(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2024-504187
(P2024-504187A)
(43)公表日　令和6年1月30日(2024.1.30)

(51)国際特許分類		FI			テーマコード（参考）
C23C	*16/455 (2006.01)*	C23C	16/455		4K030
C23C	*16/34 (2006.01)*	C23C	16/34		4M104
H01L	*21/283 (2006.01)*	H01L	21/283		
H01L	*21/285 (2006.01)*	H01L	21/285	C	

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全42頁）

(21)出願番号　特願2023-545326(P2023-545326)
(86)(22)出願日　令和4年1月25日(2022.1.25)
(85)翻訳文提出日　令和5年9月21日(2023.9.21)
(86)国際出願番号　PCT/US2022/070347
(87)国際公開番号　WO2022/165484
(87)国際公開日　令和4年8月4日(2022.8.4)
(31)優先権主張番号　63/142,238
(32)優先日　令和3年1月27日(2021.1.27)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
(81)指定国・地域　AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,
最終頁に続く

(71)出願人　518196871
ユージェヌス インコーポレイテッド
アメリカ合衆国、９５１３４ カリフォルニア州、サンノゼ、リバー オークス パークウェイ ６７７
(74)代理人　110000729
弁理士法人ユニアス国際特許事務所
(72)発明者　サリナス、マーティン ジェイ.
アメリカ合衆国、９５１３４ カリフォルニア州、サンノゼ、リバー オークス パークウェイ ６７７
(72)発明者　サルダナ、ミゲル
アメリカ合衆国、９５１３４ カリフォルニア州、サンノゼ、リバー オークス パークウェイ ６７７
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　周期的堆積のための前駆体送達システム及び方法

(57)【要約】
開示される技術は、概して半導体製造に関し、より詳細には、周期的堆積における前駆体送達に関する。一態様において、薄膜を堆積させる方法は、薄膜堆積チャンバ内の基板を複数の前駆体に交互に曝露するステップを含む。基板を曝露することは、前駆体のうちの１つを供給するようにそれぞれ構成された２つ以上の原子層堆積（ＡＬＤ）バルブを介して薄膜堆積チャンバに前駆体のうちの１つを導入することを含む。
【選択図】図１

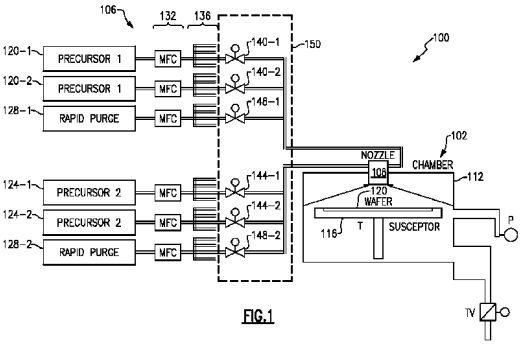


FIG.1

【特許請求の範囲】
【請求項１】
薄膜を堆積させる方法であって、
薄膜堆積チャンバ内の基板を複数のサイクルで複数の前駆体に交互に曝露するステップを含み、
前記基板を交互に曝露する前記ステップは、前記前駆体のうちの第１の前駆体を前記薄膜堆積チャンバに供給するための共通のガス分配プレートに並列に接続される２つ以上の第１の原子層堆積（ＡＬＤ）バルブを独立して作動させることによって前記前駆体のうちの前記第１の前駆体を前記薄膜堆積チャンバ内に導入するステップを含み、
前記２つ以上の第１のＡＬＤバルブを独立して作動させる前記ステップは、前記サイクルのうちの１つの同じサイクル中に前記前駆体のうちの前記第１の前駆体を前記薄膜堆積チャンバに導入する間の少なくとも一部の時間にわたって前記２つ以上の第１のＡＬＤバルブを同時に開放するステップを含む、方法。
【請求項２】
前記２つ以上の第１のＡＬＤバルブは、前記前駆体のうちの前記第１の前駆体が前記薄膜堆積チャンバ内に導入される前の最終バルブである、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
前記２つ以上の第１のＡＬＤバルブは、前記基板の中央領域上にわたって垂直に配置される、請求項２に記載の方法。
【請求項４】
前記２つ以上のＡＬＤバルブの出口と前記基板の主面との間の距離が１０インチ未満である、請求項３に記載の方法。
【請求項５】
前記２つ以上の第１のＡＬＤバルブのそれぞれはマルチバルブブロックに接続され、該マルチバルブブロックは、前記薄膜堆積チャンバの外側に配置されるとともに、前記前駆体のうちの前記第１の前駆体を受けて前記前駆体のうちの前記第１の前駆体を内部に画定される内部導管を介して前記薄膜堆積チャンバに導くハブとして機能するように構成される、請求項２に記載の方法。
【請求項６】
前記内部導管が中央導管を備え、該中央導管は、前記基板の主面を横切る垂直方向に延在するとともに、前記前駆体のうちの前記第１の前駆体を前記薄膜堆積チャンバに供給するために前記薄膜堆積チャンバに接続される、請求項５に記載の方法。
【請求項７】
前記中央導管は、前記前駆体のうちの前記第１の前駆体が前記薄膜堆積チャンバに導入される前に通過する前記最終導管である、請求項６に記載の方法。
【請求項８】
薄膜を堆積させることが、プラズマを用いずに熱ＡＬＤによって堆積させることを含む、請求項１に記載の方法。
【請求項９】
前記基板を交互に曝露させる前記ステップは、金属前駆体及び酸化前駆体のうちの一方を含む前記前駆体のうちの前記第１の前駆体を導入した後に、前記金属前駆体及び前記酸化前駆体のうちの他方を含む前記前駆体のうちの第２の前駆体を導入するステップを含む、請求項８に記載の方法。
【請求項１０】
前記２つ以上の第１のＡＬＤバルブを作動させる前記ステップは、前記前駆体のうちの前記第１の前駆体を前記薄膜堆積チャンバに導入する間に、前記２つ以上の第１のＡＬＤバルブを実質的に同時に開放するステップを含む、請求項９に記載の方法。
【請求項１１】
前記前駆体のうちの前記第１の前駆体を前記薄膜堆積チャンバに導入する前記ステップは、前記第１のＡＬＤバルブのうちの１つのみを使用して前記基板の表面で飽和レベルに

達するための曝露時間が前記基板の前記表面で前記飽和レベルに達するための基準曝露時間に対して２０％以上短縮されるように、複合流量で前記２つ以上の第１のＡＬＤバルブを介して導入するステップを含む、請求項９に記載の方法。

【請求項１２】

前記前駆体のうちの前記第１の前駆体を前記薄膜堆積チャンバ内に導入する前記ステップは、前記前駆体のうちの前記第１の前駆体に対する前記基板の前記表面の曝露時間が１．０秒未満であるように、複合流量で前記２つ以上のＡＬＤバルブを介して導入するステップを含む、請求項９に記載の方法。

【請求項１３】

前記基板を交互に曝露する前記ステップは、前記前駆体のうちの前記第２の前駆体を前記薄膜堆積チャンバ内に供給するための前記共通のガス分配プレートに並列に接続される２つ以上の第２のＡＬＤバルブを独立して作動させることによって前記前駆体のうちの前記第２の前駆体を前記薄膜堆積チャンバ内に導入するステップを含む、請求項９に記載の方法。

【請求項１４】

前記２つ以上の第１のＡＬＤバルブのそれぞれは、コマンド信号の終了とそのダイアフラムの開閉の完了との間の応答時間が３０ｍｓ未満である、請求項９に記載の方法。

【請求項１５】

前記２つ以上の第１のＡＬＤバルブのそれぞれは、０．２５を超えるバルブ流量係数（C_v）を有する、請求項９に記載の方法。

【請求項１６】

前記２つ以上の第１のＡＬＤバルブの作動前及び作動中に、前記２つ以上の第１のＡＬＤバルブを８０℃を超えるバルブ温度に加熱するステップを更に含む、請求項９に記載の方法。

【請求項１７】

前記前駆体のうちの前記第１の前駆体を前記薄膜堆積チャンバに導入する前記ステップは、前記前駆体のうちの前記第１の前駆体を前記薄膜堆積チャンバに導入しながら前記２つ以上の第１のＡＬＤバルブのそれぞれを介して不活性ガスを前記薄膜堆積チャンバに連続的に流すステップを含む、請求項９に記載の方法。

【請求項１８】

前記前駆体のそれぞれを導入した後に前記共通のガス分配プレートに並列に接続される２つ以上のパージＡＬＤバルブを作動させることによってパージガスを前記薄膜堆積チャンバに導入するステップを更に含む、請求項９に記載の方法。

【請求項１９】

前記薄膜がＴｉＮ薄膜又はＴｉＳｉＮ薄膜を含む、請求項９に記載の方法。

【請求項２０】

前記複数の前駆体は、Ｔｉ前駆体、Ｓｉ前駆体及びＮ前駆体のうちの１つ以上を含む、請求項９に記載の方法。

【請求項２１】

前記薄膜堆積チャンバは、それぞれが前記薄膜を堆積させるように構成される複数のプロセスステーションを備える、請求項９に記載の方法。

【請求項２２】

薄膜を堆積させる方法であって、

薄膜堆積チャンバ内の基板を複数のサイクルで複数の前駆体に交互に曝露するステップを含み、

前記基板を交互に曝露する前記ステップは、前記前駆体のうちの第１の前駆体を前記薄膜堆積チャンバに供給するための共通のガス分配プレートに並列に接続される２つ以上の第１の原子層堆積（ＡＬＤ）バルブを独立して作動させることによって前記前駆体のうちの前記第１の前駆体を前記薄膜堆積チャンバに導入するステップを含み、

前記２つ以上の第１のＡＬＤバルブを独立して作動させる前記ステップは、前記サイク

ルのうちの第１のサイクル中に前記２つ以上の第１のＡＬＤバルブのうちのひとつめのＡＬＤバルブを作動させるステップと、前記サイクルのうちの第２のサイクル中に前記２つ以上の第１のＡＬＤバルブのうちのふたつめのＡＬＤバルブを作動させるステップとを含む、方法。

【請求項２３】

前記２つ以上の第１のＡＬＤバルブは、前記前駆体のうちの前記第１の前駆体が前記薄膜堆積チャンバ内に導入される前の最終バルブである、請求項２２に記載の方法。

【請求項２４】

前記２つ以上の第１のＡＬＤバルブは、前記基板の中央領域上にわたって垂直に配置される、請求項２３に記載の方法。

【請求項２５】

前記２つ以上のＡＬＤバルブの出口と前記基板の主面との間の距離が１０インチ未満である、請求項２４に記載の方法。

【請求項２６】

前記２つ以上の第１のＡＬＤバルブのそれぞれはマルチバルブブロックに接続され、該マルチバルブブロックは、前記薄膜堆積チャンバの外側に配置されるとともに、前記前駆体のうちの前記第１の前駆体を受けて前記前駆体のうちの前記第１の前駆体を内部に画定される内部導管を介して前記薄膜堆積チャンバに導くハブとして機能するように構成される、請求項２３に記載の方法。

【請求項２７】

前記内部導管が中央導管を備え、該中央導管は、前記基板の主面を横切る垂直方向に延在するとともに、前記前駆体のうちの前記第１の前駆体を前記薄膜堆積チャンバに供給するために前記薄膜堆積チャンバに接続される、請求項２６に記載の方法。

【請求項２８】

前記中央導管は、前記前駆体のうちの前記第１の前駆体が前記薄膜堆積チャンバに導入される前に通過する前記最終導管である、請求項２７に記載の方法。

【請求項２９】

薄膜を堆積させることが、プラズマを用いずに熱ＡＬＤによって堆積させることを含む、請求項２２に記載の方法。

【請求項３０】

前記基板を交互に曝露させる前記ステップは、金属前駆体及び酸化前駆体のうちの一方を含む前記前駆体のうちの前記第１の前駆体を導入した後に、前記金属前駆体及び前記酸化前駆体のうちの他方を含む前記前駆体のうちの第２の前駆体を導入するステップを含む、請求項２９に記載の方法。

【請求項３１】

前記２つ以上の第１のＡＬＤバルブを作動させる前記ステップは、前記前駆体のうちの前記第１の前駆体を前記薄膜堆積チャンバに導入する間に、前記２つ以上の第１のＡＬＤバルブを実質的に同時に開放するステップを含む、請求項３０に記載の方法。

【請求項３２】

前記基板を交互に曝露する前記ステップは、前記前駆体のうちの前記第２の前駆体を前記薄膜堆積チャンバ内に供給するための前記共通のガス分配プレートに並列に接続される２つ以上の第２のＡＬＤバルブを独立して作動させることによって前記前駆体のうちの前記第２の前駆体を前記薄膜堆積チャンバ内に導入するステップを含む、請求項３０に記載の方法。

【請求項３３】

前記２つ以上の第１のＡＬＤバルブのそれぞれは、コマンド信号の終了とそのダイアフラムの開閉の完了との間の応答時間が３０ｍｓ未満である、請求項３０に記載の方法。

【請求項３４】

前記２つ以上の第１のＡＬＤバルブのそれぞれは、０．２５を超えるバルブ流量係数（C_v）を有する、請求項３０に記載の方法。

【請求項３５】
前記２つ以上の第１のＡＬＤバルブの作動前及び作動中に、前記２つ以上の第１のＡＬＤバルブを８０℃を超えるバルブ温度に加熱するステップを更に含む、請求項３０に記載の方法。
【請求項３６】
前記前駆体のうちの前記第１の前駆体を前記薄膜堆積チャンバに導入する前記ステップは、前記前駆体のうちの前記第１の前駆体を前記薄膜堆積チャンバに導入しながら前記２つ以上の第１のＡＬＤバルブのそれぞれを介して不活性ガスを前記薄膜堆積チャンバに連続的に流すステップを含む、請求項３０に記載の方法。
【請求項３７】
前記前駆体のそれぞれを導入した後に前記共通のガス分配プレートに並列に接続される２つ以上のパージＡＬＤバルブを作動させることによってパージガスを前記薄膜堆積チャンバに導入するステップを更に含む、請求項３０に記載の方法。
【請求項３８】
前記薄膜がＴｉＮ薄膜又はＴｉＳｉＮ薄膜を含む、請求項３０に記載の方法。
【請求項３９】
前記複数の前駆体は、Ｔｉ前駆体、Ｓｉ前駆体及びＮ前駆体のうちの１つ以上を含む、請求項３０に記載の方法。
【請求項４０】
前記薄膜堆積チャンバは、それぞれが前記薄膜を堆積させるように構成される複数のプロセスステーションを備える、請求項３０に記載の方法。
【請求項４１】
薄膜を堆積させる方法であって、
薄膜堆積チャンバ内の基板を複数のサイクルで複数の前駆体に交互に曝露するステップを含み、
前記基板を交互に曝露する前記ステップは、前記前駆体のうちの第１の前駆体を前記薄膜堆積チャンバに供給するための共通のガス分配プレートに並列に接続される２つ以上の第１の原子層堆積（ＡＬＤ）バルブを独立して作動させることによって前記前駆体のうちの前記第１の前駆体を前記薄膜堆積チャンバに導入するステップを含み、
前記２つ以上の第１のＡＬＤバルブを独立して作動させる前記ステップは、前記サイクルの１つの同じサイクル中に前記２つ以上の第１のＡＬＤバルブのうちの異なるバルブを交互に開放することによって前記基板を複数のパルスで曝露するステップを含む、方法。
【請求項４２】
前記２つ以上の第１のＡＬＤバルブは、前記前駆体のうちの前記第１の前駆体が前記薄膜堆積チャンバ内に導入される前の最終バルブである、請求項４１に記載の方法。
【請求項４３】
前記２つ以上の第１のＡＬＤバルブは、前記基板の中央領域上にわたって垂直に配置される、請求項４２に記載の方法。
【請求項４４】
前記２つ以上のＡＬＤバルブの出口と前記基板の主面との間の距離が１０インチ未満である、請求項４３に記載の方法。
【請求項４５】
前記２つ以上の第１のＡＬＤバルブのそれぞれはマルチバルブブロックに接続され、該マルチバルブブロックは、前記薄膜堆積チャンバの外側に配置されるとともに、前記前駆体のうちの前記第１の前駆体を受けて前記前駆体のうちの前記第１の前駆体を内部に画定される内部導管を介して前記薄膜堆積チャンバに導くハブとして機能するように構成される、請求項４２に記載の方法。
【請求項４６】
前記内部導管が中央導管を備え、該中央導管は、前記基板の主面を横切る垂直方向に延在するとともに、前記前駆体のうちの前記第１の前駆体を前記薄膜堆積チャンバに供給す

るために前記薄膜堆積チャンバに接続される、請求項４５に記載の方法。
【請求項４７】
前記中央導管は、前記前駆体のうちの前記第１の前駆体が前記薄膜堆積チャンバに導入される前に通過する前記最終導管である、請求項４６に記載の方法。
【請求項４８】
前記２つ以上の第１のＡＬＤバルブのうちの異なるバルブを交互に開放する前記ステップは、前記前駆体のうちの第２の前駆体の導入を介在させることなく、前記２つ以上の第１のＡＬＤバルブのうちの前記異なるバルブを順次に開放するステップを含む、請求項４１に記載の方法。
【請求項４９】
前記薄膜堆積チャンバは、プラズマを用いずに熱ＡＬＤを行なうように構成される、請求項４８に記載の方法。
【請求項５０】
前記基板を交互に曝露させる前記ステップは、金属前駆体及び酸化前駆体のうちの一方を含む前記前駆体のうちの前記第１の前駆体を導入した後に、前記金属前駆体及び前記酸化前駆体のうちの他方を含む前記前駆体のうちの第２の前駆体を導入するステップを含む、請求項４９に記載の方法。
【請求項５１】
前記２つ以上の第１のＡＬＤバルブを作動させる前記ステップは、前記前駆体のうちの前記第１の前駆体を前記薄膜堆積チャンバに導入する間に、前記２つ以上の第１のＡＬＤバルブを実質的に同時に開放するステップを含む、請求項５０に記載の方法。
【請求項５２】
前記基板を交互に曝露する前記ステップは、前記前駆体のうちの前記第２の前駆体を前記薄膜堆積チャンバ内に供給するための前記共通のガス分配プレートに並列に接続される２つ以上の第２のＡＬＤバルブを独立して作動させることによって前記前駆体のうちの前記第２の前駆体を前記薄膜堆積チャンバ内に導入するステップを含む、請求項５０に記載の方法。
【請求項５３】
前記２つ以上の第１のＡＬＤバルブのそれぞれは、コマンド信号の終了とそのダイアフラムの開閉の完了との間の応答時間が３０ｍｓ未満である、請求項５０に記載の方法。
【請求項５４】
前記２つ以上の第１のＡＬＤバルブのそれぞれは、０．２５を超えるバルブ流量係数（C_v）を有する、請求項５０に記載の方法。
【請求項５５】
前記２つ以上の第１のＡＬＤバルブの作動前及び作動中に、前記２つ以上の第１のＡＬＤバルブを８０℃を超えるバルブ温度に加熱するステップを更に含む、請求項５０に記載の方法。
【請求項５６】
前記前駆体のうちの前記第１の前駆体を前記薄膜堆積チャンバに導入する前記ステップは、前記前駆体のうちの前記第１の前駆体を前記薄膜堆積チャンバに導入しながら前記２つ以上の第１のＡＬＤバルブのそれぞれを介して不活性ガスを前記薄膜堆積チャンバに連続的に流すステップを含む、請求項５０に記載の方法。
【請求項５７】
前記前駆体のそれぞれを導入した後に前記共通のガス分配プレートに並列に接続される２つ以上のパージＡＬＤバルブを作動させることによってパージガスを前記薄膜堆積チャンバに導入するステップを更に含む、請求項５０に記載の方法。
【請求項５８】
前記薄膜がＴｉＮ薄膜又はＴｉＳｉＮ薄膜を含む、請求項５０に記載の方法。
【請求項５９】
前記複数の前駆体は、Ｔｉ前駆体、Ｓｉ前駆体及びＮ前駆体のうちの１つ以上を含む、

請求項５０に記載の方法。
【請求項６０】
前記薄膜堆積チャンバは、それぞれが前記薄膜を堆積させるように構成される複数のプロセスステーションを備える、請求項５０に記載の方法。
【請求項６１】
薄膜堆積システムであって、
基板を複数の前駆体に交互に曝露することによって薄膜を堆積させるように構成される薄膜堆積チャンバを備え、
前記薄膜堆積システムは、前記前駆体のうちの第１の前駆体を前記薄膜堆積チャンバ内に供給するための共通のガス分配プレートに並列に接続される２つ以上の第１の原子層堆積（ＡＬＤ）バルブを独立して作動させることによって前記前駆体のうちの前記第１の前駆体を前記薄膜堆積チャンバ内に導入するように構成される、薄膜堆積システム。
【請求項６２】
前記２つ以上の第１のＡＬＤバルブは、前記前駆体のうちの前記第１の前駆体が前記薄膜堆積チャンバ内に導入される前の最終バルブである、請求項６１に記載の薄膜堆積システム。
【請求項６３】
前記２つ以上の第１のＡＬＤバルブは、前記基板の中央領域上にわたって垂直に配置される、請求項６２に記載の薄膜堆積システム。
【請求項６４】
前記２つ以上のＡＬＤバルブの出口と前記基板の主面との間の距離が１０インチ未満である、請求項６３に記載の薄膜堆積システム。
【請求項６５】
前記２つ以上の第１のＡＬＤバルブのそれぞれはマルチバルブブロックに接続され、該マルチバルブブロックは、前記薄膜堆積チャンバの外側に配置されるとともに、前記前駆体のうちの前記第１の前駆体を受けて前記前駆体のうちの前記第１の前駆体を内部に画定される内部導管を介して前記薄膜堆積チャンバに導くハブとして機能するように構成される、請求項６２に記載の薄膜堆積システム。
【請求項６６】
前記内部導管が中央導管を備え、該中央導管は、前記基板の主面を横切る垂直方向に延在するとともに、前記前駆体のうちの前記第１の前駆体を前記薄膜堆積チャンバに供給するために前記薄膜堆積チャンバに接続される、請求項６５に記載の薄膜堆積システム。
【請求項６７】
前記中央導管は、前記前駆体のうちの前記第１の前駆体が前記薄膜堆積チャンバに導入される前に通過する前記最終導管である、請求項６６に記載の薄膜堆積システム。
【請求項６８】
前記薄膜堆積チャンバは、プラズマを用いずに熱ＡＬＤを行なうように構成される、請求項６１に記載の薄膜堆積システム。
【請求項６９】
前記２つ以上のＡＬＤバルブのそれぞれは、ソレノイドパイロットバルブを備えるとともに、１０ｍｓ未満の作動時間を有する、請求項６１に記載の薄膜堆積システム。
【請求項７０】
前記薄膜堆積チャンバは、２つ以上のバルブを同時に使用して前記前駆体のうちの１つを前記薄膜堆積チャンバ内に送達するように構成される、請求項６１に記載の薄膜堆積システム。
【請求項７１】
前記薄膜堆積チャンバは、２つ以上のバルブを連続的に使用して前記前駆体のうちの１つを前記薄膜堆積チャンバに送達するように構成される、請求項６１に記載の薄膜堆積システム。
【請求項７２】

前記薄膜堆積システムは、前記基板の表面が１．０秒未満で実質的に飽和されるように、前記前駆体のうちの１つを複合流量で前記２つ以上のＡＬＤバルブを介して前記薄膜堆積チャンバに導入するように構成される、請求項６１に記載の薄膜堆積システム。

【請求項７３】

前記２つ以上のバルブのそれぞれは、０．２５を超えるバルブ流量係数（C_v）を有する、請求項６１に記載の薄膜堆積システム。

【請求項７４】

前記２つ以上のバルブのそれぞれは、８０℃を超えるバルブ温度で動作するように構成される、請求項６１に記載の薄膜堆積システム。

【請求項７５】

前記２つ以上のバルブのそれぞれは、不活性ガスを連続的に流しながら前記前駆体のうちの１つを前記薄膜堆積チャンバに導入するように構成される３ポートバルブである、請求項６１に記載の薄膜堆積システム。

【請求項７６】

前記前駆体のうちの１つを前記２つ以上のＡＬＤバルブを介して前記薄膜堆積チャンバに導入した後に不活性ガスで前記薄膜堆積チャンバをパージするように構成されるＡＬＤバルブを更に備える、請求項６１に記載の薄膜堆積システム。

【請求項７７】

前記２つ以上のＡＬＤバルブのそれぞれが３０ｍｓ未満の応答時間を有する、請求項６１に記載の薄膜堆積システム。

【請求項７８】

前記薄膜がＴｉＮ薄膜又はＴｉＳｉＮ薄膜を含む、請求項６１に記載の薄膜堆積システム。

【請求項７９】

前記複数の前駆体は、Ｔｉ前駆体、Ｓｉ前駆体及びＮ前駆体のうちの１つ以上を含む、請求項６１に記載の薄膜堆積システム。

【請求項８０】

前記薄膜堆積チャンバは、それぞれが前記薄膜を堆積させるように構成される複数のプロセスステーションを備える、請求項６１に記載の薄膜堆積システム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

優先権出願の参照による組み入れ

本出願と共に提出された出願データシートにおいて外国又は国内の優先権主張が特定される任意の全ての出願は、３７ＣＦＲ１．５７の下で参照により本願に組み入れられる。

【０００２】

この出願は、２０２１年１月２７日に出願された「ＰＲＥＣＵＲＳＯＲ　ＤＥＬＩＶＥＲＹ　ＳＹＳＴＥＭ　ＡＮＤ　ＭＥＴＨＯＤ　ＦＯＲ　ＣＹＣＬＩＣ　ＤＥＰＯＳＩＴＩＯＮ」と題する米国仮特許出願第６３／１４２，２３８号に対する３５Ｕ．Ｓ．Ｃ．§１１９（ｅ）の下での優先権の利益を主張し、この仮特許出願の内容は参照によりその全体が本願に明示的に組み入れられる。

【０００３】

開示される技術は、概して半導体製造に関し、より詳細には、周期的堆積における前駆体送達に関する。

【背景技術】

【０００４】

半導体デバイスが横方向寸法でスケーリングし続けると、電極及び誘電体などの機能性薄膜の厚さスケーリングを含む、半導体デバイスの垂直方向寸法の対応するスケーリングが存在する。半導体製造は、プロセスフロー全体にわたって堆積されてパターニングされる様々な薄膜を伴う。半導体製造に使用される薄膜は、湿式及び乾式堆積法を含む様々な

技術を使用して形成され得る。湿式堆積法は、例えば、エアロゾル／スプレー堆積、ゾルーゲル法及びスピンコーティングを含む。乾式堆積法は、物理気相に基づく技術、例えば物理気相体積（ＰＶＤ）及び蒸発を含む。乾式堆積法は、前駆体及び／又は化学反応に基づく技術、例えば化学気相堆積（ＣＶＤ）及び原子層堆積（ＡＬＤ）などの周期的堆積を更に含む。

【発明の概要】

【０００５】

一態様において、薄膜堆積システムは、基板を複数の前駆体に交互に曝露することによって薄膜を堆積させるように構成される薄膜堆積チャンバを備える。薄膜堆積システムは、前駆体のうちの第１の前駆体を薄膜堆積チャンバに供給するための共通のガス分配プレートに並列に接続される２つ以上の第１の原子層堆積（ＡＬＤ）バルブを独立して作動させることによって第１の前駆体のうちの第１の前駆体を薄膜堆積チャンバに導入するように構成される。

【０００６】

他の態様において、薄膜を堆積させる方法は、薄膜堆積チャンバ内の基板を複数の前駆体に交互に曝露するステップを含む。交互に基板を曝露するステップは、それぞれが前駆体のうちの１つを供給するようにそれぞれ構成される２つ以上の原子層堆積（ＡＬＤ）バルブを介して前駆体のうちの１つを薄膜堆積チャンバに導入するステップを含み、２つ以上の第１の原子層堆積（ＡＬＤ）バルブは、前駆体のうちの１つを薄膜堆積チャンバに供給するための共通のガス分配プレートに並列に接続される。

【０００７】

他の態様において、薄膜を堆積させる方法は、薄膜堆積チャンバ内の基板を複数の前駆体に複数のサイクルで交互に曝露するステップを含む。基板を交互に曝露するステップは、前駆体のうちの第１の前駆体を薄膜堆積チャンバ内に供給するための共通のガス分配プレートに並列に接続される２つ以上の第１の原子層堆積（ＡＬＤ）バルブを独立して作動させることによって前駆体のうちの第１の前駆体を薄膜堆積チャンバ内に導入するステップを含む。２つ以上の第１のＡＬＤバルブを独立して作動させるステップは、サイクルの１つの同じサイクル中に前駆体のうちの第１の前駆体を薄膜堆積チャンバに導入する間の少なくとも一部の時間にわたって２つ以上の第１のＡＬＤバルブを同時に開放するステップを含む。

【０００８】

他の態様において、薄膜を堆積させる方法は、薄膜堆積チャンバ内の基板を複数の前駆体に複数のサイクルで交互に曝露するステップを含む。基板を交互に曝露するステップは、前駆体のうちの第１の前駆体を薄膜堆積チャンバ内に供給するための共通のガス分配プレートに並列に接続される２つ以上の第１の原子層堆積（ＡＬＤ）バルブを独立して作動させることによって前駆体のうちの第１の前駆体を薄膜堆積チャンバ内に導入するステップを含む。２つ以上の第１のＡＬＤバルブを独立して作動させるステップは、サイクルの第１のサイクル中に２つ以上の第１のＡＬＤバルブのうちのひとつめのＡＬＤバルブを作動させるステップと、サイクルの第２のサイクル中に２つ以上の第１のＡＬＤバルブのうちのふたつめのＡＬＤバルブを作動させるステップとを含む。

【０００９】

他の態様において、薄膜を堆積させる方法は、薄膜堆積チャンバ内の基板を複数の前駆体に複数のサイクルで交互に曝露するステップを含む。基板を交互に曝露するステップは、前駆体のうちの第１の前駆体を薄膜堆積チャンバ内に供給するための共通のガス分配プレートに並列に接続される２つ以上の第１の原子層堆積（ＡＬＤ）バルブを独立して作動させることによって前駆体のうちの第１の前駆体を薄膜堆積チャンバ内に導入するステップを含む。２つ以上の第１のＡＬＤバルブを独立して作動させるステップは、サイクルの１つの同じサイクル中に２つ以上の第１のＡＬＤバルブの異なるバルブを交互に開放することによって複数のパルスで基板を曝露するステップを含む。

【図面の簡単な説明】

【００１０】
【図１】薄膜堆積チャンバと、共通のガス分配プレートに並列に接続される２つ以上の原子層堆積（ＡＬＤ）バルブを使用して前駆体を送達するように構成される前駆体送達システムとを含む実施形態に係る薄膜堆積システムを概略的に示す。
【００１１】
【図２】共通のガス分配プレートに並列に接続される２つ以上の原子層堆積（ＡＬＤ）バルブを使用して前駆体を送達するように構成される実施形態に係る前駆体送達システムの概略図である。
【００１２】
【図３Ａ】共通のガス分配プレートに並列に接続される２つ以上のＡＬＤバルブを使用して前駆体を送達するように構成される実施形態に係る前駆体送達システムのためのマルチバルブブロックアセンブリの斜視図を示す。
【００１３】
【図３Ｂ】共通のガス分配プレートに並列に接続される複数のＡＬＤバルブを結合するように構成される実施形態に係る図３Ａに示されるマルチバルブブロックの１つの斜視図を示す。
【００１４】
【図３Ｃ】実施形態に係る図３Ｂに示されるマルチバルブブロックに結合するように構成されるＡＬＤバルブのうちの１つの斜視図を示す。
【００１５】
【図３Ｄ】実施形態に係る図３Ｃに示されるようなＡＬＤバルブの作動に関連する様々な信号を示す実験チャートの一例である。
【００１６】
【図４】共通のガス分配プレートに並列に接続される２つ以上のＡＬＤバルブを使用して前駆体を送達するようにそれぞれが構成される実施形態に係る複数の処理ステーションを含む堆積チャンバの上端外部の斜視図を示す。
【００１７】
【図５Ａ】幾つかの実施形態に係る、１サイクルにおける、共通のガス分配プレートに並列に接続される２つ以上のＡＬＤバルブを使用する前駆体の曝露シーケンスを含む、薄膜を堆積させるための前駆体送達シーケンスの一例を示す。
【００１８】
【図５Ｂ】図５Ａに関して示された送達シーケンスに従った、$TiCl_4$及びNH_3を使用するＴｉＮの周期的堆積又はＡＬＤの１つの具体例における前駆体送達条件を示す。
【００１９】
【図６】幾つかの実施形態に係る、２つの以上のサイクルにわたる、共通のガス分配プレートに並列に接続される２つ以上のＡＬＤバルブを使用する前駆体における曝露シーケンスを含む、薄膜を堆積させるための前駆体送達シーケンスの一例を示す。
【００２０】
【図７】幾つかの実施形態に係る、１サイクルで前駆体の複数のパルスを送達するべく共通のガス分配プレートに並列に接続される２つ以上のＡＬＤバルブを使用する前駆体における曝露シーケンスを含む、薄膜を堆積させるための前駆体送達シーケンスの一例を示す。
【００２１】
【図８】実施形態に従って堆積された薄膜層で裏打ちされたビアの断面図を概略的に示す。
【発明を実施するための形態】
【００２２】
原子層堆積（ＡＬＤ）プロセスなどの周期的な堆積プロセスは、高い均一性及び厚さ精度を有する比較的高いアスペクト比（例えば、２：１）の構造上に比較的コンフォーマルな薄膜を提供することができる。ＡＬＤと比較して一般にコンフォーマル性が低く均一で

あるが、化学気相堆積（ＣＶＤ）などの連続堆積プロセスを使用して堆積された薄膜は、より高い生産性及びより低いコストを提供することができる。数例を挙げると、ＡＬＤ及びＣＶＤを使用して、元素金属、金属化合物（例えば、ＴｉＮ、ＴａＮなど）、半導体（例えば、Ｓｉ、ＩＩＩ－Ｖなど）、誘電体（例えば、SiO_2、ＡｌＮ、HfO_2、ZrO_2など）、希土類酸化物、導電性酸化物（例えば、IrO_2など）、強誘電体（例えば、$PbTiO_3$、$LaNiO_3$など）、超伝導体（例えば、$Yba_2Cu_3O_{7-x}$）、及びカルコゲナイド（例えば、ＧｅＳｂＴｅ）を含む様々な異なる膜を堆積することができる。

【００２３】

原子層堆積（ＡＬＤ）などの幾つかの周期的堆積プロセスは、薄膜を形成するために基板を複数の前駆体に交互に曝露することを含む。異なる前駆体は、交互に少なくとも部分的に基板の表面を飽和させ、互いに反応し、それによって層ごとに薄膜を形成することができる。層ごとの成長能力に起因して、ＡＬＤは、厚さ及び組成の正確な制御を可能にすることができ、それにより、導電率、適合性、均一性、バリア特性及び機械的強度などの様々な特性の正確な制御を可能にすることができる。ＡＬＤにおける堆積プロセスの性質に起因して、ＡＬＤ堆積システムの前駆体送達システムは、例えばＣＶＤ堆積システムの前駆体送達システムと比較して固有の課題に直面する。例えば、複数の前駆体への基板の交互の曝露は、比較的高速及び／又は比較的高頻度で繰り返し実行されるため、前駆体送達システム又は前駆体送達バルブなどのその構成要素は、ＡＬＤ堆積プロセスの精度、スループット、信頼性及び動作コストを含む様々な態様に直接的又は間接的に制限を課す可能性がある。

【００２４】

本明細書に記載されるように、原子層堆積（ＡＬＤ）バルブは、高い流量係数（例えば、Ｃｖが０．２０を超える）を有しながら、高精度及び高速（例えば、３０ｍｓ未満の応答時間）のパルスで前駆体をＡＬＤ堆積チャンバに導入するように構成された前駆体送達バルブを指す。ＡＬＤによる薄膜の堆積は、異なる前駆体への交互の曝露の数サイクルから数千サイクルを伴い得るため、ＡＬＤバルブの流量、速度及び／又は周波数などのバルブパラメータは、堆積スループット並びに前駆体の使用効率に直接影響を及ぼし得る。更に、ＡＬＤバルブの摩耗は、予防保守サービス間の幾つかのＡＬＤシステムの耐用年数を制限する可能性がある。高温で送達される幾つかの前駆体は、幾つかのＡＬＤシステムのスループット及び耐用年数を更に制限する可能性がある。

【００２５】

したがって、スループット及び速度の向上、故障までの時間の延長、温度適合性の向上、及びメンテナンスの低減のための前駆体送達システムが必要とされている。これらの機能は、ＡＬＤシステムの全体的な製造コスト及び所有コストを劇的に削減することができる。

＜同じ前駆体を送達するための２つ以上のＡＬＤバルブを有する前駆体送達システム＞

【００２６】

とりわけ前述の必要性に対処するために、実施形態に係る薄膜堆積システムは、基板を複数の前駆体に交互に曝露することによって薄膜を堆積させるように構成された薄膜堆積チャンバを備え、薄膜堆積チャンバは、前駆体のうちの１つの同じ前駆体に関して２つ以上の原子層堆積（ＡＬＤ）バルブを使用して前駆体のうちの１つ以上を薄膜堆積チャンバに導入するように構成される。この構成は、例えば、ＡＬＤサイクルの持続時間を大幅に短縮することができるように、従来の薄膜堆積システムよりもはるかに高い２つ以上のＡＬＤバルブを通る１つ以上の前駆体の複合流量を可能にする。例えば、前駆体への曝露の持続時間は、同じ前駆体を導入するために使用されるＡＬＤバルブの数に比例して短縮することができる。例えば、所与の前駆体を導入するためにｎ個のＡＬＤバルブを使用することにより、１つのＡＬＤバルブのみを使用して達成される同様のレベルの表面飽和を達成しながら、曝露時間をほぼ同じｎ倍だけ短縮することができる。

【００２７】

以下において、実施形態は、例として特定の膜のための特定の前駆体を使用して説明され得る。例えば、ＴｉＮ及び／又はＴｉＳｉＮを堆積させるためのＴｉＣｌ$_4$、ＮＨ$_3$及びＳｉＣｌ$_2$Ｈ$_2$を含む特定の例示的な前駆体を使用して、薄膜堆積システム及び様々な実施形態に係る薄膜を堆積させる方法を説明することができる。しかしながら、実施形態はそのように限定されず、本発明の態様は、ＡＬＤなどの周期的堆積プロセスを使用して形成することができる任意の適切な薄膜を堆積するための前駆体の任意の適切な組み合わせに適用することができることが理解され得る。

【００２８】

図１は、共通のガス分配プレートに並列に接続された２つ以上の原子層堆積（ＡＬＤ）バルブを使用してガスを送達するように構成された実施形態に係る薄膜堆積システムを概略的に示す。薄膜堆積システム１００は、薄膜堆積チャンバ１０２と、複数の前駆体を堆積チャンバ１０２内に送達するように構成された前駆体送達システム１０６とを含む。図示の堆積チャンバ１０２は、プロセス条件下で、支持体１１６、例えばサセプタ上の基板１２０を処理するように構成される。堆積チャンバ１０２は、シャワーヘッドとも呼ばれるガス分配プレート１１２を介して堆積チャンバ１０２内に複数の前駆体を中央で排出するように構成されたノズル１０８を更に含む。ノズル１０８は、ガス、例えば前駆体及びパージガスを、ガス分配プレート１１２によって堆積チャンバ１０２内に拡散される前に混合することができる。ガス分配プレート１１２は、均一な堆積が生じるようにサセプタ１１６上の基板１２０上にわたって前駆体を均一に拡散させるように構成される。堆積チャンバは、圧力監視センサ（Ｐ）及び／又は温度監視センサ（Ｔ）を備えてもよい。

【００２９】

前駆体送達システム１０６は、前駆体供給源（１２０、１２４）からの複数の前駆体と、パージガス供給源（１２８）からの１つ以上のパージガス、例えば不活性ガスとをプロセスチャンバ内に送達するように構成される。前駆体及びパージガスのそれぞれは、それぞれのガス送達ラインによって堆積チャンバ１０２に接続される。ガス送達ラインは、それらの経路に、マスフローコントローラ（ＭＦＣ）１３２と、それぞれの前駆体を薄膜堆積チャンバに導入するためのそれぞれの前駆体バルブとを更に含む。バルブの少なくとも幾つかは、原子層堆積（ＡＬＤ）バルブとすることができる。ガス送達ラインは、ガス分配プレート１１２を介して堆積チャンバ１０２に接続される。

【００３０】

好適には、様々な実施形態によれば、薄膜堆積システム１００は、前駆体のうちの少なくとも１つを薄膜堆積チャンバ１０２内に供給するためのガス分配プレート１１２に並列に接続された２つ以上の第１の原子層堆積（ＡＬＤ）バルブを独立して作動させることによって前駆体のうちの少なくとも１つを堆積チャンバ１０２内に導入することができるように構成される。

【００３１】

例示のみを目的として、図１の図示の構成では、複数の前駆体は、第１の前駆体及び第２の前駆体を含む。第１の前駆体は、少なくとも２つの第１の前駆体供給源１２０－１、１２０－２に貯蔵され、第２の前駆体は、少なくとも２つの第２の前駆体供給源１２４－１、１２４－２に貯蔵される。パージガスは、少なくとも２つのパージガス供給源１２８－１、１２８－２に貯蔵することができる。第１の前駆体は、共通のガス分配プレート１１２に並列に接続される２つのそれぞれの第１の前駆体原子層堆積（ＡＬＤ）バルブ１４０－１、１４０－２を独立して作動させることによって、第１の前駆体供給源１２０－１、１２０－２から送達されるように構成される。更に、第２の前駆体は、共通のガス分配プレート１１２に並列に接続される２つのそれぞれの第２の前駆体原子層堆積（ＡＬＤ）バルブ１４４－１、１４４－２を独立して作動させることによって、第２の前駆体供給源１２４－１、１２４－２から送達されるように構成される。更に、パージガスは、共通ガス分配プレート１１２に並列に接続される２つのそれぞれのパージガス原子層堆積（ＡＬＤ）バルブ１４８－１、１４８－２を独立して作動させることによって、パージガス供給源１２８－１、１２８－２から供給されるように構成される。ＡＬＤバルブ１４０－１、

１４０－２、１４４－１、１４４－２、１４８－１及び１４８－２、並びにガス分配プレート１１２に接続されたそれぞれの送達ラインは、堆積チャンバ１０２の蓋に取り付けられ得るマルチバルブブロックアセンブリ１５０（図３Ａ）を介してノズル１０８にそれぞれのガスを供給するように構成することができる。図示の構成では、ＡＬＤバルブ１４０－１、１４０－２、１４４－１、１４４－２、１４８－１及び１４８－２は、それぞれのガスが堆積チャンバ１０２に導入される前の最終バルブである。

【００３２】

構成されているように、薄膜堆積システム１００は、独立して制御されるそれぞれのＡＬＤバルブを使用して、２つ以上の別個のガスラインを通して前駆体及び／又はパージガスを送達するように構成される。同じ前駆体及び／又はパージガスの送達パルスは、実施形態に応じて、時間的に重複してもしなくてもよい。

【００３３】

単なる例として、第１及び第２の前駆体は、$TiCl_4$及びNH_3をそれぞれ含むことができ、これらは、それぞれの$TiCl_4$源及びNH_3源からそれぞれの前駆体送達ラインを介して堆積チャンバ１０２内に送達されて、例えばＴｉＮを形成する。前駆体送達システムは、更に、パージガスとしてのＡｒを、パージガス送達ラインを介してＡｒ源から処理チャンバ内に送達するように構成することができる。パージガスは、前駆体ＡＬＤバルブを介して送達され得る連続パージ（ＣＰ）ガスとして、及び／又は図１に示すように専用のパージガスＡＬＤバルブを介して送達され得る急速パージ（ＲＰ）ガスとして送達され得る。図示の前駆体送達システム１００は、それぞれのパージガス送達ライン及びパージガスＡＬＤバルブ１４８－１、１４８－２を介してパージガス供給源１２８－１、１２８－２から処理チャンバ１０２内にＲＰガスとしてＡｒを送達するように構成することができる。

【００３４】

様々な実施形態によれば、薄膜堆積システム１００は、プラズマの助けを借りずに熱ＡＬＤ用に構成される。プラズマ増強原子層堆積（ＰＥ－ＡＬＤ）などのプラズマ増強プロセスは、比較的低いアスペクト比を有する表面上にコンフォーマル膜を形成するのに有効であり得るが、そのようなプロセスは、比較的高いアスペクト比を有するビア及びキャビティ内に膜を堆積するのに有効ではない場合がある。理論によって限定されるものではないが、これに対する１つの可能な理由は、状況によってはプラズマが高アスペクト比ビアのより深い部分に到達しない可能性があることである。これらの状況では、ビアの異なる部分が異なる量のプラズマに曝露される可能性があり、より深い部分（カスピング又はキーホール形成と呼ばれることもある）と比較してより厚い膜がビアの開口部付近に堆積されるなど、不均一な堆積から生じる望ましくない構造効果をもたらす。これらの理由から、熱ＡＬＤなどの熱サイクル堆積は、そのような熱プロセスが堆積される表面の部分に到達するプラズマの能力に依存しないため、より有利であり得る。

【００３５】

例示された前駆体送達システム１００は、好適には、とりわけ、従来の薄膜堆積システムよりもはるかに高い所与の前駆体の、２つ以上のＡＬＤバルブの作動を重複させることによって、２つ以上のＡＬＤバルブを使用して複合流量をもたらす能力を与える。そうすることにより、ＡＬＤサイクルの持続時間を大幅に短縮することができ、ＡＬＤサイクル中のガスの流量を大幅に増大させることができ、或いはその両方が可能になる。例えば、前駆体への曝露の持続時間は、同じ前駆体を導入するために使用されるＡＬＤバルブの数に比例して短縮することができる。更に、２つ以上のＡＬＤバルブの作動を重複させることにより、曝露中の堆積チャンバ１０２内の圧力を、単一のＡＬＤバルブでは達成できないレベル、例えば＞１Ｔｏｒｒに有利に増大させることができる。

【００３６】

これに加えて又は代えて、図示の前駆体送達システム１００は、好適には、パルス間のデッドタイムを少なくして、同じサブサイクル内の所与の前駆体の反復パルス化を使用して所与の前駆体を送達するための能力を、２つ以上のＡＬＤバルブの急速交互作動によっ

て与える。

【００３７】

これに加えて又は代えて、図示の前駆体送達システム１００は、好適には、２つ以上のＡＬＤバルブを交互に作動させることによって、ＡＬＤバルブの摩耗を比例的に低減することができ、それによってＡＬＤバルブの交換又は修理に必要とされ得る予防保守の頻度を低減する能力を与える。

【００３８】

図２は、共通のガス分配プレートに並列に接続された２つ以上の原子層堆積（ＡＬＤ）バルブを使用して前駆体を送達するように構成された実施形態に係る前駆体送達システムの概略図である。前駆体送達システム２０６は、実施形態によれば、図１に示す前駆体送達システム１０６と同様の態様で堆積チャンバ１０２に接続される。堆積チャンバ１０２は、８つの前駆体ＡＬＤバルブ１４０－１、１４０－２、１４４－１、１４４－２、２２０－１、２２０－２、２２０－３、２２０－４を介してて３つの前駆体を送達するとともに２つのパージガスＡＬＤバルブ１４４－１、１４４－２を介してパージガス、例えば不活性ガスを送達するように構成され、３つの前駆体及びパージガスのそれぞれは、２つ以上の前駆体及びパージガスＡＬＤバルブのそれぞれを介して送達される。特に、単なる例として、図示の前駆体システム２０６は、２つの前駆体ＡＬＤバルブを介して$TiCl_4$を、２つの前駆体ＡＬＤバルブを介して$SiCl_2H_2$を、４つの前駆体ＡＬＤバルブを介してNH_3を送達するように構成することができる。また、前駆体システム２０６は、２つ以上のパージＡＬＤバルブを介して不活性ガス、例えばＡｒを送達するように構成することもできる。特に、単なる例として、図示の前駆体送達システム２０６は、Ｔｉ、Ｓｉ及びＮのいずれか、例えばＴｉＮ、ＴｉＳｉ又はＴｉＳｉＮを含む薄膜を形成するように構成される。例えば、システム２０６は、２つの第１の前駆体ＡＬＤバルブ１４０－１、１４０－２を介して第１の前駆体（前駆体１）、例えば$TiCl_4$を、２つの第２の前駆体ＡＬＤバルブ１４４－１、１４４－２を介して第２の前駆体（前駆体２）、例えば$SiCl_2H_2$を、４つの第３の前駆体ＡＬＤバルブ２２０－１、２２０－２、２２０－３、２２０－４を介して第３の前駆体（前駆体３）、例えばNH_3を送達するように構成される。前駆体送達システム２０６は、２つのパージＡＬＤバルブ１４４－１、１４４－２を介して、パージガス、例えばN_2又はＡｒを送達するように更に構成される。ＡＬＤバルブ及びそれに接続されたそれぞれの送達ラインは、堆積チャンバ１０２の蓋に取り付けられ得るマルチバルブブロックアセンブリ２５０を介して堆積チャンバ１０２にそれぞれの前駆体及びパージガスを供給するように構成することができる。

【００３９】

図示された前駆体ＡＬＤバルブ１４０－１、１４０－２、１４４－１、１４４－２、２２０－１、２２０－２、２２０－３、２２０－４のそれぞれは、連続パージ（ＣＰ）ガス及び前駆体ガスをそれぞれの入口ポートに同時に受けてＣＰガス及び前駆体ガスを出口ポートから堆積チャンバ１０２内へ出力するように構成された３ポートバルブとして構成されることが分かる。例えば、ＣＰパージガス、例えばＡｒ又はN_2は、１つの入口（第１の）ポートを通って入り、出口（第２の）ポートを通って出る。前駆体ガスは、別の入口（第３の）ポートを通って入り、出口（第２の）ポートを通って出る。入口ポートは、比較的小さな化学的体積を送達する小さな正確なオリフィスである。この３ポート構成は、前駆体ガスをパルス化しながら、ＣＰガスの安定した流れをプロセスステーションに送達することができる。ＣＰガスは、それぞれの送達ラインを連続的にパージし、前駆体の堆積チャンバ内への移動を容易にし、堆積中の全体的なプロセス圧力を制御するのに役立つ。一方、図示のパージガスＡＬＤバルブ１４８－１、１４８－２のそれぞれは、入口ポート内に急速パージ（ＲＰ）ガスを受けてＲＰガスを堆積チャンバ１０２内に出力するように構成された２ポートバルブとして構成される。構成されているように、パージガスは、図示の前駆体ＡＬＤバルブ１４０－１、１４０－２、１４４－１、１４４－２、２２０－１、２２０－２、２２０－３、２２０－４のそれぞれを介して、連続パージ（ＣＰ）ガスとして、及び／又は図示のパージガスＡＬＤバルブ１４８－１、１４８－２のそれぞれを

介して、急速パージ（ＲＰ）ガスとして送達することができる。本発明者らは、前駆体ＡＬＤバルブを通ってＣＰを流す能力が、とりわけ、送達ラインをパージするのに必要なより短いＲＰパルス持続時間を可能にし、それによって全体的な速度及びスループットを改善することができることを見出した。

【００４０】

図３Ａは、共通のガス分配プレートに並列に接続された２つ以上の原子層堆積（ＡＬＤ）バルブを使用して前駆体を送達するように構成された実施形態に係る前駆体送達システムのためのマルチバルブブロックアセンブリの斜視図を示す。図２に概略的に示すマルチバルブブロックアセンブリ２５０に対応するマルチバルブブロックアセンブリ２５０は、図１に概略的に示すマルチバルブブロックアセンブリ１５０に同様に対応する。マルチバルブブロックアセンブリ２５０は、それぞれが第１のマルチバルブブロック３０４－１及び第２のマルチバルブブロック３０４－２の一方を備える２つの半体に分割される。第１及び第２のマルチバルブブロック３０４－１、３０４－２のそれぞれには、複数のＡＬＤバルブが接続される。図示の実施形態において、第１のマルチバルブブロック３０４－１は、それに接続された２つの第１の前駆体ＡＬＤバルブ１４０－１、１４０－２を介して第１の前駆体（前駆体１）、例えば$TiCl_4$を送達し、それに接続された２つの第２の前駆体ＡＬＤバルブ１４４－１、１４４－２を介して第２の前駆体（前駆体２）、例えば$SiCl_2H_2$を送達するように構成される。第１のマルチバルブブロック３０４－１は、それに接続された第１のパージガスＡＬＤバルブ１４８－１を介して、パージガス、例えばN_2又はＡｒを送達するように更に構成される。第２のマルチバルブブロック３０４－２は、それに接続された４つの前駆体ＡＬＤバルブ２２０－１、２２０－２、２２０－３、２２０－４を介して、第３の前駆体（駆動対３）、例えばNH_3を送達するように構成される。第２のマルチバルブブロック３０４－２は、それに接続された第２のパージガスＡＬＤバルブ１４８－２を介して、パージガス、例えばN_2又はＡｒを送達するように更に構成される。このように構成されたマルチバルブブロックアセンブリ２５０は、実施形態によれば、３つの前駆体に関して同じ前駆体及びパージガスを送達するように構成された２つ以上の原子層堆積（ＡＬＤ）バルブを備える。図示のマルチブロックアセンブリ２５０は、１０個のＡＬＤバルブに結合されている。しかしながら、実施形態はそのように限定されず、ＡＬＤバルブの数は１０より多くても少なくてもよい。

【００４１】

更に図３Ａを参照すると、マルチバルブブロックアセンブリ２５０は、堆積チャンバ１０２の蓋の上面の中央領域に底部で接続される（図１）。蓋の上面は、物理的に堆積チャンバ１０２の外側にある。構成されるように、マルチバルブブロックアセンブリ２５０は、堆積チャンバ１０２内の基板の中央領域の真上にＡＬＤバルブを配置するように構成される。前駆体及びパージガスＡＬＤバルブは、薄膜堆積チャンバ１０２の外側に配置されたマルチバルブブロックアセンブリ２５０に接続され、マルチブロックアセンブリ２５０は、前駆体及びパージガスを受けてそれぞれのＡＬＤバルブを介して薄膜堆積チャンバ１００（図２）に導入するためのハブとして機能するように構成される。処理チャンバ内では、蓋にノズル１０８（図１）が取り付けられており、ノズルは、シャワーヘッドとも呼ばれるガス分配プレート１１２（図１）に接続され、前駆体をサセプタ１１６（図１）上の基板１２０（図１）上にわたって拡散させるように構成される。

【００４２】

図３Ｂは、共通のガス分配プレートに並列に接続された複数のＡＬＤバルブを結合するように構成された、実施形態に係る図３Ａに示されるマルチバルブブロックの１つの斜視図を示す。内部に導管又はチャネルが形成された中実ブロックであり得るマルチバルブブロックは、薄膜堆積チャンバ１０２（図１、図２）の外側に配置され、前駆体のうちの第１の前駆体を受けて内部に画定された内部導管又はチャネルを通して前駆体及びパージガスを導くためのハブとして機能する。特に、図３Ｂは、図３Ａに示される第１のマルチバルブブロック３０４－１の斜視図を示す。明確にするために、第１のマルチバルブブロック３０４－１は、ＡＬＤバルブが取り付けられていない状態で示される。代わりに、取り

付け位置は、第１の前駆体（前駆体１）、例えば$TiCl_4$を送達するように構成された２つの第１の前駆体ＡＬＤバルブ１４０－１、１４０－２、第２の前駆体（前駆体２）、例えば$SiCl_2H_2$を送達するように構成された２つの第２の前駆体ＡＬＤバルブ１４４－１、１４４－２、及び不活性ガスを送達するように構成された第１のパージガスＡＬＤバルブ１４８－１に関して点線の円で示される。２つの第１の前駆体ＡＬＤバルブ１４０－１、１４０－２及び２つの第２の前駆体ＡＬＤバルブ１４４－１、１４４－２の取り付け位置のそれぞれは、入口（ＩＮ）、出口（ＯＵＴ）及び不活性ガス入口（ＩＮＥＲＴ）を含む。前述のように３ポートＡＬＤバルブである前駆体ＡＬＤバルブとは異なり、前述のように２ポートＡＬＤバルブである第１のパージガスＡＬＤバルブ１４８－１における取り付け位置は、不活性ガス入口が省かれる状態で、入口（ＩＮ）及び出口（ＯＵＴ）を含む。

【００４３】

第１のマルチバルブブロック３０４－１は、前駆体及びパージガスを受けるための複数のガス入力ポート３０８，３１２，３１６，３２０を含む。図示の構成では、入力ポート３０８及び３１２は、図２及び図３Ａに示す構成と同様に、第１の前駆体（前駆体１）、例えば$TiCl_4$、及び第２の前駆体（前駆体２）、例えば$SiCl_2H_2$を供給するように構成される。更に、入力ポート３１６，３２０は、例えばN_2又はＡｒなどのパージガスを急速パージ（ＲＰ）ガス及び連続パージ（ＣＰ）ガスとしてそれぞれ送達するために供給するように構成される。図示されていないが、第２のマルチバルブブロック３０４－２は、第３の前駆体（前駆体３）が２つの前駆体入力ポート３０８及び３１２に供給されることを除いて、同様に構成されてもよい。当然ながら、入力ポートは図示の構成に限定されず、所望のガスごとのガスの数及び送達ライン／ＡＬＤバルブの数に応じて、追加の又はより少ない入力ポートがあってもよい。

【００４４】

更に図３Ｂを参照すると、それぞれの前駆体ガス及びパージガスは、入力ポート３０８，３１２，３１６，３２０を通って入ると、それぞれのＡＬＤバルブに導入される前に、それぞれの導管を通って経路付けられる。前駆体のそれぞれは、それぞれの入口を通ってＡＬＤバルブ１４０－１、１４０－２、１４４－１、１４４－２のそれぞれに入る。ＣＰガスは、パージガス入口（ＩＮＥＲＴ）のそれぞれを通って前駆体ＡＬＤバルブ１４０－１、１４０－２、１４４－１、１４４－２のそれぞれに入る。前駆体及びＣＰガスのそれぞれは、それぞれの出口（ＯＵＴ）を通って出て、出口導管３２８のうちのそれぞれの１つを通って移動した後、垂直方向に延びる中央導管３２４に導入され、その後、中央出口３３２を通って第１のマルチバルブブロック３０４－１を出て、例えばノズル１０８（図１）及びガス分配プレート１１２（図１）を通って堆積チャンバ１０２（図１及び図２）に入る。

【００４５】

基板１２０の中央領域（図１）にわたって配置され得る中央導管３２４は、ガス分配プレート１１２（図１）によって分配される前に、例えばノズル１０８（図１）を介して堆積チャンバに導入される前に、前駆体及び複数のＡＬＤバルブからのパージガスを合流させるように構成される。したがって、図示の構成では、中央導管３２４は、前駆体及びパージガスが堆積チャンバ１０２に導入される前の最終導管である。本発明者らは、導管の中央に配置された位置及び配置を含むマルチバルブブロックアセンブリ２５０（図３Ａ）の構成が、迅速な前駆体送達時間を含む様々な利点を実現するために重要であり得ることを見出した。例えば、本発明者らは、基板１２０の表面の垂直上方（図１）に配置されたＡＬＤバルブの垂直位置が、各前駆体で基板表面を実質的に飽和させるための１秒未満の曝露時間を達成する上で重要であり得ることを見出した。ここで、実質的な飽和とは、曝露時間を長くしても成長速度が実質的に増大しない状態を指す。例えば、様々な材料に関して、曝露時間を２０％、５０％、１００％、又はこれらの値のいずれかによって規定される範囲の値だけ増大させても、成長速度は１％、２％、５％、１０％、又はこれらの値のいずれかによって規定される範囲の値を超えて増大しない。

【００４６】
特に、図３Ｂを更に参照すると、様々な設計パラメータの中で、本発明者らは、ＡＬＤバルブから中央出口３３２までの距離を規定する前駆体及びパージガスＡＬＤバルブの出口（ＯＵＴ）の垂直位置、及びその組み合わせが中央導管３２４のコンダクタンスを規定する中央導管３２４の直径が、ＡＬＤバルブから基板までの前駆体の滞留時間を短縮するために重要であり得ることを見出した。前駆体の滞留時間を短縮するために、様々な実施形態によれば、中央導管３２４の下端部を規定する中央出口３３２に対する前駆体及びパージガスＡＬＤバルブの出口（ＯＵＴ）の垂直位置は、その最大値が中央導管３２４の長さによって規定され、５インチ、４インチ、３インチ、２インチ、１インチ未満であるか、又はこれらの値のいずれかによって規定される範囲内の値を有する。更に、中央導管３２４は、０．２インチ、０．３０インチ、０．４０インチ、０．５０インチ、０．６０インチより大きい直径、又はこれらの値のいずれかによって規定される範囲内の値を有する。図示の例では、中央導管３２４の長さは約３．７インチであり、前駆体ＡＬＤバルブ１４０－１、１４０－２、１４４－１及び１４４－２のそれぞれの出口は、中央出口３３２の約２．０インチ以内に配置される。急速パージ（ＲＰ）を導入するための第１のパージＡＬＤバルブ１４８－１のＯＵＴは、前駆体ＡＬＤバルブ１４０－１、１４０－２、１４４－１及び１４４－２の上方に配置されるため、第１のパージＡＬＤバルブ１４８－１のＯＵＴは、中央出口３３２の約４インチ以内でより遠くに配置される。更に、中央導管３２４は、０．３７５インチの直径を有する。

【００４７】
本発明者らは、ＡＬＤバルブの出口（ＯＵＴ）から中央導管３２４までのコンダクタンスを規定する出口導管３２８の長さ、及び出口導管３２８の直径は、その組み合わせが出口導管３２８のコンダクタンスを規定し、ＡＬＤバルブから基板基板までの前駆体の滞留時間を短縮するために重要であり得ることを更に見出した。前駆体の滞留時間を短縮するために、様々な実施形態によれば、出口導管３２８は、２インチ、１．５インチ、１インチ、０．５インチ未満の長さ、又はこれらの値のいずれかによって規定される範囲の値を有するように設計することができる。更に、出口導管３２８は、０．１０インチ、０．２０インチ、０．３０インチ、０．４０インチより大きい直径、又はこれらの値のいずれかによって規定される範囲内の値を有する。図示の例では、出口導管３２８の長さ及び直径は、それぞれ０．８６インチ及び０．２１６インチである。

【００４８】
更に図３Ｂを参照すると、本発明者らは、入力ポート３０８、３１２、３１６、３２０と中央出口３３２との間の導管の全長における屈曲の数を低く保ち、導管を通るコンダクタンスを改善し、それによってコンダクタンス及び基板へのガス送達時間を改善することができることを更に見出した。様々な実施形態によれば、屈曲部の数は、３つ、２つ、又は１つを超えない。図示の例では、入力ポート３０８、３１２、３１６、３２０と中央出口３３２との間の導管の全長のそれぞれにおける屈曲部の数は、入力ポート３０８，３１２、３１６、３２０とＡＬＤバルブ１４０－１、１４０－２、１４４－１、１４４－２、１４８－１のそれぞれのＩＮとの間の４つ、２つ又は３つの屈曲部、及びＡＬＤバルブのそれぞれのＯＵＴと中央出口３３２との間の１つの屈曲部を超えない。

【００４９】
更に、本発明者らは、基板へのガス滞留時間及び／又はガス送達時間を最小限に抑えるために、マルチバルブブロック２５０、中央導管３２４及び／又は中央出口３３２（図３Ｂ）の中心垂直軸を堆積チャンバの蓋及び／又は基板の中心位置にしっかりと位置合わせすることが有利であることを更に見出した。様々な実施形態によれば、マルチバルブブロック２５０の、中央導管３２４及び／又は中央出口３３２（図３Ｂ）の中央垂直軸と、堆積チャンバの蓋及び／又は基板の中央位置との間の横方向のオフセットは、２インチ、１インチ、０．５インチ、０．２５インチを超えないか、又はこれらの値のいずれかによって規定される範囲内の値を有する。

【００５０】

このように構成された図３Ｂを更に参照すると、同じガス（前駆体ガス又はパージガス）を送達するように構成された複数のＡＬＤバルブを、入力ポート３０８、３１２、３１６、３２０の共通のものに上流側で共通に接続することができる。個々の入口導管に分割し、それぞれのＡＬＤバルブに供給した後、各ガスは、共通の中央導管３２４を通って堆積チャンバ１０２（図１、図２）に送達される。このように構成され、第１のマルチバルブブロック３０４－１に接続された２つ以上の原子層堆積（ＡＬＤ）バルブは、好適には、同じガスを堆積チャンバ内に同時に又は順次に供給するように構成される。

【００５１】

図３Ｃは、実施形態に係る図３Ｂに示されるマルチバルブブロックに結合するように構成されたＡＬＤバルブのうちの１つの斜視図を示す。図示のＡＬＤバルブ３５０は、実施形態に係る図３Ａ及び図３Ｂに関して前述した第１の前駆体ＡＬＤバルブ１４０－１、１４０－２、第２の前駆体ＡＬＤバルブ１４４－１、１４４－２、及びパージガスＡＬＤバルブ１４８－１のうちの１つに相当し得る。図示のＡＬＤバルブ３５０は、図３Ｂに示すようなマルチバルブブロックに結合された上部３５４と下部３５８とに分割される。上部３５４と下部３５８とは、上部３５４と下部３５８とを空気圧で結合する結合部３６２によって接続される。図示のＡＬＤバルブ３５０は、温度検知及び／又は制御のための熱電対ユニット３６６を更に含む。上部３５４は、他の様々な構成要素の中でも、ソレノイドパイロットバルブを含む空気圧アクチュエータアセンブリを含む。下部３５８は、他の様々な構成要素の中でも、バルブ本体、バルブダイアフラム、及びバルブ座を含むバルブ本体部分を含む。バルブダイアフラムの位置は、位置センサによって監視することができる。構成されているように、ＡＬＤバルブ３５０は、パイロット操作ダイアフラムソレノイドバルブとして構成することができる。本明細書に記載されるように、パイロット作動電磁バルブは、バルブポートにわたる媒体の差圧を使用してバルブを開閉する電磁バルブを指す。パイロット作動ダイアフラムソレノイドバルブは、バルブの作動を支援するためにダイアフラムの真上の小さなチャンバの使用を利用する。プロセス流体は、入口ポート内の小さなオリフィスを通ってチャンバに入ることができ、通常は閉じたバルブでは、ダイアフラムに対して圧縮され、閉鎖シールを維持するために力がシートに対して作用する。電流がパイロットソレノイドに印加されると、ダイアフラムはばね圧力に抗して上方に引っ張られ、チャンバ内のパイロット流体は入口ポート内のオリフィスを通って押し戻され、そこでバルブ本体を通る主流に再合流する。パイロット操作のダイアフラムソレノイドバルブは、高速（応答時間が３０ミリ秒未満）で動作することができる。更に、パイロット作動型ダイアフラムソレノイドバルブは、比較的高い流量を供給することができ、直接作動型ソレノイドバルブと比較して、より低い消費電力で、より高い圧力及び温度範囲で動作することができる。

【００５２】

図３Ｄは、実施形態に係る図３Ｃに示されるようなＡＬＤバルブの作動に関連する様々な信号を示す実験チャートの一例である。実験チャートは、例として、バルブコントローラからＡＬＤバルブに電子的に送信されるコマンド信号に対応する曲線３７０－１、ソレノイドパイロットバルブの電気プロファイルに対応する曲線３７０－２、ダイアフラム位置に対応する曲線３７０－３、及び電子位置センサ信号に対応する曲線３７０－４を示す。動作中、曲線３７０－１に示すようにコマンド信号がバルブコントローラによって与えられると、曲線３７０－２に示すようにパイロットバルブが作動される。ソレノイドパイロットバルブが完全に開放した後、曲線３７０－３に示すように、ダイアフラムはその位置を変更し、バルブは開く。図３Ｄに示すように、センサによって検証されるバルブの開放とパイロットバルブの開放との間の持続時間は、作動速度を規定する。バルブが完全に開放した後、位置センサはダイアフラムの位置を感知し、バルブがその開放を完了したと決定する。本明細書で規定されるように、ＡＬＤバルブの応答時間は、図３Ｄに示すように、コマンド信号がバルブコントローラからＡＬＤバルブに電子的に送信されてから、ダイアフラム位置センサによって検知されるように、ＡＬＤバルブが全開又は全閉になるまでにかかる時間に対応する。図示のＡＬＤバルブの場合、作動速度は５ｍｓ未満であり、

応答時間は１５ｍｓ未満である。

【００５３】

前述したように、本明細書に開示される前駆体送達システムは、ＡＬＤサイクル時間を大幅に短縮することができるように、従来の薄膜堆積システムよりもはるかに高い２つ以上のＡＬＤバルブを通る前駆体の複合流量を可能にする。更に、本発明者らは、本明細書に開示される様々な他の改善によってＡＬＤサイクルの持続時間を短縮できることを見出した。

【００５４】

本発明者らは、ＡＬＤバルブの出口（ＯＵＴ）と基板との間の距離（バルブ－基板間距離）を縮小することにより、十分な実質的な表面飽和及び／又はＡＬＤサイクル時間に必要な時間を有利に且つ大いに更に短縮できることを見出した。したがって、実施形態によれば、実施形態に係るＡＬＤバルブは、各処理ステーションの蓋部分の真上に配置され、各処理ステーションは対応するサセプタ上にわたって配置される。ＡＬＤバルブは、例えば、基板の主面（図１）に対して、３０インチ、２５インチ、２０インチ、１５インチ、１０インチ、５インチ、３インチ、又はこれらの値のいずれかによって規定される範囲内の距離、又は５０ｃｍ、４０ｃｍ、３０ｃｍ、２０ｃｍ、１０ｃｍ、５ｃｍ、又はこれらの値のいずれかによって規定される範囲内の距離内に配置される。バルブ－基板間距離は、図３Ｂに関して前述したように、中央導管３２４の下端部（図３Ｂ）を画定する中央出口３３２（図３Ｂ）に対する前駆体ＡＬＤバルブの出口（ＯＵＴ）の垂直距離と、中央出口３３２から基板表面までの垂直距離との合計とすることができる。

【００５５】

本発明者らは、ＡＬＤバルブのアクチュエータとパイロットバルブのソレノイドとの間のチューブの配置が、ＡＬＤバルブ応答時間に更に影響を及ぼし得ることを見出した。特に、本発明者らは、チューブの長さを短くすると、バルブ応答時間が有利に短縮されることを見出した。本発明者らは、上部３５４（図３Ｃ）のＡＬＤバルブのアクチュエータアセンブリと下部３５８（図３Ｃ）のバルブ本体部分との間の直径が１／８インチ又は１／４インチとなり得るチューブの長さ、より詳細には、例えば、アクチュエータアセンブリのソレノイドと本体のダイアフラムとの間の距離の間の距離を減少させることによって、応答時間を更に短縮できることを見出した。実施形態によれば、この距離は、５インチ、４インチ、３インチ、２インチ、１インチ、０．５インチ未満であるか、これらの値のいずれかによって規定される範囲の値、又は１０ｃｍ、８ｃｍ、６ｃｍ、４ｃｍ、２ｃｍ、１ｃｍ、又はこれらの値のいずれかによって規定される範囲の値を有する。例えば、長さを３６インチから３インチに短縮することにより、応答時間を１０ｍｓも短縮できることが分かった。

【００５６】

このように構成された実施形態に係るＡＬＤバルブは、ＡＬＤシステムの従来のバルブと比較して大幅に改善された作動速度及び応答時間で動作するように構成される。様々な実施形態によれば、ＡＬＤバルブの作動速度は、１０ｍｓ、５ｍｓ、４ｍｓ、３ｍｓ、２ｍｓ、又はこれらの値のいずれかによって規定される範囲内の値に低減することができ、応答時間は、３０ｍｓ、２５ｍｓ、２０ｍｓ、１５ｍｓ、１０ｍｓ、５ｍｓ、又はこれらの値のいずれかによって規定される範囲内の値に低減することができる。これらの値は、例えば５０～９０ｐｓｉｇの作動圧力で達成することができる。

【００５７】

また、本発明者らは、応答時間を向上させるために所与の圧力降下の流量を増大させるためにバルブ係数を最適化すべきであることを見出した。様々な実施形態によれば、ＡＬＤバルブは、０．２０、０．３０、０．４０、０．５０、０．６０、０．７０を超えるバルブ流量係数（Ｃｖ）、又はこれらの値のいずれかによって規定される範囲内の値を有する。

【００５８】

幾つかの状況下では、実施形態に係るＡＬＤバルブは、好適には、高温で動作するよう

に構成される。例えば、前駆体、例えば気化した液体前駆体を高温で堆積チャンバに導入することが望ましい場合、対応するＡＬＤバルブ及び／又はマルチバルブブロックを、室温よりも高い温度に加熱すること、例えば、マルチバルブブロックへの導入点での前駆体温度に一致させることが有利であり得る。様々な実施形態によれば、ＡＬＤバルブは、８０℃、１００℃、１５０℃、２００℃、２５０℃を超えるバルブ温度、又はこれらの値のいずれかによって規定される範囲の温度で動作するように構成される。特に、図３Ｃに戻って参照すると、下部３５８は、バルブ本体部分を加熱するためのヒータを含むことができる。これらの実施形態では、結合部３６２は、加熱がアクチュエータアセンブリの動作に有害な影響、例えば作動速度の再現性の低下をもたらす可能性があるため、上部３５４への加熱効果を低減するための断熱ハウジング部分を含むことができる。

【００５９】

様々な実施形態によれば、ＡＬＤバルブのそれぞれは、交換又は修理の前に、２００万、５００万、１０００万、２０００万、５０００万、１億、又はこれらの値のいずれかによって規定される範囲の値を超える開閉サイクルのために構成される。所与の前駆体に単一のＡＬＤバルブが使用される場合、そのようなサイクル数の後に予防的メンテナンスを実行することができる。好適には、所与の前駆体を導入するために２つ以上のバルブが交互に使用される場合、ウェハ処理ごとのＡＬＤバルブの寿命を比例的に増大させることができる。予防保守又はチャンバ開口部間の時間を長くすることにより、生産性を大幅に向上させ、生産コストを削減できることが理解され得る。

【００６０】

図４は、様々な実施形態を実施することができる堆積チャンバの一例を示す。図４は、共通のガス分配プレートに並列に接続される２つ以上のＡＬＤバルブを使用して前駆体を送達するようにそれぞれが構成される実施形態に係る複数の処理ステーションを含む堆積チャンバの上端外部の斜視図を示す。各処理ステーションは、例えば、図１に関して前述したのと同様の態様で構成され、それぞれの蓋部分を備える。図１に戻って参照すると、ＭＦＣのうちのそれぞれのＭＦＣの後、ガス送達ラインのそれぞれは、それぞれのマニホールド１３６において複数のラインに分岐する。分岐したラインのそれぞれは、処理ステーションのうちの１つにそれぞれのガスを供給することができる。図示のプロセスチャンバは、図１に関して前述したのと同様の態様で、それぞれがプロセス条件下で支持体、例えばサセプタ上の基板を処理するように構成された１つ以上の処理ステーションを備える。各処理ステーションは、処理温度及び処理圧力を含む固有の処理条件下で基板を処理するように構成される。図示の実施形態では、対応する蓋部分１１２－１、１１２－２、１１２－３、１１２－４を有する４つの処理ステーションが存在する。蓋部分１１２－１、１１２－２、１１２－３、１１２－４には、その中央位置に、マルチバルブブロック２５０－１、２５０－２、２５０－３、２５０－４のそれぞれが取り付けられている。マルチバルブブロック２５０－１、２５０－２、２５０－３、２５０－４のそれぞれは、図３Ａ～図３Ｄに関して前述したのと同様の態様で構成することができ、その詳細は簡潔にするためにここでは繰り返さない。更に、同じガスをマルチバルブブロック２５０－１、２５０－２、２５０－３、２５０－４に送達するためのガスラインは、図１に関して前述したマニホールド１３６と同様に、図示のように共通のマニホールド１３６から分岐する。したがって、図示の堆積チャンバは、実施形態によれば、それぞれの処理ステーションごとに、それぞれが前駆体及び／又はパージガスを供給するように構成された２つ以上の原子層堆積（ＡＬＤ）バルブを使用して１つ以上の前駆体を導入するように構成される。図示されたプロセスチャンバはマルチステーションプロセスチャンバであるが、本明細書に開示された実施形態は、それに限定されず、任意の適切なシングルウェハプロセスチャンバ又はマルチウェハプロセスチャンバに実装することができることが理解され得る。

＜同じ前駆体に関して２つ以上のバルブを使用する薄膜堆積方法＞

【００６１】

前述の薄膜堆積システムを使用して、薄膜を堆積させる様々な有利な方法を実施することができる。様々な実施形態によれば、薄膜を堆積する方法は、薄膜堆積チャンバ内の基

板を複数の前駆体に交互に曝露することを含む。基板を曝露することは、前駆体のうちの１つを供給するようにそれぞれ構成された２つ以上の原子層堆積（ＡＬＤ）バルブを介して薄膜堆積チャンバに前駆体のうちの１つを導入することを含む。

【００６２】

図５Ａは、幾つかの実施形態に係る、１サイクルにおける、２つ以上のＡＬＤバルブを使用する前駆体における曝露シーケンスを含む、薄膜を堆積させるためのＡＬＤサイクルの前駆体送達シーケンスの一例を示す。薄膜を堆積させる図示の方法は、薄膜堆積チャンバ内の基板を複数の前駆体（前駆体１、前駆体２）に交互に曝露することを含む。基板を交互に曝露することは、前駆体のうちの第１の前駆体を薄膜堆積チャンバ内に供給するための共通のガス分配プレートに並列に接続された２つ以上の第１の原子層堆積（ＡＬＤ）バルブを独立して作動させることによって前駆体のうちの第１の前駆体（前駆体１）を薄膜堆積チャンバ内に導入することを含む。２つ以上の第１のＡＬＤバルブを独立して作動させることは、前駆体のうちの第１の前駆体を薄膜堆積チャンバに導入する間の少なくとも一部の時間にわたって２つ以上の第１のＡＬＤバルブを同時に開放することを含む。

【００６３】

図示のＡＬＤサイクルは、前駆体のうちの第１の前駆体（前駆体１）に基板を曝露するための曝露サイクル５００Ａ及び５００Ｃを含む第１のサブサイクルと、前駆体のうちの第２の前駆体（前駆体２）に基板を曝露するための曝露サイクル５００Ｃ及び５００Ｄを含む第２のサブサイクルとを含む。図示の例は、第１のサブサイクル中に、２つの第１の前駆体ＡＬＤバルブ１４０－１、１４０－２（図１）を使用して２つの第１の前駆体供給源１２０－１、１２０－２（図１）から前駆体１を導入することを示す。前駆体１用の２つ以上の前駆体ＡＬＤバルブを作動させるステップは、第１の前駆体ＡＬＤバルブ１４０－１及び１４０－２をそれぞれ通るガス流に相当する曝露サイクル５００Ａ及び５００Ｂによって表わされる。曝露サイクル５００Ａ及び５００Ｂは、２つの第１の前駆体ＡＬＤバルブ１４０－１及び１４０－２をそれぞれ使用して前駆体１を堆積チャンバに導入することによって基板を第１の前駆体（前駆体１）パルス５０４－１及び５０４－２にそれぞれ曝露することを含む。前駆体１パルス５０４－１及び５０４－２の後に、第１のパージガスＡＬＤバルブ１４８－１を使用して堆積チャンバ内にＲＰガスを導入することによって、基板を第１の急速パージ（ＲＰ）パルス５０８－１及び５０８－２に曝露する。図示のように、２つの第１の前駆体ＡＬＤバルブ１４０－１、１４０－２を作動させることは、前駆体１を薄膜堆積チャンバ内に導入する間の少なくとも一部の時間にわたって２つの第１の前駆体ＡＬＤバルブ１４０－１、１４０－２を少なくとも一時的に同時に開放することを含む。したがって、第１の前駆体パルス５０４－１及び５０４－２は、図示のように、時間の少なくとも一部と重複する又は実質的にもしくは完全に重複する。図示の例では、第１のＲＰパルス５０８－１及び５０８－２は、それらが同じ第１のパージガスＡＬＤバルブ１４８－１を使用して供給されるため、完全に重なり合う。しかしながら、異なるＡＬＤパージバルブが使用される場合、パージパルス５０８－１及び５０８－２は、図示のように、時間の一部と重複してもよく、又は実質的にもしくは完全に重複してもよい。

【００６４】

これに加えて又は代えて、図示の例が示すように、第２のサブサイクル中に、前述したのと同様の態様で構成され得る２つの第２の前駆体ＡＬＤバルブ１４０－１、１４０－２を使用して前駆体２を２つの第２の前駆体供給源１２４－１、１２４－２（図１）から導入する。２つ以上のＡＬＤバルブを作動させることは、第２の前駆体ＡＬＤバルブ１４４－１及び１４４－２をそれぞれ通るガス流に相当する曝露サイクル５００Ｃ及び５００Ｄによって表わされる。曝露サイクル５００Ｃ及び５００Ｄは、第２の前駆体ＡＬＤバルブ１４４－１及び１４４－２をそれぞれ使用して前駆体２を堆積チャンバに導入することによって基板を第２の前駆体（前駆体２）パルス５１６－１及び５１６－２にそれぞれ曝露することを含む。前駆体２パルス５１６－１及び５１６－２の後に、第２のパージガスＡＬＤバルブ１４８－２を使用して堆積チャンバ内にＲＰガスを導入することによって基板

を第２の急速パージ（ＲＰ）パルス５２０－１及び５２０－２に曝露する。図示のように、２つの第２の前駆体ＡＬＤバルブ１４４－１、１４４－２を作動させることは、前駆体２を薄膜堆積チャンバ内に導入する間の少なくとも一部の時間にわたって２つの第２の前駆体ＡＬＤバルブ１４４－１、１４４－２を少なくとも一時的に同時に開放することを含む。したがって、第２の前駆体パルス５１６－１及び５１６－２は、図示のように、時間の少なくとも一部と重複する又は実質的にもしくは完全に重複する。図示の例において、第２のＲＰパルス５２０－１及び５２０－２は、それらが同じ第２のパージガスＡＬＤバルブ１４８－２を使用して供給されるため、完全に重なり合う。しかしながら、異なるＡＬＤパージバルブが使用される場合、パージパルス５２０－１及び５２０－２は、図示のように、時間の一部と重複してもよく、又は実質的にもしくは完全に重複してもよい。

【００６５】

前述のように、前駆体ＡＬＤバルブのそれぞれは３ポートバルブであり、幾つかの実施形態では、基板が第１の前駆体及び／又は第２の前駆体に曝露される間に、例えば不活性ガスなどの連続パージ（ＣＰ）ガスをＡＬＤバルブに流通させることができる。本発明者らは、ＡＬＤサイクル中にＣＰガスを流すことにより、ＲＰパルスの曝露時間を有利に短縮することができ、それによってサイクル時間を更に改善することができることを見出した。図示の実施形態では、曝露サイクル５００Ａ～５００Ｄは、第１及び第２の前駆体の一方又は両方への曝露中及び曝露後に不活性ガスを使用して基板をＣＰ５１２－１、５１２－２、５２４－１、５２４－２のそれぞれに連続的に曝露することを更に含む。急速パージは、ＣＰよりも大きい。

【００６６】

好適には、前述のように、第１の前駆体（前駆体１）及び第２の前駆体（前駆体２）の一方又は両方は、２つ以上の前駆体ＡＬＤバルブ１４０－１、１４０－２、１４４－１、１４４－２のそれぞれを介して薄膜堆積チャンバに導入されてもよい。したがって、第１及び第２の前駆体の一方又は両方は、２つ以上の前駆体ＡＬＤバルブの複合流量で薄膜堆積チャンバに導入されてもよい。したがって、飽和レベルに達するための曝露時間は、第１及び第２の前駆体の一方又は両方について実質的に短縮され得る。例えば、幾つかの実施形態によれば、所与の前駆体に関して、１つの前駆体ＡＬＤバルブのみを使用して飽和レベルに達するまでの曝露時間に対して、曝露時間を、２０％、４０％、６０％、８０％、又はこれらの値のいずれかによって規定される範囲の値を超えて短縮することができる。表面飽和レベルは、例えば、前述のように堆積速度に基づいて推測することができる。すなわち、所与の前駆体に対して１つのＡＬＤバルブのみを使用するＡＬＤプロセスと比較して、前駆体の曝露時間を２０％、４０％、６０％、８０％、又はこれらの値のいずれかによって規定される範囲の値よりも短縮しながら、実質的に同じ厚さを達成することができる。

【００６７】

様々な実施形態によれば、２つ以上の前駆体ＡＬＤバルブを使用することにより、第１の前駆体（前駆体１）及び第２の前駆体（前駆体２）の一方又は両方の曝露時間は、１．０秒、０．８秒、０．６秒、０．４秒、０．２秒、０．１秒、又はこれらの値のいずれかによって規定される範囲の値未満に保つことができる。薄膜堆積システムは、比較的短い曝露時間にもかかわらず、基板の表面が飽和レベル、例えば４０％、６０％、８０％を超える飽和レベル、又はこれらの値のいずれかによって規定される範囲の値に実質的に達するように、２つ以上の前駆体ＡＬＤバルブを使用して複合流量で第１及び第２の前駆体の一方又は両方を導入するように構成される。急速パージが前駆体への曝露に続く実施形態では、第１の及び第２のサブサイクルの一方又は両方の持続時間は１．０秒、０．８秒。、０．６秒、０．４秒、０．２秒、０．１秒未満、又はこれらの値のいずれかによって規定される範囲内の値であり得る。第１及び第２の前駆体の一方又は両方の曝露時間を短縮することにより、対応する第１及び第２のサブサイクルの一方又は両方の持続時間を短縮することができ、それによってＡＬＤサイクル時間全体を短縮することができる。実施形態によれば、ＡＬＤサイクル全体の持続時間は、２．０秒、１．５秒、１．０秒、０．５

秒、又はこれらの値のいずれかによって規定される範囲内の値未満である。

【００６８】

図５Ｂは、単なる例として、図５Ａに関して前述した方法に従った、$TiCl_4$及びNH_3を使用してＴｉＮの周期的堆積又はＡＬＤを行なうための、前駆体を送達するための１つの特定の例示的な前駆体送達シーケンスを示す。図示の上側の曝露サイクルは、図５Ａに関して前述した曝露サイクル５００Ａ及び５００Ｂに対応することができ、第１の前駆体ＡＬＤバルブ１４０－１、１４０－２を通る$TiCl_4$曝露サイクルに相当し得る。同様に、図示の下側の曝露サイクルは、図５Ａに関して前述した曝露サイクル５００Ｃ及び５００Ｄに対応することができ、第２の前駆体ＡＬＤバルブ１４４－１、１４４－２を通るNH_3曝露サイクルに相当し得る。図１又は図４に関して前述したものと同様のプロセスステーションを使用することができる。例えば、プロセスステーションは、２つの第１の前駆体ＡＬＤバルブ１４０－１、１４０－２（図２）を介して$TiCl_4$を、４つの第２の前駆体ＡＬＤバルブ２２０－１、２２０－２、２２０－３、２２０－４（図２）を介してNH_3を送達するように構成されてもよい。また、前駆体ＡＬＤバルブ１４０－１、１４０－２、２２０－１、２２０－２、２２０－３、２２０－４（図２）のそれぞれは、連続パージ（ＣＰ）ガス、例えば不活性ガスを連続的に流すように構成される。また、プロセスステーションは、２つのパージガスＡＬＤバルブ１４８－１、１４８－２を介して、急速パージ（ＲＰ）ガス、例えば不活性ガスを送達するように構成されてもよい。例えば、プロセスステーションは、例えば第１の前駆体パルス５０４－１、５０４－２のうちの１つの後に（図５Ａ）、パージガスＡＬＤバルブ１４８－１のうちの１つを介して第１のＲＰパルス５０８－１、５０８－２を送達し、例えば第２の前駆体パルス５１６－１、５１６－２のうちの１つの後に（図５Ａ）、パージガスＡＬＤバルブ１４８－２のうちの別の１つを介して第２のＲＰパルス５２０－１、５２０－２を送達するように構成されてもよい。図示の表は、所与の処理ステーションの典型的なパラメータ及び異なるＡＬＤバルブの流れ条件を示す。この例では、それぞれのサブサイクル中に、２つの前駆体ＡＬＤバルブ１４０－１、１４０－２（図２）を通して$TiCl_4$を同時に送達し、４つの前駆体ＡＬＤバルブ２２０－１、２２０－２、２２０－３、２２０－４（図２）を通してNH_3を同時に送達し、２つのパージガスＡＬＤバルブ１４８－１、１４８－２のうちの１つを通してN_2を送達することにより、$TiCl_4$及びNH_3に関して複合流量２２０ｓｃｃｍ及び８０００ｓｃｃｍをそれぞれ達成することができる。それぞれのパージガスＡＬＤバルブ１４８－１、１４８－２ごとの５０００ｓｃｃｍの流量と組み合わせて、１．０５秒の総ＡＬＤサイクル時間にわたって、０．５秒の$TiCl_4$曝露サブサイクル時間及び０．３５秒のNH_3曝露サブサイクル時間を達成できる。

【００６９】

好適には、２つ以上の前駆体ＡＬＤバルブを通して比較的大量の前駆体及びＣＰガスを流すことによって、堆積チャンバのポンピングパワーを低下させることなく比較的高いチャンバ圧力を達成することができる。本発明者らは、基板が比較的高い表面積を有する場合、例えば、高アスペクト比構造物の比較的高い面積密度から生じる場合、平坦なもしくはパターニングされていない基板、又は高アスペクト比構造物の比較的低い表面積もしくは低い面積密度を有する基板上に形成された薄膜の特性評価に基づいて開発されたＡＬＤプロセスレシピを使用して曝露面を薄膜でコーティングすると、曝露面の異なる部分で異なる特性を有する薄膜が得られ得ることを見出した。例えば、上記のような適合性又は段差被覆性は、その比較的高い面積密度を有する基板内の高アスペクト比構造において著しく悪くなり得る。曝露表面の異なる部分でも異なり得る他の特性としては、数例を挙げると、膜化学量論、表面粗さ、電気抵抗率及び膜密度が挙げられる。いかなる理論にも束縛されるものではないが、特性の均一性が低い１つの理由は、平面基板と比較して基板の曝露表面積が著しく増大することであり得る。曝露表面積の増大のために、曝露表面の異なる部分は、異なる量の前駆体が曝露表面の異なる部分に吸着され得るように、異なる大きさの前駆体のフラックスを受けることができる。単なる単純化された例として、３００ｍｍの半導体基板の上に数百のダイが形成され、各ダイが1×10^{10}個以上程度のトラン

ジスタを有し、各トランジスタが１０～１００ｎｍの直径及び１から１００のアスペクト比を有する１つ以上のビアを有する場合、薄膜の堆積中に前駆体に曝露される表面積は、対応するパターニングされていない基板の表面積を１０、１００、１０００以上超えることができる。また、曝露面の異なる部分における局所的な成膜条件が異なっていてもよい。例えば、ディープトレンチ又はビアの内側の局所圧力は、ディープトレンチ又はビアの外側の領域と比較して異なる、例えばより低くてもよい。更に、真空条件下では、ガス分子がトレンチ又はビアの側壁とより多くの衝突を受けるため、ディープトレンチ又はビアの上部は、より高いフラックスに晒されることからより多くの量の前駆体分子を吸着する可能性がある。

【００７０】

本明細書に記載の様々な実施形態によれば、とりわけ、より高い堆積圧力を利用することによって、本発明者らは、本明細書に記載の堆積方法が、幾つか例を挙げると、共形性、ステップカバレッジ、膜化学量論、表面粗さ、電気抵抗率及び膜密度を含む様々な物理的特性に関してより高い均一性で、曝露表面の異なる部分にＴｉＳｉＮ及び／又はＴｉＡｌＮを含む薄膜を形成するのに特に有利であることを見出した。したがって、本明細書に開示される堆積方法に従って形成されたＴｉＳｉＮ及び／又はＴｉＡｌＮを含む薄膜は、これらの物理的特性の１つ以上に関して局所的（例えば、トレンチ又はビア内）及び全体的（例えば、ウェハ内）レベルの両方でより高い均一性を有する。したがって、実施形態に係る堆積方法は、対応するパターニングされていない半導体基板の表面積に対する１つ以上の蒸着サイクルに曝された半導体基板の表面積の比が２、５、１０、２０、５０、１００、２００、５００、１０００を超えるか、又はこれらの値のいずれかによって規定される範囲内の比又はそれ以上を有するような表面トポグラフィを含む基板上にＴｉＳｉＮ及び／又はＴｉＡｌＮを含む薄膜を形成するのに特に有利である。

【００７１】

これに代えて又は加えて、実施形態に係る堆積方法は、１ミクロン、５００ｎｍ、２００ｎｍ、１００ｎｍ、５０ｎｍ、２０ｎｍ未満の開口幅、又はこれらの値のいずれかによって規定される範囲の値、５、１０、２０、５０、１００、２００を超えるアスペクト比、又はこれらの値のいずれかによって規定される範囲の値、及び表面積が上記の平面基板の表面積よりも大きくなるような面積密度を有する高アスペクト比構造を含む基板上に薄膜を形成するのに更に特に有利である。そのようなトポグラフィを有する基板は、５０％、６０％、７０％、８０％、９０％、９５％を超える、又はこれらの値のいずれかによって規定される範囲以上の値を有する上記に規定された段差被覆率を有する実施形態に係るＴｉＳｉＮ及び／又はＴｉＡｌＮを含む薄膜でコンフォーマルにコーティングされてもよい。前述のように、本発明者らは、高アスペクト比構造物の比較的高い面積密度を有する基板をコンフォーマルにコーティングするためのプロセス条件が、これらの結果を達成するために実施形態に従って最適化され得ることを見出した。本発明者らは、とりわけ、数例を挙げると、基板の曝露中の反応チャンバ圧力又は前駆体の分圧、堆積速度、反応チャンバに導入される前駆体の温度又は圧力、前駆体の流量及び曝露時間を制御することによってこれらの結果が達成され得ることを見出した。

【００７２】

本発明者らは、実施形態によれば、２つ以上の前駆体ＡＬＤバルブの同時活性化を使用して達成される比較的高い全圧又は分圧が、高アスペクト比構造物の比較的高い面積密度を有する基板をコーティングするときに、適合性及び段差被覆性の改善をもたらし得ることを見出した。いかなる理論にも束縛されるものではないが、そのような改善は、とりわけ、高アスペクト比のビア又はトレンチ内の前駆体の局所的に低下した分圧の影響を低減することに関連し得る。実施形態によれば、所与のサブサイクル中に基板を曝露する間の個々の前駆体のいずれか（例えば、Ｔｉ前駆体、Ｎ前駆体及び／又はＳｉ及び／又はＡｌ）の全圧又は分圧は、１．０～３．０ｔｏｒｒ、３．０～５．０ｔｏｒｒ、５．０～７．０ｔｏｒｒ、７．０～９．０ｔｏｒｒ、９．０～１１．０ｔｏｒｒ、１１．０～１３．０ｔｏｒｒ、１３．０～１５．０ｔｏｒｒ、又はこれらの値のいずれかによって規定される

範囲内の圧力であり得る。Ｔｉ前駆体、Ｎ前駆体及び／又はＳｉ及び／又はＡｌ前駆体への曝露のそれぞれにおいて、それぞれの前駆体は、反応チャンバ内のガス分子の総量の１～２％、２～５％、５～１０％、１０～２０％、２０～５０％、５０～１００％、又はこれらの値のいずれかによって定義される範囲内のパーセンテージを占めることができる。本発明者らは、幾つかの状況下で、全圧又は分圧がこれらの値から外れている場合、とりわけ、ステップカバレッジが劣化し始める可能性があることを見出した。

【００７３】

本発明者らは、部分的には、比較的高い全圧又は分圧で堆積のために比較的大量の前駆体を反応チャンバに送達しながら比較的高いスループットを可能にするために、反応チャンバへの前駆体の流量が、平面基板及び／又は低（例えば、＜１）アスペクト比構造を有する基板上に薄膜を形成するためのプロセス条件で使用されるものよりも著しく高くなければならないことを見出した。次いで、反応チャンバに導入する前に前駆体の温度又は圧力の一方又は両方を増大させることによって、高流量を達成することができる。例えば、製造条件下で液体形態の前駆体の場合、前駆体ボトルは、蒸気発生速度を増大させるために、室温より高い温度、例えば３０～６０℃、６０～８０℃、８０～１００℃、１００～１２０℃、１２０～１５０℃、又はこれらの値のいずれかによって規定される範囲の温度に加熱されてもよい。これらの範囲の下側ボトル温度及び上側ボトル温度は、前駆体の蒸気圧及び前駆体の分解温度のそれぞれに部分的に基づいて決定されてもよい。例として、$TiCl_4$は、約６０～８０℃に加熱されてもよい。一方、製造条件下でガス形態の前駆体の場合、ガスライン圧力を増大させて、比較的低い表面積又は平面基板及び／又は低（例えば、＜１）アスペクト比構造を有する基板上に薄膜を形成する際に使用されるガスライン圧力に対してはるかに高い値まで送達圧力を増大させることによって、高流量を達成することができる。本明細書に記載の様々な利点を達成するための比較的高い流量は、とりわけ、反応器のポンピング速度、曝露時間、及び容積に依存し得ることが理解され得る。高表面積及び／又は高アスペクト比構造を有する基板上に薄膜を堆積させるのに適した流量を達成するために、前駆体の温度及び／又は圧力は、他のパラメータの中でも、Ｔｉ、Ｎ、Ｓｉ及びＡｌ前駆体のそれぞれの流量が、例えば、毎分１００～１０００標準立方センチメートル（ｓｃｃｍ）、１０００～２０００ｓｃｃｍ、２０００～５０００ｓｃｃｍ、５０００～１０，０００ｓｃｃｍ、１０，０００～１５，０００ｓｃｃｍ、１５，０００～２０，０００ｓｃｃｍ、又はこれらの値のいずれか以上によって規定される範囲内の値であり得るように調整することができる。適切な流量は、とりわけ、反応器の容積に依存する可能性があり、これらの流量の幾つかは、約１～２リットルの容積を有する枚葉反応器に適し得ることが理解され得る。

【００７４】

図５Ａの図示されたＡＬＤサイクルでは、所与の前駆体又はパージガスを送達するために使用される２つ以上のＡＬＤバルブのそれぞれは、サブサイクルのそれぞれの同じサブサイクル中に作動される。このように、図示の曝露サイクル５００Ａ～５００Ｄのそれぞれは、複数のサイクルを通してそれぞれのＡＬＤバルブの同じものを使用して各サイクルでそれぞれ繰り返される。したがって、図５Ａに示す曝露サイクル５００Ａ～５００Ｄの合計は、１つの完全なＡＬＤサイクルを表わし、同じサイクルを任意の回数繰り返すことができる。前述のように、そのような実施形態は、増大した流量、増大した圧力及び速いサイクル時間の利点を与える。しかしながら、実施形態はそのように限定されない。他の実施形態では、所与の前駆体曝露のための異なるサブサイクルは、例えば異なるサイクルで、２つ以上のＡＬＤバルブのうちの異なるバルブを使用して所与の前駆体を薄膜堆積チャンバに導入することによって実行されてもよい。例えば、２つ以上の前駆体ＡＬＤバルブのうちのひとつめの前駆体ＡＬＤバルブを使用して、第１のサイクルで前駆体のうちの１つを導入することができ、一方、２つ以上の前駆体ＡＬＤバルブのうちのふたつめの前駆体ＡＬＤバルブを使用して、第２のサイクルで前駆体の同じものを導入することができる。したがって、一例として、４つの前駆体ＡＬＤバルブがNH_3を送達するように構成されている図２に示す前駆体送達システムでは、NH_3を送達するために第１及び第２の

ＡＬＤバルブを使用して第１のサイクルを実行することができ、NH_3を送達するために第３及び第４のＡＬＤバルブを使用して第２のサイクルを実行することができる。好適には、前駆体を送達するためにＡＬＤバルブのうちの異なるＡＬＤバルブを交互に使用することによって、ＡＬＤバルブの摩耗率を低減することができ、それによってバルブ交換又は保守点検の間の時間を増大させ、ひいては堆積システムの停止時間を短縮する。そのような例示的な一実施形態が図６に示されている。

【００７５】

図６は、幾つかの実施形態に係る、２つの以上のサイクルにわたる、共通のガス分配プレートに並列に接続される２つ以上のＡＬＤバルブを使用する前駆体における曝露シーケンスを含む、薄膜を堆積させるための前駆体送達シーケンスの一例を示す。薄膜を堆積させる図示の方法は、薄膜堆積チャンバ内の基板を複数の前駆体に交互に曝露することを含む。基板を交互に曝露することは、前駆体のうちの第１の前駆体を薄膜堆積チャンバ内に供給するための共通のガス分配プレートに並列に接続された２つ以上の第１の原子層堆積（ＡＬＤ）バルブを独立して作動させることによって前駆体のうちの第１の前駆体（前駆体１）を薄膜堆積チャンバ内に導入することを含む。２つ以上の第１のＡＬＤバルブを独立して作動させることは、第１のサイクル中に２つ以上の第１のＡＬＤバルブのうちのひとつめのＡＬＤバルブを作動させることと、第１のサイクルに続く第２のサイクル中に２つ以上の第１のＡＬＤバルブのうちのふたつめのＡＬＤバルブを作動させることとを含む。以下では、図５Ａに示された送達シーケンスの特徴と同様の図６に示された送達シーケンスの特徴は、簡潔にするために省略される。

【００７６】

図示のＡＬＤサイクルは、曝露サイクル６００Ａ、６００Ｃを含む第１のサイクルと、曝露サイクル６００Ｂ、６００Ｄを含む第２のサイクルとを含む。第１及び第２のサイクルのそれぞれは、前駆体のうちの第１の前駆体（前駆体１）に基板を曝露するための第１のサブサイクルと、前駆体のうちの第２の前駆体（前駆体２）に基板を曝露するための第２のサブサイクルとを含む。図示の例は、第１のサイクルの第１のサブサイクル中に、２つの第１の前駆体ＡＬＤバルブ１４０－１、１４０－２のうちの一方を使用して２つの第１の前駆体供給源１２０－１、１２０－２（図１）のうちの一方から前駆体１を導入すること、及び第２のサイクルの第１のサブサイクル中に、２つの第１の前駆体ＡＬＤバルブ１４０－１、１４０－２のうちの他方を使用して２つの第１の前駆体供給源１２０－１、１２０－２（図１）のうちの他方から前駆体１を導入することを示す。前駆体１用の２つ以上の前駆体ＡＬＤバルブを作動させることは、２つの別々のサイクルで、第１の前駆体ＡＬＤバルブ１４０－１及び１４０－２をそれぞれ通るガス流に相当する曝露サイクル６００Ａ及び６００Ｃによって表わされる。曝露サイクル６００Ａ及び６００Ｃは、２つの第１の前駆体ＡＬＤバルブ１４０－１及び１４０－２をそれぞれ使用して前駆体１を堆積チャンバ内に導入することによって、第１の前駆体（前駆体１）パルス６０４－１及び６０４－２に基板を曝露することを含む。前駆体１パルス６０４－１及び６０４－２の後に、第１のパージガスＡＬＤバルブ１４８－１を使用して堆積チャンバ内にＲＰガスを導入するために、基板を第１の急速パージ（ＲＰ）パルス６０８－１及び６０８－２に曝露する。図５Ａに関して前述したシーケンスとは異なり、２つの第１の前駆体ＡＬＤバルブ１４０－１、１４０－２を作動させることは、２つの第１のＡＬＤバルブ１４０－１、１４０－２を同時に又は重複して開放することを含まない。代わりに、２つの第１のＡＬＤバルブ１４０－１、１４０－２の作動は、２つの別々のＡＬＤサイクルで行われる。同様に、第１のＲＰパルス６０８－１及び６０８－２は、２つの別々のＡＬＤサイクルで実行されるため、重複しない。

【００７７】

これに加えて又は代えて、図示の例は、第１のサイクルの第２のサブサイクル中に、２つの第２の前駆体ＡＬＤバルブ１４４－１、１４３－２のうちの一方を使用して２つの第２の前駆体供給源１２４－１、１２４－２（図１）のうちの一方から前駆体２を導入することと、及び第２のサイクルの第２のサブサイクル中に、２つの第２の前駆体ＡＬＤバル

ブ１４４－１、１４４－２のうちの他方を使用して２つの第２の前駆体供給源１２４－１、１２４－２（図１）のうちの他方から前駆体２を導入することを示す。前駆体２用の２つ以上のＡＬＤバルブを作動させることは、２つの別々のサイクルで、第２の前駆体ＡＬＤバルブ１４４－１及び１４４－２をそれぞれ通るガス流に相当する曝露サイクル６００Ｂ及び６００Ｄによって表わされる。曝露サイクル６００Ｂ及び６００Ｄは、２つの第２の前駆体ＡＬＤバルブ１４４－１及び１４４－２をそれぞれ使用して前駆体２を堆積チャンバに導入することによって、基板を第１の前駆体（前駆体１）パルス６０４－１及び６０４－２にそれぞれ曝露することを含む。前駆体２パルス６１６－１及び６１６－２の後に、第２のＡＬＤパージバルブ１４８－２を使用して堆積チャンバ内にＲＰガスを導入することによって、基板をＲＰガスの第２の急速パージ（ＲＰ）パルス６２０－１及び６２０－２に曝露する。図５Ａに関して前述したシーケンスとは異なり、２つの第２の前駆体ＡＬＤバルブ１４４－１、１４４－２を作動させることは、２つの第２のＡＬＤバルブ１４４－１、１４４－２を同時に又は重複して開放することを含まない。代わりに、２つの第２のＡＬＤバルブ１４４－１、１４４－２の作動は、２つの別々のＡＬＤサイクルで行なわれる。同様に、第２のＲＰパルス６２０－１及び６２０－２は、２つの別々のＡＬＤサイクルで実行されるため、重複しない。

【００７８】

半導体製造環境では、スケジュールされた及びスケジュールされていないダウンタイム、並びに部品の保守又は交換による生産の中断は、コストがかかる可能性があることが理解され得る。単一の膜を堆積させるためのＡＬＤバルブは、数百回又は数千回の作動を超える可能性があるため、それらの摩耗及び故障に起因するスケジュールされた及びスケジュールされていないダウンタイムは、コストがかかる可能性がある。本発明者らは、異なるサイクルでの所与の前駆体（例えば、前駆体１、前駆体２）への曝露が上記のように２つ以上のＡＬＤバルブ１４０－１、１４０－２、１４４－１、１４４－２、１４８－１、１４８－２のうちの異なるものを使用して行なわれる図６に示されるようなシーケンスが、ＡＬＤバルブのメンテナンス又は交換のための時間間隔を有利に増大させることができることを見出した。そのような方法を使用することにより、堆積システムの修理又は予防保守の頻度を実質的に低減することができる。

【００７９】

図５Ａ及び図６に示すＡＬＤサイクルでは、２つ以上のＡＬＤバルブを使用して、ＡＬＤサイクルの所与のサブサイクルの連続パルスで所与の前駆体又はパージガスを送達する。しかしながら、実施形態はそのように限定されない。他の実施形態では、２つ以上のＡＬＤバルブを使用して、所与のサブサイクルの複数のパルスで所与の前駆体を送達することができる。これらの実施形態では、曝露シーケンスは、所与の前駆体への基板の曝露が、連続パージの存在下で実行され得る複数のバックツーバックパルス（異なる前駆体への介在曝露なし）で実行され得ることを除いて、図５Ａに関して説明したものと同様であり得る。例えば、４つのＡＬＤバルブがNH_3を送達するように構成される図２に示すものと同様の前駆体送達システムを使用して、NH_3の第１のパルスを第１及び第２のＡＬＤバルブを使用して送達することができ、NH_3の第２のパルスを第３及び第４のＡＬＤバルブを使用して送達することができる。第１及び第２のパルスは、同じサブサイクル中に少なくとも１回交互にされてもよい。そのような例示的な一実施形態が図７に示されている。

【００８０】

図７は、幾つかの実施形態に係る、１サイクルで前駆体の複数のパルスを送達するべく共通のガス分配プレートに並列に接続される２つ以上のＡＬＤバルブを使用する前駆体における曝露シーケンスを含む、薄膜を堆積させるためのＡＬＤサイクルの前駆体送達シーケンスの一例を示す。薄膜を堆積させる図示の方法は、薄膜堆積チャンバ内の基板を複数の前駆体に交互に曝露することを含む。基板を交互に曝露することは、前駆体のうちの第１の前駆体を薄膜堆積チャンバ内に供給するための共通のガス分配プレートに並列に接続された２つ以上の第１の原子層堆積（ＡＬＤ）バルブを独立して作動させることによって

前駆体のうちの第１の前駆体（前駆体１）を薄膜堆積チャンバ内に導入することを含む。２つ以上の第１のＡＬＤバルブを独立して作動させるステップは、サイクルの１つの同じサイクル中に２つ以上の第１のＡＬＤバルブの異なるバルブを交互に開放することによって複数のパルスで基板を曝露するステップを含む。以下では、図５Ａに示された送達シーケンスの特徴と同様の図７に示された送達シーケンスの特徴は、簡潔にするために省略される。

【００８１】

図示のＡＬＤサイクルは、図５Ａに関して前述したのと同様の態様で、前駆体のうちの第１の前駆体（前駆体１）に基板を曝露するための曝露サイクル７００Ａ及び７００Ｃを含む第１のサブサイクルと、前駆体のうちの第２の前駆体（前駆体２）に基板を曝露するための曝露サイクル７００Ｂ及び７００Ｄを含む第２のサブサイクルとを含む。しかしながら、図５Ａに関して記載されたシーケンスとは異なり、図示された例は、第１のサブサイクル中に、複数のパルス７０４－１、７０４－２で、２つの第１の前駆体ＡＬＤバルブ１４０－１、１４０－２（図１）を使用して２つの第１の前駆体供給源１２０－１、１２０－２（図１）から前駆体１を導入することを示す。前駆体１用の２つ以上のＡＬＤバルブを作動させることは、第１の前駆体ＡＬＤバルブ１４０－１及び１４０－２をそれぞれ通るガス流に相当する曝露サイクル７００Ａ及び７００Ｂによって表わされる。曝露サイクル７００Ａ及び７００Ｂは、２つの第１の前駆体ＡＬＤバルブ１４０－１及び１４０－２をそれぞれ使用して堆積チャンバに前駆体１を導入することによって、複数の前駆体１パルス７０４－１及び複数の前駆体１パルス７０４－２のそれぞれで第１の前駆体（前駆体１）に基板を曝露することを含む。パルス７０４－１及びパルス７０４－２は、図示のように交互になってもよい。複数の前駆体１パルス７０４－１及び前駆体１パルス７０４－２の後に、図５Ａに関して前述したシーケンスと同様の態様で、基板を第１の急速パージ（ＲＰ）パルス７０８－１及び７０８－２に曝露する。図示のように、２つの第１の前駆体ＡＬＤバルブ１４０－１、１４０－２を作動させることは、２つの第１の前駆体ＡＬＤバルブ１４０－１、１４０－２を交互に開放して、パルス７０４－１及び７０４－２を交互に送達することを含む。したがって、図示のように、前駆体１パルス７０４－１及び前駆体２パルス７０４－２は重ならない。

【００８２】

これに加えて又は代えて、図示の例が示すように、第２のサブサイクルは、前述と同様の態様で構成され得る、２つの第２の前駆体ＡＬＤバルブ１４４－１、１４４－２を使用して２つの第２の前駆体供給源１２４－１、１２４－２（図１）から前駆体２を導入するための曝露サイクル７００Ｃ及び７００Ｄを含む。前駆体２用の２つ以上の前駆体ＡＬＤバルブを作動させることは、第２のＡＬＤバルブ１４４－１及び１４４－２をそれぞれ通るガス流に相当する曝露サイクル７００Ｃ及び７００Ｄによって表わされる。曝露サイクル７００Ｃ及び７００Ｄは、２つの第２の前駆体ＡＬＤバルブ１４４－１及び１４４－２をそれぞれ使用して堆積チャンバに前駆体２を導入することによって、複数の前駆体２パルス７１６－１及び複数の前駆体２パルス７１６－２のそれぞれで第２の前駆体（前駆体２）に基板を曝露することを含む。パルス７１６－１及びパルス７１６－２は交互になってもよい。前駆体２パルス７１６－１及び前駆体パルス７１６－２に続いて、図５Ａに関して前述したシーケンスと同様の態様で、基板をＲＰガスの第２の急速パージ（ＲＰ）パルス７２０－１及び７２０－２に曝露する。図示のように、２つの第２の前駆体ＡＬＤバルブ１４４－１、１４４－２を作動させることは、２つの第１の前駆体ＡＬＤバルブ１４４－１、１４４－２を交互に開放して、パルス７１６－１及び７１６－２を交互に送達することを含む。したがって、図示のように、前駆体２パルス７１６－１及び前駆体２パルス７１６－２は重ならない。

【００８３】

好適には、前駆体の異なるパルスを送達するためにＡＬＤバルブの異なるものを交互にすることによって、オーバーヘッド時間の量を低減することができ、例えば、あるバルブのコマンド信号を送信することによって、別のバルブでセンサ信号を受信する前に送信す

ることができる。図示の実施形態では、前駆体１パルス７０４－１及び７０４－２は、互いに重なり合うことなく交互になり、また、前駆体２パルス７１６－１及び７１６－２は、互いに重なり合うことなく交互になる。しかしながら、幾つかの実施形態では、図３Ｄに関して前述したように、コマンド信号とＡＬＤバルブの実際の開閉との間の遅延を認識する際に、前駆体ＡＬＤバルブの１つを開くためのコマンド信号は、前駆体ＡＬＤバルブの前の１つの閉鎖を示す電子位置センサ信号を受信する前に送信されてもよい。

【００８４】

実施形態によれば、前駆体１パルス７０４－１及び７０４－２は、図５Ａに関して前述した前駆体１パルス５０４－１、５０４－２の曝露時間の一部である持続時間を有することができる。例えば、パルス持続時間は、図５Ａに関して前述した曝露時間に対して、２０％、４０％、６０％、８０％、又はこれらの値のいずれかによって規定される範囲の値とすることができる。同様に、前駆体２パルス７１６－１及び７１６－２は、図５Ａに関して前述した前駆体１パルス５１６－１、５１６－２の曝露時間の一部である持続時間を有することができる。例えば、パルス持続時間は、図５Ａに関して前述した曝露時間に対して、２０％、４０％、６０％、８０％、又はこれらの値のいずれかによって規定される範囲の値とすることができる。いかなる理論にも束縛されるものではないが、そのような多重パルス導入は、前駆体分子と副産物分子との間の競合を減少させることによって表面飽和を改善することができる。同等の総曝露時間では、多重パルス曝露は、有効なより高い用量及び／又は改善された共形性をもたらし得る。

＜用途＞

【００８５】

本明細書に開示される様々な実施形態による異なる曝露圧力を使用して形成されたＴｉＮ又はＴｉＳｉＮを含む薄膜は、様々な用途、特に、基板が、本明細書に開示されるＴｉＮ又はＴｉＳｉＮ層の様々な有利な特性から利益を得ることができる比較的高いアスペクト比の構造及び／又は非金属表面を含む場合に使用することができる。例示的な用途は、１、２、５、１０、２０、５０、１００、２００又はこれらの値のいずれかによって規定される範囲の値を超えるアスペクト比、例えば、深さを上部幅で割った比を有するビア、ホール、トレンチ、キャビティ又は同様の構造の堆積を含む。

【００８６】

例として、図８は、高濃度にドープされ得る活性半導体基板領域上に形成された、例えばソース又はドレインコンタクトなどのコンタクト構造の拡散バリアとの関連における用途を概略的に示す。基板５０４を含む半導体デバイス５００の一部が示されており、その上に誘電体層５０８、例えば、酸化物又は窒化物などの誘電体材料を含む層間又は金属間誘電体（ＩＬＤ）層が形成される。様々なドープ領域、例えばソース領域及びドレイン領域を含む基板５０４の様々な領域へのコンタクトを形成するために、誘電体層５０８を貫通してビア又はトレンチが形成されてもよい。ビア又はトレンチは、様々な非金属表面、例えば、基板表面、例えばシリコン基板表面を含む曝露した底面、並びにビアの誘電体側壁を曝露させることができる。ビアの底面及び側面は、ＴｉＮ又はＴｉＳｉＮ層でコンフォーマルにコーティングすることができる。その後、ラインビアは、コンタクトプラグ５１６を形成するために、金属、例えば、Ｗ、Ａｌ又はＣｕで充填されてもよい。例えば、ビアは、例えばWF_6を使用するＣＶＤによってタングステンで充填されてもよい。

【００８７】

実施形態に従って形成されたバリア層５１２は、様々な理由で有利であり得る。特に、ＡＬＤによって形成されたバリア層５１２のコンフォーマルな性質のために、後続の金属充填プロセス中のピンチオフの傾向は実質的に低減され得る。更に、前述したように、バリア層５１２は、それを横切る材料輸送、例えば基板５０４からのドーパント（Ｂ、Ｐ）の外方拡散、並びにコンタクトプラグ形成プロセスからの反応物、エッチャント及び金属（例えば、Ｆ、Ｃｌ、Ｗ又はＣｕ）の内方拡散を効果的に妨げることができる。バリア効果は、表面粗さの減少及びステップ被覆率の増大によって高めることができる。更に、実施形態によって得られる層ごとの成長モードは、バリア層５１２の全体的な接触抵抗を低

減することができる。更に、膜粗さが低減されるため、所望のバリア機能を依然として達成しながら、比較的薄いバリア層５１２を形成することができ、接触抵抗の更なる低減につながる。

【００８８】

本明細書に開示される様々な実施形態に従って形成されたＴｉＮ又はＴｉＳｉＮ層の他の用途には、幾つか例を挙げると、凹状基板（例えば、埋め込み電極又は配線）に形成された導電性構造、電極（例えば、ＤＲＡＭキャパシタ電極又はゲート電極）、より高い金属レベルのためのメタライゼーションバリア（例えば、Ｃｕコンタクト／配線のビア／トレンチ内のバリア）、三次元メモリ及びスルーシリコンビア（ＴＳＶ）のための高アスペクト比垂直ロッド電極又はビアが含まれる。

【００８９】

本発明を特定の実施形態に関連して本明細書で説明してきたが、これらの実施形態は、本発明を限定するのに役立つものではなく、例示目的のために記載される。当業者に明らかなように、本発明の思想及び範囲から逸脱することなく修正及び改良を行なうことができる。

【００９０】

本明細書に開示された様々な実施形態のそのような単純な修正及び改良は、開示された技術の範囲内であり、開示された技術の特定の範囲は、添付の特許請求の範囲によって更に規定される。

【００９１】

上記において、実施形態のいずれか１つの任意の特徴は、実施形態の他のいずれか１つの任意の他の特徴と組み合わせられ又は置き換えられ得ることが分かる。

【００９２】

文脈が別段明確に要求しなければ、明細書本文及び特許請求の範囲の全体にわたって、「備える（ｃｏｍｐｒｉｓｅ）」、「備えている（ｃｏｍｐｒｉｓｉｎｇ）」、「含む（ｉｎｃｌｕｄｅ）」、「含んでいる（ｉｎｃｌｕｄｉｎｇ）」などの単語は、排他的又は網羅的な意味とは対照的に、包括的な意味で、つまり、「～含むがこれに限定されない」という意味で解釈されるべきである。本明細書中で一般的に使用される「結合（ｃｏｕｐｌｅｄ）」という単語は、直接に接続されるか又は１つ以上の中間要素を介して接続されるかのいずれかであってもよい２つ以上の要素を指す。同様に、本明細書中で一般的に使用される「接続される（ｃｏｎｎｅｃｔｅｄ）」という単語は、直接に接続されるか又は１つ以上の中間要素を介して接続されるかのいずれかであってもよい２つ以上の要素を指す。更に、「本明細書中（ｈｅｒｅｉｎ）」、「上記（ａｂｏｖｅ）」、「以下（ｂｅｌｏｗ）」という単語及び同様の意味の単語は、この出願で使用される場合、この出願の任意の特定の部分ではなくこの出願全体を指すものとする。文脈が許す場合、単数又は複数の数字を使用する上記の詳細な説明における単語は、複数又は単数をそれぞれ含む場合もある。２つ以上の項目のリストを参照する「又は（ｏｒ）」という単語は、その単語の以下の全ての解釈、すなわち、リスト内の項目のいずれか、リスト内の全ての項目、及び、リスト内の項目の任意の組み合わせを網羅する。

【００９３】

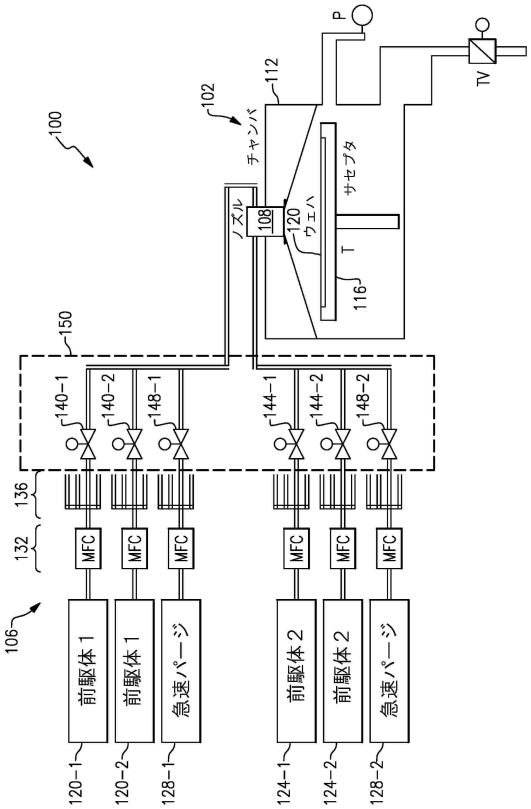
更に、とりわけ、「できる（ｃａｎ）」、「できた（ｃｏｕｌｄ）」、「してもよい（ｍｉｇｈｔ）」、「し得る（ｍａｙ）」、「例えば（ｅ．ｇ．）」、「例として（ｆｏｒ ｅｘａｍｐｌｅ）」、「など（ｓｕｃｈ ａｓ）」のような本明細書中で使用される条件付き用語は、特に別段述べられなければ、或いは、使用される文脈内で別な態様で理解されなければ、一般に、特定の実施形態が特定の特徴、要素又は状態を含むが、他の実施形態がそれらを含まないことを伝えようとするものである。したがって、そのような条件付き言語は、一般に、特徴、要素及び／又は状態が１つ以上の実施形態にとって多少なりとも必要とされること、或いはこれらの特徴、要素及び／又は状態が任意の特定の実施形態に含まれる又は任意の特定の実施形態で実行されるべきかどうかを示唆しようとするものではない。

【００９４】

特定の実施形態について説明してきたが、これらの実施形態は、単に例として提示したものにすぎず、本開示の範囲を限定しようとするものではない。実際に、本明細書中に記載される新規の装置、方法及びシステムは、様々な他の形態で具現化されてもよく、更に、本開示の思想から逸脱することなく、本明細書中に記載される方法及びシステムの形態における様々な省略、置換、及び、変更を行うことができる。例えば、特徴は所与の構成で提示されるが、代替的な実施形態は、異なる構成要素及び／又はセンサトポロジで同様の機能を果たすことができ、幾つかの特徴が、削除、移動、追加、細分化、結合、及び／又は修正されてもよい。これらの特徴のそれぞれは、様々な異なる方法で実施されてもよい。前述した様々な実施形態の要素及び動作の任意の適切な組み合わせを結合させて、更なる実施形態を提供することができる。前述した様々な特徴及びプロセスは、互いに独立して実施されてもよく、又は様々な方法で組み合わされてもよい。本開示の特徴の全ての可能な組み合わせ及び部分組み合わせは、本開示の範囲内に入ることが意図されている。

【図面】

【図１】



【図２】

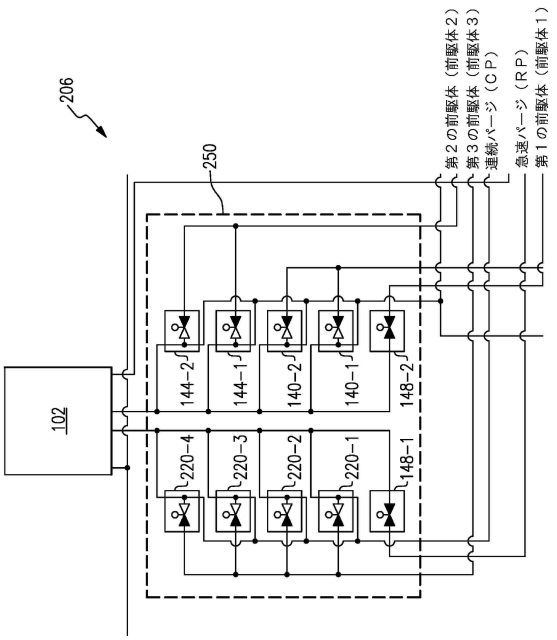


FIG.2

【図３Ａ】

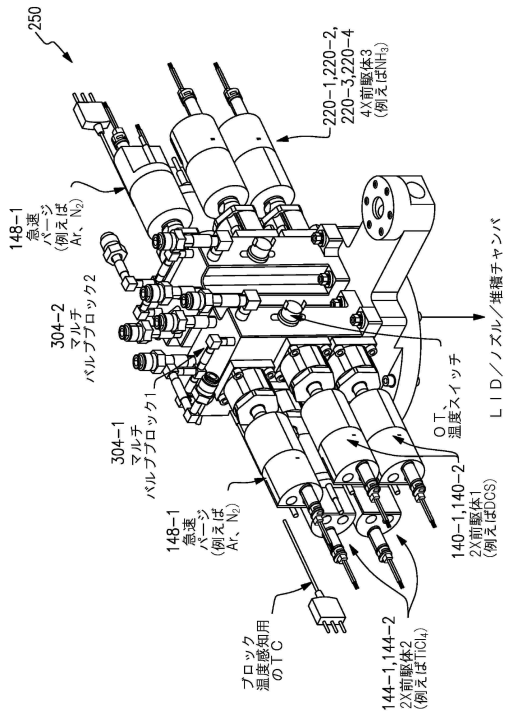


FIG.3A

【図３Ｂ】

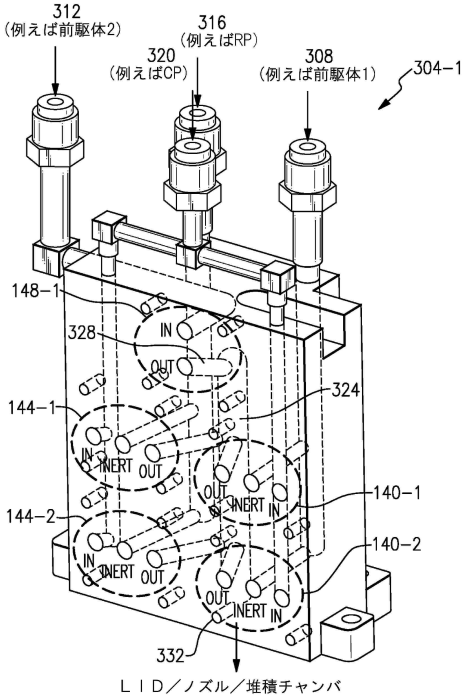


FIG.3B

【図３Ｃ】

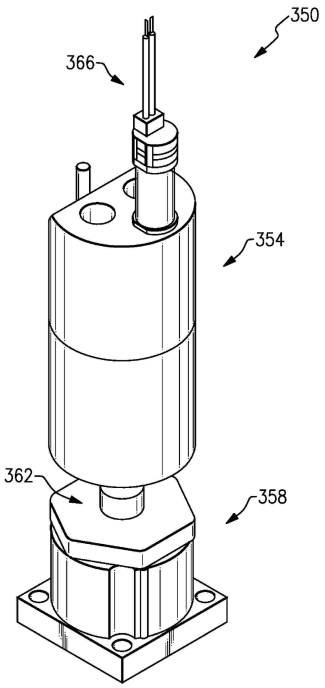


FIG.3C

【図３Ｄ】

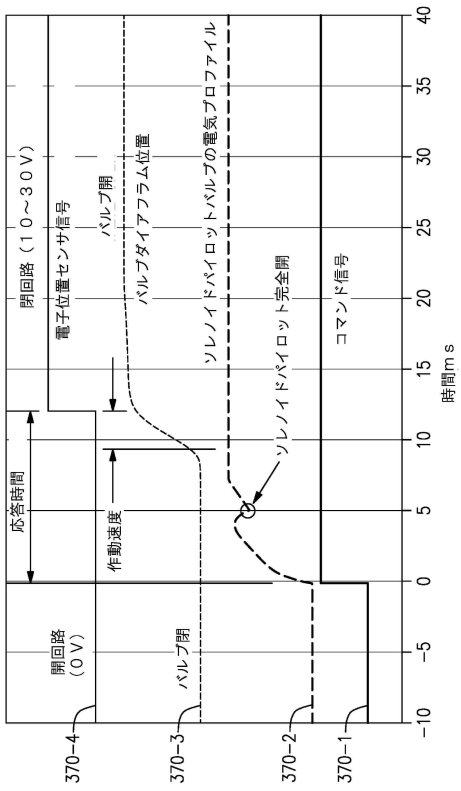


FIG.3D

【図４】

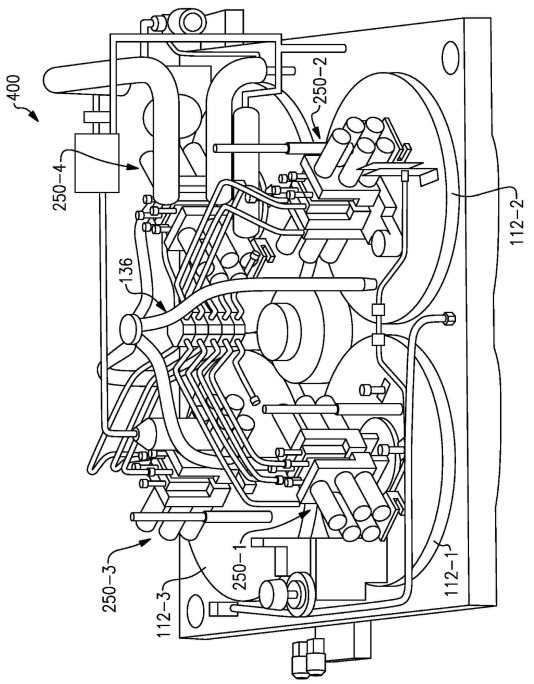


FIG.4

【図５Ａ】

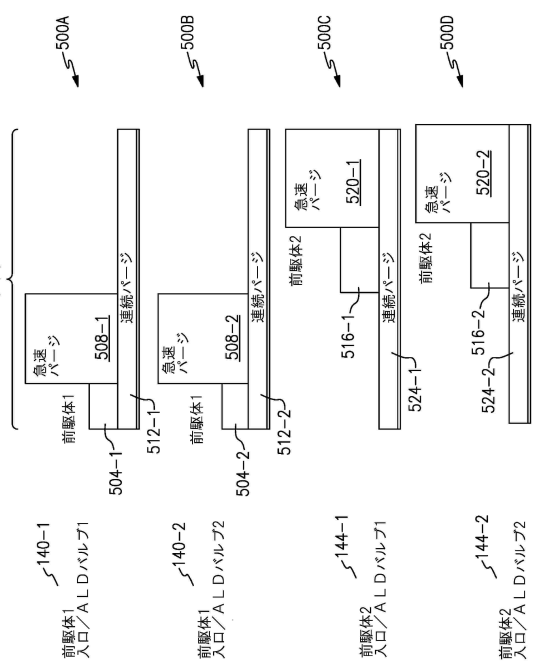
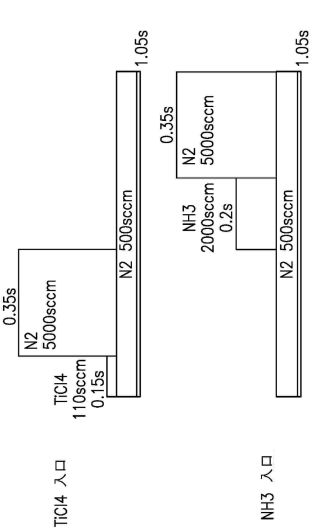


FIG.5A

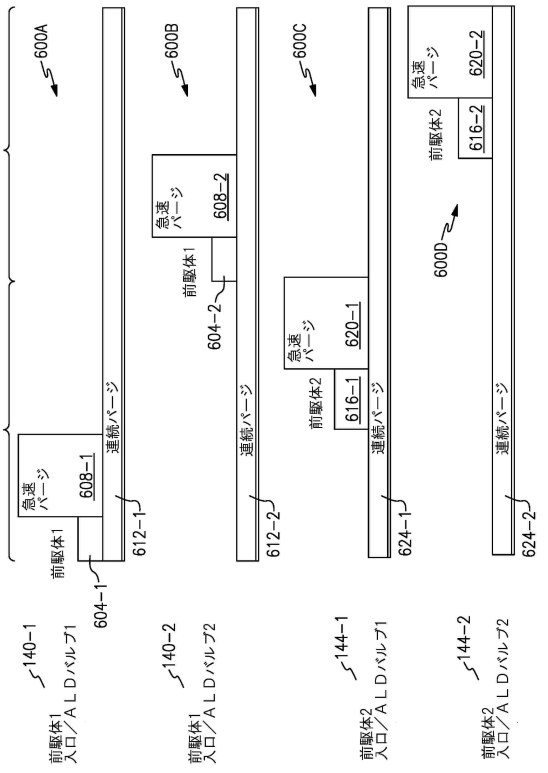
【図５Ｂ】



典型的な条件	
温度	550° C
圧力	5 Torr
ギャップ	0.6"
シャワーヘッド温度	130° C
1×STN当たりのTiCl4流量	110sccm
1×STN当たりのRP流量(RiCl4側)	5000sccm
1×STN当たりのNH3流量	2000sccm
1×STN当たりのCP流量(NH3側)	500sccm
サイクル時間	0.15s/0.35s/0.2s/0.35s
TMFパージ	1000sccm N2
チャンバパージ	5000sccm N2

FIG.5B

【図６】



【図７】

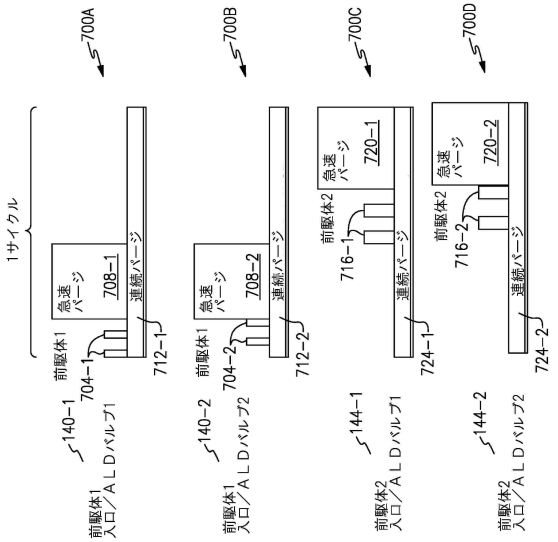


FIG.7

【図８】

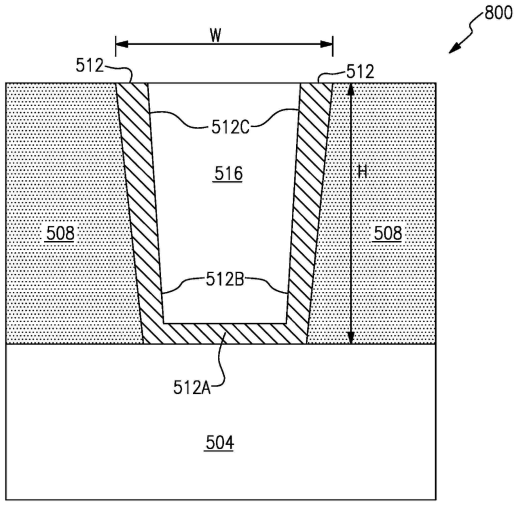


FIG.8

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 22/70347

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC - C23C 16/18; C23C 16/30; C23C 16/44 (2022.01)
CPC - C23C 16/18; C23C 16/305; C23C 16/4408

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
See Search History document

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X ----- Y	US 2020/087789 A1 (Applied Materials, Inc.) 19 March 2020 (19.03.2020) para [0004], para [0028], para [0053]-[0055], para [0067], para [0078], para [0080]-[0081], para [0085], para [0087], para [0089], Fig 11	1-4, 8 ----- 5-7, 9-21
Y	US 2016/319422 A1 (Applied Materials, Inc.) 3 November 2016 (03.11.2016) para [0024], para [0027], para [0049], para [0096]-[0097],	5-7
Y	US 2013/034947 A1 (Hong et al.) 7 February 2013 (07.02.2013) para [0012], para [0017], para [0028], para [0042], para [0046], para [0063], para [0071]-[0072],	9-21
Y	US 2007/158025 A1 (Larson) 12 July 2007 (12.07.2007) para [0003], para [0053], para [0057], para [0062],	14-15
A	US 2011/124199 A1 (Granneman et al.) 26 May 2011 (26.05.2011) para [0002],	1
A	US 2012/091522 A1 (Ozaki et al.) 19 April 2012 (19.04.2012) para [0056],	8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10 March 2022	JUN 0 8 2022
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-8300	Authorized officer Kari Rodriquez Telephone No. PCT Helpdesk: 571-272-4300

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2019)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 22/70347

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
----------see supplemental box----------

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
1-21

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 22/70347

Bx. III (Lack of Unity)

This application contains the following inventions or groups of inventions which are not so linked as to form a single general inventive concept under PCT Rule 13.1. In order for all inventions to be searched, the appropriate additional search fees must be paid.

Group I: Claims 1-21 is directed toward a method of depositing a thin film, the method comprising: alternatingly exposing a substrate in a thin film deposition chamber to a plurality of precursors in a plurality of cycles, wherein alternatingly exposing the substrate comprises introducing a first one of the precursors into the thin film deposition chamber by independently actuating two or more first atomic layer deposition (ALD) valves connected in parallel to a common gas distribution plate for supplying the first one of the precursors into the thin film deposition chamber, and wherein independently actuating the two or more first ALD valves comprises simultaneously opening the two or more first ALD valves for at least part of the time during introducing the first one of the precursors into the thin film deposition chamber during a same one of the cycles.

Group II: Claims 22-40 is directed toward a method of depositing a thin film, the method comprising: alternatingly exposing a substrate in a thin film deposition chamber to a plurality of precursors in a plurality of cycles, wherein alternatingly exposing the substrate comprises introducing a first one of the precursors into the thin film deposition chamber by independently actuating two or more first atomic layer deposition (ALD) valves connected in parallel to a common gas distribution plate for supplying the first one of the precursors into the thin film deposition chamber, and wherein independently actuating the two or more first ALD valves comprises actuating a first one of the two or more first ALD valves during a first one of the cycles and actuating a second one of the two or more first ALD valves during a second one of the cycles.

Group III: Claim 41-60 is directed toward a method of depositing a thin film, the method comprising: alternatingly exposing a substrate in a thin film deposition chamber to a plurality of precursors in a plurality of cycles, wherein alternatingly exposing the substrate comprises introducing a first one of the precursors into the thin film deposition chamber by independently actuating two or more first atomic layer deposition (ALD) valves connected in parallel to a common gas distribution plate for supplying the first one of the precursors into the thin film deposition chamber, and wherein independently actuating the two or more first ALD valves comprises exposing the substrate in a plurality pulses by alternatingly opening different ones of the two or more first ALD valves during a same one of the cycles.

Group IV: Claim 61-80 is directed toward a thin film deposition system, comprising: a thin film deposition chamber configured to deposit a thin film by alternatingly exposing a substrate to a plurality of precursors, wherein the thin film deposition system is configured to introduce a first one of the precursors into the thin film deposition chamber by independently actuating two or more first atomic layer deposition (ALD) valves connected in parallel to a common gas distribution plate for supplying the first one of the precursors into the thin film deposition chamber.

The inventions listed as Groups I-IV do not relate to a single general inventive concept under PCT Rule 13.1 because, they lack the same or corresponding special technical features for the following reasons:

Special Technical Features:

The invention of Group I includes the special technical feature of a method wherein independently actuating the two or more first ALD valves comprises simultaneously opening the two or more first ALD valves for at least part of the time during introducing the first one of the precursors into the thin film deposition chamber during a same one of the cycles, not required by Groups II-IV.

The invention of Group II includes the special technical feature of a method wherein independently actuating the two or more first ALD valves comprises actuating a first one of the two or more first ALD valves during a first one of the cycles and actuating a second one of the two or more first ALD valves during a second one of the cycles, not required by Group I or III-IV.

The invention of Group III includes the special technical feature of a method wherein independently actuating the two or more first ALD valves comprises exposing the substrate in a plurality pulses by alternatingly opening different ones of the two or more first ALD valves during a same one of the cycles, not required by Group I-II or IV.

The invention of Group IV includes the special technical feature of a thin film deposition system, not required by Group I-III.

Shared Technical Features:

The inventions of Groups I and II share the technical features of a method of depositing a thin film, the method comprising: alternatingly exposing a substrate in a thin film deposition chamber to a plurality of precursors in a plurality of cycles, wherein alternatingly exposing the substrate comprises introducing a first one of the precursors into the thin film deposition chamber by independently actuating two or more first atomic layer deposition (ALD) valves connected in parallel to a common gas distribution plate for supplying the first one of the precursors into the thin film deposition chamber.

----------Continuation on Supplemental Box----------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 22/70347

Bx. III (Lack of Unity)

However, these shared technical features do not represent a contribution over prior art, because the shared technical feature is being anticipated by US 2020/087789 A1 to Applied Materials, Inc. (hereinafter "Applied").

Applied teaches a method of depositing a thin film (para [0028], Embodiments of the disclosure are directed to gas distribution apparatus for use in chemical vapor deposition type processes, One or more embodiments of the disclosure are directed to atomic layer deposition processes; see US 2011/124199 A1 to Granneman et al., para [0002], Atomic layer deposition (ALD) is a thin film deposition method that allows for the deposition of films having thicknesses on the order of nanometers), the method comprising: alternatingly exposing a substrate in a thin film deposition chamber to a plurality of precursors in a plurality of cycles (para [0028], One or more embodiments of the disclosure are directed to atomic layer deposition processes and apparatus (also called cyclical deposition) incorporating the gas distribution apparatus described. The gas distribution apparatus described may be referred to as a showerhead; and para [0053], a spiral showerhead is provided with different zones for precursor flow into the chamber. The showerhead can be designed with N number of zones (e.g., N= 3) for multiple precursors for CVD/ALD processes. For each precursor, flow in each zone can be controlled by individual valves (e.g. , PLC valves) and dosage of precursor can be controlled by individual orifice with variable sizes. N number of valves can be synchronized to operate "open & close" during sequential precursor exposure to the wafer; and para [0055], FIG. 11 provides a schematic representation of a flow pattern in accordance with one or more embodiment. A substrate 10 is positioned on a substrate support 12 so that the substrate is spaced a distance from the showerhead 14; ALD is a cyclic thin film deposition process which occurs over a plurality of cycles; The chamber is therefore a thin film deposition chamber; The precursors are sequentially deposited on the substrate by opening and closing valves in different zones, and therefore the substrate is alternatingly exposed), wherein alternatingly exposing the substrate comprises introducing a first one of the precursors into the thin film deposition chamber by independently actuating two or more first atomic layer deposition (ALD) valves connected in parallel to a common gas distribution plate for supplying the first one of the precursors into the thin film deposition chamber (para [0028], The gas distribution apparatus described may be referred to as a showerhead or gas distribution plate; and para [0053], a spiral showerhead is provided with different zones for precursor flow into the chamber. The showerhead can be designed with N number of zones (e.g., N= 3) for multiple precursors for CVD/ALD processes. For each precursor, flow in each zone can be controlled by individual valves (e.g. , PLC valves) and dosage of precursor can be controlled by individual orifice with variable sizes. N number of valves can be synchronized to operate "open & close" during sequential precursor exposure to the wafer; and para [0054], Some embodiments provide a gas line manifold to provide gas flow to the different zones...The manifold can be configured to flow precursor in N number of zones through the showerhead; and para [0080], The first gas flows to the processing chamber through a plurality of first inlet lines to a gas manifold. Each of the first inlet lines has a valve and, optionally, an orifice. The valves can be opened to allow flow of the first gas into the processing chamber; The inlet lines having valves and orifices are connected in parallel to the gas distribution plate (shower head) for supplying one precursor through multiple valves; The valves are ALD valves because they are used for an ALD process).

The inventions of Groups I and III share the technical feature of a method of depositing a thin film, the method comprising: alternatingly exposing a substrate in a thin film deposition chamber to a plurality of precursors in a plurality of cycles, wherein alternatingly exposing the substrate comprises introducing a first one of the precursors into the thin film deposition chamber by independently actuating two or more first atomic layer deposition (ALD) valves connected in parallel to a common gas distribution plate for supplying the first one of the precursors into the thin film deposition chamber.

However, these shared technical features do not represent a contribution over prior art, because the shared technical feature is being anticipated by Applied.

Applied teaches a method of depositing a thin film (para [0028], Embodiments of the disclosure are directed to gas distribution apparatus for use in chemical vapor deposition type processes, One or more embodiments of the disclosure are directed to atomic layer deposition processes; see US 2011/124199 A1 to Granneman et al., para [0002], Atomic layer deposition (ALD) is a thin film deposition method that allows for the deposition of films having thicknesses on the order of nanometers), the method comprising: alternatingly exposing a substrate in a thin film deposition chamber to a plurality of precursors in a plurality of cycles (para [0028], One or more embodiments of the disclosure are directed to atomic layer deposition processes and apparatus (also called cyclical deposition) incorporating the gas distribution apparatus described. The gas distribution apparatus described may be referred to as a showerhead; and para [0053], a spiral showerhead is provided with different zones for precursor flow into the chamber. The showerhead can be designed with N number of zones (e.g., N= 3) for multiple precursors for CVD/ALD processes. For each precursor, flow in each zone can be controlled by individual valves (e.g. , PLC valves) and dosage of precursor can be controlled by individual orifice with variable sizes. N number of valves can be synchronized to operate "open & close" during sequential precursor exposure to the wafer; and para [0055], FIG. 11 provides a schematic representation of a flow pattern in accordance with one or more embodiment. A substrate 10 is positioned on a substrate support 12 so that the substrate is spaced a distance from the showerhead 14; ALD is a cyclic thin film deposition process which occurs over a plurality of cycles; The chamber is therefore a thin film deposition chamber; The precursors are sequentially deposited on the substrate by opening and closing valves in different zones, and therefore the substrate is alternatingly exposed), wherein alternatingly exposing the substrate comprises introducing a first one of the precursors into the thin film deposition chamber by independently actuating two or more first atomic layer deposition (ALD) valves connected in parallel to a common gas distribution plate for supplying the first one of the precursors into the thin film deposition chamber (para [0028], The gas distribution apparatus described may be referred to as a showerhead or gas distribution plate; and para [0053], a spiral showerhead is provided with different zones for precursor flow into the chamber. The showerhead can be designed with N number of zones (e.g., N= 3) for multiple precursors for CVD/ALD processes. For each precursor, flow in each zone can be controlled by individual valves (e.g. , PLC valves) and dosage of precursor can be controlled by individual orifice with variable sizes. N number of valves can be synchronized to operate "open & close" during sequential precursor exposure to the wafer; and para [0054], Some embodiments provide a gas line manifold to provide gas flow to the different zones...The manifold can be configured to flow precursor in N number of zones through the showerhead; and para [0080], The first gas flows to the processing chamber through a plurality of first inlet lines to a gas manifold. Each of the first inlet lines has a valve and, optionally, an orifice. The valves can be opened to allow flow of the first gas into the processing chamber; The inlet lines having valves and orifices are connected in parallel to the gas distribution plate (shower head) for supplying one precursor through multiple valves; The valves are ALD valves because they are used for an ALD process).

----------Continuation on Supplemental Box----------

Form PCT/ISA/210 (extra sheet) (July 2019)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 22/70347

Bx. III (Lack of Unity)

The inventions of Groups I and IV share the technical feature of thin film deposition, comprising: alternatingly exposing a substrate in a thin film deposition chamber to a plurality of precursors in a plurality of cycles, wherein alternatingly exposing the substrate comprises introducing a first one of the precursors into the thin film deposition chamber by independently actuating two or more first atomic layer deposition (ALD) valves connected in parallel to a common gas distribution plate for supplying the first one of the precursors into the thin film deposition chamber.

However, these shared technical features do not represent a contribution over prior art, because the shared technical feature is being anticipated by Applied.

Applied teaches thin film deposition (para [0028], Embodiments of the disclosure are directed to gas distribution apparatus for use in chemical vapor deposition type processes, One or more embodiments of the disclosure are directed to atomic layer deposition processes; see US 2011/124199 A1 to Granneman et al., para [0002], Atomic layer deposition (ALD) is a thin film deposition method that allows for the deposition of films having thicknesses on the order of nanometers), comprising: alternatingly exposing a substrate in a thin film deposition chamber to a plurality of precursors in a plurality of cycles (para [0028], One or more embodiments of the disclosure are directed to atomic layer deposition processes and apparatus (also called cyclical deposition) incorporating the gas distribution apparatus described. The gas distribution apparatus described may be referred to as a showerhead; and para [0053], a spiral showerhead is provided with different zones for precursor flow into the chamber. The showerhead can be designed with N number of zones (e.g., N= 3) for multiple precursors for CVD/ALD processes. For each precursor, flow in each zone can be controlled by individual valves (e.g. , PLC valves) and dosage of precursor can be controlled by individual orifice with variable sizes. N number of valves can be synchronized to operate "open & close" during sequential precursor exposure to the wafer; and para [0055], FIG. 11 provides a schematic representation of a flow pattern in accordance with one or more embodiment. A substrate 10 is positioned on a substrate support 12 so that the substrate is spaced a distance from the showerhead 14; ALD is a cyclic thin film deposition process which occurs over a plurality of cycles; The chamber is therefore a thin film deposition chamber; The precursors are sequentially deposited on the substrate by opening and closing valves in different zones, and therefore the substrate is alternatingly exposed), wherein alternatingly exposing the substrate comprises introducing a first one of the precursors into the thin film deposition chamber by independently actuating two or more first atomic layer deposition (ALD) valves connected in parallel to a common gas distribution plate for supplying the first one of the precursors into the thin film deposition chamber (para [0028], The gas distribution apparatus described may be referred to as a showerhead or gas distribution plate; and para [0053], a spiral showerhead is provided with different zones for precursor flow into the chamber. The showerhead can be designed with N number of zones (e.g., N= 3) for multiple precursors for CVD/ALD processes. For each precursor, flow in each zone can be controlled by individual valves (e.g. , PLC valves) and dosage of precursor can be controlled by individual orifice with variable sizes. N number of valves can be synchronized to operate "open & close" during sequential precursor exposure to the wafer; and para [0054], Some embodiments provide a gas line manifold to provide gas flow to the different zones...The manifold can be configured to flow precursor in N number of zones through the showerhead; and para [0080], The first gas flows to the processing chamber through a plurality of first inlet lines to a gas manifold. Each of the first inlet lines has a valve and, optionally, an orifice. The valves can be opened to allow flow of the first gas into the processing chamber; The inlet lines having valves and orifices are connected in parallel to the gas distribution plate (shower head) for supplying one precursor through multiple valves; The valves are ALD valves because they are used for an ALD process).

The inventions of Groups II and III share the technical features of a method of depositing a thin film, the method comprising: alternatingly exposing a substrate in a thin film deposition chamber to a plurality of precursors in a plurality of cycles, wherein alternatingly exposing the substrate comprises introducing a first one of the precursors into the thin film deposition chamber by independently actuating two or more first atomic layer deposition (ALD) valves connected in parallel to a common gas distribution plate for supplying the first one of the precursors into the thin film deposition chamber.

However, these shared technical features do not represent a contribution over prior art, because the shared technical feature is being anticipated by Applied.

----------Continuation on Supplemental Box----------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 22/70347

Bx. III (Lack of Unity)

Applied teaches a method of depositing a thin film (para [0028], Embodiments of the disclosure are directed to gas distribution apparatus for use in chemical vapor deposition type processes, One or more embodiments of the disclosure are directed to atomic layer deposition processes; see US 2011/124199 A1 to Granneman et al., para [0002], Atomic layer deposition (ALD) is a thin film deposition method that allows for the deposition of films having thicknesses on the order of nanometers), the method comprising: alternatingly exposing a substrate in a thin film deposition chamber to a plurality of precursors in a plurality of cycles (para [0028], One or more embodiments of the disclosure are directed to atomic layer deposition processes and apparatus (also called cyclical deposition) incorporating the gas distribution apparatus described. The gas distribution apparatus described may be referred to as a showerhead; and para [0053], a spiral showerhead is provided with different zones for precursor flow into the chamber. The showerhead can be designed with N number of zones (e.g., N= 3) for multiple precursors for CVD/ALD processes. For each precursor, flow in each zone can be controlled by individual valves (e.g. , PLC valves) and dosage of precursor can be controlled by individual orifice with variable sizes. N number of valves can be synchronized to operate "open & close" during sequential precursor exposure to the wafer; and para [0055], FIG. 11 provides a schematic representation of a flow pattern in accordance with one or more embodiment. A substrate 10 is positioned on a substrate support 12 so that the substrate is spaced a distance from the showerhead 14; ALD is a cyclic thin film deposition process which occurs over a plurality of cycles; The chamber is therefore a thin film deposition chamber; The precursors are sequentially deposited on the substrate by opening and closing valves in different zones, and therefore the substrate is alternatingly exposed), wherein alternatingly exposing the substrate comprises introducing a first one of the precursors into the thin film deposition chamber by independently actuating two or more first atomic layer deposition (ALD) valves connected in parallel to a common gas distribution plate for supplying the first one of the precursors into the thin film deposition chamber (para [0028], The gas distribution apparatus described may be referred to as a showerhead or gas distribution plate; and para [0053], a spiral showerhead is provided with different zones for precursor flow into the chamber. The showerhead can be designed with N number of zones (e.g., N= 3) for multiple precursors for CVD/ALD processes. For each precursor, flow in each zone can be controlled by individual valves (e.g. , PLC valves) and dosage of precursor can be controlled by individual orifice with variable sizes. N number of valves can be synchronized to operate "open & close" during sequential precursor exposure to the wafer; and para [0054], Some embodiments provide a gas line manifold to provide gas flow to the different zones...The manifold can be configured to flow precursor in N number of zones through the showerhead; and para [0080], The first gas flows to the processing chamber through a plurality of first inlet lines to a gas manifold. Each of the first inlet lines has a valve and, optionally, an orifice. The valves can be opened to allow flow of the first gas into the processing chamber; The inlet lines having valves and orifices are connected in parallel to the gas distribution plate (shower head) for supplying one precursor through multiple valves; The valves are ALD valves because they are used for an ALD process).

The inventions of Groups II and IV share the technical feature of thin film deposition, comprising: alternatingly exposing a substrate in a thin film deposition chamber to a plurality of precursors in a plurality of cycles, wherein alternatingly exposing the substrate comprises introducing a first one of the precursors into the thin film deposition chamber by independently actuating two or more first atomic layer deposition (ALD) valves connected in parallel to a common gas distribution plate for supplying the first one of the precursors into the thin film deposition chamber.

However, these shared technical features do not represent a contribution over prior art, because the shared technical feature is being anticipated by Applied.

Applied teaches thin film deposition (para [0028], Embodiments of the disclosure are directed to gas distribution apparatus for use in chemical vapor deposition type processes, One or more embodiments of the disclosure are directed to atomic layer deposition processes; see US 2011/124199 A1 to Granneman et al., para [0002], Atomic layer deposition (ALD) is a thin film deposition method that allows for the deposition of films having thicknesses on the order of nanometers), comprising: alternatingly exposing a substrate in a thin film deposition chamber to a plurality of precursors in a plurality of cycles (para [0028], One or more embodiments of the disclosure are directed to atomic layer deposition processes and apparatus (also called cyclical deposition) incorporating the gas distribution apparatus described. The gas distribution apparatus described may be referred to as a showerhead; and para [0053], a spiral showerhead is provided with different zones for precursor flow into the chamber. The showerhead can be designed with N number of zones (e.g., N= 3) for multiple precursors for CVD/ALD processes. For each precursor, flow in each zone can be controlled by individual valves (e.g. , PLC valves) and dosage of precursor can be controlled by individual orifice with variable sizes. N number of valves can be synchronized to operate "open & close" during sequential precursor exposure to the wafer; and para [0055], FIG. 11 provides a schematic representation of a flow pattern in accordance with one or more embodiment. A substrate 10 is positioned on a substrate support 12 so that the substrate is spaced a distance from the showerhead 14; ALD is a cyclic thin film deposition process which occurs over a plurality of cycles; The chamber is therefore a thin film deposition chamber; The precursors are sequentially deposited on the substrate by opening and closing valves in different zones, and therefore the substrate is alternatingly exposed), wherein alternatingly exposing the substrate comprises introducing a first one of the precursors into the thin film deposition chamber by independently actuating two or more first atomic layer deposition (ALD) valves connected in parallel to a common gas distribution plate for supplying the first one of the precursors into the thin film deposition chamber (para [0028], The gas distribution apparatus described may be referred to as a showerhead or gas distribution plate; and para [0053], a spiral showerhead is provided with different zones for precursor flow into the chamber. The showerhead can be designed with N number of zones (e.g., N= 3) for multiple precursors for CVD/ALD processes. For each precursor, flow in each zone can be controlled by individual valves (e.g. , PLC valves) and dosage of precursor can be controlled by individual orifice with variable sizes. N number of valves can be synchronized to operate "open & close" during sequential precursor exposure to the wafer; and para [0054], Some embodiments provide a gas line manifold to provide gas flow to the different zones...The manifold can be configured to flow precursor in N number of zones through the showerhead; and para [0080], The first gas flows to the processing chamber through a plurality of first inlet lines to a gas manifold. Each of the first inlet lines has a valve and, optionally, an orifice. The valves can be opened to allow flow of the first gas into the processing chamber; The inlet lines having valves and orifices are connected in parallel to the gas distribution plate (shower head) for supplying one precursor through multiple valves; The valves are ALD valves because they are used for an ALD process).

----------Continuation on Supplemental Box----------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 22/70347

Bx. III (Lack of Unity)

The inventions of Groups III and IV share the technical feature of thin film deposition, comprising: alternatingly exposing a substrate in a thin film deposition chamber to a plurality of precursors in a plurality of cycles, wherein alternatingly exposing the substrate comprises introducing a first one of the precursors into the thin film deposition chamber by independently actuating two or more first atomic layer deposition (ALD) valves connected in parallel to a common gas distribution plate for supplying the first one of the precursors into the thin film deposition chamber.

However, these shared technical features do not represent a contribution over prior art, because the shared technical feature is being anticipated by Applied.

Applied teaches thin film deposition (para [0028], Embodiments of the disclosure are directed to gas distribution apparatus for use in chemical vapor deposition type processes, One or more embodiments of the disclosure are directed to atomic layer deposition processes; see US 2011/124199 A1 to Granneman et al., para [0002], Atomic layer deposition (ALD) is a thin film deposition method that allows for the deposition of films having thicknesses on the order of nanometers), comprising: alternatingly exposing a substrate in a thin film deposition chamber to a plurality of precursors in a plurality of cycles (para [0028], One or more embodiments of the disclosure are directed to atomic layer deposition processes and apparatus (also called cyclical deposition) incorporating the gas distribution apparatus described. The gas distribution apparatus described may be referred to as a showerhead; and para [0053], a spiral showerhead is provided with different zones for precursor flow into the chamber. The showerhead can be designed with N number of zones (e.g., N= 3) for multiple precursors for CVD/ALD processes. For each precursor, flow in each zone can be controlled by individual valves (e.g. , PLC valves) and dosage of precursor can be controlled by individual orifice with variable sizes. N number of valves can be synchronized to operate "open & close" during sequential precursor exposure to the wafer; and para [0055], FIG. 11 provides a schematic representation of a flow pattern in accordance with one or more embodiment. A substrate 10 is positioned on a substrate support 12 so that the substrate is spaced a distance from the showerhead 14; ALD is a cyclic thin film deposition process which occurs over a plurality of cycles; The chamber is therefore a thin film deposition chamber; The precursors are sequentially deposited on the substrate by opening and closing valves in different zones, and therefore the substrate is alternatingly exposed), wherein alternatingly exposing the substrate comprises introducing a first one of the precursors into the thin film deposition chamber by independently actuating two or more first atomic layer deposition (ALD) valves connected in parallel to a common gas distribution plate for supplying the first one of the precursors into the thin film deposition chamber (para [0028], The gas distribution apparatus described may be referred to as a showerhead or gas distribution plate; and para [0053], a spiral showerhead is provided with different zones for precursor flow into the chamber. The showerhead can be designed with N number of zones (e.g., N= 3) for multiple precursors for CVD/ALD processes. For each precursor, flow in each zone can be controlled by individual valves (e.g. , PLC valves) and dosage of precursor can be controlled by individual orifice with variable sizes. N number of valves can be synchronized to operate "open & close" during sequential precursor exposure to the wafer; and para [0054], Some embodiments provide a gas line manifold to provide gas flow to the different zones...The manifold can be configured to flow precursor in N number of zones through the showerhead; and para [0080], The first gas flows to the processing chamber through a plurality of first inlet lines to a gas manifold. Each of the first inlet lines has a valve and, optionally, an orifice. The valves can be opened to allow flow of the first gas into the processing chamber; The inlet lines having valves and orifices are connected in parallel to the gas distribution plate (shower head) for supplying one precursor through multiple valves; The valves are ALD valves because they are used for an ALD process).

As the common features were known in the art at the time of the invention, they cannot be considered special technical features that would otherwise unify the groups.

Therefore, Groups I-IV lack unity under PCT Rule 13 because they do not share a same or corresponding special technical feature.

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,IT,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

(72)発明者　カルデロン、ビクター
アメリカ合衆国、９５１３４ カリフォルニア州、サンノゼ、リバー オークス パークウェイ ６７７

Ｆターム（参考）　4K030　AA03 AA13 BA18 BA29 BA38 EA03 EA06 FA10 HA01 JA03
JA10 JA11 LA15
4M104　BB04 BB29 BB30 DD43 DD44 DD45 FF18 FF22 HH15