって、当該保護膜形成用薬液の原料である混合前のケイ素化合物Ａ及び酸Ａ、並びに、混合後の混合液のうち少なくとも１つを精製することを特徴とする、前記調製方法。

［請求項6］ 請求項１乃至請求項４のいずれかに記載の保護膜形成用薬液を用いる、表面に微細な凹凸パターンを有するウェハ表面の洗浄方法であり、該方法は、洗浄液をウェハ表面から取り除いた後に該ウェハ表面から保護膜を除去する工程を有することを特徴とする、前記洗浄方法。

［請求項7］ 前記ウェハ表面から保護膜を除去する工程が、ウェハ表面を光照射すること、ウェハを加熱すること、ウェハをオゾン曝露すること、及び、ウェハ表面にプラズマ照射することから選ばれる少なくとも１つの処理であることを特徴とする、請求項６に記載の前記洗浄方法。

［請求項8］ 表面に微細な凹凸パターンを有し該凹凸パターンの少なくとも一部がシリコン元素を含むウェハの洗浄時に、該凹凸パターンの少なくとも凹部表面に撥水性保護膜を形成するための薬液であり、下記一般式［１］で表されるケイ素化合物Ａと酸Ａとを含み、該酸Ａ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、及び、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からなる群から選ばれる少なくとも１つであることを特徴とする、保護膜形成用薬液。

[化16]

$$R^1_aSi(H)_bX_{4-a-b} \qquad [1]$$

（式［１］中、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、および、炭素数が１～８のフルオロアルキル鎖を含む１価の有機基から選ばれる少なくとも１つの基であり、Ｘは、それぞれ互いに独立して、Ｓｉ元素に結合する元素が窒素である１価の有機基であり、ａは１～３の整数、ｂは０～２の整数であり、ａとｂの合計は１～３である。）

[請求項9] 前記薬液の出発原料中の水分の総量が、該原料の総量に対し５０００質量ｐｐｍ以下であることを特徴とする、請求項８に記載の保護膜形成用薬液。

[請求項10] 前記薬液中の液相での光散乱式液中粒子検出器によるパーティクル測定における０．５μｍより大きい粒子の数が、該薬液１ｍＬ当たり１００個以下であることを特徴とする、請求項８または請求項９に記載の保護膜形成用薬液。

[請求項11] 前記薬液中のＮａ、Ｍｇ、Ｋ、Ｃａ、Ｍｎ、Ｆｅ及びＣｕの各元素の金属不純物含有量が、該薬液総量に対し各１００質量ｐｐｂ以下であることを特徴とする、請求項８乃至請求項１０のいずれかに記載の保護膜形成用薬液。

[請求項12] 請求項８乃至請求項１１のいずれかに記載の保護膜形成用薬液の調製方法であって、当該保護膜形成用薬液の原料である混合前のケイ素化合物Ａ及び酸Ａ、並びに、混合後の混合液のうち少なくとも１つを精製することを特徴とする、前記調製方法。

［請求項13］ 請求項８乃至請求項１１のいずれかに記載の保護膜形成用薬液を用いる、表面に微細な凹凸パターンを有するウェハ表面の洗浄方法であり、該方法は、洗浄液をウェハ表面から取り除いた後に該ウェハ表面から保護膜を除去する工程を有することを特徴とする、前記洗浄方法。

［請求項14］ 前記ウェハ表面から保護膜を除去する工程が、ウェハ表面を光照射すること、ウェハを加熱すること、ウェハをオゾン曝露すること、及び、ウェハ表面にプラズマ照射することから選ばれる少なくとも１つの処理であることを特徴とする、請求項１３に記載の前記洗浄方法。