



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105612606 B

(45)授权公告日 2018.09.21

(21)申请号 201480054698.3

(22)申请日 2014.09.08

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105612606 A

(43)申请公布日 2016.05.25

(30)优先权数据

2013-209535 2013.10.04 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.04.01

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/073660 2014.09.08

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/049956 JA 2015.04.09

(73)专利权人 中央硝子株式会社

地址 日本山口县

(72)发明人 斋藤真规 斋尾崇 公文创一

荒田忍

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.

H01L 21/304(2006.01)

C07C 211/07(2006.01)

C07F 9/38(2006.01)

(56)对比文件

CN 102971835 A, 2013.03.13,

CN 103283004 A, 2013.09.04,

WO 2012/096133 A1, 2012.07.19,

审查员 张燕楠

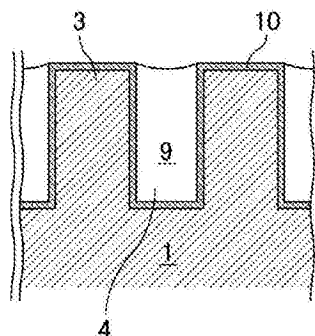
权利要求书1页 说明书21页 附图2页

(54)发明名称

晶片的清洗方法

(57)摘要

本发明的晶片的清洗方法是表面形成有凹凸图案且该凹凸图案的凹部表面具有钛、钨、铝、铜、锡、钽和钨之中的至少1种元素的晶片的清洗方法,该方法至少具备:前处理工序,在凹凸图案的至少凹部保持清洗液;保护膜形成工序,在上述前处理工序后,在凹凸图案的至少凹部保持保护膜形成用化学溶液;以及干燥工序,通过干燥而从凹凸图案去除液体,上述保护膜形成用化学溶液是包含拒水性保护膜形成剂的化学溶液,所述拒水性保护膜形成剂用于在至少上述凹部表面形成拒水性保护膜,若上述保护膜形成用化学溶液为碱性则上述清洗液为酸性,若上述保护膜形成用化学溶液为酸性则上述清洗液为碱性。



1. 一种晶片的清洗方法,其特征在于,其为表面形成有凹凸图案且该凹凸图案的凹部表面具有钛、钨、铝、铜、锡、钽和钕之中的至少1种元素的晶片的清洗方法,该方法至少具备:

前处理工序,在凹凸图案的至少凹部保持清洗液;

保护膜形成工序,在所述前处理工序后,在凹凸图案的至少凹部保持保护膜形成用化学溶液;以及

干燥工序,通过干燥而从凹凸图案去除液体,

所述保护膜形成用化学溶液是包含拒水性保护膜形成剂的化学溶液,所述拒水性保护膜形成剂用于在至少所述凹部表面形成拒水性保护膜,

所述保护膜形成用化学溶液为碱性,所述清洗液为酸性,

所述酸性的清洗液的pH为5以下。

2. 根据权利要求1所述的晶片的清洗方法,其中,所述保护膜形成用化学溶液中包含的拒水性保护膜形成剂为选自由下述通式[1]所示的化合物及其盐化合物组成的组中的至少1种,



式[1]中, R^1 是包含碳数为1~18的烃基的1价有机基团、或者包含碳数为1~8的氟烷基链的1价有机基团; R^2 是氢原子、或者包含碳数为1~18的烃基的1价有机基团、或者包含碳数为1~8的氟烷基链的1价有机基团; R^3 是氢原子、或者包含碳数为1~18的烃基的1价有机基团、或者包含碳数为1~8的氟烷基链的1价有机基团。

3. 根据权利要求1或2所述的晶片的清洗方法,其中,所述晶片在该凹凸图案的凹部表面至少具有钨元素。

4. 根据权利要求1所述的晶片的清洗方法,其还具备去除所述保护膜的膜去除工序。

5. 根据权利要求1所述的晶片的清洗方法,其中,相对于所述保护膜形成用化学溶液的总量100质量%,所述拒水性保护膜形成剂的浓度为0.0005~50质量%。

6. 根据权利要求2所述的晶片的清洗方法,其中,所述拒水性保护膜形成剂具有疏水部,所述疏水部包含由碳原子和氢原子形成的直链状烃基。

7. 一种晶片的制造方法,其特征在于,包括权利要求1~6中任一项所述的晶片的清洗方法。

晶片的清洗方法

技术领域

[0001] 本发明涉及晶片的清洗方法,例如涉及半导体装置制造等中的基板(晶片)的清洗方法。

背景技术

[0002] 对于网络、数码家电用半导体装置而言,进一步要求高性能/高功能化、低耗电化。因此,电路图案的微细化正在发展,随着微细化的发展,电路图案的图案倾倒成为问题。在半导体装置制造中,经常应用以去除颗粒、金属杂质为目的的清洗工序,其结果,清洗工序占据半导体制造工序整体的3~4成。在该清洗工序中,与半导体装置微细化的图案高宽比变高时,在清洗或冲洗后,气液界面通过图案时图案发生倾倒的现象为图案倾倒。为了防止图案倾倒的发生,不得不变更图案的设计、或者导致生产时的成品率降低,因此,期望的是防止清洗工序中的图案倾倒的方法。

[0003] 作为防止图案倾倒的方法,已知在图案表面形成拒水性保护膜是有效的。该拒水化需要在不使图案表面干燥的条件下进行,因此,利用能够使图案表面拒水化的拒水性保护膜形成用化学溶液形成拒水性保护膜。

[0004] 例如,专利文献1中公开了如下清洗技术:通过对利用含硅膜形成了凹凸形状图案的晶片表面进行氧化等来进行表面改性,使用水溶性表面活性剂或硅烷偶联剂在该表面形成拒水性保护膜,从而防止图案的倒塌。

[0005] 另外,专利文献2中公开了如下清洗技术:针对表面用金属系元素形成了凹凸图案的晶片的表面,使用包含烷基胺、烷基异氰酸酯等的化学溶液形成拒水性保护膜,从而防止图案的倒塌。

[0006] 进而,专利文献3中公开了如下清洗技术:针对表面用金属系元素形成了凹凸图案的晶片的表面,使用包含烷基膦酸的化学溶液形成拒水性保护膜,从而防止图案的倒塌。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特许第4403202号公报

[0010] 专利文献2:日本特许第4743340号公报

[0011] 专利文献3:日本特开2013-102109号公报

发明内容

[0012] 发明要解决的问题

[0013] 本发明涉及基板(晶片)的清洗技术,其用于在半导体装置制造等中提高特别微细且高宽比大的被电路图案化的装置的制造成品率,尤其涉及用于改善清洗工序的清洗方法,所述清洗工序容易诱发在表面具有凹凸图案的晶片的凹凸图案倾倒。

[0014] 截止至今,作为晶片而通常使用在表面具有硅元素的晶片,但随着图案的多样

化,开始使用表面具有钛、钨、铝、铜、锡、钽和钕之类的元素(以下有时记作“金属系元素”)的晶片。但是,如表面具有金属系元素的晶片那样地,在表面包含未充分存在反应性官能团例如硅烷醇基的物质的晶片的情况下,即使使用专利文献1记载的处理液也无法充分地形成会防止图案倒塌的拒水性保护膜,因此存在无法防止图案倒塌的问题。另一方面,若使用专利文献2和3记载的化学溶液,则能够在表面具有金属系元素的晶片表面上形成拒水性保护膜,但对晶片表面赋予的拒水性尚有改善的余地。

[0015] 本发明是为了解决上述问题点而进行的,其目的在于,提供用于改善容易诱发晶片(以下有时记载为“金属系晶片”或简写为“晶片”)的图案倾倒的清洗工序的晶片的清洗方法,所述晶片的表面形成有凹凸图案,且该凹凸图案的凹部表面具有钛等金属系元素。

[0016] 用于解决问题的方案

[0017] 为了实现上述目的,本发明的晶片的清洗方法的特征在于,其为表面形成有凹凸图案且该凹凸图案的凹部表面具有钛、钨、铝、铜、锡、钽和钕之中的至少1种元素的晶片的清洗方法,该方法至少具备:

[0018] 前处理工序,在凹凸图案的至少凹部保持清洗液;

[0019] 保护膜形成工序,在上述前处理工序后,在凹凸图案的至少凹部保持保护膜形成用化学溶液;以及

[0020] 干燥工序,通过干燥而从凹凸图案去除液体,

[0021] 上述保护膜形成用化学溶液是包含拒水性保护膜形成剂的化学溶液,所述拒水性保护膜形成剂用于在至少上述凹部表面形成拒水性保护膜,

[0022] 若上述保护膜形成用化学溶液为碱性则上述清洗液为酸性,若上述保护膜形成用化学溶液为酸性则上述清洗液为碱性。

[0023] 金属系晶片的制造中,在保护膜形成工序之前,为了去除颗粒、金属杂质而利用各种清洗液进行清洗。本发明中发现:根据保护膜形成用化学溶液(以下有时简写为“化学溶液”)是酸性还是碱性来变更保护膜形成工序之前的清洗中使用的清洗液,由此能够提高晶片表面的拒水性。具体而言发现:若保护膜形成用化学溶液为碱性则使用酸性清洗液,若保护膜形成用化学溶液为酸性则使用碱性清洗液,从而使形成于晶片表面的保护膜具有更大的水接触角,因此,晶片表面的拒水性优异。

[0024] 上述图案倾倒是用清洗液清洗晶片后在干燥时气液界面通过图案时产生的。本发明中可以认为:形成于晶片表面的保护膜的水接触角变大、晶片表面的拒水性提高,结果显示出难以发生图案倾倒的良好倾向。

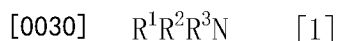
[0025] 本发明中,表面具有凹凸图案的晶片是指:通过蚀刻或压印(imprint)等在表面形成凹凸图案后的状态的晶片。另外,即使对上述晶片实施了金属布线等其它加工,只要其表面存在凹凸图案,则可作为对象。

[0026] 本发明中,保护膜形成用化学溶液在金属系晶片的清洗工序中将清洗液置换成该化学溶液并使用。另外,上述置换的化学溶液也可以置换成其它清洗液。

[0027] 如上所述,在清洗工序之后,将清洗液置换成保护膜形成用化学溶液,在凹凸图案的至少凹部保持该化学溶液的期间,在该凹凸图案的至少凹部表面形成上述保护膜。本发明中,保护膜不一定需要连续形成,另外,不一定需要均匀地形成,为了能够赋予更优异的拒水性,更优选连续地、且均匀地形成。

[0028] 本发明中,保护膜是指:通过形成在晶片表面而降低该晶片表面的润湿性的膜、即赋予拒水性的膜。本发明中,拒水性是指:降低物品表面的表面能量,降低水、其它液体与该物品表面之间(界面)的相互作用例如氢键、分子间力等。尤其是,降低对于水的相互作用的效果明显,但即使相对于水与水以外的液体的混合液、水以外的液体也具有降低相互作用的效果。通过降低该相互作用,能够增大液体相对于物品表面的接触角。

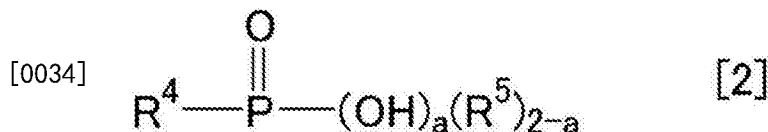
[0029] 本发明的晶片的清洗方法中,上述保护膜形成用化学溶液为碱性、上述清洗液为酸性时,上述保护膜形成用化学溶液中包含的拒水性保护膜形成剂优选为选自由下述通式[1]所示的化合物及其盐化合物组成的组中的至少1种。



[0031] (式[1]中, R^1 是包含碳数为1~18的烃基的1价有机基团、或者包含碳数为1~8的氟烷基链的1价有机基团。 R^2 是氢原子、或者包含碳数为1~18的烃基的1价有机基团、或者包含碳数为1~8的氟烷基链的1价有机基团。 R^3 是氢原子、或者包含碳数为1~18的烃基的1价有机基团、或者包含碳数为1~8的氟烷基链的1价有机基团。)

[0032] 另外,上述碱性的保护膜形成用化学溶液包含选自由上述通式[1]所示的化合物及其盐化合物组成的组中的至少1种时,上述晶片优选在该凹凸图案的凹部表面至少具有钨元素。

[0033] 本发明的晶片的清洗方法中,上述保护膜形成用化学溶液为酸性、上述清洗液为碱性时,上述保护膜形成用化学溶液中包含的拒水性保护膜形成剂优选为选自由下述通式[2]所示的化合物组成的组中的至少1种。



[0035] (式[2]中, R^4 是任选一部分或全部氢元素被氟元素取代的碳数为1~18的1价烃基。 R^5 各自独立地是包含任选一部分或全部氢元素被氟元素取代的碳数为1~18的烃基的1价有机基团。 a 为0~2的整数。)

[0036] 另外,上述酸性的保护膜形成用化学溶液包含选自由上述通式[2]所示的化合物组成的组中的至少1种时,上述晶片优选在该凹凸图案的凹部表面至少具有钛元素。

[0037] 本发明的晶片的清洗方法优选还具备去除上述保护膜的膜去除工序。

[0038] 本发明的晶片的制造方法的特征在于,包括上述本发明的晶片的清洗方法。

[0039] 发明的效果

[0040] 本发明的晶片的清洗方法中,通过保护膜形成用化学溶液形成的保护膜的拒水性优异,因此显示出防止金属系晶片中的图案倾倒的效果。使用该方法时,表面具有凹凸图案的晶片的清洗工序得以改善而不会减低生产能力。因此,能够以高效率制造具有凹凸图案的晶片。

[0041] 另外,本发明的晶片的清洗方法还能够应对预料会在今后逐渐扩增的、例如具有7以上的高宽比的凹凸图案,能够实现进一步高密度化的半导体装置生产的成本降低。而且,无需对现有装置进行大幅变更即可应对,其结果,能够应用于制造各种半导体装置。

附图说明

- [0042] 图1是俯视表面被制成具有凹凸图案2的面的晶片1时的示意图。
- [0043] 图2是表示图1中的a-a'剖面的一部分的示意图。
- [0044] 图3是利用保护膜形成工序使凹部4保持有保护膜形成用化学溶液8的状态的示意图。
- [0045] 图4是在形成了保护膜的凹部4保持有液体的状态的示意图。

具体实施方式

[0046] 以下,针对本发明的实施方式进行具体说明。然而,本发明不限于以下的实施方式,在不变更本发明主旨的范围内,可以适当变更并应用。

[0047] 本发明的晶片的清洗方法的特征在于,其为表面形成有凹凸图案且该凹凸图案的凹部表面具有钛、钨、铝、铜、锡、钽和钕之中的至少1种元素的晶片的清洗方法,该方法至少具备:

[0048] 前处理工序,在凹凸图案的至少凹部保持清洗液;

[0049] 保护膜形成工序,在上述前处理工序后,在凹凸图案的至少凹部保持保护膜形成用化学溶液;以及

[0050] 干燥工序,通过干燥而从凹凸图案去除液体,

[0051] 上述保护膜形成用化学溶液是包含拒水性保护膜形成剂的化学溶液,所述拒水性保护膜形成剂用于在至少上述凹部表面形成拒水性保护膜,

[0052] 若上述保护膜形成用化学溶液为碱性则上述清洗液为酸性,若上述保护膜形成用化学溶液为酸性则上述清洗液为碱性。

[0053] 另外,本发明的晶片的制造方法的特征在于,包括本发明的晶片的清洗方法。

[0054] 作为金属系晶片,可列举出:将硅晶片、由包含硅和/或氧化硅(SiO_2)的多种成分构成的晶片、碳化硅晶片、蓝宝石晶片、各种化合物半导体晶片、以及塑料晶片等的表面用钛、氮化钛、氧化钛等包含钛元素的物质层、或者钨、氧化钨等包含钨元素的物质层、铝、氧化铝等包含铝元素的物质层、铜、氧化铜等包含铜元素的物质层、锡、氧化锡等包含锡元素的物质层、氮化钽、氧化钽等包含钽元素的物质层、或者钕、氧化钕等包含钕元素的物质层进行覆盖而得到的晶片;或者,在晶片上形成多层膜,其中的至少1层为包含上述金属系元素的物质层的晶片等,下述凹凸图案形成工序是对于包括包含上述金属系元素的物质层在内的层进行的。另外,还包括在形成凹凸图案时,该凹凸图案的表面的至少一部分成为具有上述金属系元素之中的至少1种元素的物质的晶片。

[0055] 本发明中,在使用保护膜形成用化学溶液实施表面处理之前,一般来说,大多经由如下列举出的工序。

[0056] 将晶片表面制成具有凹凸图案的面的图案形成工序;

[0057] 使用水系清洗液,清洗晶片表面的前处理工序1;以及

[0058] 将上述水系清洗液置换成与该水系清洗液不同的清洗液A(以下有时简称为“清洗液A”)的前处理工序2。

[0059] 需要说明的是,有时也会省略前处理工序1或前处理工序2中的任一者。

[0060] 另外,本发明中,有时将上述前处理工序1、前处理工序2、或这两种工序简写为“前处理工序”。

[0061] 在图案形成工序中,关于形成图案的方法,首先对该晶片表面涂布抗蚀剂,然后隔着抗蚀掩膜对抗蚀剂进行曝光,并蚀刻去除已曝光的抗蚀剂或者未被曝光的抗蚀剂,从而制作具有期望凹凸图案的抗蚀剂。另外,通过向抗蚀剂按压具有图案的模子,也能够获得具有凹凸图案的抗蚀剂。接着,蚀刻晶片。此时,与抗蚀剂图案的凹部对应的晶片表面被选择性地蚀刻。最后,剥离抗蚀剂时,能够获得具有凹凸图案的晶片。

[0062] 通过上述图案形成工序,能够得到在表面形成有凹凸图案且该凹凸图案的凹部表面具有钛、钨、铝、铜、锡、钽和钌之中的至少1种元素的晶片。

[0063] 作为上述前处理工序1中使用的水系清洗液的例子,可列举出水,或者向水中混合了有机溶剂、过氧化氢、臭氧、酸、碱、表面活性剂之中的至少1种而得到的水溶液(例如,水的含有率为10质量%以上)。

[0064] 另外,前处理工序1中,置换为水系清洗液的操作可以进行2次以上。此时使用的水系清洗液可以分别不同。

[0065] 上述前处理工序1中,用水系清洗液进行表面的清洗后直接通过干燥等去除水系清洗液、或者从水系清洗液置换成水后通过干燥等去除水时,凹部的宽度小、凸部的高宽比较大时,容易发生图案倾倒。该凹凸图案如图1和图2记载那样地定义。图1表示俯视表面被制成具有凹凸图案2的面的晶片1时的示意图的一例,图2是表示图1中的a-a'剖面的一部分的示意图。凹部的宽度5如图2所示那样,用相邻的凸部3与凸部3的间隔表示,凸部的高宽比用凸部的高度6除以凸部的宽度7的值来表示。凹部的宽度为70nm以下、尤其是45nm以下,高宽比为4以上、尤其是6以上时,容易发生清洗工序中的图案倾倒。

[0066] 前处理工序2中使用的清洗液A是指:有机溶剂,该有机溶剂与水系清洗液的混合物,向它们中混合了酸、碱、表面活性剂之中的至少1种而得到的清洗液。进而,优选进行如下工序(保护膜形成工序):通过将该清洗液A置换成保护膜形成用化学溶液,从而在凹凸图案的至少凹部保持该保护膜形成用化学溶液。

[0067] 本发明中,若能够在晶片的凹凸图案的至少凹部保持上述化学溶液、清洗液,则该晶片的清洗方式没有特别限定。作为晶片的清洗方式,可列举出:将晶片保持为大致水平,一边旋转一边向旋转中心附近供给液体,将晶片一片一片地清洗的旋转清洗所代表的单片方式;在清洗槽内浸渍多片晶片并清洗的分批方式。需要说明的是,作为在晶片的凹凸图案的至少凹部供给上述化学溶液、清洗液时的该化学溶液、清洗液的形态,只要是保持于该凹部时成为液体的形态就没有特别限定,例如有液体、蒸气等。

[0068] 作为属于上述清洗液A的优选例之一的有机溶剂的例子,可列举出烃类、酯类、醚类、酮类、含卤素溶剂、亚砷系溶剂、内酯系溶剂、碳酸酯系溶剂、醇类、多元醇的衍生物、含有氮元素的溶剂等。

[0069] 作为上述烃类的例子,有甲苯、苯、二甲苯、己烷、庚烷、辛烷等,作为上述酯类的例子,有乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酰乙酸乙酯等,作为上述醚类的例子,有二乙基醚、二丙基醚、二丁基醚、四氢呋喃、二氧杂环己烷等,作为上述酮类的例子,有丙酮、乙酰丙酮、甲基乙基酮、甲基丙基酮、甲基丁基酮、环己酮等,作为上述含卤素溶剂的例子,有全氟辛烷、全氟壬烷、全氟环戊烷、全氟环己烷、六氟苯等全氟烃、1,1,1,3,3-五氟丁烷、八氟环戊烷、2,3-二氢十氟戊烷、ZEORORA H(ZEON CORPORATION制)等氢氟烃、甲基全氟异丁基醚、甲基全氟丁基醚、乙基全氟丁基醚、乙基全氟异丁基醚、ASAHIKLIN AE-3000(旭硝子

株式会社制)、Novec7100、Novec7200、Novec7300、Novec7600(均为3M公司制)等氢氟醚、四氯甲烷等氯烃、氯仿等氢氯烃、二氯二氟甲烷等氯氟烃、1,1-二氯-2,2,3,3,3-五氟丙烷、1,3-二氯-1,1,2,2,3-五氟丙烷、1-氯-3,3,3-三氟丙烯、1,2-二氯-3,3,3-三氟丙烯等氢氯氟烃、全氟醚、全氟聚醚等,作为上述亚砷系溶剂的例子,有二甲基亚砷等,作为上述内酯系溶剂的例子,有 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、 γ -己内酯、 γ -庚内酯、 γ -辛内酯、 γ -壬内酯、 γ -癸内酯、 γ -十一内酯、 γ -十二内酯、 δ -戊内酯、 δ -己内酯、 δ -辛内酯、 δ -壬内酯、 δ -癸内酯、 δ -十一内酯、 δ -十二内酯、 ϵ -己内酯等,作为上述碳酸酯系溶剂的例子,有碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸亚丙酯等,作为醇类的例子,有甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、乙二醇、二乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、二丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、三乙二醇、三丙二醇、四乙二醇、四丙二醇、甘油等,作为上述多元醇的衍生物的例子,有乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单丙基醚、乙二醇单丁基醚、二乙二醇单甲基醚、二乙二醇单乙基醚、二乙二醇单丙基醚、二乙二醇单丁基醚、三乙二醇单甲基醚、三乙二醇单乙基醚、三乙二醇单丙基醚、三乙二醇单丁基醚、四乙二醇单甲基醚、四乙二醇单乙基醚、四乙二醇单丙基醚、四乙二醇单丁基醚、丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚、丙二醇单丙基醚、丙二醇单丁基醚、二丙二醇单甲基醚、二丙二醇单乙基醚、二丙二醇单丙基醚、二丙二醇单丁基醚、三丙二醇单甲基醚、三丙二醇单乙基醚、三丙二醇单丙基醚、三丙二醇单丁基醚、四丙二醇单甲基醚、丁二醇单甲基醚、乙二醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚、乙二醇二丁基醚、乙二醇单甲基醚乙酸酯、乙二醇单乙基醚乙酸酯、乙二醇单丁基醚乙酸酯、乙二醇二乙酸酯、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、二乙二醇二丁基醚、二乙二醇单甲基醚乙酸酯、二乙二醇单乙基醚乙酸酯、二乙二醇单丁基醚乙酸酯、二乙二醇二乙酸酯、三乙二醇二甲基醚、三乙二醇二乙基醚、三乙二醇二丁基醚、三乙二醇单甲基醚乙酸酯、三乙二醇单乙基醚乙酸酯、三乙二醇单丁基醚乙酸酯、三乙二醇二乙酸酯、四乙二醇二甲基醚、四乙二醇二乙基醚、四乙二醇二丁基醚、四乙二醇单甲基醚乙酸酯、四乙二醇单乙基醚乙酸酯、四乙二醇单丁基醚乙酸酯、四乙二醇二乙酸酯、丙二醇二甲基醚、丙二醇二乙基醚、丙二醇二丁基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇单乙基醚乙酸酯、丙二醇单丁基醚乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、二丙二醇二甲基醚、二丙二醇二乙基醚、二丙二醇二丁基醚、二丙二醇单甲基醚乙酸酯、二丙二醇单乙基醚乙酸酯、二丙二醇单丁基醚乙酸酯、二丙二醇二乙酸酯、三丙二醇二甲基醚、三丙二醇二乙基醚、三丙二醇二丁基醚、三丙二醇单甲基醚乙酸酯、三丙二醇单乙基醚乙酸酯、三丙二醇单丁基醚乙酸酯、三丙二醇二乙酸酯、四丙二醇二甲基醚、四丙二醇单甲基醚乙酸酯、四丙二醇二乙酸酯、丁二醇二甲基醚、丁二醇单甲基醚乙酸酯、丁二醇二乙酸酯、甘油三乙酸酯等,作为含有氮元素的溶剂的例子,有甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、二乙胺、三乙胺、吡啶等。

[0070] 需要说明的是,从清净度的观点出发,上述清洗液A优选为有机溶剂、水与有机溶剂的混合液。需要说明的是,该有机溶剂包含水溶性有机溶剂(相对于100质量份水的溶解度为5质量份以上)时,容易从水系清洗液进行置换,故而优选。

[0071] 另外,前处理工序2中,置换成清洗液A的操作可以进行2次以上。即,可以由前处理工序1中使用的水系清洗液置换成第1种清洗液A后,依次置换成与该清洗液A不同的多

种清洗液A后,置换成上述保护膜形成用化学溶液。

[0072] 另外,能够由前处理工序1中使用的水系清洗液直接置换成上述保护膜形成用化学溶液时,可以省略用上述清洗液A进行的置换(前处理工序2)。

[0073] 本发明的特征在于,若后述的保护膜形成用化学溶液为碱性,则前处理工序中使用酸性清洗液,若保护膜形成用化学溶液为酸性,则前处理工序中使用碱性清洗液。

[0074] 例如,(1)使用碱性化学溶液的情况下,可列举出如下情况:(1-1)在前处理工序1和前处理工序2中的一个工序中使用酸性清洗液,在另一个工序中使用非碱性清洗液的情况;(1-2)在前处理工序1中使用碱性清洗液,在前处理工序2中使用酸性清洗液的情况;(1-3)在前处理工序1和前处理工序2这两者中使用酸性清洗液的情况;(1-4)在前处理工序1中使用酸性清洗液,不进行前处理工序2的情况等。

[0075] 同样地,(2)使用酸性化学溶液的情况下,可列举出如下情况:(2-1)在前处理工序1和前处理工序2中的一个工序中使用碱性清洗液,在另一个工序中使用非酸性清洗液的情况;(2-2)在前处理工序1中使用酸性清洗液,在前处理工序2中使用碱性清洗液的情况;(2-3)在前处理工序1和前处理工序2这两者中使用碱性清洗液的情况;(2-4)在前处理工序1中使用碱性清洗液,不进行前处理工序2的情况等。

[0076] 酸性清洗液中包含的酸可以是无机酸,也可以是有机酸。

[0077] 作为上述无机酸,可列举出例如盐酸、硝酸、硫酸、氢氟酸、磷酸等。

[0078] 作为上述有机酸,可列举出例如乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸烷、草酸、马来酸、苯甲酸、甲酸、丙二酸、磺酸、苯二甲酸、富马酸、柠檬酸、酒石酸、三氟乙酸、三氟乙酸酐、五氟丙酸、五氟丙酸酐等。

[0079] 从获得更优异的拒水性的观点出发,酸性清洗液的pH优选为5以下、更优选为3以下。

[0080] 保持酸性清洗液的时间没有特别限定,从生产性的观点出发,优选为1秒~10分钟、更优选为1秒~3分钟。需要说明的是,分多次保持酸性清洗液时,是指保持酸性清洗液的总时间。

[0081] 碱性清洗液中包含的碱可以是无机碱,也可以是有机碱。

[0082] 作为上述无机碱,可列举出例如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钡、氢氧化钙、氨等。

[0083] 作为上述有机碱,可列举出例如吡啶、三甲胺、三乙胺、单乙醇胺、二乙醇胺、二甲基单乙醇胺、单甲基二乙醇胺、三乙醇胺、2-羟乙基三甲基氢氧化铵(胆碱)、四甲基氢氧化铵等。

[0084] 从获得更优异的拒水性的观点出发,碱性清洗液的pH优选为9以上、更优选为11以上。

[0085] 保持碱性清洗液的时间没有特别限定,从生产性的观点出发,优选为1秒~10分钟、更优选为1秒~3分钟。需要说明的是,分多次保持碱性清洗液时,是指保持碱性清洗液的总时间。

[0086] 图3示出在保护膜形成工序中凹部4保持有保护膜形成用化学溶液8的状态的示意图。图3的示意图的晶片表示图1的a-a'剖面的一部分。此时,通过在凹部4的表面形成保护膜而使该表面拒水化。

[0087] 需要说明的是,能够用化学溶液形成保护膜的是上述凹凸图案中的、具有金属系

元素之中的至少1种元素的物质部分的表面。因此,上述保护膜可以形成于上述金属系晶片的至少凹部表面的一部分。另外,相对于由多种成分构成的晶片,能够在具有上述金属系元素之中的至少1种元素的物质的表面形成上述保护膜,所述多种成分包含具有上述金属系元素之中的至少1种元素的物质。作为由该多种成分构成的晶片,还包括:在至少凹部表面的一部分形成了具有金属系元素之中的至少1种元素的物质的晶片;或者,在形成凹凸图案时,至少凹部表面的一部分成为具有金属系元素之中的至少1种元素的物质的晶片。

[0088] 上述保护膜形成用化学溶液是在上述金属系晶片的清洗工序之后且干燥工序之前用于在至少凹部表面形成保护膜的、包含保护膜形成剂和溶剂的化学溶液。

[0089] 上述保护膜形成用化学溶液为碱性时,上述保护膜形成用化学溶液中包含的拒水性保护膜形成剂优选为选自由下述通式[1]所示的化合物及其盐化合物组成的组中的至少1种。

[0090] $R^1R^2R^3N$ [1]

[0091] (式[1]中, R^1 是包含碳数为1~18的烃基的1价有机基团、或者包含碳数为1~8的氟烷基链的1价有机基团。 R^2 是氢原子、或者包含碳数为1~18的烃基的1价有机基团、或者包含碳数为1~8的氟烷基链的1价有机基团。 R^3 是氢原子、或者包含碳数为1~18的烃基的1价有机基团、或者包含碳数为1~8的氟烷基链的1价有机基团。)

[0092] 作为上述通式[1]所示的化合物及其盐化合物,可列举出例如 $C_5H_{11}NH_2$ 、 $C_6H_{13}NH_2$ 、 $C_7H_{15}NH_2$ 、 $C_8H_{17}NH_2$ 、 $C_9H_{19}NH_2$ 、 $C_{10}H_{21}NH_2$ 、 $C_{11}H_{23}NH_2$ 、 $C_{12}H_{25}NH_2$ 、 $C_{13}H_{27}NH_2$ 、 $C_{14}H_{29}NH_2$ 、 $C_{15}H_{31}NH_2$ 、 $C_{16}H_{33}NH_2$ 、 $C_{17}H_{35}NH_2$ 、 $C_{18}H_{37}NH_2$ 、 CF_3NH_2 、 $C_2F_5NH_2$ 、 $C_3F_7NH_2$ 、 $C_4F_9NH_2$ 、 $C_5F_{11}NH_2$ 、 $C_6F_{13}NH_2$ 、 $C_7F_{15}NH_2$ 、 $C_8F_{17}NH_2$ 、 $C_4Cl_9NH_2$ 、 $C_5Cl_{11}NH_2$ 、 $C_6Cl_{13}NH_2$ 、 $C_7Cl_{15}NH_2$ 、 $C_8Cl_{17}NH_2$ 、 $C_4Br_9NH_2$ 、 $C_5Br_{11}NH_2$ 、 $C_6Br_{13}NH_2$ 、 $C_7Br_{15}NH_2$ 、 $C_8Br_{17}NH_2$ 、 $C_4I_9NH_2$ 、 $C_5I_{11}NH_2$ 、 $C_6I_{13}NH_2$ 、 $C_7I_{15}NH_2$ 、 $C_8I_{17}NH_2$ 、 $C_4F_7H_2NH_2$ 、 $C_6F_{11}H_2NH_2$ 、 $C_8F_{15}H_2NH_2$ 、 $C_4Cl_7H_2NH_2$ 、 $C_6Cl_{11}H_2NH_2$ 、 $C_8Cl_{15}H_2NH_2$ 、 $C_4Br_7H_2NH_2$ 、 $C_6Br_{11}H_2NH_2$ 、 $C_8Br_{15}H_2NH_2$ 、 $C_4I_7H_2NH_2$ 、 $C_6I_{11}H_2NH_2$ 、 $C_8I_{15}H_2NH_2$ 、 $C_4F_7Cl_2NH_2$ 、 $C_4F_7Br_2NH_2$ 、 $C_4F_7I_2NH_2$ 、 $(C_3H_7)_2NH$ 、 $(C_4H_9)_2NH$ 、 $(C_5H_{11})_2NH$ 、 $(C_6H_{13})_2NH$ 、 $(C_7H_{15})_2NH$ 、 $(C_8H_{17})_2NH$ 、 $(C_9H_{19})_2NH$ 、 $(C_{10}H_{21})_2NH$ 、 $(C_{11}H_{23})_2NH$ 、 $(C_{12}H_{25})_2NH$ 、 $(C_{13}H_{27})_2NH$ 、 $(C_{14}H_{29})_2NH$ 、 $(C_{15}H_{31})_2NH$ 、 $(C_{16}H_{33})_2NH$ 、 $(C_{17}H_{35})_2NH$ 、 $(C_{18}H_{37})_2NH$ 、 $(CF_3)_2NH$ 、 $(C_2F_5)_2NH$ 、 $(C_3F_7)_2NH$ 、 $(C_4F_9)_2NH$ 、 $(C_5F_{11})_2NH$ 、 $(C_6F_{13})_2NH$ 、 $(C_7F_{15})_2NH$ 、 $(C_8F_{17})_2NH$ 、 $(C_4Cl_9)_2NH$ 、 $(C_5Cl_{11})_2NH$ 、 $(C_6Cl_{13})_2NH$ 、 $(C_7Cl_{15})_2NH$ 、 $(C_8Cl_{17})_2NH$ 、 $(C_4Br_9)_2NH$ 、 $(C_5Br_{11})_2NH$ 、 $(C_6Br_{13})_2NH$ 、 $(C_7Br_{15})_2NH$ 、 $(C_8Br_{17})_2NH$ 、 $(C_4I_9)_2NH$ 、 $(C_5I_{11})_2NH$ 、 $(C_6I_{13})_2NH$ 、 $(C_7I_{15})_2NH$ 、 $(C_8I_{17})_2NH$ 、 $(C_4F_7H_2)_2NH$ 、 $(C_6F_{11}H_2)_2NH$ 、 $(C_8F_{15}H_2)_2NH$ 、 $(C_4Cl_7H_2)_2NH$ 、 $(C_6Cl_{11}H_2)_2NH$ 、 $(C_8Cl_{15}H_2)_2NH$ 、 $(C_4Br_7H_2)_2NH$ 、 $(C_6Br_{11}H_2)_2NH$ 、 $(C_8Br_{15}H_2)_2NH$ 、 $(C_4I_7H_2)_2NH$ 、 $(C_6I_{11}H_2)_2NH$ 、 $(C_8I_{15}H_2)_2NH$ 、 $(C_4F_7Cl_2)_2NH$ 、 $(C_4F_7Br_2)_2NH$ 、 $(C_4F_7I_2)_2NH$ 、 $(C_2H_5)_3N$ 、 $(C_3H_7)_3N$ 、 $(C_4H_9)_3N$ 、 $(C_5H_{11})_3N$ 、 $(C_6H_{13})_3N$ 、 $(C_7H_{15})_3N$ 、 $(C_8H_{17})_3N$ 、 $(C_9H_{19})_3N$ 、 $(C_{10}H_{21})_3N$ 、 $(C_{11}H_{23})_3N$ 、 $(C_{12}H_{25})_3N$ 、 $(C_{13}H_{27})_3N$ 、 $(C_{14}H_{29})_3N$ 、 $(C_{15}H_{31})_3N$ 、 $(C_{16}H_{33})_3N$ 、 $(C_{17}H_{35})_3N$ 、 $(C_{18}H_{37})_3N$ 、 $(CF_3)_3N$ 、 $(C_2F_5)_3N$ 、 $(C_3F_7)_3N$ 、 $(C_4F_9)_3N$ 、 $(C_5F_{11})_3N$ 、 $(C_6F_{13})_3N$ 、 $(C_7F_{15})_3N$ 、 $(C_8F_{17})_3N$ 、 $(C_4Cl_9)_3N$ 、 $(C_5Cl_{11})_3N$ 、 $(C_6Cl_{13})_3N$ 、 $(C_7Cl_{15})_3N$ 、 $(C_8Cl_{17})_3N$ 、 $(C_4Br_9)_3N$ 、 $(C_5Br_{11})_3N$ 、 $(C_6Br_{13})_3N$ 、 $(C_7Br_{15})_3N$ 、 $(C_8Br_{17})_3N$ 、 $(C_4I_9)_3N$ 、 $(C_5I_{11})_3N$ 、 $(C_6I_{13})_3N$ 、 $(C_7I_{15})_3N$ 、 $(C_8I_{17})_3N$ 、 $(C_4F_7H_2)_3N$ 、 $(C_6F_{11}H_2)_3N$ 、 $(C_8F_{15}H_2)_3N$ 、 $(C_4Cl_7H_2)_3N$ 、 $(C_6Cl_{11}H_2)_3N$ 、 $(C_8Cl_{15}H_2)_3N$ 、 $(C_4Br_7H_2)_3N$ 、 $(C_6Br_{11}H_2)_3N$ 、 $(C_8Br_{15}H_2)_3N$ 、 $(C_4I_7H_2)_3N$ 、 $(C_6I_{11}H_2)_3N$ 、 $(C_8I_{15}H_2)_3N$ 、 $(C_4F_7Cl_2)_3N$ 、 $(C_4F_7Br_2)_3N$ 、 $(C_4F_7I_2)_3N$ 、 $(C_5H_{11})(CH_3)NH$ 、 $(C_6H_{13})(CH_3)NH$ 、 $(C_7H_{15})(CH_3)NH$ 、

(C₈H₁₇) (CH₃) NH、(C₉H₁₉) (CH₃) NH、(C₁₀H₂₁) (CH₃) NH、(C₁₁H₂₃) (CH₃) NH、(C₁₂H₂₅) (CH₃) NH、(C₁₃H₂₇) (CH₃) NH、(C₁₄H₂₉) (CH₃) NH、(C₁₅H₃₁) (CH₃) NH、(C₁₆H₃₃) (CH₃) NH、(C₁₇H₃₅) (CH₃) NH、(C₁₈H₃₇) (CH₃) NH、(CF₃) (CH₃

[0093]) NH、(C₂F₅) (CH₃) NH、(C₃F₇) (CH₃) NH、(C₄F₉) (CH₃) NH、(C₅F₁₁) (CH₃) NH、(C₆F₁₃) (CH₃) NH、(C₇F₁₅) (CH₃) NH、(C₈F₁₇) (CH₃) NH、(C₃H₇) (CH₃)₂N、(C₄H₉) (CH₃)₂N、(C₅H₁₁) (CH₃)₂N、(C₆H₁₃) (CH₃)₂N、(C₇H₁₅) (CH₃)₂N、(C₈H₁₇) (CH₃)₂N、(C₉H₁₉) (CH₃)₂N、(C₁₀H₂₁) (CH₃)₂N、(C₁₁H₂₃) (CH₃)₂N、(C₁₂H₂₅) (CH₃)₂N、(C₁₃H₂₇) (CH₃)₂N、(C₁₄H₂₉) (CH₃)₂N、(C₁₅H₃₁) (CH₃)₂N、(C₁₆H₃₃) (CH₃)₂N、(C₁₇H₃₅) (CH₃)₂N、(C₁₈H₃₇) (CH₃)₂N、(CF₃) (CH₃)₂N、(C₂F₅) (CH₃)₂N、(C₃F₇) (CH₃)₂N、(C₄F₉) (CH₃)₂N、(C₅F₁₁) (CH₃)₂N、(C₆F₁₃) (CH₃)₂N、(C₇F₁₅) (CH₃)₂N、(C₈F₁₇) (CH₃)₂N等化合物,或者其碳酸盐、盐酸盐、硫酸盐、硝酸盐等无机酸盐,乙酸盐、丙酸盐、丁酸盐、苯二甲酸盐、三氟乙酸盐、五氟丙酸盐等有机酸盐。

[0094] 上述拒水性保护膜形成剂形成盐时,保护膜形成用化学溶液中可以包含该拒水性保护膜形成剂、或其盐、以及它们的混合物。

[0095] 另外,上述拒水性保护膜形成剂为选自由上述通式[1]所示的拒水性保护膜形成剂中的R¹是包含碳数为1~18的烃基的1价有机基团、且R²是氢原子或者包含碳数为1~18的烃基的1价有机基团、R³是氢原子或者包含碳数为1~18的烃基的1价有机基团的化合物、及其盐化合物组成的组中的至少1种时,能够赋予更优异的拒水性,故而优选。

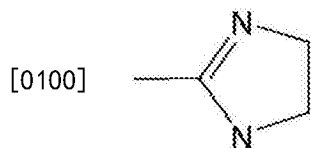
[0096] 另外,上述拒水性保护膜形成剂更优选具有疏水部,所述疏水部包含由碳原子和氢原子形成的直链状烃基。通过该疏水部中包含的直链状烃基由碳原子和氢原子形成,在形成保护膜时,上述拒水性保护膜形成剂的疏水部容易朝向垂直于该保护膜表面的方向排列,因此赋予拒水性的效果进一步变高,故而更优选。

[0097] 上述那样的拒水性保护膜形成剂之中,考虑到对金属系物质的亲和性以及赋予拒水性的效果,特别优选为例如上述通式[1]所示那样的C₆H₁₃NH₂、C₇H₁₅NH₂、C₈H₁₇NH₂、C₉H₁₉NH₂、C₁₀H₂₁NH₂、C₁₁H₂₃NH₂、C₁₂H₂₅NH₂、C₁₃H₂₇NH₂、C₁₄H₂₉NH₂、C₁₅H₃₁NH₂、C₁₆H₃₃NH₂、C₁₇H₃₅NH₂、C₁₈H₃₇NH₂、(C₄H₉)₂NH、(C₅H₁₁)₂NH、(C₆H₁₃)₂NH、(C₇H₁₅)₂NH、(C₈H₁₇)₂NH、(C₉H₁₉)₂NH、(C₁₀H₂₁)₂NH、(C₁₁H₂₃)₂NH、(C₁₂H₂₅)₂NH、(C₁₃H₂₇)₂NH、(C₁₄H₂₉)₂NH、(C₁₅H₃₁)₂NH、(C₁₆H₃₃)₂NH、(C₁₇H₃₅)₂NH、(C₁₈H₃₇)₂NH、(C₄H₉)₃N、(C₅H₁₁)₃N、(C₆H₁₃)₃N、(C₇H₁₅)₃N、(C₈H₁₇)₃N、(C₉H₁₉)₃N、(C₁₀H₂₁)₃N、(C₁₁H₂₃)₃N、(C₁₂H₂₅)₃N、(C₁₃H₂₇)₃N、(C₁₄H₂₉)₃N、(C₁₅H₃₁)₃N、(C₁₆H₃₃)₃N、(C₁₇H₃₅)₃N、(C₁₈H₃₇)₃N、(C₅H₁₁) (CH₃) NH、(C₆H₁₃) (CH₃) NH、(C₇H₁₅) (CH₃) NH、(C₈H₁₇) (CH₃) NH、(C₉H₁₉) (CH₃) NH、(C₁₀H₂₁) (CH₃) NH、(C₁₁H₂₃) (CH₃) NH、(C₁₂H₂₅) (CH₃) NH、(C₁₃H₂₇) (CH₃) NH、(C₁₄H₂₉) (CH₃) NH、(C₁₅H₃₁) (CH₃) NH、(C₁₆H₃₃) (CH₃) NH、(C₁₇H₃₅) (CH₃) NH、(C₁₈H₃₇) (CH₃) NH、(C₄H₉) (CH₃)₂N、(C₅H₁₁) (CH₃)₂N、(C₆H₁₃) (CH₃)₂N、(C₇H₁₅) (CH₃)₂N、(C₈H₁₇) (CH₃)₂N、(C₉H₁₉) (CH₃)₂N、(C₁₀H₂₁) (CH₃)₂N、(C₁₁H₂₃) (CH₃)₂N、(C₁₂H₂₅) (CH₃)₂N、(C₁₃H₂₇) (CH₃)₂N、(C₁₄H₂₉) (CH₃)₂N、(C₁₅H₃₁) (CH₃)₂N、(C₁₆H₃₃) (CH₃)₂N、(C₁₇H₃₅) (CH₃)₂N、(C₁₈H₃₇) (CH₃)₂N等化合物,或者其碳酸盐、盐酸盐、硫酸盐、硝酸盐等无机酸盐,乙酸盐、丙酸盐、丁酸盐、苯二甲酸盐、三氟乙酸盐、五氟丙酸盐等有机酸盐。

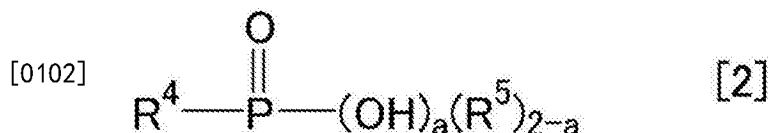
[0098] 另外,上述碱性保护膜形成用化学溶液包含选自由上述通式[1]所示的化合物及其盐化合物组成的组中的至少1种时,该化学溶液在表面具有钨元素的物品的该表面容易形成优异的拒水性保护膜,因此,上述晶片优选在该凹凸图案的凹部表面至少具有钨元素。另外,该化学溶液在表面具有钨元素的物品的表面也容易形成优异的拒水性保护膜,

因此,上述晶片可以在凹凸图 案的凹部表面至少具有钌元素。

[0099] 另外,上述保护膜形成用化学溶液为碱性时,上述保护膜形成用化学溶 液中包含的拒水性保护膜形成剂可以为选自由包含下述化学式所示的咪唑 啉环等含氮环状结构的官能团的化合物及其盐化合物组成的组中的至少1 种。



[0101] 上述保护膜形成用化学溶液为酸性时,上述保护膜形成用化学溶液中包 含的拒水性保护膜形成剂优选为选自由下述通式[2]所示的化合物组成的组 中的至少1种。



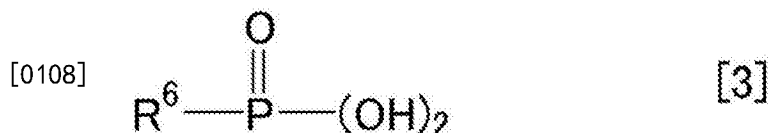
[0103] (式[2]中, R^4 是任选一部分或全部氢元素被氟元素取代的碳数为1~18 的1价烃基。 R^5 各自独立地是包含任选一部分或全部氢元素被氟元素取代的 碳数为1~18的烃基的1价有机基团。 a 为0~2的整数。)

[0104] 上述通式[2]的 R^5 中包含的烃基可列举出例如烷基、亚烷基、或者它们中 的一部分或全部氢元素被氟元素取代而成的基团等。

[0105] 另外,上述 R^5 优选为 $-\text{OR}^9$ (R^9 是碳数为1~18的烃基)。另外, R^9 的碳数 为1~8、尤其是1~4时,能够赋予更优异的拒水性,故而优选。另外, R^9 优选 为直链烷基。

[0106] 作为上述通式[2]的化合物,可列举出例如 $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、 $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、 $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、 $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、 $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、 $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、 $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、 $\text{CF}_3\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、 $\text{CF}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{C}_2\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{C}_2\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{C}_2\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{C}_2\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{C}_2\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$,或者将上述化合物的 $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 基置换成 $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})\text{OCH}_3$ 基、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})\text{OC}_2\text{H}_5$ 基、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$ 基、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 基而得到的化合物等。

[0107] 进而,上述保护膜形成剂为了能够赋予更优异的拒水性而优选上述通式 [2]中的 a 为1或2、进一步优选 a 为2的下述通式[3]所示的化合物。



[0109] (式[3]中, R^6 是任选一部分或全部氢元素被氟元素取代的碳数为1~18 的1价烃基。)

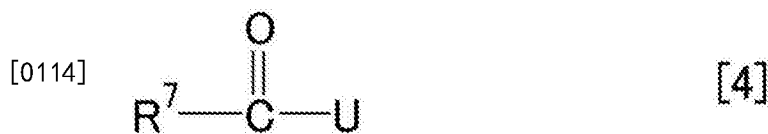
[0110] 上述通式[2]、[3]的 R^4 、 R^6 可列举出例如:烷基、苯基、苯基中的氢元 素被烷基取代而成的基团、萘基、以及这些烃基中的一部分或全部氢元素被 氟元素取代而成的基团等。

[0111] 另外,上述通式[2]、[3]的 R^4 、 R^6 的碳数为2~16、进一步为4~14、尤其 是6~14时,能够赋予更优异的拒水性,故而优选。另外,上述任选一部分或 全部氢元素被氟元素取代

的烃基优选为烷基、特别优选为直链烷基。上述烃基为直链烷基时,在形成保护膜时,上述保护膜形成剂的疏水部容易朝向垂直于该保护膜表面的方向排列,因此赋予拒水性的效果进一步变高,故而更优选。另外,为了能够赋予更优异的拒水性,上述通式[2]、[3]的 R^4 、 R^6 可以是一部分或全部氢元素被氟元素取代的烃基。

[0112] 另外,上述保护膜形成剂可以以上述通式[2]、[3]的盐的形式存在。作为该盐,有铵盐或胺盐等。

[0113] 另外,上述保护膜形成用化学溶液为酸性时,上述保护膜形成用化学溶液中包含的拒水性保护膜形成剂可以是下述通式[4]或下述通式[5]所示的化合物。



[0115] (式[4]中, R^7 是包含碳数为1~18的烃基的1价有机基团、或者包含碳数为1~8的氟烷基链的1价有机基团。U表示选自由氟基、氯基、溴基以及碘基组成的组中的基团。)



[0117] (式[5]中, R^8 是包含碳数为1~18的烃基的1价有机基团、或者包含碳数为1~8的氟烷基链的1价有机基团。V表示氧原子或硫原子,W表示选自由氢原子、烷基、芳香族基团、吡啶基、喹啉基、琥珀酰亚胺基、马来酰亚胺基、苯并噁唑基、苯并噻唑基、以及苯并三唑基组成的组中的基团,这些基团中的氢原子任选被有机基团取代。)

[0118] 作为上述通式[4]所示的化合物,可列举出例如 CH_3COF 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COF}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{COF}$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{COF}$ 、 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COF}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COF}$ 、 $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COF}$ 、 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COF}$ 、 $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COF}$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{COF}$ 、 $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COF}$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{COF}$ 、 $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COF}$ 、 $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{COF}$ 、 $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COF}$ 、 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{COF}$ 、 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COF}$ 、 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{COF}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COF}$ 、 CF_3COF 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{COF}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{COF}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{COF}$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{COF}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{COF}$ 、 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COF}$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COF}$ 、 $\text{CH}_3\text{COC1}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COC1}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{COC1}$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{COC1}$ 、 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COC1}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COC1}$ 、 $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COC1}$ 、 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COC1}$ 、 $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COC1}$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{COC1}$ 、 $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COC1}$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{COC1}$ 、 $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COC1}$ 、 $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{COC1}$ 、 $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COC1}$ 、 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{COC1}$ 、 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COC1}$ 、 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{COC1}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC1}$ 、 $\text{CF}_3\text{COC1}$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{COC1}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{COC1}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{COC1}$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{COC1}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{COC1}$ 、 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COC1}$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COC1}$ 、 CH_3COBr 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COBr}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{COBr}$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{COBr}$ 、 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COBr}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COBr}$ 、 $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COBr}$ 、 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COBr}$ 、 $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COBr}$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{COBr}$ 、 $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COBr}$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{COBr}$ 、 $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COBr}$ 、 $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{COBr}$ 、 $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COBr}$ 、 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{COBr}$ 、 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COBr}$ 、 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{COBr}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COBr}$ 、 CF_3COBr 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{COBr}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{COBr}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{COBr}$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{COBr}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{COBr}$ 、 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COBr}$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COBr}$ 、 CH_3COI 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COI}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{COI}$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{COI}$ 、 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COI}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COI}$ 、 $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COI}$ 、 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COI}$ 、 $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COI}$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{COI}$ 、 $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COI}$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{COI}$ 、 $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COI}$ 、 $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{COI}$ 、 $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COI}$ 、 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{COI}$ 、 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COI}$ 、 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{COI}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COI}$ 、 CF_3COI 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{COI}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{COI}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{COI}$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{COI}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{COI}$ 、 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COI}$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COI}$ 等化合物。

[0119] 作为上述通式[5]所示的化合物,可列举出例如 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COOH}$ 、 $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOH}$ 、 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COOH}$ 、 $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COOH}$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{COOH}$ 、 $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{COOH}$ 、 $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COOH}$ 、 $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{COOH}$ 、 $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ 、 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{COOH}$ 、 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ 、 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{COOH}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{COOH}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{COOH}$ 、 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COOH}$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COOH}$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{COSH}$ 、 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COSH}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COSH}$ 、 $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COSH}$ 、 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COSH}$ 、 $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COSH}$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{COSH}$ 、 $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COSH}$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{COSH}$ 、 $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COSH}$ 、 $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{COSH}$ 、 $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COSH}$ 、 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{COSH}$ 、 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COSH}$ 、 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{COSH}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COSH}$ 、

C₄F₉COSH、C₅F₁₁COSH、C₆F₁₃COSH、C₇F₁₅COSH、C₈F₁₇COSH等化合物。

[0120] 上述拒水性保护膜形成剂形成盐时,保护膜形成用化学溶液可以包含该拒水性保护膜形成剂、或其盐、以及它们的混合物。

[0121] 另外,上述拒水性保护膜形成剂是上述通式[4]所示的拒水性保护膜形成剂中R⁷为包含碳数8~18的烃基的1价有机基团的化合物时,能够赋予更优异的拒水性,故而优选。

[0122] 另外,上述通式[5]所示的拒水性保护膜形成剂是R⁸为包含碳数6~18的烃基的1价有机基团、V为氧原子且W为氢原子的化合物时,能够赋予更优异的拒水性,故而优选。

[0123] 另外,上述拒水性保护膜形成剂更优选具有疏水部,所述疏水部包含由碳原子和氢原子形成的直链状烃基。通过该疏水部中包含的直链状烃基由碳原子和氢原子形成,在形成保护膜时,上述拒水性保护膜形成剂的疏水部容易朝向垂直于该保护膜表面的方向排列,因此,赋予拒水性的效果变得更高,故而更优选。

[0124] 上述那样的拒水性保护膜形成剂之中,考虑到对于金属系物质的亲和性、以及赋予拒水性的效果,特别优选为例如上述通式[4]所示那样的C₈H₁₇COF、C₉H₁₉COF、C₁₀H₂₁COF、C₁₁H₂₃COF、C₁₂H₂₅COF、C₁₃H₂₇COF、C₁₄H₂₉COF、C₁₅H₃₁COF、C₁₆H₃₃COF、C₁₇H₃₅COF、C₁₈H₃₇COF、C₈H₁₇COC1、C₉H₁₉COC1、C₁₀H₂₁COC1、C₁₁H₂₃COC1、C₁₂H₂₅COC1、C₁₃H₂₇COC1、C₁₄H₂₉COC1、C₁₅H₃₁COC1、C₁₆H₃₃COC1、C₁₇H₃₅COC1、C₁₈H₃₇COC1、C₈H₁₇COBr、C₉H₁₉COBr、C₁₀H₂₁COBr、C₁₁H₂₃COBr、C₁₂H₂₅COBr、C₁₃H₂₇COBr、C₁₄H₂₉COBr、C₁₅H₃₁COBr、C₁₆H₃₃COBr、C₁₇H₃₅COBr、C₁₈H₃₇COBr、C₁₁H₂₃COI、C₁₂H₂₅COI、C₁₃H₂₇COI、C₁₄H₂₉COI、C₁₅H₃₁COI、C₁₆H₃₃COI、C₁₇H₃₅COI、C₁₈H₃₇COI等化合物。使用上述化合物时,容易在更短的时间内在前述凹部表面形成保护膜、且后述的后清洗工序中维持拒水性的效果优异,故而优选。

[0125] 另外,可列举出例如前述通式[5]所示那样的C₅H₁₁COOH、C₆H₁₃COOH、C₇H₁₅COOH、C₈H₁₇COOH、C₉H₁₉COOH、C₁₀H₂₁COOH、C₁₁H₂₃COOH、C₁₂H₂₅COOH、C₁₃H₂₇COOH、C₁₄H₂₉COOH、C₁₅H₃₁COOH、C₁₆H₃₃COOH、C₁₇H₃₅COOH、C₁₈H₃₇COOH、C₅H₁₁COSH、C₆H₁₃COSH、C₇H₁₅COSH、C₈H₁₇COSH、C₉H₁₉COSH、C₁₀H₂₁COSH、C₁₁H₂₃COSH、C₁₂H₂₅COSH、C₁₃H₂₇COSH、C₁₄H₂₉COSH、C₁₅H₃₁COSH、C₁₆H₃₃COSH、C₁₇H₃₅COSH、C₁₈H₃₇COSH等化合物。

[0126] 另外,上述酸性保护膜形成用化学溶液包含上述通式[2]~[5]所示化合物中的至少1种时,该化学溶液在表面具有钛元素的物品的该表面容易形成优异的拒水性保护膜,因此,上述晶片优选在该凹凸图案的凹部表面至少具有钛元素。另外,该化学溶液在表面具有钽元素的物品的表面也容易形成优异的拒水性保护膜,因此,上述晶片可以在凹凸图案的凹部表面至少具有钽元素。

[0127] 保护膜形成用化学溶液中的保护膜形成剂的浓度相对于该化学溶液的总量100质量%优选为0.0005~50质量%。浓度不足0.0005质量%时,存在赋予拒水性的效果变得不充分的倾向,浓度超过50质量%时,存在难以溶于有机溶剂的倾向。进一步优选为0.001~5质量%、特别优选为0.002~3质量%。

[0128] 作为保护膜形成用化学溶液中使用的溶剂,可适合地使用水、有机溶剂、水与有机溶剂的混合液。根据拒水性保护膜形成剂的不同,有时会与该溶剂发生反应,因此,优选适当选择不与拒水性保护膜形成剂发生反应的溶剂。作为该有机溶剂,可适合地使用例如烃类、酯类、醚类、酮类、含卤素溶剂、亚砷系溶剂、内酯系溶剂、碳酸酯系溶剂、醇类、多元

醇的衍生物、含有氮元素的溶剂、或者它们的混合液。

[0129] 作为上述有机溶剂的具体例,可列举出与上述清洗液A中使用的有机溶剂相同的有机溶剂。

[0130] 另外,上述溶剂的一部分或全部使用不燃性溶剂时,保护膜形成用化学溶液变得不燃性、或者闪点变高,该化学溶液的危险性降低,故而优选。含卤素溶剂多为不燃性,不燃性含卤素溶剂可适合地用作不燃性有机溶剂。另外,水也可适合地用作不燃性溶剂。

[0131] 另外,作为上述溶剂而使用闪点超过70℃的溶剂时,从消防法上的安全性的观点出发是优选的。

[0132] 另外,基于“与化学品的分类和表示相关的国际调和系统;GHS”时,将闪点为93℃以下的溶剂定义为“引火性液体”。因此,即使不是不燃性溶剂,作为上述溶剂而使用闪点超过93℃的溶剂时,上述保护膜形成用化学溶液的闪点容易超过93℃,该化学溶液难以符合“引火性液体”,因此,从安全性的观点出发是进一步优选的。

[0133] 另外,内酯系溶剂、碳酸酯系溶剂、分子量大或具有2个以上OH基的醇类、多元醇的衍生物大多为闪点高的溶剂,因此将它们用于溶剂时,能够降低保护膜形成用化学溶液的危险性,故而优选。从上述安全性的观点出发,具体而言,更优选将闪点超过70℃的γ-丁内酯、γ-戊内酯、γ-己内酯、γ-庚内酯、γ-辛内酯、γ-壬内酯、γ-癸内酯、γ-十一内酯、γ-十二内酯、δ-戊内酯、δ-己内酯、δ-辛内酯、δ-壬内酯、δ-癸内酯、δ-十一内酯、δ-十二内酯、ε-己内酯、碳酸亚丙酯、庚醇、辛醇、乙二醇、二乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、二丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、三乙二醇、三丙二醇、四乙二醇、四丙二醇、甘油、二乙二醇单甲基醚、二乙二醇单乙基醚、二乙二醇单丙基醚、二乙二醇单丁基醚、三乙二醇单甲基醚、三乙二醇单乙基醚、三乙二醇单丙基醚、三乙二醇单丁基醚、四乙二醇单甲基醚、四乙二醇单乙基醚、四乙二醇单丙基醚、四乙二醇单丁基醚、二丙二醇单甲基醚、二丙二醇单乙基醚、二丙二醇单丙基醚、二丙二醇单丁基醚、三丙二醇单甲基醚、三丙二醇单乙基醚、三丙二醇单丙基醚、三丙二醇单丁基醚、四丙二醇单甲基醚、乙二醇二丁基醚、乙二醇单丁基醚乙酸酯、乙二醇二乙酸酯、二乙二醇乙基甲基醚、二乙二醇二乙基醚、二乙二醇丁基甲基醚、二乙二醇二丁基醚、二乙二醇单甲基醚乙酸酯、二乙二醇单乙基醚乙酸酯、二乙二醇单丁基醚乙酸酯、二乙二醇二乙酸酯、三乙二醇二甲基醚、三乙二醇二乙基醚、三乙二醇二丁基醚、三乙二醇丁基甲基醚、三乙二醇单甲基醚乙酸酯、三乙二醇单乙基醚乙酸酯、三乙二醇单丁基醚乙酸酯、三乙二醇二乙酸酯、四乙二醇二甲基醚、四乙二醇二乙基醚、四乙二醇二丁基醚、四乙二醇单甲基醚乙酸酯、四乙二醇单乙基醚乙酸酯、四乙二醇单丁基醚乙酸酯、四乙二醇二乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、二丙二醇甲基丙基醚、二丙二醇单甲基醚乙酸酯、二丙二醇单乙基醚乙酸酯、二丙二醇单丁基醚乙酸酯、二丙二醇二乙酸酯、三丙二醇二甲基醚、三丙二醇二乙基醚、三丙二醇二丁基醚、三丙二醇单甲基醚乙酸酯、三丙二醇单乙基醚乙酸酯、三丙二醇单丁基醚乙酸酯、三丙二醇二乙酸酯、四丙二醇二甲基醚、四丙二醇单甲基醚乙酸酯、四丙二醇二乙酸酯、丁二醇二乙酸酯、甘油三乙酸酯等用作上述溶剂,进一步更优选将闪点超过93℃的γ-丁内酯、γ-己内酯、γ-庚内酯、γ-辛内酯、γ-壬内酯、γ-癸内酯、γ-十一内酯、γ-十二内酯、δ-戊内酯、δ-己内酯、δ-辛内酯、δ-壬内酯、δ-癸内酯、δ-十一内酯、δ-十二内酯、ε-己内酯、碳酸亚丙酯、乙二醇、二乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、二丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、三乙二

醇、三丙二醇、四乙二醇、四丙二醇、甘油、二乙二醇单甲基醚、二乙二醇单丙基醚、二乙二醇单丁基醚、三乙二醇单甲基醚、三乙二醇单乙基醚、三乙二醇单丙基醚、三乙二醇单丁基醚、四乙二醇单甲基醚、四乙二醇单乙基醚、四乙二醇单丙基醚、四乙二醇单丁基醚、二丙二醇单丙基醚、二丙二醇单丁基醚、三丙二醇单甲基醚、三丙二醇单乙基醚、三丙二醇单丙基醚、三丙二醇单丁基醚、四丙二醇单甲基醚、乙二醇二乙酸酯、二乙二醇丁基甲基醚、二乙二醇二丁基醚、二乙二醇二乙酸酯、二乙二醇单甲基醚乙酸酯、二乙二醇单乙基醚乙酸酯、二乙二醇单丁基醚乙酸酯、三乙二醇二甲基醚、三乙二醇二乙基醚、三乙二醇二丁基醚、三乙二醇丁基甲基醚、三乙二醇单甲基醚乙酸酯、三乙二醇单乙基醚乙酸酯、三乙二醇单丁基醚乙酸酯、三乙二醇二乙酸酯、四乙二醇二甲基醚、四乙二醇二乙基醚、四乙二醇二丁基醚、四乙二醇单甲基醚乙酸酯、四乙二醇单乙基醚乙酸酯、四乙二醇单丁基醚乙酸酯、四乙二醇二乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、二丙二醇二乙酸酯、二丙二醇单甲基醚乙酸酯、二丙二醇单乙基醚乙酸酯、二丙二醇单丁基醚乙酸酯、三丙二醇二甲基醚、三丙二醇二乙基醚、三丙二醇二丁基醚、三丙二醇单甲基醚乙酸酯、三丙二醇单乙基醚乙酸酯、三丙二醇单丁基醚乙酸酯、三丙二醇二乙酸酯、四丙二醇二甲基醚、四丙二醇单甲基醚乙酸酯、四丙二醇二乙酸酯、丁二醇二乙酸酯、甘油三乙酸酯等用作上述溶剂。

[0134] 进而,另外,从能够赋予更优异的拒水性这一理由出发,上述溶剂优选为烃类、酯类、醚类、酮类、内酯系溶剂、碳酸酯系溶剂、多元醇的衍生物之中不带羟基的溶剂、水或它们的混合液。进而,考虑到与清洗液置换、尤其是与水系清洗液置换的置换性时,优选为不带羟基的多元醇的衍生物、水或它们的混合液。需要说明的是,为了溶解大量上述保护膜形成剂,上述溶剂可以包含醇类。需要说明的是,此时的该醇类的浓度相对于保护膜形成用化学溶液100质量%优选为10质量%以下、进一步优选为5质量%以下、特别优选为3质量%以下。

[0135] 另外,为了促进由上述保护膜形成剂形成保护膜,保护膜形成用化学溶液中可以添加添加剂。添加剂的添加量相对于保护膜形成剂的总量100质量%优选为0.01~50质量%。

[0136] 提高保护膜形成用化学溶液的温度时,容易在更短的时间内形成上述保护膜。容易形成均质保护膜的溫度优选保持于10℃以上且不足该化学溶液的沸点,特别优选保持于15℃以上且比该化学溶液的沸点低10℃的溫度以下。上述化学溶液的温度优选在保持于凹凸图案的至少凹部时也保持该溫度。需要说明的是,该化学溶液的沸点是指:该保护膜形成用化学溶液中包含的成分之中,以质量比计的量最多的成分的沸点。

[0137] 保持保护膜形成用化学溶液的时间没有特别限定,优选为1秒~10分钟、更优选为1~3分钟。

[0138] 在上述保护膜形成工序之后,可以将该凹凸图案的至少凹部中残留的上述化学溶液置换成与该化学溶液不同的清洗液(以下有时记载为“清洗液B”) (以下有时记载为“后清洗工序”)后,转移至干燥工序。作为上述清洗液B的例子,可列举出:水系清洗液、有机溶剂、上述水系清洗液与有机溶剂的混合物,或者它们中混合有酸、碱、表面活性剂之中的至少1种而得到的溶剂,以及在这些溶剂中以保护膜形成用化学溶液所使用的保护膜形成剂的浓度低于该化学溶液的方式含有保护膜形成剂而得到的溶剂等。从去除颗粒、金属杂质的观点出发,上述清洗液B更优选为水、有机溶剂、或者上述水与有机溶剂的混合

物。

[0139] 另外,后清洗工序中,可以进行2次以上置换成上述清洗液B的操作。即,可以由保护膜形成用化学溶液置换成第1种清洗液B后,依次置换成与第1种清洗液B不同的多种清洗液B后,转移至干燥工序。

[0140] 作为属于上述清洗液B的优选例之一的有机溶剂的例子,可列举出烃类、酯类、醚类、酮类、含卤素溶剂、亚砷系溶剂、醇类、多元醇的衍生物、含有氮元素的溶剂等。

[0141] 作为上述有机溶剂的具体例,可列举出与上述清洗液A、上述保护膜形成用化学溶液中使用的有机溶剂相同的有机溶剂。

[0142] 另外,对于通过本发明中使用的化学溶液而形成于晶片表面的保护膜,若使用有机溶剂作为上述清洗液B,则存在拒水性基本上不会因上述后清洗工序而降低的倾向。

[0143] 将通过保护膜形成用化学溶液而拒水化的凹部4保持有液体时的示意图示于图4。图4的示意图的晶片表示图1的a-a'剖面的一部分。凹凸图案表面因上述化学溶液而形成保护膜10,从而拒水化。并且,该保护膜10在液体9从凹凸图案被去除时仍保持在晶片表面。

[0144] 晶片的凹凸图案的至少凹部表面通过保护膜形成用化学溶液而形成有保护膜10时,假设该表面保持有水时的接触角若为 $50\sim 130^\circ$,则难以发生图案倾倒,故而优选。接触角大时,拒水性优异,因此,进一步优选为 $60\sim 130^\circ$ 、特别优选为 $65\sim 130^\circ$ 。

[0145] 接着,如上述干燥工序记载得那样,进行将利用上述化学溶液形成有保护膜的凹部4中保持的液体通过干燥而从凹凸图案去除的工序。此时,保持于凹部的液体可以为保护膜形成工序中使用的上述化学溶液、后清洗工序中使用的上述清洗液B、或者它们的混合液。上述混合液以保护膜形成用化学溶液中包含的保护膜形成剂的浓度低于该化学溶液的方式含有该保护膜形成剂,该混合液可以是上述化学溶液置换成清洗液B的过程中的状态的液体,也可以是预先将上述保护膜形成剂混合至清洗液B而得到的混合液。从晶片的清净度的观点出发,特别优选为水、有机溶剂、或者水与有机溶剂的混合物。另外,在从上述凹凸图案表面暂时去除液体后,可以使清洗液B保持于上述凹凸图案表面,其后进行干燥。

[0146] 需要说明的是,在利用上述化学溶液的表面处理后进行清洗处理(后清洗工序)时,从去除上述凹凸图案表面的颗粒、杂质的观点出发,该工序的时间即保持清洗液B的时间优选进行1秒钟以上、更优选进行3秒钟以上。从维持在上述凹凸图案表面上形成的保护膜的拒水性能的效果的观点出发,作为清洗液B而使用有机溶剂时,存在即使进行该后清洗也容易维持晶片表面的拒水性的倾向。另一方面,上述清洗处理的时间变得过长时,生产率变差,因此优选为15分钟以内。

[0147] 上述干燥工序中,保持于凹凸图案的液体通过干燥而被去除。该干燥优选通过旋转干燥法、IPA(2-丙醇)蒸气干燥、马兰各尼干燥(Marangoni drying)、加热干燥、鼓风干燥、热风干燥、真空干燥等公知的干燥方法进行。

[0148] 接着,优选进行用于去除保护膜10的膜去除工序。去除上述拒水性保护膜时,切断该拒水性保护膜中的C-C键、C-F键是有效的。作为其方法,只要能够切断上述键就没有特别限定,可列举出例如:对晶片表面进行光照射、加热晶片、对晶片进行臭氧暴露、对晶片表面进行等离子体照射、对晶片表面进行电晕放电等。

[0149] 通过光照射来去除上述保护膜10时,优选照射包含波长短于340nm、240nm的紫外线,所述紫外线的能量与该保护膜10中的C-C键、C-F键的键合能量即83kcal/mol、116kcal/mol相当。作为该光源,可以使用金属卤化物灯、低压汞灯、高压汞灯、准分子灯、碳弧等。关于紫外线照射强度,若为金属卤化物灯,例如,以照度计(KONICA MINOLTA SENSING, INC.制造的照射强度计UM-10、受光部UM-360(峰灵敏度波长:365nm、测定波长范围:310~400nm))的测定值计优选为100mW/cm²以上、特别优选为200mW/cm²以上。需要说明的是,照射强度不足100mW/cm²时,为了去除上述保护膜10而需要较长时间。另外,若为低压汞灯,则要照射波长更短的紫外线,因此,即使照射强度低也能够短时间内去除上述保护膜10,故而优选。

[0150] 另外,通过光照射去除上述保护膜10时,在利用紫外线分解上述保护膜10的构成成分的同时,会产生臭氧,利用该臭氧而使上述保护膜10的构成成分氧化挥发时,处理时间变短,故而特别优选。作为该光源,可以使用低压汞灯、准分子灯等。另外,可以一边进行光照射一边加热晶片。

[0151] 加热晶片时,优选的是,以400~1000℃、优选以500~900℃进行晶片的加热。该加热时间优选的是,保持10秒~60分钟、优选保持30秒~10分钟。另外,该工序中,可以组合使用臭氧暴露、等离子体照射、电晕放电等。另外,可以一边加热晶片一边进行光照射。

[0152] 通过加热而去除上述保护膜10的方法有:使晶片接触热源的方法、将晶片放置于被热处理炉等加热了的气氛中的方法等。需要说明的是,将晶片放置于被加热了的气氛中的方法即使在处理多个晶片时,也容易向晶片表面均匀地赋予用于去除上述保护膜10的能量,因此是操作简便、处理在短时间内完成、处理能力高的工业上有利的方法。

[0153] 对晶片进行臭氧暴露时,优选的是,将利用低压汞灯等进行的紫外线照射、利用高电压进行的低温放电等所产生的臭氧供给至晶片表面。可以一边对晶片进行臭氧暴露一边进行光照射,也可以进行加热。

[0154] 上述膜去除工序中,可以通过组合上述光照射、加热、臭氧暴露、等离子体照射、电晕放电来有效地去除晶片表面的保护膜。

[0155] 实施例

[0156] 以下,示出更具体地公开了本发明实施方式的实施例。需要说明的是,本发明不只限于这些实施例。

[0157] 将晶片的表面制成具有凹凸图案的面、将凹凸图案的至少凹部所保持的清洗液置换成其它清洗液已经在其它文献等中进行了各种研究,是已经成型的技术,因此在本发明中,针对将前处理工序(前处理工序1)的清洗液与保护膜形成用化学溶液进行各种组合而使用时的拒水性赋予效果的差异进行评价。需要说明的是,实施例中,作为评价接触角时与晶片表面接触的清洗液,使用了水系清洗液的代表液体即水。

[0158] 其中,在表面具有凹凸图案的晶片的情况下,无法正确地评价在该凹凸图案表面形成的上述保护膜10自身的接触角。

[0159] 水滴的接触角的评价如下进行:如JIS R 3257“基板玻璃表面的润湿性试验方法”所示那样,在样品(基材)表面滴落数μl的水滴,测定水滴与基材表面所成的角度。但是,在具有图案的晶片的情况下,接触角变得非常大。这是因为,产生了Wenzel效应、Cassie效应,因此接触角受到基材的表面形状(粗糙度)影响,表观上的水滴的接触角增

大。

[0160] 因而,本实施例中,将上述化学溶液供给至表面平滑的晶片,在晶片表面形成保护膜,将该保护膜视作在表面形成有凹凸图案的晶片的表面形成的保护膜,进行各种评价。需要说明的是,本实施例中,作为表面平滑的晶片,使用了在表面平滑的硅晶片上具有钨层的“带钨膜的晶片”(表中表述为W)以及在表面平滑的硅晶片上具有氮化钛层的“带氮化钛膜的晶片”(表中表述为TiN)。

[0161] 详情如下所述。以下,记载了供给有保护膜形成用化学溶液的晶片的评价方法、保护膜形成用化学溶液的制备、前处理(晶片的清洗)、利用保护膜形成用化学溶液对晶片表面进行的表面处理、以及向晶片供给该保护膜形成用化学溶液后的评价结果。

[0162] (供给有保护膜形成用化学溶液的晶片的评价方法)

[0163] 作为供给有保护膜形成用化学溶液的晶片的评价方法,进行以下的(1)~(3)的评价。

[0164] (1)形成于晶片表面的保护膜的接触角评价

[0165] 在形成有保护膜的晶片表面上放置约2 μ l纯水,用接触角计(协和界面科学株式会社制:CA-X型)测定水滴与晶片表面所成的角(接触角)。

[0166] (2)保护膜的去除性

[0167] 利用如下条件对样品照射2小时的金属卤化物灯的UV光,评价膜去除工序中的保护膜的去除性。照射后的水滴的接触角为30°以下时记作合格。

[0168] • 灯:EYE GRAPHICS CO.,LTD制造的M015-L312(强度:1.5kW)

[0169] • 照度:下述条件时的测定值为128mW/cm²

[0170] • 测定装置:紫外线强度计(KONICA MINOLTA SENSING,INC.制、UM-10)

[0171] • 受光部:UM-360

[0172] (受光波长:310~400nm、峰波长:365nm)

[0173] • 测定模式:辐射照度测定

[0174] (3)去除保护膜后的晶片的表面平滑性评价

[0175] 利用原子力电子显微镜(SEICO ELECTRONICS INDUSTRIAL CO,LTD 制:SPI3700、2.5 μ m见方视野)进行表面观察,求出晶片清洗前后的表面的中心线平均面粗糙度:Ra(nm)之差 Δ Ra(nm)。需要说明的是,Ra是将JIS B 0601中定义的中心线平均粗糙度应用于测定面并三维扩张而得到的,作为“对从基准面至指定面为止的差的绝对值进行平均而得到的值”,利用下式来算出。

[0176] [数学式1]

$$[0177] \quad Ra = \frac{1}{S_0} \int_{Y_T}^{Y_B} \int_{X_L}^{X_R} |F(X,Y) - Z_0| dXdY$$

[0178] 此处,X_L、X_R、Y_B、Y_T分别表示X坐标、Y坐标的测定范围。S₀是测定面为理想平面时的面积,视为(X_R-X_L) $\times$ (Y_B-Y_T)的值。另外,F(X,Y)表示测定点(X,Y)处的高度、Z₀表示测定面内的平均高度。

[0179] 测定形成保护膜前的晶片表面的Ra值以及去除保护膜后的晶片表面的Ra值,若两者之差(Δ Ra)为 $\pm$ 1nm以内,则视作品片表面未因清洗而被侵蚀、以及晶片表面不存在上述保护膜的残渣,记作合格。

[0180] [实施例1]

[0181] (I-1) 保护膜形成用化学溶液的制备

[0182] 将作为拒水性保护膜形成剂的辛酸($C_8H_{17}NH_2$)0.05g、作为溶剂的丙 二醇单甲基醚乙酸酯(以下记为“PGMEA”)99.95g进行混合,搅拌1小时,从而得到相对于保护膜形成用化学溶液总量的上述保护膜形成剂的浓度(以下记为“保护膜形成剂浓度”)为0.05质量%的保护膜形成用化学溶液。

[0183] (I-2) 晶片的清洗

[0184] 作为前处理工序1,将平滑的带钨膜的晶片(表面具有厚度为50nm的钨 层的硅晶片)以室温在1质量%的氯化氢水溶液中浸渍1分钟,接着在纯水中 浸渍1分钟,进而,作为前处理工序2,在异丙基醇(以下记载为“iPA”)中 浸渍1分钟。

[0185] (I-3) 对晶片表面进行的表面处理

[0186] 作为保护膜形成工序,使带钨膜的晶片以20℃在利用上述“(I-1)保护 膜形成用化学溶液的制备”制备的保护膜形成用化学溶液中浸渍3分钟。其 后,作为后清洗工序,将该带钨膜的晶片在iPA中浸渍1分钟,作为干燥工序, 将带钨膜的晶片从iPA中取出,吹送空气,从而去除表面的iPA。

[0187] 利用上述“供给有保护膜形成用化学溶液的晶片的评价方法”中记载的 要领,针对所得带钨膜的晶片进行评价,结果如表1所示那样,表面处理后 的接触角为 91° ,示出优异的拒水性赋予效果。另外,UV照射后的接触角小 于 10° ,去除了保护膜。进而,UV照射后的晶片的 ΔRa 值在 $\pm 0.5nm$ 以内,晶 片在清洗时未被侵蚀,还确认了UV照射后未残留保护膜的残渣。

[0188] [表1]

[0189]

	保护膜形成用化学溶液				前处理工序1		保护膜形成工序		后处理工序		评价结果			
	保护膜形成剂	溶剂	保护膜形成浓度 [质量%]	晶片	清洗液	时间 [分钟]	温度 [℃]	时间 [分钟]	清洗液	时间 [分钟]	初始接触角 [°]	表面处理后的 接触角[°]	保护膜去除性 [接触角[°]]	表面平滑性 ($\Delta Ra[\mu m]$)
实施例1	$C_2H_5NH_2$	PGMEA	0.05	W	氯化氨水溶液	1	20	3	IPA	1	<10	91	<10	± 0.5 以内
实施例2	$C_2H_5NH_2$	PGMEA	0.05	W	氯化氨水溶液	1	20	3	IPA	1	<10	95	<10	± 0.5 以内
实施例3	$C_2H_5NH_2$	PGMEA	0.05	W	氯化氨水溶液	1	20	3	IPA	1	<10	97	<10	± 0.5 以内
实施例4	$C_2H_5NH_2$	PGMEA	0.05	W	醋酸水溶液	1	20	3	IPA	1	<10	92	<10	± 0.5 以内
实施例5	$C_2H_5NH_2$	PGMEA	0.05	W	氢氧化水溶液	1	20	3	IPA	1	<10	93	<10	± 0.5 以内
实施例6	$C_2F_5C_2H_4PCl_2(OH)_2$	PGMEA	0.002	TiN	氨水溶液	1	20	1	IPA	1	<10	115	<10	± 0.5 以内
比较例1	$C_2H_5NH_2$	PGMEA	0.05	W	氨水溶液	1	20	3	IPA	1	<10	70	<10	± 0.5 以内
比较例2	$C_2H_5NH_2$	PGMEA	0.05	W	氨水溶液	1	20	3	IPA	1	<10	80	<10	± 0.5 以内
比较例3	$C_2H_5NH_2$	PGMEA	0.05	W	氨水溶液	1	20	3	IPA	1	<10	89	<10	± 0.5 以内
比较例4	$C_2H_5NH_2$	PGMEA	0.05	W	NaOH水溶液	1	20	3	IPA	1	<10	67	<10	± 0.5 以内
比较例5	$C_2H_5NH_2$	PGMEA	0.05	W	胆碱水溶液	1	20	3	IPA	1	<10	73	<10	± 0.5 以内
比较例6	$C_2F_5C_2H_4PCl_2(OH)_2$	PGMEA	0.002	TiN	氢氧化水溶液	1	20	1	IPA	1	<10	113	<10	± 0.5 以内

[0190] [实施例2~5、比较例1~5]

[0191] 如表1所示那样地变更保护膜形成用化学溶液中的保护膜形成剂的种类、在前处

理工工序1中浸渍于纯水前的清洗液的种类,除此之外,与实施例1 同样地进行晶片的清洗和评价。

[0192] 与前处理工序中使用碱性清洗液的比较例1、4、5相比,在使用碱性的 辛胺作为拒水性保护膜形成剂、前处理工序中使用酸性清洗液的实施例1、4、5中,在保护膜形成工序后对晶片表面赋予了更优异的拒水性。同样地,与 前处理工序中使用碱性清洗液的比较例2相比,在使用碱性的十二胺 ($C_{12}H_{25}NH_2$) 作为保护膜形成剂、前处理工序中使用酸性清洗液的实施例2 中,在保护膜形成工序后对晶片表面赋予了更优异的拒水性。另外,与前处理工序中使用碱性清洗液的比较例3相比,在使用碱性的十四胺($C_{14}H_{29}NH_2$) 作为保护膜形成剂、前处理工序中使用酸性清洗液的实施例3中,在保护膜 形成工序后对晶片表面赋予了更优异的拒水性。

[0193] [实施例6]

[0194] (II-1) 保护膜形成用化学溶液的制备

[0195] 将作为拒水性保护膜形成剂的全氟己基乙基膦酸($C_6F_{13}-C_2H_4-P(O)(OH)_2$) 0.002g、作为溶剂的PGMEA99.998g进行混合,搅拌1小时,从而 得到保护膜形成剂浓度为0.002质量%的保护膜形成用化学溶液。

[0196] (II-2) 晶片的清洗

[0197] 作为前处理工序1,将平滑的带氮化钛膜的晶片(表面具有厚度为50nm 的氮化钛层的硅晶片)以室温在1质量%的氨水中浸渍1分钟,接着在纯水中 浸渍1分钟,进而,作为前处理工序2,在iPA中浸渍1分钟。

[0198] (II-3) 对晶片表面进行的表面处理

[0199] 作为保护膜形成工序,使带氮化钛膜的晶片以20℃在利用上述“(II-1) 保护膜形成用化学溶液的制备”制备的保护膜形成用化学溶液中浸渍1分钟。其后,作为后清洗工序,将该带氮化钛膜的晶片在iPA中浸渍1分钟,作为干燥工序,将带氮化钛膜的晶片从iPA中取出,吹送空气,从而去除表面的iPA。

[0200] 利用上述“供给有保护膜形成用化学溶液的晶片的评价方法”中记载的 要领,针对所得带氮化钛膜的晶片进行评价,结果如表1所示那样,表面处理后的接触角为 116° ,示出优异的拒水性赋予效果。另外,UV照射后的接 触角小于 10° ,去除了保护膜。进而,UV照射后的晶片的 ΔRa 值在 $\pm 0.5nm$ 以 内,晶片在清洗时未被侵蚀,还确认了UV照射后未残留保护膜的残渣。

[0201] [比较例6]

[0202] 如表1所示那样,作为前处理工序1中浸渍于纯水前的清洗液,使用了1 质量%的氢氟酸水溶液,除此之外,与实施例6同样地进行晶片的清洗和评 价。

[0203] 与前处理工序中使用酸性清洗液的比较例6相比,在使用酸性的全氟己 基乙基膦酸作为保护膜形成剂、前处理工序中使用碱性清洗液的实施例6中, 在保护膜形成工序后对晶片表面赋予了更优异的拒水性。

附图说明

[0204] 1 晶片

[0205] 2 晶片表面的微细的凹凸图案

- [0206] 3 图案的凸部
- [0207] 4 图案的凹部
- [0208] 5 凹部的宽度
- [0209] 6 凸部的高度
- [0210] 7 凸部的宽度
- [0211] 8 保持于凹部4的保护膜形成用化学溶液
- [0212] 9 保持于凹部4的液体
- [0213] 10 保护膜

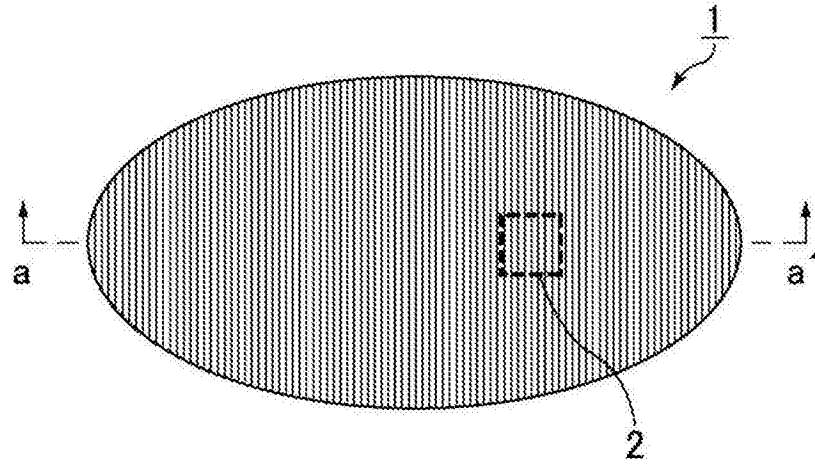


图1

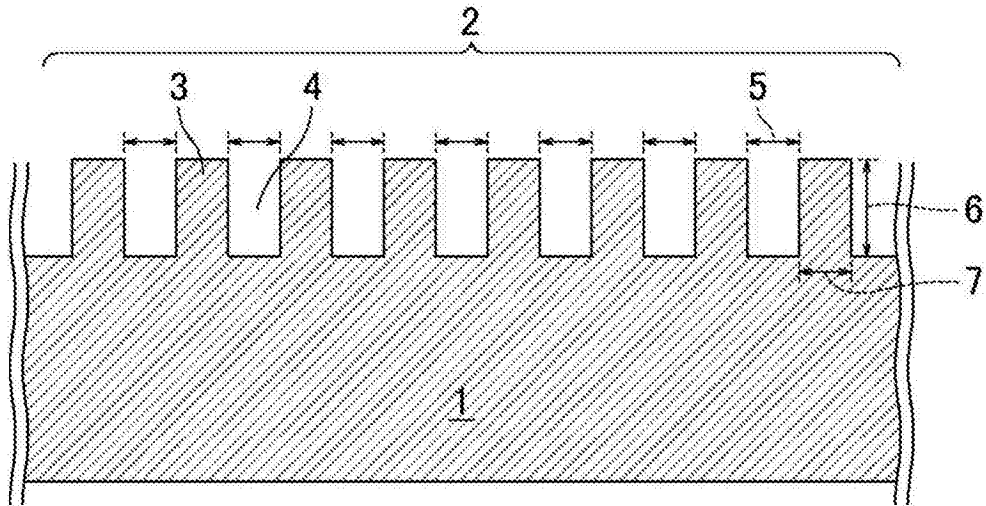


图2

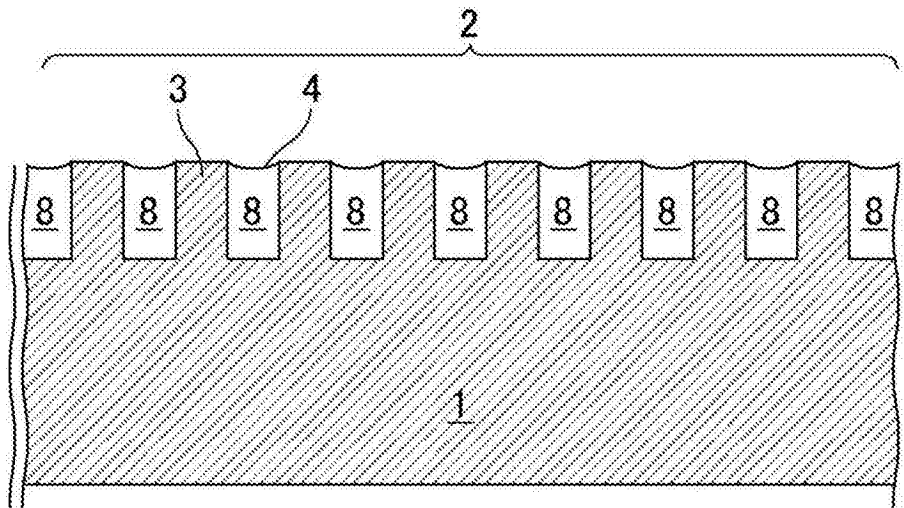


图3

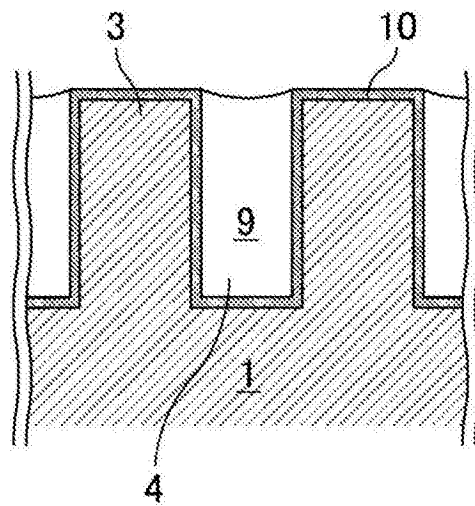


图4