

(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
2017 年 9 月 8 日(08.09.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/149604 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/205 (2006.01) H01L 21/31 (2006.01)
C23C 16/455 (2006.01) H01L 21/318 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/056067
- (22) 国際出願日: 2016 年 2 月 29 日(29.02.2016)
- (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: 株式会社日立国際電気(HITACHI KOKUSAI ELECTRIC INC.) [JP/JP]; 〒1058039 東京都港区西新橋二丁目 1 番 1 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 中谷 公彦(NAKATANI Kimihiko); 〒9392393 富山県富山市八尾町保内二丁目 1 番地 株式会社日立国際電気内 Toyama (JP). 鎌倉 司(KAMAKURA Tsukasa); 〒9392393 富山県富山市八尾町保内二丁目 1 番地 株式会社日立国際電気内 Toyama (JP). 柄澤 元(KARASAWA Hajime); 〒9392393 富山県富山市八尾町保内二丁目 1 番地 株式会社日立国際電気内 Toyama (JP). 原田 和宏(HARADA Kazuhiro); 〒9392393 富山県富山市八尾町保内二丁目 1 番地 株式会社日立国際電気内 Toyama (JP).
- (74) 代理人: 福岡 昌浩, 外(FUKUOKA Masahiro et al.); 〒1020072 東京都千代田区飯田橋四丁目 6 番 1 号 2 1 東和ビル 3 F 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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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).

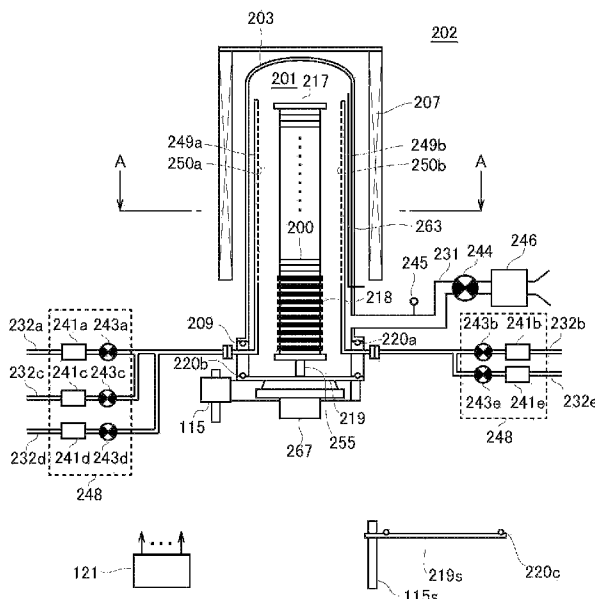
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE, SUBSTRATE PROCESSING APPARATUS, AND RECORDING MEDIUM

(54) 発明の名称: 半導体装置の製造方法、基板処理装置、および記録媒体

[図1]



(57) Abstract: The present invention has a step for forming a film on a substrate by performing a step for supplying the substrate with a first raw material, which contains a chemical bond between a predetermined element and nitrogen, or a chemical bond between a predetermined element and carbon, and a chemical bond between a predetermined element and hydrogen, and does not contain a chemical bond between nitrogen and hydrogen, and a step for supplying the substrate with a pseudo catalyst, which contains a group 13 element, and does not contain a chemical bond between nitrogen and hydrogen, said steps being performed overlapping each other for at least a fixed period of time. In the step for forming the film, the substrate is not supplied with a substance containing a chemical bond between nitrogen and hydrogen.

(57) 要約: 基板に対して、所定元素と窒素との化学結合または所定元素と炭素との化学結合と、所定元素と水素との化学結合と、を含み、窒素と水素との化学結合非含有の第 1 原料を供給する工程と、基板に対して、第 13 族元素を含み窒素と水素との化学結合非含有の擬似触媒を供給する工程と、を少なくとも一定期間オーバーラップさせて行うことで、基板上に膜を形成する工程を有し、膜を形成する工程では、窒素と水素との化学結合を含む物質の基板に対する供給を不実施とする。

明 細 書

発明の名称：

半導体装置の製造方法、基板処理装置、および記録媒体

技術分野

[0001] 本発明は、半導体装置の製造方法、基板処理装置、および記録媒体に関する。

背景技術

[0002] 半導体装置（デバイス）の製造工程の一工程として、基板上に膜を形成する処理が行われることがある。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2012-186275号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明の目的は、基板上に形成される膜の組成比の制御性を向上させ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

[0005] 本発明の一態様によれば、

基板に対して、所定元素と窒素との化学結合または前記所定元素と炭素との化学結合と、前記所定元素と水素との化学結合と、を含み、窒素と水素との化学結合非含有の第1原料を供給する工程と、

前記基板に対して、第13族元素を含み窒素と水素との化学結合非含有の擬似触媒を供給する工程と、

を少なくとも一定期間オーバーラップさせて行うことで、前記基板上に膜を形成する工程を有し、

前記膜を形成する工程では、窒素と水素との化学結合を含む物質の前記基

板に対する供給を不実施とする技術が提供される。

発明の効果

[0006] 本発明によれば、基板上に形成される膜の組成比の制御性を向上させることが可能となる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]本発明の実施形態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、処理炉部分を縦断面図で示す図である。

[図2]本発明の実施形態で好適に用いられる基板処理装置の縦型処理炉の一部の概略構成図であり、処理炉の一部を図1のA-A線断面図で示す図である。

[図3]本発明の実施形態で好適に用いられ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] (a) は本発明の一実施形態の成膜シーケンスを示す図であり、(b) ～ (d) は、それぞれ、本発明の一実施形態の成膜シーケンスの変形例を示す図である。

[図5] (a) ～ (c) は、それぞれ、T S A, T E B, D Sの化学構造式を示す図である。

[図6]成膜レートの評価結果を示す図である。

[図7]成膜レートの他の評価結果を示す図である。

[図8] (a) は成膜時の処理条件を示す図であり、(b) は形成された膜の組成を示す図である。

[図9]本発明の他の実施形態で好適に用いられる基板処理装置の処理炉の概略構成図であって処理炉部分を縦断面図で示す図である。

[図10]本発明の他の実施形態で好適に用いられる基板処理装置の処理炉の概略構成図であって処理炉部分を縦断面図で示す図である。

発明を実施するための形態

[0008] <本発明の一実施形態>

以下、本発明の一実施形態について図1～図3を参照しながら説明する。

[0009] (1) 基板処理装置の構成

図1に示すように、処理炉202は加熱機構（温度調整部）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 ）等の耐熱性材料からなり、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（インレットフランジ）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（ SUS ）等の金属からなり、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が形成されている。処理室201は、複数枚の基板としてのウェハ200を収容可能に構成されている。

[0011] 処理室201内には、ノズル249a, 249bが、マニホールド209の側壁を貫通するように設けられている。ノズル249a, 249bには、ガス供給管232a, 232bが、それぞれ接続されている。ガス供給管232aには、ガス供給管232cが接続されている。

[0012] ガス供給管232a～232cには、上流方向から順に、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, 232bのバルブ243a, 243bよりも下流側には、不活性ガスを供給するガス供給管232d, 232eがそれぞれ接続され

ている。ガス供給管 232 d, 232 e には、上流方向から順に、MFC 241 d, 241 e およびバルブ 243 d, 243 e がそれぞれ設けられている。

[0013] ガス供給管 232 a, 232 b の先端部には、ノズル 249 a, 249 b がそれぞれ接続されている。ノズル 249 a, 249 b は、図 2 に示すように、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 の積載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 249 a, 249 b 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。ノズル 249 a, 249 b は L 字型のロングノズルとしてそれぞれ構成されている。ノズル 249 a, 249 b の側面には、ガスを供給するガス供給孔 250 a, 250 b がそれぞれ設けられている。ガス供給孔 250 a, 250 b は、反応管 203 の中心を向くようにそれぞれ開口しており、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 250 a, 250 b は、反応管 203 の下部から上部にわたって複数設けられ、それぞれが同一の開口面積を有し、更に同じ開口ピッチで設けられている。

[0014] このように、本実施形態では、反応管 203 の側壁の内壁と、反応管 203 内に配列された複数枚のウエハ 200 の端部（周縁部）と、で定義される平面視において円環状の縦長の空間内、すなわち、円筒状の空間内に配置したノズル 249 a, 249 b を経由してガスを搬送している。そして、ノズル 249 a, 249 b にそれぞれ開口されたガス供給孔 250 a, 250 b から、ウエハ 200 の近傍で初めて反応管 203 内にガスを噴出させている。そして、反応管 203 内におけるガスの主たる流れを、ウエハ 200 の表面と平行な方向、すなわち、水平方向としている。このような構成とすることで、各ウエハ 200 に均一にガスを供給することが可能となる。ウエハ 200 の表面上を流れたガスは、排気口、すなわち、後述する排気管 231 の

方向に向かって流れる。但し、このガスの流れの方向は、排気口の位置によって適宜特定され、垂直方向に限ったものではない。

[0015] ガス供給管232aからは、所定元素（主元素）としてのシリコン（Si）と窒素（N）との化学結合（Si-N結合）またはSiと炭素（C）との化学結合（Si-C結合）と、Siと水素（H）との化学結合（Si-H結合）と、を含み、NとHとの化学結合（N-H結合）非含有の第1原料が、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原料としては、例えば、トリシリルアミン（ $N(SiH_3)_3$ 、略称：TSA）ガスを用いることができる。図5（a）に化学構造式を示すように、TSAは、Si-N結合およびSi-H結合を含む物質であり、1分子中に3つのSi-N結合と、9つのSi-H結合を含んでいる。なお、TSAにおける1つのN（中心元素）には3つのSiが結合している。TSAは、後述する成膜処理において、Siソースとしても作用し、Nソースとしても作用する。

[0016] ガス供給管232bからは、第13族（III族）元素としてのボロン（B）を含みN-H結合非含有の擬似触媒が、MFC241b、バルブ243b、ノズル249bを介して処理室201内へ供給される。ここでいう「触媒」とは、化学反応の前後でそれ自身は変化しないが、反応の速度を変化させる物質のことである。これに対し、本実施形態の反応系における擬似触媒は、後述するように、反応の速度等を変化させるが、それ自身の少なくとも一部は化学反応の前後で変化する。すなわち、本実施形態の反応系における擬似触媒は、触媒的な作用をするが、厳密には「触媒」ではない。本明細書では、このように、触媒のように作用するが、それ自身の少なくとも一部は化学反応の前後で変化する物質のことを、「擬似触媒」と呼んでいる。擬似触媒としては、例えば、トリエチルボラン（ $B(C_2H_5)_3$ 、略称：TEB）ガスを用いることができる。図5（b）に化学構造式を示すように、TEBは、B-C結合、C-H結合、およびC-C結合を含む物質であり、1分子中に3つのB-C結合と、15のC-H結合と、3つのC-C結合を含んで

いる。なお、TEBにおける1つのB（中心元素）には3つのCが結合している。TEBは、後述する成膜処理において、触媒として作用するだけでなく、Bソースとしても作用し、Cソースとしても作用する。

[0017] ガス供給管232cからは、第1原料とは分子構造（化学構造）が異なり、Si-H結合を含みN-H結合非含有の第2原料が、MFC241c、バルブ243c、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。第2原料としては、例えば、ジシラン（ Si_2H_6 、略称：DS）ガスを用いることができる。図5（c）に化学構造式を示すように、DSは、Si-H結合およびSi-Si結合を含む物質であり、後述する成膜処理において、Siソースとして作用する。

[0018] ガス供給管232d、232eからは、不活性ガスとして、例えば、窒素（ N_2 ）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。

[0019] 主に、ガス供給管232a、MFC241a、バルブ243aにより、第1原料供給系が構成される。また、主に、ガス供給管232c、MFC241c、バルブ243cにより、第2原料供給系が構成される。また、主に、ガス供給管232b、MFC241b、バルブ243bにより、擬似触媒供給系が構成される。また、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。

[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～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もよい。集積型供給システム248は、ガス供給管232a～232eのそれぞれに対して接続され、ガス供給管232a～232e内への各種ガスの供給動作、すなわち、バルブ243a～243eの開閉動作やMFC241a～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、供給システムのメンテナンス、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には、処理室201内の雰囲気気を排気する排気管231が設けられている。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。

[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等の金属からなり、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、後述するボート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を貫通してボート217に接続されている。回転機構267は、ボート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ボートエレベータ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。ボートエレベータ115は、シールキャップ219を昇降させることで

、ポート217を処理室201内外に搬入および搬出することが可能なように構成されている。ポートエレベータ115は、ポート217すなわちウエハ200を、処理室201内外に搬送する搬送装置（搬送機構）として構成されている。また、マニホールド209の下方には、ポートエレベータ115によりシールキャップ219を降下させている間、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等の金属からなり、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。

[0023] 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、例えば石英やSiC等の耐熱性材料からなる。ポート217の下部には、例えば石英やSiC等の耐熱性材料からなる断熱板218が多段に支持されている。この構成により、ヒータ207からの熱がシールキャップ219側に伝わりにくくなっている。断熱板218を設けずに、石英やSiC等の耐熱性材料からなる筒状の部材として構成された断熱筒を設けてもよい。

[0024] 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、ノズル249a、249bと同様にL字型に構成されており、反応管203の内壁に沿って設けられている。

[0025] 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12

1 c、I/Oポート1 2 1 dを備えたコンピュータとして構成されている。RAM 1 2 1 b、記憶装置1 2 1 c、I/Oポート1 2 1 dは、内部バス1 2 1 eを介して、CPU 1 2 1 a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1 2 1には、タッチパネル等として構成された入出力装置1 2 2が接続されている。

[0026] 記憶装置1 2 1 cは、フラッシュメモリ、HDD (Hard Disk Drive) 等で構成されている。記憶装置1 2 1 c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、後述する成膜処理の手順や条件等が記載されたプロセスレシピ等が、読み出し可能に格納されている。プロセスレシピは、後述する成膜処理における各手順をコントローラ1 2 1に実行させ、所定の結果を得ることが出来るように組み合わせられたものであり、プログラムとして機能する。以下、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。RAM 1 2 1 bは、CPU 1 2 1 a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。

[0027] I/Oポート1 2 1 dは、上述のMFC 2 4 1 a～2 4 1 e、バルブ2 4 3 a～2 4 3 e、圧力センサ2 4 5、APCバルブ2 4 4、真空ポンプ2 4 6、温度センサ2 6 3、ヒータ2 0 7、回転機構2 6 7、ボートエレベータ1 1 5、シャッタ開閉機構1 1 5 s等に接続されている。

[0028] CPU 1 2 1 aは、記憶装置1 2 1 c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1 2 2からの操作コマンドの入力等に応じて記憶装置1 2 1 cからレシピを読み出すように構成されている。CPU 1 2 1 aは、読み出したレシピの内容に沿うように、MFC 2 4 1 a～2 4 1 eによる各種ガスの流量調整動作、バルブ2 4 3 a～2 4 3 eの開閉動作、APCバルブ2 4 4の開閉動作および圧力センサ2 4 5に基づくAPCバルブ2 4

4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ように構成されている。

[0029] コントローラ121は、外部記憶装置（例えば、ハードディスク等の磁気ディスク、CDやDVD等の光ディスク、MO等の光磁気ディスク、USBメモリ等の半導体メモリ）123に格納された上述のプログラムを、コンピュータにインストールすることにより構成することができる。記憶装置121cや外部記憶装置123は、コンピュータ読み取り可能な記録媒体として構成されている。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。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。

[0030] （2）成膜処理

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、基板上に膜を形成するシーケンス例について、図4（a）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。

[0031] 図4（a）に示す成膜シーケンスは、

基板としてのウエハ200に対して第1原料としてのTSAガスを供給するステップと、

ウエハ200に対して擬似触媒としてのTEBガスを供給するステップと、

を少なくとも一定期間オーバーラップさせて行うことで、ウエハ200上に、Si、B、C、Nを含む膜として、B、C、Nがドーパされたシリコン

膜（S i 膜）を形成する成膜ステップを有し、

成膜ステップでは、N－H結合を含む物質の供給を不実施とする。

[0032] 本明細書では、B、C、NがドーピングされたS i 膜を、便宜上、シリコン硼炭窒化膜（S i B C N膜）、或いは、単にS i 膜とも称する。また、本明細書では、図4（a）に示す成膜シーケンスを、便宜上、以下のように示すこともあり、記号[a]を用いて示すこともある。以下の変形例の説明においても、同様の表記を用いることとする。

[0033] T S A + T E B ⇒ S i . . . [a]

[0034] 本明細書において「ウエハ」という言葉を用いた場合は、「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等との積層体（集合体）」を意味する場合、すなわち、表面に形成された所定の層や膜等を含めてウエハと称する場合がある。また、本明細書において「ウエハの表面」という言葉を用いた場合は、「ウエハそのものの表面（露出面）」を意味する場合や、「ウエハ上に形成された所定の層や膜等の表面、すなわち、積層体としてのウエハの最表面」を意味する場合がある。

[0035] 従って、本明細書において「ウエハに対して所定のガスを供給する」と記載した場合は、「ウエハそのものの表面に対して所定のガスを直接供給する」ことを意味する場合や、「ウエハ上に形成されている層や膜等、すなわち、積層体としてのウエハの最表面に対して所定のガスを供給する」ことを意味する場合がある。また、本明細書において「ウエハ上に所定の層（または膜）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（または膜）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や膜等の上、すなわち、積層体としてのウエハの最表面の上に所定の層（または膜）を形成する」ことを意味する場合がある。

[0036] 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。

[0037] （ウエハチャージおよびポートロード）

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

、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、図 1 に示すように、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 内へ搬入（ポートロード）される。この状態で、シールキャップ 219 は、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。

[0038] （圧力・温度調整ステップ）

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（減圧排気）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。真空ポンプ 246 は、少なくともウエハ 200 に対する処理が終了するまでの間は常時作動させた状態を維持する。また、処理室 201 内のウエハ 200 が所望の成膜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 への通電具合がフィードバック制御される。ヒータ 207 による処理室 201 内の加熱は、少なくともウエハ 200 に対する処理が終了するまでの間は継続して行われる。また、回転機構 267 によるポート 217 およびウエハ 200 の回転を開始する。回転機構 267 によるポート 217 およびウエハ 200 の回転は、少なくともウエハ 200 に対する処理が終了するまでの間は継続して行われる。

[0039] （成膜ステップ）

このステップでは、処理室 201 内のウエハ 200 に対し、TSA ガスと TEB ガスとを同時に供給する。すなわち、TSA ガスの供給期間と TEB ガスの供給期間とをオーバーラップさせる。

[0040] 具体的には、バルブ 243a, 243b を開き、ガス供給管 232a, 232b 内へ TSA ガス、TEB ガスをそれぞれ流す。TSA ガス、TEB ガスは、MFC 241a, 241b によりそれぞれ流量調整され、ノズル 24

9 a, 249 bを介して処理室201内へ供給され、排気管231から排気される。このとき、ウエハ200に対してTSAガスとTEBガスとが一緒すなわち同時に供給される。このとき同時にバルブ243 d, 243 eを開き、ガス供給管232 d, 232 e内へN₂ガスを流すようにしてもよい。N₂ガスは、MFC241 d, 241 eにより流量調整され、TSAガスやTEBガスと一緒に処理室201内へ供給され、排気管231から排気される。

[0041] このとき、ウエハ200の温度（成膜温度）を、例えば150～400℃、好ましくは250～350℃の範囲内の所定の温度とする。また、処理室201内の圧力（成膜圧力）を、例えば1～600Pa、好ましくは5～300Paの範囲内の所定の圧力とする。なお、上述の温度帯は、処理室201内に少なくともTSAが単独で存在した場合にTSAが熱分解（自己分解）しない温度であり、また、処理室201内にTSAおよびTEBのそれぞれが単独で存在した場合にいずれの物質も熱分解しない温度（150～325℃）を含んでいる。なお、上述の温度帯は、後述する変形例において使用するDSが単独で存在した場合にDSが熱分解しない温度でもある。

[0042] 成膜温度が150℃未満（或いは成膜圧力が1Pa未満）となると、後述するウエハ200上への成膜反応が進行しにくくなり、実用的な成膜速度が得られず、生産性が低下する場合がある。また、未結合手（ダングリングボンド）を多量に含む品質の悪い膜がウエハ200上に形成される場合がある。成膜温度を150℃以上（或いは成膜圧力を1Pa以上）とすることで、ウエハ200上への成膜反応を進行させ、実用的な成膜速度が得られるようになる。また、ウエハ200上に形成される膜中に含まれる未結合手を減少させ、この膜の膜質を向上させることが可能となる。成膜温度を250℃以上（或いは成膜圧力を5Pa以上）とすることで、ウエハ200上への成膜反応をより促進させ、成膜速度をより高めることが可能となる。また、ウエハ200上に形成される膜中に含まれる未結合手をより減少させ、この膜の膜質をより向上させることが可能となる。

[0043] 成膜温度が400℃を超える（或いは成膜圧力が600Paを超える）と

、TEBが熱分解しやすくなり、TEBの触媒作用を利用した成膜処理を進行させることが困難となる場合がある。成膜温度を400℃以下（或いは成膜圧力を600Pa以下）とすることで、TEBの熱分解を抑制し、TEBの触媒作用を利用した成膜処理を進行させることが可能となる。成膜温度を350℃以下（或いは成膜圧力を30Pa以下）とすることで、TEBの熱分解をより確実に抑制し、TEBの触媒作用を利用した成膜処理をより確実に進行させることが可能となる。

[0044] TSAガスの供給流量は、例えば1～2000sccm、好ましくは50～200sccmの範囲内の所定の流量とする。TEBガスの供給流量は、例えば1～1000sccm、好ましくは25～100sccmの範囲内の所定の流量とする。N₂ガスを流す場合、N₂ガスの供給流量は、例えば1～10000sccmの範囲内の所定の流量とする。これらのガスの供給流量は、それぞれ、ウエハ200上に形成しようとする膜の組成に応じて適宜決定することができる。

[0045] これらの条件下でウエハ200に対してTSAガスとTEBガスとを同時に供給することにより、これらのガスを、処理室201内で適正に反応させることが可能となる。そして、TEBの有する触媒作用により、TSAの一部を分解させること、すなわち、TSAにおけるSi-H結合の少なくとも一部を切断し、TSAからHを引き抜くことが可能となる。Hが引き抜かれることにより未結合手を有することとなったTSAのSiは、ウエハ200上に速やかに吸着し、堆積する。その結果、ウエハ200上へのSi膜の成膜反応が、実用的な成膜レート、例えば5Å/min以上、好ましくは10Å/min以上のレートで進行することとなる。

[0046] TEBが触媒として作用するのは、以下の理由によるものと考えられる。すなわち、TEBは、低エネルギーの空軌道を有する化学種であり、本実施形態の反応系において、ルイス酸、すなわち、電子対受容体として作用する。これに対し、TSAは、本実施形態の反応系において、ルイス塩基、すなわち、電子対供与体として作用する。ルイス酸としてのTEBが、ルイス塩

基としてのT S Aに作用することで、T S Aからプロトン (H^+) が引き抜かれ、上述の成膜処理が進行するのである。但し、T E Bは、T S Aが有する化学結合のうち、S i - N結合ではなく、主にS i - H結合に対して作用する。そのため、上述の成膜反応の過程において、T S AにおけるS i - N結合の少なくとも一部は、切断されることなく保持（維持）される。その結果、ウエハ200上に形成されるS i 膜中に、Nが、S i - N結合を保持した状態でそのまま取り込まれることとなる。

[0047] また、上述の反応の過程において、T E Bの少なくとも一部は、T S Aと反応とすることで分解することとなる。その結果、T E Bに含まれていたBやCの少なくとも一部は、ウエハ200上に形成されるS i 膜中に取り込まれることとなる。

[0048] 上述の成膜反応を所定時間進行させることで、ウエハ200上に、B, C, Nを含む所定膜厚のS i 膜を形成することが可能となる。なお、本実施形態の成膜ステップを実施する際は、例えば、アンモニア (NH_3) ガス等のN-H結合を含む物質の供給を不実施とする。これにより、ウエハ200上に形成されるS i 膜は、N-H結合を殆ど含まない膜となる。

[0049] 後述するように、本実施形態で形成されるS i 膜は、その組成を制御することで、サイドウォールスペーサ (SWS) 用の膜として用いることもでき、また、ダブルパターニング (D P) プロセスにおけるシリコンコア、すなわち、ハードマスク (シリコンハードマスク) 用の膜として用いることもできる。ウエハ200上に形成するS i 膜をSWSとして利用する場合は、成膜ステップの実施時間を適正に調整し、その膜厚を例えば50~100 Å (5~10 nm) とするのが好ましい。また、ウエハ200上に形成するS i 膜をハードマスクとして利用する場合は、成膜ステップの実施時間を適正に調整し、その膜厚を例えば200~300 Å (20~30 nm) とするのが好ましい。

[0050] 第1原料としては、 $N(SiX_3)_3$ の構造式で表される物質（シリルアミン）を用いることができる。ここでいうXとは、水素、ハロゲノ基、アルキ

ル基、アミノ基、アルコキシ基およびヒドロキシ基からなる群より選択される少なくとも1つの官能基（置換基）のことである。但し、上述の構造式に含まれる9つのXのうち少なくとも1つは水素である必要がある。ここでいうハロゲノ基とは、1価の官能基として働くハロゲン原子のことであり、クロロ基（ $-\text{Cl}$ ）、フルオロ基（ $-\text{F}$ ）、ブロモ基（ $-\text{Br}$ ）、ヨード基（ $-\text{I}$ ）等のことである。また、ここでいうアルキル基とは、鎖状飽和炭化水素（アルカン）からHが1つ取り除かれてなり、 $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ の構造式で表される1価の官能基のことである。アルキル基としては、メチル基（ $-\text{CH}_3$ ）、エチル基（ $-\text{C}_2\text{H}_5$ ）、プロピル基（ $-\text{C}_3\text{H}_7$ ）、イソプロピル基（ $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ ）、ブチル基（ $-\text{C}_4\text{H}_9$ ）、イソブチル基（ $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ）等が挙げられる。また、ここでいうアミノ基とは、 $-\text{NR}^1\text{R}^2$ の構造式（ R^1 , R^2 はそれぞれアルキル基）で表される1価の官能基のことであり、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 等のN-H結合を含むアミノ基を意味しない。また、ここでいうアルコキシ基とは、アルキル基（R）が酸素原子（O）と結合してなり、 $-\text{OR}$ の構造式で表される1価の官能基のことである。ヒドロキシ基とは、 $-\text{OH}$ の構造式で表される1価の官能基のことである。これらの官能基を有するシリルアミンとしては、TSAの他、例えば、 $\text{N}(\text{SiH}_2(\text{NR}^1\text{R}^2))_3$ 、 $\text{N}(\text{SiH}(\text{NR}^1\text{R}^2))_3$ 、 $\text{N}(\text{Si}(\text{NR}^1\text{R}^2))_3$ が挙げられる。

[0051] また、第1原料としては、シリルアミンの他、 $\text{Si}_n\text{C}_m\text{H}_{2n+2m+2}$ （ n , m は1以上の整数）の組成式で表される物質、すなわち、不飽和結合を有さない有機シランを用いることもできる。このような有機シランとしては、モノメチルシラン（ SiCH_3 ）、モノエチルシラン（ SiC_2H_5 ）、ジメチルシラン（ SiC_2H_6 ）、1,2-ジシラプロパン（ Si_2CH_6 ）、1,3-ジシラプロパン（ Si_2CH_6 ）、トリメチルシラン（ SiC_3H_8 ）、モノプロピルシラン（ SiC_3H_8 ）、1,2-ジシラブタン（ $\text{Si}_2\text{C}_2\text{H}_{10}$ ）、1,3-ジシラブタン（ $\text{Si}_2\text{C}_2\text{H}_{10}$ ）、1,4-ジシラブタン（ $\text{Si}_2\text{C}_2\text{H}_{10}$ ）、2,3-ジシラブタン（ $\text{Si}_2\text{C}_2\text{H}_{10}$ ）、2,4-ジシラペンタン

($\text{Si}_2\text{C}_3\text{H}_{12}$)、1, 3, 5-トリシラペンタン ($\text{Si}_3\text{C}_2\text{H}_{12}$) 等の物質、すなわち、アルキル基やアルキレン基を含むシランを用いることができる。アルキレン基とは、アルカンからHが2つ取り除かれてなり、 $-\text{C}_n\text{H}_{2n+2}-$ の構造式で表される2価の官能基のことである。アルキレン基としては、メチレン基 ($-\text{CH}_2-$)、エチレン基 ($-\text{C}_2\text{H}_4-$)、プロピレン基 ($-\text{C}_3\text{H}_6-$)、ブチレン基 ($-\text{C}_4\text{H}_8-$) 等が挙げられる。

[0052] また、第1原料としては、 $\text{Si}_n\text{C}_m\text{H}_{2n+2m}$ (n は1以上の整数、 m は2以上の整数) の組成式で表される物質、すなわち、ビニル基 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) やアリル基 ($-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) を含み不飽和結合を有する有機シランや、環状構造 (シクロ構造) を有する有機シランを用いることもできる。このような有機シランとしては、ビニルシラン (SiC_2H_6)、メチルビニルシラン (SiC_3H_6)、アリルシラン (SiC_3H_6)、シラシクロブタン (SiC_3H_6)、1, 3-ジシラシクロブタン ($\text{Si}_2\text{C}_2\text{H}_6$) 等の物質を用いることができる。これらの物質は、少なくとも $\text{Si}-\text{C}$ 結合および $\text{Si}-\text{H}$ 結合を含む物質であり、 $\text{C}-\text{H}$ 結合や $\text{C}-\text{C}$ 結合を含むものもある。

[0053] なお、第1原料として、アルキル基を含むシリルアミン、すなわち、 Si ソース、 N ソースとして作用するだけでなく、 C ソースとしても作用する物質を用いることで、第1原料として TSA を用いる場合よりも、ウエハ200上に形成される Si 膜の C 濃度を増加させる方向に制御することが可能となる。

[0054] また、第1原料として、アミノ基を含むシリルアミン、すなわち、 TSA よりも $\text{Si}-\text{N}$ 結合を多く含む物質を用いることで、第1原料として TSA を用いる場合よりも、ウエハ200上に形成される Si 膜中に含まれる $\text{Si}-\text{N}$ 結合の量を増やし、この膜の N 濃度を増加させる方向に制御することが可能となる。

[0055] また、第1原料として、アルコキシ基を含むシリルアミン、すなわち、 Si ソース、 N ソースとして作用するだけでなく、 C ソース、 O ソースとしても作用する物質を用いることで、第1原料として TSA を用いる場合よりも

ウエハ200上に形成されるSi膜のC濃度を増加させる方向に制御することが可能となり、また、この膜にOを微量添加させることも可能となる。

[0056] また、第1原料として、ヒドロキシ基を含むシリルアミン、すなわち、Siソース、Nソースとして作用するだけでなく、Oソースとしても作用する物質を用いることで、ウエハ200上に形成されるSi膜中に、Oを微量添加させることも可能となる。

[0057] また、第1原料として、Si-C結合およびSi-H結合を含み、Si-N結合非含有の有機シランを用いることで、すなわち、Siソースとしては作用するものの、Nソースとしては作用しない物質を用いることで、ウエハ200上に形成されるSi膜中へのNの添加を回避することも可能となる。すなわち、ウエハ200上にN非含有のB、CがドーピングされたSi膜を形成することが可能となる。本明細書では、B、CがドーピングされたSi膜を、便宜上、シリコン硼炭化膜（SiBC膜）、或いは、単にSi膜とも称する。

[0058] このように、第1原料としては、Si-N結合またはSi-C結合と、Si-H結合と、を含み、N-H結合非含有の物質を用いる限り、水素、ハロゲノ基、アルキル基、アルキレン基、アミノ基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ビニル基およびアリル基からなる群より選択される少なくとも1つを含む物質や、これらの構造異性体や誘導体を好適に用いることができる。第1原料の種類を適正に選択することにより、ウエハ200上に形成される膜の組成や物性を、広範囲かつ緻密に制御することが可能となる。

[0059] 擬似触媒としては、 BX_3 の構造式で表される物質（ホウ素化合物）を好適に用いることができる。ここでいうXとは、水素、ハロゲノ基、アルキル基、アミノ基、アルコキシ基およびヒドロキシ基からなる群より選択される少なくとも1つの官能基のことである。これらの官能基を有するボロン化合物としては、TEBの他、例えば、ジボラン（ B_2H_6 ）等のボラン（水素化ホウ素）や、トリクロロボラン（ BCl_3 ）、トリフルオロボラン（ BF_3 ）、トリブromoボラン（ BBr_3 ）、トリヨードボラン（ BI_3 ）等のハロボランや、トリメチルボラン（ $B(CH_3)_3$ ）、トリエチルボラン（ $B(C_2H_5)_3$ ）

）、トリイソプロピルボラン（ $B(C_3H_7)_3$ ）、トリブチルボラン（ $B(C_4H_9)_3$ ）等のアルキルボランや、トリスジメチルアミノボラン（ $B[N(CH_3)_2]_3$ ）、トリスジエチルアミノボラン（ $B[N(C_2H_5)_2]_3$ ）、トリスジプロピルアミノボラン（ $B[N(C_3H_7)_2]_3$ ）、トリスジブチルアミノボラン（ $B[N(C_4H_9)_2]_3$ ）等のアミノボランや、ホウ酸トリメチル（ $B(OC_3H_7)_3$ ）、ホウ酸トリエチル（ $B(OC_2H_5)_3$ ）、ホウ酸トリプロピル（ $B(OC_3H_7)_3$ ）、ホウ酸トリブチル（ $B(OC_4H_9)_3$ ）、ホウ酸（ $B(OH)_3$ ）等のホウ酸化合物が挙げられる。

[0060] なお、擬似触媒として、C非含有の水素化ホウ素やハロボラン、すなわち、Bソースとして作用するものの、Cソースとしては作用しない物質を用いることで、ウエハ200上に形成されるSi膜中へのCの添加を回避することが可能となる。すなわち、ウエハ200上にC非含有のB、NがドーピングされたSi膜を形成することが可能となる。本明細書では、B、NがドーピングされたSi膜を、便宜上、シリコン硼窒化膜（SiBN膜）、或いは、単にSi膜とも称する。

[0061] また、擬似触媒として、TEBよりもC含有量（1分子中に含まれるC原子の数）の多いアルキルボランを用いることで、擬似触媒としてTEBを用いる場合よりも、ウエハ200上に形成されるSi膜のC濃度を増加させることが可能となる。また、擬似触媒として、TEBよりもC含有量の少ないアルキルボランを用いることで、擬似触媒としてTEBを用いる場合よりも、ウエハ200上に形成されるSi膜のC濃度を低下させる方向に制御することが可能となる。

[0062] また、擬似触媒として、アミノボラン、すなわち、Bソース、Cソースとして作用するだけでなく、Nソースとしても作用する物質を用いることで、擬似触媒としてTEBを用いる場合よりも、ウエハ200上に形成されるSi膜のN濃度を増加させる方向に制御することが可能となる。

[0063] また、擬似触媒として、上述のホウ素化合物の他、 $Al(CH_3)_3$ 、 $Al(C_2H_5)_3$ 、 $Al(C_3H_7)_3$ 等の構造式で表されるアルキル基を含むアル

ミニウム化合物や、 AlCl_3 等の構造式で表されるハロゲノ基を含むアルミニウム化合物を用いることもできる。これらの物質は、第13族元素としてのアルミニウム（Al）を含むN-H結合非含有の物質である。擬似触媒として、アルキル基を含むアルミニウム化合物を用いることで、ウエハ200上に、Si, Al, C, Nを含む膜、すなわち、Al, C, NがドーピングされたSi膜（SiAlCN膜）を形成することができる。また、擬似触媒として、アルキル基非含有のアルミニウム化合物を用いることで、ウエハ200上に、Si, Al, Nを含む膜、すなわち、Al, NがドーピングされたSi膜（SiAlN膜）を形成することができる。

[0064] このように、擬似触媒としては、第13族元素を含みN-H結合非含有の物質を用いる限り、水素、ハロゲノ基、アルキル基、アミノ基、アルコキシ基およびヒドロキシ基からなる群より選択される少なくとも1つを含む物質や、これらの構造異性体や誘導体を好適に用いることができる。擬似触媒の種類を適正に選択することにより、ウエハ200上に形成される膜の組成や物性を、広範囲かつ緻密に制御することが可能となる。

[0065] 不活性ガスとしては、 N_2 ガスの他、例えば、Arガス、Heガス、Neガス、Xeガス等の希ガスを用いることができる。

[0066] （アフターパージステップ・大気圧復帰ステップ）

成膜ステップが終了し、ウエハ200上に所望組成の膜が形成されたら、バルブ243a, 243bを閉じ、処理室201内へのTSAガス、TEBガスの供給をそれぞれ停止する。また、ガス供給管232d, 232eのそれぞれから N_2 ガスを処理室201内へ供給し、排気管231から排気する。 N_2 ガスはパージガスとして作用する。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）。

[0067] （ボートアンロード及びウエハディスチャージ）

その後、ボートエレベータ 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とともに、処理済のウエハ 200 が、ボート 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（ボートアンロード）される。ボ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 の下端開口がオリング 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、ボート 217 より取り出されることとなる（ウエハディスチャージ）。

[0068] （３）本実施形態による効果

本実施形態によれば、以下に示す 1 つ又は複数の効果が得られる。

[0069] （a）成膜ステップでは、ウエハ 200 に対し、ルイス塩基として作用する T S A ガスと、ルイス酸として作用する T E B ガスとを、同時に供給することにより、T E B を触媒として作用させることができる。この触媒作用により、ウエハ 200 上への成膜処理を、上述した低温の条件下で、実用的なレートにて進行させることが可能となる。低温の条件下で成膜処理を行うことで、ウエハ 200 が受ける熱ダメージを低減させ、熱履歴を良好に制御することが可能となる。

[0070] （b）第 1 原料として、T S A のような S i - N 結合を含み、N - H 結合非含有の物質を用いることにより、ウエハ 200 上に形成される膜中への N の添加を、N - H 結合の形態ではなく、S i - N 結合の形態で行うことが可能となる。また、成膜ステップでは、N H₃ ガス等の N - H 結合を含む物質のウエハ 200 に対する供給を不実施としていることから、ウエハ 200 上に形成される膜中への N - H 結合の添加を、より確実に抑制することも可能となる。

[0071] これらにより、ウエハ 200 上に形成される膜を、酸化耐性（アッシング耐性）の高い膜とすることが可能となる。というのも、発明者等の鋭意研究によれば、S i - N 結合の状態で膜中に取り込まれた N は膜の酸化を抑制する保護（ガード）要素として作用するのに対し、N - H 結合の状態で膜中に

取り込まれたNは膜の酸化を誘発する場合があることが分かっている。本実施形態により形成される膜（S i - N結合を多く含み、N - H結合を殆ど含まない膜）は、NソースとしてNH₃ガスを用いて形成された膜（N - H結合を多く含み、S i - N結合を殆ど含まない膜）と比較して、たとえ膜のN濃度が同程度であったとしても、高いアッシング耐性を示すことを確認済みである。

[0072] (c) 第1原料として、T S AのようなS i - N結合を含む物質を用いることにより、ウエハ200上に、良質なS i - N結合を含むS i膜を、低温で形成することが可能となる。これにより、低温で、アッシング耐性が良好な膜を形成することができ、この膜を、例えば、ハードマスクの用途として好適な犠牲膜（加工膜）や、SWSの用途として好適な低誘電率膜（L o w e r k膜）として用いることが可能となる。

[0073] なお、第1原料としてT S AよりもN含有量（1分子中に含まれるN原子の数）の多い物質を用いることで、S i膜中へのNの添加量をさらに増やすことが可能となる。このように、図4（a）に示す成膜シーケンスでは、ウエハ200上に形成されるS i膜中に含まれるS i, B, C, Nの量に対するNの量の比率（N / S i B C N比率）を、例えば、第1原料の種類を適正に選択することにより制御することが可能である。S i膜中へのNの添加量を増加させ、N / S i B C N比率を高めることで、S i膜のアッシング耐性を向上させることが可能となり、また、消衰係数（減衰係数）を低下させることが可能となる。なお、消衰係数とは、光が物質（S i膜）中を進む際にS i膜による吸収を受けて光の強度が減衰する度合いを示す係数のことであり、この値が増加するほど減衰が大きくなることを意味する。成膜工程の後に行われるフォトリソグラフィ工程において、合わせマークの確認等を確実にを行うには、S i膜の消衰係数は低い方が望ましい。なお、図4（a）に示す成膜シーケンスにおいて、成膜温度や成膜圧力を変更しても、上述のN / S i B C N比率を変化させることは困難である。

[0074] (d) 成膜ステップにおいて、T S Aガスの供給流量を増やしたり、処理室

201内におけるTSAガスの分圧や濃度を上昇させたり、第1原料としてTSAよりもSi含有量の多い物質を用いたりすることで、Si膜中に含まれるSi, B, C, Nの量に対するSiの量の比率(Si/SiBCN比率)、すなわち、Siの含有比率を高めることが可能となる。これにより、Si膜のアッシング耐性を高めることが可能となり、また、Si膜のフッ化水素(HF)等に対する耐性、すなわち、エッチング耐性を高めることが可能となる。これにより、この膜を、ハードマスクの用途として好適な犠牲膜として用いることが可能となる。このように、図4(a)に示す成膜シーケンスでは、ウエハ200上に形成されるSi膜のSi/SiBCN比率を、例えば、第1原料の供給流量(擬似触媒に対する第1原料の供給流量の比率)や第1原料の種類を適正に選択することにより制御することが可能である。なお、図4(a)に示す成膜シーケンスにおいて、成膜温度や成膜圧力を変更しても、上述のSi/SiBCN比率を変化させることは困難である。

[0075] (e) 擬似触媒として、TEBのようなB, Cを含む物質を用いることにより、ウエハ200上に形成されるSi膜中に、BやCを添加することが可能となる。

[0076] なお、成膜ステップにおいて、TEBガスの供給流量を増やしたり、処理室201内におけるTEBガスの分圧や濃度を上昇させたり、擬似触媒としてTEBよりもC含有量の多い物質を用いたりすることで、Si膜中へのBやCの添加量を増やすことが可能となる。Si膜中へのBやCの添加量を増加させ、Si膜中に含まれるSi, B, C, Nの量に対するB, Cの量の比率(B, C/SiBCN比率)を高めることで、エッチング耐性を向上させることが可能となり、また、消衰係数を低下させることが可能となる。これにより、この膜を、例えばSWSの用途として好適なLow-k膜として用いることが可能となる。

[0077] また、成膜ステップにおけるTEBガスの供給流量を減らしたり、処理室201内におけるTEBガスの分圧や濃度を下げたり、擬似触媒としてTEBよりもCの含有量の少ない物質を用いたりすることで、Si膜中へのBや

Cの添加量を減らすことが可能となる。Si膜中のB、Cの含有量を減少させることで、Si膜のアッシング耐性を向上させることが可能となる。

[0078] このように、図4(a)に示す成膜シーケンスでは、ウエハ200上に形成されるSi膜のB、C/SiBCN比率を、例えば、擬似触媒の供給流量(第1原料に対する擬似触媒の供給流量の比率)や、擬似触媒の種類を適正に選択することにより制御することが可能である。なお、図4(a)に示す成膜シーケンスにおいて、成膜温度や成膜圧力を変更しても、上述のB、C/SiBCN比率を変化させることは困難である。

[0079] (f) 擬似触媒として、TEBのようなC1等のハロゲン元素非含有のガスを用いることにより、ウエハ200上に形成されるSi膜中へのC1等の不純物の混入を回避することが可能となる。これにより、ウエハ200上に形成されるSi膜を、アッシング耐性が高く、また、エッチング耐性の高い良質な膜とすることが可能となる。

[0080] (g) 擬似触媒として、TEBのようなC1等のハロゲン元素非含有のガスを用いることにより、ウエハ200上に形成される膜の成膜レートを高めることが可能となる。というのも、擬似触媒としてBCl₃ガス等を用いると、成膜途中の膜がBCl₃によりエッチングされ、成膜レートが低下する場合がある。擬似触媒としてTEBガスを用いれば、このような現象を回避できる。

[0081] (h) TSAガスとTEBガスとの2種類のガスを用いることで、Si、B、C、Nの4元素を含む膜を形成することが可能となる。すなわち、成膜の際に、Siソース、Bソース、Cソース、Nソースの4つのソースを別々に供給する必要がない。そのため、成膜処理の所要時間を短縮させ、生産性を向上させることが可能となる。また、成膜に必要なガスの種類を少なくすることで、ガス供給系の構成を簡素化させ、装置コスト等を低減させることが可能となる。

[0082] (i) 上述の効果は、第1原料として、Si-N結合またはSi-C結合と、Si-H結合と、を含み、N-H結合非含有の物質を用いる限り、TSA

以外の物質を用いる場合であっても同様に得ることができる。また、上述の効果は、擬似触媒として、第13族元素を含みN-H結合非含有の物質を用いる限り、TEB以外の物質を用いる場合であっても同様に得ることができる。

[0083] (4) 変形例

本実施形態における成膜ステップは、以下に示す変形例のように変更することができる。

[0084] (変形例1)

図4(b)や、以下に記号[b]を用いて示す成膜シーケンスのように、成膜ステップでは、TEBガスの供給期間中に、TSAガスの供給を間欠的に所定回数(n回)行うようにしてもよい。

[0085] $TSA \times n + TEB \Rightarrow Si \cdots [b]$

[0086] 本変形例においても、図4(a)に示す成膜シーケンスと同様の効果が得られる。また、本変形例によれば、ウエハ200に対するTSAガスのトータルでの供給量(暴露量)を減少させ、ウエハ200上に形成されるSi膜のB、C/SiBCN比率を大きくすることが可能となる。結果として、ウエハ200上に形成されるSi膜のエッチング耐性を高める方向に制御したり、消衰係数を低下させる方向に制御したりすることが可能となる。

[0087] (変形例2)

図4(c)や、以下に記号[c]を用いて示す成膜シーケンスのように、成膜ステップでは、TSAガスの供給期間中に、TEBガスの供給を間欠的に所定回数(n回)行うようにしてもよい。

[0088] $TSA + TEB \times n \Rightarrow Si \cdots [c]$

[0089] 本変形例においても、図4(a)に示す成膜シーケンスと同様の効果が得られる。また、本変形例によれば、ウエハ200に対するTEBガスのトータルでの供給量(暴露量)を減少させ、ウエハ200上に形成されるSi膜のB、C/SiBCN比率を小さくすることが可能となる。結果として、ウエハ200上に形成されるSi膜のアッシング耐性を向上させる方向に制御

することが可能となる。

[0090] (変形例3)

図4 (d) や、以下に記号 [d] を用いて示す成膜シーケンスのように、成膜ステップは、さらに、DSガスを供給するステップを、TSAガスを供給するステップおよびTEBガスを供給するステップと少なくとも一定期間オーバーラップさせて行うステップを含んでいてもよい。DSガスの供給流量や供給時間は、TSAガスの供給流量や供給時間と同様に設定することができる。なお、図4 (d) や記号 [d] に示す成膜シーケンスは、成膜ステップの実施期間中、TSAガス、DSガス、TEBガスを同時かつ連続的に供給する場合を示している。

[0091] $TSA + DS + TEB \Rightarrow Si \cdots [d]$

[0092] 本変形例においても、図4 (a) に示す成膜シーケンスと同様の効果が得られる。

[0093] また、本変形例によれば、Si-H結合を含みルイス塩基として作用するDSガスと、ルイス酸として作用するTEBガスを、同時に供給することで、TEBの触媒作用によるDSからのHの引き抜き、すなわち、DSの分解を促進させることが可能となる。結果として、DSに含まれるSiを、ウエハ200上に形成されるSi膜中へ効率的に添加することが可能となる。すなわち、ウエハ200上に形成されるSi膜におけるSi含有比率 (Si/SiBCN比率) を高めることが可能となる。これにより、ウエハ200上に形成されるSi膜のアッシング耐性を向上させる方向に、また、エッチング耐性を向上させる方向に制御することが可能となる。

[0094] また、本変形例によれば、DSガスの供給流量や供給時間を調整することで、図4 (a) に示す成膜シーケンスよりも、N/SiBCN比率やB, C/SiBCN比率を広範囲にわたり自在に制御することが可能となる。

[0095] 例えば、DSガスの供給流量に対するTSAガスの供給流量の比率 (TSA/DS) を大きくすることで、ウエハ200上に形成されるSi膜におけるN/SiBCN比率を増加させる方向に制御することが可能となる。また

、上述のT S A / D S を小さくすることで、ウエハ 2 0 0 上に形成されるS i 膜におけるN / S i B C N 比率を減少させる方向に制御することが可能となる。

[0096] また例えば、D S ガスの供給流量に対するT E B ガスの供給流量の比率（T E B / D S ）を大きくすることで、ウエハ 2 0 0 上に形成されるS i 膜におけるB, C / S i B C N 比率を増加させる方向に制御することが可能となる。また、上述のT E B / D S を小さくすることで、ウエハ 2 0 0 上に形成されるS i 膜におけるB, C / S i B C N 比率を減少させる方向に制御することが可能となる。

[0097] 第2原料としては、D S の他、S i H₄、S i₃H₈、S i₄H₁₀等の物質、すなわち、一般式S i_nH_{2n+2}（nは1または2以上の整数）で表される水素化ケイ素を用いることができる。第2原料としてD S よりも高次の水素化ケイ素を用いることで、ウエハ 2 0 0 上に形成されるS i 膜におけるS i 含有比率（S i / S i B C N 比率）を高めることが可能となる。また、S i - H 結合を有する限りはT E B による触媒作用が得られることから、第2原料として、S i H₃C l、S i H₂C l₂等の化学式で表されるハロゲノ基を含むシラン（ハロシラン）を用いることもできる。また、S i H [N (C H₃)₂]₃、S i H₂ [N (C₂H₅)₂]₂等の化学式で表されるアミノ基（-N R¹ R²）を含むケイ素化合物、すなわち、S i - H 結合およびS i - N 結合を含みN - H 結合非含有のアミノシランを用いることもできる。第2原料としてこのようなアミノシランを用いることで、ウエハ 2 0 0 上に形成されるS i 膜に含まれるS i - N 結合の量を増やし、この膜のN 濃度を増加させる方向に制御することが可能となる。

[0098] （変形例 4）

以下に記号[e]を用いて示す成膜シーケンスのように、ウエハ 2 0 0 に対してT S A ガスを供給するステップ1と、ウエハ 2 0 0 に対してT E B ガスを供給するステップ2と、を交互に所定回数（n 回）行うようにしてもよい。この場合、ステップ1, 2 のそれぞれにおいて、処理室 2 0 1 内から残

留ガス等を除去する残留ガス除去ステップを不実施とする。これにより、処理室201内でTSAガスとTEBガスとを混合させ、TEBの触媒作用を利用した成膜処理を進行させることが可能となる。本変形例によれば、ウエハ200上に形成するSi膜の段差被覆性、膜厚制御性等を、TSAガスとTEBガスとを同時に供給する場合に比べ、それぞれ向上させることが可能となる。

[0099] $(TSA \rightarrow TEB) \times n \Rightarrow Si \dots [e]$

[0100] (変形例5)

記号[a]～[e]に示す成膜シーケンスは、以下のように、間に処理室201内のページを挟んで、もしくは、間に処理室201内のページを挟むことなく、繰り返したり、組み合わせたりすることが可能である。なお、複数の成膜シーケンスを組み合わせる場合は、その実施順序を入れ替えるなど任意に変更することも可能である。また、以下に示す他に、3種以上の成膜シーケンスを任意に組み合わせて用いることも可能である。

[0101] $[a] \times n \Rightarrow Si$

$[b] \times n \Rightarrow Si$

$[c] \times n \Rightarrow Si$

$[d] \times n \Rightarrow Si$

$[e] \times n \Rightarrow Si$

[0102] $([a] \rightarrow [b]) \times n \Rightarrow Si$

$([a] \rightarrow [c]) \times n \Rightarrow Si$

$([a] \rightarrow [d]) \times n \Rightarrow Si$

$([a] \rightarrow [e]) \times n \Rightarrow Si$

$([b] \rightarrow [c]) \times n \Rightarrow Si$

$([b] \rightarrow [d]) \times n \Rightarrow Si$

$([b] \rightarrow [e]) \times n \Rightarrow Si$

$([c] \rightarrow [d]) \times n \Rightarrow Si$

$([c] \rightarrow [e]) \times n \Rightarrow Si$

$$([d] \rightarrow [e]) \times n \Rightarrow S_i$$

[0103] (変形例6)

記号 [a] ~ [e] に示す成膜シーケンスでは、処理室 201 内に T S A ガスや T E B ガス等を供給する際、A P C バルブ 244 の開度をごく小さく設定するか、全閉（フルクローズ）とし、排気系を実質的に閉塞することにより、これらのガスを処理室 201 内に実質的に封じ込めた状態を所定時間維持するようにしてもよい。これにより、T E B による触媒作用を発揮させるのに必要な反応時間を十分に確保し、上述の成膜処理を確実に進行させることが可能となる。なお、A P C バルブ 244 の開度をごく小さく設定する場合、処理室 201 内への T S A ガスや T E B ガスの供給流量が処理室 201 からの T S A ガスや T E B ガスの排気流量を上回るようにするのが好ましい。また、処理室 201 内へガスを封じ込めた状態を所定時間維持する際、排気系を実質的に閉塞した状態で、処理室 201 内へ所定量のガスを供給した後、処理室 201 内へのガス供給を停止し、その状態を所定時間維持するようにすることで、ガスの使用量を削減し、ガスコストを低減させることが可能となる。

[0104] <他の実施形態>

以上、本発明の実施形態を具体的に説明した。但し、本発明は上述の実施形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で種々変更可能である。

[0105] 基板処理に用いられるレシピ（処理手順や処理条件等が記載されたプログラム）は、処理内容（形成する膜の膜種、組成比、膜質、膜厚、処理手順、処理条件等）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、基板処理を開始する際、C P U 121a が、記憶装置 121c 内に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（処理手順や処理条件等の入力負担等）を低減でき、操作ミスを回避しつつ、基板処理を迅速に開始できるようになる。

[0106] 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するようにしてもよい。

[0107] 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。本発明は上述の実施形態に限定されず、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、上述の実施形態では、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。本発明は上述の実施形態に限定されず、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。

[0108] 例えば、図 9 に示す処理炉 302 を備えた基板処理装置を用いて膜を形成する場合にも、本発明は好適に適用できる。処理炉 302 は、処理室 301 を形成する処理容器 303 と、処理室 301 内へガスをシャワー状に供給するガス供給部としてのシャワーヘッド 303s と、1 枚または数枚のウエハ 200 を水平姿勢で支持する支持台 317 と、支持台 317 を下方から支持する回転軸 355 と、支持台 317 に設けられたヒータ 307 と、を備えている。シャワーヘッド 303s のインレット（ガス導入口）には、ガス供給ポート 332a, 332b が接続されている。ガス供給ポート 332a には、上述の実施形態の第 1、第 2 原料供給系と同様の供給系が接続されている。ガス供給ポート 332b には、上述の実施形態の擬似触媒供給系と同様の供給系が接続されている。シャワーヘッド 303s のアウトレット（ガス排

出口)には、処理室301内へガスをシャワー状に供給するガス分散板が設けられている。シャワーヘッド303sは、処理室301内へ搬入されたウエハ200の表面と対向(対面)する位置に設けられている。処理容器303には、処理室301内を排気する排気ポート331が設けられている。排気ポート331には、上述の実施形態の排気系と同様の排気系が接続されている。

[0109] また例えば、図10に示す処理炉402を備えた基板処理装置を用いて膜を形成する場合にも、本発明は好適に適用できる。処理炉402は、処理室401を形成する処理容器403と、1枚または数枚のウエハ200を水平姿勢で支持する支持台417と、支持台417を下方から支持する回転軸455と、処理容器403内のウエハ200に向けて光照射を行うランプヒータ407と、ランプヒータ407の光を透過させる石英窓403wと、を備えている。処理容器403には、ガス供給ポート432a, 432bが接続されている。ガス供給ポート432aには、上述の実施形態の第1、第2原料供給系と同様の供給系が接続されている。ガス供給ポート432bには、上述の実施形態の擬似触媒供給系と同様の供給系が接続されている。ガス供給ポート432a, 432bは、処理室401内へ搬入されたウエハ200の端部の側方、すなわち、処理室401内へ搬入されたウエハ200の表面と対向しない位置にそれぞれ設けられている。処理容器403には、処理室401内を排気する排気ポート431が設けられている。排気ポート431には、上述の実施形態の排気系と同様の排気系が接続されている。

[0110] これらの基板処理装置を用いる場合においても、上述の実施形態や変形例と同様な処理手順、処理条件にて成膜処理を行うことができ、上述の実施形態や変形例と同様の効果が得られる。

[0111] 上述の実施形態や変形例では、基板上に主元素としてSiを含む膜を形成する例について説明したが、本発明はこのような態様に限定されない。すなわち、本発明は、Siの他、ゲルマニウム(Ge)、B等の半金属元素を主元素として含む膜を基板上に形成する場合にも、好適に適用することができる。

る。また、本発明は、チタン（Ti）、ジルコニウム（Zr）、ハフニウム（Hf）、ニオブ（Nb）、タンタル（Ta）、モリブデン（Mo）、タングステン（W）、イットリウム（Y）、La（ランタン）、ストロンチウム（Sr）、アルミニウム（Al）等の金属元素を主元素として含む膜を基板上に形成する場合にも、好適に適用することができる。

[0112] また、上述の実施形態や変形例等は、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、上述の実施形態の処理手順、処理条件と同様とすることができる。

実施例

[0113] （実施例１）

上述の実施形態における基板処理装置を用い、成膜評価A1～A3をそれぞれ実施した。成膜評価A1では、図4（a）に示す成膜シーケンスによる成膜処理を、成膜温度300℃、325℃、350℃の各条件下でそれぞれ実施した。成膜評価A2では、ウエハに対してTEBガスを単体で供給する成膜シーケンスによる成膜処理を、成膜温度325℃、350℃、375℃、400℃の各条件下でそれぞれ実施した。成膜評価A3では、ウエハに対してTSAガスを単体で供給する成膜シーケンスによる成膜処理を、成膜温度500℃、525℃の各条件下でそれぞれ実施した。他の処理条件は、上述の実施形態に記載の条件範囲内の条件であって、成膜評価A1～A3で共通の条件とした。

[0114] そして、成膜評価A1～A3における成膜レートをそれぞれ評価した。図6は、成膜レートの評価結果を示す図である。図6の横軸は成膜温度を、縦軸は成膜レート（Å/min）をそれぞれ示している。図6の◆、■、▲は成膜評価A1～A3をそれぞれ示している。図6によれば、成膜評価A1では、成膜温度を300℃とした場合には実用的な成膜レートが得られにくいものの、成膜温度を325℃以上とすることで実用的な成膜レートが得られることが分かる。また、成膜評価A2では、成膜温度を350℃以下とした場合には実用的な成膜レートが得られにくいものの、成膜温度を375℃以

上とすることで実用的な成膜レートが得られることが分かる。また、成膜評価A3では、成膜温度を500℃以下とした場合には実用的な成膜レートが得られにくいものの、成膜温度を525℃以上とすることで実用的な成膜レートが得られることが分かる。

[0115] このように、TSAガスとTEBガスとを同時に供給することにより、これらのガスをそれぞれ単独で供給する場合よりも、成膜温度を低下させることが可能となる。また、TSAガスとTEBガスとを同時に供給することにより、これらのガスをそれぞれ単独で供給する場合には成膜処理を進行させることが不可能な低温領域において、実用的な成膜レートで成膜処理を進行させることも可能となる。これは、TSAガスと一緒にTEBガスを供給することにより、TSAを活性化させるために必要となるエネルギー（活性化エネルギー）の量が低下し、TSAが活性化しやすくなったためと考えられる。なお、発明者等は、TSAガスとTEBガスとを同時に供給する場合、処理室内の圧力（処理室内におけるTSAガスやTEBガスの分圧等）を適正に調整することにより、300℃以下のさらなる低温領域、例えば250℃以下の温度条件下においても、実用的な成膜レートで成膜処理を進行させることが可能となることを確認している。

[0116] （実施例2）

上述の実施形態における基板処理装置を用い、成膜評価B1～B3をそれぞれ実施した。成膜評価B1では、図4（a）に示す成膜シーケンスによる成膜処理を、成膜温度350℃、処理室内におけるTSAガスとTEBガスの合計分圧3Paの条件下で実施した。成膜評価B2では、成膜評価B1と同様の成膜処理を、成膜温度325℃、処理室内におけるTSAガスとTEBガスの合計分圧3Pa、9Pa、30Paの各条件下でそれぞれ実施した。成膜評価B3では、成膜評価B1と同様の成膜処理を、成膜温度300℃、処理室内におけるTSAガスとTEBガスの合計分圧3Pa、9Pa、30Paの各条件下でそれぞれ実施した。他の処理条件は、上述の実施形態に記載の条件範囲内の条件であって、成膜評価B1～B3で共通の条件とした

。

[0117] そして、成膜評価B 1～B 3における成膜レートをそれぞれ評価した。図7は、成膜レートの評価結果を示す図である。図7の横軸はT S AガスとT E Bガスの合計分圧（P a）を、縦軸は成膜レート（Å／m i n）をそれぞれ示している。図7の◆、■、▲は成膜評価B 1～B 3をそれぞれ示している。図7によれば、成膜温度を高くするほど、また、T S AガスとT E Bガスの合計分圧を大きくするほど、成膜レートが上昇することが分かる。また、成膜評価B 1では、T S AガスとT E Bガスの合計分圧を3 P aとした場合であっても実用的な成膜レートが得られることが分かる。また、成膜評価B 2では、T S AガスとT E Bガスの合計分圧を3 P aとした場合には実用的な成膜レートが得られにくいものの、T S AガスとT E Bガスの合計分圧を9 P aに高めることで実用的な成膜レートが得られることが分かる。また、成膜評価B 3では、T S AガスとT E Bガスの合計分圧を9 P a以下とした場合には実用的な成膜レートが得られにくいものの、T S AガスとT E Bガスの合計分圧を3 0 P aに高めることで実用的な成膜レートが得られることが分かる。

[0118] このように、T S AガスとT E Bガスとを同時に供給し、処理室内におけるT S AガスとT E Bガスの合計分圧を適正に調整することにより、3 5 0℃以下の低温領域、例えば3 2 5℃、3 0 0℃の温度条件下において、実用的な成膜レートで成膜処理を進行させることが可能となる。なお、発明者等は、処理室内におけるT S AガスとT E Bガスの合計分圧を適正に調整することにより、3 0 0℃以下のさらなる低温領域、例えば2 5 0℃以下の温度条件下においても、実用的な成膜レートで成膜処理を進行させることが可能となることを確認している。

[0119] （実施例3）

上述の実施形態における基板処理装置を用い、成膜評価C 1～C 8をそれぞれ実施した。成膜評価C 1～C 4では図4（a）に示す成膜シーケンスによる成膜処理を、成膜評価C 5～C 7では図4（d）に示す成膜シーケンス

による成膜処理を、成膜評価C 8ではウエハに対してT S Aガス、T E Bガス、N H₃ガスを同時に供給する成膜シーケンスによる成膜処理をそれぞれ実施した。成膜評価C 1～C 8における成膜温度（℃）、成膜圧力（P a）、T S Aガス、D Sガス、T E Bガス、N H₃ガスの各供給流量（s c c m）は、図8（a）に示す処理条件範囲内の条件とした。他の処理条件は、上述の実施形態に記載の条件範囲内の条件であって、成膜評価C 1～C 8で共通の条件とした。

[0120] そして、成膜評価C 1～C 8で形成されたそれぞれの膜（以下、それぞれ膜C 1～C 8と称する）の組成をX P S（X線光電子分光法）により測定した。その結果を図8（b）に示す。図8（b）の横軸は膜C 1～C 8を、縦軸はこれらの膜中に含まれる各元素（S i，B，N，C等）の割合（a t %）をそれぞれ示している。

[0121] 図8（b）によれば、膜C 1～C 3の組成はほぼ同一であることが分かる。すなわち、T S Aガス、T E Bガスの供給流量を同程度とした場合、成膜温度や成膜圧力などの処理条件を異ならせても、膜の組成は殆ど変化しないことが分かる。

[0122] また、膜C 4のS i濃度は、膜C 1～C 3のS i濃度よりも高いことが分かる。すなわち、T E Bガスの供給流量に対するT S Aガスの供給流量の割合を増やすことで、ウエハ上に形成される膜のS i濃度を増加させる方向に制御できることが分かる。

[0123] これらのことから、膜の組成は、成膜温度や成膜圧力ではなく、T S Aガス、T E Bガスの供給流量によって主に決定されることが分かる。

[0124] また、膜C 5～C 7のS i濃度は、膜C 1～C 4のS i濃度よりも高いことが分かる。このことから、原料としてT S AガスとD Sガスとの両方のガスを用いることにより、すなわち、T S AガスとT E Bガスを同時に供給する際、これらのガスにさらにD Sガスを添加することにより、ウエハ上に形成される膜のS i濃度を高める方向に制御できることが分かる。また、膜C 6，C 7のS i濃度は、膜C 5のS i濃度よりも高いことが分かる。この

ことから、原料としてT S AガスとD Sガスとを用いる際、D Sガスの供給流量を増やすことで、すなわち、T S AガスとT E Bガスとを同時に供給する際、これらのガスにさらにD Sガスを添加し、その供給流量を増やすことにより、ウエハ上に形成される膜のS i濃度を高める方向に制御できることが分かる。

[0125] また、膜C 8にはOが1 5 a t %以上取り込まれており、S i濃度が低下していることが分かる。これは、膜C 8には、N H₃ガスに含まれるN－H結合が取り込まれており、これにより、膜C 8の酸化耐性が低下したためと考えられる。すなわち、成膜処理後のウエハが大気中に搬出された際、膜C 8が酸化されたためと考えられる。

[0126] なお、膜C 1～C 8は、いずれも、N非含有のS i膜、例えば、ウエハに対してB C l₃とS i H₄とを同時に供給する成膜シーケンスを行うことで形成されるS i膜よりも、消衰係数の低い膜となることを確認している。

[0127] このように、T S Aガス、T E Bガスの供給流量を適正に調整したり、これらのガスにさらにD Sガスを添加したり、さらにD Sガスの供給流量を適正に調整することにより、ウエハ上に形成されるS i膜をS iリッチ化させたり、膜のB濃度やC濃度を適正に低下させたり、膜のN濃度を適正に高めたりすることが可能となる。また、上述したようにS i膜の組成は成膜温度や成膜圧力による影響を受けにくいことから、これらの条件を広範囲に（自由に）設定することが可能となり、結果として、膜組成や膜厚のウエハ間均一性、ウエハ面内均一性を向上させることが容易となる。

符号の説明

[0128] 1 2 1 コントローラ（制御部）
2 0 0 ウエハ（基板）
2 0 1 処理室
2 0 2 処理炉
2 0 3 反応管
2 0 7 ヒータ

2 3 1 排気管

2 3 2 a ~ 2 3 2 e ガス供給管

請求の範囲

- [請求項1] 基板に対して、所定元素と窒素との化学結合または前記所定元素と炭素との化学結合と、前記所定元素と水素との化学結合と、を含み、窒素と水素との化学結合非含有の第1原料を供給する工程と、
- 前記基板に対して、第13族元素を含み窒素と水素との化学結合非含有の擬似触媒を供給する工程と、
- を少なくとも一定期間オーバーラップさせて行うことで、前記基板上に膜を形成する工程を有し、
- 前記膜を形成する工程では、窒素と水素との化学結合を含む物質の前記基板に対する供給を不実施とする半導体装置の製造方法。
- [請求項2] 前記膜を形成する工程は、前記擬似触媒が前記第1原料に含まれる水素を引き抜く条件下で行われる請求項1に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項3] 前記擬似触媒は、前記膜を形成する工程における反応系において、ルイス酸として作用する物質を含む請求項1に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項4] 前記擬似触媒は、水素、ハロゲノ基、アルキル基、アミノ基、アルコキシ基およびヒドロキシ基からなる群より選択される少なくとも1つを含む請求項1に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項5] 前記擬似触媒は第13族元素としてボロンまたはアルミニウムを含む請求項1に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項6] 前記第1原料は、前記膜を形成する工程における反応系において、ルイス塩基として作用する物質を含む請求項1に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項7] 前記第1原料は、水素、ハロゲノ基、アルキル基、アルキレン基、アミノ基、アルコキシ基およびヒドロキシ基からなる群より選択される少なくとも1つを含み、
- 前記擬似触媒は、水素、ハロゲノ基、アルキル基、アミノ基、アル

コキシ基およびヒドロキシ基からなる群より選択される少なくとも1つを含む請求項1に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項8] 前記膜を形成する工程では、前記基板の温度を150℃以上400℃以下とする請求項1に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項9] 前記膜を形成する工程では、前記基板が存在する空間の圧力を1Pa以上600Pa以下とする請求項8に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項10] 前記膜を形成する工程は、さらに、前記第1原料とは分子構造が異なり、前記所定元素と水素との化学結合を含み窒素と水素との化学結合非含有の第2原料を供給する工程を、前記第1原料を供給する工程および前記擬似触媒を供給する工程と少なくとも一定期間オーバーラップさせて行う工程を含む請求項1に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項11] 前記第2原料は一般式 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ （ n は1または2以上の整数）で表される物質である請求項10に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項12] 前記所定元素は半金属元素または金属元素を含む請求項1に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項13] 基板を収容する処理室と、

前記処理室内の基板に対して、所定元素と窒素との化学結合または前記所定元素と炭素との化学結合と、前記所定元素と水素との化学結合と、を含み、窒素と水素との化学結合非含有の第1原料を供給する第1原料供給系と、

前記処理室内の基板に対して、第13族元素を含み窒素と水素との化学結合非含有の擬似触媒を供給する擬似触媒供給系と、

前記処理室内において、基板に対して前記第1原料を供給する処理と、前記基板に対して前記擬似触媒を供給する処理と、を少なくとも一定期間オーバーラップさせて行うことで、前記基板上に膜を形成する処理を行わせ、前記膜を形成する処理では、窒素と水素との化学結合を含む物質の前記基板に対する供給を不実施とするように、前記第1

原料供給系および前記擬似触媒供給系を制御するよう構成される制御部と、

を有する基板処理装置。

[請求項14]

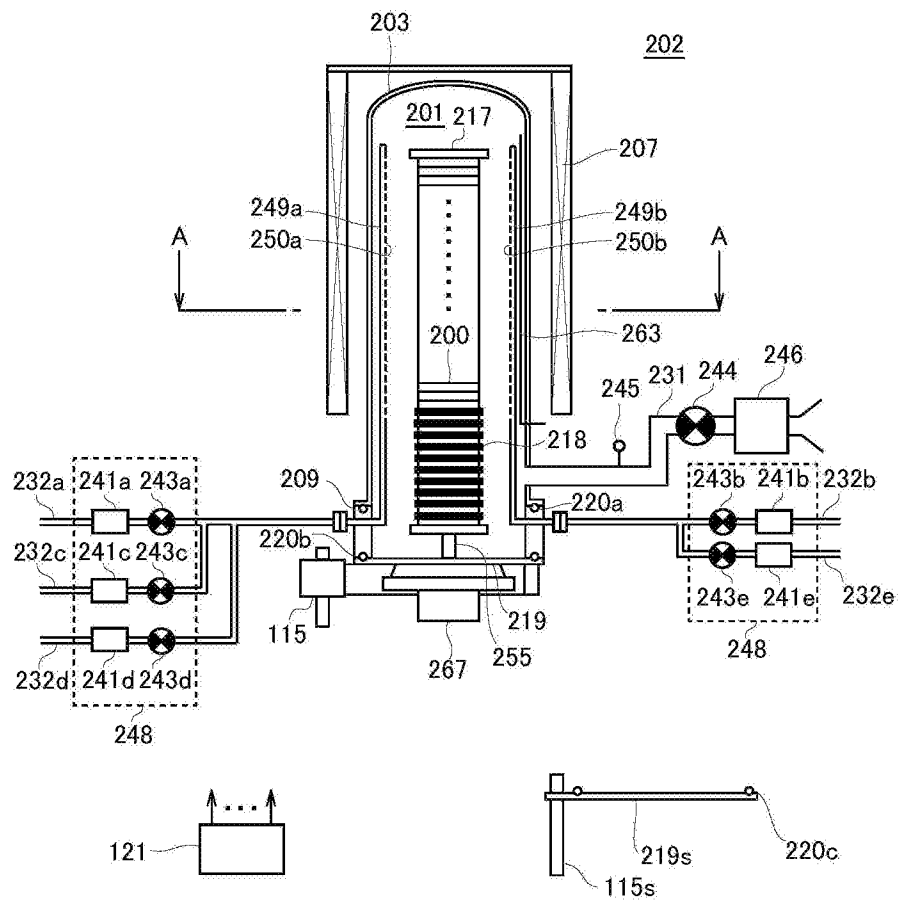
基板に対して、所定元素と窒素との化学結合または前記所定元素と炭素との化学結合と、前記所定元素と水素との化学結合と、を含み、窒素と水素との化学結合非含有の第1原料を供給する手順と、

前記基板に対して、第13族元素を含み窒素と水素との化学結合非含有の擬似触媒を供給する手順と、

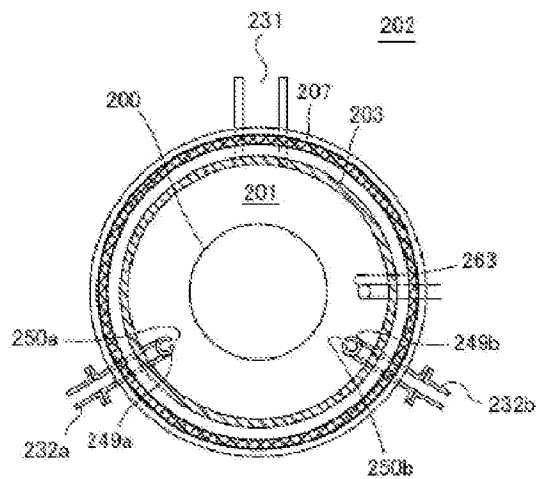
を少なくとも一定期間オーバーラップさせて行うことで、前記基板上に膜を形成する手順をコンピュータによって基板処理装置に実行させ、

前記膜を形成する手順では、窒素と水素との化学結合を含む物質の前記基板に対する供給を不実施とするプログラムを記録したコンピュータ読み取り可能な記録媒体。

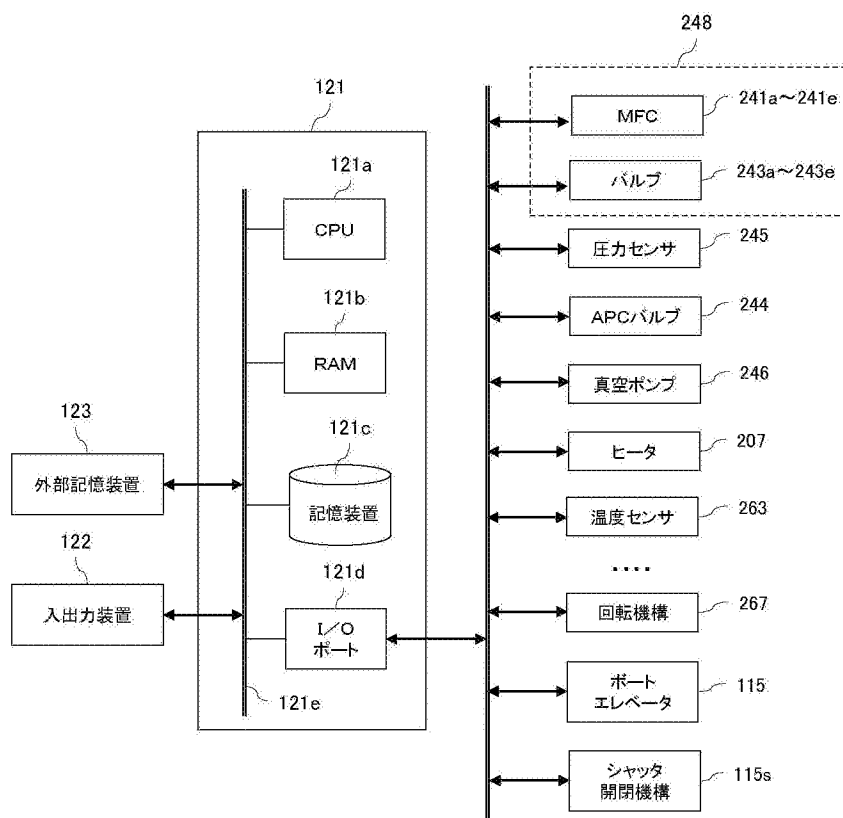
[図1]



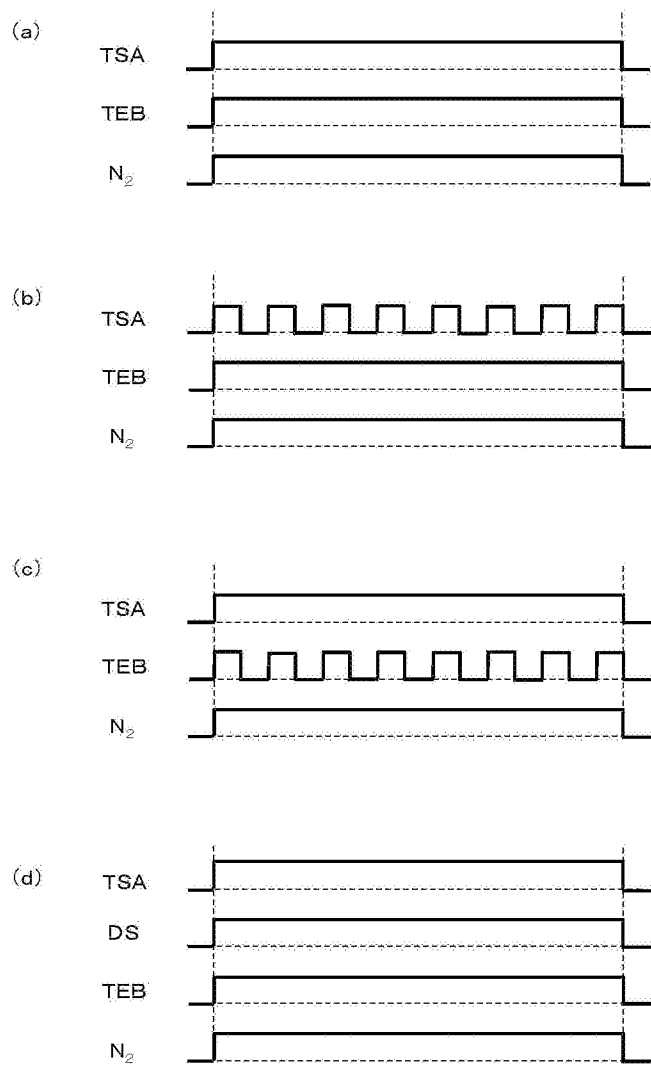
[図2]



[図3]

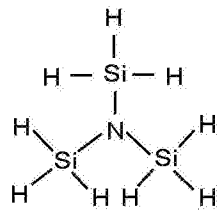


[図4]

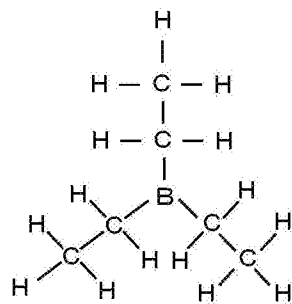


[図5]

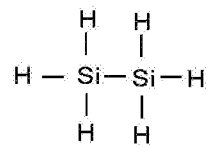
(a)



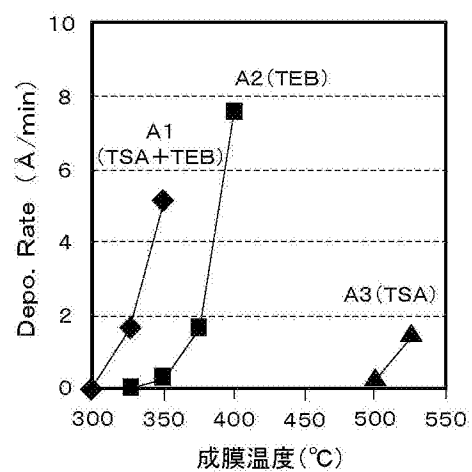
(b)



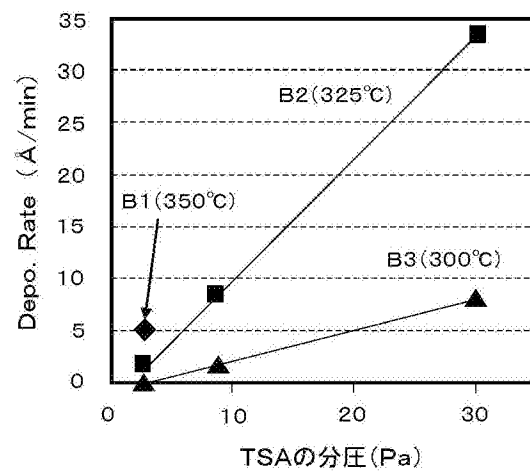
(c)



[図6]



[図7]

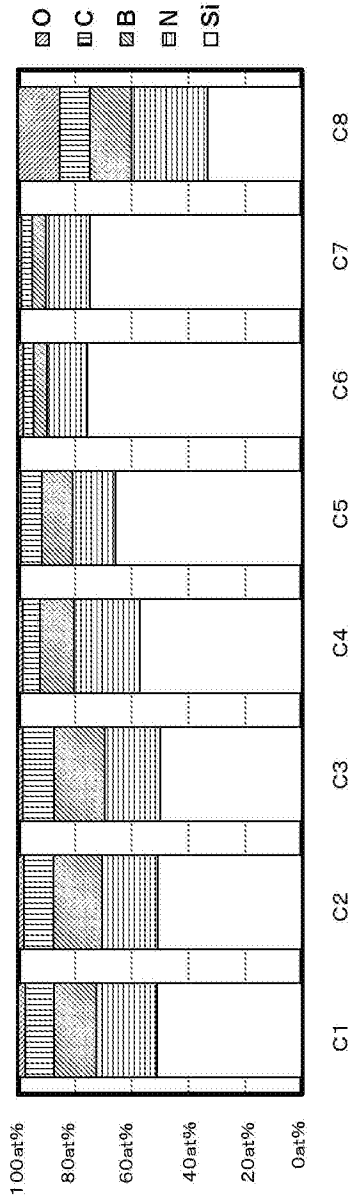


[図8]

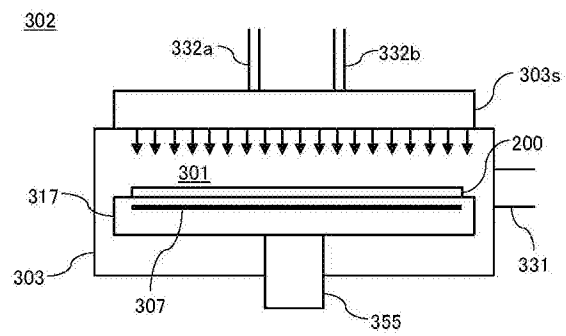
(a)

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
成膜温度 (°C)	315~335	315~335	340~360	315~335	315~335	315~335	290~310	315~335
成膜圧力 (Pa)	50~70	170~190	50~70	50~70	50~70	50~70	170~190	50~70
TSA流量 (sccm)	10~20	10~20	10~20	40~50	10~20	40~50	40~50	10~20
DS流量 (sccm)	0	0	0	0	20~40	80~100	80~90	0
TEB流量 (sccm)	3~10	3~10	3~10	3~10	3~10	3~10	3~10	3~10
NH ₃ 流量 (sccm)	0	0	0	0	0	0	0	250~350

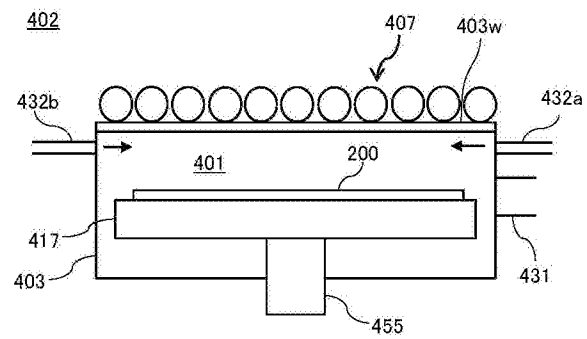
(b)



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/056067

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/205(2006.01)i, C23C16/455(2006.01)i, H01L21/31(2006.01)i,
H01L21/318(2006.01)i

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)

H01L21/205, C23C16/455, H01L21/31, H01L21/318

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 2006-287194 A (Tokyo Electron Ltd.), 19 October 2006 (19.10.2006), paragraphs [0038], [0039], [0042], [0046], [0057], [0058]; fig. 3 & US 2006/0205231 A1 paragraphs [0095] to [0100], [0110], [0111], [0137], [0138], [0140]; fig. 3 & JP 2009-65203 A & KR 10-2006-0097619 A & TW I374481 B & CN 1831191 A	1-10, 12-14 11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ 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
20 May 2016 (20.05.16)

Date of mailing of the international search report
31 May 2016 (31.05.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/056067

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2008-60455 A (Tokyo Electron Ltd.), 13 March 2008 (13.03.2008), paragraphs [0034], [0035], [0038], [0046], [0047], [0049], [0053], [0060], [0061]; fig. 3, 4, 6 & US 2008/0063791 A1 paragraphs [0053] to [0067], [0071], [0083] to [0085]; fig. 3, 4, 6 & CN 101135046 A & KR 10-2008-0020963 A & TW 200832551 A	1-10, 12-14 11
X A	JP 2006-270016 A (Tokyo Electron Ltd.), 05 October 2006 (05.10.2006), paragraphs [0028] to [0033], [0049]; fig. 3 & US 2006/0032443 A1 paragraphs [0076] to [0083], [0123] to [0125]; fig. 3 & KR 10-2006-0048790 A & CN 1881541 A	1-9, 12-14 10, 11
A	JP 2014-93331 A (Tokyo Electron Ltd.), 19 May 2014 (19.05.2014), entire text; all drawings (Family: none)	1-14
A	JP 2015-525773 A (L'Air Liquide, Societe Anonyme pour L'Etude et L'Exploitation des Procedes Georges Claude), 07 September 2015 (07.09.2015), entire text; all drawings & JP 2015-525774 A & JP 2015-528011 A & US 2015/0004317 A1 entire text; all drawings & US 2015/0166576 A1 & US 2015/0166577 A1 & WO 2014/015232 A1 & WO 2014/015237 A1 & WO 2014/015241 A1 & WO 2014/015248 A1 & EP 2875166 A1 & CN 104080944 A & KR 10-2015-0034123 A & TW 201410689 A	1-14
A	JP 2015-185614 A (Hitachi Kokusai Electric Inc.), 22 October 2015 (22.10.2015), entire text; all drawings (Family: none)	1-14
A	JP 2015-183260 A (Hitachi Kokusai Electric Inc.), 22 October 2015 (22.10.2015), entire text; all drawings (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L21/205(2006.01)i, C23C16/455(2006.01)i, H01L21/31(2006.01)i, H01L21/318(2006.01)i

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））

Int.Cl. H01L21/205, C23C16/455, H01L21/31, H01L21/318

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 2006-287194 A（東京エレクトロン株式会社）2006.10.19, 段落【0038】、【0039】、【0042】、【0046】、【0057】、【0058】、図3 & US 2006/0205231 A1, 段落[0095]-[0100]、[0110]、[0111]、[0137]、[0138]、[0140]、図3 & JP 2009-65203 A & KR 10-2006-0097619 A & TW I374481 B & CN 1831191 A	1-10, 12-14 11

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ 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矛盾するものではなく、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

20.05.2016

国際調査報告の発送日

31.05.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

正山 旭

50

9276

電話番号 03-3581-1101 内線 3559

C (続き) . 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 2008-60455 A (東京エレクトロン株式会社) 2008. 03. 13, 段落【0034】、【0035】、【0038】、【0046】、【0047】、【0049】、【0053】、【0060】、【0061】、図3、4、6 & US 2008/0063791 A1, 段落[0053]-[0067]、[0071]、[0083]-[0085]、 図3、4、6 & CN 101135046 A & KR 10-2008-0020963 A & TW 200832551 A	1-10, 12-14 11
X A	JP 2006-270016 A (東京エレクトロン株式会社) 2006. 10. 05, 段落【0028】-【0033】、【0049】、図3 & US 2006/0032443 A1, 段落[0076]-[0083]、[0123]-[0125]、図3 & KR 10-2006-0048790 A & CN 1881541 A	1-9, 12-14 10, 11
A	JP 2014-93331 A (東京エレクトロン株式会社) 2014. 05. 19, 全文、 全図 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2015-525773 A (レール・リキード・ソシエテ・アノニム・プー ル・レテュード・エ・レクスプロワタシオン・デ・プロセデ・ジョ ルジュ・クロード) 2015. 09. 07, 全文、全図 & JP 2015-525774 A & JP 2015-528011 A & US 2015/0004317 A1, 全文、全図 & US 2015/0166576 A1 & US 2015/0166577 A1 & WO 2014/015232 A1 & WO 2014/015237 A1 & WO 2014/015241 A1 & WO 2014/015248 A1 & EP 2875166 A1 & CN 104080944 A & KR 10-2015-0034123 A & TW 201410689 A	1-14
A	JP 2015-185614 A (株式会社日立国際電気) 2015. 10. 22, 全文、全 図 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2015-183260 A (株式会社日立国際電気) 2015. 10. 22, 全文、全 図 (ファミリーなし)	1-14