

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2007-502021
(P2007-502021A)

(43) 公表日 平成19年2月1日(2007.2.1)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 21/316 (2006.01)	HO 1 L 21/316 X	4 K O 3 O
C 2 3 C 16/40 (2006.01)	C 2 3 C 16/40	5 F O 5 8

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 30 頁)

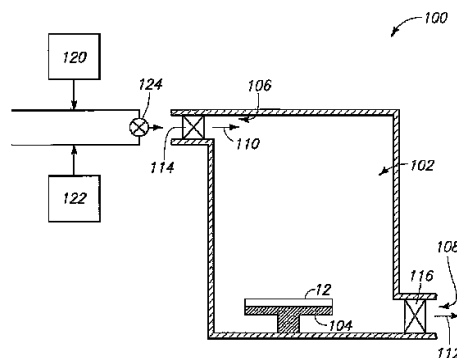
(21) 出願番号	特願2006-523292 (P2006-523292)	(71) 出願人	595168543 マイクロン テクノロジー, インク, アメリカ合衆国 83706 アイダホ州, ボイズ, サウス フェデラル ウェ イ 8000
(86) (22) 出願日	平成16年8月9日 (2004.8.9)	(74) 代理人	100083932 弁理士 廣江 武典
(85) 翻訳文提出日	平成18年2月8日 (2006.2.8)	(74) 代理人	100129698 弁理士 武川 隆宣
(86) 国際出願番号	PCT/US2004/025804	(74) 代理人	100129676 弁理士 ▲高▼荒 新一
(87) 国際公開番号	W02005/047563	(74) 代理人	100135585 弁理士 西尾 務
(87) 国際公開日	平成17年5月26日 (2005.5.26)	(74) 代理人	100085785 弁理士 石原 昌典
(31) 優先権主張番号	10/652, 224		
(32) 優先日	平成15年8月22日 (2003.8.22)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 基板上への材料蒸着方法及び基板上への層形成方法

(57) 【要約】

超臨界流体を用いて前駆体を反応室中へ流入させる方法を提供する。いくつかの態様ではALD処理中に超臨界流体を用いて少なくとも1種の前駆体を反応室中へ流入させ、また特定の態様においてALD処理中に超臨界流体を用いて複数の前駆体を反応室中へ流入させる。本発明を用いて、例えば金属酸化物、金属窒化物及び金属から成る材料等の金属含有材料を含めた種々材料を製造する。反応室中への金属含有前駆体の流入に用いられる超臨界流体を用いて金属酸化物を製造し、次いで前駆体を用いて基板表面上へ金属含有層を形成させる。次いで金属含有層を酸素と反応させて前記層中の金属の少なくとも一部を金属酸化物へ変換させる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

前駆体を分散状態で含む超臨界流体を供し、
表面をもつ基板を内部に備える反応室を設け、
前駆体を分散状態で含む超臨界流体を反応室中へ流入させ、前記前駆体を基板表面と相互作用させて基板表面の少なくとも一部上へ単層を形成する各工程から構成される基板上への層形成方法であって、
前記前駆体は超臨界流体中に分散された前駆体混合物の一部であり、及び
前記混合物からの 2 種以上の前駆体が基板表面と相互作用して単層を形成することを特徴とする基板上への層形成方法。

10

【請求項 2】

前記前駆体混合物中の前駆体にアルミニウム含有前駆体及びハフニウム含有前駆体が含まれることを特徴とする請求項 1 項記載の方法。

【請求項 3】

前記前駆体混合物中の前駆体が殆どアルミニウム含有前駆体及びハフニウム含有前駆体から成ることを特徴とする請求項 1 項記載の方法。

【請求項 4】

前記前駆体混合物中の前駆体にチタン含有前駆体及びタンタル含有前駆体が含まれることを特徴とする請求項 1 項記載の方法。

【請求項 5】

前記前駆体混合物中の前駆体が殆どチタン含有前駆体及びタンタル含有前駆体から成ることを特徴とする請求項 1 項記載の方法。

20

【請求項 6】

前記チタン含有前駆体と前記タンタル含有前駆体の比が約 5 : 95 ~ 約 10 : 90 の範囲内であることを特徴とする請求項 5 項記載の方法。

【請求項 7】

前記チタン含有前駆体がフッ化チタンまたはチタンイソプロポキシドであり、及び前記タンタル含有前駆体がペンタキス(ジメチルアミノ)タンタル、 TaF_5 またはタンタルエトキシドであることを特徴とする請求項 5 項記載の方法。

【請求項 8】

前駆体を分散状態で含む超臨界流体を供し、
表面をもつ基板を内部に備える反応室を設け、
前駆体を分散状態で含む超臨界流体を反応室中へ流入させ、前記前駆体を基板表面と相互作用させて基板表面の少なくとも一部上へ単層を形成する各工程から構成される基板上への層形成方法であって、
前記単層の少なくとも一部の形成中に超臨界流体が反応室中で超臨界状態にならないように、前記反応室中の 1 または 2 以上の条件が前記単層の少なくとも一部の形成中は超臨界流体の臨界条件以下となることを特徴とする基板上への層形成方法。

30

【請求項 9】

前記超臨界流体の臨界条件以下となる反応室中の 1 または 2 以上の条件に超臨界流体の臨界圧よりも低い圧力が含まれることを特徴とする請求項 8 項記載の方法。

40

【請求項 10】

超臨界流体の反応室中への流入するとき、前記超臨界流体が非超臨界状態へ変化するように、前記反応室中の 1 または 2 以上の条件が前記臨界条件以下となることを特徴とする請求項 8 項記載の方法。

【請求項 11】

前記超臨界流体が超臨界状態でかつ超臨界流体を超臨界状態に維持するために適する条件下で反応室中へ流入され、及び
超臨界流体が反応室中へ流入された後、前記反応室中の条件が変化を受けて反応室中の 1 または 2 以上の条件が超臨界流体の臨海条件以下まで低減されることを特徴とする請求

50

項 8 項記載の方法。

【請求項 1 2】

第一前駆体及び前記第一前駆体とは異なる第二前駆体を供する工程と、
表面をもつ基板を中に備える原子層蒸着反応室を設ける工程と、
反応室中へ前記第一前駆体を流入させて基板表面上へ第一成分を蒸着させ、
前記第一成分の形成後、反応室中に遊離状態で残っている前記第一前駆体の実質的に
すべてを反応室からパージし、
反応室から実質的にすべての第一前駆体をパージした後、反応室中へ第二前駆体を流
入させて基板表面上へ第二成分を形成させ、及び
前記第二成分の形成後、反応室中に遊離状態で残っている第二成分の実質的にすべて
を反応室からパージする工程を上記の順で少なくとも 1 回繰り返し実施する工程から構成
される基板上への材料蒸着方法であって、
前記第一前駆体は、それが反応室中へ流入されると同時に超臨界流体中へ分散され、
前記第一前駆体には金属ハロゲン化物が含まれ、及び
前記超臨界流体は CO_2 を主成分として成ることを特徴とする基板上への材料蒸着方法
。

10

【請求項 1 3】

前記第一前駆体にハフニウム、アルミニウム、チタン、あるいはタンタルが含まれるこ
とを特徴とする請求項 1 2 項記載の方法。

【請求項 1 4】

第一前駆体及び前記第一前駆体と異なる第二前駆体を供する工程と、
表面をもつ基板を中に備える原子層蒸着反応室を設ける工程と、
反応室中へ前記第一前駆体を流入させて基板表面上へ第一成分を蒸着させ、
前記第一成分の形成後、反応室中に遊離状態で残っている前記第一前駆体の実質的に
すべてを反応室からパージし、
反応室から実質的にすべての第一前駆体をパージした後、反応室中へ第二前駆体を流
入させて基板表面上へ第二成分を形成させ、及び
前記第二成分の形成後、反応室中に遊離状態で残っている第二成分の実質的にすべて
を反応室からパージする工程を上記の順で少なくとも 1 回繰り返し実施する工程から構成
される基板上への材料蒸着方法であって、
前記第一及び第二前駆体の少なくとも一方は、それが反応室中へ流入されると同時に超
臨界流体中に分散され、
前記第一前駆体には金属が含まれ、
前記第一成分に前記金属が含まれ、
前記第二前駆体には窒素が含まれ、及び
前記第二成分に前記窒素が含まれることを特徴とする基板上への材料蒸着方法。

20

30

【請求項 1 5】

第一前駆体及び前記第一前駆体と異なる第二前駆体を与える工程と、
表面をもつ基板を中に備える原子層蒸着反応室を設ける工程と、
反応室中へ前記第一前駆体を流入させて基板表面上へ第一成分を蒸着させ、
前記第一成分の形成後、反応室中に遊離状態で残っている前記第一前駆体の実質的に
すべてを反応室からパージし、
反応室から実質的にすべての第一前駆体をパージした後、反応室中へ第二前駆体を流
入させて基板表面上へ第二成分を形成させ、及び
前記第二成分の形成後、反応室中に遊離状態で残っている第二成分の実質的にすべて
を反応室からパージする工程を上記の順で少なくとも 1 回繰り返し実施する工程から構成
される基板上への材料蒸着方法であって、
前記第一及び第二前駆体の少なくとも一方は、それが反応室中へ流入されると同時に超
臨界流体中に分散され、
前記第一前駆体には金属が含まれ、

40

50

前記第一成分に前記金属が含まれ、
 前記第二前駆体に酸素が含まれ、及び
 前記第二成分に前記酸素が含まれることを特徴とする基板上への材料蒸着方法。

【請求項 16】

前記第一前駆体にハフニウムが含まれ、
 前記第一成分に前記第一前駆体由来するハフニウムが含まれ、及び
 前記第二成分中の酸素が前記第一成分のハフニウムと反応して酸化ハフニウムを生成することを特徴とする請求項 15 項記載の方法。

【請求項 17】

前記第一前駆体が HfCl_4 であり、前記第二前駆体が H_2O または O_3 であることを特徴とする請求項 16 項記載の方法。 10

【請求項 18】

前記第一前駆体が前駆体混合物の一部であり、
 前記混合物中の前駆体に 2 種以上の異なる金属が含まれ、及び
 前記第一成分に前記 2 種以上の金属が含まれることを特徴とする請求項 15 項記載の方法。

【請求項 19】

前記前駆体混合物がアルミニウム含有前駆体及びハフニウム含有前駆体から殆ど成ることを特徴とする請求項 18 項記載の方法。

【請求項 20】

前記前駆体混合物がチタン含有前駆体及びタンタル含有前駆体から殆ど成ることを特徴とする請求項 18 項記載の方法。 20

【請求項 21】

前記チタン含有前駆体と前記タンタル含有前駆体との比が原子%比で約 5 : 95 ~ 約 10 : 90 の範囲内であることを特徴とする請求項 20 項記載の方法。

【請求項 22】

前記チタン含有前駆体がフッ化チタンまたはチタンイソプロポキシドであり、前記タンタル含有前駆体が TaF_5 、タンタルエトキシド、またはペンタキス(ジメチルアミノ)タンタルであることを特徴とする請求項 20 項記載の方法。

【請求項 23】

第一前駆体及び前記第一前駆体と異なる第二前駆体を与える工程と、
 表面をもつ基板を中に備える原子層蒸着反応室を設ける工程と、
 反応室中へ前記第一前駆体を流入させて基板表面上へ第一成分を蒸着させ、
 前記第一成分の形成後、反応室中に遊離状態で残っている前記第一前駆体の実質的にすべてを反応室からパージし、

反応室から実質的にすべての第一前駆体をパージした後、反応室中へ第二前駆体を流入させて基板表面上へ第二成分を形成させ、及び

前記第二成分の形成後、反応室中に遊離状態で残っている第二成分の実質的にすべてを反応室からパージする工程を上記の順で少なくとも 1 回繰り返し実施する工程から構成される基板上への材料蒸着方法であって、 40

前記第一及び第二前駆体の少なくとも一方が、それが反応室中へ流入されると同時に超臨界流体中に分散され、及び

超臨界流体の反応室中への流入に際して超臨界流体が非超臨界状態へ変わるように、超臨界流体が反応室中へ流入されると同時に前記反応室中の 1 または 2 以上の条件が前記臨界条件以下となることを特徴とする基板上への材料蒸着方法。

【請求項 24】

第一前駆体を分散状態で含む超臨界流体を供し、

第二前駆体を供し、

表面をもつ基板を中に備える原子層蒸着反応室を設け、

前記第一前駆体を分散状態で含む超臨界流体を反応室中へ流入させて基板表面上へ第一 50

成分を蒸着させ、及び

反応室中への前記第一前駆体の流入後かつ反応室中への前記第一前駆体の流入とは時間を異にして反応室中へ前記第二前駆体を流入させて基板表面上へ第二成分を蒸着させ、前記第一及び第二成分の双方で基板上へ蒸着により材料を形成する各工程から構成される基板上への材料蒸着方法であって、

前記第一前駆体を分散状態で含む超臨界流体が第一超臨界流体であり、及び

前記第二前駆体が反応室中へ流入されると同時に前記第二前駆体が第二超臨界流体中に分散されることを特徴とする基板上への材料蒸着方法。

【請求項 25】

第一前駆体を分散状態で含む超臨界流体を供し、

10

第二前駆体を供し、

表面をもつ基板の中に備える原子層蒸着反応室を設け、

前記第一前駆体を分散状態で含む超臨界流体を反応室中へ流入させて基板表面上へ第一成分を蒸着させ、及び

反応室中への前記第一前駆体の流入後かつ反応室中への前記第一前駆体の流入とは時間を異にして反応室中へ前記第二前駆体を流入させて基板表面上へ第二成分を蒸着させ、前記第一及び第二成分の双方で基板上へ蒸着により材料を形成する各工程から構成される基板上への材料蒸着方法であって、

前記第一前駆体に金属が含まれ、

前記第二前駆体に窒素が含まれ、及び

20

基板上へ蒸着される前記材料に前記第一前駆体由来する前記金属の窒化物が含まれることを特徴する基板上への材料蒸着方法。

【請求項 26】

第一前駆体を分散状態で含む超臨界流体を供し、

第二前駆体を供し、

表面をもつ基板の中に備える原子層蒸着反応室を設け、

前記第一前駆体を分散状態で含む超臨界流体を反応室中へ流入させて基板表面上へ第一成分を蒸着させ、及び

反応室中への前記第一前駆体の流入後かつ反応室中への前記第一前駆体の流入とは時間を異にして反応室中へ前記第二前駆体を流入させて基板表面上へ第二成分を蒸着させ、前記第一及び第二成分の双方で基板上へ蒸着により材料を形成する各工程から構成される基板上への材料蒸着方法であって、

30

前記第一前駆体に金属が含まれ、

前記第二前駆体に酸素が含まれ、及び

前記基板上へ蒸着される材料に前記第一前駆体由来する前記金属の酸化物が含まれることを特徴する基板上への材料蒸着方法。

【請求項 27】

前記第一前駆体にハフニウム、チタン、あるいはタンタルが含まれることを特徴とする請求項 26 項記載の方法。

【請求項 28】

40

少なくとも 2 種の異なる前駆体を分散状態で含む超臨界流体を供し、

表面をもつ基板の中に備える反応室を設け、

反応室中へ超臨界流体を流入させて基板表面の少なくとも一部上へ前記少なくとも 2 種の異なる前駆体成分から成る第一材料を形成し、前記第一材料の形成後、前記少なくとも 2 種の前駆体の一部を反応室中に残し、

反応室中から遊離状態で残っている前記少なくとも 2 種の前駆体の実質的にすべてを取り除き、及び

前記少なくとも 2 種の前駆体の実質的にすべての除去後に反応室中へ反応体を流入させて前記第一材料の少なくとも一部を第二材料へ化学変換する各工程から構成される基板上への層形成方法。

50

【請求項 29】

前記少なくとも 2 種の異なる前駆体の一方にハフニウムが含まれ、また前記少なくとも 2 種の異なる前駆体の他方にアルミニウムが含まれ、及び前記第一材料に前記一方の前駆体に由来するハフニウムと前記他方の前駆体に由来するアルミニウムが含まれることを特徴とする請求項 28 項記載の方法。

【請求項 30】

前記第一材料が殆どハフニウム及びアルミニウムから成ることを特徴とする請求項 29 項記載の方法。

【請求項 31】

前記少なくとも 2 種の異なる前駆体の一方にチタンが含まれ、また前記少なくとも 2 種の異なる前駆体の他方にタンタルが含まれ、及び前記第一材料に前記一方の前駆体に由来するチタンと前記他方の前駆体に由来するタンタルが含まれることを特徴とする請求項 28 項記載の方法。

10

【請求項 32】

前記反応体が酸素から成り、前記第一材料の少なくとも一部の化学変換に前記第一材料のタンタル及びチタンの少なくとも一部の酸化が含まれることを特徴とする請求項 31 項記載の方法。

【請求項 33】

前記第一材料が殆ど前記チタン及びタンタルから成ることを特徴とする請求項 31 項記載の方法。

20

【請求項 34】

前記反応体が酸素から成り、前記第一材料の少なくとも一部の化学変換に、酸化タンタル及び酸化チタンから成る第二材料を形成するための前記第一材料の前記タンタル及びチタンの酸化が含まれることを特徴とする請求項 33 項記載の方法。

【請求項 35】

前記一方の前駆体がフッ化チタンまたはチタンイソプロポキシドであり、前記他方の前駆体がペンタキス(ジメチルアミノ)タンタル、 TaF_5 、またはタンタルエトキシドであることを特徴とする請求項 31 項記載の方法。

【請求項 36】

超臨界流体中の前記一方の前駆体と前記他方の前駆体との比が約 5 : 95 ~ 約 10 : 90 の範囲内であることを特徴とする請求項 31 項記載の方法。

30

【請求項 37】

前記第一材料中におけるチタンとタンタルとの比が約 5 : 95 ~ 約 10 : 90 の範囲内であることを特徴とする請求項 31 項記載の方法。

【請求項 38】

前記反応体が酸素から成り、前記第一材料の少なくとも一部の化学変換に前記第一材料の酸化が含まれることを特徴とする請求項 28 項記載の方法。

【請求項 39】

超臨界流体が反応室中で非超臨界状態へと変わるように、超臨界流体が反応室中に存在する間、反応室中の 1 または 2 以上の条件が一時的に超臨界流体の臨界条件以下となることを特徴とする請求項 28 項記載の方法。

40

【請求項 40】

超臨界流体の臨界条件以下となる前記反応室中の 1 または 2 以上の条件に超臨界流体の臨界圧以下である圧力が含まれることを特徴とする請求項 39 項記載の方法。

【請求項 41】

超臨界流体の反応室中への流入に際して超臨界流体が非超臨界状態へ変わるように、超臨界流体が反応室中へ流入されると同時に前記反応室中の 1 または 2 以上の条件が前記臨界条件以下となることを特徴とする請求項 39 項記載の方法。

【請求項 42】

超臨界流体が、超臨界状態でかつ超臨界流体を超臨界状態に維持するために適する条件

50

下で反応室中へ流入され、及び

超臨界流体が反応室中へ流入された後、反応室中の条件が変化して反応室中の1または2以上の条件が低減されて超臨界流体の臨界条件以下となることを特徴とする請求項39項記載の方法。

【請求項43】

チタン含有組成物及びタンタル含有組成物を分散状態で含む超臨界流体を供し、表面をもつ基板を中に備える反応室を設け、及び

反応室中へ超臨界流体を流入させ、前記チタン含有組成物に由来するチタン及び前記タンタル含有組成物に由来するタンタルを含む材料を基板表面の少なくとも一部上へ形成する各工程から構成される基板上への層形成方法。

10

【請求項44】

前記材料を酸素へ暴露して前記材料中のタンタルの少なくとも一部を酸化タンタルへ、及び前記材料中のチタンの少なくとも一部を酸化チタンへ変換する工程をさらに含むことを特徴とする請求項43項記載の方法。

【請求項45】

前記材料中の実質的にすべてのタンタルが酸化タンタルへ変換され、及び前記材料中の実質的にすべてのチタンが酸化チタンへ変換されることを特徴とする請求項44項記載の方法。

【請求項46】

前記材料の形成後に反応室中へ酸素含有組成物を流入させ、前記酸素含有組成物を前記材料のタンタル及びチタンと相互作用させて酸化タンタル及び酸化チタンを生成させる工程をさらに含むことを特徴とする請求項43項記載の方法。

20

【請求項47】

前記材料の形成後にチタン含有組成物の一部及びタンタル含有組成物の一部が遊離状態で反応室中に残り、前記方法に反応室中への酸素含有組成物の流入前に反応室内から遊離状態にあるチタン含有組成物及びタンタル含有組成物の実質的にすべてをパーズする工程がさらに含まれることを特徴とする請求項46項記載の方法。

【請求項48】

前記超臨界流体が殆どCO₂から成り、前記超臨界流体中に分散された前記組成物が前記チタン含有組成物及び前記タンタル含有組成物から成ることを特徴とする請求項43項記載の方法。

30

【請求項49】

超臨界流体中におけるチタン含有組成物とタンタル含有組成物との比が約5:95~約10:90の範囲内であることを特徴とする請求項43項記載の方法。

【請求項50】

前記材料中におけるチタン含有組成物とタンタル含有組成物との比が約5:95~約10:90の範囲内であることを特徴とする請求項43項記載の方法。

【請求項51】

前記チタン含有組成物がフッ化チタンまたはチタンイソプロポキシドであり、前記タンタル含有組成物がタンタルエトキシド、TaF₅、またはペンタキス(ジメチルアミノ)タンタルであることを特徴とする請求項43項記載の方法。

40

【請求項52】

超臨界流体が反応室中で非超臨界状態へと変わるように、超臨界流体が反応室中に存在する間、反応室中の1または2以上の条件が一時的に超臨界流体の臨界条件以下となることを特徴とする請求項43項記載の方法。

【請求項53】

超臨界流体の臨界条件以下となる前記反応室中の1または2以上の条件に超臨界流体の臨界圧以下である圧力が含まれることを特徴とする請求項52項記載の方法。

【請求項54】

超臨界流体の反応室中への流入に際して超臨界流体が非超臨界状態へ変わるように、超

50

臨界流体が反応室中へ流入されると同時に前記反応室中の1または2以上の条件が前記臨界条件以下となることを特徴とする請求項52項記載の方法。

【請求項55】

超臨界流体が、超臨界状態でかつ超臨界流体を超臨界状態に維持するために適する条件下で反応室中へ流入され、及び

超臨界流体が反応室中へ流入された後、反応室中の条件が変化して反応室中の1または2以上の条件が低減されて超臨界流体の臨界条件以下となることを特徴とする請求項52項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は基板上への材料蒸着方法及び基板上への層形成方法に関する。本発明はさらに、特定の観点において、例えば半導体コンデンサ装置中への組込みに適する層の形成方法等の半導体構造物に関連した層形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

基板上へ層の形成が要求される適用場面は多様に存在する。例えば集積回路構成の製作過程において、半導体構造物上へ層形成を行う要求がしばしば起こる。層形成に通常用いられる方法は化学蒸着法(CVD)と原子層蒸着法(ALD)である。

【0003】

20

ALD技術を用いる典型例として基板上への連続原子層形成がある。これら層は、例えばエピタキシーを生じ、多結晶質で、及び/または非晶質な材料を用いて形成可能である。ALDは原子層エピタキシーあるいは原子層処理とも称される他、さらに別の名称でも呼ばれている。

【0004】

要約すれば、ALDでは初期段階にある基板を第一の薬品種へ晒すことにより該基板上へ該薬品種が化学吸着される。理論的には、かかる化学吸着によって暴露された所期基板上へ均質な1原子厚あるいは1分子厚の単層が形成される。この単層は飽和単層とも言える。以下において詳しく述べるが、化学吸着は実際上基板のすべての部分に生じない可能性がある。しかしながら、本願開示においては、このような不完全な単層も猶単層として説明されている。多くの適用場面において、適する単層は実質的に飽和されている単層だけである。実質的に飽和な単層とは、蒸着層に対して所望される品質及び/または特性を発揮できる蒸着層を猶形成できる単層のことである。

30

【0005】

前記第一の薬品種が基板上から取り除かれ、第二の薬品種が与えられ、前記第一の薬品種から成る第一単層上へ化学吸着される。次いで前記第二の薬品種が取り除かれ、前記第二の薬品種から成る単層を前記第一の薬品種へ晒しながら前記工程が反復される。前記2つの単層は、場合によっては、同一薬品種から成る層であってもよい。さらに、前記第一及び第二の薬品種について記載したと同様の方法で第三種あるいはそれ以上の薬品種を連続して化学吸着し、また取り除くことも可能である。前記第一、第二及び第三の薬品種の1または2以上を不活性ガスと混合することにより、反応室内における圧力飽和が速められることが明らかにされている。

40

【0006】

前記薬品種の除去には、以下に限定されないが、基板及び/または単層をキャリアガスと接触させる方法、及び/または圧力を蒸着圧以下まで下降させて基板と接触する薬品種及び/または化学吸着される薬品種の濃度を減じる方法などの種々方法が用いられる。前記キャリアガスの例としては N_2 、Ar、He、Ne、Kr、Xe等を挙げることができる。あるいは、前記除去に、化学吸着副生物を脱着可能とし及び一定薬品種の濃度を他の薬品種の導入に先立って減ずる物質と基板及び/または単層を接触させる方法を用いることも可能である。除去実施時間は、被膜成長速度の増加が起こる除去時間まで継続的に短

50

縮されてもよい。前記被膜成長速度の増加は非ALD処理方式への変化の表れと考えられ、除去時間限界の確立に利用可能である。

【0007】

ALDはしばしば自己制限的プロセスとして説明され、前記第一薬品種が化学結合を形成できる基板上に有限数の部位が存在している。前記第二薬品種は前記第一薬品種だけに結合できるので、この薬品種も自己制限性であると言える。基板上の有限数の部位のすべてが一旦第一薬品種と結合すると、該第一薬品種は既に基板と結合している第一薬品種以外のものへ結合しないことがしばしば起こる。しかしながら、ALDでは処理条件を変えて上記結合を促進させ、さらにALDを非自己制限的とすることが可能である。その結果として、ALDにおいて一薬品種の積重ねによって一以上の単層を一度に形成する薬品種、1原子厚あるいは1分子厚以上の層を形成する薬品種を用いることも可能である。本願において述べる本発明の種々観点は、ALDを用いることが所望されるいずれの場合にも適用可能である。また、ALD実施中に局部的化学反応（例えば入ってくる反応物分子によって、表面上へ単層が形成される以上に、分子が存在する表面から取り外されること）が起こることも明らかにされている。このような化学反応が起こる限度において、これら反応は通常表面最上の単層内に限定される。

10

【0008】

広義の化学蒸着(CVD)技術にはプラズマ増進CVDを始め、その他種々のより特殊な処理が含まれる。CVDは一般的に基板上への材料の完全な非選択的蒸着を行うために用いられる。CVDの特徴の一つは、反応を起こして材料を蒸着させる薬品種を蒸着室内に同時に複数存在させることである。かかる条件は、基板あるいは既に蒸着されている基板へ化学吸着する単一蒸着薬品種と基板との接触が行われる従来ALDのページ基準と相違している。ALD処理法では、CVD反応ではなくALD化学吸着が起こる様式あるいは条件下において、複数の薬品種を同時に接触させることが可能である。薬品種が同時に反応する代わりに、基板あるいは予め蒸着された基板へ薬品種が化学吸着し、基板表面上へ後続の薬品種が続いて化学吸着して所望材料から成る完全な層が形成される。

20

【0009】

殆どのCVD条件下において、蒸着は下に存在する基板の組成あるいは表面特性とは殆ど無関係に生成される。対照的に、ALDにおける化学吸着速度は、基板あるいは化学吸着薬品種の組成、結晶構造及び他の特性によって影響を受ける。またその他の処理条件、例えば圧力及び温度によっても化学吸着速度は影響を受ける。かかる影響の結果として、同一基板の一定部分において蒸着が適する速度で生じても、同基板の他の特定の部分において蒸着が認めうるほどに生じない場合がある。

30

【0010】

CVD処理に伴って生ずる問題点は、一工程における被覆がしばしば100%未満となることである。ALD処理ではCVD処理以上に一工程による段差被覆性を改善することがしばしば可能であるが、ALD処理の利用に際してはいくつかの難題にぶつかる。

【0011】

ALDに伴う難題の一つは、適度の段差被覆性及び均一性を行うために、反応室内へ前駆物質を十分に流入させて均質化する試みにおいて生ずる。この難題は蒸気圧の低い前駆体材料（例えば固体を発生源として気化する材料など）を用いる際に特に困難性を増す。ここで低蒸気圧前駆体材料は、一般的には100における蒸気圧が約0.1トル以下の材料と理解される。このような低蒸気圧前駆体材料の例としては、 HfCl_4 、 TaF_5 及びペンタキス（ジメチルアミノ）タンタル（PDMA T）が挙げられる。

40

【0012】

ALDの実施において起こる他の難題として、例えば混合材料被膜（しばしばドーブされた被膜とも称される）の形成に伴う難題が挙げられる。例として、チタンドーブされた五酸化タンタル（ Ta_2O_5 ）あるいはアルミニウムドーブされた酸化ハフニウム（ HfO_2 ）が所望される場合がある。しかしながら、ALD処理による単層ごとの蒸着中に低レベルのドーバントを含む均質な被膜を形成することは困難であり、不可能と考えられる

50

ことも多い。例えば、 Ta_2O_5 マトリックス内に TiO_2 が約 8% 混合されたチタンドーピングされた Ta_2O_5 が所望される場合がある。かかる材料の調製は、ALD 処理中にチタン前駆体 1 パルスに対してタンタル前駆体約 20 パルスを与えることによって理論的には遂行可能である。しかしながら、このような処理によって得られる材料は厚い Ta_2O_5 層間に挟まれた TiO_2 原子層を含み、この TiO_2 原子層が連続状でさえないことも多い。その結果、ALD 処理中にチタン及びタンタルの別々のパルスから生ずる被膜が、所望される TiO_2 及び Ta_2O_5 の均質な混合物として得られない。そのため、ALD 処理を用いて混合材料を調製するための新たな方法の開発が望まれている。

【0013】

本発明は ALD 処理に関わる上述した難題を少なくとも部分的動機として為されたものであるが、本発明には上記難題に止まらず他の適用場面もあることを理解されたい。従って、本発明は、本願特許請求の範囲において明示的に記載されている限定範囲を別として、上記問題点の解決、さらに ALD 処理に限定されるものではない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明は、一観点において、超臨界流体中における前駆体の分散、反応室中への超臨界流体 / 前駆体の導入、及び前記前駆体を用いた基板表面の少なくとも一部上への単層形成に関する。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明は、一観点において、第一前駆体が超臨界流体中に分散され、反応室内へ流入され、基板表面上へ第一成分が蒸着される原子層蒸着方法に関する。前記第一前駆体の流入後、第二前駆体が前記第一前駆体の流入とは時間を異にして反応室内へ流入される。前記第二前駆体によって前記基板表面上へ第二成分が蒸着され、前記第一及び第二成分全体で前記基板上への材料蒸着が成し遂げられる。前記基板上へ蒸着される材料は何種類でもよく、たとえば金属含有材料であってもよい。金属含有材料は殆ど金属から成るものでも、あるいは全て金属から成るものでもよく、あるいは金属窒化物や金属酸化物等の、金属の他に非金属が含まれる化合物でもよい。具体的観点として、前記第一前駆体に揮発性の金属含有化合物が含まれ、前記第二前駆体に酸素が含まれ、また前記第一及び第二前駆体から生成される材料に金属酸化物が含まれていてもよい。本発明における方法論に従って生成可能な金属酸化物の例として、タンタル酸化物、チタン酸化物、アルミニウム酸化物、及びハフニウム酸化物を挙げることができる。

【0016】

本発明は、別の観点において、超臨界流体中に分散された少なくとも 2 種の前駆体からの層の形成方法に関する。前記前駆体を分散状態で含む前記超臨界流体が反応室内へ流入され、この流体を用いて前記少なくとも 2 種前駆体成分から成る第一材料が生成される。前記第一材料の生成後、反応室内に遊離状態のまま残っている前記少なくとも 2 種の前駆体の殆どすべてが除去され、その後、反応体が反応室内へ流入され、前記第一材料の少なくとも一部が第二材料へ化学的に変換される。具体的観点において前記第一材料へハフニウム及びアルミニウムを含ませ、また別の具体的観点において前記第一材料へタンタル及びチタンを含ませることが可能である。前記反応体には酸素が含まれていてもよく、その結果として、前記第二材料に例えば酸化アルミニウム及び酸化ハフニウム、あるいは酸化タンタル及び酸化チタンが含まれていてもよい。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下において添付図面を参照しながら本発明の好ましい実施態様を用いて本発明について説明する。

【0018】

本発明には、蒸着処理中に超臨界流体を用いて 1 または 2 以上の前駆体を蒸着室内へ運

ぶ種々方法が含まれている。前記超臨界流体としては、前記前駆体の分散が可能ないずれか適する超臨界組成物を用いることが可能である。前記超臨界流体は前駆体そのもの組成物であってもよいが、一般的にはそのような組成物はいられない。前記超臨界流体は前記前駆体の組成以外の組成から成り、例示的超臨界流体として、二酸化炭素を含み、あるいは殆どそれから成り、あるいは全てそれから成る超臨界流体を挙げることができる。

【0019】

超臨界流体がその臨界温度 (T_c) 及び臨界圧力 (P_c) より高いいずれかの物質として定義されることは当業者に公知である。 T_c は圧力増加によって気体を液体へ変換できる最高温度であり、 P_c は液温を高めることによって液体を気体へ変換できる最高圧力である。所謂臨界領域には単一相のみがあり、この相には気体と液体の両特性が備えられている。超臨界流体はいくつかの観点において伝統的液体と異なる。例えば、超臨界流体の「溶媒和力」を温度及び/または圧力を変化させることによって頻繁に制御して広範囲に亘る前駆体種を溶解させることが可能である。

10

【0020】

本願開示内容及び特許請求の範囲を理解する上で、用語「超臨界流体」は特に超臨界状態にある組成物の一部分について言及するために使用されている(すなわち、組成物の超臨界成分を指している)。典型例として、超臨界流体中に分散され及び/または溶解された材料は超臨界状態にはならず、それゆえ超臨界流体の一部とはならない。しかしながら、超臨界流体中に分散された前駆体はいくつかの例において超臨界状態となることが可能である。

20

【0021】

本発明方法は種々蒸着処理に利用可能であり、また特定の態様において該方法は原子層蒸着処理に利用される。従来 of ALD における試みの一つとして、十分量の前駆体を運び込んで好ましくは極めて矩形な濃度パルスを用いて基板表面を素早く飽和させる操作がある。伝統的 ALD では前駆体気体相の送り込みが行われるが、この気体相の送り込みゆえに ALD 処理に下記制限が付される。すなわち、(1) 気体相中における前駆体の到達濃度が制限され、特に蒸気圧の低い前駆体(すなわち 100 における蒸気圧が 0.1 トル未満である前駆体)は厳しく制限され、また送り込みラインが不適当に加熱されると反応室へのルート中にある気体ライン壁に沿って前駆体の濃縮が生ずると同時に、反応室への気体送り込みラインが加熱される効率によって前駆体濃度が制限される可能性がある、及び(2) 前駆体濃度パルスの鮮鋭度が制限される。

30

【0022】

本発明の特定の観点においては、超臨界流体を用いて低揮発性前駆体の反応室への送込みを増大させることにより、ALD 処理に関わる前記両制限を取り除く取り組みが為されている。具体的には、超臨界流体中に 1 または 2 以上の低揮発性前駆体を溶解させ、あるいは溶解できなければ分散させることにより、比較的高濃度の前駆体を一定量得ることが可能となる。よって、1 または 2 以上の前駆体が溶解されている超臨界流体を反応室中へ導入して比較的高濃度な前駆体を反応室内において得ることが可能である。次いで高濃度の前駆体を ALD 処理において用いて反応室内で基板上へ単層を形成することが可能である。

40

【0023】

本発明のいくつかの観点においては単層形成中反応室内において超臨界流体の超臨界状態が維持され、また本発明の他の観点においては、反応室中への超臨界流体の流入中あるいは所望量の前駆体が反応室内へ与えられた後に、超臨界流体がその超臨界状態から解かれる。いずれの場合においても、超臨界流体中の前駆体の溶解性は典型例として該超臨界流体が非超臨界状態へ変化するにつれて実質的に低下し、それによって高濃度の前駆体が反応室内の基板上へ短時間内に放出される。

【0024】

本発明の具体的態様においては、1 または 2 以上の前駆体が溶解されている超臨界流体の所望量が、該超臨界流体が超臨界状態にある条件下において反応室へ与えられる。超臨

50

界流体はある意味では反応室内において所望量の前駆体を貯蔵する貯蔵手段である。次いで、超臨界流体がその超臨界状態から解かれるように条件が変えられ、その結果として前駆体が超臨界流体から解放される。解放された前駆体は前駆体の高濃度パルスを生じ、このパルスは、好ましい実施態様においては、ALD反応室中における前駆体の所望の矩形パルスと実質的に一致する。

【0025】

本発明方法において用いられる超臨界流体がCO₂から成るならば、その臨界圧力は約73気圧であり、またその臨界温度は約32である。ALD反応室はこれら圧力及び温度を維持するように構成でき、また特定の態様において反応室への連結ラインにタップロック嵌合を用いて圧力をCO₂の超臨界状態の維持に適するように適合させることが可能である。32というCO₂臨界温度は実際にはALD反応室中において頻繁に用いられる処理温度より低く、従来におけるALD温度よりも容易に維持可能である。本発明方法においてCO₂を超臨界溶媒として用いる利点は、例えば炭化水素溶媒等の他の溶媒によって汚染が起こるのに対して、CO₂が総じて本発明方法を用いて形成される被膜を汚染しないことである。

10

【0026】

本発明方法は、例えば1または2種以上の金属を含む前駆体を含め、多数の前駆体を用いて実施することが可能である。金属含有前駆体を用いて金属から成るか、あるいは金属から殆ど成る材料を生成でき、あるいは金属含有前駆体を用いて例えば金属窒化物または金属酸化物等の金属元素と非金属元素を含む材料を生成することができる。具体的態様として、本発明方法はアルミニウム含有前駆体、ハフニウム含有前駆体、タンタル含有前駆体、あるいはチタン含有前駆体を用いて実施される。

20

【0027】

次に本発明の例示的態様について図1～8を参照しながら説明する。

【0028】

まず図1には、本発明の観点に従った例示的蒸着処理に用いることが可能な装置100が示されている。この装置100には反応室102が備えられている。反応室内にはウェハー支持体104が設けられ、支持体によってウェハー12が支持されている状態が図示されている。流入口106が反応室102内へ延びており、また流出口108が反応室から外へ延びている。

30

【0029】

反応材料が流入口106を通して反応室102内へ流入する。この反応材料の流入方向は矢印110で例示されている。反応室は該反応室から流出口108を通して反応材料が取り除かれることにより空にされる。反応材料の取り除かれる流れの方向は矢印112によって示されている。バルブ114が流入口106を横切るように設けられ、このバルブによって流入口を通る材料の流れが制御される。またバルブ116が流出口108を横切るように設けられ、このバルブによって流出口を通る材料の流れが制御される。反応室102内からの材料の排出を補助するため、流出口108の下流へポンプ(図示せず)を取り付けることも可能である。

【0030】

装置100はCVD処理及びALD処理のいずれにも利用可能である。例示的な一態様において、装置100はALD処理において利用されるように構成されている。この態様では、2種以上の前駆体が反応室中へ交互にパルス状に送られて基板12上へ1または2以上の層が蒸着される。

40

【0031】

図1では、1対の前駆体組成物120及び122が反応室外において与えられ、バルブ124を通して流入口106へ連絡される状態が示されている。前記1対の前駆体組成物120及び122の一方のみを選択して反応室102へ一度に流入させるようにバルブ124を構成することも可能である。

【0032】

50

操作に際しては、前記前駆体組成物 1 2 0 及び 1 2 2 の一方が反応室内において所望の濃度になるまで反応室 1 0 2 中へ流入される。以下における説明のため、前駆体組成物 1 2 0 を反応室中へ最初に流入される前駆体組成物として説明する。組成物 1 2 0 が反応室内へ流入された後、該組成物に由来する前駆体によって基板 1 2 の露出表面上へ単層が形成される。典型的には反応室 1 0 2 内に過剰の前駆体が存在することになるため、前記単層形成後において前駆体の一部が反応室内に遊離状態で残存する。反応室内に遊離状態で残存している前駆体の殆どすべては反応室内からどっと流し出される。次いで第二の前駆体組成物 1 2 2 が反応室 1 0 2 中へ流入される。この第二前駆体組成物 1 2 2 は、該第二組成物 1 2 2 に由来する前駆体が反応室内において所望の濃度に達するまで反応室 1 0 2 中へ流入される。組成物 1 2 2 からの前駆体は次いで組成物 1 2 0 の前駆体から形成された第一単層と相互作用し、該第一単層上へ別の単層が形成されるか、あるいは前記第一単層の組成を新たな組成へと化学変換される。組成物 1 2 2 からの成分が基板 1 2 上へ形成された後、組成物 1 2 2 に由来する殆どすべての前駆体が反応室 1 0 2 内からどっと流し出される（取り除かれる）。

10

【0033】

前記用語「殆どすべて」は、遊離前駆体の十分量が反応室内から取り除かれることにより、基板 1 2 上の反応面全域を除いた反応室 1 0 2 のいずれの部分においても第一組成物 1 2 0 の前駆体と第二組成物 1 2 2 の前駆体との間に起こる化学反応が減じられ、あるいは止められることを述べるために用いられている。従って、組成物 1 2 0 及び 1 2 2 からの前駆体それぞれは、特に本発明に従った例示的 A L D 処理においては、反応室 1 0 2 中、異なる時点及び実質的に重複しない時点において互いに遊離状態にある。具体的には、第二前駆体組成物 1 2 2 は第一前駆体組成物 1 2 0 とは時を異にして反応室中へ流入され（逆もまた同じ）、第一及び第二前駆体組成物が反応室内へ同時に与えられることはない。本発明のかかる態様は A L D 処理に関する態様である。本発明は C V D 処理へも適用可能であるが、その場合前記第一及び第二前駆体組成物は反応室 1 0 2 内へ同時に与えられることが理解されるべきである。

20

【0034】

前駆体組成物 1 2 0 及び 1 2 2 の交互の流れは、特定の態様において、A L D 処理の個々の反復と考えることができる。具体的には、基板 1 2 上へ蒸着層を形成する A L D 処理の個々の反復を、反応室 1 0 2 内への第一前駆体組成物 1 2 0 の流入、反応室 1 0 2 からの第一前駆体組成物 1 2 0 のページ、反応室 1 0 2 内への第二前駆体組成物 1 2 2 の流入、及び反応室 1 0 2 からの第二前駆体組成物 1 2 2 のページから構成することができる。このような処理を複数回反復することにより、基板 1 2 上へ所望材料を所望の厚さで形成することが可能となる。

30

【0035】

前駆体組成物 1 2 0 及び 1 2 2 の一方または双方は、超臨界流体中に分散された 1 または 2 以上の前駆体から成る。特定の態様において、第一前駆体組成物 1 2 0 は超臨界 C O₂ 中に分散された 1 または 2 以上の金属含有前駆体から成る。組成物 1 2 0 中の少なくとも 1 種の前駆体は例えば 1 0 0 で約 0.1 トル以下の蒸気圧をもち、このような前駆体が超臨界流体中に分散されることにより、超臨界流体を用いない場合に得られる濃度よりもずっと高濃度で一定量の前駆体を得ることが可能となる。例えば、超臨界流体中へ溶解可能な前駆体濃度が超臨界流体を用いない気体相において得られる前駆体濃度よりも 1 0 0 倍高いこともしばしばである。本発明の種々態様において超臨界分散は特に低揮発性前駆体に対して有益であるが、かかる超臨界分散は高揮発性前駆体に対しても同様に有益である。特に、超臨界流体中への前駆体の分散により、超臨界流体を与えない場合に比べて、より飽和度の高い単層の形成が可能となる。

40

【0036】

特定の態様において、第一前駆体組成物 1 2 0 は、C O₂ を含み、あるいはそれを主成分として含み、あるいは殆どそれから成り、あるいは全てそれから成る超臨界流体中に分散された 1 または 2 以上の適当な金属含有前駆体（例えば金属ハロゲン化物、金属有機材

50

料等)を含み、あるいは殆どそれらから成り、あるいは全てそれらから成る。組成物120中の前記1または2以上の前駆体中に使用可能な金属の例としては、ハフニウム、チタン、アルミニウム及びタンタルを挙げることができる。

【0037】

前述したように、圧力及び温度の臨界条件を越えた時、超臨界流体は超臨界状態で存在する。組成物120が超臨界流体中に分散された前駆体を含んでいるならば、超臨界流体が組成物120源から流入口106へ流れている間は超臨界流体の超臨界状態は維持される。かかる維持は、組成物120が移動して該組成物を超臨界状態に維持する流路に沿って適切な圧力及び温度を維持することによって達成可能である。

【0038】

反応室102は、該反応室内の条件が超臨界流体の臨界条件あるいはそれ以上となり、超臨界流体が反応室102へ流入している間は超臨界流体の超臨界状態が維持されるように構成することができる。従って、超臨界流体は反応室内に前駆体を所望濃度で保持する貯蔵手段として機能する。本発明のこのような態様においては、超臨界流体の超臨界状態が維持されると同時に、組成物120が反応室102内に所望の前駆体濃度が得られるまで流入される。一旦前記濃度が得られると、前駆体が基板12表面と相互作用して所望の単層を形成するまでの間、超臨界流体の超臨界状態は持続的に維持される。別の態様において、超臨界流体が反応室内で非超臨界状態へと変化するように、反応室内の1または2以上の条件を変え及び臨界状態以下へ下げることが可能である。例えば、反応室内の圧力を臨界圧力以下まで下げることにより超臨界流体を非超臨界状態へ変えることが可能である。

10

20

【0039】

超臨界流体が非超臨界状態へと変化するにつれて、超臨界流体の溶媒特性が大きく低下し(しばしば数段階まで低下)、この低下によって反応室102内の溶媒和化されていない前駆体の急峻なパルス(すなわち高流量)を放出させることができる。かかる前駆体の急峻なパルスによって、本発明によるALD処理を先行技術によるALD処理よりも向上させることができる。

【0040】

前記処理においては、超臨界流体が反応室102へ流入している間は超臨界流体の超臨界状態は維持される。本発明には、超臨界流体が反応室中へ流入されている間に超臨界流体が非超臨界状態へ変わるように反応室が構成される他の観点も含まれていることが理解されるべきである。言い換えれば、反応室は、反応室内の1または2以上の条件が超臨界流体の臨界条件以下となるように操作される。このような態様においては、前駆体を反応室へ送り込む間、超臨界流体は前駆体を溶液中に保持するためには用いられるが、反応室内に前駆体を貯蔵する貯蔵手段としては用いられない。

30

【0041】

第二前駆体組成物122は、第一前駆体組成物の代わりとしてあるいはそれにさらに加えて、前駆体が超臨界流体中に分散された状態で構成可能である。組成物122中に用いられる前駆体の揮発性が低い態様においては、超臨界流体が含まれることは組成物122にとって特に有益となり得る。

40

【0042】

例示的処理においては、第一前駆体120には超臨界流体中の金属(例えばハフニウム、アルミニウム、タンタル、チタンの1または2以上)が含まれ、該前駆体を用いて基板12表面上へ金属含有単層が形成される。第二前駆体組成物122には酸化体(例えばH₂O及びO₃等が含まれていてもよい酸素含有材料の1または2以上)が含まれ、該組成物は前記金属含有単層中の少なくともいくつかの金属を酸化物へ変換するために用いられる。特定の態様においては、第二前駆体組成物(反応体組成物と呼ぶことができる)は前記金属含有単層の殆どすべての金属、さらには金属すべてを金属酸化物へ変換するために用いられる。第二前駆体組成物122中の酸化体は典型的には超臨界流体中に分散されない。

50

【0043】

組成物120に金属含有前駆体が含まれ及び該組成物が金属含有単層の形成に用いられるならば、前記単層中に生ずる金属は組成物120中の前駆体から生成される金属含有成分であると言えることができる。また、組成物122の前駆体が酸素含有前駆体であるならば、組成物122からの前駆体と金属含有層との反応によって生成される酸化物は組成物122の前駆体からの酸素成分を含む酸化物であると言えることができる。

【0044】

図1には反応室100が概略的に示されているが、反応室には図示されているものに加えて種々構成部分が含まれることを理解されたい。例えば、前駆体はシャワーヘッド(図示せず)を通して反応室100中へ流入され、また反応室100を反応室からの材料のページ中、及び/または反応室への前駆体成分の流入中に不活性ガスが反応室102内へ流入されるように構成することも可能である。

10

【0045】

次に図2~4を参照しながら本発明の例示的实施態様について説明する。まず図2には予備処理段階にある半導体ウェハース片10が図示されている。ウェハース片10は半導体基板12から成っている。基板12は、バックグラウンドp型ドーパントを用いて軽度にドーパされた単結晶質珪素を含み、あるいは殆どそれから成り、あるいは全てそれから成る。本願特許請求の範囲の理解を補助するため、用語「半導性基板」及び「半導体基板」は、以下に限定されないが、半導性ウェハース(ウェハース単独品あるいはウェハース上に他材料を含む組合せ品)等のバルク状半導性材料及び半導性材料層(単一材料層あるいは他材料を含む組合せ層)を含む半導性材料から成るいずれかの構造体を意味すると定義される。また用語「基板」は、以下に限定されないが、上述した半導性基板を含むいずれかの支持構造体と言う。

20

【0046】

基板12には上面14が備えられ、図では該上面へ処理組成物20が処理されるように示されている。前記組成物20によって上面14の少なくとも一部上へ層18が形成されるが、図示された態様では上面14の全体に亘って層18が形成されている。

【0047】

処理組成物20には1または2以上の適当な前駆体が含まれ、また特定の態様において、処理組成物20には図1を参照して説明した組成物120(例えば超臨界流体中に分散された1または2以上の金属含有前駆体)、あるいは1または2以上の前駆体を超臨界流体と共に含む組成物120から放出された1または2以上の前駆体が含まれる。

30

【0048】

層18には組成物20に由来する前駆体の少なくとも1成分が含まれると考えることができる。特定の態様において前記成分は前記前駆体の一部のみを成し、また他の態様において前記成分は前記前駆体の全体を成す。

【0049】

層18は単層であってもよく、典型例として基板12への組成物20の処理が実際にALD処理で行われる場合には単層となる。単層18を形成する組成物20と表面14との相互作用は物理的相互作用及び/または化学的相互作用に相当し、また特定の態様においては化学吸着に相当する。

40

【0050】

組成物20には、所望される層18を形成するいずれか適当な前駆体を含ませることができる。特定の態様において層18には金属が含まれ(すなわち金属含有層となる)、この場合前駆体に含まれる金属は層18中に望まれる金属である。前記前駆体中へ、そして最終的には層18中へ含ませることが可能な金属としては、アルミニウム、ハフニウム、チタン及びタンタルを挙げることができる。特定の態様において、組成物20の前駆体は TiF_5 、チタンイソプロポキシド、PDMA T 、 TaF_5 、タンタルメトキシド及び $HfCl_4$ の1または2以上を含み、あるいは殆どそれらから成り、あるいは全てそれらから成る。

50

【0051】

前記処理組成物20に1以上の前駆体が含まれるならば、該処理組成物を用いて混合金属層18を形成することができる。具体的態様において前記処理組成物20中の前駆体としてアルミニウム含有前駆体及びハフニウム含有前駆体を用い、また他のいくつかの態様において前記処理組成物20中の前駆体をアルミニウム含有前駆体及びハフニウム含有前駆体を含み、あるいは殆どそれらから成り、あるいは全てそれらから成るように構成することができる。かかる態様では、層18をアルミニウム及びハフニウムを含み、あるいは殆どそれらから成り、あるいは全くそれらから成る層として形成することができる。他の態様において、前記処理組成物20中の前駆体をチタン含有前駆体及びタンタル含有前駆体を含み、あるいは殆どそれらから成り、あるいは全くそれらから成るように構成可能である。かかる態様においては、層18をチタン及びタンタルを含み、あるいは殆どそれらから成り、あるいは全てそれらから成る層として形成可能である。

10

【0052】

層18に少量のチタンでドーブされたタンタルが含まれることが所望される場合がある。このような態様においては、処理組成物20をチタン含有前駆体及びタンタル含有前駆体から殆ど成り、あるいは全てそれらから成るように構成することができる。この場合におけるチタン含有前駆体とタンタル含有前駆体との構成比は約5:95~約10:90の範囲内であり、例示における比は8:92である。これにより前記層18を約5原子%~約10原子%のチタンを含み残余部分がタンタルである層として形成することができる。

【0053】

処理組成物20の前駆体は基板12の高濃度近接面へ速いパルスとなって与えられる(すなわち鮮鋭な濃度パルス、あるいはかなり角張ったパルスとなって与えられる)。このような前駆体の付与は、図1の装置100に関して説明したように、最初に超臨界流体中へ前駆体を分散させることによって成し遂げられる。

20

【0054】

次に図3では、第二前駆体組成物22が構造体10へ処理されて層18(図2)が層24へと変換されている。第二組成物22は例えば図1を参照して説明した前駆体組成物122、あるいは超臨界流体中に前駆体を含む組成物から放出された前駆体に相当する。特定の態様においては前駆体組成物22に酸化体が含まれる。前駆体22は例えば O_3 及び H_2O の一方あるいは双方を含み、あるいは殆どそれらから成り、あるいは全てそれらから成る。酸化体を金属含有層18へ処理することにより該層中の金属を金属酸化物へ変換させることができる。例えば、層18がハフニウム、アルミニウム、チタン及びタンタルの1または2以上を含み、あるいは殆どそれらから成り、あるいは全てそれらから成るならば、前記層24は酸化ハフニウム、酸化アルミニウム、酸化タンタル及び酸化チタンの1または2以上を含み、あるいは殆どそれらから成り、あるいは全てそれらから成ることになる。別の態様では前駆体組成物22に窒化反応物が含まれ、この前駆体組成物を用いて層18中の金属を金属窒化物含有材料24へ変換することが可能である。

30

【0055】

図4では、層24の形成処理を複数回反復して数個の層24を含む積層30が形成された構造体10が示されている。前記積層30が所望の厚さとなるまで層24の形成を繰り返すことが可能である。前記層24のそれぞれは、図2及び3を参照して説明した処理を一度ずつ繰り返して得られた基板12上へ蒸着された材料と考えることができる。これらの材料には、特定の例示的態様において前駆体22からの酸素成分と前駆体20からの金属成分を含む1または2以上の金属酸化物を含ませることができ、また付加的あるいは代替となる態様において前駆体22からの窒素成分と前駆体20からの金属成分を含む1または2以上の金属窒化物を含ませることができる。

40

【0056】

図5~8は、例示的なコンデンサ製造方法へ本発明方法を組み入れた例を示した図である。まず図5では、半導体構造体40には基板42が含まれ、この基板42上には電気絶縁材料44が形成されている。基板42は例えばバックグラウンドp型ドーパントが軽度にド

50

ープされた単結晶質珪素から作製可能である。絶縁材料 4 4 は例えば硼燐珪酸ガラス (B P S G) で作製可能である。

【 0 0 5 7 】

導電性ペDESTAL 4 6 が前記絶縁材料 4 4 中を通過して延びている。このペDESTAL 4 6 は例えば金属、金属化合物及び / または導電性にドーブされた珪素を含めていずれか適当な導電性材料を用いて作製可能である。このペDESTAL 4 6 はトランジスタ装置 4 8 へ接続されている。より詳細に言えば、このペDESTAL 4 6 はトランジスタ装置 4 8 のソース / ドレイン領域とオーム接続されている。

【 0 0 5 8 】

ペDESTAL 4 6 上には導電層 5 0 があり、この導電層はペDESTAL 4 6 と電気接続されている。導電層 5 0 は例えば金属、金属化合物及び / または導電性にドーブされた珪素を含めたいずれか適当な導電性材料あるいはこれら材料の組合せを用いて形成可能である。 10

【 0 0 5 9 】

基板 4 2、絶縁材料 4 4 及び導電材料 5 0 は均質な材料のように図示されているが、これら材料のそれぞれには複数の下位構成部分 (図示せず) が含まれることを理解されたい。例えば、基板 4 2 には様々な水準にある導電性及び絶縁性材料を含ませることができ、前記絶縁材料 4 4 を複数層を成す絶縁材料から構成し、及び前記導電層 5 0 を複数層を成す導電材料から構成することも可能である。

【 0 0 6 0 】

図 6 では、構造体 4 0 が前駆体組成物 5 2 で処理されて層 5 0 上へ層 5 4 が形成されている。この層 5 4 は導電性であり、特定の態様ではこの層に金属が 2 種以上含まれる。前記層 5 4 は例えば A L D を用いて単層に形成可能である。 20

【 0 0 6 1 】

前駆体組成物 5 2 には異なる前駆体が混合状態で含まれる。図 6 には 2 種の異なる前駆体が混合されて前駆体組成物 5 2 が生成されるように略示されている。前駆体 5 6 及び 5 8 はそれぞれ金属含有前駆体であってもよく、前駆体 5 6 には前駆体 5 8 とは異なる金属が含まれる。

【 0 0 6 2 】

特定の態様において、前駆体 5 6 にアルミニウムを含ませ、前駆体 5 8 にハフニウムを含ませることができる。アルミニウムのハフニウムに対する比は、ハフニウム材料が効率的にアルミニウムドーブされるように、金属含有層 5 4 が該層におけるハフニウム材料中のアルミニウム含量が低くなるように形成される比 (1 0 原子 % 未満) に設定することができる。 30

【 0 0 6 3 】

別の態様として、前駆体 5 6 にチタンを含ませ、前駆体 5 8 にタンタルを含ませることも可能である。チタン含有前駆体のタンタル含有前駆体に対する比は、層 5 4 がチタンを約 1 0 原子 % 未満の含量で含んで形成されるような比に設定することができる。例えば、層 5 4 はチタンとタンタルとの比が約 5 : 9 5 ~ 約 1 0 : 9 0 (原子 %) の範囲内になるように形成可能であり、この比は前記前駆体組成物 5 2 中におけるチタン含有前駆体のタンタル含有前駆体に対する比と同じであってもよい。適するチタン含有前駆体としては例えば T i F ₅ 及びチタンイソプロポキシドがあり、また適するタンタル含有前駆体としては T a F ₅、タンタルエトキシド及び T D M A T がある。 40

【 0 0 6 4 】

前記組成物 5 2 の前駆体は、好ましくは図 6 に示した処理前あるいは処理中に超臨界流体中へ分散され、このように分散された組成物 5 2 を図 1 を参照して説明した方法において用いることが可能である。この場合における超臨界流体としては例えば C O ₂ を含み、あるいはそれから殆ど成り、あるいは全てそれから成る超臨界流体を用いることができる。本発明の例示的態様においては、前記前駆体組成物 5 2 をアルミニウム含有前駆体及びハフニウム含有前駆体が分散された超臨界 C O ₂ から殆ど成るように構成することができる。また別の例示的態様においては、前記前駆体組成物 5 2 をチタン含有前駆体及びタン 50

タル含有前駆体が分散された超臨界CO₂から殆ど成るように構成可能である。先行技術方法に対する本発明の利点は、複数の前駆体を前駆体組成物52中に所望の比率で混合できることと、前駆体を予め混合する際に蒸気圧及び分解温度に関して一般的に生ずる困難性が本発明に従った超臨界流体を用いた方法によって取り除かれることである。

【0065】

組成物52に超臨界流体が含まれるならば、図1を参照して説明したように、該超臨界流体は層54の形成中超臨界状態のまま保たれるか、あるいは反応室内において非超臨界状態へと解放され、層54の形成に用いられる前駆体組成物のパルスを与えることができる。

【0066】

層54には少なくとも2種の金属が含まれ、かつ該層が図6に示した実施態様において2種以上の金属含有前駆体から形成されるように図示及び説明されているが、本発明には、層54が単一金属から殆ど成るか、あるいは単一金属から全く成るように1種のみ金属含有前駆体（あるいは互いに同一金属を含む2種以上の金属含有前駆体）から形成される他の態様も含まれることが理解されるべきである。特定の態様において、層54をハフニウム、アルミニウム、チタン及びタンタルの1または2以上を含み、あるいは殆どそれらから成り、あるいは全てがそれらから成るように形成することも可能である。

【0067】

層54が反応室（図1を参照して説明された反応室102等）中で形成されるならば、該層の形成後に反応室中に層54の形成に用いられる前駆体が多少遊離状態で残っていてもよい。次いで、遊離前駆体の実質的にすべてを反応室から取り除き、その後層54を反応処理して層54の材料の少なくとも一部を別の材料へ変換させることが可能である。このような態様では、層54には第一材料が含まれているとすることができ、また該層の少なくとも一部が第二材料へ化学変換されていると考えることができる。特定の態様においては、層54の殆どすべて、あるいは全くすべてが第二材料へ変換される。

【0068】

図7では、層54の金属としての構造体40が反応体組成物60を用いて処理され、層54が新たな材料62（電気絶縁材料として図示）へと化学変換されている。反応体60として例えば酸素を用いて層54中の金属を金属酸化物へ変換することが可能である。従って、層54が殆どチタン及びタンタルから成るか、あるいは全てそれらから成るならば、層62は殆ど酸化タンタルと酸化チタンの混合物から成るか、あるいは全てそれらから成ることになる。特定の態様において、層62中における酸化チタンと酸化タンタルとの比は約5:95～約10:90の範囲内であり、例示的態様ではこの比は約8:92である。先行技術方法に対しての本発明方法の利点は、酸化タンタルが存在しなくても、酸化チタンが酸化タンタルに対して薄層状に散在されるのではなく均質に分散されることである。

【0069】

本発明の別の態様においては、層54は殆どアルミニウム及びハフニウムから成るか、あるいは全てそれらから成り、また層62は殆ど酸化アルミニウム及び酸化ハフニウムから成るか、あるいは全てそれらから成る。酸化アルミニウムは10原子%以下の含量で存在してよく、また酸化ハフニウムは90原子%以上の含量で存在してよい。酸化アルミニウムは酸化ハフニウムの全体へ均質に分布させることができる。

【0070】

層62はコンデンサ構造体中の誘電材料として用いることができる。図8にはこのような例が図示されている。具体的には、誘電材料62上へ第二導電材料64が形成され、この第二誘電材料は誘電材料62によって第一導電材料50から間隔を空けられている。第一導電材料50を第一コンデンサ電極と考えることができ、第二導電材料64を第二コンデンサ電極と考えることができ、さらに誘電材料62を電極50及び64を互いに分離するコンデンサ誘電体と考えることができる。第二電極64は誘電材料62へ直接接して形成されるように図示されているが、本発明には第二電極64の形成前に1または2以上の

10

20

30

40

50

付加的誘電材料が誘電材料 6 2 上へ形成される別の態様も含まれることが理解されるべきである。

【 0 0 7 1 】

材料 5 0、6 2 及び 6 4 から成るコンデンサ構造体を D R A M 装置中へ組み入れることも可能である。具体的には、前記コンデンサ構造体をトランジスタ装置 4 8 の第一ソース/ドレイン領域へ接続し、該トランジスタ装置のゲート（図示せず）をワード線と考え、また前記トランジスタ装置の第二ソース/ドレイン領域をビット線（図示せず）へ接続することが可能である。

【 0 0 7 2 】

図示された材料 5 0、6 2 及び 6 4 から成るコンデンサ構造体は、本発明方法を用いて作製可能な多数のコンデンサ構造体の一例である。例えばコンテナ形状等の他の形状をもつ他のコンデンサ構造体であってもよい。また、コンデンサ装置は本発明方法を用いて作製可能なひとつの例示であり、同方法を用いて他の装置を作製することも理解されるべきである。

10

【 0 0 7 3 】

本発明は種々用途へ適用可能である。例えば、本発明方法を用いて、先行技術方法においては使用されていた溶媒からの汚染物を軽減し、さらには防止しながら、所望のドーピングと同時に多孔性フィルムを作製することも可能である。本発明方法に従って製造された材料にさらに加工を行って、（例えば選択的エッチングを経て）パターン化することも可能である。

20

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 7 4 】

【 図 1 】本発明の例示的観点に含まれる種々処理に利用可能な例示的装置の略断面図である。

【 図 2 】本発明に従った例示的方法の予備処理段階において処理される半導体ウェハースの略断面図である。

【 図 3 】図 2 に示した段階に後続する処理段階において処理される図 2 のウェハースを示した図である。

【 図 4 】図 3 に示した段階に後続する処理段階にある図 2 のウェハースを示した図である。

30

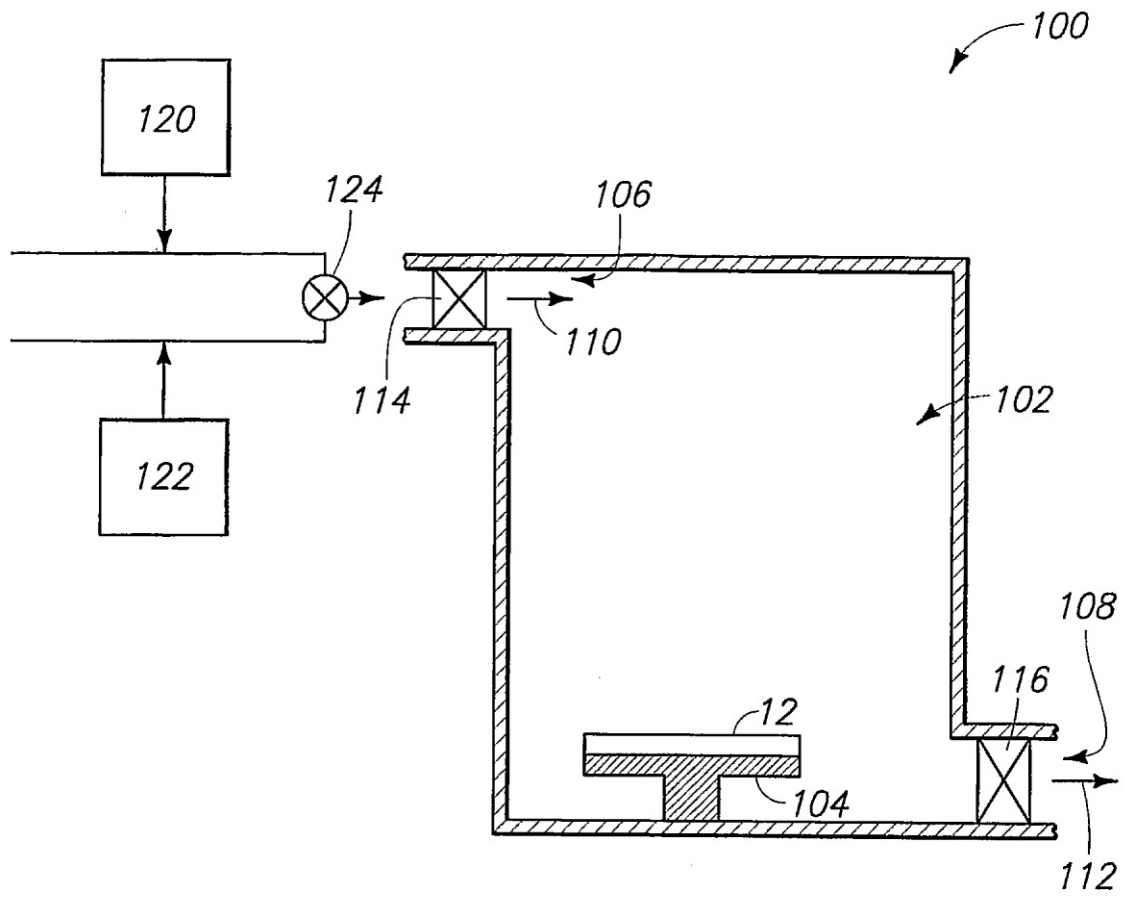
【 図 5 】本発明方法の第二の実施態様における予備処理段階にある半導体ウェハースの略断面図である。

【 図 6 】図 5 に示した段階に後続する処理段階において処理される図 5 のウェハースを示した図である。

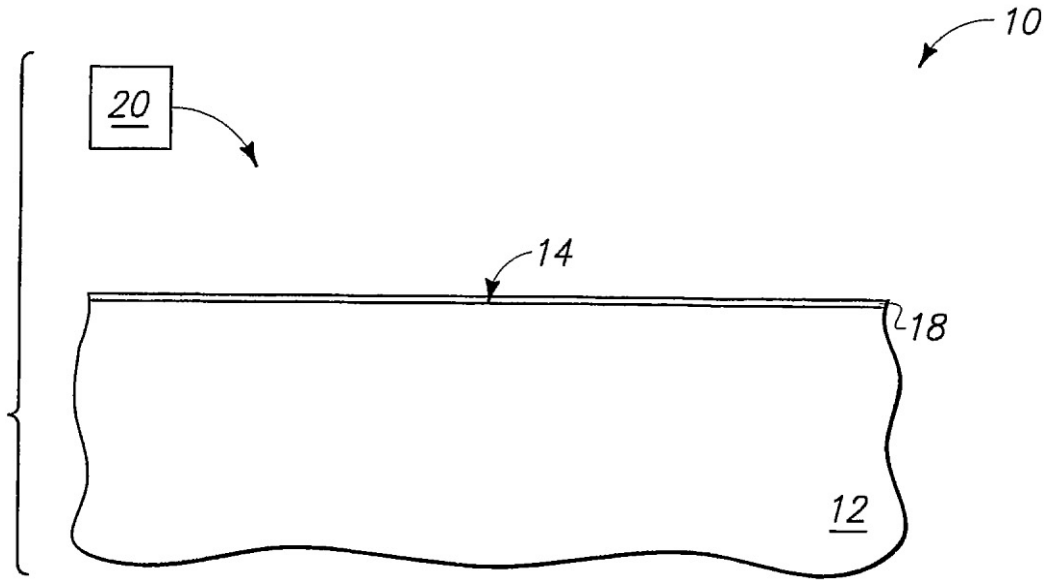
【 図 7 】図 6 に示した段階に後続する処理段階において処理される図 5 のウェハースを示した図である。

【 図 8 】図 7 に示した段階に後続する処理段階にある図 5 のウェハースを示した図である。

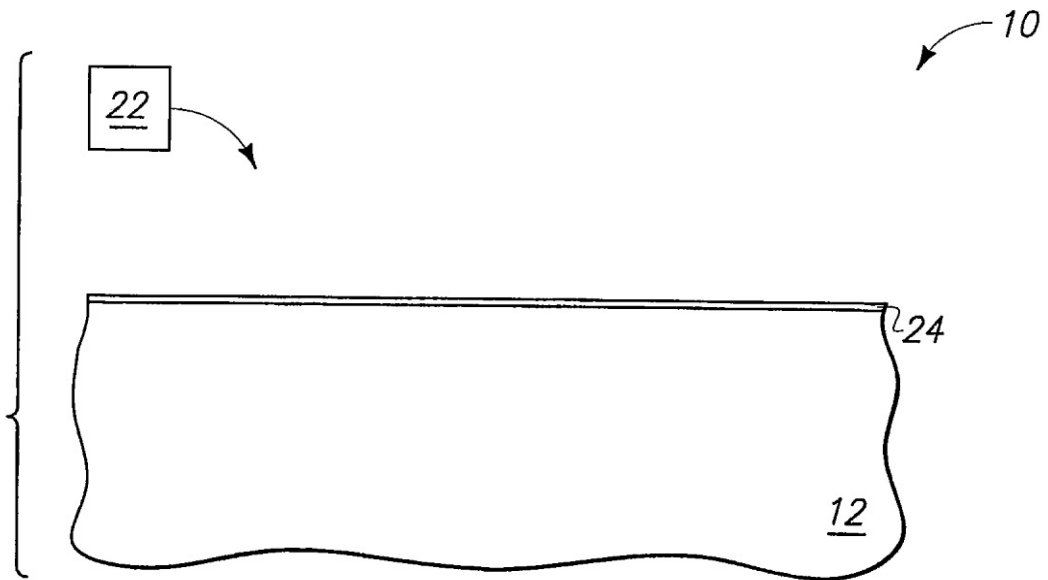
【 図 1 】



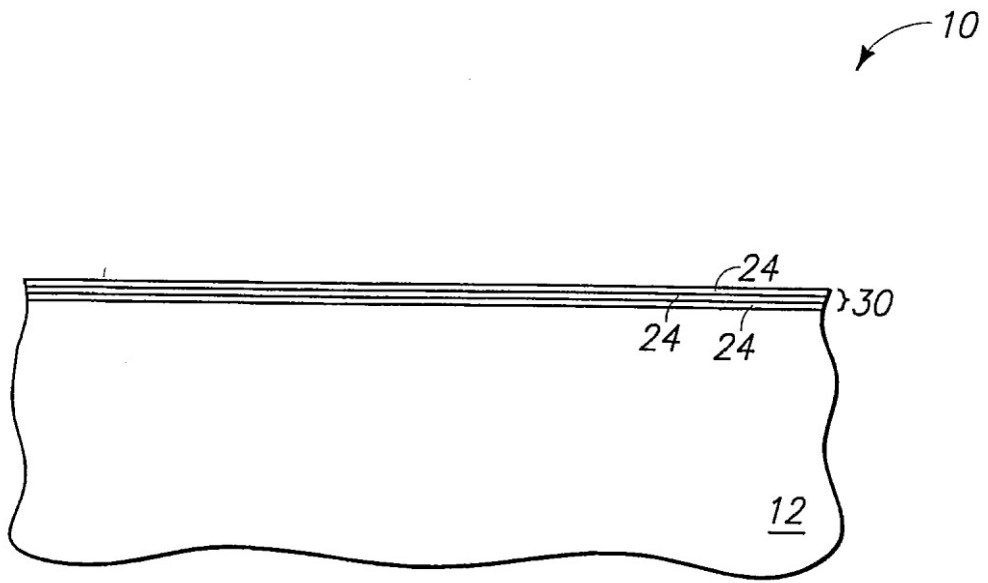
【 図 2 】



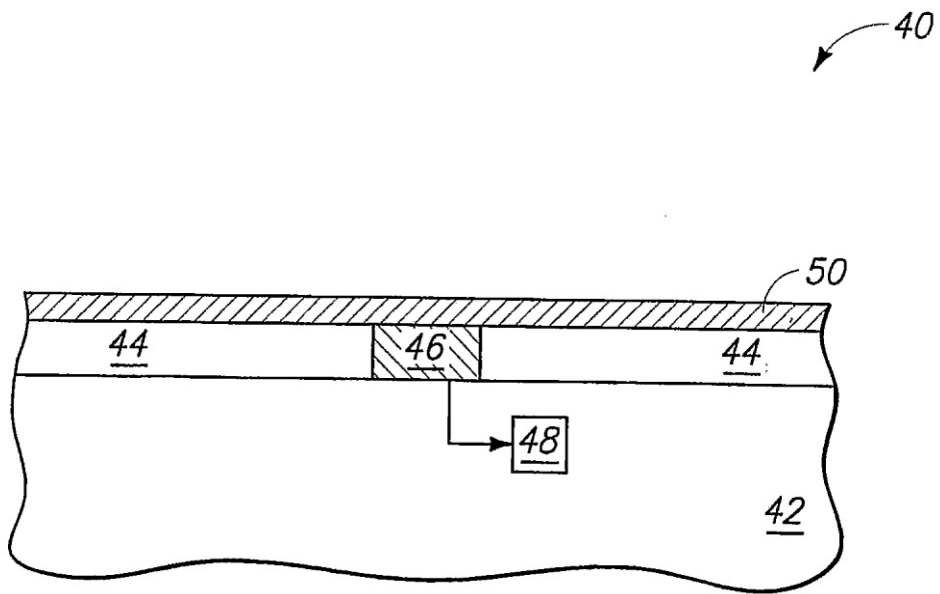
【 図 3 】



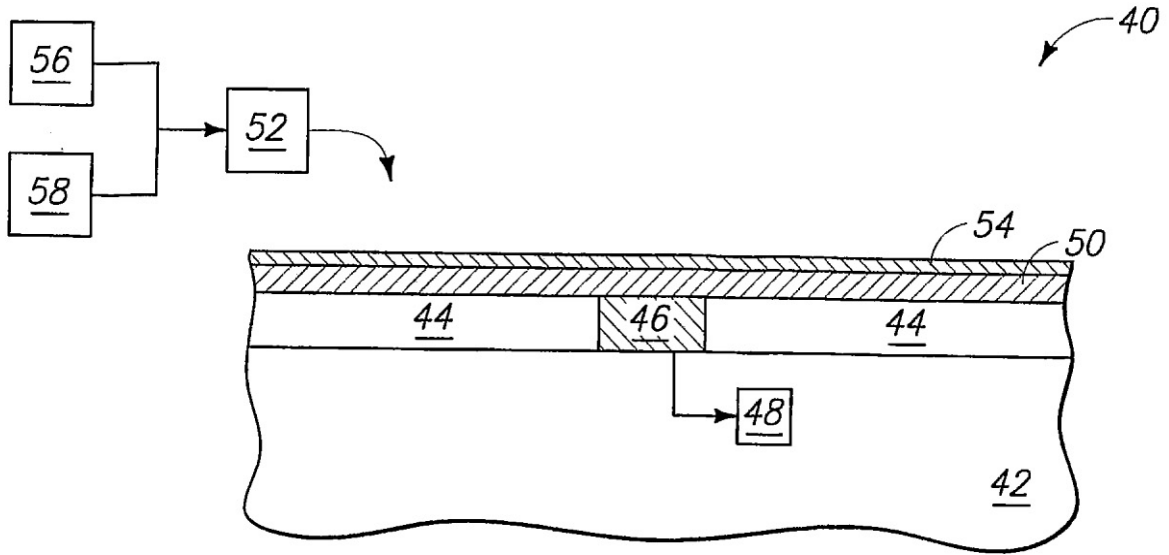
【 図 4 】



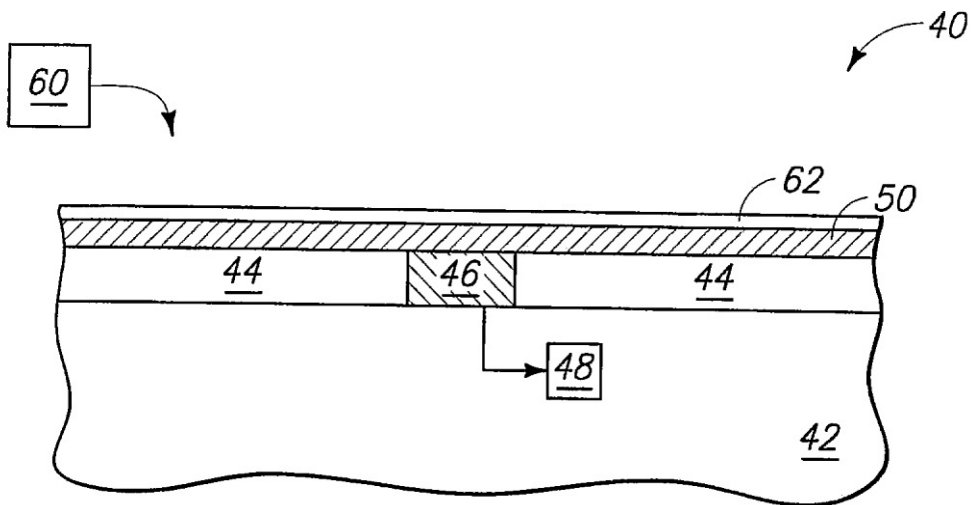
【 図 5 】



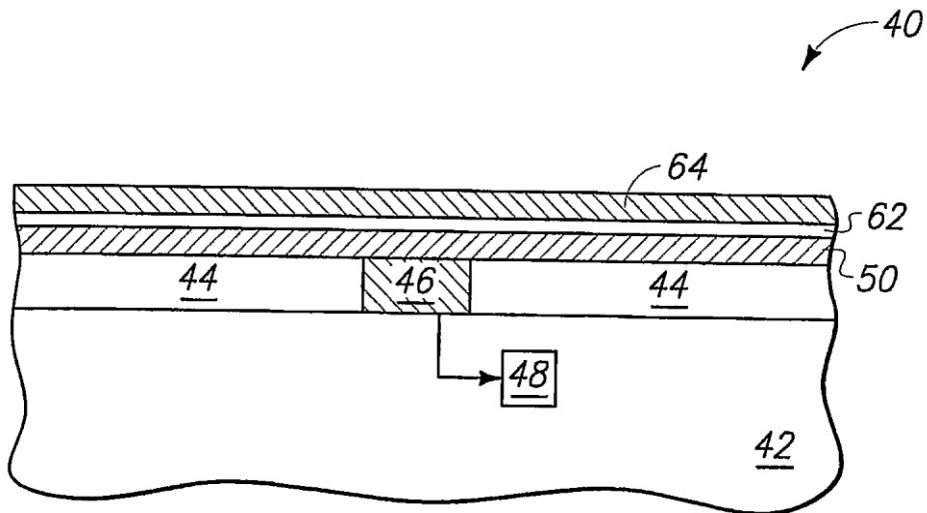
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【提出日】平成18年2月8日(2006.2.8)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

前駆体を分散状態で含む超臨界流体を供し、

表面をもつ基板を内部に備える反応室を設け、

前駆体を分散状態で含む超臨界流体を反応室中へ流入させ、前記前駆体を基板表面と相互作用させて基板表面の少なくとも一部上へ単層を形成する各工程から構成される基板上への層形成方法であって、

前記単層の少なくとも一部の形成中に超臨界流体が反応室中で超臨界状態にならないように、前記反応室中の1または2以上の条件が前記単層の少なくとも一部の形成中は超臨界流体の臨界条件以下となることを特徴とする基板上への層形成方法。

【請求項2】

前記超臨界流体の臨界条件以下となる反応室中の1または2以上の条件に超臨界流体の臨界圧よりも低い圧力が含まれることを特徴とする請求項1項記載の方法。

【請求項3】

超臨界流体の反応室中への流入するとき、前記超臨界流体が非超臨界状態へ変化するように、前記反応室中の1または2以上の条件が前記臨界条件以下となることを特徴とする請求項8項記載の方法。

【請求項4】

前記超臨界流体が超臨界状態でかつ超臨界流体を超臨界状態に維持するために適する条件下で反応室中へ流入され、及び

超臨界流体が反応室中へ流入された後、前記反応室中の条件が変化を受けて反応室中の1または2以上の条件が超臨界流体の臨海条件以下まで低減されることを特徴とする請求項1項記載の方法。

【請求項5】

第一前駆体及び前記第一前駆体と異なる第二前駆体を与える工程と、

表面をもつ基板の中に備える原子層蒸着反応室を設ける工程と、

反応室中へ前記第一前駆体を流入させて基板表面上へ第一成分含有単層を蒸着させ、

前記第一成分含有層の形成後、反応室中に遊離状態で残っている前記第一前駆体の実質的にすべてを反応室からパージし、

反応室から実質的にすべての第一前駆体をパージした後、反応室中へ第二前駆体を流入させて基板表面上へ第二成分を形成させ、及び

前記第二成分の形成後、反応室中に遊離状態で残っている第二成分の実質的にすべてを反応室からパージする工程を上記の順で少なくとも1回繰り返し実施する工程から構成される基板上への材料蒸着方法であって、

前記第一及び第二前駆体の少なくとも一方は、それが反応室中へ流入されると同時に超臨界流体中に分散され、

前記第一前駆体に金属が含まれ、

前記第一成分含有単層に前記金属が含まれ、

前記第二前駆体に酸素が含まれ、及び

前記第二成分に前記酸素が含まれることを特徴とする基板上への材料蒸着方法。

【請求項6】

前記第一前駆体にハフニウムが含まれ、

前記第一成分含有単層に前記第一前駆体に由来するハフニウムが含まれ、及び

前記第二成分中の酸素が前記第一成分含有単層のハフニウムと反応して酸化ハフニウム

を生成することを特徴とする請求項 5 項記載の方法。

【請求項 7】

前記第一前駆体が前駆体混合物の一部であり、
前記混合物中の前駆体に 2 種以上の異なる金属が含まれ、及び
前記第一成分含有単層に前記 2 種以上の金属が含まれることを特徴とする請求項 5 項記載の方法。

【請求項 8】

前記前駆体混合物がアルミニウム含有前駆体及びハフニウム含有前駆体から成ることを特徴とする請求項 7 項記載の方法。

【請求項 9】

前記前駆体混合物がチタン含有前駆体及びタンタル含有前駆体から成ることを特徴とする請求項 7 項記載の方法。

【請求項 10】

前記第二前駆体が酸素から成り、前記第一成分含有単層を酸素に晒すことにより、第一成分含有単層内のタンタルの少なくとも一部をタンタル酸化物に変換し、第一成分含有単層内のチタンの少なくとも一部をチタン酸化物に変換することを特徴とする請求項 9 記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/US2004/025804

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	BLACKBURN J M ET AL: "Deposition of conformal copper and nickel films from supercritical carbon dioxide" SCIENCE, AMERICAN ASSOCIATION FOR THE ADVANCEMENT OF SCIENCE,, US, vol. 294, 5 October 2001 (2001-10-05), pages 141-145, XP002977531 ISSN: 0036-8075 the whole document	1-73
Y	US 2003/143841 A1 (ITOH TOSHIO ET AL) 31 July 2003 (2003-07-31) paragraph '0025! - paragraph '0027!	1-73
X	LONG D P ET AL: "CHEMICAL FLUID DEPOSITION: A HYBRID TECHNIQUE FOR LOW-TEMPERATURE METALLIZATION" ADVANCED MATERIALS, VCH VERLAGSGESELLSCHAFT, WEINHEIM, DE, vol. 12, no. 12, 16 June 2000 (2000-06-16), pages 913-915, XP000959558 ISSN: 0935-9648 the whole document	1,11
X	MOCCELLA M T: "Fluorinated compounds for advanced IC interconnect applications: a survey of chemistries and processes" JOURNAL OF FLUORINE CHEMISTRY, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 122, no. 1, 1 July 2003 (2003-07-01), pages 87-92, XP004437030 ISSN: 0022-1139 page 90	1,11
X	CABANAS A ET AL: "Deposition of Cu films from supercritical fluids using Cu(I) beta-diketonate precursors" MICROELECTRONIC ENGINEERING, ELSEVIER PUBLISHERS BV., AMSTERDAM, NL, vol. 64, no. 1-4, October 2002 (2002-10), pages 53-61, XP004381169 ISSN: 0167-9317 the whole document	1,11
E	US 6 835 664 B1 (SARIGIANNIS DEMETRIUS ET AL) 28 December 2004 (2004-12-28) the whole document	1,2,5,6, 11,12
P,X	WO 03/106011 A (PRAXAIR TECHNOLOGY INC) 24 December 2003 (2003-12-24) page 19, line 7 - page 20, line 16	1,2
	-/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US2004/025804

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	US 2003/183938 A1 (OHDE HIROYUKI ET AL) 2 October 2003 (2003-10-02) claims 1,2,29,34	1-6,11
A	FERNANDES ET AL: "Reactive deposition of metal thin films within porous supports from supercritical fluids" CHEM.MATER., vol. 13, 2001, pages 2023-2031, XP002313192 USA the whole document	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/US2004/025804

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1024524	A	02-08-2000	CN 1264159 A	23-08-2000
			EP 1024524 A2	02-08-2000
			JP 2000357686 A	26-12-2000
			TW 472295 B	11-01-2002
			US 2003003604 A1	02-01-2003
			US 2003003770 A1	02-01-2003
			US 2002083959 A1	04-07-2002
US 2003143841	A1	31-07-2003	WO 03064059 A2	07-08-2003
			US 2003143328 A1	31-07-2003
US 6835664	B1	30-12-2004	US 2004266197 A1	30-12-2004
			US 2004266219 A1	30-12-2004
WO 03106011	A	24-12-2003	US 2004010158 A1	15-01-2004
			WO 03106011 A2	24-12-2003
US 2003183938	A1	02-10-2003	NONE	

フロントページの続き

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

(72) 発明者 サリジアニス, デメトリアス
アメリカ合衆国, オハイオ州 44256, メジナ, ストーンゲート ドライブ 3957

(72) 発明者 ダーデリアン, ガロ, ジェイ.
アメリカ合衆国, アイダホ州 83716, ボイズ, エス. スクーナー プレイス 6184

(72) 発明者 バッセリ, セム
アメリカ合衆国, バージニア州 20190, レストン, エッジミア サークル 12011

F ターム(参考) 4K030 AA03 AA04 AA14 BA42 BA43 BA46 CA04 CA12 HA01 JA06
LA15
5F058 BA20 BC03 BF02 BJ01