

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11) 特許出願公開番号
特開2010-28095
(P2010-28095A)

(43) 公開日 平成22年2月4日(2010. 2. 4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L 21/316 (2006.01)	H O 1 L 21/316 X	4 K O 3 O
H O 1 L 21/31 (2006.01)	H O 1 L 21/31 B	5 F O 4 5
C 2 3 C 16/455 (2006.01)	C 2 3 C 16/455	5 F O 5 8

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 39 頁)

(21) 出願番号 特願2009-114862 (P2009-114862)	(71) 出願人 000001122
(22) 出願日 平成21年5月11日 (2009. 5. 11)	株式会社日立国際電気
(31) 優先権主張番号 特願2008-162106 (P2008-162106)	東京都千代田区外神田四丁目14番1号
(32) 優先日 平成20年6月20日 (2008. 6. 20)	(74) 代理人 100090136
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	弁理士 油井 透
	(74) 代理人 100091362
	弁理士 阿仁屋 節雄
	(74) 代理人 100105256
	弁理士 清野 仁
	(74) 代理人 100145872
	弁理士 福岡 昌浩
	(72) 発明者 山崎 裕久
	富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株
	式会社日立国際電気内
	最終頁に続く

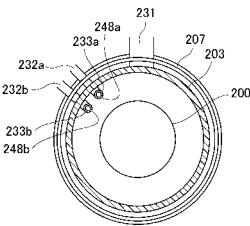
(54) 【発明の名称】 基板処理方法及び基板処理装置

(57) 【要約】

【課題】 基板上に酸化ガスを供給して酸化膜を形成する際に、処理時間を短縮し、面内膜厚の均一性を向上させる。

【解決手段】 基板を収容した処理室内に原料ガスを供給する原料ガス供給工程と、処理室内に残留する原料ガスおよび原料ガスの中間体を除去する原料ガス除去工程と、処理室内の雰囲気中の排気を実質的に止めた状態で、処理室内にオゾンを供給するオゾン供給工程と、処理室内に残留するオゾンおよびオゾンの中間体を除去するオゾン除去工程と、を複数回繰り返して原料ガスとオゾンとを互いに混合しないよう交互に供給し、基板の表面に酸化膜を形成する。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

基板を収容した処理室内に原料ガスを供給する原料ガス供給工程と、
前記処理室内に残留する前記原料ガスおよび前記原料ガスの中間体を除去する原料ガス除去工程と、
前記処理室内の雰囲気中の排気を実質的に止めた状態で、前記処理室内にオゾンを供給するオゾン供給工程と、
前記処理室内に残留する前記オゾンおよび前記オゾンの中間体を除去するオゾン除去工程と、
を複数回繰り返して前記原料ガスと前記オゾンとを互いに混合しないよう交互に供給し、
前記基板の表面に酸化膜を形成する基板処理方法。 10

【請求項 2】

基板を収容した処理室内に原料ガスを供給する工程と、
前記処理室内の雰囲気中の排気する工程と、
前記処理室に接続されたガス溜り部にオゾンを充填する工程と、
前記処理室内に、前記ガス溜り部に充填された前記オゾンを供給する工程と、
前記処理室内の雰囲気中の排気する工程と、
を複数回行って前記原料ガスと前記オゾンとを互いに混合しないよう交互に供給し、前記基板の表面に酸化膜を形成する基板処理方法。 20

【請求項 3】

基板を処理室内に搬入する基板搬入工程と、
前記処理室内の雰囲気中の排気を実質的に止めた状態で、前記処理室内にオゾンを供給するオゾン供給工程と、
前記処理室内に残留する前記オゾンおよび前記オゾンの中間体を除去するオゾン除去工程と、を有し、
前記オゾン供給工程と前記オゾン除去工程とを複数回繰り返して、前記基板の表面に酸化膜を形成する基板処理方法。 30

【請求項 4】

基板を収容した処理室に接続されたガス溜り部にオゾンを充填する工程と、
前記ガス溜り部に充填された前記オゾンを前記処理室内に供給する工程と、
前記処理室内の雰囲気中の排気する工程と、
を複数回繰り返して、前記基板の表面に酸化膜を形成する基板処理方法。 40

【請求項 5】

基板を処理する処理室と、
前記処理室内にオゾンを供給するガス供給ユニットと、
前記処理室内の雰囲気中の排気する排気ユニットと、
制御部と、を有し、
前記ガス供給ユニットは、前記処理室と接続されたオゾン供給路と、前記オゾン供給路の開閉を行うオゾン供給バルブと、を備え、
前記排気ユニットは、前記処理室と接続された排気路と、前記排気路を開閉する排気バルブと、を備え、
前記制御部は、
前記オゾンを前記処理室内に供給するときは、前記処理室内の雰囲気中の排気を実質的に止めた状態で前記オゾン供給路から前記オゾンを前記処理室内に供給するように前記ガス供給ユニットおよび前記排気ユニットを制御する基板処理装置。 50

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、基板処理方法及び基板処理装置に関するものである。

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

IC等の半導体装置の製造工程の一工程として、ALD (Atomic Layer Deposition) 法やCVD (Chemical Vapor Deposition) 法を用いた基板処理工程が行われている。基板処理工程を実施する基板処理装置として、縦型の基板処理装置が用いられている。縦型の基板処理装置は、処理室を形成する反応管と、処理室内に処理ガスを供給するガス供給ユニットと、処理室内を排気する排気ユニットと、処理室内を加熱するヒータユニットと、を備えている。縦型の基板処理装置は、一度のバッチ処理で複数の基板を処理できるので、枚葉式の基板処理装置と比較してスループット（生産性）が高いという特長がある。

【 0 0 0 3 】

図20は、従来の縦型基板処理装置の処理炉の構成を示す概略図である。係る処理炉は、例えば石英 (SiO_2) で形成された反応管203'を備えている。反応管203'内には、処理室201'が形成されている。処理室201'内には、基板としてのウエハ（図示せず）を複数枚多段に支持する基板保持具としてのポート（図示せず）が搬入されるように構成されている。処理炉は、処理室201'内に原料ガスや酸化ガス等の処理ガスを供給するガス供給ユニットを備えている。ガス供給ユニットは、原料ガス（例えばZr元素を含むガス）を供給する第1のガス供給管232a'と、酸化ガス（例えばオゾン (O_3) ガス）を供給する第2のガス供給管232b'と、第1のガス供給管232a'に接続された第1のガス供給ノズル233a'と、第2のガス供給管232b'に接続された第2のガス供給ノズル233b'と、を備えている。第1のガス供給ノズル233a'及び第2のガス供給ノズル233b'は、それぞれ反応管203'内に設けられており、反応管203'の内壁に沿って反応管203'内の下部から反応管203'の天井部に付近に及んで垂直に延在するように構成されている。第1のガス供給ノズル233a'及び第2のガス供給ノズル233b'には、それぞれ複数のガス噴出口が設けられている。ガス噴出口の配列ピッチは、上述のポート（図示せず）に多段に支持されている複数のウエハ（図示せず）の支持ピッチと、同じになるように構成されている。ガス噴出口は、処理ガスを各ウエハの上面に沿わせて流すことができるように構成されている。また、第1のガス供給管232a'は、バルブ243a'を介して、原料ガスを供給する原料ガス供給源と接続されている。第2のガス供給管232b'は、バルブAV2'を介して、酸化ガスを供給する酸化ガス供給源と接続されている。なお、図示しないが、処理炉は、処理室201'内にキャリアガス（パージガス）としての N_2 ガスを供給するキャリアガスラインと、処理室201'内の雰囲気気を排気する排気ユニットと、を更に備えている。

【 0 0 0 4 】

例えばALD法を用いた基板処理工程では、第1の原料ガス供給工程→ N_2 パージ工程→第1の排気工程→第2の原料供給工程→ N_2 パージ工程→第2の排気工程を1サイクルとしてこのサイクルを複数繰り返す。第1の原料ガス供給工程では、排気ユニット（図示せず）により処理室201'内を排気しながら、バルブAV2'を閉とし、バルブ243a'を開とし、処理室201'内へ原料ガスを供給する。これにより、第1のガス供給ノズル233a'の各ガス噴出口から噴出される原料ガスが、各ウエハ上を水平に流れ、ウエハの表面に吸着し、ウエハ上に下地膜が形成される。 N_2 パージ工程では、排気ユニット（図示せず）による処理室201'内の排気を継続しながら、バルブAV2'、バルブ243a'を閉とし、キャリアガスライン（図示せず）から処理室201'内にパージガスとしての N_2 ガスを供給する。これにより、処理室201'内に残留している原料ガスが処理室201'内から排出され、処理室201'内がパージされる。第1の排気工程では、排気ユニット（図示せず）による処理室201'内の排気を継続しながら、バルブAV2'、バルブ243a'を閉としつつ、キャリアガスライン（図示せず）からの N_2 ガスの供給を停止する。これにより、処理室201'内が排気されて清浄化される。酸化ガス供給工程では、排気ユニット（図示せず）による処理室201'内の排気を継続しながら、バルブ243a'を閉、バルブAV2'を開とし、処理室201'内へ酸化ガスとしての O_3 ガスを供給する。これにより、第2のガス供給ノズル233b'の各ガス噴出口

10

20

30

40

50

から噴出される酸化ガスが、各ウエハ上を水平に流れ、ウエハ上に形成されている下地膜と反応し、ウエハ上に酸化膜が形成される。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

このように、ALD法やCVD法では、酸化種である第2の原料として例えばオゾンを含む酸化ガスを用い、オゾンを各ウエハの上面に沿わせて水平に供給するようにしている。しかし、従来の縦型基板処理装置で処理を行うと、オゾンが一番供給されやすいウエハ外周側での酸化が進み易く、オゾンが一番供給され難いウエハ中央側での酸化が遅れ易いという傾向があった。そのため、ウエハの面内における酸化膜の膜厚分布や組成分布が悪化してしまい、半導体装置の特性にバラツキが発生し、半導体装置の製造歩留りが悪化してしまう場合があった。

10

【0006】

そこで、次の二つの方法の検討が試みられてきた。ひとつは、ウエハ上でのオゾンを含む酸化ガスの流速を増加させることにより、ウエハ中央部での酸化遅れを防止する方法である。他の一つは、ウエハ上にオゾンを高密度に含んだ酸化ガスを大流量で供給することにより、ウエハ全体の酸化むらをなくし、面内均一に処理する方法である。

【0007】

しかし、前者の方法では十分な改善は見られず、ウエハ中央部での酸化遅れを十分に防止することは難しく、半導体装置の製造歩留りを向上させることは困難であった。

20

【0008】

また、後者の方法では歩留りを向上させることができるが、酸化ガス供給源が備えるオゾナイザ(図示しない)の性能上、一度に供給できる高密度のオゾンの流量が減少してしまい、オゾンの供給時間が長くなり、スループット(生産性)が悪化してしまう場合があった。

【0009】

本発明の目的は、基板上に酸化ガスを供給して酸化膜を形成する際に、処理時間を短縮し、面内膜厚の均一性を向上することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

30

本発明の一態様によれば、基板を収容した処理室内に原料ガスを供給する原料ガス供給工程と、前記処理室内に残留する前記原料ガスおよび前記原料ガスの中間体を除去する原料ガス除去工程と、前記処理室内の雰囲気気の排気を実質的に止めた状態で、前記処理室内にオゾンを供給するオゾン供給工程と、前記処理室内に残留する前記オゾンおよび前記オゾンの中間体を除去するオゾン除去工程と、を複数回繰り返して前記原料ガスと前記オゾンとを互いに混合しないよう交互に供給し、前記基板の表面に酸化膜を形成する基板処理方法が提供される。

【0011】

本発明の他の態様によれば、基板を収容した処理室内に原料ガスを供給する工程と、前記処理室内の雰囲気気を排気する工程と、前記処理室に接続されたガス溜り部にオゾンを充填する工程と、前記処理室内に、前記ガス溜り部に充填された前記オゾンを供給する工程と、前記処理室内の雰囲気気を排気する工程と、を複数回行って前記原料ガスと前記オゾンとを互いに混合しないよう交互に供給し、前記基板の表面に酸化膜を形成する基板処理方法が提供される。

40

【0012】

本発明のさらに他の態様によれば、基板を処理室内に搬入する基板搬入工程と、前記処理室内の雰囲気気の排気を実質的に止めた状態で、前記処理室内にオゾンを供給するオゾン供給工程と、前記処理室内に残留する前記オゾンおよび前記オゾンの中間体を除去するオゾン除去工程と、を有し、前記オゾン供給工程と前記オゾン除去工程とを複数回繰り返して、前記基板の表面に酸化膜を形成する基板処理方法が提供される。

50

【 0 0 1 3 】

本発明のさらに他の態様によれば、基板を収容した処理室に接続されたガス溜り部内にオゾンを充填する工程と、前記処理室内に、前記ガス溜り部内に充填された前記オゾンを供給する工程と、前記処理室内の雰囲気気を排気する工程と、を複数繰り返して、前記基板の表面に酸化膜を形成する基板処理方法が提供される。

【 0 0 1 4 】

本発明のさらに他の態様によれば、基板を処理する処理室と、前記処理室内にオゾンを供給するガス供給ユニットと、前記処理室内の雰囲気気を排気する排気ユニットと、制御部と、を有し、前記ガス供給ユニットは、前記処理室と接続されたオゾン供給路と、前記オゾン供給路の開閉を行うオゾン供給バルブと、を備え、前記排気ユニットは、前記処理室と接続された排気路と、前記排気路を開閉する排気バルブと、を備え、前記制御部は、前記オゾンを前記処理室内に供給するときは、前記処理室内の雰囲気気の排気を実質的に止めた状態で前記オゾン供給路から前記オゾンを前記処理室内に供給するように前記ガス供給ユニットおよび前記排気ユニットを制御する基板処理装置が提供される。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 5 】

本発明によれば、基板上に酸化ガスを供給して酸化膜を形成する際に、処理時間を短縮し、面内膜厚の均一性を向上させることができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 6 】

【 図 1 】 本発明の第 1 の実施形態に係る基板処理装置の全体構成を示す概略構成図である。

【 図 2 】 本発明の第 1 の実施形態に係る基板処理装置の処理炉の縦断面図である。

【 図 3 】 図 2 に示す処理炉の A - A 線断面に対応する横断面図である。

【 図 4 】 本発明の第 3 の実施形態に係る基板処理装置の処理炉及びガス供給ユニットの概略構成図である。

【 図 5 】 比較例に係る酸化膜形成工程のシーケンス図である。

【 図 6 】 本発明の第 3 の実施形態に係る酸化膜形成工程（ステップ 3）のシーケンス例 1 を示す概略図である。

【 図 7 】 本発明の第 3 の実施形態に係る酸化膜形成工程（ステップ 3）のシーケンス例 2 を示す概略図である。

【 図 8 】 本発明の第 3 の実施形態に係る酸化膜形成工程（ステップ 3）のシーケンス例 3 を示す概略図である。

【 図 9 】 本発明の実施例 1 ～ 3 を比較例 1 と共に説明する表図であり、平均酸化膜厚、基板中央部膜厚、膜厚均一性を示している。

【 図 1 0 】 本発明の実施例 4 ～ 6 を比較例 2 と共に説明するグラフ図であり、（ a ）は基板面内における酸化膜の平均膜厚増加量と酸化時間との関係を、（ b ）は基板中央部における酸化膜の膜厚増加量と酸化時間との関係をそれぞれ示している。

【 図 1 1 】 図 1 1 は本発明の実施例 7 , 8 を比較例 3 と共に説明する表図であり、基板処理位置が上部の場合と下部の場合のそれぞれにおける、酸化膜の平均膜厚、及び膜厚均一性を示している。

【 図 1 2 】 基板処理位置が上部、中部、下部のそれぞれにおける HfO_2 膜の組成均一性を示す表図であり、（ a ）は比較例 4 の組成均一性を、（ b ）は実施例 9 の組成均一性を、（ c ）は実施例 1 0 の組成均一性をそれぞれ示している。

【 図 1 3 】 本発明の第 4 の実施形態に係る基板処理装置の処理炉及びガス供給ユニットの概略構成図である。

【 図 1 4 】 本発明の第 4 の実施形態に係るガス供給ユニットの動作及びバルブ開閉シーケンスを例示する図である。

【 図 1 5 】 本発明の第 3 の実施形態に係るバッファタンクの冷却構造を例示する図である。

10

20

30

40

50

【図 1 6】本発明の第 3 の実施形態に係るバッファタンクの他の冷却構造を例示する図である。

【図 1 7】本発明の第 3 の実施形態に係るガス供給ユニットをサイドフロー方式の縦型基板処理装置に適用した場合の概略構成図である。

【図 1 8】本発明の第 2 の実施形態に係るサイドフロー方式の縦型基板処理装置の処理祖の縦断面図である。

【図 1 9】本発明の第 2 の実施形態に係る基板処理装置のインナチューブの変形例を示す斜視図である。

【図 2 0】従来の縦型基板処理装置の概略構成図である。

【発明を実施するための形態】

10

【0017】

< 第 1 の実施形態 >

まず、本発明の第 1 の実施形態に係るノーマルフロー方式の縦型基板処理装置の基本構成、及び該基板処理装置により実施される基板処理方法について説明する。

【0018】

(1) 基板処理装置の構成

図 1 は、本実施形態に係る基板処理装置の全体構成を示す概略構成図である。図示されるように、基板処理装置 101 は、筐体 111 を備えている。シリコン等からなるウエハ（基板）200 を筐体 111 内外へ搬送するには、シリコン等からなるウエハ（基板）200 を収納したウエハキャリアとしてのカセット 110 が使用される。基板処理装置 101 の筐体 111 の正面壁 111 a の下方には、筐体 111 内をメンテナンス可能なように開口された開口部としての正面メンテナンス口（図示せず）が開設されている。筐体 111 の正面壁 111 a には、この正面メンテナンス口を開閉する正面メンテナンス扉（図示せず）が建て付けられている。メンテナンス扉には、カセット搬入搬出口（基板収容器搬入搬出口）112 が、筐体 111 内外を連通するように開設されている。カセット搬入搬出口 112 は、フロントシャッタ（基板収容器搬入搬出口開閉機構）113 によって開閉されるようになっている。カセット搬入搬出口 112 の筐体 111 内側には、カセットステージ（基板収容器受渡し台）114 が設置されている。カセット 110 は、カセットステージ 114 上に工程内搬送装置（図示せず）によって搬入され、かつまた、カセットステージ 114 上から搬出されるようになっている。

20

30

【0019】

カセット 110 は、図示しない工程内搬送装置によって、カセット 110 内のウエハ 200 が垂直姿勢となり、カセット 110 のウエハ出し入れ口が上方向を向くように、カセットステージ 114 上に載置される。カセットステージ 114 は、カセット 110 を筐体 111 の後方に向けて縦方向に 90° 回転させ、カセット 110 内のウエハ 200 を水平姿勢とさせ、カセット 110 のウエハ出し入れ口を筐体 111 内の後方を向かせることが可能のように構成されている。

【0020】

筐体 111 内の前後方向の略中央部には、カセット棚（基板収容器載置棚）105 が設置されている。カセット棚 105 には、複数段、複数列にて複数個のカセット 110 が保管されるように構成されている。カセット棚 105 には、後述するウエハ移載機構 125 の搬送対象となるカセット 110 が収納される移載棚 123 が設けられている。また、カセットステージ 114 の上方には、予備カセット棚 107 が設けられ、予備的にカセット 110 を保管するように構成されている。

40

【0021】

カセットステージ 114 とカセット棚 105 との間には、カセット搬送装置（基板収容器搬送装置）118 が設置されている。カセット搬送装置 118 は、カセット 110 を保持したまま昇降可能なカセットエレベータ（基板収容器昇降機構）118 a と、カセット 110 を保持したまま水平移動可能な搬送機構としてのカセット搬送機構（基板収容器搬送機構）118 b と、を備えている。これらカセットエレベータ 118 a とカセット搬送

50

機構 118b との連続動作により、カセットステージ 114、カセット棚 105、予備カセット棚 107 との間で、カセット 110 を搬送するように構成される。

【0022】

カセット棚 105 の後方には、ウエハ移載機構（基板移載機構）125 が設置されている。ウエハ移載機構 125 は、ウエハ 200 を水平方向に回転ないし直動可能なウエハ移載装置（基板移載装置）125a と、ウエハ移載装置 125a を昇降させるウエハ移載装置エレベータ（基板移載装置昇降機構）125b と、を備えている。なお、ウエハ移載装置 125a は、ウエハ 200 を水平姿勢で保持するツイーザ（基板移載用治具）125c を備えている。ウエハ移載装置エレベータ 125b は、耐圧性を有する筐体 111 の右側端部に設置されている。これら、ウエハ移載装置 125a とウエハ移載装置エレベータ 125b との連続動作により、ウエハ 200 を移載棚 123 上のカセット 110 内からピックアップして後述するポート（基板支持部材）217 へ装填（チャージング）したり、ウエハ 200 をポート 217 から脱装（ディスチャージング）して移載棚 123 上のカセット 110 内へ収納したりするように構成されている。

10

【0023】

筐体 111 の後部上方には、処理炉 202 が設けられている。処理炉 202 の下端部には開口（炉口）が設けられている。係る開口は、炉口シャッタ（炉口開閉機構）147 により開閉されるように構成されている。なお、処理炉 202 の構成については後述する。

【0024】

処理炉 202 の下方には、ポート 217 を昇降させて処理炉 202 内外へ搬送する昇降機構としてのポートエレベータ（基板保持具昇降機構）115 が設けられている。ポートエレベータ 115 の昇降台には、連結具としてのアーム 128 が設けられている。アーム 128 上には、ポート 217 を垂直に支持するとともに、ポートエレベータ 115 によりポート 217 が上昇したときに処理炉 202 の下端部を気密に閉塞する蓋体としてのシールキャップ 219 が水平に設けられている。

20

【0025】

ポート 217 は複数本の保持部材を備えており、複数枚（例えば、50枚～150枚程度）のウエハ 200 を、その中心を揃えて垂直方向に整列させた状態で、それぞれ水平に保持するように構成されている。

【0026】

カセット棚 105 の上方には、供給ファンと防塵フィルタとを備えたクリーンユニット 134a が設けられている。クリーンユニット 134a は、清浄化した雰囲気であるクリーンエアを筐体 111 の内部に流通させるように構成されている。

30

【0027】

また、ウエハ移載装置エレベータ 125b およびポートエレベータ 115 側と反対側である筐体 111 の左側端部には、クリーンエアを供給するよう供給ファンと防塵フィルタとを備えたクリーンユニット 134b が設置されている。クリーンユニット 134b から吹き出されたクリーンエアは、ウエハ移載装置 125a 及びポート 217 の周囲を流通した後に、図示しない排気装置に吸い込まれて、筐体 111 の外部に排気されるようになっている。

40

【0028】

（2）基板処理装置の動作

次に、本実施形態に係る基板処理装置 101 の動作について説明する。

【0029】

カセット 110 がカセットステージ 114 に供給されるに先立って、カセット搬入搬出口 112 がフロントシャッタ 113 によって開放される。その後、カセット 110 はカセット搬入搬出口 112 から搬入される。カセット 110 は、ウエハ 200 が垂直姿勢となりカセット 110 のウエハ出し入れ口が上方向を向くように、カセットステージ 114 上に載置される。その後、カセット 110 は、カセットステージ 114 によって、筐体 111 の後方に向けて縦方向に 90° 回転させられる。その結果、カセット 110 内のウエハ

50

200は水平姿勢となり、カセット110のウエハ出し入れ口は筐体111内の後方を向く。

【0030】

次に、カセット110は、カセット搬送装置118によって、カセット棚105ないし予備カセット棚107の指定された棚位置へ自動的に搬送されて受け渡されて一時的に保管された後、カセット棚105又は予備カセット棚107から移載棚123に移載されるか、もしくは移載棚123に直接搬送される。

【0031】

カセット110が移載棚123に移載されると、ウエハ200は、ウエハ移載装置125aのツイーザ125cによって、ウエハ出し入れ口を通じてカセット110からピックアップされ、ウエハ移載装置125aとウエハ移載装置エレベータ125bとの連続動作によって移載室124の後方にあるポート217に装填（チャージング）される。ポート217にウエハ200を受け渡したウエハ移載装置125aは、カセット110に戻り、次のウエハ200をポート217に装填する。

【0032】

予め指定された枚数のウエハ200がポート217に装填されると、炉口シャッタ147によって閉じられていた処理炉202の下端部が、炉口シャッタ147によって開放される。続いて、シールキャップ219がポートエレベータ115によって上昇されることにより、ウエハ200群を保持したポート217が処理炉202内へ搬入（ローディング）される。

【0033】

ローディング後は、処理炉202にてウエハ200に任意の処理が実施される。かかる処理については後述する。処理後は、上述の逆の手順で、ウエハ200およびカセット110は、上述の手順とは逆の手順で筐体111の外部へ払い出される。

【0034】

（3）処理炉の構成

次に、本実施形態に係る処理炉202の構成について説明する。

【0035】

図2は、本実施形態に係る基板処理装置の処理炉202の縦断面図であり、図3は、図2に示す処理炉202のA-A線に対応する横断面図である。

【0036】

（処理室） 本発明の一実施形態にかかる処理炉202は、反応管203とマニホールド209とを備えている。反応管203は、例えば石英（ SiO_2 ）や炭化珪素（ SiC ）等の耐熱性を有する非金属材料から構成され、上端部が閉塞され、下端部が開放された円筒形状となっている。マニホールド209は、例えばSUS等の金属材料から構成され、上端部及び下端部が開放された円筒形状となっている。反応管203は、マニホールド209により下端部側から縦向きに支持されている。反応管203とマニホールド209とは、同心円状に配置されている。マニホールド209の下端部は、上述したポートエレベータ115が上昇した際に、シールキャップ219により気密に封止されるように構成されている。マニホールド209の下端部とシールキャップ219の間には、処理室201内を気密に封止する封止部材としてのリング220が設けられている。

【0037】

反応管203の内部には、基板としてのウエハ200が収容される処理室201が形成されている。処理室201内には、基板保持具としてのポート217が下方から挿入されるように構成されている。反応管203及びマニホールド209の内径は、ウエハ200を装填したポート217の最大外径よりも大きくなるように構成されている。

【0038】

ポート217は、複数枚（例えば75枚から100枚）のウエハ200を、略水平状態で所定の隙間（基板ピッチ間隔）をもって多段に保持するように構成されている。ポート217は、ポート217からの熱伝導を遮断する断熱キャップ218上に搭載されている

10

20

30

40

50

。断熱キャップ 218 は、回転軸 255 により下方から支持されている。回転軸 255 は、処理室 201 内の気密を保持しつつ、シールキャップ 219 の中心部を貫通するように設けられている。シールキャップ 219 の下方には、回転軸 255 を回転させる回転機構 267 が設けられている。回転機構 267 により回転軸 255 を回転させることにより、処理室 201 内の気密を保持したまま、複数のウエハ 200 を搭載したポート 217 を回転させることが出来るように構成されている。

【0039】

反応管 203 の外周には、反応管 203 と同心円状に加熱手段（加熱機構）としてのヒータ 207 が設けられている。ヒータ 207 は、円筒形状であり、図 3 に示す保持板としてのヒータベース 207a に支持されることにより垂直に据え付けられている。ウエハ 200 及び処理室内雰囲気は、ヒータ 207 からの輻射熱によって加熱される。

10

【0040】

（ガス供給ユニット）

マニホールド 209 には、第 1 のガス供給ノズル 233a が設けられている。第 1 のガス供給ノズル 233a は、垂直部と水平部とを有する L 字形状に構成されている。第 1 のガス供給ノズル 233a の垂直部は、ウエハ 200 の積載方向に沿った直線状に形成されており、処理室 201 の下部から、反応管 203 の内壁とポート 217 上のウエハ 200 との間の平面視円弧状の空間内を通して、処理室 201 の天井部付近にまで延在されている。第 1 のガス供給ノズル 233a の垂直部側面（筒部）には、処理室 201 内にガスを導入するガス導入口としての第 1 のガス噴出口 248a が、鉛直方向に複数個設けられている。第 1 のガス噴出口 248a は、ポート 217 に保持されるウエハ 200 の載置ピッチと同ピッチに設けられており、ポート 217 上の各ウエハ 200 の上面に沿わせてガスを水平に流すようにそれぞれ形成されている。また、第 1 のガス噴出口 248a は、各ウエハ 200 上を流れるガスの流量を同一にするため、互いに同じ開口面積となっている。なお、第 1 のガス噴出口 248a の開口径は、下部から上部にわたって徐々に大きくされていてもよい。

20

【0041】

第 1 のガス供給ノズル 233a の水平部は、マニホールド 209 の側壁を貫通するように設けられている。第 1 のガス供給ノズル 233a の上流端には、例えば Hf（ハフニウム）元素や Zr（ジルコニウム）元素を含むテトラキスエチルメチルアミノハフニウム（ $\text{Hf}[\text{NCH}_3\text{C}_2\text{H}_5]_4$; TEHAH）やテトラキスエチルメチルアミノジルコニウム（TEMAZ）等の液体原料を気化させた原料ガス（TEHAH ガスや TEMAZ ガス）を供給する第 1 のガス供給管 232a が接続されている。第 1 のガス供給管 232a には、上流から順に、図示しない液体原料供給源、流量制御装置（流量制御手段）である液体マスフローコントローラ 240、液体原料を気化させて原料ガスを発生させる気化器 242、及び第 1 のバルブ 243a が設けられている。

30

【0042】

第 1 のガス供給管 232a の第 1 のバルブ 243a の下流側には、キャリアガス（バージガス）としての N_2 ガスを供給する第 1 のキャリアガス供給管 234a が接続されている。第 1 のキャリアガス供給管 234a には、上流から順に、図示しないキャリアガス供給源、流量制御装置（流量制御手段）である第 2 のマスフローコントローラ 241b、第 3 のバルブ 243c が設けられている。

40

【0043】

また、マニホールド 209 には、第 2 のガス供給ノズル 233b が設けられている。第 2 のガス供給ノズル 233b は、垂直部と水平部とを有する L 字形状に構成されている。第 2 のガス供給ノズル 233b の垂直部は、ウエハ 200 の積載方向に沿った直線状に形成されており、処理室 201 の下部から、反応管 203 の内壁とポート 217 上のウエハ 200 との間の平面視円弧状の空間内を通して、処理室 201 の天井部付近にまで延在されている。第 2 のガス供給ノズル 233b の垂直部側面（筒部）には、処理室 201 内にガスを導入するガス導入口としての第 2 のガス噴出口 248b が、鉛直方向に複数個設け

50

られている。第2のガス噴出口248bは、ポート217に保持されるウエハ200の載置ピッチと同ピッチに設けられており、ポート217上の各ウエハ200の上面に沿わせてガスを水平に流すようにそれぞれ形成されている。また、第2のガス噴出口248bは、各ウエハ200上を流れるガスの流量を同一にするため、互いに同じ開口面積となっている。なお、第2のガス噴出口248bの開口径は、下部から上部にわたって徐々に大きくされていてもよい。

【0044】

第2のガス供給ノズル233bの水平部は、マニホールド209の側壁を貫通するように設けられている。第2のガス供給ノズル233bの上流端には、酸化ガスであるオゾン(O_3)ガスを供給する第2のガス供給管232bが接続されている。第2のガス供給管232bには、上流から順に、図示しないオゾンガス供給源、流量制御装置(流量制御手段)である第1のマスフローコントローラ241a、オゾン供給バルブAV2が設けられている。

10

【0045】

第2のガス供給管232bの第1のマスフローコントローラ241aとオゾン供給バルブAV2との間には、ベントガス管232vが接続されている。ベントガス管232vには、第6のバルブ234vが設けられている。処理室201内へオゾンガスを供給しないときには、オゾンの生成を停止することなく、第6のバルブ234vを開けてベントガス管232vからオゾンを排出するようにすることで、次の処理室201内へのオゾンの供給を安定かつ迅速に開始させることができる。

20

【0046】

第2のガス供給管232bのオゾン供給バルブAV2の下流側には、キャリアガス(パージガス)としての N_2 ガスを供給する第2のキャリアガス供給管234bが接続されている。第2のキャリアガス供給管234bには、上流から順に、図示しないキャリアガス供給源、流量制御装置(流量制御手段)である第3のマスフローコントローラ241c、第4のバルブ243dが設けられている。

【0047】

主に、第1のガス供給ノズル233a、第1のガス噴出口248a、第1のガス供給管232a、図示しない液体原料供給源、液体マスフローコントローラ240、気化器242、第1のバルブ243a、第1のキャリアガス供給管234a、第2のマスフローコントローラ241b、第3のバルブ243cにより、本実施形態に係る原料ガス供給ユニットが構成される。また、主に、第2のガス供給ノズル233b、第2のガス噴出口248b、第2のガス供給管232b、図示しないオゾンガス供給源、第1のマスフローコントローラ241a、オゾン供給バルブAV2、ベントガス管232v、第6のバルブ234v、第2のキャリアガス供給管234b、図示しないキャリアガス供給源、第3のマスフローコントローラ241c、第4のバルブ243dにより、本実施形態に係る酸化ガス供給ユニットが構成される。また、主に、原料ガス供給ユニット及び酸化ガス供給ユニットにより、処理室201内に原料ガス及び酸化ガスを供給するガス供給ユニットが構成される。

30

【0048】

このように、基板処理装置101には、二種類のガス(原料ガス及び酸化ガス)を処理室201に供給するガス供給ユニットが設けられている。そして、処理室201内への二種類のガスの交互供給によって、ウエハ200上へ所望の膜を形成するように構成されている。また、成膜工程間で、キャリアガスによりパージした後、真空ポンプ246によって排気することによって、処理室201内を清浄化するように構成されている。さらに、ガス供給ユニットの一部を処理に適した装置と交換することによって、所望の処理を実施できるようになっている。

40

【0049】

(排気ユニット)

マニホールド209の側壁には、排気管231が接続されている。排気管231には、

50

上流側から順に、排気バルブとしての第5のバルブ243e、真空ポンプ246が設けられている。なお、第5のバルブ243eは、弁を開閉して処理室201の真空排気の開始・停止を制御でき、更に、弁開度を調節することにより処理室201内の圧力を調整可能な自動圧力調節弁（APCバルブ）として構成されている。主に、排気管231、第5のバルブ243e、真空ポンプ246により、処理室201内の雰囲気気を排気する排気ユニットが構成される。

【0050】

（コントローラ）

本実施形態に係る基板処理装置は、制御部（制御手段）であるコントローラ280を備えている。コントローラ280は、液体マスフローコントローラ240、第1～第3のマ
10
スフローコントローラ241a、241b、241c、第1～第6のバルブ243a、243b、243c、243d、243e、243v、ヒータ207、真空ポンプ246、回転機構267、図示しないポート昇降機構に接続されている。コントローラ280は、液体マスフローコントローラ240及び第1～第3のマスフローコントローラ241a、241b、241cの流量調整動作、第1～第4及び第6のバルブ243a、243b、243c、243d、243vの開閉動作、第5のバルブ243eの開閉及び開度調整動作、ヒータ207の温度調整動作、真空ポンプ246の起動・停止、回転機構267の回転速度調整、ポート昇降機構の昇降動作をそれぞれ制御するように構成されている。

【0051】

（4）基板処理工程

次に、半導体デバイスの製造工程の一つとして実施される本実施形態に係る基板処理工程について説明する。本実施形態に係る基板処理工程は、上述の基板処理装置（ノーマル
20
フロー方式の縦型基板処理装置）により実施される。以下の説明において、基板処理装置を構成する各部の動作は、コントローラ280により制御される。

【0052】

本実施形態に係る基板処理工程では、原料ガスとしてTEMAHガスを、酸化ガスとしてオゾンガスを用い、ALD法によりウエハ200上にHfO₂膜を成膜する。CVD法の一つであるALD法は、ある成膜条件（温度、時間等）の下で、成膜に用いる少なくとも2種類の原料となる反応性ガスを1種類ずつ交互に基板上に供給し、1原子単位で基板上に吸着させ、表面反応を利用して成膜を行う手法である。このとき、膜厚の制御は、
30
反応性ガスを供給するサイクル数で行う（例えば、成膜速度が1 / サイクルとすると、20の膜を形成する場合、20サイクル行う）。ALD法を用いた成膜処理では、HfO、ZrOを成膜する際の処理温度は、180～270、例えば250とする。ALD法では、例えばHfO₂膜形成の場合、TEMAHガスとオゾンガスとを用いて180～250の低温で高品質の成膜が可能である。

【0053】

（ウエハ搬入工程）

まず、上述したようにウエハ200をポート217に装填し、処理室201内に搬入する。ポート217を処理室201内に搬入した後、後述する4つのステップを順次実行する。
40

【0054】

（原料ガス供給工程（ステップ1））

ステップ1では、ウエハ200を収容した処理室201内の雰囲気気を排気しつつ、処理室201内に原料ガスとしてのTEMAHガスを供給する。

【0055】

具体的には、排気管231の第5のバルブ243eを開け、処理室201内の雰囲気気の排気を開始する。そして、第1のキャリアガス供給管234aの第3のバルブ243cを開け、キャリアガスとしてのN₂ガスを、第2のマスフローコントローラ241bにより流量調整しながら、第1のガス供給管232aへと流す。また、液体原料としてのTEMAHを、液体マスフローコントローラ240により流量調整しつつ、図示しない液体原料
50

供給源から気化器 2 4 2 へと流して気化させ、T E M A H ガスを発生させる。そして、第 1 のガス供給管 2 3 2 a の第 1 のバルブ 2 4 3 a を開け、気化器 2 4 2 にて発生させた T E M A H ガスを、第 1 のガス供給ノズル 2 3 3 a に向けて流す。T E M A H ガスは、第 1 のガス供給管 2 3 2 a 内でキャリアガスと混合する。T E M A H ガスとキャリアガスとの混合ガスは、第 1 のガス供給ノズル 2 3 3 a の第 1 のガス噴出口 2 4 8 a を介して、処理室 2 0 1 内に供給される。処理室 2 0 1 内に供給された混合ガス中の T E M A H は、ウエハ 2 0 0 の表面部分等と表面反応（化学吸着）し、ウエハ 2 0 0 上に下地膜が形成される。下地膜の形成に寄与しない混合ガスの余剰分は、排気ガスとして排気管 2 3 1 から排気される。

【 0 0 5 6 】

この時、第 5 のバルブ 2 4 3 e の開度を、処理室 2 0 1 内の圧力が 0 . 1 ~ 4 0 0 P a の範囲であって、例えば 2 0 0 P a に維持されるように設定する。また、液体マスフローコントローラ 2 4 0 が制御する T E M A H の流量を 0 . 0 1 ~ 0 . 1 g / m i n とし、混合ガスにウエハ 2 0 0 を晒す時間を 3 0 ~ 1 8 0 秒間とする。また、ヒータ 2 0 7 の温度を、ウエハ 2 0 0 の温度が 1 8 0 ~ 2 5 0 の範囲であって、例えば 2 3 0 になるように設定する。

【 0 0 5 7 】

（原料ガス除去工程（ステップ 2 ））

ステップ 2 では、処理室 2 0 1 内に残留する T E M A H ガスおよび T E M A H ガスの中間体を除去する。

【 0 0 5 8 】

具体的には、第 1 のガス供給管 2 3 2 a の第 1 のバルブ 2 4 3 a を閉め、処理室 2 0 1 内への T E M A H ガスの供給を停止する。このとき、排気管 2 3 1 の第 5 のバルブ 2 4 3 e は開いたままとし、真空ポンプ 2 4 6 により処理室 2 0 1 内を 2 0 P a 以下となるまで排気し、残留 T E M A H ガスおよび T E M A H ガスの中間体を処理室 2 0 1 内から排除する。なお、処理室 2 0 1 内からの残留 T E M A H ガスおよび T E M A H ガスの中間体の除去が完了するまでは、第 1 のキャリアガス供給管 2 3 4 a の第 3 のバルブ 2 4 3 c を開けておき、第 2 のマスフローコントローラ 2 4 1 b により流量調整しながらパージガスとしての N_2 を処理室 2 0 1 内へ供給するようにすれば、処理室 2 0 1 内から残留 T E M A H ガスおよび T E M A H ガスの中間体を排除する効果が更に高まる。

【 0 0 5 9 】

（オゾン供給工程（ステップ 3 ））

ステップ 3 では、処理室 2 0 1 内の雰囲気気の排気を実質的に止めた状態で、処理室 2 0 1 内にオゾン进行供給する。

【 0 0 6 0 】

具体的には、排気管 2 3 1 の第 5 のバルブ 2 4 3 e を閉めることにより、処理室 2 0 1 内の排気を実質的に止める。そして、第 2 のキャリアガス供給管 2 3 4 b の第 4 のバルブ 2 4 3 d を開け、キャリアガスとしての N_2 ガスを、第 3 のマスフローコントローラ 2 4 1 c により流量調整しながら、第 2 のガス供給管 2 3 2 b へと流す。また、第 2 のガス供給管 2 3 2 b のオゾン供給バルブ A V 2 を開け、酸化ガスとしてのオゾンガスを、第 1 のマスフローコントローラ 2 4 1 a により調整しながら、第 2 のガス供給ノズル 2 3 3 b に向けて流す。オゾンガスは、第 2 のガス供給管 2 3 2 b 内でキャリアガスと混合する。オゾンガスとキャリアガスとの混合ガスは、第 2 のガス供給ノズル 2 3 3 b の第 2 のガス噴出口 2 4 8 b を介して、処理室 2 0 1 内に供給される。処理室 2 0 1 内に供給された混合ガス中のオゾンは、ウエハ 2 0 0 の表面に化学吸着している T E M A H と表面反応し、ウエハ 2 0 0 上に HfO_2 膜が成膜される。 HfO_2 膜の形成に寄与しない混合ガスの余剰分は、排気ガスとして排気管 2 3 1 から排気される。

【 0 0 6 1 】

この時、第 5 のバルブ 2 4 3 e の開度を、処理室 2 0 1 内の圧力を 0 . 1 ~ 4 0 0 P a の範囲であって、例えば 2 0 0 P a に維持する圧力に設定する。また、 O_3 にウエハ 2 0

10

20

30

40

50

0を晒す時間を、10～120秒間に設定する。また、ヒータ207の温度を、ウエハ200の温度がステップ1のTEMAHガスの供給時と同じく180～250の範囲であって、例えば230となるように設定する。

【0062】

(繰り返し工程)

その後、上述したステップ1～4を1サイクルとし、このサイクルを複数回繰り返すことにより、ウエハ200上に所定の膜厚のHfO₂膜を成膜し、本実施形態に係る基板処理工程を終了する。そして、ウエハ搬入工程と逆の手順により、処理室201内から処理後のウエハ200を搬出する。

【0063】

(5) 本実施形態に係る効果

本実施形態によれば、以下に示す1つ又は複数の効果を奏する。

【0064】

(a) 本実施形態によれば、処理室201内にオゾン进行供給するオゾン供給工程(ステップ3)を、処理室201内の雰囲気の排気を実質的に止めた状態で行う。これにより、処理室201内にオゾンを充満及び拡散させ、ウエハ200の外縁部だけでなく中心部にもオゾンを十分に供給することができる。その結果、HfO₂膜を形成する際の処理時間を短縮させ、ウエハ200上に形成されるHfO₂膜の膜厚分布や組成分布の均一性を向上させることができる。

【0065】

(b) また、本実施形態によれば、処理室201内にTEMAHガスとオゾンとを互いに混合しないよう交互に供給する。これにより、処理室201内における余分な気相反応を抑制し、ウエハ200上に効率よく成膜反応を生じさせ、HfO₂膜を形成する際の処理時間を短縮させることができる。また、処理室201内でのパーティクルの発生が抑制され、ウエハ200上に形成されるHfO₂膜の膜厚分布や組成分布の均一性を向上させることができる。

【0066】

(c) また、本実施形態によれば、オゾン供給工程(ステップ3)を処理室201内の雰囲気の排気を実質的に止めた状態で行うことにより上述の効果が得られ、処理室201内にオゾンを大流量で供給する必要がない。その為、オゾンの浪費を抑制し、基板処理のコストを低減させることができる。

【0067】

< 第2の実施形態 >

次に、本発明の第2の実施形態に係るサイドフロー方式の縦型基板処理装置の基本構成、及び該基板処理装置を使用した基板処理方法について説明する。

【0068】

本実施形態に係る基板処理装置は、図18に例示するように、反応管203が、アウトチューブ31と、該アウトチューブ31内に配置されたインナチューブ38と、から構成されている点が、上述の実施形態に係る基板処理装置と異なる。また、インナチューブ38の側壁に複数の排気口41が設けられており、複数の該排気口41を通過した排気が、アウトチューブ31の下部に設けられた排気口35から排出される点が、上述の実施形態に係る基板処理装置と異なる。他の構成は、ノーマルフロー方式の縦型基板処理装置と同じである。

【0069】

以下、相違点を中心に、サイドフロー方式の縦型基板処理装置を説明する。

【0070】

図18は、本実施形態に係るサイドフロー方式の処理炉の縦断面図である。図示されるように、本実施形態に係る反応管は、アウトチューブ31と、アウトチューブ31の内部に設置されたインナチューブ38と、から構成されている。アウトチューブ31及びインナチューブ38は、それぞれ、例えば石英(SiO₂)や炭化珪素(SiC)等の耐熱性

10

20

30

40

50

を有する非金属材料から構成され、上端部が閉塞され、下端部が開放された円筒形状となっている。アウトチューブ 31 は、マニホールド 209 により下端部側から縦向きに支持されている。アウトチューブ 31 の下部内壁表面には、内側に向かって突出する受台 31a が形成されている。インナチューブ 38 の下部外壁表面には、外側に向かって突出する複数の突起部 38a が形成されている。突起部 38a が受台 31a 上に設置されることで、インナチューブ 38 はアウトチューブ 31 内に下方から縦向きに支持されるように構成されている。インナチューブ 38 外壁表面とアウトチューブ 31 内壁表面との間には、上下方向に連なる円筒状の間隙 39 が形成されている。インナチューブ 38 の内部には処理室 201 が形成され、ポート 217 が下方から挿入されるように構成されている。

【0071】

第 1 のガス供給ノズル 233a の垂直部及び第 2 のガス供給ノズル 233b の垂直部は、それぞれ、インナチューブ 38 の内壁とポート 217 上のウエハ 200 との間の平面視円弧状の空間内を通して、処理室 201 の天井部付近にまで延在されている。

【0072】

インナチューブ 38 の側壁には、第 1 のガス供給ノズル 233a 及び第 2 のガス供給ノズル 233b に対向した位置に、複数の排気口 41 が設けられている。複数の排気口 41 は、ポート 217 に保持されるウエハ 200 の載置ピッチ（すなわち第 1 のガス噴出口 248a や第 2 のガス噴出口 248b の配列ピッチ）と同ピッチに設けられており、ポート 217 上の各ウエハ 200 の上面に沿わせてガスを水平に流すように形成されている。なお、マニホールド 209 の側壁下方（インナチューブ 38 の下端下方）には、排気管 231 が接続される排気口 35 が形成されている。

【0073】

また、マニホールド 209 の下端には、開口である炉口 34 が形成されている。炉口 34 は、炉口 34 の内径より大きな外径を有する円盤（蓋体）であるシールキャップ 219 によって、リング（シールリング）220 を介してシールされるように構成されている。また、シールキャップ 219 の軸心部を貫通するように、回転機構 267 の回転軸 64 が設けられている。回転軸 64 の上端には支持台が垂直に立設されている。支持台上には基板保持具としてのポート 217 が垂直に立設されている。

【0074】

複数のウエハ 200 を保持したポート 217 が処理室 201 内に挿入されて、処理室 201 がシールキャップ 219 によりシールされると、処理室 201 内は排気管 231 に接続された真空ポンプ 246 によって所定の圧力以下に排気され、ヒータ 207 への供給電力が上昇されることにより、処理室 201 内の温度が所定温度に昇温される。また、ポート 217 は、回転駆動機構 63 の回転軸 62 により回転させられる。ホットウォール式の炉構造として構成されていることにより、処理室 201 内の温度は全体にわたって均一に維持され、ポート 217 及びこれに保持された各ウエハ 200 の温度分布は全体にわたって均一になる。

【0075】

本実施形態によれば、上述の効果に加え、以下に示す 1 つ又は複数の効果を更に奏する。

【0076】

（a）本実施形態によれば、第 1 のガス供給ノズル 233a、第 2 のガス供給ノズル 233b が、複数枚のウエハ 200 の積層方向に延在するように、インナチューブ 38 の内部に設けられている。さらに、複数の排気口 41 が、第 1 のガス供給ノズル 233a、第 2 のガス供給ノズル 233b に対向したインナチューブ 38 の位置に設けられている。これにより、各ウエハ 200 に対して原料ガス及び酸化ガスの水平フローを形成することができる。そして、各ウエハ 200 上に形成する HfO_2 膜等の面内均一性を向上させることができる。

【0077】

（b）また、本実施形態によれば、第 1 のガス供給ノズル 233a、第 2 のガス供給ノズ

10

20

30

40

50

ル 2 3 3 b が、ポート 2 1 7 に保持されたウエハ 2 0 0 の外縁に近接するように配置されている。これにより、ウエハ 2 0 0 への原料ガスや酸化ガスの供給効率を向上させることができ、基板処理の生産性を向上させることができる。また、ウエハ 2 0 0 中心付近へのガスの供給量を増大させることができ、ウエハ 2 0 0 上に形成される HfO_2 膜の膜厚の面内均一性を向上させることができる。

【 0 0 7 8 】

(c) また、本実施形態によれば、インナチューブ 3 8 外壁表面とアウトチューブ 3 1 内壁表面との間に、上下方向に連なる間隙 3 9 が形成されている。また、排気口 3 5 が、インナチューブ 3 8 の開放端よりも下側に設けられている。これにより、インナチューブ 3 8 とアウトチューブ 3 1 との間の間隙 3 9 を通った後のガスと、インナチューブ 3 8 の開放端からのガスとの両方を同時に排気させることができ、ガスの置換効率を向上させることができる。

10

【 0 0 7 9 】

なお、図 1 9 は、図 1 8 に示したインナチューブ 3 8 の変形例を示す斜視図である。

【 0 0 8 0 】

図 1 8 で説明した基板処理装置との相違点は、排気口 4 1 A がインナチューブ 3 8 の天井壁に開設されている点である。排気口 4 1 A は、排気管 2 3 1 が設けられた側と反対側（複数の排気口 4 1 側）に設けられている。この変形例によれば、第 1 のガス供給ノズル 2 3 3 a の第 1 のガス噴出口 2 4 8 a から噴出されるガス、及び第 2 のガス供給ノズル 2 3 3 b の第 2 のガス噴出口 2 4 8 b から噴出されるガスの水平フローをそれぞれ抑制することができ、処理室 2 0 1 内のガスパーシ効率を向上することができる。なお、排気口 4 1 A の大きさは、水平フロー抑制効果とガスパーシ効率とを比較して最適に設定することが望ましい。

20

【 0 0 8 1 】

< 第 3 の実施形態 >

次に、本発明の第 3 の実施形態に係る基板処理装置の構成、及び該基板処理装置により実施される基板処理工程について説明する。

【 0 0 8 2 】

(1) 基板処理装置の構成

まず、本実施形態に係る基板処理装置の構成を、図 4 を参照しながら説明する。図 4 は、本実施形態に係る基板処理装置の処理炉及びガス供給ユニットの概略構成図である。本実施形態においては、ガス供給ユニットが、酸化ガスとしてのオゾンガスを処理室 2 0 1 内にパルス的に供給（フラッシュ供給）するように構成されている点が、上述の実施形態と異なる。なお、ガス供給ユニット以外の構成については、コントローラ 2 8 0 の酸化シーケンスを除き第 1 の実施形態と同様である。以下、本実施形態に係る基板処理装置のガス供給ユニットの構成について説明する。

30

【 0 0 8 3 】

図 4 に示すように、第 1 のガス供給ノズル 2 3 3 a の上流端には、第 1 のガス供給管 2 3 2 a の下流端が接続されている。第 1 のガス供給管 2 3 2 a の上流端は、気化器 2 4 2 内に形成された気化室 2 4 2 a の 2 次側（アウトレット）に接続されている。気化室 2 4 2 a の 1 次側（インレット）には、搬送管 1 0 0 の下流端が接続されている。搬送管 1 0 0 の上流端は、液体原料供給源としてのタンク 3 0 5 内に貯留された液体原料としての T E M A H 内に挿入（浸漬）されている。搬送管 1 0 0 には、上流側から順に、バルブ A V 4、液体マスフローコントローラ 2 4 0 が設けられている。タンク 3 0 5 内に貯留された T E M A H の上方空間には、圧送ガス供給管 5 1 の下流端が接続されており、圧送ガス供給管 5 1 から圧送ガスとしての N_2 ガスが供給されるように構成されている。圧送ガス供給管 5 1 には、バルブ A V 3 が設けられている。気化室 2 4 2 a 内には、第 1 のキャリアガス供給管 2 3 4 a の下流端が接続されており、キャリアガス（パーシガス）としての N_2 ガスが供給されるように構成されている。第 1 のキャリアガス供給管 2 3 4 a には、上流側から順に、図示しないキャリアガス供給源、第 2 のマスフローコントローラ 2 4 1 b

40

50

、第3のバルブ243cが設けられている。気化器242には切換弁50が設けられている。切換弁50は、タンク305内を気化室242aに連通させる切換位置（以下、原料ガス供給位置という）と、気化室242aを通じて第1のキャリアガス供給管234aと第1のガス供給管232aとを連通させる切換位置（以下、キャリアガス供給位置）とのいずれか一方に切換えることができるように構成されている。

【0084】

第2のガス供給ノズル233bの上流端には、第2のガス供給管232bの下流端が接続されている。第2のガス供給管232bには、上流側から順に、オゾン発生装置としてのオゾナイザ52、オゾン導入バルブAV1、第1のマスフローコントローラ241a、処理室201に接続されたガス溜り部としてのバッファタンク102、オゾン供給バルブAV2が設けられている。オゾナイザ52は、放電により酸素(O_2)ガスからオゾンガスを生成する装置である。オゾナイザ52には、図示しない酸素ガス供給ラインから酸素ガスが供給されるように構成されている。ガス溜り部としてのバッファタンク102は、処理室201内にパルス的に供給するためのオゾンガスを一時的に充填する圧力容器として構成されている。すなわち、オゾナイザ52から供給されたオゾンガスが、バッファタンク102内に一時的に充填された後、処理室201内にパルス状に供給（フラッシュ供給）されるように構成されている。なお、本実施形態においては、第1の実施形態に係る基板処理装置と異なり、第2のキャリアガス供給管234bは取り外されている。

10

【0085】

なお、気化器242において液体原料が気化されることで生成される原料ガスは、その種類によっては再液化しやすい場合がある。そのため、気化器242の2次側（アウトレット）から処理室201に至るまでの原料ガスの供給経路（第1のガス供給管232a、第1のガス供給ノズル233aの上流側）を、所定温度（例えば液体原料としてTEMAZを使用する場合は130）に加熱して、原料ガスの再液化を抑制するようにしている。具体的には、上述の原料ガスの供給経路（第1のガス供給管232a、第1のガス供給ノズル233aの上流側）の外表面に、リボンヒータ（図示しない）等を設けている。

20

【0086】

また、気化器242における液体原料の気化を促進させるため、タンク305から気化器242に至るまでの液体原料の供給経路（搬送管100）を所定温度に加熱して、気化器242に供給される液体原料を予熱するようにしている。具体的には、上述の液体原料の供給経路（搬送管100）の外表面に、リボンヒータ（図示しない）等を設けている。

30

【0087】

なお、液体原料や原料ガスの供給経路（搬送管100、第1のガス供給管232a、第1のガス供給ノズル233aの上流側）の外表面にリボンヒータ（図示しない）を設けて該供給経路の内部を加熱するようになると、熱伝導によって、バッファタンク102内までもが加熱されてしまい、バッファタンク102内に充填されたオゾンが分解してしまう場合がある。そのため、バッファタンク102内を冷却するようにしている。例えば、図15に示すように、バッファタンク102の外面には冷却コイル300を設け、冷却コイル300内にチラー水、工業用水等の熱交換媒体を流すことによって、バッファタンク102を冷却するようにしている。なお、図16に示すように、バッファタンク102を恒温槽301の内部に設けることとし、恒温槽301の内部を-20~+25の範囲内、例えば23前後に温度を保つようにしてもよい。また、図示しないが、バッファタンク102をペルチェ素子によって冷却してもよい。このように構成することで、処理室201に至る前にバッファタンク102内でオゾンが分解されてしまうことを抑制でき、処理室201内へのオゾンガスの供給を安定させ、オゾンの浪費を抑制することが可能となる。

40

【0088】

また、バッファタンク102内に充填されたオゾンは、バッファタンク102の内壁面と反応し、失活してしまう場合がある。このため、バッファタンク102の内壁面をコーティング膜によりコートして、バッファタンク102の内壁面とオゾンガスとの反応を抑

50

制するようにしている。コーティング膜種としては、例えば鉄（F e）、チタン（T i）、アルミ（A l）、ニッケル（N i）又はクロム（C r）等の酸化膜（F e 酸化膜、T i 酸化膜、A l 酸化膜、N i 酸化膜、C r 酸化膜）を用いることができる。また、S U S 3 1 6 等のステンレス膜をバッファタンク 1 0 2 の内面にコーティングするか、又はバッファタンク 1 0 2 を S U S 3 1 6 等のステンレス鋼で構成してもよい。クロムを含むステンレス鋼は、酸化処理により酸化クロム等が形成されやすく、安定な不動膜（酸化膜）を形成するので、バッファタンク 1 0 2 内に充填されたオゾンの失活を防止することができる。

【 0 0 8 9 】

また、バッファタンク 1 0 2 の内壁面だけでなく、その他のオゾンガスの供給路、すなわち、第 2 のガス供給管 2 3 2 b の内壁面におけるオゾンの失活を抑制するようにしている。具体的には、第 2 のガス供給管 2 3 2 b の内壁面を上述のコーティング膜によりコーティングしている。なお、第 2 のガス供給管 2 3 2 b をステンレスで構成して、第 2 のガス供給管 2 3 2 b の内壁面に酸化クロム等から成る不動膜を形成するようにしてもよい。

【 0 0 9 0 】

なお、ステンレス鋼で構成されたバッファタンク 1 0 2 の内壁面や第 2 のガス供給管 2 3 2 b の内壁面等に酸化クロム等から成る不動膜を形成するには、バッファタンク 1 0 2 や第 2 のガス供給管 2 3 2 b の内部の水分を十分除去した状態で、オゾナイザ 5 2 から第 2 のガス供給管 2 3 2 b にオゾン进行供給するコーティング工程を実施すればよい。このとき、オゾン導入バルブ A V 1、オゾン供給バルブ A V 2 を開、他のバルブは閉とする。その結果、ステンレスで構成された各部表面がオゾンに暴露されて酸化され、これらの表面に酸化クロム等の安定な不動膜が形成される。これによりオゾンの失活を抑制することができると共に、オゾンの無駄な消費を防止できる。なお、バッファタンク 1 0 2 の内壁面や第 2 のガス供給管 2 3 2 b の内壁面等に酸化クロム等から成る不動膜を形成するコーティング工程は、後述する基板処理工程を開始する前に行うようにしてもよい。

【 0 0 9 1 】

（ 2 ）基板処理工程

次に、半導体デバイスの製造工程の一つとして実施される本実施形態に係る基板処理工程について説明する。本実施形態に係る基板処理工程は、オゾン供給工程の前に、処理室 2 0 1 に接続されたバッファタンク 1 0 2 内にオゾン进行充填するオゾン充填工程を有し、オゾン供給工程では、バッファタンク 1 0 2 内に充填されたオゾン进行処理室 2 0 1 内にバルブ的に供給（フラッシュ供給）する点が、第 1 及び第 2 の実施形態と異なる。なお、本実施形態においては、オゾン充填工程とオゾン供給工程とオゾン除去工程とを複数繰り返すようにしている。本実施形態に係る基板処理工程は、図 4 に示す基板処理装置により実施される。以下の説明において、基板処理装置を構成する各部の動作は、コントローラ 2 8 0 により制御される。

【 0 0 9 2 】

（ウエハ搬入工程）

まず、上述したようにウエハ 2 0 0 をポート 2 1 7 に装填し、処理室 2 0 1 内に搬入する。ポート 2 1 7 を処理室 2 0 1 内に搬入した後、後述する 5 つのステップを順次実行する。

【 0 0 9 3 】

（原料ガス供給工程（ステップ 1））

ステップ 1 では、ウエハ 2 0 0 を収容した処理室 2 0 1 内の雰囲気进行排気しつつ、処理室 2 0 1 内に原料ガスとしての T E M A H ガス进行供給する。

【 0 0 9 4 】

具体的には、排気管 2 3 1 の第 5 のバルブ 2 4 3 e を開け、処理室 2 0 1 内の雰囲気进行排気を開始する。また、バルブ A V 3 を開け、タンク 3 0 5 内に貯留された T E M A H の上方空間に、圧送ガスとしての N₂ ガス进行供給する。また、切換弁 5 0 を原料ガス供給位置とし、バルブ A V 4 を開け、タンク 3 0 5 内に貯留された T E M A H を、液体マスフロ

ーコントローラ 240 により流量調整しつつ、気化器 242 (気化室 242 a) へ圧送して気化させて、TEMAH ガスを発生させる。また、第 1 のガス供給管 232 a の第 1 のバルブ 243 a を開け、キャリアガスとしての N_2 ガスを、第 2 のマスフローコントローラ 241 b により流量調整しながら、気化器 242 (気化室 242 a) へ供給する。その結果、TEMAH ガスとキャリアガスとの混合ガスが、第 1 のガス供給ノズル 233 a の第 1 のガス噴出口 248 a を介して、処理室 201 内に供給される。処理室 201 内に供給された混合ガス中の TEMA H は、ウエハ 200 の表面部分等と表面反応 (化学吸着) し、ウエハ 200 上に下地膜が形成される。下地膜の形成に寄与しない混合ガスの余剰分は、排気ガスとして排気管 231 から排気される。

【 0095 】

10

この時、第 5 のバルブ 243 e の開度を、処理室 201 内の圧力が 0 . 1 ~ 400 Pa の範囲であって、例えば 200 Pa に維持されるように設定する。また、液体マスフローコントローラ 240 が制御する TEMA H の流量を 0 . 01 ~ 0 . 1 g / min とし、混合ガスにウエハ 200 を晒す時間を 30 ~ 180 秒間とする。また、ヒータ 207 の温度を、ウエハ 200 の温度が 180 ~ 250 の範囲であって、例えば 230 になるように設定する。

【 0096 】

(原料ガス除去工程 (ステップ 2))

ステップ 2 では、処理室 201 内に残留する TEMA H ガスおよび TEMA H ガスの中間体を除去する。

20

【 0097 】

具体的には、気化器 242 の切換弁 50 をキャリアガス供給位置とし、処理室 201 内への TEMA H ガスの供給を停止する。このとき、排気管 231 の第 5 のバルブ 243 e は開いたままとし、真空ポンプ 246 により処理室 201 内を 20 Pa 以下となるまで排気し、残留 TEMA H ガスおよび TEMA H ガスの中間体を処理室 201 内から排除する。なお、処理室 201 内からの残留 TEMA H ガスおよび TEMA H ガスの中間体の除去が完了するまでは、第 1 のキャリアガス供給管 234 a の第 3 のバルブ 243 c を開けておき、第 2 のマスフローコントローラ 241 b により流量調整しながらパージガスとしての N_2 を処理室 201 内へ供給するようにすれば、処理室 201 内から残留 TEMA H ガスおよび TEMA H ガスの中間体を排除する効果が更に高まる。

30

【 0098 】

(酸化膜形成工程 (ステップ 3))

次に、処理室 201 に接続されたガス溜り部としてのバッファタンク 102 内にオゾン进行充填する工程 (オゾン充填工程 (ステップ 3 a)) と、バッファタンク 102 内に充填されたオゾンを処理室 201 内に供給するオゾン供給工程 (ステップ 3 b) と、処理室 201 の雰囲気気を排気する工程 (オゾン除去工程 (ステップ 3 c)) と、を複数繰り返す酸化膜形成工程 (ステップ 3) を実施する。

【 0099 】

酸化膜形成工程 (ステップ 3) のシーケンス例 1 ~ 3 を、図 6 ~ 図 8 にそれぞれ示す。

【 0100 】

40

(シーケンス例 1)

図 6 は、酸化膜形成工程 (ステップ 3) のシーケンス例 1 を示す。

【 0101 】

シーケンス例 1 では、まず、図 6 の [1] に示すように、第 5 のバルブ (APC) 243 e を開、オゾン供給バルブ AV 2 を閉とした状態で、オゾン導入バルブ AV 1 を開とし、第 1 のマスフローコントローラ 241 a で流量調整しつつ、バッファタンク 102 内にオゾンガスを供給する (オゾン充填工程 (ステップ 3 a)) 。

【 0102 】

所定時間が経過し、バッファタンク 102 内に所定量のオゾンガスが充填され、バッファタンク 102 内の圧力が例えば 100000 Pa に到達したら、図 6 の [2] に示すよ

50

うに、オゾン供給バルブ A V 2 を開とし、バッファタンク 1 0 2 内に充填されていたオゾンガスを処理室 2 0 1 内に供給する（オゾン供給工程（ステップ 3 b））。オゾン供給工程（ステップ 3 b）においては、バッファタンク 1 0 2 内に充填されたオゾンガスが、処理室 2 0 1 内にパルス的に供給（フラッシュ供給）される。オゾンガスは、ウエハ 2 0 0 の表面に化学吸着している T E M A H と表面反応し、ウエハ 2 0 0 上に H f O₂ 膜が成膜される。なお、オゾン供給工程（ステップ 3 b）では、オゾンを供給した直後の処理室 2 0 1 内の圧力が例えば 1 ~ 1 0 0 0 P a の範囲内になるようにする。

【 0 1 0 3 】

所定時間が経過したら、処理室 2 0 1 内に残留するオゾンおよびオゾンの中間体を除去する（オゾン除去工程（ステップ 3 c））。具体的には、第 2 のガス供給管 2 3 2 b のオゾン供給バルブ A V 2 を閉め、処理室 2 0 1 内へのオゾンガスの供給を停止する。このとき、排気管 2 3 1 の第 5 のバルブ 2 4 3 e は開いたままとし、真空ポンプ 2 4 6 により処理室 2 0 1 内を 2 0 P a 以下となるまで排気し、残留オゾンおよびオゾンの中間体を処理室 2 0 1 内から排除する。なお、処理室 2 0 1 内からの残留オゾンおよびオゾンの中間体の除去が完了するまでは、第 2 のキャリアガス供給管 2 3 4 b の第 4 のバルブ 2 4 3 d を開けておき、第 3 のマスフローコントローラ 2 4 1 c により流量調整しながらパージガスとしての N₂ を処理室 2 0 1 内へ供給するようにすれば、処理室 2 0 1 内から残留オゾンおよびオゾンの中間体を排除する効果が更に高まる。

10

【 0 1 0 4 】

そして、オゾン充填工程（ステップ 3 a）、オゾン供給工程（ステップ 3 b）、オゾン除去工程（ステップ 3 c）を 1 サイクルとしてこのサイクルを複数繰り返す。

20

【 0 1 0 5 】

（シーケンス例 2）

図 7 は、酸化膜形成工程（ステップ 3）のシーケンス例 2 を示す。シーケンス例 2 では、オゾン供給工程（ステップ 3 b）を実施する際に、処理室 2 0 1 内の排気を停止するようにしている。

【 0 1 0 6 】

シーケンス例 2 では、まず、図 7 の [1] に示すように、第 5 のバルブ（A P C）2 4 3 e を開、オゾン供給バルブ A V 2 を閉とした状態で、オゾン導入バルブ A V 1 を開とし、第 1 のマスフローコントローラ 2 4 1 a で流量調整しつつ、バッファタンク 1 0 2 内にオゾンガスを供給する（オゾン充填工程（ステップ 3 a））。

30

【 0 1 0 7 】

所定時間が経過し、バッファタンク 1 0 2 内に所定量のオゾンガスが充填され、バッファタンク 1 0 2 内の圧力が例えば 1 0 0 0 0 0 P a に到達したら、図 7 の [2] に示すように、第 5 のバルブ（A P C）2 4 3 e を閉、オゾン供給バルブ A V 2 を開とし、バッファタンク 1 0 2 内に充填されていたオゾンガスを処理室 2 0 1 内に供給する（オゾン供給工程（ステップ 3 b））。オゾン供給工程（ステップ 3 b）においては、バッファタンク 1 0 2 内に充填されたオゾンガスが、処理室 2 0 1 内にパルス的に供給（フラッシュ供給）される。オゾンガスは、ウエハ 2 0 0 の表面に化学吸着している T E M A H と表面反応し、ウエハ 2 0 0 上に H f O₂ 膜が成膜される。なお、オゾン供給工程（ステップ 4）では、オゾンを供給した直後の処理室 2 0 1 内の圧力が例えば 1 ~ 1 0 0 0 P a の範囲内になるようにする。

40

【 0 1 0 8 】

その後、シーケンス例 1 と同様に、オゾン除去工程（ステップ 3 c）を実施する。そして、オゾン充填工程（ステップ 3 a）、オゾン供給工程（ステップ 3 b）、オゾン除去工程（ステップ 3 c）を 1 サイクルとしてこのサイクルを複数繰り返す。

【 0 1 0 9 】

（シーケンス例 3）

図 8 は、酸化膜形成工程（ステップ 3）のシーケンス例 3 を示す。シーケンス例 3 では、オゾン供給工程（ステップ 4）を実施する際に、第 5 のバルブ（A P C）2 4 3 e の開

50

度を調整し、処理室 201 内の圧力を平均圧力で調圧しつつ、処理室 201 内にオゾンガスを供給するようにしている。

【0110】

シーケンス例 2 では、まず、図 8 の [1] に示すように、第 5 のバルブ (A P C) 243 e を開、オゾン供給バルブ A V 2 を閉とした状態で、オゾン導入バルブ A V 1 を開とし、第 1 のマスフローコントローラ 241 a で流量調整しつつ、バッファタンク 102 内にオゾンガスを供給する (オゾン充填工程 (ステップ 3 a)) 。

【0111】

所定時間が経過し、バッファタンク 102 内に所定量のオゾンガスが充填され、バッファタンク 102 内の圧力が例えば 100000 Pa に到達したら、図 8 の [2] に示すように、第 5 のバルブ (A P C) 243 e の開度を調整すると共に、オゾン供給バルブ A V 2 を開とし、バッファタンク 102 内に充填されていたオゾンガスを処理室 201 内に供給する (オゾン供給工程 (ステップ 3 b)) 。オゾン供給工程 (ステップ 3 b) においては、バッファタンク 102 内に充填されたオゾンガスが、処理室 201 内にパルス的に供給 (フラッシュ供給) される。オゾンガスは、ウエハ 200 の表面に化学吸着している T E M A H と表面反応し、ウエハ 200 上に HfO_2 膜が成膜される。なお、オゾン供給工程 (ステップ 4) では、オゾンを供給した直後の処理室 201 内の圧力が例えば 1 ~ 10000 Pa の範囲内になるようにする。

10

【0112】

その後、シーケンス例 1 と同様に、オゾン除去工程 (ステップ 3 c) を実施する。そして、オゾン充填工程 (ステップ 3 a) 、オゾン供給工程 (ステップ 3 b) 、オゾン除去工程 (ステップ 3 c) を 1 サイクルとしてこのサイクルを複数繰り返す。

20

【0113】

なお、いずれのシーケンス例においても、少なくとも繰り返しの初回に行うオゾン充填工程 (ステップ 3 a) は、上述の原料ガス供給工程 (ステップ 1) および / または原料ガス除去工程 (ステップ 2) と同時に行う。すなわち、原料ガス供給工程 (ステップ 1) と同時に行うか、原料ガス除去工程 (ステップ 2) と同時に行うか、もしくは、原料ガス供給工程 (ステップ 1) および原料ガス除去工程 (ステップ 2) と同時に行う。また、繰り返しの 2 回目に行うオゾン充填工程 (ステップ 3 a) は、オゾン除去工程 (ステップ 3 c) と同時に行うようにしても良い。すなわち、オゾン供給工程 (ステップ 3 b) を実施した後、バッファタンク 102 内へのオゾンガスの充填を再開するタイミングは、オゾン供給工程 (ステップ 3 b) の実行が完了した後とするのが好ましい。

30

【0114】

また、いずれのシーケンス例においても、ウエハ 200 を第 1 の温度 (180 ~ 250 の範囲であって、例えば 230) に加熱しつつ、バッファタンク 102 と処理室 201 とを接続する第 2 のガス供給管 232 b を第 2 の温度に加熱し、さらに、バッファタンク 102 を第 3 の温度に冷却する。このとき、第 1 の温度は第 2 の温度より高く、第 2 の温度は第 3 の温度より高くする。これにより、バッファタンク 102 内でオゾンが分解されてしまうことを抑制できる。

40

【0115】

(繰り返し工程)

その後、上述した原料ガス供給工程 (ステップ 1) ~ 酸化膜形成工程 (ステップ 3) を 1 サイクルとし、このサイクルを複数回繰り返すことにより、ウエハ 200 上に所定の膜厚の HfO_2 膜を成膜し、本実施形態に係る基板処理工程を終了する。そして、ウエハ搬入工程と逆の手順により、処理室 201 内から処理後のウエハ 200 を搬出する。

【0116】

なお、本実施形態において、処理室 201 に対するバッファタンク 102 の容積比は、例えば 1 / 2100 ~ 1 / 105 とするとよい。例えば、処理室 201 の容積を 210 L とすると、バッファタンク 102 の容積は 0.1 L ~ 2 L とするとよい。容積比が 1 / 2100 未満となると、処理室 201 内にパルス供給されるオゾンガスの流速が、バッファ

50

タンク 102 を用いない場合のオゾンガスの流速と同程度となってしまう、バッファタンク 102 を用いることによる効果が得られ難くなってしまうからである。また、容積比が 1/105 を超えると、バッファタンク 102 内から処理室 201 内へオゾンガスをパルス供給した際に、処理室 201 内の圧力が高くなりすぎてしまい、好ましくないからである。

【0117】

また、バッファタンク 102 内に充填するオゾンガスの圧力は 200 ~ 101, 130 Pa の範囲内であって、例えば 10000 Pa とするとよい。バッファタンク 102 に充填するオゾンガスの圧力が 200 Pa 未満となると、処理室 201 内にパルス供給されるオゾンガスの流速が、バッファタンク 102 を用いない場合のオゾンガスの流速と同程度となってしまう、バッファタンク 102 を用いることによる効果が得られ難くなってしまうからである。また、バッファタンク 102 に充填するオゾンガスの圧力が 101, 130 Pa を超えると、バッファタンク 102 内から処理室 201 内へオゾンガスをパルス供給した際に、供給圧との差圧がとれず流量制御できなくなってしまう、好ましくないからである。

【0118】

またオゾン供給工程（ステップ 3b）を実施中の処理室 201 内の圧力を 0.1 ~ 100 Pa とするとよい。オゾン供給工程（ステップ 3b）を実施中の処理室 201 圧力が 0.1 Pa 未満となると、ウエハ 200 表面へのオゾン供給が不足してしまうことになるからである。また、オゾン供給工程（ステップ 3b）を実施中の処理室 201 内の圧力が 1000 Pa 以上となると、真空ポンプ 246 の排気速度が低下してしまうからである。

【0119】

(3) 本実施形態に係る効果

本実施形態によれば、上述の効果に加え、以下に示す 1 つ又は複数の効果を更に奏する。

【0120】

(a) 本実施形態によれば、オゾン供給工程（ステップ 3b）の前に、ガス溜り部としてのバッファタンク 102 内にオゾンを充填するオゾン充填工程（ステップ 3a）を実施する。そして、オゾン供給工程（ステップ 3b）では、バッファタンク 102 内に充填されたオゾンを処理室 201 内にパルスの供給（フラッシュ供給）する。これにより、ウエハ 200 上へのオゾンの供給量が増加し、ウエハ 200 中央部での下地膜の酸化遅れが抑制される。そして、ウエハ 200 の表面に形成する HfO_2 膜の膜厚分布や組成分布の均一性が向上し、半導体装置の製造歩留りを向上させることができる。

【0121】

(b) また、本実施形態によれば、ウエハ 200 上にオゾンを高密度に含んだ酸化ガスを大流量で供給することなく、ウエハ 200 上へのオゾンの供給量を増加させ、ウエハ 200 中央部での下地膜の酸化遅れを抑制することができる。その為、オゾンの浪費が抑制され、基板処理のコストが低減されると共に、基板処理のスループット（生産性）を向上させることができる。

【0122】

(c) また、本実施形態においては、気化器 242 の 2 次側（アウトレット）から処理室 201 に至るまでの原料ガスの供給経路（第 1 のガス供給管 232a、第 1 のガス供給ノズル 233a の上流側）の外表面に、リボンヒータ（図示しない）等を設け、所定温度（例えば液体原料として TEMA Z を使用する場合は 130 ）に加熱する。これにより、原料ガスの再液化を抑制することができる。

【0123】

(d) また、本実施形態によれば、タンク 305 から気化器 242 に至るまでの液体原料の供給経路（搬送管 100）の外表面に、リボンヒータ（図示しない）等を設け、所定温度に加熱する。これにより、気化器 242 における液体原料の気化を促進することができる。

10

20

30

40

50

【0124】

(e) また、本実施形態によれば、例えば図15に示すように、バッファタンク102の外面に冷却コイル300を設け、冷却コイル300内にチラー水、工業用水等の熱交換媒体を流し、バッファタンク102を冷却する。これにより、熱伝導によるバッファタンク102内の昇温を抑制でき、処理室201に至る前にバッファタンク102内でオゾンが分解されてしまうことを抑制できる。そして、処理室201内へのオゾンガスの供給を安定させ、オゾンの浪費を抑制することが可能となる。

【実施例】

【0125】

まず、本発明の実施例1～3を、比較例と共に説明する。

10

【0126】

図9は、本発明の実施例1～3を比較例1と共に説明する表図であり、平均酸化膜厚、基板中央部膜厚、膜厚均一性を示している。

【0127】

(実施例1)

本実施例では、酸化膜形成工程(ステップ3)のシーケンスを、上述のシーケンス例1(図6)と同一とした。そして、バッファタンク102内にオゾンガスを充填する時間を3秒間、バッファタンク102内から処理室201内にオゾンガスを流す時間を2秒間とし、オゾン充填工程(ステップ3a)からオゾン除去工程(ステップ3c)を36回繰り返し、酸化膜形成工程(ステップ3)の実施時間を合計180秒間とした。第1のマスフローコントローラ(MFC)241aにより調整されてバッファタンク102内に供給される O_3 ガスの流量を9slmで一定とした。

20

【0128】

(実施例2)

本実施例では、酸化膜形成工程(ステップ3)のシーケンスを、上述のシーケンス例2(図7)と同一とした。すなわち、オゾン供給工程(ステップ3b)においては、第5のバルブ(排気バルブ)243eを閉とした。その他の条件は実施例1と同じである。

【0129】

(実施例3)

本実施例では、酸化膜形成工程(ステップ3)のシーケンスを、上述のシーケンス例3(図8)と同一とした。すなわち、オゾン供給工程(ステップ3b)においては、第5のバルブ(排気バルブ)243eの開度を調整し、処理室201の圧力を平均圧力に調圧した。その他の条件は実施例1と同じである。

30

【0130】

(比較例1)

本比較例では、図5に示すように、オゾンガスをバッファタンク102内に充填することなく、処理室201内に連続的に供給した。図5は、比較例に係る酸化膜形成工程のシーケンス図である。すなわち、バルブAV1とバルブAV2とを同時に開け、オゾン充填工程(ステップ3a)を実施することなく(オゾンガスをパルス的に供給することなく)、酸化膜の形成を行った。

40

【0131】

図9によれば、実施例1, 2のいずれにおいても、比較例1と比較して、 HfO_2 膜の膜厚が厚くなっており、高い成膜速度が得られていることが分かる。また、実施例1, 2, 3のいずれにおいても、比較例1と比較して、ウエハ200中央部の膜厚が厚くなっており、ウエハ200中央部での下地膜の酸化遅れが抑制出来ていることが分かる。また、実施例1, 2, 3のいずれにおいても、比較例1と比較して、膜厚均一性が改善されていることが分かる。なお、実施例1, 2は、実施例3と比較して、成膜速度が高く、ウエハ200中央部の膜厚が厚く、膜厚均一性が高いことが分かる。

【0132】

次に、本発明の実施例4～6を、比較例2と共に説明する。

50

【 0 1 3 3 】

図 1 0 は本発明の実施例 4 ~ 6 を比較例 2 と共に説明するグラフ図であり、(a) 基板面内における酸化膜の平均膜厚増加量と酸化時間との関係を、(b) は基板中央部における酸化膜の膜厚増加量と酸化時間との関係をそれぞれ示している。

【 0 1 3 4 】

(実施例 4)

本実施例では、酸化膜形成工程 (ステップ 3) のシーケンスを、上述のシーケンス例 1 (図 6) と同一とした。そして、オゾン充填工程 (ステップ 3 a) からオゾン除去工程 (ステップ 3 c) の繰り返し回数を変化させて、酸化膜形成工程 (ステップ 3) の実施時間 (酸化時間) を 6 0 秒、1 2 0 秒、1 8 0 秒と変化した。

10

【 0 1 3 5 】

(実施例 5)

本実施例では、酸化膜形成工程 (ステップ 3) のシーケンスを、上述のシーケンス例 2 (図 7) と同一とした。すなわち、オゾン供給工程 (ステップ 3 b) においては、第 5 のバルブ (排気バルブ) 2 4 3 e を閉とした。そして、オゾン充填工程 (ステップ 3 a) からオゾン除去工程 (ステップ 3 c) の繰り返し回数を変化させて、酸化膜形成工程 (ステップ 3) の実施時間 (酸化時間) を 6 0 秒、1 2 0 秒、1 8 0 秒と変化した。

【 0 1 3 6 】

(実施例 6)

本実施例では、酸化膜形成工程 (ステップ 3) のシーケンスを、上述のシーケンス例 3 (図 8) と同一とした。すなわち、オゾン供給工程 (ステップ 3 b) においては、第 5 のバルブ (排気バルブ) 2 4 3 e の開度を調整し、処理室 2 0 1 の圧力を平均圧力 (2 3 0 P a) に調圧した。そして、オゾン充填工程 (ステップ 3 a) からオゾン除去工程 (ステップ 3 c) を繰り返し、酸化時間を 1 8 0 秒とした。

20

【 0 1 3 7 】

(比較例 2)

本比較例では、図 5 に示すように、オゾンガスをバッファタンク 1 0 2 内に充填することなく、処理室 2 0 1 内に連続的に供給した。図 5 は、比較例に係る酸化膜形成工程のシーケンス図である。すなわち、バルブ A V 1 とバルブ A V 2 とを同時に開け、オゾン充填工程 (ステップ 3 a) を実施することなく (オゾンガスをパルス的に供給することなく) 、 HfO_2 膜の形成を行った。バルブ A V 1 とバルブ A V 2 とを同時に開けてオゾンガスを供給する時間 (酸化時間) を 6 0 秒、1 2 0 秒、1 8 0 秒と変化した。

30

【 0 1 3 8 】

図 1 0 (a) によれば、比較例 2 の場合、 HfO_2 膜の平均膜厚を 3 . 5 増加させるのに、1 8 0 秒程度の酸化時間を要することが分かる。これに対し、実施例 4 , 5 , 6 のいずれにおいても、 HfO_2 膜の平均膜厚を 3 . 5 増加させるのにより、短時間の酸化時間で済むことが分かる。例えば、 HfO_2 膜の平均膜厚を 3 . 5 増加させるのに、実施例 4 の場合には 6 0 秒程度の酸化時間で済み、実施例 5 の場合には 4 0 秒程度の酸化時間で済むことが分かる。すなわち、実施例 4 ~ 6 のいずれにおいても、比較例 2 と比較して高い成膜速度を得られることが分かる。

40

【 0 1 3 9 】

また、図 1 0 (b) によれば、比較例 2 の場合、酸化時間を 6 0 秒から 1 8 0 秒に増加させても、基板中央部における酸化膜の膜厚は殆ど増加しない (0 . 1 ~ 0 . 2) ことが分かる。これに対し、実施例 4 , 5 においては、酸化時間を 6 0 秒から 1 8 0 秒に増加させることで、ウエハ 2 0 0 中央部における HfO_2 膜の膜厚が比較的大きく増加する (1 ~ 2) ことが分かる。すなわち、実施例 4 , 5 のいずれにおいても、比較例 2 と比較して、ウエハ 2 0 0 中央部での下地膜の酸化遅れを抑制することができることが分かる。

【 0 1 4 0 】

次に、本発明の実施例 7 , 8 を、比較例 3 と共に説明する。

【 0 1 4 1 】

50

図 1 1 は、本発明の実施例 7 , 8 を比較例 3 と共に説明する表図であり、基板処理位置が上部の場合と下部の場合とのそれぞれにおける、 HfO_2 膜の平均膜厚及び膜厚均一性を示している。

【0142】

(実施例 7)

本実施例では、酸化膜形成工程(ステップ 3)のシーケンスを、上述のシーケンス例 2(図 7)と同一とした。すなわち、オゾン供給工程(ステップ 3 b)においては、第 5 のバルブ(排気バルブ) 2 4 3 e を閉とした。そして、原料ガス供給工程(ステップ 1) ~ 酸化膜形成工程(ステップ 3)を 1 サイクルとし、このサイクルを複数回繰り返す A L D 法により、基板上に所定の膜厚の HfO_2 膜を形成した。

10

【0143】

(実施例 8)

本実施例では、酸化膜形成工程(ステップ 3)のシーケンスを、上述のシーケンス例 3(図 8)と同一とした。すなわち、オゾン供給工程(ステップ 3 b)においては、第 5 のバルブ(排気バルブ) 2 4 3 e の開度を調整し、処理室 2 0 1 の圧力を平均圧力に調圧した。そして、原料ガス供給工程(ステップ 1) ~ 酸化膜形成工程(ステップ 3)を 1 サイクルとし、このサイクルを複数回繰り返す A L D 法により、基板上に所定の膜厚の HfO_2 膜を形成した。

【0144】

(比較例 3)

本比較例では、図 5 に示すように、オゾンガスをバッファタンク 1 0 2 内に充填することなく、処理室 2 0 1 内に連続的に供給した。図 5 は、比較例に係る酸化膜形成工程のシーケンス図である。すなわち、バルブ A V 1 とバルブ A V 2 とを同時に開け、オゾン充填工程(ステップ 3 a)を実施することなく(オゾンガスをパルス的に供給することなく)、A L D 法によりの HfO_2 膜の形成を行った。

20

【0145】

図 1 1 によれば、実施例 7 , 8 のいずれにおいても、比較例 3 と比較して、膜厚均一性が向上していることが分かる。なお、実施例 7 , 8 の膜厚、比較例 3 の膜厚がそれぞれ異なっているが、これは、実施例 7 , 8 の A L D サイクル数が、比較例 1 の A L D サイクル数よりも少ないためであり、実施例 7 , 8 の成膜速度が比較例 3 の成膜速度より遅いわけではない。

30

【0146】

次に、本発明の実施例 9 , 1 0 を、比較例 4 と共に説明する。

【0147】

図 1 2 は、基板処理位置が上部、中部、下部のそれぞれにおける HfO_2 膜の組成均一性を示す表図であり、(a) は比較例 4 の組成均一性を、(b) は実施例 9 の組成均一性を、(c) は実施例 1 0 の組成均一性をそれぞれ示している。なお、いずれの場合においても、組成均一性の評価は X P S にて行った。

【0148】

(実施例 9)

本実施例では、酸化膜形成工程(ステップ 3)のシーケンスを、上述のシーケンス例 2(図 7)と同一とした。すなわち、オゾン供給工程(ステップ 3 b)においては、第 5 のバルブ(排気バルブ) 2 4 3 e を閉とした。そして、原料ガス供給工程(ステップ 1) ~ 酸化膜形成工程(ステップ 3)を 1 サイクルとし、このサイクルを複数回繰り返す A L D 法により、基板上に所定の膜厚の HfO_2 膜を形成した。

40

【0149】

(実施例 1 0)

本実施例では、酸化膜形成工程(ステップ 3)のシーケンスを、上述のシーケンス例 3(図 8)と同一とした。すなわち、オゾン供給工程(ステップ 3 b)においては、第 5 のバルブ(排気バルブ) 2 4 3 e の開度を調整し、処理室 2 0 1 の圧力を平均圧力に調圧し

50

た。そして、原料ガス供給工程（ステップ１）～酸化膜形成工程（ステップ３）を１サイクルとし、このサイクルを複数回繰り返すＡＬＤ法により、基板上に所定の膜厚の HfO_2 膜を形成した。

【０１５０】

（比較例４）

本比較例では、オゾンガスをバッファタンク１０２内に充填することなく、処理室２０１内に連続的に供給した。すなわち、バルブＡＶ１とバルブＡＶ２とを同時に開け、オゾン充填工程（ステップ３ａ）を実施することなく（オゾンガスをパルス的に供給することなく）、ＡＬＤ法によりの HfO_2 膜の形成を行った。

【０１５１】

図１２によれば、比較例４の場合には、基板処理位置が下部から上部になるにつれて、組成均一性が悪化（±１．４０％から±３．００％に悪化）していることが分かる。すなわち、比較例４の場合には、基板処理位置が下部から上部になるにつれてウエハ中央部へのオゾン供給量が低下してしまっていることが分かる。これに対し、実施例９，１０のいずれにおいても、基板処理位置が変化しても高い組成均一性が得られる（実施例９の場合には±０．９～±１．０％、実施例１０の場合には±１．２５％）ことが分かる。すなわち、実施例９，１０のいずれにおいても、基板処理位置が下部から上部になるにつれてウエハ中央部へのオゾン供給量が低下してしまうことを抑制できることが分かる。

【０１５２】

< 第４の実施形態 >

次に、本発明の第４の実施形態に係る基板処理装置の構成、及び該基板処理装置により実施される基板処理工程について説明する。

【０１５３】

（１）基板処理装置の構成

まず、本実施形態に係る基板処理装置の構成を、図１３を参照しながら説明する。図１３は、本実施形態に係る基板処理装置の処理炉及びガス供給ユニットの概略構成図である。本実施形態においては、ガス供給ユニットが、オゾナイザ５２から第２のガス供給ノズル２３３ｂに至るオゾンガス供給経路を複数備えており、これら複数のオゾンガス供給経路が並列に設けられている点が、第３の実施形態と異なる。なお、他の構成は、コントローラ２８０の酸化シーケンスを除き第３の実施形態と同じである。以下、本実施形態に係るガス供給ユニットの構成について説明する。

【０１５４】

図１３に示すように、第２のガス供給ノズル２３３ｂの上流端には、第２のガス供給管２３２ｂの下流端が接続されている。第２のガス供給管２３２ｂは、中流付近において複数本（図１３ではＮ本）の支線に並列に分岐している。分岐した各支線は、上流側で再び合流して一本化し、オゾナイザ５２に接続されている。第２のガス供給管２３２ｂが並列に分岐した各支線には、上流側から順に、オゾン導入バルブＡＶ１－１～ＡＶ１－Ｎ、第１のマスフローコントローラ２４１ａ－１～２４１ａ－Ｎ、処理室２０１に接続されたガス溜り部としてのバッファタンク１０２－１～１０２－Ｎ、オゾン供給バルブＡＶ２－１～ＡＶ２－Ｎがそれぞれ設けられている。

【０１５５】

オゾン供給バルブＡＶ２－１～ＡＶ２－Ｎを閉、オゾン導入バルブＡＶ１－１～ＡＶ１－Ｎを開とすることで、第１のマスフローコントローラ２４１ａ－１～２４１ａ－Ｎにより流量調整しつつ、バッファタンク１０２－１～１０２－Ｎ内にオゾンガスを充填することが可能なように構成されている。その後、オゾン供給バルブＡＶ２－１～ＡＶ２－Ｎを順番に開とすることで、バッファタンク１０２－１～１０２－Ｎ内に充填されたオゾンガスを、処理室２０１内にパルス的に供給（フラッシュ供給）することが可能なように構成されている。また、オゾン供給バルブＡＶ２－１～ＡＶ２－Ｎを空ける時間間隔を制御することで、パルス供給の時間間隔を狭め、酸化処理速度を増大させることが可能なように構成されている。

【 0 1 5 6 】

(2) 基板処理工程

次に、半導体デバイスの製造工程の一つとして実施される本実施形態に係る基板処理工程について、図 1 4 を参照しながら説明する。図 1 4 は、本実施形態に係るガス供給ユニットの動作及びバルブ開閉シーケンスを例示する図である。本実施形態に係る基板処理工程は、酸化膜形成工程（ステップ 3）において、並列に設けられた複数のオゾン供給経路から、酸化ガスとしてのオゾンガスを処理室 2 0 1 内に順番にパルスの供給（フラッシュ供給）する点が、第 3 の実施形態と異なる。本実施形態に係る基板処理工程は、図 1 3 に示す基板処理装置により実施される。以下の説明において、基板処理装置を構成する各部の動作は、コントローラ 2 8 0 により制御される。

10

【 0 1 5 7 】

(ウエハ搬入工程～原料ガス除去工程（ステップ 2）)

まず、上述の実施形態と同様に、ウエハ搬入工程、原料ガス供給工程（ステップ 1）及び原料ガス除去工程（ステップ 2）を順次実施する。

【 0 1 5 8 】

(酸化膜形成工程（ステップ 3）)

次に、酸化膜形成工程（ステップ 3）を実施する。なお、図 1 4 に例示する酸化膜形成工程（ステップ 3）では、3 系統数のオゾン供給系統を用い、オゾンガスを処理室 2 0 1 内に順番にパルスの供給（フラッシュ供給）する。

【 0 1 5 9 】

まず図 1 4 の [1] に示すように、オゾン供給バルブ A V 2 - 1 ～ A V 2 - 3、及びオゾン導入バルブ A V 1 - 2、A V 1 - 3 を閉、オゾン導入バルブ A V 1 - 1 を開とし、第 1 のマスフローコントローラ 2 4 1 a - 1 で流量調整しつつ、バッファタンク 1 0 2 - 1 内にオゾンガスを充填する（オゾン充填工程（ステップ 3 a - 1））。

20

【 0 1 6 0 】

所定時間が経過し、バッファタンク 1 0 2 - 1 内に所定量のオゾンガスが充填され、バッファタンク 1 0 2 - 1 内の圧力が例えば 1 0 0 0 0 0 P a に到達したら、図 1 4 の [2] に示すように、オゾン導入バルブ A V 1 - 1 を閉、オゾン供給バルブ A V 2 - 1 を開とし、バッファタンク 1 0 2 - 1 内に充填されていたオゾンガスを処理室 2 0 1 内に供給する（オゾン供給工程（ステップ 3 b - 1））。オゾン供給工程（ステップ 3 b - 1）においては、バッファタンク 1 0 2 - 1 内に充填されたオゾンガスが、処理室 2 0 1 内にパルスの供給（フラッシュ供給）される。オゾンガスは、ウエハ 2 0 0 の表面に化学吸着している T E M A H と表面反応し、ウエハ 2 0 0 上に H f O₂ 膜が成膜される。なお、オゾン供給工程（ステップ 3 b）では、オゾンを供給した直後の処理室 2 0 1 内の圧力が例えば 1 ～ 1 0 0 0 P a の範囲内になるようにする。

30

【 0 1 6 1 】

また、図 1 4 の [2] に示すように、オゾン供給工程（ステップ 3 b - 1）の実施と並行して、オゾン導入バルブ A V 1 - 2 を開とし、第 1 のマスフローコントローラ 2 4 1 a - 2 で流量調整しつつ、バッファタンク 1 0 2 - 2 内にオゾンガスを充填する（オゾン充填工程（ステップ 3 a - 2））。

40

【 0 1 6 2 】

所定時間が経過し、バッファタンク 1 0 2 - 2 内に所定量のオゾンガスが充填され、バッファタンク 1 0 2 - 2 内の圧力が例えば 1 0 0 0 0 0 P a に到達したら、図 1 4 の [3] に示すように、オゾン導入バルブ A V 1 - 2 を閉、オゾン供給バルブ A V 2 - 2 を開とし、バッファタンク 1 0 2 - 2 内に充填されていたオゾンガスを処理室 2 0 1 内に供給する（オゾン供給工程（ステップ 3 b - 2））。オゾン供給工程（ステップ 3 b - 2）においては、バッファタンク 1 0 2 - 2 内に充填されたオゾンガスが、処理室 2 0 1 内にパルスの供給（フラッシュ供給）される。オゾンガスは、ウエハ 2 0 0 の表面に化学吸着している T E M A H と表面反応し、ウエハ 2 0 0 上に H f O₂ 膜が成膜される。なお、オゾン供給工程（ステップ 3 b - 1）では、オゾンを供給した直後の処理室 2 0 1 内の圧力が

50

例えば 1 ~ 1 0 0 0 P a の範囲内になるようにする。

【 0 1 6 3 】

また、図 1 4 の [3] に示すように、オゾン供給工程 (ステップ 3 b - 2) の実施と並行して、オゾン導入バルブ A V 1 - 3 を開とし、第 1 のマスフローコントローラ 2 4 1 a - 3 で流量調整しつつ、バッファタンク 1 0 2 - 3 内にオゾンガスを充填する (オゾン充填工程 (ステップ 3 a - 3)) 。

【 0 1 6 4 】

所定時間が経過し、バッファタンク 1 0 2 - 3 内に所定量のオゾンガスが充填され、バッファタンク 1 0 2 - 3 内の圧力が例えば 1 0 0 0 0 0 P a に到達したら、図 1 4 の [4] に示すように、オゾン導入バルブ A V 1 - 3 を閉、オゾン供給バルブ A V 2 - 3 を開とし、バッファタンク 1 0 2 - 3 内に充填されていたオゾンガスを処理室 2 0 1 内に供給する (オゾン供給工程 (ステップ 3 b - 3)) 。オゾン供給工程 (ステップ 3 b - 3) においては、バッファタンク 1 0 2 - 3 内に充填されたオゾンガスが、処理室 2 0 1 内にパルス的に供給 (フラッシュ供給) される。オゾンガスは、ウエハ 2 0 0 の表面に化学吸着している T E M A H と表面反応し、ウエハ 2 0 0 上に H f O ₂ 膜が成膜される。なお、オゾン供給工程 (ステップ 3 b - 3) では、オゾンを供給した直後の処理室 2 0 1 内の圧力が例えば 1 ~ 1 0 0 0 P a の範囲内になるようにする。

【 0 1 6 5 】

また、図 1 4 の [4] に示すように、オゾン供給工程 (ステップ 3 b - 3) の実施と並行して、オゾン導入バルブ A V 1 - 1 を開とし、第 1 のマスフローコントローラ 2 4 1 a - 3 で流量調整しつつ、バッファタンク 1 0 2 - 1 内にオゾンガスを充填する (オゾン充填工程 (ステップ 3 a - 1)) 。

【 0 1 6 6 】

以後、オゾン充填工程 (ステップ 3 a - 1) からオゾン供給工程 (ステップ 3 b - 3) を 1 サイクルとしてこのサイクルを所定回数繰り返した後、オゾン供給バルブ A V 2 - 1 ~ A V 2 - 3 を閉とし、酸化膜形成工程 (ステップ 3) を終了する。なお、酸化膜形成工程 (ステップ 3) の実施中及び終了後は、排気管 2 3 1 の第 5 のバルブ 2 4 3 e は常に開いたままとし、真空ポンプ 2 4 6 により処理室 2 0 1 内を排気し、残留オゾンおよびオゾンの中間体を処理室 2 0 1 内から排除するようにする。なお、第 5 のバルブ 2 4 3 e の開度を調整し、処理室 2 0 1 内の圧力を調圧するようにしてもよい。なお、処理室 2 0 1 内からの残留オゾンおよびオゾンの中間体の除去が完了するまでは、バージガスとしての N₂ を処理室 2 0 1 内へ供給するようにすれば、処理室 2 0 1 内から残留オゾンおよびオゾンの中間体を排除する効果が更に高まる。

【 0 1 6 7 】

(繰り返し工程)

その後、上述した原料ガス供給工程 (ステップ 1) ~ 酸化膜形成工程 (ステップ 3) を 1 サイクルとし、このサイクルを複数回繰り返すことにより、ウエハ 2 0 0 上に所定の膜厚の H f O₂ 膜を成膜し、本実施形態に係る基板処理工程を終了する。そして、ウエハ搬入工程と逆の手順により、処理室 2 0 1 内から処理後のウエハ 2 0 0 を搬出する。

【 0 1 6 8 】

なお、本実施形態においては、並列に設けるオゾンガス供給経路の数 (バッファタンク 1 0 2 - 1 ~ 1 0 2 N の数) は、酸化膜形成に必要な処理時間と製造コストのバランスに基づいて決定するとよい。

【 0 1 6 9 】

(3) 本実施形態に係る効果

本実施形態によれば、上述の効果に加え、以下に示す 1 つ又は複数の効果を更に奏する。

【 0 1 7 0 】

(a) 本実施形態によれば、オゾン供給バルブ A V 2 - 1 ~ A V 2 - N を空ける時間間隔を制御することで、パルス供給の時間間隔を狭め、酸化処理速度を増大させ、基板処理の

10

20

30

40

50

スループット（生産性）を向上させることが可能となる。

【0171】

（b）また、本実施形態によれば、ベントラインから排出するオゾンの消費量が少なくなる。そのため、消耗品であるオゾナイザ５２の寿命が長くすることができ、ランニングコストを低減させることができる。

【0172】

<本発明の他の実施形態>

以上、本発明の実施の形態を具体的に説明したが、本発明は上述の実施形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で種々変更可能である。

【0173】

例えば、本発明は、 HfO_x 膜以外の膜（ Si 酸化膜（ SiO ）、 Hf 酸化膜（ HfO_x ）、 Zr 酸化膜（ ZrO ）、 Al 酸化膜、 Ti 酸化膜、 Ta 酸化膜、 Ru 酸化膜、 Ir 酸化膜など）を成膜する場合にも適用可能である。

【0174】

また、原料ガスとしては、常温で液体である液体原料としてのテトラキスエチルメチルアミノハフニウム（ TEHAH ）を気化させた TEMAH ガスに限らず、テトラキスエチルメチルアミノジルコニウム（ TEMAZ ）などの他の有機金属液体原料を気化させたガスを使用することができる。また、酸化ガスとしては、オゾン（ O_3 ）に限定せず、他の酸素含有ガスを用いることも可能である。

【0175】

また、ウエハ２００上に形成する薄膜の種類によっては、処理室２０１内に供給する原料ガスとして、常温で液体である原料を気化器２４２によって気化させて得られるガスの他、常温で気体であるガスを用いることが出来る。係る場合、液体原料供給源、液体マスフローコントローラ２４０、気化器２４２の代わりに、原料ガス供給源やマスフローコントローラ（共に図示しない）を設けることとしても良い。また、処理室２０１内に供給する酸化ガスの種別や濃度によっては、第２のキャリアガス供給管２３４ｂを取り外しても良い。

【0176】

また、第３、第４の実施形態では、基板処理装置がノーマルフロー方式の縦型基板処理装置として構成された場合を例示しているが、係る形態に限らず、サイドフロー方式の縦型基板処理装置として構成されていてもよい。図１７は、第３の実施形態に係るガス供給ユニットをサイドフロー方式の縦型基板処理装置に適用した場合の概略構成図である。

【0177】

<本発明の好ましい態様>

次に、本発明の好ましい態様を付記する。

【0178】

（付記１）

基板を収容した処理室内に原料ガスを供給する原料ガス供給工程と、

前記処理室内に残留する前記原料ガスおよび前記原料ガスの中間体を除去する原料ガス除去工程と、

前記処理室内の雰囲気中の排気を実質的に止めた状態で、前記処理室内にオゾンを供給するオゾン供給工程と、

前記処理室内に残留する前記オゾンおよび前記オゾンの中間体を除去するオゾン除去工程と、

を複数回繰り返して前記原料ガスと前記オゾンとを互いに混合しないよう交互に供給し、前記基板の表面に酸化膜を形成する基板処理方法。

【0179】

好ましくは、

前記原料ガスは常温常圧で液体原料であって、

前記原料ガス供給工程では、前記処理室内の雰囲気中の排気しつつ前記原料ガスを前記処

10

20

30

40

50

理室内に供給する。

【0180】

また好ましくは、

前記オゾン供給工程では、前記オゾンを供給した直後の前記処理室内の圧力が1～1000Paである。

【0181】

また好ましくは、

前記オゾン供給工程では、前記処理室内の圧力を平均圧力で調圧しつつ前記処理室内に前記オゾンを供給する。

【0182】

また好ましくは、

前記オゾン供給工程の前に、前記処理室に接続されたガス溜り部内に前記オゾンを充填するオゾン充填工程を有し、

前記オゾン供給工程では、前記ガス溜り部内に充填された前記オゾンを前記処理室内に供給する。

【0183】

また好ましくは、

前記オゾン充填工程を、前記原料ガス供給工程および/または前記原料ガス除去工程と同時に行う。すなわち、前記オゾン充填工程を、前記原料ガス供給工程と同時に行うか、前記原料ガス除去工程と同時に行うか、もしくは、前記原料ガス供給工程および前記原料ガス除去工程と同時に行う。

【0184】

また好ましくは、前記オゾン充填工程では、前記ガス溜り部内の圧力が100000Paになるまで、前記ガス溜り部内に前記オゾンを充填する。

【0185】

また好ましくは、

前記各工程は、前記基板を第1の温度に加熱しつつ、前記ガス溜り部と前記処理室とを接続するガス供給管を第2の温度に加熱し、さらに、前記ガス溜り部を第3の温度に冷却しつつ行い、

前記第1の温度は前記第2の温度より高く、前記第2の温度は前記第3の温度より高い。

【0186】

(付記2)

基板を収容した処理室内に原料ガスを供給する工程と、

前記処理室内の雰囲気気を排気する工程と、

前記処理室に接続されたガス溜り部内にオゾンを充填する工程と、

前記処理室内に、前記ガス溜り部内に充填された前記オゾンを供給する工程と、

前記処理室内の雰囲気気を排気する工程と、

を複数回行って前記原料ガスと前記オゾンとを互いに混合しないように交互に供給し、前記基板の表面に酸化膜を形成する基板処理方法。

【0187】

(付記3)

基板を処理室内に搬入する基板搬入工程と、

前記処理室内の雰囲気気の排気を実質的に止めた状態で、前記処理室内にオゾンを供給するオゾン供給工程と、

前記処理室内に残留する前記オゾンおよび前記オゾンの中間体を除去するオゾン除去工程と、を有し、

前記オゾン供給工程と前記オゾン除去工程とを複数回繰り返し、前記基板の表面に酸化膜を形成する基板処理方法。

【0188】

好ましくは、

前記オゾン供給工程では、前記オゾンを供給した直後の前記処理室内の圧力が $0.1 \sim 1000 \text{ Pa}$ である。

【0189】

また好ましくは、

前記オゾン供給工程では、前記処理室内の圧力を平均圧力で調圧しつつ前記処理室内に前記オゾンを供給する。

【0190】

また好ましくは、

前記オゾン供給工程の前に、前記処理室に接続されたガス溜り部内に前記オゾンを充填するオゾン充填工程を有し、

前記オゾン供給工程では、前記ガス溜り部内に充填された前記オゾンを前記処理室内に供給する。

【0191】

また好ましくは、

前記オゾン充填工程では、前記ガス溜り部内の圧力が 100000 Pa になるまで、前記ガス溜り部内に前記オゾンを充填する。

【0192】

また好ましくは、

前記各工程は、前記基板を第1の温度に加熱しつつ、前記ガス溜り部と前記処理室とを接続するガス供給管を第2の温度に加熱し、さらに、前記ガス溜り部を第3の温度に冷却しつつ行い、

前記第1の温度は前記第2の温度より高く、前記第2の温度は前記第3の温度より高い。

【0193】

(付記4)

基板を収容した処理室に接続されたガス溜り部内にオゾンを充填する工程と、

前記ガス溜り部内に充填された前記オゾンを前記処理室内に供給する工程と、

前記処理室内の雰囲気気を排気する工程と、

を複数繰り返して、前記基板の表面に酸化膜を形成する基板処理方法。

【0194】

(付記5)

基板を処理する処理室と、

前記処理室内にオゾンを供給するガス供給ユニットと、

前記処理室内の雰囲気気を排気する排気ユニットと、

制御部と、を有し、

前記ガス供給ユニットは、前記処理室と接続されたオゾン供給路と、前記オゾン供給路の開閉を行うオゾン供給バルブと、を備え、

前記排気ユニットは、前記処理室と接続された排気路と、前記排気路を開閉する排気バルブと、を備え、

前記制御部は、

前記オゾンを前記処理室内に供給するときは、前記処理室内の雰囲気気の排気を実質的に止めた状態で前記オゾン供給路から前記オゾンを前記処理室内に供給するように前記ガス供給ユニットおよび前記排気ユニットを制御する基板処理装置。

【0195】

好ましくは、

前記ガス供給ユニットは、前記オゾン供給バルブより上流側に配置され、オゾンを溜めるガス溜り部を有し、

前記制御部は、前記オゾン供給バルブを閉じた状態で、前記オゾンを前記オゾン供給路に供給して前記オゾンを前記ガス溜り部内に溜めた後、前記オゾン供給バルブを開けて前

10

20

30

40

50

記ガス溜り部内に溜めた前記オゾンを実記処理室内に供給するよう前記ガス供給ユニットを制御する。

【0196】

また好ましくは、

前記処理室の容積に対する前記ガス溜り部の容積の比率は、 $1/2100 \sim 1/105$ である。

【0197】

また好ましくは、

前記ガス供給ユニットは、前記ガス溜り部を冷却する冷却媒体を有する冷却ユニットを備える。

【0198】

また好ましくは、

前記ガス溜り部の内壁は、Fe酸化膜、Ti酸化膜、Al酸化膜、Ni酸化膜、Cr酸化膜のいずれかでコーティングされる。

【0199】

(付記6)

基板を収容する処理室と、処理室の外に配置され、処理室内の雰囲気及び基板を加熱する加熱ユニットと、処理室に所望のガスを供給するガス供給ユニットと、処理室内の雰囲気を排気する排気ユニットと、少なくともガス供給ユニットにおけるガス供給動作あるいは排気ユニットにおけるガス排気動作を制御する制御部と、を有する基板処理装置であって、ガス供給ユニットは、処理室内にオゾンを実供給するオゾン供給部を有し、オゾン供給部は、オゾン供給路と、処理室との接続部より上流側であるオゾン供給路に配置され、オゾンを溜めるガス溜りと、このガス溜りと処理室との接続部との間であるオゾン供給路に配置されオゾン供給路を開閉するオゾン供給バルブとを有し、制御部は、オゾンを実処理室に供給する際には、第一に、オゾン供給バルブを閉じ、オゾンを実オゾン供給路に流して所望の量の前記オゾンを実ガス溜りに溜め、次に、オゾン供給バルブを開けてガス溜りに溜めたオゾンを実処理室に供給するようガス供給ユニットを制御することにより基板上に所望の酸化膜を形成する基板処理装置を提供する。処理室が大気圧よりも減圧されており、オゾン供給溜り圧力が処理室よりも高圧となっており、基板は、基板保持具により、処理室に水平且つ多段配置されている。この状態で、オゾン供給バルブを開とすると、オゾンが各基板の上面に沿ってパルス的に供給されるので、基板がオゾンにより面内膜厚に処理される。

【0200】

好ましくは、前記制御部は、前記オゾンを実前記処理室に供給する際には、前記オゾン供給バルブを閉じ、前記オゾンを実前記オゾン供給路に流して所望の量の前記オゾンを実前記ガス溜りに溜める第1のステップと、前記オゾン供給バルブを開けて前記ガス溜りに溜めた前記オゾンを実前記処理室に供給する第2のステップを所定回数繰り返すよう前記ガス供給ユニットを制御することにより前記基板上に所望の酸化膜を形成する基板処理装置。これにより、連続的且つパルス的にオゾンが基板に供給される。この結果、基板が面内均一に処理される。

【0201】

また好ましくは、前記排気ユニットは、排気路と、該排気路を介して接続される真空排気部と、前記排気路を開閉する排気バルブと、を有し、前記制御部は、前記処理室の排気を止めた状態であるいは前記処理室の排気を非常に絞った状態で、前記ガス溜りから該ガス溜りに溜めた前記オゾンを実前記処理室に供給するよう前記ガス供給ユニット及び前記排気ユニットを制御することにより前記基板上に所望の酸化膜を形成する基板処理装置。オゾンにより基板を酸化する際に、排気を停止又は排気を絞ると、基板が面内均一に処理される。

【0202】

10

20

30

40

50

また好ましくは、前記オゾンを供給した直後の前記処理室内の圧力を $0.1 \sim 1000$ Pa とする基板処理装置。 0.1 Pa 未満の場合は、酸化膜の面内均一性が低下し、 1000 Pa を超えると、酸化膜の膜厚が面内均一になる。従って、酸化膜や成膜の際は、オゾン供給した直後の前記処理室内の圧力を $100 \sim 1000$ Pa とするとよい。

【0203】

また好ましくは、前記ガス溜り内の圧力が 100000 Pa になるまで、前記オゾンの前記ガス溜りに溜める基板処理装置。このような圧力にガス溜りの圧力を定めると、オゾン供給バルブが開放されたときに、基板に向けてパルス的に供給されるオゾンにより、基板の面内均一な酸化、成膜が可能になる。

【0204】

また好ましくは、前記処理室の容積に対する前記ガス溜りの容積比は $1/2100 \sim 1/105$ である請求項1記載の基板処理装置。このように、容積比を決定することで、ウエハを面内均一に酸化させ、又面内均一な成膜が可能になる。

【0205】

また好ましくは、前記制御部は、前記オゾン前記処理室に供給する際は、平均圧力で調圧するように前記ガス供給ユニット及び前記排気ユニットを制御して所望の酸化膜を形成する基板処理装置。ここで、平均圧力とはオゾン供給する際に、排気バルブを閉めずにオゾン供給した場合の圧力から求められる圧力である。平均圧力とすると、所望の酸化膜の厚み面内均一にすることができる。

【0206】

また好ましくは、前記排気ユニットは前記処理室の下部に接続される基板処理装置。

排気ユニットが下部に設けられると、処理室内を流れた後に排気することができるので、原料ガス(処理ガス)の無駄がなくなる。また、処理室内でのガスの流れを乱すことなく、酸化や成膜に適した流れを形成するのに適している。

【0207】

また好ましくは、前記処理室は、アウトチューブと、前記アウトチューブの内部に設置され、前記複数の基板が積層されて収容される少なくとも下端側が開放したインナチューブとを備え、前記ガス供給ユニットは、前記複数の基板の積層方向に延在するように前記インナチューブの内部に立設され複数のガス噴出口を有するガス供給ノズルを有し、さらに前記処理室は、前記ガス供給ノズルに対向した位置であって、前記インナチューブに設けられた複数の排気口を有する基板処理装置。

このような処理室とすると、各基板に対して水平フローを形成することができるので、各基板の面内均一性を向上させることができる。また、インナチューブとアウトチューブとの間の間隙を通った後の処理ガスと、インナチューブの開放端からの処理ガスとの両方を排気させることができるので、ガスの置換効率を向上させることができる。

【0208】

また好ましくは、前記オゾン供給部は、前記ガス溜りを冷却する冷却媒体を有する冷却ユニットを備える基板処理装置。

ガス溜りを冷却すると、オゾンの寿命が延びるので、一定の品質で基板を処理することが可能になる。

【0209】

また好ましくは、前記冷却媒体は、冷却水、ペルチェ素子のいずれかである基板処理装置。

簡単な構成で確実にオゾン供給溜りを冷却できるので、信頼性が向上する。

【0210】

また好ましくは、前記ガス溜りの内壁は、Fe酸化膜、Ti酸化膜、Al酸化膜、Ni酸化膜、Cr酸化膜のいずれかでコーティングされる基板処理装置。これにより、オゾンと冷却溜りの反応が防止されるので、基板処理の信頼性を向上させることができる。

【0211】

また好ましくは、前記ガス供給ユニットは、前記処理室にオゾンとは異なる原料ガスを

10

20

30

40

50

供給する原料ガス供給部を有し、前記原料ガス供給部は、原料ガス供給路と、前記原料ガス供給路に配置され前記原料ガス供給路を開閉する原料ガス供給バルブとを有し、前記制御部は、前記原料ガスと前記オゾンとを互いに混合しないように所定回数交互に繰り返して前記処理室に供給し、前記原料ガスを前記処理室に供給する際には、前記原料ガス供給路から前記原料ガスを前記処理室に供給すると共に、前記オゾン供給バルブを閉じた状態で前記オゾンを前記オゾン供給路に流して所望の量の前記オゾンを前記ガス溜りに溜めるように前記ガス供給ユニット及び前記排気ユニットを制御することにより前記基板上に所望の酸化膜を形成する基板処理装置。

このような構成とすると、原料ガスにより基板を処理している間にオゾンがガス溜りに蓄えられることができる。オゾンは、原料ガスによる処理が終了した直後に、オゾン供給バルブを開とすることによって、基板に供給され、原料ガスの原料と反応して酸化、又は成膜を行う。

【0212】

また好ましくは、前記酸化膜は、S i 酸化膜、H f 酸化膜、Z r 酸化膜、A l 酸化膜、T i 酸化膜、T a 酸化膜、R u 酸化膜、I r 酸化膜のいずれかである基板処理装置。

【0213】

また好ましくは、前記原料ガスは、S i 原子、H f 原子、Z r 原子、A l 原子、T i 原子、T a 原子、R u 原子、I r 原子を含む有機化合物や上記原子の塩化物のいずれかである基板処理装置。

【0214】

また好ましくは、前記制御部には、さらに、前記原料ガスの前記処理室への供給を止めた後、及び、前記オゾンの前記処理室への供給を止めた後、残留した前記原料ガス又は前記オゾンを除去するように前記ガス供給ユニット及び前記排気ユニットを制御する基板処理装置。

これにより、処理室が清浄化される。

【0215】

(付記7)

処理室に接続されたガス溜りにオゾンを充填する第1の工程と、前記ガス溜りに充填されたオゾンを前記処理室に供給する第2の工程と、前記処理室内の雰囲気気を排気する第3の工程と、を含み、前記第1の工程から前記第3の工程を少なくとも1回以上繰り返して行い、前記処理室内に積層して収容された複数の基板の表面に所望の厚さの酸化膜を形成する半導体装置の製造方法。

このような工程により、基板を面内均一に処理して酸化膜を形成することができる。

【0216】

好ましくは、前記第1の工程から前記第3の工程を繰り返すとき、少なくとも1回以上、前記第1の工程と前記第3の工程を同時に行う場合を有する半導体装置の製造方法。オゾンをパルス的に供給しながら排気すると、面内均一に酸化膜を形成することができる。

【0217】

(付記8)

原料ガスとオゾンを互いに混合しないように所定回数交互に繰り返して処理室に供給して、前記処理室内に積層して収容された複数の基板の表面に所望の厚さの酸化膜を形成する半導体装置の製造方法であって、前記処理室に前記原料ガスを供給する第1の工程と、前記処理室に接続されたガス溜りに前記オゾンを充填する第2の工程と、前記ガス溜りに充填されたオゾンを前記処理室に供給する第3の工程と、前記処理室内の雰囲気気を排気する第4の工程と、を含み、前記第1の工程から前記第4の工程を少なくとも1回以上繰り返して行い、前記処理室内に積層して収容された複数の基板の表面に所望の厚さの酸化膜を形成する半導体装置の製造方法。このような工程を実施すると、基板に対し面内均一に所望の膜を形成することができる。

【0218】

好ましくは、前記第1の工程から前記第4の工程を繰り返すとき、少なくとも1回以上

10

20

30

40

50

、前記第 1 の工程と前記第 2 の工程を同時に行う場合を有する半導体装置の製造方法。このような構成とすると、原料ガスにより基板を処理している間にオゾンがガス溜りに蓄えられることができる。オゾンは、原料ガスによる処理が終了した直後に、オゾン供給バルブを開とすることによって、基板に供給され、原料ガスの原料と反応して酸化、又は成膜を行う。

【符号の説明】

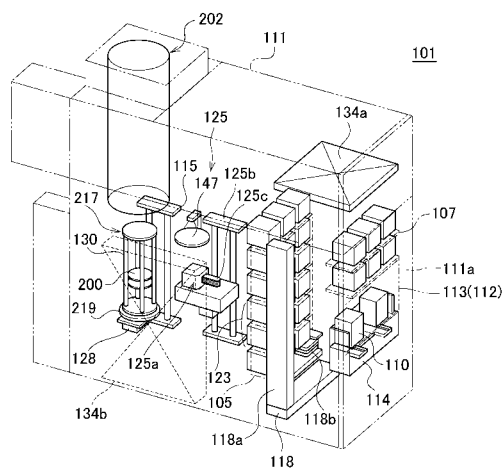
【 0 2 1 9 】

- 1 0 4 バッファタンク（ガス溜り）
- 2 0 0 ウエハ（基板）
- 2 0 1 処理室
- 2 0 3 反応管
- 2 0 7 ヒータ（ヒータユニット）
- 2 3 1 排気管（排気路）
- 2 3 2 a 第 1 のガス供給管
- 2 3 2 b 第 2 のガス供給管（オゾン供給路）
- 2 3 3 a 第 1 のガス供給ノズル
- 2 3 3 b 第 2 のガス供給ノズル
- 2 4 3 e 第 5 のバルブ（排気バルブ）
- 2 4 6 真空ポンプ（排気ユニット）
- 2 4 8 a 第 1 のガス噴出口
- 2 4 8 b 第 2 のガス噴出口
- 2 8 0 コントローラ（制御部）
- A V 1 ガス導入バルブ
- A V 2 ガス供給バルブ

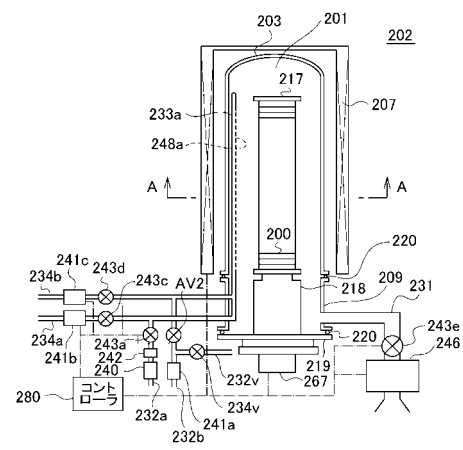
10

20

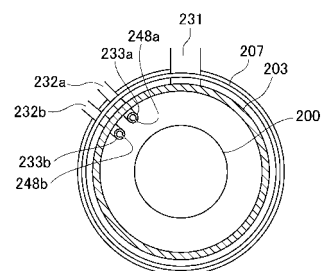
【 図 1 】



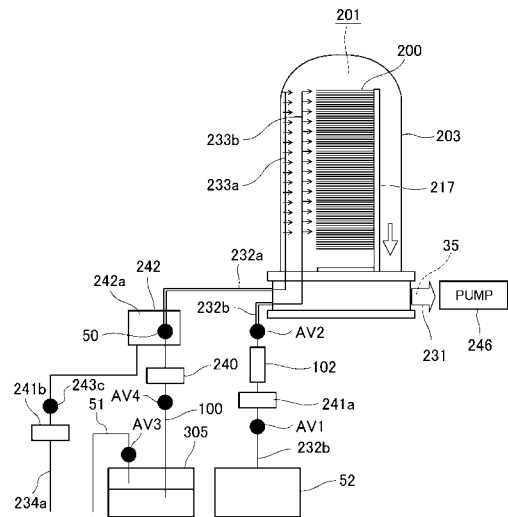
【 図 2 】



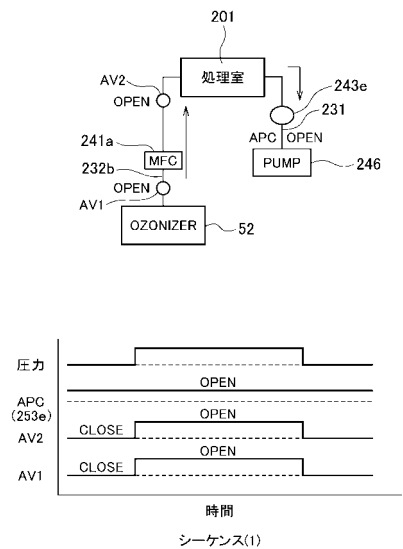
【 図 3 】



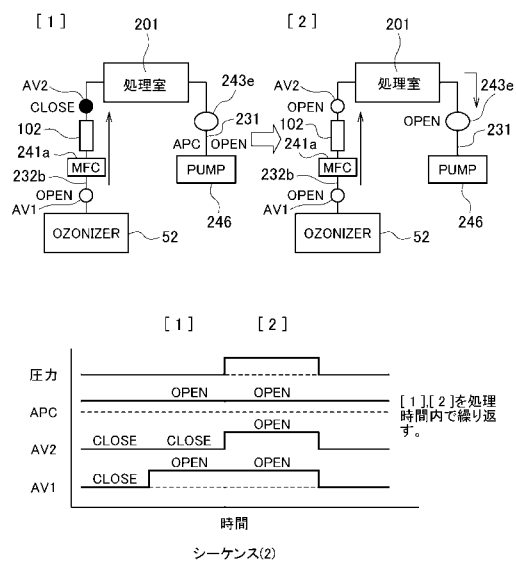
【 図 4 】



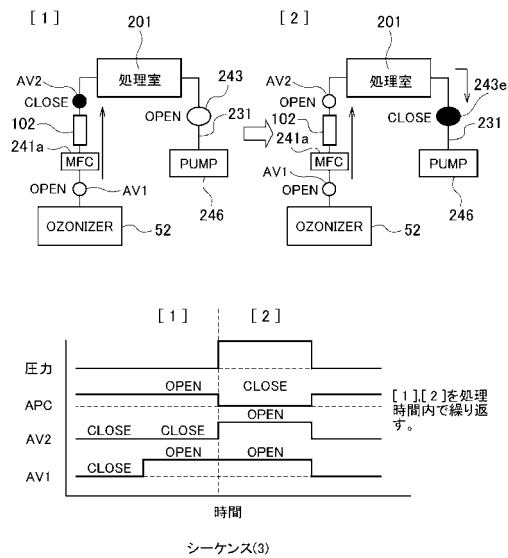
【 図 5 】



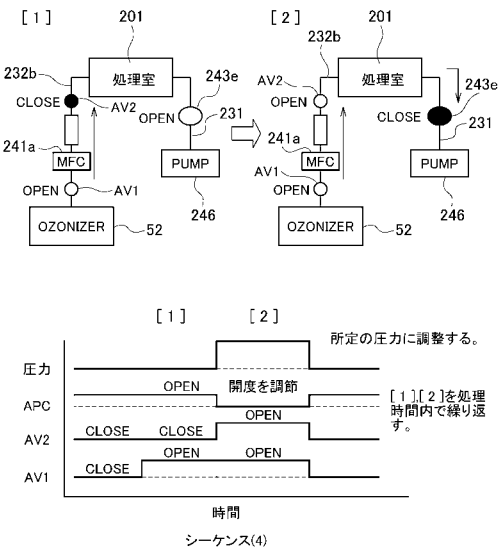
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】

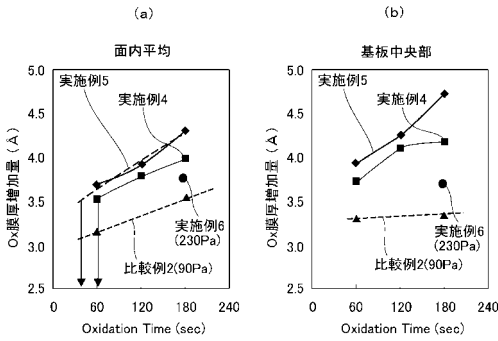


【 図 9 】

O₃のみを用いた処理における結果

条件	比較例1	実施例1 (シーケンス例1)	実施例2 (シーケンス例2)	実施例3 (シーケンス例3)
平均酸化膜厚[A]	11.0	11.4	11.7	11.0
基板中央部 膜厚[A]	10.5	11.4	11.9	11.0
均一性[±%]	5.3	1.4	1.4	2.5

【 図 1 0 】



【 図 1 1 】

ALD HfO₂成膜における膜厚均一性結果

条件	比較例3		実施例7 (シーケンス例2)		実施例8 (シーケンス例3)	
基板処理位置	ポート 上部	ポート 下部	ポート 上部	ポート 下部	ポート 上部	ポート 下部
平均酸化膜厚 [A]	78.8	74.1	72.6	72.1	72.8	76.0
均一性[±%]	5.5	6.3	2.1	5.2	4.1	4.6

【 図 1 2 】

(a) 比較例4

	ポート 上部	ポート 中部	ポート 下部
組成均一性 [±%]	3.00	2.20	1.40

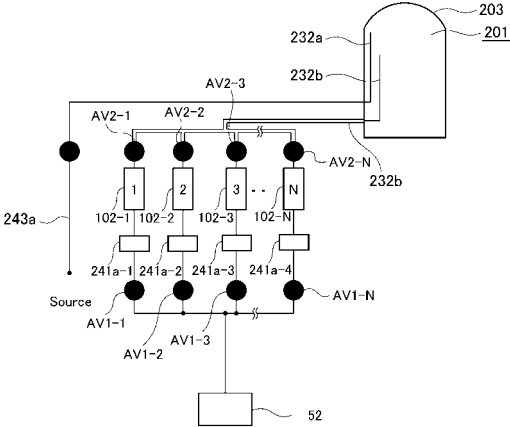
(b) 実施例9(シーケンス例2)

	ポート 上部	ポート 中部	ポート 下部
組成均一性 [±%]	1.00	1.00	0.90

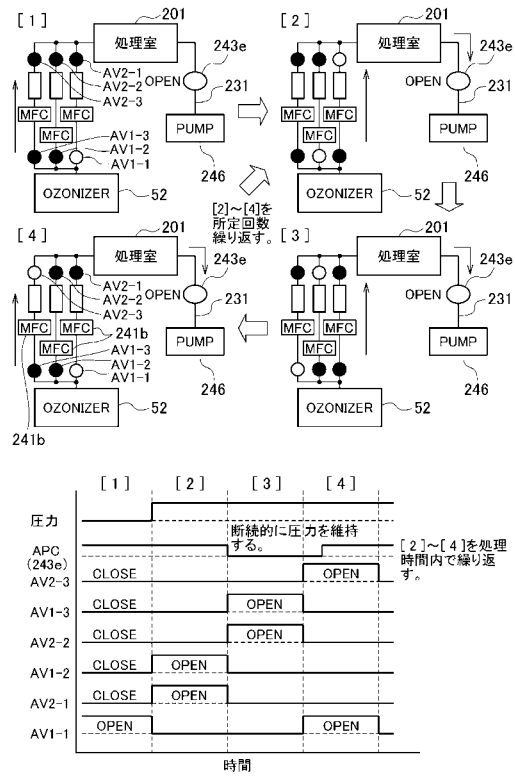
(c) 実施例10(シーケンス例3)

	ポート 上部	ポート 中部	ポート 下部
組成均一性 [±%]	1.25	1.25	1.25

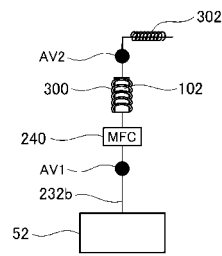
【 図 1 3 】



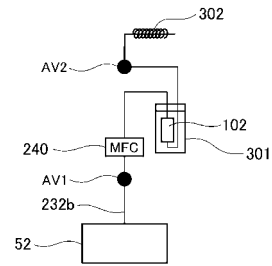
【図 14】



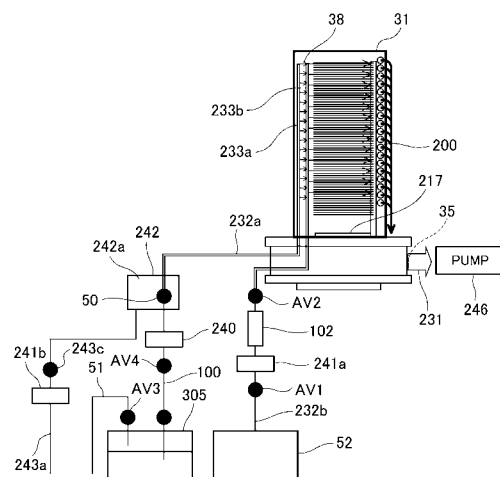
【図 15】



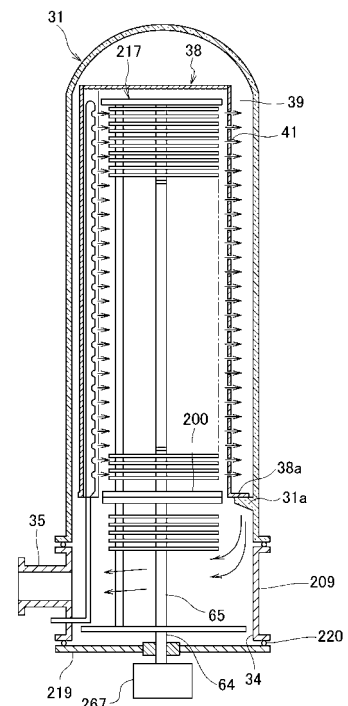
【図 16】



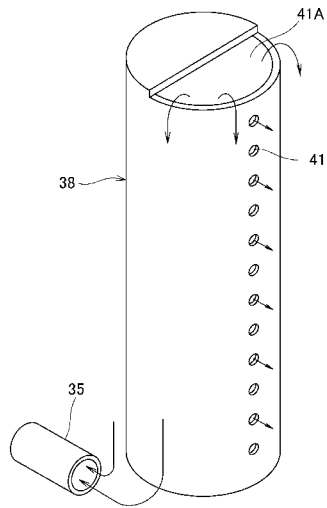
【図 17】



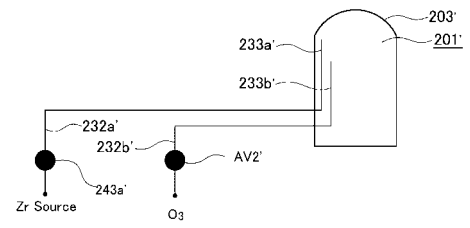
【図 18】



【 図 1 9 】



【 図 2 0 】



フロントページの続き

(72)発明者 竹林 雄二

富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株式会社日立国際電気内

(72)発明者 境 正憲

富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株式会社日立国際電気内

(72)発明者 加藤 努

富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株式会社日立国際電気内

Fターム(参考) 4K030 AA11 AA14 BA10 BA42 CA04 CA12 EA03 FA10 GA05 HA01
JA11 KA04 LA15
5F045 AA15 AB31 AB32 AC07 AD05 AD06 DP19 DQ05 EE02 EE19
EF03 EG06
5F058 BC02 BC03 BF04 BF27 BF29 BF37 BG02 BJ01