

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5444228号
(P5444228)

(45) 発行日 平成26年3月19日 (2014. 3. 19)

(24) 登録日 平成25年12月27日 (2013. 12. 27)

(51) Int. Cl.	F I
H O 1 L 21/205 (2006. 01)	H O 1 L 21/205
C 2 3 C 16/455 (2006. 01)	C 2 3 C 16/455

請求項の数 5 (全 44 頁)

(21) 出願番号	特願2010-526934 (P2010-526934)	(73) 特許権者	590000846
(86) (22) 出願日	平成20年9月24日 (2008. 9. 24)		イーストマン コダック カンパニー
(65) 公表番号	特表2010-541242 (P2010-541242A)		アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ロチェ
(43) 公表日	平成22年12月24日 (2010. 12. 24)		スター ステート ストリート 343
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/011065	(74) 代理人	100099759
(87) 国際公開番号	W02009/042147		弁理士 青木 篤
(87) 国際公開日	平成21年4月2日 (2009. 4. 2)	(74) 代理人	100077517
審査請求日	平成23年9月22日 (2011. 9. 22)		弁理士 石田 敬
(31) 優先権主張番号	11/861, 372	(74) 代理人	100087413
(32) 優先日	平成19年9月26日 (2007. 9. 26)		弁理士 古賀 哲次
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100111903
			弁理士 永坂 友康
		(74) 代理人	100128495
			弁理士 出野 知

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 基板上に薄膜材料を堆積させるための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に薄膜材料を堆積させるための方法であって、一連のガスフローを同時に薄膜堆積装置の配送ヘッドのアウトプット面から基板の表面に向けることを含み、該一連のガスフローは第一の反応性気相材料、不活性パージガス及び第二の反応性気相材料を少なくとも含み、前記第一の反応性気相材料は前記第二の反応性気相材料で処理した基板表面と反応することができ、前記配送ヘッドは、

(a) 前記第一の反応性気相材料、第二の反応性気相材料及び不活性パージガスをそれぞれ受けるための少なくとも第一のインレットポート、第二のインレットポート及び第三のインレットポート、

(b) 排気ガスを排気するための少なくとも1つの排気ポート、

(c) 複数の延在開口部を含む、基板表面に近接したアウトプット面、を含み、

(i) 前記インレットポートの各々は、前記基板にそれぞれの気相材料を供給するための、少なくとも1つの第一の延在アウトプット開口部、第二の延在アウトプット開口部及び第三の延在アウトプット開口部に独立に連結されており、そして

(ii) 前記少なくとも1つの排気ポートは各々がある連携圧力を有する少なくとも2つの延在排気開口部に連結されており、前記延在排気開口部は少なくとも第一の延在アウトプット開口部、第二の延在アウトプット開口部又は第三の延在アウトプット開口部が前記少なくとも2つの延在排気開口部の間に存在するように配置されており、

10

20

前記アウトプット面と基板表面との間の実質的に均一な距離は、前記延在アウトプット開口部から基板表面への1つ以上の気相材料のフローによって発生する圧力によって少なくとも部分的に維持され、そして、パスカルとして測定した大気圧と延在排気開口部の平均圧力との差は、パスカルとして測定した、前記基板の単位面積あたりの平均重量の少なくとも2倍である、方法。

【請求項2】

前記第一の反応性気相材料のフロー及び第二の反応性気相材料のフローは少なくとも前記不活性パージガス及び延在排気開口部によって実質的に空間的に分離されている、請求項1記載の方法。

【請求項3】

10

前記第一の反応性気相材料のガスフロー、第二の反応性気相材料のガスフロー及び不活性パージガスのガスフローは、組み合わせとして、前記配送ヘッドのアウトプット面から前記基板の表面を分離するのに実質的に寄与する圧力を提供する、請求項1記載の方法。

【請求項4】

前記基板の近傍に配置された、実質的に平行な一連の延在アウトプット開口部からガスフローは提供され、前記配送ヘッドのアウトプット面は堆積を受ける前記基板の表面から1mm以内の間隔である、請求項1記載の方法。

【請求項5】

前記基板の所与の領域は一度に500ミリ秒未満の時間、前記第一の反応性気相材料のガスフローに暴露される、請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の分野

本発明は、一般に、薄膜材料の堆積に関し、より詳細には複数の同時ガスフローを基板上に向ける配送ヘッドを用いた、基板上への原子層堆積の装置及び方法に関する。

【背景技術】

【0002】

発明の背景

薄膜堆積に広く使われる技術の中には、反応チャンバー中で反応して基板上に所望の膜を堆積させる化学反応性分子を用いる化学気相堆積(CVD)がある。CVD用途に有用な分子前駆体は堆積すべき膜の元素(原子)成分を含み、通常、追加的な元素も含む。CVD前駆体は基板で反応してその上に薄膜を形成するために気相でチャンバーに配送される揮発性分子である。化学反応によって所望の膜厚の薄膜が堆積される。

30

【0003】

ほとんどのCVD技術に共通するのは、一つ以上の分子前駆体のよく制御されたフラックスをCVD反応器中に加える必要があることである。これら分子前駆体の間の化学反応を促進するとともに副生成物の効率的な除去を行うために、基板は制御された圧力条件下でよく制御された温度に保たれる。最適なCVD性能を得るためには、プロセスを通じたガスフロー、温度及び圧力の定常条件を達成し、維持する能力及び過渡物を除去し又は最少にする能力が要求される。

40

【0004】

特に、半導体、集積回路及び他の電子デバイスの分野では、従来のCVD技術で達成可能な限界を超える薄膜、特により高品質なより高密度の膜で、より優れた共形被覆(conformal coating)属性を持つもの、特により低温で製造できる薄膜への需要がある。

【0005】

原子層堆積(ALD)は、その先行のCVDと比べ、改善された厚さ解像度及び共形機能を提供できる代替的な膜堆積技術である。ALD法は従来のCVDの薄膜堆積法を複数工程の単一原子層堆積工程に分割する。有利なことに、ALD工程は自己終結式(self-terminating)であり、自己終結曝露時間まで又はそれを超えて実施されたときに1原子層を堆積できる。

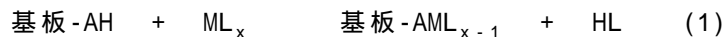
50

1 原子層は、通常、約0.1～約0.5単分子層の範囲であり、典型的な寸法は数オングストローム以下程度である。ALDでは、原子層の堆積は反応性分子前駆体と基板との間の化学反応の結果生じるものである。別個の各ALD反応 堆積工程において、正味の反応は所望の原子層を堆積させ、分子前駆体にもともと含まれていた「余剰」原子を実質的になくす。最も純粋な形では、ALDは各前駆体の吸着及び反応を伴い、その反応の他の前駆体（単数又は複数）の非存在下に行われる。実際には、いかなる装置においても、異種の前駆体の何らかの直接反応によって少量の化学気相堆積反応が生じるのを回避することは難しい。ALDを実施するものとうたっている装置の目的は、少量のCVD反応が許容できることを認識しながら、ALD装置に見合う装置性能及び属性を得ることである。

【0006】

10

ALD用途において、通常、2つの分子前駆体がALD反応器に別々の段階において導入される。たとえば、金属前駆体分子 ML_x は、原子又は分子リガンドLに結合した金属元素Mを含む。たとえば、Mは、限定するわけではないが、Al、W、Ta、Si、Znなどであることができる。金属前駆体は、基板表面が上記の分子前駆体と直接反応するよう調製されている場合に、基板と反応する。たとえば、基板表面は、通常、金属前駆体と反応性である水素含有リガンド、AHなどを含むよう調製される。硫黄（S）、酸素（O）及び窒素（N）はいくつかの典型的なA種である。気相金属前駆体分子は効率的に基板表面上のリガンドの全部と反応し、上記の金属の単一原子層を堆積させる：



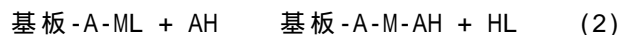
上式中、HLは反応副生成物である。反応の間に、初期の表面リガンドAHが消費され、表面はLリガンドで覆われ、それ以上金属前駆体 ML_x と反応できなくなる。したがって、反応は表面上の初期のAHリガンドが全部 AML_{x-1} 種で置き換えられたときに自己終結する。通常、反応段階の後には不活性ガスパージ段階が続き、それにより、第二の反応体気相前駆体材料の別個の導入に先立ってチャンバーから余剰の金属前駆体をなくす。

20

【0007】

次いで、第二の分子前駆体を用いて金属前駆体に対する基板の表面反応性を回復させる。このことは、たとえば、Lリガンドを除去してそしてAHリガンドを再堆積させることによってなされる。この場合、第二の前駆体は、通常、所望の（通例は非金属の）元素A（すなわち、O、N、S）及び水素を含む（すなわち、 H_2O 、 NH_3 、 H_2S ）。次の反応は下記のとおりである：

30



これは表面をもとのAHに覆われた状態に変換する。（ここで、単純化のために、化学反応は平衡とされていない。）所望の追加的要素Aは膜に組み込まれ、望まれないリガンドLは揮発性の副生成物として排除される。いま一度、反応が反応性部位（今回はLで終端された部位）を消費し、基板上の反応性部位が完全に枯渇したら自己終結する。次いで第二の分子前駆体は、第二のパージ段階において不活性パージガスを流すことによって堆積チャンバーから除去される。

【0008】

要約すると、基本的なALD法は基板への化学物質のフラックスを順次、交互させることを必要とする。上で論じたような代表的なALD法は、四つの異なる操作段階：

40

1. ML_x 反応；
2. ML_x パージ；
3. AH_y 反応；及び
4. AH_y パージ、次いで段階1への戻りを有するサイクルである。

【0009】

ALDは、金属前駆体がハロゲン化合物、アルコキシド、ジケトネートキレート又は有機金属化合物である無機化合物の堆積のために最も典型的に利用されてきた。第二の前駆体は、通常、酸化物、窒化物又は硫化物がそれぞれ堆積される場合に、酸素、窒素又は硫黄物の源となってきた。比較的に研究がなされていないが、有機化合物又は有機/無機ハイ

50

ブリッド層のALDによる堆積も可能である。これらの場合においても、そのような方法により生成される制御層が、原子層とは対照的に分子層であることを除いては、自己制御反応の交互のシーケンスとすることが可能である。したがって、基本的概念及び堆積装置がALD法及び装置と類似しているけれども、そのような技術は分子層堆積（MLD）とも呼ばれる。有機膜の原子層又は分子層堆積の例は、Journal of Materials Chemistry中のMatti Putkonenらによる“Atomic Layer Deposition of Polyimide Thin Films”に見ることができる。

【 0 0 1 0 】

表面反応と、基板表面をその初期の反応性状態に復元させる前駆体除去とを交互させ、パージ操作を介在させる、この反復シーケンスが典型的なALD堆積サイクルである。ALD操作の重要な特徴は、基板をその初期の表面化学状態に復元させることである。この反復された一組の工程を用いて、均等に計量された複数の層として膜が基板上に層化されることができる。その複数の層は化学反応速度論、サイクル当たりの堆積、組成及び厚さにおいてみな同様である。

10

【 0 0 1 1 】

ALDは、半導体デバイスならびに抵抗及びコンデンサ、絶縁体、バス線及び他の導電性構造などの補助電子部品を含む、いくつものタイプの薄膜電子デバイスを形成するための製造工程として使用できる。ALDは、電子デバイスの部品において金属酸化物の薄層を形成するために特に好適である。ALDを用いて堆積できる機能性材料の一般的なクラスとして、導体、誘電体すなわち絶縁体及び半導体が挙げられる。

20

【 0 0 1 2 】

導体はいかなる有用な導電性材料であってもよい。たとえば、導体はインジウムスズ酸化物（ITO）、ドーピングされた酸化亜鉛 ZnO 、 SnO_2 又は In_2O_3 などの透明材料を含んでよい。導体の厚さは様々であることができる。具体例によれば、その厚さは約50～約1000nmの範囲とすることができる。

【 0 0 1 3 】

有用な半導体材料の例は、ヒ化ガリウム、窒化ガリウム、硫化カドミウム、真性酸化亜鉛及び硫化亜鉛などの化合物半導体である。

【 0 0 1 4 】

誘電体材料はパターン形成された回路のさまざまな部分を電気的に絶縁する。誘電体層は絶縁体層又は絶縁層と呼ぶこともできる。誘電体として有用な材料の特定の例として、ストロンチウム酸塩（strontiates）、タンタル酸塩（tantalates）、チタン酸塩（titanates）、ジルコン酸塩（zirconates）、アルミニウム酸化物、シリコン酸化物、タンタル酸化物、ハフニウム酸化物、チタン酸化物、セレン化亜鉛及び硫化亜鉛が挙げられる。さらに、これらの例のアロイ、組み合わせ及び多層体が誘電体として使用されうる。これらの材料のうち、アルミニウム酸化物が好ましい。

30

【 0 0 1 5 】

誘電体構造層は、異なる比誘電率をもつ二つ以上の層を含むことができる。そのような絶縁体は米国特許第5,981,970号明細書（参照によって本明細書に取り込む）及び同時係属中の米国特許出願公開第2006/0214154号明細書（参照によって本明細書に取り込む）で論じられている。誘電体材料は典型的には約5eVより大きなバンドギャップを示す。有用な誘電体層の厚さは様々であることができ、具体例によれば、約10～約300nmの範囲とすることができる。

40

【 0 0 1 6 】

上記の機能層を用いていくつかのデバイス構造を作ることができる。抵抗は中程度ないし低導電率をもつ導電性材料を選択することによって製造できる。コンデンサは二つの導体の間に誘電体を配置することによって作成できる。ダイオードは、相補的なキャリア型の二つの半導体を二つの導電性電極の間に配置することによって作成できる。相補的なキャリア型の半導体の間に真性半導体領域が配置されてもよい。これは、その領域は自由電荷キャリアの数が少ないことを示す。ダイオードは二つの導体の間に単一の半導体を配置

50

することによって構築されてもよい。この場合、導体／半導体界面の一つが一方向の電流の流れを強く阻害するショットキー障壁を生成する。トランジスタは導体（ゲート）上に絶縁層、続いて半導体層を配置することによって作成できる。二つ以上の追加的な導体電極（ソース及びドレイン）が離間して、上部半導体層と接触状態で配置されれば、トランジスタが形成できる。上記のデバイスのいずれも、必要な界面ができる限り、さまざまな構成で作成できる。

【0017】

薄膜トランジスタの典型的な用途では、必要なのは、デバイスを流れる電流の流れを制御できるスイッチである。よって、スイッチがオンにされるとき、高電流がデバイスを通じて流れることができることが望まれる。電流の流れの程度は、半導体電荷キャリア易動度に関係している。デバイスがオフにされるときは、電流が非常に小さいことが望まれる。これは電荷キャリア濃度に関係している。さらに、可視光が薄膜トランジスタの応答にほとんど又は一切影響を与えないことが一般に望ましい。これを実現するためには、可視光への曝露がバンド間遷移を引き起こさないように、半導体バンドギャップを十分大きく（ $> 3\text{eV}$ ）しなければならない。高い易動度、低いキャリア濃度及び高いバンドギャップを与えることのできる材料はZnOである。さらに、動いているウェブへの大量（high volume）製造方式では、プロセス中に使用される化学物質が安価でかつ毒性が低いことがきわめて望ましい。これは、ZnO及びその多くの前駆体の使用によって満たすことができる。

【0018】

普通なら、工学上の許容誤差及びフローシステムの制約あるいは表面形態（すなわち、三次元の、高アスペクト比構造中への堆積）に関係した制約のために、表面均一性を損なうところであるが、自己飽和性表面反応のために、ALDは輸送の不均一性には比較的敏感でない。一般論として、反応プロセスにおける化学物質の不均一なフラックスは、一般に表面領域の異なる部分における異なる完了時間につながる。しかしながら、ALDでは、各反応は基板表面全体で完了させることができる。よって、完了反応速度の違いは均一性に害を及ぼさない。これは、反応を最初に完了する領域が反応を自己終結させ、他の領域は、処理された表面のすべてが意図された反応を経るまで続くことができるからである。

【0019】

通常、ALD法は単一のALDサイクル（先に挙げた番号付けされた1から4の工程を有する一つのサイクル）において約0.1～0.2nmの膜を堆積する。多くの又はほとんどの半導体用途のために約3nm～30nmの範囲の均一な膜厚を提供し、さらには他の用途のためにより厚い膜を提供するために、有用かつ経済的に現実性のあるサイクル時間を達成しなければならない。業界のスループット標準によると、基板が2分又は3分以内で処理されることが好ましい。これは、ALDサイクル時間が約0.6秒～約6秒の範囲でなければならないことを意味する。

【0020】

ALDは、制御されたレベルの高度に均一な薄膜堆積物を提供するためのかなりの展望を提供する。しかしながら、その内在的な技術能力及び利点にもかかわらず、いくつかの技術的なハードルがまだ残っている。一つの重要な考察は、必要とされるサイクル数に関係する。反復される反応体及びパージサイクルのために、ALDを有効に使用するには、化学物質のフラックスを突然 ML_x から AH_y に変更するとともに、パージサイクルを迅速に実行できる装置が必要とされてきた。従来のALD装置は、異なる気相物質を必要とされる順序で基板上に高速にサイクルを行うように設計されている。しかしながら、必要とされる一連の気相配合物をチャンバーに必要とされる速度で、何らかの望ましくない混合なしに導入するための信頼できる方式を得ることは難しい。さらに、多数の基板のコスト効率のよいコーティングを可能にするためには、ALD装置は、このシーケンス処理を多くのサイクルに対して効率のかつ信頼性をもって実行できる必要がある。

【0021】

任意の所与の反応温度でALD反応が自己終結に達するのに必要な時間を最小にしようとする努力において、一つのアプローチは、ALD反応器に流入する化学物質のフラックスを

10

20

30

40

50

、いわゆる「パルス化 (pulsing)」装置を用いて最大化することであった。ALD反応器への化学物質のフラックスを最大化するためには、不活性ガスによる最小限の希釈で、高圧で、分子前駆体をALD反応器に導入することが有利である。しかしながら、これらの手段は、短いサイクル時間及びこれらの分子前駆体のALD反応器からの急速な除去を達成するという要求に反する方向に作用する。急速除去は、ガスのALD反応器内の滞在時間を最小化することを要求する。ガス滞在時間は反応器の体積V、ALD反応器内の圧力P及びフローQの逆数に比例する。すなわち：

$$= VP/Q \quad (3)$$

となる。

【 0 0 2 2 】

10

典型的なALDチャンバーでは、体積 (V) 及び圧力 (P) は機械的制約及びポンピングの制約に独立して左右され、それにより滞在時間を低い値に厳密に制御することが困難となっている。したがって、ALD反応器内の圧力 (P) を下げることによって、低いガス滞在時間を容易にし、ALD反応器からの化学前駆体の除去 (パージ) の速度を増す。これに対し、ALD反応時間を最小にするには、ALD反応器内での高圧を使うことを通じて、ALD反応器への化学前駆体のフラックスを最大化することが要求される。さらに、ガス滞在時間及び化学物質使用効率はいずれもフローに反比例する。よって、フローを下げることで効率を増すことができるものの、ガス滞在時間を増加させることにもなる。

【 0 0 2 3 】

20

既存のALDアプローチは、化学物質利用効率を改善して反応時間を短くするという要求と、他方ではパージガス滞在時間及び化学物質除去時間を最小化するという要求との間のトレードオフのために妥協させられてきた。気相材料の「パルス化」配送の内在的な限界を克服するための一つのアプローチは、各反応体ガスを連続的に提供し、逐次に各ガスを含む領域を通じて基板を動かすことである。これらの装置では、基板が移動している間にすべてのガスを採取することができるが、個々の相互に反応性のガスが混合して望ましくないCVD堆積を生じさせることができないように、特定のガスを空間領域に閉じ込める、何らかのメカニズムを採用しなければならない。そのような装置は空間的に閉じ込められたALD装置と呼ぶことができる。たとえば、Yudovskyの“Gas Distribution System for Cyclical Layer Deposition”という発明の名称の米国特許第6,821,563号明細書は、前駆体ガス及びパージガスについての別個のガスポートを有し、各ガスポートの間に真空ポンプポートが交互にはいる、真空下の処理チャンバーを記載している。各ガスポートはそのガスのストリームを基板に向かって垂直下方に向ける。別個のガスのフローは壁又は仕切りによって隔てられ、真空ポンプが各ガスストリームの両側でガスを排気する。各仕切りの下部は基板近くまで、たとえば基板表面から約0.5mm以上まで延在している。この仕方では、仕切りの下部は、ガスストリームを基板表面と反応させた後、ガスストリームが真空ポートに向かって該下部を回って流れることができるために十分な距離だけ基板表面から離されている。

30

【 0 0 2 4 】

回転式ターンテーブル又は他の輸送デバイスが、一つ以上の基板ウエハーを保持するために設けられる。この配置では、基板は異なるガスストリームの下でシャトルされ、それによりALD堆積が行われる。1つの実施形態では、基板はチャンバーを通じて線形経路で動かされ、基板は何度か行ったり来たりその経路を通される。

40

【 0 0 2 5 】

連続的なガスの流れを使うもう一つのアプローチは、Suntolaらの“Method for Performing Growth of Compound Thin Films”という発明の名称の米国特許出願第4,413,022号明細書に示されている。交互の原料ガス開口部、キャリアガス開口部及び真空排気開口部を備えたガスフローアレイが設けられる。そのアレイ上での基板の往復運動がALD堆積を実施する。ここでもまた、パルス化操作は必要ない。図13及び図14の実施形態では、特に、基板表面と反応性蒸気との間の順次の相互作用が、原料開口部の固定アレイ上の基板の往復運動によってなされる。排気開口部の間にキャリアガス開口部を持つことによ

50

て拡散障壁が形成される。Suntolaらは、そのような実施形態での動作は大気圧でも可能であると述べている。ただし、その方法の詳細又は実施例はほとんど又は全く提供されていない。

【 0 0 2 6 】

'563号のYudovsky及び'022号のSuntolaらの特許に記載されているような装置は、パルス化ガスのアプローチに内在的な困難のいくつかを回避するかもしれないが、これらの装置は他の欠点を有する。'563号のYudovskyの特許のガスフロー配送ユニット及び'022号のSuntolaらの特許のガスフローアレイはいずれも、約0.5mmより基板に接近して使用することはできない。'563号のYudovsky及び'022号のSuntolaらの特許で開示されているガスフロー配送装置はいずれも、電子回路、光センサー又はディスプレイなどを形成するためのフレキシブル基板として使用することができるような移動ウェブ表面で使用できるようになっていない。それぞれガスフロー及び真空を提供する'563号のYudovskyの特許のガスフロー配送ユニット及び'022号のSuntolaらの特許のガスフローアレイの両方の複雑な配置は、これらの解決策の実装を困難にし、大規模化をコスト高にし、その潜在的な使用可能性を限られた寸法の移動中の基板上への堆積の用途に限定する。さらに、アレイ内の種々の点において均一な真空を維持し、相補的な圧力でガスフロー及び真空を維持することは非常に難しく、こうして基板表面に提供されるガスフラックスの均一性が損なわれる。

【 0 0 2 7 】

Selitserの米国特許出願公開第2005/0084610号明細書は大気圧での原子層化学気相堆積法を開示している。Selitserは、操作圧力を大気圧に変えることによって、反応体の濃度の何桁もの増大を伴うことになり、結果として表面反応体割合が向上し、反応速度が極端に増大すると述べている。Selitserらの実施形態は、米国特許出願第2005/0084610号明細書の図10はチャンパーの壁が除去された実施形態を示しているが、プロセスの各段階のための別個のチャンパーを必要としている。一連の別個の注入器が回転する円形基板ホルダートラックのまわりに離間されている。各注入器は独立して操作される反応体ガス、パージガス及び排気ガスのマニホールド及びコントロールを組み込んでおり、プロセスにおいてその下を通される各基板のための一つの完全な単層堆積及び反応体パージのサイクルとして作用する。Selitserらは、注入器の間隔は隣接している注入器からの相互汚染がパージガスフロー及び各注入器に組み込まれている排気マニホールドによって防止されるように選択されると述べてはいるものの、ガス注入器又はマニホールドの具体的な詳細についてはほとんど又は全く記載していない。

【 0 0 2 8 】

ALD加工装置で空間的にガスを閉じ込めるもう一つのアプローチは、横方向フローALDデバイスを開示している上記で引用した米国特許出願第11/392,006号明細書に記載されている。このようなデバイスでは、さまざまなガスが相互に平行に向けられ、向流の度合いを制限することによってガスが混合することを抑制する。

【 0 0 2 9 】

ガス分離を可能にする最も効率的な方法の1つは、上記に引用した米国特許出願第11/620,738号明細書の浮動ヘッドALDデバイスである。このデバイスでは、反応性ガス及びパージガスの圧力をコーティングヘッドを基板から分離する手段として使用する。このような装置で生成できる比較的大きな圧力によって、ガスが強制的に適切に画定されたパスを移動し、それにより、好ましくないガス混合を排除する。

【 0 0 3 0 】

上記に提案したとおりの浮動式ALD堆積ヘッドの操作において、高品質の薄膜の健全な堆積を可能にする方法を提供することが非常に重要である。特に、生じうる機械的障害および他の障害がコーティング品質の変化をもたらすことがないように堆積ヘッドからの基板の分離を維持することが重要である。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 3 1 】

10

20

30

40

50

発明の目的

本発明の目的は、ALDコーティング法において複数の反応性ガスを近接して配置したときに、配送ヘッドの寸法にわたって良好な均一性をもって比較的正確にガスを配送することである。

【0032】

別の目的は、配送ヘッドに対して一定のギャップで基板を維持し、そして外部障害の存在下であっても、このギャップを効率的に一定に維持する手段を提供することである。

【0033】

別の目的は、基板を堆積ヘッドから下ろすことができ、その基板の位置を配送ヘッド及びその操作形態によって設定されるフロー及び圧力によって発生する力によって維持する浮動式堆積ヘッドを使用する手段を提供することである。

10

【0034】

別の目的は、連続法で用いることができ、また、以前の解決法よりも改良されたガスフロー分離を提供することができるALD堆積法及び装置を提供することである。

【0035】

別の目的は、操作の間のプロセス条件又は環境において生じうる障害及び不規則性に強くなったALD堆積法及び装置を提供することである。

【0036】

別の目的は、浮動式堆積ヘッドを用いる実施形態において、改良された易動度を有利に提供するALD堆積法及び装置を提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0037】

発明の要旨

本発明は、一連のガスフローを同時に薄膜堆積装置の配送ヘッドのアウトプット面から基板の表面に向けることを含み、この一連のガスフローは第一の反応性気相材料、不活性パージガス及び第二の反応性気相材料を少なくとも含む、基板上に薄膜材料を堆積させるための装置及び方法を提供する。第一の反応性気相材料は第二の反応性気相材料で処理した基板表面と反応することができる。特に、本発明は基板上に薄膜材料堆積を行うための配送デバイスに関し、その配送デバイスは、

(A) 少なくとも第一の気相材料、第二の気相材料及び第三の気相材料のための少なくとも第一の源、第二の源及び第三の源、

30

(B) 基板表面を有しそして、ある単位面積あたりの平均重量を有する基板、

(C) 薄膜堆積を行うための基板表面に気相材料を配送するための堆積ヘッドであって、

i) 上記の第一の気相材料、第二の気相材料及び第三の気相材料をそれぞれ受けるための少なくとも第一のインレットポート、第二のインレットポート及び第三のインレットポート、

ii) 排気ガスを排気するための少なくとも1つの排気ポート、

iii) 複数の延在開口部を含む、基板表面に近接したアウトプット面、を含む堆積ヘッド、を含む、

40

(a) 上記のインレットポートの各々は、上記の基板にそれぞれの気相材料を供給するための堆積ヘッドの面において、少なくとも1つの（好ましくは複数の）第一の延在アウトプット開口部、第二の延在アウトプット開口部及び第三の延在アウトプット開口部（各々延在射出チャンネルと連携し又は連結している）に独立に連結されており、そして

(b) 上記の少なくとも1つの排気ポートは各々がある連携圧力を有する少なくとも2つの（好ましくは複数の）延在排気開口部に連結されており、この延在排気開口部（各々対応する延在射出チャンネルと連携し又は連結している）はアウトプット面において少なくとも第一の延在アウトプット開口部、第二の延在アウトプット開口部又は第三の延在アウトプット開口部が上記の少なくとも2つの（好ましくは複数の各々の）排気開口部の間に存在するように配置されており、

50

上記のアウトプット面と基板表面との間の実質的に均一な距離は、上記の延在アウトプット開口部から基板の表面への1つ以上の気相材料のフローによって発生する圧力によって少なくとも部分的に維持され、そして、パスカルとして測定した大気圧と延在排気開口部の平均圧力との差は、パスカルとして測定した、上記の基板の単位面積あたりの平均重量の少なくとも2倍である。

【0038】

好ましくは、配送ヘッドは様々な用途のために複数の第一の延在射出チャンネル及び/又は複数の第二の延在射出チャンネルを含む。しかし、最低限として、第一段階の配送ヘッドは、たとえば、少なくとも2つのパージチャンネルとの組み合わせで1つの金属チャンネル及び/又は1つの酸化剤チャンネルのみを有することができる。互いに連結された、又は、同一の基板を共通の時間処理する、複数の個々の「配送ヘッドサブユニット」は別個に形成され又は堆積後に分離可能であるとしても本発明の目的では「配送ヘッド」と考えられる。

10

好ましい実施形態において、第一の気相材料及び第二の気相材料は相互に反応性のガスであり、第三の気相材料は窒素などの不活性パージガスである。

【0039】

本発明の別の態様は基板上に薄膜材料を堆積させるための方法に関し、その方法は、一連のガスフローを同時に薄膜堆積装置の配送ヘッドのアウトプット面から基板の表面に向けることを含み、この一連のガスフローは第一の反応性気相材料、不活性パージガス及び第二の反応性気相材料を少なくとも含み、第一の反応性気相材料は第二の反応性気相材料で処理した基板表面と反応することができ、上記の配送ヘッドは、

20

(a)上記の第一の反応性気相材料、第二の反応性気相材料及び不活性パージガスをそれぞれ受けるための少なくとも第一のインレットポート、第二のインレットポート及び第三のインレットポート、

(b)排気ガスを排気するための少なくとも1つの排気ポート、

(c)複数の延在開口部を含む、基板表面に近接したアウトプット面、を含む、

(i)上記のインレットポートの各々は、上記の基板にそれぞれの気相材料を供給するための、少なくとも1つの第一の延在アウトプット開口部、第二の延在アウトプット開口部及び第三の延在アウトプット開口部（各々延在射出チャンネルと連携し又は連結している）にそれぞれ独立に連結されており、そして

30

(ii)上記の少なくとも1つの排気ポートは各々がある連携圧力を有する少なくとも2つの延在排気開口部（各々対応する延在射出チャンネルと連携し又は連結している）に連結されており、この延在排気開口部はアウトプット面において少なくとも第一の延在アウトプット開口部、第二の延在アウトプット開口部又は第三の延在アウトプット開口部が上記の少なくとも2つの排気開口部の間に存在するように配置されており、

上記のアウトプット面と基板表面との間の実質的に均一な距離は、上記の延在アウトプット開口部から基板の表面への1つ以上の気相材料のフローによって発生する圧力によって少なくとも部分的に維持され、そして、パスカルとして測定した大気圧と延在排気開口部の平均圧力との差は、パスカルとして測定した、上記の基板の単位面積あたりの平均重量の少なくとも2倍である。

40

【0040】

1つの好ましい実施形態において、アウトプット面におけるすべての射出ガスフローは配送ヘッドの面から基板の表面を分離することに実質的に寄与する圧力を提供し、一方、一連の排気チャンネルは堆積ヘッドの表面から基板が遠くに移動し過ぎるのを防止する吸引力を提供する。

【0041】

別の好ましい実施形態において、アウトプット面（すなわち、排気開口部）での排気チャンネル吸引力は基板が堆積ヘッドの下に存在することができるよう十分に大きく、そしてその吸引力は重力に抗し基板が落下するのを防止するのに要求される力の大部分を提

50

供する。

【0042】

別の実施形態において、装置は分配ヘッドと基板との間の相対振動運動を提供する。好ましい実施形態において、装置は薄膜堆積を受ける基板の連続移動によって操作でき、その装置は好ましくは実質的に大気圧で周囲条件に対してシールされていない環境下でウェブ上の支持体又はウェブを分配ヘッドを通過して輸送することができる。

【0043】

本発明の利点は、幾つかの異種の基板及び堆積環境によく適合する、基板上での原子層堆積のためのコンパクトな装置を提供することができることである。

【0044】

本発明のさらなる利点は、好ましい実施形態において、大気圧条件で操作を行うことが可能となることである。

【0045】

本発明のなおもさらなる利点は大面積の基板上の堆積を含む、ウェブ又は他の移動している基板上での堆積に適合されうることである。

【0046】

本発明のなおもさらなる利点は大気圧での低温プロセスに用いることができることであり、その方法は周囲雰囲気開放された、シールされていない環境下に実施されうる。本発明の方法はガスの滞在時間を上記の式(3)の關係に制御することが可能であり、滞在時間を低減でき、単一の変数であるガスフローによって装置圧力及び体積を制御することができる。

【0047】

本明細書中に使用するとき、用語「垂直」、「水平」、「上部」、「下部」、「前部」、「後部」又は「平行」などは、特に断らないかぎり、配送ヘッドが基板上に垂直になっている理論形態において、配送デバイスの前部/下部水平面又は処理される基板の上部水平平行表面などを参照するが、その形態は選択が自由であり、たとえば、配送ヘッドの面の上に基板を配置することもでき、又は、別の様式で配置してもよい。

【0048】

本発明のこれらの及び他の目的、特徴及び利点は本発明の例示の実施形態が示されそして記載されている図面と組み合わせて下記の詳細な説明を読んだときに当業者に明らかになるであろう。

【0049】

図面の簡単な説明

本明細書は特許請求の範囲が本発明の構成を特に示しそして明確に請求しているものと結論づけているが、本発明は添付の図面と組み合わせたときに下記の説明からよりよく理解されるものと信じられる。

【図面の簡単な説明】

【0050】

【図1】図1は本発明に係る原子層堆積のための配送ヘッドの一実施形態の側断面図である。

【図2】図2は薄膜堆積を受ける基板に提供される気相材料の1つの例示の配置を示す配送ヘッドの一実施形態の側断面図である。

【図3】図3A及び3Bは付属の堆積操作を模式的に示している、配送ヘッドの一実施形態の側断面図である。

【図4】図4は随意のディフューザーユニットを含む場合の堆積装置中の配送ヘッドの分解斜視図である。

【図5A】図5Aは図4の配送ヘッドのためのコネクシオンプレートの斜視図である。

【図5B】図5Bは図4の配送ヘッドのためのガスチャンバプレートの平面図である。

【図5C】図5Cは図4の配送ヘッドのためのガス方向付けプレートの平面図である。

【図5D】図5Dは図4の配送ヘッドのためのベースプレートの平面図である。

【図 6】図 6 は一実施形態における配送ヘッド上のベースプレートを示す斜視図である。

【図 7】図 7 は一実施形態に係るガスディフューザーユニットの分解図である。

【図 8 A】図 8 A は図 7 のガスディフューザーユニットのノズルプレートの平面図である。

【図 8 B】図 8 B は図 7 のガスディフューザーユニットのガスディフューザープレートの平面図である。

【図 8 C】図 8 C は図 7 のガスディフューザーユニットのフェースプレートの平面図である。

【図 8 D】図 8 D は図 7 のガスディフューザーユニット内のガス混合の斜視図である。

【図 8 E】図 8 E は図 7 のガスディフューザーユニットを用いた通気路の斜視図である。

【図 9 A】図 9 A は垂直配向プレートを用いた実施形態における配送ヘッドの一部の斜視図である。

【図 9 B】図 9 B は図 9 A に示した配送ヘッドの部品の分解図である。

【図 9 C】図 9 C は積み重ねプレートを用いて形成された配送アセンブリーを示す平面図である。

【図 10】図 10 A 及び 10 B は、それぞれ、図 9 A の垂直プレートの実施形態において使用されるセパレータプレートの平面図及び斜視図である。

【図 11】図 11 A 及び 11 B は、それぞれ、図 9 A の垂直プレートの実施形態において使用されるパージプレートの平面図及び斜視図である。

【図 12】図 12 A 及び 12 B は、それぞれ、図 9 A の垂直プレートの実施形態において使用される排気プレートの平面図及び斜視図である。

【図 13】図 13 A 及び 13 B は、それぞれ、図 9 A の垂直プレートの実施形態において使用される反応体プレートの平面図及び斜視図である。図 13 C は交互配置の反応体プレートの平面図である。

【図 14】図 14 は適切な距離寸法及び力方向を示す浮動式配送ヘッドを含む堆積装置の一実施形態の側面図である。

【図 15】図 15 は基板輸送装置とともに用いる分配ヘッドを示す斜視図である。

【図 16】図 16 は本発明の配送ヘッドを用いた堆積装置を示す斜視図である。

【図 17】図 17 は移動しているウェブに應用する堆積装置の一実施形態を示す斜視図である。

【図 18】図 18 は移動しているウェブに應用する堆積装置の別の実施形態を示す斜視図である。

【図 19】図 19 は曲面を有するアウトプット面を用いた配送ヘッドの一実施形態の側断面図である。

【図 20】図 20 は基板から配送ヘッドを分離するためのガスクッションを用いた実施形態の斜視図である。

【図 21】図 21 は移動している基板とともに用いるガス流体支持を含む堆積装置の一実施形態を示す側面図である。

【図 22】図 22 は図 1 に示す配送ヘッドの拡大図である。

【発明を実施するための形態】

【0051】

発明の詳細な説明

本記載は本発明に係る装置の部品を形成する要素又はその装置と比較的に直接的に共働する要素に特に向けられている。詳細に示し又は記載していない要素は当業者によく知られた変更形態を取ってよいことが理解されるべきである。

【0052】

下記の記載に関し、用語「ガス」又は「気相材料」はあらゆる範囲の蒸発した又は気相の元素、化合物又は材料を包含する広い意味で使用される。本明細書中に使用される他の用語、たとえば、「反応体」、「前駆体」、「真空」及び「不活性ガス」などはすべて、材料堆積技術における当業者により十分に理解されたとおりの従来の意味である。提供し

10

20

30

40

50

た図面は寸法通りに示しておらず、本発明のある実施形態の全体の機能及び構造上の配置を示すことが意図されている。用語「上流」及び「下流」はガスフローの方向に関するときに従来の意味である。

【 0 0 5 3 】

本発明の装置は従来のアプローチからALDへ有意に進歩させ、基板表面への気相材料の配送のための改良された分配デバイスを用い、より大きなウェブベースの基板又はウェブ支持された基板上への堆積に適合されており、そして改良されたスループット速度で高度に均一な薄膜堆積を達成することができる。本発明の装置及び方法は連続（パルス化とは対照的に）の気相材料分配を用いる。本発明の装置によって、真空下だけでなく、大気圧もしくは大気圧付近での操作が可能となり、また、シールされていない又は空気に開放された環境下で操作をすることができる。

10

【 0 0 5 4 】

図 1 を参照すると、本発明に係る、基板 2 0 上への原子層堆積のための配送ヘッド 1 0 の一実施形態の側断面図が示されている。配送ヘッド 1 0 は、第一の気相材料を受けるためのインレットポートとして機能するガスインレット導管又はポート 1 4、第二の気相材料を受けるインレットポートのためのガスインレット導管又はポート 1 6、及び、第三の気相材料を受けるインレットポートのためのガスインレット導管又はポート 1 8 を有する。これらのガスは延在アウトプット開口部又はチャンネル 1 2 を介して堆積アウトプット面 3 6 で射出され、その延在アウトプット開口部又はチャンネル 1 2 は下記に記載される構造的配置を有する。図 1 及び続く図 2 ~ 3 B 中の波線矢印は配送ヘッド 1 0 から基板 2 0 へのガスの配送を示す。図 1 において、X の矢印はガス廃棄物のための通路（この図中、上向きに示されている）を示し、排気ポートを提供する排気導管又はポート 2 4 に連通している排気開口部又はチャンネル 2 2 が示されている。記載の単純化のために、ガス廃棄物は図 2 ~ 3 B には示していない。排気ガスはなおもある量の未反応前駆体を含みうるので、ある反応性種を主として含む排気フローを、別の種を主として含む排気フローと混合させることは望ましくないことがある。そのため、配送ヘッド 1 0 は幾つかの独立の排気ポートを含みうることが理解される。

20

【 0 0 5 5 】

一実施形態において、ガスインレット導管 1 4 及び 1 6 はALD堆積を行うために基板表面上で順次に反応する第一のガス及び第二のガスを受けようになっており、ガスインレット導管 1 8 は第一のガス及び第二のガスに対して不活性であるバージガスを受ける。配送ヘッド 1 0 は基板 2 0 から距離 D の空間を空けており、基板 2 0 は下記により詳細に記載されるとおり、基板支持体上に提供されうる。基板 2 0 と配送ヘッド 1 0 との間に往復運動を提供することができ、その往復運動は基板 2 0 の移動、配送ヘッド 1 0 の移動又は基板 2 0 と配送ヘッド 1 0 の両方の移動によって提供されうる。図 1 に示す特定の実施形態において、基板 2 0 は、図 1 中の矢印 A 及び基板 2 0 の右と左に架空の外周線によって示されるとおり、往復様式でアウトプット面 3 6 を横切って基板支持体 9 6 によって移動される。往復運動は配送ヘッド 1 0 を用いた薄膜堆積に常に必要とされるわけではないことに注意すべきである。基板 2 0 及び配送ヘッド 1 0 の間の他のタイプの相対運動も提供されてよく、たとえば、下記により詳細に記載されるとおり、基板 2 0 又は配送ヘッド 1 0 の一方向又はそれ以上の方向への移動も提供されうる。さらに、堆積ヘッドが十分なチャンネルを含むか又は所望のコーティングが十分に薄い場合には、完全な堆積はコーティング装置の長さを通る単一回の一方向の通過によって達成されうる。

30

40

【 0 0 5 6 】

図 2 の断面図は配送ヘッド 1 0 のアウトプット面 3 6 の部分にわたって射出されているガスフローを示している（上記のような排気通路は省略している）。この特定の配置において、各延在アウトプット開口部又はチャンネル 1 2 は図 1 に示されるようなガスインレット導管 1 4、1 6 又は 1 8 のいずれかに気体流連通している。各アウトプットチャンネル 1 2 は、通常、第一の反応体気相材料 O、又は、第二の反応体気相材料 M 又は第三の不活性気相材料 I を配送する。

50

【 0 0 5 7 】

図 2 は比較的に基本的又は単純なガスの配置を示している。複数の非金属堆積前駆体（たとえば、材料 O）のフロー又は複数の金属含有前駆体材料（たとえば、材料 M）のフローを薄膜単一堆積において様々なポートで順に配送することができると考えられる。又は、反応体ガスの混合物、たとえば、金属前駆体材料の混合物、又は、金属前駆体と非金属前駆体の混合物は複合薄膜材料、たとえば、金属の交互の層を有するか又は金属酸化物材料中に混合された比較的少量のドーパントを有する複合薄膜材料を製造するときに単一のアウトプットチャンネルで適用されうる。有意には、パージガスとも呼ぶ不活性ガスについて I と符号付けしたインターストリームはガスどうしが互いに反応する傾向がある反応体チャンネルを分離する。第一の反応体気相材料及び第二の反応体気相材料 O 及び M は互いに反応して ALD 堆積を行うが、反応体気相材料の O 又は M のいずれも不活性気相材料 I と反応しない。図 2 及びこれ以降において使用されている用語は幾つかの典型的なタイプの反応体ガスを提示する。たとえば、第一の反応体気相材料 O は酸化性気相材料であることができ、第二の反応体気相材料 M は金属含有化合物、たとえば、亜鉛含有材料であることができる。不活性気相材料 I は窒素、アルゴン、ヘリウム又は ALD 装置でパージガスとして一般的に使用される他の気体であることができる。不活性気相材料 I は第一の反応体気相材料又は第二の反応体気相材料 O 及び M に対して不活性である。第一の反応体気相材料と第二の反応体気相材料との反応は、一実施形態において、半導体で使用される ZnO 又は ZnS などの金属酸化物又は他の二元化合物を形成するであろう。二つより多くの反応体気相材料の反応によって、三元化合物、たとえば、 $ZnAlO$ を形成することができる。

10

20

【 0 0 5 8 】

図 3 A 及び 3 B の断面図は、単純化された模式図の形で、ALD コーティング操作を示し、ALD コーティング操作は反応体気相材料 O 及び M を配送しているときに配送ヘッド 10 の堆積アウトプット面 36 にそって基板 20 を通過させるときに行われる。図 3 A において、基板 20 の表面は最初に、第一の反応体気相材料 O を配送するように指定されたアウトプットチャンネル 12 から連続的に射出される酸化性材料を受ける。ここで、基板の表面は部分的に反応した形の材料 O を含み、その材料は材料 M との反応を受けやすい。その後、基板 20 が第二の反応体気相材料 M の金属化合物の通路を通過するとき、M との反応が起こり、金属酸化物又は 2 つの反応体気相材料から形成されうるある種の他の薄膜材料を形成する。従来の解決法とは異なり、図 3 A 及び 3 B に示される堆積シーケンスはバルス化されるのではなく、所与の基板又はその特定の領域に対して堆積の間に連続である。すなわち、材料 O 及び M は、基板 20 が配送ヘッド 10 の表面を横切って通過するときには又は、逆に、配送ヘッド 10 が基板 20 の表面に沿って通過するとき、連続的に射出される。

30

【 0 0 5 9 】

図 3 A 及び 3 B が示すとおり、不活性気相材料 I は、第一の反応体気相材料 O のフロー及び第二の反応体気相材料 M のフローの間で、交互のアウトプットチャンネル 12 中に提供されうる。顕著には、図 1 に示したとおり、排気チャンネル 22 が存在するが、好ましくは、アウトプットチャンネル 12 の間に真空チャンネルは介在されない。少量の吸引を行う排気チャンネル 22 のみが、配送ヘッド 10 から射出されそして処理に使用された使用後ガスを通気させるために必要である。

40

【 0 0 6 0 】

1 つの実施形態において、同時係属中の同一出願人の米国特許出願第 11 / 620,744 号明細書（その全体を参照により取り込む）により詳細に記載されているとおり、ガス圧力は、分離距離 D が課される圧力の力によって少なくとも部分的に維持されるように基板 20 に対して提供される。アウトプット面 36 と基板 20 の表面との間にある量のガス圧力を維持することによって、本発明の装置は、配送ヘッド 10 自体、又は、基板 20 に対する空気支持、又は、より適切にはガス流体支持の少なくとも一部を提供する。この配置は、下記に記載されるように、配送ヘッド 10 のための輸送要求を単純化する助けに

50

なる。基板をガス圧によって支持するように配送ヘッドを基板に近接させることにより生じる効果はガストリーム間の分離を助けることである。ヘッドをこれらのストリーム上で浮遊させることによって、圧力場は反応性及びパージフロー領域でセットアップされ、他のガストリームと混合することがほとんどなく又は全くなく、インレットから排気にガスを送ることになる。このようなデバイスでは、配送ヘッドを基板に近接させることにより、比較的の高い圧力を提供しそしてヘッド下の圧力の高い変化をもたらす。ヘッド内にガスディフューザー装置が存在せず又は不十分なガスディフューザー装置であることはヘッド内にガスの流れのための圧力損失がほとんどないことを示す。このような場合には、もしヘッドの片側のギャップで無秩序な力が少し増加したら、その領域での圧力が低下し、その領域に高すぎる割合でガスが流入する可能性がある。このため、配送ヘッド下で起こりうる変動にかかわらず、ヘッドからのガスフローを比較的均一に維持するためにガスディフューザーが要求される。

10

【0061】

一実施形態において、基板上に薄膜材料堆積を行うための気相材料を提供するためのアウトプット面を有する配送デバイスは、

(a)それぞれ第一の気相材料、第二の気相材料及び第三の気相材料の共通サプライを受けることができる少なくとも第一のインレットポート、第二のインレットポート及び第三のインレットポートを含む複数のインレットポート、及び、

(b) 1つ以上の第一の延在射出チャンネルを含む第一の群、1つ以上の第二の延在射出チャンネルを含む第二の群及び少なくとも2つの第三の延在射出チャンネルを含む第三の群、の少なくとも3つの延在射出チャンネルの群であって、その第一の延在射出チャンネル、第二の延在射出チャンネル及び第三の延在射出チャンネルの各々は対応する第一のインレットポート、第二のインレットポート及び第三のインレットポートの1つにガス流体連結されることができる、射出チャンネルの群、

20

を含み、ここで、各第一の延在射出チャンネルは、その少なくとも1つの延在面において、第三の延在射出チャンネルによって、最も近接した第二の延在射出チャンネルから分離されており、

各第一の延在射出チャンネル及び各第二の延在射出チャンネルは第三の延在射出チャンネルの間に存在し、

第一の延在射出チャンネル、第二の延在射出チャンネル及び第三の延在射出チャンネルの各々は長さ方向にかつ実質的に平行に延びており、

30

延在射出チャンネルの3つの群のうちの少なくとも1つの延在射出チャンネルの群における延在射出チャンネルの各々はそれぞれ第一の気相材料、第二の気相材料及び第三の気相材料の少なくとも1つのフローを配送ヘッドのアウトプット面に対して実質的に直交方向に向けることができ、その気相材料のフローを、少なくとも1つの群における延在射出チャンネルの各々から直接的又は間接的に基板の表面に実質的に直交方向に供給することができる。

【0062】

一実施形態において、配送デバイスの少なくとも一部は複数の孔付きプレートとして形成され、その複数の孔付きプレートは重ねられて、第一の気相材料、第二の気相材料及び第三の気相材料の各々を対応するインレットポートから対応する延在射出チャンネルに導くための方向付けチャンネルとサプライチャンバーを相互連結するネットワークを画定する。

40

【0063】

たとえば、第一の気相材料及び第二の気相材料は相互に反応性のガスであることができ、そして第三の気相材料はパージガスであることができる。

【0064】

図4の分解図は、一実施形態における全体アセンブリーの小さな部分について、配送ヘッド10がどのように一連の孔付きプレートで構成されるかを示し、そして複数のガスのうちの1つの一部分についてのみ例示のガスフロー通路を示している。配送ヘッド10

50

についてのコネクシオンプレート100は配送ヘッド10の上流にあり、図4に図示していないガス供給源に連結するための一連のインポートポート104を有する。各インポートポート104は受け入れたガスを下流のガスチャンバプレート110に方向付ける方向付けチャンバ102に連結されている。ガスチャンバプレート110はサブライチャンバ112を有し、そのサブライチャンバ112はガス方向付けプレート120にある個々の方向付けチャンネル122とガスフロー連結されている。方向付けチャンネル122から、ガスフローはベースプレート130にある特定の延在排気チャンネル134に進行する。ガスディフューザーユニット140は拡散を行い、そしてアウトプット面36でインポートガスの最終の配送を行う。例示のガスフローF1は配送ヘッド10の各部品アセンブリーを通して追跡される。図4に示しているx-y-z軸の向きは本明細書の図5A及び7にも適用される。

10

【0065】

図4の例に示すとおり、配送ヘッド10の配送アセンブリー150は重なった孔付きプレート：コネクシオンプレート100、ガスチャンバプレート110、ガス方向付けプレート120及びベースプレート130の配置として形成される。これらのプレートはこの「水平」実施形態において、アウトプット面36に対して実質的に平行に配置される。ガスディフューザーユニット140も下記に記載されるように、重なった孔付きプレートから形成できる。図4に示すプレートのいずれも、それ自体が、重なったプレートの積層物から形成されることが理解できる。たとえば、適切に組み合わせられた4枚又は5枚の積層された孔付きプレートからコネクシオンプレート100を形成することが有利であることがある。このタイプの配置は方向付けチャンバ102及びインポートポート104を形成するための機械加工法又は成形法よりも複雑でないことがある。

20

【0066】

上記のとおり、基板上への薄膜堆積材料堆積のための配送デバイスは、好ましくはガスディフューザーを含むことができ、ここで、上記の第一の延在射出チャンネル、第二の延在射出チャンネル及び第三の延在射出チャンネルの複数の延在チャンネルの少なくとも1つ（好ましくは3つすべて）からの気相材料は、基板上への堆積を含め、配送デバイスから基板に配送される前にガスディフューザーを通過することができ、配送デバイスは各気相材料を、順に、それぞれのインレットポート、延在射出チャンネル及び（上記の複数の射出チャンネルのうちの少なくとも1つに対して）ガスディフューザーに通過させる。ガスディフューザーは上記の複数の延在射出チャンネルの少なくとも1つの中に、及び/又は、延在射出チャンネルの上流に存在することができる。

30

【0067】

有利な実施形態において、ガスディフューザーは 1×10^2 より大きく、好ましくは $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^8$ であり、より好ましくは $1 \times 10^5 \sim 5 \times 10^6$ である摩擦係数（後述する）を提供することができる。これによって背圧を提供し、上記の少なくとも1つの第一の気相材料、第二の気相材料及び第三の気相材料のフローが配送デバイスを出るところで圧力の均衡を促進する。

【0068】

この摩擦係数は、下記式の特性面積が上記の複数の延在射出チャンネルの少なくとも1つの各延在射出チャンネルの両側での延在排気チャンネルの間の全面積に等しいものと仮定している。別の言い方をすれば、この面積はそれぞれの延在排気チャンネルの2つの末端を直線で結ぶことにより画定される。装置クレームの目的で、代表的ガス、すなわち、25及び平均速度0.01～0.5 m/秒の窒素を仮定し、これは使用方法を除いた装置のための摩擦係数の計算の目的である。平均速度は下記に規定する特性面積Aで流速を割ることに基づいて計算される（これらの代表値は使用方法を除いた配送デバイスの特徴付けるためのものであって、本発明の方法には適用されず、プロセスの間の実測値を用いる）。

40

【0069】

用語「摩擦係数」は下記のとおり説明できる。ガスのフローがチャンネルを通して通

50

過するとき、ディフューザーの抵抗特性によってディフューザーの上流側がディフューザーの下流側よりも高い圧力となる。この圧力の差はディフューザーを横切る圧力損失として知られている。

【 0 0 7 0 】

配送ヘッドにおいて背圧を提供するためのガスディフューザー又は他の手段（そのディフューザーは装置であっても、材料であっても又はそれらの組み合わせであってもよい）は、流体を均一に通過させながら、チャンネル内のフローに抵抗を与える。ガスディフューザー手段はある形状のフローチャンネルの末端に配置されることができ、ガスディフューザーが存在しないと、流体はチャンネルのいずれかの位置から出て行く傾向があり、均一に出て行くように拘束されない。ガスディフューザーが存在すると、ガスディフューザーまで進んだ流体はそこで強い抵抗を見だし、ディフューザーのすべての領域にそって抵抗の最も低い通路を進み、より均一に出て行くことになり、このことは、よりなめらかで、よりしっかりした操作のために望まれる。

10

【 0 0 7 1 】

ガスディフューザーの望ましい特性は流れに対する抵抗であるから、流体力学の分野で受け入れられている手段によってこの抵抗を特性化することが便利である（Transport Phenomena, R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N Lightfoot, John Wiley & Sons, 1960, 参照により本明細書中に取り込む）。ディフューザーを横切る圧力損失はガスディフューザーによって示される摩擦係数 f によって特性化できる。

20

【 0 0 7 2 】

【 数 1 】

$$f = \frac{F_k}{A \times K}$$

(4)

【 0 0 7 3 】

上式中、 F_k は流体フローによって発生する力であり、究極的に圧力損失に関係し、 A は特性面積であり、 K は流体フローの運動エネルギーである。ディフューザーは多くの形状であることができる。本発明について記載するとおりの典型的な装置では、 A はアウトプットフローに垂直に配置され、 F_k はアウトプットフローに平行になる。このため、用語 F_k / A はガスディフューザーによって生じる圧力損失 P とすることができる。

30

【 0 0 7 4 】

フローの運動エネルギーは下記の通りである。

【 数 2 】

$$K = \frac{1}{2} \rho \langle v \rangle^2$$

(5)

40

【 0 0 7 5 】

上式中、 ρ はガスの密度であり、 $\langle v \rangle$ は平均速度であり、気相材料の流速を特性面積 A で割った値と等しい。（プロセスにおいて実際に使用するガスについての最初の概算のために、又は、配送ヘッド装置を特性化するための代表的ガスとして、窒素の密度を用いることができる）。このため、ガスディフューザーによる圧力損失は以下のとおりにまとめることができる。

50

【 0 0 7 6 】

【 数 3 】

$$\Delta P = \frac{1}{2} f \rho \langle v \rangle^2$$

(6)

【 0 0 7 7 】

10

下記の実施例で示すとおり、他の係数は実験的に決定し又は測定することができるので、無次元数の摩擦係数 f は等式 (6) を用いて計算することができる。

【 0 0 7 8 】

より高い摩擦係数を示す材料又はデバイスはガス流に対して、より高い抵抗を示す。所与のディフューザー手段の摩擦係数はあるチャンネルにディフューザーを配置し、ディフューザーに示されるガスの流速とともに圧力損失を同時に記録することで測定することができる。ガスの流速及びチャンネルの形状の知見から、速度 $\langle v \rangle$ を計算することができ、それにより、上記の等式から摩擦係数を計算することが可能になる。所与の装置の摩擦係数は完全な定数ではないが、流速依存性は比較的に低い。実用の目的では、所与の装置又は方法での使用に典型的な流速での摩擦係数を知ることのみが重要である。方法を除いた配送ヘッド装置では、平均速度 $\langle v \rangle$ は代表的な数値として $0.01 \sim 0.5 \text{ m/秒}$ の窒素を用いることができる。(装置の場合に請求された摩擦係数はこの代表的な範囲のすべての平均速度 $\langle v \rangle$ について満たされるべきである)。

20

【 0 0 7 9 】

一実施形態において、適切なガスディフューザーはそのガスディフューザーを通るガスフローについて 1×10^{-2} より大きく、好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-8}$ であり、より好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-6}$ である摩擦係数を提供することができる。これによって望ましい背圧を提供し、上記の少なくとも1つの第一の気相材料、第二の気相材料及び第三の気相材料(好ましくはすべて3つの気相材料)のガスフローがガスディフューザーを通過して配送デバイスを出るところで圧力の均衡を促進する。

30

【 0 0 8 0 】

上記に示したとおり、等式 (6) の平均速度 $\langle v \rangle$ を決定するための特性面積 A はガスディフューザーとフロー連結している延在射出チャンネル中の個々の延在射出チャンネルの両側での延在排気チャンネルの間の全面積に等しい。別の言い方をすれば、この面積はそれぞれの延在排気チャンネルの2つの末端を直線で結ぶことにより画定される。装置クレームの目的で、代表的ガス、すなわち、 25°C の窒素を仮定している。

【 0 0 8 1 】

当業者は、典型的なランダム材料自体は必要な摩擦係数を提供しないであろうと認識することができる。たとえば、ステンレススチールの孔付きスクリーンは典型的な機械加工され又は機械製造した要素についてはかなり小さい形態を示すが、本ガスディフューザーのためにはそれ自体では適切とするには低すぎる摩擦係数を与えるであろう。

40

【 0 0 8 2 】

摩擦係数を決定する目的では、ほとんどの場合には、ガスディフューザーに導く流路の効果は比較的に小さいので、配送ヘッドに入る圧力を用いて良好な概算を行うことができる。

【 0 0 8 3 】

必要な摩擦係数を提供するガスディフューザー手段は機械的に形成された装置であることができ、たとえば、延在射出チャンネルは、第一の気相材料、第二の気相材料及び第三の気相材料を、固体材料中に開口部を含むガスディフューザー要素を通過して通過した後に基板に間接的に提供するように設計される。たとえば、固体材料はスチールであることが

50

でき、開口部は成形、機械加工、レーザー適用又はリソグラフィーなどによって形成される。

【0084】

又は、ガスディフューザー手段は多孔質材料を含むことができる。固体材料中に孔を機械加工する代わりに、小さな孔群を有する多孔質材料を使用して所望の背圧を形成することができる。インレットガスの均一な分散が得られることによって、堆積成長の均一性が改良でき、また、特定の実施形態では、浮動式ヘッドの良好な浮遊が可能になる。スチールの機械加工などの困難さを避ける、比較的単純なユニットを提供するのに多孔質材料は有利である。

【0085】

文献において、多孔質材料は空気支持のための背圧を形成するために使用されてきたが、このような用途ではガスの横断流（すなわち、ガスが横方向に流れること）についての懸念はない。このため、焼結アルミナ粒子は空気支持のための膜を形成するために使用できる。しかしながら、本発明のALD装置の好ましい実施形態においては、ガスはアウトレットから実質的に垂直に流れ、ガスの混合を起こしうる意図しない横逸れを最少とし又はなくすることが好ましい。それゆえ、ガスフローを方向付けるための実質的に垂直の管状開口部又は孔を有する多孔質材料は特に望ましくそして有利である。

【0086】

多孔質材料は、また、フィルターの目的で使用されてきた。その目的は片側に1つの成分を維持し、一方、別の成分を通過させることである。対照的に、本発明では、全体の気相材料のフローに適度の抵抗を与えることが目的である。この目的で、2つの好ましいクラスの多孔質材料は下記の通りである。

【0087】

第一の好ましいクラスの多孔質材料は均一の制御された直径の柱状型孔構造を含む多孔質材料を含む。このような材料から作られた膜（又は層）では、膜を通るフローは実質的に一方向であり、孔チャンネル間の横流れが本質的にない。高純度のアルミニウムの陽極酸化により形成されるアルミナは孔直径（孔の断面形状は必ずしも円形又は規則的である必要はないが）の均一性について文献周知であり、このような材料は0.02ミクロン、0.1ミクロン及び0.2ミクロンの直径で市販されている。市販のアルミナであるANOPOREアルミナの孔はかなり密度が大きく、 1.23×10^9 孔/cm²である（J Chem Phys, V.96, p.7789, 1992）。しかしながら、広範な孔径及び孔間距離を形成することができる。多孔質材料は、また、チタン酸化物、ジルコニウム酸化物及びスズ酸化物から形成することもできる（Adv. Materials, V.13, p.180, 2001）。柱状孔を有する別の市販の材料はポリカーボネートトラックエッチ（PCTE）膜であり、それはNUCLEOPOREとして知られている薄い微孔性ポリカーボネート膜材料から製造されている。ブロックコポリマーは同様の形態物で様々な調整可能なものを形成することができる。

【0088】

このように、好ましい実施形態において、ガスディフューザーは孔が表面に対して実質的に垂直である、独立の非連結性孔構造を含む多孔質材料、たとえば、陽極酸化アルミナを含む。

【0089】

これらのすべての材料の中で、正確な範囲の孔直径範囲及び孔密度（孔体積）は要求されるフローについての適切な摩擦係数を達成するように調節されなければならない。拡散膜の流れているガスとの反応性を避けることが望ましい。このことは、有機物をベースとする材料よりも無機酸化物については問題となる傾向が低い。

【0090】

さらに、膜はある機械的強靱さを有しなければならない。流れているガスは膜に圧力を課すであろう。強靱さは支持膜によって達成されることができ、それにより、より大きな孔を有する、より強健な層と組み合わせて、より小さな孔を有する層によって摩擦係数が生じる。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 1 】

第二の好ましいクラスの多孔質材料において、多孔質材料はフローが等方性となるように、すなわち、ガスが膜を通るのに加えて、膜の内部を横方向に移動するように製造される。しかしながら、この目的では、このような等方的に流れる材料は、各アウトプットチャンネルの気相材料を他のアウトプットチャンネルの気相材料から分離しそしてガスディフューザー中で又はガスディフューザーもしくは配送ヘッドを出て行くときに気相材料が混合するのを防止する無孔性材料（たとえば、リブ）で壁によって分離されることが好ましい。たとえば、このような多孔質材料は有機又は無機の小さい粒子から焼結されることができる。焼結には、通常、粒子を結合するのに十分な熱及び／又は圧力、好ましくはその両方を課すことを用いる。様々なこのような多孔質材料は市販されており、たとえば、多孔質ガラス（たとえば、V Y C O R は、28%の空隙率を有する）及び多孔質セラミックスが市販されている。又は、ガスの流れを制限し又は抑制する密なネットワークを形成するように繊維材料を圧縮することができる。又は、多孔質ステンレススチールは基板上にプラズマコーティングし、次いで基板を除去することにより形成することができる。

10

【 0 0 9 2 】

一実施形態において、ガスチャンネル間の相対的分離を提供しながら、適切な背圧を生じさせるために、有用な孔を発生するように処理したポリマー材料、たとえば、多孔性を生じるように処理したT E F L O N（登録商標）材料（Gore Tex, Inc.; Newark, Delaware）を用いることができる。この場合には、孔は相互に連結していない。また、このような材料の生来的な化学的不活性は有利である。

20

【 0 0 9 3 】

多孔質材料は、粒子の介在性空間から形成される孔、空隙剤又は他の手段によって固体材料中に形成された相互連結空隙である孔、又は、マイクロスケール又はナノスケールの繊維から形成された孔を含むことができる。たとえば、多孔質材料は、焼結、圧力及び／又は熱、接着剤材料又は他の結合材料によって結合した有機又は無機粒子の間の介在性空間から形成されうる。又は、多孔質材料は多孔性を生じるポリマーフィルムの加工から得ることができる。

【 0 0 9 4 】

一実施形態において、ガスディフューザー手段は、水銀圧入多孔度測定によって測定して、平均直径が10,000nm未満、好ましくは10~5000nm、より好ましくは50~5000nmの平均直径の孔を含む多孔質材料を含む。

30

【 0 0 9 5 】

ガスディフューザー手段における多孔質材料の様々な形態が可能である。たとえば、多孔質材料は異なる多孔質材料の1つ以上の層、又は、多孔質もしくは孔付きシートに支持された多孔質材料の層を含むことができる。それらの層は場合によりスペーサー要素によって分離される。好ましくは、多孔質材料は5~1000μmの厚さ、好ましくは5~100μmの厚さ、たとえば、約60μmの厚さの層を含む。一実施形態において、多孔質材料は配送アセンブリーの面を覆いそして気相材料がアウトプット面を出てくる配送デバイスの一部を含む、少なくとも一層の水平配置された層の形態であることができる。

【 0 0 9 6 】

多孔質材料は連続層を形成することができ、場合により、通路がその層の中に機械的に形成されている。たとえば、ガスディフューザーの多孔質層は配送デバイスを通して戻る排気気相材料の比較的に阻害されないフローのために、機械的に形成された開口部又は延在チャンネルを含むことができる。又は、多孔質材料の層はプレートの積層物中で実質的に完全に連続のプレートの形態であることができる。

40

【 0 0 9 7 】

なおも別の実施形態において、たとえば、チャンネル中に導入された粒子の結合又は焼結によって、延在射出チャンネルからの流路中の延在射出チャンネル又は他の壁付きチャンネル内部に多孔質材料を導入し又は形成することができる。チャンネルは多孔質材料によって少なくとも部分的に充填されていることができる。たとえば、ディフューザー要素

50

又はその一部は、粒子を導入し、その後、焼結したスチールプレート内の延在チャンネルから形成されることができる。

【 0 0 9 8 】

このように、ガスディフューザー手段は多孔質材料が別個の閉じ込められた領域に維持されている要素のアセンブリーであることができる。たとえば、事前に機械加工したアルミニウム片の上に多孔質アルミナ材料を成長させることができ、それにより、得られた多孔性構造はパージチャンネル用の大きな開口部及びサブライガス用の垂直孔のシートを有する。

【 0 0 9 9 】

図 5 A ~ 図 5 D は図 4 の実施形態における配送ヘッド 1 0 を形成するために組み合わせた主要部品の各々を示している。図 5 A はコネクションプレート 1 0 0 の斜視図であり、複数の方向付けチャンバー 1 0 2 及びインレットポート 1 0 4 を示している。図 5 B はガスチャンバープレート 1 1 0 の平面図である。サブライチャンバー 1 1 3 は一実施形態において配送ヘッド 1 0 のためのパージ又は不活性ガスのために使用される。サブライチャンバー 1 1 5 は一実施形態において前駆体ガス (O) の混合を提供し、排気チャンバー 1 1 6 はこの反応性ガスの排気通路を提供する。同様に、サブライチャンバー 1 1 2 はもう一つの必要な反応性ガスである第二の反応体気相材料 (M) を提供し、排気チャンバー 1 1 4 はこのガスの排気通路を提供する。

【 0 1 0 0 】

図 5 C はこの実施形態における配送ヘッド 1 0 のためのガス方向付けプレート 1 2 0 の平面図である。第二の反応体気相材料 (M) を提供する複数の方向付けチャンネル 1 2 2 は適切なサブライチャンバー 1 1 2 (この図に示していない) をベースプレート 1 3 0 に接続するようなパターンで配置される。対応する排気方向付けチャンネル 1 2 3 は方向付けチャンネル 1 2 2 付近に配置される。方向付けチャンネル 9 0 は第一の反応体気相材料 (O) を提供し、そして対応する排気方向付けチャンネル 9 1 を有する。方向付けチャンネル 9 2 は第三の不活性気相材料 (I) を提供する。ここでも、図 4 及び 5 A ~ 5 D は 1 つの例示の実施形態を示し、多くの他の実施形態も可能であることを強調しなければならない。

【 0 1 0 1 】

図 5 D は配送ヘッド 1 0 のためのベースプレート 1 3 0 の平面図である。ベースプレート 1 3 0 は排気チャンネル 1 3 4 が間に挿入された複数の延在射出チャンネル 1 3 2 を有する。このように、この実施形態において、少なくとも 2 つの第二の延在射出チャンネルが存在し、各第一の延在射出チャンネルは、その延在する両面において、第一に、延在排気チャンネル、及び、第二に、第三の延在射出チャンネルによって、最も近接している第二の延在射出チャンネルから分離されている。より詳細には、複数の第二の延在射出チャンネル及び複数の第一の延在射出チャンネルが存在し、各第一の延在射出チャンネルは、その延在する両面において、第一に、延在排気チャンネル、及び、第二に、第三の延在射出チャンネルによって、最も近接している第二の延在射出チャンネルから分離されている。明らかに、配送デバイスは、それでも、配送ヘッドの 2 つの末端の各々で第一の延在射出チャンネル又は第二の延在射出チャンネルを含むことができ、配送ヘッドは配送ヘッドのアウトプット面の縁 (図 5 D の上部縁及び下部縁) に最も近い側に、第二の延在射出チャンネル又は第一の延在射出チャンネルを有しない。

【 0 1 0 2 】

図 6 は水平プレートから形成されたベースプレート 1 3 0 を示しそしてインレットポート 1 0 4 を示す斜視図である。図 6 の斜視図はアウトプット側から見たときのベースプレート 1 3 0 の外側表面を表し、ベースプレート 1 3 0 は延在射出チャンネル 1 3 2 及び延在排気チャンネル 1 3 4 を有する。図 4 を参照すると、図 6 の図は基板の方向に面した側から取ったものである。

【 0 1 0 3 】

図 7 の分解図は図 4 の実施形態において及び下記に記載される他の実施形態において使

10

20

30

40

50

用される、機械ガスディフューザーユニット 140 の一実施形態を形成するために使用される部品の基本配置を示している。これらの部品はノズルプレート 142、ガスディフューザープレート 146 及びフェースプレート 148 を含む。ノズルプレート 142 はベースプレート 130 に対して取り付けられ、延在射出チャンネル 132 からのガスフローを得る。図 8 A に示した実施形態において、ノズル孔の形態の第一のディフューザーアウトプット通路 143 は必要とされる気相材料を提供する。スロット 180 は下記に記載されるように排気通路において提供される。

【0104】

図 8 B に示すガスディフューザー 146 であって、ノズルプレート 142 及びフェースプレート 148 と共働して拡散するガスディフューザープレート 146 はノズルプレート 142 に対して取り付けられている。ノズルプレート 142、ガスディフューザー 146 及びフェースプレート 148 の様々な通路の配置は必要量のガスフローの拡散を提供し、そして同時に、基板 20 の表面領域から離れる方向に排気ガスを効率的に方向付けるのに最適化されている。スロット 182 は排気ポートを提供する。示した実施形態において、第二のディフューザーアウトプット通路 147 を形成するガスサプライスロット及び排気スロット 182 はガスディフューザープレート 146 において交互になっている。

【0105】

図 8 C に示すとおり、フェースプレート 148 は、その後、基板 20 に対面する。ガスを提供するための第三のディフューザー通路 149 及び排気スロット 184 もこの実施形態で交互になっている。

【0106】

図 8 D はガスディフューザーユニット 140 を通るガス配送通路に焦点が当てられており、図 8 E は、対応して、ガス排気通路を示している。図 8 D を参照すると、代表的なガスポートに組み合わせについて、一実施形態におけるアウトプットフロー 2 のための反応体ガスの徹底的な拡散のために使用される全体配置が示されている。ベースプレート 130 (図 4) からのガスはノズルプレート 142 にある第一のディフューザー通路 143 を通して提供される。ガスは下流のガスディフューザープレート 146 にある第二のディフューザー通路 147 に向かっていく。図 8 D に示すとおり、一実施形態において、通路 143 と通路 147 との間に垂直オフセット (すなわち、図 7 に示す水平プレート配置を用い、垂直とは水平プレートの平面に対して法線方向) が存在することができ、それにより、背圧を発生させ、より均一なフローを容易に作り出す。その後、ガスはさらに下流のフェースプレート 148 にある第三のディフューザー通路 149 に向かっていき、アウトプット面にアウトプットチャンネル 12 を提供する。異なるディフューザー通路 143, 147 及び 149 は空間的にずれているだけでなく、異なる幾何学形状を有し、それにより、配送ヘッドを通して流れていくときに気相材料の均一拡散及び分子間混合に寄与することができる。

【0107】

図 8 D の特定の配置の場合には、背圧の多くは通路 143 を形成しているノズル孔によって発生される。もしこのガスが続く通路 147 及び 149 なしに基板に向けられるならば、ノズル孔から出てくる高速のガスは不均一性を生じる可能性がある。このように、通路 147 及び 149 はガスフローの均一性を改良するのを支援する。又は、コーティングデバイスは、若干のコーティング不均一性という犠牲を払って、ノズルをベースとする背圧発生器のみを用いて、通路 147 及び 149 をなくして操作することができる。

【0108】

ノズルプレート 142 にあるノズル孔は背圧発生に適するいかなるサイズであってもよい。これらの孔は平均直径で好ましくは 200 ミクロン未満であり、より好ましくは 100 ミクロン未満である。さらに、背圧発生器に孔を使用することは便利であるが必須ではない。サイズが所望の背圧を提供するように選択されるかぎり、スリットなどの他の幾何学形状によって背圧を発生させることができる。

【0109】

図 8 E は、下流方向が供給ガスの場合と反対である同様の実施形態において、ガスを通気するために提供される排気通路を模式的にトレースしている。フロー F 3 は順次の第三の排気スロット 1 8 4、第二の排気スロット 1 8 2 及び第一の排気スロット 1 8 0 をそれぞれ通った通気ガスの通路を示す。ガスサプライのためのフロー F 2 の回路のような混合通路とは異なり、図 8 E 中に示す通気構成は表面からの使用済みガスの急速な移動が意図されている。このため、フロー F 3 は基板表面から離れていく比較的に直接的な通気ガスである。

【 0 1 1 0 】

このように、図 4 の実施形態において、第一の延在射出チャンネル、第二の延在射出チャンネル及び第三の延在射出チャンネル 1 3 2 の中の個々の延在射出チャンネルの各々からの気相材料は配送デバイスから基板への配送の前にガスディフューザーユニット 1 4 0 を別々に通過することができ、ここで、配送デバイスはそれぞれインレットポート、延在射出チャンネル及びガスディフューザーユニット 1 4 0 の順での各気相材料の通過を可能にしている。この実施形態におけるガスディフューザーユニットは 3 つの気相材料の各々のためのガスディフューザー手段であるけれども、共通のアセンブリーを形成しない別個の又は分離したディフューザー要素を用いることができる。ディフューザー要素も、排気チャンネルと連携し又は排気チャンネル内に配置されてもよい。

【 0 1 1 1 】

この実施形態において、また、ガスディフューザーユニット 1 4 0 は配送ヘッド 1 0 の残りの部分である配送アセンブリー 1 5 0 から分離可能に設計されたユニットであり、そしてガスディフューザー要素の前の配送デバイス中の第一の気相材料、第二の気相材料及び第三の気相材料の流路又は最終開口部を実質的に覆っている。このように、ガスディフューザーユニット 1 4 0 は配送デバイスのアウトプット面から基板への配送の前の第一の気相材料、第二の気相材料及び第三の気相材料の最終流路を本質的に提供する。しかしながら、ガスディフューザー要素は、また、配送ヘッド 1 0 の分離不可能な部品として設計されることもできる。

【 0 1 1 2 】

特に、図 7 の実施形態におけるガスディフューザーユニット 1 4 0 は 3 つの垂直に配置されたガスディフューザー部品（又はプレート）内に相互連結して垂直に重層されている通路を含み、ガスディフューザー部品（又はプレート）が組み合わせられて気相材料の流路を提供している。ガスディフューザーユニット 1 4 0 は実質的に水平の流路によって分離された 2 つの実質的に垂直の流路を提供し、ここで、各々の実質的に垂直の流路は 2 つの要素で延在方向に延びた 1 つ以上の通路によって提供され、各々の実質的に水平な流路は 2 つの平行なガスディフューザー部品の 2 つの平行な表面の間の薄い空間にある。この実施形態において、3 つの実質的に水平に広がっているディフューザー部品は実質的に平らな積み重ねプレートであり、比較的に薄い空間は隣接の平行なガスディフューザー部品であるノズルプレート 1 4 2 及びフェースプレート 1 4 8 の間にある中央のガスディフューザー部品（ガスディフューザープレート 1 4 6）の厚さによって決まる。しかしながら、図 7 の 2 つのプレートは、ガスディフューザープレート 1 4 6 とフェースプレート 1 4 8 とが、たとえば、機械加工又はその他の方法で単一のプレートに加工された、単一のプレートによって置き換えることができる。その場合、ガスディフューザーの単一の要素又はプレートは複数の通路を有することができ、その各々は、連携する延在射出チャンネルと平行にとったプレートの厚さ方向の垂直断面において、プレートの 1 つの表面で開放された、プレートの表面に平行の延在通路を形成し、その延在通路はその 1 つの末端付近で、プレートの他の表面に導く狭い垂直通路に一体につながっている。別い言い方をすれば、単一の要素を図 8 D の第二のディフューザー通路 1 4 7 及び第三のディフューザー通路 1 4 9 と組み合わせて単一の要素又はプレートとすることができる。

【 0 1 1 3 】

このように、本発明に係るガスディフューザーユニットは、配送デバイス（たとえば、積み重ねプレート）の面に対して直交方向に、互いに平行な表面が対面している一連の少

10

20

30

40

50

なくとも2つの実質的に水平に広がっているディフューザー部品を含む多段システムであることができる。一般に、第一の延在射出チャンネル、第二の延在射出チャンネル及び第三の延在射出チャンネルの各々の延在射出チャンネルと連携して、ガスディフューザーは、少なくとも2つの垂直に配置されたガスディフューザープレート中に垂直に重層され又は重ねられた通路を含み、それらのガスディフューザープレートは組み合わせて気相材料の流路を提供し、その流路は実質的に水平な流路によって分離された2つの実質的に垂直な流路を含み、各々の実質的に垂直な流路は延在方向に延びた1つ以上の通路又は通路部分によって提供され、各々の実質的に水平な流路は平行なプレートの平行な表面領域の間の薄い空間によって提供され、ここで、垂直とは配送デバイスのアウトプット面に対して直交方向を指す。用語「通路部分」とは、要素全体を通過しない要素内の通過の部分、たとえば、図8Dの第二のディフューザープレート147及び第三のディフューザープレート149を組み合わせて単一の要素又はプレートとすることによって形成される2つの通路部分を指す。

10

【0114】

図7の特定の実施形態において、ガスディフューザーは3つの垂直に配置されたガスディフューザープレートにそれぞれ3つの垂直に重層されている通路を含み、比較的薄い空間は2つの平行なガスディフューザープレートの間に配置された中央のガスディフューザープレートの厚さによって決まる。3つのディフューザー部分のうちの2つ、順に第一のディフューザー部分及び第三のディフューザー部分は、各々が気相材料の流路のための延在方向に延びた通路を含み、第一のディフューザー部分にある通路は第三のディフューザー部分にある対応する通路（相互連結している）に対して水平方向に（延在方向の長さに垂直の方向）にずれている。このずれ（通路143及び通路149）は図8Dにおいて、より良好に見ることができる。

20

【0115】

さらに、第一のディフューザー部分と第三のディフューザー部分との間にある順序として第二のガスディフューザー部分は通路147を含み、その各々は第一のディフューザー部分及び第三のディフューザー部分の各々の通路の幅よりも比較的広い延在中心開口部の形態であり、その中心開口部は2つの延在面によって画定され、ガスディフューザーを上から見下ろしたときにそれぞれ、第一のディフューザー部分及び第三のディフューザー部分の相互連結した通路をその境界内に含む。結果として、ガスディフューザーユニット140はそこを通過する気相材料のフローを実質的に偏向させることができる。好ましくは、偏向は45°～135°の角度であり、好ましくは約90°であり、それにより、アウトプット面及び/又は基板の表面に対して直交するガスフローは平行なガスフローに変更される。このため、気相材料のフローは第一のディフューザー部分及び第三のディフューザー部分の通路を通して実質的に垂直であり、第二のガスディフューザー部分の通路を通して実質的に水平であることができる。

30

【0116】

図7の実施形態において、第一のガスディフューザー部分の複数の通路の各々は延在ラインに沿って延びた一連の孔又はパーホレーションを含み、第三のディフューザー部分の対応する相互連結した通路は長く延びた長方形スロットであり、それは場合により末端で正方形になっていない（このため、第一のガスディフューザー部分中の1つ以上の通路は次のディフューザー部分で単一の通路と連結することができる）。

40

【0117】

又は、上記の通り、ガスディフューザーは多孔質材料を含むことができ、ここで、配送デバイスは、個々の延在射出チャンネルの各々が、その個々の延在射出チャンネルの各々の中にある及び/又は延在射出チャンネルの各々の上流にある多孔質材料を通過した後に気相材料を基板に間接的に提供するように設計されている。多孔質材料は、通常、化学変化により形成され、又は、自然に発生する多孔質材料中に存在する孔を含む。

【0118】

戻って図4を参照すると、コネクションプレート100、ガスチャンバープレート11

50

0、ガス方向付けプレート120及びベースプレート130として示している部品の組み合わせは配送アセンブリー150を提供するものとしてグループ分けできる。図4の図面及び座標軸配置を用いて、水平でなく垂直の孔付きプレートから形成される配送アセンブリーを含む配送アセンブリー150の別の実施形態が可能である。

【0119】

配送ヘッド10のために使用される孔付きプレートは多くの方法で形成しそして組み合わせることができる。有利なことに、孔付きプレートは順送型、モールディング、機械加工又はスタンピングなどの既知の方法を用いて別個に製造することができる。孔付きプレートの組み合わせは図4及び9A~9Bの実施形態に示されるものから広く変更でき、5~100枚のプレートなど、何枚のプレートから配送ヘッド10を形成してもよい。一実施形態において、ステンレススチールを用い、それは化学薬品及び腐食に耐性であるために有利である。一般に、孔付きプレートは金属製であるが、用途及び堆積プロセスに使用される反応体気相材料によって、セラミック、ガラス又は他の耐久性材料も一部の又はすべての孔付きプレートを形成するのに適することができる。

【0120】

アセンブリーのために、孔付きプレートはボルト、クランプ又はスクリュウなどの機械締結手段を用いて接合又は結合することができる。シーリングのために、孔付きプレートは真空グリースなどの適切なシーラント材料又は接着剤を用いてスキンコートされてよい。高温エポキシなどのエポキシは接着剤として用いることができる。ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)又はTEFLON(登録商標)などの熔融ポリマー材料の接着特性も配送ヘッド10のための積み重ね孔付きプレートを結合するために使用されてきた。一実施形態において、PTFEのコーティングは配送ヘッド10に使用される孔付きプレートの各々の上に形成される。プレートを積層し(積み重ね)、PTFEの融点付近(通常、327)に加熱しながら、圧縮する。その後、熱及び圧力の組み合わせによって、コーティングされた孔付きプレートから配送ヘッド10が形成される。コーティング材料は接着剤及びシーラントの両方として作用する。代わりに、KAPTON及び他のポリマー材料は接着のための介在コーティング材料として使用できる。

【0121】

図4及び9Bに示すように、孔付きプレートは、サブライチャンバーと、アウトプット面36に気相材料を導く方向付けチャンネルとを相互に接続するためのネットワークを形成するために適切な順序で組み立てられなければならない。組み立てたときに、アラインメントピン又は同様の形態物の配列を提供する留め具を用いることができ、孔付きプレートにオリフィス又はスロットの配列はこれらのアラインメント形態物と係合する。

【0122】

図9Aを参照すると、アウトプット面36に対して垂直に配置されたプレート積層体又は垂直に配置された積層した孔付きプレートを用いた配送アセンブリー150に使用できる別の配列の底面図が示されている(すなわち、ガス射出面から見たもの)。説明の単純化のために、図9Aの「垂直形態」中に示す配送アセンブリー150の部分は2つの延在射出チャンネル152及び2つの延在排気チャンネル154を有する。図9A~13Cの垂直プレート配列は多数の延在射出チャンネル及び延在排気チャンネルを提供するように容易に拡張することができる。図9A及び9Bのように、アウトプット面36の平面に対して垂直に配置される孔付きプレートを用いて、各延在射出チャンネル152は下記に詳細に示すセパレータプレートと、そのセパレータプレートの間の中心にある反応体プレートで画定される側壁によって形成される。その後、孔の適当な位置合わせによって気相材料の供給源との流体連通が提供される。

【0123】

図9Bの分解図は図9Aに示している配送アセンブリー150の小さいセクションを形成するために使用される孔付きプレートの配置を示している。図9Cは、5つの射出ガス用チャンネルを有し、積層された孔付きプレートを用いて形成された配送アセンブリー150を示す平面図である。次いで、図10A~図13Bは様々なプレートを平面図及び斜

視図の両方で示している。単純化のために、各タイプの孔付きプレートを文字で指定している：セパレータS、パージP、反応体R及び排気E。

【0124】

セパレータプレート160(S)が図9Bの左から右に示されており、また、図10A及び10Bにも示されている。セパレータプレートはガスを基板に向けて又は基板から離れていくように方向付けするために使用されるプレート間に交互に存在する。パージプレート162(P)は図11A及び11Bに示されている。排気プレート164(E)は図12A及び12Bに示されている。反応体プレート166(R)は図13A及び13Bに示されている。図13Cは図13Aの反応体プレート166を水平にひっくり返すことにより得られる反応体プレート166'を示している。この交互の配向は必要ならば排気プレート164でも用いてよい。各プレートの孔168はプレートを重ねた際に整列しており、このため、図9Aを参照して説明したように、配送アセンブリ150を通してガスを延在射出チャンネル152及び排気チャンネル154に通過させることができるダクトを形成する。(用語「重ねた」又は「重ね」はその従来の意味であり、1つの要素の部分が別の要素の対応する部分と位置合わせされており、その周囲が概して一致しているように要素を互いの上に載せ又は互いに合わせることを意味する。)

10

【0125】

図9Bに戻ると、配送アセンブリ150の一部のみが示されている。この部分のプレート構造は上記で指定した略文字を用いて示すことができる：すなわち、

S - P - S - E - S - R - S - E - S

20

(この配列の最後のセパレータプレートは図9A又は9Bには示していない)。この配列が示すとおり、セパレータプレート160(S)は側壁を形成することで各チャンネルを画定している。典型的なALD堆積のための2つの反応体ガスと必要なパージガスならびに排気チャンネルを提供するための最小配送アセンブリ150は下記の完全な略語シーケンスを用いて表される。

S - P - S - E1 - S - R1 - S - E1 - S - P - S - E2 - S - R2 - S - E2 - S - P - S - E1 - S - R1 - S - E1 - S - P - S - E2 - S - R2 - S - E2 - S - P - S - E1 - S - R1 - S - E1 - S - P - S

【0126】

R1及びR2は使用される異なる2種の反応体ガスのための、異なる配向の反応体プレート166を表し、E1及びE2は対応して、異なる配向の排気プレート164を表す。

30

【0127】

延在排気プレート154は従来の意味の真空ポートである必要はなく、対応するアウトプットチャンネル12からフローを抜き出し、それにより、チャンネル内で均一フローパターンを促進するために単に供給されるものであってよい。隣接する延在射出チャンネル152のガス圧力の正反対の圧力より若干低い負の吸引で、均一なフローを促進させることができる。負の吸引は、たとえば、0.2~1.0気圧の源(たとえば、真空ポンプ)での吸引圧で操作することができ、一方、典型的な真空は、たとえば、0.1気圧未満である。

【0128】

40

配送ヘッド10により提供されるフローパターンを使用すると、堆積チャンバーに個々にガスをパルス化する、背景セクションで上述したような従来のアプローチに対して多くの利点がある。堆積装置の移動性が改良され、そして本発明の装置は基板の寸法が堆積ヘッドのサイズを超える高体積堆積用途に適する。流体動力学的性質も従来のアプローチよりも改良される。

【0129】

本発明で使用されるフロー構成では図1に示したとおり、配送ヘッド10と基板20との間の非常に小さい距離Dが可能になり、好ましくは1mm未満である。アウトプット面36は基板表面に非常に近接して配置することができ、約1ミル(約0.025mm)以内とすることができ、近接配置は反応体ガスフローによって発生されるガス圧力によ

50

て容易になる。対照的に、CVD装置は有意に大きな分離距離を必要とする。上記で引用したYudovskyの米国特許第6,821,563号明細書に記載されているものなどの以前のアプローチは基板表面に対する距離が0.5 mm以上に限定されていたが、本発明の実施形態では0.5 mm未満、たとえば、0.450 mm未満で実施することができる。実際、基板表面に配送ヘッドをより近づけて配置することが本発明で好ましい。特に好ましい実施形態において、基板表面からの距離Dは0.20 mm以下であることができ、好ましくは100 μ m未満である。

【0130】

積層プレートの実施形態において多数のプレートを組み立てる場合には、基板に送られるガスフローはガスフロー（I、M又はO材料）を配送するすべてのチャンネルにわたって均一である。これは孔付きプレートの適切な設計によって達成でき、たとえば、各延在射出アウトプット又は排気チャンネルに再現可能な圧力損失を提供するように正確に機械加工された各プレートのフローパターンのある部分に流体制限を与えるなどによって達成される。一実施形態において、アウトプット開口部又はチャンネル12は約10%以下の誤差範囲で、開口部の長さに沿って実質的に等価の圧力を示す。約5%以下の誤差又はさらには2%という小さい誤差を可能とするような、より高度な許容限度を提供することもできる。

【0131】

積層した孔付きプレートを用いる方法は配送ヘッドを製造する特に有用な方法であるが、別の実施形態で有用であることができるこのような構造を製造する他の幾つかの方法が存在する。たとえば、装置は金属ブロックを直接的に機械加工することで製造でき、又は、幾つかの金属ブロックを互いに接着することで製造できる。さらに、内部成型形状を用いた成形技術も、当業者に理解されるとおり、使用される。装置はまた、いくつかの立体リソグラフィ技術のいずれかを用いて製造される。

【0132】

図14において、代表的な数のアウトプットチャンネル12及び排気チャンネル22を示している。1つ以上のアウトプットチャンネル12からの射出ガスの圧力はこの図で下向き矢印で示すとおり力を発生しており、随意的スプリング170は流体支持効果を援助するための反対方向の力を発生している。この力が配送ヘッド10に有用なクッション又は「空気」支持（流体ガス支持）効果を与えるために、基板20に近接することができる、十分なランド面積、すなわち、アウトプット面36にそった固体表面が存在しなければならない。ランド面積の百分率はアウトプット面36の固体面積の相対量に対応しており、それにより、その下のガス圧力の蓄積が可能になる。最も単純な用語で、ランド面積はアウトプット面36の合計面積 - アウトプット開口部又はチャンネル12及び排気開口部又はチャンネル22の合計面積として計算できる。このことは幅w1のアウトプットチャンネル12又は幅w2の排気チャンネル22のガスフロー面積を除く合計面積をできるかぎり大きくしなければならないことを意味する。一実施形態において、95%のランド面積が提供される。他の実施形態は、たとえば、85%又は75%などの、より小さいランド面積値を用いる。分離力又はクッション力を変更しそれにより距離Dを変更するためにガスフロー速度の調節を用いることもできる。

【0133】

配送ヘッド10が基板20上に距離Dを実質的に維持するように、流体ガス支持を提供することが有利であることが理解できる。これにより、あらゆる適切なタイプの輸送機構を用いても配送ヘッド10の本質的に摩擦を生じない移動が可能になる。配送ヘッド10は、配送ヘッド10が前後に導かれ、材料堆積の間に基板20の表面を横切ってさっと通過するとき、基板20の表面上を「浮遊」することができる。

【0134】

1つの実施形態において、分離距離Dは比較的に小さいので、距離Dの小さな変化であっても（たとえば、100マイクロメートルであっても）、流速の有意な変化が要求され、結果的に、分離距離Dを与えるガス圧の変化が要求される。たとえば、1つの実施形態

において、1 mm未満の変化を必要とする、2倍の分離距離Dとするには、分離距離Dを提供するガスの流速を2倍より大きく、好ましくは4倍より大きくする必要がある。一般的な原理として、分離距離Dを最小にし、そして結果として流速を低くして操作することが、より有利であると考えられる。

【0135】

図22は、サプライ又はアウトプットチャンネル12及び排気チャンネル22を含む単一の堆積セグメントに焦点を当てた、図1に示すとおり配送ヘッド(10)の拡大図を示している。堆積ヘッドの対称性のために、ヘッドの大まかな浮遊挙動を決定するための分析計算は1セットのサプライ開口部及び排気開口部のまん中に延びている点線(x10)によって画定されるヘッドの中央要素のみを考えることによって行われることができる。基板20は装置に存在する力の釣り合いによって配送ヘッドに対して一定のギャップで維持される。力の釣り合いは3つの要素を含む。力は基板を堆積ヘッドに接触して押すように働くときに正であると定義することにする。

【0136】

第一の力はコーティングガスの圧力によって生じ、その力は基板をヘッドから押し離す傾向がある。この圧力は長さLに沿って連続的に変化しており、最大圧力 P_{in} はサプライガスによって生じ、最小圧力 P_{out} は排気ポートからの引っ張り又は吸引によって生じる。この圧力から基板上に得られる力は線x10によって画定されるセグメントの活性面積A、すなわち、 $L \times$ 幅Wと平均圧力(適切に統合された)とをかけ算したものである。

【0137】

第二の力は堆積ヘッドと接触していない基板の表面上に作用する大気圧 P_{atm} の効果により生じる。この力は単純に大気圧 \times 面積Aである。この力は常に正である。

【0138】

第三の力 F_m は装置に存在するあらゆる追加的な機械力をも含む。これらの力は重力から生じることができ、又は、堆積ヘッドに対する基板の位置を変化させる他の機械的、磁氣的又は電氣的力の印加により生じることができる。この場合の力は、コーティングの面積セグメントAにかかる釣り合い力として考えなければならない。

【0139】

排気ポートに吸引が存在する条件下に、排気領域圧力 P_{out} の値は実験装置によって設定される。下記の計算について、 P_{out} の値は排気チャンネルのすぐ近傍のアウトプット面での圧力の値である。本発明の配送ヘッドの最も実用的な実施において、排気圧力はアウトプット面で測定することができず、代わりに、ヘッド排気ポートの位置でガス測定手段によって測定される。よく設計された配送ヘッドでのガスフローの制約が基板とアウトプット面との密接な接触点で起こるので、配送ヘッドの内部でのガスフローによる圧力損失は非常に低くすべきであり、それゆえ、排気ポートで測定される圧力はアウトプット面での圧力と非常に近いはずであり、 P_{out} が配送ヘッドの排気ポートで測定される圧力によって表されると考えることは許容される。

【0140】

典型的な配送ヘッド形態では、多くの延在排気チャンネルがより少ない数の排気ポートへと導かれる。アウトプット面での延在排気チャンネルの実際の圧力の若干の変更があってもよい。 P_{out} の値は、すべての延在排気チャンネルに連結されているすべての排気ポートにわたってとった平均によって表すことができると、本発明の目的では十分に仮定することができる。

【0141】

ヘッドと基板との間のコーティングガスのフローにより生じる圧力を概算するために、幾何学形状は狭いスリットを通るガスのフローと考えることができる。スリットの長さはLであり、スリットの厚さは2hであり、スリットの幅はWである。このようなスリットを通る体積流量Qは下記の通りに規定できる:(Transport phenomena. Bird R B. Stewart W E及びLightfoot E N. New York: John Wiley and Sons, 1960. P.62)

【0142】

【数 4】

$$Q = \frac{2(P_{in} - P_{out})h^3W}{3\mu L} \quad (7)$$

上式中、 μ はガスの粘度である。

10

上記の力の釣り合いは基板と配送ヘッドの間の安定なギャップが、

【0 1 4 3】

【数 5】

$$P_{atm}A + F_m - P_hA = 0 \quad (8)$$

であるときに達成される。等式(7)はもし圧力を長さLに沿ってサンプリングするならば、圧力は直線形状を有するであろうということを予測する。それゆえ、コーティングガスによって生じる平均圧力はPhは単純に下記の通りである。

20

【0 1 4 4】

【数 6】

$$P_h = \left(\frac{P_{in} + P_{out}}{2} \right) \quad (9)$$

30

【0 1 4 5】

等式(7)中で等式(8)及び(9)で置き換え、既知の変数及びパラメータとして半スリット(ギャップ)厚さhの解を得るように変形する。

【0 1 4 6】

【数 7】

$$h = \sqrt[3]{\frac{3Q\mu L}{4W \left(P_{atm} + \frac{F_m}{A} - P_{out} \right)}} \quad (10)$$

40

【0 1 4 7】

配送ヘッドから一定の距離に基板を維持し、この距離をしっかりと制御するために、浮動式ヘッドを真空予備負荷モードで操作することが望ましい。真空予備負荷モードにおい

50

て、絶対圧 P_{out} は大気圧よりも低い。このような場合、 P_{atm} と P_{out} との間の差についての機械的寄与 F_m / A が小さいかぎり、ガス圧によってなおも浮遊されるが、この位置から取り除くには力を必要とするように、基板は力によって配送ヘッドの近傍に強制される。

【 0 1 4 8 】

基板が配送ヘッドの近傍にもはや維持されなくなる臨界点は式 (1 0) の分母の項が 0 に達するとき起こる。その条件は下記式を満たすときである。

【 0 1 4 9 】

【数 8】

$$\frac{F_m}{A} = P_{out} - P_{atm}$$

(11)

10

【 0 1 5 0 】

F_m に対する有意な寄与は基板自体の重量によるものである。項 F_m / A は下記の通りである。

【 0 1 5 1 】

【数 9】

$$\frac{F_m}{A} = t \times \rho_{sub} \times g$$

(12)

20

【 0 1 5 2 】

上式中、 t は基板の厚さであり、 ρ_{sub} は基板の密度であり、 g は重力加速度である。典型的な基板の厚さを 1 0 0 ミクロン ~ 2 0 0 0 ミクロンの範囲であることができ、密度は 1 ~ 1 0 k g / m³ であることができると仮定すると、 F_m / A の値は、通常、1 ~ 2 0 0 P a の範囲であろう。

【 0 1 5 3 】

基板の重量にしばしば関係するであろう機械的攪乱に対して装置を非感受性とするために、 $P_{atm} - P_{out}$ が F_m / A の 2 倍より大きく、好ましくは 1 0 倍より大きいことが望ましい。

【 0 1 5 4 】

このような状態で操作することのさらなる利益は基板が配送ヘッドからつり下がることができることである。

【 0 1 5 5 】

配送ヘッド 1 0 は基板 2 0 に対してある別の配向で配置されることができる。たとえば、基板 2 0 は基板 2 0 が堆積の間に配送ヘッド 1 0 に沿って移動することができるように、重力に抗する流体ガス支持効果によって支持されることができる。基板 2 0 上への堆積のために流体支持効果を用い、配送ヘッド 1 0 の上方で基板 2 0 をクッション支持させる 1 つの実施形態を図 2 0 に示している。配送ヘッド 1 0 のアウトプット面 3 6 を横切る基板 2 0 の移動は図示のとおりの方方向矢印に沿った方向である。

【 0 1 5 6 】

図 2 1 に示す別の実施形態は配送ヘッド 1 0 及びガス流体支持 9 8 の間で K 方向に移動

30

40

50

しているウェブ支持体又はローラーなどの基板支持体 74 の上の基板 20 を示している。この場合、空気又は別の不活性ガスのみを使用することができる。この実施形態において、配送ヘッド 10 は空気支持効果を有し、ガス支持 98 と共働してアウトプット面 36 と基板 20 との所望の距離 D を維持する。ガス支持 98 は不活性ガス、空気又は特定の他の気相材料のフロー F4 を用いて圧力を向かわせる。本堆積装置において、基板支持体又は基板ホルダーは堆積の間に基板と接触していることができ、その基板支持体はローラーなどの基板を輸送するための手段であることができることが注目される。このように、処理される基板の熱的孤立は本装置では要求されない。

【0157】

図 3A 及び 3B を参照して具体的に記載されるとおり、配送ヘッド 10 は堆積機能を発揮するために基板 20 の表面に対する移動が必要である。この相対移動は配送ヘッド 10 及び基板 20 のいずれか又は両方の移動を含む幾つかの方法で得ることができ、たとえば、基板支持体を与える装置の移動によって得ることができる。移動は、何回の堆積サイクルが必要かによって、振動もしくは往復又は連続の運動であることができる。連続法が好ましいが、特にバッチ法においては基板の回転も用いることができる。配送ヘッドの本体にアクチュエータを、たとえば、機械的接続などで接続することができる。磁力場を変更するなど、交互の力を交互に用いることができる。

【0158】

通常、ALD は各サイクルで制御された膜厚を堆積する複数の堆積サイクルを必要とする。上述のタイプの気相材料について用語を用いて、単一のサイクルは、たとえば、単純な設計では、第一の反応体気相材料 O の 1 回の適用及び第二の反応体気相材料 M の 1 回の適用を与えることができる。

【0159】

O 反応体材料及び M 反応体材料のアウトプットチャンネルの間の距離は各サイクルを完了するための往復運動をするのに必要な距離を決定する。たとえば、図 4 の配送ヘッド 10 は反応体ガスチャンネルアウトレット及び隣接するパージチャンネルアウトレットの間に幅 0.1 インチ (2.54 mm) の名目上のチャンネル幅を有することができる。それゆえ、完全な ALD サイクルを観測するために同一表面上ですべての領域で往復運動 (ここで使用される y 軸に沿って) をさせるために、少なくとも 0.4 インチ (10.2 mm) のストロークが必要である。この例では、基板 20 の領域はこの距離にわたって動くときに、第一の反応体気相材料 O 及び第二の反応体気相材料 M の両方に暴露されるであろう。又は、配送ヘッドはそのストロークあたりに、もっとずっと大きな距離を移動してもよく、基板の 1 つの端部から別の端部にまで移動することさえできる。この場合には、成長している膜は、使用の多くの環境で悪影響を生じることなく、その成長の間に周囲条件に暴露されることができる。ある場合には、均一性を考慮すると、各往復移動の端部に沿っての縁効果又は蓄積を減じるなど、各サイクルの往復運動の量にある程度のばらつきが要求されるであろう。

【0160】

配送ヘッド 10 は単一のサイクルを提供するために十分なだけのアウトプットチャンネル 12 を有することができる。又は、配送ヘッド 10 は 1 つの往復移動距離の通過で 2 回以上の堆積サイクルを可能にする、より大きな堆積面積を網羅することができる、又は、そのような距離にわたって往復運動を行うことができる、複数サイクルの配列を有することができる。

【0161】

たとえば、1 つの特定の用途において、各 O - M サイクルは処理される表面の 1 / 4 にわたって 1 原子直径の層を形成することができることが判った。このため、この場合には、処理される表面上に 1 原子直径の均一な層を形成するのに 4 サイクルが必要である。同様に、この場合、10 原子直径の均一な層を形成するのに 40 サイクルが必要である。

【0162】

本発明の配送ヘッドに使用される往復移動の効果はアウトプット面 36 の面積を超える

10

20

30

40

50

面積の基板 20 上での堆積が可能になることである。図 15 は、矢印によって示される y 軸に沿った往復運動を用い、そして x 軸に対して直交及び横断する移動によって、このより広い面積の網羅をいかに行うことができるかを模式的に示している。また、図 15 に示す x 軸又は y 軸方向のいずれの動きも、配送ヘッドの動き、動きを提供する基板支持体によって提供される基板 20 の動き又は、配送ヘッド 10 及び基板 20 の両方の動きによって行うことができることを強調しなければならない。

【0163】

図 15 において、配送ヘッドと基板との相対運動の方向は互いに垂直である。この相対運動は平行であることもできる。この場合、相対運動は振幅を表す非ゼロ周波数成分及び基板の変位を表すゼロ周波数成分を有することが必要である。この組み合わせは、固定された基板の上での配送ヘッドの変位、固定した配送ヘッドに対する基板の変位、又は、それらの組み合わせによって達成でき、ここで、振幅運動及び一定の運動は配送ヘッド及び基板の両方の動きによって提供される。

【0164】

有利なことに、配送ヘッド 10 は多くのタイプの堆積ヘッドに可能であるよりも小さいサイズで製造できる。たとえば、一実施形態において、アウトプットチャンネル 12 は約 0.005 インチ (0.127 mm) の幅 w1 を有し、約 3 インチ (75 mm) の長さで延在している。

【0165】

好ましい実施形態において、ALDは大気圧又は大気圧付近の圧力及び広い範囲の雰囲気温度及び基板温度で、好ましくは、300 未満の温度で行うことができる。好ましくは、汚染の可能性を最小にするために比較的クリーンな環境が必要であるが、本発明の装置の好ましい実施形態を用いるときに良好な性能を得るために完全な「クリーンルーム」条件又は不活性ガス充填包囲状態は必要ない。

【0166】

図 16 は比較的的良好に制御されそして汚染物のない環境を提供するためのチャンバー 50 を有する、原子層堆積 (ALD) 装置 60 を示している。ガスサプライ 28a、28b 及び 28c はサプライライン 32 を通して配送ヘッド 10 に第一の気相材料、第二の気相材料及び第三の気相材料を提供する。可とう性サプライライン 32 を場合により使用すると、配送ヘッド 10 の移動が容易になる。単純化のために、随意に存在しうる真空蒸気回収装置及び他の補助部品は図 16 に示していないが、それらも使用することができる。輸送副装置 54 は配送ヘッド 10 のアウトプット面 36 に沿って基板 20 を輸送する基板支持体を提供し、本開示で使用される座標軸系を用いて x 軸方向に移動させる。移動制御ならびにバルブ及びその他の補助部品の全体の制御は、コンピュータ又は他の専用マイクロプロセッサアセンブリなどの制御ロジックプロセッサ 56 によって与えられることができる。図 16 の配置で、制御ロジックプロセッサ 56 は配送ヘッド 10 に往復運動を与えるためのアクチュエータ 30 を制御し、また、輸送副装置 54 の輸送モータ 52 を制御する。アクチュエータ 30 は移動している基板 20 に沿って (又は、静止している基板 20 に沿って) 配送ヘッド 10 の前後の動きを生じさせるのに適する多くのデバイスのいずれであってもよい。

【0167】

図 17 は基板支持体として作用するウェブコンベア 62 に沿って配送ヘッド 10 を通過して輸送されるウェブ基板 66 上に薄膜堆積を行うための原子層堆積 (ALD) 装置 70 の別の実施形態を示している。ウェブ自体が処理される基板であっても、又は、別のウェブ又は別個の基板、たとえば、ウェハである基板を支持することもできる。配送ヘッド輸送体 64 はウェブが移動する方向を横切る方向でウェブ基板 66 の表面を横切って配送ヘッド 10 を輸送する。一実施形態において、配送ヘッド 10 は、ガス圧力によって提供される完全な分離力でもって、ウェブ基板 66 の表面を横切って前後に押し進められる。別の実施形態において、配送ヘッド輸送体 64 はウェブ基板の幅を横切るリードスクリー又は同様のメカニズムを用いる。別の実施形態において、配送ヘッド 10 はウェブコンベ

ア 6 2 に沿った適切な位置で、複数配送ヘッド 1 0 が用いられる。

【 0 1 6 8 】

図 1 8 はフローパターンが図 1 7 の形態と直交の方向に向いている、静止した配送ヘッド 1 0 を用いたウェブ配置の別の原子層堆積 (A L D) 装置を示している。この配置において、ウェブコンベア 6 2 自体の動きは A L D 堆積に必要とされる動きを提供している。この環境で、往復運動も使用できる。図 1 9 を参照すると、配送ヘッド 1 0 の一部の実施形態が示されており、ここで、アウトプット面 3 6 はある量の曲率を有し、その曲率は特定のウェブコーティング用途に有利であることができる。凸又は凹曲面は提供されてよい。

【 0 1 6 9 】

ウェブ加工に特に有用であることができる別の実施形態において、ALD装置 7 0 は 多数の配送ヘッド 1 0 又はデュアル配送ヘッド 1 0 であって、その配送ヘッドがウェブ基板 6 6 の両側に配置されるものを有することができる。可とう性材料の可とう性配送ヘッド 1 0 を 1 つ置きに提供することもできる。これにより、堆積表面に少なくともある程度の共形性を示す堆積装置を提供する。

【 0 1 7 0 】

平らな基板をコーティングする目的では、一般に、堆積装置のアウトプット面も平らであるものと考えられる。しかし、ある程度の曲率を有するアウトプット面を有することが有利である可能性がある。

【 0 1 7 1 】

表面の曲率は一般に曲面の半径によって定義されうる。曲面の半径は円の一部分がアウトプット面の曲面に整合する円の半径である。表面の曲面が変化し、単一の半径で記載できない場合には、最大の曲面及び最小の曲面の半径を用いて、装置の曲面の特性半径を規定することができる。

【 0 1 7 2 】

特定の基板では、基板の移動方向において特定の曲率の堆積ヘッドを有することが有用なことがある。このことは、ヘッドの曲率が堆積アウトプット面から離れる方向に基板の前方縁を引っ張る傾向があるので、基板の前方縁に基板の残りの部分よりも小さい下向きの力を持たせることができるという有益な効果を有することができる。

【 0 1 7 3 】

ある基板では、基板の移動方向に垂直の方向に曲率を有することが有用なことがある。この曲率は波状効果を有し、基板の剛性を増加し、そしてより強健なコーティングをもたらす。

【 0 1 7 4 】

本発明の装置はある実施形態において、室温又は室温付近の温度を含む広い範囲の温度にわたって基板上で堆積を行うことができる能力の点で利点がある。本発明の装置は真空環境で操作することができるが、大気圧又は大気圧付近の圧力での操作に特に適している。

【 0 1 7 5 】

本発明をその特定の実施形態を特に参照しながら詳細に説明してきたが、上記に記載しそして添付の特許請求の範囲に規定する通りの発明の範囲内で、本発明の範囲を逸脱することなく変更及び修飾を行うことができることは当業者に理解されうる。たとえば、空気支持効果を用いて基板 2 0 の表面から配送ヘッド 1 0 を少なくとも部分的に分離することができるが、代わりに、本発明の装置を用いて配送ヘッド 1 0 のアウトプット面 3 6 から基板を持ち上げ又は空中に浮遊させることができる。プラテンを含む他のタイプの基板ホルダーを代わりに用いることができる。

【実施例】

【 0 1 7 6 】

下記の理論的に計算されるすべての実施例において使用される理論的堆積ヘッドは下記の延在スロットの配列からなる。

10

20

30

40

50

P - E x - O - E x - P - E x - M - E x - P - E x - O - E x - P - E x - M - E x -
P - E x - O - E x - P

【 0 1 7 7 】

上式中、Pはパージチャンネルを表し、E xは排気スロットを表し、Oは酸化剤ガスチャンネルを表し、Mは金属含有ガスチャンネルを表す。

【 0 1 7 8 】

延在スロットはその長い側で1.0mm分離されており、長さが50mmである。実施例の目的の基板は上記の配列によって生じる領域を正確に網羅するように選択され、このため、基板は50mm幅で20mm長さである。

【 0 1 7 9 】

例1（比較例）

この例は、平均排気吸引力が基板の単位面積あたりの重量の1/2であるときに基板上に作用する力を定量化する。

この例において、重力による力が堆積ヘッドに向けて基板を引っ張るように作用するように、基板を堆積ヘッドの上に配置している。

基板は 2.2 g/cm^3 の密度で1mmの厚さの従来のガラス片である。その面積に基づく、ガラスの質量は2.2グラムであり、基板重量、すなわち、基板上に作用する重力は0.0216Nであろう。この基板の単位面積あたりの重量はそれゆえ 21.6 Pa である。

もし排気チャンネルの圧力を 10.8 Pa （0.043インチ H_2O ）と設定すると、排気圧は基板の単位面積あたりの重量の1/2であろう。等式（5）によると、基板がヘッドから分離する臨界力は0.0108Nであろう。この力は実質的に基板の重量の0.0216Nよりも小さいので、基板にかかる小さな力が基板から配送ヘッドへのギャップを有意に変更する傾向があり、安定しない運転となる。

【 0 1 8 0 】

例2 - 本発明

この例は、平均排気吸引力が基板の単位面積あたりの重量の5倍であるときに基板上に作用する力を定量化する。

この例において、重力による力が堆積ヘッドに向けて基板を引っ張るように作用するように、基板を堆積ヘッドの上に配置している。

基板は 2.2 g/cm^3 の密度で1mmの厚さの従来のガラス片である。その面積に基づく、ガラスの質量は2.2グラムであり、基板重量、すなわち、基板上に作用する重力は0.0216Nであろう。この基板の単位面積あたりの重量はそれゆえ 21.6 Pa である。

もし排気チャンネルの圧力を 108 Pa （0.43インチ H_2O ）と設定すると、排気圧は基板の単位面積あたりの重量の5倍であろう。等式（5）によると、基板がヘッドから分離する臨界力は0.108Nであろう。この力は実質的に基板の重量の0.0216Nよりも大きいので、基板にかかる小さな力は基板から配送ヘッドへのギャップを有意に変更する傾向がない。

【 0 1 8 1 】

例3 - 比較例

この例は例1と同一の形態を用いるが、堆積ヘッドを反転させ、ヘッドの下に基板をもってくる。それゆえ、重力による力はヘッドから基板を引っ張るように作用する。

この例は、平均排気吸引力が基板の単位面積あたりの重量の1/2であるときに基板上に作用する力を定量化する。

基板は 2.2 g/cm^3 の密度で1mmの厚さの従来のガラス片である。その面積に基づく、ガラスの質量は2.2グラムであり、基板重量、すなわち、基板上に作用する重力は0.0216Nであろう。この基板の単位面積あたりの重量はそれゆえ 21.6 Pa である。

もし排気チャンネルの圧力を 10.8 Pa （0.043インチ H_2O ）と設定すると、

排気圧は基板の単位面積あたりの重量の $1/2$ であろう。等式 (5) によると、基板がヘッドから分離する臨界力は 0.0108 N であろう。基板上の重力は 0.0216 N であるから、堆積ヘッドによってかかる力は基板を支持するのに不十分であり、そして基板は落下するのである。

【0182】

例4 - 本発明

この例は例1と同一の形態を用いるが、堆積ヘッドを反転させ、ヘッドの下に基板をもってくる。それゆえ、重力による力はヘッドから基板を引っ張るように作用する。

この例は、平均排気吸引力が基板の単位面積あたりの重量の5倍であるときに基板上に作用する力を定量化する。

10

基板は 2.2 g/cm^3 の密度で 1 mm の厚さの従来のガラス片である。その面積に基づくと、ガラスの質量は 2.2 g であり、基板重量、すなわち、基板上に作用する重力は 0.0216 N であろう。この基板の単位面積あたりの重量はそれゆえ 21.6 Pa である。

もし排気チャンネルの圧力を 108 Pa ($0.43 \text{ インチ H}_2\text{O}$) と設定すると、排気圧は基板の単位面積あたりの重量の5倍であろう。等式 (5) によると、基板がヘッドから分離する臨界力は 0.108 N であろう。基板上の重力は 0.0216 N であるから、堆積ヘッドによってかかる力は基板を支持するのに十分であり、そして基板が落下するのを防止する。

【符号の説明】

20

【0183】

部品リスト

- 2 h スリットの厚さ
- 1 0 配送ヘッド
- 1 2 アウトプットチャンネル
- 1 4 , 1 6 , 1 8 ガスインレット導管
- 2 0 基板
- 2 2 排気チャンネル
- 2 4 排気導管
- 2 8 a、2 8 b、2 8 c ガスサプライ
- 3 0 アクチュエータ
- 3 6 アウトプット面
- 5 0 チャンバー
- 5 2 輸送モータ
- 5 4 輸送副装置
- 5 6 制御ロジックプロセッサ
- 6 0 原子層堆積 (ALD) 装置
- 6 2 ウェブコンベア
- 6 4 配送ヘッド輸送体
- 6 6 ウェブ基板
- 7 0 原子層堆積 (ALD) 装置
- 7 4 基板支持体
- 9 0 前駆体材料の方向付けチャンネル
- 9 1 排気方向付けチャンネル
- 9 2 パージガスの方向付けチャンネル
- 9 6 基板支持体
- 9 8 ガス流体支持
- 1 0 0 コネクションプレート
- 1 0 2 方向付けチャンバー
- 1 0 4 インพุットポート

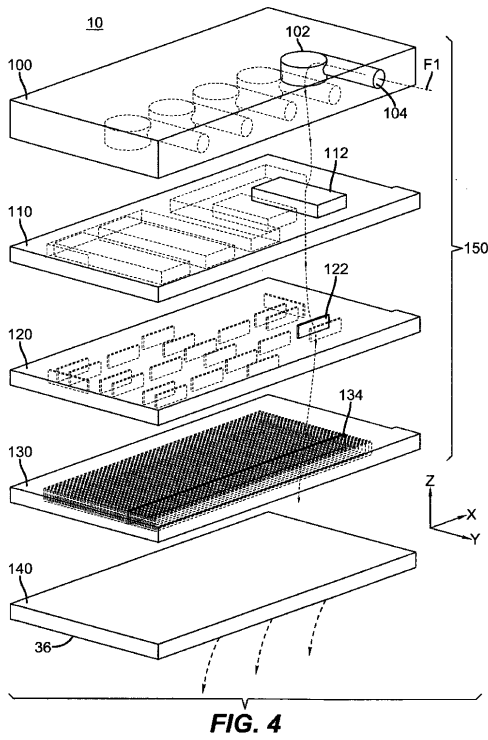
30

40

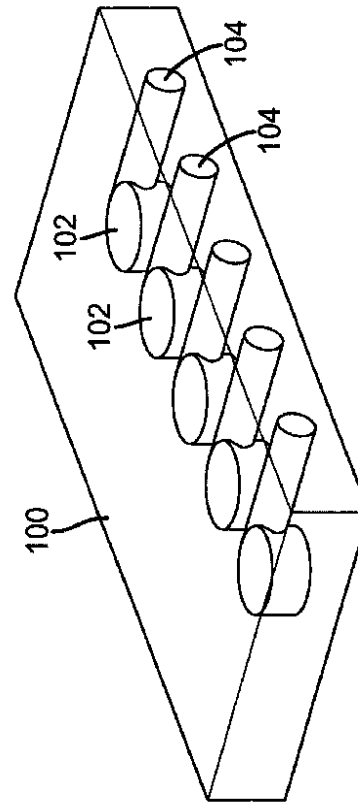
50

1 1 0	ガスチャンバプレート	
1 1 2 , 1 1 3 , 1 1 5	サプライチャンバー	
1 1 4 , 1 1 6	排気チャンバー	
1 2 0	ガス方向付けプレート	
1 2 2	前駆体材料の方向付けチャンネル	
1 2 3	排気方向付けチャンネル	
1 3 0	ベースプレート	
1 3 2	延在射出チャンネル	
1 3 4	延在排気チャンネル	
1 4 0	ガスディフューザーユニット	10
1 4 2	ノズルプレート	
1 4 3 , 1 4 7 , 1 4 9	第一、第二、第三のディフューザー通路	
1 4 6	ガスディフューザープレート	
1 4 8	フェースプレート	
1 5 0	配送アセンブリー	
1 5 2	延在射出チャンネル	
1 5 4	延在排気チャンネル	
1 6 0	セパレータプレート	
1 6 2	パージプレート	
1 6 4	排気プレート	20
1 6 6 , 1 6 6 '	反応体プレート	
1 6 8	開口部	
1 7 0	スプリング	
1 8 0	順次の第一の排気スロット	
1 8 2	順次の第二の排気スロット	
1 8 4	順次の第三の排気スロット	
A	矢印	
D	距離	
E	排気プレート	
F 1 , F 2 , F 3 , F 4	ガスフロー	30
F _m	機械的力	
I	第三の不活性気相材料	
L	長さ	
K	方向	
M	第二の反応体気相材料	
O	第一の反応体気相材料	
P	パージプレート	
P _{atm}	大気圧	
P _{in}	最大圧力	
P _{out}	最小圧力	40
R	反応体プレート	
S	セパレータプレート	
w 1 , w 2	チャンネル幅	
X	矢印	
x 1 0	配送ヘッド 1 0 の中央要素	

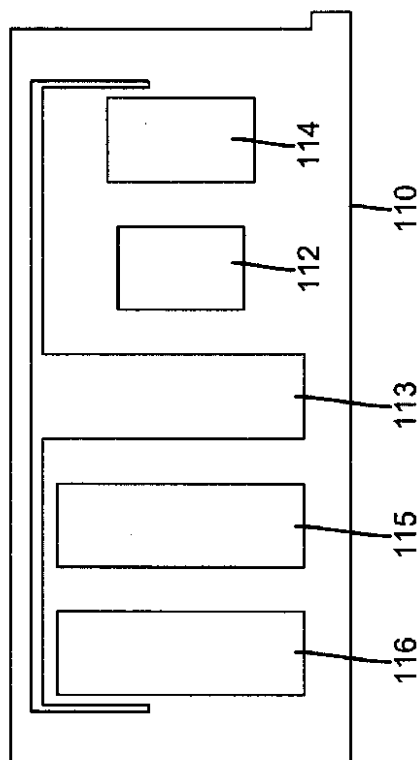
【図 4】



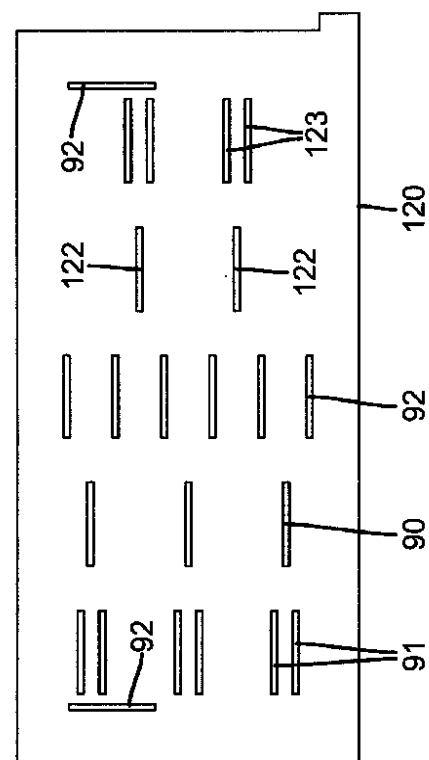
【図 5 A】



【図 5 B】



【図 5 C】



【図 5 D】

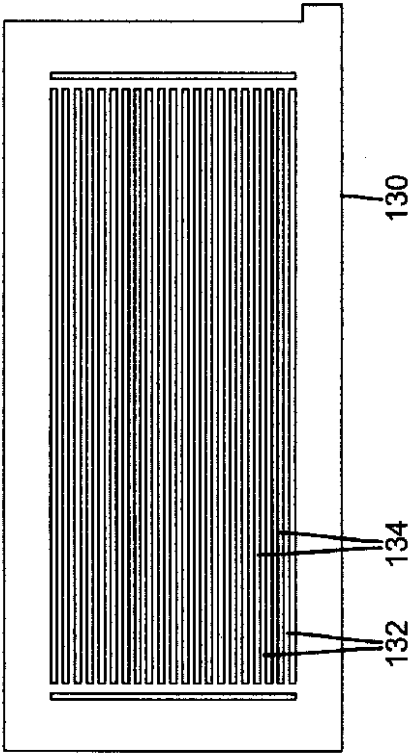


FIG. 5D

【図 6】

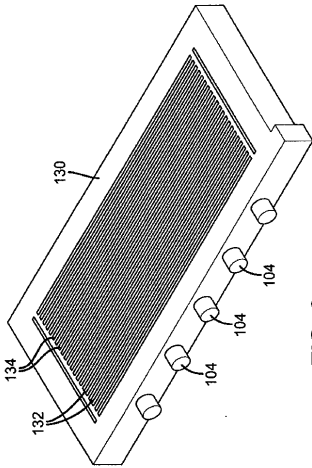


FIG. 6

【図 7】

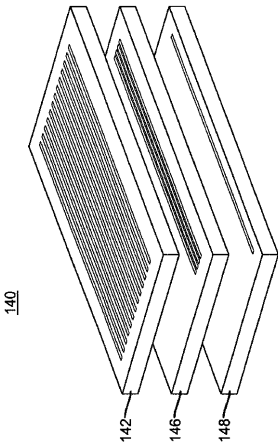


FIG. 7

【図 8 A】

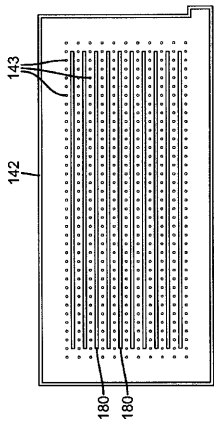
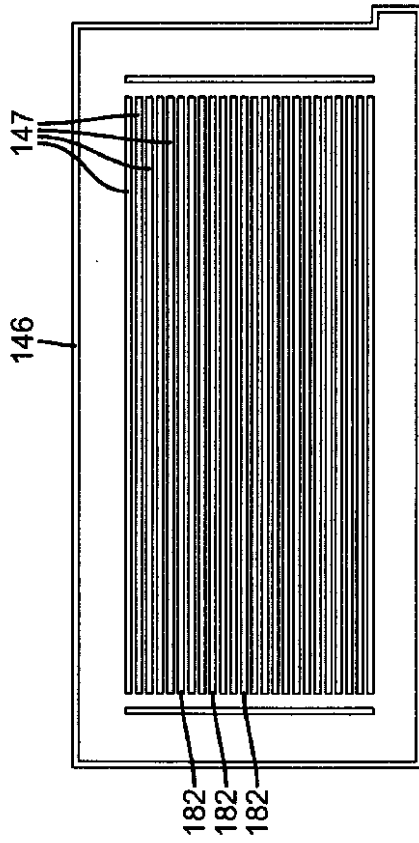
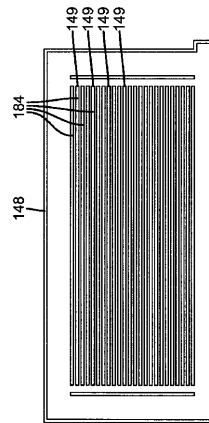


FIG. 8A

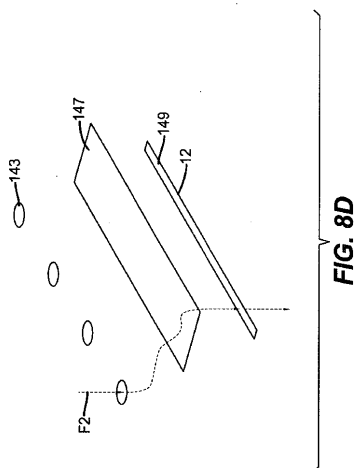
【図 8 B】

**FIG. 8B**

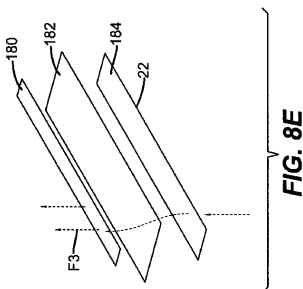
【図 8 C】

**FIG. 8C**

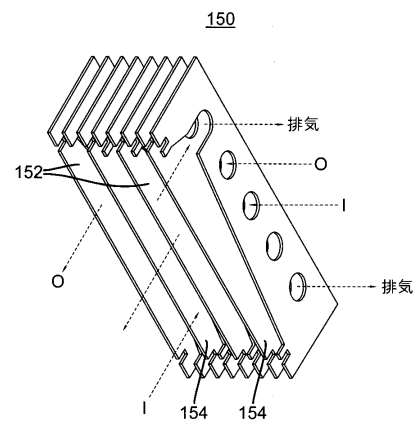
【図 8 D】

**FIG. 8D**

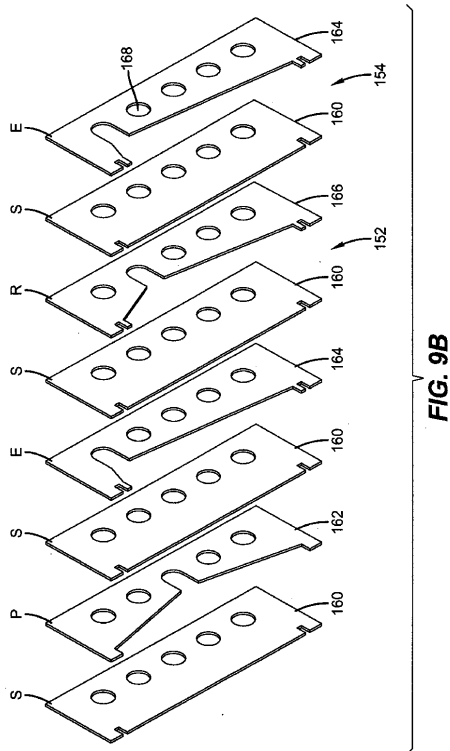
【図 8 E】

**FIG. 8E**

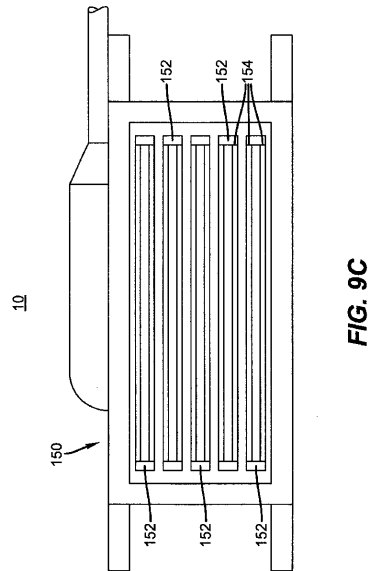
【図 9 A】

**FIG. 9A**

【図 9 B】



【図 9 C】



【図 10 A】

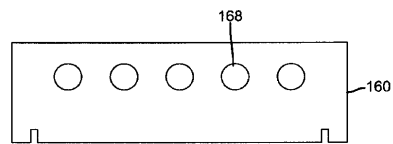


FIG. 10A

【図 10 B】

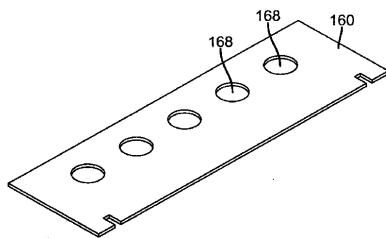


FIG. 10B

【図 12 A】

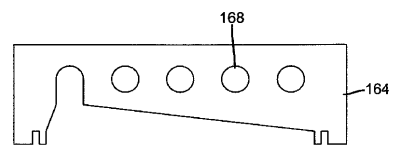


FIG. 12A

【図 12 B】

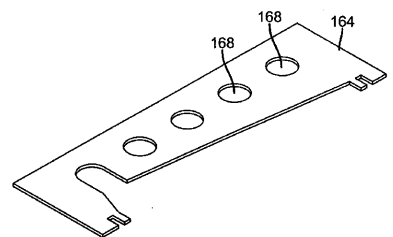


FIG. 12B

【図 11 A】

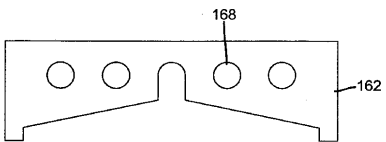


FIG. 11A

【図 11 B】

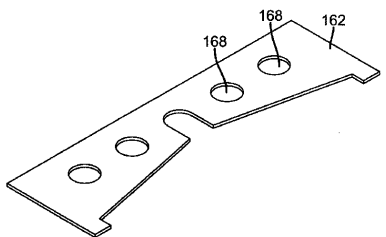


FIG. 11B

【図 13 A】

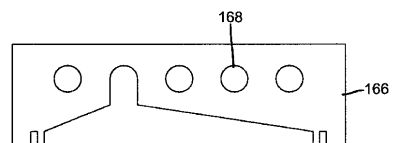


FIG. 13A

【図 13 B】

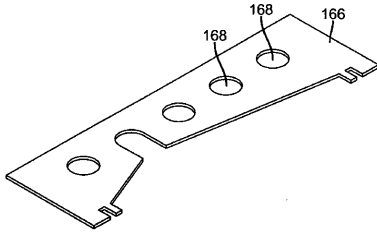


FIG. 13B

【図 13 C】

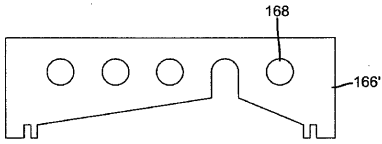


FIG. 13C

【図 14】

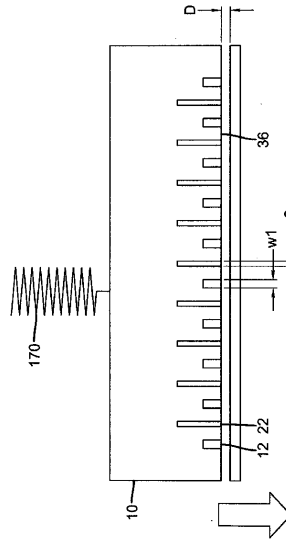


FIG. 14

【図 15】

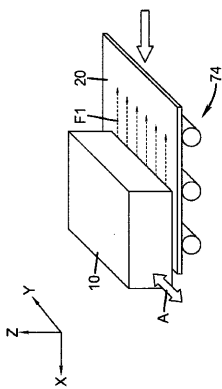


FIG. 15

【図 16】

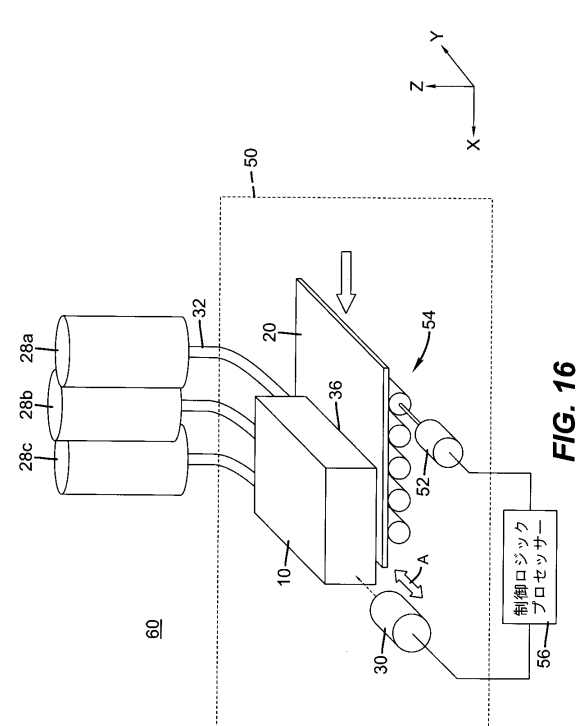


FIG. 16

【図 17】

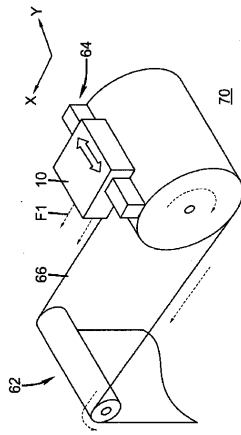


FIG. 17

【図 18】

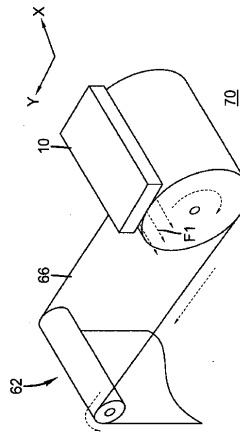


FIG. 18

【図 19】

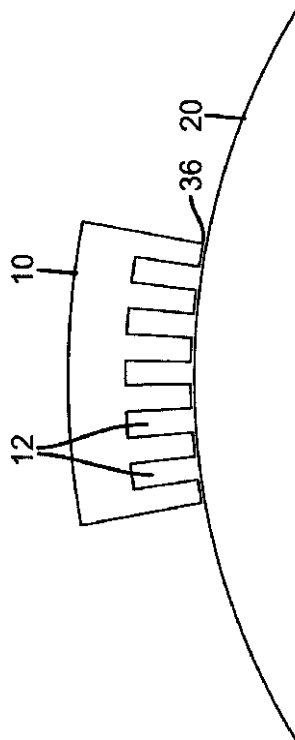


FIG. 19

【図 20】

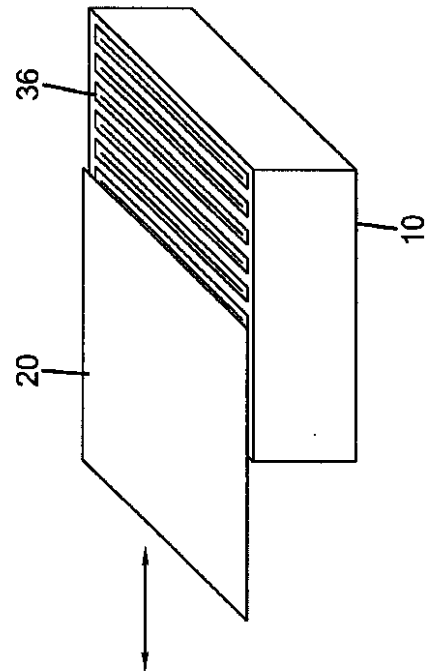


FIG. 20

【 図 2 1 】

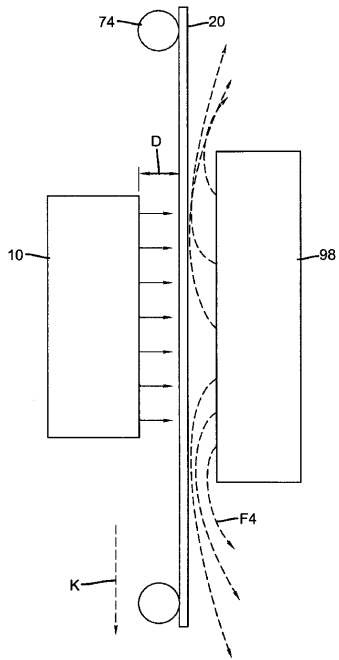


FIG. 21

【 図 2 2 】

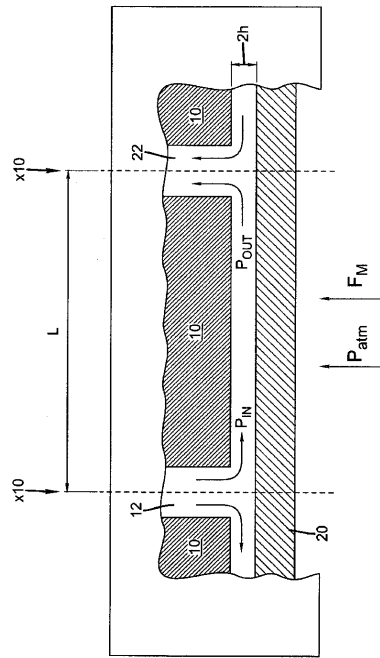


FIG. 22

フロントページの続き

(74)代理人 100093665

弁理士 蛭谷 厚志

(72)発明者 レビー, デイビッド ハワード

アメリカ合衆国, ニューヨーク 1 4 6 5 0 , ロチェスター, ステイト ストリート 3 4 3

(72)発明者 ケール, ロジャー スタンレー

アメリカ合衆国, ニューヨーク 1 4 6 5 0 , ロチェスター, ステイト ストリート 3 4 3

(72)発明者 キャリー, ジェフリー トッド

アメリカ合衆国, ニューヨーク 1 4 6 5 0 , ロチェスター, ステイト ストリート 3 4 3

審査官 大塚 徹

(56)参考文献 特開2004-319484(JP, A)

特開2005-089781(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/205

H01L 21/31

C23C 16/455