

明 細 書

発明の名称：半導体基板の表面処理方法、及び表面処理剤組成物

技術分野

[0001] 本発明は、半導体基板の表面処理方法、及び表面処理剤組成物に関する。

背景技術

[0002] これまで半導体基板の表面処理方法について様々な開発がなされてきた。この種の技術として、例えば、特許文献１に記載の技術が知られている。特許文献１には、半導体基板表面に撥水性保護膜を形成することにより、パターンの倒壊を防止しつつ基板を洗浄・乾燥させる半導体基板の表面処理方法が記載されている（特許文献の段落０００６、０００７等）。具体的には、特許文献１の図８において、洗浄シーケンスとパターンに対する水の接触角との関係を示すグラフが示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献１：特開２０１０－１１４４１４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、本発明者が検討した結果、上記特許文献１に記載の半導体基板の表面処理方法において、製造安定性の点で改善の余地があることが判明した。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者はさらに検討したところ、次のような知見が得られた。

半導体基板の端部における一般的な構造において、トップエッジ（略水平面）から端面（略垂直面）に至る、上ベベルやフロントショルダーの領域では、トップエッジとのなす角度が０度から９０度へと増大する。すなわち、半導体基板の端部において、０超～９０度の任意の角度をなす傾斜面がある。

半導体基板の製造過程において、微細パターンが形成されたパターン形成領域を有する主面を、水や有機溶媒などのリンス溶液でリンス処理する場合、リンス溶液が、半導体基板の端部において適当に液切れせず、その傾斜面を伝って裏面まで回り込む恐れがあることが判明した。

[0006] このような知見に基づきさらに鋭意研究したところ、半導体基板の周縁に形成されたベベル領域上において、2-プロパノール（以降「IPA」とも表記する）の後退角及び／又は純水の後退角を所定値にせしめる表面処理剤組成物を用いて表面処理を施すことによって、リンス溶液のベベル領域における液切れ特性を制御できること、IPA後退角及び／又は水後退角を指標として採用することによって、液切れ特性について安定的に評価可能となる上、さらにIPA後退角及び／又は水後退角を所定値以上とすることによって、製造過程でリンス溶液が半導体基板の裏面に回り込みすることを抑制できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0007] 本発明によれば、

基板の主面上に、パターン寸法が30nm以下である凹凸構造を有するパターンが形成されたパターン形成領域と前記パターン形成領域の周縁に形成されたベベル領域とを有する半導体基板の主面を処理する処理方法であって、

前記半導体基板の主面の前記パターン形成領域及び前記ベベル領域上に、シリル化剤を含む表面処理剤組成物を接触させる表面処理工程を含み、

下記の手順で求められる、

IPA後退角が、室温25度で、3°以上である、及び／又は、

水後退角が、室温25度で、40°以上である、

処理方法が提供される。

（手順）

表面が平滑、かつ酸化シリコンで構成された酸化シリコン基板の表面に対して、当該表面処理剤組成物を接触させ、表面処理を行う。

水平台に静置した状態で、表面処理された前記酸化シリコン基板の表面に

対して、室温 25 度で、3 μ l の 2-プロパノールを滴下し、その後 60 秒後における接触角の値を測定し、その値を前記 IPA 後退角 (°) とし、

水平台に静置した状態で、表面処理された前記酸化シリコン基板の表面に対して、室温 25 度で、30 μ l の純水を滴下し、その後 6 μ l / 秒の速度で純水を吸引し、液滴サイズが減少している最中の接触角の値を測定し、その値を前記水後退角 (°) とする。

[0008] また本発明によれば、

基板の主面上に、パターン寸法が 30 nm 以下である凹凸構造を有するパターンが形成されたパターン形成領域と前記パターン形成領域の周縁に形成されたベベル領域とを有する半導体基板の主面を処理するために用いる表面処理剤組成物であって、

シリル化剤を含み、

上記の手順で求められる、IPA 後退角が、室温 25 度で、3° 以上である、及び／又は、

上記の手順で求められる、水後退角が、室温 25 度で、40° 以上である、
、
表面処理剤組成物が提供される。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、製造安定性に優れた半導体基板の表面処理方法、及びそれに用いる表面処理剤組成物が提供される。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]半導体基板の構成を模式的に示す上面図である。

[図2]半導体基板の構成を模式的に示す断面図である。

[図3]半導体基板の製造工程を模式的に示す工程断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の実施の形態について、図面を用いて説明する。なお、すべての図面において、同様な構成要素には同様の符号を付し、適宜説明を省略する。また、図は概略図であり、実際の寸法比率とは一致していない。

[0012] 本実施形態の半導体基板の表面処理方法は、基板の主面上に、パターン寸法が30nm以下である凹凸構造を有するパターンが形成されたパターン形成領域とパターン形成領域の周縁に形成されたベベル領域とを有する半導体基板の主面を処理する処理方法である。

この処理方法は、半導体基板の主面のパターン形成領域及びベベル領域上に、シリル化剤を含む表面処理剤組成物を接触させる表面処理工程を含み、下記の手順で求められる、IPA後退角が、室温25度で、3°以上となる、及び／又は、水後退角が、室温25度で、40°以上となる。

[0013] 上記の特許文献1には、ウェハ周縁部のベベルに対して撥水性保護膜を形成することは全く開示されていない。一方で本発明者らは、ベベルの表面処理に用いる表面処理剤組成物によってIPA後退角及び／又は水後退角を増大させることによりウェハ端部において、リンス溶液の液切れのし易さが向上することを見出した。

[0014] 本発明者らの知見によれば、半導体基板の周縁に形成されたベベル領域上に使用する表面処理剤組成物の特性を表す指標として、2-プロパノールの後退角（以下、IPA後退角と呼称する。）及び／又は純水の後退角（以下、水後退角と呼称する。）を採用することで、リンス溶液のベベル領域における液切れ特性を制御できることが判明し、さらに検討した結果、そのIPA後退角及び／又は水後退角を上記下限値以上とすることによって、製造過程でリンス溶液が半導体基板の裏面に回り込みすることを抑制できることが見出された。

スピン方式の場合、乾燥工程の前に最後に供給した液が裏回りしてしまうと、主面に加え裏回り部分の乾燥も十分に行う必要があるため、乾燥にかかる時間が長くなってしまう恐れがあることが本発明者の検討から分かった。そのため、乾燥工程の前に裏回りしている量が少ないほど望ましいことがわかった。

[0015] 詳細なメカニズムは定かではないが、IPA後退角及び／又は水後退角を適度に大きくすることで、表面処理剤組成物で表面処理された傾斜面上にお

けるリンス液の流れ易さを適切に制御できるため、たとえば、スピンをういてIPAや水などのリンス溶液を振り切ろうとする場合に、トップエッジから流出してきたリンス溶液が、端面に至る前に、フロントベベルやフロントショルダーでうまく振り切れるため、リンス溶液が端面を経て裏面に回り込むことを防止できる、と考えられる。

[0016] 本実施形態の処理方法は、表面処理の後、水系やIPAをはじめとするアルコールなどの非水系等のリンス溶液を用いて半導体基板の表面をリンスする際、傾斜面におけるリンス液の液切れが良いため、スピン洗浄の場合にリンス液が半導体基板の裏面に回り込みすることを抑制できるため、製造安定性を高められる。

[0017] また、表面処理後のリンス溶液（後述の「第2のリンス溶液」）にはイソプロパノール（IPA）や水を用いる場合があり、そのような実施態様ではIPAや水の液切れのし易さを向上させるために、表面処理によって形成された表面処理剤層のIPA後退角がより大きいこと、及び／又は表面処理によって形成された表面処理剤層の水後退角がより大きいことが望まれることを本発明者らは見出した。

[0018] また、いくつかの実施態様では、表面処理後のリンス溶液（後述の「第2のリンス溶液」）として、水とIPAで順次リンスする場合（例えば、「表面処理→水リンス→IPAリンス」や「表面処理→IPAリンス→水リンス」など）があり、このような実施態様では、IPA後退角及び／又は、水後退角が大きいことが望まれることを本発明者らは見出した。

[0019] IPA後退角は、室温25度で、3°以上、好ましくは5°以上、より好ましくは6°以上、さらに好ましくは7°以上である、及び／又は、水後退角は、室温25度で、40°以上、好ましくは50°以上、より好ましくは60°以上、さらに好ましくは70°以上である。

これにより、半導体基板の裏面へのリンス溶液の回り込みを抑制できる。

一方、上記のIPA後退角は、例えば、20°以下としてもよいし、上記の水後退角は、例えば、100°以下としてもよい。

[0020] また、所定の10カ所の表面におけるIPA後退角の標準偏差が、例えば、 5° 以下となるように構成できる。このIPA後退角の最大値と最小値の差が、例えば、 10° 以下となるように構成できる。

同様に、所定の10カ所の表面における水後退角の標準偏差が、例えば、 5° 以下となるように構成できる。この水後退角の最大値と最小値の差が、例えば、 10° 以下となるように構成できる。

[0021] 本発明の別の一実施形態の処理方法は、

基板の主面上に、パターン寸法が30nm以下である凹凸構造を有するパターンが形成されたパターン形成領域と前記パターン形成領域の周縁に形成されたベベル領域とを有する半導体基板の主面を処理する処理方法であって、

前記半導体基板の主面の前記パターン形成領域及び前記ベベル領域上に、シリル化剤を含む表面処理剤組成物を接触させる表面処理工程、及び、

前記表面処理工程後の前記半導体基板の主面における、

IPA後退角が 3° 以上、及び／又は

水後退角が 40° 以上であるか否かを判断する評価工程

を含む。

上記の態様の評価工程において、IPA後退角及び／又は、水後退角を、上記主面のうちパターンが形成されていない領域（非パターン領域）にて測定して判断してもよい。

また、上記の態様の評価工程は、前記半導体基板の主面と同一の材質で構成された平滑な表面を有する基板（ダミー基板）に対してIPA後退角及び／又は、水後退角を測定した結果を援用して判断することでもよい。

上記の態様により、処理方法にIPA後退角及び／又は水後退角の評価工程を含むことで（基板処理毎にあるいは一定数の基板処理毎に非パターン領域にて測定、又は、一定数の基板処理毎にダミー基板にて測定）、表面処理剤組成物を接触させる表面処理工程が適切に実施されたか基板ごとに確認することができる。そのため、本実施形態の処理方法で処理した基板のうち、

特定の基板にて裏回り量が抑制できないような異常が発生した場合に、上記の表面処理工程が適切に行われていなかったか、その後のリンス液を振り切る工程等が適切に行われていなかったかの原因を切り分けることが容易になる。

[0022] また、表面処理剤組成物によって表面処理された基板表面における、2-プロパノールの接触角は、室温25度で、好ましくは 2° 以上 10° 以下、より好ましくは、 3° 以上 10° 以下である。これにより、パターン形成領域におけるパターン倒れ率を低減させることが可能になる。

同様に、表面処理剤組成物によって表面処理された基板表面における、水接触角の下限は、室温25度で、例えば、好ましくは 50° 以上、より好ましくは 60° 以上である。これにより、パターン形成領域におけるパターン倒れ率を低減させることが可能になる。一方、上記水接触角の上限は、特に限定されないが、室温25度で、例えば、 110° 以下でもよい。

[0023] 本実施形態によれば、表面処理工程において表面処理剤組成物を主面に接触させることにより、基板の主面上に表面処理剤層を形成することができる。これにより、パターン形成領域上の表面処理剤層によりパターン倒れを抑制することができ、ベベル領域上の表面処理剤層により、裏面への裏回りを抑制することが可能である。

[0024] また、半導体基板（ウェハ）に半導体素子を形成する製造過程において、半導体ウェハの端部に位置するベベル等に、金属粒子や無機粒子などの異物（パーティクル）が付着することが知られている。

パターン非形成領域及び／又はベベル領域上においても、上記のIPA後退角及び／又は水後退角を有する表面処理剤層を形成することによって、ベベル領域やパターン非形成領域に異物が再付着することを低減することが可能である。

[0025] また、本実施形態の表面処理剤組成物は、基板の主面上に、パターン寸法が 30 nm 以下である凹凸構造を有するパターンが形成されたパターン形成領域と前記パターン形成領域の周縁に形成されたベベル領域とを有する半導

体基板の主面を処理するために用いるものである。

このような表面処理剤組成物は、シリル化剤を含み、下記の手順で求められる、IPA後退角が、室温25度で、3°以上となるように、及び／又は、下記の手順で求められる、水後退角が、室温25度で、40°以上となるように、構成される。

[0026] 表面処理剤組成物で表面処理された基板表面におけるIPA後退角は、以下の手順で求められる。

表面が平滑、かつ酸化シリコンで構成された酸化シリコン基板の表面に対して、表面処理剤組成物を接触させ、表面処理を行う。

水平台に静置した状態で、表面処理された酸化シリコン基板の表面に対して、室温25度で、3μlの2-プロパノールを滴下し、その後60秒後における接触角の値を測定し、その値を前記IPA後退角(°)とする。

液滴滴下後60秒後は、2-プロパノールが乾燥しており、液滴と基板との接触面積が減少しているので、そのときの接触角は、IPA後退角とみなすことができる。

また、表面処理剤組成物で表面処理された基板表面における水後退角は、以下の手順で求められる。

表面が平滑、かつ酸化シリコンで構成された酸化シリコン基板の主面に対して、表面処理剤組成物を接触させ、表面処理を行う。

水平台に静置した状態で、表面処理された酸化シリコン基板の表面に対して、室温25度で、30μlの純水を滴下し、その後6μl/秒の速度で純水を吸引して、液滴サイズを減少させた。この最中の液滴の接触角を連続的に測定し、接触角が変化せずに液滴サイズが小さくなるときの接触角を調査し、その値を水後退角(°)とする。

[0027] 酸化シリコン基板の表面は、酸化膜が好ましいが、不可避のシリコンなどの他の成分が僅かに存在していてもよい。

[0028] パターン形成領域中に半導体素子を構成する膜の成膜過程で、ベベル領域や端面において、シリコンやシリコン窒化膜などが存在することがあり、異

種材料が混在した状態の膜が露出していることがある。このような場合でも、上記のIPA後退角及び／又は水後退角を与える表面処理剤組成物を用いることによって、半導体基板の裏面へのリンス溶液の回り込みを、安定的に抑制可能となる。

[0029] IPA後退角及び水後退角の測定に用いる測定用基板として、半導体基板の主面と同一の材質の平滑な基板を別途用いてもよい。また、表面が平滑なパターン非形成領域を有する半導体基板の場合、半導体基板と同一の基板を用いてもよい、すなわち、半導体基板のパターン非形成領域で測定してもよい。

[0030] また、表面処理剤組成物で表面処理された主面のIPA接触角又は水接触角は、以下の手順で求められる。

表面が平滑、かつ酸化シリコンで構成された酸化シリコン基板（評価用基板）の表面に対して、表面処理剤組成物を接触させ、表面処理を行う。

水平台に静置した状態で、表面処理された酸化シリコン基板の表面に対して、室温25度で、1 μ lの2-プロパノール又は純水を滴下し、その後5秒後における静置接触角の値を測定し、その値を前記IPA接触角（°）又は水接触角（°）とする。

IPA接触角又は水接触角の評価用基板は、IPA後退角又は水後退角と同様の条件のものを使用できる。

なお、上記の後退角及び接触角の測定手順は、表面処理剤組成物における特性を評価するために通常用いられる。

上述の処理方法における評価工程では、後退角及び接触角の測定温度を23度±5度のいずれか、液滴量を0.1 μ l～5 μ lのいずれか、および測定タイミングを滴下後から0.1秒～30秒以内のいずれかの中から、それぞれ選択した1点を測定条件に適用した上記の後退角及び接触角の測定手順を採用しても差し支えない。

[0031] 本実施形態では、たとえば表面処理剤組成物中に含まれる各成分の種類や配合量、表面処理剤組成物の調製方法等を適切に選択することにより、上記

IPA後退角、水後退角、IPA接触角、及び水接触角を制御することが可能である。これらの中でも、たとえば、シリル化剤の種類やその他の成分を適切に選択すること、組成成分を混合し調製直後に速やかに使用すること等が、上記IPA後退角、水後退角、IPA接触角、及び水接触角を所望の数値範囲とするための要素として挙げられる。

本明細書では、直後や直前とは、24時間以内、好ましくは2時間、特に好ましくは30分以内を意味する。

[0032] 本実施形態の表面処理剤組成物を用いた表面処理方法によって、製造管理性及び製造安定性に優れた半導体基板の製造方法を実現できる。

[0033] (半導体基板の製造方法)

以下、本実施形態の半導体基板の製造方法について詳細に説明する。

[0034] 半導体基板の製造方法の一例としては、半導体基板の主面に対して、パターン形成、プレリンス（第一リンス）工程、表面処理剤組成物による表面処理工程、ポストリンス（第二リンス）工程、乾燥工程、表面処理剤層の除去、等を行う方法が挙げられる。

[0035] 以下、各工程について、図1～3を用いて説明する。

図1は、基板10（半導体基板）の主面12に対して垂直方向から見た上面図である。図2は、基板10の所定方向における断面図における模式図である。図3（a）から図3（c）は、半導体基板の製造工程における工程断面図の模式図である。

[0036] まず、主面12にパターン（凹凸構造20）が形成された基板10を準備する。

[0037] 上記基板10の準備工程において、基板10の表面に凹凸構造20を形成する方法の一例である以下の方法を用いてもよい。

まず、ウェハ表面にレジストを塗布したのち、レジストマスクを介してレジストに露光し、露光されたレジスト、または、露光されなかったレジストを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基板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、表面に凹凸構造20を有するウェハ（基板10）が得られる。

[0038] 凹凸構造20が形成されたウェハ、及び凹凸構造20の材質については特に限定されない。

ウェハの材質としては、シリコンウェハ、シリコンカーバイドウェハ、シリコン元素を含む複数の成分から構成されたウェハ、サファイアウェハ、各種化合物半導体ウェハなど各種のウェハを用いることができる。

[0039] 凹凸構造20の材質としては、Si、Ti、Ge、W、並びにRu、これらを1種以上含む酸化物、窒化物、窒素酸化物、炭化窒化物、及び炭化酸化物からなる群から選ばれる一又は二以上を含んでもよい。例えば、凹凸構造20の材質として、酸化ケイ素、窒化ケイ素、多結晶シリコン、単結晶シリコン、シリコンゲルマニウムなどのシリコン系材料、窒化チタン、タングステン、ルテニウム、窒化タンタル、スズなどメタル系材料、及びそれぞれを組み合わせた材料、レジスト（フォトレジスト）材料などを用いることができる。

[0040] 図1の基板10は、主面12上に、パターン（凹凸構造20）が形成されたパターン形成領域30、パターンが形成されていないパターン非形成領域32を有する。なお、当然ながら処理対象はパターン非形成領域を有さない基板であってもよい。

[0041] 図1の基板10は、周縁部の一部に切欠部14が形成されてもよい。切欠部14は、露光装置などにおける位置決めのために、オリフラ（Orientation Flat）と呼ばれる結晶軸の方向を示す直線の切れ込みやノッチ（notch）と呼ばれるV字型の切れ込みが形成されていてもよい。

[0042] パターン形成領域30は、主面12に対して垂直方向から見たとき、すなわち、上面視において、1又は2以上の凹凸構造20が形成された領域であ

る。パターン形成領域 30 は、1 個又は 2 個以上の半導体素子が形成される素子形成領域を含んでもよい。

凹凸構造 20 は、例えば、主面 12 の垂直方向に沿って配置された一または二以上の構造体、及び／又は、垂直方向と直交する水平方向に沿って配置された一または二以上の構造体を有する三次元構造で構成されてもよい。このような三次元構造の一例としては、ロジックデバイスやメモリーデバイスの少なくとも一部を構成してもよく、例えば、FinFET、ナノワイヤー FET、ナノシート FET、または他のマルチゲート型の FET、三次元メモリーセル等が挙げられる。

[0043] パターン非形成領域 32 は、上面視において、パターン形成領域 30 の外周の少なくとも一部または外周全体に形成される領域である。パターン非形成領域 32 は、互いに連続して形成されても、複数の区画されて形成されてもよい。

パターン非形成領域 32 は、少なくとも一部が、凹凸構造 20 が形成されていない平滑な平滑面領域を有する。

[0044] パターン形成領域 30 中に、及び／又はパターン形成領域 30 とパターン非形成領域 32 との間に、ダイシングのためのカット領域が 1 又は 2 以上形成されてもよい。

[0045] 図 2 は、凹凸構造 20 の一例を示す断面図である。

本実施形態において、凹凸構造 20 のパターン寸法は、主面 12 の面内方向における少なくとも一つの幅方向の寸法、及び／又は、主面 12 に対して垂直方向における少なくとも一つの高さ方向の寸法と定義できる。

凹凸構造 20 のパターンにおける（基板厚み方向の）断面構造において、その幅及び高さの少なくとも一以上のパターン寸法、又は凹凸構造 20 のパターンにおける三次元構造（XYZ の 3 次元座標）において、その幅（X 軸方向の長さ）、高さ（Y 軸方向の長さ）、及び奥行き（Z 軸方向の長さ）の少なくとも一以上のパターン寸法が、例えば、30 nm 以下でもよく、20 nm 以下でもよく、10 nm 以下でもよい。これはパターン同士の間隔であ

ってもよい。このような微細な凹凸構造 20 を有する基板 10 を用いた場合においても、本実施形態の表面処理剤組成物を適用できる。

[0046] このような表面処理剤組成物は、例えば、パターン寸法が 30 nm 以下、好ましくは 20 nm 以下である凹凸構造 20 を有する基板 10 を表面処理するために用いるものとして好適である。

[0047] 凸部 22 のアスペクト比は、例えば、3 以上でも、5 以上でも、10 以上でもよい。脆弱な構造の凸部 22 を有する凹凸構造 20 においてもパターン倒れを抑制できる。

一方、凸部 22 のアスペクト比は、特に限定されないが、100 以下でもよい。

凸部 22 のアスペクト比は、凸部 22 の高さを凸部 22 の幅で除した値で表される。

[0048] 基板 10 は、図 1、2 に示すように、基板 10 の端部の少なくとも一部に、ベベル領域 50 が形成されている。ベベル領域 50 は、主面 12 上に形成された傾斜面（ベベル）を備えるものであればよく、例えば、トップエッジ 51、上ベベル 52、フロントショルダー 53、端面 54、及び下ベベル 55 を備える。

[0049] 続いて、必要に応じて、基板 10 の主面 12 を水性洗浄溶液と接触させてもよい（洗浄工程）。

水性洗浄溶液としては、例えば、水、アルコール、水酸化アンモニウム水溶液、テトラメチルアンモニウム水溶液、塩酸水溶液、過酸化水素水溶液、硫酸水溶液、及び有機溶媒等が挙げられる。これらを単独で用いても 2 種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0050] 洗浄工程は、表面処理工程の前や第一リンス工程の前に、1 回又は 2 回以上行ってよい。複数の洗浄工程の間、洗浄工程と表面処理工程との間に、他の工程が含まれてもよい。

[0051] 続いて、必要に応じて、基板 10 の主面 12 を第一のリンス溶液と接触させてもよい（第一リンス工程）。第一のリンス溶液としては、水性洗浄溶液

と異なる洗浄液を用いることができ、例えば、水や有機溶媒、それらの混合物、あるいは、それらに酸、アルカリ、界面活性剤、酸化剤のうち少なくとも１種が混合されたもの等が挙げられる。

第一のリンス溶液に用いられる有機溶媒として、炭化水素類、エステル類、エーテル類、ケトン類、ハロゲン元素含有溶媒、スルホキシド系溶媒、アルコール類、多価アルコールの誘導体、窒素元素含有溶媒等が挙げられる。この中でも、有機溶媒として、メタノール、１－プロパノール、及び２－プロパノール（イソプロパノール）等の炭素数３以下のアルコールから選ばれる少なくとも１種を用いることが好ましい。

[0052] また、第一のリンス溶液として、複数種を用いても良い。例えば、酸水溶液あるいはアルカリ水溶液を含む溶液→有機溶媒の順でリンスを行うことができる。また、さらに水性洗浄溶液を追加し、酸水溶液あるいはアルカリ水溶液を含む溶液→水性洗浄溶液→有機溶媒の順で行ってもよい。

[0053] 第一リンス工程は、洗浄工程の後や表面処理工程の前に、１回又は２回以上行ってよい。複数の第一リンス工程の間、第一リンス工程と表面処理工程との間に、他の工程が含まれてもよい。

[0054] 続いて、図３（a）に示すように、基板１０の主面１２に、本実施形態の表面処理剤組成物６０を接触させる（表面処理剤組成物）。

液体である表面処理剤組成物６０を、基板１０の表面に形成された凹凸構造２０に供給することが好ましい。このとき、凹凸構造２０の凹部２４の一部又は全部を充填するように供給してもよい。

表面処理剤組成物６０の供給は、主面１２上に第一のリンス溶液や水性洗浄溶液が保持された状態で行われてもよい。すなわち、第一のリンス溶液や水性洗浄溶液を表面処理剤組成物６０で置換することで、基板１０の主面１２における凹凸構造２０の表面が乾燥状態となる前に、表面処理工程を行うことが可能となる。

[0055] 表面処理剤組成物６０の供給方法は、ウェハを１枚ずつほぼ水平に保持して回転させながら回転中心付近に組成物を供給してウェハの凹凸パターンに

保持されている洗浄液などを置換し、該組成物を充填するスピン方式（スピコート法）に代表される枚葉方式が挙げられる。

[0056] 続いて、図3（b）に示すように、表面処理剤組成物60を主面12に接触させることにより、基板10の主面12上に表面処理剤層70を形成できる。

必要に応じて、主面12上の表面処理剤組成物60に対して、加温処理、減圧処理、乾燥処理等の公知の手段を適用して表面処理剤層70の形成を促進させてもよい。

[0057] 表面処理剤層70は、基板10の主面12上において、パターン形成領域30及びベベル領域50に形成されており、基板10がパターン非形成領域32を有する場合には当該パターン非形成領域32にも形成されていてよい。また、端面54や下ベベル55に、表面処理剤層70が形成されていてよい。

[0058] 続いて、必要に応じて、表面処理剤層70が形成された主面12を、第二のリンス液と接触させてもよい（第二リンス工程）。

第二のリンス液としては、第一のリンス溶液に例示したものをを用いることができる。

[0059] また、第二のリンス溶液として、複数種を用いてもよい。例えば、水→イソプロパノール等の有機溶媒の順でリンスを行うことができる。

[0060] 第二リンス工程は、表面処理工程の後に、1回又は2回以上行ってよい。複数の第二リンス工程の間、第二リンス工程と表面処理工程との間に、他の工程が含まれてもよい。

[0061] 続いて、必要に応じて、基板10の主面12を乾燥させる乾燥工程を行ってもよい。

乾燥工程により、基板10の主面12上に存在する液体を除去できる。

乾燥手段としては、例えば、スピン乾燥法、IPA（2-プロパノール）蒸気乾燥、マランゴニ乾燥、加熱乾燥、温風乾燥、真空乾燥などの公知の手段を用いてもよい。

[0062] 乾燥工程は、1回又は2回以上行ってもよく、例えば、表面処理工程の後や第二リンス工程の後に行ってもよい。なお、乾燥工程と第二リンス工程は交互に繰り返してもよい。

[0063] 続いて、図3(c)に示すように、基板10の主面12上の表面処理剤層70を除去してもよい(除去工程)。

除去手段としては、加熱、UV照射、オゾン暴露、プラズマ照射、コロナ放電等が挙げられる。また、超臨界流体等の濃縮流体(酸、塩基、酸化剤を含んでもよい)による処理、蒸気処理を行ってもよい。これらを単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの処理は、大気圧下又は減圧下で行ってもよい。

[0064] 以上により、本実施形態の表面処理剤組成物を用いた半導体基板(基板10)が得られる。

[0065] 図3に示す製造方法は、ウェハパターンを対象とするものであるが、本発明はこれに限定されない。本実施形態の基板の製造方法は、レジストパターンを対象として、その洗浄・乾燥工程において本発明の表面処理剤組成物を用いることでレジストパターンの倒れを抑制することも可能である。

[0066] 上記の供給工程は、洗浄工程の後に実施する製造方法を説明したが、これに限定されず、凹凸構造20に対して実施される様々な処理の後に実施してもよい。

基板の製造方法は、上記の工程以外にも、公知の処理を一または二以上組み合わせ用いてもよい。例えば、上記の除去工程の後に、プラズマ処理などの表面処理を行ってもよい。

[0067] 続いて、上記の半導体基板の表面処理に用いる表面処理剤組成物について説明する。

[0068] 本実施形態の表面処理剤組成物は、シリル化剤を含む。

上記シリル化剤は、公知のシリル化剤を用いることができる。シリル化剤としては、例えば、下記的一般式[1]で表されるケイ素化合物が用いられる。これらを単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0069] $R^1_a Si(H)_b X_{4-a-b}$ [1]

[0070] 上記一般式 [1] 中、 R^1 は、それぞれ互いに独立して、一部又はすべ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の炭化水素基を含む有機基であり、 X は、それぞれ互いに独立して、 Si 元素に結合する元素が窒素、酸素、炭素、又はハロゲンである1価の有機基であり、 a は1～3の整数、 b は0～2の整数であり、 a と b の合計は1～3である。

[0071] 上記一般式 [1] 中の R^1 には、水素、炭素、窒素、酸素、フッ素元素だけでなく、ケイ素、硫黄、(フッ素以外の)ハロゲン元素などが含まれていても良い。

また、上記一般式 [1] 中の R^1 には、不飽和結合や芳香環や環状構造が含まれていてもよい。

上記一般式 [1] 中の R^1 として、それぞれ互いに独立して、 $C_e H_{2e+1}$ ($e = 1 \sim 18$)、および、 $C_f F_{2f+1} CH_2 CH_2$ ($f = 1 \sim 8$) から選ばれる少なくとも1つの基が挙げられる。この中でも、トリアルキルシリル基を有するケイ素化合物を用いることができる。

なお、上記一般式 [1] 中の R^1 がケイ素元素を含む場合は、以下に示す一般式 [1-1] の構造をとってもよい。

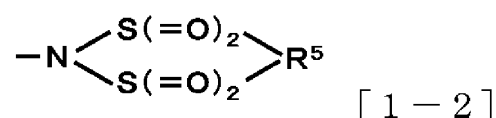
$R^1_m X_{3-m-n} (H)_n Si - (CH_2)_p - Si (H)_n X_{3-m-n} R^1_m$ [1-1]

なお、上記一般式 [1-1] において、 R^1 (ただしこの R^1 中にはケイ素元素を含まない) および X は、上記一般式 [1] と同様であり、 m は1～2の整数、 n は0～1の整数であり、 m と n の合計は1～2であり、 p は1～18の整数であり、 $-(CH_2)_p-$ で表されるメチレン鎖はハロゲン置換されていてもよい。

[0072] 上記一般式 [1] 中の X において、 Si 元素に結合する元素が窒素、酸素又は炭素の1価の有機基には、水素、炭素、窒素、酸素元素だけでなく、ケイ素、硫黄、ハロゲン元素などが含まれていても良い。

上記Si元素と結合する元素が窒素の1価の有機基の例としては、例えば、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、 $-\text{NHC}(=\text{O})\text{CF}_3$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3$ 、 $-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{N}=\text{C}(\text{CF}_3)\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{NHC}(=\text{O})-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{NHC}(=\text{O})-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、オキサゾリジノン環、モルホリン環、 $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{N}(\text{S}(=\text{O})_2\text{R}^4)_2$ （ここで、 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1～8の1価の炭化水素基、及び、フッ素元素からなる群から選ばれる基である。）、また、下記一般式〔1-2〕の構造をとる置換基

〔化1〕



（上記一般式〔1-2〕中、 R^5 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1～8の2価の炭化水素基である。）、 $-\text{N}=\text{C}(\text{NR}^6)_2$ 、 $-\text{N}=\text{C}(\text{NR}^6)_2\text{R}^6$ （ここで、 R^6 は、それぞれ互いに独立して、水素基、 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 基、 $-\text{NO}_2$ 基、及び、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭化水素基から選択され、上記炭化水素基は酸素原子及び／又は窒素原子を有していてもよい。）、 $-\text{N}(\text{R}^{a1})(\text{R}^{a2})$ （ここで、上記 R^{a1} は水素原子、又は飽和若しくは不飽和アルキル基を示し、 R^{a2} は飽和若しくは不飽和アルキル基、飽和若しくは不飽和シクロアルキル基、又は飽和若しくは不飽和ヘテロシクロアルキル基を示す。 R^{a1} 及び R^{a2} は互いに結合して窒素原子を有する飽和又は不飽和ヘテロシクロアルキル基を形成してもよい。）、 $-\text{N}(\text{R}^{a3})-\text{Si}(\text{R}^{a4})(\text{R}^{a5})(\text{R}^{a6})$ （ここで、上記 R^{a3} は水素原子

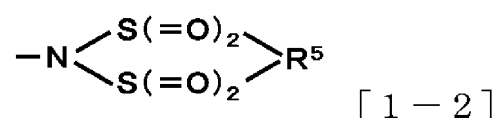
、炭素数が1～4の炭化水素基、トリメチルシリル基、又はジメチルシリル基を示し、上記 R^{a4} 、 R^{a5} 及び R^{a6} はそれぞれ独立に水素原子又は有機基を表し、 R^{a4} 、 R^{a5} 及び R^{a6} に含まれる炭素原子の合計の個数は1個以上である。)、 $-N(R^{a7})-C(=O)R^{a8}$ (ここで、上記 R^{a7} は、水素原子、メチル基、トリメチルシリル基、またはジメチルシリル基を示し、 R^{a8} は、水素原子、飽和若しくは不飽和アルキル基、含フッ素アルキル基、又はトリアルキルシリルアミノ基を示す。)、などがある。

[0073] 上記一般式[1]中のXが、Si元素に結合する元素が窒素である1価の有機基であるシリル化剤としては、例えば、 $CH_3Si(NH_2)_3$ 、 $C_2H_5Si(NH_2)_3$ 、 $C_3H_7Si(NH_2)_3$ 、 $C_4H_9Si(NH_2)_3$ 、 $C_5H_{11}Si(NH_2)_3$ 、 $C_6H_{13}Si(NH_2)_3$ 、 $C_7H_{15}Si(NH_2)_3$ 、 $C_8H_{17}Si(NH_2)_3$ 、 $C_9H_{19}Si(NH_2)_3$ 、 $C_{10}H_{21}Si(NH_2)_3$ 、 $C_{11}H_{23}Si(NH_2)_3$ 、 $C_{12}H_{25}Si(NH_2)_3$ 、 $C_{13}H_{27}Si(NH_2)_3$ 、 $C_{14}H_{29}Si(NH_2)_3$ 、 $C_{15}H_{31}Si(NH_2)_3$ 、 $C_{16}H_{33}Si(NH_2)_3$ 、 $C_{17}H_{35}Si(NH_2)_3$ 、 $C_{18}H_{37}Si(NH_2)_3$ 、 $(CH_3)_2Si(NH_2)_2$ 、 $C_2H_5Si(CH_3)(NH_2)_2$ 、 $(C_2H_5)_2Si(NH_2)_2$ 、 $C_3H_7Si(CH_3)(NH_2)_2$ 、 $(C_3H_7)_2Si(NH_2)_2$ 、 $C_4H_9Si(CH_3)(NH_2)_2$ 、 $(C_4H_9)_2Si(NH_2)_2$ 、 $C_5H_{11}Si(CH_3)(NH_2)_2$ 、 $C_6H_{13}Si(CH_3)(NH_2)_2$ 、 $C_7H_{15}Si(CH_3)(NH_2)_2$ 、 $C_8H_{17}Si(CH_3)(NH_2)_2$ 、 $C_9H_{19}Si(CH_3)(NH_2)_2$ 、 $C_{10}H_{21}Si(CH_3)(NH_2)_2$ 、 $C_{11}H_{23}Si(CH_3)(NH_2)_2$ 、 $C_{12}H_{25}Si(CH_3)(NH_2)_2$ 、 $C_{13}H_{27}Si(CH_3)(NH_2)_2$ 、 $C_{14}H_{29}Si(CH_3)(NH_2)_2$ 、 $C_{15}H_{31}Si(CH_3)(NH_2)_2$ 、 $C_{16}H_{33}Si(CH_3)(NH_2)_2$ 、 $C_{17}H_{35}Si(CH_3)(NH_2)_2$ 、 $C_{18}H_{37}Si(CH_3)(NH_2)_2$ 、 $(CH_3)_3SiNH_2$ 、 $C_2H_5Si(CH_3)_2NH_2$ 、 $(C_2H_5)_2Si(CH_3)NH_2$ 、 $(C_2H_5)_3SiNH_2$ 、 $C_3H_7Si(CH_3)_2NH_2$ 、 $(C_3H_7)_2Si(CH_3)NH_2$ 、 $(C_3H_7)_3SiNH_2$ 、 $C_4H_9Si(CH_3)_2NH_2$ 、 $(C_4H_9$

$\text{)}_3\text{SiNH}_2$ 、 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{H})\text{NH}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{H})_2\text{NH}_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{H})\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{H})_2\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{H})\text{NH}_2$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Si}(\text{H})\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{Si}(\text{H})_2\text{NH}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{NH}_2)_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{NH}_2)_3$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{NH}_2)_3$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{NH}_2)_3$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{NH}_2)_3$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{NH}_2)_3$ 、 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{NH}_2)_3$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{NH}_2)_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{H})\text{NH}_2$ 、アミノジメチルビニルシラン、アミノジメチルフェニルエチルシラン、アミノジメチルフェニルシラン、アミノメチルジフェニルシラン、アミノジメチル-*t*-ブチルシラン等のアミノシラン、あるいは、前記アミノシランのアミノ基 ($-\text{NH}_2$ 基) を、 $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 、ジアルキルアミノ基 ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 等)、*t*-ブチルアミノ基、アリルアミノ基、 $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$

S、 $-N_3$ 、 $-NHC(=O)CH_3$ 、 $-NHC(=O)CF_3$ 、 $-N(CH_3)C(=O)CH_3$ 、 $-N(CH_3)C(=O)CF_3$ 、 $-N=C(CH_3)OSi(CH_3)_3$ 、 $-N=C(CF_3)OSi(CH_3)_3$ 、 $-NHC(=O)-OSi(CH_3)_3$ 、 $-NHC(=O)-NH-Si(CH_3)_3$ （例えば、N，N'-ビス（トリメチルシリル）尿素等。）、イミダゾール環（例えば、N-トリメチルシリルイミダゾール等）、トリアゾール環（例えば、N-トリメチルシリルトリアゾール等）、テトラゾール環、オキサゾリジノン環、モルホリン環、 $-NH-C(=O)-Si(CH_3)_3$ 、 $-N(S(=O)_2R^4)_2$ （ここで、 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1～8の1価の炭化水素基、及び、フッ素元素からなる群から選ばれる基である。例えば、N-（トリメチルシリル）ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド等）、また、下記一般式〔1-2〕の構造をとる置換基

[化2]



（上記一般式〔1-2〕中、 R^5 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1～8の2価の炭化水素基である。例えば、N-（トリメチルシリル）N，N-ジフルオロメタン-1，3-ビス（スルホニル）イミド等）、 $-N=C(NR^6)_2$ 、 $-N=C(NR^6)R^6$ （ここで、 R^6 は、それぞれ互いに独立して、水素基、 $-C\equiv N$ 基、 $-NO_2$ 基、及び、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭化水素基から選択され、上記炭化水素基は酸素原子及び／又は窒素原子を有していてもよい。例えば、2-トリメチルシリル-1，1，3，3-テトラメチルグアニジン等）、 $-N(R^{a1})R^{a2}$ （ここで、上記 R^{a1} は水素原子、又は飽和若しくは不飽和アルキル基を示し、 R^{a2} は飽和若しくは不飽和アルキル基、飽和若しくは不飽和シクロアルキル基、

又は飽和若しくは不飽和ヘテロシクロアルキル基を示す。 R^{a1} 及び R^{a2} は互いに結合して窒素原子を有する飽和又は不飽和ヘテロシクロアルキル基を形成してもよい。)、 $-N(R^{a3})-Si(R^{a4})(R^{a5})(R^{a6})$ (ここで、上記 R^{a3} は水素原子、炭素数が1～4の炭化水素基、トリメチルシリル基、又はジメチルシリル基を示し、上記 R^{a4} 、 R^{a5} 及び R^{a6} はそれぞれ独立に水素原子又は有機基を表し、 R^{a4} 、 R^{a5} 及び R^{a6} に含まれる炭素原子の合計の個数は1個以上である。例えば、ヘキサメチルジシラザン、N-メチルヘキサメチルジシラザン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、1, 3-ジメチルジシラザン、1, 3-ジ-N-オクチルテトラメチルジシラザン、1, 3-ジビニルテトラメチルジシラザン、ヘプタメチルジシラザン、N-アリル-N, N-ビス(トリメチルシリル)アミン、1, 3-ジフェニルテトラメチルジシラザン、及び1, 1, 3, 3-テトラフェニル-1, 3-ジメチルジシラザン、ノナメチルトリシラザン、ペンタメチルエチルジシラザン、ペンタメチルビニルジシラザン、ペンタメチルプロピルジシラザン、ペンタメチルエチルジシラザン、ペンタメチル-tert-ブチルジシラザン、ペンタメチルフェニルジシラザン、トリメチルトリエチルジシラザン等。)、 $-N(R^{a7})-C(=O)R^{a8}$ (ここで、上記 R^{a7} は、水素原子、メチル基、トリメチルシリル基、またはジメチルシリル基を示し、 R^{a8} は、水素原子、飽和若しくは不飽和アルキル基、含フッ素アルキル基、又はトリアルキルシリルアミノ基を示す。例えば、N-トリメチルシリルアセトアミド、N-トリメチルシリルトリフルオロアセトアミド、N-メチル-N-トリメチルシリルアセトアミド、N-メチル-N-トリメチルシリルトリフルオロアセトアミド、ビス(トリメチルシリル)アセトアミド、ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド等。)に置き換えたものなどが挙げられる。

[0074] 上記一般式[1]中のXが、Si元素に結合する元素が酸素である1価の有機基であるシリル化剤としては、例えば、上述のアミノシランのアミノ基($-NH_2$ 基)を、 $-O-C(=A)R^{a9}$ (ここで、上記AはO、 CHR^{a10} 、 $CHOR^{a10}$ 、 $CR^{a10}R^{a10}$ 、又は NR^{a11} を示し、 R^{a9} 、 R^{a10} はそれぞれ

れ独立に水素原子、飽和若しくは不飽和アルキル基、飽和若しくは不飽和シクロアルキル基、含フッ素アルキル基、含塩素アルキル基、トリアルキルシリル基、トリアルキルシロキシ基、アルコキシ基、フェニル基、フェニルエチル基、又はアセチル基を示し、上記 R^{a11} は水素原子、アルキル基、又はトリアルキルシリル基を示す。例えば、トリメチルシリルアセテート、ジメチルシリルアセテート、モノメチルシリルアセテート、トリメチルシリルトリフルオロアセテート、ジメチルシリルトリフルオロアセテート、モノメチルシリルトリフルオロアセテート、トリメチルシリルトリクロロアセテート、トリメチルシリルプロピオネート、トリメチルシリルブチレート等。)、 $-O-C(R^{a12})=N(R^{a13})$ (ここで、上記 R^{a12} は、水素原子、飽和若しくは不飽和アルキル基、含フッ素アルキル基、又はトリアルキルシリルアミノ基を示し、 R^{a13} は水素原子、アルキル基、トリアルキルシリル基を示す。)、 $-O-C(R^{a14})=CH-C(=O)R^{a15}$ (ここで、上記 R^{a14} 及び R^{a15} は、それぞれ独立に水素原子または有機基を示す。例えば、トリメチルシリルオキシ-3-ペンテン-2-オン、2-トリメチルシロキシペンタ-2-エン-4-オン等。)、 $-OR^{a16}$ (ここで、上記 R^{a16} は、飽和若しくは不飽和アルキル基、飽和若しくは不飽和シクロアルキル基、含フッ素アルキル基を示す。例えば、 $CH_3Si(OCH_3)_3$ 、 $C_2H_5Si(OCH_3)_3$ 、 $C_3H_7Si(OCH_3)_3$ 、 $C_4H_9Si(OCH_3)_3$ 、 $C_5H_{11}Si(OCH_3)_3$ 、 $C_6H_{13}Si(OCH_3)_3$ 、 $C_7H_{15}Si(OCH_3)_3$ 、 $C_8H_{17}Si(OCH_3)_3$ 、 $C_9H_{19}Si(OCH_3)_3$ 、 $C_{10}H_{21}Si(OCH_3)_3$ 、 $C_{11}H_{23}Si(OCH_3)_3$ 、 $C_{12}H_{25}Si(OCH_3)_3$ 、 $C_{13}H_{27}Si(OCH_3)_3$ 、 $C_{14}H_{29}Si(OCH_3)_3$ 、 $C_{15}H_{31}Si(OCH_3)_3$ 、 $C_{16}H_{33}Si(OCH_3)_3$ 、 $C_{17}H_{35}Si(OCH_3)_3$ 、 $C_{18}H_{37}Si(OCH_3)_3$ 、 $(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$ 、 $C_2H_5Si(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $(C_2H_5)_2Si(OCH_3)_2$ 、 $C_3H_7Si(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $(C_3H_7)_2Si(OCH_3)_2$ 、 $C_4H_9Si(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $(C_4H_9)_2Si(OCH_3)_2$ 、 $C_5H_{11}Si(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $C_6H_{13}Si$

$\text{i}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOCH}_3$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{SiOCH}_3$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SiOCH}_3$ 、 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{H})\text{OCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{H})_2\text{OCH}_3$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{H})\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{H})_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{H})\text{OCH}_3$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Si}(\text{H})\text{OCH}_3$ 等のアルキルメトキシシラン、あるいは、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$

${}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{H})\text{OCH}_3$ 等のフルオロアルキルメトキシシラン、あるいは、上記メトキシシランのメトキシ基のメチル基部分を、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2～18の1価の炭化水素基に置き換えた化合物等。)、 $-\text{O}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{R}^{a17}$ (ここで、上記 R^{a17} は、炭素数が1～6のアルキル基、パーフルオロアルキル基、フェニル基、トリル基、 $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 基を示す。例えば、(例えば、トリメチルシリルスルホネート、トリメチルシリルベンゼンスルホネート、トリメチルシリルトルエンスルホネート、トリメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、トリメチルシリルパーフルオロブタンスルホネート、ビストリメチルシリルスルフェート等)、 $-\text{O}-\text{P}(-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ (例えば、トリストリメチルシリルホスファイト等)に置き換えたものなどが挙げられる。

[0075] また、上記一般式[1]中のXが、Si元素に結合する元素が酸素である1価の有機基であるシリル化剤としては、例えば、ヘキサメチルジシロキサン、1,3-ジフェニル-1,3-ジメチルジシロキサン、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,1,1-トリエチル-3,3-ジメチルジシロキサン、1,1,3,3-テトラ-*n*-オクチルジメチルジシロキサン、ビス(ノナフルオロヘキシル)テトラメチルジシロキサン、1,3-ビス(トリフルオロプロピル)テトラメチルジシロキサン、1,3-ジ-*n*-ブチルテトラメチルジシロキサン、1,3-ジ-*n*-オクチルテトラメチルジシロキサン、1,3-ジエチルテトラメチルジシロキサン、1,3-ジフェニルテトラメチルジシロキサン、ヘキサ-*n*-ブチルジシロキサン、ヘキ

サエチルジシロキサン、ヘキサビニルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトライソプロピルジシロキサン、ビニルペンタメチルジシロキサン、1, 3-ビス(3-クロロイソブチル)テトラメチルジシロキサン、ヘキサフェニルジシロキサン、1, 1, 1-トリエチル-3, 3, 3-トリメチルジシロキサン、1, 3-ビス(クロロメチル)テトラメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニルジメチルジシロキサン、ペンタメチルジシロキサン、1, 3-ビス(3-クロロプロピル)テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジクロロ-1, 3-ジフェニル-1, 3-ジメチルジシロキサン、n-ブチル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジ-tert-ブチルジシロキサン、ビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 1, 1-トリメチル-3, 3, 3-トリフェニルジシロキサン、3, 3-ジフェニルテトラメチルトリシロキサン、3-フェニルヘプタメチルトリシロキサン、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、n-プロピルヘプタメチルトリシロキサン、3-エチルヘプタメチルトリシロキサン、3-(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)ヘプタメチルトリシロキサン、1, 1, 3, 5, 5-ペンタフェニル-1, 3, 5-トリメチルトリシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラフェニル-1, 3, 3, 5-テトラメチルトリシロキサン、ヘキサフェニルシクロトリシロキサン、1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサメチルトリシロキサン、3-フェニル-1, 1, 3, 5, 5-ペンタメチルトリシロキサン、1, 3, 5-トリビニル-1, 1, 3, 5, 5-ペンタメチルトリシロキサン、1, 3, 5-トリビニル-1, 3, 5-トリメチルシクロトリシロキサン、3-オクチルヘプタメチルトリシロキサン、1, 3, 5-トリフェニルトリメチルシクロトリシロキサン、1, 1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルトリシロキサン、1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサエチル-3-メチルトリシロキサン、フルフリルオキシトリシロキサン、テトラキス(ジメチルシロキシ)シラン、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタメチルテトラシロキサン、ジフェニルシロキサン-ジメチ

ルシロキサン共重合体、1, 3-ジフェニル-1, 3-ジメチルジシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、1, 3-ビス（トリメチルシロキシ）-1, 3-ジメチルジシロキサン、テトラ-*n*-プロピルテトラメチルシクロテトラシロキサン、オクタエチルシクロテトラシロキサン、デカメチルテトラシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、ドデカメチルペンタシロキサン、テトラデカメチルヘキサシロキサン、ヘキサフェニルシクロトリシロキサン、ポリジメチルシロキサン、ポリオクタデシルメチルシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ポリ（3, 3, 3-トリフルオロプロピルメチルシロキサン）、トリメチルシロキシで末端化されたポリジメチルシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7, 9, 9-デカメチルペンタシロキサンなどのシロキサン化合物も挙げられる。

[0076] 上記一般式〔1〕中のXが、Si元素に結合する元素が炭素である1価の有機基であるシリル化剤としては、例えば、上述のアミノシランのアミノ基（-NH₂基）を、-C（S（=O）₂R⁷）₃（ここで、R⁷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1～8の1価の炭化水素基、及び、フッ素元素からなる群から選ばれる基である。例えば、（トリメチルシリル）トリス（トリフルオロメタンスルホニル）メチド等）に置き換えたものなどが挙げられる。

[0077] また、上記一般式〔1〕中のXが、Si元素と結合する元素がハロゲンである1価の有機基であるシリル化剤としては、例えば、上述のアミノシランのアミノ基（-NH₂基）を、クロロ基やブロモ基、ヨード基に置き換えたもの（例えば、クロロトリメチルシラン、ブロモトリメチルシラン等）などが挙げられる。

[0078] 上記シリル化剤として、環状シラザン化合物を含むことができる。

上記環状シラザン化合物としては、2, 2, 5, 5-テトラメチル-2, 5-ジシラ-1-アザシクロペンタン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-2, 6-ジシラ-1-アザシクロヘキサン等の環状ジシラザン化合物；2, 2, 4, 4, 6, 6-ヘキサメチルシクロトリシラザン、2, 4, 6-トリメ

チルー 2, 4, 6-トリビニルシクロトリシラザン等の環状トリシラザン化合物; 2, 2, 4, 4, 6, 6, 8, 8-オクタメチルシクロテトラシラザン等の環状テトラシラザン化合物; 等が挙げられる。

[0079] 上記表面処理剤組成物は、上記シリル化剤に加えて、シリル化剤の触媒として、後述の化合物 A、酸イミド化物、含窒素化合物、ケイ素原子を含まない含窒素複素環化合物、およびシリル化複素環化合物からなる群から選択される一種以上を含むことができる。ここで、触媒とは、上記の主面とシリル化剤との反応を促進したり、形成される表面処理剤層の撥水性能を高めたりするものであって、それ自身又は変性物が表面処理剤層の一部を構成してもよい。

[0080] 上記触媒の濃度は、上記表面処理剤組成物 100 質量%に対して、例えば、0.005 質量%以上 20 質量%以下でもよく、0.05 質量%以上 15 質量%以下でもよい。

[0081] 上記化合物 A の具体例としては、例えば、トリメチルシリルトリフルオロアセテート、トリメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、ジメチルシリルトリフルオロアセテート、ジメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、ブチルジメチルシリルトリフルオロアセテート、ブチルジメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、ヘキシルジメチルシリルトリフルオロアセテート、ヘキシルジメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、オクチルジメチルシリルトリフルオロアセテート、オクチルジメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、デシルジメチルシリルトリフルオロアセテート、及びデシルジメチルシリルトリフルオロメタンスルホネートが挙げられ、それらの中から選択される一種以上を含むことができる。これらを単独で用いても 2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

なお、上記の化合物 A は上述のシリル化剤に該当するものもあるが、触媒として用いる場合は、化合物 A 以外のその他のシリル化剤と併用することを意味する。

[0082] 上記化合物 A は、下記一般式 [2] で表されるケイ素化合物と、トリフル

オロ酢酸、無水トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、無水トリフルオロメタンスルホン酸からなる群から選択される一種以上の酢酸またはスルホン酸とを反応させて得られたものであってもよい。

この反応で消費されずに残存した余剰の下記一般式〔2〕で表されるケイ素化合物は、上記シリル化剤として、反応で得られた化合物Aとともに使用することができる。下記一般式〔2〕で表されるケイ素化合物は、上記酢酸またはスルホン酸に対して、例えば、モル比で0.2～100000モル倍、好ましくは0.5～50000モル倍、より好ましくは1～10000モル倍で反応させてもよい。

[0083] $R^2 \text{C}(\text{H})_d \text{Si}-X$ 〔2〕

[0084] 上記一般式〔2〕中、 $R^2 \text{C}(\text{H})_d \text{Si}-$ としては、 $(\text{CH}_3)_3 \text{Si}-$ 、 $(\text{CH}_3)_2(\text{H}) \text{Si}-$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)(\text{CH}_3)_2 \text{Si}-$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_{13})(\text{CH}_3)_2 \text{Si}-$ 、 $(\text{C}_8\text{H}_{17})(\text{CH}_3)_2 \text{Si}-$ 、 $(\text{C}_{10}\text{H}_{21})(\text{CH}_3)_2 \text{Si}-$ 等が挙げられる。また、Xは、上記一般式〔1〕と同様である。

[0085] また、上記化合物Aは、下記一般式〔3〕で表されるスルホン酸、該スルホン酸の無水物、該スルホン酸の塩、及び下記一般式〔4〕で表されるスルホン酸誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種でもよい。

$R^8-S(=O)_2OH$ 〔3〕

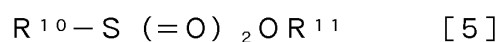
〔上記一般式〔3〕中、 R^8 は、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～8の1価の炭化水素基、及び、水酸基からなる群から選ばれる基である。〕

$R^{8'}-S(=O)_2O-Si(H)_{3-r}(R^9)_r$ 〔4〕

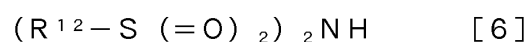
〔上記一般式〔4〕中、 $R^{8'}$ は、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～8の1価の炭化水素基であり、 R^9 は、それぞれ互いに独立して、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～18の1価の炭化水素基から選ばれる少なくとも1つの基であり、 r は、1～3の整数である。〕

[0086] また、上記化合物Aは、下記一般式〔5〕で表されるスルホン酸エステル

、下記一般式〔6〕及び〔7〕で表されるスルホンイミド、下記一般式〔8〕及び〔9〕で表されるスルホンイミド誘導体、下記一般式〔10〕で表されるスルホンメチド、及び下記一般式〔11〕で表されるスルホンメチド誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種でもよい。

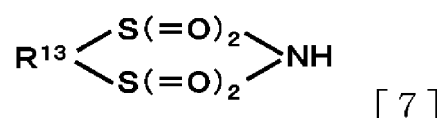


〔上記一般式〔5〕中、 R^{10} は、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～8の1価の炭化水素基、及び、フッ素元素からなる群から選ばれる基であり、 R^{11} は、炭素数が1～18の1価のアルキル基である。〕

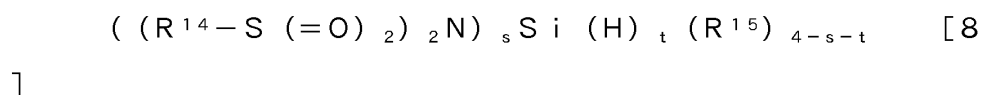


〔上記一般式〔6〕中、 R^{12} は、それぞれ互いに独立して、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～8の1価の炭化水素基、及び、フッ素元素からなる群から選ばれる基である。〕

〔化3〕

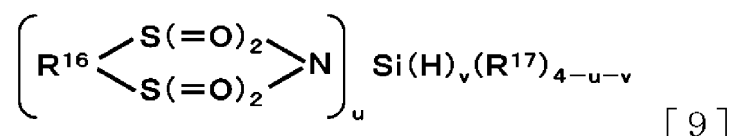


〔上記一般式〔7〕中、 R^{13} は、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～8の2価の炭化水素基である。〕

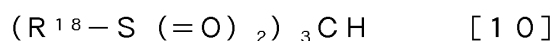


〔上記一般式〔8〕中、 R^{14} は、それぞれ互いに独立して、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～8の1価の炭化水素基、及び、フッ素元素からなる群から選ばれる基であり、 R^{15} は、それぞれ互いに独立して、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～18の1価の炭化水素基であり、 s は、1～3の整数、 t は0～2の整数であり、 s と t の合計は3以下である。〕

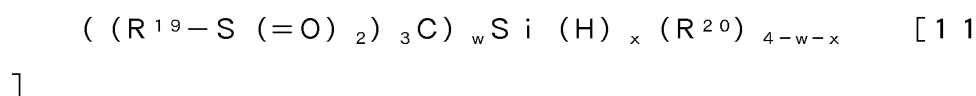
[化4]



[上記一般式 [9] 中、 R^{16} 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1～8の2価の炭化水素基であり、 R^{17} 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価の炭化水素基であり、 u は、1～3の整数、 v は0～2の整数であり、 u と v の合計は3以下である。]



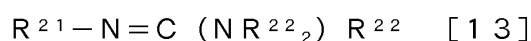
[上記一般式 [10] 中、 R^{18} は、それぞれ互いに独立して、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～8の1価の炭化水素基、及び、フッ素元素からなる群から選ばれる基である。]



[上記一般式 [11] 中、 R^{19} 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1～8の1価の炭化水素基、及び、フッ素元素からなる群から選ばれる基であり、 R^{20} 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価の炭化水素基であり、 w は、1～3の整数、 x は0～2の整数であり、 w と x の合計は3以下である。]

[0087] また、上記酸イミド化物としては、例えば、カルボン酸、リン酸等の酸をイミド化した化学構造を有する化合物が挙げられる。

[0088] また、上記の含窒素化合物としては、下記一般式 [12] 及び [13] で表される化合物のうち少なくとも1種が挙げられる。

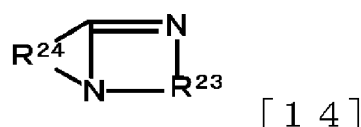


[上記一般式 [12]、[13] 中、 R^{21} は、水素基、 $-C\equiv N$ 基、 $-NO_2$ 基、アルキルシリル基、及び、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭化水素基から選択され、上記炭化水素基は酸素原子及び／又は窒素原子を有していてもよいが、窒素原子を含む場合は、非環状構造を取るものとする。 R^{22} は、それぞれ互いに独立して、水素基、 $-C\equiv N$ 基、 $-NO_2$ 基、及び、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭化水素基から選択され、上記炭化水素基は酸素原子及び／又は窒素原子を有していてもよいが、窒素原子を含む場合は、非環状構造を取るものとする。]

また、上記の含窒素化合物としては、例えば、グアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、2-tert-ブチル-1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、1, 3-ジフェニルグアニジン、1, 2, 3-トリフェニルグアニジン、N, N'-ジフェニルホルムアミジン、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルアミジン等が挙げられる。

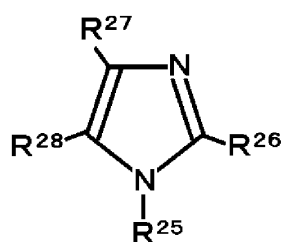
[0089] また、上記のケイ素原子を含まない含窒素複素環化合物、およびシリル化複素環化合物としては、下記一般式 [14] 及び [15] で表される化合物のうち少なくとも1種が挙げられる。

[化5]



[上記一般式 [14] 中、 R^{23} 及び R^{24} は、それぞれ独立に、炭素元素及び／又は窒素元素と、水素元素とからなる2価の有機基であり、炭素数と窒素数の合計は1～9であり、2以上の場合は環を構成しない炭素元素が存在してもよい。]

[化6]



[1 5]

[上記一般式 [1 5] 中、R²⁵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1～6のアルキル基、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のアルキル基を持つトリアルキルシリル基、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2～6のアルケニル基、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1～6のアルコキシ基、アミノ基、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1～6のアルキル基を持つアルキルアミノ基、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1～6のアルキル基を持つジアルキルアミノ基、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1～6のアミノアルキル基、ニトロ基、シアノ基、フェニル基、ベンジル基、又は、ハロゲン基であり、R²⁶、R²⁷及びR²⁸は、それぞれ独立に、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1～6のアルキル基、又は、水素基である。

]

[0090] また、上記のケイ素原子を含まない含窒素複素環化合物は、環中に、酸素原子、硫黄原子等の窒素原子以外のヘテロ原子を含んでもよく、芳香性を有してもよく、2以上の複数の環が単結合、又は2価以上の多価の連結基により結合した化合物でもよい。また、置換基を有していてもよい。

上記のケイ素原子を含まない含窒素複素環化合物としては、例えば、ピリジン、ピリダジン、ピラジン、ピリミジン、トリアジン、テトラジン、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール、テトラゾール、オキサゾ

ール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、キノリン、イソキノリン、シンノリン、フタラジン、キノキサリン、キナゾリン、インドール、インダゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾイソチアゾール、ベンゾオキサジアゾール、ベンゾチアジアゾール、サッカリン、ピロリジン、及びピペリジン等が挙げられる。

[0091] また、上記のシリル化複素環化合物は、シリル化イミダゾール化合物、シリル化トリアゾール化合物が挙げられる。シリル化複素環化合物の一例としては、モノメチルシリルイミダゾール、ジメチルシリルイミダゾール、トリメチルシリルイミダゾール、モノメチルシリルトリアゾール、ジメチルシリルトリアゾール、トリメチルシリルトリアゾール等が挙げられる。

なお、上記のシリル化複素環化合物は上述のシリル化剤に該当するものもあるが、触媒として用いる場合は、シリル化複素環化合物以外のその他のシリル化剤と併用することを意味する。

[0092] 上記表面処理剤組成物中において、上記シリル化剤の濃度、または上記シリル化剤および上記触媒の合計濃度は、上記表面処理剤組成物 100 質量% に対して、例えば、0.01 質量%~100 質量%でもよく、好ましくは 0.1 質量%~50 質量%でもよく、より好ましくは 0.5 質量%~30 質量%でもよい。

[0093] 表面処理剤組成物は、溶媒を含むことができる。

[0094] 上記溶媒は、上記シリル化剤を溶解するものであれば特に限定されない。溶媒としては、例えば、炭化水素類、エステル類、エーテル類、ケトン類、ハロゲン元素含有溶媒、スルホキッド系溶媒、アルコール類、カーボネート系溶媒、多価アルコールの誘導体、窒素元素含有溶媒、シリコン溶媒、チオール類などの有機溶媒が用いられる。この中でも、炭化水素類、エステル類、エーテル類、ハロゲン元素含有溶媒、スルホキッド系溶媒、多価アルコールの誘導体のうち OH 基を持たないものが好ましい。

これらを単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0095] 上記炭化水素類の例としては、直鎖状、分岐鎖状、又は環状の炭化水素系溶媒、芳香族炭化水素系溶媒、テルペン系溶媒等があり、*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（例えば、イソドデカン、イソセタンなど）、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、キシレン、（オルト、メタ、又はパラ）ジエチルベンゼン、1, 3, 5-トリメチルベンゼン、ナフタレン、メシチレン、*p*-メンタン、*o*-メンタン、*m*-メンタン、ジフェニルメタン、リモネン、 α -テルピネン、 β -テルピネン、 γ -テルピネン、ボルナン、ノルボルナン、ピナン、 α -ピネン、 β -ピネン、カラン、ロンギホレン、アビエタン、テルペン系溶媒などがある。

[0096] 上記エステル類の例としては、酢酸エチル、酢酸*n*-プロピル、酢酸*i*-プロピル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*i*-ブチル、酢酸*n*-ペンチル、酢酸*i*-ペンチル、酢酸*n*-ヘキシル、酢酸*n*-ヘプチル、酢酸*n*-オクチル、ギ酸*n*-ペンチル、プロピオン酸*n*-ブチル、酪酸エチル、酪酸*n*-プロピル、酪酸*i*-プロピル、酪酸*n*-ブチル、*n*-オクタン酸メチル、デカン酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸*n*-プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソブタン酸エチル、アジピン酸ジメチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチルなどがある。

[0097] また上記エステル類として、ラクトン化合物などの環状エステル類を用いてもよい。ラクトン化合物の例としては、 β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -ヘキサノラクトン、 γ -ヘプタノラクトン、 γ -オクタノラクトン、 γ -ノナノラクトン、 γ -デカノラクトン、 γ -ウンデカノラクトン、 γ -ドデカノラクトン、 δ -バレロラクトン、

δ -ヘキサノラクトン、 δ -オクタノラクトン、 δ -ノナノラクトン、 δ -デカノラクトン、 δ -ウンデカノラクトン、 δ -ドデカノラクトン、 ε -ヘキサノラクトンなどがある。

[0098] 上記エーテル類の例としては、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プロピルエーテル、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、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、メチルシクロペンチルエーテル、ジフェニルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどがある。

[0099] 上記ケトン類の例としては、アセトン、アセチルアセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、シクロヘキサンノン、イソホロンなどがある。

[0100] 上記ハロゲン元素含有溶媒の例としては、パーフルオロオクタン、パーフルオロノナン、パーフルオロシクロペンタン、パーフルオロシクロヘキサン、ヘキサフルオロベンゼンなどのパーフルオロカーボン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン、オクタフルオロシクロペンタン、2, 3-ジハイドロデカフルオロペンタン、ゼオローラH（日本ゼオン製）などのハイドロフルオロカーボン、メチルパーフルオロプロピルエーテル、メチルパーフルオロイソブチルエーテル、メチルパーフルオロブチルエーテル、エチルパーフルオロイソブチルエーテル、メチルパーフルオロヘキシルエーテル、エチルパーフルオロヘキシルエーテル、アサヒクリンAE-3000（旭硝子製）、Novec HFE-7100、Novec HFE-7200、Novec 7300、Novec 7600（いずれも3M製）などのハイドロフルオロエーテル、テトラクロロメタンなどのクロロカーボン、クロロホルムなどのハイドロクロロカーボン、ジクロロジフルオロメタンなどのクロロフルオロカーボン、1, 1-ジクロロ

ー2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパン、1, 3-ジクロロ-1, 1, 2, 2, 3-ペンタフルオロプロパン、1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンなどのハイドロクロフルオロカーボン、パーフルオロエーテル、パーフルオロポリエーテルなどがある。

[0101] 上記スルホキシド系溶媒の例としては、ジメチルスルホキシドなどがある。

[0102] 上記カーボネート系溶媒の例としては、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネートなどがある。

[0103] 上記アルコール類の例としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブタノール、tert-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、2-メチル-2-ブタノール、3-メチル-2-ブタノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、3-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-1-ペンタノール、2-メチル-2-ペンタノール、3-メチル-2-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-メチル-3-ペンタノール、3-メチル-3-ペンタノール、2, 2-ジメチル-1-ブタノール、3, 3-ジメチル-1-ブタノール、3, 3-ジメチル-2-ブタノール、2-エチル-1-ブタノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、4-ヘプタノール、ベンジルアルコール、1-オクタノール、イソオクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、4-メチル-2-ペンタノールなどがある。

[0104] 上記多価アルコールの誘導体でOH基を持たないものの例としては、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチ

レングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジアセテート、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールジアセテート、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、テトラエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、テトラエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、テトラエチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルプロピルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールジアセテート、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジエチルエーテル、トリプロピレングリコール

ジブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコールジアセテート、テトラプロピレングリコールジメチルエーテル、テトラプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、テトラプロピレングリコールジアセテート、ブチレングリコールジメチルエーテル、ブチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ブチレングリコールジアセテート、グリセリントリアセテート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネートなどがある。

[0105] 上記窒素元素含有溶媒の例としては、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-プロピル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジイソプロピル-2-イミダゾリジノン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ピリジンなどがある。

[0106] 上記シリコーン溶媒の例としては、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、デカメチルテトラシロキサン、ドデカメチルペンタシロキサンなどがある。

[0107] 上記チオール類の例としては、1-ヘキサントチオール、2-メチル-1-ペンタントチオール、3-メチル-1-ペンタントチオール、4-メチル-1-ペンタントチオール、2, 2-ジメチル-1-ブタントチオール、3, 3-ジメチル-1-ブタントチオール、2-エチル-1-ブタントチオール、1-ヘプタントチオール、ベンジルチオール、1-オクタントチオール、2-エチル-1-ヘキサントチオール、1-ノナントチオール、1-デカントチオール、1-ウンデカントチオール、1-ドデカントチオール、1-トリデカントチオールなどがある。

[0108] 上記溶媒は、非プロトン性溶媒を含むことが好ましい。非プロトン性溶媒

の含有量は、上記溶媒 100 質量%中、例えば、80 質量%以上、好ましくは 90 質量%以上である。前記溶媒は非プロトン性溶媒であること、すなわち、溶媒は、溶媒 100 質量%中、100 質量%の含有量で非プロトン性溶媒を含むことがより好ましい。

[0109] 非プロトン性溶媒は、炭化水素、エステル、エーテル、ケトン、ハロゲン元素含有溶媒、スルホキシド、カーボネート溶媒、多価アルコールの誘導体、窒素元素含有溶媒、シリコン溶媒などがある。これらを単独で用いても 2 種以上を組み合わせて用いてもよい。

この中でも、多価アルコールの誘導体、炭化水素、およびエーテルからなる群から選ばれる一又は二以上を用いることが好ましい。

コストや溶解性の観点から、多価アルコールの誘導体（ただし、分子内に OH 基を持たないもの）が好ましく、例えば、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジアセテート、トリエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールジメチルエーテル、3-メトキシ-3-メチル-1-ブチルアセテート、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルプロピルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールジアセテートが好

ましい。また、プロピレンカーボネート、炭素数6～12の直鎖状若しくは分岐鎖状の炭化水素系溶媒、p-メンタン、ジフェニルメンタン、リモネン、テルピネン、ボルナン、ノルボルナン、ピナンなども好ましい。

[0110] シリル化剤及び溶媒を含む表面処理剤組成物の一例としては、例えば、シリル化剤が、ヘキサメチルジシラザン、ヘプタメチルジシラザン、N-(トリメチルシリル)ジメチルアミン、ビス(ジメチルアミノ)ジメチルシラン、ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド、N-メチル-N-トリメチルシリルトリフルオロアセトアミド、N-トリメチルシリルアセトアミド、N-トリメチルシリルイミダゾール、トリメチルシリルトリアゾール、ビストリメチルシリルスルフェート、2,2,5,5-テトラメチル-2,5-ジシラ-1-アザシクロペンタン、2,2,4,4,6,6-ヘキサメチルシクロトリシラザン、ヘキサメチルジシロキサン、トリメチルシリルトリフルオロアセテート、トリメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、トリメチルシリルベンゼンスルホネート、およびトリメチルシリルトルエンズルホネートからなる群から選択される一又は二以上を含み、溶媒が、プロピレンカーボネート、炭素数7～10の直鎖状の炭化水素系溶剤、メンタン、ピナン、γ-ブチロラクトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、および、3-メトキシ-3-メチル-1-ブチルアセテートからなる群から選択される一又は二以上を含むものを用いてもよい。

[0111] 表面処理剤組成物は、水を含有しないか、表面処理剤組成物100質量%中2質量%以下の含有量で水を含有してもよい。このように水を実質的に含まない表面処理剤組成物を用いることが可能である。

[0112] 上記表面処理剤組成物は、本発明の目的を阻害しない範囲で、上述した成分以外の他の成分を含むことができる。この他の成分としては、例えば、過酸化水素、オゾンなどの酸化剤、界面活性剤、BHTなどの酸化防止剤等が挙げられる。

[0113] 本実施形態の表面処理剤組成物は、上述の各成分を混合することで得られる。得られた混合液は、必要に応じて、吸着剤やフィルターなどを用いて、

精製されてもよい。また、各成分を予め蒸留で精製、吸着剤やフィルターなどを用いて精製してもよい。

- [0114] 以上、本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することができる。また、本発明は上述の実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的を達成できる範囲での変形、改良等は本発明に含まれる。

実施例

- [0115] 以下、本発明について実施例を参照して詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例の記載に何ら限定されるものではない。

- [0116] <表面処理剤組成物の製造>

(表面処理剤組成物 1)

N- (トリメチルシリル) ジメチルアミン (TMSDMA) とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) を液温 25℃で混合し、1 分間攪拌し、シリル化剤として TMSDMA を 1 質量%含む表面処理剤組成物 1 を調製した。後述の表面処理には調製後 30 分以内の表面処理剤組成物 1 を使用した。以降、「調製後 30 分以内」を「調製直後」と表記する。

- [0117] (表面処理剤組成物 2)

N- (トリメチルシリル) ジメチルアミン (TMSDMA) とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) を液温 25℃で混合し、1 分間攪拌した。さらに、トリフルオロ酢酸 (TFA) を添加して、TMSDMA と反応させることによって、化合物 A としてトリメチルシリルトリフルオロアセテート (TMS TFA) を 0.1 質量%、シリル化剤として TMSDMA を 1 質量%含む表面処理剤組成物 2 を調製した。後述の表面処理には調製直後の表面処理剤組成物 2 を使用した。

- [0118] (表面処理剤組成物 3)

TMSDMA をヘキサメチルジシラザン (HMD S) に置き換えた以外は、表面処理剤組成物 2 と同様の方法で調製を行って、表面処理剤組成物 3 を

調製した。後述の表面処理には調製直後の表面処理剤組成物 3 を使用した。

[0119] (表面処理剤組成物 4 ~ 37)

表 1 に記載の原料を用いた以外は、上記の表面処理剤組成物 1、2、又は 3 と同様の方法で調製を行って、表面処理剤組成物 4 ~ 37 を調製した。後述の表面処理には調製直後の表面処理剤組成物 4 ~ 37 を使用した。なお、表 1 中における略称とその化合物名を表 2 に示す。

[0120] <裏回り評価用基板の準備>

表面が平滑な熱酸化膜を有し、その周縁に存在し傾斜面(上ベベル)が形成されたベベル領域とを有する主面、及び主面の端部に主面に対して 90 度をなす端面を備える酸化シリコンウェハを準備した。

準備した酸化シリコンウェハを 1 質量%のフッ酸水溶液に室温で 10 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、最後に乾燥させて裏回り評価用基板を準備した。

[0121] <パターンが形成された基板の製造>

まず、断面視におけるアスペクト比が 2.2、パターン幅が 19 nm の略円柱状の凸部の複数を、90 nm のピッチ(凸部の幅及び凸部の隣接間隔の合計距離)で有する凸構造を表面に形成し、その外周部にパターンが形成されていない平滑な領域を有するシリコン基板を準備した。

準備した基板の表面に対して、UV/O₃照射によるドライ洗浄を行った。これによって、上記基板の表面は酸化され、酸化シリコンになった。以上より、パターンが形成された基板を準備した。

以下、凸構造を有する部分を「パターン形成領域」と表記する。

なお、上記の裏回り評価用基板の主面とパターンが形成された基板の主面とは材質が同じ(酸化シリコン)である。

[0122]

[表1]

表面 処理剤 組成物	原料		溶媒		シリル化剤		触媒	
	溶媒以外の成分		溶媒		シリル化剤		触媒	
	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%
1	TMSDMA	1.0	PGMEA	99.0	TMSDMA	1.0		
2	TMSDMA, TFA	1.1, 0.1	PGMEA	98.8	TMSDMA	1.0	TMSTFA	0.1
3	HMDs, TFA	1.1, 0.1	PGMEA	98.8	HMDs	1.0	TMSTFA	0.1
4	TMSTFA, TMS-TMG	5.6, 0.4	PGMEA	94.0	TMSTFA	5.6	TMS-TMG	0.4
5	TMSTFA, tBu-TMG	6.0, 0.4	テカ	93.6	TMSTFA	6.0	tBu-TMG	0.4
6	Me3SiOOCH3, メタスルホン酸	10.0, 0.5	DIAE	89.5	Me3SiOOCH3	10.0	メタスルホン酸	0.5
7	MeSi(OCH3)3, メタスルホン酸	10.0, 0.5	DIAE	89.5	MeSi(OCH3)3	10.0	メタスルホン酸	0.5
8	HSiMe2OC2H5, メタスルホン酸	10.0, 0.5	DIAE	89.5	HSiMe2OC2H5	10.0	メタスルホン酸	0.5
9	Me3SiOC6H13, CF3Si(=O)2O-Si(OH3)3	10.0, 0.5	テカ	89.5	Me3SiOC6H13	10.0	CF3Si(=O)2OSiMe3	0.5
10	Me3Si-OC6H13, エチルメチルタスルホン酸	10.0, 0.01	テカ	89.99	Me3SiOC6H13	10.0	エチルメチルタスルホン酸	0.01
11	Me3Si-OMe, エチルメチルタスルホン酸	10.0, 10.0	nPA	80.0	Me3SiOMe	10.0	エチルメチルタスルホン酸	10.0
12	C8H17SiMe2OMe, エチルメチルタスルホン酸	10.0, 0.5	DIAE	89.5	C8H17SiMe2OMe	10.0	エチルメチルタスルホン酸	0.5
13	ヘキサメチルジシロキサン, エチルメチルタスルホン酸	5.0, 1.5	テカ+PGMEA	50, 43.5	ヘキサメチルジシロキサン	5.0	エチルメチルタスルホン酸	1.5
14	DBTMDS, (CF3CO)2O	11.3, 9.2	テカ+TPGDME	69.5, 10.0	DBTMDS	10.0	BDMSFA	0.5
15	DOTMDS, (CF3CO)2O	13.1, 7.4	DIAE+TPGDME	69.5, 10.0	DOTMDS	10.0	ODMSFA	0.5
16	HMDs, (CF3CO)2O	9.2, 11.3	イボテカ	79.5	HMDs	0.5	TMSTFA	10.0
17	HMDs, (CF3CO)2O	1.0, 0.1	PGMEA	98.9	HMDs	0.9	TMSTFA	0.1
18	TMSDMA, (CF3CO)2O	2.7, 0.7	PGMEA	96.6	TMSDMA	2.3	TMSTFA	0.5
19	HMDs, TMS-Cl	1.0, 0.1	PGMEA	98.9	HMDs	1.0	TMS-Cl	0.1
20	((CF3CH2CH2)Me2Si)2NH, TMSTFA	1.0, 0.1	PGMEA	98.9	((CF3CH2CH2)Me2Si)2NH	1.0	TMSTFA	0.1
21	(PhMe2Si)2NH, TMSTFA	1.0, 0.1	PGMEA	98.9	(PhMe2Si)2NH	1.0	TMSTFA	0.1
22	TMSDEA, TMSTFA	1.0, 0.1	PGMEA	98.9	TMSDEA	1.0	TMSTFA	0.1
23	TMSDMA, TMSTFA	1.0, 0.1	PGMEA	98.9	TMSDMA	1.0	TMSTFA	0.1
24	HMDs, TMSTFA	10.0, 0.1	PGMEA	89.9	HMDs	10.0	TMSTFA	0.1
25	HMDs	10.0	PGMEA	90.0	HMDs	10.0		
26	TMDS	10.0	nPA	90.0	TMDS	10.0		
27	TMSDMA	10.0	PGMEA	90.0	TMSDMA	10.0		
28	TMSDMA	5.0	ジエチルエーテル	95.0	TMSDMA	5.0		
29	TMSDMA	0.1	テカ	99.9	TMSDMA	0.1		
30	HMDs, TMSIm, (CF3CO)2O	8.7, 0.2, 11.3	イボテカ	79.8	TMSIm	0.2	TMSTFA	10.0
31	TMSTFA, DBU	6.0, 0.4	PGMEA	93.6	TMSTFA	6.0	DBU	0.4
32	TMSTFA, Im, TMS-Cl	6.0, 0.2, 0.01	PGMEA	93.79	TMSTFA	6.0	Im, TMS-Cl	0.2, 0.01
33	TMSTFA, N-Melm	6.0, 0.2	PGMEA	93.8	TMSTFA	6.0	N-Melm	0.2
34	TMSIm, TMSTFA	1.0, 0.1	PGMEA	98.9	TMSIm	1.0	TMSTFA	0.1
35	TMS-TFA, DBN	5.6, 0.3	PGMEA	94.1	TMSTFA	5.6	DBN	0.3
36	BSFA, 2-Melm	3.9, 0.2	PGMEA	95.9	BSFA	3.9	2-Melm	0.2
37	TMSTFA, TMS7Si, N-Melm	10.0, 9.9, 0.1	PGMEA	80.0	TMSTFA, TMS7Si	10.0, 9.9	N-Melm	0.1

[0123]

[表2]

略称	化学名
TMSTFA	トリフルオロ酢酸トリメチルシリルエステル
TMS-TMG	N-(トリメチルシリル)-テトラメチルグアニジン
MSTFA	N-メチル-N-トリメチルシリルトリフルオロアセトアミド
tBu-TMG	N-(tert-ブチル)-ジメチルグアニジン
DBTMDS	1,3-ジ-n-ブチル-1,1,3,3-テトラメチルシラザン
DOTMDS	1,3-ジ-n-オクチル-1,1,3,3-テトラメチルシラザン
HMDS	1,1,1,3,3,3-ヘキサメチルシラザン
TMSDMA	N-(トリメチルシリル)-ジメチルアミン
TMS-Cl	クロロトリメチルシラン
TMSDEA	N-(トリメチルシリル)-ジエチルアミン
TMDS	1,1,3,3-テトラメチルシラザン
TMSIm	N-(トリメチルシリル)-イミダゾール
DBU	1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン
Im	イミダゾール
N-MeIm	N-メチルイミダゾール
DBN	1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン
BSTFA	N,O-ビス(トリフルオロメチル)トリフルオロアセトアミド
2-MeIm	2-メチルイミダゾール
TMSAmit	N-(トリメチルシリル)-トリフルオロアセトアミド
PGMEA	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート
DAE	ジイソアミルエーテル
nPA	n-プロパノール
TPGDME	トリプロピレングリコールジメチルエーテル
BDMSTFA	トリフルオロ酢酸n-ブチルジメチルシリル
ODMSTFA	トリフルオロ酢酸n-オクチルジメチルシリル

表中、Meはメチル基(-CH₃)を表す。

[0124] <基板の表面処理>

[実施例 1-1 ~ 1-37、比較例 1-1]

上記の基板をスピコーターに設置して、200 rpmの速度で基板を回転させながら、IPA、表1に記載の表面処理剤組成物、IPAの順で200 cc/minの速度で吐出した。吐出停止後も回転を継続してIPAを振り切ることを試みた。

なお、比較例 1-1 では、上記の表面処理剤組成物の吐出をせず、それ以外は実施例 1-1 ~ 1-37 と同様の処理を施した。

[0125] [実施例W-1 ~ W-37、比較例 2]

上記の基板をスピコーターに設置して、200 rpmの速度で基板を回転させながら、IPA、表1に記載の表面処理剤組成物、水の順で200 cc/minの速度で吐出した。吐出停止後も回転を継続して水を振り切ることを試みた。

なお、比較例W-1 では、上記の表面処理剤組成物の吐出をせず、それ以外は実施例W-1 ~ W-37 と同様の処理を施した。

[0126] ＜IPAの裏回り、水の裏回り、IPA後退角、水後退角、IPA接触角、水接触角の評価＞

上記「基板の表面処理」で得られた裏回り評価用基板をスピコーターから取出して、基板の端面からの裏回りの距離を測定した。測定は等間隔に8か所で行って平均値を算出した。裏回り距離の平均値を表3及び4に示す。

さらに、上記基板を乾燥させた後、室温25度で、接触角計にセットし、水平台上に載せた状態で、約3 μ LのIPAを滴下し、当該IPA液滴が自然乾燥して液滴サイズが小さくなっているときの接触角（IPA滴下後60秒後の接触角（°））をIPA後退角として測定した。IPA後退角を表3及び4に示す。

また、上記基板を乾燥させた後、室温25度で、接触角計にセットし、水平台上に載せた状態で、30 μ Lの純水を滴下し、その後6 μ L/秒の速度で純水を吸引して、液滴サイズを減少させた。この最中の液滴の接触角を連続的に測定し、接触角が変化せずに液滴サイズが小さくなるときの接触角を水後退角として測定した。水後退角を表3及び4に示す。

[0127] また、IPA後退角を測定した基板を用いて、乾燥後の上記基板を接触角計にセットし、水平台上に載せた状態で、約1 μ LのIPAを滴下して、5秒後の液滴状態を観察して、このときの接触角（°）を、IPA接触角として測定した。IPA接触角を表3及び4に示す。

また、水後退角を測定した基板を用いて、乾燥後の上記基板を接触角計にセットし、水平台上に載せた状態で、約1 μ Lの純水を滴下して、5秒後の液滴状態を観察して、このときの接触角（°）を、水接触角として測定した。水接触角を表3及び4に示す。

[0128] ＜パターン倒れ率の評価＞

上記パターンが形成された基板に対する「基板の表面処理」において、最後のIPAの吐出後に、N₂を基板に吐出しながら基板を乾燥させた。上記基板のパターン形成領域において、凸部が500本～600本視野に入るような倍率で電子顕微鏡（SEM、株式会社日立ハイテクノロジーズ製SU80

10)で観察して倒れの生じた凸部の本数を計数した。全凸部に対する倒れの生じた凸部の割合をパターン倒れ率(%)として表3及び4に示す。

[0129] [表3]

	表面処理剤 組成物	評価結果			
		IPA後退角[°]	IPAの裏回り[mm]	IPA接触角[°]	パターン倒れ率[%]
実施例I-1	1	9	9	4	6
実施例I-2	2	11	9	5	5
実施例I-3	3	10	9	4	5
実施例I-4	4	10	9	5	5
実施例I-5	5	9	9	4	5
実施例I-6	6	9	9	4	6
実施例I-7	7	7	11	2	8
実施例I-8	8	9	9	4	5
実施例I-9	9	10	9	5	5
実施例I-10	10	9	9	4	5
実施例I-11	11	8	9	3	7
実施例I-12	12	7	11	2	21
実施例I-13	13	10	9	5	5
実施例I-14	14	9	9	6	13
実施例I-15	15	8	9	6	13
実施例I-16	16	10	9	5	5
実施例I-17	17	9	9	4	5
実施例I-18	18	10	9	5	5
実施例I-19	19	9	9	4	6
実施例I-20	20	9	9	4	8
実施例I-21	21	8	9	5	5
実施例I-22	22	9	9	4	5
実施例I-23	23	9	9	4	5
実施例I-24	24	10	9	5	5
実施例I-25	25	7	11	2	9
実施例I-26	26	8	9	3	7
実施例I-27	27	9	9	4	5
実施例I-28	28	9	9	4	5
実施例I-29	29	8	9	3	11
実施例I-30	30	10	9	5	5
実施例I-31	31	10	9	5	5
実施例I-32	32	10	9	5	5
実施例I-33	33	10	9	5	5
実施例I-34	34	9	9	4	5
実施例I-35	35	11	9	6	5
実施例I-36	36	7	11	2	9
実施例I-37	37	10	9	5	5
比較例I-1	表面処理無し	<1	14	<1	100

[0130]

[表4]

	表面処理剤 組成物	評価結果			
		水後退角[°]	水の裏回り[mm]	水接触角[°]	ハタン倒れ率[%]
実施例W-1	1	70	8	75	6
実施例W-2	2	82	5	87	5
実施例W-3	3	80	6	85	5
実施例W-4	4	88	5	93	5
実施例W-5	5	79	6	84	5
実施例W-6	6	71	8	76	6
実施例W-7	7	55	8	60	8
実施例W-8	8	72	8	80	5
実施例W-9	9	87	5	92	5
実施例W-10	10	79	6	84	5
実施例W-11	11	67	8	72	7
実施例W-12	12	50	9	60	21
実施例W-13	13	83	6	88	5
実施例W-14	14	88	5	100	13
実施例W-15	15	81	6	104	13
実施例W-16	16	85	6	90	5
実施例W-17	17	77	6	82	5
実施例W-18	18	87	5	92	5
実施例W-19	19	73	8	78	6
実施例W-20	20	79	6	84	8
実施例W-21	21	79	6	86	5
実施例W-22	22	79	6	84	5
実施例W-23	23	77	6	82	5
実施例W-24	24	83	6	88	5
実施例W-25	25	51	9	56	9
実施例W-26	26	66	8	71	7
実施例W-27	27	75	6	80	5
実施例W-28	28	74	8	79	5
実施例W-29	29	66	8	71	11
実施例W-30	30	88	5	93	5
実施例W-31	31	88	5	93	5
実施例W-32	32	88	5	93	5
実施例W-33	33	89	5	94	5
実施例W-34	34	77	6	82	5
実施例W-35	35	91	5	96	5
実施例W-36	36	52	9	57	9
実施例W-37	37	83	6	88	5
比較例W-1	表面処理無し	<1	13	<1	100

[0131] 表3及び4に示すように、表面処理剤組成物1～37を用いた実施例I-1～I-37、実施例W-1～W-37では所定値以上のIPA後退角及び所定値以上の水後退角を示した。そして、表3及び4に示すように、リンス溶液の裏回りは、表面処理剤組成物で処理しなかった比較例I-1、比較例W-1よりも軽減できた。

[0132] また、表3及び4に示すように、表面処理剤組成物1～37を用いた実施例I-1～I-37、実施例W-1～W-37では、所定値以上のIPA接触角及び所定値以上の水接触角を発現できており、表3及び4に示すように、比較例I-1、比較例W-1と比べて、良好なパターン倒れ抑制効果を示した。

[0133] この出願は、2020年5月21日に出願された日本出願特願2020-089228号および2020年5月21日に出願された日本出願特願2020-089232号を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

符号の説明

- [0134] 10 基板
12 主面
14 切欠部
16 裏面
20 凹凸構造
22 凸部
24 凹部
30 パターン形成領域
32 パターン非形成領域
50 ベベル領域
51 トップエッジ
52 上ベベル
53 フロントショルダー
54 端面
55 下ベベル
60 表面処理剤組成物
70 表面処理剤層