

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2025-509548
(P2025-509548A)

(43)公表日 令和7年4月11日(2025.4.11)

(51)国際特許分類
H 0 1 L 21/3065(2006.01)

F I
H 0 1 L 21/302 1 0 5 A

テーマコード (参考)
5 F 0 0 4

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全42頁)

(21)出願番号	特願2024-554750(P2024-554750)	(71)出願人	592010081
(86)(22)出願日	令和5年3月10日(2023.3.10)		ラム リサーチ コーポレーション
(85)翻訳文提出日	令和6年11月12日(2024.11.12)		L A M R E S E A R C H C O R P O R A T I O N
(86)国際出願番号	PCT/US2023/015028		アメリカ合衆国, カリフォルニア 9 4
(87)国際公開番号	WO2023/177594		5 3 8 , フレモント, クッシング パー
(87)国際公開日	令和5年9月21日(2023.9.21)		クウェイ 4 6 5 0
(31)優先権主張番号	63/269,328	(74)代理人	110000028
(32)優先日	令和4年3月14日(2022.3.14)		弁理士法人明成国際特許事務所
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)	(72)発明者	ハドソン・エリック・エイ.
(81)指定国・地域	AP(BW,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,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,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV		アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 4
	最終頁に続く	F ターム (参考)	5F004 BA04 BB13 BB18 BB21 BB22 BB25 BB26 BC02
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高アスペクト比エッチングのためにアルデヒドまたはイソシアネート化学物質を使用した側壁パッシベーション

(57)【要約】

【解決手段】 本明細書の様々な実施形態は、半導体基板上の誘電材料に凹状フィーチャを形成する方法、装置、およびシステムに関する。別個のエッチング動作および堆積動作が、周期的に実施される。それぞれのエッチング動作は、フィーチャを部分的にエッチングする。それぞれの堆積動作は、フィーチャの側壁に保護被膜を形成し、エッチング動作中の誘電材料の横方向エッチングを防止する。保護被膜は、側壁に沿って保護被膜を形成できる方法を用いて堆積されてもよい。場合によっては、保護被膜は、分子層堆積技術を用いて堆積される。保護被膜は、比較的完全な側壁被膜が比較的低温で得られる特定の反応物を使用して堆積されてもよい。いくつかの実施形態では、1つまたは複数の反応物は、アルデヒド官能基を含む。いくつかの実施形態では、1つまたは複数の反応物は、イソシアネート官能基を含む。

【選択図】 図 3 D

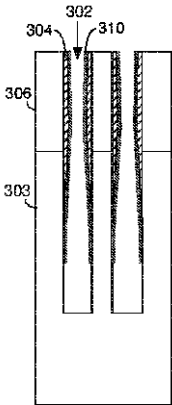


FIG. 3D

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

半導体基板上の誘電材料を含む積層にエッチングされたフィーチャを形成する方法であって、前記方法は、

(a) エッチング反応物を含む第 1 のプラズマを生成し、前記基板を前記第 1 のプラズマに曝露し、前記積層において前記フィーチャを部分的にエッチングする工程と、

(b) (a) の後に、前記フィーチャの側壁に保護膜を、

(i) 前記基板を第 1 の反応物に曝露し、前記第 1 の反応物を前記基板に吸着させる工程であって、前記第 1 の反応物は、アルデヒド官能基を含む工程と、

(i i) 前記基板を第 2 の反応物に曝露する工程であって、前記第 1 および第 2 の反応物は、互いに反応して、前記保護膜を形成する工程と、

(i i i) 前記保護膜が目標の厚さに達するまで、(i) と (i i) とを周期的に繰り返す工程であって、前記保護膜は、有機ポリマー膜である工程と
によって堆積させる工程と、

(c) 前記フィーチャが最終的な深さにエッチングされるまで、(a) と (b) とを繰り返す工程であって、(b) で堆積された前記保護膜は、(a) の間に前記フィーチャの横方向エッチングを実質的に防ぎ、前記フィーチャは、その最終的な深さにおいて約 5 以上のアスペクト比を有する工程と、

を含む、方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の方法であって、

前記第 1 の反応物は、ジアルデヒドまたはトリアルデヒドを含む、方法。

【請求項 3】

請求項 2 に記載の方法であって、

前記第 1 の反応物は、スクシナルデヒド ($C_4H_6O_2$)、グルタルアルデヒド ($C_5H_8O_2$)、アジポアルデヒド ($C_6H_{10}O_2$)、テレフタルアルデヒド ($C_8H_6O_2$)、1, 4-ベンゼンジカルボキシアルデヒド ($C_6H_4(CHO)_2$)、オルトフタルアルデヒド ($C_8H_6O_2$)、1, 2-ベンゼンジカルボキシアルデヒド ($C_6H_4(CHO)_2$)、および 2-メチルグルタルアルデヒド ($C_6H_{10}O_2$) の少なくとも 1 つを含む、方法。

【請求項 4】

請求項 1 に記載の方法であって、

前記第 2 の反応物は、ジアミン、ジオール、チオール、および三官能性化合物の少なくとも 1 つを含む、方法。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の方法であって、

前記第 2 の反応物は、ジアミンを含む、方法。

【請求項 6】

請求項 4 に記載の方法であって、

前記第 2 の反応物は、1, 2-エタンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、1, 4-ブタンジアミン、エチレンジアミン、m-キシリレンジアミン、イソホロンジアミン、1, 3-シクロヘキサビス(メチルアミン)、1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、4, 4'-メチレンビス(2-メチルシクロヘキシルアミン)、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4-アミノベンジルアミン、3-アミノベンジルアミン、4-(2-アミノエチル)アニリン、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 2-エタンジチオール、1, 3-プロパンジチオール、1, 4-ブタンジチオール、(±)-3-アミノ-1, 2-プロパンジオール、グリセロール、ビス(ヘキサメチレン)トリアミン、メラミン、ジエチレントリアミン、(±)-1, 2, 4-ブタントリオール、シアヌルクロリド、およびトリメチルアルミニウムの少なくとも 1 つを含む、方法。

【請求項 7】

請求項 1 に記載の方法であって、

(b) における前記保護膜の堆積は、前記基板をプラズマエネルギーに曝することなく行われる、方法。

【請求項 8】

請求項 1 に記載の方法であって、

前記保護被膜は、ポリチオアセタールまたはポリアゾメチンを含む、方法。

【請求項 9】

請求項 1 に記載の方法であって、

(a) における前記積層への前記フィーチャのエッチングは、反応チャンバ内で実施され、(b) における前記保護膜の前記フィーチャの前記側壁への堆積は、同一の前記反応チャンバ内で実施される、方法。

10

【請求項 10】

請求項 1 に記載の方法であって、

前記エッチング反応物は、1 つまたは複数のフルオロカーボンまたはハイドロフルオロカーボンを含む、方法。

【請求項 11】

請求項 1 に記載の方法であって、

(b) における前記保護膜の堆積は、反応チャンバ内で行われ、(b) における前記保護膜の堆積は、動作 (b) の各反復の間に、前記反応チャンバを少なくとも 1 回パージする工程をさらに含む、方法。

20

【請求項 12】

請求項 1 に記載の方法であって、

前記積層は、(i) 酸化ケイ素材料と、(ii) 窒化ケイ素材料またはポリシリコン材料との交互層を含む、方法。

【請求項 13】

半導体基板上の誘電材料を含む積層にエッチングされたフィーチャを形成する方法であって、前記方法は、

(a) エッチング反応物を含む第 1 のプラズマを生成し、前記基板を前記第 1 のプラズマに曝露し、前記積層において前記フィーチャを部分的にエッチングする工程と、

30

(b) (a) の後に、前記フィーチャの側壁に保護膜を、

(i) 前記基板を第 1 の反応物に曝露し、前記第 1 の反応物を前記基板に吸着させる工程であって、前記第 1 の反応物は、イソシアネート官能基を含む工程と、

(ii) 前記基板を第 2 の反応物に曝露する工程であって、前記第 1 および第 2 の反応物は、互いに反応して、前記保護膜を形成する工程と、

(iii) 前記保護膜が目標の厚さに達するまで、(i) と (ii) とを周期的に繰り返す工程であって、前記保護膜は、有機ポリマー膜である工程と

によって堆積させる工程と、

(c) 前記フィーチャが最終的な深さにエッチングされるまで、(a) と (b) とを繰り返す工程であって、(b) で堆積された前記保護膜は、(a) の間に前記フィーチャの横方向エッチングを実質的に防ぎ、前記フィーチャは、その最終的な深さにおいて約 5 以上のアスペクト比を有する工程と

40

を含む、方法。

【請求項 14】

請求項 13 に記載の方法であって、

前記第 1 の反応物は、ジイソシアネートを含む、方法。

【請求項 15】

請求項 14 に記載の方法であって、

前記ジイソシアネートは、トリレン 2, 4-ジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、ヘキサメチレンジイソシアネート、m-キシリレンジイ

50

ソシアネート、1, 3-ビス(1-イソシアナト-1-メチルエチル)ベンゼン、イソホロンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、4, 4'-メチレン-ビス(シクロヘキシルイソシアネート)、トリレン-2, 6-ジイソシアネート、1, 4-フェレンジイソシアネート、1, 3-フェレンジイソシアネート、および3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェレンジイソシアネートの少なくとも1つを含む、方法。

【請求項16】

請求項13に記載の方法であって、

前記第2の反応物は、ジアミン、ジオール、チオール、および三官能性化合物の少なくとも1つを含む、方法。

10

【請求項17】

請求項16に記載の方法であって、

前記第2の反応物は、ジアミンを含む、方法。

【請求項18】

請求項17に記載の方法であって、

前記ジアミンは、1, 2-エタンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、1, 4-ブタンジアミン、エチレンジアミン、m-キシリレンジアミン、イソホロンジアミン、1, 3-シクロヘキサビス(メチルアミン)、1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、4, 4'-メチレンビス(2-メチルシクロヘキシルアミン)、4, 4'-メチレン-ビス(シクロヘキシルアミン)、m-フェレンジアミン、p-フェレンジアミン、4-アミノベンジルアミン、3-アミノベンジルアミン、4-(2-アミノエチル)アニリン、p-キシリレンジアミン、およびm-キシリレンジアミンの少なくとも1つを含む、方法。

20

【請求項19】

請求項13に記載の方法であって、

(b)における前記保護膜の堆積は、前記基板をプラズマエネルギーに曝すことなく行われる、方法。

【請求項20】

請求項13に記載の方法であって、

前記保護被膜は、ポリ尿素またはポリウレタンを含む、方法。

30

【請求項21】

請求項13に記載の方法であって、

(b)における前記保護膜の堆積は、反応チャンバ内で行われ、(b)における前記保護膜の堆積は、動作(b)の各反復の間に、前記反応チャンバを少なくとも1回パージする工程をさらに含む、方法。

【請求項22】

請求項13に記載の方法であって、

前記積層は、(i)酸化ケイ素材料と、(ii)窒化ケイ素材料またはポリシリコン材料との交互層を含む、方法。

【発明の詳細な説明】

40

【背景技術】

【0001】

【関連出願の相互参照】

PCT出願願書が、本願の一部として本明細書と同時に提出される。同時に提出されたPCT出願願書で特定され、本願が利益または優先権を主張する各出願は、参照によりその全体があらゆる目的で本明細書に組み込まれる。

【0002】

半導体デバイスの製造中にしばしば採用されるプロセスの1つは、誘電材料へのエッチングされた円柱穴の形成である。こうしたプロセスが生じ得る例示的な状況は、DRAM構造および3D NAND構造などのメモリへの応用であるが、これに限定されない。半

50

導体産業が進歩し、デバイス寸法が縮小するにつれて、このような円柱穴を均一にエッチングすることは、特に幅が狭いおよび／または深さが大きい高アスペクト比の円柱穴の場合において、ますます困難になっている。

【発明の概要】

【0003】

本明細書の特定の実施形態は、半導体基板上の誘電体材料を含む積層にエッチングされたフィーチャを形成する方法および装置に関する。本開示の実施形態は、エッチングされたフィーチャの側壁にパッシベーション材料を堆積させるための特定の技術を利用してよく、それにより高アスペクト比のエッチングが可能となる。いくつかの実施形態では、特定の反応物または複数種類の反応物を使用して、パッシベーション材料を堆積させてもよい。場合によっては、1つまたは複数の反応物は、アルデヒド官能基を含んでもよい。他の場合では、1つまたは複数の反応物は、イソシアネート官能基を含んでもよい。

10

【0004】

本開示の実施形態の一態様では、半導体基板上の誘電材料を含む積層にエッチングされたフィーチャを形成する方法を提供する。方法は、(a) エッチング反応物を含む第1のプラズマを生成し、基板を第1のプラズマに曝露して、誘電材料にフィーチャを部分的にエッチングする工程と、(b) (a)の後に、フィーチャの側壁に保護膜を、(i) 基板を第1の反応物に曝露し、第1の反応物を基板に吸着させる工程であって、第1の反応物は、アルデヒド官能基を含む工程と、(ii) 基板を第2の反応物に曝露する工程であって、第1および第2の反応物は、互いに反応して、保護膜を形成する工程と、(iii) 保護膜が目標の厚さに達するまで、(i)と(ii)とを周期的に繰り返す工程であって、保護膜は、有機ポリマー膜である工程とによって堆積させる工程と、(c) フィーチャが最終的な深さにエッチングされるまで、(a) - (b)を繰り返す工程であって、(b)で堆積された保護膜は、(a)の間にフィーチャの横方向エッチングを実質的に防ぎ、フィーチャは、最終的な深さにおいて約5以上のアスペクト比を有する工程とを含む。

20

【0005】

いくつかの実施形態では、第1の反応物は、ジアルデヒドまたはトリアルデヒドを含む。いくつかの実施形態では、第1の反応物は、スクシナルデヒド ($C_4H_6O_2$)、グルタルアルデヒド ($C_5H_8O_2$)、アジポアルデヒド ($C_6H_{10}O_2$)、テレフタルアルデヒド ($C_8H_6O_2$)、1, 4-ベンゼンジカルボキシアリデヒド ($C_6H_4(CHO)_2$)、オルトフタルアルデヒド ($C_8H_6O_2$)、1, 2-ベンゼンジカルボキシアリデヒド ($C_6H_4(CHO)_2$)、および2-メチルグルタルアルデヒド ($C_6H_{10}O_2$)を含む。いくつかの実施形態では、第2の反応物は、ジアミン、ジオール、チオール、および三官能性化合物の少なくとも1つを含む。場合によっては、第2の反応物は、ジアミンを含む。場合によっては、第2の反応物は、1, 2-エタンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、1, 4-ブタンジアミン、エチレンジアミン、m-キシリレンジアミン、イソホロンジアミン、1, 3-シクロヘキサビス(メチルアミン)、1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、4, 4'-メチレンビス(2-メチルシクロヘキシルアミン)、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4-アミノベンジルアミン、3-アミノベンジルアミン、4-(2-アミノエチル)アニリン、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 2-エタンジチオール、1, 3-プロパンジチオール、1, 4-ブタンジチオール、(±)-3-アミノ-1, 2-プロパンジオール、グリセロール、ビス(ヘキサメチレン)トリアミン、メラミン、ジエチレントリアミン、(±)-1, 2, 4-ブタントリオール、シアヌルクロリド、およびトリメチルアルミニウムの少なくとも1つを含む。

30

40

【0006】

いくつかの実施形態では、(b)における保護膜の堆積は、基板をプラズマエネルギーに曝すことなく行われる。いくつかの実施形態では、保護被膜は、ポリアゾメチンまたはポリチオアセタールを含む。いくつかの実施形態では、(a)における積層へのフィーチャ

50

ャのエッチングは、反応チャンバ内で実施され、(b)における保護膜のフィーチャの側壁への堆積は、同一の反応チャンバ内で実施される。いくつかの実施形態では、エッチング反応物は、1つまたは複数のフルオロカーボンまたはハイドロフルオロカーボンを含む。いくつかの実施形態では、(b)における保護膜の堆積は、反応チャンバ内で行われ、(b)における保護膜の堆積は、動作(b)の各反復の間に、反応チャンバを少なくとも1回パージする工程をさらに含む。いくつかの実施形態では、積層は、(i)酸化ケイ素材料と、(ii)窒化ケイ素材料またはポリシリコン材料との交互層を含む。いくつかの実施形態では、保護膜は、実質的にフィーチャの深さ全体に沿って堆積される。いくつかの実施形態では、フィーチャは、最終的な深さにおいて約20以上のアスペクト比を有する。

10

【0007】

本開示の実施形態の別の態様では、半導体基板上の誘電材料を含む積層にエッチングされたフィーチャを形成する方法を提供する。方法は、(a)エッチング反応物を含む第1のプラズマを生成し、基板を第1のプラズマに曝露して、誘電材料にフィーチャを部分的にエッチングする工程と、(b)(a)の後に、フィーチャの側壁に保護膜を、(i)基板を第1の反応物に曝露して、第1の反応物を基板に吸着させる工程であって、第1の反応物は、イソシアネート官能基を含む工程と、(ii)基板を第2の反応物に曝露する工程であって、第1および第2の反応物は、互いに反応して、保護膜を形成する工程と、(iii)保護膜が目標の厚さに達するまで、(i)と(ii)とを周期的に繰り返す工程であって、保護膜は、有機ポリマー膜である工程とによって堆積させる工程と、(c)フィーチャが最終的な深さにエッチングされるまで、(a)－(b)を繰り返す工程であって、(b)において堆積された保護膜は、(a)の間にフィーチャの横方向エッチングを実質的に防ぎ、フィーチャは、最終的な深さにおいて約5以上のアスペクト比を有する工程とを含む。

20

【0008】

いくつかの実施形態では、第1の反応物は、ジイソシアネートを含む。場合によっては、ジイソシアネートは、トリレン2,4-ジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、ヘキサメチレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、1,3-ビス(1-イソシアナト-1-メチルエチル)ベンゼン、イソホロンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、4,4'-メチレン-ビス(シクロヘキシルイソシアネート)、トリレン-2,6-ジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、1,3-フェニレンジイソシアネート、および3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニレンジイソシアネートの少なくとも1つを含む。

30

【0009】

いくつかの実施形態では、第2の反応物は、ジアミン、ジオール、チオール、および三官能性化合物の少なくとも1つを含む。場合によっては、第2の反応物は、ジアミンを含む。場合によっては、第2の反応物は、1,2-エタンジアミン、1,3-プロパンジアミン、1,4-ブタンジアミン、エチレンジアミン、m-キシリレンジアミン、イソホロンジアミン、1,3-シクロヘキサビス(メチルアミン)、1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、4,4'-メチレンビス(2-メチルシクロヘキシルアミン)、4,4'-メチレン-ビス(シクロヘキシルアミン)、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4-アミノベンジルアミン、3-アミノベンジルアミン、4-(2-アミノエチル)アニリン、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,2-エタンジチオール、1,3-プロパンジチオール、1,4-ブタンジチオール、(±)-3-アミノ-1,2-プロパンジオール、グリセロール、ビス(ヘキサメチレン)トリアミン、メラミン、ジエチレントリアミン、(±)-1,2,4-ブタントリオール、シアヌルクロリド、およびトリメチルアルミニウムの少なくとも1つを含む。

40

【0010】

いくつかの実施形態では、(b)における保護膜の堆積は、基板をプラズマエネルギー

50

に曝すことなく行われる。いくつかの実施形態では、保護被膜は、ポリウレタンまたはポリ尿素を含む。いくつかの実施形態では、(a)における積層へのフィーチャのエッチングは、反応チャンバ内で実施され、(b)における保護膜のフィーチャの側壁への堆積は、同一の反応チャンバ内で実施される。いくつかの実施形態では、エッチング反応物は、1つまたは複数のフルオロカーボンまたはハイドロフルオロカーボンを含む。いくつかの実施形態では、(b)における保護膜の堆積は、反応チャンバ内で行われ、(b)における保護膜の堆積は、動作(b)の各反復の間に、反応チャンバを少なくとも1回パージする工程をさらに含む。いくつかの実施形態では、積層は、(i)酸化ケイ素材料と、(ii)窒化ケイ素材料またはポリシリコン材料との交互層を含む。いくつかの実施形態では、保護膜は、実質的にフィーチャの深さ全体に沿って堆積される。いくつかの実施形態では、フィーチャは、最終的な深さにおいて約20以上のアスペクト比を有する。

10

【0011】

これらおよびその他の特徴について、関連する図面を参照して以下で詳細に説明する。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】図1は、側壁のオーバーエッチングに起因する望ましくない湾曲を有するエッチングされた円柱穴を示す。

【0013】

【図2A】図2Aは、本開示の様々な実施形態により半導体基板上にエッチングされたフィーチャを形成する方法のフローチャートを提示する。

20

【0014】

【図2B】図2Bは、特定の実施形態により部分的にエッチングされたフィーチャの側壁に保護膜を堆積する方法のフローチャートを提示する。

【0015】

【図2C】図2Cは、使用される反応物がグルタルアルデヒドおよびエチレンジアミンを含む場合の、保護膜を形成するための特定の堆積反応を示す。

【図2D】図2Dは、使用される反応物がグルタルアルデヒドおよびエチレンジアミンを含む場合の、保護膜を形成するための特定の堆積反応を示す。

【0016】

【図3A】図3Aは、様々な実施形態により円柱穴が繰り返しエッチングされ、側壁保護被膜で被覆される際の、半導体基板内にエッチングされた円柱穴を描写する。

30

【図3B】図3Bは、様々な実施形態により円柱穴が繰り返しエッチングされ、側壁保護被膜で被覆される際の、半導体基板内にエッチングされた円柱穴を描写する。

【図3C】図3Cは、様々な実施形態により円柱穴が繰り返しエッチングされ、側壁保護被膜で被覆される際の、半導体基板内にエッチングされた円柱穴を描写する。

【図3D】図3Dは、様々な実施形態により円柱穴が繰り返しエッチングされ、側壁保護被膜で被覆される際の、半導体基板内にエッチングされた円柱穴を描写する。

【0017】

【図4A】図4Aは、特定の実施形態により本明細書に記載のエッチングプロセスを実行するために使用可能な反応チャンバを示す。

40

【図4B】図4Bは、特定の実施形態により本明細書に記載のエッチングプロセスを実行するために使用可能な反応チャンバを示す。

【図4C】図4Cは、特定の実施形態により本明細書に記載のエッチングプロセスを実行するために使用可能な反応チャンバを示す。

【0018】

【図5】図5は、特定の実施形態により本明細書に記載の堆積プロセスを実行するために使用可能な反応チャンバを描写する。

【0019】

【図6】図6は、特定の実施形態により堆積プロセスを実行するために使用可能なマルチステーション型装置を示す。

50

【0020】

【図7】図7は、特定の実施形態により堆積およびエッチングの両方を実施するために使用可能なクラスタツールを提示する。

【発明を実施するための形態】

【0021】

本出願において、「半導体ウエハ」、「ウエハ」、「基板」、「ウエハ基板」、および「部分的に製造された集積回路」という用語は、互換的に使用される。「部分的に製造された集積回路」という用語は、集積回路製造の多数の段階のいずれかの間におけるシリコンウエハを指す可能性があることを当業者は理解するであろう。半導体デバイス産業で使用されるウエハまたは基板は、典型的には200mm、または300mm、または450mmの直径を有する。以下の詳細な説明は、本発明がウエハに対して実施されることを前提とする。しかし、本発明は、それに限定されない。加工対象物は、様々な形状、サイズ、および材料であってもよい。半導体ウエハに加えて、この発明を活用し得る他の加工対象物には、プリント回路基板、磁気記録媒体、磁気記録センサ、ミラー、光学素子、マイクロメカニカルデバイス等の様々な物品が含まれる。

10

【0022】

以下の説明では、提示する実施形態を完全に理解できるように、多数の具体的な詳細が記載されている。本開示の実施形態は、これらの具体的な詳細の一部またはすべてが欠けている場合でも実施し得る。他の例では、本開示の実施形態を不必要に曖昧にしないように、公知のプロセス動作を詳細には説明していない。本開示の実施形態はこれらの具体的な実施形態と共に説明されるが、本開示の実施形態をそれら具体的な実施形態に限定する意図はないと理解されるであろう。

20

【0023】

I. 誘電材料に高アスペクト比のフィーチャをエッチングするための技術

ある種の半導体デバイスの製造には、1つまたは複数の誘電材料内へのフィーチャのエッチングが含まれる。誘電材料は、材料の単独層または複数の材料の積層であってもよい。場合によっては、積層は、誘電材料（例えば、窒化ケイ素および酸化ケイ素）の交互層を含む。エッチングされたフィーチャの一例は、高アスペクト比を有し得る、円柱穴である。こうしたフィーチャのアスペクト比が増加し続けるにつれて、誘電材料内へのフィーチャのエッチングが、ますます困難になっている。高アスペクト比のフィーチャのエッチング中に生じる問題の1つは、不均一なエッチングプロファイルである。換言すると、フィーチャは、一直線に下方向へエッチングされない。代わりに、フィーチャの側壁は、しばしば、エッチングされたフィーチャの中間部の幅が、フィーチャの上部および／または底部よりも広くなる（すなわち、さらにエッチングされている）ように湾曲している。フィーチャの中間部付近でのこうしたオーバーエッチングは、残存する材料の構造的および／または電氣的な完全性を損なう可能性がある。フィーチャの外向きに湾曲した部分は、フィーチャの深さ全体に対して比較的小さな部分、または比較的大きな部分を占める場合がある。フィーチャの外向きに湾曲した部分は、フィーチャの限界寸法（CD）が最大となっている場所である。限界寸法は、所定の場所でのフィーチャの直径に対応する。一般に、フィーチャの最大CDは、フィーチャの他の部分、例えばフィーチャの底部または底部付近におけるCDとも概ね同じであることが望ましい。

30

40

【0024】

特定の理論または動作の機構に束縛されることなく、円柱穴またはその他のフィーチャの中間部におけるオーバーエッチングは、少なくとも部分的には、円柱穴の側壁がエッチングから不十分にしか保護されていないことによって生じると考えられる。従来のエッチング化学物質は、誘電材料中に円柱穴を形成するためにフルオロカーボンエッチャントを使用する。フルオロカーボンエッチャントは、プラズマへの曝露によって励起され、その結果、例えば、CF、CF₂、およびCF₃などの様々なフルオロカーボンフラグメントが形成される。反応性のフルオロカーボンフラグメントは、イオンの支援を受けて、フィーチャ（例えば、円柱穴）の底部における誘電材料をエッチングして除去する。その他の

50

フルオロカーボンフラグメントは、エッチングされている円柱穴の側壁に堆積され、それによりポリマー側壁保護被膜が形成される。この側壁保護被膜は、フィーチャの側壁に対するフィーチャ底部の選択的エッチングを促進する。この側壁保護がなければ、フィーチャは、側壁の保護が不十分な場所でエッチング／円柱穴の幅が広がる不均一なプロファイルになり始める。

【0025】

側壁の保護は、高アスペクト比のフィーチャにおいては特に達成が困難である。困難である理由の1つは、既存のフルオロカーボンベースのプロセスでは、エッチングされている円柱穴の深くまでポリマー側壁保護被膜を形成できないことである。図1は、パターンニングされたマスク層106で被覆された誘電材料103にエッチングされている円柱穴102の図を提示する。以下の説明では円柱穴について言及する場合があるが、その概念は、長方形およびその他の多角形などのその他のフィーチャ形状にも適用する。ポリマー側壁保護被膜104は、円柱穴102の上部近傍に集中している。化学物質 C_xF_y は、円柱穴を垂直にエッチングするためのエッチング反応物およびポリマー側壁保護被膜104を形成する反応物の両方を提供する。ポリマー側壁保護被膜104は円柱穴内の深くまで延在していない（すなわち、側壁への堆積が不十分である）ため、円柱穴102の中間部は、円柱穴102の上部よりも広くなる。円柱穴102の幅が広がった中間部は、湾曲105と呼ばれる。湾曲は、湾曲領域（相対的に広がった領域）でのフィーチャの限界寸法と湾曲領域よりも下方のフィーチャの限界寸法との比較という観点から数値的に説明できる。湾曲は、距離の観点（例えば、フィーチャの幅が最も広い部分における限界寸法－湾曲よりも下方のフィーチャの幅が最も小さい部分における限界寸法）において、または、比／割合の観点（フィーチャの幅が最も広い部分における限界寸法÷湾曲よりも下方のフィーチャの幅が最も小さい部分における限界寸法）において、数値化して報告される場合がある。この湾曲105、および関連する不均一なエッチングプロファイルは望ましくない。この種のエッチングプロセスにはしばしば高いイオンエネルギーが使用されるため、高アスペクト比の円柱穴をエッチングする際にしばしば湾曲が生成される。いくつかの応用では、湾曲は、5程度の小さなアスペクト比においても生成される。よって、従来のフルオロカーボンエッチング化学物質は、通常、誘電材料中に比較的アスペクト比の小さい円柱穴を形成することに限られている。いくつかの最新の応用では、従来のエッチング化学物質によって達成可能なアスペクト比よりも高いアスペクト比を有する円柱穴が求められる。

【0026】

II. 背景および適用

本明細書の様々な実施形態では、フィーチャは、表面に誘電材料を有する基板（典型的には半導体ウエハ）にエッチングされる。エッチングプロセスは、一般にはプラズマベースのエッチングプロセスである。全体的なフィーチャ形成プロセスは、段階的に行われてもよい。1つの段階は誘電材料のエッチングを目的とし、もう1つの段階は誘電材料を実質的にエッチングすることなく側壁保護被膜を形成することを目的とする。側壁保護被膜は、側壁をパッシベーションして、フィーチャがオーバーエッチングされないようにする（すなわち、側壁被膜は、フィーチャの横方向のエッチングを防止する）。これら2つの段階は、フィーチャが最終的な深さにエッチングされるまで繰り返し可能である。この2つの段階を繰り返すことにより、フィーチャの直径をフィーチャの深さ全体にわたって制御可能となり、それにより直径がより均一でプロファイルが改善されたフィーチャが形成される。

【0027】

本明細書で使用される「フィーチャ」は、基板の非平面的構造、典型的には半導体デバイスの製造動作において変形される表面を指す場合がある。「ネガ型フィーチャ」「凹状フィーチャ」とも呼ばれる、フィーチャの例としては、トレンチ、穴、ビア、ギャップ、凹状領域等が挙げられる。これらの用語は、本開示において交換可能に使用され得る。フィーチャの一例は、基板の表面の凹部である。一般的に、フィーチャは、アスペクト比（

深さと横方向寸法との比)を有する。フィーチャは、1つまたは複数の狭いおよび／または凹入した開口、フィーチャ内の狭窄、および高いアスペクト比のうち1つまたは複数によって特徴づけられてもよい。フィーチャは、多種多様な形状を有してもよく、円柱、長方形、正方形、またはその他の多角形の凹部、トレンチ等を有し得るが、これらに限定されない。

【0028】

アスペクト比とは、フィーチャの深さとフィーチャの限界寸法（多くの場合、その幅／直径）との比較である。例えば、深さが2 μm および幅が50 nmを有するフィーチャは、アスペクト比が40:1（しばしば、より簡単に40と表される）である。フィーチャは、フィーチャの深さにわたって不均一な限界寸法を有する場合があるため、どこで測定されたかによってアスペクト比が変化する可能性がある。例えば、エッチングされた円柱穴は、その上部および底部よりも広い中間部を有し得る。この幅がより広い中間部は、上述したように、湾曲と呼ばれる場合がある。円柱穴の上部（すなわち、ネック部）における限界寸法に基づいて測定されたアスペクト比は、円柱穴の幅がより広い中間部／湾曲部における限界寸法に基づいて測定されたアスペクト比よりも大きくなる。本明細書で使用する場合、特段の記載がない限り、アスペクト比は、フィーチャの開口近傍の限界寸法に基づいて測定される。

【0029】

本開示の方法によって形成されたフィーチャは、高アスペクト比のフィーチャになり得る。いくつかの応用では、高アスペクト比のフィーチャは、アスペクト比が少なくとも約5、少なくとも約10、少なくとも約20、少なくとも約30、少なくとも約40、少なくとも約50、少なくとも約60、少なくとも約80、または少なくとも約100のアスペクト比を有するフィーチャである。本開示の方法によって形成されたフィーチャの限界寸法は、約200 nm以下、例えば約100 nm以下、約50 nm以下、または約20 nm以下になり得る。

【0030】

様々な場合において、その内部にフィーチャがエッチングされる材料は、誘電材料であってもよい。例示的な材料としては、酸化ケイ素、窒化ケイ素、炭化ケイ素、酸窒化物、酸炭化物、炭窒化物、これらの材料のドーピングされたバージョン（例えば、ホウ素、リン等によってドーピングされたもの）、およびこれらの材料の任意の組み合わせの積層体が挙げられるが、これらに限定されない。具体的な材料の例としては、定比組成および不定比組成の SiO_2 、 SiN 、 SiON 、 SiOC 、 SiCN 等が挙げられる。様々な場合において、エッチングされる1つまたは複数の材料は、その他の元素、例えば水素も含んでよい。いくつかの実施形態では、エッチングされる窒化物および／または酸化物材料は、水素を含む組成を有する。本明細書で使用する場合、酸化ケイ素材料、窒化ケイ素材料等は定比および不定比の両方の型を含み、こうした材料は上記のように、別の元素を有し得ることが理解される。

【0031】

本開示の方法の応用の1つは、DRAMデバイスの形成に関する。この場合、フィーチャは、主に酸化ケイ素にエッチングされ得る。基板は、例えば、1つまたは2つ以上の窒化ケイ素層をさらに含んでもよい。一例では、基板は、2枚の窒化ケイ素層に挟まれた酸化シリコン層を含み、酸化ケイ素の厚さは約800 nmから約1200 nmであり、1つまたは複数の窒化ケイ素の厚さは約300 nmから約400 nmである。エッチングされたフィーチャは、最終的な深さが約1 μm から約3 μm 、例えば約1.5 μm から約2 μm である円柱穴であってもよい。円柱穴は、幅が約20 nmから約50 nm、例えば約25 nmから約30 nmであってもよい。円柱穴がエッチングされた後で、その中にキャパシタメモリセルを形成できる。

【0032】

本開示の方法の別の応用は、垂直NAND（VNAND、3D NANDとも呼ばれる）デバイスの形成に関する。この場合、その中にフィーチャがエッチングされる材料は、

繰り返された積層構造を有し得る。例えば、材料は、酸化物（例えば、 SiO_2 ）と窒化物（例えば、 SiN ）との交互層または酸化物（例えば、 SiO_2 ）とポリシリコンとの交互層を含んでもよい。交互層は、材料の組を形成する。場合によっては、組の数は、少なくとも20、少なくとも30、少なくとも40、少なくとも60、または少なくとも70であってもよい。酸化物層は、厚さが約20 nmから約50 nm、例えば約30 nmから約40 nmであってもよい。窒化物またはポリシリコンは、厚さが約20 nmから約50 nm、例えば約30 nmから約40 nmであってもよい。交互層内にエッチングされたフィーチャは、約2 μm から約6 μm の深さ、例えば約3 μm から約5 μm の深さを有してもよい。フィーチャは、幅が約50 nmから約150 nm、例えば約50 nmから約100 nmであってもよい。

10

【0033】

III. エッチング／堆積プロセス

図2Aは、半導体基板にエッチングされたフィーチャを形成する方法のフローチャートを表す。図2Aに示す動作は、部分的に製造された半導体基板をフィーチャがエッチングされていくのに伴って示す、図3A～図3Dに関連して説明される。動作201において、フィーチャ302は、誘電材料303とパターニングされたマスク層306とを有する基板に第1の深さまでエッチングされる。この第1の深さは、フィーチャの最終的な所望の深さの一部のみである。フィーチャのエッチングに使用される化学物質は、フルオロカーボンベースの化学物質（ C_xF_y ）またはハイドロフルオロカーボンベースの化学物質（ $\text{H}_x\text{F}_y\text{C}_z$ ）であってもよい。その他のエッチング化学物質を使用してもよい。このエッチング動作201の結果として、第1の側壁被膜304が形成されてもよい。第1の側壁被膜304は、図1に関して説明したように、ポリマー側壁被膜であってもよい。第1の側壁被膜304は、第1の深さまで延在しているが、多くの場合において、第1の側壁被膜304は、実際にはフィーチャ302の底部まで達しない。

20

【0034】

第1の側壁被膜304は、フィーチャの側壁に堆積した特定のフルオロカーボン種／フラグメントが堆積するのに伴い、 C_xF_y エッチング化学物質から間接的に形成される（すなわち、特定のフルオロカーボン種は、第1の側壁被膜304の前駆体である）。第1の側壁被膜304がフィーチャ302の底部まで達しない理由の1つは、被膜を形成する前駆体の付着係数に関連し得る。特に、特定のエッチャントについては、第1の側壁被膜の前駆体の付着係数が高すぎるために、大部分の前駆体分子がフィーチャに入り込んだ直後に側壁に付着すると考えられる。そのため、側壁保護が有益である場所までフィーチャ内に深く侵入できる側壁被膜前駆体分子はほとんどない。したがって、第1の側壁被膜304は、フィーチャ302の側壁のオーバーエッチングに対して部分的な保護しか提供しない。いくつかの実施形態では、エッチング条件は、あったとしても、ごくわずかな側壁保護しか提供しない。

30

【0035】

次に、動作203において、エッチングプロセスが停止される。エッチングの停止後、動作205では、第2の側壁被膜310が堆積される。場合によっては、第2の側壁被膜310は、実質的に第1の側壁被膜となり得る。この堆積は、化学気相堆積（CVD）法、原子層堆積（ALD）法（いずれも、プラズマ支援型であってもなくてもよい）、および分子層堆積（MLD）法などの様々な反応機構によって行われてもよい。MLD法では、2つの半反応が関わるALDに類似したサイクルを用いて有機ポリマーの薄膜を堆積し得る。場合によっては、MLD法は、従来のALD法よりも吸着制限が少ない方法で駆動され得る。例えば、特定のMLD法では、反応物の不飽和または過飽和が利用されてもよい。ALD法およびMLD法は、特定の実施形態において、フィーチャの側壁を内張りする共形膜を形成するのに特に適している。例えば、ALD法およびMLD法は、このような方法の吸着に関連した性質のために、反応物をフィーチャ内の深くまで供給するために有用である。本明細書の実施形態は、第2の側壁被膜310がALDおよびMLDなどの層単位で繰り返す堆積方法によって堆積される方法に限定されない。しかし、第2の側壁

40

50

被膜 310 を堆積するために選択される方法では、エッチングされたフィーチャ 302 の深くまで保護層を形成できる必要がある。CVD およびその他の堆積プロセスは、様々な実施形態に適している場合がある。

【0036】

図 2B は、MLD プロセスによって第 2 の有機ポリマー側壁被膜 310 を堆積する方法 250 のフローチャートを示す。前述のとおり、ALD 法および CVD 法も使用される場合があり、詳細は後述する。方法 250 は、動作 251 から始まり、動作 251 では、第 1 の反応物が反応チャンバ内に流され、基板表面に吸着される。反応物は、部分的にエッチングされたフィーチャ内の深くまで侵入し、フィーチャの側壁に吸着され得る。いくつかの実施形態では、第 1 の反応物は、ジアルデヒドまたはトリアルデヒドである。特定の
10 実施形態では、第 1 の反応物は、グルタルアルデヒド ($C_5H_8O_2$) であってもよい。第 1 の反応物は、図 3B にて吸着された前駆体層 312 として示すように、吸着層を形成する。

【0037】

次に、動作 253 において、反応チャンバは、過剰な第 1 の反応物を反応チャンバから除くために任意選択でパージされてもよい。次に、動作 255 において、第 2 の反応物が、反応チャンバに供給される。いくつかの実施形態では、第 2 の反応物は、ジアミン、ジオール、チオール、または三官能性化合物であってもよい。特定の実施形態では、第 2 の
20 反応物は、エチレンジアミン ($C_2H_8N_2$) であってもよい。第 2 の反応物は、第 1 の反応物と反応して、基板上に保護膜を形成する。形成された保護膜は、図 3C および図 3D に示すように、第 2 の側壁被膜 310 であってもよい。保護膜は、プラズマに依存することなく、熱反応によって形成されてもよい。

【0038】

次に、動作 257 において、反応チャンバは、任意選択でパージされてもよい。動作 253 および 257 でのパージは、反応チャンバを非反応性のガスで掃気することによって、反応チャンバを排気することによって、あるいはこれらのいくつかの組み合わせによって行われてもよい。パージの目的は、吸着されなかった反応物および副生成物を反応チャンバから除去することである。パージ動作 253 および 257 は、いずれも任意選択である。しかし、これらは望ましくない気相反応の防止に役立つ場合があり、それにより堆積
30 の結果が改善され得る。

【0039】

次に、動作 259 において、保護膜が十分に厚いかを判定する。こうした判定は、1 サイクルごとに堆積される厚さと実行されたサイクル数とに基づいて行われてもよい。様々な実施形態において、各サイクルで、約 0.1 nm から約 1 nm の膜が堆積される。厚さは、反応物を反応チャンバ内に流した時間の長さ、とその結果としての反応物の飽和度のレベルとに基づいている。膜が十分に厚くなっていない場合、方法 250 は、動作 251 から繰り返され、追加層を堆積させることにより膜厚を追加する。そうでない場合は、方法 250 は完了する。続く反復において、動作 251 は、さらなる第 1 の反応物を基板上に吸着させる工程、および動作 255 の以前の反復に由来して存在し得る、第 2 の反応物
40 と第 1 の反応物とを反応させる工程の両方を含む場合がある。換言すると、第 1 のサイクルの後では、動作 251 および 255 の両方には、第 1 の反応物と第 2 の反応物との間の反応が含まれてもよい。保護膜が十分に厚くなった後で、図 2A の動作 211 に示すように、基板に別のエッチングプロセスを行ってもよい。

【0040】

数多くの場合において、堆積方法 250 は、有機ポリマー膜の層の形成に使用されてもよい。図 2C は、第 1 の反応物がグルタルアルデヒドであり、第 2 の反応物がエチレンジアミンである特定の状況における図 2B のステップ 251 ~ 257 を示す。動作 251 において、第 1 の反応物であるグルタルアルデヒドが、気相状態で反応チャンバ内へと流され、基板 260 に吸着される。図 2C に示す基板 260 の一部分は、部分的にエッチングされた円柱穴の側壁である。動作 253 において、反応チャンバは、例えば非反応性のパ
50

ージガスを、反応チャンバを通じて流すことによって、任意選択でパージされる。動作 255 において、第 2 の反応物であるエチレンジアミンが、気相状態で反応チャンバ内へと流される。第 1 および第 2 の反応物は反応して、基板 260 の露出した面に、例えば部分的にエッチングされたフィーチャの側壁に沿って有機ポリマー膜の層を形成する。次に、動作 257 において、反応チャンバは、例えば別のパージガスを反応チャンバ内に流すことにより、任意選択でパージされてもよい。これらの動作は、有機ポリマー膜が所望の厚さに成長するまで繰り返すことができる。

【0041】

図 2D は、第 1 の反応物がグルタルアルデヒドであり、第 2 の反応物がエチレンジアミンである場合に動作 255 において生じる反応をさらに示す。いかなる理論にも束縛されることなく、図 2D に示す反応では、2 種類の反応生成物が生じる可能性がある。1 つの反応生成物は、1 行目に示されてもよく、部分的反応生成物である。もう 1 つの反応生成物は、2 行目に示されてもよく、完全な反応生成物であり、イミン生成物が生じる。

【0042】

これらの反応物は、比較的低い温度で保護膜を形成することが望ましい用途において特に有用になり得る。これらの反応物は、同様の MLD 反応および ALD 反応で典型的に使用される温度よりもはるかに低い温度においても、効果的かつ効率的に互いに反応することが示されている。多くの熱 ALD 反応（プラズマを使用しない）は、よりはるかに高い温度、例えば少なくとも約 200℃ で実施される。低温での堆積は、特定の状況において特に有用である。場合によっては、低温の非プラズマ堆積の使用により、エッチング反応と同じ反応チャンバ内での堆積が可能となり、2 つの異なる反応チャンバ間の搬送が不要となる可能性がある。MLD プロセスは、2014 年 7 月 30 日に出願された、「METHOD OF CONDITIONING VACUUM CHAMBER OF SEMICONDUCTOR SUBSTRATE PROCESSING APPARATUS（半導体基板処理装置の真空チャンバの調整方法）」という名称の米国特許出願第 14/446,427 号においてさらに論じられており、この出願は、参照によりその全体があらゆる目的で本明細書に組み込まれる。

【0043】

図 2B の本開示の MLD 法 250 は、フィーチャの側壁全体を被覆する共形膜の形成によく適している。MLD 法が特に有用となり得る理由の 1 つは、反応がプラズマエネルギーではなく、熱エネルギーにより推進されるため、非常に高い共形性を達成できるためである。プラズマ支援型 ALD アプローチにおいて、1 つまたは複数の反応物を生成するためにプラズマを使用する場合、得られる反応物は、表面反応性が高いラジカル種であってもよい。したがって、このアプローチでは、高アスペクト比のフィーチャ内に侵入する能力が限られた反応物が生成されるので、熱的方法と比較して共形性が劣る、および／またはより高いドーズ量が求められる。さらに、半導体製造に用いられるプラズマは反応チャンバ内で不均一になっているため、プラズマの不均一性により、基板全体にわたって不均一な堆積結果をもたらされる可能性がある。対照的に、例えば基板支持体に均一な熱源を設けることによって、基板に均一な熱エネルギーを供給することはより簡単である。プラズマエネルギーは、比較的低温（例えば、約 200℃ 未満）で反応を進めるためにしばしば使用される。しばしば、半導体デバイスは、製造中の特定の熱履歴を有し、熱履歴を小さくし、したがってデバイスの損傷を避けるために基板を低温で処理するように注意が払われる場合がある。しかし、先に述べたとおり、プラズマの使用は、共形性および／または均一性にも有害な影響を与える可能性がある。本明細書の様々な実施形態では、比較的低温で保護層を堆積させるために特定の反応物が使用され、それにより熱処理に関連した均一性の利益と、しばしばプラズマ処理に関連する低温／熱履歴の利益との両方が獲得される。保護層を堆積させるために比較的低温で使用可能な反応物の組の一例としては、図 2C および図 2D に関連して論じたとおり、グルタルアルデヒドおよびエチレンジアミンである。

【0044】

図 2 A に戻ると、方法は、堆積プロセスが停止される動作 2 0 7 において続く。方法は、次に基板へのフィーチャの部分的なエッチングの動作（動作 2 1 1、動作 2 0 1 と類似）と、エッチングの停止の動作（動作 2 1 3、動作 2 0 3 と類似）と、部分的にエッチングされたフィーチャの側壁への保護被膜の堆積の動作（動作 2 1 5、動作 2 0 5 と類似）と、堆積の停止の動作（動作 2 1 7、動作 2 0 7 と類似）とを繰り返す。次に、動作 2 1 9 において、フィーチャが完全にエッチングされたかが判定される。フィーチャが完全にエッチングされていない場合、方法は、追加のエッチングおよび保護被膜の堆積を行って動作 2 1 1 から繰り返される。エッチング動作 2 1 1 は、第 2 の側壁被膜 3 1 0 を変質させて、動作 2 0 5 および 2 1 5 において堆積された膜よりもエッチング耐性が高い膜を形成してもよい。一例では、堆積動作 2 0 5 は、方法 2 5 0 によって行われ、それにより炭素と、窒素と、酸素と、水素とを含む有機ポリマー膜層が形成される。フィーチャが完全にエッチングされたら、方法は完了する。

10

【0045】

様々な実施形態において、エッチング動作 2 0 1 および側壁保護被膜の堆積動作 2 0 5 は、周期的に何回も繰り返される。例えば、これらの動作は、（図 2 A に示すとおり）それぞれ少なくとも 2 回、例えば少なくとも約 3 回、または少なくとも約 5 回行われてもよい。場合によっては、サイクルの回数（各サイクルは、エッチング動作 2 0 1 と、側壁保護被膜堆積動作 2 0 5 とを含み、エッチング動作 2 1 1 および堆積動作 2 1 5 は第 2 のサイクルとしてカウントされる）は、約 2 ～ 1 0 回、例えば約 2 ～ 5 回である。エッチング動作が行われるたびに、エッチング深さが増大する。エッチングされる距離は、サイクル間で均一であってもよく、あるいは、不均一であってもよい。特定の実施形態では、各サイクルでエッチングされる距離は、追加のエッチングが行われるごとに小さくなる（すなわち、後から行われるエッチング動作では、エッチングの度合いが先に行われたエッチング動作よりも小さい）。それぞれの堆積動作 2 0 5 において堆積される第 2 の側壁被膜 3 1 0 の厚さは、サイクル間で均一であってもよいし、こうした被膜の厚さが異なってもよい。各サイクル中の第 2 の側壁被膜 3 1 0 の厚さの例は、約 1 nm から約 1 0 nm の範囲、例えば約 3 nm から約 5 nm であってもよい。さらに、形成される被膜の種類は、サイクル間で均一であってもよいし、異なってもよい。

20

【0046】

エッチング動作 2 0 1 および堆積動作 2 0 5 は、同じ反応チャンバで、または異なる反応チャンバで行われてもよい。一例では、第 1 および第 2 の反応チャンバは共にクラスターツールなどのマルチチャンバ型処理装置を形成しており、エッチング動作 2 0 1 は第 1 の反応チャンバで行われ、堆積動作 2 0 5 は第 2 のチャンバで行われる。特定の場合では、基板を対応するチャンバ間で搬送するために、ロードロックおよびその他の適切な真空シールが設けられてもよい。基板は、ロボットアームまたはその他の機械的構造により搬送されてもよい。エッチング（および、場合によっては堆積）に使用される反応チャンバは、FLEXTM 反応チャンバ、例えばカリフォルニア州フリーモントのラムリサーチコーポレーションから入手可能な 2300（登録商標）FLEXTM 製品ファミリーであってもよい。堆積に使用される反応チャンバは、どちらもラムリサーチコーポレーションから入手可能な Vector（登録商標）製品ファミリーまたは Althus（登録商標）製品ファミリーのチャンバであってもよい。組み合わせられたリアクタをエッチングおよび堆積の両方に使用することは、基板の搬送の必要を回避できるため、特定の実施形態において有益であり得る。エッチングと堆積とに異なるリアクタを使用することは、リアクタを各動作に特に最適化することが好ましい別の実施形態において有益であり得る。特定の実施形態では、エッチング動作および堆積動作の両方が、同じ反応チャンバ（例えば、FLEXTM 反応チャンバ）内で行われ、堆積反応は図 2 B の方法 2 5 0 などの MLD 法によって行われる。低温熱駆動堆積反応は、特に、エッチングを実施するために設計された反応チャンバで実行するのに非常に適している。関連する反応チャンバについて、以下でさらに説明する。

30

40

【0047】

50

上記のように、堆積動作は、エッチング動作の間にフィーチャの横方向エッチングを最小化または防止する深くまで侵入する保護層を形成することによって、エッチング動作の最適化に役立つ。これにより、湾曲が非常に小さいか存在しない非常に垂直な側壁を有するエッチングされたフィーチャの形成が促進される。特定の実施形態では、アスペクト比が少なくとも約 80 である最終的なエッチングされたフィーチャは、約 60% 未満の湾曲（（最も広い限界寸法－その下方の最も狭い限界寸法）÷その上方の最も狭い限界寸法×100として測定）を有する。例えば、最も広い CD が 50 nm で最も狭い CD が 40 nm であるフィーチャ（40 nm の CD は、フィーチャ内で 50 nm の CD の下方に位置する）は、25% の湾曲を有する（ $100 \times (50 \text{ nm} - 40 \text{ nm}) \div 40 \text{ nm} = 25\%$ ）。別の実施形態では、アスペクト比が少なくとも約 40 の最終的なエッチングフィーチャは約 20% 未満の湾曲を有する。

10

【0048】

IV. プロセス動作の材料およびパラメータ

A. 基板

本明細書に開示の方法は、特に、その上に誘電材料を有する半導体基板のエッチングにおいて有用である。誘電材料の例としては、酸化ケイ素、窒化ケイ素、炭化ケイ素、酸窒化物、酸炭化物、炭窒化物、これらの材料にドーピングした材料（例えば、ホウ素、リン等をドーピングしたもの）、およびこれらの材料の任意の組み合わせによる積層体が挙げられる。具体的な材料の例としては、定比組成または不定比組成の SiO_2 、 SiN 、 SiON 、 SiOC 、 SiCN 等が挙げられる。上記のとおり、エッチングされる誘電材料は、1 種類／1 層よりも多くの材料を含んでもよい。特定の場合には、誘電材料は、 SiN と SiO_2 との交互層またはポリシリコンと SiO_2 との交互層に提供されてもよい。さらなる詳細は、上に提供している。基板は、フィーチャをエッチングする場所を画定する基板を覆うマスク層を有してもよい。場合によっては、マスク層は Si であり、厚さが約 500 nm から約 1500 nm であってもよい。

20

【0049】

B. エッチングプロセス

様々な実施形態において、エッチングプロセスは、反応性イオンエッチングプロセスであり、化学エッチャントを反応チャンバ内に流す（多くの場合はシャワーヘッドを通じて）工程と、とりわけエッチャントからプラズマを形成する工程と、基板をプラズマに曝露する工程とを含む。プラズマは、エッチャント化合物（複数可）を中性種およびイオン種（例えば、 CF 、 CF_2 、および CF_3 などの帯電したまたは中性の物質）に解離させる。多くの場合には、プラズマは容量結合プラズマであるが、その他の種類のプラズマも、適宜使用され得る。プラズマ中のイオンは、ウエハへと導かれ、衝突によって誘電材料がエッチングされる。

30

【0050】

エッチングプロセスの実行に使用可能な例示的な装置は、カリフォルニア州フリーモントのラムリサーチコーポレーションから入手可能な 2300（登録商標）FLEXTM 製品ファミリーの反応性イオンエッチング反応装置を含む。この種類のエッチングリアクタについては、米国特許第 8,552,334 号および米国特許第 6,841,943 号においてさらに説明されており、これらの各特許は、参照によりその全体があらゆる目的で本明細書に組み込まれる。

40

【0051】

誘電材料内にフィーチャをエッチングするためには、様々な反応物の選択肢が利用可能である。特定の場合には、エッチング化学物質は、1 つまたは複数のフルオロカーボンを含む。これらのまたはその他の場合では、エッチング化学物質は、 NF_3 などのその他のエッチャントを含んでもよい。また、1 つまたは複数の共反応物が提供されてもよい。場合によっては、酸素（ O_2 ）が共反応物として提供される。酸素は、側壁保護ポリマー被膜（例えば、図 3A～図 3D の第 1 の側壁被膜 304）の形成をゆるやかにするために役立つ場合がある。

50

【0052】

特定の実施形態では、エッチング化学物質は、フルオロカーボンと酸素との組み合わせを含む。例えば、一例では、エッチング化学物質は、 C_4F_6 、 C_4F_8 、 N_2 、 CO 、 CF_4 、および O_2 を含む。その他の従来型のエッチング化学物質も、非従来型の化学物質と同様に用いられてもよい。フルオロカーボンは、約0 sccmから約500 sccmの流量、例えば、約10 sccmから約200 sccmの流量で流れてもよい。 C_4F_6 および C_4F_8 が用いられる場合、 C_4F_6 の流量は、約10 sccmから約200 sccmの間の範囲であってもよく、 C_4F_8 の流量は、約10 sccmから約200 sccmの間の範囲であってもよい。酸素の流量は、約0 sccmから約500 sccm、例えば、約10 sccmから約200 sccmの間の範囲であってもよい。窒素の流量は、約0 sccmから約500 sccm、例えば、約10 sccmから約200 sccmの間の範囲であってもよい。テトラフルオロメタンの流量は、約0 sccmから約500 sccm、例えば、約10 sccmから約200 sccmの間の範囲であってもよい。一酸化炭素の流量は、約0 sccmから約500 sccm、例えば、約10 sccmから約200 sccmの間の範囲であってもよい。これらの流量は、約50リットルのリアクタ容積に適している。

10

【0053】

いくつかの実施形態では、エッチング中の基板温度は、約30℃から約200℃の間である。いくつかの実施形態では、エッチング中の圧力は、約5 mTorrから約80 mTorrの間である。イオンエネルギーは、比較的高く、例えば約1 kVから約10 kVの間であってもよい。イオンエネルギーは、印加されるRF電力によって決定される。様々な場合では、プラズマを生成するために、2周波RF電力が用いられる。よって、RF電力は、第1の周波数成分（例えば、約2 MHz）と第2の周波数成分（例えば、約60 MHz）とを含んでもよい。各周波数成分において、異なる電力が提供されてもよい。例えば、第1の周波数成分（例えば、約2 MHz）は、約3 kWから約24 kW、例えば、約10 kWの電力で提供されてもよく、第2の周波数成分（例えば、約60 MHz）は、約0.5 kWから約10 kW、例えば、約2 kWの低電力で提供されてもよい。いくつかの実施形態では、RF電力の3種類の異なる周波数を使用して、プラズマを生成する。例えば、その組み合わせは、2 MHz、27 MHz、および60 MHzであり得る。第3の周波数成分（例えば、約27 MHz）の電力レベルは、上で第2の周波数成分について指定した電力レベルと同様であってもよい。これらの電力レベルは、RF電力が単一の300 mmウエハに供給されることを前提としている。電力レベルは、追加の基板および／または他の大きさの基板の基板面積に基づいて、比例して増減され得る（それにより、基板に供給される均一な電力密度が維持される）。いくつかの実施形態では、エッチング中に印加されるRF電力は、約100 Hzから約40,000 Hzの間の繰り返し周波数で、高電力と低電力との間で調整されてもよい。

20

30

【0054】

エッチングプロセスの各サイクルでは、誘電材料をある程度までエッチングする。各エッチングサイクル中にエッチングされる距離は、約10 nmから約500 nm、例えば、約50 nmから約200 nmであってもよい。エッチングの深さの合計は、特定の用途に依存する。場合によっては（例えば、DRAM）、エッチングの深さの合計は、約1.5 μm から約2 μm であってもよい。別の場合（例えば、V NAND）では、エッチングの深さの合計は、少なくとも約3 μm 、例えば、少なくとも約4 μm であってもよい。これらまたは他の場合では、エッチングの深さの合計は、約5 μm 以下であってもよい。

40

【0055】

図3A～図3Dの説明で述べたように、エッチングプロセスでは、第1の側壁被膜（例えば、ポリマーであってもよい、第1の側壁被膜304）を生成できる。しかし、この側壁被膜の深さは、フィーチャの上部付近の領域に限定される場合があり、フィーチャ内の同じく側壁保護が必要とされている部分まで完全に延在しない場合がある。したがって、本明細書に記載のように、エッチングフィーチャのより深い部分を覆う側壁被膜を形成す

50

るために、個別の堆積動作が実施される。

【0056】

C. 堆積プロセス

堆積プロセスは、主に、エッチングされたフィーチャ内の側壁に保護層を堆積させるために実施される。この保護層は、高アスペクト比のフィーチャの場合でも、フィーチャ内の深くまで延在している必要がある。高アスペクト比のフィーチャ内の深くまで保護層を形成することは、比較的低い付着係数を有する反応物によって可能になり得る。さらに、反応物の吸着に依存する反応機構（例えば、ALD反応およびMLD反応）は、エッチングされたフィーチャの深くまで保護層の形成を促進し得る。保護層の堆積は、フィーチャが部分的にエッチングされた後に始まる。図2Aの説明で述べたように、堆積動作は、フィーチャが誘電材料内に深くエッチングされるのに伴って、追加の側壁保護を形成するように、エッチング動作と共に繰り返されてもよい。場合によっては、保護層の堆積は、フィーチャが最終的な深さの少なくとも約1/3までエッチングされた時点またはその後が始まる。いくつかの実施形態では、保護層の堆積は、フィーチャのアスペクト比が少なくとも約2、少なくとも約5、少なくとも約10、少なくとも約15、少なくとも約20、または少なくとも約30に達すると始まる。これらまたは他の場合では、堆積は、フィーチャのアスペクト比が少なくとも約4、約10、約15、約20、約30、約40、または約50に達する前に始まってよい。いくつかの実施形態では（例えば、最終的なフィーチャの深さが3~4 μmであるV NANDの実施形態では）、堆積は、フィーチャが少なくとも約1 μmの深さ、または少なくとも約1.5 μmの深さになった後に始まる。他の実施形態では（例えば、最終的なフィーチャの深さが1.5~2 μmであるDRAMの実施形態では）、堆積は、フィーチャが少なくとも約600 nmの深さ、または少なくとも約800 nmの深さになった後に始まる。保護層の堆積を開始する最適なタイミングは、保護層を堆積しないと側壁がオーバーエッチングされて湾曲が形成されてしまうであろう時点の直前である。これが生じる正確なタイミングは、エッチングされるフィーチャの形状、エッチングされる材料、エッチングおよび保護層の堆積に用いられる化学物質、ならびに関連材料のエッチングおよび堆積に用いられるプロセス条件に依存する。

【0057】

堆積プロセス中に形成する保護層は、様々な組成を有してもよい。上述のように、保護層は、エッチングされたフィーチャ内に深く侵入する必要がある、フィーチャをエッチングするために用いられるエッチング化学物質に比較的耐性がなければならない。場合によっては、保護層は、セラミック材料または有機ポリマーである。場合によっては、有機材料の例として、ポリオレフィン、例えばポリフルオロオレフィンを含んでもよい。1つの具体的な例は、ポリテトラフルオロエチレンである。一部のポリフルオロオレフィンの形成に使用される前駆体フラグメントは、CF₂（特定の場合では、ヘキサフルオロプロピレンオキシド（HFPO）に由来してもよい）である。CF₂は、付着係数が非常に小さく、したがってエッチングされたフィーチャ内に深く侵入しやすい。

【0058】

特定の実施形態では、堆積プロセス中に形成する保護層は、有機ポリマーである。場合によっては、有機ポリマーは、ポリアゾメチンである。特定の場合には、ポリアゾメチンの保護層は、アミン（例えば、ジアミン）とアルデヒド（例えば、ジアルデヒド）との組み合わせから形成される。場合によっては、有機ポリマーは、ポリチオアセタールである。例えば、ポリチオアセタール保護層は、アルデヒド（例えば、ジアルデヒド）とチオールとの組み合わせから形成される。場合によっては、有機ポリマーは、ポリ尿素である。例えば、ポリ尿素の保護層は、イソシアネート（例えば、ジイソシアネート）とアミン（例えば、ジアミン）との組み合わせから形成される。場合によっては、有機ポリマーは、ポリウレタンである。具体的に、ポリウレタンの保護層は、イソシアネート（例えば、ジイソシアネート）とアルコール（例えば、ジオール）との組み合わせから形成される。例えば、図2Cおよび図2Dに示すように、様々な実施形態において、こうした反応物をMLDプロセスに使用して、保護層を形成してもよい。

【0059】

保護膜が窒素を含む場合（例えば、窒素含有ポリマー）、窒素含有反応物を使用してもよい。窒素含有反応物は、少なくとも1つの窒素を含み、例えば、窒素、アンモニア、ヒドラジン、メチルアミン、ジメチルアミン、エチルアミン、エチレンジアミン、イソプロピルアミン、*tert*-ブチルアミン、ジ-*tert*-ブチルアミン、シクロプロピルアミン、*sec*-ブチルアミン、シクロブチルアミン、イソアミルアミン、2-メチルブタン-2-アミン、トリメチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジエチルイソプロピルアミンおよびジ-*tert*-ブチルヒドラジンなどのアミン（例えば、炭素含有アミン）、ならびにアニリン、ピリジン、およびベンジルアミンなどの芳香族含有アミンのうち少なくとも1つを含有する。アミンは、1級、2級、3級、または4級（例えば、テトラアルキルアンモニウム化合物）であってもよい。窒素含有反応物は、窒素以外のヘテロ原子を含有してもよい。例えば、ヒドロキシルアミン、*tert*-ブチルオキシカルボニルアミン、および*N-tert*-ブチルヒドロキシルアミンは、窒素含有反応物である。別の例は、亜酸化窒素である。

10

【0060】

保護膜が酸素を含む場合（例えば、酸素含有ポリマー）、酸素含有反応物を使用してもよい。酸素含有反応物の例としては、酸素、オゾン、亜酸化窒素、一酸化窒素、二酸化窒素、一酸化炭素、硫黄酸化物、二酸化硫黄、酸素含有炭化水素（ $C_xH_yO_z$ ）、水、ハロゲン化アシル、酸無水物、これらの混合物等が挙げられるが、これらに限定されない。本開示の前駆体は、限定することを意図したものではない。

【0061】

保護被膜が有機ポリマーを含む特定の実施形態では、第1の反応物は、ハロゲン化アシル（例えば、ハロゲン化ジアシル）、例えば塩化アシル（例えば、ジアシルクロリド）であってもよい（ただし、場合によっては、その他のハロゲン化アシルが使用されてもよい）。様々な実施形態において、第1の反応物である塩化ジアシルは、エタンジオイルジクロリド（オキサリルジクロリドとも呼ばれる、 $ClCOCOC l$ ）、マロニルジクロリド（または、マロニルクロリドとも呼ばれる、 $CH_2(COC l)_2$ ）、スクシニルジクロリド（または、スクシニルクロリドとも呼ばれる、 $ClCOC H_2C H_2COC l$ ）、ペンタンジオイルジクロリド（またはグルタリルクロリドとも呼ばれる、 $ClCO(CH_2)_3COC l$ ）、またはこれらの組み合わせであり得る。いくつかの他の実施形態では、第1の反応物は、上記いずれかの塩化ジアシルを生成するジカルボン酸の無水物などの酸無水物であってもよい。使用され得る酸無水物の一例は、無水マレイン酸である。さらに他の実施形態では、第1の反応物は、有機金属含有前駆体であってもよく、その一例は、トリメチルアルミニウム（TMA）である。

20

【0062】

保護膜が有機ポリマーを含む特定の実施形態では、第1の反応物は、代替的にアルデヒド（例えば、ジアルデヒドまたはトリアルデヒド）であってもよく、あるいは少なくともアルデヒド官能基を含んでもよい。様々な実施形態では、第1の反応物は、スクシナルデヒド（ $C_4H_6O_2$ ）、グルタルアルデヒド（ $C_5H_8O_2$ ）、アジポアルデヒド（ $C_6H_{10}O_2$ ）、テレフタルアルデヒド（ $C_8H_6O_2$ ）、1,4-ベンゼンジカルボキシアレヒド（ $C_6H_4(CHO)_2$ ）、オルトフタルアルデヒド（ $C_8H_6O_2$ ）、1,2-ベンゼンジカルボキシアレヒド（ $C_6H_4(CHO)_2$ ）、2-メチルグルタルアルデヒド（ $C_6H_{10}O_2$ ）、またはこれらの組み合わせであり得る。

30

40

【0063】

保護膜が有機ポリマーを含むいくつかの実施形態では、第1の反応物は、代替的にイソシアネート（例えば、ジイソシアネート）であってもよく、あるいは少なくともイソシアネート官能基を含んでもよい。場合によっては、ジイソシアネートは、トリレン2,4-ジイソシアネート、1,3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、ヘキサメチレンジイソシアネート、*m*-キシリレンジイソシアネート、1,3-ビス（1-イソシアナト-1-メチルエチル）ベンゼン、イソホロンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、4,4'-メチレン-ビス（シクロヘキシルイソシアネート

50

）、トリレン-2，6-ジイソシアネート、1，4-フェニレンジイソシアネート、1，3-フェニレンジイソシアネート、3，3'-ジメチル-4，4'-ビフェニレンジイソシアネート、またはこれらの組み合わせであってもよい。

【0064】

いくつかの実施形態では、アルデヒドまたはイソシアネートは、塩化アシルの代替として使用され得る。塩化アシルは、自己反応を起こす傾向を有する場合があります、それにより低温においても保存期間が短くなる。

【0065】

ジアルデヒドは、一般に塩化ジアシルなどの塩化アシルよりも安定している。また、ジアルデヒドは、塩化ジアシルなどの塩化アシルよりも揮発しやすい傾向がある。ジアルデヒドは、典型的には蒸気圧が高いので、揮発しやすく、基板に届きやすい。ドーズ圧力が高くなると、ドーズ時間が減少し、堆積プロセス時間が減少するため、スループットが向上する。そのため、凹状フィーチャの形成が堆積プロセスによって大幅に遅くなることなく、堆積プロセスとエッチングプロセスとの繰り返しが行われ得る。

【0066】

ジアルデヒドは、エッチングされた面に付着する傾向があってもよい。いかなる理論にも束縛されることなく、ジアルデヒドは、フルオロカーボン化学物質によってエッチングされた表面に付着する傾向があってもよい。MLDによる共形性の内張の堆積に関する課題の1つは、エッチングされた面への堆積を開始することである。ジアルデヒドは、フルオロカーボン化学物質またはハイドロフルオロカーボン化学物質によってエッチングされた表面に選択的に付着して、エッチングフィーチャ内の側壁への保護膜の形成開始を改善する。

【0067】

保護被膜が有機ポリマーを含む場合、第2の反応物は、アミン官能基またはアルコール官能基を含んでもよい。保護被膜が有機ポリマーを含むこれらまたはその他の実施形態では、第2の反応物は、ジアミンであってもよい。場合によっては、ジアミンは、1，2-エタンジアミン（エチレンジアミンとも呼ばれる、 $(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)$ ）、1，3-プロパンジアミン（ $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ ）、1，4-ブタンジアミン（ $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ ）、またはこれらの組み合わせであってもよい。場合によっては、ジアミンは、エチレンジアミン、m-キシリレンジアミン、イソホロンジアミン、1，3-シクロヘキサビス（メチルアミン）、1，4-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、4，4'-メチレンビス（2-メチルシクロヘキシルアミン）、4，4'-メチレンビス（シクロヘキシルアミン）、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4-アミノベンジルアミン、3-アミノベンジルアミン、4-（2-アミノエチル）アニリン、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、またはこれらの組み合わせであってもよい。場合によっては、第2の反応物は、ジオールであってもよい。ジオールの例としては、エチレングリコール、1，3-プロパンジオール、1，4-ブタンジオール、またはこれらの組み合わせが挙げられる。場合によっては、第2の反応物は、チオールであってもよい。チオールの例としては、1，2-エタンジチオール、1，3-プロパンジチオール、1，4-ブタンジチオール、またはこれらの組み合わせが挙げられる。特定の実施形態では、第2の反応物は、（±）-3-アミノ-1，2-プロパンジオール、グリセロール、ビス（ヘキサメチレン）トリアミン、メラミン、ジエチレントリアミン、（±）-1，2，4-ブタントリオール、シアヌルクロリド、またはこれらの組み合わせなどの三官能性化合物であってもよい。

【0068】

特定の実施形態では、エチレンジアミンと共にグルタルアルデヒドなどのジアルデヒドを使用して、ポリアミド保護被膜を形成してもよい。第1の反応物がジアルデヒドであり、第2の反応物がジアミンである場合、堆積される有機ポリマー保護被膜は、第1の反応物がハロゲン化アシルである場合よりも大きなエッチング耐性を有し得る。実際に、堆積された有機ポリマー保護被膜は、プラズマエッチングへの耐性が高い場合があります、それに

10

20

30

40

50

よりその後のエッチング動作中の誘電材料の横方向エッチングに対する効果的な側壁保護膜が提供される。

【0069】

いくつかの実施形態では、有機ポリマー保護被膜は、エッチングリアクタ内で *in-situ* のプロセスとして堆積されてもよい。ジアルデヒドは、ジアミンと比較的低い温度（例えば、100℃未満）で、比較的小さいドーズ量（例えば、10 Torr 秒未満）で反応し得る。したがって、有機ポリマー被膜は、エアブレイク（*air break*）の導入なしに、エッチング動作とエッチング動作との間に反応チャンバ内で堆積されてもよい。いくつかの実施形態では、有機ポリマー被膜の堆積は、基板に凹状フィーチャを形成する間にエッチング動作と同一の反応チャンバ内で行われてもよい。

10

【0070】

別の特定の实施形態では、エチレンジアミンと共にジイソシアネートを使用して、ポリ尿素保護被膜を形成してもよい。

【0071】

パージガスの例としては、He、Ar、Ne、H₂、N₂、およびこれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。

【0072】

当業者には周知のように、他の反応物が用いられてもよい。例えば、保護膜が金属を含む場合、金属含有反応物が使用されてもよく、保護膜が炭素を含む場合、炭素含有反応物が使用されてもよい。

20

【0073】

反応物の組み合わせのいくつかの特定の例を提供するが、これらの例は、限定を意図したものではない。一例では、グルタルアルデヒドなどのジアルデヒドが、基板の表面に吸着されて、前駆体膜を形成する。図2Cおよび図2Dに示すように、前駆体膜は、エチレンジアミンに曝露され、それにより有機ポリマー保護膜が形成されてもよい。この反応は、プラズマへの曝露がなくても生じ得、代わりに反応の推進は熱エネルギーに依存する。上記のように、これらの反応物は、プラズマエネルギーがなくても、比較的低い温度で反応することが示されている。

【0074】

上記のように、保護層を形成するために用いられる前駆体は、比較的低い付着係数を有し得るため、前駆体をエッチングされたフィーチャ内の深くまで侵入させ得る。場合によっては、（関連する堆積条件における）前駆体の付着係数は、約0.05以下、例えば、約0.001以下であってもよい。

30

【0075】

反応機構は、周期的（例えば、ALDまたはMLD）または連続的（例えば、CVD）であってもよい。高アスペクト比で側壁保護膜を形成できるあらゆる方法を使用してもよい。上述のように、ALDおよびMLD反応は、それらの共形性および吸着による機構のために、この目的に特に適している場合がある。しかし、膜を高アスペクト比で形成して、エッチングされたフィーチャ内の深くの側壁を保護できる限り、他の種類の反応を用いてもよい。

40

【0076】

端的に言うと、プラズマ支援型ALD反応は、（a）吸着された前駆体層を形成するために、第1の反応物を供給する動作と、（b）第1の反応物を反応チャンバから除去するために、任意選択のパージを行う動作と、（c）第2の反応物（しばしば、プラズマの形態で供給される）を供給し、プラズマエネルギーにより、第1の反応物と第2の反応物との間の反応を推進する動作と、（d）過剰な反応物と副生成物とを除去するために、任意選択のパージを行う動作と、（e）膜が所望の厚さに達するまで、（a）～（d）を繰り返す動作とを周期的に実施することを含む。

【0077】

同様に、MLD反応は、（a）吸着された前駆体層を形成するために、第1の反応物を

50

供給する動作と、(b)未吸着の第1の反応物を反応チャンバから除去するために、任意選択のパージを行う動作と、(c)第2の反応物を供給し、熱エネルギーにより、第1の反応物と第2の反応物との間の反応を推進して、保護膜を形成する動作と、(d)未吸着の反応物と副生成物とを除去するために、任意選択のパージを行う動作と、(e)保護膜が所望の厚さに達するまで、(a)～(d)を繰り返す動作とを周期的に実施することを含む。第1および第2の反応物は気相で供給されてもよく、反応はプラズマを使用せずに生じ得る。

【0078】

A L DおよびM L D法の場合、反応物は別々の時間に供給され、反応は表面反応であるため、膜は、ある程度、吸着制限となり得る。この吸着ベースの形式により、フィーチャの深さの実質的に全体を内張りできる非常に共形的な膜が形成されることになる。様々な場合では、保護被膜は、部分的にエッチングされたフィーチャの長さ／深さの相当な割合に沿って堆積されてもよい。場合によっては、保護膜は、フィーチャの長さ／深さの少なくとも約80%、少なくとも約90%、または少なくとも約95%に沿って堆積されてもよい。特定の実施形態では、フィーチャの長さ／深さ全体に沿って、保護膜が堆積する。その一方で、プラズマ支援型C V D反応は、基板がプラズマに曝露されている間に、反応物(複数可)を基板に連続して供給することを含む。C V D反応は、気相反応であり、反応生成物を基板表面に堆積させる。

【0079】

以下の反応条件は、M L D法によって堆積反応が起こる特定の実施形態において用いられてもよい。本条件は、図2Bに示す方法250に関連して説明される。動作251では、第1の反応物が、反応チャンバ内に流されてもよい。特定の実施形態では、第1の反応物は、約0.1 s c c mから約5000 s c c m、例えば約500 s c c mから約2000 s c c mの流量で、約0.1秒から約30秒、例えば約0.2秒から約5秒にわたり流れてもよい。動作253において、反応チャンバは、約0.05秒から約10秒、例えば約0.2秒から約3秒にわたり任意選択でパージされてもよい。パージは、反応チャンバを排気することおよび／または反応チャンバを通して不活性ガスを流すことにより行われてもよい。場合によっては、不活性ガスを使用する場合、不活性ガスは、約20 s c c mから約5000 s c c mの流量で流れてもよい。次に、動作255において、第2の反応物が、反応チャンバ内に流されてもよい。特定の実施形態では、第2の反応物は、約10 s c c mから約5000 s c c mの流量、または約500 s c c mから約2000 s c c mの流量で、約0.1秒から約30秒、例えば約0.2秒から約5秒にわたり流れてもよい。

【0080】

第1の反応物と第2の反応物との間の反応を推進するために、熱エネルギーが供給されてもよい。熱エネルギーは、主に基板の温度によって制御される範囲で利用可能である。場合によっては、熱エネルギーは、基板支持体／台座を介して基板温度を調整することにより、制御されてもよい。これらまたは他の場合では、熱エネルギーは、反応物を特定の温度で供給することによって提供されてもよい。場合によっては、基板温度は、約-10℃から約350℃、例えば約0℃から約200℃、約10℃から約100℃、または約200℃から約50℃に維持されてもよい。特定の実施形態では、基板は、約200℃未満、約100℃未満、約50℃未満、または約30℃未満に維持される。これらまたは他の実施形態では、反応チャンバに供給される1つまたは両方の反応物ガス(および／またはパージに使用される不活性ガス)の温度は、本段落で示した基板温度に対応していてもよい。動作257において、反応チャンバは、動作253に関して上述した条件を用いて任意選択でパージされてもよい。動作259では、保護膜が十分に厚いかが判定される。十分でなければ、方法は、動作251から繰り返される。場合によっては、反応チャンバ内の圧力は、約1 T o r rから約4 T o r rであってもよい。様々な場合において、図2Aの動作205または215の各反復での保護膜は、約10分以下にわたり堆積されてもよい。

10

20

30

40

50

【0081】

特定の実施形態では、有機ポリマー膜を形成する分子の末端が、ヒドロキシル、アミン、またはチオールを形成してもよい。例えば、ジアミンが第2の反応物として使用される場合、 $-NH_2$ が、有機ポリマー膜を形成する分子の末端を形成してもよい。ジオールが第2の反応物として使用される場合、 $-OH$ が、有機ポリマー膜を形成する分子の末端を形成してもよい。同様に、チオールが第2の反応物として使用される場合、 $-SH$ が、有機ポリマー膜を形成する分子の末端を形成してもよい。

【0082】

特定の実施形態では、有機ポリマー膜の形成に使用される第1の反応物および第2の反応物は、真空チャンバのプラズマまたはプロセスガスに曝される表面上に堆積される有機ポリマー膜の層厚が最大になるように、真空チャンバのプラズマまたはプロセスガスに曝される表面上で約100%の飽和度に達するまで真空チャンバ内に流されてもよい。いくつかの実施形態では、例えば堆積速度を所望通りに調整するために、不飽和および過飽和も実施されてもよい。

10

【0083】

本明細書の反応条件は、指針として提供され、限定することを意図したものではない。

【0084】

V. 装置

本明細書に記載の方法は、任意の適した装置または装置の組み合わせによって実施されてもよい。適した装置は、プロセス動作を実施するためのハードウェアと、本発明に従ってプロセス動作を制御するための命令を有するシステムコントローラとを含む。例えば、いくつかの実施形態では、ハードウェアは、プロセスツールに含まれた1つまたは複数のプロセスステーションを含んでもよい。1つのプロセスステーションはエッチングステーションであってもよく、別のプロセスステーションは堆積ステーションであってもよい。別の実施形態では、エッチングおよび堆積は、単一のステーション／チャンバで行われる。

20

【0085】

図4A～図4Cは、本明細書に記載のエッチング動作を実施するために使用され得るギャップの調節が可能な容量結合密閉RFプラズマリアクタ400の実施形態を示す。図のように、真空チャンバ402は、下部電極406を収容する内部空間を取り囲む、チャンバハウジング404を含む。チャンバ402の上部には、上部電極408が、下部電極406から垂直に離間して位置する。上部電極408と下部電極406との平面は、実質的に平行であり、電極間の垂直方向と直交している。上部電極408および下部電極406は円形で、垂直軸に対して同心であることが好ましい。上部電極408の下面は、下部電極406の上面に対向する。離間した対向する電極面は、その間に調節可能なギャップ410を画定する。動作中に、下部電極406には、RF電源（整合器）420によってRF電力が供給される。RF電力は、RF供給管路422と、RFストラップ424と、RF電力部材426とを通じて下部電極406に供給される。より均一なRF電界を下部電極406に提供するために、アースシールド436がRF電力部材426を取り囲んでもよい。すべての内容が参照により本明細書に組み込まれる、所有者共通の米国特許第7, 732, 728号に記載のように、ウエハは、ウエハポート482を通じて挿入され、処理のためにギャップ410内で下部電極406上に支持され、プロセスガスがギャップ410に供給され、RF電力によってプラズマ状態に励起される。上部電極408は、給電または接地されてもよい。

30

40

【0086】

図4A～図4Cに示す実施形態では、下部電極406は、下部電極支持板416上に支持される。下部電極406と下部電極支持板416との間に挟まれた絶縁体リング414は、下部電極406を支持板416から絶縁する。

【0087】

RFバイアスハウジング430は、RFバイアスハウジングボウル432上に下部電極

50

406を支持する。ボウル432は、RFバイアスハウジング430のアーム434によって、チャンバ壁板418内の開口部を通じて管路支持板438に接続されている。好ましい実施形態では、RFバイアスハウジングボウル432およびRFバイアスハウジングアーム434は、1つの構成部品として一体成形されているが、アーム434およびボウル432は、ボルト接合または結合された2つの個別の構成部品であってもよい。

【0088】

RFバイアスハウジングアーム434は、RF電力、ならびにガス冷媒、液体冷媒、RFエネルギー、リフトピン制御、電氣的モニタリング、および動作信号のためのケーブルなどの設備を、真空チャンバ402の外部から真空チャンバ402の内部に通すための1つまたは複数の中空路を下部電極406の裏側の空間に含む。RF供給管路422は、RF電源420へのRF電力の復路を提供するRFバイアスハウジングアーム434から絶縁されている。設備管路440は、設備構成部品のための通路を提供する。設備構成部品についてのさらなる詳細は、米国特許第5,948,704号および第7,732,728号に記載され、本明細書では説明を簡潔にするために示していない。ギャップ410は、閉じ込めリングアセンブリまたはシュラウド（図示せず）によって囲まれていることが好ましく、その詳細は、本明細書に参照により組み込まれる所有者共通の公開された米国特許第7,740,736号で見られる。真空チャンバ402の内部は、真空ポータル480を通じた真空ポンプへの接続により低圧に維持される。

【0089】

管路支持板438は、作動機構442に取り付けられる。作動機構の詳細は、上記により本明細書に組み込まれる所有者共通の米国特許第7,732,728号に記載されている。サーボ機構モータ、ステッパモータなど、作動機構442は、例えばボールねじおよびボールねじを回転させるモータなどのスクリュウギヤ446によって、垂直リニア軸受444に取り付けられる。ギャップ410の大きさを調節する動作の間に、作動機構442は、垂直リニア軸受444に沿って移動する。図4Aは、作動機構442がリニア軸受444の高い位置にあり、小ギャップ410aが生じるときの配置を示す。図4Bは、作動機構442がリニア軸受444の中間位置にあるときの配置を示す。図示のように、下部電極406、RFバイアスハウジング430、管路支持板438、およびRF電源420のすべてが、チャンバハウジング404および上部電極408よりも下方に移動し、中サイズのギャップ410bが生じることになる。

【0090】

図4Cは、作動機構442がリニア軸受の低い位置にあるときの大ギャップ410cを示す。上部電極408および下部電極406は、ギャップ調整中に同軸に保たれ、ギャップ全体にわたる上部および下部電極の対向面は、平行に保たれることが好ましい。

【0091】

この実施形態により、例えば、300mmのウエハまたはフラットパネルディスプレイなどの直径の大きい基板全体で均一なエッチングを維持するために、複数工程のプロセスレシピ（BARC、HARC、およびSTRIIP等）の間にCCPチャンバ402内の下部電極406と上部電極408との間のギャップ410が調節可能になる。特に、このチャンバは、下部電極406と上部電極408との間で調節可能なギャップを提供するために必要な直線運動を可能にする機械的配置に適している。

【0092】

図4Aは、近位端で管路支持板438に密封され、遠位端でチャンバ壁板418の段付フランジ428に密封された、横方向に偏向されたベローズ450を示す。段付フランジの内径は、RFバイアスハウジングアーム434が通るチャンバ壁板418の開口412を画定する。ベローズ450の遠位端は、クランプリング452によってクランプされる。

【0093】

横方向に偏向されたベローズ450は、RFバイアスハウジング430と、管路支持板438と、作動機構442との垂直移動を可能にしながら真空シールを提供する。RFバ

イアスハウジング 430、管路支持板 438、および作動機構 442 は、カンチレバーアセンブリと呼ばれる可能性がある。RF 電源 420 は、カンチレバーアセンブリと共に移動し、管路支持板 438 に取り付け可能であることが好ましい。図 4B は、カンチレバーアセンブリが中間位置にある場合の、中立位置にあるペローズ 450 を示す。図 4C は、カンチレバーアセンブリが低位置にあるときに横方向に偏向されたペローズ 450 を示す。

【0094】

ラビリンスシール 448 は、ペローズ 450 とプラズマ処理チャンバハウジング 404 の内部との間に粒子バリアを提供する。カンチレバーアセンブリの垂直移動に応じるように可動シールド板 458 が垂直に移動するラビリンス溝 460 (スロット) を提供するために、固定シールド 456 は、チャンバ壁板 418 においてチャンバハウジング 404 の内壁内部に固定される。可動シールド板 458 の外側部分は、下部電極 406 のすべての垂直位置においてスロット内に留まる。

【0095】

図示の実施形態では、ラビリンスシール 448 は、ラビリンス溝 460 を画定するチャンバ壁板 418 内の開口 412 の周辺においてチャンバ壁板 418 の内面に取り付けられた固定シールド 456 を含む。RF バイアスハウジングアーム 434 が開口 412 を通ってチャンバ壁板 418 を通過する場合、可動シールド板 458 は、アーム 434 から径方向に伸びて取り付けられる。可動シールド板 458 は、固定シールド 456 から第 1 のギャップだけ離間し、チャンバ壁板 418 の内面から第 2 のギャップだけ離間してラビリンス溝 460 内へと延びることにより、カンチレバーアセンブリが垂直に移動できるようになる。ラビリンスシール 448 は、ペローズ 450 から剥離した粒子の移動が真空チャンバ内部 405 に入らないようにし、プロセスガスプラズマからのラジカルが、ラジカルが後に剥離する堆積を形成する可能性があるペローズ 450 へと移動しないようにする。

【0096】

図 4A は、カンチレバーアセンブリが高い位置 (小ギャップ 410a) にあるときに、RF バイアスハウジングアーム 434 の上方のラビリンス溝 460 の高い位置にある可動シールド板 458 を示す。図 4C は、カンチレバーアセンブリが低い位置 (大ギャップ 410c) にあるときに、RF バイアスハウジングアーム 434 の上方のラビリンス溝 460 の低い位置にある可動シールド板 458 を示す。図 4B は、カンチレバーアセンブリが中間位置 (中ギャップ 410b) にあるときに、ラビリンス溝 460 の中立または中間位置にある可動シールド板 458 を示す。ラビリンスシール 448 は RF バイアスハウジングアーム 434 を中心に対称に示されているが、別の実施形態では、ラビリンスシール 448 は、RF バイアスアーム 434 を中心に非対称であってもよい。

【0097】

図 5 は、本明細書に記載の堆積方法を実施するために配置された様々なリアクタ構成部品を描いた簡単なブロック図である。図示のように、リアクタ 500 は、リアクタの他の構成部品を囲み、接地されたヒータブロック 520 と協働するシャワーヘッド 514 を含む容量放電式システムにより生成されたプラズマを含有するように機能するプロセスチャンバ 524 を含む。高周波 (HF) 無線周波 (RF) 発生器 504 および低周波 (LF) RF 発生器 502 は、整合ネットワーク 506 とシャワーヘッド 514 とに接続されてもよい。整合ネットワーク 506 によって供給される電力および周波数は、プロセスチャンバ 524 に供給されるプロセスガスからプラズマを生成するのに十分であってもよい。例えば、整合ネットワーク 506 は、50W から 500W の HF RF 電力を供給してもよい。いくつかの例では、整合ネットワーク 506 は、100W から 5000W の HF RF 電力、および 100W から 5000W の LF RF 電力の総エネルギーを供給してもよい。一般的なプロセスでは、HF RF 成分は、一般に 5MHz から 60MHz の間、例えば、13.56MHz であってもよい。LF 成分が存在する動作では、LF 成分は、約 100kHz から 2MHz、例えば、430kHz であってもよい。

【0098】

ウエハ台座 518 は、リアクタ内で、基板 516 を支持してもよい。ウエハ台座 518 は、堆積反応および／またはプラズマ処理反応中または反応間に基板を保持および搬送するためのチャック、フォーク、またはリフトピン（図示せず）を含んでもよい。チャックは、静電チャック、機械チャック、または本産業における使用および／または研究用に利用可能な他の種類のチャックであってもよい。

【0099】

様々なプロセスガスは、導入口 512 を通じて導入されてもよい。複数のソースガスライン 510 は、マニホールド 508 に接続されている。ガスは、予混合されてもよく、またはされなくてもよい。プロセスの堆積段階中およびプラズマ処理段階中に、正しいプロセスガスを確実に供給するために、適切な弁機構およびマスフロー制御機構が採用されてもよい。化学前駆体（複数可）が液状で供給される場合、液体流制御機構が採用されてもよい。このような液体は、次に、堆積チャンバに到達する前に、液状で供給された化学前駆体の蒸発点よりも高い温度に加熱されたマニホールドにおいて搬送中に気化されプロセスガスと混合されてもよい。

【0100】

プロセスガスは、導出口 522 を介してチャンバ 524 から出てもよい。スロットル弁または振り子弁など、閉ループ制御された流量制限装置を用いて、プロセスガスをプロセスチャンバ 524 から引き出し、プロセスチャンバ 524 内を適度な低圧に維持するために、真空ポンプ、例えば、一段階式もしくは二段階式の機械式ドライポンプ、および／または、ターボ分子ポンプ 540 を用いてもよい。

【0101】

上述のように、本明細書に記載の堆積のための技術は、マルチステーション型ツールまたは単一ステーション型ツールに実装されてもよい。特定の実施形態では、4ステーションの堆積機構を有する 300mm 用 Lam VectorTM ツール、または、6ステーションの堆積機構を有する 200mm 用 SequestTM ツールが用いられてもよい。いくつかの実施形態では、450mm のウエハを処理するためのツールが用いられてもよい。様々な実施形態では、毎回の堆積後に、および／または堆積後のプラズマ処理後に、ウエハをインデキシングしてもよい。あるいは、エッチングチャンバまたはエッチングステーションも同じツールの一部である場合、エッチング動作後にウエハをインデキシングしてもよい。あるいは、ウエハをインデキシングする前に、単一のステーションで処理を実行してもよい。

【0102】

いくつかの実施形態では、本明細書に記載の技術を実施するように構成された装置を提供してもよい。適した装置は、様々なプロセス動作を実施するためのハードウェアと、本開示の実施形態に従ってプロセス動作を制御するための命令を有するシステムコントローラ 530 とを含んでもよい。システムコントローラ 530 は、一般的に、1つまたは複数のメモリデバイスと、様々なプロセス制御装置、例えば、弁、RF 発生器、ウエハハンドリングシステム等と通信可能に接続され、装置が本開示の実施形態に従って技術を実施するように、命令を実行するよう構成された 1つまたは複数のプロセッサを含む。本開示に従ってプロセス動作を制御するための命令を含む機械可読媒体は、システムコントローラ 530 に結合されてもよい。システムコントローラ 530 は、本明細書に記載の堆積動作に関連する様々なプロセスパラメータの制御を容易にするために、様々なハードウェア装置、例えば、マスフローコントローラ、弁、RF 発生器、真空ポンプ等と通信可能に接続されてもよい。

【0103】

いくつかの実施形態では、システムコントローラ 530 は、リアクタ 500 のすべての動作を制御してもよい。システムコントローラ 530 は、大容量記憶装置に格納され、メモリデバイス内にロードされ、プロセッサで実行されるシステム制御ソフトウェアを実行してもよい。システム制御ソフトウェアは、ガス流のタイミング、ウエハの動き、RF 発生器の起動等を制御するための命令と、ガスの混合、チャンバ圧力および／またはステー

10

20

30

40

50

ション圧力、チャンバ温度および／またはステーション温度、ウエハ温度、目標電力レベル、RF電力レベル、基板台座位置、チャック位置、および／または、サセプタ位置、ならびに、リアクタ装置500によって実施される特定プロセスのその他のパラメータを制御するための命令とを含んでもよい。システム制御ソフトウェアは、任意の適した方法で構成されてもよい。例えば、様々なプロセスツール構成部品のサブルーチンまたは制御オブジェクトは、様々なプロセスツールのプロセスを実行するために必要なプロセスツール構成部品の動作を制御するように記述されてもよい。システム制御ソフトウェアは、任意の適したコンピュータ可読プログラミング言語でコード化されてもよい。

【0104】

システムコントローラ530は通常、1つまたは複数のメモリデバイスと、装置が本開示に従って技術を実施するように、命令を実行するように構成された1つまたは複数のプロセッサとを含んでもよい。本開示の実施形態に従ってプロセス動作を制御するための命令を含む機械可読媒体は、システムコントローラ530に結合されてもよい。

【0105】

マルチステーション処理ツールには、1つまたは複数のプロセスステーションが含まれてもよい。図6は、搬入ロードロック602と搬出ロードロック604とを備えるマルチステーション型処理ツール600の実施形態の概略図を示す。搬入ロードロック602および搬出ロードロック604のいずれかまたは両方は、リモートプラズマ源を含んでもよい。ロボット606は、大気圧下で、ポッド608からロードされたカセットから、大気口610を介して、搬入ロードロック602内にウエハを移動させるように構成される。ウエハは、ロボット606によって搬入ロードロック602の台座612に設置され、大気口610が閉じられ、ロードロックがポンプダウンされる。搬入ロードロック602がリモートプラズマ源を含む場合、ウエハは、処理チャンバ614内に導入される前に、ロードロック内でリモートプラズマ処理に曝されてもよい。さらに、ウエハは、例えば、水分および吸着ガスを除去するために、搬入ロードロック602内で加熱されてもよい。次に、処理チャンバ614へのチャンバ搬送ポート616が開かれ、別のロボット（図示せず）が、処理のために、リアクタ内に示された第1のステーションの台座上にウエハを設置する。図示した実施形態はロードロックを含むが、いくつかの実施形態では、プロセスステーション内へのウエハの直接搬入が提供されてもよいことを理解されたい。

【0106】

図示した処理チャンバ614は、図6に示す実施形態では、1から4の番号が付けられた、4つのプロセスステーションを含む。各ステーションは、加熱された台座（ステーション1では618で示す）と、ガスライン導入口とを有する。いくつかの実施形態では、各プロセスステーションは異なるまたは複数の目的を有してよいことを理解されたい。例えば、プロセスステーション1～4の各々は、ALD、CVD、CFD、またはエッチング（いずれもプラズマ支援型であってもよい）のうち1つまたは複数を実施するためのチャンバであってもよい。一実施形態では、少なくとも1つのプロセスステーションは図5に示すように、反応チャンバを有する堆積ステーションであり、少なくとも1つの他のプロセスステーションは図4A～図4Cに示すように、反応チャンバを有するエッチングステーションである。図示した処理チャンバ614は4つのステーションを含むが、本開示による処理チャンバは、任意の適した数のステーションを有してもよいことが理解されるであろう。例えば、いくつかの実施形態では、処理チャンバは5つ以上のステーションを有してもよく、一方、他の実施形態では、処理チャンバは3つ以下のステーションを有してもよい。

【0107】

図6は、処理チャンバ614内でウエハを搬送するためのウエハハンドリングシステム609の実施形態も描写する。いくつかの実施形態では、ウエハハンドリングシステム609は、ウエハを様々なプロセスステーション間、および／またはプロセスステーションとロードロックとの間で搬送してもよい。任意の適したウエハハンドリングシステムが採用され得ることが理解されるであろう。非限定的な例としては、ウエハカールセルおよび

10

20

30

40

50

ウエハハンドリングロボットが挙げられる。図 6 は、プロセスツール 600 のプロセス条件とハードウェア状態とを制御するために採用されるシステムコントローラ 650 の実施形態も描写する。システムコントローラ 650 は、1 つまたは複数のメモリデバイス 656 と、1 つまたは複数の大容量記憶装置 654 と、1 つまたは複数のプロセッサ 652 とを含んでもよい。プロセッサ 652 は、CPU またはコンピュータ、アナログおよび／またはデジタルの入出力接続、ステップモータコントローラ基板等を含んでもよい。

【0108】

いくつかの実施形態では、コントローラは、システムの一部であり、そのシステムは上述の例の一部であってもよい。このようなシステムは、1 つもしくは複数の処理ツール、1 つもしくは複数のチャンバ、1 つもしくは複数の処理用プラットフォーム、および／または特定の処理構成部品（ウエハ台座、ガスフローシステム等）など、半導体処理機器を備えてもよい。これらのシステムは、半導体ウエハまたは基板の処理前、処理中、および処理後のシステムの動作を制御するための電子機器と一体化されていてもよい。この電子機器は、1 つまたは複数のシステムの各種校正部品または副部品を制御し得る、「コントローラ」と称する場合がある。コントローラは、処理要件および／またはシステムの種類に応じて、本明細書に開示の処理ガスの送出、温度設定（例えば、加熱および／または冷却）、圧力設定、真空設定、電力設定、無線周波（RF）生成器の設定、RF 整合回路の設定、周波数設定、流量設定、流体供給設定、位置および動作設定、ツールならびに特定のシステムに接続またはインターフェースにより接続された他の搬送ツールおよび／またはロードロック内外へのウエハの搬送など、いずれかのプロセスを制御するようにプログラムされていてもよい。

【0109】

大まかに言えば、コントローラは、命令を受信し、命令を出し、動作を制御し、クリーニング動作を可能とし、エンドポイント計測等を可能にする各種集積回路、ロジック、メモリ、および／またはソフトウェアを有する電子機器として定義されてもよい。集積回路は、プログラム命令を格納するファームウェアの形態のチップ、デジタル信号プロセッサ（DSPs）、特定用途向け集積回路（ASICs）として定義されたチップ、および／またはプログラム命令（例えば、ソフトウェア）を実行する 1 つもしくは複数のマイクロプロセッサ、またはマイクロコントローラを含んでもよい。プログラム命令は、様々な個別設定（またはプログラムファイル）の形でコントローラに伝達される命令であってもよく、半導体ウエハ上もしくは半導体ウエハ用に、またはシステムに対して特定のプロセスを実行する動作パラメータを定める。動作パラメータは、いくつかの実施形態では、1 つまたは複数の層、材料、金属、酸化物、ケイ素、二酸化ケイ素、表面、回路、および／またはウエハのダイの製造中に 1 つまたは複数の処理動作を達成するために、プロセスエンジニアによって定められたレシピの一部であってもよい。

【0110】

コントローラは、いくつかの実施形態では、システムに統合されているか、結合されているか、そうでなければシステムにネットワーク接続されているか、またはそれらの組み合わせであるコンピュータの一部であるか、あるいはコンピュータに結合されていてもよい。例えば、コントローラは、「クラウド」内、またはウエハ処理の遠隔アクセスを可能とする、製造工場のホストコンピュータシステムのすべてもしくは一部であってもよい。このコンピュータは、システムへの遠隔アクセスを可能とすることで、製造動作の現在の進行を監視し、過去の製造動作の履歴を検証し、複数の製造動作からトレンドまたはパフォーマンスメトリクスを検証することで、現在の処理のパラメータを変更し、現在の処理に続く処理動作を設定し、または新しいプロセスを開始してもよい。いくつかの例では、リモートコンピュータ（例えば、サーバ）が、ローカルネットワークまたはインターネットを含み得る、ネットワークを通じてシステムにプロセスレシピを提供できる。遠隔コンピュータは、パラメータおよび／または設定の入力またはプログラミングを可能とするユーザインターフェースを含んでもよく、パラメータおよび／または設定は次に、遠隔コンピュータからシステムに伝達される。いくつかの例では、コントローラは、1 つまたは複

数の動作中に行われる各処理動作のパラメータを特定する、データの形式で命令を受信する。このパラメータは行われるプロセスの種類、およびコントローラがインターフェースによる接続または制御するように構成されるツールの種類に特有のものであってもよいことを理解されたい。したがって、上述の通り、コントローラは、互いにネットワーク接続されて、本明細書に記載のプロセスおよび制御など、共通の目的に向かって働く1つまたは複数の別個のコントローラを含めることなどにより、分散されてもよい。そのような目的のために分散されたコントローラの例は、チャンバ上のプロセスを制御するために組み合わせられて、遠隔配置（プラットフォームレベルで、または遠隔コンピュータの一部としてなど）された1つまたは複数の集積回路と通信するチャンバ上の1つまたは複数の集積回路である。

10

【0111】

限定するものではないが、例示的なシステムは、プラズマエッチングチャンバまたはモジュール、堆積チャンバまたはモジュール、スピンリンスチャンバまたはモジュール、金属めっきチャンバまたはモジュール、クリーンチャンバまたはモジュール、ベベルエッジエッチングチャンバまたはモジュール、物理気相堆積（PVD）チャンバまたはモジュール、化学気相堆積（CVD）チャンバまたはモジュール、原子層堆積（ALD）チャンバまたはモジュール、分子層堆積（MLD）チャンバまたはモジュール、原子層エッチング（ALE）チャンバまたはモジュール、イオン注入チャンバまたはモジュール、トラックチャンバまたはモジュール、および半導体ウエハの製作および／または製造に関連づけられるかまたは使用され得る他の任意の半導体処理システムであってもよい。

20

【0112】

上述のように、ツールによって実施される1つまたは複数のプロセス動作に応じて、コントローラは、1つまたは複数の他のツール回路またはモジュール、他のツール構成部品、クラスタツール、他のツールインターフェース、隣接ツール、近隣ツール、工場全体に配置されたツール、メインコンピュータ、他のコントローラ、またはウエハのコンテナをツール位置および／または半導体製造工場内のロードポートへ運搬する材料搬送に使用されるツールの1つまたは複数と通信してもよい。

【0113】

特定の実施形態では、コントローラは、図2Aに関して示され説明された動作を実施するための命令を有する。例えば、コントローラは、周期的に（a）基板上にフィーチャを部分的にエッチングするためのエッチング動作を実施し、（b）実質的に基板をエッチングすることなく、エッチングされたフィーチャに側壁保護被膜を堆積させるための命令を有してもよい。側壁保護被膜の堆積は、基板を第1の反応物に曝露し、第1の反応物を基板に吸着させ、第1の反応物は、ジアルデヒドまたはトリアルデヒドを含んでもよいことと、基板を第2の反応物に曝露し、第1の反応物と第2の反応物とが互いに反応して、側壁保護被膜を形成することとによって進んでもよい。第1の反応物および第2の反応物への曝露は、保護膜が目標の厚さに達するまで周期的に繰り返されてもよい。命令は、本開示の反応条件を用いてこれらのプロセスを実施することに関連していてもよい。いくつかの実施形態では、命令は、エッチングチャンバと堆積チャンバとの間で基板を搬送することにも関連し得る。

30

40

【0114】

図6の実施形態に戻ると、いくつかの実施形態では、システムコントローラ650は、プロセスツール600のすべての動作を制御する。システムコントローラ650は、大容量記憶装置654に格納され、メモリデバイス656内にロードされ、プロセッサ652で実行されるシステム制御ソフトウェア658を実行する。あるいは、制御ロジックは、コントローラ650にハードコードされていてもよい。これらの目的のために、特定用途向け集積回路、プログラマブルロジックデバイス（例えば、フィールドプログラマブルゲートアレイ、またはFPGA）等が用いられてもよい。以下の説明において、「ソフトウェア」または「コード」が用いられる場合は、機能的に相当するハードコードされたロジックをその部分に用いてもよい。システム制御ソフトウェア658は、タイミングと、

50

ガスの混合と、チャンバ圧力および／またはステーション圧力と、チャンバ温度および／またはステーション温度と、ウエハ温度と、目標電力レベルと、RF電力レベルと、RF曝露時間と、基板台座、チャックおよび／またはサセプタの位置と、プロセスツール600で実施される特定のプロセスのその他のパラメータとを制御するための命令を含んでもよい。システム制御ソフトウェア658は、任意の適した方法で構成されてもよい。例えば、様々なプロセスツール構成部品のサブルーチンまたは制御オブジェクトは、様々なプロセスツールのプロセスを実行するために必要なプロセスツール構成部品の動作を制御するように記述されてもよい。システム制御ソフトウェア658は、任意の適したコンピュータ可読プログラミング言語でコード化されてもよい。

【0115】

いくつかの実施形態では、システム制御ソフトウェア658は、上述の様々なパラメータを制御するための入出力制御（I/OC）配列命令を含んでもよい。例えば、CFDプロセスの各段階は、システムコントローラ650で実行されるための1つまたは複数の命令を含んでもよい。ALDプロセス段階のプロセス条件を設定するための命令は、対応するALDレシピ段階に含まれてもよい。いくつかの実施形態では、ALDプロセス段階のためのすべての命令がそのプロセス段階と同時に実行されるように、ALDレシピ段階は、連続して配置されてもよい。

【0116】

いくつかの実施形態では、システムコントローラ650に関連付けられた大容量記憶装置654、および／もしくはメモリデバイス656に格納された他のコンピュータソフトウェア、および／または他のプログラムが採用されてもよい。この目的のためのプログラムまたはプログラムセクションの例としては、基板位置決めプログラム、プロセスガス制御プログラム、圧力制御プログラム、ヒータ制御プログラム、およびプラズマ制御プログラムが挙げられる。

【0117】

基板位置決めプログラムは、基板を台座618上に積載するために用いられ、基板とプロセスツール600の他の部品との間の空間を制御するために用いられるプロセスツール構成部品のためのプログラムコードを含んでもよい。

【0118】

プロセスガス制御プログラムは、プロセスステーション内の圧力を安定させるために、ガス成分および流量を制御し、必要に応じて堆積前に1つまたは複数のプロセスステーション内にガスを流すためのコードを含んでもよい。いくつかの実施形態では、コントローラは、コア層上にナノ積層保護層を堆積させ、保護層の上方に共形層を堆積するための命令を含んでもよい。

【0119】

圧力制御プログラムは、例えば、プロセスステーションの排気システム内のスロットル弁、プロセスステーション内へのガス流等を調節することにより、プロセスステーション内の圧力を制御するためのコードを含んでもよい。いくつかの実施形態では、コントローラは、コア層上にナノ積層保護層を堆積させ、保護層の上方に共形層を堆積するための命令を含んでもよい。

【0120】

ヒータ制御プログラムは、基板を加熱するために用いられる加熱装置への電流を制御するためのコードを含んでもよい。あるいは、ヒータ制御プログラムは、基板への伝熱ガス（ヘリウムなど）の供給を制御してもよい。特定の実施形態では、コントローラは、第1の温度でナノ積層保護層を堆積させ、第2の温度でナノ積層保護層の上方に共形層を堆積させるための命令を含む。第2の温度は、第1の温度よりも高い。

【0121】

プラズマ制御プログラムは、本明細書の実施形態に従って1つまたは複数のプロセスステーションのRF電力レベルおよび曝露時間を設定するためのコードを含んでもよい。いくつかの実施形態では、コントローラは、第1のRF電力レベルおよびRF継続時間にお

10

20

30

40

50

いてナノ積層保護層を堆積させ、第2のRF電力レベルおよびRF継続時間において共形層を堆積させるための命令を含んでもよい。第2のRF電力レベルおよび／または第2のRF継続時間は、第1のRF電力レベル／継続時間よりも高くても／長くてもよい。

【0122】

いくつかの実施形態では、システムコントローラ650に関連付けられたユーザインターフェースがあってもよい。ユーザインターフェースは、表示画面、装置および／またはプロセス条件の画像ソフトウェア表示、ならびにポインティング装置、キーボード、タッチ画面、マイクなどのユーザ入力装置を含んでもよい。

【0123】

いくつかの実施形態では、システムコントローラ650によって調整されたパラメータは、プロセス条件に関係してもよい。非限定的な例としては、プロセスガス成分および流量、温度、圧力、プラズマ条件（RFバイアス電力レベルおよび曝露時間など）等が挙げられる。これらのパラメータは、ユーザインターフェースを利用して入力され得る、レシピの形式でユーザに提供されてもよい。

【0124】

プロセスを監視するための信号は、システムコントローラ650のアナログおよび／またはデジタルの入力接続によって様々なプロセスツールセンサから提供されてもよい。プロセスを制御するための信号は、プロセスツール600のアナログおよびデジタルの出力接続で出力されてもよい。監視され得るプロセスツールセンサの非限定的な例としては、マスフローコントローラ、圧力センサ（圧力計など）、熱電対等が挙げられる。プロセス条件を維持するために、適切にプログラムされたフィードバックおよび制御アルゴリズムをこれらのセンサからのデータと共に用いてもよい。

【0125】

システムコントローラ650は、上述の堆積プロセスを実施するためのプログラム命令を提供してもよい。プログラム命令は、DC電力レベル、RFバイアス電力レベル、圧力、温度など、様々なプロセスパラメータを制御してもよい。これらの命令は、本明細書に記載の様々な実施形態による膜積層の*in-situ*の堆積を動作させるようにパラメータを制御してもよい。

【0126】

システムコントローラは一般的に、1つまたは複数のメモリデバイスと、装置が本開示の実施形態に従う方法を実施するように、命令を実行するように構成された1つまたは複数のプロセッサを含む。本開示の実施形態に従ってプロセス動作を制御するための命令を含む機械可読、非一時的媒体は、システムコントローラに結合されてもよい。

【0127】

上記の様々なハードウェアおよび方法の実施形態は、例えば、半導体デバイス、表示画面、LEDs、太陽電池パネル等の製作または製造のためのリソグラフィパターンニングツールまたはリソグラフィパターンニングプロセスと併せて用いられてもよい。一般に、必須ではないが、このようなツール／プロセスは、共通の製造工場と共に用いられる、または実行されることになる。

【0128】

図7は、真空搬送モジュール（VTM）738と連結する様々なモジュールを備える半導体プロセスクラスターアーキテクチャを描写する。複数の格納設備と処理モジュールとの間で基板を「搬送する」ための搬送モジュールの構成は、「クラスターツールアーキテクチャ」システムと呼ばれてもよい。ロードロックまたは搬送モジュールとしても知られる、エアロック730は、処理モジュール720a～720dの4つの処理モジュールを備えるVTM738に示され、これらのモジュールは、様々な製造プロセスを実行するために、個々に最適化され得る。例えば、処理モジュール720a～720dは、基板エッチング、堆積、イオン注入、基板洗浄、スパッタリング、および／または、他の半導体プロセス、ならびにレーザ計測、およびその他の欠陥検出法、および欠陥識別法を実施するために実装されてもよい。1つまたは複数の処理モジュール（720a～720dのいずれか

10

20

30

40

50

）は、本明細書に開示のように、すなわち基板内への凹状フィーチャのエッチング、凹状フィーチャの側壁への保護膜の堆積、および本開示の実施形態に従う他の適した機能のために実装されてもよい。エアロック 730 および処理モジュール 720 a ~ 720 d は、「ステーション」と呼ばれてもよい。各ステーションは、ステーションを V T M 738 と連結するファセット 736 を有する。ファセット内部に、センサ 1 ~ 18 を使用して、基板 726 がそれぞれのステーション間を移動したときに基板の通過を検出する。

【0129】

ロボット 722 は、ステーション間で基板を搬送する。一実施形態では、ロボットは、1つのアームを有してもよく、別の実施形態では、ロボットは、2つのアームを有してもよい。各アームは、搬送のために基板を取り上げるエンドエフェクタ 724 を有する。大気搬送モジュール (A T M) 740 において、フロントエンドロボット 732 は、ロードポートモジュール (L P M) 742 内のカセットまたは全面開閉式ウエハポッド (F O U P) 734 からエアロック 730 に基板を搬送するために用いられてもよい。処理モジュール 720 a ~ 720 d 内部のモジュール中央部 728 は、基板を設置するための1つの場所であってもよい。A T M 740 のアライナ 744 は、基板を位置合わせするために用いられてもよい。

【0130】

例示的な処理方法では、基板は、L P M 742 の F O U P s 734 の1つに設置される。フロントエンドロボット 732 が基板を F O U P 734 からアライナ 744 に搬送することにより、基板 726 をエッチングする前に、または堆積前に、そうでなければ処理前に、正しく中心に置けるようになる。基板は、位置合わせ後に、フロントエンドロボット 732 によってエアロック 730 内に移動する。エアロックモジュールは A T M と V T M との間の環境を一致させる機能を有するため、基板は、損傷を受けることなく2つの圧力環境の間を移動できる。エアロックモジュール 730 から、基板は、ロボット 722 によって V T M 738 を通って処理モジュール 720 a ~ 720 d の1つ、例えば、処理モジュール 720 a 内に移動する。この基板の動きを実現するために、ロボット 722 は、各アームのエンドエフェクタ 724 を用いる。処理モジュール 720 a では、部分的にエッチングされたフィーチャを形成するために本明細書に記載のように、基板にエッチングが施される。次にロボット 722 は、基板を処理モジュール 720 a から V T M 738 内に移動させ、次に異なる処理モジュール 720 b 内に移動させる。処理モジュール 720 b では、部分的にエッチングされたフィーチャの側壁に、保護膜が堆積される。次にロボット 722 は、基板を処理モジュール 720 b から V T M 738 内に移動させ、処理モジュール 720 a 内に移動させて、部分的にエッチングされたフィーチャは、そこでさらにエッチングされる。エッチング／堆積は、フィーチャが完全にエッチングされるまで繰り返され得る。

【0131】

基板の動きを制御するコンピュータは、クラスタアーキテクチャに固有であってもよく、または製造現場のクラスタアーキテクチャの外部に配置されてもよく、または遠隔地においてネットワークを通じてクラスタアーキテクチャに接続され得ることに留意されたい。

【0132】

膜のリソグラフィパターンニングは一般的に、(1) スピンオンツールまたはスプレーオンツールを用いて加工対象物、例えば、その上に窒化シリコン膜を有する基板にフォトリジストを塗布する工程と、(2) ホットプレートまたは炉または他の適した硬化ツールを用いて、フォトリジストを硬化させる工程と、(3) ウエハステッパなどのツールにより可視光または U V 光または X 線光でフォトリジストを露光する工程と、(4) ウェットベンチまたはスプレー現像剤などのツールを用いて、レジストを現像し、レジストを選択的に除去することにより、レジストをパターンニングする工程と、(5) ドライエッチングツールまたはプラズマ支援型エッチングツールを用いて、下層の膜または加工対象物内にレジストパターンを転写する工程と、(6) R F プラズマレジスト剥離剤またはマイクロ波

プラズマレジスト剥離剤などのツールを用いて、レジストを除去する工程とのうち、いくつかまたはすべての工程を含み、各工程はいくつかの使用され得るツールで実行される。いくつかの実施形態では、フォトリソの塗布前に、アッシング可能なハードマスク層（非晶質炭素層など）および別の適したハードマスク（反射防止層など）を堆積させてもよい。

【0133】

本明細書に記載の構成および／または手法は、多くの変形が可能なため、本質的に例示的であり、これらの特定の実施形態または例は限定と見なされるべきではないことを理解されたい。本明細書に記載の特定のルーチンまたは方法は、1つまたは複数の任意の数の処理工程を表してもよい。そのため説明された様々な動作は、記載の順序で、他の順序で、または並行して実施されてもよく、場合によっては省かれてもよい。同様に、上記のプロセスの順番は、変更されてもよい。

【0134】

本開示の対象内容は、本明細書に開示の様々なプロセス、システムおよび構成、およびその他の特徴、機能、行為、および／または特性の新規かつ非自明のあらゆる組み合わせおよび部分組み合わせ、ならびにそれらのあらゆる均等物を含む。

【図面】

【図1】

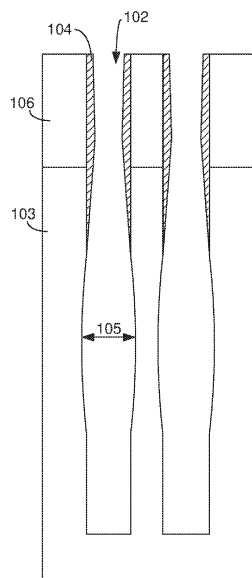


FIG. 1

【図2A】

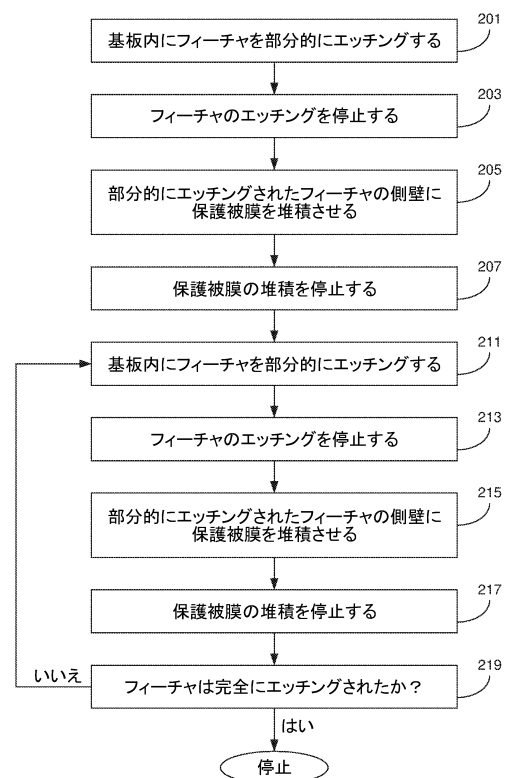


FIG. 2A

【図 2 B】

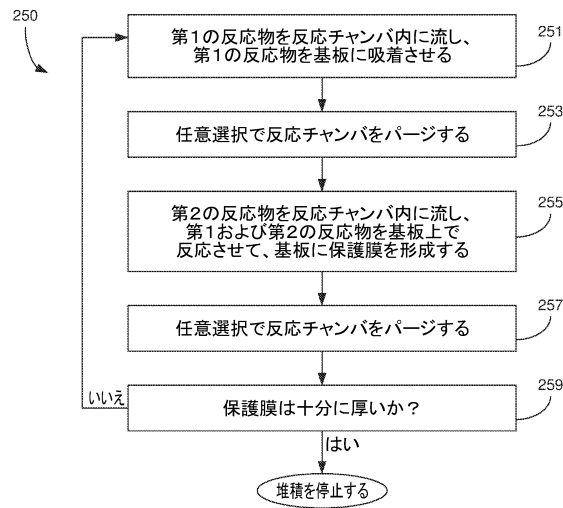


FIG. 2B

【図 2 C】

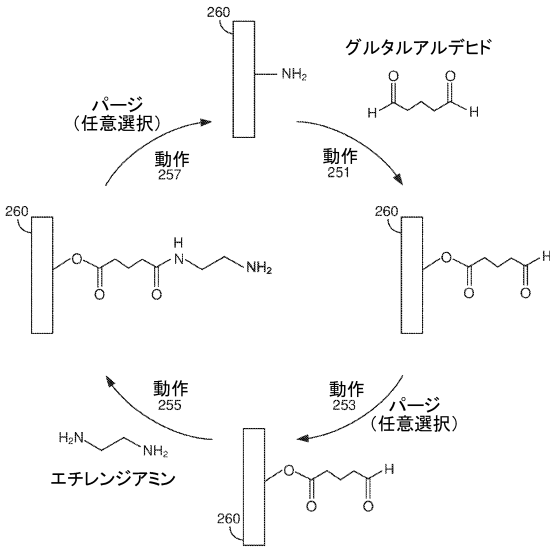


FIG. 2C

【図 2 D】

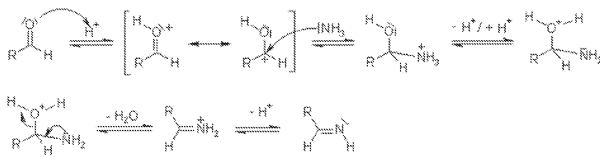


FIG. 2D

【図 3 A】

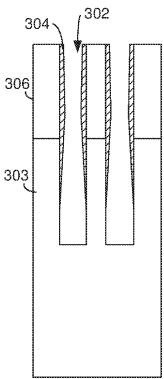


FIG. 3A

10

20

30

40

50

【図 3 B】

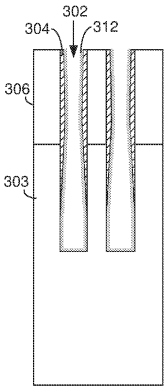


FIG. 3B

【図 3 C】

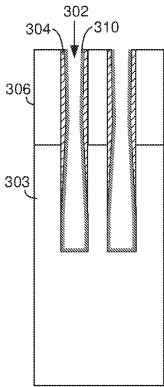


FIG. 3C

【図 3 D】

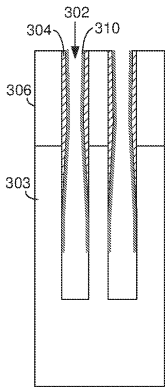


FIG. 3D

【図 4 A】

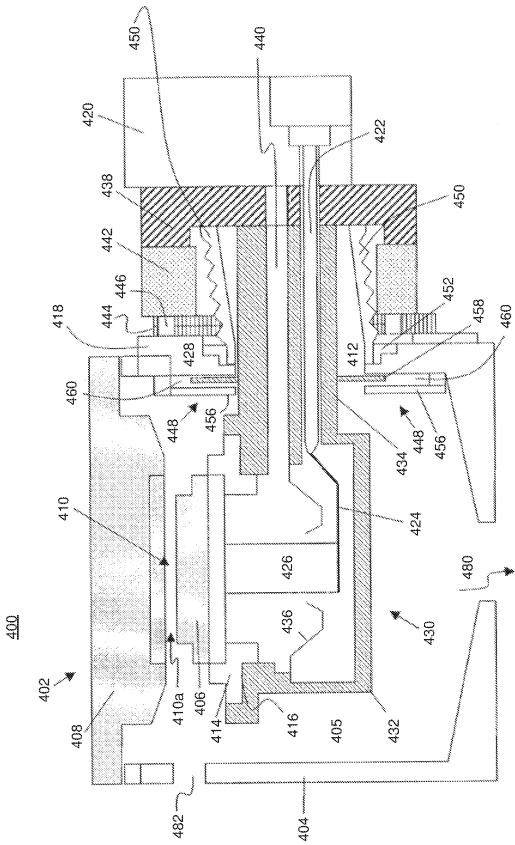


FIG. 4A

10

20

30

40

50

【図 4 B】

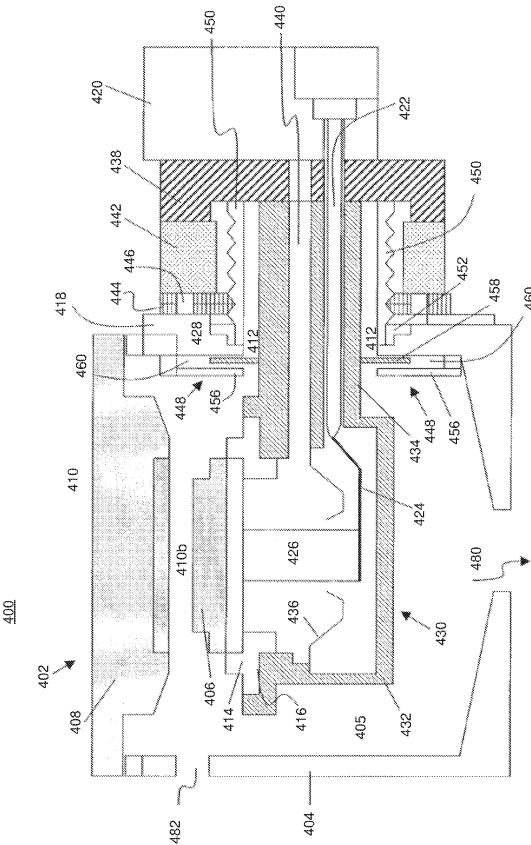


FIG. 4B

【図 4 C】

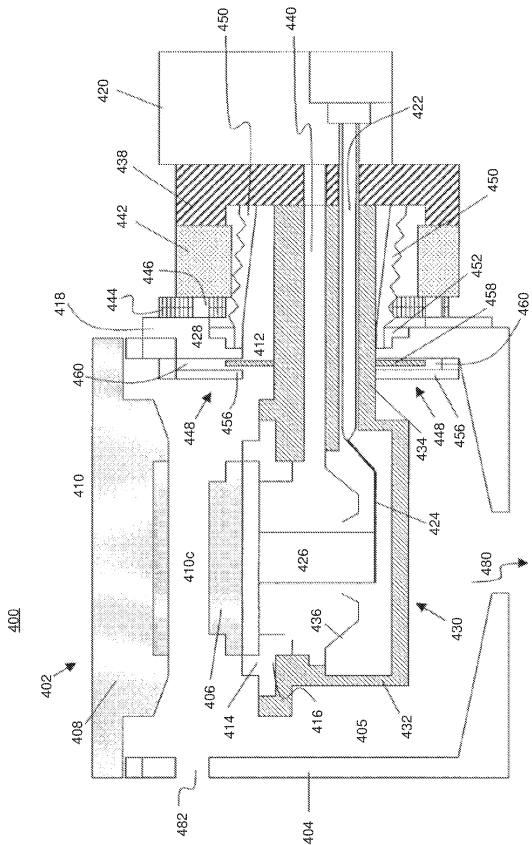


FIG. 4C

【図 5】

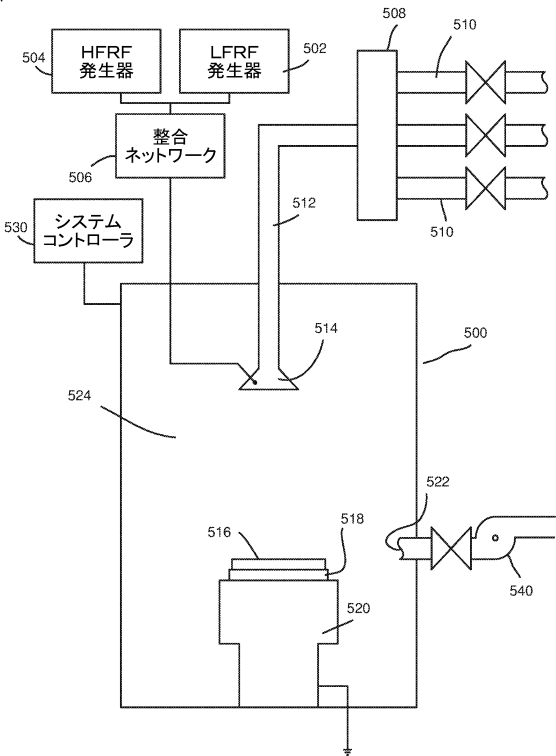


FIG. 5

【図 6】

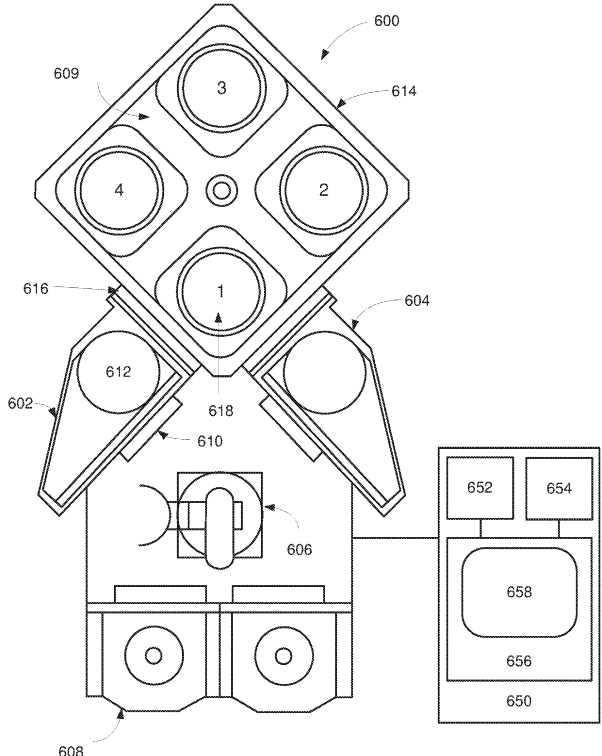


FIG. 6

10

20

30

40

50

【 図 7 】

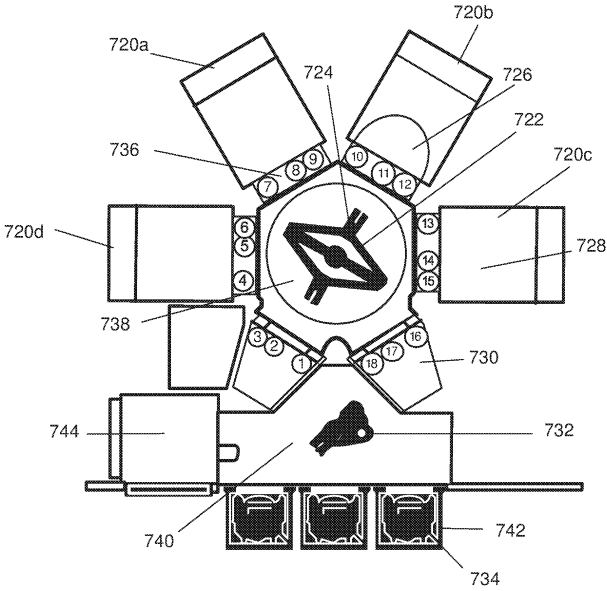


FIG. 7

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2023/015028
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01L 21/311(2006.01)i; H01L 21/3065(2006.01)i; C23C 16/04(2006.01)i; C23C 16/50(2006.01)i; C23C 16/52(2006.01)i; H01J 37/32(2006.01)i 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) H01L 21/311(2006.01); C23C 16/04(2006.01); H01J 37/32(2006.01); H01L 21/02(2006.01); H01L 29/51(2006.01); H01L 29/66(2006.01) Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: etched feature, stack, reactant, aldehyde functional group, isocyanate functional group		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2018-0174858 A1 (LAM RESEARCH CORPORATION) 21 June 2018 (2018-06-21) See paragraph [0039] and claims 1-19.	1-22
Y	WO 2021-076746 A1 (LAM RESEARCH CORPORATION) 22 April 2021 (2021-04-22) See paragraphs [0077], [0082].	1-12
Y	US 2021-0082713 A1 (TOKYO ELECTRON LIMITED) 18 March 2021 (2021-03-18) See paragraphs [0071], [0102], [0155]-[0163] and figures 1, 9.	13-22
A	US 2021-0098263 A1 (TOKYO ELECTRON LIMITED) 01 April 2021 (2021-04-01) See paragraphs [0041]-[0228] and figures 1-14.	1-22
A	US 2015-0091075 A1 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) 02 April 2015 (2015-04-02) See paragraphs [0030]-[0041] and figures 2A-2F.	1-22
☐ 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 03 July 2023		Date of mailing of the international search report 03 July 2023
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer PARK, Hye Lyun Telephone No. +82-42-481-3463

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2022)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/US2023/015028

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2018-0174858	A1	21 June 2018	CN	103053011	A	17 April 2013
				CN	103053011	B	23 March 2016
				CN	103053012	A	17 April 2013
				CN	103053012	B	20 April 2016
				CN	103632954	A	12 March 2014
				CN	103632954	B	11 August 2017
				CN	103703870	A	02 April 2014
				CN	103703870	B	08 June 2016
				CN	103890916	A	25 June 2014
				CN	103890916	B	07 September 2016
				CN	104465457	A	25 March 2015
				CN	104465457	B	14 September 2018
				CN	105719932	A	29 June 2016
				CN	105719932	B	02 January 2018
				CN	105845535	A	10 August 2016
				CN	105845535	B	26 December 2017
				CN	106128931	A	16 November 2016
				CN	106128931	B	27 April 2018
				CN	107424900	A	01 December 2017
				CN	109417030	A	01 March 2019
				JP	2013-541177	A	07 November 2013
				JP	2014-057057	A	27 March 2014
				JP	2014-531753	A	27 November 2014
				JP	2015-065434	A	09 April 2015
				JP	2016-167606	A	15 September 2016
				JP	2018-037668	A	08 March 2018
				JP	2019-050413	A	28 March 2019
				JP	5913312	B2	27 April 2016
				JP	6110540	B2	05 April 2017
				JP	6382719	B2	29 August 2018
				JP	6441434	B2	19 December 2018
				JP	6641077	B2	05 February 2020
				JP	6671446	B2	25 March 2020
				KR	10-1871521	B1	02 August 2018
				KR	10-1911562	B1	04 January 2019
				KR	10-1982364	B1	30 August 2019
				KR	10-1983866	B1	03 September 2019
				KR	10-1998542	B1	09 July 2019
				KR	10-2013-0093110	A	21 August 2013
				KR	10-2013-0136962	A	13 December 2013
				KR	10-2014-0027895	A	07 March 2014
				KR	10-2014-0046468	A	18 April 2014
				KR	10-2014-0068055	A	05 June 2014
				KR	10-2015-0032811	A	30 March 2015
				KR	10-2016-0067741	A	14 June 2016
				KR	10-2016-0067742	A	14 June 2016
				KR	10-2016-0067743	A	14 June 2016
				KR	10-2016-0068002	A	14 June 2016
				KR	10-2017-0132666	A	04 December 2017
				KR	10-2017-0132671	A	04 December 2017

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2022)

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/US2023/015028

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
		KR 10-2018-0101204 A	12 September 2018
		KR 10-2018-0118235 A	30 October 2018
		KR 10-2280914 B1	23 July 2021
		SG 10201405549 VA	29 April 2015
		SG 10201505975 QA	29 September 2015
		SG 10201506065 YA	29 September 2015
		SG 10201601331 PA	30 March 2016
		SG 10201602732 TA	30 May 2016
		SG 11201400364 RA	28 April 2014
		SG 187256 A1	28 March 2013
		SG 187610 A1	28 March 2013
		SG 2013065065 A	28 March 2014
		TW 201214557 A	01 April 2012
		TW 201222635 A	01 June 2012
		TW 201316400 A	16 April 2013
		TW 201330098 A	16 July 2013
		TW 201415560 A	16 April 2014
		TW 201528310 A	16 July 2015
		TW 201630067 A	16 August 2016
		TW 201630072 A	16 August 2016
		TW 201635334 A	01 October 2016
		TW 201639027 A	01 November 2016
		TW 201643955 A	16 December 2016
		TW 201701355 A	01 January 2017
		TW 201711110 A	16 March 2017
		TW 201806028 A	16 February 2018
		TW 201835377 A	01 October 2018
		TW 201842225 A	01 December 2018
		TW 202305174 A	01 February 2023
		TW I546857 B	21 August 2016
		TW I552222 B	01 October 2016
		TW I562232 B	11 December 2016
		TW I578408 B	11 April 2017
		TW I605495 B	11 November 2017
		TW I608544 B	11 December 2017
		TW I609425 B	21 December 2017
		TW I621186 B	11 April 2018
		TW I647731 B	11 January 2019
		TW I680509 B	21 December 2019
		TW I680510 B	21 December 2019
		TW I780118 B	11 October 2022
		US 10170323 B2	01 January 2019
		US 10170324 B2	01 January 2019
		US 10181412 B2	15 January 2019
		US 10297459 B2	21 May 2019
		US 10304693 B2	28 May 2019
		US 10373840 B2	06 August 2019
		US 10553399 B2	04 February 2020
		US 2012-0031559 A1	09 February 2012
		US 2012-0034786 A1	09 February 2012

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2022)

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/US2023/015028

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
		US 2013-0023064 A1	24 January 2013
		US 2013-0059448 A1	07 March 2013
		US 2014-0054269 A1	27 February 2014
		US 2015-0004793 A1	01 January 2015
		US 2015-0083582 A1	26 March 2015
		US 2015-0206775 A1	23 July 2015
		US 2015-0357209 A1	10 December 2015
		US 2016-0079039 A1	17 March 2016
		US 2016-0148786 A1	26 May 2016
		US 2016-0163556 A1	09 June 2016
		US 2016-0163557 A1	09 June 2016
		US 2016-0163558 A1	09 June 2016
		US 2016-0163561 A1	09 June 2016
		US 2016-0260617 A1	08 September 2016
		US 2016-0260620 A1	08 September 2016
		US 2016-0268141 A1	15 September 2016
		US 2016-0343580 A1	24 November 2016
		US 2016-0358784 A1	08 December 2016
		US 2017-0076955 A1	16 March 2017
		US 2017-0170026 A1	15 June 2017
		US 2017-0178920 A1	22 June 2017
		US 2017-0213747 A9	27 July 2017
		US 2018-0005852 A1	04 January 2018
		US 2020-0227237 A1	16 July 2020
		US 8869742 B2	28 October 2014
		US 9039911 B2	26 May 2015
		US 9117767 B2	25 August 2015
		US 9184028 B2	10 November 2015
		US 9378971 B1	28 June 2016
		US 9384998 B2	05 July 2016
		US 9418859 B2	16 August 2016
		US 9543158 B2	10 January 2017
		US 9620377 B2	11 April 2017
		US 9793126 B2	17 October 2017
		US 9793128 B2	17 October 2017
		US 9887097 B2	06 February 2018
		US 9997372 B2	12 June 2018
		US 9997373 B2	12 June 2018
		WO 2012-018448 A2	09 February 2012
		WO 2012-018448 A3	05 April 2012
		WO 2012-018449 A2	09 February 2012
		WO 2012-018449 A3	12 April 2012
		WO 2013-012591 A1	24 January 2013
		WO 2013-036371 A2	14 March 2013
		WO 2013-036371 A3	15 May 2014
		WO 2018-026867 A1	08 February 2018
WO 2021-076746 A1	22 April 2021	KR 10-2022-0084153 A	21 June 2022
		TW 202129759 A	01 August 2021
		US 2022-362803 A1	17 November 2022
US 2021-0082713 A1	18 March 2021	CN 112509920 A	16 March 2021

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2022)

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/US2023/015028

Patent document cited in search report				Publication date (day/month/year)		Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)									
				JP		2021-048390		A		25 March 2021							
				KR		10-2021-0031827		A		23 March 2021							
				SG		10202008872		VA		25 February 2021							
				US		11476123		B2		18 October 2022							
				US		2023-0058079		A1		23 February 2023							
US				2021-0098263		A1		01 April 2021		CN		112599407		A		02 April 2021	
										JP		2021-057525		A		08 April 2021	
										KR		10-2021-0039308		A		09 April 2021	
										TW		202117848		A		01 May 2021	
										US		11469111		B2		11 October 2022	
										US		2023-0018151		A1		19 January 2023	
US				2015-0091075		A1		02 April 2015		CN		104517968		A		15 April 2015	
										CN		104517968		B		12 September 2017	
										JP		2015-088732		A		07 May 2015	
										TW		201513313		A		01 April 2015	
										TW		1576996		B		01 April 2017	
										US		9666694		B2		30 May 2017	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2022)

フロントページの続き

,MC,ME,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(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,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,C
O,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,I
R,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,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,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

F ターム (参考)

BC03 BC05 BC06 CA02 CA03 CA04 DA00 DA01 DA17 DA22
DA23 DA24 DA25 DA26 DB00 DB02 DB03 DB07 EA03 EA13 EA28
EA37