



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I882358 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：112122303

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 06 月 15 日

(51)Int. Cl. : C23C16/52 (2006.01)

C23C16/30 (2006.01)

C23C16/54 (2006.01)

(30)優先權：2022/08/29 世界智慧財產權組織 PCT/JP2022/032455

(71)申請人：日商國際電氣股份有限公司 (日本) KOKUSAI ELECTRIC CORPORATION (JP)  
日本

(72)發明人：中谷公彥 NAKATANI, KIMIHIKO (JP)；陶山渚 SUYAMA, NAGISA (JP)；長橋知也 NAGAHASHI, TOMOYA (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

(56)參考文獻：

TW 201120956A1

審查人員：鄭宇辰

申請專利範圍項數：25 項 圖式數：3 共 49 頁

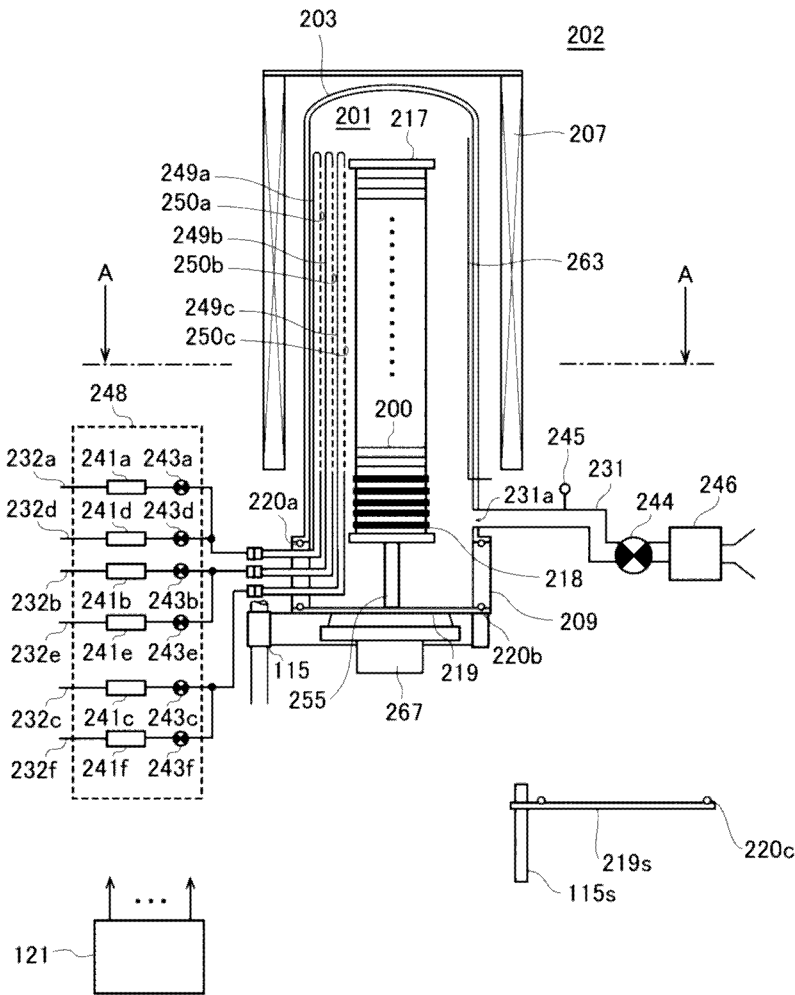
(54)名稱

基板處理方法、半導體裝置之製造方法、基板處理裝置及程式

(57)摘要

本發明係藉由將包含下述步驟之周期進行既定次數，而於基板上形成膜：(a)藉由對基板供給第 1 原料與添加劑，使較上述第 1 原料更為化學穩定之第 2 原料生成，並使上述第 1 原料與上述第 2 原料曝露且吸附至上述基板之表面而形成第 1 層的步驟；(b)藉由對上述基板供給反應體，使上述第 1 層變化為第 2 層的步驟。

指定代表圖：



【圖1】

符號簡單說明：

115:晶舟升降器

115s:擋門開關機構

121:控制器

200:晶圓(基板)

201:處理室

202:處理爐

203:反應管

207:加熱器

209:歧管

217:晶舟

218:隔熱板

219:密封蓋

219s:擋門

220a,220b,220c:O型環

231:排氣管

231a:排氣口

232a,232b,232c,232d,232e,232f:氣體供給管

241a,241b,241c,241d,241e,241f:質量流量控制器(MFC)

243a,243b,243c,243d,243e,243f:閥

244:APC閥

245:壓力感應器

246:真空泵

248:集積型氣體供給系統

249a,249b,249c:噴嘴

250a,250b,250c:氣體供給孔

255:旋轉軸

263:溫度感應器

267:旋轉機構



I882358

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】 基板處理方法、半導體裝置之製造方法、基板處理裝置及程式

### 【中文】

本發明係藉由將包含下述步驟之周期進行既定次數，而於基板上形成膜：(a)藉由對基板供給第1原料與添加劑，使較上述第1原料更為化學穩定之第2原料生成，並使上述第1原料與上述第2原料曝露且吸附至上述基板之表面而形成第1層的步驟；(b)藉由對上述基板供給反應體，使上述第1層變化為第2層的步驟。

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

115:晶舟升降器

115s:擋門開關機構

121:控制器

200:晶圓(基板)

201:處理室

202:處理爐

203:反應管

207:加熱器

209:歧管

217:晶舟

218:隔熱板

219:密封蓋

219s:擋門

220a,220b,220c:O型環

231:排氣管

231a:排氣口

232a,232b,232c,232d,232e,232f:氣體供給管

241a,241b,241c,241d,241e,241f:質量流量控制器(MFC)

243a,243b,243c,243d,243e,243f:閥

244:APC閥

245:壓力感應器

246:真空泵

248:集積型氣體供給系統

249a,249b,249c:噴嘴

250a,250b,250c:氣體供給孔

255:旋轉軸

263:溫度感應器

267:旋轉機構

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 基板處理方法、半導體裝置之製造方法、基板處理裝置及程式

### 【技術領域】

【0001】本發明係關於基板處理方法、半導體裝置之製造方法、基板處理裝置及程式。

### 【先前技術】

【0002】作為半導體裝置之製造步驟的一步驟，有進行於基板上形成膜之處理的情形(例如參照日本專利特開2013-077805號公報、特開2018-137356號公報)。

### 【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0003】隨著半導體裝置之細微化，強烈要求形成於基板上之膜之階梯覆蓋性(step coverage)的改善。

【0004】本發明係提供可使形成於基板上之膜之階梯覆蓋性提升的技術。

(解決問題之技術手段)

【0005】根據本發明之一態樣，提供一種技術，其係藉由將包含下述步驟之周期進行既定次數，而於基板上形成膜：

(a)藉由對上述基板供給第1原料與添加劑，使較上述第1原料更為化學穩定之第2原料生成，並使上述第1原料與第2原料曝露且吸附至上述基板之表面而形成第1層的步驟；

(b)藉由對上述基板供給反應體，使上述第1層變化為第2層的步驟。

(對照先前技術之功效)

【0006】根據本發明，可使形成於基板上之膜之階梯覆蓋性提升。

#### 【圖式簡單說明】

#### 【0007】

圖1係本發明一態樣中適合使用之基板處理裝置之縱型處理爐的概略構成圖，以縱剖面圖顯示處理爐202部分的圖。

圖2係本發明一態樣中適合使用之基板處理裝置之縱型處理爐的概略構成圖，以圖1之A-A線剖面圖顯示處理爐202部分的圖。

圖3係本發明一態樣中適合使用之基板處理裝置之控制器121的概略構成圖，以方塊圖顯示控制器121之控制系統的圖。

#### 【實施方式】

#### 【0008】

<本發明之一態樣>

以下主要參照圖1~圖3說明本發明之一態樣。又，以下說明中所使用之圖式均為概略性圖，圖式中之各要件之尺寸關係、各要件之比率等並不一定與實際者一致。又，複數圖式彼此間各要件之尺寸關係、各要件之比率等並不一定一致。

#### 【0009】

#### (1)基板處理裝置之構成

如圖1所示，處理爐202係具有作為溫度調整器(加熱部)之加熱器207。加熱器207為圓筒形狀，由保持板支撐而垂直豎立。加熱器207亦具有作為藉由熱使氣體活性化(激發)之活性化機構(激發部)的機能。

【0010】於加熱器207內側，與加熱器207呈同心圓狀地配設反應管203。反應管203由例如石英( $\text{SiO}_2$ )或碳化矽( $\text{SiC}$ )等耐熱性材料構成，形

成為上端閉塞、下端開口的圓筒形狀。於反應管203之下方，與反應管203呈同心圓狀地配設岐管209。岐管209由例如不鏽鋼(SUS)等金屬材料構成，形成為上端及下端開口的圓筒形狀。於岐管209之上端部，卡合於反應管203之下端部，構成為支撐反應管203。於岐管209與反應管203之間，設有作為密封構件的O型環220a。反應管203係與加熱器207同樣地垂直豎立。主要由反應管203與岐管209構成處理容器(反應容器)。於處理容器之筒中空部形成處理室201。處理室201構成為可收容作為基板之晶圓200。於此處理室201內對晶圓200進行處理。

【0011】於處理室201內，作為第1~第3供給部之噴嘴249a~249c係分別設置成貫通岐管209之側壁。將噴嘴249a~249c分別亦稱為第1~第3噴嘴。噴嘴249a~249c分別由石英或SiC等耐熱性材料構成。於噴嘴249a~249c分別連接氣體供給管232a~232c。噴嘴249a~249c係分別不同之噴嘴，且噴嘴249a、249c分別與噴嘴249b鄰接設置。

【0012】於氣體供給管232a~232c，係由氣流之上游側起依序設置屬於流量控制器(流量控制部)之質量流量控制器(MFC)241a~241c、屬於開關閥之閥243a~243c。在氣體供給管232a之較閥243a更下游側，連接氣體供給管232d。在氣體供給管232b之較閥243b更下游側，連接氣體供給管232e。在氣體供給管232c之較閥243c更下游側，連接氣體供給管232f。在氣體供給管232d~232f，由氣流之上游側起依序設置MFC241d~241f及閥243d~243f。氣體供給管232a~232f係由例如SUS等金屬材料構成。

【0013】如圖2所示般，噴嘴249a~249c係在反應管203之內壁與晶圓200之間於俯視時呈圓環狀之空間中，分別設置成由反應管203之內壁下部起沿著上部、朝晶圓200之配列方向上方立起。亦即，噴嘴249a~249c係在晶圓200所配列之晶圓配列區域之側方中、水平包圍晶圓配列區域之

區域，沿著晶圓配列區域而分別設置。於俯視下，噴嘴249b係配置成與後述排氣口231a之間夾著搬入至處理室201內之晶圓200之中心而於一直線上相對向。噴嘴249a、249c係配置成沿著反應管203內壁(晶圓200之外周部)、由兩側挾持著通過噴嘴249b與排氣口231a之中心的直線L。直線L亦為通過噴嘴249b與晶圓200中心的直線。亦即，噴嘴249c亦可挾持著直線L而設於噴嘴249a之相反側。噴嘴249a、249c係以直線L作為對稱軸而配置成線對稱。於噴嘴249a~249c之側面，分別設置供給氣體的氣體供給孔250a~250c。氣體供給孔250a~250c分別於俯視下與排氣口231a呈相對向(相對面)而開口，可朝晶圓200供給氣體。氣體供給孔250a~250c係由反應管203之下部起涵括至上部而複數設置。

**【0014】** 由氣體供給管232a，第1原料係經由MFC241a、閥243a、噴嘴249a供給至處理室201內。

**【0015】** 由氣體供給管232b，添加劑經由MFC241b、閥243b、噴嘴249b供給至處理室201內。

**【0016】** 由氣體供給管232c，反應體經由MFC241c、閥243c、噴嘴249c供給至處理室201內。

**【0017】** 由氣體供給管232d~232f，惰性氣體係分別經由MFC241d~241f、閥243d~243f、氣體供給管232a~232c、噴嘴249a~249c供給至處理室201內。惰性氣體作用為沖洗氣體、載體氣體、稀釋氣體等。

**【0018】** 主要由氣體供給管232a、MFC241a、閥243a構成第1原料供給系統。主要由氣體供給管232b、MFC241b、閥243b構成添加劑供給系統。主要由氣體供給管232c、MFC241c、閥243c構成反應體供給系統。主要由氣體供給管232d~232f、MFC241d~241f、閥243d~243f構成惰性氣體供給系統。

【0019】上述各種供給系統中，任一者或所有之供給系統亦可構成為使閥243a~243f或MFC241a~241f等集積而成的集積型供給系統248。集積型供給系統248係對氣體供給管232a~232f分別連接，對氣體供給管232a~232f內之各種物質(各種氣體)的供給動作、亦即閥243a~243f之開關動作或MFC241a~241f進行之流量調整動作等，係構成為由後述控制器121所控制。集積型供給系統248係構成為一體型、或分割型之集積單元，可對氣體供給管232a~232f等依集積單元單位進行裝卸，構成為可依集積單元單位進行集積型供給系統248之維修、交換、增設等。

【0020】於反應管203之側壁下方，設有對處理室201內之氣體環境進行排氣的排氣口231a。如圖2所示，排氣口231a係於俯視下設置於挾持著晶圓200而與噴嘴249a~249c(氣體供給孔250a~250c)相對向(相對面)的位置。排氣口231a係由反應管203之側壁下部起沿著上部、亦即沿著晶圓配列區域設置。於排氣口231a連接著排氣管231。於排氣管231係經由檢測處理室201內壓力之作為壓力檢測器(壓力檢測部)的壓力感應器245及作為壓力調整器(壓力調整部)之APC(Auto Pressure Controller，自動壓力控制器)閥244，連接作為真空排氣裝置的真空泵246。APC閥244係構成為藉由依使真空泵246作動之狀態開關閥，而可進行處理室201內之真空排氣及真空排氣停止，進而依使真空泵246作動之狀態，根據藉由壓力感應器245所檢測出之壓力資訊進行閥開度調節，而可調整處理室201內之壓力。主要由排氣管231、APC閥244、壓力感應器245構成排氣系統。真空泵246亦可認為涵括於排氣系統中。

【0021】於岐管209下方，設有可將岐管209下端開口氣密地閉塞之作為爐口蓋體的密封蓋219。密封蓋219由例如SUS等金屬材料構成，並形成為圓盤狀。於密封蓋219上面，設有與岐管209下端抵接之作為密封

構件的O型環220b。於密封蓋219下方，設置使後述晶舟217旋轉的旋轉機構267。旋轉機構267之旋轉軸255係貫通密封蓋219而連接至晶舟217。旋轉機構267係構成為藉由使晶舟217旋轉而使晶圓200旋轉。密封蓋219係構成為藉由設置於反應管203外部之作為升降機構的晶舟升降器115而於垂直方向升降。晶舟升降器115係構成為藉由使密封蓋219升降，而將晶圓200於處理室201內外進行搬入及搬出(搬送)的搬送裝置(搬送機構)。

【0022】於歧管209下方，設置在使密封蓋219下降並將晶舟217由處理室201內搬出的狀態下，可將歧管209之下端開口氣密地閉塞之作為爐口蓋體的擋門219s。擋門219s由例如SUS等金屬材料構成，並形成為圓盤狀。於擋門219s上面，設有與歧管209下端抵接之作為密封構件的O型環220c。擋門219s之開關動作(升降動作或旋動動作等)係由擋門開關機構115s所控制。

【0023】作為基板支撐具之晶舟217係構成為使複數片、例如25~200片晶圓200以水平姿勢、且以彼此的中心對齊之狀態，於垂直方向上整齊排列而多段地支撐，亦即，隔著間隔而配列。晶舟217係由例如石英或SiC等耐熱性材料構成。於晶舟217之下部係使例如以石英或SiC等耐熱性材料構成之隔熱板218多段地支撐著。

【0024】於反應管203內，設置有作為溫度檢測器之溫度感應器263。根據藉由溫度感應器263檢測出之溫度資訊而調整對加熱器207之通電狀況，使處理室201內之溫度成為所需之溫度分布。溫度感應器263係沿著反應管203的內壁設置。

【0025】如圖3所示般，屬於控制部(控制手段)之控制器121係構成為具備CPU(Central Processing Unit)121a、RAM(Random Access

Memory)121b、記憶裝置121c、I/O埠121d的電腦。RAM 121b、記憶裝置121c、I/O埠121d係構成為經由內部匯流排121e而可與CPU 121a進行資料交換。於控制器121係連接有例如構成為觸控面板等之輸入輸出裝置122。又，於控制器121可連接外部記憶裝置123。

**【0026】** 記憶裝置121c係由例如快閃記憶體、HDD(Hard Disk Drive)、SDD(Solid State Drive)等構成。於記憶裝置121c內可讀取地儲存有控制基板處理裝置之動作的控制程式，或記載有後述基板處理之程序或條件等的製程配方(recipe)等。製程配方係以將後述基板處理中各程序藉控制器121使基板處理裝置執行，而可獲得既定之結果之方式組合者，作為程式而執行。以下，作為製程配方或控制程式等的總稱，亦簡稱為程式。又，有時亦將製程配方簡稱為配方。本說明書中於使用程式一詞的情況，係指僅含配方單體的情況、僅含控制程式單體的情況、或含有此二者之情況。RAM 121b係構成為使藉由CPU 121a讀出之程式或數據等暫時地保存之記憶區域(工作區域)。

**【0027】** I/O埠121d係連接於上述MFC 241a~241f、閥243a~243f、壓力感測器245、APC閥244、真空泵246、溫度感應器263、加熱器207、旋轉機構267、晶舟升降器115、擋門開關機構115s等。

**【0028】** CPU121a係構成為自記憶裝置121c讀取控制程式並執行，且配合自輸入輸出裝置122之操作指令之輸入等由記憶裝置121c讀取配方。CPU121a係構成為依照讀取之配方的內容，控制利用MFC 241a~241f之各種物質(各種氣體)之流量調整動作、閥243a~243f的開關動作、APC閥244之開關動作及基於壓力感測器245而利用APC閥244進行之壓力調整動作、真空泵246的啟動及停止、基於溫度感應器263之加熱器207的溫度調整動作、由旋轉機構267進行之晶舟217旋轉及旋轉速

度調節動作、利用晶舟升降機115之晶舟217的升降動作、利用擋門開關機構115s之擋門219s的開關動作等。

【0029】 控制器121係可藉由將由外部記憶裝置123所記錄、儲存之上述程式安裝到電腦中而構成。外部記憶裝置123係包含例如HDD等磁碟、CD等光碟、MO等磁光碟、USB記憶體、SSD等半導體記憶體等。記憶裝置121c或外部記憶裝置123係構成為可被電腦讀取之記錄媒體。以下，作為此等之總稱，簡稱為記錄媒體。本說明書中於使用記錄媒體一詞的情況，係指僅含記憶裝置121c單體的情況、僅含外部記憶裝置123單體的情況、或含有此二者之情況。尚且，對電腦之程式提供，亦可不使用外部記憶裝置123，而使用網路或專用線路等通訊手段進行。

### 【0030】

#### (2)基板處理步驟

作為使用上述基板處理裝置、半導體裝置的製造步驟(製造方法)之一步驟，針對對基材進行處理之方法、亦即於作為基板之晶圓200上形成膜之成膜時序之例進行說明。以下的說明中，構成基板處理裝置之各部的動作係藉由控制器121所控制。

【0031】 本態樣之基板處理時序中，係藉由將包含下述步驟之周期進行既定次數( $n$ 次， $n$ 為1或2以上之整數)，而於晶圓200上形成膜；

(a)藉由對晶圓200供給第1原料與添加劑，使較第1原料更為化學穩定之第2原料生成，並使第1原料與第2原料曝露且吸附至晶圓200之表面而形成第1層的步驟A；

(b)藉由對晶圓200供給反應體，使第1層變化為第2層的步驟B。

【0032】 本說明書中，為了方便，將上述基板處理時序表示如以下。又，於以下變形例等之說明中亦使用相同表記。

(第1原料+添加劑→反應體)×n

【0033】本說明書中於使用「晶圓」一詞時，有意指晶圓本身的情況、或意指晶圓與其表面所形成之既定之層或膜等之積層體的情況。本說明書中於使用「晶圓表面」一詞時，係有意指晶圓本身之表面的情況、或指晶圓上所形成之既定之層等之表面的情況。於本說明書中記載「於晶圓上形成既定之層」時，係有意指於晶圓本身之表面上直接形成既定之層的情況、或代表對晶圓上所形成之層等之上形成既定之層的情況。本說明書中使用「基板」等語詞的情況，亦與使用「晶圓」一詞的情況具有相同意義。

【0034】本說明書中所使用之「劑」之用語，係包括氣體狀物質及液體狀物質中之至少任一者。液體狀物質係包括霧狀物質。亦即，添加劑、氧化劑及氮化劑之各者可包含氣體狀物質，亦可包含霧狀物質等液體狀物質，亦可包含此等兩者。

【0035】本說明書中所使用之「層」之用語，係包括連續層及不連續層中之至少任一者。例如第1層、第2層之任一者可包含連續層，亦可包含不連續層，亦可包含此等兩者。

### 【0036】

(晶圓充填及晶舟裝載)

將複數片之晶圓200裝填(晶圓充填)於晶舟217時，藉由擋門開關機構115s移動擋門219s，使歧管209之下端開口開放(擋門開)。其後，如圖1所示般，支持著複數片之晶圓200的晶舟217，係藉由晶舟升降機115被上舉並搬入至處理室201內(晶舟裝載)。於此狀態下，密封蓋219係經由O型環220b使歧管209之下端成為密封之狀態。如此，於處理室201內準備晶圓200。

【0037】尚且，充填至晶舟217之晶圓200具有三維表面、亦即非平面之表面，例如具有形成了溝、孔、或此等兩者所造成的凹部或段差的表面。

【0038】

(壓力調整及溫度調整)

晶舟裝載結束後，以使處理室201內、亦即晶圓200存在之空間成為所需壓力(真空度)之方式，藉由真空泵246進行真空排氣(減壓排氣)。此時，處理室201內之壓力係藉由壓力感應器245所測定，根據所測定之壓力資訊回饋控制APC閥244。又，以使處理室201內之晶圓200成為所需處理溫度之方式，藉由加熱器207加熱。此時，依處理室201內成為所需溫度分佈之方式，根據溫度感應器263所檢測出之溫度資訊，回饋控制對加熱器207的通電程度。又，藉由旋轉機構267開始晶圓200之旋轉。處理室201內之排氣、晶圓200之加熱及旋轉之任一者，係至少在對晶圓200之處理結束前之期間持續進行。

【0039】

(步驟A)

其後，對晶圓200供給第1原料與添加劑。

【0040】具體而言，打開閥243a、243b，使第1原料、添加劑分別流通於氣體供給管232a、232b內。第1原料、添加劑係分別藉由MFC241a、241b進行流量調整，經由噴嘴249a、249b供給至處理室201內，於處理室201內混合，並由排氣口231a被排氣。此時，由晶圓200之側方對晶圓200供給第1原料及添加劑(第1原料+添加劑供給)。此時，亦可打開閥243d~243f，經由噴嘴249a~249c之各者，對處理室201內供給惰性氣體。

【0041】作為於步驟A中供給第1原料及添加劑時的處理條件，可例示：

處理溫度：350~800℃、較佳為350~650℃

處理壓力：1~1333Pa、較佳為1~931Pa

第1原料供給流量：0.01~5slm、較佳為0.1~2slm

添加劑供給流量：0.01~10slm、較佳為0.1~5slm

惰性氣體供給流量(每氣體供給管)：0~10slm

各物質供給時間：1~120秒、較佳為1~60秒

【0042】尚且，本說明書中如「350~800℃」般之數值範圍的表記，意指其範圍包含下限值及上限值。因此，例如「350~800℃」意指「350℃以上且800℃以下」。有關其他數值範圍亦相同。又，本說明書中所謂處理溫度，意指晶圓200之溫度或處理室201內之溫度，處理壓力意指處理室201內之壓力。又，所謂處理時間意指該處理持續之時間。又，於供給流量包含0slm的情況，0slm意指不供給該物質(氣體)的情況。此等於以下說明中亦相同。

【0043】藉由於上述處理條件下對晶圓200供給第1原料及添加劑，使較第1原料更為化學穩定之第2原料生成，可使第1原料與第2原料曝露於晶圓200表面。曝露於晶圓200表面之第1原料與第2原料係吸附於晶圓200表面，於晶圓200表面形成第1層。

【0044】本步驟所生成之第2原料係較第1原料更為化學穩定，故相較於第1原料，其不易分解，可謂為不易發生氣相反應(亦稱為CVD反應)之化合物。因此，若使第1原料與第2原料曝露於晶圓200表面，於相同處理條件下，相較於僅使第1原料曝露於晶圓200表面的情況，前者未發生分解(未分解)、未發生氣相反應之狀態的原料(第1原料、第2原料)參與第

1層形成的比例變高。未分解、未發生氣相反應之狀態的原料(第1原料、第2原料)由於容易供給至晶圓200之凹部內各處，故可形成凹部之底部厚度與上部之厚度的差較少的第1層。由於於步驟A形成此種第1層，故藉由將包含步驟A與步驟B之周期進行既定次數，可使形成於晶圓200表面之膜之階梯覆蓋性提升。以下亦將「使形成於晶圓200表面之膜之階梯覆蓋性提升」簡稱為「使階梯覆蓋性提升」。

**【0045】** 本步驟中，較佳係使第1原料之一部分與添加劑反應，使第1原料一部分所含之第1鍵結變化為鍵結能較其高之第2鍵結，而使第1原料之一部分變化為第2原料。如此，可由第1原料生成較第1原料更為化學穩定的第2原料，可充分獲得使階梯覆蓋性提升的效果。

**【0046】** 又，於生成第2原料時，較佳係第2原料中所含鍵結能最低之鍵結，係較第1原料中所含鍵結能為最低之鍵結具有更高之鍵結能。藉此，可使第2原料之化學穩定性較第1原料之化學穩定性高，可充分獲得使階梯覆蓋性提升的效果。

**【0047】** 又，本步驟中，較佳係使第1原料之一部分分解而生成中間體，使中間體與添加劑反應，而生成較第1原料、或分別較中間體及第1原料更為化學穩定的第2原料。此時，藉由使第1原料之一部分所含的第1鍵結變化為鍵結能更高之第2鍵結，亦可使第1原料之一部分變化為第2原料。又，亦可使所生成之第2原料中所含鍵結能最低之鍵結，係較第1原料中所含鍵結能為最低之鍵結具有更高之鍵結能。如此，於步驟A中，生成較第1原料、或分別較使第1原料分解而生成之中間體及第1原料更為化學穩定的第2原料，藉此可充分獲得使階梯覆蓋性提升的效果。

**【0048】** 又，本步驟中，較佳係所生成之第2原料中與後述第2層反應所必須的活性化能量，為第1原料中與第2層反應所必須的活性化能量

以上，使第1原料中與第2層反應所必須的活性化能量較使第1原料分解而生成之中間體中與後述第2層反應所必須的活性化能量更高。藉此，第2原料與第2層之反應性成為第1原料與第2層之反應性以下，可使第1原料與第2層之反應性較使第1原料分解而生成之中間體與第2層之反應性低。又，藉此，可使所生成之第2原料對第2層之吸附性成為第1原料對第2層之吸附性以下，可使第1原料對第2層之吸附性較使第1原料分解而生成之中間體對第2層之吸附性低。因此，相較於僅使用第1原料的情況，可抑制經分解之第1原料多重吸附於晶圓200之凹部內之上部的情形，其結果，可充分獲得使階梯覆蓋性提升的效果。又，原料(第1原料、第2原料)容易供給至晶圓200之各處，例如容易到達晶圓200之凹部內底部，由此點而言亦可充分獲得使階梯覆蓋性提升的效果。

**【0049】** 本步驟中，係使第1原料與由第1原料之一部分所生成之第2原料曝露並吸附於晶圓200表面，而形成第1層。此時，本步驟中，較佳係將第1原料對晶圓200表面之曝露量與第2原料對晶圓200表面之曝露量的合計，設為經分解之第1原料對晶圓200表面之曝露量以上，更佳係將第1原料對晶圓200表面之曝露量與第2原料對晶圓200表面之曝露量的合計，設為較經分解之第1原料對晶圓200表面之曝露量多。藉由如此設定第1原料與第2原料對晶圓200表面之曝露量，可顯著獲得使階梯覆蓋性提升的效果。尚且，於本說明書中，在僅使用「第1原料」、「第2原料」等用語作為表示物質之用語時，意指該物質呈未分解狀態。另一方面，於使用「經分解之第1原料」等用語作為表示物質之用語時，意指該物質為經分解之狀態。因此，「經分解之第1原料」係包含使上述第1原料分解而生成之中間體。

【0050】本步驟中，較佳係將第1原料對晶圓200表面之吸附量與第2原料對晶圓200表面之吸附量的合計，設為經分解之第1原料對晶圓200表面之吸附量以上，更佳係將第1原料對晶圓200表面之吸附量與第2原料對晶圓200表面之吸附量的合計，設為較經分解之第1原料對晶圓200表面之吸附量多。藉由如此設定第1原料與第2原料對晶圓200之吸附量，可顯著獲得使階梯覆蓋性提升的效果。

【0051】本步驟中，較佳係相對於第1原料對晶圓200表面之吸附量、第2原料對晶圓200表面之吸附量與經分解之第1原料對晶圓200表面之吸附量的合計，使第1原料之吸附量與第2原料之吸附量的合計比例為50%以上，更佳係使其比例為60%以上，又更佳係使其比例為70%以上。又，較佳係相對於第1原料對晶圓200表面之吸附量、第2原料對晶圓200表面之吸附量與經分解之第1原料對晶圓200表面之吸附量的合計，使第1原料之吸附量與第2原料之吸附量的合計比例為95%以下，更佳係使其比例為90%以下，又更佳係使其比例為80%以下。

【0052】本步驟中，相對於第1原料對晶圓200表面之吸附量、第2原料對晶圓200表面之吸附量與經分解之第1原料對晶圓200表面之吸附量的合計，若使第1原料之吸附量與第2原料之吸附量的合計比例為未滿50%，則第1原料之分解量過剩，有階梯覆蓋性惡化之情形。藉由將此比例設為50%以上，可抑制第1原料分解、減低第1原料之分解量，可提高階梯覆蓋性。藉由將此比例設為60%以上，可更加抑制第1原料分解、更加減低第1原料之分解量，可更加提高階梯覆蓋性。藉由將此比例設為70%以上，可進一步抑制第1原料分解、進一步減低第1原料之分解量，可進一步提高階梯覆蓋性。由此等，較佳係於步驟A中，相對於第1原料對晶圓200表面之吸附量、第2原料對晶圓200表面之吸附量與經分解之第1原料

對晶圓200表面之吸附量的合計，使第1原料之吸附量與第2原料之吸附量的合計比例為50%以上，更佳係使其比例為60%以上，又更佳係使其比例為70%以上。

【0053】又，本步驟中，相對於第1原料對晶圓200表面之吸附量、第2原料對晶圓200表面之吸附量與經分解之第1原料對晶圓200表面之吸附量的合計，若使第1原料之吸附量與第2原料之吸附量的合計比例高於95%，則成膜速率降低，有生產性惡化之情形。藉由將此比例設為95%以下，可抑制成膜速率之降低、提高生產性。藉由將此比例設為90%以下，可更加抑制成膜速率降低、更加提高生產性。藉由將此比例設為80%以下，可進一步抑制成膜速率降低、進一步提高生產性。由此等，較佳係於步驟A中，相對於第1原料對晶圓200表面之吸附量、第2原料對晶圓200表面之吸附量與經分解之第1原料對晶圓200表面之吸附量的合計，使第1原料之吸附量的比例為95%以下，更佳係使其比例為90%以下，又更佳係使其比例為80%以下。

【0054】尚且，本步驟中，第2原料對晶圓200表面之曝露量(吸附量)亦可設為第1原料對晶圓200表面之曝露量(吸附量)與經分解之第1原料對晶圓200表面之曝露量(吸附量)的合計以上，亦可使第2原料對晶圓200表面之曝露量(吸附量)成為較第1原料對晶圓200表面之曝露量(吸附量)與經分解之第1原料對晶圓200表面之曝露量(吸附量)的合計多。又，本步驟中，第1原料對晶圓200表面之曝露量(吸附量)亦可設為第2原料對晶圓200表面之曝露量(吸附量)與經分解之第1原料對晶圓200表面之曝露量(吸附量)的合計以上，亦可使第1原料對晶圓200表面之曝露量成為較第2原料對晶圓200表面之曝露量與經分解之第1原料對晶圓200表面之曝露

量的合計多。藉由如此設定第1原料及第2原料對晶圓200表面之曝露量，如同上述可顯著獲得使階梯覆蓋性提升的效果。

**【0055】** 於晶圓200表面形成第1層後，關閉閥243a、243b，分別停止第1原料、添加劑對處理室201內的供給。然後，對處理室201內進行真空排氣，將殘留於處理室201內之氣體狀物質等由處理室201內排除。此時，打開閥243d~243f，經由噴嘴249a~249c對處理室201內供給惰性氣體。由噴嘴249a~249c供給之惰性氣體係作用為沖洗氣體，藉此沖洗處理室201內(沖洗)。

**【0056】** 作為於步驟A中進行沖洗時的處理條件，可例示：

處理壓力：1~30Pa

處理時間：1~120秒、較佳為1~60秒

惰性氣體供給流量(每氣體供給管)：0.5~20slm

尚且，本步驟中進行沖洗時之處理溫度較佳係設為與供給第1原料與添加劑時之處理溫度相同的溫度。

**【0057】**

-第1原料-

作為第1原料，例如可使用含有構形成於晶圓200上之膜之主元素(主成分)與鹵素的化合物。作為含有構形成膜之主元素與鹵素的化合物，可使用例如含有矽(Si)與鹵素的鹵矽烷。於此，所謂鹵矽烷意指具有鹵元素作為取代基的矽烷。作為鹵矽烷所含之鹵元素，可舉例如氯(Cl)、氟(F)、溴(Br)、碘(I)等，較佳為Cl、Br、I，更佳為Cl。亦即，鹵矽烷中，更佳係使用氯矽烷。作為第1原料，可使用於1分子內含有1個Si之鹵矽烷，亦可使用1分子內含有2個以上(較佳為2個)Si之鹵矽烷。作為第1原料，較佳

係使用於1分子內含有Si-Si鍵結及Si-氫(H)鍵結中之至少任一者的鹵矽烷。

【0058】作為第1原料，可使用例如單氯矽烷( $\text{SiH}_3\text{Cl}$ )氣體、二氯矽烷( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ )氣體、三氯矽烷( $\text{SiHCl}_3$ )氣體等具有Si-H鍵結之氯矽烷系氣體，或六氯二矽烷( $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ )氣體等具有Si-Si鍵結之氯矽烷系氣體。又，作為第1原料，可使用例如單溴矽烷( $\text{SiH}_3\text{Br}$ )氣體、二溴矽烷( $\text{SiH}_2\text{Br}_2$ )氣體、三溴矽烷( $\text{SiHBr}_3$ )氣體等具有Si-H鍵結之溴矽烷系氣體，或單碘矽烷( $\text{SiH}_3\text{I}$ )氣體、二碘矽烷( $\text{SiH}_2\text{I}_2$ )氣體、三碘矽烷( $\text{SiHI}_3$ )氣體等具有Si-H鍵結之碘矽烷系氣體。作為第1原料可使用此等中之1種以上。

【0059】作為第1原料，可使用例如含有Si與鹵素與烷基的烷基鹵矽烷。作為烷基鹵矽烷系氣體，可使用例如1,1,2,2-四氯-1,2-二甲基二矽烷( $(\text{CH}_3)_2\text{Si}_2\text{Cl}_4$ )氣體、1,2-二氯-1,1,2,2-四甲基二矽烷( $(\text{CH}_3)_4\text{Si}_2\text{Cl}_2$ )氣體等具有Si-Si鍵結的烷基氯矽烷系氣體。又，作為第1原料，可使用例如二甲基氯矽烷基( $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$ )等具有Si-H鍵結之烷基氯矽烷系氣體。作為第1原料可使用此等中之1種以上。

【0060】作為第1原料，可使用例如含有構成形成於晶圓200上之膜之主元素與胺基的化合物。作為含有構成膜之主元素與胺基的化合物，可使用例如含有Si與胺基之胺基矽烷。胺基矽烷意指具有胺基作為取代基的矽烷。胺基矽烷所含有之胺基可為無取代胺基、取代胺基之任一種。作為取代胺基，例如可使用經碳數1~4之烷基取代的取代胺基、經 $\text{SiH}_3$ 取代之取代胺基。取代胺基所具有之2個取代基可為相同或相異。

【0061】作為胺基矽烷，除了Si與構成胺基之氮(N)經鍵結的Si-N鍵結之外，較佳係進一步含有Si與H經鍵結之Si-H鍵結、及Si與氧(O)經鍵

結之Si-O鍵結中之至少任一者。又，胺基矽烷較佳係含有Si-N鍵結、Si-H鍵結及Si-O鍵結中之至少任一者、以及Si與碳(C)經鍵結之Si-C鍵結。

【0062】作為胺基矽烷，可使用例如二異丙基胺基矽烷( $\text{SiH}_3[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)]_2$ )氣體、二第二丁基胺基矽烷( $\text{SiH}_3[\text{H}(\text{C}_4\text{H}_9)]_2$ )氣體等於分子內具有3個Si-H鍵結之胺基矽烷系氣體。又，作為胺基矽烷，可使用例如雙(二乙基胺基)矽烷( $\text{SiH}_2[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ )氣體、雙(二丙基胺基)矽烷( $\text{SiH}_2[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2]_2$ )氣體等於分子內具有2個Si-H鍵結之胺基矽烷系氣體。又，作為胺基矽烷，可使用例如參(二甲基胺基)矽烷( $\text{SiH}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ )氣體等於分子內具有1個Si-H鍵結之胺基矽烷系氣體。作為第1原料，可使用此等中之1種以上。

【0063】作為第1原料，可使用例如含有構形成於晶圓200上之膜之主元素與烷氧基的化合物。作為含有構形成膜之主元素與烷氧基的化合物，可使用例如含有Si與烷氧基之烷氧基矽烷。烷氧基矽烷意指具有烷氧基作為取代基的矽烷。烷氧基矽烷係具有化學穩定、熱穩定之性質，藉由使用此化合物，可更加提升階梯覆蓋性。作為烷氧基，例如可使用碳數1~4之烷氧基。烷氧基矽烷較佳係進一步含有胺基作為取代基的烷氧基胺基矽烷。亦即，烷氧基矽烷較佳係除了Si與構成烷氧基之O經鍵結的Si-O鍵結之外，尚含有Si與構成烷氧基之N經鍵結之Si-N鍵結的烷氧基胺基矽烷。

【0064】烷氧基胺基矽烷例如為可兼顧對晶圓200之吸附性、與化學及熱穩定性的化合物，藉由使用此化合物，可進一步提升階梯覆蓋性。1分子中之烷氧基數較佳為胺基數以上、更佳為多於胺基數。Si與烷氧基之化學鍵結數(亦即Si-O鍵結之數)較佳為Si與胺基之化學鍵結數(亦即Si-N鍵結之數)以上，更佳為多於Si與胺基之化學鍵結數。

【0065】作為烷氧基胺基矽烷，可使用例如(二甲基胺基)三甲氧基矽烷( $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3[\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ )氣體等於分子中具有3個Si-O鍵結的烷氧基胺基矽烷系氣體。作為烷氧基胺基矽烷，可使用例如雙(二甲基胺基)二甲氧基矽烷( $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ )氣體等於分子中具有2個Si-O鍵結的烷氧基胺基矽烷系氣體。作為烷氧基胺基矽烷，可使用例如參(二甲基胺基)甲氧基矽烷( $\text{Si}(\text{OCH}_3)[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ )氣體等於分子中具有1個Si-O鍵結的烷氧基胺基矽烷系氣體。作為第1原料可使用此等中之1種以上。

【0066】作為第1原料，亦可使用例如矽基胺。作為矽基胺，可使用例如三矽基胺( $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ )氣體等於分子內具有3個Si-N鍵結的矽基胺系氣體。

#### 【0067】

-添加劑-

作為添加劑，可使用例如鹵素單體、鹵化氫、烴、鹵化烴、鹵化碳、氫( $\text{H}_2$ )、氮化氫、醇。

【0068】作為鹵素單體，可使用例如氟( $\text{F}_2$ )、氯( $\text{Cl}_2$ )、溴( $\text{Br}_2$ )。作為鹵化氫，可使用例如氟化氫( $\text{HF}$ )、氯化氫( $\text{HCl}$ )、溴化氫( $\text{HBr}$ )、碘化氫( $\text{HI}$ )。作為烴，可使用例如甲烷( $\text{CH}_4$ )、乙烷( $\text{C}_2\text{H}_6$ )、丙烷( $\text{C}_3\text{H}_8$ )、丁烷( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ )等飽和烴，乙烯( $\text{C}_2\text{H}_4$ )、丙烷( $\text{C}_3\text{H}_6$ )、丁烯( $\text{C}_4\text{H}_8$ )等不飽和烴。作為鹵化烴，可使用例如三氟甲烷( $\text{CHF}_3$ )、二氟甲烷( $\text{CH}_2\text{F}_2$ )、氟化甲烷( $\text{CH}_3\text{F}$ )、三氯甲烷( $\text{CHCl}_3$ )、二氯甲烷( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )、氯化甲烷( $\text{CH}_3\text{Cl}$ )。作為鹵化碳，可使用例如四氟化碳( $\text{CF}_4$ )、四氯化碳( $\text{CCl}_4$ )。作為氮化氫，可使用例如氨( $\text{NH}_3$ )。作為醇可使用例如甲醇( $\text{CH}_3\text{OH}$ )、乙醇( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )、丙醇( $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ )。作為添加劑可使用此等中之1種以上。

#### 【0069】

-惰性氣體-

作為惰性氣體，可使用例如氮(N<sub>2</sub>)氣，或氬(Ar)氣、氦(He)氣、氖(Ne)氣、氙(Xe)氣等稀有氣體。作為惰性氣體，可使用此等中之1種以上。此點於後述步驟B中亦相同。

**【0070】**

-生成第2原料之反應過程-

以下使用流程(1)~(4)，說明於本步驟中，藉由對晶圓200供給第1原料與添加劑，使較第1原料更為化學穩定之第2原料生成的反應過程的例子。以下之例中，以使用含有Si作為構成膜之主元素的化合物作為第1原料的情況為例進行說明。

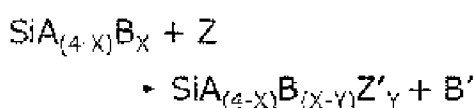
**【0071】**

-流程(1)及(2)-

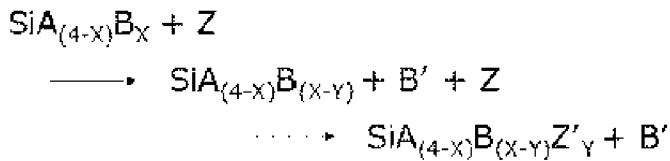
於上述處理條件(尤其是處理溫度)下，藉由使用特定之第1原料與特定添加劑，產生例如下示流程(1)所例示般之第1原料與添加劑的反應，可使較第1原料更為化學穩定之第2原料生成。又，於上述處理條件(尤其是處理溫度)下，藉由使用特定之第1原料與特定添加劑，產生例如下示流程(2)所例示般之使第1原料一部分分解而生成之中間體與添加劑的反應，可使較第1原料、或分別較中間體及第1原料更為化學穩定的第2原料生成。尚且，本步驟中，亦有流程(1)所示反應、與流程(2)所示反應同時發生的情形。

**【0072】 [化1]**

流程(1)



流程(2)



【0073】流程(1)中，「 $\text{SiA}_{(4-X)}\text{B}_X$ 」表示第1原料，「Z」表示添加劑，「 $\text{SiA}_{(4-X)}\text{B}_{(X-Y)}\text{Z}'_Y$ 」表示第2原料，X表示1~3之整數，Y表示滿足 $1 \leq Y \leq X$ 之整數。又，流程(2)中，「 $\text{SiA}_{(4-X)}\text{B}_X$ 」表示第1原料，「Z」表示添加劑，「 $\text{SiA}_{(4-X)}\text{B}_{(X-Y)}$ 」表示中間體，「 $\text{SiA}_{(4-X)}\text{B}_{(X-Y)}\text{Z}'_Y$ 」表示第2原料，X表示1~3之整數，Y表示滿足 $1 \leq Y \leq X$ 之整數。

【0074】流程(1)及(2)係區分為分別使用含有Si與鹵素之化合物(例如鹵矽烷、烷基鹵矽烷)之第1原料的第1態樣，與使用含有Si與胺基之化合物(例如胺基矽烷、烷氧基胺基矽烷、矽基胺)之第1原料的第2態樣。又，第2態樣係進一步區分為使用含有Si與胺基、且具有Si-H鍵結之化合物之第1原料的態樣(第2-1態樣)，與使用含有Si與胺基、且不具有Si-H鍵結之化合物之第1原料的態樣(第2-2態樣)。

### 【0075】

#### • • 第1態樣

首先說明第1態樣之情況。第1態樣之情況，流程(1)及(2)中，A表示鹵原子或烷基，B表示氫原子(H)，Z表示鹵素單體、鹵化氫、炔、鹵化炔或鹵化碳，Z'表示含有Z分子一部分的基，B'表示Si-B鍵結被切斷而生成之生成物、或B分子一部分與Z分子一部分鍵結而生成之生成物。其中，A之至少一個為鹵原子。又，X為1或2，第1原料及第2原料具有複數個A的情況下，複數個A分別可為相異、亦可全部相同。在Y為2或3，第2原料具有複數個Z'的情況下，複數個Z'分別可為相異、亦可全部相同。

【0076】第1態樣所使用之第1原料係具有Si-H鍵結作為Si-B鍵結。Si-H鍵結係鍵結能較其他化學鍵結(例如Si-鹵素鍵結等)低。亦即，Si-H鍵結可謂為具有於上述處理條件下，較其他化學鍵結(例如Si-鹵素鍵結等)更容易被切斷的特性。

【0077】於流程(1)的情況，於上述處理條件下，第1原料與添加劑Z進行反應，鍵結能較低之Si-H鍵結部分與添加劑Z進行反應，生成具有於Si鍵結了Z分子一部分之Si-Z'鍵結的第2原料。

【0078】又，於流程(2)的情況，於上述處理條件下，由第1原料所具有之Si-H鍵結使H被切斷，藉此生成含有具Y個未鍵結基(懸鍵)之Si的中間體「 $\text{SiA}_{(4-X)}\text{B}_{(X-Y)}$ 」。所生成之中間體為第1原料之Si-H鍵結部分經自由基化的不穩定物質。因此，中間體之未鍵結基與屬於添加劑之Z分子一部分鍵結，生成具有Si-Z'鍵結的第2原料。

【0079】如此生成之第2原料中之Si-Z'鍵結(例如Si-N鍵結、Si-鹵素鍵結、Si-C鍵結等)係鍵結能較第1原料中之Si-H鍵結高。如此，於第1態樣中，第1原料之一部分與添加劑進行反應，使第1原料一部分所含之第1鍵結(於此為Si-H鍵結)變化為鍵結能較其高之第2鍵結(於此為作為Si-Z'鍵結之Si-N鍵結、Si-鹵素鍵結、Si-C鍵結等)，藉此使第1原料之一部分變化為第2原料。藉此，可生成較第1原料更為化學穩定的第2原料。

【0080】尚且，第1原料所具有之Si-H鍵結可一部分變化為Si-Z'鍵結，亦可全部變化為Si-Z'鍵結。亦即，第2原料可具有Si-H鍵結(可殘存Si-H鍵結)、亦可不具有Si-H鍵結。

【0081】於第1態樣之情況，上述處理條件中，較佳係將處理溫度設為 $400\sim 800^{\circ}\text{C}$ 。藉由選擇此種處理溫度，可更有效率地進行上述流程(1)及(2)所示反應。

**【0082】**

## • • 第2-1態樣

接著說明第2-1態樣之情況。第2-1態樣之情況，流程(1)及(2)中，A表示胺基、烷基或烷氧基，B表示氫原子，Z表示氫、氮化氫、醇、烴、鹵化烴或鹵化碳，Z'表示含有Z分子一部分的基，B'表示Si-B鍵結被切斷而生成之生成物、或B分子一部分與Z分子一部分鍵結而生成之生成物。其中，A之至少一個為胺基。A所表示之胺基可為無取代胺基、取代胺基之任一種，特佳為取代胺基。作為取代胺基，可使用例如經碳數1~4之烷基取代的取代胺基、經SiH<sub>3</sub>取代之取代胺基。又，於X為1或2，第1原料及第2原料具有複數個A的情況下，複數個A分別可為相異、亦可全部相同。在Y為2或3，第2原料具有複數個Z'的情況下，複數個Z'分別可為相異、亦可全部相同。

**【0083】** 第2-1態樣所使用之第1原料係具有Si-H鍵結作為Si-B鍵結。Si-H鍵結係鍵結能較其他化學鍵結(例如Si-N鍵結、Si-O鍵結等)低。亦即，Si-H鍵結可謂為具有於上述處理條件下，較其他化學鍵結(例如Si-N鍵結、Si-O鍵結等)更容易被切斷的特性。

**【0084】** 於流程(1)的情況，於上述處理條件下，第1原料之鍵結能較低之Si-H鍵結部分與添加劑Z進行反應，生成具有於Si鍵結了Z分子一部分之Si-Z'鍵結的第2原料。

**【0085】** 又，於流程(2)的情況，於上述處理條件下，由第1原料所具有之Si-H鍵結使H被切斷，藉此生成含有具Y個未鍵結基之Si的中間體「SiA<sub>(4-X)</sub>B<sub>(X-Y)</sub>」。所生成之中間體為第1原料之Si-H鍵結部分經自由基化的不穩定物質。屬於不穩定物質之中間體係迅速地與添加劑Z進行反

應，於未鍵結基部分鍵結添加劑Z之分子一部分，而生成具有Si-Z'鍵結的第2原料。

【0086】如此生成之第2原料中之Si-Z'鍵結(例如Si-N鍵結、Si-鹵素鍵結、Si-C鍵結等)係鍵結能較第1原料中之Si-H鍵結高。如此，於第2-1態樣中，第1原料之一部分與添加劑進行反應，使第1原料之一部分所含之第1鍵結(於此為Si-H鍵結)變化為鍵結能較其高之第2鍵結(於此為作為Si-Z'鍵結之Si-N鍵結、Si-鹵素鍵結、Si-C鍵結等)，藉此使第1原料之一部分變化為第2原料。藉此，第2-1態樣中，可生成較第1原料更為化學穩定的第2原料。

【0087】尚且，第2-1態樣中，第1原料所具有之Si-H鍵結可一部分變化為Si-Z'鍵結，亦可全部變化為Si-Z'鍵結。亦即，第2原料可具有Si-H鍵結(可殘存Si-H鍵結)、亦可不具有Si-H鍵結。

【0088】又，於第2-1態樣所使用之第1原料中，有A為經烷基取代之取代胺基的情況(例如為二甲基胺基、二乙基胺基、二丙基胺基等之情況)。此時，視處理條件或添加劑，亦有屬於經烷基取代之取代胺基的A與添加劑Z(例如NH<sub>3</sub>)進行反應，變化為無取代胺基(-NH<sub>2</sub>)的情形。亦即，此情況下，於第1原料中屬於經烷基取代之取代胺基之A係於第2原料中成為無取代胺基(-NH<sub>2</sub>)。無取代胺基所具有之N-H鍵結係鍵結能較經烷基取代之取代胺基所具有之N-C鍵結高。因此，在A中發生上述變化時，相較於未發生變化的情況下，前者可生成較第1原料更為化學穩定的第2原料。

【0089】於第2-1態樣之情況，上述處理條件中，較佳係將處理溫度設為400~700°C。藉由選擇此種處理溫度，可更有效率地進行上述流程(1)及(2)所示之反應。

【0090】

## • • 第2-2態樣

接著說明第2-2態樣之情況。第2-2態樣之情況，流程(1)及(2)中，A表示烷基或烷氧基，B表示胺基，Z表示氫化氫、醇、烴、鹵化烴或鹵化碳，Z'表示含有Z分子一部分的基，B'表示Si-B鍵結被切斷而生成之生成物、或B分子一部分與Z分子一部分鍵結而生成之生成物。其中，B之至少一個為經烷基取代之取代胺基(例如二甲基胺基、二乙基胺基、二丙基胺基等)。第2原料具有複數個Z'的情況下，複數個Z'分別可為相異、亦可全部相同。

**【0091】** 第2-1態樣所使用之第1原料係於B具有經烷基取代之取代胺基。經烷基取代之取代胺基所具有之N-C鍵結係鍵結能較其他化學鍵結(例如Si-O鍵結、Si-C鍵結、O-C鍵結、C-H鍵結等)低。

**【0092】** 於流程(1)的情況，於上述處理條件下，第1原料之具有鍵結能較低之N-C鍵結的B與添加劑Z進行反應，生成具有含鍵結能較N-C鍵結高之鍵結(例如N-H鍵結等)之Z'的第2原料。

**【0093】** 又，於流程(2)的情況，於上述處理條件下，第1原料之具有N-C鍵結之B被切斷，生成含有具Y個未鍵結基之Si的中間體「 $\text{SiA}_{(4-x)}\text{B}_{(x-Y)}$ 」。所生成之中間體為第1原料之Si-B鍵結部分經自由基化的不穩定物質。屬於不穩定物質之中間體係迅速地與添加劑Z進行反應，於Si之未鍵結基部分鍵結添加劑Z之分子的一部分，而生成具有Si-Z'鍵結的第2原料。

**【0094】** 如上述般生成之第2原料中之Z'所含鍵結(例如N-H鍵結等)係鍵結能較第1原料中之B所含之鍵結(例如N-C鍵結)高。如此，於第2-2態樣中，第1原料之一部分與添加劑進行反應，使第1原料一部分所含之第1鍵結(於此為N-C鍵結)變化為鍵結能較其高之第2鍵結(於此為N-H

鍵結等)，藉此使第1原料之一部分變化為第2原料。藉此，第2-2態樣中，可生成較第1原料更為化學穩定的第2原料。

【0095】於第2-2態樣之情況，上述處理條件中，較佳係將處理溫度設為450~800°C。藉由選擇此種處理溫度，可更有效率地進行上述流程(1)及(2)所示反應。

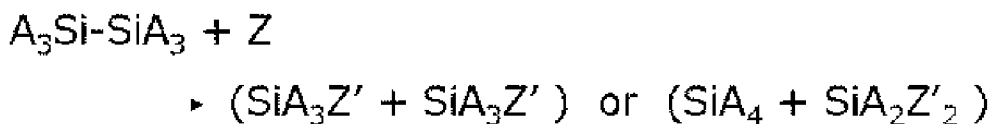
【0096】

-流程(3)及(4)-

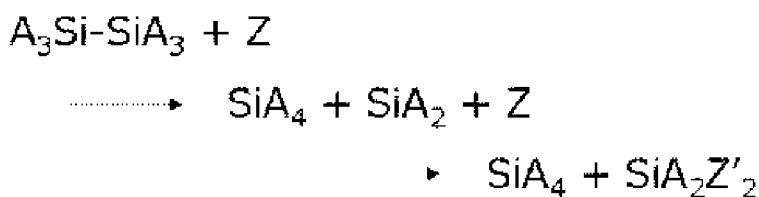
又，於上述處理條件(尤其是處理溫度)下，藉由使用特定第1原料與特定添加劑，產生例如下示流程(3)所例示之第1原料與添加劑的反應，可使較第1原料更為化學穩定之第2原料生成。又，於上述處理條件(尤其是處理溫度)下，藉由使用特定之第1原料與特定添加劑，產生例如下示流程(4)所例示般之使第1原料一部分分解而生成之中間體與添加劑的反應，可使較第1原料、或分別較中間體及第1原料更為化學穩定的第2原料生成。尚且，本步驟中，亦有流程(3)所示反應、與流程(4)所示反應同時發生的情形。

【0097】 [化2]

流程(3)



流程(4)



【0098】流程(3)中，「 $A_3Si-SiA_3$ 」表示第1原料，「Z」表示添加劑，「 $(SiA_3Z'+SiA_3Z')$ 」或「 $(SiA_4+SiA_2Z'_2)$ 」表示第2原料。又，流程(4)中，「 $A_3Si-SiA_3$ 」表示第1原料，「Z」表示添加劑，「 $SiA_2$ 」表示中間體，「 $SiA_4$ 」及「 $SiA_4+SiA_2Z'_2$ 」表示第2原料。

【0099】流程(3)及(4)中，A表示鹵原子或烷基，Z表示鹵素單體、鹵化氫、烴、鹵化烴或鹵化碳，Z'表示含有Z分子一部分的基。第2原料具有複數個Z'的情況下，複數個Z'分別可為相異、亦可全部相同。

【0100】「 $A_3Si-SiA_3$ 」所示第1原料中之Si-Si鍵結係鍵結能較Si-A鍵結(例如Si-鹵素鍵結、Si-C鍵結)低。

【0101】於流程(3)之情況，於上述處理條件下，第1原料與添加劑Z進行反應，生成2分子之「 $SiA_3Z'$ 」、或「 $SiA_4$ 」與「 $SiA_2Z'_2$ 」之2分子。

【0102】又，於流程(4)的情況，於上述處理條件下，第1原料所具有之Si-Si鍵結被切斷，生成含有具2個未鍵結基(懸鍵)之Si的中間體「 $SiA_2$ 」1分子。此時，亦生成 $SiA_4$ 所示第2原料。所生成之中間體為第1原料之Si-Si鍵結部分經自由基化的不穩定物質。屬於不穩定物質之中間體迅速地與添加劑Z反應，於Si之未鍵結基部分鍵結添加劑Z之分子的一部分，生成「 $SiA_2Z'_2$ 」作為第2原料。

【0103】如此生成之第2原料中之Si-Z'鍵結(例如Si-鹵素鍵結、Si-H鍵結、Si-C鍵結等)係鍵結能較第1原料中之Si-Si鍵結高。如此，第1原料之一部分與添加劑進行反應，使第1原料一部分所含之第1鍵結(於此為Si-Si鍵結)變化為鍵結能較其高之第2鍵結(於此為Si-鹵素鍵結、Si-H鍵結、Si-C鍵結等)，藉此使第1原料之一部分變化為第2原料。藉此，可生成較第1原料更為化學穩定的第2原料。

【0104】於上述流程(3)及(4)所示反應之情況，上述處理條件中，較佳係將處理溫度設為350~800℃。藉由選擇此種處理溫度，可更有效率地進行上述流程(3)及(4)所示反應。

【0105】

[步驟B]

步驟A結束後，對晶圓200、亦即對形成了第1層之晶圓200供給反應體。

【0106】具體而言，係打開閥243c，使反應體流通於氣體供給管232c內。反應體係藉由MFC241c進行流量調整，經由噴嘴249c供給至處理室201內，於處理室201內混合，並由排氣口231a排氣。此時，由晶圓200側方對晶圓200供給反應體(反應體供給)。此時，亦可打開閥243d~243f，分別經由噴嘴249a~249c對處理室201內供給惰性氣體。

【0107】作為於步驟B中供給反應體時的處理條件，可例示：

處理溫度：350~800℃、較佳為350~650℃

處理壓力：1~4000Pa、較佳為1~931Pa

反應體供給流量：1~20slm、較佳為1~10slm

惰性氣體供給流量(每氣體供給管)：0~10slm

各物質供給時間：1~120秒、較佳為1~60秒

【0108】藉由於上述處理條件下對晶圓200供給反應體，可使第1層變化為第2層。具體而言，於本步驟中，藉由於上述處理條件下對晶圓200供給反應體，可對第1層加成(添加)反應體所含元素，使第1層之組成改變。藉此，可使第1層變化(轉換)為具有與第1層相異組成的第2層。

【0109】使第1層變化(轉換)為第2層後，關閉閥243c，停止反應體對處理室201內的供給。然後，藉由與步驟A中之沖洗相同的處理程序、

處理條件，將殘留於處理室201內之氣體狀物質等由處理室201內排除(沖洗)。又，本步驟中進行沖洗時之處理溫度，較佳係設為與供給反應體時之處理溫度相同的溫度。

### 【0110】

-反應體-

作為反應體，例如可使用氧化劑。作為氧化劑，可使用例如含O氣體、含H及O氣體。作為含O氣體，可使用例如氧(O<sub>2</sub>)氣、臭氧(O<sub>3</sub>)氣體等。作為含H及O氣體，可使用例如水蒸氣(H<sub>2</sub>O氣體)、過氧化氫(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)氣體、H<sub>2</sub>氣體+O<sub>2</sub>氣體、H<sub>2</sub>氣體+O<sub>3</sub>氣體等。亦即，作為含H及O氣體，亦可使用含H氣體+含O氣體(還原氣體+氧化氣體)。於此情況下，作為含H氣體、亦即還原氣體，亦可取代H<sub>2</sub>氣體而使用氘(D<sub>2</sub>)氣體。作為反應體，可使用此等中之1種以上。

【0111】尚且，本說明書中「H<sub>2</sub>氣體+O<sub>2</sub>氣體」般之2種氣體的合併記載，意指H<sub>2</sub>氣體與O<sub>2</sub>氣體的混合氣體。於供給混合氣體的情況，可使2種氣體於供給管內混合(預混合)後，再供給至處理室201內，亦可將2種氣體由不同供給管分別供給至處理室201內，使其於處理室201內混合(後混)。

【0112】作為反應體亦可使用例如氮化劑。作為氮化劑，可使用含N及H氣體。作為含N及H氣體，可使用例如氨(NH<sub>3</sub>)氣、二氮烯(N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)氣體、聯氨(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)氣體、N<sub>3</sub>H<sub>8</sub>氣體等之氮化氫系氣體。又，作為含N及H氣體，可使用例如含C、N及H氣體。作為含C、N及H氣體，可使用例如單乙基胺(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)氣體、二乙基胺((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH)氣體、三乙基胺((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N)氣體等乙基胺系氣體，或單甲基胺(CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)氣體、二甲基胺((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH)氣體、三甲基胺((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N)氣體等甲基胺系氣體，或單甲基胍

$((\text{CH}_3)\text{HN}_2\text{H}_2)$ 氣體、二甲基胍 $((\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{H}_2)$ 氣體、三甲基胍 $((\text{CH}_3)_2\text{N}_2(\text{CH}_3)\text{H})$ 氣體等有機胍系氣體等。作為反應體，可使用此等中之1種以上。

**【0113】** 作為反應體，亦可使用例如含C及H氣體、含硼(B)氣體。作為含C及H氣體，可使用例如乙烯 $(\text{C}_2\text{H}_4)$ 氣體、乙炔 $(\text{C}_2\text{H}_2)$ 氣體、丙烯 $(\text{C}_3\text{H}_6)$ 氣體等烴系氣體。作為含B氣體，可使用例如三氯硼烷 $(\text{BCl}_3)$ 氣體、二硼烷 $(\text{B}_2\text{H}_6)$ 氣體、三乙基硼烷 $((\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B})$ 氣體等。作為反應體，可使用此等中之1種以上。

**【0114】**

[實施既定次數]

藉由將使上述步驟A及步驟B非同時、亦即非同期交替進行的周期進行既定次數(n次，n為1或2以上之整數)，可於晶圓200表面上形成(成長)所需厚度之膜。上述周期較佳係重複複數次。亦即，較佳係使每1周期所形成之第2層之厚度較所需厚度薄，重複上述周期複數次，直到藉由積層第2層所形成之膜的厚度成為所需厚度為止。

**【0115】** 尚且，藉由使用上述各種第1原料、各種添加劑、及各種反應體，可於晶圓200表面形成例如氧化矽膜(SiO膜)、氮化矽膜(SiN膜)、氧碳氮化矽膜(SiOCN膜)、氧碳化矽膜(SiOC膜)、氧氮化矽膜(SiON膜)、碳氮化矽膜(SiCN膜)、碳化矽膜(SiC膜)、硼碳氮化矽膜(SiBCN膜)、硼氮化矽膜(SiBN膜)、硼碳化矽膜(SiBC膜)、硼氧碳氮化矽膜(SiBOCN膜)、硼氧氮化矽膜(SiBON膜)、硼氧碳化矽膜(SiBOC膜)等含Si膜。

**【0116】**

(後沖洗及大氣壓恢復)

於晶圓200上之膜形成完成後，由噴嘴249a~249c之各者將作為沖洗氣體之惰性氣體供給至處理室201內，並由排氣口231a排氣。藉此，沖洗處理室201內，將殘留於處理室201內之氣體或反應副產物由處理室201內去除(後沖洗)。其後，將處理室201內之氣體環境置換為惰性氣體(惰性氣體置換)，處理室201內之壓力恢復為常壓(大氣壓恢復)。

### 【0117】

(晶舟卸載及晶圓卸除)

其後，藉由晶舟升降機115使密封蓋219下降，使岐管209之下端開口。然後，將處理完畢之晶圓200依被晶舟217支持之狀態從岐管209之下端搬出至反應管203的外部(晶舟卸載)。晶舟卸載後，使擋門219s移動，將岐管209之下端開口經由O型環220c藉由擋門219s密封(擋門關閉)。處理完畢之晶圓200被搬出至反應管203之外部後，由晶舟217取出(晶圓卸除)。

### 【0118】

(3)本態樣之效果

根據本態樣，可獲得以下所示之一種或複數種效果。

【0119】步驟A中，係使較第1原料更為化學穩定之第2原料生成，使第1原料與第2原料曝露並吸附於晶圓200表面，藉此形成第1層。由於第2原料較第1原料更為化學穩定，故相較於僅使用第1原料的情況，未分解、未發生氣相反應之狀態的原料(第1原料、第2原料)參與第1層形成的比例變高。未分解、未發生氣相反應之狀態的原料(第1原料、第2原料)被供給至晶圓200之凹部內各處，形成凹部之底部厚度與上部之厚度的差較少的第1層。由於形成了此種第1層，故形成於晶圓200上之膜(藉由使第1層變化而成之第2層進行積層而形成的膜)之階梯覆蓋性提升。

【0120】步驟A中，較佳係下述組合：第1原料含有含構成膜之主元素與鹵素之化合物，添加劑含有鹵素單體、鹵化氫、烴、鹵化烴、鹵化碳中之至少任一者。於依此組合使用第1原料與添加劑時，可有效率地生成較第1原料更為化學穩定的第2原料。其結果，可更顯著獲得使形成於晶圓200上之膜之階梯覆蓋性提升的效果。

【0121】步驟A中，較佳係下述組合：第1原料含有含構成膜之主元素與胺基之化合物、含構成膜之主元素與烷氧基之化合物、及矽基胺中之至少任一者，添加劑含有氫、氮化氫、醇、烴、鹵化烴、鹵化碳中之至少任一者。於依此組合使用第1原料與添加劑時，可有效率地生成較第1原料更為化學穩定的第2原料。其結果，可更顯著獲得使形成於晶圓200上之膜之階梯覆蓋性提升的效果。

【0122】步驟A中，較佳係使用烷氧基矽烷等含構成膜之主元素與烷氧基之化合物作為第1原料，此種化合物較佳係進一步含有胺基。亦即，作為第1原料，較佳係使用烷氧基胺基矽烷等含構成膜之主元素與烷氧基與胺基之化合物。在第1原料為具有此種構造之化合物時，可更顯著獲得使形成於晶圓200上之膜之階梯覆蓋性提升的效果。

【0123】尤其於作為第1原料所使用之含構成膜之主元素與烷氧基與胺基之化合物中，1分子中之烷氧基數較佳為胺基數以上，更佳係多於胺基數。又，主元素之原子與烷氧基之化學鍵結數，較佳為主元素之原子與胺基之化學鍵結數以上、更佳為較主元素之原子與胺基之化學鍵結數多。在第1原料為具有此種構造之化合物時，可更顯著獲得使形成於晶圓200上之膜之階梯覆蓋性提升的效果。

#### 【0124】

#### (4)變形例

本態樣之基板處理時序可如以下所示變形例般變更。在未特別說明之前提下，變形例之各步驟中之處理程序、處理條件可設為與上述基板處理時序之各步驟中之處理程序、處理條件相同。

**【0125】**

(變形例1)

如以下所示之處理時序般，步驟B亦可為將種類不同之反應體(例如以下所示之第1反應體、第2反應體、第3反應體)非同時供給的步驟。於此， $n$ 為1以上之整數或2以上之整數， $m$ 為1以上之整數或2以上之整數。又，以下所示第1反應體、第2反應體及第3反應體係分子構造分別相異的反應體。作為第1反應體、第2反應體及第3反應體，可使用上述各種反應體之任一者。

**【0126】**

(第1原料+添加劑→第1反應體→第2反應體)  $\times n$

(第1原料+添加劑→第1反應體→第2反應體→第3反應體)  $\times n$

[(第1原料+添加劑→第1反應體)  $\times m$ →第2反應體]  $\times n$

[(第1原料+添加劑→第1反應體)  $\times m$ →第2反應體→第3反應體]  $\times n$

[(第1原料+添加劑→第1反應體→第2反應體)  $\times m$ →第3反應體]  $\times n$

**【0127】** 本變形例中，可獲得與上述態樣相同的效果。又，根據本變形例，可對第1層加成(添加)種類不同之反應體所各自含有之元素，使第1層之組成階段性地、控制性良好地變化。藉此，可使第1層變化(轉換)為具有所需組成的第2層，結果可控制性佳地形成具有所需組成的膜。尚且，本變形例中，可形成上述各種膜。

**【0128】**

<本發明其他態樣>

以上具體說明了本發明態樣。然而，本發明並不限定於上述態樣，在不脫離其要旨之範圍內可進行各種變更。

**【0129】** 上述態樣係針對使用含有Si作為構成膜之主元素的化合物作為第1原料的例子進行了說明，但構成膜之主元素並不限定於Si。例如，作為構成膜之主元素，除了Si以外，尚可例示鍮(Ge)等半導體元素，或鈦(Ti)、鉭(Ta)、鉬(Mo)、鎢(W)、鈦(Ru)、鋁(Al)、銦(Zr)、鈦(Hf)等金屬元素。即使於使用含有Si以外之元素作為構成膜之主元素的化合物作為第1原料的情況下，仍可獲得與上述態樣相同的效果。又，此等情況下，除了含Si膜以外，可形成含有Ge等半導體元素之膜，或含有Ti、Ta、Mo、W、Ru、Al、Zr、Hf等金屬元素之膜。

**【0130】** 各處理所使用之配方，較佳係配合處理內容而個別準備，經由電信通路或外部記憶裝置123事先記錄、儲存於記憶裝置121c內。然後，較佳係於開始各處理時，CPU121a由記錄、儲存於記憶裝置121c內之複數配方中，配合處理內容適當選擇適合的配方。藉此，可藉由1台基板處理裝置而再現性佳地實現各種膜種、組成比、膜質、膜厚之膜。又，可減低操作員的負擔、避免操作錯誤，並可迅速地開始各處理。

**【0131】** 上述配方並不限定於新穎作成的情況，例如亦可藉由將已安裝於基板處理裝置之既存配方變更而準備。於變更配方的情況，可將變更後之配方經由電信通路或記錄有該配方之記錄媒體，安裝至基板處理裝置。又，亦可操作既存基板處理裝置所具備之輸入輸出裝置122，對基板處理裝置中已安裝之既存配方進行直接變更。

**【0132】** 上述態樣中，係針對使用一次處理複數片基板之批次式基板處理裝置形成膜的例子進行了說明。本發明並不限定於上述態樣，例如亦可適合應用於使用一次處理1片或數片基板之單片式基板處理裝置形

成膜的情況。又，上述態樣中，針對使用具有熱壁型處理爐之基板處理裝置形成膜的例子進行了說明。本發明並不限定於上述態樣，亦適合應用於使用具有冷壁型處理爐之基板處理裝置形成膜的情況。

**【0133】** 於使用此等基板處理裝置之情況，亦可依與上述態樣或變形例相同之處理程序、處理條件進行各處理，可獲得與上述態樣或變形例相同之效果。

**【0134】** 上述態樣或變形例可適當組合使用。此時之處理程序、處理條件可設為例如與上述態樣或變形例中之處理程序、處理條件相同。

### **【符號說明】**

#### **【0135】**

115:晶舟升降器

115s:擋門開關機構

121:控制器

121a:CPU

121b:RAM

121c:記憶裝置

121d:I/O埠

121e:內部匯流排

122:輸入輸出裝置

123:外部記憶裝置

200:晶圓(基板)

201:處理室

202:處理爐

203:反應管

207:加熱器

209:岐管

217:晶舟

218:隔熱板

219:密封蓋

219s:擋門

220a,220b,220c:O型環

231:排氣管

231a:排氣口

232a,232b,232c,232d,232e,232f:氣體供給管

241a,241b,241c,241d,241e,241f:質量流量控制器(MFC)

243a,243b,243c,243d,243e,243f:閥

244:APC閥

245:壓力感應器

246:真空泵

248:集積型氣體供給系統

249a,249b,249c:噴嘴

250a,250b,250c:氣體供給孔

255:旋轉軸

263:溫度感應器

267:旋轉機構

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種基板處理方法，係藉由將包含下述步驟之周期進行既定次數，而於基板上形成膜：

(a)藉由對上述基板供給第1原料與添加劑，使較上述第1原料更為化學穩定之第2原料生成，並使上述第1原料與上述第2原料曝露且吸附至上述基板之表面而形成第1層的步驟；與

(b)藉由對上述基板供給反應體，使上述第1層變化為第2層的步驟；

上述第1原料含有含構成上述膜之主元素與鹵素之化合物；上述添加劑含有鹵素單體、鹵化氫、烴、鹵化烴、及鹵化碳中之至少任一者。

【請求項2】 如請求項1之基板處理方法，其中，於(a)中，使上述第1原料之一部分與上述添加劑反應，使上述第1原料之一部分所含第1鍵結變化為鍵結能較其高之第2鍵結，藉此使上述第1原料之一部分變化為上述第2原料。

【請求項3】 如請求項1之基板處理方法，其中，上述第2原料所含之鍵結能最低之鍵結，係具有較上述第1原料所含之鍵結能最低之鍵結更高的鍵結能。

【請求項4】 如請求項1之基板處理方法，其中，於(a)中，使上述第1原料之一部分分解而生成中間體，使該中間體與上述添加劑反應，生成較上述第1原料、或分別較上述中間體及上述第1原料更為化學穩定的上述第2原料。

【請求項5】 如請求項4之基板處理方法，其中，上述第2原料之與上述第2層之反應所必須的活性化能量，為上述第1原料之與上述第2層之反應所必須的活性化能量以上；上述第1原料之與上述第2層之反應所必須

的活性化能量，係較上述中間體之與上述第2層之反應所必須的活性化能量高。

【請求項6】 如請求項1之基板處理方法，其中，於(a)中，將上述第1原料對上述基板表面之曝露量與上述第2原料對上述基板表面之曝露量的合計，設為經分解之上述第1原料對上述基板表面之曝露量以上；或將上述第2原料對上述基板表面之曝露量，設為上述第1原料對上述基板表面之曝露量與經分解之上述第1原料對上述基板表面之曝露量的合計以上；或將上述第1原料對上述基板表面之曝露量，設為上述第2原料對上述基板表面之曝露量與經分解之上述第1原料對上述基板表面之曝露量的合計以上。

【請求項7】 如請求項1之基板處理方法，其中，於(a)中，將上述第1原料對上述基板表面之吸附量與上述第2原料對上述基板表面之吸附量的合計，設為經分解之上述第1原料對上述基板表面之吸附量以上；或將上述第2原料對上述基板表面之吸附量，設為上述第1原料對上述基板表面之吸附量與經分解之上述第1原料對上述基板表面之吸附量的合計以上；或將上述第1原料對上述基板表面之吸附量，設為上述第2原料對上述基板表面之吸附量與經分解之上述第1原料對上述基板表面之吸附量的合計以上。

【請求項8】 如請求項1之基板處理方法，其中，於(a)中，相對於上述第1原料對上述基板表面之吸附量與上述第2原料對上述基板表面之吸附量與經分解之上述第1原料對上述基板表面之吸附量的合計，使上述第1原料之吸附量與上述第2原料之吸附量的合計比例為50%以上。

【請求項9】 如請求項1之基板處理方法，其中，於(a)中，相對於上述第1原料對上述基板表面之吸附量與上述第2原料對上述基板表面之吸

附量與經分解之上述第1原料對上述基板表面之吸附量的合計，使上述第1原料之吸附量與上述第2原料之吸附量的合計比例為95%以下。

【請求項10】 一種基板處理方法，係藉由將包含下述步驟之周期進行既定次數，而於基板上形成膜：

(a)藉由對上述基板供給第1原料與添加劑，使較上述第1原料更為化學穩定之第2原料生成，並使上述第1原料與上述第2原料曝露且吸附至上述基板之表面而形成第1層的步驟；與

(b)藉由對上述基板供給反應體，使上述第1層變化為第2層的步驟；

上述第1原料含有含構成上述膜之主元素與胺基之化合物、含上述主元素與烷氧基之化合物、及矽基胺中之至少任一者；上述添加劑含有氫、氯化氫、醇、烴、鹵化烴、及鹵化碳中之至少任一者。

【請求項11】 一種基板處理方法，係藉由將包含下述步驟之周期進行既定次數，而於基板上形成膜：

(a)藉由對上述基板供給第1原料與添加劑，使較上述第1原料更為化學穩定之第2原料生成，並使上述第1原料與上述第2原料曝露且吸附至上述基板之表面而形成第1層的步驟；與

(b)藉由對上述基板供給反應體，使上述第1層變化為第2層的步驟；

上述第1原料含有含構成上述膜之主元素與烷氧基之化合物。

【請求項12】 如請求項11之基板處理方法，其中，上述化合物係進一步含有胺基。

【請求項13】 如請求項12之基板處理方法，其中，上述化合物之1分子中之烷氧基數為胺基數以上。

【請求項14】 如請求項12之基板處理方法，其中，上述化合物中上述主元素之原子與烷氧基之化學鍵結數，為上述主元素之原子與胺基之化學鍵結數以上。

【請求項15】 如請求項11之基板處理方法，其中，上述化合物為烷氧基矽烷。

【請求項16】 如請求項12之基板處理方法，其中，上述化合物為烷氧基胺基矽烷。

【請求項17】 一種半導體裝置之製造方法，係具有藉由將包含下述步驟之周期進行既定次數，而於基板上形成膜的步驟：

(a)藉由對上述基板供給第1原料與添加劑，使較上述第1原料更為化學穩定之第2原料生成，並使上述第1原料與上述第2原料曝露且吸附至上述基板之表面而形成第1層的步驟；與

(b)藉由對上述基板供給反應體，使上述第1層變化為第2層的步驟；

上述第1原料含有含構成上述膜之主元素與鹵素之化合物；上述添加劑含有鹵素單體、鹵化氫、烴、鹵化烴、及鹵化碳中之至少任一者。

【請求項18】 一種基板處理裝置，係具有：

對基板進行處理之處理室；

對上述處理室內之基板供給第1原料的第1原料供給系統；

對上述處理室內之基板供給添加劑的添加劑供給系統；

對上述處理室內之基板供給反應體的反應體供給系統；與

控制部，係構成為可控制上述第1原料供給系統、上述添加劑供給系統、及上述反應體供給系統，俾於上述處理室內，藉由將包含下述處理之周期進行既定次數，而於上述基板上形成膜：(a)藉由對基板供給上述第1原料與上述添加劑，使較上述第1原料更為化學穩定之第2原料生成，並

使上述第1原料與上述第2原料曝露且吸附至上述基板之表面而形成第1層的處理；與(b)藉由對上述基板供給上述反應體，使上述第1層變化為第2層的處理；

上述第1原料含有含構成上述膜之主元素與鹵素之化合物；上述添加劑含有鹵素單體、鹵化氫、烴、鹵化烴、及鹵化碳中之至少任一者。

**【請求項19】** 一種藉由電腦使基板處理裝置執行程序的程式，其係執行包含藉由將包含下述程序之周期進行既定次數，而於基板上形成膜之程序：

(a)藉由對上述基板供給第1原料與添加劑，使較上述第1原料更為化學穩定之第2原料生成，並使上述第1原料與上述第2原料曝露且吸附至上述基板之表面而形成第1層的程序；與

(b)藉由對上述基板供給反應體，使上述第1層變化為第2層的程序；

並包含上述第1原料含有含構成上述膜之主元素與鹵素之化合物，上述添加劑含有鹵素單體、鹵化氫、烴、鹵化烴、及鹵化碳中之至少任一者之程序。

**【請求項20】** 一種半導體裝置之製造方法，係具有藉由將包含下述步驟之周期進行既定次數，而於基板上形成膜的步驟：

(a)藉由對上述基板供給第1原料與添加劑，使較上述第1原料更為化學穩定之第2原料生成，並使上述第1原料與上述第2原料曝露且吸附至上述基板之表面而形成第1層的步驟；與

(b)藉由對上述基板供給反應體，使上述第1層變化為第2層的步驟；

上述第1原料含有含構成上述膜之主元素與胺基之化合物、含上述主元素與烷氧基之化合物、及矽基胺中之至少任一者；上述添加劑含有氫、氮化氫、醇、烴、鹵化烴、及鹵化碳中之至少任一者。

【請求項21】 一種基板處理裝置，係具有：

對基板進行處理之處理室；

對上述處理室內之基板供給第1原料的第1原料供給系統；

對上述處理室內之基板供給添加劑的添加劑供給系統；

對上述處理室內之基板供給反應體的反應體供給系統；與

控制部，係構成為可控制上述第1原料供給系統、上述添加劑供給系統、及上述反應體供給系統，俾於上述處理室內，藉由將包含下述處理之周期進行既定次數，而於上述基板上形成膜：(a)藉由對基板供給上述第1原料與上述添加劑，使較上述第1原料更為化學穩定之第2原料生成，並使上述第1原料與上述第2原料曝露且吸附至上述基板之表面而形成第1層的處理；與(b)藉由對上述基板供給上述反應體，使上述第1層變化為第2層的處理；

上述第1原料含有含構成上述膜之主元素與胺基之化合物、含上述主元素與烷氧基之化合物、及矽基胺中之至少任一者；上述添加劑含有氫、氮化氫、醇、烴、鹵化烴、及鹵化碳中之至少任一者。

【請求項22】 一種藉由電腦使基板處理裝置執行程式的程式，其係執行包含藉由將包含下述程序之周期進行既定次數，而於基板上形成膜之程序：

(a)藉由對上述基板供給第1原料與添加劑，使較上述第1原料更為化學穩定之第2原料生成，並使上述第1原料與上述第2原料曝露且吸附至上述基板之表面而形成第1層的程序；與

(b)藉由對上述基板供給反應體，使上述第1層變化為第2層的程序；

並包含上述第1原料含有含構成上述膜之主元素與胺基之化合物、含上述主元素與烷氧基之化合物、及矽基胺中之至少任一者，上述添加劑含有氫、氮化氫、醇、烴、鹵化烴、及鹵化碳中之至少任一者之程序。

【請求項23】 一種半導體裝置之製造方法，係具有藉由將包含下述步驟之周期進行既定次數，而於基板上形成膜的步驟：

(a)藉由對上述基板供給第1原料與添加劑，使較上述第1原料更為化學穩定之第2原料生成，並使上述第1原料與上述第2原料曝露且吸附至上述基板之表面而形成第1層的步驟；與

(b)藉由對上述基板供給反應體，使上述第1層變化為第2層的步驟；  
上述第1原料含有含構成上述膜之主元素與烷氧基之化合物。

【請求項24】 一種基板處理裝置，係具有：

對基板進行處理之處理室；

對上述處理室內之基板供給第1原料的第1原料供給系統；

對上述處理室內之基板供給添加劑的添加劑供給系統；

對上述處理室內之基板供給反應體的反應體供給系統；與

控制部，係構成為可控制上述第1原料供給系統、上述添加劑供給系統、及上述反應體供給系統，俾於上述處理室內，藉由將包含下述處理之周期進行既定次數，而於上述基板上形成膜：(a)藉由對基板供給上述第1原料與上述添加劑，使較上述第1原料更為化學穩定之第2原料生成，並使上述第1原料與上述第2原料曝露且吸附至上述基板之表面而形成第1層的處理；與(b)藉由對上述基板供給上述反應體，使上述第1層變化為第2層的處理；

上述第1原料含有含構成上述膜之主元素與烷氧基之化合物。

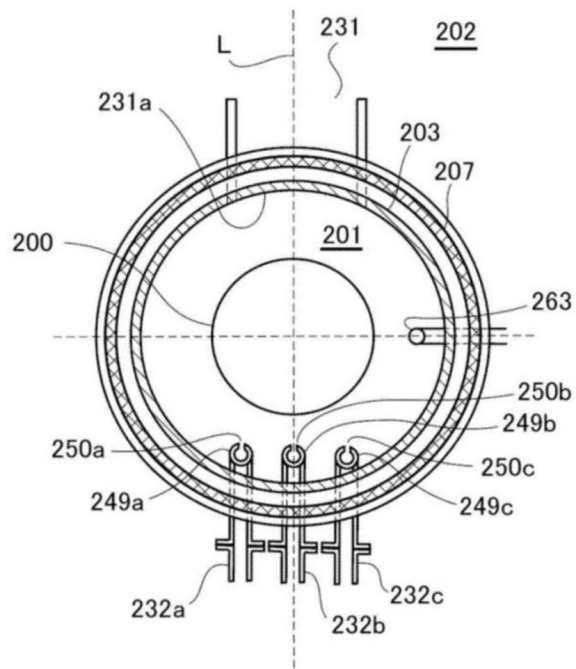
【請求項25】 一種藉由電腦使基板處理裝置執行程序的程式，其係執行包含藉由將包含下述程序之周期進行既定次數，而於基板上形成膜之程序：

(a)藉由對上述基板供給第1原料與添加劑，使較上述第1原料更為化學穩定之第2原料生成，並使上述第1原料與上述第2原料曝露且吸附至上述基板之表面而形成第1層的程序；與

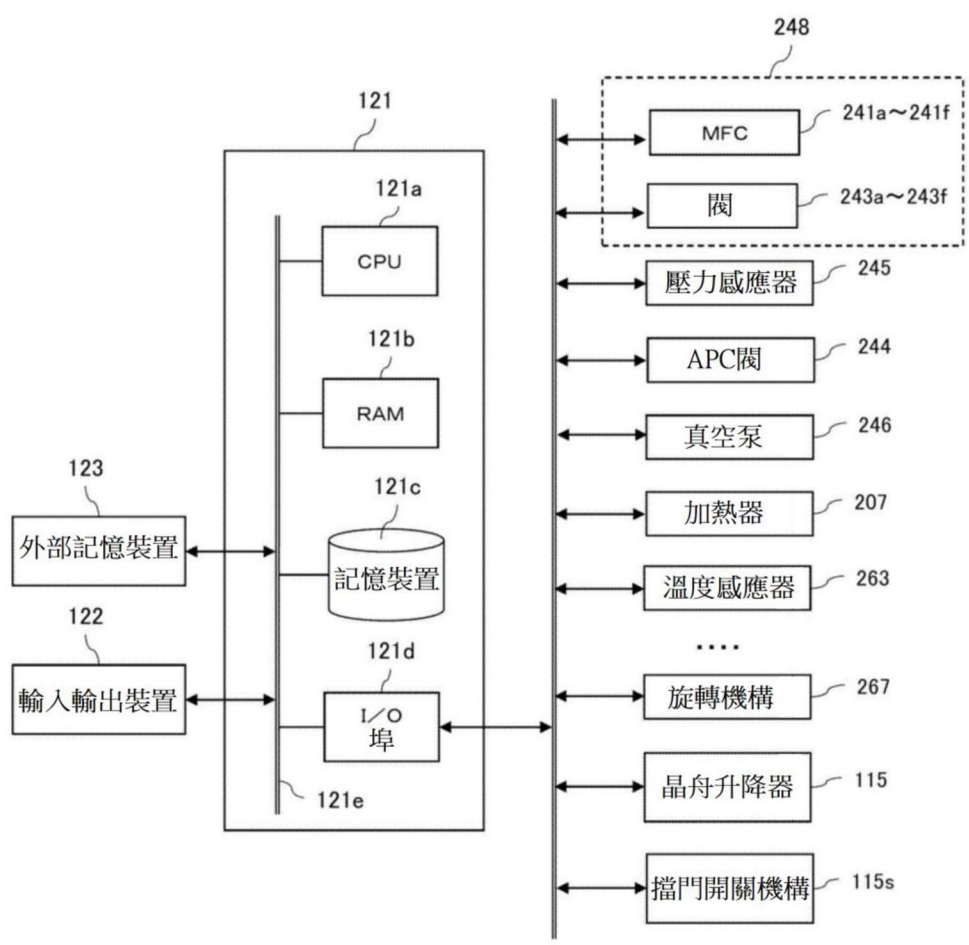
(b)藉由對上述基板供給反應體，使上述第1層變化為第2層的程序；

並包含上述第1原料含有含構成上述膜之主元素與烷氧基之化合物之程序。





【圖2】



【圖3】