

(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
2020年6月4日(04.06.2020)



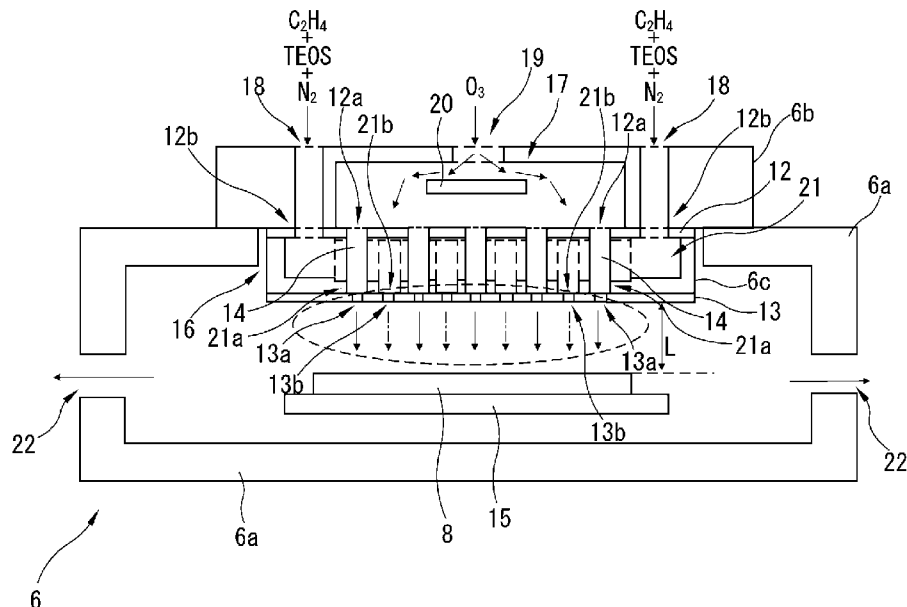
(10) 国際公開番号

WO 2020/110406 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/31 (2006.01) *C23C 16/455* (2006.01)
C23C 16/42 (2006.01) *H01L 21/316* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/034881
- (22) 国際出願日: 2019年9月5日(05.09.2019)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2018-225083 2018年11月30日(30.11.2018) JP
- (71) 出願人: 株式会社明電舎 (**MEIDENSHA CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1416029 東京都品川区大崎2丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 亀田 直人(**KAMEDA, Naoto**); 〒1416029 東京都品川区大崎2丁目1番1号 株式会社明電舎内 Tokyo (JP). 三浦 敏徳(**MIURA, Toshinori**); 〒1416029 東京都品川区大崎2丁目1番1号 株式会社明電舎内 Tokyo (JP). 花倉 満(**KEKURA, Mitsuru**); 〒1416029 東京都品川区大崎2丁目1番1号 株式会社明電舎内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 小林 博通, 外(**KOBAYASHI, Hiromichi et al.**); 〒1040044 東京都中央区明石町1番29号 掖済会ビル S H I G A 内 外国特許事務所内 Tokyo (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,

(54) Title: OXIDE FILM FORMING DEVICE

(54) 発明の名称: 酸化膜形成装置



(57) **Abstract:** Provided is an oxide film forming device (1) that includes a furnace housing (6a) in which a substrate (8) on which a film is to be formed is disposed and a furnace cover (6b). A mixed gas diffusing part (6c) is provided inside the furnace cover (6b) via a shield plate (12). A mixed gas buffer space (21) is formed in the mixed gas diffusing part (6c). A shower head plate (13) is formed on the mixed gas diffusing part (6c). An ozone gas buffer space (17) is formed in the furnace cover (6b) and the ozone gas buffer space (17) has a gas flow diffusion plate (20). Holes (13a) through which

CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (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, 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).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))
- 一 補正された請求の範囲 (条約第19条(1))

ozone gas passes and holes (13b) through which mixed gas passes are formed in the shower head plate (13). The holes (13a, 13b) are arranged in rectangular grids. The distance between adjacent holes 13a (and adjacent holes 13b) is 1 to 100 mm and the holes (13a, 13b) have a hole diameter of 0.1 to 10 mm.

(57) 要約: 被成膜基体 (8) が配置される炉筐体 (6 a) と炉蓋 (6 b) を備える酸化膜形成装置 (1) である。炉蓋 (6 b) の内側に、遮蔽板 (1 2) を介して混合ガス拡散部 (6 c) を設ける。混合ガス拡散部 (6 c) に混合ガスバッファ空間 (2 1) を形成する。混合ガス拡散部 (6 c) にシャワーヘッド板 (1 3) を設ける。炉蓋 (6 b) にオゾンガスバッファ空間 (1 7) を形成し、オゾンガスバッファ空間 (1 7) にガス流拡散板 (2 0) を備える。シャワーヘッド板 (1 3) に、オゾンガスが通過する孔 (1 3 a) と、混合ガスが通過する孔 (1 3 b) を形成する。孔 (1 3 a、1 3 b) をそれぞれ矩形格子状に配置する。隣り合う孔 1 3 a (および隣り合う孔 1 3 b) の距離は 1 mm 以上、1 0 0 mm 以下であり、孔 (1 3 a、1 3 b) の穴径は 0. 1 mm 以上、1 0 mm 以下である。

明 細 書

発明の名称：酸化膜形成装置

技術分野

[0001] 本発明は、酸化膜を形成する元素を含む原料ガスを被成膜基体に供給して、被成膜基体に酸化膜を形成する酸化膜形成装置に関する。

背景技術

[0002] 包装用や電子部品、フレキシブルデバイス等に用いられる有機材料では、表面保護や機能性付加のために無機膜の成膜が行われる。また、各種電気デバイスの多くにおいてフレキシブル化が検討されており、これらは、例えば、有機フィルム上での形成が求められる。そこで、有機フィルム等低耐熱基板上で成膜可能な低温成膜技術が検討されている。

[0003] 成膜技術としては、化学気相成長（CVD：Chemical Vapor Deposition）や物理気相成長（PVD：Physical Vapor Deposition）等、微細電子デバイスの製造プロセスにおいて、各種絶縁膜や導電膜等の形成に利用されている。一般的に、成膜速度や被覆性の点で、化学気相成長の方が優れている。

[0004] 化学気相成長では、各種成膜元素を有する化合物を含む原料ガス（例えば、シラン（ケイ素化合物の総称）、TEOS（TetraEthyl OrthoSillicate）、TMA（TriMethyl Almini um）、フッ化タングステン（WF₆））等に、各種反応ガスを加えて反応させ、反応生成物を被成膜基体に堆積させ、膜を形成する。この技術は、ガス間の反応を促進させ、さらに被成膜基体上での膜質向上のために、数百℃以上の高温下で実施される。つまり、化学気相成長法は、低温化が難しく、多くの場合、有機材料の耐熱温度を超えてしまう。

[0005] 例えば、高濃度のオゾンガスを化学気相成長の技術に適用した場合でも、高濃度のオゾンガスとTEOSガスを用いて、数百℃以上の高温下で基板上にSiO₂膜が形成されている（例えば、特許文献1）。

[0006] 低温で、化学気相成長を行い、良い膜質を得るためには、低温でも化学反応性が高い反応活物質の導入が必要となる。例えば、被成膜基体に堆積した被覆膜の酸化を100℃以下で行う手法（例えば、特許文献2）や、有機物の除去を目的としたアッシング技術において、室温での反応を行う手法がある（例えば、特許文献3、4）。これらの手法では、高濃度のオゾンと不飽和炭化水素の反応から生成される反応活性種を利用して、200℃以下の成膜プロセスを実現している。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2007-109984号公報
特許文献2：特開2013-207005号公報
特許文献3：特開2008-294170号公報
特許文献4：特開2009-141028号公報
特許文献5：特開2009-191311号公報

非特許文献

- [0008] 非特許文献1：ニュースリリース 2018年“世界初 ピュアオゾンを使用し常温で酸化膜を作る技術を確立しました”、[オンライン]、2019年7月31日、株式会社明電舎ホームページ、インターネット、〈https://www.meidensha.co.jp/news/news_03/news_03_01/1227605_2469.html〉

発明の概要

- [0009] 発明者らは、鋭意検討の結果、オゾンガスと不飽和炭化水素の反応から生成される反応活性種と、CVD原料ガスの反応により、被成膜基体上に酸化膜を形成する方法を発明した（例えば、非特許文献1）。
- [0010] この方法では、オゾンガス、不飽和炭化水素および原料ガスが混合された付近で、CVDによる成膜が行われる。よって、被成膜基体上に形成された酸化膜の膜厚に偏りが生じるおそれがある。
- [0011] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、オゾンガスと、不飽和

炭化水素ガスと、原料ガスの反応により被成膜基体上に酸化膜を形成する際に、酸化膜の膜厚分布の偏りを低減する技術を提供することを目的としている。

[0012] 上記目的を達成する本発明の酸化膜形成装置の一態様は、被成膜基体に酸化膜を形成する酸化膜形成装置であって、前記被成膜基体が配置される処理炉と、前記被成膜基体の処理面と対向して備えられるシャワーヘッドと、を備え、前記シャワーヘッドは、前記被成膜基体にオゾンガスを供給する第1孔と、前記被成膜基体に不飽和炭化水素ガス、前記酸化膜を構成する元素であるSiまたは金属元素を構成元素として含む原料ガス、または、前記不飽和炭化水素ガスと前記原料ガスを混合した混合ガスを供給する第2孔と、を備える。そして、前記シャワーヘッドは、当該シャワーヘッドのガス供給面が前記被成膜基体の処理面に対して1mm以上、100mm以下離れた距離に向かい合って備えられ、前記第1孔および前記第2孔の直径は、0.1mm以上、10mm以下であり、隣り合う第1孔の間隔および隣り合う第2孔の間隔は、1mm以上、100mm以下である。

[0013] また、前記処理炉は、前記オゾンガスが供給される第1ガス供給口と、前記不飽和炭化水素ガス、前記原料ガスまたは前記混合ガスが供給される第2ガス供給口と、を備え、前記第1ガス供給口と前記シャワーヘッドの間には、前記オゾンガスを拡散させる第1ガスバッファ空間が備えられ、前記第2ガス供給口と前記シャワーヘッドの間には、前記不飽和炭化水素ガス、前記原料ガスまたは前記混合ガスを拡散させる第2ガスバッファ空間が備えられたものでも良い。

[0014] また、前記第1孔は、前記処理面に沿って互いに直交する2方向において等間隔で並んで矩形格子状に配置され、前記第2孔は、前記処理面に沿って前記第1孔から偏倚した位置であって、前記2方向にそれぞれ平行な方向において等間隔で並んで矩形格子状に配置されたものでも良い。

[0015] また、前記シャワーヘッドの外周部に沿って、前記第1孔が形成されたものでも良い。

[0016] また、前記シャワーヘッドは、前記処理炉内部に着脱可能に備えられる板であっても良い。

[0017] 酸化膜形成装置の他の態様は、被成膜基体に酸化膜を形成する酸化膜形成装置であって、前記被成膜基体が配置される処理炉と、前記被成膜基体の処理面と対向して備えられるシャワーヘッドと、を備え、前記シャワーヘッドは、前記被成膜基体にオゾンガスを供給する第1スリットと、前記被成膜基体に不飽和炭化水素ガス、前記酸化膜を構成する元素であるS iまたは金属元素を構成元素として含む原料ガス、または、前記不飽和炭化水素ガスと前記原料ガスを混合した混合ガスを供給する第2スリットと、を備え、前記第1スリットと前記第2スリットは、スリットの短手方向に交互に並んで備えられる。そして、前記シャワーヘッドは、当該シャワーヘッドのガス供給面が前記被成膜基体の処理面に対して1 mm以上、1 0 0 mm以下離れた距離に向かい合って備えられ、前記第1スリットおよび前記第2スリットのスリット幅は、0. 1 mm以上、1 0 mm以下であり、隣り合う第1スリットのスリット中心間の間隔および隣り合う第2スリットのスリット中心間の間隔は、1 mm以上、1 0 0 mm以下である。

[0018] 以上の発明によれば、オゾンガスと、不飽和炭化水素ガスと、原料ガスの反応により被成膜基体上に酸化膜を形成する際に、酸化膜の膜厚分布の偏りが低減する。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明の第1実施形態に係る酸化膜形成装置の概略図である。

[図2]本発明の第1実施形態に係る酸化膜形成装置の要部断面図である。

[図3]本発明の第1実施形態に係る酸化膜形成装置に備えられるシャワーヘッドの平面図である。

[図4] (a) S i O₂膜の面方向の膜厚計測結果を示す図、(b) S i O₂膜のA-A断面における膜厚計測結果を示す図である。

[図5]シャワーヘッドを用いずに形成したS i O₂膜の膜厚計測結果を示す図である。

[図6]本発明の第2実施形態に係る酸化膜形成装置に備えられるシャワーヘッドの平面図である。

発明を実施するための形態

[0020] 本発明の実施形態に係る酸化膜形成装置について、図面に基づいて詳細に説明する。なお、実施形態の説明では、オゾン濃度が100vol%のオゾンガス、不飽和炭化水素ガスとしてエチレンガスを用い、原料ガスとしてTEOSガス、キャリアガスとして窒素ガスを用いた例を示すが、濃度の異なるオゾンガスや、不飽和炭化水素ガス、原料ガスまたはキャリアガスとして、後に詳述する他のガスを用いた場合も同様に酸化膜を形成することができる。

[0021] 図1に示すように、本発明の第1実施形態に係る酸化膜形成装置1は、オゾンガス発生装置2（または、高濃度のオゾンガスが充填されたボンベ）、エチレンガスボンベ3、TEOSガスボンベ4、窒素ガスボンベ5および成膜処理を行う処理炉6（チャンバ）を備える。

[0022] オゾンガス発生装置2は、処理炉6にオゾンガスを供給する。オゾンガス発生装置2は、配管2aを介して処理炉6に接続される。配管2aには、流量可変のバルブ V_1 が設けられ、オゾンガスの流量制御が個別に行われる。配管2aの流量は、例えば、バルブ V_1 の1次圧と2次圧の差圧および配管2aの断面積に基づいて算出される。このようにオゾンガスの流量計測では、圧力差で流量を計測するようなシステムを備えた装置を用いることが好ましい。これは、熱を加える方式の計測装置を用いると、オゾンの分解が起きるためである。

[0023] エチレンガスボンベ3は、処理炉6にエチレンガスを供給する。エチレンガスボンベ3は、配管3aを介して処理炉6に接続される。配管3aには、流量可変のバルブ V_2 が設けられ、エチレンガスの流量制御が個別に行われる。図示していないが、配管3aには、例えば、マスフローメータ等のエチレンガスの流量を計測する計測装置が備えられる。

[0024] TEOSガスボンベ4は、処理炉6にTEOSガスを供給する。TEOS

ガスボンベ4は、配管4aおよび配管3aを介して処理炉6に接続される。配管4aには、流量可変のバルブ V_3 が設けられ、TEOSガスの流量制御が個別に行われる。TEOSガスの流量は、例えば、バルブ V_3 の1次圧と2次圧の差圧および配管4aの断面積に基づいて算出される。また、配管4aには、気化室7が備えられる。例えば、気化室7では、TEOSが70℃以上に加熱され、常温では液体であるTEOSが気化室7で気化されてから処理炉6に供給される。

[0025] 窒素ガスボンベ5は、TEOSガスを処理炉6に送るキャリアガスとして窒素ガスを供給する。キャリアガスとしては、窒素の他に、例えば、アルゴン等の不活性ガスが用いられる。窒素ガスボンベ5は、配管5a、配管4aおよび配管3aを介して処理炉6に接続される。配管5aには、流量可変のバルブ V_4 が設けられ、窒素ガスの流量制御が個別に行われる。窒素ガスボンベ5から供される窒素ガス（および、他のキャリアガス）は、処理炉6内のガスを攪拌またはパージすることもできる。

[0026] 処理炉6には、酸化膜が形成される被成膜基体8が配置される。処理炉6において、化学気相成長法により被成膜基体8上に酸化膜（この実施例では、 SiO_2 膜）が形成される。処理炉6が、コールドウォール炉であると、処理炉6壁面でのオゾン等の分解が抑制されるので好ましい。処理炉6には、排気用配管9が接続される。排気用配管9には、真空ポンプ10および排気後の残留ガスを分解するための除外筒11が備えられ、この除外筒11を介して処理炉6内のガスが大気中に放出される。排気用配管9には、流量可変のバルブ V_5 が設けられ、このバルブ V_5 により成膜プロセス中の処理炉6内の圧力が制御される。

[0027] 図2に処理炉6の詳細を示す。処理炉6は、被成膜基体8が配置される炉筐体6aと、炉蓋6bと、混合ガス拡散部6cを備える。炉蓋6bの炉筐体6a内部側には、遮蔽板12が設けられる。そして、遮蔽板12を介して炉蓋6bに混合ガス拡散部6cが設けられる。また、混合ガス拡散部6cの遮蔽板12が設けられた面と反対側の面には、シャワーヘッド板13が設けら

れる。処理炉 6 を構成する各部品は、例えば、処理炉 6 内の圧力を 1 P a 以下に到達可能な真空仕様で固定される構造を有する。

[0028] 遮蔽板 1 2 には、オゾンガスが通過する孔 1 2 a と、混合ガスが通過する孔 1 2 b が形成される。また、オゾンガスが通過する孔 1 2 a の混合ガス拡散部 6 c が設けられた側には、オゾンガスが通過するオゾンガス通過部 1 4 が備えられる。オゾンガス通過部 1 4 は、例えば、筒状の部材である。遮蔽板 1 2 の孔 1 2 a を通過したオゾンガスがオゾンガス通過部 1 4 を通ることによって、混合ガス拡散部 6 c 内においてオゾンガスが他のガスと混ざりあうことなく炉筐体 6 a 内に供される。

[0029] 炉筐体 6 a は、例えば、アルミニウムまたは S U S 材（ステンレス鋼）により形成される（炉蓋 6 b、混合ガス拡散部 6 c、遮蔽板 1 2 も同様である）。炉筐体 6 a には、試料台 1 5（加熱サセプタ）が備えられ、試料台 1 5 の上に被成膜基体 8 が載置される。試料台 1 5 は、例えば、アルミニウムまたは S U S 材の他、石英ガラスや S i C 材により形成される。試料台 1 5 を加熱するヒータ（図示せず）は、例えば、半導体製造技術において加熱手段として用いられている赤外線を発する光源が適用される。試料台 1 5 を加熱することで、被成膜基体 8 が所定の温度に加熱される。加熱手段は、例えば、200℃程度まで加熱可能であることが好ましい。

[0030] 炉蓋 6 b は、炉筐体 6 a の上部に形成された開口 1 6 を塞ぐように設けられる。炉蓋 6 b には、オゾンガスバッファ空間 1 7 および混合ガス通過部 1 8 が形成される。

[0031] オゾンガスバッファ空間 1 7 は、炉筐体 6 a 側に開口を有し、この開口を覆うように遮蔽板 1 2 が設けられる。オゾンガスバッファ空間 1 7 の上部には、配管 2 a が接続されるオゾンガス導入部 1 9 が備えられ、オゾンガス導入部 1 9 を介して配管 2 a からオゾンガスバッファ空間 1 7 にオゾンガスが供給される。また、オゾンガスバッファ空間 1 7 には、ガス流拡散板 2 0 が備えられる。

[0032] 混合ガス通過部 1 8 は、炉蓋 6 b を貫通して形成される。混合ガス通過部

18の炉筐体6aの外部側端部には、配管3aが接続される。また、混合ガス通過部18の炉筐体6aの内部側端部は、遮蔽板12に形成された孔12bを介して混合ガス拡散部6cの内部に連通している。したがって、エチレンガス、TEOSガスおよび窒素ガスが混合された混合ガスは、混合ガス通過部18を通して配管3aから混合ガス拡散部6c内部に供給される。混合ガス通過部18は、オゾンガスバッファ空間17の周囲に少なくとも1つ設けられる。なお、混合ガス通過部18を、オゾンガスバッファ空間17を囲むように等間隔に備えると、混合ガスの流量の偏りが低減される。また、混合ガス通過部18の流路断面積は、例えば、混合ガス通過部18に接続される配管3aの流路断面積と同じである。

[0033] ガス流拡散板20は、例えば、円形の板状であり、オゾンガス導入部19の開口面と向かい合うように配置される。ガス流拡散板20は、フック等によりオゾンガスバッファ空間17の天井部に備えられる。ガス流拡散板20の大きさを、オゾンガス導入部19の開口面より大きい面積とすることで、オゾンガス導入部19から流入したオゾンガスが直接遮蔽板12に吹き付けられなく好ましい。また、ガス流拡散板20が大きくなると、ガス流拡散板20の近傍を通過するオゾンガスの流通抵抗が増加するので、ガス流拡散板20の直径は、例えば、オゾンガスバッファ空間17の横断面積の1/2程度が好ましい。また、ガス流拡散板20は、オゾンガスバッファ空間17の天井部と遮蔽板12の間または中間よりもオゾンガス導入部19側に備えられる。ガス流拡散板20の厚さは、薄いほど好ましい。

[0034] 混合ガス拡散部6cは、遮蔽板12と接する端部に開口を有する箱体である。混合ガス拡散部6cの内壁面と遮蔽板12により、混合ガスバッファ空間21が形成される。混合ガス拡散部6cのシャワーヘッド板13と接する端面には、オゾンガスが通過する孔21aと、混合ガスが通過する孔21bが形成される。孔21aには、オゾンガス通過部14が備えられる。

[0035] シャワーヘッド板13は、被成膜基体8の処理面と対向して備えられる。シャワーヘッド板13には、オゾンガスが通過する孔13aと、混合ガスが

通過する孔 13 b が形成される。孔 13 a、13 b は、それぞれ周期的（矩形格子、斜方格子、平行体格子など平面格子状または同心円状）に配置される。シャワーヘッド板 13 は、例えば、アルミニウムまたは SUS 材の他、石英ガラスや SiC 材により形成される。シャワーヘッド板 13 の端面（ガス供給面）と被成膜基体 8 の処理面との間隔 L を、例えば、1 mm～100 mm、より好ましくは 5 mm～30 mm とすることで、被成膜基体 8 上に形成される CVD 膜（実施形態では、 SiO_2 膜）の膜厚の偏りが少なくなり好ましい。

[0036] 図 3 に示すように、シャワーヘッド板 13 の孔 13 a、13 b は、例えば、正方格子状に配置される。図 3 の場合、孔 13 a は、被成膜基体 8 の処理面に沿って互いに直交する 2 方向（図 3 では、図示上下左右方向に描写された 2 つの d_1 方向）において等間隔で並んで矩形格子状に配置されている。そして、孔 13 b は、被成膜基体 8 の処理面に沿って孔 13 a から偏倚した位置（図 3 では、孔 13 a の配置間隔の半分ずつ偏倚（孔 13 a に係る矩形格子の面心側に偏倚）した位置）であって、前記 2 方向にそれぞれ平行な方向（図 3 では、図示上下左右方向に描写された 2 つの d_2 方向）において等間隔で並んで矩形格子状に配置されている。これにより、シャワーヘッド板 13 においては、孔 13 a、13 b の両者のうち一方の矩形格子の面心側位置に、他方が位置している構成（例えば、孔 13 a に係る矩形格子の面心側位置に、孔 13 b が位置している構成）となる。

[0037] シャワーヘッド板 13 の孔 13 a、13 b の配置態様は、被成膜基体 8 の形状によって異なる。例えば、被成膜基体 8 が円形の場合、異なる径を有する円周上であって交互に孔 13 a、13 b が形成される。孔 13 a、13 b の格子間隔 d_1 、 d_2 は、例えば、1 mm～100 mm が好ましく、5 mm～30 mm がより好ましい。また、孔 13 a と孔 13 b の間隔 d_3 は、例えば、0.7 mm～7.1 mm が好ましく、3.5 mm～22 mm がより好ましい。間隔 $d_1 \sim d_3$ は、孔 13 a、13 b の中心間の間隔である。このように、シャワーヘッド板 13 の孔 13 a、13 b の間隔寸法を適切に決めることにより、

被成膜基体 8 上に偏りの少ない SiO₂ 膜を形成することができる。

[0038] また、孔 13 a、13 b の穴径（直径 ϕ ）は、例えば、0.1 mm～1.0 mm が好ましく、0.5 mm～2 mm がより好ましい。孔 13 a、13 b の穴径は、オゾンガスバッファ空間 17 と混合ガスバッファ空間 21 の形状に応じて定められる。例えば、オゾンガスバッファ空間 17 や混合ガスバッファ空間 21 サイズを大きく取れない場合は、ガス流速・圧力が不均一となり易いので、孔 13 a、13 b の穴径を小さくして圧損を高める。これにより、オゾンガスバッファ空間 17 や混合ガスバッファ空間 21 のガス分布の均一性が向上する。

[0039] なお、シャワーヘッド板 13 の外周に沿って、オゾンガスが供される孔 13 a を形成し、その内側に、孔 13 a、13 b を形成してもよい。すなわち、最も外側に、オゾンガスが供される孔 13 a を設けることで、炉筐体 6 a の炉壁に吸着しやすい未反応物がオゾンに晒される。その結果、未反応物とオゾンの反応が促進され、炉筐体 6 a の炉壁や排気路の内壁などへの未反応物の付着が抑制される。

[0040] 図 2 に矢印で示すように、オゾンガスは、配管 2 a を通過してオゾンガス導入部 19 に供給される。オゾンガス導入部 19 に導入されたオゾンガスは、オゾンガスバッファ空間 17 内に拡散される。オゾンガスバッファ空間 17 の大きさは、遮蔽板 12 の各孔 12 a や各オゾンガス通過部 14 を通過するオゾンガスのガス流量や圧力が同じとなるよう設計される。オゾンガスバッファ空間 17 の容積は、大きいほど好ましく、例えば、シャワーヘッド板 13 のガス供給面と被成膜基体 8 の処理面の間に形成される空間の 1/2 以上とすることで、オゾンガスのガス流量や圧力の分布を均一にすることができる。また、オゾンガスバッファ空間 17 内にガス流拡散板 20 を設けることで、遮蔽板 12 の各孔 12 a や各オゾンガス通過部 14 を通過するオゾンガスの流速および圧力分布がより均一化される。シャワーヘッド板 13 に到達したオゾンガスは、孔 13 a を通って被成膜基体 8 に吹き付けられる。

[0041] 一方、混合ガス（エチレンガス、TEOS ガスおよび窒素ガスの混合ガス

)は、配管3 aから各混合ガス通過部1 8へ導入される。混合ガス通過部1 8に導入された混合ガスは、混合ガスバッファ空間2 1に拡散される。混合ガスバッファ空間2 1の大きさは、混合ガス拡散部6 cの各孔2 1 bおよびシャワーヘッド板1 3の各孔1 3 bを通過する混合ガスのガス流および圧力が均一となるように設計される。混合ガスバッファ空間2 1の容積は、大きいほど好ましく、例えば、シャワーヘッド板1 3のガス供給面と被成膜基体8の処理面の間に形成される空間の1 / 2以上とすることで、混合ガスのガス流量や圧力の分布を均一にすることができる。

[0042] シャワーヘッド板1 3から噴出されたオゾンガスおよび混合ガスは、シャワーヘッド板1 3と被成膜基体8の間の空間で混じり合い化学反応を起こしながら、被成膜基体8に到達する。そして、被成膜基体8上に供されたガスおよび反応後のガスは、被成膜基体8の外周方向に流れ、炉筐体6 aの側壁部に備えられた複数の排気口2 2を通過して、処理炉6の外部に排気される。

[0043] ここで、本発明の実施形態に係る酸化膜形成装置1による酸化膜形成方法について、詳細に説明する。

[0044] 被成膜基体8が配置された処理炉6に、オゾンガス、各種成膜元素を含む原料ガス、不飽和炭化水素ガスが供給され、化学気相成長法(CVD法)により、被成膜基体8上に酸化膜が形成される。

[0045] 被成膜基体8は、基板またはフィルム等である。特に、オゾンと不飽和炭化水素を用いた酸化膜形成方法では、低温で酸化膜を形成することが可能であるので、Si基板等の比較的耐熱性が高い基板だけでなく、耐熱性が比較的低い合成樹脂で形成された基板またはフィルムに酸化膜を形成することができる。基板またはフィルムを形成する合成樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂、アラミド樹脂、オレフィン樹脂、ポリプロピレン、PPS(ポリフェニレンサルファイド)、PET(ポリエチレンテレフタレート)等がある。その他、PE(ポリエチレン)、POM(ポリオキシメチレン、または、アセタール樹脂)、PEEK(ポリエーテルエーテルケトン)、ABS樹脂(アクリロニトリル、ブタジエン、スチレン共重合合成樹脂)、PA(

ポリアミド)、PFA(4フッ化エチレン、パーフルオロアルコキシエチレン共重合体)、PI(ポリイミド)、PVD(ポリ二塩化ビニル)等が用いられる。

[0046] オゾンガスは、オゾン濃度が高いほど好ましい。例えば、オゾンガスのオゾン濃度(体積%濃度)は、20~100vol%が好ましく、80~100vol%がより好ましい。これは、オゾン濃度が100vol%に近いほど、オゾンから生成される反応活性種(OH)をより高密度で被成膜基体表面に到達させることができるためである。この反応活性種(OH)は、化学気相成長に必要な反応に加え、膜中不純物のカーボン(C)と反応し、このカーボン(C)をガスとして除去することができる。したがって、より多くの反応活性種(OH)を被成膜基体表面に供給することで、不純物の少ない酸化膜の形成が可能となる。また、オゾン濃度が高いほど(すなわち、酸素濃度が低いほど)、オゾンが分離して発生する原子状酸素(O)の寿命が長くなる傾向があることから、高濃度のオゾンガスを用いることが好ましい。すなわち、オゾン濃度を高くすることで、酸素濃度が低くなり、原子状酸素(O)が酸素分子との衝突によって失活することが抑制される。また、オゾン濃度を高くすることで、酸化膜形成プロセスのプロセス圧力を減圧にできるため、ガス流制御性・ガス流向上の観点からも、高濃度のオゾンガスを用いることが好ましい。

[0047] オゾンガスの流量は、例えば、0.2sccm以上が好ましく、0.2~1000sccmがより好ましい。sccmは、1atm(1013hPa)、25℃におけるccm(cm^3/min)である。また、オゾンガスの流量(供給量)は、不飽和炭化水素ガスの流量(供給量)の2倍以上が好ましい。不飽和炭化水素ガスがOH基へ分解する分解ステップが複数ステップから成るため、オゾン分子：不飽和炭化水素分子=1：1で供給した場合に、反応に必要なオゾン分子が不足し、OH基が十分な量得られないおそれがあるためである。なお、不飽和炭化水素ガスと原料ガスを供給する際には、オゾンガスの流量を不飽和炭化水素ガスと原料ガスの合計流量の2倍以上とす

ることで、良好な成膜レートで酸化膜を形成することができる。

[0048] 高濃度のオゾンガスは、オゾン含有ガスから蒸気圧の差に基づいてオゾンのみを液化分離した後、再び液化したオゾンを気化させて得ることができる。高濃度のオゾンガスを得るための装置は、例えば、特開2001-304756号公報や特開2003-20209号公報の特許文献に開示されている。これらの高濃度のオゾンガスを生成する装置は、オゾンと他のガス（例えば、酸素）の蒸気圧の差に基づきオゾンのみを液化分離して高濃度のオゾン（オゾン濃度≒100vol%）を生成している。特に、オゾンのみを液化および気化させるチャンバを複数備えると、これらのチャンバを個別に温度制御することにより、連続的に高濃度のオゾンガスを供給することができる。なお、高濃度のオゾンガスを生成する市販の装置として、例えば、明電舎製のピュアオゾンジェネレータ（MPOG-HM1A1）がある。

[0049] 原料ガスは、酸化膜を形成する元素（例えば、リチウム（Li）、マグネシウム（Mg）、ケイ素（Si）、チタン（Ti）、バナジウム（V）、クロム（Cr）、マンガン（Mn）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、銅（Cu）、亜鉛（Zn）、ガリウム（Ga）、ゲルマニウム（Ge）、イットリウム（Y）、ジルコニウム（Zr）、モリブデン（Mo）、ルテニウム（Ru）、ロジウム（Rh）、インジウム（In）、錫（Sn）、タングステン（W）、イリジウム（Ir）、白金（Pt）、鉛（Pb）等、以下これらの元素を金属または金属元素という）を構成元素として含む原料ガスが用いられる。例えば、Si-O結合若しくはSi-C結合を有する有機シリコンまたは金属元素-酸素結合若しくは金属元素-炭素結合を有する有機金属を含有する原料ガスや、金属ハロゲン化物や有機金属錯体またはケイ素や金属の水素化物等の原料ガスが用いられる。具体的には、原料ガスとして、シラン（ケイ化水素の総称）、TEOS（TetraEthyl OrthoSillicate）、TMS（TriMethoxySilane）、TES（TriEthoxySilane）、TMA（TriMethyl Aluminium）、TEMAZ（Tetrakis（eth

y l m e t h y l a m i n o) z i r c o n i u m) 、フッ化タングステン (WF_6) 等が用いられる。また、金属元素1種類だけでなく複数種類の金属元素を含む異種複核錯体 (例えば、特開2016-210742等に記載の錯体) を原料ガスとして用いることもできる。原料ガスの流量は、例えば、 0.1 sccm 以上が好ましく、 $0.1\sim500\text{ sccm}$ がより好ましい。

[0050] 不飽和炭化水素は、エチレンに例示される2重結合を有する炭化水素 (アルケン) やアセチレンに例示される3重結合を有する炭化水素 (アルキン) が用いられる。不飽和炭化水素としては、エチレンやアセチレンの他に、ブチレン等の低分子量の不飽和炭化水素 (例えば、炭素数 n が4以下の不飽和炭化水素) が好ましく用いられる。不飽和炭化水素ガスの流量は、例えば、 0.1 sccm 以上が好ましく、 $0.1\sim500\text{ sccm}$ がより好ましい。

[0051] 図4に、酸化膜形成装置1で成膜された SiO_2 膜の膜厚分布を示す。酸化膜形成装置1は、 $\phi 75\text{ mm}$ の被成膜基体8の成膜が可能である装置を用いた。この例では、被成膜基体8として Si 基板を用いた。また、 SiO_2 膜の形成にあたり、オゾンガス 100 sccm ($100\text{ vol}\%$ 濃度)、エチレンガス 64 sccm 、TEOSガス 1 sccm 、窒素ガス 15 sccm の条件で、処理炉6の炉内圧力 30 Pa 程度で3分成膜を行った。

[0052] 図4(a)に示すように、図中実線で示した範囲 (基板中心から $\phi 60\text{ mm}$) で膜厚分布が5%以内の均一度が実現できた。すなわち、図4(b)に示すように、基板中心から 30 mm で均一膜厚が実現し、その周辺では、基板中心から遠くなるに従い膜厚が減少した。これは、基板の周辺部では、ガス到達までにシャワーヘッド板13から噴き出したガスの到達に時間がかかるため、到達前にCVD反応が一部終了してしまっているためであると考えられる。

[0053] 図5は、シャワーヘッド板13を用いずに、室温 (25°C) で化学気相成長法により被成膜基体8 (具体的には、8インチ Si ウエハ) 上に酸化膜を形成した結果 (SiO_2 の膜厚分布 (nm)) を示す。図5の成膜範囲は、図4中に実線で囲んだ範囲に相当する。図中矢印Aは、オゾンガスの供給位置

を示し、点線で囲った範囲Bは、エチレンガスおよびTEOSガスの供給位置を示す。エチレンガスおよびTEOSガスは、被成膜基体8の処理面の上方から処理面に向かうように供給した。また、矢印Cは、排気口22の位置を示す。酸化膜の形成は、オゾンガスの流量を100 sccm、エチレンガスの流量を64 sccm、TEOSガスの流量を0.3 sccmとしたガスの流量条件で、処理炉6の処理圧50 Pa程度で、3分間行った。酸化膜の膜厚の最大値は、138 nmであり、成膜速度の最大値は、46 nm/minであった。

[0054] 図5に示すように、シャワーヘッド板13を用いない場合でも、高い成膜速度で酸化膜(SiO₂膜)を形成することができた。しかし、例えば、被成膜基体8の中央部のようなオゾンガスと混合ガスがぶつかる箇所での成膜が多く行われ、オゾンガスの下流側の端部では、酸化膜が中央部の半分ほどしか形成されなかった。これは、酸化膜の形成反応によってオゾンが消費されることにより、成膜処理が進行しなかったためと考えられる。

[0055] 次に、本発明の第2実施形態に係る酸化膜形成装置について、図6を参照して詳細に説明する。本発明の第2実施形態に係る酸化膜形成装置は、第1実施形態の酸化膜形成装置1とシャワーヘッド板23の構造が異なる。よって、第1実施形態の酸化膜形成装置1と同様の構成については、同じ符号を付し、異なる部分について詳細に説明する。本発明の第2実施形態に係る酸化膜形成装置は、被成膜基体8にオゾンガスや混合ガスを供給するシャワーヘッド板23が長方形の噴出し穴(スリット構造)を有する。

[0056] 本発明の第2実施形態に係る酸化膜形成装置は、処理炉6を備える。処理炉6は、炉筐体6aと、炉蓋6bと、混合ガス拡散部6cを備える。炉蓋6bの炉筐体6a内部側には、遮蔽板12が設けられ、この遮蔽板12を介して炉蓋6bに混合ガス拡散部6cが設けられる。また、混合ガス拡散部6cの遮蔽板12が設けられた面と反対側の面には、シャワーヘッド板23が設けられる。

[0057] シャワーヘッド板23は、被成膜基体8の処理面と対向して備えられる。

シャワーヘッド板23は、例えば、アルミニウムまたはSUS材の他、石英ガラスやSiC材により形成される。シャワーヘッド板23の端面（ガス供給面）と被成膜基体8の処理面との間隔Lは、例えば、1mm～100mm、より好ましくは5mm～30mmとすることで、被成膜基体8上に形成されるCVD膜（実施形態では、SiO₂膜）の膜厚の偏りが少なくなり好ましい。

[0058] 図6に示すように、シャワーヘッド板23には、オゾンガスが通過するスリット23aと、混合ガス（エチレンガス、TEOSガスおよび窒素ガスが混合された混合ガス）が通過するスリット23bが形成される。スリット23a、23bは、各スリット23a、23bの短手方向に隣接して交互に配置される。スリット23aとスリット23aの間隔d₄およびスリット23bとスリット23bの間隔d₅は、1mm～100mmが好ましく、5mm～50mmがより好ましい。また、スリット23aとスリット23bの間隔d₆は、0.5mm～50mmが好ましく、2.5mm～25mmがより好ましい。それぞれの間隔d₄～d₆は、スリットの中心間の間隔である。

[0059] また、スリット23a、23bのスリット幅（すなわち、スリット23a、23bの開口部の短手方向の幅）は、0.1mm～10mmが好ましく、0.5mm～2mmがより好ましい。スリット23a、23bのスリット幅は、オゾンガスバッファ空間17や混合ガスバッファ空間21の形状で決まる。つまり、オゾンガスバッファ空間17や混合ガスバッファ空間21の空間サイズを大きく取れなく、ガス流速・圧力が不均一である場合、スリット23a（または、スリット23b）のスリット幅を小さくして圧損を高めることで、オゾンガスバッファ空間17や混合ガスバッファ空間21のガス分布の均一性が改善される。スリット23a、23bのスリット長は、被成膜基体8のサイズにより適宜変更される。また、最も外側（図6では最上段と最下段）スリットに、オゾンガスが供給されるスリット23aを設けることで、オゾンガスと吸着性のある未反応物との反応が促進され、処理炉6の内壁や排気路の内壁への付着物が低減される。

[0060] なお、シャワーヘッド板 23 にスリット 23 a、23 b を形成した場合、オゾンガスバッファ空間 17 と炉筐体 6 a 内を連通するオゾンガス通過部は、スリット 23 a の断面を有する直方体上の流路となる。したがって、混合ガスバッファ空間 21 を流れる混合ガスは、このオゾンガス通過部を迂回するように流れることとなる。そして、炉蓋 6 b に形成される混合ガス通過部 18 は、スリット 23 a、23 b の並んだ方向であって、スリット 23 a、23 b を挟むように備えられる。例えば、図 6 中の上下に位置するように混合ガス通過部 18 が炉蓋 6 b に備えられる。

[0061] 以上のような、本発明の第 1、第 2 実施形態に係る酸化膜形成装置によれば、シャワーヘッド構造を備え、シャワーヘッド板 13、23 のガス供給面と被成膜基体 8 の処理面の間の距離と、シャワーヘッド板 13、23 に形成される孔 13 a、13 b またはスリット 23 a、23 b を、所定の値とすることで、被成膜基体 8 上に形成される酸化膜の膜厚分布をより均一にすることができる。つまり、被処理基体 8 のシャワーヘッド板 13、23 の中央部と向かい合う部分を中心として均一な酸化膜を形成することができるので、被成膜基体 8 の狙った位置に均一な酸化膜を形成することができる。その結果、高い成膜速度で酸化膜を形成できるだけでなく、大面積基板に均一な酸化膜を形成することができる。したがって、本発明の第 1、第 2 実施形態に係る酸化膜形成装置は、直径 6 cm のような小さな被成膜基体 8 だけでなく、直径 10 cm 以上、さらには直径 30 cm 以上の大面積を有する被成膜基体 8 上により均一な膜厚分布を有する酸化膜を形成する装置として好適である。

[0062] つまり、オゾンと不飽和炭化水素の反応により形成される活性種は、寿命が短いので、被成膜基体 8 の表面上で効率よく原料ガスと反応させる必要がある。本発明の第 1、第 2 実施形態に係る酸化膜形成装置では、シャワーヘッド板 13、23 を通過後にオゾンガスと混合ガスを混合させ活性種を生じさせている。さらに、被成膜基体 8 の処理面に、この活性種と原料ガスを均等に供給することで、被成膜基体 8 上により均一な酸化膜を形成することが

できる。

[0063] また、成膜工程において、シャワーヘッド板 13、23 に吸着物が発生する。そこで、シャワーヘッド板 13、23 を処理炉 6 内に着脱可能に備えることで、定期的にシャワーヘッド板 13、23 を取り外して交換または洗浄することができる。

[0064] また、本発明の第 1、第 2 実施形態に係る酸化膜形成装置では、200℃以下の低温で被成膜基体 8 上に酸化膜を形成することができる。その結果、耐熱温度が低い材料（例えば、合成樹脂等の有機材料）により形成された被成膜基体 8（基板やフィルム）上に酸化膜を形成することができる。

[0065] また、プラズマを用いることなく、被成膜基体 8 上に酸化膜を形成することができるので、被成膜基体 8 の損傷が抑制される。特に、電子デバイスや有機フィルム上に酸化膜（例えば、 SiO_2 膜）を形成する前に、予め薄膜（例えば、電子デバイスを構成する下地膜（主に有機薄膜）等）が形成されている場合であっても、この薄膜に絶縁破壊等のダメージを与えることなく、電子デバイスや有機フィルム上に酸化膜を形成することができる。

[0066] また、本発明の第 1、第 2 実施形態に酸化膜形成装置では、200℃以下の処理条件で、高い成膜速度で酸化膜を形成することができる。また、実施例で形成された酸化膜は、5 MV/cm の耐圧性を備えており、本発明の実施形態に係る酸化膜形成方法により、耐圧性に優れ、ガスバリア性に優れた酸化膜を形成することができる。

[0067] 従来、ガスバリア性を求められる材料に対する成膜の実施温度は、80℃以下である。したがって、本発明の実施形態に係る酸化膜形成方法は、ガスバリア性を求められる材料に対する酸化膜形成に好適に適用することができる。

[0068] 以上、具体的な実施形態を示して本発明の酸化膜形成装置について説明したが、本発明の酸化膜形成装置は、実施形態に限定されるものではなく、その特徴を損なわない範囲で適宜設計変更が可能であり、設計変更されたものも、本発明の技術的範囲に属する。

[0069] 例えば、実施形態の説明では、炉蓋の中央部にオゾンガスを供給しているが、炉蓋の中央部に混合ガスを供給する態様とすることもできる。また、混合ガスは、処理炉に個別に供給し、処理炉内で混合する態様とすることもできる。さらには、シャワーヘッド板に、オゾンガス、不飽和炭化水素ガス、原料ガスが噴き出す孔をそれぞれ形成する態様とすることもできる。この場合、それぞれのガス供給配管とシャワーヘッド板の間に実施例と同様のガスバッファ空間を備えてもよい。また、シャワーヘッド板に、各ガスが噴き出す孔をそれぞれ設けた場合、シャワーヘッドと被成膜基体間の距離、オゾンガスが噴き出す孔と不飽和炭化水素ガスや原料ガスが噴き出す孔の距離、および各ガスの噴き出す穴径は、実施例と同じ範囲とすることで、被成膜基体上に均一な酸化膜を形成することができる。

請求の範囲

[請求項1]

被成膜基体に酸化膜を形成する酸化膜形成装置であって、
前記被成膜基体が配置される処理炉と、
前記被成膜基体の処理面と対向して備えられるシャワーヘッドと、
を備え、
前記シャワーヘッドは、
前記被成膜基体にオゾンガスを供給する第1孔と、
前記被成膜基体に不飽和炭化水素ガス、前記酸化膜を構成する元素であるS iまたは金属元素を構成元素として含む原料ガス、または、
前記不飽和炭化水素ガスと前記原料ガスを混合した混合ガスを供給する第2孔と、を備え、
前記シャワーヘッドは、当該シャワーヘッドのガス供給面が前記被成膜基体の処理面に対して1mm以上、100mm以下離れた距離に向かい合って備えられ、
前記第1孔および前記第2孔の直径は、0.1mm以上、10mm以下であり、
隣り合う第1孔の間隔および隣り合う第2孔の間隔は、1mm以上、100mm以下である、酸化膜形成装置。

[請求項2]

前記処理炉は、
前記オゾンガスが供給される第1ガス供給口と、
前記不飽和炭化水素ガス、前記原料ガスまたは前記混合ガスが供給される第2ガス供給口と、を備え、
前記第1ガス供給口と前記シャワーヘッドの間には、前記オゾンガスを拡散させる第1ガスバッファ空間が備えられ、
前記第2ガス供給口と前記シャワーヘッドの間には、前記不飽和炭化水素ガス、前記原料ガスまたは前記混合ガスを拡散させる第2ガスバッファ空間が備えられた、請求項1に記載の酸化膜形成装置。

[請求項3]

前記第1孔は、前記処理面に沿って互いに直交する2方向において

等間隔で並んで矩形格子状に配置され、

前記第2孔は、前記処理面に沿って前記第1孔から偏倚した位置であって、前記2方向にそれぞれ平行な方向において等間隔で並んで矩形格子状に配置された、請求項1または請求項2に記載の酸化膜形成装置。

[請求項4] 前記シャワーヘッドの外周部に沿って、前記第1孔が形成された、請求項1から請求項3のいずれか1項に記載の酸化膜形成装置。

[請求項5] 前記シャワーヘッドは、前記処理炉内部に着脱可能に備えられる板である、請求項1から請求項4のいずれか1項に記載の酸化膜形成装置。

[請求項6] 被成膜基体に酸化膜を形成する酸化膜形成装置であって、
前記被成膜基体が配置される処理炉と、
前記被成膜基体の処理面と対向して備えられるシャワーヘッドと、
を備え、
前記シャワーヘッドは、
前記被成膜基体にオゾンガスを供給する第1スリットと、
前記被成膜基体に不飽和炭化水素ガス、前記酸化膜を構成する元素であるSiまたは金属元素を構成元素として含む原料ガス、または、
前記不飽和炭化水素ガスと前記原料ガスを混合した混合ガスを供給する第2スリットと、を備え、
前記第1スリットと前記第2スリットは、スリットの短手方向に交互に並んで備えられ、
前記シャワーヘッドは、当該シャワーヘッドのガス供給面が前記被成膜基体の処理面に対して1mm以上、100mm以下離れた距離に向かい合って備えられ、
前記第1スリットおよび前記第2スリットのスリット幅は、0.1mm以上、10mm以下であり、
隣り合う第1スリットのスリット中心間の間隔および隣り合う第2

スリットのスリット中心間の間隔は、1 mm以上、100 mm以下である、酸化膜形成装置。

補正された請求の範囲
[2020年2月20日(20.02.2020)国際事務局受理]

【請求項 1】（補正後）

被成膜基体に酸化膜を形成する酸化膜形成装置であって、
前記被成膜基体が配置される処理炉と、
前記被成膜基体の処理面と対向して備えられるシャワーヘッドと、を備え、
前記シャワーヘッドは、
前記被成膜基体にオゾンガスを供給する第 1 スリットと、
前記被成膜基体に不飽和炭化水素ガス、前記酸化膜を構成する元素である Si
または金属元素を構成元素として含む原料ガス、または、前記不飽和炭化水素ガスと前記原料ガスを混合した混合ガスを供給する第 2 スリットと、を備え、
前記第 1 スリットと前記第 2 スリットは、スリットの短手方向に交互に並んで備えられ、
前記シャワーヘッドは、当該シャワーヘッドのガス供給面が前記被成膜基体の処理面に対して 1 mm 以上、100 mm 以下離れた距離に向かい合って備えられ、
前記第 1 スリットおよび前記第 2 スリットのスリット幅は、0.1 mm 以上、10 mm 以下であって、互いに異なるものであり、
隣り合う第 1 スリットのスリット中心間の間隔および隣り合う第 2 スリットのスリット中心間の間隔は、1 mm 以上、100 mm 以下である、酸化膜形成装置。

【請求項 2】

前記処理炉は、
前記オゾンガスが供給される第 1 ガス供給口と、
前記不飽和炭化水素ガス、前記原料ガスまたは前記混合ガスが供給される第 2 ガス供給口と、を備え、
前記第 1 ガス供給口と前記シャワーヘッドの間には、前記オゾンガスを拡散させる第 1 ガスバッファ空間が備えられ、
前記第 2 ガス供給口と前記シャワーヘッドの間には、前記不飽和炭化水素ガス、前記原料ガスまたは前記混合ガスを拡散させる第 2 ガスバッファ空間が備えられた、請求項 1 に記載の酸化膜形成装置。

【請求項 3】（補正後）

前記第 1 スリットは、前記処理面に沿って互いに直交する 2 方向において等間

隔で並んで矩形格子状に配置され、

前記第 2 スリットは、前記処理面に沿って前記第 1 スリットから偏倚した位置であって、前記 2 方向にそれぞれ平行な方向において等間隔で並んで矩形格子状に配置された、請求項 1 または請求項 2 に記載の酸化膜形成装置。

【請求項 4】（補正後）

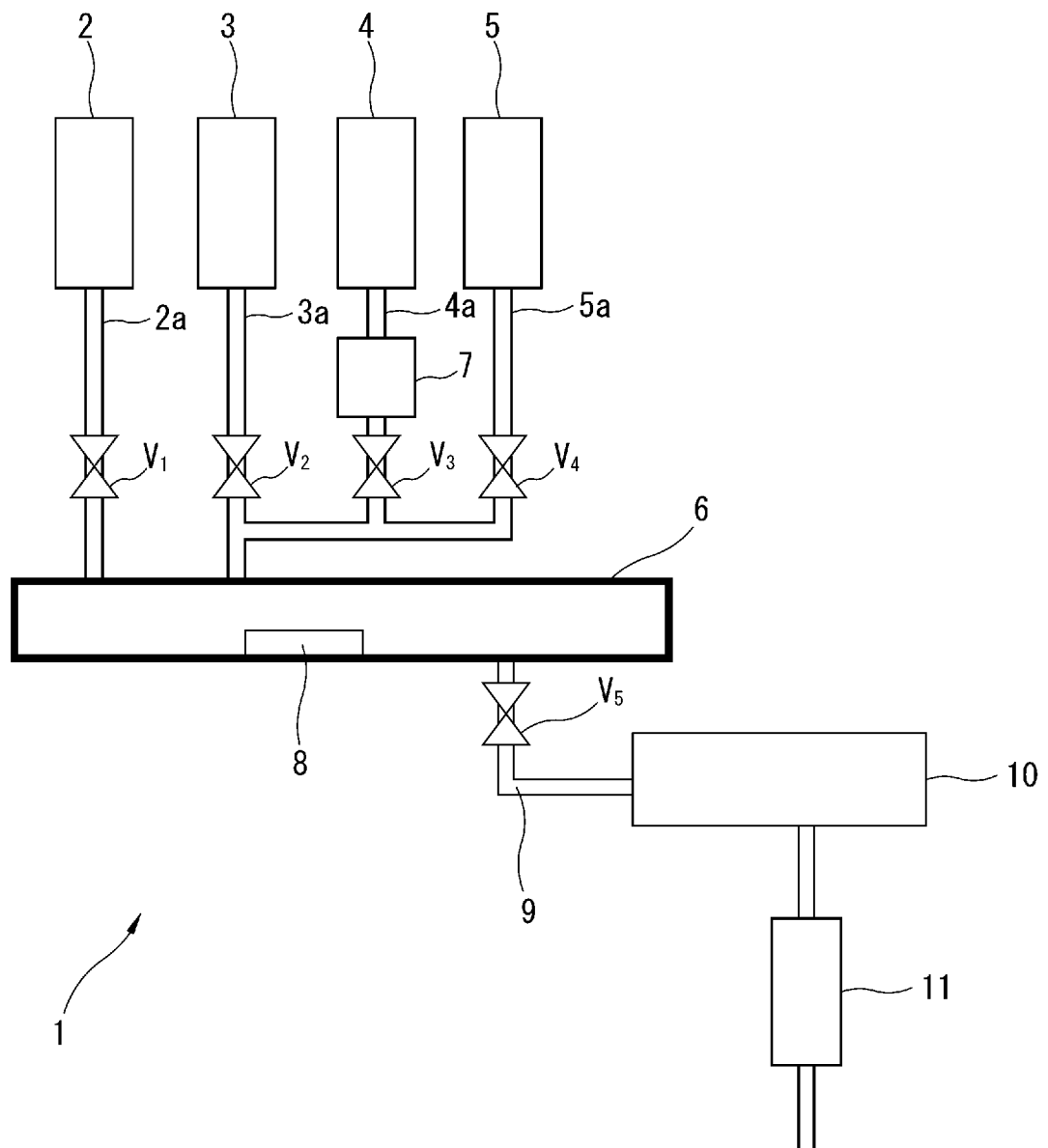
前記シャワーヘッドの外周部に沿って、前記第 1 スリットが形成された、請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載の酸化膜形成装置。

【請求項 5】

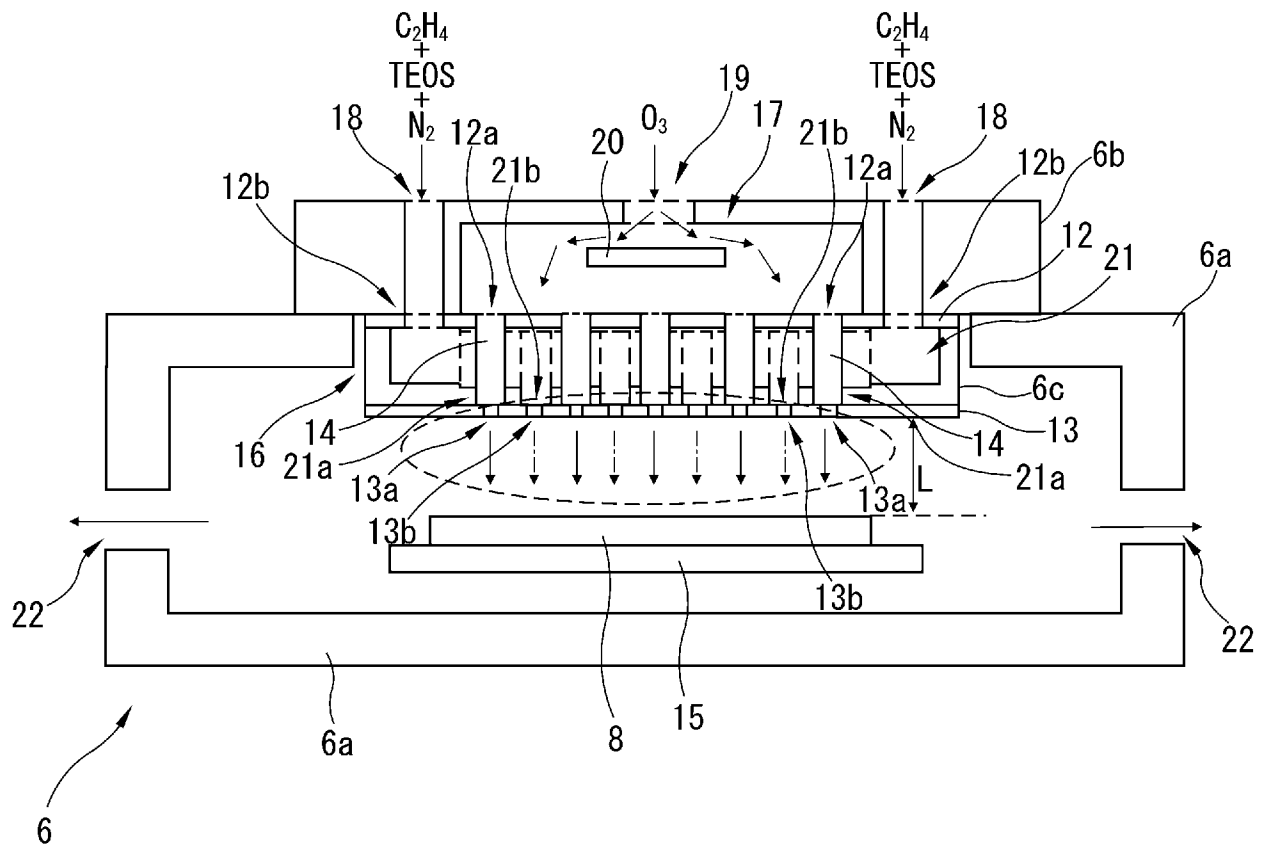
前記シャワーヘッドは、前記処理炉内部に着脱可能に備えられる板である、請求項 1 から請求項 4 のいずれか 1 項に記載の酸化膜形成装置。

【請求項 6】（削除）

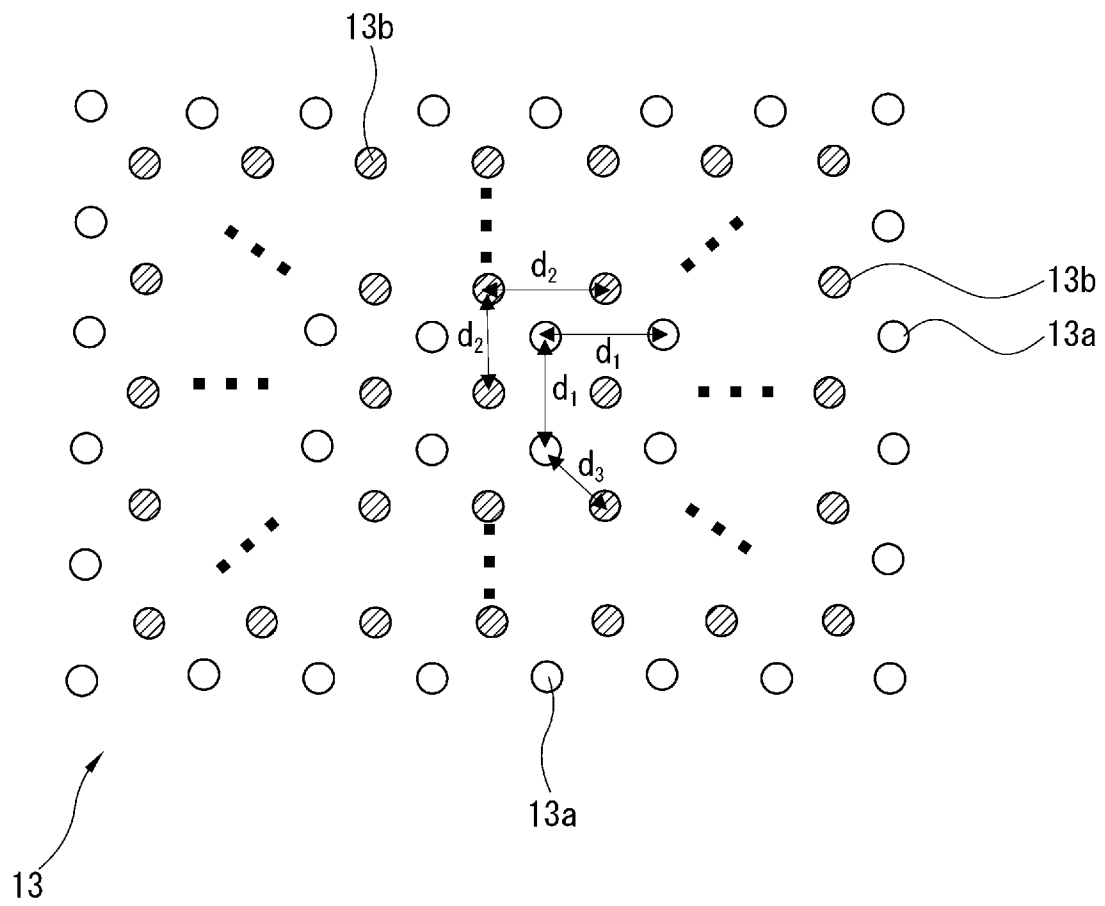
[図1]



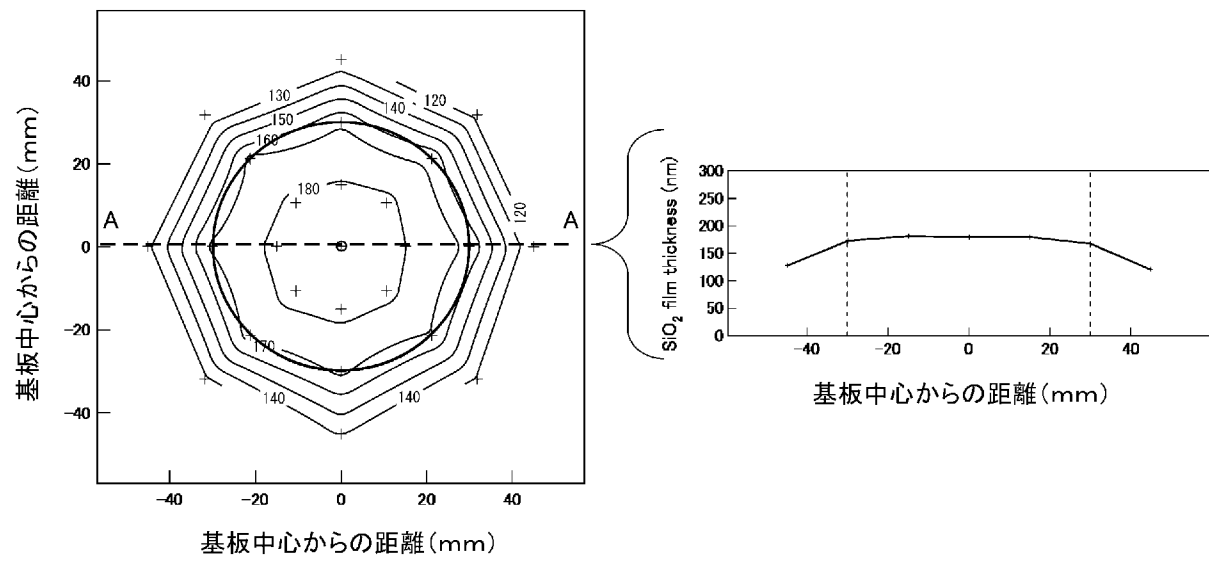
[図2]



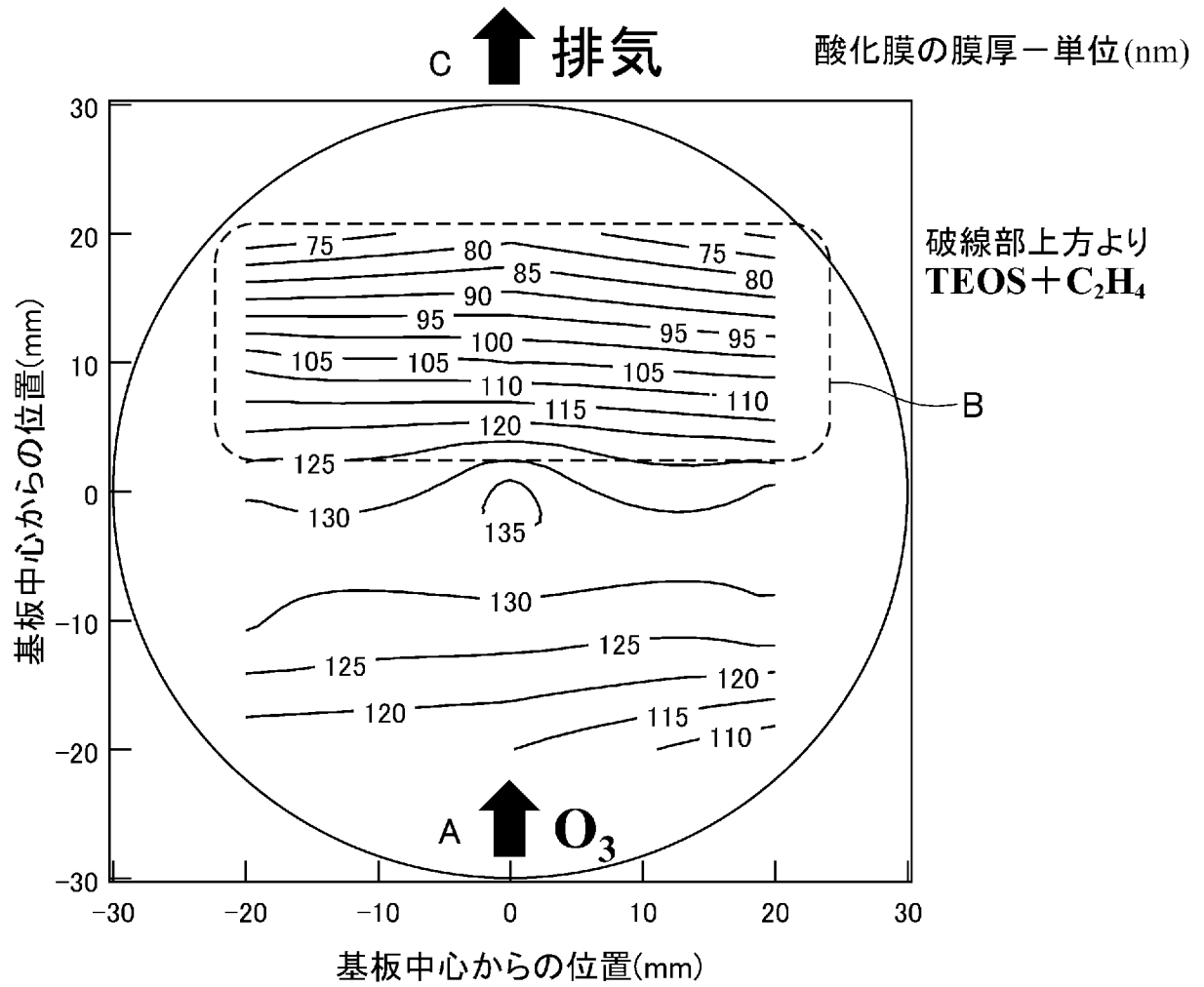
[図3]



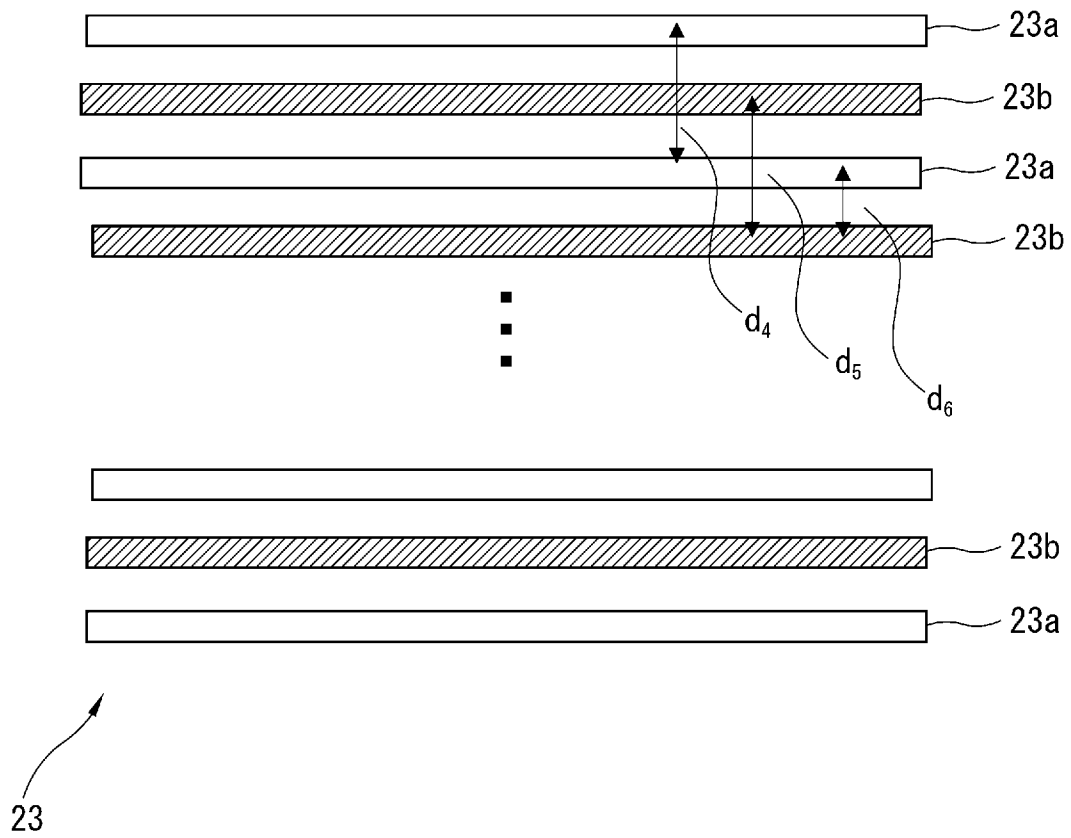
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/034881

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01L21/31 (2006.01) i, C23C16/42 (2006.01) i, C23C16/455 (2006.01) i, H01L21/316 (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)

Int.Cl. H01L21/31, C23C16/42, C23C16/455, H01L21/316

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019

Registered utility model specifications of Japan 1996-2019

Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

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	JP 2008-244142 A (TOKYO ELECTRON LTD.) 09 October 2008, paragraphs [0020]-[0057], fig. 1-5 & US 2010/0119727 A1, paragraphs [0047]-[0090], fig. 1-5 & WO 2008/117675 A1 & CN 101647104 A & KR 10-2009-0130006 A & TW 200903638 A	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20.09.2019

Date of mailing of the international search report

01.10.2019

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/JP2019/034881

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-088229 A (TOKYO ELECTRON LTD.) 23 April 2009, paragraphs [0017]-[0072], fig. 1-10 & US 2010/0272895 A1, paragraphs [0075]-[0131], fig. 1-10 & WO 2009/041282 A1 & KR 10-2010-0058446 A & CN 101755325 A & TW 200935515 A	1-6
Y	JP 2013-207005 A (MEIDENSHA CORPORATION) 07 October 2013, paragraphs [0018]-[0046], fig. 1, 2 (Family: none)	1-6
Y	JP 2016-108655 A (ASM IP HOLDING B V) 20 June 2016, paragraphs [0011]-[0037], fig. 1, 2 & US 2016/0153088 A1, paragraphs [0024]-[0050], fig. 1, 2 & KR 10-2016-0066520 A & CN 105648421 A & TW 201631200 A	6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/31(2006.01)i, C23C16/42(2006.01)i, C23C16/455(2006.01)i, H01L21/316(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（I P C））

Int.Cl. H01L21/31, C23C16/42, C23C16/455, H01L21/316

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 9 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	JP 2008-244142 A（東京エレクトロン株式会社） 2008.10.09, 段落[0020]-[0057], 図 1-5 & US 2010/0119727 A1, 段落[0047]-[0090], 図 1-5 & WO 2008/117675 A1 & CN 101647104 A & KR 10-2009-0130006 A & TW 200903638 A	1-6

☒ 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

「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
「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
「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）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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
「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
「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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 0 . 0 9 . 2 0 1 9

国際調査報告の発送日

0 1 . 1 0 . 2 0 1 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

鈴木 聡一郎

5 0

1 1 6 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 5 9

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	JP 2009-088229 A (東京エレクトロン株式会社) 2009.04.23, 段落[0017]-[0072], 図 1-10 & US 2010/0272895 A1, 段落[0075]-[0131], 図 1-10 & WO 2009/041282 A1 & KR 10-2010-0058446 A & CN 101755325 A & TW 200935515 A	1-6
Y	JP 2013-207005 A (株式会社明電舎) 2013.10.07, 段落[0018]-[0046], 図 1-2 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2016-108655 A (エーエスエム アイピー ホールディング ビー. ブイ.) 2016.06.20, 段落[0011]-[0037], 図 1-2 & US 2016/0153088 A1, 段落[0024]-[0050], 図 1-2 & KR 10-2016-0066520 A & CN 105648421 A & TW 201631200 A	6