

明 細 書

発明の名称： 基材の処理方法および基材の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、基材の処理方法および基材の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来より、半導体デバイスを得る為に、複数のリソグラフィ処理やエッチング処理によって、微細なパターンニングが成されてきた。しかし近年、半導体デバイスはより高集積化、微細化する傾向にあり、それらの要求を満たそうとするとリソグラフィ処理が複雑化、高コスト化しやすくなるという問題があり、リソグラフィ技術の代替技術が求められている。

[0003] リソグラフィ技術の代替技術として、自己組織化単分子膜（Self-Assembled Monolayer：SAM）を用いる技術が検討されている。具体的には、基材の非処理対象の領域にマスク材や保護材として自己組織化単分子膜（以下、単に「単分子膜」と記載する）を選択的に堆積し、基材の残りの領域（すなわち、処理対象の領域）に、所望の膜材料を成膜又は堆積したり、エッチング処理を行う技術である。

[0004] 上記の単分子膜を用いて、窒化ケイ素表面と酸化ケイ素表面とを有するウェハにおいて、酸化ケイ素表面のみを選択的にエッチング処理等を行う方法について検討されている。この種の技術として、特許文献1に記載の技術が知られている。

[0005] 特許文献1には、酸化ケイ素膜および窒化珪素膜を含有する基材を、炭素、硫黄、又はその両方を含むプラズマ励起不動態化ガスに曝露することにより、酸化ケイ素膜よりも窒化珪素膜上でより厚い不動態化層を形成する、ドライ処理が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特表2022-527552号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、本発明者が調査した結果、表面改質剤を含むガスを用いて窒化ケイ素を有する表面上に保護膜を形成するドライ処理技術について、いまだ十分に検討されていないことが判明した。

課題を解決するための手段

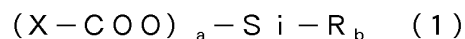
[0008] 本発明者は、鋭意研究した結果、保護膜を形成する為にドライ処理をする際に、窒化ケイ素を有する表面を加熱状態とし、さらに表面改質剤として特定のケイ素化合物であるカルボン酸シリルエステルを用いることにより、当該表面の保護性を高められることを見出し、本発明を完成するに至った。

詳細なメカニズムは不明だが、表面を加熱状態にすることによって当該表面における反応性が高められ、表面に含まれる窒化ケイ素のN元素に起因する塩基サイトが反応触媒として作用するようになり、カルボン酸シリルエステルとの反応性が向上し、保護性が向上したと推察される。

[0009] 本発明の一態様によれば、以下の基材の処理方法および基材の製造方法が提供される。

[0010] 以下、参考形態の例を付記する。

1. 窒化ケイ素を有する第1表面を有する基材を準備する準備工程と、
前記第1表面を保護する保護膜を形成する表面改質工程と、を含み、
前記表面改質工程は、基材保持空間中で、加熱状態の前記第1表面に、表面改質剤のガスを含む改質ガスを接触させるガス曝露処理を含み、
前記表面改質剤が、下記の一般式(1)で表されるケイ素化合物の少なくとも一種以上を有する、
基材の処理方法。



(上記一般式(1)中、

Xは、それぞれ独立して、水素原子、又は、一部又は全部の水素原子がハロゲン原子に置換されてもよい炭素数1～8の炭化水素基を表し、

Rは、それぞれ独立して、水素原子、又は、一部又は全部の水素原子がハロゲン原子に置換されてもよい炭素数1～8の炭化水素基を表し、およびaとbはそれぞれ1～3のいずれかの整数を表す。ただし、 $a + b = 4$ である。)

2. 1. に記載の基材の処理方法であって、

前記準備工程は、前記第1表面と、酸化ケイ素を有する第2表面とを有する前記基材を準備し、

前記表面改質工程は、前記基材保持空間中で加熱状態の前記第1表面及び前記第2表面に前記改質ガスを接触させる前記ガス曝露処理により、前記第2表面に対して前記第1表面を選択的に保護する保護膜を、少なくとも前記第1表面に形成する、

基材の処理方法。

3. 1. または2. に記載の基材の処理方法であって、

前記表面改質工程において、前記ガス曝露処理後における前記第1表面の25℃での水接触角が55°以上である、基材の処理方法。

4. 2. に記載の基材の処理方法であって、

前記表面改質工程において、前記ガス曝露処理後における前記第1表面の25℃での水接触角を CA_1 、前記第2表面の25℃での水接触角を CA_2 としたとき、

CA_1 および CA_2 が、 $1 < CA_1 / CA_2 \leq 5$ を満たす、基材の処理方法。

5. 1. ～4. のいずれか一つに記載の基材の処理方法であって、

前記ガス曝露処理中における前記基材の表面温度が、50℃以上400℃以下である、基材の処理方法。

6. 1. ～5. のいずれか一つに記載の基材の処理方法であって、

前記基材保持空間に導入される前記改質ガスの温度が、0℃以上400℃以下である、基材の処理方法。

7. 1. ～6. のいずれか一つに記載の基材の処理方法であって、

前記改質ガス中における前記ケイ素化合物の濃度が、1体積%以上100

体積%以下である、基材の処理方法。

8. 1. ~ 7. のいずれか一つに記載の基材の処理方法であって、

前記改質ガス中における前記ケイ素化合物の沸点が、40℃以上400℃以下である、基材の処理方法。

9. 1. ~ 8. のいずれか一つに記載の基材の処理方法であって、

前記改質ガスが、0体積%以上99体積%以下の不活性ガスを含む、基材の処理方法。

10. 1. ~ 9. のいずれか一つに記載の基材の処理方法であって、

前記ガス曝露処理中における前記基材保持空間の圧力が、1Pa以上10⁶Pa以下である、基材の処理方法。

11. 1. ~ 10. のいずれか一つに記載の基材の処理方法であって、

前記表面改質工程は、前記ガス曝露処理の前および後の少なくとも一方に、前記基材保持空間中に不活性ガスを導入するガス置換処理を含む、基材の処理方法。

12. 1. ~ 11. のいずれか一つに記載の基材の処理方法であって、

前記表面改質工程は、前記ガス曝露処理の前に、前記第1表面の自然酸化膜を除去する前処理を含む、基材の処理方法。

13. 1. ~ 12. のいずれか一つに記載の基材の処理方法であって、

前記表面改質工程後、エッチング処理、および成膜処理からなる群から選ばれる一又は二以上を含む加工工程を含む、基材の処理方法。

14. 1. ~ 13. のいずれか一つに記載の基材の処理方法であって、

前記ケイ素化合物が、トリメチルシリルトリフルオロアセテートおよび／またはトリメチルシリルアセテートを含む、基材の処理方法。

15. 1. ~ 14. のいずれか一つに記載の基材の処理方法における各

工程が施された基材を得る工程を含む、基材の製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、ドライ処理技術を用いて窒化ケイ素を有する表面に良好な保護膜を形成可能な基材の処理方法および基材の製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本実施形態の基材の処理方法の各プロセス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

[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。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。

[0014] 本実施形態の基材の処理方法の概要を説明する。

[0015] 第1実施形態の基材の処理方法は、窒化ケイ素を有する第1表面を有する基材を準備する準備工程と、

第1表面を保護する保護膜を形成する表面改質工程と、を含み、表面改質工程は、基材保持空間中で、加熱状態の第1表面に、表面改質剤のガスを含む改質ガスを接触させるガス曝露処理を含む。

[0016] 第2実施形態の基材の処理方法は、窒化ケイ素を有する第1表面と、酸化ケイ素を有する第2表面とを有する基材を準備する準備工程と、基材保持空間中で加熱状態の第1表面及び第2表面に表面改質剤のガスを含む改質ガスを接触させるガス曝露処理により、第2表面に対して第1表面を選択的に保護する保護膜を、少なくとも前記第1表面に形成する、表面改質工程と、を含む。

[0017] 第1実施形態および第2実施形態のいずれも、表面改質剤は、後述の一般式(1)で表されるケイ素化合物(以下、カルボン酸シリルエステルと呼称することもある)の少なくとも一種以上を有する。

[0018] 本発明者らの知見によれば、第1実施形態において、ドライ処理により表面改質剤との接触頻度を高められ、加熱状態の第1表面とすることにより表面改質剤の拡散性を高められ、表面改質剤としてカルボン酸シリルエステルを用いることにより恐らくN元素に起因する塩基サイトが反応触媒となり反応性を高められるため、窒化ケイ素を有する第1表面に対する保護性を高められることが判明した。

[0019] また、ドライ処理は第1表面および第2表面の両表面と表面改質剤との接触頻度が高くなるために、第1表面を選択的に保護する選択保護性が低下する方向に作用する。しかし、第2実施形態において、酸化ケイ素を有する第2表面が加熱状態となると、第2表面に一旦表面改質剤として用いたカルボン酸シリルエステルが接触又は吸着したとしても吸着状態が維持し難くなる上、第1表面とは異なりカルボン酸シリルエステルの反応触媒となり得るN元素に起因する塩基サイトが殆どないため、第1表面と比べて第2表面における保護性が抑制される。すなわち、第2表面に対して第1表面の選択保護性を向上できることが判明した。

[0020] なお、表面改質剤と溶媒とを含む薬液を用いるウェット処理では、詳細なメカニズムは定かではないが、表面改質剤と溶媒とが表面に接触するときに競合し溶媒による表面改質剤の吸着阻害が生じやすい等の理由が推察される。また、ウェット処理では、カルボン酸シリルエステルの反応触媒作用について観察されていない。発明者らの予備実験の結果によると、カルボン酸シリルエステルおよび溶媒を用いた薬液のウェット処理では、窒化ケイ素表面に対して酸化ケイ素表面の方を優先的に保護することが分かっている。恐らく、ドライ処理における反応触媒作用とは、溶媒和などの阻害のない環境で発揮される程度の比較的弱い作用である、と考えられる。

[0021] 以下、本開示の実施形態の基材の処理方法の各構成を詳述する。

基材の処理方法の一例を、図1を用いて説明する。図1(A)～(C)は、基材の処理方法の各プロセスを模式的に示す工程断面図である。図1(A)は、準備工程、図1(B)および(C)は、表面処理工程を示す。また、本実施形態は下記に限定されるものではない。

[0022] (準備工程)

準備工程は、窒化ケイ素を含む第1表面11を少なくとも有する基材1を準備する。図1(A)の基材1は、第1表面11および酸化ケイ素を含む第2表面12を有している。

[0023] 基材1の材質は、半導体製造プロセスに用いられる基材であれば特に限定

されないが、例えば、シリコン、シリコンカーバイド、シリコン元素を含む複数の成分、サファイア、各種化合物半導体等から構成されてもよい。また、基材1は、例えば、ウェハであってもよい。

[0024] 基材1は、基材表面に形成された凹凸構造（不図示）を備えてもよい。

凹凸構造は、例えば、基材表面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、メモリーデバイス、ゲート電極など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。

[0025] 第1表面11および第2表面12は、それぞれ、基材表面の平面方向に沿って配置されてもよいが、基材表面に対して垂直方向に沿って配置されてもよい。本実施形態によれば、平面に対する二次元的な選択的加工処理のみならず、三次元構造に対する三次元的な選択的加工処理（三次元的成膜や三次元的エッチング等）も可能である。

[0026] 第1表面11および第2表面12は、互いに隣接するように形成されてもよいが、互いに離間して形成されてもよい。第1表面11および第2表面12は、それぞれ、1つの領域または2つ以上の複数領域で構成されてもよい。各表面中、複数領域はそれぞれ互いに離間して形成されてもよく、複数領域を構成する表面の材料は、領域同士で同じでも異なってもよい。

[0027] 第1表面11は窒化ケイ素を含む表面である。窒化ケイ素を含む表面は、Si元素とN元素とを含む表面であればとくに限定されない。窒化ケイ素中のSi元素とN元素と化学量論比は、1:1に限定されず、また、整数比でなくてもよい。例えば、 Si_3N_4 のように1:1.33である。また、本明細書では、化合物を「SiN」等と記載する場合も同様に、化学量論比が1:1に限定されず、整数比でなくともよい。窒化ケイ素を含む表面の具体例としては、例えば、SiN、SiON、SiCN、SiOCN等が挙げられ

るが、この中でも、SiNが好ましい。

第1表面11は、Si原子及びN原子の総量が80モル%以上としてもよい。また、第1表面11は、撥水性を大きく損なわない範囲であれば、Si、N以外の他の元素（H、P、B等）を含有してもよい。

また、第1表面11のSi元素は、大気中に放置することによって自然酸化され自然酸化膜を形成する場合があるが、このような自然酸化膜は後述する自然酸化膜を除去する前処理によって除去可能であることから、準備段階で自然酸化膜を有する表面であっても、元々窒化ケイ素を含むのであれば第1表面11としてもよいものとする。ただし、自然酸化以外の理由で酸化した場合は、元々が前述したSiONやSiOCN等として準備された表面を除き、上記の第1表面11に含めないものとする。

[0028] 第2表面12は酸化ケイ素を含む表面である。酸化ケイ素を含む表面は、Si元素とO元素とを含む表面であればとくに限定されない。また、第2表面では、N原子の含有量が1mol%以下であることが好ましい。酸化ケイ素中のSi元素とO元素と化学量論比は、前述した窒化ケイ素と同様に1：1に限定されず、また、整数比でなくてもよい。例えば、SiO₂のように1：2である。酸化ケイ素を含む表面の具体例としては、例えば、SiO、SiCO、SiCOH等が挙げられるが、この中でも、SiOが好ましい。

第2表面12は、Si原子及びO原子の総量が80モル%以上としてもよい。また、第2表面12は、表面処理工程以後の各工程に悪影響を与えない範囲であれば、他の元素（O、C、H、P、B等）を含有してもよい。

[0029] 第1表面11および第2表面12は、上記の各材料で構成された部材の表面であってもよいし、上記の材料で成膜された膜の表面として構成されたものであってもよい。また、上記の材料で構成された部材表面と、上記の材料で成膜された膜の表面とが両方存在していてもよい。

[0030] （表面改質工程）

表面改質工程は、図1（B）に示すように、基材保持空間30中で、加熱状態の第1表面11または、加熱状態の第1表面11および第2表面12に

対して改質ガス 20 を接触させるガス曝露処理を含む。

[0031] 表面改質工程の一例として、以下の手順を実施してもよい。

まず、チャンバー等の基材保持空間 30 内に基材 1 を設置する。基材保持空間 30 内では、基材保持部（図示しない）に基材 1 が保持されていてもよい。

[0032] チャンバーの構成の一例としては、基材保持空間 30 を構成する密閉空間、基材保持空間 30 内に基材を保持する基材保持部を有し、さらに供給するガス種毎にガス供給装置とチャンバーとを接続するガス供給管、基材保持空間 30 内の気体を排出するガス排出管等を備えてもよい。また、基材 1 や基材保持空間 30 内へ供給される各気体を加熱可能な加熱器は、チャンバーの内部および／または外部に設定されていてもよい。各管にはバルブや管内温度を調整する機構が設けられていてもよい。

また、チャンバーは、内部温度および／または基材 1 の表面温度を測定する温度計測計や基材保持空間 30 の圧力を測定する圧力測定計などの各種計器を有してもよく、これらの温度や圧力を制御する制御装置（コンピュータ）を有してもよい。

[0033] 続いて、基材保持空間 30 の内部を気体で置換するために、窒素ガス等の不活性ガスで充填する（ガスパージング）。不活性ガスは、不活性ガスのガス供給装置から供給管を介して基材保持空間 30 内に導入されてもよい（ガス置換処理）。

[0034] 続いて、第 1 表面 11 および第 2 表面 12 を加熱状態とする。加熱状態とするための加熱方法は、公知の手段を採用できるが、例えば、チャンバー全体または一部をヒーターにより加熱し基材 1 を間接的に加熱してもよいし、基材保持部に設置された加熱器により基材 1 を直接的加熱してもよい。また、第 1 表面 11 の表面改質が可能であれば、改質ガスを用いて加熱しても、任意の不活性ガス等を吹き付けることによって加熱を行うものでもよい。

ガス曝露処理中に、第 1 表面 11 および第 2 表面 12 が加熱状態となっていればよく、加熱するタイミングや、加熱を停止するタイミングは特に限定

されない。例えば、ガス暴露処理を行う前に加熱を開始するものでも、ガス暴露処理と同時に加熱を開始するものでもよい。また、加熱状態が維持可能であれば、ガス暴露処理が終わる前に加熱を停止させてもよい。ガス暴露処理の前に基材 1 の加熱を開始すると、効率的に表面改質を行うことが可能なため好適である。

なお、本明細書における「加熱状態」とは、上記の表面が常温（5～35℃）よりも高温になっている状態を指すものとする。

[0035] 基材 1 の表面温度の下限は、好ましくは 50℃以上、より好ましくは 75℃以上、さらに好ましくは 100℃以上である。

基材 1 の表面温度の上限は、例えば、400℃以下、好ましくは 250℃以下である。

基材 1 の表面温度には、直鉄的に加熱する場合には、基材 1 の表面を非接触式法により測定した値を採用してもよいが、間接的に加熱する場合には、基材保持空間 30 内部空間の温度を接触式法により測定した値を採用してもよい。

[0036] 続いて、改質ガスのガス供給装置によりガス化した表面改質剤を、供給管を介して基材保持空間 30 内に導入する。これにより、改質ガスを、加熱状態の第 1 表面 11 および第 2 表面 12 に接触させる。そして、所定の温度、時間、圧力にて、改質ガスにて基材 1 を表面処理する（ガス曝露処理）。

その後、改質ガスを基材保持空間 30 の外部に排出し、表面処理工程を終了する。

[0037] 以上のガス曝露処理により、図 1（C）に示すように、第 1 表面 11 に保護膜 21 を形成することができる。また、ガス暴露処理の条件と、使用する表面改質剤の種類によっては、第 2 表面 12 の上に保護性の低い保護膜（図示しない）が形成されることもある。

[0038] なお、本明細書における「保護膜」とは、第 1 表面と化学的に結合した表面改質剤由来の保護基を有する化合物と、当該化合物の群とのどちらも指すものとし、当該化合物同士の相互作用の有無や結合の有無は問わないものと

する。なお、上記の結合は直接結合する必要はなく、他の元素や置換基等を介して結合する場合も含むものとする。

また、保護膜が形成されていたとしても、上記の保護基を有する化合物の量や密度によって、所望の性能を発揮可能な程度に保護性が高い場合と、所望の性能を示さない程度に保護性の低い場合とがあるが、本明細書では保護性が低い保護膜であっても「保護膜」と記載するものとする。

[0039] (保護性)

本明細書における保護性は、後述する撥水性を用いて示すことができる。具体的には、ガス暴露処理前の表面の撥水性よりも処理後の表面の撥水性が向上しており、かつ処理後の表面の撥水性が所定値よりも高い場合を保護性が高い、低い場合を保護性が低いとする。また、ガス暴露処理後の撥水性の向上量が小さいか変化がない場合は、保護性を示さない、又は保護膜が形成されていないとみなすものとする。

また、第2の実施形態における選択保護性とは、第1表面上に保護膜を有し、かつ第1表面の撥水性が、第2表面の撥水性よりも高い場合を指すものとする。

[0040] (撥水性)

本明細書における撥水性は、以下の測定で得た水接触角を用いて説明するものとする。なお、各測定前の洗浄や乾燥等の詳細については後述する。

まず、平滑な基材の各表面が上になるようにして基材を水平に置き、当該表面に純水2 μ lの水滴を置く。次に、JIS R 3257:1999「基板ガラス表面のぬれ性試験方法」に準拠して、水滴と基材とのなす角を接触角計（協和界面科学製：CA-X型）で測定し、得られた値を水接触角とする。

[0041] ガス曝露処理後における第1表面11の25℃での水接触角は、例えば、50°以上、好ましくは55°以上、より好ましくは60°以上である。第1表面の水接触角が上記下限値以上であるとき、好ましくは55°以上であるとき、例えば保護膜を形成後にエッチング処理を施す場合に、第1表面を

保護することが可能であるため好適である。

- [0042] ガス曝露処理後における第1表面11の25℃での水接触角を CA_1 、第2表面12の25℃での水接触角を CA_2 とする。

CA_1 および CA_2 は、例えば、 $1 < CA_1 / CA_2 \leq 5$ を満たすものであってもよい。

CA_1 / CA_2 の下限は、例えば、1超、好ましくは1.2以上、より好ましくは1.5以上、さらに好ましくは1.9以上である。一方、 CA_1 / CA_2 の上限は特に限定されないが、5以下でもよい。 $1 < CA_1 / CA_2$ となる時、第1表面11は第2表面12に対して選択的に保護膜が形成されており、例えば保護膜形成後にエッチング処理を施した場合に、第2表面12を選択的にエッチング処理することが可能となるため好適である。

- [0043] 改質ガスによる表面処理時間の下限は、例えば、0.1分以上、好ましくは0.2分以上、より好ましくは0.5分以上である。

上記表面処理時間の上限は、例えば、100分以下、好ましくは10分以下、より好ましくは5分以下である。

- [0044] 改質ガスを基材保持空間30に導入するとき、必要なら、基材保持空間30内に充填された不活性ガスを、ガス排出管を介して外部に排出してもよい。

- [0045] 表面処理中における基材保持空間30の圧力の下限は、例えば、1Pa以上、好ましくは 10^2 Pa以上、より好ましくは 10^3 Pa以上である。

上記圧力の上限は、例えば、 10^6 Pa以下、好ましくは 5.0×10^4 Pa以下、より好ましくは 2.0×10^4 Pa以下である。

- [0046] 基材保持空間30に導入される改質ガスの温度の下限は、例えば、0℃以上、好ましくは10℃以上、より好ましくは15℃以上である。

上記改質ガスの温度の上限は、例えば、400℃以下、好ましくは300℃以下、より好ましくは250℃以下である。

- [0047] ガス曝露処理の後、基材保持空間30を不活性ガスでガスパージングし、基材保持空間30中で基材1の以降の処理を実施してもよいが、基材保持空

間30から取り出した基材1に対して以降の処理を実施してもよい。

[0048] (改質ガス)

ここで、ガス曝露処理に用いる改質ガスについて説明する。

改質ガスは、少なくとも表面改質剤のガスを含む。

[0049] 表面改質剤は、少なくとも第1表面の表面を改質する剤であり、下記の一般式(1)で表されるケイ素化合物の少なくとも一種以上を有する。本開示の好適な実施形態においては、下記のケイ素化合物を用いることにより、表面改質剤は少なくとも第1表面の撥水性を向上させることが可能となる。また、表面改質剤は、一種以上の下記のケイ素化合物のみからなるものでも、第1表面に撥水性以外の性能を付与する他の化合物をさらに含むものでもよい。

[0050] 改質ガス中におけるケイ素化合物の濃度の下限は、例えば、1体積%以上、好ましくは5体積%以上、より好ましくは10体積%以上である。

上記ケイ素化合物の濃度の上限は、特に限定されないが、例えば、100体積%以下でもよい。

なお、ケイ素化合物を2種以上含む場合は、それらの合計値をケイ素化合物の濃度とする。

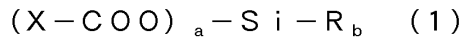
[0051] 表面改質剤として用いるケイ素化合物の沸点の下限は、例えば、40℃以上、好ましくは50℃以上、より好ましくは60℃以上である。

ケイ素化合物の沸点の上限は、例えば、400℃以下、好ましくは300℃以下、より好ましくは250℃以下である。

上記上限値以下とすることにより、改質ガス中でのケイ素化合物の熱安定性を向上できる。また、上記下限値以上とすることにより、ケイ素化合物が室温(25℃)で液体となるため、保管や運搬などにおいて取扱性がよいため好ましい。

[0052] (ケイ素化合物)

ケイ素化合物は、下記の式(1)で表されるカルボン酸シリルエステルを用いる。



上記一般式(1)中、

Xは、それぞれ独立して、水素原子、又は、一部又は全部の水素原子がハロゲン原子に置換されてもよい炭素数1～8の炭化水素基を表し、

Rは、それぞれ独立して、水素原子、又は、一部又は全部の水素原子がハロゲン原子に置換されてもよい炭素数1～8の炭化水素基を表し、および

aとbはそれぞれ1～3のいずれかの整数を表す。ただし、 $a+b=4$ である。

[0053] 上記一般式(1)の(X-COO)で表される基は、保護膜が形成された際に脱離する脱離基であり、基材上から除去可能であれば特に限定されない。また、ガス暴露処理において脱離基として揮発可能であると、より好ましい。

上記Xは水素原子でもよいが、化学的安定性や揮発性の高さから、上記Xが、一部又は全部の水素原子がハロゲン原子に置換されてもよい炭素数1～8の炭化水素基を用いるのが好ましい。また、上記が炭化水素基の場合、炭素数が小さい方がより好ましい。

また、上記の水素原子を置換するハロゲン原子は、すべて同じ原子でも、2種以上の原子でもよい。ハロゲン原子に置換される水素原子の数は所望の保護性を示すことが可能であれば、特に限定されるものではない。また、ハロゲン原子の種類としては保護性を妨げなければ特に限定されるものではなく、例えば塩素、フッ素等が挙げられる。

[0054] 上記一般式(1)の(Si-R_b)で表される基は、基材上に保護基として残留する基である。

上記のRは水素原子でもよい。また、上記Rが、一部又は全部の水素原子がハロゲン原子に置換されてもよい炭素数1～8の炭化水素基の場合、炭素数が小さい方が基材表面との反応性が高くなる傾向にある。また、炭素数が大きくなると、前述した水接触角の値が高くなる傾向にある。そのため、所望の保護性を得る目的で、炭素数は適宜選択されればよい。また、上記のR

が炭化水素基の場合、分岐構造や環構造を含んでもよい。

また、上記の水素原子を置換するハロゲン原子は、すべて同じ原子でも、2種以上の原子でもよい。ハロゲン原子に置換される水素原子の数は所望の保護性を示すことが可能であれば、特に限定されるものではない。また、ハロゲン原子の種類としては、撥水性を向上させる目的で、フッ素、塩素を用いるのが好ましい。

[0055] 上記のケイ素化合物としては、例えば、トリメチルシリルトリフルオロアセテート、トリメチルシリルアセテート、ヒドロキシジメチルシリルトリフルオロアセテート、ヒドロキシジメチルシリルアセテート、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アセテート、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アセテート、tert-ブチルジメチルシリルトリフルオロアセテート、tert-ブチルジメチルシリルアセテート等が挙げられる。

上記のうち、ケイ素化合物として、トリメチルシリルトリフルオロアセテートおよび／またはトリメチルシリルアセテートを用いるのが好ましい。

[0056] 改質ガスは、不活性ガスを含まなくてもよいが、不活性ガスを含んでもよい。改質ガス中の不活性ガスの含有量は、例えば、0体積%以上99体積%以下、好ましくは0体積%以上80体積%以下、より好ましくは0体積%以上50体積%以下である。

不活性ガスを含むことにより、ガス化されたケイ素化合物の供給経路中の温度変化を抑制しやすくなる。また、不活性ガスを2種類以上含む場合は、それらの合計量を不活性ガスの含有量とする。

[0057] 不活性ガスとして、例えば、窒素ガスや、ヘリウムガス、アルゴンガス、キセノンガス等の希ガスからなる群から選ばれる一又は二以上を含んでもよい。

[0058] ここで、本実施形態の表面改質工程の変形例を説明する。

[0059] 表面改質工程は、ガス曝露処理の前および後の少なくとも一方に、基材保持空間30中に不活性ガスを導入するガス置換処理を含んでもよい。

[0060] 表面改質工程は、ガス曝露処理の前に、第1表面11の自然酸化膜を除去する前処理を含んでもよい。前処理は、チャンバー内で実施してもよいし、チャンバー外で実施してもよい。

[0061] 前処理の具体的な方法としては、例えば、フッ化水素（HF）を第1表面11および第2表面12に接触させる方法、希釈フッ化水素水溶液つまりフッ化水素酸（DHF）を第1表面11および第2表面12に接触させる方法が挙げられる。接触させる具体的な方法は、公知の方法を採用できるが、ガス又は蒸気で供給して第1表面11及び第2表面12と接触後に液体とする場合、公知の蒸気の噴射方法を用いることが可能である。また、フッ化水素とアンモニアの混合ガスを第1表面11及び第2表面12に接触させてもよい。

なお、前処理の後、ガス曝露処理前に後述の洗浄剤により洗浄処理を実施してもよい。

[0062] 表面改質工程と後述の加工工程の間に、洗浄剤を用いて基材表面の少なくとも一部を洗浄する洗浄処理を1回または2回以上実施してもよい。

[0063] 洗浄剤としては、少なくとも第1表面11を酸化しないものであればよく、特に限定されるものではない。例えば、水、アルコール等の水性洗浄溶液等が挙げられる。これらを単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0064] また、洗浄剤としてリンス溶液を用いてもよい。リンス溶液は、上記水性洗浄溶液と同様、少なくとも第1表面11を酸化しないものであればよく、特に限定されるものではない。リンス溶液としては、水性洗浄溶液と異なる洗浄剤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。

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。

[0065] 本実施形態において、洗浄剤を接触させる方法としては、とくに限定されないが、浸漬方法、スピンコートやスプレーコート等の塗布方法、蒸気接触等が挙げられる。

[0066] 表面改質工程と後述の加工工程の間に、基材表面の少なくとも一部を乾燥させる乾燥処理を1回または2回以上実施してもよい。また、乾燥処理と洗浄処理は交互に繰り返してもよい。

[0067] 乾燥処理としては、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、送風乾燥、温風乾燥、真空乾燥などの公知の手段を用いてもよい。

[0068] （加工工程）

本実施形態の基材の処理方法は、表面改質工程の後、必要なら、エッチング処理、および成膜処理からなる群から選ばれる一又は二以上を含む加工工程を含んでもよい。

[0069] 加工工程がエッチング処理の場合、エッチング処理は、第2表面12をエッチング可能な方法であれば特に限定されるものではなく、公知のドライエッチング方法やウェットエッチング方法を選択することが可能である。

また、エッチング剤を用いて各種エッチング処理を行うのが好ましい。気体の場合、例えば、HFガス、HClガス、Cl₂ガス、F₂ガス、インターハロゲンガス（例えば、ClF₃ガス、IF₇ガス等）、及びこれら各種ガスの混合ガスを含むものが挙げられる。また、液体の場合、HF、NH₄F、NH₄HF₂、H₃PO₄、及びH₂SO₄のうちの少なくともいずれか一つを溶媒で希釈したもの等が挙げられる。また、上記エッチング剤は、加熱したり、プラズマやラジカルとしたものを用いてもよい。

[0070] 上記のエッチング工程の後、第1表面11に残る保護膜21が不要な場合は、保護膜21の少なくとも一部を除去する除去処理を実施してもよい。当

該除去方法は公知の保護膜を除去可能な方法であれば特に限定されるものではない。

例えば、光（紫外線）照射、加熱処理、オゾン曝露、プラズマ照射、コロナ放電等が挙げられる。また、ウェットプロセスでの除去も可能であり、例えば、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、硫酸水溶液等を接触させることが挙げられる。また、エッチング条件を適切に制御することで、エッチング工程で使用したエッチング剤を、上記の除去処理で使用してもよい。これにより、プロセス簡略化を図ることができる。

また上記除去方法として非プラズマ手法を選択することにより基材表面における不良を抑制できる。

[0071] 加工工程が成膜処理の場合、成膜方法としては、公知のCVD法や原子層成長法等を用いることが可能であり、特に原子層成長法は膜厚制御や均質性、成膜対象の表面形状への形状追従性等が良好であることから、原子層成長法が好ましい。

原子層成長法による成膜方法としては、公知のALD装置を用いることが可能である。例えば、膜材料である第1気相反応物質と所望の第2気相反応物質とを用いた吸着による薄膜形成方法（熱ALD法）や、上記と同様に膜材料である第1気相反応物質を表面に吸着させた後に酸素等のプラズマと反応させる薄膜形成方法（プラズマALD法）等を用いることが好ましい。成膜温度および成膜時間は、膜厚や膜材料に応じて、適宜選択可能である。

[0072] 本実施形態の基材の製造方法は、上述の基材の処理方法における各工程が施された基材を得る工程を含む。基材の製造方法により、所望の半導体ウェハや半導体デバイスが得られる。

[0073] 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

[0074] 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。

[0075] (1) 基材の準備工程

基材として、サイズ30mm×40mm×1mmの表面が平滑なシリコン基板を用いた。この基材の表面に、酸化ケイ素膜又は窒化ケイ素膜をそれぞれ成膜し、窒化ケイ素膜を成膜した基材を第1表面と見立て、酸化ケイ素膜を成膜した基材を第2表面と見立てた。以下は、上記の基材を用いた模擬試験である。

[0076] (2) 基材の自然酸化膜の除去工程（前処理）

室温下で、準備した各基材をそれぞれ1wt%フッ化水素酸に1分間浸漬し、次いでリンス液（超純水）に1分浸漬した。

また、後述するエッチング処理において、処理後のエッチング量を算出する目的で、浸漬後に酸化ケイ素または窒化ケイ素膜の厚さをエリプソメーターで測定した。

[0077] (3) 表面改質工程

チャンバーとして管状炉を使用し、チャンバー内に前述した前処理後の基材をセットし、内部の気体を窒素ガスに置換した。次に、管状炉の温度を昇温して基材を加熱し、基材を所定温度まで昇温させて加熱状態とした。この時、基材温度は予め基材に接触するように配置した温度計（熱電対）で計測を行った。基材温度については、表1に記載した各温度とした。

[0078] 次に、チャンバーに配管を介して接続された気化室へ表面改質剤を供給し、ガス化して改質ガスとした。なお、用いた表面改質剤の組成は、表1に記載したケイ素化合物100質量%であり、チャンバー内へ供給される改質ガスも、実質的に同様のケイ素化合物のガスを100体積%含むものとした。なお、各参考例は表面改質剤を使用しない例（ブランク）であり、各参考例では改質ガスの調製を行わなかった。

[0079] 次に、チャンバー内を排気し、気化室内の圧力よりもチャンバー内の圧力

を下げることで、前記改質ガスをチャンバー内へ導入し、基材表面に改質ガスを接触させた（ガス暴露処理）。この時、チャンバー内の圧力は6.7 kPa、処理時間を10分とした。なお、各参考例は改質ガスの供給を行わず、チャンバー内に窒素ガスを充填した状態で圧力を6.7 kPaとし、その状態を10分間維持した。

次に、加熱を停止すると共にチャンバー内のガスを排出し、チャンバー内を大気と置換した後、基材の温度が常温程度まで降温された後に、基材を取り出し、測定用サンプルを得た。

[0080] (4) 各種評価

(基材の撥水性の評価)

得られた測定用サンプルにおける基材表面について、下記の方法で水接触角を測定し、その結果を表1に示した。なお、第1表面の水接触角を CA_1 、第2表面の水接触角を CA_2 とした。

まず、前述した測定用サンプルの被処理面が上になるようにして基材を水平に置き、当該表面に純水2 μ lの水滴を置いた。次に、JIS R 3257:1999「基板ガラス表面のぬれ性試験方法」に準拠して、水滴と基材とのなす角を接触角計（協和界面科学製：CA-X型）で測定し、得られた値を水接触角とした。

[0081]

[表1]

表1

	基材温度 (°C)	表面改質剤	水接触角(°)		
			CA ₁	CA ₂	CA ₁ /CA ₂
実施例1-1	100	トリメチルシリルトリフルオロアセテート (CH ₃) ₃ -Si-OC(O)CF ₃	60	45	1.33
実施例1-2	150		64	32	2.00
実施例2-1	100	トリメチルシリルアセテート (CH ₃) ₃ -Si-OC(O)CH ₃	55	27	2.04
実施例2-2	150		61	28	2.18
比較例1	25	トリメチルシリルトリフルオロアセテート	54	74	0.73
比較例2	25	トリメチルシリルアセテート	33	34	0.97
比較例3-1	25	トリメチルシリルメチルエーテル (CH ₃) ₃ -Si-OCH ₃	43	24	1.79
比較例3-2	100		46	32	1.44
比較例3-3	150		49	29	1.69
参考例1-1	25	なし(ブランク)	10	19	0.53
参考例1-2	100		14	28	0.50
参考例1-3	150		15	34	0.44

[0082] (保護膜の保護性の評価)

得られた測定用サンプルのうち、実施例1-1、比較例3-2、参考例1-2の基材をフッ化水素酸(HF)に60秒浸漬してから、リンス液として超純水に浸漬し、十分洗浄を行った。なお、フッ化水素酸の濃度は表2に記載したように、0.1質量%と0.5質量%とした。

次に、エッチング後の酸化ケイ素または窒化ケイ素の膜厚さをエリプソメーターで測定し、手順(2)で測定した厚さからの減少量をエッチング量として算出した。

[0083]

[表2]

表2

	エッチング量 (nm)			
	0.1質量% HF		0.5質量% HF	
	SiN	SiO	SiN	SiO
実施例1-1	0	0.6	0	2.7
比較例3-2	1.0	0.6	0.7	3.1
参考例1-2	1.0	0.6	0.7	3.2

[0084] 実施例1, 2の基材の表面処理方法は、加熱状態の第1表面（窒化ケイ素膜表面）にカルボン酸シリルエステルをドライ処理することにより、第1表面の水接触角を55°以上とすることが可能であることがわかった。また、実際に水接触角が60°であった実施例1-1の基材では、エッチング処理に対する保護性を有することが示された。

一方で、表面を加熱状態としなかった比較例1、2では、どちらの水接触角も実施例よりも低い値となった。

また、表面改質剤としてカルボン酸シリルエステル以外のケイ素化合物を用いた比較例3は、水接触角が50°に満たず、さらにエッチング処理に対する保護性が得られないことがわかった。

以上より、カルボン酸シリルエステルを表面改質剤として使用し、表面を加熱状態としてドライ処理することで、窒化ケイ素を有する第1表面の保護性を向上できることが示された。

[0085] また、各実施例では、加熱状態の第1表面及び第2表面（酸化ケイ素膜表面）にカルボン酸シリルエステルをドライ処理することにより、比較例1、2と比べて、第1表面である窒化ケイ素膜に対する保護性を選択的に向上できることが示された。

一方で、表面を加熱状態としなかった比較例1では、第1表面の水接触角よりも第2表面の水接触角の方が高く、第1表面を選択的に保護しているとは言えないものだった。また、比較例2では水接触角が同程度であり、比較例1と同様に選択的に保護しないことが示された。

また、各比較例3は第2表面よりも第1表面の方が水接触角が高いが、前

述したように第1表面の水接触角が低いため、保護性の低い保護膜しか形成できなかった。

[0086] この出願は、2023年9月7日出願された日本出願特願2023-145315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

[0087] 1 基材
11 第1表面
12 第2表面
20 改質ガス
21 保護膜
30 基材保持空間

請求の範囲

- [請求項1] 窒化ケイ素を有する第1表面を有する基材を準備する準備工程と、
前記第1表面を保護する保護膜を形成する表面改質工程と、を含み、
、
前記表面改質工程は、基材保持空間中で、加熱状態の前記第1表面に、表面改質剤のガスを含む改質ガスを接触させるガス曝露処理を含み、
前記表面改質剤が、下記の一般式(1)で表されるケイ素化合物の少なくとも一種以上を有する、
基材の処理方法。
$$(X-COO)_a-Si-R_b \quad (1)$$

(上記一般式(1)中、
Xは、それぞれ独立して、水素原子、又は、一部又は全部の水素原子がハロゲン原子に置換されてもよい炭素数1～8の炭化水素基を表し、
Rは、それぞれ独立して、水素原子、又は、一部又は全部の水素原子がハロゲン原子に置換されてもよい炭素数1～8の炭化水素基を表し、および
aとbはそれぞれ1～3のいずれかの整数を表す。ただし、 $a+b=4$ である。)
- [請求項2] 請求項1に記載の基材の処理方法であって、
前記準備工程は、前記第1表面と、酸化ケイ素を有する第2表面とを有する前記基材を準備し、
前記表面改質工程は、前記基材保持空間中で加熱状態の前記第1表面及び前記第2表面に前記改質ガスを接触させる前記ガス曝露処理により、前記第2表面に対して前記第1表面を選択的に保護する保護膜を、少なくとも前記第1表面に形成する、
基材の処理方法。

- [請求項3] 請求項1に記載の基材の処理方法であって、
前記表面改質工程において、前記ガス曝露処理後における前記第1表面の25℃での水接触角が55°以上である、基材の処理方法。
- [請求項4] 請求項2に記載の基材の処理方法であって、
前記表面改質工程において、前記ガス曝露処理後における前記第1表面の25℃での水接触角を CA_1 、前記第2表面の25℃での水接触角を CA_2 としたとき、
 CA_1 および CA_2 が、 $1 < CA_1 / CA_2 \leq 5$ を満たす、基材の処理方法。
- [請求項5] 請求項1または2に記載の基材の処理方法であって、
前記ガス曝露処理中における前記基材の表面温度が、50℃以上400℃以下である、基材の処理方法。
- [請求項6] 請求項1または2に記載の基材の処理方法であって、
前記基材保持空間に導入される前記改質ガスの温度が、0℃以上400℃以下である、基材の処理方法。
- [請求項7] 請求項1または2に記載の基材の処理方法であって、
前記改質ガス中における前記ケイ素化合物の濃度が、1体積%以上100体積%以下である、基材の処理方法。
- [請求項8] 請求項1または2に記載の基材の処理方法であって、
前記改質ガス中における前記ケイ素化合物の沸点が、40℃以上400℃以下である、基材の処理方法。
- [請求項9] 請求項1または2に記載の基材の処理方法であって、
前記改質ガスが、0体積%以上99体積%以下の不活性ガスを含む、基材の処理方法。
- [請求項10] 請求項1または2に記載の基材の処理方法であって、
前記ガス曝露処理中における前記基材保持空間の圧力が、1Pa以上10⁶Pa以下である、基材の処理方法。
- [請求項11] 請求項1または2に記載の基材の処理方法であって、

前記表面改質工程は、前記ガス曝露処理の前および後の少なくとも一方に、前記基材保持空間中に不活性ガスを導入するガス置換処理を含む、基材の処理方法。

[請求項12] 請求項1または2に記載の基材の処理方法であって、
前記表面改質工程は、前記ガス曝露処理の前に、前記第1表面の自然酸化膜を除去する前処理を含む、基材の処理方法。

[請求項13] 請求項1または2に記載の基材の処理方法であって、
前記表面改質工程後、エッチング処理、および成膜処理からなる群から選ばれる一又は二以上を含む加工工程を含む、基材の処理方法。

[請求項14] 請求項1または2に記載の基材の処理方法であって、
前記ケイ素化合物が、トリメチルシリルトリフルオロアセテートおよび／またはトリメチルシリルアセテートである、基材の処理方法。

[請求項15] 請求項1または2に記載の基材の処理方法における各工程が施された基材を得る工程を含む、基材の製造方法。