

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7114593号  
(P7114593)

(45)発行日 令和4年8月8日(2022.8.8)

(24)登録日 令和4年7月29日(2022.7.29)

(51)国際特許分類	F I
H 01 L 21/312 (2006.01)	H 01 L 21/312
C 23 C 14/12 (2006.01)	C 23 C 14/12
H 01 L 21/31 (2006.01)	H 01 L 21/31
C 08 J 5/18 (2006.01)	C 08 J 5/18

請求項の数 17 (全13頁)

(21)出願番号	特願2019-530750(P2019-530750)	(73)特許権者	390040660
(86)(22)出願日	平成29年12月7日(2017.12.7)		アプライド マテリアルズ インコーポレ
(65)公表番号	特表2020-501372(P2020-501372		イテッド
	A)		A P P L I E D M A T E R I A L S ,
(43)公表日	令和2年1月16日(2020.1.16)		I N C O R P O R A T E D
(86)国際出願番号	PCT/US2017/065056		アメリカ合衆国 カリフォルニア 9 5 0
(87)国際公開番号	WO2018/106886		5 4 , サンタ クララ , パワーズ ア
(87)国際公開日	平成30年6月14日(2018.6.14)		ヴェニュー 3 0 5 0
審査請求日	令和2年12月1日(2020.12.1)	(74)代理人	110002077
(31)優先権主張番号	62/432,357		園田・小林特許業務法人
(32)優先日	平成28年12月9日(2016.12.9)	(72)発明者	ナイカーカ , コリン
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		アメリカ合衆国 カリフォルニア 9 4 0
(31)優先権主張番号	15/833,552		8 9 , サニーベール , タスマン ドラ
(32)優先日	平成29年12月6日(2017.12.6)	(72)発明者	イブ 6 2 1 , アパートメント 2 2 1 6
	最終頁に続く		メリニーク , ユリー
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ホットワイヤ化学気相堆積を介して、センサ用途のためにポリマー層を堆積するための方法

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

ポリマー層を堆積する方法であって、

ホットワイヤ化学気相堆積 (H W C V D) チャンバの内部で、基板、前記基板上に配置されたセンサ構造体、並びにイニシエータガス、モノマーガス、及びキャリアガスを含む処理ガスを加熱することであって、前記モノマーガスを分解せずにイニシエータラジカルを形成するのに十分な温度まで実施される、加熱することと、

前記センサ構造体、前記イニシエータラジカル、及び前記モノマーガスを接触させて、前記センサ構造体の上にポリマー層を形成することと

を含み、

前記ポリマー層が、コポリマー層であり、コポリマーは、1つ又は複数の親水性モノマー成分、官能性モノマー成分、及び任意選択的にクロスリンクターを含む、方法。

## 【請求項2】

前記ポリマー層が、1 nmから1 0 0 nmの厚さを有する、請求項1に記載の方法。

## 【請求項3】

前記厚さが、前記基板にわたって5パーセント未満の厚み偏差を有する、請求項2に記載の方法。

## 【請求項4】

前記基板及び前記センサ構造体を- 2 0から1 0 0の温度まで冷却することをさらに含む、請求項1に記載の方法。

**【請求項 5】**

前記ポリマー層が、60モル%から99モル%の親水性モノマー成分、0.01モル%から20モル%のクロスリンカー、及び1モル%から20モル%の官能性モノマー成分を含む、請求項1から4のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 6】**

前記加熱することが、前記HWCVDチャンバ内に配置された複数のフィラメントを、前記モノマーガスを分解せずに前記イニシエータガスを活性化するのに十分な温度まで加熱することをさらに含む、請求項1から4のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 7】**

前記温度が、150から600である、請求項6に記載の方法。

10

**【請求項 8】**

加熱前に、接着化学物質を用いて前記基板又は前記センサ構造体を処理して、前記センサ構造体からの前記ポリマー層の層間剥離を防ぐことをさらに含む、請求項1から4のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 9】**

前記キャリアガスが、アルゴン、窒素、又はヘリウムのうちの少なくとも1つである、請求項1から4のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 10】**

前記イニシエータガスが、ジ-tert-ブチルペルオキシド(TBPO)、ジ-tert-アミルペルオキシド(TAPO)、トリエチルアミン(TEA)、tert-ブチルペルオキシベンゾアート、パーフルオロオクタンスルホニルフルオリド、又はパーフルオロブタンスルホニルフルオリドである、請求項1から4のいずれか一項に記載の方法。

20

**【請求項 11】**

前記モノマーガスが、親水性モノマー、クロスリンカー、及び官能性モノマーの混合物を含む、請求項1から4のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 12】**

前記親水性モノマーが、ヒドロキシエチルメタクリレート、N-イソプロピルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、若しくはメタクリル酸であり、又は前記クロスリンカーが、1つより多くの重合性の炭素-炭素二重結合を含み、又は前記クロスリンカーが、エチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ブタンジオールジアクリレート、若しくはヘキサンジオールジアクリレートである、請求項11に記載の方法。

30

**【請求項 13】**

前記官能性モノマーが、グリシジルメタクリレート、メタクリル酸、又は4-アミノスチレンである、請求項11に記載の方法。

**【請求項 14】**

前記イニシエータガス対前記モノマーガスの流量の比が、0.1:1から1:1であり、前記HWCVDチャンバ内の圧力が、0.1から10 Torr である、請求項1から4のいずれか一項に記載の方法。

40

**【請求項 15】**

基板であって、

前記基板の上のイオン感応性電界効果トランジスタセンサ構造体、及び100nm未満の厚さ、及び前記基板にわたって5パーセント未満の厚さ偏差を有する、前記イオン感応性電界効果トランジスタセンサ構造体の上のポリマー層を備えており、

前記ポリマー層が、コポリマー層であり、コポリマーは、1つ又は複数の親水性モノマー成分、官能性モノマー成分、及び任意選択的にクロスリンカーを含む、基板。

**【請求項 16】**

前記ポリマー層が、該層の厚さにわたる変動組成を有する、請求項1から4のいずれか一項に記載の方法。

50

## 【請求項 17】

前記センサ構造体は、電界効果トランジスタ型バイオセンサ (Bi o F E T)、酵素電界効果トランジスタ (E N F E T)、チップベースの化学的センサ、又はチップベースの生物学的センサのうちいずれか 1 つである、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

[0001] 本開示の実施形態は、概して、ホットワイヤ化学気相堆積 (H W C V D) を介して、センサ用途のためにポリマー層を堆積するための方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

[0002] ポリマー層は、チップベースセンサ用途に利用されることが時々ある。典型的に、このようなポリマー層は、湿式プロセス（例えば、スピンドルコーティング、メニスカスコーティング等）及び乾式プロセス（例えば、プラズマ C V D、P E - C V D）を使用して形成される。しかしながら、発明者らは、幾つかの用途では、湿式プロセスは、厚さが少ないと（例えば、100 nm 未満）、十分な均一性と処理制御を実現することができず、乾式プロセスは、特定のセンサ用途のために化学的機能性の十分な保持率を実現しないことを観察した。

## 【0003】

[0003] したがって、発明者らは、ホットワイヤ化学気相堆積 (H W C V D) を介して、センサ用途のためにポリマー層を堆積するための改善された方法を提供する。

## 【発明の概要】

## 【0004】

本明細書では、ポリマー層を堆積するための方法が提供される。幾つかの実施形態では、ポリマー層を堆積する方法は、ホットワイヤ化学気相堆積 (H W C V D) チャンバの内部で、センサ構造体が上部に配置された基板を基板支持体に設けることと、イニシエータガス、モノマーガス、及びキャリアガスを含む処理ガスを H W C V D チャンバに供給することと、H W C V D チャンバ内に配置された複数のフィラメントを、モノマーガスを分解せずにイニシエータガスを活性化するのに十分な第 1 の温度まで加熱することと、基板及び/又は基板上に配置されたセンサ構造体を、活性されたイニシエータガスからのイニシエータラジカル、及びモノマーガスに曝露して、ポリマー層をセンサ構造体の上に堆積することとを含む。

## 【0005】

[0004] 幾つかの実施形態では、基板は、基板の上のイオン感応性電界効果トランジスタセンサ構造体、並びに約 100 nm 未満の厚さ、及び基板にわたって約 5 パーセント未満の厚さ偏差を有する、イオン感応性電界効果トランジスタセンサ構造体の上のポリマー層を備えている。

## 【0006】

[0005] 幾つかの実施形態では、ポリマー層又はコポリマー層を堆積する方法は、ホットワイヤ化学気相堆積 (H W C V D) チャンバの内部で、基板、基板上に配置されたセンサ構造体、並びにイニシエータガス、モノマーガス、及びキャリアガスを含む処理ガスを加熱することを含み、加熱は、モノマーガスを分解せずにイニシエータラジカルを形成するのに十分な温度まで行われ、当該方法は、基板及び/又はセンサ構造体、イニシエータラジカル、並びにモノマーガスを接触させて、センサ構造体の上にポリマー層又はコポリマー層を形成することをさらに含む。諸実施形態では、ポリマー層又はコポリマー層は、約 1 nm から約 100 nm の厚さを有する。諸実施形態では、ポリマー層又はコポリマー層の厚さは、基板にわたって約 5 パーセント未満の厚さ偏差を有する。

## 【0007】

[0006] 幾つかの実施形態では、本開示は、コンピュータ可読媒体において具現化され得る。コンピュータ可読媒体はその中に記憶された指令を有しており、指令は、実行

10

20

30

40

50

されると、処理チャンバ内で方法を実施させる。当該方法は、本明細書に開示された任意の実施形態を含む。

【0008】

【0007】本開示の他の実施形態及びさらなる実施形態について、以下で説明する。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【0008】上記で簡潔に要約され、以下でより詳細に説明される本開示の実施形態は、添付の図面に示す本開示の例示的な実施形態を参照することにより、理解することができる。本開示は他の等しく有効な実施形態を許容し得るので、添付の図面は、この開示の典型的な実施形態のみを例示しており、したがって、範囲を限定していると見なすべきではない。

10

【0010】

【図1】本開示の1つ又は複数の実施形態に係る、ポリマー層を堆積する方法のためのフロー図を示す。

【図2】本開示の1つ又は複数の実施形態に係る、HWCVD処理チャンバの概略側面図である。

【図3A-B】本開示の幾つかの実施形態に係る、ポリマー層を堆積する段階を示す。

【0011】

【0012】理解を容易にするため、可能な場合には、図に共通する同一の要素を指示するために、同一の参照番号が使用された。図は縮尺どおりには描かれておらず、明確性のために簡略化されていることがある。ある実施形態の要素及び特徴は、さらなる記述がなくても、他の実施形態に有益に組み込まれてもよい。

20

【発明を実施するための形態】

【0012】

【0013】本開示の実施形態は、センサ用途のためのコポリマー膜などのポリマー層を堆積するのに有用なホットワイヤ化学気相堆積（HWCVD）処理技法を提供する。本開示の実施形態は、有益には、センサ用途のためにコポリマー及びコポリマー膜などのポリマー層を堆積又は形成する方法を提供し、この方法では、現在似たような膜の生成に使用されている湿式プロセス（例えば、スピンドルコーティング、メニスカスコーティング等）及び乾式プロセス（例えば、プラズマCVD、PE-CVD）に比べて、厚さの制御、均一性、及び化学的機能性が改善されている。さらに、本開示の実施形態は、有益には、厚さが少なく（例えば、100nm未満）、厚さの均一性が改善された（例えば、基板にわたって約5パーセント未満の厚さ偏差）ポリマー層を形成するために、ホットワイヤ化学気相堆積（HWCVD）を利用する。本開示によって可能になった適切なチップベースの化学的及び生物学的な感知用途の非限定的な例には、pH検知、リン酸塩検知、及び水溶性イオン系化学物質（aqueous ion-based chemical）検知が含まれる。1つの例示的な用途では、本開示の実施形態は、コポリマーなどのポリマー層をイオン感応性電界効果トランジスタ（ISFET）上に堆積するために使用され得る。

30

【0013】

【0014】図1は、ホットワイヤ化学気相堆積（HWCVD）処理チャンバ内でポリマー層を堆積する方法100のフロー図を示す。図3は、本開示の幾つかの実施形態に係る、ポリマー層を堆積する段階を示す。図2は、本開示の幾つかの実施形態に係る、図1の方法を実行するために使用される例示的なHWCVD処理システムの概略側面図を示す。

40

【0014】

【0015】方法100は、102で始まる。図3Aに示されているように、ホットワイヤ化学気相堆積（HWCVD）チャンバの内部で、センサ構造体302が上部に配置された基板300が基板支持体に設けられる。

【0015】

【0016】基板300は、シリコン基板、III-V化合物基板、シリコンゲルマニウム（SiGe）基板、エピ基板、シリコンオンインシュレータ（SOI）基板などの任

50

意の適切な基板であってもよい。幾つかの実施形態では、基板 300 は、半導体ウエハ（例えば、200mm、300mm、又は同等のシリコンウエハ）であり得る。幾つかの実施形態では、基板 300 は、誘電体層や金属層などのさらなる半導体製造プロセス層を含み得る。幾つかの実施形態では、基板 300 は、論理デバイス、DRAM デバイス、又はフラッシュメモリデバイスのような部分的に製造された半導体デバイスであってもよい。幾つかの実施形態では、トレンチやビアなどの特徴は、基板 300 の 1 つ又は複数の層において形成され得る。

#### 【 0 0 1 6 】

【 0 0 1 7 】 [ 0 0 1 7 ] 幾つかの実施形態では、基板 300 上に配置されたセンサ構造体 302 は、イオン感応性電界効果トランジスタ ( I S F E T ) などの化学感応性電界効果トランジスタ ( C h e m F E T ) である。I S F E T は、金属酸化物半導体電界効果トランジスタ ( M O S F E T ) の様と似たような様で動作するインピーダンス変換装置であり、特に、溶液中のイオン活量（例えば、溶液中の水素イオン）を選択的に測定するように構成されている。基板 300 上に形成された 1 つの例示的なセンサ構造体は、電界効果トランジスタ型バイオセンサ ( B i o F E T ) 、又は酵素電界効果トランジスタ ( E N F E T ) であり得る。幾つかの実施形態では、適切なセンサ構造体は、pH 検知、リン酸塩検知、及び水溶性イオン系化学物質検知等に適切なチップベースの化学的及び生物学的なセンサを含む。

#### 【 0 0 1 7 】

【 0 0 1 8 】 [ 0 0 1 8 ] 次に、104 では、イニシエータガス ( i n i t i a t o r g a s ) 、モノマーガス（又は以下に記載されたモノマー蒸気）、及びキャリアガスを含む処理ガスが ( H W C V D ) チャンバに供給される。幾つかの実施形態では、処理ガスは、イニシエータガス、モノマーガス、及びキャリアガスからなるか、又はこれらから実質的になる。キャリアガスは、アルゴン、窒素、ヘリウムなどの不活性ガス（すなわち、イニシエータガス又はモノマーガスと反応しないガス）である。イニシエータ前駆体液 ( i n i t i a t o r p r e c u r s o r l i q u i d ) 及びモノマー前駆体液 ( m o n o m e r p r e c u r s o r l i q u i d ) が、H W C V D 処理チャンバに連結されたアンプル内に貯蔵され得る。イニシエータ前駆体液及びモノマー前駆体液は、加熱されて蒸気を生成し、次いで、この蒸気が、図 2 に示すシャワーヘッド 233 に連結されたガス注入口 232 を介して、H W C V D 処理チャンバに供給される。幾つかの実施形態では、モノマー前駆体及びその成分（以下に記載）は、蒸発させて、ガス状蒸気を形成し、次に、チャンバに入る前に、ガス状蒸気混合物として共に混合され、組成均一性が促進される。諸実施形態では、イニシエータガス及び 1 つ又は複数のモノマー蒸気は、個別に H W C V D 処理チャンバ内に供給されて、それにより、例えば、処理チャンバの上流での意図しない重合又は気相反応を防止する。幾つかの実施形態では、イニシエータガス対モノマーガスの流量の比は、約 0.1 : 1 から約 1 : 1 である。

#### 【 0 0 1 8 】

【 0 0 1 9 】 [ 0 0 1 9 ] 諸実施形態では、イニシエータガスは、ラジカルを生成するために熱分解し易いガスである。適切なイニシエータガスの非限定的な例には、ジ - t e r t - ブチルペルオキシド ( T B P O ) ( d i - t e r t - b u t y l p e r o x i d e ) 、ジ - t e r t - アミルペルオキシド ( T A P O ) ( d i - t e r t - a m y l p e r o x i d e ) 、トリエチルアミン ( T E A ) 、 t e r t - ブチルペルオキシベンゾアート ( t e r t - b u t y l p e r o x y b e n z o a t e ) 、パーフルオロオクタンスルホニルフルオリド ( p e r f l u o r o o c t a n e s u l f o n y l f l u o r i d e ) 、パーフルオロブタンスルホニルフルオリド ( p e r f l u o r o b u t a n e s u l f o n y l f l u o r i d e ) 、及びこれらの組み合わせが含まれる。諸実施形態では、イニシエータガスは、ラジカルを生成するために、約 150 から約 400 の温度で熱分解し易い。諸実施形態では、イニシエータガスは、熱分解し易い化学的性質を有するように予め選択されており、（関連する反応の）モノマー種が劣化する温度未満の温度でラジカルを生成する。諸実施形態では、イニシエータガスは、室温で安定を保つように予め選

10

20

30

40

50

択される。

【0019】

[0020] 諸実施形態では、モノマーガスは、センサ構成要素の上でポリマー又はコポリマー膜などのコポリマーを形成するのに十分な量の1つ又は複数のモノマー成分を含むガス状形態のモノマー蒸気である。幾つかの実施形態では、モノマーガスは、親水性モノマー、クロスリンカー、及び官能性モノマーの混合物を含み得る。幾つかの実施形態では、モノマーガスは、親水性モノマー成分、官能性モノマー成分、及び任意選択的にクロスリンカーの混合物を含み得る。幾つかの実施形態では、モノマーガスは、本開示に従って、親水性モノマー、クロスリンカー、及び官能性モノマーからなるか、又はこれらから実質的になる。

10

【0020】

[0021] 諸実施形態では、親水性モノマーは、重合性の炭素-炭素二重結合及び親水性ペンドント基を含むモノマーである。適切な親水性モノマーの非限定的な例には、ヒドロキシエチルメタクリレート(hydroxyethyl methacrylate)、N-イソプロピルアクリルアミド(N-iso-propyl acrylamide)、N,N-ジメチルアクリルアミド(N,N-dimethyl acrylamide)、メタクリル酸、及びこれらの組み合わせが含まれるが、これらに限定されない。諸実施形態では、親水性モノマー成分の混合物が、本開示に従って使用するのに適切である。諸実施形態では、さらなる適切な親水性モノマーの非限定的な例には、Bittnerらによる「Water-soluble, hydrophobically associating copolymers having novel hydrophobic ally associating monomers」と題する米国特許第9,777,094号に記載されているものが含まれる。

20

【0021】

[0022] 諸実施形態では、親水性モノマー成分は、親水性ポリマー又はコポリマーの形成を促進するのに十分な量で蒸気混合物内に含まれ得る。例えば、親水性モノマーはコポリマー（例えば、本開示に係るコポリマー膜など）のうち約60モル%から約99モル%を形成するのに十分な量で添加され得る。

【0022】

[0023] 諸実施形態では、1つ又は複数のクロスリンカー成分は、溶液と接触したときに、ポリマー又はコポリマーの分解を防ぐのに十分な量で蒸気混合物内に含まれ得る。諸実施形態では、クロスリンカーは、1つより多くの重合性の炭素-炭素二重結合を有するモノマーである。適切なクロスリンカーの非限定的な例には、エチレングリコールジメタクリレート(ethylene glycol dimethacrylate)、エチレングリコールジアクリレート(ethylene glycol diacrylate)、ブタンジオールジアクリレート(butanediol diacrylate)、ヘキサンジオールジアクリレート(hexanediol diacrylate)、及びこれらの組み合わせが含まれるが、これらに限定されない。諸実施形態では、適切なクロスリンカーには、Dobrawaらの「Water-absorbent polymer particles」と題する米国特許第9,073,040号に記載されたクロスリンカーが含まれる。幾つかの実施形態では、クロスリンカーの混合物が、本開示に従って使用されてもよい。

30

【0023】

[0024] 幾つかの実施形態では、クロスリンカーの添加は任意選択的である。諸実施形態では、クロスリンカーは、コポリマー（例えば、本開示に係るコポリマー膜など）のうち約0.01モル%から約2.0モル%を形成するのに十分な量で添加される。

【0024】

[0025] 諸実施形態では、官能性モノマーは、ポリマー又はコポリマーに感知機能性を与えるのに十分な量で含まれ得る。例えば、官能性モノマーは、1つ又は複数の分析物と特異性をもって反応可能な1つ若しくは複数の化学物質又は1つ若しくは複数の部分

40

50

を、ポリマー又はコポリマーに与えるのに十分な量で添加され得る。

【0025】

[0026] 諸実施形態では、官能性モノマー成分は、コポリマー（例えば、本開示に係るコポリマー膜など）のうち約1モル%から約20モル%を形成するのに十分な量で添加され得る。

【0026】

[0027] 諸実施形態では、官能性モノマーは、重合性の炭素-炭素二重結合、及び化学的又は生物学的機能性を有する部分を含むモノマーである。幾つかの実施形態では、適切な官能性モノマーには、ポリマー又はコポリマーの側鎖内の含有に適切であり、結合パートナーと容易に結合可能なペンドント官能基を含むモノマーが含まれる。例えば、側鎖内の基は、結合パートナーをポリマー側鎖に共有結合するために、結合パートナーとのカップリング反応を容易に起こす（又は単純な活性化を介して容易に起こし得る）ものであり得る。

10

【0027】

[0028] 幾つかの実施形態では、官能性モノマーは、引き続き所定の感知機能性を化学的に付着させるのに適切な表面を設け得る。感知機能性の非限定的な例には、1つ又は複数の分析物と特異性をもって反応する化学物質又は部分が含まれる。例えば、感知機能性は、1つ又は複数の分析物と相互作用するのに適切なクラウンエーテル、酵素、抗体、及びタンパク質と反応又は共有結合する能力を含む。1つの非限定的な例には、官能性モノマーが、抗体に付着するのに適切なアミン官能性モノマー（4-アミノスチレン等）などの官能性単位を含む場合がある。

20

【0028】

[0029] 結合パートナーとの反応を起こし、且つ結合パートナーとの反応のために容易に活性化され得る官能性モノマー内の含有のために適切な基の非限定的な例には、アミノ、カルボン酸、活性カルボン酸（例えば、スクシンイミジルエステル、エステル、酸塩化物等）、ハロゲン化物、活性水酸化物（例えば、アルコキシド、トシレート、プロシレート、メシレート等）、ヒドロキシル、チオール、活性チオール（すなわち、活性水酸化物のチオ等価物）、炭酸塩、マレイミド、及びエポキシドが含まれる。

【0029】

[0030] 幾つかの実施形態では、官能性モノマー上のペンドント官能基は、荷電されてもよく、又は、例えば、アミノ、リン酸塩、スルホン酸、若しくはカルボン酸基など、容易に電荷を運び得る官能基を有することになる。

30

【0030】

[0031] 適切な官能性モノマーの非限定的な例には、グリシジルメタクリレート（glycidyl methacrylate）、メタクリル酸（methacrylic acid）、4-アミノスチレン（4-aminostyrene）が含まれるが、これらに限定されない。幾つかの実施形態では、官能性モノマーは、所定の感知機能性を実現する。

【0031】

[0032] 諸実施形態では、官能性モノマーの混合物は、例えば、複数の感知機能性で後官能化（post-functionalization）を可能にするために、本開示に従って使用され得る。

40

【0032】

[0033] 本開示に従って使用するための他の適切なモノマー混合物は、クロスリンクとしてジビニルベンゼン、膜の親水性/膨潤性を修飾するのに十分な量のアクリル酸n-ヘキシル、及びアクリル酸エチルヘキシルを含む。

【0033】

[0034] 諸実施形態では、コポリマーを形成するためにモノマーが重合する場合、コポリマー内のすべてのモノマー成分の量は、100重量%である。諸実施形態では、ポリマー層は、コポリマー膜層などのコポリマー層であり、コポリマーは、1つ又は複数の

50

親水性モノマー成分、官能性モノマー成分、及び任意選択的にクロスリンカーを含む。諸実施形態では、ポリマー又はコポリマー組成物は、本開示の方法及び装置に係る、（感知部分及び官能性モノマーを介した）感知機構、感知性、ダイナミックレンジ、カップリング効率の官能基であり得る。発明者らは、官能性モノマーの含有率が高い本開示のポリマー又はコポリマー組成物が、感知性を改善することができ、クロスリンカーの増大により、機械的安定性を改善することができることを発見した。

【0034】

【0035】諸実施形態では、ポリマー又はコポリマーは、5から50nm/分の堆積速度でセンサ構造体の上面に堆積される。

【0035】

【0036】HWCVD処理チャンバに導入されるモノマー蒸気の分圧は、基板表面温度でモノマー蒸気の飽和圧力未満に維持され、基板300上の液体凝結が防止される。幾つかの実施形態では、モノマー蒸気の飽和圧力に対するモノマー蒸気の分圧の比率によって、モノマーの約1から約3の単分子層が基板300上に形成されることが可能になる。幾つかの実施形態では、基板上の液体凝縮を防止するための、モノマー蒸気の飽和圧力に対するモノマー蒸気の分圧の比率は、約0.01から0.8である。

【0036】

【0037】処理チャンバ内への適度な且つ安定した流量を達成するために、HWCVDに導入されるモノマー蒸気は、十分に高い蒸気圧を有し得る。例えば、適切なモノマー前駆体ガスは、約0.005Torrから約2Torrの蒸気圧を有する。発明者らは、約0.005Torr未満の蒸気圧を有するモノマー前駆体ガスは、HWCVD処理チャンバへの供給が難しいが、約2Torrを越える蒸気圧を有するモノマー前駆体ガスは、基板300の表面上への凝結が難しいことを発見した。

【0037】

【0038】次に、106では、HWCVDチャンバ内に配置された複数のフィラメントが、モノマーガスを分解せずにイニシエータガスを活性化するのに十分な第1の温度まで加熱される。加熱された複数のフィラメント上のイニシエータガスの熱分解により、モノマー分子が基板300の表面上に物理的に吸着する一方で、イニシエータラジカルがもたらされる。幾つかの実施形態では、複数のフィラメントは、約170から約600の第1の温度まで加熱され得る。幾つかの実施形態では、複数のフィラメントは、約1から約600の第1の温度まで加熱され得る。幾つかの実施形態では、複数のフィラメントは、約150から約400の第1の温度まで加熱され得る。

【0038】

【0039】次に、108では、図3Bに示されているように、基板300が、活性されたイニシエータガスからのイニシエータラジカル、及びモノマーガスに曝露されて、ポリマー層304がセンサ構造体302の上に堆積される。上述の106で形成されたイニシエータラジカルは、センサ構造体302の表面上のモノマー分子と反応して、ポリマー層304を形成する。

【0039】

【0040】幾つかの実施形態では、HWCVD処理チャンバ内の圧力は、約0.1から約10Torrである。幾つかの実施形態では、基板300の温度は、方法100の間、約-20から約100である。幾つかの実施形態では、基板300の温度は、方法100の間、約0から約50である。基板300の温度を制御するために、基板300は、加熱チャネル及び冷却チャネルを有する基板支持ペデスタルの上に配置される。幾つかの実施形態では、蒸気圧が極めて低いモノマーは、10mTorrから5Torrの範囲の典型的な分圧における凝結を防止するために、昇温状態を必要とする場合がある。同様に、蒸気圧が極めて高いモノマーは、同じ圧力範囲で十分な表面吸収を達成するために、非常に低い温度を必要とする場合がある。

【0040】

【0041】幾つかの実施形態では、ポリマー層304は、約100nm未満の厚さを

10

20

30

40

50

有する。諸実施形態では、ポリマー層304は、約1nmから約100nmの厚さを有する。幾つかの実施形態では、ポリマー層304は、その厚さ全体を通して一定の組成を有する。幾つかの実施形態では、ポリマー層304は、モノマー（すなわち、親水性モノマー、クロスリンカー、及び官能性モノマー）の流量の変動により達成される、層の厚さにわたる変動組成（すなわち、勾配）を有し得る。

#### 【0041】

【0042】幾つかの実施形態では、方法100を開始する前に、HWCVD処理チャンバ内に配置された基板300は、処理プロセスに曝露され（例えば、基板及び/又はセンサ構造体が、接着化学物質に曝露され）、ポリマー層304の下方の材料への接着が改善される（例えば、ポリマー層304が下方の基板300又はセンサ構造体302から層間剥離することが防止される）。例えば、適切な処理プロセスは、自然酸化物又はSiNx基板をトリクロロビニルシラン表面処理に接触させるなどの化学前処理を含み得る。例えば、自然酸化物又は窒化物基板表面は、TCVS蒸気に曝されて、ビニル官能性のSAMが形成される。

10

#### 【0042】

【0043】諸実施形態では、センサ構造体の上面の前処理は、グラフトフロム法（graft from methodology）を含み得る。この方法では、下方の基板又は上面からポリマー層を成長させることにより、ポリマー層が付着する。例えば、HWCVDポリマー堆積が適切な前処理あり得る。この処理では、ビニル表面修飾Si基板（vinyl surface modified Si substrate）が、一次ラジカルによって表面活性化され、基板の上面からポリマー成長が生じる。

20

#### 【0043】

【0044】他の前処理の例には、グラフトトゥー法（graft to methodology）が含まれ得る。諸実施形態では、トリメトキシシリルプロピルアクリレート（TMSPA）が、接着促進コモノマーとして使用されてもよい。諸実施形態では、接着促進は、まず膜を成長させ、次いで、膜を下方の基板に化学的に結合させることによって行われる。

#### 【0044】

【0045】幾つかの実施形態では、ポリマー層を堆積する方法は、ホットワイヤ化学気相堆積（HWCVD）チャンバの内部で、基板、基板上に配置されたセンサ構造体、並びにイニシエータガス、モノマーガス、及びキャリアガスを含む処理ガスを加熱することを含み、加熱は、モノマーガスを分解せずにイニシエタラジカルを形成するのに十分な温度まで行われ、当該方法は、基板、イニシエタラジカル、及びモノマーガスを接触させて、センサ構造体の上にポリマー層を形成することをさらに含む。諸実施形態では、ポリマー層又はコポリマー膜は、約1nmから約100nmの厚さを有する。諸実施形態では、ポリマー層又はコポリマー膜の厚さは、基板にわたって約5パーセント未満の厚さ偏差を有する。幾つかの実施形態では、加熱することは、処理チャンバ環境の熱を、1つ又は複数のフィラメントにおいて及びそのすぐ隣において（例えば、1から5cm以内の距離で）、モノマーガスを分解せずにイニシエタラジカルを形成するのに十分な温度に制御することをさらに含む。幾つかの実施形態では、加熱することは、上述のように、基板及びセンサ構造体の温度を、モノマー及びラジカルの吸着、且つ、ポリマー又はコポリマーの形成を促進するのに適切な温度に制御することをさらに含む。幾つかの実施形態では、基板及びセンサ構造体の温度を、モノマー及びラジカルの吸着、且つ、ポリマー又はコポリマーの形成を促進するのに適切な温度に制御することは、基板及びセンサ構造体をフィラメントの温度より低い温度に冷却することを含む。

30

#### 【0045】

【0046】諸実施形態では、湿式プロセス又は他の乾式プロセスを介して形成されたセンサ機能用のポリマー層に比べて、改善された厚さの制御、均一性、及び化学的機能性をもたらすために、方法100を通して、ポリマー層304が、基板300の上に形成されたセンサ構造体302の上に堆積され得る。例えば、湿式プロセス又は他の乾式プロセ

40

50

スを介してセンサ構造体 302 の上に堆積されたポリマー層 304 は、改善された厚さの均一性（例えば、基板 300 にわたって約 5 パーセント未満の厚さ偏差）を伴って、厚さが少ない（例えば、100 nm 未満、又は、約 1 nm から約 100 nm）ポリマー層を形成することに失敗する。湿式プロセス（例えば、スピンドルコーティング）は、ポリマー層 304 の厚さにわたって单一の組成を有するポリマー層しか形成できない。しかしながら、方法 100 を通して形成されたポリマー層 304 は、ポリマー層 304 の表面上に所定の感知機能性を有し得る一方で、表面の下方のポリマー層 304 のバルクは、韌性、硬さ、又は誘電率などの所定の機械的特性をもたらす。例えば、方法 100 を通して形成されたポリマー層 304 は、多層ポリマー層 304、又は、ポリマー層 304 の厚さ全体にわたる漸変組成を有し得る。

10

## 【0046】

[0047] 図 2 は、本開示の実施形態に係る使用に適切な HWCVD 处理チャンバ 226（すなわち、処理チャンバ 226）の概略側面図を示す。処理チャンバ 226 は、概して、内部処理空間 204 を有するチャンバ本体 202 を備えている。複数のフィラメントが、チャンバ本体 202 の内部（例えば、内部処理空間 204 の内部）に配置されている。複数のフィラメント 210 は、内部処理空間 204 にわたって、前後に通された単一のワイヤであってもよい。複数のフィラメント 210 は、HWCVD 源を備えている。フィラメント 210 は、典型的に、タンクステンから作製されるが、タンタル又はイリジウムも使用してよい。フィラメント 210 は、支持構造体（図示せず）によって所定位置で挟持され、それにより、高温に加熱されたときに、フィラメントはピンと張られ、ワイヤに電気接続がもたらされる。電源 212 がフィラメント 210 に連結され、電流が供給され、フィラメント 210 が加熱される。基板 230 は、HWCVD 源（例えば、フィラメント 210）の下方に、例えば、基板支持体 228 上に位置付けされ得る。基板支持体 228 は、静的堆積において静止してもよく、又は、基板 230 が HWCVD 源の下方を通過するにつれて、動的堆積において、（矢印 205 に示すように）移動してもよい。

20

## 【0047】

[0048] チャンバ本体 202 は、処理チャンバ 226 の内部で適切な動作圧力を維持し、過剰な処理ガス及び／又は処理副生成物を取り除くために、1つ又は複数の処理ガスを供給するための1つ又は複数のガス注入口（1つのガス注入口 232 が示される）、及び真空ポンプに接続された1つ又は複数の排出口（2つの排出口 234 が示される）をさらに含む。フィラメント 210 の上にガスを均一に又は不均一に分配するために、ガス注入口 232 は、（図示されているように）シャワーヘッド 233 又は他の適切なガス分配要素につながり得る。

30

## 【0048】

[0049] 幾つかの実施形態では、チャンバ本体 202 の内部表面上において望ましくない堆積を最小限にするために、1つ又は複数のシールド 220 が設けられてもよい。代替的に、又は、組み合わせにより、洗浄を容易にするために、1つ又は複数のチャンバライナ 222 を使用してもよい。シールド、及びライナを使用することにより、温室効果ガス NF<sub>3</sub> などの望ましくない洗浄ガスの使用をなくしたり、又は減らしたりすることができる。シールド 220 及びチャンバライナ 222 は、概して、チャンバ内に流れる処理ガスに起因して堆積材料を不必要に収集することから、チャンバ本体の内部表面を保護する。シールド 220 及びチャンバライナ 222 は、取り外し可能、交換可能、及び／又は洗浄可能であり得る。シールド 220 及びチャンバライナ 222 は、コーティングされ得るチャンバ本体のあらゆる領域（フィラメント 210 の周りやコーティングコンパートメントのすべての又は実質的にすべての壁を含むが、これに限定されない）を覆うように構成され得る。典型的に、シールド 220 及びチャンバライナ 222 は、アルミニウム（A1）から製作されてもよく、且つ、（堆積された材料の剥離を防ぐために）堆積された材料の接着を強化するように粗面を有してもよい。シールド 220 及びチャンバライナ 222 は、任意の適切な態様で、処理チャンバの所定領域（HWCVD 源の周りなど）に取り付けられ得る。幾つかの実施形態では、源、シールド、及びライナは、堆積チャンバの上

40

50

部を開けることによって、保守と洗浄のために取り外すことができる。例えば、幾つかの実施形態では、堆積チャンバのリッド、又は天井は、フランジ 238 に沿って堆積チャンバの本体に連結され得る。フランジ 238 は、リッドを支持し、リッドを堆積チャンバの本体に固定する表面を設ける。

#### 【 0049 】

[ 0050 ] コントローラ 206 は、処理チャンバ 226 の様々な構成要素に連結され得、それらの動作を制御する。概略的に示されているが、処理チャンバ 226 に連結されたコントローラは、本明細書に開示された方法に係る HWCVD 堆積処理を制御するために、コントローラによって制御され得る任意の構成要素（電源 212、ガス注入口 232 に連結されたガス供給部（図示せず）、排出口 234 に連結された真空ポンプ及び／又はスロットルバルブ（図示せず）、基板支持体 228 等）に動作的に接続され得る。コントローラ 206 は、概して、中央処理装置（CPU）208、メモリ 213、及び CPU 208 用のサポート回路 211 を含む。コントローラ 206 は、直接的に、又は、特定のサポートシステム構成要素に関連付けられる他のコンピュータ又はコントローラ（図示せず）を介して、処理チャンバ 226 を制御し得る。コントローラ 206 は、様々なチャンバ及びサブプロセッサを制御するために産業用の設定で使用できる任意の形態の汎用コンピュータプロセッサであってもよい。CPU 208 のメモリ又はコンピュータ可読媒体 213 は、ランダムアクセスメモリ（RAM）、読み専用メモリ（ROM）、フロッピーディスク、ハードディスク、フラッシュ、又は任意の他の形態のローカルデジタルストレージ若しくは遠隔デジタルストレージなど、容易に入手可能なメモリのうちの 1 つ又は複数であってもよい。サポート回路 211 は、従来の様態でプロセッサを支持するために CPU 208 に連結される。これらの回路は、キャッシュ、電源、クロック回路、入出力回路、及びサブシステム等を含む。本明細書に記載された本開示の方法は、ソフトウェアルーチン 214 としてメモリ 213 内に記憶され得る。ソフトウェアルーチン 214 は、本明細書に記載された様態で処理チャンバ 226 の動作を制御するため、コントローラを特定用途コントローラに変えるように実行又は呼び出され得る。さらに、ソフトウェアルーチンは、CPU 208 によって制御されているハードウェアから遠隔に位置する第 2 の CPU（図示せず）によって記憶且つ／又は実行されてもよい。

#### 【 0050 】

[ 0051 ] 上記は本開示の実施形態を対象とするが、本開示の基本的な範囲から逸脱することなく、本開示の他の実施形態及びさらなる実施形態を考案してもよい。

10

20

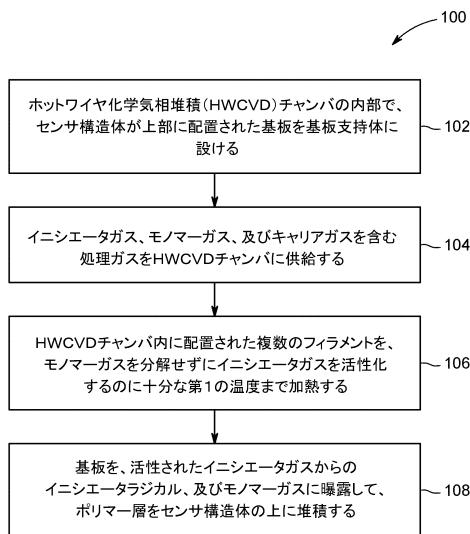
30

40

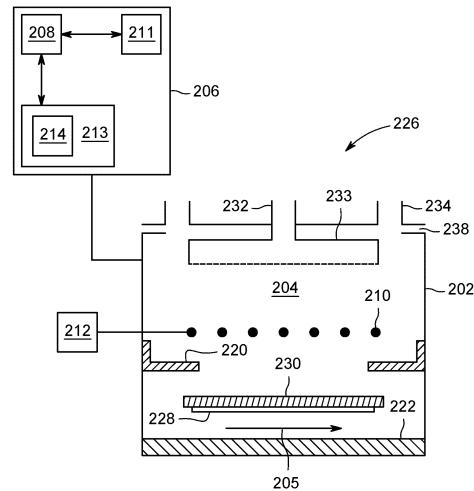
50

## 【図面】

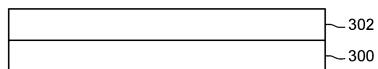
## 【図 1】



## 【図 2】

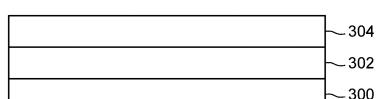


## 【図 3 A - B】



A

30



B

40

50

---

フロントページの続き

(33)優先権主張国・地域又は機関

米国(US)

アメリカ合衆国 カリフォルニア 95051, サンタ クララ, タマラック レーン 3760,  
アパートメント 26

(72)発明者 ナーワンカー, プラビン ケー.

アメリカ合衆国 カリフォルニア 94086, サニーベール, ウェイブリー ストリート 392

審査官 長谷川 直也

(56)参考文献 米国特許出願公開第2013/0337615(US, A1)

特開平06-273376(JP, A)

特表2016-516100(JP, A)

特表2013-534970(JP, A)

米国特許出願公開第2009/0087562(US, A1)

国際公開第2012/165944(WO, A1)

米国特許出願公開第2011/0045349(US, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H01L 21/312

C23C 14/12

H01L 21/31

C08J 5/18