



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0019097  
(43) 공개일자 2025년02월07일

- |   |   |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/>H01L 21/306 (2006.01) H01L 21/02 (2006.01)<br/>H01L 21/308 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/>H01L 21/306 (2013.01)<br/>H01L 21/02123 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2024-7043445</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2023년05월31일<br/>심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2024년12월30일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/020356</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2023/234370<br/>국제공개일자 2023년12월07일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>JP-P-2022-090144 2022년06월02일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인<br/>센트랄 글래스 컴퍼니 리미티드<br/>일본국, 야마구치, 우베-시 오아자 오키우베 5253</p> <p>(72) 발명자<br/>오쿠무라 유조<br/>일본국 도쿄도 지요다쿠 간다니시키토 3초메 7-1<br/>센트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 내<br/>테루이 요시하루<br/>일본국 도쿄도 지요다쿠 간다니시키토 3초메 7-1<br/>센트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 내</p> <p>(74) 대리인<br/>특허법인(유)화우</p> |
|---|---|

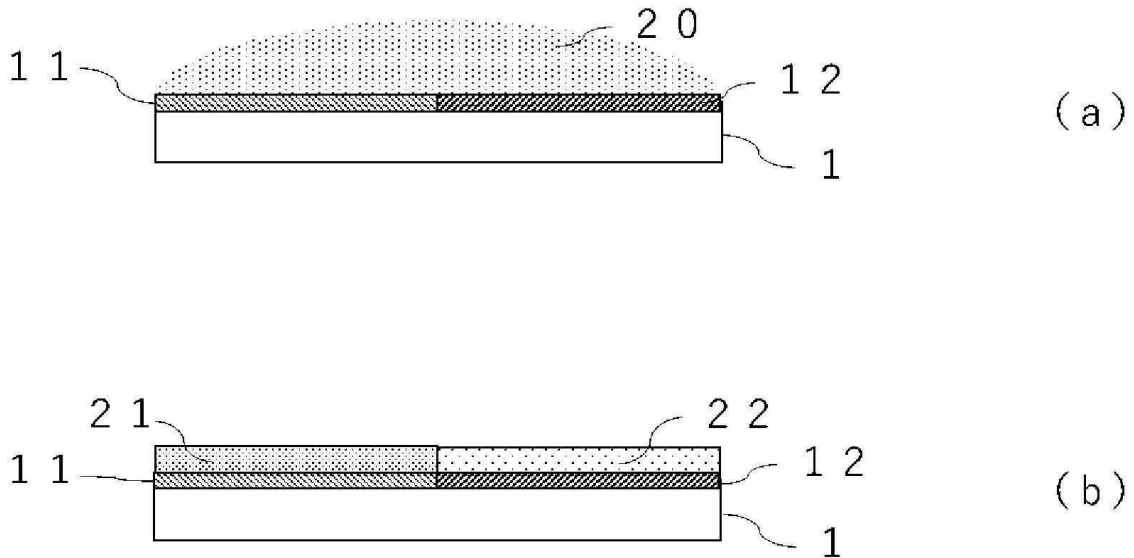
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 기재의 처리 방법, 및 기재의 제조 방법

(57) 요약

본 발명의 기재의 처리 방법은, 산화 규소를 함유하는 제 1 표면 및 산화 규소 이외의 규소 화합물 또는 실리콘을 함유하는 제 2 표면이 적어도 노출된 기재를 준비하는, 준비 공정과, 제 1 표면 및 제 2 표면에 실릴화제를 접촉시키는 실릴화 처리에 의해, 제 1 표면의 적어도 일부 및 제 2 표면의 적어도 일부에, 에칭 선택성 부여막을 형성하는, 표면 개질 공정과, 표면 개질 공정 후, 에칭제를 이용하여, 제 1 표면에 대하여 제 2 표면을 선택적으로 에칭하는, 에칭 공정을 포함하는 것이다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

*H01L 21/02658* (2013.01)

*H01L 21/3085* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

산화 규소를 함유하는 제 1 표면 및 산화 규소 이외의 규소 화합물 또는 실리콘을 함유하는 제 2 표면이 적어도 노출된 기재를 준비하는, 준비 공정과,

상기 제 1 표면 및 상기 제 2 표면에 실릴화제를 접촉시키는 실릴화 처리에 의해, 상기 제 1 표면의 적어도 일부 및 상기 제 2 표면의 적어도 일부에, 에칭 선택성 부여막을 형성하는, 표면 개질 공정과,

상기 표면 개질 공정 후, 에칭제를 이용하여, 상기 제 1 표면에 대하여 상기 제 2 표면을 선택적으로 에칭 처리하는, 에칭 공정을 포함하는, 기재의 처리 방법.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 표면 개질 공정은, 상기 실릴화 처리 전에, 전처리를 실시하는 것이며,

상기 전처리가, 상기 제 1 표면 상의 상기 에칭 선택성 부여막에 있어서의 제 1 수접촉각과 상기 제 2 표면 상의 상기 에칭 선택성 부여막에 있어서의 제 2 수접촉각과의 차분을 크게 하는 처리를 포함하는, 기재의 처리 방법.

#### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 준비 공정에 있어서, 상기 기체가 상기 제 2 표면에 N 원소를 가지는 규소 화합물을 함유하고 있으며,

상기 표면 개질 공정 후, 상기 제 2 표면에 산화제를 접촉시키는 산화 처리를 실시하지 않고, 상기 에칭 공정을 실시하는 것인, 기재의 처리 방법.

#### 청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 준비 공정에 있어서, 상기 기체가 상기 제 2 표면에, N 원소, C 원소, 및 금속 원소로 이루어지는 균으로부터 선택되는 적어도 1종을 가지는 규소 화합물 또는 실리콘을 함유하고 있으며,

상기 표면 개질 공정 후, 상기 에칭 공정은, 상기 제 2 표면에 산화제를 접촉시키는 산화 처리를 실시하고, 그 후, 상기 에칭 처리를 실시하는 것인, 기재의 처리 방법.

#### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 표면 개질 공정에 있어서, 상기 제 1 표면 상의 상기 에칭 선택성 부여막에 있어서의 제 1 수접촉각이, 상기 제 2 표면 상의 상기 에칭 선택성 부여막에 있어서의 제 2 수접촉각보다 큰 값이 되는, 기재의 처리 방법.

#### 청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 제 1 수접촉각과 상기 제 2 수접촉각과의 차분이, 5° 이상인, 기재의 처리 방법.

#### 청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 표면 개질 공정과 상기 에칭 공정과의 사이에, 세정제를 이용하여, 상기 제 1 표면 및 상기 제 2 표면을

세정 처리하는, 세정 공정을 포함하는, 기재의 처리 방법.

**청구항 8**

제 7 항에 있어서,

상기 세정제의 액온이 60℃ 이하인, 기재의 처리 방법.

**청구항 9**

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,

상기 세정제가, 수성 세정 용액 및/또는 린스 용액을 포함하는, 기재의 처리 방법.

**청구항 10**

제 7 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

적어도 상기 표면 개질 공정, 상기 세정 공정, 및 상기 에칭 공정을 이 순서로 포함하는 사이클을, 2회 이상 실시하는, 기재의 처리 방법.

**청구항 11**

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 에칭 공정 후, 상기 제 1 표면 상의 상기 에칭 선택성 부여막의 적어도 일부를 제거하는 제거 처리를 포함하는, 기재의 처리 방법.

**청구항 12**

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

적어도 상기 표면 개질 공정, 및 상기 에칭 공정을 이 순서로 포함하는 사이클을, 2회 이상 실시하는, 기재의 처리 방법.

**청구항 13**

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 실릴화 처리에 있어서, 상기 실릴화제 및 촉매성 화합물을 포함하는 실릴화 조성물을 이용하여, 상기 에칭 선택성 부여막을 형성하는, 기재의 처리 방법.

**청구항 14**

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 기재된 기재의 처리 방법에 있어서의 각 공정을 포함하는, 기재의 제조 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 기재의 처리 방법, 및 기재의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 종래부터, 반도체 디바이스를 얻기 위해, 복수의 리소그래피 처리나 에칭 처리에 의해, 미세한 패터닝이 이루어져 왔다. 그러나 최근, 반도체 디바이스는 보다 고집적화, 미세화되는 경향이 있으며, 그러한 요구를 만족시키려고 하면 리소그래피 처리가 복잡화, 고비용화되기 쉬워진다고 하는 문제가 있어, 리소그래피 기술의 대체 기술이 요구되고 있다.

[0003] 리소그래피 기술의 대체 기술로서, 자기 조직화 단분자막(Self-Assembled Monolayer: SAM)을 이용하는 기술이

검토되고 있다. 구체적으로는, 기재의 비처리 대상의 영역에 마스크재나 보호재로서 자기 조직화 단분자막(이하, 간단히 「단분자막」이라고 기재함)을 선택적으로 퇴적하고, 기관의 나머지의 영역(즉, 처리 대상의 영역)에, 원하는 막 재료를 성막 또는 퇴적하거나, 에칭 처리를 행하는 기술이다.

[0004] 상기의 단분자막을 선택적으로 퇴적시키는 방법으로서 다양한 방법이 검토되고 있지만, 예를 들면, 기재의 표면의 화학적 성질에 의해서만 선택적으로 단분자막을 형성하는 방법이 있다. 당해 방법에서는, 단분자막을 선택적으로 형성할 수 있는 것이면, 비처리 대상과 처리 대상의 조합은 특별히 한정되지 않기 때문에, 당해 조합에 대응한 단분자막을 형성하는 방법에 대해, 다양한 검토가 행해지고 있다. 이와 같은 기술로서, 예를 들면, 특허 문헌 1~3에 기재된 기술이 알려져 있다.

[0005] 예를 들면, 특허 문헌 1에는, 에칭 가스에 대하여 피에칭성을 가지는 제 1 막 및 제 2 막을 표면에 가지는 기관에, 아민 가스를 포함하는 보호막 형성용 가스를 공급함으로써 제 1 막에 아민을 흡착시켜 선택적으로 보호하고, 그 후에 제 2 막을 선택적으로 에칭하는 방법이 개시되어 있다. 당해 문헌의 청구항에 있어서, 제 1 막과 제 2 막의 조합으로서는, 산화 실리콘막과 실리콘막, SiOCN막과 산화 실리콘막이 각각 개시되고, 보호막 형성용 가스로서는, 헥실아민, 디프로필아민, n-옥틸아민, 부틸아민, tert-부틸아민, 데실아민, 도데실아민, 디시클로헥실아민, 테트라데실아민 등이 예시되어 있다.

[0006] 특허 문헌 2에는 수직 스페이서 상에 SAM을 블록재로서 형성하고, 수직 스페이서 사이의 나노 와이어 상에 high-k 필름, high-k 필름 상에 금속 함유 게이트 전극층을 선택 성막하는 방법이 개시되어 있다. 당해 문헌에서는, 수직 스페이서가 SiCOH 재료, 약 7 미만의 비유전율을 가지는 유전 재료, 또는 에어갭 스페이서를 포함하는 취지, 및, 나노 와이어가 Si, SiGe, 또는 Si 및 SiGe의 양방으로 구성되는 취지가 기재되어 있다. 또한, SAM을 형성하는 분자의 선단기(先端基)로서는, 티올, 실란, 또는 포스포네이트가 예시되어 있다.

[0007] 특허 문헌 3에는, SiO<sub>2</sub>막과 SiN막을 가지는 기관을 이용하여, SiO<sub>2</sub>막 표면을 실릴화하여 발수성막을 형성하고, 일방의 SiN막에는 발수성막을 형성하지 않는 실릴화 처리를 실시하고, 그 후, 노출되어 있는 SiN막을 선택적으로 에칭하는 방법이 개시되어 있다(특허 문헌 3의 단락 0006). 구체적으로는, 특허 문헌 3의 단락 0052에는, SiN막(질화막)은 수산기를 가지고 있지 않으므로 실릴화제와 반응하지 않는다고 기재되어 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 일본공표특허 특표2021-163775호 공보
- (특허문헌 0002) 일본공표특허 특표2021-528859호 공보
- (특허문헌 0003) 일본공개특허 특표2012-164949호 공보

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0009] 본 발명에서는, 산화 규소 함유 제 1 표면에 대한 질화 규소 함유 제 2 표면의 에칭 선택성이 양호하고, 또한 액 끓김성이 우수한 기재의 처리 방법을 실현하는 것을 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 양태에 의하면, 이하의 기재의 처리 방법 및 기재의 제조 방법이 제공된다.

[0011] 1. 산화 규소를 함유하는 제 1 표면 및 산화 규소 이외의 규소 화합물 또는 실리콘을 함유하는 제 2 표면이 적어도 노출된 기재를 준비하는, 준비 공정과,

[0012] 상기 제 1 표면 및 상기 제 2 표면에 실릴화제를 접촉시키는 실릴화 처리에 의해, 상기 제 1 표면의 적어도 일부 및 상기 제 2 표면의 적어도 일부에, 에칭 선택성 부여막을 형성하는, 표면 개질 공정과,

[0013] 상기 표면 개질 공정 후, 에칭제를 이용하여, 상기 제 1 표면에 대하여 상기 제 2 표면을 선택적으로 에칭 처리하는, 에칭 공정을 포함하는,

- [0014] 기재의 처리 방법.
- [0015] 2. 1.에 기재된 기재의 처리 방법으로서,
- [0016] 상기 표면 개질 공정은, 상기 실릴화 처리 전에, 전처리를 실시하는 것이며,
- [0017] 상기 전처리가, 상기 제 1 표면 상의 상기 에칭 선택성 부여막에 있어서의 제 1 수접촉각과 상기 제 2 표면 상의 상기 에칭 선택성 부여막에 있어서의 제 2 수접촉각과의 차분을 크게 하는 처리를 포함하는, 기재의 처리 방법.
- [0018] 3. 1. 또는 2.에 기재된 기재의 처리 방법으로서,
- [0019] 상기 준비 공정에 있어서, 상기 기제가 상기 제 2 표면에 산화 규소 이외의 규소 화합물을 함유하고 있으며,
- [0020] 상기 표면 개질 공정 후, 상기 제 2 표면에 산화제를 접촉시키는 산화 처리를 실시하지 않고, 상기 에칭 공정을 실시하는 것인, 기재의 처리 방법.
- [0021] 4. 1. 또는 2.에 기재된 기재의 처리 방법으로서,
- [0022] 상기 준비 공정에 있어서, 상기 기제가 상기 제 2 표면에 실리콘을 함유하고 있으며,
- [0023] 상기 표면 개질 공정 후, 상기 에칭 공정은, 상기 제 2 표면에 산화제를 접촉시키는 산화 처리를 실시하고, 그 후, 상기 에칭 처리를 실시하는 것인, 기재의 처리 방법.
- [0024] 5. 1.~4. 중 어느 하나에 기재된 기재의 처리 방법으로서,
- [0025] 상기 표면 개질 공정에 있어서, 상기 제 1 표면 상의 상기 에칭 선택성 부여막에 있어서의 제 1 수접촉각이, 상기 제 2 표면 상의 상기 에칭 선택성 부여막에 있어서의 제 2 수접촉각보다 큰 값이 되는, 기재의 처리 방법.
- [0026] 6. 5.에 기재된 기재의 처리 방법으로서,
- [0027] 상기 제 1 수접촉각과 상기 제 2 수접촉각과의 차분이, 5° 이상인, 기재의 처리 방법.
- [0028] 7. 1.~6. 중 어느 하나에 기재된 기재의 처리 방법으로서,
- [0029] 상기 표면 개질 공정과 상기 에칭 공정과의 사이에, 세정제를 이용하여, 상기 제 1 표면 및 상기 제 2 표면을 세정 처리하는, 세정 공정을 포함하는, 기재의 처리 방법.
- [0030] 8. 7.에 기재된 기재의 처리 방법으로서,
- [0031] 상기 세정제의 액온이 60℃ 이하인, 기재의 처리 방법.
- [0032] 9. 7. 또는 8.에 기재된 기재의 처리 방법으로서,
- [0033] 상기 세정제가, 수성 세정 용액 및/또는 린스 용액을 포함하는, 기재의 처리 방법.
- [0034] 10. 7.~9. 중 어느 하나에 기재된 기재의 처리 방법으로서,
- [0035] 적어도 상기 표면 개질 공정, 상기 세정 공정, 및 상기 에칭 공정을 이 순서로 포함하는 사이클을, 2회 이상 실시하는, 기재의 처리 방법.
- [0036] 11. 1.~10. 중 어느 하나에 기재된 기재의 처리 방법으로서,
- [0037] 상기 에칭 공정 후, 상기 제 1 표면 상의 상기 에칭 선택성 부여막의 적어도 일부를 제거하는 제거 처리를 포함하는, 기재의 처리 방법.
- [0038] 12. 1.~11. 중 어느 하나에 기재된 기재의 처리 방법으로서,
- [0039] 적어도 상기 표면 개질 공정, 및 상기 에칭 공정을 이 순서로 포함하는 사이클을, 2회 이상 실시하는, 기재의 처리 방법.
- [0040] 13. 1.~12. 중 어느 하나에 기재된 기재의 처리 방법으로서,
- [0041] 상기 실릴화 처리에 있어서, 상기 실릴화제 및 촉매성 화합물을 포함하는 실릴화 조성물을 이용하여, 상기 에칭 선택성 부여막을 형성하는, 기재의 처리 방법.
- [0042] 15. 1.~13. 중 어느 하나에 기재된 기재의 처리 방법에 있어서의 각 공정을 포함하는, 기재의 제조 방법.

**발명의 효과**

[0043] 본 발명에 의하면, 산화 규소 함유 제 1 표면에 대한 질화 규소 함유 제 2 표면의 에칭 선택성이 양호하고, 또한 액 끓김성이 우수한 기재의 처리 방법, 및 그것을 이용한 기재의 제조 방법이 제공된다.

**도면의 간단한 설명**

[0044] 도 1은 본 실시 형태의 기재의 처리 방법의 각 공정을 모식적으로 나타내는 공정 단면도이다.  
 도 2는 본 실시 형태의 기재의 처리 방법의 각 공정을 모식적으로 나타내는 공정 단면도이다.  
 도 3은 본 실시 형태의 기재의 처리 방법의 공정 플로우의 일례를 나타낸다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0045] 이하, 본 발명의 실시 형태에 대해, 도면을 이용하여 설명한다. 또한, 모든 도면에 있어서, 동일한 구성 요소에는 동일한 부호를 붙이고, 적절히 설명을 생략한다. 또한, 도면은 개략도이며, 실제의 치수 비율과는 일치하지 않는다.

[0046] <기재의 처리 방법>

[0047] 본 실시 형태의 기재의 처리 방법의 개요를 설명한다.

[0048] 본 실시 형태의 기재의 처리 방법은, 산화 규소를 함유하는 제 1 표면 및 질화 규소를 함유하는 제 2 표면이 적어도 노출된 기재를 준비하는, 준비 공정과, 제 1 표면 및 제 2 표면에 실릴화제를 접촉시키는 실릴화 처리에 의해, 제 1 표면의 적어도 일부 및 제 2 표면의 적어도 일부에, 에칭 선택성 부여막을 형성하는, 표면 개질 공정과, 표면 개질 공정 후, 에칭제를 이용하여, 제 1 표면에 대하여 제 2 표면을 선택적으로 에칭하는, 에칭 공정을 포함한다.

[0049] 본 발명자의 지견에 의하면, 실릴화제와의 반응 용이성의 차이를 이용하여, 산화 규소를 함유하는 제 1 표면에 대한 질화 규소를 함유하는 제 2 표면에 양호한 에칭 선택성을 부여하는 막(에칭 선택성 부여막)을 형성할 수 있다. 이에 따라, 제 1 표면에 대한 제 2 표면의 에칭 선택성을 부여할 수 있고, 실릴화 처리하지 않는 경우와 비교해 제 1 표면 및 제 2 표면에 있어서의 액 끓김성을 높이는 것이 발견되었다.

[0050] 액 끓김성을 높임으로써, 세정 프로세스나 건조 프로세스 등에 있어서의 액 끓김을 촉진할 수 있다.

[0051] 또한, 본 명세서에 있어서의 「에칭 선택성」이란, 에칭 공정에 있어서, 제 1 표면의 에칭량<제 2 표면의 에칭량으로 하는 기능을 가지는 것을 가리키는 것으로 한다.

[0052] 또한, 실리콘이나 산화 규소 이외의 규소 화합물(예를 들면, 질화 규소, 실리콘(폴리실리콘), 실리콘 게르마늄 등)은, 산화됨으로써 에칭 처리를 실시하기 쉬워진다.

[0053] 본 발명자의 가일층의 검토에 의하면, 후술하는 산화제를 접촉시키면, 상기의 제 1 표면에 형성된 에칭 선택성 부여막은 유지하면서, 또한 제 2 표면은 에칭 선택성 부여막이 형성되어 있어도 표면이 산화되는 것을 알 수 있었다. 따라서, 상기의 산화제를 이용한 산화 처리를, 에칭 처리 전에 이용함으로써, 제 2 표면이 질화 규소 이외인 경우에도 바람직하게 선택적으로 에칭을 할 수 있다.

[0054] 또한, 본 명세서에 있어서의 「에칭 선택성 부여막」이나 「발수성막」이란, 규소 원소를 가지는 표면과 화학적으로 결합된 실릴화제 유래의 실릴기를 가지는 화합물과, 당해 화합물의 군과의 어느 쪽도 가리키는 것으로 하고, 당해 화합물끼리의 상호 작용의 유무나 결합의 유무는 묻지 않는 것으로 한다. 또한, 상기 발수성막은, 상기 규소 원소를 가지는 표면에 물리적으로 결합(흡착, 부착 등)한 실릴화제 유래의 화합물을 포함하고 있어도 된다. 또한, 상기의 결합은 직접 결합할 필요는 없고, 다른 원소나 치환기 등을 개재하여 결합하는 경우도 포함하는 것으로 한다.

[0055] (발수성)

[0056] 본 명세서에 있어서의 발수성은, 이하의 측정에서 얻은 수접촉각을 이용하는 것으로 한다. 또한, 각 측정 전의 세정이나 건조 등의 상세에 대해서는 후술한다.

[0057] 우선, 원하는 규소 원소를 가지는 평활한 표면이 위가 되도록 하여 기재를 수평으로 두고, 당해 표면에 순수 2 μl의 수적(水滴)을 두었다. 이어서, JIS R3257:1999 「기판 유리 표면의 젖음성 시험 방법」에 준거하여, 수

적과 기재와의 이루는 각을 접촉각계(교와계면과학계: CA-X형)로 측정하고, 얻어진 값을 수접촉각으로 했다. 또한, 측정 시의 온도는 실온(25℃)으로 했다.

- [0058] (액 끓김성)
- [0059] 본 명세서에 있어서의 액 끓김성은, 에칭 처리 직전의 평활한 기재에 대하여, 이하의 측정으로 얻은 수후퇴각을 이용하는 것으로 한다. 당해 수후퇴각이 10° 이상인 경우 액 끓김성을 양호, 10° 미만인 경우 액 끓김성을 불량으로 했다.
- [0060] 우선, 실릴화 처리된 표면이 위가 되도록 하여 기재를 수평으로 두고, 실온 25℃하에서, 30 μl의 순수를 적하였다. 이어서, 6 μl/초의 속도로 순수를 흡인하고, 액적의 크기가 감소하고 있는 도중의 수적과 기재와의 이루는 각을 상기 접촉각계로 측정하고, 그 값을 수후퇴각(°)으로 했다.
- [0061] 이하, 기재의 처리 방법에 포함되는 각 공정의 상세를 설명한다.
- [0062] 본 실시 형태의 기재의 처리 방법의 일례는, 준비 공정, 표면 개질 공정, 및 에칭 공정을 포함하는 것이며, 도 1 및 도 2를 이용하여 설명한다. 도 1 및 도 2는, 기재의 처리 방법의 각 공정을 모식적으로 나타내는 공정 단면도이다.
- [0063] (준비 공정)
- [0064] 상기 준비 공정은, 도 1에 나타내는 바와 같이, 제 1 표면(11)과, 제 2 표면(12)을 표면에 가지는 기재(1)를 준비한다.
- [0065] 기재(1)의 재질은, 반도체 제조 프로세스에 이용되는 기재이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 실리콘, 실리콘 카바이드, 실리콘 원소를 포함하는 복수의 성분, 사파이어, 각종 화합물 반도체 등으로 구성되어도 된다. 또한, 기재(1)는, 예를 들면, 웨이퍼여도 된다.
- [0066] 기재(1)는, 기재 표면에 형성된 요철 구조(도시 생략)를 구비해도 된다.
- [0067] 요철 구조는, 예를 들면, 기재 표면(1a)의 수직 방향을 따라 배치된 1 또는 2 이상의 구조체, 및/또는, 수직 방향과 직교하는 수평 방향을 따라 배치된 1 또는 2 이상의 구조체를 가지는 3차원 구조로 구성되어도 된다. 이와 같은 3차원 구조의 일례로서는, 로직 디바이스, 메모리 디바이스, 게이트 전극 등의 적어도 일부를 구성해도 되고, 예를 들면, FinFET, 나노 와이어 FET, 나노 시트 FET, 또는 다른 멀티 게이트형의 FET, 3차원 메모리 셀 등을 들 수 있다.
- [0068] 제 1 표면(11) 및 제 2 표면(12)은, 각각, 기재 표면(1a)의 평면 방향을 따라 배치되어도 되지만, 기재 표면(1a)에 대하여 수직 방향을 따라 배치되어도 된다. 본 실시 형태에 의하면, 평면에 대한 2차원적인 선택적 가공 처리뿐만 아니라, 3차원 구조에 대한 3차원적인 선택적 가공 처리(3차원적 성막이나 3차원적 에칭 등)도 가능하다.
- [0069] 제 1 표면(11) 및 제 2 표면(12)은, 서로 인접하도록 형성되어도 되지만, 서로 이간하여 형성되어도 된다. 제 1 표면(11) 및 제 2 표면(12)은, 각각, 1개의 영역 또는 2개 이상의 복수 영역으로 구성되어도 된다. 각 표면 중, 복수 영역은 각각 서로 이간하여 형성되어도 된다.
- [0070] 제 1 표면(11)은, 산화 규소를 포함한다. 타방의 제 2 표면(12)은, 산화 규소 이외의 규소 화합물 또는 실리콘을 포함한다.
- [0071] 본 명세서에 있어서의 실리콘이란 단결정 실리콘 또는 폴리 실리콘이다. 또한, 산화 규소 이외의 규소 화합물이란, N 원소, C 원소, 및 금속 원소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 원소와 Si 원소와의 화합물로 해도 된다.
- [0072] 금속 원소란, 통상 반도체 재료에 이용되는 금속 원소나 반금속 원소이면 되고, 예를 들면 W, Co, Al, Ni, Ru, Cu, Ge, Ti, Hf, Ta 등을 들 수 있다. 또한, N 원소 및/또는 C 원소를 가지는 규소 화합물로서는, 예를 들면, 질화 규소, 탄화 규소, 탄질화 규소 등의 화합물이나, 이들 화합물과 상기 금속 원소와의 화합물을 들 수 있다.
- [0073] 상기 중, 에칭 처리의 용이성의 관점에서, 질화 규소 등의 N 원소를 가지는 규소 화합물을 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 에칭 처리 전에, 후술하는 산화 처리를 행하는 경우에는, 제 2 표면(12)은, 실리콘 또는, N 원소, C 원소, 및 금속 원소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 원소와 Si와의 화합물을 포함하는 것이 바람직하고, 실리콘 또는, C 원소 및 금속 원소의 적어도 일방을 가지는 규소 화합물을 포함하는 것이 보

다 바람직하다.

- [0074] 또한, 자연 산화된 제 2 표면(12)의 경우, 후술하는 표면 개질 공정에서 자연 산화에 유래하는 산소 원소를 제거한 후에 실릴화제와 접촉시키는 것이면, 준비 공정에 있어서, 자연 산화된 표면을 자연 산화되어 있지 않은 상태의 표면으로서 이용해도 되는(예를 들면, 자연 산화된 실리콘 표면을, 실리콘 표면으로서 준비하는) 것으로 한다.
- [0075] 제 1 표면(11) 및 제 2 표면(12)은, 상기의 재료로 구성된 부재의 표면에서도, 상기의 재료로 성막된 막(예를 들면, Si의 산화물을 포함하는 막이나 Si의 질화물을 포함하는 막)의 표면으로 구성되어도 된다.
- [0076] 또한, 실릴화에 영향을 끼치지 않는 범위이면, 상기의 재료 이외의 원소를 포함하고 있어도 된다. 예를 들면, H, O, N, C, P, B, Al 등을 들 수 있다.
- [0077] 또한, 상기 막의 조성은 대표적으로 기재한 것에 지나지 않고, 화학량론비는 기재한 바와 같은 정수비가 아니어도 된다. 구체적으로는, Si:O=1:1이나 Si:N=1:1에 한정되지 않는다.
- [0078] 제 1 표면(11) 및 제 2 표면(12)의 각각의 발수성은, 통상은 표면을 구성하는 조성 재료 고유의 성질이지만, 후술의 전처리 및 실릴화 처리 등에 의해 조정 가능하다. 예를 들면, 실릴화 처리를 행하면 원래의 발수성(수접촉각 등)보다 향상되는 경향이 있고, 또한, 전처리에 의해, 상기의 실릴화 처리의 효과를 강화하거나 약화시키거나 하는 것이 가능하다. 상기의 경향은, 표면을 구성하는 조성 재료마다 상이하기 때문에, 각 처리의 조합과 이들 처리 직후에 있어서의 발수성을 고려함으로써, 원하는 에칭 선택성 부여막(발수성막)을 형성할 수 있다. 또한, 제 1 표면(11)이나 제 2 표면(12)의 실릴화 처리에 의해 표면에 발수성막이 형성되고, 「표면의 발수성」이 실제로는 「발수성막의 발수성」을 의미하는 경우에도, 「제 1 표면의 발수성」 「제 2 표면의 발수성」이라고 기재하는 것으로 한다.
- [0079] 또한, 제 1 표면(11) 및 제 2 표면(12)이나, 제 1 표면(11) 및 제 2 표면(12)의 하방 주변 영역에 있어서의 기재(1) 중에는, n형 소스 드레인이나 p형 소스 드레인에 사용하는 도펀트(예를 들면, P, N, B, Al 등)가 1종 또는 2종 이상, 미량으로 함유하고 있어도 된다. 상기 도펀트는, Si 원소의 함유량에 대하여 미량의 첨가에 의해 전기적 성질에 영향을 주는 것이 가능하기 때문에, 도펀트로서 기능하는 정도의 함유량이면 제 1 표면(11)이나 제 2 표면(12)에 있어서의 실릴화에 영향을 주지 않는다고 추찰된다.
- [0080] 기재(1)는, 기재 표면(1a)에 있어서, 도시 생략의 제 3 표면 및/또는 제 4 표면을 더 가져도 된다.
- [0081] 제 3 표면은, Si를 함유하고, 또한, 제 1 표면(11) 및 제 2 표면(12)과 상이한 화학 조성으로 구성된 표면이다.
- [0082] 제 4 표면은, Si를 함유하지 않는 표면이며, 예를 들면, 어모퍼스 카본이나, W, Co, Al, Ni, Ru, Cu, Ti, Ta 등의 원소, 또는 이들의 원소의 화합물, 산화물, 질화물 등으로 구성되는 표면이다. 제 4 표면은, High-k막의 막 표면이어도 된다.
- [0083] 제 3 표면 및 제 4 표면은, 각각, 제 1 표면(11) 및/또는 제 2 표면(12)과 서로 인접해도 되고, 서로 이간하여 형성되어도 된다. 또한, 제 3 표면 및 제 4 표면은, 각각, 1개의 영역 또는 2개 이상의 복수 영역으로 구성되어어도 된다.
- [0084] (표면 개질 공정)
- [0085] 표면 개질 공정은, 기재 표면의 실릴화 처리를 가진다. 전술한 바와 같이, 실릴화 처리에 의해, 기재의 제 1 표면(11) 및 제 2 표면(12)에 에칭 선택성 부여막(발수성막(21) 및 발수성막(22))을 형성할 수 있다. 바꿔 말하면, 제 2 표면(12)의 발수성을 완만하게 향상시킨 다음에, 제 1 표면(11)의 발수성을 제 2 표면(12)의 발수성보다 높게 하는 것이 가능하다.
- [0086] 이 때, 제 1 표면(11) 및 제 2 표면(12)의 발수성을 원하는 것으로 하는 목적으로, 실릴화 처리 전후에 전처리 등의 별도 처리를 행해도 된다.
- [0087] 상기 표면 개질 공정의 일례로서는, 도 1에 나타내는 기재(1)에 대하여, 전처리를 실시한 후, 도 2에 나타내는 바와 같이, 실릴화 처리를 실시하는 것을 들 수 있다.
- [0088] 본 명세서 중에서는, 전처리/실릴화 처리를, 각각, 전처리 A/실릴화 처리 B, 또는, 처리 A/처리 B라고 호칭하는 경우도 있다.
- [0089] 또한, 이들의 처리 A~처리 B는, 일부 또는 전부가, 웨트 프로세스에서 실시되어도 된다. 또한, 상기의 처리 A~

처리 B는, 제 1 표면(11)과 제 2 표면(12)을 각각 처리하는 것이어도, 동시에 처리하는 것이어도 되지만, 도 1에 나타내는 바와 같이 동시에 처리를 행하면 간편하고 바람직하다.

- [0090] 또한, 전처리 A를 실시하지 않더라도 실릴화 처리 B와 양호한 결과가 얻어지는 경우에는, 전처리 A를 실시하지 않아도 된다.
- [0091] 표면 개질 공정은, 실릴화 처리 B 전에, 전처리 A를 실시하는 경우, 전처리 A로서, 제 1 표면(11) 상의 에칭 선택성 부여막(발수성막(21))에 있어서의 제 1 수점촉각과 제 2 표면(12) 상의 에칭 선택성 부여막(발수성막(22))에 있어서의 제 2 수점촉각과의 차분을 크게 하는 처리를 포함해도 된다.
- [0092] 전처리 A의 구체예로서는, 예를 들면, 표면의 자연 산화막의 적어도 일부를 제거하는 처리 A-1 및/또는 표면의 Si 원소의 적어도 일부에 OH를 결합시키는 처리 A-2를 포함해도 된다.
- [0093] 전처리 A는, 적어도 제 1 표면(11)에 행하면 되지만, 제 1 표면(11) 및 제 2 표면(12)에 행해도 된다.
- [0094] 처리 A-1은, 자연 산화막을 제거 가능한 처리이면, 특별히 한정되지 않는다. 통상, 반도체 제조 프로세스 과정에 있어서, 산화 규소 등의 표면에는 자연 산화막이 형성된다. 처리 A-1에 의해, 이 자연 산화막을 제거할 수 있기 때문에 바람직하다. 또한, 자연 산화막이 형성되지 않는 표면의 경우에는 처리 A-1을 행할 필요는 없지만, 세정의 일환으로서 동(同)조작을 행해도 된다.
- [0095] 처리 A-1의 구체적인 방법으로서, 예를 들면, 불화수소(HF)를 제 1 표면(11) 및 제 2 표면(12)에 접촉시키는 방법, 희석 불화 수소수 용액 즉 불화수소산(DHF)을 제 1 표면(11) 및 제 2 표면(12)에 접촉시키는 방법을 들 수 있다. 접촉시키는 구체적인 방법은, 공지인 방법이어도 되고, 예를 들면 후술하는 실릴화 처리 B와 동일한 방법 등을 들 수 있다. 또한, 처리 A-1의 후, 실릴화 처리 B 전에 후술의 세정제에 의해 세정 처리를 실시해도 된다.
- [0096] 처리 A-2는, 제 1 표면(11)의 표면에 OH기를 형성하는 방법이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 적어도 제 1 표면(11)에 대하여, 산소 원소를 포함하는 산화제를 접촉시키는 방법을 들 수 있다. 또한, 에칭 선택성을 손상시키지 않는 범위 내이면, 제 1 표면(11)을 처리 시에 제 2 표면(12)에도 처리 A-2를 실시해도 된다. 제 2 표면(12)은 제 1 표면(11)보다 OH기가 형성되기 어렵지만, 처리 A-2에 의한 산화력이 강하면 제 2 표면(12)에도 OH기가 필요 이상으로 형성되고, 이후의 실릴화 처리 B에 의해 얻어지는 발수성이 원하는 범위가 되지 않는 경우가 있다. 이 때문에, 처리 A-2일 때에 이용하는 산화제는, 산화력을 조정하기 쉬운 것을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0097] 상기의 산화제로서는, 산화의 강도를 조정하기 쉬운 점에서 액체의 산화제를 이용하는 것이 바람직하다. 상기의 액체의 산화제로서는, 예를 들면, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 포함하는 용액, 및/또는 오존수를 들 수 있다. 또한, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 포함하는 용액으로서, 예를 들면, 실리콘 웨이퍼 등의 세정에 사용되는 세정제(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 수산화 암모늄의 알칼리성 혼합액(SC-1액)이나 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 염산과의 산성 혼합액(SC-2액) 등)나, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 수용액 등을 들 수 있다. 또한, 제 2 표면(12)에 과도하게 OH기를 형성하지 않는 것이면, 산소 원소를 포함하는 가스를 산화제로서 이용해도 된다. 접촉시키는 구체적인 방법은, 공지인 방법이어도 되고, 예를 들면 후술하는 실릴화 처리 B와 동일한 방법 등을 들 수 있다.
- [0098] 또한, 처리 A-2 전에, 필요하다면 처리 A-1을 실시하여, 사전에 자연 산화막을 제거하고 있어도 된다. 또한, 처리 A-2의 후, 실릴화 처리 B의 전에 후술의 세정제에 의해 세정 처리를 실시해도 된다.
- [0099] 실릴화 처리 B는, 도 2의 (a)에 나타내는 바와 같이, 적어도 제 1 표면(11) 및 제 2 표면(12)에, 후술의 실릴화제를 접촉시키는 처리이다. 실릴화 처리 B에서는, 실릴화제를 단독으로 사용해도 되지만, 실릴화제 및 용매나 희석 가스를 포함하는 실릴화 조성물, 혹은 실릴화제 및 촉매성 화합물을 포함하는 실릴화 조성물을 사용할 수 있다. 실릴화제나 실릴화 조성물은, 액체 또는 기체의 상태로 이용하는 것이 가능하다. 제 1 표면(11) 및 제 2 표면(12)의 발수성을 향상시키기 쉬운 관점에서, 실릴화제 및 촉매성 화합물을 포함하는 실릴화 조성물을, 액체로 공급하는 것이 바람직하다.
- [0100] 웨트 프로세스의 경우, 실릴화제(20) 또는 실릴화 조성물(20)의 액체를, 제 1 표면(11) 및 제 2 표면(12)에 공급한다. 공급 방법은, 공지의 수단을 이용할 수 있지만, 예를 들면, 액체 상태로 공급하는 경우에는 스핀 코팅법 등의 매엽 방식, 침지법 등의 배치 방식 등을 들 수 있다. 이 때의 실릴화제(20) 또는 실릴화 조성물(20)의 액온은, 실릴화제의 비점(沸點)보다 낮은 온도이면 되지만, 예를 들면 10~60℃로 해도 된다. 또한, 바람직하게

는 10~30℃, 보다 바람직하게는 10~29℃로 해도 된다.

- [0101] 또한, 증기로 공급하여 제 1 표면(11) 및 제 2 표면(12)과 접촉 후에 액체로 하는 경우에는, 공지의 증기의 분사 방법을 이용하는 것이 가능하다.
- [0102] 드라이 프로세스의 경우, 실릴화제를 가스로 하여 제 1 표면(11) 및 제 2 표면(12)에 공급한다. 공급 방법은, 공지의 수단을 이용할 수 있지만, 예를 들면, 실릴화제를 기화기 등을 이용하여 미리 가스화하여 공급하는 방법, N<sub>2</sub>나 Ar과 같은 불활성 가스와 동시에 유통시킴으로써 동반시켜 공급하는 방법 등을 들 수 있다. 또한, 2종류 이상의 가스를 동시 공급하거나, 사전 혼합하여 공급해도 된다.
- [0103] 실릴화 처리 B에 의해, 제 1 표면(11) 및 제 2 표면(12)의 발수성을 향상시킬 수 있지만, 상대적으로 제 2 표면(12)의 발수성보다 제 1 표면(11)의 발수성이 높아진다.
- [0104] 상기 실릴화 처리 B에 의해, 제 1 표면(11)에는, 실릴화제 유래의 실릴기가 제 1 표면(11)의 OH기와 화학적으로 결합된 구조, 즉, 발수성막이 형성되어 발수성이 향상된다. 또한, 제 2 표면(12)에도, 제 1 표면(11) 정도로 발수성은 높아지지 않지만, 발수성막이 형성된다.
- [0105] 일례로서, 도 2의 (b)에 나타내는 바와 같이, 제 1 표면(11) 상에 발수성막(21), 제 2 표면(12) 상에 발수성막(22)이 형성되어도 된다. 이 발수성막(21) 및 발수성막(22)은, 각각 표면의 적어도 일부 또는 전체를 덮는 막으로 구성되어도 된다.
- [0106] 전처리 A에 의해, 제 1 표면(11)에 실릴화제와의 반응점을, 제 2 표면(12)과 비교해 상대적으로 늘릴 수 있으면, 실릴화 처리 B에 있어서, 제 1 표면(11)에 있어서의 실릴화 반응을 상대적으로 촉진시키는 것이 가능하다.
- [0107] 웨트 프로세스의 경우, 산소를 포함하는 공기하에서 처리하면, 제 2 표면(12)의 표면도 약간 산화되는 경우가 있기 때문에, 실릴화제와의 반응점인 OH기(Si-OH 결합)가 발생한다고 생각되고 있다. 전술의 전처리 A-1에 의해, 제 2 표면(12)에 있는 OH기를 제거할 수 있으므로, 제 2 표면(12)과 실릴화제와의 반응을 억제할 수 있다. 이 때문에, 제 1 표면(11)에 있어서의 실릴화 반응을 상대적으로 촉진시키는 것이 가능해진다.
- [0108] 또한, 전처리 A-2 등을 거쳐 제 1 표면(11)의 Si-OH 결합(OH기)을 늘림으로써, 보다 발수성막을 형성하기 쉽게 할 수 있기 때문에 바람직하다. 이 때, 상기한 바와 같이, 산화력을 조정함으로써, 제 2 표면(12)에 OH기가 형성되는 것을 억제할 수 있다.
- [0109] 필요에 따라, 실릴화 처리 B에, 가온 처리, 감압 처리, 건조 처리 등의 공지의 수단을 적용하여, 실릴화제와 표면의 OH기와의 실릴화 반응을 촉진시켜도 된다.
- [0110] 또한, 표면 처리 공정 후, 바꿔 말하면, 에칭 공정의 직전에 있어서의, 제 1 표면(11)의 제 1 수접촉각의 값(°)을 Q1, 제 2 표면(12)의 제 2 수접촉각의 값(°)을 Q2로 하였을 때,
- [0111]  $Q1 > Q2$
- [0112] 가 되도록 각 처리를 행하는 것이 바람직하다. 상기의 차가 클수록, 제 2 표면(12)의 발수성에 대한 제 1 표면(11)의 발수성이 높은 상태이기 때문에, 에칭 선택성이 우수한 에칭 선택성 부여막이 적어도 제 1 표면(11)에 형성되어 있다고 생각된다.
- [0113] 또한, Q1과 Q2와의 차분이, 5° 이상, 바람직하게는 10° 이상, 보다 바람직하게는 20° 이상인 것이 바람직하다. 상기의 범위 내로 함으로써, 후술하는 에칭 공정에 있어서 에칭 선택성을 향상시키기 쉬워진다.
- [0114] 또한, Q1은, 65° 이상인 것이 바람직하다. 상기 범위 내로 함으로써, 에칭 선택성을 향상시키기 쉬워진다. 보다 바람직하게는 70° 이상, 더 바람직하게는 75° 이상으로 해도 된다. 또한, Q1이 88° 이상이면, 에칭 시간이 5분이어도 제 1 표면(11)을 에칭 처리로부터 보호 가능하기 때문에, 바람직하다. 또한, Q2는, Q1>Q2를 충족시키고, 에칭 선택비를 손상시키지 않는 값이면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 63° 미만으로 하면 에칭 선택성을 향상시키기 쉬워지기 때문에 바람직하다. 보다 바람직하게는 60° 이하, 더 바람직하게는 58° 이하로 해도 된다. Q2의 하한값은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 10° 이상으로 해도 되고, 바람직하게는 20° 이상, 보다 바람직하게는 30° 이상, 더 바람직하게는 40° 이상으로 해도 된다.
- [0115] 또한, 제 1 표면(11)과 제 2 표면(12)에 동시에 표면 개질 처리를 실시하면, Q1의 값이 높아짐에 따라, Q2의 값도 높아지는 경향이 있어, 이번에는 에칭 선택비가 저하되는 경우가 있다. 예를 들면,  $Q2/Q1 < 0.75$ 가 되도록 표

면 개질 처리를 실시하는 것이 바람직하다. 또한, 보다 바람직하게는 0.70 이하, 더 바람직하게는 0.68이하이다. 하한은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 0.05 이상으로 해도 된다. Q2/Q1의 값이 상기 보다 높은 경우, 후술하는 에칭 처리 전에 산화 처리를 실시함으로써, 에칭 선택비를 향상시켜도 된다.

- [0116] 표면 개질 공정은, 필요에 따라, 세정제를 이용하여, 제 2 표면(12)이나 제 2 표면(12)에 형성된 발수성막(22)의 적어도 일부를 세정하는 세정 처리를 실시하는 세정 공정을 포함해도 된다. 예를 들면, 표면 개질 공정과 에칭 공정과의 사이에, 세정 처리를 실시해도 되지만, 이에 한정되지 않는다. 세정제를 이용함으로써, 제 1 표면(11)이나 제 2 표면(12) 등에 부착된 불순물이나 미반응의 실릴화제를 씻어 버릴 수 있다.
- [0117] 또한, 처리 A~처리 B의 적어도 일부가 웨트 프로세스에서 실시되는 경우, 각 처리 A~B의 사이나 처리 A~B에 포함되는 개개의 처리의 사이에, 1회 또는 2회 이상의 세정 처리를 실시할 수 있다. 복수의 세정 처리의 경우, 회마다, 세정제의 종류를 변경해도 된다.
- [0118] 세정제가, 수성 세정 용액 및/또는 린스 용액을 포함해도 된다.
- [0119] 수성 세정 용액으로서, 제 1 표면(11)에 형성된 발수성막(21)을 제거하지 않는 것이면 되고, 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들면, 물, 알코올, 과산화 수소수 용액, 및 오존수 등을 들 수 있다. 이들을 단독으로 이용해도 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.
- [0120] 린스 용액은, 상기 수성 세정 용액과 마찬가지로, 제 1 표면(11)에 형성된 발수성막(21)을 제거하지 않는 것이면 되고, 특별히 한정되는 것은 아니다. 린스 용액으로서, 수성 세정 용액과 상이한 세정제를 이용할 수 있고, 예를 들면, 물이나 유기 용매, 그들의 혼합물, 혹은, 그들에 산, 알칼리, 계면활성제, 산화제 중 적어도 1종이 혼합된 것 등을 들 수 있다.
- [0121] 린스 용액에 이용되는 유기 용매로서, 탄화수소류, 에스테르류, 에테르류, 케톤류, 할로젠 원소 함유 용매, 술폰계 용매, 알코올류, 다가 알코올의 유도체, 질소 원소 함유 용매 등을 들 수 있다. 이 중에서도, 유기 용매로서, 메탄올, 1-프로판올, 및 2-프로판올(이소프로판올) 등의 탄소수 3 이하의 알코올로부터 선택되는 적어도 1종을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0122] 세정제의 액온은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 60℃ 이하여도 되고, 40℃ 이하여도 되고, 30℃ 이하여도 된다. 이에 따라, 실릴화 처리된 표면에 있어서의 발수성의 저하를 억제할 수 있다.
- [0123] 본 실시 형태에 있어서, 세정제를 접촉시키는 방법으로서, 특별히 한정되지 않지만, 침지법, 스프레이 코팅이나 스프레이 코팅 등의 도포 방법, 증기 접촉 등을 들 수 있다.
- [0124] 표면 개질 공정은, 필요에 따라, 건조 처리를 실시해도 된다.
- [0125] 또한, 처리 A~처리 B의 적어도 일부가 웨트 프로세스에서 실시되는 경우, 각 처리 A~B의 사이나 처리 A~B에 포함되는 개개의 처리의 사이에, 1회 또는 2회 이상의 건조 처리를 실시할 수 있다.
- [0126] (에칭 공정)
- [0127] 에칭 공정은, 표면 개질 공정 후, 도 2의 (b)에 나타내는 제 2 표면(12)에 대하여 선택적으로 에칭 처리를 실시한다. 또한, 에칭 처리를 행하기 전에, 후술하는 산화 처리를 실시해도 된다.
- [0128] 에칭 처리를 행하는 경우, 제 1 표면(11)의 에칭은 억제되지만, 제 2 표면(12)은 제 1 표면(11)보다 에칭 처리가 진행된다. 이 때문에, 제 1 표면(11)과 비교해 제 2 표면(12)에 대하여 선택적으로 에칭 처리가 가능해진다.
- [0129] 상세한 메커니즘은 확실하지는 않지만, 제 1 표면(11) 상의 발수성막(21)이 에칭제의 차폐제와 같은 역할을 하기 때문에, 제 1 표면(11)의 에칭이 제 2 표면(12)의 에칭보다 억제되는 것이라고 추찰된다.
- [0130] (산화 처리)
- [0131] 산화 처리는 에칭 처리 전에 행해지는 것이며, 표면 개질 공정 후의 제 2 표면(12)의 적어도 일부를 산화하고, 산화된 제 2 표면(12)은 에칭 처리를 실시하기 쉬워져, 에칭 선택성을 높일 수 있다. 특히, 제 2 표면(12)이, 실리콘이나, Si와, C, 및 금속 원소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개와의 화합물을 가지는 경우에 바람직하다.
- [0132] 산화 처리는, 표면 개질 공정 후의 제 2 표면(12)을 산화제와 접촉시킴으로써 제 2 표면(12)의 적어도 일부의 산화를 행한다. 이 때, 제 1 표면(11) 상의 에칭 선택성 부여막의 에칭 선택성이 크게 손상되지 않을 정도의

산화 처리로 함으로써, 표면 개질 공정 후의 제 1 표면(11) 및 제 2 표면(12)을 동시에 산화제와 접촉시킬 수 있다. 예를 들면, 본 개시의 제 1 표면(11) 상의 발수성막(21)의 수접촉각이, 산화 처리 후에도 65° 이상이 되는 처리로 해도 된다. 상기 범위 내로 함으로써, 에칭 선택성을 향상시키기 쉬워진다. 보다 바람직하게는 70° 이상, 더 바람직하게는 75° 이상으로 해도 된다.

- [0133] 또한, 제 2 표면(12)에 산화 처리를 실시하면, 제 2 표면(12)의 적어도 일부가 산화 규소가 되지만, 이 경우의 산화 규소는 에칭 처리로 제거되는 전구체이기 때문에, 산화 처리에 의해 제 2 표면(12)에 형성된 상기 전구체는, 제 2 표면(12)으로서 취급하는 것으로 한다.
- [0134] 사용하는 산화제로서는, 제 1 표면(11) 상의 에칭 선택성을 손상시키지 않으면 되고, 상기 서술한 처리 A-2와 마찬가지로의 액체의 산화제를 이용할 수 있다. 예를 들면, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 포함하는 용액, 및/또는 오존수를 들 수 있다. 또한, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 포함하는 용액으로서, 예를 들면, 실리콘 웨이퍼 등의 세정에 사용되는 세정제(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 수산화 암모늄의 알칼리성 혼합액(SC-1액)이나 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 염산과의 산성 혼합액(SC-2액) 등)나, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 수용액 등을 들 수 있다. 이들 산화제를, 제 1 표면(11) 상의 에칭 선택성을 손상시키지 않을 정도의 농도로 접촉시키면 된다. 접촉시키는 구체적인 방법은 공지의 방법이어도 되고, 예를 들면 상기 서술한 실릴화 처리 B와 마찬가지로의 방법 등을 들 수 있다. 또한, 상기의 산화 처리를 실시한 후, 세정 처리나 건조 처리를 행해도 된다.
- [0135] 또한, 산화 처리를 실시하는 경우에는, 기재 상에 실릴화제가 어떠한 상태로 잔류하고 있으면 산화제와 의도하지 않은 반응을 발생시키는 경우가 있기 때문에, 상기 서술한 표면 개질 공정에서 실릴화 처리 B의 후에 적어도 1회, 세정 공정을 행하는 것이 바람직하다. 또한, 전술한 바와 같이, 표면 개질 공정 후의 제 1 표면(11) 및 제 2 표면(12)은 액 끊김성이 양호하기 때문에, 적합하게 세정 공정을 행할 수 있다.
- [0136] 에칭 처리는, 제 2 표면(12)을 에칭 가능한 방법이면 특별히 한정되는 것은 아니고, 공지의 드라이 에칭 방법이나 웨트 에칭 방법을 선택하는 것이 가능하다.
- [0137] 또한, 에칭제를 이용하여 각종 에칭 처리를 행하는 것이 바람직하다. 기체의 경우, 예를 들면, HF 가스, HCl 가스, Cl<sub>2</sub> 가스, F<sub>2</sub> 가스, 인터 할로젠 가스(예를 들면, ClF<sub>3</sub> 가스, IF<sub>7</sub> 가스 등), 및 이들 각종 가스의 혼합 가스를 포함하는 것을 들 수 있다. 또한, 액체의 경우, HF, NH<sub>4</sub>F, NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 및 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 중 적어도 어느 하나를 용매로 희석한 것 등을 들 수 있다. 또한, 상기 에칭제는, 가열하거나, 플라즈마나 라디칼로 한 것을 이용해도 된다.
- [0138] 상기의 에칭 공정 후, 제 1 표면(11)에 남는 발수성막(21)(에칭 선택성 부여막)이 불필요한 경우에는, 발수성막(21)의 적어도 일부를 제거하는 제거 처리를 실시해도 된다. 당해 제거 방법은 공지의 실릴화기를 제거 가능한 방법이면 특별히 한정되는 것은 아니다.
- [0139] 예를 들면, 광(자외선) 조사, 가열 처리, 오존 폭로, 플라즈마 조사, 코로나 방전 등을 들 수 있다. 또한, 웨트 프로세스에서의 제거도 가능하고, 예를 들면, 수산화 암모늄 수용액, 테트라메틸암모늄 수용액, 염산 수용액, 황산 수용액 등을 접촉시키는 것을 들 수 있다. 또한, 에칭 조건을 적절히 제어함으로써, 에칭 공정에서 사용한 에칭제를, 상기의 제거 처리에서 사용해도 된다. 이에 따라, 프로세스 간략화를 도모할 수 있다.
- [0140] 도 3의 (a)~(e)에는, 본 실시 형태의 기재의 처리 방법의 일례의 공정 플로우도를 나타낸다. 또한, 본 발명은 하기 공정 플로우에 한정되는 것은 아니다.
- [0141] 도 3의 (a)의 기재의 처리 방법에서는, 표면 처리 공정으로서 실릴화 처리, 에칭 공정으로서 에칭 처리의 순으로 실시된다.
- [0142] 도 3의 (b)의 기재의 처리 방법에서는, 표면 처리 공정으로서, 전처리 A 및 실릴화 처리, 에칭 공정으로서 에칭의 순으로 실시된다.
- [0143] 도 3의 (c)의 기재의 처리 방법에서는, 표면 처리 공정으로서, 전처리 A 및 실릴화 처리, 에칭 공정으로서, 산화 처리, 에칭의 순으로 실시된다.
- [0144] 또한, 도 3의 (a)~(c)의 각 처리의 사이에, 필요하다면, 세정 처리를 실시할 수 있다. 또한, 도 3의 (c)는 전처리 A를 포함하는 플로우이지만, 전처리 A를 행하지 않는 플로우로 해도 된다.
- [0145] 또한, 기재의 처리 방법에서는, 적어도 표면 개질 공정 및 에칭 공정을 이 순서로 포함하는 사이클을, 2회 이상 실시해도 된다. 또한, 기재의 처리 방법에서는, 적어도 표면 개질 공정, 세정 공정, 및 에칭 공정을 이 순서로

포함하는 사이클을, 2회이상 실시해도 된다. 이와 같은 사이클 프로세스에 의해, 에칭 선택성의 효과를 유지하면서도, 에칭량을 증대시키는 것이 가능하다.

[0146] 다른 형태에서는, 상기 사이클을 2회 이상 실시하는 기재의 처리 방법에 있어서, 동일한 실릴화 처리를 계속해서 실시함으로써, 제 1 표면(11)의 치밀화가 진행된다. 이 때문에, n회째의 실릴화 처리의 시간을, n-1회째의 실릴화 처리의 시간보다 짧게 해도 된다. 단, n은 2 이상의 정수이다. 또한, 단시간화된 실릴화 처리는, 2회째의 처리만이어도 되고, 2회째 이후의 모든 처리여도 되고, 2회째 이후의 적어도 하나의 처리여도 된다.

[0147] 또한, 상기 사이클을 2회 이상 실시하는 기재의 처리 방법에 있어서, 1회째의 표면 처리 공정은 전처리를 포함하지만, 2회째 이후의 표면 개질 공정의 적어도 하나는 전처리를 포함하지 않는 것으로 해도 된다.

[0148] 이 사이클의 공정 플로우의 일례를 도 3의 (d)에 나타낸다. 전처리 A 및 에칭 처리의 양방이, 산화적 처리 또는 비산화적 처리의 어느 일방인 경우에는, 에칭 처리가 전처리 A를 겹하게 되기 때문에, 2회째 이후의 전처리 A를 생략하는 것이 가능해진다.

[0149] 또 다른 형태에 있어서의 이 사이클의 공정 플로우의 일례를 도 3의 (e)에 나타낸다. 전처리 A 및 에칭 처리의 일방이 산화적 처리이며, 또한 타방이 비산화적 처리인 경우에는, 에칭 처리 후의 전처리 A 전에, 세정 처리를 실시하는 것이 바람직하다.

[0150] 또한, 상기의 「산화적 처리」란, 예를 들면 전처리 A-2, 산화 처리 등에서 이용한 재료로 처리를 행하는 경우나 산화를 수반하는 에칭 처리 등을 들 수 있다. 「비산화적 처리」란, 예를 들면 전처리 A-1에서 이용한 재료로 처리를 행하는 경우나, 산화를 수반하지 않는 에칭 처리 등을 들 수 있다.

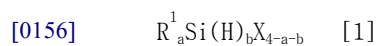
[0151] 본 실시 형태의 기재의 제조 방법은, 상기 서술의 기재의 처리 방법에 있어서의 각 공정이 실시된 기재를 얻는 공정을 포함한다. 기재의 제조 방법에 의해, 원하는 반도체 웨이퍼나 반도체 디바이스가 얻어진다.

[0152] <실릴화제>

[0153] 상기의 기재의 처리 방법에 있어서의 실릴화 처리에 이용하는 실릴화제, 및 실릴화제를 포함하는 실릴화 조성물에 대해 설명한다.

[0154] 실릴화제는, 공지의 실릴화제를 이용할 수 있다.

[0155] 실릴화제로서는, 예를 들면, 하기의 일반식 [1]로 나타나는 규소 화합물을 들 수 있다. 이들을 단독으로 이용해도 2종 이상을 조합하여 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하는 경우, 「실릴화 조성물」이라고 기재하는 경우도 있다. 또한, 2종 이상을 조합하는 경우, 하기의 일반식 [1]로 나타나는 규소 화합물의, R<sup>1</sup>의 탄소 원자수가 동일한 것끼리를 조합하여 이용해도, 상이한 것끼리를 조합하여 이용해도 된다.



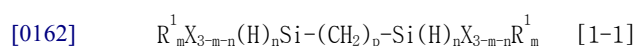
[0157] 상기 일반식 [1] 중, R<sup>1</sup>은, 각각 독립하여, 일부 또는 모든 수소 원소가 불소 원소로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1~18의 탄화수소기를 포함하는 유기기이며, X는, 각각 독립하여, Si 원소에 결합되는 원소가 질소, 산소, 탄소, 또는 할로젠인 1가의 유기기이며, a는 1~3의 정수, b는 0~2의 정수이며, a와 b의 합계는 1~3이다.

[0158] 상기 일반식 [1] 중의 R<sup>1</sup>에는, 수소, 탄소, 질소, 산소, 불소 원소뿐만 아니라, 규소, 유황, (불소 이외의) 할로젠 원소 등이 포함되어 있어도 된다.

[0159] 또한, 상기 일반식 [1] 중의 R<sup>1</sup>에는, 불포화 결합이나 방향환이나 환상(環狀) 구조가 포함되어 있어도 된다.

[0160] 상기 일반식 [1] 중의 R<sup>1</sup>로서, 예를 들면, 각각 독립하여, C<sub>e</sub>H<sub>2e+1</sub>(e=1~18), 및, C<sub>f</sub>F<sub>2f+1</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(f=1~8)로부터 선택되는 적어도 1개의 기를 들 수 있다. 이 중에서도, 특히 트리알킬실릴기를 가지는 규소 화합물을 이용하는 것이 바람직하다.

[0161] 또한, 상기 일반식 [1] 중의 R<sup>1</sup>이 규소 원소를 포함하는 경우에는, 상기 일반식 [1]은 이하에 나타내는 일반식 [1-1]의 구조를 취해도 된다.

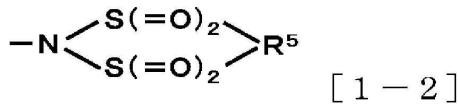


[0163] 또한, 상기 일반식 [1-1]에 있어서,  $R^1$ (단 이  $R^1$  중에는 규소 원소를 포함하지 않음) 및 X는, 상기 일반식 [1]과 마찬가지로, m은 1~2의 정수, n은 0~1의 정수이며, m과 n의 합계는 1~2이며, p는 1~18의 정수이며,  $-(CH_2)_p$ 로 나타나는 메틸렌쇄는 할로젠 치환되어 있어도 된다.

[0164] 상기 일반식 [1] 중의 X에 있어서, Si 원소에 결합되는 원소가 질소, 산소 또는 탄소의 1가의 유기기에는, 수소, 탄소, 질소, 산소 원소뿐만 아니라, 규소, 유황, 할로젠 원소 등이 포함되어 있어도 된다.

[0165] 상기 Si 원소와 결합되는 원소가 질소의 1가의 유기기의 예로서는, 예를 들면, 이소시아네이트기, 아미노기, 디알킬아미노기, 이소티오시아네이트기, 아지드기, 아세트아미드기,  $-NHC(=O)CF_3$ ,  $-N(CH_3)C(=O)CH_3$ ,  $-N(CH_3)C(=O)CF_3$ ,  $-N=C(CH_3)OSi(CH_3)_3$ ,  $-N=C(CF_3)OSi(CH_3)_3$ ,  $-NHC(=O)-OSi(CH_3)_3$ ,  $-NHC(=O)-NH-Si(CH_3)_3$ , 이미다졸환, 트리아졸환, 테트라졸환, 옥사졸리디논환, 모르폴린환,  $-NH-C(=O)-Si(CH_3)_3$ ,  $-N(S(=O)_2R^4)_2$ (여기서,  $R^4$ 는, 각각 독립하여, 일부 또는 모든 수소 원소가 불소 원소로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1~8의 1가의 탄화수소기, 및, 불소 원소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기임), 또한, 하기 일반식 [1-2]의 구조를 취하는 치환기

**화학식 1**



[0166]

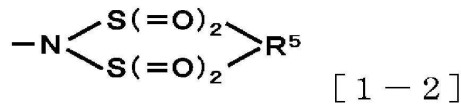
[0167] (상기 일반식 [1-2] 중,  $R^5$ 는, 각각 독립하여, 일부 또는 모든 수소 원소가 불소 원소로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1~8의 2가의 탄화수소기이다.),  $-N=C(NR^6)_2$ ,  $-N=C(NR^6)_2R^6$ (여기서,  $R^6$ 은, 각각 독립하여, 수소기,  $-C\equiv N$ 기,  $-NO_2$ 기, 및, 일부 또는 모든 수소 원소가 불소 원소로 치환되어 있어도 되는 탄화수소기로부터 선택되고, 상기 탄화수소기는 산소 원자 및/또는 질소 원자를 가지고 있어도 된다.),  $-N(R^{a1})(R^{a2})$ (여기서, 상기  $R^{a1}$ 은 수소 원자, 또는 포화 혹은 불포화 알킬기를 나타내고,  $R^{a2}$ 는 포화 혹은 불포화 알킬기, 포화 혹은 불포화 시클로알킬기, 또는 포화 혹은 불포화 헤테로시클로알킬기를 나타낸다.  $R^{a1}$  및  $R^{a2}$ 는 서로 결합하여 질소 원자를 가지는 포화 또는 불포화 헤테로시클로알킬기를 형성해도 된다.),  $-N(R^{a3})-Si(R^{a4})(R^{a5})(R^{a6})$ (여기서, 상기  $R^{a3}$ 은 수소 원자, 탄소수가 1~4의 탄화수소기, 트리메틸실릴기, 또는 디메틸실릴기를 나타내고, 상기  $R^{a4}$ ,  $R^{a5}$  및  $R^{a6}$ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 유기기를 나타내고,  $R^{a4}$ ,  $R^{a5}$  및  $R^{a6}$ 에 포함되는 탄소 원자의 합계의 개수는 1개 이상이다.),  $-N(R^{a7})-C(=O)R^{a8}$ (여기서, 상기  $R^{a7}$ 은, 수소 원자, 메틸기, 트리메틸실릴기, 또는 디메틸실릴기를 나타내고,  $R^{a8}$ 은, 수소 원자, 포화 혹은 불포화 알킬기, 함불소 알킬기, 또는 트리알킬실릴아미노기를 나타낸다.) 등이 있다.

[0168] 상기 일반식 [1] 중의 X가, Si 원소에 결합되는 원소가 질소인 1가의 유기기인 실릴화제로서는, 예를 들면,  $CH_3Si(NH_2)_3$ ,  $C_2H_5Si(NH_2)_3$ ,  $C_3H_7Si(NH_2)_3$ ,  $C_4H_9Si(NH_2)_3$ ,  $C_5H_{11}Si(NH_2)_3$ ,  $C_6H_{13}Si(NH_2)_3$ ,  $C_7H_{15}Si(NH_2)_3$ ,  $C_8H_{17}Si(NH_2)_3$ ,  $C_9H_{19}Si(NH_2)_3$ ,  $C_{10}H_{21}Si(NH_2)_3$ ,  $C_{11}H_{23}Si(NH_2)_3$ ,  $C_{12}H_{25}Si(NH_2)_3$ ,  $C_{13}H_{27}Si(NH_2)_3$ ,  $C_{14}H_{29}Si(NH_2)_3$ ,  $C_{15}H_{31}Si(NH_2)_3$ ,  $C_{16}H_{33}Si(NH_2)_3$ ,  $C_{17}H_{35}Si(NH_2)_3$ ,  $C_{18}H_{37}Si(NH_2)_3$ ,  $(CH_3)_2Si(NH_2)_2$ ,  $C_2H_5Si(CH_3)(NH_2)_2$ ,  $(C_2H_5)_2Si(NH_2)_2$ ,  $C_3H_7Si(CH_3)(NH_2)_2$ ,  $(C_3H_7)_2Si(NH_2)_2$ ,  $C_4H_9Si(CH_3)(NH_2)_2$ ,  $(C_4H_9)_2Si(NH_2)_2$ ,  $C_5H_{11}Si(CH_3)(NH_2)_2$ ,  $C_6H_{13}Si(CH_3)(NH_2)_2$ ,  $C_7H_{15}Si(CH_3)(NH_2)_2$ ,  $C_8H_{17}Si(CH_3)(NH_2)_2$ ,  $C_9H_{19}Si(CH_3)(NH_2)_2$ ,  $C_{10}H_{21}Si(CH_3)(NH_2)_2$ ,  $C_{11}H_{23}Si(CH_3)(NH_2)_2$ ,  $C_{12}H_{25}Si(CH_3)(NH_2)_2$ ,  $C_{13}H_{27}Si(CH_3)(NH_2)_2$ ,  $C_{14}H_{29}Si(CH_3)(NH_2)_2$ ,  $C_{15}H_{31}Si(CH_3)(NH_2)_2$ ,  $C_{16}H_{33}Si(CH_3)(NH_2)_2$ ,  $C_{17}H_{35}Si(CH_3)(NH_2)_2$ ,  $C_{18}H_{37}Si(CH_3)(NH_2)_2$ ,  $(CH_3)_3SiNH_2$ ,  $C_2H_5Si(CH_3)_2NH_2$ ,  $(C_2H_5)_2Si(CH_3)NH_2$ ,  $(C_2H_5)_3SiNH_2$ ,  $C_3H_7Si(CH_3)_2NH_2$ ,  $(C_3H_7)_2Si(CH_3)NH_2$ ,  $(C_3H_7)_3SiNH_2$ ,  $C_4H_9Si(CH_3)_2NH_2$ ,  $(C_4H_9)_3SiNH_2$ ,  $C_5H_{11}Si(CH_3)_2NH_2$ ,

C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(H)NH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>Si(H)NH<sub>2</sub>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Si(H)NH<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Si(H)NH<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Si(CH<sub>3</sub>)(H)NH<sub>2</sub>, (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>Si(H)NH<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Si(H)NH<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>F<sub>11</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>F<sub>11</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>F<sub>11</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)(H)NH<sub>2</sub>, 아미노디메틸비닐실란, 아미노디메틸페닐 에틸실란, 아미노디메틸페닐실란, 아미노메틸디페닐실란, 아미노디메틸-t-부틸실란 등의 아미노실란을 들 수 있다.

[0169] 또한, 상기 아미노실란의 아미노기(-NH<sub>2</sub>기)를, -N=C=O, 디알킬아미노기(-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> 등), t-부틸아미노기, 알릴아미노기, -N=C=S, -N<sub>3</sub>, -NHC(=O)CH<sub>3</sub>, -NHC(=O)CF<sub>3</sub>, -N(CH<sub>3</sub>)C(=O)CH<sub>3</sub>, -N(CH<sub>3</sub>)C(=O)CF<sub>3</sub>, -N=C(CH<sub>3</sub>)OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, -N=C(CF<sub>3</sub>)OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, -NHC(=O)-OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, -NHC(=O)-NH-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(예를 들면, N,N'-비스(트리메틸실릴)요소 등), 이미다졸환(예를 들면, N-트리메틸실릴이미다졸 등), 트리아졸환(예를 들면, N-트리메틸실릴트리아졸 등), 테트라졸환, 옥사졸리디논환, 모르폴린환, -NH-C(=O)-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, -N(S(=O)<sub>2</sub>R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>(여기서, R<sup>4</sup>는, 각각 독립하여, 일부 또는 모든 수소 원소가 불소 원소로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1~8의 1가의 탄화수소기, 및, 불소 원소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기이다. 예를 들면, N-(트리메틸실릴)비스(트리플루오로메탄술폰닐)이미드 등.), 또한, 하기 일반식 [1-2]의 구조를 취하는 치환기

**화학식 2**



[0170] (상기 일반식 [1-2] 중, R<sup>5</sup>는, 각각 독립하여, 일부 또는 모든 수소 원소가 불소 원소로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1~8의 2가의 탄화수소기이다. 예를 들면, N-(트리메틸실릴)-N,N-디플루오로메탄-1,3-비스(술폰닐)이미드 등), -N=C(NR<sup>6</sup>)<sub>2</sub>, -N=C(NR<sup>6</sup>)<sub>2</sub>R<sup>6</sup>(여기서, R<sup>6</sup>은, 각각 독립하여, 수소기, -C≡N기, -NO<sub>2</sub>기, 및, 일부 또는 모든 수소 원소가 불소 원소로 치환되어 있어도 되는 탄화수소기로부터 선택되고, 상기 탄화수소기는 산소 원자 및/또는 질소 원자를 가지고 있어도 된다. 예를 들면, 2-트리메틸실릴-1,1,3,3-테트라메틸구아니딘 등), -N(R<sup>a1</sup>)R<sup>a2</sup>(여기서, 상기 R<sup>a1</sup>은 수소 원자, 또는 포화 혹은 불포화 알킬기를 나타내고, R<sup>a2</sup>는 포화 혹은 불포화 알킬기, 포화 혹은 불포화 시클로알킬기, 또는 포화 혹은 불포화 헤테로시클로알킬기를 나타낸다. R<sup>a1</sup> 및 R<sup>a2</sup>는 서로 결합하여 질소 원자를 가지는 포화 또는 불포화 헤테로시클로알킬기를 형성해도 된다.), -N(R<sup>a3</sup>)-Si(R<sup>a4</sup>)(R<sup>a5</sup>)(R<sup>a6</sup>)(여기서, 상기 R<sup>a3</sup>은 수소 원자, 탄소수가 1~4의 탄화수소기, 트리메틸실릴기, 또는 디메틸실릴기를 나타내고, 상기 R<sup>a4</sup>, R<sup>a5</sup> 및 R<sup>a6</sup>은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 유기기를 나타내고, R<sup>a4</sup>, R<sup>a5</sup> 및 R<sup>a6</sup>에 포함되는 탄소 원자의 합계의 개수는 1개 이상이다. 예를 들면, 헥사메틸디실라잔, N-메틸헥사메틸디실라잔, 1,1,3,3-테트라메틸디실라잔, 1,3-디메틸디실라잔, 1,3-디-N-옥틸테트라메틸디실라잔, 1,3-디비닐테트라메틸디실라잔, 헵타메틸디실라잔, N-알릴-N,N-비스(트리메틸실릴)아민, 1,3-디페닐테트라메틸디실라잔, 및 1,1,3,3-테트라페닐-1,3-디메틸디실라잔, 노나메틸트리실라잔, 펜타메틸에틸디실라잔, 펜타메틸비닐디실라잔, 펜타메틸프로필디실라잔, 펜타메틸에틸디실라잔, 펜타메틸-t-부틸디실라잔, 펜타메틸페닐디실라잔, 트리메틸트리에틸디실라잔 등.), -N(R<sup>a7</sup>)-C(=O)R<sup>a8</sup>(여기서, 상기 R<sup>a7</sup>은, 수소 원자, 메틸기, 트리메틸실릴기, 또는 디메틸실릴기를 나

타내고, R<sup>a8</sup>은, 수소 원자, 포화 혹은 불포화 알킬기, 함불소 알킬기, 또는 트리알킬실릴아미노기를 나타낸다. 예를 들면, N-트리메틸실릴아세트아미드, N-트리메틸실릴트리플루오로아세트아미드, N-메틸-N-트리메틸실릴아세트아미드, N-메틸-N-트리메틸실릴트리플루오로아세트아미드, 비스(트리메틸실릴)아세트아미드, 비스(트리메틸실릴)트리플루오로아세트아미드 등.)로 치환한 것 등을 들 수 있다.

[0172]

상기 일반식 [1] 중의 X가, Si 원소에 결합되는 원소가 산소인 1가의 유기기인 실릴화제로서는, 예를 들면, 상기 서술의 아미노실란의 아미노기(-NH<sub>2</sub>기)를, -O-C(=A)R<sup>a9</sup> (여기서, 상기 A는 O, CHR<sup>a10</sup>, CHOR<sup>a10</sup>, CR<sup>a10</sup>R<sup>a10</sup>, 또는 NR<sup>a11</sup>을 나타내고, R<sup>a9</sup>, R<sup>a10</sup>은 각각 독립적으로 수소 원자, 포화 혹은 불포화 알킬기, 포화 혹은 불포화 시클로알킬기, 함불소 알킬기, 함염소 알킬기, 트리알킬실릴기, 트리알킬실록시기, 알콕시기, 페닐기, 페닐에틸기, 또는 아세틸기를 나타내고, 상기 R<sup>a11</sup>은 수소 원자, 알킬기, 또는 트리알킬실릴기를 나타낸다. 예를 들면, 트리메틸실릴아세테이트, 디메틸실릴아세테이트, 모노메틸실릴아세테이트, 트리메틸실릴트리플루오로아세테이트, 디메틸실릴트리플루오로아세테이트, 모노메틸실릴트리플루오로아세테이트, 트리메틸실릴트리클로로아세테이트, 트리메틸실릴프로피오네이트, 트리메틸실릴부티레이트 등.), -O-C(R<sup>a12</sup>)=N(R<sup>a13</sup>) (여기서, 상기 R<sup>a12</sup>는, 수소 원자, 포화 혹은 불포화 알킬기, 함불소 알킬기, 또는 트리알킬실릴아미노기를 나타내고, R<sup>a13</sup>은 수소 원자, 알킬기, 트리알킬실릴기를 나타낸다.), -O-C(R<sup>a14</sup>)=CH-C(=O)R<sup>a15</sup> (여기서, 상기 R<sup>a14</sup> 및 R<sup>a15</sup>는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 유기기를 나타낸다. 예를 들면, 트리메틸실릴옥시-3-펜텐-2-온, 2-트리메틸실록시펜타-2-엔-4-온 등.), -OR<sup>a16</sup> (여기서, 상기 R<sup>a16</sup>은, 포화 혹은 불포화 알킬기, 포화 혹은 불포화 시클로알킬기, 함불소 알킬기를 나타낸다. 당해 -OR<sup>a16</sup>을 가지는 실릴화제로서는, 예를 들면, CH<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Si(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Si(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Si(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>Si(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>Si(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>Si(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>Si(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>Si(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>Si(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>Si(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>Si(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>Si(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>Si(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>Si(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>Si(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>Si(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>Si(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOCH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)OCH<sub>3</sub>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SiOCH<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)OCH<sub>3</sub>, (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>SiOCH<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>SiOCH<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(H)OCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>Si(H)<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Si(H)OCH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Si(H)<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Si(CH<sub>3</sub>)(H)OCH<sub>3</sub>, (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>Si(H)OCH<sub>3</sub> 등의 알킬메톡시실란, 혹은, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>F<sub>11</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>F<sub>11</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>F<sub>11</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)(H)OCH<sub>3</sub> 등의 플루오로알킬메톡시실란, 혹은, 상기 메톡시실란의 메톡시기의 메틸기 부분을, 일부 또는 모든 수소 원소가 불소 원소로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 2~18의 1가의 탄화수소기로 치환한 화합물 등.), -O-S(=O)<sub>2</sub>-R<sup>a17</sup> (여기서, 상기 R<sup>a17</sup>은, 탄소수가 1~6의 알킬기, 퍼플루오로알킬기, 페닐기, 톨릴기, -O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>기를 나타낸다. 예를 들면, (예를 들면, 트리메틸실릴술포네이트, 트리메틸실릴벤젠술포네이트, 트리메틸실릴톨루엔술포네이트, 트리메틸실릴트리플루오로메탄술포네이트, 트리메틸실릴퍼플루오로부탄술포네이트, 비스트리메틸실릴설페이트 등), -O-P(-O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (예를 들면, 트리스(트리메틸실릴)포스파이트 등)로 치환한 것 등

을 들 수 있다.

[0173] 또한, 상기 일반식 [1] 중의 X가, Si 원소에 결합되는 원소가 산소인 1가의 유기기인 실릴화체로서는, 예를 들면, 헥사메틸디실록산, 1,3-디페닐-1,3-디메틸디실록산, 1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 1,1,1-트리에틸-3,3-디메틸디실록산, 1,1,3,3-테트라-n-옥틸디메틸디실록산, 비스(노나플루오로헥실)테트라메틸디실록산, 1,3-비스(트리플루오로프로필)테트라메틸디실록산, 1,3-디-n-부틸테트라메틸디실록산, 1,3-디-n-옥틸테트라메틸디실록산, 1,3-디에틸테트라메틸디실록산, 1,3-디페닐테트라메틸디실록산, 헥사-n-부틸디실록산, 헥사에틸디실록산, 헥사비닐디실록산, 1,1,3,3-테트라이소프로필디실록산, 비닐펜타메틸디실록산, 1,3-비스(3-클로로이소부틸)테트라메틸디실록산, 헥사페닐디실록산, 1,1,1-트리에틸-3,3,3-트리메틸디실록산, 1,3-비스(클로로메틸)테트라메틸디실록산, 1,1,3,3-테트라페닐디메틸디실록산, 펜타메틸디실록산, 1,3-비스(3-클로로프로필)테트라메틸디실록산, 1,3-디클로로-1,3-디페닐-1,3-디메틸디실록산, n-부틸-1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 1,3-디-t-부틸디실록산, 비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 1,1,1-트리메틸-3,3,3-트리페닐디실록산, 3,3-디페닐테트라메틸트리실록산, 3-페닐헵타메틸트리실록산, 헥사메틸시클로트리실록산, n-프로필헵타메틸트리실록산, 3-에틸헵타메틸트리실록산, 3-(3,3,3-트리플루오로프로필)헵타메틸트리실록산, 1,1,3,5,5-펜타페닐-1,3,5-트리메틸트리실록산, 옥타메틸트리실록산, 1,1,5,5-테트라페닐-1,3,3,5-테트라메틸트리실록산, 헥사페닐시클로트리실록산, 1,1,1,5,5,5-헥사메틸트리실록산, 3-페닐-1,1,3,5,5-펜타메틸트리실록산, 1,3,5-트리비닐-1,1,3,5,5-펜타메틸트리실록산, 1,3,5-트리비닐-1,3,5-트리메틸시클로트리실록산, 3-옥틸헵타메틸트리실록산, 1,3,5-트리페닐트리메틸시클로트리실록산, 1,1,1,3,3,5,5-헵타메틸트리실록산, 1,1,3,3,5,5-헥사메틸트리실록산, 1,1,1,5,5,5-헥사에틸-3-메틸트리실록산, 푸르푸릴옥시트리실록산, 테트라키스(디메틸실록시)실란, 1,1,3,3,5,5,7,7-옥타메틸테트라실록산, 디페닐실록산-디메틸실록산 공중합체, 1,3-디페닐-1,3-디메틸디실록산, 옥타메틸시클로테트라실록산, 1,3-비스(트리메틸실록시)-1,3-디메틸디실록산, 테트라-n-프로필테트라메틸시클로테트라실록산, 옥타에틸시클로테트라실록산, 데카메틸테트라실록산, 도데카메틸시클로헥사실록산, 도데카메틸펜타실록산, 테트라데카메틸헥사실록산, 헥사페닐시클로트리실록산, 폴리디메틸실록산, 폴리옥타데실메틸실록산, 데카메틸시클로펜타실록산, 폴리(3,3,3-트리플루오로프로필메틸실록산), 트리메틸실록시로 말단화된 폴리디메틸실록산, 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-데카메틸펜타실록산 등의 실록산 화합물도 들 수 있다.

[0174] 상기 일반식 [1] 중의 X가, Si 원소에 결합되는 원소가 탄소인 1가의 유기기인 실릴화체로서는, 예를 들면, 상기 서술의 아미노실란의 아미노기(-NH<sub>2</sub>기)를, -C(S(=O)<sub>2</sub>R<sup>7</sup>)<sub>3</sub>(여기서, R<sup>7</sup>은, 각각 독립하여, 일부 또는 모든 수소 원소가 불소 원소로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1-8의 1가의 탄화수소기, 및, 불소 원소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기이다. 예를 들면, (트리메틸실릴)트리스(트리플루오로메탄술폰닐)메티드 등)로 치환한 것 등을 들 수 있다.

[0175] 또한, 상기 일반식 [1] 중의 X가, Si 원소와 결합되는 원소가 할로젠인 1가의 유기기인 실릴화체로서는, 예를 들면, 상기 서술의 아미노실란의 아미노기(-NH<sub>2</sub>기)를, 클로로기나 브로모기, 요오도기로 치환한 것(예를 들면, 클로로트리메틸실란, 브로모트리메틸실란 등) 등을 들 수 있다.

[0176] 상기 실릴화체로서, 환상 실라잔 화합물을 포함해도 된다.

[0177] 상기 환상 실라잔 화합물로서는, 2,2,5,5-테트라메틸-2,5-디실라-1-아자시클로펜탄, 2,2,6,6-테트라메틸-2,6-디실라-1-아자시클로헥산 등의 환상 디실라잔 화합물, 2,2,4,4,6,6-헥사메틸시클로트리실라잔, 2,4,6-트리메틸-2,4,6-트리비닐시클로트리실라잔 등의 환상 트리실라잔 화합물, 2,2,4,4,6,6,8,8-옥타메틸시클로테트라실라잔 등의 환상 테트라실라잔 화합물 등을 들 수 있다.

[0178] 상기 실릴화체를 가스 등의 기체로 공급하는 경우, 불활성 gas와 동시에 이용한 혼합 gas로서 공급해도 된다. 불활성 gas로서는, 예를 들면 N<sub>2</sub>, Ar, He, Ne, CF<sub>4</sub> 등을 들 수 있다. 바람직하게는, N<sub>2</sub>, Ar, He로 해도 된다.

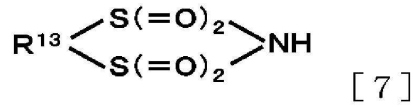
[0179] 실릴화 조성물은, 상기 실릴화체를 2종 이상 조합한 조성물이나, 상기의 혼합 gas, 실릴화체 이외의 화합물을 포함하는 조성물을 가리키는 것으로 한다. 상기 실릴화 조성물은, 상기 실릴화체에 더해, 실릴화체에 의한 실릴화 반응을 촉진하는 촉매성 화합물을 포함해도 된다. 촉매성 화합물로서는, 후술의 화합물 A, 산이미드화물, 함질소 화합물, 규소 원자를 포함하지 않는 함질소 복소환 화합물, 및 실릴화 복소환 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 이용하는 것이 바람직하다.

[0180] 여기서, 촉매성 화합물이란, 상기의 각 표면과 실릴화체와의 반응을 촉진하거나, 형성되는 발수성막의 발수 성능을 높이거나 할 수 있는 것이며, 그것 자신 또는 변성물이 발수성막의 일부를 구성해도 된다.

- [0181] 상기 촉매성 화합물의 농도는, 상기 실릴화 조성물 100질량%에 대하여, 예를 들면, 0.005질량% 이상 20질량% 이하여도 되고, 0.05질량% 이상 15질량% 이하여도 된다.
- [0182] 상기 화합물 A의 구체예로서는, 예를 들면, 트리메틸실릴트리플루오로아세테이트, 트리메틸실릴트리플루오로메탄술포네이트, 디메틸실릴트리플루오로아세테이트, 디메틸실릴트리플루오로메탄술포네이트, 부틸디메틸실릴트리플루오로아세테이트, 부틸디메틸실릴트리플루오로메탄술포네이트, 헥실디메틸실릴트리플루오로아세테이트, 헥실디메틸실릴트리플루오로메탄술포네이트, 옥틸디메틸실릴트리플루오로아세테이트, 옥틸디메틸실릴트리플루오로메탄술포네이트, 데실디메틸실릴트리플루오로아세테이트, 및 데실디메틸실릴트리플루오로메탄술포네이트를 들 수 있고, 그들 중에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 이들을 단독으로 이용해도 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.
- [0183] 또한, 상기의 화합물 A는 상기 서술의 실릴화제에 해당하는 것도 있지만, 촉매성 화합물로서 이용하는 경우에는, 사용하는 화합물 A와 상기의 실릴화제를 병용하는 것을 의미한다.
- [0184] 상기 화합물 A는, 하기 일반식 [2]로 나타나는 규소 화합물과, 트리플루오로아세트산, 무수 트리플루오로아세트산, 트리플루오로메탄술포산, 무수 트리플루오로메탄술포산으로 이루어지는 균으로부터 선택되는 1종 이상의 아세트산 또는 술포산을 반응시켜 얻어진 것이어도 된다.
- [0185] 이 반응에서 소비되지 않고 잔존한 잉여의 하기 일반식 [2]로 나타나는 규소 화합물은, 상기 실릴화제로서, 반응에 의해 얻어진 화합물 A와 함께 사용할 수 있다. 하기 일반식 [2]로 나타나는 규소 화합물은, 상기 아세트산 또는 술포산에 대하여, 예를 들면, 몰비로 0.2~100000몰배, 바람직하게는 0.5~50000몰배, 보다 바람직하게는 1~10000몰배로 반응시켜도 된다.
- [0186]  $R^2_c(H)_4Si-X$  [2]
- [0187] 상기 일반식 [2] 중,  $R^2_c(H)_4Si-$ 로서는,  $(CH_3)_3Si-$ ,  $(CH_3)_2(H)Si-$ ,  $(C_4H_9)(CH_3)_2Si-$ ,  $(C_6H_{13})(CH_3)_2Si-$ ,  $(C_8H_{17})(CH_3)_2Si-$ ,  $(C_{10}H_{21})(CH_3)_2Si-$  등을 들 수 있다. 또한, X는, 상기 일반식 [1]과 마찬가지로이다.
- [0188] 또한, 상기 화합물 A는, 하기 일반식 [3]으로 나타나는 술포산, 당해 술포산의 무수물, 당해 술포산의 염, 및 하기 일반식 [4]로 나타나는 술포산 유도체로 이루어지는 균으로부터 선택되는 적어도 1종이어도 된다.
- [0189]  $R^8-S(=O)_2OH$  [3]
- [0190] [상기 일반식 [3] 중,  $R^8$ 은, 일부 또는 모든 수소 원소가 불소 원소로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1~8의 1가의 탄화수소기, 및, 수산화기로 이루어지는 균으로부터 선택되는 기이다.]
- [0191]  $R^{8'}-S(=O)_2O-Si(H)_{3-r}(R^9)_r$  [4]
- [0192] [상기 일반식 [4] 중,  $R^{8'}$ 은, 일부 또는 모든 수소 원소가 불소 원소로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1~8의 1가의 탄화수소기이며,  $R^9$ 는, 각각 독립하여, 일부 또는 모든 수소 원소가 불소 원소로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1~18의 1가의 탄화수소기로부터 선택되는 적어도 1개의 기이며, r은, 1~3의 정수이다.]
- [0193] 또한, 상기 화합물 A는, 하기 일반식 [5]로 나타나는 술포산 에스테르, 하기 일반식 [6] 및 [7]로 나타나는 술포이미드, 하기 일반식 [8] 및 [9]로 나타나는 술포이미드 유도체, 하기 일반식 [10]으로 나타나는 술포메티드, 및 하기 일반식 [11]로 나타나는 술포메티드 유도체로 이루어지는 균으로부터 선택되는 적어도 1종이어도 된다.
- [0194]  $R^{10}-S(=O)_2OR^{11}$  [5]
- [0195] [상기 일반식 [5] 중,  $R^{10}$ 은, 일부 또는 모든 수소 원소가 불소 원소로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1~8의 1가의 탄화수소기, 및, 불소 원소로 이루어지는 균으로부터 선택되는 기이며,  $R^{11}$ 은, 탄소수가 1~18의 1가의 알킬기이다.]
- [0196]  $(R^{12}-S(=O)_2)_2NH$  [6]

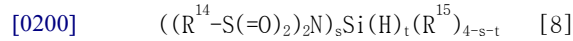
[0197] [상기 일반식 [6] 중, R<sup>12</sup>는, 각각 독립하여, 일부 또는 모든 수소 원소가 불소 원소로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1~8의 1가의 탄화수소기, 및, 불소 원소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기이다.]

**화학식 3**



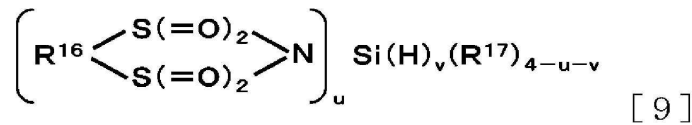
[0198]

[0199] [상기 일반식 [7] 중, R<sup>13</sup>은, 일부 또는 모든 수소 원소가 불소 원소로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1~8의 2가의 탄화수소기이다.]



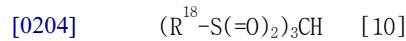
[0201] [상기 일반식 [8] 중, R<sup>14</sup>는, 각각 독립하여, 일부 또는 모든 수소 원소가 불소 원소로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1~8의 1가의 탄화수소기, 및, 불소 원소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기이며, R<sup>15</sup>는, 각각 독립하여, 일부 또는 모든 수소 원소가 불소 원소로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1~18의 1가의 탄화수소기이며, s는, 1~3의 정수, t는 0~2의 정수이며, s와 t의 합계는 3 이하이다.]

**화학식 4**

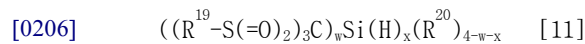


[0202]

[0203] [상기 일반식 [9] 중, R<sup>16</sup>은, 각각 독립하여, 일부 또는 모든 수소 원소가 불소 원소로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1~8의 2가의 탄화수소기이며, R<sup>17</sup>은, 각각 독립하여, 일부 또는 모든 수소 원소가 불소 원소로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1~18의 1가의 탄화수소기이며, u는, 1~3의 정수, v는 0~2의 정수이며, u와 v의 합계는 3 이하이다.]



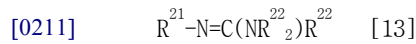
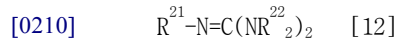
[0205] [상기 일반식 [10] 중, R<sup>18</sup>은, 각각 독립하여, 일부 또는 모든 수소 원소가 불소 원소로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1~8의 1가의 탄화수소기, 및, 불소 원소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기이다.]



[0207] [상기 일반식 [11] 중, R<sup>19</sup>는, 각각 독립하여, 일부 또는 모든 수소 원소가 불소 원소로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1~8의 1가의 탄화수소기, 및, 불소 원소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기이며, R<sup>20</sup>은, 각각 독립하여, 일부 또는 모든 수소 원소가 불소 원소로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1~18의 1가의 탄화수소기이며, w는, 1~3의 정수, x는 0~2의 정수이며, w와 x의 합계는 3 이하이다.]

[0208] 또한, 촉매성 화합물로서 이용하는 것이 가능한 상기 산이미드화물로서는, 예를 들면, 카르보산, 인산 등의 산을 이미드화한 화학 구조를 가지는 화합물을 들 수 있다.

[0209] 또한, 촉매성 화합물로서 이용하는 것이 가능한 상기의 함질소 화합물로서는, 하기 일반식 [12] 및 [13]으로 나타나는 화합물 중 적어도 1종을 들 수 있다.

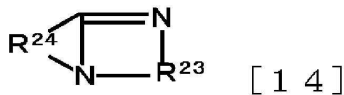


[0212] [상기 일반식 [12], [13] 중,  $R^{21}$ 은, 수소기,  $-C\equiv N$ 기,  $-NO_2$ 기, 알킬실릴기, 및, 일부 또는 모든 수소 원소가 불소 원소로 치환되어 있어도 되는 탄화수소기로부터 선택되고, 상기 탄화수소기는 산소 원자 및/또는 질소 원자를 가지고 있어도 되지만, 질소 원자를 포함하는 경우에는, 비환상 구조를 취하는 것으로 한다.  $R^{22}$ 는, 각각 독립하여, 수소기,  $-C\equiv N$ 기,  $-NO_2$ 기, 및, 일부 또는 모든 수소 원소가 불소 원소로 치환되어 있어도 되는 탄화수소기로부터 선택되고, 상기 탄화수소기는 산소 원자 및/또는 질소 원자를 가지고 있어도 되지만, 질소 원자를 포함하는 경우에는, 비환상 구조를 취하는 것으로 한다.]

[0213] 또한, 상기의 함질소 화합물로서는, 예를 들면, 구아니딘, 1,1,3,3-테트라메틸구아니딘, 2-tert-부틸-1,1,3,3-테트라메틸구아니딘, 1,3-디페닐구아니딘, 1,2,3-트리페닐구아니딘, N,N'-디페닐포름아미딘, 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필아미딘 등의 구아니딘 골격을 가지는 화합물을 들 수 있다.

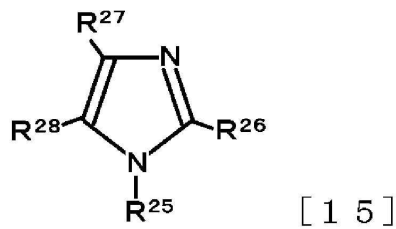
[0214] 또한, 촉매성 화합물로서 이용하는 것이 가능한 상기의 규소 원자를 포함하지 않는 함질소 복소환 화합물, 및 실릴화 복소환 화합물로서는, 하기 일반식 [14] 및 [15]로 나타나는 화합물 중 적어도 1종을 들 수 있다.

**화학식 5**



[0215] [상기 일반식 [14] 중,  $R^{23}$  및  $R^{24}$ 는, 각각 독립적으로, 탄소 원소 및/또는 질소 원소와, 수소 원소로 이루어지는 2가의 유기기이며, 탄소수와 질소수의 합계는 1~9이며, 2 이상인 경우에는 환을 구성하지 않는 탄소 원소가 존재해도 된다.]

**화학식 6**



[0216] [상기 일반식 [15] 중,  $R^{25}$ 는, 일부 또는 모든 수소 원소가 불소 원소로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1~6의 알킬기, 일부 또는 모든 수소 원소가 불소 원소로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1~8의 알킬기를 가지는 트리알킬실릴기, 일부 또는 모든 수소 원소가 불소 원소로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 2~6의 알케닐기, 일부 또는 모든 수소 원소가 불소 원소로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1~6의 알콕시기, 아미노기, 일부 또는 모든 수소 원소가 불소 원소로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1~6의 알킬기를 가지는 알킬아미노기, 일부 또는 모든 수소 원소가 불소 원소로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1~6의 알킬기를 가지는 디알킬아미노기, 일부 또는 모든 수소 원소가 불소 원소로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1~6의 아미노알킬기, 니트로기, 시아노기, 페닐기, 벤질기, 또는, 할로젠기이며,  $R^{26}$ ,  $R^{27}$  및  $R^{28}$ 은, 각각 독립적으로, 일부 또는 모든 수소 원소가 불소 원소로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1~6의 알킬기, 또는, 수소기이다.]

[0217] 또한, 상기의 규소 원자를 포함하지 않는 함질소 복소환 화합물은, 환 중에, 산소 원자, 유황 원자 등의 질소 원자 이외의 헤테로 원자를 포함해도 되고, 방향성을 가져도 되고, 2 이상의 복수의 환이 단결합, 또는 2가 이

상의 다가의 연결기에 의해 결합된 화합물이어도 된다. 또한, 치환기를 가지고 있어도 된다.

- [0220] 상기의 규소 원자를 포함하지 않는 합질소 복소환 화합물로서는, 예를 들면, 피리딘, 피리다진, 피라진, 피리미딘, 트리아진, 테트라진, 피롤, 피라졸, 이미다졸, 트리아졸, 테트라졸, 옥사졸, 이소옥사졸, 티아졸, 이소티아졸, 옥사디아졸, 티아디아졸, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 신놀린, 프탈라진, 퀴놀살린, 퀴나졸린, 인돌, 인다졸, 벤조이미다졸, 벤조트리아졸, 벤조옥사졸, 벤조이소옥사졸, 벤조티아졸, 벤조이소티아졸, 벤조옥사디아졸, 벤조티아디아졸, 사카린, 피롤리딘, 및 피페리딘 등을 들 수 있다.
- [0221] 또한, 상기의 실릴화 복소환 화합물은, 실릴화 이미다졸 화합물, 실릴화 트리아졸 화합물을 들 수 있다. 실릴화 복소환 화합물의 일례로서는, 모노메틸실릴이미다졸, 디메틸실릴이미다졸, 트리메틸실릴이미다졸, 모노메틸실릴트리아졸, 디메틸실릴트리아졸, 트리메틸실릴트리아졸 등을 들 수 있다.
- [0222] 또한, 상기의 실릴화 복소환 화합물은 상기 서술의 실릴화제에 해당하는 것도 있지만, 촉매성 화합물로서 이용하는 경우에는, 실릴화 복소환 화합물 이외의 그 밖의 실릴화제와 병용하는 것을 의미한다.
- [0223] 상기 실릴화 조성물 중에 있어서, 상기 실릴화제의 농도, 또는 상기 실릴화제 및 상기 촉매성 화합물의 합계 농도는, 상기 실릴화 조성물 100질량%에 대하여, 예를 들면, 0.01질량%~100질량%여도 되고, 바람직하게는 0.1질량%~50질량%여도 되고, 보다 바람직하게는 0.5질량%~30질량%여도 된다.
- [0224] 또한, 실릴화 조성물이 액체인 경우, 실릴화 조성물은 용매를 포함해도 된다.
- [0225] 상기 용매는, 상기 실릴화제를 용해하는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 용매로서는, 예를 들면, 탄화수소류, 에스테르류, 에테르류, 케톤류, 할로겐 원소 함유 용매, 술폰시드계 용매, 알코올류, 카보네이트계 용매, 다가 알코올의 유도체, 질소 원소 함유 용매, 실리콘 용매, 티올류 등의 유기 용매가 이용된다. 이 중에서도, 탄화수소류, 에스테르류, 에테르류, 할로겐 원소 함유 용매, 술폰시드계 용매, 다가 알코올의 유도체 중 OH기를 가지지 않는 것이 바람직하다.
- [0226] 이들을 단독으로 이용해도 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.
- [0227] 상기 탄화수소류의 예로서는, 직쇄상, 분기쇄상, 또는 환상의 탄화수소계 용매, 방향족 탄화수소계 용매, 테르펜계 용매 등이 있으며, n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, n-노난, n-데칸, n-운데칸, n-도데칸, n-테트라데칸, n-헥사데칸, n-옥타데칸, n-아이코산, 및 그들 탄소수에 대응하는 분기상의 탄화수소(예를 들면, 이소도데칸, 이소세탄 등), 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 데칼린, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, (오르토-, 메타-, 또는 파라-)디에틸벤젠, 1,3,5-트리메틸벤젠, 나프탈렌, 메시틸렌, p-멘탄, o-멘탄, m-멘탄, 디페닐멘탄, 리모넨,  $\alpha$ -테르피넨,  $\beta$ -테르피넨,  $\gamma$ -테르피넨, 보르난, 노르보르난, 피난,  $\alpha$ -피넨,  $\beta$ -피넨, 카란, 롱기폴렌, 아비에탄, 테르펜계 용매 등이 있다.
- [0228] 상기 에스테르류의 예로서는, 아세트산 에틸, 아세트산 n-프로필, 아세트산 i-프로필, 아세트산 n-부틸, 아세트산 i-부틸, 아세트산 n-펜틸, 아세트산 i-펜틸, 아세트산 n-헥실, 아세트산 n-헵틸, 아세트산 n-옥틸, 포름산 n-펜틸, 프로피온산 n-부틸, 부티르산 에틸, 부티르산 n-프로필, 부티르산 i-프로필, 부티르산 n-부틸, n-옥탄산 메틸, 데칸산 메틸, 피루브산 메틸, 피루브산 에틸, 피루브산 n-프로필, 아세트아세트산 메틸, 아세트아세트산 에틸, 2-옥소부탄산 에틸, 아디프산 디메틸, 3-메톡시프로피온산 메틸, 3-메톡시프로피온산 에틸, 3-에톡시프로피온산 메틸, 3-에톡시프로피온산 에틸, 에톡시아세트산 에틸 등이 있다.
- [0229] 또한 상기 에스테르류로서, 락톤 화합물 등의 환상 에스테르류를 이용해도 된다. 락톤 화합물의 예로서는,  $\beta$ -프로피올락톤,  $\gamma$ -부티로락톤,  $\gamma$ -발레로락톤,  $\gamma$ -헥사노락톤,  $\gamma$ -헵타노락톤,  $\gamma$ -옥타노락톤,  $\gamma$ -노나노락톤,  $\gamma$ -데카노락톤,  $\gamma$ -운데카노락톤,  $\gamma$ -도데카노락톤,  $\delta$ -발레로락톤,  $\delta$ -헥사노락톤,  $\delta$ -옥타노락톤,  $\delta$ -노나노락톤,  $\delta$ -데카노락톤,  $\delta$ -운데카노락톤,  $\delta$ -도데카노락톤,  $\epsilon$  헥사노락톤 등이 있다.
- [0230] 상기 에테르류의 예로서는, 디-n-프로필에테르, 에틸-n-부틸에테르, 디-n-부틸에테르, 에틸-n-아밀에테르, 디-n-아밀에테르, 에틸-n-헥실에테르, 디-n-헥실에테르, 디-n-옥틸에테르, 및 그들의 탄소수에 대응하는 디이소프로필에테르, 디이소아밀에테르 등의 분기상의 탄화수소기를 가지는 에테르, 디메틸에테르, 디에틸에테르, 메틸에틸에테르, 메틸시클로펜틸에테르, 디페닐에테르, 테트라히드로푸란, 디옥산 등이 있다.
- [0231] 상기 케톤류의 예로서는, 아세톤, 아세틸아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸프로필케톤, 메틸부틸케톤, 2-헵탄온, 3-헵탄온, 시클로헥산온, 이소포론 등이 있다.
- [0232] 상기 할로겐 원소 함유 용매의 예로서는, 퍼플루오로옥탄, 퍼플루오로노난, 퍼플루오로시클로펜탄, 퍼플루오로

시클로hex산, hexa플루오로벤젠 등의 퍼플루오로카본, 1,1,1,3,3-펜타플루오로부탄, 옥타플루오로시클로펜탄, 2,3-디하이드로테카플루오로펜탄, 제오로라 H(니폰제온제) 등의 하이드로플루오로카본, 메틸퍼플루오로프로필에테르, 메틸퍼플루오로이소부틸에테르, 메틸퍼플루오로부틸에테르, 에틸퍼플루오로부틸에테르, 에틸퍼플루오로이소부틸에테르, 메틸퍼플루오로hex실에테르, 에틸퍼플루오로hex실에테르, 아사히클린 AE-3000(아사히글라스제), Novac HFE-7100, Novac HFE-7200, Novac 7300, Novac 7600(모두 3M제) 등의 하이드로플루오로에테르, 테트라클로로메탄 등의 클로로카본, 클로로포름 등의 하이드로클로로카본, 디클로로디플루오로메탄 등의 클로로플루오로카본, 1,1-디클로로-2,2,3,3,3-펜타플루오로프로판, 1,3-디클로로-1,1,2,2,3-펜타플루오로프로판, 1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜, 1,2-디클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜 등의 하이드로클로로플루오로카본, 퍼플루오로에테르, 퍼플루오로폴리에테르 등이 있다.

[0233] 상기 술폭시드계 용매의 예로서는, 디메틸술폭시드 등이 있다.

[0234] 상기 카보네이트계 용매의 예로서는, 디메틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 프로필렌카보네이트 등이 있다.

[0235] 상기 알코올류의 예로서는, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 이소부탄올, tert-부탄올, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 3-펜탄올, 2-메틸-1-부탄올, 3-메틸-1-부탄올, 2-메틸-2-부탄올, 3-메틸-2-부탄올, 1-헥산올, 2-헥산올, 3-헥산올, 2-메틸-1-펜탄올, 3-메틸-1-펜탄올, 4-메틸-1-펜탄올, 2-메틸-2-펜탄올, 3-메틸-2-펜탄올, 4-메틸-2-펜탄올, 2-메틸-3-펜탄올, 3-메틸-3-펜탄올, 2,2-디메틸-1-부탄올, 3,3-디메틸-1-부탄올, 3,3-디메틸-2-부탄올, 2-에틸-1-부탄올, 1-헵탄올, 2-헵탄올, 3-헵탄올, 4-헵탄올, 벤질알코올, 1-옥탄올, 이소옥탄올, 2-에틸-1-헥산올, 4-메틸-2-펜탄올 등이 있다.

[0236] 상기 다가 알코올의 유도체이며 OH기를 가지지 않는 것의 예로서는, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 에틸렌글리콜디부틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜디아세테이트, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜부틸메틸에테르, 디에틸렌글리콜디부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜디아세테이트, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜디에틸에테르, 트리에틸렌글리콜디부틸에테르, 트리에틸렌글리콜부틸메틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 트리에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 트리에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 트리에틸렌글리콜디아세테이트, 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르, 테트라에틸렌글리콜디에틸에테르, 테트라에틸렌글리콜디부틸에테르, 테트라에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 테트라에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 테트라에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 테트라에틸렌글리콜디아세테이트, 프로필렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜디에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜디아세테이트, 디프로필렌글리콜디메틸에테르, 디프로필렌글리콜메틸프로필에테르, 디프로필렌글리콜디에틸에테르, 디프로필렌글리콜디부틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜디아세테이트, 트리프로필렌글리콜디메틸에테르, 트리프로필렌글리콜디에틸에테르, 트리프로필렌글리콜디부틸에테르, 트리프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 트리프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 트리프로필렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 트리프로필렌글리콜디아세테이트, 테트라프로필렌글리콜디메틸에테르, 테트라프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 테트라프로필렌글리콜디아세테이트, 부틸렌글리콜디메틸에테르, 부틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 부틸렌글리콜디아세테이트, 글리세린트리아세테이트, 3-메톡시부틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸프로피오네이트 등이 있다.

[0237] 상기 질소 원소 함유 용매의 예로서는, 포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, N-프로필-2-피롤리돈, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 1,3-디에틸-2-이미다졸리디논, 1,3-디이소프로필-2-이미다졸리디논, 디에틸아민, 트리에틸아민, 피리딘 등이 있다.

[0238] 상기 실리콘 용매의 예로서는, hexa메틸디실록산, 옥타메틸트리실록산, 데카메틸테트라실록산, 도데카메틸펜타실록산 등이 있다.

[0239] 상기 티올류의 예로서는, 1-헥산티올, 2-메틸-1-펜탄티올, 3-메틸-1-펜탄티올, 4-메틸-1-펜탄티올, 2,2-디메틸-1-부탄티올, 3,3-디메틸-1-부탄티올, 2-에틸-1-부탄티올, 1-헵탄티올, 벤질티올, 1-옥탄티올, 2-에틸-1-헥산티올, 1-노난티올, 1-데칸티올, 1-운데칸티올, 1-도데칸티올, 1-트리데칸티올 등이 있다.

- [0240] 상기 용매는, 비프로톤성 용매를 포함하는 것이 바람직하다. 비프로톤성 용매의 함유량은, 상기 용매 100질량% 중, 예를 들면, 80질량% 이상, 바람직하게는 90질량% 이상이다. 상기 용매는 비프로톤성 용매인 것, 즉, 용매는, 용매 100질량% 중, 100질량%의 함유량으로 비프로톤성 용매를 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0241] 비프로톤성 용매는, 탄화수소, 에스테르, 에테르, 케톤, 할로겐 원소 함유 용매, 술폰사이드, 카보네이트 용매, 다가 알코올의 유도체, 질소 원소 함유 용매, 실리콘 용매 등이 있다. 이들을 단독으로 이용해도 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.
- [0242] 이 중에서도, 다가 알코올의 유도체, 탄화수소, 및 에테르로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 또는 2 이상을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0243] 비용이나 용해성의 관점에서, 다가 알코올의 유도체(단, 분자 내에 OH기를 가지지 않는 것)이 바람직하고, 예를 들면, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜디아세테이트, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디아세테이트, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 3-메톡시-3-메틸-1-부틸아세테이트, 프로필렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜디에틸에테르, 프로필렌글리콜디부틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜디아세테이트, 디프로필렌글리콜디메틸에테르, 디프로필렌글리콜메틸프로필에테르, 디프로필렌글리콜디에틸에테르, 디프로필렌글리콜디부틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜디아세테이트가 바람직하다. 또한, 프로필렌카보네이트, 탄소수 6~12의 직쇄상 혹은 분기쇄상의 탄화수소계 용매, p-멘탄, 디페닐멘탄, 리모넨, 테르피넨, 보르난, 노르보르난, 피난 등도 바람직하다.
- [0244] 실릴화제 및 용매를 포함하는 실릴화 조성물의 일례로서는, 예를 들면, 실릴화제가, 헥사메틸디실라잔, 헵타메틸디실라잔, N-(트리메틸실릴)디메틸아민, 비스(디메틸아미노)디메틸실란, 비스(트리메틸실릴)트리플루오로아세트아미드, N-메틸-N-트리메틸실릴트리플루오로아세트아미드, N-트리메틸실릴아세트아미드, N-트리메틸실릴이미다졸, 트리메틸실릴트리아졸, 비스(트리메틸실릴)설페이트, 2,2,5,5-테트라메틸-2,5-디실라-1-아자시클로펜탄, 2,2,4,4,6,6-헥사메틸시클로트리실라잔, 헥사메틸디실록산, 트리메틸실릴트리플루오로아세테이트, 트리메틸실릴트리플루오로메탄술포네이트, 트리메틸실릴벤젠술포네이트, 및 트리메틸실릴톨루엔술포네이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 또는 2 이상을 포함하고, 용매가, 프로필렌카보네이트, 탄소수 7~10의 직쇄상의 탄화수소계 용제, 멘탄, 피난,  $\gamma$ -부티로락톤, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 및, 3-메톡시-3-메틸-1-부틸아세테이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 또는 2 이상을 포함하는 것을 이용해도 된다.
- [0245] 실릴화 조성물은, 물을 함유하지 않거나, 실릴화 조성물 100질량% 중 2질량% 이하의 함유량으로 물을 함유해도 된다. 이와 같이 물을 실질적으로 포함하지 않는 실릴화 조성물을 이용하는 것이 가능하다.
- [0246] 상기 실릴화 조성물은, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서, 상기 서술한 성분 이외의 다른 성분을 포함할 수 있다. 이 밖의 성분으로서, 예를 들면, 과산화 수소, 오존 등의 산화제, 계면활성제, BHT 등의 산화방지제 등을 들 수 있다.
- [0247] 본 실시 형태의 실릴화 조성물은, 상기 서술의 각 성분을 혼합함으로써 얻어진다. 얻어진 혼합액은, 필요에 따라, 흡착제나 필터 등을 이용하여, 정제되어도 된다. 또한, 각 성분을 미리 증류에 의해 정제, 흡착제나 필터 등을 이용하여 정제해도 된다.
- [0248] 이상, 본 발명의 실시 형태에 대해 서술하였지만, 이들은 본 발명의 예시이며, 상기 이외의 다양한 구성을 채용할 수 있다. 또한, 본 발명은 상기 서술의 실시 형태에 한정되는 것은 아니고, 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위에서의 변형, 개량 등은 본 발명에 포함된다.
- [0249] 이하, 참고 형태의 예를 부기한다.
- [0250] 1. 산화 규소를 함유하는 제 1 표면 및 질화 규소를 함유하는 제 2 표면이 적어도 노출된 기재를 준비하는, 준비 공정과,
- [0251] 상기 제 1 표면 및 상기 제 2 표면에 실릴화제를 접촉시키는 실릴화 처리에 의해, 상기 제 1 표면의 적어도 일부 및 상기 제 2 표면의 적어도 일부에, 에칭 선택성 부여막을 형성하는, 표면 개질 공정과,
- [0252] 상기 표면 개질 공정 후, 에칭제를 이용하여, 상기 제 1 표면에 대하여 상기 제 2 표면을 선택적으로 에칭하는,

에칭 공정을 포함하는, 기재의 처리 방법.

- [0253] 2. 1.에 기재된 기재의 처리 방법으로서,
- [0254] 상기 표면 개질 공정에 있어서, 상기 제 1 표면 상의 상기 에칭 선택성 부여막에 있어서의 제 1 수접촉각이, 상기 제 2 표면 상의 상기 에칭 선택성 부여막에 있어서의 제 2 수접촉각보다 큰 값이 되는, 기재의 처리 방법.
- [0255] 3. 2.에 기재된 기재의 처리 방법으로서,
- [0256] 상기 제 1 수접촉각과 상기 제 2 수접촉각과의 차분이, 5° 이상인, 기재의 처리 방법.
- [0257] 4. 1.~3. 중 어느 하나에 기재된 기재의 처리 방법으로서,
- [0258] 상기 표면 개질 공정과 상기 에칭 공정과의 사이에, 세정제를 이용하여 세정하는, 세정 공정을 포함하는, 기재의 처리 방법.
- [0259] 5. 4.에 기재된 기재의 처리 방법으로서,
- [0260] 상기 세정제의 액온이 60℃ 이하인, 기재의 처리 방법.
- [0261] 6. 4. 또는 5.에 기재된 기재의 처리 방법으로서,
- [0262] 상기 세정제가, 수성 세정 용액 및/또는 린스 용액을 포함하는, 기재의 처리 방법.
- [0263] 7. 4.~6. 중 어느 하나에 기재된 기재의 처리 방법으로서,
- [0264] 적어도 상기 표면 개질 공정, 상기 세정 공정, 및 상기 에칭 공정을 이 순서로 포함하는 사이클을, 2회 이상 실시하는, 기재의 처리 방법.
- [0265] 8. 1.~7. 중 어느 하나에 기재된 기재의 처리 방법으로서,
- [0266] 상기 표면 개질 공정은, 상기 실릴화 처리 전에, 전처리를 실시하는 것이며,
- [0267] 상기 전처리가, 상기 제 1 표면 상의 상기 에칭 선택성 부여막에 있어서의 제 1 수접촉각과 상기 제 2 표면 상의 상기 에칭 선택성 부여막에 있어서의 제 2 수접촉각과의 차분을 크게 하는 처리를 포함하는, 기재의 처리 방법.
- [0268] 9. 1.~8. 중 어느 하나에 기재된 기재의 처리 방법으로서,
- [0269] 상기 에칭 공정 후, 상기 제 1 표면 상의 상기 에칭 선택성 부여막의 적어도 일부를 제거하는 제거 처리를 포함하는, 기재의 처리 방법.
- [0270] 10. 1.~9. 중 어느 하나에 기재된 기재의 처리 방법으로서,
- [0271] 적어도 상기 표면 개질 공정, 및 상기 에칭 공정을 이 순서로 포함하는 사이클을, 2회 이상 실시하는, 기재의 처리 방법.
- [0272] 11. 1.~10. 중 어느 하나에 기재된 기재의 처리 방법으로서,
- [0273] 상기 실릴화 처리에 있어서, 상기 실릴화제 및 촉매성 화합물을 포함하는 실릴화 조성물을 이용하여, 상기 에칭 선택성 부여막을 형성하는, 기재의 처리 방법.
- [0274] 12. 1.~11. 중 어느 하나에 기재된 기재의 처리 방법으로서,
- [0275] 상기 실릴화 처리에 있어서, 상기 실릴화제를 사용하거나, 또는, 상기 실릴화제와 용매, 희석 가스, 및 촉매성 화합물의 적어도 하나를 포함하는 실릴화 조성물을 사용하는, 기재의 처리 방법.
- [0276] 13. 1.~12. 중 어느 하나에 기재된 기재의 처리 방법에 있어서의 각 공정을 포함하는, 기재의 제조 방법.
- [0277] 실시예
- [0278] 이하, 본 발명에 대해 실시예를 참조하여 상세하게 설명하지만, 본 발명은, 이들 실시예의 기재에 아무런 한정되는 것은 아니다.
- [0279] [실시예 1~6]
- [0280] 하기의 <기재의 처리>의 방법에서, 기재에 에칭 처리를 실시했다. 각 실시예의 처리 조건은 표 1에 나타났다.

- [0281] <기재의 처리>
- [0282] (1. 기재의 준비 공정)
- [0283] 기재는, 사이즈 30mm×40mm×1mm의 표면이 평활한 실리콘 기판을 이용했다.
- [0284] 이 기재의 표면에, 산화 규소막 또는 질화 규소막을 각각 성막하고, 산화 규소막을 성막한 기재를 제 1 표면으로 간주하고, 질화 규소막을 성막한 기재를 제 2 표면으로 간주했다.
- [0285] 표 1 중, 산화 규소막을 SiO<sub>2</sub>, 질화 규소막을 SiN이라고 표기한다(단, 조성비는 반드시 Si:O=1:1이나 Si:N=1:1에 한정되지 않는다). 이하는, 상기의 기재를 이용한 모의 시험이다.
- [0286] (2. 표면 개질 공정)
- [0287] 준비한 기재에, 이하의 처리 조건으로, 전처리 A 및 실릴화 처리 B의 순서로, 표면 개질 처리를 행했다. 표면 개질 공정에서 사용하는 각 처리의 처리 조건은, 이하와 같다.
- [0288] (2. 1) 전처리 A
- [0289] (A-1) 자연 산화막의 제거
- [0290] 실온하에서, 기재를 0.02~1질량%의 불산 수용액(DHF)에 1분간 침지하고, 이어서 린스액으로서 순수, 이어서 2-프로판올(IPA)에, 각각 1분간 침지했다.
- [0291] (2. 2) 실릴화 처리 B
- [0292] 기재를, 하기의 방법으로 조제한 실릴화제 B-1에 실온하에서, 0.3분간, 1분간, 5분간, 또는 10분간 침지하고, 기재의 표면에 실릴화 처리를 행했다.
- [0293] 이어서 IPA에 1분간 침지했다. 그 후 기재를 취출하고, 질소 가스를 분사하여 IPA를 제거함으로써 건조시켰다(세정 처리).
- [0294] (실릴화제 B-1)
- [0295] 실릴화제 B-1은, 실온하에서, 헥사메틸디실라잔(HMDS)을 5g, 트리메틸실릴트리플루오로아세테이트를 0.1g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA)를 94.9g, 각각 칭량하고 취해 혼합함으로써 얻었다.
- [0296] (실릴화제 B-2)
- [0297] 실릴화제 B-2는, 실온하에서, 1,3-디옥틸-1,1,3,3-테트라메틸디실라잔을 12g, 옥틸디메틸실릴트리플루오로아세테이트를 0.5g, PGMEA를 87.5g, 각각 칭량하고 취해 혼합함으로써 얻었다.
- [0298] (실릴화제 B-3)
- [0299] 실릴화제 B-3은, 실온하에서, HMDS를 12g, 트리메틸실릴트리플루오로아세테이트를 4g, PGMEA를 84g, 각각 칭량하고 취해 혼합함으로써 얻었다.
- [0300] (3. 에칭 공정)
- [0301] 상기의 (2. 표면 개질 공정) 후, 실온(25℃)하에서, 기재를 0.5질량%의 불화 수소수 용액에 1분간, 3분간, 5분간 침지했다(에칭 처리).
- [0302] 에칭 처리 후, 순수에 1분간 침지했다. 그 후 기재를 취출하고, 질소 가스를 분사하여 물을 제거함으로써 건조시켰다(세정 처리).
- [0303] [비교예]
- [0304] 상기의 실릴화 처리 B를 실시하지 않고, 에칭 처리 시간을 1분간, 3분간으로 한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로, 에칭 처리 및 세정 처리를 실시했다.
- [0305] 상기 <기재의 처리>의 처리 과정 또는 처리 후에 있어서의 기재를 이용하여, 하기의 항목의 평가를 행했다.

표 1

S10(예 1 막) S11(예 2 막)	선결핵제	선결핵 처리 B 처리 시간(분간)	예칭 처리 직전의 수집축각(°)		예칭 처리 직전의 수후퇴각(°)		예칭 시간 1분		예칭 시간 3분		예칭 시간 5분				
			S/O	SN	S/O	SN	S/O	SN	S/O	SN	S/O	SN			
실시예 1	B-1	1	86	53	81	48	<0.1	0.3	3 이상	0.3	1.1	3.7	0.8	1.7	2.8
실시예 2	B-1	5	90	57	85	52	<0.1	0.3	3 이상	<0.1	0.9	9 이상	<0.1	2.1	21 이상
실시예 3	B-1	10	92	59	87	54	<0.1	0.2	2 이상	<0.1	0.8	6 이상	<0.1	1.8	16 이상
실시예 4	B-2	1	95	56	70	51	0.1	0.2	2	0.4	2	5	1.1	2	1.6
실시예 5	B-3	0.3	90	55	85	50	<0.1	0.7	7 이상	<0.1	2	20 이상	<0.1	2.3	23 이상
실시예 6	B-3	1	92	59	87	54	<0.1	0.3	3 이상	<0.1	1.2	12 이상	<0.1	1.2	12 이상
비교예	없음	0	3	17	<1	<1	3.2	0.7	0.2	8.4	2.3	0.3	<0.1	-	-

[0306]

[0307] <수집축각의 측정 및 평가>

[0308] (수집축각의 측정)

[0309] 예칭 처리 직전의 기재의 표면에 있어서의 수집축각(°)에 대해, 하기의 측정 순서에 따라, 측정했다.

[0310] 우선, 기재를, IPA에 25℃에서 1분 침지했다. 이어서, 에어를 분사하여 건조시켰다. 이어서, 기재의 처리 A를 실시한 표면을 위로 하여 수평으로 두고, 당해 표면에 순수 2μl의 수적을 두었다. 이어서, JIS R3257:1999 「기관 유리 표면의 젖음성 시험 방법」에 준거하여, 수적과 기재와의 이루는 각(수집축각)을, 접촉각계(교와계면과학계: CA-X형)로 측정했다. 또한, 측정 시의 온도는 실온(약 25℃)으로 했다.

[0311] (수후퇴각의 측정)

[0312] 이하의 순서에 따라, 예칭 처리 직전의 기재의 표면에 있어서의 수후퇴각(°)을 측정했다.

[0313] 우선, 수평대에 정착한 상태에서, 표면 처리된 기관의 표면에 대하여, 실온 25℃하에서, 30μl의 순수를 적하했다.

- [0314] 이어서, 6 $\mu$ l/초의 속도로 순수를 흡인하고, 액적의 크기가 감소하고 있는 도중의 수접촉각의 값을 측정하고, 그 값을 수후퇴각( $^{\circ}$ )으로 한다. 또한, 수접촉각은 흡인 초기는 통상의 수접촉각(정지 접촉각)의 값을 나타내지만, 흡인을 개시하면 수접촉각이 변화되기 시작하고, 또한 흡인을 계속하면 수접촉각의 변화량이 작아져, 대략 일정한 값을 나타내게 된다. 수후퇴각은, 변화량이 작아졌을 때의 수접촉각을 이용했다.
- [0315] <에칭량, 에칭 선택비>
- [0316] 기재에 성막된 산화 규소막 및 질화 규소막의 막 두께를, 엘립소미터(일본세미랩주식회사제, SE-2000)를 이용하여 측정했다. 막 두께 측정은, 실릴화 처리 B를 0.3분간, 1분간, 5분간, 10분간 실시한 샘플, 및 실릴화 처리 없는 샘플에 대해, 각각, 에칭 처리 전(0분), 상기 서술한 침지 시간을 이용한 각 에칭 처리 후일 때에 행했다. (에칭 처리 전의) 초기의 막 두께로부터 감소한 막 두께의 차분을, 에칭량(nm)으로서 산출했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0317] [실시에 7]
- [0318] <기재의 처리>
- [0319] (1. 기재의 준비 공정)
- [0320] 기재는, 사이즈 30mm $\times$ 40mm $\times$ 1mm의 표면이 평활한 실리콘 기판과, 실시예 1과 마찬가지로 산화 규소막을 성막한 기판을 이용했다. 산화 규소막을 성막한 기재를 제 1 표면으로 간주하고, 산화 규소막을 성막하지 않은 실리콘 기판을 제 2 표면으로 간주했다.
- [0321] (2. 표면 개질 공정)
- [0322] 준비한 기재에, 이하의 처리 조건으로, 전처리 A 및 실릴화 처리 B의 순서로, 표면 개질 처리를 행했다. 표면 개질 공정에서 사용하는 각 처리의 처리 조건은, 이하와 같다.
- [0323] (2. 1) 전처리 A
- [0324] (A-1) 자연 산화막의 제거
- [0325] 실온하에서, 기재를 1질량%의 불산 수용액(DHF)에 1분간 침지하고, 이어서 린스액으로서 순수, 이어서 2-프로판올(IPA)에, 각각 1분간 침지했다.
- [0326] (2. 2) 실릴화 처리 B
- [0327] 기재를, 상기 서술한 방법으로 조제한 실릴화제 B-3에 실온하에서, 3분간 침지하고, 기재의 표면에 실릴화 처리를 행했다. 이어서 IPA에 1분간 침지했다. 그 후 기재를 취출하고, 질소 가스를 분사하여 IPA를 제거함으로써 건조시켰다(세정 처리).
- [0328] (3. 에칭 공정)
- [0329] 우선, 상기의 (2. 표면 개질 공정) 후의 기재를, 실온(25 $^{\circ}$ C)하에서 하기의 산화제(NH<sub>3</sub>을 0.5wt%, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 1.0wt% 함유하는 수용액(NH<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:물=1:2:50))에 1분간 침지했다. 이어서 순수에 1분간 침지했다(산화 처리). 이어서, 실온(25 $^{\circ}$ C)하에서, 산화 처리 후의 기재를 0.1질량%의 불화 수소수 용액에 1분간 침지했다(에칭 처리).
- [0330] 에칭 처리 후, 순수에 1분간 침지했다. 그 후 기재를 취출하고, 질소 가스를 분사하여 물을 제거함으로써 건조시켰다(세정 처리).
- [0331] 상기 <기재의 처리>의 처리 과정 또는 처리 후에 있어서의 기재를 이용하여, 표 2에 기재된 항목의 평가를 행했다. 각 측정 방법은 실시예 1~6과 마찬가지로이다. 결과를 표 2에 나타낸다

표 2

실시예 7	B-3	실련화 처리 B 처리 시간(분간)	3	표면 개질 처리 직후의 수집촉각(°)		표면 개질 처리 직후의 수집촉각(°)		산화 처리 직후 (예칭 처리 직전)의 수집촉각(°)		예칭 시간 1분		
				SiO	Si	SiO	Si	SiO	Si	SiO	Si	예칭 선택비 Si/SiO
				95	82	90	81	83	8	<0.1	0.9	10 이상

[0332]

[0333] <가운 세정 처리의 평가>

[0334] 예칭 처리 직전의 기재에 성막된 질화 규소막(제 2 표면) 및 산화 규소막(제 1 표면)에 있어서, 실릴화 처리를 실시하는 경우와, 실시하지 않는 경우이며, 표 3의 조건의 세정 처리(침지) 전후에 있어서의 수집촉각의 값(°)을 전술의 방법에 의거하여 측정했다. 그 결과, 산화 규소막(제 1 표면)뿐만 아니라, 질화 규소막(제 2 표면)에 있어서도, 실릴화 처리를 실시함으로써, 실릴화 처리를 실시하지 않는 경우와 비교해, 세정제(DIW)의 액온이 40~60°C인 경우에도 수집촉각이 비교적 유지되는 점에서, 예칭 선택성이나 액 끓김성의 효과도 유지되는 것을 기대할 수 있다.

표 3

기재	실릴화 처리 B	세정 처리	수집촉각(°)	
			실릴화 처리 B 직후	세정 처리 직후
SiN	없음	60°C5분 DIW	17	6
	1분간	60°C5분 DIW	53	38
	1분간	40°C10분 DIW	53	43
SiO	없음	60°C5분 DIW	<5	<5
	1분간	60°C5분 DIW	87	85
	1분간	40°C10분 DIW	87	85

[0335]

[0336] 이상의 결과로부터, 각 실시예의 기재의 처리 방법은, 산화 규소를 함유하는 제 1 표면 및 질화 규소를 함유하는 제 2 표면을 가지는 기재에 있어서, 실릴화 처리를 실시하지 않고 있는 비교예와 비교해, 실릴화 처리 직후

에 있어서의 액 끓김성을 높일 수 있는 것, 및 에칭 처리 시에 있어서의 에칭 선택성을 높일 수 있는 것이 나타났다.

[0337] 또한, 산화 규소를 함유하는 제 1 표면 및 실리콘을 함유하는 제 2 표면을 가지는 기재에 있어서도, 실릴화 처리 직후에 있어서의 액 끓김성을 높일 수 있고, 또한 에칭 처리 전에 산화 처리를 실시함으로써, 산화 규소를 함유하는 제 1 표면 및 실리콘을 함유하는 제 2 표면을 가지는 기재에 있어서, 에칭 처리 시에 있어서의 에칭 선택성을 높일 수 있는 것이 나타났다.

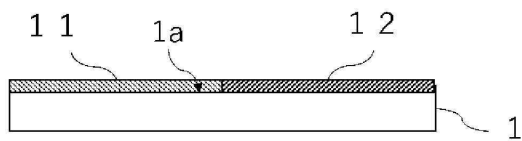
[0338] 이 출원은, 2022년 6월 2일에 출원된 일본특허출원 특원2022-090144호를 기초로 하는 우선권을 주장하고, 그 개시의 전부를 여기에 포함한다.

**부호의 설명**

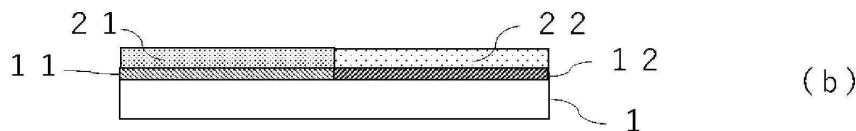
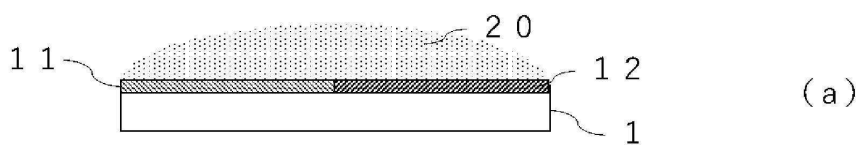
- [0339] 1 기재
- 1a 기재 표면
- 11 제 1 표면
- 12 제 2 표면
- 20 실릴화제, 실릴화 조성물
- 21 발수성막
- 22 발수성막

**도면**

**도면1**



**도면2**



도면3

