

明 細 書

発明の名称：ベベル部処理剤組成物およびウェハの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ベベル部処理剤組成物およびウェハの製造方法に関する。

背景技術

[0002] これまで半導体ウェハのベベル部における洗浄技術において、様々な検討がなされてきた。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、薬液ノズルから半導体ウェハの表面に薬液を吐出し、回転の遠心力によってベベル部の外側まで洗浄用薬液を広げることにより、ベベル部の表面を洗浄する方法が記載されている（特許文献1の段落0025、図3）。

また、半導体製造の各工程において、半導体ウェハのデバイス面以外の部分であるウェハ裏面、ベベル部（ウェハエッジ部及び周辺部）の表面に金属汚染などが発生することが知られている（特許文献2の段落0004）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2009-218249号公報

特許文献2：特開2005-340554号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明者が検討した結果、特許文献1に記載の薬液において、異物の付着防止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] 半導体ウェハ上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部に金属パーティクルなどの異物が付着することが知られている。ベベル部の表面に付着した異物が、半導体ウェハの搬送、保管、処理等の各種工程において、自身または他の半導体ウェハ上の素子形成

領域中に拡散すると、半導体チップのデバイス特性が低下する恐れがある。

上述のとおり、ベベル部の表面の異物を洗浄用薬液で洗浄する方法が採用されている。しかしながら、洗浄した後のベベル部の表面に異物が再付着する恐れがある。

[0006] そこで、本発明者は、ベベル部表面を改質することで異物の付着性を制御できると考え、ベベル部表面における改質工程に着眼し、かかる改質工程に適した薬液、すなわち、ベベル部処理剤組成物について検討を進めた。

[0007] 鋭意検討した結果、ベベル部表面における異物の付着性について、ベベル部処理剤組成物で処理した後の臨界表面張力を指針とすることで適切に制御できることを見出した。

また、ベベル部表面において、シリコン酸化膜やシリコン窒化膜などの複数種の絶縁膜が積層されていることが一般的であり、異種材料が混在した状態の膜が露出していることが知られている。こうした事情を踏まえて検討した結果、異なる材料の膜に対する2つの臨界表面張力を指針として用いることで、ベベル部表面における異物付着性を安定的に評価できることが分かった。

[0008] このような知見に基づきさらに鋭意研究したところ、シリコン酸化膜に対する臨界表面張力 Y とシリコン窒化膜に対する臨界表面張力 Z との比を指標として用い、かかる指標「 Y/Z 」を適切に制御したベベル部処理剤組成物を用いて改質することで、ベベル部表面における金属パーティクル等の異物の付着防止能が改善されることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] 本発明によれば、

ウェハのベベル部を処理するために用いる、シリル化剤を含有するベベル部処理剤組成物であって、

下記の手順(1)～(4)で測定される表面改質指標 Y と表面改質指標 Z とが、

$$0.5 \leq Y/Z \leq 1.0$$

を満たす、ベベル部処理剤組成物が提供される。

(手順)

(1) 表面に厚さ $1\ \mu\text{m}$ のシリコン酸化膜 (SiO_2 膜) を有する基板を当該ベベル部処理剤組成物により処理する。処理条件は、前記基板を、室温で 1 質量% のフッ酸水溶液に 10 分浸漬し、次いで、純水に 1 分、2-プロパノール (IPA) に 1 分浸漬し、次いで、当該ベベル部処理剤組成物に 25°C で 1 分浸漬し、次いで、IPA に 1 分浸漬し、最後に、前記基板を IPA から取出し、エアーを吹き付けて、前記基板の表面の IPA を除去する。

(2) (1) 処理後のシリコン酸化膜の臨界表面張力を、水と IPA との混合比率が異なる複数の測定用液体を用い Zisman プロット法により求める。得られた臨界表面張力の値 (mN/m) を「表面改質指標 Y」とする。

(3) 表面に厚さ $50\ \text{nm}$ のシリコン窒化膜 (SiN 膜) を有する基板を当該ベベル部処理剤組成物により処理する。処理条件は、前記基板を、室温で 1 質量% のフッ酸水溶液に 10 分浸漬し、次いで、純水に 1 分、IPA に 1 分浸漬し、次いで、当該ベベル部処理剤組成物に 25°C で 1 分浸漬し、次いで、IPA に 1 分浸漬し、最後に、前記基板を IPA から取出し、エアーを吹き付けて、前記基板の表面の IPA を除去する。

(4) (3) 処理後のシリコン窒化膜の臨界表面張力を、水と IPA との混合比率が異なる複数の測定用液体を用い Zisman プロット法により求める。得られた臨界表面張力の値 (mN/m) を「表面改質指標 Z」とする。

[0010] また本発明によれば、

ウェハの表面改質工程と、

ウェハの加工工程と、を含む、ウェハの製造方法であって、

前記表面改質工程において、上記のベベル部処理剤組成物を用いる、ウェハの製造方法が提供される。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、異物の付着防止性に優れたベベル部処理剤組成物、それを用いたウェハの製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本実施形態に係るウェハのベベル部の構成を模式的に示す断面図である。

。

[図2]Zismanプロット法の概要を説明するための図である。

[図3]実施例1のSEM画像を示す図である。

[図4]実施例2のSEM画像を示す図である。

[図5]比較例1のSEM画像を示す図である。

[図6]比較例2のSEM画像を示す図である。

[図7]実施例1のSEM画像を示す図である。

[図8]実施例2のSEM画像を示す図である。

[図9]比較例1のSEM画像を示す図である。

[図10]比較例2のSEM画像を示す図である。

発明を実施するための形態

[0013] 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。尚、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。

[0014] 本実施形態のベベル部処理剤組成物の概要を説明する。

本実施形態のベベル部処理剤組成物は、ウェハのベベル部を処理するために用いる表面改質剤である。当該ベベル部処理剤組成物は、シリル化剤を含有するものであり、下記の手順(1)～(4)で測定される表面改質指標Yと表面改質指標Zとで表される「Y/Z」が下記の式(1)を満たすという特性を有するものである。

$$0.5 \leq Y/Z \leq 1.0 \quad \cdots (1)$$

[0015] (手順)

(1) 表面に厚さ1 μ mのシリコン酸化膜(熱酸化膜)を有する基板を当該ベベル部処理剤組成物により処理する。処理条件は、前記基板を、室温で1質量%のフッ酸水溶液に10分浸漬し、次いで、純水に1分、2-プロパノール(iPA)に1分浸漬し、次いで、当該ベベル部処理剤組成物に25℃で1分浸漬し、次いで、iPAに1分浸漬し、最後に、前記基板をiPAか

ら取出し、エアーを吹き付けて、前記基板の表面の i P A を除去する。

(2) (1) 処理後のシリコン酸化膜の臨界表面張力を、水と i P A との混合比率が異なる複数の測定用液体を用い Z i s m a n プロット法により求める。得られた臨界表面張力の値 (m N / m) を「表面改質指標 Y」とする。

(3) 表面に厚さ 5 0 n m のシリコン窒化膜 (L P - C V D 膜) を有する基板を当該ベベル部処理剤組成物により処理する。処理条件は、前記基板を、室温で 1 質量% のフッ酸水溶液に 1 0 分浸漬し、次いで、純水に 1 分、i P A に 1 分浸漬し、次いで、当該ベベル部処理剤組成物に 2 5 ° C で 1 分浸漬し、次いで、i P A に 1 分浸漬し、最後に、前記基板を i P A から取出し、エアーを吹き付けて、前記基板の表面の i P A を除去する。

(4) (3) 処理後のシリコン窒化膜の臨界表面張力を、水と i P A との混合比率が異なる複数の測定用液体を用い Z i s m a n プロット法により求める。得られた臨界表面張力の値 (m N / m) を「表面改質指標 Z」とする。

[0016] 図 1 は、ウェハ 1 0 0 のベベル部 3 0 の構成を模式的に示す断面図である。

本実施形態のウェハ 1 0 0 の一例は、素子形成領域 1 0 の外側に形成されたベベル部 3 0 を有し得る。ベベル部 3 0 は、傾斜面で構成された上ベベル部 4 0 および下ベベル部 6 0、エッジの端面で構成されたエッジ部 5 0 を有する。

[0017] 図 1 に示すように、ベベル部 3 0 における上ベベル部 4 0 表面上やエッジ部 5 0 の表面上に、素子形成領域 1 0 中に半導体素子を構成する膜の成膜過程において、シリコン酸化膜やシリコン窒化膜などの絶縁膜 1 1 0 が形成され得る。絶縁膜 1 1 0 は、複数の異種材料が混在した状態でベベル部 3 0 の表面上に露出する異種膜となる。そして、ベベル部 3 0 における絶縁膜 1 1 0 上には、ウェハ 1 0 0 の各種の工程において、金属粒子や無機粒子などの異物 (パーティクル) が付着することがある。

[0018] 本発明者の知見によれば、ベベル部 3 0 表面における異物の付着性について、ベベル部処理剤組成物で処理した後の臨界表面張力を指針とすることで

適切に制御できることを見出した。

さらには、ベベル部30の表面に露出する異種膜の代表例であるシリコン酸化膜と、シリコン窒化膜との各々に対する臨界面張力の比を指針として用いることで、ベベル部30における異物付着性を安定的に評価できることが分かった。

[0019] さらに、本発明者は、Zismanプロット法を用いた臨界面張力の測定方法について検討を進めた。その結果、Zismanプロット法の条件において、測定用液体として、水とIPAとの混合比率が異なる複数の液体を用いることで、シリコン酸化膜およびシリコン窒化膜における臨界面張力を適切に評価できることが判明した。

[0020] 上記測定用液体としては、水とIPAとの混合比率が、質量比で100:0、99:1、95:5、87:13、80:20、66:34、60:40、50:50、40:60、30:70、20:80、10:90、5:95、3:97、0:100である液体から選んだ2種以上を用いることができる。2種あるいは3種以上の測定用液体を適切に選択することで、Zismanプロットから臨界面張力を算出することが可能になることが分かった。

[0021] このような知見に基づきさらに鋭意研究したところ、上記Zismanプロット法で求めたシリコン酸化膜に対する臨界面張力を「表面改質指標Y」とし、Zismanプロット法で求めたシリコン窒化膜に対する臨界面張力を「表面改質指標Z」としたとき、「Y/Z」を指標に採用し、かかる指標を適切な数値範囲内に制御したベベル部処理剤組成物を用いてベベル部30の表面を改質することで、異物の付着防止能が改善されることが見出された。

[0022] 詳細なメカニズムは定かでないが、指標「Y/Z」を適切に制御されたベベル部処理剤組成物は、ベベル部30の表面に形成された絶縁膜110等の膜に材料のバラツキが生じたとしても、これらの異種混合膜に対して、表面改質能を安定的に発揮することができるため、ベベル部30における異物の

付着防止性を高められる、と考えられる。

[0023] 本実施形態のベベル部処理剤組成物は、ベベル部30の表面における異物の付着を抑制できるため、ベベル部30の表面における改質工程に好適に用いることができる。本実施形態のベベル部処理剤組成物でベベル部30を処理することにより、半導体製造プロセスにおいて、ベベル部由来の異物に起因する汚染を抑制できるため、半導体素子の製造安定性や製造歩留まりを向上させることが可能である。また、デバイス特性に優れた半導体素子を実現することができる。

[0024] 本実施形態のベベル部処理剤組成物の特性を説明する。

上記ベベル部処理剤組成物は、手順(1)～(4)で測定される表面改質指標Yと表面改質指標Zとで表される「Y/Z」が下記の式(1)を満たすという特性を有するものである。

$$0.5 \leq Y/Z \leq 1.0 \quad \cdots (1)$$

[0025] 上記Y/Zの下限値は、例えば、0.50以上、好ましくは0.60以上、より好ましくは0.70以上である。これにより、表面改質能を安定的に発揮できる。一方、上記Y/Zの上限値は、例えば、1.00以下、好ましくは0.98以下、より好ましくは0.95以下である。これにより、異物の付着防止能を高めることができる。

[0026] 上記ベベル部処理剤組成物は、 $15 \text{ mN/m} \leq Y \leq 26 \text{ mN/m}$ を満たすという特性を有することができる。

上記表面改質指標Yとしては、例えば、 $15 \text{ mN/m} \sim 26 \text{ mN/m}$ 、好ましくは $20 \text{ mN/m} \sim 25 \text{ mN/m}$ 、より好ましくは $20 \text{ mN/m} \sim 24 \text{ mN/m}$ である。表面改質指標Yを上記数値範囲内とすることで、ウェハ100としてシリコンウェハを用いた場合、例えば自然酸化膜が形成されたベベル部表面において、異物の付着防止能を高めることができる。

[0027] 本実施形態では、たとえばベベル部処理剤組成物に含まれる各成分の種類や配合量、ベベル部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Y/ZおよびYを制御することが可能である。これらの中でも、た

例えば、原料を混合してベベル部処理剤組成物を調製後に当該組成物を速やかに使用すること、ベベル部処理剤組成物中のシリル化剤の濃度や液温を適切に調整すること等が、上記Ｙ／ＺおよびＹを所望の数値範囲とするための要素として挙げられる。

[0028] 本実施形態のベベル部処理剤組成物を用いたウェハの製造方法を説明する。

本実施形態のウェハの製造方法は、ウェハの表面改質工程と、ウェハの加工工程と、を含むものである。そして、当該表面改質工程において、本実施形態のベベル部処理剤組成物を用いるものである。

[0029] 本実施形態のベベル部処理剤組成物は、図１に示すように、ウェハ１００のベベル部３０の表面における異物付着防止能を高めることができる。このようにベベル部３０の表面を改質することで、半導体製造プロセスにおいて、ベベル部３０の異物汚染を抑制できるとともに、ベベル部３０に付着した異物に起因する２次汚染を抑制できる。このため、半導体素子の製造安定性や製造歩留まりを向上させることが可能である。

[0030] ウェハ１００として、例えば、シリコンウェハ、ＳｉＣウェハ、サファイアウェハ、化合物半導体ウェハなどが挙げられる。

ウェハ１００は、半導体素子が形成される素子形成領域１０と、素子形成領域１０の外側に設けられたダイシングのための周辺カット領域２０と、周辺カット領域２０の外側に設けられたベベル部３０と、を有し得る。

[0031] ウェハ１００の加工工程としては、素子形成領域１０内に凹凸形状の微細パターンを形成する工程、ウェハ１００をダイシングまたは研削する工程、絶縁膜１１０や金属膜１２０等の各種膜の成膜工程、ウェハ１００の洗浄工程等の各種の半導体素子の形成工程が挙げられる。

[0032] 上記ウェハ１００の表面改質工程において、本実施形態のベベル部処理剤組成物をベベル部３０に塗布することができれば、塗布方法は特に限定されない。

上記ウェハ１００の表面改質工程は、加工工程の前後、加工工程中の複数

の各工程の間に行ってもよい。表面改質工程は、1回または2回以上実施してもよい。この中でも、加工工程中の合間に表面改質工程を行うことで、以後の加工工程において、ベベル部30の汚染やベベル部30からの二次汚染を抑制できることが期待される。

[0033] 次に、本実施形態のベベル部処理剤組成物の成分について説明する。

[0034] 本実施形態のベベル部処理剤組成物は、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、下記の一般式[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。

[0035] $R^1_a Si(H)_b X_{4-a-b}$ [1]

[0036] 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。

[0037] 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。

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。また、上記 R^1 には不飽和結合や芳香環が含まれていてもよい。

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]

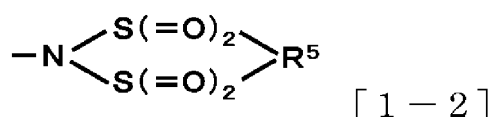
— 1]

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。

[0038] 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、 $-NHC(=O)CF_3$ 、 $-N(CH_3)C(=O)CH_3$ 、 $-N(CH_3)C(=O)CF_3$ 、 $-N=C(CH_3)OSi(CH_3)_3$ 、 $-N=C(CF_3)OSi(CH_3)_3$ 、 $-NHC(=O)-OSi(CH_3)_3$ 、 $-NHC(=O)-NH-Si(CH_3)_3$ 、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、 $-NH-C(=O)-Si(CH_3)_3$ 、 $-N(H)_{2-g}(Si(H)_hR^{3}_{3-h})_g$ (R^3 は、一部または全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～18の1価の炭化水素基、 g は1または2、 h は0～2の整数)、 $-N(S(=O)_2R^4)_2$ (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。)、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

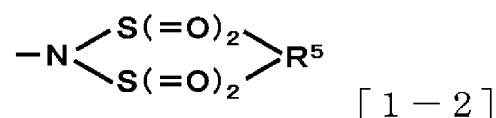
の水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～8の2価の炭化水素基である。)、 $-N=C(NR^6)_2$ 、 $-N=C(NR^6)R^6$ (ここで、 R^6 は、それぞれ互いに独立して、水素基、 $-C\equiv N$ 基、 $-NO_2$ 基、及び、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭化水素基から選択され、上記炭化水素基は酸素原子及び／又は窒素原子を有していてもよい。)、 $-N(R^{a1})R^{a2}$ (ここで、上記 R^{a1} は水素原子、又は飽和若しくは不飽和アルキル基を示し、 R^{a2} は飽和若しくは不飽和アルキル基、飽和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、メチル基、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。

[0039] 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_4

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

$(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{H})\text{NH}_2$ 、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、 $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ 、 $-\text{N}_3$ 、 $-\text{NHC}(=\text{O})\text{CH}_3$ 、 $-\text{NHC}(=\text{O})\text{CF}_3$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3$ 、 $-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{N}=\text{C}(\text{CF}_3)\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{NHC}(=\text{O})-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{NHC}(=\text{O})-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (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、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、 $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{N}(\text{H})_{2-g}(\text{Si}(\text{H})_h\text{R}^{3-h})_g$ (R^3 は、一部または全ての水素がフッ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、 g は1または2、 h は0~2の整数。例えば、トリス(ジメチルシリル)アミン、トリス(トリメチルシリル)アミン等。)、 $-\text{N}(\text{S}(=\text{O})_2\text{R}^4)_2$ (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。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）、 $-\text{N}=\text{C}(\text{NR}^6)_2$ 、 $-\text{N}=\text{C}(\text{NR}^6)\text{R}^6$ （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。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）、 $-\text{N}(\text{R}^{a1})\text{R}^{a2}$ （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、メチル基、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, 2-ジ-N-オクチルテトラメチルジシラザン、1, 2-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、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。

[0040] 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、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、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOCH}_3$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{SiOCH}_3$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SiOCH}_3$ 、 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、

$C_{17}H_{35}Si(CH_3)_2OCH_3$ 、 $C_{18}H_{37}Si(CH_3)_2OCH_3$ 、 $(C_2H_5)_2Si(H)OCH_3$ 、 $CH_3Si(H)_2OCH_3$ 、 $(C_2H_5)_2Si(H)OCH_3$ 、 $C_2H_5Si(H)_2OCH_3$ 、 $C_2H_5Si(CH_3)(H)OCH_3$ 、 $(C_3H_7)_2Si(H)OCH_3$ 等のアルキルメトキシシラン、あるいは、 $CF_3CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $C_2F_5CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $C_3F_7CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $C_4F_9CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $C_5F_{11}CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $C_6F_{13}CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $C_7F_{15}CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $C_8F_{17}CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $CF_3CH_2CH_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $C_2F_5CH_2CH_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $C_3F_7CH_2CH_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $C_4F_9CH_2CH_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $C_5F_{11}CH_2CH_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $C_6F_{13}CH_2CH_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $C_7F_{15}CH_2CH_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $C_8F_{17}CH_2CH_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $CF_3CH_2CH_2Si(CH_3)_2OCH_3$ 、 $C_2F_5CH_2CH_2Si(CH_3)_2OCH_3$ 、 $C_3F_7CH_2CH_2Si(CH_3)_2OCH_3$ 、 $C_4F_9CH_2CH_2Si(CH_3)_2OCH_3$ 、 $C_5F_{11}CH_2CH_2Si(CH_3)_2OCH_3$ 、 $C_6F_{13}CH_2CH_2Si(CH_3)_2OCH_3$ 、 $C_7F_{15}CH_2CH_2Si(CH_3)_2OCH_3$ 、 $C_8F_{17}CH_2CH_2Si(CH_3)_2OCH_3$ 、 $CF_3CH_2CH_2Si(CH_3)(H)OCH_3$ 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。)に置き換えたものなどが挙げられる。

- [0041] 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($-NH_2$ 基)を、 $-C(S(=O)_2R^7)_3$ (ここで、 R^7 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。

[0042] 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（ $-NH_2$ 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。

[0043] 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-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。

[0044] 上記ベベル部処理剤組成物は、上記シリル化剤に加えて、シリル化剤の加速剤（触媒）として、後述の化合物A、酸イミド化物、含窒素化合物、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。

[0045] 上記加速剤の濃度は、上記シリル化剤の全体100質量%に対して、例えば、0.01～50質量%でもよく、0.05～25質量%でもよい。

[0046] 上記ベベル部処理剤組成物は、加速剤としての化合物Aをさらに含むことができる。

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、加速剤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。

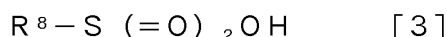
[0047] 上記加速剤としての化合物Aは、下記一般式〔2〕で表されるケイ素化合物と、トリフルオロ酢酸、無水トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、無水トリフルオロメタンスルホン酸からなる群から選択される一種以上の酢酸またはスルホン酸とを反応させて得られたものであってもよい。

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。

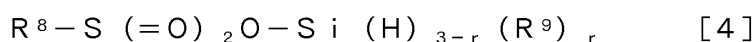
[0048] $R^2_c(H)_dSi-X$ 〔2〕

[0049] 上記一般式〔2〕中、 $R^2_c(H)_dSi-$ としては、 $(CH_3)_3Si-$ 、 $(CH_3)_2(H)Si-$ 、 $(C_4H_9)(CH_3)_2Si-$ 、 $(C_6H_{13})(CH_3)_2Si-$ 、 $(C_8H_{17})(CH_3)_2Si-$ 、 $(C_{10}H_{21})(CH_3)_2Si-$ 一などが挙げられる。また、Xは、上記一般式〔1〕と同様である。

[0050] また、上記加速剤としての化合物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。

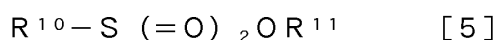


[上記一般式 [3] 中、 R^8 は、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～8の1価の炭化水素基、及び、水酸基からなる群から選ばれる基である。]

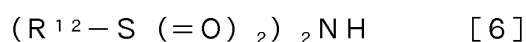


[上記一般式 [4] 中、 R^8 は、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～8の1価の炭化水素基であり、 R^9 は、それぞれ互いに独立して、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～18の1価の炭化水素基から選ばれる少なくとも1つの基であり、 r は、1～3の整数である。]

[0051] また、上記加速剤としての化合物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。

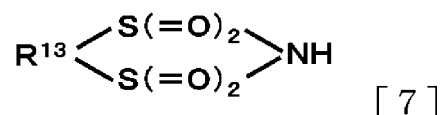


[上記一般式 [5] 中、 R^{10} は、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～8の1価の炭化水素基、及び、フッ素元素からなる群から選ばれる基であり、 R^{11} は、炭素数が1～18の1価のアルキル基である。]

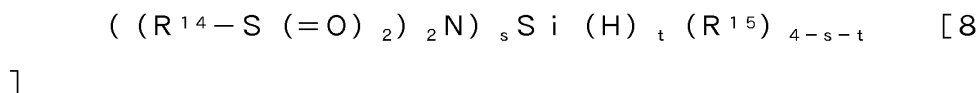


[上記一般式 [6] 中、 R^{12} は、それぞれ互いに独立して、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～8の1価の炭化水素基、及び、フッ素元素からなる群から選ばれる基である。]

[化3]

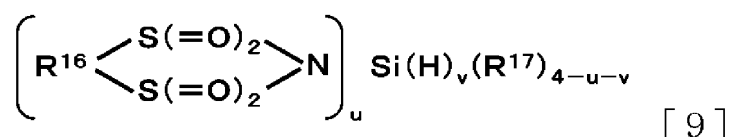


[上記一般式 [7] 中、 R^{13} は、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～8の2価の炭化水素基である。]

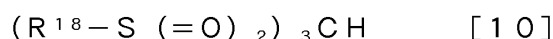


[上記一般式 [8] 中、 R^{14} は、それぞれ互いに独立して、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～8の1価の炭化水素基、及び、フッ素元素からなる群から選ばれる基であり、 R^{15} は、それぞれ互いに独立して、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～18の1価の炭化水素基であり、 s は、1～3の整数、 t は0～2の整数であり、 s と t の合計は3以下である。]

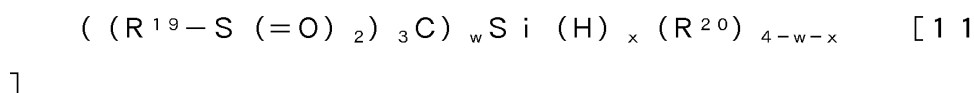
[化4]



[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。]



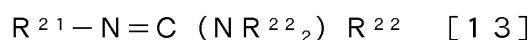
[上記一般式 [11] 中、 R^{19} は、それぞれ互いに独立して、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～8の1価

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。]

[0052] 上記ベベル部処理剤組成物は、必要に応じて、カルボン酸イミド化物やリン酸イミド化物等の酸イミド化合物をさらに含むことができる。

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。

[0053] 上記ベベル部処理剤組成物は、必要に応じて、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種の含窒素化合物をさらに含むことができる。



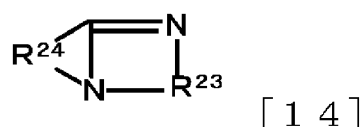
[上記一般式[12]、[13]中、 R^{21} は、水素基、 $-C\equiv N$ 基、 $-NO_2$ 基、アルキルシリル基、及び、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭化水素基から選択され、上記炭化水素基は酸素原子及び／又は窒素原子を有していてもよいが、窒素原子を含む場合は、非環状構造を取るものとする。 R^{22} は、それぞれ互いに独立して、水素基、 $-C\equiv N$ 基、 $-NO_2$ 基、及び、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭化水素基から選択され、上記炭化水素基は酸素原子及び／又は窒素原子を有していてもよいが、窒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

上記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。

[0054] 上記ベベル部処理剤組成物は、必要に応じて、下記一般式[14]及び[

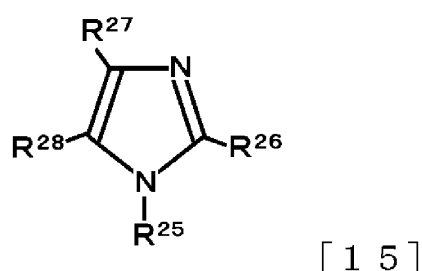
15] で表される化合物のうち少なくとも1種の含窒素化合物をさらに含むことができる。

[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]



[上記一般式 [15] 中、 R^{25} 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、 R^{26} 、 R^{27}

⁷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。

]

[0055] 上記ベベル部処理剤組成物は、必要に応じて、ケイ素原子を含まない含窒素複素環化合物をさらに含むことができる。

上記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。

上記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、メチルイミダゾール、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。

上記含窒素複素環化合物は、置換基を有していてもよい。

[0056] 上記ベベル部処理剤組成物は、必要に応じて、シリル化複素環化合物をさらに含むことができる。

上記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、加速剤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。

[0057] 上記ベベル部処理剤組成物は、溶媒を含むことができる。

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、スルホキシド系溶媒、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、スルホキシド系溶媒、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。

[0058] 上記炭化水素類の例としては、*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（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、ナフタレンなどがある。

[0059] また上記炭化水素類として、シリル化剤の保管性の観点から、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、テルペン系溶媒等の炭化水素系非極性溶媒を用いてもよい。その中でも、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、又はテルペン系溶媒が好ましい。テルペン系溶媒の例としては、*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、ピナンなどがある。

[0060] 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。

[0061] 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。

[0062] 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。

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。

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

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。

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。

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。

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。

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、デカメチルトetraシロキサン、ドデカメチルペンタシロキサンなどがある。

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。

[0063] コストや溶解性の観点から、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が好ましい。

[0064] 上記ベベル部処理剤組成物は、シリル化剤が溶媒で希釈されたものであってもよい。

上記ベベル部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加速剤の合計濃度は、上記溶媒 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 1 質量%~30 質量%でもよい。

[0065] 上記ベベル部処理剤組成物は、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、界面活性剤等が挙げられる。

[0066] 本実施形態のベベル部処理剤組成物は、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。

[0067] なお、本発明は前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ものである。

[0068] 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もできる。

実施例

[0069] <処理剤組成物の調製>

(試験例 1)

$(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 10g と $\text{CF}_3\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ 1g とを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) 98g に、液温 25℃ で、1 分混合し、 $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ と $\text{CF}_3\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ とを反応させて、化合物 A として $\text{CF}_3\text{C}(=\text{O})\text{OSi}(\text{H}_3\text{C})_3$ 、ケイ素化合物として $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ を含む処理剤組成物 A を調製した。調製後 30 分以内の処理剤組成物 A を使用した。以降、

「調製後 30 分以内」を「調製直後」と表記する。

[0070] (試験例 2)

ヘキサメチルジシラザン (HMDS) を PGMEA に、液温 25℃ で、1 分混合し、HMDS 濃度が 5 質量% の混合溶液を調製した。調製直後の混合溶液をベベル部処理剤組成物 B として使用した。

[0071] (試験例 3)

HMDS を PGMEA に、液温 25℃ で、1 分混合し、HMDS 濃度が 3 質量% の混合溶液を調製した。調製直後の混合溶液をベベル部処理剤組成物 C として使用した。

[0072] (試験例 4)

試験例 1 と同様にして、化合物 A として $\text{CF}_3\text{C}(=\text{O})\text{OSi}(\text{H}_3\text{C})_3$ 、ケイ素化合物として $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ を含むベベル部処理剤組成物 A を調製した。得られた処理剤組成物 A を、25℃、2 週間、HDPE 容器内で保管したものを処理剤組成物 D として使用した。

[0073] (表面改質指標の測定)

試験例 1～4 で得られた処理剤組成物 A～D において、以下の手順 (1)～(4) に基づいて、シリコン酸化膜の臨界表面張力を表す「表面改質指標 Y」、およびシリコン窒化膜の臨界表面張力を表す「表面改質指標 Z」を測定した。測定結果を表 1 に示す。

[0074] (手順)

(1) 表面に厚さ 1 μm のシリコン酸化膜 (SiO_2 膜、熱酸化膜) を有する基板を、得られた処理剤組成物により処理した。処理条件は、基板を、室温で 1 質量% のフッ酸水溶液に 10 分浸漬し、次いで、純水に 1 分、2-プロパノール (IPA) に 1 分浸漬し、次いで、得られた処理剤組成物に 25℃ で 1 分浸漬し、次いで、IPA に 1 分浸漬し、最後に、基板を IPA から取出し、エアーを吹き付けて、基板の表面の IPA を除去した。

(2) (1) 処理後のシリコン酸化膜の臨界表面張力を、水と IPA との混合比率が異なる複数の測定用液体 (水と IPA との混合比率が、質量比で 1

00 : 0、99 : 1、95 : 5、87 : 13、80 : 20、66 : 34、60 : 40、50 : 50、40 : 60、30 : 70、20 : 80、10 : 90、5 : 95、3 : 97、0 : 100である溶液から選んだ2種以上の測定用液体)を用い、Zismanプロット法により求めた。得られたシリコン酸化膜の臨界表面張力の値(mN/m)を「表面改質指標Y」とした。

(3) 表面に厚さ50nmのシリコン窒化膜(SiN膜、LP-CVD膜)を有する基板を、得られた処理剤組成物により処理した。処理条件は、基板を、室温で1質量%のフッ酸水溶液に10分浸漬し、次いで、純水に1分、IPAに1分浸漬し、次いで、得られた処理剤組成物に25℃で1分浸漬し、次いで、IPAに1分浸漬し、最後に、基板をIPAから取出し、エアーを吹き付けて、基板の表面のIPAを除去した。

(4) (3) 処理後のシリコン窒化膜の臨界表面張力を、水とIPAとの混合比率が異なる複数の測定用液体(水とIPAとの混合比率が、質量比で00 : 0、99 : 1、95 : 5、87 : 13、80 : 20、66 : 34、60 : 40、50 : 50、40 : 60、30 : 70、20 : 80、10 : 90、5 : 95、3 : 97、0 : 100である溶液から選んだ2種以上の測定用液体)を用い、Zismanプロット法により求めた。得られたシリコン窒化膜の臨界表面張力の値(mN/m)を「表面改質指標Z」とした。

[0075] 各試験例1～4で使用した測定用液体における水とIPAとの混合比率は、以下の通りであった。

〈試験例1〉

- ・表面改質指標Y (80 : 20、66 : 34、60 : 40、50 : 50、40 : 60、30 : 70、20 : 80、10 : 90、5 : 95)
- ・表面改質指標Z (80 : 20、66 : 34、60 : 40、50 : 50)

〈試験例2〉 :

- ・表面改質指標Y (80 : 20、66 : 34、60 : 40)
- ・表面改質指標Z (87 : 13、80 : 20)

〈試験例3〉

- ・表面改質指標 Y (99 : 1、95 : 5)
- ・表面改質指標 Z (87 : 13、80 : 20)

〈試験例 4〉

- ・表面改質指標 Y (100 : 0、99 : 1、95 : 5、87 : 13、80 : 20、66 : 34、60 : 40、50 : 50、40 : 60、30 : 70、20 : 80、10 : 90、5 : 95、3 : 97、0 : 100)
- ・表面改質指標 Z (87 : 13、80 : 20)

[0076] 上記の Zisman プロット法に基づく基板の臨界表面張力の算出方法は、次の通りである。図 2 は、Zisman プロット法の概要を説明するための図である。

例えば、表面張力が異なる複数の測定用液体 1 ~ 3 を用いた場合、それぞれの基板表面に対する接触角 (°) を測定し、各液体の接触角の余弦 (COS) を各液体の表面張力に対してプロットすることで、図 2 に示す直線が得られる。次いで、この直線上で余弦が 1.0 (完全に濡れた状態) となるときの表面張力を、測定対象の基板表面の臨界表面張力 (mN/m) として求める。

2 種あるいは 4 種以上の測定用液体を用いた場合も、上記の 3 種を用いた場合と同様にして、臨界表面張力を測定できる。

本実施例では、基板として、上記 (1) 処理後のシリコン酸化膜を有する基板、(3) 処理後のシリコン窒化膜を有する基板、上記の測定用液体を用い、接触角の環境温度、測定用液体の液温は、25℃とした。

[0077] ただし、全ての測定用液体の液滴が濡れ拡がってしまい臨界表面張力が測定できない場合、臨界表面張力は水の表面張力と同じ 72.0 [mN/m] とした。この場合の臨界表面張力を、表 1 中で「※」と表記した。

[0078]

[表1]

表1		処理剤組成物	単位	実施例1		実施例2		比較例1		比較例2	
				試験例1		試験例2		試験例3		試験例4	
				A		B		C		D	
表面改質指標Y		SiO ₂ 膜の臨界表面張力	mN/m	21.0	23.9	45.9	72.0 (※)				
表面改質指標Z		SiN膜の臨界表面張力	mN/m	24.3	25.2	25.2	25.2				
		Y/Z		0.86	0.95	1.82	2.86				
異物付着性	アルミナ粒子の残存量	SiO ₂ 膜		○	○	×	—				
		SiN膜		○	○	×	—				

[0079] 得られた「表面改質指標Z」に対する「表面改質指標Y」の比を示す「Y／Z」の測定結果を踏まえ、試験例1、2の処理剤組成物A、Bを実施例1、2とし、試験例3、4の処理剤組成物C、Dを比較例1、2として用いた。

[0080] 得られた各実施例・比較例の処理剤組成物について、以下の評価項目に基づいて評価を実施した。評価結果を表1に示す。

[0081] (異物付着性の評価)

(1) 表面に厚さ $1\ \mu\text{m}$ のシリコン酸化膜 (SiO_2 膜) を有する基板 A、及び表面に厚さ $50\ \text{nm}$ のシリコン窒化膜 (SiN 膜) を有する基板 B を準備した。

(2) 上記 (1) の基板 A 及び基板 B を、室温で 1 質量% のフッ酸水溶液に 10 分浸漬し、次いで、純水に 1 分浸漬し、洗浄を行った。

(3) 上記 (2) で洗浄した基板 A 及び基板 B の表面上に、アルミナ粒子の水分散液を塗布し、次いで、基板 A 及び基板 B を IPA に 1 分浸漬した。

(4) 上記 (3) で得られた基板 A 及び基板 B を、試験例 1～4 で得られた各処理剤組成物中に 25°C で 1 分浸漬し、次いで、IPA に 1 分浸漬した。

(5) 上記 (4) の後、基板 A 及び基板 B を IPA から取出し、エアーを吹き付けて、基板の表面の IPA を除去した。

上記 (1)～(5) で得られた基板 A 及び基板 B の表面について、SEM を用いて観察を行い、得られた SEM 画像に基づいて、アルミナ粒子の残存量を評価した。

実施例 1、2、及び比較例 1、2 の基板 A における SEM 画像は、それぞれ図 3～6 であり、実施例 1、2、及び比較例 1、2 の基板 B における SEM 画像は、それぞれ図 7～10 である。図 3～10 中の白色部分が、基板表面に残存したアルミナ粒子を示す。

[0082] 得られた SEM 画像の結果、基板 A、基板 B の各々において、実施例 1、2 の処理剤組成物を使用した場合、比較例 1、2 と比べて、残存するアルミナ量が低減することが示された。

表 1 中、比較例 2 のアルミナ量の残存量を基準「－」とし、基準よりも低減された場合を「○」、基準以上または基準と同程度であった場合を「×」と表した。

なお、実施例 1、2 の処理剤組成物を使用した場合、基板 A、基板 B において、アルミナ粒子の凝集物の付着も殆ど見られなかった。

[0083] 以上より、実施例 1～2 の処理剤組成物は、比較例 1～2 と比べて、金属粒子などのパーティクルの付着防止性に優れることが判明した。このような

実施例 1 ～ 2 の処理剤組成物は、半導体ウェハのベベル部を処理するためベベル部処理剤組成物として好適に用いられることが期待される。

[0084] この出願は、2018年11月22日に出願された日本出願特願2018-218942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。

請求の範囲

[請求項1] ウェハのベベル部を処理するために用いる、シリル化剤を含有するベベル部処理剤組成物であって、

下記の手順（１）～（４）で測定される表面改質指標Ｙと表面改質指標Ｚとが、

$$0.5 \leq Y/Z \leq 1.0$$

を満たす、ベベル部処理剤組成物。

（手順）

（１）表面に厚さ $1\ \mu\text{m}$ のシリコン酸化膜（ SiO_2 膜）を有する基板を当該ベベル部処理剤組成物により処理する。処理条件は、前記基板を、室温で１質量％のフッ酸水溶液に１０分浸漬し、次いで、純水に１分、２－プロパノール（ $i\text{PA}$ ）に１分浸漬し、次いで、当該ベベル部処理剤組成物に 25°C で１分浸漬し、次いで、 $i\text{PA}$ に１分浸漬し、最後に、前記基板を $i\text{PA}$ から取出し、エアーを吹き付けて、前記基板の表面の $i\text{PA}$ を除去する。

（２）（１）処理後のシリコン酸化膜の臨界面張力を、水と $i\text{PA}$ との混合比率が異なる複数の測定用液体を用い Zisman プロット法により求める。得られた臨界面張力の値（ mN/m ）を「表面改質指標Ｙ」とする。

（３）表面に厚さ $50\ \text{nm}$ のシリコン窒化膜（ SiN 膜）を有する基板を当該ベベル部処理剤組成物により処理する。処理条件は、前記基板を、室温で１質量％のフッ酸水溶液に１０分浸漬し、次いで、純水に１分、 $i\text{PA}$ に１分浸漬し、次いで、当該ベベル部処理剤組成物に 25°C で１分浸漬し、次いで、 $i\text{PA}$ に１分浸漬し、最後に、前記基板を $i\text{PA}$ から取出し、エアーを吹き付けて、前記基板の表面の $i\text{PA}$ を除去する。

（４）（３）処理後のシリコン窒化膜の臨界面張力を、水と $i\text{PA}$ との混合比率が異なる複数の測定用液体を用い Zisman プロット

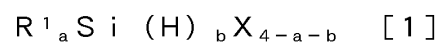
法により求める。得られた臨界表面張力の値（ m N/m ）を「表面改質指標 Z」とする。

[請求項2] 請求項 1 に記載のベベル部処理剤組成物であって、
前記表面改質指標 Y が、

$$1.5 \text{ m N/m} \leq Y \leq 2.6 \text{ m N/m}$$

を満たす、ベベル部処理剤組成物。

[請求項3] 請求項 1 または 2 に記載のベベル部処理剤組成物であって、
前記シリル化剤が、下記の一般式 [1] で表されるケイ素化合物を含む、ベベル部処理剤組成物。



（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。）

[請求項4] 請求項 1～3 のいずれか一項に記載のベベル部処理剤組成物であって、

前記シリル化剤が、トリアルキルシリル基を有するケイ素化合物を含む、ベベル部処理剤組成物。

[請求項5] 請求項 1～4 のいずれか一項に記載のベベル部処理剤組成物であって、

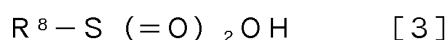
有機溶媒を含む、ベベル部処理剤組成物。

[請求項6] 請求項 1～5 のいずれか一項に記載のベベル部処理剤組成物であって、

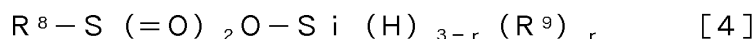
前記ケイ素化合物の加速剤を含み、

前記加速剤が、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

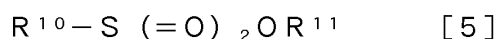
ルオロアセテート、ジメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、ブチルジメチルシリルトリフルオロアセテート、ブチルジメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、ヘキシルジメチルシリルトリフルオロアセテート、ヘキシルジメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、オクチルジメチルシリルトリフルオロアセテート、オクチルジメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、デシルジメチルシリルトリフルオロアセテート、デシルジメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、下記一般式〔3〕で表されるスルホン酸、該スルホン酸の無水物、該スルホン酸の塩、下記一般式〔4〕で表されるスルホン酸誘導体、下記一般式〔5〕で表さ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、下記一般式〔11〕で表されるスルホンメチド誘導体、酸イミド化物、含窒素化合物、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、ベベル部処理剤組成物。



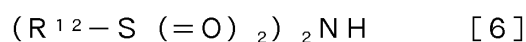
〔上記一般式〔3〕中、 R^8 は、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～8の1価の炭化水素基、及び、水酸基からなる群から選ばれる基である。〕



〔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。〕

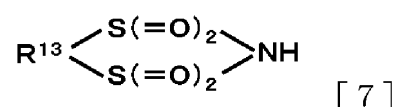


[上記一般式 [5] 中、 R^{10} は、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～8の1価の炭化水素基、及び、フッ素元素からなる群から選ばれる基であり、 R^{11} は、炭素数が1～18の1価のアルキル基である。]

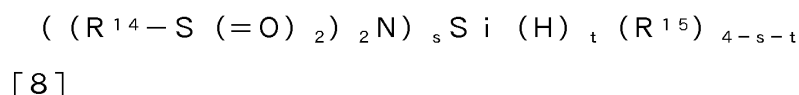


[上記一般式 [6] 中、 R^{12} は、それぞれ互いに独立して、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～8の1価の炭化水素基、及び、フッ素元素からなる群から選ばれる基である。]

[化1]

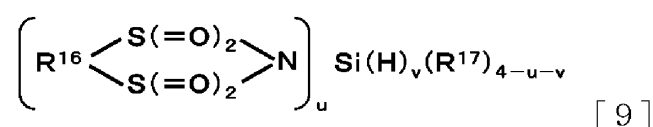


[上記一般式 [7] 中、 R^{13} は、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～8の2価の炭化水素基である。]

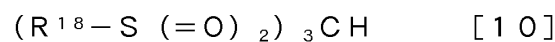


[上記一般式 [8] 中、 R^{14} は、それぞれ互いに独立して、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～8の1価の炭化水素基、及び、フッ素元素からなる群から選ばれる基であり、 R^{15} は、それぞれ互いに独立して、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～18の1価の炭化水素基であり、 s は、1～3の整数、 t は0～2の整数であり、 s と t の合計は3以下である。]

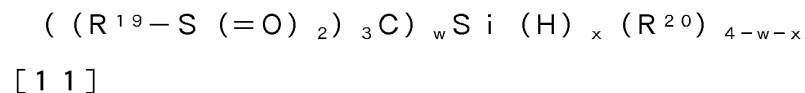
[化2]



[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。]

[請求項7]

ウェハの表面改質工程と、

ウェハの加工工程と、を含む、ウェハの製造方法であって、

前記表面改質工程において、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載のベベル部処理剤組成物を用いる、ウェハの製造方法。