

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公 表 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2011-501779

(P2011-501779A)

(43) 公表日 平成23年1月13日(2011.1.13)

(51) Int.Cl.
C23C 16/04

F 1
C 2 3 C 16/04

テーマコード (参考)
4K030

審查請求 未請求 予備審查請求 未請求 (全 38 頁)

(21) 出願番号	特願2010-526903 (P2010-526903)
(86) (22) 出願日	平成20年9月17日 (2008. 9. 17)
(85) 翻訳文提出日	平成22年5月25日 (2010. 5. 25)
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/010824
(87) 国際公開番号	W02009/042054
(87) 国際公開日	平成21年4月2日 (2009. 4. 2)
(31) 優先権主張番号	11/861, 705
(32) 優先日	平成19年9月26日 (2007. 9. 26)
(33) 優先権主張国	米国 (US)

(71) 出願人 590000846
イーストマン コダック カンパニー
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ロチェ
スター ステート ストリート 343

(74) 代理人 100099759
弁理士 青木 篤

(74) 代理人 100077517
弁理士 石田 敬

(74) 代理人 100087413
弁理士 古賀 哲次

(74) 代理人 100102990
弁理士 小林 良博

(74) 代理人 100128495
弁理士 出野 知

[最終頁に続く](#)

(54) 【発明の名称】 無機材料を選択領域堆積するためのオルガノシロキサン材料

(57) 【要約】

(a) 基板を用意する工程、(b) 該基板に堆積阻害材料を適用する工程、該堆積阻害材料は、オルガノシロキサン化合物である；及び(c) 工程(b)の後、又は該堆積阻害材料を適用すると同時に、該堆積阻害材料をパターン化して、該堆積阻害材料を事実上有さない選択された領域を提供する工程を含むパターン化薄膜を形成するための原子層堆積法。該薄膜は、該堆積阻害材料を有さない基板の選択された領域内だけに実質的に堆積される。

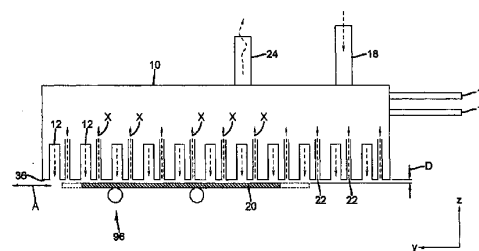


FIG. 1

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

(a) 基板を用意する工程；

(b) 該基板に、堆積阻害材料を含む組成物を適用する工程、該堆積阻害材料は、任意選択的に架橋されていてもよいオルガノシロキサンポリマーを含む；

(c) 工程 (b) の後、又は該堆積阻害材料を適用すると同時に、該堆積阻害材料をパターン化して、該堆積阻害材料を事実上有さない選択された領域を提供する工程；

(d) 該基板上に原子層堆積によって無機薄膜を堆積する工程を含み、

該無機薄膜が、該堆積阻害材料を有さない該選択された基板領域内だけに実質的に堆積される、

パターン化薄膜を形成するための原子層堆積法。

【請求項 2】

該オルガノシロキサンポリマーが、架橋されたビニル末端シロキサンを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

該オルガノシロキサンポリマーが、フッ素化又は部分フッ素化オルガノシロキサンである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

該オルガノシロキサンポリマーが、該基板上に該ポリマーを適用した後、工程 (c) におけるパターン化の前又はパターン化中に架橋される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

該堆積阻害材料を含む組成物が、輻射線感光性ポリマーをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

該輻射線感光性ポリマーが、ポリ (メチルメタクリレート) である、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

該無機薄膜が金属であるか、又は金属含有化合物を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

該金属含有化合物が、V 族又は V I 族アニオンを含む、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

該金属含有化合物が、酸化物、窒化物、硫化物、又はリン化物である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 10】

該金属含有化合物が、亜鉛、アルミニウム、チタン、ハフニウム、ジルコニウム、及び / 又はインジウムを含有する、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 11】

該金属が、銅、タングステン、アルミニウム、ニッケル、ルテニウム、又はロジウムである、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 12】

該堆積阻害材料の使用中の阻害力が、少なくとも 500 である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

該堆積阻害材料の適用する工程及びパターン化する工程が、均一の堆積阻害材料層を堆積し、続いて該層をパターン化することを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

該堆積阻害材料の適用する工程及びパターン化する工程が、該堆積阻害材料をパターン様に堆積することを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 15】

10

20

30

40

50

該パターン様堆積が、インクジェット印刷、グラビア、フレキソグラフィ、供与体転写、マイクロコンタクト印刷、又はオフセット・リソグラフィによって行われる、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

該原子層堆積が空間依存 A L D を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 17】

該空間依存 A L D が：

実質的に平行な細長チャンネルに沿って、一連のガス流を同時に方向付けすることを含み、そして、該一連のガス流は、順に、少なくとも、第 1 反応ガス材料と、不活性パージガスと、第 2 反応ガス材料とを含み、任意選択的に複数回繰り返され、該第 1 反応ガス材料は、該薄膜を形成するために、該第 2 反応ガス材料で処理された基板表面と反応することができ、そして当該方法は、実質的に大気圧で、又は大気圧を上回る圧力で実施され、そして堆積中の該基板の温度が 250 未満である、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

該一連のガス流が、平面図において該基板に向いており、原子層堆積を受ける該基板の表面から 1 mm 内の間隔を置いて配置されている原子層堆積装置の出力面内にあり、実質的に平行で、該基板に近接して該基板上方に配置されている、一連の細長い出力開口を含んで成る堆積装置によって提供される請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】

該第 1 反応ガス材料及び該第 2 反応ガス材料のための該一連の開いた細長出力開口の間に細長排気開口が設けられている、請求項 18 に記載の方法。

【請求項 20】

該基板の所与の面積が、100 ミリ秒未満にわたって細長出力開口内のガス流に暴露される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 21】

堆積装置に対する該基板の相対運動が、少なくとも 0.1 cm / 秒の速度であり、そして一連のガス流が、少なくとも 1 cm / 秒の速度である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 22】

該第 2 反応ガス材料が非金属化合物である、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 23】

該基板の表面積が、該堆積装置の出力面の表面積を上回る、請求項 18 に記載の方法。

【請求項 24】

該基板又は該基板のための支持体が、移動しているウェブを含み、該基板のための支持体が、堆積装置の出力面から 0.3 mm 以内の分離距離で該基板の表面を維持する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 25】

請求項 1 に記載の方法を用いて製造された電子デバイスであって、該電子デバイスが、集積回路、アクティブ・マトリックス・ディスプレイ、太陽電池、アクティブ・マトリックス撮像装置、センサ、及び r f 価格ラベル、識別ラベル、又は在庫ラベルから成る群から選択される、電子デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は概ね、薄膜金属、及び金属酸化物材料などを基板上へ原子層堆積する方法において、このような材料を選択領域堆積することに関する。具体的には、本発明は、選択領域堆積における堆積阻害材料として有用なオルガノシロキサン化合物に関する。

【背景技術】

【0002】

今日の電子装置は、時には比較的大型の基板上に、電気的又は光学的に活性の材料から成る複数のパターン化層を必要とする。電子装置、例えば高周波識別 (R F I D) タグ、

10

20

30

40

50

太陽光発電装置、光学及び化学センサは全て、電子回路における或るレベルのパターン化を必要とする。フラット・パネル・ディスプレイ、例えば液晶ディスプレイ又はエレクトロルミネッセント・ディスプレイ（例えばOLED）は、バックプレーンの薄膜構成部分を形成するために、正確にパターン化された連続層に依存する。これらの構成部分は、キャパシタ、トランジスタ、及び電力バスを含む。業界は、性能向上及びコスト軽減の両方のために材料堆積及び層パターン化の新しい方法を引き続き模索している。

【0003】

薄膜トランジスタ（TFT）が、多くの薄膜構成部分に関する電子的論点及び製造上の論点の代表と見なされる。TFTは、電子装置、例えばアクティブ・マトリックス液晶ディスプレイ、スマートカード、及び種々の他の電子デバイス及びこれらの構成部分におけるスイッチング素子として、幅広く使用される。薄膜トランジスタ（TFT）は、電界効果トランジスタ（FET）の一例である。FETの最もよく知られている例は、MOSFET（金属酸化膜半導体 - FET）であり、これは高速用途のための今日のコンベンショナルなスイッチング素子である。トランジスタが基板に取り付けられる必要のある用途では、薄膜トランジスタが典型的に使用される。薄膜トランジスタの製作に極めて重要な工程は、半導体を基板上に堆積することを伴う。目下のところ、たいていの薄膜デバイスは、半導体として、真空堆積された非晶質シリコンを使用して形成される。半導体は、伝統的なフォトリソグラフィ法を用いてパターン化される。

10

【0004】

TFTにおいて使用するための半導体としての非晶質シリコンは、依然としてその欠点を有している。トランジスタの製造中における非晶質シリコンの堆積は、ディスプレイ用途にとって十分な電気的特性を達成するために比較的難しい又は複雑なプロセス、例えばプラズマ支援型化学気相堆積及び高い温度（典型的には約360℃）を必要とする。このような高い処理温度は、可撓性ディスプレイのような用途で使用するのにさもなければ望ましいはずの特定のプラスチックから形成された基板上に堆積するのを許さない。

20

【0005】

プラスチック又は可撓性の基板上に薄膜半導体を堆積することへの関心が高まっている。なぜならば具体的には、これらの支持体は機械的に堅牢になり、軽量になり、そして例えば、ロール・トゥ・ロール処理を可能にすることにより低廉な製造が可能になるからである。可撓性基板の有用な例は、ポリエチレンテレフタレートである。しかしながら、このようなプラスチックは、装置の処理を200℃未満に制限する。

30

【0006】

可撓性基板の潜在的な利点にもかかわらず、コンベンショナルな製造中に伝統的なフォトリソグラフィを用いると、プラスチック支持体と関連する多くの問題が生じ、最大1メートル又はそれ以上の典型的な基板全幅にわたってトランジスタ構成部分の整合を実施することを困難にする。伝統的なフォトリソグラフィの方法及び設備は、基板の最大処理温度、耐溶剤性、寸法安定性、水及び溶剤膨潤によって深刻な影響を及ぼされることがある。このようなプラスチック支持体における全ての重要なパラメータは、典型的にはガラスよりも劣っている。

40

【0007】

フォトリソグラフィによる真空処理及びパターン化と関連する出費を伴わない、より低いコストの堆積法を利用することに関心が寄せられている。典型的な真空処理の場合、必要な環境を用意するために、大型金属チャンバ及び高度化された真空ポンプシステムが必要となる。典型的なフォトリソグラフィ・システムの場合、真空チャンバ内に堆積された材料のほとんどが除去される。堆積及びフォトリソグラフィの品目は投資コストが高く、そして連続ウェブに基づくシステムの簡単な使用を不可能にする。

【0008】

過去10年間、薄膜トランジスタの半導体チャネルにおいて使用するための非晶質シリコンの代わりになり得るものとして、種々の材料が注目を集めている。よりシンプルに処理できる半導体材料、特に、比較的シンプルな処理によって大きな面積に適用することが

50

できるものが望ましい。より低い温度で堆積できる半導体材料は、プラスチックを含む広範囲の基板材料を、可撓性電子デバイスのために利用可能にする。容易に処理可能且つパターン化可能である誘電材料も、低コストで可撓性の電子デバイスの成功への鍵である。

【0009】

現在のシリコンに基づく技術の代わりになるものとして実際的な無機半導体を発見することも、考慮すべき研究努力の主題である。例えば、金属、例えばアルミニウムを含む追加のドーピング元素を有して又は有さずに堆積された酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化ガリウムインジウム亜鉛、酸化錫、又は酸化カドミウムを構成する金属酸化物半導体が知られている。透明であるこのような半導体材料は、下で論じるような或る特定の用途に対して更なる利点を有することができる。加えて、金属酸化物誘電体、例えばアルミナ (Al_2O_3) 及び TiO_2 が、実際の電子装置用途、並びに光学用途、例えば干渉フィルタにおいて有用である。

10

【0010】

電子デバイス内の奏功する薄膜がスパッタリング技術で製造されてはいるものの、良好な品質のデバイスを製造するためには反応ガス組成物（例えば酸素含有率）を極めて正確に制御する必要があることは明らかである。所望の膜材料を形成するために2つの反応ガスが混合される化学蒸気堆積法 (CVD) が、高品質膜成長を達成するための有用な経路であり得る。原子層堆積法 (「ALD」) は、そのCVD先行技術と比較して、厚さ解決手段及びコンフォーマル能力を改善することができる代替りの膜堆積技術である。ALD法は、従来のCVDの従来の薄膜堆積プロセスを、単一原子層の堆積工程に分割する。

20

【0011】

ALDは、半導体デバイス及び支持用電子構成部分、例えば抵抗器及びキャパシタ、絶縁体、バスライン及びその他の導電性構造を含む数多くのタイプの薄膜電子デバイスを形成するための製作工程として用いることができる。ALDは、電子デバイスの構成部分内の金属酸化物薄層を形成するのに特に適している。ALDで堆積することができる一般クラスの機能性材料は、導体、誘電体又は絶縁体、及び半導体を含む。

【0012】

有用な半導体材料の例は、化合物半導体、例えばヒ化ガリウム、窒化ガリウム、硫化カドミウム、酸化亜鉛、及び硫化亜鉛である。

【0013】

上記機能層を有するように数多くのデバイス構造を形成することができる。2つの導体の間に誘電体を配置することにより、キャパシタが形成される。2つの導電性電極間に相補的キャリア・タイプの2つの半導体を配置することから、ダイオードが形成される。相補的キャリア・タイプの半導体の間に、固有の半導体領域が配置されていてもよく、これはその領域が少数の自由電荷キャリアを有することを示す。2つの導体間に単一の半導体を配置することにより、ダイオードを構成することもできる。この場合、導体/半導体界面のうちの1つは、電流フローを1つの方向において強く妨げるショットキー障壁を形成する。導体 (ゲート) 上に絶縁層を配置し、続いて半導体層を配置することにより、トランジスタが形成される。2つ又は3つ以上の追加の導体電極 (ソース及びドレイン) が、上側の半導体層と接触した状態で互いに離隔して配置されると、トランジスタを形成することができる。重要な界面が形成される限り、上記デバイスのうちのいずれかを種々の形態を成して形成することができる。

30

40

【0014】

有利には、ALD工程は自己終結型であり、自己終結曝露時間まで、又は自己終結曝露時間を超えて実施すると、1つの原子層を正確に堆積することができる。原子層は典型的には、0.1~0.5分子単層であり、典型的な寸法は数オングストローム以下のオーダーにある。ALDの場合、原子層の堆積は、反応性分子前駆体と基板との間の化学反応の結果である。それぞれ別個のALD反応堆積工程において、正味の反応が所望原子層を堆積し、そして分子前駆体内に元々含まれる「余分」の原子を実質的に排除する。その最も純粋な形態では、ALDは、その他の反応前駆体の完全な不存在における、前駆体のそれ

50

ぞれの吸着及び反応に関与する。実際には、いかなるシステムにおいても、少量の化学蒸着反応をもたらす種々異なる前駆体の若干の直接反応を回避することは難しい。ALDを実施すると主張するいかなる方法も、その目標は、少量のCVD反応を許容できることを認識しつつ、ALDシステムに見合う装置の性能及び特質を得ることである。

【0015】

ALD用途の場合、典型的には2種の分子前駆体が、別個の段階においてALD反応器内に導入される。例えば、金属前駆体分子 ML_x は、原子又は分子リガンドLに結合された金属元素Mを含む。例えばMとしては、Al, W, Ta, Si, Znなどが挙げられる。基板表面が分子前駆体と直接反応するように調製されている場合、金属前駆体は基板と反応する。例えば、基板表面は典型的には、金属前駆体と反応する水素含有リガンドAHなどを含むように調製される。硫黄(S)、酸素(O)、及び窒素(N)がいくつかの典型的なA種である。ガス状金属前駆体分子は、基板表面上のリガンドの全てと効果的に反応し、その結果、金属の単一原子層を堆積する：



上記式中HLは反応副産物である。反応中、初期表面リガンドAHは消費され、そして表面は AML_{x-1} リガンドで覆われるようになる。これらの AML_{x-1} リガンドは金属前駆体 ML_x とさらに反応することはできない。従って、表面上の初期AHリガンドの全てが AML_{x-1} 種で置換されると、反応は自己終結する。この反応段階には、典型的には不活性ガスパーズ段階が続き、この不活性ガスパーズ段階は、他の前駆体を別個に導入する前にチャンバから余分の金属前駆体及びHL副産物種を排除する。

【0016】

第2分子前駆体は次いで、金属前駆体に対する基板の表面反応性を回復させるために使用される。このことは、例えばLリガンドを除去し、そしてAHリガンドを再堆積することにより行われる。この場合、第2前駆体は典型的には、所望(通常は非金属)元素A(すなわちO, N, S)、及び水素(すなわち H_2O , NH_3 , H_2S)を含む。次の反応は下記の通りである：



【0017】

これにより、表面は、AHで覆われた状態に戻るように変換される(この場合、便宜上、化学反応は平衡されない)。所望の追加の元素Aは膜内に内蔵され、また望ましくないリガンドLは揮発性副産物として排除される。ここでもやはり、反応は反応性部位(この場合L末端部位)を消費し、そして基板上の反応性部位が完全に消耗したら自己終結する。第2分子前駆体は次いで、不活性パーズガスを第2パーズ段階で流すことにより堆積チャンバから除去される。

【0018】

ここで要約すると、ALD法は、基板に対する化学物質のフラックスを順番に交互にすることを必要とする。上述のような代表的なALD法は、4つの異なる作業段階を有するサイクルである：

1. ML_x 反応；
2. ML_x パーズ；
3. AH_y 反応；及び
4. AH_y パーズ、次いで段階1へ戻る。

【0019】

表面反応と、パーズ動作を介在させて、基板表面をその初期反応状態に回復させる前駆体除去とを交互に行うことのこのような反復シーケンスは、典型的なALD堆積サイクルである。ALD作業の重要な特徴は、基板をその初期の表面化学反応状態に回復させることである。この反復工程セットを用いて、化学キネティクス、1サイクル当たりの堆積、組成、及び厚さがすべて同一である等しく計量された層として膜を基板上に層形成することができる。

【0020】

自己飽和型表面反応は、技術的な許容差及び流動プロセスの限界又は表面トポグラフィ（すなわち三次元高アスペクト比構造内への堆積）に関連する限界に起因する、さもなければ表面均一性を損なうおそれのある移動不均一性に対してALDを不感受性にする。原則として、反応プロセスにおける不均一な化学物質フラックスは一般に、表面領域の異なる部分に対する完成時間を異なるものにする。しかしALDを用いた場合、反応のそれぞれが基板表面全体上で完成することが許される。従って、完成キネティクスの相違は、均一性に対して何の不利益も与えない。その理由は、最初に反応を完成するようになっている領域は反応を自己終結し、他の領域は、完全処理された表面が所望の反応を受けるまで持続することができるからである。

【0021】

典型的にはALD法は、単一のALDサイクル（1サイクルは前に挙げた1～4の番号の工程を有している）において0.1～0.2nmの膜を堆積する。多くの又はほとんどの半導体用途において、3nm～300nmの均一な膜厚を、そして他の用途ではさらに厚い膜を提供するために、有用なそして経済的に見合うサイクル時間が達成されるべきである。産業上のスループット標準によれば、基板は好ましくは2分～3分で処理され、これは、ALDサイクル時間が0.6秒～6秒の範囲になければならないことを意味する。

【0022】

ALD法は、多くの基板のコスト効率が高い被覆を可能にするために、多くのサイクルにわたって効率的に且つ信頼性高くこのシーケンシングを実行できなければならない。任意の所与の反応温度で、ALD反応が自己終結に達するために必要とする時間を最小化しようと、1つのアプローチでは、いわゆる「パルス化」システムを使用して、ALD反応器内へ流入する化学物質フラックスを最大化するようになっている。パルス化ALD法の場合、基板はチャンバ内に位置し、そして、第1ガスがチャンバに入るのを許すことにより、上記連続するガスに暴露され、続いてそのガスを除去するためのポンピング・サイクルを施され、続いて第2ガスがチャンバに導入され、続いて第2ガスを除去するためのポンピング・サイクルを施される。この順番は、任意の頻度で、ガスのタイプ及び/又は濃度を任意に変化させて繰り返すことができる。正味の影響は、チャンバ全体が時間に伴うガス組成の変化を受けることであり、ひいてはこのタイプのALDは時間依存性ALDと呼ぶことができる。既存のALD法の大部分は時間依存性ALDである。

【0023】

ALD反応器内へ流入する化学物質フラックスを最大化するために、最小限に希釈した不活性ガスとともに、そして高い圧力でALD反応器内に分子前駆体を導入することが有利である。しかし、これらの手段は、短いサイクル時間、及びALD反応器からのこれらの分子前駆体の迅速な除去を達成するという必要性に対して不都合に働く。迅速な除去は、ALD反応器内のガス滞留時間が最小化されることを決定づける。

【0024】

既存のALDアプローチは、反応時間を短くし、化学物質利用効率を改善する必要性と、他方では、パージガス滞留時間及び化学物質除去時間とを最小化する必要性との間のトレードオフを伴う妥協の産物である。時間に依存するALDシステムの固有の限界を克服するための1つのアプローチは、各反応ガスを連続的に提供すること、そして各ガスを通して基板を連続して動かすことである。これらのシステムでは、比較的一定のガス組成が存在するが、しかし処理システムの特定の領域又はスペースに局在化される。従ってこれらのシステムを、空間依存ALDシステムと呼ぶ。

【0025】

例えば、“GAS DISTRIBUTION SYSTEM FOR CYCLICAL LAYER DEPOSITION”と題される米国特許第6,821,563号明細書（Yudovsky）には、前駆体及びパージガスのための別個のガスポートと、各ガスポート間の真空ポンプポートとを交互に有する、真空下の空間依存ALD処理システムが記載されている。各ガスポートは、そのガス流を鉛直方向で見て下向きに基板に向かって導く。別個のガス流は壁又は仕切りによって分離され、各ガス流の両側には排気のための真空ポンプが設けられている。各仕切りの下側部分は、基板

10

20

30

40

50

に近接して、例えば基板表面から 0.5 mm 以上のところに延びている。このように、これらの仕切りの下側部分は、ガス流が基板表面と反応した後、ガス流が下側部分の周りで真空ポートに向かって流れるのを可能にするのに十分な距離だけ、基板表面から離されている。

【0026】

回転ターンテーブル又はその他の移動装置が、1つ又は2つ以上の基板ウエハーを保持するために設けられている。この装置を用いると基板は異なるガス流の下で往復させられ、これによりALD堆積を生じさせる。1つの態様の場合、基板は、チャンバを通して線状通路内で動かされ、この通路内で基板は多数回にわたって前後へパスされる。

【0027】

連続ガス流を使用した別のアプローチが、“METHOD FOR PERFORMING GROWTH OF COMPOUND THIN FILMS” (Suntola他)と題された米国特許第4,413,022号明細書に示されている。ガス流アレイには、ソースガス開口、キャリアガス開口、及び真空排気開口が交互に設けられている。アレイ上の支持体の往復運動が、パルス化された動作を必要とすることなしに、ここでもALD堆積を生じさせる。具体的には図13及び図14の態様の場合、基板表面と反応性蒸気との順次の相互作用が、ソース開口の固定アレイ上の基板の往復運動によって行われる。排気開口間にキャリアガス開口を有することにより、拡散バリアが形成されている。このような態様を伴う動作は大気圧においてさえも可能であるとSuntola他は述べているが、プロセスの詳細又は例はほとんど又は全く提供されていない。

10

20

【0028】

‘563 Yudovsky及び‘022 Suntola他の開示物に記載されたもののような方法は、パルス化ガスのアプローチに固有の難しさのいくつかを回避することはできるが、これらのシステムは他の欠点を有する。例えば、アレイ内の異なる地点で均一な真空を維持すること、そして同期的なガス流及び真空を相補的な圧力で維持することは極めて難しく、ひいては基板表面に提供されるガスフラックスの均一性に関して妥協することになる。‘563 Yudovskyの開示物のガス流供給ユニットも、‘022 Suntola他の開示物のガス流アレイも、基板に0.5 mmよりも近接して使用することはできない。

【0029】

米国特許出願公開第2005/084610号明細書 (Selitser) には、大気圧原子層化学蒸着法が開示されている。動作圧力を大気圧に変化させることにより、反応速度が著しく高くなり、このことは、反応物質の濃度を桁違いに増大させ、その結果として表面反応速度を高めることを、Selitser他は述べている。Selitserの態様は、方法のそれぞれの段階毎に別個のチャンバを伴うが、図10には、チャンバの壁が取り除かれている態様が表示されている。一連の分離されたインジェクタが、回転する円形基板ホルダ軌道の周りに間隔を置いて設けられている。各インジェクタは、独立して操作される反応物質マニホルド、パージ・マニホルド、及び排気マニホルドを内蔵しており、そしてそれぞれの基板毎に、この基板がプロセス中にインジェクタの下を通るのに伴って、1つの完結した単分子層堆積・反応物質パージサイクルとして制御し作用する。ガス・インジェクタ又はマニホルドの詳細はほとんど又は全くSelitser他によって記載されてはいないが、隣接するインジェクタからの交差汚染がパージガスによって予防され、排気マニホルドが各インジェクタ内に内蔵されるように、インジェクタの間隔が選択されていると、彼らは述べている。

30

40

【0030】

空間依存ALD法が、同一譲受人の米国特許出願第11/392,007号明細書；米国特許出願第11/392,006号明細書；米国特許出願第11/620,740号明細書；及び2007年1月08日付けで出願された“DEPOSITION SYSTEM AND METHOD USING A DELIVERY HEAD SEPARATED FROM A SUBSTRATE BY GAS PRESSURE”と題される米国特許出願第11/620,744号明細書 (Levy) に、より詳細に記載された他の装置又はシステムで達成することができる。これらのシステムは、連続的に流れる互いに反応性のガスの望ましくない混和という空間的ALDシステムの困難な局面の1つを克服しようと

50

している。具体的には、米国特許出願第 11 / 392 , 007 号明細書は、混和を防止するためにシンの横流パターンを採用しているのに対して、米国特許出願第 11 / 620 , 744 号明細書及び同第 11 / 620 , 740 号明細書は、改善されたガス分離を達成するためにプロセスの反応ガスの圧力によって部分的に浮揚された被覆用ヘッドを採用している。

【0031】

A L D と、選択領域堆積又は S A D として知られる技術とを組み合わせることに対する関心が高まっている。その名がほのめかすように、選択領域堆積は、望まれる又は選択される領域内にのみ材料が堆積されるように、基板の部分を処理することに関与する。選択領域 A L D は、選択された領域における A L D 反応を防止するために、指定された表面領域がマスク又は「保護」されることを必要とし、こうして所望のマスキングされていない領域上でだけ A L D 膜が核形成して成長するのを保証すると、Sinha 他 (J. Vac. Sci. Technol. B 24 6 2523-2532 (2006)) は述べている。膜が活性化領域上だけに堆積されるように、選択された表面領域が「活性化」又は表面改質されるような S A D 法を有することも可能である。膜パターン化のためのエッチング過程の排除、所要クリーニング工程数の低減、及びエッチングするのが困難な材料のパターン化といった、選択領域堆積技術の多くの潜在的な利点がある。半導体のパターン化と堆積との組み合わせに対する 1 つのアプローチは、Conley 他による “METHOD TO PERFORM SELECTIVE ATOMIC LAYER DEPOSITION OF ZINC OXIDE” と題される米国特許第 7 , 160 , 819 号明細書に示されている。Conley 他は、シリコン・ウェハー上に酸化亜鉛をパターン化する際に使用するのための材料について論じている。他の基板の使用、又は他の金属酸化物に対する結果に関する情報は提供されていない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0032】

選択領域堆積のための誘導阻害化合物として、数多くの材料が研究者によって使用されている。上で参照した Sinha 他は、マスキング層においてポリ (メチルメタクリレート) (P M M A) を使用している。Conley 他は、堆積阻害材料として他のプロセス汚染物質とともに、アセトン及び脱イオン水を採用した。以前に使用されたこれらの誘導阻害剤の問題は、これらが、選択された薄膜材料を導くために効果的であるに過ぎないことである。従って、原子層堆積法と関連して広範囲の薄膜材料と連携することができる誘導阻害化合物が必要である。

【課題を解決するための手段】

【0033】

本発明は、原子層堆積と一緒に使用するための誘導阻害材料に関する。このような原子層堆積方法は、

(a) 基板を用意する工程 ;

(b) 該基板上に、任意選択的に架橋されていてもよいオルガノシロキサンポリマーを含む堆積阻害材料を含む組成物を適用又は導入する工程 ;

(c) 工程 (b) の後、又は該堆積阻害材料を適用すると同時に、該堆積阻害材料をパターン化して、該堆積阻害材料を事実上有さない選択された領域を提供する工程 ;

(d) 該基板上に原子層堆積によって無機薄膜を堆積する工程を含み、

該無機薄膜材料が、該堆積阻害材料を有さない該選択された基板領域内だけに実質的に堆積される。

【0034】

この方法の 1 つの態様の場合、堆積阻害材料は、基板表面に組成物の形態で適用され、そして均一な堆積阻害材料層を堆積し、続いて層をパターン化することによりパターン化される。別の態様の場合、堆積阻害材料は基板上にパターン様に堆積される。

【発明の効果】

【 0 0 3 5 】

本発明の利点は、金属酸化物及び他の材料の選択堆積が、A L Dシステムと、好ましくは空間依存A L Dシステムと組み合わせられた方法で用いられ得ることである。

【 0 0 3 6 】

本発明の更なる利点は、大面積基板上への堆積を含む、ウェブ又は他の移動している基板上の堆積に適応できることである。

【 0 0 3 7 】

本発明の更なる利点は、好ましい態様において、大気圧条件下での作業を可能にすることである。

【 0 0 3 8 】

本発明の更なる利点は、大気圧における低温プロセスにおいて採用することができ、このプロセスを周囲大気に対して開いた、密閉されていない環境内で実施できることである。

10

【 0 0 3 9 】

本発明のこれらの及びその他の目的、特徴、及び利点は、本発明の一例としての態様を示し記述した図面と併せて、下記詳細な説明を読めば、当業者には明らかになる。

【 0 0 4 0 】

本明細書は、本発明の主題を具体的に指摘し明確に主張する特許請求の範囲で締めくくられるが、添付の図面と併せて下記説明から本発明をより良く理解することができる。

【 図面の簡単な説明 】

20

【 0 0 4 1 】

【 図 1 】 図 1 は、本発明の 1 つの態様のための原子層堆積のための供給ヘッドを示す断面側方図である。

【 図 2 】 図 2 は、本発明の方法の工程を説明するフローチャートである。

【 図 3 】 図 3 は、本発明に用いるためのA L D法の工程を説明するフローチャートである。

【 図 4 】 図 4 は、本発明の方法において使用することができる原子層堆積のための堆積装置の 1 つの態様を示す断面側方図である。

【 図 5 】 図 5 は、薄膜堆積を施される基板へガス材料を分配する、一例としてのガス材料システムの態様を示す断面側方図である。

30

【 図 6 A 】 図 6 A は、付随する堆積動作を概略的に示す、ガス材料システムの分配の 1 つの態様の断面側方図である。

【 図 6 B 】 図 6 B は、付随する堆積動作を概略的に示す、ガス材料システムの分配の 1 つの態様の断面側方図である。

【 図 7 】 図 7 は、基板に対する出力チャネルの配向と往復運動とを示し、堆積装置内のガス流の 1 配列例を示す、堆積装置の 1 つの態様の一部の、出力面側から見た斜視図である。

【 図 8 A 】 図 8 A は、種々の態様における出力チャネルに対応するガス流方向を示す、前記図 4 ~ 6 B の断面図に対して直交方向で見た断面図である。

【 図 8 B 】 図 8 B は、種々の態様における出力チャネルに対応するガス流方向を示す、前記図 4 ~ 6 B の断面図に対して直交方向で見た断面図である。

40

【 図 9 】 図 9 は、往復運動及び直交方向運動のための別の動作パターンを示す概略図である。

【 図 1 0 】 図 1 0 は、本発明による方法を用いる堆積システムの 1 つの態様を示すブロック・ダイアグラムである。

【 図 1 1 】 図 1 1 は、本発明による、移動しているウェブに適用される堆積システムの 1 つの態様を、堆積装置が定置の状態で示すブロック・ダイアグラムである。

【 図 1 2 A 】 図 1 2 A は、本発明による方法の 1 つの態様における、種々異なる点において基板上に形成された層を示す図である。

【 図 1 2 B 】 図 1 2 B は、本発明による方法の 1 つの態様における、種々異なる点におい

50

て基板上に形成された層を示す図である。

【図 1 2 C】図 1 2 C は、本発明による方法の 1 つの態様における、種々異なる点において基板上に形成された層を示す図である。

【図 1 2 D】図 1 2 D は、本発明による方法の 1 つの態様における、種々異なる点において基板上に形成された層を示す図である。

【図 1 2 E】図 1 2 E は、本発明による方法の 1 つの態様における、種々異なる点において基板上に形成された層を示す図である。

【図 1 3 A】図 1 3 A は、本発明の別の態様における、種々異なる点において基板上に形成された層を示す図である。

【図 1 3 B】図 1 3 B は、本発明の別の態様における、種々異なる点において基板上に形成された層を示す図である。

【図 1 3 C】図 1 3 C は、本発明の別の態様における、種々異なる点において基板上に形成された層を示す図である。

【図 1 3 D】図 1 3 D は、本発明の別の態様における、種々異なる点において基板上に形成された層を示す図である。

【図 1 4】図 1 4 は、例の薄膜堆積法を施される基板に提供されるガス材料の配列を示す、本発明の方法の態様において使用される堆積装置の断面側方図である。

【図 1 5】図 1 5 は、例の薄膜堆積法を施される基板に提供されるガス材料の配列を示す、図 1 4 の方法に使用される堆積装置の断面側方図である。

【図 1 6】図 1 6 は、本発明の方法の 1 つの態様によって形成されるパターン化薄膜を示す写真である。

【発明を実施するための形態】

【0042】

本発明は、選択領域堆積 (SAD) を用いて、パターン化薄膜を形成することに関する。薄膜の堆積法は、原子層堆積 (ALD) である。ALD 法は背景技術の項から理解されるはずであり、またこの方法の追加の詳細を下に示す。上記のような選択領域堆積は、所望又は選択された領域だけに材料が堆積されるように、基板部分进行处理することに関与する。本発明は、その表面上での薄膜堆積を阻害する堆積阻害材料を採用する。このように、堆積阻害材料が存在する基板部分には、薄膜成長が僅かしか、乃至は全く生じず、阻害材料が概ね無い基板領域内に、薄膜が成長することになる。

【0043】

本発明は、堆積阻害材料としてオルガノシロキサンを使用することに関する。オルガノシロキサンは、交互の Si 原子と O 原子とから形成された骨格又は部分を化学構造内部に実質的に含む化合物を含むように、一般に定義され、この骨格又は部分において、-O-Si-O- 反復単位のいずれかの側で Si 原子に少なくとも 1 つ、好ましくは 2 つの有機基が結合されている。有機基は、種々の置換基、例えばフッ素を含むハロゲンを含むことができる。最も好ましくは、有機基は独立して、炭素原子数 1 ~ 6、好ましくは炭素原子数 1 ~ 3 の、置換型又は無置換型のアルキル、フェニル、又はシクロアルキル基、好ましくは置換型又は無置換型のメチルである。

【0044】

オルガノシロキサンポリマーは、少なくとも 20 個のシロキサン反復単位を有するポリマー、プレポリマー、又はマクロモノマーを含むように定義されている。特に好ましいのは、基板上への適用後、そしていかなる架橋又は分子間反応後にも、不溶性である堆積阻害材料である。このようなオルガノシロキサンポリマーは、ランダム又はブロック及び/又は架橋ポリマーを含む。基板の表面上への適用後に、高分子堆積阻害材料を不溶化するために架橋を用いることができる。架橋は、パターン化前に発生することができ、或いは、例えば、化学線照射によって開始されパターン化される架橋を採用し、続いて、例えば溶剤によって非架橋ポリマーを除去することにより、パターン化工程に寄与するためにパターン化中に発生することもできる。

【0045】

任意選択的に、オルガノシロキサンポリマー上に、官能基、例えば末端基（エンドキャップとも呼ばれる）が存在していてもよい。架橋基、及び／又は官能基が存在していてもよく、例えばシロキサン主鎖から外れた側鎖上に配置されていてもよい。

【0046】

オルガノシロキサンポリマーの例は、例えば、任意選択的に官能基を有するポリ（アルキルシロキサン）、ポリ（アリールシロキサン）、ポリ（アルキルアリールシロキサン）、及びポリ（アルキル（アリール）シロキサン）を含む。

【0047】

このような官能化ポリ（シロキサン）は、エポキシ官能化、カルボキシ官能化、ポリエーテル官能化、フェノール官能化、アミノ官能化、アルコキシ官能化、メタクリル官能化、カルビノール官能化、ヒドロキシ官能化、ビニル官能化、アクリル官能化、シラン官能化、トリフルオロ官能化、又はメルカプト官能化ポリ（オルガノシロキサン）を含む。相当のシロキサン反復単位を含有する場合には、ブロックコポリマーを採用することもできる。このようなポリマーは、数多くの特許明細書及び刊行物に記載されている通りに調製することができ、或いは、例えばGeneral Electric、Dow Corning、及びPetrarchから商業的に入手可能である。

【0048】

ランダム又はブロックコポリマーを含む好ましいポリ（オルガノシロキサン）ポリマーは、独立して水素、炭素原子数1～18のアルキル、例えばメチル、エチル、プロピル、及びブチルなど；炭素原子数6～18、好ましくは炭素原子数6～8のアリール、例えばフェニル、ベンジル、及びナフチルなど；炭素原子数1～18のメルカプトアルキル基、例えばメルカプトプロピル；炭素原子数1～18のアミノアルキル基、例えばアミノプロピル又はアミノイソプロピル；炭素原子数1～18のトリフルオロアルキル、例えばトリフルオロメチル；又は炭素原子数6～18のトリフルオロアリール、例えばトリフルオロメチルフェニルである有機基（ケイ素原子に結合されている）を含む。ポリ（オルガノシロキサン）ポリマーの好ましい重量平均分子量範囲は、架橋されない場合、200～140,000、より好ましくは4,000～120,000である。好ましくは、アルキル基の炭素原子数は1～6、より好ましい炭素原子数は1～3である。

【0049】

「堆積阻害材料」という語句は本明細書中では、基板に適用される材料、並びに任意選択的なその後の架橋又は原子層堆積によって基板上に無機薄膜を堆積する前に存在することができる該材料を改質する他の反応から生じる材料を意味する。

【0050】

いくつかの好ましいポリ（オルガノシロキサン）ポリマー（又はこれらの大部分）の例は、ポリ（ジメチルシロキサン）、ポリ（ジフェニルシロキサン）、ポリ（メチルフェニルシロキサン）、ポリ（ジメチルジフェニルシロキサン）、メルカプトプロピル官能化ポリ（ジメチルシロキサン）、アミノプロピル官能化ポリ（ジメチルシロキサン）、カルボキシプロピル官能化ポリ（ジメチルシロキサン）、シラン官能化ポリ（ジメチルシロキサン）、及びトリフルオロプロピル官能化ポリ（ジメチルシロキサン）である。より好ましいポリ（オルガノシロキサン）ポリマーは、ポリ（ジメチルシロキサン）（PDMS）及びポリ（ジメチルジフェニルシロキサン）であり、すなわち、ここでは有機基はメチル又はフェニルであることが相応しい。ポリ（オルガノシロキサン）ポリマー又は化合物の混合物を使用することができる。下に示すように、オルガノシロキサンは、作業に適した他のポリマーと混合することができる。

【0051】

選択領域堆積（SAD）において使用するためのオルガノシロキサンは、他の堆積阻害材料とは異なり、阻害材料表面上の薄膜の成長をゼロ近くにすることができる。この特性は、堆積阻害材料の有用性を大幅に向上させる。それというのも、SAD法において従来堆積可能であるものよりも著しく厚い薄膜が選択的に堆積されるのを可能にするからである。

10

20

30

40

50

【0052】

本発明のパターン化薄膜の製造方法は、最大支持温度300 未満、より好ましくは250 未満、又はおよそ室温の温度(25 ~ 70)でも行うことができる。ここに含まれる本発明に関する知識を持っているならば、温度選択は一般に、当業者に知られている支持体及び処理パラメータに応じて行う。これらの温度は伝統的な集積回路及び半導体の処理温度を十分に下回る。これにより、種々の比較的低廉な支持体、例えば可撓性高分子支持体のいずれかの使用が可能になる。こうして、本発明は、性能が著しく改善された薄膜トランジスタを含有する比較的低廉な回路の製造を可能にする。

【0053】

下記説明に関して「ガス」又は「ガス材料」という用語は、広い意味で、所定の範囲の蒸発した又はガス状の元素、化合物、又は材料のいずれかを含むように使用される。本明細書中に使用されるその他の用語、例えば「反応物質」、「前駆体」、「真空」及び「不活性ガス」は、材料堆積技術における当業者によってよく理解される従来通りの意味を有する。提供される図面は、原寸に比例して描かれてはいないが、本発明のいくつかの態様の機能全体及び構造的配列を示すように意図されている。

【0054】

1つの好ましい態様の場合、本発明の方法は、薄膜を製造することに対する従来のアプローチからの有意義な脱却を提供し、大面積の、ウェブをベースとする基板上への堆積に適合することができ、また改善されたスループット速度で高度に均一な薄膜堆積を達成することができる、基板表面にガス材料を供給するためのシステムを採用する。この好ましい方法は、(パルス化ALD又は時間依存性ALDとは反対に)連続した空間依存ALDガス材料分配を任意選択的に採用する。本発明の方法は、大気圧又は近大気圧での動作を可能にし、また、密閉されていない又はオープンエア環境内で動作することができる。本発明の方法は、選択された基板領域内にだけ材料が堆積されるように、適合される。

【0055】

金属であるか又は金属含有化合物を含む種々の無機薄膜を堆積するために、原子層堆積を本発明において用いることができる。このような金属含有化合物は、例えば(周期表に関して)V族又はVI族アニオンを含む。このような金属含有化合物は、例えば、亜鉛、アルミニウム、チタン、ハフニウム、ジルコニウム、又はインジウムの酸化物、窒化物、硫化物又はリン化合物、又はこれらの組み合わせを含むことができる。金属は、例えば銅、タンゲステン、アルミニウム、ニッケル、ルテニウム、又はロジウムを含む。

【0056】

図1を参照すると、本発明による基板20上への原子層堆積のための供給ヘッド10の1つの態様の断面側方図が示されている。供給ヘッド10は、第1ガス材料を受容するための流入ポートとして役立つガス流入導管14と、第2ガス材料を受容する流入ポートのためのガス流入導管16と、第3ガス材料を受容する流入ポートのためのガス流入導管18とを有している。これらのガスは、続いて説明するように、ディフューザを含んでいてもよい構造的配列を有する出力チャネル12を介して、出力面36で放出される。図1における破線矢印は、供給ヘッド10から基板20へのガスの供給を意味する。図1において、破線矢印Xはまた、排気ポートを提供する排気導管24と連通する、排気のための通路(この図面内では上向きに示されている)及び排気チャネル22を示す。排ガスはまだ多量の未反応前駆体を含有していることがあるので、1つの反応種を主に含有する排気流が、別の種を主に含有する排気流と混ざるのを許すことは望ましくない場合がある。このようなものとして、供給ヘッド10は、いくつかの独立した排気ポートを含有し得ることが認識される。

【0057】

1つの態様の場合、ALD堆積を生じさせるために基板表面上で順次反応する第1及び第2ガスを受容するように、ガス流入導管14及び16が適合されており、ガス流入導管18が、第1及び第2ガスに対して不活性のパージガスを受容する。供給ヘッド10は、後でより詳細に説明するように基板支持体上に設けることができる基板20から距離Dを

置いて配置されている。基板 20 と供給ヘッド 10 との間には、基板 20 の運動によって、又は供給ヘッド 10 の運動によって、又は基板 20 及び供給ヘッド 10 の両方の運動によって、往復運動を提供することができる。図 1 に示された特定の態様の場合、矢印 A、及び基板の左右の仮想線によって示すように、往復式に出力面 36 を横切るように、基板 20 が基板支持体 96 によって動かされる。なお、往復運動は、供給ヘッド 10 を使用する薄膜堆積にいつも必要とされるわけではない。基板 20 と供給ヘッド 10 との間の他のタイプの相対運動、例えば、基板 20 又は供給ヘッド 10 の 1 つ又は 2 つ以上の方向における運動を提供することもできる。

【0058】

図 2 は、選択領域堆積 (SAD) と ALD との組み合わせを用いて、パターン化薄膜を製造するための本発明の方法の 1 つの態様に対応する図表的な工程ダイアグラムである。工程 100 に示すように、システム内に基板を供給する。工程 105 において、堆積阻害材料を堆積する。堆積阻害材料は概ね、材料堆積が阻害されるようにするいかなる材料であってもよい。1 つの態様の場合、堆積阻害材料は、堆積されるべき材料に合わせて具体的に選択される。他の態様の場合、堆積阻害材料は、所与の阻害力を有しており、阻害力は、堆積阻害材料がそれ以下の厚さで有効であるような層の厚さとして定義される。工程 105 における堆積阻害材料の堆積は、パターン化される方法で、例えばインクジェット、フレキシグラフィ、グラビア印刷、マイクロコンタクト印刷、オフセット・リソグラフィ、パッチ被覆、スクリーン印刷、又は供与体シートからの転写を用いて行うことができる。別の態様の場合、工程 105 は、均一な堆積阻害材料層を堆積することができ、工程 110 は、パターン化された堆積阻害材料層を形成するために任意選択的に採用することができる。

10

20

【0059】

図 2 を引き続き参照すると、工程 120 は、原子層堆積 (ALD) 法によって、所望の薄膜を堆積する。一般に、この堆積は、任意の好適な ALD 装置、好ましくは空間依存 ALD システムを用いて行うことができる。薄膜は、堆積阻害材料がない基板領域内にだけ堆積される。薄膜の使用に応じて、堆積阻害材料は、後続の処理のために基板上に残っていてよく、或いは、図 2 の工程 130 に示すように除去されてもよい。

【0060】

図 3 は、薄膜を製造するための ALD 法 120 の好ましい態様の一般化された工程ダイアグラムである。ここでは、第 1 分子前駆体と第 2 分子前駆体とから成る 2 種の反応性ガスが使用される。ガスはガス源から供給され、そして例えば堆積装置を介して基板に供給することができる。ガス材料を堆積装置に提供する計量・弁装置を使用することができる。

30

【0061】

工程 1 に示されているように、システムのためのガス材料の連続供給が、基板上に材料薄膜を堆積するために行われる。シーケンス 15 における工程は順次適用される。工程 2 において、基板の所与の領域 (チャンネル領域と呼ぶ) に関して、第 1 分子前駆体又は反応ガス材料が、基板のチャンネル領域上で第 1 チャンネル内を流れるように導かれ、この領域と反応する。工程 3 において、基板とシステム内のマルチ・チャンネル流との相対運動が発生し、このことが工程 4 の準備を整える。工程 4 では、不活性ガスを有する第 2 チャンネル (パージ) 流が、所与のチャンネル領域の上方で発生する。次いで工程 5 において、基板とマルチ・チャンネル流との相対運動が工程 6 の準備を整える。工程 6 では、所与のチャンネル領域に原子層堆積が施され、ここでは第 2 分子前駆体が今や (この特定の態様では基板の表面に対して横方向且つ実質的に平行に) 基板の所与のチャンネル領域上に位置し、基板上の前の層と反応することにより、所望の材料の (理論上) 単分子層を生成する。第 1 分子前駆体は、ガス形態を成しており、例えば有機金属化合物、例えばジエチル亜鉛又はトリメチルアルミニウムである。このような態様の場合、第 2 分子前駆体もガス形態を成しており、例えば非金属酸化化合物であってよい。この方法は、基板に向かって直交方向、基板の面に対して横断方向、又は両タイプの流れの何らかの組み合わせであるガス材料流を含

40

50

むことができる。好ましくは、チャンネルは、薄膜堆積のための少なくとも1つの供給ヘッドの出力面内に、実質的に平行な細長い一連の対応開口を含むか又はこれらに接続されている。1つ又は2つ以上の薄膜を堆積するために、2つ以上の供給ヘッドが採用されてもよい。

【0062】

工程7では、基板とマルチ・チャンネル流との相対運動が次いで、工程8の準備を整える。工程8では再び、不活性ガスを使用することにより、この時には、前の工程6から生じた所与のチャンネル領域からの過剰の第2分子前駆体を一掃する。工程9において、基板とマルチ・チャンネル流との相対運動が再び発生し、このことが、工程2へ戻る反復シーケンスの準備を整える。サイクルは、所望の膜を確立するのに必要な回数だけ反復される。この方法のこの態様の場合、工程は、流れチャンネルによって占められる領域に対応する、基板の所与のチャンネル領域に対して繰り返される。その間に、種々のチャンネルには、工程1の所要のガス材料が供給されることになる。図1のボックス15のシーケンスと同時に、他の隣接チャンネル領域が処理され、その結果、工程11全体に示されているように、マルチ・チャンネル流が並行して生じる。上記のように、並行流は、堆積装置の出力面に対して実質的に直交方向又は実質的に平行に生じることができる。

10

【0063】

第2分子前駆体の主な目的は、基板表面の、第1分子前駆体との反応性を回復させることである。第2分子前駆体はまた、分子ガスから材料を提供することにより、表面の金属と合体し、堆積したばかりの亜鉛含有前駆体と酸化物を形成する。

20

【0064】

この特定の態様は、分子前駆体を基板に適用した後で分子前駆体を除去するために真空パージを用いる必要がない。パージ工程はALD法における最も顕著なスループット制限工程であると、大抵の研究者が予測している。

【0065】

図3における2種の反応ガスとして、例えばAX及びBYを使用すると仮定する。反応ガスAX流が供給され、所与の基板領域上に流されると、反応ガスAXの原子は基板上に化学吸着され、その結果Aから成る層と、リガンドXの表面とが生じる（結合化学吸着）（工程2）。次いで、残りの反応ガスAXは不活性ガスでパージされる（工程4）。次いで反応ガスBY流が供給され、及びAX（表面）とBY（ガス）とが化学反応し、その結果、基板上にABから成る分子層が生じる（解離化学吸着）（工程6）。残りのガスBY及び反応副産物はパージされる（工程8）。薄膜の厚さは、プロセス・サイクル（工程2～9）を多数回繰り返すことにより増大させることができる。

30

【0066】

膜は一度に1つの単分子層上に堆積することができるので、コンフォーマルであり均一な厚さを有する傾向がある。

【0067】

本発明の方法を用いて形成することができる酸化物の一例としては、酸化亜鉛（ZnO）、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）酸化ハフニウム、酸化ジルコニウム、酸化インジウム、及び酸化錫などが挙げられる。本発明の方法を用いて形成することができる混合構造酸化物は、例えばInZnOを含むことができる。本発明の方法を用いて形成することができるドーブ型材料は、例えば $ZnO:Al$ 、 $Mg_xZn_{1-x}O$ 、及びLiZnOを含むことができる。

40

【0068】

本発明の方法を用いて形成することができる金属の一例としては、銅、タンゲステン、アルミニウム、ニッケル、ルテニウム、及びロジウムが挙げられる。当業者には明らかなように、2種、3種又は4種以上の金属の合金を堆積することができ、2種、3種又は4種以上の成分と一緒に化合物を堆積することができ、また等級フィルム及びナノ・ラミネートのようなものを製造することもできる。

【0069】

50

これらのバリエーションは、交互のサイクルで本発明の特定の態様を用いた変更形に過ぎない。本発明の思想及び範囲に含まれるその他の多くのバリエーションがあるので、本発明は、特許請求の範囲によってのみ限定される。

【0070】

種々の揮発性亜鉛含有前駆体、前駆体の組み合わせ、及びALD薄膜法において有用な反応物質に関しては、Handbook of Thin Film Process Technology, Vol. 1, Glocker及びShah編, Institute of Physics (IOP) Publishing, Philadelphia 1995, 第B1.5:1~B1.5:16頁; Handbook of Thin Film Material, Nalwa編, Vol.1, 第103~159頁を参照されたい。これらを、前者の参考文献のTable V1.5.1を含めて本明細書中に引用する。

【0071】

酸化物基板はALD堆積のための基を提供するが、好適な表面処理によってプラスチック基板を使用することができる。

【0072】

ここで図4を参照すると、本発明による基板20上への原子層堆積のために本発明の方法において使用することができる供給ヘッド10の1つの態様の断面側方図が示されている。供給ヘッド10は、第1ガス材料を受容するためのガス流入ポート14と、第2ガス材料を受容するためのガス流入ポート16と、第3ガス材料を受容するためのガス流入ポート18とを有している。これらのガスは、続いて説明する構造的配列を有する出力チャネル12を介して、出力面36で放出される。図4及び後続の図6A及び6Bにおける矢印は、ガス材料の拡散輸送を意味するものであって、出力チャネルから受容された流れを意味するものではない。この特定の態様において、流れは、さらに下で説明するように、実質的に図面頁から出るように導かれる。

【0073】

1つの態様の場合、ALD堆積を生じさせるために基板表面上で順次反応する第1及び第2ガスを受容するように、ガス流入ポート14及び16が適合されており、ガス流入ポート18が、第1及び第2ガスに対して不活性のバージガスを受容する。供給ヘッド10は、後でより詳細に説明するように基板支持体上に設けられた基板20から距離Dを置いて配置されている。基板20と供給ヘッド10との間には、基板20の運動によって、又は供給ヘッド10の運動によって、又は基板20及び供給ヘッド10の両方の運動によって、往復運動を提供することができる。図4に示された特定の態様の場合、矢印R、及び図4の基板20の左右の仮想線によって示すように、往復式に出力面36を横切るように、基板20が動かされる。なお、往復運動は、供給ヘッド10を使用する薄膜堆積にいつも必要とされるわけではない。基板20と供給ヘッド10との間の他のタイプの相対運動、例えば後でより詳細に説明するような、基板20又は供給ヘッド10の1つ又は2つ以上の方向における運動を提供することもできる。

【0074】

図5の断面図は、供給ヘッド10の出力面36の一部の上方に放出されたガス流を示している。この特定の配列において、仕切り13によって分離された各出力チャネル12は、図4に見られるガス流入ポート14, 16又は18のうちの1つとガス流体連通している。各出力チャネル12は典型的には、第1反応ガス材料O、又は第2反応ガス材料M、又は第3不活性ガス材料Iを供給する。

【0075】

図5は、ガスの比較的基本的又は単純な配列を示している。複数の(材料Oのような)非金属堆積前駆体流、又は少なくとも(材料Mのような)亜鉛含有前駆体を含む複数の金属含有前駆体材料流を、薄膜単一堆積の際に種々のポートに順次供給することも考えられる。或いは、例えば交互の金属層を有する、又は金属酸化物材料中に混和された少量のドーパントを有する複合薄膜材料を形成する場合に、反応ガスの混合物、例えば、金属前駆体材料の混合物、又は金属及び非金属前駆体の混合物を単一の出力チャネルに適用することもできる。符号Iを付けられた中間流が、ガスがその中で互いに反応する見込みのあるいかなる反応物質チャネルをも分離する。第1及び第2反応ガス材料O及びMは、ALD

10

20

30

40

50

堆積を生じさせるために互いに反応するが、しかし反応ガス材料O又はMも不活性ガス材料Iとは反応しない。図5以降に使用された用語は、何らかの典型的なタイプの反応ガスを示唆している。例えば、第1反応ガス材料Oは、酸化ガス材料であってもよく、第2反応ガス材料Mは、金属亜鉛含有化合物となる。不活性ガス材料Iは、窒素、アルゴン、ヘリウム、又はALDシステムにおけるパージガスとして一般に使用されるその他のガスであってもよい。不活性ガス材料Iは、第1及び第2反応ガス材料O及びMに対して不活性である。第1及び第2反応ガス材料間の反応は、金属酸化物又はその他の二元化合物、例えば1つの態様において酸化亜鉛 ZnO を形成することになる。3種以上の反応ガス材料間の反応は三元化合物、例えば $ZnAlO$ を形成することもできる。

【0076】

10

図6A及び6Bの断面図は、反応ガス材料O及びMを供給する場合に基板20が供給ヘッド10の出力面36に沿って進むのに伴って実施されるALD被覆動作を、単純化された概略形態で示している。図6Aにおいて、基板20の表面は先ず、第1反応ガス材料Oを供給するものとして指定された出力チャンネル12から酸化材料を受容する。基板の表面はここでは、材料Oの部分反応形態を含有している。この部分反応形態は、材料Mと反応させられ易い。次いで、基板20が第2反応ガス材料Mの金属化合物の経路内に入ると、Mとの反応が行われ、金属酸化物、又は2つの反応ガス材料から形成することができる何らかの他の薄膜材料を形成する。

【0077】

20

図6A及び6Bが示すように、第1及び第2反応ガス材料O及びMの流れの間の交互の出力チャンネル12毎に、不活性ガス材料Iが提供されている。連続する出力チャンネル12が隣接しており、すなわち、図示の態様では仕切り13によって形成された共通の境界を共有している。ここでは、出力チャンネル12は、基板20の表面に対して垂直に延びる仕切り13によって互いに画定され分離されている。

【0078】

30

上述のように、この特定の態様の場合、出力チャンネル12間に真空チャンネルは散在していない。すなわち、仕切りの周りのガス材料を引き出すために、ガス材料供給チャンネルのいずれの側にも真空（排気）チャンネルは設けられていない。この有利なコンパクトな配列は、革新的なガス流が使用されている理由から可能である。ガス供給アレイは1つの態様において、基板に対して実質的に鉛直方向（すなわち垂直方向）のガス流を加えるが、しかし次いで対向鉛直方向に使用されたガスを引き抜かなければならないので、排気チャンネルがこの場合には望ましい。各反応ガス及び不活性ガス毎に表面に沿ってガス流（1つの態様の場合、好ましくは実質的に層流）を導く供給ヘッド10は、続いて説明するように、使用されたガス及び反応副産物を異なる形でより容易に処理することができる。このように、1つの好ましい態様の場合、ガス流は、基板表面平面に沿って、そして基板表面平面に対して概ね平行に導かれる。換言すれば、ガス流は、処理される基板に対して垂直ではなく、基板平面に対して実質的に横方向に導かれる。

【0079】

40

図7は、出力面36から（すなわち図4～6Bに対して下側から）見た、本発明の方法に使用することができる供給ヘッド10の1つのこのような態様の斜視図を示している。この態様において隣接する出力チャンネル12を画定して分離する仕切り13は、部分的に破断して、ガス出力ポート24から流れるガス流をより良く見えるように示している。図7はまた、この開示の図面に使用した、基準x、y、z座標軸の割り当てを示している。出力チャンネル12が実質的に平行に形成されていて、x座標軸に相当する長さ方向に延びている。基板20の往復運動、又は基板20に対する相対運動が、この座標の割り当てを用いると、y座標方向で行われる。

【0080】

図7は、この態様の供給ヘッド10から供給された種々のガス材料に対応するガス流 F_I 、 F_O 及び F_M を示す。ガス流 F_I 、 F_O 及び F_M はx方向、すなわち細長出力チャンネル12の長さに沿って形成される。

50

【 0 0 8 1 】

図 8 A 及び 8 B の断面図は、図 4 ~ 6 B の断面に対して直交方向に示されており、そしてこの図で見て 1 つの方向のガス流を示している。各出力チャネル 1 2 内部では、相応のガス材料が、図 8 A 及び 8 B で仮想線で示されたガス出力ポート 2 4 から流れる。図 8 A の態様の場合、ガス流 F 1 は、図 7 を参照して説明したように、出力チャネル 1 2 の長さに沿って、そして基板 2 0 を横切るように、ガス材料を導く。流れ F 1 はこの配列の供給ヘッド 1 0 のエッジを超えて持続し、周囲環境内に流出するか、又は所望の場合にはガス捕集マニホールド（図示せず）に流れる。図 8 B は、出力チャネル 1 2 がガス流の再指向又は引き抜きのための排気ポート 2 6 をも提供する、ガス流 F 2 のための別の態様を示している。一方向流が好ましいが、或る程度の混合が発生することが可能であり、このような混合は、特定の用途に關与する流量及びその他の環境に応じて、或る程度有益なことさえある。

10

【 0 0 8 2 】

特定の供給ヘッド 1 0 は、ガス流形態又はこれらの組み合わせ、図 8 A の F 1 流、図 8 B の F 2 流、又は、好ましくは制御された混合とともに層状又は平滑に、出力チャネル 1 2 に沿って基板 2 0 を横切って流れるようにガス材料が導かれる何らかの他の変更形のうちのいずれか 1 つを使用して構成された出力チャネル 1 2 を使用してよい。1 つの態様の場合、反応ガス材料を供給する各出力チャネル 1 2 毎に 1 つ又は 2 つ以上の排気ポート 2 6 が設けられている。例えば、図 7 を参照すると、符号 O 及び M で示された第 1 及び第 2 反応ガス材料のための出力チャネル 1 2 が、流れ F 2（図 8 B）のパターンに従って、反応物質を通気するか又は引き抜くために排気ポート 2 6 を有するように構成されている。このことは、何らかの材料再循環を許し、またマニホールドの端部の近くの不所望の混合及び反応を防止する。符号 I で示された不活性ガス材料のための出力チャネル 1 2 は、排気ポート 2 6 を使用せず、ひいては流れ F 1（図 8 A）のパターンに従う。層流がいくつかの態様において好ましいが、或る程度の混合が発生することがあり、このような混合は、また特定の用途に關与する流量及びその他の環境に応じて、或る程度有益なことさえある。

20

【 0 0 8 3 】

排気ポート 2 6 は従来の意味で真空ポートである必要はなく、単に、その対応出力チャネル 1 2 内のガス流を引き抜き、ひいてはチャネル内部の均一なガス流パターンを促進するために設けられているに過ぎない。ガス出力ポート 2 4 におけるガス圧力の対向圧力よりもわずかに低い負の吸引力が、秩序正しい流れを促進するのを助けることができる。負の吸引は、例えば 0 . 9 ~ 1 . 0 気圧の圧力で動作することができるのに対して、典型的な真空は例えば 0 . 1 気圧未満である。流れパターンを排気ポート 2 6 内に再指向するために、図 8 B に点線で輪郭を示した任意選択のパッフル 5 8 が設けられていてもよい。

30

【 0 0 8 4 】

仕切り 1 3 の周りのガス流を真空排気する必要がないので、出力面 3 6 は、基板表面から 1 ミル（ほぼ 0 . 0 2 5 mm）以内に、極めて近接して配置することができる。比較によると、前に引用した米国特許第 6 , 8 2 1 , 5 6 3 号明細書（Yudovsky）に記載されているような以前のアプローチは、チャネル側壁のエッジの周りのガス流を必要とし、ひいては基板表面に対して 0 . 5 mm 以上の距離に限定された。基板表面に供給ヘッド 1 0 がより近接して配置されることが好ましい。好ましい態様の場合、基板表面からの距離 D は、堆積装置の出力面、又は流れチャネルを形成するガイド壁の底部から 0 . 4 mm 以下、好ましくは 0 . 3 mm 以内、より好ましくは 0 . 2 5 mm 以内であってよい。

40

【 0 0 8 5 】

出力チャネル 1 2 の長さに沿って平滑な流れを提供するために、ガス出力ポート 2 4 は、図 8 A 及び 8 B に示したように、法線から離れる所定の角度を成して傾斜していてもよい。任意選択的に、ガス出力ポート 2 4 からの下向きの流れを、これが出力面 3 6 に対して実質的に平行に流れるガス流を形成するように再指向するために、何らかのタイプのガス流再指向構造が採用されてもよい。

50

【 0 0 8 6 】

図 6 A 及び 6 B に関して具体的に記載したように、供給ヘッド 1 0 は、その堆積機能を発揮するために、基板 2 0 の表面に対する相対運動を必要とする。供給ヘッド 1 0 及び基板 2 0 のいずれか又は両方の運動を含むこの相対運動は、数多くの方法で、例えば基板支持体を提供する装置を動かすことにより、得ることができる。運動は振動又は往復運動であってよく、或いは、いかに多くの堆積サイクルが必要とされるかに応じて、連続運動であってよい。特にバッチ法において基板の回転を利用することもできるが、連続法が好ましい。

【 0 0 8 7 】

典型的には、A L D は、制御された膜深さを各サイクル毎に形成する複数の堆積サイクルを必要とする。上記のガス材料タイプに対する用語を使用すると、単一のサイクルは、例えば単純な構成において、第 1 反応ガス材料 O を 1 回適用し、そして第 2 反応ガス材料 M を 1 回適用することを可能にする。

【 0 0 8 8 】

O 及び M 反応ガス材料のための出力チャンネル間の距離は、各サイクルを完成するのに必要な往復運動距離を決定する。各出力チャンネル 1 2 毎に公称チャンネル幅 W 0 . 0 3 4 インチを有する供給ヘッド 1 0 の場合、少なくとも 0 . 2 0 インチの（ここで使用される y 軸に沿った）往復運動が必要とされることになる。この例の場合、基板 2 0 の所定の領域を、第 1 反応ガス材料 O 及び第 2 反応ガス材料 M の両方に、この距離全体にわたって動かしながら曝露する。いくつかの事例において、均一性を考慮して、例えば往復移動の端点に沿ったエッジ作用又はエッジ形成を低減するために、各サイクルにおける往復運動量に対するランダム性の尺度を必要とすることがある。

【 0 0 8 9 】

供給ヘッド 1 0 は、単一のサイクルを提供するのに十分な出力チャンネル 1 2 だけを有していてもよい。或いは、供給ヘッド 1 0 は、複数サイクルの配列を有してもよく、より広い堆積面積に範囲が及ぶことを可能にするか、又は往復運動距離の 1 トラバースにおいて 2 つ又は 3 つ以上の堆積サイクルを許す距離全体にわたるその往復運動を可能にする。

【 0 0 9 0 】

1 つの態様の場合、基板の所与の領域を、5 0 0 ミリ秒未満にわたって、好ましくは 1 0 0 ミリ秒未満にわたってチャンネル内のガス流に当てる。振動中の基板とチャンネルとの相対運動は、少なくとも 0 . 1 c m / 秒の速度で行われ、そしてチャンネル内のガス流は、少なくとも 1 c m / 秒の速度で行われる。好ましくは、堆積中の基板の温度は 3 0 0 未満、より好ましくは 2 5 0 未満である。

【 0 0 9 1 】

例えば、1 つの特定の用途において、各 O - M サイクルが、処理された表面の 1 / 4 にわたって 1 原子直径の層を形成することが判った。従って、処理された表面の均一な 1 原子直径層を形成するためには、4 サイクルがこの場合必要となる。同様に、この事例において均一な 1 0 原子直径層を形成するためには、4 0 サイクルが必要となる。

【 0 0 9 2 】

本発明の 1 つの態様において使用される供給ヘッド 1 0 のために用いられる往復運動の利点は、これが出力面 3 6 の面積を上回る面積を有する基板 2 0 上への堆積を可能にすることである。図 9 は、矢印 R によって示された y 軸に沿った往復運動、及びこの往復運動に対して直交方向又は横方向の、x 軸方向に沿った運動を用いて、どのようにこの広い面積を被覆することができるかを概略的に示している。ここでも、強調すべき点は、図 9 に示されたような x 又は y 方向における運動は、供給ヘッド 1 0 の動作によって、又、動作をもたらす基板支持体 7 4 によって提供される基板 2 0 の動作によって、又は供給ヘッド 1 0 及び基板 2 0 双方の動作によって生じさせ得ることである。

【 0 0 9 3 】

図 9 において、堆積装置 1 0 と基板 2 0 との相対運動方向は互いに垂直である。この相対運動を平行に有することも可能である。この場合、相対運動は、振動を表す非ゼロ周波

10

20

30

40

50

数成分と、基板 20 の変位を表すゼロ周波数成分とを有することが必要である。この組み合わせは、固定基板 20 上の供給ヘッド 10 の変位と組み合わせられた振動；固定供給ヘッド 10 に対する基板の変位 20 と組み合わせられた振動；又は振動と固定運動とが基板 20 及び供給ヘッド 10 の両方の動作によって提供される任意の組み合わせによって達成することができる。

【0094】

好ましい態様の場合、ALD は、大気圧又は近大気圧で、また周囲及び基板の広範囲の温度、好ましくは 300 未満の温度で実施することができる。好ましくは、汚染の可能性を最小限にするために、比較的清浄な環境が必要となるが、しかし、本発明の装置の好ましい態様を使用すると、良好な性能を得るために、完全な「クリーンルーム」条件又は不活性ガス充填閉鎖容器が必要とされることはない。

10

【0095】

図 10 は、比較的良好に制御された、汚染なしの環境を提供するためのチャンバ 50 を有する、金属薄膜又は金属酸化物薄膜を製造する原子層堆積 (ALD) 法 60 を示す。ガス供給部 28a, 28b 及び 28c は、供給ライン 32 を通して供給ヘッド 10 に、第 1、第 2、及び第 3 ガス材料を提供する。可撓性供給ライン 32 を任意選択的に使用すると、供給ヘッド 10 を運動させやすくなる。便宜上、任意選択の真空蒸気回収装置及びその他の支持構成部分は図 10 には示されていないが、しかしこれらを使用することもない。移動サブシステム 54 は、供給ヘッド 10 の出力面 36 に沿って基板 20 を移動する基板支持体を提供し、本発明の開示に採用された座標軸システムを使用して、x 方向における運動を可能にする。運動制御、並びに弁及びその他の支持構成部分の全体的な制御を、制御論理プロセッサ 56、例えばコンピュータ又は専用マイクロプロセッサ集成体によって提供することができる。図 10 の配列において、制御論理プロセッサ 56 は、供給ヘッド 10 に往復運動を提供するためのアクチュエータ 30 を制御し、そしてまた移動サブシステム 54 の移動モータ 52 を制御する。

20

【0096】

図 11 は、流れパターンが図 10 の構造に対して直交方向に配向されている定置の供給ヘッド 10 を使用して、ウェブ装置内で薄膜を堆積するための原子層堆積 (ALD) システム 70 を示している。この装置では、ウェブ・コンベヤ 62 自体の運動が、ALD 堆積に必要な動作を提供する。この環境において、例えば供給ヘッド 10 に対して前方及び後方に基板 66 を動かすためにウェブ・ローラの回転方向を繰り返し逆転させることによる往復運動を用いることもできる。往復運動は、ウェブ基板 66 をコンスタントな運動で動かしながら、ローラ軸と一致する軸を有する円弧を横切る供給ヘッド 10 の往復運動を可能にすることにより、得ることもできる。別の態様の場合、供給ヘッド 10 の少なくとも一部が、所定量の湾曲 (図示せず) を有する出力面 36 を備えており、このことは、いくつかのウェブ被覆用途にとって有利な場合がある。凸面状又は凹面状の湾曲を設けることができる。

30

【0097】

任意選択的に、本発明の方法は、同一譲受人による米国特許出願第 11/392,007 号明細書；米国特許出願第 11/392,006 号明細書；米国特許出願第 11/620,740 号明細書；及び 2007 年 1 月 08 日付けで出願された “DEPOSITION SYSTEM AND METHOD USING A DELIVERY HEAD SEPARATED FROM A SUBSTRATE BY GAS PRESSURE” と題される米国特許出願第 11/620,744 号明細書 (Levy) より詳細に記載された他の装置又はシステムで達成することができる。

40

【0098】

後者の 3 つの出願における態様において、基板上へ薄膜材料堆積するためのガス材料を提供する出力面を有する供給装置が、供給装置の出力面に対して実質的に直交方向にそれぞれ第 1 ガス材料、第 2 ガス材料、及び第 3 ガス材料のうちの少なくとも 1 つの材料から成る流れを導くことができる 3 つの細長放出チャネル群のうちの少なくとも 1 つの細長放出チャネル群 (つまり、(i) 1 つ又は 2 つ以上の第 1 細長放出チャネル、(ii) 1 つ又は 2

50

つ以上の第2細長放出チャネル、及び(iii)複数の第3細長放出チャネル、から成る少なくとも1つの群)内の細長放出チャネルを含み、このガス材料流は、基板表面に対して実質的に直交方向に少なくとも1つの群における細長放出チャネルのそれぞれから直接的又は間接的に提供することができる。

【0099】

1つの態様の場合、出力面に対して実質的に平行に、アパーチャ付きプレートが配置されており、アパーチャ付きプレートのうちの少なくとも1つのプレート上のアパーチャが、第1、第2、及び第3の細長放出チャネルを形成する。別の態様の場合、アパーチャ付きプレートは、出力面に対して実質的に垂直方向に配置されている。

【0100】

1つのこのような態様の場合、堆積装置は排気チャネル、例えば、基板上に薄膜材料堆積するための供給装置を含み、供給装置は：(a)第1反応ガス材料、第2反応ガス材料、及び第3(不活性パージ)ガス材料のための共通の供給部をそれぞれ受容することができる、少なくとも第1流入ポート、第2流入ポート、及び第3流入ポートを含む複数の流入ポート；及び(b)薄膜材料堆積からの排ガスを受容することができる少なくとも1つの排気ポートと、それぞれが少なくとも1つの排気ポートとガス流体連通可能である少なくとも2つの細長排気チャネルとを含み；さらに供給装置は、(c)(i)複数の第1細長出力チャネルを含む第1群、(ii)複数の第2細長出力チャネルを含む第2群、及び(iii)複数の第3細長出力チャネルを含む第3群、から成る少なくとも3つの細長放出チャネル群を含み、そして第1、第2、及び第3細長出力チャネルのそれぞれが、対応する第1流入ポート、第2流入ポート、及び第3流入ポートのうちの1つとそれぞれガス流体連通可能であり；第1、第2、及び第3細長出力チャネルのそれぞれ、及び細長排気チャネルのそれぞれは、長さ方向で実質的に平行に延びており；各第1細長出力チャネルがその少なくとも1つの細長い側で、相対的に近い細長排気チャネルと相対的に遠くない第3細長放出チャネルとによって、最も近い第2細長出力チャネルから分離されており；そして各第1細長放出チャネルと各第2細長放出チャネルとが、相対的に近い細長排気チャネルの間、及び相対的に遠くない細長放出チャネルの間に位置している。

【0101】

さらなる態様は、3つの細長放出チャネル群のうちの少なくとも1つの群と連携するガス・ディフューザを含み、これにより第1ガス材料、第2ガス材料、及び第3ガス材料のうちの少なくとも1つがそれぞれ、基板上への薄膜材料堆積中に供給装置から基板への供給前にガス・ディフューザを通過できるようになっており、そしてガス・ディフューザは、少なくとも1つの細長放出チャネル群内の細長放出チャネルのそれぞれから下流側の、第1、第2、及び第3ガス材料のうちの少なくとも1つの材料の流れ隔離を維持する。

【0102】

1つの態様の場合、このようなガス・ディフューザは、ガス・ディフューザを通過するガス材料に対して、 1×10^2 を上回る摩擦係数を提供し、これにより、少なくとも1つの第1ガス材料、第2ガス材料、及び第3ガス材料の流れが供給装置を出る場所で背圧を提供し、圧力の均等化を促進する。本発明の1つの態様の場合、ガス・ディフューザは、第1、第2、及び第3ガス材料のうちの少なくとも1つが通過する多孔質材料を含む。本発明の第2態様の場合、ガス・ディフューザは、相互接続通路を含む少なくとも2つの要素を含む機械的に形成された集成体を含み、例えばこの場合、ノズルが、2つの要素内の平行な表面領域の間の薄いスペースによって提供された流路に接続されている。

【0103】

1つの態様の場合、堆積装置からのガス流のうちの1つ又は2つ以上は、供給ヘッドの面から基板表面を分離するのに少なくとも貢献する圧力を提供し、これにより、ガス流を安定化しガス流混和を制限するのを助けることができる「浮動ヘッド」又は「空気軸受け」タイプの堆積ヘッドを提供する。

【0104】

本発明の方法は、いくつかの態様における室温又は近室温を含む、広範囲の温度にわた

10

20

30

40

50

って基板上への堆積を実施できる点で有利である。本発明の方法は真空環境において動作することができるが、しかし、大気圧又は近大気圧での動作に特によく適している。

【0105】

上記種々の被覆装置は、本発明の好ましい態様である。いかなるALD設備もオルガノシロキサン堆積阻害材料と一緒に使用できることは言うまでもない。他の空間的ALD法、例えば前に参照したYudovsky及びSuntola他によって記載されている方法も、本発明とともに有用であり、そしてこのようなものとして本明細書における別の態様となる。本発明のオルガノシロキサン堆積阻害材料と一緒に、伝統的なチャンバに基づく、又は時間的なALD法が採用されてもよい。

【0106】

本発明の目的は、ALD法を介して堆積されるだけでなく、同時に選択領域堆積(SAD)の材料及び方法を用いてパターン化される、パターン化薄膜を提供することである。上記のように、SAD法は、非選択領域内の薄膜のALD成長を阻害するために、堆積阻害化合物を使用する。この方法は、図12A~12Eを参照すればより良く理解することができる。図12Aは、堆積阻害材料210の適用前の基板200を示す。基板200は裸の基板として示されているが、当業者には明らかなように、所望の通り、電気的、光学的、又は機械的ないかなる目的にも役立つように、基板200は、パターン化された又はパターン化されていない材料層を含有していてもよい。図12Bは、堆積阻害材料210の均一な堆積後の基板200を示している。図12Cは、堆積阻害材料210をパターン化することにより堆積マスク225を形成する工程後の基板200を示す。パターン化は、ポジティブ作用性又はネガティブ作用性フォトレジスト、レーザーアブレーション、又は他のサブトラクティブ法を用いたフォトリソグラフィを含む、当業者に知られた任意の方法によって行うことができる。図示のように、堆積マスク225は、堆積阻害材料領域210と、堆積用基板領域215とを含有する。図12Dは、所望の薄膜材料の原子層堆積工程後の基板200を示している。図示のように、基板200上の、堆積阻害材料210がない場所だけに、薄膜材料220が堆積されている。薄膜材料220は、堆積阻害材料210上に、感知し得るほどの薄膜を形成することはない。図12Eは、堆積阻害材料210除去後の、パターン化薄膜材料200を示している。なお当業者には明らかなように、いくつかの事例では、堆積阻害材料210を除去することは必要でない。

【0107】

図13A、13C及び13Dは、それぞれの図12A、12D及び12Eの説明との関連において理解することができる。図13Bは、堆積阻害材料210のパターン化堆積によって形成された堆積マスク225を示している。パターン化堆積は、例えばインクジェット、グラビア、フレキシグラフィ、パッチ被覆、スクリーン印刷、供与体転写、マイクロコンタクト印刷、又はオフセット・リソグラフィを含む任意の追加の印刷法を用いて行うことができる。

【実施例】

【0108】

被覆装置の説明

下記薄膜例の全ては、図14に示されている流れ機構を採用する。この流れ機構には、酸素及び水汚染物を1ppm未満まで除去するために精製された窒素ガス流81を供給する。ガスをマニホールドによっていくつかの流量計に迂回させる。これらの流量計は、パージガス、及び反応性前駆体を選択するためにバブラーを通して迂回されるガスの流量を制御する。窒素の供給に加えて、空気流90も装置に供給する。空気は湿分を除去するように前処理する。

【0109】

下記流れをALD被覆装置に供給する：窒素ガス中に希釈された金属前駆体を含有する金属(亜鉛)前駆体流92；窒素ガス中に希釈された非金属前駆体又は酸化剤を含有する酸化剤含有流93；不活性ガスだけから成る窒素パージ流95。これらの流動体の組成及び流量を下記のように制御する。

【 0 1 1 0 】

ガス・バブラー 8 3 は液体ジメチルアルミニウムイソプロポキシド (DMAI) を含有する。ガス・バブラー 8 6 は、ジメチルアルミニウムイソプロポキシド・バブラー 8 3 へ純窒素流を供給する。バブラー 8 3 の出力は、今やそれぞれの前駆体溶液で飽和された窒素ガスを含有する。出力流を、流量計 8 7 から供給された窒素ガス希釈流と混合することにより、金属前駆体流 9 2 の流れ全体をもたらす。下記例において、誘電材料の流れは次の通りになる：

流量計 8 6 : ジメチルアルミニウムイソプロポキシド・バブラー 流へ

流量計 8 7 : 金属前駆体希釈流へ

【 0 1 1 1 】

ガス・バブラー 8 4 は、純水を室温で含有する。流量計 8 8 は、純窒素流をガス・バブラー 8 4 に供給し、その出力は飽和水蒸気流である。空気流が流量計 9 1 によって制御される。水バブラー出力及び空気流を、流量計 8 9 からの希釈流と混合させることにより、可変の水蒸気組成、窒素組成、及び総合的な流れを有する酸化剤含有流 9 3 の流れ全体を生成する。下記例において流れは次の通りになる：

流量計 8 8 : 水バブラー へ

流量計 8 9 : 酸化剤希釈流 へ

流量計 9 1 : 空気流 へ

【 0 1 1 2 】

流量計 9 4 は、被覆装置に供給されることになっている純窒素流を制御する。

【 0 1 1 3 】

流動体又は流れ 9 2 , 9 3 及び 9 5 を次いで大気圧被覆用ヘッドに供給し、このヘッドにおいてこれらの流れは、図 1 5 に示されたチャネル又はマイクロチャンバ・スロットから導出される。細長いチャネルと基板 9 7 との間には、ほぼ 0 . 1 5 mm 3 0 ミクロンのギャップ 9 9 が存在する。マイクロチャンバはほぼ 2 . 5 mm 高さ、0 . 8 6 mm 幅であり、また 7 6 mm の被覆用ヘッドの長さにならって延びている。このような形態の反応性材料は、スロットの中央に供給され、そして前後から流出する。

【 0 1 1 4 】

堆積を行うために、供給ヘッドを基板 9 7 の一部上に配置し、次いで矢印 9 8 によって示すように、基板 9 7 上を往復運動させる。往復サイクル長は 3 2 mm であった。往復サイクルの運動速度は 3 0 mm / 秒である。

【 0 1 1 5 】

使用する材料

(1) 2 . 5 × 2 . 5 平方インチにカットし、予めピラニア溶液中でクリーニングし、蒸留水、試薬エタノールで洗浄し、そして乾燥させた Si ウエハー基板

(2) ジメチルアルミニウムイソプロポキシド (Strem Chemical Co. から商業的に入手可能)

(3) 種々の SAD ポリマー

【 0 1 1 6 】

DEHESIVE 944 は、Wacker Chemie AG によって供給されるビニル末端ジメチルシロキサンポリマーである。架橋剤 V 2 4 は、Wacker によって供給されるメチル水素ポリシロキサンである。触媒 OL は、やはり Wacker によって供給されるポリジメチルシロキサン中の有機白金錯体である。架橋剤 V 2 4 及び触媒 OL は、ビニル末端シロキサンポリマー、例えば DEHESIVE 944 の追加の硬化のために使用される。

【 0 1 1 7 】

FMV-4031 及び PDV-1625 はそれぞれ、部分フッ素化及び部分フェニル化されたビニル末端ジメチルシロキサンポリマーである。有機白金錯体のポリジメチルシロキサン溶液 SIP683 0.3、及びメチルヒドロシロキサン - ジメチルシロキサンコポリマー HMS-301 は、それぞれ、FMV-4031 及び PDV-1625 のようなビニル末端シロキサンポリマーを追加の硬化するための触媒及び架橋剤である。FMV-4031、PDV-1625、HMS-301、及び SIP683 0.3 は、Gelest Inc.

10

20

30

40

50

によって供給される。

【0118】

ヘプタデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロデシルトリクロロシランはGelest Incから購入した。

【0119】

950 PMMAは、MicroChemによって供給されたポリ(メチルメタクリレート)を基剤とするポジティブ作用性フォトレジストである。

【0120】

CT2000Lは、Fujii Photochemicalsによって供給されたフォトレジストである。

【0121】

比較例 1

大気圧ALD法を用いた Al_2O_3 誘電体層の調製

この例では、Siウエハー基板上的 Al_2O_3 層の薄膜被覆体の調製について記述する。 Al_2O_3 層及びZnO層を調製するために使用する装置は、米国特許出願第11/627,525号明細書中に詳細に説明されている。2.5×2.5平方インチ(62.5平方mm)のSiウエハーを、この装置のプラテン上に配置し、真空支援装置によって所定の場所に保持し、そして200℃まで加熱した。Si基板を有するプラテンを、活性前駆体ガス流を導く被覆用ヘッドの下に配置した。Siウエハー基板と被覆用ヘッドとの間の間隔を、マイクロメータを使用して30ミクロンに調節した。

【0122】

被覆用ヘッドは、隔離されたチャンネルを有し、これらのチャンネルを通して、(1)不活性窒素ガス；(2)窒素と空気と水蒸気との混合物；及び(3)窒素中の活性アルキル金属蒸気(DMAI)の混合物が流れた。個々の質量流制御メータによって気密バブラー内に含有された純粋液体DMAIを通して窒素をバブリングすることにより、活性アルキル金属蒸気の流量を制御した。室温のDMAIの蒸気圧が比較的低いことにより、DMAIバブラー及び被覆用ヘッドへの供給ラインを60℃に加熱した。被覆用ヘッドの温度も60℃に維持した。バブラー内の純水を通る窒素のバブリング速度を調節することにより、水蒸気の流量を制御した。下記例1の表1に示された設定に個々のガスの流量を調節したら、指定されたサイクル数にわたって基板を横切るように被覆用ヘッドを振動させることにより、被覆過程を開始した。完成した被膜は、平均厚1125Åの完全に均一な Al_2O_3 堆積物であった。

【0123】

【表1】

表1

試料	層	$Me_2Al-iOPr^t$	Et_2Zn	水	アルキル金属を含む N_2 キャリア	水のための N_2 キャリア	N_2 不活性 パーセント	サイクル	基板温度 ℃
1	Al_2O_3	100	0	15	45	90	644	400	200
2	ZnO	0	13	15	45	90	644	300	200

*流動値はsccm(標準立方センチメートル/分)

【0124】

比較例 2

大気圧ALD法を用いたZnO半導体層の調製

この例では、Siウエハー基板上的ZnO層の薄膜被覆体の調製について記述する。2.5×2.5平方インチ(62.5平方mm)のSiウエハーを、ALD装置のプラテン上に配置し、真空支援装置によって所定の場所に保持し、そして200℃まで加熱した。

S i 基板を有するプラテンを、活性前駆体ガス流を導く被覆用ヘッドの下に配置した。S i ウエハー基板と被覆用ヘッドとの間の間隔を、マイクロメータを使用して30ミクロンまで調節した。

【0125】

被覆用ヘッドは、隔離されたチャンネルを有し、これらのチャンネルを通して、(1)不活性窒素ガス；(2)窒素と空気と水蒸気との混合物；及び(3)窒素中の活性アルキル金属蒸気（ジエチル亜鉛、DEZ）の混合物が流れた。個々の質量流制御メータによって気密パプラー内に含有された純粋液体DEZを通して窒素をバブリングすることにより、活性アルキル金属蒸気の流量を制御した。パプラー内の純水を通る窒素のバブリング速度を調節することにより、水蒸気の流量を制御した。下記例1の表2に示された設定に個々のガスの流量を調節したら、指定されたサイクル数にわたって基板を横切るように被覆用ヘッドを振動させることにより、被覆過程を開始した。完成した被膜は、平均厚565の完全に均一なZnO堆積物であった。

10

【0126】

例1

シロキサンポリマーによる Al_2O_3 誘電体層の選択領域堆積(SAD)

ビニル末端ジメチルシロキサンポリマー（「シロキサンポリマー」）DEHESIVE 944の部分A及び部分Bの溶液を、表2に指定した処方に従って、トルエンとヘプタンとの混合物中に成分を溶解することにより調製した。次いで、等しい量の部分Aと部分Bとを混合し、トルエンとヘプタンとの混合物（33/48比）を使用して10倍だけ希釈することにより、シロキサンポリマーの原液を形成した。

20

【0127】

【表2】

表2

成分	部分A	部分B
シロキサンポリマー（30%固形分）	90.0	90.0
架橋剤V24	0.1	0.0
触媒OL	0.0	3.0
トルエン	2000.0	2000.0
ヘプタン	2910.0	2910.0

30

【0128】

次いで、S i ウエハーの半分をシロキサンポリマー原液で塗布することにより、シロキサンポリマーによる Al_2O_3 のSAD能力を試験した。S i ウエハーの半分にスコッチテープによってカプトン・シートを貼り、そしてシロキサンポリマー原液を、テープを貼っていない半分にスピン塗布した（1分間にわたって3k R P M）。テープ及びKAPTONポリマーシート及びテープを除去し、そしてウエハーをメタノールで拭うことにより、テープ残留物（シロキサンポリマー塗布側は拭わなかった）を除去した。次いで、比較例1によって説明したのと同じ手順に従って、DMAI前駆体を使用して Al_2O_3 堆積を施す前に、ウエハーを2分間にわたって120で加熱した。300回の堆積サイクル後、平均厚960の均一な Al_2O_3 膜が、ウエハーの保護されていない側に形成されたが、しかしシロキサンポリマー被覆側には、検出し得る堆積は見いだされなかった。

40

【0129】

例2

シロキサンポリマーによるZnO半導体層の選択領域堆積(SAD)

例1において記載したようにDEHESIVE 944シロキサンポリマー薄層が半分の側に塗布さ

50

れたS i ウエハーに、比較例2において説明したのと同じ手順に従ってZ n O堆積を施した。300回の堆積サイクル後、平均厚565 の均一なZ n O膜が、保護されていない側に形成されたが、しかしシロキサンポリマー保護側には、検出し得るZ n O堆積は見いだされなかった。

【0130】

例3

シロキサンポリマーによるI Z O半導体層の選択領域堆積(S A D)

例1において記載したようにDEHESIVE 944シロキサンポリマー薄層が半分の側に塗布されたS i ウエハーに、トリメチルインジウム蒸気流をジエチル亜鉛流と合体させることを除けば比較例2において説明したのと同じ手順に従って、I n Z n O (I Z O) 堆積を施した。固体トリメチルインジウム(T M I) 前駆体は、ガラス・バブラー内に含まれ、そしてその蒸気は窒素流中に同伴された。D E Z バブラー及びT M I バブラー内への窒素流の相対比は、それぞれ13及び80 s c c mであった。S i ウエハーを240 の温度で維持した。300回の堆積サイクル後、平均厚565 の均一なZ n O膜が、保護されていない側に堆積されたが、しかしシロキサンポリマー保護側には、検出し得るI Z O堆積は見いだされなかった。

10

【0131】

例4

フッ素化シロキサンポリマーによるZ n O半導体層の選択領域堆積(S A D)

部分フッ素化ビニル末端ジメチルシロキサンポリマーFMV-4031の部分A及び部分Bの溶液を、表3に指定した処方に従って、トルエンとヘプタンとの混合物中に成分を溶解することにより調製した。次いで、等しい量の部分Aと部分Bとを混合し、トルエンとヘプタンとの混合物(33/48比)を使用して10倍だけ希釈することにより、フッ素化シロキサンポリマーの原液を形成した。

20

【0132】

【表3】

表3

成分	部分A	部分B
フッ素化シロキサンFMV-4031	49.0	45.0
SIP6830.3	0.1	0.0
HMS301	0.0	5.0
トルエン	2017.0	1996.0
ヘプタン	2934.0	2904.0

30

【0133】

次いで、比較例2において記載したのと同じ手順によって、フッ素化シロキサンポリマーFMV-4031によるZ n OのS A D能力を試験した。300回の堆積サイクル後、平均厚415 の均一なZ n O膜が、ウエハーの保護されていない側に形成されたが、しかし部分フッ素化シロキサンポリマーによって被覆された側には、検出し得る堆積は見いだされなかった。

40

【0134】

例5

フェニル化シロキサンポリマーによるZ n O半導体層の選択領域堆積(S A D)

部分フェニル化ビニル末端ジメチルシロキサンポリマーPDV-1625の部分A及び部分Bの溶液を、表4に指定した処方に従って、トルエンとヘプタンとの混合物中に成分を溶解することにより調製した。次いで、等しい量の部分Aと部分Bとを混合し、トルエンとヘプ

50

タンとの混合物（３３／４８比）を使用して１０倍だけ希釈することにより、部分フェニル化ビニル末端ジメチルシロキサンポリマーの原液を形成した。

【０１３５】

【表４】

表４

成分	部分 A	部分 B
フェニル化シロキサンポリマーPDV-1625	49.0	45.0
SIP6830.3	0.1	0.0
HMS301	0.0	5.0
トルエン	2017.0	1996.0
ヘプタン	2934.0	2904.0

10

【０１３６】

次いで、比較例２において記載したのと同じ手順によって、フェニル化シロキサンポリマーによるＺｎＯのＳＡＤ能力を試験した。３００回の堆積サイクル後、平均厚４２５の均一なＺｎＯ膜が、ウエハーの保護されていない側に形成されたが、しかしPDV-1625シロキサンポリマー被覆側には、検出し得る堆積は見いだされなかった。

20

【０１３７】

例 6

大気圧ＡＬＤ法を用いたＳＡＤポリマーによるパターン化Ａｌ₂Ｏ₃誘電層の調製

この例では、Ｓｉウエハー基板と、パターン化ＳＡＤポリマー層と、ＳＡＤポリマーが被覆していない領域内に堆積された１１００ 厚のＡｌ₂Ｏ₃誘電体層とから成るパターン化Ａｌ₂Ｏ₃層（例２）の薄膜被覆体の調製を記述する。

【０１３８】

堆積阻害ポリマーのパターン化層を、下記工程に従って調製した：

（１）９５０ PMMAのアニソール／トルエン ０．４％溶液５部と、DEHESIVE 944ポリシロキサンのトルエン／ヘプタン溶液１部との混合物を３０００ｒｐｍでスピン塗布する。

30

（２）１～２分間にわたって１２０～１８０ で加熱した後、窒素の存在において、格子線状パターンのフォトマスクを通して、被覆された試料を５～１５分間にわたって深ＵＶ下で露光した。

（３）次いで露光された試料を、４５～９０秒間にわたってトルエンによって現像し、続いて３回濯いだ。露光された領域を現像工程中に除去した。

【０１３９】

パターン化堆積阻害ポリマー層を有する基板に、次いでＡｌ₂Ｏ₃堆積を施した。上記比較例１における手順と同様に、パターン化Ａｌ₂Ｏ₃被膜を調製する。完成したパターン化被膜は、Ａｌ₂Ｏ₃ラインのシャープな格子線パターンとして現れた。図１６は、完成された例２１の写真であり、パターン化薄膜２２０はＡｌ₂Ｏ₃であり、そして堆積阻害材料２１０は、開いた空間として見ることができる。

40

【０１４０】

例 7

大気圧ＡＬＤ法を用いた堆積阻害ポリマーによるパターン化ＺｎＯ半導体層の調製

この例では、Ｓｉウエハー基板と、パターン化ＳＡＤポリマー層と、ＳＡＤポリマーが被覆していない領域内に堆積された１０００ 厚のＺｎＯ半導体層とから成るパターン化ＺｎＯ層の薄膜被覆体の調製を記述する。

【０１４１】

パターン化堆積阻害材料層を、例６に記載された手順に従って調製した。

【０１４２】

50

パターン化 S A D ポリマー層を有する基板に、次いで Z n O 堆積を施した。上記比較例 2 における手順と同様に、パターン化 Z n O 被膜を調製する。完成したパターン化被膜は、Z n O ラインのシャープな格子線パターンとして現れた。

【 0 1 4 3 】

例 8

この例は、パターン化酸化亜鉛被膜の形成を示している。堆積阻害材料をシリコン・ウエハー上に印刷する。酸化亜鉛の堆積は、大気圧 A L D 被覆用ヘッドを使用して行い、その結果、堆積阻害材料のない領域内に、酸化亜鉛膜は選択的に成長した。

【 0 1 4 4 】

ほぼ 1 0 0 で維持された 7 0 % 硫酸溶液及び 3 0 % 過酸化水素溶液中で処理することにより、1 0 分間にわたってシリコン・ウエハーを洗浄し、次いで酸素プラズマ中で 3 分間にわたってこれを処理した。5 c c のデカンに、一滴の誘導堆積阻害材料（ヘプタデカフルオロ - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラヒドロデシル）トリクロロシランを、スポッティング毛管を使用して添加した。結果として生じた溶液の薄層を、パターン化レリーフ構造を表面に有するポリ（ジメチルシロキサン）（P D M S）エラストマースタンプに適用した。スタンプを、これが乾燥して見えるまで、流動する窒素下で保持し、次いでスタンプを、クリーニングされたシリコン・ウエハーと接触させ、そして 3 分間にわたって保持した。この手順を用いて、P D M S レリーフ構造の隆起部分を使用することにより、誘導堆積阻害材料の分子を基板表面に転写して、堆積阻害材料パターンを形成した。印刷後、大気圧 A L D 被覆用ヘッドを使用して、基板に酸化亜鉛被膜を適用した。その結果生じた酸化亜鉛膜は、所定のパターンを成して成長し、誘導堆積阻害材料層で処理されない領域上に酸化亜鉛が選択的に堆積された。結果として生じた試料の光学検査が示したところによれば、酸化物膜は、誘導堆積阻害材料で処理されない領域上に優先的に堆積される。パターン化領域の形状測定が示したところによれば、印刷された堆積阻害材料の阻害力は 2 0 0 であった。上で定義したように、阻害力は、堆積阻害材料がそれ以下の厚さである場合に、堆積阻害表面上に形成される薄膜が実質的にないような層の厚さとして定義される。阻害力値は、堆積阻害材料表面上に形成された薄膜と、基板上に形成された膜との差として計算される。

【 0 1 4 5 】

例 9

例 9 及び 1 0 では、堆積阻害材料を堆積するためにダイレクト印刷法を用いて、パターン化された酸化亜鉛被膜及び酸化アルミニウム被膜を形成することを示す。シリコン・ウエハー上に、堆積阻害材料のパターンを印刷した。大気圧 A L D 被覆用ヘッドを使用して、酸化アルミニウムを堆積した。この結果、誘導堆積阻害材料によって被覆されていない領域内で、酸化物膜が選択的に成長した。

【 0 1 4 6 】

ほぼ 1 0 0 で維持された 7 0 % 硫酸溶液及び 3 0 % 過酸化水素溶液中で処理することにより、1 0 分間にわたってシリコン・ウエハーを洗浄し、次いで酸素プラズマ中で 3 分間にわたってこれを処理した。例 1 に記載されているように、誘導堆積阻害材料溶液を調製した。この溶液から成る薄層を、パターン化レリーフ構造を表面に有するポリ（ジメチルシロキサン）（P D M S）エラストマースタンプに適用した。スタンプを 1 分間にわたって、流動する窒素下で保持し、次いでスタンプを、クリーニングされたシリコン・ウエハーと接触させ、そして 3 分間にわたって保持した。スタンプを試料から取り除き、次いで試料を 1 2 0 の熱板上で 2 分間にわたって加熱した。この手順を用いて、P D M S レリーフ構造の隆起部分を使用することにより、誘導堆積阻害材料の分子を基板表面に転写して、誘導堆積阻害材料パターンを形成した。印刷後、比較例 1 に記載したように大気圧 A L D 被覆用ヘッドを使用して、基板に酸化亜鉛被膜を適用した。その結果生じた酸化アルミニウム膜は、所定のパターンを成して成長し、堆積阻害材料層で処理した領域上には、酸化アルミニウム堆積は検出できなかった。

【 0 1 4 7 】

例 1 0

パターン化誘導堆積阻害材料層上に酸化亜鉛を堆積する以外は、例 9 に関して説明したのと同様に試料を調製した。その結果生じた酸化亜鉛膜は、所定のパターンを成して成長し、堆積阻害材料層で処理した領域上には、酸化亜鉛の堆積は検出できなかった。

【符号の説明】

【 0 1 4 8 】

1	システムのためのガス材料の連続供給	
2	基板のチャネル領域上の第 1 分子前駆体の第 1 チャネル流	
3	基板とマルチ・チャネル流との相対運動	
4	チャネル領域上の不活性ガスを含む第 2 チャネル流	10
5	基板とマルチ・チャネル流との相対運動	
6	チャネル領域上の第 2 分子前駆体の第 3 チャネル流	
7	基板とマルチ・チャネル流との相対運動	
8	チャネル領域上の不活性ガスを含む第 4 チャネル流	
9	基板とマルチ・チャネル流との相対運動	
1 0	供給ヘッド	
1 1	並行したマルチ・チャネル流	
1 2	出力チャネル	
1 3	仕切り	
1 4 , 1 6 , 1 8	ガス流入ポート	20
1 5	シーケンス	

【 0 1 4 9 】

2 0	基板	
2 2	排気チャネル	
2 4	ガス出力ポート	
2 6	排気ポート	
2 8 a , 2 8 b , 2 8 c	ガス供給部	
3 0	アクチュエータ	
3 2	供給ライン	
3 6	出力面	30
5 0	チャンバ	
5 2	移動モータ	
5 4	移動サブシステム	
5 6	制御論理プロセッサ	
5 8	バッフル	

【 0 1 5 0 】

6 0	原子層堆積 (A L D) 法	
6 2	ウェブ・コンベヤ	
6 6	ウェブ基板	
7 0	原子層システム	40
7 4	基板支持体	
8 1	窒素ガス流	
8 2 , 8 3 , 8 4	ガス・バブラー	
8 5 , 8 6 , 8 7 , 8 8 , 8 9	流量計	
9 1 , 9 4	流量計	
9 0	空気流	
9 2	金属前駆体流	
9 3	酸化剤含有流	
9 5	窒素パージ流	
9 6	基板支持体	50

- 9 7 基板の例
- 9 8 矢印
- 9 9 ギャップ

【 0 1 5 1 】

- 1 0 0 支持体の用意
- 1 0 5 堆積阻害材料の適用
- 1 1 0 堆積阻害材料のパターン化
- 1 2 0 A L D
- 1 3 0 堆積阻害材料の除去
- 2 0 0 基板
- 2 1 0 堆積阻害材料
- 2 1 5 堆積のための基板部分
- 2 2 0 パターン化薄膜材料
- 2 2 5 堆積マスク

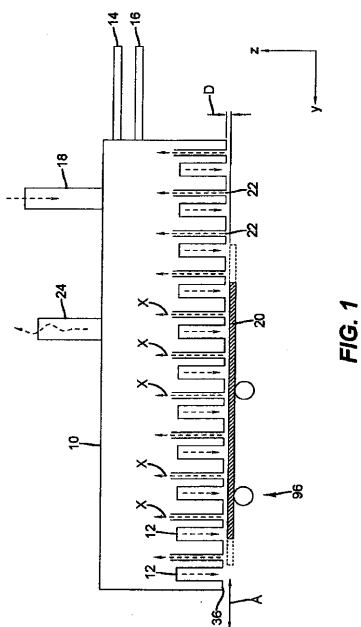
10

【 0 1 5 2 】

- A 矢印
- D 距離
- F 1 , F 2 , F_I , F_O , F_M ガス流
- I 不活性ガス材料
- M 第 2 反応ガス材料
- O 第 1 反応ガス材料
- R 矢印
- X 矢印

20

【 図 1 】



【 図 2 】

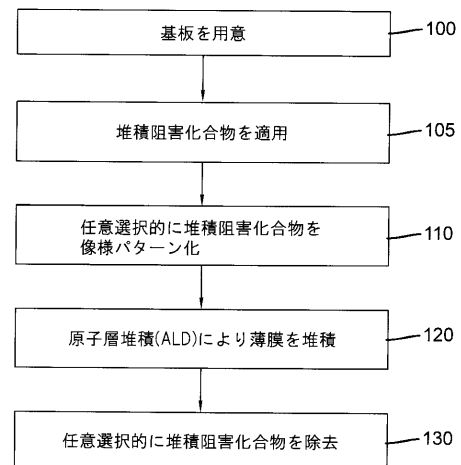


FIG. 2

【圖 4】

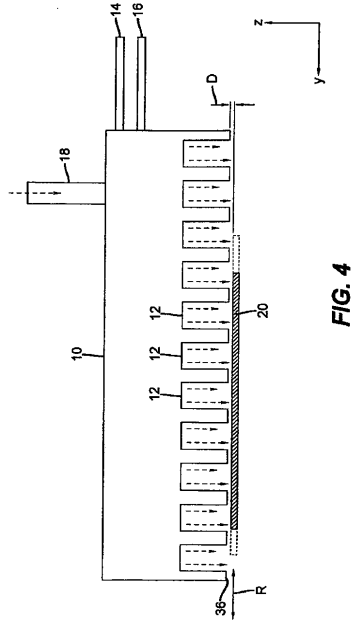


FIG. 4

【 図 6 A 】

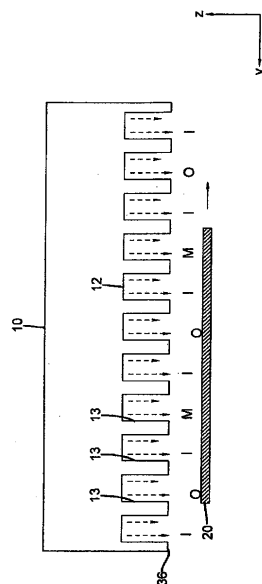


FIG. 6A

【図 6 B】

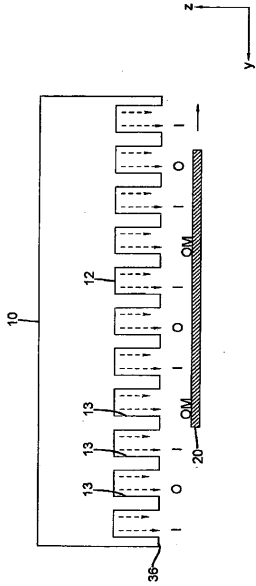


FIG. 6B

【図 7】

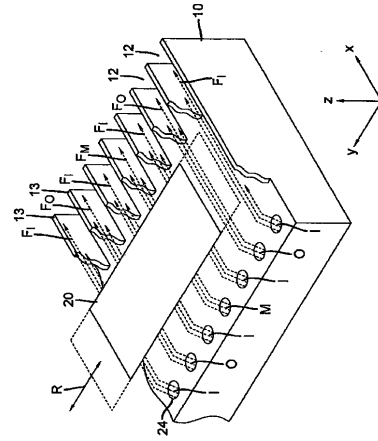


FIG. 7

【図 8 A】

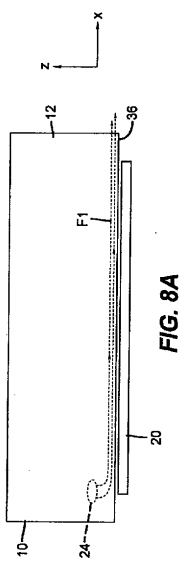


FIG. 8A

【図 8 B】

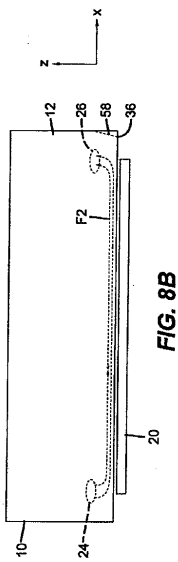


FIG. 8B

【図 9】

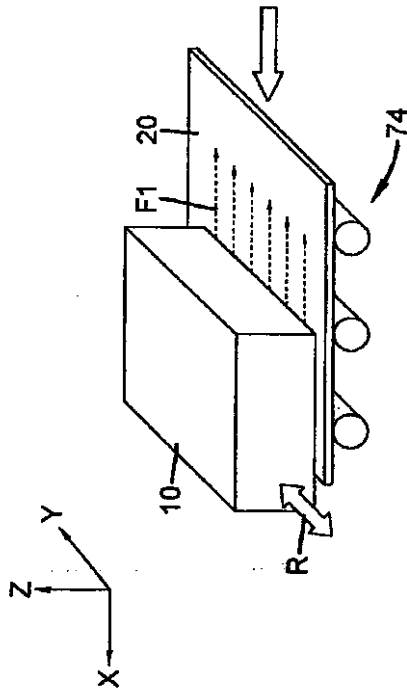


FIG. 9

【図 10】

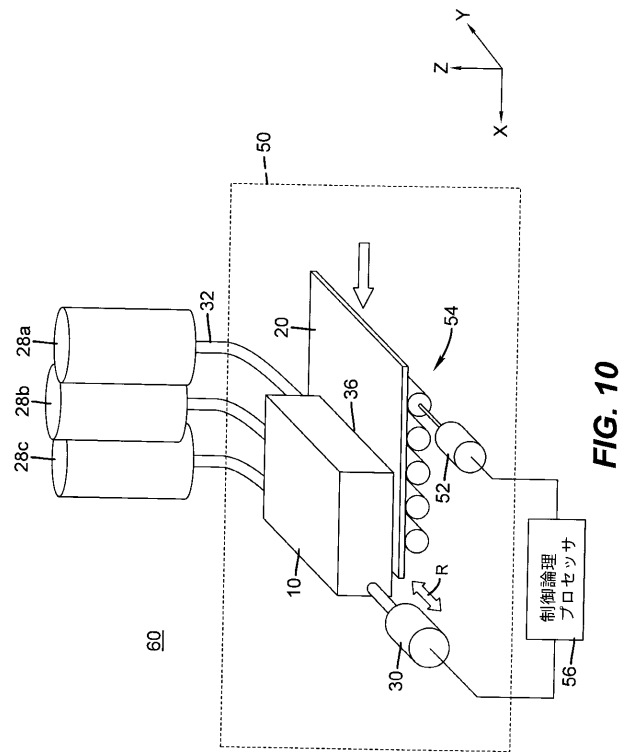


FIG. 10

【図 11】

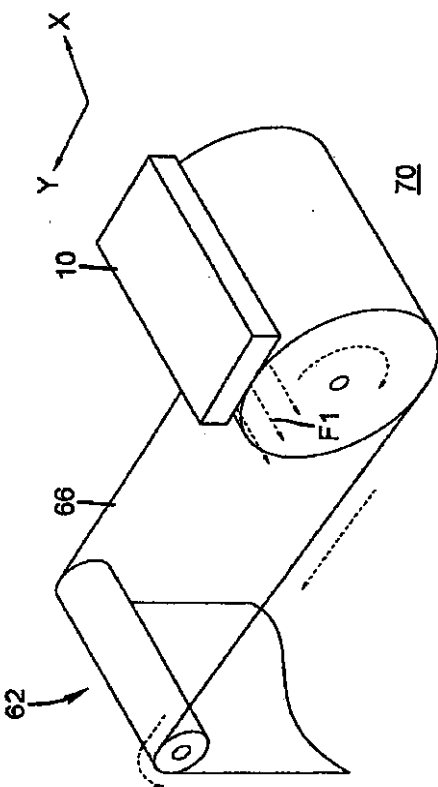


FIG. 11

【図 12 A】

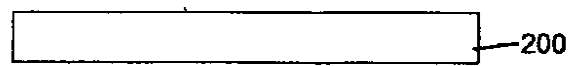


FIG. 12A

【図 12 B】

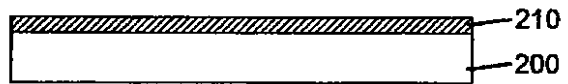


FIG. 12B

【図 12 C】

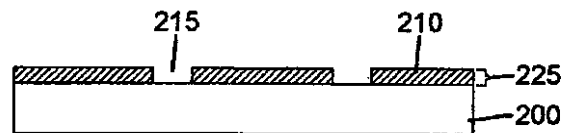


FIG. 12C

【図 12 D】

**FIG. 12D**

【図 13 B】

**FIG. 13B**

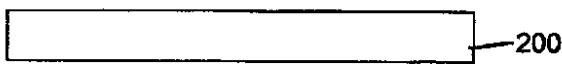
【図 12 E】

**FIG. 12E**

【図 13 C】

**FIG. 13C**

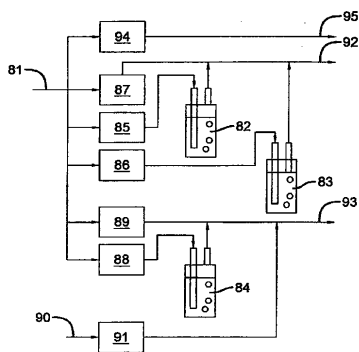
【図 13 A】

**FIG. 13A**

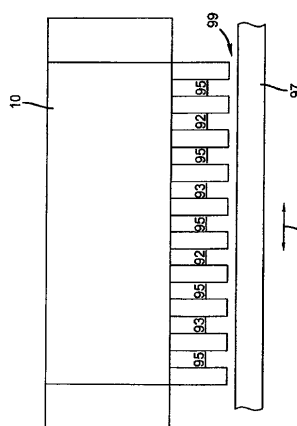
【図 13 D】

**FIG. 13D**

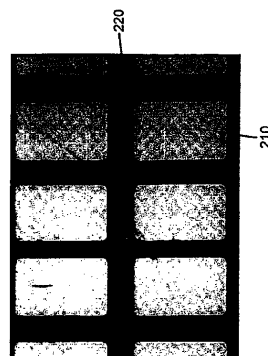
【図 14】

**FIG. 14**

【図 15】

**FIG. 15**

【図 16】

**FIG. 16**

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2008/010824

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C23C16/04 C23C16/455		
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) C23C		
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 practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, INSPEC		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97/07429 A (HARVARD COLLEGE [US]; CLEM PAUL G [US]; JEON NOO LI [US]; MRKSICH MILA) 27 February 1997 (1997-02-27) page 23, line 11 - page 26, line 7	1-25
A	JIANG ET AL: "Spatial control over atomic layer deposition using microcontact-printed resists" SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 201, no. 22-23, 9 August 2007 (2007-08-09), pages 8799-8807, XP022191887 ISSN: 0257-8972 the whole document	1-25
----- -/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 document 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		Date of mailing of the international search report
20 April 2009		28/04/2009
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 Patterson, Anthony

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2008/010824

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>SINHA ASHWINI ET AL: "Area selective atomic layer deposition of titanium dioxide: Effect of precursor chemistry" JOURNAL OF VACUUM SCIENCE AND TECHNOLOGY: PART B, AVS / AIP, MELVILLE, NEW YORK, NY, US, vol. 24, no. 6, 30 October 2006 (2006-10-30), pages 2523-2532, XP012091696 ISSN: 1071-1023 cited in the application the whole document</p>	1-25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2008/010824

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 9707429	A	27-02-1997	AU	6774996 A	12-03-1997

フロントページの続き

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

(74)代理人 100093665

弁理士 蛸谷 厚志

(72)発明者 ヤン, チェン

アメリカ合衆国, ニューヨーク 1 4 6 5 0, ロチェスター, ステイト ストリート 3 4 3

(72)発明者 アービング, リン マリー

アメリカ合衆国, ニューヨーク 1 4 6 5 0, ロチェスター, ステイト ストリート 3 4 3

(72)発明者 レビー, デイビッド ハワード

アメリカ合衆国, ニューヨーク 1 4 6 5 0, ロチェスター, ステイト ストリート 3 4 3

(72)発明者 カウデリー - コーバン, ピーター ジェローム

アメリカ合衆国, ニューヨーク 1 4 6 5 0, ロチェスター, ステイト ストリート 3 4 3

(72)発明者 フリーマン, ダイアン キャロル

アメリカ合衆国, ニューヨーク 1 4 6 5 0, ロチェスター, ステイト ストリート 3 4 3

Fターム(参考) 4K030 AA11 BA43 BA47 BB14 CA04 CA12 DA05 HA01