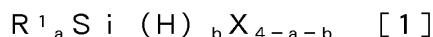


請求の範囲

- [請求項1] 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が形成されていないパターン非形成領域とを有する半導体基板の前記主面を処理する処理方法であって、
- 前記半導体基板の前記主面の前記パターン形成領域及び前記パターン非形成領域に、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、
- 前記表面処理工程後における前記パターン非形成領域の表面における、
- 2-プロパノールに対するIPA接触角が、室温25度で、2°以上である、及び／又は、
- 純水に対する水接触角が、室温25度で、50°以上である、
- 処理方法。
- [請求項2] 請求項1に記載の処理方法であって、
- 前記パターン寸法が、前記主面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、前記主面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である、処理方法。
- [請求項3] 請求項1又は2に記載の処理方法であって、
- 前記表面処理工程は、前記半導体基板の前記主面の全体に表面処理剤層を形成するものであり、
- 前記表面処理剤層の表面における
- 前記IPA接触角が、室温25度で、2°以上である、及び／又は、
- 前記水接触角が、室温25度で、55°以上である、
- 処理方法。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか一項に記載の処理方法であって、
- 前記凹凸構造が、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む、処理方法。

- [請求項5] 請求項1～4のいずれか一項に記載の処理方法であって、
前記表面処理剤組成物が、溶媒を含む、処理方法。
- [請求項6] 請求項5に記載の処理方法であって、
前記溶媒が、非プロトン性溶媒を含む、処理方法。
- [請求項7] 請求項6に記載の処理方法であって、
前記溶媒は、前記溶媒100質量%中、100質量%の含有量で前記非プロトン性溶媒を含む、処理方法。
- [請求項8] 請求項6又は7に記載の処理方法であって、
前記非プロトン性溶媒が、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、およびシリコン溶媒からなる群から選ばれる一又は二以上を含む、処理方法。
- [請求項9] 請求項6～8のいずれか一項に記載の処理方法であって、
前記溶媒が、カーボネート溶媒、又はラクトンを含む、処理方法。
- [請求項10] 請求項6～8のいずれか一項に記載の処理方法であって、
前記溶媒が、プロピレンカーボネート、又は、 γ -ブチロラクトンを含む、処理方法。
- [請求項11] 請求項6～8のいずれか一項に記載の処理方法であって、
前記溶媒が、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含む、処理方法。
- [請求項12] 請求項1～11のいずれか一項に記載の処理方法であって、
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、処理方法。

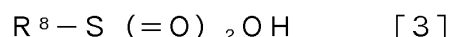


(上記一般式〔1〕中、 R^1 は、それぞれ互いに独立して、一部又はすべての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が

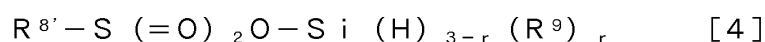
1～18の炭化水素基を含む有機基であり、Xは、それぞれ互いに独立して、Si元素に結合する元素が窒素、酸素、炭素、又はハロゲンである1価の官能基であり、aは1～3の整数、bは0～2の整数であり、aとbの合計は1～3である。)

- [請求項13] 請求項1～12のいずれか一項に記載の処理方法であって、前記シリル化剤が、トリアルキルシリル基を有する、処理方法。
- [請求項14] 請求項1～13のいずれか一項に記載の処理方法であって、前記シリル化剤が、Si元素に結合する元素が窒素である、処理方法。
- [請求項15] 請求項1～14のいずれか一項に記載の処理方法であって、前記シリル化剤の含有量が、前記表面処理剤組成物100質量%中、0.1質量%以上50質量%以下である、処理方法。
- [請求項16] 請求項1～15のいずれか一項に記載の処理方法であって、前記表面処理剤組成物が、触媒を含む、処理方法。
- [請求項17] 請求項16に記載の処理方法であって、前記触媒が、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

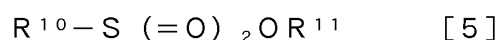
式〔8〕及び〔9〕で表されるスルホンイミド誘導体、下記一般式〔10〕で表されるスルホンメチド、下記一般式〔11〕で表されるスルホンメチド誘導体、酸イミド化物、含窒素化合物、含窒素複素環化合物、およびシリル化複素環化合物からなる群から選択される一又は二以上を含む、処理方法。



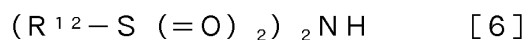
〔上記一般式〔3〕中、 R^8 は、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～8の1価の炭化水素基、及び、水酸基からなる群から選ばれる基である。〕



〔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。〕

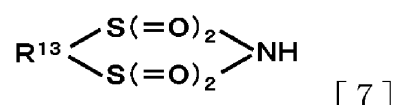


〔上記一般式〔5〕中、 R^{10} は、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～8の1価の炭化水素基、及び、フッ素元素からなる群から選ばれる基であり、 R^{11} は、炭素数が1～18の1価のアルキル基である。〕

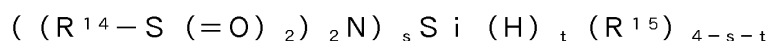


〔上記一般式〔6〕中、 R^{12} は、それぞれ互いに独立して、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～8の1価の炭化水素基、及び、フッ素元素からなる群から選ばれる基である。〕

[化1]



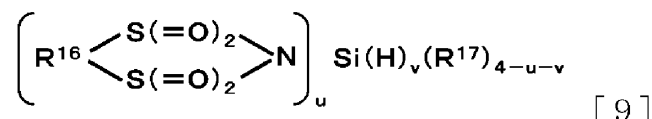
[上記一般式 [7] 中、 R^{13} は、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～8の2価の炭化水素基である。]



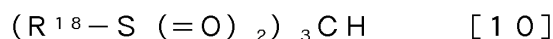
[8]

[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]

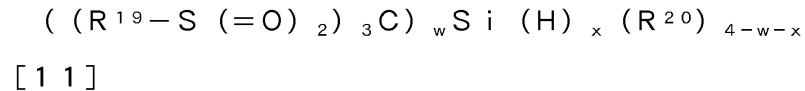


[上記一般式 [9] 中、 R^{16} は、それぞれ互いに独立して、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～8の2価の炭化水素基であり、 R^{17} は、それぞれ互いに独立して、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～18の1価の炭化水素基であり、 u は、1～3の整数、 v は0～2の整数であり、 u と v の合計は3以下である。]



[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 [1 1] 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 ～ 1 8 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18] 請求項 1 6 又は 1 7 に記載の処理方法であって、
前記触媒の含有量が、前記表面処理剤組成物 1 0 0 質量%中、0 . 0 0 5 質量%以上 2 0 質量%以下である、処理方法。
- [請求項19] 請求項 1 ～ 1 8 のいずれか一項に記載の処理方法であって、
前記表面処理剤組成物が、水を含み、又は前記表面処理剤組成物 1 0 0 質量%中、2 質量%以下の含有量で水を含む、処理方法。
- [請求項20] 請求項 1 ～ 1 9 のいずれか一項に記載の処理方法であって、
前記表面処理工程において、スピコート法を用いて、主面に前記表面処理剤組成物を接触させる、処理方法。
- [請求項21] 請求項 1 ～ 2 0 のいずれか一項に記載の処理方法であって、
前記表面処理工程の前に、前記半導体基板の前記主面を、水性洗浄溶液と接触させる洗浄工程を少なくとも一つ以上含む、処理方法。
- [請求項22] 請求項 2 1 に記載の処理方法であって、
前記水性洗浄溶液が、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、及び有機溶媒からなる群から選ばれる一又は二以上を

含む、処理方法。

- [請求項23] 請求項 2 1、又は 2 2 に記載の処理方法であって、
前記洗浄工程の後、前記表面処理工程の前に、前記半導体基板の前記主面を、第一のリンス溶液と接触させる第一リンス工程を含む、処理方法。
- [請求項24] 請求項 1 ～ 2 3 のいずれか一項に記載の処理方法であって、
前記表面処理工程の後に、前記半導体基板の前記主面を、第二のリンス溶液と接触させる第二リンス工程を含む、処理方法。
- [請求項25] 請求項 1 ～ 2 4 のいずれか一項に記載の処理方法であって、
前記表面処理工程の後に、前記半導体基板の前記主面を乾燥させる乾燥工程を含む、処理方法。
- [請求項26] 請求項 1 ～ 2 5 のいずれか一項に記載の処理方法であって、
前記表面処理工程の後に、前記表面処理工程により前記半導体基板の前記主面上に形成された表面処理剤層を、前記主面から除去する除去工程を含む、処理方法。
- [請求項27] 基板の主面上に、パターン寸法が 3 0 n m 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が形成されていないパターン非形成領域とを有する半導体基板の前記主面を処理する処理方法であって、
前記半導体基板の前記主面の前記パターン形成領域及び前記パターン非形成領域に、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パターン非形成領域の表面における、
2-プロパノールに対する I P A 接触角が 2 ° 以上、及び／又は
純水に対する水接触角が 5 0 ° 以上であるか否かを判断する評価工程
を含む、処理方法。
- [請求項28] 基板の主面上に、パターン寸法が 3 0 n m 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が形成されていないパターン非形成領域とを有する半導体基板の前記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、

下記の手順で求められる、IPA接触角が、 2° 以上である、及び／又は、

下記の手順で求められる、水接触角が、 50° 以上である、表面処理剤組成物。

(手順)

前記半導体基板の前記主面の前記パターン形成領域及び前記パターン非形成領域に、当該表面処理剤組成物を接触させる。

当該表面処理剤組成物を接触させた後、前記パターン非形成領域の表面における、

2-プロパノールに対する接触角を、室温 25° で測定し、その値をIPA接触角($^{\circ}$)とし、

純水に対する接触角を、室温 25° で測定し、その値を水接触角($^{\circ}$)とする。

- [請求項29] 請求項28に記載の表面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、表面処理剤組成物。
- [請求項30] 請求項28又は29に記載の表面処理剤組成物であって、
溶媒を含む、表面処理剤組成物。
- [請求項31] 請求項30に記載の表面処理剤組成物であって、
前記溶媒が、非プロトン性溶媒を含む、表面処理剤組成物。
- [請求項32] 請求項31に記載の表面処理剤組成物であって、
前記非プロトン性溶媒が、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、シリコーン溶媒からなる群か

ら選ばれる一又は二以上を含む、表面処理剤組成物。

[請求項33] 請求項30～32のいずれか一項に記載の表面処理剤組成物であって、

前記シリル化剤が、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ス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、

前記溶媒が、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、表面処理剤組成物。

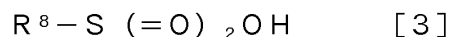
[請求項34] 請求項28～33のいずれか一項に記載の表面処理剤組成物であって、

前記表面処理剤組成物が、触媒を含む、表面処理剤組成物。

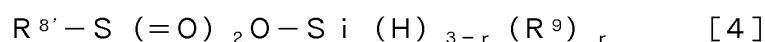
[請求項35] 請求項34に記載の表面処理剤組成物であって、

前記触媒が、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、

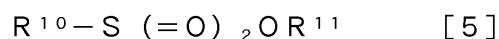
ブチルジメチルシリルトリフルオロアセテート、ブチルジメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、ヘキシルジメチルシリルトリフルオロアセテート、ヘキシルジメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、オクチルジメチルシリルトリフルオロアセテート、オクチルジメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、デシルジメチルシリルトリフルオロアセテート、デシルジメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、下記一般式〔3〕で表されるスルホン酸、該スルホン酸の無水物、該スルホン酸の塩、下記一般式〔4〕で表されるスルホン酸誘導体、下記一般式〔5〕で表されるスルホン酸エステル、下記一般式〔6〕及び〔7〕で表されるスルホンイミド、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又は二以上を含む、表面処理剤組成物。



〔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。〕

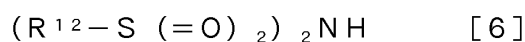


〔上記一般式〔4〕中、 $R^{8'}$ は、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～8の1価の炭化水素基であり、 R^9 は、それぞれ互いに独立して、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～18の1価の炭化水素基から選ばれる少なくとも1つの基であり、 r は、1～3の整数である。〕



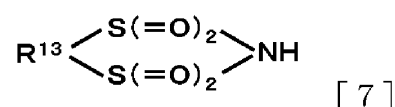
〔上記一般式〔5〕中、 R^{10} は、一部又は全ての水素元素がフッ素

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。]

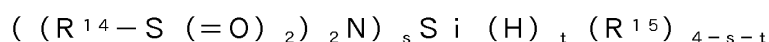


[上記一般式[6]中、 R^{12} は、それぞれ互いに独立して、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～8の1価の炭化水素基、及び、フッ素元素からなる群から選ばれる基である。]

[化3]



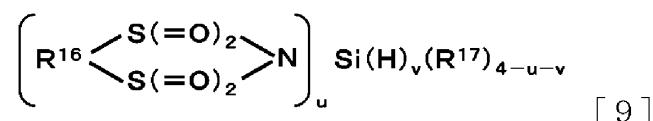
[上記一般式[7]中、 R^{13} は、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～8の2価の炭化水素基である。]



[8]

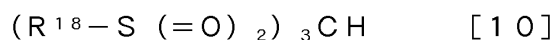
[上記一般式[8]中、 R^{14} は、それぞれ互いに独立して、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～8の1価の炭化水素基、及び、フッ素元素からなる群から選ばれる基であり、 R^{15} は、それぞれ互いに独立して、一部又は全ての水素元素がフッ素元素に置き換えられていても良い炭素数が1～18の1価の炭化水素基であり、 s は、1～3の整数、 t は0～2の整数であり、 s と t の合計は3以下である。]

[化4]

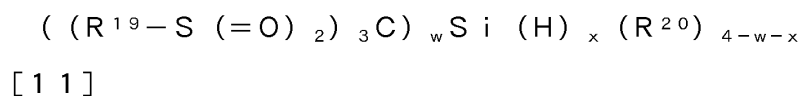


[上記一般式[9]中、 R^{16} は、それぞれ互いに独立して、一部又

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。]