

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] 絶縁物塗布法や化学気相成長法などにより形成された膜から更に緻密な膜を得る方法として、改質ガスを膜に供給することにより膜を改質することが行われる。例えば特許文献1に開示された技術のように、絶縁材料の膜から更に緻密なSiO₂膜等の酸化膜を得る方法として、過酸化水素（H₂O₂）を含むガスを絶縁材料の膜に供給してその膜を改質することが知られている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2013/077321号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] H₂O₂を含むガスのような所望の処理ガスを生成する手法の一つとして、液体原料を気化器により気化させて所望のガスを得ることが考えられる。しかし従来の気化器では、気化器内に導入された液体原料の温度を精密に管理したり制御したりすることが困難であった。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明の一態様によれば、液体原料を供給する液体原料供給部と、前記液体原料供給部により供給された液体原料が内部で気化される気化室を構成する気化容器と、前記気化容器を加熱する第1ヒータと、前記第1ヒータから放出される熱を前記液体原料供給部に対して遮断するように設けられた断熱部材と、を備える気化器が提供される。

発明の効果

[0006] 本発明によれば、液体原料を気化させる気化器において、気化器内に導入された液体原料の温度を精密に管理したり制御したりすることができる。

図面の簡単な説明

[0007] [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である。

[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である。

[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である。

[図4] (A) は、本実施形態における気化器の概略を示す縦断面構成図であって、(B) は、(A) に示されている気化器の間隙の模式図である。

[図5] (A) は、1.0 mmの平行平板間を流れるガスの温度の計算結果を示す図であって、(B) は、0.8 mmの平行平板間を流れるガスの温度の計算結果を示す図である。

[図6]水蒸気を25 s l mで間隙に流した場合の圧力上昇量の計算結果を示す図である。

[図7]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である。

[図8]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である。

[図9]一実施形態に係る基板処理工程を示すフロー図である。

[図10]第2の実施形態に係る気化器の概略を示す縦断面構造図である。

[図11] (A) は、本実施例に係る気化器の概略を示す縦断面構造図であって、(B) は、比較例に係る気化器の概略を示す縦断面構造図である。

発明を実施するための形態

[0008] <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。

[0009] (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 (SiH_2NH) の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。

[0010] 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。

[0011] （処理容器）

図 1 に示すように、基板処理装置 10 を構成する処理炉 202 は処理容器（反応管）203 を備えている。処理容器 203 は、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。

[0012] 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。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。

[0013] （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、底板 217b と天板 217c との間に架設された複数本の支柱 217a を備えている。複数枚のウエハ

２００は、支柱２１７aに水平姿勢で整列されて管軸方向に多段に保持される。

[0014] ボート２１７の下部には断熱体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。

[0015] (昇降部)

処理容器２０３の下方には、ボート２１７を昇降させ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。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。

[0016] (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。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。

[0017] 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。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。

[0018] (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。

[0019] 酸素含有ガス供給ノズル502aの上流端にはガス供給管602cが接続されている。さらにガス供給管602cには、上流側から順に、バルブ602a、ガス流量制御部を構成するマスフローコントローラ(MFC)602b、バルブ602d、酸素含有ガス加熱部602e、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(N_2O)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602eは、酸素含有ガスを加熱するように設けられている。

[0020] 処理ガス供給ノズル501aの上流端には、処理ガスを供給する処理ガス供給管289aの下流端が接続されている。さらに処理ガス供給管289a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100、バルブ289b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289a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289cが設けられている。処理ガス供給管289aと処理ガス供給ノズル501aは、気化器100で生成された気化ガスを処理室201内に供給する気化ガス配管を構成する。

[0021] 気化器100には、気化器100に対して処理ガスの液体原料を供給する

液体原料供給系 300 と、気化器 100 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 100 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 289a へ向けて送出（排出）される。

[0022] 液体原料供給系 300 は、上流側から、液体原料供給源 301 と、バルブ 302 と、気化器 100 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）303 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 MFC 601b、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_2 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_2 ガスの他、例えば O_3 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_2 ガス又は希ガスを用いることができる。

[0023] ここで、少なくとも処理ガス供給ノズル 501a と供給孔 501b 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 502a と供給孔 502b 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、MFC 602b、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。

[0024] （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、気化容器 111 内に液体原料を供給する液体原料供給部 150（霧化部、アトマイザ部）と、気化容器 111 内に供給された液体原料を気化器ヒータ 113 で加熱して気化する気化部 108 と、から構成され

る。気化器１００は、気化器ヒータ１１３で加熱された気化容器１１１内に、液体原料供給部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。また、気化部１０８を構成する気化容器１１１と、液体原料供給部１５０とは、一体に形成されている。また、気化容器１１１と液体原料供給部１５０とは、共に石英部材（石英ガラス）で構成されている。

[0025] （気化部）

気化部１０８の詳細な構造を説明する。気化部１０８は主に、気化容器１１１と、気化容器１１１の内部に形成される気化室１１２と、気化容器１１１を加熱する第１ヒータとしての気化器ヒータ１１３と、気化器ヒータ１１３から放出される熱を気化容器１１１に伝える金属ブロック１１６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。

[0026] また、気化部１０８は、アウトブロック１１０aとインナブロック１１０bの２つのブロックに区分することができる。アウトブロック１１０aは円筒形状であって、円柱形状であるインナブロック１１０bがその円筒形状の内側に挿入されるように構成されている。インナブロック１１０bは、その上部（先端部）がドーム状（球面状）に形成されている。また、アウトブロック１１０aの円筒形状の内周の壁面と、アウトブロック１１０aの外周の壁面との間には間隙１１２bが設けられている。アウトブロック１１０aは、後述するアウトヒータ１１３a、金属ブロック１１６の一部、気化容器１１１の一部（後述する石英部材１１１a）、断熱部材１６０の一部、を含んでいる。インナブロック１１０bは、後述するインナヒータ１１３b、金属ブロック１１６の一部、気化容器１１１の一部（後述する石英部材１１１b）、断熱部材１６０の一部、温度センサ１１５、を含んでいる。

[0027] 気化器ヒータ１１３は、アウトブロック１１０aに内蔵されたアウトヒータ１１３aと、インナブロック１１０bに内蔵されたインナヒータ１１３bにより構成されている。温度センサ１１５により測定された温度データに基

づいて、アウトヒータ 113 a とインナヒータ 113 b はそれぞれ制御される。

[0028] 液体原料供給部 150 が接続される気化容器 111 の天井壁 161 の下面とインナブロック 110 b の上部との間に形成される上部空間 112 a と、間隙 112 b は気化室 112 を構成する。また、アウトブロック 110 a の気化室 112 に露出する面に形成された外側容器部としての石英部材 111 a と、インナブロック 110 b の気化室 112 に露出する面に形成された内側容器部としての石英部材 111 b と、天井壁 161 とにより気化容器 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 と石英部材 111 b による二重管構造となっている。

[0029] つまり、気化容器 111 は、液体原料供給部 150 により供給された液体原料を気化するための気化室 112 を構成し、気化室 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 289 a へ排気（送出）される。

[0030] 気化容器 111 は、気化室 112 に露出する面、すなわち液体原料又は気化ガス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。したがって、気化容器の材料が金属との反応性が高い H_2O_2 と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。

[0031] （液体原料供給部（霧化部、アトマイザ部））

液体原料供給部 150 は、気化容器 111 の上部に設けられている。また、液体原料供給部 150 は、金属ブロック 116 の上端よりも上方であって、気化室 112 の上方に設けられている。なお、本実施形態では、気化容器 111 と液体原料供給部 150 が一体として形成されており、両者は天井壁 161 により区画されているが、両者はそれぞれ分離可能なユニットとして構成することもできる。

[0032] 液体原料供給部 150 は、LMFC303 から供給される液体原料が導入される液体原料導入口 151 と、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 内に吐出する吐出口 152 と、液体原料導入口 151

から吐出口 1 5 2 まで液体原料を導入する液体原料導入管 1 5 8 と、キャリアガス供給管 6 0 1 c 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 1 5 3 と、キャリアガス導入口 1 5 3 から導入されたキャリアガスを気化容器 1 1 1 内に噴出させるキャリアガス噴出口 1 5 5 から構成される。

[0033] さらに、キャリアガス導入口 1 5 3 とキャリアガス噴出口 1 5 5 の間には、バッファ空間 1 5 4 が形成される。キャリアガス噴出口 1 5 5 は、天井壁 1 6 1 に形成された開口の縁と、この開口に挿入された液体原料導入管 1 5 8 との間に形成される狭小な隙間により構成されている。キャリアガス噴出口 1 5 5 は、液体原料導入管 1 5 8 の先端の吐出口 1 5 2 の近傍に形成される。

[0034] つまり、キャリアガス導入口 1 5 3 に導入されたキャリアガスは、バッファ空間 1 5 4 を経由して、液体原料導入管 1 5 8 の吐出口 1 5 2 の周囲に形成されたキャリアガス噴出口 1 5 5 から上部空間 1 1 2 a 内へ噴射される。流路が狭く制限された構造となっているキャリアガス噴出口 1 5 5 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、噴出する際に吐出口 1 5 2 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、吐出口 1 5 2 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 1 1 1 内の上部空間 1 1 2 a に噴射される。

[0035] （ヒータとその周辺部の構成）

気化容器 1 1 1 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、ヒータからの熱を均一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、アウタヒータ 1 1 3 a と気化容器 1 1 1 との間には、アウタヒータ 1 1 3 a により加熱され気化容器 1 1 1 の石英部材に間接的に熱を伝えるように構成された、第 1 金属ブロックとしての金属ブロック 1 1 6 が挿入されている。金属ブロック 1 1 6 は、石英部材 1 1 1 a の外側面を覆うように、下方から天井壁 1 6 1 と同じ高さ位置まで、若しくは下方から天井壁 1 6 1 よりも低い高さ位置まで設けられている。石英部材

111aを均一に加熱するという観点からは、石英部材111aの全面を覆うように、（すなわち、天井壁161と同じ高さまで金属ブロック116が延伸するように）設けられることが望ましい。ただし、本実施形態では、金属ブロック116と液体原料供給部150との間に、後述する断熱部材160を設けるため、十分な断熱作用を得るために必要な断熱部材160の厚さ分だけ、金属ブロック116の上端部の高さは天井壁161よりも低い位置に設定されている。

[0036] 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、熱伝導性の高い金属のブロックを挿入することにより、アウトヒータ113aからの熱を気化容器111へ均等に伝えることができる。

[0037] 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の間には伝熱ペースト117が充填されている。これらの間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を充填することは有効である。

[0038] （断熱構造）

気化部108の周囲は、断熱クロスで構成される断熱部材160で覆われている。具体的には、断熱部材160は、金属ブロック116の表面の少なくとも一部、具体的には上面、下面及び外周面を覆うように設けられている。特に金属ブロック116の上面を覆うように設けられた断熱部材160の部分は、アウトヒータ113aと液体原料供給部150との間（より詳細には、アウトブロック110a内の金属ブロック116と液体原料供給部150との間）に設けられ、アウトヒータ113aから放出される熱を液体原料供給部150に対して遮断（遮蔽）するように構成されている。すなわち、気化器ヒータ113（特に液体原料供給部150に近接しているアウトヒー

タ 1 1 3 a) に対して、液体原料供給部 1 5 0 が熱的に十分に隔離されるように、断熱部材 1 6 0 は設けられる。

[0039] なお、本明細書における「熱の放出」とは、熱の放射又は伝導の少なくともいずれかを含む意味である。より具体的には、断熱部材 1 6 0 により遮断されるアウトヒータ 1 1 3 a から放出される熱とは、a) アウトヒータ 1 1 3 a により加熱された金属ブロック 1 1 6 から間接的に放射される熱の他、b) 金属ブロック 1 1 6 を介して間接的に伝導する熱や、c) アウトヒータ 1 1 3 a から直接放射される熱（アウトヒータ 1 1 3 a が金属ブロック 1 1 6 から露出している場合）、等が考えられる。本実施形態では、断熱部材 1 6 0 を設けることにより、少なくとも a) と b) の熱が液体原料供給部 1 5 0 に対して遮断される。

[0040] ここで、断熱部材 1 6 0 が設けられていない気化器では、気化容器 1 1 1（気化室 1 1 2）の温度が所望の温度となるように制御される一方、液体原料供給部 1 5 0 における液体原料の温度が、気化室 1 1 2 を加熱する気化器ヒータ 1 1 3 からの熱干渉を受ける。そのため、液体原料供給部 1 5 0 における液体原料の温度を、気化容器 1 1 1 の温度から独立した所望の温度となるように管理や制御することは困難であった。特に、 H_2O_2 のように温度上昇と共に急速に分解が進む性質を有する化合物を含む液体原料を用いる場合、液体原料の温度が管理や制御がされていないと、気化室 1 1 2 内で気化される前の液体原料中の化合物の濃度が管理や制御をされないまま変動し、結果として気化室 1 1 2 内で生成された気化ガス中の化合物の濃度に意図しないバラつきが生じてしまう。

[0041] そこで本実施形態では、断熱部材 1 6 0 を設けることによって、液体原料供給部 1 5 0 に対する気化器ヒータ 1 1 3 からの熱干渉を抑制し、液体原料供給部 1 5 0 における液体原料の温度の管理や制御を容易にしている。本実施形態では、気化容器 1 1 1 が $180 \sim 210^{\circ}C$ に加熱されるように気化器ヒータ 1 1 3 が制御される。一方、断熱部材 1 6 0 が設けられることによって気化器ヒータ 1 1 3 からの熱干渉は抑制され、液体原料供給部 1 5 0 にお

ける液体原料の温度が100℃以下となるように管理される。また、本実施形態によれば、冷却手段を設けることなく、液体原料供給部150における液体原料の温度を所定の温度（例えば100℃）以下に抑えることができる。発明者による検証によれば、 H_2O_2 を含む液体原料の温度が100℃以下であれば、液中の H_2O_2 の濃度は安定し、得られる気化ガスの濃度も安定することが分かっている。なお、本明細書における「180～210℃」のような数値範囲の表記は、下限値および上限値がその範囲に含まれることを意味する。よって、例えば、「180～210℃」とは「180℃以上210℃以下」を意味する。他の数値範囲についても同様である。

[0042] 気化器ヒータ113による加熱に対して、液体原料供給部150における液体原料の温度が100℃以下となるように、断熱部材160の材質や厚み、構造等は選択される。本実施形態では、熱伝導率が0.1～0.3W/mkである断熱クロスを断熱部材160として用いている。なお、より具体的な実施形態としては、液体原料供給部150における液体原料の温度が100℃以下となるようにするため、後述する温度センサ119で測定される液体原料供給部150の温度が100℃以下となるように、断熱部材160を構成することが望ましい。

[0043] 本実施形態において金属ブロック116の上面に設けられた断熱部材160の部分、他の断熱材に置き換えることもできる。例えば、断熱クロスと同等の熱伝導率を有するポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、パーフルオロアルコキシアルカン（PFA）、ポリベンゾイミダゾール（PBI）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）等の樹脂の板材と、断熱部材160の一部とを置き換えてもよい。また、金属ブロック116の一部を多孔構造にして断熱機能を与えることによって、断熱部材160に換えることもできる。

[0044] バッファ空間154内の液体原料導入管158の外面には、熱電対で構成された温度センサ119が装着されている。温度センサ119は液体原料供給部150の温度、より具体的には液体原料導入管158の温度を測定する

。液体原料導入管 158 の外面の温度を測定するように温度センサ 119 を設けることによって、液体原料導入管 158 を通過する液体原料の温度を間接的に測定することができる。本実施形態では、温度センサ 119 はコントローラ 121 に接続され、コントローラ 121 によって液体原料の温度がモニタされる。

[0045] 本実施形態における気化器 100 は、温度センサ 119 を液体原料導入管 158 の外面に 1 つ備えているが、他の箇所に備えても良く、複数備えても良い。例えば、液体原料導入管 158 の内面やバッファ空間 154 の側面等に設けても良い。温度センサ 119 を液体原料導入管 158 の外面に設ける場合、本実施形態のようにバッファ空間 154 の内側に設けてもよく、また、バッファ空間 154 の内側に設けることが困難であれば、その外側（特に液体原料導入管 158 の上流側）に設けてもよい。

[0046] また、気化器ヒータ 113 から放出される熱の干渉により、温度センサ 119 により測定された温度が所望の温度を超えるような場合には、温度センサ 115, 119 により測定された温度データに基づいて、気化器ヒータ 113 の温度を制御してもよい。この場合、温度センサ 115, 119 により測定された温度データはそれぞれ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。ただし、断熱部材 160 によって、液体原料供給部 150 に対する気化器ヒータ 113 から供給される熱の干渉が十分に抑制されている場合（すなわち、気化器ヒータ 113 に対して液体原料供給部 150 が熱的に実質的に隔離されている場合）、温度センサ 119 により測定された温度データに基づいた気化器ヒータ 113 の制御は行わない。

[0047] また、後述する本発明の第 2 の実施形態のように、液体原料供給部 150 を加熱するヒータを気化器ヒータ 113 とは別に設けることによって、100℃以下の所望の温度で維持されるように液体原料の温度を制御することもできる。

[0048] （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。液体原料供給部 150 から供給される液体原料の液滴は、上部空間 112 a と、筒状の気体流路を構成する円筒状の間隙 112 b とを通ることにより加熱され、気化される。

[0049] アウトブロック 110 a の金属ブロック 116 と気化容器 111 の間には、金属ブロック 116 と気化容器 111 が直接接触することによって気化容器 111 が破損するのを防止するため、耐熱性を有する O リング 118 が設けられている。

[0050] 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 289 a との接続インターフェイス部をフランジ構造とし、O リングを挟んで処理ガス供給管 289 a との接続部をシールしている。

[0051] ここで、間隙 112 b の幅（筒状の気体流路の幅）は 0.6 mm 以上 0.8 mm 以下とする。以下、その根拠について図 4 ～図 6 に基づいて説明する。

[0052] 図 4（A）に示す間隙 112 b を流れるガス温度の解析を、図 4（B）に示されるような加熱された平行平板間を流れるガスの対流の熱伝達問題であると仮定し、加熱した平行平板間を流れるガス温度を下記の差分式で計算した。

[数1]

$$u \frac{\partial T}{\partial x} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial y^2}$$

（対流項）（熱伝導項）

[0053] ここで、x は流路の長さ方向の座標を示し、y は流路の幅方向の座標を示している。また、T はガス温度、u は速度成分、 α は温度伝導率をそれぞれ示している。

[0054] 図 5（A）は、平行平板間の距離が 1.0 mm の場合の計算結果を示す図であって、図 5（B）は、平行平板間の距離が 0.8 mm の場合の計算結果

を示す図である。両者において、流路の長さ L を 0.15 m とし、平行平板をそれぞれ 200°C に加熱することとして計算した。また、平行平板間の距離以外の他の処理条件は同一のものとした。図5の縦軸はガス温度を、横軸は流路の幅方向の座標 y をそれぞれ示している。

[0055] 図5 (A) 及び図5 (B) に示されているように、流路の入口付近 ($x = 0.05\text{ m}$) において、平行平板間の距離が 1.0 mm の場合と比較して、平行平板間の距離が 0.8 mm の場合の方が流路の中心 ($y = 0.4\text{ mm}$) におけるガス温度を高くすることができることが確認された。また、流路の出口付近 ($x = 0.10\text{ m}$) においても、平行平板間の距離が 1.0 mm の場合と比較して、平行平板間の距離が 0.8 mm の場合の方が、流路の中心 ($y = 0.4\text{ mm}$) におけるガス温度を高くすることができることが確認された。すなわち、平行平板間の距離が狭いほど熱伝達効率が高められ、気化効率が向上されると考えられる。特に、平行平板間の距離を 0.8 mm 以下にすることにより、流路の中心においてもガス温度を充分高くすることが可能であることが分かる。

[0056] 図6は、水蒸気を 25 s l m で間隙 112 b に流した場合における気化室 112 の圧力上昇量の計算結果を示す図である。図6の縦軸は圧力上昇量を、横軸は流路の幅をそれぞれ示している。

[0057] 図5に示されているように、気化室 112 の流路の幅 (間隙 112 b の幅) を狭くすると熱伝達効率が良好となり、導入される液滴 (ミスト) の気化が安定化する傾向となる。一方、図6に示されているように、流路の幅を狭くしすぎると、気化室 112 の圧力が急激に上昇し、液滴が気化しにくい状態となるため気化不良がおこる。具体的には、流路の幅が 0.5 mm 以下になると、急激に圧力が上昇して、気化不良となることが予想される。これは、 H_2O_2 含有ガスについても同様の傾向と考えられる。これらの結果から、気化不良を防止するためには、流路の幅を 0.6 mm 以上とする必要があることが分かる。

[0058] つまり、図5及び図6に示されている計算結果を考慮すると、流路の幅で

ある間隙 112b の幅が、流路の中心におけるガス温度を十分に高くすることができる 0.8 mm 以下であり、且つ、圧力上昇による気化不良を防止することができる 0.6 mm 以上である場合に、熱伝達効率を高めて気化効率を向上させつつ、圧力上昇量を小さくして気化不良を抑制できると考えられる。

[0059] (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 に接続されている。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。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 が電氣的に接続されている。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。

[0060] (制御部)

図 7 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 121a、RAM 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。

[0061] 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セスレシビ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、このプロセス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、RAM 121b は、CPU 121a 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。

[0062] I/Oポート 121d は、上述のLMFC303、MFC601b、602b、バルブ601a、601d、602a、602d、302、289b、APCバルブ255、第1の加熱部207、第1～第4の温度センサ263a～263d、ボート回転機構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、119、配管ヒータ289c、等に接続されている。

[0063] CPU 121a 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。CPU 121a 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、ボート回転機構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。

[0064] 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等の光ディスク、MO

などの光磁気ディスク、フラッシュメモリ等の半導体メモリ) 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。

[0065] (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8を用いて説明する。図8に示すように、事前処理工程では、塗布装置(不図示)にウエハ200を搬入し(基板搬入工程T10)、塗布装置内でウエハ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が施される。ポリシラザン塗布工程T20では、塗布装置により、ウエハ200にポリシラザンが塗布される。プリベーク工程T30では、ウエハ200を加熱することにより、塗布されたポリシラザンから溶剤が除去され、シリコン含有膜であるポリシラザン塗布膜が形成される。その後ウエハ200が塗布装置から搬出される(基板搬出工程T40)。

[0066] (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9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。

[0067] (基板搬入工程 (S10))

まず、ウェハ200をポート217に装填し、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によりシールされる。

[0068] (圧力・温度調整工程 (S20))

処理容器203内が所望の圧力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、供給孔502bから酸素含有ガスを処理容器203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の開度を制御する。処理容器203内の圧力は例えば、微減圧状態(約700hPa~1000hPa)に調整される。また、処理容器203内に収容されたウェハ200が所望の第1の温度、例えば40℃から100℃となるように第1の加熱部207によって加熱する。

[0069] また、ウェハ200を加熱しつつ、ポート回転機構267を作動させ、ポート217の回転を開始する。なお、ポート217は、少なくとも後述する改質工程(S30)が終了するまでの間は、常に回転させた状態とする。

[0070] (改質工程 (S30))

ウェハ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、液体原料供給系300から液体原料を気化器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を介して液体原料供給部150に導入する。液体原料供給部150に供給された液体原料は、温度センサ119により100℃以下(例えば80~100℃)になっているか否か監視される。液体原料は吐出口152から吐出される際にキャリアガスによって霧化され、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。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180~210℃)に加熱されており、噴霧された液体原料の液滴は、気化容器111の表面や

気化室 1 1 2 中において加熱されて蒸発し、気体となる。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 1 1 4 から処理ガス供給管 2 8 9 a へ送出される。

[0071] 気化器ヒータ 1 1 3 の温度は、温度センサ 1 1 5 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 2 0 1 内に供給される処理ガス中に液滴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 S i O 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 1 1 1 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、又は再液化することのないように、気化室 1 1 2 の温度を所定の温度以上に保つように気化器ヒータ 1 1 3 を制御する。

[0072] また、バルブ 2 8 9 b を開け、気化器 1 0 0 から送出された処理ガスを、処理ガス供給管 2 8 9 a、バルブ 2 8 9 b、処理ガス供給ノズル 5 0 1 a、供給孔 5 0 1 b を介して、処理室 2 0 1 内に供給する。供給孔 5 0 1 b から処理室 2 0 1 内に導入された処理ガスはウエハ 2 0 0 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 2 0 0 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 S i O 膜に改質する。

[0073] また、処理容器 2 0 3 内に処理ガスを供給しつつ、処理容器 2 0 3 内を真空ポンプ 2 4 6 により排気する。すなわち、A P C バルブ 2 5 5 を開け、ガス排気管 2 3 1 を介して処理容器 2 0 3 内から排気された排気ガスを、真空ポンプ 2 4 6 により排気する。そして所定時間経過後、バルブ 2 8 9 b を閉じ、処理容器 2 0 3 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、A P C バルブ 2 5 5 を閉じ、処理容器 2 0 3 内の排気を停止する。

[0074] 本実施形態では、液体原料として過酸化水素水を用いているが、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、温度上昇により急速に分解が進む特性を有する化合物を含む液体原料を気化させる場合において

、本実施形態における気化器１００の使用は特に好適である。

[0075] （乾燥工程（Ｓ４０））

改質工程（Ｓ３０）が終了した後、ウエハ２００を、プリベーク工程Ｔ３０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Ｔ３０の温度以下の温度に設定される。昇温後、温度を保持して、ウエハ２００と処理容器２０３内を乾燥させる。

[0076] （降温・大気圧復帰工程（Ｓ５０））

乾燥工程（Ｓ４０）が終了した後、ＡＰＣバルブ２５５を開け、処理容器２０３内を真空排気することで、処理容器２０３内に残存するパーティクルや不純物を除去する。真空排気後、ＡＰＣバルブ２５５を閉じ、処理容器２０３内の圧力を大気圧に復帰させる。処理容器２０３内の圧力が大気圧になり、所定時間経過した後、例えばウエハ２００の挿入温度程度に降温させる。

[0077] （基板搬出工程（Ｓ６０））

その後、ポートエレベータにより、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。

[0078] ＜本発明の第２の実施形態＞

続いて、本発明の第２の実施形態について図１０に基づいて説明する。以下において、上述の実施形態と同様の構成及び工程については、詳細な説明を省略する。

[0079] 本実施形態の基板処理装置では、気化器１００のかわりに気化器４００を用いる。本実施形態に係る気化器４００は、液体原料供給部１５０の周囲に液体原料供給部１５０を加熱する第２ヒータとしてのアトマイズヒータ１６２が設けられている。

[0080] 気化器４００は、アトマイズヒータ１６２と液体原料供給部１５０との間

に、アトマイズヒータ１６２から放出される熱を液体原料供給部１５０の石英部材に伝導させるように設けられた金属ブロック１６３（第２金属ブロック）が挿入されている。つまり、金属ブロック１６３は、液体供給部１５０の側面に沿って、液体原料供給部１５０の周囲を覆うように設けられている。金属ブロック１６３は、アトマイズヒータ１６２により加熱され、バッファ室１５４に熱を伝導するように構成されている。

[0081] また、バッファ空間１５４内の液体原料導入管１５８の外面には、熱電対で構成された温度センサ１１９が装着され、温度センサ１１９により測定された温度データに基づいて、金属ブロック１６３は、アトマイズヒータ１６２により加熱される。

[0082] 温度制御コントローラ１０６は、第１ヒータである気化器ヒータ１１３と第２ヒータであるアトマイズヒータ１６２とをそれぞれ個別に制御する。具体的には、温度制御コントローラ１０６は、温度センサ１１９により測定された温度データに基づいて、液体原料供給部１５０の温度が８０℃以上１００℃以下の所定の温度（例えば９０℃）で保持されるようにアトマイズヒータ１６２の温度を制御する。また、温度制御コントローラ１０６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、気化容器１１１の温度が１８０℃以上２１０℃以下となるように気化器ヒータ１１３の温度を制御する。

[0083] 本実施形態では、後述する断熱部材１６５が設けられることによって、液体原料供給部１５０、金属ブロック１６３、及びアトマイズヒータ１６２が、アウトヒータ１１３ａから放出される熱の干渉を受けることを防止している。したがって、気化器ヒータ１１３とアトマイズヒータ１６２とは互いに熱干渉をすることなく、液体原料供給部１５０の温度と気化容器１１１の温度とをそれぞれ簡易に制御することができる。すなわち、気化器ヒータ１１３は温度センサ１１５で測定された温度データに基づいて制御し、アトマイズヒータ１６２は温度センサ１１９で測定された温度データに基づいて制御することができる。

- [0084] また、本実施形態では、アトマイズヒータ 162 を制御して、液体原料供給部 150 の温度を所定の温度に維持するので、液体原料供給部 150 における液体原料中の H_2O_2 の分解速度が一定となるように管理することができる。すなわち、気化室 112 に供給される液体原料中の H_2O_2 の濃度を一定に管理できるので、気化器 400 で生成されるガス中の H_2O_2 の濃度を理論値に基づいて管理することがより容易になる。
- [0085] また、気化室 112 に供給される液体原料の温度が低過ぎると、気化されるまでの時間が長くなり、気化不良が発生する可能性がある。本実施形態では、液体原料供給部 150 を 80°C 以上 100°C 以下で予備加熱することにより、液体原料供給部 150 での H_2O_2 の分解が急速に進まないように抑制しながら気化室 112 内における気化を促進させることができる。
- [0086] なお、気化器 400 は、一体となった断熱部材 160 で覆われており、金属ブロック 116 と金属ブロック 163 との間には、断熱部材 160 とは別に断熱部材 165 が設けられている。つまり、断熱部材 165 は、第 1 ヒータを構成するアウトヒータ 113a と第 2 ヒータを構成するアトマイズヒータ 162 との間に設けられている。また、断熱部材 165 は、液体原料供給部 150 と接続される気化容器 111 の天井壁 161 と、金属ブロック 116 の上面との間に設けられている。
- [0087] このように、断熱部材 165 は液体原料供給部 150 の下方に設けられ、気化器ヒータ 113 から金属ブロック 116 を介して放出される熱が、金属ブロック 163 や液体原料供給部 150 に対して遮断されるように構成されている。言い換えれば、液体原料供給部 150 と気化室 112 とを分離独立構造とし、液体原料供給部 150 と気化室 112 内の温度干渉が低減される。
- [0088] <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。

[0089] 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ない。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（ $-Si-N-$ ）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も、上述の気化器を用いることができる。

[0090] また、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に対する処理にも、上述の気化器を用いることができる。また、CVD法で形成されたシリコン含有膜、例えば、モノシランガス又は、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法によって形成されたシリコン含有膜に対する処理にも、上述の気化器を用いることができる。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。

[0091] 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 Wall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上述の気化器を適用してもよい。

[0092] <実施例>

以下、本発明の実施例を説明する。

[0093] 本実施例として図10及び図11（A）に示す上述した気化器400を用い、比較例として図11（B）に示す気化器500を用いて、それぞれ液体原料としての水（ H_2O ）を液体原料供給部150に供給して気化する実験を行った。気化器500には、気化器400における断熱部材165がなく、液体原料供給部150と気化容器111とが熱的に分離独立した構造ではない。また、処理条件は同一のものとした。

[0094] 図11（B）に示す気化器500では、液部温度（液体原料供給部150における温度）が143℃である場合に、最大で20g／分の液体原料を気

化する能力があることが確認された。一方、図 1 1 (A) に示す気化器 4 0 0 では、液部温度が 8 9℃である場合に、最大で同じく 2 0 g / 分の液体原料を気化する能力があることが確認された。

[0095] すなわち、本実施例では、液体原料供給部 1 5 0 を加熱するアトマイズヒータと気化室 1 1 2 を加熱する気化器ヒータ 1 1 3 との間に断熱部材 1 6 5 を設けることにより、液部温度を 1 0 0℃以下に保持することができ、液部温度が 1 0 0℃以下であっても 1 0 0℃超のときと同等量の液体原料を気化できることが確認された。

符号の説明

[0096]	1 0	基板処理装置
	1 0 0, 4 0 0	気化器
	1 5 0	液体原料ガス供給部
	1 0 8	気化部
	1 1 1	気化容器
	1 1 2	気化室
	1 6 0, 1 6 5	断熱部材
	2 0 0	ウエハ（基板）