

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年7月16日(16.07.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/145269 A1

(51) 国際特許分類:
C23C 16/04 (2006.01) H01L 21/285 (2006.01)
C23C 28/00 (2006.01) H01L 21/312 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/000171

(22) 国際出願日: 2020年1月7日(07.01.2020)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2019-002313 2019年1月10日(10.01.2019) JP
特願 2019-083110 2019年4月24日(24.04.2019) JP

(71) 出願人: セントラル硝子株式会社
(CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/
JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部 5
2 5 3 番地 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者: 新免 益隆 (SHINMEN, Masutaka);
〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5
3 番地 セントラル硝子株式会社 化学研

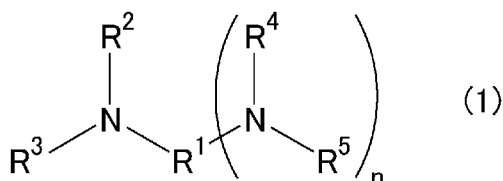
究所内 Yamaguchi (JP). 岡田 卓也 (OKADA,
Takuya); 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇
部 5 2 5 3 番地 セントラル硝子株式会
社 化学研究所内 Yamaguchi (JP). 山本 純基
(YAMAMOTO, Junki); 〒7550001 山口県宇部
市大字沖宇部 5 2 5 3 番地 セントラル硝
子株式会社 化学研究所内 Yamaguchi (JP). 灘
野 亮 (NADANO, Ryo); 〒7550001 山口県宇部
市大字沖宇部 5 2 5 3 番地 セントラル硝
子株式会社 化学研究所内 Yamaguchi (JP). 宮
崎 達夫 (MIYAZAKI, Tatsuo); 〒1010054 東京
都千代田区神田錦町 3 丁目 7 番地 1 セン
トラ硝子株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事
務所(YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003
大阪府大阪市淀川区宮原 3 丁目 5
番 3 6 号 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,

(54) Title: SUBSTRATE, SELECTIVE FILM DEPOSITION METHOD, DEPOSITION FILM OF ORGANIC MAT-
TER, AND ORGANIC MATTER

(54) 発明の名称: 基板、選択的膜堆積方法、有機物の堆積膜及び有機物



(57) Abstract: This selective film deposition method is characterized in that a film of organic matter represented by general formula (1) is selectively deposited on a substrate having a structure in which both a first surface region, which contains a metal and/or a metal oxide, and a second surface region, which contains a nonmetal inorganic material, are exposed, the film being deposited to a greater extent in the first surface region than on the second surface region. (In general formula (1), N is a nitrogen atom. (In general formula (1), N is a nitrogen atom. R¹ is a C1-C30 hydrocarbon group optionally having a heteroatom or halogen atom, R², R³, R⁴ and R⁵ are independently a hydrogen atom or a C1-C10 hydrocarbon group optionally having a heteroatom or a halogen atom. However, in the case of a C3 or higher hydrocarbon group, a branched or cyclic hydrocarbon group is also included.)

(57) 要約: 本開示の実施形態に係る選択的膜堆積方法は、金属及び金属酸化物のうちの少なくとも1種を含む第一表面領域と、非金属無機材料を含む第二表面領域とが両方とも露出した構造を持つ基板に対して、第二表面領域よりも第一表面領域に、一般式(1)で表される有機物の膜を選択的に堆積させることを特徴とする選択的膜堆積方法である。(一般式(1)において、Nは窒素原子である。R¹は炭素数1~30のヘテロ原子やハロゲン原子を有していてもよい炭化水素基であり、R²、R³、R⁴及びR⁵は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1~10のヘテロ原子やハロゲン原子を有していてもよい炭化水素基である。但し、この炭化水素基は、炭素数が3以上の場合にあっては、分岐鎖あるいは環状構造の炭化水素基も含む。)

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

基板、選択的膜堆積方法、有機物の堆積膜及び有機物

技術分野

[0001] 本開示は、基板、基板の金属及び金属酸化物のうちの少なくとも１種を含む表面領域に選択的に膜を堆積させる選択的膜堆積方法、有機物の堆積膜及び有機物等に関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体チップの構造は益々微細化しており、構造体の一部を選択的に除去することによりパターニングする従来のリソグラフィ法は、ステップ数の多さやコスト高といった問題がある。化学気相堆積（CVD）法や原子層堆積（ALD）法において基板上の所望の箇所に選択的に膜を形成できれば、微細構造の形成に最適なプロセスとなり、これらの問題は、解消すると考えられている。

[0003] しかし、電極や配線に用いられる金属や、絶縁膜に用いられる無機誘電体などの材料の異なる複数種の表面領域を持つ基板に対して、CVD法やALD法で膜を選択的に堆積させる場合に、堆積阻害用の膜を選択的に堆積させる必要があるが、従来の方法では選択性は十分に高くなかった。

[0004] 選択的な膜の形成方法については、膜を形成したくない領域に、膜の堆積を阻害する材料を堆積させる方法が知られている。例えば、特許文献１には、基板上に、TiN、AlNまたはSiN等の無機材料の薄膜のパターンを原子層堆積（ALD）法により形成する方法であって、基板上に、フッ素含有量が３０原子％以上であり、少なくとも１つの第３級炭素もしくは第４級炭素を有し、かつ、エステル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基およびイミド基を有しない含フッ素樹脂から構成される原子層堆積阻害材料を用いて、スクリーン印刷等で原子層堆積阻害層のパターンを形成すること、次いで、原子層堆積法により、原子層堆積阻害層が存在しない領域に、無機材料の層

を形成することを、を含む方法が開示されている。

[0005] また、特許文献2には、露出した金属表面及び露出したケイ素含有表面を有する基板の上に層を選択的に堆積させる方法において、(a)前記露出した金属表面の上に第1の自己組織化単分子膜を成長させることと、(b)前記露出したケイ素含有表面の上に、オルガノシラン系である第2の自己組織化単分子膜を成長させることと、(c)前記基板を加熱して、前記露出した金属表面の上から前記第1の自己組織化単分子膜を除去することと、(d)低誘電率誘電体層又は金属層である層を、前記露出した金属表面の上に選択的に堆積させることと、(e)前記基板を加熱して、前記露出したケイ素含有表面の上から第2の自己組織化単分子膜を除去することと、を含む方法が開示されている。

[0006] 上記方法によれば、異なる材料からなる第1の表面と第2の表面を有する基板に対して、両者の表面状態の相違を利用して、第1の表面に第2の表面よりも選択的に膜を堆積させることができる。また、上記方法によれば、微細構造を形成するプロセスのステップ数を削減することができる。

[0007] また、例えば、特許文献3には、金属性表面である第1の表面と、誘電体表面である第2の表面とを含む基板に、第1の気相前駆物質を接触させるステップと、第2の気相前駆物質を接触させるステップと、を含む堆積サイクルを行い、第2の表面よりも第1の表面上に選択的に有機薄膜を形成するプロセスが開示されている。特許文献3の実施例1では、酸化ケイ素表面と交互になったタングステン(W)フィーチャを有する200mmシリコンウェハを基板とし、1,6-ジアミノヘキサン(DAH)と、ピロメリト酸二無水物(PMDA)とを用いて、250~1000堆積サイクルを行い、ポリイミド膜を形成し、SiO₂表面上のポリイミド膜の厚さより、金属タングステン表面上のポリイミド膜の厚さの方が厚かった、ことが記載されている。

[0008] 特許文献4には、特許文献3に記載の有機膜の選択的堆積法を利用して、金属製の第1表面の上にパッシベーション層を選択的に形成したのち、誘電体の第2表面の上にのみ層Xを形成する方法、さらにはこの方法を利用して、

集積回路のメタライゼーション構造を形成する方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：再公表WO 2016／147941号

特許文献2：特表2018－512504号公報

特許文献3：特開2017－216448号公報

特許文献4：特開2018－137435号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] しかしながら、特許文献1では、単一材料の基板上に、原子層堆積阻害材料を用いて、所定のパターンを形成しており、材料の異なる複数種の表面領域を持つ基板に対して、所望の表面領域に選択的に原子層堆積阻害層を形成する方法は開示されていない。

[0011] 特許文献2で使用するオルガノシラン系自己組織化単分子膜は、ケイ素含有表面上へ選択的に堆積するが、金属又は金属酸化物に選択的に堆積することはない。

[0012] 特許文献3及び特許文献4に記載されている選択的に有機薄膜を形成する方法は、原料と温度を切り替えての堆積サイクルを複数回繰り返す必要があり、有機薄膜の形成には大変な手間が必要であった。

[0013] 本開示は、上記課題に鑑み、簡単な操作にて、基板上の非金属無機材料表面領域に対してよりも、金属及び金属酸化物のうちの少なくとも1種を含む表面領域に選択的に有機物の膜を堆積させる選択的膜堆積方法、上記方法により堆積した有機物の堆積膜及び該有機物等を提供することを目的とする。

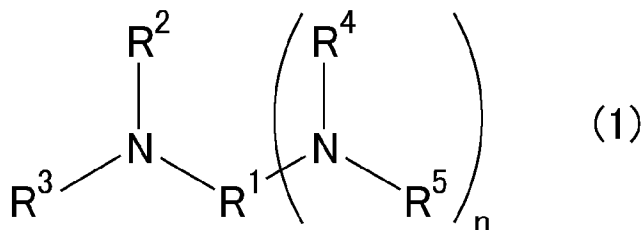
課題を解決するための手段

[0014] 本発明者らは、鋭意検討の結果、後述する一般式(1)で示される有機物は、基板上の非金属無機材料表面領域に対してよりも金属及び金属酸化物のうちの少なくとも1種を含む表面領域に選択的に有機物の膜を堆積させること

ができることを見出し、本開示を完成させるに至った。

[0015] 本開示の実施形態に係る選択的膜堆積方法は、金属及び金属酸化物のうちの少なくとも1種を含む第一表面領域と、非金属無機材料を含む第二表面領域とが両方とも露出した構造を持つ基板に対して、上記第二表面領域よりも上記第一表面領域に、下記一般式(1)で表される有機物の膜を選択的に堆積させることを特徴とする選択的膜堆積方法である。

[化1]



(一般式(1)において、Nは窒素原子である。R¹は、炭素数1～30のヘテロ原子やハロゲン原子を有していてもよい炭化水素基であり、R²、R³、R⁴及びR⁵は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～10のヘテロ原子やハロゲン原子を有していてもよい炭化水素基である。但し、この炭化水素基は、炭素数が3以上の場合にあっては、分岐鎖あるいは環状構造の炭化水素基も含む。なお、nは0以上5以下の整数であり、n=0である場合、R⁴、R⁵は存在しない。)

[0016] 上記選択的膜堆積方法によれば、上記一般式(1)で表される有機物を用いることにより、簡単な操作にて、基板上に露出した非金属無機材料を含む第二表面領域に対してよりも、基板上に露出した金属及び金属酸化物のうちの少なくとも1種を含む第一表面領域に選択的に有機物の膜を堆積する方法を提供することができる。

[0017] 本開示の実施形態に係る基板は、金属及び金属酸化物のうちの少なくとも1種を含む第一表面領域と、非金属無機材料を含む第二表面領域とが両方とも露出した構造を持つ基板であって、上記第一表面領域に前述の一般式(1)で表される有機物の膜を有し、上記第二表面領域に上記有機物の膜を有しな

いか、上記第二表面領域上の上記有機物の膜の厚さ t_2 が、上記第一表面領域上の上記有機物の膜の厚さ t_1 よりも薄いことを特徴とする基板である。

[0018] 上記基板によれば、基板上に露出した非金属無機材料を含む第二表面領域に対してよりも、基板上に露出した金属及び金属酸化物のうちの少なくとも 1 種を含む第一表面領域に選択的に有機物の膜が堆積した基板を提供することができる。

[0019] 本開示の実施形態に係る有機物の堆積膜は、上記方法により形成された有機物の堆積膜であって、基板上に選択的に堆積した前述の一般式 (1) で表されることを特徴とする有機物の堆積膜である。

[0020] 本開示の実施形態に係る有機物は、上記基板の金属及び金属酸化物のうちの少なくとも 1 種を含む表面領域への選択的な膜堆積方法に用いることを特徴とする前述の一般式 (1) で表されることを特徴とする有機物である。

[0021] 上記有機物を用いることにより、簡単な操作にて、基板上に露出した非金属無機材料を含む第二表面領域に対してよりも、基板上に露出した金属及び金属酸化物のうちの少なくとも 1 種を含む第一表面領域に選択的に有機物の膜を堆積することができる。

[0022] 本開示の実施形態に係る溶液は、前述の一般式 (1) で表されることを特徴とする有機物と、溶媒とを含むことを特徴する溶液である。

発明の効果

[0023] 本開示の実施形態に係る選択的膜堆積方法によれば、前述の一般式 (1) で表される有機物を用いることにより、簡単な操作にて、基板上に露出した非金属無機材料を含む第二表面領域に対してよりも、基板上に露出した金属及び金属酸化物のうちの少なくとも 1 種を含む第一表面領域に選択的に一般式 (1) で表される有機物の膜を堆積する方法を提供することができる。

[0024] 本開示の実施形態に係る基板によれば、基板上に露出した非金属無機材料を含む第二表面領域に対してよりも、基板上に露出した金属及び金属酸化物のうちの少なくとも 1 種を含む第一表面領域に選択的に一般式 (1) で表される有機物の膜が堆積した基板を提供することができる。

発明を実施するための形態

- [0025] 以下、本開示について詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は本開示の実施形態の一例であり、これらの具体的内容に限定はされない。その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。
- [0026] 本開示の実施形態に係る選択的膜堆積方法は、金属及び金属酸化物のうちの少なくとも１種を含む第一表面領域と、非金属無機材料を含む第二表面領域とが両方とも露出した構造を持つ基板に対して、
上記第二表面領域よりも上記第一表面領域に、前述の一般式（１）で表される有機物の膜を選択的に堆積させることを特徴とする。
- [0027] 上記方法によれば、一般式（１）で表される有機物を用いることにより、基板上に露出した非金属無機材料を含む第二表面領域に対してよりも、基板上に露出した金属及び金属酸化物のうちの少なくとも１種を含む第一表面領域に選択的に有機物の膜を堆積させることができる。この際、上記基板には、第一表面領域のみに上記有機物の膜を選択的に堆積させ、第二表面領域には、上記有機物の膜を堆積させないか、又は、第一表面領域上の有機物の膜の厚さ t_1 は、第二表面領域上の有機物の膜の厚さ t_2 よりも厚く、 t_1 を t_2 で除した t_1/t_2 の値が５以上であるように堆積させることが好ましい。 t_1/t_2 の値は、１０以上であることが好ましく、１００以上であることがより好ましい。
- [0028] 有機物の膜（以下、堆積膜ともいう）が堆積しているか否かは、基板の表面に純水を滴下し、水滴と基板表面とのなす角（接触角）を接触角計で測定することにより判断することもできる。
- [0029] すなわち、水との親和性に乏しい一般式（１）で表される有機物が基板表面を覆っている場合には、水との接触角が大きくなる。
本開示の実施形態に係る選択的膜堆積方法では、第二表面領域よりも第一表面領域における水の接触角が 10° 以上大きいことが好ましく、 20° 以上大きいことがより好ましく、 30° 以上大きいことがさらに好ましい。
これにより、水の接触角が大きい第一表面領域には、水の接触角が小さい第

二表面領域に比べて、有機物の膜が選択的に堆積していると判断可能である。

- [0030] 基板上に有機物の堆積膜が形成されているか否かは、X線光電子分光法（XPS）による基板表面の元素組成を解析することによっても判断できる。有機物が窒素等の特徴的な原子を有している場合には、上記元素のピークを確認することができる。
- [0031] 上記金属としては、Cu、Co、Ru、Ni、Pt、Al、Ta、Ti及びHfからなる群より選ばれる少なくとも一つの金属を挙げることができ、上記金属酸化物としては、Cu、Co、Ru、Ni、Pt、Al、Ta、Ti及びHfからなる群より選ばれる少なくとも一つの金属の酸化物を挙げることができ、特に、金属としてはCu、Co、Ruが、酸化物としてはCu、Co、Ruの酸化物が好ましい。なお、上記金属や金属酸化物は、これらの金属や金属酸化物の混合物であってもよい。また、上記金属は、合金であってもよく、前記金属酸化物は、前述の金属、又は、前述の金属を含む合金の、表面自然酸化膜であってもよい。
- [0032] 第二表面領域を構成する上記非金属無機材料としては、シリコン、シリコン酸化物、シリコン窒化物、シリコン酸窒化物などのシリコン系材料と、ゲルマニウム、ゲルマニウム酸化物、ゲルマニウム窒化物、ゲルマニウム酸窒化物などのゲルマニウム系材料を挙げることができ、これらの非金属無機材料のなかでは、シリコン系材料が好ましい。シリコンは、多結晶シリコンと単結晶シリコンの両方を含む。シリコン酸化物は SiO_x （ x は1以上2以下）の化学式で表され、代表的には SiO_2 である。また、シリコン窒化物は SiN_x （ x は0.3以上9以下）の化学式で表され、代表的には Si_3N_4 である。シリコン酸窒化物は $\text{Si}_4\text{O}_x\text{N}_y$ （ x は3以上6以下、 y は2以上4以下）で表され、例えば $\text{Si}_4\text{O}_5\text{N}_3$ である。
- [0033] 金属が露出した第一表面領域を得る方法としては、化学気相堆積（CVD）法、物理気相堆積（PVD）法などを用いて金属の膜を得る方法などを挙げることができる。例えば、上記の非金属無機材料の膜の上に、金属膜を形成

し、フォトリソグラフィー法にて金属膜を所定のパターンに形成する方法や、非金属無機材料の膜に穴や溝を形成し、その溝に金属を埋め込む方法により、金属を含む第一表面領域と、非金属無機材料を含む第二表面領域とが両方とも露出した構造の基板を得ることができる。

また、金属が露出した第一表面領域を得る方法としては、金属膜の表面の酸化膜を、HF等を含む溶液を用いて削除し、金属表面を露出する方法が挙げられる。上記酸化膜を機械的に削除してもよい。

[0034] 金属酸化物が露出した第一表面領域を得る方法としては、化学的気相堆積法、物理的気相堆積法などを用いて金属酸化物の膜を得る方法や、同様の方法で得られた金属の膜を大気中に暴露して自然酸化膜を形成する方法などを挙げることができる。例えば、上記の非金属無機材料の膜の上に、金属酸化物の膜を形成し、フォトリソグラフィー法にて金属酸化物の膜を所定のパターンに形成する方法や、非金属無機材料の膜に穴や溝を形成し、その溝に金属を埋め込み、金属上に自然酸化膜を形成する方法により、金属酸化物を含む第一表面領域と、非金属無機材料を含む第二表面領域とが両方とも露出した構造の基板を得ることができる。

[0035] 金属及び金属酸化物のうちの少なくとも1種を含む第一表面領域は、一般式(1)で表される有機物が堆積可能である金属及び金属酸化物以外の化合物が含まれていてもよく、金属及び金属酸化物のうちの少なくとも1種のみを含んでいてもよいが、金属及び金属酸化物のうちの少なくとも1種のみを含み、金属及び金属酸化物のうちの少なくとも1種のみが表面に露出していることが望ましい。

非金属無機材料を含む第二表面領域は、上記非金属無機材料の化合物が含まれていてもよく、非金属無機材料のみを含んでいてもよいが、非金属無機材料のみを含み、非金属無機材料のみが表面に露出していることが望ましい。

[0036] 本開示の実施形態において使用する基板としては、構造中に金属や金属酸化物膜を有する半導体デバイスの基板や、半導体デバイスのパターニング工程中で金属や金属酸化物が形成される基板等が挙げられ、特に、半導体素子の

絶縁膜に所定のパターンを持つ金属配線を形成した基板が好ましい。即ち、第一表面領域としては、表面自然酸化膜を有する金属配線や金属が露出した金属配線が該当し、第二表面領域としては、非金属無機材料からなる絶縁膜が該当する。しかし、本開示の実施の形態において使用する基板は、これらに限定されない。

[0037] 第二表面領域よりも第一表面領域に、一般式（１）で表される有機物の膜を選択的に堆積させる具体的な方法としては、有機物と溶媒とを含む溶液に基板を暴露する方法（湿式法）、及び、有機物の気体を含む雰囲気中に前記基板を暴露する方法（乾式法）の二つの方法を採用することができる。以下、これらの方法について説明する。

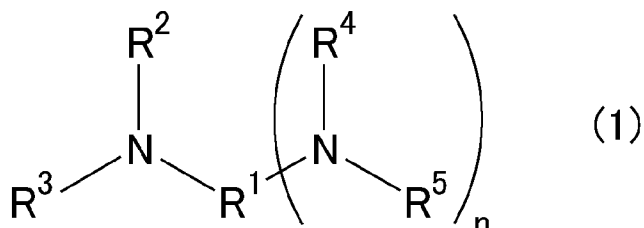
[0038] [湿式法]

本開示の実施の形態に係る湿式法では、上記した有機物と溶媒とを含む溶液に基板を暴露するが、その一例として、有機物と溶媒とを含む溶液に、第一表面領域と第二表面領域とを有する基板を浸漬することにより、上記溶液を上記基板の表面と接触させ、有機物の膜を、基板の第一表面領域に選択的に堆積させる膜堆積工程が挙げられる。上記溶液に基板を暴露するとは、基板の表面を溶液と接触させることをいう。従って、溶液に基板を暴露する方法として、浸漬法以外に、基板に溶液を滴下した後に高速回転させるスピコート法や、溶液を基板に噴霧するスプレーコート法を用いることもでき、基板を溶液と接触させることが可能な方法であれば、これらの方法に限定されない。

[0039] 上記溶液中の有機物の濃度は、有機物と溶媒の合計に対して、０．０１質量％以上２０質量％以下が好ましく、０．１質量％以上１０質量％以下が好ましく、０．５質量％以上８質量％以下がより好ましく、１質量％以上５質量％以下が特に好ましい。上記溶液に複数種類の有機物を含む場合は、上記の濃度範囲は有機物の合計の濃度を意味する。

[0040] 湿式法において用いられる有機物は、下記一般式（１）で表される有機物である。

[化2]



(一般式(1)において、Nは窒素原子である。R¹は炭素数1～30のヘテロ原子やハロゲン原子を有していてもよい炭化水素基であり、R²、R³、R⁴及びR⁵は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～10のヘテロ原子やハロゲン原子を有していてもよい炭化水素基である。但し、この炭化水素基は、炭素数が3以上の場合にあっては、分岐鎖あるいは環状構造の炭化水素基も含む。なお、nは0以上5以下の整数であり、n=0である場合、R⁴、R⁵は存在しない。)

[0041] R¹～R⁵の炭化水素基に含まれてもよいヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子等が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。さらに、炭素数3以上の場合、炭化水素基は、イソプロピル基、tert-ブチル基等の分岐鎖を有する炭化水素基であってもよく、フェニル基等の芳香族系炭化水素基、芳香族以外の共役二重結合を含んでいないシクロヘキシル基等の脂環系炭化水素基であってもよい。更に、R³とR⁵が共に炭素数1以上の場合、両者が直接結合して、一般式(1)がポルフィリン環などの大環状構造をとっても良い。R²、R³、R⁴及びR⁵は、それぞれ同じ炭化水素基である場合もあるし、異なる炭化水素基である場合もある。

[0042] R²、R³、R⁴及びR⁵としては、水素基や炭化水素基等が挙げられ、R²及びR³は、水素基(水素原子)であることが好ましい。R²、R³、R⁴及びR⁵の全てが水素基であってもよく、その場合には、ジアミンとなる。

[0043] また、一般式(1)で表される有機物としては、nが0であり、R²及びR³は、水素基であり、R¹は、フェニル基やシクロヘキシル基であってもよいが、炭素数1～30のヘテロ原子やハロゲン原子を有していてもよい炭化水素

基であることが望ましく、 R^1 が炭素数1～20のアルキル基であることが好ましい。

[0044] これらのなかでは、特に、一般式(1)で表される有機物として、 R^2 、 R^3 が水素原子であり、アミノ基($-NH_2$)を持つ有機物が好ましい。これらの有機物として、例えば、メチルアミン、エチルアミン、 n -プロピルアミン、 n -ブチルアミン、 n -ペンチルアミン、 n -ヘキシルアミン、 n -ヘプチルアミン、 n -オクチルアミン、 n -ノニルアミン、 n -デシルアミン、 n -ウンデシルアミン、 n -ドデシルアミン、 n -トリデシルアミン、 n -テトラデシルアミン、 n -ペンタデシルアミン、 n -ヘキサデシルアミン、マルガリルアミン(すなわち、 n -ヘプタデシルアミン)、ステアリルアミン(すなわち、 n -オクタデシルアミン)、 n -ノナデシルアミン、フェニルアミン、(2-フェニルエチル)アミン、(3-フェニルプロピル)アミン、(4-フェニルブチル)アミン、メチレンジアミン、(4-アミノフェニル)アミン、(4-アミノベンジル)アミン、シクロヘキシルアミン、アニリン、ベンズヒドリルアミン、(4-ブロモフェニル)アミン、(2-クロロエチル)アミン、(3-クロロプロピル)アミン、(4-クロロブチル)アミン、5-クロロペンチルアミン、(6-クロロヘキシル)アミン、(2-ブロモエチル)アミン、(3-ブロモプロピル)アミン、(4-ブロモブチル)アミン、(5-ブロモペンチル)アミン、(6-ブロモヘキシル)アミン、エチレンジアミン、1,3-プロピレンジアミン、1,4-ブタンジアミン、1,5-ペンタンジアミン、1,6-ヘキシレンジアミン、1,4-フェニレンジアミン、*o*-キシリレンジアミン、*m*-キシリレンジアミン、*p*-キシリレンジアミン、(アミノメチル)アミン、(1-アミノエチル)アミン、2-(パーフロオロブチル)エチルアミン、2-(パーフロオロヘキシル)エチルアミン、2-(パーフロオロヘプチル)エチルアミン等が挙げられる。

[0045] n が0で、アミノ基を一つ有する第一級アミンは、廉価であるだけでなく、化合物中のアミノ基が一つであるため、膜の中に基板の第一表面領域と結合していないアミノ基が含まれにくいため好ましい。

[0046] また、 n が0で、アミノ基を一つ有し、 R^1 が炭素数1～30のヘテロ原子やハロゲン原子を有していてもよい直鎖状炭化水素基である直鎖状アルキルアミンを用いると、良好な堆積膜を形成することができる。特に、 R^1 が炭素数6～24のアルキル基であることが好ましく、 R^1 が炭素数8～20のアルキル基であることがより好ましい。このような有機物として、 n -オクチルアミン、 n -ノニルアミン、 n -デシルアミン、 n -ウンデシルアミン、 n -ドデシルアミン、 n -トリデシルアミン、 n -テトラデシルアミン、 n -ペンタデシルアミン、 n -ヘキサデシルアミン、マルガリルアミン、ステアリルアミン等を挙げることができる。

[0047] 本開示の溶液に使用する溶媒としては、上記の有機物を溶解でき、且つ、被処理体の表面に対するダメージの少ないものであれば、特に限定されずに従来公知のものを使用できる。有機物を溶解でき、且つ、被処理体の表面に対するダメージの少ないという観点から、水を除く有機溶媒（非水溶媒）が好ましく、有機物の溶解性の観点から炭化水素系溶媒を除く非水溶媒が好ましい。

[0048] 上記の炭化水素系溶媒を除く非水溶媒は、例えば、エステル類、エーテル類、ケトン類、スルホキシド系溶媒、スルホン系溶媒、ラクトン系溶媒、カーボネート系溶媒、アルコール系溶媒、多価アルコールの誘導体、窒素元素含有溶媒、シリコーン溶媒、あるいは、それらの混合液が好適に使用される。更に、非水溶媒として、エステル類、エーテル類、ケトン類、アルコール系溶媒、多価アルコールの誘導体を使用することが好ましい。

[0049] 上記エステル類の例としては、酢酸エチル、酢酸 n -プロピル、酢酸 i -プロピル、酢酸 n -ブチル、酢酸 i -ブチル、酢酸 n -ペンチル、酢酸 i -ペンチル、酢酸 n -ヘキシル、酢酸 n -ヘプチル、酢酸 n -オクチル、ギ酸 n -ペンチル、プロピオン酸 n -ブチル、酪酸エチル、酪酸 n -プロピル、酪酸 i -プロピル、酪酸 n -ブチル、 n -オクタン酸メチル、デカン酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸 n -プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソブタン酸エチル、アジピン酸ジ

メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル等が挙げられる。

[0050] 上記エーテル類の例としては、ジ-*n*-プロピルエーテル、エチル-*n*-ブチルエーテル、ジ-*n*-ブチルエーテル、エチル-*n*-アミルエーテル、ジ-*n*-アミルエーテル、エチル-*n*-ヘキシルエーテル、ジ-*n*-ヘキシルエーテル、ジ-*n*-オクチルエーテル、並びにそれらの炭素数に対応するジイソプロピルエーテル、ジイソアミルエーテルなどの分岐状の炭化水素基を有するエーテル、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、メチルシクロペンチルエーテル、ジフェニルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、メチルパーフルオロプロピルエーテル、メチルパーフルオロブチルエーテル、エチルパーフルオロブチルエーテル、メチルパーフルオロヘキシルエーテル、エチルパーフルオロヘキシルエーテル等が挙げられる。

[0051] 上記ケトン類の例としては、アセトン、アセチルアセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、シクロヘキサノン、イソホロン等が挙げられる。

[0052] 上記スルホキシド系溶媒の例としては、ジメチルスルホキシド等があり、上記スルホン系溶媒の例としては、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ビス(2-ヒドロキシエチル)スルホン、テトラメチレンスルホン等が挙げられる。

[0053] 上記ラクトン系溶媒の例としては、 β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -ヘキサノラクトン、 γ -ヘプタノラクトン、 γ -オクタノラクトン、 γ -ノナノラクトン、 γ -デカノラクトン、 γ -ウンデカノラクトン、 γ -ドデカノラクトン、 δ -バレロラクトン、 δ -ヘキサノラクトン、 δ -オクタノラクトン、 δ -ノナノラクトン、 δ -デカノラクトン、 δ -ウンデカノラクトン、 δ -ドデカノラクトン、 ϵ -ヘキサノラクトン等が挙げられる。

[0054] 上記カーボネート系溶媒の例としては、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート等があり、上記アルコール系溶媒の例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラエチレングリコール、テトラプロピレングリコール、グリセリン等が挙げられる。

[0055] 上記多価アルコールの誘導体の例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノプロピルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコールモノプロピルエーテル、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノプロピルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、テトラプロピレングリコールモノメチルエーテル、ブチレングリコールモノメチルエー

テル等のOH基を持つ多価アルコール誘導体、あるいは、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジアセテート、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールジアセテート、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、テトラエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、テトラエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、テトラエチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルプロピルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル

アセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールジアセテート、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジエチルエーテル、トリプロピレングリコールジブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコールジアセテート、テトラプロピレングリコールジメチルエーテル、テトラプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、テトラプロピレングリコールジアセテート、ブチレングリコールジメチルエーテル、ブチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ブチレングリコールジアセテート、グリセリントリアセテート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート等のOH基を持たない多価アルコール誘導体等が挙げられる。

[0056] 上記窒素元素含有溶媒の例としては、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジエチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-プロピル-2-ピロリドン、1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1，3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1，3-ジイソプロピル-2-イミダゾリジノン、トリエチルアミン、ピリジン等が挙げられる。

[0057] シリコーン溶媒の例としては、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、デカメチルテトラシロキサン、ドデカメチルペンタシロキサン等が挙げられる。

[0058] また、上記有機溶媒は、有機物の溶解性の観点から、極性の有機溶媒が好ましく、特にアルコール系溶媒が好ましく、エタノールやイソプロピルアルコール（IPA）を好適に使用することができる。

[0059] なお、前記溶媒に水を含ませても良い。なお、この場合の水の濃度は、本開示の溶液100質量%に対して、40質量%以下が好ましく、特に20質量

%以下、さらには10質量%以下が好ましい。

[0060] また、本開示の溶液には、有機物の堆積膜の形成を促進させるために、ヘキサフルオロイソプロパノール、トリフルオロ酢酸、無水トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、無水トリフルオロメタンスルホン酸などの酸性化合物、ピリジン、N，N-ジメチル-4-アミノピリジン、アンモニア、イミダゾールなどの塩基性化合物等の触媒が添加されても良い。触媒の添加量は、保護膜形成剤の総量100質量%に対して、0.01～50質量%が好ましい。

[0061] 上記湿式の膜堆積工程における溶液の温度は、0～80℃が好ましく、上記溶液に基板を浸漬する時間は、10秒以上～48時間以下が好ましく、1分以上24時間以下が好ましい。但し、1秒以上1000秒以下であってもよい。上記溶液に基板を浸漬する際、攪拌羽根等により溶液を攪拌することが好ましい。

[0062] また、有機物を含む溶液に基板を暴露させた後、溶媒で基板を洗浄する洗浄工程を行うことが好ましい。上記洗浄工程で利用できる溶媒としては、前述の有機溶媒を挙げることができる。洗浄の方法としては、0～80℃の上記溶媒に1～1000秒浸漬することが好ましい。有機物を含む溶液に基板を浸漬させた場合には、溶液から基板を引き上げ、溶媒で基板を洗浄することとなる。

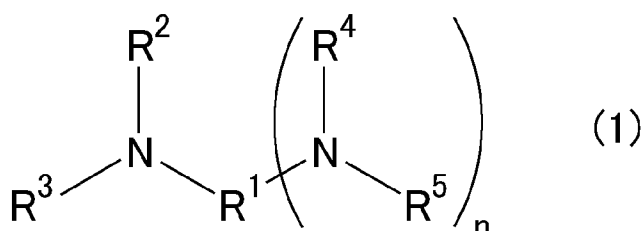
[0063] 上記洗浄工程の後、窒素、アルゴン等の不活性ガスを基板に吹き付けることにより、基板を乾燥させることが好ましい。吹き付ける不活性ガスの温度は、0～80℃が好ましい。

[0064] [乾式法]

本開示の実施の形態に係る乾式法では、有機物の気体を含む雰囲気中に前記基板を暴露するが、具体的には、チャンバ内に基板を載置し、有機物を含む気体をチャンバ内に導入することにより、有機物を含む気体を基板の表面と接触させ、有機物の膜を、基板の第一表面領域に選択的に堆積させる膜堆積工程を行う。

[0065] 乾式法の膜堆積工程で用いる有機物としては、湿式法の場合と同様に一般式 (1) で表される有機物を用いる。

[化3]



(一般式 (1) において、Nは窒素原子である。R¹は炭素数1～30のヘテロ原子やハロゲン原子を有していてもよい炭化水素基であり、R²、R³、R⁴及びR⁵は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～10のヘテロ原子やハロゲン原子を有していてもよい炭化水素基である。但し、この炭化水素基は、炭素数が3以上の場合にあっては、分岐鎖あるいは環状構造の炭化水素基も含む。なお、nは0以上5以下の整数であり、n=0である場合、R⁴、R⁵は存在しない。)

[0066] 乾式法で用いられる一般式 (1) で表される有機物において、R¹～R⁵の炭化水素基に含まれてもよいヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子等が挙げられる。更に、R³とR⁵が共に炭素数1以上の場合、両者が直接結合して、一般式 (1) がポルフィリン環などの大環状構造をとっても良い。R²、R³、R⁴及びR⁵は、同じ炭化水素基である場合もあるし、異なる炭化水素基である場合もある。

[0067] 一般式 (1) で表される有機物としては、nが0であり、R²及びR³は、水素原子であり、R¹は、炭素数が3～10の炭化水素基、フェニル基、シクロヘキシル基であってもよく、nが1であり、R²～R⁴が水素基であるジアミンであってもよく、nが0であり、R²が水素で、R¹及びR³が炭素数1以上の炭化水素基であるジアルキルアミンであってもよい。

[0068] 特に、一般式 (1) で表される有機物としては、十分な膜厚を持つ膜を堆積するため、一般式 (1) で表される有機物として、R²、R³が水素原子であり、アミノ基 (—NH₂) を持つ有機物が好ましい。上記有機物としては、例

例えば、*n*-ブチルアミン、*n*-ペンチルアミン、*n*-ヘキシルアミン、*n*-ヘプチルアミン、*n*-オクチルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリン、エチレンジアミン、2-アミノエタノール等が挙げられる。

[0069] 特に、*n*-ブチルアミン、*n*-ペンチルアミン、*n*-ヘキシルアミン、*n*-ヘプチルアミン、*n*-オクチルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリンなどの、*n*が0で、アミノ基を一つ有する第一級アミンは、廉価であるだけでなく、化合物中のアミノ基が一つであるため、膜の中に基板と結合していないアミノ基が含まれにくいため好ましい。

[0070] 有機物の気体を含むチャンバ内の雰囲気ガスの温度は、0℃以上200℃以下であることが好ましく、5℃以上100℃以下であることがより好ましく、10℃以上80℃以下であることが特に好ましい。

[0071] 有機物の気体を含むチャンバ内の雰囲気ガスの圧力範囲は、0.1 Torr (13 Pa) 以上500 Torr (67 kPa) 以下であることが好ましく、1 Torr (0.13 kPa) 以上100 Torr (13 kPa) 以下であることがより好ましい。

[0072] なお、有機物を気体の状態で基板に接触させるため、チャンバ内の温度と圧力は有機物が気体のままである条件に設定する必要がある。

[0073] チャンバ内の雰囲気ガス中には、有機物の気体を1体積%以上100体積%以下含むことが好ましく、10体積%以上100体積%以下含むことがより好ましく、50体積%以上100体積%以下含むことがさらに好ましい。液体の有機物を減圧及び／又は加熱することにより気体の有機物を得てもよいし、液体の有機物に不活性ガスをバブリングすることにより、不活性ガスで希釈された気体の有機物を得てもよい。不活性ガスとしては、窒素ガスやアルゴンガス、クリプトンガス、ネオンガスなどを用いることができる。

[0074] 液体の有機物を減圧及び／又は加熱することにより気体の有機物を得てもよいし、液体の有機物に不活性ガスをバブリングすることにより、不活性ガスで希釈された気体の有機物を得てもよい。不活性ガスとしては、窒素ガスやアルゴンガス、クリプトンガス、ネオンガスなどを用いることができる。

[0075] 乾式の膜堆積工程を行った後に、チャンバ内を1～100Paに減圧することにより、余分な有機物を除去することができる。乾式法においては、乾燥工程を必要としない。

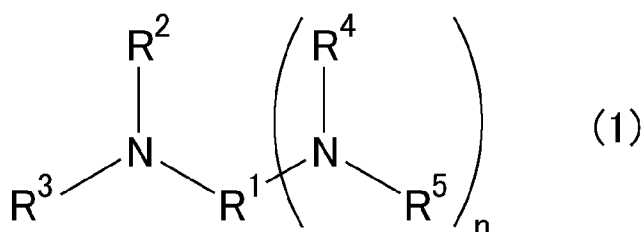
[0076] 本開示の実施形態に係る上記湿式法や上記乾式法を用いることにより、簡単な操作にて、基板上の非金属無機材料が露出した表面領域に対してよりも、金属及び金属酸化物のうちの少なくとも1種が露出した表面領域に選択的に有機物の膜を堆積させることができる。

[0077] 上記湿式法や上記乾式法を行うことにより基板上に選択的に堆積した一般式(1)で表される有機物の堆積膜も、本開示の有機物の堆積膜の一実施形態に該当する。

[0078] [有機物の堆積膜の選択的堆積後の基板]

本開示の実施形態に係る基板は、金属及び金属酸化物のうちの少なくとも1種を含む第一表面領域と、非金属無機材料を含む第二表面領域とが両方とも露出した構造を持つ基板であって、上記第一表面領域に下記一般式(1)で表される有機物の膜を有し、上記第二表面領域に上記有機物の膜を有しないか、上記第二表面領域上の上記有機物の膜の厚さ t_2 が、上記第一表面領域上の上記有機物の膜の厚さ t_1 よりも薄いことを特徴とする基板である。

[0079] [化4]



(一般式(1)においてNは窒素原子である。R¹は炭素数1～30のヘテロ原子やハロゲン原子を有していてもよい炭化水素基であり、R²、R³、R⁴及びR⁵は水素原子又は炭素数1～10のヘテロ原子やハロゲン原子を有していてもよい炭化水素基である。但し、炭化水素基は、炭素数が3以上の場合にあっては、分岐鎖あるいは環状構造の炭化水素基も含む。なお、nは0以上5以下の整数であり、n=0である場合、R⁴、R⁵は存在しない。)

[0080] 上記基板においては、上述のように、上記第一表面領域に下記一般式（１）で表される有機物の膜を有し、上記第二表面領域に上記有機物の膜を有しないか、上記第二表面領域上の上記有機物の膜の厚さ t_2 が、上記第一表面領域上の上記有機物の膜の厚さ t_1 よりも薄い。

[0081] 上記基板において、第二表面領域上の有機物の膜の厚さ t_2 が、第一表面領域上の有機物の膜の厚さ t_1 よりも薄い場合、 t_1 を t_2 で除した t_1/t_2 の値が５以上であることが好ましい。 t_1/t_2 の値は、１０以上であることが好ましく、１００以上であることがより好ましい。なお、 t_1 は、０．３ nm 以上であることが好ましく、０．６ nm 以上であることが好ましく、１ nm 以上であることが好ましく、２ nm 以上であることがより好ましく、３ nm 以上であることがさらに好ましい。また、 t_2 は１ nm 未満であることが好ましく、０．３ nm 未満であることが好ましく、０ nm であってもよい。 t_1 及び t_2 の厚さは、原子間力顕微鏡（AFM）により測定することができる。 t_2 が ０ nm である場合は、上記した条件、すなわち、第一表面領域のみに上記有機物の膜が選択的に堆積していることを意味する。

[0082] 本開示の実施形態に係る基板において、金属及び金属酸化物のうちの少なくとも１種を含む第一表面領域、非金属無機材料を含む第二表面領域、一般式（１）で表される有機物等については、上記した本開示の実施形態に係る基板の第一表面領域への選択的な膜堆積方法において説明したので、ここでは、詳しい説明を省略することとする。

[0083] 上記有機物の膜は、上記有機物の分子中の窒素原子、酸素原子または硫黄原子を有する基が、第一表面領域の金属又は金属酸化物と相互作用して形成されていると考えられる。

[0084] また、上記した本開示の選択的膜堆積方法に使用される一般式（１）で表される有機物も本開示の一つであり、上記有機物と上記溶媒とを含む溶液も本開示の一つである。

実施例

[0085] 以下に、金属又は金属酸化物が露出した表面領域に有機物により選択的に膜

を堆積できることを下記の実験により確認した。

[0086] [実験例 1 - 1]

イソプロピルアルコール（以下、IPAという）に1%のn-ドデシルアミンを溶解させ、有機物としてn-ドデシルアミンと溶媒とを含む溶液を調製した。

次に、この溶液にCu自然酸化膜を含有する基板を60秒浸漬させ、有機物の膜を堆積させた。溶液の温度は20～25℃であった。その後、20～25℃のIPAの液に60秒、2回浸漬させて、余分な有機物の除去を行い、続いて、20～25℃の窒素ガスを60秒間吹き付けて基板を乾燥させた。基板上に形成された有機物の膜厚を原子間力顕微鏡（AFM）で測定したところ、3nmであった。また、X線光電子分光法（XPS）で元素組成を解析したところ、窒素の強いピークを確認した。

[0087] [実験例 1 - 2 ～ 1 - 16]

基板表面の金属酸化物の種類、有機物の種類、溶媒の種類、溶液濃度（有機物の濃度）などを、表1に示したように変更した以外は、実験例1-1と同様に実施し、評価を行った。その結果を表1に示す。

[0088]

[表1]

	表面	有機物	溶媒	溶液濃度 (%)	膜厚 (nm)	表面元素組成
実験例1-1	Cu酸化膜	n-ドデシルアミン	IPA	1	3	N
実験例1-2		ステアリルアミン	IPA	1	4	N
実験例1-3		シクロヘキシルアミン	IPA	1	2	N
実験例1-4		アニリン	IPA	1	2	N
実験例1-5		n-ドデシルアミン	エタノール	1	3	N
実験例1-6		ステアリルアミン	エタノール	1	4	N
実験例1-7		シクロヘキシルアミン	エタノール	1	1	N
実験例1-8		アニリン	エタノール	1	1	N
実験例1-9	Co酸化膜	n-ドデシルアミン	IPA	1	3	N
実験例1-10		ステアリルアミン	IPA	1	4	N
実験例1-11		シクロヘキシルアミン	IPA	1	1	N
実験例1-12		アニリン	IPA	1	2	N
実験例1-13		n-ドデシルアミン	エタノール	1	3	N
実験例1-14		ステアリルアミン	エタノール	1	4	N
実験例1-15		シクロヘキシルアミン	エタノール	1	1	N
実験例1-16		アニリン	エタノール	1	1	N

[0089] [実験例2-1]

IPAに5%のn-ドデシルアミンを溶解させ、有機物としてn-ドデシルアミンと溶媒とを含む溶液を調製した。

次に、この溶液に非金属無機材料としてSi表面を含有する基板を60秒浸漬させ、有機物の膜を堆積させた。溶液の温度は20～25℃であった。その後、20～25℃のIPAの液に60秒、2回浸漬させて、余分な有機物の除去を行い、20～25℃の窒素ガスを60秒間吹き付けて基板を乾燥させた。

基板上に形成された有機物の膜厚をAFMで測定したところ、0nmであった。また、XPSで元素組成を解析したところ、窒素のピークは確認できなかった。

[0090] [実験例2-2～2-8]

基板表面の非金属無機材料の種類、有機物の種類、溶媒の種類、溶液濃度（有機物の濃度）などを、表2に示したように変更した以外は、実験例2-1と同様に実施し、評価を行った。その結果を表2に示す。

[0091] [表2]

	表面	有機物	溶媒	溶液濃度 (%)	膜厚 (nm)	表面元素組成
実験例2-1	Si	n-ドデシルアミン	I P A	5	0	—
実験例2-2	Si	ステアリルアミン	I P A	5	0	—
実験例2-3	SiO ₂	n-ドデシルアミン	I P A	5	0	—
実験例2-4	SiO ₂	ステアリルアミン	I P A	5	0	—
実験例2-5	SiN	n-ドデシルアミン	I P A	5	0	—
実験例2-6	SiN	ステアリルアミン	I P A	5	0	—
実験例2-7	SiON	n-ドデシルアミン	I P A	5	0	—
実験例2-8	SiON	ステアリルアミン	I P A	5	0	—

[0092] なお、上記実験例において、Cu自然酸化膜（Cu酸化膜）含有基板は、シリコン基板上に銅の膜を蒸着により厚さ約100nmで成膜した後、大気中に暴露して得られた。

Co自然酸化膜（Co酸化膜）含有基板は、シリコン基板上にコバルトの膜を蒸着により厚さ約100nmで成膜した後、大気中に暴露して得られた。

Si表面含有基板は、シリコン基板の自然酸化膜を除去して得られた。

SiO₂表面含有基板は、シリコン基板上に二酸化シリコンの膜を化学的気相堆積法により厚さ約30nmで成膜して得られた。

SiN表面含有基板は、シリコン基板上にSi₃N₄の化学式で表される窒化シリコン膜を化学的気相堆積法により厚さ約30nmで成膜して得られた。

SiON表面含有基板は、シリコン基板上にSiN表面を形成させた後に酸化してSi₄O_xN_y（xは3以上6以下、yは2以上4以下）の化学式で表される酸窒化シリコン膜を化学的気相堆積法により厚さ約10nmで成膜して得られた。

[0093] [実験例3-1]

真空プロセスが可能なチャンバ内にCuO表面を含有する基板をセットし、チャンバ圧力を15 Torr（2.0 kPa 絶対圧）に設定した。次に、チャンバに接続したエチレンジアミンのシリンダーを保温する温度を20℃に設定してバルブを解放し、エチレンジアミンの気体をチャンバに供給し、CuO含有基板に気体のエチレンジアミンを接触させ、基板上に有機物の膜

を堆積させた。なお、チャンバの温度は、シリンダーの温度と同じにし、エチレンジアミンの気体の温度は、基板に接触するまで、シリンダーを保温する温度と同じに保たれるようにした。有機物の膜の堆積後、チャンバ内を 1 Torr (0.13 kPa) に減圧して余分な有機物を除去した。

基板上に形成された有機物の膜厚を AFM で測定したところ、8 nm であった。また、XPS で元素組成を解析したところ、窒素の強いピークを確認した。

[0094] [実験例 3-2 ~ 3-16]

基板上的金属酸化物の種類、有機物の種類、シリンダーを保温する温度（有機物加熱温度）、チャンバ圧力（絶対圧力）などを表 3 に示したように変更した以外は、実験例 3-1 と同様に実施し、評価を行った。その結果を表 3 に示す。

[0095] [表 3]

	対象表面	有機物	有機物加熱温度 (°C)	絶対圧力 (Torr)	膜厚 (nm)
実験例 3-1	CuO	エチレンジアミン	20	15	8
実験例 3-2	CuO	n-ブチルアミン	20	50	5
実験例 3-3	CuO	n-ヘキシルアミン	30	10	5
実験例 3-4	CuO	n-オクチルアミン	50	5	4
実験例 3-5	CuO	シクロヘキシルアミン	30	10	3
実験例 3-6	CuO	アニリン	60	5	3
実験例 3-7	CuO	ジ-n-ブチルアミン	50	10	1
実験例 3-8	CuO	2-アミノエタノール	50	5	4
実験例 3-9	CoO	エチレンジアミン	20	15	10
実験例 3-10	CoO	n-ブチルアミン	20	50	6
実験例 3-11	CoO	n-ヘキシルアミン	30	10	5
実験例 3-12	CoO	n-オクチルアミン	50	5	4
実験例 3-13	CoO	シクロヘキシルアミン	30	10	3
実験例 3-14	CoO	アニリン	60	5	3
実験例 3-15	CoO	ジ-n-ブチルアミン	50	10	1
実験例 3-16	CoO	2-アミノエタノール	50	5	4

[0096] [実験例 4-1]

真空プロセスが可能なチャンバ内に非金属無機材料として Si 表面を含有す

る基板をセットし、チャンバ圧力を15 Torrに設定した。次に、チャンバに接続したエチレンジアミンのシリンダーを保温する温度を20℃に設定してバルブを解放し、Si表面含有基板に気体のエチレンジアミンを接触させた。有機物の膜の堆積後、チャンバ内を0.1 Torrに減圧して余分な有機物を除去した。

基板上に形成された有機物の膜厚をAFMで測定したところ、0 nmであった。また、XPSで元素組成を解析したところ、窒素のピークは確認できなかった。

[0097] [実験例4-2～4-10]

基板上の非金属無機材料の種類、シリンダーを保温する温度（有機物加熱温度）、チャンバ圧力（絶対圧力）などを表4に示したように変更した以外は、実験例4-1と同様に実施し、評価を行った。その結果を表4に示す。

[0098] [表4]

	対象表面	有機物	有機物加熱温度 (℃)	絶対圧力 (Torr)	膜厚 (nm)
実験例4-1	Si	エチレンジアミン	20	15	0
実験例4-2	Si	n-ヘキシルアミン	30	10	0
実験例4-3	Si	シクロヘキシルアミン	30	10	0
実験例4-4	Si	アニリン	60	5	0
実験例4-5	Si	2-アミノエタノール	50	5	0
実験例4-6	SiO ₂	エチレンジアミン	20	15	0
実験例4-7	SiO ₂	n-ヘキシルアミン	30	10	0
実験例4-8	SiO ₂	シクロヘキシルアミン	30	10	0
実験例4-9	SiO ₂	アニリン	60	5	0
実験例4-10	SiO ₂	2-アミノエタノール	50	5	2

[0099] なお、上記実験例3-1～3-16及び4-1～4-10において、CuO表面含有基板は、蒸着によりシリコン基板上に酸化銅の膜を厚さ約100 nmで成膜して得られた。

CoO表面含有基板は、蒸着によりシリコン基板上に酸化コバルトの膜を厚さ約100 nmで成膜して得られた。

Si表面含有基板は、シリコン基板の自然酸化膜を除去して得られた。

SiO_2 表面含有基板は、化学的気相堆積法によりシリコン基板上に二酸化シリコンの膜を厚さ約30nmで成膜して得られた。

[0100] 上記した表1～表4に示す結果より明らかなように、上記実験例において、有機物はCuO（Cu酸化膜）、CoO（Co酸化膜）などの金属酸化物表面上には膜を堆積したが、Si、 SiO_2 、SiN、SiONなどの非金属無機材料上には膜を堆積しなかった。従って、上記実験例により、金属酸化物が露出した表面領域と非金属無機材料が露出した表面領域を有する基板を用いる場合、表1～表4に示す有機物を用いることにより、金属酸化物が露出した表面領域のみに選択的に膜を堆積させることができることが判明した。

[0101] 特に、表1及び表2に結果が示されている示す湿式法においては、 R^1 が直鎖状のアルキル基であるn-ドデシルアミン、ステアリルアミンを用いると、厚さ3nm以上の膜を堆積させることができた。一方、 R^1 が環状であるシクロヘキシルアミンやアニリンを用いたところ、膜が堆積されたものの、厚さが1～2nmで薄かった。

[0102] また、表3及び表4に結果が示されている乾式法においては、特に、実験例3-1～3-6と実験例3-9～3-14では、アミノ基を二つ有する第一級アミンであるエチレンジアミン、アミノ基を一つ有する第一級アミンであるn-ブチルアミン、n-ヘキシルアミン、n-オクチルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリンを用いたため、厚さ3nm以上の膜を堆積することができた。一方、実験例3-7と実験例3-15では、第二級アミンであるジ-n-ブチルアミンを用いたところ、膜が堆積されたものの、厚さが非常に薄かった。

[0103] 一方で、実験例4-5、4-10に示すように、アミノ基とヒドロキシル基（OH基）を有する2-アミノエタノールを用いた場合、Siには膜が堆積しなかったが、 SiO_2 には膜が堆積してしまい、 SiO_2 表面に対する金属酸化物表面上への選択性が良好でなかった。すなわち、実験例3-1～3-7、及び、実験例3-9～3-15と、実験例4-1～4-4、4-6～4-9に示すように、アミノ基のみを有する一般式（1）で表される有機物を

用いることで、第二表面領域がSiとSiO₂のいずれであったとしても、第二表面領域よりも、金属酸化物を含む第一表面領域に、有機物の膜を選択的に堆積させることができることが判明した。

[0104] [実験例5-1]

(溶液の調製)

溶媒としてイソプロピルアルコール (IPA)、有機物としてn-オクタデシルアミンを用い、該有機物の濃度が1質量%となるように混合溶解させ、有機物としてn-ドデシルアミンと溶媒とを含む溶液を調製した。

[0105] (基板の準備)

膜厚100nmのコバルト膜を有するシリコン基板を30分間、UV/O₃照射 (ランプ: EUV200WS、ランプとの距離: 10mm、UV照射により空気中の酸素からオゾンを発生させる) して表面を酸化し、表面に酸化コバルト (CoOx) を有する基板を得た。

[0106] (有機物を含む溶液による表面処理)

上記基板を上記溶液に22℃で24時間浸漬させて、基板の表面処理を行い、基板の表面に有機物を堆積させた。その後、IPAに60秒、2回浸漬させて、窒素ガスを60秒間吹き付けて基板を乾燥させた。

[0107] [実験例5-2~5-28]

(溶液の調製)

溶媒として表5に示す溶媒と有機物を用い、該有機物の濃度が表5に示した濃度となるように混合溶解させ、有機物と溶媒とを含む溶液を調製した。

(基板の準備)

実験例5-2~5-13では、実験例5-1と同様に表面に酸化コバルト (CoOx) を有する基板を準備した。

実験例5-14~5-26では、膜厚100nmのコバルト膜を有するシリコン基板を濃度0.5質量%のHF水溶液に22℃で1分間浸漬させて、表面の自然酸化膜を除去してコバルト膜 (Co) を有する基板を得た。

実験例5-27では、膜厚100nmの銅膜を有するシリコン基板を30分

間、UV/O₃照射（ランプ：EUV200WS、ランプとの距離：10mm、UV照射により空気中の酸素からオゾンが発生させる）して表面を酸化し、表面に酸化銅（CuO_x）を有する基板を得た。

実験例5-28では、膜厚100nmの銅膜を有するシリコン基板を濃度0.5質量%のHF水溶液に22℃で1分間浸漬させて、表面の自然酸化膜を除去して銅膜（Cu）を有する基板を得た。

[0108]（有機物を含む溶液による表面処理）

上記処理により準備した基板を上記溶液に22℃で24時間浸漬させて、基板の表面処理を行い、基板の表面に有機物を堆積させた。その後、IPAに60秒、2回浸漬させて、窒素ガスを60秒間吹き付けて基板を乾燥させた。

[0109]（水の接触角の測定）

有機物を含む溶液による表面処理を行った実験例5-1～5-28に係る基板表面上に純水約1μlを置き、22℃で水滴とウェハ表面とのなす角（接触角）を接触角計（協和界面科学株式会社製：DM-301）で測定した。その結果を表5に示す。

[0110]

[表5]

	対象表面	有機物	有機物濃度 (質量%)	溶媒	接触角 (°)
実験例5-1	CoOx	n-オクタデシルアミン	1	IPA	108
実験例5-2	CoOx	n-ヘキサデシルアミン	1	IPA	105
実験例5-3	CoOx	4-フェニルブチルアミン	1	IPA	77
実験例5-4	CoOx	n-オクチルアミン	1	IPA	95
実験例5-5	CoOx	n-オクタデシルアミン	1	EtOH	106
実験例5-6	CoOx	n-オクタデシルアミン	0.1	PGMEA	102
実験例5-7	CoOx	n-ヘキサデシルアミン	0.1	IPA	101
実験例5-8	CoOx	n-ヘキサデシルアミン	10	IPA	110
実験例5-9	CoOx	n-ドデシルアミン	1	IPA	108
実験例5-10	CoOx	n-ドデシルアミン	1	THF	91
実験例5-11	CoOx	n-ドデシルアミン	1	EtOAc	99
実験例5-12	CoOx	n-ドデシルアミン	1	PGMEA	98
実験例5-13	CoOx	n-ドデシルアミン	1	anone	65
実験例5-14	Co	n-オクタデシルアミン	1	IPA	106
実験例5-15	Co	n-ヘキサデシルアミン	1	IPA	106
実験例5-16	Co	4-フェニルブチルアミン	1	IPA	80
実験例5-17	Co	n-オクチルアミン	1	IPA	93
実験例5-18	Co	n-オクタデシルアミン	1	EtOH	106
実験例5-19	Co	n-オクタデシルアミン	0.1	PGMEA	102
実験例5-20	Co	n-ヘキサデシルアミン	0.1	IPA	101
実験例5-21	Co	n-ヘキサデシルアミン	10	IPA	109
実験例5-22	Co	n-ドデシルアミン	1	IPA	107
実験例5-23	Co	n-ドデシルアミン	1	THF	90
実験例5-24	Co	n-ドデシルアミン	1	EtOAc	100
実験例5-25	Co	n-ドデシルアミン	1	PGMEA	98
実験例5-26	Co	n-ドデシルアミン	1	anone	67
実験例5-27	CuOx	n-オクタデシルアミン	1	IPA	107
実験例5-28	Cu	n-オクタデシルアミン	1	IPA	107

注) EtOH: エタノール、PGMEA: プロピレングリコール1-モノメチルエーテル2-アセタート、THF: テトラヒドロフラン、EtOAc: 酢酸エチル、anone: シクロヘキサノン

[0111] [実験例6-1～6-15]

(溶液の調製)

溶媒として表6に示す溶媒と有機物を用い、該有機物の濃度が表6に示した濃度となるように混合溶解させ、有機物と溶媒とを含む溶液を調製した。

[0112] (基板の準備)

実験例 6-1～6-8 及び 6-11～6-15 では、膜厚 100 nm の酸化シリコン膜を有するシリコン基板を濃度 0.5 質量%の HF 水溶液に 22℃で 1 分間浸漬させて、表面を清浄し、表面が酸化シリコン (SiO_x) の基板を得た。

実験例 6-9 では、膜厚 30 nm の窒化シリコン膜を有するシリコン基板を濃度 0.5 質量%の HF 水溶液に 22℃で 1 分間浸漬させて、表面の自然酸化膜を除去して表面が窒化シリコン (SiN) の基板を得た。

実験例 6-10 では、シリコン基板を濃度 0.5 質量%の HF 水溶液に 22℃で 1 分間浸漬させて、表面の自然酸化膜を除去して表面がシリコンの基板 (Si 基板) を得た。

[0113] (表面処理)

上記の処理により得られた基板を上記溶液に 22℃で 24 時間浸漬させて、基板の表面処理を行い、基板の表面に有機物を堆積させた。その後、IPA に 60 秒、2 回浸漬させて、窒素ガスを 60 秒間吹き付けて基板を乾燥させた。

[0114] (水の接触角の測定)

表面処理を施すことにより準備した実験例 6-1～6-15 に係る基板表面上に純水約 1 μl を置き、22℃で水滴とウェハ表面とのなす角 (接触角) を接触角計 (協和界面科学株式会社製: DM-301) で測定した。その結果を表 6 に示す。

[0115] [比較実験例 1～6]

(溶液の調製)

比較実験例 1、3 及び 5 では、表 6 に示すように、有機物を含まない IPA 溶液を用いた。

比較実験例 2、4 及び 6 では、溶媒として表 6 に示すように PGMEA を、有機物としてトリメチルシリルジメチルアミンを用い、該有機物の濃度が表 6 に示した濃度となるように混合溶解させ、有機物と溶媒とを含む溶液を調製した。なお、トリメチルシリルジメチルアミンは、本開示の有機物に該当

しない。

[0116] (基板の準備)

比較実験例 1 ～ 2 では、実験例 5 - 1 と同様に表面に酸化コバルト (CoO_x) を有する基板を準備し、比較実験例 3 ～ 4 では、実験例 5 - 1 4 と同様にコバルト膜 (Co) を有する基板を準備し、比較実験例 5 ～ 6 では、実験例 6 - 1 と同様に、表面が酸化シリコン (SiO_x) の基板を準備した。

[0117] (溶液による表面処理)

比較実験例 1 ～ 6 で準備した基板を上記溶液に 22°C で 24 時間浸漬させて、基板の表面処理を行った。その後、IPA に 60 秒、2 回浸漬させて、窒素ガスを 60 秒間吹き付けて基板を乾燥させた。

[0118] (水の接触角の測定)

比較実験例 1 ～ 6 に係る基板表面上に純水約 $1\ \mu\text{l}$ を置き、 22°C で水滴とウェハ表面とのなす角 (接触角) を接触角計 (協和界面科学株式会社製: DM-301) で測定した。その結果を表 6 に示す。

[0119]

[表6]

	対象表面	有機物	有機物濃度 (質量%)	溶媒	接触角 (°)
実験例6-1	SiO _x	n-オクタデシルアミン	1	IPA	70
実験例6-2	SiO _x	n-ヘキサデシルアミン	1	IPA	63
実験例6-3	SiO _x	4-フェニルブチルアミン	1	IPA	58
実験例6-4	SiO _x	n-オクチルアミン	1	IPA	48
実験例6-5	SiO _x	n-オクタデシルアミン	1	EtOH	68
実験例6-6	SiO _x	n-オクタデシルアミン	0.1	PGMEA	60
実験例6-7	SiO _x	n-ヘキサデシルアミン	0.1	IPA	55
実験例6-8	SiO _x	n-ヘキサデシルアミン	10	IPA	71
実験例6-9	SiN	n-オクタデシルアミン	1	IPA	58
実験例6-10	Si	n-オクタデシルアミン	1	IPA	65
実験例6-11	SiO _x	n-ドデシルアミン	1	IPA	51
実験例6-12	SiO _x	n-ドデシルアミン	1	THF	42
実験例6-13	SiO _x	n-ドデシルアミン	1	EtOAc	45
実験例6-14	SiO _x	n-ドデシルアミン	1	PGMEA	44
実験例6-15	SiO _x	n-ドデシルアミン	1	anone	39
比較実験例1	CoO _x	なし	0	IPA	74
比較実験例2	CoO _x	トリメチルシリル ジメチルアミン	1	PGMEA	75
比較実験例3	Co	なし	0	IPA	71
比較実験例4	Co	トリメチルシリル ジメチルアミン	1	PGMEA	73
比較実験例5	SiO _x	なし	0	IPA	35
比較実験例6	SiO _x	トリメチルシリル ジメチルアミン	1	PGMEA	101

注) EtOH: エタノール、PGMEA: プロピレングリコール1-モノメチルエーテル2-アセ
タート、THF: テトラヒドロフラン、EtOAc: 酢酸エチル、anone: シクロヘキサノン

[0120] 表5～6に示した結果より明らかなように、一般式(1)で示される有機物を含む溶液を用いて、同一の溶液で処理する場合、Cu酸化物、Co酸化物、Cu、及び、Coが表面に露出した基板は、シリコン、酸化シリコン、及び窒化シリコンが露出した基板をよりも接触角が高くなった。すなわち、Cu酸化物、Co酸化物、Cu、及び、Coが表面に露出した基板上に、一般式(1)で示される有機物の膜が選択的に形成されていることが確認された。

[0121] なお、比較実験例2、4、6を比べると、比較実験例6の接触角が最も大きいことから、トリメチルシリルジメチルアミンは、Co酸化物やCoに比べ

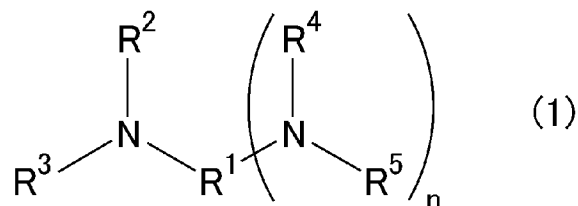
て、 SiO_x 上に選択的に堆積していると考えられる。

[0122] なお、一般式（１）で表される有機物は、 Co 、 Cu 、 Co の酸化物、 Cu の酸化物以外にも、半導体装置などの配線材料や電極材料として適する導電性材料である Ru 、 Ni 、 Pt 、 Al 、 Ta 、 Ti 、 Hf などの金属や、 Ru 、 Ni 、 Pt 、 Al 、 Ta 、 Ti 、 Hf などの金属酸化物上にも膜を堆積させることができる。

請求の範囲

[請求項1] 金属及び金属酸化物のうちの少なくとも1種を含む第一表面領域と、非金属無機材料を含む第二表面領域とが両方とも露出した構造を持つ基板に対して、
前記第二表面領域よりも前記第一表面領域に、下記一般式(1)で表される有機物の膜を選択的に堆積させることを特徴とする選択的膜堆積方法。

[化1]



(一般式(1)において、Nは窒素原子である。R¹は炭素数1～30のヘテロ原子やハロゲン原子を有していてもよい炭化水素基であり、R²、R³、R⁴及びR⁵は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～10のヘテロ原子やハロゲン原子を有していてもよい炭化水素基である。但し、この炭化水素基は、炭素数が3以上の場合にあっては、分岐鎖あるいは環状構造の炭化水素基も含む。なお、nは0以上5以下の整数であり、n=0である場合、R⁴、R⁵は存在しない。)

[請求項2] 第一表面領域上の有機物の膜の厚さt₁と、第二表面領域上の有機物の膜の厚さt₂との比(t₁/t₂)が5以上である、請求項1に記載の選択的膜堆積方法。

[請求項3] 前記一般式(1)のR²及びR³は、水素原子である、請求項1又は2に記載の選択的膜堆積方法。

[請求項4] 前記第二表面領域よりも前記第一表面領域に、前記一般式(1)で表される有機物の膜を選択的に堆積させる工程は、前記有機物の気体を含む雰囲気中に前記基板を暴露する工程である、請求項1～3のいずれ

か1項に記載の選択的膜堆積方法。

- [請求項5] 前記有機物は、 n -ブチルアミン、 n -ペンチルアミン、 n -ヘキシルアミン、 n -ヘプチルアミン、 n -オクチルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリン、エチレンジアミン及び2-アミノエタノールからなる群から選ばれた少なくとも一つである、請求項4に記載の選択的膜堆積方法。
- [請求項6] 前記有機物の気体を含む雰囲気温度範囲は、 0°C 以上 200°C 以下である請求項4又は5に記載の選択的膜堆積方法。
- [請求項7] 前記有機物の気体を含む雰囲気圧力範囲は、 13 Pa 以上 67 kPa 以下である請求項4～6のいずれか1項に記載の選択的膜堆積方法。
- [請求項8] 前記第二表面領域よりも前記第一表面領域に前記有機物の膜を選択的に堆積させる工程は、前記有機物と溶媒とを含む溶液に前記基板を暴露する工程である、請求項1～3のいずれか1項に記載の選択的膜堆積方法。
- [請求項9] 前記一般式(1)において、 n が0であり、 R^2 及び R^3 は、水素原子であり、 R^1 は、炭素数1～30のヘテロ原子やハロゲン原子を有していてもよい直鎖状炭化水素基であることを特徴とする請求項8に記載の選択的膜堆積方法。
- [請求項10] 前記一般式(1)において、 R^1 は、炭素数6～24のアルキル基であることを特徴とする請求項9に記載の選択的膜堆積方法。
- [請求項11] 前記有機物は、 n -オクチルアミン、 n -ノニルアミン、 n -デシルアミン、 n -ウンデシルアミン、 n -ドデシルアミン、 n -トリデシルアミン、 n -テトラデシルアミン、 n -ペンタデシルアミン、 n -ヘキサデシルアミン、マルガリルアミン及びステアリルアミンからなる群から選ばれる少なくとも一つである請求項8～10のいずれか1項に記載の選択的膜堆積方法。
- [請求項12] 前記溶液に含まれる、前記一般式(1)で表される有機物の濃度が、

前記有機物と前記溶媒の合計に対して0.01質量%以上20質量%以下である請求項8～11のいずれか1項に記載の選択的膜堆積方法。

[請求項13] 前記溶液に使用する溶媒が、エステル類、エーテル類、ケトン類、アルコール系溶媒、及び多価アルコールの誘導体からなる群から選ばれる少なくとも一つを含む請求項8～12のいずれか1項に記載の選択的膜堆積方法。

[請求項14] 前記溶液に使用する溶媒が、イソプロピルアルコール及びエタノールからなる群から選ばれる少なくとも一つである請求項13に記載の選択的膜堆積方法。

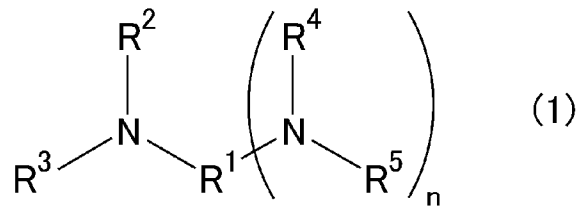
[請求項15] 前記基板に対して、前記一般式(1)で表される有機物により選択的に膜を堆積させた後、前記基板を溶媒で前記洗浄する、請求項8～14のいずれか1項に記載の選択的膜堆積方法。

[請求項16] 前記金属が、Cu、Co、Ru、Ni、Pt、Al、Ta、Ti及びHfからなる群より選ばれる少なくとも一つの金属であり、前記金属酸化物が、Cu、Co、Ru、Ni、Pt、Al、Ta、Ti及びHfからなる群より選ばれる少なくとも一つの金属の酸化物である、請求項1～15のいずれか1項に記載の選択的膜堆積方法。

[請求項17] 前記非金属無機材料が、シリコン、シリコン酸化物、シリコン窒化物及びシリコン酸窒化物からなる群から選ばれる少なくとも一つである、請求項1～16のいずれか1項に記載の選択的膜堆積方法。

[請求項18] 金属及び金属酸化物のうちの少なくとも1種を含む第一表面領域と、非金属無機材料を含む第二表面領域とが両方とも露出した構造を持つ基板であって、
前記第一表面領域に下記一般式(1)で表される有機物の膜を有し、
前記第二表面領域に前記有機物の膜を有しないか、前記第二表面領域上の前記有機物の膜の厚さ t_2 が、前記第一表面領域上の前記有機物の膜の厚さ t_1 よりも薄いことを特徴とする基板。

[化2]

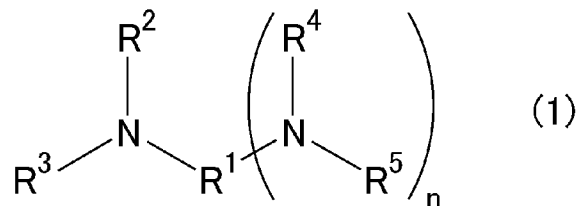


(一般式(1)においてNは窒素原子である。R¹は炭素数1～30のヘテロ原子やハロゲン原子を有していてもよい炭化水素基であり、R²、R³、R⁴及びR⁵は水素原子又は炭素数1～10のヘテロ原子やハロゲン原子を有していてもよい炭化水素基である。但し、炭化水素基は、炭素数が3以上の場合にあっては、分岐鎖あるいは環状構造の炭化水素基も含む。なお、nは0以上5以下の整数であり、n=0である場合、R⁴、R⁵は存在しない。)

[請求項19]

請求項1～17のいずれか1項に記載された選択的膜堆積方法により形成された有機物の堆積膜であって、
基板上に選択的に堆積した下記一般式(1)で表されることを特徴とする有機物の堆積膜。

[化3]



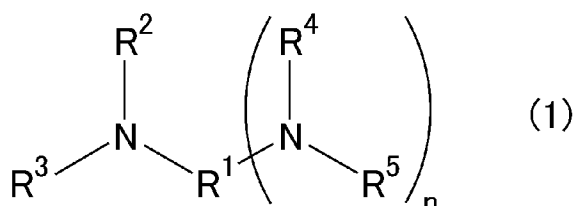
(一般式(1)においてNは窒素原子である。R¹は炭素数1～30のヘテロ原子やハロゲン原子を有していてもよい炭化水素基であり、R²、R³、R⁴及びR⁵は水素原子又は炭素数1～10のヘテロ原子やハロゲン原子を有していてもよい炭化水素基である。但し、炭化水素基は、炭素数が3以上の場合にあっては、分岐鎖あるいは環状構造の炭化水素基も含む。なお、nは0以上5以下の整数であり、n=0である場合、R⁴、R⁵は存在しない。)

[請求項20]

請求項1～17のいずれか1項に記載された選択的膜堆積方法に用い

ることを特徴とする下記一般式（１）で表されることを特徴とする有機物。

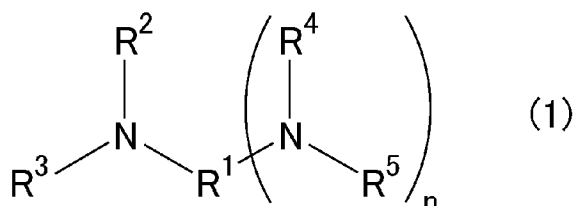
[化4]



（一般式（１）においてNは窒素原子である。R¹は炭素数１～３０のヘテロ原子やハロゲン原子を有していてもよい炭化水素基であり、R²、R³、R⁴及びR⁵は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数１～１０のヘテロ原子やハロゲン原子を有していてもよい炭化水素基である。但し、炭化水素基は、炭素数が３以上の場合にあっては、分岐鎖あるいは環状構造の炭化水素基も含む。なお、nは０以上５以下の整数であり、n＝０である場合、R⁴、R⁵は存在しない。）

[請求項21] 下記一般式（１）で表されることを特徴とする有機物と、溶媒とを含むことを特徴とする溶液。

[化5]



（一般式（１）においてNは窒素原子である。R¹は炭素数１～３０のヘテロ原子やハロゲン原子を有していてもよい炭化水素基であり、R²、R³、R⁴及びR⁵は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数１～１０のヘテロ原子やハロゲン原子を有していてもよい炭化水素基である。但し、炭化水素基は、炭素数が３以上の場合にあっては、分岐鎖あるいは環状構造の炭化水素基も含む。なお、nは０以上５以下の整数であり、n＝０である場合、R⁴、R⁵は存在しない。）

[請求項22] 前記有機物は、n－オクチルアミン、n－ノニルアミン、n－デシル

アミン、*n*-ウンデシルアミン、*n*-ドデシルアミン、*n*-トリデシルアミン、*n*-テトラデシルアミン、*n*-ペンタデシルアミン、*n*-ヘキサデシルアミン、マルガリルアミン、ステアリルアミンからなる群から選ばれる少なくとも一つであり、

前記溶媒が、エタノール及びイソプロピルアルコールからなる群から選ばれる少なくとも一つであり、

前記溶液は、前記有機物と前記溶媒の合計に対して0.01質量%以上20質量%以下の前記一般式(1)で表される有機物を含む請求項21に記載の溶液。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/000171

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C23C16/04 (2006.01) i, C23C28/00 (2006.01) i, H01L21/285 (2006.01) i, H01L21/312 (2006.01) i

FI: C23C16/04, C23C28/00 B, C23C28/00 E, H01L21/312 A, H01L21/285

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. C23C16/04, C23C28/00, H01L21/285, H01L21/312

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JST7580/JSTGhina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2017-216448 A (ASM IP HOLDING BV) 07 December 2017, claims 1, 3, 4, 7	1-7, 16-20
X	WO 2016/129368 A1 (MITSUBISHI MATERIALS CORP.) 18 August 2016, paragraph [0024]	21, 22
A	JP 11-274130 A (UBE INDUSTRIES, LTD.) 08 October 1999, claims 1-6	1-22
A	JP 2018-170409 A (TOKYO ELECTRON LTD.) 01 November 2018, claims 1-4	1-22
P, A	JP 2019-220494 A (ADEKA CORP.) 26 December 2019, claims 1-7	1-22

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19.02.2020

Date of mailing of the international search report
03.03.2020

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/000171

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	WO 2020/009048 A1 (CENTRAL GLASS CO., LTD.) 09 January 2020, claims 1-3, 6-13	1-9, 12-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/000171

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2017-216448 A	07.12.2017	US 2017/0352533 A1 claims 4, 7	
WO 2016/129368 A1	18.08.2016	US 2018/0033515 A1 paragraph [0045] CN 107206490 A	
JP 11-274130 A	08.10.1999	(Family: none)	
JP 2018-170409 A	01.11.2018	US 2018/0286667 A1 claims 1-4 CN 108695151 A	
JP 2019-220494 A	26.12.2019	(Family: none)	
WO 2020/009048 A1	09.01.2020	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C23C 16/04(2006.01)i; C23C 28/00(2006.01)i; H01L 21/285(2006.01)i; H01L 21/312(2006.01)i FI: C23C16/04; C23C28/00 B; C23C28/00 E; H01L21/312 A; H01L21/285		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C23C16/04; C23C28/00; H01L21/285; H01L21/312 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2017-216448 A（エーエスエム アイピー ホールディング ビー、プイ、） 07.12.2017（2017-12-07） 請求項 1、3、4、7	1-7, 16-20
X	WO 2016/129368 A1（三菱マテリアル株式会社）18.08.2016（2016-08-18） 段落 0024	21, 22
A	JP 11-274130 A（宇部興産株式会社）08.10.1999（1999-10-08） 請求項 1-6	1-22
A	JP 2018-170409 A（東京エレクトロン株式会社）01.11.2018（2018-11-01） 請求項 1-4	1-22
P, A	JP 2019-220494 A（株式会社A D E K A）26.12.2019（2019-12-26） 請求項 1-7	1-22
E, X	WO 2020/009048 A1（セントラル硝子株式会社）09.01.2020（2020-01-09） 請求項 1-3、6-13	1-9, 12-21
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 19.02.2020		国際調査報告の発送日 03.03.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 神▲崎▼ 賢一 4G 6109 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/000171

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2017-216448	A	07.12.2017	US 2017/0352533 A1 請求項 4、7	
WO	2016/129368	A1	18.08.2016	US 2018/0033515 A1 段落 0045 CN 107206490 A	
JP	11-274130	A	08.10.1999	(ファミリーなし)	
JP	2018-170409	A	01.11.2018	US 2018/0286667 A1 請求項 1 - 4 CN 108695151 A	
JP	2019-220494	A	26.12.2019	(ファミリーなし)	
WO	2020/009048	A1	09.01.2020	(ファミリーなし)	