明　細　書

発明の名称 ： ウェハの洗浄方法

技術分野

[0001] 本発明は、半導体デバイス製造などにおける基板（ウェハ）の洗浄技術に関する。

背景技術

[0002] ネットワークやデジタル家電用の半導体デバイスにおいて、さらなる高性能・高機能化や低消費電力化が要求されている。そのため回路パターンの微細化が進行しており、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] 特許文献１には、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、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。

[0006] また、特許文献２には、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。

[0007] 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。特許文献３には、硬化フォトレジスト、エッチング後残渣及び／または下層反射防止コーティング（ＢＡＲＣ）を、同硬化フォトレジスト、エッチング後残渣及び／または下層反射防止コーティング（ＢＡＲＣ）をその上に有するマイクロエレクトロニクス素子から除去する方法であって、前記硬化フォトレジスト、エッチング後残渣及び／またはＢＡＲＣを前記フォトレジスト、残渣及び／またはＢＡＲＣをその上に有するマイクロエレクトロニクス素子から少なくとも部分的に除去するのに十分な時間及び十分な接触条件下でマイクロエレクトロニクス素子を濃厚流体濃縮物と接触させる工程を含み、前記濃厚流体濃縮物が少なくとも１種の補助溶媒と、任意に少なくとも１種の酸化剤／ラジカル供給源と、任意に少なくとも１種の界面活性剤と、任意に少なくとも１種のシリコン含有層不活性化剤とを含み、前記濃縮物が、下記の成分（Ｉ）または（ＩＩ）：

（Ｉ）少なくとも１種のフッ化物供給源及び任意に少なくとも１種の酸、及び

（ＩＩ）少なくとも１種の酸

の少なくとも１つを含むことをさらに特徴とする方法が開示されている。しかし、従来の洗浄プロセスに比べ特殊な洗浄装置が必要であり、また、スループットが悪いなど、量産工程への適用が難しい。

[0008] 特許文献４、５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被膜を形成し、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。

[0009] 特許文献６、７には、基板上に設けられた樹脂パターン、又はエッチングにより基板に形成された被エッチングパターンの表面を、シリル化剤及び溶剤を含有する表面処理液で処理する工程と、表面処理液による処理後の樹脂パターン又は被エッチングパターンを洗浄する工程とを含む表面処理方法が開示されている。

[0010] 特許文献８には、基板と該基板から突出した構造の誘電体層を有する半導体デバイスを形成する工程、前記の半導体デバイスの構造を水系溶液で洗浄する工程、前記洗浄後に、前記水系溶液を第１液に置換する工程、前記置換後に、前記突出した構造の側壁と反応し該側壁表面に疎水層を形成する疎水性処理剤を含む第２液で前記構造を処理する工程を有する半導体デバイスの洗浄方法が開示されている。

[0011] 特許文献９には、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、該洗浄剤は、洗浄液Ａ、洗浄液Ｂを含み、前記洗浄液Ａは水系溶液からなり、洗浄液Ｂは凹凸パターンの凹部を撥水化するものであり、前記洗浄液Ｂはシリコンウェハのケイ素元素と化学的に結合可能なユニットを生じせしめる加水分解性部位、疎水性基を含む撥水性化合物とアルコール溶媒を含むアルコール溶液、及び、水または酸性水溶液が混合されてなるものであり、該撥水性化合物は、洗浄液Ｂの総量１００質量％中に０．２～２０質量％となるように混合されてなる撥水性洗浄液とすることで、洗浄液Ｂ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毛細管力を２．１ＭＮ／m^2以下とせしめるものであるシリコンウェハの洗浄剤を用いた、シリコンウェハ表面の洗浄方法が開示されている。

[0012] 特許文献１０には、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、シリコンウェハのケイ素元素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からなるもの、又は、該撥水性洗浄液の総量１００質量％に対して０．１質量％以上の該撥水性化合物と

、有機溶媒とが混合されて含まれるものとすることで、該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毛細管力を２．１ＭＮ／m^2以下とせしめるものであるシリコンウェハ用洗浄剤を用いた、シリコンウェハ表面の洗浄方法が開示されている。

[0013] 特許文献１１には、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、シリコンウェハのケイ素元素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、窒素元素含有溶媒を含む有機溶媒とが混合されて含まれるものであり、該撥水性化合物は、該撥水性洗浄液の総量１００質量％に対して０．１～５０質量％となるように混合されて含まれ、さらに、該窒素元素含有溶媒は、窒素に結合する元素が炭素であるものとすることで、該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毛細管力を２．１ＭＮ／m^2以下とせしめるものであるシリコンウェハ用洗浄剤を用いた、シリコンウェハ表面の洗浄方法が開示されている。

[0014] 特許文献１２には、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、シリコンウェハのケイ素元素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を用いた、シリコンウェハ表面の洗浄方法が開示されている。

[0015] また、前記ウェハとしては表面にシリコン元素を有するウェハが一般的に用いられてきたが、パターンの多様化に伴って、チタン、タングステン、アルミニウム、銅、スズ、タンタル、及び、ルテニウムといった元素を表面に有するウェハが用いられ始めている。特許文献１３には、表面に微細な凹凸パターンを形成されたウェハにおいて該凹凸パターンの少なくとも凹部表面の

一部がチタン、窒化チタン、タングステン、アルミニウム、銅、スズ、窒化タンタル、ルテニウム、及びシリコンからなる群から選ばれる少なくとも１種の物質を含むウェハの洗浄時に、少なくとも前記凹部表面に撥水性保護膜を形成するための撥水性保護膜形成剤を含む薬液を用いることで、前記ウェハにおいてパターン倒れを誘発しやすい洗浄工程を改善できることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0016] 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：特表２００８－５４７０５０号公報

特許文献4：特許第４４０３２０２号公報

特許文献5：特開２０１０－１１４４６７号公報

特許文献6：特開２０１０－１２９９３２号公報

特許文献7：国際公開第２０１０／０４７１９６号パンフレット

特許文献8：米国特許公開第２０１０／０１２２７１１号公報

特許文献9：国際公開第２０１０／０７４１３４号パンフレット

特許文献10：特開２０１０－１９２８７８号公報

特許文献11：特開２０１０－１９２８７９号公報

特許文献12：特開２０１０－２７２８５２号公報

特許文献13：特許第４７４３３４０号

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0017] 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ものであり、特に、表面に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

的とした撥水性薬液等に関するものである。特許文献４、５には、アニール処理を行って液温を上昇させることで表面処理剤の反応を促進することが記載されているものの、表面処理剤を被処理体表面に素早く行渡らせる（置換する）ことや、完全には置換が完了していない置換途中の状態であっても十分に撥水性被膜を形成できるほど表面処理剤の反応を促進することについては何ら考慮されておらず、表面処理に要する時間を短縮することには改善の余地があった。また、特許文献６～１３についても、同様の理由で、表面処理に要する時間を短縮することには改善の余地があった。本発明は、ウェハの少なくとも凹部表面に撥水性被膜を形成し、該凹部に保持された液体と該凹部表面との相互作用を低減せしめることによって、凹凸パターンの倒れを防止することに奏功するウェハの洗浄方法であり、スループットが損なわれることなく、経済的かつより効率的にウェハを洗浄することが可能な洗浄方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0018] 本発明のウェハの洗浄方法は、表面に凹凸パターンを有するウェハの洗浄方法であって、少なくとも、

前記ウェハを洗浄液で洗浄する工程、

洗浄後にウェハの凹部に保持された洗浄液を撥水性薬液で置換する工程、

ウェハを乾燥する工程を有し、

前記洗浄液が、沸点が５５～２００℃である溶媒を８０質量％以上含むものであり、

前記置換する工程において供される撥水性薬液の温度を、４０℃以上、該撥水性薬液の沸点未満とすることにより、少なくとも前記凹部表面を撥水化させることを特徴とする。なお、本明細書において沸点は１気圧の状態の値をいう。また、撥水性薬液の沸点とは、該撥水性薬液に含まれる成分のうち、質量比で最も量の多い成分の沸点を意味する。

[0019] パターン倒れは、ウェハを洗浄液で洗浄した後の乾燥時に気液界面がパターンを通過するときに生じる。これは、パターンのアスペクト比が大きい部

分と小さい部分との間において、洗浄液の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。

[0020] 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。

[0021] $$P = 2 \times \gamma \times \cos\theta / S$$

（式中、γは凹部に保持されている液体の表面張力、θは凹部表面と凹部に保持されている液体のなす接触角、Ｓは凹部の幅である。）

[0022] 前記撥水性薬液は、前記凹凸パターンの少なくとも凹部表面に撥水性被膜を形成することで、当該部分の表面エネルギーを低減させて、水やその他の液体と該部表面との間（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。

[0023] 前記のように洗浄液を撥水性薬液に置換し、凹凸パターンの少なくとも凹部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撥水性被膜が形成される。このため、液体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撥水性被膜が形成されているので、該凹部に働く毛細管力が小さくなり、パターン倒れが生じにくくなる。

[0024] また、前記撥水性薬液を用いて、凹凸パターンの少なくとも凹部表面に、短時間で撥水性被膜を形成させるためには、該薬液の被膜形成能を高くすること、及び、凹部に保持された洗浄液を撥水性薬液で素早く置換することが有効である。

[0025] 前記置換する工程において供される撥水性薬液の温度を、４０℃以上とすると、該撥水性薬液の反応や吸着が促進され、被膜形成能が高まり、結果と

して前記撥水性被膜を短時間で形成できるようになる。また、完全には置換が完了していない置換途中の状態であっても十分に撥水性被膜を形成できるようになる。しかし、前記撥水性薬液の温度を該薬液の沸点とすると、該薬液が速やかに蒸発しやすくなるため、ウェハ表面が乾燥しやすくなるので好ましくない。このため、前記撥水性薬液は、４０℃以上、該撥水性薬液の沸点未満、好ましくは５０℃以上、（前記撥水性薬液の沸点－１０℃）未満、さらに好ましくは７０℃以上、（前記撥水性薬液の沸点－１０℃）未満の温度でウェハ表面に供されるようにする。

[0026] また、前記洗浄液を、沸点が５５～２００℃である溶媒を８０質量％以上含むものとすると、温度が４０℃以上の撥水性薬液が供給された際に、該洗浄液が蒸発しやすくなるため、凹部の洗浄液は、短時間で撥水性薬液に置換されやすくなる。この結果、短時間で撥水性被膜が形成されるようになる。さらに、供給される前記薬液の温度が４０℃以上、該薬液の沸点未満の温度であることにより、凹凸パターンの凹部に保持されていた前記洗浄液との間に拡散や対流が起こり易く、その結果、前記洗浄液を短時間で撥水性薬液に置換することができる。このため、前記洗浄液は、沸点が６０～１８０℃である溶媒を８０質量％以上含むものが特に好ましく、さらには、沸点が７０～１６０℃である溶媒を８０質量％以上含むものが好ましい。なお、前記洗浄液を、沸点が５５℃未満である溶媒を８０質量％以上含むものとすると、洗浄液を撥水性薬液で置換する工程において、４０℃以上、該撥水性薬液の沸点未満の温度の薬液を供給した際に、該洗浄液が突沸する場合や、該洗浄液の蒸発速度が速くなりすぎる場合があり、その結果、気泡の発生や突沸により凹凸パターンにダメージを及ぼす恐れがある。また、前記洗浄液を、沸点が２００℃超である溶媒を８０質量％以上含むものとすると、洗浄液を撥水性薬液で置換する工程において、４０℃以上、該撥水性薬液の沸点未満の温度の薬液を供給した際に、該洗浄液の蒸発が遅いため、前記置換に長時間を要する傾向があり、その結果、ウェハ表面に撥水性を発現するのに長時間を要する傾向がある。なお、前記洗浄液を、沸点が５５～２００℃である溶

媒とすると、洗浄液の急激な蒸発や気泡の発生や突沸を避けるための、前記撥水性薬液の温度を管理し易くなるためより好ましい。

[0027] 前記洗浄液は、有機溶媒、水、水に有機溶媒、酸、アルカリ、酸化剤のうち少なくとも１種が混合された水溶液からなる群から選ばれる少なくとも１つの液体であることが好ましい。なお、水、水に有機溶媒、酸、アルカリ、酸化剤のうち少なくとも１種が混合された水溶液を、以降、水系液体と記載する場合がある。

[0028] 前記撥水性薬液は、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、前記置換した撥水性薬液は他の洗浄液に置換されてもよい。

[0029] 前記撥水性被膜は、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。

[0030] 前記ウェハは、凹凸パターンの凹部の表面にケイ素元素を含むウェハ（以降、「ケイ素系ウェハ」と記載する場合がある）であり、前記撥水性薬液が下記一般式［１］で表されるケイ素化合物Ａを含むもの、または、ケイ素化合物Ａと、酸又は塩基を含むものであることが好ましい。また、該ケイ素系ウェハ用撥水性薬液を用いてケイ素系ウェハを洗浄する方法を、本発明の第１の態様（以降「第１方法」と記載する場合がある）と記載する。なお、上記薬液を「ケイ素系ウェハ用撥水性薬液」と記載する場合がある。

$$(R^1)_aSi(H)_bX^1_{4-a-b} \quad [1]$$

［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。また、X^1は、それぞれ互いに独立して、ケイ素元素と結合する元素が窒素である１価の官能基、ケイ素元素と結合する元素が酸素である１価の官能基、ハロゲン基、ニトリル基、および、－ＣＯ－ＮＨ－Ｓｉ（CH_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。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。]

[0031] また、前記撥水性薬液は酸を含み、該酸が、塩化水素、硫酸、過塩素酸、リン酸、下記一般式［２］で表されるスルホン酸およびその無水物、下記一般式［３］で表されるカルボン酸およびその無水物、アルキルホウ酸エステル、アリールホウ酸エステル、トリス（トリフルオロアセトキシ）ホウ素、トリアルコキシボロキシン、トリフルオロホウ素、下記一般式［４］で表されるケイ素化合物Ｂからなる群から選ばれる少なくとも１つであることが好ましい。

$R^2S(O)_2OH$ ［２］

［式［２］中、R^2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乃至１８の１価の炭化水素基である。］

R^3COOH ［３］

［式［３］中、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乃至１８の１価の炭化水素基である。］

$(R^4)_cSi(H)_dX^2_{4-c-d}$ ［４］

［式［４］中、R^4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価の炭化水素基である。また、X^2は、それぞれ互いに独立して、クロロ基、－ＯＣＯ－R^5（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乃至１８の１価の炭化水素基）、および、－ＯＳ（Ｏ）$_2$－R^6（R^6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乃至１８の１価の炭化水素基）からなる群から選ばれる少なくとも１つの基を表す。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。]

[0032] さらに、前記酸は、前記一般式［４］で表されるケイ素化合物Ｂが好ましく、トリメチルシリルトリフルオロアセテート、トリメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、ジメチルシリルトリフルオロアセテート、ジメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、ブチルジメチルシリルトリフルオ

ロアセテート、ブチルジメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、ヘキシルジメチルシリルトリフルオロアセテート、ヘキシルジメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、オクチルジメチルシリルトリフルオロアセテート、オクチルジメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、デシルジメチルシリルトリフルオロアセテート、デシルジメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、ドデシルジメチルシリルトリフルオロアセテート、ド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つであることが好ましい。

[0033] また、前記撥水性薬液は塩基を含み、該塩基が、アンモニア、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’ーテトラメチルエチレンジアミン、トリエチレンジアミン、ジメチルアニリン、アルキルアミン、ジアルキルアミン、トリアルキルアミン、ピリジン、ピペラジン、Ｎーアルキルモルホリン、下記一般式［５］で示されるケイ素化合物Ｃからなる群から選ばれる少なくとも1つであることが好ましい。

$(R^7)_eSi(H)_fX^3_{4-e-f}$ ［５］

［式［５］中、R^7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価の炭化水素基である。また、X^3は、それぞれ互いに独立して、ケイ素元素と結合する元素が窒素であり、フッ素元素やケイ素元素を含んでいても良い１価の官能基である。ｅは１～３の整数、ｆは０～２の整数であり、ｅとｆの合計は１～３である。］

[0034] 前記ケイ素系ウェハ用撥水性薬液を用いて形成された撥水性被膜は、前記一般式［１］のX^1がケイ素系ウェハ表面の反応サイトであるシラノール基と反応し、ケイ素化合物Ａがケイ素系ウェハのケイ素元素と化学的に結合することによって形成される。前記一般式［１］のR^1は、前記凹部の表面エネルギーを低減させて、水やその他の液体と該撥水性被膜表面との間（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、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。

[0035] 薬液中に含まれることのある上記の酸又は塩基は、前記ケイ素化合物Ａとケイ素系ウェハのケイ素元素との反応を促進することに奏功する。当該酸又は塩基が前記ケイ素系ウェハ用撥水性薬液中に存在すると、撥水性被膜を短時間で形成することができる。なお、ケイ素系ウェハ表面に撥水性被膜を形成する速さ、すなわち、ケイ素系ウェハ表面に撥水性を発現する速さは、前記ケイ素化合物Ａ由来の成分がケイ素系ウェハ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。上記の酸又は塩基が存在すると、前記ケイ素化合物Ａ由来の成分はケイ素系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、表面処理中にケイ素系ウェハ表面に短時間で撥水性を付与することができる。なお、前記酸又は塩基が、撥水性被膜の一部を形成してもよい。

[0036] また、前記ケイ素化合物Ａは、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシリルジメチルアミン、トリメチルシリルジエチルアミン、テトラメチルジシラザン、ジメチルシリルジメチルアミン、ジメチルシリルジエチルアミン、１，３－ジブチルテトラメチルジシラザン、ブチルジメチルシリルジメチルアミン、ブチルジメチルシリルジエチルアミン、１，３－ジヘキシルテトラメチルジシラザン、ヘキシルジメチルシリルジメチルアミン、ヘキシルジメチルシリルジエチルアミン、１，３－ジオクチルテトラメチルジシラザン、オクチルジメチルシリルジメチルアミン、オクチルジメチルシリルジエチルアミン、１，３－ジデシルテトラメチルジシラザン、デシルジメチルシリルジメチルアミン、デシルジメチルシリルジエチルアミン、１，３－ジドデシルテトラメチルジシラザン、ドデシルジメチルシリルジメチルアミン、ドデシルジメチルシリルジエチルアミンからなる群から選ばれる少なくとも１つであることが好ましい。

[0037] また、前記ウェハは、凹凸パターンの凹部の表面に、チタン、タングステン、アルミニウム、銅、スズ、タンタル、及び、ルテニウムのうち少なくとも１種の元素（以降、「金属系元素」と記載する場合がある）を含むウェハ（以降、「金属系ウェハ」と記載する場合がある）であり、前記撥水性薬液が

、以下の一般式［６］～［１２］で表される化合物及びその塩化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種と溶媒を含むものであることが好ましい。なお、上記薬液を「金属系ウェハ用撥水性薬液」と記載する場合がある。また、該金属系ウェハ用撥水性薬液を用いて金属系ウェハを洗浄する方法を、本発明の第２の態様（以降「第２方法」と記載する場合がある）と記載する。

$R^8-P(=O)-(OH)_g(R^9)_{2-g}$　　［６］

［式［６］中、R^8は、一部又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価の炭化水素基である。R^9は、それぞれ互いに独立して、一部又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の炭化水素基を含む１価の有機基である。ｇは、０乃至２の整数である。］

$R^{10}-C(=O)-X^4$　　［７］

［式［７］中、R^{10}は、炭素数が１乃至１８の炭化水素基を含む１価の有機基、又は、炭素数が１乃至８のフルオロアルキル鎖を含む１価の有機基である。X^4は、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、及び、ヨード基からなる群から選ばれる基を示す。］

$R^{11}R^{12}R^{13}N$　　［８］

［式［８］中、R^{11}は、炭素数が１乃至１８の炭化水素基を含む１価の有機基、又は炭素数が１乃至８のフルオロアルキル鎖を含む１価の有機基である。R^{12}は、水素元素、炭素数が１乃至１８の炭化水素基を含む１価の有機基、又は炭素数が１乃至８のフルオロアルキル鎖を含む１価の有機基である。R^{13}は、水素元素、炭素数が１乃至１８の炭化水素基を含む１価の有機基、又は炭素数が１乃至８のフルオロアルキル鎖を含む１価の有機基である。］

$R^{14}-C(=O)-X^5-X^6$　　［９］

［式［９］中、R^{14}は、炭素数が１乃至１８の炭化水素基を含む１価の有機基、又は、炭素数が１乃至８のフルオロアルキル鎖を含む１価の有機基である。X^5は、酸素元素、又は硫黄元素を示し、X^6は、水素元素、アルキル基、芳

香族基、ピリジル基、キノリル基、スクシンイミド基、マレイミド基、ベンゾオキサゾール基、ベンゾチアゾール基、及び、ベンゾトリアゾール基からなる群から選ばれる基を示し、これらの基における水素元素は、有機基で置換されていても良い。]

$R^{15}(X^{7})_{h}$ [１０]

[式[１０]中、X^{7}は、それぞれ互いに独立して、イソシアネート基、メルカプト基、アルデヒド基、-ＣＯＮＨＯＨ基、および、窒素元素を含む環構造からなる群から選ばれる少なくとも１つの基であり、ｈは１乃至６の整数、R^{15}は、炭素数が１乃至１８の炭化水素基を含む有機基、又は炭素数が１乃至８のフルオロアルキル鎖を含む有機基であり、前記のｈ個のイソシアネート基、メルカプト基、アルデヒド基、-ＣＯＮＨＯＨ基、および、窒素元素を含む環構造からなる群から選ばれる少なくとも１つの基で同数の水素元素が置換された化合物である。]

$R^{16}-X^{8}$ [１１]

[式[１１]中、X^{8}は硫黄元素を含む環構造であり、R^{16}は、水素元素、炭素数が１乃至１８の炭化水素基を含む１価の有機基、又は、炭素数が１乃至８のフルオロアルキル鎖を含む１価の有機基である。]

$R^{17}-C(=O)-X^{9}-C(=O)-R^{18}$ [１２]

[式[１２]中、R^{17}は、炭素数が１乃至１８の炭化水素基を含む１価の有機基、又は、炭素数が１乃至８のフルオロアルキル鎖を含む１価の有機基である。R^{18}は、炭素数が１乃至１８の炭化水素基を含む１価の有機基、又は、炭素数が１乃至８のフルオロアルキル鎖を含む１価の有機基である。X^{9}は、酸素元素、又は硫黄元素を示す。]

[0038] 前記金属系ウェハ用撥水性薬液を用いて形成される撥水性被膜は、前記一般式[６]～[１２]で表される化合物及びその塩化合物から選ばれる化合物を用いることにより、前記の金属系ウェハの少なくとも凹部表面に形成することができる。なお、撥水性被膜の形成は、金属系元素を含む物質に対して親和性を持つ官能部が金属系元素を含む物質表面に吸着すること、及び／

又は、該官能部と該物質表面とが反応して、化学結合を形成することにより吸着することによってなされる。前記官能部とは、一般式［６］ではＰ－ＯＨ基、及び／又は、Ｐ＝Ｏ基で表される基であり、一般式［７］では－Ｃ（＝Ｏ）－X^4で表される基であり、一般式［８］ではＮ元素であり、一般式［９］では－Ｃ（＝Ｏ）－X^5－X^6で表される基であり、一般式［１０］では$(X^7)_n$で表される基であり、一般式［１１］では－X^8で表される基であり、一般式［１２］では－Ｃ（＝Ｏ）－X^9－Ｃ（＝Ｏ）－で表される基である。ここで、親和性を持つとは、ファンデルワールス力や静電的相互作用等が前記の金属系元素を含む物質表面と前記化合物の官能部の間に働くことを意味する。また、前記一般式［６］のR^8、一般式［７］のR^{10}、一般式［８］のR^{11}、一般式［９］のR^{14}、一般式［１０］のR^{15}、一般式［１１］のR^{16}、及び、一般式［１２］のR^{17}とR^{18}は、前記化合物の疎水部であり、該化合物が金属系ウェハの前記金属系元素に吸着した際は、該金属系ウェハ表面から外側に向かって該疎水部が並び、結果として前記凹部の表面エネルギーを低減させて、水やその他の液体と該撥水性被膜表面との間（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。

[0039] また、本発明は、上記のいずれかに記載のウェハの洗浄方法で用いられる撥水性薬液である。

[0040] なお、本明細書中で、ケイ素系ウェハと金属系ウェハの両方を指す場合、単に「ウェハ」と記載する場合がある。また、ケイ素系ウェハ用撥水性薬液と金属系ウェハ用撥水性薬液の両方を指す場合、単に「撥水性薬液」と記載する場合がある。

発明の効果

[0041] 本発明の洗浄方法は、ウェハの凹部表面に撥水性被膜を形成し、該凹部に保持された液体と該凹部表面との相互作用を低減せしめることによって、凹凸パターンの倒れを防止することに奏功する撥水性被膜を短時間で形成できる。従って、本発明の撥水性薬液を用いて行われる表面に凹凸パターンを有

するウェハの製造方法は、生産性が高いものとなる。

図面の簡単な説明

[0042] [図1]表面が凹凸パターン２を有する面とされたウェハ１の一例を示す概略平面図である。

[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]洗浄工程にて凹部４に洗浄液８が保持されたウェハに、撥水性薬液９が供された状態の模式図を示している。

[図5]置換工程にて、凹部４が撥水性薬液９を保持し、撥水性被膜１２が形成された状態の模式図を示している。

発明を実施するための形態

[0043] 本発明は、表面に凹凸パターンを有するウェハの洗浄方法であって、少なくとも、

前記ウェハを洗浄液で洗浄する工程、

洗浄後にウェハの凹部に保持された洗浄液を撥水性薬液で置換する工程、

ウェハを乾燥する工程を有し、

前記洗浄液が、沸点が５５～２００℃である溶媒を８０質量％以上含むものであり、

前記置換する工程において供される撥水性薬液の温度を、４０℃以上、該撥水性薬液の沸点未満とすることにより、少なくとも前記凹部表面を撥水化させることを特徴とする。

[0044] 前記表面に凹凸パターンを有するウェハは、各種液体で洗浄し、乾燥等により液体を除去すると、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、表面が凹凸パターン２を有する面とされたウェハ１の一例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。

[0045] 本発明の洗浄方法では、凹凸パターンの少なくとも凹部に、沸点が５５～２００℃である溶媒を８０質量％以上含む洗浄液を保持し、凹凸パターンの少なくとも凹部に該洗浄液が保持された状態で、該洗浄液を前記撥水性薬液に置換する。

[0046] 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。洗浄工程にて凹部４に洗浄液８が保持された状態のウェハに、撥水性薬液が供される。

[0047] 図４は、凹部４が洗浄液８を保持した状態のウェハに撥水性薬液９が供された状態の模式図を示している。この際、凹部では洗浄液８から撥水性薬液９に置換されていくが、洗浄液８が、沸点が５５～２００℃である溶媒を８０質量％以上含むものであり、さらに撥水性薬液９が、４０℃以上、該撥水性薬液の沸点未満に加温されているため、例えば図中の１０で示したような拡散や対流によって洗浄液と撥水性薬液の混合が進みやすく、また、図中の１１で示したような洗浄液の蒸発が進みやすくなり、結果として、前記置換が短時間で進む。

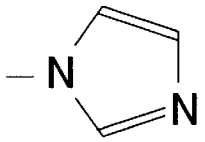
[0048] 図５は、置換工程にて、凹部４が撥水性薬液９を保持し、撥水性被膜１２が形成された状態の模式図を示している。凹部４の表面に撥水性被膜１２が形成されることにより該表面が撥水化される。

[0049] 以下、第１方法について記載する。前記ケイ素系ウェハ用撥水性薬液は、前記一般式［１］で表されるケイ素化合物Ａを含むもの、または、該ケイ素化合物Ａと酸又は塩基を含むものが好ましい。

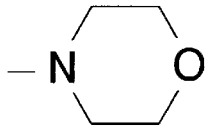
[0050] 前記一般式［１］のX^1の一例であるケイ素元素に結合する元素が窒素である１価の官能基には、水素、炭素、窒素、酸素だけでなく、ケイ素、硫黄、

ハロゲンなどの元素が含まれていても良い。該官能基の例としては、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［１３］）、オキサゾリジノン環（下式［１４］）、モルホリン環（下式［１５］）、－ＮＨ－Ｃ（Ｏ）－Ｓｉ（CH_3）$_3$、－Ｎ（Ｈ）$_{2-i}$（Ｓｉ（Ｈ）$_j R^{19}{}_{3-j}$）$_i$（R^{19}は、一部又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、ｉは1又は2、ｊは０～２の整数）などがある。

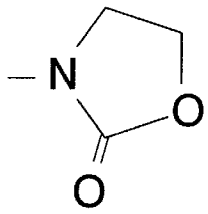
[化1]



［１３］



［１４］



［１５］

[0051] また、前記一般式［１］のＸ[1]の一例であるケイ素元素に結合する元素が酸素の１価の官能基には、水素、炭素、窒素、酸素だけでなく、ケイ素、硫黄、ハロゲンなどの元素が含まれていても良い。該有機基の例としては、アルコキシ基、－ＯＣ（CH_3）＝ＣＨＣＯＣH_3、－ＯＣ（CH_3）＝Ｎ－Ｓｉ（CH_3）$_3$、－ＯＣ（CF_3）＝Ｎ－Ｓｉ（CH_3）$_3$、－Ｏ－ＣＯ－R^{20}（R^{20}は、一部又は全ての水素元素がフッ素元素等で置換されていても良い炭素数が１乃至１８の１価の炭化水素基）、一部又は全ての水素元素がフッ素元素等で置換されていても良いアルキルスルホネート基などがある。

[0052] また、前記一般式［１］のＸ[1]の一例であるハロゲン基には、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などがある。

[0053] また、前記一般式［１］のＲ[1]は、前記撥水性被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撥水性被膜表面との間（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疎水部である。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。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。

[0054] 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、$CH_3Si(OCH_3)_3$、$C_2H_5Si(OCH_3)_3$、$C_3H_7Si(OCH_3)_3$、$C_4H_9Si(OCH_3)_3$、$C_5H_{11}Si(OCH_3)_3$、$C_6H_{13}Si(OCH_3)_3$、$C_7H_{15}Si(OCH_3)_3$、$C_8H_{17}Si(OCH_3)_3$、$C_9H_{19}Si(OCH_3)_3$、$C_{10}H_{21}Si(OCH_3)_3$、$C_{11}H_{23}Si(OCH_3)_3$、$C_{12}H_{25}Si(OCH_3)_3$、$C_{13}H_{27}Si(OCH_3)_3$、$C_{14}H_{29}Si(OCH_3)_3$、$C_{15}H_{31}Si(OCH_3)_3$、$C_{16}H_{33}Si(OCH_3)_3$、$C_{17}H_{35}Si(OCH_3)_3$、$C_{18}H_{37}Si(OCH_3)_3$、$(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$、$C_2H_5Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$(C_2H_5)_2Si(OCH_3)_2$、$C_3H_7Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$(C_3H_7)_2Si(OCH_3)_2$、$C_4H_9Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$(C_4H_9)_2Si(OCH_3)_2$、$C_5H_{11}Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$C_6H_{13}Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$C_7H_{15}Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$C_8H_{17}Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$C_9H_{19}Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$C_{10}H_{21}Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$C_{11}H_{23}Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$C_{12}H_{25}Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$C_{13}H_{27}Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$C_{14}H_{29}Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$C_{15}H_{31}Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$C_{16}H_{33}Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$C_{17}H_{35}Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$C_{18}H_{37}Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$(CH_3)_3SiOCH_3$、$C_2H_5Si(CH_3)_2OCH_3$、$(C_2H_5)_2Si(CH_3)OCH_3$、$(C_2H_5)_3SiOCH_3$、$C_3H_7Si(CH_3)_2OCH_3$、$(C_3H_7)_2Si(CH_3)OCH_3$、$(C_3H_7)_3SiOCH_3$、$C_4H_9Si(CH_3)_2OCH_3$、$(C_4H_9)_3SiOCH_3$、$C_5H_{11}Si(CH_3)_2OCH_3$、$C_6H_{13}Si(CH_3)_2OCH_3$、$C_7H_{15}Si(CH_3)_2OCH_3$、$C_8H_{17}Si(CH_3)_2OCH_3$、$C_9H_{19}Si(CH_3)_2OCH_3$、$C_{10}H_{21}Si(CH_3)_2OCH_3$、$C_{11}H_{23}Si(CH_3)_2OCH_3$、$C_{12}H_{25}Si(CH_3)_2OCH_3$、$C_{13}H_{27}Si($

$CH_3)_2OCH_3$、$C_{14}H_{29}Si(CH_3)_2OCH_3$、$C_{15}H_{31}Si(CH_3)_2OCH_3$、$C_{16}H_{33}Si(CH_3)_2OCH_3$、$C_{17}H_{35}Si(CH_3)_2OCH_3$、$C_{18}H_{37}Si(CH_3)_2OCH_3$、$(CH_3)_2Si(H)OCH_3$、$CH_3Si(H)_2OCH_3$、$(C_2H_5)_2Si(H)OCH_3$、$C_2H_5Si(H)_2OCH_3$、$C_2H_5Si(CH_3)(H)OCH_3$、$(C_3H_7)_2Si(H)OCH_3$等のアルキルメトキシシラン、あるいは、$CF_3CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$、$C_2F_5CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$、$C_3F_7CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$、$C_4F_9CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$、$C_5F_{11}CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$、$C_6F_{13}CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$、$C_7F_{15}CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$、$C_8F_{17}CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$、$CF_3CH_2CH_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$C_2F_5CH_2CH_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$C_3F_7CH_2CH_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$C_4F_9CH_2CH_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$C_5F_{11}CH_2CH_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$C_6F_{13}CH_2CH_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$C_7F_{15}CH_2CH_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$C_8F_{17}CH_2CH_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$CF_3CH_2CH_2Si(CH_3)_2OCH_3$、$C_2F_5CH_2CH_2Si(CH_3)_2OCH_3$、$C_3F_7CH_2CH_2Si(CH_3)_2OCH_3$、$C_4F_9CH_2CH_2Si(CH_3)_2OCH_3$、$C_5F_{11}CH_2CH_2Si(CH_3)_2OCH_3$、$C_6F_{13}CH_2CH_2Si(CH_3)_2OCH_3$、$C_7F_{15}CH_2CH_2Si(CH_3)_2OCH_3$、$C_8F_{17}CH_2CH_2Si(CH_3)_2OCH_3$、$CF_3CH_2CH_2Si(CH_3)(H)OCH_3$等のフルオロアルキルメトキシシラン、あるいは、前記アルキルメトキシシランや前記フルオロアルキルメトキシシランのメトキシ基のメチル基部分を、炭素数が２～１８の１価の炭化水素基に置き換えたアルコキシシラン化合物、あるいは、前記メトキシ基を、$-OC(CH_3)=CHCOCH_3$、$-OC(CH_3)=N-Si(CH_3)_3$、$-OC(CF_3)=N-Si(CH_3)_3$、$-O-CO-R^{20}$（R^{20}は、一部又は全ての水素元素がフッ素元素等で置換されていても良い炭素数が１乃至１８の１価の炭化水素基）、一部又は全ての水素元素がフッ素元素等で置換されていても良いアルキルスルホネート基、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、$-N(CH_3)C(O)CH_3$

、－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）$_{2-i}$（Ｓｉ（Ｈ）$_j$$R^{19}_{3-j}$）$_i$（$R^{19}$は、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が１～１８の１価の炭化水素基、ｉは１又は２、ｊは０～２の整数）、クロロ基、ブロモ基、ヨード基、ニトリル基、または、－ＣＯ－ＮＨ－Ｓｉ（CH_3）$_3$に置き換えた化合物などが挙げられる。

[0055] 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^1の数が１であると、前記撥水性被膜を均質に形成できるのでより好ましい。

[0056] 前記一般式［１］における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価の炭化水素基から選ばれる少なくとも１つの基、より好ましくは、C_mH_{2m+1}（ｍ＝１～１８）、及び、$C_nF_{2n+1}CH_2CH_2$（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撥水性被膜を形成した際に、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が１～１２、ｎが１～８であると、前記凹凸パターン表面に撥水性被膜を短時間に形成できるためより好ましい。

[0057] この中でも、前記ケイ素化合物Ａは、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシリルジメチルアミン、トリメチルシリルジエチルアミン、テトラメチルジシラザン、ジメチルシリルジメチルアミン、ジメチルシリルジエチルアミン、１，３－ジブチルテトラメチルジシラザン、ブチルジメチルシリルジメチルアミン、ブチルジメチルシリルジエチルアミン、１，３－ジヘキシルテトラメチルジシラザン、ヘキシルジメチルシリルジメチルアミン、ヘキシルジメチルシリルジエチルアミン、１，３－ジオクチルテトラメチルジシラザン、オクチルジメチルシリルジメチルアミン、オクチルジメチルシリルジエチ

ルアミン、１，３－ジデシルテトラメチルジシラザン、デシルジメチルシリルジメチルアミン、デシルジメチルシリルジエチルアミン、１，３－ジドデシルテトラメチルジシラザン、ドデシルジメチルシリルジメチルアミン、ドデシルジメチルシリルジエチルアミンが特に好ましい。

[0058] また、前記酸は、塩化水素、硫酸、過塩素酸、リン酸、前記一般式［２］で表されるスルホン酸およびその無水物、前記一般式［３］で表されるカルボン酸およびその無水物、アルキルホウ酸エステル、アリールホウ酸エステル、トリス（トリフルオロアセトキシ）ホウ素、トリアルコキシボロキシン、トリフルオロホウ素、前記一般式［４］で表されるケイ素化合物Ｂからなる群から選ばれる少なくとも１つであることが好ましい。

[0059] 前記一般式［２］で表されるスルホン酸およびその無水物としては、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、無水トリフルオロメタンスルホン酸などがあり、前記一般式［３］で表されるカルボン酸およびその無水物としては、酢酸、トリフルオロ酢酸、ペンタフルオロプロピオン酸、無水酢酸、無水トリフルオロ酢酸、無水ペンタフルオロプロピオン酸などがあり、前記一般式［４］で表されるケイ素化合物Ｂとしては、クロロシラン、アルキルシリルアルキルスルホネート、アルキルシリルエステルが好ましく、トリメチルシリルトリフルオロアセテート、トリメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、ジメチルシリルトリフルオロアセテート、ジメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、ブチルジメチルシリルトリフルオロアセテート、ブチルジメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、ヘキシルジメチルシリルトリフルオロアセテート、ヘキシルジメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、オクチルジメチルシリルトリフルオロアセテート、オクチルジメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、デシルジメチルシリルトリフルオロアセテート、デシルジメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、ドデシルジメチルシリルトリフルオロアセテート、ド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などがある。

[0060] また、前記塩基は、アンモニア、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミン、トリエチレンジアミン、ジメチルアニリン、アルキルアミン、ジアルキルアミン、トリアルキルアミン、ピリジン、ピペラジン、Ｎ－アルキルモルホリン、前記一般式［５］で示されるケイ素化合物Ｃからなる群から選ばれる少なくとも1つであることが好ましい。

[0061] 薬液中に含まれることのある上記の酸又は塩基によって、前記ケイ素化合物Ａとケイ素系ウェハ表面の反応サイトであるシラノール基との反応が促進されるため、該薬液による表面処理によりケイ素系ウェハ表面に優れた撥水性を付与することができる。なお、前記酸又は塩基は、撥水性被膜の一部を形成してもよい。

[0062] 反応促進効果を考慮すると、前記薬液中には酸が含まれることが好ましく、中でも塩化水素や硫酸や過塩素酸などの強酸のブレンステッド酸、トリフルオロメタンスルホン酸や無水トリフルオロメタンスルホン酸などの、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置換されたアルカンスルホン酸やその酸無水物、トリフルオロ酢酸や無水トリフルオロ酢酸やペンタフルオロプロピオン酸などの、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置換されたカルボン酸やその酸無水物、クロロシラン、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置換されたアルキルシリルアルキルスルホネート、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置換されたアルキルシリルエステルが特に好ましい。なお、アルキルシリルエステルは、ケイ素元素にアルキル基と－Ｏ－ＣＯ－Ｒ’基（Ｒ’は、アルキル基）が結合したものである。なお、薬液中に含まれる酸は、反応によって生成されるものであってもよく、例えば、アルキルクロロシランとアルコールを反応させて、生成したアルキルアルコキシシランをケイ素化合物Ａとし、生成した塩酸を酸とし、反応で消費されなかったアルコールを溶媒とする、撥水性薬液を得てもよい。

[0063] さらに、前記酸は、前記一般式［４］で表されるケイ素化合物Ｂが好ましく、トリメチルシリルトリフルオロアセテート、トリメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、ジメチルシリルトリフルオロアセテート、ジメチル

シリルトリフルオロメタンスルホネート、ブチルジメチルシリルトリフルオロアセテート、ブチルジメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、ヘキシルジメチルシリルトリフルオロアセテート、ヘキシルジメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、オクチルジメチルシリルトリフルオロアセテート、オクチルジメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、デシルジメチルシリルトリフルオロアセテート、デシルジメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、ドデシルジメチルシリルトリフルオロアセテート、ド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つであることが好ましい。

[0064] 前記一般式［４］で表されるケイ素化合物Ｂ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［１６］で表されるケイ素化合物Ｄ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Ｄ」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。

$(R^{21})_p(H)_qSiX^{10}_{4-p-q}$ ［１６］

（式［１６］中、R^{21}は、それぞれ互いに独立して、C_mH_{2m+1}（ｍ＝１～１８）、及び、$C_nF_{2n+1}CH_2CH_2$（ｎ＝１～８）から選ばれる少なくとも１つの基であり、ｐは１～３の整数、ｑは０～２の整数であり、ｐとｑの合計は１～３である。X^{10}は、それぞれ互いに独立して、ケイ素元素と結合する元素が窒素である１価の官能基を示す。$(R^{21})_p(H)_qSi$－としては、$(CH_3)_3Si$－、$(CH_3)_2(H)Si$－、$(C_4H_9)(CH_3)_2Si$－、$(C_6H_{13})(CH_3)_2Si$－、$(C_8H_{17})(CH_3)_2Si$－、及び、$(C_{10}H_{21})(CH_3)_2Si$－、$(C_{12}H_{25})(CH_3)_2Si$－等が挙げられる。

[0065] 例えば、ケイ素化合物Ｄとしてヘキサメチルジシラザンと、酸Ｄ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、ケイ素化合物Ｂ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。

[0066] また、例えば、ケイ素化合物Ｄとしてヘキサメチルジシラザンと、酸Ｄ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、ケイ素化合物Ｂ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。

[0067] また、例えば、ケイ素化合物Ｄとしてテトラメチルジシラザンと、酸Ｄ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、ケイ素化合物Ｂ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。

[0068] また、例えば、ケイ素化合物Ｄとしてテトラメチルジシラザンと、酸Ｄ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、ケイ素化合物Ｂ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。

[0069] また、例えば、ケイ素化合物Ｄとして１，３－ジブチルテトラメチルジシラザンと、酸Ｄ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、ケイ素化合物Ｂ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。

[0070] また、例えば、ケイ素化合物Ｄとして１，３－ジブチルテトラメチルジシラザンと、酸Ｄ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、ケイ素化合物Ｂ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。

[0071] また、例えば、ケイ素化合物Ｄとして１，３－ジオクチルテトラメチルジシラザンと、酸Ｄ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、ケイ素化合物Ｂ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。

[0072] また、例えば、ケイ素化合物Ｄとして１，３－ジオクチルテトラメチルジシラザンと、酸Ｄ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、ケイ素化合物Ｂ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

。

[0073] また、例えば、ケイ素化合物Ｄとして１，３－ジデシルテトラメチルジシラザンと、酸Ｄ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、ケイ素化合物Ｂ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。

[0074] また、例えば、ケイ素化合物Ｄとして１，３－ジデシルテトラメチルジシラザンと、酸Ｄ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、ケイ素化合物Ｂ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。

[0075] また、例えば、ケイ素化合物Ｄとしてオクチルジメチルシリルジメチルアミンと、酸Ｄ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、ケイ素化合物Ｂ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。

[0076] また、例えば、ケイ素化合物Ｄとしてデシルジメチルシリルジメチルアミンと、酸Ｄ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、ケイ素化合物Ｂ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。

[0077] なお、酸Ｄ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Ｄと反応させてケイ素化合物Ｂを得ることで調製したケイ素系ウェハ用撥水性薬液、または、前記ケイ素化合物Ａとケイ素化合物Ｂを出発原料として用いて調製したケイ素系ウェハ用撥水性薬液は、安定性が優れるため、より好ましい。

[0078] 本発明のケイ素系ウェハ用撥水性薬液は、前記酸Ｄに対し前記ケイ素化合物Ｄ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Ｄの余剰分はケイ素化合物Ａとして前記撥水性被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Ｄのモル数を、前記酸Ｄのモル数に対して、０．２～１００００００倍とすることが好ましく、０．５～５００００倍、さらに１～１００００倍とすることが好ましい。

[0079] なお、前記一般式［４］で表されるケイ素化合物Ｂが得られるのであれば、前記ケイ素化合物Ｄと前記酸Ｄとの反応以外の反応を利用してもよい。

[0080] 前記一般式［１６］のX^{10}である、ケイ素元素に結合する元素が窒素である１価の官能基には、水素、炭素、窒素、酸素だけでなく、ケイ素、硫黄、ハロゲンなどの元素が含まれていても良い。ケイ素元素と結合する元素が窒素である１価の官能基の例としては、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）$_{2-i}$（Ｓｉ（Ｈ）$_j R^{19}_{3-j}$）$_i$（R^{19}は、一部又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、ｉは１又は２、ｊは０～２の整数）などがある。

[0081] 前記式［１６］のケイ素化合物Ｄ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、$C_{12}H_{25}$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）$_2$（$C_{10}H_{21}$）、－ＮＨ－Ｓｉ（CH_3）$_2$（$C_{12}H_{25}$）、－ＮＨ－Ｓｉ（CH_3）$_2$（$C_2H_4C_6F_{13}$）、－Ｎ－｛Ｓｉ（CH_3）$_3$｝$_2$に置き換えたものなどが挙げられる。

[0082] この中でも、前記式［１６］のケイ素化合物Ｄは、前記ケイ素化合物Ａであることが好ましい。

[0083] 前記ケイ素系ウェハ用撥水性薬液において、ケイ素化合物Ｂの濃度は、前記ケイ素化合物Ａの総量１００質量％に対して０．０１～２０質量％であることが好ましい。該濃度が低いとケイ素化合物Ｂの効果が低いので好ましくなく、該濃度が過剰に高くてもケイ素化合物Ｂの効果は向上せず、逆に、ケイ素系ウェハ表面を浸食する懸念もある。このため、前記ケイ素化合物Ｂの濃度は、前記ケイ素化合物Ａの総量１００質量％に対して０．０５～１５質量％であることが特に好ましい。

[0084] また、前記ケイ素系ウェハ用撥水性薬液において、前記のケイ素化合物Ａ及びケイ素化合物Ｂは、有機溶媒によって希釈されてもよい。前記ケイ素系ウェハ用撥水性薬液の総量１００質量％に対して、ケイ素化合物Ａとケイ素化合物Ｂの添加量の総和を、０．１～１００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撥水性被膜を形成しやすくなるため好ましい。０．１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。さらに好ましくは０．５～５０質量％、より好ましくは１～３０質量％である。なお、ケイ素系ウェハ用撥水性薬液が有機溶媒によって希釈されたものである場合、有機溶媒として低沸点のものを含んでいてもよいが、該ケイ素系ウェハ用撥水性薬液に含まれる成分のうち、質量比で最も量の多い成分の沸点が４０℃超であることが重要である。該沸点は、６０℃超であることがより好ましく、８０℃超であることがさらに好ましい。

[0085] 前記ケイ素系ウェハ用撥水性薬液において希釈に用いられることのある有機溶媒としては、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、ラクトン系溶媒、カーボネート系溶媒、多価アルコールの誘導体のうちＯＨ基を持たないもの、Ｎ－Ｈ基を持たない窒素元素含有溶媒などの有機溶媒、あるいは、それらの混合液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、多価アルコールの誘導体のうちＯＨ基を持たないも

の、あるいは、それらの混合液を用いると、前記凹凸パターン表面に撥水性被膜を短時間に形成できるためより好ましい。

[0086] 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）、Ｎｏｖｅｃ７１００、Ｎｏｖｅｃ７２００、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、前記ラクトン系溶媒の例としては、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、γ-ヘキサノラクトン、γ-ヘプタノラ

クトン、γ-オクタノラクトン、γ-ノナノラクトン、γ-デカノラクトン、γ-ウンデカノラクトン、γ-ドデカノラクトン、δ-バレロラクトン、δ-ヘキサノラクトン、δ-オクタノラクトン、δ-ノナノラクトン、δ-デカノラクトン、δ-ウンデカノラクトン、δ-ドデカノラクトン、ε-ヘキサノラクトンなどがあり、前記カーボネート系溶媒の例としては、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネートなどがあり、前記多価アルコールの誘導体のうちＯＨ基を持たないものの例としては、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジアセテート、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールジアセテート、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、テトラエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、テトラエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、テトラエチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエ

ーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルプロピルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールジアセテート、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジエチルエーテル、トリプロピレングリコールジブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコールジアセテート、テトラプロピレングリコールジメチルエーテル、テトラプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、テトラプロピレングリコールジアセテート、ブチレングリコールジメチルエーテル、ブチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ブチレングリコールジアセテート、グリセリントリアセテートなどがあり、前記Ｎ－Ｈ基を持たない窒素元素含有溶媒の例としては、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、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ピリジンなどがある。

[0087] また、前記溶媒の一部、または、全てに不燃性のものを使うと、ケイ素系ウェハ用撥水性薬液が不燃性になる、あるいは、引火点が高くなって、該ケイ素系ウェハ用撥水性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、不燃性の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。

[0088] また、前記溶媒として引火点が７０℃を超える溶媒を用いると、消防法上の安全性の観点から好ましい。

[0089] また、「化学品の分類及び表示に関する国際的調和システム；ＧＨＳ」によると、引火点が９３℃以下の溶媒を「引火性液体」として定義している。そのため、不燃性溶媒でなくとも、前記溶媒として引火点が９３℃を超える溶媒を用いると、前記撥水性薬液の引火点は９３℃超になりやすく、該薬液が「引火性液体」に該当し難くなるため、安全性の観点からさらに好ましい。

[0090] また、ラクトン系溶媒や、カーボネート系溶媒や、多価アルコールの誘導体のうちＯＨ基を持たないものは、引火点が高いものが多いので、ケイ素系ウェハ用撥水性薬液の危険性を低くできるので好ましい。上記の安全性の観点から、具体的には引火点が７０℃を超える、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、γ-ヘキサノラクトン、γ-ヘプタノラクトン、γ-オクタノラクトン、γ-ノナノラクトン、γ-デカノラクトン、γ-ウンデカノラクトン、γ-ドデカノラクトン、δ-バレロラクトン、δ-ヘキサノラクトン、δ-オクタノラクトン、δ-ノナノラクトン、δ-デカノラクトン、δ-ウンデカノラクトン、δ-ドデカノラクトン、ε-ヘキサノラクトン、プロピレンカーボネート、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジアセテート、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールジアセテート、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジブチルエーテル、テトラエ

チレングリコールモノメチルエーテルアセテート、テトラエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、テトラエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、テトラエチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールジアセテート、ジプロピレングリコールメチルプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールジアセテート、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジエチルエーテル、トリプロピレングリコールジブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコールジアセテート、テトラプロピレングリコールジメチルエーテル、テトラプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、テトラプロピレングリコールジアセテート、ブチレングリコールジアセテート、グリセリントリアセテート等を前記溶媒として用いることがより好ましく、引火点が９３℃を超える、γ-ブチロラクトン、γ-ヘキサノラクトン、γ-ヘプタノラクトン、γ-オクタノラクトン、γ-ノナノラクトン、γ-デカノラクトン、γ-ウンデカノラクトン、γ-ドデカノラクトン、δ-バレロラクトン、δ-ヘキサノラクトン、δ-オクタノラクトン、δ-ノナノラクトン、δ-デカノラクトン、δ-ウンデカノラクトン、δ-ドデカノラクトン、ε-ヘキサノラクトン、プロピレンカーボネート、エチレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテルア

セテート、トリエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールジアセテート、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、テトラエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、テトラエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、テトラエチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールジアセテート、ジプロピレングリコールジアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジエチルエーテル、トリプロピレングリコールジブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコールジアセテート、テトラプロピレングリコールジメチルエーテル、テトラプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、テトラプロピレングリコールジアセテート、ブチレングリコールジアセテート、グリセリントリアセテート等を前記溶媒として用いることがさらに好ましい。

[0091] また、前記ケイ素系ウェハ用撥水性薬液は、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。水分の総量が５０００質量ｐｐｍ超の場合、前記ケイ素化合物Ａの効果が低下し、前記撥水性被膜を短時間で形成しにくくなる。このため、前記ケイ素系ウェハ用撥水性薬液の出発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、さらには５００質量ｐｐｍ以下が好ましい。なお、前記ケイ素系ウェハ用撥水性薬液の出発原料中の水分量は上記範囲内であれば、５質量ｐｐｍ以上であってもよい。

[0092] 以下、第２方法について記載する。前記金属系ウェハ用撥水性薬液は、前記

一般式［６］～［１２］で表される化合物及びその塩化合物から選ばれる少なくとも１種の化合物と溶媒を含むものである。

[0093] 前記一般式［６］のR^8で表される炭化水素基は、例えば、アルキル基、アルキレン基、または、それらの一部または全ての水素元素がフッ素元素に置換されたものなどが挙げられる。

[0094] また、前記一般式［６］のR^9に含まれる炭化水素基は、例えば、アルキル基、アルキレン基、または、それらの一部または全ての水素元素がフッ素元素に置換されたものなどが挙げられる。また、－ＯＲ^{22}（R^{22}は、炭素数が１乃至１８の炭化水素基）であることが好ましい。また、R^{22}の炭素数は１～８、特に１～４であると、より優れた撥水性を付与することができるため好ましい。また、R^{22}は直鎖アルキル基が好ましい。

[0095] 前記一般式［６］のリン元素含有化合物としては、例えば、$CH_3P(O)(OH)_2$、$C_2H_5P(O)(OH)_2$、$C_3H_7P(O)(OH)_2$、$C_4H_9P(O)(OH)_2$、$C_5H_{11}P(O)(OH)_2$、$C_6H_{13}P(O)(OH)_2$、$C_7H_{15}P(O)(OH)_2$、$C_8H_{17}P(O)(OH)_2$、$C_9H_{19}P(O)(OH)_2$、$C_{10}H_{21}P(O)(OH)_2$、$C_{11}H_{23}P(O)(OH)_2$、$C_{12}H_{25}P(O)(OH)_2$、$C_{13}H_{27}P(O)(OH)_2$、$C_{14}H_{29}P(O)(OH)_2$、$C_{15}H_{31}P(O)(OH)_2$、$C_{16}H_{33}P(O)(OH)_2$、$C_{17}H_{35}P(O)(OH)_2$、$C_{18}H_{37}P(O)(OH)_2$、$C_6H_5P(O)(OH)_2$、$CF_3P(O)(OH)_2$、$C_2F_5P(O)(OH)_2$、$C_3F_7P(O)(OH)_2$、$C_4F_9P(O)(OH)_2$、$C_5F_{11}P(O)(OH)_2$、$C_6F_{13}P(O)(OH)_2$、$C_7F_{15}P(O)(OH)_2$、$C_8F_{17}P(O)(OH)_2$、$CF_3C_2H_4P(O)(OH)_2$、$C_2F_5C_2H_4P(O)(OH)_2$、$C_3F_7C_2H_4P(O)(OH)_2$、$C_4F_9C_2H_4P(O)(OH)_2$、$C_5F_{11}C_2H_4P(O)(OH)_2$、$C_6F_{13}C_2H_4P(O)(OH)_2$、$C_7F_{15}C_2H_4P(O)(OH)_2$、$C_8F_{17}C_2H_4P(O)(OH)_2$、あるいは、上記化合物の－$P(O)(OH)_2$基を、－$P(O)(OH)OCH_3$基、－$P(O)(OH)OC_2H_5$基、－$P(O)(OCH_3)_2$基、－$P(O)(OC_2H_5)_2$基に置き換えたものなどが挙げられる。

[0096] さらに、前記一般式［６］のリン元素含有化合物は、より優れた撥水性を付与できるため、前記一般式［６］のｇが１または２であることが好ましく、さらにはｇが２である下記一般式［１７］で示される化合物であることが好ましい。

$R^{23}-P(=O)-(OH)_2$ ［１７］

（式［１７］中、R^{23}は、一部又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価の炭化水素基である。）

[0097] 前記一般式［６］のR^{8}及び前記一般式［１７］のR^{23}は、例えば、アルキル基、フェニル基、フェニル基の水素元素がアルキル基に置換されたもの、ナフチル基、及び、これら炭化水素基の一部または全ての水素元素がフッ素元素に置換されたものなどが挙げられる。

[0098] また、前記一般式［６］のR^{8}及び前記一般式［１７］のR^{23}は、炭素数が２～１６、特に４～１４、さらには６～１４であると、より優れた撥水性を付与することができるため好ましい。また、前記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化水素基は、アルキル基が好ましく、特に直鎖アルキル基が好ましい。前記炭化水素基が直鎖アルキル基であると、撥水性被膜を形成した際に、一般式［６］及び［１７］で表されるリン元素含有化合物の疎水部であるR^{8}及びR^{23}が該撥水性被膜の表面に対して垂直方向に向かって並びやすくなるために、より撥水性付与効果が高くなるため、より好ましい。また、前記R^{8}及びR^{23}は、より優れた撥水性を付与できるため、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る炭化水素基が良い。

[0099] また、前記リン元素含有化合物は、前記一般式［６］や［１７］の塩で存在していても良い。該塩としては、アンモニウム塩、または、アミン塩などがある。

[0100] また、前記一般式［７］のR^{10}、一般式［８］のR^{11}、一般式［９］のR^{14}、一般式［１０］のR^{15}、一般式［１１］のR^{16}、及び、一般式［１２］のR^{17}とR^{18}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乃至１８の１価の炭化水素基が好ましく、さらに、C_mH_{2m+1}（ｍ＝１～１８）、$C_nF_{2n+1}CH_2CH_2$（ｎ＝１～８）、$C_rF_{2r+1}CH_2$（ｒ＝１～８）、C_sF_{2s+1}（ｓ＝１～８）が好ましい。

[0101] 前記一般式［７］で表される化合物としては、例えば、CH_3COCl、C_2H_5COCl、C_3H_7COCl、C_4H_9COCl、$C_5H_{11}COCl$、$C_6H_{13}COCl$、$C_7H_{15}COCl$、$C_8H_{17}COCl$、$C_9H_{19}COCl$、$C_{10}H_{21}COCl$、$C_{11}H_{23}COCl$、$C_{12}H_{25}COCl$、$C_{13}H_{27}COCl$、$C_{14}H_{29}COCl$、$C_{15}H_{31}COCl$、$C_{16}H_{33}COCl$、$C_{17}H_{35}COCl$、$C_{18}H_{37}COCl$、C_6H_5COCl、CF_3COCl、C_2F_5COCl、C_3F_7COCl、C_4F_9COCl、$C_5F_{11}COCl$、$C_6F_{13}COCl$、$C_7F_{15}COCl$、$C_8F_{17}COCl$、あるいは、それらの－Ｃｌ基を、－Ｆ基、－Ｂｒ基、－Ｉ基に置き換えた化合物等が挙げられる。

[0102] 上記の化合物の中でも、金属系元素を含む物質に対する親和性、及び、金属系ウェハ表面への撥水性付与効果を考慮して、特に好ましいものは、例えば、$C_8H_{17}COCl$、$C_9H_{19}COCl$、$C_{10}H_{21}COCl$、$C_{11}H_{23}COCl$、$C_{12}H_{25}COCl$、$C_{13}H_{27}COCl$、$C_{14}H_{29}COCl$、$C_{15}H_{31}COCl$、$C_{16}H_{33}COCl$、$C_{17}H_{35}COCl$、$C_{18}H_{37}COCl$、C_4F_9COCl、$C_5F_{11}COCl$、$C_6F_{13}COCl$、$C_7F_{15}COCl$、$C_8F_{17}COCl$等が挙げられる。

[0103] 前記一般式［８］で表される化合物としては、例えば、$C_5H_{11}NH_2$、$C_6H_{13}NH_2$、$C_7H_{15}NH_2$、$C_8H_{17}NH_2$、$C_9H_{19}NH_2$、$C_{10}H_{21}NH_2$、$C_{11}H_{23}NH_2$、$C_{12}H_{25}NH_2$、$C_{13}H_{27}NH_2$、$C_{14}H_{29}NH_2$、$C_{15}H_{31}NH_2$、$C_{16}H_{33}NH_2$、$C_{17}H_{35}NH_2$、$C_{18}H_{37}NH_2$、CF_3NH_2、$CF_3C_2H_4NH_2$、$C_2F_5NH_2$、$C_2F_5C_2H_4NH_2$、$C_3F_7NH_2$、$C_3F_7C_2H_4NH_2$、$C_4F_9NH_2$、$C_4F_9C_2H_4NH_2$、$C_4F_9CH_2NH_2$、$C_5F_{11}NH_2$、$C_5F_{11}C_2H_4NH_2$、$C_5F_{11}CH_2NH_2$、$C_6F_{13}NH_2$、$C_6F_{13}C_2H_4NH_2$、$C_6F_{13}CH_2NH_2$、$C_7F_{15}NH_2$、$C_7F_{15}C_2H_4NH_2$、$C_7F_{15}CH_2NH_2$、$C_8F_{17}NH_2$、$C_8F_{17}C_2H_4NH_2$、$C_8F_{17}CH_2NH_2$、$C_4F_7H_2NH_2$、$C_6F_{11}H_2NH_2$、$C_8F_{15}H_2NH_2$、$(C_3H_7)_2NH$、$(C_4H_9)_2NH$、$(C_5H_{11})_2NH$、$(C_6H_{13})_2NH$、$(C_7H_{15})_2NH$、$(C_8H_{17})_2NH$、$(C_9H$

$_{19})_2NH$、$(C_{10}H_{21})_2NH$、$(C_{11}H_{23})_2NH$、$(C_{12}H_{25})_2NH$、$(C_{13}H_{27})_2NH$、$(C_{14}H_{29})_2NH$、$(C_{15}H_{31})_2NH$、$(C_{16}H_{33})_2NH$、$(C_{17}H_{35})_2NH$、$(C_{18}H_{37})_2NH$、$(CF_3)_2NH$、$(C_2F_5)_2NH$、$(C_3F_7)_2NH$、$(C_4F_9)_2NH$、$(C_5F_{11})_2NH$、$(C_6F_{13})_2NH$、$(C_7F_{15})_2NH$、$(C_8F_{17})_2NH$、$(C_4F_7H_2)_2NH$、$(C_6F_{11}H_2)_2NH$、$(C_8F_{15}H_2)_2NH$、$(C_2H_5)_3N$、$(C_3H_7)_3N$、$(C_4H_9)_3N$、$(C_5H_{11})_3N$、$(C_6H_{13})_3N$、$(C_7H_{15})_3N$、$(C_8H_{17})_3N$、$(C_9H_{19})_3N$、$(C_{10}H_{21})_3N$、$(C_{11}H_{23})_3N$、$(C_{12}H_{25})_3N$、$(C_{13}H_{27})_3N$、$(C_{14}H_{29})_3N$、$(C_{15}H_{31})_3N$、$(C_{16}H_{33})_3N$、$(C_{17}H_{35})_3N$、$(C_{18}H_{37})_3N$、$(CF_3)_3N$、$(C_2F_5)_3N$、$(C_3F_7)_3N$、$(C_4F_9)_3N$、$(C_5F_{11})_3N$、$(C_6F_{13})_3N$、$(C_7F_{15})_3N$、$(C_8F_{17})_3N$、$(C_4F_7H_2)_3N$、$(C_6F_{11}H_2)_3N$、$(C_8F_{15}H_2)_3N$、$(C_5H_{11})(CH_3)NH$、$(C_6H_{13})(CH_3)NH$、$(C_7H_{15})(CH_3)NH$、$(C_8H_{17})(CH_3)NH$、$(C_9H_{19})(CH_3)NH$、$(C_{10}H_{21})(CH_3)NH$、$(C_{11}H_{23})(CH_3)NH$、$(C_{12}H_{25})(CH_3)NH$、$(C_{13}H_{27})(CH_3)NH$、$(C_{14}H_{29})(CH_3)NH$、$(C_{15}H_{31})(CH_3)NH$、$(C_{16}H_{33})(CH_3)NH$、$(C_{17}H_{35})(CH_3)NH$、$(C_{18}H_{37})(CH_3)NH$、$(CF_3)(CH_3)NH$、$(C_2F_5)(CH_3)NH$、$(C_3F_7)(CH_3)NH$、$(C_4F_9)(CH_3)NH$、$(C_5F_{11})(CH_3)NH$、$(C_6F_{13})(CH_3)NH$、$(C_7F_{15})(CH_3)NH$、$(C_8F_{17})(CH_3)NH$、$(C_3H_7)(CH_3)_2N$、$(C_4H_9)(CH_3)_2N$、$(C_5H_{11})(CH_3)_2N$、$(C_6H_{13})(CH_3)_2N$、$(C_7H_{15})(CH_3)_2N$、$(C_8H_{17})(CH_3)_2N$、$(C_9H_{19})(CH_3)_2N$、$(C_{10}H_{21})(CH_3)_2N$、$(C_{11}H_{23})(CH_3)_2N$、$(C_{12}H_{25})(CH_3)_2N$、$(C_{13}H_{27})(CH_3)_2N$、$(C_{14}H_{29})(CH_3)_2N$、$(C_{15}H_{31})(CH_3)_2N$、$(C_{16}H_{33})(CH_3)_2N$、$(C_{17}H_{35})(CH_3)_2N$、$(C_{18}H_{37})(CH_3)_2N$、$(CF_3)(CH_3)_2N$、$(C_2F_5)(CH_3)_2N$、$(C_3F_7)(CH_3)_2N$、$(C_4F_9)(CH_3)_2N$、$(C_5F_{11})(CH_3)_2N$、$(C_6F_{13})(CH_3)_2N$、$(C_7F_{15})(CH_3)_2N$、$(C_8F_{17})(CH_3)_2N$等の化合物が挙げられる。また、前記一般式［８］で表される化合物は塩で用いられても良い

。該塩としては、炭酸塩、塩酸塩、硫酸塩、硝酸塩などの無機酸塩や、酢酸塩、プロピオン酸塩、酪酸塩、フタル酸塩などの有機酸塩が挙げられる。

[0104] 上記の化合物の中でも、金属系元素を含む物質に対する親和性、及び、金属系ウェハ表面への撥水性付与効果を考慮して、特に好ましいものは、例えば、$C_6H_{13}NH_2$、$C_7H_{15}NH_2$、$C_8H_{17}NH_2$、$C_9H_{19}NH_2$、$C_{10}H_{21}NH_2$、$C_{11}H_{23}NH_2$、$C_{12}H_{25}NH_2$、$C_{13}H_{27}NH_2$、$C_{14}H_{29}NH_2$、$C_{15}H_{31}NH_2$、$C_{16}H_{33}NH_2$、$C_{17}H_{35}NH_2$、$C_{18}H_{37}NH_2$、$(C_4H_9)_2NH$、$(C_5H_{11})_2NH$、$(C_6H_{13})_2NH$、$(C_7H_{15})_2NH$、$(C_8H_{17})_2NH$、$(C_9H_{19})_2NH$、$(C_{10}H_{21})_2NH$、$(C_{11}H_{23})_2NH$、$(C_{12}H_{25})_2NH$、$(C_{13}H_{27})_2NH$、$(C_{14}H_{29})_2NH$、$(C_{15}H_{31})_2NH$、$(C_{16}H_{33})_2NH$、$(C_{17}H_{35})_2NH$、$(C_{18}H_{37})_2NH$、$(C_4H_9)_3N$、$(C_5H_{11})_3N$、$(C_6H_{13})_3N$、$(C_7H_{15})_3N$、$(C_8H_{17})_3N$、$(C_9H_{19})_3N$、$(C_{10}H_{21})_3N$、$(C_{11}H_{23})_3N$、$(C_{12}H_{25})_3N$、$(C_{13}H_{27})_3N$、$(C_{14}H_{29})_3N$、$(C_{15}H_{31})_3N$、$(C_{16}H_{33})_3N$、$(C_{17}H_{35})_3N$、$(C_{18}H_{37})_3N$、$(C_5H_{11})(CH_3)NH$、$(C_6H_{13})(CH_3)NH$、$(C_7H_{15})(CH_3)NH$、$(C_8H_{17})(CH_3)NH$、$(C_9H_{19})(CH_3)NH$、$(C_{10}H_{21})(CH_3)NH$、$(C_{11}H_{23})(CH_3)NH$、$(C_{12}H_{25})(CH_3)NH$、$(C_{13}H_{27})(CH_3)NH$、$(C_{14}H_{29})(CH_3)NH$、$(C_{15}H_{31})(CH_3)NH$、$(C_{16}H_{33})(CH_3)NH$、$(C_{17}H_{35})(CH_3)NH$、$(C_{18}H_{37})(CH_3)NH$、$(C_4H_9)(CH_3)_2N$、$(C_5H_{11})(CH_3)_2N$、$(C_6H_{13})(CH_3)_2N$、$(C_7H_{15})(CH_3)_2N$、$(C_8H_{17})(CH_3)_2N$、$(C_9H_{19})(CH_3)_2N$、$(C_{10}H_{21})(CH_3)_2N$、$(C_{11}H_{23})(CH_3)_2N$、$(C_{12}H_{25})(CH_3)_2N$、$(C_{13}H_{27})(CH_3)_2N$、$(C_{14}H_{29})(CH_3)_2N$、$(C_{15}H_{31})(CH_3)_2N$、$(C_{16}H_{33})(CH_3)_2N$、$(C_{17}H_{35})(CH_3)_2N$、$(C_{18}H_{37})(CH_3)_2N$、$C_4F_9NH_2$、$C_4F_9C_2H_4NH_2$、$C_4F_9CH_2NH_2$、$C_5F_{11}NH_2$、$C_5F_{11}C_2H_4NH_2$、$C_5F_{11}CH_2NH_2$、$C_6F_{13}NH_2$、$C_6F_{13}C_2H_4NH_2$、$C_6F_{13}CH_2NH_2$、$C_7F_{15}NH_2$、$C_7F_{15}C_2H_4NH_2$、$C_7F_{15}CH_2NH_2$、$C_8F_{17}NH_2$、$C_8F_{17}C_2H_4NH_2$、$C_8F_{17}CH_2NH_2$等の化合物が挙げられる。

[0105] 前記一般式［９］で表される化合物としては、例えば、$C_5H_{11}COOH$、C_6

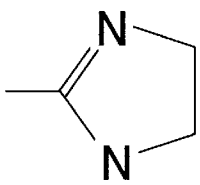
$H_{13}COOH$、$C_7H_{15}COOH$、$C_8H_{17}COOH$、$C_9H_{19}COOH$、$C_{10}H_{21}COOH$、$C_{11}H_{23}COOH$、$C_{12}H_{25}COOH$、$C_{13}H_{27}COOH$、$C_{14}H_{29}COOH$、$C_{15}H_{31}COOH$、$C_{16}H_{33}COOH$、$C_{17}H_{35}COOH$、$C_{18}H_{37}COOH$、C_6H_5COOH、$C_5F_{11}COOH$、$C_6F_{13}COOH$、$C_7F_{15}COOH$、$C_8F_{17}COOH$等の化合物、あるいは、該化合物の－ＣＯＯＨ基を、－ＣＯＯＣH_3基、－ＣＯＯC_2H_5基、－ＣＯＯC_6H_5基、-ＣＯＳＨ基、-ＣＯＳCH_3基に置き換えた化合物等が挙げられる。

[0106] 上記の化合物の中でも、金属系元素を含む物質に対する親和性、及び、金属系ウェハ表面への撥水性付与効果を考慮して、特に好ましいものは、例えば、$C_5H_{11}COOH$、$C_6H_{13}COOH$、$C_7H_{15}COOH$、$C_8H_{17}COOH$、$C_9H_{19}COOH$、$C_{10}H_{21}COOH$、$C_{11}H_{23}COOH$、$C_{12}H_{25}COOH$、$C_{13}H_{27}COOH$、$C_{14}H_{29}COOH$、$C_{15}H_{31}COOH$、$C_{16}H_{33}COOH$、$C_{17}H_{35}COOH$、$C_{18}H_{37}COOH$、あるいは、該化合物の－ＣＯＯＨ基を、－ＣＯＯＣH_3基、－ＣＯＯC_2H_5基、－ＣＯＯC_6H_5基、-ＣＯＳＨ基、-ＣＯＳCH_3基に置き換えた化合物等が挙げられる。

[0107] 前記一般式［１０］で表される化合物としては、例えば、C_2H_5NCO、C_3H_7NCO、C_4H_9NCO、$C_5H_{11}NCO$、$C_6H_{13}NCO$、$C_7H_{15}NCO$、$C_8H_{17}NCO$、$C_9H_{19}NCO$、$C_{10}H_{21}NCO$、$C_{11}H_{23}NCO$、$C_{12}H_{25}NCO$、$C_{13}H_{27}NCO$、$C_{14}H_{29}NCO$、$C_{15}H_{31}NCO$、$C_{16}H_{33}NCO$、$C_{17}H_{35}NCO$、$C_{18}H_{37}NCO$、CF_3NCO、CF_3CH_2NCO、$CF_3C_2H_4NCO$、C_2F_5NCO、$C_2F_5CH_2NCO$、$C_2F_5C_2H_4NCO$、C_3F_7NCO、$C_3F_7CH_2NCO$、$C_3F_7C_2H_4NCO$、C_4F_9NCO、$C_4F_9CH_2NCO$、$C_4F_9C_2H_4NCO$、$C_5F_{11}NCO$、$C_5F_{11}CH_2NCO$、$C_5F_{11}C_2H_4NCO$、$C_6F_{13}NCO$、$C_6F_{13}CH_2NCO$、$C_6F_{13}C_2H_4NCO$、$C_7F_{15}NCO$、$C_7F_{15}CH_2NCO$、$C_7F_{15}C_2H_4NCO$、$C_8F_{17}NCO$、$C_8F_{17}CH_2NCO$、$C_8F_{17}C_2H_4NCO$、$C_2H_4(NCO)_2$、$C_3H_6(NCO)_2$、$C_4H_8(NCO)_2$、$C_5H_{10}(NCO)_2$、$C_6H_{12}(NCO)_2$、$C_7H_{14}(NCO)_2$、$C_8H_{16}(NCO)_2$、$C_9H_{18}(NCO)_2$、$C_{10}H_{20}(NCO)_2$、$C_{11}H_{22}(NCO)_2$、$C_{12}H_{24}(NCO)_2$、$C_{13}H_{26}$（N

$CO)_2$、$C_{14}H_{28}(NCO)_2$、$C_{15}H_{30}(NCO)_2$、$C_{16}H_{32}(NCO)_2$、$C_{17}H_{34}(NCO)_2$、$C_{18}H_{36}(NCO)_2$、$(NCO)C_2H_4NCO$、$(NCO)C_3H_6NCO$、$(NCO)C_4H_8NCO$、$(NCO)C_5H_{10}NCO$、$(NCO)C_6H_{12}NCO$、$(NCO)C_7H_{14}NCO$、$(NCO)C_8H_{16}NCO$、$(NCO)C_9H_{18}NCO$、$(NCO)C_{10}H_{20}NCO$、$(NCO)C_{11}H_{22}NCO$、$(NCO)C_{12}H_{24}NCO$、$(NCO)C_{13}H_{26}NCO$、$(NCO)C_{14}H_{28}NCO$、$(NCO)C_{15}H_{30}NCO$、$(NCO)C_{16}H_{32}NCO$、$(NCO)C_{17}H_{34}NCO$、$(NCO)C_{18}H_{36}NCO$、$C_2H_3(NCO)_3$、$C_3H_5(NCO)_3$、$C_4H_7(NCO)_3$、$C_5H_9(NCO)_3$、$C_6H_{11}(NCO)_3$、$C_7H_{13}(NCO)_3$、$C_8H_{15}(NCO)_3$、$C_9H_{17}(NCO)_3$、$C_{10}H_{19}(NCO)_3$、$C_{11}H_{21}(NCO)_3$、$C_{12}H_{23}(NCO)_3$、$C_{13}H_{25}(NCO)_3$、$C_{14}H_{27}(NCO)_3$、$C_{15}H_{29}(NCO)_3$、$C_{16}H_{31}(NCO)_3$、$C_{17}H_{33}(NCO)_3$、$C_{18}H_{35}(NCO)_3$、$C(NCO)_4$、$(NCO)_2C_2H_2(NCO)_2$、$(NCO)_2C_3H_4(NCO)_2$、$(NCO)_2C_4H_6(NCO)_2$、$(NCO)_2C_5H_8(NCO)_2$、$(NCO)_2C_6H_{10}(NCO)_2$、$(NCO)_2C_7H_{12}(NCO)_2$、$(NCO)_2C_8H_{14}(NCO)_2$、$(NCO)_2C_9H_{16}(NCO)_2$、$(NCO)_2C_{10}H_{18}(NCO)_2$、$(NCO)_2C_{11}H_{20}(NCO)_2$、$(NCO)_2C_{12}H_{22}(NCO)_2$、$(NCO)_2C_{13}H_{24}(NCO)_2$、$(NCO)_2C_{14}H_{26}(NCO)_2$、$(NCO)_2C_{15}H_{28}(NCO)_2$、$(NCO)_2C_{16}H_{30}(NCO)_2$、$(NCO)_2C_{17}H_{32}(NCO)_2$、$(NCO)_2C_{18}H_{34}(NCO)_2$等のイソシアネート化合物、あるいは、前記イソシアネート化合物のイソシアネート基（－ＮＣＯ基）を、－ＳＨ基、－ＣＨＯ基、－ＣＯＮＨＯＨ基、イミダゾリン環（下式［１８］）等の窒素元素を含む環構造に置き換えた化合物等が挙げられる。

［化2］



［１８］

[0108] 上記の化合物の中でも、金属系元素を含む物質に対する親和性、及び、金属系ウェハ表面への撥水性付与効果を考慮して、特に好ましいものは、例えば、C_4H_9NCO、$C_5H_{11}NCO$、$C_6H_{13}NCO$、$C_7H_{15}NCO$、$C_8H_{17}NCO$、$C_9H_{19}NCO$、$C_{10}H_{21}NCO$、$C_{11}H_{23}NCO$、$C_{12}H_{25}NCO$、$C_{13}H_{27}NCO$、$C_{14}H_{29}NCO$、$C_{15}H_{31}NCO$、$C_{16}H_{33}NCO$、$C_{17}H_{35}NCO$、$C_{18}H_{37}NCO$、$C_3F_7CH_2NCO$、$C_3F_7C_2H_4NCO$、C_4F_9NCO、$C_4F_9CH_2NCO$、$C_4F_9C_2H_4NCO$、$C_5F_{11}NCO$、$C_5F_{11}CH_2NCO$、$C_5F_{11}C_2H_4NCO$、$C_6F_{13}NCO$、$C_6F_{13}CH_2NCO$、$C_6F_{13}C_2H_4NCO$、$C_7F_{15}NCO$、$C_7F_{15}CH_2NCO$、$C_7F_{15}C_2H_4NCO$、$C_8F_{17}NCO$、$C_8F_{17}CH_2NCO$、$C_8F_{17}C_2H_4NCO$等のイソシアネート化合物、あるいは、前記イソシアネート化合物のイソシアネート基（－ＮＣＯ基）を、－ＳＨ基、－ＣＨＯ基、－ＣＯＮＨＯＨ基、イミダゾリン環等の窒素元素を含む環構造に置き換えた化合物等が挙げられる。

[0109] 前記一般式［１１］で表される化合物としては、例えば、C_4H_4S、$CH_3C_4H_3S$、$C_2H_5C_4H_3S$、$C_3H_7C_4H_3S$、$C_4H_9C_4H_3S$、$C_5H_{11}C_4H_3S$、$C_6H_{13}C_4H_3S$、$C_7H_{15}C_4H_3S$、$C_8H_{17}C_4H_3S$、$C_9H_{19}C_4H_3S$、$C_{10}H_{21}C_4H_3S$、$C_{11}H_{23}C_4H_3S$、$C_{12}H_{25}C_4H_3S$、$C_{13}H_{27}C_4H_3S$、$C_{14}H_{29}C_4H_3S$、$C_{15}H_{31}C_4H_3S$、$C_{16}H_{33}C_4H_3S$、$C_{17}H_{35}C_4H_3S$、$C_{18}H_{37}C_4H_3S$、C_3H_3NS、$CH_3C_3H_2NS$、$C_2H_5C_3H_2NS$、$C_3H_7C_3H_2NS$、$C_4H_9C_3H_2NS$、$C_5H_{11}C_3H_2NS$、$C_6H_{13}C_3H_2NS$、$C_7H_{15}C_3H_2NS$、$C_8H_{17}C_3H_2NS$、$C_9H_{19}C_3H_2NS$、$C_{10}H_{21}C_3H_2NS$、$C_{11}H_{23}C_3H_2NS$、$C_{12}H_{25}C_3H_2NS$、$C_{13}H_{27}C_3H_2NS$、$C_{14}H_{29}C_3H_2NS$、$C_{15}H_{31}C_3H_2NS$、$C_{16}H_{33}C_3H_2NS$、$C_{17}H_{35}C_3H_2NS$、$C_{18}H_{37}C_3H_2NS$等の化合物が挙げられる。なお、C_4H_4Sはチオフェン、C_4H_3Sはチオフェン環、C_3H_3NSはチアゾール、C_3H_2NSはチアゾール環を示す。

[0110] 前記一般式［１２］で表される化合物としては、例えば、$CH_3COOCOCH_3$、$C_2H_5COOCOC_2H_5$、$C_3H_7COOCOC_3H_7$、$C_4H_9COOCOC_4H_9$、$C_5H_{11}COOCOC_5H_{11}$、$C_6H_{13}COOCOC_6H_{13}$、$C_7H_{15}COOCOC_7H_{15}$

$_5$、$C_8H_{17}COOCOC_8H_{17}$、$C_9H_{19}COOCOC_9H_{19}$、$C_{10}H_{21}COOCOC_{10}H_{21}$、$C_{11}H_{23}COOCOC_{11}H_{23}$、$C_{12}H_{25}COOCOC_{12}H_{25}$、$C_{13}H_{27}COOCOC_{13}H_{27}$、$C_{14}H_{29}COOCOC_{14}H_{29}$、$C_{15}H_{31}COOCOC_{15}H_{31}$、$C_{16}H_{33}COOCOC_{16}H_{33}$、$C_{17}H_{35}COOCOC_{17}H_{35}$、$C_{18}H_{37}COOCOC_{18}H_{37}$、$C_6H_5COOCOC_6H_5$、$CF_3COOCOCF_3$、$C_2F_5COOCOC_2F_5$、$C_3F_7COOCOC_3F_7$、$C_4F_9COOCOC_4F_9$、$C_5F_{11}COOCOC_5F_{11}$、$C_6F_{13}COOCOC_6F_{13}$、$C_7F_{15}COOCOC_7F_{15}$、$C_8F_{17}COOCOC_8F_{17}$等の化合物が挙げられる。

[0111] また、前記一般式［６］～［１２］で表される化合物及びその塩化合物から選ばれる化合物は、Ｇｒｉｆｆｉｎ法によるＨＬＢ値が０．００１乃至１０であるものであると、金属系ウェハ表面により高い撥水性を付与することが可能であるため、好ましい。

[0112] また、前記一般式［６］～［１２］で表される化合物及びその塩化合物から選ばれる化合物は、下記一般式［１９］で表される化合物及びその塩化合物であると、金属系ウェハ表面により高い撥水性を付与することが可能であるため、好ましい。

$R^{24}-X^{11}$　　［１９］

［式［１９］中、X^{11}は、－Ｐ（Ｏ）（ＯＨ）$_2$、－NH_2基、－Ｎ＝Ｃ＝Ｏ基、－ＳＨ基、-ＣＯＮＨＯＨ基、イミダゾリン環からなる群から選ばれる少なくとも１つであり、R^{24}は、炭素数が４乃至１８の炭化水素基、又は、C_tF_{2t+1}－（CH_2）$_u$－基（ｔ＝４～８、ｕ＝０～２）である。］

[0113] 本発明の第２方法で用いる溶媒は、具体的には、前記第１方法で述べた、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、ラクトン系溶媒、カーボネート系溶媒、ＯＨ基を持たない多価アルコールの誘導体、Ｎ－Ｈ基を持たない窒素元素含有溶媒と同様の溶媒、及び、水、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，２－プロパ

ンジオール、ジプロピレングリコール、１，２－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラエチレングリコール、テトラプロピレングリコール、グリセリン等のアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノプロピルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコールモノプロピルエーテル、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノプロピルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、テトラプロピレングリコールモノメチルエーテル、ブチレングリコールモノメチルエーテル等のＯＨ基を持つ多価アルコールの誘導体、ホルムアミド等のＮ－Ｈ基を持つ窒素元素含有溶媒が挙げられる。

[0114] また、前記溶媒の一部、又は、全てに不燃性のものを使うと、撥水性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、不燃性のハロゲン元素含有溶媒は不燃性溶媒として好適に使用できる。また、水も不燃

性溶媒として使用できる。

[0115] また、前記溶媒として引火点が７０℃を超える溶媒を用いると、消防法上の安全性の観点から好ましい。

[0116] また、「化学品の分類及び表示に関する国際的調和システム；ＧＨＳ」によると、引火点が９３℃以下の溶媒を「引火性液体」として定義している。そのため、不燃性溶媒でなくとも、前記溶媒として引火点が９３℃を超える溶媒を用いると、前記撥水性薬液の引火点は９３℃超になりやすく、該薬液が「引火性液体」に該当し難くなるため、安全性の観点からさらに好ましい。

[0117] また、ラクトン系溶媒や、カーボネート系溶媒や、多価アルコールの誘導体は、引火点が高いものが多いので、前記撥水性薬液の危険性を低くできるので好ましい。上記の安全性の観点から、具体的には、前記第１方法で述べた引火点が７０℃を超える溶媒、あるいは、エチレングリコール、ジエチレングリコール、１，２－プロパンジオール、１，３－プロパンジオール、ジプロピレングリコール、１，２－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラエチレングリコール、テトラプロピレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノプロピルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコールモノプロピルエーテル、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノプロピルエーテル

、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、テトラプロピレングリコールモノメチルエーテルなどの引火点が７０℃を超える溶媒が好ましく、さらには、前記第１方法で述べた引火点が９３℃を超える溶媒、あるいは、エチレングリコール、ジエチレングリコール、１，２－プロパンジオール、１，３－プロパンジオール、ジプロピレングリコール、１，２－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラエチレングリコール、テトラプロピレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノプロピルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコールモノプロピルエーテル、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノプロピルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、テトラプロピレングリコールモノメチルエーテルなどの引火点が９３℃を超える溶媒がさらに好ましい。

[0118] また、金属系ウェハ用撥水性薬液中の、前記一般式［６］～［１２］で表される化合物及びその塩化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種の化合物の濃度は、該金属系ウェハ用薬液の総量１００質量％に対して０．０００５～２質量％であることが好ましい。０．０００５質量％未満では、撥水性付与効果が不十分となる傾向があり、２質量％超であると溶媒に溶解しにくい傾向がある。さらに好ましくは０．００１～１質量％、特に好ましくは０．００１５～０．８質量％である。なお、金属系ウェハ用撥水性薬液が、有機溶媒として低沸点のものを含んでいてもよいが、該金属系ウェハ用撥水性

薬液に含まれる成分のうち、質量比で最も量の多い成分の沸点が４０℃超であることが重要である。該沸点は、６０℃超であることがより好ましく、８０℃超であることがさらに好ましい。

[0119] なお、金属系ウェハ用撥水性薬液の溶媒としては、より優れた撥水性を付与できるとの理由で、炭化水素類、エステル類、エーテル類、ケトン類、多価アルコールの誘導体の中でＯＨ基を持たないもの、水、または、それらの混合液が好ましい。さらに、洗浄液、特に水系液体からなる洗浄液との置換性を考慮すると、ＯＨ基を持たない多価アルコールの誘導体、水、または、それらの混合液が好ましい。

[0120] 本発明の洗浄方法では、前記撥水性薬液、すなわちケイ素系ウェハ用撥水性薬液または金属系ウェハ用撥水性薬液を４０℃以上にするので、該薬液において希釈に用いられることのある溶媒は、沸点が４０℃以上のものであることが好ましい。なお、沸点が４０℃未満の溶媒を用いてもよいが、沸点が４０℃超の他の溶媒を、該撥水性薬液に含まれる成分のうち、質量比で最も量の多い成分（以下、主溶媒成分と記載する場合がある）として用いることが好ましい。前記主溶媒成分は、沸点が５０℃以上のものがより好ましく、さらには、７０℃以上のものが特に好ましい。

[0121] また、前記ケイ素系ウェハ用撥水性薬液は、前記一般式［１］で表されるケイ素化合物Ａ、酸又は塩基や、溶媒の他に、添加剤等を含有してもよい。また同様に、前記金属系ウェハ用撥水性薬液は、前記一般式［６］～［１２］で表される化合物及びその塩化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種の化合物と、溶媒の他に、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、あるいは、前記一般式［６］～［１２］で表される化合物では撥水性被膜が形成しない材質がある場合は、該材質に撥水性被膜を形成できるものを添加しても良い。また、前記ケイ素系ウェハ用撥水性薬液において、ケイ素化合物Ｂを得る以外の目的で他の酸を添加しても良い。

[0122] 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に前記撥水性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に前記撥水性薬液や洗浄液を供給するときの該撥水性薬液や洗浄液の形態としては、該凹部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。

[0123] 本発明において、ウェハは凹凸パターンを有するものであれば、特に限定されないが、例えば、凹凸パターンの凹部の表面に、ケイ素元素を含むウェハや、チタン、タングステン、アルミニウム、銅、スズ、タンタル、及び、ルテニウムのうち少なくとも１種の元素を有するウェハが使用される。

[0124] 凹凸パターンの凹部の表面にケイ素元素を含むウェハは、例えば、シリコン、酸化ケイ素、及び、窒化ケイ素から選ばれる少なくとも１つの成分がウェハの少なくとも凹部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、少なくとも凹部表面がシリコン、酸化ケイ素、及び、窒化ケイ素から選ばれる少なくとも１つの成分となるものも含まれる。また、シリコン、酸化ケイ素、及び、窒化ケイ素から選ばれる少なくとも１つの成分がウェハの少なくとも凹部表面の一部に形成したもの、あるいは、凹凸パターンを形成したときに、少なくとも凹部表面の一部がシリコン、酸化ケイ素、及び、窒化ケイ素から選ばれる少なくとも１つの成分となるものであってもよい。この場合、少なくとも凹部表面の一部に存在しているシリコン、酸化ケイ素、及び、窒化ケイ素から選ばれる少なくとも１つの表面に、ケイ素系ウェハ用撥水性薬液によって撥水性被膜が形成される。従って、前記撥水性被膜は前記ウェハの少なくとも凹部表面の一部に形成されるものであってもよい。

[0125] また、凹凸パターンの凹部の表面に、チタン、タングステン、アルミニウ

ム、銅、スズ、タンタル、及び、ルテニウムのうち少なくとも１種の元素を有するウェハは、シリコンウェハ、シリコン及び／または酸化ケイ素（SiO_2）を含む複数の成分から構成されたウェハ、シリコンカーバイドウェハ、サファイアウェハ、各種化合物半導体ウェハ、及び、プラスチックウェハなどの表面を、チタン、窒化チタン、酸化チタン等のチタン元素を含む物質、あるいは、タングステン、酸化タングステン等のタングステン元素を含む物質、アルミニウムや酸化アルミニウム等のアルミニウム元素を含む物質、銅や酸化銅等の銅元素を含む物質、スズや酸化スズ等のスズ元素を含む物質、窒化タンタルや酸化タンタル等のタンタル元素を含む物質、あるいは、ルテニウムや酸化ルテニウム等のルテニウム元素を含む物質の層で被覆したもの、またはウェハ上に多層膜を形成し、そのうちの少なくとも１層が前記金属系元素を含む物質の層であるもの等が挙げられ、上記の凹凸パターン形成工程は、前記金属系元素を含む物質の層を含む層において行われる。また、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、前記金属系元素のうち少なくとも１種の元素を有する物質となるものも含まれる。

[0126] また、前記金属系元素のうち少なくとも１種の元素を有する物質を含む複数の成分から構成されたウェハに対しても、前記金属系元素のうち少なくとも１種の元素を有する物質の表面に前記金属系ウェハ用撥水性薬液によって撥水性被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、金属系元素のうち少なくとも１種の元素を有する物質が少なくとも凹部表面の一部に形成したもの、あるいは、凹凸パターンを形成したときに、少なくとも凹部表面の一部が、金属系元素のうち少なくとも１種の元素を有する物質となるものも含まれる。なお、本発明の金属系ウェハ用撥水性薬液で撥水性被膜を形成できるのは前記凹凸パターン中の、金属系元素のうち少なくとも１種の元素を有する物質部分の表面である。従って、前記撥水性被膜は前記金属系ウェハの少なくとも凹部表面の一部に金属系ウェハ用撥水性薬液によって形成されるものであってもよい。

[0127] また、本発明の洗浄方法は、特に好ましくは、

（工程１）ウェハ表面を凹凸パターンを有する面とした後、水系液体を当該面に供し、凹凸パターンの少なくとも凹部に水系液体を保持する工程、

（工程２）凹凸パターンの少なくとも凹部に保持された液体を、沸点が５５～２００℃である溶媒を８０質量％以上含む洗浄液で置換する工程、

（工程３）前記洗浄液を撥水性薬液で置換し、該薬液を凹凸パターンの少なくとも凹部に保持する工程、

（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）撥水性被膜を除去する工程

を有する。

[0128] まず、前記（工程１）に記したように、凹凸パターンの少なくとも凹部に水系液体を保持させる。前記水系液体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。

[0129] 次に、前記（工程２）に記したように、凹部に保持された液体を、沸点が５５～２００℃である溶媒を８０質量％以上含む洗浄液で置換する。なお、置換前に凹部に保持されていた液体は、前記水系液体であっても良いし、後述するリンス液Ａであっても良い。

[0130] 前記洗浄液は、有機溶媒、水、水に有機溶媒、酸、アルカリ、酸化剤のうち少なくとも１種が混合された水溶液からなる群から選ばれる少なくとも１つの液体であることが好ましい。

[0131] なお、沸点が５５℃未満の有機溶媒を含む前記洗浄液を調製する場合は、沸点が５５℃未満の有機溶媒と、水や沸点が５５～２００℃である有機溶媒

とを混合し、得られる混合液が、沸点が５５～２００℃である溶媒を８０質量％以上含むものとなるようにして、前記洗浄液を調製する。また、沸点が２００℃超の有機溶媒を含む前記洗浄液を調製する場合は、沸点が２００℃超の有機溶媒と、水や沸点が５５～２００℃である有機溶媒とを混合し、得られる混合液が、沸点が５５～２００℃である溶媒を８０質量％以上含むものとなるようにして、前記洗浄液を調製する。

[0132] なお、前記洗浄液は、清浄度の観点から、有機溶媒、水、水と有機溶媒の混合液が好ましい。さらに、該洗浄液が有機溶媒であれば、前記撥水性薬液を水と接触させることなく凹部に供することができるので好ましい。特に、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、水系液体から容易に置換しやすいので好ましい。

[0133] なお、凹部に水系液体を保持する工程（工程１）の後で、該凹凸パターンの少なくとも凹部に保持された前記水系液体を該液体とは異なる液体（以降、リンス液Ａと記載する場合がある）に置換した後に、前記洗浄液で置換する工程（工程２）に移ってもよい。

[0134] なお、前記リンス液Ａとして、複数の液体を置換して用いても良い。例えば、リンス液Ａとして、水に置換した後で、さらに有機溶媒（好ましくは水溶性有機溶媒を含む）に置換して用いることができる。

[0135] 次に、前記（工程３）に記したように、前記撥水性薬液を凹凸パターンの少なくとも凹部に保持させ、ウェハの凹凸パターンの凹部表面に、撥水性薬液により前記撥水性被膜を形成させる。前記置換する工程において供される撥水性薬液の温度は、４０℃以上、該撥水性薬液の沸点未満である。

[0136] ウェハの凹凸パターンの凹部表面に、撥水性薬液により前記撥水性被膜が形成されたとき、該表面に水が保持されたと仮定したときの接触角は５０～１３０°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°に近いほど該凹部に働く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、６０～１２０°が特に好ましく、７０～１１０°がさらに好ましい。また、毛細管力は２．１ＭＮ／m^2以下であることが好まし

い。該毛細管力が２．１ＭＮ／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１．５ＭＮ／m^2以下が特に好ましく、１．０ＭＮ／m^2以下がさらに好ましい。さらに、液体との接触角を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。

[0137] 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、送風乾燥、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。

[0138] なお、撥水性薬液を凹凸パターンの少なくとも凹部に保持する工程（工程３）の後で、該凹凸パターンの少なくとも凹部に保持された撥水性薬液を該薬液とは異なる液体（以降、リンス液Ｂと記載する場合がある）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。

[0139] また、前記リンス液Ｂとして、複数の洗浄液を置換して用いても良い。例えば、リンス液Ｂとして、有機溶媒（好ましくは水溶性有機溶媒を含む）に置換した後で、さらに水系液体に置換して用いることができる。

[0140] 前記リンス液Ａ、及び、リンス液Ｂの例としては、水、有機溶媒、水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、前記撥水性薬液に用いられることのある、前記ケイ素化合物Ａ、ケイ素化合物Ａと酸又は塩基、及び、前記一般式［６］～［１２］で表される化合物及びその塩化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種の化合物が前記撥水性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。

[0141] なお、前記洗浄液、リンス液Ａ、及び、リンス液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。

[0142] 上記有機溶媒の具体例としては、ケイ素系ウェハ用撥水性薬液において希釈に用いられることのある有機溶媒や、金属系ウェハ用撥水性薬液に使用される有機溶媒と同様のものが挙げられる。

[0143] 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、前記撥水性薬液、リンス液Ｂ、及びそれらの混合液でもよい。なお、前記撥水性薬液を含む混合液は、前記撥水性薬液をリンス液Ｂに置換する途中の状態の液でもよいし、あらかじめ前記撥水性薬液を該撥水性薬液とは異なるリンス液Ｂ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、リンス液Ｂまたは前記の混合液を保持させて、その後、乾燥しても良い。前記凹凸パターン表面から液体が除去されるときに、撥水性被膜が該凹部の表面に存在することによって、該凹部にかかる毛細管力が低減され、パターン倒れが発生し難くなる。

[0144] なお、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）において、凹凸パターン表面から除去される液体は、前記リンス液Ｂのうち、水、前記有機溶媒、または、それらの混合物であると、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。また、水系液体、特に水であると、前記撥水性薬液によって撥水化された凹凸パターンの凹部表面の該液との接触角θが大きくなって該凹部に働く毛細管力Ｐが小さくなるので好ましい。

[0145] なお、前記洗浄液、リンス液Ａ、及び、リンス液Ｂについても、１０℃以上、該液の沸点未満の温度で保持しても良い。例えば、前記リンス液Ａとして、酸性水溶液を含む、特に好ましくは酸性水溶液と沸点が１００℃以上の有機溶媒を含む溶液を用い、リンス液Ａの温度を該リンス液Ａの沸点付近に高くすると、前記撥水性被膜が短時間で形成しやすくなるので好ましい。

[0146] 次に、前記（工程５）に記したように、撥水性被膜を除去する工程が行われる。前記撥水性被膜を除去する場合、該撥水性被膜中の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。

[0147] 光照射で前記撥水性被膜を除去する場合、該撥水性被膜中のＣ－Ｃ結合、Ｃ－Ｆ結合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}未満では前記撥水性被膜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性被膜を除去できるので好ましい。

[0148] また、光照射で前記撥水性被膜を除去する場合、紫外線で前記撥水性被膜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撥水性被膜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。

[0149] 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。

[0150] 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。

[0151] 前記のウェハ表面の撥水性被膜を除去する工程では、前記の光照射、加熱、オゾン曝露、プラズマ照射、コロナ放電等を組み合わせることによって、効率的にウェハ表面の撥水性被膜を除去することができる。

実施例

[0152] ウェハの表面を凹凸パターンを有する面とすることは、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、前記撥水性薬液を用いたウェハの表面処理の評価を中心に行った。また、下記の式

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

（式中、γは凹部に保持されている液体の表面張力、θは凹部表面と凹部に保持されている液体のなす接触角、Ｓは凹部の幅である。）から明らかなようにパターン倒れは、保持されている液体のウェハ表面への接触角、すなわち該液体の液滴の接触角と、該液体の表面張力に大きく依存する。凹凸パターン２の凹部４に保持された液体の場合、該液体の液滴の接触角と、パターン倒れと等価なものとして考えてよい該凹部に働く毛細管力とは相関性があるので、前記式と、撥水性被膜１２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、前記液体として、水系液体の代表的なものである水を用いた。

[0153] しかしながら、表面に凹凸パターンを有するウェハの場合、該凹凸パターン表面に形成された前記撥水性被膜１２自体の接触角を正確に評価できない。

[0154] 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。

[0155] そこで、本実施例では前記撥水性薬液を表面が平滑なウェハに供して、ウ

ェハ表面に撥水性被膜を形成して、該撥水性被膜を表面に凹凸パターン２が形成されたウェハ１の表面に形成された撥水性被膜１２とみなし、種々評価を行った。なお、本実施例では、表面が平滑なケイ素系ウェハとして、表面が平滑なシリコンウェハ上に平滑な熱酸化膜層を有する「熱酸化膜付きウェハ」、表面が平滑なシリコンウェハ上に平滑な窒化ケイ素層を有する「窒化ケイ素膜付きウェハ」を用いた。また、表面が平滑な金属系ウェハとして、表面が平滑なシリコンウェハ上に窒化チタン層を有する「窒化チタン膜付きウェハ」、表面が平滑なシリコンウェハ上にタングステン層を有する「タングステン膜付きウェハ」、及び、表面が平滑なシリコンウェハ上にルテニウム層を有する「ルテニウム膜付きウェハ」を用いた。

[0156] ウェハを回転させながら液体をウェハに供するような洗浄方法において、洗浄液から撥水性薬液への置換状態を厳密に再現することは極めて困難であるため、本実施例では、洗浄液に浸漬したウェハを、該ウェハ表面に前記洗浄液が保持された状態で、撥水性薬液へ浸漬することで、置換状態を精度良く再現した。また、前記撥水性薬液への浸漬時間を種々変えることで、置換の進行度合いを変えた場合のウェハの撥水化状態（撥水性被膜の状態）を評価した。

[0157] 詳細を下記に述べる。以下では、撥水性薬液が供されたウェハの評価方法、該撥水性薬液の調製、そして、ウェハに該撥水性薬液を供した後の評価結果が述べられる。

[0158] 〔撥水性薬液が供されたウェハの評価方法〕

撥水性薬液が供されたウェハの評価方法として、以下の（１）～（２）の評価を行った。

[0159] （１）ウェハ表面に形成された撥水性被膜の接触角評価

撥水性被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。本測定を前記ウェハ表面の５ヶ所で行い、平均値を算出した。

[0160] （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。

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

（式中、γは凹部に保持されている液体の表面張力、θは凹部表面と凹部に保持されている液体のなす接触角、Ｓは凹部の幅である。）

[0161] なお、本実施例では、パターン形状の一例として、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。凹部の幅が４５ｎｍのパターンでは、気液界面が凹凸パターン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。凹部の幅が４５ｎｍ、ウェハ表面が酸化ケイ素の場合、洗浄液が、２－プロパノール（表面張力：２２ｍＮ／ｍ、酸化ケイ素表面に対する接触角：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。また、ウェハ表面が例えば、窒化チタンやタングステンやルテニウムである場合、該表面に対する２－プロパノールの接触角はともに０．５°であり、同様に水の接触角はともに２°である。また、他のチタン元素やタングステン元素やルテニウム元素を含む物質（例えば、チタン、酸化チタン、酸化タングステン、酸化ルテニウム等）においても同程度である。凹部の幅が４５ｎｍである、窒化チタン膜付きウェハやタングステン膜付きウェハやルテニウム膜付きウェハの場合、洗浄液が、２－プロパノール（表面張力：２２ｍＮ／ｍ）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）では毛細管力は３．２ＭＮ／m^2となる。

[0162] ［実施例１－１］

（１）洗浄液によるウェハの洗浄

平滑な熱酸化膜付きウェハ（表面に厚さ１μｍの熱酸化膜層を有するケイ素系ウェハ）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；沸点８２℃）に１分浸漬した。従って

洗浄後に該ウェハ表面に保持された洗浄液はｉＰＡである。

[0163] （２）撥水性薬液の調製

本実施例では、ケイ素化合物Ａとしてヘキサメチルジシラザン〔（H_3C）$_3$ Ｓｉ－ＮＨ－Ｓｉ（CH_3）$_3$〕；５ｇ、ケイ素化合物Ｂとしてトリメチルシリルトリフルオロアセテート〔（CH_3）$_3$Ｓｉ－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）；９４．９ｇを混合し、撥水性薬液を得た。なお、該撥水性薬液に含まれる成分のうち、質量比で最も量の多い成分は、ＰＧＭＥＡであり、その沸点は１４６℃である。

[0164] （３）ウェハ表面の洗浄液の撥水性薬液による置換

上記「（２）撥水性薬液の調製」で調製した撥水性薬液を４０℃に加温し、上記「（１）ウェハの洗浄」で準備した熱酸化膜付きウェハを該薬液に種々の時間（５、１０、２０、３０、４０、５０、６０ｓｅｃ）浸漬し、洗浄液を置換して撥水性被膜を形成させた。その後、熱酸化膜付きウェハを該薬液から引き上げてリンス液として、ｉＰＡに６０ｓｅｃ浸漬し、次いで、純水に６０ｓｅｃ浸漬した。

（４）ウェハの乾燥

最後に、熱酸化膜付きウェハを純水から取出し、エアーを吹き付けて送風乾燥して、表面の純水を除去した。

[0165] 得られた熱酸化膜付きウェハを上記「撥水性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、表面処理後の熱酸化膜付きウェハの接触角を７５°以上、８０°以上、及び、８５°以上（即ち、毛細管力がそれぞれ０．８ＭＮ／m^2以下、０．６ＭＮ／m^2以下、及び、０．３ＭＮ／m^2以下）とするために必要な表面処理時間（置換時間）を調べた。結果を表１に示す。

[0166]

[表1]

	撥水性薬液の溶媒	撥水処理前の洗浄液			撥水性薬液の温度(℃)	必要な表面処理時間(sec)		
		種類	沸点(℃)	温度(℃)		接触角≧75°(毛細管力≦0.8MN/m^2)	接触角≧80°(毛細管力≦0.6MN/m^2)	接触角≧85°(毛細管力≦0.3MN/m^2)
実施例1-1	PGMEA	iPA	82	25	40	5	10	10
実施例1-2	PGMEA	iPA	82	25	60	5	10	10
実施例1-3	PGMEA	iPA	82	25	80	5	10	10
実施例1-4	PGMEA	PGMEA	146	25	80	5	10	10
実施例1-5	DEGEEA	PGMEA	146	25	60	5	10	20
実施例1-6	PGDA	PGMEA	146	25	60	5	10	10
実施例1-7	PGMEA	PGMEA/DEE	146	25	60	5	10	10
実施例1-8	PGMEA	PGMEA/DEGEEA	146	25	60	5	10	20
実施例1-9	PGMEA/DEE	PGMEA	146	25	60	5	10	10
実施例1-10	PGMEA/DEGEEA	PGMEA	146	25	60	5	10	10
比較例1-1	PGMEA	iPA	82	25	25	10	10	20
比較例1-2	PGMEA	DEGEEA	218	25	60	5	10	20
比較例1-3	DEGEEA	DEGEEA	218	25	60	10	20	30
比較例1-4	PGDA	DEGEEA	218	25	60	5	10	20
比較例1-5	PGMEA	DEGEEA/PGMEA	218	25	60	5	20	30

[0167] [実施例１－２～１－１０、比較例１－１～１－５]

実施例１－１で用いた撥水性薬液の温度、撥水処理前の洗浄液、撥水性薬液の溶媒を適宜変更して、熱酸化膜付き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に示す。なお、ＤＥＧＥＥＡ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を意味し、該溶媒を用いた撥水性薬液に含まれる成分のうち、質量比で最も量の多い成分は、ＤＥＧＥＥＡであり、その沸点は２１８℃である。また、ＰＧＤＡは、プロピレングリコールジアセテートを意味し、該溶媒を用いた撥水性薬液に含まれる成分のうち、質量比で最も量の多い成分は、ＰＧＤＡであり、その沸点は１９０℃である。また、ＰＧＭＥＡ／ＤＥＥは、ＰＧＭＥＡとジエチルエーテル（ＤＥＥ；沸点３５℃）を質量比で９０：１０で混合した溶媒を意味し、該混合溶媒を用いた撥水性薬液に含まれる成分のうち、質量比で最も量の多い成分は、ＰＧＭＥＡであり、その沸点は１４６℃である。同様に、ＰＧＭＥＡ／ＤＥＧＥＥＡは、ＰＧＭＥＡとＤＥＧＥＥＡを質量比で９０：１０で混合した溶媒を意味し、該混合溶媒を用いた撥水性薬液に含まれる成分のうち、質量比で最も量の多い成分は、ＰＧＭＥＡであり、その沸点は１４６℃である。同様に、ＤＥＧＥＥＡ／ＰＧＭＥＡは、ＤＥＧＥＥＡとＰＧＭＥＡを質量比で９０：１０で混合した溶媒を意味し、該混合溶媒を用いた洗浄液に含まれる成

分のうち、質量比で最も量の多い成分は、ＤＥＧＥＥＡであり、その沸点は２１８℃である。

[0168] ［実施例２－１］

ケイ素化合物Ｄとして、ヘキサメチルジシラザン〔（H_3C）$_3$Ｓｉ－ＮＨ－Ｓｉ（CH_3）$_3$〕；５ｇ、酸Ｄ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；９４．９ｇを混合し、反応させることにより、ケイ素化合物Ｂ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を含む撥水性薬液を得た以外は実施例１－１と同じとした。なお、該撥水性薬液に含まれる成分のうち、質量比で最も量の多い成分は、ＰＧＭＥＡであり、その沸点は１４６℃である。本実施例の撥水性薬液に含まれるヘキサメチルジシラザンは、前記のケイ素化合物Ｂを得るための反応で消費されなかったケイ素化合物Ｄ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。結果を表２に示す。

[0169] [表2]

	撥水性薬液の溶媒	撥水処理前の洗浄液			撥水性薬液の温度（℃）	必要な表面処理時間（sec）		
		種類	沸点（℃）	温度（℃）		接触角≧75°（毛細管力≦0.8MN/m^2）	接触角≧80°（毛細管力≦0.6MN/m^2）	接触角≧85°（毛細管力≦0.3MN/m^2）
実施例 2-1	PGMEA	iPA	82	25	40	5	10	10
実施例 2-2	PGMEA	iPA	82	25	60	5	10	10
実施例 2-3	PGMEA	iPA	82	25	80	5	10	10
実施例 2-4	PGMEA	PGMEA	146	25	60	5	10	10
実施例 2-5	DEGEEA	PGMEA	146	25	60	5	10	20
実施例 2-6	PGDA	PGMEA	146	25	60	5	10	10
比較例 2-1	PGMEA	iPA	82	25	25	10	10	20
比較例 2-2	PGMEA	DEGEEA	218	25	60	5	10	20
比較例 2-3	DEGEEA	DEGEEA	218	25	60	10	20	30
比較例 2-4	PGDA	DEGEEA	218	25	60	5	10	20

[0170] ［実施例２－２～２－６、比較例２－１～２－４］

実施例２－１で用いた撥水性薬液の温度、撥水処理前の洗浄液、撥水性薬液の溶媒を適宜変更して、熱酸化膜付き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２に示す。

[0171] ［実施例３－１］

酸Ｄをトリフルオロ酢酸〔CF_3C（Ｏ）－ＯＨ〕に変更した以外は、実施

例２－１と同じとした。なお、本実施例で得られた撥水性薬液に含まれる成分のうち、質量比で最も量の多い成分は、ＰＧＭＥＡであり、その沸点は１４６℃である。結果を表３に示す。

[0172] [表3]

	撥水性薬液の溶媒	撥水処理前の洗浄液			撥水性薬液の温度(℃)	必要な表面処理時間(sec)		
		種類	沸点(℃)	温度(℃)		接触角≧75°(毛細管力≦0.8MN/m^2)	接触角≧80°(毛細管力≦0.6MN/m^2)	接触角≧85°(毛細管力≦0.3MN/m^2)
実施例3-1	PGMEA	iPA	82	25	40	5	10	10
実施例3-2	PGMEA	iPA	82	25	60	5	10	10
実施例3-3	PGMEA	iPA	82	25	80	5	10	10
実施例3-4	PGMEA	PGMEA	146	25	60	5	10	10
実施例3-5	DEGEEA	PGMEA	146	25	60	5	10	20
実施例3-6	PGDA	PGMEA	146	25	60	5	10	10
比較例3-1	PGMEA	iPA	82	25	25	10	10	20
比較例3-2	PGMEA	DEGEEA	218	25	60	5	10	20
比較例3-3	DEGEEA	DEGEEA	218	25	60	10	20	30
比較例3-4	PGDA	DEGEEA	218	25	60	5	10	20

[0173] ［実施例３－２～３－６、比較例３－１～３－４］

実施例３－１で用いた撥水性薬液の温度、撥水処理前の洗浄液、撥水性薬液の溶媒を適宜変更して、熱酸化膜付き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。

[0174] ［実施例４－１］

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〔$(CH_3)_3Si-N(CH_3)_2$〕を用い、ケイ素化合物Ｂは用いなかった以外は実施例１－１と同じとした。なお、本実施例で得られた撥水性薬液に含まれる成分のうち、質量比で最も量の多い成分は、ＰＧＭＥＡであり、その沸点は１４６℃である。結果を表４に示す。

[0175] [表4]

	撥水性薬液の溶媒	撥水処理前の洗浄液			撥水性薬液の温度(℃)	必要な表面処理時間(sec)		
		種類	沸点(℃)	温度(℃)		接触角≧75°(毛細管力≦0.8MN/m^2)	接触角≧80°(毛細管力≦0.6MN/m^2)	接触角≧85°(毛細管力≦0.3MN/m^2)
実施例4-1	PGMEA	iPA	82	25	40	10	20	60
実施例4-2	PGMEA	iPA	82	25	60	5	10	50
実施例4-3	PGMEA	iPA	82	25	80	5	10	20
実施例4-4	PGMEA	PGMEA	146	25	60	5	20	60
比較例4-1	PGMEA	iPA	82	25	25	30	>60	>60
比較例4-2	PGMEA	DEGEEA	218	25	60	50	>60	>60

[0176] ［実施例４－２～４－４、比較例４－１～４－２］

実施例４－１で用いた撥水性薬液の温度、撥水処理前の洗浄液を適宜変更して、熱酸化膜付き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。

[0177] ［実施例５－１］

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〔$C_8H_{17}Si(CH_3)_2-N(CH_3)_2$〕を用いた以外は実施例４－１と同じとした。なお、本実施例で得られた撥水性薬液に含まれる成分のうち、質量比で最も量の多い成分は、ＰＧＭＥＡであり、その沸点は１４６℃である。結果を表５に示す。

[0178] [表5]

	撥水性薬液の溶媒	撥水処理前の洗浄液			撥水性薬液の温度（℃）	必要な表面処理時間(sec)		
		種類	沸点（℃）	温度（℃）		接触角≧75°（毛細管力≦0.8MN/m^2）	接触角≧80°（毛細管力≦0.6MN/m^2）	接触角≧85°（毛細管力≦0.3MN/m^2）
実施例 5-1	PGMEA	iPA	82	25	40	20	20	30
実施例 5-2	PGMEA	iPA	82	25	60	5	10	20
実施例 5-4	PGMEA	PGMEA	146	25	60	10	20	20
実施例 5-5	DEGEEA	PGMEA	146	25	60	10	20	30
実施例 5-6	PGDA	PGMEA	146	25	60	10	10	20
実施例 5-7	DPGMEA	PGMEA	146	25	60	10	10	20
実施例 5-8	13BGDA	PGMEA	146	25	60	10	10	20
比較例 5-1	PGMEA	iPA	82	25	25	60	>60	>60
比較例 5-2	PGMEA	DEGEEA	218	25	60	20	30	50

[0179] ［実施例５－２～５－８、比較例５－１～５－２］

実施例５－１で用いた撥水性薬液の温度、撥水処理前の洗浄液、撥水性薬液の溶媒を適宜変更して、熱酸化膜付き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。なお、ＤＰＧＭＥＡは、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（沸点；２１３℃）、１３ＢＧＤＡは、１，３－ブチレングリコールジアセテート（沸点；２３２℃）を意味する。

[0180] ［実施例６－１］

（１）洗浄液によるウェハの洗浄

平滑な窒化ケイ素膜付きウェハ（表面に厚さ５０ｎｍの窒化ケイ素層を有するケイ素系ウェハ）を室温で１質量％のフッ酸水溶液に２分浸漬し、次いで室温で純水に１分、２８質量％アンモニア水：３０質量％過酸化水素水：

水を１：１：５（体積比）の混合液に７０℃で１分、室温で純水に１分、ｉＰＡに１分、ＰＧＭＥＡ（沸点；１４６℃）に１分浸漬した。従って洗浄後に該ウェハ表面に保持された洗浄液はＰＧＭＥＡである。

[0181] （２）撥水性薬液の調製

ケイ素化合物Ｄとして、オクチルジメチル（ジメチルアミノ）シラン〔$C_8H_{17}Si(CH_3)_2-N(CH_3)_2$〕；５ｇ、酸Ｄとして無水トリフルオロ酢酸〔$\{CF_3C(O)\}_2O$〕；０．２ｇと有機溶媒としてＰＧＭＥＡ；９４．８ｇを混合し、反応させることにより、ケイ素化合物Ｂ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、有機溶媒としてＰＧＭＥＡを含む撥水性薬液を得た。なお、該撥水性薬液に含まれる成分のうち、質量比で最も量の多い成分は、ＰＧＭＥＡであり、その沸点は１４６℃である。

[0182] 実施例１－２と同様の方法で、窒化ケイ素膜付きウェハ表面を撥水性薬液で処理し、評価を行った。結果を表６に示す。

[0183] [表6]

	撥水性薬液の溶媒	撥水処理前の洗浄液			撥水性薬液の温度（℃）	必要な表面処理時間（sec）		
		種類	沸点（℃）	温度（℃）		接触角≧75°（毛細管力≦0.8MN/m^2）	接触角≧80°（毛細管力≦0.6MN/m^2）	接触角≧85°（毛細管力≦0.3MN/m^2）
実施例 6-1	PGMEA	PGMEA	146	25	60	10	20	40
実施例 6-2	DEGEEA	PGMEA	146	25	60	20	30	50
実施例 6-3	PGDA	PGMEA	146	25	60	10	20	40
実施例 6-4	DPGMEA	PGMEA	146	25	60	10	20	40
実施例 6-5	13BGDA	PGMEA	146	25	60	10	20	40
実施例 6-6	PGMEA/GBL	PGMEA	146	25	60	10	20	40
比較例 6-1	PGMEA	PGMEA	82	25	25	60	>60	>60
比較例 6-2	PGMEA	DEGEEA	218	25	60	20	>60	>60

[0184] ［実施例６－２～６－６、比較例６－１～６－２］

実施例６－１で用いた撥水性薬液の温度、撥水処理前の洗浄液、撥水性薬液の溶媒を適宜変更して、窒化ケイ素膜付き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。なお、ＰＧＭＥＡ／ＧＢＬは、ＰＧＭＥＡ：γ－ブチロラクトン＝６０：４０（質量比）の混合溶媒を意味する。また、該混合溶媒を用いた撥水性薬液に含まれる成分のうち、質量比で最も量の多い成分は、ＰＧＭＥＡであり、その沸点は１４６℃である。

[0185] ［実施例７－１］

（１）洗浄液によるウェハの洗浄

平滑な窒化チタン膜付きウェハ（表面に厚さ５０ｎｍの窒化チタン層を有するシリコンウェハ）を室温で１質量％の過酸化水素水に１分浸漬し、次いで室温で、純水に１分、ＰＧＭＥＡ（沸点；１４６℃）に１分浸漬した。従って洗浄後に該ウェハ表面に保持された洗浄液はＰＧＭＥＡである。

（２）撥水性薬液の調製

パーフルオロヘキシルエチルホスホン酸〔$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$〕；０．０１ｇと、溶媒としてＰＧＭＥＡ：ｉＰＡ＝９９．８９：０．１（質量比）の混合溶媒；９９．９９ｇを混合し、１８時間撹拌して撥水性薬液を得た。なお、該撥水性薬液に含まれる成分のうち、質量比で最も量の多い成分は、ＰＧＭＥＡであり、その沸点は１４６℃である。

[0186] 実施例１－２と同様の方法で、窒化チタン膜付きウェハ表面を撥水性薬液で処理し、評価を行った。結果を表７に示す。

[0187] [表7]

	撥水性薬液の溶媒	撥水処理前の洗浄液			撥水性薬液の温度（℃）	必要な表面処理時間(sec)		
		種類	沸点（℃）	温度（℃）		接触角≧75°（毛細管力≦0.8MN/m^2）	接触角≧80°（毛細管力≦0.6MN/m^2）	接触角≧85°（毛細管力≦0.3MN/m^2）
実施例 7-1	PGMEA/iPA	PGMEA	146	25	60	5	5	5
実施例 7-2	DEGEEA/iPA	PGMEA	146	25	60	5	5	5
実施例 7-3	PGDA/iPA	PGMEA	146	25	60	5	5	5
実施例 7-4	DPGMEA/iPA	PGMEA	146	25	60	5	5	5
実施例 7-5	13BGDA/iPA	PGMEA	146	25	60	5	5	5
比較例 7-1	PGMEA/iPA	PGMEA	82	25	25	5	5	10
比較例 7-2	PGMEA/iPA	DEGEEA	218	25	60	5	5	10

[0188] ［実施例７－２～７－５、比較例７－１～７－２］

実施例７－１で用いた撥水性薬液の温度、撥水処理前の洗浄液、撥水性薬液の溶媒を適宜変更して、窒化チタン膜付き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７に示す。なお、ＤＥＧＥＥＡ／ｉＰＡは、ＤＥＧＥＥＡ：ｉＰＡ＝９９．８９：０．１（質量比）の混合溶媒を意味し、該混合溶媒を用いた撥水性薬液に含まれる成分のうち、質量比で最も量の多い成分は、ＤＥＧＥＥＡであり、その沸点は２１８℃である。また、ＰＧ

ＤＡ／ｉＰＡは、ＰＧＤＡ：ｉＰＡ＝９９．８９：０．１（質量比）の混合溶媒を意味し、該混合溶媒を用いた撥水性薬液に含まれる成分のうち、質量比で最も量の多い成分は、ＰＧＤＡであり、その沸点は１９０℃である。また、ＤＰＧＭＥＡ／ｉＰＡは、ＤＰＧＭＥＡ：ｉＰＡ＝９９．８９：０．１（質量比）の混合溶媒を意味し、該混合溶媒を用いた撥水性薬液に含まれる成分のうち、質量比で最も量の多い成分は、ＤＰＧＭＥＡであり、その沸点は２１３℃である。また、１３ＢＧＤＡ／ｉＰＡは、１３ＢＧＤＡ：ｉＰＡ＝９９．８９：０．１（質量比）の混合溶媒を意味し、該混合溶媒を用いた撥水性薬液に含まれる成分のうち、質量比で最も量の多い成分は、１３ＢＧＤＡであり、その沸点は２３２℃である。

[0189] ［実施例８－１］

オクチルホスホン酸〔C_8H_{17}－Ｐ（Ｏ）（ＯＨ）$_2$〕；０．０１ｇと、溶媒としてＰＧＭＥＡ：ｉＰＡ＝９９．８９：０．１（質量比）の混合溶媒；９９．９９ｇを混合し、１８時間撹拌して撥水性薬液を得た以外は実施例７－１と同じとした。なお、本実施例で得られた撥水性薬液に含まれる成分のうち、質量比で最も量の多い成分は、ＰＧＭＥＡであり、その沸点は１４６℃である。結果を表８に示す。

[0190] [表8]

	撥水性薬液の溶媒	撥水処理前の洗浄液			撥水性薬液の温度（℃）	必要な表面処理時間（sec）		
		種類	沸点（℃）	温度（℃）		接触角≧75°（毛細管力≦0.8MN/m^2）	接触角≧80°（毛細管力≦0.6MN/m^2）	接触角≧85°（毛細管力≦0.3MN/m^2）
実施例 8-1	PGMEA/iPA	PGMEA	146	25	60	5	5	10
実施例 8-2	DEGEEA/iPA	PGMEA	146	25	60	5	5	10
実施例 8-3	PGDA/iPA	PGMEA	146	25	60	5	5	10
実施例 8-4	DPGMEA/iPA	PGMEA	146	25	60	5	5	10
比較例 8-1	DEGEEA/iPA	PGMEA	82	25	25	10	20	30
比較例 8-2	DEGEEA/iPA	DEGEEA	218	25	60	5	20	30

[0191] ［実施例８－２～８－４、比較例８－１～８－２］

実施例８－１で用いた撥水性薬液の温度、撥水処理前の洗浄液、撥水性薬液の溶媒を適宜変更して、窒化チタン膜付き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８に示す。

[0192] ［実施例９－１］

ウェハに平滑なタングステン膜付きウェハ（表面に厚さ５０ｎｍのタングステン層を有するシリコンウェハ）を用い、室温で５質量％のアンモニア水に１分浸漬し、次いで室温で、純水に１分、ＰＧＭＥＡ（沸点；１４６℃）に１分浸漬した後に、表面処理した以外は実施例７－１と同じとした。従って洗浄後に該ウェハ表面に保持された洗浄液はＰＧＭＥＡである。結果を表９に示す。

[0193] [表9]

	撥水性薬液の溶媒	撥水処理前の洗浄液			撥水性薬液の温度（℃）	必要な表面処理時間（sec）		
		種類	沸点（℃）	温度（℃）		接触角≧60°（毛細管力≦1.6MN/m^2）	接触角≧70°（毛細管力≦1.1MN/m^2）	接触角≧80°（毛細管力≦0.6MN/m^2）
実施例 9-1	PGMEA/iPA	PGMEA	146	25	60	10	60	<60
実施例 9-2	DEGEEA/iPA	PGMEA	146	25	60	20	60	<60
実施例 9-3	PGDA/iPA	PGMEA	146	25	60	10	60	<60
実施例 9-4	DPGMEA/iPA	PGMEA	146	25	60	20	60	<60
比較例 9-1	PGMEA/iPA	PGMEA	82	25	25	60	<60	<60
比較例 9-2	PGMEA/iPA	DEGEEA	218	25	60	60	<60	<60
比較例 9-3	DEGEEA/iPA	DEGEEA	218	25	60	60	<60	<60

[0194] ［実施例９－２～９－４、比較例９－１～９－３］

実施例９－１で用いた撥水性薬液の温度、撥水処理前の洗浄液、撥水性薬液の溶媒を適宜変更して、タングステン膜付き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９に示す。

[0195] ［実施例１０－１］

ウェハに平滑なルテニウム膜付きウェハ（表面に厚さ３００ｎｍのルテニウム層を有するシリコンウェハ）を用い、室温で５質量％のアンモニア水に１分浸漬し、次いで室温で、純水に１分、ＰＧＭＥＡ（沸点；１４６℃）に１分浸漬した後に、表面処理した以外は実施例７－１と同じとした。従って洗浄後に該ウェハ表面に保持された洗浄液はＰＧＭＥＡである。結果を表１０に示す。

[0196]

[表10]

	撥水性薬液の溶媒	撥水処理前の洗浄液			撥水性薬液の温度(℃)	必要な表面処理時間(sec)		
		種類	沸点(℃)	温度(℃)		接触角≧75°(毛細管力≦0.8MN/m^2)	接触角≧80°(毛細管力≦0.6MN/m^2)	接触角≧85°(毛細管力≦0.3MN/m^2)
実施例10-1	PGMEA/iPA	PGMEA	146	25	60	20	40	60
実施例10-2	DEGEEA/iPA	PGMEA	146	25	60	20	40	60
実施例10-3	PGDA/iPA	PGMEA	146	25	60	20	40	60
実施例10-4	DPGMEA/iPA	PGMEA	146	25	60	20	40	60
実施例10-5	13BGDA/iPA	PGMEA	146	25	60	20	40	60
比較例10-1	PGMEA/iPA	PGMEA	82	25	25	<60	<60	<60
比較例10-2	PGMEA/iPA	DEGEEA	218	25	60	40	60	60
比較例10-3	DEGEEA/iPA	DEGEEA	218	25	60	40	60	60

[0197] [実施例１０－２～１０－５、比較例１０－１～１０－３]

実施例１０－１で用いた撥水性薬液の温度、撥水処理前の洗浄液、撥水性薬液の溶媒を適宜変更して、ルテニウム膜付き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１０に示す。

[0198] 実施例では、撥水処理前の洗浄液の沸点を５５～２００℃とし、撥水性薬液の温度を、４０℃以上、該撥水性薬液の沸点未満、としたものであり、本実施例では、短時間で撥水性を付与できることが確認された。一方、比較例は、撥水性の付与に時間を要することが確認された。従って、比較例において、洗浄液から薬液への置換が完了してからアニール処理を行って薬液温度を上げて撥水性被膜の形成を促進したとしても、置換にかかる時間が長く、薬液の昇温のために付加的な時間を要するため、実施例のように短時間で撥水性を付与することはできない。また、実施例の中でも、撥水性薬液の温度をより高くすると、より短時間で撥水性が付与できることが確認できた。

符号の説明

[0199] 1 ウェハ

2 ウェハ表面の凹凸パターン

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　洗浄液

９　撥水性薬液

１０　洗浄液と撥水性薬液が混合する様子

１１　洗浄液が蒸発する様子

１２　撥水性被膜

請求の範囲

［請求項1］ 表面に凹凸パターンを有するウェハの洗浄方法であって、少なくとも、

前記ウェハを洗浄液で洗浄する工程、

洗浄後にウェハの凹部に保持された洗浄液を撥水性薬液で置換する工程、

ウェハを乾燥する工程を有し、

前記洗浄液が、沸点が５５～２００℃である溶媒を８０質量％以上含むものであり、

前記置換する工程において供される撥水性薬液の温度を、４０℃以上、該撥水性薬液の沸点未満とすることにより、少なくとも前記凹部表面を撥水化させることを特徴とする、ウェハの洗浄方法。

［請求項2］ 前記洗浄液が、有機溶媒、水、水に有機溶媒、酸、アルカリ、酸化剤のうち少なくとも１種が混合された水溶液からなる群から選ばれる少なくとも１つの液体であることを特徴とする、請求項１に記載のウェハの洗浄方法。

［請求項3］ 前記ウェハが、凹部の表面にケイ素元素を含むウェハであり、前記撥水性薬液が、下記一般式［１］で表されるケイ素化合物Ａを含むもの、または、ケイ素化合物Ａと、酸又は塩基を含むものであることを特徴とする、請求項１または請求項２に記載のウェハの洗浄方法。

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

［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。また、X^1は、それぞれ互いに独立して、ケイ素元素と結合する元素が窒素である１価の官能基、ケイ素元素と結合する元素が酸素である１価の官能基、ハロゲン基、ニトリル基、および、－ＣＯ－ＮＨ－Ｓｉ（CH_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。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4］ 前記撥水性薬液が酸を含み、該酸が、塩化水素、硫酸、過塩素酸、リン酸、下記一般式［２］で表されるスルホン酸およびその無水物、下記一般式［３］で表されるカルボン酸およびその無水物、アルキルホウ酸エステル、アリールホウ酸エステル、トリス（トリフルオロアセトキシ）ホウ素、トリアルコキシボロキシン、トリフルオロホウ素、下記一般式［４］で表されるケイ素化合物Ｂ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、請求項３に記載のウェハの洗浄方法。

$R^2S(O)_2OH$ ［２］

［式［２］中、R^2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乃至１８の１価の炭化水素基である。］

R^3COOH ［３］

［式［３］中、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乃至１８の１価の炭化水素基である。］

$(R^4)_cSi(H)_dX^2_{4-c-d}$ ［４］

［式［４］中、R^4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価の炭化水素基である。また、X^2は、それぞれ互いに独立して、クロロ基、－ＯＣＯ－R^5（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乃至１８の１価の炭化水素基）、および、－ＯＳ（Ｏ）$_2$－R^6（R^6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乃至１８の１価の炭化水素基）からなる群から選ばれる少なくとも１つの基を表す。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5］ 前記酸が、トリメチルシリルトリフルオロアセテート、トリメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、ジメチルシリルトリフルオロアセテート、ジメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、ブチルジメチルシリルトリフルオロアセテート、ブチルジメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、ヘキシルジメチルシリルトリフルオロアセテート、ヘキシルジメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、オクチルジメチルシリルトリフルオロアセテート、オクチルジメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、デシルジメチルシリルトリフルオロアセテート、デシルジメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、ドデシルジメチルシリルトリフルオロアセテート、ド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、請求項３または請求項４に記載のウェハの洗浄方法。

［請求項6］ 前記ケイ素化合物Ａが、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシリルジメチルアミン、トリメチルシリルジエチルアミン、テトラメチルジシラザン、ジメチルシリルジメチルアミン、ジメチルシリルジエチルアミン、１，３－ジブチルテトラメチルジシラザン、ブチルジメチルシリルジメチルアミン、ブチルジメチルシリルジエチルアミン、１，３－ジヘキシルテトラメチルジシラザン、ヘキシルジメチルシリルジメチルアミン、ヘキシルジメチルシリルジエチルアミン、１，３－ジオクチルテトラメチルジシラザン、オクチルジメチルシリルジメチルアミン、オクチルジメチルシリルジエチルアミン、１，３－ジデシルテトラメチルジシラザン、デシルジメチルシリルジメチルアミン、デシルジメチルシリルジエチルアミン、１，３－ジドデシルテトラメチルジシラザン、ドデシルジメチルシリルジメチルアミン、ドデシルジメチルシリルジエチルアミン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、請求項３乃至請求項５のいずれかに記載のウェハの洗浄方法。

［請求項7］ 前記撥水性薬液が塩基を含み、該塩基が、アンモニア、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミン、トリエチレンジアミン、ジメチルアニリン、アルキルアミン、ジアルキルアミン、トリアルキルアミン、ピリジン、ピペラジン、Ｎ－アルキルモルホリン、下記一般式［５］で示されるケイ素化合物Ｃ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、請求項３乃至請求項６のいずれかに記載のウェハの洗浄方法。

$(R^7)_eSi(H)_fX^3_{4-e-f}$ ［５］

［式［５］中、R^7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価の炭化水素基である。また、X^3は、それぞれ互いに独立して、ケイ素元素と結合する元素が窒素であり、フッ素元素やケイ素元素を含んでいても良い１価の官能基である。ｅは１～３の整数、ｆは０～２の整数であり、ｅとｆの合計は１～３である。］

［請求項8］ 前記ウェハが、凹部の表面に、チタン、タングステン、アルミニウム、銅、スズ、タンタル、及び、ルテニウムのうち少なくとも１種の元素を含むウェハであり、前記撥水性薬液が、以下の一般式［６］～［１２］で表される化合物及びその塩化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種と溶媒を含むことを特徴とする、請求項１または請求項２に記載のウェハの洗浄方法。

$R^8-P(=O)-(OH)_g(R^9)_{2-g}$ ［６］

［式［６］中、R^8は、一部又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価の炭化水素基である。R^9は、それぞれ互いに独立して、一部又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の炭化水素基を含む１価の有機基である。ｇは、０乃至２の整数である。］

$R^{10}-C(=O)-X^4$ ［７］

［式［７］中、R^{10}は、炭素数が１乃至１８の炭化水素基を含む１価

の有機基、又は、炭素数が１乃至８のフルオロアルキル鎖を含む１価の有機基である。X^4は、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、及び、ヨード基からなる群から選ばれる基を示す。］

$R^{11}R^{12}R^{13}N$　　［８］

［式［８］中、R^{11}は、炭素数が１乃至１８の炭化水素基を含む１価の有機基、又は炭素数が１乃至８のフルオロアルキル鎖を含む１価の有機基である。R^{12}は、水素元素、炭素数が１乃至１８の炭化水素基を含む１価の有機基、又は炭素数が１乃至８のフルオロアルキル鎖を含む１価の有機基である。R^{13}は、水素元素、炭素数が１乃至１８の炭化水素基を含む１価の有機基、又は炭素数が１乃至８のフルオロアルキル鎖を含む１価の有機基である。］

$R^{14}-C(=O)-X^5-X^6$　　［９］

［式［９］中、R^{14}は、炭素数が１乃至１８の炭化水素基を含む１価の有機基、又は、炭素数が１乃至８のフルオロアルキル鎖を含む１価の有機基である。X^5は、酸素元素、又は硫黄元素を示し、X^6は、水素元素、アルキル基、芳香族基、ピリジル基、キノリル基、スクシンイミド基、マレイミド基、ベンゾオキサゾール基、ベンゾチアゾール基、及び、ベンゾトリアゾール基からなる群から選ばれる基を示し、これらの基における水素元素は、有機基で置換されていても良い。］

$R^{15}(X^7)_h$　　［１０］

［式［１０］中、X^7は、それぞれ互いに独立して、イソシアネート基、メルカプト基、アルデヒド基、-ＣＯＮＨＯＨ基、および、窒素元素を含む環構造からなる群から選ばれる少なくとも１つの基であり、ｈは１乃至６の整数、R^{15}は、炭素数が１乃至１８の炭化水素基を含む有機基、又は炭素数が１乃至８のフルオロアルキル鎖を含む有機基であり、前記のｈ個のイソシアネート基、メルカプト基、アルデヒド基、-ＣＯＮＨＯＨ基、および、窒素元素を含む環構造からなる群から選ばれる少なくとも１つの基で同数の水素元素が置換された化合

物である。]

$R^{16}-X^{8}$ [１１]

[式[１１]中、X^{8}は硫黄元素を含む環構造であり、R^{16}は、水素元素、炭素数が１乃至１８の炭化水素基を含む１価の有機基、又は、炭素数が１乃至８のフルオロアルキル鎖を含む１価の有機基である。]

$R^{17}-C(=O)-X^{9}-C(=O)-R^{18}$ [１２]

[式[１２]中、R^{17}は、炭素数が１乃至１８の炭化水素基を含む１価の有機基、又は、炭素数が１乃至８のフルオロアルキル鎖を含む１価の有機基である。R^{18}は、炭素数が１乃至１８の炭化水素基を含む１価の有機基、又は、炭素数が１乃至８のフルオロアルキル鎖を含む１価の有機基である。X^{9}は、酸素元素、又は硫黄元素を示す。]

[請求項9] 前記置換する工程において供される撥水性薬液の温度を、７０℃以上、（前記撥水性薬液の沸点－１０℃）未満とすることを特徴とする、請求項１乃至請求項８のいずれかに記載のウェハの洗浄方法。

[請求項10] 請求項１乃至請求項９のいずれかに記載のウェハの洗浄方法で用いられる撥水性薬液。