

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2024-539676
(P2024-539676A)

(43)公表日 令和6年10月29日(2024.10.29)

(51)国際特許分類

F I

テーマコード (参考)

H 0 1 L 21/3065(2006.01) H 0 1 L 21/302 1 0 0 4 K 0 5 7

C 2 3 F 1/12 (2006.01) C 2 3 F 1/12 5 F 0 0 4

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全67頁)

(21)出願番号	特願2024-523453(P2024-523453)	(71)出願人	591032596
(86)(22)出願日	令和4年10月17日(2022.10.17)		メルク パテント ゲゼルシャフト ミット
(85)翻訳文提出日	令和6年5月8日(2024.5.8)		ベシュレンクテル ハフツング
(86)国際出願番号	PCT/EP2022/078797		Merck Patent Gesell
(87)国際公開番号	WO2023/066847		schaft mit beschrae
(87)国際公開日	令和5年4月27日(2023.4.27)		nkter Haftung
(31)優先権主張番号	63/257,244		ドイツ連邦共和国 デー ー 6 4 2 9 3 ダ
(32)優先日	令和3年10月19日(2021.10.19)		ルムシュタット フランクフルター シュ
(33)優先権主張国・地域又は機関			トラ ー セ 2 5 0
	米国(US)		Frankfurter Str. 25
(31)優先権主張番号	63/366,860		0, D-64293 Darmstad
(32)優先日	令和4年6月23日(2022.6.23)		t, Federal Republic
(33)優先権主張国・地域又は機関			of Germany
	米国(US)	(71)出願人	523186634
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA		ヴェルサム・マテリアルズ・ユーエス・
	最終頁に続く		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 選択的熱原子層エッチング

(57)【要約】

開示及び特許請求された発明は、金属をエッチングするための、共反応体としての酸化剤と反復した新規シリーズのハロゲンフリーの有機酸を用いた選択的熱原子層エッチングに関する。

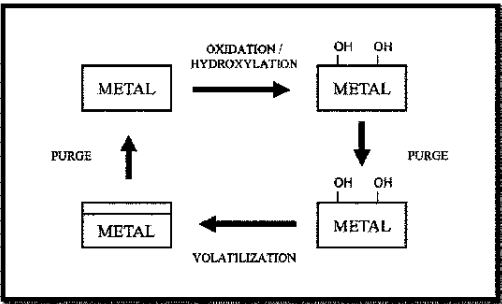


FIG. 3

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属基材を選択的にエッチングするための、反応器中で行われる熱原子層エッチング方法であって、次のステップ：

次のステップ 1 A 及びステップ 1 B を順次行うことを含むステップ 1：

金属表面を、水蒸気、酸素、オゾン、亜酸化窒素、一酸化窒素、過酸化水素、酸素プラズマ、及びこれらの組み合わせのうちの一つ以上を含む酸化性蒸気に暴露することを含む、ステップ 1 A、及び

前記酸化性蒸気を不活性ガスでパージすることを含む、ステップ 1 B；及び

次のステップ 2 A 及びステップ 2 B を順次行うことを含むステップ 2：

前記金属表面を、一種以上のハロゲンフリーの有機酸系気化剤に暴露することを含む、ステップ 2 A、及び

前記一種以上のハロゲンフリーの有機酸系気化剤を不活性ガスでパージすることを含む、ステップ 2 B；

を含み、前記方法の一つのサイクルは、式（ステップ 1） n + （ステップ 2） m によって決定され、ここで n 及び m はそれぞれ独立して 1 ～ 20 である、前記方法。

10

【請求項 2】

n が m と同一である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

n が m と異なる、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 4】

n が 1 である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

n が 2 である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

n が 3 である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

n が 4 である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

n が 5 である、請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 9】

n が 10 である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

n が 15 である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

n が 20 である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

m が 1 である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

m が 2 である、請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 14】

m が 3 である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 15】

m が 4 である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 16】

m が 5 である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 17】

m が 10 である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 18】

m が 15 である、請求項 1 に記載の方法。

50

- 【請求項 19】
m が 20 である、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 20】
n が 1 であり、かつ m が 1 である、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 21】
n が 2 であり、かつ m が 2 である、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 22】
n が 3 であり、かつ m が 3 である、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 23】
n が 4 であり、かつ m が 4 である、請求項 1 に記載の方法。 10
- 【請求項 24】
n が 5 であり、かつ m が 5 である、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 25】
n が 10 であり、かつ m が 10 である、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 26】
n が 15 であり、かつ m が 15 である、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 27】
n が 20 であり、かつ m が 20 である、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 28】
約 20 回から約 2200 回までのサイクルを含む、請求項 1 に記載の方法。 20
- 【請求項 29】
約 50 回のサイクルを含む、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 30】
約 100 回のサイクルを含む、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 31】
約 200 回のサイクルを含む、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 32】
約 250 回のサイクルを含む、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 33】
約 350 回のサイクルを含む、請求項 1 に記載の方法。 30
- 【請求項 34】
約 500 回のサイクルを含む、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 35】
銅、コバルト、モリブデン及びタングステンのうちの一つ以上を選択的にエッチングすることを含む、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 36】
ニッケル、白金、ルテニウム、ジルコニウム酸化物及び SiO_2 のうちの一つ以上よりは、選択的に銅を優先してエッチングすることを含む、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 37】
ニッケル、白金、ルテニウム、ジルコニウム酸化物及び SiO_2 のうちの一つ以上よりは、選択的にコバルトを優先してエッチングすることを含む、請求項 1 に記載の方法。 40
- 【請求項 38】
ニッケル、白金、ルテニウム、ジルコニウム酸化物及び SiO_2 のうちの一つ以上よりは、選択的にモリブデンを優先してエッチングすることを含む、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 39】
ニッケル、白金、ルテニウム、ジルコニウム酸化物及び SiO_2 のうちの一つ以上よりは、選択的にタングステンを優先してエッチングすることを含む、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 40】
反応チャンバが、約 100℃ から約 300℃ までの温度に加熱された外部ヒータと、約 50

100℃から約350℃までの温度に加熱された内部ヒータとを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項41】

反応器が、約300℃の温度に加熱された内部ヒータを含む反応チャンバを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項42】

反応器が、約335℃の温度に加熱された内部ヒータを含む反応チャンバを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項43】

反応器が、本体と、約100℃から約200℃までの温度に加熱された蓋と、約100℃から約350℃までの温度に加熱された台座とを含む反応チャンバを含む、請求項1に記載の方法。

10

【請求項44】

反応器が、約170℃の温度に加熱された台座を含む反応チャンバを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項45】

反応器が、約200℃の温度に加熱された台座を含む反応チャンバを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項46】

ステップ1が、ステップ1A及びステップ1Bから本質的になる、請求項1に記載の方法。

20

【請求項47】

ステップ1が、ステップ1A及びステップ1Bからなる、請求項1に記載の方法。

【請求項48】

ステップ1A酸化性蒸気が水蒸気を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項49】

ステップ1A酸化性蒸気が酸素を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項50】

ステップ1A酸化性蒸気がオゾンを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項51】

30

ステップ1A酸化性蒸気が亜酸化窒素を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項52】

ステップ1A酸化性蒸気が酸素プラズマを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項53】

ステップ1A酸化性蒸気が過酸化水素を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項54】

ステップ1A酸化性蒸気が、水蒸気と、酸素、オゾン、亜酸化窒素及び過酸化水素のうちの一つ以上とを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項55】

ステップ1A酸化性蒸気が水蒸気と酸素とを含む、請求項1に記載の方法。

40

【請求項56】

ステップ1A酸化性蒸気が水蒸気とオゾンとを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項57】

ステップ1A酸化性蒸気が水蒸気と亜酸化窒素とを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項58】

ステップ1A酸化性蒸気が水蒸気と酸素プラズマとを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項59】

ステップ1A酸化性蒸気が水蒸気と過酸化水素とを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項60】

ステップ1A酸化性蒸気暴露が、約0.25秒間から約6秒間までである、請求項1に

50

記載の方法。

【請求項 6 1】

ステップ 1 A 酸化性蒸気暴露が約 0.25 秒間である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6 2】

ステップ 1 A 酸化性蒸気暴露が約 0.5 秒間である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6 3】

ステップ 1 A 酸化性蒸気暴露が約 1 秒間である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6 4】

ステップ 1 A 酸化性蒸気暴露が約 2 秒間である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6 5】

ステップ 1 A 酸化性蒸気暴露が約 4 秒間である、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 6 6】

ステップ 1 A 酸化性蒸気暴露が約 6 秒間である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6 7】

ステップ 1 A 酸化性蒸気源が積極的には加熱されず、約 20℃ から約 35℃ までの周囲温度に維持される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6 8】

ステップ 1 A 酸化性蒸気源が、約 20℃ から約 30℃ までに加熱、維持される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6 9】

ステップ 1 A 酸化性蒸気源が、約 30℃ から約 35℃ までに加熱、維持される、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 7 0】

ステップ 1 A 酸化性蒸気源が、約 25℃ に加熱、維持される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7 1】

ステップ 1 A 酸化性蒸気源が、約 30℃ に加熱、維持される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7 2】

ステップ 1 A 酸化性蒸気源が、約 35℃ に加熱、維持される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7 3】

ステップ 1 A 酸化性蒸気が、ペーパー・ドロウによって供給される、請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 7 4】

ステップ 1 A 酸化性蒸気が、キャリアガスで補助して供給される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7 5】

ステップ 1 A 酸化性蒸気が、追加的な酸化性蒸気と同時に供給される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7 6】

ステップ 1 A の間の反応器中の全圧が約 0.1 トルから約 1.0 トルまでである、請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 7 7】

ステップ 1 A の間の反応器中の全圧が約 0.5 トルから約 5.0 トルまでである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7 8】

ステップ 1 A の間の反応器中の全圧が約 0.5 トルから約 2.0 トルまでである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7 9】

ステップ 1 A の間の反応器中の全圧が約 0.5 トルから約 1.0 トルまでである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8 0】

50

ステップ 1 A の間の反応器中の全圧が約 0.5 トルから約 0.75 トルまでである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8 1】

ステップ 1 A の間の反応器中の全圧が約 1.0 トルから約 5.0 トルまでである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8 2】

ステップ 1 A の間の反応器中の全圧が約 1.0 トルから約 10.0 トルまでである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8 3】

ステップ 1 A の間の反応器中の全圧が約 2.0 トルから約 10.0 トルまでである、請求項 1 に記載の方法。 10

【請求項 8 4】

ステップ 1 A の間の反応器中の全圧が約 10.0 トルから約 25.0 トルまでである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8 5】

ステップ 1 A の間の反応器中の全圧が約 10.0 トルから約 50.0 トルまでである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8 6】

ステップ 1 A の間の反応器中の全圧が約 25.0 トルから約 50.0 トルまでである、請求項 1 に記載の方法。 20

【請求項 8 7】

ステップ 1 A の間の反応器中の全圧が約 50.0 トルから約 75.0 トルまでである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8 8】

ステップ 1 A の間の反応器中の全圧が約 75.0 トルから約 100.0 トルまでである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8 9】

ステップ 1 A の間の反応器中の全圧が約 1.0 トルから約 100.0 トルまでである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9 0】

ステップ 1 A の間の反応器中の全圧が約 10.0 トルから約 100.0 トルまでである、請求項 1 に記載の方法。 30

【請求項 9 1】

ステップ 1 A の間の反応器中の全圧が約 0.1 トルである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9 2】

ステップ 1 A の間の反応器中の全圧が約 0.25 トルである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9 3】

ステップ 1 A の間の反応器中の全圧が約 0.5 トルである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9 4】

ステップ 1 A の間の反応器中の全圧が約 0.75 トルである、請求項 1 に記載の方法。 40

【請求項 9 5】

ステップ 1 A の間の反応器中の全圧が約 1.0 トルである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9 6】

ステップ 1 A の間の反応器中の全圧が約 2.0 トルである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9 7】

ステップ 1 A の間の反応器中の全圧が約 3.0 トルである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9 8】

ステップ 1 A の間の反応器中の全圧が約 4.0 トルである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9 9】

ステップ 1 A の間の反応器中の全圧が約 5.0 トルである、請求項 1 に記載の方法。 50

【請求項 1 0 0】

ステップ 1 A の間の反応器中の全圧が約 1 0 . 0 トルである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 0 1】

ステップ 1 A の間の反応器中の全圧が約 1 5 . 0 トルである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 0 2】

ステップ 1 A の間の反応器中の全圧が約 2 0 . 0 トルである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 0 3】

ステップ 1 A の間の反応器中の全圧が約 5 0 . 0 トルである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 0 4】

ステップ 1 A の間の反応器中の全圧が約 7 5 . 0 トルである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 0 5】

ステップ 1 A の間の反応器中の全圧が約 1 0 0 . 0 トルである、請求項 1 に記載の方法

。

【請求項 1 0 6】

ステップ 1 B 不活性ガスパージが窒素を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 0 7】

ステップ 1 B 不活性ガスパージがアルゴンを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 0 8】

ステップ 1 B 不活性ガスパージが、約 0 . 5 秒間から約 3 0 秒間までである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 0 9】

ステップ 1 B 不活性ガスパージが、約 1 秒間から約 5 秒間までである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 1 0】

ステップ 1 B 不活性ガスパージが、約 5 秒間から約 1 0 秒間までである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 1 1】

ステップ 1 B 不活性ガスパージが、約 1 0 秒間から約 3 0 秒間までである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 1 2】

ステップ 1 B 不活性ガスパージが約 1 秒間である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 1 3】

ステップ 1 B 不活性ガスパージが約 5 秒間である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 1 4】

ステップ 1 B 不活性ガスパージが約 1 0 秒間である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 1 5】

ステップ 1 B 不活性ガスパージが約 2 0 秒間である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 1 6】

ステップ 1 B 不活性ガスパージが約 3 0 秒間である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 1 7】

ステップ 1 B 不活性ガスパージが、約 3 s c c m から約 8 s c c m までで流される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 1 8】

ステップ 1 B 不活性ガスパージが、約 1 0 0 s c c m から約 2 0 0 0 s c c m までで流される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 1 9】

ステップ 1 B 不活性ガスパージが約 5 s c c m で流される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 2 0】

ステップ 1 B 不活性ガスパージが約 1 0 0 s c c m で流される、請求項 1 に記載の方法

。

10

20

30

40

50

【請求項 1 2 1】

ステップ 1 B 不活性ガスパージが約 5 0 0 s c c m で流される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 2 2】

ステップ 1 B 不活性ガスパージが約 1 0 0 0 s c c m で流される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 2 3】

ステップ 1 B 不活性ガスパージが約 2 0 0 0 s c c m で流される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 2 4】

ステップ 2 が、ステップ 2 A 及びステップ 2 B から本質的になる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 2 5】

ステップ 2 が、ステップ 2 A 及びステップ 2 B からなる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 2 6】

ステップ 2 A の一種以上のハロゲンフリーの有機酸系気化剤が、プロピオン酸、イソ酪酸、ピバル酸、酢酸、ブタン酸、アクリル酸、メタクリル酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、3-ブテン酸、シクロプロパンカルボン酸、ペンタン酸、(2E)-ブター-2-エン酸、(Z)-2-ブテン酸及びこれらの組み合わせのうちの一つ以上を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 2 7】

ステップ 2 A の一種以上のハロゲンフリーの有機酸系気化剤が、プロピオン酸、イソ酪酸、ピバル酸、酢酸、ブタン酸、アクリル酸、メタクリル酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、3-ブテン酸、及びこれらの組み合わせのうちの一つ以上を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 2 8】

ステップ 2 A の一種以上のハロゲンフリーの有機酸系気化剤が、プロピオン酸、イソ酪酸、ピバル酸、酢酸、ブタン酸、及びこれらの組み合わせのうちの一つ以上を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 2 9】

ステップ 2 A の一種以上のハロゲンフリーの有機酸系気化剤が、プロピオン酸、イソ酪酸、ピバル酸、及びこれらの組み合わせのうちの一つ以上を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 3 0】

ステップ 2 A の一種以上のハロゲンフリーの有機酸系気化剤がプロピオン酸を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 3 1】

ステップ 2 A の一種以上のハロゲンフリーの有機酸系気化剤がイソ酪酸を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 3 2】

ステップ 2 A の一種以上のハロゲンフリーの有機酸系気化剤がピバル酸を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 3 3】

ステップ 2 A の一種以上のハロゲンフリーの有機酸系気化剤が酢酸を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 3 4】

ステップ 2 A の一種以上のハロゲンフリーの有機酸系気化剤がブタン酸を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 3 5】

ステップ 2 A の一種以上のハロゲンフリーの有機酸系気化剤がアクリル酸を含む、請求

10

20

30

40

50

項 1 に記載の方法。

【請求項 1 3 6】

ステップ 2 A の一種以上のハロゲンフリーの有機酸系気化剤がメタクリル酸を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 3 7】

ステップ 2 A の一種以上のハロゲンフリーの有機酸系気化剤が 2 - メチルブタン酸を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 3 8】

ステップ 2 A の一種以上のハロゲンフリーの有機酸系気化剤が 3 - メチルブタン酸を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 3 9】

ステップ 2 A の一種以上のハロゲンフリーの有機酸系気化剤が 3 - ブテン酸を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 4 0】

ステップ 2 A の一種以上のハロゲンフリーの有機酸系気化剤がシクロプロパンカルボン酸を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 4 1】

ステップ 2 A の一種以上のハロゲンフリーの有機酸系気化剤がペンタン酸を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 4 2】

ステップ 2 A の一種以上のハロゲンフリーの有機酸系気化剤が (2 E) - ブター 2 - エン酸を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 4 3】

ステップ 2 A の一種以上のハロゲンフリーの有機酸系気化剤が (Z) - 2 - ブテン酸を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 4 4】

ステップ 2 A の一種以上のハロゲンフリーの有機酸系気化剤が、プロピオン酸、イソ酪酸及びピバル酸のうちの二つ以上を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 4 5】

ステップ 2 A の一種以上のハロゲンフリーの有機酸系気化剤が、プロピオン酸、イソ酪酸及びピバル酸のうちの一つ以上を含むハロゲンフリーの有機酸の混合物を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 4 6】

ステップ 2 A の一種以上のハロゲンフリーの有機酸系気化剤暴露が、約 0 . 2 5 秒間から約 1 5 秒間までである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 4 7】

ステップ 2 A の一種以上のハロゲンフリーの有機酸系気化剤暴露が約 0 . 2 5 秒間である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 4 8】

ステップ 2 A の一種以上のハロゲンフリーの有機酸系気化剤暴露が約 0 . 5 秒間である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 4 9】

ステップ 2 A の一種以上のハロゲンフリーの有機酸系気化剤暴露が約 1 秒間である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 5 0】

ステップ 2 A の一種以上のハロゲンフリーの有機酸系気化剤暴露が約 2 秒間である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 5 1】

ステップ 2 A の一種以上のハロゲンフリーの有機酸系気化剤暴露が約 4 秒間である、請求項 1 に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 1 5 2】

ステップ 2 A の一種以上のハロゲンフリーの有機酸系気化剤暴露が約 6 秒間である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 5 3】

ステップ 2 A の一種以上のハロゲンフリーの有機酸系気化剤暴露が約 8 秒間である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 5 4】

ステップ 2 A の一種以上のハロゲンフリーの有機酸系気化剤暴露が約 1 0 秒間である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 5 5】

ステップ 2 A の一種以上のハロゲンフリーの有機酸系気化剤暴露が約 1 5 秒間である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 5 6】

ステップ 2 A の一種以上のハロゲンフリーの有機酸系気化剤が、約 5 0 °C から約 1 0 0 °C までに加熱、維持される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 5 7】

ステップ 2 A の一種以上のハロゲンフリーの有機酸系気化剤が、約 6 5 °C から約 8 5 °C までに加熱、維持される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 5 8】

ステップ 2 A の一種以上のハロゲンフリーの有機酸系気化剤が約 5 0 °C に加熱、維持される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 5 9】

ステップ 2 A の一種以上のハロゲンフリーの有機酸系気化剤が約 6 0 °C に加熱、維持される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 6 0】

ステップ 2 A の一種以上のハロゲンフリーの有機酸系気化剤が約 8 0 °C に加熱、維持される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 6 1】

ステップ 2 A の一種以上のハロゲンフリーの有機酸系気化剤が約 8 5 °C に加熱、維持される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 6 2】

ステップ 2 A の一種以上のハロゲンフリーの有機酸系気化剤が約 9 0 °C に加熱、維持される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 6 3】

ステップ 2 A の一種以上のハロゲンフリーの有機酸系気化剤が約 1 0 0 °C に加熱、維持される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 6 4】

ステップ 2 A の一種以上のハロゲンフリーの有機酸系気化剤が貫流方式で供給される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 6 5】

ステップ 2 A の一種以上のハロゲンフリーの有機酸系気化剤が、キャリアガスは用いずに貫流方式で供給される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 6 6】

ステップ 2 A の一種以上のハロゲンフリーの有機酸系気化剤が、N₂を含むキャリアガスを用いて貫流方式で供給される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 6 7】

ステップ 2 A の一種以上のハロゲンフリーの有機酸系気化剤が、Ar を含むキャリアガスを用いて貫流方式で供給される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 6 8】

ステップ 2 A の一種以上のハロゲンフリーの有機酸系気化剤が、N₂を含むキャリアガ

10

20

30

40

50

スを用いて捕捉方式で供給される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 6 9】

ステップ 2 A の一種以上のハロゲンフリーの有機酸系気化剤が、A r を含むキャリアガスを用いて捕捉方式で供給される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 7 0】

ステップ 2 A の間の反応器中の全圧が約 0.1 トルから約 1.0 トルまでである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 7 1】

ステップ 2 A の間の反応器中の全圧が約 0.5 トルから約 5.0 トルまでである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 7 2】

ステップ 2 A の間の反応器中の全圧が約 0.5 トルから約 2.0 トルまでである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 7 3】

ステップ 2 A の間の反応器中の全圧が約 0.5 トルから約 1.0 トルまでである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 7 4】

ステップ 2 A の間の反応器中の全圧が約 0.5 トルから約 0.75 トルまでである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 7 5】

ステップ 2 A の間の反応器中の全圧が約 1.0 トルから約 5.0 トルまでである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 7 6】

ステップ 2 A の間の反応器中の全圧が約 1.0 トルから約 10.0 トルまでである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 7 7】

ステップ 2 A の間の反応器中の全圧が約 2.0 トルから約 10.0 トルまでである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 7 8】

ステップ 2 A の間の反応器中の全圧が約 10.0 トルから約 25.0 トルまでである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 7 9】

ステップ 2 A の間の反応器中の全圧が約 10.0 トルから約 50.0 トルまでである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 8 0】

ステップ 2 A の間の反応器中の全圧が約 25.0 トルから約 50.0 トルまでである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 8 1】

ステップ 2 A の間の反応器中の全圧が約 50.0 トルから約 75.0 トルまでである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 8 2】

ステップ 2 A の間の反応器中の全圧が約 75.0 トルから約 100.0 トルまでである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 8 3】

ステップ 2 A の間の反応器中の全圧が約 1.0 トルから約 100.0 トルまでである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 8 4】

ステップ 2 A の間の反応器中の全圧が約 10.0 トルから約 100.0 トルまでである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 8 5】

- ステップ 2 A の間の反応器中の全圧が約 0.1 トルである、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 186】
- ステップ 2 A の間の反応器中の全圧が約 0.25 トルである、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 187】
- ステップ 2 A の間の反応器中の全圧が約 0.5 トルである、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 188】
- ステップ 2 A の間の反応器中の全圧が約 0.75 トルである、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 189】
- ステップ 2 A の間の反応器中の全圧が約 1.0 トルである、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 190】
- ステップ 2 A の間の反応器中の全圧が約 2.0 トルである、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 191】
- ステップ 2 A の間の反応器中の全圧が約 3.0 トルである、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 192】
- ステップ 2 A の間の反応器中の全圧が約 4.0 トルである、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 193】
- ステップ 2 A の間の反応器中の全圧が約 5.0 トルである、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 194】
- ステップ 2 A の間の反応器中の全圧が約 10.0 トルである、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 195】
- ステップ 2 A の間の反応器中の全圧が約 15.0 トルである、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 196】
- ステップ 2 A の間の反応器中の全圧が約 20.0 トルである、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 197】
- ステップ 2 A の間の反応器中の全圧が約 50.0 トルである、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 198】
- ステップ 2 A の間の反応器中の全圧が約 75.0 トルである、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 199】
- ステップ 2 A の間の反応器中の全圧が約 100.0 トルである、請求項 1 に記載の方法。
- 。 【請求項 200】
- ステップ 2 B 不活性ガスパージが窒素を含む、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 201】
- ステップ 2 B 不活性ガスパージがアルゴンを含む、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 202】
- ステップ 2 B 不活性ガスパージが約 0.5 秒間から約 75 秒間までである、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 203】
- ステップ 2 B 不活性ガスパージが約 1 秒間から約 5 秒間までである、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 204】
- ステップ 2 B 不活性ガスパージが約 10 秒間から約 75 秒間までである、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 205】
- ステップ 2 B 不活性ガスパージが約 1 秒間である、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 206】
- ステップ 2 B 不活性ガスパージが約 5 秒間である、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 207】
- ステップ 2 B 不活性ガスパージが約 10 秒間である、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 208】

- ステップ 2 B 不活性ガスパージが約 25 秒間である、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 209】
- ステップ 2 B 不活性ガスパージが約 50 秒間である、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 210】
- ステップ 2 B 不活性ガスパージが約 75 秒間である、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 211】
- ステップ 2 B が、一つ以上の延長パージを更に含む、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 212】
- ステップ 2 B が、約 30 秒間から約 60 秒間までの一つ以上の延長不活性ガスパージを更に含む、請求項 1 に記載の方法。 10
- 【請求項 213】
- ステップ 2 B が、約 30 秒間から約 45 秒間までの一つ以上の延長不活性ガスパージを更に含む、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 214】
- ステップ 1 B 不活性ガスパージが、約 3 s c c m から約 8 s c c m までで流される、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 215】
- ステップ 1 B 不活性ガスパージが、約 100 s c c m から約 2000 s c c m までで流される、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 216】 20
- ステップ 1 B 不活性ガスパージが約 5 s c c m で流される、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 217】
- ステップ 1 B 不活性ガスパージが約 100 s c c m で流される、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 218】
- ステップ 1 B 不活性ガスパージが約 500 s c c m で流される、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 219】
- ステップ 1 B 不活性ガスパージが約 1000 s c c m で流される、請求項 1 に記載の方法。 30
- 【請求項 220】
- ステップ 1 B 不活性ガスパージが約 2000 s c c m で流される、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 221】
- 請求項 1 ～ 220 のいずれか一つに記載の方法によってエッチングされた金属含有膜であって、約 0 から約 60 までのアスペクト比を有するトポグラフィ図形を含む、前記金属含有膜。
- 【請求項 222】
- 請求項 1 ～ 220 のいずれか一つに記載の方法によってエッチングされた金属含有膜であって、約 0 から約 0.5 までのアスペクト比を有するトポグラフィ図形を含む、前記金属含有膜。 40
- 【請求項 223】
- 請求項 1 ～ 220 のいずれか一つに記載の方法によってエッチングされた金属含有膜であって、約 0.5 から約 1 までのアスペクト比を有するトポグラフィ図形を含む、前記金属含有膜。
- 【請求項 224】
- 請求項 1 ～ 220 のいずれか一つに記載の方法によってエッチングされた金属含有膜であって、約 1 から約 50 までのアスペクト比を有するトポグラフィ図形を含む、前記金属含有膜。
- 【請求項 225】 50

請求項 1～220 のいずれか一つに記載の方法によってエッチングされた金属含有膜であって、約 1 から約 40 までのアスペクト比を有するトポグラフィ図形を含む、前記金属含有膜。

【請求項 226】

請求項 1～220 のいずれか一つに記載の方法によってエッチングされた金属含有膜であって、約 1 から約 30 までのアスペクト比を有するトポグラフィ図形を含む、前記金属含有膜。

【請求項 227】

請求項 1～220 のいずれか一つに記載の方法によってエッチングされた金属含有膜であって、約 1 から約 20 までのアスペクト比を有するトポグラフィ図形を含む、前記金属含有膜。

10

【請求項 228】

請求項 1～220 のいずれか一つに記載の方法によってエッチングされた金属含有膜であって、約 1 から約 10 までのアスペクト比を有するトポグラフィ図形を含む、前記金属含有膜。

【請求項 229】

請求項 1～220 のいずれか一つに記載の方法によってエッチングされた金属含有膜であって、約 0.1 のアスペクト比を有するトポグラフィ図形を含む、前記金属含有膜。

【請求項 230】

請求項 1～220 のいずれか一つに記載の方法によってエッチングされた金属含有膜であって、約 0.2 のアスペクト比を有するトポグラフィ図形を含む、前記金属含有膜。

20

【請求項 231】

請求項 1～220 のいずれか一つに記載の方法によってエッチングされた金属含有膜であって、約 0.3 のアスペクト比を有するトポグラフィ図形を含む、前記金属含有膜。

【請求項 232】

請求項 1～220 のいずれか一つに記載の方法によってエッチングされた金属含有膜であって、約 0.4 のアスペクト比を有するトポグラフィ図形を含む、前記金属含有膜。

【請求項 233】

請求項 1～220 のいずれか一つに記載の方法によってエッチングされた金属含有膜であって、約 0.5 のアスペクト比を有するトポグラフィ図形を含む、前記金属含有膜。

30

【請求項 234】

請求項 1～220 のいずれか一つに記載の方法によってエッチングされた金属含有膜であって、約 0.6 のアスペクト比を有するトポグラフィ図形を含む、前記金属含有膜。

【請求項 235】

請求項 1～220 のいずれか一つに記載の方法によってエッチングされた金属含有膜であって、約 0.8 のアスペクト比を有するトポグラフィ図形を含む、前記金属含有膜。

【請求項 236】

請求項 1～220 のいずれか一つに記載の方法によってエッチングされた金属含有膜であって、約 1 のアスペクト比を有するトポグラフィ図形を含む、前記金属含有膜。

【請求項 237】

請求項 1～220 のいずれか一つに記載の方法によってエッチングされた金属含有膜であって、約 1 超のアスペクト比を有するトポグラフィ図形を含む、前記金属含有膜。

40

【請求項 238】

請求項 1～220 のいずれか一つに記載の方法によってエッチングされた金属含有膜であって、約 2 超のアスペクト比を有するトポグラフィ図形を含む、前記金属含有膜。

【請求項 239】

請求項 1～220 のいずれか一つに記載の方法によってエッチングされた金属含有膜であって、約 5 超のアスペクト比を有するトポグラフィ図形を含む、前記金属含有膜。

【請求項 240】

請求項 1～220 のいずれか一つに記載の方法によってエッチングされた金属含有膜で

50

あって、約 10 超のアスペクト比を有するトポグラフィ図形を含む、前記金属含有膜。

【請求項 241】

請求項 1～220 のいずれか一つに記載の方法によってエッチングされた金属含有膜であって、約 15 超のアスペクト比を有するトポグラフィ図形を含む、前記金属含有膜。

【請求項 242】

請求項 1～220 のいずれか一つに記載の方法によってエッチングされた金属含有膜であって、約 20 超のアスペクト比を有するトポグラフィ図形を含む、前記金属含有膜。

【請求項 243】

請求項 1～220 のいずれか一つに記載の方法によってエッチングされた金属含有膜であって、約 30 超のアスペクト比を有するトポグラフィ図形を含む、前記金属含有膜。

10

【請求項 244】

請求項 1～220 のいずれか一つに記載の方法によってエッチングされた金属含有膜であって、約 40 超のアスペクト比を有するトポグラフィ図形を含む、前記金属含有膜。

【請求項 245】

請求項 1～220 のいずれか一つに記載の方法によってエッチングされた金属含有膜であって、約 50 超のアスペクト比を有するトポグラフィ図形を含む、前記金属含有膜。

【請求項 246】

請求項 1～220 のいずれか一つに記載の方法によってエッチングされた金属含有膜であって、約 $1\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ から約 $250\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ までの間の抵抗率を有する、前記金属含有膜。

20

【請求項 247】

請求項 1～220 のいずれか一つに記載の方法によってエッチングされた金属含有膜であって、約 $1\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ から約 $5\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ までの間の抵抗率を有する、前記金属含有膜。

【請求項 248】

請求項 1～220 のいずれか一つに記載の方法によってエッチングされた金属含有膜であって、約 $3\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ から約 $4\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ までの間の抵抗率を有する、前記金属含有膜。

【請求項 249】

請求項 1～220 のいずれか一つに記載の方法によってエッチングされた金属含有膜であって、約 $5\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ から約 $10\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ までの間の抵抗率を有する、前記金属含有膜。

30

【請求項 250】

請求項 1～220 のいずれか一つに記載の方法によってエッチングされた金属含有膜であって、約 $10\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ から約 $50\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ までの間の抵抗率を有する、前記金属含有膜。

【請求項 251】

請求項 1～220 のいずれか一つに記載の方法によってエッチングされた金属含有膜であって、約 $50\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ から約 $100\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ までの間の抵抗率を有する、前記金属含有膜。

40

【請求項 252】

請求項 1～220 のいずれか一つに記載の方法によってエッチングされた金属含有膜であって、約 $100\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ から約 $250\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ までの間の抵抗率を有する、前記金属含有膜。

【請求項 253】

請求項 1～220 のいずれか一つに記載の方法によってエッチングされた金属含有膜であって、約 $1\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ の抵抗率を有する、前記金属含有膜。

【請求項 254】

請求項 1～220 のいずれか一つに記載の方法によってエッチングされた金属含有膜であって、約 $2\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ の抵抗率を有する、前記金属含有膜。

50

【請求項 255】

請求項 1～220 のいずれか一つに記載の方法によってエッチングされた金属含有膜であって、約 $3\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ の抵抗率を有する、前記金属含有膜。

【請求項 256】

請求項 1～220 のいずれか一つに記載の方法によってエッチングされた金属含有膜であって、約 $4\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ の抵抗率を有する、前記金属含有膜。

【請求項 257】

請求項 1～220 のいずれか一つに記載の方法によってエッチングされた金属含有膜であって、約 $5\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ の抵抗率を有する、前記金属含有膜。

【請求項 258】

請求項 1～220 のいずれか一つに記載の方法によってエッチングされた金属含有膜であって、約 $7.5\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ の抵抗率を有する、前記金属含有膜。

【請求項 259】

請求項 1～220 のいずれか一つに記載の方法によってエッチングされた金属含有膜であって、約 $10\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ の抵抗率を有する、前記金属含有膜。

【請求項 260】

請求項 1～220 のいずれか一つに記載の方法によってエッチングされた金属含有膜であって、約 $15\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ の抵抗率を有する、前記金属含有膜。

【請求項 261】

請求項 1～220 のいずれか一つに記載の方法によってエッチングされた金属含有膜であって、約 $20\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ の抵抗率を有する、前記金属含有膜。

【請求項 262】

請求項 1～220 のいずれか一つに記載の方法によってエッチングされた金属含有膜であって、約 $30\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ の抵抗率を有する、前記金属含有膜。

【請求項 263】

請求項 1～220 のいずれか一つに記載の方法によってエッチングされた金属含有膜であって、約 $40\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ の抵抗率を有する、前記金属含有膜。

【請求項 264】

請求項 1～220 のいずれか一つに記載の方法によってエッチングされた金属含有膜であって、約 $50\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ の抵抗率を有する、前記金属含有膜。

【請求項 265】

請求項 1～220 のいずれか一つに記載の方法によってエッチングされた金属含有膜であって、約 $60\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ の抵抗率を有する、前記金属含有膜。

【請求項 266】

請求項 1～220 のいずれか一つに記載の方法によってエッチングされた金属含有膜であって、約 $80\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ の抵抗率を有する、前記金属含有膜。

【請求項 267】

請求項 1～220 のいずれか一つに記載の方法によってエッチングされた金属含有膜であって、約 $100\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ の抵抗率を有する、前記金属含有膜。

【請求項 268】

請求項 1～220 のいずれか一つに記載の方法によってエッチングされた金属含有膜であって、約 $150\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ の抵抗率を有する、前記金属含有膜。

【請求項 269】

請求項 1～220 のいずれか一つに記載の方法によってエッチングされた金属含有膜であって、約 $200\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ の抵抗率を有する、前記金属含有膜。

【請求項 270】

請求項 1～220 のいずれか一つに記載の方法によってエッチングされた金属含有膜であって、約 $250\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ の抵抗率を有する、前記金属含有膜。

【請求項 271】

金属が、銅、コバルト、モリブデン及びタングステンのうちの一つ以上を含む、請求項

10

20

30

40

50

221～271のいずれか一つに記載の金属含有膜。

【請求項272】

金属が銅を含む、請求項221～271のいずれか一つに記載の金属含有膜。

【請求項273】

金属がコバルトを含む、請求項221～271のいずれか一つに記載の金属含有膜。

【請求項274】

金属がモリブデンを含む、請求項221～271のいずれか一つに記載の金属含有膜。

【請求項275】

金属がタングステンを含む、請求項221～271のいずれか一つに記載の金属含有膜

。

10

【請求項276】

酸化性蒸気としての、水蒸気、酸素、オゾン、亜酸化窒素、過酸化水素及び酸素プラズマ並びにこれらの組み合わせのうちの一つ以上と組み合わせた、ハロゲンフリーの有機系酸化剤としての、プロピオン酸、イソ酪酸、ピバル酸、酢酸、ブタン酸、アクリル酸、メタクリル酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、3-ブテン酸、シクロプロパンカルボン酸、ペンタン酸、(2E)-ブター-2-エン酸、(Z)-2-ブテン酸及びこれらの組み合わせのうちの一つ以上の、銅、コバルト、モリブデン及びタングステンのうちの一つ以上を含む金属基材の選択的熱原子層エッチングのための使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

開示及び特許請求される発明は、金属をエッチングするための、共反応体としての酸化剤と反復した新しいシリーズのハロゲンフリー有機酸を用いた、選択的熱原子層エッチングに関する。選択性は、ニッケル、白金、ルテニウム、ジルコニウム酸化物及び SiO_2 がエッチングされない条件での、銅、コバルト、モリブデン、タングステンの熱エッチングによって示された。

【背景技術】

【0002】

半導体工業における図形の微小化は、デバイスの絶え間ない性能向上の背後にある主たる要因である。このトレンドは、少なくとも更に何世代かのコンピュータチップで続くことが予期される。このトレンドを継続させるためには、幾つかの技術的課題が首尾よく解決される必要がある。

30

【0003】

原子層堆積(ALD)は、半導体工業において使用が増加している一つの技術であり、これは現在、堆積される材料の量の最良な制御を可能する堆積方法である。ALDでは、原子の層が、気相の前駆体に暴露された全ての表面上に堆積され、この層は、最大で、一つの原子層の厚さと同じ厚さである。二つの異なる前駆体に表面を順次暴露することによって、望ましい厚さの材料の層が堆積される。このような方法の原型的な例は、トリメチルアルミニウム(TMA 、 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$)及び水(H_2O)からの酸化アルミニウム(Al_2O_3)の堆積であり、この場合、メタン(CH_4)が、これらの二つの反応化学種から脱離される。薄く狭いビア及び他の高アスペクト比の図形のコーティングは、文献においてALDによって何度も実証されている。

40

【0004】

原子層エッチング(ALEまたはALEt)は、ALDが、材料のレイヤ・バイ・レイヤ付加である場合に、材料のレイヤ・バイ・レイヤ削除と見なすことができる。ALEでは、気相の前駆体に曝された全ての表面から原子の層が除去される、この層も、理想的には、最大で、一つの原子層の厚さと同じ厚さである。ALEは、少なくとも二つの異なる前駆体に表面を順次暴露することによって行われ、ここで、第一の前駆体は、表面原子の層を活性化するものであり、第二の前駆体は、原子のこの活性化された層の昇華を促進するものであり、また、第一の前駆体が活性状態となる条件に表面を再生するために第三の

50

前駆体が使用されることもある。

【0005】

例えば、銅をプラズマを用いて塩素化して CuCl_2 を発生させる初期の銅エッチングプロセスが開示された。例えば、Tamirisa et al., Microelectron., 84, 1055 (2007) (非特許文献1); Wu et al., J. Electrochem. Soc., 157, H474 (2010) (非特許文献2) 及び Hess D. W., Workshop on Atomic-Layer-Etch and Clean Technology, San Francisco, Ca (2014) (非特許文献3) を参照されたい。次いで、この CuCl_2 層を水素プラズマを用いてエッチングし、それにより、揮発性 Cu_3Cl_3 が発生した。このプロセスは、20℃という低い温度で行うことができた。しかし、小さな図形で銅をエッチングするためのこのプロセスの有用性は、プロフィルテーパーがかなり大きいために制限された。

10

【0006】

他の方法の一つは、タングステンのエッチングを含むものであった。例えば、Johnson N. R. and George S. M., ACS Applied Materials & Interfaces, 9, 34435 (2017) (非特許文献4) を参照されたい。このプロセスでは、また図1に示されるように、タングステンは、ネイティブ酸化物層を有するタングステン表面を

(A) 酸素とオゾンとの混合物（これは、タングステンの追加的な層を酸化して酸化タングステンとする（表面活性化））；

20

(B) 三塩化ホウ素（これは、酸化タングステンの一部と反応して、非揮発性の酸化ホウ素と揮発性の酸塩化タングステンを生成する（タングステン含有化学種の昇華；或る程度の酸化タングステンが、酸化ホウ素の下になおも存在する））；及び

(C) フッ化水素（これは、酸化ホウ素と反応して、揮発性の水蒸気と揮発性の三フッ化ホウ素を生成する（新鮮な酸化タングステン表面の再生））；

に順次暴露することによって、（128℃と207℃との間で）エッチングすることができた。

【0007】

他の方法の一つは、コバルトのエッチングに関連した。例えば、Chen et al., J. Vac. Sci. Technol., A35, 05C305 (2017) (非特許文献5) を参照されたい。この方法では、80℃超の温度でのコバルトのエッチングが、28 Å／サイクルという高いエッチング率で達成され、これは、自己限定的と言うにはほど遠いものであった。このプロセスは、コバルト表面を

30

(A) 酸素プラズマ（これは、複数のコバルト層を酸化して酸化コバルトとする（表面活性化））；及び

(B) ギ酸（これは、酸化コバルト表面化学種と反応して、揮発性のギ酸コバルト化学種を生成する（昇華））；

に順次暴露することを含んだ。

【0008】

代替的な方法の一つは、超臨界 CO_2 及び1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-2, 4-ペンタンジオンを100℃及び250℃で高圧下に使用することによって、コバルト及び銅薄膜をエッチングするために使用された。例えばRasadujjaman et al., Microelectron. Eng. 153, 5 (2016) (非特許文献6) を参照されたい。

40

【0009】

報告された他の方法の一つは、275℃より高い温度で、0.09 nm／サイクルのエッチング率で銅をエッチングすることを含んでいた。例えば、Mohimi et al., ECS Journal of Solid State Science and Technology, 7, P491 (2018) (非特許文献7) を参照されたい。このプロセスは、銅表面を、

50

(A) 酸素（これは、マイルドは酸化剤であり、そして銅の層を酸化して酸化銅とする（表面活性化））；及び

(B) アセチルアセトン類、例えば、1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-2, 4-ペンタンジオン（HFAC）（これは、酸化銅表面化学種と反応して、揮発性の銅アセチルアセトネート化学種を生成する（昇華））；

に順次暴露することを含んだ。

【0010】

銅及びコバルト膜をエッチングするために、一つのステップでのアルコール、アルデヒドまたはエステル、他のステップでの酸化性ガスを反復することにより他の代替的な方法が使用された。例えば国際公報WO2022050099（特許文献1）を参照されたい。これらの手順の一つでは、酸化コバルト膜が、275℃でtert-ブチルアルコール及びオゾンを用いてエッチングされた。これらの手順の一つでは、酸化銅膜が、275℃でtert-ブチルアルコール及びオゾンを用いてエッチングされた。

10

【0011】

有機酸、アルコールまたはアルデヒドを用いて銅残渣を除去する幾つかの方法が開示された。例えば、米国特許第11,062,914号明細書（特許文献2）を参照されたい。これらの手順の一つでは、ベンゾトリアゾールを用いた化学機械的平坦化（CMP）の後に銅上に形成した不動態化膜を除去するためにギ酸が使用される。

【0012】

カルボン酸、無水カルボン酸、エステル、アルコール、アルデヒド及びケトンの吸着を用い、その後、膜の温度を高めることで銅含有膜を除去する幾つかの方法が開示された。例えば、米国特許出願公開第2009/0204252号明細書（特許文献3）を参照されたい。これらの手順の一つでは、ギ酸蒸気が、酸化銅膜を含むサンプルに室温で投与された。次いで、このサンプルを150℃に加熱し、酸化銅膜から誘導された銅含有有機錯体を脱着させた。しかし、半導体製造において効率的にかつ均一に加工するためには、一定の基材温度を維持することが望ましい場合がある。

20

【0013】

幾つかのコバルトエッチング手順も開示されている。例えば、Zhao et al., Applied Surface Science, 455, 438 (2018)（非特許文献8）及びKonh et al., Journal of Vacuum Science & Technology A, 37, 021004 (2019)（非特許文献9）を参照されたい。これらの手順の一つでは、（ネイティブ酸化物を有する）コバルト表面を1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-2, 4-ペンタンジオン（HFAC）に暴露することで、377℃を超える温度でコバルトをエッチングした。次いで、処理された表面は加熱して、コバルト1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-2, 4-ペンタンジオネートを昇華させた。図2に示す一つの変法では、コバルトは、コバルト表面を、

30

(A) 塩素（これは、コバルトの層を酸化して塩化コバルトとする（表面活性化））；及び

(B) アセチルアセトン類、例えば1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-2, 4-ペンタンジオン（HFAC）（これは、塩化コバルト表面化学種と反応して、揮発性のコバルトクロロアセチルアセトネート化学種を生成する（昇華））；

40

に順次暴露することによって、140℃を超える温度でエッチングされた。

【0014】

上記のプロセスの全ては、酸素プラズマまたはハロゲン含有反応体のいずれかを使用して金属のエッチングを可能にする。しかし、プラズマは基材を破壊する場合があります、また、ハロゲンは汚染を招く虞がある。それ故、新規のエッチング試薬（例えば、開示及び特許請求される発明で使用されるもの（限定はされないが、気化剤としてのピバル酸、イソ酪酸、及び／またはプロピオン酸、及び酸化剤としての水、酸素及び／または過酸化水素など））は、プラズマを使用とせず、またハロゲンを含まない。

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0015】

【特許文献1】WO2022050099

【特許文献2】米国特許第11,062,914号明細書

【特許文献3】米国特許出願公開第2009/0204252号明細書

【非特許文献】

【0016】

【非特許文献1】Tamirisa et al., Microelectron., 84, 1055 (2007)

【非特許文献2】; Wu et al., J. Electrochem. Soc., 157, H474 (2010)

【非特許文献3】Hess D. W., Workshop on Atomic-Layer-Etch and Clean Technology, San Francisco, Ca (2014)

【非特許文献4】Johnson N. R. and George S. M., ACS Applied Materials & Interfaces, 9, 34435 (2017)

【非特許文献5】Chen et al., J. Vac. Sci. Technol., A35, 05C305 (2017)

【非特許文献6】Rasadujjaman et al., Microelectron. Eng. 153, 5 (2016)

【非特許文献7】Mohimi et al., ECS Journal of Solid State Science and Technology, 7, P491 (2018)

【非特許文献8】Zhao et al., Applied Surface Science, 455, 438 (2018)

【非特許文献9】Konh et al., Journal of Vacuum Science & Technology A, 37, 021004 (2019)

【非特許文献10】George S. M., et al. J. Phys. Chem., 1996, 100, 13121-13131

【非特許文献11】Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes, and Applications; Jones, A. C.; Hitchman, M. L., Eds., The Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2009; Chapter 1, pp. 1-36

【発明の概要】

【0017】

一つの観点では、開示及び特許請求される発明は、一種以上のハロゲンフリーの有機酸系気化剤を、酸化性共反応体としての水、酸素、及び水／酸素混合物のうちの一つ以上と共に使用した、金属をエッチングするための選択的熱原子層エッチングのための方法に関する。一つの態様では、前記の一種以上のハロゲンフリーの有機酸系気化剤としては、プロピオン酸、イソ酪酸、ピバル酸、酢酸、ブタン酸、アクリル酸、メタクリル酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、3-ブテン酸、シクロプロパンカルボン酸、ペンタン酸、(2E)-ブター-2-エン酸、(Z)-2-ブテン酸及びこれらの組み合わせのうちの一つ以上などが挙げられる。

【0018】

一つの観点では、開示及び特許請求された発明は、ニッケル、白金、ルテニウム、ジルコニウム酸化物及び／またはSiO₂はエッチングされない条件で、銅、コバルト、モリブデン及び／またはタングステンを選択的エッチングするための、気化剤としてのピバル

10

20

30

40

50

酸を、酸化性共反応体としての水、酸素、及び水／酸素混合物のうちの一つ以上と共に用いた、選択的熱原子層エッチングのための方法に関する。

【0019】

一つの観点では、開示及び特許請求された発明は、銅、コバルト、モリブデン及び／またはタングステンを選択的にエッチングするための、気化剤としてのイソ酪酸を、酸化性共反応体としての水、酸素、及び水／酸素混合物のうちの一つ以上と共に用いた、選択的熱原子層エッチングのための方法に関する。

【0020】

一つの観点では、開示及び特許請求された発明は、銅、コバルト、モリブデン及び／またはタングステンを選択的にエッチングするための、気化剤としてのプロピオン酸を、酸化性共反応体としての水、酸素、及び水／酸素混合物のうちの一つ以上と共に用いた、選択的熱原子層エッチングのための方法に関する。

【0021】

一つの観点では、開示及び特許請求された発明は、気化剤としてのそれぞれハロゲンフリーのピバル酸、イソ酪酸及びプロピオン酸のうちの一つ以上を、酸化性共反応体としての水、酸素、及び水／酸素混合物のうちの一つ以上と共に用いた、選択的熱原子層エッチングのための方法に関する。このようにして、開示及び特許請求された方法は、基材がハロゲン原子で汚染される全てのリスクを回避する。この態様の一つの観点では、ヨウ素を含む反応体は存在しない。この態様の一つの観点では、臭素を含む反応体は存在しない。この態様の一つの観点では、塩素を含む反応体は存在しない。この態様の一つの観点では、フッ素を含む反応体は存在しない。

【0022】

この態様の一つの観点では、該方法は、1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-2, 4-ペンタンジオン (HFAc) 及び類似の材料は含まない。

【0023】

一つの観点では、開示及び特許請求された発明は、気化剤としてのピバル酸、イソ酪酸及びプロピオン酸のうちの一つ以上を、酸化性共反応体としての水、酸素、及び水／酸素混合物の一つ以上と共に用いた、プラズマの使用を含まないかまたは必ずしも必要としない、選択的熱原子層エッチングのための方法に関する。

【0024】

一つの観点では、開示及び特許請求された発明は、気化剤としてのピバル酸、イソ酪酸及びプロピオン酸のうちの一つ以上を、酸化性共反応体としての水と共に用い、かつ強酸化剤（例えば、オゾン、過酸化水素、亜酸化窒素、及び酸素）の使用も更に含む、選択的熱原子層エッチングのための方法に関する。これに関して、水共反応体は、マイルドな酸化剤として機能する。

【0025】

一つの観点では、開示及び特許請求された発明は、気化剤としてのピバル酸、イソ酪酸及びプロピオン酸のうちの一つ以上を、酸化性共反応体としての過酸化水素と共に用いた、選択的熱原子層エッチングのための方法に関する。

【0026】

一つの観点では、開示及び特許請求された発明は、気化剤としてのピバル酸、イソ酪酸及びプロピオン酸のうちの一つ以上を、酸化性共反応体としての酸素含有プラズマと共に用いた、選択的熱原子層エッチングのための方法に関する。

【0027】

一つの観点では、開示及び特許請求された発明は、気化剤としてのピバル酸、イソ酪酸及びプロピオン酸のうちの一つ以上を、酸化性共反応体としての水、酸素及び水／酸素混合物と共に用い、及び低温下に行うことができる、選択的熱原子層エッチングのための方法に関する。この態様の一つの観点では、エッチングは、エッチングすべき金属に依存して、110℃という低い温度で進行し得る。この態様の一つの観点では、銅のエッチングは、約110℃と約300℃との間の温度で進行し得る。この態様の一つの観点では、

コバルトのエッチングは、約 300℃では比較的遅く、約 335℃では比較的速い。この態様の一つの観点では、タングステンのエッチングは約 335℃ではゆっくりと進行する。この態様の一つの観点では、モリブデンのエッチングは、約 335℃ではゆっくりと進行する。

【0028】

この概要セクションは、開示及び特許請求される発明の全ての態様及び／または斬進的に新規な観点を特定するものではない。その代わりに、この概要は、様々な態様の予備的な記載、及び慣用の技術及び既知技術に対する新規性の対応するポイントのみを提供するものである。開示及び特許請求された発明及び態様の追加的な詳細及び／または可能な展望については、以下に更に記載される発明の詳細な説明及び対応する図面を参照されたい。

10

【0029】

ここに記載の異なるステップの記載の順番は、明確性の観点で提示したものである。一般的に、ここに開示されるステップは、任意の適当な順番で行うことができる。追加的に、ここに記載の異なる特徴、技術、配置などはそれぞれ、本明細書の異なる箇所で説明している場合があるが、これらのコンセプトの各々は、互いに独立してまたは適当ならば互いの組み合わせとして実施できることが意図されている。それ故、開示及び特許請求される発明は、様々な観点で具体化し、見ることができる。

【0030】

添付の図面は、開示された発明の更なる理解をもたらす、そして本明細書中に取り入れられ、その一部を構成するものであるが、これらは、開示された発明の態様を例示し、そして発明の詳細な説明と共に、開示された発明の原理を説明するのに役立つものである。

20

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図1】図1は、従来技術のエッチングプロセスを示す。

【図2】図2は、従来技術のエッチングプロセスを示す。

【図3】図3は、開示及び特許請求された選択的エッチングプロセスの一つの態様を示す。

【0032】

30

定義

他に記載が無ければ、本明細書及び特許請求の範囲に使用される以下の用語は、本願では次の意味を有する。

【0033】

開示及び特許請求された発明の目的のためには、周期律表の族の番号付け規定は、IUPAC元素周期律表に従う。

【0034】

本明細書において、「A及び／またはB」などのフレーズで使用する「及び／または」という記載は、「A及びB」、「AまたはB」、「A」及び「B」を含むことを意図している。

40

【0035】

「置換基」、「残基」、「基」及び「部分」という用語は、互換可能に使用し得る。

【0036】

本明細書で使用する場合、「金属含有錯体」（またはより簡単には、「錯体」）及び「前駆体」という用語は互換可能に使用され、そして例えばALDまたはCVDなどの蒸着方法によって金属含有膜を製造するために使用できる金属含有分子または化合物を指す。金属含有錯体は、金属含有膜が形成されるように、基材またはその表面上に堆積、吸着、分解、送達及び／または流通させることができる。

【0037】

本明細書で使用する場合、「金属含有膜」という用語は、以下により詳しく定義される

50

元素状金属膜だけでなく、金属の他に一種以上の元素を含む膜、例えば酸化金属膜、窒化金属膜、ケイ化金属膜、炭化金属膜及び類似の膜も包含する。本明細書で使用する場合、「元素状金属膜」及び「純金属膜」という用語は互換可能に使用され、そして純粋な金属からなるまたは純粋な金属から本質的になる膜を指す。例えば、元素状金属膜は100%の純粋な金属を含んでよい、または元素状金属膜は、一種以上の不純物と共に、少なくとも約70%、少なくとも約80%、少なくとも約90%、少なくとも約95%、少なくとも約96%、少なくとも約97%、少なくとも約98%、少なくとも約99%、少なくとも約99.9%、または少なくとも約99.99%の純金属を含んでよい。文脈から他に指示がなければ、「金属膜」という用語は、元素状金属膜を意味すると解釈されるものである。

10

【0038】

本明細書で使用する場合、「蒸着方法」という用語は、任意のタイプの蒸着技術、例えば限定はされないがCVD及びALDを指すために使用される。様々な態様において、CVDは、慣用の（すなわち連続流）CVD、液体注入CVDまたは光アシストCVDの形を取ることができる。CVDは、パルス技術の形、すなわちパルスCVDの形を取ることでもできる。ALDは、ここに開示される少なくとも一種の金属錯体を基材表面上に蒸発及び／または流通することによって金属含有膜を形成するために使用される。慣用のALDプロセスについては、例えば、George S. M., et al. J. Phys. Chem., 1996, 100, 13121-13131（非特許文献10）を参照されたい。他の態様では、ALDは、慣用の（すなわちパルス注入）ALD、液体注入ALD、光アシストALD、プラズマアシストALD、またはプラズマ増強ALDの形を取ることができる。「蒸着プロセス」という用語には、更に、Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes, and Applications; Jones, A. C.; Hitchman, M. L., Eds., The Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2009; Chapter 1, pp. 1-36（非特許文献11）に記載の様々な蒸着技術が包含される。

20

【0039】

ここで使用される場合、「図形」という用語は、一つ以上の側壁、底面及び上部コーナーによって画定し得る基材中の開口を指す。種々の観点において、図形は、ビア、トレンチ、コンタクト、デュアルダマシンなどであることができる。

30

【0040】

「約」または「おおよそ」という記載は、測定可能な変数に関連して使用された時は、変数の指示値と、指示値の実験誤差内（例えば、平均の95%信頼限界内）または指示値の百分率内（例えば、±10%、±5%）のいずれか大きい方の内の変数の全ての値とを指す。

【0041】

開示及び特許請求された方法に使用される材料は、好ましくは、水を実質的に含まない。ここで使用される場合、「実質的に含まない」という記載は、それが水に関する場合は、プロトンNMRまたはカールフィッシャー滴定によって測定して5000 ppm（重量）未満、好ましくは、プロトンNMRまたはカールフィッシャー滴定によって測定して3000 ppm未満、より好ましくは、プロトンNMRまたはカールフィッシャー滴定によって測定して1000 ppm未満、最も好ましくは、プロトンNMRまたはカールフィッシャー滴定によって測定して100 ppm未満を意味する。

40

【0042】

開示及び特許請求されるプロセスに使用される材料は、好ましくは、金属イオンまたは金属、例えば Li^+ (Li)、 Na^+ (Na)、 K^+ (K)、 Mg^{2+} (Mg)、 Ca^{2+} (Ca)、 Al^{3+} (Al)、 Fe^{2+} (Fe)、 Fe^{3+} (Fe)、 Ni^{2+} (Ni)、 Cr^{3+} (Cr)、チタン (Ti)、バナジウム (V)、マンガン (Mn)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、銅 (Cu) または亜鉛 (Zn) も実質的に含まない。これ

50

らの金属イオンまたは金属は、前駆体を合成するために使用される原料／反応器に由来して潜在的に存在する。ここで使用される場合、「実質的に含まない」という記載は、それがLi、Na、K、Mg、Ca、Al、Fe、Ni、Cr、Ti、V、Mn、Co、Ni、CuまたはZnに関する時は、ICP-MS（誘導結合プラズマ質量分析法）によって測定して、5 ppm（重量）未満、好ましくは3 ppm未満、より好ましくは1 ppm未満、及び最も好ましくは0.1 ppmを意味する。

【0043】

他に指示がなければ、「アルキル」は、線状もしくは分岐状（例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、tert-ブチル及び類似物）、または環状（例えば、シクロヘキシル、シクロプロピル、シクロペンチル及び類似物）であることができるC₁～C₂₀炭化水素基を指す。これらのアルキル部分は、以下に記載のように置換されていてもまたは置換されていなくともよい。「アルキル」という用語は、C₁～C₂₀炭素を有するこのような部分を指す。構造上の理由から、線状アルキルはC₁から始まり、他方で、分岐状アルキル及び環状アルキルはC₃から始まると理解される。更に、以下に記載のアルキルから誘導される部分、例えばアルキルオキシ及びパーフルオロアルキルは、他に記載がなければ、同じ炭素数範囲を有すると理解される。アルキル基の長さが、上記とは異なって特定される場合には、アルキルの前記の定義は、それが、上述の全てのタイプのアルキル部分を包含するという点でなお該当し、かつ所与のタイプのアルキル基についての最小炭素数に関しての上記の構造的考察もなお該当する。

【0044】

ハロまたはハライドは、一つの結合手によって有機部分に結合するハロゲン、F、Cl、BrまたはIを指す。幾つかの態様では、ハロゲンはFである。他の態様では、ハロゲンはClである。

【0045】

ハロゲン化アルキルは、完全にまたは部分的にハロゲン化されたC₁～C₂₀アルキルを指す。

【0046】

パーフルオロアルキルは、水素の全てがフッ素に置き換えられた、先に定義した線状、環状または分岐状飽和アルキルを指す（例えば、トリフルオロメチル、パーフルオロエチル、パーフルオロプロピル、パーフルオロブチル、パーフルオロイソプロピル、パーフルオロシクロヘキシル及び類似物）。

【0047】

開示及び特許請求された方法に使用される材料は、好ましくは、合成中に使用された原料または合成中に生成した副生成物に由来する有機不純物はいずれも実質的に含まない。例には、限定はされないが、アルカン、アルケン、アルキン、ジエン、エーテル、エステル、アセテート、アミン、ケトン、アミド、芳香族化合物などが挙げられる。ここで使用する場合、有機不純物を「含まない」という記載は、GC（ガスクロマトグラフィ）によって測定して1000 ppm以下、好ましくは、GCによって測定して500 ppm（重量）以下、最も好ましくは、GCまたは他の評価用分析法によって測定して100 ppm（重量）以下を意味する。重要な点として、該前駆体は、好ましくは、ルテニウム含有膜を堆積するための前駆体として使用する場合、GCにより測定して98重量%以上、より好ましくは99重量%以上の純度を有する。

【0048】

ここで使用する各章の表題は、文書構成を目的としたものであって、記載の主題を限定するものと解釈するべきではない。限定はされないが特許、特許出願、論文、書籍及び専門書を始めとした本願で引用する全ての文献または文献の一部は、全ての目的に関してそれらの内容の全てが本明細書中に掲載されたものとする。ここに掲載されたものとする文献及び類似の資料のいずれかにおける用語の定義が、本願明細書におけるものと矛盾する場合は、本願の定義が優先する。

【発明を実施するための形態】

【0049】

前記の一般的な説明及び以下の詳細な説明は双方とも例示、説明のためのものであって、特許請求の範囲に記載の発明に関してそれを限定するものではないと理解すべきである。開示された発明の課題、特徴、利点及び思想は、本明細書に記載の説明から当業者には明らかであり、加えて、開示された発明は、ここに記載の説明に基づいて当業者によって容易に実施可能である。開示された発明を実施するための好ましいモードを示す「好ましい態様」及び／または実施例の記載は、いずれも説明の目的で含まれるものであり、特許請求の範囲を限定することを意図したものではない。

【0050】

本明細書中に記載の観点に基づいた開示された発明の実施の仕方において、ここに開示される発明の趣旨及び範囲を逸脱することなく様々な改良が可能であることも当業者には明らかである。

【0051】

一つの態様では、開示及び特許請求された発明は、銅、コバルト、モリブデン及び／またはタングステンを始めとした金属の等方性熱 A L E のための方法に関する。この方法は、次のステップを含むか、これらのステップから本質的になるか、またはこれらのステップからなる：

(i) 金属の表面を、一種以上の酸化性及び／またはヒドロキシル化性共反応体（または「酸化剤」もしくは「表面改質剤」）に暴露して、酸化された及び／またはヒドロキシル化された表面を生成することを含む、酸化ステップ；

(ii) 第一のパージステップ；

(iii) 前記の酸化された及び／またはヒドロキシル化された表面を一種以上の気化剤（または「ボラタイザー」）に暴露して、揮発性金属－有機化学種を生成することを含む、気化ステップ；及び

(iv) 第二のパージステップ。

【0052】

この態様の更に別の観点の一つでは、該方法は、ステップ (i)、(ii)、(iii) 及び (iv) から本質的になる。この態様の更に別の観点の一つでは、該方法は、ステップ (i)、(ii)、(iii) 及び (iv) からなる。当該方法における前記ステップは、金属酸化物の目的の厚さを除去するのに必要なだけ反復することができる。更に別の観点の一つでは、上記態様のいずれも、ステップ (v) の後処理を更に含むか、またはそれから本質的になるかまたはそれからなり、所望の回数のサイクルの後に表面上に残存した不純物を除去するために後処理を加えてよい。

【0053】

先に記載したように、開示及び特許請求された発明は、サイクル中に金属表面を一種以上のハロゲンフリーの有機酸及び一種以上の酸化性共反応体に暴露することを含む、から本質的になるまたはからなるエッチングサイクルを含む、選択的熱原子層エッチングのための方法に関する。開示及び特許請求された方法の単一のサイクルは、

(ステップ 1) n + (ステップ 2) m

を含むか、から本質的になるかまたはからなり、

式中、 n 及び m はそれぞれ独立して 1 ~ 20 であり、ステップ 1 及びステップ 2 がそれぞれ単一のサイクル内で行われる回数（すなわち、反復回数）を表し；

ステップ 1 は、順次、金属表面を一種以上の酸化性共反応体に暴露し（ステップ 1 A）及び不活性ガスでパージする（ステップ 1 B）ことを含み；及び

ステップ 2 は、順次、金属表面を一種以上のハロゲンフリーの有機酸に暴露し（ステップ 2 A）及び不活性ガスでパージする（ステップ 2 B）ことを含む。

【0054】

それ故、 n は、ステップ 1 A 及び 1 B がステップ 1 内で順次行われる回数にも等しく、そして m は、ステップ 2 A 及び 2 B がステップ 2 内で順次行われる回数にも等しいと理解できる。

【0055】

特に、開示及び特許請求された発明は、次のステップを含む、金属表面を選択的にエッチングするための反応器中で行われる熱原子層エッチング（ALE）プロセスに関する：

次のステップ1 A及び1 Bを順次行うことを含むステップ1：

水蒸気、酸素、オゾン、亜酸化窒素、過酸化水素、酸素プラズマ及びこれらの組み合わせのうちの一つ以上を含む酸化性蒸気に金属表面を暴露することを含む、ステップ1 A、及び

前記酸化性蒸気を不活性ガスでパージすることを含むステップ1 B；及び

次のステップ2 A及び2 Bを順次行うことを含むステップ2：

前記金属表面を、一種以上のハロゲンフリーの有機酸系気化剤に暴露することを含む、ステップ2 A、及び

前記一種以上のハロゲンフリーの有機酸系気化剤を不活性ガスでパージすることを含む、ステップ2 B；

ここで、前記プロセスの一つのサイクルは、式（ステップ1） n + （ステップ2） m によって決定され、 m 及び n はそれぞれ独立して1～20である。

【0056】

一つの態様では、ステップ1の各反復は、各々のサイクル内で、ステップ2の反復と交互する。他の態様の一つでは、ステップ1の全ての反復は、各々のサイクル内で、ステップ2の反復を開始及び完了する前に、開始及び完了させる。

【0057】

一つの態様では、 n は m と同じである。一つの態様では、 n は m とは異なる。

【0058】

一つの態様では、 n は1である。一つの態様では、 n は2である。一つの態様では、 n は3である。一つの態様では、 n は4である。一つの態様では、 n は5である。一つの態様では、 n は6である。一つの態様では、 n は7である。一つの態様では、 n は8である。一つの態様では、 n は9である。一つの態様では、 n は10である。一つの態様では、 n は11である。一つの態様では、 n は12である。一つの態様では、 n は13である。一つの態様では、 n は14である。一つの態様では、 n は15である。一つの態様では、 n は16である。一つの態様では、 n は17である。一つの態様では、 n は18である。一つの態様では、 n は19である。一つの態様では、 n は20である。

【0059】

一つの態様では、 m は1である。一つの態様では、 m は2である。一つの態様では、 m は3である。一つの態様では、 m は4である。一つの態様では、 m は5である。一つの態様では、 m は6である。一つの態様では、 m は7である。一つの態様では、 m は8である。一つの態様では、 m は9である。一つの態様では、 m は10である。一つの態様では、 m は11である。一つの態様では、 m は12である。一つの態様では、 m は13である。一つの態様では、 m は14である。一つの態様では、 m は15である。一つの態様では、 m は16である。一つの態様では、 m は17である。一つの態様では、 m は18である。一つの態様では、 m は19である。一つの態様では、 m は20である。

【0060】

一つの態様では、 n は1であり、 m は1である。一つの態様では、 n は2であり、 m は2である。一つの態様では、 n は3であり、 m は3である。一つの態様では、 n は4であり、 m は4である。一つの態様では、 n は5であり、 m は5である。一つの態様では、 n は6であり、 m は6である。一つの態様では、 n は7であり、 m は7である。一つの態様では、 n は8であり、 m は8である。一つの態様では、 n は9であり、 m は9である。一つの態様では、 n は10であり、 m は10である。一つの態様では、 n は11であり、 m は11である。一つの態様では、 n は12であり、 m は12である。一つの態様では、 n は13であり、 m は13である。一つの態様では、 n は14であり、 m は14である。一つの態様では、 n は15であり、 m は15である。一つの態様では、 n は16であり、 m は16である。一つの態様では、 n は17であり、 m は17である。一つの態様では、 n

は18であり、mは18である。一つの態様では、nは19であり、mは19である。一つの態様では、nは20であり、mは20である。

【0061】

図3は、水蒸気を用いた、開示及び特許請求された選択的エッチングプロセスの一態様を示す。

【0062】

サイクル数

開示及び特許請求された方法は、所望のサイクルを任意の回数で含むことができる。一つの態様では、サイクル数は約20～約5000サイクルである。一つの態様では、サイクル数は約20～約2200サイクルである。一つの態様では、サイクル数は約50～約5000である。一つの態様では、サイクル数は約50～約2500である。一つの態様では、サイクル数は約50～約1500である。一つの態様では、サイクル数は約50～約750である。一つの態様では、サイクル数は約50～約500である。一つの態様では、サイクル数は約50～約300である。一つの態様では、サイクル数は約50～約200である。一つの態様では、サイクル数は約150～約4000である。一つの態様では、サイクル数は約200～約3000である。一つの態様では、サイクル数は約250～約2500である。一つの態様では、サイクル数は約350～約2000である。一つの態様では、サイクル数は約450～約1700である。一つの態様では、サイクル数は約500～約1500である。一つの態様では、サイクル数は約750～約1250である。一つの態様では、サイクル数は約250～約1000である。一つの態様では、サイクル数は約750～約1000である。

【0063】

一つの態様では、サイクル数は約50である。一つの態様では、サイクル数は約100である。一つの態様では、サイクル数は約125である。一つの態様では、サイクル数は約150である。一つの態様では、サイクル数は約175である。一つの態様では、サイクル数は約200である。一つの態様では、サイクル数は約250である。一つの態様では、サイクル数は約300である。一つの態様では、サイクル数は約350である。一つの態様では、サイクル数は約400である。一つの態様では、サイクル数は約450である。一つの態様では、サイクル数は約500である。一つの態様では、サイクル数は約750である。一つの態様では、サイクル数は約1000である。一つの態様では、サイクル数は約1250である。一つの態様では、サイクル数は約1500である。一つの態様では、サイクル数は約1750である。一つの態様では、サイクル数は約2000である。一つの態様では、サイクル数は約2250である。一つの態様では、サイクル数は約2500である。一つの態様では、サイクル数は約2750である。一つの態様では、サイクル数は約3000である。一つの態様では、サイクル数は約3250である。一つの態様では、サイクル数は約3500である。一つの態様では、サイクル数は約4000である。一つの態様では、サイクル数は約4500である。一つの態様では、サイクル数は約5000である。

【0064】

チャンバ（反応器）温度

一つの態様では、反応器は、本体及び加熱可能な蓋、外部ヒータ及び内部ヒータ（台座）を含む反応器チャンバを含む。

【0065】

外部ヒータ

一つの態様では、チャンバ外部ヒータは約100℃～約400℃に設定される。一つの態様では、チャンバ外部ヒータは約140℃に設定される。一つの態様では、チャンバ外部ヒータは約160℃に設定される。一つの態様では、チャンバ外部ヒータは約200℃に設定される。一つの態様では、チャンバ外部ヒータは約225℃に設定される。一つの態様では、チャンバ外部ヒータは約250℃に設定される。一つの態様では、チャンバ外

部ヒータは約 280℃に設定される。一つの態様では、チャンバ外部ヒータは約 300℃に設定される。一つの態様では、チャンバ外部ヒータは約 325℃に設定される。一つの態様では、チャンバ外部ヒータは約 350℃に設定される。一つの態様では、チャンバ外部ヒータは約 375℃に設定される。一つの態様では、チャンバ外部ヒータは約 400℃に設定される。一つの態様では、反応器チャンバは、約 100℃～約 300℃の温度に加熱された外部ヒータと、約 100℃～約 350℃の温度に加熱された内部ヒータとを含む。

【0066】

蓋ヒータ（すなわち、プロセスチャンバガス供給域）

一つの態様では、チャンバ蓋ヒータは約 100℃～約 200℃に設定される。一つの態様では、チャンバ蓋ヒータは約 100℃に設定される。一つの態様では、チャンバ蓋ヒータは約 130℃に設定される。一つの態様では、チャンバ蓋ヒータは約 150℃に設定される。一つの態様では、チャンバ蓋ヒータは約 200℃に設定される。

【0067】

内部ヒータ（すなわち、プロセスチャンバまたはサンプル台座）

一つの態様では、チャンバ内部ヒータは約 100℃～約 350℃に設定される。一つの態様では、チャンバ内部ヒータは約 140℃に設定される。一つの態様では、チャンバ内部ヒータは約 150℃に設定される。一つの態様では、チャンバ内部ヒータは約 160℃に設定される。一つの態様では、チャンバ内部ヒータは約 170℃に設定される。一つの態様では、チャンバ内部ヒータは約 180℃に設定される。一つの態様では、チャンバ内部ヒータは約 190℃に設定される。一つの態様では、チャンバ内部ヒータは約 200℃に設定される。一つの態様では、チャンバ内部ヒータは約 225℃に設定される。一つの態様では、チャンバ内部ヒータは約 250℃に設定される。一つの態様では、チャンバ内部ヒータは約 275℃に設定される。一つの態様では、チャンバ内部ヒータは約 300℃に設定される。一つの態様では、チャンバ内部ヒータは約 325℃に設定される。一つの態様では、チャンバ内部ヒータは約 335℃に設定される。

【0068】

金属

先に記載したように、開示及び特許請求された方法は、ある種の金属基材上で選択的熱エッチングを供する。一つの態様では、開示及び特許請求された方法は、ニッケル、白金、ルテニウム、ジルコニウム酸化物及び／または SiO₂ よりも優先的に銅、コバルト、モリブデン及びタングステンのうちの一つ以上を含む基材を選択的にエッチングする。一つの態様では、開示及び特許請求された方法は、銅を含む基材を選択的にエッチングする。一つの態様では、開示及び特許請求された方法は、コバルトを含む基材を選択的にエッチングする。一つの態様では、開示及び特許請求された方法は、モリブデンを含む基材を選択的にエッチングする。一つの態様では、開示及び特許請求された方法は、タングステンを含む基材を選択的にエッチングする。一つの態様では、開示及び特許請求された方法は、ニッケル、白金、ルテニウム、ジルコニウム酸化物及び／または SiO₂ のうちの一つ以上を含む基材はエッチングしないかまたは実質的にエッチングしない。

【0069】

選択的エッチングステップ

ステップ 1：酸化順序

ステップ 1 は、順次、金属表面を一種以上の酸化性共反応体に暴露し（ステップ 1 A）及び不活性ガスでパージする（ステップ 1 B）ことを含む、から本質的になるまたはからなる。前記の一種以上の酸化性共反応体は好ましくは蒸気として供給される。

【0070】

ステップ 1 A：酸化性共反応体暴露

ステップ 1 A では、金属表面を、一種以上の酸化性共反応体に暴露する。前記の一種以上の酸化性共反応体は、好ましくは、蒸気として（すなわち「酸化性蒸気」）、例えば水蒸気として；酸素、オゾン、亜酸化窒素、一酸化窒素または過酸化水素などの酸化剤と並

流した水蒸気として；または酸素、オゾン、一酸化窒素、酸素プラズマまたは過酸化水素から組成されるが、水蒸気は並流していない酸化性蒸気として、金属基材の表面を酸化するに十分な適当な期間及び温度で、供給される。

【0071】

一つの態様では、酸化性蒸気は、水蒸気、酸素、オゾン、亜酸化窒素、一酸化窒素、過酸化水素、及び酸素プラズマ、並びにこれらの組み合わせのうちの一つ以上を含む。この態様の一つの観点では、酸化性蒸気は水蒸気を含む。この態様の一つの観点では、酸化性蒸気は酸素を含む。この態様の一つの観点では、酸化性蒸気はオゾンを含む。この態様の一つの観点では、酸化性蒸気は亜酸化窒素を含む。この態様の一つの観点では、酸化性蒸気は酸素プラズマを含む。この態様の一つの観点では、酸化性蒸気は過酸化水素を含む。この態様の一つの観点では、酸化性蒸気は、水蒸気と、酸素、オゾン、亜酸化窒素、過酸化水素及び酸素プラズマのうちの一つ以上とを含む。この態様の一つの観点では、酸化性蒸気は、水蒸気と酸素とを含む。この態様の一つの観点では、酸化性蒸気は、水蒸気とオゾンとを含む。この態様の一つの観点では、酸化性蒸気は、水蒸気と亜酸化窒素とを含む。この態様の一つの観点では、酸化性蒸気は、水蒸気と酸素プラズマとを含む。この態様の一つの観点では、酸化性蒸気は、水蒸気と過酸化水素とを含む。この態様の一つの観点では、酸化性蒸気は、水蒸気と、酸素、オゾン、亜酸化窒素及び過酸化水素のうちの一つ以上とを含む。

10

【0072】

時間

一つの態様では、ステップ1A酸化性蒸気暴露は、約0.25秒間から約6秒間までである。一つの態様では、ステップ1A酸化性蒸気暴露は、約0.25秒間から約2秒間までである。一つの態様では、ステップ1A酸化性蒸気暴露は、約0.5秒間から約5秒間までである。一つの態様では、ステップ1A酸化性蒸気暴露は、約5秒間から約15秒間までである。一つの態様では、ステップ1A酸化性蒸気暴露は約0.25秒間である。一つの態様では、ステップ1A酸化性蒸気暴露は約0.5秒間である。一つの態様では、ステップ1A酸化性蒸気暴露は約1秒間である。一つの態様では、ステップ1A酸化性蒸気暴露は約2秒間である。一つの態様では、ステップ1A酸化性蒸気暴露は約4秒間である。一つの態様では、ステップ1A酸化性蒸気暴露は約5秒間である。一つの態様では、ステップ1A酸化性蒸気暴露は約6秒間である。一つの態様では、ステップ1A酸化性蒸気暴露は約7秒間である。一つの態様では、ステップ1A酸化性蒸気暴露は約10秒間である。一つの態様では、ステップ1A酸化性蒸気暴露は約12秒間である。一つの態様では、ステップ1A酸化性蒸気暴露は約15秒間である。

20

30

【0073】

温度（酸化性蒸気源）

一つの態様では、ステップ1Aにおいて、酸化性蒸気源は積極的に加熱されるのではなく、約20℃から約35℃までの周囲温度に維持される。一つの態様では、ステップ1Aにおいて、酸化性蒸気源は約20℃～約30℃に加熱、維持される。一つの態様では、ステップ1Aにおいて、酸化性蒸気源は約30℃～約35℃に加熱、維持される。一つの態様では、ステップ1Aにおいて、酸化性蒸気源は約25℃に加熱、維持される。一つの態様では、ステップ1Aにおいて、酸化性蒸気源は約30℃に加熱、維持される。一つの態様では、ステップ1Aにおいて、酸化性蒸気源は約35℃に加熱、維持される。

40

【0074】

温度（水蒸気源）

一つの態様では、ステップ1Aにおいて、水源は、約0℃～約5℃に冷却、維持される。一つの態様では、ステップ1Aにおいて、水源は、約5℃～約10℃に冷却、維持される。一つの態様では、ステップ1Aにおいて、水源は、約10℃～約15℃に冷却、維持される。一つの態様では、ステップ1Aにおいて、水源は、約15℃～約20℃に冷却、維持される。一つの態様では、ステップ1Aにおいて、水源は、約20℃～約25℃に冷却、維持される。一つの態様では、ステップ1Aにおいて、水蒸気源は、約20℃～約2

50

5℃に加熱、維持される。一つの態様では、ステップ1A水蒸気は、約25℃～約30℃に加熱、維持される。一つの態様では、ステップ1A水蒸気源は、約30℃～約35℃に加熱、維持される。一つの態様では、ステップ1Aにおいて、水蒸気源は、約35℃～約40℃に加熱、維持される。一つの態様では、ステップ1Aにおいて、水蒸気源は、約40℃～約45℃に加熱、維持される。

【0075】

一つの態様では、ステップ1Aにおいて、水蒸気源は、約0℃に冷却、維持される。一つの態様では、ステップ1Aにおいて、水蒸気源は、約5℃に冷却、維持される。一つの態様では、ステップ1Aにおいて、水蒸気源は、約10℃に冷却、維持される。一つの態様では、ステップ1Aにおいて、水蒸気源は、約15℃に冷却、維持される。一つの態様では、ステップ1Aにおいて、水蒸気源は、約20℃に冷却、維持される。一つの態様では、ステップ1Aにおいて、水蒸気源は、約20℃に加熱、維持される。一つの態様では、ステップ1Aにおいて、水蒸気源は、約25℃に加熱、維持される。一つの態様では、ステップ1Aにおいて、水蒸気源は、約30℃に加熱、維持される。一つの態様では、ステップ1Aにおいて、水蒸気源は、約40℃に加熱、維持される。一つの態様では、ステップ1Aにおいて、水蒸気源は、約45℃に加熱、維持される。

10

【0076】

一つの態様では、水蒸気源温度は実質的に一定に維持される。一つの態様では、水蒸気源温度は変化させる。

【0077】

20

温度（過酸化水素源）

一つの態様では、ステップ1Aにおいて、過酸化水素源は、約0℃～約5℃に冷却、維持される。一つの態様では、ステップ1Aにおいて、過酸化水素源は、約5℃～約10℃に冷却、維持される。一つの態様では、ステップ1Aにおいて、過酸化水素源は、約10℃～約15℃に冷却、維持される。一つの態様では、ステップ1Aにおいて、過酸化水素源は、約15℃～約20℃に冷却、維持される。一つの態様では、ステップ1Aにおいて、過酸化水素源は、約20℃～約25℃に冷却、維持される。一つの態様では、ステップ1Aにおいて、過酸化水素源は、約20℃～約25℃に加熱、維持される。一つの態様では、ステップ1Aにおいて、過酸化水素源は、約25℃～約30℃に加熱、維持される。一つの態様では、ステップ1Aにおいて、過酸化水素源は、約30℃～約40℃に加熱、維持される。

30

【0078】

一つの態様では、ステップ1Aにおいて、過酸化水素源は、約0℃に冷却、維持される。一つの態様では、ステップ1Aにおいて、過酸化水素源は、約5℃に冷却、維持される。一つの態様では、ステップ1Aにおいて、過酸化水素源は、約10℃に冷却、維持される。一つの態様では、ステップ1Aにおいて、過酸化水素源は、約15℃に冷却、維持される。一つの態様では、ステップ1Aにおいて、過酸化水素源は、約20℃に冷却、維持される。一つの態様では、ステップ1Aにおいて、過酸化水素源は、約20℃に加熱、維持される。一つの態様では、ステップ1Aにおいて、過酸化水素源は、約25℃に加熱、維持される。一つの態様では、ステップ1Aにおいて、過酸化水素源は、約30℃に加熱、維持される。一つの態様では、ステップ1Aにおいて、過酸化水素源は、40℃に加熱、維持される。

40

【0079】

一つの態様では、過酸化水素源温度は実質的に一定に維持される。一つの態様では、過酸化水素源温度は変化させる。

【0080】

チャンバ（反応器）圧力

酸化性蒸気圧

一つの態様では、酸化性蒸気は、一つの入口からチャンバ中に供給し、他方で、不活性ガスを、他の入口からチャンバ中に供給する。一つの態様では、酸化性蒸気は、一つの入

50

20

30

40

50

一つの態様では、水蒸気は、一つの入口からチャンバ中に供給され、他方で、不活性ガスが他の入口からチャンバ中に供給される。一つの態様では、水蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は、約0.1トル～約1.0トルである。一つの態様では、水蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は、約0.5トル～約5.0トルである。一つの態様では、水蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は、約0.5トル～約2.0トルである。一つの態様では、水蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は、約0.5トル～約1.0トルである。一つの態様では、水蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は、約0.5トル～約0.75トルである。一つの態様では、水蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は、約1.0トル～約5.0トルである。一つの態様では、水蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は、約1.0トル～約10.0トルである。一つの態様では、水蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は、約2.0トル～約10.0トルである。一つの態様では、水蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は、約10.0トル～約25.0トルである。一つの態様では、水蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は、約1

0.0トル～約50.0トルである。一つの態様では、水蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は、約25.0トル～約50.0トルである。一つの態様では、水蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は、約50.0トル～約75.0トルである。一つの態様では、水蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は、約75.0トル～約100.0トルである。一つの態様では、水蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は、約1.0トル～約100.0トルである。一つの態様では、水蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は、約10.0トル～約100.0トルである。

【0083】

一つの態様では、水蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は約0.1トルである。一つの態様では、水蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は約0.25トルである。一つの態様では、水蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は約0.5トルである。一つの態様では、水蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は約0.75トルである。一つの態様では、水蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は約1.0トルである。一つの態様では、水蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は約2.0トルである。一つの態様では、水蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は約3.0トルである。一つの態様では、水蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は約4.0トルである。一つの態様では、水蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は約5.0トルである。一つの態様では、水蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は約10.0トルである。一つの態様では、水蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は約15.0トルである。一つの態様では、水蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は約20.0トルである。一つの態様では、水蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は約50.0トルである。一つの態様では、水蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は約75.0トルである。一つの態様では、水蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は約100.0トルである。

【0084】

混合した／組み合わせた酸化性蒸気圧

一つの態様では、水蒸気は一つの入口からチャンバ中に供給し、他方で、追加の酸化性ガスが他の入口からチャンバ中に供給されて、混合されたまたは組み合わせた酸化性蒸気を形成し、そして不活性ガスが、第三の入口からチャンバ中に供給される。一つの態様では、酸化性蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は、約0.1トル～約1.0トルである。一つの態様では、酸化性蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は、約0.5トル～約5.0トルである。一つの態様では、酸化性蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は、約0.5トル～約2.0トルである。一つの態様では、酸化性蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は、約0.5トル～約1.0トルである。一つの態様では、酸化性蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は、約0.5トル～約0.75トルである。一つの態様では、酸化性蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は、約1.0トル～約5.0トルである。一つの態様では、酸化性蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は、約1.0トル～約10.0トルである。一つの態様では、酸化性蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は、約2.0トル～約10.0トルである。一つの態様では、酸化性蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は、約10.0トル～約25.0トルである。一つの態様では、酸化性蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は、約10.0トル～約50.0トルである。一つの態様では、酸化性蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は、約25.0トル～約50.0トルである。一つの態様では、酸化性蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は、約50.0トル～約75.0トルである。一つの態様では、酸化性蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は、約75.0トル～約100.0トルである。一つの態様では、酸化性蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は、約1.0トル～約100.0トルである。一つの態様では、酸化性蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は、約10.0トル～約100.0トルである。

【0085】

一つの態様では、酸化性蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は、約0.1トルである。一つの態様では、酸化性蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は、約0.25トルである。一つの態様では、酸化性蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は、約0.5トルである。一つの態様では、酸化性蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は、約0.75トルである。一つの態様

では、酸化性蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は、約 1.0 トルである。一つの態様では、酸化性蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は、約 2.0 トルである。一つの態様では、酸化性蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は、約 3.0 トルである。一つの態様では、酸化性蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は、約 4.0 トルである。一つの態様では、酸化性蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は、約 5.0 トルである。一つの態様では、酸化性蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は、約 10.0 トルである。一つの態様では、酸化性蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は、約 15.0 トルである。一つの態様では、酸化性蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は、約 20.0 トルである。一つの態様では、酸化性蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は、約 50.0 トルである。一つの態様では、酸化性蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は、約 75.0 トルである。一つの態様では、酸化性蒸気供給の間のチャンバ中の全圧は、約 100.0 トルである。

10

【0086】

上記の態様及びそれらの観点の更に別の観点の一つでは、前記追加的な酸化性ガスは、酸素、オゾン、亜酸化窒素及び過酸化水素のうちの一つ以上を含む。上記の態様及びそれらの観点の更に別の観点の一つでは、前記の追加的な酸化性ガスは、酸素を含む。上記の態様及びそれらの観点の更に別の観点の一つでは、前記の追加的な酸化性ガスは、オゾンを含む。上記の態様及びそれらの観点の更に別の観点の一つでは、前記の追加的な酸化性ガスは、亜酸化窒素を含む。上記の態様及びそれらの観点の更に別の観点の一つでは、前記の追加的な酸化性ガスは、過酸化水素を含む。

20

【0087】

供給方法

一つの態様では、酸化性蒸気は、ベーパー・ドロー (vapor-draw) によって供給される。一つの態様では、酸化性蒸気は、キャリアガスの助けを借りて供給される。一つの態様では、酸化性蒸気は、水中に不活性ガスをバブリングすることによって供給される。一つの態様では、酸化性蒸気は、ガスとして (すなわち、水中にバブリングすることなく) 供給される。一つの態様では、酸化性蒸気は、追加的な酸化性蒸気と同時に供給される。

【0088】

ステップ 1 B : 不活性ガスパージ

パージガス

ステップ 1 B を行う際は、任意の適当な不活性パージガスを使用できる。一つの態様では、パージガスはアルゴンを含む。一つの態様では、パージガスは窒素を含む。

30

【0089】

時間

一つの態様では、ステップ 1 B パージ時間は、約 0.5 秒間～約 30 秒間である。一つの態様では、ステップ 1 B パージ時間は、約 1 秒間～約 5 秒間である。一つの態様では、ステップ 1 B パージ時間は、約 10 秒間～約 30 秒間である。一つの態様では、ステップ 1 B パージ時間は、約 0.5 秒間～約 10 秒間である。一つの態様では、ステップ 1 B パージ時間暴露は、約 1 秒間～約 7 秒間である。一つの態様では、ステップ 1 B パージ時間暴露は、約 7 秒間～約 10 秒間である。一つの態様では、ステップ 1 B パージ時間暴露は、約 10 秒間～約 20 秒間である。一つの態様では、ステップ 1 B パージ時間暴露は、約 20 秒間～約 30 秒間である。一つの態様では、ステップ 1 B パージ時間暴露は約 0.25 秒間である。一つの態様では、ステップ 1 B パージ時間暴露は約 0.5 秒間である。一つの態様では、ステップ 1 B パージ時間暴露は約 1 秒間である。一つの態様では、ステップ 1 B パージ時間暴露は約 2 秒間である。一つの態様では、ステップ 1 B パージ時間暴露は約 3 秒間である。一つの態様では、ステップ 1 B パージ時間暴露は約 4 秒間である。一つの態様では、ステップ 1 B パージ時間暴露は約 5 秒間である。一つの態様では、ステップ 1 B パージ時間暴露は約 6 秒間である。一つの態様では、ステップ 1 B パージ時間暴露は約 7 秒間である。一つの態様では、ステップ 1 B パージ時間暴露は約 8 秒間である。一つの態様では、ステップ 1 B パージ時間暴露は約 9 秒間である。一つの態様では、ステッ

40

50

ブ 1 B パージ時間暴露は約 10 秒間である。一つの態様では、ステップ 1 B パージ時間暴露は約 12 秒間である。一つの態様では、ステップ 1 B パージ時間暴露は約 15 秒間である。一つの態様では、ステップ 1 B パージ時間暴露は約 17 秒間である。一つの態様では、ステップ 1 B パージ時間暴露は約 20 秒間である。一つの態様では、ステップ 1 B パージ時間暴露は約 25 秒間である。一つの態様では、ステップ 1 B パージ時間暴露は約 30 秒間である。

【0090】

流量

ステップ 1 B を行う際は、パージガスは約 1 s c c m ~ 約 2000 s c c m の間で流す。一つの態様では、パージガスは、約 3 s c c m ~ 約 8 s c c m の間で流す。一つの態様では、パージガスは、約 100 s c c m ~ 約 2000 s c c m の間で流す。一つの態様では、パージガスは、約 50 s c c m ~ 約 500 s c c m の間で流す。一つの態様では、パージガスは、約 500 s c c m ~ 約 2000 s c c m の間で流す。一つの態様では、パージガスは、約 1 s c c m で流す。一つの態様では、パージガスは、約 2 s c c m で流す。一つの態様では、パージガスは、約 3 s c c m で流す。一つの態様では、パージガスは、約 4 s c c m で流す。一つの態様では、パージガスは、約 5 s c c m で流す。一つの態様では、パージガスは、約 6 s c c m で流す。一つの態様では、パージガスは、約 7 s c c m で流す。一つの態様では、パージガスは、約 8 s c c m で流す。一つの態様では、パージガスは、約 9 s c c m で流す。一つの態様では、パージガスは、約 10 s c c m で流す。一つの態様では、パージガスは、約 9 s c c m で流す。一つの態様では、パージガスは、約 10 s c c m で流す。一つの態様では、パージガスは、約 50 c c m で流す。一つの態様では、パージガスは、約 100 s c c m で流す。一つの態様では、パージガスは、約 200 s c c m で流す。一つの態様では、パージガスは、約 300 s c c m で流す。一つの態様では、パージガスは、約 500 s c c m で流す。一つの態様では、パージガスは、約 750 s c c m で流す。一つの態様では、パージガスは、約 1000 s c c m で流す。一つの態様では、パージガスは、約 1250 s c c m で流す。一つの態様では、パージガスは、約 1500 s c c m で流す。一つの態様では、パージガスは、約 1750 s c c m で流す。一つの態様では、パージガスは、約 2000 s c c m で流す。

【0091】

ステップ 2 : 気化剤暴露順序

ステップ 2 は、順次、改質された金属表面を一種以上の気化剤に暴露すること（ステップ 2 A）、そして不活性ガスでパージすること（ステップ 2 B）を含むか、から本質的になるか、またはからなる。前記一種以上の気化剤は、ハロゲンフリーの有機酸、または複数種のハロゲンフリーの有機酸の混合物を含むか、から本質的になるか、またはからなる。

【0092】

一つの態様では、前記一種以上の気化剤は、プロピオン酸、イソ酪酸、ピバル酸、酢酸、ブタン酸、アクリル酸、メタクリル酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、3-ブテン酸、シクロプロパンカルボン酸、ペンタン酸、(2E)-ブター-2-エン酸、(Z)-2-ブテン酸、及びこれらの組み合わせのうちの一つ以上を含む。一つの態様では、前記一種以上の気化剤は、プロピオン酸、イソ酪酸、ピバル酸、酢酸、ブタン酸、アクリル酸、メタクリル酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、3-ブテン酸、及びこれらの組み合わせのうちの一つ以上を含む。一つの態様では、前記一種以上の気化剤は、プロピオン酸、イソ酪酸、ピバル酸、酢酸、ブタン酸、及びこれらの組み合わせのうちの一つ以上を含む。一つの態様では、前記一種以上の気化剤は、プロピオン酸、イソ酪酸、ピバル酸、及びこれらの組み合わせのうちの一つ以上を含む。この態様の一つの観点では、前記一種以上の気化剤はプロピオン酸を含む。この態様の一つの観点では、前記一種以上の気化剤はイソ酪酸を含む。この態様の一つの観点では、前記一種以上の気化剤はピバル酸を含む。この態様の一つの観点では、前記一種以上の気化剤は酢酸を含む。この態様の一つの観点では、前記一種以上の気化剤はブタン酸を含む。この態様の一つの観点で

は、前記一種以上の気化剤はアクリル酸を含む。この態様の一つの観点では、前記一種以上の気化剤はメタクリル酸を含む。この態様の一つの観点では、前記一種以上の気化剤は２－メチルブタン酸を含む。この態様の一つの観点では、前記一種以上の気化剤は３－メチルブタン酸を含む。この態様の一つの観点では、前記一種以上の気化剤は３－ブテン酸を含む。この態様の一つの観点では、前記一種以上の気化剤はシクロプロパンカルボン酸を含む。この態様の一つの観点では、前記一種以上の気化剤はペンタン酸を含む。この態様の一つの観点では、前記一種以上の気化剤は（２Ｅ）－ブター－２－エン酸を含む。この態様の一つの観点では、前記一種以上の気化剤は（Ｚ）－２－ブテン酸を含む。この態様の一つの観点では、前記一種以上の気化剤は、プロピオン酸、イソ酪酸及びピバル酸のうちの一つ以上の混合物を含む。この態様の一つの観点では、前記一種以上の気化剤は、プロピオン酸、イソ酪酸及びピバル酸のうちの二種以上の混合物を含む。この態様の一つの観点では、前記一種以上の気化剤は、プロピオン酸、イソ酪酸及びピバル酸のうちの一種以上を含むハロゲンフリーの有機酸の混合物を含む。

10

【００９３】

ステップ２Ａ：気化剤暴露

時間

一つの態様では、ステップ２Ａの一種以上の気化剤への暴露は、約０．２５秒間～約１５秒間である。一つの態様では、ステップ２Ａの一種以上の気化剤への暴露は、約０．２５秒間～約１秒間である。一つの態様では、ステップ２Ａの一種以上の気化剤への暴露は、約０．５秒間～約２秒間である。一つの態様では、ステップ２Ａの一種以上の気化剤への暴露は、約２秒間～約１５秒間である。一つの態様では、ステップ２Ａの一種以上の気化剤への暴露は、約０．２５秒間である。一つの態様では、ステップ２Ａの一種以上の気化剤への暴露は、約０．５秒間である。一つの態様では、ステップ２Ａの一種以上の気化剤への暴露は、約１秒間である。一つの態様では、ステップ２Ａの一種以上の気化剤への暴露は、約２秒間である。一つの態様では、ステップ２Ａの一種以上の気化剤への暴露は、約３秒間である。一つの態様では、ステップ２Ａの一種以上の気化剤への暴露は、約４秒間である。一つの態様では、ステップ２Ａの一種以上の気化剤への暴露は、約５秒間である。一つの態様では、ステップ２Ａの一種以上の気化剤への暴露は、約６秒間である。一つの態様では、ステップ２Ａの一種以上の気化剤への暴露は、約８秒間である。一つの態様では、ステップ２Ａの一種以上の気化剤への暴露は、約１０秒間である。一つの態様では、ステップ２Ａの気化剤への暴露は、約１２秒間である。一つの態様では、ステップ２Ａの一種以上の気化剤への暴露は、約１５秒間である。

20

30

【００９４】

チャンバ（反応器）温度

一つの態様では、ステップ２Ａにおいて、前記一種以上の気化剤は、約５０℃～約１００℃に、加熱、維持される。一つの態様では、ステップ２Ａにおいて、前記一種以上の気化剤は、約５５℃～約９５℃に、加熱、維持される。一つの態様では、ステップ２Ａにおいて、前記一種以上の気化剤は、約６０℃～約９０℃に、加熱、維持される。一つの態様では、ステップ２Ａにおいて、前記一種以上の気化剤は、約６５℃～約８５℃に、加熱、維持される。一つの態様では、ステップ２Ａにおいて、前記一種以上の気化剤は、約７０℃～約８０℃に、加熱、維持される。一つの態様では、ステップ２Ａにおいて、前記一種以上の気化剤は、約５０℃に加熱、維持される。一つの態様では、ステップ２Ａにおいて、前記一種以上の気化剤は、約５５℃である。一つの態様では、ステップ２Ａにおいて、前記一種以上の気化剤は、約６０℃に加熱、維持される。一つの態様では、ステップ２Ａにおいて、前記一種以上の気化剤は、約６５℃に加熱、維持される。一つの態様では、ステップ２Ａにおいて、前記一種以上の気化剤は、約７０℃に加熱、維持される。一つの態様では、ステップ２Ａにおいて、前記一種以上の気化剤は、約７５℃に加熱、維持される。一つの態様では、ステップ２Ａにおいて、前記一種以上の気化剤は、約８０℃に加熱、維持される。一つの態様では、ステップ２Ａにおいて、前記一種以上の気化剤は、約８５℃に加熱、維持される。一つの態様では、ステップ２Ａにおいて、前記一種以上の気化剤

40

50

は、約 90℃ に加熱、維持される。一つの態様では、ステップ 2 A において、前記一種以上の気化剤は、約 95℃ に加熱、維持される。一つの態様では、ステップ 2 A において、前記一種以上の気化剤は、約 100℃ に加熱、維持される。

【0095】

供給方法

一つの態様において、前記一種以上の気化剤は、以下に記載のようにキャリアガスの補助無しに、貫流方式で供給される。他の態様の一つでは、前記一種以上の気化剤は、以下に記載のようにキャリアガスで補助して、貫流方式で供給される。

【0096】

一つの態様では、前記一種以上の気化剤は、供給されそして「捕捉」され、この場合、反応器チャンバは閉じられ、前記一種以上の気化剤が反応器中に「捕捉」される。この態様の一つの観点では、前記一種以上の気化剤は、以下に記載のように、キャリアガス（例えば、窒素またはアルゴン）を用いて供給される。この態様の一つの観点では、堆積チャンバ出口は、前記一種以上の気化剤がチャンバ中に捕捉された状態に維持されるように、気化剤の供給の前は閉じられている。この態様の一つの観点では、反応器出口は、前記一種以上の気化剤を反応器中に捕捉された状態に維持して、それにより、ガスを排出するために反応器を開放する前にその影響を最大化するために、おおよそ 0.1 秒間の時間からおおよそ 10 秒間の時間まで、閉じた状態に維持される。

【0097】

チャンバ（反応器）圧力

一つの態様では、前記一種以上の気化剤の供給の間のチャンバ中の全圧は約 0.1 トル～約 1.0 トルである。一つの態様では、前記一種以上の気化剤の供給の間のチャンバ中の全圧は約 0.5 トル～約 5.0 トルである。一つの態様では、前記一種以上の気化剤の供給の間のチャンバ中の全圧は約 0.5 トル～約 2.0 トルである。一つの態様では、前記一種以上の気化剤の供給の間のチャンバ中の全圧は約 0.5 トル～約 1.0 トルである。一つの態様では、前記一種以上の気化剤の供給の間のチャンバ中の全圧は約 0.5 トル～約 0.75 トルである。一つの態様では、前記一種以上の気化剤の供給の間のチャンバ中の全圧は約 1.0 トル～約 5.0 トルである。一つの態様では、前記一種以上の気化剤の供給の間のチャンバ中の全圧は約 1.0 トル～約 10.0 トルである。一つの態様では、前記一種以上の気化剤の供給の間のチャンバ中の全圧は約 2.0 トル～約 10.0 トルである。一つの態様では、前記一種以上の気化剤の供給の間のチャンバ中の全圧は約 10.0 トル～約 25.0 トルである。一つの態様では、前記一種以上の気化剤の供給の間のチャンバ中の全圧は約 10.0 トル～約 50.0 トルである。一つの態様では、前記一種以上の気化剤の供給の間のチャンバ中の全圧は約 25.0 トル～約 50.0 トルである。一つの態様では、前記一種以上の気化剤の供給の間のチャンバ中の全圧は約 50.0 トル～約 75.0 トルである。一つの態様では、ピバル酸の供給の間のチャンバ中の全圧は約 75.0 トル～約 100.0 トルである。一つの態様では、前記一種以上の気化剤の供給の間のチャンバ中の全圧は約 1.0 トル～約 100.0 トルである。一つの態様では、前記一種以上の気化剤の供給の間のチャンバ中の全圧は約 10.0 トル～約 100.0 トルである。

【0098】

一つの態様では、前記一種以上の気化剤の供給の間のチャンバ中の全圧は約 0.1 トルである。一つの態様では、前記一種以上の気化剤の供給の間のチャンバ中の全圧は約 0.25 トルである。一つの態様では、前記一種以上の気化剤の供給の間のチャンバ中の全圧は約 0.5 トルである。一つの態様では、前記一種以上の気化剤の供給の間のチャンバ中の全圧は約 0.75 トルである。一つの態様では、前記一種以上の気化剤の供給の間のチャンバ中の全圧は約 1.0 トルである。一つの態様では、前記一種以上の気化剤の供給の間のチャンバ中の全圧は約 2.0 トルである。一つの態様では、前記一種以上の気化剤の供給の間のチャンバ中の全圧は約 3.0 トルである。一つの態様では、前記一種以上の気化剤の供給の間のチャンバ中の全圧は約 4.0 トルである。一つの態様では、前記一種以

上の気化剤の供給の間のチャンバ中の全圧は約 5 . 0 トルである。一つの態様では、前記一種以上の気化剤の供給の間のチャンバ中の全圧は約 1 0 . 0 トルである。一つの態様では、前記一種以上の気化剤の供給の間のチャンバ中の全圧は約 1 5 . 0 トルである。一つの態様では、前記一種以上の気化剤の供給の間のチャンバ中の全圧は約 2 0 . 0 トルである。一つの態様では、前記一種以上の気化剤の供給の間のチャンバ中の全圧は約 5 0 . 0 トルである。一つの態様では、前記一種以上の気化剤の供給の間のチャンバ中の全圧は約 7 5 . 0 トルである。一つの態様では、前記一種以上の気化剤の供給の間のチャンバ中の全圧は約 1 0 0 . 0 トルである。

【 0 0 9 9 】

任意選択のキャリアガス

10

ステップ 2 B を行う際は、望ましい場合は、任意の適当な不活性キャリアガスを使用できる。一つの態様では、キャリアガスはアルゴンを含む。一つの態様では、キャリアガスは窒素を含む。

【 0 1 0 0 】

ステップ 2 B : 不活性ガスパーズ

パーズガス

ステップ 2 B を行う際は、任意の適当な不活性パーズガスを使用できる。一つの態様では、パーズガスはアルゴンを含む。一つの態様では、パーズガスは窒素を含む。

【 0 1 0 1 】

時間

20

一つの態様では、ステップ 2 B パーズ時間は、約 0 . 5 秒間～約 7 5 秒間である。一つの態様では、ステップ 2 B パーズ時間は、約 0 . 5 秒間～約 1 0 秒間である。一つの態様では、ステップ 2 B パーズ時間暴露は、約 1 秒間～約 7 秒間である。一つの態様では、ステップ 2 B パーズ時間暴露は、約 1 秒間～約 5 秒間である。一つの態様では、ステップ 2 B パーズ時間は、約 1 0 秒間～約 7 5 秒間である。一つの態様では、ステップ 2 B パーズ時間暴露は約 0 . 2 5 秒間である。一つの態様では、ステップ 2 B パーズ時間暴露は約 0 . 5 秒間である。一つの態様では、ステップ 2 B パーズ時間暴露は約 1 秒間である。一つの態様では、ステップ 2 B パーズ時間暴露は約 2 秒間である。一つの態様では、ステップ 2 B パーズ時間暴露は約 3 秒間である。一つの態様では、ステップ 2 B パーズ時間暴露は約 4 秒間である。一つの態様では、ステップ 2 B パーズ時間暴露は約 5 秒間である。一つの態様では、ステップ 2 B パーズ時間暴露は約 6 秒間である。一つの態様では、ステップ 2 B パーズ時間暴露は約 7 秒間である。一つの態様では、ステップ 2 B パーズ時間暴露は約 8 秒間である。一つの態様では、ステップ 2 B パーズ時間暴露は約 9 秒間である。一つの態様では、ステップ 2 B パーズ時間暴露は約 1 0 秒間である。一つの態様では、ステップ 2 B パーズ時間暴露は約 1 5 秒間である。一つの態様では、ステップ 2 B パーズ時間暴露は約 2 0 秒間である。一つの態様では、ステップ 2 B パーズ時間暴露は約 2 5 秒間である。一つの態様では、ステップ 2 B パーズ時間暴露は約 3 0 秒間である。一つの態様では、ステップ 2 B パーズ時間暴露は約 4 0 秒間である。一つの態様では、ステップ 2 B パーズ時間暴露は約 5 0 秒間である。一つの態様では、ステップ 2 B パーズ時間暴露は約 6 0 秒間である。一つの態様では、ステップ 2 B パーズ時間暴露は約 7 5 秒間である。

30

40

【 0 1 0 2 】

一つの態様では、新しいサイクルを始める前の最後のパーズ時間は延長される（すなわち、延長パーズ）。一つの態様では、延長パーズ時間は約 3 0 秒間～約 6 0 秒間である。一つの態様では、延長パーズ時間は約 3 0 秒間～約 4 5 秒間である。一つの態様では、延長パーズ時間は約 3 0 秒間である。一つの態様では、延長パーズ時間は約 4 5 秒間である。一つの態様では、延長パーズ時間は約 6 0 秒間である。

【 0 1 0 3 】

流量

ステップ 2 B を行う際は、パーズガスは約 1 s c c m ～約 2 0 0 0 s c c m の間で流す。一つの態様では、パーズガスは、約 3 s c c m ～約 8 s c c m の間で流す。一つの態様

50

では、パージガスは、約100 sccm～約2000 sccmの間で流す。一つの態様では、パージガスは、約50 sccm～約500 sccmの間で流す。一つの態様では、パージガスは、約500 sccm～約2000 sccmの間で流す。一つの態様では、パージガスは、約1 sccmで流す。一つの態様では、パージガスは、約2 sccmで流す。一つの態様では、パージガスは、約3 sccmで流す。一つの態様では、パージガスは、約4 sccmで流す。一つの態様では、パージガスは、約5 sccmで流す。一つの態様では、パージガスは、約6 sccmで流す。一つの態様では、パージガスは、約7 sccmで流す。一つの態様では、パージガスは、約8 sccmで流す。一つの態様では、パージガスは、約9 sccmで流す。一つの態様では、パージガスは、約10 sccmで流す。一つの態様では、パージガスは、約9 sccmで流す。一つの態様では、パージガスは、約10 sccmで流す。一つの態様では、パージガスは、約50 cccmで流す。一つの態様では、パージガスは、約100 sccmで流す。一つの態様では、パージガスは、約200 sccmで流す。一つの態様では、パージガスは、約300 sccmで流す。一つの態様では、パージガスは、約500 sccmで流す。一つの態様では、パージガスは、約750 sccmで流す。一つの態様では、パージガスは、約1000 sccmで流す。一つの態様では、パージガスは、約1250 sccmで流す。一つの態様では、パージガスは、約1500 sccmで流す。一つの態様では、パージガスは、約1750 sccmで流す。一つの態様では、パージガスは、約2000 sccmで流す。

【0104】

膜

開示及び特許請求された発明は、更に、ここに記載の方法によって製造される膜を含む。

【0105】

一つの態様では、ここに記載の方法によってエッチングされる膜は、トレンチ、ビア、または約0から約60までのアスペクト比を持つ他のトポグラフィ図形を有する。この態様の更に別の観点の一つでは、前記アスペクト比は約0～約0.5である。この態様の更に別の観点の一つでは、前記アスペクト比は約0.5～約1である。この態様の更に別の観点の一つでは、前記アスペクト比は約1～約50である。この態様の更に別の観点の一つでは、前記アスペクト比は約1～約40である。この態様の更に別の観点の一つでは、前記アスペクト比は約1～約30である。この態様の更に別の観点の一つでは、前記アスペクト比は約1～約20である。この態様の更に別の観点の一つでは、前記アスペクト比は約1～約10である。この態様の更に別の観点の一つでは、前記アスペクト比は約0.1である。この態様の更に別の観点の一つでは、前記アスペクト比は約0.2である。この態様の更に別の観点の一つでは、前記アスペクト比は約0.3である。この態様の更に別の観点の一つでは、前記アスペクト比は約0.4である。この態様の更に別の観点の一つでは、前記アスペクト比は約0.5である。この態様の更に別の観点の一つでは、前記アスペクト比は約0.6である。この態様の更に別の観点の一つでは、前記アスペクト比は約0.8である。この態様の更に別の観点の一つでは、前記アスペクト比は約1である。この態様の更に別の観点の一つでは、前記アスペクト比は約1よりも大きい。この態様の更に別の観点の一つでは、前記アスペクト比は約2よりも大きい。この態様の更に別の観点の一つでは、前記アスペクト比は約5よりも大きい。この態様の更に別の観点の一つでは、前記アスペクト比は約10よりも大きい。この態様の更に別の観点の一つでは、前記アスペクト比は約15よりも大きい。この態様の更に別の観点の一つでは、前記アスペクト比は約20よりも大きい。この態様の更に別の観点の一つでは、前記アスペクト比は約30よりも大きい。この態様の更に別の観点の一つでは、前記アスペクト比は約40よりも大きい。この態様の更に別の観点の一つでは、前記アスペクト比は約50よりも大きい。前記の態様及びこれらの観点の更に別の観点の一つでは、金属は、銅、コバルト、モリブデン及びタングステンを含む。前記の態様及びこれらの観点の更に別の観点の一つでは、金属は銅を含む。前記の態様及びこれらの観点の更に別の観点の一つでは、金属はコバルトを含む。前記の態様及びこれらの観点の更に別の観点の一つでは、金属はモリブデ

10

20

30

40

50

ンを含む。前記の態様及びこれらの観点の更に別の観点の一つでは、金属はタングステンを
含む。

【0106】

他の態様の一つでは、ここに記載の方法によってエッチングされた膜は、約 $1\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ ～約 $250\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ の間の抵抗率を有する。この態様の更に別の観点の一つでは、前記膜は、約 $1\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ ～約 $5\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ の抵抗率を有する。この態様の更に別の観点の一つでは、前記膜は、約 $3\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ ～約 $4\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ の抵抗率を有する。この態様の更に別の観点の一つでは、前記膜は、約 $5\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ ～約 $10\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ の抵抗率を有する。この態様の更に別の観点の一つでは、前記膜は、約 $10\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ ～約 $50\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ の抵抗率を有する。この態様の更に別の観点の一つでは、前記膜は、約 $50\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ ～約 $100\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ の抵抗率を有する。この態様の更に別の観点の一つでは、前記膜は、約 $100\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ ～約 $250\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ の抵抗率を有する。この態様の更に別の観点の一つでは、前記膜は、約 $1\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ の抵抗率を有する。この態様の更に別の観点の一つでは、前記膜は、約 $2\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ の抵抗率を有する。この態様の更に別の観点の一つでは、前記膜は、約 $3\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ の抵抗率を有する。この態様の更に別の観点の一つでは、前記膜は、約 $4\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ の抵抗率を有する。この態様の更に別の観点の一つでは、前記膜は、約 $5\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ の抵抗率を有する。この態様の更に別の観点の一つでは、前記膜は、約 $7.5\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ の抵抗率を有する。この態様の更に別の観点の一つでは、前記膜は、約 $10\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ の抵抗率を有する。この態様の更に別の観点の一つでは、前記膜は、約 $15\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ の抵抗率を有する。この態様の更に別の観点の一つでは、前記膜は、約 $20\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ の抵抗率を有する。この態様の更に別の観点の一つでは、前記膜は、約 $30\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ の抵抗率を有する。この態様の更に別の観点の一つでは、前記膜は、約 $40\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ の抵抗率を有する。この態様の更に別の観点の一つでは、前記膜は、約 $50\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ の抵抗率を有する。この態様の更に別の観点の一つでは、前記膜は、約 $60\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ の抵抗率を有する。この態様の更に別の観点の一つでは、前記膜は、約 $80\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ の抵抗率を有する。この態様の更に別の観点の一つでは、前記膜は、約 $100\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ の抵抗率を有する。この態様の更に別の観点の一つでは、前記膜は、約 $150\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ の抵抗率を有する。この態様の更に別の観点の一つでは、前記膜は、約 $200\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ の抵抗率を有する。この態様の更に別の観点の一つでは、前記膜は、約 $250\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ の抵抗率を有する。前記の態様及びこれらの観点の更に別の観点の一つでは、金属は、銅、コバルト、モリブデン及びタングステンを含む。前記の態様及びこれらの観点の更に別の観点の一つでは、金属は銅を含む。前記の態様及びこれらの観点の更に別の観点の一つでは、金属はコバルトを含む。前記の態様及びこれらの観点の更に別の観点の一つでは、金属はモリブデンを含む。前記の態様及びこれらの観点の更に別の観点の一つでは、金属はタングステンを含む。

【0107】

開示及び特許請求された発明の他の観点の一つは、ハロゲンフリーの有機系気化剤としての、プロピオン酸、イソ酪酸、ピバル酸、酢酸、ブタン酸、アクリル酸、メタクリル酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、3-ブテン酸、シクロプロパンカルボン酸、ペンタン酸、(2E)-ブター-2-エン酸、(Z)-2-ブテン酸及びこれらの組み合わせのうちの一つ以上を、酸化性蒸気としての、水蒸気、酸素、オゾン、亜酸化窒素、過酸化水素、及び酸素プラズマ、並びにこれらの組み合わせのうちの一つ以上と一緒に、銅、コバルト、モリブデン及びタングステンのうちの一つ以上を含む金属基材の選択的熱原子層エッチングのために使用する方法である。

【実施例】

【0108】

本開示のより具体的な態様並びにこのような態様の裏付けとなる実験結果を以下に記載する。これらの例は、開示された発明をより十分に説明するために以下に記載したものであり、どのような形でも開示された発明を限定するものと解釈するべきではない。

【0109】

様々な改良及び変更を、開示された発明の趣旨または範囲から逸脱することなく、開示された発明及びここに提供される具体例に対して行うことができることは当業者には明らかである。それ故、以下の例によって提供される記載を含めた開示された発明は、いずれの請求項及びそれらと等価のものの範囲内に入る、開示された発明の改良及び変更を包含することが意図される。

【0110】

材料及び方法：

エッチング条件Ⅰ～ⅩⅣ及び例1～18のための実験は、8インチ径までのウェハサイズを収容可能なクロスフロー式ALDシステム中で行った。エッチング条件ⅩⅤ～ⅩⅦⅠⅠ及び例19～24は、（以下に詳述した）ファンネル蓋を備えたALDシステム中で行った。ピバル酸、イソ酪酸及びプロピオン酸は、ミリポア・シグマ社から得た。

10

エッチング条件Ⅰ：ピバル酸の単回投与及び水の単回投与

エッチング条件ⅠⅠ：ピバル酸の単回投与

エッチング条件ⅠⅠⅠ：ピバル酸の三回投与及び水の三回投与

エッチング条件ⅠⅤ：ピバル酸の三回投与及び水の単回投与

エッチング条件Ⅴ：ピバル酸の単回投与及び水の三回投与

エッチング条件ⅤⅠ：ピバル酸の三回投与（85℃の比較的高い温度で投与）及び水の三回投与

エッチング条件ⅤⅠⅠ：水の二回投与

エッチング条件ⅤⅠⅠⅠ：ピバル酸の三回投与（85℃の比較的高い温度で投与）及び水の単回投与

20

エッチング条件ⅠⅩ：ピバル酸の三回投与（60℃の比較的低い温度で投与；捕捉方式（trapped mode）；窒素キャリアガスを用いて供給）、及び水の二回投与

エッチング条件Ⅹ：ピバル酸の三回投与（60℃の比較的低い温度で投与；捕捉方式；窒素キャリアガスを用いて供給）、及び水の単回投与

エッチング条件ⅩⅠ：ピバル酸及び水無しで、熱処理（120℃または170℃のいずれかで処理）

エッチング条件ⅩⅠⅠ：水を用いて熱処理（120℃で処理）

エッチング条件ⅩⅠⅠⅠ：ピバル酸を用いて熱処理（120℃で処理）

エッチング条件ⅩⅠⅤ：ピバル酸の単回投与（75℃で投与；窒素キャリアガスを用いて供給）及び水の単回投与

30

エッチング条件ⅩⅤ：ピバル酸の比較的低い温度（50℃）においてのみで、ピバル酸の単回投与

エッチング条件ⅩⅤⅠ：ピバル酸の単回投与及び水＋酸素の単回投与

エッチング条件ⅩⅤⅠⅠ：ピバル酸の単回投与及び水－酸素の単回、二回または三回投与のいずれか

エッチング条件ⅩⅤⅠⅠⅠ：ピバル酸の単回投与及び過酸化水素の三回投与

エッチング条件ⅩⅠⅩ：イソ酪酸の単回投与及び酸素の二回または四回投与

エッチング条件ⅩⅩ：イソ酪酸の単回投与及び水＋酸素の四回投与

エッチング条件ⅩⅩⅠ：プロピオン酸の単回投与及び酸素の二回または四回投与

40

エッチング条件ⅩⅩⅠⅠ：プロピオン酸の単回投与及び水＋酸素の二回投与

【0111】

例1：標準的な条件でのコバルトALE

この例では、ALEを、エッチング条件Ⅰで、280℃に設定されたプロセスチャンバ外部ヒータ及び335℃に設定されたプロセスチャンバ内部ヒータを用いて、それぞれのサイクルが以下のようにピバル酸の単回投与及び水の単回投与を含む350回のサイクルにわたって、行った：

（a）水蒸気H₂Oの0.5秒間暴露（室温より僅かに高い温度（約30℃）に維持しつつ、ベーパー・ドロウにより供給、結果として0.650～0.700トルの圧力スパイクが発生した。）；

50

(b) 5 s c c mの窒素で5秒間パージ；

(c) ピバル酸 (CH_3)₃C-COOHの0.5秒間暴露（ベーパー・ドローにより供給；約80℃（未修正温度）に加熱、維持、その結果、0.930～0.960トルの圧カスパイクが発生した。）（注：ピバル酸は、キャリアガスの補助なく、貫流方式で使用した。）；及び

(d) 5 s c c mの窒素で5秒間パージ。

【0112】

350回のサイクル後、(i)（約280℃に加熱された）プロセスチャンバ入口付近に配置したコバルトクーポンから17 Åのコバルトがエッチングされ、0.049 Å／サイクルのエッチング率に相当し、(ii)（約335℃に加熱された）プロセスチャンバ中央付近に配置したコバルトクーポンから最大で29 Åのコバルトがエッチングされ、0.083 Å／サイクルのエッチング率に相当し、及び(iii)（約280℃に加熱された）プロセスチャンバ出口付近に配置したコバルトクーポンから19 Åのコバルトがエッチングされ、0.054 Å／サイクルのエッチング率に相当した。

【0113】

例2：標準的な条件でのコバルトALE

この例では、ALEを、エッチング条件IIで、280℃に設定されたプロセスチャンバ外部ヒータ及び335℃に設定されたプロセスチャンバ内部ヒータを用いて、350回のサイクルにわたって行った。各エッチングサイクルは以下を含んだ：

(a) ピバル酸 (CH_3)₃C-COOHの0.5秒間暴露（80℃（未修整温度）に加熱、維持しつつ、ベーパー・ドローにより供給、その結果、0.930～0.960トルの圧カスパイクが発生した。）（注：ピバル酸は、キャリアガスの補助無しに、貫流方式で使用した。）；及び

(b) その後、5 s c c mの窒素で5秒間パージ。

【0114】

350回のサイクル後、(i)（約280℃に加熱された）プロセスチャンバ入口付近に配置したコバルトクーポンからおおよそ0 Åのコバルトがエッチングされ、(ii)（約335℃に加熱された）プロセスチャンバ中央付近に配置したコバルトクーポンからおおよそ3 Åのコバルトがエッチングされ；及び(iii)（約280℃に加熱された）プロセスチャンバ出口付近に配置したコバルトクーポンからおおよそ8 Åのコバルトがエッチングされた。このような低エッチング測定の不確実性の程度を考慮すると、これらの測定は、コバルトエッチングは起きなかったと解釈することができる。

【0115】

例3：標準的な条件でのコバルトALE

この例では、ALEを、エッチング条件Iで、280℃に設定されたプロセスチャンバ外部ヒータ及び335℃に設定されたプロセスチャンバ内部ヒータを用いて、それぞれのサイクルが以下のようにピバル酸の単回投与及び水の単回投与を含む500回のサイクルにわたって、行った：

(a) 水蒸気H₂Oの0.5秒間暴露（室温より僅かに高い温度（30℃）に維持しつつ、ベーパー・ドローにより供給、結果として0.650～0.700トルの圧カスパイクが発生した。）；

(b) 5 s c c mの窒素で5秒間パージ；

(c) ピバル酸 (CH_3)₃C-COOHの0.5秒間暴露（ベーパー・ドローにより供給；約80℃（未修正温度）に加熱、維持、その結果、0.930～0.960トルの圧カスパイクが発生した。）（注：ピバル酸は、キャリアガスの補助なく、貫流方式で使用した。）；及び

(d) 5 s c c mの窒素で5秒間パージ。

【0116】

350回のサイクル後、(i)（約280℃に加熱された）プロセスチャンバ入口付近に配置したコバルトクーポンから27～30 Åのコバルトがエッチングされ、0.054

～0.060 Å／サイクルのエッチング率に相当し、(ii) (約335℃に加熱された) プロセスチャンバ中央付近に配置したコバルトクーポンから37～41 Åのコバルトがエッチングされ、0.074～0.082 Å／サイクルのエッチング率に相当し、及び(iii) (約280℃に加熱された) プロセスチャンバ出口付近に配置したコバルトクーポンから28～40 Åのコバルトがエッチングされ、0.056～0.080 Å／サイクルのエッチング率に相当した。エッチング範囲は、この実験が三度繰り返され、反復可能であることが判明したことを反映して、示されている。

【0117】

例4：標準的な条件でのコバルトALE

この例では、ALEを、エッチング条件IIIで、280℃に設定されたプロセスチャンバ外部ヒータ及び335℃に設定されたプロセスチャンバ内部ヒータを用いて、それぞれのサイクルが以下のようにピバル酸の三回投与及び水の三回投与を含む500回のサイクルにわたって行った：

(a) 水蒸気H₂Oの0.5秒間暴露(室温より僅かに高い温度(約30℃)に維持しつつ、ベーパー・ドロワーにより供給、結果として0.650～0.700トルの圧カスパイクが発生した。)；

(b) 5 s c c mの窒素で1秒間パージ；

(c) 水蒸気H₂Oの0.5秒間暴露(室温より僅かに高い温度(約30℃)に維持しつつ、ベーパー・ドロワーにより供給、結果として0.650～0.700トルの圧カスパイクが発生した。)；

(d) 5 s c c mの窒素で1秒間パージ；

(e) 水蒸気H₂Oの0.5秒間暴露(室温より僅かに高い温度(約30℃)に維持しつつ、ベーパー・ドロワーにより供給、結果として0.650～0.700トルの圧カスパイクが発生した。)；

(f) 5 s c c mの窒素で5秒間パージ；

(g) ピバル酸(CH₃)₃C-COOHの0.5秒間暴露(80℃(未修整温度)に加熱、維持して、ベーパー・ドロワーにより供給、その結果、0.930～0.960トルの圧カスパイクが発生した。)(注：ピバル酸は、キャリアガスの補助無しに、貫流方式で使用した。)；

(h) 5 s c c mの窒素で1秒間パージ；

(i) ピバル酸(CH₃)₃C-COOHの0.5秒間暴露(80℃(未修整温度)に加熱、維持して、ベーパー・ドロワーにより供給、その結果、0.930～0.960トルの圧カスパイクが発生した。)(注：ピバル酸は、キャリアガスの補助無しに、貫流方式で使用した。)；

(j) 5 s c c mの窒素で1秒間パージ；

(k) ピバル酸(CH₃)₃C-COOHの0.5秒間暴露(80℃(未修整温度)に加熱、維持して、ベーパー・ドロワーにより供給、その結果、0.930～0.960トルの圧カスパイクが発生した。)(注：ピバル酸は、キャリアガスの補助無しに、貫流方式で使用した。)；及び

(l) 5 s c c mの窒素で5秒間パージ。

【0118】

500回のサイクル後、(i) (約280℃に加熱された) プロセスチャンバ入口付近に配置したコバルトクーポンから56 Åのコバルトがエッチングされ、0.112 Å／サイクルのエッチング率に相当し、(ii) (約335℃に加熱された) プロセスチャンバ中央付近に配置したコバルトクーポンから60 Åのコバルトがエッチングされ、0.120 Å／サイクルのエッチング率に相当し、及び(iii) (約280℃に加熱された) プロセスチャンバ出口付近に配置したコバルトクーポンから59 Åのコバルトがエッチングされ、0.118 Å／サイクルのエッチング率に相当した。

【0119】

例5：標準的な条件でのコバルトALE

この例では、A L Eを、エッチング条件 I I Iで、280℃に設定されたプロセスチャンバ外部ヒータ及び335℃に設定されたプロセスチャンバ内部ヒータを用いて、それぞれのサイクルが以下のようにピバル酸の三回投与及び水の三回投与を含む250回のサイクルにわたって行った：

(a) 水蒸気H₂Oの0.5秒間暴露（室温より僅かに高い温度（約30℃）に維持しつつ、ベーパー・ドローにより供給、結果として0.650～0.700トルの圧カスパイクが発生した。）；

(b) 5 s c c mの窒素で1秒間パージ；

(c) 水蒸気H₂Oの0.5秒間暴露（室温より僅かに高い温度（約30℃）に維持しつつ、ベーパー・ドローにより供給、結果として0.650～0.700トルの圧カスパイクが発生した。）；

(d) 5 s c c mの窒素で1秒間パージ；

(e) 水蒸気H₂Oの0.5秒間暴露（室温より僅かに高い温度（約30℃）に維持しつつ、ベーパー・ドローにより供給、結果として0.650～0.700トルの圧カスパイクが発生した。）；

(f) 5 s c c mの窒素で5秒間パージ；

(g) ピバル酸(CH₃)₃C-COOHの0.5秒間暴露（80℃（未調整温度）に加熱、維持して、ベーパー・ドローにより供給、その結果、0.930～0.960トルの圧カスパイクが発生した。）（注：ピバル酸は、キャリアガスの補助無しに、貫流方式で使用了。）；

(h) 5 s c c mの窒素で1秒間パージ；

(i) ピバル酸(CH₃)₃C-COOHの0.5秒間暴露（80℃（未調整温度）に加熱、維持して、ベーパー・ドローにより供給、その結果、0.930～0.960トルの圧カスパイクが発生した。）（注：ピバル酸は、キャリアガスの補助無しに、貫流方式で使用了。）；

(j) 5 s c c mの窒素で1秒間パージ；

(k) ピバル酸(CH₃)₃C-COOHの0.5秒間暴露（80℃（未調整温度）に加熱、維持して、ベーパー・ドローにより供給、その結果、0.930～0.960トルの圧カスパイクが発生した。）（注：ピバル酸は、キャリアガスの補助無しに、貫流方式で使用了。）；及び

(l) 5 s c c mの窒素で5秒間パージ。

【0120】

250回のサイクル後、(i)（約280℃に加熱された）プロセスチャンバ入口付近に配置したコバルトクーポンから34 Åのコバルトがエッチングされ、0.136 Å／サイクルのエッチング率に相当し、(i i)（約335℃に加熱された）プロセスチャンバ中央付近に配置したコバルトクーポンから40 Åのコバルトがエッチングされ、0.160 Å／サイクルのエッチング率に相当し、及び(i i i)（約280℃に加熱された）プロセスチャンバ出口付近に配置したコバルトクーポンから40 Åのコバルトがエッチングされ、0.160 Å／サイクルのエッチング率に相当した。

【0121】

例6：標準的な条件でのコバルトA L E

この例では、A L Eを、エッチング条件 I Vで、280℃に設定されたプロセスチャンバ外部ヒータ及び335℃に設定されたプロセスチャンバ内部ヒータを用いて、それぞれのサイクルが以下のようにピバル酸の三回投与及び水の単回投与を含む250回のサイクルにわたって行った：

(a) 水蒸気H₂Oの0.5秒間暴露（室温より僅かに高い温度（約30℃）に維持しつつ、ベーパー・ドローにより供給、結果として0.650～0.700トルの圧カスパイクが発生した。）；

(b) 5 s c c mの窒素で5秒間パージ；

(c) ピバル酸(CH₃)₃C-COOHの0.5秒間暴露（80℃（未調整温度）に加

10

20

30

40

50

熱、維持して、ベーパー・ドローにより供給、その結果、 $0.930 \sim 0.960$ トルの圧力スパイクが発生した。) (注：ピバル酸は、キャリアガスの補助無しに、貫流方式で使用了。) ;

(d) 5 sccm の窒素で1秒間パージ ;

(e) ピバル酸 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{COOH}$ の 0.5 秒間暴露 (80°C (未修整温度) に加熱、維持して、ベーパー・ドローにより供給、その結果、 $0.930 \sim 0.960$ トルの圧力スパイクが発生した。) (注：ピバル酸は、キャリアガスの補助無しに、貫流方式で使用了。) ;

(f) 5 sccm の窒素で1秒間パージ ;

(g) ピバル酸 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{COOH}$ の 0.5 秒間暴露 (80°C (未修整温度) に加熱、維持して、ベーパー・ドローにより供給、その結果、 $0.930 \sim 0.960$ トルの圧力スパイクが発生した。) (注：ピバル酸は、キャリアガスの補助無しに、貫流方式で使用了。) ; 及び

(h) 5 sccm の窒素で5秒間パージ。

【0122】

250回のサイクル後、(i) (約 280°C に加熱された) プロセスチャンバ入口付近に配置したコバルトクーポンから $40 \text{ \AA}$ のコバルトがエッチングされ、 $0.160 \text{ \AA}/\text{サイクル}$ のエッチング率に相当し、(ii) (約 335°C に加熱された) プロセスチャンバ中央付近に配置したコバルトクーポンから $44 \text{ \AA}$ のコバルトがエッチングされ、 $0.176 \text{ \AA}/\text{サイクル}$ のエッチング率に相当し、及び(iii) (約 280°C に加熱された) プロセスチャンバ出口付近に配置したコバルトクーポンから $44 \text{ \AA}$ のコバルトがエッチングされ、 $0.176 \text{ \AA}/\text{サイクル}$ のエッチング率に相当した。

【0123】

例7：標準的な条件でのコバルトALE

この例では、ALEを、エッチング条件IVで、 280°C に設定されたプロセスチャンバ外部ヒータ及び 335°C に設定されたプロセスチャンバ内部ヒータを用いて、それぞれのサイクルが以下のようにピバル酸の単回投与及び水の三回投与を含む250回のサイクルにわたって行った :

(a) 水蒸気 H_2O の 0.5 秒間暴露 (室温より僅かに高い温度 (約 30°C) に維持しつつ、ベーパー・ドローにより供給、結果として $0.650 \sim 0.700$ トルの圧力スパイクが発生した。) ;

(b) 5 sccm の窒素で1秒間パージ ;

(c) 水蒸気 H_2O の 0.5 秒間暴露 (室温より僅かに高い温度 (約 30°C) に維持しつつ、ベーパー・ドローにより供給、結果として $0.650 \sim 0.700$ トルの圧力スパイクが発生した。) ;

(d) 5 sccm の窒素で1秒間パージ ;

(e) 水蒸気 H_2O の 0.5 秒間暴露 (室温より僅かに高い温度 (約 30°C) に維持しつつ、ベーパー・ドローにより供給、結果として $0.650 \sim 0.700$ トルの圧力スパイクが発生した。) ;

(f) 5 sccm の窒素で5秒間パージ ;

(g) ピバル酸 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{COOH}$ の 0.5 秒間暴露 (80°C (未修整温度) に加熱、維持して、ベーパー・ドローにより供給、その結果、 $0.930 \sim 0.960$ トルの圧力スパイクが発生した。) (注：ピバル酸は、キャリアガスの補助無しに、貫流方式で使用了。) ; 及び

(h) 5 sccm の窒素で5秒間パージ。

【0124】

250回のサイクル後、(i) (約 280°C に加熱された) プロセスチャンバ入口付近に配置したコバルトクーポンから $9 \text{ \AA}$ のコバルトがエッチングされ、 $0.036 \text{ \AA}/\text{サイクル}$ のエッチング率に相当し、(ii) (約 335°C に加熱された) プロセスチャンバ中央付近に配置したコバルトクーポンから $10 \text{ \AA}$ のコバルトがエッチングされ、 0.040

Å／サイクルのエッチング率に相当し、及び（i i i）（約280℃に加熱された）プロセスチャンバ出口付近に配置したコバルトクーポンから12 Åのコバルトがエッチングされ、0.048 Å／サイクルのエッチング率に相当した。

【0125】

例8：標準的な条件下での一連のコバルトALE

この例では、ALEを、エッチング条件VIで、280℃に設定されたプロセスチャンバ外部ヒータ及び335℃に設定されたプロセスチャンバ内部ヒータを用いて、それぞれのサイクルが以下のようにピバル酸の（85℃での高められた温度での）三回投与及び水の三回投与を含む60回～1000回の間のサイクルにわたって行った：

（a）水蒸気H₂Oの0.5秒間暴露（室温より僅かに高い温度（約30℃）に維持しつつ、ベーパー・ドローにより供給、結果として0.650～0.700トルの圧力スパイクが発生した。）；

（b）5 s c c mの窒素で1秒間パージ；

（c）水蒸気H₂Oの0.5秒間暴露（室温より僅かに高い温度（約30℃）に維持しつつ、ベーパー・ドローにより供給、結果として0.650～0.700トルの圧力スパイクが発生した。）；

（d）5 s c c mの窒素で1秒間パージ；

（e）水蒸気H₂Oの0.5秒間暴露（室温より僅かに高い温度（約30℃）に維持しつつ、ベーパー・ドローにより供給、結果として0.650～0.700トルの圧力スパイクが発生した。）；

（f）5 s c c mの窒素で5秒間パージ；

（g）ピバル酸（CH₃）₃C-COOHの0.5秒間暴露（85℃（未修整温度）に加熱、維持して、ベーパー・ドローにより供給、その結果、1.20～1.40トルの圧力スパイクが発生した。）（注：ピバル酸は、キャリアガスの補助無しに、貫流方式で使用した。）；

（h）5 s c c mの窒素で1秒間パージ；

（i）ピバル酸（CH₃）₃C-COOHの0.5秒間暴露（85℃（未修整温度）に加熱、維持して、ベーパー・ドローにより供給、その結果、1.20～1.40トルの圧力スパイクが発生した。）（注：ピバル酸は、キャリアガスの補助無しに、貫流方式で使用した。）；

（j）5 s c c mの窒素で1秒間パージ；

（k）ピバル酸（CH₃）₃C-COOHの0.5秒間暴露（85℃（未修整温度）に加熱、維持して、ベーパー・ドローにより供給、その結果、1.20～1.40トルの圧力スパイクが発生した。）（注：ピバル酸は、キャリアガスの補助無しに、貫流方式で使用した。）；及び

（l）5 s c c mの窒素で5秒間パージ。

【0126】

このプロセスの後、（約335℃に加熱された）プロセスチャンバ中央付近に配置したコバルトクーポンから様々な量のコバルトがエッチングされ、以下の表1に示す様々なエッチング率に相当した。エッチングサイクル数が増すほどエッチング率が低下した。これは、エッチングすべき残留コバルトが益々少なくなるという事実から説明できる。エッチング前のコバルト膜の全厚は約120 Åであった。

【0127】

10

20

30

40

50

【表 1】

サイクル番号	エッチングされた全C o (Å)	残留C o膜の割合	エッチング率 (Å／サイクル)
6 0	1 1	9 1 %	0 . 1 8
1 2 5	3 0	7 5 %	0 . 2 4
2 5 0	6 1	5 0 %	0 . 2 4
5 0 0	8 9	2 5 %	0 . 1 8
1 0 0 0	1 1 0	9 %	0 . 1 1

表 1

10

【0 1 2 8】

例 9：標準的な条件でのコバルト A L E

この例では、A L E を、エッチング条件 I V で、3 0 0 °C に設定されたプロセスチャンバ外部ヒータ及び 3 3 5 °C に設定されたプロセスチャンバ内部ヒータを用いて、それぞれのサイクルが以下のようにピバル酸の三回投与及び水の単回投与を含む 2 5 0 回のサイクルにわたって行った：

(a) 水蒸気 H₂O の 0 . 5 秒間暴露（室温より僅かに高い温度（約 3 0 °C）に維持しつつ、ベーパー・ドローにより供給、結果として 0 . 6 5 0 ～ 0 . 7 0 0 トルの圧カスパイクが発生した。）；

(b) 5 s c c m の窒素で 5 秒間パージ；

(c) ピバル酸 (C H₃)₃ C - C O O H の 0 . 5 秒間暴露（8 0 °C（未修整温度）に加熱、維持して、ベーパー・ドローにより供給、その結果、0 . 9 3 0 ～ 0 . 9 6 0 トルの圧カスパイクが発生した。）（注：ピバル酸は、キャリアガスの補助無しに、貫流方式で使用した。）；

(d) 5 s c c m の窒素で 1 秒間パージ；

(e) ピバル酸 (C H₃)₃ C - C O O H の 0 . 5 秒間暴露（8 0 °C（未修整温度）に加熱、維持して、ベーパー・ドローにより供給、その結果、0 . 9 3 0 ～ 0 . 9 6 0 トルの圧カスパイクが発生した。）（注：ピバル酸は、キャリアガスの補助無しに、貫流方式で使用した。）；

(f) 5 s c c m の窒素で 1 秒間パージ；

(g) ピバル酸 (C H₃)₃ C - C O O H の 0 . 5 秒間暴露（8 0 °C（未修整温度）に加熱、維持して、ベーパー・ドローにより供給、その結果、0 . 9 3 0 ～ 0 . 9 6 0 トルの圧カスパイクが発生した。）（注：ピバル酸は、キャリアガスの補助無しに、貫流方式で使用した。）；及び

(h) 5 s c c m の窒素で 5 秒間パージ。

【0 1 2 9】

2 5 0 回のサイクルの後、（約 3 0 0 °C に加熱した）プロセスチャンバ中央付近に配置したコバルトクーポンから 1 4 ～ 2 0 Å のコバルトがエッチングされ、0 . 0 5 6 ～ 0 . 0 8 0 Å／サイクルのエッチング率を反映した。

【0 1 3 0】

例 1 0：標準的な条件でのコバルト A L E

この例では、A L E を、エッチング条件 I I I で、2 8 0 °C に設定されたプロセスチャンバ外部ヒータ及び 3 3 5 °C に設定されたプロセスチャンバ内部ヒータを用いて、それぞれのサイクルが以下のように（様々な予熱温度を用いた）ピバル酸の三回投与及び水の単回投与を含む 2 5 0 回のサイクルにわたって行った：

(a) 水蒸気 H₂O の 0 . 5 秒間暴露（室温より僅かに高い温度（約 3 0 °C）に維持しつつ、ベーパー・ドローにより供給、結果として 0 . 6 5 0 ～ 0 . 7 0 0 トルの圧カスパイクが発生した。）；

(b) 5 s c c m の窒素で 1 秒間パージ；

(c) 水蒸気 H₂O の 0 . 5 秒間暴露（室温より僅かに高い温度（約 3 0 °C）に維持しつ

20

30

40

50

つ、ベーパー・ドローにより供給、結果として0.650～0.700トルの圧力スパイクが発生した。)；

(d) 5 s c c mの窒素で1秒間パージ；

(e) 水蒸気H₂Oの0.5秒間暴露（室温より僅かに高い温度（約30℃）に維持しつつ、ベーパー・ドローにより供給、結果として0.650～0.700トルの圧力スパイクが発生した。)；

(f) 5 s c c mの窒素で5秒間パージ；

(g) ピバル酸(CH₃)₃C-COOHの0.5秒間暴露（それぞれ80、85または90℃（未修整温度）に加熱、維持して、ベーパー・ドローにより供給、その結果、圧力スパイクが発生した。)(注：ピバル酸は、キャリアガスの補助無しに、貫流方式で使用した。)；

10

(h) 5 s c c mの窒素で1秒間パージ；

(i) ピバル酸(CH₃)₃C-COOHの0.5秒間暴露（それぞれ80、85または90℃（未修整温度）に加熱、維持して、ベーパー・ドローにより供給、その結果、圧力スパイクが発生した。)(注：ピバル酸は、キャリアガスの補助無しに、貫流方式で使用した。)；

(j) 5 s c c mの窒素で1秒間パージ；

(k) ピバル酸(CH₃)₃C-COOHの0.5秒間暴露（それぞれ80、85または90℃（未修整温度）に加熱、維持して、ベーパー・ドローにより供給、その結果、圧力スパイクが発生した。)(注：ピバル酸は、キャリアガスの補助無しに、貫流方式で使用した。)；及び

20

(l) 5 s c c mの窒素で5秒間パージ。

【0131】

80℃に加熱したピバル酸を用いた250回のサイクル後、(i)（約300℃に加熱された）プロセスチャンバの反応器入口付近に配置したコバルトクーポンから34 Åのコバルトがエッチングされ、0.136 Å／サイクルのエッチング率を反映し、(ii)（約335℃に加熱された）プロセスチャンバの反応器中央付近に配置したコバルトクーポンから40 Åのコバルトがエッチングされ、0.160 Å／サイクルのエッチング率を反映し、及び(iii)（約300℃に加熱された）プロセスチャンバの反応器出口付近に配置したコバルトクーポンから40 Åのコバルトがエッチングされ、0.160 Å／サイ

30

【0132】

85℃に加熱したピバル酸を用いた250回のサイクル後、(i)（約300℃に加熱された）プロセスチャンバの反応器入口付近に配置したコバルトクーポンから40 Åのコバルトがエッチングされ、0.160 Å／サイクルのエッチング率を反映し、(ii)（約335℃に加熱された）プロセスチャンバの反応器中央付近に配置したコバルトクーポンから40 Åのコバルトがエッチングされ、0.160 Å／サイクルのエッチング率を反映し、及び(iii)（約300℃に加熱された）プロセスチャンバの反応器出口付近に配置したコバルトクーポンから51 Åのコバルトがエッチングされ、0.204 Å／サイ

40

【0133】

90℃に加熱したピバル酸を用いた250回のサイクル後、(i)（約300℃に加熱された）プロセスチャンバの反応器入口付近に配置したコバルトクーポンから37 Åのコバルトがエッチングされ、0.148 Å／サイクルのエッチング率を反映し、(ii)（約335℃に加熱された）プロセスチャンバの反応器中央付近に配置したコバルトクーポンから45 Åのコバルトがエッチングされ、0.180 Å／サイクルのエッチング率を反映し、及び(iii)（約300℃に加熱された）プロセスチャンバの反応器出口付近に配置したコバルトクーポンから51 Åのコバルトがエッチングされ、0.204 Å／サイ

50

【0134】

例 1 1：標準的な条件下でのコバルト熱処理

この例では、A L E を、エッチング条件 V I I で、280℃に設定されたプロセスチャンバ外部ヒータ及び335℃に設定されたプロセスチャンバ内部ヒータを用いて、それぞれのサイクルが以下のように水の二回投与を含む250回のサイクルにわたって行った：

(a) 水蒸気 H_2O の0.5秒間暴露（室温より僅かに高い温度（約30℃）に維持しつつ、ベーパー・ドローにより供給、結果として0.650～0.700トルの圧力スパイクが発生した。）；

(b) 5 s c c m の窒素で5秒間パージ；

(c) 水蒸気 H_2O の0.5秒間暴露（室温より僅かに高い温度（約30℃）に維持しつつ、ベーパー・ドローにより供給、結果として0.650～0.700トルの圧力スパイクが発生した。）；及び

(d) 5 s c c m の窒素で30秒間パージ。

【0135】

250回のサイクルの後、（約335℃に加熱された）プロセスチャンバ中央付近に配置したコバルトクーボンから0 Å のコバルトがエッチングされた。

【0136】

例 1 2：標準的な条件下での、タングステン、銅、コバルト、研磨モリブデン及び非研磨モリブデン A L E

この例では、A L E を、エッチング条件 V I I I で、280℃に設定されたプロセスチャンバ外部ヒータ及び335℃に設定されたプロセスチャンバ内部ヒータを用いて、それぞれのサイクルが以下のように（85℃に予熱した）ピバル酸の三回投与及び水の単回投与を含む1,000回のサイクルにわたって行った：

(a) 水蒸気 H_2O の0.5秒間暴露（室温より僅かに高い温度（約30℃）に維持しつつ、ベーパー・ドローにより供給、結果として0.650～0.700トルの圧力スパイクが発生した。）；

(b) 5 s c c m の窒素で6秒間パージ；

(c) ピバル酸 $(CH_3)_3C-COOH$ の0.5秒間暴露（85℃（未修整温度）に加熱、維持して、ベーパー・ドローにより供給、その結果、圧力スパイクが発生した。）（注：ピバル酸は、キャリアガスの補助無しに、貫流方式で使用した。）；

(d) 5 s c c m の窒素で1秒間パージ；

(e) ピバル酸 $(CH_3)_3C-COOH$ の0.5秒間暴露（85℃（未修整温度）に加熱、維持して、ベーパー・ドローにより供給、その結果、圧力スパイクが発生した。）（注：ピバル酸は、キャリアガスの補助無しに、貫流方式で使用した。）；

(f) 5 s c c m の窒素で1秒間パージ；

(g) ピバル酸 $(CH_3)_3C-COOH$ の0.5秒間暴露（85℃（未修整温度）に加熱、維持して、ベーパー・ドローにより供給、その結果、圧力スパイクが発生した。）（注：ピバル酸は、キャリアガスの補助無しに、貫流方式で使用した。）；及び

(h) 5 s c c m の窒素で5秒間パージ。

【0137】

85℃に加熱されたピバル酸を用いた1,000サイクルの後、(i)（約335℃に加熱された）プロセスチャンバの反応器中央付近に配置したタングステンクーボンから11 Å のタングステンがエッチングされ、0.011 Å / サイクルのエッチング率に相当し、(ii)（約335℃に加熱された）プロセスチャンバの反応器中央付近に配置した研磨モリブデンクーボンから40 Å のモリブデンがエッチングされ、0.040 Å / サイクルのエッチング率に相当し、(iii)（約335℃に加熱された）プロセスチャンバの反応器中央付近に配置した非研磨モリブデンクーボンから85 Å のモリブデンがエッチングされ、0.085 Å / サイクルのエッチング率に相当し、(iv)（約335℃に加熱された）プロセスチャンバの反応器中央付近に配置したコバルトクーボンから101～104 Å のコバルトがエッチングされ、0.1 Å / サイクルのエッチング率に相当し、及び

(v)（約335℃に加熱された）プロセスチャンバの反応器中央付近に配置した銅クー

10

20

30

40

50

ボンから $220 \sim 1548 \text{ \AA}$ の銅がエッチングされ、 $0.220 \sim 1.548 \text{ \AA}$ / サイクルのエッチング率に相当した。

【0138】

例13：標準的な条件下での、タングステン、銅、コバルト、研磨モリブデン及び非研磨モリブデン A L E

この例では、A L E を、エッチング条件 I X で、 280°C に設定されたプロセスチャンバ外部ヒータ及び 335°C に設定されたプロセスチャンバ内部ヒータを用いて、それぞれのサイクルが以下のようにピバル酸の三回投与（ 60°C に予熱し、捕捉モードで使用し及び窒素キャリアガスを用いて供給）及び水の二回投与を含む 250 回のサイクルにわたって行った：

（a）水蒸気 H_2O の 0.5 秒間暴露（室温より僅かに高い温度（約 30°C ）に維持しつつ、ベーパー・ドローにより供給、結果として $0.650 \sim 0.700$ トルの圧力スパイクが発生した。）；

（b）5 s c c m の窒素で 1 秒間パージ；

（c）水蒸気 H_2O の 0.5 秒間暴露（室温より僅かに高い温度（約 30°C ）に維持しつつ、ベーパー・ドローにより供給、結果として $0.650 \sim 0.700$ トルの圧力スパイクが発生した。）；

（d）5 s c c m の窒素で 1 秒間パージ；

（e）ピバル酸（ CH_3 ）₃ C - C O O H の 0.5 秒間暴露（ 60°C （未修整温度）に維持しつつ、 N_2 で補助して供給、その結果、 $0.930 \sim 0.960$ トルの圧力スパイクが発生した。）（注：堆積チャンバ出口は、ピバル酸がチャンバ中に捕捉された状態に維持されるように、ピバル酸の供給前に閉じた。ピバル酸のこのパルスの後、反応器出口を、更に 1 秒間閉じた状態に維持して、ピバル酸を（その影響を最大にするため）反応器中に捕捉された状態に維持した。次いで、反応器の真空を開放して、反応器からガスを排気した。）；

（f）5 s c c m の窒素で 0.1 秒間パージ；

（g）ピバル酸（ CH_3 ）₃ C - C O O H の 0.5 秒間暴露（ 60°C （未修整温度）に維持しつつ、 N_2 で補助して供給、その結果、 $0.930 \sim 0.960$ トルの圧力スパイクが発生した。）（注：堆積チャンバ出口は、ピバル酸がチャンバ中に捕捉された状態に維持されるように、ピバル酸の供給前に閉じた。ピバル酸のこのパルスの後、反応器出口を、更に 1 秒間閉じた状態に維持して、ピバル酸を（その影響を最大にするため）反応器中に捕捉された状態に維持した。次いで、反応器の真空を開放して、反応器からガスを排気した。）；

（h）5 s c c m の窒素で 0.1 秒間パージ；

（i）ピバル酸（ CH_3 ）₃ C - C O O H の 0.5 秒間暴露（ 60°C （未修整温度）に維持しつつ、 N_2 で補助して供給、その結果、 $0.930 \sim 0.960$ トルの圧力スパイクが発生した。）（注：堆積チャンバ出口は、ピバル酸がチャンバ中に捕捉された状態に維持されるように、ピバル酸の供給前に閉じた。ピバル酸のこのパルスの後、反応器出口を、更に 1 秒間閉じた状態に維持して、ピバル酸を（その影響を最大にするため）反応器中に捕捉された状態に維持した。次いで、反応器の真空を開放して、反応器からガスを排気した。）；及び

（i）5 s c c m の窒素で 5 秒間パージ。

【0139】

60°C に加熱されたピバル酸を用いた 250 サイクルの後、（i）（約 335°C に加熱された）プロセスチャンバの反応器中央付近に配置したタングステンクーポンから $53 \text{ \AA}$ のタングステンがエッチングされ、 $0.212 \text{ \AA}$ / サイクルのエッチング率に相当し、（i i）（約 335°C に加熱された）プロセスチャンバの反応器中央付近に配置した研磨モリブデンクーポンから $65 \text{ \AA}$ のモリブデンがエッチングされ、 $0.260 \text{ \AA}$ / サイクルのエッチング率に相当し、（i i i）（約 335°C に加熱された）プロセスチャンバの反応器中央付近に配置した非研磨モリブデンクーポンから $100 \text{ \AA}$ のモリブデンがエッチング

10

20

30

40

50

され、 $0.400 \text{ \AA}$ ／サイクルのエッチング率に相当し、(i v) (約 335°C に加熱された) プロセスチャンバの反応器中央付近に配置したコバルトクーポンから $103 \sim 113 \text{ \AA}$ のコバルトがエッチングされ、 $0.41 \sim 0.45 \text{ \AA}$ ／サイクルのエッチング率に相当し、及び(v) (約 335°C に加熱された) プロセスチャンバの反応器中央付近に配置した銅クーポンから $965 \text{ \AA}$ の銅がエッチングされ、 $3.86 \text{ \AA}$ ／サイクルのエッチング率に相当した。

【0140】

例14：標準的な条件下での銅ALE

この例では、ALEを、エッチング条件Xで、 280°C に設定されたプロセスチャンバ外部ヒータ及び 335°C に設定されたプロセスチャンバ内部ヒータを用いて、それぞれのサイクルが以下のようにピバル酸の三回投与(60°C に予熱し、捕捉方式で使用し及び窒素キャリアガスを用いて供給)及び水の単回投与を含む250回、175回、320回、350回または700回のサイクルにわたって行った：

(a) 水蒸気 H_2O の0.5秒間暴露(室温より僅かに高い温度(約 30°C)に維持しつつ、ベーパー・ドローにより供給、結果として $0.650 \sim 0.700$ トルの圧カスパイクが発生した。)；

(b) 5 sccm の窒素で1秒間パージ；

(c) ピバル酸 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{COOH}$ の0.5秒間暴露(60°C (未修整温度)に維持しつつ、 N_2 で補助して供給、その結果、 $0.930 \sim 0.960$ トルの圧カスパイクが発生した。)(注：堆積チャンバ出口は、ピバル酸がチャンバ中に捕捉された状態に維持されるように、ピバル酸の供給前に閉じた。ピバル酸のこのパルスの後、反応器出口を、更に1秒間閉じた状態に維持して、ピバル酸を(その影響を最大にするため)反応器中に捕捉された状態に維持した。次いで、反応器の真空を開放して、反応器からガスを排気した。)

(d) 5 sccm の窒素で0.1秒間パージ；

(e) ピバル酸 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{COOH}$ の0.5秒間暴露(60°C (未修整温度)に維持しつつ、 N_2 で補助して供給、その結果、 $0.930 \sim 0.960$ トルの圧カスパイクが発生した。)(注：堆積チャンバ出口は、ピバル酸がチャンバ中に捕捉された状態に維持されるように、ピバル酸の供給前に閉じた。ピバル酸のこのパルスの後、反応器出口を、更に1秒間閉じた状態に維持して、ピバル酸を(その影響を最大にするため)反応器中に捕捉された状態に維持した。次いで、反応器の真空を開放して、反応器からガスを排気した。)

(f) 5 sccm の窒素で0.1秒間パージ；

(g) ピバル酸 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{COOH}$ の0.5秒間暴露(60°C (未修整温度)に維持しつつ、 N_2 で補助して供給、その結果、 $0.930 \sim 0.960$ トルの圧カスパイクが発生した。)(注：堆積チャンバ出口は、ピバル酸がチャンバ中に捕捉された状態に維持されるように、ピバル酸の供給前に閉じた。ピバル酸のこのパルスの後、反応器出口を、更に1秒間閉じた状態に維持して、ピバル酸を(その影響を最大にするため)反応器中に捕捉された状態に維持した。次いで、反応器の真空を開放して、反応器からガスを排気した。)

(h) 5 sccm の窒素で5秒間パージ。

【0141】

エッチング処理の前のこの例の銅サンプルのRMSは、AFMにより測定して 0.73 nm (ラフネス)であった。

【0142】

60°C に加熱したピバル酸を用いた250回のサイクルの後、(約 200°C に加熱された) プロセスチャンバの反応器中央付近に配置された銅クーポンから $130 \text{ \AA}$ の銅がエッチングされ、 $0.52 \text{ \AA}$ ／サイクルのエッチング率に相当した。

【0143】

60°C に加熱されたピバル酸を用いた175回のサイクルの後、(i) (約 180°C に

10

20

30

40

50

加熱された) プロセスチャンバの反応器中央付近に配置した銅クーポンから 30~90 Å の銅がエッチングされ、0.17~0.52 Å/サイクルのエッチング率に相当し、(ii) (約 160 °C に加熱された) プロセスチャンバの反応器中央付近に配置した銅クーポンから 13~67 Å の銅がエッチングされ、0.07~0.38 Å/サイクルのエッチング率に相当し、(iii) (約 140 °C に加熱された) プロセスチャンバの反応器中央付近に配置した銅クーポンから 37~41 Å の銅がエッチングされ、0.21~0.23 Å/サイクルのエッチング率に相当し、(iv) (約 130 °C に加熱された) プロセスチャンバの反応器中央付近に配置した銅クーポンから 18~37 Å の銅がエッチングされ、0.11~0.21 Å/サイクルのエッチング率に相当し、及び (v) (約 120 °C に加熱された) プロセスチャンバの反応器中央付近に配置した銅クーポンから 21~25 Å の銅がエッチングされ、0.12~0.14 Å/サイクルのエッチング率に相当した。

10

【0144】

60 °C に加熱されたピバル酸を用いた 350 回のサイクルの後、(約 120 °C に加熱した) プロセスチャンバの反応器中央付近に配置された銅クーポンから 25~45 Å の銅がエッチングされ、0.07~0.12 Å/サイクルのエッチング率に相当し、そしてこの処理の後、銅膜は、AFM により測定して 2.41 nm (ラフネス) の RMS を有し、エッチング処理の後に多少の膜孔食が観察できた。

【0145】

60 °C に加熱されたピバル酸を用いた 700 回のサイクルの後、(約 120 °C に加熱した) プロセスチャンバの反応器中央付近に配置された銅クーポンから 52~60 Å の銅がエッチングされ、0.08~0.09 Å/サイクルのエッチング率に相当し、そしてこの処理の後、銅膜は、AFM により測定して 10.79 nm (ラフネス) の RMS を有し、このエッチングプロトコルの後、膜孔食及び島形成が非常に広がっていた。

20

【0146】

60 °C に加熱されたピバル酸を用いた 320 回のサイクルの後、(約 110 °C に加熱した) プロセスチャンバの反応器中央付近に配置された銅クーポンから 11~23 Å の銅がエッチングされ、0.034~0.07 Å/サイクルのエッチング率に相当し、そしてこの処理の後、銅膜は、AFM により測定して 1.67 nm (ラフネス) の RMS を有し、このエッチング処理の後、膜孔食は見つけることは殆どできなかった。

【0147】

上記の結果を表 2 にまとめる。また表 2 は、200 °C、180 °C 及び 160 °C でエッチングした銅膜は絶縁性になり、他方で 140 °C 以下の温度でエッチングした銅膜は、電気伝導性のままだったことも示す。

30

【0148】

【表 2】

エッチング温度 (°C)	サイクル番号	エッチングされた全 Cu (Å)	残留 Cu 膜の割合	エッチング率 (Å/サイクル)	Cu 膜抵抗率
200	250	130	13%	0.52	絶縁性
180	175	30-90	40-80%	0.17-0.52	絶縁性
160	175	13-67	55-91%	0.07-0.38	絶縁性
140	175	37-41	73-75%	0.21-0.23	8-33 μΩ.cm
130	175	18-37	75-88%	0.11-0.21	8.7-9.4 μΩ.cm
120	175	21-25	83-86%	0.12-0.14	7.0-7.8 μΩ.cm
120	350	25-45	70-83%	0.07-0.12	7.2-7.4 μΩ.cm
120	700	52-60	60-65%	0.08-0.09	26-43 μΩ.cm
110	320	11-23	85-93%	0.034-0.07	7.2-7.9 μΩ.cm

40

表 2

【0149】

例 15 : 標準的な条件下に熱処理された銅

この例では、ALE を、エッチング条件 XI 下に、各々同じ温度 (120 °C または 17

50

0℃のいずれか)に設定されたプロセスチャンバ外部ヒータ及びプロセスチャンバ内部ヒータを用いて行った。

【0150】

一つの試験では、銅サンプルを120℃に3.5時間加熱した。この処理の後、極めて少数のピンホールが観察され、背高の島の形成は観察されなかったが、表面形態は比較的粗くなった；銅膜は、AFMで測定して1.49nm(ラフネス)のRMSを有した。銅はエッチングされなかった。

【0151】

他の試験では、銅サンプルを170℃に70分間加熱した。この処理の後、多数のピンホール及び多数の新たに形成した背高の島が観察された。銅はエッチングされなかった。

10

【0152】

例16：標準的な条件下に熱処理された銅

この例では、ALEを、エッチング条件XIIで、120℃に設定されたプロセスチャンバ外部ヒータ及び120℃に設定されたプロセスチャンバ内部ヒータを用いて、それぞれのサイクルが以下のように水の単回投与を含む350回のサイクルにわたって行った：

(a) 水蒸気H₂Oの0.5秒間暴露(室温より僅かに高い温度(約30℃)に維持しつつ、ベーパー・ドローにより供給、結果として0.650~0.700トルの圧力スパイクが発生した。)；及び

(b) 5sccmの窒素で36.9秒間パージ。

【0153】

20

350回のサイクルの後、ピンホールも、背高の島の形成も観察されなかったが、表面形状は比較的粗くなった；銅膜はAFMで測定して2.04nm(ラフネス)のRMSを有した。銅はエッチングされなかった。

【0154】

例17：標準的な条件下に熱処理された銅

この例では、ALEを、エッチング条件XIIで、120℃に設定されたプロセスチャンバ外部ヒータ及び120℃に設定されたプロセスチャンバ内部ヒータを用いて、それぞれのサイクルが以下のようにピバル酸の単回投与を含む350回のサイクルにわたって行った：

(a) ピバル酸(CH₃)₃C-COOHの0.5秒間暴露(60℃(未調整温度)に維持しつつ、N₂で補助して供給、その結果、0.930~0.960トルの圧力スパイクが発生した。)(注：堆積チャンバ出口は、ピバル酸がチャンバ中に捕捉された状態に維持されるように、ピバル酸の供給前に閉じた。ピバル酸のこのパルスの後、反応器出口を、更に1秒間閉じた状態に維持して、ピバル酸を(その影響を最大にするため)反応器中に捕捉された状態に維持した。次いで、反応器の真空を開放して、反応器からガスを排気した。)；

30

(b) 5sccmの窒素で0.1秒間パージ；

(c) ピバル酸(CH₃)₃C-COOHの0.5秒間暴露(60℃(未調整温度)に維持しつつ、N₂で補助して供給、その結果、0.930~0.960トルの圧力スパイクが発生した。)(注：堆積チャンバ出口は、ピバル酸がチャンバ中に捕捉された状態に維持されるように、ピバル酸の供給前に閉じた。ピバル酸のこのパルスの後、反応器出口を、更に1秒間閉じた状態に維持して、ピバル酸を(その影響を最大にするため)反応器中に捕捉された状態に維持した。次いで、反応器の真空を開放して、反応器からガスを排気した。)；

40

(d) 5sccmの窒素で0.1秒間パージ；

(e) ピバル酸(CH₃)₃C-COOHの0.5秒間暴露(60℃(未調整温度)に維持しつつ、N₂で補助して供給、その結果、0.930~0.960トルの圧力スパイクが発生した。)(注：堆積チャンバ出口は、ピバル酸がチャンバ中に捕捉された状態に維持されるように、ピバル酸の供給前に閉じた。ピバル酸のこのパルスの後、反応器出口を、更に1秒間閉じた状態に維持して、ピバル酸を(その影響を最大にするため)反応器

50

中に捕捉された状態に維持した。次いで、反応器の真空を開放して、反応器からガスを排気した。) ; 及び

(f) 5 s c c mの窒素で5秒間パージ。

【0155】

350回のサイクルの後、多少のピンホールは観察されたが、背高の島の形成は観察されなかった；銅膜はAFMで測定して1.54 nm（ラフネス）のRMSを有し、水のみのパルスに曝した膜よりも平滑であった。8 Åと24 Åとの間の銅がエッチングされた。

【0156】

例18：標準的な条件下での銅ALE

この例では、ALEを、エッチング条件XIVで、140℃に設定されたプロセスチャンバ外部ヒータ及び140℃に設定されたプロセスチャンバ内部ヒータを用いて、それぞれのサイクルが以下のように（75℃に予熱された）ピバル酸の単回投与及び水の単回投与を含む700回、1750回または3000回のサイクルにわたって行った：

(a) 水蒸気H₂Oの0.5秒間暴露（室温より僅かに高い温度（30℃）に維持しつつ、ベーパー・ドロウにより供給、結果として0.650～0.700トルの圧力スパイクが発生した。）；

(b) 5 s c c mの窒素で5秒間パージ；

(c) ピバル酸（CH₃）₃C-COOHの0.5秒間暴露（75℃（未修整温度）に加熱、維持して、N₂で補助して供給）（注：ピバル酸は、キャリアガスの補助無く、貫流方式で使用した。）；及び

(d) 5 s c c mの窒素の10秒間パージ。

【0157】

エッチング処理前の銅サンプルのRMSは、AFMで測定して0.73 nm（ラフネス）であった。

【0158】

700回のサイクルの後、20～21 Åの銅がエッチングされ、膜抵抗率は、エッチング後に7.2～7.9 μΩ・cmであった。二三のピンホールが検出でき、結晶性銅の背高の島は検出できなかった。エッチング後のこの銅膜のラフネスは1.255 nmであった。

【0159】

1750回のサイクル及び0.5トルの初期ベース圧の後に、(i) 反応器入口付近のクーポンで、32 Åの銅がエッチングされ、膜抵抗率は9 μΩ・cmであり、そしてラフネスは、4.8 nmであり、(ii) 反応器中央付近のクーポンで、20～50 Åの銅がエッチングされ、膜抵抗率は9～19 μΩ・cmであり、そしてラフネスは、1.7から5.4 nmの範囲であり、及び(iii) 反応器出口付近のクーポンで、64 Åの銅がエッチングされ、膜抵抗率は67 μΩ・cmであり、そしてラフネスは4.3 nmであった。どのクーポンにおいても、ピンホールを検出できたが、結晶性銅の背高の島は検出できなかった。

【0160】

0.75トルの初期ベース圧を用いて1750回のサイクルの後に、(i) 反応器入口付近のクーポンで、30 Åの銅がエッチングされ、膜抵抗率は7.3 μΩ・cmであり、そしてラフネスは、2.8～3.5 nmの範囲であり、(ii) 反応器中央付近のクーポンで、58 Åの銅がエッチングされ、膜抵抗率は35 μΩ・cmであり、そしてラフネスは、3.1から5.4 nmの範囲であり、及び(iii) 反応器出口付近のクーポンで、56 Åの銅がエッチングされ、膜抵抗率は55 μΩ・cmであり、そしてラフネスは4.5 nmであった。どのクーポンにおいても、ピンホールを検出できたが、結晶性銅の背高の島は検出できなかった。

【0161】

0.17トルの初期ベース圧を用いて3000回のサイクルの後に、(i) 反応器入口付近のクーポンで、39～44 Åの銅がエッチングされ、膜抵抗率は10～11 μΩ・c

10

20

30

40

50

mであり、そしてラフネスは4.0 nmであり、(i i) 反応器中央付近のクーポンで、82 Åの銅がエッチングされ、銅膜は絶縁性となり、そしてラフネスは、3.3 nmであり、及び(i i i) 反応器出口付近のクーポンで、75 Åの銅がエッチングされ、銅膜は絶縁性となり、そしてラフネスは3.8 nmであった。どのクーポンにおいても、ピンホールは検出できたが、結晶性銅の背高の島は検出できなかった。

【0162】

0.18トルの初期ベース圧を用いて、水のパルスのための1750回のサイクルの後に、(i) 反応器入口付近のクーポンで、銅はエッチングされず、そしてラフネスは3.15 nmであり、(i i) 反応器中央付近のクーポンで、銅はエッチングされず、そしてラフネスは1.8 nmであり、及び(i i i) 反応器出口付近のクーポンで、銅はエッチングされず、そしてラフネスは3.9 nmであった。どのクーポンにおいても、ピンホールを検出でき、また、結晶性銅の背高の島も検出できた。

【0163】

例18についての上記のデータを表3及び表4にまとめる。

【0164】

【表3】

サイクル番号	エッチング開始時の反応器ベース圧	エッチングされた全Cu (Å)	残留Cu膜の割合	エッチング率 (Å/サイクル)	Cu膜抵抗率
700	0.6	20-21	86-87%	0.029-0.03	7.2-7.9 μΩ.cm
1750	1.1	24-41	73-84%	0.014-0.023	10-14 μΩ.cm
1750	0.5	32-64	57-79%	0.012-0.036	9-67 μΩ.cm
1750	0.75	30-56	62-80%	0.017-0.033	7-55 μΩ.cm
3000	0.17	39-82	45-74%	0.014-0.027	10 μΩ.cm 乃至絶縁性
1750 (H ₂ Oのみ)	0.25	無し	100%	無し	n/a

表3

【0165】

【表4】

サイクル番号	エッチング開始時の反応器ベース圧	エッチングされた全Cu (Å)	RMS	ピンホールの存在	背高のCu島の存在
700	0.6	20-21	1.255	有り	無し
1750	1.1	24-41	9.7nm	有り	有り
1750	0.5	32-64	1.7-5.3nm	有り	無し
1750	0.75	30-56	2.9-5.4nm	有り	無し
3000	0.17	39-82	3.3-4nm	有り	無し
1750 (H ₂ Oのみ)	0.25	無し	2-4nm	有り	有り

表4

【0166】

先に記載した通り、エッチング条件XV~XVII及び例19~24についての実験は、ファンネル蓋を装備したALDシステム中で行った。このALDシステムは、12インチ径までのウェハサイズを収容することができるものである。このALDシステムは加熱された台座を備え、その上にウェハが置かれる。各々の実験において、44 mm×44 mmの試験基材を、300 mmキャリアウェハ上に置いた。前記試験基材は、200 mmウェハ上での250 Åチタンの物理蒸着(PVD)、その後の、そのチタン層上での500 Å銅のPVDによって用意した。次いで、この200 mmウェハを、44 mm×44 mm試験基材に割った。ピバル酸は、ミリポア・シグマ社から入手した。エッチング条件XVにおけるピバル酸の標準温度は50℃である。エッチング条件XVI~XVIIにおける

ピバル酸の標準温度は60℃である。各々の実験において、台座は、キャリアウェア中の温度勾配を考慮して、意図したサンプル温度よりも25℃高い温度に加熱した。プロセス全体にわたって、チャンバ内の敏感な内部パーツを保護するために、140 s c c m、140 s c c m及び200 s c c mの各アルゴンパージ流を連続的に流した。

【0167】

例19：標準的な条件下での銅ALE

この例では、ALEを、エッチング条件XV下に、225℃に設定されたプロセスチャンバ台座ヒータ（200℃の見込みサンプル温度に相当）及び130℃に設定されたプロセスチャンバ蓋ヒータを用いて、各々のサイクルが以下のように（50℃に予熱された）ピバル酸の単回投与を含む100回のサイクルにわたって、行った：

10

(a) ピバル酸($\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{COOH}$ （キャリアガスとしての100 s c c mのアルゴンで補助して供給）の5秒間暴露；チャンバ圧は2.0トルに維持した；及び

(b) 約1000～1500 s c c mのアルゴンで約75秒間のパージ。

【0168】

エッチング処理前の銅サンプルのRMSラフネスは、AFMで測定して1.3 nm（ラフネス）であった。エッチング処理前の銅サンプル上に、ピンホールは検出できたが、結晶性銅の背高の島は検出できなかった。試験基材表面の典型的な抵抗率は、エッチング前に3.3 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0169】

100回のサイクルの後、3～7 Åの銅がエッチングされ、膜抵抗率は、エッチングの後に3.6 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。

20

【0170】

例20：標準的な条件下での銅ALE

この例では、ALEを、エッチング条件XVI下に、165℃、245℃または325℃に設定されたプロセスチャンバ台座ヒータ（140℃、220℃または300℃の見込みサンプル温度に相当）及び130℃に設定されたプロセスチャンバ蓋ヒータを用いて、各々のサイクルが以下のように（60℃に予熱された）ピバル酸の単回投与、及び酸素と並流した水の単回投与を含む200回のサイクルにわたって、行った：

(a) 水蒸気 H_2O （室温（25℃）に維持しつつ及び H_2O を投与するためのラインを通した100 s c c mのAr流と、 H_2O をチャンバに到達させるためのマニホールドを通した200 s c c mのAr流とによって補助しつつ、ベーパー・ドローによって供給）、及び酸素 O_2 （800 s c c mで供給）の2秒間暴露；チャンバ圧は2.0トルに維持した；

30

(b) 1500 s c c mのアルゴンで10秒間パージ；

(c) ピバル酸($\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{COOH}$ （キャリアガスとしての100 s c c mのアルゴンで補助して供給）の5秒間暴露；チャンバ圧は2.0トルに維持した；及び

(d) 1500 s c c mのアルゴンの60秒間パージ。

【0171】

エッチング処理前の銅サンプルのRMSラフネスは、AFMで測定して1.3 nm（ラフネス）であった。エッチング処理前の銅サンプル上に、ピンホールは検出できたが、結晶性銅の背高の島は検出できなかった。試験基材表面の典型的な抵抗率は、エッチング前に3.3 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。

40

【0172】

165℃に設定したプロセスチャンバ台座（140℃の見込みサンプル温度に相当）を用いた200回のサイクルの後、10～14 Åの銅がエッチングされ、膜抵抗率は、エッチング後に3.6 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。ピンホールは検出できたが、結晶性銅の背高の島は検出できなかった。エッチング後の銅膜のラフネスは1.5 nmであった。

【0173】

245℃に設定されたプロセスチャンバ台座ヒータ（220℃の見込みサンプル温度に相当）を用いた200回のサイクルの後に、95～99 Åの銅がエッチングされ、膜抵抗

50

率は、エッチング後に $5.1 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。ピンホールを検出でき、結晶性銅の多少の背高の島が検出できた。エッチング後の銅膜のラフネスは 10.6 nm であった。

【0174】

325℃に設定したプロセスチャンバ台座ヒータ（300℃の見込みサンプル温度に相当）を用いて200回のサイクルの後に、202～206 Åの銅がエッチングされ、膜抵抗率はエッチング後に $198 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。結晶性銅の背高の島が主たる図形であった。エッチング後の銅膜のラフネスは 48.2 nm であった。

【0175】

例21：標準的な条件下での銅ALE

この例では、ALEを、エッチング条件XVII下に、195℃に設定したプロセスチャンバ台座ヒータ（170℃の見込みサンプル温度に相当）及び130℃に設定したプロセスチャンバ蓋ヒータを用いて、各々のサイクルが以下のように（60℃に予熱した）ピバル酸の単回投与、及び酸素と並流した水の単回投与を含む100回のサイクルにわたって、行った：

（a）水蒸気 H_2O （室温（25℃）に維持しつつ、ベーパー・ドローにより供給）及び酸素 O_2 （0（ゼロ）、200、400、600または800 sccmで供給）の2秒間暴露；チャンバ圧は2.0トルに維持した；

（b）1500 sccmのアルゴンで10秒間パージ；

（c）ピバル酸（ CH_3 ）₃C-COOH（キャリアガスとしての100 sccmのアルゴンで補助して供給）の5秒間暴露；チャンバ圧は2.0トルに維持した；及び

（d）1500 sccmのアルゴンの60秒間パージ。

【0176】

エッチング処理前の銅サンプルのRMSラフネスは、AFMで測定して1.3 nm（ラフネス）であった。エッチング処理前の銅サンプル上に、ピンホールは検出できたが、結晶性銅の背高の島は検出できなかった。試験基材表面の典型的な抵抗率は、エッチング前に $3.3 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0177】

0（ゼロ）sccmの O_2 並行流を用いた100回のサイクルの後、8～12 Åの銅がエッチングされ、膜抵抗率はエッチング後に $3.6 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0178】

200 sccmの O_2 並行流を用いた100回のサイクルの後、8～12 Åの銅がエッチングされ、膜抵抗率はエッチング後に $3.7 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0179】

400 sccmの O_2 並行流を用いた100回のサイクルの後、11～15 Åの銅がエッチングされ、膜抵抗率はエッチング後に $3.6 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0180】

800 sccmの O_2 並行流を用いた100回のサイクルの後、12～16 Åの銅がエッチングされ、膜抵抗率はエッチング後に $3.5 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。ピンホールは検出できたが、結晶性銅の背高の島は検出できなかった。エッチング後の銅膜のラフネスは 1.6 nm であった。

【0181】

例22：標準的な条件下での銅ALE

この例では、ALEを、エッチング条件XVIII下に、195℃に設定したプロセスチャンバ台座ヒータ（170℃の見込みサンプル温度に相当）及び130℃に設定したプロセスチャンバ蓋ヒータを用いて、各々のサイクルが以下のように（60℃に予熱した）ピバル酸の単回投与、及び酸素と並流した水の単回、二回または三回投与を含む100回のサイクルにわたって、行った：

（a）水蒸気 H_2O （室温（25℃）に維持しつつ、ベーパー・ドローにより供給）と同時にまたはこのような水蒸気は無しに投与した酸素 O_2 （800 sccmで供給）の単回、二回または三回の連続2秒間暴露；ここで、各々の連続投与は、800 sccmのアル

10

20

30

40

50

ゴンでの 5 秒間パージで分離し、チャンバ圧は 2.0 トルに維持した；

(b) 1500 sccm のアルゴンで 10 秒間パージ；

(c) ピバル酸 (CH_3)₃C-COOH (キャリアガスとしての 100 sccm のアルゴンで補助して供給) の 5 秒間暴露；チャンバ圧は 2.0 トルに維持した；及び

(d) 1500 sccm のアルゴンで 60 秒間パージ。

【0182】

エッチング処理前の銅サンプルの RMS ラフネスは、AFM で測定して 1.3 nm (ラフネス) であった。エッチング処理前の銅サンプル上に、ピンホールは検出できたが、結晶性銅の背高の島は検出できなかった。試験基材表面の典型的な抵抗率は、エッチング前に 3.3 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0183】

ステップ (a) における一つのサイクル当たり 800 sccm の O_2 の単回投与を用いた 100 回のサイクルの後に、8~12 Å の銅がエッチングされ、膜抵抗率はエッチング後に 3.7 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0184】

ステップ (a) における一つのサイクル当たり H_2O 蒸気 + 800 sccm O_2 の単回投与を用いた 100 回のサイクル後に、12~16 Å の銅がエッチングされ、膜抵抗率はエッチング後に 3.5 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。ピンホールを検出できたが、結晶性銅の背高の島は検出できなかった。エッチング後の銅膜のラフネスは 1.6 nm であった。

【0185】

ステップ (a) における一つのサイクル当たり H_2O 蒸気 + 800 sccm O_2 の二回投与を用いた 100 回のサイクル後に、13~17 Å の銅がエッチングされ、膜抵抗率はエッチング後に 3.5 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0186】

ステップ (a) における一つのサイクル当たり H_2O 蒸気 + 800 sccm O_2 の三回投与を用いた 100 回のサイクル後に、13~17 Å の銅がエッチングされ、膜抵抗率はエッチング後に 3.5 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0187】

例 23：標準的な条件下での銅 ALE

この例では、ALE を、エッチング条件 XVI 下に、195 °C に設定したプロセスチャンバ台座ヒータ (170 °C の見込みサンプル温度に相当) 及び 130 °C に設定したプロセスチャンバ蓋ヒータを用いて、各々のサイクルが以下のように (60 °C に予熱した) ピバル酸の単回投与、及び 800 sccm の酸素と並流した水の単回投与を含む 100 回のサイクルにわたって、行った：

(a) 水蒸気 H_2O (室温 (25 °C) に維持しつつ、ベーパー・ドローにより供給) 及び酸素 O_2 (800 sccm で供給) の 2 秒間暴露；チャンバ圧は 1.0、2.0 または 4.0 トルに維持した；

(b) 1500 sccm のアルゴンで 10 秒間パージ；

(c) ピバル酸 (CH_3)₃C-COOH (キャリアガスとしての 100 sccm のアルゴンで補助して供給) の 5 秒間暴露；チャンバ圧は 1.0、2.0 または 4.0 トルに維持した；及び

(d) 1500 sccm のアルゴンで 60 秒間パージ。

【0188】

エッチング処理前の銅サンプルの RMS ラフネスは、AFM で測定して 1.3 nm (ラフネス) であった。エッチング処理前の銅サンプル上に、ピンホールは検出できたが、結晶性銅の背高の島は検出できなかった。試験基材表面の典型的な抵抗率は、エッチング前に 3.3 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0189】

前記の $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ 及びピバル酸投与の間 1.0 トルに維持したチャンバ圧を用いた 100 回のサイクルの後に、11~15 Å の銅がエッチングされ、膜抵抗率はエッチング後

10

20

30

40

50

に $3.5 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。ピンホールを検出でき、そしておおよそ $40 \sim 50 \text{ nm}$ の幅を有する多少の散在する粒状物を検出できた。銅の背高の島は検出できなかった。エッチングの銅膜のラフネスは 1.3 nm であった。

【0190】

前記の $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ 及びピバル酸投与の間 2.0 トルに維持したチャンバ圧を用いた 100 回のサイクルの後に、 $12 \sim 16 \text{ \AA}$ の銅がエッチングされ、膜抵抗率はエッチング後に $3.5 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。ピンホールを検出できたが、結晶性銅の背高の島は検出できなかった。エッチング後の銅膜のラフネスは 1.6 nm であった。

【0191】

前記の $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ 及びピバル酸投与の間 4.0 トルに維持したチャンバ圧を用いた 100 回のサイクルの後に、 $7 \sim 11 \text{ \AA}$ の銅がエッチングされ、膜抵抗率はエッチング後に $3.7 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。ピンホールを検出できたが、結晶性銅の背高の島は検出できなかった。エッチング後の銅膜のラフネスは 1.9 nm であった。

【0192】

例 24：標準的な条件下での銅 ALE

この例では、ALE を、エッチング条件 X V I I 下に、 195°C に設定したプロセスチャンバ台座ヒータ (170°C の見込みサンプル温度に相当) 及び 130°C に設定したプロセスチャンバ蓋ヒータを用いて、各々のサイクルが以下のように (60°C に予熱した) ピバル酸の単回投与、及び酸素と並流した水の二回投与を含む 100 回のサイクルにわたって、行った：

(a) 水蒸気 H_2O (室温 (25°C) に維持しつつ、ベーパー・ドローにより供給) と同時に投与した酸素 O_2 (800 sccm で供給) の二回の連続 2 秒間暴露；ここで、各々の連続投与は、 800 sccm のアルゴンでの 5 秒間パージで分離し、チャンバ圧は 2.0 トルに維持した；

(b) 1500 sccm のアルゴンで 10 秒間パージ；

(c) ピバル酸 ($\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{COOH}$ (キャリアガスとしての 100 sccm のアルゴンで補助して供給) の 2 秒間、 4 秒間、 6 秒間、 8 秒間または 10 秒間暴露；チャンバ圧は 2.0 トルに維持した；及び

(d) 1500 sccm のアルゴンで 60 秒間パージ。

【0193】

この例では、エッチングの前に、銅膜を、化学機械的平坦化によって、受け取った時の元の約 $500 \text{ \AA}$ の厚さから約 400°C の厚さまで、薄くした。エッチング処理前の銅サンプルの RMS ラフネスは、AFM で測定して 0.7 nm (ラフネス) であった。エッチングの前に、ピンホールを検出でき、そしておおよそ 40 nm の幅を有する多少の散在した粒状物を検出できた。銅の背高の島は、エッチングの前は検出できなかった。試験基材表面の典型的な抵抗率は、エッチングの前は $3.4 \sim 3.5 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0194】

2 秒間のピバル酸投与を用いた 100 回のサイクルの後に、 $5 \sim 9 \text{ \AA}$ の銅がエッチングされ、膜抵抗率はエッチング後に $3.5 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。ピンホールを検出でき、そしておおよそ $40 \sim 80 \text{ nm}$ の多少の散在した小さな粒状物を検出できた。銅の背高の島は検出できなかった。エッチング後の銅膜のラフネスは 1.0 nm であった。

【0195】

4 秒間のピバル酸投与を用いた 100 回のサイクルの後に、 $7 \sim 11 \text{ \AA}$ の銅がエッチングされ、膜抵抗率はエッチング後に $3.5 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。ピンホールを検出でき、そしておおよそ $40 \sim 50 \text{ nm}$ の幅を有する多少の散在する粒状物が検出できた。銅の背高の島は検出できなかった。エッチング後の銅膜のラフネスは 1.2 nm であった。

【0196】

6 秒間のピバル酸投与を用いた 100 回のサイクルの後に、 $14 \sim 18 \text{ \AA}$ の銅がエッチングされ、膜抵抗率はエッチング後に $3.4 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。ピンホール及び長い窪みを検出でき、そしておおよそ 40 nm の幅を有する多少の散在した粒状物を検出できた

。銅の背高の島は検出できなかった。エッチング後の銅膜のラフネスは1.3 nmであった。

【0197】

8秒間のピバル酸投与を用いた100回のサイクルの後に、16~20 Åの銅がエッチングされた。

【0198】

10秒間のピバル酸投与を用いた100回のサイクルの後に、16~20 Åの銅がエッチングされ、膜抵抗率はエッチング後に3.5 μΩ・cmであった。

【0199】

例25：標準的な条件下での銅ALE

この例では、ALEを、エッチング条件XVIIII下に、165℃、195℃または225℃に設定したプロセスチャンバ台座ヒータ（140℃、170℃または200℃の見込みサンプル温度に相当）及び130℃に設定したプロセスチャンバ蓋ヒータを用いて、各々のサイクルが以下のように（60℃に予熱した）ピバル酸の単回投与及び過酸化水素の三回投与を含む200回のサイクルにわたって、行った：

（a）過酸化水素H₂O₂（室温（25℃）に維持しつつ、ベーパー・ドローにより供給）の三回の連続2秒間暴露；ここで、各々の連続投与は、800 sccmのアルゴンでの5秒間パージで分離し、チャンバ圧は1.0トルに維持した；

（b）1500 sccmのアルゴンで30秒間パージ；

（c）ピバル酸（CH₃）₃CCOOH（キャリアガスとしての100 sccmのアルゴンで補助して供給）の8秒間暴露；チャンバ圧は1.0トルに維持した；及び

（d）1500 sccmのアルゴンで60秒間パージ。

【0200】

エッチング処理前の銅サンプルのRMSラフネスは、AFMで測定しておおよそ0.7 nm（ラフネス）であった。エッチング処理前の銅サンプル上に、ピンホールは検出できたが、結晶性銅の背高の島は検出できなかった。試験基材表面の典型的な抵抗率は、エッチング前に3.7 μΩ・cmであった。

【0201】

165℃に設定したプロセスチャンバ台座ヒータ（140℃の見込みサンプル温度に相当）を用いた200回のサイクルの後に、4~8 Åの銅がエッチングされ、膜抵抗率はエッチング後に3.8 μΩ・cmであった。ピンホール及び小さな島が検出できた。エッチング後の銅膜のラフネスは1.8 nmであった。

【0202】

195℃に設定したプロセスチャンバ台座ヒータ（170℃の見込みサンプル温度に相当）を用いた200回のサイクルの後に、10~14 Åの銅がエッチングされ、膜抵抗率はエッチング後に3.8 μΩ・cmであった。ピンホールを検出でき、そして銅粒の粗大化を検出できた。エッチング後の銅膜のラフネスは2.4 nmであった。

【0203】

225℃に設定したプロセスチャンバ台座ヒータ（200℃の見込みサンプル温度に相当）を用いた200回のサイクルの後、13~17 Åの銅がエッチングされ、膜抵抗率はエッチング後に4.9 μΩ・cmであった。

【0204】

例26：標準的な条件下でのコバルトALE

この例では、ALEを、エッチング条件XVIIII下に、375℃に設定したプロセスチャンバ台座ヒータ（350℃の見込みサンプル温度に相当）及び130℃に設定したプロセスチャンバ蓋ヒータを用いて、各々のサイクルが以下のように（60℃に予熱した）ピバル酸の単回投与及び過酸化水素の三回投与を含む180回のサイクルにわたって、行った：

（a）過酸化水素H₂O₂（室温（25℃）に維持しつつ、ベーパー・ドローにより供給）の三回の連続5秒間暴露；ここで、各々の連続投与は、800 sccmのアルゴンでの

10

20

30

40

50

2 秒間パージで分離し、チャンバ圧は 1.0 トルに維持した；

(b) 1500 sccm のアルゴンで 30 秒間パージ；

(c) ピバル酸 (CH_3)₃C-COOH (キャリアガスとしての 100 sccm のアルゴンで補助して供給) の 16 秒間暴露；チャンバ圧は 1.0 トルに維持した；及び

(d) 1500 sccm のアルゴンで 60 秒間パージ。

【0205】

エッチング処理前の例示コバルトサンプルの RMS ラフネスは、AFM で測定して 0.5 nm であった。エッチング処理前のコバルトサンプルには、粒状の表面を検出できたが、結晶性コバルトの背高の島は検出できなかった。

【0206】

このサンプル上のコバルトの厚さは、エッチング前に 190 Å であった。試験基材表面の抵抗率は、エッチング前に 24.8 μΩ・cm であった。

【0207】

200 回のサイクルの後、8~12 Å のコバルトがエッチングされ、膜抵抗率はエッチング後に 12.8 μΩ・cm であった。ピンホールを検出できたが、結晶性コバルトの背高の島は検出できなかった。エッチング後のコバルト膜のラフネスは 0.9 nm であった。

【0208】

例 27：標準的な条件下での銅 ALE

この例では、ALE を、エッチング条件 XIX 下に、165℃ に設定したプロセスチャンバ台座ヒータ (140℃ の見込みサンプル温度に相当) 及び 130℃ に設定したプロセスチャンバ蓋ヒータを用いて、各々のサイクルが以下のように (50℃ に予熱した) イソ酪酸の単回投与及び酸素ガスの二回もしくは四回投与を含む 100 回のサイクルにわたって、行った；

(a) 酸素 O₂ の二回もしくは四回の連続 2 秒間暴露；ここで、各々の連続投与は、800 sccm のアルゴンでの 5 秒間パージで分離し、チャンバ圧は 4.0 トルに維持した；

(b) 1500 sccm のアルゴンで 10 秒間パージ；

(c) イソ酪酸 (CH_3)₂CH-COOH (キャリアガスとしての 100 sccm のアルゴンで補助して供給) の 30 秒間暴露；チャンバ圧は 4.0 トルに維持した；及び

(d) 1500 sccm のアルゴンで 60 秒間パージ。

【0209】

エッチング処理前の銅サンプルの RMS ラフネスは、AFM で測定して 0.7 nm (ラフネス) であった。エッチング処理前の銅サンプル上に、ピンホールは検出できたが、結晶性銅の背高の島は検出できなかった。試験基材表面の典型的な抵抗率は、エッチング前に 3.7 μΩ・cm であった。

【0210】

一つのサイクル当たり酸素の二回投与を用いた 100 回のサイクルの後に、104~108 Å の銅がエッチングされ、膜抵抗率はエッチング後に 5.2 μΩ・cm であった。

【0211】

一つのサイクル当たり酸素の四回投与を用いた 100 回のサイクルの後に、89~93 Å の銅がエッチングされ、膜抵抗率はエッチング後に 5.6 μΩ・cm であった。

【0212】

例 28：標準的な条件下での銅 ALE

この例では、ALE を、エッチング条件 XX 下に、165℃ に設定したプロセスチャンバ台座ヒータ (140℃ の見込みサンプル温度に相当) 及び 130℃ に設定したプロセスチャンバ蓋ヒータを用いて、各々のサイクルが以下のように (50℃ に予熱した) イソ酪酸の単回投与及び酸素と並流した水の四回投与を含む 100 回のサイクルにわたって、行った；

(a) 水蒸気 H₂O (室温 (25℃) に維持しつつ、ベーパー・ドローにより供給) と同時に投与した酸素 O₂ (800 sccm で供給) の四回の連続 2 秒間暴露；ここで、各々

10

20

30

40

50

の連続投与は、800 s c c mのアルゴンでの5秒間パージで分離し、チャンバ圧は4.0トルに維持した；

(b) 1500 s c c mのアルゴンで10秒間パージ；

(c) イソ酪酸 (CH_3)₂CH-COOH (キャリアガスとしての100 s c c mのアルゴンで補助して供給) の8秒間、20秒間もしくは30秒間暴露；チャンバ圧は4.0トルに維持した；及び

(d) 1500 s c c mのアルゴンで60秒間パージ。

【0213】

エッチング処理前の銅サンプルのRMSラフネスは、AFMで測定して0.7 nm (ラフネス) であった。エッチング処理前の銅サンプル上に、ピンホールは検出できたが、結晶性銅の背高の島は検出できなかった。試験基材表面の典型的な抵抗率は、エッチング前に3.7 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0214】

8秒間イソ酪酸投与を用いた100回のサイクルの後に、13~17 Åの銅がエッチングされ、膜抵抗率はエッチング後に4.1 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0215】

20秒間イソ酪酸投与を用いた100回のサイクルの後に、46~50 Åの銅がエッチングされ、膜抵抗率はエッチング後に4.8 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。ピンホールを検出できたが、結晶性銅の背高の島は検出できなかった。エッチング後の銅膜のラフネスは1.4 nm であった。

【0216】

30秒間イソ酪酸投与を用いた100回のサイクルの後に、75~79 Åの銅がエッチングされ、膜抵抗率はエッチング後に5.8 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0217】

例29：標準的な条件下での銅ALE

この例では、ALEを、エッチング条件XXI下に、165℃に設定したプロセスチャンバ台座ヒータ (140℃の見込みサンプル温度に相当) 及び130℃に設定したプロセスチャンバ蓋ヒータを用いて、各々のサイクルが以下のように (40℃に予熱した) プロピオン酸の単回投与及び酸素ガスの二回もしくは四回投与を含む100回のサイクルにわたって、行った：

(a) 酸素O₂の二回もしくは四回の連続2秒間暴露；ここで、各々の連続投与は、800 s c c mのアルゴンでの5秒間パージで分離し、チャンバ圧は4.0トルに維持した；

(b) 1500 s c c mのアルゴンで10秒間パージ；

(c) プロピオン酸 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-COOH}$ (キャリアガスとしての100 s c c mのアルゴンで補助して供給) の30秒間暴露；チャンバ圧は4.0トルに維持した；及び

(d) 1500 s c c mのアルゴンで60秒間パージ。

【0218】

エッチング処理前の銅サンプルのRMSラフネスは、AFMで測定して0.7 nm (ラフネス) であった。エッチング処理前の銅サンプル上に、ピンホールは検出できたが、結晶性銅の背高の島は検出できなかった。試験基材表面の典型的な抵抗率は、エッチング前に3.7 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0219】

一つのサイクル当たり酸素の二回投与を用いた100回のサイクルの後に、15~19 Åの銅をエッチングし、膜抵抗率はエッチング後に5.4 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0220】

一つのサイクル当たり酸素の四回投与を用いた100回のサイクルの後に、124~128 Åの銅がエッチングされ、膜抵抗率はエッチング後に7.2 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0221】

例30：標準的な条件下での銅ALE

この例では、ALEを、エッチング条件XXII下に、165℃に設定したプロセスチ

10

20

30

40

50

ャンバ台座ヒータ（ 140°C の見込みサンプル温度に相当）及び 130°C に設定したプロセスチャンバ蓋ヒータを用いて、各々のサイクルが以下のように（ 40°C に予熱した）プロピオン酸の単回投与、及び酸素と並流した水の二回投与を含む100回のサイクルにわたって、行った：

（a）水蒸気 H_2O （室温（ 25°C ）に維持しつつ、ベーパー・ドローにより供給）と同時に投与した酸素 O_2 （ 800 sccm で供給）の二回の連続2秒間暴露；ここで、各々の連続投与は、 800 sccm のアルゴンでの5秒間パージで分離し、チャンバ圧は 4.0 トルに維持した；

（b） 1500 sccm のアルゴンで10秒間パージ；

（c）プロピオン酸 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ （キャリアガスとしての 100 sccm のアルゴンで補助して供給）の4秒間、12秒間、20秒間もしくは30秒間暴露；チャンバ圧は 4.0 トルに維持した；及び

（d） 1500 sccm のアルゴンで60秒間パージ。

【0222】

エッチング処理前の銅サンプルのRMSラフネスは、AFMで測定して 0.7 nm （ラフネス）であった。エッチング処理前の銅サンプル上に、ピンホールは検出できたが、結晶性銅の背高の島は検出できなかった。試験基材表面の典型的な抵抗率は、エッチング前に $3.7\text{ }\mu\Omega\cdot\text{cm}$ であった。

【0223】

4秒間のプロピオン酸投与を用いた100回のサイクルの後に、 $15\sim19\text{ }\text{\AA}$ の銅がエッチングされ、膜抵抗率はエッチング後に $4.1\text{ }\mu\Omega\cdot\text{cm}$ であった。ピンホールを検出できたが、結晶性銅の背高の島は検出できなかった。エッチング後の銅膜のラフネスは 1.4 nm であった。

【0224】

12秒間のプロピオン酸投与を用いた100回のサイクルの後に、 $44\sim48\text{ }\text{\AA}$ の銅がエッチングされ、膜抵抗率はエッチング後に $4.8\text{ }\mu\Omega\cdot\text{cm}$ であった。ピンホールを検出できたが、結晶性銅の背高の島は検出できなかった。エッチング後の銅膜のラフネスは 2.1 nm であった。

【0225】

20秒間のプロピオン酸投与を用いた100回のサイクルの後に、 $67\sim71\text{ }\text{\AA}$ の銅がエッチングされ、膜抵抗率はエッチング後に $5.6\text{ }\mu\Omega\cdot\text{cm}$ であった。

【0226】

30秒間のプロピオン酸投与を用いた100回のサイクルの後に、 $81\sim85\text{ }\text{\AA}$ の銅がエッチングされ、膜抵抗率はエッチング後に $5.4\text{ }\mu\Omega\cdot\text{cm}$ であった。

〔発明の効果〕

【0227】

Cu 、 Co 、 Mo 及び W などの金属を、約 100°C から 400°C 未満までの温度範囲でエッチングできることが実証された。ハロゲンフリーの有機酸単独では、多少のエッチングは引き起こすかもしれないが、それは限定的であり得る。これは、金属表面上のネイティブ酸化物層の除去に起因し得る。

【0228】

200°C 以下の温度での銅のエッチングは、ピバル酸、イソ酪酸またはプロピオン酸を酸化剤と反復することによって実証される。酸化剤は、水、酸素、酸素と並流した水、または異なる酸化及びヒドロキシル化剤、例えば過酸化水素であることができる。酸化剤は、エッチング挙動が改良されるように、例えばエッチング選択性が改善されるように選択し得る。エッチング後、これらの膜は、エッチング前よりもほんの僅か粗く、そして膜抵抗率は、エッチング前の抵抗率と類似している。

【0229】

ピバル酸、イソ酪酸またはプロピオン酸を、水、酸素、酸素と並流した水、または過酸化水素と反復させることは、金属の有効な気相エッチングプロセスとして実証された。こ

10

20

30

40

50

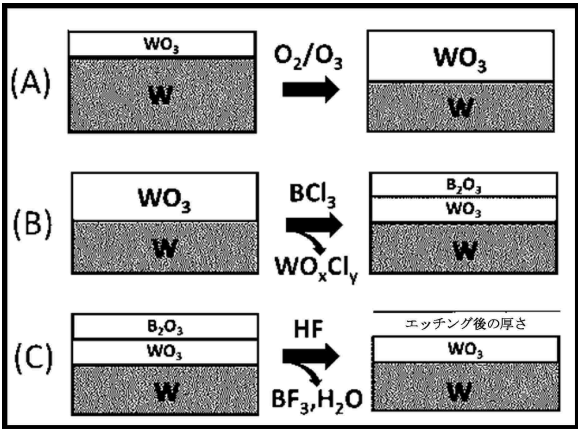
れは、ハロゲンまたはハロゲン化化学物質は使用せずに行われる。

【 0 2 3 0 】

開示及び特許請求される発明を、ある程度の詳細さで記載及び説明したが、この開示は例示としてのみ行ったものであること、並びに当業者は、開示及び特許請求される発明の趣旨及び範囲から離れることなく、条件及びステップの順番の非常に多くの変化に頼ることができることは明らかである。

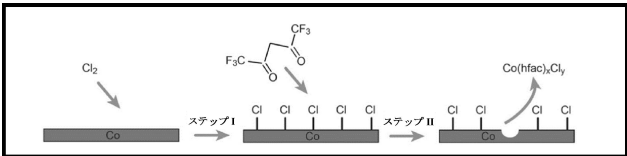
【 図 面 】

【 図 1 】



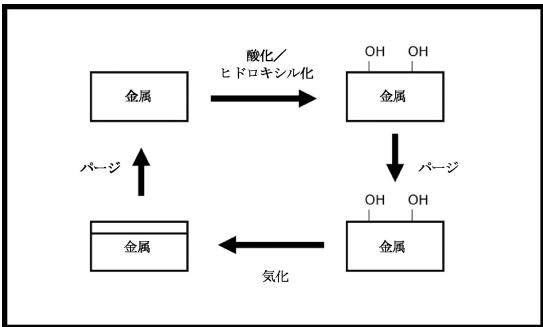
従来法

【 図 2 】



従来法

【 図 3 】



10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2022/078797

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. C23F1/12	C09K13/00	H01L21/311 H01L21/3213
ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C23F F16D C09K H01L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	COFFEY BRENNAN M ET AL: "Vacuum ultraviolet enhanced atomic layer etching of ruthenium films", JOURNAL OF VACUUM SCIENCE, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, 2 HUNTINGTON QUADRANGLE, MELVILLE, NY 11747, vol. 39, no. 1, 24 December 2020 (2020-12-24), XP012252604, ISSN: 0734-2101, DOI: 10.1116/6.0000742 [retrieved on 2020-12-24]	1-28, 46, 47, 49, 50, 76-82, 91, 95, 107, 108, 110, 111, 114, 124, 125, 156, 163-165, 170-175, 187, 201, 202, 204, 221-245
Y	pages 012601-2, column 1, paragraph 1-2	126-143
A	pages 01261-2, column 1, paragraph 5 - pages 01261-2, column 2, paragraph 4 pages 012601-3, column 2, paragraph 4 - pages 012601-8, paragraph 1	276
-/-		
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 8 February 2023		Date of mailing of the international search report 17/02/2023
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Handrea-Haller, M

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2022/078797

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	pages 012601-1, column 1, paragraph 2 - pages 012601-1, column 1, paragraph 1 -----	
	SANG XIA ET AL: "Patterning nickel for extreme ultraviolet lithography mask application I. Atomic layer etch processing", JOURNAL OF VACUUM SCIENCE, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, 2 HUNTINGTON QUADRANGLE, MELVILLE, NY 11747, vol. 38, no. 4, 29 June 2020 (2020-06-29), XP012248116, ISSN: 0734-2101, DOI: 10.1116/6.0000190 [retrieved on 2020-06-29] pages 042603-2, column 1, paragraph 2 - pages 042603-2, column 2, paragraph 2; table III pages 042603-2, column 2, paragraph 3 - pages 042603-3, column 2, paragraph 2; table IV pages 042603-5, column 1, paragraph 2 - pages 042603-8, column 1, paragraph 3; figures 3(b), 4-6; example III.B. pages 042603-8, paragraph 4; example IV -----	1-34, 40-125, 146-220, 246-270
		10
		20
Y	US 2009/204252 A1 (MIYOSHI HIDENORI [JP] ET AL) 13 August 2009 (2009-08-13) cited in the application page 5, paragraph 87-92 -----	126-143
A	US 2021/175088 A1 (DEZELAH CHARLES [FI] ET AL) 10 June 2021 (2021-06-10) the whole document -----	1-276
A	XIE WENYI ET AL: "Thermal atomic layer etching of metallic tungsten via oxidation and etch reaction mechanism using O ₂ or O ₃ for oxidation and WCl ₆ as the chlorinating etchant", JOURNAL OF VACUUM SCIENCE, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, 2 HUNTINGTON QUADRANGLE, MELVILLE, NY 11747, vol. 38, no. 2, 28 January 2020 (2020-01-28), XP012244174, ISSN: 0734-2101, DOI: 10.1116/1.5134430 [retrieved on 2020-01-28] the whole document -----	1-276
		30
		40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2022/078797

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2009204252 A1	13-08-2009	CN 101506949 A	12-08-2009
		CN 101882566 A	10-11-2010
		JP 5259125 B2	07-08-2013
		JP 2008078618 A	03-04-2008
		KR 20090035007 A	08-04-2009
		KR 20110057206 A	31-05-2011
		TW 200828441 A	01-07-2008
		US 2009204252 A1	13-08-2009
US 2021175088 A1	10-06-2021	WO 2008023585 A1	28-02-2008
US 2021175088 A1	10-06-2021	KR 20210074208 A	21-06-2021
		US 2021175088 A1	10-06-2021

フロントページの続き

,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,D
K,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),O
A(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,B
B,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CV,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI
,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT, JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,
LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,
PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,V
N,WS,ZA,ZM,ZW

リミテッド・ライアビリティ・カンパニー

アメリカ合衆国、 8 5 2 8 4 アリゾナ州、テンピ、サウス・リヴァー・パークウェイ、 8 5 5 5

(74)代理人 100069556

弁理士 江崎 光史

(74)代理人 100111486

弁理士 鍛冶澤 實

(74)代理人 100139527

弁理士 上西 克礼

(74)代理人 100164781

弁理士 虎山 一郎

(74)代理人 100221981

弁理士 石田 大成

(72)発明者 カンジョリア・ラヴィンドラ

アメリカ合衆国、ニュージャージー州 0 8 8 7 6、ブランチバーグ、マイスター・アベニュー、
7 0

(72)発明者 レーン・ジャンーセバスチャン

アメリカ合衆国、ニュージャージー州 0 8 8 7 6、ブランチバーグ、マイスター・アベニュー、
7 0

(72)発明者 マクブライアーティ・マーティン・イー

アメリカ合衆国、ニュージャージー州 0 8 8 7 6、ブランチバーグ、マイスター・アベニュー、
7 0

(72)発明者 パールスタイン・ロナルド

アメリカ合衆国、ニュージャージー州 0 8 8 7 6、ブランチバーグ、マイスター・アベニュー、
7 0

(72)発明者 マクウィリアムズ・ジャレット・リース

アメリカ合衆国、ニュージャージー州 0 8 8 7 6、ブランチバーグ、マイスター・アベニュー、
7 0

(72)発明者 ヴー・グエン・ミン

アメリカ合衆国、ニュージャージー州 0 8 8 7 6、ブランチバーグ、マイスター・アベニュー、
7 0

F ターム (参考) 4K057 DA13 DB02 DB04 DB08 DD01 DD10 DE20 DG06 DG12 DG14

DM37 DM39 DN01

5F004 AA02 BB26 CA02 CA04 DA00 DA11 DA20 DA23 DA25 DA26

DA27 DB08 DB10 EA28