

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2025年1月2日(02.01.2025)

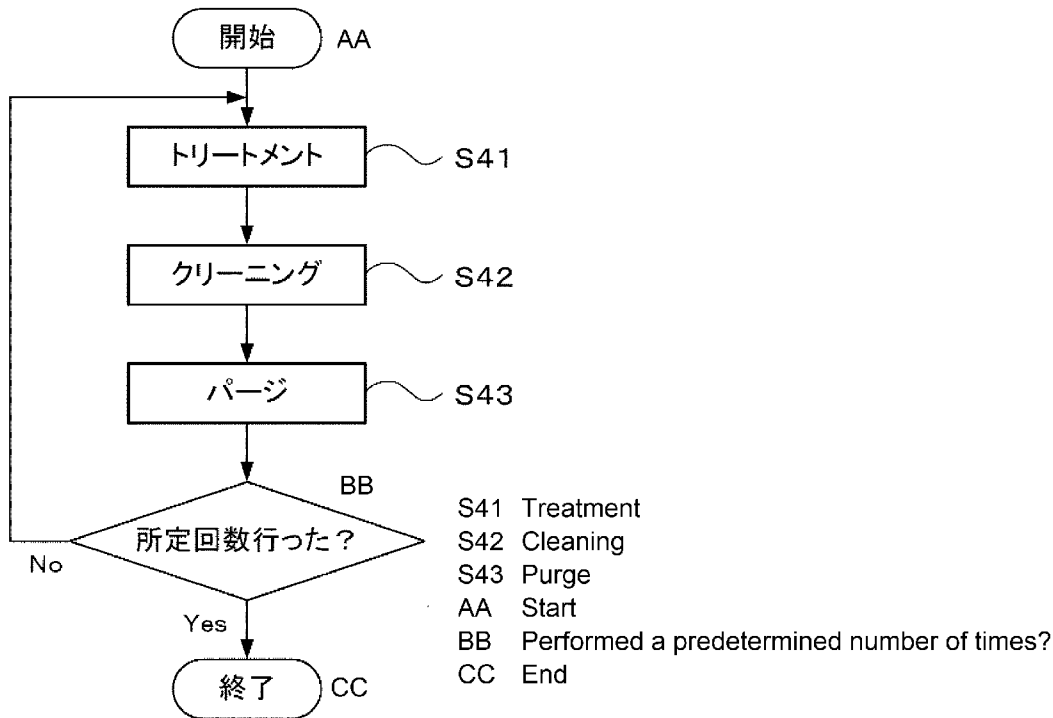


(10) 国際公開番号
WO 2025/004295 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/3065 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/024287
- (22) 国際出願日: 2023年6月29日(29.06.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人:株式会社 KOKUSAI ELECTRIC (KOKUSAI ELECTRIC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1010045 東京都千代田区神田鍛冶町3丁目4番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者:小川 有人(OGAWA, Arito); 〒9392393 富山県富山市八尾町保内二丁目1番
- 地 株式会社 KOKUSAI ELECTRIC 内 Toyama (JP).
- (74) 代理人:弁理士法人太陽国際特許事務所(TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,

(54) Title: PROCESSING METHOD, PROCESSING DEVICE, METHOD FOR PRODUCING SEMICONDUCTOR DEVICE, AND PROGRAM

(54) 発明の名称: 処理方法、処理装置、半導体装置の製造方法及びプログラム



(57) Abstract: Provided is a technique that makes it possible to improve the surface roughness of a film. The present invention includes (a) a step in which a second film is formed on a first film, the etching rate of the second film when a first gas capable of removing at least part of the first film is supplied being a second etching rate equal to or lower than a first etching rate of the first film, and (b) a step in which the first gas is supplied to the first film.

WO 2025/004295 A1

SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 膜の表面ラフネスを改善することが可能な技術を提供する。(a) 第1の膜の少なくとも一部を除去可能な第1ガスを供給した際のエッチングレートが、前記第1の膜の第1エッチングレート以下の第2エッチングレートである第2の膜を、前記第1の膜に形成する工程と、(b) 前記第1の膜に、前記第1ガスを供給する工程と、を有する。

明 細 書

発明の名称：

処理方法、処理装置、半導体装置の製造方法及びプログラム

技術分野

[0001] 本開示は、処理方法、処理装置、半導体装置の製造方法及びプログラムに関する。

背景技術

[0002] 半導体装置の製造工程の一工程として、金属含有膜の表面への結晶層分断膜の形成又は金属含有膜の表面における異常成長核の除去を行って、基板上に金属含有膜を複数層形成する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：国際公開第2021/053761号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本開示は、膜の表面の粗さ（以下、表面ラフネスと記す）を改善することが可能な技術を提供する。

課題を解決するための手段

[0005] 本開示の一態様によれば、

（a）第1の膜の少なくとも一部を除去可能な第1ガスを供給した際のエッチングレートが、前記第1の膜の第1エッチングレート以下の第2エッチングレートである第2の膜を、前記第1の膜に形成する工程と、

（b）前記第1の膜に、前記第1ガスを供給する工程と、
を有する技術が提供される。

発明の効果

[0006] 本開示によれば、膜の表面ラフネスを改善することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]図1は、本開示の一態様における基板処理装置の縦型処理炉の概略を示す縦断面図である。

[図2]図2は、図1におけるA-A線概略横断面図である。

[図3]図3は、本開示の一態様における基板処理装置のコントローラの概略構成図であり、コントローラの制御系をブロック図で示す図である。

[図4]図4は、本開示の一態様におけるプロセスフローを示す図である。

[図5]図5は、図4のプロセスフローにおける第1クリーニング処理を示すフロー図である。

[図6]図6(A)は、クリーニング処理を行う前の反応管内の表面の状態を説明するための図である。図6(B)は、図6(A)に示す状態から、クリーニング処理を行った場合の反応管内の表面の状態を説明するための図である。

[図7]図7(A)は、クリーニング処理を行う前の反応管内の表面の状態を説明するための図である。図7(B)は、図7(A)に示す状態から、トリートメント処理を行った場合の反応管内の表面の状態を説明するための図である。図7(C)は、図7(B)に示す状態から、クリーニング処理を行った場合の反応管内の表面の状態を説明するための図である。

[図8]図8は、本開示の第2態様における第1クリーニング処理を示すフロー図である。

[図9]図9は、本開示の第3態様における第1クリーニング処理を示すフロー図である。

発明を実施するための形態

[0008] <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7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。

[0009] (1) 基板処理装置の構成

図1に示すように、処理炉202は温度調整部(加熱部)としてのヒータ207を有する。ヒータ207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207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。

[0010] ヒータ207の内側には、ヒータ207と同心円状に反応管203が配設されている。反応管203は、例えば石英(SiO_2)または炭化シリコン(SiC)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203の下方には、反応管203と同心円状に、マニホールド209が配設されている。マニホールド209は、例えばステンレス鋼(SUS)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209の上端部は、反応管203の下端部に係合しており、反応管203を支持するように構成されている。マニホールド209と反応管203との間には、シール部材としてのリング220aが設けられている。反応管203はヒータ207と同様に垂直に据え付けられている。主に、反応管203とマニホールド209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201が形成される。処理室201は、基板としてのウエハ200を収容可能に構成されている。

[0011] 処理室201内には、第1~第3供給部としてのノズル249a~249cが、マニホールド209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249a~249cを、それぞれ第1~第3ノズルとも称する。ノズル249a~249cは、例えば SiO_2 または SiC 等の耐熱性材料により構成されている。ノズル249a~249cには、ガス供給管232a~232cがそれぞれ接続されている。

[0012] ガス供給管232a~232c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～241cおよび開閉弁であるバルブ243a～243c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232d、232f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のバルブ243cよりも下流側には、ガス供給管232gが接続されている。ガス供給管232d～232gには、ガス流の上流側から順に、MFC241d～241gおよびバルブ243d～243gがそれぞれ設けられている。

[0013] 図2に示すように、ノズル249a～249c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～249c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。平面視において、ノズル249bは、処理室201内に搬入されるウエハ200の中心を挟んで後述する排気口233と一直線上に対向するように配置されている。ノズル249a、249cは、ノズル249bと排気口233の中心とを通る直線Lを、反応管203の内壁（ウエハ200の外周部）に沿って両側から挟み込むように配置されている。ノズル249a～249cの側面には、ガスを供給するガス供給孔250a～250cがそれぞれ設けられている。ガス供給孔250a～250cは、それぞれが、平面視において排気口233と対向（対面）するように開口しており、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～250c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。

[0014] ガス供給管232aからは、第1処理ガスが、MFC241a、バルブ243a、ノズル249aを介して処理室201内へ供給される。第1処理ガ

スとしては、例えば原料ガス等を用いることができる。原料ガスとしては、例えば、金属元素を含むガスである金属含有ガス、シリコン（Si）含有ガス等を用いることができる。

[0015] ガス供給管232bからは、第2処理ガスが、MFC241b、バルブ243b、ノズル249bを介して処理室201内へ供給される。第2処理ガスとしては、例えば反応ガス等を用いることができる。反応ガスとしては、例えば、窒化ガス等を用いることができる。

[0016] ガス供給管232cからは、第3処理ガスが、MFC241c、バルブ243c、ノズル249cを介して処理室201内へ供給される。第3処理ガスとしては、例えば還元ガス、第2ガスとしてのトリートメントガス（改質ガスともいう）等を用いることができる。第3処理ガスとしては、例えば、Si及び水素（H）含有ガス等を用いることができる。

[0017] ガス供給管232dからは、第1ガスとしてのクリーニングガスが、MFC241d、バルブ243d、ガス供給管232a、ノズル249aを介して処理室201内へ供給される。クリーニングガスとしては、例えばハロゲン系のガスであるハロゲン含有ガス等を用いることができる。

[0018] ガス供給管232e～232gからは、不活性ガスが、それぞれMFC241e～241g、バルブ243e～243g、ガス供給管232e～232g、ノズル249a～249cを介して処理室201内へ供給される。不活性ガスは、ページガス、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処理ガス供給系（原料ガス供給系ともいう）が構成される。主に、ガス供給管232b、MFC241b、バルブ243bにより、第2処理ガス供給系（反応ガス供給系ともいう）が構成される。主に、ガス供給管232c、MFC241c、バルブ243cにより、第3処理ガス供給系（還元ガス供給系、第2ガス供給系、トリートメントガス供給系、改質ガス供給系ともいう）が構成される。主に、ガス供給管232d、MFC241d、バルブ243dにより、クリーニングガス供給系（第1ガス供給系ともいう）が構成

される。主に、ガス供給管232e~232g、MFC241e~241g、バルブ243e~243gにより、不活性ガス供給系が構成される。

[0020] 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~243gやMFC241a~241g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もよい。集積型供給システム248は、ガス供給管232a~232gのそれぞれに対して接続され、ガス供給管232a~232g内への各種物質（各種ガス）の供給動作、すなわち、バルブ243a~243gの開閉動作やMFC241a~241g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~232g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。

[0021] 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233が設けられている。図2に示すように、排気口233は、平面視において、ウエハ200を挟んでノズル249a~249c（ガス供給孔250a~250c）と対向（対面）する位置に設けられている。排気口233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233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、さらに、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を排気系に含めてもよい。

[0022] 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、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。

[0023] 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。

[0024] 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垂直方向に整列させて多段に支持するように、すなわち、間隔を空けて配列させるように

構成されている。ポート217は、例えばSiO₂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SiO₂やSiC等の耐熱性材料により構成される断熱板218が多段に支持されている。

[0025] 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。

[0026] 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。

[0027] 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。

[0028] I/Oポート121dは、上述のMFC241a~241g、バルブ243a~243g、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。

[0029] 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~241gによる各種物質（各種ガス）の流量調整動作、バルブ243a~243g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。

[0030] 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、これらを総称して、単に、記録媒体ともいう。本明細書において記録媒体という言葉を用いた場合は、記憶装置121c単体のみを含む場合、外部記憶装置123単体のみを含む場合、または、そ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123を用いず、インターネット

や専用回線等の通信手段を用いて行ってもよい。

[0031] (2) 基板処理工程

上述の基板処理装置を用い、半導体装置（デバイス）の製造工程の一工程として、ウエハ200上に膜を形成する成膜処理を含む一連の処理シーケンス例について、主に、図4～図7を用いて説明する。以下の説明において、基板処理装置を構成する各部の動作はコントローラ121により制御される。

[0032] <プリコート工程、ステップS10>

先ず、成膜工程を行う前に、処理容器内にプリコート膜を形成するプリコート工程について説明する。なお、プリコート膜は、単に膜とも呼ぶ。

[0033] [空ポート搬入]

本工程では、処理容器内に空のポート217を搬入した状態で、処理容器内、すなわち、反応管203の内壁、ノズル249a～249cの外表面、ノズル249a～249cの内表面、マニホールド209の内表面、ポート217の表面、シールキャップ219の上面等の処理容器内の部材の表面に対し、プリコート膜を形成するプリコート処理を行う（プリコーティングするともいう）。なお、ポート217を搬出した状態でプリコート処理を行っても良い。

[0034] [プリコート処理]

(第1処理ガス供給S11)

このステップでは、処理室201内に対して第1処理ガスを供給する。具体的には、バルブ243aを開き、ガス供給管232a内へ第1処理ガスを流す。第1処理ガスは、MFC241a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233より排気される。このとき、同時にバルブ243fを開き、ガス供給管232a内に不活性ガスを流す。また、このとき、ノズル249b, 249c内への第1処理ガスの侵入を防止するために、バルブ243e, 243gを開き、ガス供給管232b, 232c内に不活性ガスを流すようにしてもよい。

[0035] このとき、処理容器内に対して第1処理ガスが供給されることとなる。ここで、第1処理ガスとしては、例えば金属含有ガスを用いることができる。金属含有ガスとしては、例えば遷移金属含有ガスを用いることができる。遷移金属含有ガスとしては、例えばチタン (Ti)、タングステン (W)、モリブデン (Mo)、タンタル (Ta) 含有ガス等を用いることができる。Ti含有ガスとしては、例えば四塩化チタン (TiCl₄) ガス等を用いることができる。また、金属含有ガスとしては、例えばアルミニウム (Al)、ガリウム (Ga)、インジウム (In) 含有ガス等を用いることができる。また、第1処理ガスとしては、金属含有ガスの他、例えばSi含有ガス等を用いることができる。第1処理ガスとしては、これらのうち1以上を用いることができる。

[0036] 不活性ガスとしては、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、後述する各ステップにおいても同様である。

[0037] (ページS12)

第1処理ガス供給を開始してから所定時間が経過した後、バルブ243aを閉じ、処理室201内への第1処理ガスの供給を停止する。そして、処理室201内を真空排気し、処理室201内に残留するガス等を処理室201内から排除する(ページ)。このとき、バルブ243e, 243f, 243gを開き、処理室201内へ不活性ガスを供給する。不活性ガスはページガスとして作用する。

[0038] (第2処理ガス供給S13)

次に、処理室201内に対して第2処理ガスを供給する。具体的には、バルブ243bを開き、ガス供給管232b内へ第2処理ガスを流す。第2処理ガスは、MFC241bにより流量調整され、ノズル249bを介して処理室201内へ供給され、排気口233より排気される。このとき、同時にバルブ243eを開き、ガス供給管232b内に不活性ガスを流す。また、

このとき、ノズル249a, 249c内への第2処理ガスの侵入を防止するために、バルブ243f, 243gを開き、ガス供給管232a, 232c内に不活性ガスを流すようにしてもよい。

[0039] このとき、処理容器内に対して第2処理ガスが供給されることとなる。ここで、第2処理ガスとしては、例えば窒化ガス等が用いられる。窒化ガスとしては、例えばアンモニア (NH_3) ガス、ジアゼン (N_2H_2) ガス、ヒドラジン (N_2H_4) ガス、 N_3H_8 ガス等の窒化水素系ガスを用いることができる。第2処理ガスとしては、これらのうち1以上を用いることができる。

[0040] (ページS14)

第2処理ガス供給を開始してから所定時間が経過した後、バルブ243bを閉じ、処理室201内への第2処理ガスの供給を停止する。そして、上述したページS12と同様の処理手順により、処理室201内に残留するガス等を処理室201内から排除する(ページ)。

[0041] (所定回数実施S15)

上述したS11~S14を含むサイクル、すなわち、S11~S14を非同時に行うサイクルを所定回数(X回、Xは1または2以上の整数)行うことにより、処理容器内の部材に、所定組成および所定膜厚の膜を形成することができる。ここでは、例えば窒化チタン(TiN)膜を形成する。

[0042] (第3処理ガス供給S16)

そして、上述したステップS11~S14を、この順に行うサイクルを所定回数行った後に、処理室201内に第3処理ガスを供給する。具体的には、バルブ243cを開き、ガス供給管232c内へ第3処理ガスを流す。第3処理ガスは、MFC241cにより流量調整され、ノズル249cを介して処理室201内へ供給され、排気口233より排気される。このとき、同時にバルブ243gを開き、ガス供給管232c内に不活性ガスを流す。また、このとき、ノズル249a, 249b内への第3処理ガスの侵入を防止するために、バルブ243f, 243eを開き、ガス供給管232a, 232b内に不活性ガスを流すようにしてもよい。

[0043] このとき、処理容器内に対して第3処理ガスが供給されることとなる。ここで、第3処理ガスとしては、例えばSi及びH含有ガス等を用いることができる。Si及びH含有ガスとしては、例えばモノシラン(SiH₄)ガス、ジシラン(Si₂H₆)ガス、トリシラン(Si₃H₈)ガス、等のシラン系ガス等を用いることができる。第3処理ガスとしては、これらのうち1以上を用いることができる。

[0044] (ページS17)

第3処理ガス供給を開始してから所定時間が経過した後、バルブ243cを閉じ、処理室201内への第3処理ガスの供給を停止する。そして、上述したページS12と同様の処理手順により、処理室201内に残留するガス等を処理室201内から排除する(ページ)。

[0045] (所定回数実施)

上述したS15~S17を含むサイクル、すなわち、S15~S17を非同時に行うサイクルを所定回数(Y回、Yは1または2以上の整数)行うことにより、処理容器内の部材として、所定の厚さのプリコート膜を形成する。ここでは、プリコート膜として、例えば窒化珪化チタン(TiSiN)膜を形成する。

[0046] 以上の一連の動作により、プリコート処理が完了する。プリコート膜を形成することにより、処理容器の内壁等との密着性が向上され、内壁等から膜剥がれが生じ難くなる。また、プリコート膜の初期膜の表面粗さを低減することができる。

[0047] また、上述したプリコート処理により、成膜時に膜厚ドロップ現象が発生することを抑制することが可能となる。また、上述したプリコート処理により、次の成膜処理前の処理容器内の環境、状態を整えることが可能となる。

[0048] なお、上述したプリコート処理における第1処理ガス、第2処理ガス、および第3処理ガスの供給順序や供給のタイミングは、上述した順序や上述したタイミングに限定されるものではない。

[0049] [空ポート搬出]

プリコート処理が終了した後、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、空のポート 217 が、マニホールド 209 の下端から反応管 203 の外部へ搬出される（ポートアンロード）。

[0050] <成膜工程、ステップ S20>

次に、処理炉 202 内にウエハ 200 を搬入し、ウエハ 200 上に膜を形成する成膜工程について説明する。すなわち、本工程では、処理容器内でウエハ 200 を処理する成膜工程を行う。

[0051] 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、ウエハとその表面上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。

[0052] [ウエハ搬入]

複数枚のウエハ 200 がポート 217 に装填（ウエハチャージ）されると、図 1 に示されているように、複数枚のウエハ 200 を支持したポート 217 は、ポートエレベータ 115 によって持ち上げられて処理室 201 内に搬入（ポートロード）される。この状態で、シールキャップ 219 は Oリング 220b を介して反応管 203 の下端開口を閉塞した状態となる。

[0053] 処理室 201 内、すなわち、ウエハ 200 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 246 によって真空排気される。この際、処理室 201 内の圧力は、圧力センサ 245 で測定され、この測定された圧力情報に基づき、APCバルブ 244 がフィードバック制御される（圧力調整）。また、処理室 201 内が所望の温度となるようにヒータ 207 によっ

て加熱される。この際、処理室201内が所望の温度分布となるように、温度センサ263が検出した温度情報に基づきヒータ207への通電量がフィードバック制御される（温度調整）。また、回転機構267によるウエハ200の回転を開始する。処理室201内の排気、ウエハ200の加熱および回転は、いずれも、少なくともウエハ200に対する処理が完了するまでの間は継続して行われる。

[0054] [成膜処理]

（第1処理ガス供給S21）

このステップでは、処理室201内のウエハ200に対して第1処理ガスを供給する。具体的には、バルブ243aを開き、ガス供給管232a内へ第1処理ガスを流す。第1処理ガスは、MFC241a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233より排気される。このとき、同時にバルブ243fを開き、ガス供給管232a内に不活性ガスを流す。また、このとき、ノズル249b、249c内への第1処理ガスの侵入を防止するために、バルブ243e、243gを開き、ガス供給管232b、232c内に不活性ガスを流すようにしてもよい。

[0055] このとき、ウエハ200に対して上述した第1処理ガスが供給されることとなる。

[0056] （ページS22）

第1処理ガス供給を開始してから所定時間が経過した後、バルブ243aを閉じ、処理室201内への第1処理ガスの供給を停止する。そして、上述したページS12と同様の処理手順により、処理室201内に残留するガス等を処理室201内から排除する（ページ）。

[0057] （第2処理ガス供給S23）

次に、処理室201内のウエハ200に対して第2処理ガスを供給する。具体的には、バルブ243bを開き、ガス供給管232b内へ第2処理ガスを流す。第2処理ガスは、MFC241bにより流量調整され、ノズル249bを介して処理室201内へ供給され、排気口233より排気される。こ

のとき、同時にバルブ243eを開き、ガス供給管232b内に不活性ガスを流す。また、このとき、ノズル249a, 249c内への第2処理ガスの侵入を防止するために、バルブ243f, 243gを開き、ガス供給管232a, 232c内に不活性ガスを流すようにしてもよい。

[0058] このとき、ウエハ200に対して上述した第2処理ガスが供給されることとなる。

[0059] (ページS24)

第2処理ガス供給を開始してから所定時間が経過した後、バルブ243bを閉じ、処理室201内への第2処理ガスの供給を停止する。そして、上述したページS12と同様の処理手順により、処理室201内に残留するガス等を処理室201内から排除する(ページ)。

[0060] (所定回数実施)

上述したS21~S24を含むサイクル、すなわち、S21~S24を非同時に行うサイクルを所定回数(n回、nは1または2以上の整数)行うことにより、ウエハ200上に、所定組成および所定膜厚の膜を形成することができる。ここで形成される膜T1は、多結晶膜である。

[0061] ここで形成される膜T1として、例えば金属元素を含む膜である金属含有膜等を用いることができる。金属含有膜としては、例えば遷移金属元素である第3~第11族元素を含む膜である、遷移金属含有膜等を用いることができる。遷移金属含有膜として、例えばTi、W、Mo、Ta含有膜等を用いることができる。また、遷移金属含有膜としては、例えば遷移金属窒化膜等を用いることができる。遷移金属窒化膜としては、例えば窒化タンタル(TaN)膜、窒化タングステン(WN)膜、窒化モリブデン(MoN)膜、窒化チタン(TiN)膜等を用いることができる。また、膜T1として、例えばAl、Si、Ga、In等の単体膜又は窒化膜等を用いることができる。

[0062] (アフターページ及び大気圧復帰)

成膜が終了した後、ノズル249a~249cのそれぞれからページガスとして不活性ガスを処理室201内へ供給し、排気口233から排気する。

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内の雰囲気の不活性ガスに置換され（不活性ガス置換）、処理室201内の圧力が常圧に復帰される（大気圧復帰）。

[0063] [ウエハ搬出]

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は、シャッター219sが移動させられ、マニホールド209の下端開口がリング220cを介してシャッター219sによりシールされる（シャッタークローズ）。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）。

[0064] 上述の成膜処理を行うと、処理容器内、すなわち、反応管203の内壁、ノズル249a～249cの外表面、ノズル249a～249cの内表面、マニホールド209の内表面、ポート217の表面、シールキャップ219の上面等の処理容器内の部材の表面に膜T1が形成されて堆積物となって累積する。堆積物の量、すなわち、膜T1の累積膜厚が厚くなり過ぎると、堆積膜の剥離等が生じ、パーティクルの発生量が増加することがある。このため、堆積膜の剥離等が生じる前に、処理容器内に堆積した堆積膜を全て除去するクリーニング処理を行って、堆積膜が全て除去された処理容器内にプリコート膜を形成する場合がある。この場合、クリーニング処理と、プリコート膜を形成するのに要する時間が長いため、生産性が低下する場合がある。

[0065] 本開示における態様においては、成膜工程S20を行う度に、すなわち基板処理毎に、処理容器内に形成される膜T1の表面をクリーニング（エッチングともいう）する第1クリーニング処理を行う。そして、処理容器内における累積膜厚が所定値以上となった場合に処理容器内の堆積膜を除去する第2クリーニング処理を行う。これにより、クリーニングに要する時間を短く

することができ、生産性を向上させることができる。ここで、累積膜厚とは、成膜工程によって形成される膜の厚さであって、第1クリーニング処理を行った場合には、第1クリーニング処理によってエッチングされる量を減じて算出される。すなわち、累積膜厚は、例えば1回の成膜処理によってウエハ200上に形成される膜厚と、第1クリーニング処理によってエッチングされる量を予め記憶し、成膜処理と第1クリーニング処理を行う度に、各処理の処理回数をカウントし、処理容器内に形成される累積膜厚を推定する。また、累積膜厚は、実測値を用いても良い。また、累積膜厚を、処理時間、成膜処理、第1クリーニング処理で用いられるガスの流量、処理室201内の圧力、の少なくともいずれかに基づいて算出されるようにしても良い。

[0066] <判定工程、ステップS30>

次に、累積膜厚が、所定値以上か否かを判定する。そして、累積膜厚が、所定値より小さい場合には、後述する第1クリーニング工程S40を行う。また、累積膜厚が、所定値以上の場合には、後述する第2クリーニング工程S50を行う。

[0067] <第1クリーニング工程、ステップS40>

本工程では、処理室201内に空のポート217を搬入し、処理容器内に形成された膜T1の少なくとも一部を除去する（エッチングするともいう）ことが可能な第1クリーニング処理（エッチング処理ともいう）を行う。第1クリーニング処理は、成膜処理毎に短時間で行う簡易クリーニング、ライトクリーニングということもできる。

[0068] [空ポート搬入]

シャッタ開閉機構115sによりシャッタ219sが移動させられて、マニホールド209の下端開口が開放される（シャッタオープン）。その後、空のポート217、すなわち、ウエハ200を装填していないポート217が、ポートエレベータ115によって持ち上げられて処理室201内に搬入される。この状態で、シールキャップ219は、Oリング220bを介してマニホールド209の下端をシールした状態となる。なお、ポート217を

搬出した状態で第1クリーニング処理を行っても良い。

[0069] 処理室201内への空のポート217の搬入が終了した後、処理室201内が所望の圧力となるように、真空ポンプ246によって真空排気される。また、処理室201内が所望の温度となるように、ヒータ207によって加熱される。また、回転機構267によるポート217の回転を開始する。真空ポンプ246の稼働、処理室201内の加熱、ポート217の回転は、少なくとも本工程が完了するまでの間は継続して行われる。なお、ポート217は回転させなくてもよい。また、本工程における処理温度は、上述した成膜工程S20における処理温度と同じ400～500℃とする。また、本工程における処理圧力は、成膜工程S20における処理圧力に比べて低くする。

[0070] 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、処理時間とは、その処理を継続する時間を意味する。これらは、以下の説明においても同様である。また、本明細書における「400～500℃」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、「400～500℃」とは「400℃以上500℃以下」を意味する。他の数値範囲についても同様である。

[0071] [第1クリーニング処理]

次のトリートメント処理S41、クリーニング処理S42及びパージS43が所定回数(m回、mは1又は2以上の整数)実施されることで、第1クリーニング処理が行われる。

[0072] ここで、成膜工程S20を行うと、図6(A)に示されているように、反応管203等の表面に膜T1が堆積される。ここで堆積される膜T1は多結晶膜であって、柱状の結晶であるために、この状態の膜T1に対してクリーニングガスを供給してクリーニング処理を行うと、図6(B)に示されているように、クリーニングガスが結晶粒界に入り込んでしまい、結晶粒界から膜T1が削れて(エッチングされて)しまう場合がある。このため膜T1の

表面が凹凸となってしまう、膜T1の表面ラフネスが大きく（表面粗さが大きく）になってしまう場合がある。膜T1の表面ラフネスが大きいと、処理容器内の表面積が大きくなってしまい、処理容器内における処理ガスの消費量が異なってしまう場合がある。このため、ウエハ200への処理ガスの供給量が異なってしまい、ウエハ200上に形成される膜の膜厚が不均一となる場合がある。また、処理容器内から膜が部分的に剥離してパーティクルが発生する場合がある。

[0073] 本開示においては、第1クリーニング処理において、クリーニング処理を行う前に、トリートメント処理を行う。これにより、処理容器内に形成された多結晶膜である膜T1の結晶粒界を含む表面に、第2の膜である膜T2が形成される。言い換えれば、膜T1の結晶粒界を含む表面がトリートメントガスにより改質されて、膜T1の結晶粒界を含む表面に膜T2が形成される。このようにして、膜T1の結晶粒界がクリーニングガスに曝されることを抑制できる。

[0074] すなわち、トリートメント処理を行うことにより、図7（A）に示されているように、反応管203等の表面に堆積された膜T1の結晶粒界を含む表面に、図7（B）に示されるように、膜T2が形成される。すなわち、膜T1の結晶粒界を埋めるように膜T2が形成される。このようにして、膜T1の結晶粒界にトリートメントガスの成分を入り込ませることにより、膜T1のクリーニング処理により、膜T1の結晶粒界からエッチングされてしまうことを抑制することができる。結果として、後述する第1クリーニング処理により膜T1の上方からエッチングされることとなり、膜の表面ラフネスが改善され、ウエハ200に対して処理を行う際に、ウエハ200で消費させる処理ガスの量をウエハ毎に均一化することができる。ここで、ウエハ毎とは、1回の処理において複数枚のウエハを処理する際のウエハ毎、及び基板処理毎（バッチ処理毎ともいう）のウエハ毎のいずれか又は両方を含む。

[0075] （トリートメント処理S41）

まず、処理室201内に対して第3処理ガスを供給する。具体的には、バ

バルブ243cを開き、ガス供給管232c内へ第3処理ガスを流す。第3処理ガスは、MFC241cにより流量調整され、ノズル249cを介して処理室201内へ供給され、排気口233より排気される。このとき、同時にバルブ243gを開き、ガス供給管232c内に不活性ガスを流す。また、このとき、ノズル249a, 249b内への第3処理ガスの侵入を防止するために、バルブ243f, 243eを開き、ガス供給管232a, 232b内に不活性ガスを流すようにしてもよい。

[0076] ここでは、処理容器内に対して例えば第3処理ガスがトリートメントガスとして供給される。本ステップにおけるトリートメントガスの供給は、連続供給でも、分割供給でもよい。トリートメントガスとしては、それ単体で、膜を形成可能なガスや、対象の膜の表面状態を変えることができるガスを用いることができる。トリートメントガスとしては、例えばSi含有ガス等を用いることができる。Si含有ガスとしては、例えばSiH₄ガス、Si₂H₆ガス、Si₃H₈ガス、等のシラン系ガス等を用いることができる。また、例えば、上述したSi含有ガスの他に、酸化ガス、金属含有ガス等を用いることができる。酸化ガスとしては、例えば酸素(O₂)ガス、オゾン(O₃)ガス、水蒸気(H₂O)ガス、過酸化水素(H₂O₂)ガス、水素(H₂)とO₂の混合ガス、亜酸化窒素(N₂O)ガス、一酸化窒素(NO)ガス、二酸化窒素(NO₂)ガス等がある。酸化ガスとしては、これらのうち少なくとも1つを用いることができる。金属含有ガスとしては、例えば塩化ハフニウム(HfCl₄)ガス、塩化ジルコニウム(ZrCl₄)ガス、六フッ化タングステン(WF₆)ガス、六塩化タングステン(WCl₆)ガス、五塩化モリブデン(MoCl₅)ガス、二塩化二酸化モリブデン(MoO₂Cl₂)ガス、四塩化酸化モリブデン(MoOCl₄)ガス、六フッ化モリブデン(MoF₆)ガス、二フッ化二酸化モリブデン(MoO₂F₂)ガス、四フッ化酸化モリブデン(MoOF₄)ガス等を用いることができる。トリートメントガスとしては、これらのうち1以上を用いることができる。トリートメントガスとしては、クリーニング対象となる膜の結晶粒界を埋めることができるガスが好ましい。

言い換えると、結晶粒界に膜を形成できるガスが好ましい。このように結晶粒界に膜を形成できるガスとしては、本開示のSi含有ガスや、金属含有ガスがある。なお、酸化ガスは、それ単体で、膜を形成することが困難であるが、クリーニング対象の膜の表面（特に結晶粒界）を酸化することにより、酸化部分のエッチングレートを低くすることができる場合がある。この場合には、結晶粒界の他の部分からエッチングが進行するため、ラフネスを改善することができる。更に好ましくは、ハロゲン元素を処理容器内の膜に封止するガスが好ましく、ハロゲン元素を含まないガスが用いられる。本開示の例では、例えば、シラン系ガスや、酸化ガスである。

[0077] また、このときトリートメントガスが分解される状態で、トリートメントガスを、膜T1に供給する。これにより膜T1の表面が改質されて、膜T2を形成することができる。ここで、トリートメントガスが分解される状態とは、例えばトリートメントガスの分解温度以上でトリートメントガスを供給することを含む。また、トリートメントガスが分解される状態とは、例えば膜T1が、トリートメントガスの触媒で構成される状態である。すなわち、膜T1は、トリートメントガスの触媒となる膜が好ましい。トリートメントガスが分解される状態で行うことにより、膜T1の結晶粒界にトリートメントガスに含まれる元素を析出させることができる。また、トリートメントガスを触媒となる膜に対して供給することにより、基板処理時、クリーニング処理時、エッチング処理時、トリートメント処理時（改質処理時ともいう）それぞれの温度調整時間を短縮することができる。これにより、半導体デバイスの製造工程におけるスループットを向上させることができる。

[0078] ここで形成される膜T2は、膜T1よりも結晶性の低い膜であって、例えばアモルファス膜等である。これにより、多結晶膜である膜T1の結晶粒界を膜T2で埋めることができる。また、膜T2の、クリーニングガスを供給した際のエッチングレート（第2エッチングレート）は、膜T1の、クリーニングガスを供給した際のエッチングレート（第1エッチングレート）以下である。好ましくは、膜T2の、クリーニングガスを供給した際のエッチン

プレートが、膜T1の、クリーニングガスを供給した際のエッチングプレートよりも小さくなるようにする。また、ここで形成される膜T2の厚さは、膜T1の厚さよりも薄くする。結果として、後述する第1クリーニング処理により膜T1の上方からエッチングされることとなり、膜の表面ラフネスが改善される。

[0079] また、膜T2として、例えば第13から第16族元素を含む膜が形成される。第13～第16族元素を含む膜としては、例えばSi、ホウ素(B)、酸素(O)、リン(P)を含む膜を用いることができる。また、Si、B、O、Pを含む膜としては、例えばシリコン窒化(SiN)膜、シリコン酸化(SiO)膜、TiSiN膜、B膜、窒化ホウ素(BN)膜、P膜、TiPN膜等を用いることができる。

[0080] 具体的には、トリートメントガスとして、例えばSiH₄ガスを用いる場合、SiH₄ガスの分解温度は、例えば350～400℃である。また、膜T1として、例えばTiN膜を用いる場合、TiN膜上では、SiH₄ガスが分解され易く、TiN膜はSiH₄の触媒となる膜である。

[0081] (クリーニング処理S42)

次に、処理室201内に対してクリーニングガスを供給する。具体的には、バルブ243dを開き、ガス供給管232a内へクリーニングガスを流す。クリーニングガスは、MFC241d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、排気管231より排気される。このとき、同時にバルブ243fを開き、ガス供給管232a内に不活性ガスを流す。また、このとき、ノズル249b、249c内へのクリーニングガスの侵入を防止するために、バルブ243e、243gを開き、ガス供給管232b、232c内に不活性ガスを流すようにしてもよい。

[0082] クリーニングガスとしては、例えばハロゲン系のガスを用いることができる。ハロゲン系のガスとしては、例えば、三フッ化窒素(NF₃)ガス、フッ素(F₂)ガス、塩素(Cl₂)ガス、フッ化水素(HF)ガス、三フッ化塩素(ClF₃)ガス、塩化水素(HCl)ガス、三塩化ホウ素(BCl₃)ガ

ス、臭素 (Br_2) ガス等を用いることができる。クリーニングガスとしては、これらのうち1以上を用いることができる。

[0083] これにより、結晶粒界を含む表面に膜T2が形成された膜T1にクリーニングガスが供給され、膜T1の少なくとも一部が除去される。

[0084] 所定の時間が経過し、処理室201内の第1クリーニング処理が終了した後、バルブ243dを閉じ、処理室201内へのクリーニングガスの供給を停止する。

[0085] (ページS43)

第3処理ガス供給を開始してから所定時間が経過した後、バルブ243cを閉じ、処理室201内への第3処理ガスの供給を停止する。そして、上述したページS12におけるページと同様の処理手順により、処理室201内に残留するガス等を処理室201内から排除する(ページ)。

[0086] (所定回数実施)

上述したS41~S43を含むサイクル、すなわち、S41~S43を非同時に行うサイクルを所定回数(m回、mは1または2以上の整数)行うことにより、処理容器内の膜T1を所定膜厚にエッチングする。

[0087] 第1クリーニング(エッチング)処理における処理条件としては、

クリーニングガス供給流量: 0.1~10slm

不活性ガス供給流量(各ガス供給管): 0~10slm

各ガス供給時間: 5~300秒、好ましくは100~200秒

処理温度: 200℃以上900℃未満、好ましくは300~800℃、より好ましくは350~600℃

処理圧力: 150~400Pa、好ましくは200~300Pa

が例示される。なお、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。このことは、本開示の他の説明においても同様である。

[0088] 以上の一連の動作により、第1クリーニング処理が完了する。

[0089] また、成膜工程S20において例えばTiN膜を形成する際、TiNの結

晶成長とともに異常成長核が成長する。本工程においては、処理容器内のTiN膜表面に形成された異常成長核を除去（エッチング）する。これにより、処理容器内に形成されたTiN膜表面がエッチングされて平坦化される。

[0090] [空ポート搬出]

第1クリーニング処理が終了した後、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、空のポート217が、マニホールド209の下端から反応管203の外部へ搬出される（ポートアンロード）。ポートアンロードの後は、シャッタ219sが移動させられ、マニホールド209の下端開口がリング220cを介してシャッタ219sによりシールされる（シャッタクローズ）。そして、次の複数枚のウエハ200をポート217に装填して上述した成膜工程S20を行う。

[0091] <第2クリーニング工程、ステップS50>

本工程では、処理室201内に空のポート217を搬入し、処理容器の内壁等に堆積された堆積膜とプリコート膜を、上述した第1クリーニング処理よりも長い時間で除去する第2クリーニング処理を行う。すなわち、上述したS41～S43を行うサイクルを所定回数（m回、mは1または2以上の整数）行って、処理容器内の累積膜厚が所定値以上となった場合に、第2クリーニング工程を行う。これにより、処理容器内に堆積されている膜を除去する。

[0092] [空ポート搬入]

シャッタ開閉機構115sによりシャッタ219sが移動させられて、マニホールド209の下端開口が開放される（シャッタオープン）。その後、空のポート217、すなわち、ウエハ200を装填していないポート217が、ポートエレベータ115によって持ち上げられて処理室201内に搬入される。この状態で、シールキャップ219は、リング220bを介してマニホールド209の下端をシールした状態となる。なお、ポート217を搬出した状態で第2クリーニング処理を行っても良い。

[0093] 処理室201内への空のポート217の搬入が終了した後、処理室201内が所望の圧力となるように、真空ポンプ246によって真空排気される。また、処理室201内が所望の温度となるように、ヒータ207によって加熱される。また、回転機構267によるポート217の回転を開始する。真空ポンプ246の稼働、処理室201内の加熱、ポート217の回転は、少なくとも本工程が完了するまでの間は継続して行われる。なお、ポート217は回転させなくてもよい。

[0094] [第2クリーニング処理]

本工程では、処理室201内に対して上述したクリーニングガスを供給する。具体的には、バルブ243dを開き、ガス供給管232a内へクリーニングガスを流す。クリーニングガスは、MFC241d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、排気管231より排気される。このとき、同時にバルブ243fを開き、ガス供給管232a内に不活性ガスを流してもよい。また、このとき、ノズル249b、249c内へのクリーニングガスの侵入を防止するために、バルブ243e、243gを開き、ガス供給管232b、232c内に不活性ガスを流すようにしてもよい。

[0095] 所定の時間が経過し、処理室201内の第2クリーニング処理が終了した後、バルブ243dを閉じ、処理室201内へのクリーニングガスの供給を停止する。すなわち、クリーニング対象の膜が形成された処理容器内に、クリーニングガスを、第1クリーニング処理時のクリーニングガスの供給時間よりも長い時間供給する。そして、上述したパーズS12と同様の処理手順により、処理室201内をパーズする（パーズ）。その後、処理室201内の雰囲気の不活性ガスに置換される（不活性ガス置換）。

[0096] 以上の一連の動作により、第2クリーニング処理が完了する。

[0097] [空ポート搬出]

第2クリーニング処理が終了した後、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、空のポート217が、マニホールド209の下端から反応管203の外部へ搬出される（ポートアンロード）。ポートアンロードの後は、シャッタ219sが移動させられ、マニホールド209の下端開口がリング220cを介してシャッタ219sによりシールされる（シャッタクローズ）。

[0098] そして、第2クリーニング工程S50を行った後に、上述した処理容器内にプリコート膜を形成するプリコート工程S10を行う。すなわち、処理容器内をプリコーティングする。

[0099] 本工程では、処理容器内に堆積された堆積膜の厚さが所定値以上になった場合に、第2クリーニング処理が行われる。ここで、第2クリーニング処理では、処理容器内に堆積された堆積膜とプリコート膜をエッチングする。すなわち、第2クリーニング処理が行われることにより、処理容器内に形成されたプリコート膜までエッチングされる。

[0100] すなわち、基板処理後の処理容器内の累積膜厚が所定値より小さい場合には、短時間で第1クリーニング処理を行い、基板処理後の処理容器内の累積膜厚が所定値以上になった場合には、第2クリーニング処理を行う。これにより、上述した第1クリーニング処理を行わない場合と比較して、短時間で効率よくクリーニングを行うことが可能となる。

[0101] (3) 他の実施形態

以上、本開示の実施形態を具体的に説明した。しかしながら、本開示は上述の実施形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で種々変更可能である。なお、後述する他の態様において、図1に示す基板処理装置と同様に用いられ、図1で説明した要素と実質的に同一の要素、及び図4、図5等に示す処理と実質的に同一の処理には、同一の符号を付し、その説明を省略する。

[0102] (第2態様)

次に、上述した第1クリーニング処理の他の態様について、図8を用いて説明する。

本態様では、クリーニング処理S411、ページS412及びトリートメ

ント処理S 4 1 3が所定回数（m回、mは1又は2以上の整数）実施されることで、第1クリーニング処理が行われる。すなわち、上述した第1クリーニング処理とは、各処理の順序が異なる。なお、クリーニング処理S 4 1 1、パージS 4 1 2及びトリートメント処理S 4 1 3は、上述したクリーニング処理S 4 2、パージS 4 3及びトリートメント処理S 4 1と同様に行われる。

[0103] 本態様においても、上述の態様と同様の効果が得られる。本態様では、2サイクル目以降は、トリートメント処理の後にクリーニング処理が行われることとなるため、上述の態様と同様に、膜T 1の表面ラフネスの悪化を改善できる。本態様においては、さらに、第1クリーニング処理における最後にトリートメント処理S 4 1 3が行われるため、クリーニングガスに含まれる成分が反応管2 0 3内に残留してしまうことを抑制できる。すなわち、次の成膜工程S 2 0において、ウエハ2 0 0上にクリーニングガスに含まれる成分が吸着されてしまうことを抑制することができる。

[0104] （第3態様）

次に、第2クリーニング処理のさらに他の態様について、図9を用いて説明する。

本態様では、上述した態様におけるトリートメント処理S 4 1、クリーニング処理S 4 2及びパージS 4 3が所定回数（m回、mは1又は2以上の整数）実施された後に、トリートメント処理S 4 4が行われる。すなわち、図5に示した処理を行った後にトリートメント処理S 4 4を行う。なお、トリートメント処理S 4 4は、上述したトリートメント処理S 4 1と同様に行われる。すなわち、クリーニング処理の前後にトリートメント処理を行う。

[0105] 本態様においても、上述の態様と同様に、膜T 1の表面ラフネスの悪化を改善できる。本態様においては、さらに、クリーニングガスに含まれる成分が反応管2 0 3内に残留してしまうことを抑制できる。すなわち、次の成膜工程S 2 0において、ウエハ2 0 0上にクリーニングガスに含まれる成分が吸着されてしまうことを抑制することができる。

[0106] また、上述の態様では、処理容器内に形成された膜 T 1 をクリーニング（エッチング）する場合を例にして説明したが、本開示はこれに限定されるものではなく、ウエハ 200 に形成された膜 T 1 をエッチングする場合にも、好適に適用できる。すなわち、ウエハ 200 に形成された膜 T 1 の結晶粒界を含む表面に膜 T 2 を形成して、ウエハ 200 に形成された膜 T 1 をエッチングする場合にも、好適に適用できる。本態様においても、ウエハ 200 表面に形成された膜の表面ラフネスを低減することができる。これにより、ウエハ 200 表面に形成された膜の均一性を向上させることができ、半導体デバイスの特性を向上させることができる。なお、本態様が適用される基板として、製品基板と、ダミー基板のいずれか又は両方を用いることができる。製品基板とは、半導体デバイスとして用いられる基板である。製品基板に形成される膜に、本態様を適用することにより、半導体デバイスの一構造を形成する膜の表面ラフネスを向上させることができる。また、ダミー基板は、製品基板を処理する際に用いられる基板である。また、ダミー基板とは、例えば検査等の為に用いるモニタ基板や、ガスの消費量を均一にするために用いるフィルダミー基板である。ダミー基板に形成される膜に、本態様を適用することにより、ダミー基板におけるガスの消費量を基板処理毎に均一化することができる。これにより、製品基板毎に供給される処理ガスの消費量を均一化することができる。

[0107] また、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、CPU 121a が、記憶装置 121c 内に記録し、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。

[0108] また、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してもよい。

[0109] また、上述の実施形態では、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、好適に適用できる。

[0110] これらの基板処理装置を用いる場合においても、上述の態様や他の態様における処理手順、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、上述の態様や他の態様と同様の効果が得られる。

[0111] また、上述の態様や他の態様は、適宜組み合わせて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、上述の態様や他の態様における処理手順、処理条件と同様とすることができる。

符号の説明

[0112] 200 ウエハ（基板）
203 反応管

請求の範囲

- [請求項1] (a) 第1の膜の少なくとも一部を除去可能な第1ガスを供給した際のエッチングレートが、前記第1の膜の第1エッチングレート以下の第2エッチングレートである第2の膜を、前記第1の膜に形成する工程と、
- (b) 前記第1の膜に、前記第1ガスを供給する工程と、を有する処理方法。
- [請求項2] 前記第2エッチングレートは、前記第1エッチングレートよりも小さい、請求項1記載の処理方法。
- [請求項3] (b)の前後に、(a)を行う、請求項1記載の処理方法。
- [請求項4] (a)と(b)と、を所定回数行う、請求項1記載の処理方法。
- [請求項5] (a)と(b)と、を所定回数行った後、前記第1ガスを供給することにより、前記第1の膜を除去する工程と、を有する請求項1記載の処理方法。
- [請求項6] 前記第1の膜は、金属元素を含む膜である、請求項1記載の処理方法。
- [請求項7] 前記金属元素は、遷移金属元素である、請求項6記載の処理方法。
- [請求項8] 前記第2の膜は、第13から第16族元素を含む、請求項1記載の処理方法。
- [請求項9] 前記第1の膜と前記第2の膜は、処理容器に形成されている、請求項1記載の処理方法。
- [請求項10] 前記第1の膜と前記第2の膜は、基板に形成されている、請求項1記載の処理方法。
- [請求項11] 前記第1の膜は多結晶膜であり、前記第2の膜は前記第1の膜よりも結晶性の低い膜である、請求項1記載の処理方法。
- [請求項12] 前記第1の膜は多結晶膜であり、前記第2の膜はアモルファス膜である、請求項1記載の処理方法。
- [請求項13] 前記第2の膜の厚さは、前記第1の膜の厚さよりも薄い、請求項1

記載の処理方法。

[請求項14] (a) では、第2ガスが分解される状態で、前記第2ガスを、前記第1の膜に供給することにより、前記第2の膜を形成する、請求項1に記載の処理方法。

[請求項15] 前記第2ガスが分解される状態は、前記第2ガスの分解温度以上を含む、請求項14に記載の処理方法。

[請求項16] 前記第2ガスが分解される状態は、前記第1の膜が、前記第2ガスの触媒で構成される状態である、請求項14に記載の処理方法。

[請求項17] 第1の膜の少なくとも一部を除去可能な第1ガスを供給可能な第1ガス供給系と、

(a) 前記第1ガスを供給した際のエッチングレートが、前記第1の膜の第1エッチングレート以下の第2エッチングレートである第2の膜を、前記第1の膜に形成する処理と、

(b) 前記第1の膜に、前記第1ガスを供給する処理と、
を行わせるように前記第1ガス供給系を制御することが可能なように構成された制御部と、
を有する処理装置。

[請求項18] (a) 第1の膜の少なくとも一部を除去可能な第1ガスを供給した際のエッチングレートが、前記第1の膜の第1エッチングレート以下の第2エッチングレートである第2の膜を、前記第1の膜に形成する工程と、

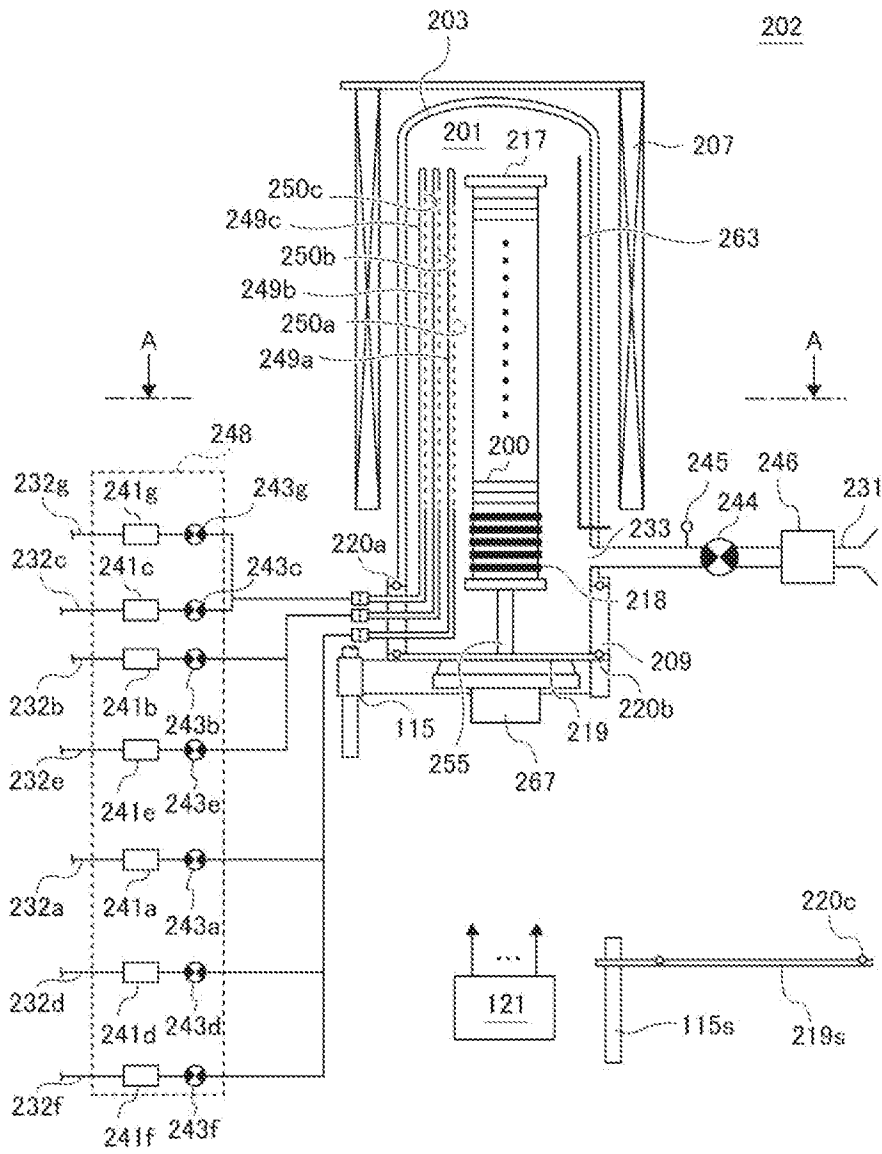
(b) 前記第1の膜に、前記第1ガスを供給する工程と、
を有する半導体装置の製造方法。

[請求項19] (a) 第1の膜の少なくとも一部を除去可能な第1ガスを供給した際のエッチングレートが、前記第1の膜の第1エッチングレート以下の第2エッチングレートである第2の膜を、前記第1の膜に形成する手順と、

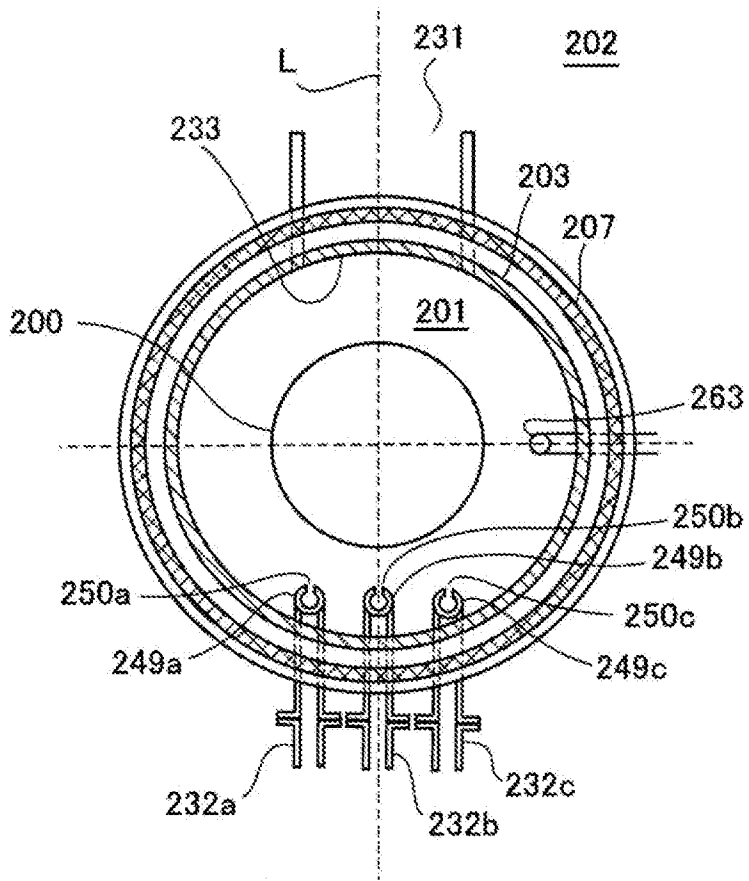
(b) 前記第1の膜に、前記第1ガスを供給する手順と、

コンピュータによって処理装置に実行させるプログラム。

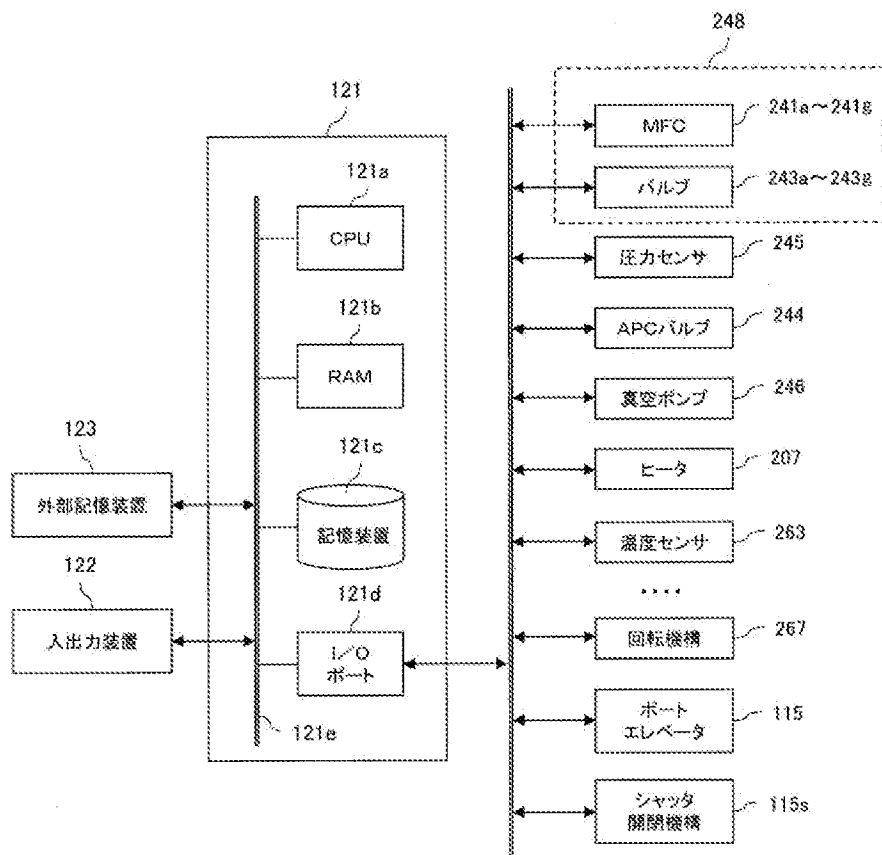
[図1]



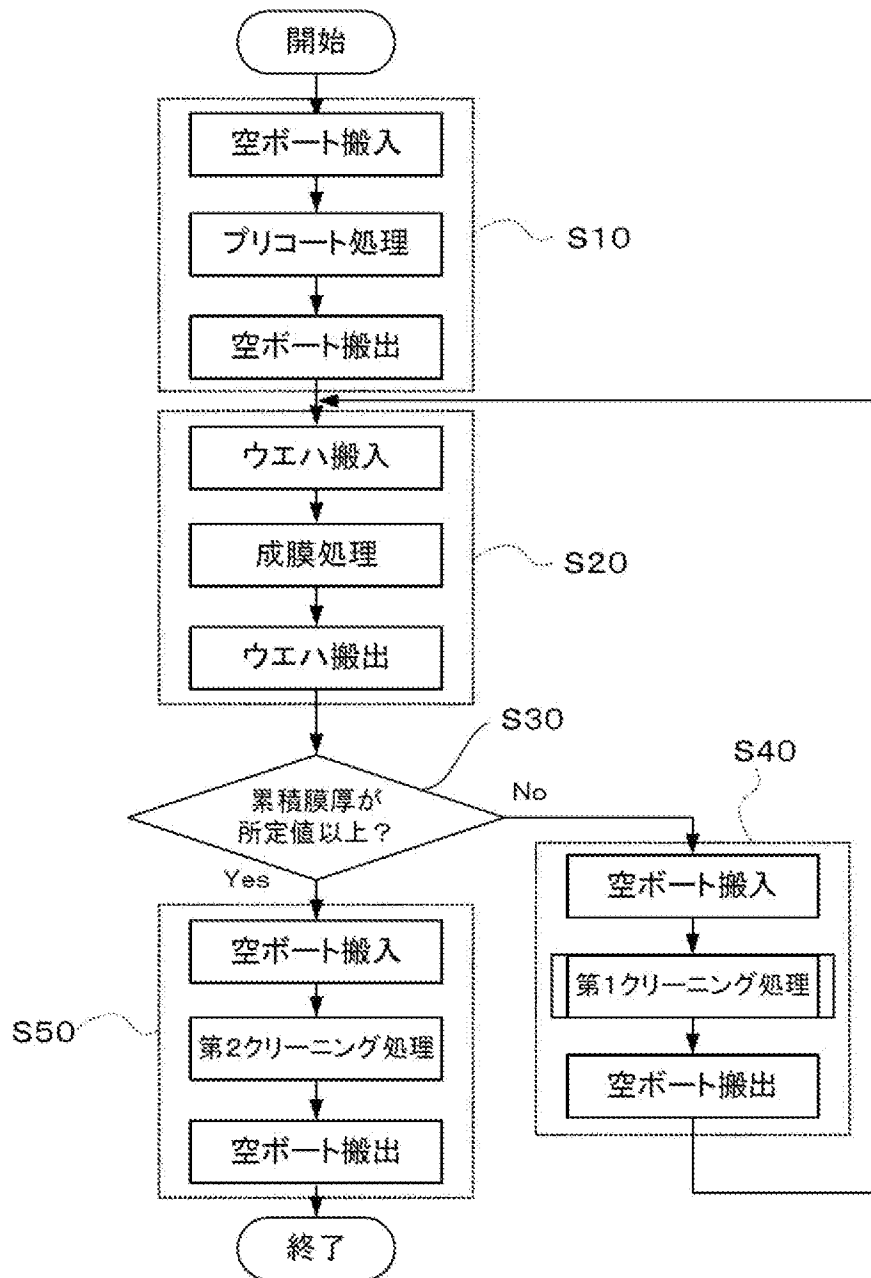
[図2]



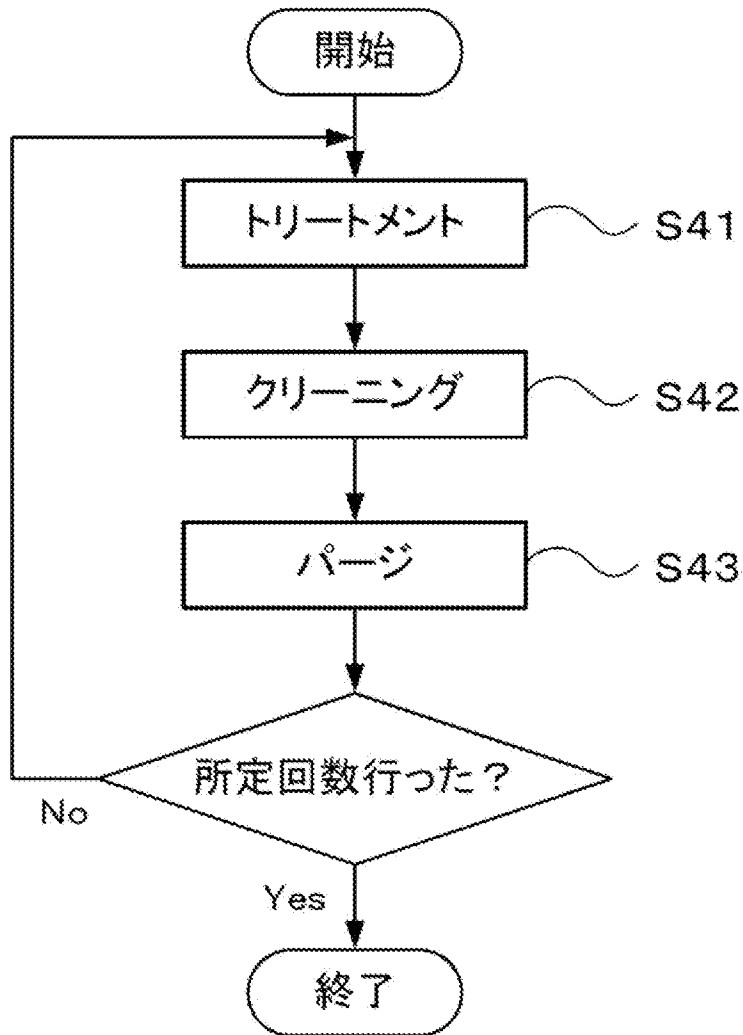
[図3]



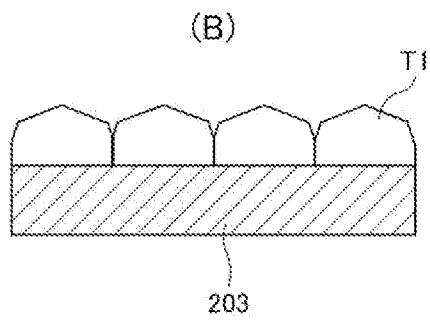
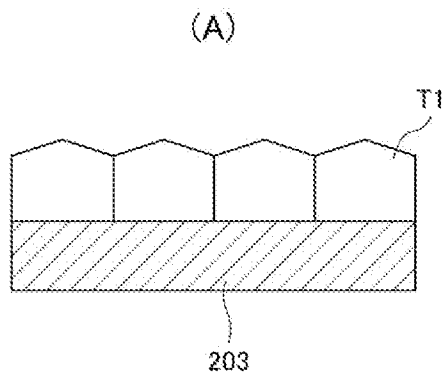
[図4]



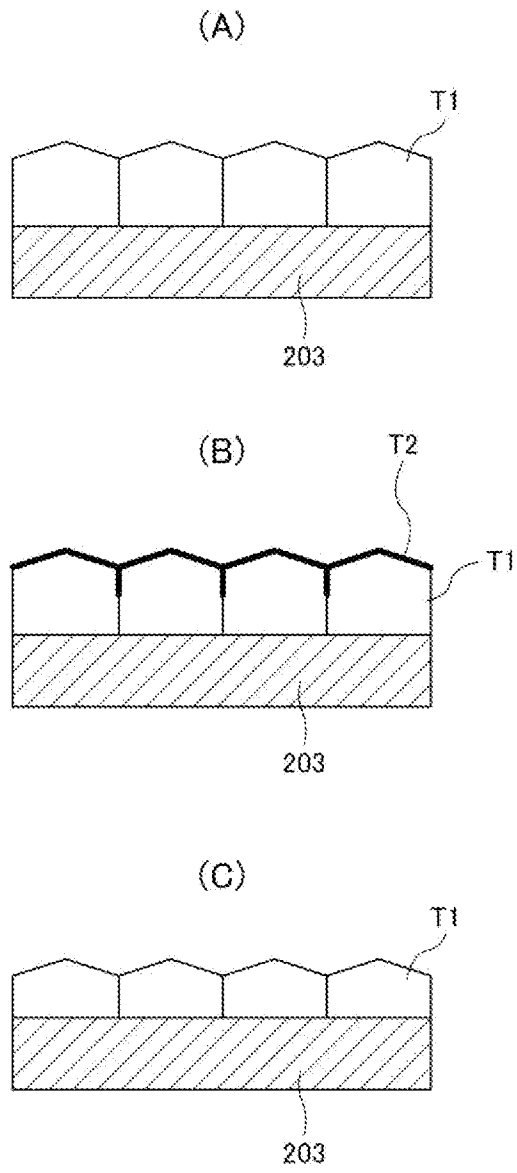
[図5]



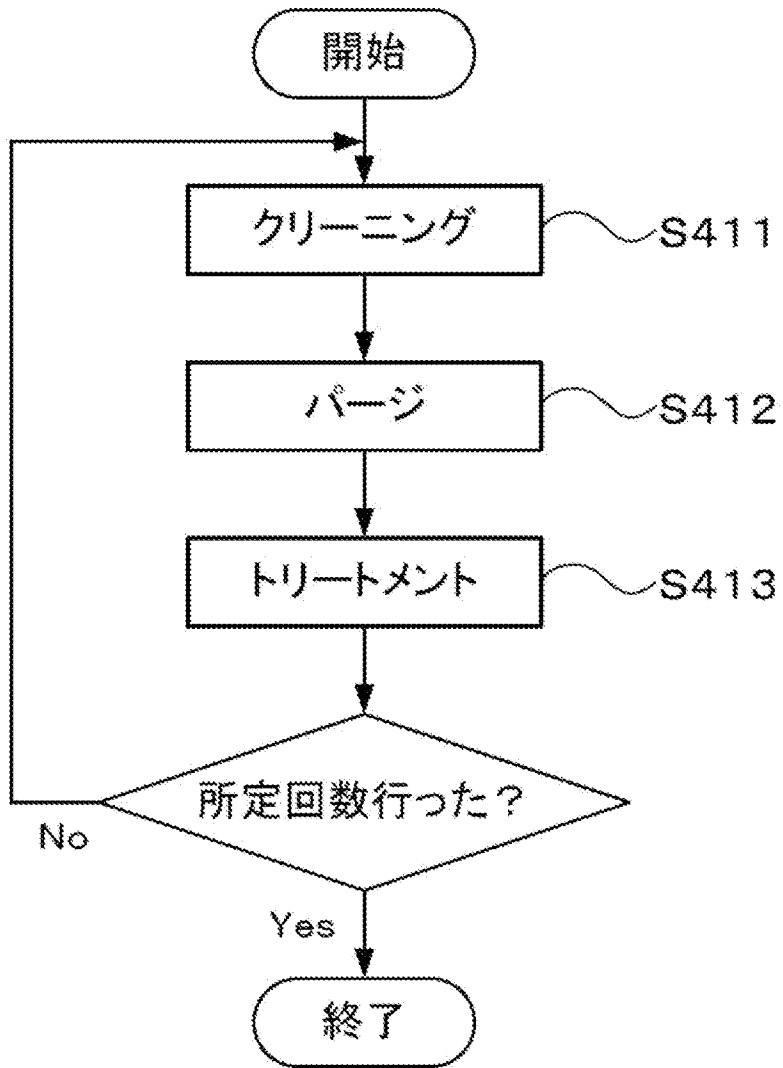
[図6]



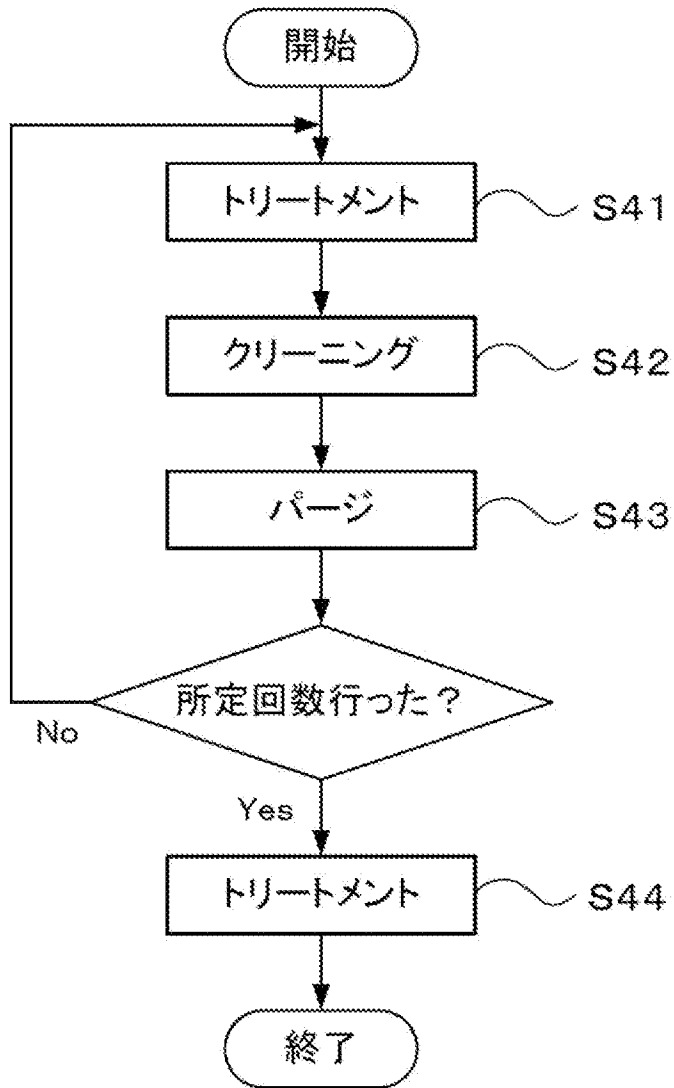
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/024287

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01L 21/3065</i> (2006.01)i FI: H01L21/302 105A		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L21/3065; H01L21/302; 21/461		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 6-302560 A (HITACHI, LTD.) 28 October 1994 (1994-10-28) paragraphs [0001], [0009], [0011]-[0013], [0015], fig. 1-2	1-2, 6-8, 10-15, 17-19 9, 16
X A	JP 2006-520541 A (LAM RESEARCH CORPORATION) 07 September 2006 (2006-09-07) paragraphs [0001], [0006], [0019], [0034]-[0035], [0037]-[0039], fig. 6A-6C	1, 3-7, 10, 13-15, 17-19 9, 16
A	JP 2008-536296 A (LAM RESEARCH CORPORATION) 04 September 2008 (2008-09-04)	1-19
A	WO 2020/179449 A1 (CENTRAL GLASS CO., LTD.) 10 September 2020 (2020-09-10)	1-19
A	JP 2022-182404 A (TOKYO ELECTRON LIMITED) 08 December 2022 (2022-12-08)	1-19
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 24 August 2023		Date of mailing of the international search report 05 September 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/024287

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 6-302560 A	28 October 1994	(Family: none)	
JP 2006-520541 A	07 September 2006	US 2004/0180545 A1 paragraphs [0003], [0009], [0032], [0047]-[0048], [0050]- [0052], fig. 6A-6C WO 2004/084267 A2 TW 200421548 A CN 1823405 A KR 10-2005-0107797 A	
JP 2008-536296 A	04 September 2008	US 2004/0180545 A1 WO 2006/098888 A2 KR 10-2007-0112234 A CN 101164121 A TW 200644113 A	
WO 2020/179449 A1	10 September 2020	US 2022/0056593 A1 EP 3933892 A1 CN 113498547 A KR 10-2021-0133965 A TW 202100804 A	
JP 2022-182404 A	08 December 2022	US 2022/0384178 A1 CN 115410916 A KR 10-2022-0161184 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01L 21/3065(2006.01)i FI: H01L21/302 105A		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01L21/3065; H01L21/302; 21/461 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 6-302560 A (株式会社日立製作所) 28.10.1994 (1994-10-28) 段落[0001], [0009], [0011]-[0013], [0015], 図1-2	1-2, 6-8, 10-15, 17-19 9, 16
X A	JP 2006-520541 A (ラム リサーチ コーポレーション) 07.09.2006 (2006-09-07) 段落[0001], [0006], [0019], [0034]-[0035], [0037]-[0039], 図6A-6C	1, 3-7, 10, 13-15, 17-19 9, 16
A	JP 2008-536296 A (ラム リサーチ コーポレーション) 04.09.2008 (2008-09-04)	1-19
A	WO 2020/179449 A1 (セントラル硝子株式会社) 10.09.2020 (2020-09-10)	1-19
A	JP 2022-182404 A (東京エレクトロン株式会社) 08.12.2022 (2022-12-08)	1-19
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 24. 08. 2023	国際調査報告の発送日 05. 09. 2023	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 船越 亮 50 2591 電話番号 03-3581-1101 内線 3516	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/024287

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 6-302560 A	28.10.1994	(ファミリーなし)	
JP 2006-520541 A	07.09.2006	US 2004/0180545 A1 段落[0003], [0009], [0032], [0047]-[0048], [0050]- [0052], 図6A-6C WO 2004/084267 A2 TW 200421548 A CN 1823405 A KR 10-2005-0107797 A	
JP 2008-536296 A	04.09.2008	US 2004/0180545 A1 WO 2006/098888 A2 KR 10-2007-0112234 A CN 101164121 A TW 200644113 A	
WO 2020/179449 A1	10.09.2020	US 2022/0056593 A1 EP 3933892 A1 CN 113498547 A KR 10-2021-0133965 A TW 202100804 A	
JP 2022-182404 A	08.12.2022	US 2022/0384178 A1 CN 115410916 A KR 10-2022-0161184 A	