

(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1月9日(09.01.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/009048 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 26/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/026014
- (22) 国際出願日: 2019年7月1日(01.07.2019)
- (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 2018-126082 2018年7月2日(02.07.2018) 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: 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). 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). 増田 隆司
(MASUDA, Takashi); 〒7550001 山口県宇部市

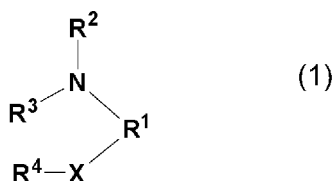
大字沖宇部 5 2 5 3 番地 セントラル硝子
株式会社 化学研究所内 Yamaguchi (JP). 灘
野 亮 (NADANO, Ryo); 〒7550001 山口県宇部
市大字沖宇部 5 2 5 3 番地 セントラル硝
子株式会社 化学研究所内 Yamaguchi (JP). 宮
崎 達夫 (MIYAZAKI, Tatsuo); 〒1010054 東京
都千代田区神田錦町 3 丁目 7 番地 1 セン
トラル硝子株式会社内 Tokyo (JP).

(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,
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,

(54) **Title:** SUBSTRATE, SELECTIVE METHOD FOR ACCUMULATING FILM ON METAL SURFACE REGION OF SUBSTRATE, ACCUMULATED FILM OF ORGANIC MATTER, AND ORGANIC MATTER

(54) 発明の名称: 基板、基板の金属表面領域への選択的な膜堆積方法、有機物の堆積膜及び有機物



(57) **Abstract:** This selective method for accumulating a film on a metal surface region of a substrate is characterized in that a film of organic matter represented by general formula (1) is selectively accumulated on a substrate having a structure in which both of a first surface region that includes metal and a second surface region that includes a non-metal inorganic material and/or a metal oxide are exposed, the film being accumulated to a greater extent in the first surface region than in the second surface region. (In general formula (1), N represents a nitrogen atom, and X represents an oxygen atom or a sulfur atom. R¹ represents a C2-12 hydrocarbon group that may have a hetero atom or a halogen atom, and R², R³, and R⁴ each independently represent a hydrogen atom or a C1-10 hydrocarbon group that may have a hetero atom or a halogen atom. In the case of a C3 or higher hydrocarbon group, a branched or cyclic hydrocarbon group is also included.)

SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, 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:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 本開示の基板の金属表面領域への選択的な膜堆積方法は、金属を含む第一表面領域と、非金属無機材料及び／又は金属酸化物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方法。(一般式(1)において、Nは窒素原子であり、Xは酸素原子又は硫黄原子である。R¹は炭素数2～12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は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～10の環や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、前記炭化水素基は、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。)

明 細 書

発明の名称：

基板、基板の金属表面領域への選択的な膜堆積方法、有機物の堆積膜及び有機物

技術分野

[0001] 本開示は、基板、基板の金属表面領域への選択的な膜堆積方法、有機物の堆積膜及び有機物である。

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った。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法（ALD）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することができる。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] 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。

[0009] 特許文献5においては、金属表面に配位結合によって単分子膜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

[0010] 特許文献1：国際公開第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

特許文献5：特開平10－180929号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 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構造を形成する方法は開示されていない。

[0012] 特許文献2では、金属表面上に第1のSAM膜を形成する工程は、長鎖アルキルチオール、長鎖有機ホスホン酸、長鎖スルホン酸を含む溶液に、基板を浸す方法であり、いわゆるウェットプロセスである。一方で、SAM膜の形成の後に行われる、基板上への低誘電率誘電体層や金属層に用いられるALDやCVDといったプロセスは、ドライプロセスであるため、ウェットプロセスを行った後、ドライプロセスを行う必要があり、方法が複雑となり、ドライプロセスにて、堆積阻害用の膜を形成する方法が望まれていた。

[0013] 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、ドライプロセスではあるものの、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。

[0014] 特許文献５では、単分子膜を形成する方法が開示されているものの、選択的な膜の形成については言及されていない。

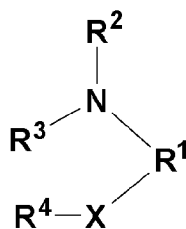
[0015] 本開示は、上記課題に鑑み、簡単な操作にて、基板上の非金属無機材料が露出した表面領域又は金属酸化物が露出した表面領域に対してよりも、金属が露出した表面領域に選択的に有機物の膜を堆積する方法、上記方法で得られた基板、有機物の堆積膜及び有機物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0016] 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が露出した表面領域又は金属酸化物が露出した表面領域に対してよりも金属が露出した表面領域に選択的に有機物の膜を堆積することを見出し、本開示を完成させるに至った。

[0017] 本開示の基板の金属表面領域への選択的な膜堆積方法は、金属を含む第一表面領域と、非金属無機材料及び／又は金属酸化物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。

[化１]



(１)

(一般式（１）において、Nは窒素原子であり、Xは酸素原子又は硫黄原子である。

R¹は、炭素数２～１２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は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数１～１０の環や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

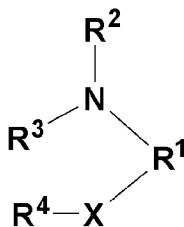
る。但し、この炭化水素基は、炭素数が3以上の場合にあっては、分岐鎖あるいは環状構造の炭化水素基も含む。)

[0018] 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、基板上の非金属無機材料が露出した領域及び／又は金属酸化物が露出した領域を含む第二表面領域に対してよりも、金属が露出した領域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。

[0019] 上記第二表面領域には、非金属無機材料が露出しているもよく、金属酸化物が露出しているもよく、非金属無機材料及び金属酸化物が露出しているもよく、金属、非金属無機材料及び金属酸化物以外の物質が露出しているもよい。すなわち、上記第二表面領域は、非金属無機材料及び金属酸化物のうちの少なくとも1種が露出した領域を含む。上記第二表面領域は、非金属無機材料及び金属酸化物のうちの少なくとも1種のみが露出した領域であってもよい。上記第一表面領域は、金属のみが露出した領域であってもよい。

[0020] 本開示の基板は、金属を含む第一表面領域と、非金属無機材料及び／又は金属酸化物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。

[化2]



(1)

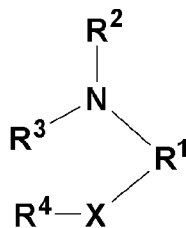
(一般式(1)においてNは窒素原子であり、Xは酸素原子又は硫黄原子である。

R¹は、炭素数2～12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は水素原子又は炭素数1～10の環や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、上記炭化水素基は、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。)

[0021] 上記基板によれば、一般式(1)で表される有機物を用いることにより、基板上の非金属無機材料が露出した領域及び／又は金属酸化物が露出した領域を含む第二表面領域に対してよりも、金属が露出した領域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。

[0022] 本開示の有機物の堆積膜は、上記方法により形成された有機物の膜であって、
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である。

[化3]



(1)

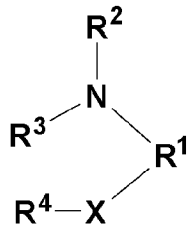
(一般式(1)においてNは窒素原子であり、Xは酸素原子又は硫黄原子である。

R¹は炭素数2～12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は水素原子又は炭素数1～10の環や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。)

[0023] 本開示の有機物は、上記基板の金属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下記一般式（１）で表されることを特徴とする有機物である。

[化4]



（１）

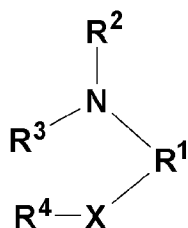
（一般式（１）においてNは窒素原子であり、Xは酸素原子又は硫黄原子である。

R¹は炭素数２～１２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は水素原子又は炭素数１～１０の環や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。）

[0024] 本開示の有機物を用いることにより、基板上の非金属無機材料が露出した領域及び／又は金属酸化物が露出した領域を含む第二表面領域に対してよりも、金属が露出した領域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。

[0025] 本開示の溶液は、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する溶液である。

[化5]



（１）

(一般式(1)においてNは窒素原子であり、Xは酸素原子又は硫黄原子である。

R¹は炭素数2～12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は水素原子又は炭素数1～10の環や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。)

発明の効果

[0026] 本開示の方法によれば、一般式(1)で表される有機物を用いることにより、基板上の非金属無機材料が露出した領域及び／又は金属酸化物が露出した領域を含む第二表面領域に対してよりも、金属が露出した領域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。

[0027] また、本開示の基板によれば、一般式(1)で表される有機物を用いることにより、基板上の非金属無機材料が露出した領域及び／又は金属酸化物が露出した領域を含む第二表面領域に対してよりも、金属が露出した領域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。

発明を実施するための形態

[0028] 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。

[0029] 本開示の実施の形態に係る基板の金属表面領域への選択的な膜堆積方法は、金属を含む第一表面領域と、非金属無機材料及び／又は金属酸化物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、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。

[0030] 上記方法においては、第二表面領域に対してよりも、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。なお、 t_1 は、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、200 nm以下であることが好ましく、100 nm以下であることがより好ましい。また、 t_2 は1 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を選択的に堆積させることを意味する。

[0031] 第一表面領域を構成する金属としては、Cu、Co、Ru、Ni、Pt、Al、Ta、Ti 及び Hf を使用することができ、特に、Cu、Co 及び Ru を用いることが好ましい。なお、第一表面領域を構成する金属は、上記金属の合金であってもよい。

[0032] 第二表面領域を構成する上記金属酸化物としては、前述の金属の酸化物が挙げられる。

[0033] 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。

上記シリコンは、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、通常は 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、通常は 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。

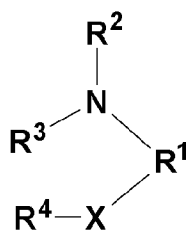
[0034] 金属を含む第一表面領域を得る方法としては、化学気相堆積 (CVD) 法、

物理気相堆積（PVD）法などを用いて金属の膜を得る方法が挙げられる。例えば、上記の非金属無機材料又は金属酸化物の膜の上に、上記方法により金属膜を形成し、フォトリソグラフィ法にて金属膜を所定のパターンに形成する方法や、非金属無機材料又は金属酸化物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、非金属無機材料及び／又は金属酸化物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] 例えば、本開示の方法に使用する基板としては、構造中に金属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で金属膜が形成される基板等であり、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挙げられる。即ち、第一表面領域としては、金属配線が該当し、第二表面領域としては、非金属無機材料及び／又は金属酸化物からなる絶縁膜が該当する。しかし、本開示の基板の金属表面領域への選択的な膜堆積方法に用いる基板は、これらの部材に限定されない。

[0036] 上記有機物としては、下記一般式（１）で表される有機物を用いる。

[化6]



（１）

（一般式（１）においてNは窒素原子であり、Xは酸素原子または硫黄原子である。

R¹は、炭素数2～12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は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～10の環や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。)

[0037] $R^1 \sim R^4$ のヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子が挙げられる。 R^1 としては、 C_2H_4 、 C_3H_6 、 C_4H_8 、 C_5H_{10} 、 C_6H_{12} 、フェニル基等が挙げられ、フェニル基の一部は、炭化水素基、ヒドロキシ基、チオール基、アミノ基、ハロゲン等で置換されていてもよい。

R^2 、 R^3 、 R^4 としては、水素基や CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 等の炭化水素基等が挙げられる。 R^2 、 R^3 、 R^4 を構成する炭化水素基の一部は、ヒドロキシ基、チオール基、アミノ基、ハロゲン等で置換されていてもよい。

更に、 R^3 と R^4 が共に炭素数1以上の場合、 R^3 と R^4 とが直接結合して、一般式(1)が環状構造をとっても良い。 R^2 、 R^3 、 R^4 は、同じ置換基である場合もあるし、異なる置換基である場合もある。

[0038] 特に、一般式(1)で表される有機物としては、 R^2 、 R^3 が水素原子であり、アミノ基($-NH_2$)を持つ化合物が好ましい。さらに、 R^4 が水素原子であり、 $-XR^4$ が、ヒドロキシ基($-OH$)や、チオール基($-SH$)である化合物が好ましい。

[0039] 一般式(1)で表される具体的な化合物として、例えば、 α -アミノチオフェノール、2-アミノベンジルアルコール、2-アミノエタノール、2-(エチルアミノ)エタノール、2-アミノエタンチオール、3-アミノ-1-プロパノール、 α -アミノフェノールなどが挙げられ、これらのなかでは、 α -アミノチオフェノール又は2-アミノベンジルアルコールが好ましい。これらの化合物は、単独または併用して用いることができる。

[0040] 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の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。

[0041] [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、上記基板の表面と上記溶液とを接触させ、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ことができる。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る。

[0042] 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0.1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。

[0043] 溶液に使用する溶媒としては、特に限定されないが、有機物を溶解可能な有機溶媒を使用することが好ましく、例えば、エタノールやイソプロピルアルコール（IPA）などのアルコール等が挙げられる。

[0044] 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、1～1000秒が好ましい。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。

[0045] また、有機物を含む溶液に基板を浸漬させた後、基板を引き上げ、溶媒で基板を洗浄する洗浄工程を行うことが好ましい。上記洗浄工程で使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。

[0046] 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。

[0047] [乾式法]

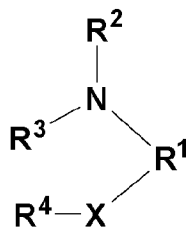
本開示の実施の形態に係る乾式法では、有機物の気体を含む雰囲気中に前記基板を暴露するが、具体的には、チャンバ内に基板を載置し、有機物を含む気体をチャンバ内に導入することにより、有機物を含む気体を基板の表面と接触させ、有機物の膜を、基板の第一表面領域に選択的に堆積させる膜堆積工程を行う。

- [0048] 乾式の膜堆積工程で用いる有機物としては、湿式法と同様に一般式（１）で表される有機物が好ましい。
- [0049] 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°C 以上 200°C 以下であることが好ましく、 40°C 以上 200°C 以下であることがより好ましく、 60°C 以上 180°C 以下であることが特に好ましい。
- [0050] 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。
- [0051] なお、有機物を気体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。
- [0052] 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％以下含むことが更に好ましい。
- [0053] 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。
- [0054] 乾式の膜堆積工程を行った後に、チャンバ内を $1\sim 100\text{ Pa}$ 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。
- [0055] 本開示の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又は金属酸化物が露出した表面領域に対してよりも、金属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。
- [0056] 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。

[0057] [選択的堆積後の基板]

本開示の基板は、金属を含む第一表面領域と、非金属無機材料及び／又は金属酸化物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。

[化7]



(1)

（一般式（１）においてNは窒素原子であり、Xは酸素原子又は硫黄原子である。

R^1 は炭素数2～12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、 R^2 、 R^3 、 R^4 は水素原子又は炭素数1～10の環や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、上記炭化水素基は、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。）

[0058] 本開示の基板においては、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。

[0059] 本開示の基板において、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以上であることが望ましい。 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、1nm以上であることが好ましく、2nm以上であることがより好ましく、200nm以下であることが好ましく、100nm以下であることがより好ましい。また、 t_2 は1nm未満であることが好ましく、0nm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0nm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。

[0060] 本開示の基板において、金属を含む第一表面領域、非金属無機材料及び／又は金属酸化物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、上記した本開示の基板の金属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。

[0061] 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と相互作用して形成されていると考えられる。

実施例

[0062] 以下に、金属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。

[0063] [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o-アミノチオフェノールを溶解させ、有機物としてo-アミノチオフェノールと溶媒とを含む溶液を調製した。

次に、この溶液にCu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、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、48nm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、窒素と硫黄の強いピークを確認した。

[0064] [実験例 1-2~1-24]

基板表面の金属、有機物の種類、溶媒の種類、溶液濃度などを、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。

[0065] [実験例 2-1]

IPA に 5% の α -アミノチオフェノールを溶解させ、有機物として α -アミノチオフェノールと溶媒とを含む溶液を調製した。

次に、この溶液に 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、0 nm であった。また、XPS で元素組成を解析したところ、窒素と硫黄のピークは確認できなかった。

[0066] [実験例 2-2~2-10]

基板表面の金属、有機物の種類、溶媒の種類、溶液濃度などを、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。

[0067] [実験例 3-1]

真空プロセスが可能なチャンバ内に Cu 表面を含有する基板をセットし、チャンバ圧力を 1 Torr (0.13 kPa、絶対圧) に設定した。次に、チャンバに接続した α -アミノチオフェノールのシリンダーを 80℃に加熱してバルブを解放し、 α -アミノチオフェノールの気体をチャンバ内に供給し、Cu を含有する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、 α -アミノチオフェノールの気体の温度は、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 0.1 Torr (13 Pa) 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、10nmであった。また、XPSで元素組成を解析したところ、窒素と硫黄の強いピークを確認した。

[0068] [実験例3-2～3-12]

基板上の金属、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。

[0069] [実験例4-1]

真空プロセスが可能なチャンバ内にSi表面を含有する基板をセットし、チャンバ圧力を10Torrに設定した。次に、チャンバに接続したo-アミノチオフェノールのシリンダーを120℃に加熱してバルブを解放し、o-アミノチオフェノールの気体をチャンバ内に供給し、Si表面を含有する基板上に有機物の膜を堆積させた。有機物の膜の堆積後、チャンバ内を0.1Torr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、0nmであった。また、XPSで元素組成を解析したところ、窒素と硫黄のピークは確認できなかった。

[0070] [実験例4-2～4-10]

基板上の金属、有機物の種類、シリンダーを保温する温度、チャンバ圧力などを表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。

[0071] なお、上記実験例において、Cu表面を含有する基板は、蒸着によりシリコン基板上に銅の膜を厚さ約100nmで成膜した後、表面自然酸化膜を除去することにより作製した。

Co表面を含有する基板は、蒸着によりシリコン基板上にコバルトの膜を厚さ約100nmで成膜した後、表面自然酸化膜を除去することにより作製した。

Ru表面を含有する基板は、蒸着によりシリコン基板上にルテニウムの膜を

厚さ約100nmで成膜した後、表面自然酸化膜を除去することにより作製した。

[0072] また、Si表面を含有する基板は、シリコン基板の自然酸化膜を除去することにより作製した。

SiO₂表面を含有する基板は、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で成膜することにより作製した。

SiN表面を含有する基板は、化学的気相堆積法によりシリコン基板上にSi₃N₄の化学式で表される窒化シリコン膜を厚さ約30nmで成膜することにより作製した。

SiON表面を含有する基板は、化学的気相堆積法によりシリコン基板上に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厚さ約10nmで成膜することにより作製した。

CuO表面を含有する基板は、蒸着によりシリコン基板上に酸化銅の膜を厚さ約100nmで成膜することにより作製した。

CoO表面を含有する基板は、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100nmで成膜することにより作製した。

[0073] 以上の結果を下記の表1～表4にまとめた。

[0074]

[表1]

	金属	有機物	溶媒	溶液濃度 (%)	膜厚 (nm)	表面元素組成
実験例1-1	Cu	o-アミノチオフェノール	I P A	1	48	N,S
実験例1-2	Cu	o-アミノチオフェノール	I P A	5	60	N,S
実験例1-3	Cu	2-アミノベンジルアルコール	I P A	1	12	N,O
実験例1-4	Cu	2-アミノベンジルアルコール	I P A	5	18	N,O
実験例1-5	Cu	o-アミノチオフェノール	エタノール	1	35	N,S
実験例1-6	Cu	o-アミノチオフェノール	エタノール	5	52	N,S
実験例1-7	Cu	2-アミノベンジルアルコール	エタノール	1	10	N,O
実験例1-8	Cu	2-アミノベンジルアルコール	エタノール	5	18	N,O
実験例1-9	Co	o-アミノチオフェノール	I P A	1	55	N,S
実験例1-10	Co	o-アミノチオフェノール	I P A	5	80	N,S
実験例1-11	Co	2-アミノベンジルアルコール	I P A	1	15	N,O
実験例1-12	Co	2-アミノベンジルアルコール	I P A	5	22	N,O
実験例1-13	Co	o-アミノチオフェノール	エタノール	1	52	N,S
実験例1-14	Co	o-アミノチオフェノール	エタノール	5	76	N,S
実験例1-15	Co	2-アミノベンジルアルコール	エタノール	1	16	N,O
実験例1-16	Co	2-アミノベンジルアルコール	エタノール	5	23	N,O
実験例1-17	Ru	o-アミノチオフェノール	I P A	1	53	N,S
実験例1-18	Ru	o-アミノチオフェノール	I P A	5	72	N,S
実験例1-19	Ru	2-アミノベンジルアルコール	I P A	1	11	N,O
実験例1-20	Ru	2-アミノベンジルアルコール	I P A	5	19	N,O
実験例1-21	Ru	o-アミノチオフェノール	エタノール	1	42	N,S
実験例1-22	Ru	o-アミノチオフェノール	エタノール	5	61	N,S
実験例1-23	Ru	2-アミノベンジルアルコール	エタノール	1	12	N,O
実験例1-24	Ru	2-アミノベンジルアルコール	エタノール	5	17	N,O

[0075] [表2]

	金属	有機物	溶媒	溶液濃度 (%)	膜厚 (nm)	表面元素組成
実験例2-1	Si	o-アミノチオフェノール	I P A	5	0	—
実験例2-2	Si	2-アミノベンジルアルコール	I P A	5	0	—
実験例2-3	SiO ₂	o-アミノチオフェノール	I P A	5	0	—
実験例2-4	SiO ₂	2-アミノベンジルアルコール	I P A	5	0	—
実験例2-5	SiN	o-アミノチオフェノール	I P A	5	0	—
実験例2-6	SiN	2-アミノベンジルアルコール	I P A	5	0	—
実験例2-7	SiON	o-アミノチオフェノール	I P A	5	0	—
実験例2-8	SiON	2-アミノベンジルアルコール	I P A	5	0	—
実験例2-9	CuO	o-アミノチオフェノール	I P A	5	0	—
実験例2-10	CoO	o-アミノチオフェノール	I P A	5	0	—

[0076]

[表3]

	金属	有機物	有機物加熱温度 (°C)	圧力 (Torr)	膜厚 (nm)	表面元素組成
実験例3-1	Cu	o-アミノチオフェノール	80	1	10	N,S
実験例3-2	Cu	o-アミノチオフェノール	120	10	15	N,S
実験例3-3	Cu	2-アミノベンジルアルコール	120	1	4	N,O
実験例3-4	Cu	2-アミノベンジルアルコール	160	10	6	N,O
実験例3-5	Co	o-アミノチオフェノール	80	1	15	N,S
実験例3-6	Co	o-アミノチオフェノール	120	10	22	N,S
実験例3-7	Co	2-アミノベンジルアルコール	120	1	5	N,O
実験例3-8	Co	2-アミノベンジルアルコール	160	10	8	N,O
実験例3-9	Ru	o-アミノチオフェノール	80	1	14	N,S
実験例3-10	Ru	o-アミノチオフェノール	120	10	20	N,S
実験例3-11	Ru	2-アミノベンジルアルコール	120	1	7	N,O
実験例3-12	Ru	2-アミノベンジルアルコール	160	10	8	N,O

[0077] [表4]

	金属	有機物	有機物加熱温度 (°C)	圧力 (Torr)	膜厚 (nm)	表面元素組成
実験例4-1	Si	o-アミノチオフェノール	120	10	0	—
実験例4-2	Si	2-アミノベンジルアルコール	160	10	0	—
実験例4-3	SiO ₂	o-アミノチオフェノール	120	10	0	—
実験例4-4	SiO ₂	2-アミノベンジルアルコール	160	10	0	—
実験例4-5	SiN	o-アミノチオフェノール	120	10	0	—
実験例4-6	SiN	2-アミノベンジルアルコール	160	10	0	—
実験例4-7	SiON	o-アミノチオフェノール	120	10	0	—
実験例4-8	SiON	2-アミノベンジルアルコール	160	10	0	—
実験例4-9	CuO	o-アミノチオフェノール	120	10	0	—
実験例4-10	CoO	o-アミノチオフェノール	120	10	0	—

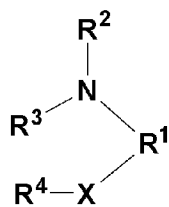
[0078] 表1～表4に示す結果より明らかなように、上記実験例において、有機物はCu、Co、Ruなどの金属上には膜を堆積したが、Si、SiO₂、SiN、SiONなどの非金属無機材料上またはCuO、CoOなどの金属酸化物上には膜を堆積しなかった。従って、金属が露出した表面領域と非金属無機材料が露出した表面領域又は金属酸化物が露出した表面領域を有する基板を用いる場合、表1～表4に示す有機物を用いることにより、金属が露出した表面領域のみに選択的に膜を堆積することができる。

[0079] なお、一般式(1)で表される有機物は、Co、Cu、Ru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Ni、Pt、Al、Ta、Ti、Hfなどの金属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] 金属を含む第一表面領域と、非金属無機材料及び／又は金属酸化物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方法。

[化1]



（１）

（一般式（１）において、Nは窒素原子であり、Xは酸素原子又は硫黄原子である。

R¹は、炭素数2～12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及びR⁴は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～10の環や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。）

[請求項2] 前記金属は、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である、請求項1に記載の方法。

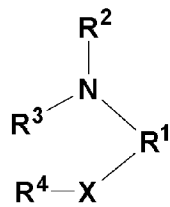
[請求項3] 前記非金属無機材料は、シリコン、シリコン酸化物、シリコン窒化物及びシリコン酸窒化物からなる群から選ばれる少なくとも一つである、請求項1又は2に記載の方法。

[請求項4] 前記金属酸化物は、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である、請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

- [請求項5] 前記一般式（１）において、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、水素原子である、請求項１～４のいずれか１項に記載の方法。
- [請求項6] 前記有機物は、 α -アミノチオフェノール、 2 -アミノベンジルアルコール、 2 -アミノエタノール、 2 -（エチルアミノ）エタノール、 2 -アミノエタントール、 3 -アミノ- 1 -プロパノール及び α -アミノフェ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１に記載の方法。
- [請求項7] 前記第二表面領域よりも前記第一表面領域に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１～６のいずれか１項に記載の方法。
- [請求項8] 前記溶液は、有機物と溶媒の合計に対して 0.1 質量％以上 10 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７に記載の方法。
- [請求項9] 前記基板に対して、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た後、前記基板を溶媒で洗浄する、請求項７又は８に記載の方法。
- [請求項10] 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が、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１～６のいずれか１項に記載の方法。
- [請求項11] 前記雰囲気の温度範囲は、 0°C 以上 200°C 以下である請求項１０に記載の方法。
- [請求項12] 前記雰囲気の圧力範囲は、 13 Pa 以上 67 kPa 以下である請求項１０又は１１に記載の方法。
- [請求項13] 前記第一表面領域上の有機物の膜の厚さ t_1 と、前記第二表面領域上の有機物の膜の厚さ t_2 との比（ t_1/t_2 ）が 5 以上である、請求項１～１２のいずれか１項に記載の方法。
- [請求項14] 金属を含む第一表面領域と、非金属無機材料及び／又は金属酸化物を

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]



（１）

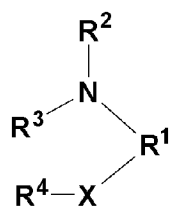
（一般式（１）においてNは窒素原子であり、Xは酸素原子又は硫黄原子である。

R^1 は炭素数2～12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、 R^2 、 R^3 、 R^4 は水素原子又は炭素数1～10の環や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。）

[請求項15]

請求項1～13のいずれか1項に記載された方法により形成された有機物の膜であって、
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]



（１）

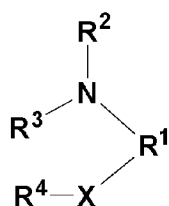
（一般式（１）においてNは窒素原子であり、Xは酸素原子又は硫黄

原子である。

R¹は炭素数2～12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は水素原子又は炭素数1～10の環や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。）

[請求項16] 請求項1～13のいずれか1項に記載された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]



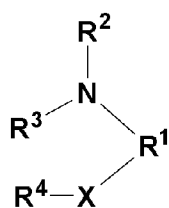
(1)

(一般式(1)においてNは窒素原子であり、Xは酸素原子又は硫黄原子である。

R¹は炭素数2～12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は水素原子又は炭素数1～10の環や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。）

[請求項17] 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]



(1)

(一般式(1)においてNは窒素原子であり、Xは酸素原子又は硫黄原子である。

R¹は炭素数2～12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は水素原子又は炭素数1～10の環や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。)

[請求項18] 前記有機物が、 α -アミノチオフェノール、2-アミノベンジルアルコール、2-アミノエタノール、2-(エチルアミノ)エタノール、2-アミノエタントチオール、3-アミノ-1-プロパノール及び α -アミノフェノ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、有機物と溶媒の合計に対して0.1質量%以上10質量%以下の前記一般式(1)で表される有機物を含む、ことを特徴とする請求項17に記載の溶液。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/026014

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C23C26/00 (2006.01) i

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. C23C26/00

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 1971-2019

Registered utility model specifications of Japan 1996-2019

Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2017-21014 A (VIBRANT HOLDINGS, LLC) 26 January 2017 & US 2014/0349888 A1 & WO 2013/119845 A1 & CA 2864080 A	1-18
A	JP 2001-189296 A (NEC CORP.) 10 July 2001 & US 2001/0006841 A1 & KR 10-2001-0085270 A	1-18

☐	Further documents are listed in the continuation of Box C.	☐	See patent family annex.
--------------------------	--	--------------------------	--------------------------

* Special categories of cited documents:	"I" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 29 August 2019 (29.08.2019)	Date of mailing of the international search report 10 September 2019 (10.09.2019)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C23C26/00(2006.01)i

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））

Int.Cl. C23C26/00

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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）

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
A	JP 2017-21014 A（ヴィブラント ホールディングス リミテッド ライアビリティ カンパニー）2017.01.26, & US 2014/0349888 A1 & WO 2013/119845 A1 & CA 2864080 A	1-18
A	JP 2001-189296 A（日本電気株式会社）2001.07.10, & US 2001/0006841 A1 & KR 10-2001-0085270 A	1-18

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矛盾するものではなく、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

29.08.2019

国際調査報告の発送日

10.09.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

坂本 薫昭

4E

9265

電話番号 03-3581-1101 内線 3425