

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7189963号
(P7189963)

(45)発行日 令和4年12月14日(2022.12.14)

(24)登録日 令和4年12月6日(2022.12.6)

(51)国際特許分類

H 01 L	21/312 (2006.01)	H 01 L	21/312	A
H 01 L	21/316 (2006.01)	H 01 L	21/316	X
C 23 C	16/04 (2006.01)	C 23 C	16/04	
C 23 C	16/455 (2006.01)	C 23 C	16/455	

F I

請求項の数 17 (全28頁)

(21)出願番号 特願2020-554441(P2020-554441)
 (86)(22)出願日 平成31年3月8日(2019.3.8)
 (65)公表番号 特表2021-520640(P2021-520640)
 A)
 (43)公表日 令和3年8月19日(2021.8.19)
 (86)国際出願番号 PCT/IB2019/051892
 (87)国際公開番号 WO2019/202418
 (87)国際公開日 令和1年10月24日(2019.10.24)
 審査請求日 令和3年8月16日(2021.8.16)
 (31)優先権主張番号 15/956,870
 (32)優先日 平成30年4月19日(2018.4.19)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 米国(US)

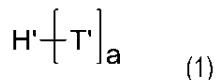
(73)特許権者 390009531
 インターナショナル・ビジネス・マシンズ・コーポレーション
 INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION
 アメリカ合衆国 10504 ニューヨーク州 アーモンク ニュー オーチャード ロード
 New Orchard Road, Armonk, New York 10504, United States of America
 (74)代理人 100112690
 弁理士 太佐 種一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 原子層堆積で使用するための重合性自己組織化单分子層

(57)【特許請求の範囲】**【請求項1】**

自己組織化单分子層(SAM)を、基板の表面の一部分上に配置し、それによって、前記表面の一部分がマスクされないまま、前記表面のマスクされた部分を形成することであつて、前記SAMが、式(1)で表される化合物の結合形態を含み

【化1】

10

[式中、

aは、1または2であり、

H'は、静電相互作用または共有結合あるいはその両方によって、前記表面の前記部分に結合することができる官能基を含む頭部基であり、

T'は、前記頭部基に共有結合的に連結した尾部基であり、前記尾部基は、水素結合形成官能基、重合性基、および無極性周辺末端基を含む】：

前記SAMを放射線露光し、それによって重合したSAMを形成すること；および原子層堆積のプロセスを使用して、前記表面のマスクされていない部分上に材料を選択的に堆積させ、それによって層状構造を形成することを含む、方法。

20

【請求項 2】

前記頭部基 H' が、ホスホン酸基 ($\text{P}(\text{=O})(-\text{OH})_2$ およびその塩、カルボン酸基 ($\text{C}(\text{=O})\text{OH}$) およびその塩、スルホン酸基 ($\text{S}(\text{=O})_2\text{OH}$) およびその塩、スルフィン酸基 ($\text{S}(\text{=O})\text{OH}$) およびその塩、アルコール ($\text{C}(\text{=O})\text{OH}$) 、チオール (SH)、アルケン ($\text{C}=\text{C}-\text{X}$)、アルキン ($\text{C}\equiv\text{C}-\text{X}$)、シラン、ならびにこれらの組合せからなる群の一員を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記水素結合形成官能基が、アミド、ウレタン、尿素、およびこれらの組合せからなる群から選択される官能基を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記尾部の前記重合性基が、1,3-ブタジエン-1,4-ジイル基 ($\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{C}(\text{H})=\text{C}-\text{X}$)、ブタジイン-1,4-ジイル基 ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{X}$)、およびこれらの組合せからなる群の一員を含む、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 5】

前記 SAM が、無極性上面を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記基板の前記表面の前記マスクされた部分が、銅の酸化物を含有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記基板の前記表面の前記マスクされていない部分が、 SiO_2 を含有する、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 8】

前記無極性周辺末端基が、炭素ならびに、水素、フッ素、およびこれらの組合せからなる群から選択される一員を含む、請求項 1 に記載の方法。

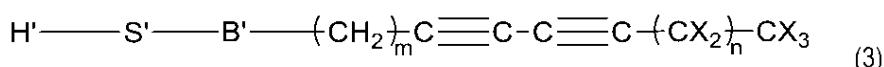
【請求項 9】

前記 SAM が、溶媒に溶解した前記化合物を含む溶液と前記基板を接触させることによって形成され、前記化合物が前記基板の前記部分に選択的に吸着する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記化合物が、式(3)で表される構造を有する、

30

【化 2】**[式中、**

m は、4 ~ 20 の値を有する正の整数であり、

n は、0 ~ 19 の値を有する正の整数であり、

H' は、静電相互作用または共有結合あるいはその両方によって、基板の所与の選択された上面に結合することができる官能基を含む頭部基であり、

40

S' は、少なくとも 1 個の炭素を含むスペーサー基であり、

B' は、水素結合形成基を含む部分であり、

各 X は、水素およびフッ素からなる群から選択される独立した置換基である上請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

B' が、アミド基、ウレタン基、および尿素基からなる群から選択される、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

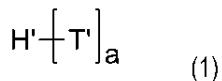
請求項 1 ないし 11 のいずれか 1 項に記載の方法によって形成された、層状構造。

【請求項 13】

50

自己組織化单分子層（S A M）を、基板の表面に配置することであって、前記S A Mが、式（1）で表される化合物の結合形態を含み

【化3】



[式中、

aは、1または2であり、

H'は、静電相互作用または共有結合あるいはその両方によって、前記表面に結合することができる官能基を含む頭部基であり、

T'は、前記頭部基に共有結合的に連結した尾部基であり、前記尾部基は、水素結合形成官能基、重合性基、および無極性周辺末端基を含む】；

前記S A Mを放射にパターン露光し、それによって、露光S A Mおよび非露光S A Mを含むパターン化されたS A Mを形成することであって、前記露光S A Mは前記化合物の重合した形態を含み；

前記非露光S A Mを選択的に除去し、それによって前記基板の前記表面のマスクされていない領域を形成すること；および

原子層堆積のプロセスを使用して、前記基板の前記マスクされていない領域上に材料を選択的に堆積させること

を含む、方法。

【請求項14】

前記S A Mを露光することが、紫外光を使用して行われる、請求項13に記載の方法。

【請求項15】

自己組織化单分子層を基板の一部分上に配置し、それによって、前記基板の一部分がマスクされないまま、前記基板のマスクされた部分を形成することであって、前記自己組織化单分子層が、光重合性部分、および水素結合形成部分を含む、前記形成すること；および、

原子層堆積のプロセスを使用して、前記基板のマスクされていない部分上に材料を選択的に堆積させること

を含む、方法。

【請求項16】

前記单分子層が光重合性部分を含み、

前記自己組織化单分子層を光重合し、それによって原子層堆積中の前記マスクされた部分の選択性を強化することをさらに含む、請求項15に記載の方法。

【請求項17】

前記单分子層が、原子層堆積中の前記マスクされた部分の選択性を強化する水素結合形成部分を含む、請求項15に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は原子層堆積（A L D）で使用するための重合性自己組織化单分子層（polymerizable self-assembled monolayer）（S A M）に関し、より詳細には、S A Mがブロック層として作用し、A L Dが実質的にまたは独占的にS A Mの上面以外の表面に限定される、領域選択性原子層堆積（area-selective atomic layer deposition）（A S - A L D）によって、パターン化された層を生成する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

原子層堆積（A L D）は、高アスペクト比の外観上にさえ原子的に平滑でコンフォーマルな被覆（conformal coating）を生成する、化学蒸着技術である。この技術は、広範囲

10

20

30

40

50

の材料 - 金属、非金属、ならびにそれらの関連する酸化物および窒化物を、熱的プロセスまたはプラズマ増強プロセス（一般に遷移金属の堆積で使用される）のいずれかを通して堆積することができる。

【0003】

熱的堆積プロセスは、堆積する原子層（有機金属前駆体、それに続く酸化剤）ごとに一般に2つの反応ステップを必要とする。ALDプロセスの第1の半サイクルでは、膜表面は、表面基と反応して表面と共有結合を生じる有機金属前駆体で飽和される。この反応は、サイクルの半分が、官能化された有機金属の1つの層の形成をもたらすだけであるという点で、自己制限的である。第2の半サイクルは、次のALDサイクルのために反応性表面基を生成する酸化剤の導入を伴う。この方法は、それぞれの完全なALDサイクル（すなわち、本明細書で単に「ALDサイクル」とも呼ばれる2つのALD半サイクル）に対して、膜形成を1つの原子層の堆積に限定する。所望の厚さに到達するまで膜の厚さを構築するために、複数のALDサイクルが使用される。

10

【0004】

領域選択的ALD（AS-ALD）では、堆積は基板の選択された表面領域でのみ起こる。ALD堆積を選択的にブロックする1つの方法は、領域非活性化である。例えば、基板表面の特定の反応部位をブロックするために、リソグラフィポリマーを使用することができる。ブロック材料と特定の表面領域の材料との反応性に基づいて、他のブロック材料を、基板の特定の表面領域に選択的に塗布することができる。一例として、複数のALDサイクル後に補充されるALD中に所望の表面部位をブロックするために、有機小分子を使用することができる。代わりに、長鎖有機小分子で構成された自己組織化单分子層（SAM）は、選択的に表面上に吸着し、補充が必要または不要であり得るALDに対して、ブロック層を提供することができる。SAMに使用される材料の例としては、1) SiO₂およびGeO₂を保護するアルキルシラン、2) H-末端化表面を保護するアルキン/アルケン、3) 剥き出しの金属を保護するチオール、および4) 金属酸化物を保護するカルボン酸/ホスホン酸が挙げられる。特にホスホン酸SAMは、SiO₂または剥き出しの金属の上に堆積しない。これにより、1つまたは複数のホスホン酸SAMによって保護された隣接する金属酸化物部位の存在下で、剥き出しの金属部位上のSiO₂への選択的な堆積が可能になる。

20

【0005】

ALD堆積に対するSAMの堅牢性を改善するために、光重合性ジアセチレン部分がSAM形成材料に組み込まれた（LI, Feng et al., "Photopolymerization of Self-Assembled Monolayers of Diacetylenic Alkylphosphonic Acids on Group-III Nitride Substrates", Langmuir, 2010, 26 (13), pp 10725-10730）。ジアセチレン基は、初期SAM形成後、典型的には初期SAMの紫外光への露光による、トポケミカル重合を可能にする。例えば、ジアセチレンアルキルホスホン酸は、第II族窒化物表面上のSAMとして使用され、紫外線（UV）放射への露光後の改善された堅牢性を実証している。それにもかかわらず、ALD堆積のさらにより大きい領域選択性を提供する自己組織化材料への要求が存在する。

30

【先行技術文献】

40

【非特許文献】

【0006】

【文献】LI, Feng et al., "Photopolymerization of Self-Assembled Monolayers of Diacetylenic Alkylphosphonic Acids on Group-III Nitride Substrates", Langmuir, 2010, 26 (13), pp 10725-10730

【発明の概要】

【0007】

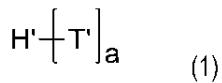
したがって、本発明によれば、方法は、

SAMと呼ばれる自己組織化单分子層を、基板の表面の一部分上に配置し、それによつて、表面の一部分がマスクされないまま、表面のマスクされた部分を形成することであつ

50

て、S A Mが、式(1)：

【化1】



[式中、

aは、1または2であり、

H'は、静電相互作用または共有結合あるいはその両方によって、表面の前記部分に結合することができる官能基を含む頭部基であり、

T'は、頭部基に共有結合的に連結した尾部基であり、尾部基は、水素結合形成官能基、重合性基、および無極性周辺末端基(peripheral end group)を含む]の化合物の結合形態を含む、形成すること；

S A Mを放射に露光し、それによって重合したS A Mを形成すること；および原子層堆積のプロセスを使用して、表面のマスクされていない部分上に材料を選択的に堆積させ、それによって層状構造を形成することを含む。

【0008】

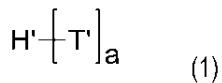
さらに、本発明によれば、上記方法によって形成された層状構造が開示される。

【0009】

別の態様から本発明を見ると、方法は、

S A Mと呼ばれる自己組織化単分子層を、基板の表面上に配置することであって、S A Mが、式(1)：

【化2】



[式中、

aは、1または2であり、

H'は、静電相互作用または共有結合あるいはその両方によって、表面の部分に結合することができる官能基を含む頭部基であり、

T'は、頭部基に共有結合的に連結した尾部基であり、尾部基は、水素結合形成官能基、重合性基、および無極性周辺末端基を含む]の化合物の結合形態を含む、配置すること；

S A Mを放射にパターン的に露光し、それによって、露光S A Mおよび非露光S A Mを含むパターン化されたS A Mを形成することであって、露光S A Mは化合物の重合した形態を含む、形成すること；

非露光S A Mを選択的に除去し、それによって基板の表面のマスクされない領域を形成すること；および

原子層堆積のプロセスを使用して、基板のマスクされない領域上に材料を選択的に堆積させることを含む。

【0010】

さらに別の態様から本発明を見ると、方法は、

自己組織化単分子層を基板の一部分上に配置し、それによって、基板の一部分がマスクされないまま、基板のマスクされた部分を形成することであって、自己組織化単分子層は、光重合性部分、水素結合形成部分、およびこれらの組合せからなる群から選択される部分を含む、形成すること；および

原子層堆積のプロセスを使用して、基板のマスクされていない部分上に材料を選択的に

10

20

30

40

50

堆積させること
を含む。

【0011】

上記および他の特徴ならびに本発明の利点は、以下の詳細な説明、図、および添付の特許請求の範囲から、当業者によって認識され、理解されるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】原子層堆積（ALD）を使用して層状構造を形成する方法を示す、断面層の略図である。

【図2】ALDを使用して層状構造を形成する第2の方法を示す、断面層の略図である。

10

【図3】UODPA、ODPAおよびPFDAによって形成された自己組織化単分子層（SAM）が、銅表面上で酸化亜鉛の原子層堆積をブロックする性能を比較したグラフである。

【図4】DAおよびODPAによって形成されたSAMが、銅表面上で酸化亜鉛のALDをブロックする性能を比較したグラフである。

【図5】埋め込まれたCuラインパターンを含有する、予めパターン化された（pre-patterned）基板を示す断面層の略図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本明細書で開示する方法は、多層基板基板（例えば、シリコンウエハ）の上面またはその一部分に配置された、重合し、架橋した自己組織化単分子層（SAM）を形成できる化合物を利用している。これらの化合物は、本明細書でSAM形成化合物と呼ばれる。SAMの上面は、ALDプロセスの第1の半サイクルで送達される材料（例えば、ジメチル亜鉛）を意味するALD前駆体の堆積に抵抗する。ALD前駆体は、第2の半サイクルでALD生成物（例えば、ZnO）に変換される。したがって、SAMは、ALDの膜形成プロセスに対して、基板表面の領域をマスクするように機能する。その結果、基板のマスクされない領域（すなわち、その上にSAMが配置されない基板表面）で、ALD生成物の核生成が主にまたは独占的に起こる。ALDプロセスは、堆積した材料の所望の厚さを達成するために、数百のALDサイクルを含み得る。ここで、より効果的なSAMによって、望まないレベルのALD生成物がマスクされた領域に形成される前に、より多数のALDサイクルが可能になる。以下のさらなる実施例は、開示された方法および材料を使用して、実質的により多数のALDサイクルが可能であることを実証しており、これは、半導体デバイス製作中の欠陥を最小化し、より小さい臨界寸法を有するパターンを潜在的に提供するための重要な特質である。

20

【0014】

ここで、SAMは化合物の自己組織化によって形成された層である。化合物は、重合性である。単分子層は、単分子層の最密構造における化合物の1分子の長さに相当する厚さを有する。最密充填は、静電相互作用または1つもしくは複数の共有結合あるいはその両方によって基板の表面基に結合する、化合物の官能基によって支援される。基板表面に結合する化合物の部分を、本明細書で化合物の「頭部」と呼ぶ。化合物の残りを、「尾部」と呼ぶ。尾部は、化合物の頭部から、SAMの上面の雰囲気界面へ広がる。尾部は、雰囲気界面に無極性周辺末端基を有する。このため、その最密構造に欠陥をほとんど有しない良好に形成された（well-formed）SAMは、大きい接触角を示すことができる。

30

【0015】

SAM形成化合物の頭部は、異なる組成の領域を含む基板上面の部分に選択的に結合し、基板上面の他の部分は、SAM形成化合物がその上に配置されない、または実質的に配置されないままにすることができる。この事例では、基板を、好適な溶媒に溶解した所与のSAM形成化合物の溶液に浸漬することによって、パターン化された初期SAMを1ステップで形成することができる。

40

【0016】

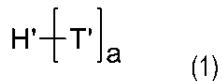
50

ここで、紫外線放射は、約 4 nm ~ 450 nm の波長を有することができる。遠紫外線 (D U V) 放射は、124 nm ~ 300 nm の波長を有することができる。極紫外線 (E U V) 放射は、約 4 nm ~ 124 nm 未満の波長を有することができる。

【0017】

S A M 形成化合物は、式(1)：

【化3】



10

[式中、

a は、1 または 2 であり、

H' は、静電相互作用または共有結合あるいはその両方によって、基板の所与の選択された上面に結合することができる官能基を含むは頭部基であり、

T' は頭部基に共有結合的に連結した尾部基であり、尾部基は、水素結合形成官能基、重合性基、および無極性周辺末端基を含む] による構造を有する。

【0018】

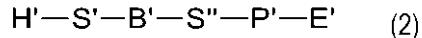
S A M 形成化合物は、1つまたは2つの尾部基を有することができる。各尾部基は、1つまたは複数の水素結合形成基および1つまたは複数の重合性基を含むことができる。S A M 形成化合物は、単独でまたは組合せて使用することができる。

20

【0019】

一実施形態では、S A M 形成化合物は1つの尾部基を有する。これらの化合物は、式(2)：

【化4】



[式中、

H' は、静電相互作用または共有結合あるいはその両方によって、基板の所与の選択された上面に結合することができる官能基を含む頭部基であり、

30

S' - B' - S'' - P' - E' は、H' に共有結合的に連結した尾部基であり、

S' は、少なくとも1個の炭素を含む第1のスペーサー基であり、

B' は、水素結合形成官能基を含む部分であり、

S'' は、少なくとも1個の炭素を含む第2のスペーサー基であり、

P' は重合性基を含む部分であり、

E' は1~20個の炭素を含む無極性周辺末端基である] による構造を有する。

【0020】

頭部基 H' の非限定的な例示的官能基としては、ホスホン酸基 (* - P (= O) (- OH))₂ およびその塩、カルボン酸基 (* - C (= O) OH) およびその塩、スルホン酸基 (* - S (= O)₂ OH) およびその塩、スルフィン酸基 (* - S (= O) OH) およびその塩、アルコール (* - OH)、チオール (* - SH)、ジスルフィド (* - S = S - *)、アルケン (* - C = C - *)、アルキン (* C - C *)、シラン、および複素環（例えば、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール等）が挙げられる。他の非限定的な頭部基としては、ホスフィンオキシド、ホスファイト、ホスフェート、ホスファジン、アジド、ヒドラジン、スルフィド、アルデヒド、ケトン、シラン、ゲルマン、アルシン、ニトリル、イソシアニド、イソシアネート、チオシアネート、イソチオシアネート、アミド、アルコール、セレノール、ニトロ、ボロン酸、エーテル、チオエーテル、カルバメート、チオカルバメート、ジチオカルバメート、ジチオカルボキシレート、ザンテート、チオキサンテー

40

50

ト、アルキルチオホスフェート、ジアルキルジチオホスフェート、ヒドロキサム酸が挙げられる。前述の頭部基は、単独でまたは組合せて使用することができる。一実施形態では、頭部基は、ホスホン酸基($^* - P(=O)(-OH)_2$ およびその塩、カルボン酸基($^* - C(=O)OH$)およびその塩、スルホン酸基($^* - S(=O)_2OH$)およびその塩、スルフィン酸基($^* - S(=O)OH$)およびその塩、アルコール($^* - OH$)、チオール($^* - SH$)、アルケン($^* - C=C - ^*$)、アルキン($^* - C=C - ^*$)、シラン、ならびにこれらの組合せからなる群の一員を含む。

【0021】

ここで、アスタリスクへの結合を有する原子中心は、原子中心が、化学構造の別の特定されない原子中心に共有結合的に連結されていることを意味する。

10

【0022】

上述の酸基の塩は、負に帯電した基(例えば、ホスホネート基($^* - P(=O)(-O^-)_2$)、カルボキシレート基($^* - C(=O)O^-$)、スルホネート基($S(=O)_2O^-$)、およびスルフィネート基($^* - S(=O)O^-$)を含み、これは正に帯電した対イオン、例えば、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、または Cs^+ とイオン的に結びつく。

【0023】

スペーサー基 S' および S'' は、独立した二価の非環状炭化水素基、より具体的には、分岐および非分岐 $C_1 \sim C_{20}$ 非環式脂肪族炭化水素基である。例示的で非限定的な二価の非環式脂肪族基としては、メチレン、エタン-1,2-ジイル($^* - CH_2CH_2 - ^*$)、プロパン-1,3-ジイル($^* - CH_2CH_2CH_2 - ^*$)、プロパン-1,2-ジイル($^* - CH(CH_3)CH_2 - ^*$)、ブタン-1,4-ジイル($^* - CH_2(CH_2)_2CH_2 - ^*$)、ブタン-1,3-ジイル($^* - CH_2CH_2CH(CH_3) - ^*$)、ペンタン-1,5-ジイル($^* - CH_2(CH_2)_3CH_2 - ^*$)、およびヘキサン-1,6-ジイル($^* - CH_2(CH_2)_4CH_2 - ^*$)、ヘプタン-1,7-ジイル($^* - CH_2(CH_2)_5CH_2 - ^*$)、オクタン-1,8-ジイル($^* - CH_2(CH_2)_6CH_2 - ^*$)、およびノナン-1,9-ジイル($^* - CH_2(CH_2)_7CH_2 - ^*$)、($^* - CH_2(CH_2)_8CH_2 - ^*$)、($^* - CH_2(CH_2)_9CH_2 - ^*$)、($^* - CH_2(CH_2)_{10}CH_2 - ^*$)、($^* - CH_2(CH_2)_{11}CH_2 - ^*$)、および($^* - CH_2(CH_2)_{12}CH_2 - ^*$)が挙げられる。

20

【0024】

本発明の一実施形態では、SAM形成化合物の尾部は環を含まない。別の実施形態では、尾部基は10～50個のメチレン基($^* - CH_2 - ^*$)を含む。

30

【0025】

水素結合形成基 B' は、水素供与部分(例えば、 $^* - NH - ^*$)および水素受容体部分(例えば、カルボニル基)を含む。非限定的で例示的な水素結合形成官能基としては、アミド($^* - NH - C(=O) - ^*$)、尿素($^* - NH - C(=O) - NH - ^*$)、およびウレタン($^* - NH - C(=O) - O - ^*$)が挙げられる。 B' 基は、前述の官能基の1つまたは複数を含むことができる。

【0026】

得られたSAMの特性に悪影響を及ぼさない限り、二価の重合性基 P' に制約を設けない。好みしい P' 基は、エテン-1,1-ジイル基($^* - C=C(H_2)$)、エテン-1,2-ジイル基($^* - C(H)=C(H) - ^*$)、エチン-1,2-ジイル基($^* - C=C - ^*$)、およびこれらの組合せからなる群から選択される1つまたは複数の重合性基を含む。より具体的な P' 基は、ポリエン、ポリイン、およびこれらの組合せからなる群の一員を含む。一実施形態では、 P' は、1,3-ブタジエン-1,4-ジイル基($^* - C=C(H) - C(H)=C - ^*$)、ブタジイン-1,4-ジイル基($^* - C=C-C=C - ^*$)、およびこれらの組合せからなる群の一員を含む。

40

【0027】

末端基 E' は、炭素、ならびに水素、フッ素、およびこれらの組合せから選択される群の一員を含む。非限定的な末端基(E)'としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソブ

50

ロピル、n-ブチル、sec-ブチル、イソ-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、イソ-ペンチル、ネオ-ペンチル、tert-ペンチル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-ノニル、n-デシル、n-ウンデシル、n-ドデシル、n-トリデシル、n-テトラデシル、n-ペンタデシル、n-ヘキサデシル、n-ヘプタデシル、n-オクタデシル、n-ノナデシル、n-エイコシル、および前述の基のいずれかが挙げられ、ここで1つまたは複数の水素は、フッ素と置換される。一実施形態では、E'はn-ドデシルである。

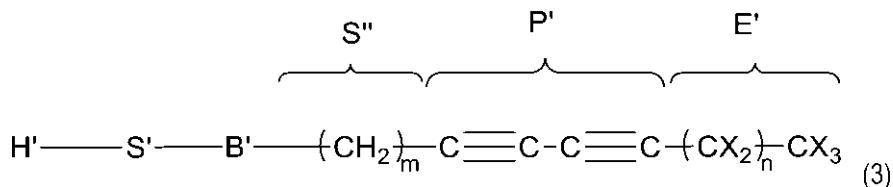
【0028】

本明細書で、過フッ素化基は、その分子式が炭素およびフッ素の元素だけを含有する官能基である。好ましくは、フッ素が存在する場合、E'の隣接する炭素は、単結合によって結合されている（すなわち、E'は過フッ素化アルキル基であり、各水素がフッ素で置換されたアルキル基を意味する）。例示的なE'基としては、トリフルオロメチル(*-CF₃)、ペルフルオロエチル(*-CF₂CF₃)、ペルフルオロ-n-プロピル(*-CF₂CF₂CF₃)、ペルフルオロイソプロピル(*-CF(CF₃)₂)、ペルフルオロ-n-ブチル(*-CF₂CF₂CF₂CF₃)、ペルフルオロイソブチル(*-CF₂CF(CF₃)₂)、ペルフルオロ-n-ペンチル(*-CF₂(CF₂)₃CF₃)、ペルフルオロ-n-ヘキシル、ペルフルオロ-n-ヘプチル、ペルフルオロ-n-オクチル、ペルフルオロ-n-ノニル、ペルフルオロ-n-デシル、ペルフルオロ-n-ウンデシル、ペルフルオロ-n-ドデシル等が挙げられる。

【0029】

他により具体的なSAM形成化合物は、式(3)：

【化5】



[式中、

mは、4～20の値を有する正の整数であり、

nは、0～19の値を有する正の整数であり、

H'は、静電相互作用または共有結合あるいはその両方によって、基板の所与の選択された上面に結合することができる官能基を含む頭部基であり、

S'は、少なくとも1個の炭素を含むスペーサー基であり、

B'は、水素結合形成基を含む部分であり、

各Xは、水素およびフッ素からなる群から選択される独立した置換基である]による構造を有する。

【0030】

さらに上で述べた式(2)のS''、P'、およびE'の例は、式(3)でラベル表示されて40いる。

【0031】

上記の構造で、ジアセチレン基は、それぞれ4～20個のメチレン基を含む2つの独立した二価のアルキレン鎖に、共有結合的に連結される。周辺のアルキレン鎖は、メチル基で終結される。

【0032】

さらにより具体的なSAM形成化合物は、式(4)：

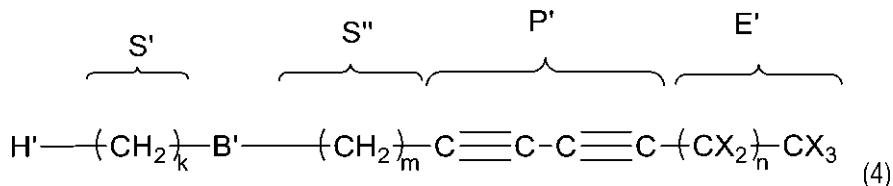
10

20

30

50

【化6】



[式中、

k は、1～10の値を有する正の整数であり、

m は、4～20の値を有する正の整数であり、

n は、4～20の値を有する正の整数であり、

H' は、静電相互作用または共有結合あるいはその両方によって、基板の所与の選択された上面に結合することができる官能基を含む頭部基であり、

B' は、アミド、尿素、およびウレタンからなる群から選択される一員を含む部分であり、各 X は、水素およびフッ素からなる群から選択される独立した置換基である]による構造を有する。

【0033】

上でさらに述べた式(2)の S' 、 S'' 、 P' 、および E' の例は、式(4)でラベル表示されている。

【0034】

一実施形態では、各 X は水素である。別の実施形態では、各 X はフッ素である。

【0035】

以下の方法のそれぞれで、SAMは、SAMによって占められる基板表面の一部分にわたってALD前駆体の堆積をブロックする、マスクとして作用する。

【0036】

方法1

ALDによって層状構造を形成する第1の方法を、図1の(A)～(F)の断面層の略図で説明する。この方法は、原子層堆積中に表面をマスクするためのレジストとして、重合性SAMを利用する。図1の(A)の基板110は、1つまたは複数の層を含むことができる。簡単にするために、基板110は、1つの層である層112(例えば、銅箔)をして示される。層112は、SAM形成化合物の頭部基とイオン的または共有結合的に結びつくことができる、上面114を有する。

【0037】

SAM形成化合物の頭部基の選択は、上面114の表面基に依存する。限定する意味ではなく例証だけの目的で、層112が銅金属を含む場合、上面114は、銅箔の酸素プラズマ浄化中に形成される銅の酸化物を含むことができる。この事例では、頭部基は好ましくはホスホン酸基を含み、これは酸化銅表面基と強く相互作用する。他の頭部基は、他の金属酸化物に対して好ましい可能性がある。

【0038】

SAM形成化合物は、任意の好適な被覆技術(例えば、好適な溶媒中のSAM形成化合物の溶液を使用する基板の浸漬被覆、好適な溶媒中のSAM形成化合物の溶液のスピニヤスティング、SAM形成化合物の蒸着)を使用して上面114に塗布することができ、それによって構造120(図1の(B))を生成する。構造120は、層112上に配置された初期SAM層121を含む。初期SAM層121は、SAM形成化合物の単分子層であり、その頭部基は、静電相互作用または共有結合あるいはその両方によって、層112の表面基に界面123で結合する(例えば、SAM形成化合物のホスホン酸頭部基は、層112のCuO/CuO₂表面基と結合する)。初期SAM層121は、上面122を含む。初期SAM層121は、界面123と上面122との間の領域に、結合SAM形成化合物の尾部部分を安定化させ最密に充填するのを支援する水素結合形成基を含む。初期S

10

20

30

40

50

A M層 1 2 1は、界面 1 2 3と上面 1 2 2の間の領域に、重合性基も含有する。上面 1 2 2は無極性であり、A L Dによって送達される材料の堆積に抵抗性である。

【 0 0 3 9 】

S A M層 1 2 1は、パターン状露光前に、時間および温度の好適な条件下で、任意の塗布後ベーキング (post-application bake) (P A B) または任意の溶媒すすぎあるいはその両方により処理される。任意のP A B処理は、50 ~ 250 の温度で1秒~10分の期間、より具体的には90 ~ 130 で約1分、不活性雰囲気（例えば、窒素、ヘリウムまたはアルゴン）下で典型的には行われる。P A Bは、過剰な溶媒の膜を乾燥させる、望まないもしくは過剰な有機リガンドを除去する、または頭部基を上面 1 1 4の酸化物に連結する共有結合を生じる、あるいはその組合せのために、使用され得る。熱的に処理されたS A M層 1 2 1は、S A M形成化合物の1つの単分子層の厚さを有する。

10

【 0 0 4 0 】

初期S A M層 1 2 1またはベーキングされた初期S A M層（未表示）は、次に、S A M層の重合性P'基の重合を誘発することができる高エネルギー放射を使用し、所望のパターンを有するマスクを通してパターン的に露光され、それによって構造 1 3 0（図1の(C)）を生成する。構造 1 3 0は、層 1 1 2 上に配置された、露光S A M層 1 3 5を含む。露光S A M層 1 3 5は、i) 重合した結合S A M形成化合物を含み、上面 1 3 2 を有する、露光S A Mフィーチャー 1 3 1、およびii) 重合しない結合S A M形成化合物を含み、上面 1 3 4 を有する、非露光S A Mフィーチャー 1 3 3を含む。上面 1 3 2 および上面 1 3 4 は、無極性である。

20

【 0 0 4 1 】

S A Mの重合を誘発するための高エネルギー放射の非限定的な例としては、遠紫外 (D U V) 光、エキシマレーザー、X線、または極紫外 (E U V) 光が挙げられる。紫外光照射線量は、好ましくは約1 m J / c m² ~ 約500 m J / c m²、より好ましくは約10 m J / c m² ~ 約100 m J / c m²のオーダーである。露光は、従来のリソグラフィによって、または（例えば、E U V露光を使用する）液浸リソグラフィによって実施することができる。液浸露光装置は、光路におけるマスクとS A M層の間に媒体、例えば、水、炭化水素液体、またはフッ素化液体あるいはその組合せを使用し、これが高エネルギー放射のより少ない吸収をもたらし、開口数および有効波長の観点からより効率的で微細な処理を可能にする。この場合、水に不溶性の保護膜を、前もってS A M層に塗布することができる。一実施形態では、100 nm ~ 300 nmの間の紫外線波長を使用して、露光は行われる。

30

【 0 0 4 2 】

露光S A M層 1 3 5は、非露光S A Mフィーチャーの選択的除去の前に、時間および温度の好適な条件下で、任意の霧光後ベーキング (P E B) または任意の溶媒すすぎあるいはその両方により処理され得る。任意のP E Bは、50 ~ 250 の温度で1秒~10分間、より具体的には80 ~ 140 で約1 ~ 5分間、不活性雰囲気下で実施することができる。

【 0 0 4 3 】

S A M層は、露光、P A B、またはP E B、あるいはその組合せの前または後に、溶媒（例えば、水、水／アルコール混合物を含む水溶液、および有機溶媒）を用いてすすぐことができる。すすぎは、室温または室温の近く（例えば、10 ~ 50）で1秒~1時間の期間実施することができる。任意のベーキング（P A BもしくはP E Bまたはその両方）処理、または任意のすすぎ処理あるいはその両方は、非露光S A Mフィーチャーと比較した露光S A Mフィーチャーの溶解度差を拡大することができる。

40

【 0 0 4 4 】

非露光S A Mフィーチャー 1 3 3は、任意の好適な方法および材料を使用して（例えば、非露光S A Mフィーチャー 1 3 3を選択的に溶解し、露光S A Mフィーチャー 1 3 1を残すことができる有機溶媒中で、層 1 3 5を現像する）選択的に除去することができ、それによって構造 1 4 0（図1の(D)）を形成する。構造 1 4 0は、露光S A Mフィーチ

50

ヤー 131 およびトレンチ 142 を含むパターン化された層 141 を含む。トレンチ 142 は、底面 143、および重合した SAM 形成化合物の 1 つの单分子層の厚さに相当する高さ t である側壁 144 を有する。

【 0045 】

次に、構造 140 を ALD プロセスに供し、上面 132 上に配置された ALD 前駆体を全くまたは実質的に全く残留させず、ALD 前駆体を底面 143 上に選択的に堆積させる。すなわち、ALD 前駆体は、底面 143 に対して高い親和性を有し、上面 132 に対して低い親和性を有するまたはより好ましくは親和性を有さない。第 1 の ALD サイクルは、ALD 生成物の 1 つの单分子層を底面 143 上に形成し、各連続的 ALD はサイクルは、ALD 生成物の別の单分子層を前の ALD 单分子層上に形成する。ALD プロセスは、ALD 生成物の所望の厚さ t' を生成するのに必要な多くのサイクルを繰り返すことができ、それによって構造 150 (図 1 の (E)) を形成する。構造 150 は、厚さ t を有する露光 SAM フィーチャー 131、およびトレンチ領域 142 の底面 143 上に配置された ALD 生成物を含有する ALD フィーチャー 152 を含む、パターン化された層 151 を含む。ALD フィーチャー 152 は、上面 153 および厚さ t' を有し、厚さ t' は、露光 SAM フィーチャー 131 の厚さ t より薄い (表示) 、それより厚い (未表示) 、またはそれと等しい (未表示) ことができる。好ましくは、露光 SAM フィーチャー 131 の上面 132 は、その上に配置された ALD 生成物を全く、または実質的に全く有さない。

10

【 0046 】

所与の ALD サイクルは、初期に堆積した ALD 前駆体の 1 つまたは複数の化学的変換を含むことができる。例えば、ALD サイクルは、低沸点有機金属化合物 (例えば、ジメチル亜鉛、沸点 46) の初期送達を含むことができ、これは ALD サイクルの第 2 段階で、水蒸気を使用して金属酸化物 (例えば、ZnO) に転換される。所与の ALD 前駆体は、金属、有機金属化合物、無機化合物、または有機化合物であり得る。ALD プロセスの各 ALD サイクルは、同じ生成物または異なる生成物を形成することができる。

20

【 0047 】

次に、露光 SAM フィーチャー 131 を選択的に除去して、構造 160 を残すことができる (図 1 の (F)) 。構造 160 は、基板 110 の層 112 上に配置された ALD フィーチャー 152 を含む、パターン化された層 161 を含む。パターン化された層 161 は、基板 110 の底面 163 を有するトレンチ 162 も含む。露光 SAM フィーチャー 131 の選択的除去は、これらに限定されないが、溶媒ストリッピングおよび酸素プラズマエッティングを含む、公知の技術を使用して実施することができる。露光 SAM フィーチャー 131 を除去するために使用されるエッティングプロセスはまた、SAM フィーチャー 131 の下にある材料を選択的に除去し、それによってレリーフパターンを基板内に形成することもできる (未表示) 。

30

【 0048 】

方法 2

この方法では、SAM 形成化合物の頭部基は、異なる化学組成の 2 つまたはそれ以上の領域を含む基板の上面の部分への優先的親和性を有し、そこへ選択的に吸着する。

【 0049 】

基板 210 (図 2 の (A)) は、底層 212 に接するフィーチャー 215 を含む多層基板である。底層 212 は、上面 214 を有する。フィーチャー 215 は、上面 214 上に配置される (未表示) か、または底層 212 内へ広がる (表示) ことができる。フィーチャー 215 は、上面 216、底面 213、および側壁 217 を有する。この非限定的な例では、底面 213 および側壁 217 は、下にある層 212 との接触を有する。上面 216 および層 212 の上面 214 は、雰囲気との接触を有し、組成的に異なる。この例では、フィーチャー 215 は、層 212 に部分的に埋め込まれて示され、高さ t' はフィーチャー 215 の厚さ t より小さい。高さ t' は、ゼロに等しいかそれ以上であり得る。高さ t' は、 t より大きい (未表示) 、 t と等しい (未表示) 、または t より小さい (表示) 。

40

【 0050 】

50

非限定的な例として、層 212 は、 SiO_2 を含む上面 214 を有するシリコン層であり得、フィーチャー 215 は、その上面 216 が CuO または CuO_2 あるいはその両方を含む銅のラインパターンであり得る。この事例では、ホスホン酸頭部基を含む SAM 形成化合物が、上面 216 の CuO または CuO_2 あるいはその両方とのその強い結合特性、および上面 214 の SiO_2 に対する弱い結合特性に起因して、好ましいであろう。

【0051】

次に、SAM 形成化合物が基板 210 に塗布され、それによって構造 220（図 2 の (B)）を形成する。構造 220 は、フィーチャー 215 上に選択的に配置された初期 SAM フィーチャー 221 のパターンを含む。構造 220 は、その上に配置された SAM 形成化合物を全くまたは実質的に全く有さない底面 214 を含む、トレンチ 223 も含む。トレンチ 223 は、初期 SAM フィーチャー 221 を分離する。初期 SAM フィーチャー 221 は、SAM 形成化合物の 1 つの単分子層に等しい厚さを有する。前の方法においてのように、初期 SAM フィーチャー は、任意の塗布後ベーキングまたは塗布後溶媒すすぎあるいはその両方が与えられ得る。

10

【0052】

任意のベーキングまたはすすぎあるいはその両方の前または後に、構造 220 を高エネルギー放射に全面露光することにより、構造 230（図 2 の (C)）が生成する。構造 230 は、上面 232 を有する露光 SAM フィーチャー 231 を含み、これは底面 214 を有するトレンチ 223 によって分離される。底面 214 は、その上に配置される SAM 形成化合物を全くまたは実質的に全く有さない。露光 SAM フィーチャー 231 は、重合した SAM 形成化合物を含む。上面 232 は、無極性である。露光 SAM フィーチャー は、任意の霧光後ベーキングまたは霧光後溶媒すすぎあるいはその両方が与えられ得る。

20

【0053】

次に、構造 230 は、第 1 の半サイクルでトレンチ 223 の底面 214 上に選択的に ALD 前駆体を堆積する ALD プロセスに供され、構造 240（図 2 の (D)）を形成する。次に、堆積した ALD 前駆体は、第 2 の半サイクルで ALD 生成物に転換される。構造 240 は、露光 SAM フィーチャー 231 の上面 232 に配置された ALD 生成物を、全くまたは実質的に全く有さない。ALD 前駆体は、底面 214 に対して優先的親和性を有し、上面 232 に対して低い親和性を有する、またはより好ましくは親和性を有さない。ALD プロセスは、ALD 生成物の所望の厚さ h' を生成するのに必要な多くの ALD サイクルを含むことができる。ALD フィーチャー 241 は、ALD 生成物を含み、かつ上面 242 を有し、これは上面 232 より低い（表示）、高い（未表示）、または同一平面であり得る。ALD フィーチャー 241 の底面 243 は、層 212 に接している。

30

【0054】

次に、露光 SAM フィーチャー 231 を選択的に除去して、構造 250 を残すことができる（図 2 の (E)）。この例では、構造 250 は、基板 210 のフィーチャー 215 によって分離された層 212 に接する、ALD フィーチャー 241 のパターンを含む。構造 250 のフィーチャー 215 は、上面 251 を有し、これは ALD フィーチャー 241 の上面 242 より低い（表示）、高い（未表示）、または同一平面であり得る。露光 SAM フィーチャー 231 の選択的除去は、フィーチャー 215 および底層 212 の材料を含む、露光 SAM フィーチャー 231 の下にある材料を除去することも含むことができる（図示せず）。

40

【0055】

基板

基板は、1つまたは複数の層を含む層状構造であり、上面を有する。基板、より具体的には基板の表面は、無機または有機材料、例えば、金属、炭素、またはポリマーあるいはその組合せを含むことができる。より具体的には、基板は、例えば、 Si 、 SiGe 、 SiGeC 、 SiC 、 Ge 合金、 GaAs 、 InAs 、 InP 、窒化ケイ素、窒化チタン、酸化ハフニウム、および他の III-V 族または II-VI 族化合物半導体を含む、半導体材料を含むことができる。基板は、誘電材料、例えば、 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3

50

、 Ta_2O_5 およびポリマー（例えば、ポリイミド、ポリアミド、ポリエチレン）などを含むことができる。基板は、層状半導体、例えば、Si/SiGe、またはセミコンダクター・オン・インシュレータ(SOI)も含むことができる。特に、基板は、Si含有半導体材料（すなわち、Siを含む半導体材料）を含有することができる。半導体材料は、ドープされ得、非ドープされ得、またはその中にドープ領域および非ドープ領域を含有することができる。

【0056】

基板は、積層膜(film stack)の反射率を低減するために、反射防止制御層(anti-reflection control layer)(ARC層)または底部ARC層(BARC層)を有することができる。単層BARC、2層BARC、グレーデッドBARC、および現像性(developable)BARC(DBARC)を含む、多くの好適なBARCが文献で公知である。基板は、ハードマスク、転写層（例えば、平坦化層、スピノングラス層、スピノンカーボン層）、および層状デバイスに必要な他の材料も含むことができる。10

【0057】

SAM層のための配合

SAM層を調製するための組成物も開示される。組成物は、溶媒および溶媒に接する0.1~5wt%のSAM形成化合物を含み、wt%は組成物の全重量に対するものである。SAM形成化合物は、溶媒中に溶解または分散することができる。組成物は、SAM形成化合物を含むSAM層を形成するのに好適である。例示的な溶媒としては、限定されるものではないが、トルエン、キシレン、ジクロロメタン(DCM)、クロロホルム、四塩化炭素、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、エトキシエチルプロピオナート、アニソール、乳酸エチル、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン(THF)、アセトニトリル、酢酸、酢酸アミル、酢酸n-ブチル、-ブチロラクトン(GBL)、アセトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、シクロヘキサン、メタノール、エタノール、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノール、イソ-プロピルアルコール、n-ブタノール、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N,N-ジメチルアセトアミド、ピリジン、およびジメチルスルホキシド(DMSO)が挙げられる。溶媒は、単独でまたは組合せて使用され得る。20

【0058】

溶液は、任意の好適な被覆技術（例えば、浸漬被覆、スピノンコーティング）を使用して、基板の上面に塗布され、続いて溶媒が除去され、それによって初期SAM層が形成され得る。SAM層は、雰囲気に接する上面、およびSAM形成化合物が優先的親和性を有する基板の選択された表面と接する底面を有する。30

【0059】

一般に、SAMは、約0.5~約20ナノメートル、より具体的には約0.5~約10ナノメートル、さらにより具体的には約0.5~約2ナノメートルの厚さを有することができる。

【0060】

アニーリング条件

ALD堆積に対して所与の基板表面を非活性化するSAMの選択性の程度は、SAM形成化合物の尾部の化学構造、頭部基が基板表面へ結合する性質（イオン性または共有結合性）、SAM層中の任意の溶媒の存在、最密充填を達成するために使用されるアニーリング条件（例えば、温度、環境、およびアニーリング時間）、達成された重合度、およびSAM界面（例えば、SAM-空気界面）の特性の関数である。これらのパラメータは、所与のALD前駆体の堆積に対してSAMの抵抗性を最適化するために、調整され得る。40

【0061】

SAM層の自己組織化は、SAM層形成中または塗布後アニーリングステップ（例えば後続する熱的アニーリングプロセスもしくは溶媒アニーリングプロセス）中あるいはその両方で起こり得る。熱的アニーリングプロセスとしては、定温でのアニーリングおよび温

10

20

30

40

50

度勾配アニーリングが挙げられる。熱的アニーリングステップは、約 80 ~ 約 350 の間、より好ましくは約 120 ~ 約 350 の間の温度で実施することができる。熱的アニーリングは、約 1 秒 ~ 約 24 時間の間、より具体的には約 1 分 ~ 約 20 分の間の期間行われ得る。

【0062】

選択的除去

SAMフィーチャーの選択的除去は、任意の好適なプロセス（例えば、熱分解性材料の熱ベーキング、反応性イオンエッティングプロセス、選択的溶媒中の溶解、紫外線露光、または前述の組合せ）によって実施することができる。選択的除去としては、プラズマエッティングなどのドライエッティング、または選択溶媒もしくは蒸気またはその両方を使用するウェットエッティング、あるいはその両方が挙げられる。典型的には、好適なガス (O_2) を使用するドライエッティングプロセスが、50 nm 以下の寸法でのエッティングに用いられる。選択的に SAM フィーチャーを除去することによって、下にある基板へ転写され得るレリーフパターンが作り出される。

10

【0063】

選択的除去に必要な特性、例えば、エッティング耐性または機械特性を改善するために、SAM フィーチャーの選択的除去または転写あるいはその両方の前に、SAM フィーチャーは任意で化学的に修飾され得る。相対的エッティング速度を制御するために、エッティング耐性材料を基板表面、SAM フィーチャーの表面、または ALD フィーチャーの表面、あるいはその組合せに塗布することができる。化学蒸着 (CVD)、プラズマ CVD、原子層堆積 (ALD)、逐次浸透合成 (sequential infiltration synthesis) (SIS)、金属塩の逐次浸透、スパッタリング、熱蒸発、電子線蒸発、パルスレーザー堆積、またはマイクロエレクトロニクス製作で使用されるプロセスおよび装置と適合性がある他の好適な堆積方法を含むプロセスによって、エッティング耐性材料を気相から堆積させることができる。

20

【0064】

化学修飾は、様々な公知の方法によって達成され得る。例えば、化学薬剤を使用して、SAM の官能基に結合または化学的に連結 (couple) して、例えば、選択的に SAM フィーチャーを除去するために有利に使用することができる、増加した溶解度特性の差をもたらすことができる。

30

【0065】

SAM フィーチャーの選択的除去は、基板またはレジストあるいはその両方の下にある材料を除去することができる。

【0066】

有用性

金属、金属酸化物、窒化物またはポリシリコンのパターン化された層を含む層状構造を形成するために、上記方法を使用することができる。この方法は、低減されたフィーチャーの大きさおよび良好な均一性を有する、構造的フィーチャーを有利に提供する。

【0067】

以下の実施例は、SAM の調製、および酸化亜鉛への前駆体として機能する有機亜鉛化合物の ALD 堆積に対する、酸素プラズマ浄化銅表面の非活性化でのそれらの有効性を説明している。

40

【実施例】

【0068】

以下の実施例で使用する材料を、表 1 に列挙する。

【0069】

50

【表 1】

表 1

略称	説明	供給者
	ジエチル(2-シアノエチル)ホスホネート	Sigma-Aldrich
	10,12-ペントカソジイン酸	Sigma-Aldrich
	水素化ホウ素ナトリウム	Sigma-Aldrich
	塩化コバルト六水和物	Sigma-Aldrich
THF	テトラヒドロフラン	Sigma-Aldrich
EDCI	1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド	Sigma-Aldrich
DMAP	4-ジメチルアミノピリジン	Sigma-Aldrich
DMF	N,N-ジメチルホルムアミド	Sigma-Aldrich
ODPA	オクタデシルホスホン酸	Sigma-Aldrich
PFDA	過フッ素化ドデカン酸	Sigma-Aldrich
SA	ステアリン酸	Sigma-Aldrich
HOA	N-ヒドロキシ-オクタデカンアミド	Sigma-Aldrich
MHOA	N-メチル-N-ヒドロキシ-オクタデカンアミド	Sigma-Aldrich
OMCTS	オクタメチルシクロテトラシロキサン	Sigma-Aldrich

10

20

【0070】

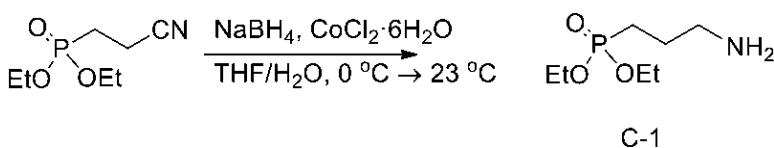
合成

(3-(ペントカサ-10,12-ジインアミド)プロピル)ホスホン酸(DA)を、市販のジエチル(2-シアノエチル)ホスホネートおよび10,12-ペントカソジイン酸から3ステップで合成した。

【0071】

A. ジエチル(3-アミノプロピル)ホスホネート(C-1)の調製。

【化7】



30

【0072】

ジエチル(2-シアノエチル)ホスホネート(3.24 g、17.0 mmol、1.0当量)を、水素化ホウ素ナトリウム(9.00 g、237 mmol、14.0当量)および塩化コバルト六水和物(0.81 g、3.4 mmol、20 mol %)によって、1:1 THF / 水混合物(65 mL、0.1 M)中、0 °C で還元し、24時間にわたって23 °C に温めた。NH4OH(1 L、H2O 中 28%)を添加し、1時間攪拌した。水相をDCM(4 × 200 mL)で抽出し、これをMgSO4上で乾燥させ、減圧下で濃縮して、ジエチル(3-アミノプロピル)ホスホネート(C-1、1.51 g、7.74 mmol、46%の粗収率)を得た。C-1は、さらに精製することなく次へ進めた。1H NMR(400 MHz, CDCl3): δ = 4.10 (q, J = 6.9, 4 H), 2.77 (t, J = 6.6, 2 H), 1.84 - 1.66 (m, 4 H), 1.32 (t, J = 7.1, 6 H)。

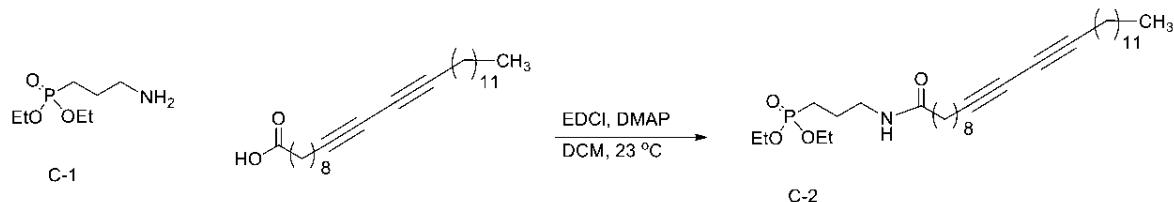
40

【0073】

B. ジエチル(3-(ペントカサ-10,12-ジインアミド)プロピル)ホスホネート(C-2)の調製。

50

【化 8】



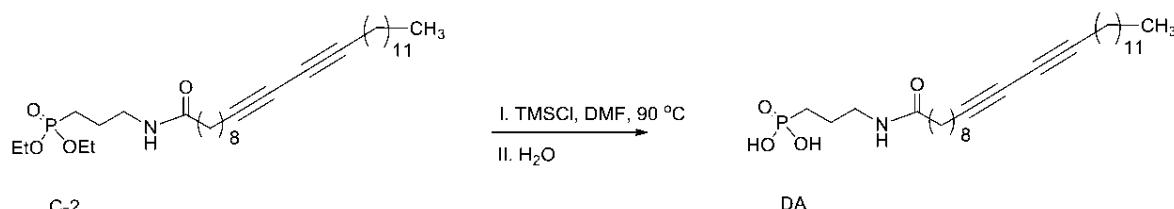
〔 0 0 7 4 〕

ジクロロメタン(12 mL、0.4 M)中、D MAP(0.03 g、0.22 mmol、5 mol %)の存在下、EDCI(0.75 g、4.8 mmol、1.1当量)を使用して、24時間にわたって、C-1(0.85 g、4.32 mmol、1.0当量)を10,12-ペニタコサジイン酸(1.62 g、4.32 mmol、1.0当量)と連結した。反応物をH₂O(2 × 200 mL)で洗浄した。有機相をMgSO₄上で乾燥し、次に減圧下で濃縮した。粗生成物をカラムクロマトグラフィ(50% EtOAc/ヘキサン5% MeOH/DCM)によって精製し、ジエチル(3-(ペニタコサ-10,12-ジインアミド)プロピル)ホスホネート(C-2、0.63 g、1.17 mol、27% 収率)を生成した。¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) : δ = 6.05(s, 1 H)、4.10(q, J = 7.5, 4 H)、3.35(q, J = 6.3, 2 H)、2.24(t, J = 6.9, 4 H)、2.16(t, J = 7.4, 2 H)、1.88-1.71(m, 4 H)、1.56(m, 3.7 H)、0.88(t, J = 6.9, 3 H)。

[0 0 7 5]

C. (3-(ペントカサ-10,12-ジインアミド)プロピル)ホスホン酸(DA)の調製。

【化 9】



[0 0 7 6]

D M F (5 m l 、 0 . 1 2 M) 中で、 9 0 度で 2 4 時間、 クロロトリメチルシラン (3 . 8 9 g 、 3 5 . 8 m m o l 、 6 0 . 0 当量) を用いて、 *i n s i t u* で ホスホン酸トリメチルシリルを形成することによって、 ホスホン酸エステル C - 2 (0 . 3 2 g 、 0 . 6 0 m m o l 、 1 . 0 当量) を脱保護した。水によるトリメチルシリルエステルの加水分解によって、 所望の生成物 D A (0 . 2 5 g 、 0 . 5 0 m o l 、 8 4 % 収率) を生成した。粗製 D A は、 粗製固体をろ過することによって精製し、 芬香した固体を H₂O (5 m L) ですすぎ、 D C M (3 × 5 m L) で トリチュレーションした (trituration)。 1 H N M R (4 0 0 M H z 、 D M S O - d 6) : 3 . 0 4 (q 、 J = 5 . 8 、 4 H) 、 2 . 2 7 (t 、 J = 6 . 8 、 4 H) 、 2 . 0 2 (t 、 J = 7 . 7 、 2 H) 、 1 . 6 3 - 1 . 0 7 (m 、 3 6 H) 、 0 . 8 5 (t 、 J = 6 . 6 、 3 H)。

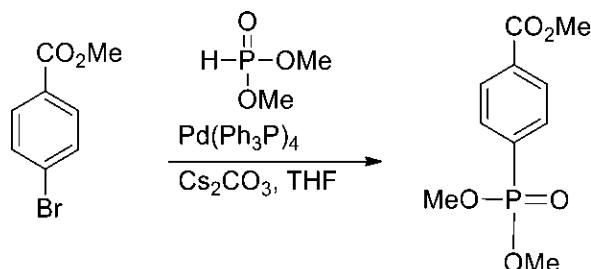
【 0 0 7 7 】

4 - ブロモ安息香酸メチルから 4 ステップで、三芳香族 (triaromatic) ホスホン酸化化合物 T P を調製した。

〔 0 0 7 8 〕

A. 4-(ジメトキシホスホリル)安息香酸メチル(C-3)の調製。

【化 1 0】



G-3

10

〔 0 0 7 9 〕

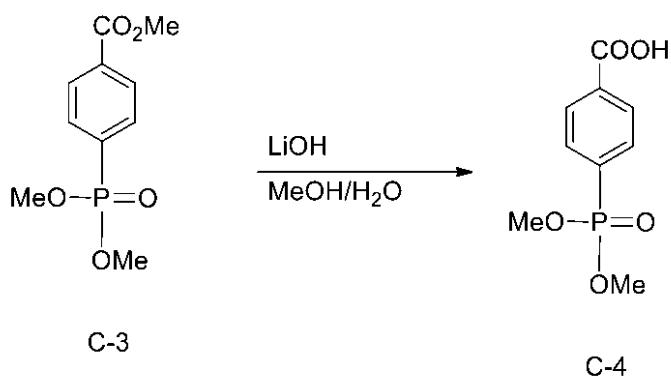
テトラヒドロフラン(116mL、0.2M)中で、4-ブロモ安息香酸メチル(5.0g、23mmol、1.0当量)を、Pd(PPh₃)₄(2.7g、2.3mmol、0.1当量)および炭酸セシウム(9.1g、28mmol、1.2当量)と化合させ、80°で18時間加熱した。反応混合物をセライトのプラグ上でろ過し、ろ液を減圧下で濃縮した。オレンジ色の固体をカラムクロマトグラフィ(2%MeOH/DCM)によって精製し、C-3(1.95g、7.99mmol、34%収率)を得た。¹H NMR(400MHz、CDCl₃)：δ 8.13(app dd, J=8.3, 3.9, 2H), 7.88(app dd, J=13.0, 8.3H), 3.95(s, 3H), 3.79(d, J=11.1, 6H)。

20

(0080)

B. 4-(ジメトキシホスホリル)安息香酸(C-4)の調製。

【化 1 1】



30

【 0 0 8 1 】

1 : 1 MeOH / H₂O 混合物 (160 mL、0.05 M) 中の 4-(ジメトキシホスホルリル)安息香酸メチル (C-3、1.95 g、7.99 mmol、1.0 当量) に、水 (0.1 M) 中の LiOH (0.35 g、8.39 mmol、1.05 当量) をゆっくり添加し、23℃で2時間攪拌した。MeOHを減圧下で除去し、水相を EtOAc (2 × 200 mL) ですすぎ、1 M HCl (100 mL) で酸性化した。有機相を EtOAc (3 × 100 mL) で抽出し、MgSO₄上で乾燥し、減圧下で濃縮して、生成物 C-4 (1.0 g、4.34 mmol、54% 収率)を得た。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ = 8.21 (app dd, J = 8.5, 3.9, 2 H), 7.93 (app dd, J = 13.0, 8.5, 2 H), 3.82 (d, J = 11.2, 6 H)。

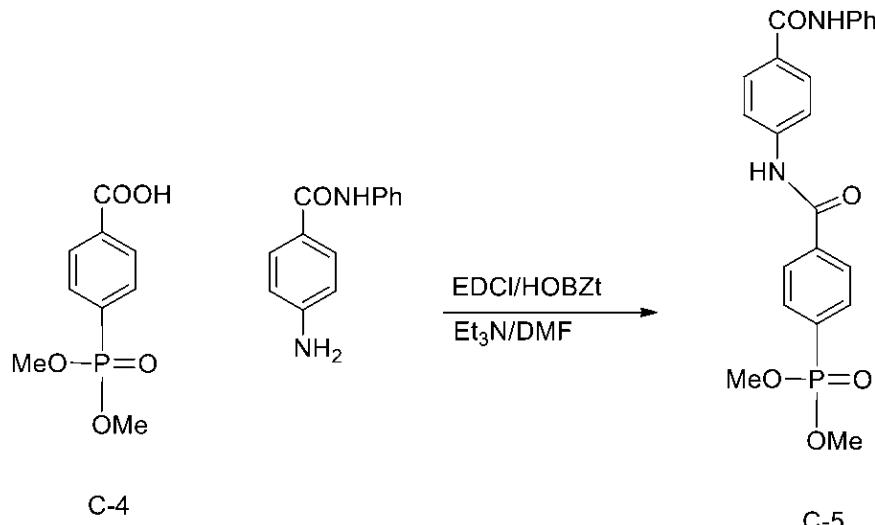
40

(0 0 8 2)

C. (3-(ペントカサ-10,12-ジインアミド)プロピル)ホスホン酸(DA)の調製。

50

【化 1 2】



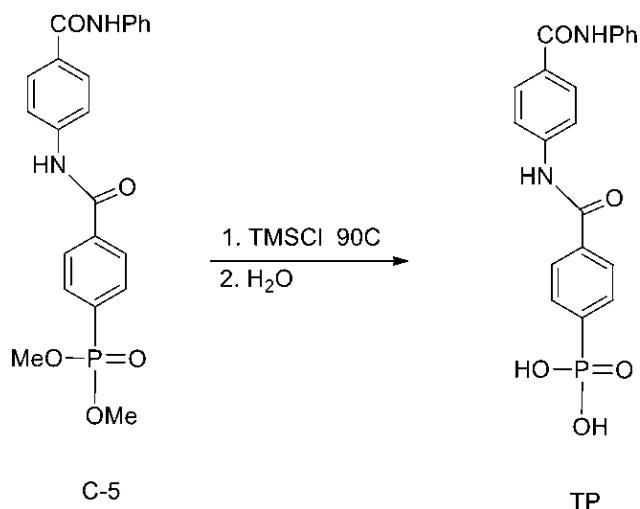
〔 0 0 8 3 〕

D M F (2 9 m L 、 0 . 0 6 M) 中の、 4 - (ジメトキシホスホリル) 安息香酸 (C - 4 、 0 . 4 g 、 1 . 8 m m o l 、 1 . 0 当量) 、 1 - エチル - 3 - (3 - ジメチルアミノ プロピル) カルボジイミド塩酸塩 (E D C I 、 0 . 4 g 、 2 . 1 m m o l 、 1 . 2 当量) 、 N - ヒドロキシベンゾトリアゾール (H O B Z t 、 0 . 3 g 、 2 . 1 m m o l 、 1 . 2 当量) 、 およびトリエチルアミン (E t 3 N 、 0 . 2 5 g 、 2 . 5 m m o l 、 1 . 4 4 当量) の攪拌された溶液に、 4 - アミノベンズアニリド (0 . 4 1 g 、 1 . 9 m m o l 、 1 . 1 当量) を添加した。得られた溶液を、 2 3 ° で 2 4 時間攪拌した。溶媒を減圧下で除去し、 材料を H 2 O / M e O H から再結晶化し、 C - 5 (0 . 1 3 g 、 0 . 3 1 m m o l 、 1 8 % 収率) を得た。 1 H N M R (4 0 0 M H z 、 D M S O - d 6) : 1 0 . 7 2 (s 、 1 H) 、 1 0 . 1 9 (s 、 1 H) 、 8 . 2 6 - 7 . 0 0 (m 、 1 3 H) 、 3 . 7 1 (d 、 J = 1 1 . 1 , 6 H) 。

(0 0 8 4)

D.T.P の調製

【化 1 3】



〔 0 0 8 5 〕

D M F (2 m L、 0 . 0 6 M) 中で、 1 0 0 ° で 1 時間、 クロロトリメチルシラン (0 . 7 7 g、 7 . 0 9 m m o l 、 6 0 . 0 当量) を用いて、 i n s i t u でホスホン酸ト

10

20

30

40

50

リメチルシリルを形成することによって C - 5 を脱保護し、続いて、水によりトリメチルシリルエステルを加水分解した。得られた沈殿物をろ過し、H₂O (5 mL) および Et₂O (5 mL) ですすぎ、所望の生成物 TP (0.03 g, 0.08 mmol, 64% 収率)を得た。¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) : 10.58 (s, 1 H), 10.17 (s, 1 H), 8.08 - 7.04 (m, 13 H)。

【0086】

SAM 形成材料を、以下の表 2 に列挙する。

【0087】

【表 2】

表 2

名称	構造
ODPA	
UODPA	
DA	
SA	
HODA	
MHODA	
PFDA	
TP	
DC	

10

20

30

40

【0088】

50

接触角

様々な SAM の接触角を、浸漬時間の関数として、金属表面 (Cu, Sn, Zn, V) およびシリコン表面 (本来の SiO₂, SiN) を含む様々な表面上で測定した。すべての SAM 溶液を、溶媒 4 - メチル - 2 - ペンタノール中の 0.1 wt % 溶液として調製し、次に、0.2 マイクロメートルの PTFE シリンジフィルターを通してろ過した。被覆直前に、表面を酸素プラズマによって浄化した。この方法で浄化した場合、金属表面は金属酸化物を含有することを理解すべきである。特に明記しない限り、被覆はすべて室温で行った。

【0089】

表 3 は、室温で（すなわち、SAM 層に放射を照射する前に）、異なる金属表面上に形成された様々な初期 SAM 層に対して得られた接触角を列挙する。より大きい接触角が望ましく、SAM 形成材料が金属表面に結合していることを表す。

10

【0090】

【表 3】

表 3

金属表面	SAM 材料	接触の時間	平均接触角(°)
Cu	なし		30-40
Cu	ODPA	2-14 分 72 時間	100-105 100-110
Cu	SA	2-16 分 72 時間	80-102 104-110
Cu	DA	24 時間/65°C	104
Cu	UODPA	2-15 分 72 時間	103
Cu	PFDA	2-16 分	95-110
Cu	HOA	2-14 分	100-110
Cu	MHOA	2-14 分	80-100
Cu	TP	72 時間以下	65-71
Cu	DC	18	107
Sn	なし		<5
Sn	ODPA	10 分	130-138
Sn	PFDA	10 分	80-90
Sn	SA	12 分	100-120
SiO ₂	なし		7
SiO ₂	ODPA	20 分	30-32
SiO ₂	PFDA	20 分	35
SiO ₂	SA	30 分	27
SiO ₂	HOA	20 分	45
SiN	なし		18
SiN	ODPA	30 分	43
SiN	PFDA	20 分	35
SiN	SA	30 分	35
SiN	HOA	30 分	33

20

30

40

【0091】

表 3 の結果は、ODPA、SA、DA および PFDA が、銅およびスズの表面上に選択

50

的にSAMを形成することを示している。SAMは、これらの表面上で80~110度の範囲の類似した接触角を有している。より小さい接触角（例えば、SiO₂およびSiNの表面上）は、これらの表面上での不十分なSAM形成を表す。

【0092】

ALD研究

本来のSiO₂表面の一部分をCuの堆積から保護する円形のシャドウマスクを使用して、4インチ(10.16cm)の再生シリコンウエハ上に、厚さ50nmのCu膜を蒸着した。真空を破った後、Cu層は、表面上に本来の酸化物層（すなわち、CuOまたはCu₂Oあるいはその両方）を成長させた。次に、ウエハを、ジメチルスルホキシド(0.5mg/mL、試薬用)中の(3-(ペントコサ-10,12-ジインアミド)プロピル)ホスホン酸(DA)溶液に65で24時間浸漬し、次に、イソプロパノールですすぎ、定流量の窒素を使用して乾燥した。SAMに対する接触角は104°であり、Cu表面上に良好に組織化されたSAMの形成を表している。ウエハを窒素雰囲気下で120に加熱し、金属酸化物によるホスホン酸のエステル化を促進した。次に、SAMに対する接触角は104°であると測定され、SAMがCu膜から脱着されなかったことを表している。

【0093】

ウエハを二等分に分割した。半分にした一方に、254nmの紫外線を5分間照射した（すなわち、半分のウエハのSAMのない領域およびSAMのある領域に照射した）。照射後のSAMの接触角は101°であり、SAMがCu表面からごくわずかに脱着していることを表している。次に、2つのウエハ半分を、ALDチャンバーに装填した。ZnOの堆積は、ZnO用の有機金属前駆体として、ジメチル亜鉛を使用した。この手順では、ALDプロセスは、140mTのベース圧力を達成するためのArの連続的な流れとともに、150で行った。水の0.015秒のパルスの後に20秒の休止が続き、ジメチル亜鉛の0.015秒のパルスが続き、さらに20秒の休止が続き、未反応ジメチル亜鉛の排気が続いた。この手順は、1つのALDサイクルを表す。各サイクルの後に得られたZnO膜の厚さは、約0.12nmであった。合計10個の試験片または1000回のALDサイクルに対して、100サイクルごとの後に、各半分の試験片をALDチャンバーから取り出した。

【0094】

次に、SAMを有しないウエハ部分（すなわち、SiO₂表面を有する領域）の表面組成を測定するために、ラザフォード後方散乱分光法(RBS)によって試験片の特性を決定した。両方の事例において、ZnO組成物はSiO₂表面のすぐ上で増加し、ZnO膜の成長と一致した。ウエハの未光照射と光照射の半分のSiO₂表面上のZnO堆積に関して、無視できる程度の差が観察され、表2に要約した。

【0095】

【表4】

表2

ALDサイクルの数	ウエハの未光照射である半分のSiO ₂ 部分上のZnO			ウエハの光照射した半分のSiO ₂ 部分上のZnO		
	[Zn] 原子%	[O] 原子%	厚さ (Å)	[Zn] 原子%	[O] 原子%	厚さ (Å)
200	46.1±3	53.9±3	195±10	51.3±3	48.7±3	183±10
400	50.1±3	49.9±3	449±20	49.9±3	50.1±3	456±20
600	50.3±3	49.7±3	749±50	48.4±3	51.6±3	721±50
800	48.6±3	51.4±3	1100±100	50.4±3	49.8±3	1000±100
1000	48.8±3	51.2±3	1385±100	49±3	51±3	1299±100

10

20

30

40

50

【0096】

ウエハ半分のSAM部分上で、微量のZnO核生成を決定するためにPIXE（粒子線励起X線分光法）分析を使用した。検出限界は、ZnOの0.1単分子層であった。DAの未光照射SAM（例1、以下の表3）は、800ALDサイクルまで検知可能なZnOは示さなかった。1000サイクル後、47のZnOが検出された。このため、DAの未光照射SAMに対するALDサイクルの最大数は、800～1000サイクルの間であった。DAの光照射SAM（例8、以下の表3）に対して、1000ALDサイクル後にZnOは検出されなかった。このため、DAの照射SAMに対するALDサイクルの最大数は、1000サイクルまたはそれ以上である。DAの未光照射SAMは強い非活性化バリアであるが、DAの光照射SAMは、ZnO堆積に対してさらにより非活性化していた。

10

【0097】

埋め込まれたCuラインパターンを含有する、予めパターン化された基板

SAMを形成するために使用されるこの基板を、図5に示す。基板300は、上面314を有するCuラインパターン312を含む。Cuラインパターン312は誘電体層316に埋め込まれており、誘電体層はオクタメチルシクロテトラシロキサン（OMCTS）から調製され、SiO₂を含む上面318を有する。Cuラインパターン312の上面314は、銅の酸化物を含有する。Cuラインパターン312の上面314は、誘電体層316の上面318と同一平面上である。基板300の底層310は、シリコンウエハであった。

20

【0098】**ALD結果**

ZnO堆積の手順は、上に記載されている。

【0099】

HfO₂堆積のための有機金属前駆体は、TDHfテトラキス（ジメチルアミノ）ハフニウム（IV）であった。HfO₂堆積のためのALDプロセスは、200mTのベース圧力を達成するためのArの連続的な流れとともに、70で行った。TDHfの0.25秒のパルスの後に240秒の休止が続き、水の0.06秒のパルスが続き、240秒の休止が続き、全く未反応のTDHfの排気が続いた。

【0100】

TiO₂堆積のための有機金属前駆体は、TDTiテトラキス（ジメチルアミノ）チタン（IV）であった。TiO₂堆積のためのALDプロセスは、220mTのベース圧力を達成するためのArの連続的な流れとともに、150で行った。水の0.06秒のパルスの後に10秒の休止が続き、TDTiの0.1秒のパルスが続き、10秒の休止が続き、全く未反応のTDTiの排気が続いた。

30

【0101】

上記の一般的な手順を使用する、酸素プラズマ浄化Cu表面の非活性化に対して、SAM形成化合物をスクリーニングした。結果を、表3に要約する。「最大ALDサイクル」は、非活性化された銅表面上で、不要なALD堆積が発生する前のサイクル数を指す。より多数の最大ALDサイクルが望ましい。

【0102】

40

50

【表 5】

表 3

例	SAM 構成要素	非活性化表面	SAM の光照射の有無(あり/なし)	ALD 前駆体	ALD 生成物	ALD ターゲット表面	最大 ALD サイクル
1	DA	Cu	なし	Me ₂ Zn	ZnO	SiO ₂	800-1000
2	ODPA	Cu	なし	Me ₂ Zn	ZnO	SiO ₂	600
3	UODPA	Cu	なし	Me ₂ Zn	ZnO	SiO ₂	800
4	HODA	Cu	なし	Me ₂ Zn	ZnO	SiO ₂	600
5	MHODA	Cu	なし	Me ₂ Zn	ZnO	SiO ₂	200
6	DA	Cu	あり	Me ₂ Zn	ZnO	SiO ₂	>1000
7	ODPA	Cu	あり	Me ₂ Zn	ZnO	SiO ₂	600
8	DC	Cu	あり	Me ₂ Zn	ZnO	SiO ₂	注 1
9	ODPA	Cu	なし	TDTi	TiO ₂	SiO ₂	<100
10	DA	Cu	あり	TDTi	TiO ₂	SiO ₂	<100
11	ODPA	Cu	なし	TDHf	HfO ₂	SiO ₂	<100
12	DA	Cu	あり	TDHf	HfO ₂	SiO ₂	<100
13	ODPA	Cu	なし	TDHf	HfO ₂	SiO ₂ (注 2)	<100
14	DA	Cu	なし	TDHf	HfO ₂	SiO ₂ (注 2)	<100

注 1: 照射後に接触角の大幅な減少が観察されたので、ALD は行われなかった。

注 2: OMCTS を使用して調製された、予めパターン化された基材。

【0103】

表 3 の結果は、未光照射 ODPA (例 2) および光照射 ODPA (例 7) が、それぞれ 600 の ALD サイクルの最大数を有して、同等に機能したことを示している。ODPA 例 2 および例 7 はまた、未光照射 DA (例 1、800 ~ 1000 サイクル) と比較してより非活性化しなかった。ODPA 例 2 および例 7 はまた、未光照射尿素化合物 UODPA (例 3、800 サイクル) と比較して、より非活性化しなかった。UODPA 例 3 は、未光照射 DA (例 1、800 ~ 1000 サイクル) と比較して、わずかにより非活性化せず、UODPA の尿素水素結合形成基および DA のアミド水素結合形成基が、ZnO 堆積に対する SAM 表面の非活性化に類似した影響を有することを表している。最も効果的でない非活性化は、ホスホン酸頭部基、水素結合形成基、および重合性基を含有しない SAM 形成化合物 (例 4 ~ 例 5) で得られた。最も効果的な化合物は、光照射 DA (例 6、1000 サイクルを超える) であった。

【0104】

DC (例 10) は初期 SAM を形成したが、初期 SAM は、光照射の際に大きい接触角を保持しなかった。理論によって拘束されることを望むものではないが、初期 SAM のジアセチレン基が重合に対して適切に整列できなかったと考えられる。この例は、重合性基の適切な整列および安定性を提供するための、水素結合基の重要性を示唆している。

【0105】

ALD 生成物が TiO₂ であった場合、SiO₂ 表面に対して、光照射 DA (例 10) および未光照射 ODPA (例 9) を使用した Cu 表面の非活性化は、観察されなかった。TiO₂ は、両方の表面上で形成された。

【0106】

図 3 は、UODPA SAM、ODPA SAM および PFDA SAM が、銅表面上で酸化亜鉛の ALD をブロックする性能を比較したグラフである。望ましい Zn / Zn + C

10

20

30

40

50

u組成比は、ゼロである。最大600のALDサイクルを示し、それを超えると各SAMは、許容されない高いレベルのSAM上での亜鉛核生成を示した。

【0107】

図4は、DAおよびODPAによって形成されたSAMが、銅表面上で酸化亜鉛のALDをブロックする性能を比較したグラフである。DAの1つのSAMは、ALDの前にベーリングだけが与えられ、別のはALDの前にUV照射によって重合した。最大800のALDサイクルを可能にした、ベーリングされたDA-SAMと比較して、UV照射DA-SAMは、1000のALDサイクル後に実質的により少ない亜鉛堆積を示した。ODPAは、最大600のALDサイクルを可能にした。この結果は、DAの水素結合基が、ODPA-SAMに比べてDA-SAMの選択性を強め（それぞれ、800サイクル対600サイクルの最大値）、UV照射によってジアセチレン基が重合される場合、DA-SAMの選択性のさらなる強化が得られる（1000サイクル以上）ことを表している。

【0108】

本明細書で使用する用語は、特定の実施形態のみを記載する目的であり、本発明を限定する意図ではない。本明細書で使用する場合、単数形「a」、「a n」および「t h e」は、文脈が明確に他を表さない限り複数形も含むことを意図する。「含む（comprise）」または「含む（comprising）」あるいはその両方の用語は、本明細書で使用される場合、明示された特徴、整数、ステップ、運転、元素、または構成要素、あるいはその組合せの存在を規定するが、1つまたは複数の他の特徴、整数、ステップ、運転、元素、構成要素、またはこれらの群、あるいはその組合せの存在または追加を排除しないことは、さらに理解されるであろう。2つの数値限界XおよびY（例えば、X ppm～Y ppmの濃度）を使用して、可能性のある値を表現するために範囲が使用される場合、特に明記しない限り、値は、X、Y、またはXとYの間の任意の数であり得る。

【0109】

本発明の記述は、例証および説明の目的のために提示してきたが、網羅的であることを意図せず、開示された形態の発明に限定されることを意図していない。当業者には、本発明の範囲から逸脱することなく、多くの変更および変形は明らかであろう。本発明の原理およびそれらの実際的な応用を最もよく説明し、かつ他の当業者が本発明を理解できるようにするために、実施形態を選択し記載した。

10

20

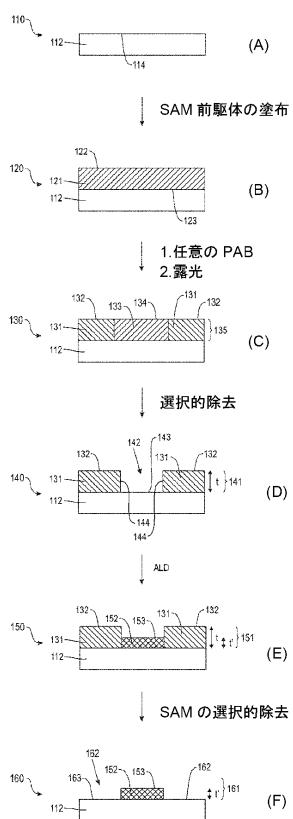
30

40

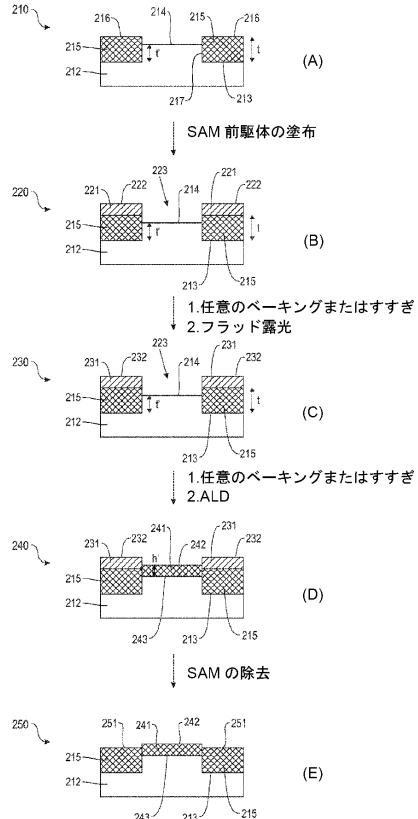
50

【図面】

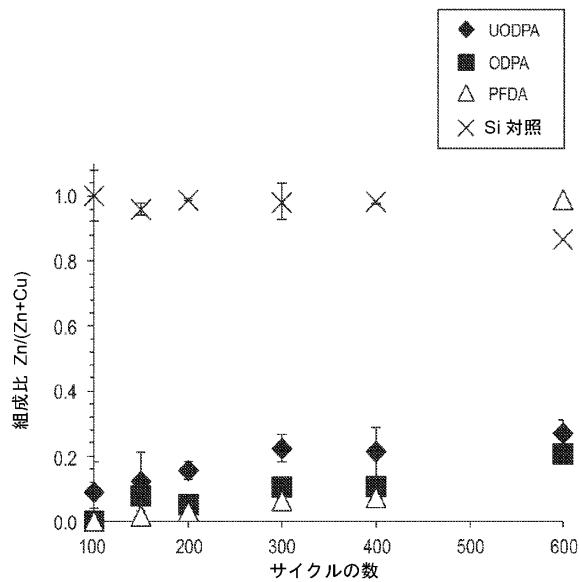
【図 1】



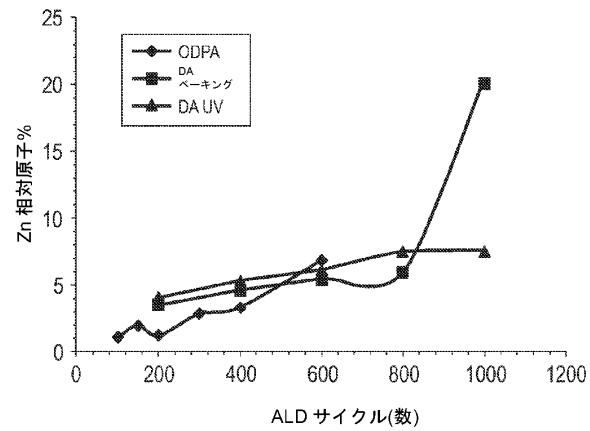
【図 2】



【図 3】



【図 4】



10

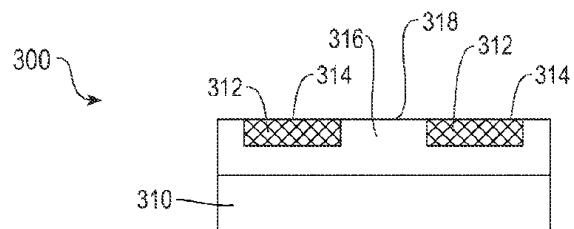
20

30

40

50

【図5】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(72)発明者 ウオズテッキ、ルディ
アメリカ合衆国 95120 - 6099 カリフォルニア州サンノゼ アルマデン・リサーチ・センター
- ハリー・ロード 650

(72)発明者 フィネ、ナセル、ノア、フレデリック
アメリカ合衆国 95120 - 6099 カリフォルニア州サンノゼ アルマデン・リサーチ・センター
- ハリー・ロード 650

(72)発明者 デ・シルバ、エクミニ、アヌジヤ
アメリカ合衆国 12203 ニューヨーク州 オールバニ フラー・ロード 257

審査官 長谷川 直也

(56)参考文献 国際公開第 2019 / 060413 (WO, A1)
特開昭 62 - 045019 (JP, A)
米国特許出願公開第 2004 / 0076757 (US, A1)
米国特許出願公開第 2016 / 0190060 (US, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
H01L 21 / 312
H01L 21 / 316
C23C 16 / 04
C23C 16 / 455