

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5977886号
(P5977886)

(45) 発行日 平成28年8月24日(2016.8.24)

(24) 登録日 平成28年7月29日(2016.7.29)

(51) Int.Cl. F I
C 2 3 C 16/455 (2006.01) C 2 3 C 16/455
C 2 3 C 16/44 (2006.01) C 2 3 C 16/44 F

請求項の数 16 (全 24 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2015-516653 (P2015-516653) (86) (22) 出願日 平成24年6月15日 (2012.6.15) (65) 公表番号 特表2015-519479 (P2015-519479A) (43) 公表日 平成27年7月9日 (2015.7.9) (86) 国際出願番号 PCT/FI2012/050615 (87) 国際公開番号 W02013/186426 (87) 国際公開日 平成25年12月19日 (2013.12.19) 審査請求日 平成27年5月13日 (2015.5.13)</p>	<p>(73) 特許権者 510275024 ピコサン オーワイ PICOSUN OY フィンランド共和国 FI-02150 エスポー ティエトティエ 3 Tietotie 3, FI-0215 O Espoo, Finland (74) 代理人 100127188 弁理士 川守田 光紀 (72) 発明者 リンドフォース スヴェン フィンランド共和国 FI-02230 エスポー ヌオッタミエヘンティエ 8 審査官 村岡 一磨</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 原子層堆積法による基板ウェブのコーティング

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 のロールから第 2 のロールへ基板ウェブを原子層堆積反応器の反応空間に搬送する工程と、

前記反応空間を時間的に分断された前駆体パルスに暴露し、材料を逐次的な自己飽和性表面反応によって前記基板ウェブに堆積させる工程と、

を含み、前記第 1 のロール及び第 2 のロールは反応チャンバ蓋に組み込まれている、方法。

【請求項 2】

前記基板ウェブを過剰圧領域からスリットを介して前記反応空間に導入し、さらに前記領域と前記反応空間との差圧を維持する工程を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記反応器が前記スリットを形成する絞り板を備える、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

堆積される材料の厚みがウェブの速度によって制御される、請求項 1 から 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

不活性ガスを前記過剰圧領域に送給する工程を含む、請求項 2 から 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

10

20

前記反応空間内の前駆体蒸気が前記基板ウェブの移動方向に沿って流れる、請求項 1 から 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

前記反応空間の基板ウェブ導入端部から前駆体蒸気を前記反応空間に送給し、前記反応空間の基板ウェブ送出端部からガスを排出する工程を含む、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記反応空間において、前記前駆体蒸気が前記基板ウェブの移動方向に対して横断する方向に流れる、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前駆体蒸気を前記反応空間の一方の側部から前記反応空間に送給し、前記反応空間の反対側の側部からガスを排出する工程を含む、請求項 8 に記載の方法。

10

【請求項 10】

前記基板ウェブを、前記反応空間内で直進方向に搬送する工程を含む、請求項 1 から 9 のいずれかに記載の方法。

【請求項 11】

第 1 のロールから第 2 のロールへ基板ウェブを原子層堆積反応器の反応空間に搬送するように構成された搬送部と、

前記反応空間を時間的に分断された前駆体パルスに暴露し、材料を逐次的な自己飽和性表面反応によって前記基板ウェブに堆積させるように構成された前駆体蒸気送給部と、
を備え、前記第 1 のロール及び第 2 のロールは反応チャンバ蓋に組み込まれている、装置

20

【請求項 12】

前記基板ウェブを過剰圧領域から前記反応空間に導入するための導入スリットを備える、請求項 11 に記載の装置。

【請求項 13】

前記スリットを形成する絞り板を備える、請求項 12 に記載の装置。

【請求項 14】

不活性ガスを前記過剰圧領域に運搬するように構成された流路を備える、請求項 11 から 13 のいずれかに記載の装置。

【請求項 15】

30

前記反応空間の基板ウェブ導入端部に設けられた前駆体蒸気送給開口部と、前記反応空間の基板ウェブ送出端部に設けられた排気部とを備える、請求項 11 から 14 のいずれかに記載の装置。

【請求項 16】

前記反応空間の一方の側部に設けられた前駆体蒸気送給開口部と、前記反応空間の反対側の側部に設けられた排気部とを備える、請求項 11 から 14 のいずれかに記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、全般的には堆積反応器に関する。より具体的には、本発明は、材料が逐次的な自己飽和性表面反応によって表面に堆積される原子層堆積反応器に関する。

40

【発明の背景】

【0002】

原子層エピタキシー (ALE: Atomic Layer Epitaxy) 法は、1970 年代初頭にツオモ・サントラ博士によって発明された。この方法は、原子層堆積法 (ALD: Atomic Layer Deposition) という別名で総称され、今日では ALE の代わりに ALD が使用されている。ALD は、少なくとも 1 つの基板に少なくとも 2 つの反応性前駆体種を順次導入することに基づく、特殊な化学的堆積法である。

【0003】

ALD によって成長させた薄膜は、緻密でピンホールがなく、均一の厚みを有する。例

50

えば、TMAとも呼ばれるトリメチルアルミニウム($(\text{CH}_3)_3\text{Al}$)と水から、250~300で熱ALDによって酸化アルミニウムを成長させた実験では、基板ウェーハ上の不均一性はわずか1%ほどであった。

【0004】

今日までのALD産業は、主に材料を1つ以上のリジッド基板に堆積させることに力を注いできた。しかしながら、近年では、第1のロールから巻き出した基板ウェブに材料を堆積させ、堆積後にその基板ウェブを第2のロールに巻き取る、ロールツーロールALD処理への関心が高まっている。

【摘要】

【0005】

本発明の第1の態様例によれば、
基板ウェブを原子層堆積反応器の反応空間に搬送する工程と、
反応空間を時間的に分断された前駆体パルスに暴露し、材料を逐次的な自己飽和性表面反応によって前記基板ウェブに堆積させる工程と、
を含む方法が提供される。

【0006】

特定の実施例では、材料が基板ウェブに堆積され、材料成長がウェブの速度によって制御される。特定の実施例では、基板ウェブが直線状のトラックに沿って処理チャンバ内を移動し、時間的に分割されたALD処理によって、基板表面に所望の薄膜コーティングを成長させる。特定の実施例では、ALDサイクルの各フェーズが、処理チャンバの1つの
同じ反応空間で実施される。これは、堆積サイクルの様々なフェーズが異なる反応空間で実施される、空間的ALDとは対照的である。

【0007】

特定の実施例では、反応空間全体を前駆体パルスに交互に暴露してもよい。したがって、第1の前駆体の前駆体パルスへの反応空間の暴露は、第2の(別の)前駆体の前駆体パルスへの暴露とまったく同じ空間(または処理チャンバの同じ領域)で実施されてもよい。反応空間におけるALD処理は、反応空間を空間的に分割する必要がある空間的ALDなどとは対照的に、時間的に分割(時分割)される。基板ウェブは、反応空間内を連続的または周期的に移動してもよい。基板ウェブが反応空間内に存在し、前駆体蒸気パルスに交互に暴露され、それにより基板ウェブの表面で逐次的な自己飽和性表面反応が発生することで、材料成長が起きる。基板ウェブが反応器の反応空間外にある場合、基板ウェブの表面は単に不活性ガスに暴露されるにすぎず、ALD反応は発生しない。

【0008】

反応器は、前記反応空間を提供する単一の処理チャンバを備えることができる。特定の実施例では、基板ウェブは、基板ウェブ搬送元(搬送元ロールなど)から処理チャンバ(または反応空間)に搬送される。基板ウェブは、処理チャンバでALD反応によって処理され、処理チャンバから基板ウェブ搬送先(搬送先ロールなど)に搬送される。基板ウェブの搬送元と搬送先がロールである場合、ロールツーロール原子層堆積法が適用される。基板ウェブは、第1のロールから巻き出され、処理チャンバへと搬送され、堆積処理後、第2のロールに巻き取られてもよい。したがって、基板ウェブは、第1のロールから第2のロールに搬送され、その途中でALD反応に暴露されてもよい。基板ウェブは、屈曲可能な基板であってもよい。また、基板ウェブは巻取可能な基板であってもよい。基板ウェブは、金属フォイルのようなフォイルであってもよい。

【0009】

特定の実施例では、基板ウェブは第1の狭小空間から、または第1の狭小空間を介して反応空間に入る。第1の狭小空間は、過剰圧領域であってもよい。基板ウェブは、反応空間から第2の狭小空間に搬送されてもよい。第2の狭小空間は、過剰圧領域であってもよい。第2の狭小空間は、第1の狭小空間と同じ領域または別の領域であってもよい。狭小空間の目的は、単に前駆体蒸気や反応性ガスが、基板ウェブ経路を介して処理チャンバ外に流出するのを防ぐことであってもよい。ロールツーロールの場合、ロールは狭小空間内

10

20

30

40

50

に設けられていても、そうでなくてもよい。反応器は、処理部とALD反応器（またはモジュール）を備えた生産ラインの一部を形成してもよい。特にこの場合、ロールを狭小空間から遠く離れた、生産ラインの適切な場所に設けてもよい。

【0010】

特定の実施例において、前記方法は、基板ウェブを過剰圧領域からスリットを介して反応空間に導入し、そのスリットにより前記領域と反応空間との差圧を維持する工程を含む。

【0011】

本明細書における過剰圧とは、過剰圧領域の圧力は大気（または室内）の圧力よりも低い、反応空間の圧力よりも高い圧力であることを意味する。前記差圧を維持するため、不活性ガスを過剰圧領域に送給してもよい。したがって、特定の実施例において、前記方法は、不活性ガスを過剰圧領域に送給する工程を含む。

【0012】

特定の実施例では、基板ウェブが通過できる程度の非常に薄いスリット（導入スリット）を用いる。過剰圧領域は、第1の（または搬送元）ロールが設けられた領域であってもよい。特定の実施例では、第1のロールと第2のロールの両方が、過剰圧領域に設けられる。過剰圧領域は、過剰圧空間または区画であってもよい。スリットは、前記過剰圧領域から反応空間（または処理チャンバ）に不活性ガスを流すが、逆方向（すなわち、反応空間から過剰圧領域）への一切の流れを実質的に防止する流量制限器として機能してもよい。スリットは、スロットルであってもよい。スリットは、不活性ガスの流れに対する絞り部として機能してもよい。

【0013】

特定の実施例では、反応器は前記スリットを形成する絞り板を備える。絞り板は、基板ウェブが通過できる程度の間隙が空くように、相互に隣接して配置された2枚の板であってもよい。該板は、板の間の空間（スリット領域）がウェブの移動方向に長くなるように、平行板であってもよい。

【0014】

基板ウェブは、第1のロールから巻き出され、反応空間を提供する処理チャンバでALD処理され、第2のロールに巻き取られてもよい。

【0015】

ALD処理された基板ウェブは、第2のスリット（送出スリット）を介して反応空間から送出されてもよい。第2のスリットの構造と機能は、先に記述されたスリットのものに対応してもよい。第2のスリットは、先に記述されたスリットに対し、反応空間の反対側に設けられてもよい。

【0016】

特定の実施例では、堆積される材料の厚みがウェブの速度によって制御される。特定の実施例では、ウェブの速度が制御装置によって調整される。堆積される材料の厚みは、ウェブの速度から直接決定してもよい。ウェブは、前記第1のロールから第2のロールに連続して搬送されてもよい。特定の実施例では、ウェブが一定速度で連続して搬送される。特定の実施例では、ウェブが断続的に搬送される。この場合、基板ウェブは堆積サイクルで停止し、サイクルが終了すると移動し、また次のサイクルで停止する、などしてもよい。したがって、基板ウェブは所定の時間間隔で随時移動されてもよい。

【0017】

特定の実施例において、前記方法は、第1のロールと第2のロールが設けられた領域に不活性ガスを運搬する工程を含む。したがって、この領域内のガスは不活性ガスであってもよい。不活性ガスは、周囲の領域から前記領域に運搬されてもよい。例えば、不活性ガスは、ロールが収納されており実際の処理チャンバを囲む反応チャンバに対して、反応チャンバを囲む真空チャンバから運搬されてもよい。

【0018】

特定の実施例では、反応空間の前駆体蒸気は、基板ウェブの移動方向に沿って流れる。

10

20

30

40

50

基板ウェブは、2つの表面と2つの端部を備える。前駆体蒸気は、少なくとも1つの前記表面に沿って流れてもよい。

【0019】

特定の実施例において、前記方法は、前駆体蒸気を反応空間の基板ウェブ導入端部から反応空間に送給し、反応空間の基板ウェブ送出端部からガスを排出する工程を含む。第1および第2の(別の)前駆体の前駆体蒸気は、反応空間の基板ウェブ導入端部に交互に送入されてもよい。

【0020】

特定の実施例では、反応空間において前駆体蒸気は基板ウェブの移動方向に対して横断する方向に流れる。基板ウェブは、2つの表面と2つの端部を備える。前駆体蒸気は、少なくとも1つの前記表面に沿って、横断方向に流れてもよい。

10

【0021】

特定の実施例において、前記方法は、前駆体蒸気を反応空間の一方の側部から反応空間に送給し、反応空間の反対側の側部からガスを排出する工程を含む。

【0022】

特定の実施例において、前記方法は、第1の前駆体の前駆体蒸気を反応空間の第1の側部から反応空間に送給する処理と、第2の(別の)前駆体の前駆体蒸気を反応空間の第1の側部または第2の(反対側の)側部から反応空間に送給する処理を交互に行い、反応空間の中間領域または反応空間の基板ウェブ送出端部からガスを排出する工程を含む。

【0023】

特定の実施例において、前記方法は、第1のロールと第2のロールを反応チャンバ蓋に組み込む工程を含む。

20

【0024】

原子層堆積反応器は、入れ子式チャンバが設けられた反応器であってもよい。特定の実施例における反応器は、第2のチャンバ(反応チャンバまたは第2の圧力容器)を囲み、かつ収納する第1のチャンバ(真空チャンバまたは第1の圧力容器)を備える。反応チャンバは第1および第2のロールを収納し、反応チャンバ内には、前記反応空間を提供する第3のチャンバ(処理チャンバ)が形成されていてもよい。特定の実施例では、処理チャンバが反応チャンバ蓋に組み込まれる。

【0025】

反応器のロードとアンロードは、反応器または反応チャンバの上部から実施してもよい。特定の実施例では、反応チャンバ蓋(真空チャンバにも蓋を提供する二重蓋システムであってもよい)を上げてロードを実施する。第1のロールと第2のロールは蓋に取り付けられる。蓋を下ろすと反応チャンバ(および真空チャンバ)が閉じられる。反応空間へのガスの送給は、反応チャンバ蓋を介して、前駆体または不活性ガスの供給源から行われてもよい。

30

【0026】

特定の実施例において、前記方法は、前記基板ウェブを、前記反応空間内で直進方向に搬送する工程を含む。

【0027】

他の実施形態では、容量の拡張を実現するため、反応空間におけるウェブのトラックを長くしてもよい。

40

【0028】

特定の実施例において、前記方法は、横方向の幅が基板ウェブと等しい、狭小な処理チャンバを用いる工程を含む。

【0029】

特に、処理チャンバの幅が基板ウェブより実質的に広くない場合は、材料を基板ウェブの片面に堆積させてもよい。これは、基板自体がウェブの裏面へのガスの流れを防ぐためである。基板ウェブ、前記スリット、および処理チャンバは、すべて実質的に等しい幅を有していてもよい。基本的に、基板ウェブが(所望の材料成長方向に沿って)処理チャン

50

バ壁付近を移動する実施形態は片面堆積に適しており、一方、基板が処理チャンバまたは反応空間の中央領域内を移動する実施形態は両面堆積に適している。

【0030】

特定の実施例において、前記方法は、基板ウェブの裏面と処理チャンバ壁との間の空間に不活性ガスを送給することで、シールド領域を形成する工程を含む。シールド領域は基板ウェブの裏面への堆積を防止するために形成されるため、基板ウェブの裏面はコーティングされない。

【0031】

特定の実施例における反応器は、基板ウェブの両面に、別々の前駆体蒸気送給開口部を備える。

10

【0032】

本発明の第2の態様例によれば、

基板ウェブを原子層堆積反応器の反応空間に搬送するように構成された搬送部と、

反応空間を時間的に分断された前駆体パルスに暴露し、材料を逐次的な自己飽和性表面反応によって前記基板ウェブに堆積させるように構成された前駆体蒸気送給部とを備える装置が提供される。

【0033】

上記装置は、原子層堆積(ALD)反応器であってもよい。ALD反応器は、スタンドアロン型装置または生産ラインの一部であってもよい。搬送部は、基板ウェブを第1のロールから反応空間を介して第2のロールまで搬送するように構成されていてもよい。搬送部は、第2の(搬送先)ロールに接続されていてもよい。特定の実施例では、搬送部は、第1の(搬送元)ロールに接続された第1の駆動装置と、第2の(搬送先)ロールに接続された第2の駆動装置を備える。搬送部は、ロールを所望の速度で回転させるように構成されていてもよい。

20

【0034】

特定の実施例では、前駆体蒸気送給部は、反応空間内に配列され、前駆体蒸気を反応空間に送給する、複数のシャワーヘッドを備えている。特定の実施例では、反応チャンバ蓋が前駆体蒸気送給部を形成する。

【0035】

特定の実施例において、前記装置は、基板ウェブを過剰圧領域から反応空間に導入するための導入スリットを備える。

30

【0036】

特定の実施例では、スリットによって前記領域と反応空間との差圧が維持される。特定の実施例において、前記装置は、前記スリットを形成する絞り板を備える。

【0037】

特定の実施例において、前記装置は、不活性ガスを過剰圧領域に運搬するように構成された流路を備える。

【0038】

特定の実施例では、前記流路が真空チャンバから反応チャンバ壁または反応チャンバ蓋を介して反応チャンバに達する。

40

【0039】

特定の実施例において、前記装置は、反応空間の基板ウェブ導入端部に設けられた前駆体蒸気送給開口部と、反応空間の基板ウェブ送出端部に設けられた排気部とを備える。

【0040】

特定の実施例において、前記装置は、反応空間の一方の側部に設けられた前駆体蒸気送給開口部と、反応空間の反対側の側部に設けられた排気部とを備える。前記装置は、反応空間の一方の側部に、実質的に反応空間の長手方向全体にわたって、前駆体蒸気送給開口部を有していてもよい。

【0041】

反応空間の方向は、基板ウェブの移動方向、所望の材料成長方向(基板ウェブの移動方

50

向と直角に交わる方向)、および横断方向(基板ウェブの移動方向と所望の材料成長方向の両方と直角に交わる方向)と定義してもよい。前記反応空間の長手方向は、基板ウェブの移動方向と平行関係にある方向を意味する。

【0042】

特定の実施例において、前記装置は、第1および第2のロールを収容するように構成された反応チャンバ蓋を備える。一実施例において、前記反応チャンバ蓋は、第1および第2のロールを収容するために組み込まれたロールホルダーを備える。

【0043】

特定の実施例では、反応チャンバ蓋は、第1および第2のロールを取り付けることができる取付具または取付機構を備える。基板ウェブの先頭部分は、蓋が下ろされる前に、処理チャンバを通過して第2のロールまで引き込まれてもよい。

10

【0044】

特定の実施例において、前記装置は、横方向の幅が導入スリットと等しい、狭小な処理チャンバを備える。前記横方向は、前記横断方向を意味する。装置は前駆体パルスのタイミングやパージ時間など、反応器の動作を制御するように構成された制御装置をさらに備えてもよい。また、制御装置は、搬送部の動作を制御してもよい。特定の実施例では、制御装置が基板ウェブの速度を調整することで、所望の材料成長の厚みを制御する。

【0045】

本発明の第3の態様例によれば、

基板ウェブを原子層堆積反応器の反応チャンバに搬送する手段と、

20

反応空間を時間的に分断された前駆体パルスに暴露し、材料を逐次的な自己飽和性表面反応によって前記基板ウェブに堆積させる手段と、
を備える装置が提供される。

【0046】

以上、本発明の拘束力をもたない異なる態様例と実施形態を説明した。前述の実施形態は、本発明を実施するにあたり使用されえる、選択された態様または工程を説明するために用いられたにすぎない。該実施形態は、本発明の特定の態様例のみを参照して示されたものを含む。対応する実施形態は他の態様例にも適用可能であることが理解されるべきである。該実施形態は適宜組み合わせ可能である。

【図面の簡単な説明】

30

【0047】

本発明を、単なる例示として、かつ添付図面を参照して以下に説明する。

【0048】

【図1】一実施例による、ロードフェーズにおける堆積反応器の側面図である。

【図2】一実施例による、パージステップにおいて動作中の図1の堆積反応器を示す図である。

【図3】一実施例による、前駆体暴露期において動作中の図1の堆積反応器を示す図である。

【図4】一実施例による、図1の堆積反応器の薄型処理チャンバの上面図と、導入スリットの断面図である。

40

【図5】一実施例による、ALD処理が終了した後の図1の堆積反応器を示す図である。

【図6】一実施例による、単一の駆動システムを示す図である。

【図7】別の実施例による、ロードフェーズにおける堆積反応器の側面図である。

【図8】一実施例による、前駆体暴露期において動作中の図7の堆積反応器を示す図である。

【図9】包括的実施例による、堆積反応器の側面図である。

【図10】一実施例による、前駆体暴露期において動作中の図9の堆積反応器を示す図である。

【図11】一実施例による、図7の前駆体暴露期における図9の堆積反応器の上面図である。

50

【図12】一実施例による、別の前駆体暴露期において動作中の図9の堆積反応器を示す図である。

【図13】一実施例による、絞り板が設けられた堆積反応器を示す図である。

【図14】一実施例による、堆積される材料の厚みを反応空間内の移動距離との相関関係で示す図である。

【図15】一実施例による、処理チャンバの基板ウェブ導入端部から前駆体蒸気を送給する堆積反応器を示す図である。

【図16】一実施例による、図15の堆積反応器の上面図である。

【図17】一実施例による、処理チャンバの側部から前駆体蒸気を送給する堆積反応器を示す図である。

10

【図18】一実施例による、図17の堆積反応器の上面図である。

【図19】一実施例による、代替構造を示す図である。

【図20】さらに別の実施例による、堆積反応器の上面図である。

【図21】一実施例による、一度に複数のロールへの堆積を実施する堆積反応器の上面図である。

【図22】一実施例による、薄型反応器の構造を示す図である。

【図23】一実施例による、複数のロールへの堆積を実施する薄型反応器の構造を示す図である。

【図24】一実施例による、両面コーティングを示す図である。

【図25】一実施例による、片面コーティングの具体的な詳細を示す図である。

20

【図26】一実施例による、堆積反応器制御システムの概略ブロック図である。

【詳細説明】

【0049】

以下の説明では、原子層堆積（ALD）技術を例として用いる。ALD成長メカニズムの基本は、当業者には公知である。本特許出願の導入部で述べたように、ALDは、少なくとも1つの基板に少なくとも2つの反応性前駆体種を順次導入することによる特殊な化学的堆積法である。基板または本件では移動する基板ウェブは、反応空間内に配置される。反応空間は通常加熱される。ALDの基本的な成長メカニズムは、化学的な吸着（化学吸着）と物理的な吸着（物理吸着）との結合強度の差によるものである。ALDは堆積過程で化学吸着を利用し、物理吸着を排除する。化学吸着では、固相表面の原子と、気相から到達する分子との間に強力な化学結合が形成される。物理吸着による結合は、ファン・デル・ワールス力のみが関与するため、化学吸着に比べて大幅に弱い。

30

【0050】

ALD反応器の反応空間は、通常加熱された表面によって構成され、それらの表面は薄膜またはコーティングの堆積に用いられる各ALD前駆体に交互にかつ逐次的に暴露することができる。基本的なALD堆積サイクルは、パルスA、ページA、パルスB、およびページBという4つの連続したステップから成る。パルスAは通常、金属前駆体蒸気から成り、パルスBは非金属前駆体蒸気、特に窒素前駆体蒸気または酸素前駆体蒸気から成る。通常は、窒素やアルゴンなどの不活性ガスと真空ポンプを用いて、ページAとページBで、ガス状の反応副産物と残留反応物分子を反応空間からページする。堆積シーケンスは少なくとも1回の堆積サイクルを含む。堆積サイクルは、堆積シーケンスによって所望の厚みの薄膜またはコーティングが生成されるまで繰り返される。

40

【0051】

典型的なALD処理では、前駆体種が化学吸着によって、加熱された表面の反応部位との化学結合を形成する。反応条件は、一般的には、1回の前駆体パルスにおいて表面上に固体材料の単分子層しか形成されないように設定される。したがって、成長プロセスは自己制御的または飽和性を有するものである。例えば、第1の前駆体として、吸着種に付着し続け表面を飽和させ、更なる化学吸着を防ぐリガンドを用いることができる。反応空間温度は、前駆体分子種が基板に実質上完全な状態で化学吸着するように、用いる前駆体の凝縮温度より高く、かつ熱分解温度より低く維持される。実質上完全な状態とは、前駆

50

体分子種が表面に化学吸着する際、揮発性リガンドは前駆体分子から脱落可能であることを意味する。表面は、第1種反応部位において、すなわち第1の前駆体分子の吸着種によって実質上飽和状態となる。通常、この化学吸着ステップに続いて、余剰な第1の前駆体と潜在的な反応副産物を反応空間から除去する、第1のパーズステップ（パーズA）が実施される。その後、第2の前駆体蒸気が反応空間内に導入される。通常は、第2の前駆体分子が、第1の前駆体分子の吸着種と反応することで、所望の薄膜材料またはコーティングが形成される。この成長は、吸着された第1の前駆体が全量消費され、表面が第2種反応部位において実質的に飽和した時点で停止する。その後、余剰な第2の前駆体蒸気と、潜在的な反応副産物蒸気が第2のパーズステップ（パーズB）で除去される。このサイクルは、膜またはコーティングが所望の厚みに成長するまで繰り返される。堆積サイクルは、さらに複雑にすることもできる。例えば、堆積サイクルは、パーズステップによって区切られた3回以上の反応物蒸気パルスを含むことができる。これらの堆積サイクルは全て、論理演算装置またはマイクロプロセッサによって制御される定時的な堆積シーケンスを形成するものである。

10

【0052】

図1は、一実施例による、ロードフェーズにおける堆積反応器の側面図である。堆積反応器は、真空チャンバ110を形成する真空チャンバ壁111を備える。真空チャンバ110は圧力容器である。真空チャンバ110は、円筒形またはその他の好適な形状であってよい。真空チャンバ110は、別の圧力容器である反応チャンバ120を収納する。反応チャンバ120は、円筒形またはその他の好適な形状であってよい。真空チャンバ110は、真空チャンバ蓋101によって閉じられる。一実施例では、真空チャンバ蓋101は、図1に示すように反応チャンバ蓋102に組み込まれ、それによって蓋システム（この場合は二重蓋システム）が形成される。処理チャンバ壁131を備える処理チャンバ130は、止め具185によって反応チャンバ蓋102に取り付けられる。蓋システムは、反応チャンバ蓋102と真空チャンバ蓋101の間に熱反射体171を備える。

20

【0053】

基板ウェブ150の第1の（搬送元）ロール151は、第1のロール軸143に取り付けられる。ロール軸（またはロール151）は、ロール軸143に取り付けられた第1の駆動装置141によって回転させることができる。駆動装置141は、真空チャンバ110の外側に設けられる。駆動装置141は、止め具147によって蓋システムに取り付けられる。蓋システム（真空チャンバ蓋101と反応チャンバ蓋102の両方）には貫通孔が設けられ、ロール軸143はこの貫通孔を介して反応チャンバ120内に貫通する。反応チャンバ120の下部には、ロール軸143を反応チャンバ120に取り付けるための取付具145が設けられる。ロール151は、好適な取付具106によってロール軸143に取り付けることができる。ロール軸143と取付具106は、ロールホルダーを形成する。

30

【0054】

第2の（搬送先）ロール152は、第2のロール軸144に取り付けられる。ロール軸（またはロール152）は、ロール軸144に取り付けられた第2の駆動装置142によって回転させることができる。駆動装置142は、真空チャンバ110の外側に設けられる。駆動装置142は、止め具148によって蓋システムに取り付けられる。蓋システム（真空チャンバ蓋101と反応チャンバ蓋102の両方）には貫通孔が設けられ、ロール軸144はこの貫通孔を介して反応チャンバ120内に貫通する。反応チャンバ120の下部には、ロール軸144を反応チャンバ120に取り付けるための取付具146が設けられる。ロール151と同様に、ロール152も好適な取付具107によってロール軸に取り付けることができる。したがって、ロール軸144と取付具107は別のロールホルダーを形成する。

40

【0055】

堆積反応器の反応チャンバ120を囲む真空チャンバ110（一部の実施形態では、処理チャンバ130を囲む反応チャンバ120）は、処理チャンバ130内に形成された反

50

応空間を加熱するヒータ 175 を備える。真空チャンバ 110 は、側部の真空チャンバ壁 111 と反応チャンバ壁 121 の間に熱反射体 172 を備える。

【0056】

堆積反応器は、反応チャンバ上部フランジ 103 に取り付けられた上部界面フランジ 104 を備える。真空チャンバ蓋 101 と上部界面フランジ 104 との間には、真空チャンバ 110 の上部を密閉する密閉具 181 が設けられる。反応チャンバ 120 は、反応チャンバ上部フランジ 105 を備える。蓋システムを下ろすと、反応チャンバ蓋 102 が反応チャンバ上部フランジ 105 に設置され、それによって反応チャンバ 120 が閉じられる。

【0057】

堆積反応器は、真空ポンプ 160 と排気ライン 161 をさらに備える。堆積反応器の稼働中、排気ライン 161 は処理チャンバ 130 から真空ポンプ 160 へと流体連通している。

【0058】

堆積反応器は、蓋システムが上方に位置するときにロードされる。屈曲可能または巻取可能な基板ウェブを保持する搬送元ロール 151 は、ロール軸 143 に取り付けられる。基板ウェブ 150 の第 1 の端部は、処理チャンバ 130 を介して搬送先ロール 152 に搬送され、搬送先ロール 152 に取り付けられる。その後、蓋システムが下ろされ、チャンバが閉じられる。一実施形態では、処理チャンバ 130 は下部に凸状流路を備える。凸状流路は反応チャンバ 120 の開口部を通過し、図 2 に示すように蓋システムが下ろされたときに、排気ライン 161 の開始部分を形成する。

【0059】

さらに図 2 は、一実施例による、パージステップにおいて動作中の図 1 の堆積反応器を示している。基板ウェブ 150 は、処理チャンバ壁 131 に設けられたスリット 291 を介して、処理チャンバ（反応空間）130 に搬送される。不活性ガスは、反応チャンバ蓋 102 を介して処理チャンバ 130 に流入する。不活性ガスは、吸気口 135 から膨張領域 136 に流入した後、膨張領域 136 内に広がり、フロー分配器 137（有孔板や網など）を介して、処理チャンバ 130 の反応空間に流入する。不活性ガスは、基板ウェブの表面をパージし、排気ライン 161 内を上部から下部に向かって流れ、最終的に真空ポンプ 160 に達する。基板ウェブ 150 は、処理チャンバ壁 131 に設けられたスリット 292 を介して、反応空間 130 から送出される。送出された基板ウェブは、搬送先ロール 152 に巻き取られる。

【0060】

反応チャンバ 120 は、真空チャンバ 110 に通じる少なくとも 1 つの開口部を有する。図 2 に示す実施例では、ロール軸 143 が反応チャンバ蓋 102 を貫通するための貫通孔に、第 1 の開口部 201 が設けられる。開口部 201 には、不活性ガスを真空チャンバ（反応チャンバ 120 の外側）に送入するための吸気口が設けられる。この不活性ガスは、中間空間 215（真空チャンバと反応チャンバの間）から開口部 201 を通って、反応チャンバ 120 内のロール 151 および 152 が設けられた狭小空間に流入する。この流れは、矢印 211 によって示される。同様に、ロール軸 144 が反応チャンバ蓋 102 を貫通するための貫通孔に、第 2 の開口部 202 が設けられる。不活性ガスは、中間空間 215 から、反応チャンバ 120 内のロール 151 および 152 が設けられた狭小空間に流入する。この流れは、矢印 212 によって示される。

【0061】

スリット 291 および 292 は、処理チャンバ 130 の反応空間と周囲の領域（ロール 151 および 152 が設けられた狭小空間など）との差圧を維持するスロットルとして機能する。狭小空間内の圧力は、反応空間内の圧力より高い。例えば、反応空間内の圧力が 1 ミリバールで、狭小空間内の圧力が 5 ミリバールの場合がある。この差圧は、反応空間から狭小空間への流れを防ぐ障壁を形成する。ただし、この差圧により、逆方向からの流れ（すなわち、スリット 291 および 292 を介した、狭小空間から反応空間への流れ）

10

20

30

40

50

は可能である。したがって実質的に、吸気口 135 から流入する不活性ガス（および前駆体蒸気パルス期間中の前駆体蒸気）の到達先は、真空ポンプ 160 に限定される。図 2 は、反応チャンバ（狭小空間）から反応空間への流れを、矢印 221 および 222 で示している。

【0062】

図 3 は、一実施例による、前駆体暴露期において動作中の図 1 の堆積反応器を示している。第 1 の前駆体の前駆体蒸気は、反応チャンバ蓋 102 を介して処理チャンバ 130 に流入した後、吸気口 135 から膨張領域 136 に流入する。その後、前駆体蒸気は膨張領域 136 内に広がり、フロー分配器 137 を介して処理チャンバ 130 の反応空間に流入する。前駆体蒸気は、ALD 成長メカニズムによって、基板ウェブ表面上の反応部位と反応する。

10

【0063】

前述のように、反応空間と、ロール 151 および 152 が設けられた狭小空間との差圧が反応空間から狭小空間への流れを防ぐ障壁を形成する。したがって実質的に、前駆体蒸気はロール 151 および 152 が設けられた空間には流入しない。ただし、この差圧により、逆方向からの流れ（すなわち、スリット 291 および 292 を介した、狭小空間から反応空間への流れ）は可能である。

【0064】

不活性ガス、ガス状の反応副産物（存在する場合）、および残留反応物分子（存在する場合）は排気ライン 161 に流入し、最終的に真空ポンプ 160 に達する。

20

【0065】

堆積シーケンスは 1 回以上の連続的な堆積サイクルから成り、各サイクルは、少なくとも第 1 の前駆体暴露期（パルス A）、第 1 のパージステップ（パージ A）、第 2 の前駆体暴露期（パルス B）、および第 2 のパージステップ（パージ B）をこの順に含む。成長させる材料の厚みは、ウェブの速度によって決定される。基板ウェブは、駆動装置 141 および 142 によって搬送される。1 回の堆積サイクル中、基板ウェブは特定の距離 d を移動する。基本的に、反応空間の全長が D の場合、基板ウェブに堆積される層の数は D/d となる。所望の長さの基板ウェブが処理された時点で、蓋システムが上げられ、堆積後のロールが反応器からアンロードされる。図 5 は、堆積過程の最終的な位置を示している。搬送元ロール 151 は何も保持していない状態になり、搬送先ロール 152 は堆積後のコーティングをすべて保持した状態になる。

30

【0066】

図 4 の上側の図は、一実施例における処理チャンバ 130 の上面図である。処理チャンバ 130 は、前記スリット 291 および 292 が処理チャンバ壁 131 に設けられた薄型処理チャンバである。移動する基板ウェブ 150 は、スリット 291 を介して（狭小な）反応空間に導入され、スリット 292 を介して送出される。反応空間から反応空間外への前駆体蒸気の流れは、まず狭小なスリットによって防がれ、さらに維持された差圧によって防がれる。

【0067】

図 4 の下側の図は、一実施例による、処理チャンバ 130 の導入スリット 291（線 b）の断面図である。スリットの長手方向では、基板ウェブ 150 の長さが実質的にスリット 291 と一致する（基板ウェブ 150 の幅はスリット 291 と等しい）。

40

【0068】

特定の実施例では、駆動装置 141 および 142 が、堆積シーケンス全体を通じて、ロール 151 および 152 を同一方向に回転させる。このような実施例では、実際には 1 つの駆動装置、すなわち第 2 の駆動装置 142 を有していれば十分である。他の特定の実施例では、ロール 151 および 152 の回転方向が、堆積シーケンスの途中で変更される。このような実施形態では、堆積シーケンスが終了すると、第 1 のロール 151 は堆積後のコーティングをすべて保持した状態になり、第 2 のロール 152 は何も保持していない状態になる。

50

【 0 0 6 9 】

図 6 は、一実施例による、単一の駆動システムを示している。基板ウェブは、駆動装置 1 4 2 によって搬送される。ロール軸 6 4 3 (基本的には、図 1 のロール軸 1 4 3 に相当する)は、止め具 1 4 7 に取り付けられる。図 6 の実施形態で用いられる構造と機能の他の特徴については、図 1 ~ 5 とその説明を参照されたい。

【 0 0 7 0 】

図 7 は、別の実施例による、ロードフェーズにおける堆積反応器の側面図である。図 8 は、一実施例による、前駆体暴露期において動作中の図 7 の堆積反応器を示している。図 7 と図 8 の実施形態で用いられる構造と機能の基本的な特徴については、前述の図 1 ~ 6 を参照して説明されている実施形態と、それらに関連する説明を参照されたい。

10

【 0 0 7 1 】

図 7 と図 8 に示す実施形態では、駆動装置 7 4 1 は真空チャンバの下に設けられる。駆動装置 7 4 1 の駆動機構 7 4 2 は、真空チャンバと反応チャンバの貫通孔により真空チャンバ壁 7 1 1 と反応チャンバ壁 7 2 1 を通って反応チャンバへと貫通する。端部 7 4 4 または第 2 のロール軸は、駆動機構 7 4 2 の対応部 7 4 6 に嵌合する。

【 0 0 7 2 】

第 1 の前駆体送給ライン 7 7 1 は、真空チャンバ貫通孔 7 7 2 を介して真空チャンバ壁 7 1 1 を貫通する。また、第 2 の前駆体送給ライン 7 8 1 は、真空チャンバ貫通孔 7 8 2 を介して真空チャンバ壁 7 1 1 を貫通する。真空チャンバ蓋 7 0 1 は、接続部 7 9 1 によって反応チャンバ蓋 7 0 2 に組み込まれる。第 1 の前駆体送給ライン 7 7 1 と第 2 の前駆体送給ライン 7 8 1 は、反応チャンバ上部フランジ 7 0 5 を介して、参照符号 7 7 3 および 7 8 3 が示すように、反応チャンバ蓋 7 0 2 の内部まで達する。送給ライン 7 7 1 および 7 8 1 は、処理チャンバ 7 3 0 に対して開かれる。

20

【 0 0 7 3 】

図 8 に示す第 2 の前駆体暴露期における第 2 の前駆体の経路は、第 2 の前駆体送給ライン 7 8 1 を介して、処理チャンバ 7 3 0 の反応空間内に達する。処理チャンバまで続く第 1 の前駆体送給ライン 7 7 1 では、不活性ガスの流れのみが維持される。前述のように、基板ウェブの導入スリットと送出スリットにおいて障壁が形成されることで、反応空間からのガスの経路は、真空ポンプ 7 6 0 への経路となる。

【 0 0 7 4 】

図 9 は、別の実施例による、堆積反応器の側面図である。堆積反応器は、TMA (トリメチルアルミニウム) 供給源などの第 1 の前駆体供給源 9 1 3 と、 H_2O (水) 供給源などの第 2 の前駆体供給源 9 1 4 を備える。この実施形態と他の実施形態では、水供給源をオゾン供給源に置き換えることができる。第 1 のパルス弁 9 2 3 は、第 1 の前駆体送給ライン 9 4 3 への第 1 の前駆体の前駆体蒸気の流れを制御する。第 2 のパルス弁 9 2 4 は、第 2 の前駆体送給ライン 9 4 4 への第 2 の前駆体の前駆体蒸気の流れを制御する。

30

【 0 0 7 5 】

堆積反応器は、第 1 の不活性ガス供給源 9 0 3 をさらに備える。例えば、多くの実施形態では、窒素 N_2 を不活性ガスとして用いることができる。第 1 の不活性ガス供給源 9 0 3 は、第 1 の前駆体送給ライン 9 4 3 と流体連通する。さらに第 1 の不活性ガス供給源 9 0 3 は、屈曲可能な基板ウェブが巻かれ、第 1 の (搬送元) 基板ウェブロール 9 5 3 を形成する、第 1 のロールコア 9 6 3 が設けられた、狭小空間 9 2 0 a とも流体連通する。

40

【 0 0 7 6 】

堆積反応器は、第 2 の不活性ガス供給源 9 0 4 をさらに備える。ただし、一部の実施例では、不活性ガス供給源 9 0 3 および 9 0 4 を単一の供給源として実装してもよい。第 2 の不活性ガス供給源 9 0 4 は、第 2 の前駆体送給ライン 9 4 4 と流体連通する。さらに第 2 の不活性ガス供給源 9 0 4 は、屈曲可能な基板ウェブを巻き取って第 2 の (搬送先) 基板ウェブロール 9 5 4 を形成する、第 2 のロールコア 9 6 4 が設けられた、狭小空間 9 2 0 b とも流体連通する。

【 0 0 7 7 】

50

堆積反応器は、長さ a の反応空間 930 が設けられた処理チャンバをさらに備える。送給ライン 943 および 944 は処理チャンバに入り、それぞれシャワーヘッド流路 973 および 974 として処理チャンバ内に延在する。図 9 の実施例では、シャワーヘッド流路 973 および 974 は水平流路である。シャワーヘッド流路 973 および 974 は、処理チャンバ（または反応空間）の一方の端部から他方の端部に達する。シャワーヘッド流路 973 および 974 は、その全長にわたって、送給ガス（前駆体蒸気や不活性ガスなど）のシャワーヘッドとして機能する、開孔部 983 および 984 をそれぞれ有する。

【0078】

堆積反応器は、真空ポンプ 960 と排気ライン 961 をさらに備える。堆積反応器の稼働中、排気ライン 961 は反応空間 930 から真空ポンプ 960 へと流体連通している。

10

【0079】

さらに図 9 は、一実施例による、パージステップにおいて動作中の堆積反応器を示している。基板ウェブ 950 は、狭小空間 920 a と反応空間 930 との間に設けられたスリットまたは狭小通路 993 を介して、処理チャンバ（反応空間 930）に入る。パルス弁 923 および 924 は閉じられる。不活性ガスは、送給ライン 943 および 944 を介して処理チャンバに流入し、開孔部 983 および 984 を介して反応空間 930 に流入する。不活性ガスは、基板ウェブ 950 の表面をパージし、排気ライン 961 内を水平方向に流れ、最終的に真空ポンプ 960 に流入する。基板ウェブ 950 は、狭小空間 920 b と反応空間 930 との間に設けられたスリットまたは狭小通路 994 を介して、反応空間 930 から送出される。送出された基板ウェブは、第 2 のロールコア 964 に巻き取られ、搬送先ロール 954 を形成する。

20

【0080】

スリット 993 および 994 は、反応空間 930 と、ロール 953 および 954 が設けられた狭小空間との差圧を維持するスロットルとして機能する。不活性ガスは、狭小空間送給流路 933 および 934 を介して、それぞれ狭小空間 920 a および 920 b に流入する。狭小空間 920 a および 920 b 内の圧力は、反応空間 930 内の圧力より高い。例えば、反応空間 930 内の圧力が 1 ミリバールで、狭小空間 920 a および 920 b 内の圧力が 5 ミリバールの場合がある。この差圧は、反応空間 930 から狭小空間 920 a および 920 b への流れを防ぐ障壁を形成する。ただし、この差圧により、逆方向からの流れ（すなわち、スリット 993 および 994 を介した、狭小空間 920 a および 920 b から反応空間 930 への流れ）は可能である。したがって実質的に、シャワーヘッド 983 および 984 を介して流れる不活性ガス（および前駆体蒸気パルス期間中の前駆体蒸気）の到達先は、真空ポンプ 960 に限定される。

30

【0081】

基板ウェブ 950 のトラックは、処理チャンバ壁 931 付近に設けることができる。基板ウェブの横方向の幅が、反応空間または処理チャンバ 930 と実質的に等しく、用いる前駆体に基板ウェブが浸透しない場合、実施形態によっては、材料を基板ウェブの片面（裏側）に堆積させることができる。

【0082】

図 10 は、一実施例による、前駆体暴露期において動作中の図 9 の堆積反応器を示している。パルス弁 924 は開かれる。H₂O 前駆体の前駆体蒸気は、送給ライン 944 を介して処理チャンバに流入し、開孔部 984 を介して反応空間 930 に流入する。前駆体蒸気は反応空間 930 内に充満し、ALD 成長メカニズムによって、基板ウェブ表面上の反応部位と反応する。パルス弁 923 は閉じられているため、不活性ガスのみが、開孔部 983 を介して反応空間に流入する。不活性ガス、ガス状の反応副産物（存在する場合）、および残留反応物分子（存在する場合）は、排気ライン 961 へ水平方向に流入し、最終的に真空ポンプ 960 に流入する。

40

【0083】

前述のように、反応空間 930 と、ロール 953 および 954 が設けられた狭小空間 920 a および 920 b との差圧が、スリット 993 および 994 で障壁を形成する。これ

50

により、反応空間 9 3 0 から狭小空間 9 2 0 a および 9 2 0 b への前駆体蒸気の流れは防がれる。ただし、この差圧により、逆方向からの流れ（すなわち、スリット 9 9 3 および 9 9 4 を介した、狭小空間 9 2 0 a および 9 2 0 b から反応空間への流れ）は可能である。不活性ガスは、送給流路 9 3 3 および 9 3 4 を介して、それぞれ狭小空間 9 2 0 a および 9 2 0 b に送給される。差圧は、スリット 9 9 3 および 9 9 4 によるスロットル機能によって維持される。

【 0 0 8 4 】

図 1 1 は、一実施例による、 H_2O 前駆体暴露期における図 9 と図 1 0 の堆積反応器の上面図である。図 1 1 に示すように、扉 1 1 4 1 a および扉 1 1 4 1 b を介して搬送元ロール 9 5 3 および搬送先ロール 9 5 4 をそれぞれ堆積反応器にロードしたり、堆積反応器からアンロードすることができる。図 1 1 には、ロール 9 5 3 および 9 5 4 のロール軸 1 1 0 5 a および 1 1 0 5 b も示されている。堆積反応器は、ロール軸 1 1 0 5 a および / または 1 1 0 5 b に接続され、ロール 9 5 3 および 9 5 4 を回転させる 1 つ以上の駆動装置（図 1 1 では省略）を備える。矢印 1 1 0 4 は、シャワーヘッド流路 9 7 4 から捕集流路 9 6 2 までの前駆体蒸気の流れを示す。捕集流路の形状と場所は、実施形態によって異なる。図 1 1 に示す実施形態では、捕集流路が反応空間の側部に設けられる。図 1 1 の捕集流路 9 6 2 は、実質的に反応空間の全長 a にわたって延在する。捕集流路は、真空ポンプ 9 6 0 に達する排気ライン 9 6 1 と流体連通する。矢印 1 1 0 3 は、シャワーヘッド流路 9 7 3 から捕集流路 9 6 2、および捕集流路 9 6 2 から排気ライン 9 6 1 までの不活性ガスの流れを示す。

【 0 0 8 5 】

図 1 2 は、一実施例による、別の前駆体の暴露期において動作中の図 9 ~ 1 1 の堆積反応器を示している。パルス弁 9 2 3 は開かれる。TMA 前駆体の前駆体蒸気は、送給ライン 9 4 3 を介して処理チャンバに流入し、開孔部 9 8 3 を介して反応空間 9 3 0 に流入する。前駆体蒸気は反応空間 9 3 0 内に充満し、ALD 成長メカニズムによって、基板ウェブ表面上の反応部位と反応する。パルス弁 9 2 4 は閉じられているため、不活性ガスのみが、開孔部 9 8 4 を介して反応空間に流入する。不活性ガス、ガス状の反応副産物（存在する場合）、および残留反応物分子（存在する場合）は、排気ライン 9 6 1 へ水平方向に流入し、最終的に真空ポンプ 9 6 0 に流入する。

【 0 0 8 6 】

堆積シーケンスは 1 回以上の連続的な堆積サイクルから成り、各サイクルは、少なくとも第 1 の前駆体暴露期（パルス A）、第 1 のパージステップ（パージ A）、第 2 の前駆体暴露期（パルス B）、および第 2 のパージステップ（パージ B）をこの順に含む。例えば、堆積させる材料が酸化アルミニウム Al_2O_3 である場合、TMA 前駆体を第 1 の前駆体（パルス A）として用い、水前駆体を第 2 の前駆体（パルス B）として用いてもよい。

【 0 0 8 7 】

成長させる材料の厚みは、ウェブの速度によって決定される。例えば、反応空間 9 3 0 の長さ a が 1 0 0 cm で、堆積サイクルが、0.1 秒の TMA パルス、0.3 秒の N_2 パージ、0.1 秒の H_2O パルス、および 0.5 秒の N_2 パージから成る場合、サイクル時間全体は 1 秒となる。 Al_2O_3 の単層の厚みを約 0.1 nm と推定した場合、以下の規則が適用される。

【 0 0 8 8 】

ウェブの速度が 1 cm / サイクルである場合、サイクル数は 1 0 0 となる。サイクル時間全体は 1.66 分となり、10 nm の Al_2O_3 コーティングが堆積される。

ウェブの速度が 0.5 cm / サイクルである場合、サイクル数は 2 0 0 となる。サイクル時間全体は 3.33 分となり、20 nm の Al_2O_3 コーティングが堆積される。

ウェブの速度が 0.1 cm / サイクルである場合、サイクル数は 1 0 0 0 となる。サイクル時間全体は 16.66 分となり、100 nm の Al_2O_3 コーティングが堆積される。

【 0 0 8 9 】

図 9 ~ 12 は簡略化された図であるため、例えば、堆積反応器が備え得るヒータやその他の一般的な部品または要素は示していないが、それらの使用については認知されている。

【 0 0 9 0 】

図 13 は、一実施例による、絞り板が設けられた図 9 ~ 12 の堆積反応器を示している。前述のように、基板ウェブはスリットを介して反応空間に導入され、同じくスリットを介して反応空間から送出される。図 13 の実施形態は、前記スリットを形成する絞り板を示している。図 13 の実施形態では、相互に隣接する 2 つの絞り板 1301a および 1301b が、狭小空間 920a と反応空間 930 との間の境界面に設けられる。2 枚の板の間には、基板ウェブ 950 が通過できる程度の間隙が設けられる。同様に、反応空間 930 と狭小空間 920b との間の境界面には、もう一組の絞り板 1302a および 1302b が設けられる。絞り板は、板の間の空間（スリット領域）がウェブの移動方向に長くなるように、平行板であってもよい。

10

【 0 0 9 1 】

図 13 の実施形態で用いられる構造と機能のその他の特徴については、前述の図 9 ~ 12 を参照して説明されている実施形態と、それらに関連する説明を参照されたい。

【 0 0 9 2 】

図 14 は、一実施例による、堆積される材料の厚みを反応空間内の移動距離との相関関係で概略的に示している。この例では、図 13 の実施形態と同様に、基板ウェブが絞り板 1301a および 1301b によって形成された導入スリットを介して反応空間に入る。図 14 の曲線と色の違いによって示されるように、基板ウェブが絞り板 1302a および 1302b によって形成された送出スリットに向かって移動するにつれ、堆積される材料の厚みは徐々に成長する。この例では、ウェブの平均速度が 1 cm / サイクルで、反応空間の長さが 100 cm の場合、端部の厚みは 10 nm となる。図 14 の成長曲線は、基板ウェブが 10 サイクルごとに 10 cm 移動したことを示している。ただし、他の実施形態では、各サイクルの完了後に基板ウェブを移動させたり、基板ウェブを連続的に移動させてもよい。

20

【 0 0 9 3 】

前駆体蒸気の反応空間への送給は、シャワーヘッド流路を介してまたは介さずに、反応空間の一方または両方の側部から行うことができる。代替実施形態では、前駆体蒸気の送給は、反応空間の基板ウェブ導入端部、または反応空間の基板ウェブ導入端部と基板ウェブ送出端部の両方から、送給ヘッドを用いて行うことができる。実施形態によっては、排気ラインと好適な捕集流路を、反応空間の送給部の反対側、反応空間の基板ウェブ送出端部、または反応空間の中間領域に適宜設けることができる。

30

【 0 0 9 4 】

図 15 は、一実施例による、処理チャンバの基板ウェブ導入端部から前駆体蒸気を送給する堆積反応器を示している。反応器は、反応空間 1530 を提供する処理チャンバを備える。搬送元ロール 1553 は第 1 の狭小空間 1520a に設けられ、搬送先ロール 1554 は第 2 の狭小空間 1520b に設けられる。

【 0 0 9 5 】

第 1 のパルス弁 1523 は、第 1 の前駆体供給源 1513 から送給された第 1 の前駆体の前駆体蒸気の流れを制御し、第 2 のパルス弁 1524 は、第 2 の前駆体供給源 1514 から送給された第 2 の前駆体の前駆体蒸気の流れを制御する。第 1 の不活性ガス供給源 1503 は、第 1 の（搬送元）基板ウェブロール 1553 が収納される狭小空間 1520a と流体連通する。第 2 の不活性ガス供給源 1504 は、第 2 の（搬送先）基板ウェブロール 1554 が収納される狭小空間 1520b と流体連通する。ただし、一部の実施例では、不活性ガス供給源 1503 および 1504 を単一の供給源として実装してもよく、またこれらの不活性ガス供給源は、前駆体蒸気送給ラインと流体連通してもよい。

40

【 0 0 9 6 】

基板ウェブ 1550 は、反応空間 1530 の基板ウェブ導入端部に設けられた導入スリ

50

ット1593を介して、搬送元ロール1553から反応空間1530に搬送される。基板ウェブのトラックは、処理チャンバの上壁に沿うように配置される。ただし、他の経路や構造も用いることができる。ALD堆積は、反応空間1530内で発生する。基板ウェブは、反応空間1530の基板ウェブ送出端部に設けられた送出スリット1594を介して、反応空間1530から搬送先ロール1554に搬送される。

【0097】

第1の狭小空間1520aと第2の狭小空間1520bは、反応空間1530内の圧力と比べて過剰圧領域となっている。過剰圧は、スリット1593および1594により、また不活性ガス供給源1503および1504から不活性ガスを過剰圧領域に送給することで維持される。

10

【0098】

図15に示すように、第2の前駆体の前駆体蒸気は、第2の前駆体暴露期において、基板ウェブ導入端部から反応空間に送給される。図16にさらに詳しく示すように、前駆体蒸気は送給ヘッド1601によって送給される。図16は、一実施例による、第2の前駆体蒸気暴露期における図15の堆積反応器の上面図である。送給ヘッド1601は、実質的に反応空間1530の全幅にわたって延在してもよい。第1の前駆体暴露期において、第1の前駆体の前駆体蒸気は、基板ウェブ導入端部に設けられた、対応する送給ヘッド1602によって送給される。ただし、第2の前駆体暴露期においては、不活性ガスのみが、送給ヘッド1602から反応空間1530に導かれる。第2の前駆体暴露期において、第2の前駆体の前駆体蒸気は、(矢印1611が示すように)基板ウェブの表面に沿って基板ウェブの移動方向に流れ、反応空間1530の基板ウェブ送出端部に設けられた排気ライン1561に流入する。同様に、送給ヘッド1602から送給された不活性ガスは、(矢印1612が示すように)基板ウェブの移動方向に沿って流れ、反応空間1530の基板ウェブ送出端部に設けられた排気ライン1561に流入する。特定の実施例では、堆積反応器は、反応空間1530の基板ウェブ送出端部捕集流路1662を備える。図16の捕集流路1662は、実質的に反応空間1530の全幅にわたって延在する。捕集流路1662は、真空ポンプ1560に達する排気ライン1561と流体連通し、反応空間1530から排出されたガスを捕集して排気ライン1561に送入し、最終的に真空ポンプ1560に送入する。

20

【0099】

図16は、堆積反応器の両端に設けられた扉1141aおよび1141bも示しており、これらの扉を介して、搬送元ロール1553と搬送先ロール1554をロードおよびアンロードしてもよい。

30

【0100】

図17は、一実施例による、処理チャンバの側部から前駆体蒸気を送給する堆積反応器を示している。反応器は、反応空間1730を提供する処理チャンバを備える。搬送元ロール1753は第1の狭小空間1720aに設けられ、搬送先ロール1754は第2の狭小空間1720bに設けられる。

【0101】

第1のバルス弁1723は、第1の前駆体供給源1713から送給された第1の前駆体の前駆体蒸気の流れを制御し、第2のバルス弁1724は、第2の前駆体供給源1714から送給された第2の前駆体の前駆体蒸気の流れを制御する。第1の不活性ガス供給源1703aは、第1の(搬送元)基板ウェブロール1753が収納される狭小空間1720a、および第1の前駆体供給源1713からの送給ラインと流体連通する。第2の不活性ガス供給源1703bは、狭小空間1720a、および第2の前駆体供給源1714からの送給ラインと流体連通する。第3の不活性ガス供給源1704は、第2の(搬送先)基板ウェブロール1754が収納される狭小空間1720bと流体連通する。ただし、一部の実施例では、不活性ガス供給源1703aおよび1703b、または不活性ガス供給源1703a、1703bおよび1704を、単一の供給源として実装してもよい。

40

【0102】

50

基板ウェブ1750は、反応空間1730の基板ウェブ導入端部に設けられた導入スリット1793を介して、搬送元ロール1753から反応空間1730に搬送される。基板ウェブのトラックは、処理チャンバの下壁に沿うように配置される。ただし、他の経路や構造も用いることができる。ALD堆積は、反応空間1730内で発生する。基板ウェブは、反応空間1730の基板ウェブ送出端部に設けられた送出スリット1794を介して、反応空間1730から搬送先ロール1754に搬送される。

【0103】

第1の狭小空間1720aと第2の狭小空間1720bは、反応空間1730内の圧力と比べて過剰圧領域となっている。過剰圧は、スリット1793および1794により、また不活性ガスを不活性ガス供給源1703a、1703b、および1704から過剰圧領域に送給することで維持される。

10

【0104】

第1の前駆体の前駆体蒸気は、反応空間1730の側部から反応空間1730に送給される。図18にさらに詳しく示すように、前駆体蒸気はシャワーヘッド流路1873を介して送給される。図18は、一実施例による、第1の前駆体蒸気暴露期における図17の堆積反応器の上面図である。シャワーヘッド流路1873は、実質的に反応空間1730の全長にわたって延在してもよい。第2の前駆体暴露期においては、第2の前駆体の前駆体蒸気は、反応空間1730の反対側から、対応するシャワーヘッド流路1874によって送給される。ただし、第1の前駆体暴露期においては、不活性ガスのみが、シャワーヘッド流路1874から反応空間1730に導かれる。第1の前駆体暴露期において、第1の前駆体の前駆体蒸気は、(矢印1703が示すように)基板ウェブの表面に沿って横断方向に流れた後、方向を変え、反応空間1730の基板ウェブ送出端部に設けられた捕集流路1762に向かって流れ、真空ポンプ1760によって吸引される。同様に、シャワーヘッド流路1874から送給された不活性ガスは、(矢印1704が示すように)基板ウェブの表面に沿って横断方向に流れた後、方向を変え、捕集流路1762に向かって流れる。図18の捕集流路1762は、実質的に反応空間1730の全幅にわたって延在する。捕集流路1762は、真空ポンプ1760に達する排気ライン1761と流体連通し、反応空間1730から排出されたガスを捕集して排気ライン1761に送入し、最終的に真空ポンプ1760に送入する。

20

【0105】

図18は、堆積反応器の両端に設けられた扉1141aおよび1141bも示しており、これらの扉を介して、搬送元ロール1753と搬送先ロール1754をロードおよびアンロードしてもよい。

30

【0106】

前述のように、堆積反応器はスタンドアロン型装置であっても、生産ラインの一部であってもよい。図19は、生産ラインの一部として設けられた堆積反応器を示している。

【0107】

堆積反応器の第1のパルス弁1923は、第1の前駆体供給源1913から送給された第1の前駆体の前駆体蒸気の流れを制御し、第2のパルス弁1924は、第2の前駆体供給源1914から送給された第2の前駆体の前駆体蒸気の流れを制御する。第1の不活性ガス供給源1903は、狭小空間1920aと流体連通する。第2の不活性ガス供給源1904は、狭小空間1920bと流体連通する。ただし、一部の実施例では、不活性ガス供給源1903と不活性ガス供給源1904を単一の供給源として実装してもよく、またこれらの不活性ガス供給源は、前駆体蒸気送給ラインと流体連通してもよい。

40

【0108】

基板ウェブ1950は、前の処理段階から、第1の狭小空間1920a、および反応器の基板ウェブ導入側部に設けられた導入スリット1993を介して、堆積反応器の処理チャンバ1930に入る。ALD堆積は、反応空間1930内で発生する。基板ウェブは、反応空間1930から送出スリット1994、および反応器の基板ウェブ送出側部に設けられた第2の狭小空間1920bを介して、生産ラインの次の処理段階に導かれる。

50

【 0 1 0 9 】

第1の狭小空間1920aと第2の狭小空間1920bは、反応空間1930内の圧力と比べて過剰圧領域となっている。過剰圧は、スリット1993とスリット1994により、また不活性ガスを不活性ガス供給源1903および1904から過剰圧領域に送給することで維持される。

【 0 1 1 0 】

反応空間1930への前駆体蒸気の送給、および排気ライン1961を介した、反応空間1930から真空ポンプ1960へのガスの排出は、図15と図16の実施形態に関する説明、およびそれらに関連する説明と同様の仕組みで実施されてもよい。

【 0 1 1 1 】

さらに別の実施形態では、過剰圧領域を省略してもよい。基板ウェブ1950は、第1の狭小空間1920aを通過することなく、処理チャンバ1930に入ってもよい。生産過程で必要になった場合、この実施形態では、単純に処理チャンバへの入口と処理チャンバからの出口を、適切な寸法取りまたは密封により十分に狭小化すればよい。

【 0 1 1 2 】

図20は、さらに別の実施例による、堆積反応器の上面図である。堆積反応器は、第1の不活性ガス供給源2003と第2の不活性ガス供給源2004、第1の前駆体供給源2013と第2の前駆体供給源2014、および第1のパルス弁2023と第2のパルス弁2024を備える。不活性ガス供給源2003および2004は、ロール2053および2054が設けられた狭小空間（過剰圧領域）2020aおよび2020bと流体連通する。ロールは扉2041aおよび2041bからロードおよびアンロードすることができる。基板ウェブ2050は、処理チャンバ2030とスリット2093および2094（ここでは絞り板を用いる）を介してロールからロールへと搬送され、その途中、処理チャンバ2030でALD処理される。図20の実施形態で用いられる構造と機能の基本的な特徴については、前述の実施形態を参照されたい。前述の実施形態と異なるのは、反応空間内の（前駆体蒸気の送給経路となる）シャワーヘッド流路である。第1の前駆体の前駆体蒸気を送給するように構成された第1のシャワーヘッド流路は、所望の材料成長方向に沿って処理チャンバ2030内に延在する。第1のシャワーヘッド流路は、基板ウェブの両側（所望の材料成長方向）に少なくとも1つの開孔部を有する。同様に、第2の前駆体の前駆体蒸気を送給するように構成された第2のシャワーヘッド流路2074は、所望の材料成長方向に沿って処理チャンバ2030内に延在する。第2のシャワーヘッド流路2074は、基板ウェブの両側に、少なくとも1つの開孔部2084aおよび2084bを有する。真空ポンプ2060への排気は、処理チャンバの下部にある、処理チャンバ（反応空間）2030の中間領域で行われる。

【 0 1 1 3 】

図21は、一実施例による、一度に複数のロールへの堆積を実施する堆積反応器の上面図である。各ロールは、処理チャンバへの入口を個別に有する。第1のシャワーヘッド流路2173と第2のシャワーヘッド流路2174は、所望の材料成長方向に沿って処理チャンバ内に延在する。シャワーヘッド流路は、各基板ウェブの両側に、少なくとも1つの開孔部を有する。図21の実施形態で用いられる構造と機能の基本的な特徴については、図20とそれに関連する説明を参照されたい。

【 0 1 1 4 】

図22は、一実施例による、薄型反応器の構造を示している。堆積反応器は、第1の不活性ガス供給源と第2の不活性ガス供給源（図示せず）、第1の前駆体供給源2213と第2の前駆体供給源2214、および第1のパルス弁2223と第2のパルス弁2224を備える。不活性ガス供給源は、ロール2253および2254が設けられた狭小空間（過剰圧領域）2220aおよび2220bと流体連通（図示せず）する。基板ウェブ2250は、処理チャンバ2230を介してロールからロールへと搬送され、その途中、処理チャンバ2230でALD処理される。前駆体蒸気は、処理チャンバ2230の基板ウェブ導入端部から送給される。真空ポンプ2260へ向かう排気ライン2261は、処理チ

10

20

30

40

50

チャンバ 2 2 3 0 の基板ウェブ送出端部に設けられる。図 2 2 の実施形態で用いられる構造と機能の基本的な特徴については、前述の実施形態を参照されたい。前述の実施形態と異なるのは、処理チャンバ 2 2 3 0 である。この実施形態では、スリットが第 1 の狭小空間 2 2 2 0 a から第 2 の狭小空間 2 2 2 0 b まで、その全体にわたって延在する。したがって、このスリットが薄型処理チャンバ 2 2 3 0 を形成する。

【 0 1 1 5 】

図 2 3 は、一実施例による、複数のロールへの堆積を実施する薄型反応器の構造を示している。各ロールは、処理チャンバ 2 3 3 0 への導入スリット 2 3 9 3 と、処理チャンバ 2 3 3 0 からの送出スリット 2 3 9 4 を個別に有する。搬送元ロールは第 1 の狭小空間（過剰圧領域）2 3 2 0 a に設けられ、搬送先ロールは第 2 の狭小空間（過剰圧領域）2 3 2 0 b に設けられる。図 2 3 に示す実施形態では、スリット 2 3 9 3 および 2 3 9 4 の外側が、薄型処理チャンバ壁の外側部 2 3 3 1 a および 2 3 3 1 b を形成する。図 2 3 の実施形態で用いられる構造と機能の基本的な特徴については、図 2 2 とそれに関連する説明を参照されたい。

10

【 0 1 1 6 】

基板ウェブが（所望の材料成長方向に沿って）処理チャンバ壁付近を移動する前述の実施形態は片面堆積に適しており、基板が処理チャンバまたは反応空間の中央領域内を移動する実施形態は両面堆積に適している。

【 0 1 1 7 】

図 2 4 は、一実施例による、両面コーティングを示している。基本的に、図 2 4 に示す堆積反応器は、図 1 5 の堆積反応器に対応している。図 1 5 で既に示されている図 2 4 の特徴については、図 1 5 とそれに関連する説明を参照されたい。基板ウェブが処理チャンバの上壁付近を移動する図 1 5 の実施形態とは異なり、図 2 4 の実施形態における基板ウェブは、処理チャンバまたは反応空間 1 5 3 0 の中央領域に沿って移動する。堆積反応器は、基板ウェブ表面の両側に、各前駆体の前駆体蒸気送給ヘッド 2 4 7 5 を備え、それらを両面堆積に用いる。

20

【 0 1 1 8 】

特定の実施例では、処理チャンバまたは反応空間における、基板ウェブのトラックの配置を調整することができる。トラックの配置は、実施時の要件に基づいて調整してもよい。例えば、処理チャンバ（または反応空間）に対して、導入スリットと送出スリットの配置を調整することで、トラックの配置を調整してもよい。前述のように、両面堆積の場合、基板ウェブは処理チャンバの中央領域内を移動し、片面堆積の場合、基板ウェブは処理チャンバ壁付近を移動することとしてもよい。図 2 5 は、片面堆積を実施する堆積反応器と、その具体的な詳細を示している。基本的に、図 2 5 の堆積反応器は、図 1 5 の堆積反応器に対応している。基板ウェブ 1 5 5 0 は、処理チャンバの第 1 の（ここでは上方の）壁付近を移動する。不活性ガスは、不活性ガス供給源 2 5 0 5（不活性ガス供給源 1 5 0 3 および / または 1 5 0 4 と同じまたは異なる供給源であってもよい）から、基板ウェブの裏面（すなわち、コーティングされない側または面）と第 1 の壁との間の空間に送給される。不活性ガスは、基板ウェブの裏面と第 1 の壁との間の空間内に充満する。これにより、不活性ガスがシールド領域を形成する。基板ウェブの他方の面は、逐次的な自己飽和性表面反応によってコーティングされる。実際の反応空間は、コーティングされる面と処理チャンバの第 2 の壁（第 1 の壁の反対側）との間の領域内に形成される。反応性ガスは、実質的にシールド領域には流入しない。これは、シールド領域に不活性ガスが流入しているため、また基板ウェブ自体がウェブの片面から裏面への流れを防ぐためである。

30

40

【 0 1 1 9 】

一実施例では、本明細書で説明された堆積反応器（または反応器）は、コンピュータによって制御されるシステムである。システムのメモリに格納されたコンピュータプログラムは命令から構成され、システムの少なくとも 1 つのプロセッサにより実行された際に、堆積反応器を命令どおりに動作させるものである。命令は、コンピュータ可読プログラムコードであってもよい。図 2 6 は、堆積反応器制御システム 2 6 0 0 の概略ブロック図で

50

ある。システムの基本的な設定プロセスでは、ソフトウェアの補助によってパラメータをプログラム化し、ヒューマンマシンインタフェース（HMI）端末2606を用いて命令を実行し、イーサネット（登録商標）・バスなどの通信バス2604を介して制御ボックス2602（制御装置）に命令をダウンロードする。一実施形態では、制御ボックス2602は汎用プログラマブルロジックコントローラ（PLC）を備える。制御ボックス2602は、メモリに格納されたプログラムコードにより構成される制御ボックスソフトウェアを実行する少なくとも1つのマイクロプロセッサと、動的および静的メモリ、I/Oモジュール、A/DおよびD/A変換器、およびパワーリレーを備える。制御ボックス2602は、堆積反応器の適切な弁の空気圧式制御器に電力を送る。制御ボックスは、駆動装置、真空ポンプ、および任意のヒータの動作を制御する。制御ボックス2602は、適切なセンサから情報を受け取り、通常は堆積反応器の動作全体を制御する。制御ボックス2602は、原子層堆積反応器で、基板ウェブを第1のロールから反応空間を介して第2のロールに搬送する工程を制御する。制御ボックスは、ウェブの速度を調整することで、堆積される材料の成長、すなわち材料の厚みを制御する。さらに制御ボックス2602は、反応空間を時間的に分断された前駆体パルスに暴露し、材料を逐次的な自己飽和性表面反応によって前記基板ウェブに堆積させる工程を制御する。制御ボックス2602は、プローブの読み取り値を測定し、堆積反応器からHMI端末2606に伝達してもよい。点線2616は、堆積反応器の部品と制御ボックス2602との境界線を示している。

10

【0120】

特許請求項の範囲および解釈を制限することなく、本明細書で開示された1つ以上の実施例がもたらす、特定の技術的效果を以下に示す。技術的效果のひとつは、空間的ロールツーロールALD反応器に比べて、より単純な構造を有することである。別の技術的效果は、堆積される材料の厚みが、ウェブの速度によって直接決定されることである。さらに別の技術的效果は、薄型処理チャンバの構造によって、前駆体の消費が最適化されることである。

20

【0121】

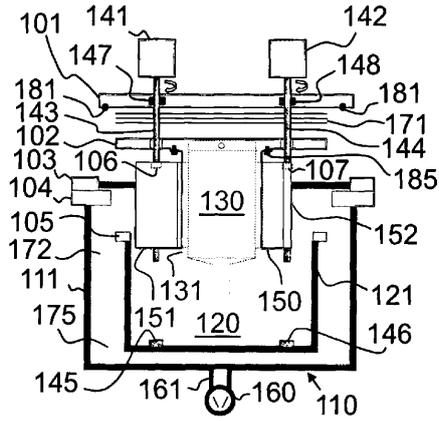
ここまで、本発明の特定の実装および実施形態の非限定例を用いて、発明者が現在考案する、本発明を実施するための最良の形態について、その完全かつ有益な説明を提供した。ただし、本発明は前述の実施形態の詳細に限定されることなく、他の実施形態においても、本発明の特徴から逸脱しない範囲で、同等の手段を用いて実装できることは、当業者にとって明らかである。

30

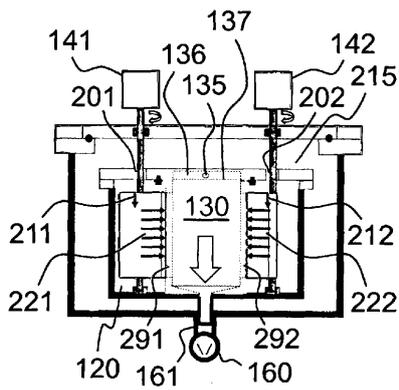
【0122】

さらに、開示された前述の実施形態の一部の特徴は、対応する他の特徴を用いることなく有利に用いられてもよい。すなわち前述の説明は、本発明の原理を説明するための例に過ぎず、それを限定するものではないと捉えるべきである。したがって、本発明の範囲は、添付の特許請求項によってのみ制限される。

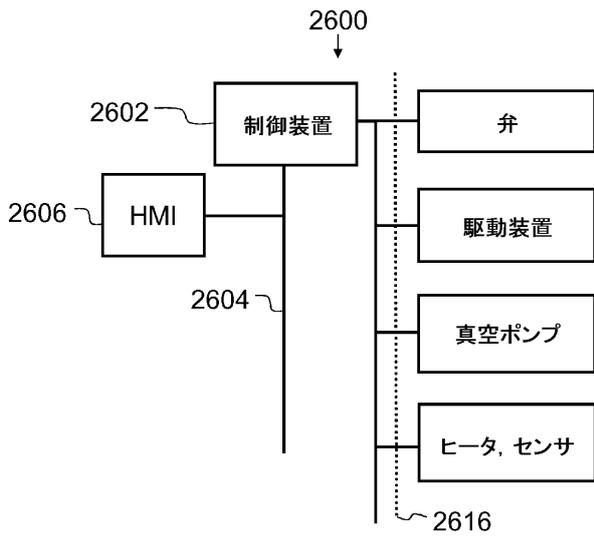
【図1】



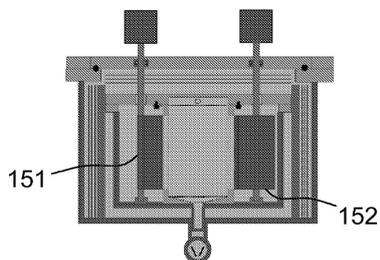
【図2】



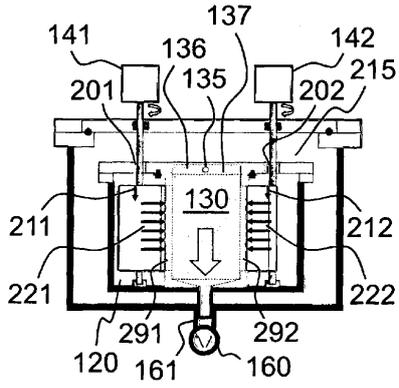
【図2 6】



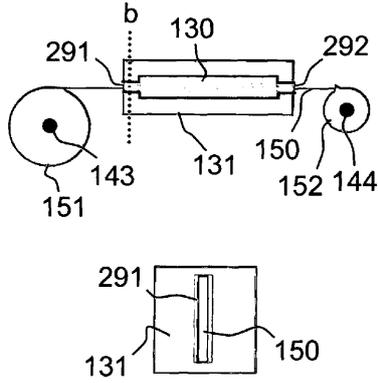
【図5】



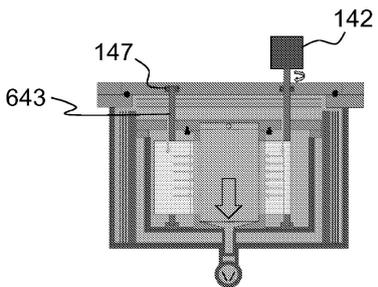
【図3】



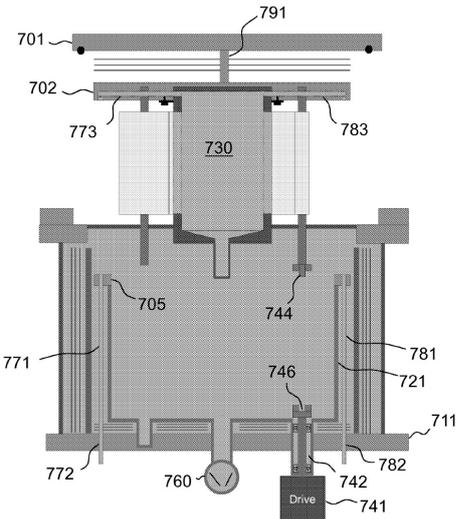
【図4】



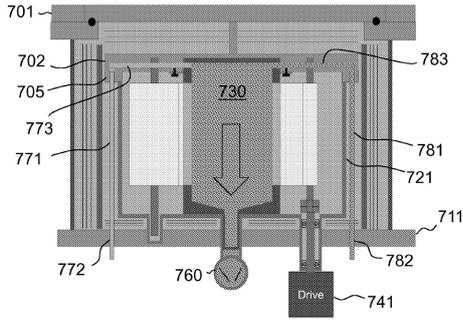
【図6】



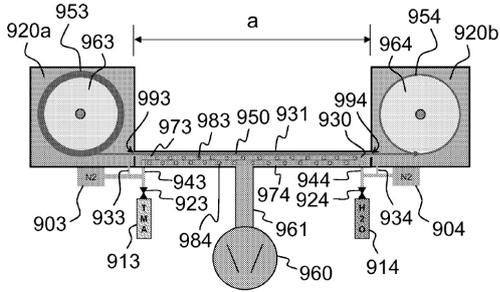
【図7】



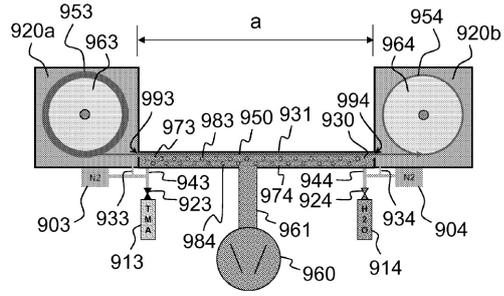
【図8】



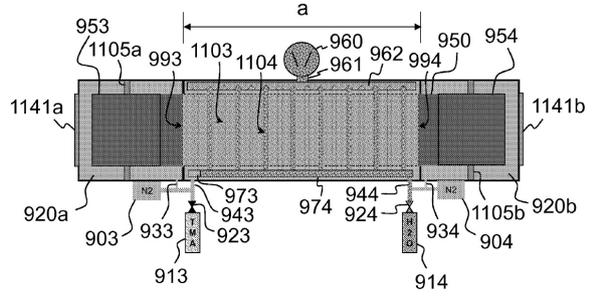
【図9】



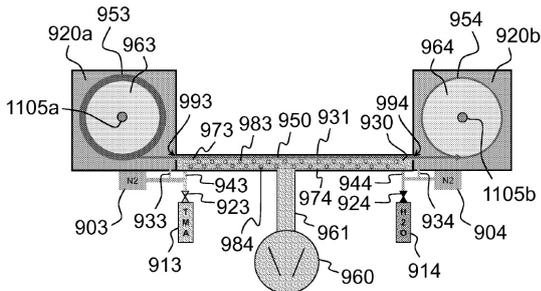
【図10】



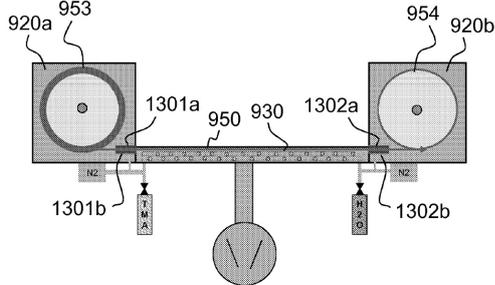
【図11】



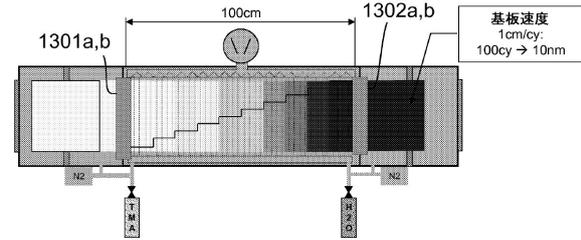
【図12】



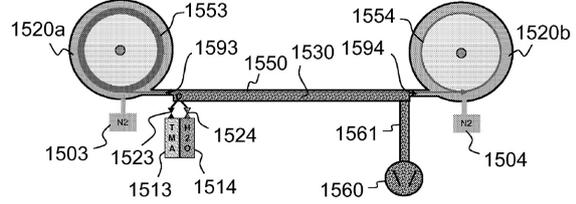
【図13】



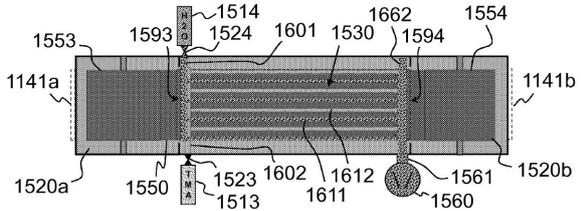
【図14】



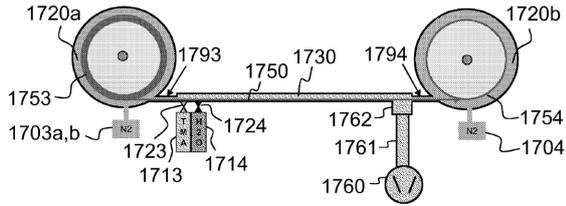
【図15】



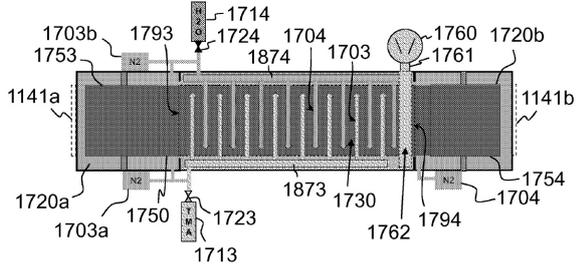
【図16】



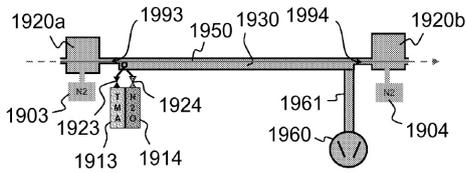
【図17】



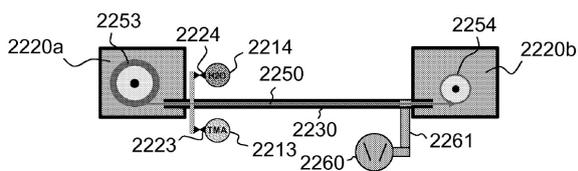
【図18】



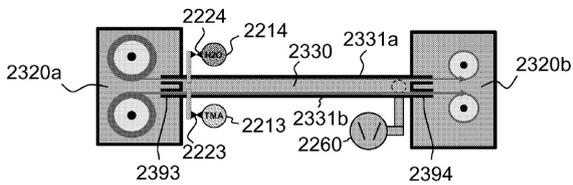
【図19】



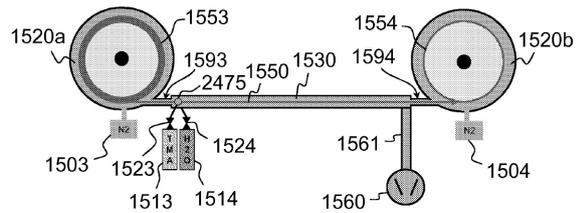
【図22】



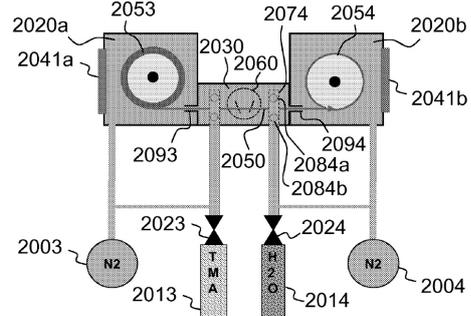
【図23】



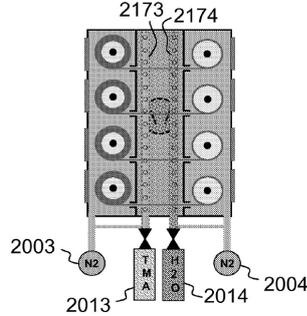
【図24】



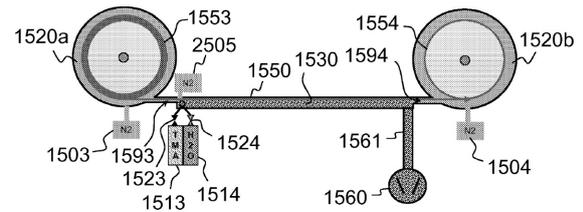
【図20】



【図21】



【図25】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特表2009-540122(JP,A)
国際公開第2011/088024(WO,A1)
特表2009-540128(JP,A)
特表2010-538165(JP,A)
国際公開第2012/012744(WO,A2)
国際公開第2011/047210(WO,A2)
国際公開第2010/144302(WO,A2)
特開平10-158836(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 16/00-16/56