

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2024-42995

(P2024-42995A)

(43)公開日 令和6年3月29日(2024.3.29)

(51)国際特許分類

H 0 1 L 21/205(2006.01)

F I

H 0 1 L 21/205

テーマコード(参考)

5 F 0 4 5

審査請求 有 請求項の数 20 O L (全23頁)

(21)出願番号 特願2022-147959(P2022-147959)

(22)出願日 令和4年9月16日(2022.9.16)

(71)出願人 318009126

株式会社 KOKUSAI ELECTRIC

東京都千代田区神田鍛冶町3丁目4番地

(74)代理人 100145872

弁理士 福岡 昌浩

(74)代理人 100091362

弁理士 阿仁屋 節雄

(72)発明者

高橋 正統

富山県富山市八尾町保内二丁目1番地

株式会社 KOKUSAI ELECTRIC

IC内

(72)発明者

堀田 英樹

富山県富山市八尾町保内二丁目1番地

株式会社 KOKUSAI ELECTRIC

最終頁に続く

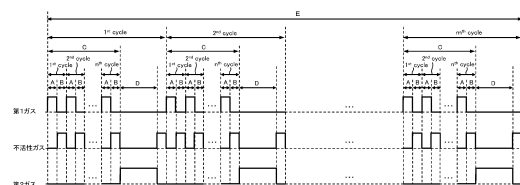
(54)【発明の名称】 基板処理方法、半導体装置の製造方法、プログラム、および基板処理装置

(57)【要約】

【課題】基板の凹部内に所望の厚さ分布を有する膜を形成することが可能な技術を提供する。

【解決手段】(a)処理室内の基板に対して、所定元素及びハロゲン元素を含有する第1ガスを供給する工程と、(b)処理室内から第1ガスを除去する工程と、(c)(a)と(b)とを含むサイクルを第1の所定回数行うことで、基板上に、所定元素を含有し、表面がハロゲン終端された第1層を形成する工程と、(d)第1層が形成された基板に対して、所定元素を含有する第2ガスを供給することで、基板上に所定元素を含有する第2層を形成する工程と、(e)(c)と(d)とを含むサイクルを第2の所定回数行うことで、基板上に所定元素を含有する膜を形成する工程と、を有する。

【選択図】図4



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

(a) 処理室内の基板に対して、所定元素及びハロゲン元素を含有する第 1 ガスを供給する工程と、

(b) 前記処理室内から前記第 1 ガスを除去する工程と、

(c) (a) と (b) とを含むサイクルを第 1 の所定回数行うことで、前記基板上に、前記所定元素を含有し、表面がハロゲン終端された第 1 層を形成する工程と、

(d) 前記第 1 層が形成された前記基板に対して、前記所定元素を含有する第 2 ガスを供給することで、前記基板上に前記所定元素を含有する第 2 層を形成する工程と、

(e) (c) と (d) とを含むサイクルを第 2 の所定回数行うことで、前記基板上に前記所定元素を含有する膜を形成する工程と、
を有する基板処理方法。 10

【請求項 2】

(d) では、前記ハロゲン終端は、前記第 2 ガスに含まれる前記所定元素の原子が、前記第 1 層の表面に吸着することを阻害する、

請求項 1 に記載の基板処理方法。

【請求項 3】

前記第 2 の所定回数は、2 回以上である、

請求項 1 に記載の基板処理方法。

【請求項 4】

前記基板は、表面に凹部が設けられており、

前記第 2 の所定回数は、(e) において、前記凹部内が前記膜により埋め込まれる回数である、

請求項 3 に記載の基板処理方法。 20

【請求項 5】

(d) では、前記ハロゲン終端におけるハロゲン原子の少なくとも一部が、前記第 1 層から脱離する、

請求項 3 または 4 に記載の基板処理方法。

【請求項 6】

(c) の後、少なくとも (d) を開始するまでの間、前記基板に対して、前記ハロゲン終端と反応する、前記第 1 ガス及び前記第 2 ガスのいずれのガスとも異なるガスの供給を不実施とする、

請求項 1 に記載の基板処理方法。 30

【請求項 7】

前記第 1 ガスは水素非含有ガスである、

請求項 1 に記載の基板処理方法。

【請求項 8】

前記第 1 ガスは、1 分子中に前記所定元素の原子同士の結合を含まないガスである、

請求項 1 に記載の基板処理方法。

【請求項 9】

前記基板は、表面に凹部が設けられており、

(c) では、前記凹部内面の一部における前記第 1 層の密度を、前記凹部内面の他の部分における前記第 1 層の密度よりも高くする、

請求項 1 に記載の基板処理方法。 40

【請求項 10】

(c) では、前記凹部内面の開口部近傍における前記第 1 層の密度を、前記凹部内面の底部近傍における前記第 1 層の密度よりも高くする、

請求項 9 に記載の基板処理方法。

【請求項 11】

前記第 1 の所定回数は、2 回以上である、 50

請求項 1 に記載の基板処理方法。

【請求項 1 2】

(e) では、前記凹部内面の底部近傍に対して前記膜形成を行うサイクル中の (c) における前記第 1 の所定回数よりも、前記凹部内面の開口部近傍に対して前記膜形成を行うサイクル中の (c) における前記第 1 の所定回数の方を少なくする、

請求項 1 0 に記載の基板処理方法。

【請求項 1 3】

(a) の実行時間は、前記凹部内面の開口部近傍に形成される前記第 1 層の密度に対する前記凹部内面の底部近傍に形成される前記第 1 層の密度の割合が所望の大きさとなる時間である、

請求項 9 に記載の基板処理方法。

【請求項 1 4】

(a) における前記第 1 ガスの供給流量は、前記凹部内面の開口部近傍に形成される前記第 1 層の密度に対する前記凹部内面の底部近傍に形成される前記第 1 層の密度の割合が所望の大きさとなる供給流量である、

請求項 9 に記載の基板処理方法。

【請求項 1 5】

(d) を、前記第 2 ガスが気相分解する条件下で行う、

請求項 1 に記載の基板処理方法。

【請求項 1 6】

(f) 前記膜が形成された前記基板にエッチングガスを供給することにより、前記膜の一部を除去する工程、を更に有する、

請求項 1 に記載の基板処理方法。

【請求項 1 7】

(f) の後に、(e) を更に実行し、

(e) と (f) とを含むサイクルを複数回実行する、

請求項 1 6 に記載の基板処理方法。

【請求項 1 8】

(a) 処理室内の基板に対して、所定元素及びハロゲン元素を含有する第 1 ガスを供給する工程と、

(b) 前記処理室内に残留する前記第 1 ガスを除去する工程と、

(c) (a) と (b) とを含むサイクルを第 1 の所定回数行うことで、前記基板上に、前記所定元素を含有し、表面がハロゲン終端された第 1 層を形成する工程と、

(d) 前記第 1 層が形成された前記基板に対して、前記所定元素を含有する第 2 ガスを供給することで、前記基板上に前記所定元素を含有する第 2 層を形成する工程と、

(e) (c) と (d) とを含むサイクルを第 2 の所定回数行うことで、前記基板上に前記所定元素を含有する膜を形成する工程と、

を有する半導体装置の製造方法。

【請求項 1 9】

(a) 処理室内の基板に対して、所定元素及びハロゲン元素を含有する第 1 ガスを供給する手順と、

(b) 前記処理室内に残留する前記第 1 ガスを除去する手順と、

(c) (a) と (b) とを含むサイクルを第 1 の所定回数行うことで、前記基板上に、前記所定元素を含有し、表面がハロゲン終端された第 1 層を形成する手順と、

(d) 前記第 1 層が形成された前記基板に対して、前記所定元素を含有する第 2 ガスを供給することで、前記基板上に前記所定元素を含有する第 2 層を形成する手順と、

(e) (c) と (d) とを含むサイクルを第 2 の所定回数行うことで、前記基板上に前記所定元素を含有する膜を形成する手順と、

をコンピュータによって基板処理装置に実行させるプログラム。

【請求項 2 0】

10

20

30

40

50

基板が処理される処理室と、

前記処理室内の基板に対して、所定元素及びハロゲン元素を含有する第1ガスを供給する第1ガス供給系と、

前記処理室内から前記第1ガスを除去する排気系と、

前記処理室内の基板に対して、前記所定元素を含有する第2ガスを供給する第2ガス供給系と、

(a)前記処理室内の基板に対して、前記第1ガスを供給する処理と、(b)前記処理室内から前記第1ガスを除去する処理と、(c)(a)と(b)とを含むサイクルを第1の所定回数行うことで、前記基板上に、前記所定元素を含有し、表面がハロゲン終端された第1層を形成する処理と、(d)前記第1層が形成された前記基板に対して、前記第2ガスを供給することで、前記基板上に前記所定元素を含有する第2層を形成する処理と、(e)(c)と(d)とを含むサイクルを第2の所定回数行うことで、前記基板上に前記所定元素を含有する膜を形成する処理と、を行わせるように、前記第1ガス供給系、前記排気系、および前記第2ガス供給系を制御することが可能なよう構成される制御部と、を有する基板処理装置。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、基板処理方法、半導体装置の製造方法、プログラム、および基板処理装置に関する。

20

【背景技術】

【0002】

半導体装置の製造工程の一工程として、成膜工程とエッチング工程とを繰り返し行って膜を形成する成膜処理が行われることがある(例えば特許文献1参照)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2019-160962号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0004】

しかしながら、従来の処理では、例えば、表面に凹部が形成されている基板に対し、凹部に所望の厚さ分布を有する膜を形成することが困難となる場合がある。

【0005】

本開示は、例えば、基板の凹部に所望の厚さ分布を有する膜を形成することが可能な技術を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本開示の一態様によれば、

(a)処理室内の基板に対して、所定元素及びハロゲン元素を含有する第1ガスを供給する工程と、

40

(b)前記処理室内から前記第1ガスを除去する工程と、

(c)(a)と(b)とを含むサイクルを第1の所定回数行うことで、前記基板上に、前記所定元素を含有し、表面がハロゲン終端された第1層を形成する工程と、

(d)前記第1層が形成された前記基板に対して、前記所定元素を含有する第2ガスを供給することで、前記基板上に前記所定元素を含有する第2層を形成する工程と、

(e)(c)と(d)とを含むサイクルを第2の所定回数行うことで、前記基板上に前記所定元素を含有する膜を形成する工程と、

を行う技術が提供される。

【発明の効果】

50

【 0 0 0 7 】

本開示によれば、例えば、基板の凹部内に所望の厚さ分布を有する膜を形成することが可能な技術を提供できる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 0 8 】

【 図 1 】 図 1 は、本開示の一態様で好適に用いられる基板処理装置の縦型処理炉の概略構成図であり、処理炉 2 0 2 部分を縦断面図で示す図である。

【 図 2 】 図 2 は、本開示の一態様で好適に用いられる基板処理装置の縦型処理炉の概略構成図であり、処理炉 2 0 2 部分を図 1 の A - A 線断面図で示す図である。

【 図 3 】 図 3 は、本開示の一態様で好適に用いられる基板処理装置のコントローラ 1 2 1 の概略構成図であり、コントローラ 1 2 1 の制御系をブロック図で示す図である。 10

【 図 4 】 図 4 は、本開示の一態様における処理シーケンスを示す図である。

【 図 5 】 図 5 (a) は、凹部 3 0 0 が設けられたウエハ 2 0 0 の表面における断面部分拡大図である。図 5 (b) は、凹部 3 0 0 内に第 1 層を形成した後のウエハ 2 0 0 の表面における断面部分拡大図である。図 5 (c) は、凹部 3 0 0 内に第 2 層を形成した後のウエハ 2 0 0 の表面における断面部分拡大図である。図 5 (d) は、凹部 3 0 0 内の全体が膜 3 0 8 で埋め込まれた後のウエハ 2 0 0 の表面における断面部分拡大図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 0 9 】

< 本開示の一態様 >

以下、本開示の一態様について、主に、図 1 ~ 図 4、図 5 (a) ~ 図 5 (d) を参照しつつ説明する。なお、以下の説明において用いられる図面は、いずれも模式的なものであり、図面に示される、各要素の寸法の関係、各要素の比率等は、現実のものとは必ずしも一致していない。また、複数の図面の相互間においても、各要素の寸法の関係、各要素の比率等は必ずしも一致していない。 20

【 0 0 1 0 】

(1) 基板処理装置の構成

図 1 に示すように、処理炉 2 0 2 は温度調整器 (加熱部) としてのヒータ 2 0 7 を有する。ヒータ 2 0 7 は円筒形状であり、保持板に支持されることにより垂直に据え付けられている。ヒータ 2 0 7 は、ガスを熱で活性化 (励起) させる活性化機構 (励起部) としても機能する。 30

【 0 0 1 1 】

ヒータ 2 0 7 の内側には、ヒータ 2 0 7 と同心円状に反応管 2 0 3 が配設されている。反応管 2 0 3 は、例えば石英 ($S i O_2$) または炭化シリコン ($S i C$) 等の耐熱性材料により構成され、上端が閉塞し下端が開口した円筒形状に形成されている。反応管 2 0 3 の下方には、反応管 2 0 3 と同心円状に、マニホールド 2 0 9 が配設されている。マニホールド 2 0 9 は、例えばステンレス鋼 ($S U S$) 等の金属材料により構成され、上端および下端が開口した円筒形状に形成されている。マニホールド 2 0 9 の上端部は、反応管 2 0 3 の下端部に係合しており、反応管 2 0 3 を支持するように構成されている。マニホールド 2 0 9 と反応管 2 0 3 との間には、シール部材としてのリング 2 2 0 a が設けられている。反応管 2 0 3 はヒータ 2 0 7 と同様に垂直に据え付けられている。主に、反応管 2 0 3 とマニホールド 2 0 9 とにより処理容器 (反応容器) が構成される。処理容器の筒中空部には処理室 2 0 1 が形成される。処理室 2 0 1 は、基板としてのウエハ 2 0 0 を収容可能に構成されている。この処理室 2 0 1 内でウエハ 2 0 0 に対する処理が行われる。 40

【 0 0 1 2 】

処理室 2 0 1 内には、第 1 供給部、第 2 供給部としてのノズル 2 4 9 a , 2 4 9 b が、マニホールド 2 0 9 の側壁を貫通するようにそれぞれ設けられている。ノズル 2 4 9 a , 2 4 9 b を、それぞれ第 1 ノズル、第 2 ノズルとも称する。ノズル 2 4 9 a , 2 4 9 b は、例えば石英または $S i C$ 等の耐熱性材料により構成されている。ノズル 2 4 9 a , 2 4 9 b には、ガス供給管 2 3 2 a , 2 3 2 b がそれぞれ接続されている。ノズル 2 4 9 a , 50

249bはそれぞれ異なるノズルであり、隣接して設けられている。

【0013】

ガス供給管232a, 232bには、ガス流の上流側から順に、流量制御器(流量制御部)であるマスフローコントローラ(MFC)241a, 241bおよび開閉弁であるバルブ243a, 243bがそれぞれ設けられている。ガス供給管232aのバルブ243aよりも下流側には、ガス供給管232c, 232dがそれぞれ接続されている。ガス供給管232bのバルブ243bよりも下流側には、ガス供給管232eが接続されている。ガス供給管232c~232eには、ガス流の上流側から順に、MFC241c~241eおよびバルブ243c~243eがそれぞれ設けられている。ガス供給管232a~232eは、例えば、SUS等の金属材料により構成されている。

10

【0014】

図2に示すように、ノズル249a, 249bは、反応管203の内壁とウエハ200との間における平面視において円環状の空間に、反応管203の内壁の下部より上部に沿って、ウエハ200の配列方向上方に向かって立ち上がるようにそれぞれ設けられている。すなわち、ノズル249a, 249bは、ウエハ200が配列されるウエハ配列領域の側方の、ウエハ配列領域を水平に取り囲む領域に、ウエハ配列領域に沿うようにそれぞれ設けられている。ガス供給孔250a, 250bは、それぞれが、平面視においてウエハ200の中心に向かって開口しており、ウエハ200に向けてガスを供給することが可能となっている。ガス供給孔250a, 250bは、反応管203の下部から上部にわたって複数設けられている。

20

【0015】

ガス供給管232aからは、所定元素及びハロゲン元素を含有する第1ガスが、MFC241a、バルブ243a、ノズル249aを介して処理室201内へ供給される。

【0016】

ガス供給管232bからは、第1ガスが含有する所定元素と同じ所定元素を含有する第2ガスが、MFC241b、バルブ243b、ノズル249bを介して処理室201内へ供給される。

【0017】

ガス供給管232cからは、エッチングガスが、MFC241c、バルブ243c、ノズル249cを介して処理室201内へ供給される。

30

【0018】

ガス供給管232d, 232eからは、不活性ガスが、それぞれMFC241d, 241e、バルブ243d, 243e、ガス供給管232a, 232b、ノズル249a, 249bを介して処理室201内へ供給される。不活性ガスは、パージガス、キャリアガス、希釈ガス等として作用する。

【0019】

主に、ガス供給管232a、MFC241a、バルブ243aにより、第1ガス供給系が構成される。主に、ガス供給管232b、MFC241b、バルブ243bにより、第2ガス供給系が構成される。主に、ガス供給管232c、MFC241c、バルブ243cにより、エッチングガス供給系が構成される。主に、ガス供給管232d, 232e、MFC241d, 241e、バルブ243d, 243eにより、不活性ガス供給系が構成される。

40

【0020】

第2ガスは、原料ガス(成膜ガス)として作用することから、第2ガス供給系を原料ガス(成膜ガス)供給系とも称する。また、第1ガスは、成膜阻害ガスとして作用することから、第1ガス供給系を成膜阻害ガス供給系とも称する。

【0021】

上述の各種供給系のうち、いずれか、或いは、全ての供給系は、バルブ243a~243eやMFC241a~241e等が集積されてなる集積型供給システム248として構成されていてよい。集積型供給システム248は、ガス供給管232a~232eのそ

50

れぞれに対して接続され、ガス供給管 232a ~ 232e 内への各種物質（各種ガス）の供給動作、すなわち、バルブ 243a ~ 243e の開閉動作や MFC 241a ~ 241e による流量調整動作等が、後述するコントローラ 121 によって制御されるように構成されている。集積型供給システム 248 は、一体型、或いは、分割型の集積ユニットとして構成されており、ガス供給管 232a ~ 232e 等に対して集積ユニット単位で着脱を行うことができ、集積型供給システム 248 のメンテナンス、交換、増設等を、集積ユニット単位で行うことが可能なように構成されている。

【0022】

反応管 203 の側壁下方には、処理室 201 内の雰囲気気を排気する排気口 231a が設けられている。排気口 231a は、反応管 203 の側壁の下部より上部に沿って、すなわち、ウエハ配列領域に沿って設けられていてもよい。排気口 231a には排気管 231 が接続されている。排気管 231 には、処理室 201 内の圧力を検出する圧力検出器（圧力検出部）としての圧力センサ 245 および圧力調整器（圧力調整部）としての APC（Auto Pressure Controller）バルブ 244 を介して、真空排気装置としての真空ポンプ 246 が接続されている。APC バルブ 244 は、真空ポンプ 246 を作動させた状態で弁を開閉することで、処理室 201 内の真空排気および真空排気停止を行うことができ、更に、真空ポンプ 246 を作動させた状態で、圧力センサ 245 により検出された圧力情報に基づいて弁開度を調節することで、処理室 201 内の圧力を調整することができるように構成されている。主に、排気管 231、APC バルブ 244、圧力センサ 245 により、排気系が構成される。真空ポンプ 246 を排気系に含めて考えてもよい。

10

20

【0023】

マニホールド 209 の下方には、マニホールド 209 の下端開口を気密に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、例えば SUS 等の金属材料により構成され、円盤状に形成されている。シールキャップ 219 の上面には、マニホールド 209 の下端と当接するシール部材としての Oリング 220b が設けられている。シールキャップ 219 の下方には、後述するポート 217 を回転させる回転機構 267 が設置されている。回転機構 267 の回転軸 255 は、例えば SUS 等の金属材料により構成され、シールキャップ 219 を貫通してポート 217 に接続されている。回転機構 267 は、ポート 217 を回転させることでウエハ 200 を回転させるように構成されている。シールキャップ 219 は、反応管 203 の外部に設置された昇降機構としてのポートエレベータ 115 によって垂直方向に昇降されるように構成されている。ポートエレベータ 115 は、シールキャップ 219 を昇降させることで、ウエハ 200 を処理室 201 内外に搬入および搬出（搬送）する搬送装置（搬送機構）として構成されている。搬送装置は、処理室 201 内へウエハ 200 を提供する提供装置として機能する。

30

【0024】

マニホールド 209 の下方には、シールキャップ 219 を降下させポート 217 を処理室 201 内から搬出した状態で、マニホールド 209 の下端開口を気密に閉塞可能な炉口蓋体としてのシャッタ 219s が設けられている。シャッタ 219s は、例えば SUS 等の金属材料により構成され、円盤状に形成されている。シャッタ 219s の上面には、マニホールド 209 の下端と当接するシール部材としての Oリング 220c が設けられている。シャッタ 219s の開閉動作（昇降動作や回動動作等）は、シャッタ開閉機構 115s により制御される。

40

【0025】

基板支持具としてのポート 217 は、複数枚、例えば 25 ~ 200 枚のウエハ 200 を、水平姿勢で、かつ、互いに中心を揃えた状態で鉛直方向に整列させて多段に支持するように、すなわち、間隔を空けてウエハ 200 の面に対して垂直方向に配列させるように構成されている。ポート 217 は、例えば石英や SiC 等の耐熱性材料により構成される。ポート 217 の下部には、例えば石英や SiC 等の耐熱性材料により構成される断熱板 2

50

18が多段に支持されている。

【0026】

反応管203内には、温度検出器としての温度センサ263が設置されている。温度センサ263により検出された温度情報に基づきヒータ207への通電具合を調整することで、処理室201内の温度が所望の温度分布となる。温度センサ263は、反応管203の内壁に沿って設けられている。

【0027】

図3に示すように、制御部(制御手段)であるコントローラ121は、CPU(Central Processing Unit)121a、RAM(Random Access Memory)121b、記憶装置121c、I/Oポート121dを備えたコンピュータとして構成されている。RAM121b、記憶装置121c、I/Oポート121dは、内部バス121eを介して、CPU121a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等として構成された入出力装置122が接続されている。また、コントローラ121には、外部記憶装置123を接続することが可能となっている。

10

【0028】

記憶装置121cは、例えばフラッシュメモリ、HDD(Hard Disk Drive)、SSD(Solid State 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等が記載されたプロセスレシピ等が、読み出し可能に記録され、格納されている。プロセスレシピは、後述する基板処理における各手順をコントローラ121によって、基板処理装置に実行させ、所定の結果を得ることができるよう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、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、それらの両方を含む場合がある。RAM121bは、CPU121aによって読み出されたプログラムやデータ等が一時的に保持されるメモリ領域(ワークエリア)として構成されている。

20

【0029】

I/Oポート121dは、上述のMFC241a~241e、バルブ243a~243e、圧力センサ245、APCバルブ244、真空ポンプ246、温度センサ263、ヒータ207、回転機構267、ポートエレベータ115、シャッタ開閉機構115s等に接続されている。

30

【0030】

CPU121aは、記憶装置121cから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ことが可能なように構成されている。CPU121aは、読み出したレシピの内容に沿うように、MFC241a~241eによる各種物質(各種ガス)の流量調整動作、バルブ243a~243eの開閉動作、APCバルブ244の開閉動作および圧力センサ245に基づくAPCバルブ244による圧力調整動作、真空ポンプ246の起動および停止、温度センサ263に基づくヒータ207の温度調整動作、回転機構267によるポート217の回転および回転速度調節動作、ポートエレベータ115によるポート217の昇降動作、シャッタ開閉機構115sによるシャッタ219sの開閉動作等を制御することが可能なように構成されている。

40

【0031】

コントローラ121は、外部記憶装置123に記録され、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。外部記憶装置123は、例えば、HDD等の磁気ディスク、CD等の光ディスク、MO等の光磁気ディスク、USBメモリやSSD等の半導体メモリ等を含む。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ている。以下、これらを

50

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 1 2 1 c 単体のみを含む場合、外部記憶装置 1 2 3 単体のみを含む場合、または、それら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 1 2 3 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。

【 0 0 3 2 】

(2) 基板処理工程

上述の基板処理装置を用い、半導体装置の製造工程の一工程として、基板としてのウエハ 2 0 0 上に膜を形成する処理シーケンスの例について、主に、図 4、図 5 (a) ~ 図 5 (d) を用いて説明する。本態様では、一例として、ウエハ 2 0 0 の表面に、凹部 3 0 0 が形成されている場合について説明する。本明細書において「凹部」とは、トレンチやホールだけでなく、横穴や貫通孔等、開口に対して内部の表面積が大きい構造全般を含むものとする。なお、以下の説明において、基板処理装置 1 0 0 を構成する各部の動作は、コントローラ 1 2 1 により制御される。

10

【 0 0 3 3 】

本態様における処理シーケンスでは、

処理室 2 0 1 内のウエハ 2 0 0 に対して、所定元素及びハロゲン元素を含有する第 1 ガスを供給するステップ A と、

処理室 2 0 1 内から第 1 ガスを除去するステップ B と、

ステップ A とステップ B とを含むサイクルを第 1 の所定回数 (n 回、 n は 1 以上の整数) 行うことで、ウエハ 2 0 0 上に、所定元素を含有し、表面がハロゲン終端された第 1 層 3 0 4 を形成するステップ C と、

20

第 1 層 3 0 4 が形成されたウエハ 2 0 0 に対して、所定元素を含有する第 2 ガスを供給することで、ウエハ 2 0 0 上に所定元素を含有する第 2 層 3 0 6 を形成するステップ D と、

ステップ C とステップ D とを含むサイクルを第 2 の所定回数 (m 回、 m は 1 以上の整数) 行うことで、ウエハ 2 0 0 上に所定元素を含有する膜 3 0 8 を形成するステップ E と、を行う。なお、図 4 に記載されている A ~ E は、それぞれステップ A ~ E を示している。

【 0 0 3 4 】

なお、以下では、膜 3 0 8 としてシリコン (S i) 膜を形成する例について説明する。

30

【 0 0 3 5 】

本明細書では、上述の処理シーケンスを、便宜上、以下のように示すこともある。以下の変形例や他の態様等の説明においても、同様の表記を用いる。

【 0 0 3 6 】

[(第 1 ガス パージ) × n 第 2 ガス] × m

【 0 0 3 7 】

また、図 4 や以下に示す処理シーケンスのように、第 2 ガスを供給するステップを行った後に、パージを行うステップをさらに行うようにしてもよい。本態様では、一例として、この場合について説明する。

【 0 0 3 8 】

[(第 1 ガス パージ) × n 第 2 ガス パージ] × m

40

【 0 0 3 9 】

本明細書において用いる「ウエハ」という用語は、ウエハそのものを意味する場合や、ウエハとその表面に形成された所定の層や膜との積層体を意味する場合がある。本明細書において用いる「ウエハの表面」という言葉は、ウエハそのものの表面を意味する場合や、ウエハ上に形成された所定の層等の表面を意味する場合がある。本明細書において「ウエハ上に所定の層を形成する」と記載した場合は、ウエハそのものの表面上に所定の層を直接形成することを意味する場合や、ウエハ上に形成されている層等の上に所定の層を形成することを意味する場合がある。本明細書において「基板」という言葉を用いた場合も、「ウエハ」という言葉を用いた場合と同義である。

50

【 0 0 4 0 】

(ウエハチャージおよびポートロード)

複数枚のウエハ 2 0 0 がポート 2 1 7 に装填 (ウエハチャージ) されると、シャッタ開閉機構 1 1 5 s によりシャッタ 2 1 9 s が移動させられて、マニホールド 2 0 9 の下端開口が開放される (シャッタオープン)。その後、図 1 に示すように、複数枚のウエハ 2 0 0 を支持したポート 2 1 7 は、ポートエレベータ 1 1 5 によって持ち上げられて処理室 2 0 1 内へ搬入 (ポートロード) される。この状態で、シールキャップ 2 1 9 は、リング 2 2 0 b を介してマニホールド 2 0 9 の下端をシールした状態となる。

【 0 0 4 1 】

ウエハ 2 0 0 としては、例えば、単結晶シリコン (S i) ウエハを用いることができる。また、ウエハ 2 0 0 の表面には、図 5 (a) ~ 図 5 (d) に示すように、凹部 3 0 0 が設けられている。凹部 3 0 0 内の表面 (最表面)、すなわち、凹部 3 0 0 の内壁の表面の材質は特に制限はなく、例えば、単結晶 S i (単結晶 S i ウエハそのもの)、シリコン膜 (S i 膜)、ゲルマニウム膜 (G e 膜)、シリコンゲルマニウム膜 (S i G e 膜)、シリコン炭化膜 (S i C 膜)、シリコン窒化膜 (S i N 膜)、シリコン炭窒化膜 (S i C N 膜)、シリコン酸化膜 (S i O 膜)、シリコン酸窒化膜 (S i O N)、シリコン酸炭化膜 (S i O C 膜)、シリコン酸炭窒化膜 (S i O C N 膜)、シリコン硼窒化膜 (S i B N 膜)、シリコン硼炭窒化膜 (S i B C N 膜)、硼窒化膜 (B N 膜) 等が挙げられ、例えば、これらのうち少なくともいずれか 1 つである場合がある。

10

【 0 0 4 2 】

(圧力調整および温度調整)

ポートロードが終了した後、処理室 2 0 1 内、すなわち、ウエハ 2 0 0 が存在する空間が所望の圧力 (真空度) となるように、真空ポンプ 2 4 6 によって真空排気 (減圧排気) される。この際、処理室 2 0 1 内の圧力は圧力センサ 2 4 5 で測定され、この測定された圧力情報に基づき A P C バルブ 2 4 4 がフィードバック制御される。また、処理室 2 0 1 内のウエハ 2 0 0 が所望の処理温度となるように、ヒータ 2 0 7 によって加熱される。この際、処理室 2 0 1 内が所望の温度分布となるように、温度センサ 2 6 3 が検出した温度情報に基づきヒータ 2 0 7 への通電具合がフィードバック制御される。また、回転機構 2 6 7 によるウエハ 2 0 0 の回転を開始する。処理室 2 0 1 内の排気、ウエハ 2 0 0 の加熱および回転は、いずれも、少なくともウエハ 2 0 0 に対する処理が終了するまでの間は継続して行われる。

20

30

【 0 0 4 3 】

その後、ステップ A ~ E をこの順に実行し、ウエハ 2 0 0 上への成膜処理を行う。本明細書では、ウエハ 2 0 0 の表面に設けられた凹部 3 0 0 内への成膜処理を、埋め込み処理とも称する。以下、これらの各ステップについて説明する。

【 0 0 4 4 】

[ステップ A]

ステップ A では、処理室 2 0 1 内のウエハ 2 0 0 に対して第 1 ガスを供給する。

【 0 0 4 5 】

具体的には、バルブ 2 4 3 a を開き、ガス供給管 2 3 2 a 内へ第 1 ガスを流す。第 1 ガスは、M F C 2 4 1 a により流量調整され、ノズル 2 4 9 a を介して処理室 2 0 1 内へ供給され、排気口 2 3 1 a より排気される。このとき、ウエハ 2 0 0 に対して第 1 ガスが供給される (第 1 ガス供給)。このとき、バルブ 2 4 3 d , 2 4 3 e を開き、ノズル 2 4 9 a , 2 4 9 b のそれぞれを介して処理室 2 0 1 内へ不活性ガスを供給するようにしてもよい。

40

【 0 0 4 6 】

本ステップにおける処理条件としては、

処理温度 : 3 0 0 ~ 6 0 0 、好ましくは 4 0 0 ~ 5 0 0

処理圧力 : 1 k ~ 1 0 0 k P a 、好ましくは 2 0 k ~ 5 0 k P a

第 1 ガス供給流量 : 0 . 1 ~ 1 s l m 、好ましくは 0 . 2 ~ 0 . 5 s l m

50

第1ガス供給時間：1～10分、好ましくは3～6分
不活性ガス供給流量（ガス供給管毎）：0～0.5slm
が例示される。

【0047】

なお、本明細書における「300～600」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、「300～600」とは「300以上600以下」を意味する。他の数値範囲についても同様である。また、本明細書における処理温度とはウエハ200の温度または処理室201内の温度のことを意味し、処理圧力とは処理室201内の圧力のことを意味する。また、供給流量に0slmが含まれる場合、0slmとは、そのガスを供給しないケースを意味する。これらは、以下の説明においても同様である。 10

【0048】

上述の条件下でウエハ200に対して、第1ガスとして、例えば、所定元素としてのSiとハロゲン元素としての塩素(Cl)とを含み、Si-Cl結合を有するクロロシラン系ガスを供給することにより、当該ガスの分子に含まれるSi-Cl結合の一部をウエハ200の表面と反応させ、当該ガスをウエハ200の表面に吸着させることができる。また、上述の条件下では、ウエハ200の表面に吸着した第1ガスの分子に含まれるSi-Cl結合であって、ウエハ200の表面と反応しなかった残りのSi-Cl結合をそのまま保持させ、ウエハ200の表面にハロゲン終端であるCl終端(Si-Cl終端)を形成することができる。なお、第1ガスのウエハ200の表面への吸着は、未結合手を有することとなったSiが表面と反応することによって化学吸着する場合のほかに、Si-Cl結合を保持した第1ガスが表面に物理吸着する場合を含んでいてもよい。 20

【0049】

ウエハ200の表面に第1ガスを吸着させた後、バルブ243aを閉じ、処理室201内への第1ガスの供給を停止する。

【0050】

第1ガスとしては、例えば、所定元素としてのSiとハロゲン元素とを含むハロシラン系ガスを用いることができる。ハロゲンには、例えば、Cl、フッ素(F)、臭素(Br)、ヨウ素(I)等が含まれる。ハロシラン系ガスとしては、例えば、SiおよびClを含む上述のクロロシラン系ガスを用いることができる。 30

【0051】

第1ガスとしては、例えば、ジクロロシラン(SiH₂Cl₂、略称：DCS)ガス、テトラクロロシラン(SiCl₄、略称：STC)ガス、ヘキサクロロジシランガス(Si₂Cl₆、略称：HCDS)ガス、オクタクロロトリシラン(Si₃Cl₈、略称：OCTS)ガス等のクロロシラン系ガスを用いることができる。第1ガスとしては、これらのうち1以上を用いることができる。

【0052】

第1ガスとしては、クロロシラン系ガスの他、テトラフルオロシラン(SiF₄)ガス、ジフルオロシラン(SiH₂F₂)ガス、ヘキサフルオロジシラン(Si₂F₆、略称：HFDS)ガス、オクタフルオロトリシラン(Si₃F₈)ガス等のフルオロシラン系ガスや、テトラブロモシラン(SiBr₄)ガス等のブロモシラン系ガス、ヘキサブロモジシラン(Si₂Br₆、略称：HBDS)ガス、オクタブロモトリシラン(Si₃Br₈)ガス等のブロモシラン系ガスや、テトラヨードシラン(SiI₄、略称：STI)ガス、ジヨードシラン(SiH₂I₂)ガス、ヘキサヨードジシラン(Si₂I₆、略称：HIDS)ガス、オクタヨードトリシラン(Si₃I₈)ガス等のヨードシラン系ガスを用いることもできる。第1ガスとしては、これらのうち1以上を用いることができる。 40

【0053】

不活性ガスとしては、例えば、窒素(N₂)ガスや、アルゴン(Ar)ガス、ヘリウム(He)ガス、ネオン(Ne)ガス、キセノン(Xe)ガス等の希ガスを用いることができる。不活性ガスとしては、これらのうち1以上を用いることができる。この点は、後述 50

する各ステップにおいても同様である。

【 0 0 5 4 】

[ステップ B]

ステップ B では、処理室 2 0 1 内を真空排気し、処理室 2 0 1 内に残留するガス状物質等を処理室 2 0 1 内から排除する。このとき、処理室 2 0 1 内へ不活性ガスを供給する。

【 0 0 5 5 】

具体的には、バルブ 2 4 3 d , 2 4 3 e を開き、ガス供給管 2 3 2 a , 2 3 2 b 内へ不活性ガスを流す。不活性ガスは、M F C 2 4 1 d , 2 4 1 e により流量調整され、ノズル 2 4 9 a , 2 4 9 b を介して処理室 2 0 1 内へ供給され、排気口 2 3 1 a より排気される。ノズル 2 4 9 a , 2 4 9 b より供給される不活性ガスは、パージガスとして作用し、これにより、処理室 2 0 1 内がパージされる（パージ）。

10

【 0 0 5 6 】

本ステップにおける処理条件としては、

処理圧力：1 0 ~ 1 0 0 P a

不活性ガス供給流量（ガス供給管毎）：0 . 1 ~ 1 s l m

不活性ガス供給時間：1 ~ 1 2 0 秒、好ましくは 1 ~ 6 0 秒

が例示される。他の処理条件は、ステップ A における処理条件と同様な処理条件とする。

【 0 0 5 7 】

[ステップ C （サイクルの所定回数実施）]

上述のステップ A , B を非同時に、すなわち、同期させることなく行うサイクルを第 1 の所定回数（n 回、n は 1 以上の整数）行うことにより、下地としてのウエハ 2 0 0 の最表面上に、第 1 層 3 0 4 として、例えば表面がハロゲン終端（C l 終端）された所定元素（S i）を含有する層が形成される。

20

【 0 0 5 8 】

本ステップでは、例えば、凹部 3 0 0 内面の一部における第 1 層 3 0 4 の密度を、凹部 3 0 0 内面の他の部分における第 1 層 3 0 4 の密度よりも高くすることができる。具体的には、例えば、1 サイクル当たりの第 1 ガスの供給流量を少なくすることや、第 1 ガスの供給時間を短くすることにより、第 1 ガスが、凹部 3 0 0 内面の底部近傍に到達することを抑制し、第 1 ガスの供給が凹部 3 0 0 内面の開口部近傍に対して限定されるようにする。こうすることにより、例えば、開口部近傍における第 1 層 3 0 4 の密度を、底部近傍における第 1 層 3 0 4 の密度よりも高くすることが容易となる（図 5（b）参照）。このとき、第 1 の所定回数を 2 回以上、すなわち、上述のサイクルを 2 回以上行うことにより、この第 1 層 3 0 4 の密度の調整をさらに容易に行うことができる。本明細書において、凹部 3 0 0 内面における「層の密度」とは、例えば、凹部 3 0 0 内面における単位面積当たりの、C l 等が結合している（すなわち C l 等で終端されている）S i 等の吸着個数、または凹部 3 0 0 内面における単位面積当たりの層の平均的な厚さと同義であると考えられることもできる。

30

【 0 0 5 9 】

さらに、本ステップでは、1 サイクル当たりのステップ A の実行時間（第 1 ガスの供給時間）や第 1 ガス供給流量を調整することにより、凹部 3 0 0 内面の開口部近傍に形成される第 1 層 3 0 4 の密度に対する底部近傍に形成される第 1 層 3 0 4 の密度の割合を所望の大きさとすることができる。具体的には、例えば、1 サイクル当たりのステップ A の実行時間を所定の時間から短くする方向に調整することや、ステップ A における第 1 ガスの供給流量を所定の流量から減少させる方向に調整することにより、凹部 3 0 0 内面の開口部近傍に形成される第 1 層 3 0 4 の密度に対する底部近傍に形成される第 1 層 3 0 4 の密度の割合を小さくするように制御することができる。

40

【 0 0 6 0 】

[ステップ D]

ステップ D では、処理室 2 0 1 内のウエハ 2 0 0 に対して第 2 ガスを供給する。

50

【 0 0 6 1 】

具体的には、バルブ 2 4 3 b を開き、ガス供給管 2 3 2 b 内へ第 2 ガスを流す。第 1 ガスは、M F C 2 4 1 b により流量調整され、ノズル 2 4 9 b を介して処理室 2 0 1 内へ供給され、排気口 2 3 1 a より排気される。このとき、ウエハ 2 0 0 に対して第 2 ガスが供給される（第 2 ガス供給）。このとき、バルブ 2 4 3 d , 2 4 3 e を開き、ノズル 2 4 9 a , 2 4 9 b のそれぞれを介して処理室 2 0 1 内へ不活性ガスを供給するようにしてもよい。

【 0 0 6 2 】

本ステップにおける処理条件としては、

処理温度：4 0 0 ~ 6 0 0 、好ましくは 4 5 0 ~ 5 5 0

10

処理圧力：1 0 ~ 5 0 0 P a、好ましくは 5 0 ~ 1 0 0 P a

第 2 ガス供給流量：1 ~ 5 s l m、好ましくは 2 ~ 4 s l m

第 2 ガス供給時間：1 0 ~ 1 2 0 分、好ましくは 3 0 ~ 9 0 分

が例示される。他の処理条件は、ステップ A における処理条件と同様な処理条件とする。

【 0 0 6 3 】

上述の条件下でウエハ 2 0 0 に対して、第 2 ガスとして、例えば、所定元素としての S i を含むシラン系ガスを供給することにより、ウエハ 2 0 0 上に、第 2 層 3 0 6 としての S i 含有層が形成される。具体的には、例えば、凹部 3 0 0 内面において、第 2 層 3 0 6 は、開口部近傍における密度が、底部近傍における密度よりも低くなるように形成される（図 5 (c) 参照）。第 2 層 3 0 6 が、このような密度分布で形成されるのは、第 1 層 3 0 4 の表面に存在する C l 終端が、第 2 ガスに含まれる S i 原子の第 1 層 3 0 4 の表面への吸着を阻害する要因、すなわち、インヒビターとして作用するためである。

20

【 0 0 6 4 】

第 2 層が形成された後、バルブ 2 4 3 b を閉じ、処理室 2 0 1 内への第 2 ガスの供給を停止する。そして、ステップ B におけるパージと同様の処理手順、処理条件により、処理室 2 0 1 内に残留するガス状物質等を処理室 2 0 1 内から排除する（パージ）。

【 0 0 6 5 】

第 2 ガスとしては、例えば、ウエハ 2 0 0 上に形成される膜を構成する主元素としての S i を含む上述のシラン系ガスを用いることができる。シラン系ガスとしては、例えば、モノシラン (S i H ₄) ガス、ジシラン (S i ₂ H ₆) ガス等の S i を含有しハロゲンを非含有とするガスを用いることができる。第 2 ガスとしては、これらのうち 1 以上を用いることができる。

30

【 0 0 6 6 】

[ステップ E (成膜処理・サイクルの所定回数実施)]

上述のステップ C , D を非同時に、すなわち、同期させることなく行うサイクルを第 2 の所定回数 (m 回、m は 1 以上の整数) 行うことにより、ウエハ 2 0 0 上に、第 2 層 3 0 6 が積層されてなる膜 3 0 8 として、例えば S i 膜が形成される。上述したように、例えば、凹部 3 0 0 内面において、インヒビター効果を有する第 1 層 3 0 4 は、開口部近傍における密度が、底部近傍における密度よりも高いので、膜 3 0 8 は、凹部 3 0 0 内面の底部から開口部に向けてボトムアップ成長し、凹部 3 0 0 内を膜 3 0 8 により埋め込むことができる（図 5 (d) 参照）。これにより、凹部 3 0 0 内にポイドフリーかつシームレスな膜 3 0 8 を形成でき、埋め込み特性を向上させることができる。

40

【 0 0 6 7 】

上述のステップ D では、例えば、第 1 層 3 0 4 の表面に存在する C l 終端における C l 原子 (ハロゲン原子) の少なくとも一部が、第 1 層 3 0 4 の表面から脱離することがある。これにより、第 1 層 3 0 4 のインヒビター効果が不十分となり、膜 3 0 8 のボトムアップ成長が阻害される場合がある。このとき、第 2 の所定回数を 2 回以上、すなわち、上述のサイクルを 2 回以上行うことにより、表面が C l 終端された第 1 層 3 0 4 を再度形成できる。これにより、第 1 層 3 0 4 のインヒビター効果を維持することができ、膜 3 0 8 の

50

ボトムアップ成長を継続することができる。これにより、凹部 300 内にポイドフリーかつシームレスな膜 308 を形成でき、埋め込み特性を向上させることができる。なお、ステップ D において第 1 層 304 の表面から Cl 原子（ハロゲン原子）が脱離した場合、脱離した Cl 原子と結合していた第 1 層 304 を構成する Si 原子（所定元素の原子）は、そのまま膜 308 を構成する Si 原子（所定元素の原子）と見做すことができる。

【0068】

上述のステップ D を、例えば、第 2 ガスが気相分解（熱分解）する条件下で行うことにより、第 2 ガスに含まれる Si をウエハ 200 上に多重に堆積させる。これにより、膜 308 の形成速度を向上させることができる。

【0069】

（アフターパージおよび大気圧復帰）

ステップ E が終了したら、ノズル 249 a, 249 b のそれぞれからパージガスとしての不活性ガスを処理室 201 内へ供給し、排気口 231 a より排気する。これにより、処理室 201 内がパージされ、処理室 201 内に残留するガスや反応副生成物等が処理室 201 内から除去される（アフターパージ）。その後、処理室 201 内の雰囲気が大気圧に復帰される（大気圧復帰）。

【0070】

（ポートアンロードおよびウエハディスチャージ）

その後、ポートエレベータ 115 によりシールキャップ 219 が下降され、マニホールド 209 の下端が開口される。そして、処理済のウエハ 200 が、ポート 217 に支持された状態でマニホールド 209 の下端から反応管 203 の外部に搬出（ポートアンロード）される。ポートアンロードの後には、シャッタ 219 s が移動させられ、マニホールド 209 の下端開口が Oリング 220 c を介してシャッタ 219 s によりシールされる（シャッタクローズ）。処理済のウエハ 200 は、反応管 203 の外部に搬出された後、ポート 217 より取り出される（ウエハディスチャージ）。

【0071】

（3）本態様による効果

本態様によれば、以下に示す 1 つ又は複数の効果が得られる。

【0072】

（a）第 1 層 304 の表面に存在する Cl 終端は、第 2 層 306 の形成を阻害するインヒビターとして作用するので、例えば、ウエハ 200 の表面に凹部 300 が形成されている場合には、凹部 300 内の第 1 層 304 の密度分布を調整することにより、第 2 層 306 の厚さ分布を制御できる。結果として、凹部 300 内に所望の厚さ分布の膜 308 を形成することが可能となる。

【0073】

第 1 ガスが第 2 ガスと同様に Si を含むので、第 1 ガスが Si を含まない場合と比べて、膜 308 の形成速度を向上させることが可能となる。

【0074】

（b）ステップ C では、凹部 300 内面において、第 1 層 304 の密度が、開口部近傍の方が底部近傍よりも高くなっているため、膜 308 は、凹部 300 内面の底部から開口部に向けてボトムアップ成長し、凹部 300 内を膜 308 により埋め込むことができる。これにより、凹部 300 内にポイドフリーかつシームレスな膜 308 を形成でき、埋め込み特性を向上させることができる。

【0075】

（c）第 1 ガスとして、H 非含有ガスを用いることにより、ウエハ 200 上に、表面が H 終端された層が形成されることを抑制することができる。H 終端における H 原子は、例えば、Cl 終端における Cl 原子と比べて層から脱離しやすいため、ウエハ 200 上に、表面が H 終端された層が形成された場合には、第 1 層 304 におけるインヒビター効果を発揮させることが困難となることがある。第 1 ガスとして、H 非含有ガスを用いることによ

10

20

30

40

50

り、表面がH 終端された層が形成されることを抑制することができるので、第1層304におけるインヒビター効果を十分に発揮させることができる。

【0076】

(d) 第1ガスとして、1分子中にSi原子同士の結合(Si-Si結合)を含まないガスを用いることにより、第1ガスがステップAにおいて熱分解することを抑制できる。第1ガスが熱分解した場合には、ステップAにおいて、第1ガスに含まれ、かつウエハ200に吸着したSiが、未結合手を有する状態となりやすい。ステップDでは、この未結合手に第2ガスに含まれるSiが結合し得るので、第1層304のインヒビター効果が発揮できない場合がある。第1ガスとして、1分子中にSi原子同士の結合を含まないガスを用いることにより、第1層304のインヒビター効果を十分に発揮させることができる。

10

【0077】

(e) ステップCの後、少なくともステップDを開始するまでの間、ウエハ200に対して、Cl 終端と反応する、第1ガス及び第2ガスのいずれのガスとも異なるガスの供給を不実施とすることにより、第1層304の表面に存在するCl 終端におけるCl 原子の脱離を抑制できる。これにより、第1層304は、表面におけるCl 終端の存在を維持するので、ステップDにおいてインヒビター効果を発揮することができる。

【0078】

(4) 変形例

本態様における基板処理シーケンスは、以下に示す変形例のように変更することができる。これらの変形例は、任意に組み合わせることができる。特に説明がない限り、各変形例の各ステップにおける処理手順、処理条件は、上述の基板処理シーケンスの各ステップにおける処理手順、処理条件と同様とすることができる。

20

【0079】

(変形例1)

以下に示す処理シーケンスのように、成膜処理(ステップE)を行った後に、ウエハ200に対して膜308をエッチング可能なエッチングガスを供給する処理(ステップF)を行い、さらにステップEを行うようにしてもよい。以下に示すp, qは、いずれも1以上の整数を示している。

【0080】

[(第1ガス パージ) x n 第2ガス パージ] x m エッチングガス [(第1ガス パージ) x p 第2ガス パージ] x q

30

【0081】

[ステップF]

ステップFでは、処理室201内のウエハ200に対して膜308をエッチングする作用を有するエッチングガスを供給し、膜308の一部をエッチング(除去)する。

【0082】

具体的には、バルブ243cを開き、ガス供給管232c内へエッチングガスを流す。エッチングガスは、MFC241cにより流量調整され、ノズル249aを介して処理室201内へ供給され、排気口231aより排気される。このとき、ウエハ200に対してエッチングガスが供給される(エッチングガス供給)。このとき、バルブ243d, 243eを開き、ノズル249a, 249bのそれぞれを介して処理室201内へ不活性ガスを供給するようにしてもよい。

40

【0083】

本ステップにおける処理条件としては、

処理温度: 200 ~ 800、好ましくは300 ~ 600

処理圧力: 10 ~ 100 kPa、好ましくは100 ~ 50 kPa

エッチングガス供給流量: 0.01 ~ 10 slm、好ましくは0.1 ~ 5 slm

エッチングガス供給時間: 1 ~ 60分、好ましくは10 ~ 30分

が例示される。他の処理条件は、ステップAにおける処理条件と同様な処理条件とする。

50

【 0 0 8 4 】

エッチングガスとしては、例えば、塩素（ Cl_2 ）ガス、フッ素（ F_2 ）ガス、三フッ化塩素（ ClF_3 ）ガス、塩化水素（ HCl ）ガス、フッ化水素（ HF ）ガス等のハロゲン含有ガスを用いることができる。エッチングガスとしては、これらのうち1以上を用いることができる。

【 0 0 8 5 】

本変形例においても、上述の態様と同様の効果が得られる。

【 0 0 8 6 】

ステップCとステップDとを含むサイクルを繰り返すことにより、凹部300の内部が膜308によって完全に埋め込まれる前に、凹部300の開口部近傍が膜308によって塞がれてしまう、いわゆるオーバーハング状態となる場合がある。このとき、凹部300内に深さ方向に伸びるボイドやシームが発生してしまう場合がある。本変形例において、上述の条件下でウエハ200に対して、エッチングガスを供給することにより、凹部300内の開口部近傍に形成された膜308の一部を優先的に（選択的に）除去することができる。これにより、例えば、凹部300内に埋め込まれた膜308中にボイドやシームが形成される前に、オーバーハング状態を解消させて、ステップCとステップDとを含むサイクルを継続させることができる。また、例えば、凹部300内に埋め込まれた膜308中にボイドやシームが形成された場合に、これらを消失させることができる。膜308中に形成されたボイドやシームを消失させた後、さらに、ステップEを行うことにより、凹部300内にボイドフリーかつシームレスな膜308を確実に形成し、埋め込み特性をさらに向上させることができる。

【 0 0 8 7 】

また、ステップEを行った後にステップFを行い、その後さらにステップEを行うサイクルを複数回行うようにしてもよい。これにより、凹部300内にボイドフリーかつシームレスな膜308をさらに確実に形成し、埋め込み特性をまたさらに向上させることができる。

【 0 0 8 8 】

（変形例2）

ステップEでは、凹部300内面の底部近傍に対して膜308を形成するステップCおよびステップDのサイクル中での第1の所定回数よりも、凹部300内面の開口部近傍に対して膜308を形成するステップCおよびステップDのサイクル中での第1の所定回数の方を少なくしてもよい。

凹部300の内部における成膜処理（埋め込み処理）が進行すると、凹部300のアスペクト比（凹部の深さ/凹部の幅）が次第に小さくなるため、凹部300の底部から開口部にかけて高密度に第1層304が形成されやすくなる。これにより、凹部300内の全域で第2層306の形成速度が低下して、埋め込み処理の生産性が低下する場合がある。また、凹部300の底部から開口部にかけて高密度に第1層304が形成された状態で行われる埋め込み処理では、開口部近傍における膜308の厚さが、底部近傍における膜308の厚さより大きくなることがあり、凹部300内にボイド等が発生し、埋め込み処理の生産性が低下する場合がある。本変形例において、凹部300内面の底部近傍に対する膜308形成時、例えば、埋め込み処理の初期（ステップEにおける最初の所定サイクル数の間）におけるサイクルでの第1の所定回数よりも、凹部300内面の開口部近傍に対する膜308形成時、例えば、埋め込み処理の中期または終期（ステップEにおける最後の所定サイクル数の間）におけるサイクルでの第1の所定回数の方を少なくすることにより、第1層304を凹部300内面に所望な密度分布で形成できる。これにより、膜308の埋め込み特性を向上させることができる。

なお、埋め込み処理の進行時期に伴い、ステップCにおける1サイクル当たりの第1ガスの供給流量を少なくすることや、第1ガスの供給時間を短くすることでも同様の効果を得ることができる。

【 0 0 8 9 】

< 本開示の他の態様 >

以上、本開示の態様を具体的に説明した。しかしながら、本開示は上述の態様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。

【0090】

上述の態様では、ステップEにおいて、膜308を凹部300内の底部から開口部に向かって徐々に形成するボトムアップ成長を例に挙げて説明したが、本開示はこれに限定されない。例えば、凹部300内面に対してコンフォーマルに膜308を形成するようにしてもよい。これらの場合においても、上述の態様と同様の効果が得られる。

【0091】

上述の態様では、ステップCにおいて、凹部300内面の開口部近傍における第1層304の密度を、底部近傍における第1層304の密度よりも高くする場合を例に挙げて説明したが、本開示はこれに限定されない。これ以外の所望の態様で、凹部300内における第1層304の密度（粗密）分布を調整してもよい。これらの場合においても、上述の態様と同様の効果が得られる。特に、たとえば、膜308をボトムアップ成長させたり、コンフォーマルに形成させたりする場合に顕著な効果が得られる。

【0092】

上述の態様では、特に説明しなかったが、凹部300のアスペクト比が大きくなるほどオーバーハング状態になりやすく、凹部300内にポイド等が発生することになる。本開示は凹部300のアスペクト比が大きい、具体的には10以上である場合に、上述の埋め込み特性の効果を顕著に得られる。

【0093】

上述の態様では、第1層304の表面がC1終端された場合を例に挙げて説明したが、本開示はこれに限定されない。例えば、第1層304の表面が、F終端、Br終端、またはI終端されていてもよい。これらの場合においても、上述の態様と同様の効果が得られる。

【0094】

上述の態様では、第1ガスとして、Siを所定元素として含むシラン系ガスを例に挙げて説明したが、本開示はこれに限定されない。例えば、第1ガスとして、硼素（B）、ゲルマニウム（Ge）、砒素（As）等の半金属元素を所定元素として含むガスを用いることができる。また、第1ガスとして、チタン（Ti）を含む四塩化チタン（TiCl₄）ガス、ジルコニウム（Zr）を含む四塩化ジルコニウム（ZrCl₄）ガス、ハフニウム（Hf）を含む四塩化ハフニウム（HfCl₄）等の金属元素を所定元素として含むガスを用いることができる。これらの場合においても、上述の態様と同様の効果が得られる。

【0095】

各処理に用いられるレシピは、処理内容に応じて個別に用意し、電気通信回線や外部記憶装置123を介して記憶装置121c内に記録し、格納しておくことが好ましい。そして、各処理を開始する際、CPU121aが、記憶装置121c内に記録され、格納された複数のレシピの中から、処理内容に応じて適正なレシピを適宜選択することが好ましい。これにより、1台の基板処理装置で様々な膜種、組成比、膜質、膜厚の膜を、再現性よく形成することができるようになる。また、オペレータの負担を低減でき、操作ミス回避しつつ、各処理を迅速に開始できるようになる。

【0096】

上述のレシピは、新たに作成する場合に限らず、例えば、基板処理装置に既にインストールされていた既存のレシピを変更することで用意してもよい。レシピを変更する場合は、変更後のレシピを、電気通信回線や当該レシピを記録した記録媒体を介して、基板処理装置にインストールするようにしてもよい。また、既存の基板処理装置が備える入出力装置122を操作し、基板処理装置に既にインストールされていた既存のレシピを直接変更するようにしてもよい。

【0097】

上述の態様では、一度に複数枚の基板を処理するバッチ式の基板処理装置を用いて膜を

10

20

30

40

50

形成する例について説明した。本開示は上述の態様に限定されず、例えば、一度に1枚または数枚の基板を処理する枚葉式の基板処理装置を用いて膜を形成する場合にも、好適に適用することができる。また、上述の態様では、ホットウォール型の処理炉を有する基板処理装置を用いて膜を形成する例について説明した。本開示は上述の態様に限定されず、コールドウォール型の処理炉を有する基板処理装置を用いて膜を形成する場合にも、好適に適用することができる。

【0098】

これらの基板処理装置を用いる場合においても、上述の態様や変形例における処理手順、処理条件と同様な処理手順、処理条件にて各処理を行うことができ、上述の態様や変形例と同様な効果が得られる。

10

【0099】

上述の態様や変形例は、適宜組み合わせる用いることができる。このときの処理手順、処理条件は、例えば、上述の態様の処理手順、処理条件と同様とすることができる。

【符号の説明】

【0100】

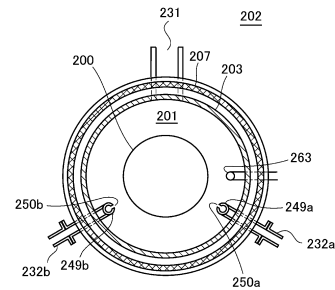
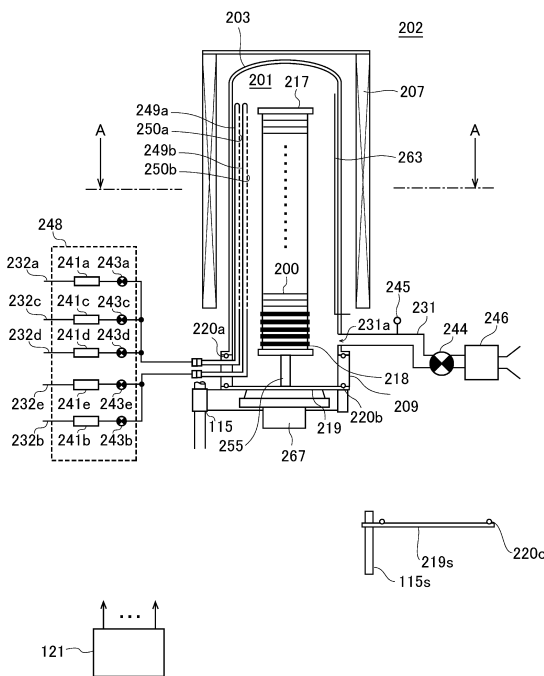
- 200 ウエハ（基板）
- 304 第1層
- 306 第2層
- 308 膜

【図面】

20

【図1】

【図2】

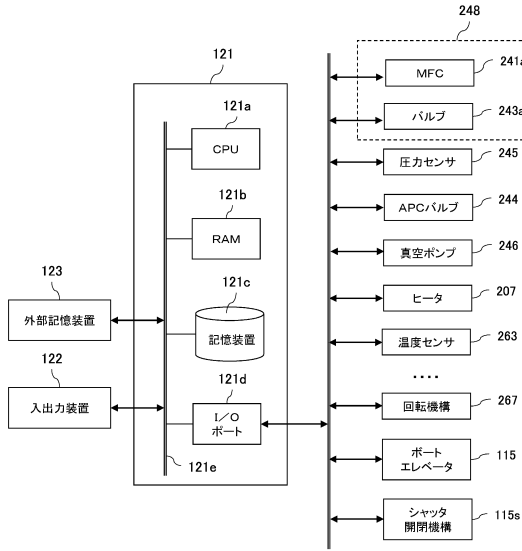


30

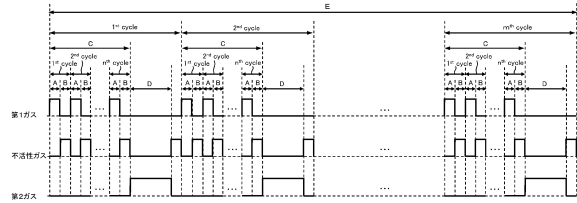
40

50

【 図 3 】

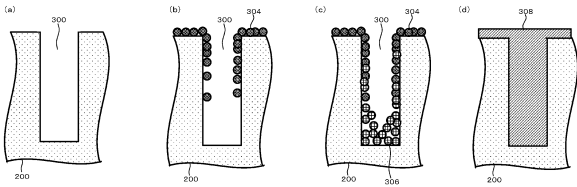


【 図 4 】



10

【 図 5 】



20

30

40

50

【手続補正書】

【提出日】令和6年3月4日(2024.3.4)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 基板に対して所定元素及びハロゲン元素を含有する第1ガスを供給する工程と、 10
(b) 前記基板が存在する空間から前記第1ガスを除去する工程と、
(c) (a)と(b)とを含むサイクルを第1の所定回数行うことで、前記基板上に、
前記所定元素を含有し、表面がハロゲン終端された第1層を形成する工程と、
(d) 前記第1層が形成された前記基板に対して、前記所定元素を含有する第2ガスを
供給することで、前記基板上に前記所定元素を含有する第2層を形成する工程と、
(e) (c)と(d)とを含むサイクルを第2の所定回数行うことで、前記基板上に前
記所定元素を含有する膜を形成する工程と、
を有する基板処理方法。

【請求項2】

(d)では、前記ハロゲン終端は、前記第2ガスに含まれる前記所定元素の原子が、前 20
記第1層の表面に吸着することを阻害する、
請求項1に記載の基板処理方法。

【請求項3】

前記第2の所定回数は、2回以上である、

請求項1に記載の基板処理方法。

【請求項4】

前記基板は、表面に凹部が設けられており、

前記第2の所定回数は、(e)において、前記凹部内が前記膜により埋め込まれる回数
である、

請求項3に記載の基板処理方法。 30

【請求項5】

(d)では、前記ハロゲン終端におけるハロゲン原子の少なくとも一部が、前記第1層
から脱離する、

請求項3または4に記載の基板処理方法。

【請求項6】

(c)の後、少なくとも(d)を開始するまでの間、前記基板に対して、前記ハロゲン
終端と反応する、前記第1ガス及び前記第2ガスのいずれのガスとも異なるガスの供給を
不実施とする、

請求項1に記載の基板処理方法。

【請求項7】 40

前記第1ガスは水素非含有ガスである、

請求項1に記載の基板処理方法。

【請求項8】

前記第1ガスは、1分子中に前記所定元素の原子同士の結合を含まないガスである、

請求項1に記載の基板処理方法。

【請求項9】

前記基板は、表面に凹部が設けられており、

(c)では、前記凹部内面の一部における前記第1層の密度を、前記凹部内面の他の部
分における前記第1層の密度よりも高くする、

請求項1に記載の基板処理方法。 50

【請求項 10】

(c)では、前記凹部内面の開口部近傍における前記第1層の密度を、前記凹部内面の底部近傍における前記第1層の密度よりも高くする、
請求項9に記載の基板処理方法。

【請求項 11】

前記第1の所定回数は、2回以上である、
請求項1に記載の基板処理方法。

【請求項 12】

(e)では、前記凹部内面の底部近傍に対して前記膜形成を行うサイクル中の(c)における前記第1の所定回数よりも、前記凹部内面の開口部近傍に対して前記膜形成を行うサイクル中の(c)における前記第1の所定回数の方を少なくする、
請求項10に記載の基板処理方法。 10

【請求項 13】

(a)の実行時間は、前記凹部内面の開口部近傍に形成される前記第1層の密度に対する前記凹部内面の底部近傍に形成される前記第1層の密度の割合が所望の大きさとなる時間である、
請求項9に記載の基板処理方法。

【請求項 14】

(a)における前記第1ガスの供給流量は、前記凹部内面の開口部近傍に形成される前記第1層の密度に対する前記凹部内面の底部近傍に形成される前記第1層の密度の割合が所望の大きさとなる供給流量である、
請求項9に記載の基板処理方法。 20

【請求項 15】

(d)を、前記第2ガスが気相分解する条件下で行う、
請求項1に記載の基板処理方法。

【請求項 16】

(f)前記膜が形成された前記基板にエッチングガスを供給することにより、前記膜の一部を除去する工程、を更に有する、
請求項1に記載の基板処理方法。

【請求項 17】

(f)の後に、(e)を更に実行し、
(e)と(f)とを含むサイクルを複数回実行する、
請求項16に記載の基板処理方法。 30

【請求項 18】

(a) 基板に対して所定元素及びハロゲン元素を含有する第1ガスを供給する工程と、
(b) 前記基板が存在する空間から前記第1ガスを除去する工程と、
(c) (a)と(b)とを含むサイクルを第1の所定回数行うことで、前記基板上に、前記所定元素を含有し、表面がハロゲン終端された第1層を形成する工程と、
(d) 前記第1層が形成された前記基板に対して、前記所定元素を含有する第2ガスを供給することで、前記基板上に前記所定元素を含有する第2層を形成する工程と、
(e) (c)と(d)とを含むサイクルを第2の所定回数行うことで、前記基板上に前記所定元素を含有する膜を形成する工程と、
を有する半導体装置の製造方法。 40

【請求項 19】

(a) 基板に対して所定元素及びハロゲン元素を含有する第1ガスを供給する手順と、
(b) 前記基板が存在する空間から前記第1ガスを除去する手順と、
(c) (a)と(b)とを含むサイクルを第1の所定回数行うことで、前記基板上に、前記所定元素を含有し、表面がハロゲン終端された第1層を形成する手順と、
(d) 前記第1層が形成された前記基板に対して、前記所定元素を含有する第2ガスを供給することで、前記基板上に前記所定元素を含有する第2層を形成する手順と、 50

(e) (c) と (d) とを含むサイクルを第 2 の所定回数行うことで、前記基板上に前記所定元素を含有する膜を形成する手順と、

をコンピュータによって基板処理装置に実行させるプログラム。

【請求項 20】

基板に対して所定元素及びハロゲン元素を含有する第 1 ガスを供給する第 1 ガス供給系と、

前記基板が存在する空間から前記第 1 ガスを除去する排気系と、

前記基板に対して前記所定元素を含有する第 2 ガスを供給する第 2 ガス供給系と、

(a) 前記基板に対して前記第 1 ガスを供給する処理と、(b) 前記基板が存在する空間

から前記第 1 ガスを除去する処理と、(c) (a) と (b) とを含むサイクルを第 1 の

所定回数行うことで、前記基板上に、前記所定元素を含有し、表面がハロゲン終端された

第 1 層を形成する処理と、(d) 前記第 1 層が形成された前記基板に対して、前記第 2 ガ

スを供給することで、前記基板上に前記所定元素を含有する第 2 層を形成する処理と、(

e) (c) と (d) とを含むサイクルを第 2 の所定回数行うことで、前記基板上に前記所

定元素を含有する膜を形成する処理と、を行わせるように、前記第 1 ガス供給系、前記排

気系、および前記第 2 ガス供給系を制御することが可能なよう構成される制御部と、

を有する基板処理装置。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

IC内

(72)発明者 森谷 敦

富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株式会社KOKUSAI ELECTRIC内

Fターム(参考) 5F045 AA06 AB02 AC02 AC03 AC04 AC05 AC13 AC15 AC16 AC17

AD06 AD07 AD08 AD09 AD10 AD11 AD12 AE17 AE19 AE21 AE23

AE25 AF02 AF03 AF04 AF07 AF11 BB19 DP19 DP28 DQ05 EB03

EC05 EE19 EF03 EF09 EK06 EM10 GB05 GB06 HA03 HA13 HA23