



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202426677 A

(43)公開日：中華民國 113 (2024) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：112144095 (22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 11 月 15 日

(51)Int. Cl. : C23C16/02 (2006.01) C23C16/04 (2006.01)
C23C16/06 (2006.01) C23C16/40 (2006.01)

(30)優先權：2022/11/17 日本 2022-184298
2023/01/17 日本 2023-005431
2023/09/19 日本 2023-150969

(71)申請人：日商富士軟片股份有限公司 (日本) FUJIFILM CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：袴田旺弘 HAKAMATA, AKIHIRO (JP)；下重直也 SHIMOJU, NAOYA (JP)；佐藤
宏一 SATO, KOICHI (JP)；水谷篤史 MIZUTANI, ATSUSHI (JP)

(74)代理人：卓俊傑；鮑亞嵐；卓孟儀

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：24 項 圖式數：0 共 68 頁

(54)名稱
修飾基板的製造方法、半導體器件的製造方法

(57)摘要

本發明提供一種修飾基板的製造方法及有關上述修飾基板的製造方法之半導體器件的製造方法，該修飾基板的製造方法能夠藉由進行 ALD 處理來製造在特定的區域選擇性良好地形成有 ALD 被膜之修飾基板。本發明的修飾基板的製造方法包括：步驟 1，使基板與藥液接觸，在上述第 1 表面上形成第 1 被膜，上述基板具有由彼此不同的材料構成之第 1 表面及第 2 表面的至少 2 個表面，上述藥液包含具有鍵結或吸附於上述第 1 表面之官能基及交聯性基且分子量為 500 以下的化合物、以及溶劑；及步驟 2，對在上述步驟 1 中所獲得之基板實施原子層堆積處理，在上述第 2 表面上形成第 2 被膜。

【發明摘要】

【中文發明名稱】修飾基板的製造方法、半導體器件的製造方法

【英文發明名稱】MODIFIED SUBSTRATE MANUFACTURING METHOD,
METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE
【中文】

本發明提供一種修飾基板的製造方法及有關上述修飾基板的製造方法之半導體器件的製造方法，該修飾基板的製造方法能夠藉由進行ALD處理來製造在特定的區域選擇性良好地形成有ALD被膜之修飾基板。本發明的修飾基板的製造方法包括：步驟1，使基板與藥液接觸，在上述第1表面上形成第1被膜，上述基板具有由彼此不同的材料構成之第1表面及第2表面的至少2個表面，上述藥液包含具有鍵結或吸附於上述第1表面之官能基及交聯性基且分子量為500以下的化合物、以及溶劑；及步驟2，對在上述步驟1中所獲得之基板實施原子層堆積處理，在上述第2表面上形成第2被膜。

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】修飾基板的製造方法、半導體器件的製造方法

【英文發明名稱】MODIFIED SUBSTRATE MANUFACTURING METHOD,

METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE

【技術領域】

【0001】 本發明有關一種修飾基板的製造方法及半導體器件的製造方法。

【先前技術】

【0002】 隨著半導體器件的進一步微細化，要求形成更微細且精密的半導體元件。一直以來，在形成半導體元件時使用光微影法，但在需要圖案的位置對準等而變得無法滿足近來所要求的精度。

【0003】 現在，作為在特定的區域形成膜之技術，已知有原子層堆積法（ALD：Atomic Layer Deposition）。作為基於這種 ALD 的相關技術，在非專利文獻 1 中報告了將低分子胺基矽烷化合物作為抑制劑並吸附於基板上的二氧化矽表面之後，藉由以二甲基異丙醇鋁和水作為前驅物之原子層堆積法來形成氧化鋁層，從而在吸附有低分子胺基矽烷之區域，氧化鋁層的生長受到阻礙。

【0004】 [非專利文獻 1]Wanxing Xu, Mitchel G. N. Haeve, Paul C. Lemaire, Kashish Sharma, Dennis M. Hausmann, and Sumit Agarwal, Langmuir 2022, 38, 2, 652-660.

【0005】 另一方面，近來，對於在表面具有由不同材料構成的複數個區域（例如，包含金屬原子之金屬區域和包含絕緣體之絕緣區域）之基板，在修飾一個區域而形成膜（修飾膜）之後，進行 ALD 處理，藉此不在形成有修飾膜之區域形成基於 ALD 的被膜（ALD 被膜），而在未形成有修飾膜之區域形成 ALD 被膜從而對形成微細的圖案之方法進行研究。

本發明人等對非專利文獻 1 中記載之技術進行研究之結果，使用上述低分子胺基矽烷化合物而形成上述修飾膜之後，在想要在未形成有修飾膜之區域上形成 ALD 被膜時，在形成有修飾膜之區域上（修飾膜上）亦形成了厚的 ALD 被膜。亦即，難以在未形成修飾膜之區域選擇性良好地形成 ALD 被膜。

【發明內容】

【0006】 因此，本發明的課題為提供一種修飾基板的製造方法及有關上述修飾基板的製造方法之半導體器件的製造方法，該修飾基板的製造方法能夠藉由進行 ALD 處理來製造在特定的區域選擇性良好地形成有 ALD 被膜之修飾基板。

【0007】 本發明人為了解決上述課題進行了深入研究之結果完成了本發明。亦即，發現藉由以下結構能夠解決上述課題。

【0008】 [1] 一種修飾基板的製造方法，其包括：

步驟 1，使基板與藥液接觸，在上述第 1 表面上形成第 1 被膜，上述基板具有由彼此不同的材料構成之第 1 表面及第 2 表面的至少 2 個表面，上述藥液包含具有鍵結或吸附於上述第 1 表面之官能基及交聯性基且分子量為 500 以下的化合物、以及溶劑；及

步驟 2，對在上述步驟 1 中所獲得之基板實施原子層堆積處理，在上述第 2 表面上形成第 2 被膜。

〔2〕如〔1〕所述之修飾基板的製造方法，其中

鍵結或吸附於上述第 1 表面之官能基選自包括含氮基、膦酸基或其鹽、膦酸酯、磷酸基或其鹽、羧基或其鹽、羥基、硫醇基及水解性甲矽烷基之群組。

〔3〕如〔1〕或〔2〕所述之修飾基板的製造方法，其中

上述交聯性基為乙烯性不飽和基。

〔4〕如〔1〕至〔3〕之任一項所述之修飾基板的製造方法，其中

上述交聯性基選自包括丙烯醯基、甲基丙烯醯基、乙烯醚基、苯乙烯基、乙烯基萘基及乙烯基之群組。

〔5〕一種修飾基板的製造方法，其包括：

步驟 1，使基板與藥液接觸，在上述第 1 表面上形成第 1 被膜，上述基板具有由彼此不同的材料構成之第 1 表面及第 2 表面的至少 2 個表面，上述藥液包含具有選自包括含氮基、膦酸基或其鹽、膦酸酯、磷酸基或其鹽、羧基或其鹽、羥基、硫醇基及水解性甲矽烷基之群組中的基及交聯性基且分子量為 500 以下的化合物、以及溶劑；及

步驟 2，對上述步驟 1 中所獲得之基板實施原子層堆積處理，在上述第 2 表面上形成第 2 被膜。

〔6〕如〔5〕所述之修飾基板的製造方法，其中
上述交聯性基為乙烯性不飽和基。

〔7〕如〔5〕或〔6〕所述之修飾基板的製造方法，其中
上述交聯性基選自包括丙烯醯基、甲基丙烯醯基、乙烯醚基、苯乙烯基、
乙烯基萘基及乙烯基之群組。

〔8〕如〔1〕至〔7〕之任一項所述之修飾基板的製造方法，其中
上述第 1 表面及上述第 2 表面的至少一者為由金屬構成之金屬表面。

〔9〕如〔1〕至〔8〕之任一項所述之修飾基板的製造方法，其中
上述第 1 表面及上述第 2 表面的至少一者包含選自包括銅原子、鈷原
子、鈦原子、鋁原子、鎢原子、釷原子及鉬原子之群組中的至少 1 個金屬原
子。

〔10〕如〔1〕至〔9〕之任一項所述之修飾基板的製造方法，其中
上述第 1 表面及上述第 2 表面的至少一者包含選自包括鈦原子、鎢原
子、釷原子及鉬原子之群組中的至少 1 個金屬原子。

〔11〕如〔1〕至〔10〕之任一項所述之修飾基板的製造方法，其中
上述第 2 被膜為金屬膜或金屬氧化物膜。

〔12〕如〔1〕至〔11〕之任一項所述之修飾基板的製造方法，其中
在上述步驟 2 之後進一步包括去除上述第 1 被膜之步驟 3。

〔13〕如〔1〕至〔4〕及〔8〕至〔12〕之任一項所述之修飾基板的製
造方法，其中

上述藥液包含聚合抑制劑。

〔14〕如〔13〕所述之修飾基板的製造方法，其中

上述聚合抑制劑包含選自包括苯酚系化合物、醌系化合物、自由基系化合物、胺系化合物及磷系化合物之群組中的至少 1 種化合物。

〔15〕如〔13〕或〔14〕所述之修飾基板的製造方法，其中

上述聚合抑制劑的含量相對於上述化合物 100 質量份為 0.001~1.000 質量份。

〔16〕如〔13〕或〔14〕所述之修飾基板的製造方法，其中

上述聚合抑制劑的含量相對於上述化合物 100 質量份為 0.01 質量份以上。

〔17〕如〔5〕至〔7〕之任一項所述之修飾基板的製造方法，其中

上述藥液包含聚合抑制劑。

〔18〕如〔17〕所述之修飾基板的製造方法，其中

上述聚合抑制劑包含選自包括苯酚系化合物、醌系化合物、自由基系化合物、胺系化合物及磷系化合物之群組中的至少 1 種化合物。

〔19〕如〔17〕或〔18〕所述之修飾基板的製造方法，其中

上述聚合抑制劑的含量相對於上述化合物 100 質量份為 0.001~1.000 質量份。

〔20〕如〔17〕或〔18〕所述之修飾基板的製造方法，其中

上述聚合抑制劑的含量相對於上述化合物 100 質量份為 0.01 質量份以上。

〔21〕如〔1〕至〔20〕之任一項所述之修飾基板的製造方法，其中

上述藥液包含水。

〔22〕如〔21〕所述之修飾基板的製造方法，其中

上述水的含量相對於上述溶劑的總質量為 80 質量%以下。

〔23〕如〔1〕至〔22〕之任一項所述之修飾基板的製造方法，其中

上述藥液包含 3 種以上的上述溶劑。

〔24〕一種半導體器件的製造方法，其包括〔1〕至〔23〕之任一項所述之修飾基板的製造方法。

[發明效果]

【0009】 依本發明，能夠提供一種修飾基板的製造方法及有關上述修飾基板的製造方法之半導體器件的製造方法，該修飾基板的製造方法能夠藉由進行 ALD 處理來製造在特定的區域選擇性良好地形成基於 ALD 的被膜之修飾基板。

【實施方式】

【0010】 以下示出本說明書中的各記載的含義。

在本說明書中，使用“～”表示之數值範圍係指包含記載於“～”的前後之數值作為下限值及上限值之範圍。

本說明書中記載之化合物除非另有說明，則可以包含結構異構物、光學異構物及同位素。又，結構異構物、光學異構物及同位素可以包含單獨 1 種或 2 種以上。

在本說明書中，2 價基（例如，-COO-）的鍵結方向只要無特別說明，則在“X-Y-Z”所表示之化合物中的 Y 為-COO-之情況下，化合物可以為“X-O-CO-Z”及“X-CO-O-Z”中的任一種。

【0011】 在本說明書中，只要沒有特別指定，則具有分子量分布之化合物的分子量為重量平均分子量。

【0012】 以下，對本發明的修飾基板的製造方法進行詳細敘述。

本發明的修飾基板的製造方法的第 1 實施態樣為包括如下步驟之修飾基板的製造方法：步驟 1，使基板與藥液接觸，在上述第 1 表面上形成第 1 被膜，上述基板具有由彼此不同的材料構成之第 1 表面及第 2 表面的至少 2 個表面，上述藥液包含具有鍵結或吸附於上述第 1 表面之官能基及交聯性基且分子量為 500 以下的化合物（以下，亦稱為“特定化合物 1”。）、以及溶劑；及步驟 2，對上述步驟 1 中所獲得之基板實施原子層堆積處理，在上述第 2 表面上形成第 2 被膜。

又，本發明的修飾基板的製造方法的第 2 實施態樣為包括如下步驟之修飾基板的製造方法：步驟 1，使基板與藥液接觸，在上述第 1 表面上形成第 1 被膜，上述基板具有由彼此不同的材料構成之第 1 表面及第 2 表面的至少 2 個表面，上述藥液包含具有選自包括含氨基、磷酸基或其鹽、磷酸酯、磷酸基或其鹽、羧基或其鹽、羥基、硫醇基及水解性甲矽烷基之群組中的基（以下，亦稱為“特定基”。）及交聯性基且分子量為 500 以下的化合物（以下，亦稱為“特定化合物 2”。）、以及溶劑；及步驟 2，對上述步驟 1 中所獲得之基板實施原子層堆積處理，在上述第 2 表面上形成第 2 被膜。

【0013】 雖然本發明的修飾基板的製造方法(第 1 實施態樣及第 2 實施態樣)能夠藉由採取上述結構來解決本發明的課題之機制尚不明確，但本發明人等推測如下。

另外，藉由下述推測，可獲得效果之機制並無限制。換言之，即使在藉由下述以外的機制獲得效果之情況，亦包括在本發明的範圍內。

本發明的修飾基板的製造方法中使用之藥液(以下，亦稱為“本藥液”。)藉由包含具有鍵結或吸附於第 1 表面之官能基之特定化合物 1 或具有特定基之特定化合物 2 而鍵結或吸附於特定化合物 1 中的第 1 表面之官能基或特定化合物 2 中的特定基鍵結或吸附於第 1 表面，結果在第 1 表面容易形成第 1 被膜。第 1 被膜中包含源自特定化合物 1 或特定化合物 2 之成分。

此外，由於特定化合物 1 及特性化合物 2 具有交聯性基，因此藉由在進行步驟 1 之後的步驟 2 中的 ALD 處理中加熱基板而交聯性基之間發生反應而形成共價鍵，第 1 被膜成為硬化膜。

故，藉由在第 1 表面上均勻地形成第 1 被膜，在 ALD 處理中使交聯性基彼此成為共價鍵，從而耐熱性及撥水性優異的硬化膜形成於第 1 表面上，因此推測在 ALD 處理時，在硬化膜上變得不易形成 ALD 被膜，結果變得容易在第 2 表面上選擇性良好地形成 ALD 被膜。

以下，對本發明的修飾基板的製造方法中能夠包括之各步驟進行詳細敘述。

又，藉由進行 ALD 處理而 ALD 被膜形成於特定的區域之選擇性更加優異亦稱為“本發明的效果更加優異”。

【0014】 [修飾基板的製造方法（第 1 實施態樣）]

本發明的修飾基板的製造方法的第 1 實施態樣包含步驟 1。

步驟 1 為使基板與藥液接觸，在上述第 1 表面上形成第 1 被膜之步驟，該基板具有由彼此不同的材料構成之第 1 表面及第 2 表面的至少 2 個表面，該藥液（以下，亦稱為“藥液 1”。）包含具有鍵結或吸附於上述第 1 表面之官能基及交聯性基且分子量為 500 以下的化合物（特定化合物 1）、以及溶劑。

以下，對步驟 1 中使用之藥液 1 進行詳細敘述。

【0015】 <藥液 1>

藥液 1 包含特定化合物 1 及溶劑。

【0016】 [特定化合物 1]

如上所述，特定化合物 1 為具有鍵結或吸附於第 1 表面之官能基及交聯性基且分子量為 500 以下的化合物。

鍵結或吸附於上述第 1 表面之官能基可以與第 1 表面之間形成共價鍵、配位鍵、離子鍵、氫鍵、凡得瓦鍵及金屬鍵等任意的鍵或相互作用。

如後述，從第 1 表面包含金屬原子為較佳之觀點考慮，作為鍵結或吸附於第 1 表面之官能基，鍵結或吸附於包含金屬原子之表面之官能基為較佳。

作為鍵結或吸附於第 1 表面之官能基，例如，可以舉出含氨基、磷酸酯、磷酸基（ $-\text{PO}_4\text{H}_2$ ）或其鹽、磷酸基（ $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ）或其鹽、磺酸基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）或其鹽、羧基（ $-\text{COOH}$ ）或其鹽、羥基（ $-\text{OH}$ ）、硫醇基（ $-\text{SH}$ ）及水解性甲矽烷基。

特定化合物 1 包含含氮基、磷酸酯、磷酸基 ($-\text{PO}_4\text{H}_2$) 或其鹽、磷酸基 ($-\text{PO}_3\text{H}_2$) 或其鹽、磺酸基 ($-\text{SO}_3\text{H}$) 或其鹽、羧基 ($-\text{COOH}$) 或其鹽、羥基 ($-\text{OH}$) 或硫醇基 ($-\text{SH}$) 之情況下，在後述之態樣 A 的基板上更容易選擇性地形成第 1 被膜，包含水解性甲矽烷基之情況下，在後述之態樣 B (尤其，態樣 B3) 的基板上更容易選擇性地形成第 1 被膜。

其中，作為鍵結或吸附於第 1 表面之官能基，選自包括含氮基、磷酸基或其鹽、磷酸酯、磷酸基或其鹽、羧基或其鹽、羥基、硫醇基及水解性甲矽烷基之群組中的基為較佳，選自包括含氮基、磷酸基或其鹽、磷酸酯、羧基或其鹽、羥基、硫醇基及水解性甲矽烷基之群組中的基為更佳，選自包括含氮基、磷酸基或其鹽及磷酸酯之群組中的基為進一步較佳。

【0017】 作為含氮基，可以舉出第一級胺基 ($-\text{NH}_2$)、第二級胺基 ($-\text{NR}^{\text{T}}\text{H}$)、第三級胺基 ($-\text{NR}^{\text{T}}_2$) 及第四級銨基 ($-\text{N}^+\text{R}^{\text{T}}_3$)，第一級胺基、第二級胺基或第三級胺基為較佳，第一級胺基為更佳。

另外， R^{T} 表示碳數 1~3 的烷基，複數個 R^{T} 可以彼此不同。又，複數個 R^{T} 可以彼此鍵結而形成環。所形成之環為包含氮原子之環，例如，可以舉出吡咯啉環、哌啉環及哌啶環等。

又，含氮基可以為含氮雜芳基，含氮雜芳基可以為單環，亦可以為多環。作為含氮雜芳基，可以舉出吡啶基、三吡基、吡咯基、吡唑基、咪唑基、吡唑基、三唑基、苯并咪唑基及苯并三唑基等。

【0018】 磷酸基的鹽係指 $-\text{PO}_4^{2-}\text{Ct}^{n+}_{2n}$ 所表示之基。另外， Ct^{n+} 表示 n 價的陽離子， n 表示 1 或 2。作為 1 價的陽離子，可以舉出 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 及 NH_4^+ 等。 Ct^{n+} 表示 1 價的陽離子之情況下，其個數為 2 個。作為 2 價的陽離

子，可以舉出 Mg^{2+} 及 Ca^{2+} 等。 Ct^{n+} 表示 2 價的陽離子之情況下，其個數為 1 個。

另外，將具有磷酸基之化合物亦簡稱為“磷酸化合物”，作為官能基名稱，亦稱為“-磷酸”。

【0019】 磷酸基的鹽係指 $-\text{PO}_3^{2-}\text{Ct}^{n+}_{2/n}$ 所表示之基。 Ct^{n+} 表示 n 價的陽離子， n 表示 1 或 2。作為 1 價的陽離子及 2 價的陽離子，可以分別舉出與在上述磷酸基的鹽中所說明之陽離子相同的陽離子，其個數亦分別相同。

又，磷酸酯係指， $-\text{PO}_3\text{R}^p_2$ 所表示之基。 R^p 各自獨立地表示氫原子或有機基。但是，存在 2 個之 R^p 中的至少一者表示有機基。磷酸酯為單酯為較佳。亦即，存在 2 個之 R^p 中的一者為氫原子，另一者為有機基為較佳。

作為有機基，碳數 1~10 的脂肪族烴基為較佳，碳數 1~6 的脂肪族烴基為更佳，碳數 1~6 的烷基為進一步較佳。上述脂肪族烴基及烷基可以為直鏈狀、支鏈狀及環狀中的任一種。

另外，具有磷酸基之化合物亦稱為“磷酸化合物”。

【0020】 磺酸基的鹽表示 $-\text{SO}_3^-\text{Ct}^+$ 所表示之基。 Ct^+ 表示 1 價的陽離子，可以舉出與在上述磷酸基的鹽中所說明之 1 價的陽離子相同的陽離子。

【0021】 羧基的鹽表示 $-\text{COO}^-\text{Ct}^+$ 所表示之基。 Ct^+ 表示 1 價的陽離子，可以舉出與在上述磷酸基的鹽中所說明之 1 價的陽離子相同的陽離子。

【0022】 上述烴基可以為醇性烴基（鍵結於脂肪族烴之烴基）及酚性烴基（鍵結於芳香族烴之烴基）中的任一種，醇性烴基為較佳。

【0023】 上述水解性甲矽烷基係指，藉由具有矽原子且與水反應而轉換為能夠與第 1 表面形成鍵之基之基。作為水解性甲矽烷基，例如，可以舉出烷氧基甲矽烷基及氯代甲矽烷基（具有-Si-Cl 結構之基）。

在烷氧基甲矽烷基中，與矽原子（Si 原子）鍵結之烷氧基的數量並沒有特別限制，2 以上為較佳，3 為更佳。與上述 Si 原子鍵結之烷氧基的碳數為 1~6 為較佳，1~3 為更佳。

關於烷氧基甲矽烷基，其中，三甲氧基甲矽烷基或三乙氧基甲矽烷基為較佳。

【0024】 在氯代甲矽烷基中，與 Si 原子鍵結之氯原子的數量為 1~3 為較佳，1 為更佳。上述氯原子的數量為 1 或 2 之情況下，氯代甲矽烷基為二烷基單氯代甲矽烷基或單烷基二氯代甲矽烷基為較佳。

上述烷基可以為直鏈狀、環狀及支鏈狀中的任一種，直鏈狀為較佳。作為烷基，其中，甲基為較佳。

【0025】 特定化合物 1 所具有之鍵結或吸附於第 1 表面的官能基的數量只要為 1 以上，則並沒有特別限制，1~3 為較佳，1 為更佳。

【0026】 上述交聯性基只要能夠藉由加熱而在交聯性基之間形成鍵，則並沒有特別限制。作為交聯性基，例如，可以舉出自由基聚合性基、陽離子聚合性基及陰離子聚合性基，乙烯性不飽和基為較佳。

作為交聯性基，其中，選自包括丙烯醯基、甲基丙烯醯基、乙烯醚基、苯乙烯基、乙烯基萘基及乙烯基之群組中的基為較佳，苯乙烯基、乙烯基萘基或乙烯基為更佳。乙烯基萘基為從 2-乙烯基萘中去除 6 位的氫原子而成之基為較佳。

另外，上述乙烯基係指 $\text{CH}_2=\text{CH}$ -所表示之基，本說明書中，丙烯醯基、甲基丙烯醯基、乙烯醚基、苯乙烯基及乙烯基萘基均作為與乙烯基不同之基來處理。亦即，雖然丙烯醯基、甲基丙烯醯基、乙烯醚基、苯乙烯基及乙烯基萘基中包含 $\text{CH}_2=\text{CH}$ -所表示之結構，但作為與乙烯基不同之基來處理。

【0027】 特定化合物 1 所具有之交聯性基的數量只要為 1 以上，則並沒有特別限制，1~3 為較佳，1 為更佳。

【0028】 特定化合物 1 為具有顯示配向性之結構為較佳。顯示配向性之結構係指，在使基板與藥液 1 接觸而在第 1 表面上形成第 1 被膜時，具有使特定化合物 1 相對於第 1 表面向垂直方向配向之功能之結構。

顯示配向性之結構並沒有特別限制，例如，可以舉出可以具有醚性氧原子之 2 價的脂肪族烴基、2 價的芳香環基及將該等組合而成之基。其中，可以具有醚性氧原子之 2 價的脂肪族烴基為較佳。

【0029】 上述 2 價的脂肪族烴基可以為直鏈狀、支鏈狀及環狀中的任一種，但是直鏈狀為較佳。2 價的脂肪族烴基例如可以舉出伸烷基、伸烯基及伸炔基，伸烷基為較佳。

2 價的脂肪族烴基的碳數並沒有特別限制，從提高第 1 表面上的上述第 1 被膜的穩定性之觀點考慮，1~25 為較佳，3~20 為更佳，6~18 為進一步較佳。

【0030】 2 價的芳香環基可以為 2 價的芳香族烴基（伸芳基）及 2 價的芳香族雜環基（雜伸芳基）中的任一種，伸芳基為較佳。

2 價的芳香環基可以為單環及多環中的任一種。

2 價的芳香環基的碳數為 5~25 為較佳，6~20 為更佳，6~10 為進一步較佳。

作為伸芳基，例如，可以舉出伸苯基。

作為雜伸芳基，例如，可以舉出從吡啶中去除 2 個氫原子而得的基。

【0031】 作為特定化合物 1，其中，式(S1)所表示之化合物為較佳。

$X^1-L^1-Y^1$ 式(S1)

式(S1)中， X^1 表示選自包括含氮基、磷基或其鹽、磷酯、磷基或其鹽、羧基或其鹽、羥基、硫醇基及水解性甲矽烷基之群組中的基。

關於 X^1 所表示之各基的具體態樣及較佳態樣，鍵結或吸附於第 1 表面之官能基為如上所述。關於 X^1 所表示之各基，其中，第一級胺基為較佳。

【0032】 式(S1)中， Y^1 表示乙烯性不飽和基。

作為 Y^1 所表示之乙烯性不飽和基，選自包括丙烯醯基、甲基丙烯醯基、乙烯醚基、苯乙烯基、乙烯基萘基及乙烯基之群組中的基為較佳

【0033】 式(S1)中， L^1 表示可以具有醚性氧原子之 2 價的脂肪族烴基、2 價的芳香環基或組合該等而成之基。

上述 2 價的脂肪族烴基、2 價的芳香環基及組合該等而成之基的具體態樣及較佳態樣為如上所述。

其中，作為上述 2 價的脂肪族烴基，可以具有醚性氧原子之伸烷基為較佳，可以具有醚性氧原子之碳數 6~18 的伸烷基為更佳。

作為上述 2 價的芳香環基，伸苯基為較佳。

【0034】 特定化合物 1 的分子量只要為 500 以下，則並沒有特別限制，50~450 為較佳，100~450 為更佳，150~400 為進一步較佳。

【0035】 特定化合物 1 的含量相對於藥液 1 的總質量為 0.0001~10.0 質量%為較佳，0.001~1.0 質量%為更佳，0.01~0.5 質量%為進一步較佳。

特定化合物 1 亦可以併用 2 種以上。

併用 2 種以上的特定化合物 1 之情況下，其合計含量在上述範圍內為較佳。

【0036】 （溶劑）

藥液 1 包含溶劑。

作為溶劑，可以舉出水及有機溶劑。

作為有機溶劑，例如，可以舉出烴系溶劑、醇系溶劑、多元醇系溶劑、二醇醚系溶劑、醚系溶劑、酮系溶劑、醯胺系溶劑、含硫系溶劑及酯系溶劑。

【0037】 作為烴系溶劑，可以舉出正戊烷及正己烷等脂肪族烴系溶劑；環己烷及甲基環己烷等脂環式烴系溶劑；甲苯及二甲苯等芳香族烴系溶劑。

【0038】 作為醇系溶劑，例如，可以舉出甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇（亦稱為異丙醇（IPA）。）、2-丁醇、異丁醇、三級丁醇、異戊醇及 4-甲基-2-戊醇（亦稱為甲基異丁基甲醇（MIBC）。）等碳數 1~18 的脂肪族醇系溶劑；環己醇等碳數 3~18 的脂環式醇系溶劑；苯甲醇等芳香族醇系溶劑；二丙酮醇等酮醇系溶劑等。

醇系溶劑的碳數為 1~8 為較佳，2~7 為更佳，3~6 為進一步較佳。

【0039】 作為多元醇系溶劑，例如，可以舉出碳數 2~18 的乙二醇系溶劑。

作為乙二醇系溶劑，可以舉出乙二醇、丙二醇（1,2-丙二醇）、1,3-丙二醇、二乙二醇及二丙二醇。

【0040】 作為二醇醚系溶劑，例如，可以舉出碳數 3～19 的乙二醇單醚系溶劑。

作為乙二醇單醚系溶劑，例如，可以舉出乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單正丙醚、乙二醇單異丙醚、乙二醇單正丁醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單丁醚、三乙二醇單甲醚、三乙二醇單乙醚、三乙二醇單丁醚、1-甲氧基-2-丙醇、2-甲氧基-1-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、2-乙氧基-1-丙醇、丙二醇單甲醚、丙二醇單正丙醚、二丙二醇單甲醚、二丙二醇單乙醚、二丙二醇單正丙醚、三丙二醇單乙醚、三丙二醇單甲醚、乙二醇單苄醚及二乙二醇單苄醚。

二醇醚系溶劑的碳數為 1～8 為較佳，2～7 為更佳，3～6 為進一步較佳。

【0041】 作為酮系溶劑，例如，可以舉出丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮及環己酮。

【0042】 作為醚系溶劑，例如，可以舉出二乙醚、二異丙醚、二丁醚、第三丁基甲基醚、環己基甲基醚及四氫呋喃。

【0043】 作為醯胺系溶劑，例如，可以舉出甲醯胺、單甲基甲醯胺、二甲基甲醯胺、乙醯胺、單甲基乙醯胺、二甲基乙醯胺、單乙基乙醯胺、二乙基乙醯胺及 N-甲基吡咯啉酮。

【0044】 作為含硫系溶劑，例如，可以舉出二甲硫、二甲基亞硫及環丁硫。

【0045】 作為酯系溶劑，例如，可以舉出醋酸正丁酯、乳酸乙酯、丙二醇乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、 γ -丁內酯及 δ -戊內酯。

酯系溶劑可以為乙二醇酯系溶劑、醋酸正丁酯及乳酸乙酯等單羧酸酯系溶劑、 γ -丁內酯（GBL）及 δ -戊內酯等內酯系溶劑以及二甲基碳酸酯、二乙基碳酸酯、仲乙基碳酸酯、及仲丙基碳酸酯（碳酸丙烯酯）等碳酸酯系溶劑等。

作為乙二醇酯系溶劑，可以舉出乙二醇二乙酸酯、二乙二醇二乙酸酯、三乙二醇二乙酸酯、四乙二醇二乙酸酯、丙二醇乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、二丙二醇二乙酸酯及甲氧基丁基乙酸酯等碳數 6~22 的乙二醇二羧酸酯系溶劑以及丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）、乙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、乙二醇單丁醚乙酸酯、二乙二醇單甲醚乙酸酯、二乙二醇單丁醚乙酸酯、三乙二醇單甲醚乙酸酯、四乙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單丁醚乙酸酯、二丙二醇單甲醚乙酸酯、三丙二醇單甲醚乙酸酯、四丙二醇單甲醚乙酸酯及仲丁基乙二醇單甲醚乙酸酯等碳數 5~21 的乙二醇單醚羧酸酯系溶劑。

酯系溶劑的碳數為 3~22 為較佳，4~12 為更佳。

【0046】 作為溶劑，其中，醇系溶劑、乙二醇醚系溶劑或酯系溶劑為較佳，碳數 1~18 的脂肪族醇系溶劑、碳數 3~19 的乙二醇單醚系溶劑或碳數 4~12 的酯系溶劑為更佳，IPA、丙二醇單甲醚、乳酸乙酯、 γ -丁內酯、碳酸丙烯酯或 PGMEA 為進一步較佳。

作為上述酯系溶劑，其中，單羧酸酯系溶劑、內酯系溶劑或碳酸酯系溶劑為較佳。

【0047】 亦可以併用 2 種以上的溶劑。又，可以使用 3 種以上。亦即，藥液可以包含 3 種以上的溶劑。

在併用 2 種以上的溶劑之情況下，併用選自包括醇系溶劑、乙二醇醚系溶劑及酯系溶劑之群組中的 1 種以上的有機溶劑及水為較佳，併用 1 種或 2 種上述有機溶劑與水為更佳。

有機溶劑的較佳態樣為如上所述，但作為有機溶劑，其中，IPA、丙二醇單甲醚、乳酸乙酯、 γ -丁內酯、碳酸丙烯酯或 PGMEA 為較佳。

藥液包含水之情況下，水的含量相對於藥液所包含之溶劑的總質量為 80 質量%以下為較佳，小於 80 質量%為更佳，50 質量%以下為進一步較佳，30 質量%以下為特佳。下限並沒有特別限制，例如可以為 0 質量%。

又，將有機溶劑的含量設為 A、水的含量設為 B、A+B 設為 100 之情況下，有機溶劑與水的含量比 A/B 為 20/80~100/0 為較佳，30/70~90/10 為更佳，40/60~80/20 為進一步較佳。

【0048】 藥液中的溶劑的含量相對於藥液的總質量為 90~99.999 質量%為較佳，95~99.9 質量%為更佳，97~99.9 質量%為進一步較佳。

併用 2 種以上的溶劑之情況下，其合計含量在上述範圍內為較佳。

【0049】 （聚合抑制劑）

從提高藥液的穩定性之觀點考慮，藥液 1 包含聚合抑制劑為較佳。

作為聚合抑制劑，並沒有特別限定，只要依據特定化合物 1 所具有之交聯性基的種類來選擇公知的聚合抑制劑即可，但自由基聚合抑制劑為較佳。

【0050】 聚合抑制劑包含選自包括苯酚系化合物、醌系化合物、自由基系化合物、胺系化合物及膦系化合物之群組中的至少 1 種化合物為較佳，從聚合抑制性能的的觀點考慮，自由基系化合物為更佳。

【0051】 作為苯酚系化合物，例如，可以舉出 4-甲氧基苯酚、氫醌、2-三級丁基氫醌、4-三級丁基兒茶酚、季戊四醇四[3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、2,5-二-三級丁基-4-甲基苯酚、2,6-二-三級丁基-4-甲基苯酚、4,4'-硫代雙(3-甲基-6-第三丁基苯酚)、2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-第三丁基苯酚)、4-甲氧基萘酚、2,4-雙(辛基硫甲基)-6-甲基苯酚、對亞硝基苯酚及 α -亞硝基- β -萘酚。

作為醌系化合物，可以舉出 1,4-苯醌、1,2-苯醌及 1,4-萘醌。

作為自由基系化合物，可以舉出聚(4-甲基丙烯醯氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧基)、4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧基、2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧基、2,2-二苯基-1-三硝基苯肼基及三苯肼基。

作為胺系化合物，例如，可以舉出對伸苯基二胺、4-胺基二苯胺、N,N-二乙基羥胺、N,N'-二苯基-對伸苯基二胺、N-異丙基-N'-苯基-對伸苯基二胺、N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-對伸苯基二胺、N,N'-二-2-萘基-對伸苯基二胺、二苯胺、N-苯基- β -萘胺、4,4'-二枯基-二苯胺、4,4'-二辛基-二苯胺、啡噻、2-甲氧基啡噻、吩啞咩、N-亞硝基二苯胺、N-亞硝基苯萘胺、N-亞硝基二萘胺、對亞硝基二苯胺、N-亞硝基-N-苯基羥基胺、N-亞硝基-N-苯基羥胺鋁及銅鐵靈。作為胺系化合物而例示之各化合物可以形成金屬鹽或金屬錯合物。

作為膦系化合物，可以舉出亞磷酸(2,4-二-三級丁基苯基)。

【0052】 此外，作為聚合抑制劑，可以包含硝基苯及 4-硝基甲苯等硝基苯系化合物、以及 3,3'-硫代二丙酸雙十八烷基酯、硫代二丙酸二月桂酯、硫代二丙酸二肉荳蔻酯及硫代二丙酸丙酸二硬脂酯等硫醇醚類。

【0053】 聚合抑制劑的分子量為 1,000 以下為較佳，800 以下為更佳，500 以下為進一步較佳。上述分子量的下限並沒有特別限定，80 以上為較佳。

【0054】 聚合抑制劑的含量相對於上述特定化合物 1 的含量 100 質量份，0.0001 質量份以上為較佳，0.001 質量份以上為更佳，0.005 質量份以上為進一步較佳，0.010 質量份以上為特佳。

又，聚合抑制劑的含量相對於上述特定化合物 1 的含量 100 質量份，10.0 質量份以下為較佳，1.000 質量份以下為更佳，0.100 質量份以下為進一步較佳。

藥液 1 可以單獨包含 1 種聚合抑制劑，亦可以包含 2 種以上。在包含 2 種以上的聚合抑制劑之情況下，該等的總量在上述範圍內為較佳。

【0055】 <藥液 1 的製造方法>

上述藥液 1 的製造方法並沒有特別限制，例如，能夠藉由混合上述各成分來製造。

混合藥液中的各成分的順序或時點並沒有特別限制。例如，可以舉出藉由在加入了經純化的溶劑之混合器等攪拌機中，添加了特定化合物 1 之後充分地攪拌而製造藥液之方法。

藥液包含除了特定化合物 1 以外的其他成分之情況下，其他成分可以同時添加特定化合物 1，亦可以在不同的時點添加。

在製造藥液 1 之製造步驟中，可以進行在以下說明之步驟。

【0056】 （金屬去除步驟）

上述製造方法可以進行從上述成分和/或藥液（以下，亦稱為“被純化物”。）中去除金屬成分之金屬去除步驟。

【0057】 （過濾步驟）

上述製造方法包括為了從液體中去除異物及粗大粒子等而將液體過濾之過濾步驟為較佳。

作為過濾的方法，沒有特別限制，能夠使用公知的過濾方法。其中，使用了過濾器之過濾為較佳。

【0058】 （除電步驟）

藥液的製造方法可以進一步包括對藥液進行除電之除電步驟。

【0059】 <基板>

本發明的修飾基板的製造方法的第 1 實施態樣中所使用之基板為具有由彼此不同的材料構成之第 1 表面及第 2 表面的至少 2 個表面之基板（以下，亦簡稱為“基板”。）。

【0060】 構成第 1 表面之材料及構成第 2 表面之材料只要彼此不同，則並沒有特別限制，可以為有機材料及無機材料中的任一種，從本發明之效果更優異之觀點考慮，第 1 表面及第 2 表面的至少一者包含金屬原子為較佳，第 1 表面包含金屬原子為更佳。

另外，在本說明書中，關於硼、矽、鎗、砷、銻及碲等準金屬原子，亦設為包含於金屬原子者。

第 1 表面或第 2 表面包含金屬原子之情況下，上述金屬原子例如可以作為金屬（例如，金屬單體）或化合物中所包含之金屬原子而包含。又，金屬原子可以作為純金屬或合金中所包含之金屬原子而包含。

作為金屬原子，過渡金屬原子為較佳，選自包括銅原子、鈷原子、鈦原子、鉭原子、鎢原子、釷原子及鉬原子之群組中的至少 1 個金屬原子為較佳，選自包括鈦原子、鎢原子、釷原子及鉬原子之群組中的至少 1 個金屬原子為更佳，釷原子或鎢原子為進一步較佳。

第 1 表面包含選自包括銅原子、鈷原子、鈦原子、鉭原子、鎢原子、釷原子及鉬原子之群組中的至少 1 個金屬原子之情況下，從本發明之效果更優異之觀點考慮，特定化合物 1 作為鍵結或吸附於第 1 表面之官能基，具有選自包括含氨基、磷酸酯、磷酸基（ $-\text{PO}_4\text{H}_2$ ）或其鹽、磷基（ $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ）或其鹽、磺基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）或其鹽、羧基（ $-\text{COOH}$ ）或其鹽、羥基（ $-\text{OH}$ ）及硫醇基（ $-\text{SH}$ ）之群組中的基為較佳。

【0061】 又，作為第 1 表面及第 2 表面的較佳的另一態樣，可以舉出第 1 表面及第 2 表面中的一者為由金屬構成之金屬表面，另一者為由非金屬構成之非金屬表面之態樣（以下，亦稱為態樣 A。）。

作為金屬，可以舉出純金屬或合金。

作為非金屬，可以舉出金屬碳化物、金屬氧化物、金屬氮化物、金屬氧氮化物及有機材料。

作為純金屬及合金，由如上所述例示之較佳的金屬原子構成為較佳。

又，金屬碳化物、金屬氧化物、金屬氮化物及金屬氧氮化物為如上述那樣例示之較佳的金屬原子的金屬碳化物、金屬氧化物、金屬氮化物及金屬氧氮化物為較佳。

【0062】 作為態樣 A，其中，第 1 表面為金屬表面，第 2 表面為非金屬表面為較佳。

第 1 表面為金屬表面、第 2 表面為非金屬表面之情況下，從本發明之效果更優異之觀點考慮，特定化合物 1 作為鍵結或吸附於第 1 表面之官能基而具有選自包括含氮基、膦酸酯、磷酸基（ $-\text{PO}_4\text{H}_2$ ）、膦酸基或其鹽、磺酸基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）或其鹽、羧基（ $-\text{COOH}$ ）或其鹽、羥基（ $-\text{OH}$ ）及硫醇基（ $-\text{SH}$ ）之群組中的基為較佳。

【0063】 又，作為第 1 表面及第 2 表面的較佳態樣，可以舉出第 1 表面為由選自包括金屬（純金屬或合金）、金屬碳化物、金屬氧化物、金屬氮化物及金屬氧氮化物之群組中的材料構成之表面，第 2 表面為由與第 1 表面不同種類的材料構成且由選自包括金屬（純金屬或合金）、金屬碳化物、金屬氧化物、金屬氮化物及金屬氧氮化物之群組中的材料構成之表面之態樣（以下，亦稱為態樣 B。）。

第 1 表面及第 2 表面由不同種類的材料構成表示，在金屬、金屬碳化物、金屬氧化物、金屬氮化物及金屬氧氮化物這 5 種材料中，2 種材料作為第 1 表面及第 2 表面來選擇。

作為態樣 B，更具體而言，可以舉出第 1 表面為由金屬構成之金屬表面，第 2 表面為由金屬氧化物構成之金屬氧化物表面之態樣（以下，亦稱為態樣 B1。）。

第 1 表面為由金屬氮化物構成之金屬氮化物表面，第 2 表面為由金屬氧化物構成之金屬氧化物表面之態樣（以下，亦稱為態樣 B2。）。

及第 1 表面為由金屬氧化物構成之金屬氧化物表面，第 2 表面為由金屬構成之金屬表面之態樣（以下，亦稱為態樣 B3。）。

【0064】 在態樣 B1 之情況下，作為金屬，可以舉出銅、鈷、鈦、鋁、鎢、鈳及鉬。

作為金屬氧化物，可以舉出氧化矽、碳氧化矽（SiOC）及原矽酸四乙酯（TEOS）等。

【0065】 在態樣 B2 之情況下，作為金屬氮化物，可以舉出氮化鈦。作為金屬氧化物，可以舉出氧化矽、碳氧化矽（SiOC）及原矽酸四乙酯（TEOS）等。

【0066】 又，在態樣 B1 或態樣 B2 之情況下，從本發明之效果更優異之觀點考慮，特定化合物 1 作為鍵結或吸附於第 1 表面之官能基，具有選自包括含氮基、膦酸基（ $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ）或其鹽、膦酸酯、磷酸基（ $-\text{PO}_4\text{H}_2$ ）或其鹽、磺酸基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）或其鹽、羧基（ $-\text{COOH}$ ）或其鹽、羥基（ $-\text{OH}$ ）及硫醇基（ $-\text{SH}$ ）之群組中的基為較佳。

尤其，鍵結或吸附於第 1 表面之官能基為含氮基之情況下，由於變得容易鍵結或吸附於鎢表面、鈦表面或鋁表面，因此更容易阻礙 ALD 被膜。又，鍵結或吸附於第 1 表面之官能基為膦酸基（ $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ）或其鹽或膦酸酯之情況下，由於變得容易鍵結或吸附於銅表面或鈷表面，因此更容易阻礙 ALD 被膜。

【0067】 在態樣 B3 之情況下，作為金屬氧化物，可以舉出氧化矽、碳氧化矽（SiOC）及原矽酸四乙酯（TEOS）等。

作為金屬，可以舉出矽。

在態樣 B3 之情況下，從本發明之效果更優異之觀點考慮，特定化合物 1 作為鍵結或吸附於第 1 表面之官能基具有水解性甲矽烷基為較佳。

【0068】 [步驟 1]

本發明的修飾基板的製造方法（第 1 實施態樣）包括步驟 1。

如上所述，步驟 1 為使基板與藥液接觸，在上述第 1 表面上形成第 1 被膜之步驟，該基板（以下，亦簡稱為“基板”。）具有由彼此不同的材料構成之第 1 表面及第 2 表面的至少 2 個表面，該藥液（藥液 1）包含具有鍵結或吸附於上述第 1 表面之官能基及上述交聯性基且分子量為 500 以下的化合物（特定化合物 1）、以及溶劑。

【0069】 使基板與藥液 1 接觸之方法並沒有特別限制，例如，可以舉出在基板上塗佈或噴霧藥液 1 之方法及將基板浸漬於藥液 1 之方法。將藥液 1 塗佈於基板之方法並沒有特別限制，能夠使用公知的方法，例如，可以舉出旋塗法。又，在藥液 1 中浸漬基板時，可以使藥液 1 對流。

使基板與藥液 1 接觸時的藥液 1 的溫度並沒有特別限制，0～50℃為較佳，10～30℃為更佳。

【0070】 使基板與藥液 1 接觸，對在第 1 表面上形成第 1 被膜之基板實施沖洗處理亦較佳。藉由沖洗處理能夠從基板中去除附著於基板上的預期望的區域以外的特定化合物 1。

沖洗方法並沒有特別限制，可以舉出使沖洗液與基板接觸之方法。作為接觸方法，可以舉出與使上述藥液 1 與基板接觸之方法相同的方法。接觸時的沖洗液的溫度並沒有特別限制，0～50℃為較佳，10～30℃為更佳。

沖洗液並沒有特別限制，可以舉出藥液 1 中所包含之溶劑。可以將與藥液 1 中所包含之溶劑種類相同的溶劑用作沖洗液。

【0071】 [步驟 2]

本發明的修飾基板的製造方法（第 1 實施態樣）包括步驟 2。

如上所述，步驟 2 為對上述步驟 1 中所獲得之基板（具有上述第 1 被膜之基板）實施原子層堆積處理（ALD 處理），在上述第 2 表面上形成第 2 被膜之步驟。

由於當對步驟 1 中所獲得之基板實施 ALD 處理時，藉由第 1 被膜而第 2 被膜的形成受到阻礙，因此在未形成有第 1 被膜之區域上（第 2 表面），可獲得選擇性良好地形成有第 2 被膜之修飾基板。

在 Langmuir-Blodgett (朗謬-布洛傑) 膜或自組化單分子膜 (SAM 膜) 形成中所使用之材料通常為低分子材料，因此相較於高分子材料，對基板上的微細的區域選擇性地形成修飾膜時非常有效，另一方面，多數情況下在 ALD 處理中基板被加熱時的耐性差。

相對於此，在本發明的步驟 2 中，雖然特定化合物 1 為低分子材料，但具有交聯性基，因此在 ALD 步驟中加熱基板時，由於第 1 被膜成為硬化膜，能夠發揮充分的耐熱性，因此能夠一邊保持耐熱性一邊阻礙微細的區域的 ALD 被膜形成。

【0072】 在 ALD 處理中，將成為第 2 被膜的原料的前驅物供給到步驟 1 中所獲得之基板的表面。上述前驅物一般使用 2 種以上。

構成第 2 被膜之材料能夠藉由所供給之前驅物的種類、供給環境及氧化劑等進行控制。藉由 ALD 處理而形成之第 2 被膜並沒有特別限制，金屬膜、金屬氧化物膜或金屬氮化物膜為較佳，金屬膜或金屬氧化物膜為更佳。

【0073】 作為構成上述金屬膜之金屬，可以舉出鋁、鈦、鉻、鐵、鈷、鎳、銅、鋅、銻、鍮、銩、釧、鈹、鈾、鐳、鏷、銻、鉛、錫、鎢、鉑及銻等。

作為構成上述金屬氧化物膜的金屬氧化物，可以舉出氧化鋁、氧化鈦、氧化鋅、氧化鋯、氧化鉛及氧化鉭等。

作為構成上述金屬氮化物膜的金屬氮化物，可以舉出氮化鈦及氮化鉭等。

又，在 ALD 處理中，可以進行用於使未形成有第 1 被膜之區域的表面變質之處理。

【0074】 上述 ALD 處理並沒有特別限制，熱 ALD 法為較佳。另外，如後述那樣，作為使交聯性基彼此反應之加熱步驟，可以另外設定步驟 4。

從可以更有效地進行交聯性基彼此的反應之觀點考慮，ALD 處理中的基板加熱溫度為 100～400℃為較佳，150～400℃為更佳，200～300℃為進一步較佳。

【0075】 在步驟 2 中，第 2 表面上的第 2 被膜的厚度與形成有第 1 被膜之區域上的第 2 被膜的厚度之差（第 2 表面上的第 2 被膜的厚度-形成有第 1 被膜之區域上的第 2 被膜的厚度）為 1.0nm 以上為較佳，1.2nm 以上為更佳，1.5nm 以上為進一步較佳。

上述厚度之差的上限並沒有特別限制，例如，可以舉出 100nm 以下。

【0076】 [修飾基板的製造方法（第 2 實施態樣）]

如上所述，本發明的修飾基板的製造方法的第 2 實施態樣為包括如下步驟之修飾基板的製造方法：步驟 1，使基板與藥液接觸，在上述第 1 表面上形成第 1 被膜，上述基板具有由彼此不同的材料構成之第 1 表面及第 2 表面的至少 2 個表面，上述藥液（以下，亦稱為“藥液 2”。）包含含氨基、磷酸基（ $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ）或其鹽、磷酸酯、磷酸基或其鹽、羧基或其鹽、羥基、硫醇基及水解性甲矽烷基之群組中的基、及具有交聯性基且分子量為 500 以

下的化合物（以下，亦稱為“特定化合物 2”。）、以及溶劑；及步驟 2，對上述步驟 1 中所獲得之基板實施原子層堆積處理，在上述第 2 表面上形成第 2 被膜。

以下，對上述步驟 1 中使用之藥液 2 進行詳細敘述。

【0077】 <藥液 2>

藥液 2 包含特定化合物 2 及溶劑。

【0078】 （特定化合物 2）

如上所述，特定化合物 2 為選自包括含氨基、膦酸基（ $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ）或其鹽、膦酸酯、磷酸基或其鹽、羧基或其鹽、羥基、硫醇基及水解性甲矽烷基之群組中的基（特定基）及具有交聯性基且分子量為 500 以下的化合物。

如後述那樣，由於上述基板中的第 1 表面包含金屬原子為較佳，因此特定化合物 2 藉由具有上述特定基而在包含金屬原子之第 1 表面與特定基之間形成牢固的鍵，從而能夠獲得穩定的第 1 被膜。

特定基的具體態樣及較佳態樣與第 1 實施態樣中的鍵結或吸附於第 1 表面之官能基的具體態樣及較佳態樣相同。

作為上述特定基，其中，選自包括含氨基、膦酸基（ $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ）或其鹽、膦酸酯、磷酸基或其鹽、羧基或其鹽、羥基、硫醇基及水解性甲矽烷基之群組中的基為較佳，選自包括含氨基、膦酸基（ $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ）或其鹽、膦酸酯、羧基或其鹽、羥基、硫醇基及水解性甲矽烷基之群組中的基為更佳，選自包括含氨基、膦酸基（ $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ）或其鹽及膦酸酯之群組中的基為進一步較佳。

【0079】 特定化合物 2 具有交聯性基。特定化合物 2 中的交聯性基的具體態樣及較佳態樣與特定化合物 1 中的交聯性基的具體態樣及較佳態樣相同。

【0080】 特定化合物 2 所具有之交聯性基的數量只要為 1 以上，則並沒有特別限制，1~3 為較佳，1 為更佳。

【0081】 特定化合物 2 為具有顯示配向性之結構為較佳。顯示特定化合物 2 中的配向性之結構的具體態樣及較佳態樣與顯示特定化合物 1 中的配向性之結構的具體態樣及較佳態樣相同。

【0082】 作為特定化合物 2，其中，上述式 (S1) 所表示之化合物為較佳。

【0083】 特定化合物 2 的分子量只要為 500 以下，則並沒有特別限制，50~450 為較佳，100~450 為更佳，150~400 為進一步較佳。

【0084】 特定化合物 2 的含量相對於藥液 2 的總質量，0.0001~10.0 質量%為較佳，0.001~1.0 質量%為更佳，0.01~0.5 質量%為進一步較佳。亦可以併用 2 種以上的特定化合物 2。

併用 2 種以上的特定化合物 2 之情況下，其合計含量在上述範圍內為較佳。

【0085】 (溶劑)

藥液 2 包含溶劑。溶劑的具體態樣及較佳態樣與藥液 1 中所包含之溶劑的具體態樣及較佳態樣相同。

藥液中的溶劑的含量相對於藥液的總質量為 90~99.999 質量%為較佳，95~99.9 質量%為更佳，97~99.9 質量%為進一步較佳。

亦可以併用 2 種以上的溶劑。

併用 2 種以上的溶劑之情況下，其合計含量在上述範圍內為較佳。

【0086】 （聚合抑制劑）

從提高藥液的穩定性之觀點考慮，藥液 2 包含聚合抑制劑為較佳。聚合抑制劑的具體態樣及較佳態樣與藥液 1 中所包含之聚合抑制劑的具體態樣及較佳態樣相同。

【0087】 聚合抑制劑的含量相對於上述特定化合物 2 的含量 100 質量份，0.0001 質量份以上為較佳，0.001 質量份以上為更佳，0.005 質量份以上為進一步較佳，0.010 質量份以上為特佳。

又，聚合抑制劑的含量相對於上述特定化合物 2 的含量 100 質量份，10.0 質量份以下為較佳，1.000 質量份以下為更佳，0.100 質量份以下為進一步較佳。

藥液 2 可以單獨包含 1 種聚合抑制劑，亦可以包含 2 種以上。在包含 2 種以上的聚合抑制劑之情況下，該等的總量在上述範圍內為較佳。

【0088】 <藥液的製造方法>

上述藥液 2 的製造方法並沒有特別限制，具體態樣及較佳態樣與上述藥液 1 的製造方法相同。

【0089】 <基板>

本發明的修飾基板的製造方法的第 2 實施態樣中所使用之基板為具有由彼此不同的材料構成之第 1 表面及第 2 表面的至少 2 個表面之基板（以下，亦簡稱為“基板”。）。上述基板的具體態樣及較佳態樣與第 1 實施態樣中使用之基板的具體態樣及較佳態樣相同。

【0090】 [步驟 1]

本發明的修飾基板的製造方法（第 2 實施態樣）包括步驟 1。

如上所述，步驟 1 為使基板與藥液接觸，在上述第 1 表面上形成第 1 被膜之步驟，上述基板具有由彼此不同的材料構成之第 1 表面及第 2 表面的至少 2 個表面，上述藥液（藥液 2）包含選自包括含氮基、膦酸基（ $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ）或其鹽、膦酸酯、磷酸基或其鹽、羧基或其鹽、羥基、硫醇基及水解性甲矽烷基之群組中的基及交聯性基且分子量為 500 以下的化合物（特定化合物 2）、以及溶劑。

【0091】 使基板與藥液 2 接觸之方法並沒有特別限制，具體態樣及較佳態樣與使基板與藥液 1 接觸之方法相同。

又，使基板與藥液 2 接觸，並對在第 1 表面上形成了第 1 被膜之基板實施沖洗處理亦較佳。沖洗方法的具體態樣及較佳態樣與第 1 實施態樣中的步驟 1 中的沖洗方法的具體態樣及較佳態樣相同。

【0092】 [步驟 2]

本發明的修飾基板的製造方法（第 2 實施態樣）包括步驟 2。

如上所述，步驟 2 為對上述步驟 1 中所獲得之基板（具有上述第 1 被膜之基板）實施原子層堆積處理（ALD 處理），在上述第 2 表面上形成第 2 被膜之步驟。本發明的修飾基板的製造方法的第 2 實施態樣中的步驟 2 的具體態樣及較佳態樣與上述第 1 實施態樣中的步驟 2 的具體態樣及較佳態樣相同。

【0093】 [其他步驟]

[步驟 3]

本發明的修飾基板的製造方法（第 1 實施態樣及第 2 實施態樣）可以在步驟 2 之後包括在步驟 1 中去除在基板上形成之第 1 被膜之步驟 3。藉由在步驟 2 之後實施步驟 3 而獲得僅在第 2 表面上形成有第 2 被膜之修飾基板。

第 1 被膜的去除方法並沒有特別限制，可以舉出乾式蝕刻、濕式蝕刻及該等的組合。

作為乾式蝕刻，可以舉出對具有第 1 被膜之修飾基板的表面供給反應性離子或反應性自由基之方法。反應性離子或反應性自由基藉由電漿等來產生即可，使用包含選自包括氧、氮及氫之群組中的 1 種以上的氣體之混合氣體來產生為較佳。上述混合氣體可以包含稀有氣體。又，乾式蝕刻可以為利用了濺射現象之物理蝕刻。

濕式蝕刻時只要將蝕刻液供給至具有第 1 被膜之修飾基板的表面即可。作為蝕刻液，可以舉出包含臭氧等氧化劑之蝕刻液及包含有機溶劑之蝕刻液。作為包含有機溶劑之蝕刻液的有機溶劑，可以舉出上述藥液所具有之有機溶劑，烴系溶劑為較佳。

【0094】〔步驟 4〕

本發明的修飾基板的製造方法（第 1 實施態樣及第 2 實施態樣）可以具有加熱修飾基板之步驟 4。步驟 4 在步驟 2 之前實施為較佳。

加熱溫度並沒有特別限制，100～400℃為較佳，150～400℃為更佳，200～300℃為進一步較佳。

加熱方法並沒有特別限制，可以舉出與發熱體接觸之方法（例如，基於加熱板之加熱）及照射紅外線之方法。

【0095】 [半導體器件的製造方法]

本發明還有關包括上述修飾基板的製造方法之半導體器件的製造方法。

本發明的修飾基板的製造方法能夠用於用以製造半導體器件之任一步驟，例如，能夠用於半導體器件的製造方法中所包含之處理半導體基板之步驟。

[實施例]

【0096】 以下，基於實施例對本發明進行進一步詳細說明。

以下實施例所示之材料、使用量、比例、處理內容及處理步驟等，只要不脫離本發明的宗旨，則能夠適當地變更。故，本發明的範圍不應藉由以下所示之實施例進行限定性解釋。

【0097】 [藥液的製備方法]

以成為後段表中示出的比例之方式混合各成分來製備用於實施例及比較例之藥液。

另外，藥液的製備、填充及保管等全部是在滿足 ISO 等級為 2 以下的水平的無塵室中進行。又，在藥液的製備、填充及保管等中使用之容器是在用使用於製備之溶劑或所製備之藥液進行清洗之後使用。

【0098】 [評價 A]

按照以下步驟，準備使用後述藥液在僅由第 1 表面構成之基板上形成第 1 被膜之基板，評價了 ALD 阻礙性。

【0099】 [評價用樣品基板的製作（第 1 被膜形成方法）]

首先，作為基板，準備了在市售的矽晶圓（直徑 12 英吋）的一個表面上，藉由 CVD 法形成鎢層之 W 層晶圓、藉由 CVD 法形成鈦層之 Ru 層晶

圓、藉由 CVD 法形成氮化鈦層之 TiN 層晶圓及藉由電漿 CVD 法形成原矽酸四乙酯 ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) 層之 TEOS 層晶圓。將成膜條件調整為 W 層、Ru 層、TiN 層及 TEOS 層的厚度分別成為 20nm。

【0100】 將上述矽晶圓以及如上述那樣製膜而獲得之 W 層晶圓、Ru 層晶圓、TiN 層晶圓及 TEOS 層晶圓分別切割成 2cm 四方，用異丙醇 (IPA) 進行沖洗處理之後，向各晶圓吹送氮氣進行乾燥。

向 IPA 中浸漬基板來實施沖洗處理，以 250rpm 的條件用磁攪拌器攪拌倒入容器中之 IPA 的同時進行上述浸漬，IPA 的溫度設為 25°C，浸漬時間設為 30 秒鐘。

【0101】 將沖洗處理後的各晶圓浸漬於各藥液中。以 250rpm 的條件用磁攪拌器攪拌倒入容器中之藥液的同时將各晶圓浸漬到藥液，藥液的溫度設為 25°C，浸漬時間設為 10 分鐘。

藉由與上述相同的步驟對上述浸漬處理後的各晶圓進行基於 IPA 的沖洗處理之後，藉由氮氣進行乾燥，從而獲得了在各晶圓上形成了第 1 被膜之樣品（評價用樣品）。

【0102】 〔ALD 阻礙性〕

使用原子層堆積裝置 (SAMCO Inc. 製造之 AD-230LP)，對藉由〔評價用樣品基板的製作 (第 1 被膜形成方法)〕而獲得之樣品 (評價用樣品) 及未形成第 1 被膜時的樣品 (未處理樣品) 形成了氧化鋁層 (ALD 被膜)。使用三甲基鋁作為有機金屬原料，使用水作為氧化劑。

另外，ALD 處理溫度設為 200°C，以膜厚成為 5nm 的條件對未形成第 1 被膜時之各樣品 (未處理樣品) 進行了各樣品的 ALD 處理。

使用 X 射線螢光分析（XRF：X-ray Fluorescence）裝置（Rigaku Corporation 製造之 AZX400）測量了上述 ALD 處理後的樣品中的 ALD 被膜的膜厚。關於上述 ALD 被膜的膜厚，對樣品的 5 點進行測量，將其平均值作為膜厚。

將按照下述式(A)所獲得之值對照下述標準來評價了 ALD 阻礙量(nm)。ALD 阻礙量 (nm) 越大，越表示基於 ALD 處理的被膜難以堆積。

式(A)：ALD 阻礙量(nm)=(未處理樣品的 ALD 被膜的膜厚(5nm)) - (評價用樣品的 ALD 被膜的膜厚 (nm))

【0103】 （評價標準）

- A：ALD 阻礙量為 2.0nm 以上。
- B：ALD 阻礙量為 1.0nm 以上且小於 2.0nm。
- C：ALD 阻礙量小於 1.0nm。

【0104】 [結果]

後述之表 1 中示出使用於藥液的製備之各成分與其含量比（質量比）。表 1 中，“分子量”欄中示出特定化合物的分子量。另外，關於化合物 C-1，分子量表示重量平均分子量。

又，在後述之表 2～5 中，示出 ALD 阻礙性的評價結果。

另外，在表 2 中，示出假設作為第 1 表面使用 W 層，作為第 2 表面使用 TEOS 層時之結果。

在表 3 中，示出假設作為第 1 表面使用 Ru 層，作為第 2 表面使用 TEOS 層時之結果。

在表 4 中，示出假設作為第 1 表面使用 TiN 層，作為第 2 表面使用 TEOS 層時之結果。

在表 5 中，示出假設作為第 1 表面使用 TEOS 層，作為第 2 表面使用 Si 層時之結果。

表 2～5 中，“成膜量”欄為使用各評價用樣品而形成之 ALD 被膜的膜厚。又，“ALD 阻礙量”欄中示出按照上述式（A）求出之 ALD 阻礙量。

【0105】 表 1 中，使用於藥液的製備之各成分的結構或名稱如下所示。

【0106】 <特定化合物>

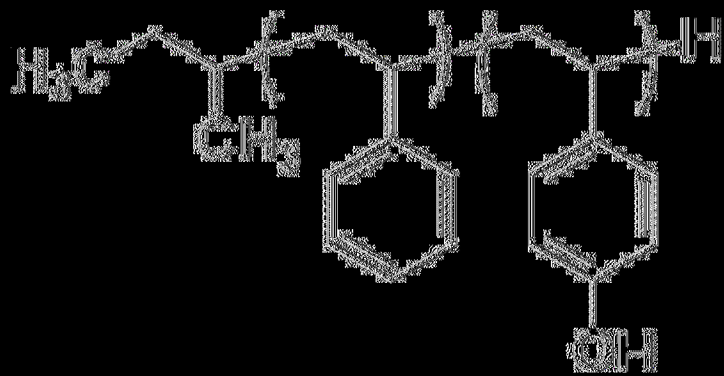
以下示出特定化合物（A-1～A-10）的結構。

另外，特定化合物為相當於特定化合物 1 或特定化合物 2 的化合物。

【0107】 [化學式 1]

按照國際公開第 2019/167704 號的[0135]段中記載之方法合成了下述結構的聚合物。所合成之下述結構的聚合物的重量平均分子量為 5200、數量平均分子量為 4900。

[0111] [化學式 3]



[0112] <溶劑>

- ・S-1：丙二醇甲醚
- ・S-2：甲基異丁基甲醇

【0113】 [表 1]

表 1		分子量	薬液																		
			X-1	X-2	X-3	X-4	X-5	X-6	X-7	X-8	X-9	X-10	X-11	X-12	X-13	X-14	X-15	X-16	X-17	R-1	R-2
特定化合物	A-1	306.3	0.1																		
	A-2	184.3		0.1																	
	A-3	352.6			0.1																
	A-4	170.3				0.1															
	A-5	186.4					0.1														
	A-6	169.3						0.1					0.001	0.5	0.1	0.1					
	A-7	233.4							0.1												
	A-8	317.5								0.1							0.05				
	A-9	373.6									0.1						0.05				
	A-10	162.3										0.1									
	A-11	205.3																0.1			
	A-12	177.1																	0.1		
	溶剤	B-1	269.5																		0.1
C-1		5200																			0.1
S-1		99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.999	99.5		49.95	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	
S-2															99.9	49.95					
合計 (wt%)			100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

【0114】 [表 2]

表 2	藥液	W 層			TEOS 層		
		成膜量 (nm)	ALD 阻礙量 (nm)	評價	成膜量 (nm)	ALD 阻礙量 (nm)	評價
實施例 1A	X-1	3.5	1.5	B	5	0	C
實施例 2A	X-2	2.6	2.4	A	5	0	C
實施例 3A	X-3	3	2	A	5	0	C
實施例 4A	X-4	3	2	A	5	0	C
實施例 5A	X-6	2	3	A	5	0	C
實施例 6A	X-7	2	3	A	5	0	C
實施例 7A	X-8	2	3	A	5	0	C
實施例 8A	X-9	2	3	A	5	0	C
實施例 9A	X-11	2.5	2.5	A	5	0	C
實施例 10A	X-12	2.5	2.5	A	5	0	C
實施例 11A	X-13	2.5	2.5	A	5	0	C
實施例 12A	X-14	2.5	2.5	A	5	0	C
實施例 13A	X-15	2.5	2.5	A	5	0	C
實施例 14A	X-16	3.5	1.5	B	5	0	C
實施例 15A	X-17	4	1	B	5	0	C
比較例 1A	R-1	5	0	C	5	0	C
比較例 2A	R-2	2.6	2.4	A	2.7	2.3	A

【0115】 [表 3]

表 3	藥液	Ru 層			TEOS 層		
		成膜量 (nm)	ALD 阻礙量 (nm)	評價	成膜量 (nm)	ALD 阻礙量 (nm)	評價
實施例 1B	X-1	3.4	1.6	B	5	0	C
實施例 2B	X-2	2.3	2.7	A	5	0	C
實施例 3B	X-3	2.5	2.5	A	5	0	C
實施例 4B	X-4	2.9	2.1	A	5	0	C
實施例 5B	X-5	2	3	A	5	0	C
實施例 6B	X-6	2	3	A	5	0	C
實施例 7B	X-7	2.1	2.9	A	5	0	C
實施例 8B	X-8	2.1	2.9	A	5	0	C
實施例 9B	X-9	2.3	2.7	A	5	0	C
實施例 10B	X-11	2.1	2.9	A	5	0	C
實施例 11B	X-12	2.1	2.9	A	5	0	C
實施例 12B	X-13	2.2	2.8	A	5	0	C
實施例 13B	X-14	2.2	2.8	A	5	0	C
實施例 14B	X-15	2.1	2.9	A	5	0	C
實施例 15B	X-16	3.4	1.6	B	5	0	C
實施例 16B	X-17	3.9	1.1	B	5	0	C
比較例 1B	R-1	5	0	C	5	0	C
比較例 2B	R-2	2.5	2.5	A	2.7	2.3	A

【0116】 [表 4]

表 4	藥液	TiN 層			TEOS 層		
		成膜量 (nm)	ALD 阻礙量 (nm)	評價	成膜量 (nm)	ALD 阻礙量 (nm)	評價
實施例 1C	X-1	3.3	1.7	B	5	0	C
實施例 2C	X-2	2.1	2.9	A	5	0	C
實施例 3C	X-3	2.5	2.5	A	5	0	C
實施例 4C	X-4	2.9	2.1	A	5	0	C
實施例 5C	X-6	2.1	2.9	A	5	0	C
實施例 6C	X-7	2.2	2.8	A	5	0	C
實施例 7C	X-8	2.2	2.8	A	5	0	C
實施例 8C	X-9	2.2	2.8	A	5	0	C
實施例 9C	X-11	2.4	2.6	A	5	0	C
實施例 10C	X-12	2	3	A	5	0	C
實施例 11C	X-13	2.1	2.9	A	5	0	C
實施例 12C	X-14	2.3	2.7	A	5	0	C
實施例 13C	X-15	2.3	2.7	A	5	0	C
實施例 14C	X-16	3.3	1.7	B	5	0	C
實施例 15C	X-17	3.9	1.1	B	5	0	C
比較例 1C	R-1	5	0	C	5	0	C
比較例 2C	R-2	2.3	2.7	A	2.7	2.3	A

【0117】 [表 5]

表 5	藥液	TEOS 層			Si 層		
		成膜量 (nm)	ALD 阻礙量 (nm)	評價	成膜量 (nm)	ALD 阻礙量 (nm)	評價
實施例 1D	X-10	2.5	2.5	A	5	0	C

【0118】 表 2 中，在使用了本發明的製造方法中使用之藥液之實施例 1A～15A 中，對 W 層晶圓的 ALD 阻礙量的評價為 A 或 B，另一方面對 TEOS 層晶圓的 ALD 阻礙量的評價為 C。藉由該結果，可知由於在 W 層上形成有第 1 被膜而在 TEOS 層未形成有第 1 被膜，因此在進行 ALD 處理時，在 W 層藉由第 1 被膜而 ALD 被膜形成受到阻礙，在 TEOS 層未受到阻礙地形成有 ALD 被膜。

故，認為在使用具有作為第 1 表面的 W 層、作為第 2 表面的 TEOS 層之基板，依據本發明的製造方法製造修飾基板時，可獲得在 TEOS 層選擇性良好地形成有 ALD 被膜之基板。

關於評價了 Ru 層和 TEOS 層之實施例 1B～16B、評價了 TiN 層和 TEOS 層之實施例 1C～15C 及評價了 TEOS 層和 Si 層之實施例 1D，亦可視為與實施例 1A～15A 相同。

對實施例評價未使用特定化合物之比較例 1A 中，W 層及 TEOS 層中的任一中，ALD 阻礙量的評價為 C。亦即，在比較例 1A 中，由於如實施例那樣的被膜未形成於 W 層上及 TEOS 層上這兩者上，因此在 W 層上及 TEOS 層上這兩者上形成 ALD 被膜。因此，在具有作為第 1 表面的 W 層、作為第 2 表面的 TEOS 層之基板，使用 R-1 的藥液來實施上述步驟 1 及 2 之情況下，在第 1 表面及第 2 表面這兩者上形成 ALD 被膜，未獲得所希望的效果。

又，在比較例 2A 中，W 層及 TEOS 層中的任意的 ALD 阻礙量的評價為 A。
亦即，在比較例 2A 中，如實施例那樣的被膜形成於 W 層上及 TEOS 層上這兩者上，在 W 層上及 TEOS 層上這兩者上不易形成 ALD 被膜。因此，在具有作為第 1 表面的 W 層、作為第 2 表面的 TEOS 層之基板，使用 R-2 的藥液來實施上述步驟 1 及 2 之情況下，在第 1 表面及第 2 表面這兩者上的 ALD 被膜的形成得到抑制，未獲得所希望的效果。

在比較例 1B～2B 及比較例 1C～2C 中，亦觀察到與上述相同的傾向。

【0119】 又，從實施例 1A～13A 的比較等中確認到在特定化合物 1 或特定化合物 2 中的交聯性基為苯乙烯基或乙烯基之情況下，本發明的效果更加優異。

從實施例 6A～8A 與實施例 14A 及 15A 的比較等中確認到在特定化合物 1 或特定化合物 2 具有碳數 6～18 的可以具有醚性氧原子之 2 價的脂肪族烴基之情況下，本發明的效果更加優異。

【0120】 又，使作為第 1 表面具有 W 層、Ru 層及 TiN 層中的至少 1 個表面，作為第 2 表面具有 TEOS 層之基板（基板 1）與表 1 中記載之各藥液接觸，然後，實施與在上述〔ALD 阻礙性〕實施之 ALD 處理相同的步驟的 ALD 處理之結果，能夠確認到具有與表 2～4 中示出之評價結果相同的傾向，並且獲得在 TEOS 層選擇性良好地形成有 ALD 被膜之基板 1。

又，使用作為第 1 表面具有 TEOS 層來代替基板 1，作為第 2 表面具有 Si 層之基板（基板 2），並且使用表 1 中記載之藥液之情況下，確認到具有與表 5

中示出之評價結果相同的傾向，可獲得在 Si 層選擇性良好地形成有 ALD 被膜之基板 2。

【0121】 [評價 B]

對於實施例 101～132，評價了 ALD 阻礙性及藥液穩定性。

【0122】 [ALD 阻礙性]

使用具有後述組成的藥液 Y-1～Y-32，對上述 W 層晶圓及 TEOS 層晶圓評價了 ALD 阻礙性。藉由與上述[ALD 阻礙性]相同的步驟評價了 ALD 阻礙性。

【0123】 [藥液穩定性的評價]

使用具有後述之組成之藥液 Y-1～Y-32，按照下述步驟評價了藥液穩定性。

在 45°C 的條件下將各藥液保管 1 個月，測量了濁度。使用 Nittoseiko Analytech Co., Ltd.製造之積分球式濁度計 PT-200 測量了濁度。

由所測量之濁度並按照下述評價標準評價了藥液穩定性。上述濁度越小，越可以視為藥液穩定性優異。

-評價標準-

A：濁度小於 0.1ppm。

B：濁度為 0.1ppm 以上。

【0124】 [結果]

以下表 6～表 9 中示出實施例 101～132 的 ALD 阻礙性及藥液穩定性的評價結果。

各實施例中使用之藥液 Y-1~Y-32 係對各特定化合物 100 質量份混合表 6 ~表 9 中示出之含量（質量份）的各聚合抑制劑之後，添加溶劑 S-1 以使固體成分濃度成為 0.1 質量%來製備的。固體成分係指，特定化合物及聚合抑制劑。

【0125】 在表 6~9 中，使用於藥液的製備之各聚合抑制劑的名稱如下所述。另外，使用於藥液的製備之各特定化合物及溶劑 S-1 的結構或名稱如在[評價 A]中所述。

【0126】 <聚合抑制劑>

- D-1：4-甲氧基苯酚
- D-2：N-亞硝基-N-苯基脛胺鋁
- D-3：聚（4-甲基丙烯醯氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧基）
- D-4：4-三級丁基兒茶酚
- D-5：1,4-苯醌
- D-6：啡噻吡
- D-7：N,N-二乙基脛胺
- D-8：4-脛基-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧基
- D-9：銅鐵靈
- D-10：2,4-雙（辛基硫甲基）-6-甲基苯酚

【0127】 表 6~9 中，在種類欄中用“/”區分之記載表示作為該物質而包含複數個化合物，在含量欄中用“/”區分之記載依次表示複數個化合物的含量。例如，實施例 128 的“聚合抑制劑”包含“D-1”及“D-5”，含量依次表示“0.01”及“0.01”質量份。

【0128】 [表 6]

表 6	實施例	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110
藥液		Y-1	Y-2	Y-3	Y-4	Y-5	Y-6	Y-7	Y-8	Y-9	Y-10
特定化合物	種類	A-1	A-2	A-3	A-4	A-6	A-7	A-8	A-9	A-11	A-12
	含量（質量份）	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
聚合抑制劑	種類	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1
	含量（質量份）	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
溶液穩定性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
W 層的評價	成膜量（nm）	3.5	2.6	3	3	2	2	2	2	2.5	2.5
	ALD 阻礙量（nm）	1.5	2.4	2	2	3	3	3	3	2.5	2.5
	評價	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A
TEOS 層的評價	成膜量（nm）	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	ALD 阻礙量（nm）	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	評價	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C

【0129】 [表 7]

表 7	實施例	111	112	113	114	115	116	117	118
藥液		Y-11	Y-12	Y-13	Y-14	Y-15	Y-16	Y-17	Y-18
特定化合物	種類	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
	含量（質量份）	100	100	100	100	100	100	100	100
聚合抑製劑	種類	D-2	D-3	D-4	D-5	D-6	D-7	D-8	D-9
	含量（質量份）	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
溶液穩定性		A	A	A	A	A	A	A	A
W 層的評價	成膜量（nm）	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
	ALD 阻礙量（nm）	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	評價	B	B	B	B	B	B	B	B
TEOS 層的評價	成膜量（nm）	5	5	5	5	5	5	5	5
	ALD 阻礙量（nm）	0	0	0	0	0	0	0	0
	評價	C	C	C	C	C	C	C	C

【0130】 [表 8]

表 8	實施例	119	120	121	122	123	124	125	126
藥液		Y-19	Y-20	Y-21	Y-22	Y-23	Y-24	Y-25	Y-26
特定化合物	種類	A-3	A-4	A-8	A-9	A-3	A-4	A-8	A-9
	含量（質量份）	100	100	100	100	100	100	100	100
聚合抑制劑	種類	D-5	D-5	D-5	D-5	D-8	D-8	D-8	D-8
	含量（質量份）	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
溶液穩定性		A	A	A	A	A	A	A	A
W 層的評價	成膜量（nm）	3	3	2	2	3	3	2	2
	ALD 阻礙量（nm）	2	2	3	3	2	2	3	3
	評價	A	A	A	A	A	A	A	A
TEOS 層的評價	成膜量（nm）	5	5	5	5	5	5	5	5
	ALD 阻礙量（nm）	0	0	0	0	0	0	0	0
	評價	C	C	C	C	C	C	C	C

【0131】 [表 9]

表 9	實施例	127	128	129	130	131	132
藥液		Y-27	Y-28	Y-29	Y-30	Y-31	Y-32
特定化合物	種類	A-1	A-3	A-4	A-8	A-1	A-1
	含量（質量份）	100	100	100	100	100	100
聚合抑製劑	種類	D-1/D-5	D-1/D-9	D-1/D-10	D-1/D-8	D-1	D-1
	含量（質量份）	0.01/0.01	0.01/0.01	0.01/0.01	0.01/0.01	0.9	0.005
溶液穩定性		A	A	A	A	A	A
W 層的評價	成膜量（nm）	3.5	3	3	2	3.5	3.5
	ALD 阻礙量（nm）	1.5	2	2	3	1.5	1.5
	評價	B	A	A	A	B	B
TEOS 層的評價	成膜量（nm）	5	5	5	5	5	5
	ALD 阻礙量（nm）	0	0	0	0	0	0
	評價	C	C	C	C	C	C

【0132】 從表 6～9 的結果中確認到實施例 101～132 的修飾基板的製造方法與實施例 1A～15A 相同地，W 層中藉由第 1 被膜而阻礙 ALD 被膜形成，在 TEOS 層中不受阻礙地形成 ALD 被膜且能夠選擇性良好地形成 ALD 被膜。

【0133】 [評價 C]

按照以下步驟，使用後述表 10～13 中記載之藥液，準備僅由第 1 表面構成之基板上形成第 1 被膜之基板，評價了 ALD 阻礙性。

【0134】 [評價用樣品基板的製作（第 1 被膜形成方法）]

首先，作為基板，準備市售的矽晶圓（直徑 12 英吋），藉由在該矽晶圓的一個表面上分別形成銅（Cu）層、鈷（Co）層、碳氧化矽（SiOC）層、鎢（W）層、鈦（Ru）層及鉬（Mo）層而分別準備了 Cu 層晶圓、Co 層晶圓、SiOC 層晶圓、W 層晶圓、Ru 層晶圓及 Mo 層晶圓（以下，包括該等而亦稱為“帶層之晶圓”。）。

另外，Cu 層及 Co 層藉由濺射法而形成，SiOC 層藉由電漿 CVD（化學氣相沉積，chemical vapor deposition）法而形成，W 層、Ru 層及 Mo 層藉由 CVD 法而形成。

成膜條件調整為各層的厚度分別成為 20nm。

接著，對上述矽晶圓及在上述步驟中準備之帶層之晶圓分別使用表 10～13 中記載之藥液製作了在各晶圓上形成了第 1 被膜之樣品。作為具體步驟，按照上述評價 A 中的〔評價用樣品基板的製作（第 1 被膜形成方法）〕中記載之步驟製作了樣品。

【0135】 [ALD 阻礙性]

對使用藉由〔評價用樣品基板的製作（第 1 被膜形成方法）〕而獲得之樣品（評價用樣品）及未形成第 1 被膜時的樣品（未處理樣品），使用原子層堆積裝置（Oxford 公司製造之 Flex-AL）形成了氮化鈦層（ALD 被膜）。作為有機金屬原料，使用 TDMAT（四（二甲胺基）鈦），作為還元劑使用了氨。

另外，ALD 處理溫度設為 300°C，以膜厚成為 5nm 的條件對未形成第 1 被膜時之各樣品（未處理樣品）進行了各樣品的 ALD 處理。

使用 X 射線螢光分析（XRF：X-ray Fluorescence）裝置（Rigaku Corporation 製造之 AZX400）測量了上述 ALD 處理後的樣品中的 ALD 被膜的膜厚。關於上述 ALD 被膜的膜厚，對樣品的 5 點進行測量，將其平均值作為膜厚。

將按照下述式(A)所獲得之值對照下述標準來評價了 ALD 阻礙量(nm)。
ALD 阻礙量 (nm) 越大，越表示基於 ALD 處理的被膜難以堆積。

式(A)：ALD 阻礙量(nm)=(未處理樣品的 ALD 被膜的膜厚(5nm))
- (評價用樣品的 ALD 被膜的膜厚 (nm))

【0136】 （評價標準）

A：ALD 阻礙量為 2.0nm 以上。

B：ALD 阻礙量為 1.0nm 以上且小於 2.0nm。

C：ALD 阻礙量小於 1.0nm。

【0137】 [結果]

後述之表 10～13 中表示使用於藥液的製備之各成分與其含量比（質量比）。另外，作為表中未記載之成分，任意藥液作為聚合抑制劑均包含 100 質量 ppm 的 4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧基。

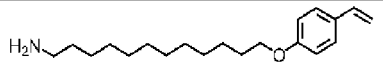
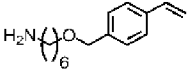
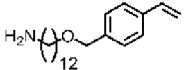
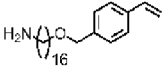
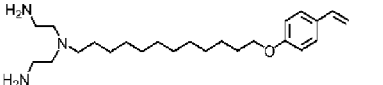
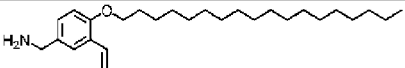
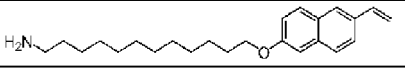
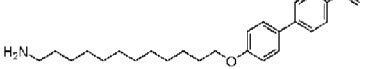
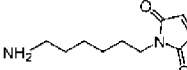
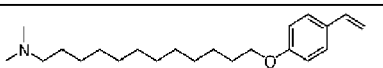
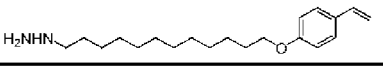
表 10～13 中，“Mw”欄中示出特定化合物的分子量。

又，在表 14～17 中示出 ALD 阻礙性的評價結果。

另外，在表 14 及表 16 中示出假設作為第 1 表面使用由 Cu 層及 Co 層中的至少一者構成之表面、作為第 2 表面使用由 SiO_x（矽晶圓）層及 SiOC 層中的至少一者構成之表面時之結果。

在表 15 及表 17 中示出假設作為第 1 表面使用由 W 層、Ru 層及 Mo 層中的至少 1 個構成之表面、作為第 2 表面使用由 SiO_x（矽晶圓）層及 SiOC 層中的至少一者構成之表面時之結果。

【0139】 [表 11]

表11	編號	結構式	Mw	yy-1	yy-2	yy-3	yy-4	yy-5	yy-6	yy-7	yy-8	yy-9	yy-10	yy-11	yy-12	yy-13	yy-14	zzzz-1
特定 化合物	y-1		303.49	0.05											0.01	0.5	0.05	
	y-2		233.36		0.05													
	y-3		317.52			0.05												
	y-4		373.63				0.05											
	y-5		389.63					0.05										
	y-6		401.68						0.05									
	y-7		353.55							0.05								
	y-8		379.59								0.05							
	y-9		196.25									0.05						
	y-10		331.54										0.05					
	y-11		318.51											0.05				
比較 化合物	zzz-1		269.52															0.05
溶劑	S-1			99.95	99.95	99.95	99.95	99.95	99.95	99.95	99.95	99.95	99.95	99.95	99.99	99.5		99.95
	S-2																99.95	
	合計			100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

[0140] [表 12]

表12	化合物名稱 或結構		例1	例11	例13	例14	例15	例16
特定 化合物	1-1		0.0000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	1-2		0.0000					
	1-3		0.0000					
比較 化合物	1-4		0.0000					
溶劑	2-1	丙二醇四甲醚 γ-丁內酯 乳酸乙酯 異丙醇 碳酸丙烯酯		0.000				
	2-2				0.000			
	2-3					0.000		
	2-4						0.000	
	2-5							0.000
	2-6	超純水		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
合計				0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

【0141】 [表 13]

表 12 (續)	化合物名稱	xx-17	xx-18	xx-19	xx-20	xx-21	xx-22	zz-2
特定 化合物	x-1	0.02			0.02	0.02	0.02	
	x-2		0.02					
	x-5			0.02				
比較 化合物	z-1							0.02
溶劑	S-1		80	80	40	40		80
	S-3	20			40		40	
	S-4							
	S-5							
	S-6					40	40	
	S-7	80	20	20	20	20	20	20
合計		100.02	100.02	100.02	100.02	100.02	100.02	100.02

【0143】 [表 15]

表 13 (續)	化合物名稱	yy-20	yy-21	yy-22	yy-23	yy-24	zzzz-2
特定 化合物	y-2	0.02		0.02	0.02	0.02	
	y-1		0.02				
比較 化合物	zzz-1						0.02
溶劑	S-1		80	40	40		80
	S-3	20		40		40	
	S-4						
	S-5						
	S-6				40	40	
	S-7	80	20	20	20	20	20
合計		100.02	100.02	100.02	100.02	100.02	100.02

【0144】 [表 16]

表 14		Cu		Co		SiOx		SiOC	
實施例	藥液	ALD 阻礙量 (nm)	評價	ALD 阻礙量 (nm)	評價	ALD 阻礙量 (nm)	評價	ALD 阻礙量 (nm)	評價
實施例 X-1	xx-1	4.5	A	4.2	A	0	C	0	C
實施例 X-2	xx-2	5	A	5	A	0	C	0	C
實施例 X-3	xx-3	3	A	2.9	A	0	C	0	C
實施例 X-4	xx-4	5	A	5	A	0	C	0	C
實施例 X-5	xx-5	5	A	5	A	0	C	0	C
實施例 X-6	xx-6	1.9	B	1.8	B	0	C	0	C
實施例 X-7	xx-7	1.7	B	1.6	B	0	C	0	C
實施例 X-8	xx-8	1.5	B	1.4	B	0	C	0	C
實施例 X-9	xx-9	5	A	5	A	0	C	0	C
實施例 X-10	xx-10	5	A	5	A	0	C	0	C
實施例 X-11	xx-11	5	A	5	A	0	C	0	C
比較例 Z-1	zz-1	0	C	0	C	0	C	0	C

【0145】 [表 17]

表 15		W		Ru		Mo		SiOx		SiOC	
實施例	藥液	ALD 阻礙量 (nm)	評價	ALD 阻礙量 (nm)	評價	ALD 阻礙量 (nm)	評價	ALD 阻礙量 (nm)	評價	ALD 阻礙量 (nm)	評價
實施例 Y-1	yy-1	5	A	5	A	5	A	0	C	0	C
實施例 Y-2	yy-2	3.5	A	3.4	A	3.3	A	0	C	0	C
實施例 Y-3	yy-3	4	A	4.1	A	4.1	A	0	C	0	C
實施例 Y-4	yy-4	4.5	A	4.3	A	4.2	A	0	C	0	C
實施例 Y-5	yy-5	4.7	A	4.2	A	4.6	A	0	C	0	C
實施例 Y-6	yy-6	3.2	A	3.7	A	3.1	A	0	C	0	C
實施例 Y-7	yy-7	5	A	5	A	5	A	0	C	0	C
實施例 Y-8	yy-8	5	A	5	A	5	A	0	C	0	C
實施例 Y-9	yy-9	1.8	B	1.3	B	1.5	B	0	C	0	C
實施例 Y-10	yy-10	1.5	B	1.1	B	1.3	B	0	C	0	C
實施例 Y-11	yy-11	1.1	B	1.1	B	1.2	B	0	C	0	C
實施例 Y-12	yy-12	5	A	5	A	5	A	0	C	0	C
實施例 Y-13	yy-13	5	A	5	A	5	A	0	C	0	C
實施例 Y-14	yy-14	5	A	5	A	5	A	0	C	0	C
比較例 ZZ-1	zzz-1	0	C	0	C	0	C	0	C	0	C

【0146】 [表 18]

表 16		Cu		Co		SiOx		SiOC	
實施例	藥液	ALD 阻礙量 (nm)	評價	ALD 阻礙量 (nm)	評價	ALD 阻礙量 (nm)	評價	ALD 阻礙量 (nm)	評價
實施例 X-12	xx-12	4.5	A	4.2	A	0	C	0	C
實施例 X-13	xx-13	5	A	5	A	0	C	0	C
實施例 X-14	xx-14	3	A	2.9	A	0	C	0	C
實施例 X-15	xx-15	3.1	A	3.5	A	0	C	0	C
實施例 X-16	xx-16	5	A	5	A	0	C	0	C
實施例 X-17	xx-17	1.4	B	1.2	B	0	C	0	C
實施例 X-18	xx-18	5	A	4.7	A	0	C	0	C
實施例 X-19	xx-19	5	A	5	A	0	C	0	C
實施例 X-20	xx-20	5	A	5	A	0	C	0	C
實施例 X-21	xx-21	5	A	5	A	0	C	0	C
實施例 X-22	xx-22	5	A	5	A	0	C	0	C
比較例 Z-2	zz-2	0	C	0	C	0	C	0	C

【0147】 [表 19]

表 17		W		Ru		Mo		SiOx		SiOC	
實施例	藥液	ALD 阻礙量 (nm)	評價	ALD 阻礙量 (nm)	評價	ALD 阻礙量 (nm)	評價	ALD 阻礙量 (nm)	評價	ALD 阻礙量 (nm)	評價
實施例 Y-15	yy-15	5	A	4.8	A	4.2	A	0	C	0	C
實施例 Y-16	yy-16	4.4	A	4.7	A	3.9	A	0	C	0	C
實施例 Y-17	yy-17	4	A	4.4	A	4.1	A	0	C	0	C
實施例 Y-18	yy-18	4.5	A	4.5	A	4	A	0	C	0	C
實施例 Y-19	yy-19	4.7	A	4.1	A	3.8	A	0	C	0	C
實施例 Y-20	yy-20	1.9	B	1.7	B	1.1	B	0	C	0	C
實施例 Y-21	yy-21	4.3	A	4	A	3.7	A	0	C	0	C
實施例 Y-22	yy-22	4.1	A	3.9	A	4.1	A	0	C	0	C
實施例 Y-23	yy-23	4	A	3.8	A	4.3	A	0	C	0	C
實施例 Y-24	yy-24	4.9	A	4.6	A	4.6	A	0	C	0	C
比較例 ZZ-2	zzzz-2	0	C	0	C	0	C	0	C	0	C

【0148】 如表所示那樣，依據本發明的修飾基板的製造方法確認到能夠藉由進行 ALD 處理來製造在特定的區域選擇性良好地形成有 ALD 被膜之修飾基板。

又，從實施例 Y-1～Y-9 的比較等中確認到特定化合物 1 或特定化合物 2 中的交聯性基為苯乙烯基、乙烯基萘基或乙烯基之情況下，本發明的效果更加優異。

從實施例 X-1～X-5 與實施例 X-6～X-8 的比較等中確認到特定化合物 1 或特定化合物 2 具有可以具有碳數 6～18 的醚性氧原子之 2 價的脂肪族烴基之情況下，本發明的效果更加優異。

從實施例 Y-1～Y-8 與實施例 Y-10～Y-11 的比較等中確認到特定化合物 1 或特定化合物 2 具有第一級胺基之情況下，本發明的效果更加優異。

從實施例 X-12～X-22 的比較或實施例 Y-15～Y-24 的比較等中確認到水的含量相對於溶劑的總質量為小於 80 質量%之情況下，本發明的效果更加優異。

【0149】 又，在上述〔ALD 阻礙性〕步驟中，藉由使用 TDMAT 來代替 PDMAT（五（二甲胺基）鉬），對各評價用樣品形成氮化鉬層而在顯示上述〔ALD 阻礙性〕的步驟中評價 ALD 阻礙量時，亦確認到獲得與表 14～17 相同的結果。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】

一種修飾基板的製造方法，其包括：

步驟 1，使基板與藥液接觸，在第 1 表面上形成第 1 被膜，前述基板具有由彼此不同的材料構成之第 1 表面及第 2 表面的至少 2 個表面，前述藥液包含具有鍵結或吸附於前述第 1 表面之官能基及交聯性基且分子量為 500 以下的化合物、以及溶劑；及

步驟 2，對在前述步驟 1 中所獲得之基板實施原子層堆積處理，在前述第 2 表面上形成第 2 被膜。

【請求項 2】

如請求項 1 所述之修飾基板的製造方法，其中

鍵結或吸附於前述第 1 表面之官能基選自包括含氮基、膦酸基或其鹽、膦酸酯、磷酸基或其鹽、羧基或其鹽、羥基、硫醇基及水解性甲矽烷基之群組。

【請求項 3】

如請求項 1 所述之修飾基板的製造方法，其中

前述交聯性基為乙烯性不飽和基。

【請求項 4】

如請求項 1 所述之修飾基板的製造方法，其中

前述交聯性基選自包括丙烯醯基、甲基丙烯醯基、乙烯醚基、苯乙烯基、乙烯基萘基及乙烯基之群組。

【請求項 5】

一種修飾基板的製造方法，其包括：

步驟 1，使基板與藥液接觸，在第 1 表面上形成第 1 被膜，前述基板具有由彼此不同的材料構成之第 1 表面及第 2 表面的至少 2 個表面，前述藥液包含具有選自包括含氨基、膦酸基或其鹽、膦酸酯、磷酸基或其鹽、羧基或其鹽、羥基、硫醇基及水解性甲矽烷基之群組中的基及交聯性基且分子量為 500 以下的化合物、以及溶劑；及

步驟 2，對在前述步驟 1 中所獲得之基板實施原子層堆積處理，在前述第 2 表面上形成第 2 被膜。

【請求項 6】

如請求項 5 所述之修飾基板的製造方法，其中
前述交聯性基為乙烯性不飽和基。

【請求項 7】

如請求項 5 所述之修飾基板的製造方法，其中
前述交聯性基選自包括丙烯醯基、甲基丙烯醯基、乙烯醚基、苯乙烯基、乙烯基萘基及乙烯基之群組。

【請求項 8】

如請求項 1 至請求項 7 之任一項所述之修飾基板的製造方法，其中
前述第 1 表面及前述第 2 表面的至少一者為由金屬構成之金屬表面。

【請求項 9】

如請求項 1 至請求項 7 之任一項所述之修飾基板的製造方法，其中

前述第 1 表面及前述第 2 表面的至少一者包含選自包括銅原子、鈷原子、鈦原子、鉭原子、鎢原子、釷原子及鉬原子之群組中的至少 1 個金屬原子。

【請求項 10】

如請求項 9 所述之修飾基板的製造方法，其中

前述第 1 表面及前述第 2 表面的至少一者包含選自包括鈦原子、鎢原子、釷原子及鉬原子之群組中的至少 1 個金屬原子。

【請求項 11】

如請求項 1 至請求項 7 之任一項所述之修飾基板的製造方法，其中
前述第 2 被膜為金屬膜或金屬氧化物膜。

【請求項 12】

如請求項 1 至請求項 7 之任一項所述之修飾基板的製造方法，其中
在前述步驟 2 之後進一步包括去除前述第 1 被膜之步驟 3。

【請求項 13】

如請求項 1 所述之修飾基板的製造方法，其中
前述藥液包含聚合抑制劑。

【請求項 14】

如請求項 13 所述之修飾基板的製造方法，其中
前述聚合抑制劑包含選自包括苯酚系化合物、醌系化合物、自由基系化合物、胺系化合物及膦系化合物之群組中的至少 1 種化合物。

【請求項 15】

如請求項 13 所述之修飾基板的製造方法，其中

前述聚合抑制劑的含量相對於前述化合物 100 質量份為 0.001~1.000 質量份。

【請求項 16】

如請求項 13 所述之修飾基板的製造方法，其中
前述聚合抑制劑的含量相對於前述化合物 100 質量份為 0.01 質量份以上。

【請求項 17】

如請求項 5 所述之修飾基板的製造方法，其中
前述藥液包含聚合抑制劑。

【請求項 18】

如請求項 17 所述之修飾基板的製造方法，其中
前述聚合抑制劑包含選自包括苯酚系化合物、醌系化合物、自由基系化合物、胺系化合物及膦系化合物之群組中的至少 1 種化合物。

【請求項 19】

如請求項 17 所述之修飾基板的製造方法，其中
前述聚合抑制劑的含量相對於前述化合物 100 質量份為 0.001~1.000 質量份。

【請求項 20】

如請求項 17 所述之修飾基板的製造方法，其中
前述聚合抑制劑的含量相對於前述化合物 100 質量份為 0.01 質量份以上。

【請求項 21】

如請求項 1 或請求項 5 所述之修飾基板的製造方法，其中
前述藥液包含水。

【請求項 22】

如請求項 21 所述之修飾基板的製造方法，其中
前述水的含量相對於前述溶劑的總質量為 80 質量%以下。

【請求項 23】

如請求項 1 或請求項 5 所述之修飾基板的製造方法，其中
前述藥液包含 3 種以上的前述溶劑。

【請求項 24】

一種半導體器件的製造方法，其包含請求項 1 至請求項 23 之任一項所
述之修飾基板的製造方法。

【發明說明書】

【中文發明名稱】修飾基板的製造方法、半導體器件的製造方法

【英文發明名稱】MODIFIED SUBSTRATE MANUFACTURING METHOD,

METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE

【技術領域】

【0001】 本發明有關一種修飾基板的製造方法及半導體器件的製造方法。

【先前技術】

【0002】 隨著半導體器件的進一步微細化，要求形成更微細且精密的半導體元件。一直以來，在形成半導體元件時使用光微影法，但在需要圖案的位置對準等而變得無法滿足近來所要求的精度。

【0003】 現在，作為在特定的區域形成膜之技術，已知有原子層堆積法（ALD：Atomic Layer Deposition）。作為基於這種 ALD 的相關技術，在非專利文獻 1 中報告了將低分子胺基矽烷化合物作為抑制劑並吸附於基板上的二氧化矽表面之後，藉由以二甲基異丙醇鋁和水作為前驅物之原子層堆積法來形成氧化鋁層，從而在吸附有低分子胺基矽烷之區域，氧化鋁層的生長受到阻礙。

【0004】 [非專利文獻 1]Wanxing Xu, Mitchel G. N. Haeve, Paul C. Lemaire, Kashish Sharma, Dennis M. Hausmann, and Sumit Agarwal, Langmuir 2022, 38, 2, 652-660.

【0005】 另一方面，近來，對於在表面具有由不同材料構成的複數個區域（例如，包含金屬原子之金屬區域和包含絕緣體之絕緣區域）之基板，在修飾一個區域而形成膜（修飾膜）之後，進行 ALD 處理，藉此不在形成有修飾膜之區域形成基於 ALD 的被膜（ALD 被膜），而在未形成有修飾膜之區域形成 ALD 被膜從而對形成微細的圖案之方法進行研究。

本發明人等對非專利文獻 1 中記載之技術進行研究之結果，使用上述低分子胺基矽烷化合物而形成上述修飾膜之後，在想要在未形成有修飾膜之區域上形成 ALD 被膜時，在形成有修飾膜之區域上（修飾膜上）亦形成了厚的 ALD 被膜。亦即，難以在未形成修飾膜之區域選擇性良好地形成 ALD 被膜。

【發明內容】

【0006】 因此，本發明的課題為提供一種修飾基板的製造方法及有關上述修飾基板的製造方法之半導體器件的製造方法，該修飾基板的製造方法能夠藉由進行 ALD 處理來製造在特定的區域選擇性良好地形成有 ALD 被膜之修飾基板。

【0007】 本發明人為了解決上述課題進行了深入研究之結果完成了本發明。亦即，發現藉由以下結構能夠解決上述課題。

【0008】 [1] 一種修飾基板的製造方法，其包括：

步驟 1，使基板與藥液接觸，在上述第 1 表面上形成第 1 被膜，上述基板具有由彼此不同的材料構成之第 1 表面及第 2 表面的至少 2 個表面，上述藥液包含具有鍵結或吸附於上述第 1 表面之官能基及交聯性基且分子量為 500 以下的化合物、以及溶劑；及

步驟 2，對在上述步驟 1 中所獲得之基板實施原子層堆積處理，在上述第 2 表面上形成第 2 被膜。

〔2〕如〔1〕所述之修飾基板的製造方法，其中

鍵結或吸附於上述第 1 表面之官能基選自包括含氮基、膦酸基或其鹽、膦酸酯、磷酸基或其鹽、羧基或其鹽、羥基、硫醇基及水解性甲矽烷基之群組。

〔3〕如〔1〕或〔2〕所述之修飾基板的製造方法，其中

上述交聯性基為乙烯性不飽和基。

〔4〕如〔1〕至〔3〕之任一項所述之修飾基板的製造方法，其中

上述交聯性基選自包括丙烯醯基、甲基丙烯醯基、乙烯醚基、苯乙烯基、乙烯基萘基及乙烯基之群組。

〔5〕一種修飾基板的製造方法，其包括：

步驟 1，使基板與藥液接觸，在上述第 1 表面上形成第 1 被膜，上述基板具有由彼此不同的材料構成之第 1 表面及第 2 表面的至少 2 個表面，上述藥液包含具有選自包括含氮基、膦酸基或其鹽、膦酸酯、磷酸基或其鹽、羧基或其鹽、羥基、硫醇基及水解性甲矽烷基之群組中的基及交聯性基且分子量為 500 以下的化合物、以及溶劑；及

步驟 2，對上述步驟 1 中所獲得之基板實施原子層堆積處理，在上述第 2 表面上形成第 2 被膜。

〔6〕如〔5〕所述之修飾基板的製造方法，其中
上述交聯性基為乙烯性不飽和基。

〔7〕如〔5〕或〔6〕所述之修飾基板的製造方法，其中
上述交聯性基選自包括丙烯醯基、甲基丙烯醯基、乙烯醚基、苯乙烯基、
乙烯基萘基及乙烯基之群組。

〔8〕如〔1〕至〔7〕之任一項所述之修飾基板的製造方法，其中
上述第 1 表面及上述第 2 表面的至少一者為由金屬構成之金屬表面。

〔9〕如〔1〕至〔8〕之任一項所述之修飾基板的製造方法，其中
上述第 1 表面及上述第 2 表面的至少一者包含選自包括銅原子、鈷原
子、鈦原子、鋁原子、鎢原子、釷原子及鉬原子之群組中的至少 1 個金屬原
子。

〔10〕如〔1〕至〔9〕之任一項所述之修飾基板的製造方法，其中
上述第 1 表面及上述第 2 表面的至少一者包含選自包括鈦原子、鎢原
子、釷原子及鉬原子之群組中的至少 1 個金屬原子。

〔11〕如〔1〕至〔10〕之任一項所述之修飾基板的製造方法，其中
上述第 2 被膜為金屬膜或金屬氧化物膜。

〔12〕如〔1〕至〔11〕之任一項所述之修飾基板的製造方法，其中
在上述步驟 2 之後進一步包括去除上述第 1 被膜之步驟 3。

〔13〕如〔1〕至〔4〕及〔8〕至〔12〕之任一項所述之修飾基板的製
造方法，其中

上述藥液包含聚合抑制劑。

〔14〕如〔13〕所述之修飾基板的製造方法，其中

上述聚合抑制劑包含選自包括苯酚系化合物、醌系化合物、自由基系化合物、胺系化合物及磷系化合物之群組中的至少 1 種化合物。

〔15〕如〔13〕或〔14〕所述之修飾基板的製造方法，其中

上述聚合抑制劑的含量相對於上述化合物 100 質量份為 0.001~1.000 質量份。

〔16〕如〔13〕或〔14〕所述之修飾基板的製造方法，其中

上述聚合抑制劑的含量相對於上述化合物 100 質量份為 0.01 質量份以上。

〔17〕如〔5〕至〔7〕之任一項所述之修飾基板的製造方法，其中

上述藥液包含聚合抑制劑。

〔18〕如〔17〕所述之修飾基板的製造方法，其中

上述聚合抑制劑包含選自包括苯酚系化合物、醌系化合物、自由基系化合物、胺系化合物及磷系化合物之群組中的至少 1 種化合物。

〔19〕如〔17〕或〔18〕所述之修飾基板的製造方法，其中

上述聚合抑制劑的含量相對於上述化合物 100 質量份為 0.001~1.000 質量份。

〔20〕如〔17〕或〔18〕所述之修飾基板的製造方法，其中

上述聚合抑制劑的含量相對於上述化合物 100 質量份為 0.01 質量份以上。

〔21〕如〔1〕至〔20〕之任一項所述之修飾基板的製造方法，其中

上述藥液包含水。

〔22〕如〔21〕所述之修飾基板的製造方法，其中

上述水的含量相對於上述溶劑的總質量為 80 質量%以下。

〔23〕如〔1〕至〔22〕之任一項所述之修飾基板的製造方法，其中

上述藥液包含 3 種以上的上述溶劑。

〔24〕一種半導體器件的製造方法，其包括〔1〕至〔23〕之任一項所述之修飾基板的製造方法。

[發明效果]

【0009】 依本發明，能夠提供一種修飾基板的製造方法及有關上述修飾基板的製造方法之半導體器件的製造方法，該修飾基板的製造方法能夠藉由進行 ALD 處理來製造在特定的區域選擇性良好地形成基於 ALD 的被膜之修飾基板。

【實施方式】

【0010】 以下示出本說明書中的各記載的含義。

在本說明書中，使用“～”表示之數值範圍係指包含記載於“～”的前後之數值作為下限值及上限值之範圍。

本說明書中記載之化合物除非另有說明，則可以包含結構異構物、光學異構物及同位素。又，結構異構物、光學異構物及同位素可以包含單獨 1 種或 2 種以上。

在本說明書中，2 價基（例如， $-\text{COO}-$ ）的鍵結方向只要無特別說明，則在“X-Y-Z”所表示之化合物中的 Y 為 $-\text{COO}-$ 之情況下，化合物可以為“X-O-CO-Z”及“X-CO-O-Z”中的任一種。

【0011】 在本說明書中，只要沒有特別指定，則具有分子量分布之化合物的分子量為重量平均分子量。

【0012】 以下，對本發明的修飾基板的製造方法進行詳細敘述。

本發明的修飾基板的製造方法的第 1 實施態樣為包括如下步驟之修飾基板的製造方法：步驟 1，使基板與藥液接觸，在上述第 1 表面上形成第 1 被膜，上述基板具有由彼此不同的材料構成之第 1 表面及第 2 表面的至少 2 個表面，上述藥液包含具有鍵結或吸附於上述第 1 表面之官能基及交聯性基且分子量為 500 以下的化合物（以下，亦稱為“特定化合物 1”。）、以及溶劑；及步驟 2，對上述步驟 1 中所獲得之基板實施原子層堆積處理，在上述第 2 表面上形成第 2 被膜。

又，本發明的修飾基板的製造方法的第 2 實施態樣為包括如下步驟之修飾基板的製造方法：步驟 1，使基板與藥液接觸，在上述第 1 表面上形成第 1 被膜，上述基板具有由彼此不同的材料構成之第 1 表面及第 2 表面的至少 2 個表面，上述藥液包含具有選自包括含氨基、磷酸基或其鹽、磷酸酯、磷酸基或其鹽、羧基或其鹽、羥基、硫醇基及水解性甲矽烷基之群組中的基（以下，亦稱為“特定基”。）及交聯性基且分子量為 500 以下的化合物（以下，亦稱為“特定化合物 2”。）、以及溶劑；及步驟 2，對上述步驟 1 中所獲得之基板實施原子層堆積處理，在上述第 2 表面上形成第 2 被膜。

【0013】 雖然本發明的修飾基板的製造方法(第 1 實施態樣及第 2 實施態樣)能夠藉由採取上述結構來解決本發明的課題之機制尚不明確,但本發明人等推測如下。

另外,藉由下述推測,可獲得效果之機制並無限制。換言之,即使在藉由下述以外的機制獲得效果之情況,亦包括在本發明的範圍內。

本發明的修飾基板的製造方法中使用之藥液(以下,亦稱為“本藥液”。)藉由包含具有鍵結或吸附於第 1 表面之官能基之特定化合物 1 或具有特定基之特定化合物 2 而鍵結或吸附於特定化合物 1 中的第 1 表面之官能基或特定化合物 2 中的特定基鍵結或吸附於第 1 表面,結果在第 1 表面容易形成第 1 被膜。第 1 被膜中包含源自特定化合物 1 或特定化合物 2 之成分。

此外,由於特定化合物 1 及特定化合物 2 具有交聯性基,因此藉由在進行步驟 1 之後的步驟 2 中的 ALD 處理中加熱基板而交聯性基之間發生反應而形成共價鍵,第 1 被膜成為硬化膜。

故,藉由在第 1 表面上均勻地形成第 1 被膜,在 ALD 處理中使交聯性基彼此成為共價鍵,從而耐熱性及撥水性優異的硬化膜形成於第 1 表面上,因此推測在 ALD 處理時,在硬化膜上變得不易形成 ALD 被膜,結果變得容易在第 2 表面上選擇性良好地形成 ALD 被膜。

以下,對本發明的修飾基板的製造方法中能夠包括之各步驟進行詳細敘述。

又,藉由進行 ALD 處理而 ALD 被膜形成於特定的區域之選擇性更加優異亦稱為“本發明的效果更加優異”。

【0014】 [修飾基板的製造方法(第 1 實施態樣)]

本發明的修飾基板的製造方法的第 1 實施態樣包含步驟 1。

步驟 1 為使基板與藥液接觸，在上述第 1 表面上形成第 1 被膜之步驟，該基板具有由彼此不同的材料構成之第 1 表面及第 2 表面的至少 2 個表面，該藥液（以下，亦稱為“藥液 1”。）包含具有鍵結或吸附於上述第 1 表面之官能基及交聯性基且分子量為 500 以下的化合物（特定化合物 1）、以及溶劑。

以下，對步驟 1 中使用之藥液 1 進行詳細敘述。

【0015】 <藥液 1>

藥液 1 包含特定化合物 1 及溶劑。

【0016】 [特定化合物 1]

如上所述，特定化合物 1 為具有鍵結或吸附於第 1 表面之官能基及交聯性基且分子量為 500 以下的化合物。

鍵結或吸附於上述第 1 表面之官能基可以與第 1 表面之間形成共價鍵、配位鍵、離子鍵、氫鍵、凡得瓦鍵及金屬鍵等任意的鍵或相互作用。

如後述，從第 1 表面包含金屬原子為較佳之觀點考慮，作為鍵結或吸附於第 1 表面之官能基，鍵結或吸附於包含金屬原子之表面之官能基為較佳。

作為鍵結或吸附於第 1 表面之官能基，例如，可以舉出含氨基、磷酸酯、磷酸基（ $-\text{PO}_4\text{H}_2$ ）或其鹽、膦酸基（ $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ）或其鹽、磺酸基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）或其鹽、羧基（ $-\text{COOH}$ ）或其鹽、羥基（ $-\text{OH}$ ）、硫醇基（ $-\text{SH}$ ）及水解性甲矽烷基。

特定化合物 1 包含含氮基、磷酸酯、磷酸基 ($-\text{PO}_4\text{H}_2$) 或其鹽、磷酸基 ($-\text{PO}_3\text{H}_2$) 或其鹽、磺酸基 ($-\text{SO}_3\text{H}$) 或其鹽、羧基 ($-\text{COOH}$) 或其鹽、羥基 ($-\text{OH}$) 或硫醇基 ($-\text{SH}$) 之情況下，在後述之態樣 A 的基板上更容易選擇性地形成第 1 被膜，包含水解性甲矽烷基之情況下，在後述之態樣 B (尤其，態樣 B3) 的基板上更容易選擇性地形成第 1 被膜。

其中，作為鍵結或吸附於第 1 表面之官能基，選自包括含氮基、磷酸基或其鹽、磷酸酯、磷酸基或其鹽、羧基或其鹽、羥基、硫醇基及水解性甲矽烷基之群組中的基為較佳，選自包括含氮基、磷酸基或其鹽、磷酸酯、羧基或其鹽、羥基、硫醇基及水解性甲矽烷基之群組中的基為更佳，選自包括含氮基、磷酸基或其鹽及磷酸酯之群組中的基為進一步較佳。

【0017】 作為含氮基，可以舉出第一級胺基 ($-\text{NH}_2$)、第二級胺基 ($-\text{NR}^{\text{T}}\text{H}$)、第三級胺基 ($-\text{NR}^{\text{T}}_2$) 及第四級銨基 ($-\text{N}^+\text{R}^{\text{T}}_3$)，第一級胺基、第二級胺基或第三級胺基為較佳，第一級胺基為更佳。

另外， R^{T} 表示碳數 1~3 的烷基，複數個 R^{T} 可以彼此不同。又，複數個 R^{T} 可以彼此鍵結而形成環。所形成之環為包含氮原子之環，例如，可以舉出吡咯啉環、哌啉環及哌啶環等。

又，含氮基可以為含氮雜芳基，含氮雜芳基可以為單環，亦可以為多環。作為含氮雜芳基，可以舉出吡啶基、三吡基、吡咯基、吡唑基、咪唑基、吡唑基、三唑基、苯并咪唑基及苯并三唑基等。

【0018】 磷酸基的鹽係指 $-\text{PO}_4^{2-}\text{Ct}^{n+}_{2n}$ 所表示之基。另外， Ct^{n+} 表示 n 價的陽離子， n 表示 1 或 2。作為 1 價的陽離子，可以舉出 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 及 NH_4^+ 等。 Ct^{n+} 表示 1 價的陽離子之情況下，其個數為 2 個。作為 2 價的陽離

子，可以舉出 Mg^{2+} 及 Ca^{2+} 等。 Ct^{n+} 表示 2 價的陽離子之情況下，其個數為 1 個。

另外，將具有磷酸基之化合物亦簡稱為“磷酸化合物”，作為官能基名稱，亦稱為“-磷酸”。

【0019】 磷酸基的鹽係指 $-\text{PO}_3^{2-}\text{Ct}^{n+}_{2/n}$ 所表示之基。 Ct^{n+} 表示 n 價的陽離子， n 表示 1 或 2。作為 1 價的陽離子及 2 價的陽離子，可以分別舉出與在上述磷酸基的鹽中所說明之陽離子相同的陽離子，其個數亦分別相同。

又，磷酸酯係指， $-\text{PO}_3\text{R}^p_2$ 所表示之基。 R^p 各自獨立地表示氫原子或有機基。但是，存在 2 個之 R^p 中的至少一者表示有機基。磷酸酯為單酯為較佳。亦即，存在 2 個之 R^p 中的一者為氫原子，另一者為有機基為較佳。

作為有機基，碳數 1~10 的脂肪族烴基為較佳，碳數 1~6 的脂肪族烴基為更佳，碳數 1~6 的烷基為進一步較佳。上述脂肪族烴基及烷基可以為直鏈狀、支鏈狀及環狀中的任一種。

另外，具有磷酸基之化合物亦稱為“磷酸化合物”。

【0020】 磺酸基的鹽表示 $-\text{SO}_3^-\text{Ct}^+$ 所表示之基。 Ct^+ 表示 1 價的陽離子，可以舉出與在上述磷酸基的鹽中所說明之 1 價的陽離子相同的陽離子。

【0021】 羧基的鹽表示 $-\text{COO}^-\text{Ct}^+$ 所表示之基。 Ct^+ 表示 1 價的陽離子，可以舉出與在上述磷酸基的鹽中所說明之 1 價的陽離子相同的陽離子。

【0022】 上述烴基可以為醇性烴基（鍵結於脂肪族烴之烴基）及酚性烴基（鍵結於芳香族烴之烴基）中的任一種，醇性烴基為較佳。

【0023】 上述水解性甲矽烷基係指，藉由具有矽原子且與水反應而轉換為能夠與第 1 表面形成鍵之基之基。作為水解性甲矽烷基，例如，可以舉出烷氧基甲矽烷基及氯代甲矽烷基（具有-Si-Cl 結構之基）。

在烷氧基甲矽烷基中，與矽原子（Si 原子）鍵結之烷氧基的數量並沒有特別限制，2 以上為較佳，3 為更佳。與上述 Si 原子鍵結之烷氧基的碳數為 1～6 為較佳，1～3 為更佳。

關於烷氧基甲矽烷基，其中，三甲氧基甲矽烷基或三乙氧基甲矽烷基為較佳。

【0024】 在氯代甲矽烷基中，與 Si 原子鍵結之氯原子的數量為 1～3 為較佳，1 為更佳。上述氯原子的數量為 1 或 2 之情況下，氯代甲矽烷基為二烷基單氯代甲矽烷基或單烷基二氯代甲矽烷基為較佳。

上述烷基可以為直鏈狀、環狀及支鏈狀中的任一種，直鏈狀為較佳。作為烷基，其中，甲基為較佳。

【0025】 特定化合物 1 所具有之鍵結或吸附於第 1 表面的官能基的數量只要為 1 以上，則並沒有特別限制，1～3 為較佳，1 為更佳。

【0026】 上述交聯性基只要能夠藉由加熱而在交聯性基之間形成鍵，則並沒有特別限制。作為交聯性基，例如，可以舉出自由基聚合性基、陽離子聚合性基及陰離子聚合性基，乙烯性不飽和基為較佳。

作為交聯性基，其中，選自包括丙烯醯基、甲基丙烯醯基、乙烯醚基、苯乙烯基、乙烯基萘基及乙烯基之群組中的基為較佳，苯乙烯基、乙烯基萘基或乙烯基為更佳。乙烯基萘基為從 2-乙烯基萘中去除 6 位的氫原子而成之基為較佳。

另外，上述乙烯基係指 $\text{CH}_2=\text{CH}$ -所表示之基，本說明書中，丙烯醯基、甲基丙烯醯基、乙烯醚基、苯乙烯基及乙烯基萘基均作為與乙烯基不同之基來處理。亦即，雖然丙烯醯基、甲基丙烯醯基、乙烯醚基、苯乙烯基及乙烯基萘基中包含 $\text{CH}_2=\text{CH}$ -所表示之結構，但作為與乙烯基不同之基來處理。

【0027】 特定化合物 1 所具有之交聯性基的數量只要為 1 以上，則並沒有特別限制，1~3 為較佳，1 為更佳。

【0028】 特定化合物 1 為具有顯示配向性之結構為較佳。顯示配向性之結構係指，在使基板與藥液 1 接觸而在第 1 表面上形成第 1 被膜時，具有使特定化合物 1 相對於第 1 表面向垂直方向配向之功能之結構。

顯示配向性之結構並沒有特別限制，例如，可以舉出可以具有醚性氧原子之 2 價的脂肪族烴基、2 價的芳香環基及將該等組合而成之基。其中，可以具有醚性氧原子之 2 價的脂肪族烴基為較佳。

【0029】 上述 2 價的脂肪族烴基可以為直鏈狀、支鏈狀及環狀中的任一種，但是直鏈狀為較佳。2 價的脂肪族烴基例如可以舉出伸烷基、伸烯基及伸炔基，伸烷基為較佳。

2 價的脂肪族烴基的碳數並沒有特別限制，從提高第 1 表面上的上述第 1 被膜的穩定性之觀點考慮，1~25 為較佳，3~20 為更佳，6~18 為進一步較佳。

【0030】 2 價的芳香環基可以為 2 價的芳香族烴基（伸芳基）及 2 價的芳香族雜環基（雜伸芳基）中的任一種，伸芳基為較佳。

2 價的芳香環基可以為單環及多環中的任一種。

2 價的芳香環基的碳數為 5~25 為較佳，6~20 為更佳，6~10 為進一步較佳。

作為伸芳基，例如，可以舉出伸苯基。

作為雜伸芳基，例如，可以舉出從吡啶中去除 2 個氫原子而得的基。

【0031】 作為特定化合物 1，其中，式(S1)所表示之化合物為較佳。

$X^1-L^1-Y^1$ 式(S1)

式(S1)中， X^1 表示選自包括含氮基、膦酸基或其鹽、膦酸酯、磷酸基或其鹽、羧基或其鹽、羥基、硫醇基及水解性甲矽烷基之群組中的基。

關於 X^1 所表示之各基的具體態樣及較佳態樣，鍵結或吸附於第 1 表面之官能基為如上所述。關於 X^1 所表示之各基，其中，第一級胺基為較佳。

【0032】 式(S1)中， Y^1 表示乙烯性不飽和基。

作為 Y^1 所表示之乙烯性不飽和基，選自包括丙烯醯基、甲基丙烯醯基、乙烯醚基、苯乙烯基、乙烯基萘基及乙烯基之群組中的基為較佳

【0033】 式(S1)中， L^1 表示可以具有醚性氧原子之 2 價的脂肪族烴基、2 價的芳香環基或組合該等而成之基。

上述 2 價的脂肪族烴基、2 價的芳香環基及組合該等而成之基的具體態樣及較佳態樣為如上所述。

其中，作為上述 2 價的脂肪族烴基，可以具有醚性氧原子之伸烷基為較佳，可以具有醚性氧原子之碳數 6~18 的伸烷基為更佳。

作為上述 2 價的芳香環基，伸苯基為較佳。

【0034】 特定化合物 1 的分子量只要為 500 以下，則並沒有特別限制，50~450 為較佳，100~450 為更佳，150~400 為進一步較佳。

【0035】 特定化合物 1 的含量相對於藥液 1 的總質量為 0.0001~10.0 質量%為較佳，0.001~1.0 質量%為更佳，0.01~0.5 質量%為進一步較佳。

特定化合物 1 亦可以併用 2 種以上。

併用 2 種以上的特定化合物 1 之情況下，其合計含量在上述範圍內為較佳。

【0036】 （溶劑）

藥液 1 包含溶劑。

作為溶劑，可以舉出水及有機溶劑。

作為有機溶劑，例如，可以舉出烴系溶劑、醇系溶劑、多元醇系溶劑、二醇醚系溶劑、醚系溶劑、酮系溶劑、醯胺系溶劑、含硫系溶劑及酯系溶劑。

【0037】 作為烴系溶劑，可以舉出正戊烷及正己烷等脂肪族烴系溶劑；環己烷及甲基環己烷等脂環式烴系溶劑；甲苯及二甲苯等芳香族烴系溶劑。

【0038】 作為醇系溶劑，例如，可以舉出甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇（亦稱為異丙醇（IPA）。）、2-丁醇、異丁醇、三級丁醇、異戊醇及 4-甲基-2-戊醇（亦稱為甲基異丁基甲醇（MIBC）。）等碳數 1~18 的脂肪族醇系溶劑；環己醇等碳數 3~18 的脂環式醇系溶劑；苯甲醇等芳香族醇系溶劑；二丙酮醇等酮醇系溶劑等。

醇系溶劑的碳數為 1~8 為較佳，2~7 為更佳，3~6 為進一步較佳。

【0039】 作為多元醇系溶劑，例如，可以舉出碳數 2~18 的乙二醇系溶劑。

作為乙二醇系溶劑，可以舉出乙二醇、丙二醇（1,2-丙二醇）、1,3-丙二醇、二乙二醇及二丙二醇。

【0040】 作為二醇醚系溶劑，例如，可以舉出碳數 3～19 的乙二醇單醚系溶劑。

作為乙二醇單醚系溶劑，例如，可以舉出乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單正丙醚、乙二醇單異丙醚、乙二醇單正丁醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單丁醚、三乙二醇單甲醚、三乙二醇單乙醚、三乙二醇單丁醚、1-甲氧基-2-丙醇、2-甲氧基-1-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、2-乙氧基-1-丙醇、丙二醇單甲醚、丙二醇單正丙醚、二丙二醇單甲醚、二丙二醇單乙醚、二丙二醇單正丙醚、三丙二醇單乙醚、三丙二醇單甲醚、乙二醇單苄醚及二乙二醇單苄醚。

二醇醚系溶劑的碳數為 1～8 為較佳，2～7 為更佳，3～6 為進一步較佳。

【0041】 作為酮系溶劑，例如，可以舉出丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮及環己酮。

【0042】 作為醚系溶劑，例如，可以舉出二乙醚、二異丙醚、二丁醚、第三丁基甲基醚、環己基甲基醚及四氫呋喃。

【0043】 作為醯胺系溶劑，例如，可以舉出甲醯胺、單甲基甲醯胺、二甲基甲醯胺、乙醯胺、單甲基乙醯胺、二甲基乙醯胺、單乙基乙醯胺、二乙基乙醯胺及 N-甲基吡咯啉酮。

【0044】 作為含硫系溶劑，例如，可以舉出二甲硫、二甲基亞硫及環丁硫。

【0045】 作為酯系溶劑，例如，可以舉出醋酸正丁酯、乳酸乙酯、丙二醇乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、 γ -丁內酯及 δ -戊內酯。

酯系溶劑可以為乙二醇酯系溶劑、醋酸正丁酯及乳酸乙酯等單羧酸酯系溶劑、 γ -丁內酯（GBL）及 δ -戊內酯等內酯系溶劑以及二甲基碳酸酯、二乙基碳酸酯、仲乙基碳酸酯、及仲丙基碳酸酯（碳酸丙烯酯）等碳酸酯系溶劑等。

作為乙二醇酯系溶劑，可以舉出乙二醇二乙酸酯、二乙二醇二乙酸酯、三乙二醇二乙酸酯、四乙二醇二乙酸酯、丙二醇乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、二丙二醇二乙酸酯及甲氧基丁基乙酸酯等碳數 6~22 的乙二醇二羧酸酯系溶劑以及丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）、乙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、乙二醇單丁醚乙酸酯、二乙二醇單甲醚乙酸酯、二乙二醇單丁醚乙酸酯、三乙二醇單甲醚乙酸酯、四乙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單丁醚乙酸酯、二丙二醇單甲醚乙酸酯、三丙二醇單甲醚乙酸酯、四丙二醇單甲醚乙酸酯及仲丁基乙二醇單甲醚乙酸酯等碳數 5~21 的乙二醇單醚羧酸酯系溶劑。

酯系溶劑的碳數為 3~22 為較佳，4~12 為更佳。

【0046】 作為溶劑，其中，醇系溶劑、乙二醇醚系溶劑或酯系溶劑為較佳，碳數 1~18 的脂肪族醇系溶劑、碳數 3~19 的乙二醇單醚系溶劑或碳數 4~12 的酯系溶劑為更佳，IPA、丙二醇單甲醚、乳酸乙酯、 γ -丁內酯、碳酸丙烯酯或 PGMEA 為進一步較佳。

作為上述酯系溶劑，其中，單羧酸酯系溶劑、內酯系溶劑或碳酸酯系溶劑為較佳。

【0047】 亦可以併用 2 種以上的溶劑。又，可以使用 3 種以上。亦即，藥液可以包含 3 種以上的溶劑。

在併用 2 種以上的溶劑之情況下，併用選自包括醇系溶劑、乙二醇醚系溶劑及酯系溶劑之群組中的 1 種以上的有機溶劑及水為較佳，併用 1 種或 2 種上述有機溶劑與水為更佳。

有機溶劑的較佳態樣為如上所述，但作為有機溶劑，其中，IPA、丙二醇單甲醚、乳酸乙酯、 γ -丁內酯、碳酸丙烯酯或 PGMEA 為較佳。

藥液包含水之情況下，水的含量相對於藥液所包含之溶劑的總質量為 80 質量%以下為較佳，小於 80 質量%為更佳，50 質量%以下為進一步較佳，30 質量%以下為特佳。下限並沒有特別限制，例如可以為 0 質量%。

又，將有機溶劑的含量設為 A、水的含量設為 B、A+B 設為 100 之情況下，有機溶劑與水的含量比 A/B 為 20/80~100/0 為較佳，30/70~90/10 為更佳，40/60~80/20 為進一步較佳。

【0048】 藥液中的溶劑的含量相對於藥液的總質量為 90~99.999 質量%為較佳，95~99.9 質量%為更佳，97~99.9 質量%為進一步較佳。

併用 2 種以上的溶劑之情況下，其合計含量在上述範圍內為較佳。

【0049】 （聚合抑制劑）

從提高藥液的穩定性之觀點考慮，藥液 1 包含聚合抑制劑為較佳。

作為聚合抑制劑，並沒有特別限定，只要依據特定化合物 1 所具有之交聯性基的種類來選擇公知的聚合抑制劑即可，但自由基聚合抑制劑為較佳。

【0050】 聚合抑制劑包含選自包括苯酚系化合物、醌系化合物、自由基系化合物、胺系化合物及膦系化合物之群組中的至少 1 種化合物為較佳，從聚合抑制性能的的觀點考慮，自由基系化合物為更佳。

【0051】 作為苯酚系化合物，例如，可以舉出 4-甲氧基苯酚、氫醌、2-三級丁基氫醌、4-三級丁基兒茶酚、季戊四醇四[3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、2,5-二-三級丁基-4-甲基苯酚、2,6-二-三級丁基-4-甲基苯酚、4,4'-硫代雙(3-甲基-6-第三丁基苯酚)、2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-第三丁基苯酚)、4-甲氧基萘酚、2,4-雙(辛基硫甲基)-6-甲基苯酚、對亞硝基苯酚及 α -亞硝基- β -萘酚。

作為醌系化合物，可以舉出 1,4-苯醌、1,2-苯醌及 1,4-萘醌。

作為自由基系化合物，可以舉出聚(4-甲基丙烯醯氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧基)、4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧基、2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧基、2,2-二苯基-1-三硝基苯肼基及三苯肼基。

作為胺系化合物，例如，可以舉出對伸苯基二胺、4-胺基二苯胺、N,N-二乙基羥胺、N,N'-二苯基-對伸苯基二胺、N-異丙基-N'-苯基-對伸苯基二胺、N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-對伸苯基二胺、N,N'-二-2-萘基-對伸苯基二胺、二苯胺、N-苯基- β -萘胺、4,4'-二枯基-二苯胺、4,4'-二辛基-二苯胺、啡噻、2-甲氧基啡噻、吩啞咩、N-亞硝基二苯胺、N-亞硝基苯萘胺、N-亞硝基二萘胺、對亞硝基二苯胺、N-亞硝基-N-苯基羥基胺、N-亞硝基-N-苯基羥胺鋁及銅鐵靈。作為胺系化合物而例示之各化合物可以形成金屬鹽或金屬錯合物。

作為膦系化合物，可以舉出亞磷酸(2,4-二-三級丁基苯基)。

【0052】 此外，作為聚合抑制劑，可以包含硝基苯及 4-硝基甲苯等硝基苯系化合物、以及 3,3'-硫代二丙酸雙十八烷基酯、硫代二丙酸二月桂酯、硫代二丙酸二肉荳蔻酯及硫代二丙酸丙酸二硬脂酯等硫醇醚類。

【0053】 聚合抑制劑的分子量為 1,000 以下為較佳，800 以下為更佳，500 以下為進一步較佳。上述分子量的下限並沒有特別限定，80 以上為較佳。

【0054】 聚合抑制劑的含量相對於上述特定化合物 1 的含量 100 質量份，0.0001 質量份以上為較佳，0.001 質量份以上為更佳，0.005 質量份以上為進一步較佳，0.010 質量份以上為特佳。

又，聚合抑制劑的含量相對於上述特定化合物 1 的含量 100 質量份，10.0 質量份以下為較佳，1.000 質量份以下為更佳，0.100 質量份以下為進一步較佳。

藥液 1 可以單獨包含 1 種聚合抑制劑，亦可以包含 2 種以上。在包含 2 種以上的聚合抑制劑之情況下，該等的總量在上述範圍內為較佳。

【0055】 <藥液 1 的製造方法>

上述藥液 1 的製造方法並沒有特別限制，例如，能夠藉由混合上述各成分來製造。

混合藥液中的各成分的順序或時點並沒有特別限制。例如，可以舉出藉由在加入了經純化的溶劑之混合器等攪拌機中，添加了特定化合物 1 之後充分地攪拌而製造藥液之方法。

藥液包含除了特定化合物 1 以外的其他成分之情況下，其他成分可以同時添加特定化合物 1，亦可以在不同的時點添加。

在製造藥液 1 之製造步驟中，可以進行在以下說明之步驟。

【0056】 （金屬去除步驟）

上述製造方法可以進行從上述成分和/或藥液（以下，亦稱為“被純化物”。）中去除金屬成分之金屬去除步驟。

【0057】 （過濾步驟）

上述製造方法包括為了從液體中去除異物及粗大粒子等而將液體過濾之過濾步驟為較佳。

作為過濾的方法，沒有特別限制，能夠使用公知的過濾方法。其中，使用了過濾器之過濾為較佳。

【0058】 （除電步驟）

藥液的製造方法可以進一步包括對藥液進行除電之除電步驟。

【0059】 <基板>

本發明的修飾基板的製造方法的第 1 實施態樣中所使用之基板為具有由彼此不同的材料構成之第 1 表面及第 2 表面的至少 2 個表面之基板（以下，亦簡稱為“基板”。）。

【0060】 構成第 1 表面之材料及構成第 2 表面之材料只要彼此不同，則並沒有特別限制，可以為有機材料及無機材料中的任一種，從本發明之效果更優異之觀點考慮，第 1 表面及第 2 表面的至少一者包含金屬原子為較佳，第 1 表面包含金屬原子為更佳。

另外，在本說明書中，關於硼、矽、鎗、砷、銻及碲等準金屬原子，亦設為包含於金屬原子者。

第 1 表面或第 2 表面包含金屬原子之情況下，上述金屬原子例如可以作為金屬（例如，金屬單體）或化合物中所包含之金屬原子而包含。又，金屬原子可以作為純金屬或合金中所包含之金屬原子而包含。

作為金屬原子，過渡金屬原子為較佳，選自包括銅原子、鈷原子、鈦原子、鉭原子、鎢原子、釷原子及鉬原子之群組中的至少 1 個金屬原子為較佳，選自包括鈦原子、鎢原子、釷原子及鉬原子之群組中的至少 1 個金屬原子為更佳，釷原子或鎢原子為進一步較佳。

第 1 表面包含選自包括銅原子、鈷原子、鈦原子、鉭原子、鎢原子、釷原子及鉬原子之群組中的至少 1 個金屬原子之情況下，從本發明之效果更優異之觀點考慮，特定化合物 1 作為鍵結或吸附於第 1 表面之官能基，具有選自包括含氨基、磷酸酯、磷酸基（ $-\text{PO}_4\text{H}_2$ ）或其鹽、磷基（ $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ）或其鹽、磺基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）或其鹽、羧基（ $-\text{COOH}$ ）或其鹽、羥基（ $-\text{OH}$ ）及硫醇基（ $-\text{SH}$ ）之群組中的基為較佳。

【0061】 又，作為第 1 表面及第 2 表面的較佳的另一態樣，可以舉出第 1 表面及第 2 表面中的一者為由金屬構成之金屬表面，另一者為由非金屬構成之非金屬表面之態樣（以下，亦稱為態樣 A。）。

作為金屬，可以舉出純金屬或合金。

作為非金屬，可以舉出金屬碳化物、金屬氧化物、金屬氮化物、金屬氧氮化物及有機材料。

作為純金屬及合金，由如上所述例示之較佳的金屬原子構成為較佳。

又，金屬碳化物、金屬氧化物、金屬氮化物及金屬氧氮化物為如上述那樣例示之較佳的金屬原子的金屬碳化物、金屬氧化物、金屬氮化物及金屬氧氮化物為較佳。

【0062】 作為態樣 A，其中，第 1 表面為金屬表面，第 2 表面為非金屬表面為較佳。

第 1 表面為金屬表面、第 2 表面為非金屬表面之情況下，從本發明之效果更優異之觀點考慮，特定化合物 1 作為鍵結或吸附於第 1 表面之官能基而具有選自包括含氮基、膦酸酯、磷酸基（ $-\text{PO}_4\text{H}_2$ ）、膦酸基或其鹽、磺酸基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）或其鹽、羧基（ $-\text{COOH}$ ）或其鹽、羥基（ $-\text{OH}$ ）及硫醇基（ $-\text{SH}$ ）之群組中的基為較佳。

【0063】 又，作為第 1 表面及第 2 表面的較佳態樣，可以舉出第 1 表面為由選自包括金屬（純金屬或合金）、金屬碳化物、金屬氧化物、金屬氮化物及金屬氧氮化物之群組中的材料構成之表面，第 2 表面為由與第 1 表面不同種類的材料構成且由選自包括金屬（純金屬或合金）、金屬碳化物、金屬氧化物、金屬氮化物及金屬氧氮化物之群組中的材料構成之表面之態樣（以下，亦稱為態樣 B。）。

第 1 表面及第 2 表面由不同種類的材料構成表示，在金屬、金屬碳化物、金屬氧化物、金屬氮化物及金屬氧氮化物這 5 種材料中，2 種材料作為第 1 表面及第 2 表面來選擇。

作為態樣 B，更具體而言，可以舉出第 1 表面為由金屬構成之金屬表面，第 2 表面為由金屬氧化物構成之金屬氧化物表面之態樣（以下，亦稱為態樣 B1。）。

第 1 表面為由金屬氮化物構成之金屬氮化物表面，第 2 表面為由金屬氧化物構成之金屬氧化物表面之態樣（以下，亦稱為態樣 B2。）。

及第 1 表面為由金屬氧化物構成之金屬氧化物表面，第 2 表面為由金屬構成之金屬表面之態樣（以下，亦稱為態樣 B3。）。

【0064】 在態樣 B1 之情況下，作為金屬，可以舉出銅、鈷、鈦、鋁、鎢、鈮及鉬。

作為金屬氧化物，可以舉出氧化矽、碳氧化矽（SiOC）及原矽酸四乙酯（TEOS）等。

【0065】 在態樣 B2 之情況下，作為金屬氮化物，可以舉出氮化鈦。作為金屬氧化物，可以舉出氧化矽、碳氧化矽（SiOC）及原矽酸四乙酯（TEOS）等。

【0066】 又，在態樣 B1 或態樣 B2 之情況下，從本發明之效果更優異之觀點考慮，特定化合物 1 作為鍵結或吸附於第 1 表面之官能基，具有選自包括含氮基、膦酸基（ $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ）或其鹽、膦酸酯、磷酸基（ $-\text{PO}_4\text{H}_2$ ）或其鹽、磺酸基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）或其鹽、羧基（ $-\text{COOH}$ ）或其鹽、羥基（ $-\text{OH}$ ）及硫醇基（ $-\text{SH}$ ）之群組中的基為較佳。

尤其，鍵結或吸附於第 1 表面之官能基為含氮基之情況下，由於變得容易鍵結或吸附於鎢表面、鈦表面或鋁表面，因此更容易阻礙 ALD 被膜。又，鍵結或吸附於第 1 表面之官能基為膦酸基（ $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ）或其鹽或膦酸酯之情況下，由於變得容易鍵結或吸附於銅表面或鈷表面，因此更容易阻礙 ALD 被膜。

【0067】 在態樣 B3 之情況下，作為金屬氧化物，可以舉出氧化矽、碳氧化矽（SiOC）及原矽酸四乙酯（TEOS）等。

作為金屬，可以舉出矽。

在態樣 B3 之情況下，從本發明之效果更優異之觀點考慮，特定化合物 1 作為鍵結或吸附於第 1 表面之官能基具有水解性甲矽烷基為較佳。

【0068】 [步驟 1]

本發明的修飾基板的製造方法（第 1 實施態樣）包括步驟 1。

如上所述，步驟 1 為使基板與藥液接觸，在上述第 1 表面上形成第 1 被膜之步驟，該基板（以下，亦簡稱為“基板”。）具有由彼此不同的材料構成之第 1 表面及第 2 表面的至少 2 個表面，該藥液（藥液 1）包含具有鍵結或吸附於上述第 1 表面之官能基及上述交聯性基且分子量為 500 以下的化合物（特定化合物 1）、以及溶劑。

【0069】 使基板與藥液 1 接觸之方法並沒有特別限制，例如，可以舉出在基板上塗佈或噴霧藥液 1 之方法及將基板浸漬於藥液 1 之方法。將藥液 1 塗佈於基板之方法並沒有特別限制，能夠使用公知的方法，例如，可以舉出旋塗法。又，在藥液 1 中浸漬基板時，可以使藥液 1 對流。

使基板與藥液 1 接觸時的藥液 1 的溫度並沒有特別限制，0～50℃為較佳，10～30℃為更佳。

【0070】 使基板與藥液 1 接觸，對在第 1 表面上形成第 1 被膜之基板實施沖洗處理亦較佳。藉由沖洗處理能夠從基板中去除附著於基板上的預期望的區域以外的特定化合物 1。

沖洗方法並沒有特別限制，可以舉出使沖洗液與基板接觸之方法。作為接觸方法，可以舉出與使上述藥液 1 與基板接觸之方法相同的方法。接觸時的沖洗液的溫度並沒有特別限制，0～50℃為較佳，10～30℃為更佳。

沖洗液並沒有特別限制，可以舉出藥液 1 中所包含之溶劑。可以將與藥液 1 中所包含之溶劑種類相同的溶劑用作沖洗液。

【0071】 [步驟 2]

本發明的修飾基板的製造方法（第 1 實施態樣）包括步驟 2。

如上所述，步驟 2 為對上述步驟 1 中所獲得之基板（具有上述第 1 被膜之基板）實施原子層堆積處理（ALD 處理），在上述第 2 表面上形成第 2 被膜之步驟。

由於當對步驟 1 中所獲得之基板實施 ALD 處理時，藉由第 1 被膜而第 2 被膜的形成受到阻礙，因此在未形成有第 1 被膜之區域上（第 2 表面），可獲得選擇性良好地形成有第 2 被膜之修飾基板。

在 Langmuir-Blodgett (朗謬-布洛傑) 膜或自組化單分子膜 (SAM 膜) 形成中所使用之材料通常為低分子材料，因此相較於高分子材料，對基板上的微細的區域選擇性地形成修飾膜時非常有效，另一方面，多數情況下在 ALD 處理中基板被加熱時的耐性差。

相對於此，在本發明的步驟 2 中，雖然特定化合物 1 為低分子材料，但具有交聯性基，因此在 ALD 步驟中加熱基板時，由於第 1 被膜成為硬化膜，能夠發揮充分的耐熱性，因此能夠一邊保持耐熱性一邊阻礙微細的區域的 ALD 被膜形成。

【0072】 在 ALD 處理中，將成為第 2 被膜的原料的前驅物供給到步驟 1 中所獲得之基板的表面。上述前驅物一般使用 2 種以上。

構成第 2 被膜之材料能夠藉由所供給之前驅物的種類、供給環境及氧化劑等進行控制。藉由 ALD 處理而形成之第 2 被膜並沒有特別限制，金屬膜、金屬氧化物膜或金屬氮化物膜為較佳，金屬膜或金屬氧化物膜為更佳。

【0073】 作為構成上述金屬膜之金屬，可以舉出鋁、鈦、鉻、鐵、鈷、鎳、銅、鋅、銻、鉛、錫、銀、鎢、鉬、釩、鈮、鈹、鈾、鈿、鐳、釷、鈾、鉕及鉚等。

作為構成上述金屬氧化物膜的金屬氧化物，可以舉出氧化鋁、氧化鈦、氧化鋅、氧化鋇、氧化鈣及氧化鋇等。

作為構成上述金屬氮化物膜的金屬氮化物，可以舉出氮化鈦及氮化鋇等。

又，在 ALD 處理中，可以進行用於使未形成有第 1 被膜之區域的表面變質之處理。

【0074】 上述 ALD 處理並沒有特別限制，熱 ALD 法為較佳。另外，如後述那樣，作為使交聯性基彼此反應之加熱步驟，可以另外設定步驟 4。

從可以更有效地進行交聯性基彼此的反應之觀點考慮，ALD 處理中的基板加熱溫度為 100～400°C 為較佳，150～400°C 為更佳，200～300°C 為進一步較佳。

【0075】 在步驟 2 中，第 2 表面上的第 2 被膜的厚度與形成有第 1 被膜之區域上的第 2 被膜的厚度之差（第 2 表面上的第 2 被膜的厚度-形成有第 1 被膜之區域上的第 2 被膜的厚度）為 1.0nm 以上為較佳，1.2nm 以上為更佳，1.5nm 以上為進一步較佳。

上述厚度之差的上限並沒有特別限制，例如，可以舉出 100nm 以下。

【0076】 [修飾基板的製造方法（第 2 實施態樣）]

如上所述，本發明的修飾基板的製造方法的第 2 實施態樣為包括如下步驟之修飾基板的製造方法：步驟 1，使基板與藥液接觸，在上述第 1 表面上形成第 1 被膜，上述基板具有由彼此不同的材料構成之第 1 表面及第 2 表面的至少 2 個表面，上述藥液（以下，亦稱為“藥液 2”。）包含含氨基、磷酸基（ $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ）或其鹽、磷酸酯、磷酸基或其鹽、羧基或其鹽、羥基、硫醇基及水解性甲矽烷基之群組中的基、及具有交聯性基且分子量為 500 以

下的化合物（以下，亦稱為“特定化合物 2”。）、以及溶劑；及步驟 2，對上述步驟 1 中所獲得之基板實施原子層堆積處理，在上述第 2 表面上形成第 2 被膜。

以下，對上述步驟 1 中使用之藥液 2 進行詳細敘述。

【0077】 <藥液 2>

藥液 2 包含特定化合物 2 及溶劑。

【0078】 （特定化合物 2）

如上所述，特定化合物 2 為選自包括含氨基、膦酸基（ $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ）或其鹽、膦酸酯、磷酸基或其鹽、羧基或其鹽、羥基、硫醇基及水解性甲矽烷基之群組中的基（特定基）及具有交聯性基且分子量為 500 以下的化合物。

如後述那樣，由於上述基板中的第 1 表面包含金屬原子為較佳，因此特定化合物 2 藉由具有上述特定基而在包含金屬原子之第 1 表面與特定基之間形成牢固的鍵，從而能夠獲得穩定的第 1 被膜。

特定基的具體態樣及較佳態樣與第 1 實施態樣中的鍵結或吸附於第 1 表面之官能基的具體態樣及較佳態樣相同。

作為上述特定基，其中，選自包括含氨基、膦酸基（ $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ）或其鹽、膦酸酯、磷酸基或其鹽、羧基或其鹽、羥基、硫醇基及水解性甲矽烷基之群組中的基為較佳，選自包括含氨基、膦酸基（ $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ）或其鹽、膦酸酯、羧基或其鹽、羥基、硫醇基及水解性甲矽烷基之群組中的基為更佳，選自包括含氨基、膦酸基（ $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ）或其鹽及膦酸酯之群組中的基為進一步較佳。

【0079】 特定化合物 2 具有交聯性基。特定化合物 2 中的交聯性基的具體態樣及較佳態樣與特定化合物 1 中的交聯性基的具體態樣及較佳態樣相同。

【0080】 特定化合物 2 所具有之交聯性基的數量只要為 1 以上，則並沒有特別限制，1~3 為較佳，1 為更佳。

【0081】 特定化合物 2 為具有顯示配向性之結構為較佳。顯示特定化合物 2 中的配向性之結構的具體態樣及較佳態樣與顯示特定化合物 1 中的配向性之結構的具體態樣及較佳態樣相同。

【0082】 作為特定化合物 2，其中，上述式 (S1) 所表示之化合物為較佳。

【0083】 特定化合物 2 的分子量只要為 500 以下，則並沒有特別限制，50~450 為較佳，100~450 為更佳，150~400 為進一步較佳。

【0084】 特定化合物 2 的含量相對於藥液 2 的總質量，0.0001~10.0 質量%為較佳，0.001~1.0 質量%為更佳，0.01~0.5 質量%為進一步較佳。亦可以併用 2 種以上的特定化合物 2。

併用 2 種以上的特定化合物 2 之情況下，其合計含量在上述範圍內為較佳。

【0085】 (溶劑)

藥液 2 包含溶劑。溶劑的具體態樣及較佳態樣與藥液 1 中所包含之溶劑的具體態樣及較佳態樣相同。

藥液中的溶劑的含量相對於藥液的總質量為 90~99.999 質量%為較佳，95~99.9 質量%為更佳，97~99.9 質量%為進一步較佳。

亦可以併用 2 種以上的溶劑。

併用 2 種以上的溶劑之情況下，其合計含量在上述範圍內為較佳。

【0086】 （聚合抑制劑）

從提高藥液的穩定性之觀點考慮，藥液 2 包含聚合抑制劑為較佳。聚合抑制劑的具體態樣及較佳態樣與藥液 1 中所包含之聚合抑制劑的具體態樣及較佳態樣相同。

【0087】 聚合抑制劑的含量相對於上述特定化合物 2 的含量 100 質量份，0.0001 質量份以上為較佳，0.001 質量份以上為更佳，0.005 質量份以上為進一步較佳，0.010 質量份以上為特佳。

又，聚合抑制劑的含量相對於上述特定化合物 2 的含量 100 質量份，10.0 質量份以下為較佳，1.000 質量份以下為更佳，0.100 質量份以下為進一步較佳。

藥液 2 可以單獨包含 1 種聚合抑制劑，亦可以包含 2 種以上。在包含 2 種以上的聚合抑制劑之情況下，該等的總量在上述範圍內為較佳。

【0088】 <藥液的製造方法>

上述藥液 2 的製造方法並沒有特別限制，具體態樣及較佳態樣與上述藥液 1 的製造方法相同。

【0089】 <基板>

本發明的修飾基板的製造方法的第 2 實施態樣中所使用之基板為具有由彼此不同的材料構成之第 1 表面及第 2 表面的至少 2 個表面之基板（以下，亦簡稱為“基板”。）。上述基板的具體態樣及較佳態樣與第 1 實施態樣中使用之基板的具體態樣及較佳態樣相同。

【0090】 [步驟 1]

本發明的修飾基板的製造方法（第 2 實施態樣）包括步驟 1。

如上所述，步驟 1 為使基板與藥液接觸，在上述第 1 表面上形成第 1 被膜之步驟，上述基板具有由彼此不同的材料構成之第 1 表面及第 2 表面的至少 2 個表面，上述藥液（藥液 2）包含選自包括含氮基、膦酸基（ $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ）或其鹽、膦酸酯、磷酸基或其鹽、羧基或其鹽、羥基、硫醇基及水解性甲矽烷基之群組中的基及交聯性基且分子量為 500 以下的化合物（特定化合物 2）、以及溶劑。

【0091】 使基板與藥液 2 接觸之方法並沒有特別限制，具體態樣及較佳態樣與使基板與藥液 1 接觸之方法相同。

又，使基板與藥液 2 接觸，並對在第 1 表面上形成了第 1 被膜之基板實施沖洗處理亦較佳。沖洗方法的具體態樣及較佳態樣與第 1 實施態樣中的步驟 1 中的沖洗方法的具體態樣及較佳態樣相同。

【0092】 [步驟 2]

本發明的修飾基板的製造方法（第 2 實施態樣）包括步驟 2。

如上所述，步驟 2 為對上述步驟 1 中所獲得之基板（具有上述第 1 被膜之基板）實施原子層堆積處理（ALD 處理），在上述第 2 表面上形成第 2 被膜之步驟。本發明的修飾基板的製造方法的第 2 實施態樣中的步驟 2 的具體態樣及較佳態樣與上述第 1 實施態樣中的步驟 2 的具體態樣及較佳態樣相同。

【0093】 [其他步驟]

[步驟 3]

本發明的修飾基板的製造方法（第 1 實施態樣及第 2 實施態樣）可以在步驟 2 之後包括在步驟 1 中去除在基板上形成之第 1 被膜之步驟 3。藉由在步驟 2 之後實施步驟 3 而獲得僅在第 2 表面上形成有第 2 被膜之修飾基板。

第 1 被膜的去除方法並沒有特別限制，可以舉出乾式蝕刻、濕式蝕刻及該等的組合。

作為乾式蝕刻，可以舉出對具有第 1 被膜之修飾基板的表面供給反應性離子或反應性自由基之方法。反應性離子或反應性自由基藉由電漿等來產生即可，使用包含選自包括氧、氮及氫之群組中的 1 種以上的氣體之混合氣體來產生為較佳。上述混合氣體可以包含稀有氣體。又，乾式蝕刻可以為利用了濺射現象之物理蝕刻。

濕式蝕刻時只要將蝕刻液供給至具有第 1 被膜之修飾基板的表面即可。作為蝕刻液，可以舉出包含臭氧等氧化劑之蝕刻液及包含有機溶劑之蝕刻液。作為包含有機溶劑之蝕刻液的有機溶劑，可以舉出上述藥液所具有之有機溶劑，烴系溶劑為較佳。

【0094】〔步驟 4〕

本發明的修飾基板的製造方法（第 1 實施態樣及第 2 實施態樣）可以具有加熱修飾基板之步驟 4。步驟 4 在步驟 2 之前實施為較佳。

加熱溫度並沒有特別限制，100～400℃為較佳，150～400℃為更佳，200～300℃為進一步較佳。

加熱方法並沒有特別限制，可以舉出與發熱體接觸之方法（例如，基於加熱板之加熱）及照射紅外線之方法。

【0095】 [半導體器件的製造方法]

本發明還有關包括上述修飾基板的製造方法之半導體器件的製造方法。

本發明的修飾基板的製造方法能夠用於用以製造半導體器件之任一步驟，例如，能夠用於半導體器件的製造方法中所包含之處理半導體基板之步驟。

[實施例]

【0096】 以下，基於實施例對本發明進行進一步詳細說明。

以下實施例所示之材料、使用量、比例、處理內容及處理步驟等，只要不脫離本發明的宗旨，則能夠適當地變更。故，本發明的範圍不應藉由以下所示之實施例進行限定性解釋。

【0097】 [藥液的製備方法]

以成為後段表中示出的比例之方式混合各成分來製備用於實施例及比較例之藥液。

另外，藥液的製備、填充及保管等全部是在滿足 ISO 等級為 2 以下的水平的無塵室中進行。又，在藥液的製備、填充及保管等中使用之容器是在用使用於製備之溶劑或所製備之藥液進行清洗之後使用。

【0098】 [評價 A]

按照以下步驟，準備使用後述藥液在僅由第 1 表面構成之基板上形成第 1 被膜之基板，評價了 ALD 阻礙性。

【0099】 [評價用樣品基板的製作（第 1 被膜形成方法）]

首先，作為基板，準備了在市售的矽晶圓（直徑 12 英吋）的一個表面上，藉由 CVD 法形成鎢層之 W 層晶圓、藉由 CVD 法形成鈦層之 Ru 層晶

圓、藉由 CVD 法形成氮化鈦層之 TiN 層晶圓及藉由電漿 CVD 法形成原矽酸四乙酯 ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) 層之 TEOS 層晶圓。將成膜條件調整為 W 層、Ru 層、TiN 層及 TEOS 層的厚度分別成為 20nm。

【0100】 將上述矽晶圓以及如上述那樣製膜而獲得之 W 層晶圓、Ru 層晶圓、TiN 層晶圓及 TEOS 層晶圓分別切割成 2cm 四方，用異丙醇 (IPA) 進行沖洗處理之後，向各晶圓吹送氮氣進行乾燥。

向 IPA 中浸漬基板來實施沖洗處理，以 250rpm 的條件用磁攪拌器攪拌倒入容器中之 IPA 的同時進行上述浸漬，IPA 的溫度設為 25°C，浸漬時間設為 30 秒鐘。

【0101】 將沖洗處理後的各晶圓浸漬於各藥液中。以 250rpm 的條件用磁攪拌器攪拌倒入容器中之藥液的同时將各晶圓浸漬到藥液，藥液的溫度設為 25°C，浸漬時間設為 10 分鐘。

藉由與上述相同的步驟對上述浸漬處理後的各晶圓進行基於 IPA 的沖洗處理之後，藉由氮氣進行乾燥，從而獲得了在各晶圓上形成了第 1 被膜之樣品（評價用樣品）。

【0102】 [ALD 阻礙性]

使用原子層堆積裝置 (SAMCO Inc. 製造之 AD-230LP)，對藉由 [評價用樣品基板的製作 (第 1 被膜形成方法)] 而獲得之樣品 (評價用樣品) 及未形成第 1 被膜時的樣品 (未處理樣品) 形成了氧化鋁層 (ALD 被膜)。使用三甲基鋁作為有機金屬原料，使用水作為氧化劑。

另外，ALD 處理溫度設為 200°C，以膜厚成為 5nm 的條件對未形成第 1 被膜時之各樣品 (未處理樣品) 進行了各樣品的 ALD 處理。

使用 X 射線螢光分析（XRF：X-ray Fluorescence）裝置（Rigaku Corporation 製造之 AZX400）測量了上述 ALD 處理後的樣品中的 ALD 被膜的膜厚。關於上述 ALD 被膜的膜厚，對樣品的 5 點進行測量，將其平均值作為膜厚。

將按照下述式(A)所獲得之值對照下述標準來評價了 ALD 阻礙量(nm)。ALD 阻礙量(nm) 越大，越表示基於 ALD 處理的被膜難以堆積。

式(A)：ALD 阻礙量(nm)=(未處理樣品的 ALD 被膜的膜厚(5nm))
- (評價用樣品的 ALD 被膜的膜厚(nm))

【0103】（評價標準）

A：ALD 阻礙量為 2.0nm 以上。

B：ALD 阻礙量為 1.0nm 以上且小於 2.0nm。

C：ALD 阻礙量小於 1.0nm。

【0104】 [結果]

後述之表 1 中示出使用於藥液的製備之各成分與其含量比（質量比）。

表 1 中，“分子量”欄中示出特定化合物的分子量。另外，關於化合物 C-1，分子量表示重量平均分子量。

又，在後述之表 2～5 中，示出 ALD 阻礙性的評價結果。

另外，在表 2 中，示出假設作為第 1 表面使用 W 層，作為第 2 表面使用 TEOS 層時之結果。

在表 3 中，示出假設作為第 1 表面使用 Ru 層，作為第 2 表面使用 TEOS 層時之結果。

在表 4 中，示出假設作為第 1 表面使用 TiN 層，作為第 2 表面使用 TEOS 層時之結果。

在表 5 中，示出假設作為第 1 表面使用 TEOS 層，作為第 2 表面使用 Si 層時之結果。

表 2～5 中，“成膜量”欄為使用各評價用樣品而形成之 ALD 被膜的膜厚。又，“ALD 阻礙量”欄中示出按照上述式（A）求出之 ALD 阻礙量。

【0105】 表 1 中，使用於藥液的製備之各成分的結構或名稱如下所示。

【0106】 <特定化合物>

以下示出特定化合物（A-1～A-10）的結構。

另外，特定化合物為相當於特定化合物 1 或特定化合物 2 的化合物。

【0107】 [化學式 1]

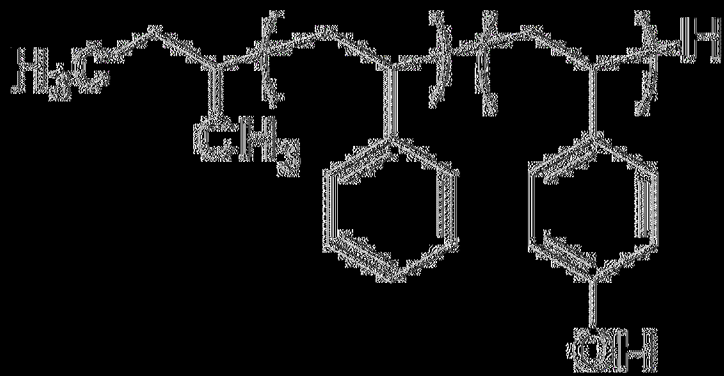
B.1 : 下述化合物

$$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{NH}_2$$

第3/頁，共 62 頁(發明說明書)

按照國際公開第 2019/167704 號的[0135]段中記載之方法合成了下述結構的聚合物。所合成之下述結構的聚合物的重量平均分子量為 5200、數量平均分子量為 4900。

[0111] [化學式 3]



[0112] <溶劑>

- ・S-1：丙二醇甲醚
- ・S-2：甲基異丁基甲醇

【0113】 [表 1]

表 1		分子量	藥液																		
			X-1	X-2	X-3	X-4	X-5	X-6	X-7	X-8	X-9	X-10	X-11	X-12	X-13	X-14	X-15	X-16	X-17	R-1	R-2
特定化合物	A-1	306.3	0.1																		
	A-2	184.3		0.1																	
	A-3	352.6			0.1																
	A-4	170.3				0.1															
	A-5	186.4					0.1														
	A-6	169.3						0.1					0.001	0.5	0.1	0.1					
	A-7	233.4							0.1												
	A-8	317.5								0.1							0.05				
	A-9	373.6									0.1						0.05				
	A-10	162.3										0.1									
	A-11	205.3																0.1			
	A-12	177.1																	0.1		
	B-1	269.5																		0.1	
C-1	5200																			0.1	
溶劑	S-1		99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.999	99.5		49.95	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9
	S-2														99.9	49.95					
合計 (wt%)			100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

【0114】 [表 2]

表 2	藥液	W 層			TEOS 層		
		成膜量 (nm)	ALD 阻礙量 (nm)	評價	成膜量 (nm)	ALD 阻礙量 (nm)	評價
實施例 1A	X-1	3.5	1.5	B	5	0	C
實施例 2A	X-2	2.6	2.4	A	5	0	C
實施例 3A	X-3	3	2	A	5	0	C
實施例 4A	X-4	3	2	A	5	0	C
實施例 5A	X-6	2	3	A	5	0	C
實施例 6A	X-7	2	3	A	5	0	C
實施例 7A	X-8	2	3	A	5	0	C
實施例 8A	X-9	2	3	A	5	0	C
實施例 9A	X-11	2.5	2.5	A	5	0	C
實施例 10A	X-12	2.5	2.5	A	5	0	C
實施例 11A	X-13	2.5	2.5	A	5	0	C
實施例 12A	X-14	2.5	2.5	A	5	0	C
實施例 13A	X-15	2.5	2.5	A	5	0	C
實施例 14A	X-16	3.5	1.5	B	5	0	C
實施例 15A	X-17	4	1	B	5	0	C
比較例 1A	R-1	5	0	C	5	0	C
比較例 2A	R-2	2.6	2.4	A	2.7	2.3	A

【0115】 [表 3]

表 3	藥液	Ru 層			TEOS 層		
		成膜量（nm）	ALD 阻礙量（nm）	評價	成膜量（nm）	ALD 阻礙量（nm）	評價
實施例 1B	X-1	3.4	1.6	B	5	0	C
實施例 2B	X-2	2.3	2.7	A	5	0	C
實施例 3B	X-3	2.5	2.5	A	5	0	C
實施例 4B	X-4	2.9	2.1	A	5	0	C
實施例 5B	X-5	2	3	A	5	0	C
實施例 6B	X-6	2	3	A	5	0	C
實施例 7B	X-7	2.1	2.9	A	5	0	C
實施例 8B	X-8	2.1	2.9	A	5	0	C
實施例 9B	X-9	2.3	2.7	A	5	0	C
實施例 10B	X-11	2.1	2.9	A	5	0	C
實施例 11B	X-12	2.1	2.9	A	5	0	C
實施例 12B	X-13	2.2	2.8	A	5	0	C
實施例 13B	X-14	2.2	2.8	A	5	0	C
實施例 14B	X-15	2.1	2.9	A	5	0	C
實施例 15B	X-16	3.4	1.6	B	5	0	C
實施例 16B	X-17	3.9	1.1	B	5	0	C
比較例 1B	R-1	5	0	C	5	0	C
比較例 2B	R-2	2.5	2.5	A	2.7	2.3	A

【0116】 [表 4]

表 4	藥液	TiN 層			TEOS 層		
		成膜量 (nm)	ALD 阻礙量 (nm)	評價	成膜量 (nm)	ALD 阻礙量 (nm)	評價
實施例 1C	X-1	3.3	1.7	B	5	0	C
實施例 2C	X-2	2.1	2.9	A	5	0	C
實施例 3C	X-3	2.5	2.5	A	5	0	C
實施例 4C	X-4	2.9	2.1	A	5	0	C
實施例 5C	X-6	2.1	2.9	A	5	0	C
實施例 6C	X-7	2.2	2.8	A	5	0	C
實施例 7C	X-8	2.2	2.8	A	5	0	C
實施例 8C	X-9	2.2	2.8	A	5	0	C
實施例 9C	X-11	2.4	2.6	A	5	0	C
實施例 10C	X-12	2	3	A	5	0	C
實施例 11C	X-13	2.1	2.9	A	5	0	C
實施例 12C	X-14	2.3	2.7	A	5	0	C
實施例 13C	X-15	2.3	2.7	A	5	0	C
實施例 14C	X-16	3.3	1.7	B	5	0	C
實施例 15C	X-17	3.9	1.1	B	5	0	C
比較例 1C	R-1	5	0	C	5	0	C
比較例 2C	R-2	2.3	2.7	A	2.7	2.3	A

【0117】 [表 5]

表 5	藥液	TEOS 層			Si 層		
		成膜量 (nm)	ALD 阻礙量 (nm)	評價	成膜量 (nm)	ALD 阻礙量 (nm)	評價
實施例 1D	X-10	2.5	2.5	A	5	0	C

【0118】 表 2 中，在使用了本發明的製造方法中使用之藥液之實施例 1A～15A 中，對 W 層晶圓的 ALD 阻礙量的評價為 A 或 B，另一方面對 TEOS 層晶圓的 ALD 阻礙量的評價為 C。藉由該結果，可知由於在 W 層上形成有第 1 被膜而在 TEOS 層未形成有第 1 被膜，因此在進行 ALD 處理時，在 W 層藉由第 1 被膜而 ALD 被膜形成受到阻礙，在 TEOS 層未受到阻礙地形成有 ALD 被膜。

故，認為在使用具有作為第 1 表面的 W 層、作為第 2 表面的 TEOS 層之基板，依據本發明的製造方法製造修飾基板時，可獲得在 TEOS 層選擇性良好地形成有 ALD 被膜之基板。

關於評價了 Ru 層和 TEOS 層之實施例 1B～16B、評價了 TiN 層和 TEOS 層之實施例 1C～15C 及評價了 TEOS 層和 Si 層之實施例 1D，亦可視為與實施例 1A～15A 相同。

對實施例評價未使用特定化合物之比較例 1A 中，W 層及 TEOS 層中的任一中，ALD 阻礙量的評價為 C。亦即，在比較例 1A 中，由於如實施例那樣的被膜未形成於 W 層上及 TEOS 層上這兩者上，因此在 W 層上及 TEOS 層上這兩者上形成 ALD 被膜。因此，在具有作為第 1 表面的 W 層、作為第 2 表面的 TEOS 層之基板，使用 R-1 的藥液來實施上述步驟 1 及 2 之情況下，在第 1 表面及第 2 表面這兩者上形成 ALD 被膜，未獲得所希望的效果。

又，在比較例 2A 中，W 層及 TEOS 層中的任意的 ALD 阻礙量的評價為 A。
亦即，在比較例 2A 中，如實施例那樣的被膜形成於 W 層上及 TEOS 層上這兩者上，在 W 層上及 TEOS 層上這兩者上不易形成 ALD 被膜。因此，在具有作為第 1 表面的 W 層、作為第 2 表面的 TEOS 層之基板，使用 R-2 的藥液來實施上述步驟 1 及 2 之情況下，在第 1 表面及第 2 表面這兩者上的 ALD 被膜的形成得到抑制，未獲得所希望的效果。

在比較例 1B~2B 及比較例 1C~2C 中，亦觀察到與上述相同的傾向。

【0119】 又，從實施例 1A~13A 的比較等中確認到在特定化合物 1 或特定化合物 2 中的交聯性基為苯乙烯基或乙烯基之情況下，本發明的效果更加優異。

從實施例 6A~8A 與實施例 14A 及 15A 的比較等中確認到在特定化合物 1 或特定化合物 2 具有碳數 6~18 的可以具有醚性氧原子之 2 價的脂肪族烴基之情況下，本發明的效果更加優異。

【0120】 又，使作為第 1 表面具有 W 層、Ru 層及 TiN 層中的至少 1 個表面，作為第 2 表面具有 TEOS 層之基板（基板 1）與表 1 中記載之各藥液接觸，然後，實施與在上述〔ALD 阻礙性〕實施之 ALD 處理相同的步驟的 ALD 處理之結果，能夠確認到具有與表 2~4 中示出之評價結果相同的傾向，並且獲得在 TEOS 層選擇性良好地形成有 ALD 被膜之基板 1。

又，使用作為第 1 表面具有 TEOS 層來代替基板 1，作為第 2 表面具有 Si 層之基板（基板 2），並且使用表 1 中記載之藥液之情況下，確認到具有與表 5

中示出之評價結果相同的傾向，可獲得在 Si 層選擇性良好地形成有 ALD 被膜之基板 2。

【0121】 [評價 B]

對於實施例 101～132，評價了 ALD 阻礙性及藥液穩定性。

【0122】 [ALD 阻礙性]

使用具有後述組成的藥液 Y-1～Y-32，對上述 W 層晶圓及 TEOS 層晶圓評價了 ALD 阻礙性。藉由與上述 [ALD 阻礙性] 相同的步驟評價了 ALD 阻礙性。

【0123】 [藥液穩定性的評價]

使用具有後述之組成之藥液 Y-1～Y-32，按照下述步驟評價了藥液穩定性。

在 45°C 的條件下將各藥液保管 1 個月，測量了濁度。使用 Nittoseiko Analytech Co., Ltd. 製造之積分球式濁度計 PT-200 測量了濁度。

由所測量之濁度並按照下述評價標準評價了藥液穩定性。上述濁度越小，越可以視為藥液穩定性優異。

-評價標準-

A：濁度小於 0.1ppm。

B：濁度為 0.1ppm 以上。

【0124】 [結果]

以下表 6～表 9 中示出實施例 101～132 的 ALD 阻礙性及藥液穩定性的評價結果。

各實施例中使用之藥液 Y-1~Y-32 係對各特定化合物 100 質量份混合表 6~表 9 中示出之含量（質量份）的各聚合抑制劑之後，添加溶劑 S-1 以使固體成分濃度成為 0.1 質量%來製備的。固體成分係指，特定化合物及聚合抑制劑。

【0125】 在表 6~9 中，使用於藥液的製備之各聚合抑制劑的名稱如下所述。另外，使用於藥液的製備之各特定化合物及溶劑 S-1 的結構或名稱如在[評價 A]中所述。

【0126】 <聚合抑制劑>

- D-1：4-甲氧基苯酚
- D-2：N-亞硝基-N-苯基脛胺鋁
- D-3：聚（4-甲基丙烯醯氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧基）
- D-4：4-三級丁基兒茶酚
- D-5：1,4-苯醌
- D-6：啡噻吡
- D-7：N,N-二乙基脛胺
- D-8：4-脛基-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧基
- D-9：銅鐵靈
- D-10：2,4-雙（辛基硫甲基）-6-甲基苯酚

【0127】 表 6~9 中，在種類欄中用“/”區分之記載表示作為該物質而包含複數個化合物，在含量欄中用“/”區分之記載依次表示複數個化合物的含量。例如，實施例 128 的“聚合抑制劑”包含“D-1”及“D-5”，含量依次表示“0.01”及“0.01”質量份。

【0128】 [表 6]

表 6	實施例	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110
藥液		Y-1	Y-2	Y-3	Y-4	Y-5	Y-6	Y-7	Y-8	Y-9	Y-10
特定化合物	種類	A-1	A-2	A-3	A-4	A-6	A-7	A-8	A-9	A-11	A-12
	含量（質量份）	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
聚合抑制劑	種類	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1
	含量（質量份）	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
溶液穩定性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
W 層的評價	成膜量（nm）	3.5	2.6	3	3	2	2	2	2	2.5	2.5
	ALD 阻礙量（nm）	1.5	2.4	2	2	3	3	3	3	2.5	2.5
	評價	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A
TEOS 層的評價	成膜量（nm）	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	ALD 阻礙量（nm）	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	評價	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C

【0129】 [表 7]

表 7	實施例	111	112	113	114	115	116	117	118
藥液		Y-11	Y-12	Y-13	Y-14	Y-15	Y-16	Y-17	Y-18
特定化合物	種類	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
	含量（質量份）	100	100	100	100	100	100	100	100
聚合抑製劑	種類	D-2	D-3	D-4	D-5	D-6	D-7	D-8	D-9
	含量（質量份）	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
溶液穩定性		A	A	A	A	A	A	A	A
W 層的評價	成膜量（nm）	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
	ALD 阻礙量（nm）	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	評價	B	B	B	B	B	B	B	B
TEOS 層的評價	成膜量（nm）	5	5	5	5	5	5	5	5
	ALD 阻礙量（nm）	0	0	0	0	0	0	0	0
	評價	C	C	C	C	C	C	C	C

【0130】 [表 8]

表 8	實施例	119	120	121	122	123	124	125	126
藥液		Y-19	Y-20	Y-21	Y-22	Y-23	Y-24	Y-25	Y-26
特定化合物	種類	A-3	A-4	A-8	A-9	A-3	A-4	A-8	A-9
	含量（質量份）	100	100	100	100	100	100	100	100
聚合抑制劑	種類	D-5	D-5	D-5	D-5	D-8	D-8	D-8	D-8
	含量（質量份）	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
溶液穩定性		A	A	A	A	A	A	A	A
W 層的評價	成膜量（nm）	3	3	2	2	3	3	2	2
	ALD 阻礙量（nm）	2	2	3	3	2	2	3	3
	評價	A	A	A	A	A	A	A	A
TEOS 層的評價	成膜量（nm）	5	5	5	5	5	5	5	5
	ALD 阻礙量（nm）	0	0	0	0	0	0	0	0
	評價	C	C	C	C	C	C	C	C

【0131】 [表 9]

表 9	實施例	127	128	129	130	131	132
藥液		Y-27	Y-28	Y-29	Y-30	Y-31	Y-32
特定化合物	種類	A-1	A-3	A-4	A-8	A-1	A-1
	含量（質量份）	100	100	100	100	100	100
聚合抑制劑	種類	D-1/D-5	D-1/D-9	D-1/D-10	D-1/D-8	D-1	D-1
	含量（質量份）	0.01/0.01	0.01/0.01	0.01/0.01	0.01/0.01	0.9	0.005
溶液穩定性		A	A	A	A	A	A
W 層的評價	成膜量（nm）	3.5	3	3	2	3.5	3.5
	ALD 阻礙量（nm）	1.5	2	2	3	1.5	1.5
	評價	B	A	A	A	B	B
TEOS 層的評價	成膜量（nm）	5	5	5	5	5	5
	ALD 阻礙量（nm）	0	0	0	0	0	0
	評價	C	C	C	C	C	C

【0132】 從表 6～9 的結果中確認到實施例 101～132 的修飾基板的製造方法與實施例 1A～15A 相同地，W 層中藉由第 1 被膜而阻礙 ALD 被膜形成，在 TEOS 層中不受阻礙地形成 ALD 被膜且能夠選擇性良好地形成 ALD 被膜。

【0133】 [評價 C]

按照以下步驟，使用後述表 10～13 中記載之藥液，準備僅由第 1 表面構成之基板上形成第 1 被膜之基板，評價了 ALD 阻礙性。

【0134】 [評價用樣品基板的製作（第 1 被膜形成方法）]

首先，作為基板，準備市售的矽晶圓（直徑 12 英吋），藉由在該矽晶圓的一個表面上分別形成銅（Cu）層、鈷（Co）層、碳氧化矽（SiOC）層、鎢（W）層、鈦（Ru）層及鉬（Mo）層而分別準備了 Cu 層晶圓、Co 層晶圓、SiOC 層晶圓、W 層晶圓、Ru 層晶圓及 Mo 層晶圓（以下，包括該等而亦稱為“帶層之晶圓”。）。

另外，Cu 層及 Co 層藉由濺射法而形成，SiOC 層藉由電漿 CVD（化學氣相沉積，chemical vapor deposition）法而形成，W 層、Ru 層及 Mo 層藉由 CVD 法而形成。

成膜條件調整為各層的厚度分別成為 20nm。

接著，對上述矽晶圓及在上述步驟中準備之帶層之晶圓分別使用表 10～13 中記載之藥液製作了在各晶圓上形成了第 1 被膜之樣品。作為具體步驟，按照上述評價 A 中的〔評價用樣品基板的製作（第 1 被膜形成方法）〕中記載之步驟製作了樣品。

【0135】 [ALD 阻礙性]

對使用藉由〔評價用樣品基板的製作（第 1 被膜形成方法）〕而獲得之樣品（評價用樣品）及未形成第 1 被膜時的樣品（未處理樣品），使用原子層堆積裝置（Oxford 公司製造之 Flex-AL）形成了氮化鈦層（ALD 被膜）。作為有機金屬原料，使用 TDMAT（四（二甲胺基）鈦），作為還元劑使用了氨。

另外，ALD 處理溫度設為 300℃，以膜厚成為 5nm 的條件對未形成第 1 被膜時之各樣品（未處理樣品）進行了各樣品的 ALD 處理。

使用 X 射線螢光分析（XRF：X-ray Fluorescence）裝置（Rigaku Corporation 製造之 AZX400）測量了上述 ALD 處理後的樣品中的 ALD 被膜的膜厚。關於上述 ALD 被膜的膜厚，對樣品的 5 點進行測量，將其平均值作為膜厚。

將按照下述式(A)所獲得之值對照下述標準來評價了 ALD 阻礙量(nm)。ALD 阻礙量（nm）越大，越表示基於 ALD 處理的被膜難以堆積。

式(A)：ALD 阻礙量(nm)=(未處理樣品的 ALD 被膜的膜厚(5nm))
- (評價用樣品的 ALD 被膜的膜厚 (nm))

【0136】 （評價標準）

- A：ALD 阻礙量為 2.0nm 以上。
- B：ALD 阻礙量為 1.0nm 以上且小於 2.0nm。
- C：ALD 阻礙量小於 1.0nm。

【0137】 [結果]

後述之表 10～13 中表示使用於藥液的製備之各成分與其含量比（質量比）。另外，作為表中未記載之成分，任意藥液作為聚合抑制劑均包含 100 質量 ppm 的 4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧基。

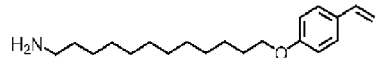
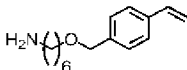
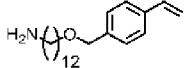
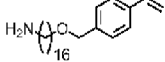
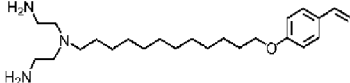
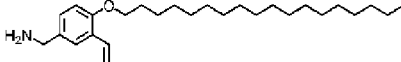
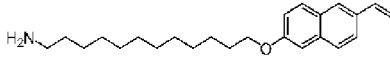
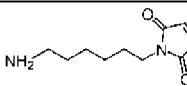
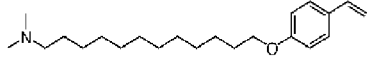
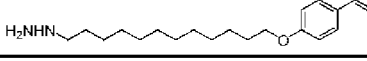
表 10～13 中，“Mw”欄中示出特定化合物的分子量。

又，在表 14～17 中示出 ALD 阻礙性的評價結果。

另外，在表 14 及表 16 中示出假設作為第 1 表面使用由 Cu 層及 Co 層中的至少一者構成之表面、作為第 2 表面使用由 SiO_x（矽晶圓）層及 SiOC 層中的至少一者構成之表面時之結果。

在表 15 及表 17 中示出假設作為第 1 表面使用由 W 層、Ru 層及 Mo 層中的至少 1 個構成之表面、作為第 2 表面使用由 SiO_x（矽晶圓）層及 SiOC 層中的至少一者構成之表面時之結果。

【0139】 [表 11]

表11	編號	結構式	Mw	yy-1	yy-2	yy-3	yy-4	yy-5	yy-6	yy-7	yy-8	yy-9	yy-10	yy-11	yy-12	yy-13	yy-14	zzzz-1
特定 化合物	y-1		303.49	0.05											0.01	0.5	0.05	
	y-2		233.36		0.05													
	y-3		317.52			0.05												
	y-4		373.63				0.05											
	y-5		389.63					0.05										
	y-6		401.68						0.05									
	y-7		353.55							0.05								
	y-8		379.59								0.05							
	y-9		196.25									0.05						
	y-10		331.54										0.05					
	y-11		318.51											0.05				
比較 化合物	zzz-1		269.52															0.05
溶劑	S-1			99.95	99.95	99.95	99.95	99.95	99.95	99.95	99.95	99.95	99.95	99.95	99.99	99.5		99.95
	S-2																99.95	
合計				100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

[0140] [表 12]

表12	化合物名稱 或結構		例	例11	例12	例14	例15	例16
特定 化合物	例1		例1.1	例1.1	例1.1	例1.1	例1.1	例1.1
	例2		例2.1					
	例3		例3.1					
比較 化合物	例4		例4.1					
溶劑	例5	丙二醇二甲醚	例5.1	例5.1				
	例6		例6.1		例6.1			
	例7		例7.1			例7.1		
	例8		例8.1				例8.1	
	例9		例9.1					例9.1
	例10	碳酸丙烯酯	例10.1					例10.1
	例11	超純水	例11.1	例11.1	例11.1	例11.1	例11.1	例11.1
合計				例11.1	例11.1	例11.1	例11.1	例11.1

【0141】 [表 13]

表 12 (續)	化合物名稱	xx-17	xx-18	xx-19	xx-20	xx-21	xx-22	zz-2
特定 化合物	x-1	0.02			0.02	0.02	0.02	
	x-2		0.02					
	x-5			0.02				
比較 化合物	z-1							0.02
溶劑	S-1		80	80	40	40		80
	S-3	20			40		40	
	S-4							
	S-5							
	S-6					40	40	
	S-7	80	20	20	20	20	20	20
合計		100.02	100.02	100.02	100.02	100.02	100.02	100.02

【0143】 [表 15]

表 13 (續)	化合物名稱	yy-20	yy-21	yy-22	yy-23	yy-24	zzzz-2
特定 化合物	y-2	0.02		0.02	0.02	0.02	
	y-1		0.02				
比較 化合物	zzz-1						0.02
溶劑	S-1		80	40	40		80
	S-3	20		40		40	
	S-4						
	S-5						
	S-6				40	40	
	S-7	80	20	20	20	20	20
合計		100.02	100.02	100.02	100.02	100.02	100.02

【0144】 [表 16]

表 14		Cu		Co		SiOx		SiOC	
實施例	藥液	ALD 阻礙量 (nm)	評價	ALD 阻礙量 (nm)	評價	ALD 阻礙量 (nm)	評價	ALD 阻礙量 (nm)	評價
實施例 X-1	xx-1	4.5	A	4.2	A	0	C	0	C
實施例 X-2	xx-2	5	A	5	A	0	C	0	C
實施例 X-3	xx-3	3	A	2.9	A	0	C	0	C
實施例 X-4	xx-4	5	A	5	A	0	C	0	C
實施例 X-5	xx-5	5	A	5	A	0	C	0	C
實施例 X-6	xx-6	1.9	B	1.8	B	0	C	0	C
實施例 X-7	xx-7	1.7	B	1.6	B	0	C	0	C
實施例 X-8	xx-8	1.5	B	1.4	B	0	C	0	C
實施例 X-9	xx-9	5	A	5	A	0	C	0	C
實施例 X-10	xx-10	5	A	5	A	0	C	0	C
實施例 X-11	xx-11	5	A	5	A	0	C	0	C
比較例 Z-1	zz-1	0	C	0	C	0	C	0	C

【0145】 [表 17]

表 15		W		Ru		Mo		SiOx		SiOC	
實施例	藥液	ALD 阻礙量 (nm)	評價	ALD 阻礙量 (nm)	評價	ALD 阻礙量 (nm)	評價	ALD 阻礙量 (nm)	評價	ALD 阻礙量 (nm)	評價
實施例 Y-1	yy-1	5	A	5	A	5	A	0	C	0	C
實施例 Y-2	yy-2	3.5	A	3.4	A	3.3	A	0	C	0	C
實施例 Y-3	yy-3	4	A	4.1	A	4.1	A	0	C	0	C
實施例 Y-4	yy-4	4.5	A	4.3	A	4.2	A	0	C	0	C
實施例 Y-5	yy-5	4.7	A	4.2	A	4.6	A	0	C	0	C
實施例 Y-6	yy-6	3.2	A	3.7	A	3.1	A	0	C	0	C
實施例 Y-7	yy-7	5	A	5	A	5	A	0	C	0	C
實施例 Y-8	yy-8	5	A	5	A	5	A	0	C	0	C
實施例 Y-9	yy-9	1.8	B	1.3	B	1.5	B	0	C	0	C
實施例 Y-10	yy-10	1.5	B	1.1	B	1.3	B	0	C	0	C
實施例 Y-11	yy-11	1.1	B	1.1	B	1.2	B	0	C	0	C
實施例 Y-12	yy-12	5	A	5	A	5	A	0	C	0	C
實施例 Y-13	yy-13	5	A	5	A	5	A	0	C	0	C
實施例 Y-14	yy-14	5	A	5	A	5	A	0	C	0	C
比較例 ZZ-1	zzzz-1	0	C	0	C	0	C	0	C	0	C

【0146】 [表 18]

表 16		Cu		Co		SiOx		SiOC	
實施例	藥液	ALD 阻礙量 (nm)	評價	ALD 阻礙量 (nm)	評價	ALD 阻礙量 (nm)	評價	ALD 阻礙量 (nm)	評價
實施例 X-12	xx-12	4.5	A	4.2	A	0	C	0	C
實施例 X-13	xx-13	5	A	5	A	0	C	0	C
實施例 X-14	xx-14	3	A	2.9	A	0	C	0	C
實施例 X-15	xx-15	3.1	A	3.5	A	0	C	0	C
實施例 X-16	xx-16	5	A	5	A	0	C	0	C
實施例 X-17	xx-17	1.4	B	1.2	B	0	C	0	C
實施例 X-18	xx-18	5	A	4.7	A	0	C	0	C
實施例 X-19	xx-19	5	A	5	A	0	C	0	C
實施例 X-20	xx-20	5	A	5	A	0	C	0	C
實施例 X-21	xx-21	5	A	5	A	0	C	0	C
實施例 X-22	xx-22	5	A	5	A	0	C	0	C
比較例 Z-2	zz-2	0	C	0	C	0	C	0	C

【0147】 [表 19]

表 17		W		Ru		Mo		SiOx		SiOC	
實施例	藥液	ALD 阻礙量 (nm)	評價	ALD 阻礙量 (nm)	評價	ALD 阻礙量 (nm)	評價	ALD 阻礙量 (nm)	評價	ALD 阻礙量 (nm)	評價
實施例 Y-15	yy-15	5	A	4.8	A	4.2	A	0	C	0	C
實施例 Y-16	yy-16	4.4	A	4.7	A	3.9	A	0	C	0	C
實施例 Y-17	yy-17	4	A	4.4	A	4.1	A	0	C	0	C
實施例 Y-18	yy-18	4.5	A	4.5	A	4	A	0	C	0	C
實施例 Y-19	yy-19	4.7	A	4.1	A	3.8	A	0	C	0	C
實施例 Y-20	yy-20	1.9	B	1.7	B	1.1	B	0	C	0	C
實施例 Y-21	yy-21	4.3	A	4	A	3.7	A	0	C	0	C
實施例 Y-22	yy-22	4.1	A	3.9	A	4.1	A	0	C	0	C
實施例 Y-23	yy-23	4	A	3.8	A	4.3	A	0	C	0	C
實施例 Y-24	yy-24	4.9	A	4.6	A	4.6	A	0	C	0	C
比較例 ZZ-2	zzzz-2	0	C	0	C	0	C	0	C	0	C

【0148】 如表所示那樣，依據本發明的修飾基板的製造方法確認到能夠藉由進行 ALD 處理來製造在特定的區域選擇性良好地形成有 ALD 被膜之修飾基板。

又，從實施例 Y-1～Y-9 的比較等中確認到特定化合物 1 或特定化合物 2 中的交聯性基為苯乙烯基、乙烯基萘基或乙烯基之情況下，本發明的效果更加優異。

從實施例 X-1～X-5 與實施例 X-6～X-8 的比較等中確認到特定化合物 1 或特定化合物 2 具有可以具有碳數 6～18 的醚性氧原子之 2 價的脂肪族烴基之情況下，本發明的效果更加優異。

從實施例 Y-1～Y-8 與實施例 Y-10～Y-11 的比較等中確認到特定化合物 1 或特定化合物 2 具有第一級胺基之情況下，本發明的效果更加優異。

從實施例 X-12～X-22 的比較或實施例 Y-15～Y-24 的比較等中確認到水的含量相對於溶劑的總質量為小於 80 質量%之情況下，本發明的效果更加優異。

【0149】 又，在上述〔ALD 阻礙性〕步驟中，藉由使用 TDMAT 來代替 PDMAT（五（二甲胺基）鉬），對各評價用樣品形成氮化鉬層而在顯示上述〔ALD 阻礙性〕的步驟中評價 ALD 阻礙量時，亦確認到獲得與表 14～17 相同的結果。