



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119325640 A

(43) 申请公布日 2025. 01. 17

(21) 申请号 202280096851.3

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2022.08.29

H01L 21/316 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.12.06

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/032455 2022.08.29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/047713 JA 2024.03.07

(71) 申请人 株式会社国际电气

地址 日本

(72) 发明人 中谷公彦 陶山渚 长桥知也

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243

专利代理师 范胜杰 金慧善

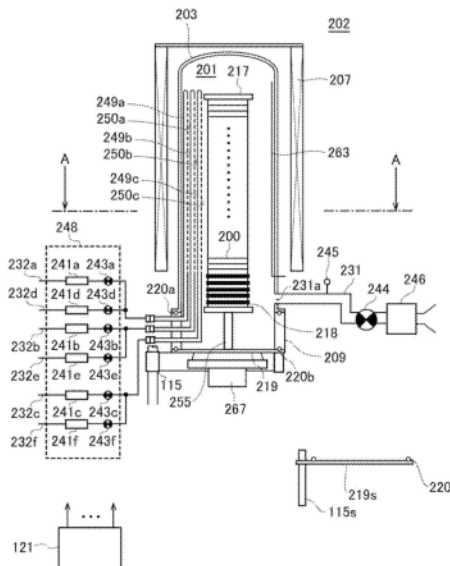
权利要求书3页 说明书17页 附图3页

(54) 发明名称

基板处理方法、半导体装置的制造方法、基板处理装置以及程序

(57) 摘要

通过将包含以下工序的周期进行预定次数而在基板上形成膜：(a) 对基板供给第1原料和添加剂，生成化学上比上述第1原料更稳定的第2原料，使上述第1原料和上述第2原料曝露且吸附于上述基板的表面而形成第1层；(b) 对上述基板供给反应体，使上述第1层变化为第2层。



1. 一种基板处理方法,其特征在于,将包含以下工序的周期进行预定次数而在基板上形成膜:

(a) 对基板供给第1原料和添加剂,生成化学上比上述第1原料更稳定的第2原料,使上述第1原料和上述第2原料曝露且吸附于上述基板的表面而形成第1层;

(b) 对上述基板供给反应体,使上述第1层变化为第2层。

2. 根据权利要求1所述的基板处理方法,其特征在于,

在(a)中,使上述第1原料的一部分与上述添加剂反应,使上述第1原料的一部分所包含的第1键变化为键能比第1键更高的第2键,从而使上述第1原料的一部分变化为上述第2原料。

3. 根据权利要求1所述的基板处理方法,其特征在于,

上述第2原料所包含的键能最低的键具有比上述第1原料所包含的键能最低的键更高的键能。

4. 根据权利要求1所述的基板处理方法,其特征在于,

在(a)中,使上述第1原料的一部分分解而生成中间体,使该中间体与上述添加剂反应,生成化学上比上述第1原料、或分别比上述中间体及上述第1原料更稳定的上述第2原料。

5. 根据权利要求4所述的基板处理方法,其特征在于,

上述第2原料的与上述第2层的反应所必须的活化能为上述第1原料的与上述第2层的反应所必须的活化能以上,上述第1原料的与上述第2层的反应所必须的活化能比上述中间体的与上述第2层的反应所必须的活化能高。

6. 根据权利要求1所述的基板处理方法,其特征在于,

在(a)中,将上述第1原料对上述基板的表面的曝露量与上述第2原料对上述基板的表面的曝露量的合计设为分解后的上述第1原料对上述基板的表面的曝露量以上,或将上述第2原料对上述基板的表面的曝露量设为上述第1原料对上述基板的表面的曝露量与分解后的上述第1原料对上述基板的表面的曝露量的合计以上,或者,将上述第1原料对上述基板的表面的曝露量设为上述第2原料对上述基板的表面的曝露量与分解后的上述第1原料对上述基板的表面的曝露量的合计以上。

7. 根据权利要求1所述的基板处理方法,其特征在于,

在(a)中,将上述第1原料对上述基板的表面的吸附量与上述第2原料对上述基板的表面的吸附量的合计设为分解后的上述第1原料对上述基板的表面的吸附量以上,或将上述第2原料对上述基板的表面的吸附量设为上述第1原料对上述基板的表面的吸附量与分解后的上述第1原料对上述基板的表面的吸附量的合计以上,或者,将上述第1原料对上述基板的表面的吸附量设为上述第2原料对上述基板的表面的吸附量与分解后的上述第1原料对上述基板的表面的吸附量的合计以上。

8. 根据权利要求1所述的基板处理方法,其特征在于,

在(a)中,将上述第1原料对上述基板的表面的吸附量与上述第2原料对上述基板的表面的吸附量的合计相对于上述第1原料对上述基板的表面的吸附量、上述第2原料对上述基板的表面的吸附量及分解后的上述第1原料对上述基板的表面的吸附量的合计的比例设为50%以上。

9. 根据权利要求1所述的基板处理方法,其特征在于,

在(a)中,将上述第1原料对上述基板的表面的吸附量与上述第2原料对上述基板的表面的吸附量的合计相对于上述第1原料对上述基板的表面的吸附量、上述第2原料对上述基板的表面的吸附量及分解后的上述第1原料对上述基板的表面的吸附量的合计的比例设为95%以下。

10.根据权利要求1至9中的任一项所述的基板处理方法,其特征在于,

上述第1原料包含含有构成上述膜的主元素和卤素的化合物,上述添加剂包含卤素单体、卤化氢、烃、卤化烃及卤化碳中的至少任一个。

11.根据权利要求1至9中的任一项所述的基板处理方法,其特征在于,

上述第1原料包含含有构成上述膜的主元素和氨基的化合物、含有上述主元素和烷氧基的化合物、及甲硅烷基胺中的至少任一个,上述添加剂包含氢、氮化氢、醇、烃、卤化烃、及卤化碳中的至少任一个。

12.根据权利要求1至9中的任一项所述的基板处理方法,其特征在于,

上述第1原料包含含有构成上述膜的主元素和烷氧基的化合物。

13.根据权利要求12所述的基板处理方法,其特征在于,

上述化合物还包含氨基。

14.根据权利要求13所述的基板处理方法,其特征在于,

上述化合物的1个分子中的烷氧基的数量为氨基的数量以上。

15.根据权利要求13所述的基板处理方法,其特征在于,

上述化合物中上述主元素的原子和烷氧基的化学键的数量为上述主元素的原子和氨基的化学键的数量以上。

16.根据权利要求12所述的基板处理方法,其特征在于,

上述化合物为烷氧基硅烷。

17.根据权利要求13所述的基板处理方法,其特征在于,

上述化合物为烷氧基氨基硅烷。

18.一种半导体装置的制造方法,其特征在于,将包含以下工序的周期进行预定次数而在基板上形成膜:

(a)对基板供给第1原料和添加剂,生成化学上比上述第1原料更稳定的第2原料,使上述第1原料和上述第2原料曝露且吸附于上述基板的表面而形成第1层;

(b)对上述基板供给反应体,使上述第1层变化为第2层。

19.一种基板处理装置,其特征在于,具有:

处理室,其对基板进行处理;

第1原料供给系统,其对上述处理室内的基板供给第1原料;

添加剂供给系统,其对上述处理室内的基板供给添加剂;

反应体供给系统,其对上述处理室内的基板供给反应体;以及

控制部,其构成为能够控制上述第1原料供给系统、上述添加剂供给系统及上述反应体供给系统,以便在上述处理室内,将包含以下处理的周期进行预定次数而在上述基板上形成膜:(a)对基板供给上述第1原料和上述添加剂,生成化学上比上述第1原料更稳定的第2原料,使上述第1原料和上述第2原料曝露且吸附于上述基板的表面而形成第1层;(b)对上述基板供给上述反应体,使上述第1层变化为第2层。

20. 一种程序,其特征在于,通过计算机使基板处理装置将包含以下步骤的周期进行预定次数而在上述基板上形成膜的步骤:

(a) 对基板供给第1原料和添加剂,生成化学上比上述第1原料更稳定的第2原料,使上述第1原料和上述第2原料曝露且吸附于上述基板的表面而形成第1层;

(b) 对上述基板供给反应体,使上述第1层变化为第2层。

## 基板处理方法、半导体装置的制造方法、基板处理装置以及程序

### 技术领域

[0001] 本发明涉及基板处理方法、半导体装置的制造方法、基板处理装置以及程序。

### 背景技术

[0002] 作为半导体装置的制造工序的一工序,有进行在基板上形成膜的处理的情形(例如,参照日本特开2013-077805号公报、日本特开2018-137356号公报)。

### 发明内容

[0003] 发明所要解决的课题

[0004] 随着半导体装置的细微化,强烈要求形成在基板上的膜的阶梯覆盖率(step coverage)的改善。

[0005] 本发明是提供可使形成在基板上的膜的阶梯覆盖率提升的技术。

[0006] 用于解决课题的方法

[0007] 根据本发明的一方式,提供一种技术,将包含以下工序的周期进行预定次数而在基板上形成膜:(a)对基板供给第1原料和添加剂,生成化学上比上述第1原料更稳定的第2原料,使上述第1原料和上述第2原料曝露且吸附于上述基板的表面而形成第1层;(b)对上述基板供给反应体,使上述第1层变化为第2层。

[0008] 发明效果

[0009] 根据本发明,可使形成在基板上的膜的阶梯覆盖率提升。

### 附图说明

[0010] 图1是本发明的一方式中适合使用的基板处理装置的纵型处理炉的概略构成图,用纵截面图示出处理炉202部分的图。

[0011] 图2是本发明的一方式中适合使用的基板处理装置的纵型处理炉的概略构成图,用图1的A-A线截面图示出处理炉202部分的图。

[0012] 图3是本发明的一方式中适合使用的基板处理装置的控制器的概略构成图,用框图示出控制器的控制系统的图。

### 具体实施方式

[0013] <本发明的一方式>

[0014] 以下,主要参照图1~图3说明本发明的一方式。此外,以下说明中所使用的附图均为概略性图,附图中的各要素的尺寸关系、各要素的比率等并不一定与实际一致。另外,多个附图彼此间各要素的尺寸关系、各要素的比率等并不一定一致。

[0015] (1) 基板处理装置的构成

[0016] 如图1所示,处理炉202是具有作为温度调整器(加热部)的加热器207。加热器207

为圆筒形状,由保持板支撑而垂直安装。加热器207也作为利用热使气体活性化(激发)的活性化机构(激发部)发挥功能。

[0017] 在加热器207内侧,与加热器207呈同心圆状地配设有反应管203。反应管203例如由石英( $\text{SiO}_2$ )或碳化硅( $\text{SiC}$ )等耐热性材料构成,形成为上端闭塞、下端开口的圆筒形状。在反应管203的下方,与反应管203呈同心圆状地配设有歧管209。歧管209例如由不锈钢(SUS)等金属材料构成,形成为上端及下端开口的圆筒形状。歧管209的上端部构成为,卡合于反应管203的下端部,支撑反应管203。在歧管209与反应管203之间,设有作为密封构件的O型环220a。反应管203与加热器207同样地垂直安装。主要由反应管203与歧管209构成处理容器(反应容器)。在处理容器的筒中空部形成处理室201。处理室201构成为可收容作为基板的晶圆200。在该处理室201内对晶圆200进行处理。

[0018] 在处理室201内,作为第1~第3供给部的喷嘴249a~249c分别设置成贯通歧管209的侧壁。将喷嘴249a~249c分别也称为第1~第3喷嘴。喷嘴249a~249c分别由石英或SiC等耐热性材料构成。在喷嘴249a~249c分别连接有气体供给管232a~232c。喷嘴249a~249c是分别不同的喷嘴,且喷嘴249a、249c分别与喷嘴249b邻接地设置。

[0019] 在气体供给管232a~232c,从气流的上游侧起依次设置有作为流量控制器(流量控制部)的质量流量控制器(MFC)241a~241c、作为开关阀的阀243a~243c。在气体供给管232a的比阀243a更下游侧,连接有气体供给管232d。在气体供给管232b的比阀243b更下游侧,连接有气体供给管232e。在气体供给管232c的比阀243c更下游侧,连接有气体供给管232f。在气体供给管232d~232f,从气流的上游侧起依次分别设置有MFC241d~241f及阀243d~243f。气体供给管232a~232f例如由SUS等金属材料构成。

[0020] 如图2所示,喷嘴249a~249c在反应管203的内壁与晶圆200之间在俯视时呈圆环状的空间中,分别设置成从反应管203的内壁下部起沿着上部、朝晶圆200的排列方向上方立起。即,在晶圆200所排列的晶圆排列区域的侧方中、水平包围晶圆排列区域的区域,沿着晶圆排列区域而分别设置有喷嘴249a~249c。在俯视时,喷嘴249b配置成与后述排气口231a之间夹着搬入至处理室201内的晶圆200的中心而在一直线上相对。喷嘴249a、249c是配置成沿着反应管203内壁(晶圆200的外周部)、从两侧挟持着通过喷嘴249b与排气口231a的中心的直线L。直线L也是通过喷嘴249b与晶圆200的中心的直线。即,喷嘴249c也可挟持着直线L而设在喷嘴249a的相反侧。喷嘴249a、249c是以直线L为对称轴而配置成线对称。在喷嘴249a~249c的侧面,分别设置有供给气体的气体供给孔250a~250c。气体供给孔250a~250c分别在俯视时以与排气口231a呈相对(相对面)的方式开口,可朝晶圆200供给气体。从反应管203的下部起至上部设置有多数气体供给孔250a~250c。

[0021] 从气体供给管232a经由MFC241a、阀243a、喷嘴249a向处理室201内供给第1原料。

[0022] 从气体供给管232b经由MFC241b、阀243b、喷嘴249b向处理室201内供给添加剂。

[0023] 从气体供给管232c经由MFC241c、阀243c、喷嘴249c向处理室201内供给反应体。

[0024] 从气体供给管232d~232f分别经由MFC241d~241f、阀243d~243f、气体供给管232a~232c、喷嘴249a~249c向处理室201内供给惰性气体。惰性气体作为吹扫气体、载体气体、稀释气体等发挥作用。

[0025] 主要由气体供给管232a、MFC241a、阀243a构成第1原料供给系统。主要由气体供给管232b、MFC241b、阀243b构成添加剂供给系统。主要由气体供给管232c、MFC241c、阀243c构

成反应体供给系统。主要由气体供给管232d ~ 232f、MFC241d ~ 241f、阀243d ~ 243f构成惰性气体供给系统。

[0026] 上述各种供给系统中,任一个或所有的供给系统也可构成为使阀243a ~ 243f、MFC241a ~ 241f等集成而成的集成型供给系统248。集成型供给系统248构成为,对气体供给管232a ~ 232f分别连接,通过后述控制器121控制向气体供给管232a ~ 232f内的各种物质(各种气体)的供给动作、即阀243a ~ 243f的开闭动作或MFC241a ~ 241f进行的流量调整动作等。集成型供给系统248是构成为一体型、或分割型的集成单元,可对气体供给管232a ~ 232f等以集成单元为单位进行装卸,构成为可以集成单元为单位进行集成型供给系统248的维护、更换、增设等。

[0027] 在反应管203的侧壁下方,设有对处理室201内的气氛进行排气的排气口231a。如图2所示,排气口231a是在俯视时设置在挟持着晶圆200而与喷嘴249a ~ 249c(气体供给孔250a ~ 250c)相对(对面)的位置。排气口231a从反应管203的侧壁下部起沿着上部、即沿着晶圆排列区域而设置。在排气口231a连接有排气管231。在排气管231上,经由检测处理室201内的压力的作为压力检测器(压力检测部)的压力传感器245及作为压力调整器(压力调整部)的APC(Auto Pressure Controller,自动压力控制器)阀244,连接有作为真空排气装置的真空泵246。APC阀244构成为,在使真空泵246动作的状态下开关阀,可进行处理室201内的真空排气及真空排气停止,进而在使真空泵246动作的状态下,根据由压力传感器245检测出的压力信息调节阀开度,可调整处理室201内的压力。主要由排气管231、APC阀244、压力传感器245构成排气系统。真空泵246也可包含在排气系统中。

[0028] 在歧管209下方,设有可将歧管209下端开口气密地闭塞的作为炉口盖体的密封盖219。密封盖219例如由SUS等金属材料构成,并形成圆盘状。在密封盖219上表面,设有与歧管209下端抵接的作为密封部件的O型环220b。在密封盖219下方,设置有使后述的晶舟217旋转的旋转机构267。旋转机构267的旋转轴255贯通密封盖219而连接至晶舟217。旋转机构267构成为通过使晶舟217旋转而使晶圆200旋转。密封盖219构成为通过设置在反应管203外部的作为升降机构的晶舟升降器115而在垂直方向上升降。晶舟升降器115构成为通过使密封盖219升降,而将晶圆200在处理室201内外进行搬入及搬出(搬送)的搬送装置(搬送机构)。

[0029] 在歧管209下方,设置有在使密封盖219下降而将晶舟217从处理室201内搬出的状态下,可将歧管209的下端开口气密地闭塞的作为炉口盖体的挡板(shutter)219s。挡板219s例如由SUS等金属材料构成,并形成圆盘状。在挡板219s上表面,设有与歧管209下端抵接的作为密封部件的O型环220c。挡板219s的开关动作(升降动作或旋动动作等)由挡板开关机构115s控制。

[0030] 作为基板支撑件的晶舟217构成为使多个、例如25 ~ 200片晶圆200以水平姿势、且以彼此的中心对齐的状态,在垂直方向上整齐排列而多段地支撑,即,隔着间隔而排列。晶舟217例如由石英或SiC等耐热性材料构成。在晶舟217的下部,使例如由石英或SiC等耐热性材料构成的隔热板218多级地支撑。

[0031] 在反应管203内,设置有作为温度检测器的温度传感器263。根据由温度传感器263检测出的温度信息来调整对加热器207的通电状况,使处理室201内的温度成为所需的温度分布。温度传感器263是沿着反应管203的内壁设置的。

[0032] 如图3所示,作为控制部(控制单元)的控制器121构成为具备CPU(Central Processing Unit,中央处理单元)121a、RAM(Random Access Memory,随机存取存储器)121b、存储装置121c、I/O端口121d的计算机。RAM 121b、存储装置121c、I/O端口121d构成为经由内部总线121e与CPU121a进行数据交换。在控制器121连接有例如构成为触控面板等的输入输出装置122。此外,在控制器121可与外部存储装置123连接。

[0033] 存储装置121c例如由闪存、HDD(Hard Disk Drive,硬盘驱动器)、SDD(Solid State Drive,固态硬盘)等构成。在存储装置121c内可读取地记录并存储有控制基板处理装置的动作的控制程序,记载有后述基板处理的顺序或条件等的工艺制程(recipe)等。工艺制程构成为,通过控制器121使基板处理装置执行后述基板处理中的各顺序,而可获得预定的结果的方式组合,作为程序发挥功能。以下,将工艺制程或控制程序等简称为程序。此外,有时也将工艺制程简称为制程。本说明书中在使用程序一词的情况是指,仅包含单个制程的情况、仅包含单个控制程序的情况、或包含有这二者的情况。RAM121b构成为,将通过CPU121a读出的程序或数据等暂时存储的存储器区域(工作区域)。

[0034] I/O端口121d与上述MFC241a~241f、阀243a~243f、压力传感器245、APC阀244、真空泵246、温度传感器263、加热器207、旋转机构267、晶舟升降器115、挡板开关机构115s等连接。

[0035] CPU121a构成为,从存储装置121c读取控制程序并执行,且根据来自输入输出装置122的操作指令的输入等从存储装置121c读取制程。CPU121a构成为,按照所读取的制程的内容,控制利用MFC241a~241f的各种物质(各种气体)的流量调整动作、阀243a~243f的开关动作、APC阀244的开关动作及基于压力传感器245的利用APC阀244进行的压力调整动作、真空泵246的启动及停止、基于温度传感器263的加热器207的温度调整动作、基于旋转机构267的晶舟217的旋转及旋转速度调节动作、基于晶舟升降器115的晶舟217的升降动作、基于挡板开关机构115s的挡板219s的开关动作等。

[0036] 控制器121可通过将由外部存储装置123记录、存储的上述程序安装到计算机中而构成。外部存储装置123例如包含HDD等磁盘、CD等光盘、MO等磁光盘、USB存储器、SSD等半导体存储器等。存储装置121c或外部存储装置123构成为可被计算机读取的记录介质。以下,作为这些的总称,简称为记录介质。本说明书中在使用记录介质一词的情况是指,仅包含单个存储装置121c的情况、仅包含单个外部存储装置123的情况、或包含这二者的情况。此外,对计算机的程序提供,也可不使用外部存储装置123,而使用网络或专用线路等通信单元进行。

[0037] (2) 基板处理工序

[0038] 作为使用上述基板处理装置、半导体装置的制造工序(制造方法)的一工序,针对对基板进行处理的方法、即在作为基板的晶圆200上形成膜的处理序列的例子进行说明。以下的说明中,构成基板处理装置的各部的动作由控制器121控制。

[0039] 本方式的基板处理序列中,通过将包含下述步骤的周期进行预定次数(n次,n为1或2以上的整数),而在晶圆200上形成膜:

[0040] (a) 通过对晶圆200供给第1原料与添加剂,生成化学上比第1原料更稳定的第2原料,并使第1原料与第2原料曝露且吸附于晶圆200的表面而形成第1层的步骤A;

[0041] (b) 通过对晶圆200供给反应体,使第1层变化为第2层的步骤B。

[0042] 本说明书中,为了方便,将上述基板处理序列表示为如下。此外,在以下变形例等的说明中也使用相同标记。

[0043] (第1原料+添加剂→反应体) × n

[0044] 本说明书中使用的“晶圆”一词是指晶圆本身的情况、或指在晶圆及其表面形成的预定的层或膜等的积层体的情况。本说明书中使用的“晶圆表面”一词是指晶圆本身的表面的情况、或指晶圆上形成的预定的层等的表面的情况。本说明书中记载的“在晶圆上形成预定的层”是指,在晶圆本身的表面上直接形成预定的层的情况、或指在晶圆上形成的层等的上形成预定的层的情况。本说明书中使用“基板”等语词的情况也与使用“晶圆”一词的情况同义。

[0045] 本说明书中使用的“剂”一词是包括气体状物质及液体状物质中的至少任一个。液体状物质包括雾状物质。即,添加剂、氧化剂及氮化剂分别可包含气体状物质,也可包含雾状物质等液体状物质,还可包含这两者。

[0046] 本说明书中使用的“层”一词包括连续层及不连续层中的至少任一个。例如第1层、第2层的任一个可包含连续层,也可包含不连续层,还可包含这两者。

[0047] (晶圆填充(charge)及晶舟装载(load))

[0048] 将多个晶圆200装填(晶圆填充)在晶舟217时,通过挡板开关机构115s使挡板219s移动,使歧管209的下端开口开放(挡板打开)。之后,如图1所示,支撑多个晶圆200的晶舟217通过晶舟升降器115被抬升并搬入至处理室201内(晶舟装载)。在该状态下,密封盖219经由O型环220b使歧管209的下端成为密封的状态。这样,在处理室201内准备晶圆200。

[0049] 此外,装填至晶舟217的晶圆200具有三维表面、即非平面的表面,例如具有形成了沟、孔、或这两者所造成的凹部或段差的表面。

[0050] (压力调整及温度调整)

[0051] 晶舟装载结束后,以使处理室201内、即晶圆200存在的空间成为所需压力(真空度)的方式,通过真空泵246进行真空排气(减压排气)。此时,处理室201内的压力由压力传感器245测定,根据所测定的压力信息反馈控制APC阀244。此外,以使处理室201内的晶圆200成为所需处理温度的方式,由加热器207加热。此时,以处理室201内成为所需温度分布的方式,根据温度传感器263检测出的温度信息,反馈控制对加热器207的通电程度。此外,由旋转机构267开始晶圆200的旋转。处理室201内的排气、晶圆200的加热及旋转的任一个,至少在对晶圆200的处理结束前的期间持续进行。

[0052] (步骤A)

[0053] 之后,对晶圆200供给第1原料与添加剂。

[0054] 具体而言,打开阀243a、243b,使第1原料、添加剂分别在气体供给管232a、232b内流通。第1原料、添加剂分别由MFC241a、241b进行流量调整,经由喷嘴249a、249b供给至处理室201内,在处理室201内混合,并由排气口231a排气。此时,从晶圆200的侧方对晶圆200供给第1原料及添加剂(第1原料+添加剂供给)。此时,也可打开阀243d~243f,经由喷嘴249a~249c的每一个,对处理室201内供给惰性气体。

[0055] 作为在步骤A中供给第1原料及添加剂时的处理条件,可例示如下:

[0056] 处理温度:350~800°C,优选350~650°C

[0057] 处理压力:1~1333Pa,优选1~931Pa

[0058] 第1原料供给流量:0.01~5slm,优选0.1~2slm

[0059] 添加剂供给流量:0.01~10slm,优选0.1~5slm

[0060] 惰性气体供给流量(每个气体供给管):0~10slm

[0061] 各物质供给时间:1~120秒,优选1~60秒

[0062] 此外,本说明书中如“350~800°C”那样的数值范围的表述意味着其范围包含下限值及上限值。因此,例如“350~800°C”意味着“350°C以上且800°C以下”。对于其他数值范围也相同。此外,本说明书中的处理温度意味着晶圆200的温度或处理室201内的温度,处理压力意味着处理室201内的压力。此外,处理时间意味着该处理持续的时间。此外,在供给流量包含0slm的情况下,0slm意味着不供给该物质(气体)的情况。这些在以下说明中也相同。

[0063] 通过在上述处理条件下对晶圆200供给第1原料及添加剂,使化学上比第1原料更稳定的第2原料生成,可使第1原料与第2原料曝露在晶圆200表面。曝露在晶圆200表面的第1原料与第2原料吸附于晶圆200表面,在晶圆200表面形成第1层。

[0064] 本步骤中生成的第2原料化学上比第1原料更稳定,因此相较于第1原料,不易分解,可谓是不易发生气相反应(也称为CVD反应)的化合物。因此,若使第1原料与第2原料曝露在晶圆200表面,在相同处理条件下,相较于仅使第1原料曝露在晶圆200表面的情况,未发生分解(未分解)、未发生气相反应的状态的原料(第1原料、第2原料)有助于第1层的形成的比例变高。未分解、未发生气相反应的状态的原料(第1原料、第2原料)由于容易供给至晶圆200的凹部内各处,因此可形成凹部的底部厚度与上部的厚度的差较少的第1层。在步骤A形成这样的第1层,因此通过将包含步骤A与步骤B的周期进行预定次数,可使形成在晶圆200表面的膜的阶梯覆盖率提高。以下,也将“使形成在晶圆200表面的膜的阶梯覆盖率提高”简称为“使阶梯覆盖率提高”。

[0065] 本步骤中,优选使第1原料的一部分与添加剂反应,使第1原料一部分所含的第1键(bond)变化为键能比其高的第2键,而使第1原料的一部分变化为第2原料。这样,可从第1原料生成化学上比第1原料更稳定的第2原料,可充分获得使阶梯覆盖率提高的效果。

[0066] 此外,在生成第2原料时,优选第2原料中所含的键能最低的键比第1原料中所含的键能最低的键具有更高的键能。由此,可使第2原料的化学稳定性比第1原料的化学稳定性高,可充分获得使阶梯覆盖率提高的效果。

[0067] 此外,本步骤中,优选使第1原料的一部分分解而生成中间体,使中间体与添加剂反应,而生成比第1原料、或分别比中间体及第1原料化学上更稳定的第2原料。此时,通过使第1原料的一部分所含的第1键变化为键能比其高的第2键,也可使第1原料的一部分变化为第2原料。此外,也可使所生成的第2原料中所含的键能最低的键比第1原料中所含的键能最低的键具有更高的键能。这样,在步骤A中,生成比第1原料、或分别比使第1原料分解而生成的中间体及第1原料化学上更稳定的第2原料,由此可充分获得使阶梯覆盖率提高的效果。

[0068] 此外,本步骤中,优选所生成的第2原料中与后述第2层反应所必须的活化能为第1原料中与第2层反应所必须的活化能以上,使第1原料中与第2层反应所必须的活化能比使第1原料分解而生成的中间体中与第2层反应所必须的活化能高。由此,第2原料与第2层的反应性成为第1原料与第2层的反应性以下,可使第1原料与第2层的反应性比与使第1原料分解而生成的中间体的第2层的反应性低。此外,由此,可使所生成的第2原料对第2层的吸附性成为第1原料对第2层的吸附性以下,可使第1原料对第2层的吸附性比使第1原料分解

而生成的中间体对第2层的吸附性低。因此,相较于仅使用第1原料的情况,可抑制分解的第1原料多重吸附于晶圆200的凹部内的上部的情况,其结果,可充分获得使阶梯覆盖率提高的效果。此外,原料(第1原料、第2原料)容易供给至晶圆200的各处,例如容易到达晶圆200的凹部内底部,从该点而言也可充分获得使阶梯覆盖率提高的效果。

[0069] 本步骤中,使第1原料与由第1原料的一部分生成的第2原料曝露并吸附于晶圆200表面而形成第1层。此时,本步骤中,优选将第1原料对晶圆200表面的曝露量与第2原料对晶圆200表面的曝露量的合计设为分解的第1原料对晶圆200表面的曝露量以上,更优选将第1原料对晶圆200表面的曝露量与第2原料对晶圆200表面的曝露量的合计设为比分解的第1原料对晶圆200表面的曝露量多。通过这样设定第1原料与第2原料对晶圆200表面的曝露量,可显著获得使阶梯覆盖率提高的效果。此外,在本说明书中,在仅使用“第1原料”、“第2原料”等用语作为表示物质的用语时,意味着该物质为未分解状态。另一方面,在使用“分解的第1原料”等用语作为表示物质的用语时,意味着该物质为分解的状态。因此,“分解的第1原料”是包含使上述第1原料分解而生成的中间体。

[0070] 本步骤中,优选将第1原料对晶圆200表面的吸附量与第2原料对晶圆200表面的吸附量的合计设为分解的第1原料对晶圆200表面的吸附量以上,更优选将第1原料对晶圆200表面的吸附量与第2原料对晶圆200表面的吸附量的合计设为比分解的第1原料对晶圆200表面的吸附量多。通过这样设定第1原料与第2原料对晶圆200的吸附量,可显著获得使阶梯覆盖率提高的效果。

[0071] 本步骤中,优选第1原料对晶圆200表面的吸附量与第2原料对晶圆200表面的吸附量的合计相对于第1原料对晶圆200表面的吸附量、第2原料对晶圆200表面的吸附量、分解的第1原料对晶圆200表面的吸附量的合计的比例设为50%以上,更优选该比例为60%以上,进一步优选该比例为70%以上。此外,第1原料对晶圆200表面的吸附量与第2原料对晶圆200表面的吸附量的合计相对于第1原料对晶圆200表面的吸附量、第2原料对晶圆200表面的吸附量、分解的第1原料对晶圆200表面的吸附量合计的比例为95%以下,更优选该比例为90%以下,进一步优选该比例为80%以下。

[0072] 本步骤中,第1原料对晶圆200表面的吸附量与第2原料对晶圆200表面的吸附量合计相对于第1原料对晶圆200表面的吸附量、第2原料对晶圆200表面的吸附量、分解的第1原料对晶圆200表面的吸附量的合计的比例为小于50%时,第1原料的分解量过剩,有阶梯覆盖率恶化的情况。通过将该比例设为50%以上,可抑制第1原料分解、减低第1原料的分解量,可提高阶梯覆盖率。通过将该比例设为60%以上,可更加抑制第1原料的分解、更加减低第1原料的分解量,可更加提阶梯覆盖率。通过将该比例设为70%以上,可进一步抑制第1原料的分解、进一步减低第1原料的分解量,可进一步提高阶梯覆盖率。由此,优选在步骤A中,第1原料对晶圆200表面的吸附量与第2原料对晶圆200表面的吸附量的合计相对于第1原料对晶圆200表面的吸附量、第2原料对晶圆200表面的吸附量、分解的第1原料对晶圆200表面的吸附量的合计的比例设为50%以上,更优选将该比例设为60%以上,进一步优选将该比例设为70%以上。

[0073] 此外,本步骤中,第1原料对晶圆200表面的吸附量与第2原料对晶圆200表面的吸附量的合计相对于第1原料对晶圆200表面的吸附量、第2原料对晶圆200表面的吸附量、分解的第1原料对晶圆200表面的吸附量的合计的比例高于95%时,成膜速率降低,有生产性

恶化的情况。通过将该比例设为95%以下,可抑制成膜速率的降低、提高生产性。通过将该比例设为90%以下,可更加抑制成膜速率降低、更加提高生产性。通过将该比例设为80%以下,可进一步抑制成膜速率降低、进一步提高生产性。由此,优选在步骤A中,第1原料对晶圆200表面的吸附量相对于第1原料对晶圆200表面的吸附量、第2原料对晶圆200表面的吸附量、分解的第1原料对晶圆200表面的吸附量的合计的比例设为95%以下,更优选将该比例设为90%以下,进一步优选将该比例设80%以下。

[0074] 此外,本步骤中,第2原料对晶圆200表面的曝露量(吸附量)也可设为第1原料对晶圆200表面的曝露量(吸附量)与分解的第1原料对晶圆200表面的曝露量(吸附量)的合计以上,还可使第2原料对晶圆200表面的曝露量(吸附量)比第1原料对晶圆200表面的曝露量(吸附量)与分解的第1原料对晶圆200表面的曝露量(吸附量)的合计多。此外,本步骤中,第1原料对晶圆200表面的曝露量(吸附量)也可设为第2原料对晶圆200表面的曝露量(吸附量)与分解的第1原料对晶圆200表面的曝露量(吸附量)的合计以上,也可使第1原料对晶圆200表面的曝露量成为比第2原料对晶圆200表面的曝露量与分解的第1原料对晶圆200表面的曝露量的合计多。通过这样设定第1原料及第2原料对晶圆200表面的曝露量,与上述同样地,可显著获得使阶梯覆盖率提高的效果。

[0075] 在晶圆200表面形成第1层后,关闭阀243a、243b,分别停止第1原料、添加剂向处理室201内的供给。然后,对处理室201内进行真空排气,将残留在处理室201内的气体状物质等从处理室201内排除。此时,打开阀243d~243f,经由喷嘴249a~249c向处理室201内供给惰性气体。从喷嘴249a~249c供给的惰性气体作为吹扫气体发挥作用,由此对处理室201内进行吹扫(吹扫)。

[0076] 作为在步骤A中进行吹扫时的处理条件,例示如下:

[0077] 处理压力:1~30Pa

[0078] 处理时间:1~120秒,优选1~60秒

[0079] 惰性气体供给流量(每个气体供给管):0.5~20slm。

[0080] 此外,本步骤中进行吹扫时的处理温度优先设为与供给第1原料与添加剂时的处理温度相同的温度。

[0081] -第1原料-

[0082] 作为第1原料,例如可使用含有构成形成在晶圆200上的膜的主元素(主成分)与卤素的化合物。作为含有构成膜的主元素与卤素的化合物,例如可使用含有硅(Si)与卤素的卤硅烷。在此,卤硅烷是指具有卤元素作为取代基的硅烷。作为卤硅烷所含的卤元素,例如可举氯(Cl)、氟(F)、溴(Br)、碘(I)等,优选Cl、Br、I,更优选Cl。即,卤硅烷中,更优选使用氯硅烷。作为第1原料,可使用在1个分子内含有1个Si的卤硅烷,也可使用1个分子内含有2个以上(优选2个)Si的卤硅烷。作为第1原料,优选使用在1个分子内含有Si-Si键及Si-H键中的至少任一个的卤硅烷。

[0083] 作为第1原料,可使用例如一氯硅烷( $\text{SiH}_3\text{Cl}$ )气体、二氯硅烷( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ )气体、三氯硅烷( $\text{SiHCl}_3$ )气体等具有Si-H键的氯硅烷类气体,或六氯乙硅烷( $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ )气体等具有Si-Si键的氯硅烷类气体。此外,作为第1原料,例如可使用单溴硅烷( $\text{SiH}_3\text{Br}$ )气体、二溴硅烷( $\text{SiH}_2\text{Br}_2$ )气体、三溴硅烷( $\text{SiHBr}_3$ )气体等具有Si-H键的溴硅烷类气体,或单碘硅烷( $\text{SiH}_3\text{I}$ )气体、二碘硅烷( $\text{SiH}_2\text{I}_2$ )气体、三碘硅烷( $\text{SiHI}_3$ )气体等具有Si-H键的碘硅烷类气体。作为第

1原料,可使用这些中的1个以上。

[0084] 作为第1原料,例如可使用含有Si、卤素与烷基的烷基卤硅烷。作为烷基卤硅烷类气体,例如可使用1,1,2,2-四氯-1,2-二甲基乙硅烷( $(\text{CH}_3)_2\text{Si}_2\text{Cl}_4$ )气体、1,2-二氯-1,1,2,2-四甲基乙硅烷( $(\text{CH}_3)_4\text{Si}_2\text{Cl}_2$ )气体等具有Si-Si键的烷基氯硅烷类气体。此外,作为第1原料,例如可使用二甲基氯硅烷( $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$ )等具有Si-H键的烷基氯硅烷类气体。作为第1原料,可使用这些中的1个以上。

[0085] 作为第1原料,例如可使用含有构成形成在晶圆200上的膜的主元素与氨基的化合物。作为含有构成膜的主元素与氨基的化合物,例如可使用含有Si与氨基的氨基硅烷。氨基硅烷是指具有氨基作为取代基的硅烷。氨基硅烷所含有的氨基可为无取代氨基、取代氨基的任一种。作为取代氨基,例如可使用由碳数1~4的烷基取代的取代氨基、被 $\text{SiH}_3$ 取代的取代氨基。取代氨基所具有的2个取代基可为相同或相异。

[0086] 作为氨基硅烷,除了Si与构成氨基的氮(N)键合的Si-N键外,优选进一步含有Si与H键合的Si-H键、及Si与氧(O)键合的Si-O键中的至少任一个。此外,氨基硅烷优选含有Si-N键、Si-H键及Si-O键中的至少任一个、以及Si与碳(C)键合的Si-C键。

[0087] 作为氨基硅烷,例如可使用二异丙基氨基硅烷( $\text{SiH}_3[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)]_2$ )气体、二仲丁基氨基硅烷( $\text{SiH}_3[\text{H}(\text{C}_4\text{H}_9)]_2$ )气体等在分子内具有3个Si-H键的氨基硅烷类气体。此外,作为氨基硅烷,可使用例如双(二乙基氨基)硅烷( $\text{SiH}_2[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ )气体、双(二丙基氨基)硅烷( $\text{SiH}_2[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2]_2$ )气体等在分子内具有2个Si-H键的氨基硅烷类气体。此外,作为氨基硅烷,例如可使用三(二甲基氨基)硅烷( $\text{SiH}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ )气体等在分子内具有1个Si-H键的氨基硅烷类气体。作为第1原料,可使用这些中的1个以上。

[0088] 作为第1原料,例如可使用含有构成形成在晶圆200上的膜的主元素与烷氧基的化合物。作为含有构成膜的主元素与烷氧基的化合物,例如可使用含有Si与烷氧基的烷氧基硅烷。烷氧基硅烷是指具有烷氧基作为取代基的硅烷。烷氧基硅烷具有化学稳定、热稳定的性质,通过使用该化合物,可更加提高阶梯覆盖率。作为烷氧基,例如可使用碳数1~4的烷氧基。烷氧基硅烷更优选含有氨基作为取代基的烷氧基氨基硅烷。即,烷氧基硅烷优选除了Si与构成烷氧基的O键合的Si-O键的外,还含有Si与构成烷氧基的N键合的Si-N键的烷氧基氨基硅烷。

[0089] 烷氧基氨基硅烷例如为可兼顾对晶圆200的吸附性与化学及热稳定性的化合物,通过使用该化合物,可进一步提高阶梯覆盖率。1个分子中的烷氧基数优选为氨基数以上、更优选为多于氨基数。Si与烷氧基的化学键的数量(即,Si-O键的数量)优选为Si与氨基的化学键的数量(即,Si-N键的数量)以上,更优选多于Si与氨基的化学键的数量。

[0090] 作为烷氧基氨基硅烷,例如可使用(二甲基氨基)三甲氧基硅烷( $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3[\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ )气体等在分子中具有3个Si-O键的烷氧基氨基硅烷类气体。作为烷氧基氨基硅烷,例如可使用双(二甲基氨基)二甲氧基硅烷( $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ )气体等在分子中具有2个Si-O键的烷氧基氨基硅烷类气体。作为烷氧基氨基硅烷,例如可使用三(二甲基氨基)甲氧基硅烷( $\text{Si}(\text{OCH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ )气体等在分子中具有1个Si-O键的烷氧基氨基硅烷类气体。作为第1原料,可使用这些中的1个以上。

[0091] 作为第1原料,例如也可使用硅烷基胺。作为硅烷基胺,可使用例如三甲硅烷基胺( $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ )气体等在分子内具有3个Si-N键的硅烷基胺类气体。

[0092] -添加剂-

[0093] 作为添加剂,可使用例如卤素单体、卤化氢、烃、卤化烃、卤化碳、氢(H<sub>2</sub>)、氮化氢、醇。

[0094] 作为卤素单体,例如可使用氟(F<sub>2</sub>)、氯(Cl<sub>2</sub>)、溴(Br<sub>2</sub>)。作为卤化氢,例如可使用氟化氢(HF)、氯化氢(HCl)、溴化氢(HBr)、碘化氢(HI)。作为烃,例如可使用甲烷(CH<sub>4</sub>)、乙烷(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)、丙烷(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)、丁烷(C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>)等饱和烃,乙烯(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)、丙烯(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)、丁烯(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)等不饱和烃。作为卤化烃,例如可使用三氟甲烷(CHF<sub>3</sub>)、二氟甲烷(CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>)、氟化甲烷(CH<sub>3</sub>F)、三氯甲烷(CHCl<sub>3</sub>)、二氯甲烷(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)、氯化甲烷(CH<sub>3</sub>Cl)。作为卤化碳,例如可使用四氟化碳(CF<sub>4</sub>)、四氯化碳(CCl<sub>4</sub>)。作为烃,可使用例如氨(NH<sub>3</sub>)。作为醇可使用例如甲醇(CH<sub>3</sub>OH)、乙醇(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)、丙醇(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH)。作为添加剂,可使用这些中的1个以上。

[0095] -惰性气体-

[0096] 作为惰性气体,可使用例如氮(N<sub>2</sub>)气,或氩(Ar)气、氦(He)气、氖(Ne)气、氙(Xe)气等稀有气体。作为惰性气体,可使用这些中的1个以上。关于这一点,在后述的步骤B中也相同。

[0097] -生成第2原料的反应过程-

[0098] 以下,使用方案(1)~(4),说明在本步骤中,通过对晶圆200供给第1原料与添加剂,使化学上比第1原料更稳定的第2原料生成的反应过程的例子。以下的例中,以使用含有Si作为构成膜的主元素的化合物作为第1原料的情况为例进行说明。

[0099] -方案(1)及(2)-

[0100] 在上述处理条件(尤其是处理温度)下,通过使用特定的第1原料与特定添加剂,产生例如以下方案(1)所例示的第1原料与添加剂的反应,可使比第1原料更为化学稳定的第2原料生成。此外,在上述处理条件(尤其是处理温度)下,通过使用特定的第1原料与特定添加剂,产生例如以下方案(2)所例示的使第1原料的一部分分解而生成的中间体与添加剂的反应,可使比第1原料、或分别比中间体及第1原料更为化学稳定的第2原料生成。此外,本步骤中,也有方案(1)所示的反应、方案(2)所示的反应同时发生的情况。

[0101] [化1]

[0102] 方案(1)

[0103]  $\text{SiA}_{(4-X)}\text{B}_X + \text{Z}$

[0104]  $\rightarrow \text{SiA}_{(4-X)}\text{B}_{(X-Y)}\text{Z}'_Y + \text{B}'$

[0105] 方案(2)

[0106]  $\text{SiA}_{(4-X)}\text{B}_X + \text{Z}$

[0107]  $\rightarrow \text{SiA}_{(4-X)}\text{B}_{(X-Y)} + \text{B}' + \text{Z}$

[0108]  $\rightarrow \text{SiA}_{(4-X)}\text{B}_{(X-Y)}\text{Z}'_Y + \text{B}'$

[0109] 方案(1)中,“ $\text{SiA}_{(4-X)}\text{B}_X$ ”表示第1原料,“Z”表示添加剂,“ $\text{SiA}_{(4-X)}\text{B}_{(X-Y)}\text{Z}'_Y$ ”表示第2原料,X表示1~3的整数,Y表示满足 $1 \leq Y \leq X$ 的整数。此外,方案(2)中,“ $\text{SiA}_{(4-X)}\text{B}_X$ ”表示第1原料,“Z”表示添加剂,“ $\text{SiA}_{(4-X)}\text{B}_{(X-Y)}$ ”表示中间体,“ $\text{SiA}_{(4-X)}\text{B}_{(X-Y)}\text{Z}'_Y$ ”表示第2原料,X表示1~3的整数,Y表示满足 $1 \leq Y \leq X$ 的整数。

[0110] 方案(1)及(2)区分为分别使用含有Si与卤素的化合物(例如,卤硅烷、烷基卤硅烷)的第1原料的第1方式、使用含有Si与氨基的化合物(例如,氨基硅烷、烷氧基氨基硅烷、

硅基胺)的第1原料的第2方式。此外,第2方式是进一步区分为使用含有Si与氨基、且具有Si-H键的化合物的第1原料的方式(第2-1方式)、使用含有Si与氨基、且不具有Si-H键的化合物的第1原料的方式(第2-2方式)。

[0111] • • 第1方式

[0112] 首先,说明第1方式的情况。第1方式的情况下,方案(1)及(2)中,A表示卤原子或烷基,B表示氢原子(H),Z表示卤素单体、卤化氢、烃、卤化烃或卤化碳,Z'表示含有Z分子的一部分的基,B'表示Si-B键被切断而生成的生成物、或B分子的一部分与Z分子一部分键合而生成的生成物。其中,A的至少一个为卤原子。此外,X为1或2,第1原料及第2原料具有多个A的情况下,多个A分别可为相异、也可全部相同。在Y为2或3,第2原料具有多个Z'的情况下,多个Z'分别可为相异、也可全部相同。

[0113] 第1方式所使用的第1原料是具有Si-H键作为Si-B键。Si-H键是键能比其他化学键(例如,Si-卤素键等)低。即,Si-H键可谓是具有在上述处理条件下,比其他化学键(例如,Si-卤素键等)更容易被切断的特性。

[0114] 在方案(1)的情况下,在上述处理条件下,第1原料与添加剂Z进行反应,键能较低的Si-H键部分与添加剂Z进行反应,生成具有在Si键合了Z分子的一部分而得的Si-Z'键的第2原料。

[0115] 此外,在方案(2)的情况下,在上述处理条件下,从第1原料所具有的Si-H键H被切断,由此生成含有具有Y个悬空键(Dangling bond)的Si的中间体“ $\text{SiA}_{(4-X)}\text{B}_{(X-Y)}$ ”。所生成的中间体为第1原料的Si-H键部分被自由基化的不稳定的物质。因此,中间体的悬空键与作为添加剂的Z分子的一部分键合,生成具有Si-Z'键的第2原料。

[0116] 这样生成的第2原料中的Si-Z'键(例如,Si-N键、Si-卤素键、Si-C键等)的键能比第1原料中的Si-H键高。这样,在第1方式中,第1原料的一部分与添加剂进行反应,使第1原料的一部分所含的第1键(在此为Si-H键)变化为键能比其高的第2键(在此为作为Si-Z'键的Si-N键、Si-卤素键、Si-C键等),由此使第1原料的一部分变化为第2原料。由此,可生成比第1原料更为化学稳定的第2原料。

[0117] 此外,第1原料所具有的Si-H键可一部分变化为Si-Z'键,也可全部变化为Si-Z'键。即,第2原料可具有Si-H键(可残存有Si-H键)、也可不具有Si-H键。

[0118] 在第1方式的情况下,上述处理条件中,优选将处理温度设为400~800°C。通过选择这样的处理温度,可更有效率地进行上述方案(1)及(2)所示的反应。

[0119] • • 第2-1方式

[0120] 接着,说明第2-1方式的情况。第2-1方式的情况下,方案(1)及(2)中,A表示氨基、烷基或烷氧基,B表示氢原子,Z表示氢、氮化氢、醇、烃、卤化烃或卤化碳,Z'表示含有Z分子的一部分的基,B'表示Si-B键被切断而生成的生成物、或B分子的一部分与Z分子的一部分键合而生成的生成物。其中,A的至少一个为氨基。A所表示的氨基可为无取代氨基、取代氨基的任一种,特别优选为取代氨基。作为取代氨基,例如可使用由碳数1~4的烷基取代的取代氨基、由 $\text{SiH}_3$ 取代的取代氨基。此外,在X为1或2,第1原料及第2原料具有多个A的情况下,多个A分别可为相异、也可全部相同。在Y为2或3,第2原料具有多个Z'的情况下,多个Z'分别可为相异、也可全部相同。

[0121] 第2-1方式所使用的第1原料具有Si-H键作为Si-B键。Si-H键的键能比其他化学键

(例如, Si-N键、Si-O键等)低。即, Si-H键可谓是具有在上述处理条件下, 比其他化学键(例如, Si-N键、Si-O键等)更容易被切断的特性。

[0122] 在方案(1)的情况下, 在上述处理条件下, 比第1原料的键能低的Si-H键部分与添加剂Z进行反应, 生成具有在Si键合了Z分子的一部分的Si-Z'键的第2原料。

[0123] 此外, 在方案(2)的情况下, 在上述处理条件下, 从第1原料所具有的Si-H键使H被切断, 由此生成含有具有Y个悬空键的Si的中间体“ $\text{SiA}_{(4-X)}\text{B}_{(X-Y)}$ ”。所生成的中间体为第1原料的Si-H键部分被自由基化的不稳定物质。作为不稳定物质的中间体迅速地与添加剂Z进行反应, 在悬空键部分键合添加剂Z分子的一部分, 而生成具有Si-Z'键的第2原料。

[0124] 如上述那样生成的第2原料中的Si-Z'键(例如, Si-N键、Si-卤素键、Si-C键等)的键能比第1原料中的Si-H键高。这样, 在第2-1方式中, 第1原料的一部分与添加剂进行反应, 使第1原料的一部分所含的第1键(在此为Si-H键)变化为键能比其高的第2键(在此为作为Si-Z'键的Si-N键、Si-卤素键、Si-C键等), 从而使第1原料的一部分变化为第2原料。由此, 第2-1方式中, 可生成比第1原料更为化学稳定的第2原料。

[0125] 此外, 第2-1方式中, 第1原料所具有的Si-H键的一部分可变化为Si-Z'键, 也可全部变化为Si-Z'键。即, 第2原料可具有Si-H键(可残存有Si-H键)、也可不具有Si-H键。

[0126] 此外, 在第2-1方式所使用的第1原料中, 有A为被烷基取代的取代氨基的情况(例如为二甲基氨基、二乙基氨基、二丙基氨基等的情况)。此时, 根据处理条件或添加剂, 也有作为被烷基取代的取代氨基的A与添加剂Z(例如,  $\text{NH}_3$ )进行反应, 变化为无取代氨基(- $\text{NH}_2$ )的情况。即, 该情况下, 在第1原料中作为被烷基取代的取代氨基的A在第2原料中成为无取代氨基(- $\text{NH}_2$ )。无取代氨基所具有的N-H键的键能(Bond Energy)比被烷基取代的氨基所具有的N-C键高。因此, 在A中发生上述变化时, 相较于未发生该变化的情况, 可生成比第1原料更为化学稳定的第2原料。

[0127] 在第2-1方式的情况下, 上述处理条件中, 优选将处理温度设为 $400 \sim 700^\circ\text{C}$ 。通过选择这样的处理温度, 可更有效地进行上述方案(1)及(2)所示的反应。

[0128] • • 第2-2方式

[0129] 接着, 说明第2-2方式的情况。第2-2方式的情况下, 方案(1)及(2)中, A表示烷基或烷氧基, B表示氨基, Z表示氮化氢、醇、烃、卤化烃或卤化碳, Z'表示含有Z分子的一部分的基, B'表示Si-B键被切断而生成的生成物、或B分子的一部分与Z分子的一部分键合而生成的生成物。其中, B的至少一个为被烷基取代的取代氨基(例如, 二甲基氨基、二乙基氨基、二丙基氨基等)。第2原料具有多个Z'的情况下, 多个Z'分别可为相异、也可全部相同。

[0130] 第2-1方式所使用的第1原料, 在B具有被烷基取代的取代氨基。被烷基取代的取代氨基所具有的N-C键的键能比其他化学键(例如, Si-O键、Si-C键、O-C键、C-H键等)低。

[0131] 在方案(1)的情况下, 在上述处理条件下, 第1原料的具有键能较低的N-C键的B与添加剂Z进行反应, 生成具有含键能比N-C键高的键(例如, N-H键等)的Z'的第2原料。

[0132] 此外, 在方案(2)的情况下, 在上述处理条件下, 第1原料的具有N-C键的B被切断, 生成含有具有Y个悬空键的Si的中间体“ $\text{SiA}_{(4-X)}\text{B}_{(X-Y)}$ ”。所生成的中间体为第1原料的Si-B键部分被自由基化的不稳定物质。作为不稳定物质的中间体迅速地与添加剂Z进行反应, 在Si的悬空键部分键合添加剂Z的分子的一部分, 而生成具有Si-Z'键的第2原料。

[0133] 如上述那样生成的第2原料中的Z'所含的键(例如, N-H键等)的键能比第1原料中

的B所含的键(例如,N-C键)高。这样,在第2-2方式中,第1原料的一部分与添加剂进行反应,使第1原料的一部分所含的第1键(在此为N-C键)变化为键能比其高的第2键(在此为N-H键等),从而使第1原料的一部分变化为第2原料。由此,第2-2方式中,可生成比第1原料更为化学稳定的第2原料。

[0134] 在第2-2方式的情况下,上述处理条件中,优选将处理温度设为450~800°C。通过选择这样的处理温度,可更有效地进行上述方案(1)及(2)所示的反应。

[0135] -方案(3)及(4)-

[0136] 此外,在上述处理条件(尤其是处理温度)下,通过使用特定的第1原料与特定的添加剂,产生例如下述所示的方案(3)所例示的第1原料与添加剂的反应,可使比第1原料更为化学稳定的第2原料生成。此外,在上述处理条件(尤其是处理温度)下,通过使用特定的第1原料与特定的添加剂,产生例如下述所示的方案(4)所例示的使第1原料的一部分分解而生成的中间体与添加剂的反应,可使比第1原料、或分别比中间体及第1原料更为化学稳定的第2原料生成。此外,本步骤中,也有方案(3)所示的反应与方案(4)所示的反应同时发生的情况。

[0137] [化2]

[0138] 方案(3)

[0139]  $A_3Si-SiA_3+Z$

[0140]  $\rightarrow (SiA_3Z'+SiA_3Z') \text{ or } (SiA_4+SiA_2Z'_2)$

[0141] 方案(4)

[0142]  $A_3Si-SiA_3+Z$

[0143]  $\rightarrow SiA_4+SiA_2+Z$

[0144]  $\rightarrow SiA_4+SiA_2Z'_2$

[0145] 方案(3)中,“ $A_3Si-SiA_3$ ”表示第1原料,“Z”表示添加剂,“( $SiA_3Z'+SiA_3Z'$ )”或“( $SiA_4+SiA_2Z'_2$ )”表示第2原料。此外,方案(4)中,“ $A_3Si-SiA_3$ ”表示第1原料,“Z”表示添加剂,“ $SiA_2$ ”表示中间体,“ $SiA_4$ ”及“ $SiA_4+SiA_2Z'_2$ ”表示第2原料。

[0146] 方案(3)及(4)中,A表示卤原子或烷基,Z表示卤素单体、卤化氢、烃、卤化烃或卤化碳,Z'表示含有Z分子的一部分的基。第2原料具有多个Z'的情况下,多个Z'分别可为相异、也可全部相同。

[0147] “ $A_3Si-SiA_3$ ”所示的第1原料中的Si-Si键的键能比Si-A键(例如,Si-卤素键、Si-C键)低。

[0148] 在方案(3)的情况下,在上述处理条件下,第1原料与添加剂Z进行反应,生成“ $SiA_3Z'$ ”的2分子、或“ $SiA_4$ ”与“ $SiA_2Z'_2$ ”的2分子。

[0149] 此外,在方案(4)的情况下,在上述处理条件下,第1原料所具有的Si-Si键被切断,含有具有2个悬空键(悬键)的Si的中间体“ $SiA_2$ ”生成1分子。此时,也生成 $SiA_4$ 所示的第2原料。所生成的中间体为第1原料的Si-Si键部分被自由基化的不稳定物质。作为不稳定物质的中间体迅速地与添加剂Z反应,在Si的悬空键部分键合添加剂Z的分子的一部分而生成“ $SiA_2Z'_2$ ”作为第2原料。

[0150] 这样生成的第2原料中的Si-Z'键(例如,Si-卤素键、Si-H键、Si-C键等)的键能比第1原料中的Si-Si键高。这样,第1原料的一部分与添加剂进行反应,使第1原料的一部分所

含的第1键(在此为Si-Si键)变化为键能比其高的第2键(在此为Si-卤素键、Si-H键、Si-C键等),从而使第1原料的一部分变化为第2原料。由此,可生成比第1原料更为化学稳定的第2原料。

[0151] 在上述方案(3)及(4)所示的反应的情况下,上述处理条件中,优选将处理温度设为350~800°C。通过选择这样的处理温度,可更有效地进行上述方案(3)及(4)所示的反应。

[0152] [步骤B]

[0153] 步骤A结束后,对晶圆200、即对形成了第1层的晶圆200供给反应体。

[0154] 具体而言,打开阀243c,使反应体在气体供给管232c内流通。反应体通过MFC241c被流量调整,经由喷嘴249c供给至处理室201内,在处理室201内混合,并从排气口231a排气。此时,从晶圆200侧方对晶圆200供给反应体(反应体供给)。此时,也可打开阀243d~243f,分别经由喷嘴249a~249c对处理室201内供给惰性气体。

[0155] 作为在步骤B中供给反应体时的处理条件,可例示如下:

[0156] 处理温度:350~800°C,优选350~650°C

[0157] 处理压力:1~4000Pa,优选1~931Pa

[0158] 反应体供给流量:1~20slm,优选1~10slm

[0159] 惰性气体供给流量(每个气体供给管):0~10slm

[0160] 各物质供给时间:1~120秒,优选1~60秒。

[0161] 由于上述处理条件下对晶圆200供给反应体,可使第1层变化为第2层。具体而言,在本步骤中,由于上述处理条件下对晶圆200供给反应体,可对第1层附加(添加)反应体所含的元素,使第1层的组成变化。由此,可使第1层变化(变换)为具有与第1层相异组成的第2层。

[0162] 使第1层变化(变换)为第2层后,关闭阀243c,停止对处理室201内的反应体的供给。然后,通过与步骤A中的吹扫相同的处理顺序、处理条件,将残留在处理室201内的气体状物质等从处理室201内排除(吹扫)。此外,本步骤中进行吹扫时的处理温度,优选设为与供给反应体时的处理温度相同的温度。

[0163] -反应体-

[0164] 作为反应体,例如可使用氧化剂。作为氧化剂,可使用例如含O气体、含H及O气体。作为含O气体,可使用例如氧(O<sub>2</sub>)气、臭氧(O<sub>3</sub>)气体等。作为含H及O气体,可使用例如水蒸气(H<sub>2</sub>O气体)、过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)气体、H<sub>2</sub>气体+O<sub>2</sub>气体、H<sub>2</sub>气体+O<sub>3</sub>气体等。即,作为含H及O气体,也可使用含H气体+含O气体(还原气体+氧化气体)。在该情况下,作为含H气体、即还原气体,也可取代H<sub>2</sub>气体而使用氘(D<sub>2</sub>)气体。作为反应体,可使用这些中的1种以上。

[0165] 此外,本说明书中“H<sub>2</sub>气体+O<sub>2</sub>气体”那样的2种气体的合并记载,意味着H<sub>2</sub>气体与O<sub>2</sub>气体的混合气体。在供给混合气体的情况下,可使2种气体在供给管内混合(预混合)后,再供给至处理室201内,也可将2种气体从不同供给管分别供给至处理室201内,使其在处理室201内混合(后混合)。

[0166] 作为反应体也可使用例如氮化剂。作为氮化剂,可使用含N及H气体。作为含N及H气体,例如可使用氨(NH<sub>3</sub>)气体、二氮烯(N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)气体、肼(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)气体、N<sub>3</sub>H<sub>8</sub>气体等氮化氢类气体。此外,作为含N及H气体,例如可使用含C、N及H气体。作为含C、N及H气体,例如可使用单乙基胺(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)气体、二乙基胺((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH)气体、三乙基胺((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N)气体等乙基胺类气体,或

一甲基胺 ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ) 气体、二甲基胺 ( $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ) 气体、三甲基胺 ( $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ ) 气体等甲基胺类气体,或单甲基胍 ( $(\text{CH}_3)\text{HN}_2\text{H}_2$ ) 气体、二甲基胍 ( $(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{H}_2$ ) 气体、三甲基胍 ( $(\text{CH}_3)_2\text{N}_2(\text{CH}_3)\text{H}$ ) 气体等有机胍类气体等。作为反应体,可使用这些中的1种以上。

[0167] 作为反应体,例如也可使用含C及H气体、含硼(B)气体。作为含C及H气体,例如可使用乙烯 ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) 气体、乙炔 ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) 气体、丙烯 ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ) 气体等烃类气体。作为含B气体,例如可使用三氯硼烷 ( $\text{BCl}_3$ ) 气体、二硼烷 ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) 气体、三乙基硼烷 ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$ ) 气体等。作为反应体,可使用这些中的1种以上。

[0168] [实施预定次数]

[0169] 将使上述步骤A及步骤B非同时、即非同步地交替进行的周期进行预定次数(n次,n为1或2以上的整数),从而可在晶圆200表面上形成(成长)所需厚度的膜。上述周期优选重复多次。即,优选使每1个周期所形成的第2层的厚度比所需厚度薄,重复上述周期多次,直到通过积层第2层而形成的膜的厚度成为所需厚度为止。

[0170] 此外,通过使用上述各种第1原料、各种添加剂、及各种反应体,可在晶圆200表面形成例如氧化硅膜( $\text{SiO}$ 膜)、氮化硅膜( $\text{SiN}$ 膜)、碳氧氮化硅膜( $\text{SiOCN}$ 膜)、硅氧碳化膜( $\text{SiOC}$ 膜)、硅氧氮化膜( $\text{SiON}$ 膜)、硅碳氮化膜( $\text{SiCN}$ 膜)、碳化硅膜( $\text{SiC}$ 膜)、硼碳氮化硅膜( $\text{SiBCN}$ 膜)、硼氮化硅膜( $\text{SiBN}$ 膜)、碳硼化硅膜( $\text{SiBC}$ 膜)、硼氧碳氮化硅膜( $\text{SiBOCN}$ 膜)、硼氧氮化硅膜( $\text{SiBON}$ 膜)、硼氧碳化硅膜( $\text{SiBOC}$ 膜)等含Si膜。

[0171] (后吹扫及大气压恢复)

[0172] 在晶圆200上的膜形成完成后,分别从喷嘴249a~249c将作为吹扫气体的惰性气体供给至处理室201内,并从排气口231a排气。由此,处理室201内被吹扫,将残留在处理室201内的气体或反应副产物从处理室201内去除(后吹扫)。之后,将处理室201内的气氛置换为惰性气体(惰性气体置换),处理室201内的压力恢复为常压(大气压恢复)。

[0173] (晶舟卸载(unload)及晶圆卸料(discharge))

[0174] 之后,通过晶舟升降器115使密封盖219下降,使歧管209的下端开口。然后,将处理完毕的晶圆200在被晶舟217支撑的状态下从歧管209的下端搬出至反应管203的外部(晶舟卸载)。晶舟卸载后,使挡板219s移动,将歧管209的下端开口经由O型环220c被挡板219s密封(挡板关闭)。处理完毕的晶圆200被搬出至反应管203的外部后,从晶舟217取出(晶圆卸料)。

[0175] (3) 本方式的效果

[0176] 根据本方式,可获得以下所示的一种或多种效果。

[0177] 步骤A中,使比第1原料更为化学稳定的第2原料生成,使第1原料与第2原料曝露并吸附在晶圆200表面,由此形成第1层。由于第2原料比第1原料更为化学稳定,因此相较于仅使用第1原料的情况,未分解、未发生气相反应的状态的原料(第1原料、第2原料)有助于第1层形成的比例变高。未分解、未发生气相反应的状态的原料(第1原料、第2原料)被供给至晶圆200的凹部内各处,形成凹部的底部厚度与上部的厚度的差较少的第1层。由于形成了这样的第1层,因此形成在晶圆200上的膜(使第1层变化而成的第2层进行积层而形成的膜)的阶梯覆盖率提高。

[0178] 步骤A中,优选下述组合:第1原料含有含构成膜的主元素与卤素的化合物,添加剂含有卤素单体、卤化氢、烃、卤化烃、卤化碳中的至少任一个。在该组合使用第1原料与添加

剂时,可有效地生成比第1原料更化学稳定的第2原料。其结果,可更显著获得使形成在晶圆200上的膜的阶梯覆盖率提高的效果。

[0179] 步骤A中,优选下述组合:第1原料含有含构成膜的主元素与氨基的化合物、含构成膜的主元素与烷氧基的化合物、及甲硅烷基胺中的至少任一个,添加剂含有氢、氮化氢、醇、烃、卤化烃、卤化碳中的至少任一个。在该组合使用第1原料与添加剂时,可有效地生成比第1原料更为化学稳定的第2原料。其结果,可更显著获得使形成在晶圆200上的膜的阶梯覆盖率提高的效果。

[0180] 步骤A中,优选使用烷氧基硅烷等含构成膜的主元素与烷氧基的化合物作为第1原料,该化合物优选进一步含有氨基。即,作为第1原料,优选使用烷氧基氨基硅烷等含构成膜的主元素与烷氧基与氨基的化合物。在第1原料为具有这样的构造的化合物时,可更显著获得使形成在晶圆200上的膜的阶梯覆盖率提高的效果。

[0181] 尤其在作为第1原料所使用的含构成膜的主元素、烷氧基与氨基的化合物中,1分子中的烷氧基数优选为氨基数以上,更优选多于氨基数。此外,主元素的原子与烷氧基的化学键数,优选为主元素的原子与氨基的化学键数以上、更优选为比主元素的原子与氨基的化学键数多。在第1原料为具有这样的构造的化合物时,可更显著地获得使形成在晶圆200上的膜的阶梯覆盖率提高的效果。

[0182] (4) 变形例

[0183] 本方式的基板处理序列可如以下所示的变形例那样变更。在未特别说明的前提下,变形例的各步骤中的处理顺序、处理条件可设为与上述基板处理序列的各步骤中的处理顺序、处理条件相同。

[0184] (变形例1)

[0185] 如以下所示的处理序列那样,步骤B也可将种类不同的反应体(例如,以下所示的第1反应体、第2反应体、第3反应体)非同时供给的步骤。在此,n为1以上的整数或2以上的整数,m为1以上的整数或2以上的整数。此外,以下所示第1反应体、第2反应体及第3反应体是分子构造分别不同的反应体。作为第1反应体、第2反应体及第3反应体,可使用上述各种反应体的任一个。

[0186] (第1原料+添加剂→第1反应体→第2反应体) × n

[0187] (第1原料+添加剂→第1反应体→第2反应体→第3反应体) × n

[0188] [(第1原料+添加剂→第1反应体) × m → 第2反应体] × n

[0189] [(第1原料+添加剂→第1反应体) × m → 第2反应体 → 第3反应体] × n

[0190] [(第1原料+添加剂→第1反应体 → 第2反应体) × m → 第3反应体] × n

[0191] 本变形例中,可获得与上述方式相同的效果。此外,根据本变形例,可对第1层附加(添加)种类不同的反应体所各自含有的元素,使第1层的组成阶段性地、控制性良好地变化。由此,可使第1层变化(变换)为具有所需组成的第2层,作为结果,可控制性良好地形成具有所需组成的膜。此外,本变形例中,可形成上述各种膜。

[0192] <本发明的其他方式>

[0193] 以上,具体说明了本公开的方式。然而,本发明并不限于上述方式,在不脱离其要旨的范围内可进行各种变更。

[0194] 上述方式中,作为第1原料,针对使用含有Si作为构成膜的主元素的化合物的例子

进行了说明,但构成膜的主元素并不限定于Si。例如,作为构成膜的主元素,除了Si以外,尚可例示锗(Ge)等半导体元素,或钛(Ti)、钽(Ta)、钼(Mo)、钨(W)、钌(Ru)、铝(Al)、锆(Zr)、铪(Hf)等金属元素。即使在使用含有Si以外的元素作为构成膜的主元素的化合物作为第1原料的情况下,仍可获得与上述方式相同的效果。此外,这些情况下,除了含Si膜以外,可形成含有Ge等半导体元素的膜,或含有Ti、Ta、Mo、W、Ru、Al、Zr、Hf等金属元素的膜。

[0195] 各处理所使用的制程,优选根据处理内容而个别准备,经由电信通路或外部存储装置123记录、存储在存储装置121c内。然后,优选在开始各处理时,CPU121a由记录、存储在存储装置121c内的多个制程中,根据处理内容适当选择适合的制程。由此,可通过1台基板处理装置而再现性良好地实现各种膜种、组成比、膜质、膜厚的膜。此外,可减低操作员的负担、避免操作错误,并可迅速地开始各处理。

[0196] 上述制程并不限定于新制作的情况,例如也可通过将已安装在基板处理装置的既存制程变更而准备。在变更制程的情况下,可将变更后的制程经由电信通路或记录有该制程的记录介质,安装至基板处理装置。此外,也可操作既存的基板处理装置所具备的输入输出装置122,对基板处理装置中已安装的既存的制程进行直接变更。

[0197] 上述方式中,说明了使用一次处理多个基板的批次式基板处理装置形成膜的例子。本发明并不限定于上述方式,例如也可适合应用于使用一次处理1片或多片基板的单片式基板处理装置形成膜的情况。此外,上述方式中,说明了使用具有热壁型处理炉的基板处理装置形成膜的例子。本发明并不限定于上述方式,也适合应用于使用具有冷壁型处理炉的基板处理装置形成膜的情况。

[0198] 在使用这些基板处理装置的情况下,也可根据与上述方式或变形例相同的处理顺序、处理条件进行各处理,可获得与上述方式或变形例相同的效果。

[0199] 上述方式或变形例可适当组合使用。此时的处理顺序、处理条件可设为例如与上述方式或变形例中的处理顺序、处理条件相同。

[0200] 200晶圆(基板)。

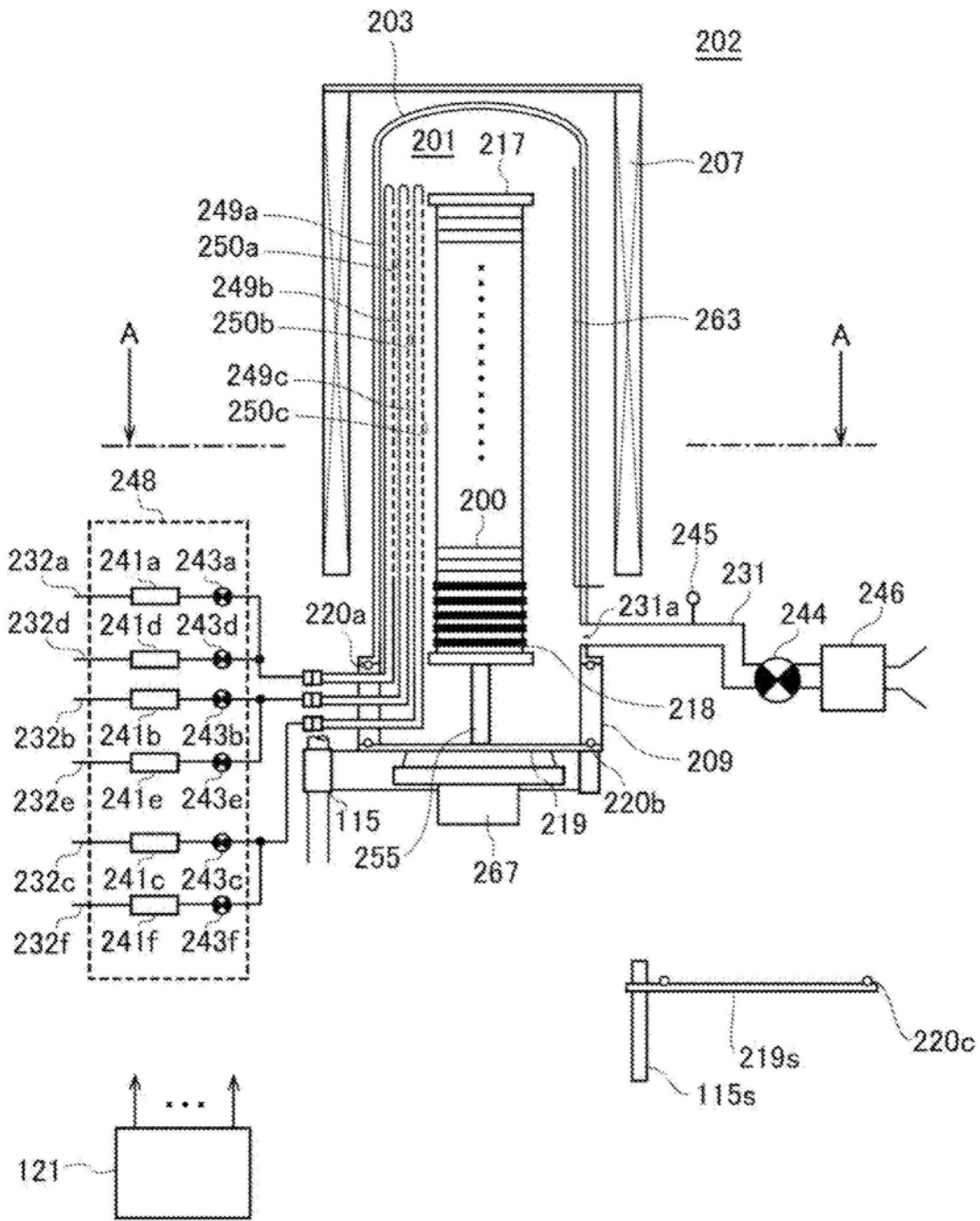


图1

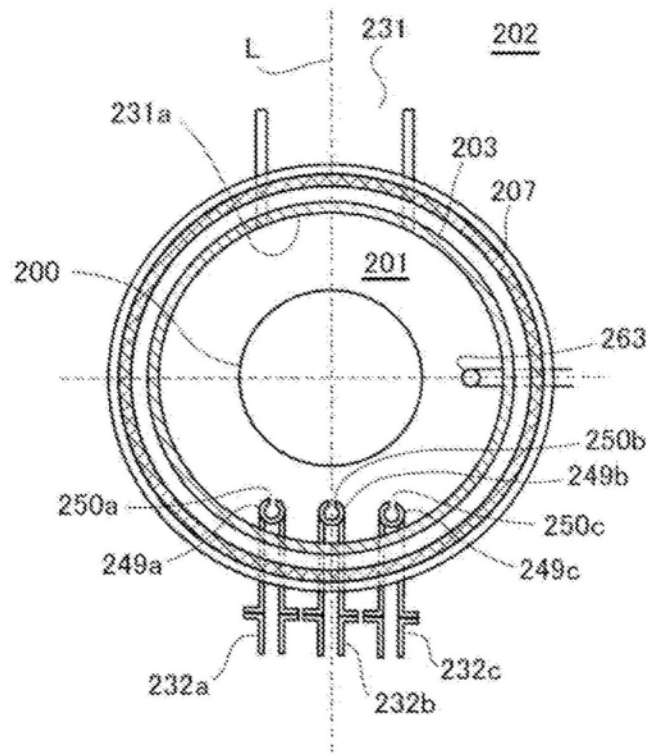


图2

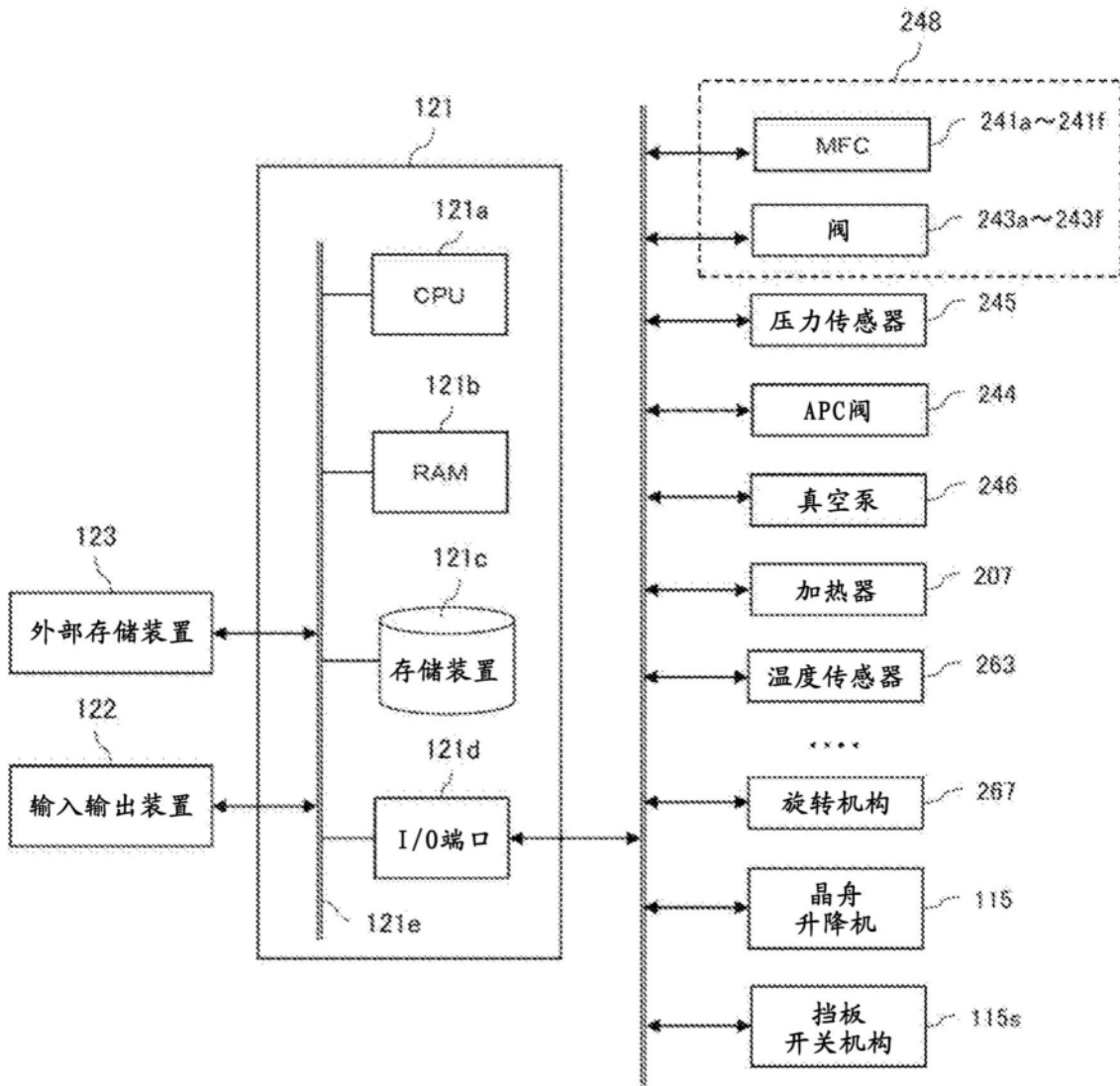


图3