

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2025年5月15日(15.05.2025)



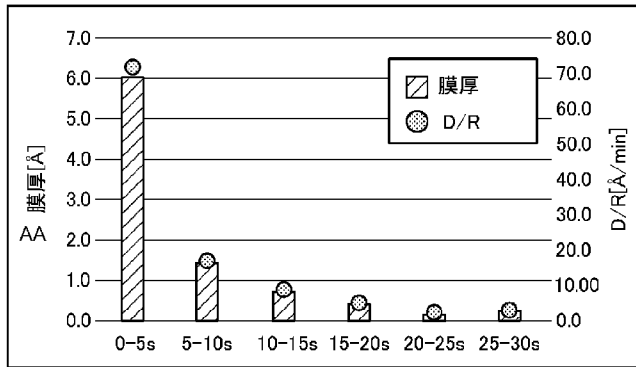
(10) 国際公開番号

WO 2025/100258 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 14/12 (2006.01) *H01L 21/312* (2006.01)
H01L 21/31 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/038040
- (22) 国際出願日: 2024年10月25日(25.10.2024)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2023-190535 2023年11月8日(08.11.2023) JP
- (71) 出願人: 東京エレクトロン株式会社(TOKYO ELECTRON LIMITED) [JP/JP]; 〒1076325 東京都港区赤坂五丁目3番1号 (JP).
- (72) 発明者: 野沢 秀二(NOZAWA, Syuji); 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650 東京エレクトロン テクノロジーソリューションズ株式会社内 (JP). 山口 達也(YAMAGUCHI, Tatsuya); 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650 東京エレクトロン テクノロジーソリューションズ株式会社内 (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人酒井国際特許事務所(SAKAI INTERNATIONAL PATENT OFFICE); 〒1000013 東京都千代田区霞が関3丁目8番1号 虎ノ門ダイビルイースト (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,

(54) Title: FILM FORMATION METHOD AND FILM FORMATION DEVICE

(54) 発明の名称: 成膜方法および成膜装置



AAFilm thickness

(57) Abstract: This film formation method includes a first film formation step and a second film formation step. In the first film formation step, a film of a polymer is formed on the surface of a substrate in a chamber by supplying a gas of a first monomer and a gas of a second monomer into the chamber. In the second film formation step, a film of a polymer is additionally formed on the film of the polymer, which is formed in the first film formation step, at a deposition rate higher than that in the first film formation step by supplying the first monomer and the second monomer into the chamber.

CO, CR, CU, 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, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))
-

(57) 要約: 成膜方法は、第1の成膜工程と、第2の成膜工程とを含む。第1の成膜工程では、チャンバ内に第1のモノマーおよび第2のモノマーのガスを供給することにより、チャンバ内の基板の表面に重合体の膜が形成される。第2の成膜工程では、チャンバ内に第1のモノマーおよび第2のモノマーを供給することにより、第1の成膜工程より高いデポジションレートで、第1の成膜工程で形成された重合体の膜の上に重合体の膜がさらに形成される。

明 細 書

発明の名称：成膜方法および成膜装置

技術分野

[0001] 本開示の種々の側面および実施形態は、成膜方法および成膜装置に関する。

背景技術

[0002] 例えば下記特許文献 1 には、「被処理体 W に膜を生成するために用いられる複数種類の原料が、二種類の原料、例えば、第 1 の原料としての原料 A および第 2 の原料としての原料 B、である場合を説明する。例えば、被処理体 W にポリ尿素の膜を生成する場合には、原料 A および原料 B は、例えば、ジイソシアナートおよびジアミンである。成膜装置 1 において、被処理体 W の表面においてジイソシアナートおよびジアミンを蒸着重合させることによって、被処理体 W の表面にポリ尿素の膜を生成する。」ことが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献 1：特開 2019-218616 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本開示は、基板に形成される重合体の膜厚の均一性を向上させることができる成膜方法および成膜装置を提供する。

課題を解決するための手段

[0005] 本開示の一側面は、成膜方法であって、第 1 の成膜工程と、第 2 の成膜工程とを含む。第 1 の成膜工程では、チャンバ内に第 1 のモノマーおよび第 2 のモノマーのガスを供給することにより、チャンバ内の基板の表面に重合体の膜が形成される。第 2 の成膜工程では、チャンバ内に第 1 のモノマーおよび第 2 のモノマーを供給することにより、第 1 の成膜工程より高いデポジシ

ョンレートで、第１の成膜工程で形成された重合体の膜の上に重合体の膜がさらに形成される。

発明の効果

[0006] 本開示の種々の側面および実施形態によれば、基板に形成される重合体の膜厚の均一性を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]図１は、本開示の一実施形態における成膜装置の一例を示す概略断面図である。

[図2]図２は、重合体の膜の厚さと均一性の関係の一例を示す図である。

[図3]図３は、重合体の膜の厚さと均一性の関係の一例を示す図である。

[図4]図４は、重合体の膜の厚さと均一性の関係の一例を示す図である。

[図5A]図５Ａは、重合体の膜の形成過程の一例を示す模式図である。

[図5B]図５Ｂは、重合体の膜の形成過程の一例を示す模式図である。

[図5C]図５Ｃは、重合体の膜の形成過程の一例を示す模式図である。

[図5D]図５Ｄは、重合体の膜の形成過程の一例を示す模式図である。

[図6]図６は、デポジションレートを変えた場合の均一性の一例を示す図である。

[図7]図７は、比較例および実施形態における膜厚と均一性の関係の一例を示す図である。

[図8]図８は、比較例および実施形態における膜厚と均一性の関係の一例を示す図である。

[図9]図９は、成膜方法の一例を示すフローチャートである。

[図10]図１０は、処理時間に対する重合体の膜厚とデポジションレートとの関係の一例を示す図である。

[図11]図１１は、異なる濡れ性の表面に成膜された膜の一例を示す図である。

[図12]図１２は、異なる濡れ性の表面に成膜された膜の一例を示す図である。

[図13]図 1 3 は、異なる濡れ性の表面に成膜された膜の一例を示す図である。

[図14A]図 1 4 A は、異なる濡れ性の表面を有する構造物への成膜の過程の一例を示す図である。

[図14B]図 1 4 B は、異なる濡れ性の表面を有する構造物への成膜の過程の一例を示す図である。

[図14C]図 1 4 C は、異なる濡れ性の表面を有する構造物への成膜の過程の一例を示す図である。

[図15A]図 1 5 A は、異なる濡れ性の表面を有する構造物への成膜の過程の一例を示す図である。

[図15B]図 1 5 B は、異なる濡れ性の表面を有する構造物への成膜の過程の一例を示す図である。

[図15C]図 1 5 C は、異なる濡れ性の表面を有する構造物への成膜の過程の一例を示す図である。

[図15D]図 1 5 D は、異なる濡れ性の表面を有する構造物への成膜の過程の一例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0008] 以下に、開示される成膜方法および成膜装置の実施形態について、図面に基づいて詳細に説明する。なお、以下の実施形態により、開示される成膜方法および成膜装置が限定されるものではない。

[0009] ところで、基板に重合体の膜を形成する場合、重合体の膜の厚さに偏りがあると、重合体の膜を用いて加工された半導体装置の特性のばらつきが大きくなる場合がある。そのため、基板に形成される重合体の膜の厚さの均一性を高めることは重要である。

[0010] そこで、本開示は、基板に形成される重合体の膜厚の均一性を向上させることができる技術を提供する。

[0011] [成膜装置 10 の構成]

図 1 は、本開示の一実施形態における成膜装置 10 の一例を示す概略断面

図である。成膜装置 10 は、チャンバ 11、排気機構 12、ガス供給部 13、シャワーヘッド 16、ステージ 17、および制御部 20 を有する。本実施形態において、成膜装置 10 は、例えば CVD (Chemical Vapor Deposition) 装置である。

[0012] 排気機構 12 は、チャンバ 11 内のガスを排気する真空ポンプと、チャンバ 11 内の圧力を調整する圧力調整バルブとを有する。チャンバ 11 内は、排気機構 12 によって予め定められた圧力の真空雰囲気中に制御される。

[0013] チャンバ 11 には、シャワーヘッド 16 を介して、複数種類の原料モノマーを供給するガス供給部 13 が接続されている。本実施形態において、複数種類の原料モノマーは、例えばイソシアネートおよびアミンである。イソシアネートは第 1 のモノマーの一例であり、アミンは第 2 のモノマーの一例である。ガス供給部 13 は、原料供給源 130a、原料供給源 130b、気化器 131a、および気化器 131b を有する。原料供給源 130a は、イソシアネートの液体を収容する。原料供給源 130b は、アミンの液体を収容する。

[0014] 気化器 131a は、原料供給源 130a から供給されたイソシアネートの液体を気化させる。気化器 131a によって気化されたイソシアネートの蒸気は、配管 14a を介してシャワーヘッド 16 に導入される。また、気化器 131b は、原料供給源 130b から供給されたアミンの液体を気化させる。原料供給源 130b によって気化されたアミンの蒸気は、配管 14b を介してシャワーヘッド 16 に導入される。

[0015] シャワーヘッド 16 は、例えばチャンバ 11 の上部に設けられ、下面に多数の吐出口が形成されている。シャワーヘッド 16 は、配管 14a を介して導入されたイソシアネートの蒸気および配管 14b を介して導入されたアミンの蒸気を、別々の吐出口からチャンバ 11 内にシャワー状に吐出する。

[0016] チャンバ 11 内には、ステージ 17 が設けられている。ステージ 17 は、図示しない温度調節機構を有する。ステージ 17 には、成膜対象の基板 W が載せられる。本実施形態において、基板 W は、例えばシリコンで形成された

表面を有する。ステージ 17 は、ガス供給部 13 から供給された原料モノマーの蒸着重合に適した温度となるように、温度調節機構により基板 W の温度を制御する。蒸着重合に適した温度は、原料モノマーの種類に応じて定めることができる。蒸着重合に適した温度は、例えば 60℃～100℃の範囲内の温度である。

[0017] このような成膜装置 10 を用いて、基板 W の表面において 2 種類の原料モノマーの蒸着重合反応を起こすことにより、基板 W の表面に重合体の膜が形成される。2 種類の原料モノマーがイソシアネートおよびアミンである場合、基板 W の表面には、ポリ尿素の重合体の膜が積層される。

[0018] 制御部 20 は、プロセッサ、メモリ、および入出力インターフェイスを有する。メモリには、プロセッサによって実行されるプログラム、および、各処理の条件等を含むレシピが格納されている。プロセッサは、メモリから読み出したプログラムを実行し、メモリ内に記憶されたレシピに基づいて、入出力インターフェイスを介して成膜装置 10 の各部を制御することにより、基板 W に重合体の膜を形成するための処理を実行する。

[0019] [膜厚と均一性の関係]

図 2～図 4 は、重合体の膜の厚さと均一性の関係の一例を示す図である。図 4 は、図 3 において隣接する膜厚について均一性の差分をとったものである。図 2～図 4 では、所定の厚さになるまで同一の条件で成膜が続けられる。

[0020] 例えば図 2 および図 3 に示されるように、重合体の膜の厚さが大きくなるに従って、膜厚の均一性 ($W_i/W \pm [\%]$ および $W_i/W 1\sigma [\%]$) が向上している (値が小さくなっている)。逆に、重合体の膜の厚さが小さくなるに従って、膜厚の均一性が低下している。

[0021] また、図 4 において、膜厚が 0 nm と 5 nm のそれぞれの均一性の差分を第 1 の均一性、膜厚が 5 nm と 10 nm のそれぞれの均一性の差分を第 2 の均一性、膜厚が 10 nm と 15 nm のそれぞれの均一性の差分を第 3 の均一性と定義する。また、膜厚が 15 nm と 30 nm のそれぞれの均一性の差分

を第4の均一性、膜厚が30nmと60nmのそれぞれの均一性の差分を第5の均一性と定義する。第1～第5の均一性の中では、第1の均一性が最も悪い。第2～第5の均一性では、均一性にそれほど差がない。

[0022] また、図2を参照すると、膜厚が大きくなるに従ってデポジションレート(D/R)が小さくなっている。

[0023] 図2～図4の結果から、成膜の過程は、例えば図5A～図5Dのように推測することができる。図5A～図5Dは、重合体の膜の形成過程の一例を示す模式図である。

[0024] 成膜初期の段階では、モノマーの分子が基板Wの表面に衝突した場合に、濡れ性が高い（親水性の）基板Wの表面での滞在時間が長くなり、例えば図5Aに示されるように、基板Wの表面にモノマーの分子が過剰に吸着する。そのため、基板Wの表面におけるモノマーの分子の分布は、チャンバ11内のモノマーのガスの分布の偏りの影響を大きく受ける。例えば、モノマーのガスの吐出口付近の基板Wの表面には、モノマーのガスの吐出口から離れた位置の基板Wの表面よりも多くの吸着するモノマーの分子が吸着する。これにより、成膜初期の段階では、重合体の膜30の均一性が悪化すると考えられる。

[0025] また、成膜が進むと、例えば図5Bに示されるように、基板Wの表面および重合体の膜30の表面にモノマーの分子が吸着する。しかし、重合体の膜30の表面は、基板Wの表面に比べて濡れ性が低い（疎水性）。例えば、シリコンの表面の接触角は約31.2°であるのに対し、ポリ尿素の重合体の膜30の表面の接触角は約73.1°である。これにより、モノマーの分子は、ポリ尿素の重合体の膜30よりも基板Wの表面により多く吸着する。これにより、膜の均一性が向上すると考えられる。

[0026] なお、重合体の膜30が形成される基板Wの表面は、シリコンの他、シリコン窒化膜またはシリコン酸化膜等であってもよい。シリコン窒化膜の表面の接触角は約29.0°であり、シリコン酸化膜の表面の接触角は約50.9°である。

[0027] また、成膜がさらに進むと、例えば図5Cおよび図5Dに示されるように、基板Wの表面は重合体の膜30で覆われ、重合体の膜30の表面にのみモノマーの分子が吸着することになる。この場合、重合体の膜30の表面の凸部に吸着したモノマーの分子は離脱しやすいが、重合体の膜30の表面の凹部に吸着したモノマーの分子は離脱し難い。そのため、重合体の膜30の厚さが増すに従って、表面の凹凸が緩やかになり、膜厚の均一性がさらに向上すると考えられる。

[0028] [デポジションレートと均一性の関係]

図6は、デポジションレートを変えた場合の均一性の一例を示す図である。図6において、条件1はデポジションレートが比較的低い条件を示し、条件2はデポジションレートが比較的高い条件を示している。また、条件3は、条件1の成膜に続けて条件2の成膜を行う条件である。

[0029] 条件1では、条件2よりもデポジションレートが低くなる条件の一つとして、チャンバ11内の圧力が低く設定されている。なお、デポジションレートが低くなる条件としては、圧力を下げる以外に、例えば、基板Wの温度を上げる、少なくとも1種類のモノマーのガスの流量を下げる、少なくとも1種類のモノマーのガスの濃度を下げる等が考えられる。

[0030] また、図6の例において、条件1では、成膜初期の段階から膜厚が4.2 nmに達するまで、同一の条件で成膜が行われる。また、条件2では、成膜初期の段階から膜厚が15.0 nmに達するまで、同一の条件で成膜が行われる。また、条件3では、成膜初期の段階から膜厚が4.2 nmに達するまでは条件1と同じ条件で成膜が行われ、その後、条件2に切り替えてさらに15.0 nmの成膜が行われる。

[0031] デポジションレートが比較的低い条件1では、デポジションレートが比較的高い条件2よりも膜厚の均一性 ($W_i/W \pm [\%]$) がよい (値が小さい)。また、成膜初期にデポジションレートが低い条件1で成膜を行い、その後、デポジションレートが高い条件2で成膜を行う条件3では、条件2よりも均一性がよく、条件1と同等の均一性である。

[0032] また、条件3では、条件1よりもデポジションレートが高いため、条件1と同等の均一性を維持しつつ、条件1よりも高いスループットを実現することができる。本実施形態では、条件3のように、成膜初期にデポジションレートが低い条件で成膜を行い、その後、デポジションレートが高い条件で成膜を行う。そのため、本実施形態では、膜厚の均一性を向上させることができると共に、デポジションレートが低い条件で成膜を継続する場合に比べて、所定の膜厚の重合体の膜を基板Wに形成するまでに要する時間を短縮することができる。

[0033] 図7および図8は、比較例および実施形態における膜厚と均一性の関係の一例を示す図である。図7および図8の例では、デポジションレートが高い条件で成膜を行った結果が比較例として示され、成膜初期にデポジションレートが低い条件で成膜を行い、続けてデポジションレートが高い条件で成膜を行った結果が実施形態として示されている。

[0034] 図7および図8に示されるように、いずれの膜厚においても、本実施形態の方が比較例よりも膜厚の均一性（ $W \div W \pm [\%]$ ）がよい（値が小さい）。例えば図8に示されるように、本実施形態における成膜方法では、膜厚の均一性（ $W \div W \pm [\%]$ ）を5%以下に抑えることができる。

[0035] また、本実施形態では、成膜初期にデポジションレートが低い条件で成膜を行うものの、デポジションレートが低い条件での成膜の時間はそれほど長くないため、全体的なデポジションレートは、比較例とそれほど大きな差はない。そのため、本実施形態では、スループットの低下を抑えつつ、膜厚の均一性を向上させることができる。

[0036] 図9は、成膜方法の一例を示すフローチャートである。図9に例示された成膜方法は、制御部20が成膜装置10の各部を制御することにより実現される。

[0037] まず、チャンバ11内に基板Wが搬入される（ステップS10）。ステップS10では、制御部20は、例えば、図示しないリフトピンの先端がステージ17の上面から突出するように図示しないリフトピンの駆動機構を制御

する。そして、制御部20は、チャンバ11の側壁に形成された図示しない開口を開閉する図示しないゲートバルブを開けるようにゲートバルブを制御する。基板Wは、チャンバ11の側壁の開口を介して図示しない搬送ロボットによりチャンバ11内に搬入され、リフトピンの上に載せられる。そして、制御部20は、リフトピンが下降するようにリフトピンの駆動機構を制御する。これにより、リフトピンが下降し、基板Wがステージ17の上に載せられる。そして、制御部20は、ゲートバルブを閉じるようにゲートバルブを制御する。

[0038] 次に、第1の成膜工程が実行される（ステップS11）。ステップS11における第1の成膜工程は、例えば下記の条件で行われる。

基板Wの温度：80℃

イソシアネートの蒸気の流量：10 sccm

アミンの蒸気の流量：20 sccm

チャンバ11内の圧力：0.25 Torr（約33.3 Pa）

チャンバ11内の添加ガス（例えば窒素ガス）の流量：400 sccm

処理時間：60秒

[0039] ここで、ステップS11の第1の成膜工程における処理時間に対する重合体の膜厚とデポジションレートとは、例えば図10に示されるような関係となる。例えば図10に示されるように、重合体の成膜を開始してから膜厚が0.6 nmに達するまではデポジションレートが高いが、それ以上の膜厚になると成膜に時間がかかるようになる。そのため、第1の成膜工程で形成される重合体の膜厚は、0.6 nm～5 nmが好ましい。なお、第1の成膜工程における重合体の膜のデポジションレートは、例えば5 nm/min以下であることが好ましい。

[0040] 次に、第2の成膜工程が実行される（ステップS12）。ステップS12における第2の成膜工程は、ステップS11における第1の成膜工程よりも、デポジションレートが低い条件で行われる。ステップS12における第2の成膜工程は、例えば下記の条件で行われる。

基板Wの温度：80℃

イソシアネートの蒸気の流量：10 sccm

アミンの蒸気の流量：20 sccm

チャンバ11内の圧力：1.0 Torr（約133.3 Pa）

チャンバ11内の添加ガス（例えば窒素ガス）の流量：400 sccm

処理時間：43秒

[0041] 次に、チャンバ11内から基板Wが搬出される（ステップS13）。ステップS13では、図示しないリフトピンの先端がステージ17の上面から突出するように、制御部20が図示しないリフトピンの駆動機構を制御することにより、基板Wがステージ17から持ち上げられる。そして、制御部20が、図示しないゲートバルブを開けるようにゲートバルブを制御し、基板Wは、チャンバ11の側壁に形成された開口を介して図示しない搬送ロボットによりチャンバ11内から搬出される。そして、制御部20は、ゲートバルブを閉じるようにゲートバルブを制御し、リフトピンが下降するようにリフトピンの駆動機構を制御する。そして、本フローチャートに示された成膜方法が終了する。

[0042] 以上、実施形態について説明した。上記したように、実施形態における成膜方法は、第1の成膜工程と、第2の成膜工程とを含む。第1の成膜工程では、チャンバ（チャンバ11）内に第1のモノマーおよび第2のモノマーのガスを供給することにより、チャンバ内の基板（基板W）の表面に重合体の膜（膜30）が形成される。第2の成膜工程では、チャンバ内に第1のモノマーおよび第2のモノマーを供給することにより、第1の成膜工程より高いデポジションレートで、第1の成膜工程で形成された重合体の膜の上に重合体の膜がさらに形成される。これにより、基板に形成される重合体の膜厚の均一性を向上させることができる。

[0043] また、上記した実施形態において、第1の成膜工程におけるチャンバ内の圧力は、第2の成膜工程におけるチャンバ内の圧力よりも低い。これにより、基板に形成される重合体の膜厚の均一性を向上させることができる。

- [0044] また、上記した実施形態において、第1の成膜工程における基板の温度は、第2の成膜工程における基板の温度よりも高い。これにより、基板に形成される重合体の膜厚の均一性を向上させることができる。
- [0045] また、上記した実施形態において、第1の成膜工程における第1のモノマーおよび第2のモノマーのガスの流量は、第2の成膜工程における第1のモノマーおよび第2のモノマーのガスの流量よりも少ない。これにより、基板に形成される重合体の膜厚の均一性を向上させることができる。
- [0046] また、上記した実施形態において、第1の成膜工程においてチャンバ内に供給される第1のモノマーおよび第2のモノマーのガスの濃度は、第2の成膜工程においてチャンバ内に供給される第1のモノマーおよび第2のモノマーのガスの濃度よりも低い。これにより、基板に形成される重合体の膜厚の均一性を向上させることができる。
- [0047] また、上記した実施形態において、第1の成膜工程におけるデポジションレートは、 5 nm/min 以下である。これにより、基板に形成される重合体の膜厚の均一性を向上させることができる。
- [0048] また、上記した実施形態において、基板の表面の少なくとも一部は、シリコン、シリコン窒化膜、またはシリコン酸化膜である。これにより、基板に形成される重合体の膜厚の均一性を向上させることができる。
- [0049] また、上記した実施形態において、第1の成膜工程では、 $0.6\text{ nm}\sim 5\text{ nm}$ の厚さの重合体の膜が形成される。これにより、基板に形成される重合体の膜厚の均一性を向上させることができる。
- [0050] また、上記した実施形態における成膜装置（成膜装置10）は、チャンバ（チャンバ11）と、ステージ（ステージ17）と、ガス供給部（ガス供給部13）と、制御部（制御部20）とを備える。ステージは、チャンバ内に設けられ、基板が載せられる。ガス供給部は、チャンバ内に第1のモノマーおよび第2のモノマーのガスを供給する。制御部は、第1の成膜工程と、第2の成膜工程とを実行する。第1の成膜工程では、ガス供給部を制御することによりチャンバ内に第1のモノマーおよび第2のモノマーのガスを供給し

、チャンバ内の基板の表面に重合体の膜が形成される。第2の成膜工程では、ガス供給部を制御することによりチャンバ内に第1のモノマーおよび第2のモノマーを供給し、第1の成膜工程より高いデポジションレートで、第1の成膜工程で形成された重合体の膜の上に重合体の膜がさらに形成される。これにより、基板に形成される重合体の膜厚の均一性を向上させることができる。

[0051] [その他]

なお、本願に開示された技術は、上記した実施形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で数々の変形が可能である。

[0052] 例えば、上記した実施形態では、シリコンの表面を有する基板Wに対して重合体の膜を形成する場合を例に説明したが、開示の技術はこれに限られない。例えば、表面の濡れ性が異なる表面を有する2つの部材の表面に重合体の膜を形成する場合にも開示の技術を適用することができる。

[0053] ここで、例えば図11に示されるように、濡れ性が相対的に高い（親水性）表面を有する部材40と、濡れ性が相対的に低い（疎水性）表面を有する部材41とを有する基板Wに重合体の膜を形成する場合を考える。このような基板Wに一定のデポジションレートとなる条件で重合体の膜を形成すると、成膜初期の段階で部材40の表面にモノマーが過剰に吸着するため、例えば図11に示されるように、部材40の表面における膜30が厚くなる。これにより、基板W全体において重合体の膜30の厚さの均一性が低下する。

[0054] これに対し、本実施形態では、成膜初期の段階でデポジションレートが低い条件で成膜が行われる。これにより、成膜初期の段階では、例えば図12に示されるように、濡れ性が高い（親水性）表面を有する部材40の表面が薄い重合体の膜30で覆われる。重合体の膜30の表面は濡れ性が低い（疎水性）ため、部材40の表面が重合体の膜30で覆われることにより、基板W全体として、表面の濡れ性の差が小さくなる。そして、デポジションレートが高い条件で成膜が行われることにより、例えば図13に示されるように、部材40の上に形成される重合体の膜30の厚さと、部材41の上に形成

される重合体の膜30の厚さとの差を小さくすることができる。これにより、基板W全体において重合体の膜30の厚さの均一性を向上させることができる。

[0055] また、例えば図14Aに示されるように、異なる濡れ性の表面を有する構造物の表面に重合体の膜を形成する場合を考える。図14Aの例では、基板Wの上に、濡れ性が相対的に高い（親水性）表面を有する部材50と、濡れ性が相対的に低い（疎水性）表面を有する部材51とを有する構造物が形成されている。

[0056] 図14Aに例示される構造物を有する基板Wに、一定のデポジションレートの条件で重合体の膜30を形成すると、例えば図14Bに示されるように、成膜初期の段階で部材50および基板Wの表面に重合体の膜30がより多く形成される。そのため、そのままの条件で重合体の膜30の成膜を続けると、例えば図14Cに示されるように、構造物の間にボイド31が形成されてしまう場合がある。

[0057] これに対し、本実施形態では、図15Aに例示される構造物を有する基板Wに重合体の膜30を形成する場合、成膜初期の段階でデポジションレートが低い条件で成膜が行われる。これにより、成膜初期の段階では、例えば図15Bに示されるように、濡れ性が高い（親水性）表面を有する部材50および基板Wの表面が薄い重合体の膜30で覆われる。これにより、重合体の膜30の表面は濡れ性が低い（疎水性）であるため、基板W全体として、表面の濡れ性の差が小さくなる。その後、デポジションレートが高い条件で成膜が行われることで、例えば図15Cに示されるように、部材40の上の重合体の膜30の厚さと、部材41の上の重合体の膜30の厚さとの差が小さい状態で、重合体の膜30の厚さを増やすことができる。これにより、例えば図15Dに示されるように、重合体の膜30内にボイド31が形成されることを抑制することができる。

[0058] なお、図15Aに例示される構造物を有する基板Wにおいて、部材50は例えばシリコン窒化膜であり、部材51は例えばルテニウム、基板Wは例え

ばシリコンであってもよい。あるいは、図15Aに例示される構造物を有する基板Wにおいて、部材50は例えば窒化チタンであり、部材51は例えば炭素含有シリコン酸化膜（SiOC膜）、基板Wは例えばシリコンであってもよい。窒化チタンの表面の接触角は約 56.2° 、炭素含有シリコン酸化膜の表面の接触角は約 129.1° である。

[0059] また、上記した実施形態では、第1のモノマーとしてイソシアネート、第2のモノマーとしてアミンを用いて、基板Wの表面に尿素結合（ —NH—CO—NH— ）を有する重合体の膜が形成されたが、開示の技術はこれに限られない。例えば、第1のモノマーとしてエポキシド、第2のモノマーとしてアミンを用いて、基板Wの表面に2-アミノエタノール結合（ $\text{—NH—CH}_2\text{—CH(OH)—}$ ）を有する重合体の膜が形成されてもよい。あるいは、第1のモノマーとしてイソシアネート、第2のモノマーとしてアルコールを用いて、基板Wの表面にウレタン結合（ —NH—CO—O— ）を有する重合体の膜が形成されてもよい。あるいは、第1のモノマーとしてハロゲン化アシル、第2のモノマーとしてアミンを用いて、基板Wの表面にアミド結合（ —NH—CO— ）を有する重合体の膜が形成されてもよい。あるいは、第1のモノマーとしてカルボン酸無水物、第2のモノマーとしてアミンを用いて、基板Wの表面にイミド結合（ —CO—N(—)—CO— ）を有する重合体の膜が形成されてもよい。

[0060] なお、今回開示された実施形態は全ての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。実に、上記した実施形態は多様な形態で具現され得る。また、上記の実施形態は、添付の請求の範囲およびその趣旨を逸脱することなく、様々な形態で省略、置換、変更されてもよい。

[0061] また、上記の実施形態に関し、さらに以下の付記を開示する。

[0062] （付記1）

チャンバ内に第1のモノマーおよび第2のモノマーのガスを供給することにより、前記チャンバ内の基板の表面に重合体の膜を形成する第1の成膜工程と、

前記チャンバ内に前記第 1 のモノマーおよび前記第 2 のモノマーを供給することにより、前記第 1 の成膜工程より高いデポジションレートで、前記第 1 の成膜工程で形成された前記重合体の膜の上に重合体の膜をさらに形成する第 2 の成膜工程と
を実行する成膜方法。

(付記 2)

前記第 1 の成膜工程における前記チャンバ内の圧力は、前記第 2 の成膜工程における前記チャンバ内の圧力よりも低い付記 1 に記載の成膜方法。

(付記 3)

前記第 1 の成膜工程における前記基板の温度は、前記第 2 の成膜工程における前記基板の温度よりも高い付記 1 または 2 に記載の成膜方法。

(付記 4)

前記第 1 の成膜工程における前記第 1 のモノマーおよび前記第 2 のモノマーのガスの流量は、前記第 2 の成膜工程における前記第 1 のモノマーおよび前記第 2 のモノマーのガスの流量よりも少ない付記 1 から 3 のいずれか一つに記載の成膜方法。

(付記 5)

前記第 1 の成膜工程において前記チャンバ内に供給される前記第 1 のモノマーおよび前記第 2 のモノマーのガスの濃度は、前記第 2 の成膜工程において前記チャンバ内に供給される前記第 1 のモノマーおよび前記第 2 のモノマーのガスの濃度よりも低い付記 1 から 4 のいずれか一つに記載の成膜方法。

(付記 6)

前記第 1 の成膜工程におけるデポジションレートは、 5 nm/min 以下である付記 1 から 5 のいずれか一つに記載の成膜方法。

(付記 7)

前記基板の表面の少なくとも一部は、シリコン、シリコン窒化膜、またはシリコン酸化膜である付記 1 から 6 のいずれか一つに記載の成膜方法。

(付記 8)

前記第1の成膜工程では、0.6 nm～5 nmの厚さの前記重合体の膜が形成される付記1から7のいずれか一つに記載の成膜方法。

(付記9)

前記第1のモノマーは、イソシアネートであり、

前記第2のモノマーは、アミンであり、

前記重合体の膜には尿素結合が含まれる付記1から8のいずれか一つに記載の成膜方法。

(付記10)

前記第1のモノマーは、カルボン酸無水物であり、

前記第2のモノマーは、アミンであり、

前記重合体の膜にはイミド結合が含まれる付記1から8のいずれか一つに記載の成膜方法。

(付記11)

前記第1のモノマーは、エポキシドであり、

前記第2のモノマーは、アミンであり、

前記重合体の膜には2-アミノエタノール結合が含まれる付記1から8のいずれか一つに記載の成膜方法。

(付記12)

前記第1のモノマーは、イソシアネートであり、

前記第2のモノマーは、アルコールであり、

前記重合体の膜にはウレタン結合が含まれる付記1から8のいずれか一つに記載の成膜方法。

(付記13)

前記第1のモノマーは、ハロゲン化アシルであり、

前記第2のモノマーは、アミンであり、

前記重合体の膜にはアミド結合が含まれる付記1から8のいずれか一つに記載の成膜方法。

(付記14)

チャンバと、
前記チャンバ内に設けられ、基板が載せられるステージと、
前記チャンバ内に第１のモノマーおよび第２のモノマーのガスを供給する
ガス供給部と、
制御部と
を備え、
前記制御部は、
前記ガス供給部を制御することにより前記チャンバ内に前記第１のモノマ
ーおよび前記第２のモノマーのガスを供給し、前記チャンバ内の前記基板の
表面に重合体の膜を形成する第１の成膜工程と、
前記ガス供給部を制御することにより前記チャンバ内に前記第１のモノマ
ーおよび前記第２のモノマーのガスを供給することにより、前記第１の成膜
工程より高いデポジションレートで、前記第１の成膜工程で形成された前記
重合体の膜の上に重合体の膜をさらに形成する第２の成膜工程と
を実行する成膜装置。

符号の説明

[0063] W 基板

- １０ 成膜装置
- １１ チャンバ
- １２ 排気機構
- １３ ガス供給部
- １３０ 原料供給源
- １３１ 気化器
- １４ 配管
- １６ シャワーヘッド
- １７ ステージ
- ２０ 制御部
- ３０ 膜

3 1 ボイド

4 0 部材

4 1 部材

5 0 部材

5 1 部材

請求の範囲

- [請求項1] チャンバ内に第1のモノマーおよび第2のモノマーのガスを供給することにより、前記チャンバ内の基板の表面に重合体の膜を形成する第1の成膜工程と、
- 前記チャンバ内に前記第1のモノマーおよび前記第2のモノマーを供給することにより、前記第1の成膜工程より高いデポジションレートで、前記第1の成膜工程で形成された前記重合体の膜の上に重合体の膜をさらに形成する第2の成膜工程と
- を実行する成膜方法。
- [請求項2] 前記第1の成膜工程における前記チャンバ内の圧力は、前記第2の成膜工程における前記チャンバ内の圧力よりも低い請求項1に記載の成膜方法。
- [請求項3] 前記第1の成膜工程における前記基板の温度は、前記第2の成膜工程における前記基板の温度よりも高い請求項1または2に記載の成膜方法。
- [請求項4] 前記第1の成膜工程における前記第1のモノマーおよび前記第2のモノマーのガスの流量は、前記第2の成膜工程における前記第1のモノマーおよび前記第2のモノマーのガスの流量よりも少ない請求項1または2に記載の成膜方法。
- [請求項5] 前記第1の成膜工程において前記チャンバ内に供給される前記第1のモノマーおよび前記第2のモノマーのガスの濃度は、前記第2の成膜工程において前記チャンバ内に供給される前記第1のモノマーおよび前記第2のモノマーのガスの濃度よりも低い請求項1または2に記載の成膜方法。
- [請求項6] 前記第1の成膜工程におけるデポジションレートは、 5 nm/min 以下である請求項1または2に記載の成膜方法。
- [請求項7] 前記基板の表面の少なくとも一部は、シリコン、シリコン窒化膜、またはシリコン酸化膜である請求項1または2に記載の成膜方法。

- [請求項8] 前記第1の成膜工程では、0.6 nm～5 nmの厚さの前記重合体の膜が形成される請求項1または2に記載の成膜方法。
- [請求項9] 前記第1のモノマーは、イソシアネートであり、
前記第2のモノマーは、アミンであり、
前記重合体の膜には尿素結合が含まれる請求項1または2に記載の成膜方法。
- [請求項10] 前記第1のモノマーは、カルボン酸無水物であり、
前記第2のモノマーは、アミンであり、
前記重合体の膜にはイミド結合が含まれる請求項1または2に記載の成膜方法。
- [請求項11] 前記第1のモノマーは、エポキシドであり、
前記第2のモノマーは、アミンであり、
前記重合体の膜には2-アミノエタノール結合が含まれる請求項1または2に記載の成膜方法。
- [請求項12] 前記第1のモノマーは、イソシアネートであり、
前記第2のモノマーは、アルコールであり、
前記重合体の膜にはウレタン結合が含まれる請求項1または2に記載の成膜方法。
- [請求項13] 前記第1のモノマーは、ハロゲン化アシルであり、
前記第2のモノマーは、アミンであり、
前記重合体の膜にはアミド結合が含まれる請求項1または2に記載の成膜方法。
- [請求項14] チャンバと、
前記チャンバ内に設けられ、基板が載せられるステージと、
前記チャンバ内に第1のモノマーおよび第2のモノマーのガスを供給するガス供給部と、
制御部と
を備え、

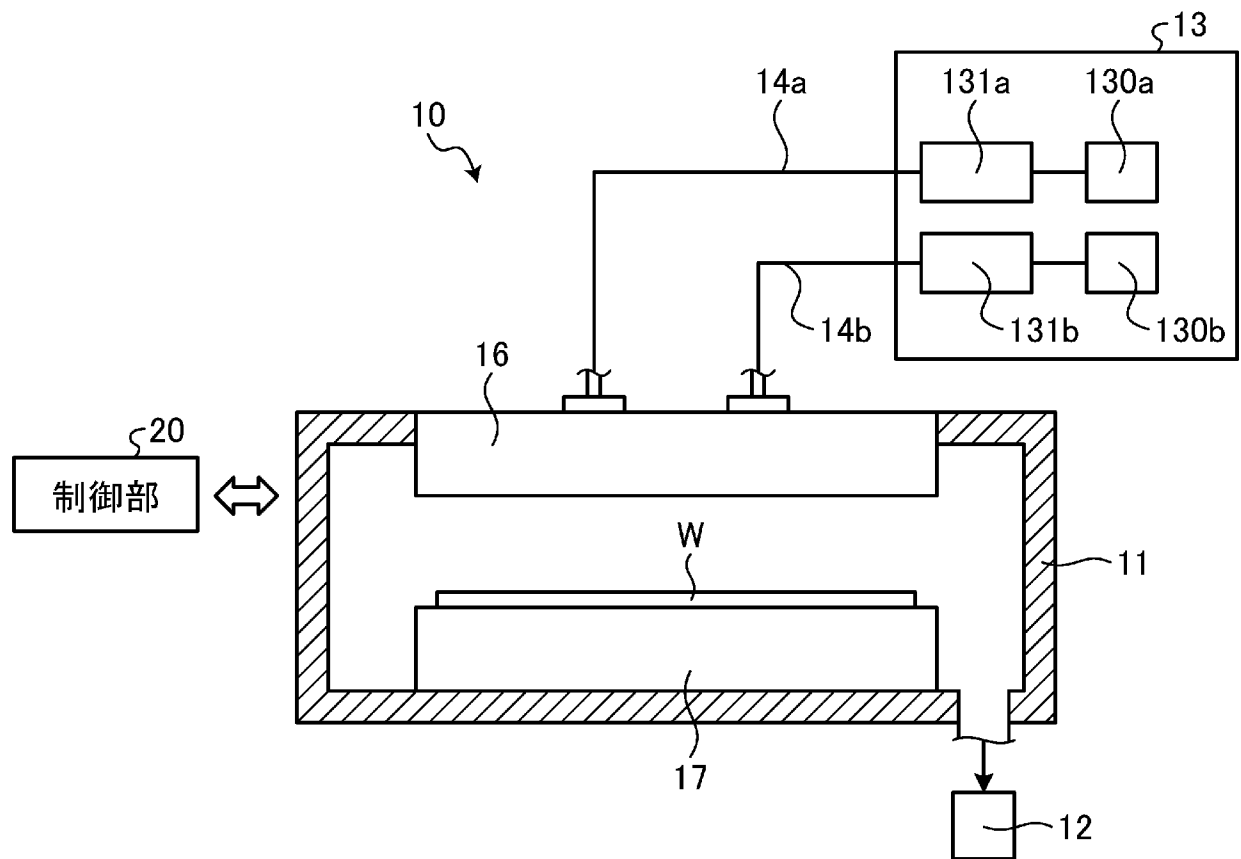
前記制御部は、

前記ガス供給部を制御することにより前記チャンバ内に前記第 1 のモノマーおよび前記第 2 のモノマーのガスを供給し、前記チャンバ内の前記基板の表面に重合体の膜を形成する第 1 の成膜工程と、

前記ガス供給部を制御することにより前記チャンバ内に前記第 1 のモノマーおよび前記第 2 のモノマーのガスを供給することにより、前記第 1 の成膜工程より高いデポジションレートで、前記第 1 の成膜工程で形成された前記重合体の膜の上に重合体の膜をさらに形成する第 2 の成膜工程と

を実行する成膜装置。

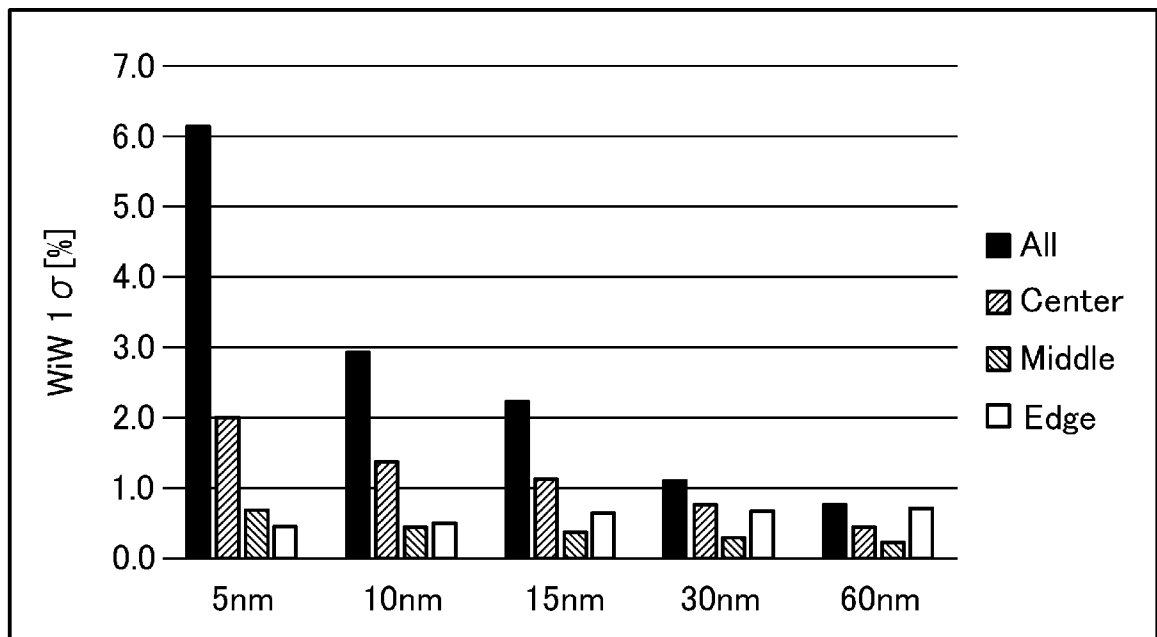
[図1]



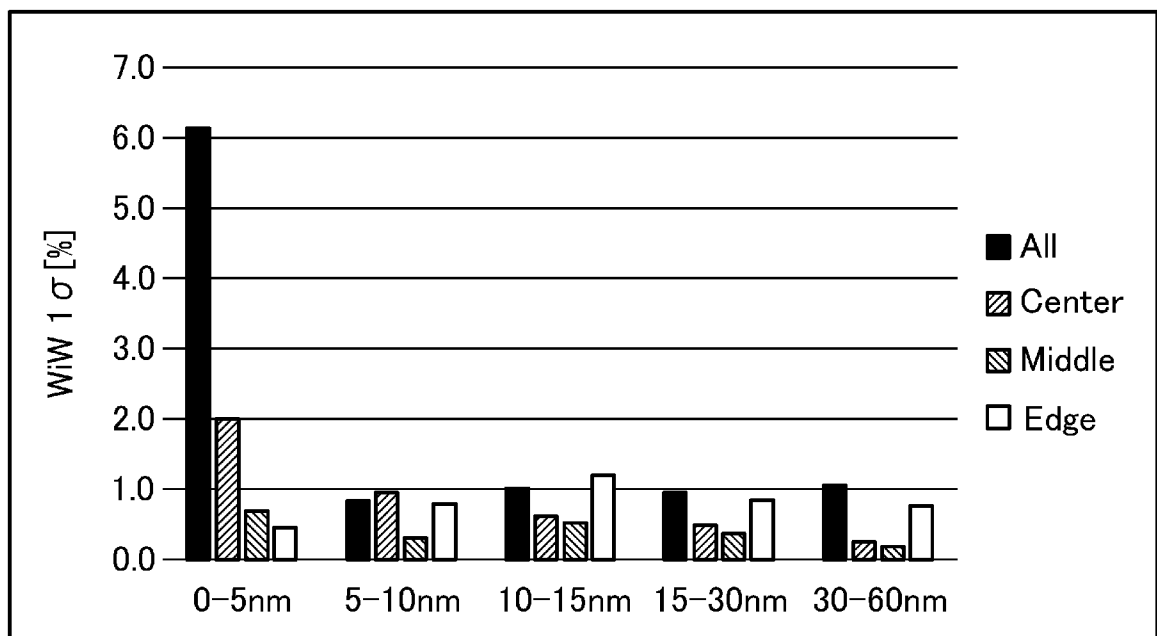
[図2]

膜厚	5nm	10nm	15nm	30nm	60nm
D/R[nm/min]	32.6	22.0	20.8	19.2	18.9
WiW ±[%]	10.4	5.7	4.6	2.4	1.4

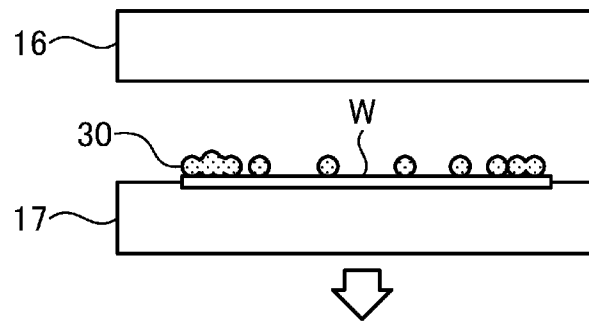
[図3]



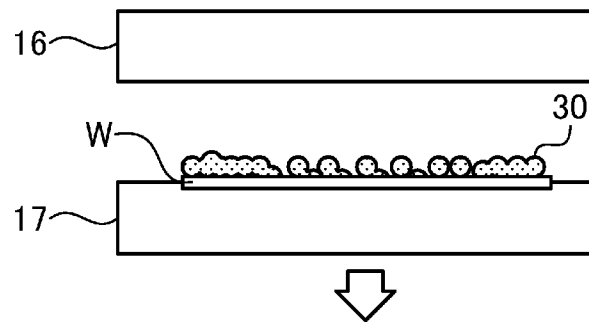
[図4]



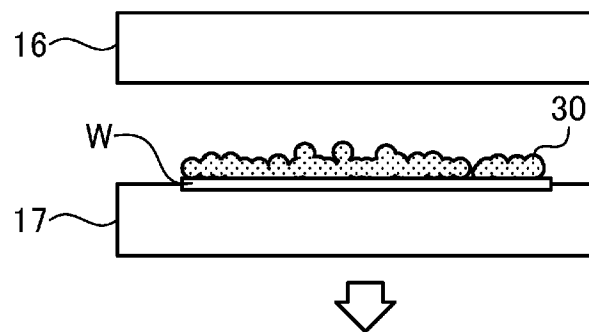
[図5A]



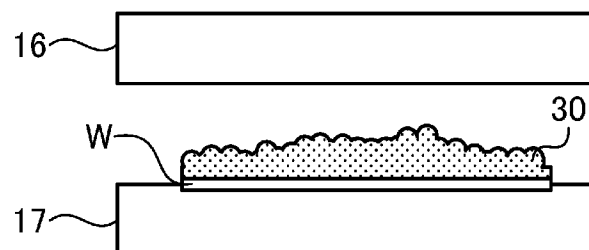
[図5B]



[図5C]



[図5D]



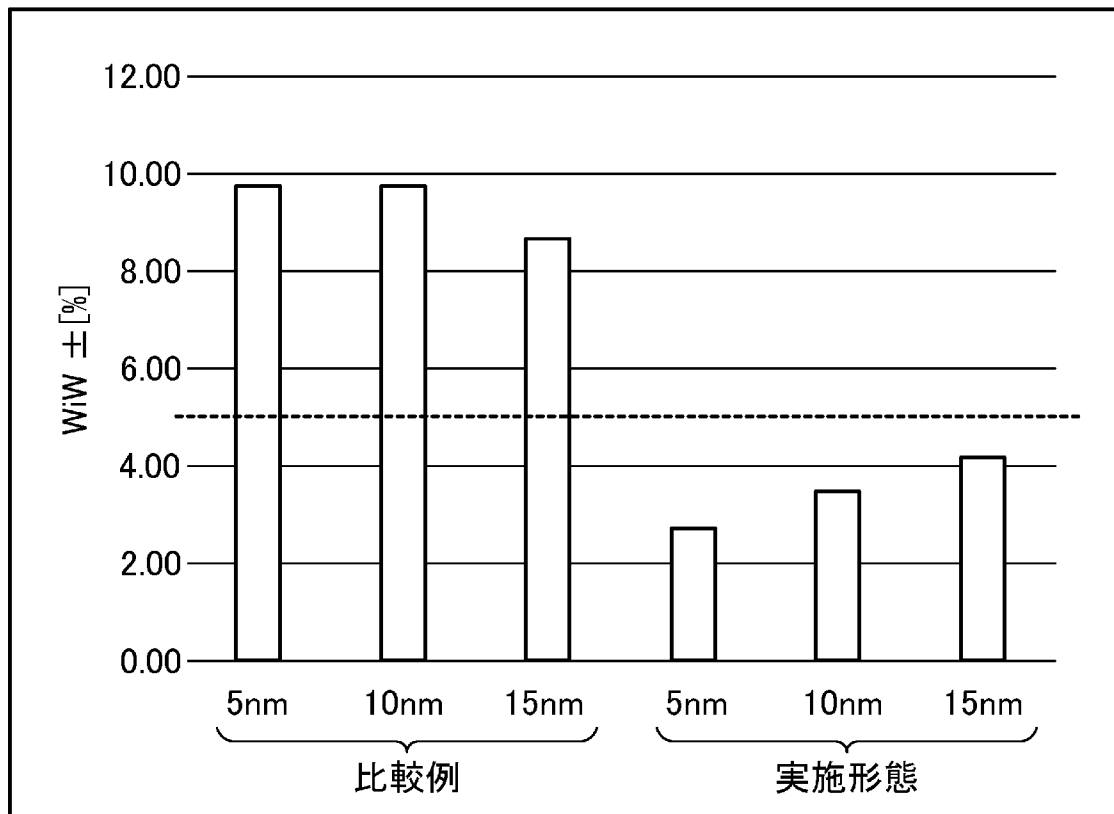
[図6]

	条件1	条件2	条件3
成膜時間[秒]	60	43	103
圧力[Torr]	0.25	1.0	0.25/1.0
D/R[nm/min]	4.2	20.8	9.0
膜厚[nm]	4.2	15.0	19.2
WiW ±[%]	1.6	4.6	1.6

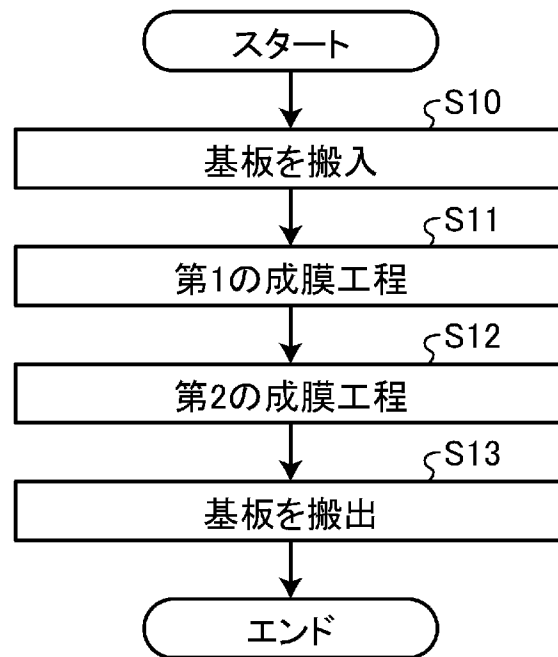
[図7]

	比較例			実施形態		
膜厚	5nm	10nm	15nm	5nm	10nm	15nm
Average[nm]	5.3	8.6	17.1	5.0	8.2	16.4
D/R[nm/min]	32.0	25.8	22.8	29.8	24.5	21.9
WiW ±[%]	9.8	9.7	8.7	2.7	3.5	4.2

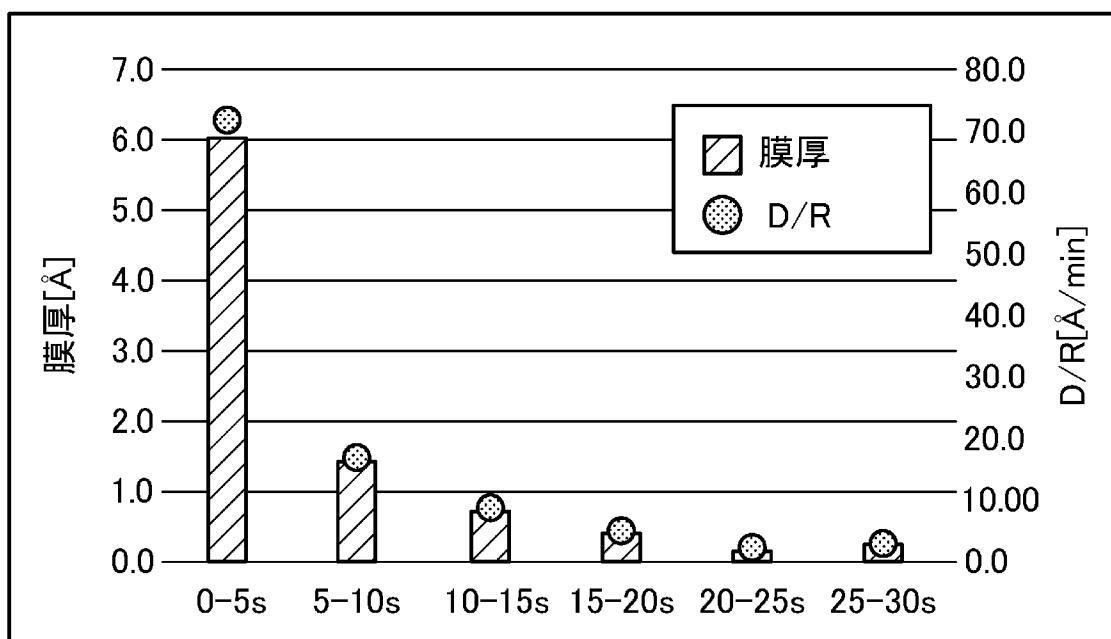
[図8]



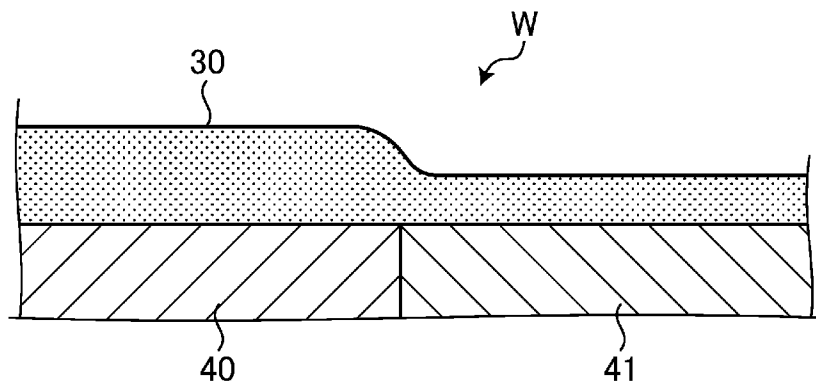
[図9]



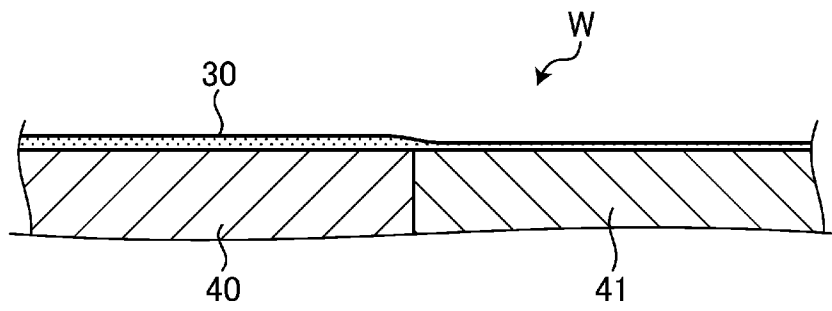
[図10]



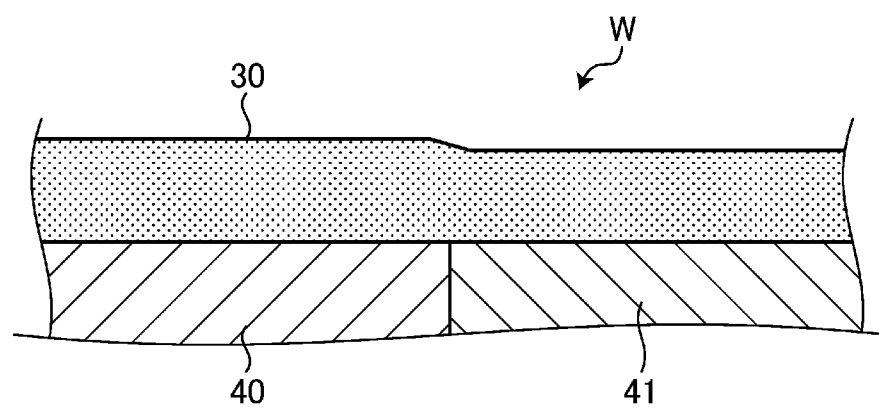
[図11]



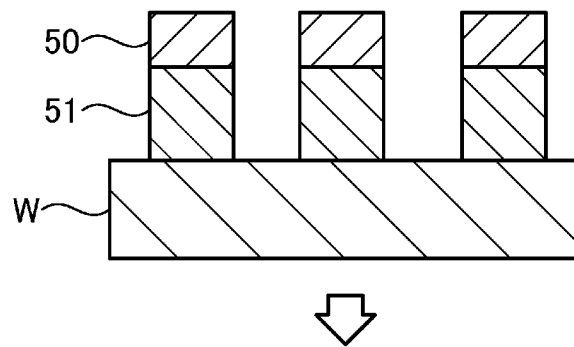
[図12]



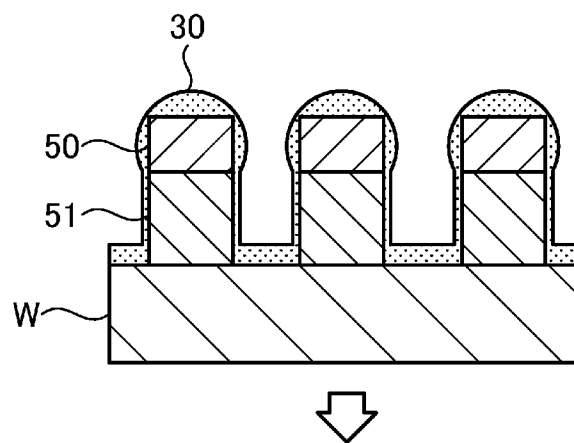
[図13]



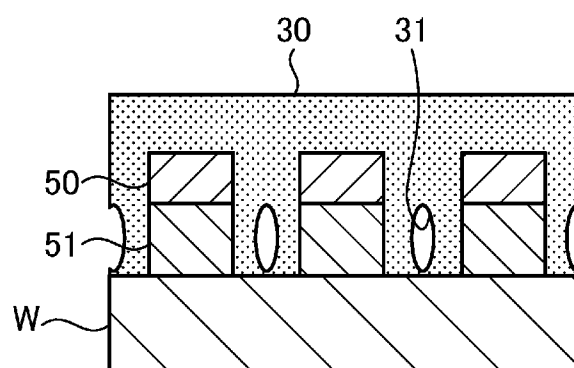
[図14A]



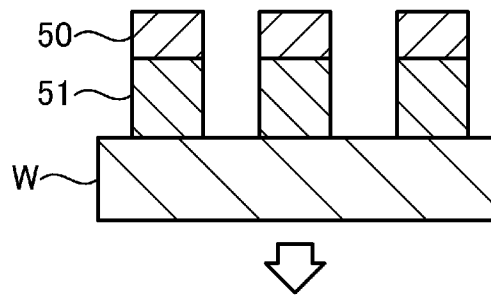
[図14B]



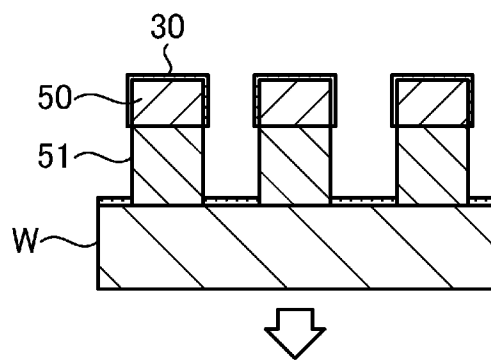
[図14C]



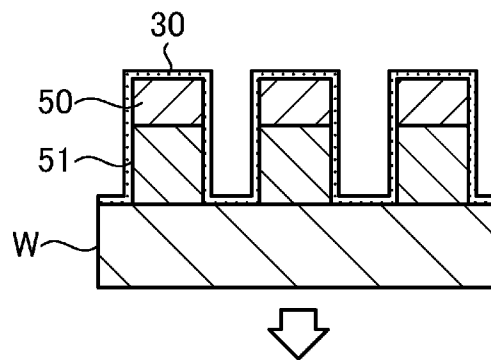
[図15A]



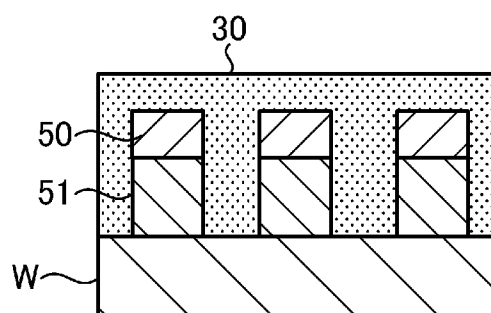
[図15B]



[図15C]



[図15D]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/038040

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C23C 14/12**(2006.01)i; **H01L 21/31**(2006.01)i; **H01L 21/312**(2006.01)i

FI: C23C14/12; H01L21/312 A; H01L21/31 B

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)

C23C14/12; H01L21/31; H01L21/312

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024

Registered utility model specifications of Japan 1996-2024

Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-247287 A (TOKYO ELECTRON LIMITED) 09 December 2013 (2013-12-09) paragraphs [0015]-[0079]	1, 3-7, 9-14
A		2, 8
Y	JP 2022-35326 A (TOKYO ELECTRON LIMITED) 04 March 2022 (2022-03-04) paragraphs [0009]-[0088]	1, 3-7, 9-14
Y	JP 2019-207965 A (TOKYO ELECTRON LIMITED) 05 December 2019 (2019-12-05) paragraphs [0009]-[0086]	10-13



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

“D” document cited by the applicant in the international application

“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

12 December 2024

Date of mailing of the international search report

07 January 2025

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/038040

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2013-247287	A	09 December 2013	US 2013/0316545 A1	paragraphs [0018]-[0099] KR 10-2013-0133130 A TW 201409569 A
JP	2022-35326	A	04 March 2022	US 2022/0059396 A1	paragraphs [0018]-[0099] KR 10-2022-0023296 A
JP	2019-207965	A	05 December 2019	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C23C 14/12(2006.01)i; H01L 21/31(2006.01)i; H01L 21/312(2006.01)i

FI: C23C14/12; H01L21/312 A; H01L21/31 B

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

C23C14/12; H01L21/31; H01L21/312

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報

1922 - 1996年

日本国公開実用新案公報

1971 - 2024年

日本国実用新案登録公報

1996 - 2024年

日本国登録実用新案公報

1994 - 2024年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2013-247287 A（東京エレクトロン株式会社）09.12.2013（2013 - 12 - 09） [0015]-[0079]	1,3-7,9-14
A		2,8
Y	JP 2022-35326 A（東京エレクトロン株式会社）04.03.2022（2022 - 03 - 04） [0009]-[0088]	1,3-7,9-14
Y	JP 2019-207965 A（東京エレクトロン株式会社）05.12.2019（2019 - 12 - 05） [0009]-[0086]	10-13

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 12. 2024

国際調査報告の発送日

07. 01. 2025

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)

〒100-8915

日本国

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

今井 淳一 4G 9055

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

様式 PCT/ISA/210（第2ページ）（2022年7月）

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/038040

引用文献			公表日	パテントファミリー文献		公表日
JP	2013-247287	A	09.12.2013	US	2013/0316545	A1
					[0018]-[0099]	
				KR	10-2013-0133130	A
				TW	201409569	A

JP	2022-35326	A	04.03.2022	US	2022/0059396	A1
					[0018]-[0099]	
				KR	10-2022-0023296	A

JP	2019-207965	A	05.12.2019	(ファミリーなし)		
