

(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
2020年9月24日(24.09.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/189373 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 21/285 (2006.01) C23C 16/455 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/010022

(22) 国際出願日: 2020年3月9日(09.03.2020)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2019-052809 2019年3月20日(20.03.2019) JP

(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三丁目4番地 Tokyo (JP).

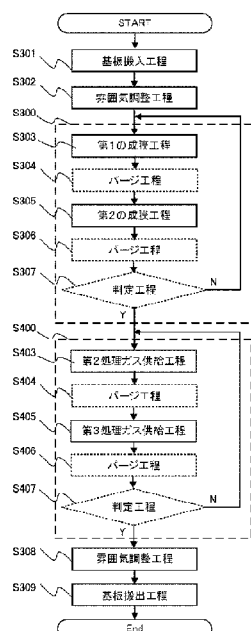
(72) 発明者:小川 有人(OGAWA, Arito); 〒9392393
富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株式会社KOKUSAI ELECTRIC

内 Toyama (JP). 清野 篤郎(SEINO, Atsuro);
〒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).

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: SEMICONDUCTOR DEVICE PRODUCTION METHOD, SUBSTRATE PROCESSING DEVICE, AND PROGRAM

(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プログラム



S301...Substrate loading step
S302, S308...Atmosphere adjusting step
S303...First film forming step
S304, S306, S404, S406...Purging step
S305...Second film forming step
S307, S407...Determining step
S309...Substrate unloading step
S403...Second processing gas supplying step
S405...Third processing gas supplying step

(57) Abstract: The present invention is for forming a low-resistance film. The present invention comprises: a step in which a substrate is accommodated in a processing chamber; a first film forming step in which a first processing gas containing a first element is supplied to the substrate, and a first film containing the first element is formed on the substrate; and a second film forming step in which a second processing gas containing a second element is supplied to the film containing the first element, and the first element is removed from the film containing the first element to modify the same into a second film containing the second element.

(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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 低抵抗な膜を形成する。基板を処理室に収容する工程と、基板に第1の元素を含む第1処理ガスを供給して、基板に第1の元素を含む第1の膜を形成する第1の成膜工程と、第1の元素を含む膜に第2の元素を含む第2処理ガスを供給して、第1の元素を含む膜から第1の元素を除去して第2の元素を含む第2の膜に改質する第2の成膜工程と、を有する。

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プログラム

技術分野

[0001] 本開示は、半導体装置の製造方法、基板処理装置およびプログラムに関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体装置の高集積化及び高性能化に伴い、様々な種類の金属膜が用いられ、３次元構造の半導体装置の製造が行なわれている（例えば特許文献１及び特許文献２参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献１：特開２０１７－６９４０７号公報
特許文献２：特開２０１８－４９８９８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ３次元構造の半導体装置の一例であるＮＡＮＤ型フラッシュメモリのコントロールゲートにはタングステン膜（Ｗ膜）等が用いられている。このＷ膜の抵抗がデバイス特性に与える影響は大きく、低抵抗な膜が要求される。

課題を解決するための手段

[0005] 本開示の一態様によれば、
基板を処理室に収容する工程と、
基板に第１の元素を含む第１処理ガスを供給して、基板に第１の元素を含む膜を形成する第１の成膜工程と、
第１の元素を含む膜に第２の元素を含む第２処理ガスを供給して、第１の元素を含む膜から第１の元素を除去して第２の元素を含む膜に改質する第２

の成膜工程と、
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、低抵抗な膜を形成することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]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におけるA－A線概略横断面図である。

[図3]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]基板処理装置の動作を示すフロー図である。

[図5]第1の成膜工程の動作を示すフロー図である。

[図6]第1の成膜工程におけるガス供給のタイミングを示す図である。

[図7]第2の成膜工程の動作を示すフロー図である。

[図8]第3の成膜工程におけるガス供給のタイミングを示す図である。

[図9]本技術の効果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0008] <実施形態>

以下、実施形態の例について、図を参照しながら説明する。

[0009] (1) 基板処理装置の構成

基板処理装置10は、加熱手段（加熱機構、加熱系）としてのヒータ207が設けられた処理炉202を備える。ヒータ207は円筒形状であり、保持板としてのヒータベース（図示せず）に支持されることにより垂直に据え付けられている。

[0010] ヒータ207の内側には、ヒータ207と同心円状に反応容器（処理容器）を構成するアウトチューブ203が配設されている。アウトチューブ203は、例えば石英（ SiO_2 ）、炭化シリコン（ SiC ）などの耐熱性材料で構成される。アウトチューブ203の形状は、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。アウトチューブ203の下方には、アウトチュ

ーブ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）などの金属材料で構成される。マニホールド209の形状は、上端及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の上端部と、アウトチューブ203との間には、シール部材としてのＯリング220aが設けられている。マニホールド209がヒータベースに支持されることにより、アウトチューブ203は垂直に据え付けられた状態となる。

[0011] アウトチューブ203の内側には、反応容器を構成するインナチューブ204が配設されている。インナチューブ204は、例えば石英、SiCなどの耐熱性材料で構成される。インナチューブ204の形状は、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。主に、アウトチューブ203と、インナチューブ204と、マニホールド209とにより処理容器（反応容器）が構成されている。処理容器の筒中空部（インナチューブ204の内側）には処理室201が形成されている。

[0012] 処理室201は、基板としてのウエハ200を後述するボート217によって水平姿勢で鉛直方向に多段に配列した状態で収容可能に構成されている。

[0013] 処理室201内には、ノズル410、420、430がマニホールド209の側壁及びインナチューブ204を貫通するように設けられている。ノズル410、420、430には、ガス供給管310、320、330が、それぞれ接続されている。ただし、本実施形態の処理炉202は上述の形態に限定されない。

[0014] ガス供給管310、320、330には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）312、321、332がそれぞれ設けられている。また、ガス供給管310、320、330には、開閉弁であるバルブ314、324、334がそれぞれ設けられている。ガス供給管310、320、330のバルブ314、324、334の下流側には、不活性ガスを供給するガス供給管510、520、530がそれぞれ

れ接続されている。ガス供給管 510, 520, 530 には、上流側から順に、MFC 512, 522, 532 及びバルブ 514, 524, 534 がそれぞれ設けられている。

[0015] また、ガス供給管 310 には、ガス供給管 310-2 が接続されていても良い。ガス供給管 310-2 には、上流側から、MFC 312-2、バルブ 314-2 が設けられている。

[0016] ガス供給管 310, 320, 330 の先端部にはノズル 410, 420, 430 がそれぞれ連結接続されている。ノズル 410, 420, 430 は、L 字型のノズルとして構成されており、その水平部はマニホールド 209 の側壁及びインナチューブ 204 を貫通するように設けられている。ノズル 410, 420, 430 の垂直部は、インナチューブ 204 の径方向外向きに突出して配置され、かつ鉛直方向に延在するように形成されているチャンネル形状（溝形状）の予備室 201a の内部に設けられており、予備室 201a 内にてインナチューブ 204 の内壁に沿って上方（ウエハ 200 の配列方向上方）に向かって設けられている。

[0017] ノズル 410, 420, 430 は、処理室 201 の下部領域から処理室 201 の上部領域まで延在するように設けられており、ウエハ 200 と対向する位置にそれぞれ複数のガス供給孔 410a, 420a, 430a が設けられている。これにより、ノズル 410, 420, 430 のガス供給孔 410a, 420a, 430a からそれぞれウエハ 200 に処理ガスを供給する。このガス供給孔 410a, 420a, 430a は、インナチューブ 204 の下部から上部にわたって複数設けられ、それぞれ同一の開口面積を有し、さらに同一の開口ピッチで設けられている。ただし、ガス供給孔 410a, 420a, 430a は上述の形態に限定されない。例えば、インナチューブ 204 の下部から上部に向かって開口面積を徐々に大きくしてもよい。これにより、ガス供給孔 410a, 420a, 430a から供給されるガスの流量をより均一化することが可能となる。

[0018] ノズル 410, 420, 430 のガス供給孔 410a, 420a, 430

aは、後述するポート217の下部から上部までの高さの位置に複数設けられている。そのため、ノズル410、420、430のガス供給孔410a、420a、430aから処理室201内に供給された処理ガスは、ポート217の下部から上部までに収容されたウエハ200の全域に供給される。ノズル410、420、430は、処理室201の下部領域から上部領域まで延在するように設けられていればよいが、ポート217の天井付近まで延在するように設けられていることが好ましい。

[0019] ガス供給管320の、MFC321とバルブ324の間には、フラッシュタンク322が配置される。

[0020] ガス供給管310からは、第1処理ガスとして、シリコン(Si)元素を含むガスが、MFC311、バルブ314、ノズル410を介して処理室201内に供給される。第1処理ガスとしては、シラン系ガスを用いることができる。シラン系ガスとは、シリコン(Si)及び水素(H)を含み、ハロゲンを含まないガスである。具体的には、モノシラン(SiH_4)ガスを用いることができる。 SiH_4 は第1の膜を形成する成膜ガスとして作用する。なお、このような第1処理ガスとして、他には、例えば、ジシラン(Si_2H_6)が有る。

[0021] また、ガス供給管310-2が設けられている場合、ガス供給管310-2からは、シリコン(Si)元素を含み第1処理ガスとは異なる処理ガス(第1の2処理ガスとも呼ぶ)が、MFC312-2、バルブ314-2、ノズル420を介して処理室201内に供給される。第1処理ガスとは異なる処理ガスとしては、例えば、シリコン(Si)及び水素を含み、ハロゲンを含むガスである。具体的には、第1処理ガスが、 SiH_4 ガスの場合、第1処理ガスとは異なる処理ガスは、ヘキサクロロジシラン(HCDS)ガスが用いられる。

[0022] ガス供給管320からは、第2処理ガスとして、金属元素を含む原料ガス(金属含有ガス)が、MFC322、バルブ324、ノズル420を介して処理室201内に供給される。第2処理ガスとしては、例えば金属元素とし

てのタングステン（W）を含み、ハロゲン系原料（ハロゲン化物、ハロゲン系タングステン原料）としての六フッ化タングステン（ WF_6 ）が用いられる。

- [0023] ガス供給管330からは、第3処理ガスとして、反応ガスが、MFC332、バルブ334、ノズル430を介して処理室201内に供給される。反応ガスとしては、例えば水素（H）を含むH含有ガスとしての例えば水素（ H_2 ）ガスを用いることができる。
- [0024] ガス供給管510、520、530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MFC512、522、532、バルブ514、524、534、ノズル410、420、430を介して処理室201内に供給される。以下、不活性ガスとして N_2 ガスを用いる例について説明するが、不活性ガスとしては、 N_2 ガス以外に、例えば、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てもよい。
- [0025] 主に、ガス供給管310、320、330、MFC311、322、332、バルブ314、324、334、ノズル410、420、430によりガス供給部が構成されるが、ノズル410、420、430のみをガス供給部と考えるてもよい。ガス供給管310から第1処理ガスを流す場合、主に、ガス供給管310、MFC311、バルブ314により第1処理ガス供給部が構成されるが、ノズル410のみを第1処理ガス供給部と考えるてもよい。また、ガス供給管320から第2処理ガスを流す場合、主に、ガス供給管320、MFC322、バルブ324により第2処理ガス供給部が構成されるが、ノズル420のみを第2処理ガス供給部に含めて考えるてもよい。また、フラッシュタンク322を第2処理ガス供給部に含めて考えるても良い。また、ガス供給管330から反応ガスを流す場合、主に、ガス供給管330、MFC332、バルブ334により第3処理ガス供給部（反応ガス供給部）が構成されるが、ノズル430のみを第3処理ガス供給部に含めて考えるてもよい。ガス供給管330から反応ガスとして窒素含有ガスを供給する場合、反

応ガス供給部を窒素含有ガス供給部と称することもできる。また、主に、ガス供給管510、520、530、MFC512、522、532、バルブ514、524、534により不活性ガス供給部が構成される。

[0026] 本実施形態におけるガス供給の方法は、インナチューブ204の内壁と、複数枚のウエハ200の端部とで定義される円環状の縦長の空間内の予備室201a内に配置したノズル410、420、430を経由してガスを搬送している。そして、ノズル410、420、430のウエハと対向する位置に設けられた複数のガス供給孔410a、420a、430aからインナチューブ204内にガスを噴出させている。より詳細には、ノズル410のガス供給孔410a、ノズル420のガス供給孔420a及びノズル430のガス供給孔430aにより、ウエハ200の表面と平行方向に向かってガス等を噴出させている。

[0027] 排気孔（排気口）204aは、インナチューブ204の側壁であってノズル410、420、430に対向した位置に形成された貫通孔であり、例えば、鉛直方向に細長く開設されたスリット状の貫通孔である。ノズル410、420、430のガス供給孔410a、420a、430aから処理室201内に供給され、ウエハ200の表面上を流れたガスは、排気孔204aを介してインナチューブ204とアウトチューブ203との間に形成された隙間で構成された排気路206内に流れる。そして、排気路206内へと流れたガスは、排気管231内に流れ、処理炉202外へと排出される。

[0028] 排気孔204aは、複数のウエハ200の側面と対向する位置に設けられており、ガス供給孔410a、420a、430aから処理室201内のウエハ200の近傍に供給されたガスは、水平方向に向かって流れた後、排気孔204aを介して排気路206内へと流れる。排気孔204aはスリット状の貫通孔として構成される場合に限らず、複数個の孔により構成されていてもよい。

[0029] マニホールド209には、処理室201内の雰囲気ガスを排気する排気管231が設けられている。排気管231には、上流側から順に、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，A P C（A u t o P r e s s u r e C o n t r o l l e r）バルブ243，真空排気装置としての真空ポンプ246が接続されている。A P Cバルブ243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内の真空排気及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弁開度を調節することで、排気コンダクタンスを調整することにより、処理室201内の圧力を調整することができる。主に、排気孔204a，排気路206，排気管231，A P Cバルブ243及び圧力センサ245により、排気部が構成される。少なくとも排気口204aを排気部とを考えても良い。真空ポンプ246を排気部に含めて考えてもよい。

[0030] 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、マニホールド209の下端に鉛直方向下側から当接されるように構成されている。シールキャップ219は、例えばS U S等の金属材料で構成される。シールキャップ219の形状は、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における処理室201の反対側には、ウエハ200を収容するポート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、アウトチューブ203の外部に垂直に設置された昇降機構としてのポートエレベータ115によって鉛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、ポート217を処理室201内外に搬入及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及びポート217に収容されたウエ

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。

[0031] 基板支持具としてのボート２１７は、複数枚、例えば１～２００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間隔を空けて配列可能なように構成されている。ボート２１７は、例えば石英やＳｉＣ等の耐熱性材料で形成される。ボート２１７の下部には、例えば石英やＳｉＣ等の耐熱性材料で形成される断熱板２１８が水平姿勢で多段（図示せず）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。ただし、本実施形態は上述の形態に限定されない。例えば、ボート２１７の下部に断熱板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。

[0032] 図２に示すように、インナチューブ２０４内には温度検出器としての温度センサ２６３が設置されており、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への通電量を調整することで、処理室２０１内の温度が所望の温度分布となるように構成されている。温度センサ２６３は、ノズル４１０、４２０及び４３０と同様にＬ字型に構成されており、インナチューブ２０４の内壁に沿って設けられている。

[0033] 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。

[0034] 記憶装置１２１ｃは、例えばフラッシュメモリ、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、後述する半導体装置の製造方法の手順や条件などが記載されたプロセスレシピなどが、読み出し可能に格納されている。プロセスレシピは、後述する半導体装置の製造方法における各工程（各ステップ）をコントローラ121に実行させ、所定の結果を得ることができ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、このプロセスレシピ、制御プログラム等を総称して、単に、プログラムともいう。本開示においてプログラムという言葉を用いた場合は、プロセス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、プロセスレシピ及び制御プログラムの組み合わせを含む場合がある。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。

[0035] I/Oポート121dは、上述のMFC312、321、332、512、522、532、312-2、バルブ314、324、334、514、524、534、314-2、圧力センサ245、APCバルブ243、真空ポンプ246、ヒータ207、温度センサ263、回転機構267、ボートエレベータ115等を、制御可能に接続されている。ここで接続とは、電氣的に直接接続されていることや、間接的に接続されていること、電気信号を直接又は間接的に送受信可能に構成されていることも含む。

[0036] 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からレシピ等を読み出す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、MFC312、321、332、512、522、532、312-2による各種ガスの流量調整動作、バルブ314、324、334、514、524、534、314-2の開閉動作、APCバルブ243の開閉動作及びAPCバルブ243による圧力センサ245に基づく圧力調整動作、温度センサ263に基づくヒータ207の温度調整動作、真空ポンプ246の起動及び停止、回転機構267によるボート217の回転及び回転速度調節動作、ボートエレベータ115によ

るポート217の昇降動作、ポート217へのウエハ200の収容動作等を制御するように構成されている。

[0037] コントローラ121は、外部記憶装置（例えば、磁気テープ、フレキシブルディスクや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メモリやメモリカード等の半導体メモリ）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。本開示において記録媒体は、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。

[0038] (2) 基板処理工程（成膜工程）

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、例えばフラッシュメモリのコントロールゲート膜や、MOSFETのワードライン電極を構成する金属膜を形成する工程の一例について、図4を用いて説明する。金属膜を形成する工程は、上述した基板処理装置10の処理炉202を用いて実行される。以下の説明において、基板処理装置10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。

[0039] なお、ウエハ200の表面には、後述のWF₆ガス中のフッ素（F）がウエハ200上に形成された絶縁膜（不図示）に拡散することを抑制するバリアメタルとしての窒化チタニウムTiN膜が形成されている。この様なバリアメタルの上にワードライン電極としてのタングステン（W）膜を形成する場合、W膜の抵抗率が高くなる課題があり、W膜の抵抗率を低くすることが求められる。

[0040] 本開示において「ウエハ」という言葉を用いた場合は、「ウエハそのもの」、「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」、「ウエ

ハとその表面に形成された構造体」を意味する場合がある。本開示において「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」、「ウエハ上に形成された所定の層や膜等の表面」、「ウエハとその表面に形成された構造体」を意味する場合がある。本開示において「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。

[0041] 以下に図４～図８に基づいて、本開示の半導体装置の製造方法のフローやガス供給シーケンスについて説明する。なお、図６、図８の横軸は時間を表し、縦軸は、それぞれのガスのＯＮ／ＯＦＦを示している。

[0042] [基板搬入工程Ｓ３０１]

複数枚のウエハ２００がボート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を支持したボート２１７は、ボートエレベータ１１５によって持ち上げられて処理室２０１内に搬入（ボートロード）される。この状態で、シールキャップ２１９はＯリング２２０を介して反応管２０３の下端開口を閉塞した状態となる。

[0043] [雰囲気調整工程Ｓ３０２]

処理室２０１内が所望の圧力（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２４３がフィードバック制御される（圧力調整）。真空ポンプ２４６は、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常時作動させた状態を維持する。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。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）。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に対する処理が完了するまでの間は継続して行われる。

[0044] [初期成膜工程Ｓ３００]

続いて、初期成膜工程Ｓ３００が行われる。初期成膜工程Ｓ３００は、少

なくとも、以下に記載する第1の成膜工程S303と第2の成膜工程S305を有する。それぞれの工程について、図5、図6、図7を用いて説明する。

[0045] [第1の成膜工程S303]

第1の成膜工程S303は、図5、図6の実線で示す様に、少なくとも、第1処理ガスの供給工程S303aを有する。なお、図5、図6の破線で示す様に、パージ工程S303b、S303d、第1処理ガスとは異なる処理ガス供給工程S303c、判定工程S303eを含む様に構成しても良い。以下に、それぞれの工程について説明する。

[0046] [第1処理ガス供給工程S303a]

第1処理ガス供給工程S303aでは、処理室201内のウエハ200に、第1処理ガスとしての SiH_4 ガスが供給される。

[0047] (SiH_4 ガス供給)

バルブ314を開き、ガス供給管310内に第1処理ガスである SiH_4 ガスを流す。 SiH_4 ガスは、MFC312により流量調整され、ノズル410のガス供給孔410aから処理室201内に供給され、排気管231から排気される。このとき、同時にバルブ514を開き、ガス供給管510内に N_2 ガス等の不活性ガスを流す。ガス供給管510内を流れた N_2 ガスは、MFC512により流量調整され、 SiH_4 ガスと一緒に処理室201内に供給され、排気管231から排気される。このとき、ノズル420やノズル430内への SiH_4 ガスの侵入を防止するために、バルブ524、534を開き、ガス供給管520、530内に N_2 ガスを流す。 N_2 ガスは、ガス供給管320、330、ノズル420、430を介して処理室201内に供給され、排気管231から排気される。このとき、ウエハ200に対して SiH_4 ガスと N_2 ガスが同時に供給されることとなる。

[0048] このときAPCバルブ243を調整して、処理室201内の圧力を、例えば1～3990Pa、好ましくは5～2660Pa、より好ましくは10～1500Paの範囲内の圧力とする。MFC312で制御する SiH_4 ガスの

供給流量は、例えば0.1～5 s l m、好ましくは0.3～3 s l m、より好ましくは0.5～2 s l mの範囲内の流量とする。具体的には、1.0 s l mとする。MFC 512, 522, 532で制御するN₂ガスの供給流量は、それぞれ例えば0.01～20 s l m、好ましくは0.1～10 s l m、より好ましくは0.1～1 s l mの範囲内の流量とする。

[0049] SiH₄ガスを供給することで、ウエハ200上に第1の膜としてのシリコン(Si)膜が形成される。なお、Si膜は、例えば、2原子層以上形成し、好ましくは、2 nm～30 nmであり、更に好ましくは5 nm程度形成する。

[0050] 第1の膜としてのSi膜は、SiH₄ガスの供給を連続的に供給して、気相成長させても良いし、二つのSi系ガスを交互に供給して、行っても良い。二つのSi系ガスを交互に供給することにより、ウエハ200上に形成された構造体表面に形成されるSi膜の均一性を向上させることが可能となる。即ち、カバレッジ特性を向上させることが可能となる。Si系ガスを交互に供給する工程のフローについて図5、図6を用いて説明する。

[0051] まず、第1処理ガス供給工程S303aの後、第1処理ガスとは異なる処理ガス供給工程S303cを行うが、第1処理ガス供給工程S303aと第1処理ガスとは異なる処理ガス供給工程S303cの間で、パージ工程S303bが行われても良い。

[0052] [パージ工程S303b]

パージ工程S303bでは、不活性ガスとしてのN₂ガスが処理室201内に供給される。処理室201内に不活性ガスとしてのN₂ガスを供給し、処理室201内の圧力調整が行われる。N₂ガスの流量は、例えば0.1～5 s l m、好ましくは0.3～3 s l m、より好ましくは0.5～2 s l mの範囲内の流量とする。この時の圧力は、後の第1ガスの供給時の圧力となる様に調整される。圧力は、例えば1～3990 Paの範囲内の圧力とする。

[0053] N₂ガスを所定時間供給後、N₂ガスの供給を停止又は流量減少させる。なお、N₂ガスの供給は、処理室201内に存在する全てのノズルから行う様に

構成しても良いし、いずれか一つから供給する様に構成しても良い。また、次の工程で使われるノズル以外のノズルから供給する様に構成しても良い。また、 N_2 ガス供給を停止又は流量減少させた状態で、所定時間維持し、処理室201内に存在する未反応の SiH_4 ガスや、副生成物を除去する。

[0054] [第1処理ガスとは異なる処理ガス（第1の2処理ガス）供給工程S303c]

第1処理ガスとは異なる処理ガス供給工程S303aでは、処理室201内のウエハ200に、第1処理ガスとは異なる処理ガスとしてのHCDSガスが供給される。

[0055] (HCDSガス供給)

バルブ314-2を開き、ガス供給管310内に第1処理ガスとは異なる処理ガスであるHCDSガスを流す。HCDSガスは、MFC312-2により流量調整され、ノズル410のガス供給孔410aから処理室201内に供給され、排気管231から排気される。このとき、同時にバルブ514を開き、ガス供給管510内に N_2 ガス等の不活性ガスを流す。ガス供給管510内を流れた N_2 ガスは、MFC512により流量調整され、HCDSガスと一緒に処理室201内に供給され、排気管231から排気される。このとき、ノズル420やノズル430内へのHCDSガスの侵入を防止するために、バルブ524, 534を開き、ガス供給管520, 530内に N_2 ガスを流す。 N_2 ガスは、ガス供給管320, 330、ノズル420, 430を介して処理室201内に供給され、排気管231から排気される。このとき、ウエハ200に対してHCDSガスと N_2 ガスが同時に供給されることとなる。

[0056] このときAPCバルブ243を調整して、処理室201内の圧力を、例えば1~3990Pa、好ましくは5~2660Pa、より好ましくは10~1500Paの範囲内の圧力とする。MFC312で制御するHCDSガスの供給流量は、例えば0.1~5slm、好ましくは0.3~3slm、より好ましくは0.5~2slmの範囲内の流量とする。具体的には、1.0slmとする。MFC512, 522, 532で制御する N_2 ガスの供給流量は、

それぞれ例えば0.01～20slm、好ましくは0.1～10slm、より好ましくは0.1～1slmの範囲内の流量とする。所定時間経過後、バルブ314-2を閉じる。

[0057] HCDSガスを供給することで、ウエハ200上に第1の膜としてのシリコン(Si)膜が形成される。

[0058] [パージ工程S303d]

続いて、パージ工程S303dが行われる。なお、パージ工程S303dは、上述のパージ工程S303bと略同様の工程であるので、説明を省略する。パージ工程S303dを行うことにより、処理室201内に存在する未反応のHCDSガスや、副生成物(HCl)を除去する。

[0059] [判定工程S303e]

続いて、判定工程S303eが行われても良い。判定工程S303eでは、第1処理ガス供給工程S303aと第1処理ガスとは異なる処理ガス供給工程S303cとが、所定回数行われたか、を判定する。所定回数行われていれば、YES(Y)判定とし、第1の成膜工程S303を終了し、次の工程を行わせる。所定回数行われていなければ、NO(N)判定として、第1の成膜工程S303を再度行わせる様に構成される。

[0060] 第1の成膜工程S303では、ウエハ200上にSi膜が形成される。

[0061] 続いて、第2の成膜工程S305が行われる。なお、第1の成膜工程S303と第2の成膜工程S305との間で、パージ工程S304が行われても良い。

[0062] [パージ工程S304]

なお、パージ工程S304は、上述のパージ工程S303b, S303dと略同様の工程であるので、説明を省略する。ここでパージ工程を行うことにより、処理室201内の第1処理ガスや第1処理ガスとは異なる処理ガスが、第2の成膜工程S305で供給される金属含有ガスと反応することを抑制することが可能となる。例えば、HCDSガスとWF6ガスとが反応し、タングステンシリサイド(WSi)が生成されることを抑制する。

[0063] [第2の成膜工程S305]

第2の成膜工程S305は、図7の実線で示す様に、少なくとも第2処理ガス供給工程S305aを有する。図7の破線で示す様に、パージ工程S305bや判定工程S305cを含む様に構成しても良い。以下にそれぞれの工程について説明する。

[0064] [第2処理ガス供給工程S305a]

第2処理ガス供給工程S305aでは、ウエハ200に第2処理ガスとしてのWF₆ガスが供給される。

[0065] (WF₆ガス供給)

バルブ324を開き、ガス供給管320内に第2処理ガスであるWF₆ガスを流す。WF₆スは、MFC321により流量調整され、ノズル420のガス供給孔420aから処理室201内に供給され、排気管231から排気される。このとき、同時にバルブ524を開き、ガス供給管520内にN₂ガス等の不活性ガスを流す。ガス供給管520内を流れたN₂ガスは、MFC522により流量調整され、WF₆ガスと一緒に処理室201内に供給され、排気管231から排気される。このとき、ノズル410やノズル430内へのWF₆ガスの侵入を防止するために、バルブ514、534を開き、ガス供給管510、530内にN₂ガスを流す。N₂ガスは、ガス供給管310、330、ノズル410、430を介して処理室201内に供給され、排気管231から排気される。このとき、ウエハ200に対してWF₆ガスとN₂ガスが同時に供給されることとなる。

[0066] このときAPCバルブ243を調整して、処理室201内の圧力を、例えば1～3990Pa、好ましくは5～2660Pa、より好ましくは10～1500Paの範囲内の圧力とする。MFC312で制御するWF₆ガスの供給流量は、例えば0.1～5slm、好ましくは0.3～3slm、より好ましくは0.5～2slmの範囲内の流量とする。具体的には、1.0slmとする。MFC512、522、532で制御するN₂ガスの供給流量は、それぞれ例えば0.01～20slm、好ましくは0.1～10slm、よ

り好ましくは0.1～1 s l mの範囲内の流量とする。

[0067] WF_6 ガスは、ウエハ200上に形成された第1の膜としてのシリコン（Si）膜と接することで次式の反応が生じる。 $6Si + 4WF_6 \rightarrow 6SiF_4 + 4W$ の反応が生じる。この反応により、ウエハ200上に形成された第1の膜としてのSi膜が、第2の膜としてのタングステン（W）膜にコンバージョン（変化）する。ウエハ200上に形成されていたSiは、 SiF_4 として脱離（昇華）する。なお、この反応の過程でウエハ200上にあったSiのサイトにWが入れ替わり、W膜が形成される。これにより、ウエハ200上にW膜が形成される。W原子（W結晶）が密に並んだ膜が形成される。よって、例えば、バリアメタル上に、直接、後述の第3の成膜工程を行って形成したW膜よりも低抵抗なW膜が形成される。

[0068] なお、好ましくは、事前にフラッシュタンク322に、 WF_6 ガスを溜めておき、 WF_6 ガスをフラッシュ供給する様に構成する。 WF_6 ガスをフラッシュ供給することにより、 WF_6 ガスを供給しつつ、反応で生じる副生成物の除去効率を向上させることができる。

[0069] ここで、ウエハ200上にSi膜が、5 nm形成されている場合は、3 nm程度のW膜が形成されるまで、 WF_6 ガスの供給を継続して、ウエハ200上のSi膜からW膜へのコンバージョンを行う。なお、W膜中の不純物（Siやフッ素（F））の除去のため、第2処理ガス供給工程S305aを間欠的に行わせても良い。言い換えると、図7に示す様に、第2処理ガス供給工程S305aとパージ工程S305bとを繰り返し行う様に構成しても良い。

[0070] [パージ工程S305b]

パージ工程S305bは、上述の他のパージ工程と略同様の手順であるため、説明を省略する。パージ工程S305bを行うことにより、ウエハ200上や処理室201内に存在する副生物を除去する。これにより、第2の膜としてのW膜中の不純物濃度を低下させることが可能となる。即ち、W膜の抵抗率を低下させることが可能となる。

[0071] [判定工程 S 3 0 5 c]

判定工程 S 3 0 5 c では、第 2 処理ガス供給工程 S 3 0 5 a が所定時間（所定回数）行われたか否かを判定する。所定回数行われていれば、YES（Y）判定とし、第 2 の成膜工程 S 3 0 5 を終了し、次の工程を行わせる。所定回数行われていなければ、No（N）判定として、第 2 の成膜工程 S 3 0 3 を再度行わせる様に構成される。

[0072] この様にして、第 2 の成膜工程 S 3 0 5 が行われる。第 2 の成膜工程 S 3 0 5 の後は、第 3 の成膜工程 S 4 0 0 が行われるが、第 2 の成膜工程 S 3 0 5 と、第 3 の成膜工程 S 4 0 0 の間で、パージ工程 S 3 0 6 と判定工程 S 3 0 7 とを行わせても良い。

[0073] [パージ工程 S 3 0 6]

パージ工程 S 3 0 6 は、上述の他のパージ工程と略同様の手順であるため、説明を省略する。パージ工程 S 3 0 6 を行うことにより、第 2 の膜としての W 膜中の不純物濃度を低下させることが可能となる。即ち、W 膜の抵抗率を低下させることが可能となる。

[0074] [判定工程 S 3 0 7]

判定工程 S 3 0 7 は、第 1 の成膜工程 S 3 0 3 と第 2 の成膜工程 S 3 0 5 とを繰り返す場合に、この 2 つの工程が、所定回数行われたか否かを判定する。所定回数行われていれば、YES（Y）判定とし、初期膜成膜工程 S 3 0 0 を終了し、次の工程を行わせる。所定回数行われていなければ、No（N）判定として、初期膜成膜工程 S 3 0 0 を再度行わせる様に構成される。

[0075] [メイン膜形成工程（第 3 の成膜工程）S 4 0 0]

初期膜成膜工程 S 3 0 0 の後、メイン膜形成工程（第 3 の成膜工程）S 4 0 0 が行われる。メイン膜形成工程 S 4 0 0 は、図 4 の実線に示す様に、少なくとも第 2 処理ガス供給工程 S 4 0 3 と、第 3 処理ガス供給工程 S 4 0 5 とが行われる。ウエハ 2 0 0 上に形成するメイン膜の膜特性を向上のため、図 4 の破線で示すパージ工程 S 4 0 4，S 4 0 6、判定工程 S 4 0 7 を行わせても良い。以下にそれぞれの工程について説明する。

[0076] [第2処理ガス供給工程S403]

第2処理ガス供給工程S403では、第2の膜としてのW膜を有する初期膜が形成されたウエハ200に対して、上述の第2処理ガス供給工程S305aと略同様の手順が行われるので、説明は省略する。第2処理ガス供給工程S403が行われることにより、第2の膜としてのW膜を有する初期膜上にWとFを含む(WF_x)膜が形成される。ここでxは4よりも小さい自然数である。なお、初期のW膜の結晶(W原子)は密に並んでおり、第2処理ガス供給工程S403では、この初期のW膜の結晶(W原子)の並びに沿って、WF_xが吸着する。

[0077] [パージ工程S404]

次に、パージ工程S404が行われる。パージ工程S404は、上述の各パージ工程と略同様の手順であるため、説明を省略する。

[0078] [第3処理ガス供給工程S405]

第3処理ガス供給工程S405では、WF_xが吸着したウエハ200に対して、第3処理ガス(反応ガス)としての、H₂ガスが供給される。

[0079] (H₂ガス供給)

バルブ334を開き、ガス供給管330内に反応ガスであるH₂ガスを流す。H₂ガスは、MFC332により流量調整され、ノズル430のガス供給孔430aから処理室201内に供給され、排気管231から排気される。このとき、ウエハ200に対してH₂ガスが供給されることとなる。このとき同時にバルブ534を開き、ガス供給管530内にN₂ガス等の不活性ガスを流す。ガス供給管530内を流れたN₂ガスは、MFC532により流量調整され、H₂ガスと一緒に処理室201内に供給され、排気管231から排気される。なお、このとき、ノズル410、420内へのH₂ガスの侵入を防止するために、バルブ514、524を開き、ガス供給管510、520内にN₂ガスを流す。N₂ガスは、ガス供給管310、320、ノズル410、420を介して処理室201内に供給され、排気管231から排気される。

[0080] このときAPCバルブ243を調整して、処理室201内の圧力を、例え

ば1～3990Paの範囲内の圧力とする。MFC332で制御するH₂ガスの供給流量は、例えば0.1～50slmの範囲内の流量とする。MFC512, 522, 532で制御するN₂ガスの供給流量は、それぞれ例えば0.1～20slmの範囲内の流量とする。H₂ガスをウエハ200に対して供給する時間は、例えば0.1～20秒の範囲内の時間とする。このときヒータ207の温度は、ウエハ200の温度が、例えば200～600℃の範囲内の温度となるような温度に設定する。処理室201内に流しているガスはH₂ガスとN₂ガスのみであり、H₂ガスの供給により、ウエハ200（表面の下地膜）上に、第3の膜として、例えば1原子層未満から数原子層程度の厚さの金属層としてのW層が形成される。

[0081] なお、ここでは、第2処理ガス供給工程S403と第3処理ガス供給工程S405とを別々に行う例を説明したが、これに限らず、第2処理ガス供給工程S403と第3処理ガス供給工程S405とを同時に行う様に構成しても良い。第2処理ガス供給工程S403と第3処理ガス供給工程S405とを別々に行うことにより、メイン膜中のF濃度の低減や、カバレッジ向上、等の効果が得られる。一方で、第2処理ガス供給工程S403と第3処理ガス供給工程S405とを同時に行うことで、これらの効果は期待できないが、成膜レートを向上させることができ、スループットを向上させることができる。

[0082] [ページ工程S406]

次に、ページ工程S406が行われる。ページ工程S406では、処理室201内に残留する未反応もしくはW層形成に寄与した後のH₂ガスを処理室201内から排除する。なお、ページ工程S406は、上述の各ページ工程と略同様の手順であるため、説明を省略する。

[0083] [判定工程S407]

次に判定工程S407が行われる。判定工程S407では、第2処理ガス供給工程S403と第3処理ガス供給工程S405とが、所定回数行われたか否かが判定される。所定回数行われていれば、YES（Y）判定とし、メ

イン膜成膜工程 S 4 0 0 を終了し、次の工程を行わせる。所定回数行われていなければ、N o (N) 判定として、メイン膜成膜工程 S 4 0 0 を再度行わせる様に構成される。

[0084] メイン膜成膜工程 S 4 0 0 の後、雰囲気調整工程 S 3 0 8 と基板搬出工程 S 3 0 9 とが行われる。それぞれについて以下に説明する。

[0085] (雰囲気調整工程 S 3 0 8)

ガス供給管 5 1 0, 5 2 0, 5 3 0 のそれぞれから N₂ ガスを処理室 2 0 1 内へ供給し、排気管 2 3 1 から排気する。N₂ 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 内が不活性ガスでパージされ、処理室 2 0 1 内に残留するガスや副生成物が処理室 2 0 1 内から除去される (アフターパージ)。その後、処理室 2 0 1 内の雰囲気が不活性ガスに置換され (不活性ガス置換)、処理室 2 0 1 内の圧力が常圧に復帰される (大気圧復帰)。

[0086] (基板搬出工程 S 3 0 9)

その後、ポートエレベータ 1 1 5 によりシールキャップ 2 1 9 が下降されて、反応管 2 0 3 の下端が開口される。そして、処理済ウエハ 2 0 0 がポート 2 1 7 に支持された状態で反応管 2 0 3 の下端から反応管 2 0 3 の外部に搬出 (ポートアンロード) される。その後、処理済のウエハ 2 0 0 は、ポート 2 1 7 より取り出される (ウエハディスチャージ)。

[0087] (3) 実施形態による効果

本実施形態の例によれば、以下に示す 1 つまたは複数の効果を得ることができる。(a) T i N 膜上に密に W 層を形成することができる。(b) W 膜の抵抗率を低下させることができる。例えば、図 9 の▲で示す様に、本技術によれば、従来技術◆に比べて、抵抗率を低減することが可能となる。(c) 被覆率 (カバレッジ) を向上させつつ、抵抗率を向上させることが可能となる。

[0088] 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。

- [0089] 上述の第1の膜は、第1の元素を主成分とする膜を意味し、第2の膜は、第2の元素を主成分とする膜を意味し、第3の膜は第2の元素を主成分とする膜を意味する。なお、第1の元素として、Siを例に説明したが、14族元素であれば、本開示の技術を適用できる可能性がある。例えば、ゲルマニウム (Ge) がある。また、第2の元素は、金属元素である。ここで、本開示における主成分とは、膜組成の原子比率が50%以上となる膜を意味し、好ましくは90%以上を構成する膜を意味する。膜組成の原子比率が増すことで、上述の反応効率が上がり、所望の膜を得ることが可能となる。
- [0090] 上述では、第2処理ガスとしてWF₆を用いて説明したが、これに限らず、四塩化チタン (TiCl₄)、四塩化タンタル (TaCl₄)、六塩化タングステン (WCl₆)、五塩化タングステン (WCl₅)、四塩化モリブデン (MoCl₄)、四塩化ケイ素 (SiCl₄)、六塩化二ケイ素 (Si₂Cl₆)、ヘキサクロロジシラン (HCDS) 等のハロゲン含有ガスおよびそれらを用いて形成される膜種に適用することができる。
- [0091] なお、第2処理ガスは、ハロゲン元素と金属元素を含むガスであれば、ウェハ200に形成された第1の膜としてのSi膜と反応し、第1の膜を第2の膜に改質させられる可能性がある。ここで、ハロゲン元素とは、フッ素 (F)、塩素 (Cl)、臭素 (Br)、ヨウ素 (I) である。金属元素は、例えば、タングステン (W)、チタニウム (Ti)、モリブデン (Mo)、ルテニウム (Ru)、アルミニウム (Al)、ハフニウム (Hf)、ジルコニウム (Zr)、ランタン (La)、等である。
- [0092] また、上述では、第1処理ガスや、第1処理ガスとは異なる処理ガスとして、Si系の原料として、SiH₄を用いて説明したが、これに限らず、SiとHを含む例えば、ジシラン (Si₂H₆)、トリスジメチルアミノシラン (SiH[N(CH₃)₂]₃) 等であっても良い。
- [0093] また、第1処理ガスは、上述のシラン系ガスを用いて、第1処理ガスとは異なる処理ガスとして、ハロシラン系のガスを用いても良い。このように、2種類の処理ガスを用いることで、膜の平坦性を向上させることが可能となる。

。ここで、ハロシラン系ガスとは、ハロゲン基を有するシラン系ガスのことである。ハロゲン基には、塩素（C l）、フッ素（F）、臭素（B r）、ヨウ素（I）等のハロゲン元素が含まれる。ハロシラン系ガスとしては、例えば、S iおよびC lを含む原料ガス、すなわち、クロロシラン系ガスを用いることができる。クロロシラン系ガスは、S iソースとして作用する。クロロシラン系ガスとしては、例えば、ヘキサクロロジシラン（S i₂C l₆、略称：H C D S）ガス、ジクロロシラン（S i H₂C l₂、略称：D C S）ガス、等を用いることができる。

[0094] また、上述では、第1処理ガスや、第1処理ガスとは異なる処理ガスとして、S i系の原料を用いたが、S i系に限らず、ホウ素（B）やリン（P）を含む原料であっても良い。例えば、ジボラン（B₂H₆）ガス、ホスフィン（P H₃）ガス、等のガスを適用することができる。

[0095] また、上述では、第3処理ガスとして、H₂ガスを用いて説明したが、これに限るものではなく、ハロゲン系材料を還元できるガスであれば良い。

[0096] また、上述では、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成膜を行う構成について説明したが、本開示はこれに限定されず、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成膜を行う場合にも、好適に適用できる。

[0097] また、上述では、半導体基板としてのウエハを用いる例を示したが、他の材料で構成される基板。例えば、セラミック基板やガラス基板等の材料を用いた基板処理を行う場合にも適用することができる。

[0098] 以上、本開示の種々の典型的な実施形態及び実施例を説明してきたが、本開示はそれらの実施形態及び実施例に限定されず、適宜組み合わせて用いることもできる。

符号の説明

- [0099] 1 0 基板処理装置
1 2 1 コントローラ
2 0 0 ウエハ（基板）

201 処理室

請求の範囲

- [請求項1] 基板を処理室に収容する工程と、
 前記基板に第1の元素を含む第1処理ガスを供給して、前記基板に第1の元素を含む第1の膜を形成する第1の成膜工程と、
 前記第1の元素を含む膜に第2の元素を含む第2処理ガスを供給して、前記第1の膜から前記第1の元素を除去して前記第2の元素を含む第2の膜に改質する第2の成膜工程と、
 を有する半導体装置の製造方法。
- [請求項2] 前記第2の成膜工程では、前記第2処理ガスを連続して供給する請求項1に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項3] 前記第2の成膜工程では、前記第2処理ガスを間欠供給する請求項1に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項4] 前記第2の成膜工程では、フラッシュタンクを介して前記第2処理ガスを供給する請求項1乃至3のいずれか一項に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項5] 前記第1の成膜工程では、前記第1処理ガスと、前記第1の元素を含み前記第1処理ガスとは異なる処理ガスを供給する工程を有する請求項1乃至4のいずれか一項に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項6] 前記第1の成膜工程では、前記第1処理ガスと前記第1処理ガスとは異なる処理ガスとを、交互に供給する請求項5に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項7] 前記第1処理ガスは、シリコンと水素を含みハロゲンを含まない原料であり、
 前記第1処理ガスとは異なる処理ガスは、シリコンと水素とハロゲンを含む原料である請求項5または6に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項8] 前記第1処理ガスは、シラン系の原料であり、
 前記第1処理ガスとは異なる処理ガスは、ハロシラン系の原料であ

る請求項 5 または 6 に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項9] 前記第 2 の膜に、前記第 2 処理ガスと第 3 処理ガスとを供給して、前記基板に第 2 の元素を含む第 3 の膜をさらに形成する第 3 の成膜工程と、を有する請求項 1 乃至 8 のいずれか一項に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項10] 前記第 3 の成膜工程では、前記第 2 処理ガスと前記第 3 処理ガスとを交互に供給する請求項 9 に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項11] 前記第 1 の元素は、14 族元素であり、前記第 2 の元素は、金属元素である請求項 1 乃至 10 のいずれか一項に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項12] 前記第 1 の膜は、前記第 1 の元素を主成分とする膜であり、前記第 2 の膜は、前記第 2 の元素を主成分とする膜である請求項 1 乃至 11 のいずれか一項に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項13] 前記第 3 の膜は、前記第 2 の元素を主成分とする膜である請求項 9 に記載の半導体装置の製造方法。

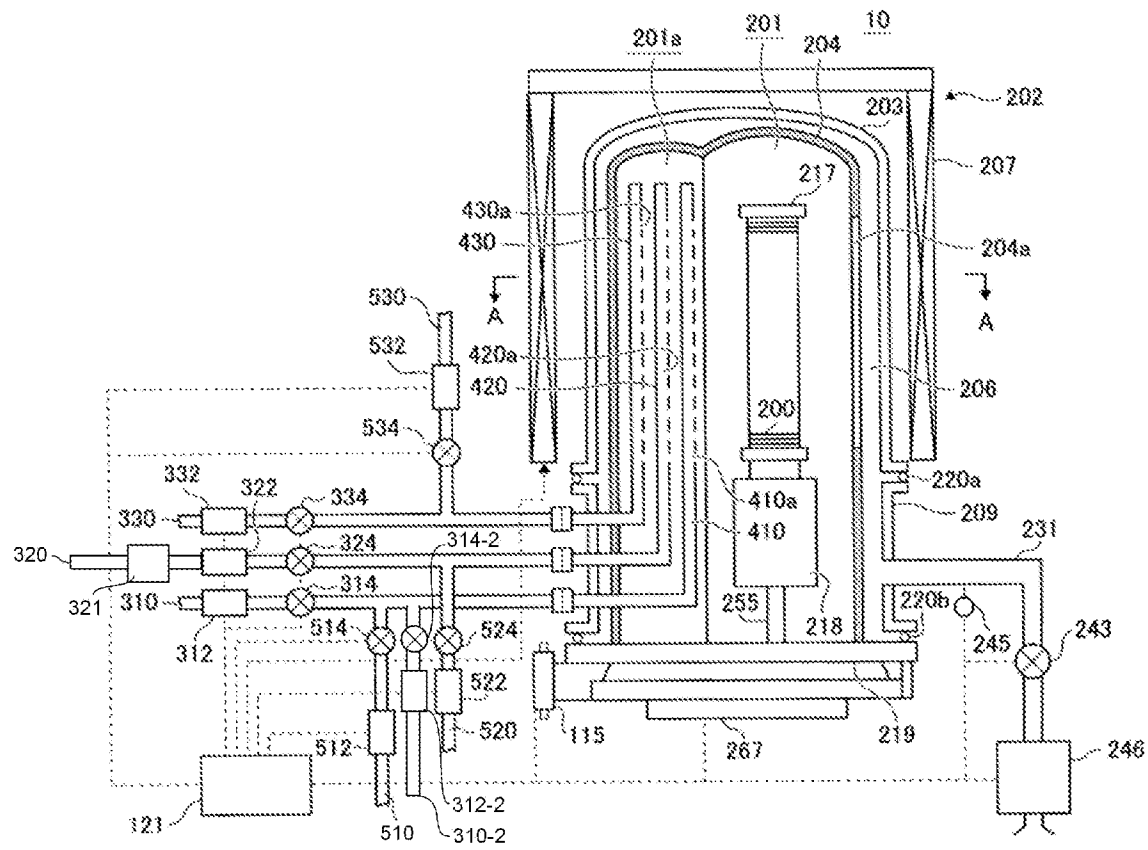
[請求項14] 基板を処理する処理室と、
前記処理室内の前記基板に対して第 1 の元素を含む第 1 処理ガスを供給する第 1 処理ガス供給部と、
前記処理室内の前記基板に対して第 2 の元素を含む第 2 処理ガスを供給する第 2 処理ガス供給部と、
前記基板に対して前記第 1 処理ガスを供給して、前記基板に第 1 の元素を含む膜を形成する処理と、前記基板上の前記第 1 の元素を含む第 1 の膜に前記第 2 処理ガスを供給して、前記第 1 の膜から前記第 1 の元素を除去して前記第 2 の元素を含む第 2 の膜に改質する処理と、を行うように前記第 1 処理ガス供給部と前記第 2 処理ガス供給部と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15] 基板を処理室に収容させる手順と、

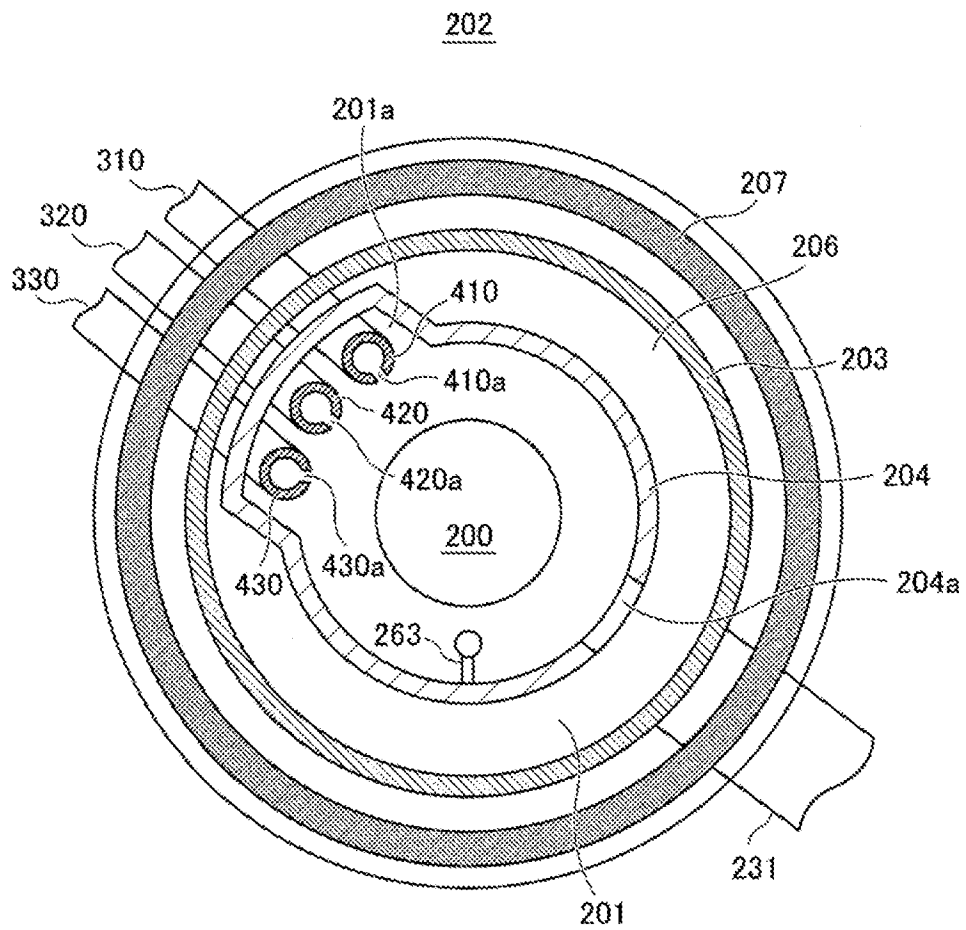
前記基板に第 1 の元素を含む第 1 処理ガスを供給して、前記基板に第 1 の元素を含む膜を成膜させる第 1 の成膜手順と、

前記第 1 の元素を含む第 1 の膜に第 2 の元素を含む第 2 処理ガスを供給して、前記第 1 の膜から前記第 1 の元素を除去して前記第 2 の元素を含む第 2 の膜に改質させる第 2 の成膜手順と、をコンピュータにより基板処理装置に実行させるプログラム。

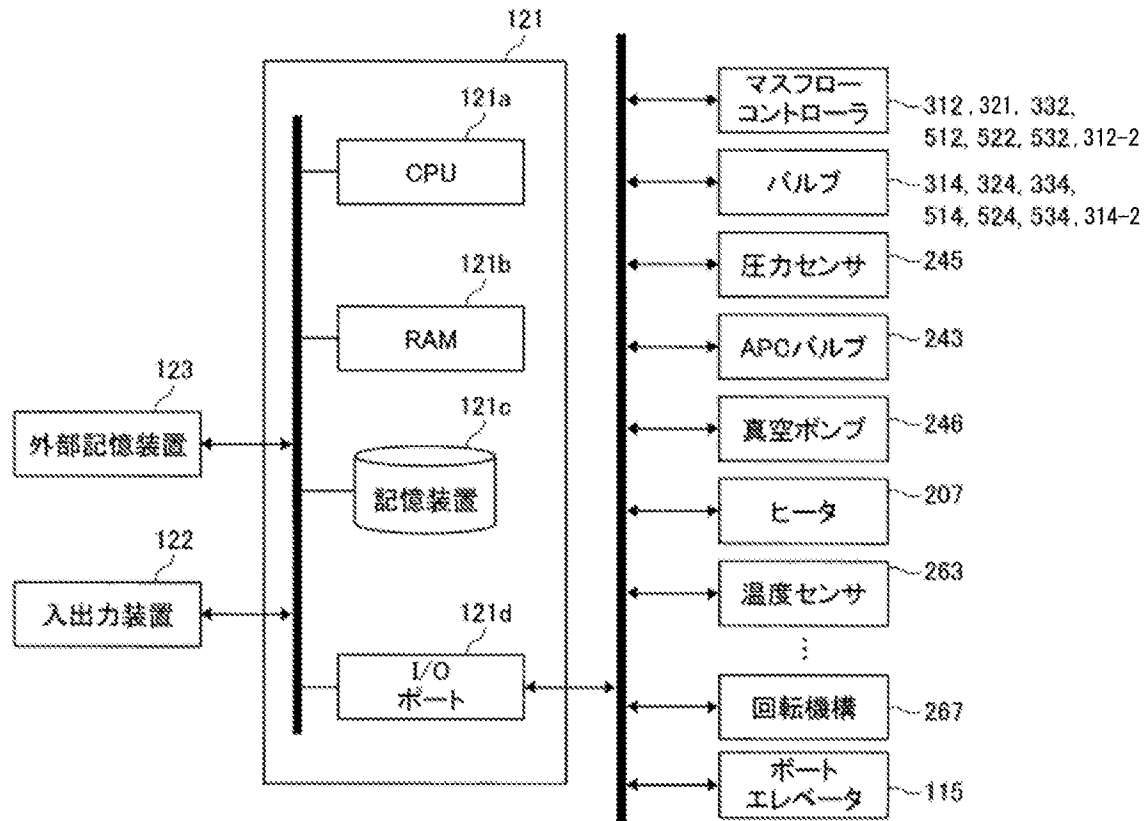
[図1]



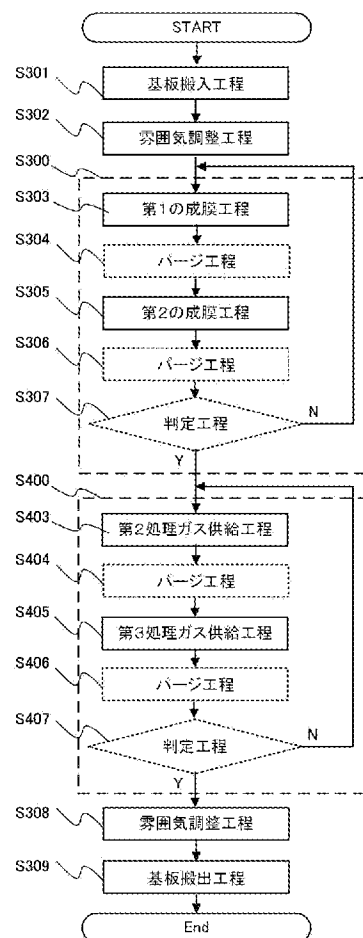
[図2]



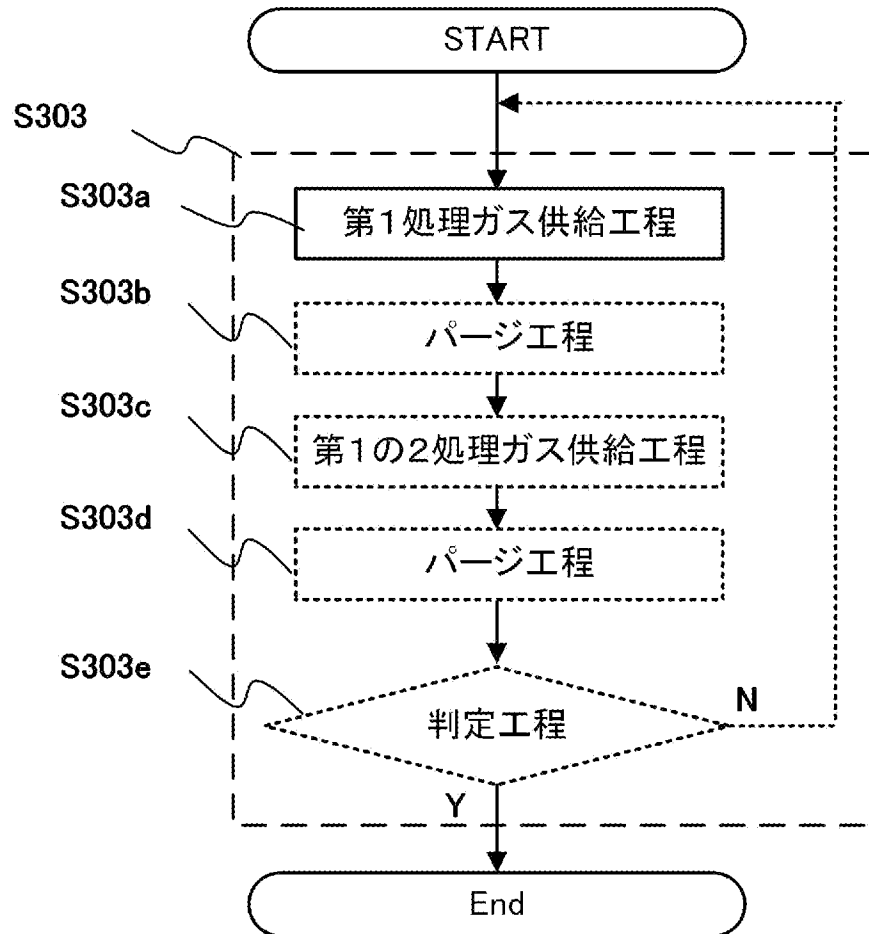
[図3]



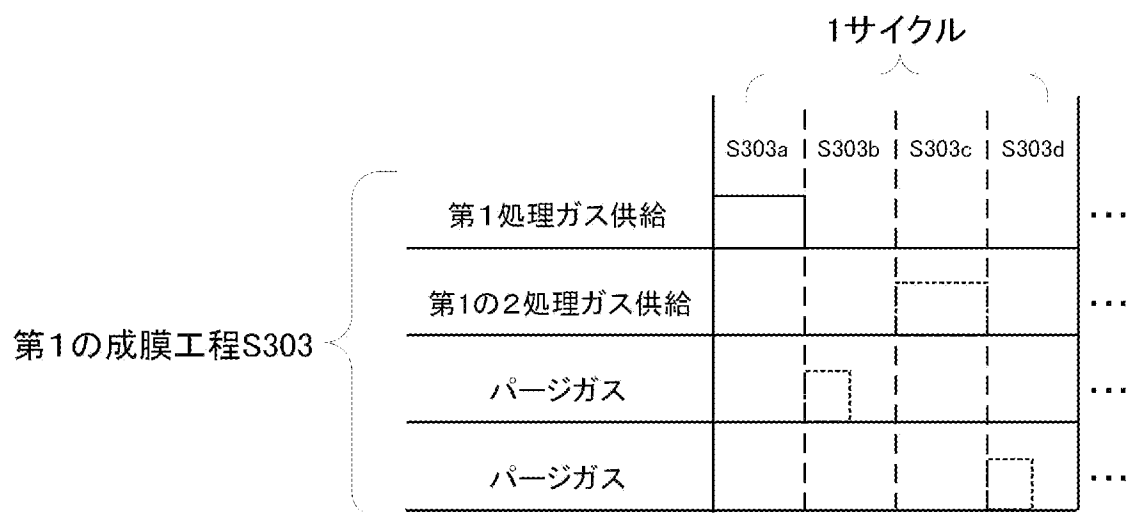
[図4]



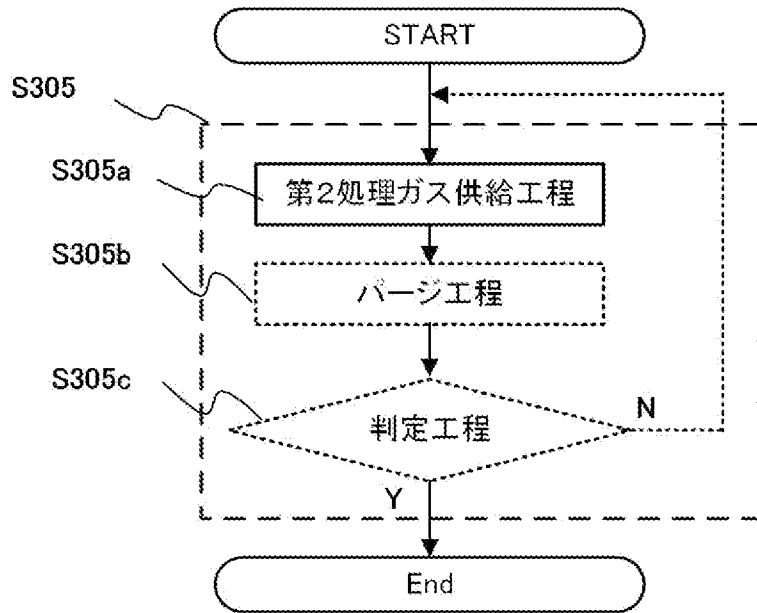
[図5]



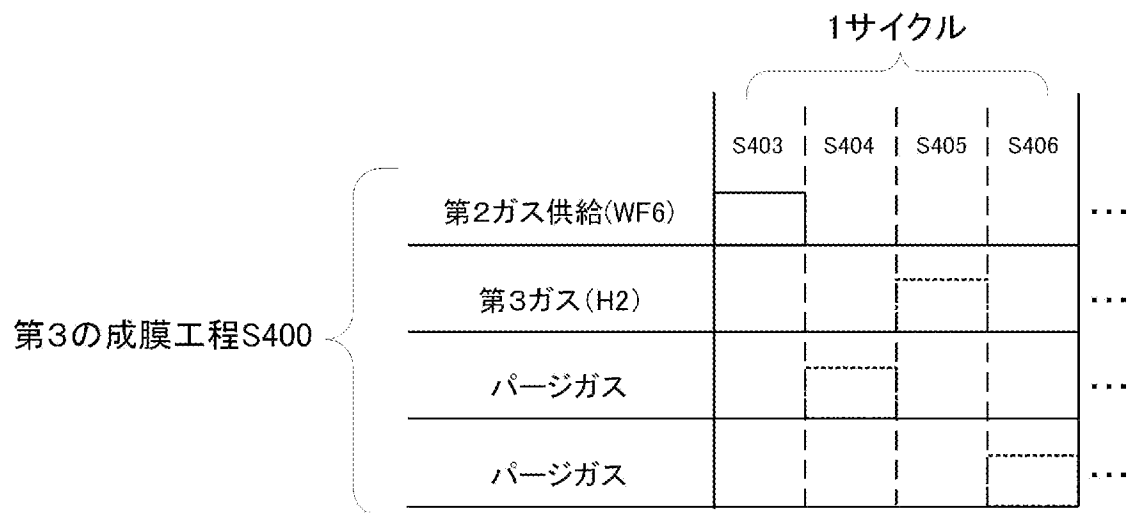
[図6]



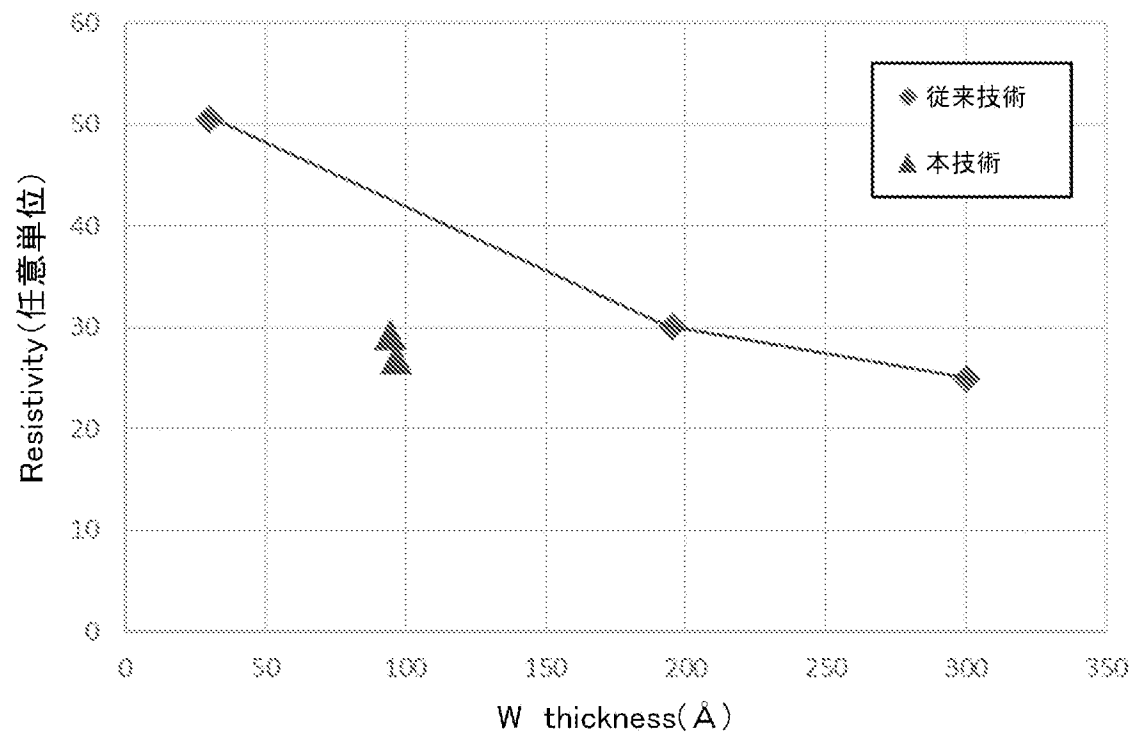
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/010022

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 21/285 (2006.01) i; C23C 16/455 (2006.01) i
FI: H01L21/285 C; C23C16/455

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)

H01L21/285; C23C16/455

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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.
Y A	JP 4-61324 A (NEC CORP.) 27.02.1992 (1992-02-27) page 3, upper left column, line 16 to upper right column, line 19, fig. 1	1-3, 11, 12, 14, 15 4-10, 13
Y A	JP 59-189624 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 27.10.1984 (1984-10-27) page 2, upper left column, line 19 to upper right column, line 2	1-3, 11, 12, 14, 15 4-10, 13
Y A	JP 6-45275 A (CITIZEN WATCH CO., LTD.) 18.02.1994 (1994-02-18) paragraph [0012]	1-3, 11, 12, 14, 15 4-10, 13
A	JP 11-340463 A (INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORP.) 10.12.1999 (1999-12-10) entire text, all drawings	1-15
A	JP 5-308058 A (FUJITSU LTD.) 19.11.1993 (1993-11-19) entire text, all drawings	1-15

☐ 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
23 April 2020 (23.04.2020)

Date of mailing of the international search report
12 May 2020 (12.05.2020)

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
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/010022

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 4-61324 A	27 Feb. 1992	(Family: none)	
JP 59-189624 A	27 Oct. 1984	(Family: none)	
JP 6-45275 A	18 Feb. 1994	(Family: none)	
JP 11-340463 A	10 Dec. 1999	US 5071788 A1 entire text, all drawings	
JP 5-308058 A	19 Nov. 1993	EP 328970 A2 (Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01L 21/285(2006.01)i; C23C 16/455(2006.01)i FI: H01L21/285 C; C23C16/455		
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）） H01L21/285; C23C16/455		
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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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
Y	JP 4-61324 A（日本電気株式会社）27.02.1992（1992-02-27） 第3頁左上欄第16行目-右上欄第19行目, 図1	1-3, 11, 12, 14, 15
A		4-10, 13
Y	JP 59-189624 A（住友電気工業株式会社）27.10.1984（1984-10-27） 第2頁左上欄第19行目-右上欄第2行目	1-3, 11, 12, 14, 15
A		4-10, 13
Y	JP 6-45275 A（シチズン時計株式会社）18.02.1994（1994-02-18） 段落[0012]	1-3, 11, 12, 14, 15
A		4-10, 13
A	JP 11-340463 A（インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション） 10.12.1999（1999-12-10） 全文, 全図	1-15
A	JP 5-308058 A（富士通株式会社）19.11.1993（1993-11-19） 全文, 全図	1-15
☐ 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 23.04.2020		国際調査報告の発送日 12.05.2020
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） 佐藤 靖史 50 5895 電話番号 03-3581-1101 内線 3559

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/JP2020/010022

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	4-61324	A	27.02.1992	(ファミリーなし)	
JP	59-189624	A	27.10.1984	(ファミリーなし)	
JP	6-45275	A	18.02.1994	(ファミリーなし)	
JP	11-340463	A	10.12.1999	US 5071788 A1 全文, 全図 EP 328970 A2	
JP	5-308058	A	19.11.1993	(ファミリーなし)	