



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년04월10일
 (11) 등록번호 10-1384191
 (24) 등록일자 2014년04월04일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01L 21/318 (2006.01) H01L 21/205 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2013-0027720</p> <p>(22) 출원일자 2013년03월15일
 심사청구일자 2013년03월15일</p> <p>(65) 공개번호 10-2013-0107227</p> <p>(43) 공개일자 2013년10월01일</p> <p>(30) 우선권주장
 JP-P-2012-064466 2012년03월21일 일본(JP)
 JP-P-2013-025016 2013년02월12일 일본(JP)</p> <p>(56) 선행기술조사문헌
 W02011125395 A1
 JP2010219308 A
 JP2010219500 A*
 KR1020080007129 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌</p> | <p>(73) 특허권자
 가부시키가이샤 히다치 고쿠사이 덴키
 일본국 도쿄도 치요다쿠 소토칸다 4초메 14반 1고
 (우:101-8980)</p> <p>(72) 발명자
 시마모토 사토시
 일본국 토야마켄 토야마시 야츠오마치 야스우치
 2초메 1, 가부시키가이샤 히다치 고쿠사이덴키 내
 오리하시 유고
 일본국 토야마켄 토야마시 야츠오마치 야스우치
 2초메 1, 가부시키가이샤 히다치 고쿠사이덴키 내
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 박준용, 이창범</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 19 항

심사관 : 김중희

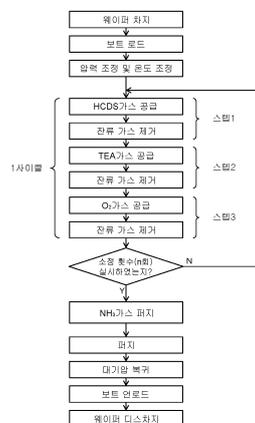
(54) 발명의 명칭 **반도체 장치의 제조 방법, 기관 처리 방법, 기관 처리 장치 및 기록 매체**

(57) 요약

본 발명은 저온 영역에서 이물의 발생을 억제하면서 양질의 박막을 형성한다.

처리 용기 내의 기관에 대하여 소정 원소와 할로젠 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 공정과, 상기 처리 용기 내의 상기 기관에 대하여 아민계 가스를 공급하는 공정과, 상기 처리 용기 내의 상기 기관에 대하여 산화 가스를 공급하는 공정을 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 상기 기관 상에 상기 소정 원소, 산소, 탄소 및 질소를 포함하는 박막 또는 상기 소정 원소, 산소 및 탄소를 포함하는 박막을 형성하는 공정; 및 상기 박막 형성 후의 상기 처리 용기 내에 질화 가스를 공급하는 것에 의해 상기 처리 용기 내에 부착된 부생성물을 개질하는 공정;을 포함한다.

대표도 - 도4



(72) 발명자

하시모토 요시토모

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

히로세 요시로

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

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

처리 용기 내의 기관에 대하여 소정 원소와 할로겐 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 공정과, 상기 처리 용기 내의 상기 기관에 대하여 아민계 가스를 공급하는 공정과, 상기 처리 용기 내의 상기 기관에 대하여 산화 가스를 공급하는 공정을 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 상기 기관 상에 상기 소정 원소, 산소, 탄소 및 질소를 포함하는 박막 또는 상기 소정 원소, 산소 및 탄소를 포함하는 박막을 형성하는 공정; 및

상기 박막 형성 후의 상기 처리 용기 내에 질화 가스를 공급하는 것에 의해 상기 처리 용기 내에 부착된 부생성물을 개질하는 공정;

을 포함하는 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 3

처리 용기 내의 기관에 대하여 소정 원소와 할로겐 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 공정과, 상기 처리 용기 내의 상기 기관에 대하여 아민계 가스를 공급하는 공정을 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 상기 기관 상에 적어도 상기 소정 원소 및 탄소를 포함하는 박막을 형성하는 공정; 및

상기 박막 형성 후의 상기 처리 용기 내에 질화 가스를 공급하는 것에 의해 상기 처리 용기 내에 부착된 부생성물을 개질하는 공정;

을 포함하고,

상기 부생성물을 개질하는 공정은, 상기 박막 형성 후의 상기 기관을 상기 처리 용기 내에 수용한 상태에서 수행되는 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 4

처리 용기 내의 기관에 대하여 소정 원소와 할로겐 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 공정과, 상기 처리 용기 내의 상기 기관에 대하여 아민계 가스를 공급하는 공정을 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 상기 기관 상에 적어도 상기 소정 원소 및 탄소를 포함하는 박막을 형성하는 공정; 및

상기 박막 형성 후의 상기 처리 용기 내에 질화 가스를 공급하는 것에 의해 상기 처리 용기 내에 부착된 부생성물을 개질하는 공정;

을 포함하고,

상기 부생성물을 개질하는 공정을 수행한 후에, 상기 박막 형성 후의 상기 기관을 상기 처리 용기 내로부터 반출하는 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 5

처리 용기 내의 기관에 대하여 소정 원소와 할로겐 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 공정과,

상기 처리 용기 내의 상기 기관에 대하여 아민계 가스를 공급하는 공정을 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 상기 기관 상에 적어도 상기 소정 원소 및 탄소를 포함하는 박막을 형성하는 공정; 및

상기 박막 형성 후의 상기 처리 용기 내에 질화 가스를 공급하는 것에 의해 상기 처리 용기 내에 부착된 부생성물을 개질하는 공정;

을 포함하고,

상기 부생성물을 개질하는 공정은, 상기 박막 형성 후의 상기 기관을 상기 처리 용기 내로부터 반출한 후에 수행되는 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 6

처리 용기 내의 기관에 대하여 소정 원소와 할로겐 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 공정과,
 상기 처리 용기 내의 상기 기관에 대하여 아민계 가스를 공급하는 공정을 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 상기 기관 상에 적어도 상기 소정 원소 및 탄소를 포함하는 박막을 형성하는 공정; 및
 상기 박막 형성 후의 상기 처리 용기 내에 질화 가스를 공급하는 것에 의해 상기 처리 용기 내에 부착된 부생성물을 개질하는 공정;
 을 포함하고,
 상기 부생성은 알킬기(基)를 포함하는 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 7

처리 용기 내의 기관에 대하여 소정 원소와 할로겐 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 공정과, 상기 처리 용기 내의 상기 기관에 대하여 아민계 가스를 공급하는 공정을 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 상기 기관 상에 적어도 상기 소정 원소 및 탄소를 포함하는 박막을 형성하는 공정; 및
 상기 박막 형성 후의 상기 처리 용기 내에 질화 가스를 공급하는 것에 의해 상기 처리 용기 내에 부착된 부생성물을 개질하는 공정;
 을 포함하고,
 상기 부생성물은 알킬아민염을 포함하는 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 8

제2항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 아민계 가스는 아민을 포함하는 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 9

제2항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 아민계 가스는 에틸아민, 메틸아민, 프로필아민, 이소프로필아민, 부틸아민 및 이소부틸아민으로 이루어지는 군(群)으로부터 선택되는 적어도 1개의 아민을 포함하는 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 10

제2항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 아민계 가스는 트리에틸아민, 디에틸아민, 모노에틸아민, 트리메틸아민, 디메틸아민, 모노메틸아민, 트리프로필아민, 디프로필아민, 모노프로필아민, 트리아이소프로필아민, 디이소프로필아민, 모노이소프로필아민, 트리부틸아민, 디부틸아민, 모노부틸아민, 트리아이소부틸아민, 디이소부틸아민, 모노이소부틸아민으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 아민을 포함하는 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 11

제3항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 박막을 형성하는 공정에서는 상기 기관 상에 상기 소정 원소, 탄소 및 질소를 포함하는 박막을 형성하는 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 12

처리 용기 내의 기관에 대하여 소정 원소와 할로겐 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 공정과, 상기 처리 용기 내의 상기 기관에 대하여 아민계 가스를 공급하는 공정과, 상기 처리 용기 내의 상기 기관에 대하여 산화 가스를 공급하는 공정을 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 상기 기관 상에 상기 소정 원소, 산소, 탄소 및 질소를 포함하는 박막 또는 상기 소정 원소, 산소 및 탄소를 포함하는 박막을 형성하는 공정; 및
 상기 박막 형성 후의 상기 처리 용기 내에 질화 가스를 공급하는 것에 의해 상기 처리 용기 내에 부착된 부생성물을 개질하는 공정;
 을 포함하는 기관 처리 방법.

청구항 13

기관을 수용하는 처리 용기;

상기 처리 용기 내에 소정 원소와 할로겐 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 원료 가스 공급계;

상기 처리 용기 내에 아민계 가스를 공급하는 아민계 가스 공급계;

상기 처리 용기 내에 질화 가스를 공급하는 질화 가스 공급계; 및

상기 처리 용기 내의 기관에 대하여 상기 원료 가스를 공급하는 처리와, 상기 처리 용기 내의 상기 기관에 대하여 상기 아민계 가스를 공급하는 처리와, 상기 처리 용기 내의 상기 기관에 대하여 산화 가스를 공급하는 처리를 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해 상기 기관 상에 상기 소정 원소, 산소, 탄소 및 질소를 포함하는 박막 또는 상기 소정 원소, 산소 및 탄소를 포함하는 박막을 형성하는 처리; 및 상기 박막 형성 후의 상기 처리 용기 내에 상기 질화 가스를 공급하는 것에 의해 상기 처리 용기 내에 부착된 부생성물을 개질하는 처리;를 수행하도록 상기 원료 가스 공급계, 상기 아민계 가스 공급계 및 상기 질화 가스 공급계를 제어하는 제어부;

를 포함하는 기관 처리 장치.

청구항 14

처리 용기 내의 기관에 대하여 소정 원소와 할로겐 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 순서와, 상기 처리 용기 내의 상기 기관에 대하여 아민계 가스를 공급하는 순서와, 상기 처리 용기 내의 상기 기관에 대하여 산화 가스를 공급하는 순서를 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 상기 기관 상에 상기 소정 원소, 산소, 탄소 및 질소를 포함하는 박막, 또는 상기 소정 원소, 산소 및 탄소를 포함하는 박막을 형성하는 순서; 및

상기 박막 형성 후의 상기 처리 용기 내에 질화 가스를 공급하는 것에 의해 상기 처리 용기 내에 부착된 부생성물을 개질하는 순서;

를 컴퓨터에 실행시키는 프로그램을 기록한 컴퓨터 판독 가능한 기록 매체.

청구항 15

처리 용기 내의 기관에 대하여 소정 원소와 할로겐 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 공정과, 상기 처리 용기 내의 상기 기관에 대하여 아민계 가스를 공급하는 공정을 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 상기 기관 상에 적어도 상기 소정 원소 및 탄소를 포함하는 박막을 형성하는 공정; 및

상기 박막 형성 후의 상기 처리 용기 내에 질화 가스를 공급하는 것에 의해 상기 처리 용기 내에 부착된 부생성물을 개질하는 공정;

을 포함하고,

상기 부생성물을 개질하는 공정은, 상기 박막 형성 후의 상기 기관을 상기 처리 용기 내에 수용한 상태에서 수행되는 기관 처리 방법.

청구항 16

처리 용기 내의 기관에 대하여 소정 원소와 할로겐 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 공정과, 상기 처리 용기 내의 상기 기관에 대하여 아민계 가스를 공급하는 공정을 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 상기 기관 상에 적어도 상기 소정 원소 및 탄소를 포함하는 박막을 형성하는 공정; 및

상기 박막 형성 후의 상기 처리 용기 내에 질화 가스를 공급하는 것에 의해 상기 처리 용기 내에 부착된 부생성물을 개질하는 공정;

을 포함하고,

상기 부생성물은 알킬기를 포함하는 기관 처리 방법.

청구항 17

기관을 수용하는 처리 용기;

상기 처리 용기 내에 소정 원소와 할로겐 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 원료 가스 공급계;

상기 처리 용기 내에 아민계 가스를 공급하는 아민계 가스 공급계;

상기 처리 용기 내에 질화 가스를 공급하는 질화 가스 공급계; 및

상기 처리 용기 내의 기관에 대하여 상기 원료 가스를 공급하는 처리와 상기 처리 용기 내의 상기 기관에 대하여 상기 아민계 가스를 공급하는 처리를 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해 상기 기관 상에 적어도 상기 소정 원소 및 탄소를 포함하는 박막을 형성하는 처리; 및 상기 박막 형성 후의 상기 처리 용기 내에 질화 가스를 공급하는 것에 의해 상기 처리 용기 내에 부착된 부생성물을 개질하는 처리;를 수행하고, 그 때 상기 부생성물을 개질하는 처리를, 상기 박막 형성 후의 상기 기관을 상기 처리 용기 내에 수용한 상태에서 수행하도록 상기 원료 가스 공급계, 상기 아민계 가스 공급계 및 상기 질화 가스 공급계를 제어하는 제어부;

를 포함하는 기관 처리 장치.

청구항 18

기관을 수용하는 처리 용기;

상기 처리 용기 내에 소정 원소와 할로겐 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 원료 가스 공급계;

상기 처리 용기 내에 아민계 가스를 공급하는 아민계 가스 공급계;

상기 처리 용기 내에 질화 가스를 공급하는 질화 가스 공급계; 및

상기 처리 용기 내의 기관에 대하여 상기 원료 가스를 공급하는 처리와 상기 처리 용기 내의 상기 기관에 대하여 상기 아민계 가스를 공급하는 처리를 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해 상기 기관 상에 적어도 상기 소정 원소 및 탄소를 포함하는 박막을 형성하는 처리; 및 상기 박막 형성 후의 상기 처리 용기 내에 질화 가스를 공급하는 것에 의해 상기 처리 용기 내에 부착된 알킬기를 포함하는 부생성물을 개질하는 처리;를 수행하도록 상기 원료 가스 공급계, 상기 아민계 가스 공급계 및 상기 질화 가스 공급계를 제어하는 제어부;

를 포함하는 기관 처리 장치.

청구항 19

처리 용기 내의 기관에 대하여 소정 원소와 할로겐 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 순서와, 상기 처리 용기 내의 상기 기관에 대하여 아민계 가스를 공급하는 순서를 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 상기 기관 상에 적어도 상기 소정 원소 및 탄소를 포함하는 박막을 형성하는 순서; 및

상기 박막 형성 후의 상기 처리 용기 내에 질화 가스를 공급하는 것에 의해 상기 처리 용기 내에 부착된 부생성물을 개질하는 순서;

를 컴퓨터에 실행시키고,

상기 부생성물을 개질하는 순서를, 상기 박막 형성 후의 상기 기관을 상기 처리 용기 내에 수용한 상태에서 수행하는 프로그램을 기록한 컴퓨터 판독 가능한 기록 매체.

청구항 20

처리 용기 내의 기관에 대하여 소정 원소와 할로겐 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 순서와, 상기 처리 용기 내의 상기 기관에 대하여 아민계 가스를 공급하는 순서를 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 상기 기관 상에 적어도 상기 소정 원소 및 탄소를 포함하는 박막을 형성하는 순서; 및

상기 박막 형성 후의 상기 처리 용기 내에 질화 가스를 공급하는 것에 의해 상기 처리 용기 내에 부착된 알킬기를 포함하는 부생성물을 개질하는 순서;

를 컴퓨터에 실행시키는 프로그램을 기록한 컴퓨터 판독 가능한 기록 매체.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 기판 상에 박막(薄膜)을 형성하는 공정을 포함하는 반도체 장치의 제조 방법, 기판 처리 방법, 기판 처리 장치 및 기록 매체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 트랜지스터 등을 포함하는 반도체 장치(디바이스)의 미세화와 함께, 생산 수율에 대한 파티클[이물(異物)]의 영향이 증대하고 있다. 그리고 이에 따라 반도체 장치의 제조 공정의 일 공정으로서 수행되는 성막 공정에 대하여 이물의 발생량의 억제에 대한 요구가 높아지고 있다. 예컨대 트랜지스터가 구비하는 게이트 전극의 사이드 월 스페이스(SWS)를 구성하는 절연막 등의 박막을 성막할 때에도 성막 공정에서의 이물의 발생량의 억제에 대한 요구가 높아지고 있다. 사이드 월 스페이스 등을 구성하는 박막에는 실리콘 질화막(SiN막)에 탄소(C)를 첨가한 실리콘 탄질화막(SiCN막)이나, 산소(O)를 더 첨가한 실리콘 산탄질화막(SiOCN막) 등이 이용되고 있다. 이와 같은 절연막은 높은 스텝 커버리지 특성이 요구되기 때문에 복수 종류의 처리 가스를 교호(交互)적으로 공급하는 교호 공급법 등의 성막법에 의해 형성되는 경우가 많다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] SiCN막이나 SiOCN막 등의 절연막을 형성할 때에는 불화수소(HF)에 대한 내성을 향상시키거나 유전율을 저하시키기 때문에 막 중의 질소 농도를 감소시켜 탄소 농도를 증가시키거나 산소 농도를 증가시키는 것이 유효하며, 또한 예컨대 650℃ 이하의 저온 영역에서 성막을 수행하는 것이 필요해진다. 하지만 종래의 교호 공급법으로 탄소 농도가 질소 농도를 초과할 수 있는 박막을 650℃ 이하의 저온 영역에서 형성하면, 그 과정에서 생성되는 부생성물의 영향에 의해 이물의 발생량이 증가하는 경우가 있었다.

[0004] 따라서 본 발명의 목적은 저온 영역에서 이물의 발생을 억제하면서 양질의 박막을 형성하는 것이 가능한 반도체 장치의 제조 방법, 기판 처리 방법, 기판 처리 장치 및 기록 매체를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0005] 본 발명의 일 형태에 의하면,
- [0006] 처리 용기 내의 기판에 대하여 소정 원소와 할로젠 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 공정과, 상기 처리 용기 내의 상기 기판에 대하여 아민계 가스를 공급하는 공정과, 상기 처리 용기 내의 상기 기판에 대하여 산화 가스를 공급하는 공정을 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 상기 기판 상에 상기 소정 원소, 산소, 탄소 및 질소를 포함하는 박막 또는 상기 소정 원소, 산소 및 탄소를 포함하는 박막을 형성하는 공정; 및
- [0007] 상기 박막 형성 후의 상기 처리 용기 내에 질화 가스를 공급하는 것에 의해 상기 처리 용기 내에 부착된 부생성물을 개질하는 공정;
- [0008] 을 포함하는 반도체 장치의 제조 방법이 제공된다.
- [0009] 본 발명의 다른 형태에 의하면,
- [0010] 처리 용기 내의 기판에 대하여 소정 원소와 할로젠 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 공정과, 상기 처리 용기 내의 상기 기판에 대하여 아민계 가스를 공급하는 공정과, 상기 처리 용기 내의 상기 기판에 대하여 산화 가스를 공급하는 공정을 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 상기 기판 상에 상기 소정 원소, 산소, 탄소 및 질소를 포함하는 박막 또는 상기 소정 원소, 산소 및 탄소를 포함하는 박막을 형성하는 공정; 및
- [0011] 상기 박막 형성 후의 상기 처리 용기 내에 질화 가스를 공급하는 것에 의해 상기 처리 용기 내에 부착된 부생성물을 개질하는 공정;
- [0012] 을 포함하는 기판 처리 방법이 제공된다.
- [0013] 본 발명의 또 다른 형태에 의하면,
- [0014] 기판을 수용하는 처리 용기;
- [0015] 상기 처리 용기 내에 소정 원소와 할로젠 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 원료 가스 공급계;
- [0016] 상기 처리 용기 내에 아민계 가스를 공급하는 아민계 가스 공급계;

- [0017] 상기 처리 용기 내에 질화 가스를 공급하는 질화 가스 공급계; 및
- [0018] 상기 처리 용기 내의 기관에 대하여 상기 원료 가스를 공급하는 처리와, 상기 처리 용기 내의 상기 기관에 대하여 상기 아민계 가스를 공급하는 처리와, 상기 처리 용기 내의 상기 기관에 대하여 상기 산화 가스를 공급하는 처리를 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해 상기 기관 상에 상기 소정 원소, 산소, 탄소 및 질소를 포함하는 박막 또는 상기 소정 원소, 산소 및 탄소를 포함하는 박막을 형성하는 처리; 및 상기 박막 형성 후의 상기 처리 용기 내에 상기 질화 가스를 공급하는 것에 의해 상기 처리 용기 내에 부착된 부생성물을 개질하는 처리;를 수행하도록 상기 원료 가스 공급계, 상기 아민계 가스 공급계 및 상기 질화 가스 공급계를 제어하는 제어부;
- [0019] 를 포함하는 기관 처리 장치가 제공된다.
- [0020] 본 발명의 또 다른 형태에 의하면,
- [0021] 처리 용기 내의 기관에 대하여 소정 원소와 할로젠 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 순서와, 상기 처리 용기 내의 상기 기관에 대하여 아민계 가스를 공급하는 순서와, 상기 처리 용기 내의 상기 기관에 대하여 산화 가스를 공급하는 순서를 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 상기 기관 상에 상기 소정 원소, 산소, 탄소 및 질소를 포함하는 박막 또는 상기 소정 원소, 산소 및 탄소를 포함하는 박막을 형성하는 순서; 및
- [0022] 상기 박막 형성 후의 상기 처리 용기 내에 질화 가스를 공급하는 것에 의해 상기 처리 용기 내에 부착된 부생성물을 개질하는 순서;
- [0023] 를 컴퓨터에 실행시키는 프로그램을 기록한 컴퓨터 판독 가능한 기록 매체가 제공된다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명에 의하면 저온 영역에서 이물의 발생을 억제하면서 양질의 박막을 형성하는 것이 가능한 반도체 장치의 제조 방법, 기관 처리 방법, 기관 처리 장치 및 기록 매체를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 본 발명의 일 실시 형태에서 바람직하게 이용되는 기관 처리 장치의 종형(縱型) 처리로의 개략 구성도이며, 처리로 부분을 종단면도(縱斷面圖)로 도시하는 도면.
- 도 2는 본 발명의 일 실시 형태에서 바람직하게 이용되는 기관 처리 장치의 종형 처리로의 개략 구성도이며, 처리로 부분을 도 1의 A-A선 단면도로 도시하는 도면.
- 도 3은 본 발명의 일 실시 형태에서 바람직하게 이용되는 기관 처리 장치의 컨트롤러의 개략 구성도이며, 컨트롤러의 제어계를 블록도로 도시하는 도면.
- 도 4는 본 발명의 일 실시 형태에서의 성막 플로우를 도시하는 도면.
- 도 5는 본 발명의 일 실시 형태의 성막 시퀀스 및 부생성물의 개질 처리(NH₃가스 퍼지) 시퀀스에서의 가스 공급의 타이밍을 도시하는 도면.
- 도 6은 본 발명의 다른 실시 형태에서의 성막 플로우를 도시하는 도면.
- 도 7은 본 발명의 다른 실시 형태에서의 성막 플로우를 도시하는 도면.
- 도 8은 본 발명의 다른 실시 형태에서의 성막 플로우를 도시하는 도면.
- 도 9는 본 발명의 다른 실시 형태에서의 성막 플로우를 도시하는 도면.
- 도 10은 본 발명의 다른 실시 형태에서의 성막 플로우를 도시하는 도면.
- 도 11은 본 발명의 실시예 및 비교예에서의 이물 수의 측정 결과를 설명하는 도면.
- 도 12는 본 발명의 실시예 및 비교예에서의 SiOCN막의 굴절률의 측정 결과를 설명하는 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] <본 발명의 일 실시 형태>

- [0027] 이하에 본 발명의 일 실시 형태를 도면을 참조하여 설명한다.
- [0028] (1) 기관 처리 장치의 구성
- [0029] 도 1은 본 실시 형태에서 바람직하게 이용되는 기관 처리 장치의 종형 처리로의 개략 구성도이며, 처리로(202) 부분을 중단면도로 도시한다. 도 2는 본 실시 형태에서 바람직하게 이용되는 종형 처리로의 개략 구성도이며, 처리로(202) 부분을 도 1의 A-A선 단면도로 도시한다.
- [0030] 도 1에 도시되는 바와 같이 처리로(202)는 가열 수단(가열 기구)으로서의 히터(207)를 포함한다. 히터(207)는 원통 형상이며, 보지판(保持板)으로서의 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.
- [0031] 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(SiO₂) 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.
- [0032] 처리실(201) 내에는 제1 노즐(249a), 제2 노즐(249b), 제3 노즐(249c)이 반응관(203)의 하부를 관통하도록 설치된다. 제1 노즐(249a), 제2 노즐(249b), 제3 노즐(249c)에는 제1 가스 공급관(232a), 제2 가스 공급관(232b), 제3 가스 공급관(232c)이 각각 접속된다. 또한 제3 가스 공급관(232c)에는 제4 가스 공급관(232d)이 접속된다. 이와 같이 반응관(203)에는 3개의 노즐(249a, 249b, 249c)과, 4개의 가스 공급관(232a, 232b, 232c, 232d)이 설치되고, 처리실(201) 내로 복수 종류, 여기서는 4종류의 가스를 공급할 수 있도록 구성된다.
- [0033] 또한 반응관(203)의 하방에 반응관(203)을 지지하는 금속제의 매니폴드를 설치하고 각 노즐을 이 금속제의 매니폴드의 측벽을 관통하도록 설치해도 좋다. 이와 같은 경우, 이 금속제의 매니폴드에 또한 후술하는 배기관(231)을 설치해도 좋다. 또한 이와 같은 경우에서도 배기관(231)을 금속제의 매니폴드가 아닌 반응관(203)의 하부에 설치해도 좋다. 이와 같이 처리로(202)의 노구부(爐口部)를 금속제로 하여 이 금속제의 노구부에 노즐 등을 설치해도 좋다.
- [0034] 제1 가스 공급관(232a)에는 상류 방향으로부터 순서대로 유량 제어기(유량 제어부)인 매스 플로우 컨트롤러(241a, MFC) 및 개폐 밸브인 밸브(243a)가 설치된다. 또한 제1 가스 공급관(232a)의 밸브(243a)보다도 하류측에는 제1 불활성 가스 공급관(232e)이 접속된다. 이 제1 불활성 가스 공급관(232e)에는 상류 방향으로부터 순서대로 유량 제어기(유량 제어부)인 매스 플로우 컨트롤러(241e) 및 개폐 밸브인 밸브(243e)가 설치된다. 또한 제1 가스 공급관(232a)의 선단부(先端部)에는 전술한 제1 노즐(249a)이 접속된다. 제1 노즐(249a)은 반응관(203)의 내벽과 웨이퍼(200) 사이에서의 원호 형상의 공간에 반응관(203)의 내벽의 하부로부터 상부를 따라 웨이퍼(200)의 적재(積載) 방향 상방을 향하여 상승[立上]하도록 설치된다. 즉 제1 노즐(249a)은 웨이퍼(200)가 배열되는 웨이퍼 배열 영역의 측방의 웨이퍼 배열 영역을 수평하게 둘러싸는 영역에 웨이퍼 배열 영역을 따르도록 설치된다. 제1 노즐(249a)은 L자형의 룡 노즐로서 구성되고, 그 수평부는 반응관(203)의 하부 측벽을 관통하도록 설치되고, 그 수직부는 적어도 웨이퍼 배열 영역의 일단측(一端側)으로부터 타단측(他端側)을 향해서 상승하도록 설치된다. 제1 노즐(249a)의 측면에는 가스를 공급하는 가스 공급공(250a)이 설치된다. 가스 공급공(250a)은 반응관(203)의 중심을 향하도록 개구되어, 웨이퍼(200)를 향해서 가스를 공급하는 것이 가능하다. 이 가스 공급공(250a)은 반응관(203)의 하부로부터 상부에 걸쳐서 복수 설치되고, 각각이 동일한 개구 면적을 가지고, 또한 같은 개구 피치로 설치된다.
- [0035] 주로 제1 가스 공급관(232a), 매스 플로우 컨트롤러(241a), 밸브(243a)에 의해 제1 가스 공급계가 구성된다. 또한 제1 노즐(249a)을 제1 가스 공급계에 포함시켜서 생각해도 좋다. 또한 주로 제1 불활성 가스 공급관(232e), 매스 플로우 컨트롤러(241e), 밸브(243e)에 의해 제1 불활성 가스 공급계가 구성된다. 제1 불활성 가스 공급계는 퍼지 가스 공급계로서도 기능한다.
- [0036] 제2 가스 공급관(232b)에는 상류 방향으로부터 순서대로 유량 제어기(유량 제어부)인 매스 플로우 컨트롤러(241b, MFC) 및 개폐 밸브인 밸브(243b)가 설치된다. 또한 제2 가스 공급관(232b)의 밸브(243b)보다도 하류측에는 제2 불활성 가스 공급관(232f)이 접속된다. 이 제2 불활성 가스 공급관(232f)에는 상류 방향으로부터 순서대로 유량 제어기(유량 제어부)인 매스 플로우 컨트롤러(241f) 및 개폐 밸브인 밸브(243f)가 설치된다. 또한 제2 가스 공급관(232b)의 선단부에는 전술한 제2 노즐(249b)이 접속된다. 제2 노즐(249b)은 반응관(203)의 내벽과

웨이퍼(200) 사이에서의 원호 형상의 공간에 반응관(203)의 내벽의 하부로부터 상부를 따라 웨이퍼(200)의 적재 방향 상방을 향해서 상승하도록 설치된다. 즉 제2 노즐(249b)은 웨이퍼(200)가 배열되는 웨이퍼 배열 영역의 측방의 웨이퍼 배열 영역을 수평하게 둘러싸는 영역에 웨이퍼 배열 영역을 따르도록 설치된다. 제2 노즐(249b)은 L자형의 롱 노즐로서 구성되고, 그 수평부는 반응관(203)의 하부 측벽을 관통하도록 설치되고, 그 수직부는 적어도 웨이퍼 배열 영역의 일단측으로부터 타단측을 향해서 상승하도록 설치된다. 제2 노즐(249b)의 측면에는 가스를 공급하는 가스 공급공(250b)이 설치된다. 가스 공급공(250b)은 반응관(203)의 중심을 향하도록 개구되어, 웨이퍼(200)를 향해서 가스를 공급하는 것이 가능하다. 이 가스 공급공(250b)은 반응관(203)의 하부로부터 상부에 걸쳐서 복수 설치되고, 각각이 동일한 개구 면적을 가지고, 또한 같은 개구 피치로 설치된다.

[0037] 주로 제2 가스 공급관(232b), 매스 플로우 컨트롤러(241b), 밸브(243b)에 의해 제2 가스 공급계가 구성된다. 또한 제2 노즐(249b)을 제2 가스 공급계에 포함시켜서 생각해도 좋다. 또한 주로 제2 불활성 가스 공급관(232f), 매스 플로우 컨트롤러(241f), 밸브(243f)에 의해 제2 불활성 가스 공급계가 구성된다. 제2 불활성 가스 공급계는 퍼지 가스 공급계로서도 기능한다.

[0038] 제3 가스 공급관(232c)에는 상류 방향으로부터 순서대로 유량 제어기(유량 제어부)인 매스 플로우 컨트롤러(241c, MFC) 및 개폐 밸브인 밸브(243c)가 설치된다. 또한 제3 가스 공급관(232c)의 밸브(243c)보다도 하류측에는 제4 가스 공급관(232d)이 접속된다. 이 제4 가스 공급관(232d)에는 상류 방향으로부터 순서대로 유량 제어기(유량 제어부)인 매스 플로우 컨트롤러(241d) 및 개폐 밸브인 밸브(243d)가 설치된다. 또한 제3 가스 공급관(232c)에서의 제4 가스 공급관(232d)과의 접속 개소보다도 하류측에는 제3 불활성 가스 공급관(232g)이 접속된다. 이 제3 불활성 가스 공급관(232g)에는 상류 방향으로부터 순서대로 유량 제어기(유량 제어부)인 매스 플로우 컨트롤러(241g) 및 개폐 밸브인 밸브(243g)가 설치된다. 또한 제3 가스 공급관(232c)의 선단부에는 전술한 제3 노즐(249c)이 접속된다. 제3 노즐(249c)은 반응관(203)의 내벽과 웨이퍼(200) 사이에서의 원호 형상의 공간에 반응관(203)의 내벽의 하부로부터 상부를 따라 웨이퍼(200)의 적재 방향 상방을 향해서 상승하도록 설치된다. 즉 제3 노즐(249c)은 웨이퍼(200)가 배열되는 웨이퍼 배열 영역의 측방의 웨이퍼 배열 영역을 수평하게 둘러싸는 영역에 웨이퍼 배열 영역을 따르도록 설치된다. 제3 노즐(249c)은 L자형의 롱 노즐로서 구성되고, 그 수평부는 반응관(203)의 하부 측벽을 관통하도록 설치되고, 그 수직부는 적어도 웨이퍼 배열 영역의 일단측으로부터 타단측을 향해서 상승하도록 설치된다. 제3 노즐(249c)의 측면에는 가스를 공급하는 가스 공급공(250c)이 설치된다. 가스 공급공(250c)은 반응관(203)의 중심을 향하도록 개구되고, 웨이퍼(200)를 향해서 가스를 공급하는 것이 가능하다. 이 가스 공급공(250c)은 반응관(203)의 하부로부터 상부에 걸쳐서 복수 설치되고, 각각이 동일한 개구 면적을 가지고, 또한 같은 개구 피치로 설치된다.

[0039] 주로 제3 가스 공급관(232c), 매스 플로우 컨트롤러(241c), 밸브(243c)에 의해 제3 가스 공급계가 구성된다. 또한 제3 노즐(249c)을 제3 가스 공급계에 포함시켜서 생각해도 좋다. 또한 주로 제4 가스 공급관(232d), 매스 플로우 컨트롤러(241d), 밸브(243d)에 의해 제4 가스 공급계가 구성된다. 또한 제3 가스 공급관(232c)의 제4 가스 공급관(232d)과의 접속부보다도 하류측, 제3 노즐(249c)을 제4 가스 공급계에 포함시켜서 생각해도 좋다. 또한 주로 제3 불활성 가스 공급관(232g), 매스 플로우 컨트롤러(241g), 밸브(243g)에 의해 제3 불활성 가스 공급계가 구성된다. 제3 불활성 가스 공급계는 퍼지 가스 공급계로서도 기능한다.

[0040] 이와 같이 본 실시 형태에서의 가스 공급의 방법은 반응관(203)의 내벽과 적재된 복수 매의 웨이퍼(200)의 단부(端部)에 의해 정의되는 원호 형상의 세로로 긴 공간 내에 배치한 노즐(249a, 249b, 249c)을 경유하여 가스를 반송하고, 노즐(249a, 249b, 249c)에 각각 개구된 가스 공급공(250a, 250b, 250c)으로부터 웨이퍼(200)의 근방에서 처음으로 반응관(203) 내에 가스를 분출시켜서, 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 대하여 균일하게 가스를 공급할 수 있고, 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 향해서 흐르지만, 이 잔류 가스가 흐르는 방향은 배기구의 위치에 의해 적절히 특정되고, 수직 방향에 한정되지 않는다.

[0041] 제1 가스 공급관(232a)으로부터는 소정 원소와 할로젠 원소를 포함하는 원료 가스로서, 예컨대 적어도 실리콘(Si)과 염소(Cl)를 포함하는 원료 가스인 클로로실란계 원료 가스가 매스 플로우 컨트롤러(241a), 밸브(243a), 제1 노즐(249a)을 개재하여 처리실(201) 내에 공급된다. 여기서 클로로실란계 원료 가스란 기체 상태의 클로로실란계 원료, 예컨대 상온 상압 하에서 액체 상태인 클로로실란계 원료를 기화하는 것에 의해 얻어지는 가스나, 상온 상압 하에서 기체 상태인 클로로실란계 원료 등을 말한다. 또한 클로로실란계 원료란 할로젠기(基)로서의 클로로기를 포함하는 실란계 원료를 말하며, 적어도 실리콘(Si) 및 염소(Cl)를 포함하는 원료를 말한다. 즉 여

기에서 말하는 클로로실란계 원료는 할로젠화물의 일종이라고도 말할 수 있다. 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 「클로로실란계 원료」라는 단어를 이용한 경우는 「액체 상태인 클로로실란계 원료」를 의미하는 경우, 「기체 상태인 클로로실란계 원료 가스」를 의미하는 경우, 또는 그 양방을 의미하는 경우가 있다. 클로로실란계 원료 가스로서는 예컨대 헥사클로로디실란(Si_2Cl_6 , 약칭: HCDS) 가스를 이용할 수 있다. 또한 HCDS와 같이 상온 상압 하에서 액체 상태인 액체 원료를 이용하는 경우에는 액체 원료를 기화기나 버블러 등의 기화 시스템에 의해 기화하여 원료 가스(HCDS가스)로서 공급된다.

[0042] 제2 가스 공급관(232b)으로부터는 탄소(C)와 질소(N)를 포함하는 반응 가스(제1 반응 가스)로서, 예컨대 아민을 포함하는 가스, 즉 아민계 가스가 매스 플로우 컨트롤러(241b), 밸브(243b), 제2 노즐(249b)을 개재하여 처리실(201) 내에 공급된다. 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(NH_3)의 수소 원자를 알킬기 등의 탄화수소기로 치환한 형태의 화합물의 총칭이다. 즉, 아민은 탄소 원자를 포함하는 리간드로서 알킬기 등의 탄화수소기를 포함한다. 아민계 가스는 탄소(C), 질소(N) 및 수소(H)의 3원소를 포함하고 실리콘(Si)을 포함하지 않기 때문에 실리콘 비함유의 가스라고도 말할 수 있고, 또한 실리콘 및 금속을 포함하지 않기 때문에 실리콘 및 금속 비함유의 가스라고도 말할 수 있다. 또한 아민계 가스는 질소 함유 가스이기도 하고, 탄소 함유 가스이기도 하고, 수소 함유 가스이기도 하다. 아민계 가스는 아민기를 구성하는 탄소(C), 질소(N) 및 수소(H)의 3원소만으로 구성되는 가스라고도 말할 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 트리에틸아민 [$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, 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 제1 반응 가스(TEA가스)로서 공급된다.

[0043] 제3 가스 공급관(232c)으로부터는 반응 가스(제2 반응 가스)로서, 예컨대 산소(O)를 포함하는 가스(산소 함유 가스), 즉 산화 가스(산화성 가스)가 매스 플로우 컨트롤러(241c), 밸브(243c), 제3 노즐(249c)을 개재하여 처리실(201) 내에 공급된다. 산소 함유 가스로서는 예컨대 산소(O_2) 가스를 이용할 수 있다.

[0044] 제4 가스 공급관(232d)으로부터는 개질 가스로서, 예컨대 질소(N)를 포함하는 가스(질소 함유 가스), 즉 질화 가스(질화성 가스)가 매스 플로우 컨트롤러(241d), 밸브(243d), 제3 가스 공급관(232c), 제3 노즐(249c)을 개재하여 처리실(201) 내에 공급된다. 질소 함유 가스로서는 예컨대 암모니아(NH_3) 가스를 이용할 수 있다.

[0045] 불활성 가스 공급관(232e, 232f, 232g)으로부터는 불활성 가스로서, 예컨대 질소(N_2) 가스가 각각 매스 플로우 컨트롤러(241e, 241f, 241g), 밸브(243e, 243f, 243g), 가스 공급관(232a, 232b, 232c), 노즐(249a, 249b, 249c)을 개재하여 처리실(201) 내에 공급된다.

[0046] 또한 예컨대 각 가스 공급관으로 전술과 같은 가스를 각각 흘리는 경우, 제1 가스 공급계에 의해 소정 원소 및 할로젠기를 포함하는 원료 가스를 공급하는 원료 가스 공급계, 즉 클로로실란계 원료 가스 공급계가 구성된다. 또한 클로로실란계 원료 가스 공급계를 단순히, 클로로실란계 원료 공급계라고도 부른다. 또한 제2 가스 공급계에 의해 반응 가스 공급계(제1 반응 가스 공급계), 즉 아민계 가스 공급계가 구성된다. 또한 아민계 가스 공급계를 단순히, 아민 공급계라고도 부른다. 또한 제3 가스 공급계에 의해 반응 가스 공급계(제2 반응 가스 공급계), 즉 산화 가스 공급계로서의 산소 함유 가스 공급계가 구성된다. 또한 제4 가스 공급계에 의해 개질 가스 공급계, 즉 질화 가스 공급계로서의 질소 함유 가스 공급계가 구성된다.

[0047] 반응관(203)에는 처리실(201) 내의 분위기를 배기하는 배기관(231)이 설치된다. 도 2에 도시하는 바와 같이 횡단면시(橫斷面視)에서 배기관(231)은 반응관(203)의 제1 노즐(249a)의 가스 공급공(250a), 제2 노즐(249b)의 가스 공급공(250b), 및 제3 노즐(249c)의 가스 공급공(250c)이 설치되는 측과 대향하는 측, 즉 웨이퍼(200)를 개재하여 가스 공급공(250a, 250b, 250c)과는 반대측에 설치된다. 또한 도 1에 도시하는 바와 같이 종단면시에서 배기관(231)은 가스 공급공(250a, 250b, 250c)이 설치되는 개소보다도 하방에 설치된다. 이 구성에 의해 가스 공급공(250a, 250b, 250c)으로부터 처리실(201) 내의 웨이퍼(200)의 근방에 공급된 가스는 수평 방향, 즉 웨이퍼(200)의 표면과 평행한 방향을 향해서 흐른 뒤, 하방을 향해서 흐르고 배기관(231)으로부터 배기된다. 처리실

(201) 내에서의 가스의 주된 흐름이 수평 방향으로 향하는 흐름이 된다는 것은 전술한 바와 같다.

- [0048] 배기관(231)에는 처리실(201) 내의 압력을 검출하는 압력 검출기(압력 검출부)로서의 압력 센서(245) 및 압력 조절기(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 밸브 개도(開度)를 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. 배기계는 진공 펌프(246)를 작동시키면서 압력 센서(245)에 의해 검출된 압력 정보에 기초하여 APC밸브(244)의 밸브의 개도를 조절하는 것에 의해 처리실(201) 내의 압력이 소정의 압력(진공도)이 되도록 진공 배기할 수 있도록 구성된다.
- [0049] 반응관(203)의 하방에는 반응관(203)의 하단 개구를 기밀하게 폐쇄 가능한 노구 개체(蓋體)로서의 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 부재(部材)로서의 O링(220)이 설치된다. 쉘 캡(219)의 처리실(201)과 반대측에는 후술하는 기관 보지구로서의 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(昇降) 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. 또한 반응관(203)의 하방에는 보트 엘리베이터(115)에 의해 쉘 캡(219)을 강하시키는 동안에 반응관(203)의 하단 개구를 기밀하게 폐쇄 가능한 노구 개체로서의 셔터(219s)가 설치된다. 셔터(219s)는 쉘 캡(219)과 마찬가지로 예컨대 스텐레스 등의 금속으로 구성되고 원반 형상으로 형성된다. 셔터(219s)의 상면에는 반응관(203)의 하단과 당접하는 쉘 부재로서의 O링(220c)이 설치된다. 셔터(219s)의 개폐 동작(승강 동작이나 회동 동작 등)은 반응관(203)의 외부에 설치된 셔터 개폐 기구(115s)에 의해 제어되도록 구성된다.
- [0050] 기관 지지구로서의 보트(217)는 예컨대 석영이나 탄화실리콘 등의 내열성 재료로 이루어지고, 복수 매의 웨이퍼(200)를 수평 자세로 또한 서로 중심을 맞춘 상태로 정렬시켜서 다단으로 지지하도록 구성된다. 또한 보트(217)의 하부에는 예컨대 석영이나 탄화실리콘 등의 내열성 재료로 이루어지는 단열 부재(218)가 설치되어, 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 이 단열판들을 수평 자세로 다단으로 지지하는 단열판 홀더에 의해 구성해도 좋다.
- [0051] 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, 249b, 249c)과 마찬가지로 L자형으로 구성되고, 반응관(203)의 내벽을 따라 설치된다.
- [0052] 도 3에 도시되는 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.
- [0053] 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 성막 처리나 부생성물의 개질 처리(NH₃가스 퍼지)의 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(單體)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 보지되는 메모리 영역(work area)으로서 구성된다.

- [0054] I/O 포트(121d)는 전술한 매스 플로우 컨트롤러(241a, 241b, 241c, 241d, 241e, 241f, 241g), 밸브(243a, 243b, 243c, 243d, 243e, 243f, 243g), 압력 센서(245), APC밸브(244), 진공 펌프(246), 히터(207), 온도 센서(263), 회전 기구(267), 보트 엘리베이터(115), 셔터 개폐 기구(115s) 등에 접속된다.
- [0055] CPU(121a)는 기억 장치(121c)로부터 제어 프로그램을 판독해서 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 매스 플로우 컨트롤러(241a, 241b, 241c, 241d, 241e, 241f, 241g)에 의한 각종 가스의 유량 조정 동작, 밸브(243a, 243b, 243c, 243d, 243e, 243f, 243g)의 개폐 동작, APC밸브(244)의 개폐 동작 및 압력 센서(245)에 기초하는 APC밸브(244)에 의한 압력 조정 동작, 온도 센서(263)에 기초하는 히터(207)의 온도 조정 동작, 진공 펌프(246)의 기동 및 정지, 회전 기구(267)에 의한 보트(217)의 회전 및 회전 속도 조절 동작, 보트 엘리베이터(115)에 의한 보트(217)의 승강 동작, 셔터 개폐 기구(115s)에 의한 셔터(219s)의 개폐 동작 등을 제어하도록 구성된다.
- [0056] 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.
- [0057] (2) 기관 처리 공정
- [0058] 다음으로 전술한 기관 처리 장치의 처리로(202)를 이용하여 반도체 장치(디바이스)의 제조 공정의 일 공정으로서, 처리 용기[처리실(201)] 내의 웨이퍼(200) 상에 박막을 형성한 후, 처리 용기 내에 부착된 불안정한 부생성물을 안정된 물질로 개질하는 방법의 예에 대해서 설명한다. 또한 이하의 설명에서 기관 처리 장치를 구성하는 각(各) 부(部)의 동작은 컨트롤러(121)에 의해 제어된다.
- [0059] 본 실시 형태에서는,
- [0060] 처리 용기 내의 웨이퍼(200)에 대하여 소정 원소와 할로젠 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 공정과, 처리 용기 내의 웨이퍼(200)에 대하여 아민계 가스를 공급하는 공정을 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 웨이퍼(200) 상에 적어도 소정 원소 및 탄소를 포함하는 박막을 형성하는 공정; 및
- [0061] 박막 형성 후의 처리 용기 내에 질화 가스를 공급하는 것에 의해 처리 용기 내에 부착된 부생성물을 개질하는 공정;을 실시한다.
- [0062] 구체적으로는,
- [0063] 처리 용기 내의 웨이퍼(200)에 대하여 소정 원소와 할로젠 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 공정과, 처리 용기 내의 웨이퍼(200)에 대하여 아민계 가스를 공급하는 공정과, 처리 용기 내의 웨이퍼(200)에 대하여 산화 가스를 공급하는 공정을 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 웨이퍼(200) 상에 소정 원소, 산소, 탄소 및 질소를 포함하는 박막, 또는 소정 원소, 산소 및 탄소를 포함하는 박막을 형성하는 공정; 및
- [0064] 박막 형성 후의 처리 용기 내에 질화 가스를 공급하는 것에 의해 처리 용기 내에 부착된 부생성물을 개질하는 공정;을 실시한다.
- [0065] 또한 상기에서 「소정 횟수 수행한다」는 것은 1회 또는 복수 회 수행하는 것, 즉 1회 이상 수행하는 것을 의미한다.
- [0066] 또한 본 실시 형태에서는 형성하는 박막의 조성비가 화학량론 조성, 또는 화학량론 조성과는 다른 소정의 조성비가 되도록 하는 것을 목적으로 하여, 형성하는 박막을 구성하는 복수의 원소를 포함하는 복수 종류의 가스의 공급 조건을 제어한다. 예컨대 형성하는 박막을 구성하는 복수의 원소 중 적어도 하나의 원소가 다른 원소보다도 화학량론 조성에 대하여 과잉이 되도록 하는 것을 목적으로 하여 공급 조건을 제어한다. 이하, 형성하는 박

막을 구성하는 복수의 원소의 비율, 즉 박막의 조성비를 제어하면서 성막을 수행하는 예에 대해서 설명한다.

[0067] 이하, 본 실시 형태의 성막 시퀀스를 도 4, 도 5를 이용하여 구체적으로 설명한다. 도 4는 본 실시 형태에서의 성막 플로우를 도시하는 도면이다. 도 5는 본 실시 형태의 성막 시퀀스 및 부생성물의 개질 처리(NH₃가스 퍼지) 시퀀스에서의 가스 공급의 타이밍을 도시하는 도면이다.

[0068] 또한 여기서는,

[0069] 처리 용기 내의 웨이퍼(200)에 대하여 원료 가스로서 클로로실란계 원료 가스인 HCDS가스를 공급하는 공정과, 처리 용기 내의 웨이퍼(200)에 대하여 아민계 가스로서 TEA가스를 공급하는 공정을 교호적으로 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 웨이퍼(200) 상에 소정 원소, 질소 및 탄소를 포함하는 제1층을 형성하는 공정과,

[0070] 처리 용기 내의 웨이퍼(200)에 대하여 산화 가스로서 O₂가스를 공급하는 것에 의해 제1층을 개질하여 제2층으로서 실리콘 산탄질화층(SiOCN층) 또는 실리콘 산탄화층(SiOC층)을 형성하는 공정,

[0071] 을 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 웨이퍼(200) 상에 소정 조성 및 소정 막 두께의 실리콘계 절연막인 실리콘 산탄질화막(SiOCN막) 또는 실리콘 산탄화막(SiOC막)을 형성하는 공정; 및

[0072] SiOCN막 또는 SiOC막 형성 후의 처리 용기 내에 질화 가스로서 NH₃가스를 공급하는 것에 의해 처리 용기 내에 부착된 부생성물을 개질하는 공정;

[0073] 을 실시하는 예에 대해서 설명한다.

[0074] 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.

[0075] 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 경우는 「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.

[0076] 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.

[0077] (웨이퍼 차지 및 보트 로드)

[0078] 복수 매의 웨이퍼(200)가 보트(217)에 장전(裝填)(웨이퍼 차지)되면, 셔터 개폐 기구(115s)에 의해 셔터(219s)가 이동시켜져서 반응관(203)의 하단 개구가 개방된다. 도 1에 도시되는 바와 같이 복수 매의 웨이퍼(200)를 지지한 보트(217)는 보트 엘리베이터(115)에 의해 들어 올려져서 처리실(201) 내에 반입(보트 로드)된다. 이 상태에서 쉘 캡(219)은 0링(220)을 개재하여 반응관(203)의 하단을 밀봉한 상태가 된다.

[0079] (압력 조정 및 온도 조정)

[0080] 처리실(201) 내가 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 완료할 때까지의 사이는 상시 작동시킨 상태를 유지한다. 또한 처리실(201) 내가 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 완료할 때까지의 사이는 계속해서 수행된다. 계속해서 회전 기구(267)에 의해 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 완료할 때까지의 사이는 계속해서 수행된다.

- [0081] [실리콘 산탄질화막 또는 실리콘 산탄화막 형성 공정]
- [0082] 그 후, 다음 3개의 스텝, 즉 스텝1~3을 순차 실행한다.
- [0083] [스텝1]
- [0084] (HCDS가스 공급)
- [0085] 제1 가스 공급관(232a)의 밸브(243a)를 열어 제1 가스 공급관(232a) 내에 HCDS가스를 흘린다. 제1 가스 공급관(232a) 내를 흐른 HCDS가스는 매스 플로우 컨트롤러(241a)에 의해 유량 조정된다. 유량 조정된 HCDS가스는 제1 노즐(249a)의 가스 공급공(250a)으로부터 처리실(201) 내에 공급되고 배기관(231)으로부터 배기된다. 이 때 웨이퍼(200)에 대하여 HCDS가스가 공급된다. 이 때 동시에 밸브(243e)를 열어 제1 불활성 가스 공급관(232e) 내에 불활성 가스로서의 N₂가스를 흘린다. 제1 불활성 가스 공급관(232e) 내를 흐른 N₂가스는 매스 플로우 컨트롤러(241e)에 의해 유량 조정된다. 유량 조정된 N₂가스는 HCDS가스와 함께 처리실(201) 내에 공급되고 배기관(231)으로부터 배기된다.
- [0086] 또한 이 때 제2 노즐(249b), 제3 노즐(249c) 내로의 HCDS가스의 침입을 방지하기 위하여 밸브(243f, 243g)를 열어 제2 불활성 가스 공급관(232f), 제3 불활성 가스 공급관(232g) 내에 N₂가스를 흘린다. N₂가스는 제2 가스 공급관(232b), 제3 가스 공급관(232c), 제2 노즐(249b), 제3 노즐(249c)을 개재하여 처리실(201) 내에 공급되고 배기관(231)으로부터 배기된다.
- [0087] 이 때 APC밸브(244)를 적절히 조정하여 처리실(201) 내의 압력을 예컨대 1~13,300Pa, 바람직하게는 20~1,330Pa의 범위 내의 압력으로 한다. 매스 플로우 컨트롤러(241a)로 제어하는 HCDS가스의 공급 유량은 예컨대 1~1,000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. 매스 플로우 컨트롤러(241e, 241f, 241g)로 제어하는 N₂가스의 공급 유량은 각각 예컨대 100~10,000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. HCDS가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급하는 시간, 즉 가스 공급 시간(조사 시간)은 예컨대 1~120초, 바람직하게는 1~60초의 범위 내의 시간으로 한다. 이 때 히터(207)의 온도는 웨이퍼(200)의 온도가 예컨대 250~700℃, 바람직하게는 300~650℃, 보다 바람직하게는 350~600℃의 범위 내의 온도가 될 수 있는 온도로 설정한다. 또한 웨이퍼(200)의 온도가 250℃ 미만이면 웨이퍼(200) 상에 HCDS가 화학 흡착하기 어려워져서 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 HCDS를 보다 충분히 흡착시키는 것이 가능해지고, 보다 충분한 성막 속도를 얻을 수 있다. 또한 웨이퍼(200)의 온도가 700℃를 초과하면 CVD반응이 강해지는데[기상(氣相) 반응이 지배적이 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 있어 그 제어가 가능해진다. 특히 웨이퍼(200)의 온도를 650℃ 이하, 또한 600℃ 이하로 하는 것에 의해 표면 반응이 지배적이게 되어 막 두께 균일성을 확보하기 쉬워져 그 제어가 용이해진다. 따라서 웨이퍼(200)의 온도는 250~700℃, 바람직하게는 300~650℃, 보다 바람직하게는 350~600℃의 범위 내의 온도로 하는 것이 좋다.
- [0088] 전술한 조건 하에서 웨이퍼(200)에 대하여 HCDS가스를 공급하는 것에 의해 웨이퍼(200)[표면의 하지막(下地膜)] 상에 소정 원소(실리콘)와 할로젠 원소(염소)를 포함하는 초기층으로서, 예컨대 1원자층 미만으로부터 수원자층 정도의 두께의 염소(Cl)를 포함하는 실리콘 함유층이 형성된다. Cl을 포함하는 실리콘 함유층은 HCDS가스의 흡착층이어도 좋고, Cl을 포함하는 실리콘층(Si층)이어도 좋고, 그 양방을 포함해도 좋다.
- [0089] 여기서 Cl을 포함하는 실리콘층이란 실리콘(Si)에 의해 구성되고 Cl을 포함하는 연속적인 층 외에 불연속적인 층이나, 이들이 중첩하여 이루어지는 Cl을 포함하는 실리콘 박막도 포함하는 층이다. 또한 Si에 의해 구성되고 Cl을 포함하는 연속적인 층을 Cl을 포함하는 실리콘 박막이라고 부르는 경우도 있다. 또한 Cl을 포함하는 실리콘층을 구성하는 Si는 Cl과의 결합이 완전히 끊기지 않은 것 외에 Cl과의 결합이 완전히 끊긴 것도 포함한다.
- [0090] 또한 HCDS가스의 흡착층은 HCDS가스의 가스 분자의 연속적인 화학 흡착층 외에 불연속적인 화학 흡착층도 포함한다. 즉 HCDS가스의 흡착층은 HCDS분자로 구성되는 1분자층 또는 1분자층 미만의 두께의 화학 흡착층을 포함한다. 또한 HCDS가스의 흡착층을 구성하는 HCDS(Si₂Cl₆) 분자는 Si와 Cl의 결합이 일부 끊긴 것(Si_xCl_y분자)도 포함한다. 즉 HCDS가스의 흡착층은 Si₂Cl₆분자 및/또는 Si_xCl_y분자의 연속적인 화학 흡착층이나 불연속적인 화학 흡착층을 포함한다.
- [0091] 또한 1원자층 미만의 두께의 층이란 불연속적으로 형성되는 원자층을 의미하고, 1원자층의 두께의 층이란 연속

적으로 형성되는 원자층을 의미한다. 또한 1분자층 미만의 두께의 층이란 불연속적으로 형성되는 분자층을 의미하고, 1분자층의 두께의 층이란 연속적으로 형성되는 분자층을 의미한다.

- [0092] HCDS가스가 자기분해(自己分解)(열분해)하는 조건 하, 즉 HCDS의 열분해 반응이 발생하는 조건 하에서는 웨이퍼(200) 상에 Si가 퇴적하는 것에 의해 C1을 포함하는 실리콘층이 형성된다. HCDS가스가 자기분해(열분해)하지 않는 조건 하, 즉 HCDS의 열분해 반응이 발생하지 않는 조건 하에서는 웨이퍼(200) 상에 HCDS가스가 흡착하는 것에 의해 HCDS가스의 흡착층이 형성된다. 또한 웨이퍼(200) 상에 HCDS가스의 흡착층을 형성하는 것보다도 웨이퍼(200) 상에 C1을 포함하는 실리콘층을 형성하는 것이 성막 레이트를 높일 수 있어 바람직하다.
- [0093] 웨이퍼(200) 상에 형성되는 C1을 포함하는 실리콘 함유층의 두께가 수원자층을 넘으면, 후술하는 스텝2 및 스텝3에서의 개질의 작용이 C1을 포함하는 실리콘 함유층의 전체에 전달되지 않는다. 또한 웨이퍼(200) 상에 형성 가능한 C1을 포함하는 실리콘 함유층의 두께의 최소값은 1원자층 미만이다. 따라서 C1을 포함하는 실리콘 함유층의 두께는 1원자층 미만으로부터 수원자층 정도로 하는 것이 바람직하다. 또한 C1을 포함하는 실리콘 함유층의 두께를 1원자층 이하, 즉 1원자층 또는 1원자층 미만으로 하는 것에 의해 후술하는 스텝2 및 스텝3에서의 개질 반응의 작용을 상대적으로 높일 수 있고, 스텝2 및 스텝3에서의 개질 반응에 요하는 시간을 단축할 수 있다. 스텝1에서의 C1을 포함하는 실리콘 함유층 형성에 요하는 시간을 단축할 수 있다. 결과적으로 1사이클당의 처리 시간을 단축할 수 있고, 토탈에서의 처리 시간을 단축하는 것도 가능해진다. 즉 성막 레이트를 높게 하는 것도 가능해진다. 또한 C1을 포함하는 실리콘 함유층의 두께를 1원자층 이하로 하는 것에 의해 막 두께 균일성의 제어성을 높이는 것도 가능해진다.
- [0094] (잔류 가스 제거)
- [0095] 초기층으로서의 C1을 포함하는 실리콘 함유층이 형성된 후, 제1 가스 공급관(232a)의 밸브(243a)를 닫고 HCDS가스의 공급을 정지한다. 이 때 배기관(231)의 APC밸브(244)는 연 상태로 하여 진공 펌프(246)에 의해 처리실(201) 내를 진공 배기하고, 처리실(201) 내에 잔류하는 미반응 또는 초기층 형성에 기여한 후의 HCDS가스를 처리실(201) 내로부터 배제한다. 또한 이 때 밸브(243e, 243f, 243g)는 연 상태로 하여 불활성 가스로서의 N₂가스의 처리실(201) 내로의 공급을 유지한다. N₂가스는 퍼지 가스로서 작용하고, 이에 의해 처리실(201) 내에 잔류하는 미반응 또는 초기층 형성에 기여한 후의 HCDS가스를 처리실(201) 내로부터 배제하는 효과를 높일 수 있다.
- [0096] 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 스텝2에서 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 스텝2에서 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.
- [0097] 클로로실란계 원료 가스로서는 헥사클로로디실란(Si₂Cl₆, 약칭: HCDS) 가스 외에 테트라클로로실란, 즉 실리콘테트라클로라이드(SiCl₄, 약칭: STC) 가스, 트리클로로실란(SiHCl₃, 약칭: TCS) 가스, 디클로로실란(SiH₂Cl₂, 약칭: DCS) 가스, 모노클로로실란(SiH₃Cl, 약칭: MCS) 가스 등의 무기 원료 가스를 이용해도 좋다. 불활성 가스로서는 N₂가스 외에 Ar가스, He가스, Ne가스, Xe가스 등의 희가스를 이용해도 좋다.
- [0098] [스텝2]
- [0099] (TEA가스 공급)
- [0100] 스텝1이 종료되고 처리실(201) 내의 잔류 가스를 제거한 후, 제2 가스 공급관(232b)의 밸브(243b)를 열어 제2 가스 공급관(232b) 내에 TEA가스를 흘린다. 제2 가스 공급관(232b) 내를 흐른 TEA가스는 매스 플로우 컨트롤러(241b)에 의해 유량 조정된다. 유량 조정된 TEA가스는 제2 노즐(249b)의 가스 공급공(250b)으로부터 처리실(201) 내로 공급된다. 처리실(201) 내에 공급된 TEA가스는 열로 활성화(여기)되고 배기관(231)으로부터 배기된다. 이 때 웨이퍼(200)에 대하여 열로 활성화된 TEA가스가 공급된다. 이 때 동시에 밸브(243f)를 열어 제2 불활성 가스 공급관(232f) 내에 불활성 가스로서의 N₂가스를 흘린다. 제2 불활성 가스 공급관(232f) 내를 흐른 N₂가스는 매스 플로우 컨트롤러(241f)에 의해 유량 조정된다. 유량 조정된 N₂가스는 TEA가스와 함께 처리실(201) 내에 공급되고 배기관(231)으로부터 배기된다.

- [0101] 또한 이 때 제1 노즐(249a), 제3 노즐(249c) 내로의 TEA가스의 침입을 방지하기 위해서 밸브(243e, 243g)를 열어 제1 불활성 가스 공급관(232e), 제3 불활성 가스 공급관(232g) 내에 N₂가스를 흘린다. N₂가스는 제1 가스 공급관(232a), 제3 가스 공급관(232c), 제1 노즐(249a), 제3 노즐(249c)을 개재하여 처리실(201) 내에 공급되고 배기관(231)으로부터 배기된다.
- [0102] 이 때 APC밸브(244)를 적절히 조정하여 처리실(201) 내의 압력을 예컨대 1~13,300Pa, 바람직하게는 399~3,990Pa의 범위 내의 압력으로 한다. 처리실(201) 내의 압력을 이와 같은 비교적 높은 압력대로 하는 것에 의해 TEA가스를 논플라즈마로 열적으로 활성화시키는 것이 가능해진다. 또한 TEA가스를 열로 활성화시켜서 공급하는 것에 의해 소프트한 반응을 발생시킬 수 있어 후술하는 개질을 소프트하게 수행할 수 있다. 매스 플로우 컨트롤러(241b)로 제어하는 TEA가스의 공급 유량은 예컨대 100~2,000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. 매스 플로우 컨트롤러(241f, 241e, 241g)로 제어하는 N₂가스의 공급 유량은 각각 예컨대 100~10,000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. 이 때 처리실(201) 내에서의 TEA가스의 분압은 예컨대 0.01~12,667Pa의 범위 내의 압력으로 한다. 열로 활성화시킨 TEA가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급하는 시간, 즉 가스 공급 시간(조사 시간)은 예컨대 1~120초, 바람직하게는 1~60초의 범위 내의 시간으로 한다. 이 때의 히터(207)의 온도는 스텝1과 마찬가지로 웨이퍼(200)의 온도가 예컨대 250~700℃, 바람직하게는 300~650℃, 보다 바람직하게는 350~600℃의 범위 내의 온도가 될 수 있는 온도로 설정한다.
- [0103] 전술한 조건 하에서 웨이퍼(200)에 대하여 TEA가스를 공급하는 것에 의해 스텝1에서 웨이퍼(200) 상에 형성된 초기층으로서의 C1을 포함하는 실리콘 함유층과 TEA가스를 반응시킬 수 있다. 즉 초기층으로서의 C1을 포함하는 실리콘 함유층에 포함되는 할로젠 원소의 원자(C1원자)와, TEA가스에 포함되는 리간드(에틸기)를 반응시킬 수 있다. 이로 인해 초기층에 포함되는 C1 중 적어도 일부의 C1을 초기층으로부터 인발(引拔)하는(분리시키는) 것과 함께 TEA가스에 포함되는 복수의 에틸기 중 적어도 일부의 에틸기를 TEA가스로부터 분리시킬 수 있다. 그리고 적어도 일부의 에틸기가 분리한 TEA가스의 N과, 초기층에 포함되는 Si를 결합시킬 수 있다. 즉 TEA가스를 구성하는 N으로서 적어도 일부의 에틸기가 분리되고 미결합수(댕글링 본드)를 포함하게 된 N과 초기층에 포함되고 미결합수를 포함하게 된 Si 또는 미결합수를 포함했던 Si를 결합시켜서 Si-N결합을 형성하는 것이 가능해진다. 또한 이 때 TEA가스의 리간드인 에틸기에 포함되는 C나 에틸기에 포함되어 있었던 C와 초기층에 포함되는 Si를 결합시켜서 Si-C결합을 형성하는 것도 가능해진다. 그 결과, 초기층 중으로부터 C1이 탈리(脫離)하는 것과 함께 초기층 중에 N성분이 새로 취입(取入)된다. 또한 이 때 초기층 중에 C성분도 새로 취입된다.
- [0104] TEA가스를 전술한 조건 하에서 공급하는 것에 의해 초기층으로서의 C1을 포함하는 실리콘 함유층과 TEA가스를 적절하게 반응시킬 수 있어, 전술한 일련의 반응을 발생시키는 것이 가능해진다.
- [0105] 이 일련의 반응에 의해 초기층 중으로부터 C1이 탈리하는 것과 함께 초기층 중에 N성분과 C성분이 새로 취입되고, 초기층으로서의 C1을 포함하는 실리콘 함유층은 실리콘(Si), 질소(N) 및 탄소(C)를 포함하는 제1층, 즉 실리콘 탄질화층(SiCN층)으로 변화된다(개질된다). 제1층은 1원자층 미만으로부터 수원자층 정도의 두께의 Si, N 및 C를 포함하는 층이 된다. 또한 제1층은 Si성분의 비율과 C성분의 비율이 비교적 많은 층, 즉 Si리치이고 또한 C리치의 층이 된다.
- [0106] 또한 제1층으로서의 Si, N 및 C를 포함하는 층을 형성할 때, C1을 포함하는 실리콘 함유층에 포함되었던 염소(C1)나 TEA가스에 포함되었던 수소(H)는 TEA가스에 의한 C1을 포함하는 실리콘 함유층의 개질 반응의 과정에서 예컨대 염소(Cl₂) 가스나 수소(H₂) 가스나 염화수소(HCl) 가스 등의 가스상(狀) 물질을 구성하고 배기관(231)을 개재하여 처리실(201) 내로부터 배출된다. 즉 초기층 중의 C1 등의 불순물은 초기층 중으로부터 인발되거나 탈리하는 것에 의해 초기층으로부터 분리된다. 이에 의해 제1층은 초기층에 비해 C1 등의 불순물이 적은 층이 된다.
- [0107] (잔류 가스 제거)
- [0108] 제1층이 형성된 후, 제2 가스 공급관(232b)의 밸브(243b)를 닫고, TEA가스의 공급을 정지한다. 이 때 배기관(231)의 APC밸브(244)는 연 상태로 하고 진공 펌프(246)에 의해 처리실(201) 내를 진공 배기하여, 처리실(201) 내에 잔류하는 미반응 또는 제1층 형성에 기여한 후의 TEA가스나 반응 부생성물을 처리실(201) 내로부터 배제한다. 또한 이 때 밸브(243f, 243e, 243g)는 연 상태로 하여 불활성 가스로서의 N₂가스의 처리실(201) 내로의 공급을 유지한다. N₂가스는 퍼지 가스로서 작용하고, 이에 의해 처리실(201) 내에 잔류하는 미반응 또는 제1층 형성에 기여한 후의 TEA가스나 반응 부생성물을 처리실(201) 내로부터 배제하는 효과를 높일 수 있다.

- [0109] 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 스텝3에서 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 스텝3에서 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.
- [0110] 아민계 가스로서는 트리에틸아민[(C₂H₅)₃N, 약칭: 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, 트리아이소프로필아민([(CH₃)₂CH]₃N, 약칭: TIPA), 디이소프로필아민([(CH₃)₂CH]₂NH, 약칭: DIPA), 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 트리아이소부틸아민([(CH₃)₂CHCH₂]₃N, 약칭: TIBA), 디이소부틸아민([(CH₃)₂CHCH₂]₂NH, 약칭: DIBA), 모노이소부틸아민[(CH₃)₂CHCH₂NH₂, 약칭: MIBA] 등을 기화한 이소부틸아민계 가스를 바람직하게 이용할 수 있다. 즉 아민계 가스로서는 예컨대 (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}(식 중, x는 1~3의 정수) 중 적어도 1종류의 가스를 바람직하게 이용할 수 있다.
- [0111] 또한 아민계 가스로서는 탄소, 질소 및 수소의 3원소로 구성되고, 그 조성식 중(1분자 중)에서 질소 원자의 수보다도 탄소 원자의 수가 더 많은 가스를 이용하는 것이 바람직하다. 즉 아민계 가스로서는 TEA, DEA, MEA, TMA, DMA, TPA, DPA, MPA, TIPA, DIPA, MIPA, TBA, DBA, MBA, TIBA, DIBA 및 MIBA로 이루어지는 군(群)으로부터 선택되는 적어도 1개의 아민을 포함하는 가스를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0112] 원료 가스로서 HCDS가스 등과 같은 소정 원소(실리콘)와 할로젠 원소(염소)를 포함하는 클로로실란계 원료 가스를 이용하는 경우에, 제1 반응 가스로서 TEA가스나 DEA가스 등과 같은 탄소, 질소 및 수소의 3원소로 구성되고 그 조성식 중(1분자 중)에서 질소 원자의 수보다도 탄소 원자의 수가 더 많은 아민계 가스를 이용하는 것에 의해, 스텝2에서 형성되는 제1층 중의 탄소 농도, 즉 후술하는 소정 횟수 실시 공정에서 형성되는 SiOC막 또는 SiOC막 중의 탄소 농도를 높일 수 있다.
- [0113] 이에 대하여 원료 가스로서 HCDS가스 등과 같은 소정 원소(실리콘)와 할로젠 원소(염소)를 포함하는 클로로실란계 원료 가스를 이용하는 경우에, 제1 반응 가스로서 MMA가스 등의 아민계 가스나 후술하는 MMH가스나 DMH가스 등의 유기 히드라진계 가스 등과 같은 탄소, 질소 및 수소의 3원소로 구성되고 그 조성식 중(1분자 중)에서 질소 원자의 수보다도 탄소 원자의 수가 더 많지 않은 가스를 이용하는 경우, 제1층 중의 탄소 농도, 즉 SiOC막 또는 SiOC막 중의 탄소 농도를 제1 반응 가스로서 탄소, 질소 및 수소의 3원소로 구성되고 그 조성식 중(1분자 중)에서 질소 원자의 수보다도 탄소 원자의 수가 더 많은 아민계 가스를 이용하는 경우만큼 높일 수 없어 적절한 탄소 농도를 실현하는 것이 곤란해진다.
- [0114] 또한 아민계 가스로서는 그 조성식 중(1분자 중)에서 탄소(C) 원자를 포함하는 리간드를 복수 포함하는 가스, 즉 그 조성식 중(1분자 중)에서 알킬기 등의 탄화수소기를 복수 포함하는 가스를 이용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는 아민계 가스로서는 그 조성식 중(1분자 중)에서 탄소(C) 원자를 포함하는 리간드(알킬기 등의 탄화수소기)를 3개, 또는 2개 포함하는 가스를 이용하는 것이 바람직하고, 예컨대 TEA, DEA, TMA, DMA, TPA, DPA, TIPA, DIPA, TBA, DBA, TIBA 및 DIBA로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 아민을 포함하는 가스를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0115] 원료 가스로서 HCDS가스와 같은 소정 원소(실리콘)와 할로젠 원소(염소)를 포함하는 클로로실란계 원료 가스를 이용하는 경우에, 제1 반응 가스로서 TEA가스나 DEA가스 등과 같은 탄소, 질소 및 수소의 3원소로 구성되고 그 조성식 중(1분자 중)에서 탄소 원자를 포함하는 리간드를 복수 포함하는 아민계 가스, 즉 그 조성식 중(1분자 중)에서 알킬기 등의 탄화수소기를 복수 포함하는 아민계 가스를 이용하는 것에 의해, 제1층 중의 탄소 농도, 즉 SiOC막 또는 SiOC막 중의 탄소 농도를 더 높일 수 있다.

- [0116] 이에 대하여 원료 가스로서 HCDS가스 등과 같은 실리콘과 할로젠 원소(염소)를 포함하는 클로로실란계 원료 가스를 이용하는 경우에, 제1 반응 가스로서 MMA가스 등의 아민계 가스나 후술하는 MMH가스 등의 유기 히드라진계 가스 등과 같은 그 조성식 중(1분자 중)에서 탄소 원자를 포함하는 리간드를 복수 포함하지 않는 가스를 이용하는 경우, 제1층 중의 탄소 농도, 즉 SiOCN막 또는 SiOC막 중의 탄소 농도를 제1 반응 가스로서 그 조성식 중(1분자 중)에서 탄소 원자를 포함하는 리간드를 복수 포함하는 아민계 가스를 이용하는 경우만큼 높일 수 없어 적절한 탄소 농도를 실현하는 것이 곤란해진다.
- [0117] 또한 제1 반응 가스로서 DEAG가스 등과 같은 그 조성식 중(1분자 중)에서 탄소 원자를 포함하는 리간드(알킬기 등의 탄화수소기)를 2개 포함하는 아민계 가스를 이용하는 것에 의해 TEAG가스 등과 같은 그 조성식 중(1분자 중)에서 탄소 원자를 포함하는 리간드(알킬기 등의 탄화수소기)를 3개 포함하는 아민계 가스를 이용하는 경우보다도 사이클 레이트(단위 사이클당 형성되는 SiOCN층 또는 SiOC층의 두께)를 향상시키는 것이 가능해지고, 또한 제1층 중의 탄소 농도에 대한 질소 농도의 비율(질소 농도 / 탄소 농도비), 즉 SiOCN막 또는 SiOC막 중의 탄소 농도에 대한 질소 농도의 비율(질소 농도 / 탄소 농도비)을 높이는 것이 가능해진다.
- [0118] 반대로 제1 반응 가스로서 TEAG가스 등과 같은 그 조성식 중(1분자 중)에서 탄소 원자를 포함하는 리간드(알킬기 등의 탄화수소기)를 3개 포함하는 아민계 가스를 이용하는 것에 의해, DEAG가스 등과 같은 그 조성식 중(1분자 중)에서 탄소 원자를 포함하는 리간드(알킬기 등의 탄화수소기)를 2개 포함하는 아민계 가스를 이용하는 경우보다도 제1층 중의 질소 농도에 대한 탄소 농도의 비율(탄소 농도 / 질소 농도비), 즉 SiOCN막 또는 SiOC막 중의 질소 농도에 대한 탄소 농도의 비율(탄소 농도/질소 농도비)을 높이는 것이 가능해진다.
- [0119] 즉 제1 반응 가스에 포함되는 탄소 원자를 포함하는 리간드의 수(알킬기 등의 탄화수소기의 수)에 의해 즉 제1 반응 가스 가스종을 적절하게 변경하는 것에 의해, 사이클 레이트나 형성하는 SiOCN막, 또는 SiOC막 중의 질소 농도나 탄소 농도를 미조정(微調整)하는 것이 가능해진다.
- [0120] 또한 제1 반응 가스로서의 아민계 가스의 가스종(조성)을 적절하게 선택하는 것에 의해 SiOCN막 또는 SiOC막 중의 탄소 농도를 높일 수 있다는 것은 전술한 바와 같지만, 이 탄소 농도를 더 높이기 위해서는 예컨대 아민계 가스(TEAG가스)를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력을 스텝1에서 클로로실란계 원료 가스(HCDS가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력보다도 크게 하는 것이 바람직하고, 또한 후술하는 스텝3에서 산소 함유 가스(O₂가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력보다도 크게 하는 것이 바람직하다. 또한 이와 같은 경우, 스텝3에서 O₂가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력은 스텝1에서 HCDS가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력보다도 크게 하는 것이 바람직하다. 즉 HCDS가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력을 P₁[Pa]으로 하고, TEAG가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력을 P₂[Pa]로 하고, O₂가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력을 P₃[Pa]로 하였을 때, 압력 P₁~P₃를 P₂>P₁, P₃의 관계를 만족시키도록 각각 설정하는 것이 바람직하고, 또한 P₂>P₃>P₁의 관계를 만족시키도록 각각 설정하는 것이 보다 바람직하다. 즉 TEAG가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력은 스텝1~3 중에서 가장 높게 하는 것이 바람직하다.
- [0121] 반대로 SiOCN막 또는 SiOC막 중의 탄소 농도의 증가량을 적절하게 억제하기 위해서는 아민계 가스(TEAG가스)를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력을 후술하는 스텝3에서 산소 함유 가스(O₂가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력 이하의 압력으로 설정하거나, 스텝1에서 클로로실란계 원료 가스(HCDS가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력 이하의 압력으로 설정하는 것이 바람직하다. 즉 전술한 압력 P₁~P₃를 P₃≧P₂의 관계를 만족시키도록 설정하거나, 또한 P₃, P₁≧P₂의 관계를 만족시키도록 설정하는 것이 바람직하다.
- [0122] 즉 아민계 가스를 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력을 적절하게 제어하는 것에 의해 형성하는 SiOCN막 또는 SiOC막 중의 탄소 농도를 미조정하는 것이 가능해진다.
- [0123] 불활성 가스로서는 N₂가스 외에 Ar가스, He가스, Ne가스, Xegas 등 희가스를 이용해도 좋다.
- [0124] [스텝3]
- [0125] (O₂가스 공급)

- [0126] 스텝2가 종료되고 처리실(201) 내의 잔류 가스를 제거한 후, 제3 가스 공급관(232c)의 밸브(243c)를 열어 제3 가스 공급관(232c) 내에 O₂가스를 흘린다. 제3 가스 공급관(232c) 내를 흐른 O₂가스는 매스 플로우 컨트롤러(241c)에 의해 유량 조정된다. 유량 조정된 O₂가스는 제3 노즐(249c)의 가스 공급공(250c)으로부터 처리실(201) 내로 공급된다. 처리실(201) 내에 공급된 O₂가스는 열로 활성화(여기)되어 배기관(231)으로부터 배기된다. 이 때 웨이퍼(200)에 대하여 열로 활성화된 O₂가스가 공급된다. 이 때 동시에 밸브(243g)를 열어 제3 불활성 가스 공급관(232g) 내에 N₂가스를 흘린다. N₂가스는 O₂가스와 함께 처리실(201) 내에 공급되고 배기관(231)으로부터 배기된다. 또한 이 때 제1 노즐(249a), 제2 노즐(249b) 내로의 O₂가스의 침입을 방지하기 위해서 밸브(243e, 243f)를 열어 제1 불활성 가스 공급관(232e), 제2 불활성 가스 공급관(232f) 내에 N₂가스를 흘린다. N₂가스는 제1 가스 공급관(232a), 제2 가스 공급관(232b), 제1 노즐(249a), 제2 노즐(249b)을 개재하여 처리실(201) 내에 공급되고 배기관(231)으로부터 배기된다.
- [0127] 이 때 APC밸브(244)를 적절히 조정하여 처리실(201) 내의 압력을 예컨대 1~3,000Pa의 범위 내의 압력으로 한다. 처리실(201) 내의 압력을 이와 같은 비교적 높은 압력대로 하는 것에 의해 O₂가스를 노플라즈마로 열적으로 활성화시키는 것이 가능해진다. 또한 O₂가스를 열로 활성화시켜서 공급하는 것에 의해 소프트한 반응을 발생시킬 수 있어 후술하는 산화를 소프트하게 수행할 수 있다. 매스 플로우 컨트롤러(241c)로 제어하는 O₂가스의 공급 유량은 예컨대 100~10,000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. 매스 플로우 컨트롤러(241g, 241e, 241f)로 제어하는 N₂가스의 공급 유량은 각각 예컨대 100~10,000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. 이 때 처리실(201) 내에서의 O₂가스의 분압은 0.01~2,970Pa의 범위 내의 압력으로 한다. 열로 활성화시킨 O₂가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급하는 시간, 즉 가스 공급 시간(조사 시간)은 예컨대 1~120초, 바람직하게는 1~60초의 범위 내의 시간으로 한다. 이 때의 히터(207)의 온도는 스텝1~2와 마찬가지로 웨이퍼(200)의 온도가 예컨대 250~700℃, 바람직하게는 300~650℃, 보다 바람직하게는 350~600℃의 범위 내의 온도가 될 수 있는 온도로 설정한다.
- [0128] 이 때 처리실(201) 내에 흘리는 가스는 처리실(201) 내의 압력을 높이는 것에 의해 열적으로 활성화된 O₂가스이며, 처리실(201) 내에는 HCDS가스도 TEA가스도 흘리지 않는다. 따라서 O₂가스는 기상 반응을 일으키지 않고, 활성화된 O₂가스는 스텝2에서 웨이퍼(200) 상에 형성된 Si, N 및 C를 포함하는 제1층의 적어도 일부와 반응한다. 이에 의해 제1층은 산화되어 제2층으로서 실리콘, 산소, 탄소 및 질소를 포함하는 층, 즉 실리콘 산탄질화층(SiOCN층), 또는 실리콘, 산소 및 탄소를 포함하는 층, 즉 실리콘 산탄화층(SiOC층)으로 개질된다.
- [0129] 또한 O₂가스를 열로 활성화시켜서 처리실(201) 내에 흘리는 것에 의해 제1층을 열산화하여 SiOCN층 또는 SiOC층으로 개질(변화)시킬 수 있다. 이 때 제1층에 O성분을 부가하면서 제1층을 SiOCN층 또는 SiOC층으로 개질한다. 또한 이 때 O₂가스에 의한 열산화의 작용에 의해 제1층에서의 Si-O결합이 증가하는 한편 Si-N결합, Si-C결합 및 Si-Si결합은 감소하여, 제1층에서의 N성분의 비율, C성분의 비율 및 Si성분의 비율은 감소한다. 그리고 이 때 열산화 시간을 연장하거나 열산화에서의 산화력을 높이는 것에 의해, N성분의 대부분을 탈리시켜서 N성분을 불순물 수준으로까지 감소시키거나 N성분을 실질적으로 소멸시키는 것이 가능해진다. 즉 산소 농도를 증가시키는 방향으로 또한 질소 농도, 탄소 농도 및 실리콘 농도를 감소시키는 방향으로 조성비를 변화시키면서, 제1층을 SiOCN층 또는 SiOC층으로 개질시킬 수 있다. 또한 이 때 처리실(201) 내의 압력이나 가스 공급 시간 등의 처리 조건을 제어하는 것에 의해 SiOCN층 또는 SiOC층에서의 O성분의 비율, 즉 산소 농도를 미조정할 수 있고, SiOCN층 또는 SiOC층의 조성비를 보다 치밀하게 제어할 수 있다.
- [0130] 또한 스텝1, 2에 의해 형성된 제1층에서의 C성분은 N성분에 비해 리치 상태에 있다는 것이 판명되었다. 예컨대 한 실험에서는 탄소 농도가 질소 농도의 2배 이상이 되는 경우도 있었다. 즉 O₂가스에 의한 열산화의 작용에 의해 제1층에서의 N성분이 완전히 탈리하기 전에, 즉 N성분이 잔류한 상태에서 산화를 막는 것에 의해, 제1층에는 C성분과 N성분이 잔류하여 제1층은 SiOCN층으로 개질된다. 또한 O₂가스에 의한 열산화의 작용에 의해 제1층에서의 N성분의 대부분이 탈리가 끝난 단계에서도 제1층에는 C성분이 잔류하고, 이 상태에서 산화를 막는 것에 의해 제1층은 SiOC층으로 개질된다. 즉 가스 공급 시간(산화 처리 시간)이나 산화력을 제어하는 것에 의해 C성분의 비율, 즉 탄소 농도를 제어할 수 있고, SiOCN층 및 SiOC층 중 어느 하나의 층을 조성비를 제어하면서 형성할 수 있다. 또한 이 때 처리실(201) 내의 압력이나 가스 공급 시간 등의 처리 조건을 제어하는 것에 의해 SiOCN층 또는 SiOC층에서의 O성분의 비율, 즉 산소 농도를 미조정할 수 있어, SiOCN층 또는 SiOC층의 조성비를 보다 치밀

하게 제어할 수 있다.

- [0131] 또한 이 때 제1층의 산화 반응을 포화시키지 않도록 하는 것이 바람직하다. 예컨대 스텝1, 2에서 1원자층 미만 으로부터 수원자층 정도의 두께의 제1층을 형성한 경우에는 그 제1층의 일부를 산화시키도록 하는 것이 바람직하다. 이와 같은 경우, 1원자층 미만으로부터 수원자층 정도의 두께의 제1층의 전체를 산화시키지 않도록 제1층의 산화 반응이 불포화가 되는 조건 하에서 산화를 수행한다.
- [0132] 또한 제1층의 산화 반응을 불포화로 하기 위해서는 스텝3에서의 처리 조건을 전술한 처리 조건으로 하면 좋지만, 또한 스텝3에서의 처리 조건을 다음 처리 조건으로 하는 것에 의해 제1층의 산화 반응을 불포화로 하는 것이 용이해진다.
- [0133] 웨이퍼 온도: 500~650℃
- [0134] 처리실 내 압력: 133~2,666Pa
- [0135] O₂가스 분압: 33~2,515Pa
- [0136] O₂가스 공급 유량: 1,000~5,000sccm
- [0137] N₂가스 공급 유량: 300~3,000sccm
- [0138] O₂가스 공급 시간: 6~60초
- [0139] (잔류 가스 제거)
- [0140] 제2층이 형성된 후, 제3 가스 공급관(232c)의 밸브(243c)를 닫고 O₂가스의 공급을 정지한다. 이 때 배기관(231)의 APC밸브(244)는 연 상태로 하고 진공 펌프(246)에 의해 처리실(201) 내를 진공 배기하여, 처리실(201) 내에 잔류하는 미반응 또는 제2층의 형성에 기여한 후의 O₂가스나 반응 부생성물을 처리실(201) 내로부터 배제한다. 또한 이 때 밸브(243g, 243e, 243f)는 연 상태로 하여 N₂가스의 처리실(201) 내로의 공급을 유지한다. N₂가스는 퍼지 가스로서 작용하고, 이에 의해 처리실(201) 내에 잔류하는 미반응 또는 제2층의 형성에 기여한 후의 O₂가스나 반응 부생성물을 처리실(201) 내로부터 배제하는 효과를 높일 수 있다.
- [0141] 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 스텝1에서 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 스텝1에서 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.
- [0142] 산소 함유 가스(산화 가스)로서는 O₂가스 외에 아산화질소(N₂O) 가스, 일산화질소(NO) 가스, 이산화질소(NO₂) 가스, 오존(O₃) 가스, 수소(H₂) 가스+산소(O₂) 가스, H₂가스+O₃가스, 수증기(H₂O) 가스, 일산화탄소(CO) 가스, 이산화탄소(CO₂) 가스 등을 이용해도 좋다. 불활성 가스로서는 N₂가스 외에 Ar가스, He가스, Ne가스, Xe가스 등의 희 가스를 이용해도 좋다.
- [0143] (소정 횟수 실시)
- [0144] 전술한 스텝1~3을 1사이클로 하여 이 사이클을 1회 이상(소정 횟수) 수행하는 것에 의해 웨이퍼(200) 상에 소정 조성 및 소정 막 두께의 실리콘, 산소, 탄소 및 질소를 포함하는 막, 즉 실리콘 산탄질화막(SiOCN막) 또는 실리콘, 산소 및 탄소를 포함하는 막, 즉 실리콘 산탄화막(SiOC막)을 성막할 수 있다. 또한 전술한 사이클은 복수 회 반복하는 것이 바람직하다. 즉 1사이클당 형성하는 SiOCN층 또는 SiOC층의 두께를 원하는 막 두께보다도 작게 하여 전술한 사이클을 원하는 막 두께가 될 때까지 복수 회 반복하는 것이 바람직하다.
- [0145] 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 형

성한다」는 것을 의미한다. 이 점은 전술한 바와 같다. 또한 이 점은 후술하는 다른 실시 형태에서도 마찬가지이다.

[0146] 여기서 전술한 스텝1~3을 포함하는 사이클을 반복하면, 처리실(201) 내의 부재의 표면, 즉 반응관(203) 내벽, 보트(217), 제1 노즐(249a), 제2 노즐(249b), 제3 노즐(249c), 썰 캡(219)의 상면, 회전축(255)의 측면, 단열 부재(218)의 측면이나 저면(底面), 배기관(231)의 내벽 등에 알킬기를 포함하는 알킬아민염이나, 염산(HCl) 등을 포함하는 부생성물이 부착되어 퇴적하는 경우가 있다. 특히 처리실(201) 내를 250~700℃, 또는 650℃ 이하의 저온 영역으로 한 경우에 부생성물의 부착이 현저해진다. 또한 특히 처리실(201) 내에서의 비교적 온도가 낮은 영역, 즉 히터(207)에 의해 둘러싸이지 않는 영역으로서 웨이퍼 배열 영역을 수평하게 둘러싸는 영역 이외의 영역[이하, 처리실(201) 내의 저온부라고도 부른다]에서는 처리실(201) 내에서 비교적 온도가 높은 영역, 즉 히터(207)에 의해 둘러싸이는 영역으로서 웨이퍼 배열 영역을 수평하게 둘러싸는 영역[이하, 처리실(201) 내의 고온부라고도 부른다]에 비해 이 부생성물의 부착이 현저해진다. 이 부생성물은 처리실(201) 내의 부재의 표면에 부착되어 잔류한 HCDS가스 등의 물질과 TEA가스 등의 반응 가스가 반응하는 것 등에 의해 생성되며, 활성(예컨대 산화성)의 성질을 가지는 불안정한 물질이다. 따라서 부생성물이 퇴적하여 이루어지는 막(퇴적막)은 그 구조 중의 결합력[조성 물질 간(間)의 결합력]이 약하고 밀도가 낮은 막이며, 훼손되기 쉽고 박리하기 쉬운 성질을 가진다. 보트(217)를 회전시키거나 반송할 때의 진동이나, 보트 언로드 시의 대기 폭로에 의한 변질이나, 처리실(201) 내의 온도를 승강시키거나 처리실(201) 내의 온도가 변동할 때의 열팽창이나 열수축 등에 의해, 이 퇴적막은 박리되는 경우가 있어 파티클(이물)을 발생시킬 수 있다. 또한 이 퇴적막의 박리는 특히 처리실(201) 내의 저온부, 즉 히터(207)에 의해 둘러싸이는 영역보다도 하방의 영역에서 현저하게 발생된다.

[0147] 웨이퍼(200)에 이물이 부착되면 제조하는 반도체 장치(디바이스)의 품질을 저하시킬 수 있다. 예컨대 웨이퍼(200)에 부착된 이물은 웨이퍼(200) 상에 형성하는 박막 중에 취입되어 막질을 저하시킬 수 있다. 또한 예컨대 박막 형성 후의 웨이퍼(200) 상에 집적 회로 등의 노광 묘화(描畵)를 수행할 때, 이물이 부착된 웨이퍼(200)를 노광기(露光機) 스테이지 상에 배치하면, 스테이지와 웨이퍼(200) 사이에 이물이 취입되어 노광 장치의 광학계와 웨이퍼(200)의 거리의 어긋남(초점 거리의 어긋남)을 야기하여 묘화 정밀도[精度]를 열화시키는 경우가 있다. 또한 예컨대 웨이퍼(200)의 표면에 형성한 배선 간의 개구부 등에 이물이 취입하거나 개구부 등을 이물이 막는 것에 의해, 그 후에 수행되는 박막 형성 공정에서 개구부 내에서의 박막 형성을 저해하는 경우가 있다. 또한 이물의 발생을 억제하기 위해서 처리실(201) 내의 클리닝을 고빈도로 수행하는 방법도 있지만, 이와 같은 경우, 기관 처리 장치의 메인テナンス 시간(정지 시간, 즉 다운 타임)이 증가하여 생산성이 저하하는 경우가 있다.

[0148] 또한 알킬아민염이나 염산(HCl) 등을 포함하는 부생성물은 불안정하여 염소(Cl) 등을 방출하기 쉽고, 염소 함유 가스 등을 발생시키기 쉽다는 성질을 가진다. 부생성물로부터 발생한 가스는 웨이퍼(200) 상에 형성하는 박막의 막질을 저하시키거나 메인テナンス 작업자나 오퍼레이터의 인체에 악영향을 미치는 경우가 있다. 또한 알킬아민염이나 염산(HCl) 등을 포함하는 부생성물은 활성(예컨대 산화성)이기 때문에 썰 캡(219), 회전축(255) 등의 금속 부재가 부식 등의 데미지를 받는 경우가 있다. 또한 부생성물로부터 방출된 염소 함유 물질 등에 의해 금속 부재가 부식 등의 데미지를 받는 경우도 있다. 그 결과, 기관 처리 장치의 메인テナンス 빈도가 증가하여 생산성이 저하하거나, 데미지를 받은 금속 부재로부터의 이물의 발생에 의해 반도체 장치의 품질이 저하하는 경우가 있다.

[0149] 또한 이와 같은 과제는 웨이퍼(200) 상에 형성하는 SiOCN막 또는 SiOC막 중의 C농도를 높이려고 하는 경우에 발생하는 특유의 과제, 즉 클로로실란계 원료 가스와 아민계 가스를 이용하여 SiOCN막 또는 SiOC막을 형성하는 경우에 발생하는 특유의 과제라고도 할 수 있다.

[0150] 전술한 바와 같이 웨이퍼(200) 상에 형성하는 SiOCN막 또는 SiOC막 중의 C농도를 높이기 위해서는 처리 용기 내의 웨이퍼(200)에 대하여 소정 원소와 할로젠 원소를 포함하는 원료 가스(예컨대 HCDS가스)를 공급하는 공정과, 처리 용기 내의 웨이퍼(200)에 대하여 아민계 가스(예컨대 TEA가스)를 공급하는 공정을 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것이 유효하다. 아민계 가스인 TEA가스를 적절한 조건 하에서 웨이퍼(200)에 대하여 공급하는 것에 의해 초기층으로서의 C1을 포함하는 실리콘 함유층과 TEA가스를 적절하게 반응시킬 수 있고, 초기층, 즉 제1층 중에 C성분을 새로 첨가하는 것이 가능해진다. 결과적으로 웨이퍼(200) 상에 형성하는 SiOCN막 또는 SiOC막 중의 C농도를 높일 수 있다.

[0151] 이에 대하여 만일 아민계 가스 대신에 카본 소스 및 질소 소스로서 탄소 함유 가스(예컨대 C₃H₆가스) 및 질소 함유 가스(예컨대 NH₃가스)를 각각 이용한 경우, 아민계 가스를 이용하는 경우보다도 웨이퍼(200) 상에 형성하는 SiOCN막 또는 SiOC막 중의 C농도를 높이는 것이 곤란해진다. 즉 처리 용기 내의 웨이퍼(200)에 대하여 HCDS가스

를 공급하는 공정과, 처리 용기 내의 웨이퍼(200)에 대하여 C₃H₆가스 및 NH₃가스를 공급하는 공정을 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 웨이퍼(200) 상에 박막을 형성한 경우, 아민계 가스를 이용하는 경우보다도 웨이퍼(200) 상에 형성된 초기층 중에 C성분이 취입되기 어려워져서 아민계 가스를 이용하는 경우보다도 웨이퍼(200) 상에 형성하는 SiOCN막 또는 SiOC막 중의 C농도를 높이는 것이 곤란해진다.

[0152] 이와 같이 웨이퍼(200) 상에 형성하는 박막 중의 C농도를 높이려고 하는 경우, TEA가스와 같은 아민계 가스를 이용하는 것이 중요한 요소가 된다.

[0153] 단, 처리 용기 내의 웨이퍼(200)에 대하여 소정 원소와 할로겐 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 공정과, 처리 용기 내의 웨이퍼(200)에 대하여 아민계 가스를 공급하는 공정을 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 웨이퍼(200) 상에 박막을 형성한 경우, 즉 클로로실란계 원료 가스와 아민계 가스를 이용하여 박막을 형성한 경우, 전술한 바와 같이 처리실(201) 내의 부재의 표면에 알킬아민염이나 HCl 등을 포함하는 부생성물이 부착되어 퇴적하는 경우가 있어, 이것이 파티클을 발생시키는 요인이 된다. 특히 웨이퍼(200) 상으로의 박막의 형성을 250~700℃, 또한 650℃ 이하의 저온 영역에서 수행하려고 한 경우, 또한 특히 처리실(201) 내의 저온부[히터(207)에 둘러싸이지 않은 영역]에서 이 현상이 현저하게 발생된다.

[0154] 이에 대하여 아민계 가스 대신에 카본 소스로서 탄소 함유 가스(예컨대 C₃H₆가스)를 질소 소스로서 질소 함유 가스(예컨대 NH₃가스)를 이용한 경우에는 알킬아민염 등의 불안정한 부생성물이 생성되지 않기 때문에 전술한 바와 같은 현상은 발생하지 않는다.

[0155] 그래서 본 실시 형태에서는 클로로실란계 원료 가스와 아민계 가스를 이용하여 SiOCN막 또는 SiOC막을 형성하는 경우에 발생하는 이들 특유의 과제를 해결하기 위해서 SiOCN막 또는 SiOC막의 형성 후에 처리실(201) 내의 부재의 표면에 퇴적한 알킬아민염이나 염산(HCl) 등을 포함하는 불안정한 부생성물을 예컨대 염화암모늄(NH₄Cl) 등의 안정된 물질로 개질시키는 처리, 즉 부생성물의 개질 처리(이하, NH₃가스 퍼지라고도 부른다)를 실시한다. 이하, 이와 같은 처리에 대해서 구체적으로 설명한다.

[0156] (NH₃가스 퍼지)

[0157] 제4 가스 공급관(232d)의 밸브(243d)를 열어 제4 가스 공급관(232d) 내에 NH₃가스를 흘린다. 제4 가스 공급관(232d) 내를 흐른 NH₃가스는 매스 플로우 컨트롤러(241d)에 의해 유량 조정된다. 유량 조정된 NH₃가스는 제3 노즐(249c)의 가스 공급공(250c)으로부터 처리실(201) 내로 공급된다. 처리실(201) 내에 공급된 NH₃가스는 열로 활성화(여기)되어 배기관(231)으로부터 배기된다. 이 때 처리실(201) 내의 부재 표면, 즉 반응관(203) 내벽, 보트(217), 제1 노즐(249a), 제2 노즐(249b), 제3 노즐(249c), 셸 캡(219)의 상면, 회전축(255)의 측면, 단열 부재(218)의 측면이나 저면, 배기관(231)의 내벽 등에 대하여 열로 활성화된 NH₃가스가 공급된다. 이 때 동시에 밸브(243g)를 열어 제3 불활성 가스 공급관(232g) 내에 N₂가스를 흘린다. N₂가스는 NH₃가스와 함께 처리실(201) 내에 공급되고 배기관(231)으로부터 배기된다. 또한 이 때 제1 노즐(249a), 제2 노즐(249b) 내로의 NH₃가스의 침입을 방지하기 위해서 밸브(243e, 243f)를 열어 제1 불활성 가스 공급관(232e), 제2 불활성 가스 공급관(232f) 내에 N₂가스를 흘린다. N₂가스는 제1 가스 공급관(232a), 제2 가스 공급관(232b), 제1 노즐(249a), 제2 노즐(249b)을 개재하여 처리실(201) 내에 공급되고 배기관(231)으로부터 배기된다.

[0158] 이 때 APC밸브(244)를 적절히 조정하여 처리실(201) 내의 압력을 예컨대 1~3,000Pa의 범위 내의 압력으로 한다. 처리실(201) 내의 압력을 이와 같은 비교적 높은 압력대로 하는 것에 의해 NH₃가스를 논플라즈마로 열적으로 활성화시키는 것이 가능하다. 또한 NH₃가스를 열로 활성화시켜서 공급하는 것에 의해 소프트한 반응을 발생시킬 수 있어 후술하는 질화(개질)를 소프트하게 수행할 수 있다. 매스 플로우 컨트롤러(241d)로 제어하는 NH₃가스의 공급 유량은 예컨대 100~10,000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. 매스 플로우 컨트롤러(241g, 241e, 241f)로 제어하는 N₂가스의 공급 유량은 각각 예컨대 100~10,000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. 이 때 처리실(201) 내에서의 NH₃가스의 분압은 0.01~2,970Pa의 범위 내의 압력으로 한다. 열로 활성화시킨 NH₃가스를 처리실(201) 내에 공급하는 시간, 즉 가스 공급 시간(조사 시간)은 예컨대 5~60분, 바람직하게는 10~30분의 범위 내의 시간으로 한다. 이 때의 히터(207)의 온도는 스텝1~3과 마찬가지로 웨이퍼(200)의 온도가 예컨대 250~700℃, 바람직하게는 300~650℃, 보다 바람직하게는 350~600℃의 범위 내의 온도가 될 수 있는 온도로 설정한

다.

- [0159] 이 때 처리실(201) 내에 흘러는 가스는 처리실(201) 내의 압력을 높이는 것에 의해 열적으로 활성화된 NH₃가스이며, 처리실(201) 내에는 HCDS가스도 TEA가스도 O₂가스도 흘리지 않는다. 따라서 NH₃가스는 기상 반응을 일으키지 않고, 활성화된 NH₃가스는 처리실(201) 내의 부재의 표면에 퇴적한 부생성물, 즉 반응관(203) 내벽, 보트(217), 제1 노즐(249a), 제2 노즐(249b), 제3 노즐(249c), 셸 캡(219)의 상면, 회전축(255)의 측면, 단열 부재(218)의 측면이나 저면, 배기관(231)의 내벽 등에 퇴적한 알킬아민염이나 염산(HCl) 등을 포함하는 부생성물에 공급된다. 그 결과, 처리실(201) 내의 부재의 표면에 퇴적한 부생성물은 질화되어, 예컨대 염화암모늄(NH₄Cl) 등의 안정된 물질로 변화된다(개질된다). 즉 알킬아민염이나 염산(HCl) 등을 포함하는 불안정한(활성한) 부생성물은 안정된(불활성한) 물질로 실활화(失活化)된다. 그리고 부생성물이 퇴적하여 이루어지는 퇴적막은 구조 중의 결합력(조성 물질 간의 결합력)이 강하고 치밀한 막, 즉 박리하기 어려운 강고한 막으로 개질된다.
- [0160] 또한 성막 후의 처리실(201) 내의 애프터 퍼지로서 NH₃가스 퍼지를 수행하면, 활성화된 NH₃가스의 일부가 웨이퍼(200) 상에 형성된 SiOCN막 또는 SiOC막에도 공급되어 SiOCN막 또는 SiOC막의 일부와 반응하는 경우도 있다. 단, 만일 이와 같은 반응이 발생하였다 하더라도 SiOCN막 또는 SiOC막의 지극히 얇은 표층만이 질화되는 정도에 그치고, SiOCN막 또는 SiOC막의 전체로서의 막질에는 거의 영향을 주지 않는다는 것을 확인하였다. 특히 NH₃가스를 플라즈마가 아닌 열로 활성화시켜서 공급하는 것에 의해 SiOCN막 또는 SiOC막의 막질로의 영향을 지극히 작게 할 수 있다.
- [0161] 질소 함유 가스(질화 가스)로서는 NH₃가스 외에 디아젠(N₂H₂) 가스, 히드라진(N₂H₄) 가스, N₃H₈가스, 이와 같은 화합물을 포함하는 가스 등을 이용해도 좋다. 불활성 가스로서는 N₂가스 외에 Ar가스, He가스, Ne가스, Xegas 등의 희가스를 이용해도 좋다.
- [0162] (퍼지 및 대기압 복귀)
- [0163] 부생성물에 대한 개질이 이루어지면, 제4 가스 공급관(232d)의 밸브(243d)를 닫고 처리실(201) 내로의 NH₃가스의 공급을 정지한다. 또한 밸브(243e, 243f, 243g)를 열어 제1 불활성 가스 공급관(232e), 제2 불활성 가스 공급관(232f), 제3 불활성 가스 공급관(232g)의 각각으로부터 불활성 가스로서의 N₂가스를 처리실(201) 내에 공급하고 배기관(231)으로부터 배기한다. N₂가스는 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 가스에 치환되어(불활성 가스 치환) 처리실(201) 내의 압력이 상압으로 복귀된다(대기압 복귀).
- [0164] (보트 언로드 및 웨이퍼 디스차지)
- [0165] 그 후, 보트 엘리베이터(115)에 의해 셸 캡(219)이 하강되어 반응관(203)의 하단이 개구되는 것과 함께 처리 완료된 웨이퍼(200)가 보트(217)에 지지된 상태에서 반응관(203)의 하단으로부터 반응관(203)의 외부에 반출(보트 언로드)된다. 보트 언로드 후에는 셔터 개폐 기구(115s)에 의해 셔터(219s)를 이동시켜져서 반응관(203)의 하단 개구가 밀봉된다(셔터 클로즈). 그 후, 처리 완료된 웨이퍼(200)은 보트(217)에 의해 추출된다(웨이퍼 디스차지).
- [0166] (3) 본 실시 형태에 따른 효과
- [0167] 본 실시 형태에 의하면, 이하에 나타내는 1개 또는 복수의 효과를 갖는다.
- [0168] (a) 본 실시 형태에 의하면, SiOCN막 또는 SiOC막의 형성 후의 처리실(201) 내에 질화 가스로서 NH₃가스를 공급하는 처리(NH₃가스 퍼지)를 실시한다. 이에 의해 처리실(201) 내의 부재의 표면에 퇴적한 알킬아민염이나 염산(HCl) 등을 포함하는 불안정한 부생성물은 질화되어, 예컨대 염화암모늄(NH₄Cl) 등의 안정된 물질로 변화시킬 수 있다(개질된다). 그리고 부생성물이 퇴적하여 이루어지는 퇴적막은 구조 중의 결합력(조성 물질 간의 결합력)이 강하고 치밀한 막, 즉 박리되기 어려운 강고한 막으로 개질된다. 그 결과, 퇴적막이 박리하는 것에 의한 이물의 발생을 억제할 수 있다. 즉 SiOCN막 또는 SiOC막을 예컨대 250~700℃, 바람직하게는 300~650℃, 보다 바람직하게는 350~600℃의 범위 내의 저온 영역에서 형성한 경우에서도, 또한 처리실(201) 내의 저온부에서도 이물의 발생을 효과적으로 억제할 수 있다. 그 결과, 반도체 장치(디바이스)의 품질을 향상시켜 제품 비율

을 개선시키는 것이 가능해진다. 또한 처리실 내의 클리닝 빈도를 저감시켜 기관 처리 장치의 생산성을 향상시키는 것이 가능해진다.

- [0169] (b) 본 실시 형태에 의하면, 퇴적막을 구성하는 부생성물을 염화암모늄(NH₄Cl) 등의 안정된 물질로 변화시키는 것에 의해 퇴적막으로부터의 염소 함유 가스 등의 발생을 억제하는 것이 가능해진다. 그 결과, 웨이퍼(200) 상에 형성하는 박막의 막질을 향상시키는 것이 가능해진다. 또한 메인터넌스 작업자나 오퍼레이터가 안전하게 작업을 수행하는 것이 가능해진다.
- [0170] (c) 본 실시 형태에 의하면, 퇴적막을 구성하는 부생성물을 염화암모늄(NH₄Cl) 등의 안정된 물질로 변화시키는 것에 의해 퇴적막으로부터의 염소 함유 물질 등의 방출을 억제하는 것이 가능해진다. 이에 의해 쉘 캡(219), 회전축(255) 등의 금속 부재가 받는 부식 등의ダメージ를 저감시키고, 기관 처리 장치의 메인터넌스 빈도를 저감시켜 생산성을 향상시키는 것이 가능해진다. 또한 금속 부재로부터의 이물의 발생을 억제할 수 있어 반도체 장치의 품질을 향상시키는 것이 가능해진다.
- [0171] (d) 본 실시 형태에 의하면, 스텝1, 2를 교호적으로 수행하는 것에 의해 Si, N 및 C를 포함하는 제1층을 형성한 후, 제2 반응 가스로서 산소 함유 가스인 O₂가스를 공급하여 제1층을 산화시키고, 제2층으로서의 SiOCN층 또는 SiOC층으로 개질시키는 스텝3을 수행하는 것에 의해, 형성하는 SiOC막 또는 SiOC막 중의 산소와 탄소와 질소의 조성비를 조정하는 것이 가능해진다. 또한 이 때 O₂가스를 열로 활성화시켜서 공급하는 것에 의해 열산화의 작용에 의해 SiOCN막 또는 SiOC막 중의 Si-O결합을 증가시키는 한편, Si-C결합, Si-N결합 및 Si-Si결합을 감소시키는 것이 가능해진다. 즉 산소 농도를 증가시키는 방향으로 또한 질소 농도 탄소 농도 및 실리콘 농도를 감소시키는 방향으로 조성비를 변화시키는 것이 가능해진다. 또한 이 때 열산화 시간을 연장하거나 열산화에서의 산화력을 높이는 것에 의해, 산소 농도를 더 증가시키는 방향으로 또한 질소 농도 탄소 농도 및 실리콘 농도를 더 감소시키는 방향으로 조성비를 변화시키는 것이 가능해진다. 또한 이 때 처리실(201) 내의 압력이나 가스 공급 시간 등의 처리 조건을 제어하는 것에 의해 SiOCN막 또는 SiOC막 중의 O성분의 비율, 즉 산소 농도를 미조정할 수 있어, SiOCN막 또는 SiOC막의 조성비를 보다 치밀하게 제어하는 것이 가능해진다. 이들에 의해 형성하는 SiOCN막 또는 SiOC막의 유전율을 조정하거나, 에칭 내성을 향상시키거나, 절연성을 향상시키는 것이 가능해진다.
- [0172] (e) 본 실시 형태에 의하면, 제1 반응 가스로서 탄소, 질소 및 수소의 3원소로 구성되고 조성식 중(1분자 중)에서 질소 원자의 수보다도 탄소 원자의 수가 더 많은 아민계 가스를 이용하는 것에 의해 SiOCN막 또는 SiOC막 중의 탄소 농도를 높일 수 있다.
- [0173] 특히 제1 반응 가스로서 그 조성식 중(1분자 중)에서 탄소(C) 원자를 포함하는 리간드를 복수 포함하는 아민계 가스, 즉 그 조성식 중(1분자 중)에서 알킬기 등의 탄화수소기를 복수 포함하는 아민계 가스를 이용하는 것에 의해 SiOCN막 또는 SiOC막 중의 탄소 농도를 높일 수 있다. 구체적으로는 제1 반응 가스로서 그 조성식 중(1분자 중)에서 탄소(C) 원자를 포함하는 리간드(알킬기 등의 탄화수소기)를 3개 포함하는 TEA가스, TMA가스, TPA가스, TIPA가스, TBA가스, TIBAgas나, 그 조성식 중(1분자 중)에서 탄소(C) 원자를 포함하는 리간드(알킬기 등의 탄화수소기)를 2개 포함하는 DEA가스, DMA가스, DPA가스, DIPA가스, DBAgas, DIBAgas 등을 이용하는 것에 의해 SiOCN막 또는 SiOC막 중의 탄소 농도를 높일 수 있다.
- [0174] (f) 본 실시 형태에 의하면, 제1 반응 가스에 포함되는 탄소 원자를 포함하는 리간드의 수(알킬기 등의 탄화수소기의 수)에 의해, 즉 제1 반응 가스의 가스종을 적절하게 변경하는 것에 의해, 사이클 레이트(단위 사이클 당 형성되는 SiOCN층 또는 SiOC층의 두께)나, SiOCN막 또는 SiOC막 중의 질소 농도나 탄소 농도를 미조정하는 것이 가능해진다.
- [0175] 예컨대 제1 반응 가스로서 DEA가스 등과 같은 그 조성식 중(1분자 중)에서 탄소 원자를 포함하는 리간드(알킬기 등의 탄화수소기)를 2개 포함하는 아민계 가스를 이용하는 것에 의해 TEA가스 등과 같은 그 조성식 중(1분자 중)에서 탄소 원자를 포함하는 리간드(알킬기 등의 탄화수소기)를 3개 포함하는 아민계 가스를 이용하는 경우보다도 사이클 레이트를 향상시키는 것이 가능해지고, 또한 SiOCN막 또는 SiOC막 중의 탄소 농도에 대한 질소 농도의 비율(질소 농도/탄소 농도비)을 높이는 것이 가능해진다.
- [0176] 또한 예컨대 제1 반응 가스로서 TEA가스 등과 같은 그 조성식 중(1분자 중)에서 탄소 원자를 포함하는 리간드(알킬기 등의 탄화수소기)를 3개 포함하는 아민계 가스를 이용하는 것에 의해, DEA가스 등과 같은 그 조성식 중(1분자 중)에서 탄소 원자를 포함하는 리간드(알킬기 등의 탄화수소기)를 2개 포함하는 아민계 가스를 이용하는

경우보다도 SiOCN막 또는 SiOC막 중의 질소 농도에 대한 탄소 농도의 비율(탄소 농도/질소 농도비)을 높이는 것이 가능해진다.

- [0177] (g) 본 실시 형태에 의하면, 제1 반응 가스를 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력을 제어하는 것에 의해 SiOCN막 또는 SiOC막 중의 탄소 농도를 미조정하는 것이 가능해진다.
- [0178] 예컨대 스텝2에서 TEAgas를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력을 스텝1에서 HCDS가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력보다도 크게 하는 것에 의해 SiOCN막 또는 SiOC막 중의 탄소 농도를 더 높일 수 있다. 또한 TEAgas를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력을 스텝3에서 O₂가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력보다도 크게 하는 것에 의해 SiOCN막 또는 SiOC막 중의 탄소 농도를 한층 더 높일 수 있다.
- [0179] 또한 예컨대 스텝2에서 TEAgas를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력을 스텝3에서 O₂가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력 이하의 압력으로 설정하거나, 스텝1에서 HCDS가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력 이하의 압력으로 설정하는 것에 의해, SiOCN막 또는 SiOC막 중의 탄소 농도의 증가량을 적절하게 억제할 수 있다.
- [0180] (h) 본 실시 형태에 의하면, 제1 반응 가스로서 탄소, 질소 및 수소의 3원소로 구성되고 실리콘 및 금속 비함유의 아민계 가스인 TEAgas를 이용하는 것에 의해 SiOCN막 또는 SiOC막을 형성할 때의 반응 제어성, 특히 조성 제어성을 향상시키는 것이 가능해진다. 즉 제1 반응 가스로서 TEAgas를 이용하는 본 실시 형태의 성막 시퀀스에서는 제1 반응 가스로서 예컨대 하프늄, 탄소, 질소 및 수소의 4원소로 구성되는 테트라키스에틸메틸아미노하프늄(Hf[N(C₂H₅)(CH₃)₄], 약칭: TEMA) 가스 등을 이용하는 성막 시퀀스와 비교해서 제1 반응 가스와, 초기층으로서의 Cl을 포함하는 실리콘 함유층을 반응시켜서 제1층을 형성할 때의 반응 제어성, 특히 조성 제어성을 향상시킬 수 있다. 이에 의해 SiOCN막 또는 SiOC막의 조성 제어를 용이하게 수행할 수 있다.
- [0181] (i) 본 실시 형태에 의하면, 제1 반응 가스로서 탄소, 질소 및 수소의 3원소로 구성되고 실리콘 및 금속 비함유의 아민계 가스인 TEAgas를 이용하는 것에 의해 형성하는 SiOCN막 또는 SiOC막 중의 불순물 농도를 저감시키는 것이 가능해진다. 즉 제1 반응 가스로서 TEAgas를 이용하는 본 실시 형태의 성막 시퀀스에서는 제1 반응 가스로서 예컨대 하프늄, 탄소, 질소 및 수소의 4원소로 구성되는 TEMA가스 등을 이용하는 성막 시퀀스와 비교해서, 제1 반응 가스와 초기층으로서의 Cl을 포함하는 실리콘 함유층의 반응에 의해 형성되는 제1층 중으로의 불순물 원소의 혼입 확률을 저감시킬 수 있고, 형성하는 SiOCN막 또는 SiOC막 중의 불순물 농도를 저감시키는 것이 가능해진다.
- [0182] (j) 본 실시 형태에 의하면, 제1 반응 가스로서 탄소, 질소 및 수소의 3원소로 구성되고 실리콘 및 금속 비함유의 아민계 가스인 TEAgas를 이용하는 것에 의해 SiOCN막 또는 SiOC막의 웨이퍼(200) 면내 및 웨이퍼(200) 면간에서의 막 두께 균일성을 각각 향상시킬 수 있다. 즉 탄소, 질소 및 수소의 3원소로 구성되는 TEAgas는 예컨대 하프늄, 탄소, 질소 및 수소의 4원소로 구성되는 TEMA가스 등과 비교해서 Cl을 포함하는 실리콘 함유층에 대하여 높은 반응성을 가지기 때문에, 제1 반응 가스로서 TEAgas를 이용하는 본 실시 형태의 성막 시퀀스는 제1 반응 가스와 초기층으로서의 Cl을 포함하는 실리콘 함유층의 반응을 웨이퍼(200) 면내 및 웨이퍼(200) 면간에 걸쳐 확실하게 또한 균일하게 수행할 수 있다. 그 결과, SiOCN막 또는 SiOC막의 웨이퍼(200) 면내 및 웨이퍼(200) 면간에서의 막 두께 균일성을 각각 향상시키는 것이 가능해진다.
- [0183] <본 발명의 다른 실시 형태>
- [0184] 이상, 본 발명의 실시 형태를 구체적으로 설명하였지만, 본 발명은 전술한 실시 형태에 한정되지 않고, 그 요지를 이탈하지 않는 범위에서 갖가지 변경이 가능하다.
- [0185] 예컨대 전술한 실시 형태에서는 부생성물을 개질하는 처리(NH₃가스 퍼지)를 보트 언로드 전에 수행하도록 하였지만, 보트 언로드 후에 수행해도 좋다. 이 경우, 도 9에 도시하는 바와 같이 SiOCN막 또는 SiOC막을 형성한 후, NH₃가스 퍼지를 실시하지 않고 보트 언로드를 실시하고, 웨이퍼 디스차지가 완료되면 속이 빈 보트(217)를 처리실(201) 내에 반송한다. 그리고 전술한 실시 형태에서의 압력 조정 및 온도 조정, NH₃가스 퍼지, 퍼지, 대기압 복귀, 보트 언로드를 순차 실시한다. 전술한 바와 같이 NH₃가스 퍼지를 실시하는 것에 의해 SiOCN막 또는 SiOC막의 막질이 영향을 받는 경우는 거의 없지만, NH₃가스 퍼지를 보트 언로드 후에 실시하도록 한 경우, NH₃가스 퍼지에 의한 SiOCN막 또는 SiOC막의 막질로의 영향을 보다 확실하게 완전히 회피할 수 있다.

- [0186] 또한 보트 언로드 후에 수행하는 NH₃가스 퍼지의 순서 및 처리 조건은 전술한 실시 형태의 NH₃가스 퍼지와 대략 마찬가지로이다. 단, NH₃가스 퍼지에서의 히터(207)의 온도는 처리실(201) 내의 온도가 전술한 SiOCN막 또는 SiOC막 형성 공정에서의 처리실(201)의 온도와 동등한 온도, 또는 그보다도 높아질 수 있는 온도로 설정해도 좋다. 예컨대 히터(207)의 온도는 처리실(201) 내의 온도가 예컨대 650~750℃의 범위 내의 온도가 될 수 있는 온도로 설정해도 좋다. 이와 같이 한 경우, NH₃가스에 의한 질화력을 더욱 높일 수 있어 부생성물의 개질을 보다 효율적으로 수행할 수 있다. 단, NH₃가스 퍼지에서의 처리실(201) 내의 온도를 전술한 SiOCN막 또는 SiOC막 형성 공정에서의 처리실(201) 내의 온도와 동등한 온도로 한 경우, 승온 및 강온에 요하는 시간을 생략할 수 있고, 부생성물을 개질하는 처리의 토달에서의 시간을 단축할 수 있어 생산성을 향상시킬 수 있다.
- [0187] 또한 예컨대 부생성물을 개질하는 처리(NH₃가스 퍼지)는 보트 언로드 전과 후의 양방에서 수행해도 좋다. 이와 같은 경우, 보트 언로드 전에 수행하는 NH₃가스 퍼지에서는 히터(207)의 온도는 처리실(201) 내의 온도가 전술한 SiOCN막 또는 SiOC막 형성 공정에서의 처리실(201) 내의 온도와 동등한 온도, 예컨대 250~700℃, 바람직하게는 300~650℃, 보다 바람직하게는 350~600℃의 범위 내의 온도가 될 수 있는 온도로 설정한다. 또한 처리실(201) 내에 NH₃가스를 공급하는 시간은 예컨대 3~20분, 바람직하게는 5~10분의 범위 내의 시간이 되도록 설정한다. 또한 보트 언로드 후에 수행하는 NH₃가스 퍼지에서는 히터(207)의 온도는 처리실(201) 내의 온도가 전술한 SiOCN막 또는 SiOC막 형성 공정에서의 처리실(201) 내의 온도와 동등한 온도, 또는 그보다도 높은 온도, 예컨대 650~750℃의 범위 내의 온도가 될 수 있는 온도로 설정한다. 또한 처리실(201) 내에 NH₃가스를 공급하는 시간은 예컨대 5~60분, 바람직하게는 10~30분의 범위 내의 시간이 되도록 설정한다.
- [0188] 또한 예컨대 부생성물을 개질하는 처리(NH₃가스 퍼지)를 보트 언로드 후에 수행하는 경우, 처리실(201) 내에 속이 빈 보트(217)를 반입하지 않고 NH₃가스 퍼지를 수행해도 좋다. 즉 NH₃가스 퍼지를 웨이퍼 디스차지의 완료를 기다리지 않고 웨이퍼 디스차지의 실시와 병행해서 실시해도 좋다. 이 경우, 도 10에 도시하는 바와 같이 보트 언로드 후, 셔터 개폐 기구(115s)에 의해 셔터(219s)가 이동시켜져서 반응관(203)의 하단 개구가 밀봉된 상태(셔터 클로즈)에서, 즉 처리실(201) 내에 보트(217)가 없는 상태에서 NH₃가스 퍼지를 수행한다. 이와 같이 웨이퍼 디스차지의 완료를 기다리는 대기 시간 중에 NH₃가스 퍼지를 병행해서 수행하면 NH₃가스 퍼지를 포함하는 기관 처리 공정 전체의 소요 시간을 단축시킬 수 있어 기관 처리의 효율을 향상시킬 수 있고 생산성을 향상시킬 수 있다.
- [0189] 또한 전술한 실시 형태에서는 스텝1~3을 1사이클로 하여 이 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해, SiOCN막 또는 SiOC막을 형성하는 예에 대해서 설명하였지만, 본 실시 형태에 따른 성막 시퀀스는 이와 같은 형태에 한정되지 않고, 하기와 같이 변경해도 좋다.
- [0190] 예컨대 도 6에 도시하는 변형예와 같이 스텝1, 2를 1세트로 하여 이 세트를 소정 횟수(m회) 수행한 후, 스텝3을 수행하고 이를 1사이클로 하여 이 사이클을 소정 횟수(n회) 수행해도 좋다. 즉 처리 용기 내의 웨이퍼(200)에 대하여 클로로실란계 원료 가스(HCDS가스)를 공급하는 공정과, 처리 용기 내의 웨이퍼(200)에 대하여 아민계 가스(TEA가스)를 공급하는 공정을 교호적으로 소정 횟수(m회) 수행하는 것에 의해 웨이퍼(200) 상에 실리콘, 질소 및 탄소를 포함하는 제1층을 형성하는 공정; 및 처리실(201) 내의 웨이퍼(200)에 대하여 산화 가스(O₂가스)를 공급하는 것에 의해 제1층을 개질하여 제2층으로서 SiOCN층 또는 SiOC층을 형성하는 공정;을 포함하는 사이클을 소정 횟수(n회) 수행하는 것에 의해 웨이퍼(200) 상에 소정 조성 및 소정 막 두께의 SiOCN막 또는 SiOC막을 형성해도 좋다. 또한 본 변형예와 도 4, 도 5에 도시한 전술한 성막 시퀀스의 차이점은 스텝1, 2를 1세트로 하여 이 세트를 소정 횟수(m회) 수행한 후, 스텝3을 수행하고 이를 1사이클로 하는 점뿐만이, 그 외는 도 4, 도 5에 도시하는 성막 시퀀스와 마찬가지로이다. 또한 소정 횟수 수행한다는 것은 1회 또는 복수 회 수행하는 것, 즉 1회 이상 수행하는 것을 의미한다. 또한 본 변형예에서의 스텝1, 2의 세트의 실시 횟수(m)를 1회로 하는 경우가 도 4, 도 5에 도시한 전술한 성막 시퀀스에 상당한다.
- [0191] 또한 예컨대 도 7에 도시하는 변형예와 같이 스텝1, 2, 1, 3을 이 순서대로 수행하고 이를 1사이클로 하여 이 사이클을 소정 횟수(n회) 수행해도 좋다. 즉 처리 용기 내의 웨이퍼(200)에 대하여 클로로실란계 원료 가스(HCDS가스)를 공급하는 공정과, 처리 용기 내의 웨이퍼(200)에 대하여 아민계 가스(TEA가스)를 공급하는 공정을 교호적으로 1회 수행하는 것에 의해 웨이퍼(200) 상에 실리콘, 질소 및 탄소를 포함하는 제1층을 형성하는 공정; 및 처리실(201) 내의 웨이퍼(200)에 대하여 클로로실란계 원료 가스(HCDS가스)를 공급하는 공정과, 처리

실(201) 내의 웨이퍼(200)에 대하여 산화 가스(O_2 가스)를 공급하는 공정을 교호적으로 1회 수행하는 것에 의해 제1층 상에 제2층으로서 실리콘 산화층(SiO_2 층)을 형성하는 공정;을 포함하는 사이클을 소정 횟수(n 회) 수행하는 것에 의해, 웨이퍼(200) 상에 제1층과 제2층이 적층되어 이루어지는 소정 조성 및 소정 막 두께의 $SiOCN$ 막 또는 $SiOC$ 막을 형성해도 좋다. 또한 본 변형예와 도 4, 도 5에 도시한 전술한 성막 시퀀스의 차이점은 스텝1, 2, 1, 3을 1사이클로 하는 점뿐이며, 그 외는 도 4, 도 5에 도시하는 성막 시퀀스와 마찬가지로이다.

[0192] 또한 예컨대 도 8에 도시하는 변형예와 같이 스텝1, 2를 1세트로 하여 이 세트를 소정 횟수(m 회) 수행한 후, 스텝1, 3을 1세트로 하여 이 세트를 소정 횟수(m' 회) 수행하고 이들의 조합을 1사이클로 하여 이 사이클을 소정 횟수(n 회) 수행해도 좋다. 즉 처리 용기 내의 웨이퍼(200)에 대하여 클로로실란계 원료 가스($HCDS$ 가스)를 공급하는 공정과, 처리 용기 내의 웨이퍼(200)에 대하여 아민계 가스(TEA 가스)를 공급하는 공정을 교호적으로 소정 횟수(m 회) 수행하는 것에 의해 웨이퍼(200) 상에 실리콘, 질소 및 탄소를 포함하는 제1층을 형성하는 공정; 및 처리 용기 내의 웨이퍼(200)에 대하여 클로로실란계 원료 가스($HCDS$ 가스)를 공급하는 공정과, 처리 용기 내의 웨이퍼(200)에 대하여 산화 가스(O_2 가스)를 공급하는 공정을 교호적으로 소정 횟수(m' 회) 수행하는 것에 의해 제1층 상에 제2층으로서 SiO_2 층을 형성하는 공정;을 포함하는 사이클을 소정 횟수(n 회) 수행하는 것에 의해, 웨이퍼(200) 상에 제1층과 제2층이 적층되어 이루어지는 소정 조성 및 소정 막 두께의 $SiOCN$ 막 또는 $SiOC$ 막을 형성해도 좋다. 또한 본 변형예와 도 4, 도 5에 도시한 전술한 성막 시퀀스의 차이점은 스텝1, 2의 세트를 소정 횟수(m 회) 수행한 후, 스텝1, 3의 세트를 소정 횟수(m' 회) 수행하고 이를 1사이클로 하는 점뿐이며, 그 외는 도 4, 도 5에 도시하는 성막 시퀀스와 마찬가지로이다. 또한 본 변형예에서의 스텝1, 2의 세트의 실시 횟수(m)를 1회로 하여 스텝1, 3의 세트의 실시 횟수(m')를 1회로 하는 경우가 도 7에 도시하는 성막 시퀀스에 상당한다.

[0193] 이와 같은 변형예에서도 박막 형성 후의 처리실(201) 내에 질화 가스(NH_3 가스)를 공급하는 것에 의해 처리실(201) 내의 부재의 표면에 부착된 불안정한 부생성물이 안정된 물질로 개질되어 전술한 실시 형태와 마찬가지로의 효과를 얻을 수 있다.

[0194] 또한 예컨대 전술한 실시 형태에서는 Si, N 및 C를 포함하는 제1층을 형성할 때에 처리 용기 내의 웨이퍼(200)에 대하여 클로로실란계 원료 가스를 공급하고, 그 후, 아민계 가스를 공급하는 예에 대해서 설명하였지만, 이 가스들의 공급 순서는 반대이어도 좋다. 즉 아민계 가스를 공급하고, 그 후, 클로로실란계 원료 가스를 공급해도 좋다. 즉, 클로로실란계 원료 가스 및 아민계 가스 중 일방의 가스를 공급하고, 그 후, 타방의 가스를 공급하면 좋다. 이와 같이 가스의 공급 순서를 변경하는 것에 의해 형성되는 박막의 막질이나 조성비를 변화시키는 것도 가능하다.

[0195] 또한 예컨대 전술한 실시 형태에서는 스텝1에서 소정 원소(실리콘)와 할로젠 원소(염소)를 포함하는 초기층을 형성할 때에 원료 가스로서 클로로실란계 원료 가스를 이용하는 예에 대해서 설명하였지만, 클로로실란계 원료 가스 대신에 클로로기 이외의 할로젠계의 리간드를 가지는 실란계 원료 가스를 이용해도 좋다. 예컨대 클로로실란계 원료 가스 대신에 플루오르실란계 원료 가스를 이용해도 좋다. 여기서 플루오르실란계 원료 가스란 기체 상태의 플루오르실란계 원료, 예컨대 상온 상압 하에서 액체 상태인 플루오르실란계 원료를 기화하는 것에 의해 얻어지는 가스나, 상온 상압 하에서 기체 상태인 플루오르실란계 원료 등을 말한다. 또한 플루오르실란계 원료란 할로젠기로서의 플루오르기를 포함하는 실란계 원료를 말하며, 적어도 실리콘(Si) 및 불소(F)를 포함하는 원료를 말한다. 즉 여기서 말하는 플루오르실란계 원료는 할로젠화물의 일종이라고도 할 수 있다. 플루오르실란계 원료 가스로서는 예컨대 테트라플루오르실란, 즉 실리콘테트라플로라이드(SiF_4) 가스나, 헥사플루오르디실란(Si_2F_6) 가스 등의 불화실리콘 가스를 이용할 수 있다. 이 경우, 소정 원소와 할로젠 원소를 포함하는 초기층을 형성할 때에 처리 용기 내의 웨이퍼(200)에 대하여 플루오르실란계 원료 가스를 공급된다. 이 경우, 초기층은 Si 및 F를 포함하는 층, 즉 F를 포함하는 실리콘 함유층이 된다.

[0196] 또한 예컨대 전술한 실시 형태에서는 초기층으로서의 Cl을 포함하는 실리콘 함유층을 Si, N 및 C를 포함하는 제1층으로 변화(개질)시킬 때에 제1 반응 가스로서 아민계 가스를 이용하는 예에 대해서 설명하였지만, 아민계 가스 대신에 제1 반응 가스로서 예컨대 유기 히드라진 화합물을 포함하는 가스, 즉 유기 히드라진계 가스를 이용해도 좋다. 또한 유기 히드라진 화합물을 포함하는 가스를 단순히 유기 히드라진 화합물 가스, 또는 유기 히드라진 가스라고도 부를 수 있다. 여기서 유기 히드라진계 가스란 기체 상태의 유기 히드라진, 예컨대 상온 상압 하에서 액체 상태인 유기 히드라진을 기화하는 것에 의해 얻어지는 가스나, 상온 상압 하에서 기체 상태인 유기 히드라진 등의 히드라진기를 포함하는 가스를 말한다. 유기 히드라진계 가스는 탄소(C), 질소(N) 및 수소(H)의 3원소로 구성되는 실리콘 비함유 가스이며, 또한 실리콘 및 금속 비함유 가스다. 유기 히드라진계 가스로서

는 예컨대 모노메틸히드라진 $[(CH_3)HN_2H_2]$, 약칭: MMH], 디메틸히드라진 $[(CH_3)_2N_2H_2]$, 약칭: DMH], 트리메틸히드라진 $[(CH_3)_3N_2(CH_3)H]$, 약칭: TMH] 등을 기화한 메틸히드라진계 가스나, 에틸히드라진 $[(C_2H_5)HN_2H_2]$, 약칭: EH] 등을 기화한 에틸히드라진계 가스를 바람직하게 이용할 수 있다. 이 경우, Cl을 포함하는 실리콘 함유층을 Si, N 및 C를 포함하는 제1층으로 변화(개질)시킬 때에 처리 용기 내의 웨이퍼(200)에 대하여 유기 히드라진계 가스를 공급된다.

- [0197] 전술한 각 실시 형태나 각 변형예의 수법에 의해 형성한 실리콘계 절연막을 사이드 월 스페이서로서 사용하는 것에 의해 리크 전류가 적고 가공성이 뛰어난 디바이스 형성 기술을 제공하는 것이 가능해진다.
- [0198] 또한 전술한 각 실시 형태나 각 변형예의 수법에 의해 형성한 실리콘계 절연막을 에칭 스톱퍼로서 사용하는 것에 의해 가공성이 뛰어난 디바이스 형성 기술을 제공하는 것이 가능해진다.
- [0199] 전술한 각 실시 형태나 각 변형예에 의하면, 저온 영역에서도 플라즈마를 이용하지 않고 이상적 양론비의 실리콘계 절연막을 형성할 수 있다. 또한 플라즈마를 이용하지 않고 실리콘계 절연막을 형성할 수 있기 때문에, 예컨대 DPT의 SADP막 등, 플라즈마 데미지를 염려하는 공정으로의 적용도 가능해진다.
- [0200] 또한 전술한 실시 형태에서는 원료 가스, 아민계 가스, 산소 함유 가스를 이용하여 SiOCN막 또는 SiOC막을 성막하는 예에 대해서 설명하였지만, 본 발명은 이와 같은 형태에 한정되지 않는다. 예컨대 원료 가스, 아민계 가스를 이용하여 SiCN막을 형성하는 경우에도 본 발명은 바람직하게 적용이 가능하다. 이와 같은 경우, 원료 가스과 아민계 가스를 교호적으로 공급하여 웨이퍼 상에 SiCN막을 형성한다. 즉 원료 가스를 공급하는 공정과, 아민계 가스를 공급하는 공정을 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행된다. 이 때 원료 가스, 아민계 가스로서는 전술한 실시 형태와 마찬가지로의 가스를 이용할 수 있다. 또한 이 때의 처리 조건은 예컨대 전술한 실시 형태와 마찬가지로의 처리 조건으로 할 수 있다.
- [0201] 또한 원료 가스, 아민계 가스, 붕소 함유 가스를 이용하여 실리콘붕탄질화막(SiBCN막)이나 실리콘붕질화막(SiBN막)을 형성하는 경우에도 본 발명은 바람직하게 적용이 가능하다. 이와 같은 경우, 원료 가스과 아민계 가스과 붕소 함유 가스를 교호적으로 공급하거나, 원료 가스과 아민계 가스과 붕소 함유 가스과 질화 가스를 교호적으로 공급하여 웨이퍼 상에 SiBCN막이나 SiBN막을 형성한다. 즉 원료 가스를 공급하는 공정과, 아민계 가스를 공급하는 공정과, 붕소 함유 가스를 공급하는 공정을 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행한다. 또는 원료 가스를 공급하는 공정과, 아민계 가스를 공급하는 공정과, 붕소 함유 가스를 공급하는 공정과, 질화 가스를 공급하는 공정을 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행한다. 이 때 원료 가스, 아민계 가스, 질화 가스로서는 전술한 실시 형태와 마찬가지로의 가스를 이용할 수 있다. 또한 붕소 함유 가스로서는 예컨대 3염화붕소(BCl_3) 가스나 디보란(B_2H_6) 가스나 보라진계의 가스를 이용할 수 있다. 또한 이 때의 처리 조건은 예컨대 전술한 실시 형태와 마찬가지로의 처리 조건으로 할 수 있다.
- [0202] 이와 같이 본 발명은 원료 가스과 아민계 가스를 이용하는 기관 처리 프로세스 전반에 바람직하게 적용하는 것이 가능하다.
- [0203] 또한 본 발명은 예컨대 원료 가스과 아미노실란계 원료 가스를 교호적으로 공급하여 웨이퍼 상에 SiCN막을 형성하는 경우나, 원료 가스과 유기 보라진 화합물 가스를 교호적으로 공급하여 웨이퍼 상에 보라진 환(環) 골격을 가지는 SiBCN막이나 SiBN막을 형성하는 경우에도 바람직하게 적용이 가능하다. 즉 본 발명은 원료 가스(클로로실란계 원료 가스)를 공급하는 공정과 아미노실란계 원료 가스를 공급하는 공정을 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 경우나, 원료 가스를 공급하는 공정과 유기 보라진 화합물 가스를 공급하는 공정을 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 경우에도 바람직하게 적용이 가능하다.
- [0204] 이 때 원료 가스로서는 전술한 실시 형태와 마찬가지로의 원료 가스를 이용할 수 있다. 또한 아미노실란계 원료 가스로서는 예컨대 트리스디메틸아미노실란($Si[N(CH_3)_2]_3H$, 약칭: 3DMAS) 등을 이용할 수 있다. 또한 유기 보라진 화합물 가스로서는 예컨대 n, n', n"-트리메틸보라진(약칭: TMB) 등을 이용할 수 있다. 또한 이 때의 처리 조건은 예컨대 전술한 실시 형태와 마찬가지로의 처리 조건으로 할 수 있다.
- [0205] 이와 같은 경우에도 특히 웨이퍼 상으로의 박막의 형성을 250~700℃, 또한 650℃ 이하의 저온 영역에서 수행하려고 한 경우, 또한 특히 처리실 내의 저온부(히터에 둘러싸이지 않는 영역)에서 알킬아민염 등의 불안정한 부생성물의 처리실 내의 부재로의 부착이 현저해진다. 그렇기 때문에 NH_3 애프터 퍼지가 유효해진다.
- [0206] 이와 같이 본 발명은 원료 가스과 아민계 가스를 이용하는 기관 처리 프로세스뿐만 아니라, 원료 가스과 아미노

실란계 원료 가스를 이용하는 기관 처리 프로세스나, 원료 가스와 유기 보라진 화합물 가스를 이용하는 기관 처리 프로세스에도 바람직하게 적용하는 것이 가능하다.

- [0207] 또한 전술한 실시 형태에서는 산탄질화막, 산탄화막으로서 반도체 원소인 실리콘을 포함하는 실리콘계 절연막(SiOCN막, SiOC막)을 형성하는 예에 대해서 설명하였지만, 본 발명은 예컨대 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), hafnium(Hf), 탄탈(Ta), 알루미늄(Al), 몰리브덴(Mo) 등의 금속 원소를 포함하는 금속계 박막을 형성하는 경우에도 적용할 수 있다.
- [0208] 즉 본 발명은 예컨대 티타늄 산탄질화막(TiOCN막), 지르코늄 산탄질화막(ZrOCN막), hafnium 산탄질화막(HfOCN막), 탄탈 산탄질화막(TaOCN막), 알루미늄 산탄질화막(AlOCN막), 몰리브덴 산탄질화막(MoOCN막) 등의 금속 산탄질화막을 형성하는 경우에도 바람직하게 적용할 수 있다.
- [0209] 또한 예컨대 본 발명은 티타늄 산탄화막(TiOC막), 지르코늄 산탄화막(ZrOC막), hafnium 산탄화막(HfOC막), 탄탈 산탄화막(TaOC막), 알루미늄 산탄화막(AlOC막), 몰리브덴 산탄화막(MoOC막) 등의 금속 산탄화막을 형성하는 경우에도 바람직하게 적용할 수 있다.
- [0210] 또한 예컨대 본 발명은 티타늄 탄질화막(TiCN막), 지르코늄 탄질화막(ZrCN막), hafnium 탄질화막(HfCN막), 탄탈 탄질화막(TaCN막), 알루미늄 탄질화막(AlCN막), 몰리브덴 탄질화막(MoCN막) 등의 금속 탄질화막을 형성하는 경우에도 바람직하게 적용할 수 있다.
- [0211] 이 경우, 전술한 실시 형태에서의 클로로실란계 원료 가스 대신에 금속 원소와 할로겐 원소를 포함하는 원료 가스를 이용하여 전술한 실시 형태와 마찬가지로의 시퀀스에 의해 성막을 수행할 수 있다. 즉 처리 용기 내의 웨이퍼(200)에 대하여 금속 원소와 할로겐 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 공정과, 처리 용기 내의 웨이퍼(200)에 대하여 아민계 가스를 공급하는 공정을 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 웨이퍼(200) 상에 적어도 금속 원소 및 탄소를 포함하는 박막을 형성할 수 있다.
- [0212] 구체적으로는,
- [0213] 처리 용기 내의 웨이퍼(200)에 대하여 금속 원소와 할로겐 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 공정과, 처리 용기 내의 웨이퍼(200)에 대하여 아민계 가스를 공급하는 공정을 교호적으로 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 웨이퍼(200) 상에 금속 원소, 질소 및 탄소를 포함하는 제1층을 형성하는 공정; 및
- [0214] 처리 용기 내의 웨이퍼(200)에 대하여 산화 가스를 공급하는 것에 의해 제1층을 개질하여 제2층을 형성하는 공정;
- [0215] 을 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 웨이퍼(200) 상에 금속 원소, 산소, 탄소 및 질소를 포함하는 금속계 박막(금속 산탄질화막), 또는 금속 원소, 산소 및 탄소를 포함하는 금속계 박막(금속 산탄화막)을 형성할 수 있다. 또한 금속 원소와 할로겐 원소를 포함하는 원료 가스, 아민계 가스를 이용하여 금속 원소, 탄소 및 질소를 포함하는 금속계 박막(금속 탄질화막)도 형성할 수 있다.
- [0216] 예컨대 Ti를 포함하는 금속계 박막(TiOCN막, TiOC막, TiCN막)을 형성하는 경우에는 원료 가스로서 티타늄테트라클로라이드(TiCl₄) 등의 Ti 및 클로로기를 포함하는 가스나, 티타늄테트라플로라이드(TiF₄) 등의 Ti 및 플루오르기를 포함하는 가스를 이용할 수 있다. 아민계 가스 및 산화 가스로서는 전술한 실시 형태와 마찬가지로의 가스를 이용할 수 있다. 또한 이 때의 처리 조건은 예컨대 전술한 실시 형태와 마찬가지로의 처리 조건으로 할 수 있다.
- [0217] 또한 예컨대 Zr을 포함하는 금속계 박막(ZrOCN막, ZrOC막, ZrCN막)을 형성하는 경우에는 원료 가스로서 지르코늄테트라클로라이드(ZrCl₄) 등의 Zr 및 클로로기를 포함하는 가스나, 지르코늄테트라플로라이드(ZrF₄) 등의 Zr 및 플루오르기를 포함하는 가스를 이용할 수 있다. 아민계 가스 및 산화 가스로서는 전술한 실시 형태와 마찬가지로의 가스를 이용할 수 있다. 또한 이 때의 처리 조건은 예컨대 전술한 실시 형태와 마찬가지로의 처리 조건으로 할 수 있다.
- [0218] 또한 예컨대 Hf를 포함하는 금속계 박막(HfOCN막, HfOC막, HfCN막)을 형성하는 경우에는 원료 가스로서 hafnium테트라클로라이드(HfCl₄) 등의 Hf 및 클로로기를 포함하는 가스나, hafnium테트라플로라이드(HfF₄) 등의 Hf 및 플루오르기를 포함하는 가스를 이용할 수 있다. 아민계 가스 및 산화 가스로서는 전술한 실시 형태와 마찬가지로의 가스를 이용할 수 있다. 또한 이 때의 처리 조건은 예컨대 전술한 실시 형태와 마찬가지로의 처리 조건으로 할 수 있다.
- [0219] 또한 예컨대 Ta를 포함하는 금속계 박막(TaOCN막, TaOC막, TaCN막)을 형성하는 경우에는 원료 가스로서 탄탈렌

타클로라이드($TaCl_5$) 등의 Ta 및 클로로기를 포함하는 가스나, 탄탈펜타플로라이드(TaF_5) 등의 Ta 및 플루오르기를 포함하는 가스를 이용할 수 있다. 아민계 가스 및 산화 가스로서는 전술한 실시 형태와 마찬가지로 가스를 이용할 수 있다. 또한 이 때의 처리 조건은 예컨대 전술한 실시 형태와 마찬가지로 할 수 있다.

[0220] 또한 예컨대 Al을 포함하는 금속계 박막($AlOCN$ 막, $AlOC$ 막, $AlCN$ 막)을 형성하는 경우에는 원료 가스로서 알루미늄트리클로라이드($AlCl_3$) 등의 Al 및 클로로기를 포함하는 가스나, 알루미늄트리플로라이드(AlF_3) 등의 Al 및 플루오르기를 포함하는 가스를 이용할 수 있다. 아민계 가스 및 산화 가스로서는 전술한 실시 형태와 마찬가지로 가스를 이용할 수 있다. 또한 이 때의 처리 조건은 예컨대 전술한 실시 형태와 마찬가지로 할 수 있다.

[0221] 또한 예컨대 Mo를 포함하는 금속계 박막($MoOCN$ 막, $MoOC$ 막, $MoCN$ 막)을 형성하는 경우에는 원료 가스로서 몰리브덴펜타클로라이드($MoCl_5$) 등의 Mo 및 클로로기를 포함하는 가스나, 몰리브덴펜타플로라이드(MoF_5) 등의 Mo 및 플루오르기를 포함하는 가스를 이용할 수 있다. 아민계 가스 및 산화 가스로서는 전술한 실시 형태와 마찬가지로 가스를 이용할 수 있다. 또한 이 때의 처리 조건은 예컨대 전술한 실시 형태와 마찬가지로 할 수 있다.

[0222] 이와 같은 경우에도 박막 형성 후의 처리실(201) 내에 질화 가스(NH_3 가스)를 공급하는 것에 의해 처리실(201) 내의 부재의 표면에 부착된 불안정한 부생성물이 안정된 물질로 개질되어 전술한 실시 형태와 마찬가지로 효과를 얻을 수 있다. 즉 본 발명은 반도체 원소나 금속 원소 등의 소정 원소를 포함하는 박막을 형성하는 경우에 바람직하게 적용할 수 있다.

[0223] 또한 전술한 실시 형태에서는 한 번에 복수 매의 기판을 처리하는 배치식의 기판 처리 장치를 이용하여 박막을 성막하는 예에 대해서 설명하였지만 본 발명은 이에 한정되지 않고, 한 번에 1매 또는 여러 매의 기판을 처리하는 매엽식의 기판 처리 장치를 이용하여 박막을 성막하는 경우에도 바람직하게 적용할 수 있다. 또한 전술한 실시 형태에서는 핫 월형의 처리로를 포함하는 기판 처리 장치를 이용하여 박막을 성막하는 예에 대해서 설명하였지만 본 발명은 이에 한정되지 않고, 콜드 월형의 처리로를 포함하는 기판 처리 장치를 이용하여 박막을 성막하는 경우에도 바람직하게 적용할 수 있다.

[0224] 또한 전술한 각 실시 형태나 각 변형예나 각 응용예 등은 적절히 조합해서 이용할 수 있다.

[0225] 또한 본 발명은 예컨대 기존의 기판 처리 장치의 프로세스 레시피를 변경하는 것에 의해서도 실현된다. 프로세스 레시피를 변경하는 경우에는 본 발명에 따른 프로세스 레시피를 전기 통신 회선이나 상기 프로세스 레시피를 기록한 기록 매체를 개재하여 기존의 기판 처리 장치에 인스톨하거나, 또한 기존의 기판 처리 장치의 입출력 장치를 조작하여 그 프로세스 레시피 자체를 본 발명에 따른 프로세스 레시피로 변경하는 것도 가능하다.

[0226] [실시예]

[0227] 본 발명의 실시예로서 전술한 실시 형태에서의 기판 처리 장치를 이용하여 전술한 실시 형태의 성막 시퀀스 및 부생성물의 개질(NH_3 가스 퍼지) 시퀀스에 의해 복수 매의 웨이퍼 상에 $SiOCN$ 막을 형성하였다. 원료 가스로서는 HCDS가스를, 제1 반응 가스(아민계 가스)로서는 TEA가스를, 제2 반응 가스(산화 가스)로서는 O_2 가스를, 개질 가스(질화 가스)로서는 NH_3 가스를 이용하였다. 성막 시의 웨이퍼 온도는 $600\sim 650^\circ C$ 의 범위 내의 온도로 하였다. NH_3 가스 퍼지에서의 NH_3 가스의 공급 시간을 10분, 30분으로 하여 2개의 평가 샘플을 작성하였다. 그 외의 처리 조건은 전술한 실시 형태에 기재한 처리 조건 범위 내의 소정의 값으로 설정하였다. 그리고 웨이퍼 상에 부착된 이물의 수 및 웨이퍼 상에 형성한 $SiOCN$ 막의 굴절률(Refractive Index)을 각각 측정하였다.

[0228] 또한 비교예로서 전술한 실시 형태에서의 기판 처리 장치를 이용하여 전술한 실시 형태의 성막 시퀀스에 의해 복수 매의 웨이퍼 상에 $SiOCN$ 막을 형성하였다. 비교예에서는 부생성물의 개질(NH_3 가스 퍼지)은 실시하지 않고 생략하였다. 원료 가스로서는 HCDS가스를, 제1 반응 가스(아민계 가스)로서는 TEA가스를, 제2 반응 가스(산화 가스)로서는 O_2 가스를 이용하였다. 성막 시의 웨이퍼 온도는 $600\sim 650^\circ C$ 의 범위 내의 온도로 하였다. 그 외의 처리 조건은 전술한 실시 형태에 기재된 처리 조건 범위 내의 소정의 값으로 설정하였다. 그리고 웨이퍼 상에 부착된 이물의 수 및 웨이퍼 상에 형성한 $SiOCN$ 막의 굴절률을 각각 측정하였다.

[0229] 도 11은 본 발명의 실시예 및 비교예에서의 이물수의 측정 결과를 설명하는 도면이다. 도 11의 횡축(橫軸)은 NH_3 가스 퍼지에서의 NH_3 가스의 공급 시간을 도시하고, 종축(縱軸)은 웨이퍼 상에서 검출된 이물의 개수를 도시한

다. 또한 도 12는 본 발명의 실시예 및 비교예에서의 SiOCN막의 굴절률의 측정 결과를 설명하는 도면이다. 도 12의 횡축은 NH₃가스 퍼지에서 NH₃가스의 공급 시간을 도시하고, 종축은 웨이퍼 상에 형성한 SiOCN막의 굴절률을 도시한다. 도 11, 도 12 중 NH₃가스 퍼지에서 NH₃가스의 공급 시간이 제로(0)라는 것은 NH₃가스 퍼지를 생략한 경우를, 즉 비교예의 평가 결과를 도시한다.

[0230] 도 11에 의하면, NH₃가스 퍼지를 실시한 실시예에서는 NH₃가스 퍼지를 생략한 비교예와 비교해서 웨이퍼 상으로의 이물의 부착이 억제되었다는 것을 알 수 있다. 특히 NH₃가스 퍼지에서 NH₃가스의 공급 시간을 30분으로 한 경우에는 웨이퍼 상으로의 이물의 부착이 지극히 효과적으로 억제되었다는 것을 알 수 있다. 즉 NH₃가스 퍼지를 실시하는 것에 의해 처리실 내의 부재의 표면에 부착된 불안정한 부생성물을 안정된 물질로 개질할 수 있어 부생성물이 퇴적하여 이루어지는 퇴적막으로부터의 이물의 발생을 억제할 수 있다는 것을 알 수 있다. 또한 도 12에 의하면 SiOCN막의 굴절률은 실시예와 비교예 사이에서 거의 차이가 없다는 것을 알 수 있다. 즉 SiOCN막을 형성한 웨이퍼를 처리실 내로부터 반출하지 않고 NH₃가스 퍼지를 실시해도 SiOCN막은 완전히 질화되지 않거나, 만일 질화되었다하더라도 지극히 얇은 표층만이 질화되는 정도에 그치고 SiOCN막 전체로서의 막질에는 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있다.

[0231] 또한 SiOCN막 대신에 SiOC막을 형성한 다른 실시예에서도 NH₃가스 퍼지를 생략하여 SiOC막을 형성한 다른 비교예와 비교해서 상기와 마찬가지로의 효과, 즉 웨이퍼 상으로의 이물의 부착을 억제하는 효과를 얻을 수 있다 것을 확인하였다. 또한 이 실시예에서도 SiOC막을 형성한 웨이퍼를 처리실 내로부터 반출하지 않고 NH₃가스 퍼지를 실시해도 SiOC막은 전혀 질화되지 않거나, 만일 질화되었다하더라도 지극히 얇은 표층만이 질화되는 정도에 그치고 SiOC막 전체로서의 막질에는 영향을 미치지 않는다는 것을 확인하였다.

[0232] 또한 SiOCN막이나 SiOC막을 형성한 웨이퍼를 처리실 내로부터 반출하지 않고 NH₃가스 퍼지를 실시해도 SiOCN막이나 SiOC막은 전혀 질화되지 않거나 만일 질화되었다하더라도 지극히 얇은 표층만이 질화되는 정도에 그치는 이유는 본 실시 형태의 방식에 의해 형성한 SiOCN막이나 SiOCN막은 구조 중의 결합력(조성 물질 간의 결합력)이 강하고 치밀한 막이라는 것에 의한 것이라고 생각된다.

[0233] <본 발명의 바람직한 형태>

[0234] 이하, 본 발명의 바람직한 형태에 대해서 부기(附記)한다.

[0235] (부기1)

[0236] 본 발명의 일 형태에 의하면,

[0237] 처리 용기 내의 기관에 대하여 소정 원소와 할로젠 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 공정과, 상기 처리 용기 내의 상기 기관에 대하여 아민계 가스를 공급하는 공정을 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 상기 기관 상에 적어도 상기 소정 원소 및 탄소를 포함하는 박막을 형성하는 공정; 및

[0238] 상기 박막 형성 후의 상기 처리 용기 내에 질화 가스를 공급하는 것에 의해 상기 처리 용기 내에 부착된 부생성물을 개질하는 공정;

[0239] 을 포함하는 반도체 장치의 제조 방법이 제공된다.

[0240] (부기2)

[0241] 부기1의 반도체 장치의 제조 방법으로서, 바람직하게는,

[0242] 상기 사이클은 상기 처리 용기 내의 상기 기관에 대하여 산화 가스를 공급하는 공정을 더 포함하고,

[0243] 상기 박막을 형성하는 공정에서는 상기 기관 상에 상기 소정 원소, 산소, 탄소 및 질소를 포함하는 박막, 또는 상기 소정 원소, 산소 및 탄소를 포함하는 박막을 형성한다.

[0244] (부기3)

[0245] 부기1 또는 부기2의 반도체 장치의 제조 방법으로서, 바람직하게는,

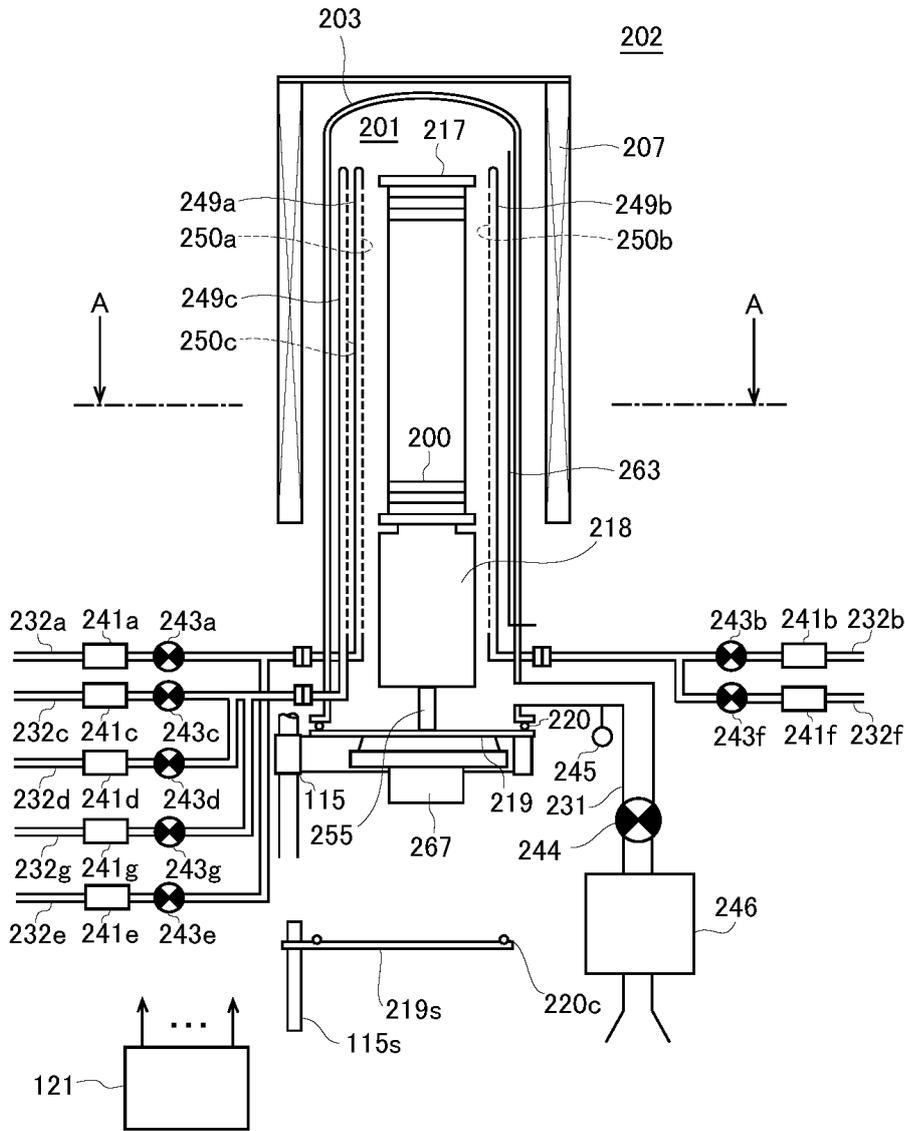
[0246] 상기 부생성물을 개질하는 공정은 상기 박막 형성 후의 상기 기관을 상기 처리 용기 내에 수용한 상태에서 수행된다.

- [0247] (부기4)
- [0248] 부기1 내지 부기3 중 어느 하나의 반도체 장치의 제조 방법으로서, 바람직하게는,
- [0249] 상기 부생성물을 개질하는 공정을 수행한 후에 상기 박막 형성 후의 상기 기판을 상기 처리 용기 내로부터 반출한다.
- [0250] (부기5)
- [0251] 부기1 또는 부기2의 반도체 장치의 제조 방법으로서, 바람직하게는,
- [0252] 상기 부생성물을 개질하는 공정은 상기 박막 형성 후의 상기 기판을 상기 처리 용기 내로부터 반출한 후에(반출한 상태에서) 수행된다.
- [0253] (부기6)
- [0254] 부기1 내지 부기5 중 어느 하나의 반도체 장치의 제조 방법으로서, 바람직하게는,
- [0255] 상기 부생성물은 알킬기를 포함한다.
- [0256] (부기7)
- [0257] 부기1 내지 부기6 중 어느 하나의 반도체 장치의 제조 방법으로서, 바람직하게는,
- [0258] 상기 부생성물은 알킬아민염을 포함한다.
- [0259] (부기8)
- [0260] 부기1 내지 부기7 중 어느 하나의 반도체 장치의 제조 방법으로서, 바람직하게는,
- [0261] 상기 아민계 가스는 아민을 포함한다.
- [0262] (부기9)
- [0263] 부기1 내지 부기8 중 어느 하나의 반도체 장치의 제조 방법으로서, 바람직하게는,
- [0264] 상기 아민계 가스는 에틸아민, 메틸아민, 프로필아민, 이소프로필아민, 부틸아민 및 이소부틸아민으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 아민을 포함한다.
- [0265] (부기10)
- [0266] 부기1 내지 부기9 중 어느 하나의 반도체 장치의 제조 방법으로서, 바람직하게는,
- [0267] 상기 아민계 가스는 트리에틸아민, 디에틸아민, 모노에틸아민, 트리메틸아민, 디메틸아민, 모노메틸아민, 트리프로필아민, 디프로필아민, 모노프로필아민, 트리아이소프로필아민, 디이소프로필아민, 모노이소프로필아민, 트리부틸아민, 디부틸아민, 모노부틸아민, 트리아이소부틸아민, 디이소부틸아민, 모노이소부틸아민으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 아민을 포함한다.
- [0268] (부기11)
- [0269] 부기1 내지 부기10 중 어느 하나의 반도체 장치의 제조 방법으로서, 바람직하게는,
- [0270] 상기 박막을 형성하는 공정에서는 상기 기판 상에 상기 소정 원소, 탄소 및 질소를 포함하는 박막을 형성한다.
- [0271] (부기12)
- [0272] 본 발명의 다른 형태에 의하면,
- [0273] 처리 용기 내의 기판에 대하여 소정 원소와 할로젠 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 공정과, 상기 처리 용기 내의 상기 기판에 대하여 아민계 가스를 공급하는 공정과, 상기 처리 용기 내의 상기 기판에 대하여 산화 가스를 공급하는 공정을 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 상기 기판 상에 상기 소정 원소, 산소, 탄소 및 질소를 포함하는 박막, 또는 상기 소정 원소, 산소 및 탄소를 포함하는 박막을 형성하는 공정; 및
- [0274] 상기 박막 형성 후의 상기 처리 용기 내에 질화 가스를 공급하는 것에 의해 상기 처리 용기 내에 부착된 부생성물을 개질하는 공정;
- [0275] 을 포함하는 반도체 장치의 제조 방법이 제공된다.

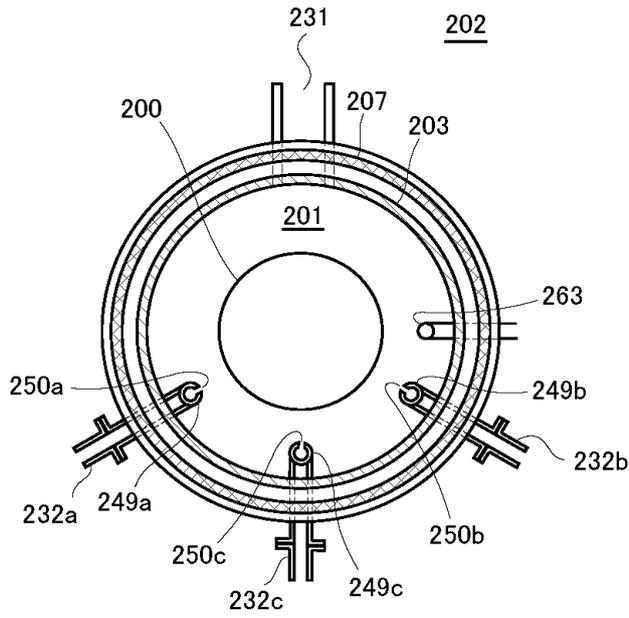
- [0276] (부기13)
- [0277] 본 발명의 또 다른 형태에 의하면,
- [0278] 처리 용기 내의 기관에 대하여 소정 원소와 할로겐 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 공정과, 상기 처리 용기 내의 상기 기관에 대하여 아민계 가스를 공급하는 공정을 교호적으로 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 상기 기관 상에 상기 소정 원소, 질소 및 탄소를 포함하는 제1층을 형성하는 공정과,
- [0279] 상기 처리 용기 내의 상기 기관에 대하여 산화 가스를 공급하는 것에 의해 상기 제1층을 개질하여 제2층을 형성하는 공정,
- [0280] 을 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 상기 기관 상에 상기 소정 원소, 산소, 탄소 및 질소를 포함하는 박막, 또는 상기 소정 원소, 산소 및 탄소를 포함하는 박막을 형성하는 공정; 및
- [0281] 상기 박막 형성 후의 상기 처리 용기 내에 질화 가스를 공급하는 것에 의해 상기 처리 용기 내에 부착된 부생성물을 개질하는 공정;
- [0282] 을 포함하는 반도체 장치의 제조 방법이 제공된다.
- [0283] (부기14)
- [0284] 본 발명의 또 다른 형태에 의하면,
- [0285] 처리 용기 내의 기관에 대하여 소정 원소와 할로겐 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 공정과, 상기 처리 용기 내의 상기 기관에 대하여 아민계 가스를 공급하는 공정을 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 상기 기관 상에 적어도 상기 소정 원소 및 탄소를 포함하는 박막을 형성하는 공정; 및
- [0286] 상기 박막 형성 후의 상기 처리 용기 내에 질화 가스를 공급하는 것에 의해 상기 처리 용기 내에 부착된 부생성물을 개질하는 공정;
- [0287] 을 포함하는 기관 처리 방법이 제공된다.
- [0288] (부기15)
- [0289] 본 발명의 또 다른 형태에 의하면,
- [0290] 기관을 수용하는 처리 용기;
- [0291] 상기 처리 용기 내에 소정 원소와 할로겐 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 원료 가스 공급계;
- [0292] 상기 처리 용기 내에 아민계 가스를 공급하는 아민계 가스 공급계;
- [0293] 상기 처리 용기 내에 질화 가스를 공급하는 질화 가스 공급계; 및
- [0294] 상기 처리 용기 내의 기관에 대하여 상기 원료 가스를 공급하는 처리와, 상기 처리 용기 내의 상기 기관에 대하여 상기 아민계 가스를 공급하는 처리를 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 상기 기관 상에 적어도 상기 소정 원소 및 탄소를 포함하는 박막을 형성하는 처리와, 상기 박막 형성 후의 상기 처리 용기 내에 질화 가스를 공급하는 것에 의해 상기 처리 용기 내에 부착된 부생성물을 개질하는 처리를 수행하도록 상기 원료 가스 공급계, 상기 아민계 가스 공급계 및 상기 질화 가스 공급계를 제어하는 제어부;
- [0295] 를 포함하는 기관 처리 장치가 제공된다.
- [0296] (부기16)
- [0297] 본 발명의 또 다른 형태에 의하면,
- [0298] 처리 용기 내의 기관에 대하여 소정 원소와 할로겐 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 순서와, 상기 처리 용기 내의 상기 기관에 대하여 아민계 가스를 공급하는 순서를 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 상기 기관 상에 적어도 상기 소정 원소 및 탄소를 포함하는 박막을 형성하는 순서; 및
- [0299] 상기 박막 형성 후의 상기 처리 용기 내에 질화 가스를 공급하는 것에 의해 상기 처리 용기 내에 부착된 부생성물을 개질하는 순서;
- [0300] 를 컴퓨터에 실행시키는 프로그램이 제공된다.

도면

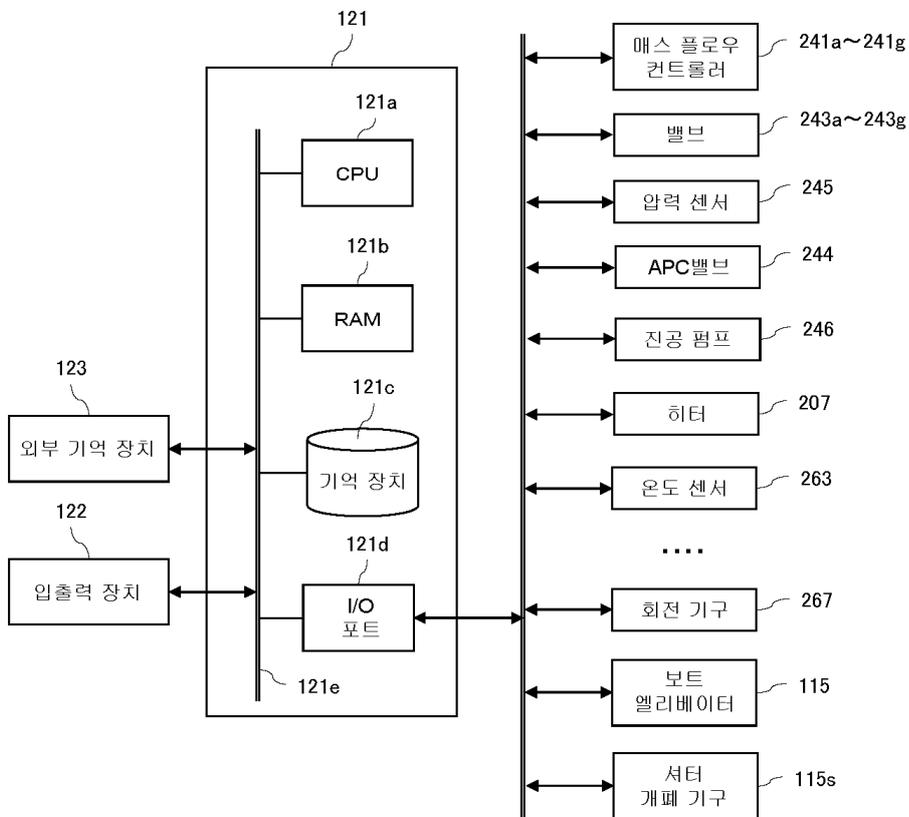
도면1



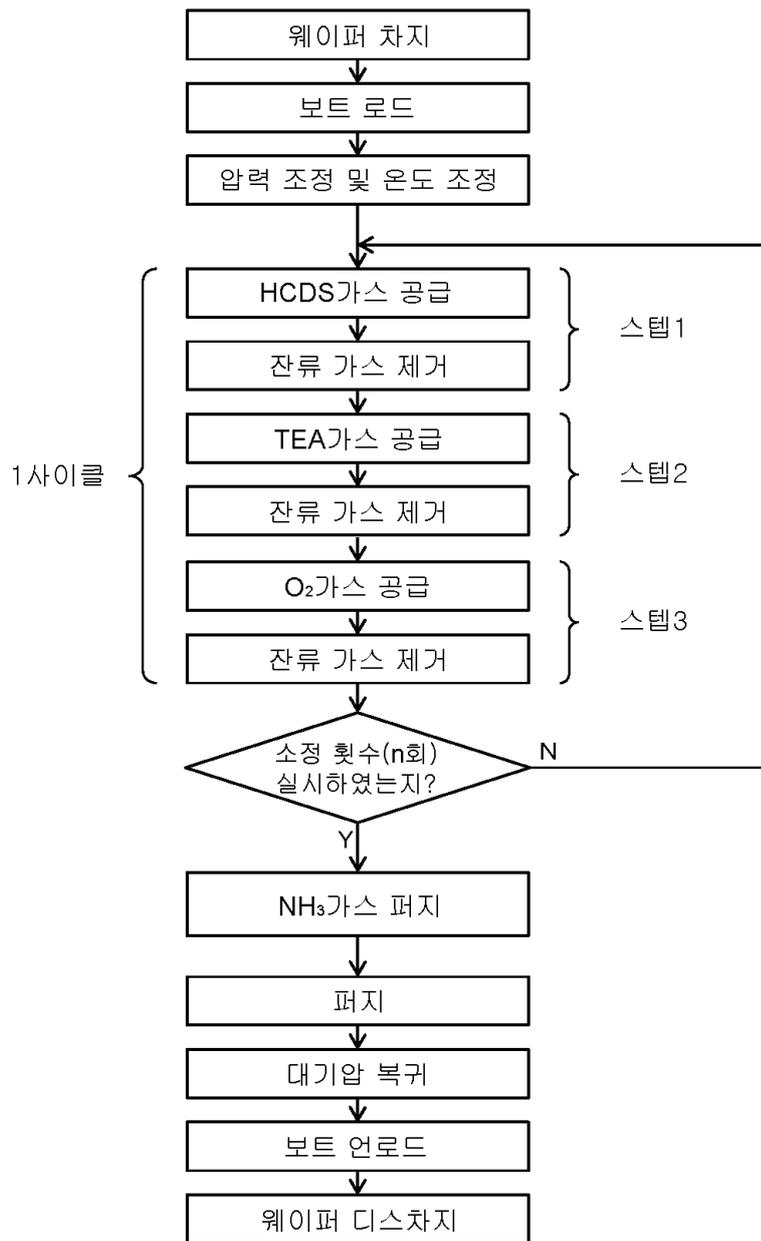
도면2



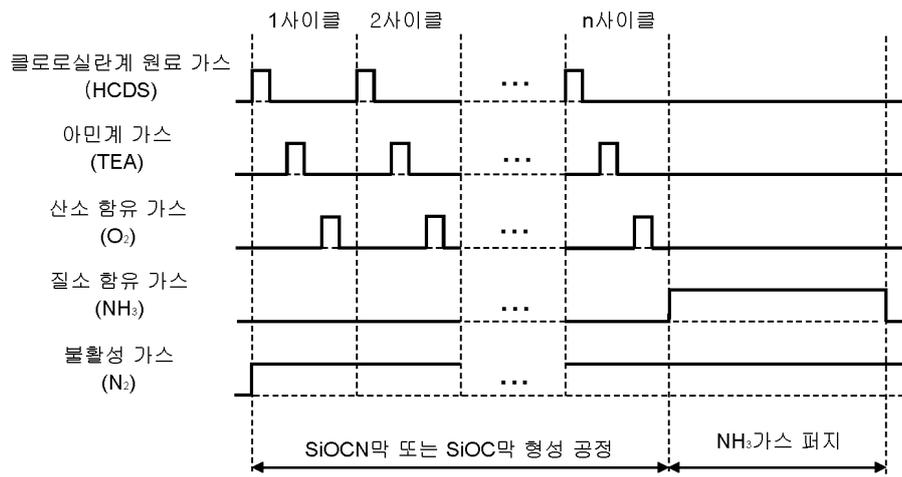
도면3



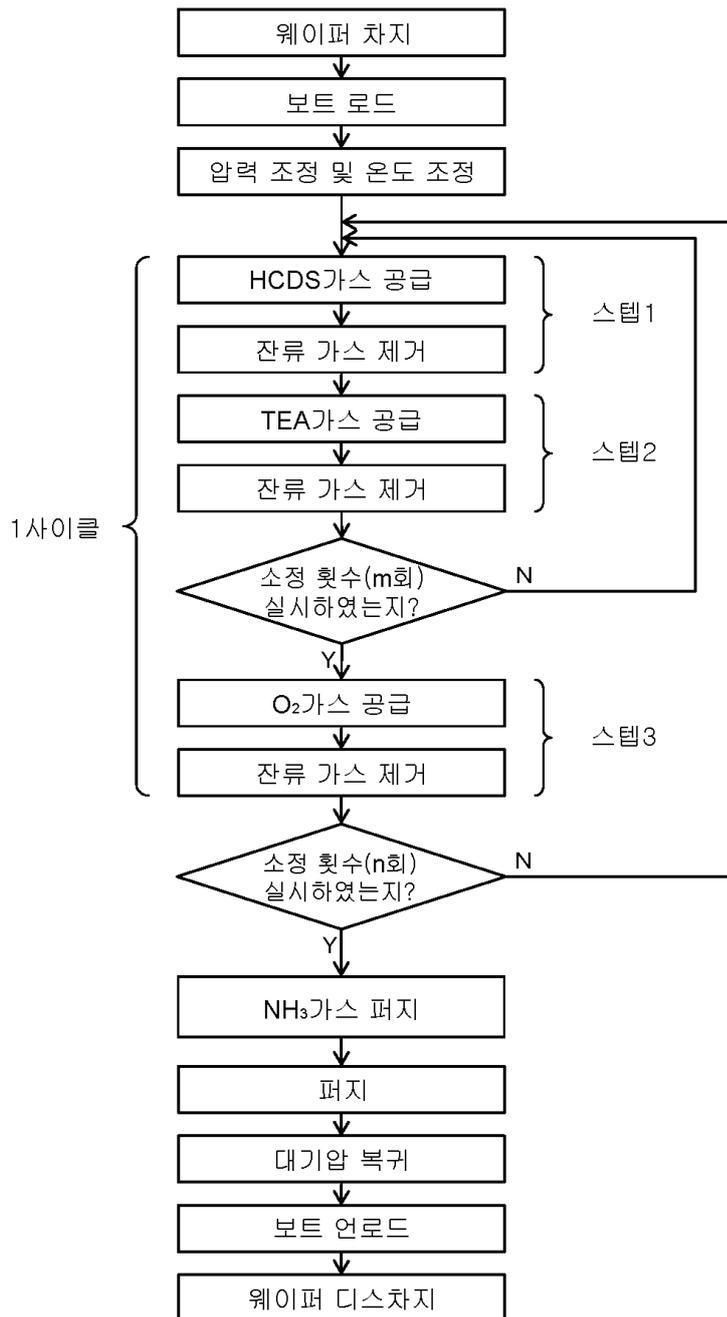
도면4



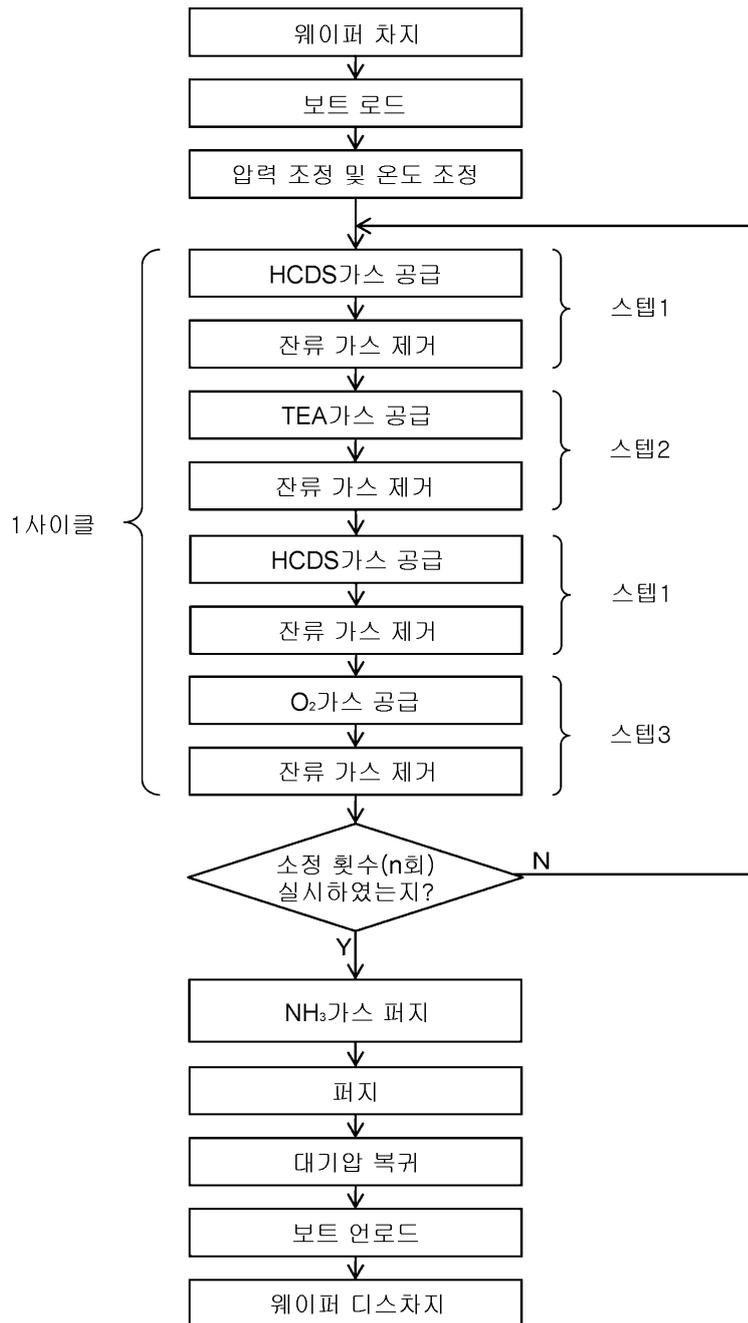
도면5



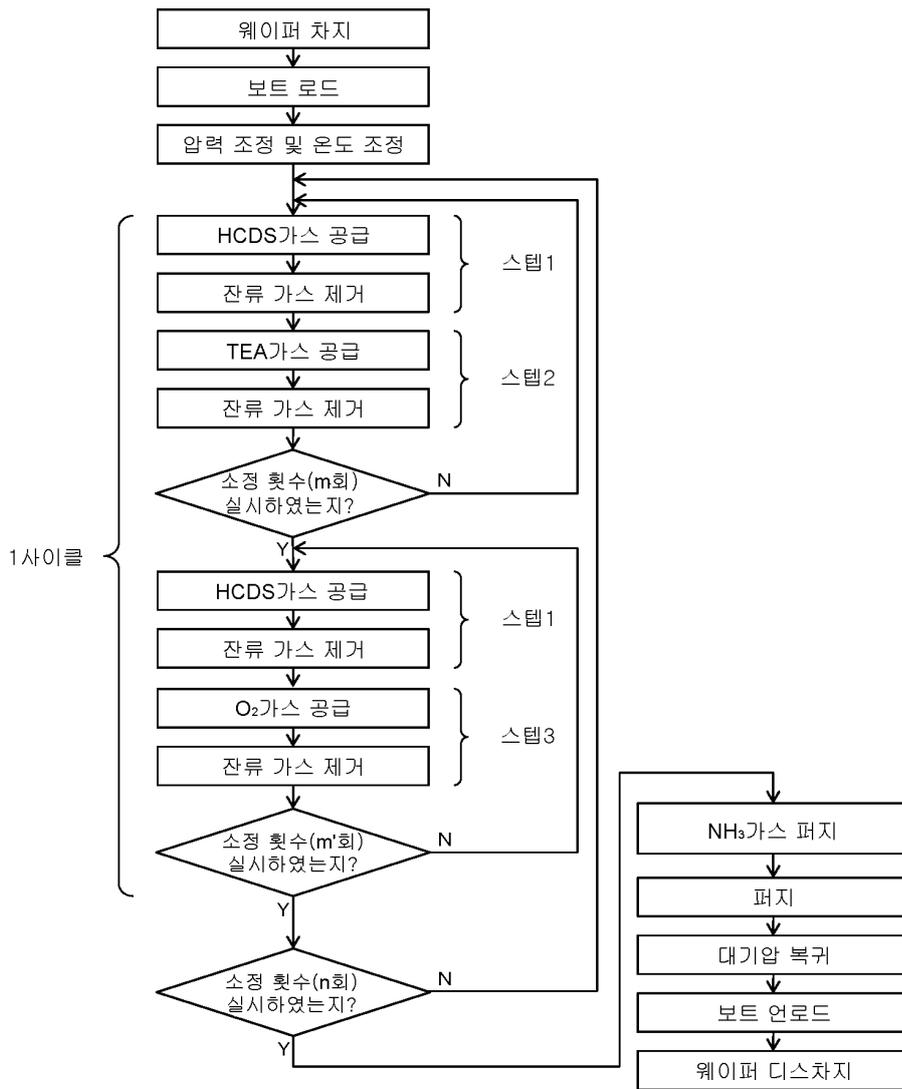
도면6



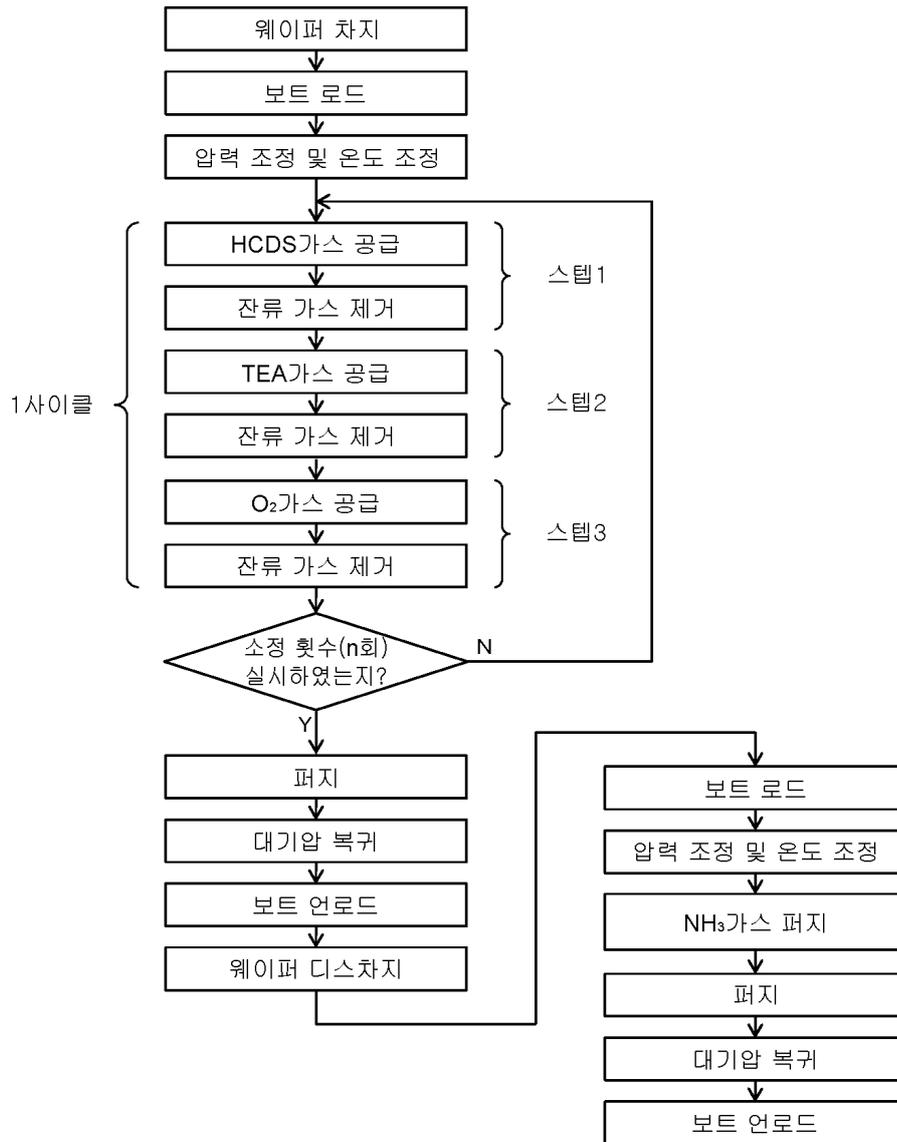
도면7



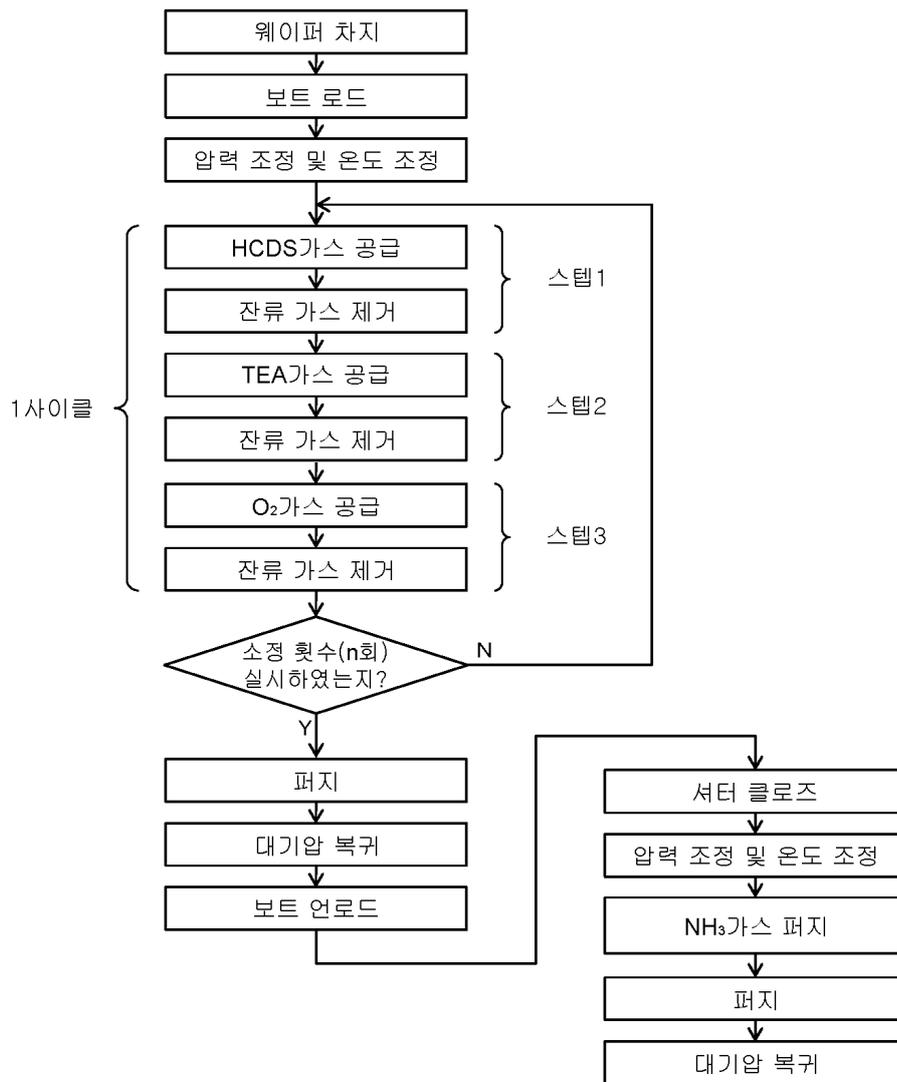
도면8



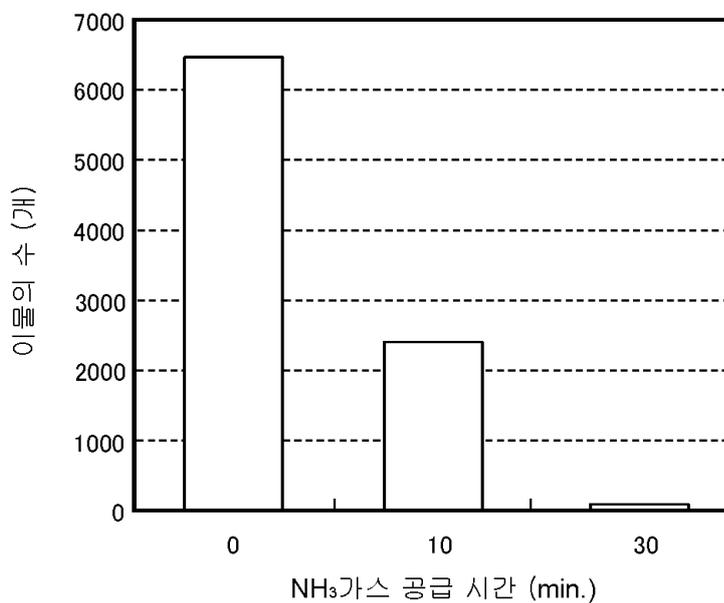
도면9



도면10



도면11



도면12

