明　細　書

発明の名称 ：

撥水性保護膜形成用薬液及びこれを用いたウェハの洗浄方法

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、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高くなると、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がパターン倒れである。

[0003] 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。

[0004] 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。

[0005] 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。

[0006] また、特許文献３には、シリコンを含む膜により凹凸形状パターンを形成したウェハ表面を酸化等により表面改質し、該表面に水溶性界面活性剤またはシランカップリング剤を用いて撥水性保護膜を形成し、毛細管力を低減し、パターンの倒壊を防止する洗浄方法が開示されている。

[0007] また、特許文献４、５には、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノトリメチルシランを始めとするシリル化剤及び溶剤を含む処理液を用いて疎水化処理を行うことにより、パターン倒れを防ぐ技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開２００８－１９８９５８号公報

特許文献2：特開平５－２９９３３６号公報

特許文献3：特許第４４０３２０２号公報

特許文献4：特開２０１０－１２９９３２号公報

特許文献5：国際公開第１０／４７１９６号パンフレット

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] 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保護膜形成用薬液等に関するものである。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、チタン、タングステン、アルミニウム、銅、スズ、タンタル、及び、ルテニウムからなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を有するウェハ（以降、「金属系ウェハ」または単に「ウェハ」と記載する場合がある）が用いられ始めている。しかし、前記金属系ウェハのように、表面に反応性の官能基、例えばシラノール基が十分に存在しないウ

ェハの場合、特許文献３乃至５に記載の処理液及び処理方法を用いてもパターンの倒壊を防止する撥水性保護膜を形成できないため、パターンの倒壊を防止できないという問題がある。さらに、特許文献３乃至５に記載の処理液は、有機溶剤を含有する可燃性の液体であるため、安全性あるいは環境負荷の面で改善の余地がある。本発明は、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、パターン倒れを誘発しやすい洗浄工程を改善するための撥水性保護膜を形成する保護膜形成用薬液を提供することを課題とする。

[0010] また、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保護膜形成用薬液を用いたウェハの洗浄方法に関するものである。特許文献３乃至５に記載の処理液及び処理方法を用いた場合、前記処理液は、処理中に雰囲気（外気）の水分を取り込む。また、洗浄工程では、水やアルコール（例えば２－プロパノール；ｉＰＡ等）が使用されているため、前記処理液が水やアルコールと接触または混合する可能性があり、結果として、前記処理液の撥水性能が低下することがある。このため、前記処理液は再利用せず使い捨てる状況であった。本発明は、保護膜形成用薬液を再利用し、経済的にウェハを洗浄できる洗浄方法を提供することをさらなる課題とする。

課題を解決するための手段

[0011] パターン倒れは、ウェハ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高い部分と低い部分との間において、残液高さの差ができ、それによってパターンに作用する毛細管力に差が生じることが原因と言われている。

[0012] 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。

[0013] $$P = 2 \times \gamma \times \cos\theta / S$$

（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。）

＜本発明の第1の見地＞

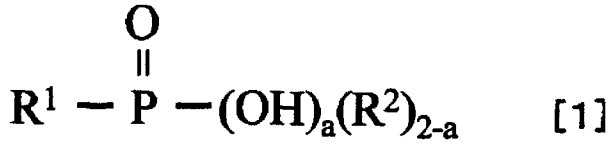
[0014] 本発明の第1の見地は撥水性保護膜形成用薬液（以降「保護膜形成用薬液」または単に「薬液」と記載する場合がある）であって、表面に凹凸パターンを形成され、該凹凸パターンの凹部表面にチタン、タングステン、アルミニウム、銅、スズ、タンタル、及び、ルテニウムからなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を有するウェハの、少なくとも前記凹部表面に撥水性保護膜（以降、単に「保護膜」と記載する場合がある）を形成するための撥水性保護膜形成用薬液であり、

該薬液は、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）と水を含み、

前記撥水性保護膜形成剤が、下記一般式［１］で示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一つであり、

前記薬液中に含まれる溶媒の総量に対する水の濃度が５０質量％以上であることを特徴とする。

[化1]



[1]

（式［１］中、R^1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^2は、それぞれ互いに独立して一部または全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が１乃至１８の炭化水素基を含む１価の有機基である。

ａは、０乃至２の整数である。）

[0015] 前記一般式［１］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、Ｐ－ＯＨ基、および／または、Ｐ＝Ｏ基（以降、これらを総称して「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吸着すること、及び／または、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吸着することを意味する。また、R^1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疎水性にできる。

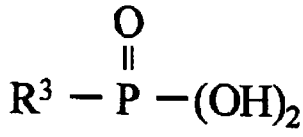
[0016] 前記金属系ウェハとしては、凹凸パターンの凹部表面にチタン、タングステン、アルミニウム、銅、スズ、タンタル、及び、ルテニウムからなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を有するものであり、好ましくは、チタン、アルミニウム、及び、ルテニウムからなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を有するものであり、より好ましくはチタンおよびルテニウムのうち少なくとも１つの元素を有するものであり、特に好ましくはチタン元素を有するものである。凹凸パターンの凹部表面にケイ素元素を有するウェハの場合、表面にはシラノール基（ＳｉＯＨ基）が多数存在し、このシラノール基がシランカップリング剤との反応点となるために、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、エッチングまた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。

[0017] 前記撥水性保護膜形成剤は、水に対して溶解性を有するものが好ましい。該溶解度が小さすぎると、撥水性保護膜形成用薬液中に撥水性保護膜形成剤を充分に含有させ難いため、好ましくない。一方、該溶解度が大きすぎると、金属系ウェハ表面に充分な撥水性を付与し難い傾向があるため、好ましくない。このため、前記撥水性保護膜形成剤の水に対する溶解度は５～１０００００質量ｐｐｍが好ましく、特に、１０～５００００質量ｐｐｍ、さらには１５～１００００質量ｐｐｍが好ましい。

[0018] また、前記撥水性保護膜形成剤は、下記一般式［２］で示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一つであることが特に好ましい。

[化2]



［２］

（式［２］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。）

[0019] さらには、前記撥水性保護膜形成剤は、前記一般式［２］で示される化合物であることがより好ましい。

[0020] 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洗浄液を該薬液に置換して使用される。また、前記の置換した薬液は他の洗浄液に置換されてもよい。

[0021] 前記のように洗浄液を保護膜形成用薬液に置換し、凹凸パターンの少なくとも凹部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。

[0022] 本発明において、保護膜とは、前記金属系ウェハの洗浄時に、前記保護膜

形成用薬液を少なくとも凹部に保持することにより、少なくとも凹部表面に形成された撥水性保護膜であり、該撥水性保護膜は、撥水性保護膜形成剤及び／またはその反応物から形成されたものであり、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。

[0023] 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、ルテニウムからなる群から選ばれる少なくとも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保護膜形成用薬液を保持する、撥水性保護膜形成工程、

乾燥により凹凸パターンから液体を除去する、乾燥工程、

保護膜を除去する、膜除去工程

を有し、前記保護膜形成用薬液は、撥水性保護膜形成剤と水を含み、

前記撥水性保護膜形成剤が、前記一般式［１］で示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一つであり、

前記薬液中に含まれる溶媒の総量に対する水の濃度が５０質量％以上であることを特徴とする。

[0024] 本発明では、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、前記保護膜は乾燥工程後に除去される。

[0025] また、撥水性保護膜形成工程より前に、前記凹凸パターンの少なくとも凹部に水系洗浄液を保持する水系洗浄工程を有することが好ましい。

[0026] さらにまた、前記洗浄方法は、前記撥水性保護膜形成剤が、前記一般式［２］で示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一つであることが好ましく、特には、前記撥水性保護膜形成剤が、前記一般式［２］で示される化合物から選ばれる少なくとも一つであることが好ましい。

＜本発明の第２の見地＞

[0027] 本発明の第2の見地はウェハの洗浄方法であって、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、ルテニウムからなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を有するウェハ（以降、「金属系ウェハ」または単に「ウェハ」と記載する場合がある）の洗浄方法であって、該方法は、少なくとも

、前記ウェハ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を含有する撥水性保護膜形成用薬液（以降、「保護膜形成用薬液」または単に「薬液」と記載する場合がある）を、前記ウェハの少なくとも凹部に供し、該凹部表面に撥水性保護膜を形成する、撥水性保護膜形成工程、

を有し、前記撥水性保護膜形成工程中に生じる余剰な撥水性保護膜形成用薬液、および／または、前記撥水性保護膜形成工程後の撥水性保護膜形成用薬液を回収し、再利用すること、および、前記撥水性保護膜形成剤が加水分解性の官能基を持たない化合物であることを特徴とする。

[0028] 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、ルテニウムからなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を有するものであり、好ましくは、チタン、タングステン、アルミニウム、及び、ルテニウムからなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を有するものであり、より好ましくはチタン、ルテニウムおよびタングステンのうち少なくとも１つの元素を有するものであり、特に好ましくはチタン元素を有するものである。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、エッチングまた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。

[0029] 前記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洗浄液を該薬液に置換して使用される。また、前記の置換した薬液は他の洗浄液に置換されてもよい。

[0030] 前記のように洗浄液を保護膜形成用薬液に置換し、凹凸パターンの少なくとも凹部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。

[0031] 本発明において、保護膜とは、前記金属系ウェハの洗浄時に、前記保護膜形成用薬液を少なくとも凹部に保持することにより、少なくとも凹部表面に形成された撥水性保護膜であり、該撥水性保護膜は、撥水性保護膜形成剤及び／またはその反応物から形成されたものであり、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。

[0032] 凹凸パターンの少なくとも凹部に前記薬液を保持させる際、該薬液は外気と触れるため、薬液内に水分が混入しやすい。本発明で使用される撥水性保護膜形成剤は、加水分解性の官能基を持たない化合物であるため、混入する水分により加水分解して性能が低下することがない。このため、前記薬液は、撥水性保護膜形成工程後も性能を維持することができる。従って、撥水性保護膜形成工程中に生じた薬液の余剰分や撥水性保護膜形成工程後の薬液は、回収すると再利用できる。

[0033] 表面に凹凸パターンを形成されたウェハは、該ウェハ表面を、水、および／または、アルコールを含む洗浄液で洗浄されることが多い。ここで使用される洗浄液が、前記薬液への置換時に、該薬液に混入、または、接触する場合、その混入量は、外気から該薬液に混入する場合よりも多くなる。このため、本発明のウェハの洗浄方法は、撥水性保護膜形成工程より前に、前記ウェハ表面を、水、および／または、アルコールを含む洗浄液で洗浄する工程を含むプロセスにおいて特に有効である。

[0034] また、本発明のウェハの洗浄方法で使用される撥水性保護膜形成用薬液中に含まれる撥水性保護膜形成剤は、下記一般式［１］乃至［６］で示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一つであることが好ましい。

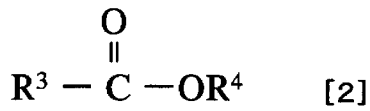
[化3]

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

（式［１］中、R^1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^2は、それぞれ互いに独立して一部または全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が１乃至１８の炭化水素基を含む１価の有機基である。

ａは、０乃至２の整数である。）

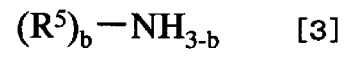
[化4]



[2]

（式［２］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は、水素基、または、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８の１価の炭化水素基である。）

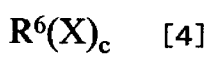
[化5]



[3]

（式［３］中、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価の炭化水素基である。ｂは、１乃至３の整数である。）

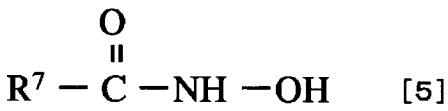
[化6]



[4]

（式［４］中、Ｘは、それぞれ互いに独立して、メルカプト基、または、アルデヒド基である。ｃは１乃至６の整数である。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価の炭化水素基であり、ｃ個の水素元素またはフッ素元素がＸ基に置換されたものである。）

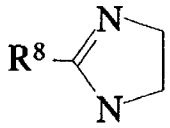
[化7]



[5]

（式［５］中、R^7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。）

[化8]

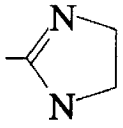


[6]

（式［６］中、R^8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。）

[0035] 前記一般式［１］～［６］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、Ｐ－ＯＨ基、Ｐ＝Ｏ基、Ｃ（Ｏ）ＯＲ^{4}基、NH_{3-b}基、Ｘ基、－ＣＯＮＨＯＨ基、下式［９］の官能基（以降、これらを総称して「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吸着すること、及び／または、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吸着することを意味する。また、R^1、R^3、R^5、R^6、R^7、R^8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疎水性にできる。

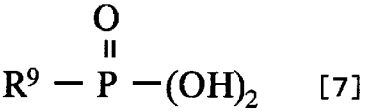
[化9]



[9]

[0036] また、前記撥水性保護膜形成剤は、下記一般式［７］および［８］で示される化合物、及びその塩化合物から選ばれる少なくとも一つであることが特に好ましい。

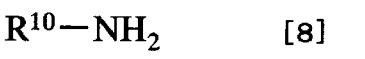
[化10]



[7]

（式［７］中、Ｒ[9]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。）

[化11]



[8]

（式［８］中、Ｒ[10]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。）

発明の効果

[0037] 本発明の保護膜形成用薬液によって形成される保護膜は撥水性に優れることから、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、ルテニウムからなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を有するウェハの、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、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ウェハの製造方法は、生産性が高いものとなる。また、本発明の保護膜形成用薬液は、該薬液中に含まれる溶媒の総量に対する水の濃度が５０質量％以上であり、非水溶剤を含有する場合にその含有量が少なく（前記薬液中に含まれる溶媒の総量に対して５０質量％以下）済むため、安全性により優れた薬液であり、環境負荷がより小さい薬液である。また、本発明の保護膜形成用薬液は繰り返し使用できるため、該薬液を用いると経済的にウェハを洗浄できる。

また、本発明のウェハの洗浄方法では、撥水性保護膜形成用薬液を繰り返

し使用できるため、経済的にウェハを洗浄できる。

図面の簡単な説明

[0038] [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を斜視したときの模式図の一例を示す図

[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が保護膜形成用薬液８を保持した状態の模式図

[図4]保護膜が形成された凹部４に液体が保持された状態の模式図

発明を実施するための形態

[0039] ＜本発明の第1の見地から＞

[0040] まず、第1の見地から本発明を詳細に述べる。

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（以降、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または前処理工程３は省略されることもある。

[0041] 前記前処理工程１において、パターン形成方法は、まず、該ウェハ表面にレジストを塗布したのち、レジストマスクを介してレジストに露光し、露光されたレジスト、または、露光されなかったレジストをエッチング除去することによって所望の凹凸パターンを有するレジストを作製する。また、レジストにパターンを有するモールドを押し当てることでも、凹凸パターンを有するレジストを得ることができる。次に、ウェハをエッチングする。このとき、レジストパターンの凹の部分に対応するウェハの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。

[0042] 上記の前処理工程によって、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、ルテニウムからなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を有するウェハ（金属系ウェハ）が得られる。金属系ウェハとしては、シリコンウェハ、シリコンおよび／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、プラスチックウェハなどの表面を、チタン、タングステン、アルミニウム、銅、スズ、タンタル、及び、ルテニウムからなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を含む物質（以降、「金属系の物質」と記載する場合がある）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層が前記金属系の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、該金属系の物質の層を含む層において行われる。また、上記凹凸パターンを形成したときに、該凹凸パターン表面の少なくとも凹部表面の一部が前記金属系の物質となるものも含まれる。

[0043] 前記金属系の物質としては、例えば、チタン元素を含む物質としては、窒化チタン、酸化チタン、チタンなどがあり、タングステン元素を含む物質としては、タングステン、酸化タングステンなどがあり、アルミニウム元素を含む物質としては、アルミニウム、酸化アルミニウムなどがあり、銅元素を含む物質としては、銅、酸化銅などがあり、スズ元素を含む物質としては、スズ、酸化スズなどがあり、タンタル元素を含む物質としては、タンタル、酸化タンタル、窒化タンタルなどがあり、ルテニウム元素を含む物質としては、ルテニウム、酸化ルテニウムなどがある。

[0044] また、前記金属系の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、該金属系の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、前記金属系の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前記金属系の物質となるものも含まれる。なお、本発明の薬液で保護膜を形成できるのは前記凹凸パターン中の少なくとも前記金属系の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。

[0045] なお、本発明の保護膜形成用薬液は、表面にチタン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元素を有するウェハであるとより好ましい。

[0046] 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。

[0047] 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。

[0048] 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。

[0049] 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を供給するときの該薬液や洗浄液の形態としては、該凹部に保持された時

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。

[0050] 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である。

[0051] 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、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。

[0052] なお、前記洗浄液Ａは、清浄度の観点から、有機溶媒、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。

[0053] 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。

[0054] 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。本発明の保護膜形成用薬液は、水を含むため、前記洗浄液Ａによる置換（前処理工程３）を省略しやすく、結果として、工程を簡略化できる。

[0055] 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の表面に保護膜が形成されることにより該表面が撥水化される。

[0056] 本発明のウェハの洗浄方法で使用される撥水性保護膜形成用薬液中に含まれる前記撥水性保護膜形成剤は、前記一般式［１］で示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一つである。

[0057] 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、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。

[0058] また、前記Ｒ[2]は、－ＯＲ[4]（Ｒ[4]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[4]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[4]は直鎖アルキル基が好ましい。

[0059] さらに、前記撥水性保護膜形成剤は、より優れた撥水性を付与できるため、前記一般式［１］のａが２である前記一般式［２］で示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一つであることが好ましい。

[0060] 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。

[0061] また、前記一般式［１］、［２］のＲ[1]、Ｒ[3]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、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。さらに、前記一般式［１］、［２］のＲ[1]、Ｒ[3]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。

[0062] 前記保護膜形成剤は、前記一般式［１］、［２］で示される化合物の塩化合物、例えば、アンモニウム塩、または、アミン塩など塩で存在していても良い。

[0063] 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％超であると前記薬液中に含まれる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。

[0064] また、保護膜形成用薬液は水以外の溶媒を含有してもよい。該溶媒としては、有機溶媒が使用でき、水への飽和溶解度以下の濃度で水に混合して使用できる。

[0065] 前記有機溶媒としては、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、多価アルコールの誘導体、窒素元素含有溶媒、あるいは、それらの混合液が使用される。前記炭化水素類の例としては、トルエン、ベンゼン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどがあり、前記エステル類の例としては、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、アセト酢酸エチルなどがあり、前記エーテル類の例としては、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどがあり、前記ケトン類の例としては、アセトン、アセチルアセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、シクロヘキサノンなどがあり、前記ハロゲン元素含有溶媒の例としては、パーフルオロオクタン、パーフルオロノナン、パーフルオロシクロペンタン、パーフルオロシクロヘキサン、ヘキサフルオロベンゼンなどのパーフルオロカーボン、１、１、１、３、３－ペンタフルオロブタン、オクタフルオロシクロペンタン、２，３－ジハイドロデカフルオロペンタン、ゼオローラＨ（日本ゼオン製）などのハイドロフルオロカーボン、メチルパーフルオロイソブチルエーテル、メチルパーフルオロブチルエーテル、エチルパーフルオロブチルエーテル、エチルパーフルオロイソブチルエーテル、アサヒクリンＡＥ－３０００（旭硝子製）、Ｎｏｖｅｃ　ＨＦＥ－７１００、Ｎｏｖｅｃ　ＨＦＥ－７２００、Ｎｏｖｅｃ７３００、Ｎｏｖｅｃ７６００（いずれ

も３Ｍ製）などのハイドロフルオロエーテル、テトラクロロメタンなどのクロロカーボン、クロロホルムなどのハイドロクロロカーボン、ジクロロジフルオロメタンなどのクロロフルオロカーボン、１，１－ジクロロ－２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロパン、１，３－ジクロロ－１，１，２，２，３－ペンタフルオロプロパン、１－クロロ－３，３，３－トリフルオロプロペン、１，２－ジクロロ－３，３，３－トリフルオロプロペンなどのハイドロクロロフルオロカーボン、パーフルオロエーテル、パーフルオロポリエーテルなどがあり、前記スルホキシド系溶媒の例としては、ジメチルスルホキシドなどがあり、前記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、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。

［0066］ また、前記保護膜形成用薬液の保護膜形成能を考慮すると、薬液中に含ま

れる溶媒は、水、または、水にエステル類、エーテル類、ケトン類、水酸基を持たない多価アルコールの誘導体が混合された混合液が好ましい。また、水への溶解性を考慮すると、前記水に混合する溶媒は多価アルコールの誘導体が好ましく、中でも水酸基を持たない多価アルコールの誘導体を用いると、保護膜形成用薬液の保護膜形成能が高いので特に好ましい。また、アルコール類や水酸基を持つ多価アルコール誘導体は、前記保護膜形成剤の溶解性に優れている。このため、前記薬液中に含まれる溶媒として該溶媒を用いると、保護膜形成剤を高濃度で溶解させることができ、保護膜形成能が高い薬液が得られやすくなるため、前記薬液中に含まれる溶媒として該溶媒を用いても良い。

[0067] また、前記薬液中に含まれる水が多くなると、該薬液の引火点が高くなる傾向があり、その結果、該薬液の危険性が低くなる。このため、前記薬液中に含まれる溶媒の総量に対する水の濃度は、特に６０質量％以上、さらには７０質量％以上であることが好ましい。

[0068] 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。

[0069] 保護膜形成用薬液は、温度を高くすると、より短時間で前記保護膜を形成しやすくなる。均質な保護膜を形成しやすい温度は、１０℃以上、該薬液の沸点未満であり、特には１５℃以上、該薬液の沸点よりも１０℃低い温度以下で保持されることが好ましい。前記薬液の温度は、凹凸パターンの少なくとも凹部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。

[0070] 保護膜形成工程で使用された保護膜形成用薬液は、以降の他のウェハの処理で再使用されても良い。例えば、前記枚葉方式の場合、あるウェハに供され、該ウェハから脱離した薬液を回収し、それ以降の他のウェハの処理で再使用できる。また、前記バッチ方式の場合、処理槽において、あるバッチの薬液処理を行いウェハを取り出した後で、該処理槽に残した薬液を次のバッチの処理に使用できる。

[0071] なお、再使用する薬液は、一部を廃棄したのち再使用しても良いし、新しい薬液を追加して使用してもよい。さらに、イオン交換樹脂や蒸留等による金属不純物の除去、フィルターろ過によるパーティクル等の汚染物質の除去などの精製作業を行ったのち使用しても良い。

[0072] 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保持された前記薬液を、該薬液とは異なる洗浄液（以降、「洗浄液Ｂ」と記載する場合がある）に置換（以降、「後洗浄工程」と記載する場合がある）した後に、乾燥工程に移ってもよい。前記洗浄液Ｂの例としては、水系洗浄液、有機溶媒、前記水系洗浄液と有機溶媒の混合物、または、それらに酸、アルカリ、界面活性剤のうち少なくとも１種が混合されたもの、並びに、それら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が挙げられる。前記洗浄液Ｂは、パーティクルや金属不純物の除去の観点から、水、有機溶媒、または前記水と有機溶媒の混合物がより好ましい。

[0073] また、後洗浄工程では、前記洗浄液Ｂ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種類目の洗浄液Ｂに置換した後、１種類目の洗浄液Ｂとは異なる複数種類の洗浄液Ｂに順次置換した後、乾燥工程に移ってもよい。

[0074] 前記洗浄液Ｂの好ましい例の一つである有機溶媒の例としては、炭化水素類、エステル類、エーテル類、ケトン類、ハロゲン元素含有溶媒、スルホキシド系溶媒、ラクトン系溶媒、カーボネート系溶媒、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。

[0075] また、本発明の薬液によりウェハ表面に形成された保護膜は、前記洗浄液Ｂとして有機溶媒を用いると、前記後洗浄工程によって撥水性がほとんど低下することがないので好ましい。

[0076] 保護膜形成用薬液により撥水化された凹部４に液体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、液体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。

[0077] 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。また、パターン倒れが更に発生し難くなるため、前記接触角は６５～１１５°が特に好ましい。

[0078] なお、前記後洗浄工程は、可能であれば省略しても構わない。本発明の保護膜形成用薬液中の保護膜形成剤の含有濃度は、上述した範囲内であれば前記膜除去工程後にウェハ表面に保護膜の残渣が残り難いため、前記後洗浄工程を省略しやすく、結果として、工程を簡略化しやすい。

[0079] また、前記後洗浄工程を省略する場合、保護膜形成用薬液中の水の濃度が高いほど、保護膜形成後の表面に対する保護膜形成用薬液の接触角が大きいので、前記凹部に働く毛細管力を小さくしやすく、結果として該薬液の除去時にパターン倒れが生じにくくなるので好ましい。このため、保護膜形成用薬液中に含まれる溶媒の総量に対する水の濃度は、８０質量％以上が好ましく、さらには、９０質量％以上が好ましい。

[0080] 次に、前記乾燥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に保持された液体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液体は、保護膜形成工程で用いた前記薬液、後洗浄工程で用いた前記洗浄液Ｂ、または、それらの混合液でも良い。前記混合液は、保護膜形成用薬液に含ま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であり、該混合液は、前記薬液を洗浄液Ｂに置換する途中の状態の液でも良いし、あらかじめ前記保護膜形成剤を洗浄液Ｂに混合して得た混合液でも良い。ウェハの清浄度の観点から、特に、水、有機溶媒、または、水と有機溶媒の混合物が好ましい。また、前記凹凸パターン表面から液体が一旦除去された後で、前記凹凸パターン表面に洗浄液Ｂを保持させて、その後、乾燥しても良い。

[0081] なお、前記薬液による表面処理後の洗浄処理（後洗浄工程）を行う場合、該工程の時間、すなわち洗浄液Ｂ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秒間以上行うことが好ましい。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、洗浄液Ｂとして有機溶媒を用いると、該後洗浄を行ってもウェハ表面の撥水性を維持できるため好ましい。一方、前記後洗浄処理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。

[0082] さらにまた、水は保護膜形成後の表面に対する接触角が大きいので、前記凹部に働く毛細管力を小さくしやすく、結果として該薬液の除去時にパターン倒れが生じにくくなるので、前記洗浄液Ｂとして水を用いてもよい。

[0083] 前記乾燥工程では、凹凸パターン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。

[0084] 次に、前記膜除去工程に記したように、保護膜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。

[0085] 光照射で前記保護膜を除去する場合、該保護膜中のＣ－Ｃ結合、Ｃ－Ｆ結合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Ｕ

Ｍ－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を除去できるので好ましい。

[0086] また、光照射で前記保護膜を除去する場合、紫外線で前記保護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保護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、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。

[0087] ウェハを加熱する場合、４００～１０００℃、好ましくは、５００～９００℃でウェハの加熱を行うのが好ましい。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。

[0088] 加熱により前記保護膜を除去する方法は、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。

[0089] 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。

[0090] 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、コロナ放電等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。

[0091] ＜本発明の第２の見地から＞

次に、第２の見地から本発明を詳細に述べる。

前記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（以降、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または前処理工程３は省略されることもある。

[0092] 前記前処理工程１において、パターン形成方法は、まず、該ウェハ表面にレジストを塗布したのち、レジストマスクを介してレジストに露光し、露光されたレジスト、または、露光されなかったレジストをエッチング除去することによって所望の凹凸パターンを有するレジストを作製する。また、レジストにパターンを有するモールドを押し当てることでも、凹凸パターンを有するレジストを得ることができる。次に、ウェハをエッチングする。このとき、レジストパターンの凹の部分に対応するウェハの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。

[0093] 上記の前処理工程によって、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、ルテニウムからなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を有するウェハ（金属系ウェハ）が得られる。金属系ウェハとしては、シリコンウェハ、シリコンおよび／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、プラスチックウェハなどの表面を、チタン、タングステン、アルミニウム、銅、スズ、タンタル、及び、ルテニウムからなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を含む物質（以降、「金属系の物質」と記載する場合がある）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層が前記金属系の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、該金属系の物質の層を含む層において行われる。また、上記凹凸パターンを形成したときに、該凹凸パターン表面の少なくとも凹部表面の一部が前記金属系の物質となるものも含まれる。

[0094] 前記金属系の物質としては、例えば、チタン元素を含む物質としては、窒化チタン、酸化チタン、チタンなどがあり、タングステン元素を含む物質としては、タングステン、酸化タングステンなどがあり、アルミニウム元素を含む物質としては、アルミニウム、酸化アルミニウムなどがあり、銅元素を含む物質としては、銅、酸化銅などがあり、スズ元素を含む物質としては、スズ、酸化スズなどがあり、タンタル元素を含む物質としては、タンタル、酸化タンタル、窒化タンタルなどがあり、ルテニウム元素を含む物質としては、ルテニウム、酸化ルテニウムなどがある。

[0095] また、前記金属系の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、該金属系の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、前記金属系の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前記金属系の物質となるものも含まれる。なお、本発明の薬液で保護膜を形成できるのは前記凹凸パターン中の少なくとも前記金属系の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。

[0096] なお、前記保護膜形成用薬液は、表面にチタン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元素を有するウェハであるとより好ましい。

[0097] 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。

[0098] 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。

[0099] 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。

[0100] 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を供給するときの該薬液や洗浄液の形態としては、該凹部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。

[0101] 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である。さらに、該洗浄液Ａを前記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。

[0102] 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、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。

[0103] なお、前記洗浄液Ａは、清浄度の観点から、有機溶媒、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。

[0104] 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。

[0105] 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。

[0106] また、本発明のウェハの洗浄方法は、撥水性保護膜形成工程より前に、すなわち、前処理工程２および／または前処理工程３として、前記ウェハ表面を、水、および／または、アルコールを含む洗浄液で洗浄する工程を含むことが好ましい。

[0107] 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の表面に保護膜が形成されることにより該表面が撥水化される。

[0108] 本発明のウェハの洗浄方法で使用される撥水性保護膜形成用薬液中に含まれる撥水性保護膜形成剤は、前記一般式［１］乃至［６］で示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一つであることが好ましい。

[0109] 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、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。

[0110] また、前記R^2は、－OR^{11}（R^{11}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^{11}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^{11}は直鎖アルキル基が好ましい。

[0111] さらに、前記撥水性保護膜形成剤は、より優れた撥水性を付与できるため、前記一般式［１］のａが２である前記一般式［７］、前記一般式［３］のｂが１である前記一般式［８］で示される化合物、及びその塩化合物から選ばれる少なくとも一つであることが特に好ましい。

[0112] また、前記撥水性保護膜形成剤は、下記一般式［７］および［８］で示される化合物から選ばれる少なくとも一つであることが好ましい。

[0113] またさらに、前記撥水性保護膜形成剤は、前記一般式［７］で示される化合物であることが特に好ましい。

[0114] 前記一般式［１］～［８］のR^1、R^3、R^5、R^6、R^7、R^8、R^9、R^{10}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。

[0115] また、前記一般式［１］～［８］のR^1、R^3、R^5、R^6、R^7、R^8、R^9、R^{10}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、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。さらに、前記一般式［１］～［８］のR^1、R^3、R^5、R^6、R^7、R^8、R^9、R^{10}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。

[0116] 前記保護膜形成剤は、前記一般式［１］、［２］、［４］、［５］及び［

７］で示される化合物の塩化合物、例えば、アンモニウム塩、または、アミン塩など塩で存在していても良い。また、前記保護膜形成剤は、前記一般式［３］、［６］及び［８］で示される化合物の塩化合物、例えば、炭酸塩、塩酸塩、硫酸塩、リン酸塩など塩で存在していても良い。

[0117] 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０．０００５～２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％超であると前記薬液に使用される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。

[0118] 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。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、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。

[0119] 前記有機溶媒の具体例としては、本発明の第1の見地で挙げたものと同様のものを挙げることができる。

[0120] 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、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。

[0121] また、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、保護膜形成用薬液の危険性を低くできるので好ましい。

[0122] また、前記保護膜形成用薬液の保護膜形成能を考慮すると、前記溶媒は、炭化水素類、エステル類、エーテル類、ケトン類、水酸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。さらに、水系

洗浄液との置換性を考慮すると、水酸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。また、アルコール類や水酸基を持つ多価アルコール誘導体は、前記保護膜形成剤の溶解性に優れている。このため、前記薬液中に含まれる溶媒として該溶媒を用いると、保護膜形成剤を高濃度で溶解させることができ、保護膜形成能が高い薬液が得られやすくなるため、前記薬液中に含まれる溶媒として該溶媒を用いても良い。

[0123] 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。

[0124] 保護膜形成用薬液は、温度を高くすると、より短時間で前記保護膜を形成しやすくなる。均質な保護膜を形成しやすい温度は、１０℃以上、該薬液の沸点未満であり、特には１５℃以上、該薬液の沸点よりも１０℃低い温度以下で保持されることが好ましい。前記薬液の温度は、凹凸パターンの少なくとも凹部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。

[0125] 保護膜形成工程で使用された保護膜形成用薬液は、以降の他のウェハの処理で再使用される。例えば、前記枚葉方式の場合、あるウェハに供され、該ウェハから脱離した薬液を回収し、それ以降の他のウェハの処理で再使用できる。また、前記バッチ方式の場合、処理槽において、あるバッチの薬液処理を行いウェハを取り出した後で、該処理槽に残した薬液を次のバッチの処理に使用できる。

[0126] なお、再使用する薬液は、一部を廃棄したのち再使用しても良いし、新しい薬液を追加して使用してもよい。さらに、モレキュラーシーブ等の吸着剤や蒸留等による水分子の除去、イオン交換樹脂や蒸留等による金属不純物の除去、フィルターろ過によるパーティクル等の汚染物質の除去などの精製作業を行ったのち使用しても良い。

[0127] 前記保護膜形成工程の後で、ウェハの凹部に残存している液体は、乾燥により除去される（以降、該乾燥作業を「乾燥工程」と記載することがある）。

[0128] また、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保持された前記薬液を、該薬液とは異なる洗浄液（以降、「洗浄液Ｂ」と記載する場合がある）に置換（以降、「後洗浄工程」と記載する場合がある）した後に、乾燥工程に移ってもよい。前記洗浄液Ｂの例としては、水系洗浄液、有機溶媒、前記水系洗浄液と有機溶媒の混合物、または、それらに酸、アルカリ、界面活性剤のうち少なくとも１種が混合されたもの、並びに、それら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が挙げられる。前記洗浄液Ｂは、パーティクルや金属不純物の除去の観点から、水、有機溶媒、または前記水と有機溶媒の混合物がより好ましい。

[0129] また、後洗浄工程では、前記洗浄液Ｂ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種類目の洗浄液Ｂに置換した後、１種類目の洗浄液Ｂとは異なる複数種類の洗浄液Ｂに順次置換した後、乾燥工程に移ってもよい。

[0130] 前記洗浄液Ｂの好ましい例の一つである有機溶媒の例としては、炭化水素類、エステル類、エーテル類、ケトン類、ハロゲン元素含有溶媒、スルホキシド系溶媒、ラクトン系溶媒、カーボネート系溶媒、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。

[0131] また、本発明の薬液によりウェハ表面に形成された保護膜は、前記洗浄液Ｂとして有機溶媒を用いると、前記後洗浄工程によって撥水性がほとんど低下することがないので特に好ましい。

[0132] 保護膜形成用薬液により撥水化された凹部４に液体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、液体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。

[0133] 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。また、パターン倒れが更に発生し難くなるため、前記接触角は６５～１１５°が特に好ましい。

[0134] 次に、前記乾燥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に保持された液体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液体は、保護膜形成工程で用いた前記薬液、後洗浄工程で用いた前記洗浄液Ｂ、または、それらの混合液でも良い。前記混合液は、保護膜形成用薬液に含ま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であり、該混合液は、前記薬液を洗浄液Ｂに置換する途中の状態の液でも良いし、あらかじめ前記保護膜形成剤を洗浄液Ｂに混合して得た混合液でも良い。ウェハの清浄度の観点から、特に、水、有機溶媒、または、水と有機溶媒の混合物が好ましい。また、前記凹凸パターン表面から液体が一旦除去された後で、前記凹凸パターン表面に洗浄液Ｂを保持させて、その後、乾燥しても良い。

[0135] なお、前記薬液による表面処理後の洗浄処理（後洗浄工程）を行う場合、該工程の時間、すなわち洗浄液Ｂ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、５秒間以上、好ましくは１０秒間以上、より好ましくは２０秒間以上行うことが好ましい。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、洗浄液Ｂとして有機溶媒を用いると、該後洗浄を行ってもウェハ表面の撥水性を維持できるため好ましい。一方、前記後洗浄処理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。

[0136] さらにまた、水は保護膜形成後の表面に対する接触角が大きいので、前記凹部に働く毛細管力を小さくしやすく、結果として該薬液の除去時にパターン倒れが生じにくくなるので、前記洗浄液Ｂとして水を用いてもよい。

[0137] 前記乾燥工程では、凹凸パターン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] 前記乾燥工程の後で、ウェハ表面に形成された保護膜は除去される（以降、該除去作業を「膜除去工程」と記載することがある）。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。

[0139] 光照射で前記保護膜を除去する場合、該保護膜中のＣ－Ｃ結合、Ｃ－Ｆ結合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を除去できるので好ましい。

[0140] また、光照射で前記保護膜を除去する場合、紫外線で前記保護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保護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、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。

[0141] ウェハを加熱する場合、４００～１０００℃、好ましくは、５００～９００℃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。

[0142] 加熱により前記保護膜を除去する方法は、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。

[0143] 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。

[0144] 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

[0145] 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。な

お、実施例において、前記洗浄液として、水系洗浄液の代表的なものである水を用いた。前記保護膜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くなるため好ましく、６５～１１５°であるとパターン倒れがさらに発生し難くなるため特に好ましい。

[0146] 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。

[0147] 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。

[0148] そこで、本発明の第1の見地に関する実施例I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、実施例Ｉ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）、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。

＜実施例I＞

[0149] 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。

[0150] 〔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。

[0151] （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。

[0152] （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

[0153] （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偏差の絶対値を平均した値」として次式で算出した。

[0154] [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。

[0155] 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、および、前記保護膜の残渣がウェハ表面にないとし、合格とした。

[0156] ［実施例Ｉ－１］

（１）保護膜形成用薬液の調製

撥水性保護膜形成剤としてオクタデシルホスホン酸〔$C_{18}H_{37}P(O)(OH)_2$〕；０．００２ｇ、溶媒として水；９０ｇ、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）；９．９９８ｇを混合し、１８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２０質量ｐｐｍ、保護膜形成用薬液に含まれる溶媒の総量に対する水の濃度（以降「水濃度」と記載する）が９０質量％の保護膜形成用薬液を得た。

[0157] （２）窒化チタン膜付きウェハの洗浄

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（以降「ｉＰＡ」と記載する）に１分間浸漬した。

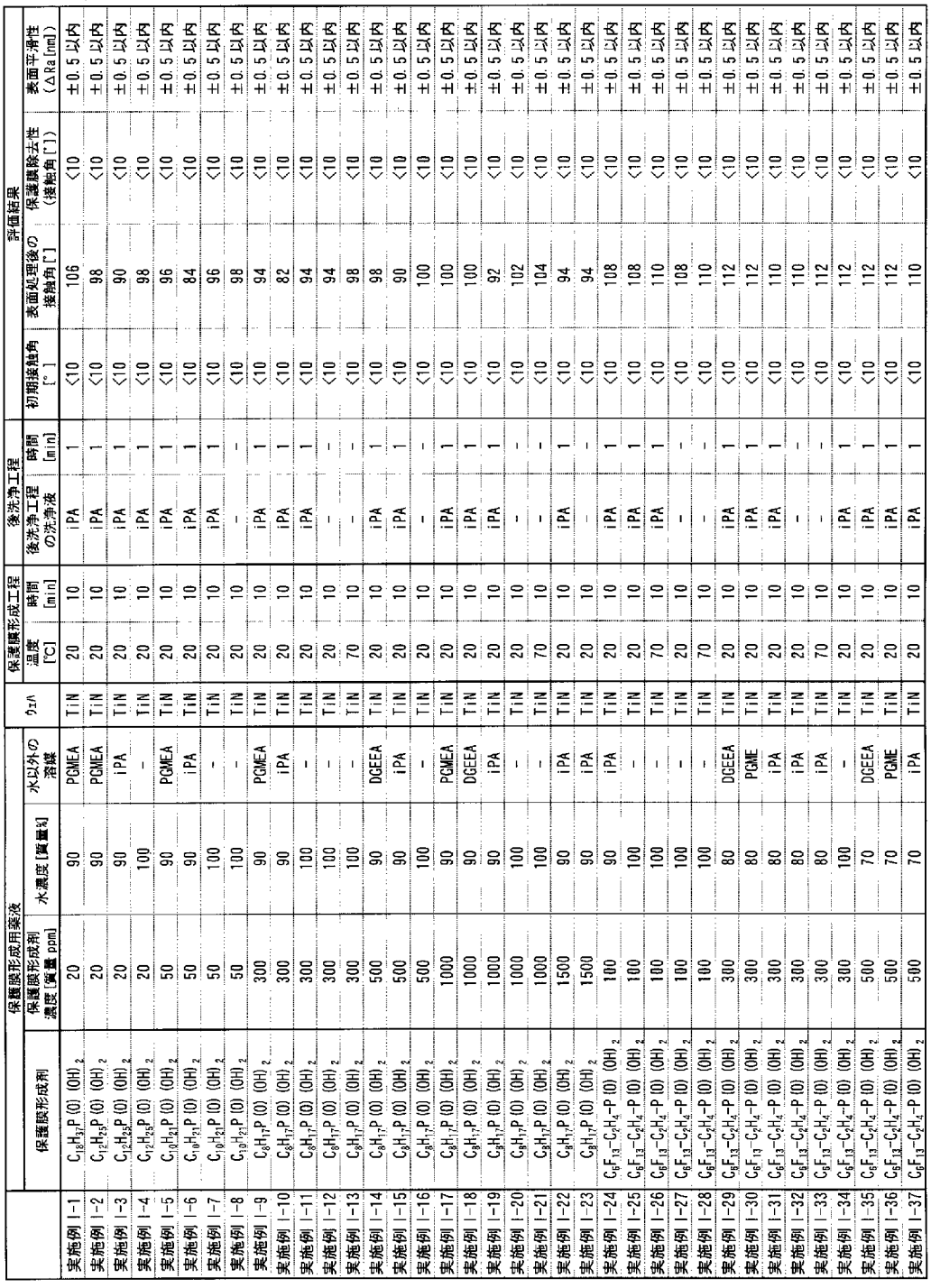
[0158] （３）窒化チタン膜付きウェハ表面への保護膜形成用薬液による表面処理

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「（１）保護膜形成用薬液の調製」で調製した保護膜形成用薬液に、１０分間浸漬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、後洗浄工程として、該窒化チタン膜付きウェハをｉＰＡに１分間浸漬し、乾燥工程として、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。

[0159] 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、表面処理前の初期接触角が１０°未満であったものが、表面処理後の接触角は１０６°となり、優れた撥水性付与効果を示した。また、ＵＶ照射後の接触角は１０°未満であり保護膜は除去できた。さらに、ＵＶ照射後のウェハの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。

[0160]

[表1]



	保護膜形成用薬液				ウェハ	保護膜形成工程		後洗浄工程		評価結果		
	保護膜形成剤	保護膜形成剤濃度[質量ppm]	水濃度[質量%]	水以外の溶媒		温度[℃]	時間[min]	後洗浄工程の洗浄液	時間[min]	初期接触角[°]	表面処理後の接触角[°]	保護膜除去性(接触角[°])	表面平滑性(ΔRa[nm])
実施例I-1	$C_{18}H_{37}P(O)(OH)_2$	20	90	PGMEA	TiN	20	10	iPA	1	<10	106	<10	±0.5以内
実施例I-2	$C_{12}H_{25}P(O)(OH)_2$	20	90	PGMEA	TiN	20	10	iPA	1	<10	98	<10	±0.5以内
実施例I-3	$C_{12}H_{25}P(O)(OH)_2$	20	90	iPA	TiN	20	10	iPA	1	<10	90	<10	±0.5以内
実施例I-4	$C_{12}H_{25}P(O)(OH)_2$	20	100	-	TiN	20	10	iPA	1	<10	98	<10	±0.5以内
実施例I-5	$C_{10}H_{21}P(O)(OH)_2$	50	90	PGMEA	TiN	20	10	iPA	1	<10	96	<10	±0.5以内
実施例I-6	$C_{10}H_{21}P(O)(OH)_2$	50	90	iPA	TiN	20	10	iPA	1	<10	84	<10	±0.5以内
実施例I-7	$C_{10}H_{21}P(O)(OH)_2$	50	100	-	TiN	20	10	iPA	1	<10	96	<10	±0.5以内
実施例I-8	$C_{10}H_{21}P(O)(OH)_2$	50	100	-	TiN	20	10	-	-	<10	98	<10	±0.5以内
実施例I-9	$C_8H_{17}P(O)(OH)_2$	300	90	PGMEA	TiN	20	10	iPA	1	<10	94	<10	±0.5以内
実施例I-10	$C_8H_{17}P(O)(OH)_2$	300	90	iPA	TiN	20	10	iPA	1	<10	82	<10	±0.5以内
実施例I-11	$C_8H_{17}P(O)(OH)_2$	300	100	-	TiN	20	10	iPA	1	<10	94	<10	±0.5以内
実施例I-12	$C_8H_{17}P(O)(OH)_2$	300	100	-	TiN	20	10	-	-	<10	94	<10	±0.5以内
実施例I-13	$C_8H_{17}P(O)(OH)_2$	300	100	-	TiN	70	10	-	-	<10	98	<10	±0.5以内
実施例I-14	$C_8H_{17}P(O)(OH)_2$	500	90	DGEEA	TiN	20	10	iPA	1	<10	98	<10	±0.5以内
実施例I-15	$C_8H_{17}P(O)(OH)_2$	500	90	iPA	TiN	20	10	iPA	1	<10	90	<10	±0.5以内
実施例I-16	$C_8H_{17}P(O)(OH)_2$	500	100	-	TiN	20	10	-	-	<10	100	<10	±0.5以内
実施例I-17	$C_8H_{17}P(O)(OH)_2$	1000	90	PGMEA	TiN	20	10	iPA	1	<10	100	<10	±0.5以内
実施例I-18	$C_8H_{17}P(O)(OH)_2$	1000	90	DGEEA	TiN	20	10	iPA	1	<10	100	<10	±0.5以内
実施例I-19	$C_8H_{17}P(O)(OH)_2$	1000	90	iPA	TiN	20	10	iPA	1	<10	92	<10	±0.5以内
実施例I-20	$C_8H_{17}P(O)(OH)_2$	1000	100	-	TiN	20	10	-	-	<10	102	<10	±0.5以内
実施例I-21	$C_8H_{17}P(O)(OH)_2$	1000	100	-	TiN	70	10	-	-	<10	104	<10	±0.5以内
実施例I-22	$C_8H_{17}P(O)(OH)_2$	1500	90	iPA	TiN	20	10	iPA	1	<10	94	<10	±0.5以内
実施例I-23	$C_8H_{17}P(O)(OH)_2$	1500	90	iPA	TiN	20	10	-	-	<10	94	<10	±0.5以内
実施例I-24	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	100	90	iPA	TiN	20	10	iPA	1	<10	108	<10	±0.5以内
実施例I-25	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	100	100	-	TiN	20	10	iPA	1	<10	108	<10	±0.5以内
実施例I-26	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	100	100	-	TiN	70	10	iPA	1	<10	110	<10	±0.5以内
実施例I-27	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	100	100	-	TiN	20	10	-	-	<10	108	<10	±0.5以内
実施例I-28	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	100	100	-	TiN	70	10	-	-	<10	110	<10	±0.5以内
実施例I-29	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	300	80	DGEEA	TiN	20	10	iPA	1	<10	112	<10	±0.5以内
実施例I-30	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	300	80	PGME	TiN	20	10	iPA	1	<10	112	<10	±0.5以内
実施例I-31	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	300	80	iPA	TiN	20	10	iPA	1	<10	110	<10	±0.5以内
実施例I-32	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	300	80	iPA	TiN	20	10	-	-	<10	110	<10	±0.5以内
実施例I-33	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	300	80	iPA	TiN	70	10	-	-	<10	112	<10	±0.5以内
実施例I-34	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	300	100	-	TiN	20	10	iPA	1	<10	112	<10	±0.5以内
実施例I-35	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	500	70	DGEEA	TiN	20	10	iPA	1	<10	112	<10	±0.5以内
実施例I-36	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	500	70	PGME	TiN	20	10	iPA	1	<10	112	<10	±0.5以内
実施例I-37	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	500	70	iPA	TiN	20	10	iPA	1	<10	110	<10	±0.5以内

[0161] [実施例I-2～I-53]

実施例I-1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、保護膜形成用薬液の温度、後洗浄工程を適宜変更して、ウェハの表面処理を行い、さらにその評価を行った。結果を表1、表2に示す。なお、

実施例Ｉ－８、Ｉ－１２、Ｉ－１３、Ｉ－１６、Ｉ－２０、Ｉ－２１、Ｉ－２３、Ｉ－２７、Ｉ－２８、Ｉ－３２、Ｉ－３３、Ｉ－３８、Ｉ－３９、Ｉ－４３、Ｉ－４４、Ｉ－４６、Ｉ－４７、Ｉ－４９～Ｉ－５３では、後洗浄工程を行わなかった。すなわち、撥水性保護膜形成工程の後で窒化チタン膜付きウェハを薬液から取出し、エアーを吹き付けて、表面の薬液を除去した。

[0162] なお、表中で、「$C_{12}H_{25}P$（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、「$C_6F_{13}-C_2H_4-P$（Ｏ）（ＯＨ）$_2$」はパーフルオロヘキシルエ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_4H_9P（Ｏ）（ＯＨ）$_2$」はブチルホスホン酸を意味し、「C_6H_5P（Ｏ）（ＯＨ）$_2$」はフェニルホスホン酸を意味する。また、「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、「ＰＧＭＥ」はプロピレングリコールモノメチルエーテルを意味する。

[0163]

［表2］

	保護膜形成用薬液				ウェハ	保護膜形成工程		後洗浄工程		評価結果			
	保護膜形成剤	保護膜形成剤濃度[質量ppm]	水濃度[質量%]	水以外の溶媒		温度[℃]	時間[min]	後洗浄工程の洗浄液	時間[min]	初期接触角[°]	表面処理後の接触角[°]	保護膜除去性(接触角[°])	表面平滑性(ΔRa[nm])
実施例 I-38	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	500	70	iPA	TiN	20	10	-	-	<10	110	<10	±0.5以内
実施例 I-39	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	500	70	iPA	TiN	70	10	-	-	<10	112	<10	±0.5以内
実施例 I-40	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	1000	70	DGEEA	TiN	20	10	iPA	1	<10	112	<10	±0.5以内
実施例 I-41	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	1000	70	PGME	TiN	20	10	iPA	1	<10	112	<10	±0.5以内
実施例 I-42	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	1000	70	iPA	TiN	20	10	iPA	1	<10	110	<10	±0.5以内
実施例 I-43	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	1000	70	iPA	TiN	20	10	-	-	<10	110	<10	±0.5以内
実施例 I-44	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	1000	70	iPA	TiN	70	10	-	-	<10	112	<10	±0.5以内
実施例 I-45	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	1500	70	iPA	TiN	20	10	iPA	1	<10	110	<10	±0.5以内
実施例 I-46	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	1500	70	iPA	TiN	20	10	-	-	<10	110	<10	±0.5以内
実施例 I-47	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	1500	70	iPA	TiN	70	10	-	-	<10	112	<10	±0.5以内
実施例 I-48	$C_8H_{13}P(O)(OH)_2$	500	100	-	TiN	20	10	iPA	1	<10	88	<10	±0.5以内
実施例 I-49	$C_8H_{13}P(O)(OH)_2$	500	100	-	TiN	70	10	-	-	<10	90	<10	±0.5以内
実施例 I-50	$C_4H_9P(O)(OH)_2$	500	100	-	TiN	20	10	-	-	<10	64	<10	±0.5以内
実施例 I-51	$C_4H_9P(O)(OH)_2$	500	100	-	TiN	70	10	-	-	<10	70	<10	±0.5以内
実施例 I-52	$C_6H_5P(O)(OH)_2$	1000	100	-	TiN	20	10	-	-	<10	62	<10	±0.5以内
実施例 I-53	$C_6H_5P(O)(OH)_2$	1000	100	-	TiN	70	10	-	-	<10	64	<10	±0.5以内
実施例 I-54	$C_{18}H_{37}P(O)(OH)_2$	20	90	PGMEA	Ru	20	10	iPA	1	<10	72	<10	±0.5以内
実施例 I-55	$C_{12}H_{25}P(O)(OH)_2$	20	100	-	Ru	20	10	iPA	1	<10	64	<10	±0.5以内
実施例 I-56	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	100	100	-	Ru	20	10	iPA	1	<10	78	<10	±0.5以内
実施例 I-57	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	100	100	-	Ru	70	10	iPA	1	<10	98	<10	±0.5以内
実施例 I-58	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	500	70	iPA	Ru	20	10	iPA	1	<10	80	<10	±0.5以内
実施例 I-59	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	1000	70	iPA	Ru	20	10	iPA	1	<10	82	<10	±0.5以内
実施例 I-60	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	1000	70	iPA	Ru	70	10	iPA	1	<10	100	<10	±0.5以内
実施例 I-61	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	1500	70	iPA	Ru	20	10	iPA	1	<10	84	<10	±0.5以内
比較例 I-1	$(CH_3)_3SiN(CH_3)_2$	100	50	DGEEA	TiN	20	10	iPA	1	<10	10	-	-
比較例 I-2	$(CH_3)_3SiN(CH_3)_2$	100	50	DGEEA	Ru	20	10	iPA	1	<10	16	-	-

[0164] ［実施例Ｉ－５４］

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。このウェハ表面に保護膜を形成させた以外は、実施例Ｉ－１と同じとした。

[0165] 保護膜を形成させ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２に示すとおり、表面処理前の初期接触角が１０°未満であったものが、表面処理後の接触角は７２°となり、撥水性付与効果を示した。また、ＵＶ照射後の接触角は１０°未満であり保護膜は除去できた。さらに、ＵＶ照射後のウェハの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。

[0166] ［実施例Ｉ－５５～Ｉ－６１］

実施例Ｉ－５４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、保護膜形成用薬液の温度を適宜変更して、ウェハの表面処理を行い、さらにその評価を行った。結果を表２に示す。

[0167] ［比較例Ｉ－１］

先ず、保護膜形成剤としてシランカップリング剤であるＮ，Ｎ－ジメチルアミノトリメチルシラン〔$(CH_3)_3SiN(CH_3)_2$〕；０．０１ｇ、溶媒として、水；５０ｇ、ＤＧＥＥＡ；４９．９９ｇを混合し、１８時間撹拌して、保護膜形成剤濃度が１００質量ｐｐｍ、水濃度が５０質量％の保護膜形成用薬液を得た。続いて、実施例Ｉ－１と同様の方法で、窒化チタン膜付きウェハの洗浄及び表面処理を行った。評価結果は表２に示すとおり、表面処理後の接触角は１０°となり、撥水性付与効果は見られなかった。

[0168] ［比較例Ｉ－２］

比較例Ｉ－１の保護膜形成用薬液を用い、実施例Ｉ－５４と同様の方法で、ルテニウム膜付きウェハの洗浄及び表面処理を行った。評価結果は表２に示

すとおり、表面処理後の接触角は１６°となり、撥水性付与効果は見られなかった。

[0169] 次に、本発明の第２の見地に関する実施例II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、実施例II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。

＜実施例II＞

[0170] 詳細を下記に述べる。以下では、ウェハ表面に形成された保護膜の接触角評価方法、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。

[0171] 〔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。

[0172] ［実施例II-１］

（ｉ－１）保護膜形成用薬液の調製

撥水性保護膜形成剤としてオクタデシルホスホン酸〔$C_{18}H_{37}P(O)(OH)_2$〕；０．００２ｇ、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）；９９．９９８ｇを混合し、１８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０．００２質量％の保護膜形成用薬液を得た。

[0173] （ｉ－２）窒化チタン膜付きウェハの洗浄

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（以降「ｉＰＡ」と記載する）に１分間浸漬した。

[0174] （ｉ－３）窒化チタン膜付きウェハ表面への保護膜形成用薬液による表面処理

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）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分間浸漬させることにより該ウェハ表面に保護膜を形成させた。なお、本作業によって、保護膜形成用薬液の総量に対して１質量％のｉＰＡが保護膜形成用薬液に混入された。その後、後洗浄工程として、該窒化チタン膜付きウェハをｉＰＡに１０秒間浸漬し、乾燥工程として、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。

[0175] （ｉ－４）再使用性の評価

上記「（ｉ－３）窒化チタン膜付きウェハ表面への保護膜形成用薬液による表面処理」後の保護膜形成用薬液に、（ｉ－３）で用いたものとは異なるロットのウェハを浸漬して表面処理する作業を４回行った。これにより、保護膜形成用薬液の総量に対して合計で５質量％のｉＰＡが保護膜形成用薬液に混入された。

[0176] 初めのロットで表面処理されて得られた窒化チタン膜付きウェハを上記「ウェハ表面に形成された保護膜の接触角評価」に記載した要領で評価したところ、表３に示すとおり、表面処理前の初期接触角が１０°未満であったものが、表面処理後の接触角は１０６°となり、優れた撥水性付与効果を示した。また、５回目のロットで表面処理されて得られたウェハも、接触角は１０６°となり、再利用できることが確認できた。

[0177]

[表3]

	保護膜形成用薬液			ウェハ	保護膜形成用薬液に混入された溶媒	処理前の接触角[°]	表面処理後の接触角[°]	
	保護膜形成剤	保護膜形成剤濃度[質量%]	溶媒				1回目	5回目
実施例II-1	$C_{18}H_{37}P(O)(OH)_2$	0.002	PGMEA	TiN	iPA	<10	106	106
実施例II-2	$C_{12}H_{25}P(O)(OH)_2$	0.005	PGMEA	TiN	水	<10	98	98
実施例II-3	$C_{10}H_{21}P(O)(OH)_2$	0.005	PGMEA	TiN	水	<10	96	96
実施例II-4	$C_{10}H_{21}P(O)(OH)_2$	0.005	iPA	TiN	水	<10	64	64
実施例II-5	$C_{10}H_{21}P(O)(OH)_2$	0.005	水	TiN	水	<10	96	96
実施例II-6	$C_8H_{17}P(O)(OH)_2$	0.03	PGMEA	TiN	水	<10	94	94
実施例II-7	$C_8H_{17}P(O)(OH)_2$	0.03	iPA	TiN	水	<10	63	63
実施例II-8	$C_8H_{17}P(O)(OH)_2$	0.03	水	TiN	水	<10	94	94
実施例II-9	$C_8H_{17}P(O)(OH)_2$	0.03	PGMEA	TiN	iPA	<10	94	90
実施例II-10	$C_8H_{17}P(O)(OH)_2$	0.03	iPA	TiN	iPA	<10	63	63
実施例II-11	$C_8H_{17}P(O)(OH)_2$	0.03	水	TiN	iPA	<10	94	94
実施例II-12	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.01	DGEEA	TiN	水	<10	108	108
実施例II-13	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.01	PGMEA	TiN	水	<10	108	108
実施例II-14	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.01	iPA	TiN	水	<10	96	96
実施例II-15	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.01	水	TiN	水	<10	110	110
実施例II-16	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.01	DGEEA	TiN	iPA	<10	108	102
実施例II-17	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.01	PGMEA	TiN	iPA	<10	108	104
実施例II-18	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.01	iPA	TiN	iPA	<10	96	96
実施例II-19	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.01	水	TiN	iPA	<10	110	110
実施例II-20	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.1	iPA	TiN	水	<10	100	100
実施例II-21	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.1	DGEEA/iPA	TiN	水	<10	104	104
実施例II-22	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.1	DGEEA/水	TiN	水	<10	110	110
実施例II-23	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.1	水/PGME	TiN	水	<10	110	110
実施例II-24	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.1	水/iPA	TiN	水	<10	110	110
実施例II-25	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.1	iPA	TiN	iPA	<10	110	110
実施例II-26	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.1	DGEEA/iPA	TiN	iPA	<10	104	102
実施例II-27	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.1	DGEEA/水	TiN	iPA	<10	110	108
実施例II-28	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.1	水/PGME	TiN	iPA	<10	110	108
実施例II-29	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.1	水/iPA	TiN	iPA	<10	110	108
実施例II-30	$C_6H_{13}P(O)(OH)_2$	0.05	PGMEA	TiN	水	<10	88	88
実施例II-31	$C_6H_{13}P(O)(OH)_2$	0.05	水	TiN	水	<10	90	90
実施例II-32	$C_6H_{13}P(O)(OH)_2$	0.05	PGMEA	TiN	iPA	<10	88	82
実施例II-33	$C_6H_{13}P(O)(OH)_2$	0.05	水	TiN	iPA	<10	90	88
実施例II-34	$C_4H_9P(O)(OH)_2$	0.1	PGMEA	TiN	水	<10	64	64
実施例II-35	$C_6H_5P(O)(OH)_2$	0.1	PGMEA	TiN	水	<10	62	62
実施例II-36	$C_{14}H_{29}NH_2$	0.1	PGMEA	TiN	iPA	<10	88	88
実施例II-37	$C_{12}H_{25}NH_2$	0.1	PGMEA	TiN	iPA	<10	84	84
実施例II-38	$C_6F_{13}-C_2H_4-NH_2$	0.1	PGMEA	TiN	水	<10	66	65
実施例II-39	$C_6F_{13}-C_2H_4-NH_2$	0.1	PGMEA	TiN	iPA	<10	66	66
実施例II-40	$C_8H_{17}NH_2$	1.0	PGMEA	TiN	iPA	<10	78	78

[0178] [実施例II-２～II-５０]

実施例II-１で用いた前処理工程２または３の洗浄液（表中で「保護膜形成用薬液に混入された溶媒」と記載する、なおこの溶媒が水の場合は前処理工程３を行わずに、前処理工程２の後に保護膜形成工程を行うことを意味する）、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を適宜変更して、ウェハの表面処理を行い、さらにその評価を行った。結果を表３およ

び表４に示す。

[0179] [表4]

	保護膜形成用薬液			ウェハ	保護膜形成用薬液に混入された溶媒	処理前の接触角[°]	表面処理後の接触角[°]	
	保護膜形成剤	保護膜形成剤濃度[質量%]	溶媒				1回目	5回目
実施例II-41	$C_8H_{17}NH_2$	1.0	iPA	TiN	iPA	<10	80	80
実施例II-42	$C_8H_{17}NH_2$	1.0	DGEEA	TiN	iPA	<10	80	80
実施例II-43	$C_8H_{17}NH_2$	1.0	DGEEA/水	TiN	iPA	<10	82	82
実施例II-44	$C_8H_{17}NH_2$	1.0	PGMEA	TiN	水	<10	78	78
実施例II-45	$C_8H_{17}NH_2$	1.0	iPA	TiN	水	<10	80	80
実施例II-46	$C_8H_{17}NH_2$	1.0	DGEEA	TiN	水	<10	80	80
実施例II-47	$C_8H_{17}NH_2$	1.0	DGEEA/水	TiN	水	<10	82	82
実施例II-48	$C_{12}H_{25}SH$	1.0	PGMEA	TiN	iPA	<10	78	76
実施例II-49	$C_8H_{17}COOH$	1.0	PGMEA	TiN	iPA	<10	76	76
実施例II-50	$C_8H_{17}COOH$	1.0	PGMEA	TiN	水	<10	76	76
実施例II-51	$C_{18}H_{37}P(O)(OH)_2$	0.002	PGMEA	W	iPA	<10	68	68
実施例II-52	$C_{12}H_{25}P(O)(OH)_2$	0.005	PGMEA	W	水	<10	60	60
実施例II-53	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.01	PGMEA	W	水	<10	70	70
実施例II-54	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.01	DGEEA	W	水	<10	70	70
実施例II-55	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.1	DGEEA/iPA	W	水	<10	74	74
実施例II-56	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.01	PGMEA	W	iPA	<10	70	68
実施例II-57	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.01	DGEEA	W	iPA	<10	70	68
実施例II-58	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.1	DGEEA/iPA	W	iPA	<10	74	74
実施例II-59	$C_{14}H_{29}NH_2$	0.1	PGMEA	W	iPA	<10	84	84
実施例II-60	$C_{12}H_{25}NH_2$	0.1	PGMEA	W	iPA	<10	80	80
実施例II-61	$C_6F_{13}-C_2H_4-NH_2$	0.1	PGMEA	W	水	<10	104	106
実施例II-62	$C_6F_{13}-C_2H_4-NH_2$	0.1	PGMEA	W	iPA	<10	104	104
実施例II-63	$C_8H_{17}NH_2$	1.0	PGMEA	W	水	<10	70	70
実施例II-64	$C_8H_{17}NH_2$	1.0	iPA	W	水	<10	70	70
実施例II-65	$C_8H_{17}NH_2$	1.0	DGEEA	W	水	<10	70	70
実施例II-66	$C_8H_{17}NH_2$	1.0	DGEEA/水	W	水	<10	70	70
実施例II-67	$C_8H_{17}NH_2$	1.0	PGMEA	W	iPA	<10	70	70
実施例II-68	$C_8H_{17}NH_2$	1.0	iPA	W	iPA	<10	70	70
実施例II-69	$C_8H_{17}NH_2$	1.0	DGEEA	W	iPA	<10	68	68
実施例II-70	$C_8H_{17}NH_2$	1.0	DGEEA/水	W	iPA	<10	70	70
実施例II-71	$C_{18}H_{37}P(O)(OH)_2$	0.002	PGMEA	Ru	iPA	<10	72	70
実施例II-72	$C_{12}H_{25}P(O)(OH)_2$	0.005	PGMEA	Ru	水	<10	64	62
実施例II-73	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.01	PGMEA	Ru	水	<10	78	74
実施例II-74	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.01	DGEEA	Ru	水	<10	78	76
実施例II-75	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.01	水	Ru	水	<10	60	60
実施例II-76	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.1	DGEEA/iPA	Ru	水	<10	78	76
実施例II-77	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.1	DGEEA/水	Ru	水	<10	74	74
実施例II-78	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.1	水/iPA	Ru	水	<10	62	62
実施例II-79	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.01	PGMEA	Ru	iPA	<10	78	72
実施例II-80	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.01	DGEEA	Ru	iPA	<10	78	78

[0180] なお、表中で、「$C_{12}H_{25}P(O)(OH)_2$」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、「$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$」はパーフルオロヘキシルエ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、「$C_4H_9P(O)(OH$

）$_2$」はブチルホスホン酸を意味し、「C_6H_5P（Ｏ）（ＯＨ）$_2$」はフェニルホスホン酸を意味する。また、「$C_{14}H_{29}NH_2$」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、「$C_6F_{13}-C_2H_4-NH_2$」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、「$C_{12}H_{25}SH$」はドデカンチオールを意味し、「C_8H_{17}ＣＯＯＨ」はノナン酸を意味する。また、「ＤＧＥＥＡ」は、ジエチレングリコールモノエチルエーテルを意味し、「ＤＧＥＥＡ／ｉＰＡ」は、ＤＧＥＥＡとｉＰＡを質量比で９５：５で混合した溶媒を意味し、「ＤＧＥＥＡ／水」は、ＤＧＥＥＡと水を質量比で９５：５で混合した溶媒を意味し、「水／ＰＧＭＥ」は、水とプロピレングリコールモノメチルエーテルを質量比で７０：３０で混合した溶媒を意味し、「水／ｉＰＡ」は、水とｉＰＡを質量比で７０：３０で混合した溶媒を意味する。

[0181] ［実施例II-５１］

（ii－１）保護膜形成用薬液の調製

撥水性保護膜形成剤としてオクタデシルホスホン酸〔$C_{18}H_{37}P$（Ｏ）（ＯＨ）$_2$〕；０．００２ｇ、溶媒としてＰＧＭＥＡ；９９．９９８ｇを混合し、１８時間撹拌して、保護膜形成剤濃度が０．００２質量％の保護膜形成用薬液を得た。

[0182] （ii－２）タングステン膜付きウェハの洗浄

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。

[0183] （ii－３）タングステン膜付きウェハ表面への保護膜形成用薬液による表面処理

保護膜形成工程として、タングステン膜付きウェハを、２０℃にて、上記「（ii－１）保護膜形成用薬液の調製」で調製した保護膜形成用薬液に、１０分間浸漬させた。なお、本作業によって、保護膜形成用薬液の総量に対し

て１質量％のｉＰＡが保護膜形成用薬液に混入された。その後、後洗浄工程として、該タングステン膜付きウェハをｉＰＡに１０秒間浸漬した。乾燥工程として、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。

[0184] （ii－４）再使用性の評価

上記「（ii－３）タングステン膜付きウェハ表面への保護膜形成用薬液による表面処理」後の保護膜形成用薬液に、（ii－３）で用いたものとは異なるロットのウェハを浸漬して表面処理する作業を４回行った。これにより、保護膜形成用薬液の総量に対して合計で５質量％のｉＰＡが保護膜形成用薬液に混入された。

[0185] 初めのロットで表面処理されて得られたタングステン膜付きウェハを上記「ウェハ表面に形成された保護膜の接触角評価」に記載した要領で評価したところ、表４に示すとおり、表面処理前の初期接触角が１０°未満であったものが、表面処理後の接触角は６８°となり、撥水性付与効果を示した。また、５回目のロットで表面処理されて得られたウェハも、接触角は６８°となり、再利用できることが確認できた。

[0186] ［実施例II-５２～II-７０］

実施例II-５１で用いた前処理工程２または３の洗浄液、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を適宜変更して、ウェハの表面処理を行い、さらにその評価を行った。結果を表４に示す。

[0187] ［実施例II-７１］

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。該ウェハを用いて実施例II-５１と同様に表面処理を行った。

[0188] 初めのロットで表面処理されて得られたルテニウム膜付きウェハを上記「ウェハ表面に形成された保護膜の接触角評価」に記載した要領で評価したと

ころ、表４に示すとおり、表面処理前の初期接触角が１０°未満であったものが、表面処理後の接触角は７２°となり、撥水性付与効果を示した。また、５回目のロットで表面処理されて得られたウェハも、接触角は７０°となり、再利用できることが確認できた。

[0189] ［実施例II-７２～II-９６］

実施例II-７１で用いた前処理工程２または３の洗浄液、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を適宜変更して、ウェハの表面処理を行い、さらにその評価を行った。結果を表４および表５に示す。

[0190] [表5]

	保護膜形成用薬液			ウェハ	保護膜形成用薬液に混入された溶媒	処理前の接触角[°]	表面処理後の接触角[°]	
	保護膜形成剤	保護膜形成剤濃度[質量%]	溶媒				1回目	5回目
実施例II-81	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.01	水	Ru	iPA	<10	60	60
実施例II-82	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.1	DGEEA/iPA	Ru	iPA	<10	78	78
実施例II-83	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.1	DGEEA/水	Ru	iPA	<10	74	74
実施例II-84	$C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$	0.1	水/iPA	Ru	iPA	<10	62	62
実施例II-85	$C_{14}H_{29}NH_2$	0.1	PGMEA	Ru	iPA	<10	96	96
実施例II-86	$C_{12}H_{25}NH_2$	0.1	PGMEA	Ru	iPA	<10	94	94
実施例II-87	$C_6F_{13}-C_2H_4-NH_2$	0.1	PGMEA	Ru	水	<10	104	104
実施例II-88	$C_6F_{13}-C_2H_4-NH_2$	0.1	PGMEA	Ru	iPA	<10	104	104
実施例II-89	$C_8H_{17}NH_2$	1.0	PGMEA	Ru	水	<10	90	88
実施例II-90	$C_8H_{17}NH_2$	1.0	iPA	Ru	水	<10	92	90
実施例II-91	$C_8H_{17}NH_2$	1.0	DGEEA	Ru	水	<10	90	88
実施例II-92	$C_8H_{17}NH_2$	1.0	DGEEA/水	Ru	水	<10	88	86
実施例II-93	$C_8H_{17}NH_2$	1.0	PGMEA	Ru	iPA	<10	90	90
実施例II-94	$C_8H_{17}NH_2$	1.0	iPA	Ru	iPA	<10	92	92
実施例II-95	$C_8H_{17}NH_2$	1.0	DGEEA	Ru	iPA	<10	90	90
実施例II-96	$C_8H_{17}NH_2$	1.0	DGEEA/水	Ru	iPA	<10	88	88
比較例II-1	$(CH_3)_3SiN(CH_3)_2$	5	PGMEA	TiN	水	<10	18	<10

[0191] ［比較例II-１］

保護膜形成剤としてＮ，Ｎ－ジメチルアミノトリメチルシラン〔$(CH_3)_3SiN(CH_3)_2$〕；５ｇ、溶媒としてＰＧＭＥＡ；９５ｇを混合し、約５分間撹拌して、保護膜形成剤濃度が５質量％の薬液を得た。本薬液を保護膜形成用薬液として用いた以外は、実施例II-２と同じとした。

[0192] 初めのロットで表面処理されて得られた窒化チタン膜付きウェハを上記「

ウェハ表面に形成された保護膜の接触角評価」に記載した要領で評価したところ、表５に示すとおり、表面処理前の初期接触角が１０°未満であったものが、表面処理後の接触角は１８°となり、撥水性付与効果は不十分であった。さらに、５回目のロットで表面処理されて得られたウェハは、接触角が１０°未満と初期と同等となり、撥水性付与効果が見られなかったことから、再利用もできないことが確認できた。

符号の説明

[0193] 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に保持された保護膜形成用薬液

９　凹部４に保持された液体

１０　保護膜

請求の範囲

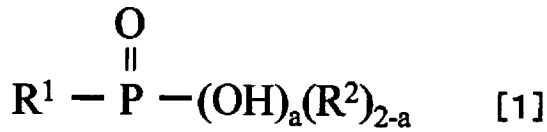
［請求項1］ 表面に凹凸パターンを形成され、該凹凸パターンの凹部表面にチタン、タングステン、アルミニウム、銅、スズ、タンタル、及び、ルテニウムからなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を有するウェハの、少なくとも前記凹部表面に撥水性保護膜を形成するための撥水性保護膜形成用薬液であり、

該薬液は、撥水性保護膜形成剤と水を含み、

前記撥水性保護膜形成剤が、下記一般式［１］で示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一つであり、

前記薬液中に含まれる溶媒の総量に対する水の濃度が５０質量％以上であることを特徴とする、撥水性保護膜形成用薬液。

［化12］

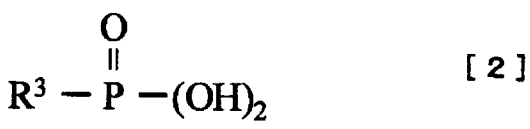


［1］

（式［１］中、R^1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^2は、それぞれ互いに独立して一部または全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が１乃至１８の炭化水素基を含む１価の有機基である。ａは、０乃至２の整数である。）

［請求項2］ 前記撥水性保護膜形成剤が、下記一般式［２］で示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一つ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。

［化13］



［2］

（式［２］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。）

[請求項3] 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、ルテニウムからなる群から選ばれる少なくとも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保護膜形成用薬液を保持する、撥水性保護膜形成工程、乾燥により凹凸パターンから液体を除去する、乾燥工程、保護膜を除去する、膜除去工程を有し、前記保護膜形成用薬液は、撥水性保護膜形成剤と水を含み、

前記撥水性保護膜形成剤が、下記一般式［１］で示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一つであり、

前記薬液中に含まれる溶媒の総量に対する水の濃度が５０質量％以上であることを特徴とする、ウェハの洗浄方法。

[化14]

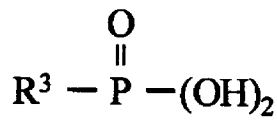
$$R^1-\overset{\overset{O}{\|}}{P}-(OH)_a(R^2)_{2-a} \qquad [1]$$

（式［１］中、R^1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^2は、それぞれ互いに独立して一部または全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が１乃至１８の炭化水素基を含む１価の有機基である。ａは、０乃至２の整数である。）

[請求項4] 撥水性保護膜形成工程より前に、前記凹凸パターンの少なくとも凹部に水系洗浄液を保持する水系洗浄工程を有す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。

[請求項5] 前記撥水性保護膜形成剤が、下記一般式［２］で示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一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。

［化15］



［２］

（式［２］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。）

［請求項6］ 前記ウェハが、凹凸パターンの少なくとも凹部表面に、チタンおよびルテニウムのうち少なくとも１つの元素を有するウェハ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］ 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、ルテニウムからなる群から選ばれる少なくとも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、

前記ウェハ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有する撥水性保護膜形成用薬液を、前記ウェハの少なくとも凹部に供し、該凹部表面に撥水性保護膜を形成する、撥水性保護膜形成工程、

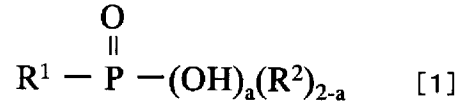
を有し、前記撥水性保護膜形成工程中に生じる余剰な撥水性保護膜形成用薬液、および／または、前記撥水性保護膜形成工程後の撥水性保護膜形成用薬液を回収し、再利用すること、および、前記撥水性保護膜形成剤が加水分解性の官能基を持たない化合物であることを特徴とする、ウェハの洗浄方法。

［請求項8］ 撥水性保護膜形成工程より前に、前記ウェハ表面を、水、および／または、アルコールを含む洗浄液で洗浄する工程を含むことを特徴とする、請求項７に記載のウェハの洗浄方法。

［請求項9］ 前記撥水性保護膜形成剤が下記一般式［１］乃至［６］で示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一つであることを特徴

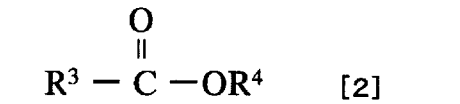
とする、請求項７または請求項８に記載のウェハの洗浄方法。

[化16]



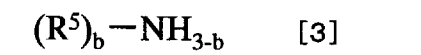
（式［１］中、R^1は、一部または全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が１乃至１８の１価の炭化水素基である。R^2は、それぞれ互いに独立して一部または全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が１乃至１８の炭化水素基を含む１価の有機基である。ａは、０乃至２の整数である。）

[化17]



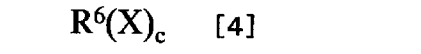
（式［２］中、R^3は、一部または全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が１乃至１８の１価の炭化水素基である。R^4は、水素基、または、一部または全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が１乃至８の１価の炭化水素基である。）

[化18]



（式［３］中、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価の炭化水素基である。ｂは、１乃至３の整数である。）

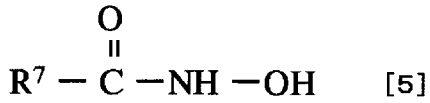
[化19]



（式［４］中、Ｘは、それぞれ互いに独立して、メルカプト基、また

は、アルデヒド基である。ｃは１乃至６の整数である。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価の炭化水素基であり、ｃ個の水素元素またはフッ素元素がＸ基に置換されたものである。）

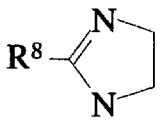
[化20]



[5]

（式［５］中、R^7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。）

[化21]

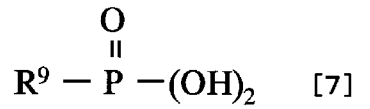


[6]

（式［６］中、R^8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。）

[請求項10] 前記撥水性保護膜形成剤が、下記一般式［７］および［８］で示される化合物、及びその塩化合物から選ばれる少なくとも一つであることを特徴とする、請求項７乃至請求項９のいずれかに記載のウェハの洗浄方法。

[化22]



[7]

（式［７］中、R^9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。）

［化23］

$$R^{10}—NH_2 \qquad [8]$$

（式［８］中、R^{10}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。）

［請求項11］ 前記ウェハが、凹凸パターンの少なくとも凹部表面に、チタン、ルテニウムおよびタングステンのうち少なくとも１つの元素を有するウェハであることを特徴とする、請求項７乃至請求項１０のいずれかに記載のウェハの洗浄方法。