

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年8月23日(23.08.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/150775 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 21/304 (2006.01) C09D 183/08 (2006.01)
C09D 7/40 (2018.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/000745

(22) 国際出願日: 2018年1月15日(15.01.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2017-028704 2017年2月20日(20.02.2017) JP
特願 2017-245680 2017年12月22日(22.12.2017) JP

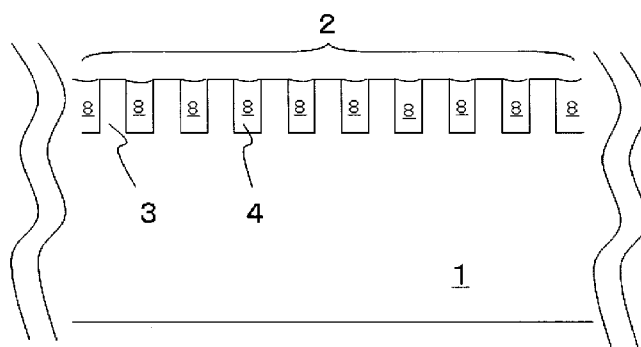
(71) 出願人: セントラル硝子株式会社
(CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/
JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部 5
2 5 3 番地 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者: 奥村 雄三 (OKUMURA, Yuzo);
〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5 3
番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所
内 Yamaguchi (JP). 福井 由季 (FUKUI, Yuki);
〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5
3 番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所
内 Yamaguchi (JP). 深澤 宏紀 (FUKAZAWA,
Hiroki); 〒5150001 三重県松阪市大町 1
5 1 0 番地 セントラル硝子株式会社 硝
子研究所内 Mie (JP). 公文 創一 (KUMON,
Soichi); 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部
5 2 5 3 番地 セントラル硝子株式会社
化学研究所内 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人: 小林 博通, 外 (KOBAYASHI, Hiromichi
et al.); 〒1040044 東京都中央区明石町 1 番
2 9 号 掖済会ビル S H I G A 内 外国
特許事務所内 Tokyo (JP).

(54) Title: CHEMICAL LIQUID FOR FORMING WATER REPELLENT PROTECTIVE FILM

(54) 発明の名称: 撥水性保護膜形成用薬液



(57) Abstract: This chemical liquid for forming a water repellent protective film contains (I) at least one first solvent which is selected from the group consisting of ether solvents and hydrocarbon solvents, (II) a second solvent which is composed of a glycol ether, (III) a silylating agent represented by general formula [1], and (IV) a base represented by general formula [2] and/or general formula [3]. This chemical liquid for forming a water repellent protective film is configured such that: the concentration of the component (II) relative to the total amount of the chemical liquid is 1-30% by mass; the concentration of the component (III) relative to the total amount of the chemical liquid is 2-15% by mass; the concentration of the component (IV) relative to the total amount of the chemical liquid is 0.05-2% by mass; and the mass ratio (III)/(IV) is 4.5 or more. $(R^1)_a(H)_bSi(OCOR^2)_{4-a-b}$ [1] $(R^3)_c(H)_dSi(X)_{4-c-d}$ [2] $[(R^4)_e(H)_fSi]_2NH$ [3] If this chemical liquid is used as a member to be in contact with a liquid in a cleaning device for wafers that contain a vinyl chloride resin, this chemical liquid is capable of exerting suppression of swelling of the vinyl chloride resin, suppression of discoloration of the vinyl chloride resin and suppression of precipitation of solids in the chemical liquid in a balanced manner.



(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約: 本発明の撥水性保護膜形成用薬液は、(I) エーテル溶媒、及び炭化水素溶媒からなる群から選ばれる少なくとも1種の第1溶媒、(II) グリコールエーテルからなる第2溶媒、(III) 下記一般式[1]で表されるシリル化剤、及び(IV) 下記一般式[2]、及び/又は、下記一般式[3]で表される塩基、を含み、上記薬液の総量に対する(I)の濃度が1~30質量%であり、上記薬液の総量に対する(III)の濃度が2~15質量%であり、上記薬液の総量に対する(IV)の濃度が0.05~2質量%であり、質量比で(III)/(IV)が4.5以上である。 $(R^1)_a(H)_bSi(OCOR^2)_{4-a-b}$ [1] $(R^3)_c(H)_dSi(X)_{4-c-d}$ [2] $[(R^4)_e(H)_fSi]_2NH$ [3] 該薬液は、接液部材として塩化ビニル樹脂を含むウェハの洗浄装置に適用した際に、塩化ビニル樹脂の膨潤の抑制と、塩化ビニル樹脂の変色の抑制と、薬液中への固形物の析出の抑制をバランスよく発揮できる。

明 細 書

発明の名称：撥水性保護膜形成用薬液

技術分野

[0001] 本発明は、接液部材として塩化ビニル樹脂を含む洗浄装置を用いるウェハの洗浄工程において、ウェハ表面の凹凸パターンのパターン倒れの発生を防止するために用いられる撥水性保護膜形成用薬液に関する。

背景技術

[0002] ウェハの洗浄装置には、ウェハに表面処理を施すための処理液（以降、「表面処理剤」とも記載する）に接触する部材（接液部材）に塩化ビニル樹脂を用いたものがあり、使用する処理液には該塩化ビニル樹脂を劣化させないことが求められている。接液部材として塩化ビニル樹脂を含む洗浄装置としては、例えば、洗浄処理槽内で処理液に接触する部材の一部又は全てが塩化ビニル樹脂であるようなウェハの洗浄装置や、タンク、配管、連結部材、ノズル等の処理液に接触する部材の一部又は全てが塩化ビニル樹脂であるようなウェハの洗浄装置が挙げられる。

[0003] ネットワークやデジタル家電用の半導体デバイスにおいて、さらなる高性能・高機能化や低消費電力化が要求されている。そのため、回路パターンの微細化が進行しており、微細化が進行するに伴って、回路パターンのパターン倒れが問題となっている。半導体デバイス製造においては、パーティクルや金属不純物の除去を目的とした洗浄工程が多用されており、その結果、半導体製造工程全体の3～4割にまで洗浄工程が占めている。この洗浄工程において、半導体デバイスの微細化に伴うパターンのアスペクト比が高くなると、洗浄又はリンス後、気液界面がパターンを通過する時にパターンが倒れる現象がパターン倒れである。パターン倒れの発生を防止するためにパターンの設計を変更せざるを得なかったり、また生産時の歩留まりの低下に繋がったりするため、洗浄工程におけるパターン倒れを防止する方法が望まれている。

- [0004] パターン倒れを防止する方法として、パターン表面に撥水性保護膜を形成することが有効であることが知られている。この撥水化は、パターン表面を乾燥させずに行う必要があるため、上記処理液の一種である撥水性保護膜形成用薬液をパターン表面に保持することにより撥水性保護膜を形成して行う。
- [0005] 特許文献1には、基板上に設けられた無機パターン又は樹脂パターンのパターン倒れを効果的に防止することが可能な、シリル化剤とシリル化複素環化合物とを含有する表面処理剤、及びそのような表面処理剤を使用した表面処理方法が開示されている。
- [0006] また、上記特許文献1に記載の表面処理剤とは組成が全く異なるが、本出願人は、特許文献2において、接液部材として塩化ビニル樹脂を含むウェハの洗浄装置を用いるウェハの洗浄において、塩化ビニル樹脂を劣化させることなく、ウェハの凹凸パターン表面に撥水性保護膜を形成する、撥水性保護膜形成用薬液及び該薬液を用いるウェハの洗浄方法を開示している。当該撥水性保護膜形成用薬液は、 $(R)_\alpha Si(H)_{3-\alpha}(OR')$ で表されるモノアルコキシシランと、 $R''-S(=O)_2OH$ で表されるスルホン酸及び希釈溶媒を含み、希釈溶媒が、希釈溶媒の総量100質量%に対して80～100質量%のアルコールを含むものである。ここで、Rは、それぞれ互いに独立して、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～18の1価の炭化水素基から選ばれる少なくとも1つの基であり、R'は、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～18の1価の炭化水素基であり、 α は、1～3の整数である。また、R''は、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～8の1価の炭化水素基、及び、水酸基からなる群から選ばれる基である。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2011-049468号公報

特許文献2：特開2016-066785号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 接液部材として塩化ビニル樹脂を含むウェハの洗浄装置を用い、表面に微細な凹凸パターンを有し該凹凸パターンの少なくとも一部がシリコン元素を含むウェハを洗浄する際、例えば、特許文献1の実施例1や19に記載された表面処理剤を用いると、上記塩化ビニル樹脂が変色してしまう。当該変色は塩化ビニル樹脂の変質を招き、ひいては塩化ビニル樹脂を劣化させる恐れがある。さらに、特許文献1に記載の表面処理剤の中には、上記塩化ビニル樹脂を膨潤させてしまうものや、処理剤中に水やアルコールなどのプロトン性溶媒が混入すると該処理剤中に固形物が析出し易いものがあり、改善が望まれている。

[0009] そこで本発明は、接液部材として塩化ビニル樹脂を含むウェハの洗浄装置で、表面に微細な凹凸パターンを有し該凹凸パターンの少なくとも一部がシリコン元素を含むウェハ（以降、単に「ウェハ」と記載する場合がある）を洗浄する工程において、上述したようなパターン倒れの発生を防止するために用いられる処理液による塩化ビニル樹脂の膨潤の抑制と、塩化ビニル樹脂の変色の抑制と、処理液中への固形物の析出の抑制をバランスよく発揮できる撥水性保護膜形成用薬液（以降、単に「薬液」と記載する場合がある）、及び該薬液を用いてパターン倒れの発生を防止する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] 本発明は、接液部材として塩化ビニル樹脂を含むウェハの洗浄装置を用い、表面に微細な凹凸パターンを有し該凹凸パターンの少なくとも一部がシリコン元素を含むウェハを洗浄する工程において、前記ウェハの表面に撥水性保護膜を形成するための撥水性保護膜形成用薬液であり、上記撥水性保護膜形成用薬液は、

（1）エーテル溶媒、及び炭化水素溶媒からなる群から選ばれる少なくとも

1種の第1溶媒、

(I I) グリコールエーテルからなる第2溶媒、

(I I I) 下記一般式〔1〕で表されるシリル化剤、及び

(I V) 下記一般式〔2〕、及び／又は、下記一般式〔3〕で表される塩基

、

を含み、

上記薬液の総量に対する(I I)の濃度が1～30質量%であり、

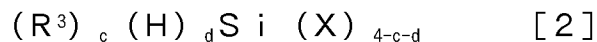
上記薬液の総量に対する(I I I)の濃度が2～15質量%であり、

上記薬液の総量に対する(I V)の濃度が0.05～2質量%であり、

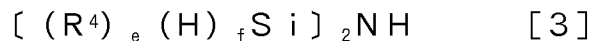
質量比で(I I I)／(I V)が4.5以上である、撥水性保護膜形成用薬液である。



〔式〔1〕中、 R^1 は、それぞれ互いに独立して、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～18の1価の炭化水素基から選択され、 R^2 は、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられている炭素数が1～6のアルキル基である。 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。〕

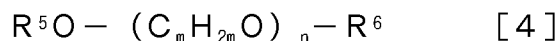


〔式〔2〕中、 R^3 は、それぞれ互いに独立して、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～18の1価の炭化水素基から選択され、 X は、ケイ素元素に結合する元素が窒素の一価の有機基である。 c は1～3の整数、 d は0～2の整数であり、 c と d の合計は1～3である。〕



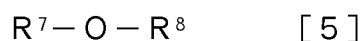
〔式〔3〕中、 R^4 は、それぞれ互いに独立して、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～18の1価の炭化水素基から選択される。 e は1～3の整数、 f は0～2の整数であり、 e と f の合計は3である。〕

[0011] 上記 (I I) が、下記一般式 [4] で表されるグリコールエーテルであることが好ましい。



[式 [4] 中、 R^5 、及び、 R^6 は、それぞれ互いに独立して、炭素数が1～4のアルキル基から選択される。 m は2～4の整数、 n は1～4の整数である。]

[0012] 上記 (I) として用いられるエーテル溶媒が、下記一般式 [5] で表されるエーテルであることが好ましい。



[式 [5] 中、 R^7 、及び、 R^8 は、それぞれ互いに独立して、炭素数が1～8の1価の炭化水素基から選択され、1分子中の炭素数の合計は4～16である。]

また、上記炭化水素溶媒が、炭素数が6～14の炭化水素であることが好ましい。

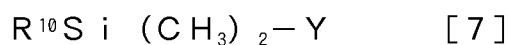
[0013] 上記 (I I I) が、下記一般式 [6] で表されるシリル化剤であることが好ましい。



[式 [6] 中、 R^9 は、水素元素、又は、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～12のアルキル基である。 p は1～6の整数である。]

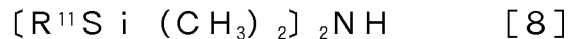
[0014] 上記一般式 [2] の X が、ケイ素元素に結合する元素が窒素の一価の環状有機基であることが好ましい。

[0015] 上記 (I V) が、下記一般式 [7]、及び／又は、下記一般式 [8] で表される塩基であることが好ましい。



[式 [7] 中、 R^{10} は、水素元素、又は、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～12のアルキル基であり、 Y は、水素元素がメチル基に置き換えられていても良いイミダゾール基、または

、ピロリジル基である。]

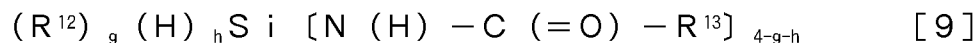


[式 [8] 中、 R^{11} は、それぞれ互いに独立して、水素元素、又は、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～12のアルキル基である。]

[0016] また、上記薬液の総量に対する (I I) の濃度が2～20質量%であることが好ましい。

[0017] また、上記薬液の総量に対する (I V) の濃度が0.1～1.5質量%であることが好ましい。

[0018] また本発明の薬液は、さらに、下記一般式 [9] で示されるアミド化合物を含むことが好ましい。



[式 [9] において、 R^{12} は、それぞれ互いに独立して、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～18の炭化水素基から選択され、 R^{13} は、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられている炭素数が1～6のアルキル基である。 g は1～3の整数、 h は0～2の整数であり、 g と h の合計は1～3である。]

[0019] また、本発明は、上記のいずれかに記載の撥水性保護膜形成用薬液を上記ウェハ表面に供給して、該ウェハ表面の少なくとも凹部に該薬液を保持する撥水性保護膜形成工程を有するウェハの洗浄方法である。

[0020] 上記撥水性保護膜形成工程の後で、該撥水性保護膜形成用薬液を乾燥により上記凹部から除去することが好ましい。又は、上記撥水性保護膜形成工程の後で、該凹部の撥水性保護膜形成用薬液を該薬液とは異なる洗浄液に置換し、該洗浄液を乾燥により上記凹部から除去することが好ましい。

[0021] また、上記乾燥後のウェハ表面に、加熱処理、光照射処理、オゾン曝露処理、プラズマ照射処理、及びコロナ放電処理からなる群から選ばれる少なくとも1つの処理を施して上記撥水性保護膜を除去してもよい。

発明の効果

[0022] 本発明の撥水性保護膜形成用薬液は、ウェハの洗浄装置中の塩化ビニル樹脂製の接液部材の膨潤の抑制と、該塩化ビニル樹脂の変色の抑制と、薬液中への固形物の析出の抑制をバランスよく発揮でき、ウェハの凹凸パターン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）を形成させることができる。本発明の撥水性保護膜形成用薬液によって形成される保護膜は撥水性に優れることから、ウェハの凹凸パターン表面の毛細管力を低下させ、ひいてはパターン倒れ防止効果を示す。該薬液を用いると、表面に微細な凹凸パターンを有するウェハの製造方法中の洗浄工程が、スループットが低下することなく改善される。従って、本発明の撥水性保護膜形成用薬液を用いて行われる表面に微細な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。

[0023] ウェハの回路パターンのアスペクト比は高密度化に伴い今後益々高くなると予想される。本発明の撥水性保護膜形成用薬液は、例えば7以上の該アスペクト比を有する凹凸パターンの洗浄にも適用可能であり、より高密度化された半導体デバイスの生産のコストダウンを可能とする。しかも従来の装置から接液部材等の大きな変更がなく適用でき、その結果、各種の半導体デバイスの製造に適用可能なものとなる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]表面に微細な凹凸パターン2を有するウェハ1の斜視模式図である。

[図2]図1中のa-a'断面の一部を示したものである。

[図3]洗浄工程にて凹部4が保護膜形成用薬液8を保持した状態の模式図である。

[図4]保護膜が形成された凹部4に液体が保持された状態の模式図である。

[図5]実施例2 1-1、1-4、4-5の薬液への水添加量に対する、表面処理後の接触角維持率のプロットである。

[図6]実施例2 1-2、9-1、9-6の薬液への水添加量に対する、表面処理後の接触角維持率のプロットである。

[図7]実施例2 1-3、8-3、9-7の薬液への水添加量に対する、表面処

理後の接触角維持率のプロットである。

発明を実施するための形態

[0025] 1. 撥水性保護膜形成用薬液について

本発明の撥水性保護膜形成用薬液は、

(I) エーテル溶媒、及び炭化水素溶媒からなる群から選ばれる少なくとも1種の第1溶媒、

(II) グリコールエーテルからなる第2溶媒、

(III) 上記一般式[1]で表されるシリル化剤、及び

(IV) 上記一般式[2]、及び／又は、上記一般式[3]で表される塩基、を含み、

上記薬液の総量に対する(II)の濃度が1～30質量%であり、

上記薬液の総量に対する(III)の濃度が2～15質量%であり、

上記薬液の総量に対する(IV)の濃度が0.05～2質量%であり、

質量比で(III)/(IV)が4.5以上である、撥水性保護膜形成用薬液である。

[0026] (I) 第1溶媒について

第1溶媒は、エーテル溶媒、及び炭化水素溶媒からなる群から選ばれる少なくとも1種である。該第1溶媒を用いることで、塩化ビニル樹脂の膨潤を引き起こすことなく、上記シリル化剤及び塩基を溶解することができる。

[0027] 上記炭化水素の具体例としては、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、*n*-ノナン、*n*-デカン、*n*-ウンデカン、*n*-ドデカン、*n*-テトラデカン、*n*-ヘキサデカン、*n*-オクタデカン、*n*-アイコサン、並びにそれらの炭素数に対応する分岐状の炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン、ベンゼン、トルエン、(オルト、メタ、又はパラ)キシレン、(オルト、メタ、又はパラ)ジエチルベンゼン等が挙げられる。なお、上記炭化水素は、炭素数が少な過ぎると、揮発性が高くなるとともに引火点が低くなるため、安全性や調液作業性という観点で好ましくない。一方、炭素数が多過ぎると、粘度が高くなるため、取扱い易さと

いう観点で好ましくない。このため、該炭化水素の炭素数は6～14が好ましい。さらに、炭素数が8～12の飽和炭化水素がより好ましく、具体的には、*n*-オクタン、*n*-ノナン、*n*-デカン、*n*-ウンデカン、*n*-ドデカン、並びにそれらの炭素数に対応するイソドデカンなどの分岐状の炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリンが挙げられる。なお、上記炭化水素は置換基や分枝構造を有していてもよい。

[0028] また、上記エーテルも、同様に、炭素数が少ないと安全性という観点で好ましくなく、炭素数が多いと取扱い易さという観点で好ましくないため、上記一般式〔5〕で表されるエーテルであることが好ましい。上記エーテルの具体例としては、ジ-*n*-プロピルエーテル、エチル-*n*-ブチルエーテル、ジ-*n*-ブチルエーテル、エチル-*n*-アミルエーテル、ジ-*n*-アミルエーテル、エチル-*n*-ヘキシルエーテル、ジ-*n*-ヘキシルエーテル、ジ-*n*-オクチルエーテル、並びにそれらの炭素数に対応するジイソアミルエーテルなどの分岐状の炭化水素基を有するエーテル、メチルシクロペンチルエーテル、ジフェニルエーテル等が挙げられる。特に、エチル-*t*-ブチルエーテル、メチルシクロペンチルエーテルは、酸化し難い点で好ましく、ジ-*n*-ブチルエーテル、ジ-*n*-アミルエーテル、ジイソアミルエーテル、ジ-*n*-ヘキシルエーテル、ジ-*n*-オクチルエーテルは、調液作業性や引火点が高いという点で好ましい。

[0029] (11) 第2溶媒について

第2溶媒は、グリコールエーテルからなる。該第2溶媒を用いることで、例えば、該薬液を容器内で長期間保管した際に、大気中から混入する可能性のある水や、該薬液による表面処理の過程で該薬液中に混入する可能性のある水やアルコールなどのプロトン性溶媒が混入した場合に、該薬液中での固形物の析出を抑制することができる。

[0030] グリコールエーテルは、上記一般式〔4〕で表されるグリコールエーテルが好ましい。具体例としては、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、

ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルプロピルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジブチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジエチルエーテル、トリプロピレングリコールジブチルエーテル、テトラプロピレングリコールジメチルエーテル、ブチレングリコールジメチルエーテル等が挙げられ、上記の固形物の析出抑制の観点や環境負荷の観点から、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルプロピルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジブチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジエチルエーテルがより好ましい。

[0031] 上記薬液の総量に対する（１１）の濃度が１～３０質量％であることが重要である。上記濃度が１質量％未満であると、薬液の調製時や薬液の置換時に該薬液中に水やアルコールなどのプロトン性溶媒が混入すると、薬液中で析出が生じ易くなってしまう。一方、上記濃度が３０質量％超であると、薬液との接触により塩化ビニル樹脂が著しく膨潤してしまう。膨潤及び固形物の析出抑制の観点から、上記濃度は２～２０質量％が好ましく、３～１５質量％がより好ましい。

[0032] 本発明の薬液中には、第1溶媒及び第2溶媒以外の有機溶媒が含まれていてもよいが、上記塩化ビニル樹脂の膨潤・変色の抑制、固形物の析出抑制、及び／又は、撥水性付与効果の観点から、その他の有機溶媒は、上記撥水性保護膜形成用薬液の総量100質量%に対して5質量%未満であることが好ましい。好ましくは2質量%未満であり、1質量%未満がより好ましい。

[0033] 第1溶媒及び第2溶媒以外の有機溶媒としては、例えば、エステル類、ケトン類、含ハロゲン溶媒、カーボネート系溶媒、アセテート基を有してOH基を有さない多価アルコール誘導体等が挙げられる。

[0034] (111) シリル化剤について

上記一般式[1]の R^1 は、撥水性の官能基である。そして、上記一般式[1]の $-OCOR^2$ 基がウェハ表面のシラノール基と反応し、上記撥水性の官能基を有する部位がウェハ表面に固定されることにより、該ウェハ表面に撥水性の保護膜が形成する。該シリル化剤と、上記一般式[2]、及び／又は、上記一般式[3]で表される塩基とを用いると、該シリル化剤とウェハ表面が早く反応するようになり、撥水性付与効果が得られる。

[0035] 上記 R^1 は、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良いアルキル基が好ましい。さらに、上記 R^1 は、直鎖状アルキル基であると、上記凹凸パターン表面に保護膜を形成した際に、該表面により優れた撥水性を付与でき、該表面の濡れ性をより低くできるため好ましい。

[0036] 上記一般式[1]で表されるシリル化剤の具体例としては、 $CH_3Si(OCOCF_3)_3$ 、 $C_2H_5Si(OCOCF_3)_3$ 、 $C_3H_7Si(OCOCF_3)_3$ 、 $C_4H_9Si(OCOCF_3)_3$ 、 $C_5H_{11}Si(OCOCF_3)_3$ 、 $C_6H_{13}Si(OCOCF_3)_3$ 、 $C_7H_{15}Si(OCOCF_3)_3$ 、 $C_8H_{17}Si(OCOCF_3)_3$ 、 $C_9H_{19}Si(OCOCF_3)_3$ 、 $C_{10}H_{21}Si(OCOCF_3)_3$ 、 $C_{11}H_{23}Si(OCOCF_3)_3$ 、 $C_{12}H_{25}Si(OCOCF_3)_3$ 、 $C_{13}H_{27}Si(OCOCF_3)_3$ 、 $C_{14}H_{29}Si(OCOCF_3)_3$ 、 $C_{15}H_{31}Si(OCOCF_3)_3$ 、 $C_{16}H_{33}Si(OCOCF_3)_3$ 、 $C_{17}H_{35}Si(OCOCF_3)_3$ 、 $C_{18}H_{37}Si(OCOCF_3)_3$ 、 $(CH_3)_2Si(OCOCF_3)_2$ 、 $C_2H_5Si(CH_3)(OCOCF_3)_2$ 、 $(C_2H_5)_2$

$\text{Si}(\text{OCOCF}_3)_2$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCOCF}_3)_2$, $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Si}(\text{OCOCF}_3)_2$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCOCF}_3)_2$, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Si}(\text{OCOCF}_3)_2$, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCOCF}_3)_2$, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCOCF}_3)_2$, $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCOCF}_3)_2$, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCOCF}_3)_2$, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCOCF}_3)_2$, $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCOCF}_3)_2$, $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCOCF}_3)_2$, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCOCF}_3)_2$, $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCOCF}_3)_2$, $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCOCF}_3)_2$, $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCOCF}_3)_2$, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCOCF}_3)_2$, $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCOCF}_3)_2$, $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCOCF}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCOCF}_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCOCF}_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{OCOCF}_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOCOCF}_3$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCOCF}_3$, $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{OCOCF}_3$, $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{SiOCOCF}_3$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCOCF}_3$, $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SiOCOCF}_3$, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCOCF}_3$, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCOCF}_3$, $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCOCF}_3$, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCOCF}_3$, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCOCF}_3$, $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCOCF}_3$, $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCOCF}_3$, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCOCF}_3$, $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCOCF}_3$, $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCOCF}_3$, $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCOCF}_3$, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCOCF}_3$, $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCOCF}_3$, $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCOCF}_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{H})\text{OCOCF}_3$, $\text{CH}_3\text{Si}(\text{H})_2\text{OCOCF}_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{H})\text{OCOCF}_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{H})(\text{CH}_3)\text{OCOCF}_3$, $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Si}(\text{H})\text{OCOCF}_3$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{Si}(\text{H})_2\text{OCOCF}_3$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCOCF}_3)_3$, $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCOCF}_3)_3$, $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCOCF}_3)_3$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCOCF}_3)_3$, $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCOCF}_3)_3$, $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCOCF}_3)_3$, $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCOCF}_3)_3$, $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCOCF}_3)_3$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCOCF}_3)_2$, $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCOCF}_3)_2$, $(\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCOCF}_3)_2$

$\text{CH}_3) (\text{OCOCF}_3)_2$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCOCF}_3)_2$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCOCF}_3)_2$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCOCF}_3)_2$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCOCF}_3)_2$ 、 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCOCF}_3)_2$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCOCF}_3)_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCOCF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCOCF}_3$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCOCF}_3$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCOCF}_3$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCOCF}_3$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCOCF}_3$ 、 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCOCF}_3$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCOCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{H})\text{OCOCF}_3$ 等のトリフルオロアセトキシシラン、あるいは、上記トリフルオロアセトキシシランの $-\text{OCOCF}_3$ 基を、該 $-\text{OCOCF}_3$ 基以外の $-\text{OCOR}^2$ (R^2 は、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられている炭素数が1～6のアルキル基)に置き換えたものなどが挙げられる。

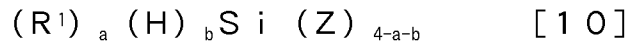
[0037] 撥水性付与効果の観点から、上記 $-\text{OCOR}^2$ 基の R^2 は、全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられたアルキル基が好ましく、該アルキル基の炭素数は1～4がより好ましく、特に炭素数は1が好ましい。

[0038] また、上記一般式[1]において $4-a-b$ で表される $-\text{OCOR}^2$ 基の数が1であると、上記保護膜を均質に形成できるのでより好ましい。

[0039] また、上記一般式[1]において b が0であると、後述の保護膜形成後の洗浄において撥水性を維持しやすいため好ましい。

[0040] さらに、上記 R^1 は、2個の $-\text{CH}_3$ 基と1個の直鎖状アルキル基の組合せであると、上記保護膜を均質に形成できるのでより好ましい。さらに、 R^1 基は、3個の $-\text{CH}_3$ 基が特に好ましい。

[0041] また、上記一般式[1]で表されるシリル化剤は、反応によって得られたものであってもよい。例えば、下記一般式[10]で表されるケイ素化合物と、対応する含フッ素カルボン酸や含フッ素カルボン酸無水物とを反応させて得られたものであってもよい。



[式 [10] 中、 R^1 、 a 、及び b は一般式 [1] と同様である。 Z 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 価の有機基を示す。]

[0042] なお、上記一般式 [10] で表されるケイ素化合物は、上記含フッ素カルボン酸や含フッ素カルボン酸無水物に対して、モル比で 0.8～1.5 モル倍とすることが好ましく、0.9～1.3 モル倍、さらに 0.95～1.1 モル倍とすることが好ましい。また、本発明の保護膜形成用薬液は、上述のように、対応する含フッ素カルボン酸や含フッ素カルボン酸無水物に対し上記ケイ素化合物を過剰に添加し、反応によって上記一般式 [1] で表されるシリル化剤を得たものであるとともに、当該反応で消費されなかったケイ素化合物の余剰分が、上記 (IV) である塩基として上記保護膜形成に寄与するものであってもよい。この場合、上記ケイ素化合物は、上記含フッ素カルボン酸や含フッ素カルボン酸無水物に対して、モル比で 1.01～1.5 モル倍とすることが好ましく、1.02～1.3 モル倍、さらに 1.03～1.1 モル倍とすることが好ましい。

[0043] なお、上記一般式 [1] で表されるシリル化剤が得られるのであれば、上記のケイ素化合物と、含フッ素カルボン酸や含フッ素カルボン酸無水物との反応以外の反応を利用してもよい。

[0044] 上記一般式 [10] の Z 基には、水素、炭素、窒素、及び酸素元素だけでなく、ケイ素、硫黄、及びハロゲン元素等が含まれていても良い。 Z 基の例としては、イソシアネート基、アミノ基、ジアルキルアミノ基、イソチオシアネート基、アジド基、アセトアミド基、 $-N(CH_3)COCH_3$ 、 $-N(CH_3)COCF_3$ 、 $-N=C(CH_3)OSi(CH_3)_3$ 、 $-N=C(CF_3)OSi(CH_3)_3$ 、 $-NHCO-OSi(CH_3)_3$ 、 $-NH-CO-NH-Si(CH_3)_3$ 、水素元素をメチル基に置き換えられていても良いイミダゾール環、オキサゾリジノン環、モルホリン環、ピロリジル基、 $-NH-CO-Si(CH_3)_3$ 、 $-NH-Si(H)_s(R^1)_t$ (R^1 は、一部又は全ての水素元素がフ

ッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～18の1価の炭化水素基、 s は0～2の整数、 t は1～3の整数、 s と t の合計は3)等がある。

[0045] この中でも、上記一般式〔10〕で表されるケイ素化合物はジシラザンが好ましい。さらに、上記Z基は、 $-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{H})$ 、 $-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_4\text{H}_9)$ 、 $-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_{13})$ 、 $-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_8\text{H}_{17})$ 、 $-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{21})$ が好ましく、特に、 $-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_4\text{H}_9)$ 、 $-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_{13})$ 、 $-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_8\text{H}_{17})$ が好ましい。さらに、 $-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ が特に好ましい。

[0046] また、上述のように反応によって上記一般式〔1〕で表されるシリル化剤を得る場合、対応する含フッ素カルボン酸や含フッ素カルボン酸無水物としては、撥水性付与効果の観点から、パーフルオロカルボン酸やパーフルオロカルボン酸無水物が好ましい。中でも、パーフルオロカルボン酸無水物が好ましい。

[0047] また、上記一般式〔1〕で表されるシリル化剤は、薬液の保存安定性の観点から、ジシラザンとパーフルオロカルボン酸無水物の反応によって得られたものが好ましい。

[0048] 例えば、ケイ素化合物としてヘキサメチルジシラザンと、含フッ素カルボン酸無水物として無水トリフルオロ酢酸を混合すると、無水トリフルオロ酢酸は、即座に反応して、一般式〔1〕で表されるシリル化剤であるトリメチルシリルトリフルオロアセテートが得られる。

[0049] また、例えば、ケイ素化合物としてテトラメチルジシラザンと、含フッ素カルボン酸無水物として無水トリフルオロ酢酸を混合すると、無水トリフルオロ酢酸は、即座に反応して、一般式〔1〕で表されるシリル化剤であるジメチルシリルトリフルオロアセテートが得られる。

[0050] また、例えば、ケイ素化合物として1,3-ジブチルテトラメチルジシラザンと、含フッ素カルボン酸無水物として無水トリフルオロ酢酸を混合すると、無水トリフルオロ酢酸は、即座に反応して、一般式〔1〕で表されるシ

リル化剤であるブチルジメチルシリルトリフルオロアセテートが得られる。

[0051] また、例えば、ケイ素化合物として1，3-ジオクチルテトラメチルジシラザンと、含フッ素カルボン酸無水物として無水トリフルオロ酢酸を混合すると、無水トリフルオロ酢酸は、即座に反応して、一般式〔1〕で表されるシリル化剤であるオクチルジメチルシリルトリフルオロアセテートが得られる。

[0052] また、例えば、ケイ素化合物としてオクチルジメチル（ジメチルアミノ）シランと、含フッ素カルボン酸無水物として無水トリフルオロ酢酸を混合すると、無水トリフルオロ酢酸は、即座に反応して、一般式〔1〕で表されるシリル化剤であるオクチルジメチルシリルトリフルオロアセテートが得られる。

[0053] また、上記一般式〔1〕で表されるシリル化剤のほかにも副生物としてシラン化合物が得られても良く、本発明の撥水性保護膜形成用薬液にそのようなシラン化合物が含まれていても良い。さらに、該シラン化合物が上記保護膜の一部を形成するものであってもよい。

[0054] 上記薬液の総量に対する上記（ⅠⅠⅠ）の濃度が2～15質量%であることが重要である。上記濃度が2質量%未満であると、「質量比で（ⅠⅠⅠ）／（ⅠⅤ）が4.5以上」を満たそうとすると（ⅠⅤ）の濃度も必然的に低くなるため、結果的に十分な撥水性付与効果を得られないためである。また、15質量%超であると薬液の引火点が低くなり、安全性の観点から好ましくないためである。該濃度は3～12質量%がより好ましく、4～11質量%がさらに好ましい。

[0055] （ⅠⅤ）塩基について

上記一般式〔2〕、及び／又は、上記一般式〔3〕で表される塩基は、上記一般式〔1〕で表されるシリル化剤の OCOR^2 基とウェハ表面のシラノール基との反応を促進するものであり、それ自身が保護膜の一部を形成するものであってもよい。

[0056] 上記一般式〔2〕で表される塩基の具体例としては、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{NH}_2)_3$ 、

$C_2H_5Si(NH_2)_3$ 、 $C_3H_7Si(NH_2)_3$ 、 $C_4H_9Si(NH_2)_3$ 、 $C_5H_{11}Si(NH_2)_3$ 、 $C_6H_{13}Si(NH_2)_3$ 、 $C_7H_{15}Si(NH_2)_3$ 、 $C_8H_{17}Si(NH_2)_3$ 、 $C_9H_{19}Si(NH_2)_3$ 、 $C_{10}H_{21}Si(NH_2)_3$ 、 $C_{11}H_{23}Si(NH_2)_3$ 、 $C_{12}H_{25}Si(NH_2)_3$ 、 $C_{13}H_{27}Si(NH_2)_3$ 、 $C_{14}H_{29}Si(NH_2)_3$ 、 $C_{15}H_{31}Si(NH_2)_3$ 、 $C_{16}H_{33}Si(NH_2)_3$ 、 $C_{17}H_{35}Si(NH_2)_3$ 、 $C_{18}H_{37}Si(NH_2)_3$ 、 $(CH_3)_2Si(NH_2)_2$ 、 $C_2H_5Si(CH_3)(NH_2)_2$ 、 $(C_2H_5)_2Si(NH_2)_2$ 、 $C_3H_7Si(CH_3)(NH_2)_2$ 、 $(C_3H_7)_2Si(NH_2)_2$ 、 $C_4H_9Si(CH_3)(NH_2)_2$ 、 $(C_4H_9)_2Si(NH_2)_2$ 、 $C_5H_{11}Si(CH_3)(NH_2)_2$ 、 $C_6H_{13}Si(CH_3)(NH_2)_2$ 、 $C_7H_{15}Si(CH_3)(NH_2)_2$ 、 $C_8H_{17}Si(CH_3)(NH_2)_2$ 、 $C_9H_{19}Si(CH_3)(NH_2)_2$ 、 $C_{10}H_{21}Si(CH_3)(NH_2)_2$ 、 $C_{11}H_{23}Si(CH_3)(NH_2)_2$ 、 $C_{12}H_{25}Si(CH_3)(NH_2)_2$ 、 $C_{13}H_{27}Si(CH_3)(NH_2)_2$ 、 $C_{14}H_{29}Si(CH_3)(NH_2)_2$ 、 $C_{15}H_{31}Si(CH_3)(NH_2)_2$ 、 $C_{16}H_{33}Si(CH_3)(NH_2)_2$ 、 $C_{17}H_{35}Si(CH_3)(NH_2)_2$ 、 $C_{18}H_{37}Si(CH_3)(NH_2)_2$ 、 $(CH_3)_3SiNH_2$ 、 $C_2H_5Si(CH_3)_2NH_2$ 、 $(C_2H_5)_2Si(CH_3)NH_2$ 、 $(C_2H_5)_3SiNH_2$ 、 $C_3H_7Si(CH_3)_2NH_2$ 、 $(C_3H_7)_2Si(CH_3)NH_2$ 、 $(C_3H_7)_3SiNH_2$ 、 $C_4H_9Si(CH_3)_2NH_2$ 、 $(C_4H_9)_3SiNH_2$ 、 $C_5H_{11}Si(CH_3)_2NH_2$ 、 $C_6H_{13}Si(CH_3)_2NH_2$ 、 $C_7H_{15}Si(CH_3)_2NH_2$ 、 $C_8H_{17}Si(CH_3)_2NH_2$ 、 $C_9H_{19}Si(CH_3)_2NH_2$ 、 $C_{10}H_{21}Si(CH_3)_2NH_2$ 、 $C_{11}H_{23}Si(CH_3)_2NH_2$ 、 $C_{12}H_{25}Si(CH_3)_2NH_2$ 、 $C_{13}H_{27}Si(CH_3)_2NH_2$ 、 $C_{14}H_{29}Si(CH_3)_2NH_2$ 、 $C_{15}H_{31}Si(CH_3)_2NH_2$ 、 $C_{16}H_{33}Si(CH_3)_2NH_2$ 、 $C_{17}H_{35}Si(CH_3)_2NH_2$ 、 $C_{18}H_{37}Si(CH_3)_2NH_2$ 、 $(CH_3)_2Si(H)NH_2$ 、 $CH_3Si(H)_2NH_2$ 、 $(C_2H_5)_2Si(H)NH_2$ 、 $C_2H_5Si(H)_2NH_2$ 、 $C_2H_5Si(CH_3)(H)NH_2$ 、 $(C_3H_7)_2Si(H)NH_2$ 、 $C_3H_7Si(H)_2NH_2$ 、 $CF_3CH_2CH_2Si(NH_2)_3$ 、 $C_2F_5CH_2CH_2Si(NH_2)_3$ 、 $C_3F_7CH_2CH_2Si(NH_2)_3$ 、 $C_4F_9CH_2CH_2Si(NH_2)_3$ 、 $C_5F_{11}CH_2CH_2Si(NH_2)_3$ 、 $C_6F_{13}CH_2CH_2Si(NH_2)_3$ 、 $C_7F_{15}CH_2CH_2Si(NH_2)_3$ 、 $C_8F_{17}CH_2CH_2Si(NH_2)_3$

i (NH₂)₃、CF₃CH₂CH₂Si(CH₃)(NH₂)₂、C₂F₅CH₂CH₂Si(CH₃)(NH₂)₂、C₃F₇CH₂CH₂Si(CH₃)(NH₂)₂、C₄F₉CH₂CH₂Si(CH₃)(NH₂)₂、C₅F₁₁CH₂CH₂Si(CH₃)(NH₂)₂、C₆F₁₃CH₂CH₂Si(CH₃)(NH₂)₂、C₇F₁₅CH₂CH₂Si(CH₃)(NH₂)₂、C₈F₁₇CH₂CH₂Si(CH₃)(NH₂)₂、CF₃CH₂CH₂Si(CH₃)₂NH₂、C₂F₅CH₂CH₂Si(CH₃)₂NH₂、C₃F₇CH₂CH₂Si(CH₃)₂NH₂、C₄F₉CH₂CH₂Si(CH₃)₂NH₂、C₅F₁₁CH₂CH₂Si(CH₃)₂NH₂、C₆F₁₃CH₂CH₂Si(CH₃)₂NH₂、C₇F₁₅CH₂CH₂Si(CH₃)₂NH₂、C₈F₁₇CH₂CH₂Si(CH₃)₂NH₂、CF₃CH₂CH₂Si(CH₃)(H)(NH₂)等のアミノシラン、あるいは、上記アミノシランの-NH₂基を、イソシアネート基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、イソチオシアネート基、アジド基、アセトアミド基、-N(CH₃)COCH₃、-N(CH₃)COCF₃、-N=C(CH₃)OSi(CH₃)₃、-N=C(CF₃)OSi(CH₃)₃、-NHCO-OSi(CH₃)₃、-NH-CO-NH-Si(CH₃)₃、-NH-CO-Si(CH₃)₃、水素元素をメチル基に置き換えられていても良いイミダゾール環、オキサゾリジノン環、モルホリン環、ピロリジル基に置き換えたもの等がある。優れた撥水性付与効果と、薬液中への固形物の析出の抑制をバランスよく発揮できる観点から、ケイ素元素に結合する元素が窒素の一価の環状有機基を有するものが好ましく、水素元素がメチル基に置き換えられていても良いイミダゾール基、または、ピロリジル基が特に好ましい。

[0057] 上記一般式 [3] で表される塩基の具体例としては、[(CH₃)₃Si]₂NH、[(CH₃)₂Si(H)]₂NH、[C₂H₅Si(CH₃)₂]₂NH、[(C₂H₅)₂Si(CH₃)]₂NH、[(C₂H₅)₃Si]₂NH、[C₃H₇Si(CH₃)₂]₂NH、[(C₃H₇)₂Si(CH₃)]₂NH、[(C₃H₇)₃Si]₂NH、[C₄H₉(CH₃)₂Si]₂NH、[C₅H₁₁(CH₃)₂Si]₂NH、[C₆H₁₃(CH₃)₂Si]₂NH、[C₇H₁₅(CH₃)₂Si]₂NH、[C₈H₁₇(CH₃)₂Si]₂NH、[C₉H₁₉(CH₃)₂Si]₂NH、[C₁₀H₂₁(CH₃)₂Si]₂NH

、 $[\text{C}_{11}\text{H}_{23}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{NH}$ 、 $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{NH}$ 、 $[\text{C}_{13}\text{H}_{27}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{NH}$ 、 $[\text{C}_{14}\text{H}_{29}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{NH}$ 、 $[\text{C}_{15}\text{H}_{31}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{NH}$ 、 $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{NH}$ 、 $[\text{C}_{17}\text{H}_{35}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{NH}$ 、 $[\text{C}_{18}\text{H}_{37}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{NH}$ 、 $[\text{CF}_3\text{C}_2\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{NH}$ 、 $[\text{C}_2\text{F}_5\text{C}_2\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{NH}$ 、 $[\text{C}_4\text{F}_9\text{C}_2\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{NH}$ 、 $[\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{NH}$ 、 $[\text{C}_8\text{F}_{17}\text{C}_2\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{NH}$ 、 $[\text{C}_3\text{H}_7(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}]_2\text{NH}$ 、 $[\text{C}_4\text{H}_9(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}]_2\text{NH}$ 、 $[\text{C}_5\text{H}_{11}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}]_2\text{NH}$ 、 $[\text{C}_6\text{H}_{13}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}]_2\text{NH}$ 、 $[\text{C}_7\text{H}_{15}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}]_2\text{NH}$ 、 $[\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}]_2\text{NH}$ 、 $[\text{C}_9\text{H}_{19}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}]_2\text{NH}$ 、 $[\text{C}_{10}\text{H}_{21}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}]_2\text{NH}$ 、 $[\text{C}_{11}\text{H}_{23}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}]_2\text{NH}$ 、 $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}]_2\text{NH}$ 、 $[\text{C}_{13}\text{H}_{27}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}]_2\text{NH}$ 、 $[\text{C}_{14}\text{H}_{29}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}]_2\text{NH}$ 、 $[\text{C}_{15}\text{H}_{31}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}]_2\text{NH}$ 、 $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}]_2\text{NH}$ 、 $[\text{C}_{17}\text{H}_{35}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}]_2\text{NH}$ 、 $[\text{C}_{18}\text{H}_{37}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}]_2\text{NH}$ 等がある。

[0058] 上記一般式 [2] の R^3 、及び、上記一般式 [3] の R^4 は、2個のメチル基と1個のアルキル基からなる組み合わせが、反応促進効果（ひいては撥水性付与効果）の観点から好ましい。すなわち、(IV)は、上記一般式 [7]、及び／又は、上記一般式 [8] で表される塩基であることが好ましい。

[0059] 上記薬液の総量に対する (IV) の濃度が0.05～2質量%であることが重要である。0.05質量%以上であれば反応促進効果（ひいては撥水性付与効果）が発現する。また、2質量%以下であれば、薬液との接触により塩化ビニル樹脂が著しく変色し難い。該濃度は0.08～1.5質量%がより好ましく、0.1～1.0質量%がさらに好ましい。

[0060] また、質量比で (III) / (IV) が4.5以上であることが重要である。上記質量比が4.5以上であれば、薬液との接触により塩化ビニル樹脂が著しく変色し難く、固形物の析出も起こりにくい。また、固形物の析出がより起こり難くなる観点から該質量比は5以上がより好ましく、8以上がさらに好ましい。

[0061] その他の成分について

本発明の撥水性保護膜形成用薬液は、該薬液の安定性を高めるために、重合禁止剤や連鎖移動剤、酸化防止剤等の添加剤をさらに含んでもよい。

[0062] また本発明の薬液は、さらに、上記一般式〔9〕で示されるアミド化合物を含むと、該薬液に水分が混入した場合であっても撥水性付与効果を維持しやすいため好ましい。

[0063] 上記アミド化合物の含有量は、上記の効果の観点から、薬液の総量100質量%に対して0.1質量%以上であることが好ましい。ただし、多すぎると不純物としてウェハ表面に残留したりする懸念があること、またコスト的な観点から見ても好ましくないため、上記アミド化合物の含有量の上限は、薬液の総量100質量%に対して30質量%以下であることがより好ましい。

[0064] 上記一般式〔9〕で示されるアミド化合物として、具体的には $\text{CH}_3\text{Si}[\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3]_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}[\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3]_3$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{Si}[\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3]_3$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{Si}[\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3]_3$ 、 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Si}[\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3]_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Si}[\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3]_3$ 、 $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{Si}[\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3]_3$ 、 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Si}[\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3]_3$ 、 $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{Si}[\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3]_3$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{Si}[\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3]_3$ 、 $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{Si}[\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3]_3$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Si}[\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3]_3$ 、 $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{Si}[\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3]_3$ 、 $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{Si}[\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3]_3$ 、 $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{Si}[\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3]_3$ 、 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Si}[\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3]_3$ 、 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{Si}[\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3]_3$ 、 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{Si}[\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3]_3$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3]_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)[\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3]_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}[\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3]_2$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{Si}(\text{CH}_3)[\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3]_2$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Si}[\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3]_2$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{CH}_3)[\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3]_2$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Si}[\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3]_2$ 、 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Si}(\text{CH}_3)[\text{N}(\text{H})$

$C(=O)CF_3]_2$, $C_6H_{13}Si(CH_3)[N(H)C(=O)CF_3]_2$, $C_7H_{15}Si(CH_3)[N(H)C(=O)CF_3]_2$, $C_8H_{17}Si(CH_3)[N(H)C(=O)CF_3]_2$, $C_9H_{19}Si(CH_3)[N(H)C(=O)CF_3]_2$, $C_{10}H_{21}Si(CH_3)[N(H)C(=O)CF_3]_2$, $C_{11}H_{23}Si(CH_3)[N(H)C(=O)CF_3]_2$, $C_{12}H_{25}Si(CH_3)[N(H)C(=O)CF_3]_2$, $C_{13}H_{27}Si(CH_3)[N(H)C(=O)CF_3]_2$, $C_{14}H_{29}Si(CH_3)[N(H)C(=O)CF_3]_2$, $C_{15}H_{31}Si(CH_3)[N(H)C(=O)CF_3]_2$, $C_{16}H_{33}Si(CH_3)[N(H)C(=O)CF_3]_2$, $C_{17}H_{35}Si(CH_3)[N(H)C(=O)CF_3]_2$, $C_{18}H_{37}Si(CH_3)[N(H)C(=O)CF_3]_2$, $(CH_3)_3SiN(H)C(=O)CF_3$, $C_2H_5Si(CH_3)_2N(H)C(=O)CF_3$, $(C_2H_5)_2Si(CH_3)N(H)C(=O)CF_3$, $(C_2H_5)_3SiN(H)C(=O)CF_3$, $C_3H_7Si(CH_3)_2N(H)C(=O)CF_3$, $(C_3H_7)_2Si(CH_3)N(H)C(=O)CF_3$, $(C_3H_7)_3SiN(H)C(=O)CF_3$, $C_4H_9Si(CH_3)_2N(H)C(=O)CF_3$, $(C_4H_9)_3SiN(H)C(=O)CF_3$, $C_5H_{11}Si(CH_3)_2N(H)C(=O)CF_3$, $C_6H_{13}Si(CH_3)_2N(H)C(=O)CF_3$, $C_7H_{15}Si(CH_3)_2N(H)C(=O)CF_3$, $C_8H_{17}Si(CH_3)_2N(H)C(=O)CF_3$, $C_9H_{19}Si(CH_3)_2N(H)C(=O)CF_3$, $C_{10}H_{21}Si(CH_3)_2N(H)C(=O)CF_3$, $C_{11}H_{23}Si(CH_3)_2N(H)C(=O)CF_3$, $C_{12}H_{25}Si(CH_3)_2N(H)C(=O)CF_3$, $C_{13}H_{27}Si(CH_3)_2N(H)C(=O)CF_3$, $C_{14}H_{29}Si(CH_3)_2N(H)C(=O)CF_3$, $C_{15}H_{31}Si(CH_3)_2N(H)C(=O)CF_3$, $C_{16}H_{33}Si(CH_3)_2N(H)C(=O)CF_3$, $C_{17}H_{35}Si(CH_3)_2N(H)C(=O)CF_3$, $C_{18}H_{37}Si(CH_3)_2N(H)C(=O)CF_3$, $(CH_3)_2Si(H)N(H)C(=O)CF_3$, $CH_3Si(H)_2N(H)C(=O)CF_3$, $(C_2H_5)_2Si(H)N(H)C(=O)CF_3$, $C_2H_5Si(H)_2N(H)C(=O)CF_3$, $C_2H_5Si(CH_3)(H)N(H)C(=O)CF_3$, $(C_3H_7)_2Si(H)N(H)C(=O)CF_3$, $C_3H_7Si(H)_2N(H)C(=O)CF_3$

、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}[\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3]_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}[\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3]_3$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}[\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3]_3$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}[\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3]_3$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}[\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3]_3$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}[\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3]_3$ 、 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}[\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3]_3$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}[\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3]_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)[\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3]_2$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)[\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3]_2$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)[\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3]_2$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)[\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3]_2$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)[\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3]_2$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)[\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3]_2$ 、 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)[\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3]_2$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)[\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3]_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3$ 、 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{H})\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3$ 等のN-アルキルシリルトリフルオロアセトアミド、あるいは、上記N-アルキルシリルトリフルオロアセトアミドの $-\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3$ 基を該 $-\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3$ 基以外の $-\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{R}^{13}$ (R^{13} は、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられている炭素数が1～6のアルキル基)に置き換えた化合物が挙げられる。

[0065] 該薬液に水分が混入した場合に、より高い撥水性付与効果を維持しやすいため、上記 $-\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{R}^{13}$ の R^{13} は、全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられたアルキル基が好ましく、該アルキル基の炭素数は1～4がより好ましく、特に炭素数は1が好ましい。

- [0066] また、上記一般式〔9〕において、 $4 - g - h$ で表される $-N(H)C(=O)R^{13}$ の数が1であると、該薬液に水分が混入した場合に、上記保護膜を均質に形成できるのでより好ましい。
- [0067] また、上記一般式〔9〕において、 h が0であると、該薬液に水分が混入した場合に、後述の保護膜形成後の洗浄において撥水性を維持しやすいため好ましい。
- [0068] さらに、上記 R^{12} は、2個の $-CH_3$ 基と1個の直鎖状アルキル基の組合せであると、該薬液に水分が混入した場合に、上記保護膜を均質に形成できるのでより好ましい。さらに、 R^{12} 基は、3個の $-CH_3$ 基が特に好ましい。
- [0069] また、上記一般式〔9〕で表されるアミド化合物は、反応によって得られたものであってもよい。例えば、ヘキサメチルジシラザンと無水トリフルオロ酢酸を用いると、上記一般式〔1〕で表されるシリル化剤であるトリメチルシリルトリフルオロアセテートを生成するが、上記アミド化合物として N -トリメチルシリルトリフルオロアセトアミドも副生成物として得られる。なお、上記一般式〔9〕で表されるアミド化合物が得られるのであれば、上記の反応以外の反応を利用してもよい。
- [0070] また、上記薬液の出発原料中の水分の総量が、該原料の総量に対し2000質量ppm以下であることが好ましい。水分量の総量が2000質量ppm超の場合、上記シリル化剤や塩基の効果が低下し、上記保護膜を短時間で形成しにくくなる。このため、上記薬液原料中の水分量の総量は少ないほど好ましく、特に500質量ppm以下、さらには200質量ppm以下が好ましい。さらに、水の存在量が多いと、上記薬液の保管安定性が低下しやすいため、水分量は少ない方が好ましく、100質量ppm以下、さらには50質量ppm以下が好ましい。なお、上記水分量は少ないほど好ましいが上記の含有量範囲内であれば、上記薬液原料中の水分量は0.1質量ppm以上であってもよい。従って、上記薬液に含まれるシリル化剤、塩基、第1溶媒、第2溶媒は水を多く含有しないものであることが好ましい。
- [0071] また、上記薬液中の液相での光散乱式液中粒子検出器によるパーティクル

測定における $0.2\mu\text{m}$ より大きい粒子の数が該薬液 1mL 当たり 100 個以下であることが好ましい。上記 $0.2\mu\text{m}$ より大きい粒子の数が該薬液 1mL 当たり 100 個超であると、パーティクルによるパターンダメージを誘発する恐れがありデバイスの歩留まり低下及び信頼性の低下を引き起こす原因となるため好ましくない。また、 $0.2\mu\text{m}$ より大きい粒子の数が該薬液 1mL 当たり 100 個以下であれば、上記保護膜を形成した後の、溶媒や水による洗浄を省略又は低減できるため好ましい。なお、上記 $0.2\mu\text{m}$ より大きい粒子の数は少ないほど好ましいが上記の含有量範囲内であれば該薬液 1mL 当たり 1 個以上あってもよい。なお、本発明における薬液中の液相でのパーティクル測定は、レーザを光源とした光散乱式液中粒子測定方式における市販の測定装置を利用して測定するものであり、パーティクルの粒径とは、PSL（ポリスチレン製ラテックス）標準粒子基準の光散乱相当径を意味する。

[0072] ここで、上記パーティクルとは、原料に不純物として含まれる塵、埃、有機固形物、無機固形物などの粒子や、薬液の調製中に汚染物として持ち込まれる塵、埃、有機固形物、無機固形物などの粒子や、薬液中に析出した固形分などであり、最終的に薬液中で溶解せずに粒子として存在するものが該当する。

[0073] また、上記薬液中のNa、Mg、K、Ca、Mn、Fe、Cu、Li、Al、Cr、Ni、Zn及びAgの各元素（金属不純物）の含有量が、該薬液総量に対し各 0.1 質量ppb以下であることが好ましい。上記金属不純物含有量が、該薬液総量に対し 0.1 質量ppb超であると、デバイスの接合リーク電流を増大させる恐れがありデバイスの歩留まりの低下及び信頼性の低下を引き起こす原因となるため好ましくない。また、上記金属不純物含有量が、該薬液総量に対し各 0.1 質量ppb以下であると、上記保護膜をウェハ表面に形成した後の、溶媒や水による該ウェハ表面（保護膜表面）の洗浄を省略又は低減できるため好ましい。このため、上記金属不純物含有量は少ないほど好ましいが、上記の含有量範囲内であれば該薬液の総量に対して

、各元素につき、0.001質量ppb以上であってもよい。

[0074] 本発明の薬液は、(I)第1溶媒、(II)第2溶媒、(III)シリル化剤、及び(IV)塩基、が最初から混合されて含まれる1液タイプでもよいし、例えば、前記シリル化剤を、前記第1溶媒と前記第2溶媒からなる混合溶媒に溶解した第1液と、前記塩基を、前記混合溶媒に溶解させた第2液からなる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。

[0075] 2. 撥水性保護膜について

本発明において、撥水性保護膜とは、ウェハ表面に形成されることにより、該ウェハ表面の濡れ性を低くする膜、すなわち撥水性を付与する膜のことである。本発明において撥水性とは、物品表面の表面エネルギーを低減させて、水やその他の液体と該物品表面との間（界面）で相互作用、例えば、水素結合、分子間力などを低減させる意味である。特に水に対して相互作用を低減させる効果が大いだが、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。なお、撥水性保護膜は、上記シリル化剤から形成されたものであってもよいし、シリル化剤を主成分とする反応物を含むものであってもよい。また、上記塩基を含むものや、塩基に由来する成分を含むものであってもよい。

[0076] 3. ウェハについて

上記のウェハとしては、ウェハ表面にシリコン、酸化ケイ素、又は窒化ケイ素などケイ素元素を含む膜が形成されたもの、あるいは、上記凹凸パターンを形成したときに、該凹凸パターンの表面の少なくとも一部がシリコン、酸化ケイ素、又は窒化ケイ素などケイ素元素を含むものが含まれる。また、少なくともケイ素元素を含む複数の成分から構成されたウェハに対しても、ケイ素元素を含む成分の表面に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、シリコン、酸化ケイ素、及び、窒化ケイ素などケイ素元素を含む成分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シリコン、

酸化ケイ素、及び、窒化ケイ素などケイ素元素を含む成分となるものも含まれる。なお、上記薬液で保護膜を形成できるのは上記凹凸パターン中のケイ素元素を含む部分の表面である。

[0077] なお、表面に保護膜を形成することができるのであれば、ウェハの表面の成分は、ケイ素元素を含む成分以外のものであってもかまわない。

[0078] 一般的に、表面に微細な凹凸パターンを有するウェハを得るには、まず、平滑なウェハ表面にレジストを塗布したのち、レジストマスクを介してレジストに露光し、露光されたレジスト、又は、露光されなかったレジストをエッチング除去することによって所望の凹凸パターンを有するレジストを作製する。また、レジストにパターンを有するモールドを押し当てることでも、凹凸パターンを有するレジストを得ることができる。次に、ウェハをエッチングする。このとき、レジストパターンの凹の部分に対応するウェハ表面が選択的にエッチングされる。最後に、レジストを剥離すると、微細な凹凸パターンを有するウェハが得られる。

[0079] 上記ウェハ表面を微細な凹凸パターンを有する面とした後、水系洗浄液で表面の洗浄を行い、乾燥等により水系洗浄液を除去すると、凹部の幅が小さく、凸部のアスペクト比が大きいと、パターン倒れが生じやすくなる。該凹凸パターンは、図1及び図2に記すように定義される。図1は、表面が微細な凹凸パターン2を有する面とされたウェハ1を斜視したときの模式図を示し、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に示すように隣り合う凸部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。

[0080] 4. ウェハの洗浄方法について

上記のようにエッチングによって得られた、表面に微細な凹凸パターンを有するウェハは、本発明の洗浄方法に先立って、エッチングの残渣などを除去するために、水系洗浄液で洗浄されてもよいし、該洗浄後に凹部に保持さ

れた水系洗浄液を該水系洗浄液とは異なる洗浄液（以降、「洗浄液 A」と記載する）に置換してさらに洗浄されてもよい。

[0081] 上記水系洗浄液の例としては、水、あるいは、水に有機溶媒、過酸化水素、オゾン、酸、アルカリ、界面活性剤のうち少なくとも 1 種が混合された水溶液（例えば、水の含有率が 10 質量%以上）とするものが挙げられる。

[0082] また、上記洗浄液 A とは、有機溶媒、該有機溶媒と水系洗浄液の混合物、それらに酸、アルカリ、界面活性剤のうち少なくとも 1 種が混合された洗浄液を示す。

[0083] 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上記薬液や洗浄液を保持できる洗浄装置を用いるのであれば、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装置を用いる洗浄方法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洗浄装置を用い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上記薬液や洗浄液を供給するときの該薬液や洗浄液の形態としては、該凹部に保持された時に液体になるものであれば特に限定されず、たとえば、液体、蒸気などがある。

[0084] 上記洗浄液 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、ラクトン系溶媒、カーボネート系溶媒、アルコール類、多価アルコールの誘導体、窒素元素含有溶媒等が挙げられる。中でも、塩化ビニル樹脂を劣化させ難いため、炭化水素類、エーテル類、アルコール類、OH 基とアセテート基を持たない多価アルコールの誘導体が好ましい。上記洗浄液 A として有機溶媒を用いる場合は、好適溶媒である、炭化水素類、エーテル類、アルコール類、OH 基とアセテート基を持たない多価アルコールの誘導体が、有機溶媒の総量のうち 80 質量%以上を占めることが望ましい。

[0085] 本発明の保護膜形成用薬液は、上記の水系洗浄液や洗浄液 A を該薬液に置換して使用される。また、上記の置換した薬液は該薬液とは異なる洗浄液（

以降、「洗浄液 B」と記載する）に置換されてもよい。

[0086] 上記のように水系洗浄液や洗浄液 A での洗浄の後に、該洗浄液を保護膜形成用薬液に置換し、凹凸パターンの少なくとも凹部に該薬液が保持されている間に、該凹凸パターンの少なくとも凹部表面に上記保護膜が形成される（撥水性保護膜形成工程）。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。

[0087] 図 3 は、凹部 4 が保護膜形成用薬液 8 を保持した状態の模式図を示している。図 3 の模式図のウエハは、図 1 の a - a' 断面の一部を示すものである。この際に、凹部 4 の表面に保護膜が形成されることにより該表面が撥水化される。

[0088] 保護膜形成用薬液は、温度を高くすると、より短時間で上記保護膜を形成しやすくなる。均質な保護膜を形成しやすい温度は、10℃以上、該薬液の沸点未満であり、特には15℃以上、該薬液の沸点よりも10℃低い温度以下で保持されることが好ましい。上記薬液の温度は、凹凸パターンの少なくとも凹部に保持されているとき（撥水性保護膜形成工程）も当該温度に保持されることが好ましい。なお、該薬液の沸点は該保護膜形成用薬液に含まれる成分のうち、質量比で最も量の多い成分の沸点を意味する。

[0089] 上記のように保護膜を形成した後で、凹凸パターンの少なくとも凹部に残った上記薬液を、洗浄液 B に置換した後に、乾燥工程に移ってもよい。該洗浄液 B の例としては、水系洗浄液、有機溶媒、水系洗浄液と有機溶媒の混合物、又は、それらに酸、アルカリ、界面活性剤のうち少なくとも1種が混合されたもの、並びに、それらと保護膜形成用薬液の混合物等が挙げられる。上記洗浄液 B は、パーティクルや金属不純物の除去の観点から、水、有機溶媒、又は水と有機溶媒の混合物がより好ましい。

[0090] 上記洗浄液 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、多価アルコールの誘導体、窒素元素含有溶媒等が挙げられる。中でも、塩化ビニル樹脂を劣化させ難いため、炭化水素類、エーテル類、アルコール類、OH基とアセテート基を持たない多価アルコールの誘導体が好ましい。上記洗浄液Bとして有機溶媒を用いる場合は、好適溶媒である、炭化水素類、エーテル類、アルコール類、OH基とアセテート基を持たない多価アルコールの誘導体が、有機溶媒の総量のうち80質量%以上を占めることが望ましい。

[0091] また、本発明の薬液によりウェハ表面に形成された保護膜は、上記洗浄液Bとして有機溶媒を用いると、該洗浄液Bの洗浄によって撥水性が低下しにくい場合がある。

[0092] 保護膜形成用薬液により撥水化された凹部4に液体が保持された場合の模式図を図4に示す。図4の模式図のウェハは、図1のa-a'断面の一部を示すものである。凹凸パターン表面は上記薬液により保護膜10が形成され撥水化されている。そして、該保護膜10は、液体9が凹凸パターンから除去されるときもウェハ表面に保持される。

[0093] ウェハの凹凸パターンの少なくとも凹部表面に、保護膜形成用薬液により保護膜10が形成されたとき、該表面に水が保持されたと仮定したときの接触角が70～130°であると、パターン倒れが発生し難いため好ましい。接触角が大きいと撥水性に優れるため、80～130°が更に好ましく、85～130°が特に好ましい。また、洗浄液Bでの洗浄の前後で上記接触角の低下量（洗浄液Bの洗浄前の接触角－洗浄液Bの洗浄後の接触角）が10°以下であることが好ましい。

[0094] 次に、上記薬液により保護膜が形成された凹部4に保持された液体を乾燥により凹凸パターンから除去する。このとき、凹部に保持されている液体は、上記薬液、上記洗浄液B、又は、それらの混合液でも良い。上記混合液は、保護膜形成用薬液に含まれる各成分が該薬液よりも低濃度になるように含有されたものであり、該混合液は、上記薬液を洗浄液Bに置換する途中の状態の液でも良いし、あらかじめ上記各成分を洗浄液Bに混合して得た混合液

でも良い。ウェハの清浄度の観点からは、水、有機溶媒、又は、水と有機溶媒の混合物が好ましい。また、上記凹凸パターン表面から液体が一旦除去された後で、上記凹凸パターン表面に洗浄液Bを保持させて、その後、乾燥しても良い。

[0095] なお、保護膜形成後に洗浄液Bで洗浄する場合、該洗浄の時間、すなわち洗浄液Bが保持される時間は、上記凹凸パターン表面のパーティクルや不純物の除去の観点から、10秒間以上、より好ましくは20秒間以上行うことが好ましい。上記凹凸パターン表面に形成された保護膜の撥水性能の維持効果の観点から、洗浄液Bとして有機溶媒を用いると、該洗浄を行ってもウェハ表面の撥水性を維持し易い傾向がある。一方、上記洗浄の時間が長くなりすぎると、生産性が悪くなるため15分間以内が好ましい。

[0096] 上記乾燥によって、凹凸パターンに保持された液体が除去される。当該乾燥は、スピン乾燥法、IPA（2-プロパノール）蒸気乾燥、マランゴニ乾燥、加熱乾燥、温風乾燥、送風乾燥、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。

[0097] 上記乾燥の後で、さらに保護膜10を除去してもよい。撥水性保護膜を除去する場合、該撥水性保護膜中のC-C結合、C-F結合を切断することが有効である。その方法としては、上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。

[0098] 光照射で保護膜10を除去する場合、該保護膜10中のC-C結合、C-F結合の結合エネルギーである 83 kcal/mol 、 116 kcal/mol に相当するエネルギーである 340 nm 、 240 nm よりも短い波長を含む紫外線を照射することが好ましい。この光源としては、メタルハライドランプ、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、エキシマランプ、カーボンアークなどが用いられる。紫外線照射強度は、メタルハライドランプであれば、例えば、照度計（コニカミノルタセンシング製照射強度計UM-10、受光

部UM-360〔ピーク感度波長：365 nm、測定波長範囲：310～400 nm〕の測定値で100 mW/cm²以上が好ましく、200 mW/cm²以上が特に好ましい。なお、照射強度が100 mW/cm²未満では保護膜10を除去するのに長時間要するようになる。また、低圧水銀ランプであれば、より短波長の紫外線を照射することになるので、照射強度が低くても短時間で保護膜10を除去できるため好ましい。

[0099] また、光照射で保護膜10を除去する場合、紫外線で保護膜10の構成成分を分解すると同時にオゾンが発生させ、該オゾンによって保護膜10の構成成分を酸化揮発させると、処理時間が短くなるので特に好ましい。この光源として、低圧水銀ランプやエキシマランプなどが用いられる。また、光照射しながらウェハを加熱してもよい。

[0100] ウェハを加熱する場合、400～1000℃、好ましくは、500～900℃でウェハの加熱を行うことが好ましい。この加熱時間は、10秒～60分間、好ましくは30秒～10分間の保持で行うことが好ましい。また、当該工程では、オゾン曝露、プラズマ照射、コロナ放電などを併用してもよい。また、ウェハを加熱しながら光照射を行ってもよい。

[0101] 加熱により保護膜10を除去する方法は、ウェハを熱源に接触させる方法、熱処理炉などの加熱された雰囲気中にウェハを置く方法などがある。なお、加熱された雰囲気中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、ウェハ表面に保護膜10を除去するためのエネルギーを均質に付与しやすいことから、操作が簡便で処理が短時間で済み処理能力が高いという工業的に有利な方法である。

[0102] ウェハをオゾン曝露する場合、低圧水銀灯などによる紫外線照射や高電圧による低温放電等で発生させたオゾンをウェハ表面に供することが好ましい。ウェハをオゾン曝露しながら光照射してもよいし、加熱してもよい。

[0103] 上記の光照射、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

[0104] 以下、本発明の実施形態をより具体的に開示した実施例を示す。なお、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

[0105] ウェハの表面を凹凸パターンを有する面とすること、凹凸パターンの少なくとも凹部に保持された洗浄液を他の洗浄液で置換することは、他の文献等にて種々の検討がなされ、既に確立された技術であるので、本発明では、保護膜形成用薬液の撥水性付与効果、塩化ビニル樹脂の該薬液に対する耐性、及びプロトン性溶媒（水）の混入に対する薬液中での固形物の析出の起こり難さについて、評価を行った。なお、実施例において、接触角を評価する際にウェハ表面に接触させる液体としては、水系洗浄液の代表的なものである水を用いた。

[0106] ただし、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上記保護膜自体の接触角を正確に評価できない。

[0107] 水滴の接触角の評価は、J I S R 3 2 5 7「基板ガラス表面のぬれ性試験方法」にもあるように、サンプル（基材）表面に数 μ L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、W e n z e l効果やC a s s i e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。

[0108] そこで、本実施例では上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が形成されたウェハの表面に形成された保護膜とみなし、種々評価を行った。なお、本実施例では、表面が平滑なウェハとして、表面が平滑なシリコンウェハ上にS i O₂層を有する「S i O₂膜付きウェハ」を用いた。

[0109] 詳細を下記に述べる。以下では、評価方法、保護膜形成用薬液の調製、保護膜形成用薬液を用いたウェハの洗浄方法、評価結果を記載する。

[0110] 〔評価方法〕

以下の（A）～（E）の評価を行った。

[0111] （A）プロトン性溶媒（水）の混入に対する薬液中での固形物の析出の起

こり難さ

25℃において、後述の実施例で調製した保護膜形成用薬液20gに、2μL（薬液に対して約100質量ppm）又は、4μL（薬液に対して約200質量ppm）の水を加えて1分間攪拌し、目視観察で固形物の析出の有無を評価した。2μL（薬液に対して約100質量ppm）の水を添加したときに、固形物の析出が起こった場合は“薬液中の析出が起こり易い”として「不合格」とした。当然ながら、より多くの水を添加しても固形物の析出が生じない場合、“薬液中の析出が起こり難い”と言え、薬液の安定性の観点から好ましい。また、固形物の析出が明確に確認される場合よりも、僅かに確認される場合の方が、“薬液中の析出が起こり難い”と言え、好ましい。

[0112] (B) 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：CZ-X型）で測定した。

[0113] (C) 水接触時の接触角低下

保護膜が形成されたウェハを60℃温水に10分間浸漬し、浸漬前後の接触角を測定して、水との接触（浸漬）による接触角の低下量を評価した。接触角の低下量が小さいほど、保護膜形成後の洗浄で接触角が低下しにくいことを意味し、該低下量が10°以下であれば特に好ましい。

[0114] (D) 保護膜形成用薬液に接触させた塩化ビニル樹脂の変色

本発明の実施例では、接液部材として塩化ビニル樹脂を含むウェハの洗浄装置でウェハを洗浄した際の該接液部材の劣化の有無を評価する代わりに、保護膜形成用薬液に塩化ビニル樹脂を浸漬して該塩化ビニル樹脂の変色を評価した。具体的には、40℃の保護膜形成用薬液に、塩化ビニル樹脂を4週間浸漬し、浸漬後の変色を目視で評価した。当然ながら、変色がないことが好ましい（変色が軽微であるほど好ましい）。変色が起こらなかったものを合格とした。

[0115] (E) 保護膜形成用薬液に接触させた塩化ビニル樹脂の膨潤

本発明の実施例では、接液部材として塩化ビニル樹脂を含むウェハの洗浄装置でウェハを洗浄した際の該接液部材の劣化の有無を評価する代わりに、保護膜形成用薬液に塩化ビニル樹脂を浸漬して該塩化ビニル樹脂の膨潤（寸法変化）を評価した。具体的には、40℃の保護膜形成用薬液に、塩化ビニル樹脂を4週間浸漬し、その浸漬前後で測定した寸法の差から膨潤の程度を評価した。寸法の差が小さいほど膨潤の程度が軽微であり好ましい。寸法変化が1%以内のものを合格とした。

[0116] [実施例1-1]

(1) 保護膜形成用薬液の調製

ケイ素化合物としてヘキサメチルジシラザン〔〔(H₃C)₃Si〕₂NH:HMD S〕; 9.2 g、含フッ素カルボン酸無水物としてトリフルオロ酢酸無水物〔(CF₃CO)₂O〕; 11.3 g、ジイソアミルエーテル〔(CH₃)₂CHCH₂CH₂-O-CH₂CH₂CH(CH₃)₂:DiAE〕; 78.0 g、トリプロピレングリコールジメチルエーテル〔TPGDME〕; 1.5 gを混合し、HMD Sとトリフルオロ酢酸無水物を反応させることにより、シリル化剤としてトリメチルシリルトリフルオロアセテート、塩基としてHMD S、第1溶媒としてDiAE、第2溶媒としてTPGDMEを含む保護膜形成用薬液を得た。本実施例の保護膜形成用薬液に含まれるHMD Sは、前記のシリル化剤を得るための反応で消費されなかったHMD Sである。

[0117] (2) シリコンウェハの洗浄

平滑な熱酸化膜付きシリコンウェハ（表面に厚さ1 μmの熱酸化膜層を有するSiウェハ）を1質量%のフッ酸水溶液に室温で1分浸漬し、純水に室温で1分、2-プロパノール（iPA）に室温で1分浸漬した。

[0118] (3) シリコンウェハ表面への保護膜形成用薬液による表面処理

上記洗浄後のシリコンウェハを、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室温で60秒浸漬し、iPAに室温で1分、純水に室温で1分浸漬した。最後に、シリコン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。

[0119] 上記（A）～（E）に記載した要領で評価を実施したところ、表 1 に示すとおり、表面処理前の初期接触角が 10° 未満であったものが、表面処理後の接触角は 90° となり、撥水性付与効果を示した。また、接触角の低下は 0° となり、撥水性の維持のし易さは良好であった。さらに、 $2\mu\text{L}$ の水添加で薬液中に固形物の析出は発生せず、さらに、塩化ビニル樹脂の耐性は、 40°C で 4 週間保管後でも、変色や膨潤はなく良好であった。

[0120]

[表1]

保護膜形成用系液															評価結果				
シリル化剤と塩基の発現原料			調液後の組成							所定添加量の水分に対する析出の有無		接触角[°]		塩化ビニル樹脂の耐性					
シリル化剤	塩基化合物	含フッ素カルボン酸、その無水物	(III) シリル化剤		(IV) 塩基		(III)/(IV) 質量比	(I) 第1溶媒	(II) 第2溶媒	2μL	4μL	初期	表面処理後		温水浸漬での低下				
			種類	濃度 [質量%]	種類	濃度 [質量%]		種類	種類	濃度 [質量%]									
比較例 1-1	なし	HMDS	(CF ₃ CO ₂) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.5	20.0	DIAE	なし	0.0	あり	<10	90	0	合格			
比較例 1-2	なし	HMDS	(CF ₃ CO ₂) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.5	20.0	DIAE	TPGDME	0.1	あり	<10	90	1	合格			
実施例 1-1	なし	HMDS	(CF ₃ CO ₂) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.5	20.0	DIAE	TPGDME	1.5	なし	<10	90	0	合格			
実施例 1-2	なし	HMDS	(CF ₃ CO ₂) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.5	20.0	DIAE	TPGDME	2.5	なし	軽微	<10	90	1	合格		
実施例 1-3	なし	HMDS	(CF ₃ CO ₂) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.5	20.0	DIAE	TPGDME	5.0	なし	<10	90	0	合格			
実施例 1-4	なし	HMDS	(CF ₃ CO ₂) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.5	20.0	DIAE	TPGDME	10.0	なし	<10	90	0	合格			
実施例 1-5	なし	HMDS	(CF ₃ CO ₂) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.5	20.0	DIAE	TPGDME	17.0	なし	<10	90	1	合格			
実施例 1-6	なし	HMDS	(CF ₃ CO ₂) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.5	20.0	DIAE	TPGDME	25.0	なし	<10	90	0	合格			
比較例 1-3	なし	HMDS	(CF ₃ CO ₂) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.5	20.0	DIAE	TPGDME	35.0	なし	<10	90	0	不合格 (乾潤)			

[0121] [実施例 1-2 ~ 1-6、比較例 1-1 ~ 1-3]

第 2 溶媒の濃度をそれぞれ変更して、それ以外は実施例 1-1 と同様にウェハの表面処理を行い、さらにその評価を行った。実施例 1-2 ~ 1-6、比較例 1-1 ~ 1-3 では、出発原料の HMD S とトリフルオロ酢酸無水物を反応させることにより、シリル化剤としてトリメチルシリルトリフルオロアセテート、塩基として HMD S を得ており、保護膜形成用薬液に含まれる HMD S は、前記のシリル化剤を得るための反応で消費されなかった HMD S である。結果を表 1 に示す。

[0122] [実施例 2-1 ~ 2-5、比較例 2-1 ~ 2-3]

ケイ素化合物の添加量、含フッ素カルボン酸無水物の添加量を変更して、(I I I) シリル化剤の濃度、(I V) 塩基の濃度、(I I I) / (I V) 質量比をそれぞれ変更した以外は実施例 1-4 と同様にウェハの表面処理を行い、さらにその評価を行った。実施例 2-1 ~ 実施例 2-5、比較例 2-2、2-3 では、出発原料の HMD S とトリフルオロ酢酸無水物を反応させることにより、シリル化剤としてトリメチルシリルトリフルオロアセテート、塩基として HMD S を得ており、保護膜形成用薬液に含まれる HMD S は、前記のシリル化剤を得るための反応で消費されなかった HMD S である。結果を表 2 に示す。

[0123]

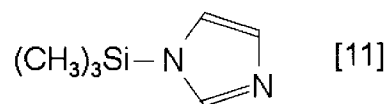
[表2]

保護膜形成用薬液															評価結果				
シリル化剤と塩基の出発原料				調液後の組成							所定添加量の水分に対する析出の有無		接触角[°]			塩化ビニル樹脂の耐性			
シリル化剤	塩基	ケイ素化合物	含フッ素カルボン酸、その他の無水物	(III) シリル化剤		(IV) 塩基		(III)/(IV) 質量比	(I) 第1溶媒の種類	(II) 第2溶媒の種類	濃度 [質量%]	2μL	4μL	初期	表面処理後		温水浸漬での低下		
				種類	濃度 [質量%]	種類	濃度 [質量%]												
比較例 2-1	なし	なし	HMDS	なし		0.0	HMDS	0.5	0.0	DIAE	TPGDME	10.0	なし	<10	5	0	不合格 (着色)		
比較例 2-2	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	1.0	HMDS	0.5	2.0	DIAE	TPGDME	10.0	あり	<10	84	2	不合格 (着色)		
実施例 2-1	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	2.5	HMDS	0.5	5.0	DIAE	TPGDME	10.0	なし	<10	87	1	合格		
実施例 2-2	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	3.5	HMDS	0.5	7.0	DIAE	TPGDME	10.0	なし	<10	88	0	合格		
実施例 2-3	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	5.0	HMDS	0.5	10.0	DIAE	TPGDME	10.0	なし	<10	89	0	合格		
実施例 1-4	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.5	20.0	DIAE	TPGDME	10.0	なし	<10	90	0	合格		
実施例 2-4	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	11.5	HMDS	0.5	23.0	DIAE	TPGDME	10.0	なし	<10	91	1	合格		
実施例 2-5	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	12.5	HMDS	0.5	25.0	DIAE	TPGDME	10.0	なし	<10	91	1	合格		
比較例 2-3	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	0.1	HMDS	0.01	10.0	DIAE	TPGDME	10.0	なし	<10	37	1	合格		
比較例 2-4	TMSIm と HMDS を混合			なし		0.0	TMSIm HMDS	10.0 90.0	0.0	なし	なし	0.0	なし	<10	85	0	不合格 (着色)		
比較例 2-5	TMSIm と HMDS を混合			なし		0.0	TMSIm HMDS	1.0 9.0	0.0	n-ヘプタン	なし	0.0	あり	<10	86	2	不合格 (着色)		

[0124] [比較例 2-4]

下式 [11] で示すトリメチルシリルイミダゾール [TMSIm] ; 10 g、ヘキサメチルジシラザン [HMDS] ; 90 g を混合し、保護膜形成用薬液を得た。上記薬液を用いた以外は実施例 1-4 と同様にウェハの表面処理を行い、さらにその評価を行った。結果を表 2 に示す。なお本比較例 2-4 は、特許文献 1 の実施例 1 に記載の表面処理剤を用いた実験例に相当する。

[数1]



[0125] [比較例 2-5]

トリメチルシリルイミダゾール [TMSIm] ; 1 g、ヘキサメチルジシラザン [HMDS] ; 9 g、n-ヘプタン [$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$] ; 90 g を混合し、保護膜形成用薬液を得た。上記薬液を用いた以外は実施例 1-4 と同様にウェハの表面処理を行い、さらにその評価を行った。結果を表 2 に示す。なお本比較例 2-5 は、特許文献 1 の実施例 19 に記載の表面処理剤を用いた実験例に相当する。

[0126] [実施例 3-1~3-6、比較例 3-1~3-3]

ケイ素化合物の添加量を変更して、(IV) 塩基の濃度、(III) / (IV) 質量比をそれぞれ変更した以外は実施例 1-4 と同様にウェハの表面処理を行い、さらにその評価を行った。実施例 3-1~3-6、比較例 3-2、3-3 では、出発原料の HMDS とトリフルオロ酢酸無水物を反応させることにより、シリル化剤としてトリメチルシリルトリフルオロアセテート、塩基として HMDS を得ており、保護膜形成用薬液に含まれる HMDS は、前記のシリル化剤を得るための反応で消費されなかった HMDS である。結果を表 3 に示す。

[0127]

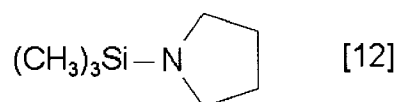
[表3]

保護膜形成用薬液															評価結果					
調液後の組成															所定添加量の水分に対する析出の有無			接触角[°]		塩化ビニル樹脂の耐性
シル化剤		シル化剤と塩基の出発原料		(III) シル化剤		(IV) 塩基		(III)/(IV) 質量比		(I) 第1溶媒		(II) 第2溶媒		初期	表面処理後	温水浸漬での低下				
										種類	濃度 [質量%]	種類	濃度 [質量%]							
比較例 3-1	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	なし	0.0	-	DIAE	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	10	0	合格		
比較例 3-2	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.01	1000.0	DIAE	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	48	1	合格		
実施例 3-1	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.06	166.7	DIAE	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	74	1	合格		
実施例 3-2	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.09	111.1	DIAE	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	86	0	合格		
実施例 3-3	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.15	66.7	DIAE	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	89	1	合格		
実施例 1-4	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.5	20.0	DIAE	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	90	0	合格		
実施例 3-4	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.9	11.1	DIAE	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	91	0	合格		
実施例 3-5	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	1.4	7.1	DIAE	TPGDME	10.0	なし	微量あり	<10	91	0	合格		
実施例 3-6	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	1.8	5.6	DIAE	TPGDME	10.0	なし	あり	<10	92	1	合格		
比較例 3-3	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	2.5	4.0	DIAE	TPGDME	10.0	あり	あり	<10	93	0	不合格 (着色)		

[0128] [実施例 4-1 ~ 4-10]

出発原料の種類や添加量をそれぞれ変更した以外は実施例 1-4 と同様にウェハの表面処理を行い、さらにその評価を行った。実施例 4-1 ~ 実施例 4-4 では、出発原料のケイ素化合物と含フッ素カルボン酸無水物を反応させることにより、シリル化剤と塩基を得ており、保護膜形成用薬液に含まれる塩基は、前記のシリル化剤を得るための反応で消費されなかったケイ素化合物である。実施例 4-5、4-6 では、出発原料にシリル化剤と塩基が使用されている。実施例 4-8 では、出発原料の HMDS とトリフルオロ酢酸無水物を反応させることにより、シリル化剤としてトリメチルシリルトリフルオロアセテートを得ている。塩基は HMDS と TMSIm であり、保護膜形成用薬液に含まれる HMDS は、前記のシリル化剤を得るための反応で消費されなかった HMDS である。また、実施例 4-7、4-9、4-10 では、ケイ素化合物と含フッ素カルボン酸無水物を反応させることにより、ケイ素化合物は消費されており、保護膜形成用薬液には含まれていない。結果を表 4 に示す。なお、表中で、「TMD S」はテトラメチルジシラザン〔〔(CH₃)₂Si(H)]₂NH〕を意味し、「DBTMD S」はジブチルテトラメチルジシラザン〔〔(C₄H₉)Si(CH₃)₂〕₂NH〕を意味し、「DOTMD S」はジオクチルテトラメチルジシラザン〔〔(C₈H₁₇)Si(CH₃)₂〕₂NH〕を意味し、「TMSPr」は下式〔12〕で示すトリメチルシリルピロリジン进行を意味する。

[数2]



[0129]

[表4]

	保護膜形成用薬液										評価結果							
	シリル化剤と塩基の出発原料				調液後の組成						所定添加量の水分に対する析出の有無		接触角[°]		塩化ビニル樹脂の耐性			
	シリル化剤	塩基	ケイ素化合物	含フッ素カルボン酸、その 無水物	(III) シリル化剤		(IV) 塩基		(III) / (IV) 質量比	(I) 第1 溶媒	(II) 第2溶媒	2μL	4μL	初期		表面 処理 後	温水 浸漬 での 低下	
					種類	濃度 [質量%]	種類	濃度 [質量%]		種類	濃度 [質量%]							
実施例 1-4	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₂ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.5	20.0	DIAE	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	90	0	合格
実施例 4-1	なし	なし	TMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(H)Si(CH ₃) ₂ -OCOCF ₃	10.0	TMDS	0.5	20.0	DIAE	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	99	20	合格
実施例 4-2	なし	なし	DBTMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	C ₄ H ₉ Si(CH ₃) ₂ -OCOCF ₃	10.0	DBTMDS	0.5	20.0	DIAE	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	100	2	合格
実施例 4-3	なし	なし	DOTMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	C ₈ H ₁₇ Si(CH ₃) ₂ -OCOCF ₃	10.0	DOTMDS	0.5	20.0	DIAE	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	104	1	合格
実施例 4-4	なし	なし	HMDS	(C ₄ F ₉ CO) ₂ O	(CH ₃) ₂ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.5	20.0	DIAE	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	89	0	合格
実施例 4-5	(CH ₃) ₂ Si-OCOCF ₃	HMDS	なし	なし	(CH ₃) ₂ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.5	20.0	DIAE	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	90	0	合格
実施例 4-6	(CH ₃) ₂ Si-OCOCF ₃	TMSim	なし	なし	(CH ₃) ₂ Si-OCOCF ₃	10.0	TMSim	0.5	20.0	DIAE	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	93	0	合格
実施例 4-7	なし	TMSim	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₂ Si-OCOCF ₃	10.0	TMSim	0.15	66.7	DIAE	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	93	0	合格
実施例 4-8	なし	TMSim	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₂ Si-OCOCF ₃	10.0	TMSim	0.075	66.7	DIAE	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	92	1	合格
実施例 4-9	なし	TMSPr	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₂ Si-OCOCF ₃	10.0	TMSPr	0.15	66.7	DIAE	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	90	0	合格
実施例 4-10	なし	TMSim	HMDS	(C ₄ F ₉ CO) ₂ O	(CH ₃) ₂ Si-OCOCF ₃	10.0	TMSim	0.15	66.7	DIAE	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	92	0	合格

[0130] [実施例 5－1～5－5]

第 2 溶媒をそれぞれ変更した以外は実施例 1－4 と同様にウェハの表面処理を行い、さらにその評価を行った。結果を表 5 に示す。なお、表中で、「DPGMPE」はジプロピレングリコールメチルプロピルエーテルを意味し、「DPGDME」はジプロピレングリコールジメチルエーテルを意味し、「DEGDME」はジエチレングリコールジメチルエーテルを意味し、「DEGMEE」はジエチレングリコールメチルエチルエーテルを意味し、「DEGDEE」はジエチレングリコールジエチルエーテルを意味する。

[0131]

[表5]

保護膜形成用薬液															評価結果				
シリル化剤と塩基の出発原料					調液後の組成						所定添加量の水分に対する析出の有無		接触角[°]		塩化ビニル樹脂の耐性				
シリル化剤	塩基	ケイ素化合物	含フッ素カルボン酸、その他の無水物	(III)シリル化剤		(IV)塩基		(III)/(IV)質量比	(I)第1溶媒		(II)第2溶媒		初期	表面処理後		温水浸漬での低下			
				種類	濃度[質量%]	種類	濃度[質量%]		種類	濃度[質量%]	種類	濃度[質量%]							
実施例 1-4	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.5	20.0	D/AE	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	90	0	合格	
実施例 5-1	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.5	20.0	D/AE	DPGME	10.0	なし	なし	なし	<10	90	0	合格
実施例 5-2	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.5	20.0	D/AE	DPGDME	10.0	なし	なし	なし	<10	90	0	合格
実施例 5-3	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.5	20.0	D/AE	DEGDME	10.0	なし	あり	あり	<10	90	1	合格
実施例 5-4	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.5	20.0	D/AE	DEGME	10.0	なし	なし	なし	<10	90	0	合格
実施例 5-5	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.5	20.0	D/AE	DEGDEE	10.0	なし	あり	あり	<10	90	1	合格

[0132] [実施例 6 - 1]

ケイ素化合物としてヘキサメチルジシラザン〔HMDS〕；8.7 g、含フッ素カルボン酸無水物としてトリフルオロ酢酸無水物〔 $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ 〕；11.3 g、イソドデカン〔 $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 〕；78.35 g、トリプロピレングリコールジメチルエーテル〔TPGDME〕；1.5 gを混合し、次いで塩基としてトリメチルシリルイミダゾール〔TMSIm〕；0.15 gを混合し、HMDSとトリフルオロ酢酸無水物を反応させることにより、シリル化剤としてトリメチルシリルトリフルオロアセテート、塩基としてTMSIm、第1溶媒としてイソドデカン、第2溶媒としてTPGDMEを含む保護膜形成用薬液を得た。本実施例では、出発原料のHMDSとトリフルオロ酢酸無水物を反応させることにより、シリル化剤としてトリメチルシリルトリフルオロアセテートを得ており、ケイ素化合物としてのHMDSは、前記のシリル化剤を得るための反応で消費されており、保護膜形成用薬液には含まれていない。上記薬液を用いた以外は実施例 1 - 1と同様にウェハの表面処理を行い、さらにその評価を行った。結果を表 6 に示す。

[0133]

[表6]

	保護膜形成用薬液										評価結果						
	シリル化剤と塩基の出発原料				調液後の組成						所定添加量の水分に対する析出の有無		接触角[°]		塩化ビニル樹脂の耐性		
	シリル化剤	塩基	ケイ素化合物	含フッ素カルボン酸、 その他の無水物	(III) シリル化剤		(IV) 塩基		(I) 第1溶媒	(II) 第2溶媒		2μL	4μL	初期		表面処理後	温水浸漬での低下
					種類	濃度 [質量%]	種類	濃度 [質量%]		種類	濃度 [質量%]						
比較例 6-1	なし	TMSIm	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	TMSIm	0.15	イソブタン	なし	0.0	あり	あり	<10	93	0	合格
比較例 6-2	なし	TMSIm	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	TMSIm	0.15	イソブタン	TPGDME	0.1	あり	あり	<10	93	1	合格
実施例 6-1	なし	TMSIm	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	TMSIm	0.15	イソブタン	TPGDME	1.5	なし	あり	<10	93	0	合格
実施例 6-2	なし	TMSIm	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	TMSIm	0.15	イソブタン	TPGDME	2.5	なし	軽微あり	<10	93	0	合格
実施例 6-3	なし	TMSIm	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	TMSIm	0.15	イソブタン	TPGDME	5.0	なし	なし	<10	93	0	合格
実施例 6-4	なし	TMSIm	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	TMSIm	0.15	イソブタン	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	93	1	合格
実施例 6-5	なし	TMSIm	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	TMSIm	0.15	イソブタン	TPGDME	17.0	なし	なし	<10	93	0	合格
実施例 6-6	なし	TMSIm	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	TMSIm	0.15	イソブタン	TPGDME	25.0	なし	なし	<10	93	0	合格
比較例 6-3	なし	TMSIm	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	TMSIm	0.15	イソブタン	TPGDME	35.0	なし	なし	<10	93	1	不合格 (膨潤)

[0134] [実施例 6-2~6-6、比較例 6-1~6-3]

第 2 溶媒の濃度をそれぞれ変更した以外は実施例 6-1 と同様にウェハの表面処理を行い、さらにその評価を行った。実施例 6-2~6-6、比較例 6-1~6-3 では、出発原料の HMD S とトリフルオロ酢酸無水物を反応させることにより、シリル化剤としてトリメチルシリルトリフルオロアセテートを得ている。HMD S は、前記のシリル化剤を得るための反応で消費されており、保護膜形成用薬液には含まれていない。結果を表 6 に示す。

[0135] [実施例 7-1~7-7、比較例 7-1~7-3]

塩基の添加量、ケイ素化合物の添加量、含フッ素カルボン酸無水物の添加量を変更して、(I I I) シリル化剤の濃度、(I V) 塩基の濃度、(I I I) / (I V) 質量比をそれぞれ変更した以外は実施例 6-4 と同様にウェハの表面処理を行い、さらにその評価を行った。実施例 7-1~7-7、比較例 7-2、7-3 では、出発原料の HMD S とトリフルオロ酢酸無水物を反応させることにより、シリル化剤としてトリメチルシリルトリフルオロアセテートを得ている。HMD S は、前記のシリル化剤を得るための反応で消費されており、保護膜形成用薬液には含まれていない。結果を表 7 に示す。

[0136]

[表7]

保護膜形成用薬液																		
シリル化剤と塩基の出発原料				調液後の組成						評価結果								
シリル化剤	塩基	ケイ素化合物	含フッ素カルボン酸、その無水物	(III) シリル化剤		(IV) 塩基		(III)/(IV) 質量比	(I) 第1溶媒		(II) 第2溶媒		所定添加量の水分に対する析出の有無	初期	接触角[°]		塩化ビニル樹脂の耐性	
				種類	濃度 [質量%]	種類	濃度 [質量%]		種類	濃度 [質量%]	種類	濃度 [質量%]			2μL	4μL		表面処理後
比較例 7-1	なし	TMSim	なし	なし	0.0	TMSim	0.15	0.0	イソデカン	TPGDME	10.0	あり	あり	<10	45	1	不合格 (着色)	
比較例 7-2	なし	TMSim	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	0.3	TMSim	0.15	2.0	イソデカン	TPGDME	10.0	あり	あり	<10	81	0	不合格 (着色)
実施例 7-1	なし	TMSim	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	2.5	TMSim	0.5	5.0	イソデカン	TPGDME	10.0	なし	あり	<10	91	0	合格
実施例 7-2	なし	TMSim	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	2.5	TMSim	0.36	6.9	イソデカン	TPGDME	10.0	なし	軽微あり	<10	90	1	合格
実施例 7-3	なし	TMSim	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	2.5	TMSim	0.15	16.7	イソデカン	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	89	0	合格
実施例 7-4	なし	TMSim	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	3.5	TMSim	0.15	23.3	イソデカン	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	90	1	合格
実施例 7-5	なし	TMSim	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	5.0	TMSim	0.15	33.3	イソデカン	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	92	0	合格
実施例 6-4	なし	TMSim	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	TMSim	0.15	66.7	イソデカン	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	93	1	合格
実施例 7-6	なし	TMSim	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	11.5	TMSim	0.15	76.7	イソデカン	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	93	1	合格
実施例 7-7	なし	TMSim	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	12.5	TMSim	0.15	83.3	イソデカン	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	93	0	合格
比較例 7-3	なし	TMSim	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	0.1	TMSim	0.01	10.0	イソデカン	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	44	0	合格

[0137] [実施例 8-1～8-6、比較例 8-1～8-3]

塩基の添加量を変更して、(I V) 塩基の濃度、(I I I) / (I V) 質量比をそれぞれ変更した以外は実施例 6-4 と同様にウェハの表面処理を行い、さらにその評価を行った。実施例 8-1～8-6、比較例 8-1～8-3 では、出発原料の H M D S とトリフルオロ酢酸無水物を反応させることにより、シリル化剤としてトリメチルシリルトリフルオロアセテートを得ている。H M D S は、前記のシリル化剤を得るための反応で消費されており、保護膜形成用薬液には含まれていない。結果を表 8 に示す。

[0138]

[表8]

保護膜形成用薬液																			評価結果			
調液後の組成										接触角[°]												
シリル化剤	塩基	ケイ素化合物	含フッ素カルボン酸、その無水物	(III) シリル化剤		(IV) 塩基		(III)/(IV) 質量比	(I) 第1溶媒	(II) 第2溶媒		所定添加量の水分に対する析出の有無		初期	表面処理後	温水浸漬での低下	塩化ビニル樹脂の耐性					
				種類	濃度 [質量%]	種類	濃度 [質量%]			種類	濃度 [質量%]	2μL	4μL									
比較例 8-1	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	なし	0.0	—	イソデカン	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	10	0	合格					
比較例 8-2	なし	TMSim	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	TMSim	0.01	1000.0	イソデカン	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	58	1	合格				
実施例 8-1	なし	TMSim	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	TMSim	0.06	166.7	イソデカン	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	85	1	合格				
実施例 8-2	なし	TMSim	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	TMSim	0.09	111.1	イソデカン	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	90	1	合格				
実施例 6-4	なし	TMSim	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	TMSim	0.15	66.7	イソデカン	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	93	1	合格				
実施例 8-3	なし	TMSim	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	TMSim	0.5	20.0	イソデカン	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	93	0	合格				
実施例 8-4	なし	TMSim	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	TMSim	0.9	11.1	イソデカン	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	93	0	合格				
実施例 8-5	なし	TMSim	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	TMSim	1.4	7.1	イソデカン	TPGDME	10.0	なし	軽微あり	<10	94	0	合格				
実施例 8-6	なし	TMSim	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	TMSim	1.8	5.6	イソデカン	TPGDME	10.0	なし	あり	<10	94	0	合格				
比較例 8-3	なし	TMSim	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	TMSim	2.5	4.0	イソデカン	TPGDME	10.0	あり	あり	<10	95	0	不合格 (着色)				

[0139] [実施例 9－1～9－10]

第 1 溶媒をイソドデカンに変更すること以外は、それぞれ実施例 1－4、
4－1～4－10と同様にウェハの表面処理を行い、さらにその評価を行っ
た。結果を表 9 に示す。

[0140]

[表9]

	保護膜形成用薬液										評価結果							
	シリル化剤と塩基の出発原料					調液後の組成					所定添加量の水分に対する析出の有無			接触角[°]		塩化ビニル樹脂の耐性		
	シリル化剤	塩基	ケイ素化合物	含フッ素カルボン酸、その無水物	(III) シリル化剤 種類	(IV) 塩基		(III) 質量比 /(IV)	(I) 第1 溶媒 種類	(II) 第2溶媒 種類	濃度 [質量%]	2μL	4μL	初期	表面処理後		温水浸漬での低下	
						種類	濃度 [質量%]											
実施例 9-1	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO ₂) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.5	20.0	イノタナ	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	90	0	合格
実施例 9-2	なし	なし	TMDS	(CF ₃ CO ₂) ₂ O	(H) ₃ (CH ₂) ₂ -OCOCF ₃	10.0	TMDS	0.5	20.0	イノタナ	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	99	20	合格
実施例 9-3	なし	なし	DBTMS	(CF ₃ CO ₂) ₂ O	C ₆ H ₅ Si(CH ₂) ₂ -OCOCF ₃	10.0	DBTMS	0.5	20.0	イノタナ	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	100	2	合格
実施例 9-4	なし	なし	DOTMS	(CF ₃ CO ₂) ₂ O	C ₈ H ₁₇ Si(CH ₂) ₂ -OCOCF ₃	10.0	DOTMS	0.5	20.0	イノタナ	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	104	1	合格
実施例 9-5	なし	なし	HMDS	(C ₄ F ₉ CO ₂) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.5	20.0	イノタナ	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	89	0	合格
実施例 9-6	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	HMDS	なし	なし	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.5	20.0	イノタナ	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	90	0	合格
実施例 9-7	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	TMSim	なし	なし	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	TMSim	0.5	20.0	イノタナ	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	93	0	合格
実施例 6-4	なし	TMSim	HMDS	(CF ₃ CO ₂) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	TMSim	0.15	66.7	イノタナ	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	93	1	合格
実施例 9-8	なし	TMSim	HMDS	(CF ₃ CO ₂) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	TMSim	0.075	66.7	イノタナ	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	92	1	合格
実施例 9-9	なし	TMSPr	HMDS	(CF ₃ CO ₂) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	TMSPr	0.15	66.7	イノタナ	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	90	0	合格
実施例 9-10	なし	TMSim	HMDS	(C ₄ F ₉ CO ₂) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	TMSim	0.15	66.7	イノタナ	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	92	0	合格

保護膜形成用薬液

[0141] [実施例 10－1～10－5]

第2溶媒をそれぞれ変更した以外は実施例6－4と同様にウェハの表面処理を行い、さらにその評価を行った。結果を表10に示す。

[0142]

[表10]

	保護膜形成用薬液										評価結果						
	シリル化剤と塩基の出発原料				調液後の組成						所定添加量の水分に対する析出の有無		接触角[°]		塩化ビニル樹脂の耐性		
	シリル化剤	塩基	ケイ素化合物	含フッ素カルボン酸、その無水物	(III)シリル化剤		(IV)塩基		(III)/(IV)質量比	(I)第1溶媒		(II)第2溶媒		初期		表面処理後	温水浸漬での低下
					種類	濃度[質量%]	種類	濃度[質量%]		種類	濃度[質量%]	種類	濃度[質量%]				
実施例 6-4	なし	TMSim	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₂ Si-OCOCF ₃	10.0	TMSim	0.15	66.7	イソデカン	TPGDME	10.0	なし	93		1	合格
実施例 10-1	なし	TMSim	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₂ Si-OCOCF ₃	10.0	TMSim	0.15	66.7	イソデカン	DPGMPE	10.0	なし	93	0	合格	
実施例 10-2	なし	TMSim	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₂ Si-OCOCF ₃	10.0	TMSim	0.15	66.7	イソデカン	DPGDME	10.0	なし	93	0	合格	
実施例 10-3	なし	TMSim	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₂ Si-OCOCF ₃	10.0	TMSim	0.15	66.7	イソデカン	DEGDME	10.0	なし	93	0	合格	
実施例 10-4	なし	TMSim	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₂ Si-OCOCF ₃	10.0	TMSim	0.15	66.7	イソデカン	DEGMEE	10.0	なし	93	1	合格	
実施例 10-5	なし	TMSim	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₂ Si-OCOCF ₃	10.0	TMSim	0.15	66.7	イソデカン	DEGDDE	10.0	なし	93	1	合格	

[0143] [実施例 1 1 - 1 ~ 1 1 - 5、比較例 1 1 - 1 ~ 1 1 - 3]

第 1 溶媒をイソドデカンに変更すること以外は、それぞれ実施例 1 - 1 ~ 1 - 3、1 - 5、1 - 6、比較例 1 - 1 ~ 1 - 3 と同様にウェハの表面処理を行い、さらにその評価を行った。結果を表 1 1 に示す。

[0144]

[表11]

保護膜形成用薬液															評価結果			
シリル化剤と塩基の出発原料					調液後の組成							所定添加量の水分に対する析出の有無			接触角[°]		塩化ビニル樹脂の耐性	
シリル化剤	塩基	ケイ素化合物	含フッ素カルボン酸、その無水物	(III) シリル化剤		(IV) 塩基		(III)/(IV) 質量比	(I) 第1溶媒		(II) 第2溶媒		初期	表面処理後	温水浸漬での低下			
				種類	濃度 [質量%]	種類	濃度 [質量%]		種類	濃度 [質量%]	種類	濃度 [質量%]						
比較例 11-1	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.5	20.0	イソデカン	なし	0.0	あり	<10	90	1	合格	
比較例 11-2	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.5	20.0	イソデカン	TPGDME	0.1	あり	<10	90	0	合格	
実施例 11-1	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.5	20.0	イソデカン	TPGDME	1.5	なし	<10	90	1	合格	
実施例 11-2	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.5	20.0	イソデカン	TPGDME	2.5	なし	軽微あり	<10	90	1	合格
実施例 11-3	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.5	20.0	イソデカン	TPGDME	5.0	なし	なし	<10	90	0	合格
実施例 9-1	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.5	20.0	イソデカン	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	90	0	合格
実施例 11-4	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.5	20.0	イソデカン	TPGDME	17.0	なし	なし	<10	90	0	合格
実施例 11-5	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.5	20.0	イソデカン	TPGDME	25.0	なし	なし	<10	90	1	合格
比較例 11-3	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.5	20.0	イソデカン	TPGDME	35.0	なし	なし	<10	90	0	不合格 (膨潤)

[0145] [実施例 1 2 - 1 ~ 1 2 - 5、比較例 1 2 - 1 ~ 1 2 - 3]

第 1 溶媒をイソドデカンに変更すること以外は、それぞれ実施例 2 - 1 ~ 2 - 5、比較例 2 - 1 ~ 2 - 3 と同様にウェハの表面処理を行い、さらにその評価を行った。結果を表 1 2 に示す。

[0146]

[表12]

	保護膜形成用薬液										評価結果							
	シリル化剤と塩基の出発原料				調液後の組成						所定添加量の水分に対する析出の有無		接触角[°]		塩化ビニル樹脂の耐性			
	シリル化剤	塩基	ケイ素化合物	含フッ素カルボン酸、その無水物	(III) シリル化剤		(IV) 塩基		(III)/(IV) 質量比	(I) 第1溶媒						(II) 第2溶媒		
					種類	濃度 [質量%]	種類	濃度 [質量%]			種類	濃度 [質量%]						
比較例 12-1	なし	なし	HMDS	なし	なし	0.0	HMDS	0.5	0.0	イソブタン	TPGDME	10.0	なし	なし		<10	5	0
比較例 12-2	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	1.0	HMDS	0.5	2.0	イソブタン	TPGDME	10.0	あり	あり	<10	84	2	不合格 (着色)
実施例 12-1	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	2.5	HMDS	0.5	5.0	イソブタン	TPGDME	10.0	なし	あり	<10	87	1	合格
実施例 12-2	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	3.5	HMDS	0.5	7.0	イソブタン	TPGDME	10.0	なし	軽微	<10	88	0	合格
実施例 12-3	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	5.0	HMDS	0.5	10.0	イソブタン	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	89	0	合格
実施例 9-1	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.5	20.0	イソブタン	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	90	0	合格
実施例 12-4	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	11.5	HMDS	0.5	23.0	イソブタン	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	91	1	合格
実施例 12-5	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	12.5	HMDS	0.5	25.0	イソブタン	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	91	1	合格
比較例 12-3	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	0.1	HMDS	0.01	10.0	イソブタン	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	37	1	合格

[0147] [実施例 1 3 - 1 ~ 1 3 - 6、比較例 1 3 - 1 ~ 1 3 - 3]

第 1 溶媒をイソドデカンに変更すること以外は、それぞれ実施例 3 - 1 ~ 3 - 6、比較例 3 - 1 ~ 3 - 3 と同様にウェハの表面処理を行い、さらにその評価を行った。結果を表 1 3 に示す。

[0148]

[表13]

	保護膜形成用薬液										評価結果						
	シリル化剤と塩基の出発原料				調液後の組成						所定添加量の水分に対する析出の有無				接触角[°]		塩化ビニル樹脂の耐性
	シリル化剤	塩基	ケイ素化合物	含フッ素カルボン酸、その無水物	(III)シリル化剤		(IV)塩基		(III)/(IV)質量比	(I)第1溶媒種類	(II)第2溶媒		初期	表面処理後	温水浸漬での低下		
					種類	濃度[質量%]	種類	濃度[質量%]			種類	濃度[質量%]					
比較例 13-1	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	なし	0.0	-	イソブタン	TPGDME	10.0	なし	<10	10	0	合格
比較例 13-2	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.01	1000.0	イソブタン	TPGDME	10.0	なし	<10	48	1	合格
実施例 13-1	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.06	166.7	イソブタン	TPGDME	10.0	なし	<10	74	1	合格
実施例 13-2	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.09	111.1	イソブタン	TPGDME	10.0	なし	<10	86	0	合格
実施例 13-3	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.15	66.7	イソブタン	TPGDME	10.0	なし	<10	89	1	合格
実施例 9-1	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.5	20.0	イソブタン	TPGDME	10.0	なし	<10	90	0	合格
実施例 13-4	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.9	11.1	イソブタン	TPGDME	10.0	なし	<10	91	0	合格
実施例 13-5	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	1.4	7.1	イソブタン	TPGDME	10.0	なし	<10	91	0	合格
実施例 13-6	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	1.8	5.6	イソブタン	TPGDME	10.0	なし	<10	92	1	合格
比較例 13-3	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	2.5	4.0	イソブタン	TPGDME	10.0	あり	<10	93	0	不合格(青色)

[0149] [実施例 1 4 - 1 ~ 1 4 - 5]

第 1 溶媒をイソドデカンに変更すること以外は、それぞれ実施例 5 - 1 ~ 5 - 5 と同様にウェハの表面処理を行い、さらにその評価を行った。結果を表 1 4 に示す。

[0150]

[表14]

	保護膜形成用素液										評価結果							
	シリル化剤と塩基の出発原料					調液後の組成					所定添加量の水分に対する析出の有無		接触角[°]		塩化ビニル樹脂の耐性			
	シリル化剤	塩基	ケイ素化合物	含フッ素カルボン酸、その無水物	(III) シリル化剤 種類	(IV) 塩基		(III)/(IV) 質量比	(I) 第1溶媒		(II) 第2溶媒		初期	表面処理後		温水浸漬での低下		
						濃度 [質量%]	種類		濃度 [質量%]	種類	濃度 [質量%]	種類						
実施例 9-1	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.5	20.0	イソデカン	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	90	0	合格
実施例 14-1	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.5	20.0	イソデカン	DPGDME	10.0	なし	なし	<10	90	0	合格
実施例 14-2	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.5	20.0	イソデカン	DPGDME	10.0	なし	なし	<10	90	0	合格
実施例 14-3	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.5	20.0	イソデカン	DEGDME	10.0	なし	あり	<10	90	1	合格
実施例 14-4	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.5	20.0	イソデカン	DEGDME	10.0	なし	あり	<10	90	0	合格
実施例 14-5	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.5	20.0	イソデカン	DEGDME	10.0	なし	あり	<10	90	1	合格

[0151] [実施例 15-1]

ケイ素化合物としてジオクチルテトラメチルジシラザン〔DOTMDS〕；19.7 g、含フッ素カルボン酸無水物としてトリフルオロ酢酸無水物〔 $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ 〕；11.3 g、*n*-デカン〔 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 〕；67.5 g、トリプロピレングリコールジメチルエーテル〔TPGDME〕；1.5 gを混合し、DOTMDSとトリフルオロ酢酸無水物を反応させることにより、シリル化剤としてオクチルジメチルシリルトリフルオロアセテート、塩基としてDOTMDS、第1溶媒として*n*-デカン、第2溶媒としてTPGDMEを含む保護膜形成用薬液を得た。本実施例の保護膜形成用薬液に含まれるDOTMDSは、前記のシリル化剤を得るための反応で消費されなかったDOTMDSである。上記薬液を用いた以外は実施例 1-1と同様にウェハの表面処理を行い、さらにその評価を行った。結果を表 15 に示す。

[0152] [実施例 15-2～15-6、比較例 15-1～15-3]

第2溶媒の濃度をそれぞれ変更した以外は実施例 15-1と同様にウェハの表面処理を行い、さらにその評価を行った。実施例 15-2～15-6、比較例 15-1～15-3では、出発原料のDOTMDSとトリフルオロ酢酸無水物を反応させることにより、シリル化剤としてオクチルジメチルシリルトリフルオロアセテート、塩基としてDOTMDSを得ており、保護膜形成用薬液に含まれるDOTMDSは、前記のシリル化剤を得るための反応で消費されなかったDOTMDSである。結果を表 15 に示す。

[0153]

[表15]

保護膜形成用薬液															評価結果					
調液後の組成															所定添加量の水分に対する析出の有無			接触角[°]		塩化ビニル樹脂の耐性
シリル化剤	塩基	ケイ素化合物	含フッ素カルボン酸、その無水物	(Ⅲ) シリル化剤		(Ⅳ) 塩基		(Ⅲ)/(Ⅳ) 質量比	(Ⅰ) 第1溶媒		(Ⅱ) 第2溶媒		初期	表面処理後	温水浸漬での低下					
				種類	濃度【質量%】	種類	濃度【質量%】		種類	濃度【質量%】	種類	濃度【質量%】				2μL	4μL			
比較例 15-1	なし	なし	DOTMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	C ₈ H ₁₇ Si(CH ₃) ₂ -OCOCF ₃	10.0	DOTMDS	0.5	20.0	n-デカン	なし	0.0	あり	<10	104	0	合格			
比較例 15-2	なし	なし	DOTMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	C ₈ H ₁₇ Si(CH ₃) ₂ -OCOCF ₃	10.0	DOTMDS	0.5	20.0	n-デカン	TPGDME	0.1	あり	<10	104	0	合格			
実施例 15-1	なし	なし	DOTMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	C ₈ H ₁₇ Si(CH ₃) ₂ -OCOCF ₃	10.0	DOTMDS	0.5	20.0	n-デカン	TPGDME	1.5	なし	<10	104	1	合格			
実施例 15-2	なし	なし	DOTMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	C ₈ H ₁₇ Si(CH ₃) ₂ -OCOCF ₃	10.0	DOTMDS	0.5	20.0	n-デカン	TPGDME	2.5	なし	<10	104	1	合格			
実施例 15-3	なし	なし	DOTMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	C ₈ H ₁₇ Si(CH ₃) ₂ -OCOCF ₃	10.0	DOTMDS	0.5	20.0	n-デカン	TPGDME	5.0	なし	<10	104	0	合格			
実施例 15-4	なし	なし	DOTMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	C ₈ H ₁₇ Si(CH ₃) ₂ -OCOCF ₃	10.0	DOTMDS	0.5	20.0	n-デカン	TPGDME	10.0	なし	<10	104	0	合格			
実施例 15-5	なし	なし	DOTMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	C ₈ H ₁₇ Si(CH ₃) ₂ -OCOCF ₃	10.0	DOTMDS	0.5	20.0	n-デカン	TPGDME	17.0	なし	<10	104	0	合格			
実施例 15-6	なし	なし	DOTMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	C ₈ H ₁₇ Si(CH ₃) ₂ -OCOCF ₃	10.0	DOTMDS	0.5	20.0	n-デカン	TPGDME	25.0	なし	<10	104	1	合格			
比較例 15-3	なし	なし	DOTMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	C ₈ H ₁₇ Si(CH ₃) ₂ -OCOCF ₃	10.0	DOTMDS	0.5	20.0	n-デカン	TPGDME	35.0	なし	<10	104	1	不合格 (膨潤)			

[0154] [実施例 16-1 ~ 16-5、比較例 16-1 ~ 16-3]

ケイ素化合物の添加量、含フッ素カルボン酸無水物の添加量を変更して、
(I I I) シリル化剤の濃度、(I V) 塩基の濃度、(I I I) / (I V)
質量比をそれぞれ変更した以外は実施例 15-4 と同様にウェハの表面処理
を行い、さらにその評価を行った。実施例 16-1 ~ 16-5、比較例 16
-2、16-3 では、出発原料の DOTMDS とトリフルオロ酢酸無水物を
反応させることにより、シリル化剤としてオクチルジメチルシリルトリフル
オロアセテート、塩基として DOTMDS を得ており、保護膜形成用薬液に
含まれる DOTMDS は、前記のシリル化剤を得るための反応で消費されな
かった DOTMDS である。結果を表 16 に示す。

[0155]

[表16]

	保護膜形成用薬液										評価結果					
	シリル化剤と塩基の出発原料			調液後の組成						所定添加量の水分に対する析出の有無	接触角[°]			塩化ビニル樹脂の耐性		
	シリル化剤	塩基化合物	ケイ素化合物	(III) シリル化剤		(IV) 塩基		(III)/(IV) 質量比	(I) 第1溶媒		(II) 第2溶媒		初期		表面処理後	温水浸漬での低下
				種類	濃度 [質量%]	種類	濃度 [質量%]				種類	濃度 [質量%]				
比較例 16-1	なし	なし	DOTMDS	なし	0.0	DOTMDS	0.5	0.0	n-デカン	TPGDME	あり	あり	<10	19	1	不合格 (着色)
比較例 16-2	なし	なし	DOTMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	1.0	DOTMDS	0.5	2.0	n-デカン	TPGDME	あり	あり	<10	100	0	不合格 (着色)
実施例 16-1	なし	なし	DOTMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	2.5	DOTMDS	0.5	5.0	n-デカン	TPGDME	なし	なし	<10	101	0	合格
実施例 16-2	なし	なし	DOTMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	3.5	DOTMDS	0.5	7.0	n-デカン	TPGDME	なし	軽微あり	<10	102	1	合格
実施例 16-3	なし	なし	DOTMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	5.0	DOTMDS	0.5	10.0	n-デカン	TPGDME	なし	なし	<10	103	0	合格
実施例 15-4	なし	なし	DOTMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	10.0	DOTMDS	0.5	20.0	n-デカン	TPGDME	なし	なし	<10	104	0	合格
実施例 16-4	なし	なし	DOTMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	11.5	DOTMDS	0.5	23.0	n-デカン	TPGDME	なし	なし	<10	104	1	合格
実施例 16-5	なし	なし	DOTMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	12.5	DOTMDS	0.5	25.0	n-デカン	TPGDME	なし	なし	<10	105	1	合格
比較例 16-3	なし	なし	DOTMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	0.1	DOTMDS	0.01	10.0	n-デカン	TPGDME	なし	なし	<10	46	1	合格

[0156] [実施例 17-1 ~ 17-6、比較例 17-1 ~ 17-3]

ケイ素化合物の添加量を変更して、(I V) 塩基の濃度、(I I I) / (I V) 質量比をそれぞれ変更した以外は実施例 15-4 と同様にウェハの表面処理を行い、さらにその評価を行った。実施例 17-1 ~ 17-6、比較例 17-2、17-3 では、出発原料の D O T M D S とトリフルオロ酢酸無水物を反応させることにより、シリル化剤としてオクチルジメチルシリルトリフルオロアセテート、塩基として D O T M D S を得ており、保護膜形成用薬液に含まれる D O T M D S は、前記のシリル化剤を得るための反応で消費されなかった D O T M D S である。結果を表 17 に示す。

[0157]

[表17]

保護膜形成用薬液															評価結果			
シリル化剤と塩基の出発原料					調液後の組成					所定添加量の水分に対する析出の有無		接触角[°]			塩化ビニル樹脂の耐性			
シリル化剤	塩基	ケイ素化合物	含フッ素カルボン酸、その無水物	(III) シリル化剤		(IV) 塩基		(III)/(IV) 質量比	(I) 第1溶媒		(II) 第2溶媒		初期	表面処理後		温水浸漬での低下		
				種類	濃度 [質量%]	種類	濃度 [質量%]		種類	濃度 [質量%]	種類	濃度 [質量%]						
比較例 17-1	なし	なし	DOTMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	C ₈ H ₁₇ Si(CH ₃) ₂ -OCOCF ₃	10.0	なし	0.0	—	n-ヘキサン	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	10	0	合格
比較例 17-2	なし	なし	DOTMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	C ₈ H ₁₇ Si(CH ₃) ₂ -OCOCF ₃	10.0	DOTMDS	0.01	1000.0	n-ヘキサン	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	66	1	合格
実施例 17-1	なし	なし	DOTMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	C ₈ H ₁₇ Si(CH ₃) ₂ -OCOCF ₃	10.0	DOTMDS	0.06	166.7	n-ヘキサン	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	91	1	合格
実施例 17-2	なし	なし	DOTMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	C ₈ H ₁₇ Si(CH ₃) ₂ -OCOCF ₃	10.0	DOTMDS	0.09	111.1	n-ヘキサン	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	95	0	合格
実施例 17-3	なし	なし	DOTMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	C ₈ H ₁₇ Si(CH ₃) ₂ -OCOCF ₃	10.0	DOTMDS	0.15	66.7	n-ヘキサン	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	100	1	合格
実施例 15-4	なし	なし	DOTMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	C ₈ H ₁₇ Si(CH ₃) ₂ -OCOCF ₃	10.0	DOTMDS	0.5	20.0	n-ヘキサン	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	104	0	合格
実施例 17-4	なし	なし	DOTMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	C ₈ H ₁₇ Si(CH ₃) ₂ -OCOCF ₃	10.0	DOTMDS	0.9	11.1	n-ヘキサン	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	105	1	合格
実施例 17-5	なし	なし	DOTMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	C ₈ H ₁₇ Si(CH ₃) ₂ -OCOCF ₃	10.0	DOTMDS	1.4	7.1	n-ヘキサン	TPGDME	10.0	なし	軽微あり	<10	106	1	合格
実施例 17-6	なし	なし	DOTMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	C ₈ H ₁₇ Si(CH ₃) ₂ -OCOCF ₃	10.0	DOTMDS	1.8	5.6	n-ヘキサン	TPGDME	10.0	なし	あり	<10	107	0	合格
比較例 17-3	なし	なし	DOTMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	C ₈ H ₁₇ Si(CH ₃) ₂ -OCOCF ₃	10.0	DOTMDS	2.5	4.0	n-ヘキサン	TPGDME	10.0	あり	あり	<10	107	1	不合格 (着色)

[0158] [実施例 18-1 ~ 18-10]

第 1 溶媒を n-デカンに変更すること以外は、それぞれ実施例 1-4、4-1、4-2、4-4 ~ 4-10 と同様にウェハの表面処理を行い、さらにその評価を行った。結果を表 18 に示す。

[0159]

[表18]

	保護膜形成用薬液										評価結果						
	シリル化剤と塩基の出発原料				調液後の組成						所定添加量の水分に対する析出の有無		接触角[°]				
	シリル化剤	塩基	ケイ素化合物	含フッ素カルボン酸、その無水物	(III) シリル化剤		(IV) 塩基		(I) 第1溶媒	(II) 第2溶媒	初期	表面処理後	温水浸漬での低下	塩化ビニル樹脂の耐性			
					種類	濃度 [質量%]	種類	濃度 [質量%]							種類	濃度 [質量%]	
実施例 18-1	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.5	n-デカン	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	90	0	合格
実施例 18-2	なし	なし	TMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(H)Si(CH ₃) ₂ -OCOCF ₃	10.0	TMDS	0.5	n-デカン	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	99	20	合格
実施例 18-3	なし	なし	DBTMS	(CF ₃ CO) ₂ O	C ₆ H ₅ Si(CH ₃) ₂ -OCOCF ₃	10.0	DBTMS	0.5	n-デカン	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	100	2	合格
実施例 15-4	なし	なし	DOTMS	(CF ₃ CO) ₂ O	C ₆ H ₁₇ Si(CH ₃) ₂ -OCOCF ₃	10.0	DOTMS	0.5	n-デカン	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	104	0	合格
実施例 18-4	なし	なし	HMDS	(C ₆ F ₅ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.5	n-デカン	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	89	0	合格
実施例 18-5	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	HMDS	なし	なし	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.5	n-デカン	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	90	0	合格
実施例 18-6	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	TMSIm	なし	なし	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	TMSIm	0.5	n-デカン	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	93	0	合格
実施例 18-7	なし	TMSIm	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	TMSIm	0.15	n-デカン	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	93	0	合格
実施例 18-8	なし	TMSIm	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	TMSIm	0.075	n-デカン	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	92	1	合格
実施例 18-9	なし	TMSPr	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	TMSPr	0.15	n-デカン	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	90	0	合格
実施例 18-10	なし	TMSIm	HMDS	(C ₆ F ₅ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	TMSIm	0.15	n-デカン	TPGDME	10.0	なし	なし	<10	92	0	合格

[0160] [実施例 19-1 ~ 19-5]

第 2 溶媒をそれぞれ変更した以外は実施例 15-4 と同様にウェハの表面処理を行い、さらにその評価を行った。結果を表 19 に示す。

[0161]

[表19]

	保護膜形成用薬液										評価結果						
	シリル化剤と塩基の出発原料				調液後の組成						所定添加量の水分に対する析出の有無				接触角[°]		塩化ビニル樹脂の耐性
	シリル化剤	塩基	ケイ素化合物	含フッ素カルボン酸、その他の無水物	(III) シリル化剤		(IV) 塩基		(III)/(IV) 質量比	(I) 第1溶媒		(II) 第2溶媒		初期	表面処理後	温水浸漬での低下	
					種類	濃度[質量%]	種類	濃度[質量%]		種類	濃度[質量%]	種類	濃度[質量%]				
実施例 15-4	なし	なし	DOTMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	C ₈ H ₁₇ Si(CH ₃) ₂ -OCOCF ₃	10.0	DOTMDS	0.5	20.0	n-デカン	TPGDME	10.0	なし	<10	104	0	合格
実施例 19-1	なし	なし	DOTMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	C ₈ H ₁₇ Si(CH ₃) ₂ -OCOCF ₃	10.0	DOTMDS	0.5	20.0	n-デカン	DPGME	10.0	なし	<10	104	0	合格
実施例 19-2	なし	なし	DOTMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	C ₈ H ₁₇ Si(CH ₃) ₂ -OCOCF ₃	10.0	DOTMDS	0.5	20.0	n-デカン	DPGDME	10.0	なし	<10	104	1	合格
実施例 19-3	なし	なし	DOTMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	C ₈ H ₁₇ Si(CH ₃) ₂ -OCOCF ₃	10.0	DOTMDS	0.5	20.0	n-デカン	DEGDME	10.0	なし	<10	104	0	合格
実施例 19-4	なし	なし	DOTMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	C ₈ H ₁₇ Si(CH ₃) ₂ -OCOCF ₃	10.0	DOTMDS	0.5	20.0	n-デカン	DEGME	10.0	なし	<10	104	1	合格
実施例 19-5	なし	なし	DOTMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	C ₈ H ₁₇ Si(CH ₃) ₂ -OCOCF ₃	10.0	DOTMDS	0.5	20.0	n-デカン	DEGDME	10.0	なし	<10	104	1	合格

[0162] [実施例 20-1 ~ 20-5]

第 1 溶媒をそれぞれ変更して、それ以外は実施例 4-7 と同様にウェハの表面処理を行い、さらにその評価を行った。結果を表 20 に示す。なお、「D n A E」はジ- n -アミルエーテルを意味し、「D n H E」はジ- n -ヘキシルエーテルを意味し、「E M E」はエチルメチルエーテルを意味する。

[0163]

[表20]

	保護膜形成用薬液										評価結果						
	シリル化剤と塩基の出発原料				調液後の組成						所定添加量の水分に対する析出の有無		接触角[°]		塩化ビニル樹脂の耐性		
	シリル化剤	塩基	ケイ素化合物	含フッ素カルボン酸、その無水物	(III) シリル化剤		(IV) 塩基		(III)/(IV) 質量比	(I) 第1溶媒 種類	(II) 第2溶媒		初期	表面処理後			
					種類	濃度 [質量%]	種類	濃度 [質量%]			種類	濃度 [質量%]					
実施例 4-7	なし	TMSIm	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	TMSIm	0.15	66.7	DiAE	TPGDME	10.0	なし	<10	93	0	合格
実施例 20-1	なし	TMSIm	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	TMSIm	0.15	66.7	DnAE	TPGDME	10.0	なし	<10	93	0	合格
実施例 20-2	なし	TMSIm	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	TMSIm	0.15	66.7	DnHE	TPGDME	10.0	なし	<10	93	1	合格
実施例 20-3	なし	TMSIm	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	TMSIm	0.15	66.7	EME	TPGDME	10.0	なし	<10	93	0	合格
実施例 6-4	なし	TMSIm	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	TMSIm	0.15	66.7	イソデカン	TPGDME	10.0	なし	<10	93	1	合格
実施例 18-7	なし	TMSIm	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	TMSIm	0.15	66.7	n-デカン	TPGDME	10.0	なし	<10	93	0	合格
実施例 20-4	なし	TMSIm	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	TMSIm	0.15	66.7	n-ドデカン	TPGDME	10.0	なし	<10	93	0	合格
実施例 20-5	なし	TMSIm	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	TMSIm	0.15	66.7	デカン	TPGDME	10.0	なし	<10	93	1	合格

[0164] 実施例 1-1~1-6、6-1~6-6、11-1~11-5（実施例 9-1 も含む）、15-1~15-6 は、(I I) 第 2 溶媒の濃度が 1~30 質量%の範囲に入る場合であり、水添加による固形物の析出が起こり難く、塩化ビニル樹脂の耐性も良好であった。

一方、比較例 1-1、1-2、6-1、6-2、11-1、11-2、15-1、15-2 は、(I I) 第 2 溶媒の濃度が 1 質量%未満の場合であり、2 μ L の水添加で固形物の析出が発生した。また、比較例 1-3、6-3、11-3、15-3 は、(I I) 第 2 溶媒の濃度が 30 質量%超の場合であり、塩化ビニル樹脂の耐性が不十分であった。

[0165] 実施例 2-1~2-5（実施例 1-4 も含む）、実施例 7-1~7-7（実施例 6-4 も含む）、実施例 12-1~12-5（実施例 9-1 も含む）、実施例 16-1~16-5（実施例 15-4 も含む）は、(I I I) シリル化剤の濃度が 2~15 質量%の範囲に入り、(I V) 塩基の濃度が 0.05~2 質量%の範囲に入り、(I I I) / (I V) の質量比が 4.5 以上の範囲に入る場合であり、撥水性付与効果は良好で、水添加で固形物の析出は発生し難く、塩化ビニル樹脂の耐性も良好であった。

一方、比較例 2-1~2-3、7-1~7-3、12-1~12-3、16-1~16-3、は、(I I I) シリル化剤の濃度、(I V) 塩基の濃度、(I I I) / (I V) の質量比のうち少なくとも 1 つ以上について上述の範囲の下限を下回る場合であり、撥水性付与効果が低い、2 μ L の水添加で固形物の析出が発生する、塩化ビニル樹脂が着色するという問題のうち少なくとも 1 つ以上が発生した。

また、比較例 2-4、2-5 は、第 2 溶媒がなく、(I V) 塩基の濃度が上述の範囲の上限を超えるものであり、2 μ L の水添加で固形物の析出が発生する、塩化ビニル樹脂が着色するという問題のうち少なくとも 1 つ以上が発生した。

[0166] 実施例 3-1~3-6（実施例 1-4 も含む）、実施例 8-1~8-6（実施例 6-4 も含む）、実施例 13-1~13-6（実施例 9-1 も含む）

、実施例 17-1～17-6（実施例 15-4 も含む）は、（ⅠⅤ）塩基の濃度が 0.05～2 質量%の範囲に入り、（ⅠⅠⅠ）／（ⅠⅤ）の質量比が 4.5 以上の範囲に入る場合であり、水添加で固形物の析出は発生し難く、塩化ビニル樹脂の耐性も良好であった。

一方、比較例 3-1、3-2、8-1、8-2、13-1、13-2、17-1、17-2 は、（ⅠⅤ）塩基の濃度が 0.05 質量%未満の場合であり、撥水性付与効果が不十分であった。

また、比較例 3-3、8-3、13-3、17-3 は、（ⅠⅠⅠ）／（ⅠⅤ）の質量比が 4.5 未満の場合であり、2 μ L の水添加で固形物の析出が発生する、塩化ビニル樹脂が着色するという問題が発生した。

[0167] 実施例 4-1～4-10（実施例 1-4 も含む）、実施例 9-1～9-10（実施例 6-4 も含む）、実施例 18-1～実施例 18-10（実施例 15-4 も含む）においては、いずれも撥水性付与効果は良好で、水添加で固形物の析出は発生し難く、塩化ビニル樹脂の耐性も良好であった。

なお、実施例 4-1、9-2、18-2 で用いたシリル化剤は、ケイ素原子に水素原子が 1 つ結合した構造（すなわち、一般式 [1] の b が 1 である構造）であり、水接触時の接触角低下の度合いが、一般式 [1] の b が 0 である構造のものをを用いた実施例 1-4、実施例 9-1、実施例 18-1 に比べてそれぞれ大きい傾向が確認された。従って、保護膜を形成した後の撥水性の維持のし易さの観点から、一般式 [1] で表されるシリル化剤の -H 基の数（b）は、0 個である方が好ましい。

[0168] 実施例 5-1～5-5（実施例 1-4 も含む）、10-1～10-5（実施例 6-4 も含む）、14-1～14-5（実施例 9-1 も含む）、19-1～19-5（実施例 15-4 も含む）においては、いずれも撥水性付与効果は良好で、水添加で固形物の析出は発生し難く、塩化ビニル樹脂の耐性も良好であった。このことから、第 2 溶媒として異なる種類のグリコールエーテルを用いても、本発明の効果が同様に発揮されることが確認された。

[0169] 実施例 20-1～20-5（実施例 4-7、6-4、18-7 も含む）に

おいては、いずれも撥水性付与効果は良好で、水添加で固形物の析出は発生せず、塩化ビニル樹脂の耐性も良好であった。このことから、第1溶媒として異なる種類のエーテル溶媒、及び炭化水素溶媒からなる群から選ばれる少なくとも1種を用いても、本発明の効果が同様に発揮されることが確認された。

[0170] [実施例21-1]

(1) 保護膜形成用薬液の調液

シリル化剤としてトリメチルシリルトリフルオロアセテート〔 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCOCF}_3$ 〕；10.0g、塩基としてヘキサメチルジシラザン〔HMD S〕；0.5g、アミド化合物としてN-トリメチルシリルトリフルオロアセトアミド〔 $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3$ 〕；10.0g、第1溶媒としてジイソアミルエーテル〔D i A E〕；69.5g、第2溶媒としてトリプロピレングリコールジメチルエーテル〔TPGDME〕；10.0gを混合し、保護膜形成用薬液を得た。

[0171] (2) 表面処理後の接触角維持率の評価

上記保護膜形成用薬液を用いて、実施例4-5と同様にウェハの表面処理を行い、さらに表面処理後の接触角評価を行って、水添加なし（水添加量0.0質量%）の場合の基準接触角を測定した。次いで、上記保護膜形成用薬液に、それぞれ、薬液の総量に対して0.1質量%、0.2質量%の水を添加し、25℃で1分間攪拌した後の薬液を用いて、実施例4-5と同様にウェハの表面処理を行い、さらに表面処理後の接触角評価を行った。それぞれの接触角を、上記基準接触角を100とした場合の相対値（表面処理後の接触角維持率）として表21及び図5に示す。

[0172] また、実施例1-4に係る保護膜形成用薬液は、出発原料のHMD Sとトリフルオロ酢酸無水物を反応させることにより、シリル化剤としてトリメチルシリルトリフルオロアセテート；10.0g、塩基としてHMD S；0.5gを得ているが、副生成物としてアミド化合物であるN-トリメチルシリルトリフルオロアセトアミド〔 $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{H})\text{COCF}_3$ 〕；10.0

g も含まれる。この実施例 1 - 4 に係る保護膜形成用薬液を用いて、実施例 2 1 - 1 と同様の手順で表面処理後の接触角維持率の評価を行った。結果を表 2 1 及び図 5 に示す。

[0173] さらに、参考として、シリル化剤としてトリメチルシリルトリフルオロアセテート、塩基として HMD S を用いており、アミド化合物を含まない組成である、実施例 4 - 5 に係る保護膜形成用薬液を用いて、実施例 2 1 - 1 と同様の手順で表面処理後の接触角維持率の評価を行った。結果を表 2 1 及び図 5 に示す。

[0174] 上記の結果から明らかなように、本発明の薬液は、さらに、上記一般式 [9] で示されるアミド化合物を含むと、該薬液に水分が混入した場合であっても撥水性付与効果を維持しやすいため好ましい。

[0175]

[表21]

	保護膜形成用薬液													表面処理後の 接触角維持率			
	シリル化剤と塩基の出発原料					調液後の組成											
	シリル 化剤	塩 基	ケイ素 化合物	含フッ素 カルボン酸、 その 無水物	アミド化合物	(III) シリル化剤		(IV) 塩基		アミド化合物		(I)第1 溶媒	(II) 第2溶媒		水 添加量 質量%	水 添加量 質量%	水 添加量 質量%
						種類	濃度 [質 量%]	種類	濃度 [質 量%]	種類	濃度 [質 量%]	種類	濃度 [質 量%]	種類			
実施例 21-1	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	HMDS	なし	なし	(CH ₃) ₃ Si-NHCOOCF ₃	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.5	(CH ₃) ₃ Si-NHCOOCF ₃	(CH ₃) ₃ Si-NHCOOCF ₃	DIAE	TPGDME	10.0	100	100	100
実施例 1-4	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	なし	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.5	(CH ₃) ₃ Si-NHCOOCF ₃	(CH ₃) ₃ Si-NHCOOCF ₃	DIAE	TPGDME	10.0	100	100	100
実施例 4-5	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	HMDS	なし	なし	なし	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.5	なし	なし	DIAE	TPGDME	10.0	100	50	39
実施例 21-2	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	HMDS	なし	なし	(CH ₃) ₃ Si-NHCOOCF ₃	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.5	(CH ₃) ₃ Si-NHCOOCF ₃	(CH ₃) ₃ Si-NHCOOCF ₃	イソデカン	TPGDME	10.0	100	100	100
実施例 9-1	なし	なし	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	なし	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.5	(CH ₃) ₃ Si-NHCOOCF ₃	(CH ₃) ₃ Si-NHCOOCF ₃	イソデカン	TPGDME	10.0	100	100	100
実施例 9-6	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	HMDS	なし	なし	なし	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	HMDS	0.5	なし	なし	イソデカン	TPGDME	10.0	100	51	40
実施例 21-3	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	TMSIm	なし	なし	(CH ₃) ₃ Si-NHCOOCF ₃	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	TMSIm	0.5	(CH ₃) ₃ Si-NHCOOCF ₃	(CH ₃) ₃ Si-NHCOOCF ₃	イソデカン	TPGDME	10.0	100	100	100
実施例 8-3	なし	TMSIm	HMDS	(CF ₃ CO) ₂ O	なし	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	TMSIm	0.5	(CH ₃) ₃ Si-NHCOOCF ₃	(CH ₃) ₃ Si-NHCOOCF ₃	イソデカン	TPGDME	10.0	100	100	100
実施例 9-7	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	TMSIm	なし	なし	なし	(CH ₃) ₃ Si-OCOCF ₃	10.0	TMSIm	0.5	なし	なし	イソデカン	TPGDME	10.0	100	52	41

[0176] [実施例 2 1 - 2]

第 1 溶媒をイソドデカンに変更すること以外は、上記の実施例 2 1 - 1 と同様に、保護膜形成用薬液の調液を行い、表面処理後の接触角維持率の評価を行った。

また、実施例 9 - 1 に係る保護膜形成用薬液は、出発原料の HMD S とトリフルオロ酢酸無水物を反応させることにより、シリル化剤としてトリメチルシリルトリフルオロアセテート；10.0 g、塩基として HMD S；0.5 g を得ているが、副生成物としてアミド化合物である N - トリメチルシリルトリフルオロアセトアミド $[(CH_3)_3SiN(H)COCF_3]$ ；10.0 g も含まれる。この実施例 9 - 1 に係る保護膜形成用薬液を用いて、実施例 2 1 - 1 と同様の手順で表面処理後の接触角維持率の評価を行った。

さらに、参考として、シリル化剤としてトリメチルシリルトリフルオロアセテート、塩基として HMD S を用いており、アミド化合物を含まない組成である、実施例 9 - 6 に係る保護膜形成用薬液を用いて、実施例 2 1 - 1 と同様の手順で表面処理後の接触角維持率の評価を行った。

結果を表 2 1 及び図 6 に示す。

[0177] 上記の結果から明らかなように、第 1 溶媒の種類を変えた場合であっても、本発明の薬液は、さらに、上記一般式 [9] で示されるアミド化合物を含むと、該薬液に水分が混入した場合であっても撥水性付与効果を維持しやすいため好ましい。

[0178] [実施例 2 1 - 3]

塩基を TMS I m に変更すること以外は、上記の実施例 2 1 - 2 と同様に、保護膜形成用薬液の調液を行い、表面処理後の接触角維持率の評価を行った。

また、実施例 8 - 3 に係る保護膜形成用薬液は、出発原料の HMD S とトリフルオロ酢酸無水物を反応させることにより、シリル化剤としてトリメチルシリルトリフルオロアセテート；10.0 g を得ており、また、塩基として TMS I m；0.5 g を含むが、副生成物としてアミド化合物である N -

トリメチルシリルトリフルオロアセトアミド〔 $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{H})\text{COCF}_3$ 〕；10.0gも含まれる。この実施例8-3に係る保護膜形成用薬液を用いて、実施例21-1と同様の手順で表面処理後の接触角維持率の評価を行った。

さらに、参考として、シリル化剤としてトリメチルシリルトリフルオロアセート、塩基としてTMSImを用いており、アミド化合物を含まない組成である、実施例9-7に係る保護膜形成用薬液を用いて、実施例21-1と同様の手順で表面処理後の接触角維持率の評価を行った。

結果を表21及び図7に示す。

[0179] 上記の結果から明らかなように、塩基の種類を変えた場合であっても、本発明の薬液は、さらに、上記一般式〔9〕で示されるアミド化合物を含むと、該薬液に水分が混入した場合であっても撥水性付与効果を維持しやすいため好ましい。

符号の説明

- [0180]
- 1 : ウェハ
 - 2 : ウェハ表面の微細な凹凸パターン
 - 3 : パターンの凸部
 - 4 : パターンの凹部
 - 5 : 凹部の幅
 - 6 : 凸部の高さ
 - 7 : 凸部の幅
 - 8 : 凹部4に保持された保護膜形成用薬液
 - 9 : 凹部4に保持された液体
 - 10 : 保護膜

請求の範囲

[請求項1]

接液部材として塩化ビニル樹脂を含むウェハの洗浄装置を用い、表面に微細な凹凸パターンを有し該凹凸パターンの少なくとも一部がシリコン元素を含むウェハを洗浄する工程において、前記ウェハの表面に撥水性保護膜を形成するための撥水性保護膜形成用薬液であり、前記撥水性保護膜形成用薬液は、

(Ⅰ) エーテル溶媒、及び炭化水素溶媒からなる群から選ばれる少なくとも1種の第1溶媒、

(ⅠⅠ) グリコールエーテルからなる第2溶媒、

(ⅠⅠⅠ) 下記一般式〔1〕で表されるシリル化剤、及び

(ⅠⅤ) 下記一般式〔2〕、及び／又は、下記一般式〔3〕で表される塩基、
を含み、

前記薬液の総量に対する(ⅠⅠ)の濃度が1～30質量%であり、

前記薬液の総量に対する(ⅠⅠⅠ)の濃度が2～15質量%であり、

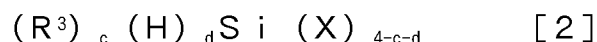
前記薬液の総量に対する(ⅠⅤ)の濃度が0.05～2質量%であり、

、

質量比で(ⅠⅠⅠ)／(ⅠⅤ)が4.5以上である、撥水性保護膜形成用薬液。

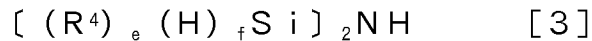


〔式〔1〕中、 R^1 は、それぞれ互いに独立して、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～18の1価の炭化水素基から選択され、 R^2 は、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられている炭素数が1～6のアルキル基である。 a は1～3の整数、 b は0～2の整数であり、 a と b の合計は1～3である。〕



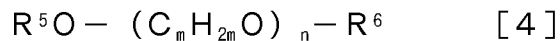
〔式〔2〕中、 R^3 は、それぞれ互いに独立して、一部又は全ての水

素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～18の1価の炭化水素基から選択され、Xは、ケイ素元素に結合する元素が窒素の一価の有機基である。cは1～3の整数、dは0～2の整数であり、cとdの合計は1～3である。]



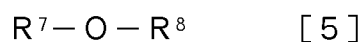
[式[3]中、R⁴は、それぞれ互いに独立して、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～18の1価の炭化水素基から選択される。eは1～3の整数、fは0～2の整数であり、eとfの合計は3である。]

[請求項2] 前記(1)が、下記一般式[4]で表されるグリコールエーテルである、請求項1に記載の撥水性保護膜形成用薬液。



[式[4]中、R⁵、及び、R⁶は、それぞれ互いに独立して、炭素数が1～4のアルキル基から選択される。mは2～4の整数、nは1～4の整数である。]

[請求項3] 前記(1)として用いられるエーテル溶媒が、下記一般式[5]で表されるエーテルである、請求項1又は2に記載の撥水性保護膜形成用薬液。



[式[5]中、R⁷、及び、R⁸は、それぞれ互いに独立して、炭素数が1～8の1価の炭化水素基から選択され、1分子中の炭素数の合計は4～16である。]

[請求項4] 前記(1)として用いられる炭化水素溶媒が、炭素数が6～14の炭化水素である、請求項1～3のいずれかに記載の撥水性保護膜形成用薬液。

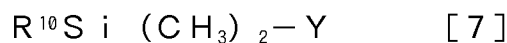
[請求項5] 前記(1)(1)が、下記一般式[6]で表されるシリル化剤である、請求項1～4のいずれかに記載の撥水性保護膜形成用薬液。



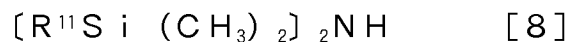
[式 [6] 中、 R^9 は、水素元素、又は、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～12のアルキル基である。 p は1～6の整数である。]

[請求項6] 前記一般式 [2] の X が、ケイ素元素に結合する元素が窒素の一価の環状有機基である、請求項1～5のいずれかに記載の撥水性保護膜形成用薬液。

[請求項7] 前記 (I V) が、下記一般式 [7] 、及び／又は、下記一般式 [8] で表される塩基である、請求項1～6のいずれかに記載の撥水性保護膜形成用薬液。



[式 [7] 中、 R^{10} は、水素元素、又は、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～12のアルキル基であり、 Y は、水素元素がメチル基に置き換えられていても良いイミダゾール基、または、ピロリジル基である。]

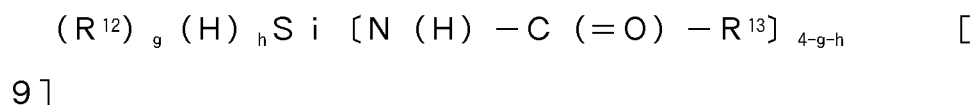


[式 [8] 中、 R^{11} は、それぞれ互いに独立して、水素元素、又は、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～12のアルキル基である。]

[請求項8] 前記薬液の総量に対する (I I) の濃度が2～20質量%である、請求項1～7のいずれかに記載の撥水性保護膜形成用薬液。

[請求項9] 前記薬液の総量に対する (I V) の濃度が0.1～1.5質量%である、請求項1～8のいずれかに記載の撥水性保護膜形成用薬液。

[請求項10] さらに、下記一般式 [9] で示されるアミド化合物を含む、請求項1～9のいずれかに記載の撥水性保護膜形成用薬液。



[式 [9] において、 R^{12} は、それぞれ互いに独立して、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～

18の炭化水素基から選択され、 R^{13} は、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられている炭素数が1～6のアルキル基である。 g は1～3の整数、 h は0～2の整数であり、 g と h の合計は1～3である。]

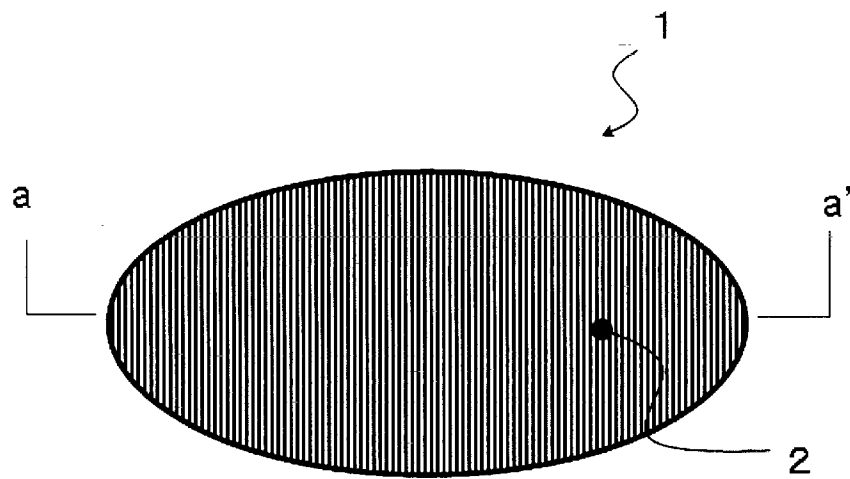
[請求項11] 請求項1～10のいずれかに記載の撥水性保護膜形成用薬液を前記ウェハ表面に供給して、該ウェハ表面の少なくとも凹部に該薬液を保持する撥水性保護膜形成工程を有するウェハの洗浄方法。

[請求項12] 前記撥水性保護膜形成工程の後で、該撥水性保護膜形成用薬液を乾燥により前記凹部から除去する、請求項11に記載のウェハの洗浄方法。

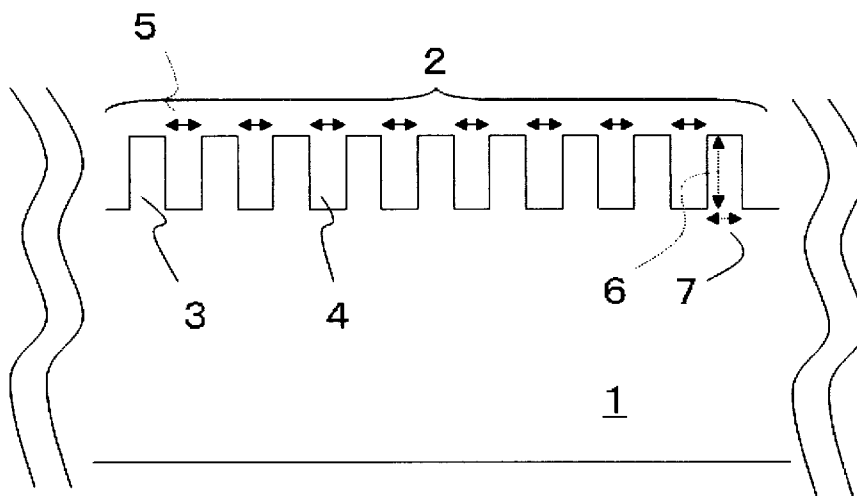
[請求項13] 前記撥水性保護膜形成工程の後で、該凹部の撥水性保護膜形成用薬液を該薬液とは異なる洗浄液に置換し、該洗浄液を乾燥により前記凹部から除去する、請求項11に記載のウェハの洗浄方法。

[請求項14] 前記乾燥後のウェハ表面に、加熱処理、光照射処理、オゾン曝露処理、プラズマ照射処理、及びコロナ放電処理からなる群から選ばれる少なくとも1つの処理を施して前記撥水性保護膜を除去する、請求項12又は13に記載のウェハの洗浄方法。

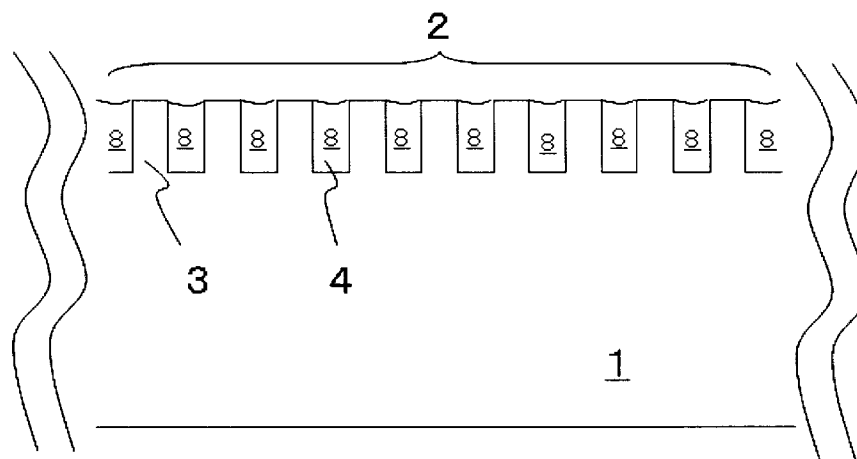
[図1]



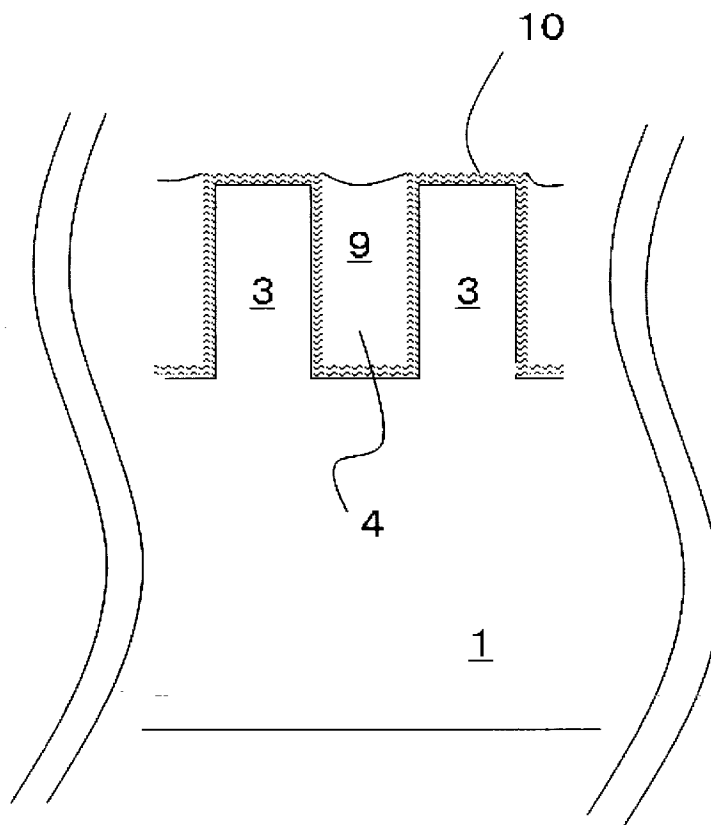
[図2]



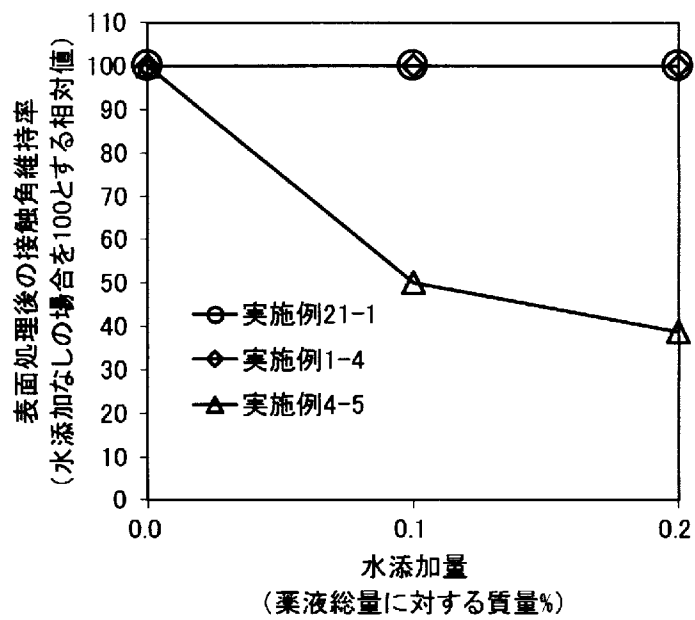
【図3】



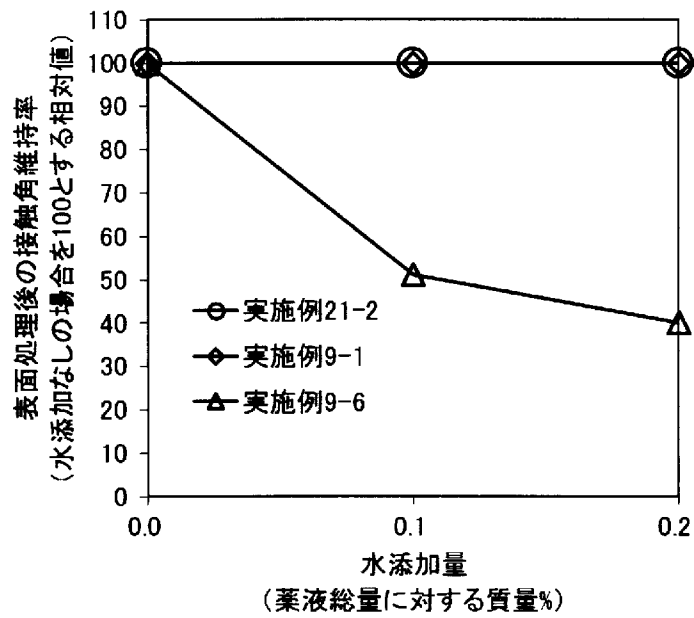
[図4]



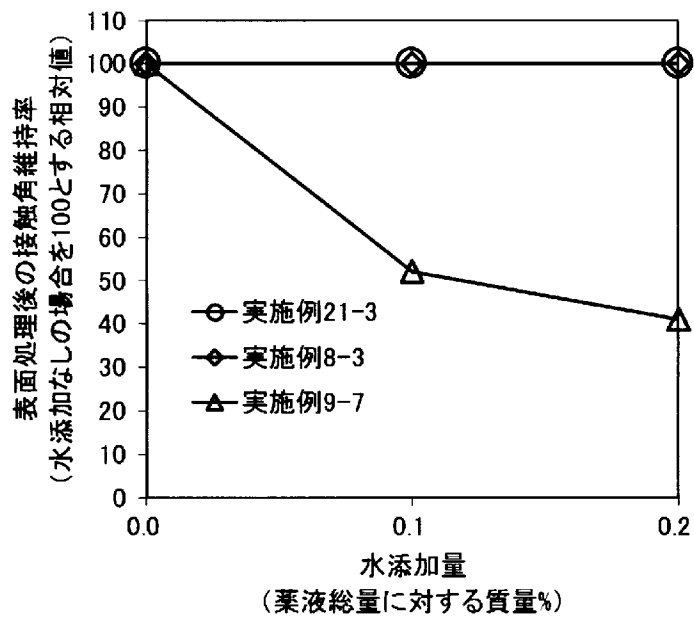
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/000745

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01L21/304 (2006.01) i, C09D7/40 (2018.01) i, C09D183/08 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. H01L21/304, C09D7/40, C09D183/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/155407 A1 (CENTRAL GLASS CO., LTD.) 15 December 2011, paragraphs [0123], [0127]-[0130], [0133] & US 2012/0017934 A1, paragraphs [0157], [0162]-[0164], [0167] & SG 185632 A1 & CN 102934207 A & KR 10-2013-0020908 A & TW 201206949 A	1-14
A	JP 2012-15335 A (CENTRAL GLASS CO., LTD.) 19 January 2012, paragraphs [0122], [0126], [0144], [0163] (Family: none)	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01.03.2018

Date of mailing of the international search report
13.03.2018

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L21/304(2006.01)i, C09D7/40(2018.01)i, C09D183/08(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L21/304, C09D7/40, C09D183/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2011/155407 A1（セントラル硝子株式会社）2011.12.15, 第123, 127-130, 133段落 & US 2012/0017934 A1, 第157, 162-164, 167段落, & SG 185632 A1 & CN 102934207 A & KR 10-2013-0020908 A & TW 201206949 A	1-14
A	JP 2012-15335 A（セントラル硝子株式会社）2012.01.19, 第122, 126, 144, 163段落（ファミリーなし）	1-14

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.03.2018

国際調査報告の発送日

13.03.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

鈴木 和樹

50

3252

電話番号 03-3581-1101 内線 3559