

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2017年9月28日(28.09.2017)



(10) 国際公開番号  
WO 2017/163375 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01L 21/31 (2006.01) C23C 16/455 (2006.01)  
B01J 7/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/059415
- (22) 国際出願日: 2016年3月24日(24.03.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 株式会社日立国際電気(HITACHI KOKU-SAI ELECTRIC INC.) [JP/JP]; 〒1058039 東京都港区西新橋二丁目15番12号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 立野 秀人(TATENO, Hideto); 〒9392393 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 Toyama (JP). 田中 昭典(TANAKA, Akinori); 〒9392393 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 Toyama (JP). 原 大介(HARA, Daisuke); 〒9392393 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 Toyama (JP). 奥野 正久(OK-UNO, Masahisa); 〒9392393 富山県富山市八尾町保

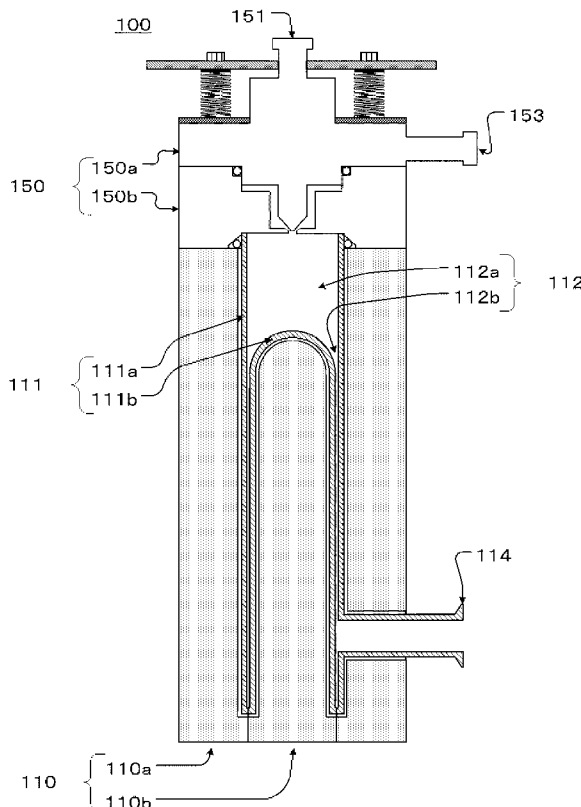
内二丁目1番地 株式会社日立国際電気内 Toyama (JP). 定田 拓也(JODA, Takuya); 〒9392393 富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株式会社日立国際電気内 Toyama (JP). 塚本 剛史(TSUKAMOTO, Takashi); 〒9392393 富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株式会社日立国際電気内 Toyama (JP). 堀井 貞義(HORII, Sadayoshi); 〒9392393 富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株式会社日立国際電気内 Toyama (JP). 角田 徹(KAKUDA, Toru); 〒9392393 富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株式会社日立国際電気内 Toyama (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,

[続葉有]

(54) Title: VAPORIZER, SUBSTRATE TREATMENT APPARATUS, AND METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: 気化器、基板処理装置及び半導体装置の製造方法



(57) Abstract: According to the art disclosed in the present application, provided is a vaporizer that is equipped with: a vaporization chamber, the inner surface of which is configured from a quartz member; and an atomizer unit, which is formed of a fluorine resin, and which atomizes a liquid raw material using a carrier gas (atomization gas), and supplies the material to the inside of the vaporization chamber. The present art enables to eliminate, in the vaporizer for vaporizing the liquid raw material, occurrence of metal contamination due to reaction between the liquid raw material and the vaporizer configuration member in contact with the liquid raw material.

(57) 要約: 本出願において開示される技術によれば、内面が石英部材で構成された気化室と、フッ素樹脂で形成され、液体原料をキャリアガス（アトマイゼーションガス）を用いて霧化させて前記気化室内に供給する霧化部（アトマイザ部）と、を備える気化器が提供される。当該技術によれば、液体原料を気化させる気化器において、液体原料と、液体原料に接触する気化器の構成部材とが反応することにより生じるメタルコンタミネーションの発生を防止することができる。

WO 2017/163375 A1



SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,  
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,  
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保  
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,  
MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー  
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー  
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

発明の名称： 気化器、基板処理装置及び半導体装置の製造方法  
技術分野

[0001] 本発明は、気化器、基板処理装置及び半導体装置の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 大規模集積回路 (Large Scale Integrated Circuit: 以下LSI) の素子間分離の手法として、基板となるシリコンに、分離したい素子間に溝もしくは孔等の空隙を形成し、その空隙に絶縁物を堆積する方法が用いられている。絶縁物として、例えばシリコン酸化膜 (SiO<sub>2</sub>膜) が用いられる。SiO<sub>2</sub>膜は、Si基板自体の酸化や、化学気相成長法 (Chemical Vapor Deposition: CVD)、絶縁物塗布法 (Spin On Dielectric: SOD) によって形成されている。

[0003] 中でもSODでは近年、塗布絶縁材料として、ポリシラザン (SiH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>) (又は、パーヒドロポリシラザン: PHPSと称する) を用いることが検討されている。ポリシラザンは薄膜を形成する際に、例えばスピンコーターを用いて基板上に塗布される。

[0004] ポリシラザンは、製造時の過程から、アンモニアに起因する窒素等の不純物として含む。そのため、ポリシラザンを用いて形成された塗布膜から不純物を取り除いて、緻密なSiO<sub>2</sub>膜を得る為には、塗布後に改質処理をおこなうことが必要である。ポリシラザン膜から緻密なSiO<sub>2</sub>膜を得る方法として、例えば先行技術文献1に開示された技術のように、過酸化水素 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) を含むガスをポリシラザン膜に供給してポリシラザン膜を改質することが知られている。

[0005] また、同様に、従来のCVD法による埋め込み方法に替えて、流動性CVD (Flowable CVD) 法により空隙に絶縁材料を埋め込む手法も検討されており、同様の手法により緻密なSiO<sub>2</sub>膜を得るための改質処理を

行うことが知られている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0006] 特許文献1：WO 2013/077321

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007]  $H_2O_2$ を含むガスを生成する手法の一つとして、 $H_2O_2$ を含む液体原料を気化器により気化させて $H_2O_2$ を含む気化ガスを得ることが考えられる。従来の気化器は、気化効率の観点から一般的に、熱伝導性の良好な金属製のものが用いられる。しかしながら、 $H_2O_2$ は反応性の高い化合物であり、ほとんどの金属を腐食させる性質を有している。そのため、 $H_2O_2$ を含む液体原料を従来の気化器を用いて気化させる場合、液体原料と接触する金属が腐食されてしまう。特に液体原料と接触する加熱部分は高温であるため、当該部分に用いられる金属の腐食は顕著となる。従って、従来の気化器を用いる場合、金属の腐食に伴うメタルコンタミネーション（金属汚染）の発生は不可避である。特に半導体装置の製造過程では、メタルコンタミネーションの発生を防止することは極めて重要な課題である。

[0008] 本発明は、液体原料を気化させる気化器において、メタルコンタミネーションの発生を防止する技術を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0009] 本発明の一態様によれば、内面が石英部材で構成された気化室と、フッ素樹脂で形成され、液体原料をキャリアガス（アトマイゼーションガス）を用いて霧化させて前記気化室内に供給する霧化部（アトマイザ部）と、を備える気化器が提供される。

## 発明の効果

[0010] 本発明によれば、液体原料を気化させる気化器において、メタルコンタミネーションの発生を防止することができる。

## 図面の簡単な説明

- [0011] [図1]一実施形態に係る基板処理装置の構成を示す概略構成図。  
[図2]一実施形態に係る基板処理装置が備える処理炉の構成を示す縦断面概略図。  
[図3]一実施形態に係る基板処理装置が備える気化器の概略を示す縦断面構造図。  
[図4]一実施形態に係る気化器を構成する気化部の詳細な縦断面構造図。  
[図5]一実施形態に係る気化器を構成する霧化部の詳細な縦断面構造図。  
[図6]一実施形態に係る基板処理装置が備えるコントローラの概略構成図。  
[図7]一実施形態に係る基板処理工程に対する事前処理工程を示すフロー図。  
[図8]一実施形態に係る基板処理工程を示すフロー図。

## 発明を実施するための形態

### [0012] <本発明の一実施形態>

以下に、本発明の好ましい実施の形態について図面を参照してより詳細に説明する。

### [0013] (1) 基板処理装置の構成

まず、本実施形態にかかる半導体装置の製造方法を実施する基板処理装置10の構成例について、図1及び図2を用いて説明する。本基板処理装置10は、過酸化水素( $H_2O_2$ )を含有する液体原料、すなわち過酸化水素水を気化させて生成される処理ガスを用いて基板を処理する装置である。例えばシリコン等からなる基板としてのウエハ200を処理する装置である。本基板処理装置10は、微細構造である凹凸構造(空隙)を有するウエハ200に対する処理に用いる場合に好適である。本実施形態では、微細構造の溝にシリコン含有膜であるポリシラザン膜が充填されており、当該ポリシラザン膜を処理ガスにより処理することによりSiO膜を形成する。なお、本実施形態ではポリシラザン膜を処理ガスにより処理する例を示しているが、ポリシラザン膜に限らず、例えばシリコン元素と窒素元素と水素元素を含む膜、特にシラザン結合を有する膜や、テトラシリルアミンとアンモニアのプラズマ

重合膜などを処理する場合にも、本発明を適用することができる。

[0014] なお、本実施形態においては、 $H_2O_2$ を気化もしくはミスト化したもの（すなわち気体状態の $H_2O_2$ ）を $H_2O_2$ ガスと呼び、少なくとも $H_2O_2$ ガスを含むガスを処理ガスと呼び、 $H_2O_2$ を含む液体状態の水溶液を過酸化水素水又は液体原料と呼ぶ。

[0015] （処理容器）

図1に示すように、処理炉202は処理容器（反応管）203を備えている。処理容器203は、例えば石英または炭化シリコン（SiC）等の耐熱性材料により構成されており、下端が開口した円筒形状に形成されている。処理容器203の筒中空部には処理室201が形成され、基板としてのウエハ200を、後述するポート217によって水平姿勢で垂直方向に多段に整列した状態で収容可能に構成されている。

[0016] 処理容器203の下部には、処理容器203の下端開口（炉口）を気密に封止（閉塞）可能な炉口蓋体としてのシールキャップ219が設けられている。シールキャップ219は、処理容器203の下端に垂直方向下側から当接されるように構成されている。シールキャップ219は円板状に形成されている。基板の処理空間となる処理室201は、処理容器203とシールキャップ219で構成される。

[0017] （基板保持部）

基板保持部としてのポート217は、複数枚のウエハ200を多段に保持できるように構成されている。ポート217は、複数枚のウエハ200を保持する複数本の支柱217aを備えている。支柱217aは例えば3本備えられている。複数本の支柱217aはそれぞれ、底板217bと天板217cとの間に架設されている。複数枚のウエハ200が、支柱217aに水平姿勢でかつ、互いに中心を揃えた状態で整列されて管軸方向に多段に保持されている。支柱217a、底板217b、天板217cの構成材料として、例えば炭化シリコン、酸化アルミニウム（AlO）、窒化アルミニウム（AlN）、窒化シリコン（SiN）、酸化ジルコニウム（ZrO）等の熱伝導

性の良い非金属材料が用いられる。

[0018] ボート217の下部には、例えば石英や炭化シリコン等の耐熱材料からなる断熱体218が設けられており、第1の加熱部207からの熱がシールキャップ219側へ伝わりにくくなるように構成されている。断熱体218は、断熱部材として機能すると共にボート217を保持する保持体としても機能する。

[0019] (昇降部)

処理容器203の下方には、ボート217を昇降させて処理容器203の内外へ搬送する昇降部としてのボートエレベータが設けられている。ボートエレベータには、ボートエレベータによりボート217が上昇された際に炉口を封止するシールキャップ219が設けられている。

[0020] シールキャップ219の処理室201と反対側には、ボート217を回転させるボート回転機構267が設けられている。ボート回転機構267の回転軸261はシールキャップ219を貫通してボート217に接続されており、ボート217を回転させることでウエハ200を回転させるように構成されている。

[0021] (第1の加熱部)

処理容器203の外側には、処理容器203の側壁面を囲う同心円状に、処理容器203内のウエハ200を加熱する第1の加熱部207が設けられている。第1の加熱部207は、ヒータベース206により支持されて設けられている。図2に示すように、第1の加熱部207は第1～第4のヒータユニット207a～207dを備えている。第1～第4のヒータユニット207a～207dはそれぞれ、処理容器203内でのウエハ200の積層方向に沿って設けられている。処理容器203内には、加熱部としての第1～第4のヒータユニット207a～207d毎に、ウエハ200又は周辺温度を検出する温度検出器として、例えば熱電対等の第1～第4の温度センサ263a～263dが、処理容器203とボート217との間にそれぞれ設けられている。

[0022] 第1の加熱部207、第1～第4の温度センサ263a～263dには、それぞれ、後述するコントローラ121が電氣的に接続されている。コントローラ121は、処理容器203内のウエハ200の温度が所定の温度になるように、第1～第4の温度センサ263a～263dによりそれぞれ検出された温度情報に基づいて、第1～第4のヒータユニット207a～207dへの供給電力を所定のタイミングにてそれぞれ制御し、第1～第4のヒータユニット207a～207d毎に個別に温度設定や温度調整を行うように構成されている。また、第1～第4のヒータユニット207a～207dのそれぞれの温度を検出する温度検出器として、熱電対で構成される第1の外部温度センサ264a、第2の外部温度センサ264b、第3の外部温度センサ264c、第4の外部温度センサ264dがそれぞれ設けられていてもよい。第1～第4の外部温度センサ264a～264dはそれぞれコントローラ121に接続されている。これにより、第1～第4の外部温度センサ264a～264dによりそれぞれ検出された温度情報に基づいて、第1～第4のヒータユニット207a～207dのそれぞれの温度が所定の温度に加熱されているかを監視できる。

[0023] (ガス供給部(ガス供給系))

図1、図2に示すように、処理容器203と第1の加熱部207との間には、処理容器203の外壁の側部に沿って、処理ガス供給ノズル501aと酸素含有ガス供給ノズル502aが設けられている。処理ガス供給ノズル501aと酸素含有ガス供給ノズル502aは、例えば熱伝導率の低い石英等により形成されている。処理ガス供給ノズル501aと酸素含有ガス供給ノズル502aの先端(下流端)は、それぞれ処理容器203の頂部から処理容器203の内部に気密に挿入されている。処理容器203の内部に位置する処理ガス供給ノズル501aと酸素含有ガス供給ノズル502aの先端には、それぞれ供給孔501bと供給孔502bが設けられている。供給孔501bと供給孔502bは処理容器203内に供給される処理ガス及び酸素含有ガスを処理容器203内に收容されたポート217の上部に設けられた天

板 2 1 7 c に向かって供給するように構成されている。

[0024] 酸素含有ガス供給ノズル 5 0 2 a の上流端にはガス供給管 6 0 2 c が接続されている。さらにガス供給管 6 0 2 c には、上流側から順に、バルブ 6 0 2 a、ガス流量制御部を構成するマスフローコントローラ (MFC) 6 0 2 b、バルブ 6 0 2 d、酸素含有ガス加熱部 6 0 2 e、が設けられている。酸素含有ガスは例えば、酸素 ( $O_2$ ) ガス、オゾン ( $O_3$ ) ガス、亜酸化窒素 ( $NO$ ) ガスの少なくとも 1 つ以上を含むガスが用いられる。本実施形態では、酸素含有ガスとして  $O_2$  ガスを用いる。酸素含有ガス加熱部 6 0 2 e は、酸素含有ガスを加熱するように設けられている。酸素含有ガスを加熱することで、処理室 2 0 1 内に供給される処理ガスの加熱を補助することができる。また、処理容器 2 0 3 内の処理ガスの液化を抑制することができる。

[0025] 処理ガス供給ノズル 5 0 1 a の上流端には、処理ガスを供給する処理ガス供給管 2 8 9 a の下流端が接続されている。さらに処理ガス供給管 2 8 9 a には、上流側から、液体原料を気化させて処理ガスを生成する処理ガス生成部としての気化器 1 0 0、バルブ 2 8 9 b が設けられている。本実施形態では、処理ガスとして  $H_2O_2$  を少なくとも含むガスを用いる。また、処理ガス供給管 2 8 9 a の周囲には、ジャケットヒータ等により構成される配管ヒータ 2 8 9 c が設けられており、配管ヒータ 2 8 9 c により処理ガス供給管 2 8 9 a が加熱されるように構成されている。

[0026] 気化器 1 0 0 には、気化器 1 0 0 に対して処理ガスの液体原料 (本実施形態では過酸化水素水) を供給する液体原料供給部 (液体原料供給系) 3 0 0 と、気化器 1 0 0 に対してキャリアガスを供給するキャリアガス供給部 (キャリアガス供給系) が接続されている。気化器 1 0 0 において生成された液体原料の気化ガスは、キャリアガスとともに、処理ガスとして処理ガス供給管 2 8 9 a へ向けて送出 (排出) される。

[0027] 液体原料供給部 3 0 0 は、上流側から、液体原料供給源 3 0 1 と、バルブ 3 0 2 と、気化器 1 0 0 へ供給される液体原料の流量を制御する液体流量コントローラ (LMFC) 3 0 3 を備えている。キャリアガス供給部は、キャ

リアガス供給管601c、キャリアガスバルブ601a、キャリアガス流量制御部としてのMFC601b、キャリアガスバルブ601d、などにより構成される。本実施形態では、キャリアガスとして酸素含有ガスであるO<sub>2</sub>ガスが用いられる。但し、キャリアガスとしては、酸素含有ガス(O<sub>2</sub>ガスの他、例えばO<sub>3</sub>ガス、NOガス、等)を少なくとも1つ以上を含むガスを用いることができる。また、キャリアガスとして、ウエハ200やウエハ200に形成された膜に対して反応性の低いガスを用いることもできる。たとえば、N<sub>2</sub>ガス又は、Arガス、Heガス、Neガスなどの希ガスを用いることができる。

[0028] ここで、少なくとも処理ガス供給ノズル501aと供給孔502aにより処理ガス供給部が構成される。処理ガス供給部には更に、処理ガス供給管289a、バルブ289b、気化器100等を含めるようにしても良い。また、少なくとも酸素含有ガス供給ノズル501aと供給孔501bにより酸素含有ガス供給部が構成される。酸素含有ガス供給部には更に、ガス供給管602c、酸素含有ガス加熱部602e、バルブ602d、MFC602b、バルブ602a等を含めるようにしても良い。また、処理ガス供給部と酸素含有ガス供給部により、ガス供給部(ガス供給系)が構成される。

[0029] (気化器)

続いて、図3を用いて気化器100の構造の概略を説明する。気化器100は、加熱された気化部110内に、霧化部(アトマイザ部)150により霧化された微細な液体原料の液滴を供給することで液体原料を気化する。

[0030] 気化部110は、アウトブロック110aとインナブロック110bの2つのブロックにより構成されている。円筒形のアウトブロック110aの内側に、インナブロック110bが、円筒状の間隙112bを介して挿入されている。インナブロック110bの上部に形成される上部空間112aと、アウトブロック110aとインナブロック110bの間に形成される間隙112bは気化空間112を構成する。気化空間112内で生じた気化ガスは、キャリアガスとともに処理ガスとして排気口114から処理ガス供給管2

89 aへ排気（送出）される。また、アウトブロック110 aの気化空間112に露出する面に形成された石英部材111 aと、インナブロック110 bの気化空間112に露出する面に形成された石英部材111 bにより気化容器111が構成されている。すなわち、気化容器111は、石英部材111 aと111 bによる二重管構造となっている。

[0031] 霧化部150は、下部ブロック（第1のブロック）150 aと上部ブロック（第2のブロック）150 bの2つのブロックにより構成されている。下部ブロック150 aは気化部110のアウトブロック110 aの上部に取り付けられ、上部空間112 aの開口を閉塞するように構成されている。上部ブロック150 bは下部ブロック150 aの上部に取り付けられる。霧化部150はフッ素樹脂により構成されている。本実施形態におけるフッ素樹脂とは、例えばPFA、PTFE、PCTFE、等である。

[0032] 以下、気化部110と霧化部150の構造についてそれぞれ詳述する。

[0033] （気化部）

図4を用いて気化部110の詳細な構造を説明する。気化部110は、石英部材（石英ガラス）で構成される気化容器111と、気化容器111の内部に形成される気化空間112と、気化容器111を加熱する加熱部としての気化器ヒータ113と、排気口114と、気化容器111の温度を測定する、熱電対で構成された温度センサ115とを備えている。なお、気化器ヒータ113は、インナブロック110 aに内蔵されたヒータ113 aと、アウトブロック110 bに内蔵されたヒータ113 bとにより構成されている。

[0034] 気化容器111は、気化空間112に露出する面、すなわち液体原料に接触する面が全てメタルフリー材料である石英で構成されているため、気化容器の材料と液体原料とが反応することにより生じる金属汚染（メタルコンタミネーション）を防止することができる。

[0035] （ヒータとその周辺部の構成）

気化容器111を構成する石英部材は熱伝導性が低いため、金属製の気化

容器に比べて、ヒータからの熱を効率的に液体原料に伝えて気化させることが難しい。そこで本実施形態では、気化器ヒータ 113 と気化容器 111 との間には、気化器ヒータ 113 から発せられる熱を気化容器 111 の石英部材に伝えるための金属ブロック 116 が挿入されている。本実施形態では、金属ブロック 116 はアルミニウムにより構成されている。石英部材は金属と比べて熱伝導性が低いが、熱伝導性の高い金属のブロックを挿入することにより、気化器ヒータ 113 からの熱を気化容器 111 へ均等に伝えることができる。

[0036] また、気化器ヒータ 113 と金属ブロック 116 との間、及び金属ブロック 116 と気化容器 111 との間には伝熱ペースト 117 が塗布されている。これらの中に生じる間隙に伝熱ペースト 117 が充填されていることにより、間隙を無くし、より均一に熱を伝えることができる。特に金属ブロック 116 と気化容器 111 の間に間隙があると、気化容器 111 における温度ムラが発生しやすいため、当該間隙に伝熱ペースト 117 を塗布することは有効である。

[0037] 気化容器 111 へ熱が均等に伝わらずに温度のムラが生じると、局所的な温度低下により液体原料が気化されない（又は再液化する）気化不良が発生する可能性があるため、気化容器 111 へ熱を均等に伝えることは重要である。本実施形態では、上述の構造により、気化器ヒータ 113 からの熱を気化容器 111 へ均等に伝えられるため、気化容器 111 における温度のムラを抑制し、液体原料を効率的に気化させることができる。

[0038] （気化容器の二重管構造）

さらに本実施形態では、ヒータからの熱をより効率的に液体原料に伝えるため、気化容器 111 を二重管構造としている。霧化部 150 から供給される液体原料の液滴は、上部空間 112 a と、アウトブロック 110 a とインナブロック 110 b の間に形成された円筒状の間隙 112 b を通ることにより加熱され、気化される。間隙 112 b の幅は例えば 0.5 mm ~ 2 mm である。本実施形態では 1 mm としている。このように液体原料の液滴が通過

する間隙を所定の幅まで狭めて、液体原料の液滴（又は液滴を含むキャリアガス）が気化容器 111 に接触する単位体積当たりの表面積を大きくすることにより、気化容器 111 の熱を効率的に液体原料に伝えることができる。気化効率の観点からは、間隙 112 b の幅はできるだけ狭い方が望ましいが、実用上では、気化容器 111 の作成上の寸法精度や、必要とする気化ガスの流量を確保するのに必要な最低限の幅も考慮して、当該幅を設定する必要がある。

[0039] また、インナブロック 110 b の上部（先端部）はドーム状（球面状）に形成されている。このような形状にすることにより、上部空間 112 a に供給された液体原料の液滴が、当該部分の表面に付着した際に液体状態のまま表面上に滞留することなく間隙 112 b の方向に流れるようになるため、当該部分の表面の温度が局所的に低下することを防止し、気化効率を向上させることができる。

[0040] 温度センサ 115 により測定された温度データは温度制御コントローラ 106 に出力され、温度制御コントローラ 106 は、当該温度データに基づいて気化器ヒータ 113 の温度を制御する。本実施形態における気化器 100 は、温度センサ 115 をインナブロック 110 b の先端（上端）付近に 1 つ備えているが、温度センサを他の箇所に複数備えても良い。例えば、インナブロック 110 b の下端付近や上端と下端の間の付近、アウトブロック 110 a の上端付近や、下端付近、上端と下端の間の付近、などの箇所の少なくとも何れかに温度センサを設けても良い。また、複数の温度センサによりそれぞれ測定された温度データに基づいて、アウトブロック 110 a のヒータ 113 a とインナブロック 110 b のヒータ 113 b の温度それぞれ個別に制御しても良い。

[0041] また、アウトブロック 110 a の金属ブロック 116 と石英部材 111 a の間には、金属ブロック 116 と石英部材 111 a が直接接触することによって石英部材 111 a が破損するのを防止するため、耐熱性を有するオーリング 118 が設けられている。オーリング 118 を設けることにより、伝熱

ペースト 117 が熱で変形した場合であっても、金属ブロック 116 と石英部材 111a の接触を防止することができる。

[0042] また、排気口 114 は気化容器 111 と同じく石英部材により構成されている。排気口 114 は、処理ガス供給管 289a との接続インターフェイス部を NW フランジ構造とし、O リングを挟んで処理ガス供給管 289a との接続部をシールしている。この接続構造により、当該接続部において処理ガスや液体原料がリークすることを防止することができる。

[0043] なお、本実施形態では、気化部 110 はアウトブロック 110a とインナブロック 110b に分割された構造であるが、これらを一体として形成しても良い。また、石英部材 111a と石英部材 111b は溶接されることにより、一体となった気化容器 111 として構成されてもよい。

[0044] (霧化部 (アトマイザ部))

図 5 を用いて霧化部 150 の詳細な構造を説明する。霧化部 150 は、フッ素樹脂で形成された下部ブロック 150a と上部ブロック 150b の 2 つのブロックにより構成される。

[0045] (上部ブロック 150b)

上部ブロック 150b には、LMFC303 から供給される液体原料 (過酸化水素水) が導入される液体原料導入口 151、液体原料導入口 151 から導入された液体原料を気化容器 111 内に吐出する吐出ノズル 152、及びキャリアガス供給管 601c から供給されるキャリアガスが導入されるキャリアガス導入口 153 が設けられている。

[0046] (下部ブロック 150a)

下部ブロック 150a には、キャリアガス及び液体原料を気化容器 111 内の上部空間 112a へ噴出させる噴出孔 (噴出部) 155 が設けられている。

[0047] (下部ブロック 150a と上部ブロック 150b の接続)

下部ブロック 150a と上部ブロック 150b は、両者を接続することによって、両者の間にキャリアガスのバッファ空間 154 を形成する構造とな

っている。キャリアガス導入口153に導入されたキャリアガスは、バッファ空間154を經由して、噴出孔154から上部空間112a内へ噴射される。吐出ノズル152の先端は噴出孔155に差し込まれ、これにより噴出孔155におけるキャリアガスの流路は狭く制限される構造となっている。噴出孔155を通過するキャリアガスの流れは非常に高速になるため、噴出する際に吐出ノズル152の先端から吐出される液体原料の液滴を霧化（アトマイジング）する。このように、吐出ノズル152から吐出される液体原料は、キャリアガスとともに、微細な液滴状態で気化容器111内の上部空間112aに噴射される。

[0048] 下部ブロック150aと上部ブロック150bの接合部であって、バッファ空間154の周囲には、キャリアガスのリークを防止するための封止部材として、Oリング156が設けられる。本実施形態では、Oリング156として耐熱性のフッ素ゴムが使用される。封止部材としては、Oリングに限らずガスケット等を用いることもできる。

[0049] （気化部110と上部ブロック150aの接続）

気化容器111（より具体的には石英部材111a）と下部ブロック150aが接触する接合部には、気化ガスや液体原料のリークを防止するためのOリング157が設けられる。本実施形態では、Oリング157として、Oリング156と同様に耐熱性のフッ素ゴムが使用される。封止部材としては、Oリングに限らずガスケット等を用いることもできる。

[0050] 上述の通り、本実施形態によける霧化部150は、液体原料及びキャリアガスが接触する部分が全てフッ素樹脂又はフッ素ゴムのような金属を含まない材料（メタルフリー材料）により構成されている。従って、霧化部150において、液体原料と金属が反応して金属汚染が発生することを防止することができる。特に過酸化水素水のような反応性の高い液体原料を気化させる際には好適である。また、気化部110も同様に、液体原料に接触する面が全てメタルフリー材料である石英で構成されているため、気化容器の材料と液体原料とが反応することにより生じる金属汚染を防止することができる。

従って本実施形態における気化器100は、霧化と気化の両方の工程に亘って金属汚染を完全に排除することができる。

[0051] (クリープ防止機構)

一般にフッ素樹脂を含む合成樹脂は、押え付けられるとクリープ現象を起こして変形することが知られており、高温状態においては特に変形が顕著となる。本実施形態の場合、フッ素樹脂により構成される霧化部150は、加熱された気化部110と接続されているために時間とともに温度が上昇するため、クリープ現象による変形が発生してしまう。従って、加熱前の状態において、気化容器111と下部ブロック150aとの接合部や、下部ブロック150aと上部ブロック150bとの接合部などに緩みがなかったとしても、加熱時間が経過すると共にこれらの接合部が緩み、隙間が生じることがある。この隙間から気化ガスやキャリアガスのガスリークや液体原料の液漏れが発生してしまう。特に本実施形態における気化器100は、高温状態でもフッ素樹脂に比べてほとんど変形しない石英で形成された気化容器111と、フッ素樹脂で形成された下部ブロック150aとが接合される構造を有しているため、クリープ現象により隙間が生じ易い。

[0052] この課題を解決するために、本実施形態では、気化部110に霧化部150を常に一定の押しつけ圧で押し付けることができるクリープ防止機構を気化器100に設ける。これによって、霧化部150をフッ素樹脂で構成することによって発生するクリープ現象が原因のガスリークや液漏れを解決することができる。

[0053] クリープ防止機構は、押圧板170、弾性体としてのスプリング171、固定板172、及び抑えネジ（ボルト）173を有している。押圧板170は、上部ブロック150bの上面に設けられ、上部ブロック150bを上方から押圧する板材である。スプリング171は、押圧板170の上面に設けられ、固定板172との間で押圧板170を押圧する弾性体である。固定板172は、気化部110との間の相対的な距離が固定されるように構成されている。本実施形態では、抑えネジ173は、固定板172、スプリング1

71、上部ブロック150b及び下部ブロック150aを貫通して、気化部110の金属ブロック116に結合されるように取り付けられる。抑えネジ173が金属ブロック116に結合されることによって、固定板172と気化部110との距離が固定される。また、抑えネジ173を締める程度を調整することによって、当該距離を調整することができる。

[0054] 抑えネジ173により固定される固定板172は、スプリング171を押圧板170へ押え付けるように構成される。従って、押圧板170にはスプリング171の弾性力により、下部ブロック150a及び上部ブロック150bには、気化部110に向かって一定の押し付け圧がかかる構造となっている。

[0055] なお、押圧板170を押圧する弾性体は、スプリングに限らず、板バネやゴム等の適当な弾性体を適宜選択することもできる。また、抑えネジ173を用いずに、クランプ機構等の固定手段により、気化部110と固定板172との距離を固定及び調整する構造とすることもできる。

[0056] 本実施形態では、気化部110、下部ブロック150a及び上部ブロック150bが、クリープ防止機構で常に互いに一定の押し付け圧で押し付け合う構造としたため、クリープ現象により下部ブロック150a及び上部ブロック150bの少なくとも一方が変形しても、接合部が緩み隙間が生じることを防止することができる。特に、クリープ現象によって隙間が生じやすい、気化容器111と下部ブロック150aとの間の接合部からのガスリークや液漏れを効果的に防止することができる。

[0057] なお、接合部の隙間の発生を防止する他の手法として、スプリング等の弾性体を用いずに、ネジやクランプ等により気化部110、下部ブロック150a及び上部ブロック150bを押し付ける構造とすることも考えられる。しかしこれらの手法の場合、クリープ現象による変形量を想定して、加熱前から高い押し付け圧を掛けておく必要があるため、逆にクリープ現象を促進させる可能性がある。また、一定の変形量を超えると押し付け圧を掛けることができなくなるため、接合部の隙間の発生を防止することができない。本

実施形態におけるクリープ防止機構は、スプリング等の弾性体を用いることで変形が進んでも常に一定の押し付け圧で押し付けることができるため、接合部の隙間の発生を防止する構造として好適である。

[0058] また、本実施形態では、気化部110と霧化部150の下部ブロック150a、上部ブロック150bがそれぞれ分割され、クリープ防止機構で互いに押し付け合うように固定されている構造となっている。従って、スプリング171と抑えネジ173を取り外すだけで気化器100を容易にそれぞれのブロックに分解することが可能であり、洗浄などの際のメンテナンス性にも優れている。

[0059] なお、本実施形態において開示した構造に限らず、スプリング等の弾性体が有する弾性力を用いて、気化部110、霧化部150の下部ブロック150a、及び上部ブロック150bが常に互いに一定の押し付け圧で押し付け合う構造を提供することもできる。例えば、気化部110を固定し、気化器100の外部に固定されたスプリング等の弾性体により、上部ブロック150bを気化部110の方向に押し付ける構造とすることもできる。また、上部ブロック150bを固定し、気化部110を下方からスプリング等の弾性体により上部ブロック150bの方向に押し付ける構造とすることもできる。また、本実施形態においては、下部ブロック150aと上部ブロック150bが分割された構造であるが、霧化部150が一体で構成された構造であっても、上述のクリープ防止機構を適用することができる。すなわち、クリープ防止機構により、霧化部150と気化部110が常に互いに一定の押し付け圧で押し付け合う構造とすることができる。

[0060] (排気部)

処理容器203の下方には、処理室201内のガスを排気するガス排気管231の一端が接続されている。ガス排気管231の他端は、圧力調整器としてのAPC (Auto Pressure Controller) バルブ255を介して、真空ポンプ246 (排気装置) に接続されている。処理室201内は、真空ポンプ246で発生する負圧によって排気される。また

、圧力検出器としての圧力センサ 223 が APCバルブ 255 の上流側に設けられている。このようにして、処理室 201 内の圧力が所定の圧力（真空度）となるよう、真空排気するように構成されている。圧力センサ 223 および APCバルブ 255 には、圧力制御コントローラ 224（図 6 参照）が電氣的に接続されており、圧力制御コントローラ 224 は、圧力センサ 223 により検出された圧力に基づいて、処理室 201 内の圧力が所望の圧力となるよう、APCバルブ 255 を所望のタイミングで制御するように構成されている。

[0061] 排気部は、ガス排気管 231、APCバルブ 255 などで構成されている。また、排気部には圧力センサ 223 などを含めても良い。さらに、真空ポンプ 246 を排気部を含めても良い。

[0062]（制御部）

図 6 に示すように、制御部（制御手段）であるコントローラ 121 は、CPU (Central Processing Unit) 121a、RAM (Random Access Memory) 121b、記憶装置 121c、I/Oポート 121d を備えたコンピュータとして構成されている。RAM 121b、記憶装置 121c、I/Oポート 121d は、内部バス 121e を介して、CPU 121a とデータ交換可能なように構成されている。コントローラ 121 には、例えばタッチパネルやディスプレイ等として構成された入出力装置 122 が接続されている。

[0063] 記憶装置 121c は、例えばフラッシュメモリ、HDD (Hard Disk Drive) 等で構成されている。記憶装置 121c 内には、基板処理装置の動作を制御する制御プログラムや、後述する基板処理の手順や条件などが記載されたプログラムレシピ等が読み出し可能に格納されている。プロセスレシピは、後述する基板処理工程における各手順をコントローラ 121 に実行させ、所定の結果を得ることが出来るように組み合わせられたものであり、プログラムとして機能する。以下、このプログラムレシピや制御プログラム等を総称して、単にプログラムともいう。また、プロセスレシピを、

単に、レシピともいう。本明細書においてプログラムという言葉を用いた場合は、レシピ単体のみを含む場合、制御プログラム単体のみを含む場合、または、その両方を含む場合がある。また、RAM121bは、CPU121aによって読み出されたプログラムやデータ等が一時的に保持されるメモリ領域（ワークエリア）として構成されている。

[0064] I/Oポート121dは、上述のLMFC303、MFC601b、602b、バルブ601a、601d、602a、602d、302、APCバルブ255、第1の加熱部207（207a、207b、207c、207d）、第1～第4の温度センサ263a～263d、ポート回転機構267、圧力センサ223、圧力制御コントローラ224、温度制御コントローラ106、気化器ヒータ113、温度センサ115、配管ヒータ289c、等に接続されている。

[0065] CPU121aは、記憶装置121cからの制御プログラムを読み出して実行すると共に、入出力装置122からの操作コマンドの入力等に応じて記憶装置121cからレシピを読み出すように構成されている。CPU121aは、読み出されたレシピの内容に沿うように、LMFC303による液体原料の流量調整動作、MFC601b、602bによるガスの流量調整動作、バルブ601a、601d、602a、602d、302、289bの開閉動作、APCバルブ255の開閉調整動作、及び第1～第4の温度センサ263a～263dに基づく第1の加熱部207の温度調整動作、真空ポンプ246の起動及び停止、ポート回転機構267の回転速度調節動作、温度制御コントローラ106を介した気化器ヒータ113、配管ヒータ289cの温度調整動作、等を制御するように構成されている。

[0066] コントローラ121は、外部記憶装置（例えば、磁気テープ、フレキシブルディスクやハードディスク等の磁気ディスク、CDやDVD等の光ディスク、MOなどの光磁気ディスク、USBメモリやメモリカード等の半導体メモリ）123に格納された上述のプログラムを、コンピュータにインストールすることにより構成することができる。記憶装置121cや外部記憶装置

123は、コンピュータ読み取り可能な記録媒体として構成される。以下、これらを総称して、単に記録媒体ともいう。本明細書において、記録媒体という言葉を用いた場合は、記憶装置121c単体のみを含む場合、外部記憶装置123単体のみを含む場合、または、その両方を含む場合がある。なお、コンピュータへのプログラムの提供は、外部記憶装置123を用いず、インターネットや専用回線等の通信手段を用いて行ってもよい。

[0067] (2) 事前処理工程

ここで、基板としてのウエハ200に後述の改質処理が施される前に施される事前処理工程について図7を用いて説明する。図7に示すように、事前処理工程では、ウエハ200に対して、ポリシラザン塗布工程T20とプリベーク工程T30が施されている。ポリシラザン塗布工程T20では、塗布装置（不図示）により、ポリシラザンが塗布される。塗布されたポリシラザンの厚さは、ポリシラザンの分子量、ポリシラザン溶液の粘度、コーターの回転数によって調整される。プリベーク工程T30では、ウエハ200に塗布されたポリシラザンから溶剤が除去される。具体的には、70℃～250℃程度に加熱されることにより溶剤が揮発することにより行われる。加熱は好ましくは150℃程度で行われる。

[0068] また、ウエハ200は、微細構造である凹凸構造を有し、ポリシラザンを少なくとも凹部（溝）に充填するように供給され、溝内にシリコン含有膜であるポリシラザン塗布膜が形成された基板を用いられる。このウエハ200に、処理ガスとして過酸化水素水の気化ガスである $H_2O_2$ を含むガスを用いる例について説明する。なお、シリコン含有膜には、窒素や水素が含まれており、場合によっては、炭素や他の不純物が混ざっている可能性がある。

[0069] 本実施形態における事前処理工程では、上述の基板処理装置10とは別の処理装置（不図示）にウエハ200を搬入し（基板搬入工程T10）、当該処理装置内において上述のポリシラザン塗布工程T20とプリベーク工程T30を実施し、その後ウエハ200を搬出する（基板搬出工程T40）。

[0070] (3) 基板処理工程

続いて、本実施形態に係る半導体装置の製造工程の一工程として実施される基板処理工程について、図8を用いて説明する。かかる工程は、上述の基板処理装置10により実施される。本実施形態では、かかる基板処理工程の一例として、処理ガスとして $H_2O_2$ を含むガスを用い、基板としてのウエハ200上に形成されたシリコン含有膜を $SiO$ 膜に改質（酸化）する工程（改質処理工程）を行う場合について説明する。なお、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121により制御される。

[0071]（基板搬入工程（S10））

まず、予め指定された枚数のウエハ200をポート217に装填する。複数枚のウエハ200を保持したポート217を、ポートエレベータによって持ち上げて処理容器203内に搬入する。この状態で、処理炉202の開口部である炉口はシールキャップ219によりシールされた状態となる。

[0072]（圧力・温度調整工程（S20））

処理容器203内が所望の圧力（真空度）となるように真空ポンプ246を制御して処理容器203内の雰囲気気を真空排気する。また、酸素含有ガス供給部（供給孔501b）から酸素含有ガスを処理容器203に供給する。好ましくは、酸素含有ガスを酸素含有ガス加熱部602eで $100^{\circ}C \sim 120^{\circ}C$ に加熱した後に供給する。この際、処理容器203内の圧力は、圧力センサ223で測定し、この測定した圧力に基づきAPCバルブ255の開度をフィードバック制御する（圧力調整）。処理容器203内の圧力は例えば、微減圧状態（約 $700\text{hPa} \sim 1000\text{hPa}$ ）に調整される。

[0073] 処理容器203内に収容されたウエハ200が所望の第1の温度、例えば $40^{\circ}C$ から $100^{\circ}C$ となるように第1の加熱部207によって加熱する。この際、処理容器203内のウエハ200が所望の温度となるように、第1の温度センサ263a、第2の温度センサ263b、第3の温度センサ263c、第4の温度センサ263dが検出した温度情報に基づき第1の加熱部207が備える第1のヒータユニット207a、第2のヒータユニット207

b、第3のヒータユニット207c、第4のヒータユニット207dへの供給電力をフィードバック制御する（温度調整）。このとき、第1のヒータユニット207a、第2のヒータユニット207b、第3のヒータユニット207c、第4のヒータユニット207dの設定温度は全て同じ温度となるように制御する。

[0074] また、ウエハ200を加熱しつつ、ポート回転機構267を作動して、ポート217の回転を開始する。この際、ポート217の回転速度をコントローラ121によって制御する。なお、ポート217は、少なくとも後述する改質処理工程（S30）が終了するまでの間は、常に回転させた状態とする。

[0075] （改質処理工程（S30））

ウエハ200が所定の第1温度に到達し、ポート217が所望とする回転速度に到達したら、液体原料供給部300から液体原料（過酸化水素水）を気化器100へ供給する。すなわち、バルブ302を開け、LMFC303により流量制御された液体原料を、液体原料導入口151を介して霧化部150に導入する。霧化部150に供給された液体原料は、吐出ノズル152から吐出される際に、噴出孔155を通過するキャリアガスによって霧化（アトマイズ）され、微細な液滴の状態（例えばミスト状態）となって気化容器111内の上部空間112aに噴霧される。石英で構成された気化容器111は、気化器ヒータ113によって金属ブロック116を介して所望の温度（例えば180～220℃）に加熱されており、噴霧された液体原料（過酸化水素水）の液滴は、気化容器101の表面や気化空間112中において加熱されて蒸発し、気体となる。本実施形態における気化器100では特に、液体原料の液滴が間隙112bを通過することにより効率よく気化される。気化された液体原料は、キャリアガスとともに処理ガス（気化ガス）として排気口114から処理ガス供給管289aへ送出される。

[0076] 気化器ヒータ113の温度は、温度センサ115により測定された温度データに基づいて、気化不良が起こらないように制御する。気化不良によって

処理室 201 内に供給される処理ガス中に液滴状態（又はミスト状態）の液体原料が含まれていると、改質処理中にパーティクルが発生するなどして SiO 膜の品質の低下につながるからである。具体的には、気化容器 111 の一部又は全部の温度低下によって液滴が完全に気化されない、又は再液化してしまうことのないように、例えば気化器ヒータ 113 の温度を所定の温度以上を保つように制御する。

[0077] また、バルブ 289b を開け、気化器 100 から送出された処理ガスを、処理ガス供給管 289a、バルブ 289b、処理ガス供給ノズル 501a、供給孔 501b を介して、処理室 201 内に供給する。供給孔 501b から処理室 201 内に導入された処理ガスはウエハ 200 に供給される。処理ガスに含まれる  $H_2O_2$  ガスは、反応ガスとしてウエハ 200 の表面のシリコン含有膜と酸化反応することで、当該シリコン含有膜を SiO 膜に改質する。

[0078] また、処理容器 203 内に処理ガスを供給しつつ、処理容器 203 内を真空ポンプ 246 により排気する。すなわち、APCバルブ 255 を開け、ガス排気管 231 を介して処理容器 203 内から排気された排気ガスを、真空ポンプ 246 により排気する。そして所定時間経過後、バルブ 289b を閉じ、処理容器 203 内への処理ガスの供給を停止する。また、さらに所定時間経過後、APCバルブ 255 を閉じ、処理容器 203 内の排気を停止する。

[0079] また、本実施形態では、液体原料として過酸化水素水を気化器 100 に供給して、 $H_2O_2$  ガスを含む処理ガスを処理容器 203 内に供給することを記載したが、これに限らず、液体原料として例えばオゾン ( $O_3$ ) を含む液体や、水などを用いることもできる。但し、本実施形態で用いる  $H_2O_2$  のような反応性の高い化合物を含む液体原料を気化させる場合において、金属汚染の原因となる金属と液体原料が接触しないように構成された本実施形態における気化器 100 の使用は特に好適である。

[0080] (乾燥処理工程 (S40))

改質処理工程 (S30) が終了した後、ウエハ 200 を、プリベーク工程

T 3 0 で処理された温度以下の所定の第 2 温度に昇温させる。第 2 温度は、上述の第 1 温度よりも高い温度であって、上述のプリベーク工程 T 3 0 の温度以下の温度に設定される。例えば、1 5 0 °C に昇温させる。昇温後、温度を保持して、ウエハ 2 0 0 と処理容器 2 0 3 内を緩やかに乾燥させる。このように乾燥させることにより、ポリシラザン膜から離脱した副生成物であるアンモニア、塩化アンモン、炭素、水素、他、溶媒に起因するアウトガス等の不純物と H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> に起因する不純物を、ウエハ 2 0 0 への再付着を抑制させながらウエハ 2 0 0 の乾燥と異物源の除去を行うことができる。

[0081] (ポストベーク工程 (S 5 0))

乾燥処理工程 (S 4 0) が終了した後、乾燥処理工程よりも高温に昇温し、窒素と酸素とアルゴンの少なくとも 1 つ以上を含む雰囲気処理することにより、SiO<sub>2</sub>膜中に残存している水素を除去することができ、水素の少ない良好な SiO<sub>2</sub>膜に改質することができる。ポストベーク工程 S 5 0 を行うことで、SiO<sub>2</sub>膜の品質を向上させることができるが、高品質の酸化膜質が要求されるデバイス工程 (例えば S T 1 等) 以外では、製造スループットを優先させる場合があり、行わなくても良い。

[0082] (降温・大気圧復帰工程 (S 6 0))

乾燥処理工程 (S 4 0) 又はポストベーク工程 (S 5 0) が終了した後、A P C バルブ 2 5 5 を開け、処理容器 2 0 3 内を真空排気することで、処理容器 2 0 3 内に残存するパーティクルや不純物を除去することができる。真空排気後、A P C バルブ 2 5 5 を閉じ、処理容器 2 0 3 内の圧力を大気圧に復帰させる。大気圧に復帰させることで、処理容器 2 0 3 内の熱容量が増加させることができ、ウエハ 2 0 0 と処理容器 2 0 3 を均一に加熱することができる。ウエハ 2 0 0 と処理容器 2 0 3 を均一に加熱することで、真空排気で除去できなかったパーティクル、不純物、ウエハ 2 0 0 からのアウトガス、および過酸化水素水に含まれていた残留不純物を除去することができる。処理容器 2 0 3 内の圧力が大気圧になり、所定時間経過した後、所定の温度 (例えばウエハ 2 0 0 の挿入温度程度) に降温させる。

[0083] (基板搬出工程 (S70))

その後、ポートエレベータによりシールキャップ219を下降させて処理容器203の下端を開口するとともに、処理済みウエハ200をポート217に保持した状態で処理容器203の下端から処理容器203の外部へ搬出する。その後、処理済みウエハ200はポート217より取り出され、本実施形態に係る基板処理工程を終了する。

[0084] <本発明の他の実施形態>

以上、本発明の実施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。

[0085] 上述の実施形態では、ポリシラザン膜が形成されたウエハ200を処理する例を示したがこれに限るものでは無い。例えば、シラザン結合(-Si-N-)を有する膜が形成されたウエハ200を処理する場合にも同様に本発明を適用することができる。例えば、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)、ヘキサメチルシクロトリシラザン(HMCTS)、ポリカルボシラザン、ポリオルガノシラザンを用いた塗布膜に対する処理に本発明を適用することもできる。

[0086] また、上述では、シラザン結合を有する膜がスピンコートされ、プリベークされたウエハ200を処理する例を示したが、これに限るものではなく、CVD法で形成されプリベークされていないシリコン含有膜、例えば、モノシラン( $\text{SiH}_4$ )ガス又は、トリシリルアミン(TSA)ガスなどのシリコン原料を用いたCVD法によってシリコン含有膜であっても同様に酸化させることができる。CVD法によるシリコン含有膜の形成方法としては、特に流動性CVD法を用いることができる。流動性CVD法により、例えばアスペクト比の大きいギャップをシリコン含有膜で充填し、充填されたシリコン含有膜に対して本発明における酸化処理やアニール処理を行うことができる。

[0087] また、上述の実施形態では、縦型処理炉を備える基板処理装置について説明したがこれに限らず、例えば、枚葉式、Hot Wall型、Cold

Wa 1 1型の処理炉を有する基板処理装置や、処理ガスを励起させてウエハ200を処理する基板処理装置に本発明を適用してもよい。

[0088] <本発明の好ましい態様>

以下に、本発明の好ましい態様について付記する。

[0089] <付記1>

一態様によれば、内面が石英部材で構成された気化室と、フッ素樹脂で形成され、液体原料をキャリアガス（アトマイゼーションガス）を用いて霧化させて前記気化室内に供給する霧化部（アトマイザ部）と、を備える気化器が提供される。

[0090] <付記2>

他の態様によれば、被処理基板が載置される処理室と、内面が石英部材で構成された気化室と、フッ素樹脂で形成され、液体原料をキャリアガスを用いて霧化させて前記気化室内に供給する霧化部と、を備える気化器と、前記気化器から送出される気化ガスを前記処理室内に導入する気化ガス配管と、を有する基板処理装置が提供される。

[0091] <付記3>

他の態様によれば、基板を処理室内に載置する工程と、フッ素樹脂で形成された霧化部において、液体原料をキャリアガスを用いて霧化させ、霧化された前記液体原料を気化室内に供給する工程と、霧化された前記液体原料を、内面が石英部材で構成された気化室において気化させて気化ガスを生成する工程と、前記気化ガスを前記処理室内の前記基板に供給する工程と、を有する半導体装置の製造方法、又は基板処理方法が提供される。

[0092] <付記4>

他の態様によれば、内面が石英部材で構成された気化室と、フッ素樹脂で形成され、液体原料をキャリアガスを用いて霧化させて前記気化室内に供給する霧化部とを、前記霧化部の外部に取り付けられた弾性部材により、前記霧化部を前記石英部材の端部に向かって押しつけることにより接続する気化器の組み立て方法が提供される。

## 産業上の利用可能性

[0093] 本発明によれば、液体原料を気化させる気化器において、メタルコンタミネーションの発生を防止する技術を提供することができる。

## 符号の説明

[0094] 10・・・基板処理装置、 200・・・ウエハ（基板）、 203・・・  
・処理容器、 100・・・気化器、 110・・・気化部、 150・・・  
・霧化部、 289a・・・処理ガス供給管、 231・・・ガス排気管、  
121・・・コントローラ

## 請求の範囲

- [請求項1] 内面が石英部材で構成された気化室と、  
フッ素樹脂で形成され、液体原料をキャリアガスを用いて霧化させて前記気化室内に供給する霧化部と、  
を備える気化器。
- [請求項2] 請求項1に記載の気化器であって、  
前記霧化部は第1のブロックと第2のブロックを有し、  
前記第1のブロックは、前記気化室の内面の前記石英部材の端部を封止するように接触すると共に、前記気化室内に露出した部分に噴出孔が設けられ、  
前記第2のブロックは、前記第1のブロックに重なるように設けられると共に、前記液体原料を前記第1のブロックの前記噴出孔に向かって吐出するノズル部を備え、  
前記第1と第2のブロックの間には、前記噴出孔に連通し、前記キャリアガスが導入される間隙が形成されており、  
前記噴出孔及び前記ノズル部は、前記間隙に導入された前記キャリアガスが前記ノズル部から吐出された液体原料とともに前記噴出孔から噴出されるように構成されている。
- [請求項3] 請求項1に記載の気化器であって、  
前記気化室の内面の石英部材は円筒状に形成され、  
前記霧化部は、前記円筒状の前記石英部材の端部を封止するように接触して、前記円筒状の開口部をふさぐように前記気化室に接続されるように構成されている。
- [請求項4] 請求項3に記載の気化器であって、  
前記霧化部に取り付けられ、前記霧化部を前記石英部材の端部に向かって押しつけるように構成される弾性部材を備える。
- [請求項5] 請求項2に記載の気化器であって、  
前記第2のブロックに取り付けられ、前記第2のブロックを前記第1

のブロック及び前記石英部材の端部の方向に押しつけるように構成される弾性部材を備える。

[請求項6] 請求項4に記載の気化器であって、  
前記弾性部材は、前記気化室との相対的な位置が固定された構造に一端が取り付けられ、他端が前記霧化部に取り付けられる。

[請求項7] 請求項1に記載の気化器であって、  
前記石英部材の外側には、ヒータ、金属ブロック、伝熱ペースト、及び前記石英部材が当該順番に積層されるように設けられる。

[請求項8] 請求項7に記載の気化器であって、  
前記石英部材と前記金属ブロックの間に耐熱ゴムで構成されたスペーサが設けられる。

[請求項9] 請求項1に記載の気化器であって、  
前記気化室内に、前記気化室内に露出する面が石英部材で構成される気化ヒートブロックを備え、  
前記気化ヒートブロックは、前記気化ヒートブロックの石英部材と前記気化室側面の前記石英部材との間に筒状の気体流路が形成されるように構成される。

[請求項10] 請求項9に記載の気化器であって、  
前記気化ヒートブロックの石英部材と前記気化室側面の前記石英部材との間に、石英で構成されたスペーサが設けられる。

[請求項11] 請求項1に記載の気化器であって、  
前記液体原料は過酸化水素を含有する液体である。

[請求項12] 被処理基板が載置される処理室と、  
内面が石英部材で構成された気化室と、フッ素樹脂で形成され、液体原料をキャリアガスを用いて霧化させて前記気化室内に供給する霧化部と、を備える気化器と、  
前記気化器から送出される気化ガスを前記処理室内に導入する気化ガス配管と、

を有する基板処理装置。

[請求項13]

基板を処理室内に載置する工程と、

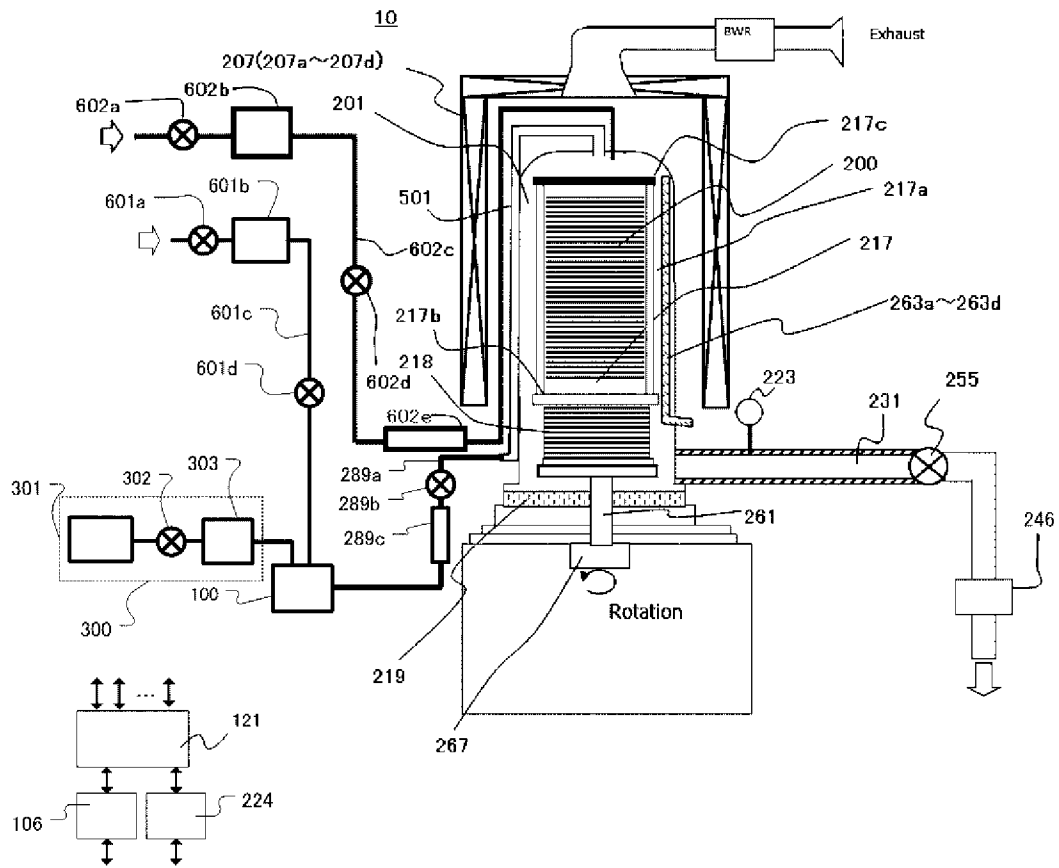
フッ素樹脂で形成された霧化部において、液体原料をキャリアガスを用いて霧化させ、霧化された前記液体原料を気化室内に供給する工程と、

霧化された前記液体原料を、内面が石英部材で構成された気化室において気化させて気化ガスを生成する工程と、

前記気化ガスを前記処理室内の前記基板に供給する工程と、

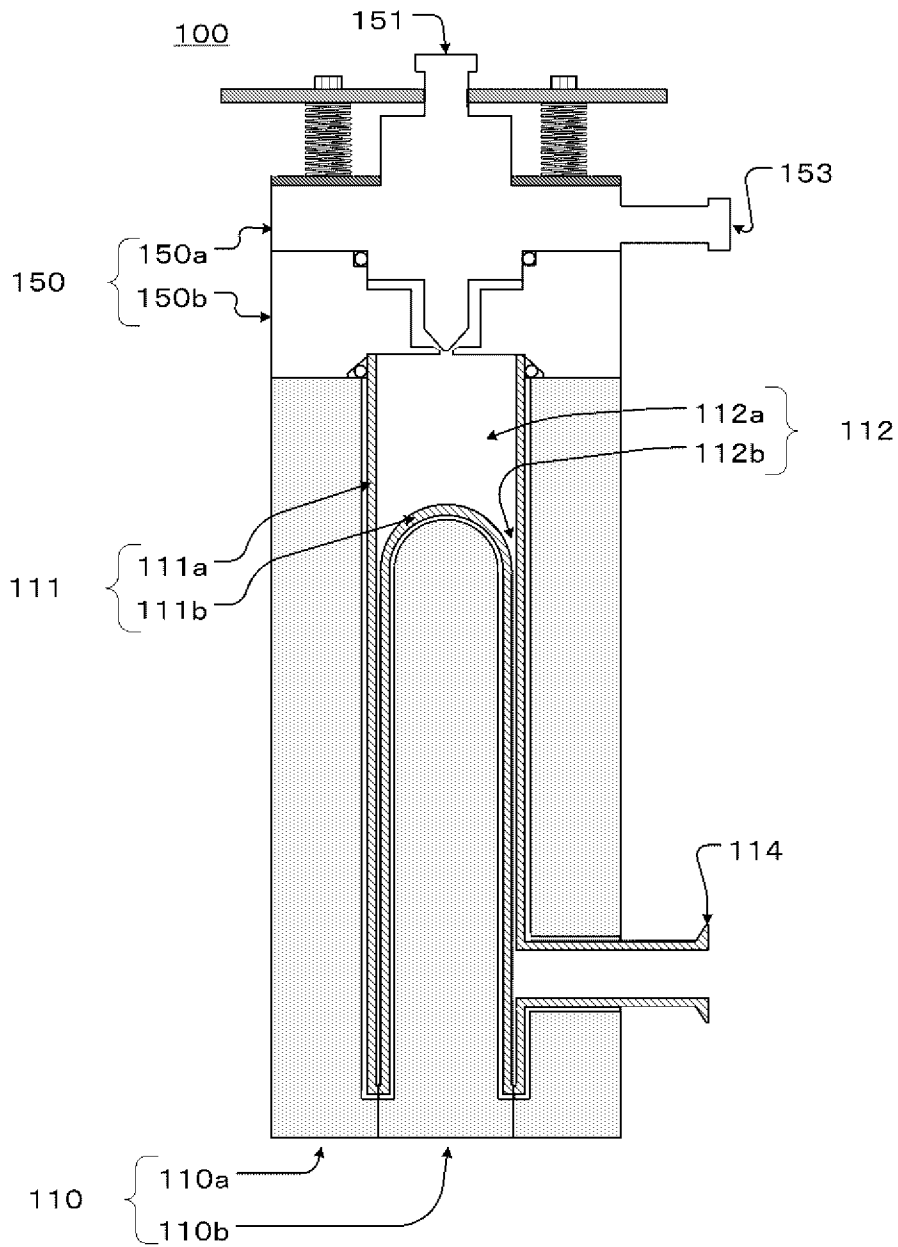
を有する半導体装置の製造方法。

[図1]

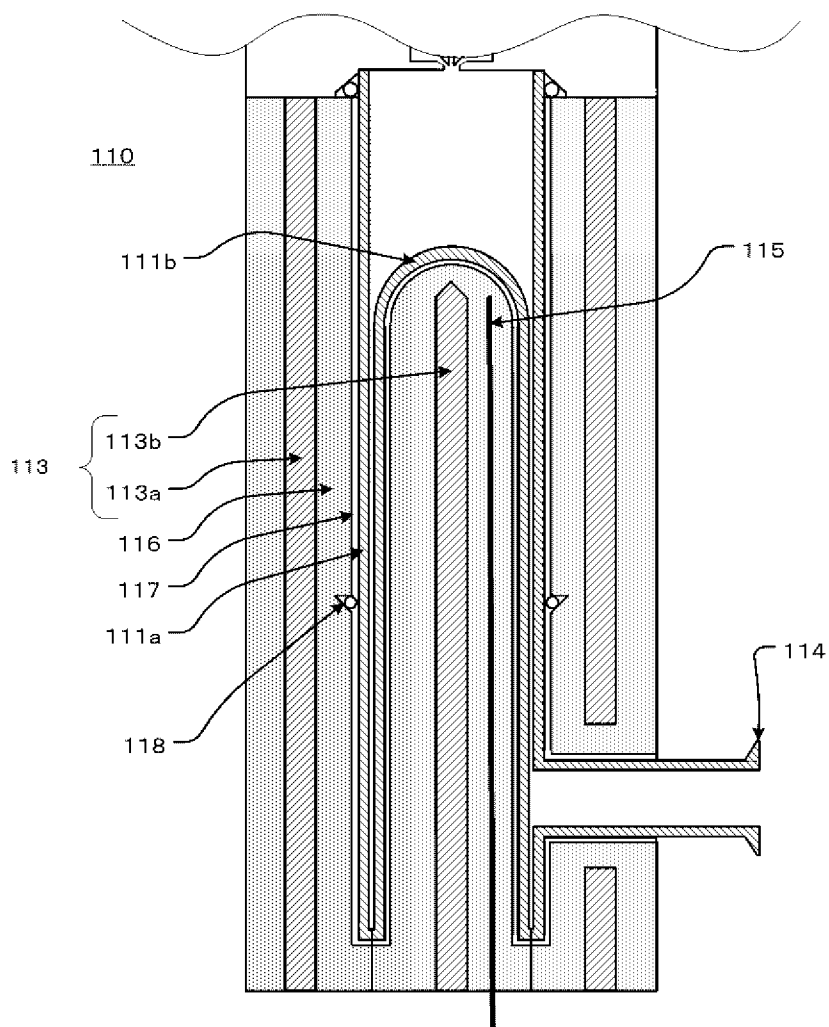




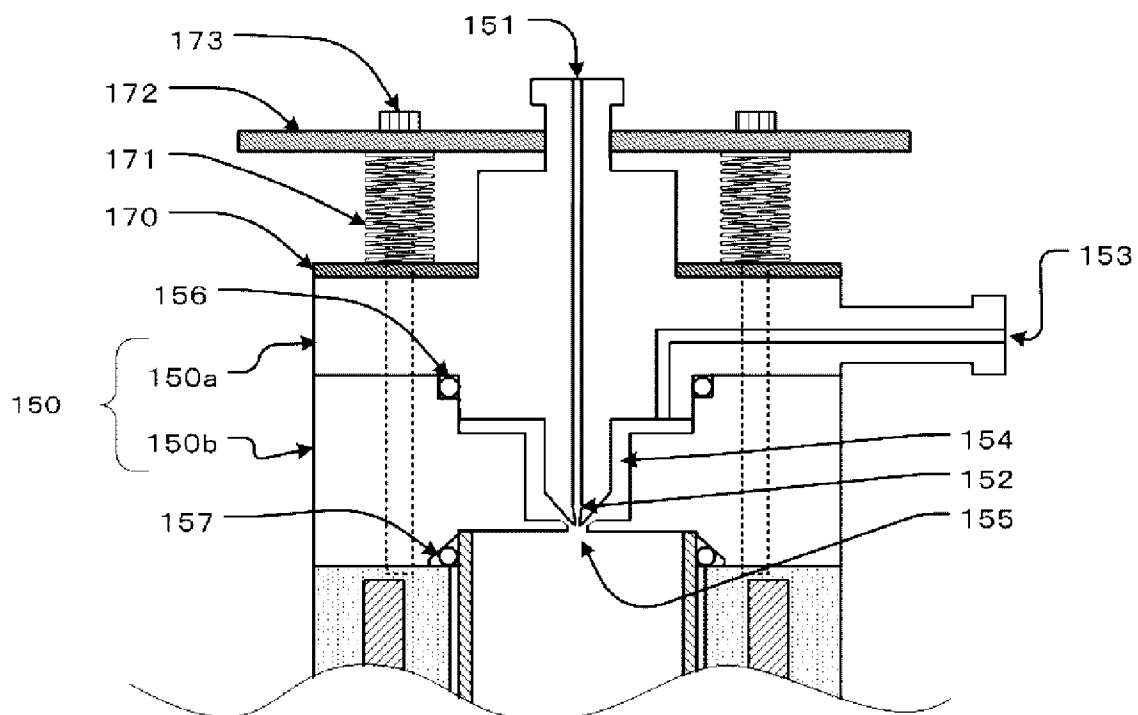
[図3]



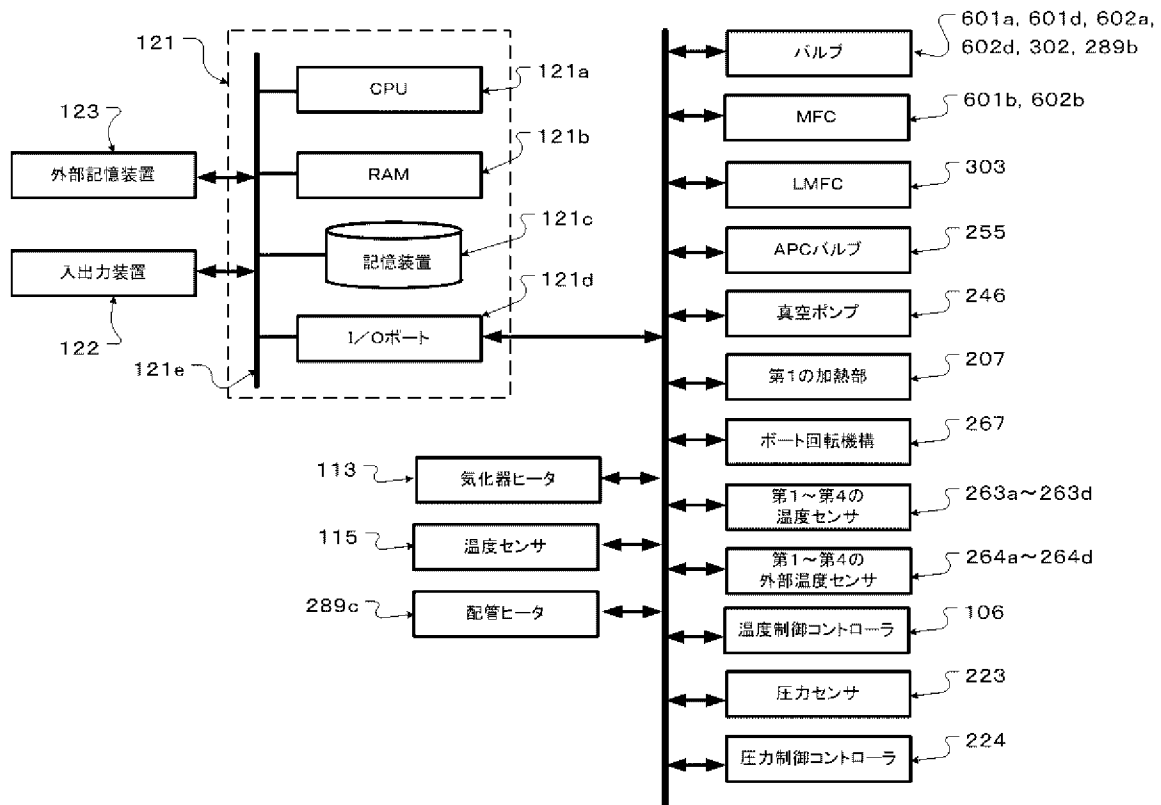
[図4]



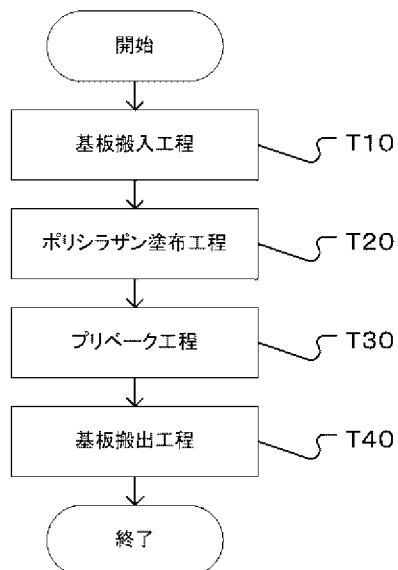
[図5]



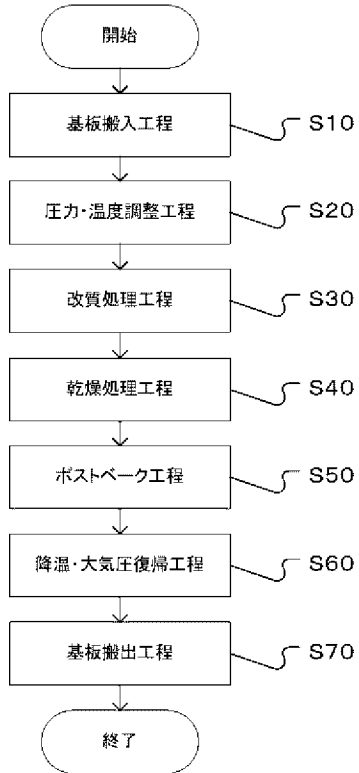
[図6]



[図7]



[図8]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2016/059415

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
H01L21/31(2006.01)i, B01J7/00(2006.01)i, C23C16/455(2006.01)i

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
H01L21/31, B01J7/00, C23C16/455

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2003-318170 A (Japan Pionics Co., Ltd.), 07 November 2003 (07.11.2003), paragraphs [0012], [0018] to [0023], [0026], [0027]; fig. 1 to 3 (Family: none)	1, 3, 11-13 2, 4-10
Y A	WO 2014/021220 A1 (Hitachi Kokusai Electric Inc.), 06 February 2014 (06.02.2014), paragraphs [0018], [0097], [0098]; fig. 12 & US 2015/0140835 A1 paragraphs [0030], [0109], [0110]; fig. 12 & JP 2015-62254 A & JP 2015-97270 A & JP 5792390 B & JP 2015-233157 A & CN 104520975 A & KR 10-2015-0031453 A & TW 201425638 A	1, 3, 11-13 2, 4-10

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

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

Date of the actual completion of the international search 14 June 2016 (14.06.16)	Date of mailing of the international search report 28 June 2016 (28.06.16)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/059415

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2013/094680 A1 (Hitachi Kokusai Electric Inc.), 27 June 2013 (27.06.2013), paragraphs [0023] to [0025], [0073]; fig. 1, 2 & US 2014/0302687 A1 paragraphs [0041] to [0043], [0101]; fig. 1, 2 & CN 104011839 A & KR 10-2014-0097385 A	1, 3, 11-13 2, 4-10
A	JP 2007-165847 A (Tokyo Electron Ltd.), 28 June 2007 (28.06.2007), entire text; all drawings & US 2007/0108641 A1 entire text; all drawings & CN 1967776 A & KR 10-2007-0051717 A & TW I380366 B	1-13
A	WO 2005/067016 A1 (UTECH Corp.), 21 July 2005 (21.07.2005), entire text; all drawings & US 2007/0166458 A1 entire text; all drawings & JP 4019429 B	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））  
 Int.Cl. H01L21/31(2006.01)i, B01J7/00(2006.01)i, C23C16/455(2006.01)i

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））  
 Int.Cl. H01L21/31, B01J7/00, C23C16/455

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  
 日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2016年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2016年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2003-318170 A（日本パイオニクス株式会社）2003.11.07, 段落【0012】、【0018】－【0023】、【0026】、【0027】、 図1-3（ファミリーなし）	1, 3, 11-13 2, 4-10
Y A	WO 2014/021220 A1（株式会社日立国際電気）2014.02.06, 段落 [0018]、[0097]、[0098]、図12 & US 2015/0140835 A1, 段落[0030]、 [0109]、[0110]、図12 & JP 2015-62254 A & JP 2015-97270 A & JP 5792390 B & JP 2015-233157 A & CN 104520975 A & KR 10-2015-0031453 A & TW 201425638 A	1, 3, 11-13 2, 4-10

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 14.06.2016	国際調査報告の発送日 28.06.2016
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 正山 旭 電話番号 03-3581-1101 内線 3559

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2013/094680 A1 (株式会社日立国際電気) 2013.06.27, 段落 [0023]-[0025]、[0073]、図1、2	1, 3, 11-13
A	& US 2014/0302687 A1, 段落[0041]-[0043]、[0101]、図1、2 & CN 104011839 A & KR 10-2014-0097385 A	2, 4-10
A	JP 2007-165847 A (東京エレクトロン株式会社) 2007.06.28, 全文、 全図 & US 2007/0108641 A1, 全文、全図 & CN 1967776 A & KR 10-2007-0051717 A & TW I380366 B	1-13
A	WO 2005/067016 A1 (株式会社ユーテック) 2005.07.21, 全文、全図 & US 2007/0166458 A1, 全文、全図 & JP 4019429 B	1-13