



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년12월01일

(11) 등록번호 10-1573378

(24) 등록일자 2015년11월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 21/31 (2006.01) H01L 21/02 (2006.01)

H01L 21/20 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0054539

(22) 출원일자 2014년05월08일

심사청구일자 2014년05월08일

(65) 공개번호 10-2014-0133460

(43) 공개일자 2014년11월19일

(30) 우선권주장

JP-P-2013-100582 2013년05월10일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020110008209 A*

KR1020100022472 A*

KR1020100038311 A

JP2011192720 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

가부시킴가이샤 히다치 고쿠사이 덴키

일본국 도쿄도 치요다쿠 소토칸다 4초메 14반 1고
(우:101-8980)

(72) 발명자

사노 아츠시

일본국 토야마켄 토야마시 야츠오마치 야스우치
2초메 1, 가부시킴가이샤 히다치 고쿠사이덴키 내

히로세 요시로

일본국 토야마켄 토야마시 야츠오마치 야스우치
2초메 1, 가부시킴가이샤 히다치 고쿠사이덴키 내

(74) 대리인

이창범, 박준용

전체 청구항 수 : 총 17 항

심사관 : 강병섭

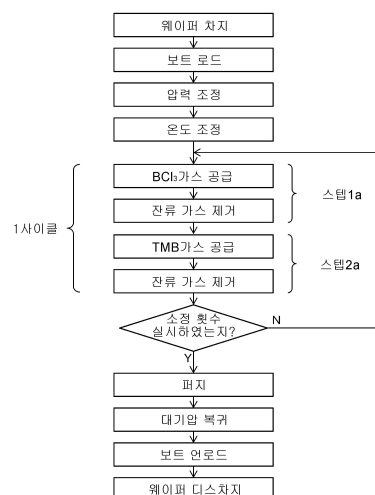
(54) 발명의 명칭 반도체 장치의 제조 방법, 기판 처리 장치 및 기록 매체

(57) 요약

본 발명은 저온 영역에서 HF에 대한 내성이 높고 유전율이 낮은 박막을 높은 생산성으로 형성한다.

기판에 대하여 붕소 및 할로겐 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 공정; 및 상기 기판에 대하여 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스를 공급하는 공정;을 교호적으로 수행하는 사이클을 상기 보라진 화합물에서의 보라진 환 골격이 유지되는 조건 하에서 1회 이상 수행하는 것에 의해 상기 기판 상에 붕소 및 보라진 환 골격을 포함하는 박막을 형성하는 공정을 포함한다.

대표도 - 도4



명세서

청구범위

청구항 1

기관에 대하여 붕소 및 할로젠 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 공정; 및

상기 기관에 대하여 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스를 공급하는 공정;

을 교호적으로 수행하는 사이클을 상기 보라진 화합물에서의 보라진 환 골격이 유지되는 조건 하에서 1회 이상 수행하는 것에 의해 상기 기관 상에 붕소 및 보라진 환 골격을 포함하는 박막을 형성하는 공정을 포함하는 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 원료 가스를 공급하는 공정에서는 붕소 및 상기 할로젠 원소를 포함하는 제1층을 형성하고,

상기 반응 가스를 공급하는 공정에서는 상기 제1층과 상기 보라진 화합물을 반응시키는 것에 의해 상기 제1층을 개질하여 붕소 및 보라진 환 골격을 포함하는 제2층을 형성하는 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 반응 가스를 공급하는 공정에서는 상기 제1층에 포함되는 상기 할로젠 원소와, 상기 보라진 화합물에 포함되는 리간드를 반응시키고, 상기 리간드와 반응시킨 상기 할로젠 원소를 상기 제1층으로부터 분리시키는 것과 함께, 상기 할로젠 원소와 반응시킨 상기 리간드를 상기 보라진 화합물로부터 분리시키고, 상기 리간드가 분리한 상기 보라진 화합물의 보라진 환을 구성하는 질소와 상기 제1층에 포함되는 붕소를 결합시키는 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 반응 가스를 공급하는 공정은 상기 제1층에 포함되는 상기 할로젠 원소와, 상기 보라진 화합물에 포함되는 리간드를 반응시키고, 상기 리간드와 반응시킨 상기 할로젠 원소를 상기 제1층으로부터 분리시키는 것과 함께, 상기 할로젠 원소와 반응시킨 상기 리간드를 상기 보라진 화합물로부터 분리시키고, 상기 리간드가 분리한 상기 보라진 화합물의 보라진 환을 구성하는 질소와 상기 제1층에 포함되는 붕소를 결합시키는 조건 하에서 수행하는 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 반응 가스를 공급하는 공정에서는 상기 기관의 온도를 상기 제1층에 포함되는 상기 할로젠 원소와, 상기 보라진 화합물에 포함되는 리간드를 반응시키고, 상기 리간드와 반응시킨 상기 할로젠 원소를 상기 제1층으로부터 분리시키는 것과 함께, 상기 할로젠 원소와 반응시킨 상기 리간드를 상기 보라진 화합물로부터 분리시키고, 상기 리간드가 분리한 상기 보라진 화합물의 보라진 환을 구성하는 질소와 상기 제1층에 포함되는 붕소를 결합시키는 온도로 하는 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 사이클은 상기 기관에 대하여 질소 및 탄소를 이루어지는 군(群)으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하는 가스를 공급하는 공정을 포함하는 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 사이클은 상기 기관에 대하여 질화 가스를 공급하는 공정을 더 포함하는 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 박막을 형성하는 공정에서는,

상기 원료 가스를 공급하는 공정과, 상기 반응 가스를 공급하는 공정을 교호적으로 소정 횟수 수행하는 공정;
및

상기 질화 가스를 공급하는 공정;

을 포함하는 사이클을 1회 이상 수행하는 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 질화 가스를 공급하는 공정에서는 열로 활성화시킨 상기 질화 가스를 상기 기관에 대하여 공급하는 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 질화 가스를 공급하는 공정에서는 플라즈마로 활성화시킨 상기 질화 가스를 상기 기관에 대하여 공급하는 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 사이클은 상기 기관에 대하여 탄소 함유 가스를 공급하는 공정을 더 포함하는 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 사이클은 상기 기관에 대하여 질소 및 탄소를 포함하는 가스를 공급하는 공정을 더 포함하는 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 박막을 형성하는 공정에서는,

상기 원료 가스를 공급하는 공정과, 상기 반응 가스를 공급하는 공정을 교호적으로 소정 횟수 수행하는 공정;
및

상기 질소 및 탄소를 포함하는 가스를 공급하는 공정;

을 포함하는 사이클을 1회 이상 수행하는 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 사이클은 논 플라즈마(non-plasma)의 조건 하에서 1회 이상 수행되는 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 17

제1항에 있어서,

상기 박막은 보라진 환 골격을 포함하고 붕소, 탄소 및 질소를 포함하는 박막이거나, 또는 보라진 환 골격을 포함하고 붕소 및 질소를 포함하는 박막인 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 18

기판을 수용하는 처리실;

상기 처리실 내에 붕소 및 할로젠 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 원료 가스 공급계;

상기 처리실 내에 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스를 공급하는 반응 가스 공급계;

상기 처리실 내의 기판을 가열하는 히터;

상기 처리실 내의 압력을 조정하는 압력 조정부; 및

상기 처리실 내의 기판에 대하여 상기 원료 가스를 공급하는 처리와, 상기 처리실 내의 상기 기판에 대하여 상기 반응 가스를 공급하는 처리를 교호적으로 수행하는 사이클을 상기 보라진 화합물에서 보라진 환 골격이 유지되는 조건 하에서 1회 이상 수행하는 것에 의해, 상기 기판 상에 붕소 및 보라진 환 골격을 포함하는 박막을 형성하도록 상기 원료 가스 공급계, 상기 반응 가스 공급계, 상기 히터 및 상기 압력 조정부를 제어하는 제어부;를 포함하는 기판 처리 장치.

청구항 19

처리실 내의 기판에 대하여 붕소 및 할로젠 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 순서; 및

상기 처리실 내의 상기 기판에 대하여 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스를 공급하는 순서;

를 교호적으로 수행하는 사이클을 상기 보라진 화합물에서의 보라진 환 골격이 유지되는 조건 하에서 1회 이상 수행하는 것에 의해 상기 기판 상에 붕소 및 보라진 환 골격을 포함하는 박막을 형성하는 순서를 컴퓨터에 실행시키는 프로그램을 기록한 컴퓨터 판독 가능한 기록 매체.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 기판 상에 박막을 형성하는 공정을 포함하는 반도체 장치의 제조 방법, 기판 처리 장치 및 기록 매체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

트랜지스터의 미세화와 함께 게이트 전극의 사이드 월 스페이서(SWS) 등을 구성하는 절연막 등의 박막에는 성막 온도의 저온화, 불화수소(HF)에 대한 내성(耐性)의 향상, 유전율의 저하가 요구되고 있다. 그렇기 때문에 절연막으로서 붕소 탄질화막(BCN막)이나 붕소 질화막(BN막) 등의 채택이 검토되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

(특허문헌 0001) 1. 일본 특개2007-324536호

(특허문헌 0002) 2. 일본 특개2009-0652023호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 전술한 절연막은 높은 스텝 커버리지 특성(단차 피복성)이 요구되기 때문에 복수 종류의 처리 가스를 교호(交互)적으로 공급하는 교호 공급법에 의해 형성되는 경우가 많다. 예컨대 붕소원(源)(붕소 소스)으로서 트리클로로보란(BCl_3) 가스나 디보란(B_2H_6) 가스를, 질소원(질소 소스)으로서 암모니아(NH_3) 가스를, 탄소원(카본 소스)으로서 에틸렌(C_2H_4) 가스나 프로필렌(C_3H_6) 가스를 이용하여 이들의 소스를 기관에 대하여 순서대로 공급하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해 기관 상에 BCN막을 형성할 수 있다. 하지만 붕소 소스, 질소 소스, 카본 소스를 따로따로 공급하는 전술의 방법에서는 1사이클당의 소요 시간이 길어져 성막 처리의 생산성이 저하하는 경우가 있었다. 또한 전술한 방법에서는 막 중의 B농도나 C농도를 증가시키는 것이 곤란하여 HF내성을 향상시키는 것이 곤란했다.

[0004] 본 발명의 목적은 저온 영역에서 HF에 대한 내성이 높고 유전율이 낮은 박막을 높은 생산성으로 형성하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명의 일 형태에 의하면,

[0006] 기관에 대하여 붕소 및 할로젠 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 공정; 및

[0007] 상기 기관에 대하여 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스를 공급하는 공정;

[0008] 을 교호적으로 수행하는 사이클을 상기 보라진 화합물에서의 보라진 환 골격이 유지되는 조건 하에서 1회 이상 수행하는 것에 의해 상기 기관 상에 붕소 및 보라진 환 골격을 포함하는 박막을 형성하는 공정을 포함하는 반도체 장치의 제조 방법이 제공된다.

[0009] 본 발명의 다른 형태에 의하면,

[0010] 기관을 수용하는 처리실;

[0011] 상기 처리실 내에 붕소 및 할로젠 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 원료 가스 공급계;

[0012] 상기 처리실 내에 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스를 공급하는 반응 가스 공급계;

[0013] 상기 처리실 내의 기관을 가열하는 히터;

[0014] 상기 처리실 내의 압력을 조정하는 압력 조정부; 및

[0015] 상기 처리실 내의 기관에 대하여 상기 원료 가스를 공급하는 처리와, 상기 처리실 내의 상기 기관에 대하여 상기 반응 가스를 공급하는 처리를 교호적으로 수행하는 사이클을 상기 보라진 화합물에서 보라진 환 골격이 유지되는 조건 하에서 1회 이상 수행하는 것에 의해, 상기 기관 상에 붕소 및 보라진 환 골격을 포함하는 박막을 형성하도록 상기 원료 가스 공급계, 상기 반응 가스 공급계, 상기 히터 및 상기 압력 조정부를 제어하는 제어부;

[0016] 를 포함하는 기관 처리 장치가 제공된다.

[0017] 본 발명의 또 다른 형태에 의하면,

[0018] 기관 처리 장치의 처리실 내의 기관에 대하여 붕소 및 할로젠 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 순서; 및

[0019] 상기 처리실 내의 상기 기관에 대하여 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스를 공급하는 순서;

[0020] 를 교호적으로 수행하는 사이클을 상기 보라진 화합물에서의 보라진 환 골격이 유지되는 조건 하에서 1회 이상 수행하는 것에 의해 상기 기관 상에 붕소 및 보라진 환 골격을 포함하는 박막을 형성하는 순서를 컴퓨터에 실행시키는 프로그램을 기록한 컴퓨터 판독 가능한 기록 매체가 제공된다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 의하면, 저온 영역에서 HF에 대한 내성이 높고 유전율이 낮은 박막을 높은 생산성으로 형성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명의 실시 형태에서 바람직하게 이용되는 기관 처리 장치의 종형(縱型) 처리로의 개략 구성도이며, 처리로 부분을 종(縱)단면도로 도시하는 도면.

도 2는 본 발명의 실시 형태에서 바람직하게 이용되는 기관 처리 장치의 종형 처리로의 개략 구성도이며, 처리로 부분을 도 1의 A-A선 단면도로 도시하는 도면.

도 3은 본 발명의 실시 형태에서 바람직하게 이용되는 기관 처리 장치의 컨트롤러의 개략 구성도이며, 컨트롤러의 제어계를 블록도로 도시하는 도면.

도 4는 제1 실시 형태의 성막 시퀀스에서의 성막 플로우를 도시하는 도면.

도 5의 (a)는 제1 실시 형태의 성막 시퀀스에서의 가스 공급의 타이밍을 도시하는 도면이며, 도 5의 (b) 및 도 5의 (c)는 그 변형예를 도시하는 도면.

도 6은 제2 실시 형태의 제1 시퀀스에서의 성막 플로우를 도시하는 도면.

도 7은 제2 실시 형태의 제1 시퀀스에서의 가스 공급 및 플라즈마 파워 공급의 타이밍을 도시하는 도면이며, 도 7의 (a)는 논 플라즈마(non-plasma)로 성막을 수행하는 시퀀스예를 도시하고, 도 7의 (b)는 플라즈마를 이용하여 성막을 수행하는 시퀀스예를 도시하는 도면.

도 8은 제2 실시 형태의 제2 시퀀스에서의 성막 플로우를 도시하는 도면.

도 9는 제2 실시 형태의 제2 시퀀스에서의 가스 공급 및 플라즈마 파워 공급의 타이밍을 도시하는 도면이며, 도 9의 (a)는 논 플라즈마로 성막을 수행하는 시퀀스예를 도시하고, 도 9의 (b)는 플라즈마를 이용하여 성막을 수행하는 시퀀스예를 도시하는 도면.

도 10은 제3 실시 형태의 성막 시퀀스에서의 성막 플로우를 도시하는 도면.

도 11의 (a)는 제3 실시 형태의 성막 시퀀스에서의 가스 공급의 타이밍을 도시하는 도면이며, 도 11의 (b) 및 도 11의 (c)는 그 변형예를 도시하는 도면.

도 12는 제4 실시 형태의 제1 시퀀스에서의 성막 플로우를 도시하는 도면.

도 13의 (a)는 제4 실시 형태의 제1 시퀀스에서의 가스 공급의 타이밍을 도시하는 도면이며, 도 13의 (b)는 그 변형예를 도시하는 도면.

도 14는 제4 실시 형태의 제2 시퀀스에서의 성막 플로우를 도시하는 도면.

도 15의 (a)는 제4 실시 형태의 제2 시퀀스에서의 가스 공급의 타이밍을 도시하는 도면이며, 도 15의 (b)는 그 변형예를 도시하는 도면.

도 16의 (a)는 보라진의 화학 구조식을, 도 16의 (b)는 보라진 화합물의 화학 구조식을, 도 16의 (c)는 n, n', n"-트리메틸보라진의 화학 구조식을, 도 16의 (d)는 n, n', n"-트리-n-프로필보라진의 화학 구조식을 도시하는 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] <본 발명의 제1 실시 형태>

[0024] 이하, 본 발명의 제1 실시 형태에 대하여 도 1 내지 도 3을 이용하여 설명한다.

[0025] (1) 기관 처리 장치의 구성

[0026] 도 1에 도시하는 바와 같이 처리로(202)는 가열 수단(가열 기구)로서의 히터(207)를 포함한다. 히터(207)는 원통 형상이며, 보지관으로서의 히터 베이스(도시되지 않음)에 지지되는 것에 의해 수직으로 설치된다. 또한 히터(207)는 후술하는 바와 같이 가스를 열로 활성화[여기(勵起)]시키는 활성화 기구(여기부)로서도 기능한다.

[0027] 히터(207)의 내측에는 히터(207)와 동심원 형상으로 반응 용기(처리 용기)를 구성하는 반응관(203)이

배설(配設)된다. 반응관(203)은 예컨대 석영(SiO_2) 또는 탄화실리콘(SiC) 등의 내열성 재료로 이루어지고, 상단이 폐색(閉塞)되고 하단이 개구(開口)된 원통 형상으로 형성된다. 반응관(203)의 통중공부(筒中空部)에는 처리실(201)이 형성되고, 기관으로서의 웨이퍼(200)를 후술하는 보트(217)에 의해 수평 자세로 수직 방향에 다단으로 정렬한 상태에서 수용 가능하도록 구성된다.

[0028] 처리실(201) 내에는 노즐(249a 내지 249d)이 반응관(203)의 하부를 관통하도록 설치된다. 노즐(249a 내지 249d)에는 가스 공급관(232a 내지 232d)이 각각 접속된다. 가스 공급관(232d)에는 가스 공급관(232e)이 접속된다. 이와 같이 반응관(203)에는 4개의 노즐(249a 내지 249d)과 5개의 가스 공급관(232a 내지 232e)이 설치되고, 처리실(201) 내에 복수 종류, 여기서는 5종류의 가스를 공급할 수 있도록 구성된다.

[0029] 또한 반응관(203)의 하방(下方)에 반응관(203)을 지지하는 금속제의 매니폴드를 설치하고, 각 노즐을 매니폴드의 측벽을 관통하도록 설치해도 좋다. 이 경우, 매니폴드에 후술하는 배기관(231)을 더 설치해도 좋다. 또한 이 경우에서도 배기관(231)을 매니폴드가 아닌 반응관(203)의 하부에 설치해도 좋다. 이와 같이 처리로(202)의 노구부(爐口部)를 금속제로 하고, 이 금속제의 노구부에 노즐 등을 설치해도 좋다.

[0030] 가스 공급관(232a 내지 232e)에는 상류 방향부터 순서대로 유량 제어기(유량 제어부)인 매스 플로우 컨트롤러(241a 내지 241e)(MFC) 및 개폐 밸브인 밸브(243a 내지 243e)가 각각 설치된다. 가스 공급관(232a 내지 232d)의 밸브(243a 내지 243d)보다 하류측에는 불활성 가스를 공급하는 가스 공급관(232f 내지 232i)이 각각 접속된다. 가스 공급관(232f 내지 232i)에는 상류 방향부터 순서대로 유량 제어기(유량 제어부)인 MFC(241f 내지 241i) 및 개폐 밸브인 밸브(243f 내지 243i)가 각각 설치된다.

[0031] 가스 공급관(232a, 232b, 232d)의 선단부(先端部)에는 전술한 노즐(249a, 249b, 249d)이 각각 접속된다. 노즐(249a, 249b, 249d)은 도 2에 도시하는 바와 같이 반응관(203)의 내벽과 웨이퍼(200) 사이에서의 원환 형상의 공간에 반응관(203)의 내벽의 하부로부터 상부를 따라 웨이퍼(200)의 적재 방향 상방(上方)을 향하여 상승(立上)하도록 각각 설치된다. 즉 노즐(249a, 249b, 249d)은 웨이퍼(200)가 배열되는 웨이퍼 배열 영역의 측방의 웨이퍼 배열 영역을 수평하게 둘러싸는 영역에 웨이퍼 배열 영역을 따르도록 각각 설치된다. 노즐(249a, 249b, 249d)은 L자형의 롱 노즐로서 각각 구성되고, 그 각 수평부는 반응관(203)의 하부 측벽을 관통하도록 설치되고, 그 각 수직부는 적어도 웨이퍼 배열 영역의 일단측(一端側)으로부터 타단측(他端側)을 향하여 상승하도록 설치된다. 노즐(249a, 249b, 249d)의 측면에는 가스를 공급하는 가스 공급공(250a, 250b, 250d)이 각각 설치된다. 가스 공급공(250a, 250b, 250d)은 반응관(203)의 중심을 향하도록 각각 개구하고, 웨이퍼(200)를 향하여 가스를 공급하는 것이 가능하도록 이루어진다. 이들의 가스 공급공(250a, 250b, 250d)은 반응관(203)의 하부로부터 상부에 걸쳐서 복수 설치되고, 각각이 동일한 개구 면적을 가지고, 또한 같은 개구 피치로 설치된다.

[0032] 가스 공급관(232c)의 선단부에는 전술한 노즐(249c)이 접속된다. 노즐(249c)은 가스 분산 공간인 버퍼실(237) 내에 설치된다. 버퍼실(237)은 도 2에 도시하는 바와 같이 반응관(203)의 내벽과 웨이퍼(200) 사이에서의 원환(圓環) 형상의 공간에, 또한 반응관(203) 내벽의 하부로부터 상부에 걸치는 부분에 웨이퍼(200)의 적재 방향을 따라 설치된다. 즉 버퍼실(237)은 웨이퍼 배열 영역의 측방의 웨이퍼 배열 영역을 수평하게 둘러싸는 영역에 웨이퍼 배열 영역을 따르도록 설치된다. 버퍼실(237)의 웨이퍼(200)와 인접하는 벽의 단부(端部)에는 가스를 공급하는 가스 공급공(250e)이 설치된다. 가스 공급공(250e)은 반응관(203)의 중심을 향하도록 개구하고, 웨이퍼(200)를 향하여 가스를 공급하는 것이 가능하도록 이루어진다. 이 가스 공급공(250e)은 반응관(203)의 하부로부터 상부에 걸쳐서 복수 설치되고, 각각이 동일한 개구 면적을 가지고, 또한 같은 개구 피치로 설치된다.

[0033] 노즐(249c)은 버퍼실(237)의 가스 공급공(250e)이 설치된 단부와 반대측의 단부에 반응관(203)의 내벽의 하부로부터 상부를 따라 웨이퍼(200)의 적재 방향 상방을 향하여 상승하도록 설치된다. 즉 노즐(249c)은 웨이퍼(200)가 배열되는 웨이퍼 배열 영역의 측방의 웨이퍼 배열 영역을 수평하게 둘러싸는 영역에 웨이퍼 배열 영역을 따르도록 설치된다. 노즐(249c)은 L자형의 롱 노즐로서 구성되고, 그 수평부는 반응관(203)의 하부 측벽을 관통하도록 설치되고, 그 수직부는 적어도 웨이퍼 배열 영역의 일단측으로부터 타단측을 향하여 상승하도록 설치된다. 노즐(249c)의 측면에는 가스를 공급하는 가스 공급공(250c)이 설치된다. 가스 공급공(250c)은 버퍼실(237)의 중심을 향하도록 개구한다. 이 가스 공급공(250c)은 가스 공급공(250e)과 마찬가지로 반응관(203)의 하부로부터 상부에 걸쳐서 복수 설치된다. 이 복수의 가스 공급공(250c)의 각각의 개구 면적은 버퍼실(237) 내와 처리실(201) 내의 차압이 작은 경우에는 상류측(하부)부터 하류측(상부)까지 각각 동일한 개구 면적으로 동일한 개구 피치로 하면 좋지만, 차압이 큰 경우에는 상류측으로부터 하류측을 향하여 각각 개구 면적을 크게 하거나 개구 피치를 작게 하면 좋다.

[0034] 본 실시 형태에서는 가스 공급공(250c)의 각각의 개구 면적이나 개구 피치를 상류측으로부터 하류측에 걸쳐서

전술과 같이 조절하는 것에 의해, 우선 가스 공급공(250c)의 각각으로부터 유속의 차이는 있지만 유량이 거의 같은 양의 가스를 분출시킨다. 그리고 이들 복수의 가스 공급공(250c)의 각각으로부터 분출하는 가스를 일단 버퍼실(237) 내에 도입하고, 버퍼실(237) 내에서 가스의 유속 차이의 균일화를 수행한다. 즉 복수의 가스 공급공(250c)의 각각으로부터 버퍼실(237) 내에 분출한 가스는 버퍼실(237) 내에서 각 가스의 입자 속도가 완화된 후, 복수의 가스 공급공(250e)으로부터 처리실(201) 내에 분출한다. 이에 의해 복수의 가스 공급공(250c)의 각각으로부터 버퍼실(237) 내에 분출한 가스는 가스 공급공(250e)의 각각으로부터 처리실(201) 내에 분출할 때에는 균일한 유량과 유속을 가지는 가스가 된다.

[0035]

이와 같이 본 실시 형태에서의 롱 노즐을 이용한 가스 공급의 방법은 반응관(203)의 내벽과, 적재된 복수 매의 웨이퍼(200)의 단부로 정의되는 원환 형상의 세로로 긴 공간 내, 즉 원통 형상의 공간 내에 배치한 노즐(249a 내지 249d) 및 버퍼실(237)을 경유하여 가스를 반응하고, 노즐(249a 내지 249d) 및 버퍼실(237)에 각각 개구된 가스 공급공(250a 내지 250e)으로부터 웨이퍼(200)의 근방에서 처음 반응관(203) 내에 가스를 분출시키고, 반응관(203) 내에서의 가스의 주된 흐름을 웨이퍼(200)의 표면과 평행한 방향, 즉 수평 방향으로 한다. 이와 같은 구성으로 하는 것에 의해 각 웨이퍼(200)에 균일하게 가스를 공급할 수 있어 각 웨이퍼(200)에 형성되는 박막의 막 두께를 균일하게 할 수 있는 효과가 있다. 또한 웨이퍼(200)의 표면 상을 흐른 가스, 즉 반응 후의 잔류 가스는 배기구, 즉 후술하는 배기관(231)의 방향을 향하여 흐르지만, 이 잔류 가스가 흐르는 방향은 배기구의 위치에 의해 적절히 특정되고, 수직 방향으로 한정되지 않는다.

[0036]

가스 공급관(232a)으로부터는 붕소(B) 및 할로젠 원소를 포함하는 원료 가스로서 예컨대 적어도 B와 염소(Cl)를 포함하는 원료 가스인 클로로보란계 원료 가스가 MFC(241a), 밸브(243a), 노즐(249a)을 개재하여 처리실(201) 내에 공급된다.

[0037]

여기서 클로로보란계 원료 가스란 기체 상태의 클로로보란계 원료, 예컨대 상온 상압 하에서 액체 상태인 클로로보란계 원료를 기화하는 것에 의해 얻어지는 가스나, 상온 상압 하에서 기체 상태인 클로로보란계 원료 등을 말한다. 또한 클로로보란계 원료란 할로젠기(基)로서의 클로로기를 포함하는 보란계 원료이며, 적어도 B 및 Cl을 포함하는 원료다. 즉 여기서 말하는 클로로보란계 원료는 할로젠화물의 일종이라고도 할 수 있다. 또한 여기서 말하는 보란계 원료란 모노보란(BH_3)이나 디보란(B_2H_6)과 같은 보란(수소화붕소)을 포함하는 원료에 한정되지 않고, 보란의 수소 원자를 다른 원소 등으로 치환한 형태의 보란 화합물(보란 유도체)을 포함하는 원료의 총칭이다. 또한 본 명세서에서 「원료」라는 단어를 이용한 경우는 「액체 상태인 액체 원료」를 의미하는 경우, 「기체 상태인 원료 가스」를 의미하는 경우, 또는 그 양방(兩方)을 의미하는 경우가 있다. 따라서 본 명세서에서 「클로로보란계 원료」라는 단어를 이용한 경우는 「액체 상태인 클로로보란계 원료」를 의미하는 경우, 「기체 상태인 클로로보란계 원료 가스」를 의미하는 경우, 또는 그 양방을 의미하는 경우가 있다. 클로로보란계 원료로서는 예컨대 트리클로로보란(BCl_3)을 이용할 수 있다. 또한 BCl_3 은 상온 상압 하에서 기체 상태이기 때문에 액체 원료를 기화기나 버블러 등의 기화 시스템에 의해 기화하지 않고 원료 가스(BCl_3 가스)로서 공급할 수 있다. 이에 대하여 상온 상압 하에서 액체 상태인 액체 원료를 이용하는 경우에는 액체 원료를 기화기나 버블러 등의 기화 시스템에 의해 기화하여 원료 가스로서 공급한다.

[0038]

가스 공급관(232b)으로부터는 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스로서 예컨대 유기 보라진 화합물인 알킬보라진 화합물을 포함하는 반응 가스, 즉 유기 보라진계 가스(보라진계 가스)가 MFC(241b), 밸브(243b), 노즐(249b)을 개재하여 처리실(201) 내에 공급된다.

[0039]

여기서 보라진은 붕소(B), 질소(N), 수소(H)로 구성되는 복소환식 화합물이며, 조성식은 $B_3H_6N_3$ 로 나타낼 수 있고, 도 16의 (a)에 도시하는 화학 구조식으로 나타낼 수 있다. 보라진 화합물은 3개의 B원자와 3개의 N원자로 구성되는 보라진 환을 구성하는 보라진 환 골격(보라진 골격이라고도 부른다)을 포함하는 화합물이다. 유기 보라진 화합물은 탄소(C)를 포함하는 보라진 화합물이며, C함유 리간드를 포함하는 보라진 화합물이라고도 할 수 있다. 알킬보라진 화합물은 알킬기를 포함하는 보라진 화합물이며, 알킬기를 리간드로서 포함하는 보라진 화합물이라고도 할 수 있다. 알킬보라진 화합물은 보라진에 포함되는 6개의 H원자 중 적어도 어느 하나를 1개 이상의 C원자를 포함하는 탄화수소로 치환한 것이며, 도 16의 (b)에 도시하는 화학 구조식으로 나타낼 수 있다. 여기서 도 16의 (b)에 도시하는 화학 구조식 중의 R1 내지 R6은 H원자이거나, 또는 1개 내지 4개의 C원자를 포함하는 알킬기다. R1 내지 R6은 동일한 알킬기이어도 좋고, 다른 알킬기이어도 좋다. 단, R1 내지 R6은 그 모두가 H인 경우를 제외한다. 알킬보라진 화합물은 보라진 환을 구성하는 보라진 환 골격을 포함하고, B, N, H 및 C를 포함하는 물질이라고도 할 수 있다. 또한 알킬보라진 화합물은 보라진 환 골격을 포함하고, 알킬 리간드를 포함하는 물질이라고도 할 수 있다. 또한 R1 내지 R6은 H원자이거나, 또는 1개 내지 4개의 C원자를 포함하는 알케닐

기, 알킬닐기이어도 좋다. R1 내지 R6은 동일한 알케닐기, 알킬닐기이어도 좋고, 다른 알케닐기, 알킬닐기이어도 좋다. 단, R1 내지 R6은 그 모두가 H인 경우를 제외한다. 유기 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스는 붕소 함유 가스(붕소 소스)이며, 질소 함유 가스(질소 소스)이며, 탄소 함유 가스(카본 소스)이기도 하다.

[0040] 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스로서는 예컨대 n, n', n"-트리메틸보라진(약칭: TMB) 가스를 이용할 수 있다. TMB는 도 16의 (b)에 도시하는 화학 구조식 중의 R1, R3, R5가 H이며, R2, R4, R6이 메틸기(-CH₃)이며, 도 16의 (c)에 도시하는 화학 구조식으로 나타낼 수 있다. TMB는 보라진 환 골격을 포함하고, 메틸기를 리간드로서 포함하는 보라진 화합물이라고도 할 수 있다. 또한 TMB와 같이 상온 상압 하에서 액체 상태인 보라진 화합물을 이용하는 경우에는 액체 상태의 보라진 화합물을 기화기나 버블러 등의 기화 시스템에 의해 기화하여 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스(TMB가스)로서 공급한다. 또한 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스를 단순히 보라진 화합물 가스라고도 부를 수 있다.

[0041] 가스 공급관(232c)으로부터는 질화 가스(질소 함유 가스)가 MFC(241c), 밸브(243c), 노즐(249c), 버퍼실(237)을 개재하여 처리실(201) 내에 공급된다. 질화 가스로서는 예컨대 암모니아(NH₃) 가스를 이용할 수 있다.

[0042] 가스 공급관(232d)으로부터는 탄소(C)를 포함하는 가스(탄소 함유 가스)로서 예컨대 탄화수소계 가스가 MFC(241d), 밸브(243d), 노즐(249d)을 개재하여 처리실(201) 내에 공급된다. 탄소 함유 가스로서는 예컨대 프로필렌(C₃H₆) 가스를 이용할 수 있다.

[0043] 가스 공급관(232e)으로부터는 질소(N) 및 탄소(C)를 포함하는 가스로서 예컨대 아민계 가스가 MFC(241e), 밸브(243e), 가스 공급관(232d), 노즐(249d)을 개재하여 처리실(201) 내에 공급된다.

[0044] 여기서 아민계 가스란 기체 상태의 아민, 예컨대 상온 상압 하에서 액체 상태인 아민을 기화하는 것에 의해 얻어지는 가스나, 상온 상압 하에서 기체 상태인 아민 등의 아민기를 포함하는 가스다. 아민계 가스는 에틸아민, 메틸아민, 프로필아민, 이소프로필아민, 부틸아민, 이소부틸아민 등의 아민을 포함한다. 여기서 아민이란 암모니아(NH₃)의 수소 원자를 알킬기 등의 탄화수소기로 치환한 형태의 화합물의 총칭이다. 즉 아민은 C원자를 포함하는 리간드로서 알킬기 등의 탄화수소기를 포함한다. 아민계 가스는 C, N 및 H의 3원소를 포함하고 B를 포함하지 않기 때문에 B비함유의 가스라고도 할 수 있고, 또한 B 및 금속을 포함하지 않기 때문에 B 및 금속 비함유의 가스라고도 할 수 있다. 또한 아민계 가스는 질소 함유 가스(질소 소스)이며, 탄소 함유 가스(카본 소스)이며, 수소 함유 가스이기도 하다. 아민계 가스는 아민기를 구성하는 C, N 및 H의 3원소만으로 구성되는 가스라고도 할 수 있다. 또한 본 명세서에서 「아민」이라는 단어를 이용한 경우는 「액체 상태인 아민」을 의미하는 경우, 「기체 상태인 아민계 가스」를 의미하는 경우, 또는 그 양방을 의미하는 경우가 있다. 아민계 가스로서는 예컨대 트리메틸아민[(C₂H₅)₃N, 약칭: TEA] 가스를 이용할 수 있다. 또한 TEA와 같이 상온 상압 하에서 액체 상태인 아민을 이용하는 경우에는 액체 상태의 아민을 기화기나 버블러 등의 기화 시스템에 의해 기화하여 N 및 C를 포함하는 가스(TEA가스)로서 공급한다.

[0045] 가스 공급관(232f 내지 232i)으로부터는 불활성 가스로서 예컨대 질소(N₂) 가스가 각각 MFC(241f 내지 241i), 밸브(243f 내지 243i), 가스 공급관(232a 내지 232d), 노즐(249a 내지 249d), 버퍼실(237)을 개재하여 처리실(201) 내에 공급된다.

[0046] 각 가스 공급관으로부터 전술과 같은 가스를 각각 흘리는 경우, 주로 가스 공급관(232a), MFC(241a), 밸브(243a)에 의해 B 및 할로젠 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 원료 가스 공급계, 즉 클로로보란계 원료 가스 공급계가 구성된다. 또한 노즐(249a)을 클로로보란계 원료 가스 공급계에 포함시켜서 생각해도 좋다. 또한 원료 가스 공급계를 원료 공급계라고도 칭할 수 있고, 클로로보란계 원료 가스 공급계를 클로로보란계 원료 공급계라고도 칭할 수 있다.

[0047] 또한 주로 가스 공급관(232b), MFC(241b), 밸브(243b)에 의해 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스를 공급하는 반응 가스 공급계, 즉 유기 보라진계 가스(보라진계 가스) 공급계가 구성된다. 또한 노즐(249b)을 유기 보라진계 가스 공급계에 포함시켜서 생각해도 좋다. 또한 반응 가스 공급계를 보라진 화합물 가스 공급계라고도 칭할 수 있다.

[0048] 또한 주로 가스 공급관(232c), MFC(241c), 밸브(243c)에 의해 질화 가스(질소 함유 가스) 공급계가 구성된다. 또한 노즐(249c) 및 버퍼실(237)을 질화 가스 공급계에 포함시켜서 생각해도 좋다.

[0049] 또한 주로 가스 공급관(232d), MFC(241d), 밸브(243d)에 의해 탄소 함유 가스 공급계로서의 탄화수소계 가스 공

급계가 구성된다. 또한 노즐(249d)을 탄화수소계 가스 공급계에 포함시켜서 생각해도 좋다.

[0050] 또한 주로 가스 공급관(232e), MFC(241e), 밸브(243e)에 의해 질소 및 탄소 함유 가스 공급계로서의 아민계 가스 공급계가 구성된다. 또한 가스 공급관(232d)에서의 가스 공급관(232e)과의 접속부보다 하류측, 노즐(249d)을 아민계 가스 공급계에 포함시켜서 생각해도 좋다.

[0051] 또한 주로 가스 공급관(232f 내지 232i), MFC(241f 내지 241i), 밸브(243f 내지 243i)에 의해 불활성 가스 공급계가 구성된다. 또한 가스 공급관(232a 내지 232d)에서의 가스 공급관(232f 내지 232i)과의 접속부보다 하류측, 노즐(249a 내지 249d), 버퍼실(237)을 불활성 가스 공급계에 포함시켜서 생각해도 좋다. 불활성 가스 공급계는 퍼지 가스 공급계로서도 기능한다.

[0052] 버퍼실(237) 내에는 도 2에 도시하는 바와 같이 도전체로 이루어지고, 가늘고 긴 구조를 가지는 2개의 봉 형상 전극(269, 270)이 반응관(203)의 하부로부터 상부에 걸쳐 웨이퍼(200)의 적층 방향을 따라 배설된다. 봉 형상 전극(269, 270)의 각각은 노즐(249c)과 평행으로 설치된다. 봉 형상 전극(269, 270)의 각각은 상부로부터 하부에 걸쳐 전극 보호관(275)에 의해 피복되는 것에 의해 보호된다. 봉 형상 전극(269, 270) 중 어느 일방(一方)은 정합기(272)를 개재하여 고주파 전원(273)에 접속되고, 타방(他方)은 기준 전위인 어스에 접속된다. 정합기(272)를 개재하여 고주파 전원(273)으로부터 봉 형상 전극(269, 270) 사이에 고주파 전력을 인가하는 것에 의해 봉 형상 전극(269, 270) 사이의 플라즈마 생성 영역(224)에 플라즈마가 생성된다. 주로 봉 형상 전극(269, 270), 전극 보호관(275)에 의해 플라즈마 발생기(플라즈마 발생부)로서의 플라즈마원이 구성된다. 또한 정합기(272), 고주파 전원(273)을 플라즈마원에 포함시켜서 생각해도 좋다. 또한 플라즈마원은 후술하는 바와 같이 가스를 플라즈마로 활성화(여기)시키는 활성화 기구(여기부)로서 기능한다.

[0053] 전극 보호관(275)은 봉 형상 전극(269, 270)의 각각을 버퍼실(237) 내의 분위기와 격리한 상태에서 버퍼실(237) 내에 삽입할 수 있는 구조로 이루어진다. 여기서 전극 보호관(275)의 내부의 산소 농도가 외기(外氣)[대기(大氣)]의 산소 농도와 같은 정도면, 전극 보호관(275) 내에 각각 삽입된 봉 형상 전극(269, 270)은 히터(207)에 의한 열로 산화된다. 그렇기 때문에 전극 보호관(275)의 내부에 질소 가스 등의 불활성 가스를 미리 충전하거나 전극 보호관(275)의 내부를 불활성 가스 퍼지 기구를 이용하여 질소 가스 등의 불활성 가스로 퍼지하는 것에 의해 전극 보호관(275)의 내부의 산소 농도를 저감시켜 봉 형상 전극(269, 270)의 산화를 방지할 수 있도록 구성된다.

[0054] 반응관(203)에는 처리실(201) 내의 분위기를 배기하는 배기관(231)이 설치된다. 배기관(231)에는 처리실(201) 내의 압력을 검출하는 압력 검출기(압력 검출부)로서의 압력 센서(245) 및 압력 조정기(압력 조정부)로서의 APC(Auto Pressure Controller)밸브(244)를 개재하여 진공 배기 장치로서의 진공 펌프(246)가 접속된다. 또한 APC밸브(244)는 진공 펌프(246)를 작동시킨 상태에서 밸브를 개폐하는 것에 의해 처리실(201) 내의 진공 배기 및 진공 배기 정지를 수행할 수 있고, 또한 진공 펌프(246)를 작동시킨 상태에서 압력 센서(245)에 의해 검출된 압력 정보에 기초하여 밸브의 개도를 조절하는 것에 의해 처리실(201) 내의 압력을 조절할 수 있도록 구성되는 밸브다. 주로 배기관(231), APC밸브(244), 압력 센서(245)에 의해 배기계가 구성된다. 또한 진공 펌프(246)를 배기계에 포함시켜서 생각해도 좋다.

[0055] 반응관(203)의 하방에는 반응관(203)의 하단 개구를 기밀하게 폐색 가능한 노구 개체로서의 쉘 캡(219)이 설치된다. 쉘 캡(219)은 반응관(203)의 하단에 수직 방향 하측으로부터 당접(當接)되도록 구성된다. 쉘 캡(219)은 예컨대 스텐레스 등의 금속으로 이루어지고, 원반 형상으로 형성된다. 쉘 캡(219)의 상면에는 반응관(203)의 하단과 당접하는 쉘 부재로서의 O링(220)이 설치된다. 쉘 캡(219)의 처리실(201)과 반대측에는 후술하는 보트(217)를 회전시키는 회전 기구(267)가 설치된다. 회전 기구(267)의 회전축(255)은 쉘 캡(219)을 관통하여 보트(217)에 접속된다. 회전 기구(267)는 보트(217)를 회전시키는 것에 의해 웨이퍼(200)를 회전시키도록 구성된다. 쉘 캡(219)은 반응관(203)의 외부에 수직으로 설치된 승강 기구로서의 보트 엘리베이터(115)에 의해 수직 방향으로 승강되도록 구성된다. 보트 엘리베이터(115)는 쉘 캡(219)을 승강시키는 것에 의해 보트(217)를 처리실(201) 내외에 반입 및 반출하는 것이 가능하도록 구성된다. 즉 보트 엘리베이터(115)는 보트(217), 즉 웨이퍼(200)를 처리실(201) 내외에 반송하는 반송 장치(반송 기구)로서 구성된다.

[0056] 기관 지지구로서의 보트(217)는 예컨대 석영이나 탄화실리콘 등의 내열성 재료로 이루어지고, 복수 매의 웨이퍼(200)를 수평 자세로, 또한 서로 중심을 맞춘 상태에서 정렬시켜서 다단으로 지지하도록 구성된다. 또한 보트(217)의 하부에는 예컨대 석영이나 탄화실리콘 등의 내열성 재료로 이루어지는 단열 부재(218)가 설치되고, 히터(207)로부터의 열이 쉘 캡(219)측에 전달되기 어렵도록 구성된다. 또한 단열 부재(218)는 석영이나 탄화실리콘 등의 내열성 재료로 이루어지는 복수 매의 단열판과, 이들 단열판을 수평 자세로 다단으로 지지하는 단열판

홀더에 의해 구성해도 좋다.

- [0057] 반응관(203) 내에는 온도 검출기로서의 온도 센서(263)가 설치되고, 온도 센서(263)에 의해 검출된 온도 정보에 기초하여 히터(207)로의 통전 상태를 조정하는 것에 의해 처리실(201) 내의 온도가 원하는 온도 분포가 되도록 구성된다. 온도 센서(263)는 노즐(249a 내지 249d)과 마찬가지로 L자형으로 구성되고, 반응관(203)의 내벽을 따라 설치된다.
- [0058] 도 3에 도시하는 바와 같이 제어부(제어 수단)인 컨트롤러(121)는 CPU(121a)(Central Processing Unit), RAM(121b)(Random Access Memory), 기억 장치(121c), I/O 포트(121d)를 구비한 컴퓨터로서 구성된다. RAM(121b), 기억 장치(121c), I/O 포트(121d)는 내부 버스(121e)를 개재하여 CPU(121a)와 데이터 교환 가능하도록 구성된다. 컨트롤러(121)에는 예컨대 터치패널 등으로서 구성된 입출력 장치(122)가 접속된다.
- [0059] 기억 장치(121c)는 예컨대 플래시 메모리, HDD(Hard Disk Drive) 등으로 구성된다. 기억 장치(121c) 내에는 기관 처리 장치의 동작을 제어하는 제어 프로그램이나, 후술하는 기관 처리의 순서나 조건 등이 기재된 프로세스 레시피 등이 판독 가능하도록 격납된다. 또한 프로세스 레시피는 후술하는 기관 처리 공정에서의 각 순서를 컨트롤러(121)에 실행시켜 소정의 결과를 얻을 수 있도록 조합된 것이며, 프로그램으로서 기능한다. 이하, 이 프로세스 레시피나 제어 프로그램 등을 총칭하여 단순히 프로그램이라고도 부른다. 또한 본 명세서에서 프로그램이라는 단어를 이용한 경우는 프로세스 레시피 단체(團體)만을 포함하는 경우, 제어 프로그램 단체만을 포함하는 경우, 또는 그 양방을 포함하는 경우가 있다. 또한 RAM(121b)은 CPU(121a)에 의해 판독된 프로그램이나 데이터 등이 일시적으로 저장되는 메모리 영역(work area)으로서 구성된다.
- [0060] I/O 포트(121d)는 전술한 MFC(241a 내지 241i), 밸브(243a 내지 243i), 압력 센서(245), APC밸브(244), 진공 펌프(246), 히터(207), 온도 센서(263), 고주파 전원(273), 정합기(272), 회전 기구(267), 보트 엘리베이터(115) 등에 접속된다.
- [0061] CPU(121a)는 기억 장치(121c)로부터 제어 프로그램을 판독하여 실행하는 것과 함께, 입출력 장치(122)로부터의 조작 커맨드의 입력 등에 따라 기억 장치(121c)로부터 프로세스 레시피를 판독하도록 구성된다. 그리고 CPU(121a)는 판독한 프로세스 레시피의 내용을 따르도록 MFC(241a 내지 241i)에 의한 각종 가스의 유량 조정 동작, 밸브(243a 내지 243i)의 개폐 동작, APC밸브(244)의 개폐 동작 및 압력 센서(245)에 기초하는 APC밸브(244)에 의한 압력 조정 동작, 진공 펌프(246)의 기동 및 정지, 온도 센서(263)에 기초하는 히터(207)의 온도 조정 동작, 고주파 전원(273)의 전력 공급, 정합기(272)에 의한 임피던스 조정 동작, 회전 기구(267)에 의한 보트(217)의 회전 및 회전 속도 조절 동작, 보트 엘리베이터(115)에 의한 보트(217)의 승강 동작 등을 제어하도록 구성된다.
- [0062] 또한 컨트롤러(121)는 전용의 컴퓨터로서 구성되는 경우에 한정되지 않고, 범용의 컴퓨터로서 구성되어도 좋다. 예컨대 전술한 프로그램을 격납한 외부 기억 장치(123)[예컨대 자기(磁氣) 테이프, 플렉시블 디스크나 하드 디스크 등의 자기 디스크, CD나 DVD 등의 광(光) 디스크, MO 등의 광자기 디스크, USB메모리나 메모리 카드 등의 반도체 메모리]를 준비하고, 이와 같은 외부 기억 장치(123)를 이용하여 범용의 컴퓨터에 프로그램을 인스톨하는 것 등에 의해 본 실시 형태에 따른 컨트롤러(121)를 구성할 수 있다. 또한 컴퓨터에 프로그램을 공급하기 위한 수단은 외부 기억 장치(123)를 개재하여 공급하는 경우에 한정되지 않는다. 예컨대 인터넷이나 전용 회선 등의 통신 수단을 이용하여 외부 기억 장치(123)를 개재하지 않고 프로그램을 공급해도 좋다. 또한 기억 장치(121c)나 외부 기억 장치(123)는 컴퓨터 판독 가능한 기록 매체로서 구성된다. 이하, 이들을 총칭하여 단순히 기록 매체라고도 부른다. 또한 본 명세서에서 기록 매체라는 단어를 이용한 경우는 기억 장치(121c) 단체만을 포함하는 경우, 외부 기억 장치(123) 단체만을 포함하는 경우, 또는 그 양방을 포함하는 경우가 있다.
- [0063] (2) 기관 처리 공정
- [0064] 다음으로 전술한 기관 처리 장치의 처리로를 이용하여 반도체 장치(디바이스)의 제조 공정의 일 공정으로서 기관 상에 박막을 성막하는 시퀀스에 대하여 설명한다. 또한 이하의 설명에서 기관 처리 장치를 구성하는 각(各) 부(部)의 동작은 컨트롤러(121)에 의해 제어된다.
- [0065] 본 실시 형태의 성막 시퀀스에서는 기관에 대하여 B 및 할로젠 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 공정; 및 기관에 대하여 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스를 공급하는 공정;을 포함하는 사이클을 보라진 화합물에서의 보라진 환 골격이 유지되는 조건 하에서 소정 횟수 수행하는 것에 의해 기관 상에 B 및 보라진 환 골격을 포함하는 박막을 형성한다.
- [0066] 원료 가스를 공급하는 공정에서는 B 및 할로젠 원소를 포함하는 제1층을 형성하고, 반응 가스를 공급하는 공정

에서는 B 및 할로젠 원소를 포함하는 제1층과 보라진 화합물을 반응시키는 것에 의해 제1층을 개질하여 B 및 보라진 환 골격을 포함하는 제2층을 형성한다.

[0067] 또한 「원료 가스를 공급하는 공정과, 반응 가스를 공급하는 공정을 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행한다」란 원료 가스를 공급하는 공정과, 반응 가스를 공급하는 공정을 교호적으로 또는 동시에 수행하는 사이클을 1사이클로 한 경우, 이 사이클을 1회 또는 복수 회 수행하는 것을 의미한다. 즉 이 사이클을 1회 이상 수행하는 것을 의미한다. 바꿔 말하면, 원료 가스를 공급하는 공정과, 반응 가스를 공급하는 공정을 교호적으로 또는 동시에 수행하는 사이클을 1회 수행하는 것, 또는 복수 회 반복하는 것을 의미한다고도 할 수 있다. 단, 이 사이클은 복수 회 반복하는 것이 바람직하다.

[0068] 이하에 본 실시 형태의 성막 시퀀스에 대하여 도 4, 도 5의 (a)를 이용하여 설명한다.

[0069] 도 4, 도 5의 (a)에 도시하는 성막 시퀀스에서는, 웨이퍼(200)에 대하여 B 및 할로젠 원소(C1)를 포함하는 원료 가스로서 클로로보란계 원료 가스(BCl_3 가스)를 공급하는 공정; 및 웨이퍼(200)에 대하여 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스로서 유기 보라진계 가스(TMB가스)를 공급하는 공정;을 포함하는 사이클을 보라진 화합물(TMB)에서의 보라진 환 골격이 유지되는 조건 하에서 소정 횟수 수행하는 것에 의해 웨이퍼(200) 상에 B, C, N 및 보라진 환 골격을 포함하는 박막(이하, 보라진 환 골격을 포함하는 BCN막이라고도 부른다)을 형성한다. 또한 이하의 설명에서는 편의상 보라진 환 골격을 포함하는 BCN막을 단순히 BCN막이라고 칭하는 경우도 있다.

[0070] 또한 도 4, 도 5의 (a)는 클로로보란계 원료 가스를 공급하는 공정과, 유기 보라진계 가스를 공급하는 공정을 교호적으로 소정 횟수 수행하는 예를 도시한다.

[0071] 또한 본 명세서에서 「웨이퍼」라는 단어를 이용한 경우는 「웨이퍼 그 자체」를 의미하는 경우나, 「웨이퍼와 그 표면에 형성된 소정의 층이나 막 등의 적층체(집합체)」를 의미하는 경우(즉 표면에 형성된 소정의 층이나 막 등을 포함시켜서 웨이퍼라고 칭하는 경우)가 있다. 또한 본 명세서에서 「웨이퍼의 표면」이라는 단어를 이용한 경우는 「웨이퍼 그 자체의 표면(노출면)」을 의미하는 경우나, 「웨이퍼 상에 형성된 소정의 층이나 막 등의 표면, 즉 적층체로서의 웨이퍼의 최표면(最表面)」을 의미하는 경우가 있다.

[0072] 따라서 본 명세서에서 「웨이퍼에 대하여 소정의 가스를 공급한다」고 기재한 경우는 「웨이퍼 그 자체의 표면(노출면)에 대하여 소정의 가스를 직접 공급한다」는 것을 의미하는 경우나, 「웨이퍼 상에 형성되는 층이나 막 등에 대하여 즉 적층체로서의 웨이퍼의 최표면에 대하여 소정의 가스를 공급한다」는 것을 의미하는 경우가 있다. 또한 본 명세서에서 「웨이퍼 상에 소정의 층(또는 막)을 형성한다」고 기재한 경우에는 「웨이퍼 그 자체의 표면(노출면) 상에 소정의 층(또는 막)을 직접 형성한다」는 것을 의미하는 경우나, 「웨이퍼 상에 형성되는 층이나 막 등의 상, 즉 적층체로서의 웨이퍼의 최표면 상에 소정의 층(또는 막)을 형성한다」는 것을 의미하는 경우가 있다.

[0073] 또한 본 명세서에서 「기관」이라는 단어를 이용한 경우도 「웨이퍼」라는 단어를 이용한 경우와 마찬가지로, 그 경우, 상기 설명에서 「웨이퍼」를 「기관」으로 치환해서 생각하면 좋다.

[0074] (웨이퍼 차지 및 보트 로드)

[0075] 복수 매의 웨이퍼(200)가 보트(217)에 장전(裝填)(웨이퍼 차지)되면, 도 1에 도시하는 바와 같이 복수 매의 웨이퍼(200)를 지지한 보트(217)는 보트 엘리베이터(115)에 의해 들어올려져 처리실(201) 내에 반입(보트 로드)된다. 이 상태에서 쉘 캡(219)은 O링(220)을 개재하여 반응관(203)의 하단을 밀봉한 상태가 된다.

[0076] (압력 조정 및 온도 조정)

[0077] 처리실(201) 내의 압력, 즉 웨이퍼(200)가 존재하는 공간의 압력이 원하는 압력(진공도)이 되도록 진공 펌프(246)에 의해 진공 배기된다. 이 때 처리실(201) 내의 압력은 압력 센서(245)로 측정되고, 이 측정된 압력 정보에 기초하여 APC밸브(244)가 피드백 제어된다(압력 조정). 또한 진공 펌프(246)는 적어도 웨이퍼(200)에 대한 처리가 종료될 때까지의 사이는 상시 작동시킨 상태를 유지한다. 또한 처리실(201) 내의 웨이퍼(200)가 원하는 온도가 되도록 히터(207)에 의해 가열된다. 이 때 처리실(201) 내가 원하는 온도 분포가 되도록 온도 센서(263)가 검출한 온도 정보에 기초하여 히터(207)로의 통전 상태가 피드백 제어된다(온도 조정). 또한 히터(207)에 의한 처리실(201) 내의 가열은 적어도 웨이퍼(200)에 대한 처리가 종료될 때까지의 사이는 계속해서 수행된다. 계속해서 회전 기구(267)에 의한 보트(217) 및 웨이퍼(200)의 회전을 시작한다. 또한 회전 기구(267)에 의한 보트(217) 및 웨이퍼(200)의 회전은 적어도 웨이퍼(200)에 대한 처리가 종료될 때까지의 사이는 계속해서 수행된다.

- [0078] (BCN막 형성 공정)
- [0079] 그 후, 다음 2개의 스텝, 즉 스텝1a, 스텝2a를 순차 실행한다.
- [0080] [스텝1a](BCl₃가스 공급)
- [0081] 밸브(243a)를 열고 가스 공급관(232a) 내에 BCl₃가스를 흘린다. BCl₃가스는 MFC(241a)에 의해 유량 조정되어 가스 공급공(250a)으로부터 처리실(201) 내에 공급되고, 배기관(231)으로부터 배기된다. 이 때 웨이퍼(200)에 대하여 BCl₃가스가 공급된다. 이 때 동시에 밸브(243f)를 열고 가스 공급관(232f) 내에 N₂가스 등의 불활성 가스를 흘린다. N₂가스는 MFC(241f)에 의해 유량 조정되어 BCl₃가스와 함께 처리실(201) 내에 공급되고, 배기관(231)으로부터 배기된다.
- [0082] 또한 이 때 노즐(249b 내지 249d), 버퍼실(237) 내로의 BCl₃가스의 침입을 방지하기 위해서 밸브(243g 내지 243i)를 열고 가스 공급관(232g 내지 232i) 내에 N₂가스를 흘린다. N₂가스는 가스 공급관(232b 내지 232d), 노즐(249b 내지 249d), 버퍼실(237)을 개재하여 처리실(201) 내에 공급되고, 배기관(231)으로부터 배기된다.
- [0083] 이 때 APC밸브(244)를 적절히 조정하여 처리실(201) 내의 압력을 예컨대 1Pa 내지 13,300Pa, 바람직하게는 20Pa 내지 1,330Pa의 범위 내의 압력으로 한다. MFC(241a)로 제어하는 BCl₃가스의 공급 유량은 예컨대 1sccm 내지 1,000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. MFC(241f 내지 241i)로 제어하는 N₂가스의 공급 유량은 각각 예컨대 100sccm 내지 10,000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. BCl₃가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급하는 시간, 즉 가스 공급 시간[조사(照射) 시간]은 예컨대 1초 내지 120초, 바람직하게는 1초 내지 60초의 범위 내의 시간으로 한다. 이 때 히터(207)의 온도는 웨이퍼(200)의 온도가 예컨대 250℃ 내지 700℃, 바람직하게는 300℃ 내지 650℃, 보다 바람직하게는 350℃ 내지 600℃의 범위 내의 온도가 될 수 있는 온도로 설정한다. 또한 웨이퍼(200)의 온도가 250℃ 미만이면 웨이퍼(200) 상에 BCl₃이 화학 흡착하기 어려워져 실용적인 성막 속도를 얻지 못하는 경우가 있다. 웨이퍼(200)의 온도를 250℃ 이상으로 하는 것에 의해 이를 해소하는 것이 가능해진다. 또한 웨이퍼(200)의 온도를 300℃ 이상, 또한 350℃ 이상으로 하는 것에 의해 웨이퍼(200) 상에 BCl₃을 보다 충분히 흡착시키는 것이 가능해지고, 보다 충분한 성막 속도가 얻어진다. 또한 웨이퍼(200)의 온도가 700℃를 초과하면 CVD 반응이 강해지는[기상(氣相) 반응이 지배적이게 되는] 것에 의해 막 두께 균일성이 악화되기 쉬워져 그 제어가 곤란해진다. 웨이퍼(200)의 온도를 700℃ 이하로 하는 것에 의해 막 두께 균일성의 악화를 억제할 수 있고, 그 제어가 가능해진다. 특히 웨이퍼(200)의 온도를 650℃ 이하, 또한 600℃ 이하로 하는 것에 의해, 표면 반응이 지배적이게 되려 막 두께 균일성을 확보하기 쉬워져 그 제어가 용이해진다. 따라서 웨이퍼(200)의 온도는 250℃ 내지 700℃, 바람직하게는 300℃ 내지 650℃, 보다 바람직하게는 350℃ 내지 600℃의 범위 내의 온도로 하는 것이 좋다.
- [0084] 전술한 조건 하에서 웨이퍼(200)에 대하여 BCl₃가스를 공급하는 것에 의해 웨이퍼(200)(표면의 하지막) 상에 제1층으로서 예컨대 1원자층 미만 내지 수원자층 정도의 두께의 C1을 포함하는 B함유층이 형성된다. 제1층은 BCl₃가스의 흡착층이어도 좋고, C1을 포함하는 B층이어도 좋고, 그 양방을 포함해도 좋다.
- [0085] 여기서 C1을 포함하는 B층이란 B에 의해 구성되고 C1을 포함하는 연속적인 층 외에 불연속적인 층이나, 이들이 중첩되어 이루어지는 C1을 포함하는 B박막도 포함하는 총칭이다. 또한 B에 의해 구성되고 C1을 포함하는 연속적인 층을 C1을 포함하는 B박막이라고 부르는 경우도 있다. 또한 C1을 포함하는 B층을 구성하는 B는 C1과의 결합이 완전히 끊이지 않은 것 외에 C1과의 결합이 완전히 끊긴 것도 포함한다.
- [0086] 또한 BCl₃가스의 흡착층은 BCl₃가스의 가스 분자가 연속적인 화학 흡착층 외에 불연속적인 화학 흡착층도 포함한다. 즉 BCl₃가스의 흡착층은 BCl₃분자로 구성되는 1분자층 또는 1분자층 미만의 두께의 화학 흡착층을 포함한다. 또한 BCl₃가스의 흡착층을 구성하는 BCl₃분자는 B와 C1의 결합이 일부 끊긴 것도 포함한다.
- [0087] 또한 1원자층 미만의 두께의 층이란 불연속적으로 형성되는 원자층을 의미하고, 1원자층의 두께의 층이란 연속적으로 형성되는 원자층을 의미한다. 또한 1분자층 미만의 두께의 층이란 불연속적으로 형성되는 분자층을 의미하고, 1분자층의 두께의 층이란 연속적으로 형성되는 분자층을 의미한다.
- [0088] BCl₃가스가 자기분해(自己分解)(열분해)하는 조건 하, 즉 BCl₃의 열분해 반응이 발생하는 조건 하에서는 웨이퍼

(200) 상에 B가 퇴적하는 것에 의해 C1을 포함하는 B층이 형성된다. BCl_3 가스가 자기분해(열분해)하지 않는 조건 하, 즉 BCl_3 의 열분해 반응이 발생하지 않는 조건 하에서는 웨이퍼(200) 상에 BCl_3 가스가 흡착하는 것에 의해 BCl_3 가스의 흡착층이 형성된다. 또한 웨이퍼(200) 상에 BCl_3 가스의 흡착층을 형성하는 것보다 웨이퍼(200) 상에 C1을 포함하는 B층을 형성하는 것이 성막 레이트를 더 높게 할 수 있어 바람직하다.

[0089] 웨이퍼(200) 상에 형성되는 제1층의 두께가 수원자층을 초과하면, 후술하는 스텝2a에서의 개질의 작용이 제1층 전체에 전달되지 않는다. 또한 웨이퍼(200) 상에 형성 가능한 제1층의 두께의 최소값은 1원자층 미만이다. 따라서 제1층의 두께는 1원자층 미만 내지 수원자층 정도로 하는 것이 바람직하다. 또한 제1층의 두께를 1원자층 이하, 즉 1원자층 또는 1원자층 미만으로 하는 것에 의해, 후술하는 스텝2a에서의 개질 반응의 작용을 상대적으로 높일 수 있어 스텝2a에서의 개질 반응에 소요되는 시간을 단축할 수 있다. 스텝1a에서의 제1층 형성에 소요되는 시간도 단축할 수 있다. 결과적으로 1사이클당의 처리 시간을 단축할 수 있어 토탈에서의 처리 시간을 단축하는 것도 가능해진다. 즉 성막 레이트를 높게 하는 것도 가능해진다. 또한 제1층의 두께를 1원자층 이하로 하는 것에 의해 막 두께 균일성의 제어성을 높이는 것도 가능해진다.

[0090] (잔류 가스 제거)

[0091] 제1층이 형성된 후, 밸브(243a)를 닫고 BCl_3 가스의 공급을 정지한다. 이 때 APC밸브(244)는 연 상태로 하여 진공 펌프(246)에 의해 처리실(201) 내를 진공 배기하고, 처리실(201) 내에 잔류하는 미반응 또는 제1층 형성에 기여한 후의 BCl_3 가스를 처리실(201) 내로부터 배제한다. 또한 이 때 밸브(243f 내지 243i)는 연 상태로 하여 불활성 가스로서의 N_2 가스의 처리실(201) 내로의 공급을 유지한다. N_2 가스는 퍼지 가스로서 작용하고, 이에 의해 처리실(201) 내에 잔류하는 미반응 또는 제1층 형성으로 기여한 후의 BCl_3 가스를 처리실(201) 내로부터 배제하는 효과를 높일 수 있다.

[0092] 또한 이 때 처리실(201) 내에 잔류하는 가스를 완전히 배제하지 않아도 좋고, 처리실(201) 내를 완전히 퍼지하지 않아도 좋다. 처리실(201) 내에 잔류하는 가스가 미량이면, 그 후에 수행되는 스텝2a에서 악영향이 발생하지 않는다. 이 때 처리실(201) 내에 공급하는 N_2 가스의 유량도 대유량으로 할 필요는 없고, 예컨대 반응관(203)[처리실(201)]의 용적과 같은 정도의 양을 공급하는 것에 의해 스텝2a에서 악영향이 발생하지 않을 정도의 퍼지를 수행할 수 있다. 이와 같이 처리실(201) 내를 완전히 퍼지하지 않는 것에 의해 퍼지 시간을 단축하여 스루풋을 향상시킬 수 있다. 또한 N_2 가스의 소비도 필요 최소한으로 억제하는 것이 가능해진다.

[0093] 클로로보란계 원료 가스로서는 BCl_3 가스 외에 모노클로로보란($BClH_2$) 가스, 디클로로보란(BCl_2H) 가스 등의 무기 원료 가스나, 디메틸클로로보란(C_2H_5BCl) 가스, 메틸에틸클로로보란($CH_3C_2H_5BCl$) 가스, 메틸디클로로보란(CH_3BCl_2) 가스, 에틸디클로로보란($C_2H_5BCl_2$) 가스, 페닐디클로로보란($C_6H_5BCl_2$) 가스, 시클로헥실디클로로보란($C_6H_{11}BCl_2$) 가스 등의 유기 원료 가스를 이용해도 좋다. 불활성 가스로서는 N_2 가스 외에 Ar가스, He가스, Ne가스, Xe가스 등의 희가스를 이용해도 좋다.

[0094] [스텝2a](TMB가스 공급)

[0095] 스텝1a가 종료되고 처리실(201) 내의 잔류 가스를 제거한 후, 밸브(243b)를 열고 가스 공급관(232b) 내에 TMB가스를 흘린다. TMB가스는 MFC(241b)에 의해 유량 조정되어 가스 공급공(250b)으로부터 처리실(201) 내에 공급되고, 배기관(231)으로부터 배기된다. 이 때 웨이퍼(200)에 대하여 TMB가스가 공급된다. 이 때 동시에 밸브(243g)를 열고 가스 공급관(232g) 내에 불활성 가스로서의 N_2 가스를 흘린다. N_2 가스는 MFC(241g)에 의해 유량 조정되어 TMB가스와 함께 처리실(201) 내에 공급되고, 배기관(231)으로부터 배기된다.

[0096] 또한 이 때 노즐(249a, 249c, 249d), 버퍼실(237) 내로의 TMB가스의 침입을 방지하기 위해서 밸브(243f, 243h, 243i)를 열고 가스 공급관(232f, 232h, 232i) 내에 N_2 가스를 흘린다. N_2 가스는 가스 공급관(232a, 232c, 232d), 노즐(249a, 249c, 249d), 버퍼실(237)을 개재하여 처리실(201) 내에 공급되고, 배기관(231)으로부터 배기된다.

[0097] 이 때 APC밸브(244)를 적절히 조정하여 처리실(201) 내의 압력을 예컨대 1Pa 내지 13,300Pa, 바람직하게는 500Pa 내지 5,000Pa의 범위 내의 압력으로 한다. MFC(241b)로 제어하는 TMB가스의 공급 유량은 예컨대 1sccm 내지 1,000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. MFC(241f 내지 241i)로 제어하는 N_2 가스의 공급 유량은 각각 예컨대 100sccm 내지 10,000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. TMB가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급하는 시간, 즉 가스

공급 시간(조사 시간)은 예컨대 1초 내지 120초, 바람직하게는 1초 내지 60초의 범위 내의 시간으로 한다. 이때의 히터(207)의 온도는 스텝1a와 같이 웨이퍼(200)의 온도가 예컨대 250℃ 내지 700℃, 바람직하게는 300℃ 내지 650℃, 보다 바람직하게는 350℃ 내지 600℃의 범위 내의 온도가 될 수 있는 온도로 설정한다.

[0098] 전술한 조건 하에서 웨이퍼(200)에 대하여 TMB가스를 공급하는 것에 의해 스텝1a에서 웨이퍼(200) 상에 형성된 제1층과 TMB가스가 반응한다. 즉 제1층에 포함되는 C1(클로로기)과 TMB에 포함되는 리간드(메틸기)를 반응시킬 수 있다. 이로 인해 TMB의 리간드와 반응시킨 제1층의 C1을 제1층으로부터 분리시키는[인발(引拔)하는] 것과 함께, 제1층의 C1과 반응시킨 TMB의 리간드를 TMB로부터 분리시킬 수 있다. 그리고 리간드가 분리한 TMB의 보라진 환을 구성하는 N과 제1층의 B를 결합시킬 수 있다. 즉 TMB의 보라진 환을 구성하는 B, N 중 메틸 리간드가 분리되어 미결합수(당글링 본드)를 가지게 된 N과, 제1층에 포함되어 미결합수를 가지게 된 B, 또는 미결합수를 포함했던 B를 결합시켜서 B-N결합을 형성하는 것이 가능해진다. 이 때 TMB의 보라진 환을 구성하는 보라진 환 골격은 파괴되지 않고 유지된다.

[0099] TMB가스를 전술한 조건 하에서 공급하는 것에 의해 TMB에서의 보라진 환 골격을 파괴하지 않고 유지하면서 제1층과 TMB를 적절하게 반응시킬 수 있고, 전술한 일련의 반응을 발생시키는 것이 가능해진다. 또한 TMB의 보라진 환 골격을 유지한 상태에서 이 일련의 반응을 발생시키기 위한 가장 중요한 팩터(조건)는 웨이퍼(200)의 온도와 처리실(201) 내의 압력, 특히 웨이퍼(200)의 온도인 것으로 생각되고, 이들을 적절하게 제어하는 것에 의해 적절한 반응을 발생시키는 것이 가능해진다.

[0100] 이 일련의 반응에 의해 제1층 중에 보라진 환이 새로 취입(取入)되고, 제1층은 보라진 환 골격을 포함하고, B, C 및 N을 포함하는 제2층, 즉 보라진 환 골격을 포함하는 BCN층(이하, 단순히 BCN층이라고도 부른다)으로 변화한다(개질된다). 제2층은 예컨대 1원자층 미만 내지 수원자층 정도의 두께의 층이 된다. 보라진 환 골격을 포함하는 BCN층은 B, C 및 보라진 환 골격을 포함하는 층이라고도 할 수 있다.

[0101] 제1층 중에 보라진 환이 새로 취입되는 것에 의해 제1층 중에 보라진 환을 구성하는 N성분과, TMB의 리간드에 포함되어 있었던 C성분이 새로 취입된다. 또한 이 때 제1층 중에는 보라진 환을 구성하는 B성분이 새로 취입된다. 그렇기 때문에 제2층은 제1층과 비교해서 층 중의 B성분이 많은 층, 즉 B리치의 층이 된다.

[0102] 또한 제2층을 형성할 때, 제1층에 포함되어 있었던 C1이나, TMB가스에 포함되어 있었던 H는 TMB가스에 의한 제1층의 개질 반응의 과정에서 예컨대 염소(Cl_2) 가스나 수소(H_2) 가스나 염화수소(HCl) 가스 등의 가스상 물질을 구성하고, 배기관(231)을 개재하여 처리실(201) 내로부터 배출된다. 즉 제1층 중의 C1 등의 불순물은 제1층 중으로부터 인발되거나 탈리하는 것에 의해 제1층으로부터 분리된다. 이에 의해 제2층은 제1층에 비해 C1 등의 불순물이 적은 층이 된다.

[0103] 또한 제2층을 형성할 때, TMB에 포함되는 보라진 환을 구성하는 보라진 환 골격을 파괴하지 않고 유지하는 것에 의해 보라진 환의 중앙의 공간을 유지할 수 있고 포러스상의 BCN층을 형성하는 것이 가능해진다.

[0104] (잔류 가스 제거)

[0105] 제2층이 형성된 후, 밸브(243b)를 닫고 TMB가스의 공급을 정지한다. 이 때 APC밸브(244)는 연 상태로 하여 진공 펌프(246)에 의해 처리실(201) 내를 진공 배기하고, 처리실(201) 내에 잔류하는 미반응 또는 제2층 형성에 기여한 후의 TMB가스나 반응 부생성물을 처리실(201) 내로부터 배제한다. 또한 이 때 밸브(243f 내지 243i)는 연 상태로 하여 불활성 가스로서의 N_2 가스의 처리실(201) 내로의 공급을 유지한다. N_2 가스는 퍼지 가스로서 작용하고, 이에 의해 처리실(201) 내에 잔류하는 미반응 또는 제2층 형성으로 기여한 후의 TMB가스나 반응 부생성물을 처리실(201) 내로부터 배제하는 효과를 높일 수 있다.

[0106] 또한 이 때 처리실(201) 내에 잔류하는 가스를 완전히 배제하지 않아도 좋고, 처리실(201) 내를 완전히 퍼지하지 않아도 좋다. 처리실(201) 내에 잔류하는 가스가 미량이면, 그 후에 수행되는 스텝1a에서 악영향이 발생하지 않는다. 이 때 처리실(201) 내에 공급하는 N_2 가스의 유량도 대유량으로 할 필요는 없고, 예컨대 반응관(203)[처리실(201)]의 용적과 같은 정도의 양을 공급하는 것에 의해 스텝1a에서 악영향이 발생하지 않을 정도의 퍼지를 수행할 수 있다. 이와 같이 처리실(201) 내를 완전히 퍼지하지 않는 것에 의해 퍼지 시간을 단축하여 스루풋을 향상시킬 수 있다. 또한 N_2 가스의 소비도 필요 최소한으로 억제하는 것이 가능해진다.

[0107] 유기 보라진계 가스로서는 TMB가스 외에 예컨대 n, n', n"-트리에틸보라진(약칭: TEB) 가스, n, n', n"-트리-n-프로필보라진(약칭: TPB) 가스, n, n', n"-트리아소프로필보라진(약칭: TIPB) 가스, n, n', n"-트리-n-부틸보라진(약칭: TBB) 가스, n, n', n"-트리아소부틸보라진(약칭: TIBB) 가스 등을 이용해도 좋다. 예컨대 TPB는 도 16

의 (b)에 도시하는 화학 구조식 중의 R1, R3, R5가 H이며, R2, R4, R6이 프로필기($-C_3H_7$)이며, 도 16의 (d)에 도시하는 화학 구조식으로 나타낼 수 있다. 또한 TMB는 보라진 환 골격을 포함하고, 메틸기를 리간드로서 포함하는 보라진 화합물이다. TEB는 보라진 환 골격을 포함하고, 에틸기를 리간드로서 포함하는 보라진 화합물이다. TPB는 보라진 환 골격을 포함하고, 프로필기를 리간드로서 포함하는 보라진 화합물이다. TIPB는 보라진 환 골격을 포함하고, 이소프로필기를 리간드로서 포함하는 보라진 화합물이다. TBB는 보라진 환 골격을 포함하고, 부틸기를 리간드로서 포함하는 보라진 화합물이다. TIBB는 보라진 환 골격을 포함하고, 이소부틸기를 리간드로서 포함하는 보라진 화합물이다.

[0108] (소정 횟수 실시)

[0109] 전술한 스텝1a, 스텝2a를 1사이클로 하여 이 사이클을 1회 이상(소정 횟수) 수행하는 것에 의해, 즉 스텝1a, 스텝2a를 교호적으로 1회 이상(소정 횟수) 수행하는 것에 의해 웨이퍼(200) 상에 소정 조성 및 소정 막 두께의 보라진 환 골격을 포함하는 BCN막을 형성할 수 있다. 또한 전술한 사이클은 복수 회 반복하는 것이 바람직하다. 즉 1사이클당 형성하는 BCN층의 두께를 원하는 막 두께보다 작게 하여 전술한 사이클을 원하는 막 두께가 될 때까지 복수 회 반복하는 것이 바람직하다.

[0110] 이 때 각 스텝에서의 처리실(201) 내의 압력이나 가스 공급 시간 등의 처리 조건을 제어하는 것에 의해 BCN층에서의 각 원소 성분, 즉 B성분, C성분, N성분의 비율, 즉 B농도, C농도, N농도를 미조정(微調整)할 수 있고, BCN막의 조성비를 보다 치밀하게 제어할 수 있다.

[0111] 또한 사이클을 복수 회 수행하는 경우, 적어도 2사이클째 이후의 각 스텝에서 「웨이퍼(200)에 대하여 소정의 가스를 공급한다」고 기재한 부분은 「웨이퍼(200) 상에 형성되는 층에 대하여 즉 적층체로서의 웨이퍼(200)의 최표면에 대하여 소정의 가스를 공급한다」는 것을 의미하고, 「웨이퍼(200) 상에 소정의 층을 형성한다」고 기재한 부분은 「웨이퍼(200) 상에 형성되는 층 상, 즉 적층체로서의 웨이퍼(200)의 최표면 상에 소정의 층을 형성한다」는 것을 의미한다. 이 점은 전술한 바와 같다. 또한 이 점은 후술하는 각 변형예, 다른 실시 형태에서도 마찬가지이다.

[0112] (퍼지 및 대기압 복귀)

[0113] 소정 조성 및 소정 막 두께의 보라진 환 골격을 포함하는 BCN막을 형성하는 성막 처리가 이루어지면, 밸브(243f 내지 243i)를 열고 가스 공급관(232f 내지 232i)의 각각으로부터 불활성 가스로서의 N_2 가스를 처리실(201) 내에 공급하여 배기관(231)으로부터 배기한다. N_2 가스는 퍼지 가스로서 작용하고, 이에 의해 처리실(201) 내가 불활성 가스로 퍼지되어 처리실(201) 내에 잔류하는 가스나 반응 부생성물이 처리실(201) 내로부터 제거된다(퍼지). 그 후, 처리실(201) 내의 분위기가 불활성 가스로 치환되어(불활성 가스 치환) 처리실(201) 내의 압력이 상압으로 복귀된다(대기압 복귀).

[0114] (보트 언로드 및 웨이퍼 디스차지)

[0115] 그 후, 보트 엘리베이터(115)에 의해 쉘 캡(219)이 하강되어서 반응관(203)의 하단이 개구되는 것과 함께, 처리 완료된 웨이퍼(200)가 보트(217)에 지지된 상태에서 반응관(203)의 하단에서 반응관(203)의 외부에 반출(보트 언로드)된다. 그 후, 처리 완료된 웨이퍼(200)는 보트(217)로부터 취출(取出)된다(웨이퍼 디스차지).

[0116] (3) 본 실시 형태에 따른 효과

[0117] 본 실시 형태에 의하면, 이하에 나타내는 1개 또는 복수의 효과를 갖는다.

[0118] (a) 본 실시 형태의 성막 시퀀스에 의하면, 스텝1a, 스텝2a를 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해 웨이퍼(200) 상에 종래의 SiCN막이나 SiOCN막 등에 비해 HF에 대한 내성이 높고 유전율이 낮은 BCN막을 저온 영역에서 성막하는 것이 가능해진다. 즉 트레이드오프의 관계에 있는 HF에 대한 내성의 향상과 유전율의 저하를 양립시키는 것이 가능한 박막을 저온 영역에서 형성하는 것이 가능해진다.

[0119] (b) 본 실시 형태의 성막 시퀀스에 의하면, 스텝1a에서 BCl_3 가스를 공급하고, 웨이퍼(200) 상에 제1층을 형성한 후, 스텝2a에서 TMB가스를 공급하여 제1층을 개질하여 제2층을 더 형성하도록 하였기 때문에 BCN막의 조성을 용이하게 제어할 수 있어 원하는 특성을 가지는 BCN막을 형성하는 것이 가능해진다.

[0120] 특히 본 실시 형태의 성막 시퀀스에 의하면, 1사이클 중에 제1 봉소 소스인 BCl_3 가스를 공급하는 공정과, 제2 봉소 소스인 TMB가스를 공급하는 공정의 2가지 공정을 수행하는 것에 의해, 즉 1사이클 중에 2종류의 봉소 소스

(더블 붕소 소스)를 이용하여 성막을 수행하는 것에 의해, BCN막 중에 BCl_3 가스에 포함되어 있었던 B성분뿐만 아니라 TMB가스에 포함되어 있었던 B성분을 새로 첨가하는 것이 가능해진다. 즉 1사이클 중에 1종류의 붕소 소스(싱글 붕소 소스)를 이용하여 성막을 수행하는 경우보다 BCN막 중의 B농도를 높게 하는 것이 가능해진다.

[0121] 또한 BCN막 중의 B농도나 C농도나 N농도를 조정하는 것에 의해 HF나 핫 인산에 대한 BCN막의 내성을 제어하는 것이 가능해진다. 예컨대 BCN막 중의 B농도, C농도를 증가시키는 것에 의해 HF에 대한 내성을 BN막보다 높게 할 수 있고, 막 중의 B농도, C농도를 저하시키는 것에 의해 HF에 대한 내성을 BN막보다 낮게 하거나 BN막에 근접시킬 수 있다. 또한 예컨대 BCN막 중의 N농도를 증가시키는 것에 의해 핫 인산에 대한 내성을 BN막보다 낮게 할 수 있고, 막 중의 N농도를 저하시키는 것에 의해 핫 인산에 대한 내성을 BN막보다 높게 하거나 BN막에 근접시킬 수 있다. 또한 예컨대 BCN막 중의 C농도를 증가시키는 것에 의해 핫 인산에 대한 내성을 BN막보다 높게 할 수 있다.

[0122] (c) 본 실시 형태의 성막 시퀀스에 의하면, 반응 가스로서 환원성이 높고 Cl 등의 할로젠 원소와의 반응성이 높은 보라진 화합물을 포함하는 가스(TMB가스)를 이용한다. 그렇기 때문에 스텝2a에서 제1층과 반응 가스를 효율적으로 반응시킬 수 있고, 제2층을 효율적으로 형성할 수 있다. 이에 의해 BCN막의 성막 처리의 생산성을 향상시키는 것이 가능해진다.

[0123] (d) 본 실시 형태의 성막 시퀀스에 의하면, BCl_3 가스와 TMB가스의 2종류의 가스를 이용하는 것에 의해 B, C, N의 3개의 원소를 포함하는 BCN막을 성막하는 것이 가능해진다. 즉 성막 시에 붕소 소스, 질소 소스, 카본 소스를 따로따로 공급할 필요가 없다. 그렇기 때문에 1사이클당의 소요 시간을 단축시킬 수 있어 성막 처리의 생산성을 한층 더 향상시킬 수 있다. 또한 성막에 필요한 가스의 종류가 적어지는 것에 의해 가스 공급계의 구성을 간소화시켜 노즐의 개수를 저감할 수 있고, 이에 의해 장치 비용을 저감시켜 메인テナンス를 용이하게 하는 것이 가능해진다.

[0124] (e) 본 실시 형태의 성막 시퀀스에 의하면, 제2층을 형성할 때, 보라진 화합물(TMB)에 포함되는 보라진 환을 구성하는 보라진 환 골격을 파괴하지 않고 유지하는 것에 의해 BCN막을 포러스상의 막으로 할 수 있고, 막의 유전율을 한층 저하시키는 것이 가능해진다. 즉 포러스상의 구조를 가지는 유전율이 지극히 낮은 저유전율 막(Low-k막)을 성막하는 것이 가능해진다.

[0125] 또한 본 실시 형태의 성막 시퀀스에 의하면, 제2층을 형성할 때, 예컨대 전술한 처리 조건보다 웨이퍼 온도를 높게 하거나, 처리실 내 압력을 높게 하는 것에 의해, 보라진 화합물(TMB)에 포함되는 보라진 환을 구성하는 보라진 환 골격 중 적어도 그 일부를 유지하지 않고 파괴하는 것에 의해 보라진 환의 중앙의 공간을 소멸시킬 수 있다. 이에 의해 BCN막 중의 보라진 환 골격의 상태(밀도), 즉 BCN막의 포러스의 상태(밀도)를 변화시킬 수 있어 BCN막의 유전율을 미조정하는 것이 가능해진다.

[0126] 이와 같이 본 실시 형태의 성막 시퀀스에 의하면, BCN막 중의 보라진 환 골격의 상태를 변화시키는 것에 의해, 즉 보라진 환 골격을 유지하거나, 그 적어도 일부를 파괴하는 것에 의해 BCN막의 유전율을 제어하는 것이 가능해진다. 또한 막 중의 보라진 환 골격의 상태를 변화시키는 것에 의해 막 스트레스를 제어하는 것도 가능해진다.

[0127] (f) 본 실시 형태의 성막 시퀀스에 의하면, 스텝2a에서 제1층과 TMB가스를 반응시키는 것에 의해 제1층 중으로부터 Cl 등의 불순물을 인발하거나 탈리시킬 수 있다. 결과적으로 BCN막 중의 불순물 농도를 저감시킬 수 있고, BCN막의 HF에 대한 내성을 한층 향상시키는 것이 가능해진다.

[0128] (변형예1)

[0129] 도 4, 도 5의 (a)에 도시한 전술한 성막 시퀀스에서는 스텝1a, 스텝2a를 교호적으로 수행하는 사이클을 1회 이상(소정 횟수) 수행하는 예에 대하여 설명하였지만, 본 실시 형태는 이와 같은 형태에 한정되지 않는다. 예컨대 스텝1a, 스텝2a를 동시에 수행하는 사이클을 1회 이상(소정 횟수) 수행해도 좋다. 도 5의 (b)는 스텝1a, 스텝2a를 동시에 수행하는 사이클을 복수 회(n회) 수행하는 예를, 도 5의 (c)는 스텝1a, 스텝2a를 동시에 수행하는 사이클을 1회 수행하는 예를 각각 도시한다. 도 5의 (b)에 도시하는 성막 시퀀스에서는 주로 사이클의 실시 횟수를 조정하는 것에 의해, 또한 도 5의 (c)에 도시하는 성막 시퀀스에서는 주로 사이클의 실시 시간(가스 공급 시간)을 조정하는 것에 의해, BCN막의 막 두께를 제어할 수 있다. 이 경우에서의 처리 조건도 도 4, 도 5의 (a)에 도시한 전술한 성막 시퀀스에서의 처리 조건과 마찬가지로 하면 좋다.

[0130] 이와 같이 BCl_3 가스와 TMB가스를 동시에 공급해도 전술한 실시 형태와 마찬가지로의 작용 효과를 얻을 수 있다.

단, 전술한 실시 형태와 같이 BCl_3 가스의 공급과 TMB가스의 공급을 그들의 사이에 처리실(201) 내의 퍼지를 개재하여 교호적으로 수행하는 것이 BCl_3 가스와 TMB가스를 표면 반응이 지배적인 조건 하에서 적절하게 반응시킬 수 있고, 막 두께 제어의 제어성을 높일 수 있어, 바람직하다.

[0131] (변형예2)

[0132] 또한 도 4, 도 5의 (a)에 도시한 전술한 성막 시퀀스에서는 반응 가스로서 유기 보라진 화합물을 포함하는 가스(TMB가스)를 이용하는 예에 대하여 설명하였지만, 본 실시 형태는 이와 같은 형태에 한정되지 않는다. 예컨대 반응 가스로서 무기 보라진 화합물을 포함하는 가스를 이용해도 좋다. 반응 가스로서 무기 보라진 화합물을 포함하는 가스, 즉 C를 포함하지 않는 보라진 화합물 가스를 이용하는 것에 의해 스텝2a에서 제1층을 개질할 때, 제1층 중에 C성분이 투입되지 않아 제1층은 보라진 환 골격을 포함하고, B 및 N을 포함하는 제2층, 즉 보라진 환 골격을 포함하는 BN층으로 변화한다(개질된다). 그 결과, 웨이퍼(200) 상에는 보라진 환 골격을 포함하는 BN막이 형성된다. 이 경우에서의 처리 조건도 전술한 성막 시퀀스에서의 처리 조건과 마찬가지로 처리 조건으로 하면 좋다.

[0133] <본 발명의 제2 실시 형태>

[0134] 다음으로 본 발명의 제2 실시 형태에 대하여 설명한다.

[0135] 전술한 제1 실시 형태에서는 스텝1a, 스텝2a를 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해 기판 상에 보라진 환 골격을 포함하는 BCN막을 형성하는 예에 대하여 설명하였지만, 본 실시 형태에서는 전술한 스텝1a, 스텝2a와 마찬가지로 수행하는 스텝1b, 스텝2b에 더해 기판에 대하여 질화 가스를 공급하는 스텝3b를 더 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 기판 상에 보라진 환 골격을 포함하는 BCN막, 또는 B, N 및 보라진 환 골격을 포함하는 박막(이하, 보라진 환 골격을 포함하는 BN막이라고도 부른다)을 형성하는 예에 대하여 설명한다. 편의상, 보라진 환 골격을 포함하는 BN막을 단순히 BN막이라고 칭하는 경우도 있다.

[0136] (제1 시퀀스)

[0137] 우선 본 실시 형태의 제1 시퀀스에 대하여 도 6, 도 7을 이용하여 설명한다.

[0138] 본 실시 형태의 제1 시퀀스에서는, 웨이퍼(200)에 대하여 B 및 할로젠 원소(Cl)를 포함하는 원료 가스로서 클로로보란계 원료 가스(BCl_3 가스)를 공급하는 공정; 웨이퍼(200)에 대하여 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스로서 유기 보라진계 가스(TMB가스)를 공급하는 공정; 및 웨이퍼(200)에 대하여 질화 가스(NH_3 가스)를 공급하는 공정;을 포함하는 사이클을 보라진 화합물(TMB)에서의 보라진 환 골격이 유지되는 조건 하에서 소정 횟수 수행하는 것에 의해 웨이퍼(200) 상에 보라진 환 골격을 포함하는 BCN막, 또는 보라진 환 골격을 포함하는 BN막을 형성한다.

[0139] 본 시퀀스와 제1 실시 형태의 성막 시퀀스의 차이점은 스텝1a, 스텝2a와 마찬가지로 수행하는 스텝1b, 스텝2b에 더해 스텝3b를 더 포함하는 점뿐이며, 그 외는 제1 실시 형태의 성막 시퀀스와 마찬가지로이다. 이하, 본 실시 형태의 스텝3b에 대하여 설명한다.

[0140] [스텝3b](NH_3 가스 공급)

[0141] 스텝2b가 종료되고 처리실(201) 내의 잔류 가스를 제거한 후, 밸브(243c)를 열고 가스 공급관(232c) 내에 NH_3 가스를 흘린다. NH_3 가스는 MFC(241c)에 의해 유량 조정되어 가스 공급공(250c)으로부터 버퍼실(237) 내에 공급된다. 이 때 봉 형상 전극(269, 270) 사이에 고주파 전력을 인가하지 않는 것에 의해, 버퍼실(237) 내에 공급된 NH_3 가스는 열로 활성화되어 가스 공급공(250e)으로부터 처리실(201) 내에 공급되고, 배기관(231)으로부터 배기된다[도 7의 (a) 참조]. 또한 이 때 봉 형상 전극(269, 270) 사이에 고주파 전원(273)으로부터 정합기(272)를 개재하여 고주파 전력을 인가하는 것에 의해, 버퍼실(237) 내에 공급된 NH_3 가스는 플라즈마 여기되어 활성화중으로서 가스 공급공(250e)으로부터 처리실(201) 내에 공급되고, 배기관(231)으로부터 배기된다[도 7의 (b) 참조]. 이 때 웨이퍼(200)에 대하여 열 또는 플라즈마로 활성화된 NH_3 가스가 공급된다. 이 때 동시에 밸브(243h)를 열고 가스 공급관(232h) 내에 N_2 가스를 흘린다. N_2 가스는 NH_3 가스와 함께 처리실(201) 내에 공급되고, 배기관(231)으로부터 배기된다.

- [0142] 또한 이 때 노즐(249a, 249b, 249d) 내로의 NH_3 가스의 침입을 방지하기 위해서 밸브(243f, 243g, 243i)를 열고 가스 공급관(232f, 232g, 232i) 내에 N_2 가스를 흘린다. N_2 가스는 가스 공급관(232a, 232b, 232d), 노즐(249a, 249b, 249d)을 개재하여 처리실(201) 내에 공급되고, 배기관(231)으로부터 배기된다.
- [0143] NH_3 가스를 플라스마 여기하지 않고 열로 활성화시켜서 흘릴 때에는 APC밸브(244)를 적절히 조정하여 처리실(201) 내의 압력을 예컨대 1Pa 내지 3,000Pa의 범위 내의 압력으로 한다. 처리실(201) 내의 압력을 이와 같은 비교적 높은 압력대로 하는 것에 의해 NH_3 가스를 논 플라스마(non-plasma)로 열적으로 활성화시키는 것이 가능해진다. 또한 NH_3 가스는 열로 활성화시켜서 공급하는 것이 비교적 소프트한 반응을 발생시킬 수 있어 후술하는 질화를 비교적 소프트하게 수행할 수 있다. 처리실(201) 내에서의 NH_3 가스의 분압은 예컨대 0.01Pa 내지 2,970Pa의 범위 내의 압력으로 한다. MFC(241c)로 제어하는 NH_3 가스의 공급 유량은 예컨대 100sccm 내지 10,000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. MFC(241f 내지 241i)로 제어하는 N_2 가스의 공급 유량은 각각 예컨대 100sccm 내지 10,000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. 열로 활성화시킨 NH_3 가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급하는 시간, 즉 가스 공급 시간(조사 시간)은 예컨대 1초 내지 120초, 바람직하게는 1초 내지 60초의 범위 내의 시간으로 한다. 이 때의 히터(207)의 온도는 스텝1b, 스텝2b와 마찬가지로 웨이퍼(200)의 온도가 예컨대 250℃ 내지 700℃, 바람직하게는 300℃ 내지 650℃, 보다 바람직하게는 350℃ 내지 600℃의 범위 내의 온도가 될 수 있는 온도로 설정한다.
- [0144] NH_3 가스를 플라스마 여기하는 것에 의해 활성종으로서 흘릴 때에는 APC밸브(244)를 적절히 조정하여 처리실(201) 내의 압력을 예컨대 1Pa 내지 100Pa의 범위 내의 압력으로 한다. 처리실(201) 내에서의 NH_3 가스의 분압은 예컨대 0.01Pa 내지 100Pa의 범위 내의 압력으로 한다. MFC(241c)로 제어하는 NH_3 가스의 공급 유량은 예컨대 100sccm 내지 10,000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. MFC(241f 내지 241i)로 제어하는 N_2 가스의 공급 유량은 각각 예컨대 100sccm 내지 10,000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. NH_3 가스를 플라스마 여기하는 것에 의해 얻어진 활성종을 웨이퍼(200)에 대하여 공급하는 시간, 즉 가스 공급 시간(조사 시간)은 예컨대 1초 내지 120초, 바람직하게는 1초 내지 60초의 범위 내의 시간으로 한다. 이 때의 히터(207)의 온도는 스텝1b, 스텝2b와 마찬가지로 웨이퍼(200)의 온도가 예컨대 250℃ 내지 700℃, 바람직하게는 300℃ 내지 650℃, 보다 바람직하게는 350℃ 내지 600℃의 범위 내의 온도가 될 수 있는 온도로 설정한다. 고주파 전원(273)으로부터 봉 형상 전극(269, 270) 사이에 인가하는 고주파 전력은 예컨대 50W 내지 1,000W의 범위 내의 전력이 되도록 설정한다.
- [0145] 이 때 처리실(201) 내에 흘리는 가스는 처리실(201) 내의 압력을 높게 하는 것에 의해 열적으로 활성화된 NH_3 가스, 또는 NH_3 가스를 플라스마 여기하는 것에 의해 얻어진 활성종이며, 처리실(201) 내에는 BCl_3 가스도 TMB가스도 흘리지 않는다. 따라서 NH_3 가스는 기상 반응을 일으키지 않고 활성화된 또는 활성종이 된 NH_3 가스는 스텝2b에서 웨이퍼(200) 상에 형성된 제2층의 적어도 일부와 반응한다. 이에 의해 제2층은 질화되어 보라진 환 골격을 포함하고, B, C 및 N을 포함하는 제3층(BCN층) 또는 보라진 환 골격을 포함하고, B 및 N을 포함하는 제3층(BN층)으로 개질된다. 제3층은 예컨대 1원자층 미만 내지 수원자층 정도의 두께의 층이 된다. 이 경우에 형성되는 보라진 환 골격을 포함하는 BCN층 또는 BN층은 B, C, N 및 보라진 환 골격을 포함하는 층, 또는 B, N 및 보라진 환 골격을 포함하는 층이라고도 할 수 있다.
- [0146] 제3층을 형성하는 공정에서는 질화 가스에 의해 제2층에서의 보라진 환 골격이 유지되는 조건 하에서 제2층을 질화시키는 것에 의해 제2층을 개질한다. 즉 제2층의 질화에 의해 제2층에 N을 한층 더 부가하게 된다. 또한 제2층의 질화에 의해 제2층에 포함되는 C의 적어도 일부를 제2층으로부터 분리시킨다(인발한다). 즉 제3층의 N농도는 제2층의 N농도보다 높아지고, 제3층의 C농도는 제2층의 C농도보다 낮아진다. 이 때 제2층에 포함되는 보라진 환을 구성하는 보라진 환 골격은 파괴되지 않고 유지된다.
- [0147] NH_3 가스를 전술한 조건 하에서 공급하는 것에 의해 제2층에서의 보라진 환 골격을 파괴하지 않고 유지하면서 제2층과 NH_3 가스를 적절하게 반응시킬 수 있고, 전술한 반응을 발생시키는 것이 가능해진다. 또한 제2층의 보라진 환 골격을 유지한 상태에서 이 반응을 발생시키기 위한 가장 중요한 팩터(조건)는 웨이퍼(200)의 온도와 처리실(201) 내의 압력, 특히 웨이퍼(200)의 온도인 것으로 생각되고, 이들을 적절하게 제어하는 것에 의해 적절한 반응을 발생시키는 것이 가능해진다.

- [0148] 또한 도 7의 (a)에 도시하는 바와 같이 NH_3 가스를 열로 활성화시켜서 처리실(201) 내에 흘리는 것에 의해 제2층을 열 질화하여 제3층으로 개질(변화)시킬 수 있다. 이 때 제2층에서의 N성분의 비율을 증가시키면서 활성화된 NH_3 가스의 에너지에 의해 제2층에서의 C성분의 적어도 일부를 탈리시키는(인발하는) 것에 의해 제2층을 제3층으로 개질시킨다. 또한 이 때 NH_3 가스에 의한 열 질화의 작용에 의해 제2층에서의 B-N결합이 증가하는 한편, B-C결합 및 B-B결합은 감소하고, 제2층에서의 C성분의 비율 및 B성분의 비율은 감소한다. 특히 C성분에 대해서는 그 대부분을 탈리시키는 것에 의해 불순물 수준까지 감소시킬 수 있다. 즉 N농도를 증가시키는 방향에, 또한 C농도 및 B농도를 감소시키는 방향에 조성비를 변화시키면서, 제2층을 제3층으로 개질시킬 수 있다. 또한 이 때 처리실(201) 내의 압력이나 가스 공급 시간 등의 처리 조건을 제어하는 것에 의해 제3층에서의 N성분의 비율, 즉 N농도를 미조정할 수 있고, 제3층의 조성비를 보다 치밀하게 제어할 수 있다.
- [0149] 또한 도 7의 (b)에 도시하는 바와 같이 NH_3 가스를 플라즈마 여기하는 것에 의해 얻어진 활성종을 처리실(201) 내에 흘리는 것에 의해 제2층을 플라즈마 질화 하여 제3층으로 개질(변화)시킬 수 있다. 이 때 제2층에서의 N성분의 비율을 증가시키면서 활성종의 에너지에 의해 제2층에서의 C성분의 적어도 일부를 탈리시키는(인발하는) 것에 의해 제2층을 제3층으로 개질(변화)시킨다. 또한 이 때 NH_3 가스에 의한 플라즈마 질화의 작용에 의해 제2층에서의 B-N결합이 증가하는 한편, B-C결합 및 B-B결합은 감소하고, 제2층에서의 C성분의 비율 및 B성분의 비율은 감소한다. 특히 C성분에 대해서는 그 대부분을 탈리시키는 것에 의해 불순물 수준까지 감소시키거나 실질적으로 소멸시킬 수 있다. 즉 N농도를 증가시키는 방향에, 또한 C농도 및 B농도를 감소시키는 방향에 조성비를 변화시키면서, 제2층을 제3층으로 개질시킬 수 있다. 또한 이 때 처리실(201) 내의 압력이나 가스 공급 시간 등의 처리 조건을 제어하는 것에 의해 제3층에서의 N성분의 비율, 즉 N농도를 미조정할 수 있고, 제3층의 조성비를 따라 치밀하게 제어할 수 있다.
- [0150] 또한 이 때 제2층의 질화 반응은 포화시키지 않도록 하는 것이 바람직하다. 예컨대 스텝1b, 스텝2b에서 1원자층 미만 내지 수원자층의 두께의 제2층을 형성한 경우에는 그 제2층의 일부를 질화시키는 것이 바람직하다. 이 경우, 1원자층 미만 내지 수원자층의 두께의 제2층의 전체를 질화시키지 않도록 제2층의 질화 반응이 불포화가 되는 조건 하에서 질화를 수행한다.
- [0151] 또한 제2층의 질화 반응을 불포화로 하기 위해서는 스텝3b에서의 처리 조건을 전술한 처리 조건으로 하면 좋지만, 또한 스텝3b에서의 처리 조건을 다음 처리 조건으로 하는 것에 의해 제2층의 질화 반응을 불포화로 하는 것이 용이해진다.
- [0152] [NH_3 가스를 열로 활성화시켜서 흘릴 때]
- [0153] 웨이퍼 온도: 500℃ 내지 650℃
- [0154] 처리실 내 압력: 133Pa 내지 2,666Pa
- [0155] NH_3 가스 분압: 33Pa 내지 2,515Pa
- [0156] NH_3 가스 공급 유량: 1,000sccm 내지 5,000sccm
- [0157] N_2 가스 공급 유량: 300sccm 내지 3,000sccm
- [0158] NH_3 가스 공급 시간: 6초 내지 60초
- [0159] [NH_3 가스를 플라즈마로 활성화시켜서 흘릴 때]
- [0160] 웨이퍼 온도: 500℃ 내지 650℃
- [0161] 처리실 내 압력: 33Pa 내지 80Pa
- [0162] NH_3 가스 분압: 17Pa 내지 75Pa
- [0163] NH_3 가스 공급 유량: 1,000sccm 내지 5,000sccm
- [0164] N_2 가스 공급 유량: 300sccm 내지 1,000sccm

- [0165] NH_3 가스 공급 시간: 6초 내지 60초
- [0166] (잔류 가스 제거)
- [0167] 제3층이 형성된 후, 밸브(243c)를 닫고 NH_3 가스의 공급을 정지한다. 이 때 APC밸브(244)는 연 상태로 하여 진공 펌프(246)에 의해 처리실(201) 내를 진공 배기하고, 처리실(201) 내에 잔류하는 미반응 또는 제3층 형성에 기여한 후의 NH_3 가스나 반응 부생성물을 처리실(201) 내로부터 배제한다. 또한 이 때 밸브(243f 내지 243i)는 연 상태로 하여 N_2 가스의 처리실(201) 내로의 공급을 유지한다. N_2 가스는 퍼지 가스로서 작용하고, 이에 의해 처리실(201) 내에 잔류하는 미반응 또는 제3층 형성으로 기여한 후의 NH_3 가스나 반응 부생성물을 처리실(201) 내로부터 배제하는 효과를 높일 수 있다.
- [0168] 또한 이 때 처리실(201) 내에 잔류하는 가스를 완전히 배제하지 않아도 좋고, 처리실(201) 내를 완전히 퍼지하지 않아도 좋다. 처리실(201) 내에 잔류하는 가스가 미량이면, 그 후에 수행되는 스텝1b에서 악영향이 발생하지 않는다. 이 때 처리실(201) 내에 공급하는 N_2 가스의 유량도 대유량으로 할 필요는 없고, 예컨대 반응관(203)[처리실(201)]의 용적과 같은 정도의 양을 공급하는 것에 의해 스텝1b에서 악영향이 발생하지 않을 정도의 퍼지를 수행할 수 있다. 이와 같이 처리실(201) 내를 완전히 퍼지하지 않는 것에 의해 퍼지 시간을 단축하여 스루풋을 향상시킬 수 있다. 또한 N_2 가스의 소비도 필요 최소한으로 억제하는 것이 가능해진다.
- [0169] 질화 가스(질소 함유 가스)로서는 NH_3 가스 외에 디아젠(N_2H_2) 가스, 히드라진(N_2H_4) 가스, N_3H_8 가스, 이들의 화합물을 포함하는 가스 등을 이용해도 좋다. 불활성 가스로서는 N_2 가스 외에 Ar가스, He가스, Ne가스, Xe가스 등의 희가스를 이용해도 좋다.
- [0170] (소정 횟수 실시)
- [0171] 전술한 스텝1b 내지 스텝3b를 1사이클로 하여 이 사이클을 1회 이상(소정 횟수) 수행하는 것에 의해 웨이퍼(200) 상에 소정 조성 및 소정 막 두께의 보라진 환 골격을 포함하는 BCN막 또는 BN막을 성막할 수 있다. 또한 전술한 사이클은 복수 회 반복하는 것이 바람직하다. 즉 1사이클당 형성하는 BCN층 또는 BN층의 두께를 원하는 막 두께보다 작게 하여 전술한 사이클을 원하는 막 두께가 될 때까지 복수 회 반복하는 것이 바람직하다.
- [0172] (제2 시퀀스)
- [0173] 다음으로 본 실시 형태의 제2 시퀀스에 대하여 도 8, 도 9를 이용하여 설명한다.
- [0174] 본 실시 형태의 제2 시퀀스에서는, 웨이퍼(200)에 대하여 B 및 할로젠 원소(Cl)를 포함하는 원료 가스로서 클로로보란계 원료 가스(BCl_3 가스)를 공급하는 공정과, 웨이퍼(200)에 대하여 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스로서 유기 보라진계 가스(TMB가스)를 공급하는 공정을 교호적으로 소정 횟수 수행하는 공정; 및 웨이퍼(200)에 대하여 질화 가스(NH_3 가스)를 공급하는 공정;을 포함하는 사이클을 보라진 화합물(TMB)에서의 보라진 환 골격이 유지되는 조건 하에서 소정 횟수 수행하는 것에 의해 웨이퍼(200) 상에 보라진 환 골격을 포함하는 BCN막, 또는 보라진 환 골격을 포함하는 BN막을 형성한다.
- [0175] 도 9는 전술한 스텝1b, 스텝2b를 1세트로 하여 이 세트를 2회 수행한 후, 스텝3b를 수행하고, 이를 1사이클로 하여 이 사이클을 n회 수행하는 것에 의해, 웨이퍼(200) 상에 소정 조성 및 소정 막 두께의 보라진 환 골격을 포함하는 BCN막 또는 BN막을 성막하는 예를 도시한다. 본 시퀀스와 제1 시퀀스의 차이점은 전술한 스텝1b, 스텝2b를 1세트로 하여 이 세트를 복수 회 반복한 후, 스텝3b를 수행하는 점뿐이며, 그 외는 제1 시퀀스와 마찬가지로 수행할 수 있다. 또한 본 시퀀스에서의 처리 조건도, 전술한 제1 시퀀스와 마찬가지로 할 수 있다.
- [0176] (본 실시 형태에 따른 효과)
- [0177] 본 실시 형태의 성막 시퀀스에 의하면, 전술한 제1 실시 형태와 마찬가지로의 효과를 갖는다. 또한 본 실시 형태의 성막 시퀀스에 의하면, 웨이퍼(200)에 대하여 NH_3 가스를 공급하는 스텝3b를 수행하는 것에 의해 BCN막 또는 BN막의 조성비를 전술과 같이 미조정하는 것이 가능해진다.
- [0178] (변형예)
- [0179] 도 6 내지 도 9에 도시한 제1, 제2 시퀀스에서는 반응 가스로서 유기 보라진 화합물을 포함하는 가스(TMB가스)

를 이용하는 예에 대하여 설명하였지만, 본 실시 형태는 이와 같은 형태에 한정되지 않는다. 예컨대 반응 가스로서 무기 보라진 화합물을 포함하는 가스를 이용해도 좋다. 반응 가스로서 무기 보라진 화합물을 포함하는 가스, 즉 C를 포함하지 않는 보라진 화합물 가스를 이용하는 것에 의해 스텝2b에서 제1층을 개질할 때, 제1층 중에 C성분이 취입되지 않아 제1층은 보라진 환 골격을 포함하고, B 및 N을 포함하는 제2층, 즉 보라진 환 골격을 포함하는 BN층으로 변화한다(개질된다). 그 결과, 웨이퍼(200) 상에는 보라진 환 골격을 포함하는 BN막이 형성된다. 이 경우에서의 처리 조건도 전술한 성막 시퀀스에서의 처리 조건과 마찬가지로의 처리 조건으로 하면 좋다.

[0180] <본 발명의 제3 실시 형태>

[0181] 다음으로 본 발명의 제3 실시 형태에 대하여 설명한다.

[0182] 전술한 제1 실시 형태에서는 스텝1a, 스텝2a를 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해 기판 상에 보라진 환 골격을 포함하는 BCN막을 형성하는 예에 대하여 설명하였지만, 본 실시 형태에서는 전술한 스텝1a, 스텝2a와 마찬가지로 수행하는 스텝1c, 스텝3c 사이에 기판에 대하여 탄소 함유 가스를 공급하는 스텝2c를 수행하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해 기판 상에 보라진 환 골격을 포함하는 BCN막을 형성하는 예에 대하여 설명한다.

[0183] 이하, 본 실시 형태의 성막 시퀀스에 대하여 도 10, 도 11의 (a)를 이용하여 설명한다.

[0184] 본 실시 형태의 성막 시퀀스에서는, 웨이퍼(200)에 대하여 B 및 할로젠 원소(Cl)를 포함하는 원료 가스로서 클로로보란계 원료 가스(BCl_3 가스)를 공급하는 공정; 웨이퍼(200)에 대하여 탄소 함유 가스(C_3H_6 가스)를 공급하는 공정; 및 웨이퍼(200)에 대하여 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스로서 유기 보라진계 가스(TMB가스)를 공급하는 공정;을 포함하는 사이클을 보라진 화합물(TMB)에서의 보라진 환 골격이 유지되는 조건 하에서 소정 횟수 수행하는 것에 의해 웨이퍼(200) 상에 보라진 환 골격을 포함하는 BCN막을 형성한다.

[0185] 또한 본 실시 형태의 성막 시퀀스와 제1 실시 형태의 성막 시퀀스의 차이점은 스텝1a, 스텝2a와 마찬가지로 수행하는 스텝1c, 스텝3c 사이에 스텝2c를 수행하는 점 및 스텝2a와 마찬가지로 수행하는 스텝3c에서 제1층 상에 C함유층이 형성된 층과 보라진 화합물을 반응시키는 것에 의해 제1층 상에 C함유층이 형성된 층을 개질하는 점 뿐이며, 그 외는 제1 실시 형태의 성막 시퀀스와 마찬가지로이다. 이하, 본 실시 형태의 스텝2c, 스텝3c에 대하여 설명한다.

[0186] [스텝2c](C_3H_6 가스 공급)

[0187] 스텝1c가 종료되고 처리실(201) 내의 잔류 가스를 제거한 후, 밸브(243d)를 열고 가스 공급관(232d) 내에 C_3H_6 가스를 흘린다. C_3H_6 가스는 MFC(241d)에 의해 유량 조정되어 가스 공급공(250d)으로부터 처리실(201) 내에 공급된다. 처리실(201) 내에 공급된 C_3H_6 가스는 열로 활성화되어 배기관(231)으로부터 배기된다. 이 때 웨이퍼(200)에 대하여 열로 활성화된 C_3H_6 가스가 공급된다. 이 때 동시에 밸브(243i)를 열고 가스 공급관(232i) 내에 N_2 가스를 흘린다. N_2 가스는 C_3H_6 가스와 함께 처리실(201) 내에 공급되고, 배기관(231)으로부터 배기된다.

[0188] 또한 이 때 노즐(249a 내지 249c), 버퍼실(237) 내로의 C_3H_6 가스의 침입을 방지하기 위해서 밸브(243f 내지 243h)를 열고 가스 공급관(232f 내지 232h) 내에 N_2 가스를 흘린다. N_2 가스는 가스 공급관(232a 내지 232c), 노즐(249a 내지 249c), 버퍼실(237)을 개재하여 처리실(201) 내에 공급되고, 배기관(231)으로부터 배기된다.

[0189] 이 때 APC밸브(244)를 적절히 조정하여 처리실(201) 내의 압력을 예컨대 1Pa 내지 6,000Pa의 범위 내의 압력으로 한다. MFC(241d)로 제어하는 C_3H_6 가스의 공급 유량은 예컨대 100sccm 내지 10,000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. MFC(241f 내지 241i)로 제어하는 N_2 가스의 공급 유량은 각각 예컨대 100sccm 내지 10,000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. 이 때 처리실(201) 내에서의 C_3H_6 가스의 분압은 예컨대 0.01Pa 내지 5,941Pa의 범위 내의 압력으로 한다. C_3H_6 가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급하는 시간, 즉 가스 공급 시간(조사 시간)은 예컨대 1초 내지 200초, 바람직하게는 1초 내지 120초, 보다 바람직하게는 1초 내지 60초의 범위 내의 시간으로 한다. 이 때의 히터(207)의 온도는 스텝1c와 마찬가지로 웨이퍼(200)의 온도가 예컨대 250℃ 내지 700℃, 바람직하게는 300℃ 내지 650℃, 보다 바람직하게는 350℃ 내지 600℃의 범위 내의 온도가 될 수 있는 온도로 설정한다. 또한 C_3H_6 가스는 열로 활성화시켜서 공급하는 것이 소프트한 반응을 발생시킬 수 있어 후술하는 C함유층의 형성이 용이해진다.

- [0190] 이 때 처리실(201) 내에 흘리는 가스는 열적으로 활성화된 C_3H_6 가스이며, 처리실(201) 내에는 BCl_3 가스는 흘리지 않는다. 따라서 C_3H_6 가스는 기상 반응을 일으키지 않고 활성화된 상태에서 웨이퍼(200)에 대하여 공급되고, 이 때 스텝1c에서 웨이퍼(200) 상에 형성된 제1층 상에 1원자층 미만의 두께의 C함유층, 즉 불연속적인 C함유층이 형성된다. 이에 의해 B, Cl, C를 포함하는 층, 즉 제1층 상에 C함유층이 형성된 층(이하, C함유층이 형성된 제1층이라고도 부른다)이 형성된다. 또한 조건에 따라서는 제1층의 일부와 C_3H_6 가스가 반응하여 제1층이 개질(탄화)되고, B, Cl 및 C를 포함하는 층으로서 Cl을 포함하는 붕소 탄화층(Cl을 포함하는 BC층)이 형성되는 경우도 있다.
- [0191] 제1층 상에 형성하는 C함유층은 C층이어도 좋고, 탄소 함유 가스(C_3H_6 가스)의 화학 흡착층, 즉 C_3H_6 이 분해한 물질(C_xH_y)의 화학 흡착층이어도 좋다. 여기서 C층은 C에 의해 구성되는 불연속적인 층으로 필요가 있다. 또한 C_xH_y 의 화학 흡착층은 C_xH_y 분자의 불연속적인 화학 흡착층으로 필요가 있다. 또한 제1층 상에 형성하는 C함유층을 연속적인 층으로 한 경우, 예컨대 C_xH_y 의 제1층 상으로의 흡착 상태를 포화 상태로 하여 제1층 상에 C_xH_y 의 연속적인 화학 흡착층을 형성한 경우, 제1층의 표면이 전체적으로 C_xH_y 의 화학 흡착층에 의해 피복된다. 이 경우, C함유층이 형성된 제1층의 표면에 B 및 Cl이 존재하지 않게 되고, 그 결과, C함유층이 형성된 제1층의 후술하는 스텝3c에서의 개질 반응이 곤란해지는 경우가 있다. 전술한 바와 같이 처리 조건 하에서는 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스는 B나 Cl과는 결합하지만, C와는 결합하기 어렵기 때문이다. 후술하는 스텝3c에서 원하는 개질 반응을 발생시키기 위해서는 C_xH_y 의 제1층 상으로의 흡착 상태를 불포화 상태로 하여 C함유층이 형성된 제1층의 표면에 B 및 Cl이 노출한 상태로 할 필요가 있다.
- [0192] C_xH_y 의 제1층 상으로의 흡착 상태를 불포화 상태로 하기 위해서는 스텝2c에서의 처리 조건을 전술한 처리 조건으로 하면 좋지만, 스텝2c에서의 처리 조건을 다음 처리 조건으로 하는 것에 의해 C_xH_y 의 제1층 상으로의 흡착 상태를 불포화 상태로 하는 것이 한층 더 용이해진다.
- [0193] 웨이퍼 온도: 500℃ 내지 650℃
- [0194] 처리실 내 압력: 133Pa 내지 5,332Pa
- [0195] C_3H_6 가스 분압: 33Pa 내지 5,177Pa
- [0196] C_3H_6 가스 공급 유량: 1,000sccm 내지 10,000sccm
- [0197] N_2 가스 공급 유량: 300sccm 내지 3,000sccm
- [0198] C_3H_6 가스 공급 시간: 6초 내지 200초
- [0199] (잔류 가스 제거)
- [0200] 제1층 상에 C함유층이 형성된 후, 밸브(243d)를 닫고 C_3H_6 가스의 공급을 정지한다. 이 때 APC밸브(244)는 연 상태로 하여 진공 펌프(246)에 의해 처리실(201) 내를 진공 배기하고, 처리실(201) 내에 잔류하는 미반응 또는 C함유층 형성에 기여한 후의 C_3H_6 가스나 반응 부생성물을 처리실(201) 내로부터 배제한다. 또한 이 때 밸브(243f 내지 243i)는 연 상태로 하여 불활성 가스로서의 N_2 가스의 처리실(201) 내로의 공급을 유지한다. N_2 가스는 퍼지 가스로서 작용하고, 이에 의해 처리실(201) 내에 잔류하는 미반응 또는 C함유층 형성으로 기여한 후의 C_3H_6 가스나 반응 부생성물을 처리실(201) 내로부터 배제하는 효과를 높일 수 있다.
- [0201] 또한 이 때 처리실(201) 내에 잔류하는 가스를 완전히 배제하지 않아도 좋고, 처리실(201) 내를 완전히 퍼지하지 않아도 좋다. 처리실(201) 내에 잔류하는 가스가 미량이면, 그 후에 수행되는 스텝3c에서 악영향이 발생하지 않는다. 이 때 처리실(201) 내에 공급하는 N_2 가스의 유량도 대유량으로 할 필요는 없고, 예컨대 반응관(203)[처리실(201)]의 용적과 같은 정도의 양을 공급하는 것에 의해 스텝3c에서 악영향이 발생하지 않을 정도의 퍼지를 수행할 수 있다. 이와 같이 처리실(201) 내를 완전히 퍼지하지 않는 것에 의해 퍼지 시간을 단축하여 스루풋을 향상시킬 수 있다. 또한 N_2 가스의 소비도 필요 최소한으로 억제하는 것이 가능해진다.
- [0202] 탄소 함유 가스로서는 프로필렌(C_3H_6) 가스 외에 아세틸렌(C_2H_2) 가스나 에틸렌(C_2H_4) 가스 등의 탄화수소계의 가

스를 이용해도 좋다. 탄소 함유 가스는 탄소원(카본 소스)으로서 작용한다. 탄소 함유 가스로서 N을 포함하지 않는 탄화수소계의 가스를 이용하는 것에 의해 BCN막의 N성분의 증가를 억제하면서 C성분의 비율을 증가시키는 방향으로 제어하는 것이 용이해진다.

[0203] [스텝3c](TMB가스 공급)

[0204] 스텝2c가 종료되고 처리실(201) 내의 잔류 가스를 제거한 후, 처리실(201) 내의 웨이퍼(200)에 대하여 TMB가스를 공급하는 스텝3c를 수행한다. 스텝3c는 제1 실시 형태의 스텝2a와 마찬가지로 수행한다.

[0205] 스텝2a와 마찬가지로의 순서, 같은 조건 하에서 웨이퍼(200)에 대하여 TMB가스를 공급하는 것에 의해, 스텝2c에서 웨이퍼(200) 상에 형성된 C함유층이 형성된 제1층과 TMB가스가 반응한다. 즉 C함유층이 형성된 제1층의 노출면에 존재하는 Cl(클로로기)과 TMB에 포함되는 리간드(메틸기)를 반응시킬 수 있다. 또한 이 때 발생하는 반응은 제1 실시 형태의 스텝2a에서의 제1층과 TMB가스의 반응과 마찬가지이다.

[0206] 이 일련의 반응에 의해 C함유층이 형성된 제1층 중에 보라진 환이 새로 취입되고, C함유층이 형성된 제1층은 보라진 환 골격을 포함하고, B, C 및 N을 포함하는 제2층, 즉 보라진 환 골격을 포함하는 BCN층으로 변화한다(개질된다). 제2층은 예컨대 1원자층 미만 내지 수원자층 정도의 두께의 층이 된다. 또한 C함유층이 형성된 제1층 중에 보라진 환을 구성하는 B성분, N성분이나, TMB의 리간드에 포함되어 있었던 C성분이 새로 취입되는 점, 즉 제2층이 제1층과 비교하여 B리치의 층이 되는 점은 제1 실시 형태의 스텝2a와 마찬가지이다. 또한 제2층이 Cl 등의 불순물이 적은 층이 되는 점이나, 포러스상의 층이 되는 점도 제1 실시 형태의 스텝2a와 마찬가지이다.

[0207] (잔류 가스 제거)

[0208] 그 후, 제1 실시 형태의 스텝2a와 같은 순서 같은 조건에 의해 처리실(201) 내에 잔류하는 미반응 또는 반응에 기여한 후의 TMB가스나 반응 부생성물을 처리실(201) 내로부터 배제한다. 이 때 처리실(201) 내에 잔류하는 가스를 완전히 배제하지 않아도 좋고, 처리실(201) 내를 완전히 퍼지하지 않아도 좋다는 점은 제1 실시 형태의 스텝2a와 마찬가지이다.

[0209] (소정 횟수 실시)

[0210] 전술한 스텝1c 내지 스텝3c를 1사이클로 하여 이 사이클을 1회 이상(소정 횟수) 수행하는 것에 의해 웨이퍼(200) 상에 소정 조성 및 소정 막 두께의 보라진 환 골격을 포함하는 BCN막을 성막할 수 있다. 또한 전술한 사이클은 복수 회 반복하는 것이 바람직하다. 즉 1사이클당 형성하는 보라진 환 골격을 포함하는 BCN층의 두께를 원하는 막 두께보다 작게 하여 전술한 사이클을 원하는 막 두께가 될 때까지 복수 회 반복하는 것이 바람직하다.

[0211] (본 실시 형태에 따른 효과)

[0212] 본 실시 형태의 성막 시퀀스에 의하면, 전술한 제1 실시 형태와 마찬가지로의 효과를 갖는다. 또한 본 실시 형태의 성막 시퀀스에 의하면, 스텝1c를 수행하여 웨이퍼(200) 상에 제1층을 형성한 후, 웨이퍼(200)에 대하여 C₃H₆ 가스를 공급하는 스텝2c를 수행하는 것에 의해, 즉 1사이클 중에 2종류의 카본 소스(더블 카본 소스)를 이용하여 성막을 수행하는 것에 의해, BCN막 중에 TMB가스에 포함되어 있었던 C성분뿐만 아니라 C₃H₆가스에 포함되어 있었던 C성분을 새로 첨가하는 것이 가능해진다. 즉 1사이클 중에 1종류의 카본 소스(싱글 카본 소스)를 이용하여 성막을 수행하는 경우보다 BCN막 중의 C농도를 더 높게 하는 것이 가능해진다.

[0213] (변형예)

[0214] 도 11의 (a)에 도시한 성막 시퀀스에서는 C₃H₆가스를 공급하는 공정을 BCl₃가스를 공급하는 공정과 TMB가스를 공급하는 공정 사이에서 수행하는 예에 대하여 설명하였지만, 본 실시 형태는 이와 같은 형태에 한정되지 않는다. 예컨대 도 11의 (b)에 도시하는 바와 같이 BCl₃가스를 공급하는 공정에서 C₃H₆가스를 공급하는 공정을 수행해도 좋다. 또한 예컨대 도 11의 (c)에 도시하는 바와 같이 TMB가스를 공급하는 공정에서 C₃H₆가스를 공급하는 공정을 수행해도 좋다. 즉 BCl₃가스나 TMB가스의 공급 정지 기간에 C₃H₆가스를 공급할 뿐만 아니라 BCl₃가스나 TMB가스의 공급 기간에 C₃H₆가스를 공급해도 좋다. 단, BCl₃가스를 공급하는 공정에서 C₃H₆가스를 공급하는 공정을 수행하는 것보다 TMB가스를 공급하는 공정에서 C₃H₆가스를 공급하는 공정을 수행하는 것이 처리실(201) 내에서의 BCl₃가스와 C₃H₆가스의 기상 반응을 회피할 수 있어, 즉 처리실(201) 내에서의 파티클의 발생을 억제할 수 있어

바람직하다.

[0215] <본 발명의 제4 실시 형태>

[0216] 다음으로 본 발명의 제4 실시 형태에 대하여 설명한다.

[0217] 전술한 제1 실시 형태에서는 스텝1a, 스텝2a를 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해 기관 상에 보라진 환 골격을 포함하는 BCN막을 형성하는 예에 대하여 설명하였지만, 본 실시 형태에서는 전술한 스텝1a, 스텝2a와 마찬가지로 수행하는 스텝1d, 스텝2d에 더해 기관에 대하여 N 및 C를 포함하는 가스로서 아민계 가스를 공급하는 스텝3d를 더 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 기관 상에 보라진 환 골격을 포함하는 BCN막을 형성하는 예에 대하여 설명한다.

[0218] (제1 시퀀스)

[0219] 우선 본 실시 형태의 제1 시퀀스에 대하여 도 12, 도 13을 이용하여 설명한다.

[0220] 본 실시 형태의 제1 시퀀스에서는, 웨이퍼(200)에 대하여 B 및 할로젠 원소(C1)를 포함하는 원료 가스로서 클로로보란계 원료 가스(BCl_3 가스)를 공급하는 공정; 웨이퍼(200)에 대하여 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스로서 유기 보라진계 가스(TMB가스)를 공급하는 공정; 및 웨이퍼(200)에 대하여 N 및 C를 포함하는 가스로서 아민계 가스(TEA가스)를 공급하는 공정;을 포함하는 사이클을 보라진 화합물(TMB)에서의 보라진 환 골격이 유지되는 조건 하에서 소정 횟수 수행하는 것에 의해 웨이퍼(200) 상에 보라진 환 골격을 포함하는 BCN막을 형성한다.

[0221] 본 실시 형태의 제1 시퀀스와 제1 실시 형태의 성막 시퀀스의 차이점은 스텝1a, 스텝2a와 마찬가지로 수행하는 스텝1d, 스텝2d에 더해 스텝3d를 더 포함하는 점뿐이며, 그 외는 제1 실시 형태의 성막 시퀀스와 마찬가지로이다. 이하, 본 실시 형태의 스텝3d에 대하여 설명한다.

[0222] [스텝3d](TEA가스 공급)

[0223] 스텝2d가 종료되고 처리실(201) 내의 잔류 가스를 제거한 후, 밸브(243e)를 열고 가스 공급관(232e) 내에 TEA가스를 흘린다. TEA가스는 MFC(241e)에 의해 유량 조정되어 가스 공급관(232d) 내를 흘러 가스 공급공(250d)으로부터 처리실(201) 내에 공급된다. 처리실(201) 내에 공급된 TEA가스는 열로 활성화되어 배기관(231)으로부터 배기된다. 이 때 웨이퍼(200)에 대하여 열로 활성화된 TEA가스가 공급된다. 이 때 동시에 밸브(243i)를 열고 가스 공급관(232i) 내에 N_2 가스를 흘린다. N_2 가스는 TEA가스와 함께 처리실(201) 내에 공급되고, 배기관(231)으로부터 배기된다.

[0224] 또한 이 때 노즐(249a 내지 249c), 버퍼실(237) 내로의 TEA가스의 침입을 방지하기 위해서 밸브(243f 내지 243h)를 열고 가스 공급관(232f 내지 232h) 내에 N_2 가스를 흘린다. N_2 가스는 가스 공급관(232a 내지 232c), 노즐(249a 내지 249c), 버퍼실(237)을 개재하여 처리실(201) 내에 공급되고, 배기관(231)으로부터 배기된다.

[0225] 이 때 APC밸브(244)를 적절히 조정하여 처리실(201) 내의 압력을 예컨대 1Pa 내지 6,000Pa의 범위 내의 압력으로 한다. MFC(241e)로 제어하는 TEA가스의 공급 유량은 예컨대 100sccm 내지 10,000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. MFC(241f 내지 241i)로 제어하는 N_2 가스의 공급 유량은 각각 예컨대 100sccm 내지 10,000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. 이 때 처리실(201) 내에서의 TEA가스의 분압은 예컨대 0.01Pa 내지 5,941Pa의 범위 내의 압력으로 한다. TEA가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급하는 시간, 즉 가스 공급 시간(조사 시간)은 예컨대 1초 내지 200초, 바람직하게는 1초 내지 120초, 보다 바람직하게는 1초 내지 60초의 범위 내의 시간으로 한다. 이 때의 히터(207)의 온도는 스텝1d와 마찬가지로 웨이퍼(200)의 온도가 예컨대 250℃ 내지 700℃, 바람직하게는 300℃ 내지 650℃, 보다 바람직하게는 350℃ 내지 600℃의 범위 내의 온도가 될 수 있는 온도로 설정한다.

[0226] 이 때 처리실(201) 내에 흘리는 가스는 열적으로 활성화된 TEA가스이며, 처리실(201) 내에는 BCl_3 가스도 TMB가스도 흘리지 않는다. 따라서 TEA가스는 기상 반응을 일으키지 않고, 활성화된 TEA가스는 스텝2d에서 웨이퍼(200) 상에 형성된 보라진 환 골격을 포함하고, B, C 및 N을 포함하는 제2층의 적어도 일부와 반응한다. 이에 의해 제2층은 개질되어 보라진 환 골격을 포함하고, B, C 및 N을 포함하는 제3층(BCN층)으로 개질된다. 제3층은 예컨대 1원자층 미만 내지 수원자층 정도의 두께의 층이 된다. 또한 제3층의 조성비는 제2층의 조성비와는 다르다. 예컨대 제3층은 제2층보다 C농도, N농도가 높은 층이 된다.

[0227] 제3층을 형성하는 공정에서는 제2층에서의 보라진 환 골격이 유지되는 조건 하에서 제2층과 TEA가스를 반응시켜서 제2층을 개질한다. 즉 TEA가스에 포함되어 있었던 N 및 C를 제2층에 추가하는 것에 의해 개질 후의 제2층,

즉 제3층의 N성분 및 C성분은 각각 증가한다. 이 때 제2층에 포함되는 보라진 환을 구성하는 보라진 환 골격은 파괴되지 않고 유지된다. 또한 TEA가스를 열로 활성화시켜서 처리실(201) 내에 흘리는 것에 의해 제2층으로부터의 C성분의 탈리(인발) 작용을 완하시킬 수 있어 제3층의 C성분의 비율을 증가시키는 방향으로 제어하는 것이 용이해진다.

[0228] TEA가스를 전술한 조건 하에서 공급하는 것에 의해 제2층에서의 보라진 환 골격을 파괴하지 않고 유지하면서 제2층과 TEA가스를 적절하게 반응시킬 수 있고, 전술한 반응을 발생시키는 것이 가능해진다. 또한 제2층의 보라진 환 골격을 유지한 상태에서 이 반응을 발생시키기 위한 가장 중요한 팩터(조건)는 웨이퍼(200)의 온도와 처리실(201) 내의 압력, 특히 웨이퍼(200)의 온도인 것으로 생각되고, 이들을 적절하게 제어하는 것에 의해 적절한 반응을 발생시키는 것이 가능해진다.

[0229] 또한 이 때 제2층의 개질 반응은 포화시키지 않도록 하는 것이 바람직하다. 예컨대 스텝1d, 스텝2d에서 1원자층 미만 내지 수원자층의 두께의 제2층을 형성한 경우에는 그 제2층의 일부를 개질시키도록 하는 것이 바람직하다. 이 경우, 1원자층 미만 내지 수원자층의 두께의 제2층의 전체를 개질시키지 않도록 제2층의 개질 반응이 불포화가 되는 조건 하에서 개질을 수행한다.

[0230] 또한 제2층의 개질 반응을 불포화로 하기 위해서는 스텝3d에서의 처리 조건을 전술한 처리 조건으로 하면 좋지만, 또한 스텝3d에서의 처리 조건을 다음 처리 조건으로 하는 것에 의해 제2층의 개질 반응을 불포화로 하는 것이 용이해진다.

[0231] 웨이퍼 온도: 500℃ 내지 650℃

[0232] 처리실 내 압력: 133Pa 내지 5,332Pa

[0233] TEA가스 분압: 33Pa 내지 5,177Pa

[0234] TEA가스 공급 유량: 1,000sccm 내지 10,000sccm

[0235] N₂가스 공급 유량: 300sccm 내지 3,000sccm

[0236] TEA가스 공급 시간: 6초 내지 200초

[0237] (잔류 가스 제거)

[0238] 제3층이 형성된 후, 밸브(243e)를 닫고 TEA가스의 공급을 정지한다. 이 때 APC밸브(244)는 연 상태로 하여 진공 펌프(246)에 의해 처리실(201) 내를 진공 배기하고, 처리실(201) 내에 잔류하는 미반응 또는 제3층 형성에 기여한 후의 TEA가스나 반응 부생성물을 처리실(201) 내로부터 배제한다. 또한 이 때 밸브(243f 내지 243i)는 연 상태로 하여 불활성 가스로서의 N₂가스의 처리실(201) 내로의 공급을 유지한다. N₂가스는 퍼지 가스로서 작용하고, 이에 의해 처리실(201) 내에 잔류하는 미반응 또는 제3층 형성으로 기여한 후의 TEA가스나 반응 부생성물을 처리실(201) 내로부터 배제하는 효과를 높일 수 있다.

[0239] 또한 이 때 처리실(201) 내에 잔류하는 가스를 완전히 배제하지 않아도 좋고, 처리실(201) 내를 완전히 퍼지하지 않아도 좋다. 처리실(201) 내에 잔류하는 가스가 미량이면, 그 후에 수행되는 스텝1d에서 악영향이 발생하지 않는다. 이 때 처리실(201) 내에 공급하는 N₂가스의 유량도 대유량으로 할 필요는 없고, 예컨대 반응관(203)[처리실(201)]의 용적과 같은 정도의 양을 공급하는 것에 의해 스텝1d에서 악영향이 발생하지 않을 정도의 퍼지를 수행할 수 있다. 이와 같이 처리실(201) 내를 완전히 퍼지하지 않는 것에 의해 퍼지 시간을 단축하여 스루풋을 향상시킬 수 있다. 또한 N₂가스의 소비도 필요 최소한으로 억제하는 것이 가능해진다.

[0240] 아민계 가스로서는 예컨대 TEA 외에 디에틸아민[(C₂H₅)₂NH, 약칭: DEA], 모노에틸아민(C₂H₅NH₂, 약칭: MEA) 등을 기화한 에틸아민계 가스, 트리메틸아민[(CH₃)₃N, 약칭: TMA], 디메틸아민[(CH₃)₂NH, 약칭: DMA], 모노메틸아민(CH₃NH₂, 약칭: MMA) 등을 기화한 메틸아민계 가스, 트리프로필아민[(C₃H₇)₃N, 약칭: TPA], 디프로필아민[(C₃H₇)₂NH, 약칭: DPA], 모노프로필아민(C₃H₇NH₂, 약칭: MPA) 등을 기화한 프로필아민계 가스, 트리이소프로필아민[(CH₃)₂CH]₃N, 약칭: TIPPA), 디이소프로필아민[(CH₃)₂CH]₂NH, 약칭: DIPPA), 모노이소프로필아민[(CH₃)₂CHNH₂, 약칭: MIPA] 등을 기화한 이소프로필아민계 가스, 트리부틸아민[(C₄H₉)₃N, 약칭: TBA], 디부틸아민[(C₄H₉)₂NH, 약칭: DBA], 모노부틸아민(C₄H₉NH₂, 약칭: MBA) 등을 기화한 부틸아민계 가스, 또는 트리이소부틸아민

($[(CH_3)_2CHCH_2]_3N$, 약칭: TIBA), 디이소부틸아민($[(CH_3)_2CHCH_2]_2NH$, 약칭: DIBA), 모노이소부틸아민($(CH_3)_2CHCH_2NH_2$, 약칭: MIBA) 등을 기화한 이소부틸아민계 가스를 바람직하게 이용할 수 있다. 즉 아민계 가스로서는 예컨대 $(C_2H_5)_xNH_{3-x}$, $(CH_3)_xNH_{3-x}$, $(C_3H_7)_xNH_{3-x}$, $[(CH_3)_2CH]_xNH_{3-x}$, $(C_4H_9)_xNH_{3-x}$, $[(CH_3)_2CHCH_2]_xNH_{3-x}$ (식 중, x는 1 내지 3의 정수)을 기화한 가스 중 적어도 1종류의 가스를 바람직하게 이용할 수 있다.

[0241] 아민계 가스는 질소 소스로서 작용하는 것과 함께 탄소 소스로서도 작용한다. N 및 C를 포함하는 가스로서 아민계 가스를 이용하는 것에 의해 BCN막의 C성분 및 N성분의 비율을 증가시키는 방향으로 제어하는 것이 용이해진다.

[0242] 또한 아민계 가스 대신에 N 및 C를 포함하는 가스로서 유기 히드라진 화합물을 포함하는 가스, 즉 유기 히드라진계 가스를 이용해도 좋다. 또한 유기 히드라진계 가스란 유기 히드라진을 기화한 가스 등의 히드라진기를 포함하는 가스이며, C, N 및 H를 포함하는 가스다. 즉 유기 히드라진계 가스는 B비함유의 가스이며, 또한 B 및 금속 비함유의 가스다. 유기 히드라진계 가스로서는 예컨대 모노메틸히드라진 $[(CH_3)HN_2H_2]$, 약칭: MMH, 디메틸히드라진 $[(CH_3)_2N_2H_2]$, 약칭: DMH, 트리메틸히드라진 $[(CH_3)_2N_2(CH_3)H]$, 약칭: TMH) 등을 기화한 메틸히드라진계 가스나, 에틸히드라진 $[(C_2H_5)HN_2H_2]$, 약칭: EH) 등을 기화한 에틸히드라진계 가스를 바람직하게 이용할 수 있다. 또한 예컨대 MMH와 같이 상온 상압 하에서 액체 상태인 유기 히드라진을 이용하는 경우에는 액체 상태인 유기 히드라진을 기화기나 버블러 등의 기화 시스템에 의해 기화하여, 유기 히드라진계 가스, 즉 N 및 C를 포함하는 가스(MMH가스)로서 공급한다. 또한 유기 히드라진 화합물을 포함하는 가스를 단순히 유기 히드라진 화합물 가스, 또는 유기 히드라진 가스라고도 부를 수 있다.

[0243] (소정 횟수 실시)

[0244] 전술한 스텝1d 내지 스텝3d를 1사이클로 하여 이 사이클을 1회 이상(소정 횟수) 수행하는 것에 의해 웨이퍼(200) 상에 소정 조성 및 소정 막 두께의 보라진 환 골격을 포함하는 BCN막을 성막할 수 있다. 또한 전술한 사이클은 복수 회 반복하는 것이 바람직하다. 즉 1사이클당 형성하는 보라진 환 골격을 포함하는 BCN층의 두께를 원하는 막 두께보다 작게 하여 전술한 사이클을 원하는 막 두께가 될 때까지 복수 회 반복하는 것이 바람직하다.

[0245] (제2 시퀀스)

[0246] 다음으로 본 실시 형태의 제2 시퀀스에 대하여 도 14, 도 15를 이용하여 설명한다.

[0247] 본 실시 형태의 제2 시퀀스에서는, 웨이퍼(200)에 대하여 B 및 할로젠 원소(Cl)를 포함하는 원료 가스로서 클로로보란계 원료 가스(BCl_3 가스)를 공급하는 공정과, 웨이퍼(200)에 대하여 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스로서 유기 보라진계 가스(TMB가스)를 공급하는 공정을 교호적으로 소정 횟수 수행하는 공정; 및 웨이퍼(200)에 대하여 N 및 C를 포함하는 가스로서 아민계 가스(TEA가스)를 공급하는 공정;을 포함하는 사이클을 보라진 화합물(TMB)에서의 보라진 환 골격이 유지되는 조건 하에서 소정 횟수 수행하는 것에 의해 웨이퍼(200) 상에 보라진 환 골격을 포함하는 BCN막을 형성한다.

[0248] 도 15의 (a)는 전술한 스텝1d, 스텝2d를 1세트로 하여 이 세트를 2회 수행한 후, 스텝3d를 수행하고, 이를 1사이클로 하여 이 사이클을 n회 수행하는 것에 의해, 웨이퍼(200) 상에 소정 조성 및 소정 막 두께의 보라진 환 골격을 포함하는 BCN막을 성막하는 예를 도시한다. 또한 본 시퀀스와 제1 시퀀스의 차이점은 전술한 스텝1d, 스텝2d를 1세트로 하여 이 세트를 복수 회 반복한 후, 스텝3d를 수행하는 점뿐이며, 그 외는 제1 시퀀스와 마찬가지로 수행할 수 있다. 또한 본 시퀀스에서의 처리 조건도 전술한 제1 시퀀스와 마찬가지로 할 수 있다.

[0249] (본 실시 형태에 따른 효과)

[0250] 본 실시 형태의 성막 시퀀스에 의하면, 전술한 제1 실시 형태와 마찬가지로의 효과를 갖는다. 또한 본 실시 형태의 성막 시퀀스에 의하면, 스텝3d를 수행하여 TEA가스에 포함되어 있었던 N 및 C를 제2층에 부가하는 것에 의해 N성분 및 C성분이 증가한 BCN막을 형성할 수 있다. 또한 TEA가스를 플라즈마 여기하지 않고 열로 활성화시켜서 공급하는 것에 의해, 제2층으로부터의 C성분의 탈리(인발) 작용을 비교적 완화시킬 수 있어 BCN막의 C성분의 비율을 증가시키는 방향으로 제어하는 것이 용이해진다.

[0251] (변형예)

- [0252] 전술한 제1, 제2 시퀀스에서는 TMB가스를 공급하는 스텝2d를 수행한 후에 TEAgas를 공급하는 스텝3d를 수행하는 예에 대하여 설명하였지만, 본 실시 형태는 이와 같은 형태에 한정되지 않는다. 즉 스텝3d를 스텝2d보다 먼저 수행해도 좋다. 도 13의 (b)는 스텝1d, 스텝3d, 스텝2d를 이 순서대로 수행하는 사이클을 1사이클로 하여 이 사이클을 1회 이상(소정 횟수) 수행하는 예를 도시한다. 또한 도 15의 (b)는 스텝1d, 스텝3d를 1세트로 하여 이 세트를 복수 회 반복한 후, 스텝2d를 수행하고, 이를 1사이클로 하여 이 사이클을 소정 횟수 수행하는 예를 도시한다.
- [0253] 또한 스텝1d 다음에 스텝3d를 수행하는 것에 의해 스텝1d에서 형성된 제1층과 TEAgas가 반응한다. 이에 의해 제1층은 B, Cl, C 및 N을 포함하는 층(Cl을 포함하는 BCN층)으로 변화한다(개질된다). 또한 Cl을 포함하는 BCN층은 예컨대 1원자층 미만 내지 수원자층 정도의 두께의 층이 된다. 또한 Cl을 포함하는 BCN층은 B성분의 비율과 C성분의 비율이 비교적 많은 층, 즉 B리치이며, 또한 C리치의 층이 된다.
- [0254] 또한 스텝3d 다음에 스텝2d를 수행하는 것에 의해 스텝3d에서 형성된 Cl을 포함하는 BCN층과 TMB가스가 반응한다. 이에 의해 Cl을 포함하는 BCN층은 보라진 환 골격을 포함하고, B, C 및 N을 포함하는 제2층, 즉 보라진 환 골격을 포함하는 BCN층으로 변화한다(개질된다).
- [0255] 따라서 스텝1d, 스텝3d, 스텝2d를 이 순서대로 수행하는 사이클을 1사이클로 하여 이 사이클을 소정 횟수 수행하거나, 또는 스텝1d, 스텝3d를 1세트로 하여 이 세트를 복수 회 반복한 후, 스텝2d를 수행하고, 이를 1사이클로 하여 이 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 웨이퍼(200) 상에 소정 조성 및 소정 막 두께의 보라진 환 골격을 포함하는 BCN막을 형성할 수 있다.
- [0256] <본 발명의 다른 실시 형태>
- [0257] 이상, 본 발명의 실시 형태를 구체적으로 설명하였지만, 본 발명은 전술한 실시 형태에 한정되지 않고, 그 요지를 일탈하지 않는 범위에서 갖가지 변형이 가능하다.
- [0258] 예컨대 전술한 실시 형태에서 웨이퍼(200) 상에 BCN막을 형성할 때, BCl_3 가스를 공급하는 공정, TMB가스를 공급하는 공정, NH_3 가스를 공급하는 공정, TEAgas를 공급하는 공정 중 적어도 어느 하나의 공정에서 C_3H_6 가스를 공급하는 공정을 수행해도 좋다. 이와 같이 하는 것에 의해 BCN막의 C성분을 증가시키는 것이 용이해진다.
- [0259] 또한 BCl_3 가스를 공급하는 공정에서 C_3H_6 가스를 공급하는 공정을 수행하는 경우, C_3H_6 가스의 공급을 BCl_3 가스의 공급 기간 중 적어도 일부의 기간에 수행해도 좋고, BCl_3 가스의 공급 정지 기간(공급 시작 전의 기간 및/또는 공급 정지 후의 기간)에 수행해도 좋고, 또는 이들 양방의 기간에 수행해도 좋다. 또한 TMB가스를 공급하는 공정에서 C_3H_6 가스를 공급하는 공정을 수행하는 경우, C_3H_6 가스의 공급을 TMB가스의 공급 기간 중 적어도 일부의 기간에 수행해도 좋고, TMB가스의 공급 정지 기간에 수행해도 좋고, 또는 이들 양방의 기간에 수행해도 좋다. 또한 NH_3 가스를 공급하는 공정에서 C_3H_6 가스를 공급하는 공정을 수행하는 경우, C_3H_6 가스의 공급을 NH_3 가스의 공급 기간 중 적어도 일부의 기간에 수행해도 좋고, NH_3 가스의 공급 정지 기간에 수행해도 좋고, 또는 이들 양방의 기간에 수행해도 좋다. 또한 TEAgas를 공급하는 공정에서 C_3H_6 가스를 공급하는 공정을 수행하는 경우, C_3H_6 가스의 공급을 TEAgas의 공급 기간 중 적어도 일부의 기간에 수행해도 좋고, TEAgas의 공급 정지 기간에 수행해도 좋고, 또는 이들 양방의 기간에 수행해도 좋다.
- [0260] 단, BCl_3 가스를 공급하는 공정에서 C_3H_6 가스를 공급하는 공정을 수행하는 것보다 TMB가스를 공급하는 공정이나, NH_3 가스를 공급하는 공정이나, TEAgas를 공급하는 공정에서 C_3H_6 가스를 공급하는 공정을 수행하는 것이 처리실(201) 내에서의 BCl_3 가스와 C_3H_6 가스의 기상 반응을 회피할 수 있어 바람직하다. 즉 BCl_3 가스를 공급하는 공정에서 C_3H_6 가스를 공급하는 공정을 수행하는 것보다 TMB가스를 공급하는 공정이나, NH_3 가스를 공급하는 공정이나, TEAgas를 공급하는 공정에서 C_3H_6 가스를 공급하는 공정을 수행하는 것이 처리실(201) 내에서의 파티클의 발생을 억제할 수 있어 바람직하다.
- [0261] 또한 NH_3 가스를 공급하는 공정에서 C_3H_6 가스를 공급하는 공정을 수행하는 것보다 TMB가스를 공급하는 공정이나, TEAgas를 공급하는 공정에서 C_3H_6 가스를 공급하는 공정을 수행하는 것이 BCN막의 C성분의 비율을 증가시키는 것이 용이해져 바람직하다. 즉 NH_3 가스를 공급하는 공정에서 C_3H_6 가스를 공급하는 공정을 수행하는 것보다 TMB가스를

를 공급하는 공정이나, TEA가스를 공급하는 공정에서 C_3H_6 가스를 공급하는 공정을 수행하는 것이 BCN막의 조성비 제어의 제어성을 높일 수 있어 바람직하다.

[0262]

또한 예컨대 전술한 실시 형태에서는 각 시퀀스에서 제1층을 형성할 때에 클로로보란계 원료 가스를 이용하는 예에 대하여 설명하였지만, 클로로보란계 원료 가스 대신에 클로로기 이외의 할로젠계의 리간드를 가지는 보란계 원료 가스를 이용해도 좋다. 예컨대 클로로보란계 원료 가스 대신에 플루오르보란계 원료 가스를 이용해도 좋다. 여기서 플루오르보란계 원료 가스란 기체 상태의 플루오르보란계 원료, 예컨대 상온 상압 하에서 액체 상태인 플루오르보란계 원료를 기화하는 것에 의해 얻어지는 가스나, 상온 상압 하에서 기체 상태인 플루오르보란계 원료 등을 말한다. 또한 플루오르보란계 원료란 할로젠기로서의 플루오르기를 포함하는 보란계 원료이며, 적어도 붕소(B) 및 불소(F)를 포함하는 원료다. 즉 여기서 말하는 플루오르보란계 원료는 할로겐화물의 일종이라고도 할 수 있다. 플루오르보란계 원료 가스로서는 예컨대 트리플루오르보란(BF_3) 가스나, 테트라플루오르디보란(B_2F_4) 가스 등의 불화붕소 가스를 이용할 수 있다. 이 경우, 각 시퀀스에서 제1층을 형성할 때에 웨이퍼(200)에 대하여 플루오르보란계 원료 가스를 공급한다. 이 경우, 제1층은 B 및 F를 포함하는 층, 즉 F를 포함하는 B함유층이 된다.

[0263]

또한 전술한 실시 형태에서는 각 시퀀스에서 웨이퍼(200) 상에 한 번에 1종류의 박막(단막)을 형성하는 예에 대하여 설명하였지만, 전술한 각 시퀀스를 적절히 조합하는 것에 의해 웨이퍼(200) 상에 한 번에 2종류 이상의 박막의 적층막도 형성할 수 있다. 예컨대 제1, 제3, 제4 실시 형태의 성막 시퀀스와, 제2 실시 형태의 성막 시퀀스를 인시츄(in-situ)에서 교호적으로 소정 횟수(1회 이상) 수행하는 것에 의해 웨이퍼(200) 상에 BCN막과 BN막이 교호적으로 적층된 적층막을 형성할 수 있다.

[0264]

또한 전술한 실시 형태의 수법에 의해 형성한 BCN막 또는 BN막을 사이드 월 스페이스로서 사용하는 것에 의해 리크 전류가 적고 가공성이 뛰어난 디바이스 형성 기술을 제공하는 것이 가능해진다.

[0265]

또한 전술한 실시 형태의 수법에 의해 형성한 BCN막 또는 BN막을 하드 마스크나 에치 스톱퍼층으로서 사용하는 것에 의해 가공성에 뛰어난 디바이스 형성 기술을 제공하는 것이 가능해진다.

[0266]

또한 전술한 실시 형태에 의하면, 저온 영역에서도 플라즈마를 이용하지 않고, 이상적 양론비의 BCN막 또는 BN막을 형성할 수 있다. 또한 플라즈마를 이용하지 않고 BCN막 또는 BN막을 형성할 수 있기 때문에 예컨대 DPT의 SADP막 등 플라즈마 데미지를 염려하는 공정에 대한 적용도 가능해진다.

[0267]

또한 전술한 박막의 형성에 이용되는 프로세스 레시피(처리 순서나 처리 조건이 기재된 프로그램)는 기관 처리의 내용(형성하는 박막의 막종, 조성비, 막질, 막 두께 등)에 따라 각각 개별로 준비(복수 준비)하는 것이 바람직하다. 그리고 기관 처리를 시작할 때, 기관 처리의 내용에 따라 복수의 프로세스 레시피 중에서 적절한 프로세스 레시피를 적절히 선택하는 것이 바람직하다. 구체적으로는 기관 처리의 내용에 따라 개별로 준비된 복수의 프로세스 레시피를 전기 통신 회선이나 상기 프로세스 레시피를 기록한 기록 매체[외부 기억 장치(123)]를 개재하여 기관 처리 장치가 구비하는 기억 장치(121c) 내에 미리 격납(인스톨)하는 것이 바람직하다. 그리고 기관 처리를 시작할 때, 기관 처리 장치가 구비하는 CPU(121a)가 기억 장치(121c) 내에 격납된 복수의 프로세스 레시피 중에서 기관 처리의 내용에 따라 적절한 프로세스 레시피를 적절히 선택하는 것이 바람직하다. 이와 같이 구성하는 것에 의해 1대(臺)의 기관 처리 장치로 다양한 막종, 조성비, 막질, 막 두께의 박막을 범용적으로 또한 재현성 좋게 형성할 수 있다. 또한 오퍼레이터의 조작 부담(처리 순서나 처리 조건의 입력 부담 등)을 저감할 수 있고, 조작 실수를 회피하면서 기관 처리를 신속히 시작할 수 있다.

[0268]

단, 전술한 프로세스 레시피는 새로 작성하는 경우에 한정되지 않고, 예컨대 기관 처리 장치에 이미 인스톨되어 있었던 기존의 프로세스 레시피를 변경하는 것에 의해 준비해도 좋다. 프로세스 레시피를 변경하는 경우에는 변경 후의 프로세스 레시피를 전기 통신 회선이나 상기 프로세스 레시피를 기록한 기록 매체를 개재하여 기관 처리 장치에 인스톨해도 좋다. 또한 기존의 기관 처리 장치가 구비하는 입출력 장치(122)를 조작하여 기관 처리 장치에 이미 인스톨되어 있었던 기존의 프로세스 레시피를 직접 변경해도 좋다.

[0269]

또한 전술한 실시 형태에서는 한 번에 복수 개의 기관을 처리하는 배치(batch)식의 기관 처리 장치를 이용하여 박막을 성막하는 예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되지 않고, 한 번에 1개 또는 수 개의 기관을 처리하는 매엽식(枚葉式)의 기관 처리 장치를 이용하여 박막을 성막하는 경우에도 바람직하게 적용할 수 있다. 또한 전술한 실시 형태에서는 핫 월형의 처리로를 포함하는 기관 처리 장치를 이용하여 박막을 성막하는 예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되지 않고, 콜드 월형의 처리로를 포함하는 기관 처리 장치를 이용하

여 박막을 성막하는 경우에도 바람직하게 적용할 수 있다.

[0270] 또한 전술한 각 실시 형태나 각 변형예나 각 응용예 등은 적절히 조합하여 이용할 수 있다.

[0271] <본 발명의 바람직한 형태>

[0272] 이하, 본 발명의 바람직한 형태에 대하여 부기(附記)한다.

[0273] (부기1)

[0274] 본 발명의 일 형태에 의하면,

[0275] 기관에 대하여 붕소 및 할로젠 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 공정; 및

[0276] 상기 기관에 대하여 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스를 공급하는 공정;

[0277] 을 포함하는 사이클을 상기 보라진 화합물에서의 보라진 환 골격이 유지되는 조건 하에서 소정 횟수 수행하는 것에 의해 상기 기관 상에 붕소 및 보라진 환 골격을 포함하는 박막을 형성하는 공정을 포함하는 반도체 장치의 제조 방법이 제공된다.

[0278] (부기2)

[0279] 부기1의 반도체 장치의 제조 방법으로서, 바람직하게는,

[0280] 상기 원료 가스를 공급하는 공정에서는 붕소 및 상기 할로젠 원소를 포함하는 제1층을 형성하고,

[0281] 상기 반응 가스를 공급하는 공정에서는 상기 제1층과 상기 보라진 화합물을 반응시키는 것에 의해 상기 제1층을 개질하여 붕소 및 보라진 환 골격을 포함하는 제2층을 형성한다.

[0282] (부기3)

[0283] 부기2의 반도체 장치의 제조 방법으로서, 바람직하게는,

[0284] 상기 반응 가스를 공급하는 공정에서는 상기 제1층에 포함되는 상기 할로젠 원소와, 상기 보라진 화합물에 포함되는 리간드를 반응시키고, 상기 리간드와 반응시킨 상기 할로젠 원소를 상기 제1층으로부터 분리시키는(인발하는) 것과 함께, 상기 할로젠 원소와 반응시킨 상기 리간드를 상기 보라진 화합물로부터 분리시키고, 상기 리간드가 분리한 상기 보라진 화합물의 보라진 환을 구성하는 질소와 상기 제1층에 포함되는 붕소를 결합시킨다.

[0285] (부기4)

[0286] 부기2의 반도체 장치의 제조 방법으로서, 바람직하게는,

[0287] 상기 반응 가스를 공급하는 공정은 상기 제1층에 포함되는 상기 할로젠 원소와, 상기 보라진 화합물에 포함되는 리간드를 반응시키고, 상기 리간드와 반응시킨 상기 할로젠 원소를 상기 제1층으로부터 분리시키는(인발하는) 것과 함께, 상기 할로젠 원소와 반응시킨 상기 리간드를 상기 보라진 화합물로부터 분리시키고, 상기 리간드가 분리한 상기 보라진 화합물의 보라진 환을 구성하는 질소와 상기 제1층에 포함되는 붕소를 결합시키는 조건 하에서 수행한다.

[0288] (부기5)

[0289] 부기2의 반도체 장치의 제조 방법으로서, 바람직하게는,

[0290] 상기 반응 가스를 공급하는 공정에서는 상기 기관의 온도(또는 압력)를 상기 제1층에 포함되는 상기 할로젠 원소와, 상기 보라진 화합물에 포함되는 리간드를 반응시키고, 상기 리간드와 반응시킨 상기 할로젠 원소를 상기 제1층으로부터 분리시키는(인발하는) 것과 함께, 상기 할로젠 원소와 반응시킨 상기 리간드를 상기 보라진 화합물로부터 분리시키고, 상기 리간드가 분리한 상기 보라진 화합물의 보라진 환을 구성하는 질소와 상기 제1층에 포함되는 붕소를 결합시키는 온도(또는 압력)로 한다.

[0291] (부기6)

[0292] 부기1의 반도체 장치의 제조 방법으로서, 바람직하게는,

[0293] 상기 박막을 형성하는 공정에서는 상기 원료 가스를 공급하는 공정과, 상기 반응 가스를 공급하는 공정을 교호적으로 소정 횟수 수행한다.

- [0294] (부기7)
- [0295] 부기1의 반도체 장치의 제조 방법으로서, 바람직하게는,
- [0296] 상기 박막을 형성하는 공정에서는 상기 원료 가스를 공급하는 공정과, 상기 반응 가스를 공급하는 공정을 동시에 수행한다.
- [0297] (부기8)
- [0298] 부기1의 반도체 장치의 제조 방법으로서, 바람직하게는,
- [0299] 상기 사이클은 상기 기관에 대하여 질소 및/또는 탄소를 포함하는 가스를 공급하는 공정을 더 포함한다.
- [0300] (부기9)
- [0301] 부기1의 반도체 장치의 제조 방법으로서, 바람직하게는,
- [0302] 상기 사이클은 상기 기관에 대하여 질화 가스를 공급하는 공정을 더 포함한다.
- [0303] (부기10)
- [0304] 부기9의 반도체 장치의 제조 방법으로서, 바람직하게는,
- [0305] 상기 박막을 형성하는 공정에서는,
- [0306] 상기 원료 가스를 공급하는 공정과, 상기 반응 가스를 공급하는 공정을 교호적으로 소정 횟수 수행하는 공정; 및
- [0307] 상기 질화 가스를 공급하는 공정;
- [0308] 을 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행한다.
- [0309] (부기11)
- [0310] 부기9 또는 부기10의 반도체 장치의 제조 방법으로서, 바람직하게는,
- [0311] 상기 질화 가스를 공급하는 공정에서는 열로 활성화시킨 상기 질화 가스를 상기 기관에 대하여 공급한다.
- [0312] (부기12)
- [0313] 부기9 또는 부기10의 반도체 장치의 제조 방법으로서, 바람직하게는,
- [0314] 상기 질화 가스를 공급하는 공정에서는 플라즈마로 활성화시킨 상기 질화 가스를 상기 기관에 대하여 공급한다.
- [0315] (부기13)
- [0316] 부기1의 반도체 장치의 제조 방법으로서, 바람직하게는,
- [0317] 상기 사이클은 상기 기관에 대하여 탄소 함유 가스를 공급하는 공정을 더 포함한다.
- [0318] (부기14)
- [0319] 부기1의 반도체 장치의 제조 방법으로서, 바람직하게는,
- [0320] 상기 사이클은 상기 기관에 대하여 질소 및 탄소를 포함하는 가스를 공급하는 공정을 더 포함한다.
- [0321] (부기15)
- [0322] 부기14의 반도체 장치의 제조 방법으로서, 바람직하게는,
- [0323] 상기 박막을 형성하는 공정에서는,
- [0324] 상기 원료 가스를 공급하는 공정과, 상기 반응 가스를 공급하는 공정을 교호적으로 소정 횟수 수행하는 공정; 및
- [0325] 상기 질소 및 탄소를 포함하는 가스를 공급하는 공정;
- [0326] 을 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행한다.

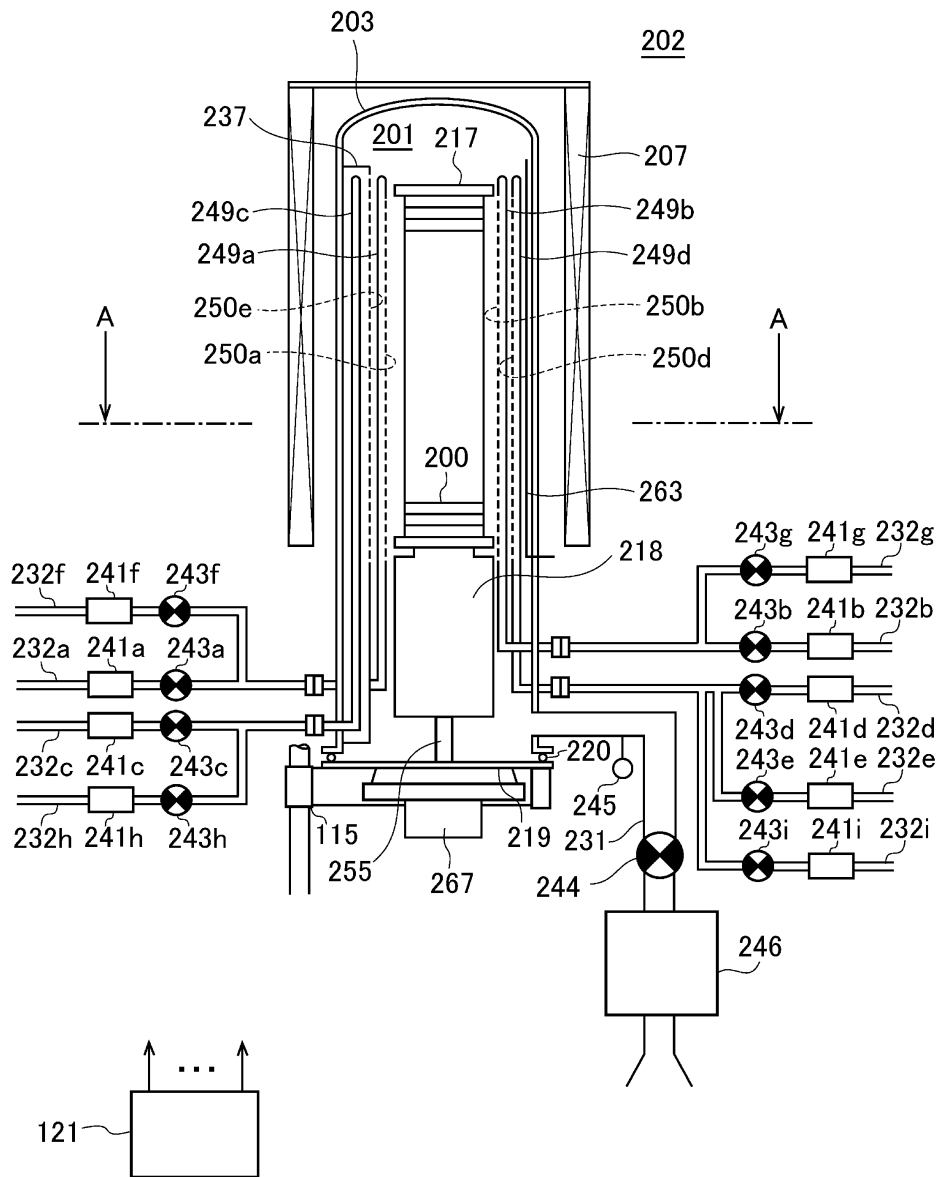
- [0327] (부기16)
- [0328] 부기1 내지 부기11, 부기13 내지 부기15 중 어느 하나의 반도체 장치의 제조 방법으로서, 바람직하게는,
- [0329] 상기 사이클은 논 플라즈마의 조건 하에서 소정 횟수 수행된다.
- [0330] (부기17)
- [0331] 부기1 내지 부기16 중 어느 하나의 반도체 장치의 제조 방법으로서, 바람직하게는,
- [0332] 상기 박막은 보라진 환 골격을 포함하고, 붕소, 탄소 및 질소를 포함하는 박막, 또는 보라진 환 골격을 포함하고, 붕소 및 질소를 포함하는 박막이다.
- [0333] (부기18)
- [0334] 본 발명의 또 다른 형태에 의하면,
- [0335] 기관에 대하여 붕소 및 할로겐 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 공정; 및
- [0336] 상기 기관에 대하여 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스를 공급하는 공정;
- [0337] 을 포함하는 사이클을 상기 보라진 화합물에서의 보라진 환 골격이 유지되는 조건 하에서 소정 횟수 수행하는 것에 의해 상기 기관 상에 붕소 및 보라진 환 골격을 포함하는 박막을 형성하는 공정을 포함하는 기관 처리 방법이 제공된다.
- [0338] (부기19)
- [0339] 본 발명의 또 다른 형태에 의하면,
- [0340] 기관을 수용하는 처리실;
- [0341] 상기 처리실 내에 붕소 및 할로겐 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 원료 가스 공급계;
- [0342] 상기 처리실 내에 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스를 공급하는 반응 가스 공급계;
- [0343] 상기 처리실 내의 기관을 가열하는 히터;
- [0344] 상기 처리실 내의 압력을 조정하는 압력 조정부; 및
- [0345] 상기 처리실 내의 기관에 대하여 상기 원료 가스를 공급하는 처리와, 상기 처리실 내의 상기 기관에 대하여 상기 반응 가스를 공급하는 처리를 포함하는 사이클을 상기 보라진 화합물에서의 보라진 환 골격이 유지되는 조건 하에서 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 상기 기관 상에 붕소 및 보라진 환 골격을 포함하는 박막을 형성하도록 상기 원료 가스 공급계, 상기 반응 가스 공급계, 상기 히터 및 상기 압력 조정부를 제어하는 제어부;
- [0346] 를 포함하는 기관 처리 장치가 제공된다.
- [0347] (부기20)
- [0348] 본 발명의 또 다른 형태에 의하면,
- [0349] 기관 처리 장치의 처리실 내의 기관에 대하여 붕소 및 할로겐 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 순서; 및
- [0350] 상기 처리실 내의 상기 기관에 대하여 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스를 공급하는 순서;
- [0351] 를 포함하는 사이클을 상기 보라진 화합물에서의 보라진 환 골격이 유지되는 조건 하에서 소정 횟수 수행하는 것에 의해 상기 기관 상에 붕소 및 보라진 환 골격을 포함하는 박막을 형성하는 순서를 컴퓨터에 실행시키는 프로그램 및 상기 프로그램을 기록한 컴퓨터 판독 가능한 기록 매체가 제공된다.

부호의 설명

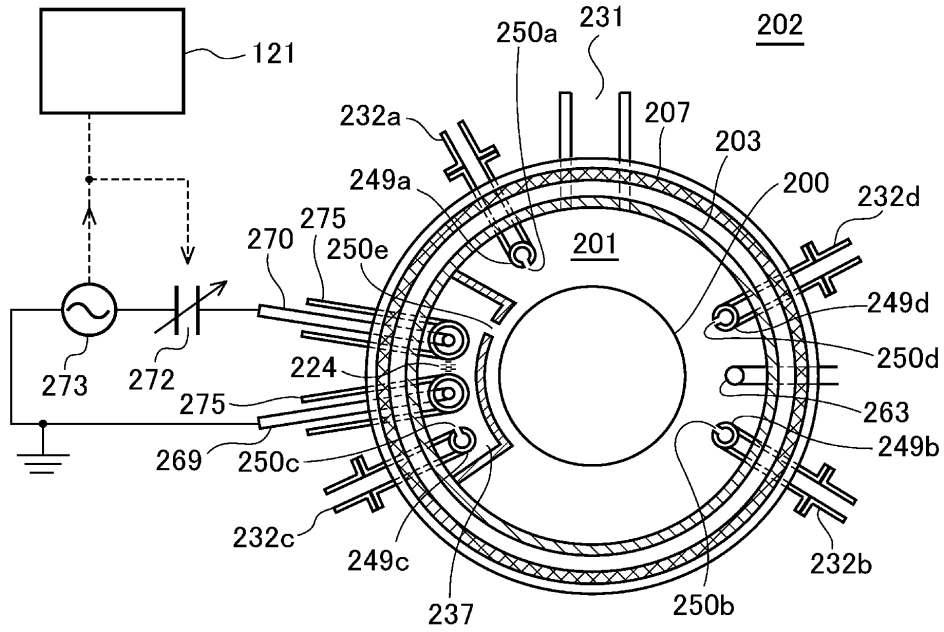
- [0352] 121: 컨트롤러 200: 웨이퍼
- 201: 처리실 202: 처리로
- 203: 반응관 207: 히터
- 231: 배기관 232a 내지 232e: 가스 공급관

도면

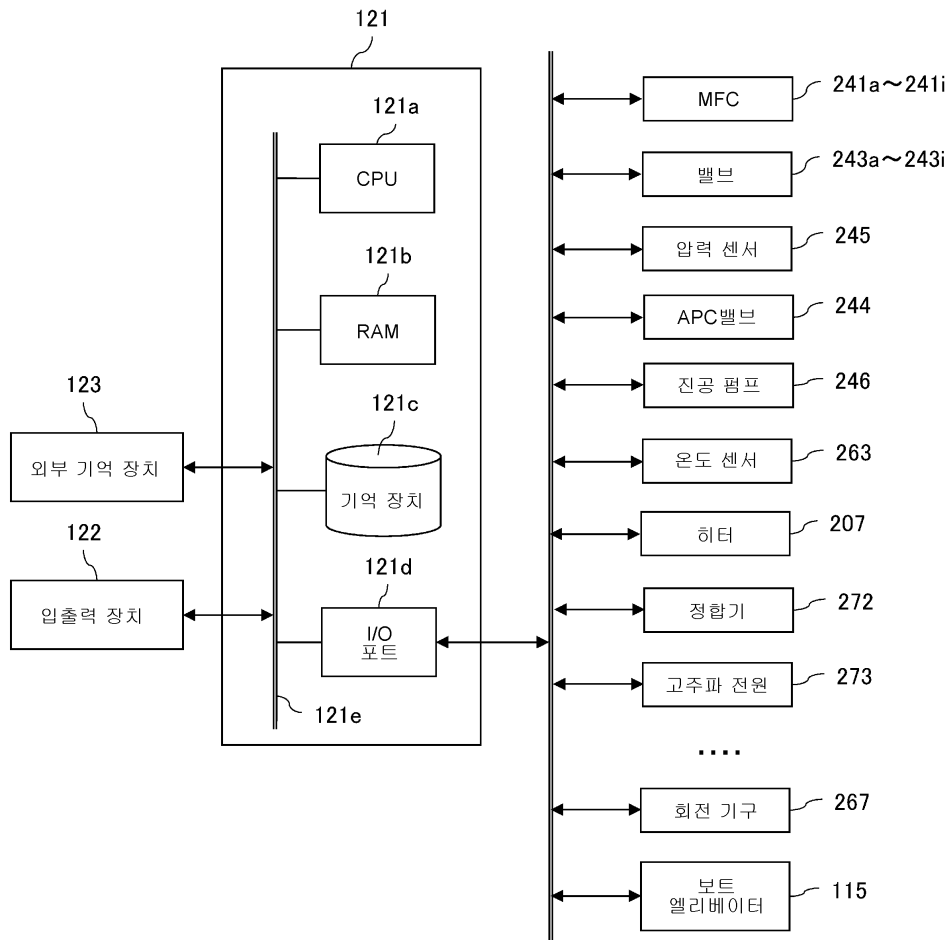
도면1



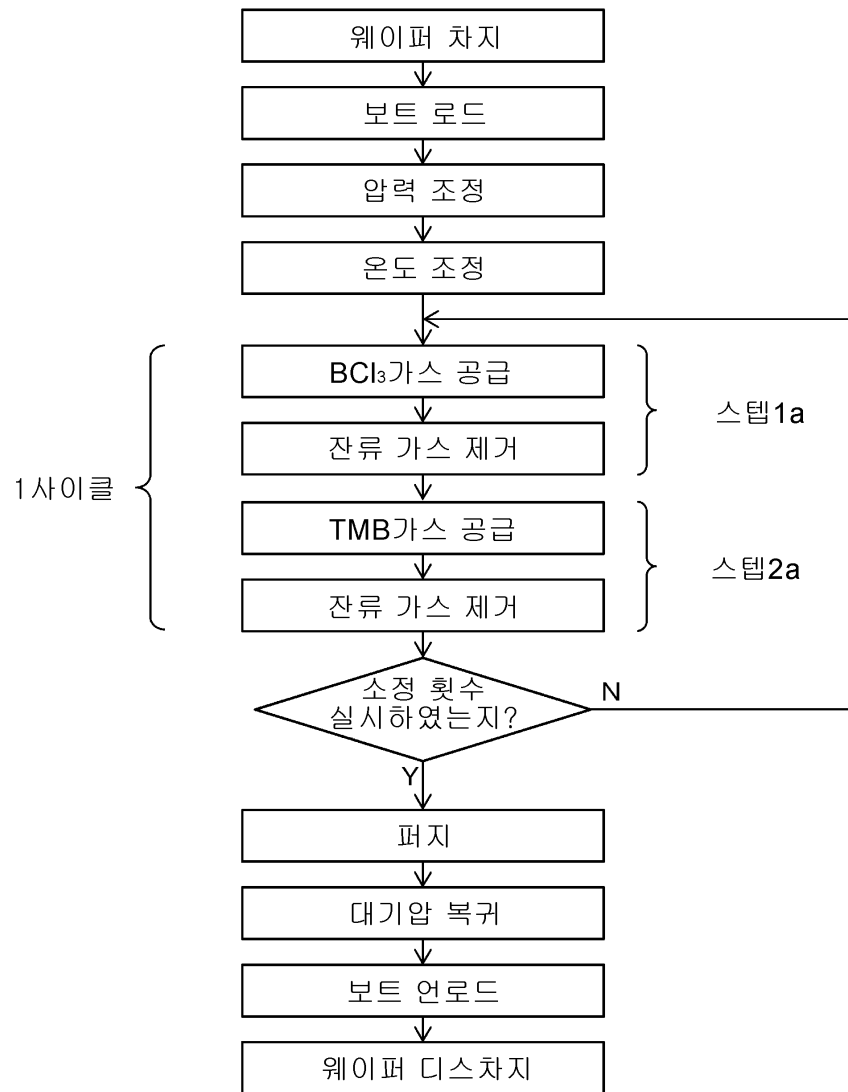
도면2



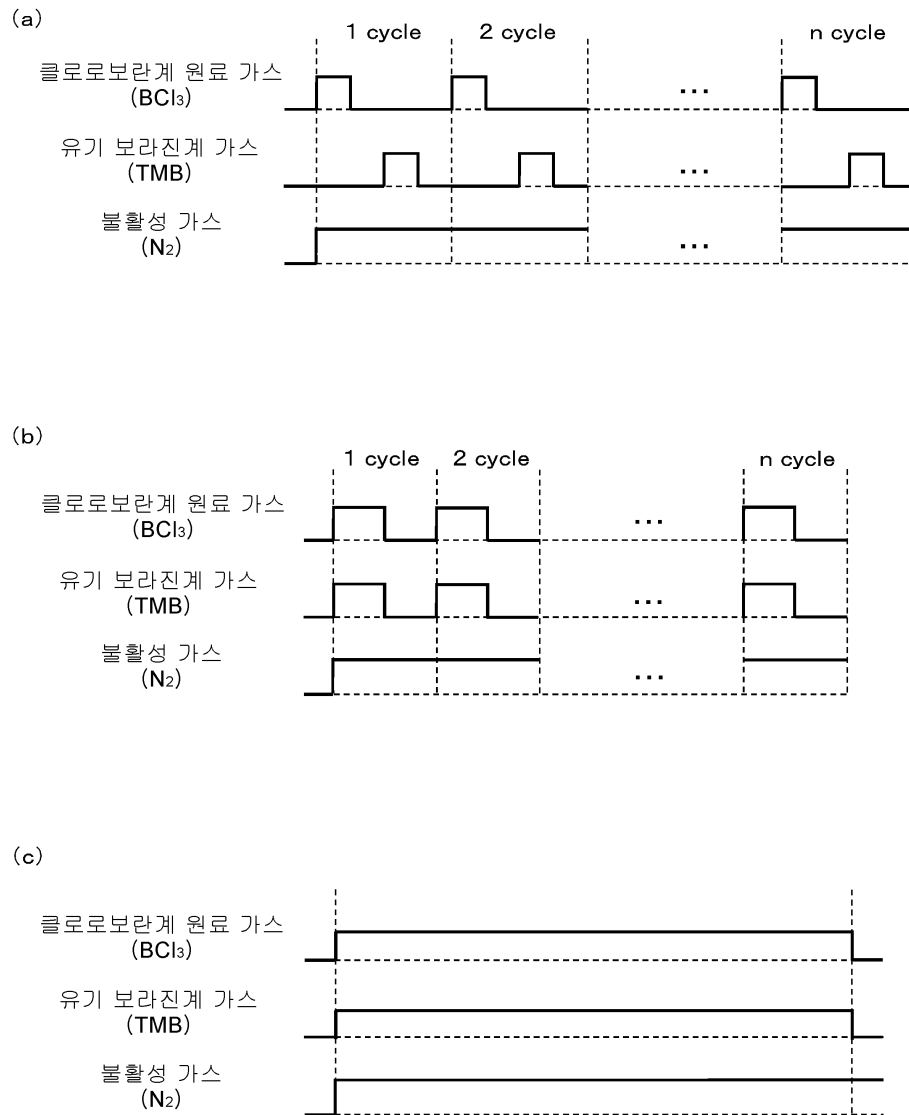
도면3



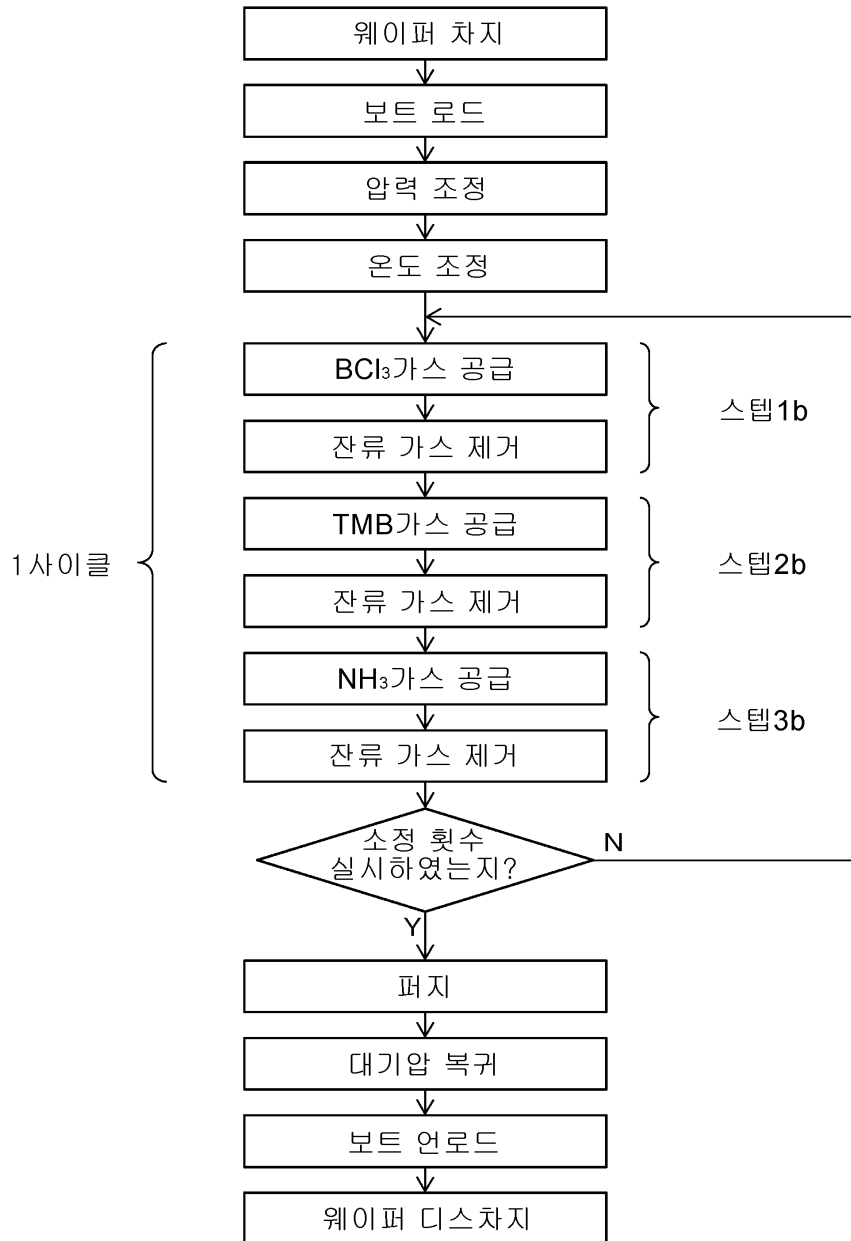
도면4



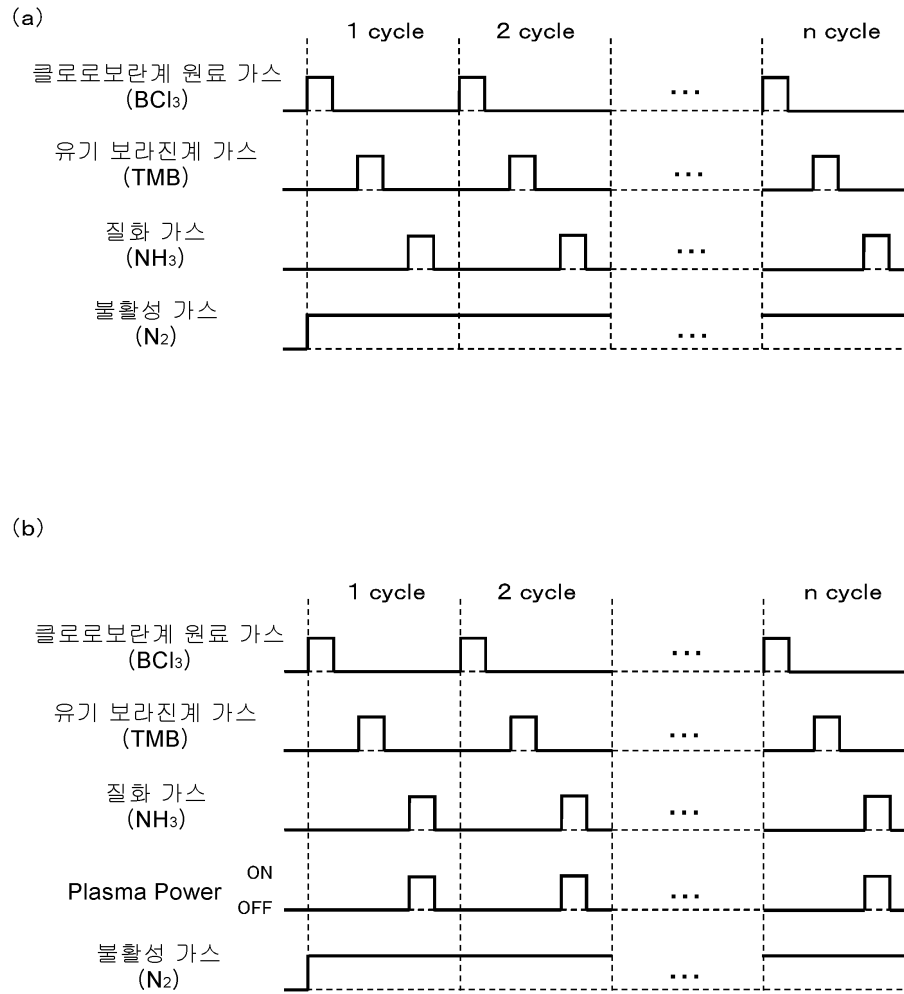
도면5



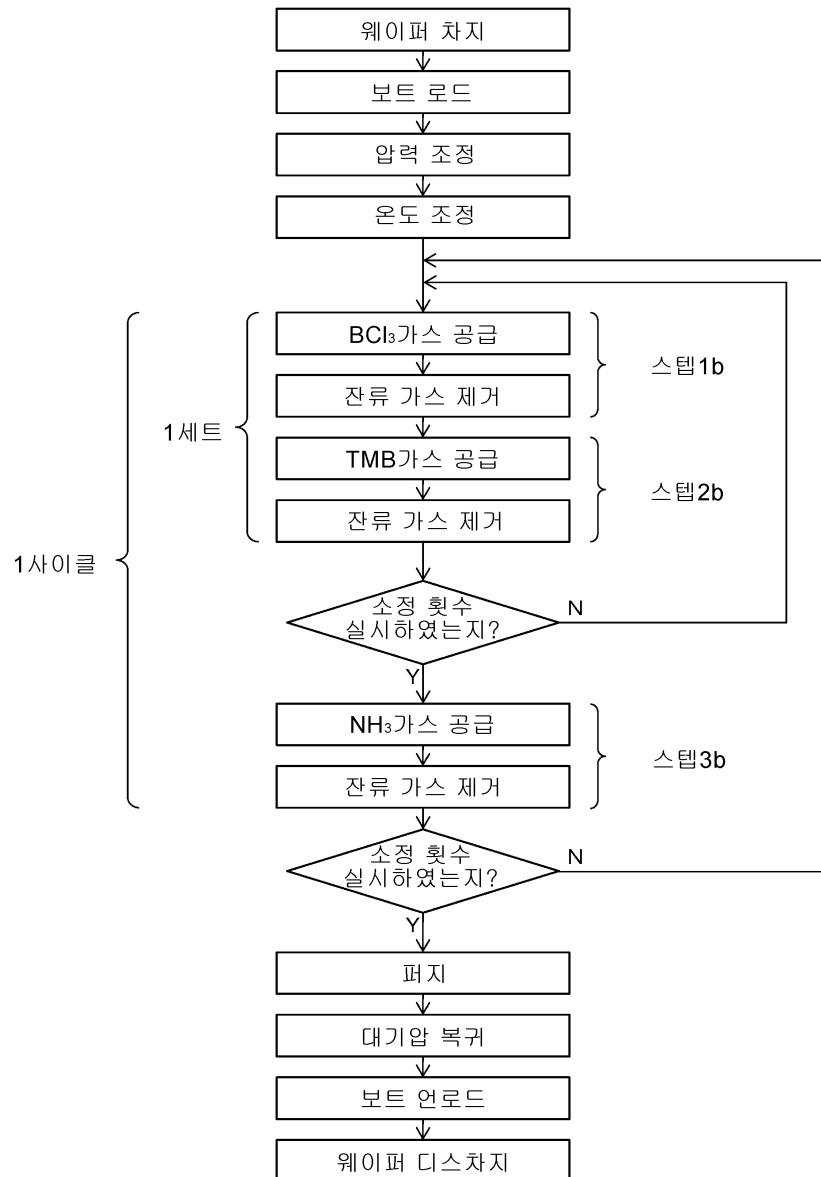
도면6



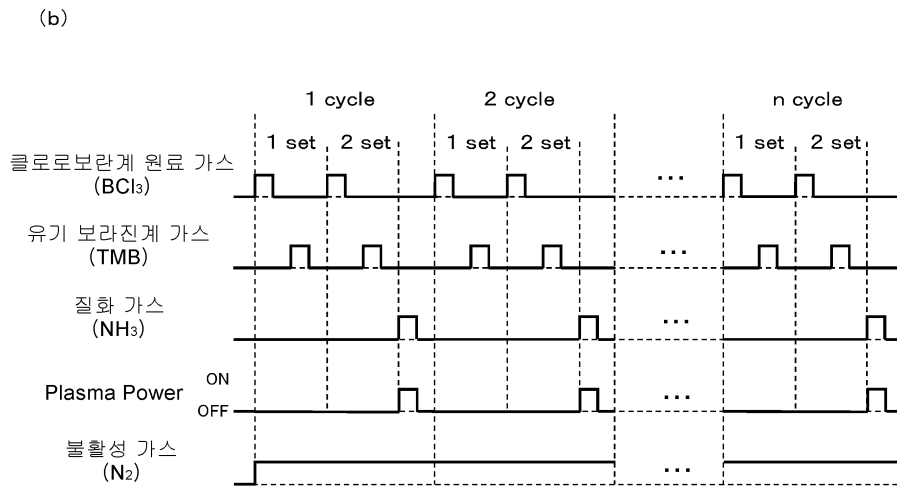
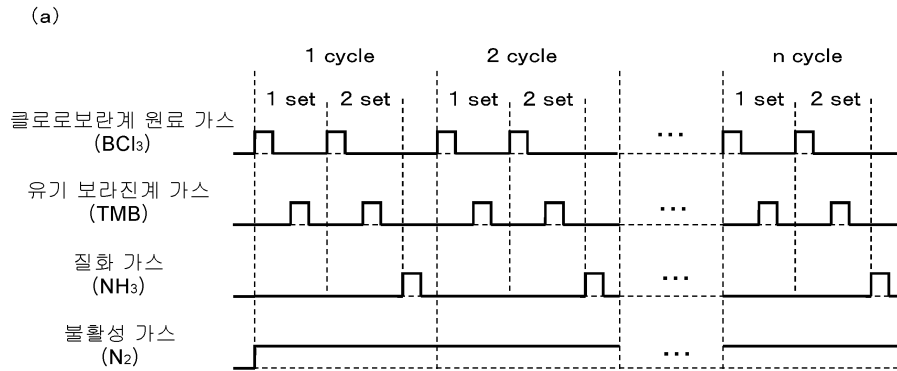
도면7



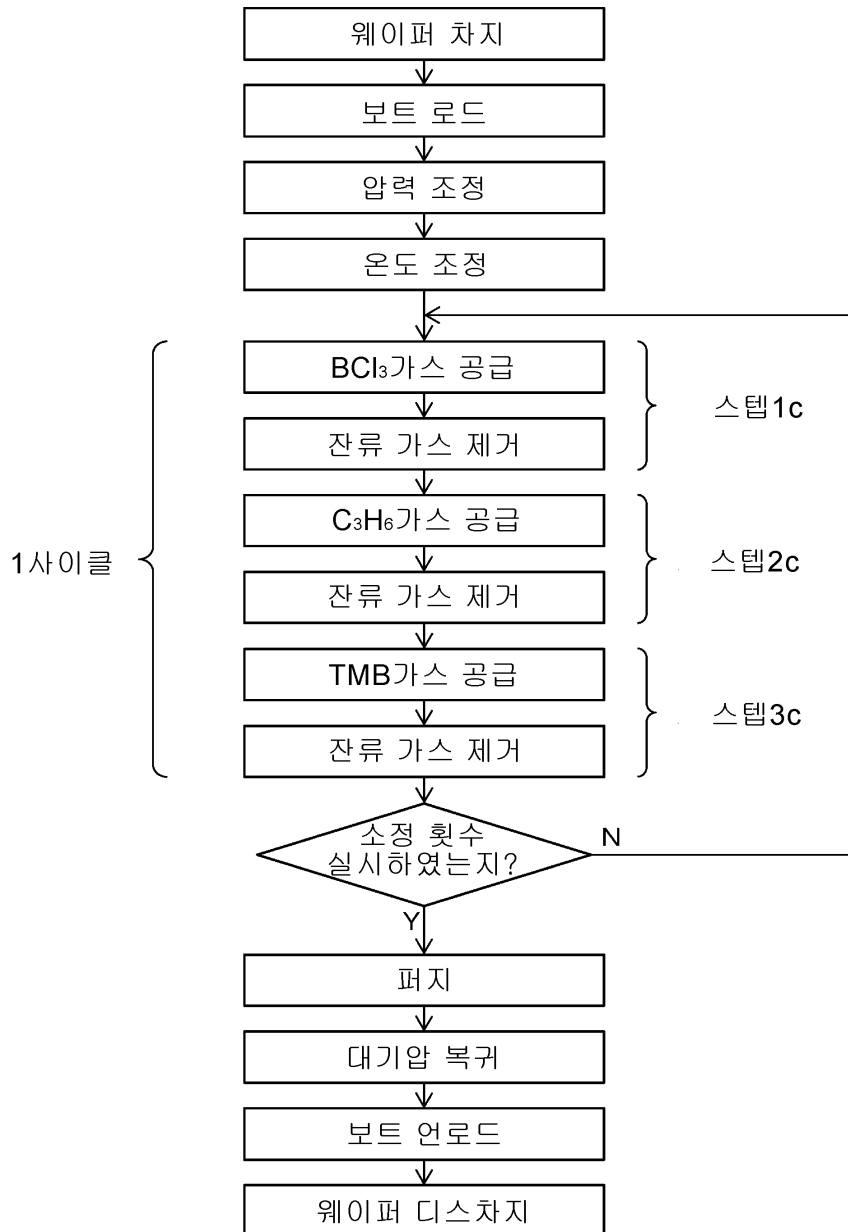
도면8



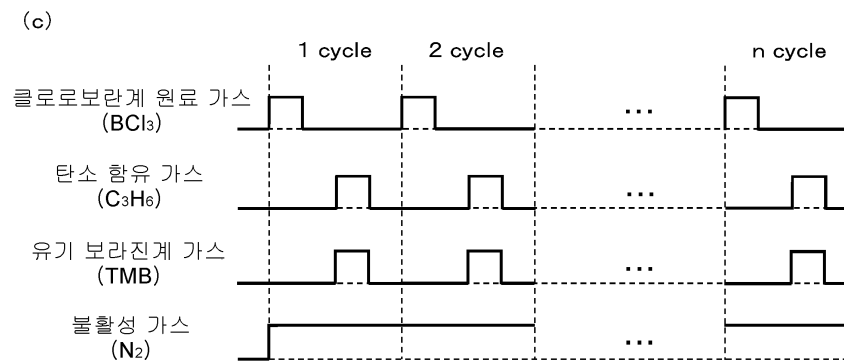
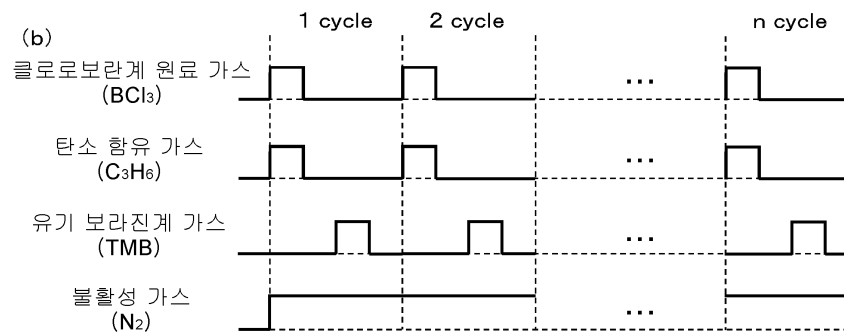
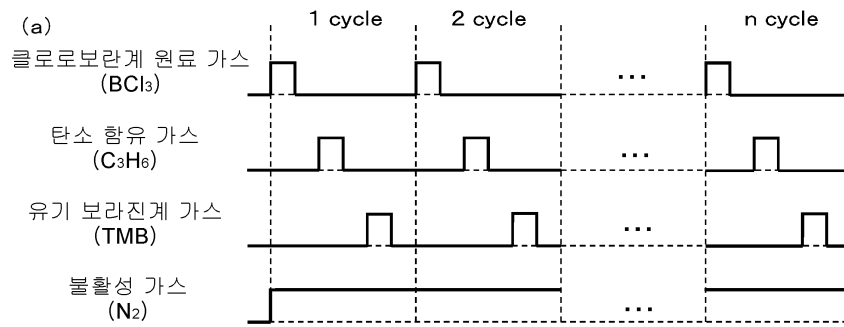
도면9



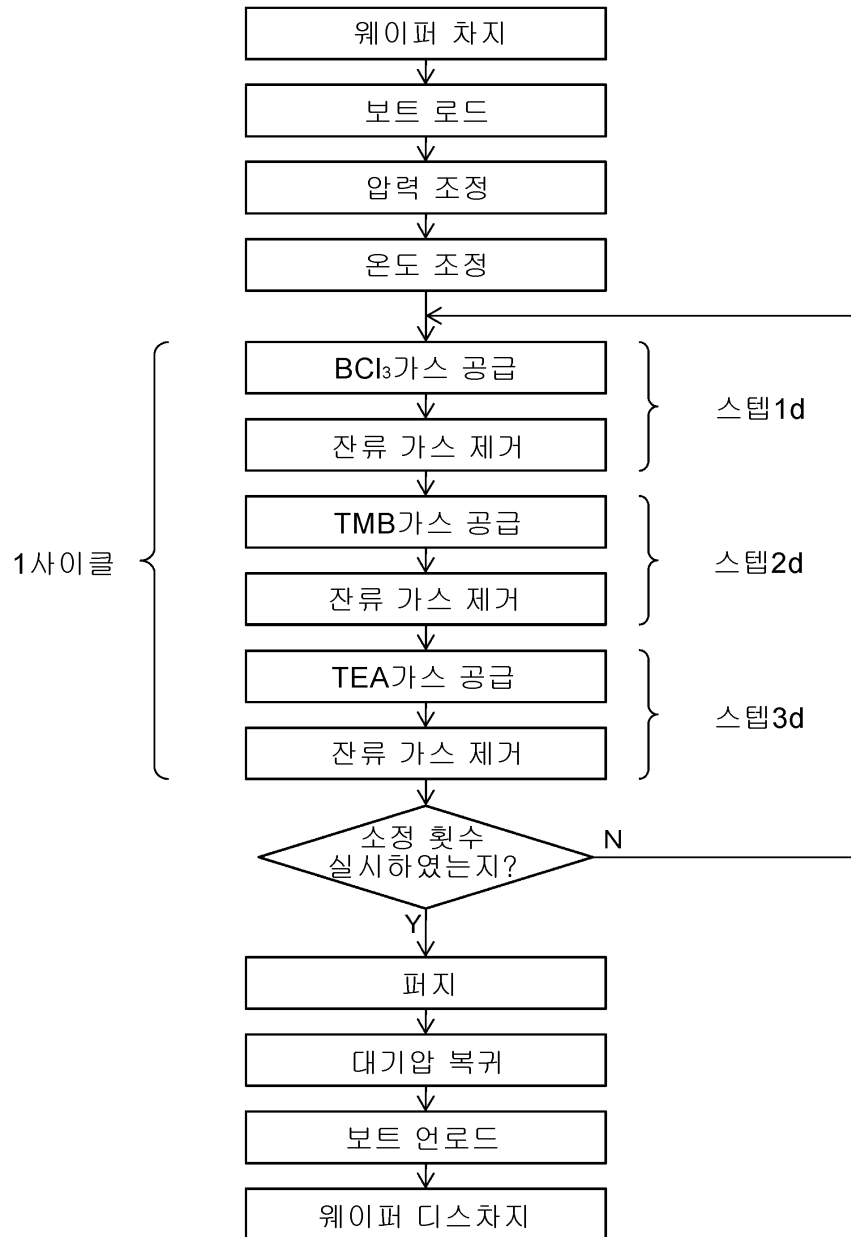
도면10



도면11

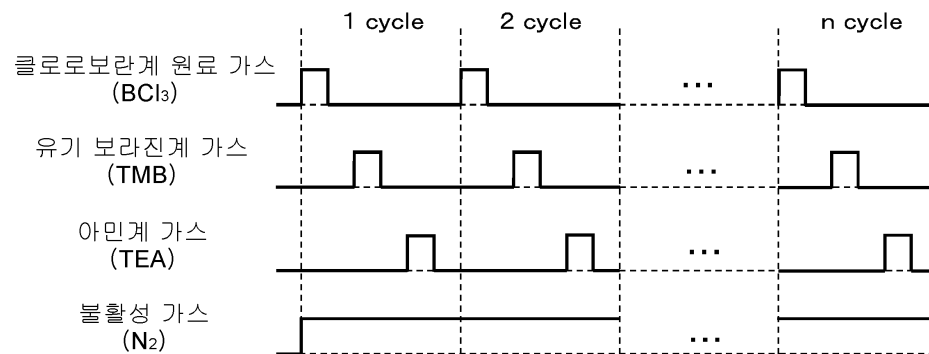


도면12

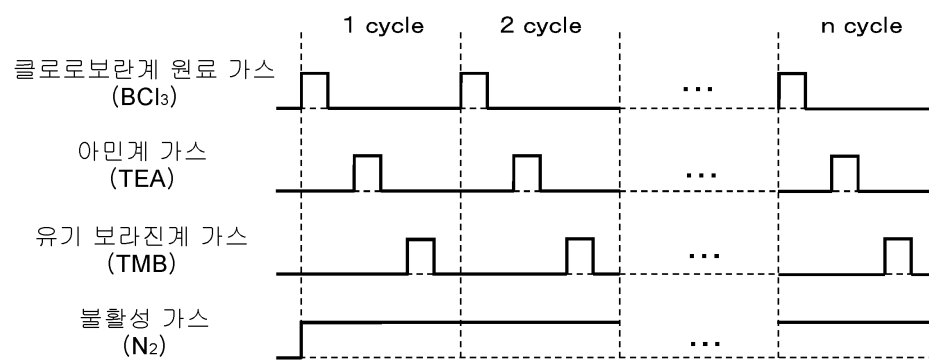


도면13

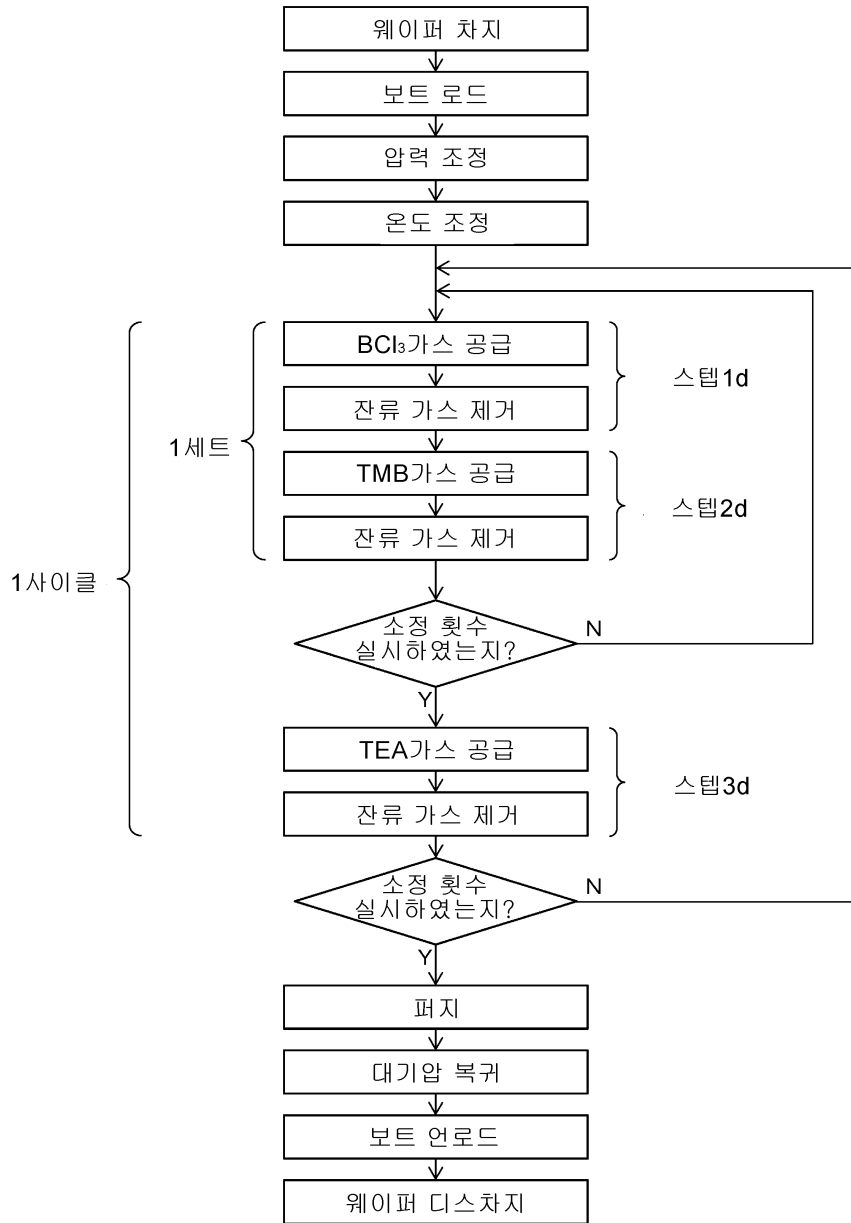
(a)



(b)

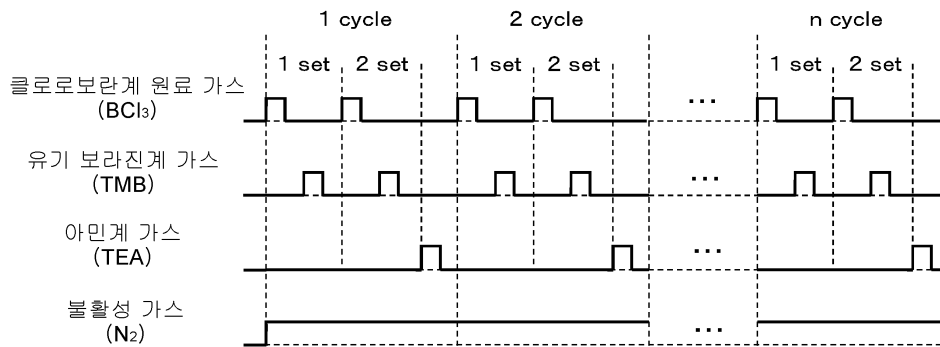


도면14

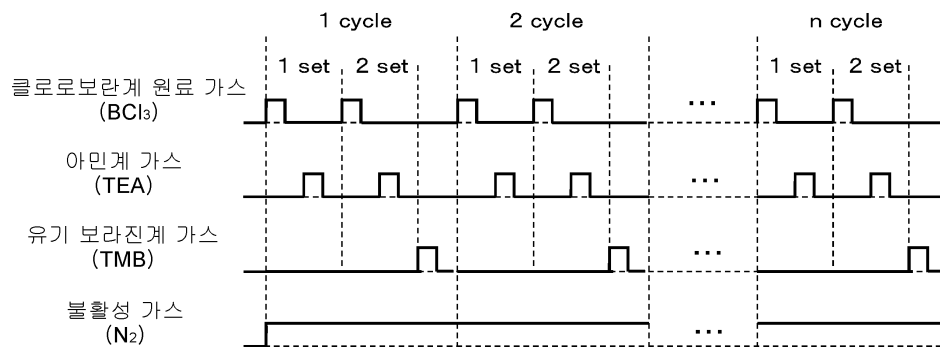


도면15

(a)



(b)



도면16

