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ける基板（ウェハ）の洗浄技術に関する。特に、撥水性保護膜形成用薬液に関する。

背景技術

[0002] ネットワークやデジタル家電用の半導体デバイスにおいて、さらなる高性能・高機能化や低消費電力化が要求されている。そのため回路パターンの微細化が進行しており、微細化が進行するに伴って、回路パターンのパターン倒れが問題となっている。半導体デバイス製造においては、パーティクルや金属不純物の除去を目的とした洗浄工程が多用されており、その結果、半導体製造工程全体の３～４割にまで洗浄工程が占めている。この洗浄工程において、半導体デバイスの微細化に伴うパターンのアスペクト比が大きくなると、洗浄又はリンス後、ウェハの乾燥時に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がパターン倒れである。

[0003] これまで、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、シリコン元素以外の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１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である非水溶性の界面活性剤を含む、ウェハの撥水性保護膜形成用薬液が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第４７４３３４０号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献１の撥水性保護膜形成用薬液を用いて、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表面を処理すると、該表面に優れた撥水性を付与することができるが、撥水性保護膜形成後の該表面に、洗浄力が高くウェハの洗浄プロセスで一般的に使用される水やアルコールのようなプロトン性極性溶媒を含むリンス液を保持させるリンス処理を施した場合、当該表面の撥水性が低減してしまう場合があり、改善の余地があった。本発明は、表面に凹凸パターンを形成され該凹凸パターンの凹部表面に、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）を有するウェハ（以降、「金属系ウェハ」又は単に「ウェハ」と記載する場合がある）の少なくとも凹部表面に撥水性保護膜を形成した後に、プロトン性極性溶媒を含むリンス液で該表面をリンス処理した場合であっても、該表面に十分な撥水性を維持し易い撥水性保護膜形成用薬液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

[0006] 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。

[0007] 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。

[0008] $$P = 2 \times \gamma \times \cos\theta / S$$

（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。）

[0009] 本発明では、撥水性保護膜が形成された後に凹部に保持されたリンス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撥水性保護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。また、前記撥水性保護膜は、リンス液が除去された後に除去される。

[0010] 本発明の撥水性保護膜形成用薬液（以降「保護膜形成用薬液」又は単に「薬液」と記載する場合がある）は、表面に凹凸パターンを形成され該凹凸パターンの凹部表面に、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表面を、プロトン性極性溶媒のみからなるリンス液又はプロトン性極性溶媒を主成分とするリンス液でリンス処理するリンス処理工程の前に、該ウェハの少なくとも凹部に保持することにより、少なくとも該凹部表面に撥水性保護膜（以降、単に「保護膜」と記載する場合がある）を形成するための撥水性保護膜形成剤（以降、単に「保護膜形成剤」と記載する場合がある）と、溶媒を含む薬液であり、該撥水性保護膜形成剤が、下記一般式［１］～［３］で表される少なくとも１種の化合物であることを特徴とする。

[化1]

$$R^1-\overset{\overset{O}{\|}}{P}-(OH)_a(R^2)_{2-a} \qquad [1]$$

（式［１］中、R^1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６乃至１８の１価の炭化水素基である。R^2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。ａは、０乃至２の整数である。）

$$(R^3)_b(R^4)_cNH_{3-b-c} \qquad [2]$$

（式［２］中、R^3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６乃至１８の１価の炭化水素基である。R^4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３の１価の炭化水素基である。ｂは１乃至３の整数であり、ｃは０乃至２の整数であり、ｂとｃの合計は１乃至３の整数である。）

$$R^5(X)_d \qquad [3]$$

（式［３］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４乃至１８の炭化水素R^5のｄ個の水素元素又はフッ素元素が、それぞれ互いに独立して、Ｘ基で表されるイソシアネート基、メルカプト基、-ＣＯＮＨＯＨ基、及び、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つの基で置換された化合物であり、ｄは１乃至６の整数である。）

[0011] 前記一般式［１］～［３］で示される保護膜形成剤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、撥水性保護膜を形成することができる。該保護膜形成剤は、前記一般式［１］においてＰ－ＯＨ基、及び／又は、Ｐ＝Ｏ基で表される官能基、前記一般式［２］においてNH_{3-b-c}で表される官能基、前記一般式［３］においてＸで表される官能基（以降、これらの官能基を総称して「官能部」と記載する場合がある）が、前記金属系元素を含む物質に対して親和性を持つ。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保護膜形成剤の官能部の間に働くことにより物理的に吸着すること、及び／又は、該物質表面と前記保護膜形成剤の官能部が反応して、化学結合を形成することにより化学的に吸着することを意味する。以降、前記の「物理的な吸着」と「化学的な吸着」を総称して単に「吸着」と記載する場合がある。また、R^1、R^3、R^5は、保護膜形成剤の疎水部であり、該保護膜形成剤が金属系ウェハの前記金属系元素に吸着した際は、該ウェハ表面から外側に向かって該疎水部が並び、結果として該ウェハ表面を撥水性にできる。さらに、R^1、R^3は炭素数が６乃至１８の炭化水素基であり、R^5は炭素数が４乃至１８の

炭化水素であり、これらの炭化水素基（炭化水素）がいずれも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化水素基（炭化水素）であることにより、前記金属系ウェハ表面に十分な撥水性を付与できるとともに、撥水性保護膜形成後の該表面に水やアルコールのようなプロトン性極性溶媒のみからなるリンス液又は該プロトン性極性溶媒を主成分とするリンス液を保持させるリンス処理を施した場合であっても、当該表面に十分な撥水性を維持し易くなる。なお、前記のリンス処理後にも十分な撥水性を維持し易い効果を「耐リンス性」と記載する場合がある。

[0012] 前記一般式［１］のａは２であることが好ましい。当該化合物を撥水性保護膜形成剤として用いると、より優れた撥水性を付与でき、より優れた耐リンス性を付与できるため、より好ましい。

[0013] また、前記一般式［１］のR^1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８乃至１８の１価の炭化水素基であることが好ましい。当該化合物を撥水性保護膜形成剤として用いると、より優れた撥水性を付与でき、より優れた耐リンス性を付与できるため、より好ましい。

[0014] また、前記一般式［２］のｂは１であることが好ましい。当該化合物を撥水性保護膜形成剤として用いると官能基が金属表面に吸着する際に、立体障害が小さいためより好ましい。さらに、前記一般式［２］のｃは０であることが好ましい。

[0015] また、前記一般式［２］のR^3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８乃至１８の１価の炭化水素基であることが好ましい。当該化合物を撥水性保護膜形成剤として用いると、より優れた撥水性を付与でき、より優れた耐リンス性を付与できるため、より好ましい。

[0016] また、前記一般式［３］のR^5の炭素数が６乃至１８であることが好ましい。当該化合物を撥水性保護膜形成剤として用いると、より優れた撥水性を付与でき、より優れた耐リンス性を付与でき、さらに、リンス処理に対して撥

水性がより低減され難いため、より好ましい。

[0017] 前記金属系ウェハとしては、凹凸パターンの凹部表面に、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種の元素を有するもの、好ましくは、チタン、タングステン、アルミニウム、及び、ルテニウムのうち少なくとも１種の元素を有するもの、特に好ましくはチタン、タングステン、ルテニウムのうち少なくとも１種の元素を有するものが挙げられる。凹凸パターンの凹部表面にケイ素元素を有するウェハの場合、表面にはシラノール基（ＳｉＯＨ基）が多数存在し、このシラノール基がシランカップリング剤との反応点となるために、凹部表面に撥水性保護膜を形成しやすい。一方、金属系ウェハにおいては、表面にシラノール基にあたるような反応点が少なく、シランカップリング剤のような化合物で保護膜を形成することは難しい。また、本発明において、表面に凹凸パターンを有するウェハとは、エッチング又はインプリント等によって表面に凹凸パターンを形成された後の状態のウェハを意味する。また、前記のウェハに金属配線等の他の加工が施されたものであっても、その表面に凹凸パターンが存在するものであれば、対象とすることができる。

[0018] 本発明の保護膜形成用薬液は、前記金属系ウェハの洗浄工程において、該ウェハ表面に保持された洗浄液を該薬液に置換して使用されるものであり、保護膜を形成した後でプロトン性極性溶媒のみからなるリンス液又はプロトン性極性溶媒を主成分とするリンス液に置換される。

[0019] また、本発明の撥水性保護膜は、表面に凹凸パターンを形成され該凹凸パターンの凹部表面に、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表面を、プロトン性極性溶媒のみからなるリンス液又はプロトン性極性溶媒を主成分とするリンス液でリンス処理するリンス処理工程の前に、前記撥水性保護膜形成用薬液を少なくとも該凹部に保持することにより、少なくとも該凹部表面に形成された撥水性保護膜であり、該撥水性保護膜が、撥水性保護膜形成剤である前記一般式［１］～［３］で表される少なくとも１種の化合物

から形成されたものであることを特徴とする。なお、前記撥水性保護膜は、前記一般式［１］～［３］で表される少なくとも１種の化合物を主成分とする反応物を含むものであっても良い。

[0020] 前記のように洗浄工程の後に、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。

[0021] 本発明において、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。

[0022] また、本発明のウェハの洗浄方法は、表面に凹凸パターンを形成され該凹凸パターンの凹部表面に、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の洗浄方法であって、該方法は、少なくとも、

凹凸パターンの少なくとも凹部に撥水性保護膜形成用薬液を保持する、撥水性保護膜形成工程、

撥水性保護膜形成工程後のウェハ表面にプロトン性極性溶媒のみからなるリンス液又はプロトン性極性溶媒を主成分とするリンス液を保持する、リンス処理工程、

リンス液を除去する、リンス液除去工程、及び、

撥水性保護膜を除去する、撥水性保護膜除去工程を有し、

前記撥水性保護膜形成用薬液が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であり、

該撥水性保護膜形成剤が前記一般式［１］～［３］で表される少なくとも１種の化合物であることを特徴とする。

[0023] また、前記プロトン性極性溶媒は、アルコール類であることが好ましい。

[0024] また、前記撥水性保護膜除去工程は、ウェハ表面に光照射すること、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、及び、ウェハ表面にコロナ放電することから選ばれる少なくとも１つの処理を行うことにより撥水性保護膜を除去することであることが好ましい。

発明の効果

[0025] 本発明の撥水性保護膜形成用薬液は、金属系ウェハ表面に撥水性保護膜を形成することにより、該ウェハ表面に優れた撥水性を付与することができるとともに、撥水性保護膜形成後の該表面に水やアルコールのようなプロトン性極性溶媒を含むリンス液を保持させるリンス処理を施しても、当該表面に十分な撥水性を維持し易い。従って、前記のようなリンス処理を行う洗浄方法であっても、リンス液と該ウェハ表面との相互作用を低減せしめ、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、表面に凹凸パターンを有する金属系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凹凸パターンを有する金属系ウェハの製造方法は、生産性が高いものとなる。

[0026] 本発明の撥水性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

[0027] [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を斜視した模式図。

[図2]図１中のａ－ａ’断面の一部を示した模式図。

[図3]洗浄工程にて凹部４が撥水性保護膜形成用薬液８を保持した状態の模式図。

[図4]撥水性保護膜が形成された凹部４にリンス液が保持された状態の模式図。

発明を実施するための形態

[0028] 金属系ウェハとしては、シリコンウェハ、シリコン及び／又は酸化ケイ素（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、又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。

[0029] 本発明の保護膜形成用薬液を用いた表面処理を実施する前に、一般的には次に挙げる前処理工程を経ることが多い。

ウェハ表面を凹凸パターンを有する面とする前処理工程１、

水系洗浄液を用いて、ウェハ表面を洗浄する前処理工程２、及び

前記水系洗浄液を、該水系洗浄液とは異なる洗浄液Ａ（以下、単に「洗浄液Ａ」と記載する場合がある）に置換する前処理工程３

なお、前処理工程２又は前処理工程３のいずれか一方は省略されることもある。

[0030] 前記前処理工程１において、パターン形成方法の一例を示す。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、又は、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に対応するウェハ表面が選択的にエッチングされる。最後に、レジストを剥離すると、凹凸パターンを有するウェハが得られる。なお、パターン形成方法はこれに限定されるものではない。

[0031] 上記の前処理工程１によって、表面に凹凸パターンを形成され該凹凸パターンの凹部表面に、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が得られる。

[0032] 前記前処理工程２において用いる水系洗浄液の例としては、水、あるいは、水に有機溶媒、過酸化水素、オゾン、酸、アルカリ、界面活性剤のうち少なくとも１種が混合された水溶液（例えば、水の含有率が１０質量％以上）とするものが挙げられる。

[0033] また、前処理工程２において、水系洗浄液への置換は２回以上行ってもよい。その際に用いる水系洗浄液は、それぞれ異なるものであっても良い。

[0034] 前記前処理工程２において水系洗浄液で表面の洗浄を行った後、そのまま乾燥等により水系洗浄液を除去、或いは水系洗浄液から水に置換した後に乾燥等により水を除去すると、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を斜視したときの模式図の一例を示し、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。

[0035] 前処理工程３で用いた洗浄液Ａとは、有機溶媒、該有機溶媒と水系洗浄液の混合物、それらに酸、アルカリ、界面活性剤のうち少なくとも１種が混合された洗浄液を示す。さらに、該洗浄液Ａを本発明の保護膜形成用薬液に置換することにより、凹凸パターンの少なくとも凹部に該保護膜形成用薬液を保持する工程（撥水性保護膜形成工程）を行うことが好ましい。

[0036] 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薬液や洗浄液やリンス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薬液や洗浄液やリンス液を供給するときの該薬液や洗浄液やリンス液の形態としては、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。

[0037] 前記洗浄液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、ラクトン系溶媒、カーボネート系溶媒、アルコール類、ＯＨ基を持つ多価アルコールの誘導体、ＯＨ基を持たない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。

[0038] 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、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、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、グリセリンなどがあり、前記ＯＨ基を持つ多価アルコールの誘導体の例としては、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などがあり、前記ＯＨ基を持たない多価アルコールの誘導体の例としては、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、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。

[0039] なお、前記洗浄液Ａは、清浄度の観点から、有機溶媒、又は、水と有機溶媒の混合液が好ましい。なお、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、水系洗浄液から置換しやすいので好ましい。

[0040] また、前処理工程３において、洗浄液Ａへの置換は２回以上行ってもよい。すなわち、前処理工程２で用いた水系洗浄液から１種類目の洗浄液Ａに置換した後、該洗浄液Ａとは異なる複数種類の洗浄液Ａに順次置換した後、前記保護膜形成用薬液へと置換しても良い。

[0041] また、前処理工程２で用いた水系洗浄液から前記保護膜形成用薬液へ直接置換可能である場合は、前記洗浄液Ａによる置換（前処理工程３）を省略しても構わない。

[0042] 図３は、保護膜形成工程にて凹部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。この際に、凹部４の表面に保護膜形成剤が吸着されて保護膜が形成されることにより該表面が撥水化される。

[0043] 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、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、前記保護膜は前記金属系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。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、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。

[0044] なお、本発明の保護膜形成用薬液は、表面にチタン、タングステン、ルテニウムのうち少なくとも１種の元素を有する物品の該表面に優れた撥水性保護膜を形成しやすいため、前記ウェハが、表面に凹凸パターンを形成され該凹凸パターンの凹部表面にチタン、タングステン、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であるとより好ましい。

[0045] 前記保護膜形成用薬液は、前記金属系ウェハ表面を、プロトン性極性溶媒のみからなるリンス液又はプロトン性極性溶媒を主成分とするリンス液でリンス処理するリンス処理工程の前に、該ウェハの少なくとも凹部に保持することにより、少なくとも該凹部表面に保護膜を形成するための保護膜形成剤と溶媒を含む薬液であり、該撥水性保護膜形成剤は前記一般式［１］～［３］で表される少なくとも１種の化合物である。

[0046] 前記一般式［１］のR^2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、又は、それらの一部又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。

[0047] また、前記R^2は、－ＯＲ^6（R^6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^6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^6は直鎖アルキル基が好ましい。

[0048] 前記一般式［１］の化合物としては、例えば、$C_6H_{13}P(O)(OH)_2$、$C_7H_{15}P(O)(OH)_2$、$C_8H_{17}P(O)(OH)_2$、$C_9H_{19}P(O)(OH)_2$、$C_{10}H_{21}P(O)(OH)_2$、$C_{11}H_{23}P(O)(OH)_2$、$C_{12}H_{25}P(O)(OH)_2$、$C_{13}H_{27}P(O)(OH)_2$、$C_{14}H_{29}P(O)(OH)_2$、$C_{15}H_{31}P(O)(OH)_2$、$C_{16}H_{33}P(O)(OH)_2$、$C_{17}H_{35}P(O)(OH)_2$、$C_{18}H_{37}P(O)(OH)_2$、$C_6H_5P(O)(OH)_2$、$C_6F_{13}P(O)(OH)_2$、$C_7F_{15}P(O)(OH)_2$、$C_8F_{17}P(O)(OH)_2$、$C_4F_9C_2H_4P(O)(OH)_2$、$C_5F_{11}C_2H_4P(O)(OH)_2$、$C_6F_{13}C_2H_4P(O)(OH)_2$、$C_7F_{15}C_2H_4P(O)(OH)_2$、$C_8F_{17}C_2H_4P(O)(OH)_2$、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。

[0049] さらに、前記一般式［１］のａが１又は２であると、該化合物を撥水性保護膜形成剤として用いた場合、より優れた撥水性を付与できるため好ましく、さらにはａが２である下記一般式［４］で示される化合物であると、より優れた撥水性を付与でき、より優れた耐リンス性を付与できるため、より好ましい。

[化2]

$$R^7-\overset{\overset{O}{\|}}{P}-(OH)_2 \qquad [4]$$

（式［４］中、R^7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６乃至１８の１価の炭化水素基である。）

[0050] また、前記保護膜形成剤は、前記一般式［１］や［４］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、又は、アミン塩などがある。

[0051] 前記一般式［２］の化合物としては、例えば、$C_6H_{13}NH_2$、$C_7H_{15}NH_2$、$C_8H_{17}NH_2$、$C_9H_{19}NH_2$、$C_{10}H_{21}NH_2$、$C_{11}H_{23}NH_2$、$C_{12}H_{25}NH_2$、$C_{13}H_{27}NH_2$、$C_{14}H_{29}NH_2$、$C_{15}H_{31}NH_2$、$C_{16}H_{33}NH_2$、$C_{17}H_{35}NH_2$、$C_{18}H_{37}NH_2$、$C_6F_{13}NH_2$、$C_7F_{15}NH_2$、$C_8F_{17}NH_2$、$C_9F_{19}NH_2$、$C_{10}F_{21}NH_2$、$C_{11}F$

$_{23}NH_2$、$C_{12}F_{25}NH_2$、$C_{13}F_{27}NH_2$、$C_{14}F_{29}NH_2$、$C_{15}F_{31}NH_2$、$C_{16}F_{33}NH_2$、$C_{17}F_{35}NH_2$、$C_{18}F_{37}NH_2$、$C_6F_{11}H_2NH_2$、$C_7F_{13}H_2NH_2$、$C_8F_{15}H_2NH_2$、$C_9F_{17}H_2NH_2$、$C_{10}F_{19}H_2NH_2$、$C_{11}F_{21}H_2NH_2$、$C_{12}F_{23}H_2NH_2$、$C_{13}F_{25}H_2NH_2$、$C_{14}F_{27}H_2NH_2$、$C_{15}F_{29}H_2NH_2$、$C_{16}F_{31}H_2NH_2$、$C_{17}F_{33}H_2NH_2$、$C_{18}F_{35}H_2NH_2$、$C_6F_9H_4NH_2$、$C_7F_{11}H_4NH_2$、$C_8F_{13}H_4NH_2$、$C_9F_{15}H_4NH_2$、$C_{10}F_{17}H_4NH_2$、$C_{11}F_{19}H_4NH_2$、$C_{12}F_{21}H_4NH_2$、$C_{13}F_{23}H_4NH_2$、$C_{14}F_{25}H_4NH_2$、$C_{15}F_{27}H_4NH_2$、$C_{16}F_{29}H_4NH_2$、$C_{17}F_{31}H_4NH_2$、$C_{18}F_{33}H_4NH_2$、$(C_6H_{13})_2NH$、$(C_7H_{15})_2NH$、$(C_8H_{17})_2NH$、$(C_9H_{19})_2NH$、$(C_{10}H_{21})_2NH$、$(C_{11}H_{23})_2NH$、$(C_{12}H_{25})_2NH$、$(C_{13}H_{27})_2NH$、$(C_{14}H_{29})_2NH$、$(C_{15}H_{31})_2NH$、$(C_{16}H_{33})_2NH$、$(C_{17}H_{35})_2NH$、$(C_{18}H_{37})_2NH$、$(C_6F_{13})_2NH$、$(C_7F_{15})_2NH$、$(C_8F_{17})_2NH$、$(C_9F_{19})_2NH$、$(C_{10}F_{21})_2NH$、$(C_{11}F_{23})_2NH$、$(C_{12}F_{25})_2NH$、$(C_{13}F_{27})_2NH$、$(C_{14}F_{29})_2NH$、$(C_{15}F_{31})_2NH$、$(C_{16}F_{33})_2NH$、$(C_{17}F_{35})_2NH$、$(C_{18}F_{37})_2NH$、$(C_6F_{11}H_2)_2NH$、$(C_7F_{13}H_2)_2NH$、$(C_8F_{15}H_2)_2NH$、$(C_9F_{17}H_2)_2NH$、$(C_{10}F_{19}H_2)_2NH$、$(C_{11}F_{21}H_2)_2NH$、$(C_{12}F_{23}H_2)_2NH$、$(C_{13}F_{25}H_2)_2NH$、$(C_{14}F_{27}H_2)_2NH$、$(C_{15}F_{29}H_2)_2NH$、$(C_{16}F_{31}H_2)_2NH$、$(C_{17}F_{33}H_2)_2NH$、$(C_{18}F_{35}H_2)_2NH$、$(C_6F_9H_4)_2NH$、$(C_7F_{11}H_4)_2NH$、$(C_8F_{13}H_4)_2NH$、$(C_9F_{15}H_4)_2NH$、$(C_{10}F_{17}H_4)_2NH$、$(C_{11}F_{19}H_4)_2NH$、$(C_{12}F_{21}H_4)_2NH$、$(C_{13}F_{23}H_4)_2NH$、$(C_{14}F_{25}H_4)_2NH$、$(C_{15}F_{27}H_4)_2NH$、$(C_{16}F_{29}H_4)_2NH$、$(C_{17}F_{31}H_4)_2NH$、$(C_{18}F_{33}H_4)_2NH$、$(C_6H_{13})_3N$、$(C_7H_{15})_3N$、$(C_8H_{17})_3N$、$(C_9H_{19})_3N$、$(C_{10}H_{21})_3N$、$(C_{11}H_{23})_3N$、$(C_{12}H_{25})_3N$、$(C_{13}H_{27})_3N$、$(C_{14}H_{29})_3N$、$(C_{15}H_{31})_3N$、$(C_{16}H_{33})_3N$、$(C_{17}H_{35})_3N$、$(C_{18}H_{37})_3N$、$(C_6F_{13})_3N$、$(C_7F_{15})_3N$、$(C_8F_{17})_3N$、$(C_9F_{19})_3N$、$(C_{10}F_{21})_3N$、$(C_{11}F_{23})_3N$、$(C_{12}F_{25})_3N$、$(C_{13}F_{27})_3N$、$(C_{14}F_{29})_3N$、$(C_{15}F_{31})_3N$、$(C_{16}F_{33})_3N$、$(C_{17}F_{35})_3N$、$(C_{18}F_{37})_3N$、$(C_6F_{11}H_2)_3N$、$(C_7F_{13}H_2)_3N$、$(C_8F_{15}H_2)_3N$、$(C_9F_{17}H_2)_3N$、$(C_{10}F_{19}H_2)_3N$、$(C_{11}F_{21}H_2)_3N$、$(C_{12}F_{23}H_2)_3N$、(C

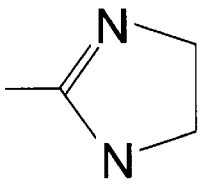
$_{13}F_{25}H_2)_3N$、$(C_{14}F_{27}H_2)_3N$、$(C_{15}F_{29}H_2)_3N$、$(C_{16}F_{31}H_2)_3N$、$(C_{17}F_{33}H_2)_3N$、$(C_{18}F_{35}H_2)_3N$、$(C_6F_9H_4)_3N$、$(C_7F_{11}H_4)_3N$、$(C_8F_{13}H_4)_3N$、$(C_9F_{15}H_4)_3N$、$(C_{10}F_{17}H_4)_3N$、$(C_{11}F_{19}H_4)_3N$、$(C_{12}F_{21}H_4)_3N$、$(C_{13}F_{23}H_4)_3N$、$(C_{14}F_{25}H_4)_3N$、$(C_{15}F_{27}H_4)_3N$、$(C_{16}F_{29}H_4)_3N$、$(C_{17}F_{31}H_4)_3N$、$(C_{18}F_{33}H_4)_3N$、$(C_6H_{13})(CH_3)NH$、$(C_7H_{15})(CH_3)NH$、$(C_8H_{17})(CH_3)NH$、$(C_9H_{19})(CH_3)NH$、$(C_{10}H_{21})(CH_3)NH$、$(C_{11}H_{23})(CH_3)NH$、$(C_{12}H_{25})(CH_3)NH$、$(C_{13}H_{27})(CH_3)NH$、$(C_{14}H_{29})(CH_3)NH$、$(C_{15}H_{31})(CH_3)NH$、$(C_{16}H_{33})(CH_3)NH$、$(C_{17}H_{35})(CH_3)NH$、$(C_{18}H_{37})(CH_3)NH$、$(C_6F_{13})(CH_3)NH$、$(C_7F_{15})(CH_3)NH$、$(C_8F_{17})(CH_3)NH$、$(C_9F_{19})(CH_3)NH$、$(C_{10}F_{21})(CH_3)NH$、$(C_{11}F_{23})(CH_3)NH$、$(C_{12}F_{25})(CH_3)NH$、$(C_{13}F_{27})(CH_3)NH$、$(C_{14}F_{29})(CH_3)NH$、$(C_{15}F_{31})(CH_3)NH$、$(C_{16}F_{33})(CH_3)NH$、$(C_{17}F_{35})(CH_3)NH$、$(C_{18}F_{37})(CH_3)NH$、$(C_6H_{13})(CH_3)_2N$、$(C_7H_{15})(CH_3)_2N$、$(C_8H_{17})(CH_3)_2N$、$(C_9H_{19})(CH_3)_2N$、$(C_{10}H_{21})(CH_3)_2N$、$(C_{11}H_{23})(CH_3)_2N$、$(C_{12}H_{25})(CH_3)_2N$、$(C_{13}H_{27})(CH_3)_2N$、$(C_{14}H_{29})(CH_3)_2N$、$(C_{15}H_{31})(CH_3)_2N$、$(C_{16}H_{33})(CH_3)_2N$、$(C_{17}H_{35})(CH_3)_2N$、$(C_{18}H_{37})(CH_3)_2N$、$(C_6F_{13})(CH_3)_2N$、$(C_7F_{15})(CH_3)_2N$、$(C_8F_{17})(CH_3)_2N$、$(C_9F_{19})(CH_3)_2N$、$(C_{10}F_{21})(CH_3)_2N$、$(C_{11}F_{23})(CH_3)_2N$、$(C_{12}F_{25})(CH_3)_2N$、$(C_{13}F_{27})(CH_3)_2N$、$(C_{14}F_{29})(CH_3)_2N$、$(C_{15}F_{31})(CH_3)_2N$、$(C_{16}F_{33})(CH_3)_2N$、$(C_{17}F_{35})(CH_3)_2N$、$(C_{18}F_{37})(CH_3)_2N$等の化合物が挙げられる。また、前記保護膜形成剤は、前記一般式［２］の塩で存在していても良い。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。

［0052］ 前記一般式［３］の化合物としては、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_4F_9NCO、$C_5F_{11}NCO$、$C_6F_{13}NCO$、$C_7F_{15}NCO$、$C_8F_{17}NCO$、$C_9F_{19}NCO$、$C_{10}F_{21}NCO$、$C_{11}F_{23}NCO$、$C_{12}F_{25}NCO$、$C_{13}F_{27}NCO$、$C_{14}F_{29}NCO$、$C_{15}F_{31}NCO$、$C_{16}F_{33}NCO$、$C_{17}F_{35}NCO$、$C_{18}F_{37}NCO$、$C_4F_7H_2NCO$、$C_5F_9H_2NCO$、$C_6F_{11}H_2NCO$、$C_7F_{13}H_2NCO$、$C_8F_{15}H_2NCO$、$C_9F_{17}H_2NCO$、$C_{10}F_{19}H_2NCO$、$C_{11}F_{21}H_2NCO$、$C_{12}F_{23}H_2NCO$、$C_{13}F_{25}H_2NCO$、$C_{14}F_{27}H_2NCO$、$C_{15}F_{29}H_2NCO$、$C_{16}F_{31}H_2NCO$、$C_{17}F_{33}H_2NCO$、$C_{18}F_{35}H_2NCO$、$C_4F_5H_4NCO$、$C_5F_7H_4NCO$、$C_6F_9H_4NCO$、$C_7F_{11}H_4NCO$、$C_8F_{13}H_4NCO$、$C_9F_{15}H_4NCO$、$C_{10}F_{17}H_4NCO$、$C_{11}F_{19}H_4NCO$、$C_{12}F_{21}H_4NCO$、$C_{13}F_{23}H_4NCO$、$C_{14}F_{25}H_4NCO$、$C_{15}F_{27}H_4NCO$、$C_{16}F_{29}H_4NCO$、$C_{17}F_{31}H_4NCO$、$C_{18}F_{33}H_4NCO$、$C_4H_8(NCO)_2$、$C_5H_{10}(NCO)_2$、$C_6H_{12}(NCO)_2$、$C_7H_{14}(NCO)_2$、$C_8H_{16}(NCO)_2$、$C_9H_{18}(NCO)_2$、$C_{10}H_{20}(NCO)_2$、$C_{11}H_{22}(NCO)_2$、$C_{12}H_{24}(NCO)_2$、$C_{13}H_{26}(NCO)_2$、$C_{14}H_{28}(NCO)_2$、$C_{15}H_{30}(NCO)_2$、$C_{16}H_{32}(NCO)_2$、$C_{17}H_{34}(NCO)_2$、$C_{18}H_{36}(NCO)_2$、$(NCO)C_4H_8NCO$、$(NCO)C_5H_{10}NCO$、$(NCO)C_6H_{12}NCO$、$(NCO)C_7H_{14}NCO$、$(NCO)C_8H_{16}NCO$、$(NCO)C_9H_{18}NCO$、$(NCO)C_{10}H_{20}NCO$、$(NCO)C_{11}H_{22}NCO$、$(NCO)C_{12}H_{24}NCO$、$(NCO)C_{13}H_{26}NCO$、$(NCO)C_{14}H_{28}NCO$、$(NCO)C_{15}H_{30}NCO$、$(NCO)C_{16}H_{32}NCO$、$(NCO)C_{17}H_{34}NCO$、$(NCO)C_{18}H_{36}NCO$、$C_4H_7(NCO)_3$、$C_5H_9(NCO)_3$、$C_6H_{11}(NCO)_3$、$C_7H_{13}(NCO)_3$、$C_8H_{15}(NCO)_3$、$C_9H_{17}(NCO)_3$、$C_{10}H_{19}(NCO)_3$、$C_{11}H_{21}(NCO)_3$、$C_{12}H_{23}(NCO)_3$、$C_{13}H_{25}(NCO)_3$、$C_{14}H_{27}(NCO)_3$、$C_{15}H_{29}(NCO)_3$、$C_{16}H_{31}(NCO)_3$、$C_{17}H_{33}(NCO)_3$、$C_{18}H_{35}(NCO)_3$、$(NCO)_2C_4H_6(NCO)_2$、$(NCO)_2C_5H_8(NCO)_2$、$(NCO)_2C_6H_{10}(NCO)_2$、$(NCO)_2C_7H_{12}(NCO)_2$、$(NCO)_2$

$C_8H_{14}(NCO)_2$、$(NCO)_2C_9H_{16}(NCO)_2$、$(NCO)_2C_{10}H_{18}(NCO)_2$、$(NCO)_2C_{11}H_{20}(NCO)_2$、$(NCO)_2C_{12}H_{22}(NCO)_2$、$(NCO)_2C_{13}H_{24}(NCO)_2$、$(NCO)_2C_{14}H_{26}(NCO)_2$、$(NCO)_2C_{15}H_{28}(NCO)_2$、$(NCO)_2C_{16}H_{30}(NCO)_2$、$(NCO)_2C_{17}H_{32}(NCO)_2$、$(NCO)_2C_{18}H_{34}(NCO)_2$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、－ＣＯＮＨＯＨ基、イミダゾリン環（下式［５］）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3］



［５］

［0053］ 前記一般式［１］～［２］のR^1、R^3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又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、前記一般式［３］のR^5は、例えば、脂肪族炭化水素、ベンゼン、ベンゼンの水素元素がアルキル基に置換されたもの、ナフタレン、及び、これら炭化水素の一部又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。

［0054］ また、前記一般式［１］～［３］のR^1、R^3が炭素数が６乃至１８の１価の炭化水素基であり、R^5が炭素数が４乃至１８の炭化水素であることにより、前記金属系ウェハ表面に十分な撥水性を付与できるとともに、撥水性保護膜形成後の該表面に水やアルコールのようなプロトン性極性溶媒のみからなるリンス液又はプロトン性極性溶媒を主成分とするリンス液を保持させるリンス処理を施した場合であっても、当該表面に十分な撥水性を維持し易くなる。さらには前記R^1、R^3の炭素数が８～１８であると、又は、前記R^5の炭素数

が６～１８であると、より優れた撥水性及び耐リンス性を付与することができるため好ましい。また、前記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化水素基（炭化水素）は、アルキル基（脂肪族飽和炭化水素）が好ましく、特に直鎖アルキル基（直鎖状脂肪族飽和炭化水素）が好ましい。前記炭化水素基（炭化水素）が直鎖アルキル基（直鎖状脂肪族飽和炭化水素）であると、保護膜を形成した際に、前記保護膜形成剤の疎水部が該保護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、前記一般式［１］～［３］のR^1、R^3、R^5は、より優れた撥水性を付与できるため、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る炭化水素基（炭化水素）が良い。

[0055] なお、本発明の保護膜形成用薬液は、表面にチタン、タングステン、ルテニウムのうち少なくとも１種の元素を有する物品の該表面に優れた撥水性保護膜を形成しやすいため、前記ウェハが、表面に凹凸パターンを形成され該凹凸パターンの凹部表面にチタン、タングステン、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であるとより好ましい。チタン元素を有する表面に対して、前記一般式［１］、［２］、又は［３］のうちＸが-ＣＯＮＨＯＨ基である化合物は親和性が高いため、これらを含有する保護膜形成用薬液を用いることが好ましい。タングステン元素を有する表面に対して、前記一般式［１］、［２］、又は［３］のうちＸが窒素元素を含む環構造である化合物は親和性が高いため、これらを含有する保護膜形成用薬液を用いることが好ましい。また、ルテニウム元素を有する表面に対して、前記一般式［１］、［２］、又は［３］のうちＸがイソシアネート基、メルカプト基、窒素元素を含む環構造である化合物は親和性が高いため、これらを含有する保護膜形成用薬液を用いることが好ましい。

[0056] また、保護膜形成用薬液中の保護膜形成剤の濃度は、該薬液の総量１００質量％に対して０．０００５～１５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る。一方、前

記濃度が高いほどより優れた撥水性付与効果を有するものの、該濃度が１５質量％超であると溶媒に溶解しにくい傾向があり、また操作面においても保護膜形成用薬液をリンス液に置換する際に、置換に長時間を要する場合があり、またその際リンス液を大量に消費する場合がある。よって、さらに好ましくは０．００１～５質量％、特に好ましくは０．００１５～３質量％である。

[0057] 保護膜形成用薬液に使用される溶媒としては、水、有機溶媒、水と有機溶媒の混合液が好適に使用される。該有機溶媒としては、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、アルコール類、ＯＨ基を持つ多価アルコールの誘導体、ＯＨ基を持たない多価アルコールの誘導体、窒素元素含有溶媒、あるいは、それらの混合液が好適に使用される。

[0058] 上記有機溶媒の具体例としては、前記洗浄液Ａに用いられることのある有機溶媒と同様のものが挙げられる。

[0059] また、前記溶媒の一部、又は、全て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。また、水も不燃性溶媒として好適に使用できる。

[0060] 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。

[0061] 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、前記保護膜形成用薬液の引火点は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。

[0062] また、ラクトン系溶媒、カーボネート系溶媒、分子量が大きい又はＯＨ基

を２つ以上有するアルコール類、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、これらを溶媒に用いると、保護膜形成用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、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、１，２－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、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、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より好ましい。

[0063] さらにまた、前記溶媒は、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、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、水、又は、それらの混合液が好ましい。さらに、洗浄液、特に水系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、又は、それらの混合液が好ましい。なお、前記保護膜形成剤を多く溶解させるために、前記溶媒にアルコール類を含ませても良い。

[0064] また、保護膜形成用薬液には、前記保護膜形成剤による保護膜の形成を促

進させるために、触媒が添加されても良い。触媒の添加量は、保護膜形成剤の総量１００質量％に対して、０．０１～５０質量％が好ましい。

[0065] 保護膜形成用薬液は、該薬液の温度が高いほど、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℃低い温度以下で保持されることが好ましい。さらに前記温度は、３５℃以上、該薬液の沸点よりも１０℃低い温度以下であると、より優れた撥水性及び耐リンス性を発現できるためより好ましく、該温度が５５℃以上、該薬液の沸点よりも１０℃低い温度以下であると、更に優れた撥水性及び耐リンス性を発現できるため更に好ましい。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。なお、該薬液の沸点は該保護膜形成用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。

[0066] 前記保護膜形成工程の後で、該凹凸パターンの少なくとも凹部に残った前記薬液を、リンス液に置換（以下、「リンス処理工程」と記載する場合がある）した後に、乾燥工程に移る。前記リンス液は、プロトン性極性溶媒を含むものであり、プロトン性極性溶媒のみでもよく、又はプロトン性極性溶媒を主成分とし、その他の成分として非プロトン性極性溶媒や無極性溶媒を含む混合液であっても良い。なお、前記プロトン性極性溶媒の例としては、水、アルコール類、が挙げられる。アルコール類の具体例としては、前記洗浄液Ａで挙げたものと同様のものが挙げられる。また、プロトン性極性溶媒を主成分とするリンス液とは、プロトン性極性溶媒を５０質量％以上含有し、その他の溶媒成分として非プロトン性極性溶媒や無極性溶媒を含有する混合液を意味する。非プロトン性極性溶媒の例としては、ケトン類、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、窒素元素含有溶媒が挙げられ、無極性溶媒の例としては、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が挙げられ、上記溶媒の具体例としては、前記洗浄液Ａや、前記保護膜形成用薬液に用

いられることのある有機溶媒で挙げたものと同様のものが挙げられる。

[0067] また、前記リンス液として、上記で述べた溶媒に酸、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、並びに、上記で述べた溶媒に保護膜形成用薬液に用いられる保護膜形成剤が該薬液よりも低濃度になるように含有されたもの等を用いても良い。前記リンス液は、パーティクルや金属不純物の除去の観点から、水、アルコール類、又はこれらを主成分とする混合液がより好ましい。

[0068] 前記リンス液のプロトン性極性溶媒として、アルコール類を用いると、前記リンス処理工程によって撥水性が低下しにくいので好ましい。さらに、前記リンス液の主成分としてプロトン性極性溶媒であるアルコール類を含有し、その他の溶媒成分として非プロトン性極性溶媒や無極性溶媒を含有する混合液をリンス液として用いると、前記リンス処理工程によって撥水性がより低下しにくいのでより好ましい。また、アルコール類の中では、イソプロピルアルコールがウェハの洗浄において汎用品として用いられており、またコスト的にも安価であるため特に好ましい。

[0069] また、リンス処理工程では、前記リンス液への置換を２回以上行ってもよい。すなわち、保護膜形成用薬液から１種類目のリンス液に置換した後、１種類目のリンス液とは異なる複数種類のリンス液に順次置換した後、乾燥工程に移ってもよい。なお、複数回リンス処理を行う場合、少なくとも１回はプロトン性極性溶媒のみからなるリンス液又はプロトン性極性溶媒を主成分とするリンス液によってリンス処理を行うことが重要であり、その他の回でプロトン性極性溶媒のみからなるリンス液又はプロトン性極性溶媒を主成分とするリンス液以外のリンス液でリンス処理を行うこともできる。

[0070] 保護膜形成用薬液により撥水化された凹部４にリンス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、リンス液９が凹凸パターンから除去されるときもウェハ表面に保持される。

[0071] 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５０～１３０°であると、パターン倒れが発生し難いため好ましい。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°がより好ましく、６５～１１５°が更に好ましく、７０～１１０°が特に好ましい。また、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。なお、前記リンス処理工程後の前記凹部表面の接触角も上記範囲内に維持されていると、十分な撥水性が維持されているためパターン倒れがより低減されることから、耐リンス性に優れていると言える。

[0072] 次に、前記リンス液除去工程に記したように、前記薬液により保護膜が形成された凹部４に保持されたリンス液を乾燥により凹凸パターンから除去する工程が行われる。このとき、凹部に保持されているリンス液はリンス処理工程で用いた前記リンス液であり、ウェハの清浄度の観点から、特に、水、アルコール類、又はこれらを主成分とする混合液が好ましい。さらにアルコール類又はアルコール類を主成分とする混合液がより好ましい。また、前記凹凸パターン表面からリンス液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を保持させて、その後、乾燥しても良い。

[0073] なお、前記リンス処理工程の時間、すなわちリンス液が保持される時間は、前記凹凸パターン表面のパーティクルや不純物の除去の観点から、１０秒間以上、より好ましくは２０秒間以上であることが好ましい。前記凹凸パターン表面に形成された保護膜の撥水性能の維持効果の観点から、リンス液としてアルコール類又はアルコール類を主成分とする混合液を用いると、該リンス処理工程を行ってもウェハ表面の撥水性が低下しにくいためより好ましい。一方、前記リンス処理工程の時間が長くなりすぎると、生産性が悪くなるため１５分間以内が好ましい。

[0074] 前記リンス液除去工程では、凹凸パターンに保持されたリンス液が乾燥により除去される。当該乾燥は、スピン乾燥法、ＩＰＡ（２－プロパノール）

蒸気乾燥、マランゴニ乾燥、加熱乾燥、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。

[0075] 次に、前記撥水性保護膜除去工程に記したように、保護膜１０を除去する工程が行われる。前記撥水性保護膜を除去する場合、該撥水性保護膜中の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。

[0076] 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。

[0077] 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、低圧水銀ランプやエキシマランプなどが用いられる。また、光照射しながらウェハを加熱してもよい。

[0078] ウェハを加熱する場合、４００～１０００℃、好ましくは、５００～９０

０℃でウェハの加熱を行うことが好ましい。この加熱時間は、１０秒～６０分間、好ましくは３０秒～１０分間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。

[0079] 加熱により前記保護膜１０を除去する方法は、ウェハを熱源に接触させる方法、熱処理炉などの加熱された雰囲気にウェハを置く方法などがある。なお、加熱された雰囲気にウェハを置く方法は、複数枚のウェハを処理する場合であっても、ウェハ表面に前記保護膜１０を除去するためのエネルギーを均質に付与しやすいことから、操作が簡便で処理が短時間で済み処理能力が高いという工業的に有利な方法である。

[0080] 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。

[0081] 前記膜除去工程では、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。

実施例

[0082] ウェハの表面を凹凸パターンを有する面とすること、凹凸パターンの少なくとも凹部に保持された洗浄液を他の洗浄液で置換することは、他の文献等にて種々の検討がなされ、既に確立された技術であるので、本発明では、保護膜形成用薬液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、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に働く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。

[0083] 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保護膜１０自体の接触角を正確に評価できない。

[0084] 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。

[0085] そこで、本実施例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、本実施例では、表面が平滑なウェハとして、表面が平滑なシリコンウェハ上に窒化チタン層を有する「窒化チタン膜付きウェハ」（表中でＴｉＮと表記）、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」（表中でWと表記）、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」（表中でＲｕと表記）を用いた。

[0086] 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。

[0087]〔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）～（３）の評価を行った。

[0088]（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。ここでは保護膜の接触角が５０～１３０°の範囲であったものを合格

とした。

[0089] （２）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、膜除去工程における保護膜の除去性を評価した。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

[0090] （３）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、ウェハ洗浄前後の表面の中心線平均面粗さ：Ｒａ（ｎｍ）の差ΔＲａ（ｎｍ）を求めた。なお、Ｒａは、ＪＩＳ　Ｂ０６０１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差の絶対値を平均した値」として次式で算出した。

[0091] [数1]

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

ここで、X_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。

[0092] 保護膜形成前のウェハ表面のＲａ値、及び保護膜を除去した後のウェハ表面のＲａ値を測定し、両者の差（ΔＲａ）が±１ｎｍ以内であれば、洗浄によってウェハ表面が浸食されていない、及び、前記保護膜の残渣がウェハ表面にないとし、合格とした。

[0093] ［実施例１］

（Ｉ－１）撥水性保護膜形成用薬液の調製

撥水性保護膜形成剤として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、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（以降「ＰＧＭＥＡ」と記載する）；９９．９９ｇを混合し、２０℃で２時間撹拌して、保護膜形成用薬液の総量に対する前記保護膜形成剤の濃度（以降「保護膜形成剤濃度」と記載する）が０．０１質量％の保護膜形成用薬液を得た。

[0094] （Ｉ－２）ウェハの洗浄工程（前処理工程）

前処理工程２として、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分間浸漬し、次いで純水に１分間浸漬し、さらに前処理工程３として、イソプロピルアルコール（以下「ｉＰＡ」と記載する）に１分間浸漬した。

[0095] （Ｉ－３）ウェハ表面への撥水性保護膜形成工程～リンス液除去工程

保護膜形成工程として、窒化チタン膜付きウェハを、２０℃にて、上記「（Ｉ－１）撥水性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、１０分間浸漬して、保護膜形成剤を吸着させることにより該ウェハ表面に保護膜を形成させた。その後、リンス処理工程として、該窒化チタン膜付きウェハをｉＰＡに５秒間、３０秒間、又は６０秒間浸漬し（表中で「リンス時間［５ｓｅｃ］、「リンス時間［３０ｓｅｃ］、「リンス時間［６０ｓｅｃ］」と表記）、リンス液除去工程として、窒化チタン膜付きウェハをｉＰＡから取出し、エアーを吹き付けて、表面のｉＰＡを除去した。

[0096] 得られた窒化チタン膜付きウェハを上記「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、保護膜形成前の初期接触角が１０°未満であったものが、保護膜形成後にリンス時間が５秒間の場合の接触角は１０８°となり、優れた撥水性付与効果を示した。同様に、保護膜形成後にリンス時間が３０秒間の場合の接触角は１０５°であり、保護膜形成後にリンス時間が６０秒間の場合の接触角は１０４°であり、リンス処理後においても優れた撥水性が維持されていた。また、前記のいずれの場合においても、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、前記のいずれの場合においても、ＵＶ照射後のウェハのΔＲａ値は±０．５ｎｍ以内であり、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。なお、本実施例以外のすべての実施例においても、同様に、前記ＵＶ照射後の接触角は１０°未満であり保護膜は除去でき、ＵＶ照射後のウェハのΔＲａ値は±０．５ｎｍ以内であり、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。また、すべての比較例において、後述するように、撥水性付与効果や耐リンス性が不十分となったため、上記の保護膜の除去性、保護膜除去後のウェハの表面平滑性評価は省略した。

[0097]

[表1]

	保護膜形成用薬液			ウェハ	撥水性保護膜形成工程の薬液温度[℃]	リンス液	接触角[°]			
	保護膜形成剤	保護膜形成剤濃度[質量%]	溶媒				保護膜形成前	保護膜形成後		
								リンス時間[5sec]	リンス時間[30sec]	リンス時間[60sec]
実施例1	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.01	PGMEA	TiN	20	iPA	<10	108	105	104
実施例2	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.01	PGMEA/iPA-0.1	TiN	20	iPA	<10	108	104	104
実施例3	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.01	DGEEA	TiN	20	iPA	<10	108	104	104
実施例4	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.01	DGEEA/iPA-0.1	TiN	20	iPA	<10	108	105	104
実施例5	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.01	水/iPA-30	TiN	20	iPA	<10	110	109	108
実施例6	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.0008	PGMEA	TiN	20	iPA	<10	105	103	102
実施例7	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.0012	PGMEA	TiN	20	iPA	<10	105	103	102
実施例8	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.003	PGMEA	TiN	20	iPA	<10	107	105	104
実施例9	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.005	PGMEA	TiN	20	iPA	<10	108	106	106
実施例10	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.03	PGMEA	TiN	20	iPA	<10	110	109	109
実施例11	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.05	水/iPA-30	TiN	20	iPA	<10	111	110	110
実施例12	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.1	水/iPA-30	TiN	20	iPA	<10	111	111	110
実施例13	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.5	水/iPA-30	TiN	20	iPA	<10	112	112	112
実施例14	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	1	水/iPA-30	TiN	20	iPA	<10	112	112	112
実施例15	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	5	水/iPA-30	TiN	20	iPA	<10	113	113	113
実施例16	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	10	水/iPA-30	TiN	20	iPA	<10	113	113	113
実施例17	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.01	PGMEA	TiN	40	iPA	<10	111	111	110
実施例18	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.01	PGMEA	TiN	60	iPA	<10	113	113	113
実施例19	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.01	水/iPA-30	TiN	60	iPA	<10	113	112	112
実施例20	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.1	水/iPA-30	TiN	60	iPA	<10	114	114	113
実施例21	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.5	水/iPA-30	TiN	60	iPA	<10	115	114	114
実施例22	$C_4F_9-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.01	DGEEA/iPA-0.1	TiN	20	iPA	<10	104	103	103
実施例23	$C_{12}H_{25}P(O)(OH)_2$	0.003	PGMEA	TiN	60	iPA	<10	100	100	100
実施例24	$C_{10}H_{21}P(O)(OH)_2$	0.005	PGMEA	TiN	60	iPA	<10	98	97	97
実施例25	$C_8H_{17}P(O)(OH)_2$	0.1	PGMEA	TiN	60	iPA	<10	93	91	91
実施例26	$C_6H_{13}P(O)(OH)_2$	0.1	PGMEA	TiN	60	iPA	<10	88	86	86
実施例27	$C_{10}H_{21}P(O)(OC_2H_5)_2$	0.1	PGMEA	TiN	60	iPA	<10	55	52	51
実施例28	$C_8F_{17}-C_2H_4-NH_2$	0.1	iPA	TiN	20	iPA	<10	92	91	91
実施例29	$C_6F_{13}-C_2H_4-NH_2$	0.1	iPA	TiN	20	iPA	<10	83	63	55
実施例30	$C_6F_{13}-C_2H_4-NH_2$	1	iPA	TiN	20	iPA	<10	85	62	57
実施例31	$C_6F_{13}-C_2H_4-NH_2$	5	iPA	TiN	20	iPA	<10	88	71	61
実施例32	$C_6F_{13}-C_2H_4-NH_2$	0.1	iPA	TiN	60	iPA	<10	85	73	66
実施例33	$C_6F_{13}-C_2H_4-NH_2$	5	iPA	TiN	60	iPA	<10	88	76	67
実施例34	$C_6F_{13}-C_2H_4-NH_2$	10	iPA	TiN	60	iPA	<10	89	79	78
実施例35	$C_8H_{17}NH_2$	1	iPA	TiN	20	iPA	<10	80	66	58
実施例36	$C_8H_{17}NHC_8H_{17}$	1	iPA	TiN	20	iPA	<10	76	59	51
実施例37	$C_7H_{15}CONHOH$	0.1	水	TiN	20	iPA	<10	94	92	92
実施例38	$C_7H_{15}CONHOH$	0.1	水	TiN	60	iPA	<10	100	98	97

[0098] [実施例２～５４]

実施例１で用いた保護膜形成剤、保護膜形成用薬液の溶媒、保護膜形成剤濃度、撥水性保護膜形成工程の薬液温度、リンス液を変更し、それ以外は実施例１と同様に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及び表２に示す。

[0099]

[表2]

	保護膜形成用薬液			ウェハ	撥水性保護膜形成工程の薬液温度[℃]	リンス液	接触角[°]			
	保護膜形成剤	保護膜形成剤濃度[質量%]	溶媒				保護膜形成前	保護膜形成後		
								リンス時間[5sec]	リンス時間[30sec]	リンス時間[60sec]
実施例39	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.01	PGMEA	TiN	20	水	<10	108	85	80
実施例40	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.01	DGEEA	TiN	20	水	<10	108	96	92
実施例41	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.01	DGEEA/iPA-0.1	TiN	20	水	<10	108	97	92
実施例42	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.01	水/iPA-30	TiN	20	水	<10	110	105	98
実施例43	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.1	水/iPA-30	TiN	20	水	<10	111	108	100
実施例44	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.5	水/iPA-30	TiN	20	水	<10	112	108	101
実施例45	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.01	PGMEA	TiN	60	水	<10	113	105	98
実施例46	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.01	水/iPA-30	TiN	60	水	<10	113	108	105
実施例47	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.1	水/iPA-30	TiN	60	水	<10	114	110	107
実施例48	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.5	水/iPA-30	TiN	60	水	<10	115	110	108
実施例49	$C_4F_9-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.01	DGEEA/iPA-0.1	TiN	20	水	<10	104	60	51
実施例50	$C_{12}H_{25}P(O)(OH)_2$	0.003	PGMEA	TiN	60	水	<10	100	85	73
実施例51	$C_{10}H_{21}P(O)(OH)_2$	0.005	PGMEA	TiN	60	水	<10	98	80	70
実施例52	$C_8H_{17}P(O)(OH)_2$	0.1	PGMEA	TiN	60	水	<10	93	70	55
実施例53	$C_6H_{13}P(O)(OH)_2$	0.1	PGMEA	TiN	60	水	<10	88	64	51
実施例54	$C_7H_{15}CONHOH$	0.1	水	TiN	20	水	<10	94	87	79
比較例1	$C_4H_9P(O)(OH)_2$	0.007	水/iPA-30	TiN	20	iPA	<10	50	48	47
比較例2	$C_4H_9NH_2$	10	iPA	TiN	60	iPA	<10	58	43	36
比較例3	$CH_3CONHOH$	0.1	水	TiN	20	iPA	<10	33	28	24
比較例4	$C_4H_9P(O)(OH)_2$	0.1	水/iPA-30	TiN	20	水	<10	65	30	25
比較例5	$CH_3CONHOH$	0.1	水	TiN	20	水	<10	33	21	16

[0100] なお、表中で、「$C_4F_9-C_2H_4-P(O)(OH)_2$」はパーフルオロブチルエチルホスホン酸を意味し、「$C_{12}H_{25}P(O)(OH)_2$」はドデシルホスホン酸を意味し、「$C_{10}H_{21}P(O)(OH)_2$」はデシルホスホン酸を意味し、「$C_8H_{17}P(O)(OH)_2$」はオクチルホスホン酸を意味し、「$C_6H_{13}P(O)(OH)_2$」はヘキシルホスホン酸を意味し、「$C_{10}H_{21}P(O)(OC_2H_5)_2$」はデシルホスホン酸ジエチルを意味し、「$C_8F_{17}-C_2H_4-NH_2$」はパーフルオロオクチルエチルアミンを意味し、「$C_6F_{13}-C_2H_4-NH_2$」はパーフルオロヘキシルエチルアミンを意味し、「$C_8H_{17}NH_2$」はオクチルアミンを意味し、「$C_8H_{17}NHC_8H_{17}$」はジオクチルアミンを意味し、「$C_7H_{15}CONHOH$」はオクタノヒドロキサム酸を意味する。また、「ＰＧＭＥＡ／ｉＰＡ－０．１」はＰＧＭＥＡとｉＰＡを質量比９９．９：０．１の割合で混合した溶媒を意味し、「ＤＧＥＥＡ」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、「ＤＧＥＥＡ／ｉＰＡ－０．１」はＤＧＥＥＡとｉＰＡを質量比９９．９：０．１の割合で混合した溶媒を意味し、「水／ｉＰＡ－３０」は水とｉＰＡを質量比７０：３０の割合で混合した溶媒を

意味する。なお、水は純水を用いた。

[0101] ［比較例１］

撥水性保護膜形成剤としてブチルホスホン酸〔C_4H_9P（Ｏ）（ＯＨ）$_2$〕を用い、保護膜形成剤濃度を０．００７質量％とした以外は実施例１２と同じとした。結果は表２に示すとおり、撥水性保護膜形成工程後のリンス時間が５秒間の場合の接触角は５０°であり、同様に、リンス時間が３０秒間の場合の接触角は４８°であり、リンス時間が６０秒間の場合の接触角は４７°であり、リンス処理に対してウェハ表面の撥水性が低減されることによりウェハ表面に十分な撥水性を維持することができなかった。

[0102] ［比較例２］

撥水性保護膜形成剤としてブチルアミン〔$C_4H_9NH_2$〕を用いた以外は実施例３４と同じとした。結果は表２に示すとおり、撥水性保護膜形成工程後のリンス時間が５秒間の場合の接触角は５８°であり、同様に、リンス時間が３０秒間の場合の接触角は４３°であり、リンス時間が６０秒間の場合の接触角は３６°であり、リンス処理に対してウェハ表面の撥水性が低減されることによりウェハ表面に十分な撥水性を維持することができなかった。

[0103] ［比較例３］

撥水性保護膜形成剤としてアセトヒドロキサム酸〔$CH_3CONHOH$〕を用いた以外は実施例３７と同じとした。結果は表２に示すとおり、撥水性保護膜形成工程後のリンス時間が５秒間の場合の接触角は３３°であり、同様に、リンス時間が３０秒間の場合の接触角は２８°であり、リンス時間が６０秒間の場合の接触角は２４°であり、ウェハ表面に十分な撥水性を付与できなかった。

[0104] ［比較例４］

撥水性保護膜形成剤としてブチルホスホン酸〔C_4H_9P（Ｏ）（ＯＨ）$_2$〕を用いた以外は実施例４３と同じとした。結果は表２に示すとおり、撥水性保護膜形成工程後のリンス時間が５秒間の場合の接触角は６５°であり、同様に、リンス時間が３０秒間の場合の接触角は３０°であり、リンス時間が６

０秒間の場合の接触角は２５°であり、リンス処理に対してウェハ表面の撥水性が低減されることによりウェハ表面に十分な撥水性を維持することができなかった。

[0105] ［比較例５］

撥水性保護膜形成剤としてアセトヒドロキサム酸〔$CH_3CONHOH$〕を用いた以外は実施例５４と同じとした。結果は表２に示すとおり、撥水性保護膜形成工程後のリンス時間が５秒間の場合の接触角は３３°であり、同様に、リンス時間が３０秒間の場合の接触角は２１°であり、リンス時間が６０秒間の場合の接触角は１６°であり、ウェハ表面に十分な撥水性を付与できなかった。

[0106] ［実施例５５］

（ＩＩ－１）撥水性保護膜形成用薬液の調製

実施例１と同様に保護膜形成用薬液を調製した。

[0107] （ＩＩ－２）ウェハの洗浄工程（前処理工程）

前処理工程２として、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）を室温で１質量％のアンモニア水に１分間浸漬し、次いで純水に１分間浸漬し、さらに前処理工程３として、ｉＰＡに１分間浸漬した。

[0108] （ＩＩ－３）ウェハ表面への撥水性保護膜形成工程～リンス液除去工程

保護膜形成工程として、タングステン膜付きウェハを、４０℃にて、上記「（ＩＩ－１）撥水性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、１０分間浸漬して、保護膜形成剤を吸着させることにより該ウェハ表面に保護膜を形成させた。その後、リンス処理工程として、該タングステン膜付きウェハをｉＰＡに５秒間、３０秒間、又は６０秒間浸漬し、リンス液除去工程として、タングステン膜付きウェハをｉＰＡから取出し、エアーを吹き付けて、表面のｉＰＡを除去した。

[0109] 得られたタングステン膜付きウェハを上記「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３に示すとおり、

保護膜形成前の初期接触角が１０°未満であったものが、保護膜形成後にリンス時間が５秒間の場合の接触角は９２°となり、優れた撥水性付与効果を示した。同様に、保護膜形成後にリンス時間が３０秒間の場合の接触角は８９°であり、保護膜形成後にリンス時間が６０秒間の場合の接触角は８４°であり、リンス処理後においても優れた撥水性が維持されていた。

[0110] [表3]

	保護膜形成用薬液			ウェハ	撥水性保護膜形成工程の薬液温度[℃]	リンス液	接触角[°]			
	保護膜形成剤	保護膜形成剤濃度[質量%]	溶媒				保護膜形成前	保護膜形成後 リンス時間[5sec]	リンス時間[30sec]	リンス時間[60sec]
実施例55	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.01	PGMEA	W	40	iPA	<10	92	89	84
実施例56	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.03	PGMEA	W	40	iPA	<10	95	90	84
実施例57	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.01	PGMEA	W	60	iPA	<10	98	95	90
実施例58	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.03	PGMEA	W	60	iPA	<10	100	96	91
実施例59	$C_4F_9-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.01	DGEEA	W	40	iPA	<10	93	91	91
実施例60	$C_{10}H_{21}P(O)(OH)_2$	0.1	PGMEA	W	40	iPA	<10	83	72	66
実施例61	$C_6H_{13}P(O)(OH)_2$	0.1	PGMEA	W	60	iPA	<10	69	57	50
実施例62	$C_{10}H_{21}P(O)(OC_2H_5)_2$	0.1	PGMEA	W	40	iPA	<10	64	54	50
実施例63	$C_8F_{17}-C_2H_4-NH_2$	0.1	iPA	W	40	iPA	<10	91	91	91
実施例64	$C_6F_{13}-C_2H_4-NH_2$	0.1	iPA	W	40	iPA	<10	95	94	94
実施例65	$C_6F_{13}-C_2H_4-NH_2$	0.05	iPA	W	40	iPA	<10	94	93	93
実施例66	$C_6F_{13}-C_2H_4-NH_2$	1	iPA	W	40	iPA	<10	96	96	96
実施例67	$C_6F_{13}-C_2H_4-NH_2$	10	iPA	W	40	iPA	<10	97	97	97
実施例68	$C_6F_{13}-C_2H_4-NH_2$	10	iPA	W	60	iPA	<10	98	98	98
実施例69	$C_{14}H_{29}NH_2$	1	iPA	W	40	iPA	<10	89	88	88
実施例70	$C_{14}H_{29}NH_2$	0.05	DGEEA/iPA-0.5	W	40	iPA	<10	89	88	88
実施例71	$C_{12}H_{25}NH_2$	1	iPA	W	40	iPA	<10	84	83	83
実施例72	$C_8H_{17}NH_2$	10	iPA	W	60	iPA	<10	89	86	83
実施例73	$C_6H_{13}NH_2$	10	iPA	W	60	iPA	<10	86	82	80
実施例74	$C_8H_{17}NHC_8H_{17}$	10	iPA	W	60	iPA	<10	89	89	88
実施例75	$C_6H_{13}NHC_6H_{13}$	10	iPA	W	60	iPA	<10	84	81	79
実施例76	$C_{11}H_{23}C_3H_5N_2$	0.01	PGMEA	W	40	iPA	<10	91	85	83
実施例77	$C_8F_{17}-C_2H_4-NH_2$	0.1	iPA	W	40	水	<10	91	91	91
実施例78	$C_{14}H_{29}NH_2$	0.05	DGEEA/iPA-0.5	W	40	水	<10	89	84	82
実施例79	$C_{12}H_{25}NH_2$	1	iPA	W	40	水	<10	84	80	77
実施例80	$C_6F_{13}-C_2H_4-NH_2$	10	iPA	W	60	水	<10	98	90	85
実施例81	$C_6H_{13}NH_2$	10	iPA	W	60	水	<10	86	68	58
実施例82	$C_{11}H_{23}C_3H_5N_2$	0.01	PGMEA	W	40	水	<10	91	85	83
比較例6	$C_4H_9NH_2$	10	iPA	W	60	iPA	<10	58	43	32
比較例7	$C_3H_7C_3H_5N_2$	0.01	PGMEA	W	40	iPA	<10	37	32	25
比較例8	$C_4H_9NH_2$	10	iPA	W	60	水	<10	58	30	12
比較例9	$C_3H_7C_3H_5N_2$	0.01	PGMEA	W	40	水	<10	37	21	10

[0111] [実施例５６～８２]

実施例５５で用いた保護膜形成剤、保護膜形成用薬液の溶媒、保護膜形成剤濃度、撥水性保護膜形成工程の薬液温度、リンス液を変更し、それ以外は実施例５５と同様に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。

[0112] なお、表中で、「$C_{14}H_{29}NH_2$」はテトラデシルアミンを意味し、「$C_{12}H_{25}NH_2$」はドデシルアミンを意味し、「$C_6H_{13}NH_2$」はヘキシルアミンを意味し、「$C_6H_{13}NHC_6H_{13}$」はジヘキシルアミンを意味し、「$C_{11}H_{23}C_3H_5N_2$」は２－ウンデシル－２－イミダゾリンを意味する。また、「ＤＧＥＥＡ／ｉＰＡ－０．５」はＤＧＥＥＡとｉＰＡを質量比９９．５：０．５の割合で混合した溶媒を意味する。

[0113] ［比較例６］

撥水性保護膜形成剤としてブチルアミン〔$C_4H_9NH_2$〕を用いた以外は実施例７３と同じとした。結果は表３に示すとおり、撥水性保護膜形成工程後のリンス時間が５秒間の場合の接触角は５８°であり、同様に、リンス時間が３０秒間の場合の接触角は４３°であり、リンス時間が６０秒間の場合の接触角は３２°であり、リンス処理に対してウェハ表面の撥水性が低減されることによりウェハ表面に十分な撥水性を維持することができなかった。

[0114] ［比較例７］

撥水性保護膜形成剤として２－プロピル－２－イミダゾリン〔$C_3H_7C_3H_5N_2$〕を用いた以外は実施例７６と同じとした。結果は表３に示すとおり、撥水性保護膜形成工程後のリンス時間が５秒間の場合の接触角は３７°であり、同様に、リンス時間が３０秒間の場合の接触角は３２°であり、リンス時間が６０秒間の場合の接触角は２５°であり、ウェハ表面に十分な撥水性を付与できなかった。

[0115] ［比較例８］

撥水性保護膜形成剤としてブチルアミン〔$C_4H_9NH_2$〕を用いた以外は実施例８１同じとした。結果は表３に示すとおり、撥水性保護膜形成工程後のリンス時間が５秒間の場合の接触角は５８°であり、同様に、リンス時間が３０秒間の場合の接触角は３０°であり、リンス時間が６０秒間の場合の接触角は１２°であり、リンス処理に対してウェハ表面の撥水性が低減されることによりウェハ表面に十分な撥水性を維持することができなかった。

[0116] ［比較例９］

撥水性保護膜形成剤として２－プロピル－２－イミダゾリン〔$C_3H_7C_3H_5N_2$〕を用いた以外は実施例８２と同じとした。結果は表３に示すとおり、撥水性保護膜形成工程後のリンス時間が５秒間の場合の接触角は３７°であり、同様に、リンス時間が３０秒間の場合の接触角は２１°であり、リンス時間が６０秒間の場合の接触角は１０°であり、ウェハ表面に十分な撥水性を付与できなかった。

[0117] ［実施例８３］

（ＩＩＩ－１）撥水性保護膜形成用薬液の調製

実施例１と同様に保護膜形成用薬液を調製した。

[0118] （ＩＩＩ－２）ウェハの洗浄工程（前処理工程）

前処理工程２として、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）を室温で１質量％のアンモニア水に１分間浸漬し、次いで純水に１分間浸漬し、さらに前処理工程３として、ｉＰＡに１分間浸漬した。

[0119] （ＩＩＩ－３）ウェハ表面への撥水性保護膜形成工程～リンス液除去工程

保護膜形成工程として、ルテニウム膜付きウェハを、２０℃にて、上記「（ＩＩＩ－１）撥水性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、１０分間浸漬して、保護膜形成剤を吸着させることにより該ウェハ表面に保護膜を形成させた。その後、リンス処理工程として、該ルテニウム膜付きウェハをｉＰＡに５秒間、３０秒間、又は６０秒間浸漬し、リンス液除去工程として、ルテニウム膜付きウェハをｉＰＡから取出し、エアーを吹き付けて、表面のｉＰＡを除去した。

[0120] 得られたルテニウム膜付きウェハを上記「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４に示すとおり、保護膜形成前の初期接触角が１０°未満であったものが、保護膜形成後にリンス時間が５秒間の場合の接触角は８５°となり、優れた撥水性付与効果を示した。同様に、保護膜形成後にリンス時間が３０秒間の場合の接触角は８４°であり、保護膜形成後にリンス時間が６０秒間の場合の接触角は８３°で

あり、リンス処理後においても優れた撥水性が維持されていた。

[0121] [表4]

	保護膜形成用薬液			ウェハ	撥水性保護膜形成工程の薬液温度[℃]	リンス液	接触角[°]			
	保護膜形成剤	保護膜形成剤濃度[質量%]	溶媒				保護膜形成前	保護膜形成後		
								リンス時間[5sec]	リンス時間[30sec]	リンス時間[60sec]
実施例83	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.01	PGMEA	Ru	20	iPA	<10	85	84	83
実施例84	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.01	水/iPA-30	Ru	20	iPA	<10	85	83	82
実施例85	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.1	水/iPA-30	Ru	20	iPA	<10	90	88	88
実施例86	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.5	水/iPA-30	Ru	20	iPA	<10	92	90	89
実施例87	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.01	水/iPA-30	Ru	60	iPA	<10	92	91	90
実施例88	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.5	水/iPA-30	Ru	60	iPA	<10	95	94	94
実施例89	$C_4F_9-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.01	DGEEA	Ru	20	iPA	<10	85	83	83
実施例90	$C_{10}H_{21}P(O)(OH)_2$	1	PGMEA	Ru	60	iPA	<10	76	71	69
実施例91	$C_8H_{17}P(O)(OH)_2$	1	PGMEA	Ru	60	iPA	<10	72	68	65
実施例92	$C_6H_{13}P(O)(OH)_2$	1	PGMEA	Ru	60	iPA	<10	65	61	58
実施例93	$C_{10}H_{21}P(O)(OC_2H_5)_2$	1	PGMEA	Ru	60	iPA	<10	70	68	65
実施例94	$C_8F_{17}-C_2H_4-NH_2$	0.1	iPA	Ru	20	iPA	<10	117	117	117
実施例95	$C_8F_{17}-C_2H_4-NH_2$	0.05	iPA	Ru	20	iPA	<10	115	115	115
実施例96	$C_6F_{13}-C_2H_4-NH_2$	0.05	iPA	Ru	20	iPA	<10	107	105	104
実施例97	$C_6F_{13}-C_2H_4-NH_2$	1	iPA	Ru	20	iPA	<10	109	108	108
実施例98	$C_6F_{13}-C_2H_4-NH_2$	3	iPA	Ru	20	iPA	<10	111	109	109
実施例99	$C_6F_{13}-C_2H_4-NH_2$	5	iPA	Ru	20	iPA	<10	112	110	110
実施例100	$C_6F_{13}-C_2H_4-NH_2$	1	iPA	Ru	40	iPA	<10	112	111	111
実施例101	$C_6F_{13}-C_2H_4-NH_2$	5	iPA	Ru	60	iPA	<10	112	112	112
実施例102	$C_6F_{13}-C_2H_4-NH_2$	10	iPA	Ru	60	iPA	<10	112	112	112
実施例103	$C_{14}H_{29}NH_2$	0.05	DGEEA/iPA-0.5	Ru	20	iPA	<10	103	101	100
実施例104	$C_8H_{17}NH_2$	3	DGEEA	Ru	20	iPA	<10	92	92	92
実施例105	$C_8H_{17}NH_2$	1	iPA	Ru	20	iPA	<10	91	91	91
実施例106	$C_8H_{17}NH_2$	1	iPA	Ru	40	iPA	<10	94	94	94
実施例107	$C_6H_{13}NH_2$	1	iPA	Ru	20	iPA	<10	84	84	84
実施例108	$C_6H_{13}NH_2$	1	iPA	Ru	40	iPA	<10	88	87	86
実施例109	$C_6H_{13}NH_2$	3	DGEEA	Ru	20	iPA	<10	88	88	88
実施例110	$C_6F_{13}-CH_2-NH_2$	1	iPA	Ru	40	iPA	<10	76	72	69
実施例111	$C_6H_{13}NH_2$	5	iPA	Ru	60	iPA	<10	96	95	95
実施例112	$C_8H_{17}NHC_8H_{17}$	1	iPA	Ru	20	iPA	<10	74	69	66
実施例113	$C_8H_{17}NHC_8H_{17}$	1	iPA	Ru	40	iPA	<10	90	88	86
実施例114	$C_6H_{13}NHC_6H_{13}$	5	iPA	Ru	60	iPA	<10	89	88	87
実施例115	$C_{12}H_{25}NCO$	3	PGMEA	Ru	20	iPA	<10	93	93	93
実施例116	$C_{12}H_{25}NCO$	3	PGMEA	Ru	60	iPA	<10	95	94	94
実施例117	$C_8H_{17}NCO$	3	PGMEA	Ru	20	iPA	<10	77	74	73
実施例118	C_4H_9NCO	10	PGMEA	Ru	60	iPA	<10	77	74	71
実施例119	$C_{12}H_{25}SH$	3	PGMEA	Ru	20	iPA	<10	93	93	93
実施例120	$C_8H_{17}SH$	3	PGMEA	Ru	20	iPA	<10	84	83	82
実施例121	C_4H_9SH	10	PGMEA	Ru	60	iPA	<10	75	72	69
実施例122	$C_{11}H_{23}C_3H_5N_2$	0.01	PGMEA	Ru	20	iPA	<10	84	82	82
実施例123	$C_{11}H_{23}C_3H_5N_2$	0.01	PGMEA	Ru	60	iPA	<10	97	96	95

[0122] [実施例８４～１４５]

実施例８３で用いた保護膜形成剤、保護膜形成剤濃度、保護膜形成用薬液の溶媒、撥水性保護膜形成工程の薬液温度、リンス液を変更し、それ以外は実施例８３と同様に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及び表５に示す。

[0123] [表5]

	保護膜形成用薬液			ｳｪﾊ	撥水性保護膜形成工程の薬液温度[℃]	ﾘﾝｽ液	接触角[°]			
	保護膜形成剤	保護膜形成剤濃度[質量%]	溶媒				保護膜形成前	保護膜形成後		
								ﾘﾝｽ時間[5sec]	ﾘﾝｽ時間[30sec]	ﾘﾝｽ時間[60sec]
実施例124	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.01	PGMEA	Ru	20	水	<10	85	75	67
実施例125	$C_4F_9-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.01	DGEEA	Ru	20	水	<10	85	83	80
実施例126	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.01	水/iPA-30	Ru	20	水	<10	85	72	64
実施例127	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.1	水/iPA-30	Ru	20	水	<10	90	80	72
実施例128	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.5	水/iPA-30	Ru	20	水	<10	92	87	78
実施例129	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.01	水/iPA-30	Ru	60	水	<10	92	86	84
実施例130	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.5	水/iPA-30	Ru	60	水	<10	95	90	86
実施例131	$C_8F_{17}-C_2H_4-NH_2$	0.1	iPA	Ru	20	水	<10	117	117	117
実施例132	$C_6F_{13}-C_2H_4-NH_2$	0.1	iPA	Ru	20	水	<10	109	109	109
実施例133	$C_6F_{13}-C_2H_4-NH_2$	10	iPA	Ru	60	水	<10	110	110	110
実施例134	$C_{14}H_{29}NH_2$	0.05	DGEEA/iPA-0.5	Ru	20	水	<10	103	100	99
実施例135	$C_8H_{17}NH_2$	3	DGEEA	Ru	20	水	<10	92	91	90
実施例136	$C_8H_{17}NH_2$	1	iPA	Ru	40	水	<10	94	93	92
実施例137	$C_6H_{13}NH_2$	1	iPA	Ru	20	水	<10	84	72	67
実施例138	$C_6H_{13}NH_2$	1	iPA	Ru	40	水	<10	88	85	80
実施例139	$C_{12}H_{25}NCO$	3	PGMEA	Ru	20	水	<10	93	92	91
実施例140	C_4H_9NCO	10	PGMEA	Ru	60	水	<10	77	73	68
実施例141	$C_{12}H_{25}SH$	3	PGMEA	Ru	20	水	<10	93	92	92
実施例142	$C_8H_{17}SH$	3	PGMEA	Ru	20	水	<10	84	82	81
実施例143	C_4H_9SH	10	PGMEA	Ru	60	水	<10	75	72	69
実施例144	$C_{11}H_{23}C_3H_6N_2$	0.01	PGMEA	Ru	20	水	<10	84	80	78
実施例145	$C_{11}H_{23}C_3H_6N_2$	0.01	PGMEA	Ru	60	水	<10	97	94	92
比較例10	$C_4H_9NH_2$	1	iPA	Ru	20	iPA	<10	58	48	41
比較例11	C_3H_7NCO	10	PGMEA	Ru	60	iPA	<10	50	34	29
比較例12	C_3H_7SH	10	PGMEA	Ru	60	iPA	<10	52	40	35
比較例13	$C_3H_7C_3H_5N_2$	0.01	PGMEA	Ru	60	iPA	<10	51	38	21
比較例14	$C_4H_9NH_2$	1	iPA	Ru	20	水	<10	58	44	35
比較例15	C_3H_7NCO	10	PGMEA	Ru	60	水	<10	50	31	19
比較例16	C_3H_7SH	10	PGMEA	Ru	60	水	<10	52	34	23
比較例17	$C_3H_7C_3H_5N_2$	0.01	PGMEA	Ru	60	水	<10	51	32	19

[0124] なお、表中で、「$C_6F_{13}-CH_2-NH_2$」はパーフルオロヘキシルメチルアミンを意味し、「$C_{12}H_{25}NCO$」はドデシルイソシアネートを意味し、「$C_8H_{17}NCO$」はオクチルイソシアネートを意味し、「C_4H_9NCO」はブチルイソシアネートを意味し、「$C_{12}H_{25}SH$」はドデカンチオールを意味し、「$C_8H_{17}SH$」はオクタンチオールを意味し、「C_4H_9SH」はブタンチオールを意味する。

[0125] [比較例１０]

撥水性保護膜形成剤としてブチルアミン〔$C_4H_9NH_2$〕を用いた以外は実施例１０７と同じとした。結果は表５に示すとおり、撥水性保護膜形成工程後のリンス時間が５秒間の場合の接触角は５８°であり、同様に、リンス時間が３０秒間の場合の接触角は４８°であり、リンス時間が６０秒間の場合の

接触角は４１°であり、リンス処理に対してウェハ表面の撥水性が低減されることによりウェハ表面に十分な撥水性を維持することができなかった。

[0126] ［比較例１１］

撥水性保護膜形成剤としてプロピルイソシアネート〔C_3H_7NCO〕を用いた以外は実施例１１８と同じとした。結果は表５に示すとおり、撥水性保護膜形成工程後のリンス時間が５秒間の場合の接触角は５０°であり、同様に、リンス時間が３０秒間の場合の接触角は３４°であり、リンス時間が６０秒間の場合の接触角は２９°であり、リンス処理に対してウェハ表面の撥水性が低減されることによりウェハ表面に十分な撥水性を維持することができなかった。

[0127] ［比較例１２］

撥水性保護膜形成剤としてプロパンチオール〔C_3H_7SH〕を用いた以外は実施例１２１と同じとした。結果は表５に示すとおり、撥水性保護膜形成工程後のリンス時間が５秒間の場合の接触角は５２°であり、同様に、リンス時間が３０秒間の場合の接触角は４０°であり、リンス時間が６０秒間の場合の接触角は３５°であり、リンス処理に対してウェハ表面の撥水性が低減されることによりウェハ表面に十分な撥水性を維持することができなかった。

[0128] ［比較例１３］

撥水性保護膜形成剤として２－プロピル－２－イミダゾリン〔$C_3H_7C_3H_5N_2$〕を用いた以外は実施例１２３と同じとした。結果は表５に示すとおり、撥水性保護膜形成工程後のリンス時間が５秒間の場合の接触角は５１°であり、同様に、リンス時間が３０秒間の場合の接触角は３８°であり、リンス時間が６０秒間の場合の接触角は２１°であり、リンス処理に対してウェハ表面の撥水性が低減されることによりウェハ表面に十分な撥水性を維持することができなかった。

[0129] ［比較例１４］

撥水性保護膜形成剤としてブチルアミン〔$C_4H_9NH_2$〕を用いた以外は実施

例１３７と同じとした。結果は表５に示すとおり、撥水性保護膜形成工程後のリンス時間が５秒間の場合の接触角は５８°であり、同様に、リンス時間が３０秒間の場合の接触角は４４°であり、リンス時間が６０秒間の場合の接触角は３５°であり、リンス処理に対してウェハ表面の撥水性が低減されることによりウェハ表面に十分な撥水性を維持することができなかった。

[0130] ［比較例１５］

撥水性保護膜形成剤としてプロピルイソシアネート〔C_3H_7NCO〕を用いた以外は実施例１４０と同じとした。結果は表５に示すとおり、撥水性保護膜形成工程後のリンス時間が５秒間の場合の接触角は５０°であり、同様に、リンス時間が３０秒間の場合の接触角は３１°であり、リンス時間が６０秒間の場合の接触角は１９°であり、リンス処理に対してウェハ表面の撥水性が低減されることによりウェハ表面に十分な撥水性を維持することができなかった。

[0131] ［比較例１６］

撥水性保護膜形成剤としてプロパンチオール〔C_3H_7SH〕を用いた以外は実施例１４３と同じとした。結果は表５に示すとおり、撥水性保護膜形成工程後のリンス時間が５秒間の場合の接触角は５２°であり、同様に、リンス時間が３０秒間の場合の接触角は３４°であり、リンス時間が６０秒間の場合の接触角は２３°であり、リンス処理に対してウェハ表面の撥水性が低減されることによりウェハ表面に十分な撥水性を維持することができなかった。

[0132] ［比較例１７］

撥水性保護膜形成剤として２－プロピル－２－イミダゾリン〔$C_3H_7C_3H_5N_2$〕を用いた以外は実施例１４５と同じとした。結果は表５に示すとおり、撥水性保護膜形成工程後のリンス時間が５秒間の場合の接触角は５１°であり、同様に、リンス時間が３０秒間の場合の接触角は３２°であり、リンス時間が６０秒間の場合の接触角は１９°であり、リンス処理に対してウェハ表面の撥水性が低減されることによりウェハ表面に十分な撥水性を維持する

ことができなかった。

符号の説明

[0133] 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　凹部４に保持された撥水性保護膜形成用薬液

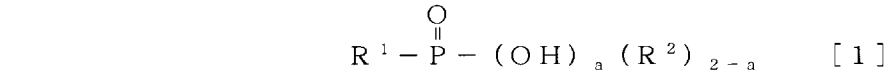
９　凹部４に保持されたリンス液

１０　撥水性保護膜

請求の範囲

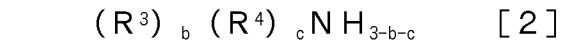
［請求項1］ 表面に凹凸パターンを形成され該凹凸パターンの凹部表面に、チタン、タングステン、アルミニウム、銅、スズ、タンタル、及び、ルテニウムのうち少なくとも１種の元素を有するウェハ表面を、プロトン性極性溶媒のみからなるリンス液又はプロトン性極性溶媒を主成分とするリンス液でリンス処理するリンス処理工程の前に、該ウェハの少なくとも凹部に保持することにより、少なくとも該凹部表面に撥水性保護膜を形成するための撥水性保護膜形成剤と、溶媒を含む薬液であり、該撥水性保護膜形成剤が、下記一般式［１］～［３］で表される少なくとも１種の化合物であることを特徴とする、撥水性保護膜形成用薬液。

［化4］



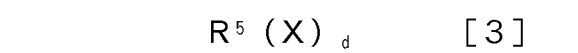
$$R^1-\overset{\overset{O}{\|}}{P}-(OH)_a(R^2)_{2-a} \qquad [1]$$

（式［１］中、R^1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６乃至１８の１価の炭化水素基である。R^2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。ａは、０乃至２の整数である。）



$$(R^3)_b(R^4)_cNH_{3-b-c} \qquad [2]$$

（式［２］中、R^3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６乃至１８の１価の炭化水素基である。R^4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３の１価の炭化水素基である。ｂは１乃至３の整数であり、ｃは０乃至２の整数であり、ｂとｃの合計は１乃至３の整数である。）



$$R^5(X)_d \qquad [3]$$

（式［３］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４乃至１８の炭化水素R^5のｄ個の水素元素又はフッ素元素が、それぞれ互いに独立して、Ｘ基で表されるイソシアネート基、メルカプト基、-ＣＯＮＨＯＨ基、及び、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つの基で置換された化合物であり、ｄは１乃至６の整数である。）

［請求項2］ 前記一般式［１］のａが２であることを特徴とする、請求項１に記載の撥水性保護膜形成用薬液。

［請求項3］ 前記一般式［１］のR^1が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８乃至１８の１価の炭化水素基であることを特徴とする、請求項１又は請求項２に記載の撥水性保護膜形成用薬液。

［請求項4］ 前記一般式［２］のｂが１であることを特徴とする、請求項１に記載の撥水性保護膜形成用薬液。

［請求項5］ 前記一般式［２］のR^3が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８乃至１８の１価の炭化水素基であることを特徴とする、請求項１又は請求項４に記載の撥水性保護膜形成用薬液。

［請求項6］ 前記一般式［３］のR^5の炭素数が６乃至１８であることを特徴とする、請求項１に記載の撥水性保護膜形成用薬液。

［請求項7］ 表面に凹凸パターンを形成され該凹凸パターンの凹部表面に、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表面を、プロトン性極性溶媒のみからなるリンス液又はプロトン性極性溶媒を主成分とするリンス液でリンス処理するリンス処理工程の前に、請求項１乃至請求項６のいずれかに記載の撥水性保護膜形成用薬液を少なくとも該凹部に保持することにより、少なくとも該凹部表面に形成された撥水性保護膜であり、該撥水性保護膜が、撥水性保護膜形成剤である前記一

般式［１］～［３］で表される少なくとも１種の化合物から形成されたものであることを特徴とする、撥水性保護膜。

［請求項8］ 表面に凹凸パターンを形成され該凹凸パターンの凹部表面に、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の洗浄方法であって、該方法は、少なくとも、

凹凸パターンの少なくとも凹部に撥水性保護膜形成用薬液を保持する、撥水性保護膜形成工程、

撥水性保護膜形成工程後のウェハ表面にプロトン性極性溶媒のみからなるリンス液又はプロトン性極性溶媒を主成分とするリンス液を保持する、リンス処理工程、

リンス液を除去する、リンス液除去工程、及び、

撥水性保護膜を除去する、撥水性保護膜除去工程を有し、

前記撥水性保護膜形成用薬液が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であり、

該撥水性保護膜形成剤が前記一般式［１］～［３］で表される少なくとも１種の化合物であることを特徴とする、ウェハの洗浄方法。

［請求項9］ 前記プロトン性極性溶媒が、アルコール類であることを特徴とする、請求項８に記載のウェハの洗浄方法。

［請求項10］ 前記撥水性保護膜除去工程が、ウェハ表面に光照射すること、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、及び、ウェハ表面にコロナ放電することから選ばれる少なくとも１つの処理を行うことにより撥水性保護膜を除去することであることを特徴とする、請求項８又は請求項９に記載のウェハの洗浄方法。