



(21)申請案號：109123723

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 07 月 14 日

(51)Int. Cl. : C09D5/00 (2006.01)

C23C16/02 (2006.01)

C23C16/04 (2006.01)

C23C16/34 (2006.01)

C23C16/40 (2006.01)

C23C16/455 (2006.01)

H01L21/02 (2006.01)

(30)優先權：2019/07/16 日本

2019-131239

(71)申請人：日商東京應化工業股份有限公司(日本) TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：関健司 SEKI, KENJI (JP)；飯岡淳 IIOKA, JUN (JP)；並木拓海 NAMIKI, TAKUMI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201641628A

TW 201802281A

US 2010/0118390A1

期刊 Stewart J. Wilkins et.al Comparison of the Stability of
Functionalized GaN and GaP ChemPhysChem Volume 16, Issue 8 June 8,
2015 pages 1687-1694

審查人員：謝岡典

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 34 頁

(54)名稱

表面處理劑、表面處理方法及基板表面之區域選擇性製膜方法

(57)摘要

一種表面處理劑，其含有通式(P-1)所示的化合物(P)與酸(式中，R¹為碳數8以上之直鏈或支鏈狀的烷基、碳數8以上之直鏈或支鏈狀的氟化烷基或芳香族烴基；R²及R³各自獨立為氫原子、碳數8以上之直鏈或支鏈狀的烷基、碳數8以上之直鏈或支鏈狀的氟化烷基或芳香族烴基)。

[化 1]

R¹-P(=O)(OR²)(OR³) . . . (P-1)

特徵化學式：

[化 1]

R¹-P(=O)(OR²)(OR³) . . . (P-1)



I855110

【發明摘要】

公告本

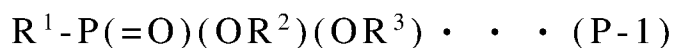
【中文發明名稱】

表面處理劑、表面處理方法及基板表面之區域選擇性製膜方法

【中文】

一種表面處理劑，其含有通式(P-1)所示的化合物(P)與酸(式中， R^1 為碳數8以上之直鏈或支鏈狀的烷基、碳數8以上之直鏈或支鏈狀的氟化烷基或芳香族烴基； R^2 及 R^3 各自獨立為氫原子、碳數8以上之直鏈或支鏈狀的烷基、碳數8以上之直鏈或支鏈狀的氟化烷基或芳香族烴基)。

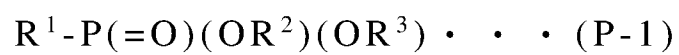
[化1]



【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】[化 1]



【發明說明書】

【中文發明名稱】

表面處理劑、表面處理方法及基板表面之區域選擇性製膜方法

【技術領域】

【0001】本發明關於表面處理劑、表面處理方法及基板表面之區域選擇性製膜方法。本案係以2019年7月16日在日本申請的特願2019-131239號為基礎，主張優先權，於此援用其內容。

【先前技術】

【0002】近年來，半導體裝置的高積體化、微小化之傾向升高，成為遮罩的有機圖型或藉由蝕刻處理所製作的無機圖型之微細化係進展，要求原子層級的膜厚控制。

作為基板上以原子層級形成薄膜之方法，已知原子層成長法(ALD(Atomic Layer Deposition)法；以下亦僅稱「ALD法」)。ALD法係與一般的CVD(化學氣相沈積，Chemical Vapor Deposition)法比較下，已知兼具高的階差被覆性(階梯覆蓋性)與膜厚控制性。

【0003】ALD法係將以構成所欲形成的膜之元素為主成分的2種類氣體交替地供給至基板上，在基板上以原子層單位形成薄膜，重複數次的其而形成所欲厚度的膜之薄膜形成技術。

於ALD法中，在供給原料氣體之間，僅1層或數層的原料氣體之成分被吸附至基板表面，多餘的原料氣體係不貢獻成長，利用成長的自我控制功能(自我限制功能)。

例如，於基板上形成 Al_2O_3 膜時，使用由TMA(三甲基鋁，TriMethyl Aluminum)所成的原料氣體與含有O的氧化氣體。又，於基板上形成氮化膜時，使用氮化氣體代替氧化氣體。

【0004】 近年來，嘗試利用ALD法，在基板表面上區域選擇性製膜之方法(參照非專利文獻1及2)。

伴隨其，為了能較宜適用於藉由ALD法在基板上之區域選擇性製膜方法，要求基板表面經區域選擇性改質的基板。

於製膜方法中，藉由利用ALD法，而期待圖型化的原子層級之膜厚控制、階梯覆蓋性及微細化。

[先前技術文獻]

[非專利文獻]

【0005】

[非專利文獻1] J. Phys. Chem. C 2014, 118, 10957-10962

[非專利文獻2] ASC NANO Vol.9, No.9, 9710-8717 (2015)

【發明內容】

[發明所欲解決的課題]

【0006】於非專利文獻1及2記載之方法中，為了區域選擇性改質基板表面，在表面改質上需要長時間。

又，於非專利文獻1及2記載之方法中，為了提高基板表面之區域選擇性，在不同材質的區域間之對比上有改善之餘地。

本發明係鑒於上述情事而完成者，課題在於提供表面改質劑、表面改質方法及基板表面之區域選擇性製膜方法，其係在包含2個以上的區域之表面，關於2個以上的前述區域中之鄰接的區域，處理材質互相不同的表面之方法，其中可以選擇性良好的反應速度改質至少1個區域，不同材質的區域間之對比變良好。

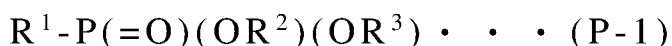
[解決課題的手段]

【0007】為了解決上述課題，本發明採用以下之構成。

【0008】本發明之第1態樣為一種表面處理劑，其含有下述通式(P-1)所示的化合物(P)與酸(但不包括前述化合物(P))。

【0009】

[化1]



[式中， R^1 為碳數8以上之直鏈或支鏈狀的烷基、碳數8以上之直鏈或支鏈狀的氟化烷基或可具有取代基的芳香族烴基； R^2 及 R^3 各自獨立為氫原子、碳數8以上之直鏈或支鏈

狀的烷基、碳數8以上之直鏈或支鏈狀的氟化烷基或可具有取代基的芳香族烴基]。

【0010】本發明之第2態樣為一種表面處理劑，其係含有下述通式(P-1)所示的化合物(P)之表面處理劑，其中將銅基板在25℃下浸漬1分鐘後，前述銅基板之表面的接觸角成為90°以上。

【0011】本發明之第3態樣為一種表面處理方法，其係對於基板的表面之表面處理方法，包含將前述表面暴露於第1態樣或第2態樣之表面處理劑中，前述表面包含2個以上的區域，關於2個以上的前述區域中之鄰接的區域，材質係互相不同，藉由前述化合物(P)與2個以上的前述區域之反應，而關於2個以上的前述區域中之鄰接的區域，使接觸角互相不同。

【0012】本發明之第4態樣為一種基板表面之區域選擇性製膜方法，其包含：

藉由前述第3態樣之表面處理方法來處理前述基板的前述表面，與

於經表面處理的前述基板之表面上，藉由原子層成長法形成膜；其中使前述膜的材料之堆積量成為區域選擇性不同。

[發明的效果]

【0013】根據本發明，可提供表面改質劑、表面改質方法及基板表面之區域選擇性製膜方法，其係在包含2個

以上的區域之表面，關於2個以上的前述區域中之鄰接的區域，處理材質互相不同的表面之方法，其中可以選擇性良好的反應速度改質至少1個區域，不同材質的區域間之對比變良好。

【實施方式】

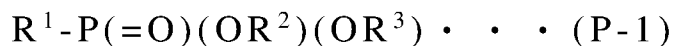
[實施發明的形態]

<第1態樣：表面處理劑>

【0014】本發明之第1態樣的表面處理劑含有下述通式(P-1)所示的化合物(P)與酸(但不包括前述化合物(P))。

【0015】

[化2]



[式中， R^1 為碳數8以上之直鏈或支鏈狀的烷基、碳數8以上之直鏈或支鏈狀的氟化烷基或可具有取代基的芳香族烴基； R^2 及 R^3 各自獨立為氫原子、碳數8以上之直鏈或支鏈狀的烷基、碳數8以上之直鏈或支鏈狀的氟化烷基或可具有取代基的芳香族烴基]。

【0016】

· 化合物(P)

化合物(P)係前述通式(P-1)所示的膦酸或其衍生物。前述通式(P-1)中， R^1 為碳數8以上之直鏈或支鏈狀的烷基、碳數8以上之直鏈或支鏈狀的氟化烷基或可具有取代基的芳香族烴基。

【0017】前述通式(P-1)中，作為 R^1 的碳數8以上之直鏈或支鏈狀的烷基，可舉出辛基、壬基、癸基、十一基、十二基、十三基、異十三基、十四基、十五基、十六基、異十六基、十七基、十八基、十九基、二十基、二十一基、二十二基、上述烷基的各異構物等。

【0018】前述通式(P-1)中，作為 R^1 的碳數8以上之直鏈或支鏈狀的氟化烷基，可舉出前述碳數8以上之直鏈或支鏈狀的烷基之氫原子的一部分或全部經氟原子所取代之基。

【0019】前述通式(P-1)中，作為 R^1 之可具有取代基的芳香族烴基，可舉出苯基、萘基、蒽基、對甲基苯基、對第三丁基苯基、對金剛烷基苯基、甲苯基、二甲苯基、異丙苯基、均三甲苯基、聯苯基、菲基、2,6-二乙基苯基、2-甲基-6-乙基苯基等。

【0020】其中，作為 R^1 ，較佳為碳數8以上之直鏈或支鏈狀的烷基，更佳為十二基或十八基。

碳數之上限係沒有特別的限制，例如45以下。

【0021】作為 R^2 及 R^3 的碳數8以上之直鏈或支鏈狀的烷基、碳數8以上之直鏈或支鏈狀的氟化烷基或可具有取代基的芳香族烴基，可舉出與 R^1 的碳數8以上之直鏈或支鏈狀的烷基、碳數8以上之直鏈或支鏈狀的氟化烷基或可具有取代基的芳香族烴基同樣者。

其中，作為 R^2 及 R^3 ，較佳為氫原子。

【0022】於本實施形態中，化合物(P)係可單獨1種使

用，也可使用2種以上。

於本實施形態之表面處理劑中，相對於表面處理劑之總質量，化合物(P)之含量較佳為0.0001~5質量%，更佳為0.001~4質量%，尤佳為0.01~3質量%，尤更佳為0.03~3質量%。

由於化合物(P)之含量為上述較佳的範圍內，在包含2個以上的區域之表面，關於2個以上的前述區域中之鄰接的區域，處理材質互相不同的表面之方法中，至少1個區域含有金屬表面時，化合物(P)變容易吸附至含有金屬表面的區域，可容易提高表面處理劑對於含有金屬表面的區域之選擇性。

【0023】

· 酸

作為酸，只要是前述化合物(P)以外，則可為有機酸及無機酸之任一者。

作為有機酸，可舉出甲酸、乙酸、檸檬酸、草酸、2-硝基苯基乙酸、2-乙基己酸、十二酸、2-羥基-1,2,3-丙烷三羧酸等之羧酸；抗壞血酸、酒石酸、葡萄糖醛酸等之糖酸；苯磺酸、對甲苯磺酸等之磺酸等。

作為無機酸，可舉出氫氟酸(HF)、膦酸($\text{HP}(=\text{O})(\text{OH})_2$)、磷酸(H_3PO_4)、鹽酸、硝酸、硼酸等。

其中，作為酸，較佳為羧酸或無機酸，更佳為乙酸、2-羥基-1,2,3-丙烷三羧酸、膦酸($\text{HP}(=\text{O})(\text{OH})_2$)或氫氟酸(HF)，尤佳為膦酸($\text{HP}(=\text{O})(\text{OH})_2$)或氫氟酸(HF)，特佳為

氫氟酸。

【0024】於本實施形態中，酸可單獨1種使用，也可使用2種以上。

於本實施形態之表面處理劑中，相對於表面處理劑之總質量，酸之含量較佳為0.0005~0.5質量%，更佳為0.0006~0.4質量%，尤佳為0.0007~0.3質量%，特佳為0.0015~0.2質量%。

由於酸之含量為上述的較佳範圍內，而容易去除在採用表面處理劑的基板表面上所形成的氧化膜。因此，在包含2個以上的區域之表面，關於2個以上的前述區域中之鄰接的區域，處理材質互相不同的表面之方法中，至少1個區域含有金屬表面時，化合物(P)變容易吸附至含有金屬表面的區域，可容易提高表面處理劑對於含有金屬表面的區域之選擇性。

【0025】

· 水

本實施形態之表面處理劑，為了酸具有為質子之功能，較佳為包含水。水亦可包含不可避免地混入之微量成分。本實施形態之表面處理劑所用的水較佳為蒸餾水、離子交換水及超純水等之施有淨化處理的水，更佳為使用半導體製造中所一般使用的超純水。於本實施形態之表面處理劑中，水之含量較佳為1~25質量%，更佳為3~20質量%，尤佳為5~15質量%。

由於水之含量為上述的較佳範圍內，酸具有質子之功

能，容易去除在採用表面處理劑的基板表面上所形成的氧化膜。因此，在包含2個以上的區域之表面，關於2個以上的前述區域中之鄰接的區域，處理材質互相不同的表面之方法中，至少1個區域含有金屬表面時，化合物(P)變容易吸附至含有金屬表面的區域，可容易提高表面處理劑對於含有金屬表面的區域之選擇性。

【0026】

· 溶劑

本實施形態中的表面處理劑較佳為將各成分溶解於溶劑者。由於表面處理劑含有溶劑，藉由浸漬法、旋轉塗佈法等之基板的表面處理係易變容易。

【0027】作為溶劑之具體例，可舉出：

二甲亞砷等之亞砷類；

二甲基砷、二乙基砷、雙(2-羥基乙基)砷、四亞甲基砷等之砷類；

N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二乙基乙醯胺等之醯胺類；

N-甲基-2-吡咯啉酮、N-乙基-2-吡咯啉酮、N-丙基-2-吡咯啉酮、N-羥基甲基-2-吡咯啉酮、N-羥基乙基-2-吡咯啉酮等之內醯胺類；

1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、1,3-二乙基-2-咪唑啉酮、1,3-二異丙基-2-咪唑啉酮等之咪唑啉酮類；

二甲基甘醇、二甲基二甘醇、二甲基三甘醇、甲基乙基二甘醇、二乙基甘醇、三乙二醇丁基甲基醚等之二烷基

甘醇醚類；

甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、第二丁醇、第三丁醇、正戊醇、異戊醇、2-甲基丁醇、第二戊醇、第三戊醇、3-甲氧基丁醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇、正己醇、2-甲基戊醇、第二己醇、2-乙基丁醇、第二庚醇、3-庚醇、正辛醇、2-乙基己醇、第二辛醇、正壬醇、2,6-二甲基-4-庚醇、正癸醇二級十一醇、三甲基壬醇、二級十四醇、二級十七醇、苯酚、環己醇、甲基環己醇、3,3,5-三甲基環己醇、苯甲醇、苯基甲基甲醇、二丙酮醇、甲酚等之單醇系溶劑；

乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、乙二醇單正丙基醚、乙二醇單正丁基醚、二乙二醇單甲基醚、二乙二醇單乙基醚、二乙二醇單正丙基醚、二乙二醇單正丁基醚、三乙二醇單甲基醚、三乙二醇單乙基醚、丙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚、丙二醇單正丙基醚、丙二醇單正丁基醚、二丙二醇單甲基醚、二丙二醇單乙基醚、二丙二醇單正丙基醚、二丙二醇單正丁基醚、三丙二醇單甲基醚、三丙二醇單乙基醚等之(聚)烷二醇單烷基醚類；

乙二醇單甲基醚乙酸酯、乙二醇單乙基醚乙酸酯、乙二醇單丁基醚乙酸酯、二乙二醇單甲基醚乙酸酯、二乙二醇單乙基醚乙酸酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單乙基醚乙酸酯等之(聚)烷二醇單烷基醚乙酸酯類；

二甲基醚、二乙基醚、甲基乙基醚、二丙基醚、二異丙基醚、二丁基醚、二異戊基醚、二乙二醇二甲基醚、二

乙二醇甲基乙基醚、二乙二醇二乙基醚、四乙二醇二甲基醚、四氫呋喃等之其他醚類；

甲基乙基酮、環己酮、2-庚酮、3-庚酮等之酮類；

2-羥基丙酸甲酯、2-羥基丙酸乙酯等之乳酸烷酯類；
2-羥基-2-甲基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、羥基乙酸乙酯、2-羥基-3-甲基丁酸甲酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基-1-丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基丙酸酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸異丙酯、乙酸正丁酯、乙酸異丁酯、乙酸正戊酯、乙酸正己酯、乙酸正庚酯、乙酸正辛酯、甲酸正戊酯、乙酸異戊酯、丙酸正丁酯、丁酸乙酯、丁酸正丙酯、丁酸異丙酯、丁酸正丁酯、正辛酸甲酯、癸酸甲酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸正丙酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、2-側氧基丁酸乙酯、己二酸二甲酯、丙二醇二乙酸酯等之其他酯類；

丙內酯、 γ -丁內酯、6-戊內酯等之內酯類；

正己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷、甲基辛烷、正癸烷、正十一烷、正十二烷、2,2,4,6,6-五甲基庚烷、2,2,4,4,6,8,8-七甲基壬烷、環己烷、甲基環己烷等之直鏈狀、支鏈狀或環狀的脂肪族烴類；

苯、甲苯、二甲苯、1,3,5-三甲基苯、萘等之芳香族烴類；

對薄荷烷、二苯基薄荷烷、檸檬烯、萜品烯、莖烷、

降莖烷、蒎烷等之萜烯類；等。

【0028】其中，作為溶劑，較佳為3-甲基-3-甲氧基-1-丁基乙酸酯、乙酸乙酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單甲基醚、二乙二醇單甲基醚、異丙醇或甲基乙基酮，更佳為丙二醇單甲基醚。

【0029】本實施形態之表面處理劑較佳為在包含2個以上的區域之表面，關於2個以上的前述區域中之鄰接的區域，用於處理材質互相不同的表面。

於該情況下，2個以上的前述區域中之至少1個區域較佳為含有金屬表面。

本實施形態之表面處理劑由於特別對於含有屬表面的區域之選擇性高，故尤其可適用於使用ALD法的基板表面之區域選擇性製膜。更具體而言，本實施形態之表面處理劑係可作為自我組織化單分子膜 (self-assembled monolayer: SAM膜)，適用於使用ALD法的基板表面之區域選擇性製膜。

【0030】

<第2態樣：表面處理劑>

本發明之第2態樣的表面處理劑含有前述通式(P-1)所示的化合物(P)。

於本實施形態中，化合物(P)係與前述第1態樣的表面處理劑中之化合物(P)同樣。

【0031】本實施形態之表面處理劑係將銅基板在25°C下浸漬1分鐘後，前述銅基板之表面的接觸角成為90°以

上。因此，本實施形態之表面處理劑係可適用於對於含有銅的基板，使用ALD法之基板表面之區域選擇性製膜。本實施形態之表面處理劑係將銅基板在25°C下浸漬1分鐘後，前述銅基板之表面的接觸角較佳成為92°以上，更佳成為95°以上。

上述接觸角之上限係沒有特別的限制，例如135°以下。

【0032】本實施形態之表面處理劑較佳為在包含2個以上的區域之表面，關於2個以上的前述區域中之鄰接的區域，用於處理材質互相不同的表面。

於該情況下，2個以上的前述區域中之至少1個區域較佳為含有金屬表面，該金屬表面更佳為含有銅及/或鈷。

更具體而言，本實施形態之表面處理劑係可作為自我組織化單分子膜(self-assembled monolayer：SAM膜)，適用於使用ALD法的基板表面之區域選擇性製膜。

【0033】

<第3態樣：表面處理方法>

本發明之第3態樣之表面處理方法係對於基板的表面之表面處理方法，包含將前述表面暴露於第1態樣或第2態樣之表面處理劑中。於本實施形態之表面處理方法中，前述表面包含2個以上的區域，關於2個以上的前述區域中之鄰接的區域，材質係互相不同，藉由前述化合物(P)與2個以上的前述區域之反應，而關於2個以上的前述區域中之鄰接的區域，使接觸角互相不同。

【0034】於本實施形態中，作為表面處理之對象的「基板」，可例示半導體裝置製作用的基板。例如，可舉出矽(Si)基板、氮化矽(SiN)基板、矽氧化膜(Ox)基板、鎢(W)基板、鈷(Co)基板、氮化鈦(TiN)基板、氮化鉭(TaN)基板、鍺(Ge)基板、矽鍺(SiGe)基板、鋁(Al)基板、鎳(Ni)基板、鈺(Ru)基板、銅(Cu)基板等。

所謂「基板的表面」，除了基板本身的表面之外，還可舉出在基板上所設置的無機圖型及有機圖型之表面，以及未圖型化的無機層或有機層之表面。

【0035】作為在基板上所設置的無機圖型，可例示：藉由光阻法來蝕刻基板上所存在的無機層之表面，製作遮罩，然後藉由蝕刻處理而形成的圖型。作為無機層，除了基板本身之外，還可例示構成基板的元素之氧化膜、在基板的表面上形成的SiN、Ox、W、Co、TiN、TaN、Ge、SiGe、Al、Al₂O₃、Ni、Ru、Cu等之無機物的膜或層等。

作為如此的膜或層，並沒有特別的限定，可例示半導體裝置之製程中所形成之無機物的膜或層等。

【0036】作為在基板上所設置的有機圖型，可例示使用光阻等，藉由微影法在基板上所形成的樹脂圖型等。如此的有機圖型例如可藉由在基板上形成光阻之膜的有機層，對於此有機層，通過光罩進行曝光，進行顯像而形成。作為有機層，除了基板本身的表面之外，還可為在基板的表面上所設置的積層膜之表面等上所設置的有機層。作為如此的有機層，並沒有特別的限定，但可例示：於半

導體裝置之作成過程中，用於蝕刻、形成遮罩而設置的有機物之膜。

【0037】

(基板表面包含2個區域之態樣)

第3態樣之表面處理方法係基板表面包含2個以上的區域，上述2個以上的區域中之鄰接的區域係材質互相不同。

【0038】於上述2個以上的區域間，作為水的接觸角比另一個區域變更高(較佳為表面自由能變小)的傾向之區域，可舉出包含選自由W、Co、Al、Al₂O₃、Ni、Ru、Cu、TiN及TaN所成之群組的至少1種之區域。

於上述2個以上的區域間，作為水的接觸角比另一個變更小(較佳為表面自由能變高)的傾向之區域，可舉出包含選自由Si、Al₂O₃、SiN、Ox、TiN、TaN、Ge及SiGe所成之群組的至少1種之區域。

【0039】例如，將上述2個以上的區域中之1個區域當作第1區域，將鄰接於它的區域當作第2區域時，第1區域與第2區域係材質不同。

此處，第1區域及第2區域係各自可分割成複數的區域，也可不分割。

作為第1區域及第2區域之例，例如可舉出將基板本身之表面當作第1區域，且將在基板的表面上形成的無機層之表面當作第2區域之態樣，將在基板的表面上形成的第1無機層之表面當作第1區域，且將在基板的表面上形成的

第2無機層之表面當作第2區域之態樣等。尚且，代替此等無機層之形成，形成有機層之態樣等亦可同樣地被舉出。

作為將基板本身之表面當作第1區域，且將在基板的表面上形成的無機層之表面當作第2區域之態樣，從在基板表面中的材質不同的2個以上的鄰接區域間，選擇性疏水性提升而提高水的接觸角之差的觀點來看，較佳為將包含選自由Si基板、SiN基板、Ox基板、TiN基板、TaN基板、Ge基板及SiGe基板所成之群組的至少1種基板之表面當作第1區域，且將在上述基板的表面上形成之包含選自由W、Co、Al、Ni、Ru、Cu、TiN及TaN所成之群組的至少1種之無機層之表面當作第2區域之態樣。

又，作為將在基板的表面上形成的第1無機層之表面當作第1區域，且將在基板的表面上形成的第2無機層之表面當作第2區域之態樣，從在基板表面中的材質不同的2個以上的鄰接區域間，選擇性疏水性提升而提高水的接觸角之差的觀點來看，較佳為將在任意的基板(例如Si基板)之表面上形成的包含選自由SiN、Ox、TiN、TaN、Ge及SiGe所成之群組的至少1種之第1無機層之表面當作第1區域，且將在上述基板的表面上形成的包含選自由W、Co、Al、Ni、Ru、Cu、TiN及TaN所成之群組的至少1種之第2無機層之表面當作第2區域之態樣。

【0040】

(基板表面包含3個以上的區域之態樣)

將上述2個以上的區域中之1個區域當作第1區域，將

鄰接於它的區域當作第2區域，更將鄰接於第2區域的區域當作第3區域時，第1區域與第2區域係材質不同，第2區域與第3區域係材質不同。

此處，第1區域與第3區域鄰接時，第1區域與第3區域係材質不同。

於第1區域與第3區域不鄰接時，第1區域與第3區域可材質不同，也可相同。

又，第1區域、第2區域及第3區域係各自可分割成複數的區域，也可不分割。

作為第1區域、第2區域及第3區域之例，例如可舉出將基板本身之表面當作第1區域，將在基板的表面上形成的第1無機層之表面當作第2區域，且將在基板的表面上形成的第2無機層之表面當作第3區域之態樣等。尚且，代替此等無機層之形成，形成有機層之態樣等亦可同樣地被舉出。又，如將第1無機層與第2無機層之僅任一者改變成有機層而形成之包含無機層及有機層之兩者之態樣等亦可樣地被舉出。

從在基板表面中的材質不同的2個以上的鄰接區域間，選擇性疏水性提升而提高水的接觸角之差的觀點來看，較佳為將任意的基板(例如Si基板)本身之表面當作第1區域，將在上述基板的表面上形成之包含選自由SiN、Ox、TiN、TaN、Ge及SiGe所成之群組的至少1種之第1無機層之表面當作第2區域，且將在上述基板的表面上形成之包含選自由W、Co、Al、Ni、Ru、Cu、TiN及TaN所成

之群組的至少1種之第2無機層之表面當作第3區域之態樣。

關於第4以上之區域存在之情況，亦可採用同樣的考慮者。

作為材質不同的區域數之上限值，只要不損害本發明之效果，則沒有特別的限制，例如為7以下或6以下，典型上為5以下。

【0041】

(暴露)

作為使基板的表面暴露於表面處理劑中之方法，可舉出例如藉由浸漬法、或旋轉塗佈法、輥塗法及刮刀法等之塗佈法等之手段，將可含有溶劑的表面處理劑(典型上為液狀之表面處理劑)應用(例如塗佈)於基板的表面)，進行暴露之方法。

作為暴露溫度，例如為10°C以上90°C以下，較佳為20°C以上80°C以下，更佳為20°C以上70°C以下，尤佳為20°C以上30°C以下。

作為上述暴露時間，從在基板表面中的材質不同的2個以上的鄰接區域間，選擇性提高疏水性之觀點來看，較佳為20秒以上，更佳為30秒以上，尤佳為45秒以上。

作為上述暴露時間之上限值，並沒有特別的限制，例如2小時以下等，典型上為1小時以下，較佳為15分鐘以下，更佳為5分鐘以下，特佳為2分鐘以下。

於上述暴露後視需要可進行洗淨(例如藉由水、活性

劑沖洗等之洗淨)及/或乾燥(藉由吹氮等之洗淨)。

例如，作為具備無機圖型或有機圖型的基板表面之洗淨液的洗淨處理，可直接採用以往在無機圖型或有機圖型之洗淨處理所可使用的洗淨液，關於無機圖型，可舉出SPM(硫酸·過氧化氫水)、APM(氨·過氧化氫水)等，關於有機圖型，可舉出活性劑沖洗等。

又，對於乾燥後的處理基板，視需要亦可追加進行100℃以上300℃以下之加熱處理。

【0042】藉由上述暴露，可對應於基板表面的各區域之材質，使化合物(P)區域選擇性吸附。

暴露於表面處理劑後之基板表面對於水的接觸角，例如可設為50°以上140°以下。

藉由控制基板表面之材質、化合物(P)及酸之種類及使用量以及暴露條件等，可使對於水的接觸角成為50°以上，較佳為60°以上，更佳為70°以上，尤佳為90°以上。

作為上述接觸角之上限值，並沒有特別的限制，例如為140°以下，典型上為130°以下。

【0043】本實施形態之表面處理方法係因在基板表面中之2個以上的鄰接區域間材質不同，藉由上述暴露，可在上述2個以上的鄰接區域間選擇性提高疏水性，使水的接觸角互相不同。

作為上述2個以上的鄰接區域間之水的接觸角之差，只要不損害本發明之效果，則沒有特別的限制，例如可舉出10°以上，從在上述2個以上的鄰接區域間選擇性提高疏

水性之觀點來看，上述水的接觸角差較佳為 20° 以上，更佳為 30° 以上，尤佳為 40° 以上。

作為上述接觸角差之上限值，只要不損害本發明之效果，則沒有特別的限制，例如為 80° 以下或 70° 以下，典型上為 60° 以下。

【0044】

<第4態樣：向基板上的區域選擇性製膜方法>

接著，說明使用第3態樣之表面處理方法的向基板上的區域選擇性製膜方法。

於本態樣中，向基板上的區域選擇性製膜方法包含：藉由上述第3態樣之表面處理方法來處理上述基板的上述表面，及於經表面處理的上述基板的表面上，藉由原子層成長法(ALD法)形成膜，其中使上述膜的材料之堆積量成為區域選擇性不同。

【0045】上述第3態樣之方法的表面處理之結果，係上述2個以上的區域間之水的接觸角(較佳為表面自由能)變不同，於本態樣中，可使上述2個以上的區域間形成上述膜的材料之堆積量成為基板表面之區域選擇性不同。

具體而言，較佳為於上述2個以上的區域間水的接觸角比另一區域變更大(較佳為表面自由能變小)之區域中，ALD法的膜形成材料變難於吸附(較佳為化學吸附)於基板表面上的上述區域，在上述2個以上的區域間於膜形成材料之堆積量發生差異，結果基板上的區域選擇性膜形成材料之堆積量係不同。

作為上述化學吸附，可舉出與羥基之化學吸附等。

【0046】於上述2個以上的區域間，作為水的接觸角比另一個區域變更大(較佳為表面自由能變小)的傾向之區域，可舉出包含選自由W、Co、Al、Al₂O₃、Ni、Ru、Cu、TiN及TaN所成之群組的至少1種之區域。

於上述2個以上的區域間，作為水的接觸角比另一個區域變更小(較佳為表面自由能變高)的傾向之區域，可舉出包含選自由Si、Al₂O₃、SiN、Ox、TiN、TaN、Ge及SiGe所成之群組的至少1種之區域。

【0047】

(ALD法之膜形成)

作為ALD法之膜形成方法，並沒有特別的限制，但較佳為藉由使用至少2個氣相反應物質(以下僅稱「前驅物氣體」)之吸附(較佳為化學吸附)的薄膜形成方法。

具體而言，可舉出包含下述步驟(a)及(b)，重複至少1次(1循環)的下述步驟(a)及(b)直到獲得所欲膜厚之方法等。

(a)將經由上述第3態樣之方法所表面處理之基板，暴露第1前驅物氣體的脈衝中之步驟，及

(b)於上述步驟(a)後接著將基板暴露於第2前驅物氣體的脈衝中之步驟。

【0048】於上述步驟(a)之後且上述步驟(b)之前，亦可包含或不包含電漿處理步驟、藉由載體氣體、第2前驅物氣體等將第1前驅物氣體及其反應物去除或排氣(沖洗)之

步驟等。

於上述步驟(b)之後，亦可包含或不包含電漿處理步驟、藉由載體氣體等將第2前驅物氣體及其反應物去除或沖洗之步驟等。

作為載體氣體，可舉出氮氣、氬氣、氦氣等之惰性氣體。

【0049】每各循環的各脈衝及所形成的各層較佳為自我控制的，所形成的各層更佳為單原子層。

作為上述單原子層之膜厚，例如可設為5nm以下，較佳可設為3nm以下，更佳可設為1nm以下，尤佳可設為0.5nm以下。

【0050】作為第1前驅物氣體，可舉出有機金屬、金屬鹵化物、金屬氧化鹵化物等，具體而言可舉出五乙氧化鉍、四(二甲基胺基)鈦、五(二甲基胺基)鉍、四(二甲基胺基)銻、四(二甲基胺基)鉛、四(二甲基胺基)矽烷、六氟乙醯乙酸銅乙炔基三甲基矽烷、 $Zn(C_2H_5)_2$ 、 $Zn(CH_3)_2$ 、TMA(三甲基鋁)、 $TaCl_5$ 、 WF_6 、 $WOCl_4$ 、 $CuCl$ 、 $ZrCl_4$ 、 $AlCl_3$ 、 $TiCl_4$ 、 $SiCl_4$ 、 $HfCl_4$ 等。

【0051】作為第2前驅物氣體，可舉出能使第1前驅物分解之前驅物氣體或能去除第1前驅物的配位子之前驅物氣體，具體而言可舉出 H_2O 、 H_2O_2 、 O_2O_3 、 NH_3 、 H_2S 、 H_2Se 、 PH_3 、 AsH_3 、 C_2H_4 或 Si_2H_6 等。

【0052】作為步驟(a)中的暴露溫度，並沒有特別的限制，例如 $100^\circ C$ 以上 $800^\circ C$ 以下，較佳為 $150^\circ C$ 以上 $650^\circ C$ 以

下，更佳為200℃以上500℃以下，尤佳為225℃以上375℃以下。

【0053】作為步驟(b)中的暴露溫度，並沒有特別的限制，可舉出與步驟(a)中的暴露溫度實質上相等或其以上之溫度。

作為藉由ALD法所形成的膜，並沒有特別的限制，可舉出含有純元素的膜(例如，Si、Cu、Ta、W)、含有氧化物的膜(例如，SiO₂、GeO₂、HfO₂、ZrO₂、Ta₂O₅、TiO₂、Al₂O₃、ZnO、SnO₂、Sb₂O₅、B₂O₃、In₂O₃、WO₃)、含有氮化物的膜(例如，Si₃N₄、TiN、AlN、BN、GaN、NbN)、含有碳化物的膜(例如，SiC)、含有硫化物的膜(例如，CdS、ZnS、MnS、WS₂、PbS)、含有硒化物的膜(例如，CdSe、ZnSe)、含有磷化物的膜(GaP、InP)、含有砷化物的膜(例如，GaAs、InAs)或彼等之混合物等。

[實施例]

【0054】以下，藉由實施例更詳細地說明本發明，惟本發明不受此等之例所限定。

【0055】

[實施例1~2、比較例1]

混合表1中所示的各成分，調製各例之表面處理劑。

【0056】

(表面處理)

使用所得之實施例1~2及比較例1之表面處理劑，依照

以下之方法，進行 Al_2O_3 膜基板、Cu基板及Co基板的表面處理。

具體而言，將各基板在 25°C 下浸漬於濃度0.5質量%的HF水溶液中1分鐘而進行前處理。於上述前處理後，以離子交換蒸餾水洗淨基板1分鐘。藉由氮氣流使水洗後的基板乾燥。

於表1所示的表面處理條件下，將乾燥後的各基板浸漬於各例之表面處理劑中，進行基板的表面處理。以異丙醇洗淨表面處理後的基板1分鐘後，進行1分鐘的離子交換蒸餾水之洗淨。藉由氮氣流使經洗淨的基板乾燥，得到經表面處理的基板。

【0057】

(水的接觸角之測定)

對於上述表面處理後之各基板，測定水的接觸角。

水的接觸角之測定係使用Dropmaster 700(協和界面科學股份有限公司製)，將純水液滴($2.0\mu\text{L}$)滴下至經表面處理之基板的表面，滴下2秒後，測定接觸角。下述表1中顯示結果。

【0058】

【表1】

	化合物(P)	酸	水	溶劑	表面處理條件	接觸角($^\circ$)		
						Al_2O_3	Cu	Co
比較例1	DDPA [0.05%]	-	-	PGME	25°C 、15分	94.1	48.2	52.3
實施例1	DDPA [0.05%]	HF [0.1%]	DIW [10%]	PGME	25°C 、15分	11.7	109.0	121.7
實施例2	DDPA [0.05%]	HF [0.1%]	DIW [10%]	PGME	25°C 、1分	15.8	103.5	103.3

【0059】表1中，各縮寫符號各自具有以下之定義。

[]內的數值為摻含量(質量%)。

DDPA：十二基磷酸

HF：氫氟酸

DIW：去離子水

PGME：丙二醇單甲基醚

【0060】由表1所示的結果可知，相較於比較例1之表面處理劑，實施例1~2之表面處理劑係Cu基板及Co基板的接觸角升高，Al₂O₃膜基板的接觸角降低。因此，使用實施例1~2之表面處理劑者係可說是能較宜適用於使用ALD法的基板表面之區域選擇性製膜。

【0061】

[實施例3~4、比較例2~3]

混合表2中所示的各成分，調製各例之表面處理劑。

【0062】

(表面處理)

使用所得之實施例3~4及比較例2~3之表面處理劑，與實施例1~2、比較例1同樣地，進行SiO₂膜基板、Al₂O₃膜基板、Cu基板及Co基板的表面處理。表面處理劑的表面處理條件為25℃、1分鐘。表2中顯示結果。

【0063】

【表 2】

	化合物(P)	酸	水	溶劑	接觸角(°)			
					SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cu	Co
比較例2	DDPA [0.05%]	-	-	PGME	30.3	82.6	49.1	27.4
實施例3	DDPA [0.05%]	HF [0.1%]	DIW [10%]	PGME	39.5	23.8	102.6	94.0
比較例3	ODPA [0.1%]	-	-	IBA	26.8	92.5	82.8	26.4
實施例4	ODPA [0.05%]	HF [0.1%]	DIW [10%]	PGME	42.5	22.3	104.5	117.5

【0064】表2中，各縮寫符號各自具有以下之定義。
[]內的數值為摻含量(質量%)。

DDPA：十二基膦酸

ODPA：十八基膦酸

HF：氫氟酸

DIW：去離子水

PGME：丙二醇單甲基醚

IBA：異丁醇

【0065】由表2所示的結果可知，相較於比較例2~3之表面處理，實施例3~4之表面處理劑係Cu基板及Co基板的接觸角升高，SiO₂膜基板及Al₂O₃膜基板的接觸角降低。因此，使用實施例3~4之表面處理劑者係可說是能較宜適用於使用ALD法的基板表面之區域選擇性製膜。

【0066】

[實施例5~10、比較例4]

混合表3中所示的各成分，調製各例之表面處理劑。

【0067】

(表面處理)

使用所得之實施例5~10及比較例4之表面處理劑，與

實施例 1~2、比較例 1 同樣地，進行 SiO_2 膜基板、 Al_2O_3 膜基板、Cu 基板及 Co 基板的表面處理。表面處理劑的表面處理條件為 25°C 、1 分鐘。表 3 中顯示結果。

【0068】

【表 3】

	化合物(P)	酸	水	溶劑	接觸角($^\circ$)			
					SiO_2	Al_2O_3	Cu	Co
比較例4	ODPA [0.1%]	-	-	IBA	26.8	92.5	82.8	26.4
實施例5	ODPA [0.1%]	HF [0.1%]	DIW [10%]	IBA	38.8	23.3	105.0	132.0
實施例6	ODPA [0.05%]	HF [0.1%]	DIW [10%]	IBA	40.3	23.4	112.7	No Data
實施例7	ODPA [0.05%]	HF [0.1%]	DIW [10%]	PGME	42.5	22.3	104.5	117.5
實施例8	ODPA [0.1%]	HF [0.001%]	DIW [10%]	IBA	44.8	110.0	104.9	107.6
實施例9	ODPA [0.05%]	HF [0.001%]	DIW [10%]	PGME	45.2	94.2	104.1	93.0
實施例10	ODPA [0.05%]	HF [0.001%]	DIW [10%]	IBA	44.5	104.0	104.9	107.8

【0069】表 3 中，各縮寫符號各自具有以下之定義。
[]內的數值為摻含量(質量%)。

DDPA：十二基膦酸

ODPA：十八基膦酸

HF：氫氟酸

DIW：去離子水

PGME：丙二醇單甲基醚

IBA：異丁醇

【0070】由表 3 所示的結果可知，相較於比較例 4 之表面處理劑，實施例 5~10 之表面處理劑係 Cu 基板及 Co 基板的接觸角升高。特別地，可知實施例 5~7 之表面處理劑係 Al_2O_3 膜基板的接觸角亦降低。因此，使用實施例 5~10 之表面處理劑者係可說是能較宜適用於使用 ALD 法的基板表

面之區域選擇性製膜。

【0071】

[實施例11~18、比較例5~6]

混合表4中所示的各成分，調製各例之表面處理劑。

【0072】

(表面處理)

使用所得之實施例11~18及比較例5~6之表面處理劑，與實施例1~2、比較例1同樣地，進行SiO₂膜基板、Al₂O₃膜基板、Cu基板及Co基板的表面處理。表4中顯示結果。

【0073】

【表4】

	化合物(P)	酸	水	溶劑	表面處理條件	接觸角(°)			
						SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cu	Co
比較例5	ODPA [0.1%]	-	-	IBA	25°C 1分	26.8	92.5	82.8	26.4
比較例6	DDPA [0.05%]	-	-	PGME	25°C 15分	-	94.1	48.2	52.3
實施例11	ODPA [0.05%]	HF [0.001%]	DIW [10%]	PGME	25°C 1分	45.2	94.2	104.1	93.0
實施例12	ODPA [0.05%]	HF [0.002%]	DIW [10%]	PGME	25°C 1分	53.5	74.2	100.3	94.4
實施例13	ODPA [0.05%]	HF [0.003%]	DIW [10%]	PGME	25°C 1分	54.0	62.9	98.0	95.9
實施例14	ODPA [0.05%]	HF [0.004%]	DIW [10%]	PGME	25°C 1分	53.9	57.8	100.1	95.3
實施例15	ODPA [0.05%]	HF [0.005%]	DIW [10%]	PGME	25°C 1分	48.3	38.4	103.0	97.6
實施例16	ODPA [0.05%]	HF [0.01%]	DIW [10%]	PGME	25°C 1分	49.2	29.5	103.1	98.4
實施例17	ODPA [0.05%]	HF [0.05%]	DIW [10%]	PGME	25°C 1分	49.9	22.2	103.8	110.7
實施例18	ODPA [0.05%]	HF [0.1%]	DIW [10%]	PGME	25°C 1分	48.2	22.8	106.8	110.3

【0074】 表4中，各縮寫符號各自具有以下之定義。

[]內的數值為摻合量(質量%)。

DDPA：十二基膦酸

ODPA：十八基膦酸

HF：氫氟酸

DIW：去離子水

PGME：丙二醇單甲基醚

IBA：異丁醇

【0075】由表4所示的結果可知，相較於比較例5~6之表面處理劑，實施例11~18之表面處理劑係Cu基板及Co基板的接觸角升高。特別地，可知實施例12~18之表面處理劑係Al₂O₃膜基板的接觸角亦降低。因此，使用實施例11~18之表面處理劑者係可說是能較宜適用於使用ALD法的基板表面之區域選擇性製膜。

【0076】

[實施例19~22、比較例7~8]

混合表5中所示的各成分，調製各例之表面處理劑。

【0077】

(表面處理)

使用所得之實施例19~22及比較例7~8之表面處理劑，與實施例1~2、比較例1同樣地，進行SiO₂膜基板、Al₂O₃膜基板、Cu基板及Co基板的表面處理。表5中顯示結果。

【0078】

【表5】

	化合物(P)	酸	水	溶劑	表面處理條件	接觸角(°)			
						SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cu	Co
比較例7	ODPA [0.1%]	-	-	IBA	25°C 1分	26.8	92.5	82.8	26.4
比較例8	DDPA [0.05%]	-	-	PGME	25°C 15分	-	94.1	48.2	52.3
實施例19	ODPA [0.05%]	HF [0.1%]	DIW [10%]	PGME	25°C 1分	44.5	18.3	110.1	106.1
實施例20	ODPA [0.05%]	PA [0.005%]	DIW [10%]	PGME	25°C 1分	33.0	77.2	113.4	92.9
實施例21	ODPA [0.05%]	(A)-1 [0.1%]	DIW [10%]	PGME	25°C 1分	45.7	95.1	96.1	101.0
實施例22	ODPA [0.05%]	(A)-2 [0.1%]	DIW [10%]	PGME	25°C 1分	44.8	88.3	88.2	93.8

【0079】表5中，各縮寫符號各自具有以下之定義。

[]內的數值為摻合量(質量%)。

DDPA：十二基膦酸

OPDA：十八基膦酸

HF：氫氟酸

PA：膦酸

(A)-1：乙酸

(A)-2：2-羥基-1,2,3-丙烷三羧酸

DIW：去離子水

PGME：丙二醇單甲基醚

IBA：異丁醇

【0080】由表5所示的結果可知，相較於比較例7~8之表面處理劑，實施例19~22之表面處理劑係Cu基板及Co基板的接觸角升高。特別地，可知實施例19及20之表面處理劑係Al₂O₃膜基板的接觸角亦降低。因此，使用實施例19~22之表面處理劑者係可說是能較宜適用於使用ALD法的基板表面之區域選擇性製膜。

【0081】以上，說明本發明之較佳實施例，但本發明不受此等實施例所限定。在不脫離本發明的宗旨之範圍內，構成之附加、省略、取代及其他變更係可能。本發明係不受前述說明所限定，而僅藉由附上的申請專利範圍所限定。

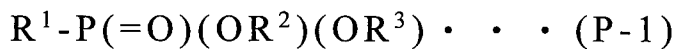
【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種表面處理劑，其含有下述通式(P-1)所示的化合物(P)、選自由羧酸及無機酸構成之群組中之至少一種之酸(但不包括前述化合物(P))、水與有機溶劑；

相對於表面處理劑之總質量，前述化合物(P)之含量為0.0001~5質量%；

相對於表面處理劑之總質量，前述酸之含量為0.0005~0.5質量%；

前述水之含量為1~25質量%；



[式中， R^1 為碳數8以上之直鏈或支鏈狀的烷基、碳數8以上之直鏈或支鏈狀的氟化烷基或可具有取代基的芳香族烴基； R^2 及 R^3 各自獨立為氫原子、碳數8以上之直鏈或支鏈狀的烷基、碳數8以上之直鏈或支鏈狀的氟化烷基或可具有取代基的芳香族烴基]。

【請求項 2】如請求項 1 之表面處理劑，其係在包含 2 個以上的區域之表面，關於 2 個以上的前述區域中之鄰接的區域，用於處理材質互相不同的表面。

【請求項 3】如請求項 2 之表面處理劑，其中 2 個以上的前述區域中之至少 1 個區域係含有金屬表面。

【請求項 4】一種表面處理方法，其係對於基板的表面之表面處理方法，

包含將前述表面暴露於如請求項 1~3 中任一項之表面處理劑中，

前述表面包含 2 個以上的區域，

關於 2 個以上的前述區域中之鄰接的區域，材質係互相不同，

藉由前述化合物(P)與 2 個以上的前述區域之反應，而關於 2 個以上的前述區域中之鄰接的區域，使接觸角互相不同。

【請求項 5】一種基板表面之區域選擇性製膜方法，其包含：

藉由如請求項 4 之表面處理方法來處理前述基板的前述表面，與

於經表面處理的前述基板之表面上，藉由原子層成長法形成膜；

其中使前述膜的材料之堆積量成為區域選擇性不同。