



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103325676 B

(45)授权公告日 2016.08.31

(21)申请号 201310103396.8

(22)申请日 2013.03.20

(30)优先权数据

2012-064466 2012.03.21 JP

2013-025016 2013.02.12 JP

(73)专利权人 株式会社日立国际电气
地址 日本东京都

(72)发明人 岛本聪 渡桥由悟 桥本良知
广濑义朗

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256
代理人 杨宏军 王大方

(51)Int.Cl.

H01L 21/3105(2006.01)

H01L 21/318(2006.01)

(56)对比文件

CN 102034702 A, 2011.04.27,
CN 101106075 A, 2008.01.16,
JP 特开2010-219308 A, 2010.09.30,
TW 201201277 A, 2012.01.01,
US 2005/0159017 A1, 2005.07.21,

审查员 詹斯琦

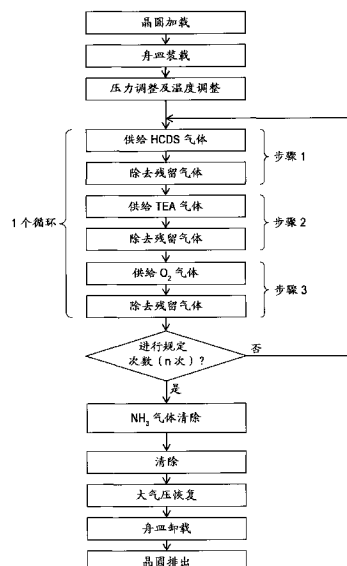
权利要求书2页 说明书31页 附图11页

(54)发明名称

半导体装置的制造方法、衬底处理方法、及
衬底处理装置

(57)摘要

本发明提供半导体装置的制造方法、衬底处理方法、及衬底处理装置。抑制在低温区域产生异物且形成品质优良的薄膜。该半导体装置的制造方法包括下述工序：形成薄膜的工序，通过进行规定次数包含下述工序的循环而在衬底上形成至少含有上述规定元素及碳的薄膜，所述工序为对处理容器内的衬底供给含有规定元素和卤元素的原料气体的工序和对处理容器内的衬底供给胺类气体的工序；和对副产物进行改性的工序，通过向薄膜形成后的处理容器内供给氯化气体而对附着于处理容器内的副产物进行改性。



1. 一种半导体装置的制造方法,其包括下述工序:

形成薄膜的工序,通过进行1次以上包含下述工序的循环而在衬底上形成至少含有规定元素及碳的薄膜,所述规定元素包括硅或金属元素,所述工序为对处理容器内的所述衬底供给含有所述规定元素和卤元素的原料气体的工序和对所述处理容器内的所述衬底供给胺类气体的工序;和

对副产物进行改性的工序,通过向实施了形成所述薄膜的工序后的所述处理容器内供给氮化气体而对附着于所述处理容器内的副产物进行改性。

2. 如权利要求1所述的半导体装置的制造方法,其中,

所述循环还包含对所述处理容器内的所述衬底供给氧化气体的工序,

在所述形成薄膜的工序中,在所述衬底上形成含有所述规定元素、氧、碳及氮的薄膜或含有所述规定元素、氧及碳的薄膜。

3. 如权利要求1所述的半导体装置的制造方法,其中,

所述对副产物进行改性的工序在将所述薄膜形成后的所述衬底收容于所述处理容器内的状态下进行。

4. 如权利要求1所述的半导体装置的制造方法,其中,

在进行所述对副产物进行改性的工序之后,将所述薄膜形成后的所述衬底从所述处理容器内搬出。

5. 如权利要求1所述的半导体装置的制造方法,其中,

所述对副产物进行改性的工序在将所述薄膜形成后的所述衬底从所述处理容器内搬出之后进行。

6. 如权利要求1所述的半导体装置的制造方法,其中,

所述副产物包含烷基。

7. 如权利要求1所述的半导体装置的制造方法,其中,

所述副产物包含烷基胺盐。

8. 如权利要求1所述的半导体装置的制造方法,其中,

所述胺类气体包含胺。

9. 如权利要求1所述的半导体装置的制造方法,其中,

所述胺类气体包含选自乙胺、甲胺、丙胺、异丙胺、丁胺及异丁胺中的至少1种胺。

10. 如权利要求1所述的半导体装置的制造方法,其中,

所述胺类气体包含选自三乙胺、二乙胺、一乙胺、三甲胺、二甲胺、一甲胺、三丙胺、二丙胺、一丙胺、三异丙胺、二异丙胺、一异丙胺、三丁胺、二丁胺、一丁胺、三异丁胺、二异丁胺、一异丁胺中的至少1种胺。

11. 如权利要求1所述的半导体装置的制造方法,其中,

在所述形成薄膜的工序中,在所述衬底上形成含有所述规定元素、碳及氮的薄膜。

12. 一种衬底处理方法,其包括下述工序:

形成薄膜的工序,通过进行1次以上包含下述工序的循环而在所述衬底上形成至少含有规定元素及碳的薄膜,所述规定元素包括硅或金属元素,所述工序为对处理容器内的所述衬底供给含有所述规定元素和卤元素的原料气体的工序和对所述处理容器内的所述衬底供给胺类气体的工序;和

对副产物进行改性的工序,通过向实施了形成所述薄膜的工序后的所述处理容器内供给氮化气体而对附着于所述处理容器内的副产物进行改性。

13.一种衬底处理装置,其具有:

处理容器,其收容衬底;

原料气体供给系统,其向所述处理容器内供给含有规定元素和卤元素的原料气体,所述规定元素包括硅或金属元素;

胺类气体供给系统,其向所述处理容器内供给胺类气体;

氮化气体供给系统,其向所述处理容器内供给氮化气体;和

控制部,其对所述原料气体供给系统、所述胺类气体供给系统及所述氮化气体供给系统进行控制,以进行下述处理:

形成薄膜的处理,通过进行1次以上包含下述处理的循环而在所述衬底上形成至少含有所述规定元素及碳的薄膜,所述处理为对所述处理容器内的衬底供给所述原料气体的处理和对所述处理容器内的所述衬底供给所述胺类气体的处理;和对副产物进行改性的处理,通过向实施了形成所述薄膜的工序后的所述处理容器内供给氮化气体而对附着于所述处理容器内的副产物进行改性。

半导体装置的制造方法、衬底处理方法、及衬底处理装置

技术领域

[0001] 本发明涉及包含在衬底上形成薄膜的工序的半导体装置的制造方法、衬底处理方法、及衬底处理装置。

背景技术

[0002] 在包含晶体管等的半导体装置(器件)的微细化的同时,微粒(异物)对生产成品率的影响增大。而且,随之对于在作为半导体装置的制造工序的一个工序进行的成膜工序中抑制异物的产生量的要求越来越高。例如,在将构成晶体管所具有的栅电极的侧壁隔板(SWS:Side Wall Spacer)的绝缘膜等薄膜进行成膜时,对于在成膜工序中抑制异物的产生量的要求也越高。构成侧壁隔板等的薄膜使用在氮化硅膜(SiN膜)中添加碳(C)而成的碳氮化硅膜(SiCN膜)、进而再添加氧(O)而成的碳氮氧化硅膜(SiOCN膜)等。这些绝缘膜要求高的阶梯覆盖特性,因此,多数情况下通过交替地供给多种处理气体的交替供给法等成膜法形成。

发明内容

[0003] 在形成SiCN膜、SiOCN膜等绝缘膜时,为了提高对氟化氢(HF)的耐性或降低介电常数,减少膜中的氮浓度而增加碳浓度或增加氧浓度是有效的,而且,需要在例如650℃以下的低温区域进行成膜。但是,在以往的交替供给法中,在650℃以下的低温区域形成碳浓度大于氮浓度那样的薄膜时,由于在该过程中生成的副产物的影响,有时导致异物的产生量增加。

[0004] 因此,本发明的目的在于提供能抑制在低温区域产生异物且能形成品质优良的薄膜的半导体装置的制造方法、衬底处理方法、及衬底处理装置。

[0005] 根据本发明的一个技术方案,提供一种半导体装置的制造方法,其包括下述工序:

[0006] 形成薄膜的工序,通过进行规定次数的包含下述工序的循环而在上述衬底上形成至少含有上述规定元素及碳的薄膜,所述工序为对处理容器内的衬底供给含有规定元素和卤素的原料气体的工序和对上述处理容器内的上述衬底供给胺类气体的工序;和

[0007] 对副产物进行改性的工序,通过向上述薄膜形成后的上述处理容器内供给氮化气体而对附着于上述处理容器内的副产物进行改性。

[0008] 根据本发明的另一技术方案,提供一种衬底处理方法,其包括下述工序:

[0009] 形成薄膜的工序,通过进行规定次数的包含下述工序的循环而在上述衬底上形成至少含有上述规定元素及碳的薄膜,所述工序为对处理容器内的衬底供给含有规定元素和卤素的原料气体的工序和对上述处理容器内的上述衬底供给胺类气体的工序;和

[0010] 对副产物进行改性的工序,通过向上述薄膜形成后的上述处理容器内供给氮化气体而对附着于上述处理容器内的副产物进行改性。

[0011] 根据本发明的另一技术方案,提供一种衬底处理装置,其具有:

[0012] 处理容器,其收容衬底;

- [0013] 原料气体供给系统,其向上述处理容器内供给含有规定元素和卤元素的原料气体;
- [0014] 胺类气体供给系统,其向上述处理容器内供给胺类气体;
- [0015] 氮化气体供给系统,其向上述处理容器内供给氮化气体;和
- [0016] 控制部,其对上述原料气体供给系统、上述胺类气体供给系统及上述氮化气体供给系统进行控制,以进行下述处理:形成薄膜的处理,通过进行规定次数包含下述处理的循环而在上述衬底上形成至少含有上述规定元素及碳的薄膜,所述处理为对上述处理容器内的衬底供给上述原料气体的处理和对上述处理容器内的上述衬底供给上述胺类气体的处理;和对副产物进行改性的处理,通过向上述薄膜形成后的上述处理容器内供给氮化气体而对附着于上述处理容器内的副产物进行改性。
- [0017] 根据本发明,能提供能抑制在低温区域产生异物且能形成品质优良的薄膜的半导体装置的制造方法、衬底处理方法、及衬底处理装置。

附图说明

- [0018] [图1]是在本发明的一个实施方式中优选使用的衬底处理装置的立式处理炉的结构简图,是以纵剖视图表示处理炉部分的图。
- [0019] [图2]是在本发明的一个实施方式中优选使用的衬底处理装置的立式处理炉的结构简图,是以图1的A-A线剖视图表示处理炉部分的图。
- [0020] [图3]是在本发明的一个实施方式中优选使用的衬底处理装置的控制器的结构简图,是以框图表示控制器的控制系统的图。
- [0021] [图4]是表示本发明的一个实施方式的成膜流程的图。
- [0022] [图5]是表示本发明的一个实施方式的成膜顺序及副产物的改性处理(NH_3 气体清除)顺序中的气体供给的时刻的图。
- [0023] [图6]是表示本发明的另一实施方式的成膜流程的图。
- [0024] [图7]是表示本发明的另一实施方式的成膜流程的图。
- [0025] [图8]是表示本发明的另一实施方式的成膜流程的图。
- [0026] [图9]是表示本发明的另一实施方式的成膜流程的图。
- [0027] [图10]是表示本发明的另一实施方式的成膜流程的图。
- [0028] [图11]是说明本发明的实施例及比较例中的异物数的测定结果的图。
- [0029] [图12]是说明本发明的实施例及比较例中的 SiOCN 膜的折射率的测定结果的图。

[0030] 符号说明

- | | | |
|--------|------|----------|
| [0031] | 121 | 控制器(控制部) |
| [0032] | 200 | 晶圆(衬底) |
| [0033] | 201 | 处理室 |
| [0034] | 202 | 处理炉 |
| [0035] | 203 | 反应管 |
| [0036] | 207 | 加热器 |
| [0037] | 231 | 排气管 |
| [0038] | 232a | 第1气体供给管 |

- [0039] 232b 第2气体供给管
[0040] 232c 第3气体供给管
[0041] 232d 第4气体供给管

具体实施方式

[0042] <本发明的一个实施方式>

[0043] 以下基于附图说明本发明的一个实施方式。

[0044] (1)衬底处理装置的构成

[0045] 图1是在本实施方式中优选使用的衬底处理装置的立式处理炉的结构简图,以纵剖视图表示处理炉202部分。图2是在本实施方式中优选使用的立式处理炉的结构简图,以图1的A-A线剖视图表示处理炉202部分。

[0046] 如图1所示,处理炉202具有作为加热部件(加热机构)的加热器207。加热器207是圆筒形状,通过被作为保持板的加热器基座(未图示)支承而垂直地安装。另外,加热器207也作为如后述那样通过热使气体活化(激发)的活化机构(激发部)发挥功能。

[0047] 在加热器207的内侧配置有与加热器207成同心圆状地构成反应容器(处理容器)的反应管203。反应管203例如由石英(SiO_2)或碳化硅(SiC)等耐热性材料构成,形成为上端封闭且下端开口的圆筒形状。在反应管203的筒中空部形成有处理室201,该处理室201的构成为,能以下述状态收容作为衬底的晶圆200,即,利用后述的舟皿217将作为衬底的晶圆200以水平姿势沿垂直方向多段地排列。

[0048] 在处理室201内以贯穿反应管203的下部的方式设有第1喷嘴249a、第2喷嘴249b、第3喷嘴249c。在第1喷嘴249a、第2喷嘴249b、第3喷嘴249c上分别连接有第1气体供给管232a、第2气体供给管232b、第3气体供给管232c。另外,在第3气体供给管232c上连接有第4气体供给管232d。这样,以下述方式进行构成,即,在反应管203上设有3根喷嘴249a、249b、249c和4根气体供给管232a、232b、232c、232d,能向处理室201内供给多种气体、在此为4种气体。

[0049] 另外,也可以如下进行设置,即,在反应管203的下方设有支承反应管203的金属制歧管,以贯穿该金属制歧管的侧壁的方式设置各喷嘴。在该情况下,在该金属制歧管上还可以设置后述的排气管231。另外,在该情况下,也可以将排气管231不设于金属制的歧管上而设于反应管203的下部。这样,也可以使处理炉202的炉口部为金属制,在该金属制的炉口部安装喷嘴等。

[0050] 在第1气体供给管232a上,从上游方向起依次设有作为流量控制器(流量控制部)的质量流量控制器(MFC)241a和作为开闭阀的阀243a。另外,在比第1气体供给管232a的阀243a更靠近下游侧的位置连接有第1惰性气体供给管232e。在该第1惰性气体供给管232e上从上游方向起依次设有作为流量控制器(流量控制部)的质量流量控制器241e和作为开闭阀的阀243e。另外,在第1气体供给管232a的顶端部连接有上述的第1喷嘴249a。第1喷嘴249a设置为在反应管203的内壁和晶圆200之间的圆弧状的空间中沿着自反应管203的内壁的下部向上部、朝向晶圆200的层叠方向的上方立起。即,第1喷嘴249a设置为在排列有晶圆200的晶圆排列区域侧方的、水平地包围晶圆排列区域的区域内沿着晶圆排列区域。第1喷嘴249a构成为L字型的长喷嘴,其水平部设置为贯穿反应管203的下部侧壁,其垂直部设置

为至少从晶圆排列区域的一端侧朝向另一端侧立起。在第1喷嘴249a的侧面设有供给气体的气体供给孔250a。气体供给孔250a以朝向反应管203的中心的方式开口,能朝向晶圆200供给气体。该气体供给孔250a遍布从反应管203的下部到上部地设有多个,分别具有相同的开口面积,而且以相同的开口间距设置。

[0051] 第1气体供给系统主要由第1气体供给管232a、质量流量控制器241a、阀243a构成。需要说明的是,也可以认为第1喷嘴249a包含于第1气体供给系统。另外,第1惰性气体供给系统主要由第1惰性气体供给管232e、质量流量控制器241e、阀243e构成。第1惰性气体供给系统也作为清除气体供给系统发挥功能。

[0052] 在第2气体供给管232b上从上游方向起依次设有作为流量控制器(流量控制部)的质量流量控制器(MFC)241b和作为开闭阀的阀243b。另外,在比第2气体供给管232b的阀243b更靠近下游侧的位置连接有第2惰性气体供给管232f。在该第2惰性气体供给管232f上从上游方向起依次设有作为流量控制器(流量控制部)的质量流量控制器241f和作为开闭阀的阀243f。另外,在第2气体供给管232b的顶端部连接有上述的第2喷嘴249b。第2喷嘴249b设置为在反应管203的内壁与晶圆200之间的圆弧状的空间中沿着自反应管203的内壁的下部到上部、朝向晶圆200的层叠方向上方立起。即,第2喷嘴249b设置为在排列有晶圆200的晶圆排列区域侧方的、水平地包围晶圆排列区域的区域内沿着晶圆排列区域。第2喷嘴249b构成为L字型的长喷嘴,其水平部设置为贯穿反应管203的下部侧壁,其垂直部设置为至少从晶圆排列区域的一端侧朝向另一端侧立起。在第2喷嘴249b的侧面设有供给气体的气体供给孔250b。气体供给孔250b以朝向反应管203的中心的方式开口,能朝向晶圆200供给气体。该气体供给孔250b遍布从反应管203的下部到上部地设有多个,分别具有相同的开口面积,而且以相同的开口间距设置。

[0053] 第2气体供给系统主要由第2气体供给管232b、质量流量控制器241b、阀243b构成。需要说明的是,也可以认为第2喷嘴249b包含于第2气体供给系统。另外,第2惰性气体供给系统主要由第2惰性气体供给管232f、质量流量控制器241f、阀243f构成。第2惰性气体供给系统也作为清除气体供给系统发挥功能。

[0054] 在第3气体供给管232c上从上游方向起依次设有作为流量控制器(流量控制部)的质量流量控制器(MFC)241c和作为开闭阀的阀243c。另外,在比第3气体供给管232c的阀243c更靠近下游侧的位置连接有第4气体供给管232d。在该第4气体供给管232d上从上游方向起依次设有作为流量控制器(流量控制部)的质量流量控制器241d和作为开闭阀的阀243d。另外,在比第3气体供给管232c的与第4气体供给管232d相连接的连接部位更靠近下游侧的位置连接有第3惰性气体供给管232g。在该第3惰性气体供给管232g上从上游方向起依次设有作为流量控制器(流量控制部)的质量流量控制器241g和作为开闭阀的阀243g。另外,在第3气体供给管232c的顶端部连接有上述的第3喷嘴249c。第3喷嘴249c设置为在反应管203的内壁与晶圆200之间的圆弧状的空间中沿着自反应管203的内壁的下部到上部朝向晶圆200的层叠方向上方立起。即,第3喷嘴249c在排列有晶圆200的晶圆排列区域侧方的、水平地包围晶圆排列区域的区域内沿着晶圆排列区域设置。第3喷嘴249c构成为L字型的长喷嘴,其水平部设置为贯穿反应管203的下部侧壁,其垂直部设置为至少从晶圆排列区域的一端侧朝向另一端侧立起。在第3喷嘴249c的侧面设有供给气体的气体供给孔250c。气体供给孔250c以朝向反应管203的中心的方式开口,能朝向晶圆200供给气体。该气体供给孔

250c遍布从反应管203的下部到上部地设有多个,分别具有相同的开口面积,而且以相同的开口间距设置。

[0055] 第3气体供给系统主要由第3气体供给管232c、质量流量控制器241c、阀243c构成。需要说明的是,也可以认为第3喷嘴249c包含于第3气体供给系统。另外,第4气体供给系统主要由第4气体供给管232d、质量流量控制器241d、阀243d构成。另外,也可以认为在比第3气体供给管232c的与第4气体供给管232d相连接的连接部更靠近下游侧的位置、第3喷嘴249c包含于第4气体供给系统。另外,第3惰性气体供给系统主要由第3惰性气体供给管232g、质量流量控制器241g、阀243g构成。第3惰性气体供给系统也作为清除气体供给系统发挥功能。

[0056] 这样,本实施方式的气体供给的方法如下:经由配置于由反应管203的内壁和层叠的多片晶圆200的端部定义的圆弧状的纵长的空间内的喷嘴249a、249b、249c输送气体,从分别在喷嘴249a、249b、249c开口的气体供给孔250a、250b、250c在晶圆200的附近最初向反应管203内喷出气体,使反应管203内的气体的主要流动为与晶圆200的表面平行的方向、即水平方向。通过采用这样的构成,具有能均匀地向各晶圆200供给气体、能使形成于各晶圆200的薄膜的膜厚均匀的效果。另外,在晶圆200的表面上流动的气体、即反应后的剩余气体朝向排气口、即后述的排气管231的方向流动,但该剩余气体的流动方向由排气口的位置适当设定,不限于垂直方向。

[0057] 从第1气体供给管232a通过质量流量控制器241a、阀243a、第1喷嘴249a向处理室201内供给作为含有规定元素和卤元素的原料气体的、例如至少含有硅(Si)和氯(Cl)的原料气体即氯硅烷类原料气体。在此,氯硅烷类原料气体是气体状态的氯硅烷类原料、例如为在将常温常压下为液体状态的氯硅烷类原料气化而得到的气体,或者为在常温常压下为气体状态的氯硅烷类原料等。另外,氯硅烷类原料是具有作为卤素基的氯基的硅烷类原料,是至少含有硅(Si)和氯(Cl)的原料。即,在此所说的氯硅烷类原料也可以说是卤化物的一种。需要说明的是,在本说明书中使用“原料”这样的措辞的情况下,有时指“液体状态的液体原料”,有时指“气体状态的原料气体”,或者有时指上述两者。因此,在本说明书中使用“氯硅烷类原料”这样的措辞的情况下,有时指“液体状态的氯硅烷类原料”,有时指“气体状态的氯硅烷类原料气体”,或者有时指上述两者。作为氯硅烷类原料气体,例如可以使用六氯乙硅烷(Si_2Cl_6 、简称:HCDS)气体。另外,在使用像HCDS这样在常温常压下为液体状态的液体原料的情况下,利用气化器、起泡器等气化系统将液体原料气化作为原料气体(HCDS气体)供给。

[0058] 从第2气体供给管232b通过质量流量控制器241b、阀243b、第2喷嘴249b向处理室201内供给作为含有碳(C)和氮(N)的反应气体(第1反应气体)的、例如含胺的气体即胺类气体。在此,胺类气体是气体状态的胺、例如通过将常温常压下为液体状态的胺气化而得到的气体、常温常压下为气体状态的胺等含有胺基的气体。胺类气体包含乙胺、甲胺、丙胺、异丙胺、丁胺、异丁胺等胺。在此,胺是用烷基等烃基取代了氨(NH_3)的氢原子的形态的化合物的总称。即,胺包含烷基等烃基作为含有碳原子的配体。胺类气体包含碳(C)、氮(N)及氢(H)这3种元素,由于不含有硅(Si),因此也可以说是非含硅气体,而且由于不含有硅及金属,因此也可以说是非含硅及金属的气体。另外,胺类气体是含氮气体,也是含碳气体,也是含氢气体。胺类气体也可以说是仅由构成胺基的碳(C)、氮(N)及氢(H)这3种元素构成的气体。需要

说明的是,在本说明书中使用“胺”这样的措辞的情况下,有时指“液体状态的胺”,有时指“气体状态的胺类气体”,或者有时指上述两者。作为胺类气体,例如可以使用三乙胺($(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ 、简称:TEA)气体。另外,在使用像TEA这样在常温常压下为液体状态的胺的情况下,利用气化器、起泡器等气化系统将液体状态的胺气化,作为第1反应气体(TEA气体)供给。

[0059] 从第3气体供给管232c通过质量流量控制器241c、阀243c、第3喷嘴249c向处理室201内供给作为反应气体(第2反应气体)的、例如含有氧(O)的气体(含氧气体)即氧化气体(氧化性气体)。作为含氧气体,例如可以使用氧(O_2)气体。

[0060] 从第4气体供给管232d通过质量流量控制器241d、阀243d、第3气体供给管232c、第3喷嘴249c向处理室201内供给作为改性气体的、例如含有氮(N)的气体(含氮气体)即氮化气体(氮化性气体)。作为含氮气体,例如可以使用氨(NH_3)气体。

[0061] 从惰性气体供给管232e、232f、232g分别通过质量流量控制器241e、241f、241g、阀243e、243f、243g、气体供给管232a、232b、232c、喷嘴249a、249b、249c向处理室201内供给作为惰性气体的例如氮(N_2)气体。

[0062] 另外,例如在从各气体供给管分别流入上述那样的气体的情况下,利用第1气体供给系统构成供给含有规定元素及卤素基的原料气体的原料气体供给系统、即氯硅烷类原料气体供给系统。另外,也将氯硅烷类原料气体供给系统简称作氯硅烷类原料供给系统。另外,利用第2气体供给系统构成反应气体供给系统(第1反应气体供给系统)、即胺类气体供给系统。另外,也将胺类气体供给系统简称作胺供给系统。另外,利用第3气体供给系统构成反应气体供给系统(第2反应气体供给系统)、即作为氧化气体供给系统的含氧气体供给系统。另外,利用第4气体供给系统构成改性气体供给系统、即作为氮化气体供给系统的含氮气体供给系统。

[0063] 在反应管203上设有排出处理室201内的气氛的排气管231。如图2所示,在横剖视图中,排气管231设置于反应管203的与设有第1喷嘴249a的气体供给孔250a、第2喷嘴249b的气体供给孔250b及第3喷嘴249c的气体供给孔250c的一侧相反的一侧、即夹着晶圆200设置在与气体供给孔250a、250b、250c相反的一侧。另外,如图1所示,在纵剖视图中,排气管231设于比设有气体供给孔250a、250b、250c的部位更靠近下方的位置。利用该构成,从气体供给孔250a、250b、250c供给到处理室201内的晶圆200附近的气体朝向水平方向、即与晶圆200的表面平行的方向流动后朝向下方流动,自排气管231排出。如上所述,处理室201内的气体的主要流动为朝向水平方向流动。

[0064] 在排气管231上通过作为检测处理室201内的压力的压力检测器(压力检测部)的压力传感器245及作为压力调整器(压力调整部)的APC(Auto Pressure Controller)阀244连接有作为真空排气装置的真空泵246。另外,APC阀244是构成为通过在使真空泵246动作的状态下开闭阀能进行处理室201内的真空排气及真空排气停止,而且通过在使真空泵246动作的状态下调节阀开度能调整处理室201内的压力的阀。排气系统主要由排气管231、APC阀244、压力传感器245构成。另外,也可以认为真空泵246包含于排气系统。排气系统构成为通过使真空泵246动作且基于由压力传感器245检测出的压力信息调节APC阀244的阀的开度能将处理室201内的压力真空排气为规定的压力(真空度)。

[0065] 在反应管203的下方设有能气密地封闭反应管203的下端开口的作为炉口盖体的

密封盖219。密封盖219构成为从垂直方向下侧与反应管203的下端相抵接。密封盖219例如由不锈钢等金属构成,形成为圆盘状。在密封盖219的上表面设有与反应管203的下端相抵接的作为密封构件的O形密封圈220。在密封盖219的与处理室201相反的一侧设有使作为后述的衬底保持器具的舟皿217旋转的旋转机构267。旋转机构267的旋转轴255贯穿密封盖219地与舟皿217相连接。旋转机构267构成为通过使舟皿217旋转而使晶圆200旋转。密封盖219构成为利用垂直地设于反应管203的外部的作为升降机构的舟皿升降机115沿垂直方向升降。舟皿升降机115构成为通过使密封盖219升降能将舟皿217向处理室201内外搬入及搬出。即,舟皿升降机115构成为用于将舟皿217即晶圆200向处理室201内外搬运的搬运装置(搬运机构)。另外,在反应管203的下方设有在利用舟皿升降机115使密封盖219下降的期间能气密地封闭反应管203的下端开口的作为炉口盖体的闸门219s。闸门219s与密封盖219同样地例如由不锈钢等金属构成,形成为圆盘状。在闸门219s的上表面设有与反应管203的下端相抵接的作为密封构件的O形密封圈220c。闸门219s的开闭动作(升降动作、转动动作等)构成为利用设于反应管203的外部的闸门开闭机构115s来控制。

[0066] 作为衬底支承器具的舟皿217由例如石英、碳化硅等耐热性材料构成,构成为使多片晶圆200以水平姿势且彼此中心对齐的状态排列并以多层支承该多片晶圆200。另外,在舟皿217的下部设有由例如石英、碳化硅等耐热性材料构成的隔热构件218,使来自加热器207的热难以传导至密封盖219侧。另外,隔热构件218也可以利用由石英、碳化硅等耐热性材料构成的多片隔热板和以水平姿势呈多层支承这些隔热板的隔热板支架构成。

[0067] 在反应管203内设有作为温度检测器的温度传感器263,其构成为,通过基于由温度传感器263检测出的温度信息调整向加热器207的通电情况,来使处理室201内的温度为期望的温度分布。温度传感器263与喷嘴249a、249b、249c同样地构成为L字型,沿着反应管203的内壁设置。

[0068] 如图3所示,作为控制部(控制部件)的控制器121构成为包括CPU(Central Processing Unit)121a、RAM(Random Access Memory)121b、存储装置121c、I/O接口121d的计算机。RAM121b、存储装置121c、I/O接口121d通过内部母线121e能与CPU121a进行数据交换。在控制器121上连接有构成为例如触摸面板等的输入输出装置122。

[0069] 存储装置121c由例如闪存器、HDD(Hard Disk Drive)等构成。在存储装置121c内能读取地存储有控制衬底处理装置的动作的控制程序、记载有后述的成膜处理、副产物的改性处理(NH₃气体清除)的步骤、条件等的工艺制程程序等。另外,工艺制程程序组合为使控制器121执行后述的衬底处理工序的各步骤,能获得预定的结果,工艺制程程序作为程序发挥功能。以下,将该工艺制程程序、控制程序等统称也简称为程序。需要说明的是,在本说明书中使用程序这样的措辞的情况下,有时仅包含工艺制程程序,有时仅包含控制程序,或者有时包含上述两者。另外,RAM121b构成为暂时保持由CPU121a读取的程序、数据等的存储区域(工作区域)。

[0070] I/O接口121d与上述的质量流量控制器241a、241b、241c、241d、241e、241f、241g、阀243a、243b、243c、243d、243e、243f、243g、压力传感器245、APC阀244、真空泵246、加热器207、温度传感器263、旋转机构267、舟皿升降机115、闸门开闭机构115s等相连接。

[0071] CPU121a构成为从存储装置121c读取并执行控制程序并且根据来自输入输出装置122的操作命令的输入等从存储装置121c读取工艺制程程序。而且,CPU121a按照读取的工

艺制程程序的内容如下进行构成,即,控制由质量流量控制器241a、241b、241c、241d、241e、241f、241g进行的各种气体的流量调整动作、阀243a、243b、243c、243d、243e、243f、243g的开闭动作、APC阀244的开闭动作及APC阀244基于压力传感器245的压力调整动作、加热器207基于温度传感器263的温度调整动作、真空泵246的启动及停止、旋转机构267进行的舟皿217的旋转及旋转速度调节动作、舟皿升降机115进行的舟皿217的升降动作、闸门开闭机构115s进行的闸门219s的开闭动作等。

[0072] 另外,控制器121不限于构成为专用的计算机的情况,也可以构成为通用的计算机。例如,准备存储了上述的程序的外部存储装置(例如、磁带、软盘、硬盘等磁盘;CD、DVD等光盘;MO等光磁盘;USB存储器、存储卡等半导体存储器)123,通过使用该外部存储装置123向通用的计算机安装程序等能构成本实施方式的控制器的121。需要说明的是,用于向计算机供给程序的手段不限于通过外部存储装置123进行供给。例如,也可以使用因特网、专用电线等的通信手段而不通过外部存储装置123供给程序。另外,存储装置121c、外部存储装置123构成为能进行计算机读取的记录介质。以下,将它们统称也简称为记录介质。需要说明的是,在本说明书中使用记录介质这样的措辞的情况下,有时仅包含存储装置121c,有时仅包含外部存储装置123,或者包含上述两者。

[0073] (2)衬底处理工序

[0074] 下面,对使用上述的衬底处理装置的处理炉202进行作为半导体装置(器件)的制造工序的一个工序的将在处理容器(处理室201)内的晶圆200上形成薄膜之后附着于处理容器内的不稳定的副产物改性为稳定的物质的方法的例子进行说明。另外,在以下的说明中,利用控制器121控制构成衬底处理装置的各部的动作。

[0075] 在本实施方式中,实施下述工序:

[0076] 形成薄膜的工序,通过进行规定次数包含下述工序的循环而在晶圆200上形成至少含有规定元素及碳的薄膜,所述工序为对处理容器内的晶圆200供给含有规定元素和卤元素的原料气体的工序和对处理容器内的晶圆200供给胺类气体的工序;和

[0077] 对副产物进行改性的工序,通过向薄膜形成后的处理容器内供给氮化气体而对附着于处理容器内的副产物进行改性。

[0078] 具体而言,实施下述工序:

[0079] 形成薄膜的工序,通过进行规定次数包含下述工序的循环而在晶圆200上形成含有规定元素、氧、碳及氮的薄膜或含有规定元素、氧及碳的薄膜,所述工序为对处理容器内的晶圆200供给含有规定元素和卤元素的原料气体的工序、对处理容器内的晶圆200供给胺类气体的工序和对处理容器内的晶圆200供给氧化气体的工序;和

[0080] 对副产物进行改性的工序,通过向薄膜形成后的处理容器内供给氮化气体而对附着于处理容器内的副产物进行改性。

[0081] 需要说明的是,在上述中,“进行规定次数”是指进行1次或多次、即进行1次以上。

[0082] 另外,在本实施方式中,以使形成的薄膜的组成比为化学计量组成或与化学计量组成不同的规定的组成比为目的来控制含有构成所形成的薄膜的多种元素的多种气体的供给条件。例如,以使构成所形成的薄膜的多种元素中的至少一种元素与其他元素相比相对于化学计量组成过剩为目的来控制供给条件。以下,对一边控制构成所形成的薄膜的多种元素的比率、即薄膜的组成比一边进行成膜的例子进行说明。

[0083] 以下,使用图4、图5具体地说明本实施方式的成膜顺序。图4是表示本实施方式的成膜流程的图。图5是表示本实施方式的成膜顺序及副产物的改性处理(NH₃气体清除)顺序中的气体供给的时刻的图。

[0084] 另外,在此说明实施下述工序的例子:

[0085] 形成碳氮氧化硅膜(SiOCN膜)或碳氧化硅膜(SiOC膜)的工序,通过进行规定次数的包含下述工序的循环而在晶圆200上形成规定组成及规定膜厚的硅系绝缘膜即碳氮氧化硅膜(SiOCN膜)或碳氧化硅膜(SiOC膜),

[0086] 所述工序是指:工序,通过交替地进行规定次数的对处理容器内的晶圆200供给作为原料气体的氯硅烷类原料气体即HCDS气体的工序和对处理容器内的晶圆200供给作为胺类气体的TEA气体的工序而在晶圆200上形成含有规定元素、氮及碳的第1层,和

[0087] 工序,通过对处理容器内的晶圆200供给作为氧化气体的O₂气体而对第1层进行改性从而形成作为第2层的碳氮氧化硅层(SiOCN层)或碳氧化硅层(SiOC层);

[0088] 对副产物进行改性的工序,通过向SiOCN膜或SiOC膜形成后的处理容器内供给作为氮化气体的NH₃气体而对附着于处理容器内的副产物进行改性。

[0089] 需要说明的是,在本说明书中使用“晶圆”这样的措辞的情况下,有时指“晶圆本身”,有时指“晶圆和形成于其表面的规定的层、膜等的层叠体(集合体)”(即包含形成于表面的规定的层、膜等称作晶圆的情况)。需要说明的是,在本说明书中使用“晶圆的表面”这样的措辞的情况下,有时指“晶圆本身的表面(露出面)”,有时指“形成于晶圆上的规定的层、膜等的表面、即作为层叠体的晶圆的最表面”。

[0090] 因此,在本说明书中记载为“相对于晶圆供给规定的气体”的情况下,有时指“对晶圆本身的表面(露出面)直接供给规定的气体”,有时指“对形成于晶圆上的层、膜等、即作为层叠体的晶圆的最表面供给规定的气体”。另外,在本说明书中记载为“在晶圆上形成规定的层(或膜)”的情况下,有时指“在晶圆本身的表面(露出面)上直接形成规定的层(或膜)”,有时指“在形成于晶圆上的层、膜等上、即作为层叠体的晶圆的最表面上形成规定的层(或膜)”。

[0091] 需要说明的是,在本说明书中使用“衬底”这样的措辞的情况与使用“晶圆”这样的措辞的情况相同,在该情况下,在上述说明中将“晶圆”置换为“衬底”即可。

[0092] (晶圆加载及舟皿装载)

[0093] 当将多片晶圆200装填(晶圆加载)于舟皿217上时,利用闸门开闭机构115s使闸门219s移动,从而反应管203的下端开口开放。如图1所示,支承多片晶圆200的舟皿217被舟皿升降机115举起而搬入(舟皿装载)到处理室201内。在该状态下,密封盖219成为通过O形密封圈220将反应管203的下端密封的状态。

[0094] (压力调整及温度调整)

[0095] 利用真空泵246进行真空排气,使处理室201内为期望的压力(真空度)。此时,利用压力传感器245测定处理室201内的压力,基于该测定的压力信息对APC阀244进行反馈控制(压力调整)。另外,真空泵246一直到至少对晶圆200的处理完成之前的期间总是维持动作的状态。另外,利用加热器207进行加热,使处理室201内成为期望的温度。此时,基于温度传感器263检测出的温度信息对向加热器207的通电情况进行反馈控制(温度调整),使处理室201内成为期望的温度分布。另外,利用加热器207的处理室201内的加热一直到至少对晶圆

200的处理完成之前的期间持续进行。接着,利用旋转机构267使舟皿217及晶圆200开始旋转。另外,利用旋转机构267进行的舟皿217及晶圆200的旋转至少在对晶圆200的处理完成之前的期间持续进行。

[0096] (碳氮氧化硅膜或碳氧化硅膜形成工序)

[0097] 然后,依次执行接下来的3个步骤、即步骤1~3。

[0098] [步骤1]

[0099] (HCDS气体供给)

[0100] 打开第1气体供给管232a的阀243a,向第1气体供给管232a内流入HCDS气体。在第1气体供给管232a内流动的HCDS气体利用质量流量控制器241a来进行流量调整。进行了流量调整的HCDS气体被从第1喷嘴249a的气体供给孔250a供给到处理室201内,从排气管231排出。此时,对晶圆200供给HCDS气体。与此同时,打开阀243e,向第1惰性气体供给管232e内流入作为惰性气体的N₂气体。在第1惰性气体供给管232e内流动的N₂气体利用质量流量控制器241e来进行流量调整。进行了流量调整的N₂气体与HCDS气体一起被供给到处理室201内,从排气管231排出。

[0101] 另外,此时,为了防止HCDS气体向第2喷嘴249b、第3喷嘴249c内侵入,打开阀243f、243g,向第2惰性气体供给管232f、第3惰性气体供给管232g内流入N₂气体。N₂气体通过第2气体供给管232b、第3气体供给管232c、第2喷嘴249b、第3喷嘴249c被供给到处理室201内,从排气管231排出。

[0102] 此时,适当地调整APC阀244,使处理室201内的压力为例如1~13300Pa、优选为20~1330Pa范围内的压力。利用质量流量控制器241a控制的HCDS气体的供给流量例如为1~1000sccm范围内的流量。利用质量流量控制器241e、241f、241g控制的N₂气体的供给流量分别例如为100~10000sccm范围内的流量。对晶圆200供给HCDS气体的时间、即气体供给时间(照射时间)例如为1~120秒、优选为1~60秒范围内的时间。此时,加热器207的温度设定为使晶圆200的温度例如为250~700℃、优选300~650℃、更优选350~600℃范围内的温度的温度。另外,当晶圆200的温度低于250℃时,难以在晶圆200上化学吸附HCDS,无法获得实用的成膜速度。通过使晶圆200的温度为250℃以上,能解决上述问题。另外,通过使晶圆200的温度为300℃以上、甚至350℃以上,能更充分地在晶圆200上吸附HCDS,能获得更充分的成膜速度。另外,当晶圆200的温度超过700℃时,CVD反应变强(气相反应成为支配性的),从而膜厚均匀性容易变差,难以进行其控制。通过使晶圆200的温度为700℃以下,能抑制膜厚均匀性变差,能进行该控制。特别是通过使晶圆200的温度为650℃以下、甚至600℃以下,能使表面反应为支配性的,容易确保膜厚均匀性,容易进行该控制。而且,最好使晶圆200的温度为250~700℃、优选300~650℃、更优选350~600℃范围内的温度。

[0103] 通过在上述的条件下对晶圆200供给HCDS气体,从而在晶圆200(表面的基底膜)上形成作为含有规定元素(硅)和卤元素(氯)的初始层的、含有例如从小于1个原子层到几个原子层程度的厚度的氯(Cl)的含硅层。含Cl的含硅层可以是HCDS气体的吸附层,也可以是含Cl的硅层(Si层),也可以含有上述两者。

[0104] 在此,含Cl的硅层是除了由硅(Si)构成包含Cl的连续的层之外还包含不连续的层、它们能重合的含有Cl的硅薄膜的总称。另外,有时也将由Si构成包含Cl的连续的层称作含Cl的硅薄膜。另外,构成含Cl的硅层的Si除了包含与Cl的键未完全被切断之外也包含与

Cl的键被完全切断。

[0105] 另外,HCDS气体的吸附层除了包含HCDS气体的气体分子的连续的化学吸附层之外还包含不连续的化学吸附层。即,HCDS气体的吸附层包含由HCDS分子构成的1分子层或小于1分子层的厚度的化学吸附层。另外,构成HCDS气体的吸附层的HCDS(Si_2Cl_6)分子也包含Si与Cl的键一部分被切断的分子(Si_xCl_y 分子)。即,HCDS气体的吸附层包含 Si_2Cl_6 分子及/或 Si_xCl_y 分子的连续的化学吸附层、不连续的化学吸附层。

[0106] 需要说明的是,小于1个原子层的厚度的层是指不连续地形成的原子层,1个原子层的厚度的层是指连续地形成的原子层。另外,小于1分子层的厚度的层是指不连续地形成的分子层,1分子层的厚度的层是指连续地形成的分子层。

[0107] 在HCDS气体发生自分解(热分解)的条件下、即产生HCDS的热分解反应的条件下,通过在晶圆200上堆积Si而形成含Cl的硅层。在HCDS气体不发生自分解(热分解)的条件下、即不产生HCDS的热分解反应的条件下,通过在晶圆200上吸附HCDS气体而形成HCDS气体的吸附层。另外,与在晶圆200上形成HCDS气体的吸附层相比,在晶圆200上形成含Cl的硅层能提高成膜率,为优选。

[0108] 当形成于晶圆200上的含Cl的含硅层的厚度超过几个原子层时,后述的步骤2及步骤3的改性的作用难以到达含Cl的含硅层整体。另外,在晶圆200上能形成的含Cl的含硅层的厚度的最小值小于1个原子层。因此,含Cl的含硅层的厚度优选为从小于1个原子层到几个原子层程度。另外,通过使含Cl的含硅层的厚度为1个原子层以下、即1个原子层或小于1个原子层,能相对地提高后述的步骤2及步骤3的改性反应的作用,能缩短步骤2及步骤3的改性反应所需的时间。也能缩短步骤1的含Cl的含硅层形成所需的时间。结果,能缩短每1个循环的处理时间,也能缩短整体的处理时间。即,也能提高成膜率。另外,通过使含Cl的含硅层的厚度为1个原子层以下,也能提高膜厚均匀性的控制性。

[0109] (残留气体除去)

[0110] 在形成作为初始层的包含Cl的含硅层之后,关闭第1气体供给管232a的阀243a,停止供给HCDS气体。此时,在保持打开了排气管231的APC阀244的状态下利用真空泵246对处理室201内进行真空排气,将残留于处理室201内的未反应或有助于形成初始层之后的HCDS气体从处理室201内排除。另外,此时,在保持打开阀243e、243f、243g的状态下维持向处理室201内供给作为惰性气体的 N_2 气体。 N_2 气体作为清除气体起作用,由此,能提高将残留于处理室201内的未反应或有助于形成初始层之后的HCDS气体从处理室201内排除的效果。

[0111] 另外,此时,可以不将残留于处理室201内的气体完全地排除,也可以不完全地清除处理室201内。若残留于处理室201内的气体是微量的,则在之后进行的步骤2中不会产生恶劣影响。此时,也不需要使供给到处理室201内的 N_2 气体的流量也为大流量,例如,通过供给与反应管203(处理室201)的容积同程度的量,能在步骤2中进行不产生恶劣影响的程度的清除。这样,通过不完全地清除处理室201内,能缩短清除时间,能提高生产率。另外,也能将 N_2 气体的消耗抑制为所需最低限度。

[0112] 作为氯硅烷类原料气体,除了六氯乙硅烷(Si_2Cl_6 、简称:HCDS)气体之外,也可以使用四氯硅烷即四氯化硅(SiCl_4 、简称:STC)气体、三氯甲硅烷(SiHCl_3 、简称:TCS)气体、二氯甲硅烷(SiH_2Cl_2 、简称:DCS)气体、一氯甲硅烷(SiH_3Cl 、简称:MCS)气体等无机原料气体。作为惰性气体,除了 N_2 气体之外,也可以使用Ar气体、He气体、Ne气体、Xe气体等稀有气体。

[0113] [步骤2]

[0114] (TEA气体供给)

[0115] 在步骤1结束而除去了处理室201内的残留气体之后,打开第2气体供给管232b的阀243b,向第2气体供给管232b内流入TEA气体。在第2气体供给管232b内流动的TEA气体利用质量流量控制器241b进行流量调整。进行了流量调整的TEA气体被从第2喷嘴249b的气体供给孔250b供给到处理室201内。被供给到处理室201内的TEA气体遇热活化(激发),从排气管231排出。此时,对晶圆200供给遇热活化了的TEA气体。与此同时,打开阀243f,向第2惰性气体供给管232f内流入作为惰性气体的N₂气体。在第2惰性气体供给管232f内流动的N₂气体利用质量流量控制器241f进行流量调整。进行了流量调整的N₂气体与TEA气体一起被供给到处理室201内,从排气管231排出。

[0116] 另外,此时,为了防止TEA气体向第1喷嘴249a、第3喷嘴249c内侵入,打开阀243e、243g,向第1惰性气体供给管232e、第3惰性气体供给管232g内流入N₂气体。N₂气体经由第1气体供给管232a、第3气体供给管232c、第1喷嘴249a、第3喷嘴249c被供给到处理室201内,从排气管231排出。

[0117] 此时,适当地调整APC阀244,使处理室201内的压力例如为1~13300Pa、优选399~3990Pa范围内的压力。通过使处理室201内的压力为这样的比较高的压力带,能利用非等离子体使TEA气体进行热活化。另外,通过使TEA气体遇热活化后供给该TEA气体,能产生温和的反应,能使后述的改性温和地进行。利用质量流量控制器241b控制的TEA气体的供给流量例如为100~2000sccm范围内的流量。利用质量流量控制器241f、241e、241g控制的N₂气体的供给流量分别例如为100~10000sccm范围内的流量。此时,处理室201内的TEA气体的分压例如为0.01~12667Pa范围内的压力。使对晶圆200供给遇热活化后的TEA气体的时间、即气体供给时间(照射时间)例如为1~120秒、优选1~60秒范围内的时间。此时的加热器207的温度与步骤1相同,将晶圆200的温度设定为例如250~700℃、优选300~650℃、更优选350~600℃范围内的温度的温度。

[0118] 通过在上述的条件下对晶圆200供给TEA气体,能使在步骤1中形成于晶圆200上的作为初始层的含Cl的含硅层与TEA气体反应。即,能使作为初始层的含Cl的含硅层所包含的卤元素的原子(Cl原子)与TEA气体所包含的配体(乙基)反应。由此,能使初始层所包含的Cl中的至少一部分Cl从初始层剥离(分离),并且能使TEA气体所包含的多个乙基中的至少一部分乙基从TEA气体分离。而且,能使分离了至少一部分乙基的TEA气体的N与初始层所包含的Si键合。即,能使构成TEA气体的N即脱掉了至少一部分乙基、具有自由键(dangling bond)的N与包含于初始层、且具有自由键的Si或具有自由键的Si键合而形成Si-N键。另外,此时,也能使作为TEA气体的配体的乙基所包含的C、乙基所包含的C与初始层所包含的Si键合而形成Si-C。其结果,Cl从初始层中脱离,并且在初始层中新引入N成分。另外,此时,在初始层中还新引入C成分。

[0119] 通过在上述的条件下供给TEA气体,能使作为初始层的含有Cl的含硅层与TEA气体适当地反应,能产生上述的一连串的反应。

[0120] 利用该一连串的反应,Cl从初始层中脱离,并且在初始层中新引入有N成分和C成分,作为初始层的含有Cl的含硅层向含有硅(Si)、氮(N)及碳(C)的第1层、即碳氮化硅层(SiCN层)变化(改性)。第1层是从小于1个原子层到几个原子层程度的厚度的包含Si、N及C

的层。另外,第1层是Si成分的比例与C成分的比例比较多的层、即是富含Si且富含C的层。

[0121] 另外,在形成作为第1层的含有Si、N及C的层时,包含Cl的含硅层所含有的氯(Cl)、TEA气体所含有的氢(H)在利用TEA气体进行的含Cl的含硅层的改性反应的过程中,构成例如氯(Cl₂)气体、氢(H₂)气体、氯化氢(HCl)气体等气体状物质,通过排气管231从处理室201内排出。即,通过将初始层中的Cl等杂质从初始层中剥离或脱离,能从初始层分离。由此,第1层是与初始层相比Cl等杂质较少的层。

[0122] (残留气体除去)

[0123] 在形成第1层之后,关闭第2气体供给管232b的阀243b,停止供给TEA气体。此时,在保持打开排气管231的APC阀244的状态下,利用真空泵246对处理室201内进行真空排气,从而将残留于处理室201内的未反应或帮助形成第1层之后的TEA气体、反应副产物从处理室201内排除。另外,此时,在保持阀243f、243e、243g打开的状态下,维持向处理室201内供给作为惰性气体的N₂气体。N₂气体作为清除气体起作用,由此,能提高将残留于处理室201内的未反应或帮助形成第1层之后的TEA气体、反应副产物从处理室201内排除的效果。

[0124] 另外,此时,也可以不将残留于处理室201内的气体完全地排除,也可以不对处理室201内进行完全地清除。若残留于处理室201内的气体为微量,则不会在之后进行的步骤3中产生恶劣影响。此时,也不需要使供给到处理室201内的N₂气体的流量为大流量,例如通过供给与反应管203(处理室201)的容积同程度的量,能进行在步骤3中不产生恶劣影响的程度的清除。这样,通过不对处理室201内进行完全地清除,能缩短清除时间,能提高生产率。另外,也能将N₂气体的消耗抑制为所需最低限度。

[0125] 作为胺类气体,除了三乙胺((C₂H₅)₃N、简称:TEA)之外,还可以优选使用将二乙胺((C₂H₅)₂NH、简称:DEA)、一乙胺(C₂H₅NH₂、简称:MEA)等气化所得的乙胺类气体;将三甲胺((CH₃)₃N、简称:TMA)、二甲胺((CH₃)₂NH、简称:DMA)、一甲胺(CH₃NH₂、简称:MMA)等气化了了的甲胺类气体;将三丙胺((C₃H₇)₃N、简称:TPA)、二丙胺((C₃H₇)₂NH、简称:DPA)、一丙胺(C₃H₇NH₂、简称:MPA)等气化所得的丙胺类气体;将三异丙胺([(CH₃)₂CH]₃N、简称:TIPA)、二异丙胺([(CH₃)₂CH]₂NH、简称:DIPA)、一异丙胺((CH₃)₂CHNH₂、简称:MIPA)等气化所得的异丙胺类气体;将三丁胺((C₄H₉)₃N、简称:TBA)、二丁胺((C₄H₉)₂NH、简称:DBA)、一丁胺(C₄H₉NH₂、简称:MBA)等气化所得的丁胺类气体或将三异丁胺([(CH₃)₂CHCH₂]₃N、简称:TIBA)、二异丁胺([(CH₃)₂CHCH₂]₂NH、简称:DIBA)、一异丁胺((CH₃)₂CHCH₂NH₂、简称:MIBA)等气化所得的异丁胺类气体。即,作为胺类气体,可以优选使用例如(C₂H₅)_xNH_{3-x}、(CH₃)_xNH_{3-x}、(C₃H₇)_xNH_{3-x}、[(CH₃)₂CH]_xNH_{3-x}、(C₄H₉)_xNH_{3-x}、[(CH₃)₂CHCH₂]_xNH_{3-x}(式中x为1~3的整数)中的至少1种气体。

[0126] 另外,作为胺类气体,优选使用由碳、氮及氢这3种元素构成、在其组成式中(1分子中)碳原子数多于氮原子数的气体。即,作为胺类气体,优选使用含有选自TEA、DEA、MEA、TMA、DMA、TPA、DPA、MPA、TIPA、DIPA、MIPA、TBA、DBA、MBA、TIBA、DIBA及MIBA中的至少1种胺的气体。

[0127] 在使用像HCDS气体等这样的、含有规定元素(硅)和卤元素(氯)的氯硅烷类原料气体作为原料气体的情况下,使用像TEA气体、DEA气体等这样的由碳、氮及氢这3种元素构成、在其组成式中(1分子中)碳原子数多于氮原子数的胺类气体作为第1反应气体,从而能够提高在步骤2中形成的第1层中的碳浓度、即在后述的规定次数实施工序中形成的SiOCN膜或

SiOC膜中的碳浓度。

[0128] 与此相对,在使用像HCDS气体等这样的含有规定元素(硅)和卤元素(氯)的氯硅烷类原料气体作为原料气体的情况下,在使用像MMA气体等胺类气体、后述的MMH气体、或DMH气体等有机胂类气体等这样的由碳、氮及氢这3种元素构成、在其组成式中(1分子中)碳原子数不多于氮原子数的气体作为第1反应气体的情况下,第1层中的碳浓度、即SiOCN膜或SiOC膜中的碳浓度不能像使用由碳、氮及氢这3种元素构成、在其组成式中(1分子中)碳原子数多于氮原子数的胺类气体作为第1反应气体的情况那么高,难以实现适当的碳浓度。

[0129] 另外,作为胺类气体,优选使用在其组成式中(1分子中)具有多个含有碳(C)原子的配体的气体、即在其组成式中(1分子中)具有多个烷基等烃基的气体。具体而言,作为胺类气体,优选使用在其组成式中(1分子中)具有3个或2个含有碳(C)原子的配体(烷基等烃基)的气体,例如优选使用含有选自TEA、DEA、TMA、DMA、TPA、DPA、TIPA、DIPA、TBA、DBA、TIBA及DIBA中的至少1种胺的气体。

[0130] 在使用像HCDS气体这样的含有规定元素(硅)和卤元素(氯)的氯硅烷类原料气体作为原料气体的情况下,通过使用像TEA气体、DEA气体等这样的由碳、氮及氢这3种元素构成、在其组成式中(1分子中)具有多个含有碳原子的配体的胺类气体、即在其组成式中(1分子中)具有多个烷基等烃基的胺类气体作为第1反应气体,从而能进一步提高第1层中的碳浓度、即SiOCN膜或SiOC膜中的碳浓度。

[0131] 与此相对,在使用像HCDS气体等这样的、含有硅和卤元素(氯)的氯硅烷类原料气体作为原料气体的情况下,在使用像MMA气体等胺类气体、后述的MMH气体等有机胂类气体等这样的、在其组成式中(1分子中)不具有多个含有碳原子的配体的气体作为第1反应气体的情况下,第1层中的碳浓度、即SiOCN膜或SiOC膜中的碳浓度不能像使用在其组成式中(1分子中)具有多个含有碳原子的配体的胺类气体作为第1反应气体的情况那么高,难以实现适当的碳浓度。

[0132] 另外,通过使用像DEA气体等这样的在其组成式中(1分子中)具有两个含有碳原子的配体(烷基等烃基)的胺类气体作为第1反应气体,与使用像TEA气体等这样的在其组成式中(1分子中)具有3个含有碳原子的配体(烷基等烃基)的胺类气体的情况相比,能提高循环速率(每单位循环所形成的SiOCN层或SiOC层的厚度),而且能提高第1层中的氮浓度相对于碳浓度的比(氮浓度/碳浓度比)、即SiOCN膜或SiOC膜中的氮浓度相对于碳浓度的比(氮浓度/碳浓度比)。

[0133] 相反地,通过使用像TEA气体等这样的在其组成式中(1分子中)具有3个含有碳原子的配体(烷基等烃基)的胺类气体作为第1反应气体,与使用像DEA气体等这样的在其组成式中(1分子中)具有两个含有碳原子的配体(烷基等烃基)的胺类气体的情况相比,能提高第1层中的碳浓度相对于氮浓度的比(碳浓度/氮浓度比)、即SiOCN膜或SiOC膜中的碳浓度相对于氮浓度的比(碳浓度/氮浓度比)。

[0134] 即,通过根据第1反应气体所含有的包含碳原子的配体的数量(烷基等烃基的数量)、即适当改变第1反应气体的气体种类,能对循环速率、所形成的SiOCN膜或SiOC膜中的氮浓度、碳浓度进行微调。

[0135] 另外,通过适当地选择作为第1反应气体的胺类气体的气体种类(组成)能提高SiOCN膜或SiOC膜中的碳浓度的情况如上所述,但为了进一步提高该碳浓度,例如优选使对

晶圆200供给胺类气体(TEA气体)时的处理室201内的压力大于在步骤1中对晶圆200供给氯硅烷类原料气体(HCDS气体)时的处理室201内的压力,进一步优选大于在后述的步骤3中对晶圆200供给含氧气体(O_2 气体)时的处理室201内的压力。另外,在该情况下,优选在步骤3中对晶圆200供给 O_2 气体时的处理室201内的压力大于在步骤1中对晶圆200供给HCDS气体时的处理室201内的压力。即,在使对晶圆200供给HCDS气体时的处理室201内的压力为 P_1 [Pa]、使对晶圆200供给TEA气体时的处理室201内的压力为 P_2 [Pa]、使对晶圆200供给 O_2 气体时的处理室201内的压力为 P_3 [Pa]时,优选将压力 $P_1 \sim P_3$ 分别设定为满足 $P_2 > P_1$ 、 P_3 的关系,更优选分别设定为满足 $P_2 > P_3 > P_1$ 的关系。即,优选对晶圆200供给TEA气体时的处理室201内的压力在步骤1~3中最高。

[0136] 相反地,为了适当地抑制SiOCN膜或SiOC膜中的碳浓度的增加量,优选将对晶圆200供给胺类气体(TEA气体)时的处理室201内的压力设定为在后述的步骤3中对晶圆200供给含氧气体(O_2 气体)时的处理室201内的压力以下的压力,或在步骤1中对晶圆200供给氯硅烷类原料气体(HCDS气体)时的处理室201内的压力以下的压力。即,优选将上述的压力 $P_1 \sim P_3$ 设定为满足 $P_3 \geq P_2$ 的关系,更优选设定为满足 P_3 、 $P_1 \geq P_2$ 的关系。

[0137] 即,通过适当地控制供给胺类气体时的处理室201内的压力,能对形成的SiOCN膜或SiOC膜中的碳浓度进行微调整。

[0138] 作为惰性气体,除了 N_2 气体之外,也可以使用Ar气体、He气体、Ne气体、Xe气体等稀有气体。

[0139] [步骤3]

[0140] (O_2 气体供给)

[0141] 在步骤2结束而除去了处理室201内的残留气体之后,打开第3气体供给管232c的阀243c、向第3气体供给管232c内流入 O_2 气体。在第3气体供给管232c内流动的 O_2 气体利用质量流量控制器241c进行流量调整。进行了流量调整的 O_2 气体被从第3喷嘴249c的气体供给孔250c供给到处理室201内。被供给到处理室201内的 O_2 气体遇热活化(激发),从排气管231排出。此时,对晶圆200供给遇热活化了的 O_2 气体。与此同时,打开阀243g,向第3惰性气体供给管232g内流入 N_2 气体。 N_2 气体与 O_2 气体一起被供给到处理室201内,从排气管231排出。另外,此时,为了防止 O_2 气体向第1喷嘴249a、第2喷嘴249b内侵入,打开阀243e、243f,向第1惰性气体供给管232e、第2惰性气体供给管232f内流入 N_2 气体。 N_2 气体经由第1气体供给管232a、第2气体供给管232b、第1喷嘴249a、第2喷嘴249b供给到处理室201内,从排气管231排出。

[0142] 此时,适当地调整APC阀244,使处理室201内的压力例如为1~3000Pa范围内的压力。通过使处理室201内的压力为这样的比较高的压力带,能利用非等离子体使 O_2 气体热活化。另外,通过使 O_2 气体遇热活化后供给该 O_2 气体,能产生温和的反应,能使后述的氧化温和地进行。利用质量流量控制器241c控制的 O_2 气体的供给流量例如为100~10000sccm范围内的流量。利用质量流量控制器241g、241e、241f控制的 N_2 气体的供给流量分别例如为100~10000sccm范围内的流量。此时,处理室201内的 O_2 气体的分压为0.01~2970Pa范围内的压力。对晶圆200供给遇热活化了的 O_2 气体的时间、即气体供给时间(照射时间)例如为1~120秒、优选1~60秒范围内的时间。此时的加热器207的温度与步骤1~2同样地设定为使晶圆200的温度例如为250~700℃、优选300~650℃、更优选350~600℃范围内的温度的温度。

[0143] 此时,在处理室201内流动的气体为通过提高处理室201内的压力而遇热活化了的O₂气体,在处理室201内HCDS气体不流动、TEA气体也不流动。因此,O₂气体不引起气相反应,活化了的O₂气体与在步骤2中形成于晶圆200上的含有Si、N及C的第1层的至少一部分发生反应。由此,第1层被氧化,改性为作为第2层的含有硅、氧、碳及氮的层即碳氮氧化硅层(SiOCN层)或含有硅、氧及碳的层即碳氧化硅层(SiOC层)。

[0144] 另外,通过使O₂气体遇热活化而向处理室201内流入,能使第1层热氧化而改性(变化)为SiOCN层或SiOC层。此时,对第1层附加O成分且使第1层改性为SiOCN层或SiOC层。另外,此时,利用O₂气体产生的热氧化的作用,第1层的Si-O键增加,而Si-N键、Si-C键及Si-Si键减少,第1层中的N成分的比例、C成分的比例及Si成分的比例减少。而且,此时,通过延长热氧化时间或提高热氧化的氧化能力,能使N成分的大部分脱离而使N成分减少到杂质水平,或实质上消除N成分。即,使组成比向使氧浓度增加的方向且使氮浓度、碳浓度及硅浓度减少的方向变化且使第1层改性为SiOCN层或SiOC层。另外,此时,通过控制处理室201内的压力、或气体供给时间等处理条件,能对SiOCN层或SiOC层中的O成分的比例、即氧浓度进行微调整,能更能精密地控制SiOCN层或SiOC层的组成比。

[0145] 另外,判明利用步骤1、2形成的第1层中的C成分与N成分相比处于富有的状态。例如,在某实验中,碳浓度有时也为氮浓度的2倍以上。即,通过在利用O₂气体产生的热氧化的作用使第1层中的N成分完全地脱离之前、即残留有N成分的状态下停止氧化,从而在第1层中残留有C成分和N成分,使第1层改性为SiOCN层。另外,在利用O₂气体产生的热氧化的作用使第1层中的N成分的大部分结束脱离的阶段,在第1层中也残留有C成分,在该状态下停止氧化,从而使第1层改性为SiOC层。即,通过控制气体供给时间(氧化处理时间)、氧化能力,能控制C成分的比例、即碳浓度,能一边控制组成比一边形成SiOCN层及SiOC层中的任一层。另外,此时,通过控制处理室201内的压力、气体供给时间等处理条件,能对SiOCN层或SiOC层中的O成分的比例、即氧浓度进行微调整,能更精密地控制SiOCN层或SiOC层的组成比。

[0146] 另外,此时,优选避免使第1层的氧化反应饱和。例如在步骤1、2中形成从小于1个原子层到几个原子层程度的厚度的第1层的情况下,优选使该第1层的一部分氧化。在该情况下,为了避免使从小于1个原子层到几个原子层程度的厚度的第1层整体发生氧化,在第1层的氧化反应不饱和的条件下进行氧化。

[0147] 另外,为了使第1层的氧化反应不饱和,使步骤3的处理条件为上述的处理条件即可,进而通过使步骤3的处理条件为下面的处理条件,由此容易使第1层的氧化反应不饱和。

[0148] 晶圆温度:500~650℃

[0149] 处理室内压力:133~2666Pa

[0150] O₂气体分压:33~2515Pa

[0151] O₂气体供给流量:1000~5000sccm

[0152] N₂气体供给流量:300~3000sccm

[0153] O₂气体供给时间:6~60秒

[0154] (残留气体除去)

[0155] 在形成第2层之后,关闭第3气体供给管232c的阀243c,停止供给O₂气体。此时,在保持排气管231的APC阀244打开的状态下,利用真空泵246对处理室201内进行真空排气,将残留于处理室201内的未反应或帮助形成第2层之后的O₂气体、反应副产物从处理室201内

排除。另外,此时,在保持阀243g、243e、243f打开的状态下维持向处理室201内供给 N_2 气体。 N_2 气体作为清除气体起作用,由此,能提高将残留于处理室201内的未反应或帮助形成第2层之后的 O_2 气体、反应副产物从处理室201内排除的效果。

[0156] 另外,此时,也可以不将残留于处理室201内的气体完全地排除,也可以不完全地清除处理室201内。若残留于处理室201内的气体为微量,则在之后进行的步骤1中不会产生恶劣影响。此时,供给到处理室201内的 N_2 气体的流量也不需要为大流量,例如通过供给与反应管203(处理室201)的容积相同程度的量,能进行在步骤1中不产生恶劣影响的程度的清除。这样,通过对处理室201内不进行完全地清除,能缩短清除时间,能提高生产率。另外,也能将 N_2 气体的消耗抑制为所需最低限度。

[0157] 作为含氧气体(氧化气体),除了 O_2 气体之外,也可以使用一氧化二氮(N_2O)气体、一氧化氮(NO)气体、二氧化氮(NO_2)气体、臭氧(O_3)气体、氢(H_2)气体+氧(O_2)气体、 H_2 气体+ O_3 气体、水蒸气(H_2O)气体、一氧化碳(CO)气体、二氧化碳(CO_2)气体等。作为惰性气体,除了 N_2 气体之外,也可以使用Ar气体、He气体、Ne气体、Xe气体等稀有气体。

[0158] (实施规定次数)

[0159] 将上述的步骤1~3作为1个循环,通过进行1次以上(规定次数)该循环,能在晶圆200上形成规定组成及规定膜厚的含有硅、氧、碳及氮的膜即碳氮氧化硅膜($SiOCN$ 膜)或含有硅、氧及碳的膜即碳氧化硅膜($SiOC$ 膜)。另外,上述的循环优选反复多次。即,优选每1个循环形成的 $SiOCN$ 层或 $SiOC$ 层的厚度小于期望的膜厚,上述的循环反复多次至期望的膜厚。

[0160] 需要说明的是,在进行多次循环的情况下,在至少第2循环以后的各步骤中,记载为“对晶圆200供给规定的气体”的部分是指“对形成在晶圆200上的层、即作为层叠体的晶圆200的最表面供给规定的气体”,记载为“在晶圆200上形成规定的层”的部分是指“在形成于晶圆200上的层上、即作为层叠体的晶圆200的最表面上形成规定的层”。该方面如上所述。需要说明的是,该方面在后述的其他实施方式中也相同。

[0161] 在此,若重复包含上述的步骤1~3的循环,则在处理室201内的构件的表面、即反应管203内壁、舟皿217、第1喷嘴249a、第2喷嘴249b、第3喷嘴249c、密封盖219的上表面、旋转轴255的侧面、隔热构件218的侧面、底面、排气管231的内壁等上有时会附着并堆积有包含含有烷基的烷基胺盐、盐酸(HCl)等的副产物。特别是,在处理室201内为 $250\sim 700^\circ C$ 、进一步为 $650^\circ C$ 以下的低温区域的情况下,显著附着有副产物。另外,特别是,处理室201内的温度比较低的区域、即未被加热器207包围的区域、水平地包围晶圆排列区域的区域以外的区域(以下也称作处理室201内的低温部),与在处理室201内温度比较高的区域、即被加热器207包围的区域、水平地包围晶圆排列区域的区域(以下也称作处理室201内的高温部)相比,显著附着有该副产物。该副产物是由于附着并残留于处理室201内的构件的表面的HCDS气体等物质和TEA气体等反应气体发生反应等而生成的,是具有活性(例如氧化性)的性质的不稳定的物质。因此,副产物堆积而成的膜(堆积膜)是其结构中的结合力(组成物质间的结合力)弱、密度低的膜,具有脆、易剥离的性质。该堆积膜有时由于使舟皿217旋转或搬运舟皿217时的振动、由舟皿卸载时的暴露于大气中引起的变质、使处理室201内的温度升降或处理室201内的温度变动时的热膨胀、热收缩等产生剥落,从而产生微粒(异物)。需要说明的是,该堆积膜的剥离特别是在处理室201内的低温部、即比被加热器207包围的区域更靠近下方的区域显著产生。

[0162] 在晶圆200上附着有异物时,有时会使制造的半导体装置(器件)的品质降低。例如,有时附着于晶圆200的异物进入形成于晶圆200上的薄膜中,使膜质降低。另外,例如在薄膜形成后的晶圆200上进行集成电路等的曝光绘制时,将附着有异物的晶圆200载置在曝光机的台上时,有时在台和晶圆200之间进入有异物,引起曝光装置的光学系统和晶圆200的距离的偏移(焦距偏移),导致绘制精度变差。另外,例如有时由于在形成于晶圆200的表面上的布线间的开口部等进入有异物或异物堵塞开口部等,而在之后进行的薄膜形成工序中阻碍开口部内的薄膜形成。另外,为了抑制产生异物,也考虑以高频率进行处理室201内的清扫,但在该情况下,有时衬底处理装置的维修时间(停止时间、即停机时间)增加,导致生产率降低。

[0163] 另外,含有烷基胺盐、盐酸(HCl)等的副产物不稳定,具有容易放出氯(Cl)等,容易产生含氯气体等这样的性质。由副产物产生的气体有时使形成在晶圆200上的薄膜的膜质降低或对维修作业者、操作员的人体带来恶劣影响。另外,含有烷基胺盐、盐酸(HCl)等的副产物是活性(例如氧化性)的,有时导致密封盖219、旋转轴255等金属构件受到腐蚀等损伤。另外,由于从副产物放出的含氯物质等,有时金属构件也受到腐蚀等损伤。其结果,衬底处理装置的维修频率增加,导致生产率降低或由于受到了损伤的金属构件产生异物而使半导体装置的品质降低。

[0164] 另外,上述课题也可以说是在欲提高形成于晶圆200上的SiOCN膜或SiOC膜中的C浓度的情况下产生的特有的课题、即使用氯硅烷类原料气体和胺类气体形成SiOCN膜或SiOC膜的情况下产生的特有的课题。

[0165] 如上所述,为了提高形成于晶圆200上的SiOCN膜或SiOC膜中的C浓度,有效的是进行规定次数包含对处理容器内的晶圆200供给含有规定元素和卤元素的原料气体(例如HCDS气体)的工序和对处理容器内的晶圆200供给胺类气体(例如TEA气体)的工序的循环。通过在适当的条件下对晶圆200供给作为胺类气体的TEA气体,能使作为初始层的含Cl的含硅层和TEA气体适当地反应,能在初始层、即第1层中新添加C成分。结果,能提高形成在晶圆200上的SiOCN膜或SiOC膜中的C浓度。

[0166] 与此相对,在假使分别使用含碳气体(例如C₃H₆气体)及含氮气体(例如NH₃气体)作为碳源及氮源来代替胺类气体的情况下,与使用胺类气体的情况相比,也难以提高形成在晶圆200上的SiOCN膜或SiOC膜中的C浓度。即,在通过进行规定次数包含对处理容器内的晶圆200供给HCDS气体的工序和对处理容器内的晶圆200供给C₃H₆气体及NH₃气体的工序的循环而在晶圆200上形成薄膜的情况下,与使用胺类气体的情况相比,在形成于晶圆200上的初始层中不易引入有C成分,与使用胺类气体的情况相比,难以提高形成于晶圆200上的SiOCN膜或SiOC膜中的C浓度。

[0167] 这样,在欲提高形成于晶圆200上的薄膜中的C浓度的情况下,使用像TEA气体这样的胺类气体是重要的要素。

[0168] 但是,在通过进行规定次数包含对处理容器内的晶圆200供给含有规定元素和卤元素的原料气体的工序和对处理容器内的晶圆200供给胺类气体的工序的循环而在晶圆200上形成薄膜的情况下,即,使用氯硅烷类原料气体和胺类气体形成薄膜的情况下,如上所述地有时在处理室201内的构件的表面附着并堆积有含有烷基胺盐、HCl等的副产物,这成为产生微粒的主要原因。特别是,在欲在250~700℃、甚至650℃以下的低温区域下在晶

圆200上形成薄膜的情况下,并且特别是在处理室201内的低温部(未被加热器207包围的区域),该现象显著产生。

[0169] 与此相对,在使用含碳气体(例如 C_3H_6 气体)作为碳源、使用含氮气体(例如 NH_3 气体)作为氮源来代替胺类气体的情况下,由于未生成烷基胺盐等不稳定的副产物,因此不产生上述那样的现象。

[0170] 因此,在本实施方式中,为了解决在使用氯硅烷类原料气体和胺类气体形成 $SiOCN$ 膜或 $SiOC$ 膜的情况下产生的上述特有的课题,在形成 $SiOCN$ 膜或 $SiOC$ 膜之后,实施将堆积在处理室201内的构件的表面的含有烷基胺盐、盐酸(HCl)等不稳定的副产物改性为例如氯化铵(NH_4Cl)等稳定的物质的处理、即副产物的改性处理(以下也称作 NH_3 气体清除)。以下,具体地说明该处理。

[0171] (NH_3 气体清除)

[0172] 打开第4气体供给管232d的阀243d,向第4气体供给管232d内流入 NH_3 气体。在第4气体供给管232d内流动的 NH_3 气体利用质量流量控制器241d进行流量调整。进行了流量调整的 NH_3 气体被从第3喷嘴249c的气体供给孔250c向处理室201内供给。被供给到处理室201内的 NH_3 气体遇热活化(激发),从排气管231排出。此时,对处理室201内的构件表面、即反应管203内壁、舟皿217、第1喷嘴249a、第2喷嘴249b、第3喷嘴249c、密封盖219的上表面、旋转轴255的侧面、隔热构件218的侧面、底面、排气管231的内壁等供给遇热活化了的 NH_3 气体。与此同时,打开阀243g,向第3惰性气体供给管232g内流入 N_2 气体。 N_2 气体与 NH_3 气体一起被供给到处理室201内,从排气管231排出。另外,此时,为了防止 NH_3 气体向第1喷嘴249a、第2喷嘴249b内侵入,打开阀243e、243f,向第1惰性气体供给管232e、第2惰性气体供给管232f内流入 N_2 气体。 N_2 气体经由第1气体供给管232a、第2气体供给管232b、第1喷嘴249a、第2喷嘴249b供给到处理室201内,从排气管231排出。

[0173] 此时,适当地调整APC阀244,使处理室201内的压力例如为1~3000Pa范围内的压力。通过使处理室201内的压力为这样的比较高的压力带,能利用非等离子体使 NH_3 气体热活化。另外,通过使 NH_3 气体遇热活化后供给该 NH_3 气体,能产生温和的反应,能使后述的氮化(改性)温和地进行。利用质量流量控制器241d控制的 NH_3 气体的供给流量例如为100~10000sccm范围内的流量。利用质量流量控制器241g、241e、241f控制的 N_2 气体的供给流量分别例如为100~10000sccm范围内的流量。此时,处理室201内的 NH_3 气体的分压为0.01~2970Pa范围内的压力。向处理室201内供给遇热活化了的 NH_3 气体的时间、即气体供给时间(照射时间)例如为5~60分钟、优选10~30分钟范围内的时间。此时的加热器207的温度与步骤1~3同样地设定为使晶圆200的温度例如为250~700℃、优选300~650℃、更优选350~600℃范围内的温度的温度。

[0174] 此时,向处理室201内流入的气体是通过提高处理室201内的压力而热活化了的 NH_3 气体,在处理室201内HCDS气体、TEA气体、 O_2 气体均未流动。因此, NH_3 气体不会引起气相反应,被活化了的 NH_3 气体被供给至堆积在处理室201内的构件的表面的副产物、即堆积在反应管203内壁、舟皿217、第1喷嘴249a、第2喷嘴249b、第3喷嘴249c、密封盖219的上表面、旋转轴255的侧面、隔热构件218的侧面、底面、排气管231的内壁等上的含有烷基胺盐、盐酸(HCl)等的副产物。结果,堆积在处理室201内的构件的表面的副产物被氮化,例如变化(改性)为氯化铵(NH_4Cl)等稳定的物质。即,含有烷基胺盐、盐酸(HCl)等的不稳定的(活性的)

副产物失活化为稳定的(惰性的)物质。而且,副产物堆积而成的堆积膜被改性为构造中的结合力(组成物质间的结合力)强、致密的膜、即难以剥离的牢固的膜。

[0175] 另外,在作为成膜后的处理室201内的后清除进行 NH_3 气体清除时,有时活化了的 NH_3 气体的一部分也被供给到形成于晶圆200上的 SiOCN 膜或 SiOC 膜,也与 SiOCN 膜或 SiOC 膜的一部分发生反应。但是,确认了假设即使发生这样的反应,也停留在仅 SiOCN 膜或 SiOC 膜的极浅的表层被氮化的程度,对 SiOCN 膜或 SiOC 膜的整体的膜质几乎没有影响。特别是,通过不利用等离子体而是使 NH_3 气体遇热活化后供给该 NH_3 气体,能极度减小对 SiOCN 膜或 SiOC 膜的膜质的影响。

[0176] 作为含氮气体(氮化气体),除了 NH_3 气体之外,也可以使用二氮稀(N_2H_2)气体、肼(N_2H_4)气体、 N_3H_8 气体、包含这些化合物的气体等。作为惰性气体,除了 N_2 气体之外,也可以使用 Ar 气体、 He 气体、 Ne 气体、 Xe 气体等稀有气体。

[0177] (清除及大气压恢复)

[0178] 在对副产物进行的改性完成时,关闭第4气体供给管232d的阀243d,停止向处理室201内供给 NH_3 气体。另外,打开阀243e、243f、243g,分别从第1惰性气体供给管232e、第2惰性气体供给管232f、第3惰性气体供给管232g向处理室201内供给作为惰性气体的 N_2 气体,从排气管231排出。 N_2 气体作为清除气体起作用,由此,利用惰性气体对处理室201内进行清除,将残留于处理室201内的气体、反应副产物从处理室201内除去(清除)。然后,处理室201内的气氛被置换为惰性气体(惰性气体置换),处理室201内的压力恢复为常压(大气压恢复)。

[0179] (舟皿卸载及晶圆排出)

[0180] 然后,利用舟皿升降机115使密封盖219下降,反应管203的下端开口,并且将处理完的晶圆200在被舟皿217支承的状态下从反应管203的下端向反应管203的外部搬出(舟皿卸载)。舟皿卸载之后,利用闸门开闭机构115s使闸门219s移动,反应管203的下端开口被密封(闸门关闭)。然后,利用舟皿217取出处理完的晶圆200(晶圆排出)。

[0181] (3)本实施方式的效果

[0182] 根据本实施方式,起到以下所示的1个或多个效果。

[0183] (a)根据本实施方式,实施向形成 SiOCN 膜或 SiOC 膜之后的处理室201内供给作为氮化气体的 NH_3 气体的处理(NH_3 气体清除)。由此,堆积在处理室201内的构件的表面的含有烷基胺盐、盐酸(HCl)等的不稳定的副产物被氮化,例如变化(改性)为氯化铵(NH_4Cl)等稳定的物质。而且,副产物堆积而成的堆积膜被改性为构造中的结合力(组成物质间的结合力)强、致密的膜、即难以剥离的牢固的膜。其结果,能抑制由于堆积膜剥离而产生异物。即,即使在例如 $250\sim 700^\circ\text{C}$ 、优选 $300\sim 650^\circ\text{C}$ 、更优选 $350\sim 600^\circ\text{C}$ 范围内的低温区域下形成 SiOCN 膜或 SiOC 膜的情况下,且在处理室201内的低温部,也能有效地抑制产生异物。其结果,能提高半导体装置(器件)的品质,改善成品率。另外,能减少处理室内的清扫频率,能提高衬底处理装置的生产率。

[0184] (b)根据本实施方式,通过使构成堆积膜的副产物变化为氯化铵(NH_4Cl)等稳定的物质,能抑制从堆积膜产生含氯气体等。其结果,能提高形成于晶圆200上的薄膜的膜质。另外,维修作业者、操作员能安全地进行作业。

[0185] (c)根据本实施方式,通过使构成堆积膜的副产物变化为氯化铵(NH_4Cl)等稳定的

物质,能抑制从堆积膜放出含氯物质等。由此,能降低密封盖219、旋转轴255等金属构件所受到的腐蚀等损伤,能减少衬底处理装置的维修频率,能提高生产率。另外,能抑制从金属构件产生异物,能提高半导体装置的品质。

[0186] (d)根据本实施方式,通过交替地进行步骤1、2而形成包含Si、N及C的第1层之后,进行步骤3,从而能调整形成的SiOCN膜或SiOC膜中的氧、碳和氮的组成比,所述步骤3供给作为第2反应气体的含氧气体即O₂气体而使第1层氧化、改性为作为第2层的SiOCN层或SiOC层。另外,此时,通过使O₂气体遇热活化后供给该O₂气体,利用热氧化的作用能使SiOCN膜或SiOC膜中的Si-O键增加,另一方面,能使Si-C键、Si-N键及Si-Si键减少。即,能使组成比向使氧浓度增加的方向且使氮浓度、碳浓度及硅浓度减少的方向变化。另外,此时,通过延长热氧化时间或提高热氧化的氧化能力,能使组成比向使氧浓度进一步增加的方向且使氮浓度、碳浓度及硅浓度进一步减少的方向变化。另外,此时,通过控制处理室201内的压力、气体供给时间等处理条件,能对SiOCN膜或SiOC膜中的O成分的比例、即氧浓度进行微调整,能更精密地控制SiOCN膜或SiOC膜的组成比。由此,能调整所形成的SiOCN膜或SiOC膜的介电常数,或提高蚀刻耐性,或提高绝缘性。

[0187] (e)根据本实施方式,通过使用由碳、氮及氢这3种元素构成、在组成式中(1分子中)碳原子数多于氮原子数的胺类气体作为第1反应气体,能提高SiOCN膜或SiOC膜中的碳浓度。

[0188] 特别是,通过使用在其组成式中(1分子中)具有多个含有碳(C)原子的配体的胺类气体、即在其组成式中(1分子中)具有多个烷基等烃基的胺类气体作为第1反应气体,能够提高SiOCN膜或SiOC膜中的碳浓度。具体而言,通过使用在其组成式中(1分子中)具有3个含有碳(C)原子的配体(烷基等烃基)的TEA气体、TMA气体、TPA气体、TIPA气体、TBA气体、TIBA气体、或在其组成式中(1分子中)具有两个含有碳(C)原子的配体(烷基等烃基)的DEA气体、DMA气体、DPA气体、DIPA气体、DBA气体、DIBA气体等作为第1反应气体,能提高SiOCN膜或SiOC膜中的碳浓度。

[0189] (f)根据本实施方式,通过根据第1反应气体所包含的含有碳原子的配体的数量(烷基等烃基的数量)、即适当改变第1反应气体的气体种类,能对循环速率(每单位循环形成的SiOCN层或SiOC层的厚度)、SiOCN膜或SiOC膜中的氮浓度、碳浓度进行微调整。

[0190] 例如,通过使用像DEA气体等这样的在其组成式中(1分子中)具有两个含有碳原子的配体(烷基等烃基)的胺类气体作为第1反应气体,与使用像TEA气体等这样的、在其组成式中(1分子中)具有3个含有碳原子的配体(烷基等烃基)的胺类气体的情况相比,能提高循环速率,而且能提高SiOCN膜或SiOC膜中的氮浓度相对于碳浓度的比(氮浓度/碳浓度比)。

[0191] 另外,例如,通过使用像TEA气体等这样的在其组成式中(1分子中)具有3个含有碳原子的配体(烷基等烃基)的胺类气体作为第1反应气体,与使用像DEA气体等这样的在其组成式中(1分子中)具有两个含有碳原子的配体(烷基等烃基)的胺类气体的情况相比,能提高SiOCN膜或SiOC膜中的碳浓度相对于氮浓度的比(碳浓度/氮浓度比)。

[0192] (g)根据本实施方式,通过控制供给第1反应气体时的处理室201内的压力,能对SiOCN膜或SiOC膜中的碳浓度进行微调整。

[0193] 例如,通过使在步骤2中对晶圆200供给TEA气体时的处理室201内的压力大于在步骤1中对晶圆200供给HCDS气体时的处理室201内的压力,能进一步提高SiOCN膜或SiOC膜中

的碳浓度。并且,通过使对晶圆200供给TEA气体时的处理室201内的压力大于在步骤3中对晶圆200供给O₂气体时的处理室201内的压力,能更进一步提高SiOCN膜或SiOC膜中的碳浓度。

[0194] 另外,例如,通过将在步骤2中对晶圆200供给TEA气体时的处理室201内的压力设定为在步骤3中对晶圆200供给O₂气体时的处理室201内的压力以下的压力,或设定为在步骤1中对晶圆200供给HCDS气体时的处理室201内的压力以下的压力,能适当地抑制SiOCN膜或SiOC膜中的碳浓度的增加量。

[0195] (h)根据本实施方式,通过使用由碳、氮及氢这3种元素构成、作为非含硅及金属的胺类气体的TEA气体作为第1反应气体,能提高形成SiOCN膜或SiOC膜时的反应控制性、特别是组成控制性。即,与使用例如由铅、碳、氮及氢这4种元素构成的四(乙基甲基氨基)铅(Hf[N(C₂H₅)(CH₃)]₄;简称:TEMAH)气体等作为第1反应气体的成膜顺序相比,使用TEA气体作为第1反应气体的本实施方式的成膜顺序,能提高使第1反应气体和作为初始层的含Cl的含硅层反应而形成第1层时的反应控制性、特别是组成控制性。由此,能容易地进行SiOCN膜或SiOC膜的组成控制。

[0196] (i)根据本实施方式,通过使用由碳、氮及氢这3种元素构成、作为非含硅及金属的胺类气体的TEA气体作为第1反应气体,能降低所形成的SiOCN膜或SiOC膜中的杂质浓度。即,与使用例如由铅、碳、氮及氢这4种元素构成的TEMAH气体等作为第1反应气体的成膜顺序相比,使用TEA气体作为第1反应气体的本实施方式的成膜顺序,能降低杂质元素向由第1反应气体和作为初始层的包含Cl的含硅层的反应而形成的第1层中的混入概率,能降低形成的SiOCN膜或SiOC膜中的杂质浓度。

[0197] (j)根据本实施方式,通过使用由碳、氮及氢这3种元素构成、作为非含硅及金属的胺类气体的TEA气体作为第1反应气体,能分别提高SiOCN膜或SiOC膜的晶圆200面内及晶圆200面间的膜厚均匀性。即,由碳、氮及氢这3种元素构成的TEA气体与由例如铅、碳、氮及氢这4种元素构成的TEMAH气体等相比较,对于含Cl的含硅层具有较高的反应性,因此,使用TEA气体作为第1反应气体的本实施方式的成膜顺序能遍布晶圆200面内及晶圆200面间地可靠且均匀地进行第1反应气体和作为初始层的含Cl的含硅层的反应。其结果,能分别提高SiOCN膜或SiOC膜的晶圆200面内及晶圆200面间的膜厚均匀性。

[0198] <本发明的另一实施方式>

[0199] 以上具体地说明了本发明的实施方式,但本发明不限于上述的实施方式,能在不脱离其要旨的范围内进行各种变更。

[0200] 例如,在上述的实施方式中,在舟皿卸载之前进行将副产物改性的处理(NH₃气体清除),但也可以在卸载舟皿之后进行将副产物改性的处理(NH₃气体清除)。在该情况下,如图9所示,在形成SiOCN膜或SiOC膜之后,不实施NH₃气体清除而实施舟皿卸载,晶圆排出完成后,将空的舟皿217搬运到处理室201内。然后,依次实施上述的实施方式中的压力调整及温度调整、NH₃气体清除、清除、大气压恢复、舟皿卸载。如上所述,SiOCN膜或SiOC膜的膜质几乎不因实施NH₃气体清除而受影响,但在舟皿卸载之后实施NH₃气体清除的情况下,能更可靠且完全地避免由NH₃气体清除引起的对SiOCN膜或SiOC膜的膜质的影响。

[0201] 另外,在舟皿卸载之后进行的NH₃气体清除的步骤及处理条件与上述的实施方式的NH₃气体清除大致相同。但是,NH₃气体清除的加热器207的温度也可以设定为使处理室201

内的温度为与上述的SiOCN膜或SiOC膜形成工序的处理室201的温度相等的温度或更高的温度。例如,加热器207的温度也可以设定为使处理室201内的温度例如为650~750℃范围内的温度的温度。在这样的情况下,能进一步提高NH₃气体的氮化能力,能更高效率地进行副产物的改性。但是,在使NH₃气体清除的处理室201内的温度为与上述的SiOCN膜或SiOC膜形成工序的处理室201内的温度相等的温度的温度的情况下,能省略升温及降温所需的时间,能缩短对副产物进行改性的处理的总的时间,能提高生产率。

[0202] 另外,例如也可以在舟皿卸载之前和之后都进行将副产物改性的处理(NH₃气体清除)。在该情况下,在舟皿卸载之前进行的NH₃气体清除中,将加热器207的温度设定为使处理室201内的温度为上述的SiOCN膜或SiOC膜形成工序的处理室201内的温度相等的温度、例如250~700℃、优选300~650℃、更优选350~600℃范围内的温度的温度。另外,将向处理室201内供给NH₃气体的时间设定为例如3~20分钟、优选5~10分钟范围内的时间。另外,在舟皿卸载之后进行的NH₃气体清除中,将加热器207的温度设定为使处理室201内的温度为与上述的SiOCN膜或SiOC膜形成工序的处理室201内的温度相等的温度或更高的温度、例如650~750℃范围内的温度的温度。另外,将向处理室201内供给NH₃气体的时间设定为例如5~60分钟、优选10~30分钟范围内的时间。

[0203] 另外,例如在舟皿卸载之后进行将副产物改性的处理(NH₃气体清除)的情况下,也可以不将空的舟皿217搬入处理室201内而进行NH₃气体清除。即,也可以不等晶圆排出完成就与晶圆排出的实施并行地实施NH₃气体清除。在该情况下,如图10所示,在舟皿卸载之后,利用闸门开闭机构115s使闸门219s移动,在反应管203的下端开口被密封的状态(闸门关闭)下、即在处理室201内没有舟皿217的状态下,进行NH₃气体清除。这样,若在等待晶圆排出完成的待机时间中并行地进行NH₃气体清除,则能缩短包含NH₃气体清除的衬底处理工序整体所需的时间,能提高衬底处理的效率,能提高生产率。

[0204] 另外,在上述的实施方式中,说明了通过使步骤1~3为1个循环地进行规定次数该循环来形成SiOCN膜或SiOC膜的例子,但本实施方式的成膜顺序不限定于该技术方案,也可以如以下那样变更。

[0205] 例如,如图6所示的变形例所示,也可以将步骤1、2作为1个组合地进行规定次数(m次)该组合之后,进行步骤3,将上述作为1个循环地进行规定次数(n次)该循环。即,也可以为,通过进行规定次数(n次)包含下述工序的循环而在晶圆200上形成规定组成及规定膜厚的SiOCN膜或SiOC膜,上述工序为:工序,通过交替地进行规定次数(m次)对处理容器内的晶圆200供给氯硅烷类原料气体(HCDS气体)的工序和对处理容器内的晶圆200供给胺类气体(TEA气体)的工序而在晶圆200上形成含有硅、氮及碳的第1层;工序,通过对处理室201内的晶圆200供给氧化气体(O₂气体)而对第1层进行改性形成作为第2层的SiOCN层或SiOC层。需要说明的是,本变形例与图4、图5所示的上述的成膜顺序不同之处仅在于将步骤1、2作为1个组合地进行规定次数(m次)该组合之后进行步骤3,将上述作为1个循环这一点,其他与图4、5所示的成膜顺序相同。需要说明的是,进行规定次数是指进行1次或进行多次、即进行1次以上。另外,本变形例的步骤1、2的组合的实施次数(m)为1次的情况相当于图4、图5所示的上述的成膜顺序。

[0206] 另外,例如,如图7所示的变形例所示,也可以依次进行步骤1、2、1、3,将其作为1个循环地进行规定次数(n次)该循环。即,也可以为,通过进行规定次数(n次)包含下述工序的

循环而在晶圆200上形成层叠第1层和第2层而成的规定组成及规定膜厚的SiOCN膜或SiOC膜,所述工序为:工序,通过交替地进行1次对于处理容器内的晶圆200供给氯硅烷类原料气体(HCDS气体)的工序和对处理容器内的晶圆200供给胺类气体(TEA气体)的工序而在晶圆200上形成含有硅、氮及碳的第1层;和,工序,通过交替地进行1次对处理室201内的晶圆200供给氯硅烷类原料气体(HCDS气体)的工序和对处理室201内的晶圆200供给氧化气体(O_2 气体)的工序而在第1层上形成作为第2层的氧化硅层(SiO层)。另外,本变形例与图4、图5所示的上述的成膜顺序的不同之处仅在于使步骤1、2、1、3为1个循环这一点,其他与图4、5所示的成膜顺序相同。

[0207] 另外,例如,如图8所示的变形例所示,也可以在将步骤1、2作为1个组合地进行规定次数(m次)该组合之后,将步骤1、3作为1个组合进行规定次数(m'次)该组合,将这些组合作为1个循环地进行规定次数(n次)该循环。即,也可以为通过进行规定次数(n次)包含下述工序的循环而在晶圆200上形成层叠第1层和第2层而成的规定组成及规定膜厚的SiOCN膜或SiOC膜,所述工序为:工序,通过交替地进行规定次数(m次)对处理容器内的晶圆200供给氯硅烷类原料气体(HCDS气体)的工序和对处理容器内的晶圆200供给胺类气体(TEA气体)的工序而在晶圆200上形成含有硅、氮及碳的第1层;和工序,通过交替地进行规定次数(m'次)对处理容器内的晶圆200供给氯硅烷类原料气体(HCDS气体)的工序和对处理容器内的晶圆200供给氧化气体(O_2 气体)的工序而在第1层上形成作为第2层的SiO层。需要说明的是,本变形例与图4、图5所示的上述的成膜顺序的不同之处仅在于进行规定次数(m次)步骤1、2的组合之后进行规定次数(m'次)步骤1、3的组合,将它们作为1个循环这一点,其他与图4、5所示的成膜顺序相同。另外,本变形例的步骤1、2的组合的实施次数(m)为1次、步骤1、3的组合的实施次数(m')为1次的情况相当于图7所示的成膜顺序。

[0208] 在上述的变形例中,通过向薄膜形成后的处理室201内供给氯化气体(NH_3 气体),也能够将附着于处理室201内的构件的表面的不稳定的副产物改性为稳定的物质,能获得与上述的实施方式相同的效果。

[0209] 另外,例如,在上述的实施方式中,说明了在形成含有Si、N及C的第1层时,对处理容器内的晶圆200供给氯硅烷类原料气体,之后供给胺类气体的例子,但这些气体的供给顺序也可以相反。即,也可以供给胺类气体,之后供给氯硅烷类原料气体。即,只要供给氯硅烷类原料气体及胺类气体中的一方的气体,之后供给另一方的气体即可。这样,通过改变气体的供给顺序,也能使形成的薄膜的膜质、组成比变化。

[0210] 另外,例如,在上述的实施方式中,对在步骤1中形成含有规定元素(硅)和卤元素(氯)的初始层时,使用氯硅烷类原料气体作为原料气体的例子进行了说明,但也可以使用具有氯基以外的卤素类配体的硅烷类原料气体来代替氯硅烷类原料气体。例如也可以使用氟硅烷类原料气体代替氯硅烷类原料气体。在此,氟硅烷类原料气体是气体状态的氟硅烷类原料、例如将在常温常压下为液体状态的氟硅烷类原料气化而得到的气体、在常温常压下为气体状态的氟硅烷类原料等。另外,氟硅烷类原料是具有作为卤素基的氟基的硅烷类原料,是至少含有硅(Si)及氟(F)的原料。即,在此所说的氟硅烷类原料也可以说是卤化物的一种。作为氟硅烷类原料气体,例如可以使用四氟硅烷即四氟化硅(SiF_4)气体、六氟乙硅烷(Si_2F_6)气体等氟化硅气体。在该情况下,在形成含有规定元素和卤元素的初始层时,对处理容器内的晶圆200供给氟硅烷类原料气体。在该情况下,初始层为含有Si及F的层、即含有

F的含硅层。

[0211] 另外,例如,在上述的实施方式中,对在使作为初始层的含有C1的含硅层变化(改性)为含有Si、N及C的第1层时,使用胺类气体作为第1反应气体的例子进行了说明,但作为第1反应气体,可以使用例如含有有机胍化合物的气体、即有机胍类气体代替胺类气体。另外,也可以将含有有机胍化合物的气体简称作有机胍化合物气体或有机胍气体。在此,有机胍类气体是气体状态的有机胍、例如将在常温常压下为液体状态的有机胍气化而得到的气体、在常温常压下为气体状态的有机胍等含有胍基的气体。有机胍类气体是由碳(C)、氮(N)及氢(H)这3种元素构成的非含硅的气体,而且是非含硅及金属的气体。作为有机胍类气体,例如优选使用将甲基胍((CH₃)HN₂H₂、简称:MMH)、二甲胍((CH₃)₂N₂H₂、简称:DMH)、三甲胍((CH₃)₂N₂(CH₃)H、简称:TMH)等气化而得到的甲基胍类气体;将乙基胍((C₂H₅)HN₂H₂、简称:EH)等气化而得到的乙基胍类气体。在该情况下,在使含有C1的含硅层变化(改性)为含有Si、N及C的第1层时,对处理容器内的晶圆200供给有机胍类气体。

[0212] 通过使用利用上述的各实施方式、各变形例的方法形成的硅类绝缘膜作为侧壁隔板,能提供漏电流少、加工性优异的器件形成技术。

[0213] 另外,通过使用利用上述的各实施方式、各变形例的方法形成的硅类绝缘膜作为蚀刻阻挡层(etchstopper),能提供加工性优异的器件形成技术。

[0214] 根据上述的各实施方式、各变形例,即使在低温区域,也能不使用等离子体而形成理想的计量比的硅类绝缘膜。另外,由于能不使用等离子体而形成硅类绝缘膜,因此也能对应例如DPT的SADP膜等担心等离子体损伤的工序。

[0215] 另外,在上述的实施方式中,说明了使用原料气体、胺类气体、含氧气体形成SiOCN膜或SiOC膜的例子,但本发明不限于该实施方式。例如在使用原料气体、胺类气体形成SiCN膜的情况下,本发明也能适当地应用。在该情况下,交替地供给原料气体和胺类气体来在晶圆上形成SiCN膜。即,进行规定次数包含供给原料气体的工序和供给胺类气体的工序的循环。此时,作为原料气体、胺类气体,可以使用与上述的实施方式相同的气体。另外,此时的处理条件可以为与例如上述的实施方式相同的处理条件。

[0216] 另外,在使用原料气体、胺类气体、含硼气体形成硼碳氮化硅膜(SiBCN膜)、硼氮化硅膜(SiBN膜)的情况下,本发明也能适当地应用。在该情况下,交替地供给原料气体、胺类气体和含硼气体,或交替地供给原料气体、胺类气体、含硼气体和氮化气体,而在晶圆上形成SiBCN膜、SiBN膜。即,进行规定次数包含供给原料气体的工序、供给胺类气体的工序和供给含硼气体的工序的循环。或者,进行规定次数包含供给原料气体的工序、供给胺类气体的工序、供给含硼气体的工序和供给氮化气体的工序的循环。此时,作为原料气体、胺类气体、氮化气体,可以使用与上述的实施方式相同的气体。另外,作为含硼气体,例如可以使用三氯化硼(BCl₃)气体、乙硼烷(B₂H₆)气体、环硼氮烷类的气体。需要说明的是,此时的处理条件可以为与例如上述的实施方式相同的处理条件。

[0217] 这样,本发明能适当地应用于使用原料气体和胺类气体的所有衬底处理工艺。

[0218] 另外,本发明在例如交替地供给原料气体和氨基硅烷类原料气体而在晶圆上形成SiCN膜的情况下、交替地供给原料气体和有机环硼氮烷化合物气体而在晶圆上形成具有环硼氮烷环骨架的SiBCN膜、SiBN膜的情况下也均能适当地应用。即,本发明在进行规定次数的包含供给原料气体(氯硅烷类原料气体)的工序和供给氨基硅烷类原料气体的工序的循

环的情况下、进行规定次数的包含供给原料气体的工序和供给有机环硼氮烷化合物气体的工序的循环的情况下都能适当地应用。

[0219] 此时,作为原料气体,可以使用与上述的实施方式相同的原料气体。另外,作为氨基硅烷类原料气体,例如可以使用三(二甲基氨基)硅烷($\text{Si}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\text{H}$ 、简称:3DMAS)等。另外,作为有机环硼氮烷化合物气体,例如可以使用n,n',n"-三甲基环硼氮烷(简称:TMB)等。需要说明的是,此时的处理条件可以为与例如上述的实施方式相同的处理条件。

[0220] 在上述情况下,特别是欲在 $250\sim 700^\circ\text{C}$ 、甚至 650°C 以下的低温区域下进行在晶圆上形成薄膜的情况下,且特别是在处理室内的低温部(未被加热器包围的区域),烷基胺盐等不稳定的副产物向处理室内的构件的附着也变得显著。因此, NH_3 后清除是有效的。

[0221] 这样,本发明不仅能适当地应用于使用原料气体和胺类气体的衬底处理工艺,也能适当地应用于使用原料气体和氨基硅烷类原料气体的衬底处理工艺、使用原料气体和有机环硼氮烷化合物气体的衬底处理工艺。

[0222] 另外,在上述的实施方式中,作为氧碳氮化膜、氧碳化膜,说明了形成包含半导体元素即硅的硅类绝缘膜(SiOCN 膜、 SiOC 膜)的例子,但本发明也能应用于形成包含例如钛(Ti)、锆(Zr)、铪(Hf)、钽(Ta)、铝(Al)、钼(Mo)等金属元素的金属类薄膜的情况。

[0223] 即,本发明也能适当地应用于例如形成碳氮氧化钛膜(TiOCN 膜)、碳氮氧化锆膜(ZrOCN 膜)、碳氮氧化铪膜(HfOCN 膜)、碳氮氧化钽膜(TaOCN 膜)、碳氮氧化铝膜(AlOCN 膜)、碳氮氧化钼膜(MoOCN 膜)等碳氮氧化金属膜的情况。

[0224] 另外,例如,本发明也能适当地应用于形成碳氧化钛膜(TiOC 膜)、碳氧化锆膜(ZrOC 膜)、碳氧化铪膜(HfOC 膜)、碳氧化钽膜(TaOC 膜)、碳氧化铝膜(AlOC 膜)、碳氧化钼膜(MoOC 膜)等碳氧化金属膜的情况。

[0225] 另外,例如,本发明也能适当地应用于形成碳氮化钛膜(TiCN 膜)、碳氮化锆膜(ZrCN 膜)、碳氮化铪膜(HfCN 膜)、碳氮化钽膜(TaCN 膜)、碳氮化铝膜(AlCN 膜)、碳氮化钼膜(MoCN 膜)等碳氮化金属膜的情况。

[0226] 在该情况下,可以使用包含金属元素和卤元素的原料气体代替上述的实施方式的氯硅烷类原料气体,利用与上述的实施方式相同的顺序进行成膜。即,通过进行规定次数包含对处理容器内的晶圆200供给含有金属元素和卤元素的原料气体的工序和对处理容器内的晶圆200供给胺类气体的工序的循环,能在晶圆200上形成至少含有金属元素及碳的薄膜。

[0227] 具体而言,

[0228] 通过进行规定次数包含下述工序的循环能在晶圆200上形成含有金属元素、氧、碳及氮的金属类薄膜(碳氮氧化金属膜)或含有金属元素、氧及碳的金属类薄膜(碳氧化金属膜)。另外,能使用含有金属元素和卤元素的原料气体、胺类气体形成含有金属元素、碳及氮的金属类薄膜(碳氮化金属膜),

[0229] 上述工序为:

[0230] 工序,通过交替地进行规定次数对处理容器内的晶圆200供给含有金属元素和卤元素的原料气体的工序和对处理容器内的晶圆200供给胺类气体的工序而在晶圆200上形成含有金属元素、氮及碳的第1层;和

[0231] 工序,通过对处理容器内的晶圆200供给氧化气体而对第1层进行改性形成第2层。

[0232] 例如,在形成含有Ti的金属类薄膜(TiOCN膜、TiOC膜、TiCN膜)的情况下,作为原料气体,可以使用四氯化钛(TiCl_4)等含有Ti及氯基的气体、四氟化钛(TiF_4)等含有Ti及氟基的气体。作为胺类气体及氧化气体,可以使用与上述的实施方式相同的气体。需要说明的是,此时的处理条件可以为与例如上述的实施方式相同的处理条件。

[0233] 另外,例如在形成含有Zr的金属类薄膜(ZrOCN膜、ZrOC膜、ZrCN膜)的情况下,作为原料气体,可以使用四氯化锆(ZrCl_4)等含有Zr及氯基的气体、四氟化锆(ZrF_4)等含有Zr及氟基的气体。作为胺类气体及氧化气体,可以使用与上述的实施方式相同的气体。需要说明的是,此时的处理条件可以为与例如上述的实施方式相同的处理条件。

[0234] 另外,例如在形成含有Hf的金属类薄膜(HfOCN膜、HfOC膜、HfCN膜)的情况下,作为原料气体,可以使用四氯化铪(HfCl_4)等含有Hf及氯基的气体、四氟化铪(HfF_4)等含有Hf及氟基的气体。作为胺类气体及氧化气体,可以使用与上述的实施方式相同的气体。需要说明的是,此时的处理条件可以为与例如上述的实施方式相同的处理条件。

[0235] 另外,例如在形成含有Ta的金属类薄膜(TaOCN膜、TaOC膜、TaCN膜)的情况下,作为原料气体,可以使用五氯化钽(TaCl_5)等含有Ta及氯基的气体、五氟化钽(TaF_5)等含有Ta及氟基的气体。作为胺类气体及氧化气体,可以使用与上述的实施方式相同的气体。需要说明的是,此时的处理条件可以为与例如上述的实施方式相同的处理条件。

[0236] 另外,例如在形成含有Al的金属类薄膜(AlOCN膜、AlOC膜、AlCN膜)的情况下,作为原料气体,可以使用三氯化铝(AlCl_3)等含有Al及氯基的气体、三氟化铝(AlF_3)等含有Al及氟基的气体。作为胺类气体及氧化气体,可以使用与上述的实施方式相同的气体。需要说明的是,此时的处理条件可以为与例如上述的实施方式相同的处理条件。

[0237] 另外,例如在形成含有Mo的金属类薄膜(MoOCN膜、MoOC膜、MoCN膜)的情况下,作为原料气体,可以使用五氯化钼(MoCl_5)等含有Mo及氯基的气体、五氟化钼(MoF_5)等含有Mo及氟基的气体。作为胺类气体及氧化气体,可以使用与上述的实施方式相同的气体。需要说明的是,此时的处理条件可以为与例如上述的实施方式相同的处理条件。

[0238] 上述情况下,通过向薄膜形成后的处理室201内供给氮化气体(NH_3 气体),也能将附着于处理室201内的构件的表面的不稳定的副产物改性为稳定的物质,获得与上述的实施方式相同的效果。即,本发明能适当地应用于形成含有半导体元素、金属元素等规定元素的薄膜的情况。

[0239] 另外,在上述的实施方式中,说明了使用一次性对多片衬底进行处理的批量式的衬底处理装置形成薄膜的例子,但本发明不限于此,也能适当地应用于使用一次性对1片或多片衬底进行处理的单片式的衬底处理装置形成薄膜的情况。另外,在上述的实施方式中,说明了使用具有热壁型处理炉的衬底处理装置形成薄膜的例子,但本发明不限于此,也能适当地应用于使用具有冷壁型处理炉的衬底处理装置形成薄膜的情况。

[0240] 另外,上述的各实施方式、各变形例、各应用例等能适当组合使用。

[0241] 另外,本发明通过改变例如现有的衬底处理装置的工艺制程程序也能实现。在改变工艺制程程序的情况下,通过电气通信电线、记录了该工艺制程程序的记录介质向现有的衬底处理装置安装本发明的工艺制程程序或操作现有的衬底处理装置的输入输出装置,也能将该工艺制程程序自身改变为本发明的工艺制程程序。

[0242] 实施例

[0243] 作为本发明的实施例,使用上述的实施方式的衬底处理装置,利用上述的实施方式的成膜顺序及副产物的改性(NH_3 气体清除)顺序在多片晶圆上形成 SiOCN 膜。作为原料气体,使用HCDS气体,作为第1反应气体(胺类气体),使用TEA气体,作为第2反应气体(氧化气体),使用 O_2 气体,作为改性气体(氮化气体),使用 NH_3 气体。成膜时的晶圆温度为 $600\sim 650^\circ\text{C}$ 范围内的温度。以 NH_3 气体清除的 NH_3 气体的供给时间为10分钟、30分钟做成了两个评价样本。其他的处理条件设定为上述的实施方式记载的处理条件范围内的规定的值。然后,分别测定了附着于晶圆上的异物的数量及形成于晶圆上的 SiOCN 膜的折射率(Refractive Index)。

[0244] 另外,作为比较例,使用上述的实施方式的衬底处理装置,利用上述的实施方式的成膜顺序在多片晶圆上形成 SiOCN 膜。在比较例中,不实施副产物的改性(NH_3 气体清除)而省略。作为原料气体,使用HCDS气体,作为第1反应气体(胺类气体),使用TEA气体,作为第2反应气体(氧化气体),使用 O_2 气体。成膜时的晶圆温度为 $600\sim 650^\circ\text{C}$ 范围内的温度。其他的处理条件设定为上述的实施方式记载的处理条件范围内的规定的值。然后,分别测定了附着于晶圆上的异物的数量及形成于晶圆上的 SiOCN 膜的折射率。

[0245] 图11是说明本发明的实施例及比较例的异物数量的测定结果的图。图11的横轴表示 NH_3 气体清除的 NH_3 气体的供给时间,纵轴表示在晶圆上检测到的异物的个数。另外,图12是说明本发明的实施例及比较例的 SiOCN 膜的折射率的测定结果的图。图12的横轴表示 NH_3 气体清除中的 NH_3 气体的供给时间,纵轴表示形成于晶圆上的 SiOCN 膜的折射率。在图11、图12中, NH_3 气体清除中的 NH_3 气体的供给时间为零(0),表示省略了 NH_3 气体清除的情况、即比较例的评价结果。

[0246] 根据图11可知,在实施了 NH_3 气体清除的实施例中,与省略了 NH_3 气体清除的比较例相比,能抑制异物附着于晶圆。特别是在 NH_3 气体清除中的 NH_3 气体的供给时间为30分钟的情况下,能极其有效地抑制异物附着于晶圆。即,通过实施 NH_3 气体清除,能将附着于处理室内的构件的表面的不稳定的副产物改性为稳定的物质,能抑制由副产物堆积而成的堆积膜产生异物。另外,根据图12可知,实施例与比较例之间的 SiOCN 膜的折射率几乎没有差别。即,可知即使不将形成了 SiOCN 膜的晶圆从处理室内搬出而实施 NH_3 气体清除, SiOCN 膜停留在未完全被氮化或即使氮化也仅极浅的表层被氮化的程度,也不会对 SiOCN 膜整体的膜质产生影响。

[0247] 另外,确认了在形成了 SiOC 膜代替 SiOCN 膜的另一实施例中,与省略 NH_3 气体清除而形成了 SiOC 膜的另一比较例相比,也能获得与上述相同的效果、即抑制异物附着于晶圆的效果。另外,在该实施例中,即使不将形成了 SiOC 膜的晶圆从处理室内搬出而实施 NH_3 气体清除, SiOC 膜停留在未完全被氮化或即使被氮化也仅极浅的表层被氮化的程度,也不会对 SiOC 膜整体的膜质产生影响。

[0248] 需要说明的是,认为即使不将形成了 SiOCN 膜、 SiOC 膜的晶圆从处理室内搬出而实施 NH_3 气体清除, SiOCN 膜、 SiOC 膜停留在未完全被氮化或即使被氮化也仅极浅的表层被氮化的程度的理由在于,利用本实施方式的方式形成的 SiOCN 膜、 SiOCN 膜是构造中的结合力(组成物质间的结合力)强、致密的膜。

[0249] <本发明的优选的技术方案>

[0250] 以下附记本发明的优选的技术方案。

[0251] (附记1)

[0252] 根据本发明的一个技术方案,提供一种半导体装置的制造方法,其具有下述工序:

[0253] 形成薄膜的工序,通过进行规定次数包含下述工序的循环而在上述衬底上形成至少含有上述规定元素及碳的薄膜,所述工序为对处理容器内的衬底供给含有规定元素和卤元素的原料气体的工序和对上述处理容器内的上述衬底供给胺类气体的工序;和

[0254] 对副产物进行改性的工序,通过向上述薄膜形成后的上述处理容器内供给氮化气体而对附着于上述处理容器内的副产物进行改性。

[0255] (附记2)

[0256] 在附记1的半导体装置的制造方法中,优选为,

[0257] 上述循环还包含对上述处理容器内的上述衬底供给氧化气体的工序,

[0258] 在上述形成薄膜的工序中,在上述衬底上形成含有上述规定元素、氧、碳及氮的薄膜或含有上述规定元素、氧及碳的薄膜。

[0259] (附记3)

[0260] 在附记1或2的半导体装置的制造方法中,优选为,

[0261] 对上述副产物进行改性的工序在将上述薄膜形成后的上述衬底收容于上述处理容器内的状态下进行。

[0262] (附记4)

[0263] 在附记1~3中任一项所述的半导体装置的制造方法中,优选为,

[0264] 在进行上述对副产物进行改性的工序之后,将上述薄膜形成后的上述衬底从上述处理容器内搬出。

[0265] (附记5)

[0266] 在附记1或2的半导体装置的制造方法中,优选为,

[0267] 上述对副产物进行改性的工序在将上述薄膜形成后的上述衬底从上述处理容器内搬出之后(搬出的状态下)进行。

[0268] (附记6)

[0269] 在附记1~5中任一项所述的半导体装置的制造方法中,优选为,

[0270] 上述副产物包含烷基。

[0271] (附记7)

[0272] 在附记1~6中任一项所述的半导体装置的制造方法中,优选为,

[0273] 上述副产物包含烷基胺盐。

[0274] (附记8)

[0275] 在附记1~7中任一项所述的半导体装置的制造方法中,优选为,

[0276] 上述胺类气体包含胺。

[0277] (附记9)

[0278] 在附记1~8中任一项所述的半导体装置的制造方法中,优选为,

[0279] 上述胺类气体包含选自乙胺、甲胺、丙胺、异丙胺、丁胺及异丁胺中的至少1种胺。

[0280] (附记10)

[0281] 在附记1~9中任一项所述的半导体装置的制造方法中,优选为,

[0282] 上述胺类气体包含选自三乙胺、二乙胺、一乙胺、三甲胺、二甲胺、一甲胺、三丙胺、

二丙胺、一丙胺、三异丙胺、二异丙胺、一异丙胺、三丁胺、二丁胺、一丁胺、三异丁胺、二异丁胺、一异丁胺中的至少1种胺。

[0283] (附记11)

[0284] 在附记1~10中任一项所述的半导体装置的制造方法中,优选为,

[0285] 在上述形成薄膜的工序中,在上述衬底上形成含有上述规定元素、碳及氮的薄膜。

[0286] (附记12)

[0287] 根据本发明的另一技术方案,提供一种半导体装置的制造方法,其包括下述工序:

[0288] 形成薄膜的工序,通过进行规定次数的包含下述工序的循环而在上述衬底上形成含有上述规定元素、氧、碳及氮的薄膜或含有上述规定元素、氧及碳的薄膜,

[0289] 所述工序为:

[0290] 对处理容器内的衬底供给含有规定元素和卤元素的原料气体的工序,

[0291] 对上述处理容器内的上述衬底供给胺类气体的工序,

[0292] 对上述处理容器内的上述衬底供给氧化气体的工序;和

[0293] 对副产物进行改性的工序,通过向上述薄膜形成后的上述处理容器内供给氮化气体而对附着于上述处理容器内的副产物进行改性。

[0294] (附记13)

[0295] 根据本发明的另一技术方案,提供一种半导体装置的制造方法,其包括下述工序:

[0296] 形成薄膜的工序,通过进行规定次数包含下述工序的循环而在上述衬底上形成含有上述规定元素、氧、碳及氮的薄膜或含有上述规定元素、氧及碳的薄膜,

[0297] 所述工序为:

[0298] 通过交替地进行规定次数对处理容器内的衬底供给含有规定元素和卤元素的原料气体的工序和对上述处理容器内的上述衬底供给胺类气体的工序而在上述衬底上形成含有上述规定元素、氮及碳的第1层的工序,

[0299] 通过对上述处理容器内的上述衬底供给氧化气体而对上述第1层进行改性形成第2层的工序;和

[0300] 对副产物进行改性的工序,通过向上述薄膜形成后的上述处理容器内供给氮化气体而对附着于上述处理容器内的副产物进行改性。

[0301] (附记14)

[0302] 根据本发明的另一技术方案,提供一种衬底处理方法,其包括下述工序:

[0303] 形成薄膜的工序,通过进行规定次数包含下述工序的循环而在上述衬底上形成至少含有上述规定元素及碳的薄膜,所述工序为对处理容器内的衬底供给含有规定元素和卤元素的原料气体的工序和对上述处理容器内的上述衬底供给胺类气体的工序;和

[0304] 对副产物进行改性的工序,通过向上述薄膜形成后的上述处理容器内供给氮化气体而对附着于上述处理容器内的副产物进行改性。

[0305] (附记15)

[0306] 根据本发明的另一技术方案,提供一种衬底处理装置,其具有:

[0307] 处理容器,其收容衬底;

[0308] 原料气体供给系统,其向上述处理容器内供给含有规定元素和卤元素的原料气体;

[0309] 胺类气体供给系统,其向上述处理容器内供给胺类气体;

[0310] 氮化气体供给系统,其向上述处理容器内供给氮化气体;和

[0311] 控制部,其对上述原料气体供给系统、上述胺类气体供给系统及上述氮化气体供给系统进行控制,以进行下述处理:

[0312] 形成薄膜的处理,通过进行规定次数包含下述处理的循环而在上述衬底上形成至少含有上述规定元素及碳的薄膜,所述处理为对上述处理容器内的衬底供给上述原料气体的处理和对上述处理容器内的上述衬底供给上述胺类气体的处理;和

[0313] 对副产物进行改性的处理,通过向上述薄膜形成后的上述处理容器内供给氮化气体而对附着于上述处理容器内的副产物进行改性。

[0314] (附记16)

[0315] 根据本发明的另一技术方案,提供一种程序,其使计算机执行下述步骤:

[0316] 形成薄膜的步骤,通过进行规定次数包含下述步骤的循环而在上述衬底上形成至少含有上述规定元素及碳的薄膜,所述步骤为对处理容器内的衬底供给含有规定元素和卤元素的原料气体的步骤和对上述处理容器内的上述衬底供给胺类气体的步骤;和

[0317] 对副产物进行改性的步骤,通过向上述薄膜形成后的上述处理容器内供给氮化气体而对附着于上述处理容器内的副产物进行改性。

[0318] (附记17)

[0319] 根据本发明的另一技术方案,提供一种计算机能读取的记录介质,其记录了使计算机执行下述步骤的程序,所述步骤为:

[0320] 形成薄膜的步骤,通过进行规定次数包含下述步骤的循环而在上述衬底上形成至少含有上述规定元素及碳的薄膜,所述步骤为对处理容器内的衬底供给含有规定元素和卤元素的原料气体的步骤和对上述处理容器内的上述衬底供给胺类气体的步骤;和

[0321] 对副产物进行改性的步骤,通过向上述薄膜形成后的上述处理容器内供给氮化气体而对附着于上述处理容器内的副产物进行改性。

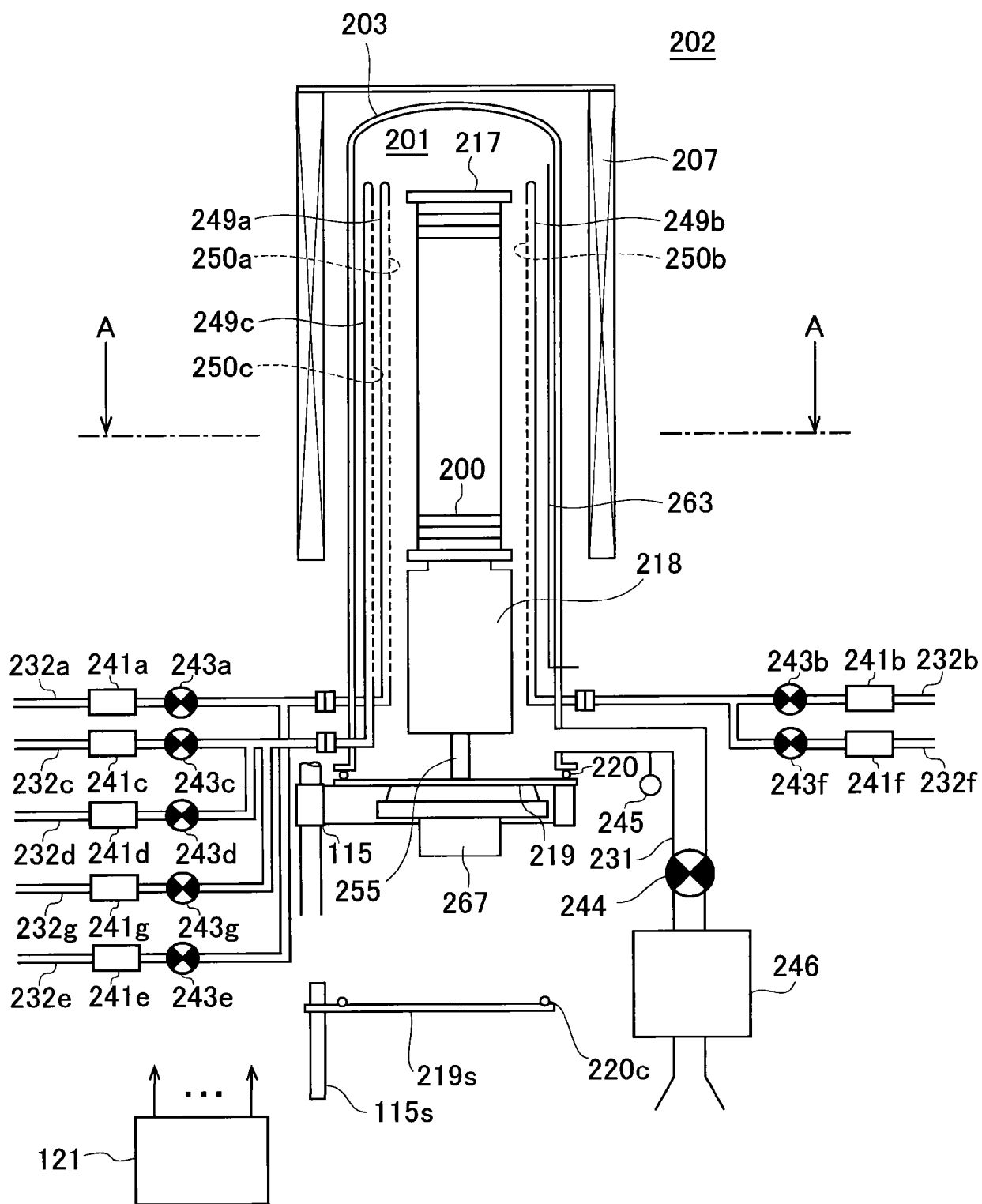


图 1

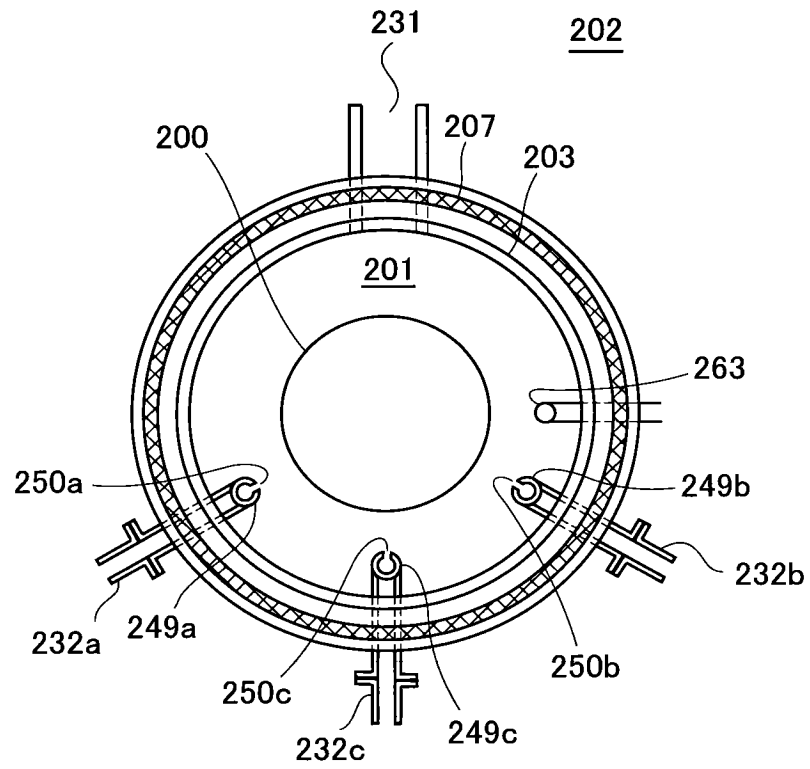


图2

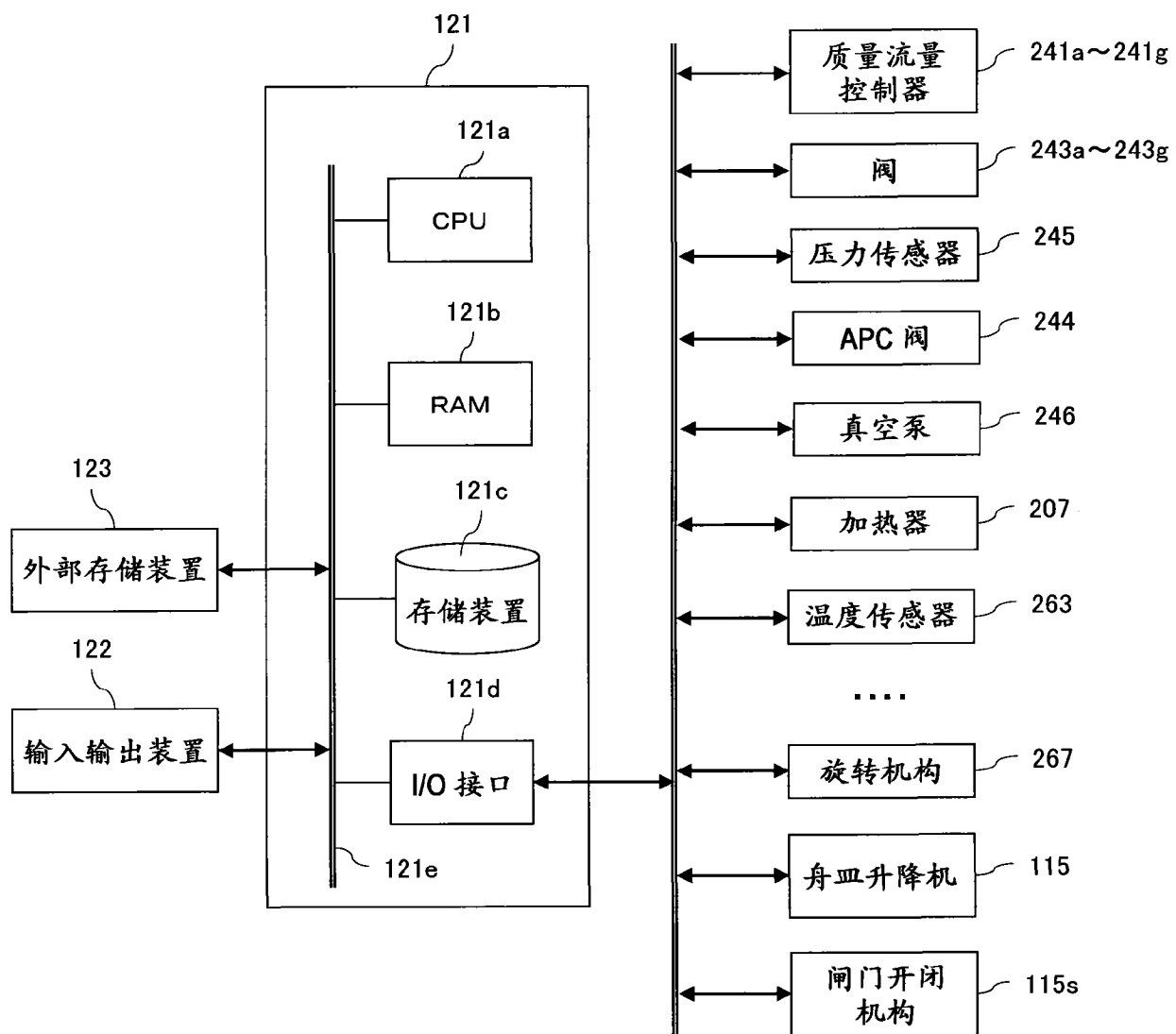


图3

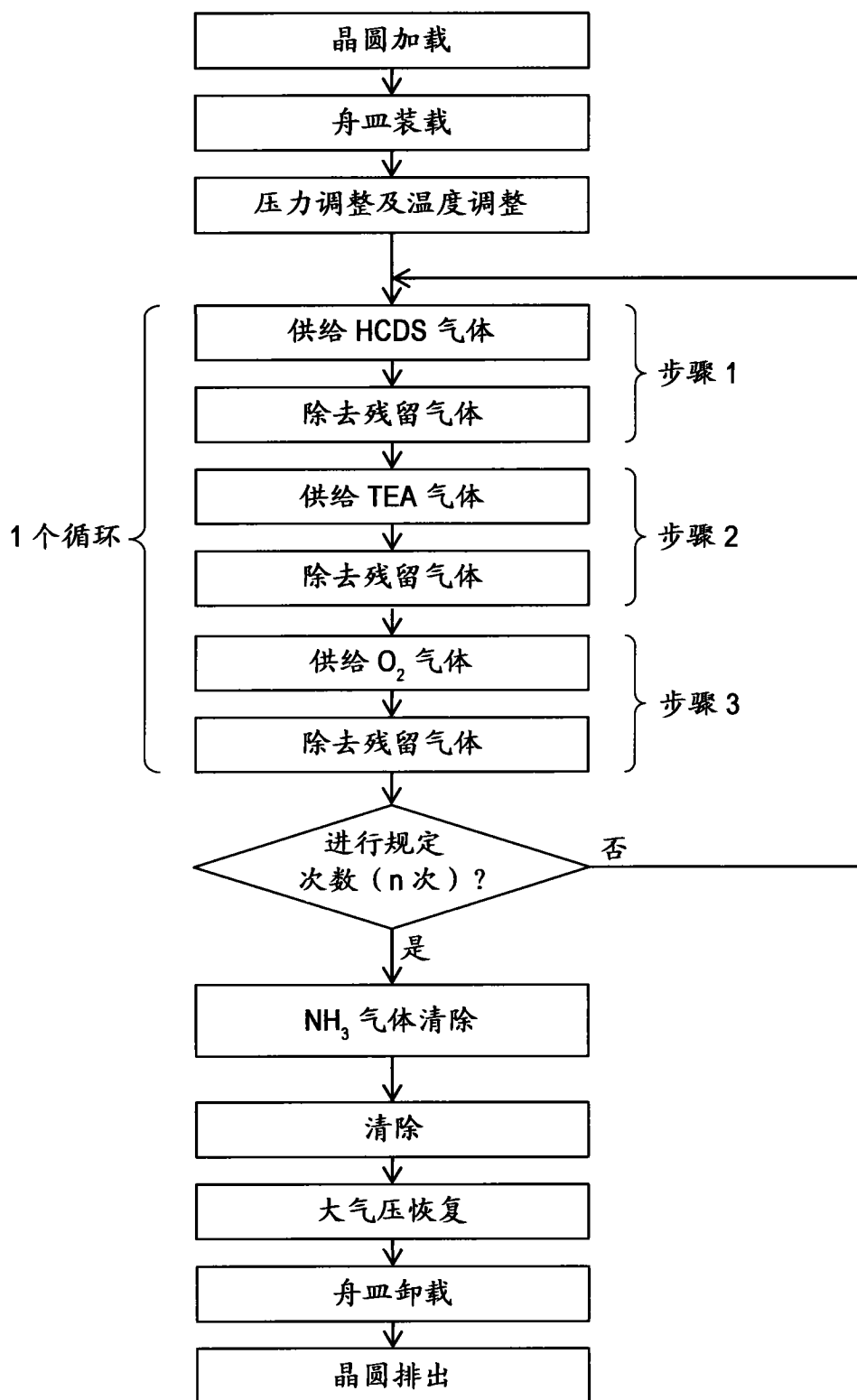


图4

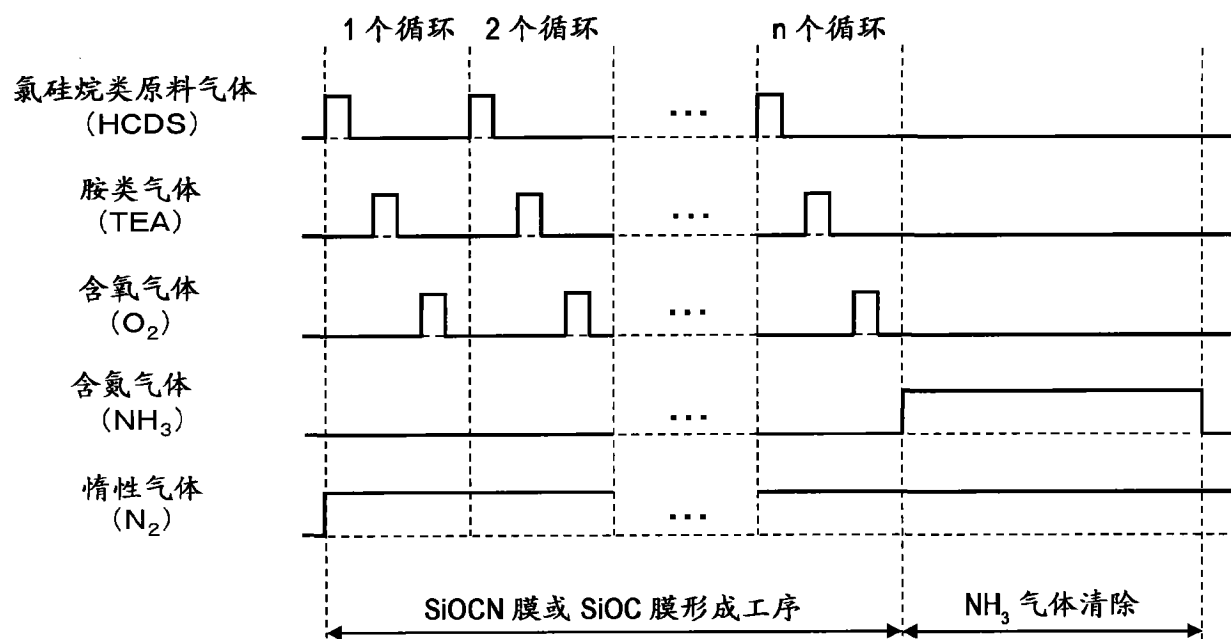


图5

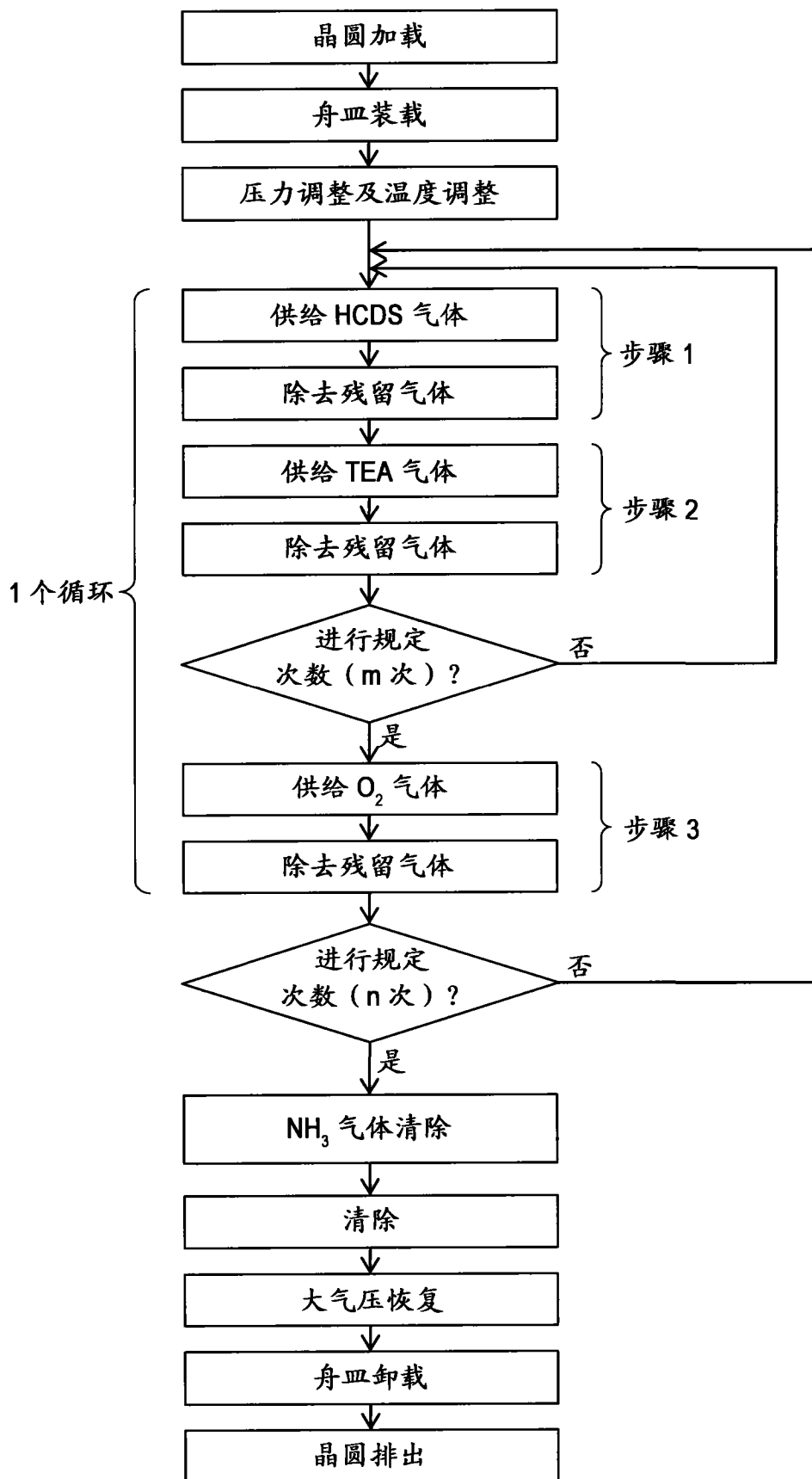


图6

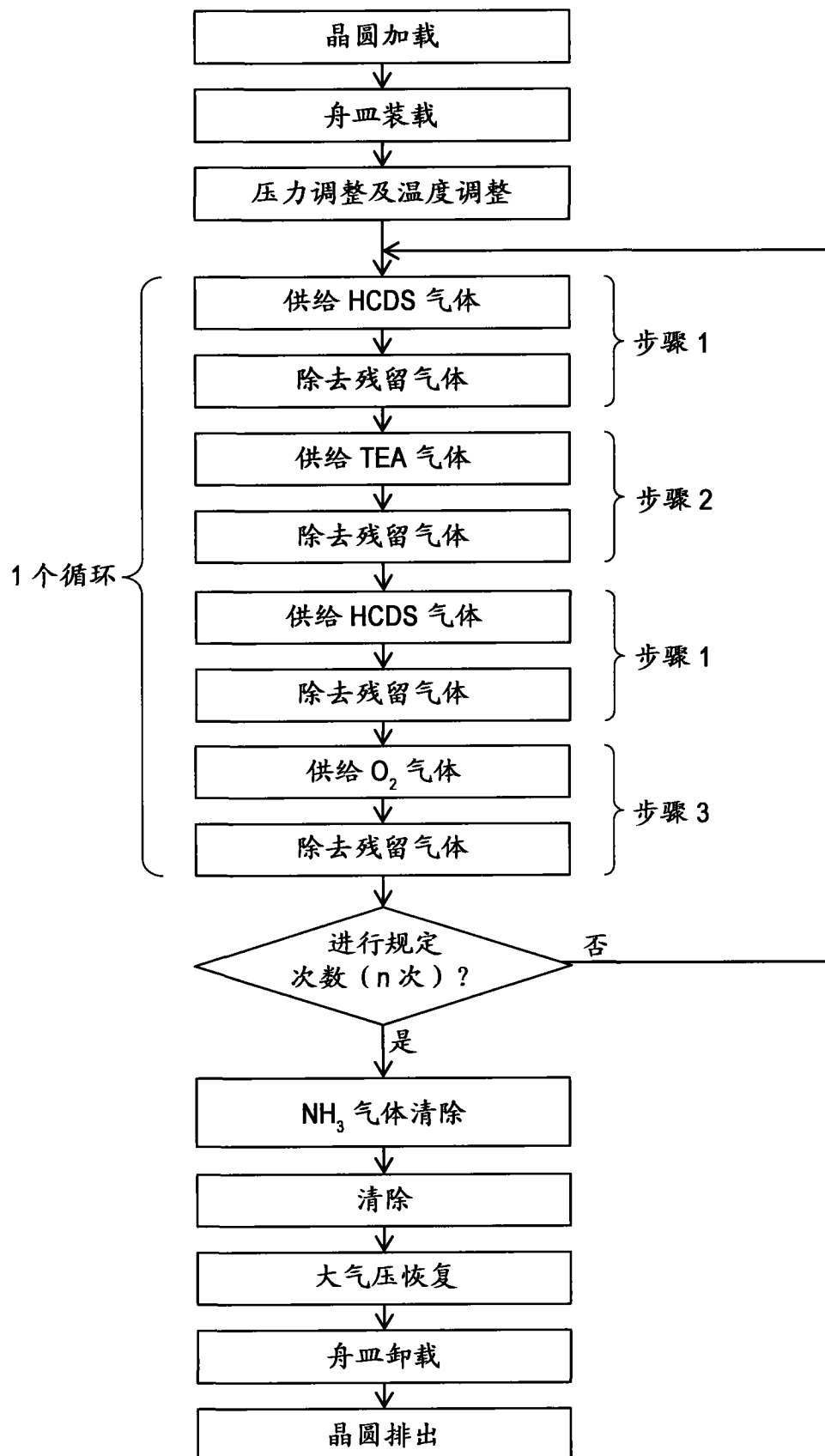


图7

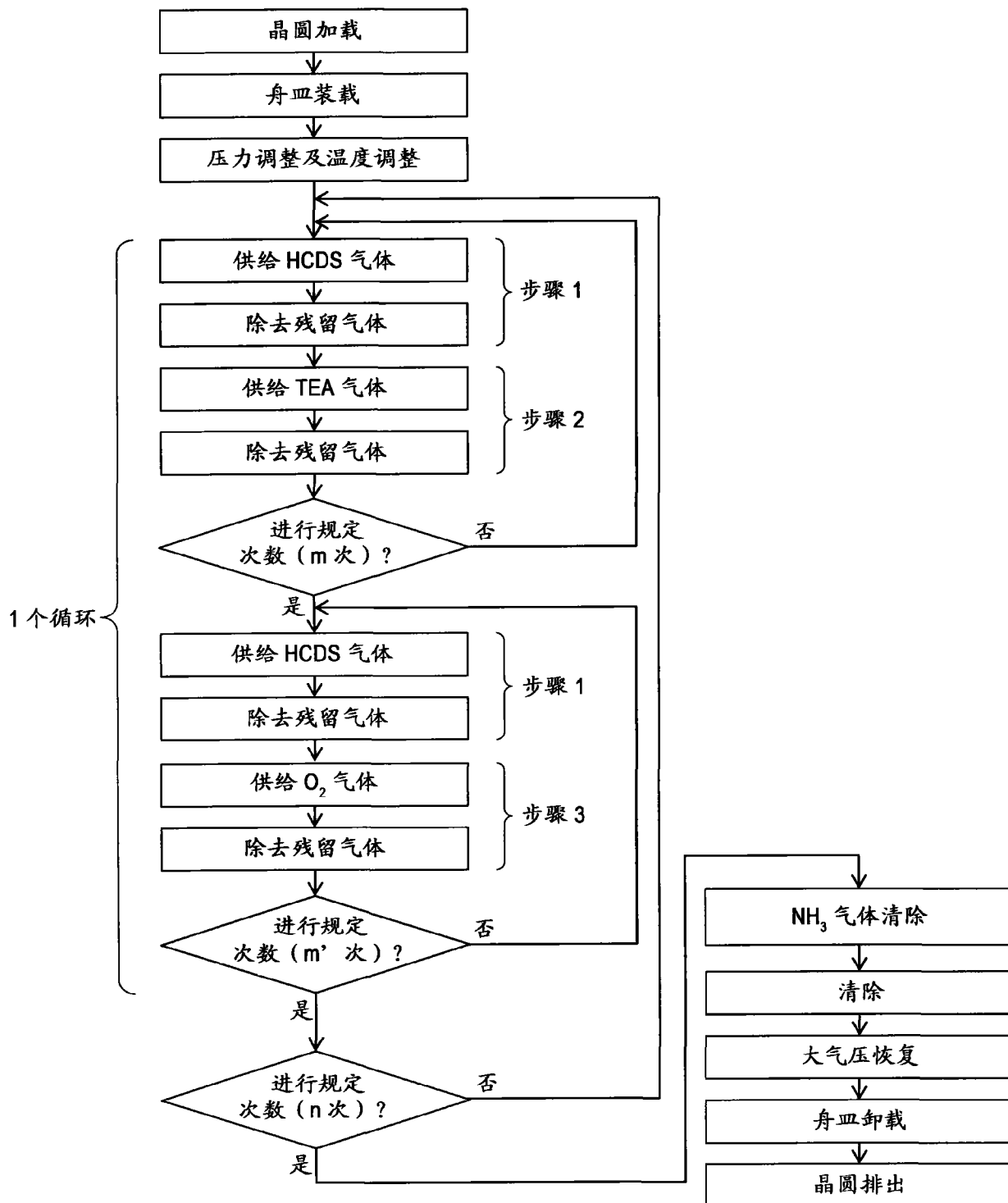


图8

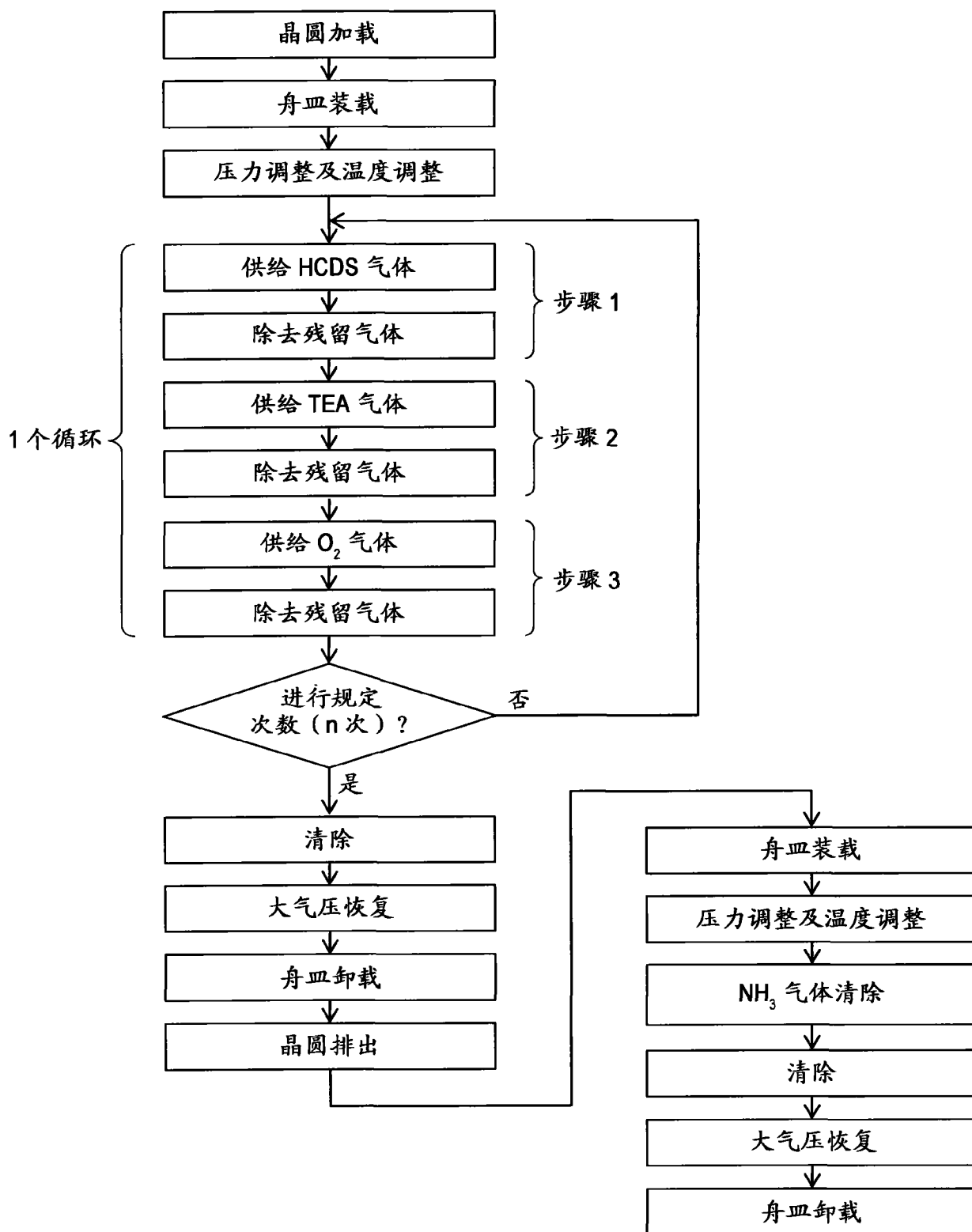


图9

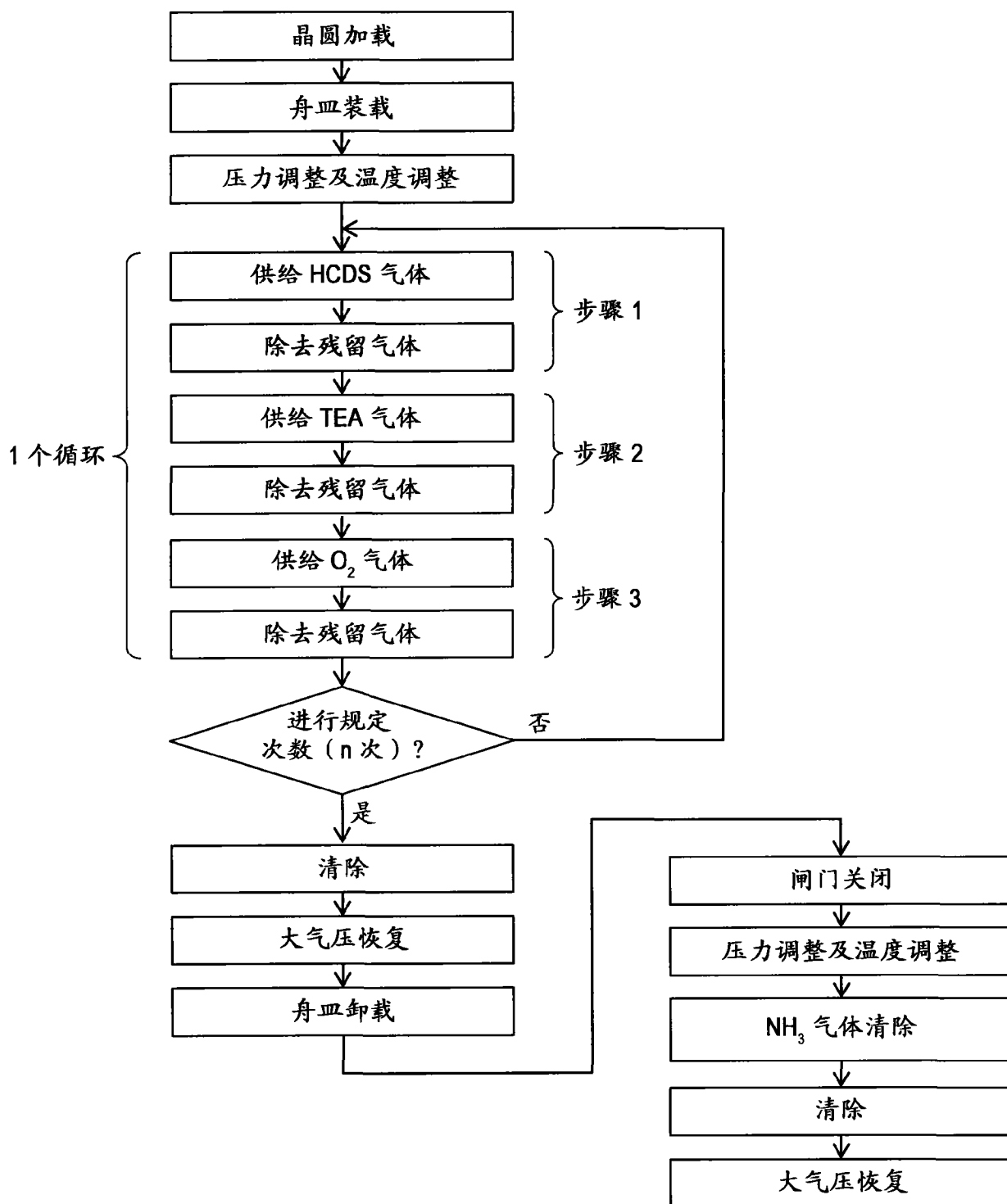


图10

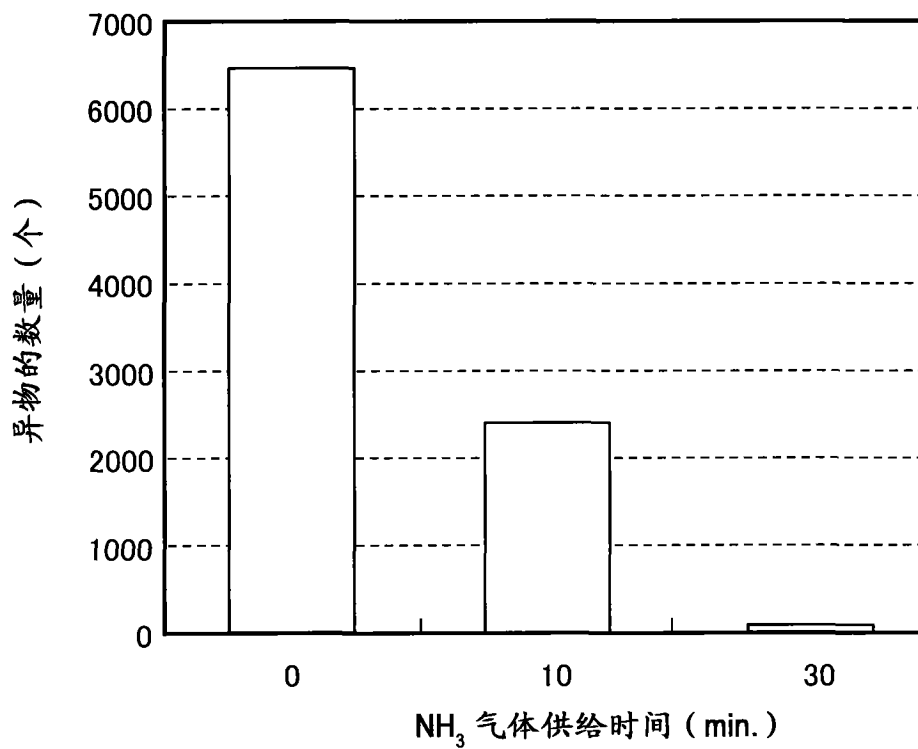


图11

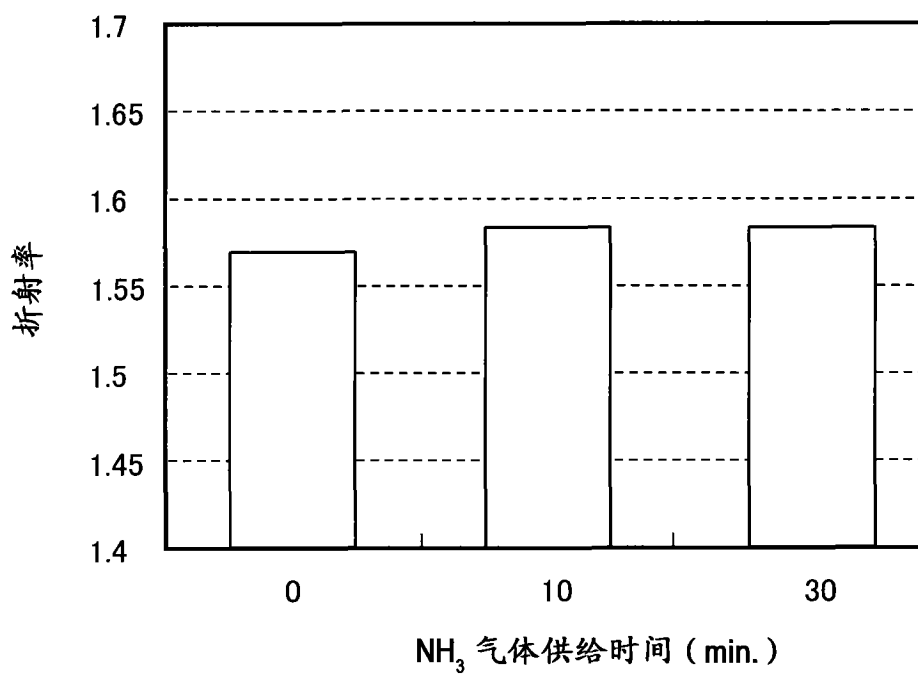


图12