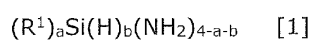


請求の範囲

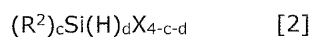
- [請求項1] (I) 下記一般式〔1〕で表されるアミノシラン化合物と
 (II) 下記一般式〔2〕で表されるケイ素化合物と
 (III) 非プロトン性溶剤とを有し、
 (I)～(III)の総量に対する(I)の含有量が0.02～0.5質量%である、撥水性保護膜形成用薬液。

[化20]



[式〔1〕中、 R^1 は、それぞれ互いに独立して、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乃至18の1価の炭化水素基を含む1価の有機基である。 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。]

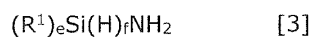
[化21]



[式〔2〕中、 R^2 は、それぞれ互いに独立して、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乃至18の1価の炭化水素基を含む1価の有機基である。また、 X は、ハロゲン基、 $-OC(=O)R^3$ 、 $-OS(=O)_2-R^3$ 、 $-N(S(=O)_2-R^3)_2$ 、 $-C(S(=O)_2-R^3)_3$ からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を表す。 R^3 は、炭素数が1乃至6の1価のパーフルオロアルキル基であり、 c は1～3の整数、 d は0～2の整数であり、 c と d の合計は1～3である。]

- [請求項2] 前記(I)が、下記一般式〔3〕で表される化合物である、請求項1に記載の撥水性保護膜形成用薬液。

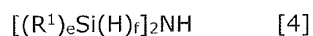
[化22]



[式 [3] 中、 R^1 は、それぞれ互いに独立して、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乃至18の1価の炭化水素基を含む1価の有機基である。 e は1～3の整数、 f は0～2の整数であり、 e と f の合計は3である。]

[請求項3] (I V) 下記一般式 [4] で表されるシラザン化合物をさらに含有する、請求項1又は2に記載の撥水性保護膜形成用薬液。

[化23]

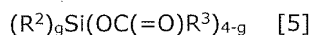


[式 [4] 中、 R^1 は、それぞれ互いに独立して、一部または全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1乃至18の1価の炭化水素基を含む1価の有機基である。 e は1～3の整数、 f は0～2の整数であり、 e と f の合計は3である。]

[請求項4] 前記 (I) ～ (I I I) の総量に対する (I I) の含有量が0.05～20質量%である、請求項1～3のいずれかに記載の撥水性保護膜形成用薬液。

[請求項5] 前記 (I I) が、下記一般式 [5] からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物である、請求項1～4のいずれかに記載の撥水性保護膜形成用薬液。

[化24]



[式 [5] 中、 R^2 は、それぞれ互いに独立して、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乃至18の1価の炭化水素基を含む1価の有機基であり、 R^3 は、炭素数が

1乃至6の1価のパーフルオロアルキル基である。また、gは1～3の整数である。]

[請求項6]

ウェハ表面に洗浄液及びリンス液からなる群から選ばれる少なくとも1種の液体が保持された状態で、該液体を撥水性保護膜形成用薬液で置換し、該薬液をウェハ表面に保持する撥水性保護膜形成工程、及び、乾燥工程を有するウェハの表面処理方法であって、

前記撥水性保護膜形成用薬液は、

(I) 下記一般式[1]で表されるアミノシラン化合物と

(II) 下記一般式[2]で表されるケイ素化合物と

(III) 非プロトン性溶剤とを有し、

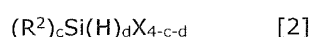
(I)～(III)の総量に対する(I)の含有量が0.02～0.5質量%である、ウェハの表面処理方法。

[化25]



[式[1]中、R¹は、それぞれ互いに独立して、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乃至18の1価の炭化水素基を含む1価の有機基である。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。]

[化26]

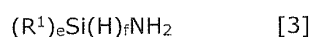


[式[2]中、R²は、それぞれ互いに独立して、一部または全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1乃至18の1価の炭化水素基を含む1価の有機基である。また、Xは、ハロゲン基、 $-OC(=O)R^3$ 、 $-OS(=O)_2-R^3$ 、 $-N(S(=O)_2-R^3)_2$ 、 $-C(S(=O)_2-R^3)_3$ からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を表す。R³は、炭素数が1乃至6の1価のパーフル

オロアルキル基であり、 c は 1 ～ 3 の整数、 d は 0 ～ 2 の整数であり、 c と d の合計は 1 ～ 3 である。]

[請求項7] 前記 (I) が、下記一般式 [3] で表される化合物である、請求項 6 に記載のウェハの表面処理方法。

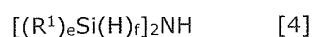
[化27]



[式 [3] 中、 R^1 は、それぞれ互いに独立して、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 乃至 18 の 1 価の炭化水素基を含む 1 価の有機基である。 e は 1 ～ 3 の整数、 f は 0 ～ 2 の整数であり、 e と f の合計は 3 である。]

[請求項8] 前記撥水性保護膜形成用薬液が、(IV) 下記一般式 [4] で表されるシラザン化合物をさらに含有する、請求項 6 又は 7 に記載のウェハの表面処理方法。

[化28]



[式 [4] 中、 R^1 は、それぞれ互いに独立して、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 乃至 18 の 1 価の炭化水素基を含む 1 価の有機基である。 e は 1 ～ 3 の整数、 f は 0 ～ 2 の整数であり、 e と f の合計は 3 である。]

[請求項9] 前記撥水性保護膜形成工程の前に、

(I I) 前記一般式 [2] で表されるケイ素化合物と

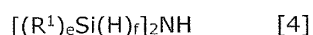
(I V) 下記一般式 [4] で表されるシラザン化合物と

(I I I) 非プロトン性溶剤とを有する原料薬液に、

(I I)、(I I I)、(I V) の総量 1 k g に対して 0.001 ～ 0.3 モルの割合でプロトン性化合物を接触させることにより、前記 (I) ～ (I I I) を有し、(I) ～ (I I I) の総量に対す

る (I) の含有量が 0.02 ~ 0.5 質量%である、撥水性保護膜形成用薬液を調製する、薬液調製工程を有する、請求項 6 ~ 8 のいずれかに記載のウェハの表面処理方法。

[化29]



[式 [4] 中、R¹は、それぞれ互いに独立して、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 乃至 18 の 1 価の炭化水素基を含む 1 価の有機基である。e は 1 ~ 3 の整数、f は 0 ~ 2 の整数であり、e と f の合計は 3 である。]

[請求項10]

前記撥水性保護膜形成工程の前に、

(I I) 前記一般式 [2] で表されるケイ素化合物と

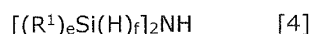
(I V) 下記一般式 [4] で表されるシラザン化合物と

(I I I) 非プロトン性溶剤とを有する原料薬液に、

(I I)、(I I I)、(I V) の総量 1 k g に対して 0.001 ~ 0.3 モルの割合でプロトン性化合物を接触させることにより、

前記 (I) ~ (I V) を有し、(I) ~ (I I I) の総量に対する (I) の含有量が 0.02 ~ 0.5 質量%である、撥水性保護膜形成用薬液を調製する、薬液調製工程を有する、請求項 8 に記載のウェハの表面処理方法。

[化30]



[式 [4] 中、R¹は、それぞれ互いに独立して、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 乃至 18 の 1 価の炭化水素基を含む 1 価の有機基である。e は 1 ~ 3 の整数、f は 0 ~ 2 の整数であり、e と f の合計は 3 である。]

[請求項11]

前記薬液調製工程が、プロトン性化合物を含有する空間中に前記原

料薬液を導入して両者を接触させることである、請求項 9 又は 10 に記載のウェハの表面処理方法。

[請求項12] 前記プロトン性化合物が気体状態である、請求項 9 ～ 11 のいずれかに記載のウェハの表面処理方法。

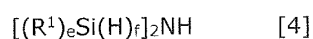
[請求項13] 前記プロトン性化合物が液体状態である、請求項 9 ～ 11 のいずれかに記載のウェハの表面処理方法。

[請求項14] 前記プロトン性化合物が、 $-OH$ 基、及び／又は、 $-NH_2$ 基を有する化合物である、請求項 9 ～ 13 のいずれかに記載のウェハの表面処理方法。

[請求項15] 前記プロトン性化合物が水、及び／又は、2-プロパノールである、請求項 9 ～ 14 のいずれかに記載のウェハの表面処理方法。

[請求項16] 前記撥水性保護膜形成工程の前に、
 (I V) 下記一般式 [4] で表されるシラザン化合物と
 (I I I) 非プロトン性溶剤とを有する原料薬液に、
 (I I I)、(I V) の総量 1 k g に対して 0.001 ～ 0.3 モルの割合で下記一般式 [6] で表される酸性化合物を接触させることにより、
 前記 (I) ～ (I I I) を有し、(I) ～ (I I I) の総量に対する (I) の含有量が 0.02 ～ 0.5 質量%である、撥水性保護膜形成用薬液を調製する、薬液調製工程、を有する、請求項 6 ～ 8 のいずれかに記載のウェハの表面処理方法。

[化31]



[式 [4] 中、 R^1 は、それぞれ互いに独立して、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 乃至 18 の 1 価の炭化水素基を含む 1 価の有機基である。 e は 1 ～ 3 の整数、 f は 0 ～ 2 の整数であり、 e と f の合計は 3 である。]

[化32]



[式 [6] 中、Xは、ハロゲン基、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}^3$ 、 $-\text{OS}(=\text{O})_2-\text{R}^3$ 、 $-\text{N}(\text{S}(=\text{O})_2-\text{R}^3)_2$ 、 $-\text{C}(\text{S}(=\text{O})_2-\text{R}^3)_3$ を表す。R³は、炭素数が1乃至6の1価のパーフルオロアルキル基である。]

[請求項17]

前記撥水性保護膜形成工程の前に、

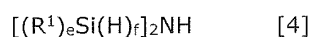
(I V) 下記一般式 [4] で表されるシラザン化合物と

(I I I) 非プロトン性溶剤とを有する原料薬液に、

(I I I)、(I V) の総量1kgに対して0.001～0.3モルの割合で下記一般式 [6] で表される酸性化合物を接触させることにより、

前記(I)～(I V)を有し、(I)～(I I I)の総量に対する(I)の含有量が0.02～0.5質量%である、撥水性保護膜形成用薬液を調製する、薬液調製工程を有する、請求項8に記載のウェハの表面処理方法。

[化33]



[式 [4] 中、R¹は、それぞれ互いに独立して、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乃至18の1価の炭化水素基を含む1価の有機基である。eは1～3の整数、fは0～2の整数であり、eとfの合計は3である。]

[化34]



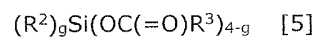
[式 [6] 中、Xは、ハロゲン基、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}^3$ 、 $-\text{OS}(=\text{O})_2-\text{R}^3$ 、 $-\text{N}(\text{S}(=\text{O})_2-\text{R}^3)_2$ 、 $-\text{C}(\text{S}(=\text{O})_2-\text{R}^3)_3$ を表す。R³は、炭素数が1乃至6の1価のパーフルオロアルキル基である。]

$\text{O})_2-\text{R}^3$ 、 $-\text{N}(\text{S}(=\text{O})_2-\text{R}^3)_2$ 、 $-\text{C}(\text{S}(=\text{O})_2-\text{R}^3)_3$ を表す。 R^3 は、炭素数が1乃至6の1価のパーフルオロアルキル基である。]

[請求項18] 前記(1)～(111)の総量に対する(11)の含有量が0.05～20質量%である、請求項6～17のいずれかに記載のウェハの表面処理方法。

[請求項19] 前記(11)が、下記一般式[5]からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物である、請求項6～18のいずれかに記載のウェハの表面処理方法。

[化35]



[式[5]中、 R^2 は、それぞれ互いに独立して、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乃至18の1価の炭化水素基を含む1価の有機基であり、 R^3 は、炭素数が1乃至6の1価のパーフルオロアルキル基である。また、 g は1～3の整数である。]