明　細　書

発明の名称 ：

撥水性保護膜形成剤、撥水性保護膜形成用薬液と該薬液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] 半導体チップの製造では、成膜、リソグラフィやエッチングなどを経てシリコンウェハ表面に微細な凹凸パターンが形成され、その後、ウェハ表面を清浄なものとするために、水や有機溶媒を用いて洗浄がなされる。素子は、集積度を上げるために微細化がなされる方向にあり、凹凸パターンの間隔は益々狭くなってきている。このため、水を用いて洗浄し、水をウェハ表面から乾燥させるとき又は気液界面がパターンを通過するときに毛細管現象により、凹凸パターンが倒れるという問題が生じやすくなってきている。この問題は、特に凹凸のパターン間隔がより狭くなった、例えばラインアンドスペース形状のパターンのウェハの場合、線幅（凹部の幅）が２０ｎｍ台、１０ｎｍ台世代の半導体チップにおいてはより顕著になってきている。

[0003] パターンの倒れを防止しながらウェハ表面を洗浄する方法として、特許文献１は、ウェハ表面に残っている水をイソプロパノールなどに置換し、その後、乾燥させる方法を開示している。また、特許文献２には、シリコン系材料の凹凸形状パターンを形成したウェハ表面に、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、すなわち、ウェハ表面を水で洗浄した後、シリコンを含む凹凸パターン部に撥水性の保護膜を形成し、次いで水でリンスしてから乾燥を行う方法を開示している。この保護膜は最終的には除去される。水でリンスを行うときにパターン部が保護膜によって撥水化されて

いるので、凹凸パターンの倒れを抑制することに効果を生じている。この方法はアスペクト比が８以上のパターンに対しても効果があるとされている。

[0004] 特許文献３には、パターン倒れを抑制する手法として気液界面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。

[0005] また、特許文献４には、パターン倒れを抑制する手法として、レジストパターンを対象とする技術が開示されている。この手法は毛細管力を極限まで下げることによって、パターン倒れを抑制する手法である。しかし、この開示された技術はレジストパターンを対象としており、レジスト自体を改質するものであり、本用途に適用できるものではない。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５、６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

[0007] 特許文献1：特開２００３－４５８４３号公報

特許文献2：特許第４４０３２０２号明細書

特許文献3：特開２００８－１９８９５８号公報

特許文献4：特開平５－２９９３３６号公報

特許文献5：特開２０１０－１２９９３２号公報

特許文献6：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

[0008] 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

いパターンをもつ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、また、表面に凹凸パターンを有するウェハの凹凸パターン倒れを誘発しやすい洗浄工程を改善することを目的とした撥水性薬液等に関するものである。凹凸パターンの表面を撥水化することでパターン倒れを防止しようとする場合において、凹凸パターン表面に撥水性保護膜を形成するためには、凹凸パターン表面やウェハ表面に存在する水酸基などの反応活性点と、保護膜を形成する化合物とを結合させる必要がある。

しかしながら、凹凸パターンは、その種類に応じて元々の水酸基量が異なることや、水や酸などによる表面処理の条件により水酸基の形成されやすさが異なることから、単位面積あたりの水酸基量に違いが生じることがある。さらに近年はパターンの多様化に伴ってチタン、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、及びルテニウムからなる群から選ばれる少なくとも１種の物質を表面に有するウェハが用いられ始めている。

[0009] 凹凸パターンは、その材料の種類に応じて元々の水酸基量が異なることや、水などによる表面処理の条件により水酸基の形成されやすさが異なることから、単位面積あたりの水酸基量に違いが生じることがある。さらには、反応活性点である水酸基が結合する原子によっても、水酸基の反応性が異なってくる。前記物質のように、表面の水酸基量が少ない物質、表面に水酸基を形成しにくい物質あるいは表面に存在する水酸基の反応性が低い物質を、凹凸パターンの少なくとも凹部表面の一部に含むウェハの場合、特許文献２，５及び６に記載のいずれ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。

そこで本発明は、表面に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ケイ素元素を含むウェハ、又は、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、及びルテニウムからなる

群から選ばれる少なくとも１種の物質を含むウェハ（以降、これらを総称して単に「ウェハ」と記載する場合がある）の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）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）を提供すること、及び、前記薬液を用いて凹部表面に保護膜を形成することで、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前記ウェハの洗浄方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0010] 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。

[0011] 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。

[0012] $$P = 2 \times \gamma \times \cos\theta / S$$

（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。）

[0013] 本発明では、上記課題を克服するために、凹凸パターン表面に形成される撥水性保護膜の材料に着目した。つまり、本発明は、凹凸パターンやウェハの種類により、水酸基の形成しやすさに違いがあっても、効果的に撥水性を生じせしめるような剤、すなわち前記薬液中に含まれる保護膜形成剤によって保護膜を形成することで、生産ロット毎の洗浄条件の変更幅を低減し工業的に有利にウェハの洗浄を行うものである。また、本発明は、表面に水酸基を形成しにくい物質あるいは表面に存在する水酸基の反応性が低い物質を、

凹凸パターンの少なくとも凹部表面の一部に含むウェハであっても、前記凹部表面に効果的に撥水性を付与するものである。

[0014] 本発明者らは鋭意検討を行い、保護膜形成剤として、特定の疎水基を有するケイ素化合物を含有する薬液を用いることで、当該ウェハの凹凸パターン表面上に存在する水酸基の数量又は当該ウェハの凹凸パターン表面の材質に依存しにくく良好な撥水性を生じせしめる保護膜を形成し、パターン表面に効率的に洗浄が行えることを見出した。

[0015] 本発明における疎水基とは、無置換の炭化水素基、或いは炭化水素基中の水素元素の一部がハロゲン元素により置換された炭化水素基を示している。疎水基の疎水性は、前記炭化水素基中の炭素数が多いほど強くなる。さらには、炭化水素基中の水素元素の一部がハロゲン元素により置換された炭化水素基の場合、疎水基の疎水性が強くなる場合がある。特に、置換するハロゲン元素がフッ素元素であれば、疎水基の疎水性が強くなり、置換するフッ素元素数が多いほど、疎水基の疎水性が強くなる。

[0016] すなわち、以下の［発明１］～［発明１４］に記載する発明を提供する。

[0017] ［発明１］

表面に凹凸パターンを有し、該凹凸パターンの少なくとも凹部表面にケイ素元素を含む物質を含むウェハ、又は、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、及びルテニウムからなる群から選ばれる少なくとも１種の物質を含むウェハの洗浄時に、前記ウェハの少なくとも凹部表面に保護膜を形成するための撥水性保護膜形成剤であり、前記剤が下記一般式［１］で表されるケイ素化合物である。

[化1]

$$R^1_aSiX_{4-a} \qquad [1]$$

[0018] ［式中、R^1は、それぞれ互いに独立して、水素基、又は炭素数が１～１８の無置換もしくはハロゲン原子が置換した炭化水素基であり、それぞれ互いに

独立したR[1]の合計炭素数は、６以上であり、Ｘは、それぞれ互いに独立して、ケイ素元素と結合する元素が窒素である１価の官能基、ケイ素元素と結合する元素が酸素である１価の官能基、及び、ハロゲン基から選ばれる少なくとも１つの基であり、ａは１～３の整数である。］

［発明２］

表面に凹凸パターンを有し、該凹凸パターンの少なくとも凹部表面に窒化ケイ素を含むウェハの洗浄時に、前記ウェハの少なくとも凹部表面に保護膜を形成するための撥水性保護膜形成剤であり、前記剤が下記一般式［１］で表されるケイ素化合物である。

［化2］

$$R^1_aSiX_{4-a} \qquad [1]$$

［0019］［式中、R[1]は、それぞれ互いに独立して、水素基、又は炭素数が１～１８の無置換もしくはハロゲン原子が置換した炭化水素基であり、それぞれ互いに独立したR[1]の合計炭素数は、６以上であり、Ｘは、それぞれ互いに独立して、ケイ素元素と結合する元素が窒素である１価の官能基、ケイ素元素と結合する元素が酸素である１価の官能基、及び、ハロゲン基から選ばれる少なくとも１つの基であり、ａは１～３の整数である。］

［発明３］

表面に凹凸パターンを有し、該凹凸パターンの少なくとも凹部表面にチタン、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、及びルテニウムからなる群から選ばれる少なくとも１種の物質を含むウェハの洗浄時に、前記ウェハの少なくとも凹部表面に保護膜を形成するための撥水性保護膜形成剤であり、前記剤が下記一般式［１］で表されるケイ素化合物である。

［化3］

$$R^1_aSiX_{4-a} \qquad [1]$$

[0020] ［式中、R^1は、それぞれ互いに独立して、水素基、又は炭素数が１～１８の無置換もしくはハロゲン原子が置換した炭化水素基であり、それぞれ互いに独立したR^1の合計炭素数は、６以上であり、Ｘは、それぞれ互いに独立して、ケイ素元素と結合する元素が窒素である１価の官能基、ケイ素元素と結合する元素が酸素である１価の官能基、及び、ハロゲン基から選ばれる少なくとも１つの基であり、ａは１～３の整数である。］

［発明４］

一般式［１］で表されるケイ素化合物が、下記一般式［４］で表される、請求項１乃至請求項３のいずれかに記載の撥水性保護膜形成剤。

［化4］

$$R^3_aR^4_bSiX_{4-a-b} \qquad [4]$$

［式中、R^3は、それぞれ互いに独立して、炭素数が１～１８の１以上の水素元素がフッ素元素に置換された炭化水素基、R^4は、それぞれ互いに独立して、水素基、又は炭素数が１～１８の炭化水素基であり、式［４］のR^3、及びR^4中に含まれる炭素数の合計が６以上であり、Ｘは、それぞれ互いに独立して、ケイ素元素と結合する元素が窒素である１価の官能基、ケイ素元素と結合する元素が酸素である１価の官能基、及び、ハロゲン基から選ばれる少なくとも１つの基であり、ａは１～３の整数、ｂは０～２の整数であり、ａとｂの合計は１～３である。］

［発明５］

一般式［１］で表されるケイ素化合物が下記一般式［２］で表される、発明１乃至発明３のいずれかに記載の撥水性保護膜形成剤。

［化5］

$$R^1_3SiX \qquad [2]$$

[0021] ［式中、R^1、Ｘはそれぞれ一般式［１］と同様である。］

［発明６］

一般式［１］で表されるケイ素化合物が下記一般式［３］で表される、発明１乃至発明３のいずれかに記載の撥水性保護膜形成剤。

［化6］

$$R^2(CH_3)_2SiX \qquad [3]$$

［0022］［式中、R^2は炭素数が４～１８の無置換、もしくはハロゲン原子が置換した炭化水素基であり、Ｘは一般式［１］と同様である。］

［発明７］

前記ケイ素化合物中のR^1、R^2、またはR^3が、５以上のフッ素原子を含有している、発明１乃至発明６のいずれかに記載の撥水性保護膜形成剤。

［発明８］

発明１乃至発明７のいずれかに記載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。

［0023］［発明９］

酸を含有する、発明８に記載の撥水性保護膜形成用薬液。

［0024］［発明１０］

前記撥水性保護膜形成剤が、該撥水性保護膜形成用薬液の総量１００質量％に対して０．１～５０質量％となるように混合されてなる、発明８又は発明９に記載の撥水性保護膜形成用薬液。

［0025］［発明１１］

表面に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にケイ素元素を含む物質を含むウェハ、又は、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、及びルテニウムからなる群から選ばれる少なくとも１種の物質を含むウェハの洗浄方法であって、以下に示す工程、

前記ウェハ表面を水系洗浄液で洗浄する、水系洗浄液洗浄工程、

前記ウェハの少なくとも凹部に撥水性保護膜形成用薬液を保持し、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、

ウェハ表面の液体を除去する、液体除去工程、

前記凹部表面から撥水性保護膜を除去する、撥水性保護膜除去工程、

を含み、撥水性保護膜形成工程において発明８乃至発明１０のいずれかに記載の撥水性保護膜形成用薬液を用いる。

[0026] ［発明１２］

前記ウェハが、該凹凸パターンの少なくとも凹部表面に窒化ケイ素を含むウェハである、発明１１に記載のウェハの洗浄方法。

[0027] ［発明１３］

前記ウェハが、該凹凸パターンの少なくとも凹部表面にチタン、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、及びルテニウムからなる群から選ばれる少なくとも１種の物質を含むウェハである、発明１１に記載のウェハの洗浄方法。

[0028] ［発明１４］

撥水性保護膜除去工程が、ウェハ表面を光照射すること、ウェハを加熱すること、ウェハ表面をプラズマ照射すること、ウェハ表面をオゾン曝露すること、及び、ウェハをコロナ放電することから選ばれる少なくとも１つの処理方法で行われる、発明１１乃至発明１３のいずれかに記載のウェハの洗浄方法。

[0029] 本発明において、撥水性保護膜とは、該凹凸パターンの少なくとも凹部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。

発明の効果

[0030] 本発明の撥水性保護膜形成剤を用いることで、ウェハの洗浄過程において、良好な撥水性を示す保護膜が形成され、凹凸パターン表面上に存在する水酸基の数量依存性を低減させることに奏功する。本発明を適用すれば、凹凸パターンの倒れを防止しながらウェハを安定的に洗浄でき、生産ロットに応じた洗浄条件の変更を少なくすることに奏功する。

[0031] また、本発明の洗浄方法を用いると、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、前期洗浄方法、及び、前記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、表面の材質が異なる多品種のウェハの洗浄にも対応できるため、ウェハの種類に応じた洗浄条件の変更を軽減することに奏功する。

図面の簡単な説明

[0032] [図1]表面が凹凸パターン２を有する面とされたウェハ１の概略平面図である。

[図2]図１中のａ－ａ’断面の一部を示したものである。

[図3]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を示している。

[図4]撥水性保護膜１０が形成された凹部４に液体９が保持された状態の模式図を示す図である。

発明を実施するための形態

[0033] 以下、本発明につき説明する。まず、本発明で提供する撥水性保護膜形成剤は、表面に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にケイ素元素を含む物質を含むウェハ、又は、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、及びルテニウムからなる群から選ばれる少なくとも１種の物質を含むウェハの洗浄時に、前記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ための撥水性保護膜形成剤であり、前記剤は下記一般式［１］で表されるケイ素化合物である。

[化7]

$$R^1_aSiX_{4-a} \qquad [1]$$

[0034] [式中、R^1は、それぞれ互いに独立して、水素基、又は炭素数が１～１８の無置換もしくはハロゲン原子が置換した炭化水素基であり、それぞれ互いに独立したR^1の合計炭素数は、６以上であり、Ｘは、それぞれ互いに独立して、ケイ素元素と結合する元素が窒素である１価の官能基、ケイ素元素と結合する元素が酸素である１価の官能基、及び、ハロゲン基から選ばれる少なくとも１つの基であり、ａは１～３の整数である。]

[0035] 例えば、酸化ケイ素表面には、反応活性点である水酸基（シラノール基）が豊富に存在するが、一般的に、窒素ケイ素やポリシリコン、或いは、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、及びルテニウム等の物質表面には、水酸基が形成しにくく、また、存在する水酸基の反応性が低い。このように量が少ない、あるいは反応性が低い水酸基に対して、従来のシランカップリング剤を反応させても表面に充分な撥水性を付与することは困難である。しかし、疎水性基が、強い疎水性を有する基であれば、優れた撥水性を付与することが可能である。

[0036] 前記ケイ素化合物のR^1で表される炭化水素基は疎水性基であり、疎水性基が大きなもので保護膜を形成すると、処理した後のウェハ表面は良好な撥水性を示す。R^1の合計炭素数が、６以上であれば、該ウェハの単位面積あたりの水酸基数量が少なくても、十分に撥水性能を生ぜせしめる撥水膜を形成することができる。

[0037] 一般式［１］で示されるケイ素化合物としては、例えば、$C_4H_9(CH_3)_2SiCl$、$C_5H_{11}(CH_3)_2SiCl$、$C_6H_{13}(CH_3)_2SiCl$、$C_7H_{15}(CH_3)_2SiCl$、$C_8H_{17}(CH_3)_2SiCl$、$C_9H_{19}(CH_3)_2SiCl$、$C_{10}H_{21}(CH_3)_2SiCl$、$C_{11}H_{23}(CH_3)_2SiCl$、$C_{12}H_{25}(CH_3)_2SiCl$、$C_{13}H_{27}(CH_3)_2SiCl$、$C_{14}H_{29}(CH_3)_2SiCl$、$C_{15}H_{31}(CH_3)_2SiCl$、$C_{16}H_{33}(CH_3)_2SiCl$、$C_{17}H_{35}(CH_3)_2SiCl$、$C_{18}H_{37}($

$CH_3)_2SiCl$、$C_5H_{11}(CH_3)HSiCl$、$C_6H_{13}(CH_3)HSiCl$、$C_7H_{15}(CH_3)HSiCl$、$C_8H_{17}(CH_3)HSiCl$、$C_9H_{19}(CH_3)HSiCl$、$C_{10}H_{21}(CH_3)HSiCl$、$C_{11}H_{23}(CH_3)HSiCl$、$C_{12}H_{25}(CH_3)HSiCl$、$C_{13}H_{27}(CH_3)HSiCl$、$C_{14}H_{29}(CH_3)HSiCl$、$C_{15}H_{31}(CH_3)HSiCl$、$C_{16}H_{33}(CH_3)HSiCl$、$C_{17}H_{35}(CH_3)HSiCl$、$C_{18}H_{37}(CH_3)HSiCl$、$C_2F_5C_2H_4(CH_3)_2SiCl$、$C_3F_7C_2H_4(CH_3)_2SiCl$、$C_4F_9C_2H_4(CH_3)_2SiCl$、$C_5F_{11}C_2H_4(CH_3)_2SiCl$、$C_6F_{13}C_2H_4(CH_3)_2SiCl$、$C_7F_{15}C_2H_4(CH_3)_2SiCl$、$C_8F_{17}C_2H_4(CH_3)_2SiCl$、$(C_2H_5)_3SiCl$、$C_3H_7(C_2H_5)_2SiCl$、$C_4H_9(C_2H_5)_2SiCl$、$C_5H_{11}(C_2H_5)_2SiCl$、$C_6H_{13}(C_2H_5)_2SiCl$、$C_7H_{15}(C_2H_5)_2SiCl$、$C_8H_{17}(C_2H_5)_2SiCl$、$C_9H_{19}(C_2H_5)_2SiCl$、$C_{10}H_{21}(C_2H_5)_2SiCl$、$C_{11}H_{23}(C_2H_5)_2SiCl$、$C_{12}H_{25}(C_2H_5)_2SiCl$、$C_{13}H_{27}(C_2H_5)_2SiCl$、$C_{14}H_{29}(C_2H_5)_2SiCl$、$C_{15}H_{31}(C_2H_5)_2SiCl$、$C_{16}H_{33}(C_2H_5)_2SiCl$、$C_{17}H_{35}(C_2H_5)_2SiCl$、$C_{18}H_{37}(C_2H_5)_2SiCl$、$(C_4H_9)_3SiCl$、$C_5H_{11}(C_4H_9)_2SiCl$、$C_6H_{13}(C_4H_9)_2SiCl$、$C_7H_{15}(C_4H_9)_2SiCl$、$C_8H_{17}(C_4H_9)_2SiCl$、$C_9H_{19}(C_4H_9)_2SiCl$、$C_{10}H_{21}(C_4H_9)_2SiCl$、$C_{11}H_{23}(C_4H_9)_2SiCl$、$C_{12}H_{25}(C_4H_9)_2SiCl$、$C_{13}H_{27}(C_4H_9)_2SiCl$、$C_{14}H_{29}(C_4H_9)_2SiCl$、$C_{15}H_{31}(C_4H_9)_2SiCl$、$C_{16}H_{33}(C_4H_9)_2SiCl$、$C_{17}H_{35}(C_4H_9)_2SiCl$、$C_{18}H_{37}(C_4H_9)_2SiCl$、$CF_3C_2H_4(C_4H_9)_2SiCl$、$C_2F_5C_2H_4(C_4H_9)_2SiCl$、$C_3F_7C_2H_4(C_4H_9)_2SiCl$、$C_4F_9C_2H_4(C_4H_9)_2SiCl$、$C_5F_{11}C_2H_4(C_4H_9)_2SiCl$、$C_6F_{13}C_2H_4(C_4H_9)_2SiCl$、$C_7F_{15}C_2H_4(C_4H_9)_2SiCl$、$C_8F_{17}C_2H_4(C_4H_9)_2SiCl$、$C_5H_{11}(CH_3)SiCl_2$、$C_6H_{13}(CH_3)SiCl_2$、$C_7H_{15}(CH_3)SiCl_2$、$C_8H_{17}(CH_3)SiCl_2$、$C_9H_{19}(CH_3)SiCl_2$、$C_{10}H_{21}(CH_3)SiCl_2$、$C_{11}H_{23}(CH_3)SiCl_2$、$C_{12}H_{25}(CH_3)SiCl_2$、$C_{13}H_{27}(CH_3)SiCl_2$、$C_{14}H_{29}(CH_3)SiCl_2$、$C_{15}H_{31}(CH_3)SiCl_2$、$C_{16}H_{33}$

$(CH_3)SiCl_2$、$C_{17}H_{35}(CH_3)SiCl_2$、$C_{18}H_{37}(CH_3)SiCl_2$、$C_3F_7C_2H_4(CH_3)SiCl_2$、$C_4F_9C_2H_4(CH_3)SiCl_2$、$C_5F_{11}C_2H_4(CH_3)SiCl_2$、$C_6F_{13}C_2H_4(CH_3)SiCl_2$、$C_7F_{15}C_2H_4(CH_3)SiCl_2$、$C_8F_{17}C_2H_4(CH_3)SiCl_2$、$C_6H_{13}SiCl_3$、$C_7H_{15}SiCl_3$、$C_8H_{17}SiCl_3$、$C_9H_{19}SiCl_3$、$C_{10}H_{21}SiCl_3$、$C_{11}H_{23}SiCl_3$、$C_{12}H_{25}SiCl_3$、$C_{13}H_{27}SiCl_3$、$C_{14}H_{29}SiCl_3$、$C_{15}H_{31}SiCl_3$、$C_{16}H_{33}SiCl_3$、$C_{17}H_{35}SiCl_3$、$C_{18}H_{37}SiCl_3$、$C_4F_9C_2H_4SiCl_3$、$C_5F_{11}C_2H_4SiCl_3$、$C_6F_{13}C_2H_4SiCl_3$、$C_7F_{15}C_2H_4SiCl_3$、$C_8F_{17}C_2H_4SiCl_3$などのクロロシラン系化合物が挙げられる。

[0038] また、例えば、$C_4H_9(CH_3)_2SiOCH_3$、$C_5H_{11}(CH_3)_2SiOCH_3$、$C_6H_{13}(CH_3)_2SiOCH_3$、$C_7H_{15}(CH_3)_2SiOCH_3$、$C_8H_{17}(CH_3)_2SiOCH_3$、$C_9H_{19}(CH_3)_2SiOCH_3$、$C_{10}H_{21}(CH_3)_2SiOCH_3$、$C_{11}H_{23}(CH_3)_2SiOCH_3$、$C_{12}H_{25}(CH_3)_2SiOCH_3$、$C_{13}H_{27}(CH_3)_2SiOCH_3$、$C_{14}H_{29}(CH_3)_2SiOCH_3$、$C_{15}H_{31}(CH_3)_2SiOCH_3$、$C_{16}H_{33}(CH_3)_2SiOCH_3$、$C_{17}H_{35}(CH_3)_2SiOCH_3$、$C_{18}H_{37}(CH_3)_2SiOCH_3$、$C_5H_{11}(CH_3)HSiOCH_3$、$C_6H_{13}(CH_3)HSiOCH_3$、$C_7H_{15}(CH_3)HSiOCH_3$、$C_8H_{17}(CH_3)HSiOCH_3$、$C_9H_{19}(CH_3)HSiOCH_3$、$C_{10}H_{21}(CH_3)HSiOCH_3$、$C_{11}H_{23}(CH_3)HSiOCH_3$、$C_{12}H_{25}(CH_3)HSiOCH_3$、$C_{13}H_{27}(CH_3)HSiOCH_3$、$C_{14}H_{29}(CH_3)HSiOCH_3$、$C_{15}H_{31}(CH_3)HSiOCH_3$、$C_{16}H_{33}(CH_3)HSiOCH_3$、$C_{17}H_{35}(CH_3)HSiOCH_3$、$C_{18}H_{37}(CH_3)HSiOCH_3$、$C_2F_5C_2H_4(CH_3)_2SiOCH_3$、$C_3F_7C_2H_4(CH_3)_2SiOCH_3$、$C_4F_9C_2H_4(CH_3)_2SiOCH_3$、$C_5F_{11}C_2H_4(CH_3)_2SiOCH_3$、$C_6F_{13}C_2H_4(CH_3)_2SiOCH_3$、$C_7F_{15}C_2H_4(CH_3)_2SiOCH_3$、$C_8F_{17}C_2H_4(CH_3)_2SiOCH_3$、$(C_2H_5)_3SiOCH_3$、$C_3H_7(C_2H_5)_2SiOCH_3$、$C_4H_9(C_2H_5)_2SiOCH_3$、$C_5H_{11}(C_2H_5)_2SiOCH_3$、$C_6H_{13}(C_2H_5)_2SiOCH_3$、$C_7H_{15}(C_2H_5)_2SiOCH_3$、$C_8H_{17}(C_2H_5)_2SiOCH_3$、$C_9H_{19}(C_2H_5)_2SiOCH_3$、$C_{10}H_{21}(C_2H_5)_2Si$

OCH_3、$C_{11}H_{23}(C_2H_5)_2SiOCH_3$、$C_{12}H_{25}(C_2H_5)_2SiOCH_3$、$C_{13}H_{27}(C_2H_5)_2SiOCH_3$、$C_{14}H_{29}(C_2H_5)_2SiOCH_3$、$C_{15}H_{31}(C_2H_5)_2SiOCH_3$、$C_{16}H_{33}(C_2H_5)_2SiOCH_3$、$C_{17}H_{35}(C_2H_5)_2SiOCH_3$、$C_{18}H_{37}(C_2H_5)_2SiOCH_3$、$(C_4H_9)_3SiOCH_3$、$C_5H_{11}(C_4H_9)_2SiOCH_3$、$C_6H_{13}(C_4H_9)_2SiOCH_3$、$C_7H_{15}(C_4H_9)_2SiOCH_3$、$C_8H_{17}(C_4H_9)_2SiOCH_3$、$C_9H_{19}(C_4H_9)_2SiOCH_3$、$C_{10}H_{21}(C_4H_9)_2SiOCH_3$、$C_{11}H_{23}(C_4H_9)_2SiOCH_3$、$C_{12}H_{25}(C_4H_9)_2SiOCH_3$、$C_{13}H_{27}(C_4H_9)_2SiOCH_3$、$C_{14}H_{29}(C_4H_9)_2SiOCH_3$、$C_{15}H_{31}(C_4H_9)_2SiOCH_3$、$C_{16}H_{33}(C_4H_9)_2SiOCH_3$、$C_{17}H_{35}(C_4H_9)_2SiOCH_3$、$C_{18}H_{37}(C_4H_9)_2SiOCH_3$、$C_5H_{11}(CH_3)Si(OCH_3)_2$、$C_6H_{13}(CH_3)Si(OCH_3)_2$、$C_7H_{15}(CH_3)Si(OCH_3)_2$、$C_8H_{17}(CH_3)Si(OCH_3)_2$、$C_9H_{19}(CH_3)Si(OCH_3)_2$、$C_{10}H_{21}(CH_3)Si(OCH_3)_2$、$C_{11}H_{23}(CH_3)Si(OCH_3)_2$、$C_{12}H_{25}(CH_3)Si(OCH_3)_2$、$C_{13}H_{27}(CH_3)Si(OCH_3)_2$、$C_{14}H_{29}(CH_3)Si(OCH_3)_2$、$C_{15}H_{31}(CH_3)Si(OCH_3)_2$、$C_{16}H_{33}(CH_3)Si(OCH_3)_2$、$C_{17}H_{35}(CH_3)Si(OCH_3)_2$、$C_{18}H_{37}(CH_3)Si(OCH_3)_2$、$C_3F_7C_2H_4(CH_3)Si(OCH_3)_2$、$C_4F_9C_2H_4(CH_3)Si(OCH_3)_2$、$C_5F_{11}C_2H_4(CH_3)Si(OCH_3)_2$、$C_6F_{13}C_2H_4(CH_3)Si(OCH_3)_2$、$C_7F_{15}C_2H_4(CH_3)Si(OCH_3)_2$、$C_8F_{17}C_2H_4(CH_3)Si(OCH_3)_2$、$C_6H_{13}Si(OCH_3)_3$、$C_7H_{15}Si(OCH_3)_3$、$C_8H_{17}Si(OCH_3)_3$、$C_9H_{19}Si(OCH_3)_3$、$C_{10}H_{21}Si(OCH_3)_3$、$C_{11}H_{23}Si(OCH_3)_3$、$C_{12}H_{25}Si(OCH_3)_3$、$C_{13}H_{27}Si(OCH_3)_3$、$C_{14}H_{29}Si(OCH_3)_3$、$C_{15}H_{31}Si(OCH_3)_3$、$C_{16}H_{33}Si(OCH_3)_3$、$C_{17}H_{35}Si(OCH_3)_3$、$C_{18}H_{37}Si(OCH_3)_3$、$C_4F_9C_2H_4Si(OCH_3)_3$、$C_5F_{11}C_2H_4Si(OCH_3)_3$、$C_6F_{13}C_2H_4Si(OCH_3)_3$、$C_7F_{15}C_2H_4Si(OCH_3)_3$、$C_8F_{17}C_2H_4Si(OCH_3)_3$、$C_4H_9(CH_3)_2SiOC_2H_5$、$C_5H_{11}(CH_3)_2SiOC_2H_5$、$C_6H_{13}(CH_3)_2SiOC_2H_5$、$C_7H_{15}(CH_3)_2SiOC_2H_5$、$C_8H_{17}(CH_3)_2SiOC_2H_5$、$C_9H_{19}(CH_3)_2SiOC_2H$

$_5$、$C_{10}H_{21}(CH_3)_2SiOC_2H_5$、$C_{11}H_{23}(CH_3)_2SiOC_2H_5$、$C_{12}H_{25}(CH_3)_2SiOC_2H_5$、$C_{13}H_{27}(CH_3)_2SiOC_2H_5$、$C_{14}H_{29}(CH_3)_2SiOC_2H_5$、$C_{15}H_{31}(CH_3)_2SiOC_2H_5$、$C_{16}H_{33}(CH_3)_2SiOC_2H_5$、$C_{17}H_{35}(CH_3)_2SiOC_2H_5$、$C_{18}H_{37}(CH_3)_2SiOC_2H_5$、$C_2F_5C_2H_4(CH_3)_2SiOC_2H_5$、$C_3F_7C_2H_4(CH_3)_2SiOC_2H_5$、$C_4F_9C_2H_4(CH_3)_2SiOC_2H_5$、$C_5F_{11}C_2H_4(CH_3)_2SiOC_2H_5$、$C_6F_{13}C_2H_4(CH_3)_2SiOC_2H_5$、$C_7F_{15}C_2H_4(CH_3)_2SiOC_2H_5$、$C_8F_{17}C_2H_4(CH_3)_2SiOC_2H_5$、$(C_2H_5)_3SiOC_2H_5$、$C_3H_7(C_2H_5)_2SiOC_2H_5$、$C_4H_9(C_2H_5)_2SiOC_2H_5$、$C_5H_{11}(C_2H_5)_2SiOC_2H_5$、$C_6H_{13}(C_2H_5)_2SiOC_2H_5$、$C_7H_{15}(C_2H_5)_2SiOC_2H_5$、$C_8H_{17}(C_2H_5)_2SiOC_2H_5$、$C_9H_{19}(C_2H_5)_2SiOC_2H_5$、$C_{10}H_{21}(C_2H_5)_2SiOC_2H_5$、$C_{11}H_{23}(C_2H_5)_2SiOC_2H_5$、$C_{12}H_{25}(C_2H_5)_2SiOC_2H_5$、$C_{13}H_{27}(C_2H_5)_2SiOC_2H_5$、$C_{14}H_{29}(C_2H_5)_2SiOC_2H_5$、$C_{15}H_{31}(C_2H_5)_2SiOC_2H_5$、$C_{16}H_{33}(C_2H_5)_2SiOC_2H_5$、$C_{17}H_{35}(C_2H_5)_2SiOC_2H_5$、$C_{18}H_{37}(C_2H_5)_2SiOC_2H_5$、$(C_4H_9)_3SiOC_2H_5$、$C_5H_{11}(C_4H_9)_2SiOC_2H_5$、$C_6H_{13}(C_4H_9)_2SiOC_2H_5$、$C_7H_{15}(C_4H_9)_2SiOC_2H_5$、$C_8H_{17}(C_4H_9)_2SiOC_2H_5$、$C_9H_{19}(C_4H_9)_2SiOC_2H_5$、$C_{10}H_{21}(C_4H_9)_2SiOC_2H_5$、$C_{11}H_{23}(C_4H_9)_2SiOC_2H_5$、$C_{12}H_{25}(C_4H_9)_2SiOC_2H_5$、$C_{13}H_{27}(C_4H_9)_2SiOC_2H_5$、$C_{14}H_{29}(C_4H_9)_2SiOC_2H_5$、$C_{15}H_{31}(C_4H_9)_2SiOC_2H_5$、$C_{16}H_{33}(C_4H_9)_2SiO_2H_5$、$C_{17}H_{35}(C_4H_9)_2SiOC_2H_5$、$C_{18}H_{37}(C_4H_9)_2SiOC_2H_5$、$C_5H_{11}(CH_3)Si(OC_2H_5)_2$、$C_6H_{13}(CH_3)Si(OC_2H_5)_2$、$C_7H_{15}(CH_3)Si(OC_2H_5)_2$、$C_8H_{17}(CH_3)Si(OC_2H_5)_2$、$C_9H_{19}(CH_3)Si(OC_2H_5)_2$、$C_{10}H_{21}(CH_3)Si(OC_2H_5)_2$、$C_{11}H_{23}(CH_3)Si(OC_2H_5)_2$、$C_{12}H_{25}(CH_3)Si(OC_2H_5)_2$、$C_{13}H_{27}(CH_3)Si(OC_2H_5)_2$、$C_{14}H_{29}(CH_3)Si(OC_2H_5)_2$、$C_{15}H_{31}(CH_3)Si(OC_2H_5)_2$、$C_{16}H_{33}(CH_3)Si(OC_2H_5)_2$、$C_{17}H_{35}(CH_3)Si(OC_2H_5)_2$、$C_{18}H_{37}(CH_3)Si(OC_2H_5)_2$、$C_3F_7C_2H_4(CH_3)Si(OC_2H_5)_2$、$C_4$

$F_9C_2H_4(CH_3)Si(OC_2H_5)_2$、$C_5F_{11}C_2H_4(CH_3)Si(OC_2H_5)_2$、$C_6F_{13}C_2H_4(CH_3)Si(OC_2H_5)_2$、$C_7F_{15}C_2H_4(CH_3)Si(OC_2H_5)_2$、$C_8F_{17}C_2H_4(CH_3)Si(OC_2H_5)_2$、$C_6H_{13}Si(OC_2H_5)_3$、$C_7H_{15}Si(OC_2H_5)_3$、$C_8H_{17}Si(OC_2H_5)_3$、$C_9H_{19}Si(OC_2H_5)_3$、$C_{10}H_{21}Si(OC_2H_5)_3$、$C_{11}H_{23}Si(OC_2H_5)_3$、$C_{12}H_{25}Si(OC_2H_5)_3$、$C_{13}H_{27}Si(OC_2H_5)_3$、$C_{14}H_{29}Si(OC_2H_5)_3$、$C_{15}H_{31}Si(OC_2H_5)_3$、$C_{16}H_{33}Si(OC_2H_5)_3$、$C_{17}H_{35}Si(OC_2H_5)_3$、$C_{18}H_{37}Si(OC_2H_5)_3$、$C_4F_9C_2H_4Si(OC_2H_5)_3$、$C_5F_{11}C_2H_4Si(OC_2H_5)_3$、$C_6F_{13}C_2H_4Si(OC_2H_5)_3$、$C_7F_{15}C_2H_4Si(OC_2H_5)_3$、$C_8F_{17}C_2H_4Si(OC_2H_5)_3$などのアルコキシシラン系化合物が挙げられる。

[0039] また、例えば、$C_4H_9(CH_3)_2SiNCO$、$C_5H_{11}(CH_3)_2SiNCO$、$C_6H_{13}(CH_3)_2SiNCO$、$C_7H_{15}(CH_3)_2SiNCO$、$C_8H_{17}(CH_3)_2SiNCO$、$C_9H_{19}(CH_3)_2SiNCO$、$C_{10}H_{21}(CH_3)_2SiNCO$、$C_{11}H_{23}(CH_3)_2SiNCO$、$C_{12}H_{25}(CH_3)_2SiNCO$、$C_{13}H_{27}(CH_3)_2SiNCO$、$C_{14}H_{29}(CH_3)_2SiNCO$、$C_{15}H_{31}(CH_3)_2SiNCO$、$C_{16}H_{33}(CH_3)_2SiNCO$、$C_{17}H_{35}(CH_3)_2SiNCO$、$C_{18}H_{37}(CH_3)_2SiNCO$、$C_2F_5C_2H_4(CH_3)_2SiNCO$、$C_3F_7C_2H_4(CH_3)_2SiNCO$、$C_4F_9C_2H_4(CH_3)_2SiNCO$、$C_5F_{11}C_2H_4(CH_3)_2SiNCO$、$C_6F_{13}C_2H_4(CH_3)_2SiNCO$、$C_7F_{15}C_2H_4(CH_3)_2SiNCO$、$C_8F_{17}C_2H_4(CH_3)_2SiNCO$、$(C_2H_5)_3SiNCO$、$C_3H_7(C_2H_5)_2SiNCO$、$C_4H_9(C_2H_5)_2SiNCO$、$C_5H_{11}(C_2H_5)_2SiNCO$、$C_6H_{13}(C_2H_5)_2SiNCO$、$C_7H_{15}(C_2H_5)_2SiNCO$、$C_8H_{17}(C_2H_5)_2SiNCO$、$C_9H_{19}(C_2H_5)_2SiNCO$、$C_{10}H_{21}(C_2H_5)_2SiNCO$、$C_{11}H_{23}(C_2H_5)_2SiNCO$、$C_{12}H_{25}(C_2H_5)_2SiNCO$、$C_{13}H_{27}(C_2H_5)_2SiNCO$、$C_{14}H_{29}(C_2H_5)_2SiNCO$、$C_{15}H_{31}(C_2H_5)_2SiNCO$、$C_{16}H_{33}(C_2H_5)_2SiNCO$、$C_{17}H_{35}(C_2H_5)_2SiNCO$、$C_{18}H_{37}(C_2H_5)_2SiNCO$、$(C_4H_9)_3SiNCO$、$C_5H_{11}(C_4H_9)_2SiNCO$、$C_6H_{13}(C_4H_9)_2SiNCO$、$C_7H_{15}(C_4H_9)_2SiNCO$、$C_8H_{17}(C_4H_9)_2SiNCO$、

$C_9H_{19}(C_4H_9)_2SiNCO$、$C_{10}H_{21}(C_4H_9)_2SiNCO$、$C_{11}H_{23}(C_4H_9)_2SiNCO$、$C_{12}H_{25}(C_4H_9)_2SiNCO$、$C_{13}H_{27}(C_4H_9)_2SiNCO$、$C_{14}H_{29}(C_4H_9)_2SiNCO$、$C_{15}H_{31}(C_4H_9)_2SiNCO$、$C_{16}H_{33}(C_4H_9)_2SiNCO$、$C_{17}H_{35}(C_4H_9)_2SiNCO$、$C_{18}H_{37}(C_4H_9)_2SiNCO$、$C_5H_{11}(CH_3)Si(NCO)_2$、$C_6H_{13}(CH_3)Si(NCO)_2$、$C_7H_{15}(CH_3)Si(NCO)_2$、$C_8H_{17}(CH_3)Si(NCO)_2$、$C_9H_{19}(CH_3)Si(NCO)_2$、$C_{10}H_{21}(CH_3)Si(NCO)_2$、$C_{11}H_{23}(CH_3)Si(NCO)_2$、$C_{12}H_{25}(CH_3)Si(NCO)_2$、$C_{13}H_{27}(CH_3)Si(NCO)_2$、$C_{14}H_{29}(CH_3)Si(NCO)_2$、$C_{15}H_{31}(CH_3)Si(NCO)_2$、$C_{16}H_{33}(CH_3)Si(NCO)_2$、$C_{17}H_{35}(CH_3)Si(NCO)_2$、$C_{18}H_{37}(CH_3)Si(NCO)_2$、$C_3F_7C_2H_4(CH_3)Si(NCO)_2$、$C_4F_9C_2H_4(CH_3)Si(NCO)_2$、$C_5F_{11}C_2H_4(CH_3)Si(NCO)_2$、$C_6F_{13}C_2H_4(CH_3)Si(NCO)_2$、$C_7F_{15}C_2H_4(CH_3)Si(NCO)_2$、$C_8F_{17}C_2H_4(CH_3)Si(NCO)_2$、$C_6H_{13}Si(NCO)_3$、$C_7H_{15}Si(NCO)_3$、$C_8H_{17}Si(NCO)_3$、$C_9H_{19}Si(NCO)_3$、$C_{10}H_{21}Si(NCO)_3$、$C_{11}H_{23}Si(NCO)_3$、$C_{12}H_{25}Si(NCO)_3$、$C_{13}H_{27}Si(NCO)_3$、$C_{14}H_{29}Si(NCO)_3$、$C_{15}H_{31}Si(NCO)_3$、$C_{16}H_{33}Si(NCO)_3$、$C_{17}H_{35}Si(NCO)_3$、$C_{18}H_{37}Si(NCO)_3$、$C_4F_9C_2H_4Si(NCO)_3$、$C_5F_{11}C_2H_4Si(NCO)_3$、$C_6F_{13}C_2H_4Si(NCO)_3$、$C_7F_{15}C_2H_4Si(NCO)_3$、$C_8F_{17}C_2H_4Si(NCO)_3$などのイソシアネートシラン系化合物が挙げられる。

[0040] また、例えば、$C_4H_9(CH_3)_2SiNH_2$、$C_5H_{11}(CH_3)_2SiNH_2$、$C_6H_{13}(CH_3)_2SiNH_2$、$C_7H_{15}(CH_3)_2SiNH_2$、$C_8H_{17}(CH_3)_2SiNH_2$、$C_9H_{19}(CH_3)_2SiNH_2$、$C_{10}H_{21}(CH_3)_2SiNH_2$、$C_{11}H_{23}(CH_3)_2SiNH_2$、$C_{12}H_{25}(CH_3)_2SiNH_2$、$C_{13}H_{27}(CH_3)_2SiNH_2$、$C_{14}H_{29}(CH_3)_2SiNH_2$、$C_{15}H_{31}(CH_3)_2SiNH_2$、$C_{16}H_{33}(CH_3)_2SiNH_2$、$C_{17}H_{35}(CH_3)_2SiNH_2$、$C_{18}H_{37}(CH_3)_2SiNH_2$、$C_2F_5C_2H_4(CH_3)_2SiNH_2$、$C_3F_7C_2H_4(CH_3)_2SiNH_2$、$C_4F_9C_2H_4(CH_3)_2$

$SiNH_2$、$C_5F_{11}C_2H_4(CH_3)_2SiNH_2$、$C_6F_{13}C_2H_4(CH_3)_2SiNH_2$、$C_7F_{15}C_2H_4(CH_3)_2SiNH_2$、$C_8F_{17}C_2H_4(CH_3)_2SiNH_2$、$[C_4H_9(CH_3)_2Si]_2NH$、$[C_5H_{11}(CH_3)_2Si]_2NH$、$[C_6H_{13}(CH_3)_2Si]_2NH$、$[C_7H_{15}(CH_3)_2Si]_2NH$、$[C_8H_{17}(CH_3)_2Si]_2NH$、$[C_9H_{19}(CH_3)_2Si]_2NH$、$[C_{10}H_{21}(CH_3)_2Si]_2NH$、$[C_{11}H_{23}(CH_3)_2Si]_2NH$、$[C_{12}H_{25}(CH_3)_2Si]_2NH$、$[C_{13}H_{27}(CH_3)_2Si]_2NH$、$[C_{14}H_{29}(CH_3)_2Si]_2NH$、$[C_{15}H_{31}(CH_3)_2Si]_2NH$、$[C_{16}H_{33}(CH_3)_2Si]_2NH$、$[C_{17}H_{35}(CH_3)_2Si]_2NH$、$[C_{18}H_{37}(CH_3)_2Si]_2NH$、$[C_2F_5C_2H_4(CH_3)_2Si]_2NH$、$[C_3F_7C_2H_4(CH_3)_2Si]_2NH$、$[C_4F_9C_2H_4(CH_3)_2Si]_2NH$、$[C_5F_{11}C_2H_4(CH_3)_2Si]_2NH$、$[C_6F_{13}C_2H_4(CH_3)_2Si]_2NH$、$[C_7F_{15}C_2H_4(CH_3)_2Si]_2NH$、$[C_8F_{17}C_2H_4(CH_3)_2Si]_2NH$、$[(C_2H_5)_3Si]_2NH$、$[C_3H_7(C_2H_5)_2Si]_2NH$、$[C_4H_9(C_2H_5)_2Si]_2NH$、$[C_5H_{11}(C_2H_5)_2Si]_2NH$、$[C_6H_{13}(C_2H_5)_2Si]_2NH$、$[C_7H_{15}(C_2H_5)_2Si]_2NH$、$[C_8H_{17}(C_2H_5)_2Si]_2NH$、$[C_9H_{19}(C_2H_5)_2Si]_2NH$、$[C_{10}H_{21}(C_2H_5)_2Si]_2NH$、$[C_{11}H_{23}(C_2H_5)_2Si]_2NH$、$[C_{12}H_{25}(C_2H_5)_2Si]_2NH$、$[C_{13}H_{27}(C_2H_5)_2Si]_2NH$、$[C_{14}H_{29}(C_2H_5)_2Si]_2NH$、$[C_{15}H_{31}(C_2H_5)_2Si]_2NH$、$[C_{16}H_{33}(C_2H_5)_2Si]_2NH$、$[C_{17}H_{35}(C_2H_5)_2Si]_2NH$、$[C_{18}H_{37}(C_2H_5)_2Si]_2NH$、$[C_4H_9(CH_3)_2Si]_3N$、$[C_5H_{11}(CH_3)_2Si]_3N$、$[C_6H_{13}(CH_3)_2Si]_3N$、$[C_7H_{15}(CH_3)_2Si]_3N$、$[C_8H_{17}(CH_3)_2Si]_3N$、$[C_9H_{19}(CH_3)_2Si]_3N$、$[C_{10}H_{21}(CH_3)_2Si]_3N$、$[C_{11}H_{23}(CH_3)_2Si]_3N$、$[C_{12}H_{25}(CH_3)_2Si]_3N$、$[C_{13}H_{27}(CH_3)_2Si]_3N$、$[C_{14}H_{29}(CH_3)_2Si]_3N$、$[C_{15}H_{31}(CH_3)_2Si]_3N$、$[C_{16}H_{33}(CH_3)_2Si]_3N$、$[C_{17}H_{35}(CH_3)_2Si]_3N$、$[C_{18}H_{37}(CH_3)_2Si]_3N$、$[C_4F_9C_2H_4(CH_3)_2Si]_3N$、$[C_5F_{11}C_2H_4(CH_3)_2Si]_3N$、$[C_6F_{13}C_2H_4(CH_3)_2Si]_3N$、$[C_7F_{15}C_2H_4(CH_3)_2Si]_3N$、$[C_8F_{17}C_2H_4(CH_3)_2Si]_3N$、$C_4H_9(CH_3)_2SiN(C$

$H_3)_2$、$C_5H_{11}(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$、$C_6H_{13}(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$、$C_7H_{15}(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$、$C_8H_{17}(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$、$C_9H_{19}(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$、$C_{10}H_{21}(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$、$C_{11}H_{23}(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$、$C_{12}H_{25}(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$、$C_{13}H_{27}(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$、$C_{14}H_{29}(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$、$C_{15}H_{31}(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$、$C_{16}H_{33}(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$、$C_{17}H_{35}(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$、$C_{18}H_{37}(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$、$C_5H_{11}(CH_3)HSiN(CH_3)_2$、$C_6H_{13}(CH_3)HSiN(CH_3)_2$、$C_7H_{15}(CH_3)HSiN(CH_3)_2$、$C_8H_{17}(CH_3)HSiN(CH_3)_2$、$C_9H_{19}(CH_3)HSiN(CH_3)_2$、$C_{10}H_{21}(CH_3)HSiN(CH_3)_2$、$C_{11}H_{23}(CH_3)HSiN(CH_3)_2$、$C_{12}H_{25}(CH_3)HSiN(CH_3)_2$、$C_{13}H_{27}(CH_3)HSiN(CH_3)_2$、$C_{14}H_{29}(CH_3)HSiN(CH_3)_2$、$C_{15}H_{31}(CH_3)HSiN(CH_3)_2$、$C_{16}H_{33}(CH_3$
$)HSiN(CH_3)_2$、$C_{17}H_{35}(CH_3)HSiN(CH_3)_2$、$C_{18}H_{37}(CH_3$
$)HSiN(CH_3)_2$、$C_2F_5C_2H_4(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$、$C_3F_7C_2H_4(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$、$C_4F_9C_2H_4(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$、$C_5F_{11}C_2H_4(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$、$C_6F_{13}C_2H_4(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$、$C_7F_{15}C_2H_4(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$、$C_8F_{17}C_2H_4(CH_3)_2SiN(CH_3$
$)_2$、$(C_2H_5)_3SiN(CH_3)_2$、$C_3H_7(C_2H_5)_2SiN(CH_3)_2$、$C_4H_9(C_2H_5)_2SiN(CH_3)_2$、$C_5H_{11}(C_2H_5)_2SiN(CH_3)_2$、$C_6H_{13}(C_2H_5)_2SiN(CH_3)_2$、$C_7H_{15}(C_2H_5)_2SiN(CH_3)_2$、$C_8H_{17}(C_2H_5)_2SiN(CH_3)_2$、$C_9H_{19}(C_2H_5)_2SiN(CH_3)_2$、$C_{10}H_{21}(C_2H_5)_2SiN(CH_3)_2$、$C_{11}H_{23}(C_2H_5)_2SiN(CH_3)_2$、$C_{12}H_{25}(C_2H_5)_2SiN(CH_3)_2$、$C_{13}H_{27}(C_2H_5)_2SiN(CH_3)_2$、$C_{14}H_{29}(C_2H_5)_2SiN(CH_3)_2$、$C_{15}H_{31}(C_2H_5)_2SiN(CH_3)_2$、$C_{16}H_{33}(C_2H_5)_2SiN(CH_3)_2$、$C_{17}H_{35}(C_2H_5)_2SiN(CH_3)_2$、$C_{18}H_{37}(C_2H_5)_2SiN(CH_3)_2$、$(C_4H_9)_3SiN(CH_3)_2$、$C_5H_{11}(C_4H_9)_2SiN(CH_3)_2$、$C_6H_{13}(C_4H_9)_2SiN(CH_3)_2$、$C_7H_{15}(C_4H_9)_2SiN(CH_3)_2$、$C_8H_{17}$

$(C_4H_9)_2SiN(CH_3)_2$、$C_9H_{19}(C_4H_9)_2SiN(CH_3)_2$、$C_{10}H_{21}(C_4H_9)_2SiN(CH_3)_2$、$C_{11}H_{23}(C_4H_9)_2SiN(CH_3)_2$、$C_{12}H_{25}(C_4H_9)_2SiN(CH_3)_2$、$C_{13}H_{27}(C_4H_9)_2SiN(CH_3)_2$、$C_{14}H_{29}(C_4H_9)_2SiN(CH_3)_2$、$C_{15}H_{31}(C_4H_9)_2SiN(CH_3)_2$、$C_{16}H_{33}(C_4H_9)_2SiN(CH_3)_2$、$C_{17}H_{35}(C_4H_9)_2SiN(CH_3)_2$、$C_{18}H_{37}(C_4H_9)_2SiN(CH_3)_2$、$C_5H_{11}(CH_3)Si[N(CH_3)_2]_2$、$C_6H_{13}(CH_3)Si[N(CH_3)_2]_2$、$C_7H_{15}(CH_3)Si[N(CH_3)_2]_2$、$C_8H_{17}(CH_3)Si[N(CH_3)_2]_2$、$C_9H_{19}(CH_3)Si[N(CH_3)_2]_2$、$C_{10}H_{21}(CH_3)Si[N(CH_3)_2]_2$、$C_{11}H_{23}(CH_3)Si[N(CH_3)_2]_2$、$C_{12}H_{25}(CH_3)Si[N(CH_3)_2]_2$、$C_{13}H_{27}(CH_3)Si[N(CH_3)_2]_2$、$C_{14}H_{29}(CH_3)Si[N(CH_3)_2]_2$、$C_{15}H_{31}(CH_3)Si[N(CH_3)_2]_2$、$C_{16}H_{33}(CH_3)Si[N(CH_3)_2]_2$、$C_{17}H_{35}(CH_3)Si[N(CH_3)_2]_2$、$C_{18}H_{37}(CH_3)Si[N(CH_3)_2]_2$、$C_3F_7C_2H_4(CH_3)Si[N(CH_3)_2]_2$、$C_4F_9C_2H_4(CH_3)Si[N(CH_3)_2]_2$、$C_5F_{11}C_2H_4(CH_3)Si[N(CH_3)_2]_2$、$C_6F_{13}C_2H_4(CH_3)Si[N(CH_3)_2]_2$、$C_7F_{15}C_2H_4(CH_3)Si[N(CH_3)_2]_2$、$C_8F_{17}C_2H_4(CH_3)Si[N(CH_3)_2]_2$、$C_6H_{13}Si[N(CH_3)_2]_3$、$C_7H_{15}Si[N(CH_3)_2]_3$、$C_8H_{17}Si[N(CH_3)_2]_3$、$C_9H_{19}Si[N(CH_3)_2]_3$、$C_{10}H_{21}Si[N(CH_3)_2]_3$、$C_{11}H_{23}Si[N(CH_3)_2]_3$、$C_{12}H_{25}Si[N(CH_3)_2]_3$、$C_{13}H_{27}Si[N(CH_3)_2]_3$、$C_{14}H_{29}Si[N(CH_3)_2]_3$、$C_{15}H_{31}Si[N(CH_3)_2]_3$、$C_{16}H_{33}Si[N(CH_3)_2]_3$、$C_{17}H_{35}Si[N(CH_3)_2]_3$、$C_{18}H_{37}Si[N(CH_3)_2]_3$、$C_4F_9C_2H_4Si[N(CH_3)_2]_3$、$C_5F_{11}C_2H_4Si[N(CH_3)_2]_3$、$C_6F_{13}C_2H_4Si[N(CH_3)_2]_3$、$C_7F_{15}C_2H_4Si[N(CH_3)_2]_3$、$C_8F_{17}C_2H_4Si[N(CH_3)_2]_3$、$C_4H_9(CH_3)_2SiN(C_2H_5)_2$、$C_5H_{11}(CH_3)_2SiN(C_2H_5)_2$、$C_6H_{13}(CH_3)_2SiN(C_2H_5)_2$、$C_7H_{15}(CH_3)_2SiN(C_2H_5)_2$、$C_8H_{17}(CH_3)_2SiN(C_2H_5)_2$、$C_9H_{19}(CH_3)_2SiN(C_2H_5)_2$、$C_{10}H_{21}(CH_3)_2SiN(C_2H_5)_2$、$C_{11}H_{23}(CH_3)_2SiN(C_2H_5)_2$、$C_{12}H_{25}(CH_3)_2SiN(C_2H_5$

$)_2$、$C_{13}H_{27}(CH_3)_2SiN(C_2H_5)_2$、$C_{14}H_{29}(CH_3)_2SiN(C_2H_5)_2$、$C_{15}H_{31}(CH_3)_2SiN(C_2H_5)_2$、$C_{16}H_{33}(CH_3)_2SiN(C_2H_5)_2$、$C_{17}H_{35}(CH_3)_2SiN(C_2H_5)_2$、$C_{18}H_{37}(CH_3)_2SiN(C_2H_5)_2$、$C_4F_9C_2H_4(CH_3)_2SiN(C_2H_5)_2$、$C_4F_9C_2H_4(CH_3)_2SiN(C_2H_5)_2$、$C_5F_{11}C_2H_4(CH_3)_2SiN(C_2H_5)_2$、$C_6F_{13}C_2H_4(CH_3)_2SiN(C_2H_5)_2$、$C_7F_{15}C_2H_4(CH_3)_2SiN(C_2H_5)_2$、$C_8F_{17}C_2H_4(CH_3)_2SiN(C_2H_5)_2$、$(C_2H_5)_3SiN(C_2H_5)_2$、$C_3H_7(C_2H_5)_2SiN(C_2H_5)_2$、$C_4H_9(C_2H_5)_2SiN(C_2H_5)_2$、$C_5H_{11}(C_2H_5)_2SiN(C_2H_5)_2$、$C_6H_{13}(C_2H_5)_2SiN(C_2H_5)_2$、$C_7H_{15}(C_2H_5)_2SiN(C_2H_5)_2$、$C_8H_{17}(C_2H_5)_2SiN(C_2H_5)_2$、$C_9H_{19}(C_2H_5)_2SiN(C_2H_5)_2$、$C_{10}H_{21}(C_2H_5)_2SiN(C_2H_5)_2$、$C_{11}H_{23}(C_2H_5)_2SiN(C_2H_5)_2$、$C_{12}H_{25}(C_2H_5)_2SiN(C_2H_5)_2$、$C_{13}H_{27}(C_2H_5)_2SiN(C_2H_5)_2$、$C_{14}H_{29}(C_2H_5)_2SiN(C_2H_5)_2$、$C_{15}H_{31}(C_2H_5)_2SiN(C_2H_5)_2$、$C_{16}H_{33}(C_2H_5)_2SiN(C_2H_5)_2$、$C_{17}H_{35}(C_2H_5)_2SiN(C_2H_5)_2$、$C_{18}H_{37}(C_2H_5)_2SiN(C_2H_5)_2$、$(C_4H_9)_3SiN(C_2H_5)_2$、$C_5H_{11}(C_4H_9)_2SiN(C_2H_5)_2$、$C_6H_{13}(C_4H_9)_2SiN(C_2H_5)_2$、$C_7H_{15}(C_4H_9)_2SiN(C_2H_5)_2$、$C_8H_{17}(C_4H_9)_2SiN(C_2H_5)_2$、$C_9H_{19}(C_4H_9)_2SiN(C_2H_5)_2$、$C_{10}H_{21}(C_4H_9)_2SiN(C_2H_5)_2$、$C_{11}H_{23}(C_4H_9)_2SiN(C_2H_5)_2$、$C_{12}H_{25}(C_4H_9)_2SiN(C_2H_5)_2$、$C_{13}H_{27}(C_4H_9)_2SiN(C_2H_5)_2$、$C_{14}H_{29}(C_4H_9)_2SiN(C_2H_5)_2$、$C_{15}H_{31}(C_4H_9)_2SiN(C_2H_5)_2$、$C_{16}H_{33}(C_4H_9)_2SiN(C_2H_5)_2$、$C_{17}H_{35}(C_4H_9)_2SiN(C_2H_5)_2$、$C_{18}H_{37}(C_4H_9)_2SiN(C_2H_5)_2$などのアミノシラン系化合物が挙げられる。

[0041] これらのケイ素化合物のうち、炭化水素基の水素原子がハロゲン原子で置換される場合、撥水性能を考慮すると置換するハロゲン原子としてはフッ素原子であること（つまり一般式［４］で表される化合物であること）が好ましい。フッ素原子が置換したケイ素化合物の中でも、５つ以上のフッ素原子を含有するものは優れた疎水性を示すため、特に表面に水酸基を形成しにく

い物質、あるいは表面に存在する水酸基の反応性が低いような、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、ルテニウムといった物質を含むウェハに対してより好ましい。

[0042] また、一般式［１］のＸで表される、ケイ素元素と結合する元素が窒素である１価の官能基は、炭素、水素、ホウ素、窒素、リン、酸素、硫黄、ケイ素、ゲルマニウム、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などから、構成される官能基であれば良く、例えば、－ＮＨＳｉ（CH_3）$_3$基、－ＮＨＳｉ（CH_3）$_2C_4H_9$基、－ＮＨＳｉ（CH_3）$_2C_8H_{17}$基、－Ｎ（CH_3）$_2$基、－Ｎ（C_2H_5）$_2$基、－Ｎ（C_3H_7）$_2$基、－Ｎ（CH_3）（C_2H_5）基、－ＮＨ（C_2H_5）基、－ＮＣＯ基、イミダゾール基、アセトアミド基などが挙げられる。

[0043] さらに、一般式［１］のＸで表される、ケイ素元素と結合する元素が酸素である１価の官能基は、炭素、水素、ホウ素、窒素、リン、酸素、硫黄、ケイ素、ゲルマニウム、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素の元素から構成される官能基であれば良く、例えば、－ＯCH_3基、－ＯC_2H_5基、－ＯC_3H_7基、－ＯＣＯCH_3基、－ＯＣＯＣF_3基などが挙げられる。

[0044] また、一般式［１］のＸで表される、ハロゲン基としては－Ｆ基、－Ｃｌ基、－Ｂｒ基、－Ｉ基などが挙げられる。なかでも－Ｃｌ基がより好ましい。

[0045] 前記一般式[１]のＸで表される基は、前記ウェハ表面の水酸基と反応して、該ケイ素化合物中のケイ素元素と該ウェハ表面との間に結合を形成することにより、保護膜を形成することができる。

[0046] 特に、前記の窒素ケイ素やポリシリコンは物質表面に存在する水酸基の量が少なく、前記ケイ素化合物との反応部位が少ない場合がある。しかしながら本発明のR^1で表される疎水性基が嵩高いものであり、また、R^1が優れた疎水性を有する基であれば、結果として優れた撥水性の保護膜を得ることが可能である。

[0047] また、前記のチタン、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、ルテニウムといった物質の表面に存在する水酸基は、前

記ケイ素化合物との反応性が低いため、該水酸基を完全に反応させることができない場合がある。そのような場合でも、R^1で表される疎水性基が嵩高いものであり、また、R^1が優れた疎水性を有する基であれば、結果として優れた撥水性の保護膜を得ることが可能である。

[0048] また、前記のチタン、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、ルテニウムといった物質が金属単体や窒化物の場合、酸化物の場合に比べて、該物質表面に存在する水酸基の量が少ないことがある。そのような場合でも、R^1で表される疎水性基が嵩高いものであり、また、R^1が優れた疎水性を有する基であれば、結果として優れた撥水性の保護膜を得ることが可能である。

[0049] また、一般式［１］及び一般式［４］のａは１～３の整数であればよいが、ａが１又は２である場合、前記撥水性保護膜形成剤、或いは前記薬液を長期保存すると、水分の混入などにより、ケイ素化合物の重合が発生し、保存可能期間が短くなる可能性がある。これを考慮すると、一般式［１］及び一般式［４］のａが３のものが好ましい。

[0050] また、一般式［１］で表されるケイ素化合物のうち、R^1が炭素数が４～１８の無置換もしくはハロゲン原子が置換した炭化水素基１個とメチル基２個からなるもの（つまり、一般式［３］で表される化合物）は、凹凸パターン表面やウェハ表面の水酸基との反応速度が速くなるので好ましい。これは、凹凸パターン表面やウェハ表面の水酸基と前記ケイ素化合物との反応において、疎水性基による立体障害が反応速度に大きな影響を与えるためであり、ケイ素元素に結合するアルキル鎖は最も長い一つを除く残り二つは短い方が好ましいからである。同様に、前記の一般式[４]のａとｂの合計が３のケイ素化合物のうち、ｂが２であり、R^4がいずれもメチル基であるケイ素化合物は、ウェハ表面の水酸基との反応性が高いので好ましい。

[0051] これらのことから、前述した一般式［１］で示されるケイ素化合物の中でも特に好ましい化合物としては、$C_4H_9(CH_3)_2SiCl$、$C_5H_{11}(CH_3)_2SiCl$、$C_6H_{13}(CH_3)_2SiCl$、$C_7H_{15}(CH_3)_2SiCl$、C_8H_{17}（C

$H_3)_2SiCl$、$C_9H_{19}(CH_3)_2SiCl$、$C_{10}H_{21}(CH_3)_2SiCl$、$C_{11}H_{23}(CH_3)_2SiCl$、$C_{12}H_{25}(CH_3)_2SiCl$、$C_{13}H_{27}(CH_3)_2SiCl$、$C_{14}H_{29}(CH_3)_2SiCl$、$C_{15}H_{31}(CH_3)_2SiCl$、$C_{16}H_{33}(CH_3)_2SiCl$、$C_{17}H_{35}(CH_3)_2SiCl$、$C_{18}H_{37}(CH_3)_2SiCl$、$C_2F_5C_2H_4(CH_3)_2SiCl$、$C_3F_7C_2H_4(CH_3)_2SiCl$、$C_4F_9C_2H_4(CH_3)_2SiCl$、$C_5F_{11}C_2H_4(CH_3)_2SiCl$、$C_6F_{13}C_2H_4(CH_3)_2SiCl$、$C_7F_{15}C_2H_4(CH_3)_2SiCl$、$C_8F_{17}C_2H_4(CH_3)_2SiCl$、$C_4H_9(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$、$C_5H_{11}(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$、$C_6H_{13}(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$、$C_7H_{15}(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$、$C_8H_{17}(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$、$C_9H_{19}(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$、$C_{10}H_{21}(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$、$C_{11}H_{23}(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$、$C_{12}H_{25}(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$、$C_{13}H_{27}(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$、$C_{14}H_{29}(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$、$C_{15}H_{31}(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$、$C_{16}H_{33}(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$、$C_{17}H_{35}(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$、$C_{18}H_{37}(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$、$C_2F_5C_2H_4(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$、$C_3F_7C_2H_4(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$、$C_4F_9C_2H_4(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$、$C_5F_{11}C_2H_4(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$、$C_6F_{13}C_2H_4(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$、$C_7F_{15}C_2H_4(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$、$C_8F_{17}C_2H_4(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$が挙げられる。

[0052] さらには、前記撥水性保護膜形成剤は、前記一般式［１］で表されるケイ素化合物を２種以上含有するものであっても良いし、前記一般式［１］で表されるケイ素化合物と前記一般式［１］で表されるケイ素化合物以外のケイ素化合物を含有するものであっても良い。

[0053] 次に本発明の撥水性保護膜形成用薬液について説明する。該薬液には、少なくとも前記撥水性保護膜形成剤が含有されていればよく、該薬液には溶媒として有機溶媒を用いることができる。該有機溶媒は、前記保護膜形成剤を溶解するものであれば良く、例えば、炭化水素類、エステル類、エーテル類、ケトン類、含ハロゲン溶媒、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、含窒素化合物溶媒などが好適に使用される。希釈する溶

媒として水を用いた場合、水により前記ケイ素化合物のＸで表される基が加水分解してシラノール基（Ｓｉ－ＯＨ）となり、発生したシラノール基同士が縮合反応することにより、前記ケイ素化合物同士が結合して２量体が生成する。この２量体は、ウェハ表面の水酸基との反応性が低いため、ウェハ表面を十分に撥水化できない、または撥水化に要する時間が長くなることから、水を溶媒として使用することは好ましくない。

[0054] さらに、前記ケイ素化合物は、プロトン性溶媒と反応しやすいため、前記有機溶媒として、非プロトン性溶媒を用いると、短時間でウェハ表面に撥水性を発現しやすくなるので特に好ましい。なお、非プロトン性溶媒は、非プロトン性極性溶媒と非プロトン性非極性溶媒の両方のことである。このような非プロトン性溶媒としては、炭化水素類、エステル類、エーテル類、ケトン類、含ハロゲン溶媒、スルホキシド系溶媒、水酸基を持たない多価アルコールの誘導体、Ｎ－Ｈ結合を持たない含窒素化合物溶媒が挙げられる。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などがあり、前記含ハロゲン溶媒の例としては、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（日本ゼオン株式会社製）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（旭硝子株式会社製）、Ｎｏｖｅｃ　ＨＦＥ－７１００

、Ｎｏｖｅｃ　ＨＦＥ－７２００、Ｎｏｖｅｃ７３００、Ｎｏｖｅｃ７６００（いずれもスリーエム社製）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、前記水酸基を持たない多価アルコール誘導体の例としては、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジアセテート、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチ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メチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテルなどがあり、Ｎ－Ｈ結合を持たない含窒素化合物溶媒の例としては、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、トリエチルアミン、ピリジンなどがある。

[0055] さらにまた、前記有機溶媒に不燃性のものを使うと、撥水性保護膜形成薬液が不燃性になる、あるいは、引火点が高くなるので好ましい。含ハロゲン溶媒は不燃性のものが多く、不燃性含ハロゲン溶媒は不燃性有機溶媒として好適に使用できる。

[0056] また、前記有機溶媒に極性溶媒を用いると、前記保護膜形成剤であるケイ

素化合物と、ウェハ表面の水酸基との反応が進行し易いので好ましい。

[0057] また、有機溶媒には、微量の水分であれば存在してもよい。ただし、この水分が溶媒に大量に含まれると、ケイ素化合物は該水分によって加水分解して反応性が低下することがある。このため、溶媒中の水分量は低くすることが好ましく、該水分量は、前記ケイ素化合物と混合したときに、該ケイ素化合物に対して、モル比で１モル倍未満とすることが好ましく、０．５モル倍未満にすることが特に好ましい。

[0058] 前記保護膜形成用薬液は、該薬液の総量１００質量％中に、前記撥水性保護膜形成剤が０．１～５０質量％となるように混合されていれば好ましく、より好適には該薬液の総量１００質量％に対して０．３～２０質量％混合されていれば良い。撥水性保護膜形成剤が０．１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、５０質量％より多い場合、洗浄後に撥水性保護膜形成剤由来の成分がウェハ表面に不純物として残留する懸念があることから好ましくない。また、撥水性保護膜形成剤の使用量が増すため、コスト的な観点から見ても好ましくない。

[0059] また、前記薬液には、前記ケイ素化合物と、ウェハ表面の水酸基との反応を促進させるために、触媒が添加されても良い。このような触媒として、トリフルオロ酢酸、無水トリフルオロ酢酸、ペンタフルオロプロピオン酸、無水ペンタフルオロプロピオン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、無水トリフルオロメタンスルホン酸、硫酸、塩化水素などの水を含まない酸、アンモニア、アルキルアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミン、トリエチレンジアミン、ジメチルアニリン、ピリジン、ピペラジン、Ｎ－アルキルモルホリンなどの塩基、硫化アンモニウム、酢酸カリウム、メチルヒドロキシアミン塩酸塩などの塩、および、スズ、アルミニウム、チタンなどの金属錯体や金属塩が好適に用いられる。特に、触媒効果を考慮すると、トリフルオロ酢酸、トリフルオロ酢酸無水物、トリフルオロメタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸無水物、硫酸、塩化水素などの酸が好ましく、当該の酸は水分を含んでいないことが好ましい。また、上記触媒は

反応により撥水性保護膜の一部を形成するものであってもよい。

[0060] 特に、一般式［１］における疎水性基R^1の炭素数が大きくなると、立体障害のためにウェハ表面の水酸基に対する該ケイ素化合物の反応性が低下する場合がある。この場合は、水を含まない酸を触媒として添加することで、ウェハ表面の水酸基と前記ケイ素化合物との反応が促進され、前記のような疎水性基による立体障害による反応速度の低下を補ってくれる場合がある。

[0061] 前記触媒の添加量は、前記ケイ素化合物の総量１００質量％に対して、０．０１～１００質量％が好ましい。添加量が少なくなると触媒効果が低下するので好ましくない。また、過剰に添加しても触媒効果は向上せず、ケイ素化合物よりも多くすると、逆に触媒効果が低下する場合もある。さらに、不純物としてウェハ表面に残留する懸念もある。このため、前記触媒添加量は、０．０１～１００質量％が好ましく、より好ましくは０．１～５０質量％、さらに好ましくは０．２～２０質量％であるである。

[0062] 本発明の薬液は、前記ケイ素化合物と前記触媒が最初から混合されて含まれる１液タイプでもよいし、前記ケイ素化合物を含む液と前記触媒を含む液の２液タイプとして、使用する際に混合するものであってもよい。

[0063] 続いて、本発明のウェハの洗浄方法について説明する。

[0064] 本発明の薬液を用いて洗浄するウェハは、一般的には、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を経たものを用いることが多い。

[0065] 前記前処理工程によって、ウェハ表面にパターンを形成できるのであればその方法は限定されない。一般的方法としては、ウェハ表面にレジストを塗布したのち、レジストマスクを介してレジストに露光し、露光されたレジスト、または、露光されなかったレジストをエッチング除去することによって所望の凹凸パターンを有するレジストを作製する。また、レジストにパターンを有するモールドを押し当てることでも、凹凸パターンを有するレジストを得ることができる。次に、ウェハをエッチングする。このとき、レジストパターンの凹の部分が選択的にエッチングされる。最後に、レジストを剥離すると、凹凸パタ

ーンを有するウェハが得られる。

[0066] なお、前記洗浄に用いるウェハは、ケイ素元素を含む物質を含むウェハ、又は、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、及びルテニウムからなる群から選ばれる少なくとも１種の物質を含むウェハを示している。前記ケイ素元素を含む物質を含むウェハとしては、シリコンウェハや、シリコンウェハ上に熱酸化法やＣＶＤ法、スパッタ法などにより酸化ケイ素膜が形成されたもの、あるいは、ＣＶＤ法やスパッタ法などにより窒化ケイ素膜やポリシリコン膜が形成されたもの、さらにはこれら窒化ケイ素膜やポリシリコン膜、或いはシリコンウェハ表面が自然酸化したものも含まれる。また、シリコンおよび／または酸化ケイ素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、及びウェハ上にケイ素元素を含む各種膜が形成されたものも、ウェハとして用いることができる。さらには、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ケイ素元素を含まないウェハ上に、ケイ素元素を含む各種膜が形成されたものであっても良い。なお、前記薬液はケイ素元素を含むウェハ表面、ウェハ上に形成されたケイ素元素を含む膜表面、及び前記ウェハ、或いは前記膜から形成されたケイ素元素を含む凹凸パターンの中のケイ素原子が存在する部分の表面に保護膜を形成し撥水化することができる。

[0067] 一般的に、表面に酸化ケイ素膜や酸化ケイ素部分を多く有するウェハにおいては該表面に反応活性点である水酸基が多数存在して、撥水性能を付与しやすい。一方、表面に窒化ケイ素膜や窒化ケイ素部分を多く有するウェハやポリシリコン膜やポリシリコン部分を多く有するウェハ、或いはシリコンウェハにおいては、該表面に水酸基が少なく、従来の技術では撥水性能を付与するのが難しかった。しかし、そのようなウェハであっても、本発明の薬液を用いるとウェハ表面に十分な撥水性を付与でき、ひいては洗浄時のパターン倒れを防止する効果を奏する。故に表面に酸化ケイ素膜や酸化ケイ素部分を多く有するウェハはもちろん、窒化ケイ素膜や窒化ケイ素部分を多く有するウェハやポリシリコン膜やポリシリコン部分を多く有するウェハ、或いは

シリコンウェハは本発明の薬液を適用するのにふさわしく、好ましい基材であり、中でも窒化ケイ素膜や窒化ケイ素部分を多く有するウェハが特に好ましい。

[0068] また、前記のチタン、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、及びルテニウムからなる群から選ばれる少なくとも１種の物質を含むウェハとしては、シリコンウェハ、シリコンおよび／またはシリカ（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、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、及びルテニウムの金属系の物質の層で被覆したもの、またはウェハ上に多層膜を形成し、そのうちの少なくとも１層が前記金属系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、該凹凸パターンの少なくとも一部が該金属系の物質となるものも含まれる。さらには、ウェハ上に凹凸パターンを形成し、その凹凸パターンの表面に前記金属系の物質の層を形成したものも含む。

[0069] 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ウェハ表面に形成したもの、あるいは、凹凸パターンを形成したときに、該凹凸パターンの少なくとも一部が該金属系の物質となるものも含まれる。なお、本発明の第２の形態に係る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。

[0070] 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にケイ素元素を含むものであって、

前記ウェハ表面を水系洗浄液で洗浄する、水系洗浄液洗浄工程

前記ウェハ表面の少なくとも凹部に撥水性保護膜形成用薬液を保持し

、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

ウェハ表面の液体を除去する、液体除去工程

前記凹部表面から撥水性保護膜を除去する、撥水性保護膜除去工程

を有する。

[0071] 前記水系洗浄液の例としては、水、あるいは、水に有機溶媒、酸、アルカリ、界面活性剤、過酸化水素、オゾンのうち少なくとも１種以上が混合された水を主成分（例えば、水の含有率が５０質量％以上）とするものが挙げられる。

[0072] 前記水系洗浄液による洗浄において、レジストを除去し、ウェハ表面のパーティクル等を除去した後に、乾燥等により水系洗浄液を除去する際に、凹部の幅が小さく、凸部のアスペクト比が大きいと、パターン倒れが生じやすくなる。該凹凸パターンは、図１及び図２に記すように定義される。図１は、表面が凹凸パターン２を有する面とされたウェハ１の概略平面図を示し、図２は図１中のａ－ａ’断面の一部を示したものである。凹部の幅５は、図２に示すように凸部３と凸部３の間隔で示され、凸部のアスペクト比は、凸部の高さ６を凸部の幅７で割ったもので表される。洗浄工程でのパターン倒れは、凹部の幅が７０ｎｍ以下、特には４５ｎｍ以下、アスペクト比が４以上、特には６以上のときに生じやすくなる。

[0073] さらに、水系洗浄液洗浄工程において、水系洗浄液が保持されて接触する、窒化ケイ素、ポリシリコン、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、及びルテニウムからなる群から選ばれる少なくとも１種の物質からなる部位では、水系洗浄液との接触により、表面の一部が酸化され、水酸基が形成される。この酸化は物質によってはわずかな場合もあるが、本発明で供する撥水性保護膜形成剤は強い疎水基をもつため、酸化されて形成された一部の水酸基と反応する撥水性保護膜形成剤が少量であっても、優れた撥水性保護膜を形成することが可能である。

[0074] このウェハ表面の酸化は、水系洗浄液が室温の純水であっても進行するが、水系洗浄液の酸性が強かったり、水系洗浄液の温度が高かったりすると、

より進行しやすいため、酸化を促進させる目的で水系洗浄液に酸を添加したり、水系洗浄液の温度を高くしても良い。さらには、酸化を促進させる目的で、過酸化水素やオゾンなどを添加しても良い。

[0075] 本発明のウェハの洗浄方法において、パターン倒れを発生させずに効率的に洗浄するためには、前記水系洗浄液洗浄工程から撥水性保護膜形成工程を、ウェハの少なくとも凹部に常に液体が保持された状態で行うことが好ましい。また、撥水性保護膜形成工程の後で、ウェハの凹部に保持された撥水性保護膜形成用薬液をその他の液体に置換する場合も、上記と同様にウェハの少なくとも凹部に常に液体が保持された状態で行うことが好ましい。なお、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水系洗浄液、前記薬液やその他の液体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水系洗浄液、前記薬液やその他の液体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。

[0076] 次に、撥水性保護膜形成工程について説明する。前記水系洗浄液洗浄工程から撥水性保護膜形成工程への移行は、水系洗浄液洗浄工程においてウェハの凹凸パターンの少なくとも凹部に保持されていた水系洗浄液から、撥水性保護膜形成用薬液に置換されることで行われる。この水系洗浄液から撥水性保護膜形成用薬液への置換においては、直接置換されても良いし、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）に一度以上置換された後に、撥水性保護膜形成用薬液に置換されても良い。前記洗浄液Ａの好ましい例としては、水、有機溶媒、水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種以上が混合されたもの等が挙げられる。また、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、含ハロゲン溶媒、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、含窒素化合物溶媒等が挙げられる。

[0077] 前記撥水性保護膜形成工程における撥水性保護膜の形成は、ウェハの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ことにより行われる。図３は、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。この撥水性保護膜形成工程の際に、撥水性保護膜形成用薬液が、凹凸パターン２が形成されたウェハ１に供される。この際、撥水性保護膜形成用薬液は図３に示したように少なくとも凹部４に保持された状態となり、凹部４の表面が撥水化される。なお、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。

[0078] また、保護膜形成工程では、薬液の温度を高くすると、より短時間で前記保護膜を形成しやすいが、撥水性保護膜形成用薬液の沸騰や蒸発などにより該薬液の安定性が損なわれる恐れがあるため、前記薬液は１０～１６０℃で保持されることが好ましく、特には１５～１２０℃が好ましい。

[0079] 撥水性保護膜形成剤により撥水化された凹部４に液体９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。凹部４の表面には撥水性保護膜形成剤により撥水性保護膜１０が形成されている。このとき凹部４に保持されている液体９は、前記薬液、該薬液から異なる洗浄液Ｂ（以降、単に「洗浄液Ｂ」と記載する場合がある）に置換した後の液体（洗浄液Ｂ）でもよいし、置換途中の液体（薬液と洗浄液の混合液）であってもよい。前記撥水性保護膜１０は、液体９が凹部４から除去されるときもウェハ表面に保持されている。

[0080] 前記洗浄液Ｂの好ましい例としては、水、有機溶媒、水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種以上

が混合されたもの等が挙げられる。また、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、含ハロゲン溶媒、スルホキシド系溶媒、アルコール類、多価アルコール類、多価アルコール類の誘導体、含窒素化合物溶媒等が挙げられる。

[0081] 前記凹凸パターンを有するウェハの凹部に液体が保持されると、該凹部に毛細管力が働く。この毛細管力の大きさは、以下に示される式で求められるＰの絶対値である。

[0082] Ｐ＝２×γ×ｃｏｓθ／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。）

図４の凹部４のように凹部表面に撥水性保護膜が存在すると、θが増大され、Ｐの絶対値が低減される。パターン倒れの抑制の観点から、Ｐの絶対値は小さいほど好ましく、除去される液体との接触角を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。

[0083] 図４のように、凹部表面に保護膜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６５～１１５°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、７０～１１０°が特に好ましい。また、例えば、線幅（凹部の幅）が４５ｎｍのラインアンドスペース形状のパターンのウェハの場合、毛細管力は２．１ＭＮ／m^2以下であることが好ましい。該毛細管力が２．１ＭＮ／m^2以下であれば、パターン倒れが発生し難いため好ましい。また、該毛細管力が小さくなると、パターン倒れは更に発生し難くなるため、該毛細管力は１．１ＭＮ／m^2以下が特に好ましい。さらに、洗浄液との接触角を９０°付近に調整して毛細管力を限りなく０．０ＭＮ／m^2に近づけることが理想的である。

[0084] 続いて、前記液体除去工程について説明する。なお、凹部に保持されている液体は、前記薬液、洗浄液Ｂ、または、該薬液と洗浄液Ｂの混合液である。前記液体を除去する方法として、自然乾燥、エアー乾燥、N_2ガス乾燥、ス

ピン乾燥法、ＩＰＡ（２－プロパノール）蒸気乾燥、マランゴニ乾燥、加熱乾燥、温風乾燥、真空乾燥などの周知の乾燥方法によって行うことが好ましい。前記液体を効率よく除去するために、保持された液体を排液して除去した後に、残った液体を乾燥させても良い。

[0085] 最後に、撥水性保護膜除去工程について説明する。前記撥水性保護膜を除去する場合、該保護膜中のＣ－Ｃ結合、Ｃ－Ｆ結合を切断することが有効である。その方法としては、前記結合を切断できるものであれば特に限定されないが、例えば、ウェハ表面を光照射すること、ウェハを加熱すること、ウェハをオゾン曝露すること、ウェハ表面にプラズマ照射すること、ウェハ表面にコロナ放電すること等が挙げられる。

[0086] 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。

[0087] 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を用いてもよい。また、光照射しながらウェハを加熱してもよい。

[0088] ウェハを加熱する場合、４００～７００℃、好ましくは、５００～７００℃でウェハの加熱を行うのが好ましい。この加熱時間は、１～６０分間、好ましくは１０～３０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。

[0089] 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。

[0090] 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しても良い。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。

[0091] 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

[0092] 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、本実施例では、前記保護膜形成用薬液の評価を中心に行った。

[0093] 凹凸パターンの凹部に働く毛細管力は、以下の式で表される。

[0094] $P = 2 \times \gamma \times \cos\theta / S$

（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。）

この式から明らかなようにパターン倒れを引き起こす毛細管力Ｐ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、前記式とウェハの凹凸撥水性保護膜１０の液滴の接触角の評価から毛細管力を導き出すことができる。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。

[0095] 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、サンプル基材の表面に数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。そのため、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。

[0096] 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。

[0097] ［実施例１］

実施例１では、酸化ケイ素及び窒化ケイ素の処理に関する検討を行った。酸化ケイ素及び窒化ケイ素の表面が平滑なウェハとして、それぞれ表面が平滑なシリコンウェハ上に酸化ケイ素層を有する「SiO_2膜付きシリコンウェハ」（表中でSiO_2と表記）、及び、表面が平滑なシリコンウェハ上に窒化ケイ素層を有する「ＳｉＮ膜付きシリコンウェハ」（表中でＳｉＮと表記）を用いた。

[0098] 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。

[0099] 〔本発明の保護膜形成用薬液が供されたウェハの評価方法〕

本発明の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。

[0100] （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を接触角計（協和界面科学製：ＣＡ－Ｘ型）で測定し接触角とした。ここでは保護膜の接触角が６５～１１５°の範囲であったものを合格とした。

[0101] （２）保護膜の除去性

以下の条件で低圧水銀灯のＵＶ光をサンプルに１分間照射、撥水性保護膜

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１０°以下となったものを合格とした。

[0102] ・ランプ：セン特殊光源製ＰＬ２００３Ｎ－１０

・照度：１５ｍＷ／ｃｍ^2（光源からサンプルまでの距離は１０ｍｍ）

（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、中心線平均面粗さ：Ｒａ（ｎｍ）を求めた。なお、Ｒａは、ＪＩＳ　Ｂ　０６０１で定義されている中心線平均粗さを測定面に対し適用して三次元に拡張したものであり、「基準面から指定面までの偏差の絶対値を平均した値」として次式で算出した。保護膜を除去した後のウェハ表面のＲａ値が１ｎｍ以下であれば、洗浄によってウェハ表面が浸食されていない、および、前記保護膜の残渣がウェハ表面にないとし、合格とした。

[0103] [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。

[0104] ［実施例１］

［実施例１－１］

（１）保護膜形成用薬液の調製

保護膜形成剤としてノナフルオロヘキシルジメチルクロロシラン〔C_4F_9（CH_2）$_2$（CH_3）$_2$ＳｉＣｌ〕；１ｇ、有機溶媒としてハイドロフルオロエーテル（スリーエム社製ＨＦＥ－７１００）；９６ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）；３ｇを混合し（前記有機溶

媒を表１中でＨＦＥ７１００／ＰＧＭＥＡと表記する）、約５分間撹拌して、保護膜形成用薬液の総量に対する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１質量％の保護膜形成用薬液を得た。

[0105] （２）ウェハの洗浄

平滑な酸化ケイ素膜付きシリコンウェハ（表面に厚さ１μｍの熱酸化膜層を有するシリコンウェハ）を１質量％のフッ酸水溶液に２分間浸漬し、次いで純水に１分間、２－プロパノールに１分間浸漬した。また、ＬＰ－ＣＶＤで作製した窒化ケイ素膜付きシリコンウェハ（表面に厚さ５０ｎｍの窒化ケイ素層を有するシリコンウェハ）を１質量％のフッ酸水溶液に２分間浸漬し、次いで純水に１分間、２８質量％アンモニア水：３０質量％過酸化水素水：水を１：１：５の体積比で混合し、ホットプレートで液温を７０℃とした洗浄液に１分間、純水に１分間、２－プロパノールに１分間浸漬した。

[0106] （３）ウェハ表面への保護膜形成用薬液による表面処理

前記酸化ケイ素膜付きシリコンウェハ、及び窒化ケイ素膜付きシリコンウェハを、それぞれ、上記「（１）保護膜形成用薬液の調製」で調製した保護膜形成用薬液に２０℃で１分間浸漬させた。その後、ウェハを２－プロパノールに１分間浸漬し、次いで、純水に１分間浸漬した。最後に、ウェハを純水から取出し、エアーを吹き付けて、表面の純水を除去した。

[0107] 得られた各ウェハを上記「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、酸化ケイ素膜付きシリコンウェハでは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１０１°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Ｒａ値は０．５ｎｍ未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらにＵＶ照射後に撥水性保護膜の残渣は残らないことが確認できた。

[0108] 一方、窒化ケイ素膜付きシリコンウェハでは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９４°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Ｒａ値は０．５ｎｍ未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらにＵＶ照射後に撥水性保護膜の残渣は残らないことが確認できた。

[0109] このように保護膜形成剤としてノナフルオロヘキシルジメチルクロロシラン〔$C_4F_9CH_2)_2(CH_3)_2SiCl$〕を用いると、表面に水酸基の多い酸化ケイ素膜付きシリコンウェハ、水酸基の少ない窒化ケイ素膜付きシリコンウェハのどちらに対しても良好な撥水性付与効果が得られ、効率的に洗浄が行えることを確認した。

[表1]

	保護膜形成用薬液					処理時間[min]	処理温度[℃]	評価結果(SiO_2)				評価結果(SiN)			
	保護膜形成剤	保護膜形成剤濃度[%]	触媒	触媒濃度[%]	有機溶媒			初期接触角[°]	表面処理後の接触角([°])	保護膜の除去性(接触角[°])	表面平滑性(Ra[nm])	初期接触角[°]	表面処理後の接触角([°])	保護膜の除去性(接触角[°])	表面平滑性(Ra[nm])
実施例 1-1	$C_4F_9(CH_2)_2(CH_3)_2SiCl$	1	-	-	HFE-7100/PGMEA	1	20	<10	101	<10	<0.5	<10	94	<10	<0.5
実施例 1-2	$C_4F_9(CH_2)_2(CH_3)_2SiCl$	1	-	-	CTFP/PGMEA	1	20	<10	103	<10	<0.5	<10	97	<10	<0.5
実施例 1-3	$C_4F_9(CH_2)_2(CH_3)_2SiCl$	1	-	-	DCTFP/PGMEA	1	20	<10	102	<10	<0.5	<10	95	<10	<0.5
実施例 1-4	$C_4H_9(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$	1	CF_3COOH	10	PGMEA	10	20	<10	87	<10	<0.5	<10	71	<10	<0.5
実施例 1-5	$C_4H_9(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$	1	$(CF_3CO)_2O$	10	PGMEA	10	20	<10	89	<10	<0.5	<10	73	<10	<0.5
実施例 1-6	$C_8H_{17}(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$	1	CF_3COOH	10	PGMEA	1	20	<10	102	<10	<0.5	<10	86	<10	<0.5
実施例 1-7	$C_8H_{17}(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$	3	CF_3COOH	3.3	PGMEA	1	20	<10	102	<10	<0.5	<10	87	<10	<0.5
実施例 1-8	$C_8H_{17}(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$	10	CF_3COOH	1	PGMEA	1	20	<10	104	<10	<0.5	<10	89	<10	<0.5
実施例 1-9	$C_8H_{17}(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$	1	CF_3COOH	30	PGMEA	1	20	<10	103	<10	<0.5	<10	85	<10	<0.5
実施例 1-10	$C_8H_{17}(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$	3	CF_3COOH	10	PGMEA	1	20	<10	103	<10	<0.5	<10	87	<10	<0.5
実施例 1-11	$C_8H_{17}(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$	1	CF_3COOH	10	PGMEA	10	20	<10	104	<10	<0.5	<10	91	<10	<0.5
実施例 1-12	$C_8H_{17}(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$	1	CF_3COOH	10	PGMEA	1	40	<10	101	<10	<0.5	<10	90	<10	<0.5
実施例 1-13	$C_8H_{17}(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$	1	CF_3COOH	10	HFE-7100/PGMEA	1	20	<10	102	<10	<0.5	<10	88	<10	<0.5
実施例 1-14	$C_8H_{17}(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$	1	CF_3COOH	10	CTFP/PGMEA	1	20	<10	100	<10	<0.5	<10	86	<10	<0.5
実施例 1-15	$C_8H_{17}(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$	1	CF_3COOH	10	DCTFP/PGMEA	1	20	<10	102	<10	<0.5	<10	88	<10	<0.5
実施例 1-16	$C_8H_{17}(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$	1	$(CF_3CO)_2O$	10	PGMEA	1	20	<10	102	<10	<0.5	<10	87	<10	<0.5
実施例 1-17	$C_8H_{17}(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$	3	$(CF_3CO)_2O$	3.3	PGMEA	1	20	<10	103	<10	<0.5	<10	88	<10	<0.5
実施例 1-18	$C_8H_{17}(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$	10	$(CF_3CO)_2O$	1	PGMEA	1	20	<10	101	<10	<0.5	<10	86	<10	<0.5
実施例 1-19	$C_8H_{17}(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$	1	$(CF_3CO)_2O$	30	PGMEA	1	20	<10	103	<10	<0.5	<10	87	<10	<0.5
実施例 1-20	$C_8H_{17}(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$	3	$(CF_3CO)_2O$	10	PGMEA	1	20	<10	104	<10	<0.5	<10	88	<10	<0.5
実施例 1-21	$C_8H_{17}(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$	1	$(CF_3CO)_2O$	10	PGMEA	10	20	<10	104	<10	<0.5	<10	87	<10	<0.5
実施例 1-22	$C_8H_{17}(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$	1	$(CF_3CO)_2O$	10	PGMEA	1	40	<10	102	<10	<0.5	<10	85	<10	<0.5
実施例 1-23	$C_8H_{17}(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$	1	$(CF_3CO)_2O$	10	HFE-7100/PGMEA	1	20	<10	103	<10	<0.5	<10	86	<10	<0.5
実施例 1-24	$C_8H_{17}(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$	1	$(CF_3CO)_2O$	10	CTFP/PGMEA	1	20	<10	101	<10	<0.5	<10	85	<10	<0.5
実施例 1-25	$C_8H_{17}(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$	1	$(CF_3CO)_2O$	10	DCTFP/PGMEA	1	20	<10	102	<10	<0.5	<10	87	<10	<0.5
実施例 1-26	$C_8H_{17}Si[N(CH_3)_2]_3$	1	$(CF_3CO)_2O$	10	PGMEA	1	20	<10	93	<10	<0.5	<10	87	<10	<0.5
比較例 1-1	$(CH_3)_3SiCl$	1	—	—	HFE-7100/PGMEA	1	20	<10	71	<10	<0.5	<10	41	—	—
比較例 1-2	$(CH_3)_3SiN(CH_3)_2$	1	CF_3COOH	10	PGMEA	1	20	<10	91	<10	<0.5	<10	60	—	—
比較例 1-3	$[CF_3(CH_2)_2(CH_3)_2Si]_2NH$	1	CF_3COOH	10	PGMEA	1	20	<10	96	<10	<0.5	<10	62	—	—

[0110] ［実施例１－２～１－３］

実施例１－１で用いた有機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１に示す。なお、表１中で、ＣＴＦＰ／ＰＧＭＥＡは実施例１－１のＨＦＥ－７１００の代わりに１－クロロ－３，３，３－トリフルオロプロペン（ＣＴＦＰ）を用いた有機溶媒を意味し、ＤＣＴＦＰ／ＰＧＭＥＡは実施例１－１のＨＦＥ－７１００の代わりにｃｉｓ－１，２－ジクロロ－３，３，３－トリフルオロプロペン（ＤＣＴＦＰ）を用いた有機溶媒を意味する。

[0111] ［実施例１－４］

保護膜形成剤としてブチルジメチルシリルジメチルアミン〔C_4H_9（CH_3）$_2$ＳｉＮ（CH_3）$_2$〕；１ｇ、有機溶媒としてＰＧＭＥＡ；９８．９ｇ、さらに触媒としてトリフルオロ酢酸〔CF_3COOH〕；０．１ｇを用いて保護膜形成用薬液を作製した。前記保護膜形成剤の総量１００質量％に対する前記触媒の添加量（以下、触媒濃度と記載する）は１０質量％である。さらに、各ウェハの保護膜形成用薬液への浸漬時間を１０分間とした。それ以外は、すべて実施例１－１と同じである。

[0112] 酸化ケイ素膜付きシリコンウェハの評価結果は表１に示すとおり、表面処理後の接触角は８７°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Ｒａ値は０．５ｎｍ未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、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。

[0113] 一方、窒化ケイ素膜付きシリコンウェハの評価結果は表１に示すとおり、表面処理後の接触角は７１°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Ｒａ値は０．５ｎｍ未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらにＵＶ照射後に撥水性保護膜の残渣は残らないことが確認できた。

[0114] ［実施例１－５～１－２６］

実施例１－４で用いた保護膜形成剤、保護膜形成剤濃度、触媒、触媒濃度、有機溶媒、各ウェハの保護膜形成用薬液への浸漬時間、及び、各ウェハの保護膜形成用薬液への浸漬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１に示す。なお、表１中で、C_8H_{17}（CH_3）$_2$ＳｉＮ（CH_3）$_2$はオクチルジメチルシリルジメチルアミンを意味し、C_8H_{17}Ｓｉ〔Ｎ（CH_3）$_2$〕$_3$はオクチルシリルトリスジメチルアミンを意味し、（CF_3CO）$_2$Ｏはトリフルオロ酢酸無水物を意味する。

[0115] ［比較例１－１］

保護膜形成剤として、トリメチルクロロシラン〔（CH_3）$_3$ＳｉＣｌ〕；１ｇを用いた以外はすべて実施例１－１と同じとした。

[0116] 酸化ケイ素膜付きシリコンウェハの評価結果は表１に示すとおり、表面処理後の接触角は７１°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Ｒａ値は０．５ｎｍ未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、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。

[0117] 一方、窒化ケイ素膜付きシリコンウェハの評価結果は表１に示すとおり、表面処理後の接触角は４１°となり、撥水性付与効果が充分では無かった。

[0118] ［比較例１－２］

保護膜形成剤として、トリメチルシリルジメチルアミン〔（CH_3）$_3$ＳｉＮ（CH_3）$_2$〕；１ｇを用いた以外はすべて実施例１－６と同じとした。

[0119] 酸化ケイ素膜付きシリコンウェハの評価結果は表１に示すとおり、表面処理後の接触角は９１°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Ｒａ値は０．５ｎｍ未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、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。

[0120] 一方、窒化ケイ素膜付きシリコンウェハの評価結果は表１に示すとおり、表面処理後の接触角は６０°となり、撥水性付与効果が充分では無かった。

[0121] ［比較例１－３］

保護膜形成剤として、ビストリフルオロプロピルジメチルシラザン〔〔$CF_3(CH_2)_2(CH_3)_2Si]_2NH$〕；１ｇを用いた以外はすべて実施例１－６と同じとした。

[0122] 酸化ケイ素膜付きシリコンウェハの評価結果は表１に示すとおり、表面処理後の接触角は９６°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°未満であり撥水化された表面状態は除去できた。さらに、ＵＶ照射後のウェハのＲａ値は０．５ｎｍ未満であり、洗浄時にウェハは侵食されず、さらにＵＶ照射後に撥水性保護膜の残渣は残らないことが確認できた。

[0123] 一方、窒化ケイ素膜付きシリコンウェハの評価結果は表１に示すとおり、表面処理後の接触角は６２°となり、撥水性付与効果が充分では無かった。

[0124] このように比較例１－１～１－３の化合物では、表面に水酸基の多い酸化ケイ素膜付きシリコンウェハの場合には良好な撥水性付与効果が得られたが、表面に水酸基の少ない窒化ケイ素膜付きシリコンウェハの場合には十分な撥水性付与効果が得られず、ウェハ種による水酸基の数に撥水性付与効果が大きく依存した。

［実施例２］

実施例２では、ポリシリコンの処理に関する検討を行った。ポリシリコンの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を用いた。本発明の保護膜形成用薬液が供されたウェハの評価方法としては実施例１で用いた方法と同様である。本発明の撥水性保護膜形成薬液を用いて洗浄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。

[0125] （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６５～１１５°の範囲であったものを合格とした。

[0126] （２）保護膜の除去性

以下の条件で低圧水銀灯のＵＶ光をサンプルに１分間照射した。照射後に水滴の接触角が１０°以下となったものを、前記保護膜が除去されたと判断して、合格とした。

・ランプ：セン特殊光源製ＰＬ２００３Ｎ－１０

・照度：１５ｍＷ／ｃｍ^2（光源からサンプルまでの距離は１０ｍｍ）

[0127] （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中心線平均面粗さ：Ｒａ（ｎｍ）の差ΔＲａ（ｎｍ）を求めた。なお、Ｒａは、ＪＩＳ　Ｂ　０６０１で定義されている中心線平均粗さを測定面に対し適用して三次元に拡張したものであり、「基準面から指定面までの偏差の絶対値を平均した値」として次式で算出した。

[数2]

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

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。

[0128] 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、前記薬液の残渣がウェハ表面にないとし、合格とした。

［実施例２－１］

（１）撥水性保護膜形成薬液の調製

保護膜形成剤としてオクチルジメチルシリルジメチルアミン〔Ｃ８Ｈ１７（ＣＨ３）２ＳｉＮ（ＣＨ３）２〕；３ｇ、有機溶媒としてＰＧＭＥＡ；９

６．９ｇ、さらに触媒としてトリフルオロ酢酸〔ＣＦ３ＣＯＯＨ〕；０．１ｇを用いて保護膜形成用薬液を作製した。

（２）シリコンウェハの洗浄

平滑なシリコンウェハを１質量％のフッ酸水溶液に１分間浸漬し、次いで水系洗浄液洗浄工程として純水に１分間浸漬した。さらに、２８％－ＮＨ３/３０％－Ｈ２Ｏ２/Ｈ２Ｏ＝１/１/５（体積比）で混合し、７０℃に加温した後、１分間浸漬し、純水に１分間浸漬した。その後、該ウェハを２－プロパノール（以降、「ｉＰＡ」と記載することがある）に１分間浸漬した後、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」と記載することがある）に１分間浸漬した。

（３）ウェハ表面への撥水性洗浄液による表面処理

「（２）シリコンウェハの洗浄」後のシリコンウェハを、上記「（１）撥水性保護膜形成薬液の調製」で調製した保護膜形成薬液に２０℃で１分間浸漬させた。その後、該ウェハをｉＰＡに１０秒間浸漬した。最後に、該ウェハをｉＰＡから取出し、エアーを吹き付けて、表面のｉＰＡを除去した。

得られたシリコンウェハを上記「本発明の撥水性保護膜形成薬液を用いて洗浄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に示す通り、撥水性保護膜形成前の初期接触角が１０°未満であったものが、保護膜形成後の接触角は９８°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照射によるウェハのΔＲａ値は±０．５ｎｍ以内であり、洗浄時にウェハは侵食されず、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。

［実施例２－２～３－４］

実施例２－１で用いた触媒、保護膜形成工程の時間を適宜変更して、ウェハの表面処理を行い、さらにその評価を行った。$(CF_3CO)_2O$は、トリフルオロ酢酸無水物を示す。結果を表２に示す。

[0129]

[表2]

	保護膜形成用薬液					処理時間[min]	処理温度[℃]	評価結果		
	保護膜形成剤	保護膜形成剤濃度[%]	触媒	触媒濃度[%]	有機溶媒			初期接触角[°]	表面処理後の接触角[°]	保護膜の除去性（接触角）[°]	表面平滑性 ΔRa[nm]
実施例 2-1	$C_8H_{17}(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$	3	CF_3COOH	3.3	PGMEA	1	20	<10	98	<10	<0.5
実施例 2-2	$C_8H_{17}(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$	3	$(CF_3CO)_2O$	3.3	PGMEA	1	20	<10	97	<10	<0.5
実施例 2-3	$C_8H_{17}(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$	3	CF_3COOH	3.3	PGMEA	10	20	<10	102	<10	<0.5
実施例 2-4	$C_8H_{17}(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$	3	$(CF_3CO)_2O$	3.3	PGMEA	10	20	<10	104	<10	<0.5

[0130] [実施例３]

実施例３では、窒化チタンの処理に関する検討を行った。窒化チタンの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(以降、「ＴｉＮウェハ」と記載することがある）を用いた。本発明の撥水性保護膜形成薬液を用いて洗浄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。

[0131] （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６５～１１５°の範囲であったものを合格とした。

[0132] （２）保護膜の除去性

以下の条件で低圧水銀灯のＵＶ光をサンプルに１分間照射した。照射後に水滴の接触角が１０°以下となったものを、前記保護膜が除去されたと判断して、合格とした。

・ランプ：セン特殊光源製ＰＬ２００３Ｎ－１０

・照度：１５ｍＷ／ｃｍ^2（光源からサンプルまでの距離は１０ｍｍ）

[0133] （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中心線平均面粗さ：Ｒａ（ｎｍ）の差ΔＲａ（ｎｍ）を求めた。なお、Ｒａは、ＪＩＳ　Ｂ　０６０１で定義されている中心線平均粗さを測定面に対し適用して三次元に拡張したものであり、「基準面から指定面までの偏差の絶対値を平均した値」として次式で算出した。

[数3]

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

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。

[0134] 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、前記薬液の残渣がウェハ表面にないとし、合格とした。

[0135] ［実施例３－１］

（１）撥水性保護膜形成薬液の調製

撥水性保護膜形成剤としてノナフルオロヘキシルジメチルクロロシラン〔$C_4F_9(CH_2)_2(CH_3)_2SiCl$〕；１０ｇ、有機溶媒としてハイドロフルオロエーテル（３Ｍ製ＨＦＥ－７１００）；９０ｇを混合し、約５分間撹拌して、保護膜形成薬液の総量に対する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１０質量％の保護膜形成薬液を得た。

[0136] （２）ＴｉＮウェハの洗浄

平滑なＴｉＮ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％のフッ酸水溶液に１分間浸漬し、次いで水系洗浄液洗浄工程として純水に１分間浸漬した。その後、該ウェハを２－プロパノール（以降、「ｉＰＡ」と記載することがある）に１分間浸漬した後、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」と記載することがある）に１分間浸漬した。

[0137] （３）ウェハ表面への撥水性洗浄液による表面処理

「（２）ＴｉＮウェハの洗浄」後のＴｉＮウェハを、上記「（１）保護膜形成薬液の調製」で調製した保護膜形成薬液に２０℃で１分間浸漬させた。その後、該ＴｉＮウェハをｉＰＡに１０秒間浸漬した。最後に、該ＴｉＮ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。

[0138] 得られたＴｉＮウェハを上記「本発明の撥水性保護膜形成薬液を用いて洗浄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

通り、撥水性保護膜形成前の初期接触角が１０°未満であったものが、保護膜形成後の接触角は９１°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照射によるウェハのΔＲａ値は±０．５ｎｍ以内であり、洗浄時にウェハは侵食されず、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。

[0139]

[表3]

	保護膜形成用薬液					処理時間 [min]	処理温度 [°C]	評価結果			
	保護膜形成剤	保護膜形成剤濃度[%]	触媒	触媒濃度 [%]	有機溶媒			初期接触角 [°]	表面処理後の接触角 [°]	保護膜の除去性（接触角） [°]	表面平滑性 ΔRa [nm]
実施例 3-1	$C_4F_9(CH_2)_2(CH_3)_2SiCl$	10	–	–	HFE-7100	1	20	<10	91	<10	<0.5
実施例 3-2	$C_4F_9(CH_2)_2(CH_3)_2SiCl$	10	–	–	HFE-7100	10	20	<10	97	<10	<0.5
実施例 3-3	$C_4H_9(CH_3)_2Si[N(CH_3)_2]_3$	5	$(CF_3CO)_2O$	3.6	PGMEA	1	20	<10	92	<10	<0.5
実施例 3-4	$C_4H_9(CH_3)_2Si[N(CH_3)_2]_3$	5	$(CF_3CO)_2O$	3.6	PGMEA	10	20	<10	93	<10	<0.5
比較例 3-1	$(CH_3)_3SiN(CH_3)_2$	10	–	–	PGMEA	1	20	<10	18	–	–

[0140] [実施例３－２～３－４]

実施例２－１で用いた保護膜形成剤、有機溶媒、保護膜形成剤濃度、触媒

、保護膜形成工程の時間を適宜変更して、ウェハの表面処理を行い、さらにその評価を行った。結果を表３に示す。なお、触媒濃度は、保護膜形成剤の総量１００質量％に対する質量％濃度である。

[0141] ［比較例３－１］

保護膜形成薬液として、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノトリメチルシラン〔（CH_3）$_3$ＳｉＮ（CH_3）$_2$〕；１０ｇ、ＰＧＭＥＡ；９０ｇを混合したものを用いた以外は、実施例２－１と同じである。結果、表３に示す通りＴｉＮウェハの接触角は１８°となり、撥水性付与効果は得られなかった

産業上の利用可能性

[0142] 本発明の保護膜形成剤、及び、該剤を含む保護膜形成用薬液、及び、該薬液を用いたウェハの洗浄方法は、電子産業の集積回路分野において、ウェハの種類に応じた表面の洗浄条件の変更や工程の追加を低減できるため、製造効率の向上に貢献する。数種のウェハを扱う場合はではとりわけ効率的な製造が可能である。

符号の説明

[0143] 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に保持された液体

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有し、該凹凸パターンの少なくとも凹部表面にケイ素元素を含む物質を含むウェハ、又は、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、及びルテニウムからなる群から選ばれる少なくとも１種の物質を含むウェハの洗浄時に、前記ウェハの少なくとも凹部表面に保護膜を形成するための撥水性保護膜形成剤であり、前記剤が下記一般式［１］で表されるケイ素化合物である。

［化8］

$$R^1_aSiX_{4-a} \qquad [1]$$

［式中、R^1は、それぞれ互いに独立して、水素基、又は炭素数が１～１８の無置換もしくはハロゲン原子が置換した炭化水素基であり、それぞれ互いに独立したR^1の合計炭素数は、６以上であり、Ｘは、それぞれ互いに独立して、ケイ素元素と結合する元素が窒素である１価の官能基、ケイ素元素と結合する元素が酸素である１価の官能基、及び、ハロゲン基から選ばれる少なくとも１つの基であり、ａは１～３の整数である。］

［請求項2］ 表面に凹凸パターンを有し、該凹凸パターンの少なくとも凹部表面に窒化ケイ素を含むウェハの洗浄時に、前記ウェハの少なくとも凹部表面に保護膜を形成するための撥水性保護膜形成剤であり、前記剤が下記一般式［１］で表されるケイ素化合物である。

［化9］

$$R^1_aSiX_{4-a} \qquad [1]$$

［式中、R^1は、それぞれ互いに独立して、水素基、又は炭素数が１～１８の無置換もしくはハロゲン原子が置換した炭化水素基であり、それぞれ互いに独立したR^1の合計炭素数は、６以上であり、Ｘは、

それぞれ互いに独立して、ケイ素元素と結合する元素が窒素である１価の官能基、ケイ素元素と結合する元素が酸素である１価の官能基、及び、ハロゲン基から選ばれる少なくとも１つの基であり、ａは１～３の整数である。]

[請求項3] 表面に凹凸パターンを有し、該凹凸パターンの少なくとも凹部表面にチタン、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、及びルテニウムからなる群から選ばれる少なくとも１種の物質を含むウェハの洗浄時に、前記ウェハの少なくとも凹部表面に保護膜を形成するための撥水性保護膜形成剤であり、前記剤が下記一般式［１］で表されるケイ素化合物である。

[化10]

$$R^1_aSiX_{4-a} \qquad [1]$$

［式中、R^1は、それぞれ互いに独立して、水素基、又は炭素数が１～１８の無置換もしくはハロゲン原子が置換した炭化水素基であり、それぞれ互いに独立したR^1の合計炭素数は、６以上であり、Ｘは、それぞれ互いに独立して、ケイ素元素と結合する元素が窒素である１価の官能基、ケイ素元素と結合する元素が酸素である１価の官能基、及び、ハロゲン基から選ばれる少なくとも１つの基であり、ａは１～３の整数である。]

[請求項4] 一般式［１］で表されるケイ素化合物が、下記一般式［４］で表される、請求項１乃至請求項３のいずれかに記載の撥水性保護膜形成剤。

[化11]

$$R^3_aR^4_bSiX_{4-a-b} \qquad [4]$$

［式中、R^3は、それぞれ互いに独立して、炭素数が１～１８の１以上の水素元素がフッ素元素に置換された炭化水素基、R^4は、それぞれ互いに独立して、水素基、又は炭素数が１～１８の炭化水素基であ

り、式［４］のＲ[3]、及びＲ[4]中に含まれる炭素数の合計が６以上であり、Ｘは、それぞれ互いに独立して、ケイ素元素と結合する元素が窒素である１価の官能基、ケイ素元素と結合する元素が酸素である１価の官能基、及び、ハロゲン基から選ばれる少なくとも１つの基であり、ａは１～３の整数、ｂは０～２の整数であり、ａとｂの合計は１～３である。］

［請求項5］ 一般式［１］で表されるケイ素化合物が下記一般式［２］で表される、請求項１乃至請求項３のいずれかに記載の撥水性保護膜形成剤。

［化12］

$$R^1_3SiX \qquad [2]$$

［式中、Ｒ[1]、Ｘはそれぞれ一般式［１］と同様である。］

［請求項6］ 一般式［１］で表されるケイ素化合物が下記一般式［３］で表される、請求項１乃至請求項３のいずれかに記載の撥水性保護膜形成剤。

［化13］

$$R^2(CH_3)_2SiX \qquad [3]$$

［式中、Ｒ[2]は炭素数が４～１８の無置換、もしくはハロゲン原子が置換した炭化水素基であり、Ｘは一般式［１］と同様である。］

［請求項7］ 前記ケイ素化合物中のＲ[1]、Ｒ[2]、又は、Ｒ[3]が、５以上のフッ素原子を含有している、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剤。

［請求項8］ 請求項１乃至請求項７のいずれかに記載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。

［請求項9］ 酸を含有する、請求項８に記載の撥水性保護膜形成用薬液。

［請求項10］ 前記撥水性保護膜形成剤が、該撥水性保護膜形成用薬液の総量１００質量％に対して０．１～５０質量％となるように混合されてなる、請求項８又は請求項９に記載の撥水性保護膜形成用薬液。

［請求項11］ 表面に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にケイ素元素を含む物質を含むウェハ、又は、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、及びルテニウムからなる群から選ばれる少なくとも１種の物質を含むウェハの洗浄方法であって、以下に示す工程、

前記ウェハ表面を水系洗浄液で洗浄する、水系洗浄液洗浄工程、

前記ウェハの少なくとも凹部に撥水性保護膜形成用薬液を保持し、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、

ウェハ表面の液体を除去する、液体除去工程、

前記凹部表面から撥水性保護膜を除去する、撥水性保護膜除去工程、

を含み、撥水性保護膜形成工程において請求項８乃至請求項１０のいずれかに記載の撥水性保護膜形成用薬液を用いる。

［請求項12］ 前記ウェハが、該凹凸パターンの少なくとも凹部表面に窒化ケイ素を含むウェハである、請求項１１に記載のウェハの洗浄方法。

［請求項13］ 前記ウェハが、該凹凸パターンの少なくとも凹部表面にチタン、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、及びルテニウムからなる群から選ばれる少なくとも１種の物質を含むウェハである、請求項１１に記載のウェハの洗浄方法。

［請求項14］ 撥水性保護膜除去工程が、ウェハ表面を光照射すること、ウェハを加熱すること、ウェハ表面をプラズマ照射すること、ウェハ表面をオゾン曝露すること、及び、ウェハをコロナ放電することから選ばれる少なくとも１つの処理方法で行われる、請求項１１乃至請求項１３のいずれかに記載のウェハの洗浄方法。