

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7614215号
(P7614215)

(45)発行日 令和7年1月15日(2025.1.15)

(24)登録日 令和7年1月6日(2025.1.6)

(51)国際特許分類	F I			
H 0 1 L 21/316(2006.01)	H 0 1 L 21/316			X
H 0 1 L 21/318(2006.01)	H 0 1 L 21/318			B
C 2 3 C 16/56 (2006.01)	H 0 1 L 21/318			C
	C 2 3 C 16/56			

請求項の数 8 (全18頁)

(21)出願番号	特願2022-554168(P2022-554168)	(73)特許権者	515068085
(86)(22)出願日	令和2年11月5日(2020.11.5)		ドンジン セミケム カンパニー リミテ
(65)公表番号	特表2023-502179(P2023-502179		ッド
	A)		DONGJIN SEMICHEM CO
(43)公表日	令和5年1月20日(2023.1.20)		., LTD.
(86)国際出願番号	PCT/KR2020/015361		大韓民国, 4 0 4 - 8 1 7 , インチョン
(87)国際公開番号	WO2021/096155		, ソーグ, ベクポム-口, 6 4 4
(87)国際公開日	令和3年5月20日(2021.5.20)	(74)代理人	100139594
審査請求日	令和5年10月30日(2023.10.30)		弁理士 山口 健次郎
(31)優先権主張番号	10-2019-0143703	(72)発明者	キム テウク
(32)優先日	令和1年11月11日(2019.11.11)		大韓民国, 1 8 6 3 5 , キョンギード,
(33)優先権主張国・地域又は機関			ファソン-シ, ヤングム-ミョン, ザグ
	韓国(KR)		ンドルレーギル, 3 5
(31)優先権主張番号	10-2020-0145671	(72)発明者	イ ジェウ
(32)優先日	令和2年11月4日(2020.11.4)		大韓民国, 1 8 6 3 5 , キョンギード,
	最終頁に続く		最終頁に続く

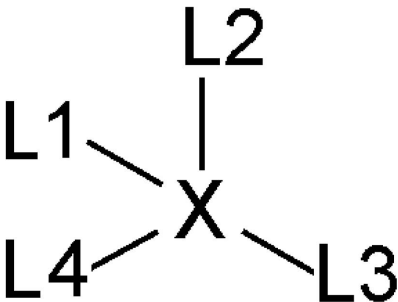
(54)【発明の名称】 原子層蒸着および化学気相蒸着用基板表面改質剤およびこれを利用した基板表面の改質方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記の化学式1で表される原子層蒸着または化学気相蒸着用基板表面改質剤であって、
下記の化学式1で表される基板表面改質剤は、(ジエチルアミノ)ジメチル(エチル)シラン、(ジエチルアミノ)トリメチルシラン、(ジメチルアミノ)ジメトキシフェニルシラン、ジ(イソブチル)(ジメチルアミノ)フェニルシラン、ジブチル(ジメチルアミノ)ビニルシラン、ビニル(ジメチルアミノ)ジメトキシシラン、n-ブチル(ジメチルアミノ)ジメトキシシラン、メチルトリヨードシラン、ビニルトリヨードシラン、トリメチル(トリフルオロメチル)シラン、およびトリメチル(ペンタフルオロフェニル)シランからなる群より選択されたいずれか一つである、基板表面改質剤。

〔化学式1〕



(前記化学式 1 中、

X は、S iであり、

L 1、L 2、L 3 および L 4 は、それぞれ独立して、X のリガンドであり、前記 L 1、L 2、L 3 および L 4 の少なくとも一つは基板の表面を改質する作用基を含み、前記 L 1、L 2、L 3 および L 4 の少なくとも他の一つは基板の表面と結合する作用基を含む。)

【請求項 2】

前記基板の表面を改質する作用基は、基板の表面を疎水性または親水性に改質するリガンドである、請求項 1 に記載の基板表面改質剤。

【請求項 3】

前記基板表面改質剤は、表面改質層を含む基板の表面接触角が 50 ° 以上になるように調節する、請求項 1 に記載の基板表面改質剤。

【請求項 4】

前記 L 1、L 2、L 3 および L 4 は、全てが炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基であるか、または全てが炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基である、請求項 1 に記載の基板表面改質剤。

【請求項 5】

前記炭化水素基の少なくとも一つはハロゲン原子が置換された炭化水素基である、請求項 4 に記載の基板表面改質剤。

【請求項 6】

蒸着チャンバーに基板を位置させた後、前記蒸着チャンバーにガス形態の請求項 1による基板表面改質剤を供給して、基板の表面に前記基板表面改質剤で形成された表面改質層を形成する段階；および

前記蒸着チャンバーにパージ用ガスを供給して、余剰量の基板表面改質剤を除去する段階；からなり、

前記基板には無機膜である被改質層がさらに形成されており、

前記被改質層は、酸化膜、窒化膜および酸化窒化膜からなる群より選択されるいずれか一つの無機膜である、基板表面の改質方法。

【請求項 7】

前記表面改質剤の供給および前記パージ用ガスの供給は 2 ～ 10 回反復して行われる、請求項 6 に記載の基板表面の改質方法。

【請求項 8】

前記被改質層は、

前記蒸着チャンバーに位置した基板上部に、被改質層を形成するための基板表面改質剤を吸着させる段階；

前記蒸着チャンバーに不活性パージ用ガスを供給して、基板に吸着されていない余剰量の基板表面改質剤を除去する段階；

前記蒸着チャンバーに前記基板表面改質剤と反応して被改質層を形成するリアクタントを供給して、被改質層を形成する段階；および

前記蒸着チャンバーに再びパージ用ガスを供給して、未反応のリアクタントを除去する段階を含む原子層蒸着法で形成される、請求項 6 に記載の基板表面の改質方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願（ら）との相互引用

本出願は、2019 年 11 月 11 日付韓国特許出願第 10-2019-0143703 号におよび 2020 年 11 月 04 日に基づいた韓国特許出願第 10-2020-0145671 号に基づいた優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示された全ての内容は本明細書の一部として組み込まれる。

【0002】

本発明は、基板表面改質剤およびこれを利用した基板表面の改質方法に関し、より詳細には、原子層蒸着または化学気相蒸着を利用して、無機薄膜などの基板表面を改質するた

10

20

30

40

50

めの表面改質剤およびこれを利用した基板表面の改質方法に関する。

【背景技術】

【0003】

高度に発達した半導体製造過程は、多様な物性と形状の薄膜を生成し、生成された薄膜を部分または全体的に除去する多数の作業を伴う。薄膜の生成時には多くの特性が考慮されなければならない、例えば、異種物質からなる薄膜間の結合力の確保は半導体素子の製造において必須である。具体的に、フォトリソグラフィ工程など、隣接した有機膜と無機膜との十分な結合力が要求される場合には、ヘキサメチルジシラザン（Hexamethyldisilazane：HMDS）などの結合促進剤で無機膜の表面をコーティングして、無機膜と有機膜との結合力を増加させなければならない。このような無機膜の改質過程は、一般的にスピンコーティング方法で無機膜の表面に改質剤を塗布する。しかし、通常のコーティング工程を用いて無機膜の表面に改質剤を塗布すれば、工程の特性上、均一な厚さと高い密度の改質薄膜を得ることが難しいという限界がある。最近、半導体工程が継続して小型化されることに伴い、使用される工程および素材に対する基準もより厳格化しているため、工程マージンを確保できる新規工程の開発が必要であるのが実情である。

10

【0004】

一方、最近の薄膜蒸着工程において、薄膜厚さの微細な調節、複雑な形状に対する対応などのために、高品質薄膜蒸着が要求されることによって、原子層蒸着法（Atomic Layer Deposition、ALD）または化学気相蒸着法（Chemical Vapor Deposition、CVD）を導入するが増加している。原子層蒸着法または化学気相蒸着法で蒸着される薄膜において表面改質が必要な場合、薄膜が蒸着された基板を別途の改質層蒸着装置（トラック工程）に移送して、改質層を蒸着する過程が行われている。このような過程は、工程が複雑であり、ALDまたはCVD装置から改質層蒸着装置に基板を移動させなければならないため、それに伴う時間所要、基板汚染などの問題がある。

20

【0005】

また、基板の改質のためにスピンコーティングなどのトラック工程を行って基板上に有機高分子膜を形成している。しかし、既存の表面改質用有機高分子膜は、物理的改質法であるため、表面改質に限界があり、微細チューニングも難しいという問題がある。

【0006】

また、従来のCVD／ALD工程に表面改質のために使用される化合物は、液相の高分子化合物が主に使用されている。しかし、前記液相の高分子化合物は、揮発性が低く、粘性が高いため、CVD／ALD工程を行うことができないだけでなく、装置が損傷されて工程自体を行うことができないことがある。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、基板の表面をより均一に改質することができ、基板表面の改質工程をより容易に制御することができる原子層蒸着および化学気相蒸着用基板表面改質剤およびこれを利用した基板表面の改質方法を提供することにある。

40

【0008】

本発明の他の目的は、原子層蒸着または化学気相蒸着による薄膜蒸着工程と後続の表面改質工程とを同一装置で一括して行うことができる原子層蒸着または化学気相蒸着用基板表面改質剤およびこれを利用した基板表面の改質方法を提供することにある。

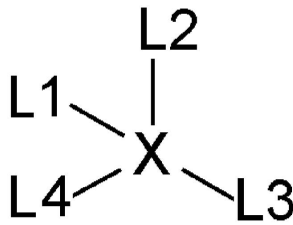
【課題を解決するための手段】

【0009】

本明細書では、下記の化学式1で表される原子層蒸着または化学気相蒸着用基板表面改質剤を提供する。

【化学式1】

50



【0010】

前記化学式1中、

Xは、Si、Ge、Ti、W、Co、Al、Ni、Ru、Cu、Ta、Sn、Hf、La、Mn、Ga、In、またはZrであり、

L1、L2、L3およびL4は、それぞれ独立して、Xのリガンドであり、前記L1、L2、L3およびL4の少なくとも一つは基板の表面を改質する作用基を含み、前記L1、L2、L3およびL4の少なくとも他の一つは基板の表面と結合する作用基を含む。

【0011】

本明細書ではまた、蒸着チャンバーに基板を位置させた後、前記蒸着チャンバーにガス形態の基板表面改質剤を供給して、基板の表面に前記基板表面改質剤で形成された表面改質層を形成する段階；および

前記蒸着チャンバーにパージ用ガスを供給して、余剰量の基板表面改質剤を除去する段階；からなる基板表面の改質方法を提供する。

【発明の効果】

【0012】

本発明による原子層蒸着または化学気相蒸着用基板表面改質剤およびこれを利用した基板表面の改質方法によれば、基板の表面をより均一に改質することができ、基板表面の改質工程をより容易に制御することができる。

【0013】

また、本発明は、既存のスピンコーティングなどにより具現された表面改質用有機高分子膜の代わりに、無機膜を対象として表面改質層を容易に形成することができる。さらに、本発明は、揮発性が高い単分子化合物を表面改質剤として使用して、原子層蒸着および化学気相蒸着工程中に従来のフルサイクル工程でなく、ハーフサイクル工程を適用可能であり、加工性を向上させることができる。

【0014】

また、本発明によれば、原子層蒸着または化学気相蒸着による薄膜蒸着工程と後続の表面改質工程とを同一装備で連続的に一括して行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明による基板表面改質剤で基板が改質された状態を説明するための図面である。

【図2】本発明による基板表面改質剤を利用した基板表面の改質方法を説明するための図面である。

【図3】シリコン基板に対する水接触角実験結果を示す写真である。

【図4】本発明による基板表面改質剤の蒸着回数による水接触角実験結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、添付した図面を参照して、本発明の表面改質剤およびこれを利用した基板表面の改質方法を詳細に説明する。

【0017】

本明細書において使用される用語は、単に例示的な実施例を説明するために使用されたものであって、本発明を限定しようとする意図ではない。単数の表現は、文脈上明白に異

なって意味しない限り、複数の表現を含む。

【0018】

本明細書において、「含む」、「備える」または「有する」などの用語は、実施された特徴、数字、段階、構成要素またはこれらを組み合わせたものが存在することを指定しようとするものであり、一つまたはそれ以上の他の特徴や数字、段階、構成要素、またはこれらを組み合わせたものの存在または付加可能性を予め排除しないものと理解されなければならない。

【0019】

本発明は、多様な変更を加えることができ、様々な形態を有することができる、特定の実施例を例示して下記で詳細に説明する。しかし、これは本発明を特定の開示形態に対して限定しようとするのではなく、前記思想および技術範囲に含まれる全ての変更、均等物ないし代替物を含むものと理解されなければならない。

【0020】

また、本明細書において接触角は、水に対する基板表面の接触角を意味する。つまり、前記接触角は、接触角測定対象である基板または薄膜の最外郭表面に対して、水（超純水）3 μ lに対する接触角を映像デジタル接触角分析器（KRUS S社のDSA100）を利用して、静的接触角（static contact angle method）を測定することができる。

【0021】

また、本明細書においてフルサイクル（full cycle）は、原子層蒸着または化学気相蒸着用工程中（CVD／ALD工程）で、蒸着チャンバーにプレカッサー供給、パージ、リアクタント供給およびパージの4段階工程を行うことを意味し得る。

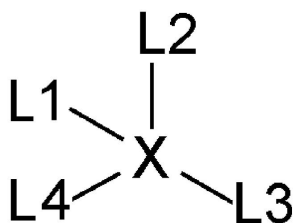
【0022】

また、本明細書においてハーフサイクル（half cycle）は、表面改質しようとする薄膜（基板）が含まれている蒸着チャンバーに表面改質層を形成するための基板表面改質剤の供給；および余剰の基板表面改質剤を除去するためのパージ用ガスを供給する2段階の工程を行うことを意味し得る。

【0023】

まず、本明細書では、化学式1で表される原子層蒸着または化学気相蒸着用基板表面改質剤が提供される。

〔化学式1〕



【0024】

前記化学式1中、

Xは、Si、Ge、Ti、W、Co、Al、Ni、Ru、Cu、Ta、Sn、Hf、La、Mn、Ga、In、またはZrであり、

L1、L2、L3およびL4は、それぞれ独立して、Xのリガンドであり、前記L1、L2、L3およびL4の少なくとも一つは基板の表面を改質する作用基を含み、前記L1、L2、L3およびL4の少なくとも他の一つは基板の表面と結合する作用基を含む。

【0025】

既存の表面改質用有機高分子膜を利用する場合、物理的表面改質法による限界がある。

【0026】

そこで、本発明は、無機膜で容易に実現することができる、前記化学式1で表される単分子化合物（precursor）を基板の表面改質剤として提供することを特徴とする

。また、本発明の表面改質剤は、既存の単純な薄膜用途でなく、基板表面を疎水性または親水性に改質することができる用途で使用される。

【0027】

また、本発明は、スピンコーティング工程でなく、原子層蒸着または化学気相蒸着用工程中（CVD／ALD工程）で、ハーフサイクル工程を利用する新規な表面改質方法を提供することにまた他の特徴がある。

【0028】

つまり、半導体工程でCVD／ALD工程は、一般的にフルサイクルであり、このようなフルサイクル工程は表面改質用方法でなく、SiO₂またはSiNなどの単純薄膜蒸着工程で使用される。

【0029】

しかし、本発明は、前記化学式1の表面改質剤を使用しながら、単純薄膜蒸着でなく、CVD／ALD工程を一部変更したハーフサイクル工程で表面改質を行うことによって、容易に無機膜で表面改質の適用が可能であるという効果がある。

【0030】

このような本発明による化学式1の原子層蒸着または化学気相蒸着用基板表面改質剤は、原子層蒸着法（Atomic Layer Deposition、ALD）または化学気相蒸着法（Chemical Vapor Deposition、CVD）により基板の表面に蒸着されて、基板の表面物性を変化させる化合物である。

また、前記化学式1の基板表面改質剤は、気相の形態の単分子化合物であって、前述のとおり原子層蒸着または化学気相蒸着用途で使用され得る。

【0031】

また前記基板表面改質剤は、表面改質対象の親水性または疎水性の程度により表面改質層を含む表面接触角（°）を調節することができる。具体的に、表面改質対象の親水性または疎水性の程度により、前記基板表面改質剤は表面改質層を含む基板の表面接触角が50°以上になるように調節することができる。また、前記基板表面改質剤は、表面改質層を含む基板の表面接触角が50°未満になるように調節することができる。つまり、前記基板表面改質剤は、基板の性質により表面接触角を多様に調節することができ、基板の疎水性の程度を調節することができる。

【0032】

具体的に、前記基板表面改質剤は、表面改質層を含む基板の表面接触角が50°未満になるようにする場合、その接触角が50°未満または15°～50°または15°未満または5°～15°になるように調節することができる。

【0033】

また、前記基板表面改質剤は、表面改質層を含む基板の表面接触角が50度以上になるようにする場合、その接触角が50°以上または50°～75°または75°～90°または90°～130°になるように調節することができる。

【0034】

したがって、前記基板表面改質剤を利用すれば、親水性が大きい基板を対象として基板表面を疎水性に改質しようとする場合、疎水性が低い場合、疎水性が中間である場合、疎水性が高い場合の基板で選択的に全て提供することができる。言い換えると、本明細書では希望する程度により基板を親水性ないし疎水性の範囲に多様に調節可能である。

【0035】

また、本発明の表面改質剤は、基板とフォトリソスト間の接着力も改善することができる。

【0036】

具体的に、前記化学式1で表される基板表面改質剤において、L1、L2、L3およびL4は、それぞれ独立して、Xのリガンドであって、前記基板の表面を改質する作用基は基板の表面を疎水性または親水性に改質するリガンドであり得る。

【0037】

10

20

30

40

50

前記XのリガンドであるL1、L2、L3およびL4は、それぞれ独立して、水素(H)；ハロゲン(Halogen)、具体的にはI；炭素数1～10の炭化水素基、具体的には炭素数1～6の炭化水素基；炭素数1～10のアルコキシ基、具体的には炭素数1～6のアルコキシ基(alkoxy)；または炭素数1～10のアルキルアミノ基、具体的には炭素数1～6のアルキルアミノ基(alkylamino)であり得る。

【0038】

また、前記L1、L2、L3およびL4は、互いに同一であるか、または異なってもよい。具体的に前記L1、L2、L3およびL4は、互いに同一であるか、または少なくとも一つは異なってもよい。より具体的に、前記L1、L2、L3およびL4のうちの少なくとも一つは、他の表面改質作用基を有することが表面改質剤としての性能をより最適化して基板表面を疎水性または親水性に改質することができる。

10

【0039】

前記ハロゲンは、F、Cl、Cr、Iなどを使用することができ、より具体的にIであり得る。

【0040】

前記炭化水素基は、脂肪族または芳香族炭化水素を含むことができ、その例としてはアルキル基(alkyl)、アルケニル基(alkenyl)、シクロペンタジエニル基(cyclopentadienyl)、アリール基(aryl)などを例示することができる。前記炭化水素基のより具体的な一例は、isobutyl基、n-butyl基、ビニル基(vinyl)、アリル基(allyl)、フェニル基(phenyl)、ベンジル基(benzyl)、シクロペンタジエニル基(cyclopentadienyl)などがある。

20

【0041】

また、前記炭化水素基は、ハロゲン原子が置換されてもよく、具体的にはアルキル基、アルケニル基またはアリール基の炭化水素がハロゲン、具体的にFが置換されてもよい。このような場合、炭化水素基の例としては-CF₃またはペンタフルオロフェニル(-PF₅)などがある。

【0042】

前記アルコキシ基の例としては、メトキシ基、エトキシ基を例示することができ、前記アルキルアミノ基の例としては、ジメチルアミン基、ジエチルアミン基、ジイソプロピルアミン基などを例示することができる。

30

【0043】

前記Xのリガンドは、基板の表面を疎水性または親水性に改質するリガンド、基板とフォトレジストとの接着力を増加させるリガンドなどを例示することができる。

【0044】

具体的に、前記L1、L2、L3およびL4の少なくとも一つは炭素数1～10の炭化水素基であり、少なくとも他の一つは炭素数1～10のアルキルアミノ基であり得る。このような場合、前記表面改質剤のリガンドは少なくとも一つの炭化水素基と少なくとも一つのアルキルアミノ基が疎水性作用基で含まれて、疎水性が高い基板、例えば接触角が50°以上または75°～90°または90°～130°である基板を提供することができる。

40

【0045】

前記L1、L2、L3およびL4の少なくとも一つは炭素数1～10の炭化水素基であり、少なくとも他の一つはハロゲンであり得る。このような場合、前記表面改質剤のリガンドは少なくとも一つの炭化水素基が疎水性作用基で含まれ、少なくとも一つのハロゲンが親水性作用基で含まれて、疎水性が中間である基板、例えば接触角が15°以上または15°～75°である基板を提供することができる。

【0046】

前記L1、L2、L3およびL4は、全てが炭素数1～10の炭化水素基であるか、または全てが炭素数1～10のアルコキシ基であり得る。このような場合、前記表面改質剤

50

のリガンドは疎水性作用基で含まれて、疎水性が高い基板、例えば接触角が 50° 以上または $75^{\circ} \sim 90^{\circ}$ である基板を提供することができる。

【0047】

前記炭化水素基の少なくとも一つはハロゲン原子が置換された炭化水素基であり得、具体的にはFが置換された炭化水素基であり得る。このような場合、疎水性が高い基板を提供することができる。

【0048】

前記L1、L2、L3およびL4の少なくとも一つはアルキルアミノ基であり、残りは水素であり得る。このような場合、前記表面改質剤のリガンドは少なくとも一つのアルキルアミノ基または水素を疎水性作用基で含んで、疎水性が中間である基板、例えば接触角が $15^{\circ} \sim 50^{\circ}$ または $50^{\circ} \sim 75^{\circ}$ である基板を提供することができる。

10

【0049】

また、前述のとおり、Xは、Si、Ge、Ti、W、Co、Al、Ni、Ru、Cu、Ta、Sn、Hf、La、Mn、Ga、In、またはZrであり得、より具体的にXは、Siであり得る。

【0050】

前記化学式1の構成は、基板の表面改質および基板との接着力を改善する効果をより向上させることができ、基板の表面改質効果に優れるだけでなく、基板に対して希望する表面接触角を有するようにできる。また、前記化学式1のリガンドを含む表面改質剤は、空気中の水分に24時間以上露出される場合にも、改質効果の持続性が維持され得る。

20

【0051】

一具現例を挙げると、親水性が大きい酸化膜、窒化膜または酸化窒化膜を疎水性に改質する場合、必要とする基板表面の疎水性の程度により、リガンドを選択することができる。

【0052】

疎水性が低い基板が必要な場合（水に対する接触角が 15° 未満、接触角測定方法は実施例参照）、表面改質用リガンドは、Cl、Br、Iなどのハロゲンを親水性作用基で含むことができる。

【0053】

疎水性が中間である基板が必要な場合（つまり、水に対する接触角 15° 以上、 75° 未満）、表面改質用リガンドは、水素（H）；炭素数1～6のアルコキシ基；または炭素数1～6のアルキルアミノ基などの作用基を含むことができる。

30

【0054】

このような場合、前記炭素数1～6のアルコキシ基は、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ（propoxy）、iso-プロポキシ、n-ブトキシ（butoxy）、t-ブトキシ、sec-ブトキシ、シクロペンチルオキシ（cyclopentyloxy）、シクロヘキシルオキシ（cyclohexyloxy）などがある。前記炭素数1～6のアルキルアミノ基は、ジメチルアミノ（dimethylamino）、ジエチルアミノ（diethylamino）、メチルエチルアミノ、ジ-n-プロピルアミノ、ジ-iso-プロピルアミノ、ジ-t-ブチルアミノ、ジ-sec-ブチルアミノ、ジ-n-ブチルアミノ、メチルアミノ（methylamino）、エチルアミノ、n-プロピルアミノ、iso-プロピルアミノ、n-ブチルアミノ、sec-ブチルアミノ、t-ブチルアミノなどがある。

40

【0055】

また、疎水性が高い基板が必要な場合（つまり、水に対する接触角 75° 以上）、表面改質リガンドは、F（ハロゲン）；炭素数1～10、具体的には炭素数1～6のアルキル基；炭素数1～10、具体的には炭素数1～6のアルケニル基；シクロペンタジエニル基；または炭素数6～10のアリール基などの疎水性作用基を含むことができる。前記炭素数1～10のアルキル基は、メチル、エチル、n-プロピル、iso-プロピル、n-ブチル、iso-ブチル、sec-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、sec-ペンチル、iso-ペンチル、シクロヘキシルなどがある。前記炭素数1～10のアルケニル基は、ビニ

50

ル、アリル (a l l y l) などがある。前記炭素数 6 ~ 1 0 のアリール基は、フェニル、ベンジルなどがある。

【0056】

前記化学式 1 で表される表面改質剤の例を挙げると、(ジメチルアミノ)トリメチルシラン ((dimethylamino) trimethylsilane、DMA-Si (Me)₃)、(ジエチルアミノ)ジメチル(エチル)シラン ((diethylamino) dimethyl(ethyl)silane、Et-Si (NEt₂) (Me)₂) (化学式 1 c)、(ジエチルアミノ)トリメチルシラン ((diethylamino) trimethylsilane、DEA-Si (Me)₃)、トリス(ジメチルアミノ)フェニルシラン (tris(dimethylamino) phenylsilane、Ph-Si (N (Me)₂)₃)、(ジメチルアミノ)ジメトキシフェニルシラン ((dimethylamino) dimethoxyphenylsilane、Ph-Si (OMe)₂ (NMe₂))、ジ(イソブチル)(ジメチルアミノ)フェニルシラン (di(iso-butyl)(dimethylamino) phenylsilane、Ph-Si (sBu)₂ (NMe₂))、ジブチル(ジメチルアミノ)ビニルシラン (dibutyl(dimethylamino) vinylsilane、Vinyl-Si (nBu)₂ (NMe₂))、ビニル(ジメチルアミノ)ジメトキシシラン (dimethoxy(dimethylamino) vinylsilane、Vinyl-Si (OMe)₂ (NMe₂))、n-ブチル(ジメチルアミノ)ジメトキシシラン (n-butyl(dimethylamino) dimethoxy silane、nBu-Si (OMe)₂ (NMe₂))、メチルトリヨードシラン (methyltriiodosilane、CH₃-Si-I₃)、ビニルトリヨードシラン (vinyltriiodosilane、CH₂=CH-Si-I₃)、トリメチル(トリフルオロメチル)シラン (trimethyl(trifluoromethyl)silane、CF₃-Si (Me)₃)、トリメチル(ペンタフルオロフェニル)シラン (trimethyl(pentafluorophenyl)silane、F₅Ph-SiMe₃)、トリス(ジメチルアミノ)(シクロペンタジエニル)ジルコニウム (tris(dimethylamino)(cyclopentadienyl) zirconium、Zr (C₅H₅) (N (Me)₂)₃)、テトラキス(ジメチルアミノ)ハフニウム (tetraakis(dimethylamino) hafnium (IV)、Hf (N (Me)₂)₄)、テトラメチルオルトシリケート (tetramethylorthosilicate、Si (OMe)₄)、テトラエチルオルトシリケート (tetraethylorthosilicate、Si (OCH₂CH₃)₄) などがある。

【0057】

より具体的には、前記化学式 1 で表される表面改質剤は、(ジエチルアミノ)トリメチルシラン ((diethylamino) trimethylsilane、DEA-Si (Me)₃)、トリス(ジメチルアミノ)フェニルシラン (tris(dimethylamino) phenylsilane、Ph-Si (N (Me)₂)₃)、(ジメチルアミノ)ジメトキシフェニルシラン ((dimethylamino) dimethoxyphenylsilane、Ph-Si (OMe)₂ (NMe₂))、ジ(イソブチル)(ジメチルアミノ)フェニルシラン (di(iso-butyl)(dimethylamino) phenylsilane、Ph-Si (sBu)₂ (NMe₂))、ジブチル(ジメチルアミノ)ビニルシラン (dibutyl(dimethylamino) vinylsilane、Vinyl-Si (nBu)₂ (NMe₂))、ビニル(ジメチルアミノ)ジメトキシシラン (dimethoxy(dimethylamino) vinylsilane、Vinyl-Si (OMe)₂ (NMe₂))、n-ブチル(ジメチルアミノ)ジメトキシシラン (n-butyl(dimethylamino) dimethoxy silane、nBu-Si (OMe)₂ (NMe₂))、メチルトリヨードシラン (methyltriiodosilane、CH₃-Si-I₃)、ビニルトリヨードシラン (vinyltriiodosilane、CH₂=CH-Si-I₃)、ト

リメチル（トリフルオロメチル）シラン（ $\text{trimethyl(trifluoromethyl)silane}$ 、 $\text{CF}_3\text{-Si(Me)}_3$ ）、またはトリメチル（ペンタフルオロフェニル）シラン（ $\text{trimethyl(pentafluorophenyl)silane}$ 、 $\text{F}_5\text{Ph-SiMe}_3$ ）がある。

【0058】

このような例示の化合物は、基板の表面改質層をより効果的に形成させることで、必要とする基板を疎水性または親水性に改質して、基板上での優れた表面接触角を実現し、基板とフォトレジスト間の接着力を向上させることができる。また、前記化合物は、無機膜を対象として容易に基板を表面改質することができる。

【0059】

以下、図面を参照して本発明の基板表面改質剤とこれを利用した基板表面改質方法についてより具体的に説明する。

【0060】

図1は本発明による基板表面改質剤で基板が改質された状態を説明するための図面である。

【0061】

図1に示すように、基板（ substrate ）10の表面には、必要に応じて被改質層12が位置することができ、前記基板10または被改質層12の上部表面に表面改質層14が位置する。つまり、本発明の表面改質された基板は、基板上に表面改質層が形成され；または前記基板上に形成された被改質層の上部表面に表面改質層が含まれ得、より好ましくは図1の構成のように被改質層上に表面改質層が形成され得る。

【0062】

前記基板10は、上部に素子、回路または膜が形成され得る任意の下部材料である。前記被改質層12は、半導体工程上の多様な用途で基板10上に形成され得、一例として原子層蒸着法または化学気相蒸着法により蒸着して形成され得る。また、本発明においては、前記基板または被改質層は表面改質を必要とする薄膜であり得る。

【0063】

具体的に、前記表面改質層14は、下部の被改質層12表面に改質効果を付与するために原子層蒸着法または化学気相蒸着法により蒸着される単分子層であり、化学式1で表される基板表面改質剤で形成される。

【0064】

前記基板10または被改質層12と前記基板表面改質剤との結合は、表面改質剤と基板10または被改質層12とが化学応により結合されたり、物理的吸着により結合され得る。図1で、Xは、化学式1で定義したとおりであり、Lは、化学式1のリガンドL1、L2、L3またはL4を示し、Mは、化学式1でXについて定義したとおりである。図1で、被改質層12は酸化膜で示されているが、被改質層12はこれに限定されず、原子層蒸着法で形成された窒化膜、酸化窒化膜などであり得る。

次に、本発明による基板表面改質剤を使用した基板表面の改質方法を説明する。

【0065】

発明の他の具現例により、蒸着チャンバーに基板を位置させた後、前記蒸着チャンバーにガス形態の基板表面改質剤を供給して、基板の表面に前記基板表面改質剤で形成された表面改質層を形成する段階；および前記蒸着チャンバーにパージ用ガスを供給して、余剰量の基板表面改質剤を除去する段階；からなる基板表面の改質方法が提供され得る。

【0066】

本発明により基板10表面を改質するためには、原子層蒸着または化学気相蒸着チャンバーに基板10を位置させた後、前記蒸着チャンバーに本発明による基板表面改質剤をガス形態で供給して、基板10の表面に前記基板表面改質剤で形成された表面改質層14を形成する段階を含む。

【0067】

また、必要に応じて、前記基板10には通常の原子層蒸着法または化学気相蒸着法によ

10

20

30

40

50

り酸化膜、窒化膜、酸化窒化膜などの被改質層 12 がさらに形成され得る。

【0068】

前記被改質層は、酸化膜、窒化膜および酸化窒化膜からなる群より選択されるいずれか一つの無機膜であり得る。具体的に前記被改質層は、 SiO_2 、 SiN 、 SiON 、 SnO_2 、 HfO_2 、 ZrO_2 などの無機膜であり得、その他多様な無機膜を被改質層として使用することができる。

【0069】

この時、前記表面改質層を形成する段階は、蒸着工程を少なくとも1回以上行うことが良い。具体的に、前記表面改質剤の蒸着工程は、前記表面改質層が基板または被改質層の表面を完全が覆うことができるように少なくとも1回以上反復して行うことができる。具体的に前記表面改質剤の蒸着工程は、1～10回反復して行うことができる。より具体的に前記表面改質剤の蒸着工程は、2～10回または3～10回反復して行うことができる。

【0070】

また、前記表面改質層が形成された後は、表面改質反応が完了した後に表面改質剤が残っていることがあるため、蒸着チャンバー内に含まれている余剰量の基板の表面改質剤を除去することが良い。例えば、前記蒸着チャンバー内にパージ用不活性気体を注入して余剰量の基板表面改質剤を除去することができる。

【0071】

前記被改質層は、よく知られた方法により、表面改質層を形成する前に基板に形成され得る。

【0072】

図2は本発明による基板表面改質剤を利用した基板表面の改質方法を説明するための図面である。

【0073】

具体的に、図2は前記図1の被改質層が形成された基板を利用して表面を改質する方法である。

【0074】

したがって、本発明の基板表面の改質方法は、基板に被改質層を形成する段階；および前記被改質層表面上に前述した方法で表面改質層を形成する方法を含む。

【0075】

前記基板表面改質の前に、基板上に被改質層を形成する方法は、当該分野によく知られた原子層蒸着方法を使用することができる。また、表面改質層は前記化学気相蒸着方法で形成することができる。

【0076】

例えば、通常の原子層蒸着法においては、プレカッサー供給、パージ、リアクタント供給およびパージの4段階工程（本明細書で、これをフルサイクル（full cycle）という）を行って、基板10上部に分子層単位の被改質層12を形成する。このようなフルサイクル工程の反復回数により、被改質層12の厚さを調節することができる。

【0077】

このような前記被改質層は、前記蒸着チャンバーに位置した基板上部に、被改質層を形成するための基板表面改質剤を吸着させる段階；前記蒸着チャンバーに不活性パージ用ガスを供給して、基板に吸着されていない余剰量の基板表面改質剤を除去する段階；前記蒸着チャンバーに前記基板表面改質剤と反応して被改質層を形成するリアクタントを供給して、被改質層を形成する段階；および前記蒸着チャンバーに再びパージ用ガスを供給して、未反応のリアクタントを除去する段階を含む原子層蒸着法により形成され得る。

【0078】

より具体的に、原子層蒸着法により被改質層12を形成するためには、一般的に図2の左側に示したように、蒸着チャンバーに基板10を位置させ、1次原料として被改質層12を形成するためのプレカッサー（precursor）を前記蒸着チャンバーに供給して、前記基板10上部にプレカッサーを吸着させる。次に、前記蒸着チャンバーに窒素（

10

20

30

40

50

N₂)、アルゴン (Ar₂) などの不活性パージ (p u r g e) 用ガスで供給して、基板 10 に吸着されていない余剰量のプレカッサーを除去する。次に、前記蒸着チャンバーに前記 1 次原料と反応して酸化膜、窒化膜、酸化窒化膜などの被改質層 12 を形成する 2 次原料 (リアクタント) を供給して、被改質層 12 を形成する。前記リアクタントは使用されたプレカッサーの種類および生成しようとする薄膜により異なり、一般的に O、N、H などを含む気体またはこれを用いて発生したプラズマである。次に、前記蒸着チャンバーに再びパージ用ガスを供給して、未反応の 2 次原料 (リアクタント) を除去する。

【0079】

また、前記被改質層上に表面改質層を形成する方法は、前述した 4 段階のフルサイクルではなく、ガス状態の表面改質剤およびパージ用ガスを注入する 2 段階工程を含む。

【0080】

つまり、本発明による基板表面の改質方法は、蒸着チャンバーに、基板 10 を位置させた後、図 2 の右側に示すように、基板表面改質剤を供給して、基板 10 または被改質層 12 の表面に前記基板表面改質剤で形成された表面改質層 14 を形成した後、前記蒸着チャンバーにパージ用ガスを供給して、余剰量の基板表面改質剤を除去する 2 段階工程 (本明細書で、これをハーフサイクル (h a l f c y c l e) という) により行われる。前記ハーフサイクルは、前述した表面改質剤の蒸着工程を意味し得る。したがって、本発明は、前記ハーフサイクル工程の反復回数により、表面改質層 14 の蒸着程度および厚さを調節することができる。このようなハーフサイクル工程は 2 ~ 10 回、具体的には 3 ~ 7 回反復して行うことができる。

【0081】

一方、表面改質剤の蒸着工程において通常の原子層蒸着法のように、最後にリアクタントが注入されるフルサイクルで蒸着を完了すれば、表面の最上層、つまり、被改質層 12 はリアクタントにより表面エネルギーが低く、極性が高い状態で形成されるという問題がある。

【0082】

反面、ハーフサイクルで表面改質剤の蒸着を完了すれば、基板表面改質剤のリガンド (L) がリアクタントと反応せず、基板 10 表面に残留するようになるため、適切なりガンド (L) を選別して、表面エネルギーおよび極性を調節するなど、基板 10 表面を改質することができる。

【0083】

また、以上のような本発明による被改質層の形成および表面改質層の形成は連続工程で行われ得る。

【0084】

以上のように、本発明は、現在の薄膜蒸着方法のうち最も精密であると評価される原子層蒸着法または化学気相蒸着法を利用して、表面改質層 14 を形成するため、非常に均一かつ高密度の単分子層の表面改質層 14 を得ることができるだけでなく、既存の表面改質剤コーティング方法に比べて表面改質効果に優れている。また、最近では改質対象である被改質層 12 も原子層蒸着法で形成される場合が多いため、表面改質層 14 の形成のために、装置を変更する必要なしに、同一の原子層蒸着装置で表面改質層 14 を連続的に形成することができる。したがって、基板 10 の不必要な外部露出を防止することができ、これに伴う時間的、費用的、品質的長所を得ることができる。

【0085】

以下、具体的な実施例を通じて本発明をより詳細に説明する。下記の実施例は本発明を例示するためのものであって、本発明は下記の実施例により限定されるのではない。

【0086】

〔実施例 1〕 SiO₂ 薄膜の表面改質

トラベリング方式の 4 インチの原子層蒸着装置 (CN-1 社) を使用し、シリコン基板に相対的に厚い被改質層 (10 nm) および分子層厚さの表面改質層 (薄膜スタック (s t a c k)) を順次に蒸着した。大気露出による水分汚染を防止し、工程を簡潔化するた

めに、シリコン基板を蒸着装備の真空反応炉（chamber）内に常時維持した状態で、*in-situ*方式で被改質層および表面改質層の蒸着工程を相次いで一度に行った。具体的な蒸着過程は次のとおりである。

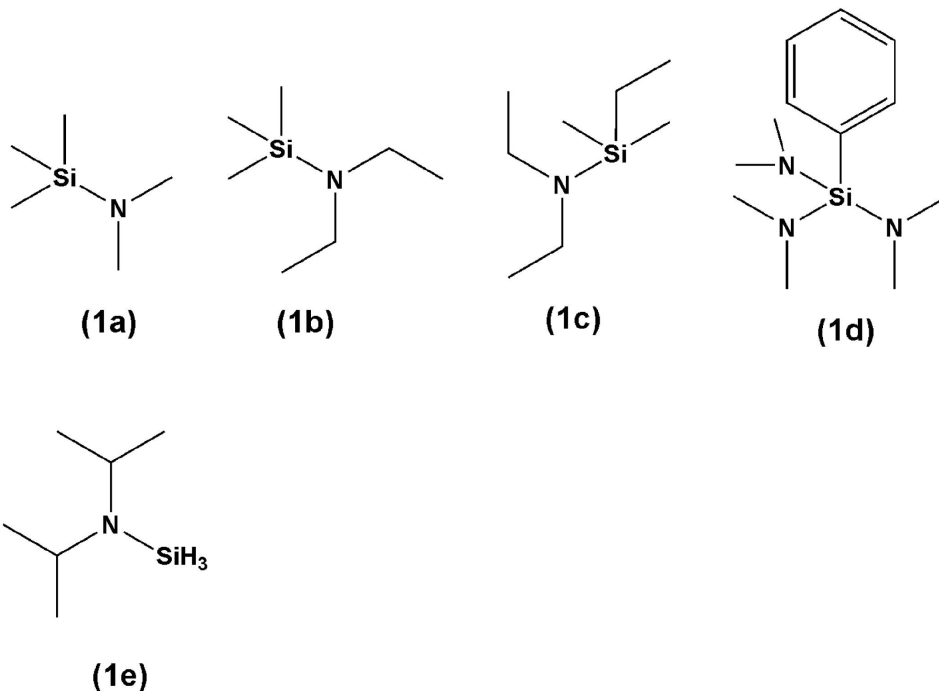
【0087】

まず、シリコン基板を10重量% HF水溶液で1分間処理して表面の自然発生の酸化膜を除去した後、蒸留水で洗浄し窒素で乾燥させて、原子層蒸着用基板を準備した。被改質層としてSiO₂薄膜を形成するために、基板を反応炉に位置させた後、（1）原子層蒸着用シリコンプレカッサーとしてジイソプロピルアミノシラン（*diisopropyl aminosilane*、 $[(iPr)_2N]SiH_3$ ）注入、（2）余剰のプレカッサーおよび副産物除去のための不活性気体（N₂）パージ、（3）リアクタント物質としてO₃ガス注入、（4）余剰のリアクタントおよび副産物除去のための不活性気体（N₂）パージの4段階の単位工程を順次に反復して、総厚さ10nmのSiO₂薄膜を蒸着した。基板温度は300℃で維持し、各ステップの持続時間、パージガス流量などは実験装備での最適条件で行った。蒸着反応に必要なエネルギー源はプラズマを使用せず、基板加熱による熱エネルギーのみを使用した。

【0088】

被改質層（SiO₂薄膜）の蒸着が完了した後、基板を外部に露出させずに真空反応炉内にそのまま維持した状態で、下記の化学式1a～化学式1eで表される5種の化合物をそれぞれ表面改質剤として使用して表面改質層を蒸着した。表面改質剤の場合、単一の分子層のみを蒸着するため、通常4段階の完全な原子層蒸着とは異なり、表面改質剤の注入と後続のパージのハーフサイクル蒸着を施した。これは被改質層蒸着過程の4段階工程のうち、（3）および（4）過程を省略したものである。表面改質層の蒸着工程は、自己制限的な反応であるため、スタック（stack）最上部に最大一つの分子層のみが形成される。被改質層表面を完全に覆うことができるように、表面改質剤を利用した蒸着工程をN回（N=1、3、5、10）反復して施した。

〔表面改質剤：化学式1の例示化合物〕



【0089】

〔実施例2〕 SiN薄膜の表面改質

プレカッサーとリアクタントとしてそれぞれDIPASとHCP（Hollow Cathode Plasma）NH₃プラズマを使用して被改質層として厚さ10nmのS

i N 薄膜を蒸着し、表面改質剤としてそれぞれ化学式 1 b および化学式 1 d で表される化合物を使用したことを除き、実施例 1 と同様な方法で S i N 薄膜の表面を改質した。

【0090】

〔実施例 3〕 S i O N 薄膜の表面改質

プレカッサーとリアクタントとしてそれぞれ D I P A S と I C P (I n d u c t i v e l y C o u p l e d P l a s m a) N H ₃ プラズマを使用して被改質層として厚さ 10 nm の S i O N 薄膜を蒸着し、表面改質剤としてそれぞれ化学式 1 b および化学式 1 d で表される化合物を使用したことを除き、実施例 1 と同様な方法で S i O N 薄膜の表面を改質した。

【0091】

〔実施例 4〕 S i O ₂ 薄膜の表面改質

プレカッサーとリアクタントとしてそれぞれテトラキス（ジメチルアミノ）スズ（I V）（T e t r a k i s (d i m e t h y l a m i n o) t i n (I V)、T D M A - S n）と H ₂ O を使用して被改質層として厚さ 10 nm の S i O ₂ 薄膜を蒸着し、表面改質剤としてそれぞれ化学式 1 b および化学式 1 d で表される化合物を使用したことを除き、実施例 1 と同様な方法で S i O ₂ 薄膜の表面を改質した。

【0092】

〔実施例 5〕 H f O ₂ 薄膜の表面改質

プレカッサーとリアクタントとしてそれぞれテトラキス（エチルメチルアミノ）ハフニウム（I V）（T e t r a k i s (e t h y l m e t h y l a m i d o) h a f n i u m (I V)、T E M A - H f）と H ₂ O を使用して被改質層として厚さ 10 nm の H f O ₂ 薄膜を蒸着し、表面改質剤としてそれぞれ化学式 1 b および化学式 1 d で表される化合物を使用したことを除き、実施例 1 と同様な方法で H f O ₂ 薄膜の表面を改質した。

【0093】

〔実施例 6〕 Z r O ₂ 薄膜の表面改質

プレカッサーとリアクタントとしてそれぞれ T E M A - Z r と H ₂ O を使用して被改質層として厚さ 10 nm の Z r O ₂ 薄膜を蒸着し、表面改質剤としてそれぞれ化学式 1 b および化学式 1 d で表される化合物を使用したことを除き、実施例 1 と同様な方法で Z r O ₂ 薄膜の表面を改質した。

【0094】

〔比較例 1 ～ 6〕 表面改質されていない薄膜の蒸着

表面改質過程を行わないことを除き、実施例 1 ～ 6 とそれぞれ同様な方法で基板に被改質層を蒸着した。

【0095】

〔実験例 1〕 水接触角の測定を通じた表面改質効果の確認

基板に落とした水滴が形成する角度（水接触角）を測定すると、基板表面の親水性の程度が分かり、これによって表面極性が分かる。

【0096】

したがって、実施例 1 ～ 6 および比較例 1 ～ 6 で作製した薄膜の水接触角を測定して改質処理による極性変化、つまり、改質有無と程度を把握し、その結果を表 1 に示した。

【0097】

一方、自然発生の酸化膜を有するシリコン基板の接触角は 47.9°（図 3 の（a））であり、自然発生の酸化膜をフッ酸で洗浄して完全に除去した場合、シリコン基板の接触角は 72.6° に疎水性表面を有する（図 3（b））。シリコン基板は当初無極性（疎水性）であるが、基板表面が酸化して自然発生の酸化膜が形成されると基板表面の極性が相対的に増加する（親水性）。

【0098】

10

20

30

40

50

【表 1】

被改質層	実施形態	改質剤	接触角 (°) (deg、即時)	接触角 (°) (deg、24H後)
SiO ₂	比較例1	改質なし	12.4	13.1
	実施例1	化学式1a	79.7	78.7
		化学式1b	79.3	79.5
		化学式1c	80.1	79.9
		化学式1d	84.7	84.6
		化学式1e	69.8	69.6
SiN	比較例2	改質なし	22.1	22.6
	実施例2	化学式1b	80.4	79.6
		化学式1d	85.1	85.4
SiON	比較例3	改質なし	15.4	14.8
	実施例3	化学式1b	79.6	80.2
		化学式1d	84.4	84.9
SnO ₂	比較例4	改質なし	8.6	9.2
	実施例4	化学式1b	80.3	79.7
		化学式1d	84.8	84.2
HfO ₂	比較例5	改質なし	15.3	14.7
	実施例5	化学式1b	81.1	80.7
		化学式1d	85.3	85.1
ZrO ₂	比較例6	改質なし	14.6	14.8
	実施例6	化学式1b	80.2	80.5
		化学式1d	84.9	85.5

【0099】

前記表1に示すように、原子層蒸着法でSiO₂を蒸着すると、接触角が10°に近接する程度に低くなり、親水性の表面になった（図3の（c）、比較例1）。つまり、原子層蒸着で自然発生の酸化膜よりも稠密かつ厚く酸化膜を形成すれば自然状態の基板よりも基板表面の極性（親水性）が高くなる。基板表面の極性が高くなれば、低極性薄膜塗布時に接着力が低下するため、一般的な半導体工程においては、シリコン基板に薄膜を蒸着する時、ヘキサメチルジシラザン（Hexamethyldisilazane、HMDS）などの結合促進剤をシリコン基板に塗布して、シリコン基板の結合力を増大させる。HMDSでコーティングしたシリコン基板の水接触角は、通常70°程度であり（図3の（d））、これは自然発生の酸化膜が除去された純粋シリコン基板とほぼ類似する数値である。

【0100】

反面、厚さ10nmの原子層蒸着SiO₂薄膜を化学式1aで表される表面改質剤で改質すれば（実施例1）、接触角はほぼ80°程度であり（図3の（e））、HMDSコーティング表面の接触角よりも10°程度大きい。したがって、化学式1aで表される表面改質剤は、最小HMDS以上の表面疎水性化（低極性化）効果を有することが分かる。

【0101】

また、空気中の水分に露出する場合、改質効果の持続性を確認するために、実施例1に対して改質完了時点から24時間後に、同一方式で接触角を測定した。その結果、実施例1は接触角がほぼ変化しないか（図3の（f））、または変化量が少ないため（化学式1e）、改質効果が24時間以上持続することが分かる。

【0102】

前記表 1 によれば、被改質層が異なる場合にも（実施例 2～6、比較例 2～6）、実施例 1 および比較例 1 と実質的に同一の結果を示した。つまり、化学式 1 b で表される表面改質剤を使用した場合、表面接触角は約 80°であり、化学式 1 d で表される表面改質剤を使用した場合、表面接触角は約 85°であり、24 時間後にも接触角が維持された。したがって、改質された基板表面の接触角は被改質層の組成と関係なく、表面改質剤の種類により変わることが分かる。

【0103】

一方、表面改質剤を 1 秒ずつ N 回（N = 1、3、5、10）蒸着した場合の接触角実験結果を図 4 に示した。図 4 に示したように、表面改質剤を 1 秒ずつ 5 回以上投入すれば、接触角が飽和されることが分かる。

【0104】

前記結果を通じて、本発明は気相の状態の化学式 1 の表面改質剤を適用することによって、ハーフサイクル工程が可能であり、原子層蒸着または化学気相蒸着用基板に対して、基板表面を均一に改質することができる。また、本発明は、既存の表面改質用有機高分子膜を容易に無機膜として適用可能であり、前記工程に使用される装備損傷を防止することができる。

10

20

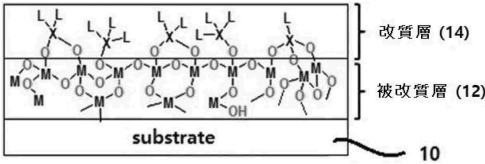
30

40

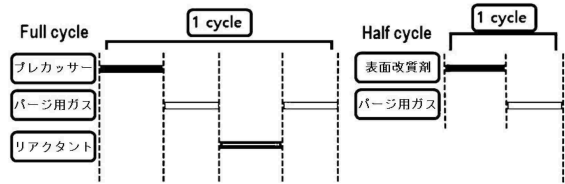
50

【図面】

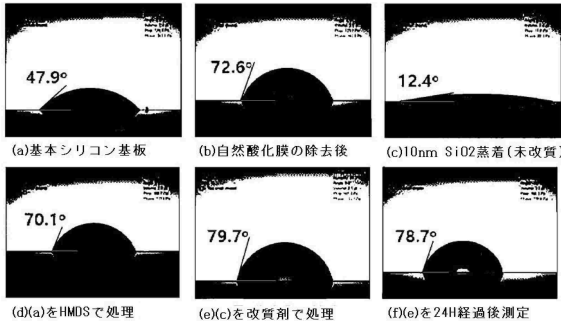
【図 1】



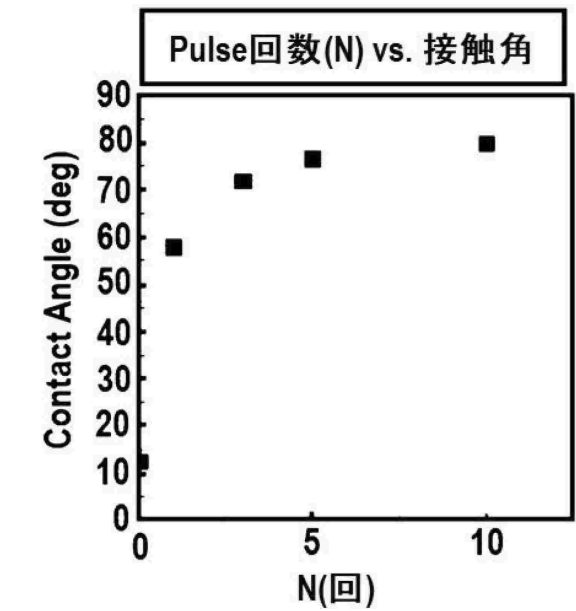
【図 2】



【図 3】



【図 4】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(33)優先権主張国・地域又は機関

韓国(KR)

ファソーンシ, ヤングムーミョン, ザグンドルレーギル, 35

(72)発明者 ボク チョルギユ

大韓民国, 18635, キョンギード, ファソーンシ, ヤングムーミョン, ザグンドルレーギル, 35

(72)発明者 キム ジュニョン

大韓民国, 18635, キョンギード, ファソーンシ, ヤングムーミョン, ザグンドルレーギル, 35

(72)発明者 ヨ ソジョン

大韓民国, 18635, キョンギード, ファソーンシ, ヤングムーミョン, ザグンドルレーギル, 35

(72)発明者 ハン マンホ

大韓民国, 18635, キョンギード, ファソーンシ, ヤングムーミョン, ザグンドルレーギル, 35

審査官 加藤 芳健

(56)参考文献 特表2010-518644 (JP, A)

特開2018-011057 (JP, A)

特表2008-537326 (JP, A)

特開2003-268356 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H01L 21/316

H01L 21/318

C23C 16/56

C23C 4/04

H01L 21/205