



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I708281 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 10 月 21 日

(21)申請案號：108118334

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 05 月 28 日

(51)Int. Cl. : **H01L21/205 (2006.01)****H01L21/677 (2006.01)**

(30)優先權：2018/05/28 世界智慧財產權組織 PCT/JP2018/020275

(71)申請人：日商國際電氣股份有限公司 (日本) KOKUSAI ELECTRIC CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：出貝求 DEGAI, MOTOMU (JP) ; 芦原洋司 ASHIHARA, HIROSHI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

US 9768013B2

US 9816180B2

US 2006/0199399A1

審查人員：施喻懷

申請專利範圍項數：19 項 圖式數：16 共 62 頁

(54)名稱

半導體裝置的製造方法、基板處理裝置及程式

(57)摘要

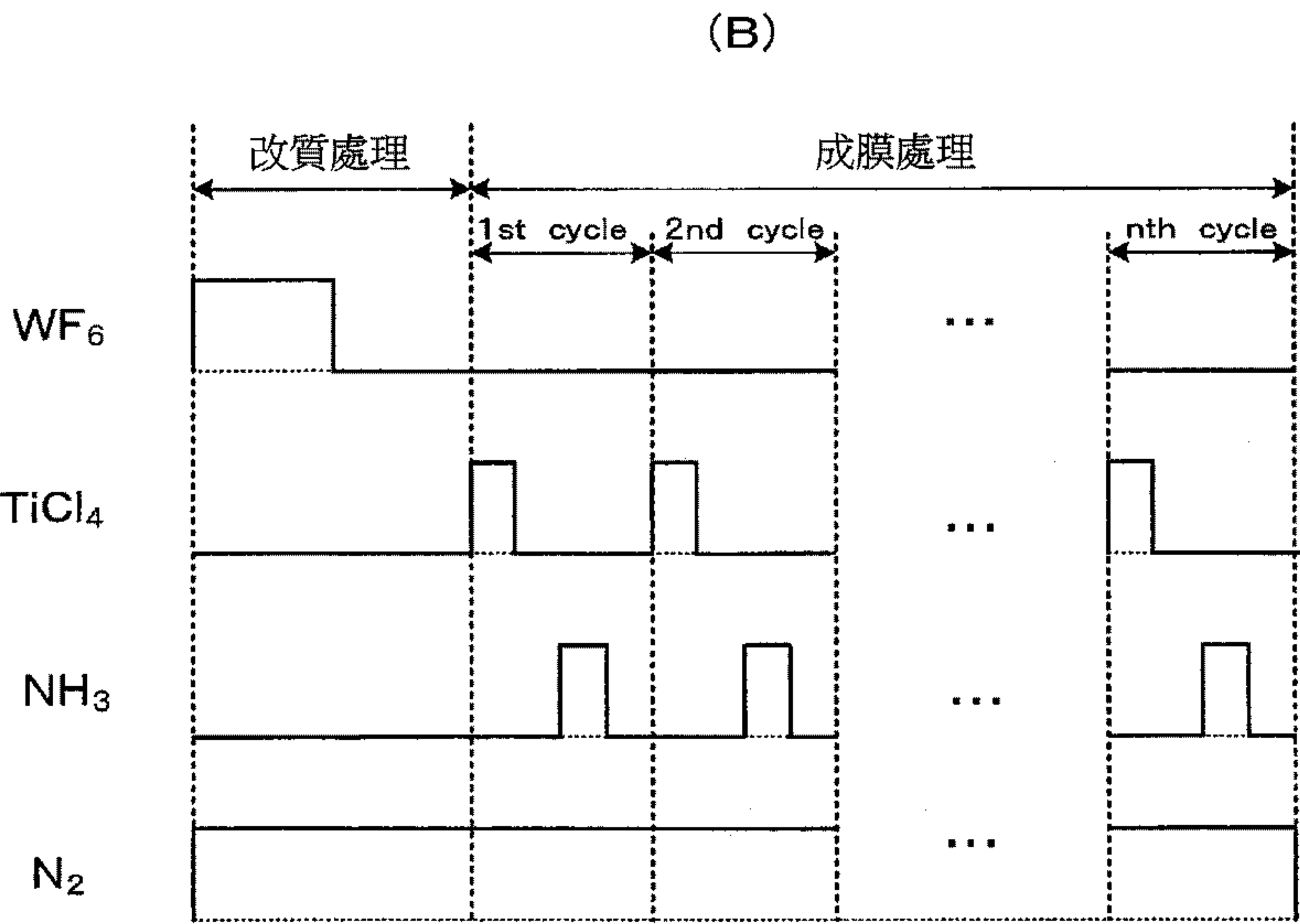
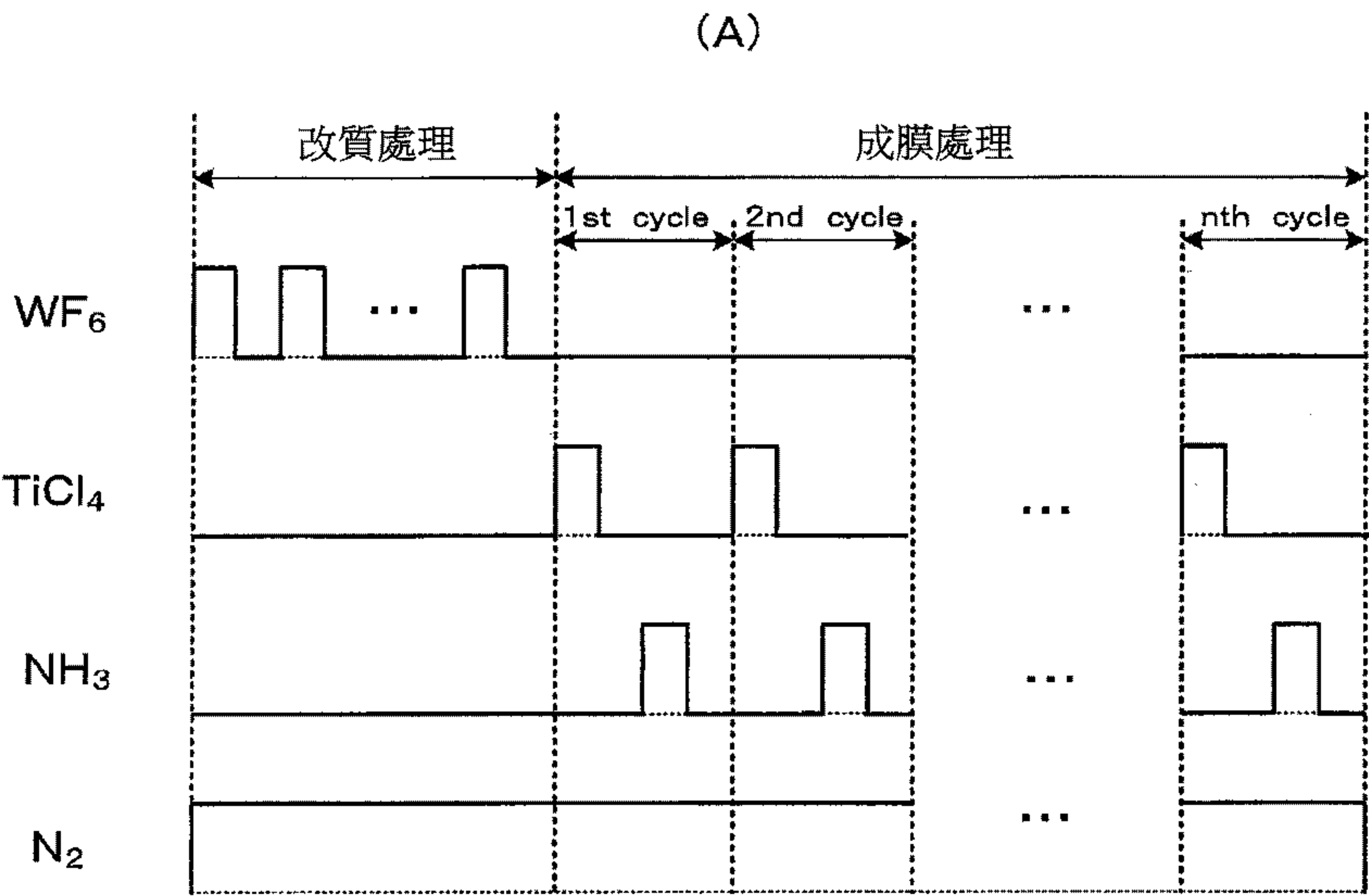
本發明是在於提供一種可在基板上選擇性地形成膜的技術。

具有：

對於具有第 1 表面及與前述第 1 表面不同的第 2 表面的基板，供給含無機配合基的改質氣體，將前述第 1 表面改質之工程；及

對於前述基板，供給堆積氣體，使膜選擇成長於前述第 2 表面之工程。

指定代表圖：



【圖 7】



I708281

【發明摘要】

【中文發明名稱】

半導體裝置的製造方法、基板處理裝置及程式

【中文】

本發明是在於提供一種可在基板上選擇性地形成膜的技術。

具有：

對於具有第1表面及與前述第1表面不同的第2表面的基板，供給含無機配合基的改質氣體，將前述第1表面改質之工程；及

對於前述基板，供給堆積氣體，使膜選擇成長於前述第2表面之工程。

【指定代表圖】第(7A)圖。
【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

半導體裝置的製造方法、基板處理裝置及程式

【技術領域】

【0001】本發明是有關半導體裝置的製造方法、基板處理裝置及程式。

【先前技術】

【0002】隨著大規模積體電路(Large Scale Integrated Circuit：以下LSI)的微細化，圖案化技術的微細化也跟著進展。圖案化技術，例如可使用硬質遮罩等，但因圖案化技術的微細化，將光阻劑(resist)曝光來區分蝕刻區域與非蝕刻區域的方法變得難適用。為此進行，使矽(Si)、矽鍺(SiGe)等的磊晶膜選擇性地成長於矽(Si)晶圓等的基板上而形成(例如參照專利文獻1、專利文獻2)。

先前技術文獻

專利文獻

【0003】

專利文獻1：日本特開2003-100746號公報

專利文獻2：日本特開2015-122481號公報

【發明內容】

(發明所欲解決的課題)

【0004】本發明是以提供一種可在基板上選擇性地形成膜的技術為目的。

(解決課題的手段)

【0005】若根據本發明之一形態，則可提供一種具有下列工程的技術，

對於具有第1表面及與前述第1表面不同的第2表面的基板，供給含無機配合基的改質氣體，將前述第1表面改質之工程；及

對於前述基板，供給堆積氣體，使膜選擇成長於前述第2表面之工程。

[發明的效果]

【0006】若根據本發明，則可在基板上選擇性地形成膜。

【圖式簡單說明】

【0007】

圖1是用以說明本發明之一實施形態的基板處理裝置10的上面剖面圖。

圖2是用以說明本發明之一實施形態的基板處理裝置10的處理爐202a的構成的縱剖面圖。

圖3是圖2所示的處理爐202a的上面剖面圖。

圖4是用以說明本發明之一實施形態的基板處理裝置

10的處理爐202b的構成的縱剖面圖。

圖5是圖4所示的處理爐202b的上面剖面圖。

圖6是用以說明本發明之一實施形態的基板處理裝置10的控制部的構成的方塊圖。

圖7(A)是表示本發明之一實施形態的氣體供給的時機的圖，(B)是表示(A)的變形例的圖。

圖8(A)是表示藉由 WF_6 氣體之暴露前的形成有 SiO_2 層、 SiN 層的晶圓表面的樣子的模型圖，(B)是表示將晶圓表面藉由 WF_6 氣體來剛暴露之後的狀態的模型圖，(C)是表示藉由 WF_6 氣體之暴露後的晶圓表面的樣子的模型圖。

圖9(A)是表示 TiCl_4 氣體剛被供給之後的晶圓表面的狀態的模型圖，(B)是表示藉由 TiCl_4 氣體之暴露後的晶圓表面的狀態的模型圖，(C)是表示 NH_3 氣體剛被供給之後的晶圓表面的狀態的模型圖。

圖10(A)是表示藉由 NH_3 氣體之暴露後的晶圓表面的狀態的模型圖，(B)是表示進行本發明之一實施形態的基板處理工程之後的晶圓表面的圖。

圖11是用以說明本發明本發明的其他的實施形態的基板處理裝置300的處理爐302的縱剖面圖。

圖12是圖11所示的處理爐302的上面剖面圖。

圖13(A)是表示被形成於 SiN 層上的 TiN 膜的成膜循環數與膜厚的關係的圖，(B)是表示被形成於 SiO_2 層上的 TiN 膜的成膜循環數與膜厚的關係的圖。

圖14是表示 T_{SiN} 對於 WF_6 氣體供給的脈衝數的依存

性。

圖 15(A)是表示被形成於 SiO_2 層上的 TiN 膜的 WF_6 氣體的供給方法與成膜循環數和膜厚的關係的圖，(B)是表示分別被形成於 SiO_2 層、ZrO 層、HfO 層上的 TiN 膜的成膜循環數與膜厚的關係的圖。

圖 16(A)是表示不進行改質處理，進行成膜處理時，分別被選擇成長於 SiN 層上與 SiO_2 層上的 SiN 膜的膜厚的圖，(B)是表示在改質處理後進行成膜處理時，分別被選擇成長於 SiN 層上與 SiO_2 層上的 SiN 膜的膜厚的圖，(C)是表示在交替地進行 2 次改質處理及成膜處理時，分別被選擇成長於 SiN 層上及 SiO_2 層上的 SiN 膜的膜厚的圖。

【實施方式】

【0008】其次，說明有關本發明的理想的實施形態。

【0009】以下，參照圖面來更詳細地說明有關本發明的理想的實施形態。

【0010】

(1)基板處理裝置的構成

圖 1 是用以實施半導體裝置的製造方法的基板處理裝置(以下簡稱基板處理裝置 10)的上面剖面圖。本實施形態的群集(cluster)型的基板處理裝置 10 的搬送裝置是被分成真空側及大氣側。並且，在基板處理裝置 10 中，使用 FOUP(Front Opening UnifiedPod：以下稱為晶盒)100，當作搬送作為基板的晶圓 200 的載體。

【 0011 】

(真空側的構成)

如圖 1 所示般，基板處理裝置 10 是具備可耐於真空狀態等的未滿大氣壓的壓力(負壓)之第 1 搬送室 103。第 1 搬送室 103 的框體 101 是平面視例如五角形，形成上下兩端閉塞的箱形狀。

【 0012 】 在第 1 搬送室 103 內是設有移載晶圓 200 的第 1 基板移載機 112。

【 0013 】 在框體 101 的五片的側壁之中位於前側的側壁，是預備室(加載鎖定室)122，123 會分別經由閘閥 126，127 來連結。預備室 122，123 是被構成可併用搬入晶圓 200 的機能及搬出晶圓 200 的機能，分別以可耐於負壓的構造。

【 0014 】 在第 1 搬送室 103 的框體 101 的五片的側壁之中位於後側(背面側)的四片的側壁，是收容基板且對被收容的基板進行所望的處理之作為第 1 製程單元的處理爐 202a、作為第 2 製程單元的處理爐 202b、作為第 3 製程單元的處理爐 202c、作為第 4 製程單元的處理爐 202d 會經由閘閥 70a，70b，70c，70d 來分別鄰接而被連結。

【 0015 】

(大氣側的構成)

在預備室 122，123 的前側，可在大氣壓下的狀態搬送晶圓 200 的第 2 搬送室 121 會經由閘閥 128、129 來連結。在第 2 搬送室 121 是設有移載晶圓 200 的第 2 基板移載機 124。

【0016】在第2搬送室121的左側是設有缺口對準裝置106。另外，缺口對準裝置106是亦可為晶向平邊對準裝置。並且，在第2搬送室121的上部是設有供給淨化空氣的淨化單元。

【0017】在第2搬送室121的框體125的前側是設有用以對於第2搬送室121搬入搬出晶圓200的基板搬入搬出口134，及晶盒開啟器108。在隔著基板搬入搬出口134來與晶盒開啟器108相反側，亦即框體125的外側是設有裝載埠(IO平台)105。晶盒開啟器108是具備：開閉晶盒100的蓋100a且可閉塞基板搬入搬出口134之封蓋(closure)。藉由開閉被載置於裝載埠105的晶盒100的蓋100a，可對於晶盒100進行晶圓200的出入。並且，晶盒100是藉由未圖示的工程內搬送裝置(OHT等)來對於裝載埠105進行供給及排出。

【0018】

(處理爐202a的構成)

圖2是基板處理裝置10所具備的作為第1製程單元的處理爐202a的縱剖面圖，圖3是處理爐202a的上面剖面圖。另外，在本實施形態中，說明有關在作為第1製程單元的處理爐202a中進行改質處理之後，在作為第2製程單元的處理爐202b中進行成膜處理的例子，但在作為第3製程單元的處理爐202c、作為第4製程單元的處理爐202d中，可進行同樣的基板處理。

【0019】處理爐202a是具備作為加熱手段(加熱機

構、加熱系)的加熱器207。加熱器207是圓筒形狀，藉由被支撐於作為保持板的加熱器底部(未圖示)來垂直地安裝。

【0020】在加熱器207的內側是與加熱器207同心圓狀地配設有構成反應容器(處理容器)的外管203。外管203是例如由石英(SiO_2)、碳化矽(SiC)等的耐熱性材料所成，形成上端閉塞，下端開口的圓筒形狀。在外管203的下方是與外管203同心圓狀地配設有集合管(manifold)(入口凸緣(inlet flange))209。集合管209是例如由不鏽鋼(SUS)等的金屬所成，形成上端及下端開口的圓筒形狀。在集合管209的上端部與外管203之間是設有作為密封構件的O型環220a。藉由集合管209被支撐於加熱器底部，外管203是成為垂直地安裝的狀態。

【0021】在外管203的內側是配設有構成反應容器的內管204。內管204是例如由石英(SiO_2)、碳化矽(SiC)等的耐熱性材料所成，形成上端閉塞，下端開口的圓筒形狀。主要藉由外管203、內管204及集合管209來構成處理容器(反應容器)。在處理容器的筒中空部(內管204的內側)是形成有作為第1處理室的處理室201a。

【0022】處理室201a是被構成為可在藉由後述的晶舟217來以水平姿勢多段配列於鉛直方向的狀態下收容作為基板的晶圓200。

【0023】在處理室201a內，噴嘴410會被設成貫通集合管209的側壁及內管204。噴嘴410是連接氣體供給管

310。但，本實施形態的處理爐202a是不限於上述的形態。

【0024】在氣體供給管310是從上游側依序設有流量控制器(流量控制部)的質量流控制器(MFC)312。並且，在氣體供給管310設有開閉閥的閥314。在氣體供給管310的閥314的下游側是連接供給惰性氣體的氣體供給管510。在氣體供給管510是從上游側依序設有MFC512及閥514。

【0025】在氣體供給管310的前端部是連結連接有噴嘴410。噴嘴410是被構成爲L字型的噴嘴，其水平部是被設成貫通集合管209的側壁及內管204。噴嘴410的垂直部是被設在：被形成爲在內管204的徑方向向外突出，且延伸於鉛直方向的通道形狀(溝形狀)的預備室205a的內部，在預備室205a內沿著內管204的內壁來朝向上方(晶圓200的配列方向上方)而設。

【0026】噴嘴410是被設成從處理室201a的下部區域延伸至處理室201a的上部區域，在與晶圓200對向的位置設有複數的氣體供給孔410a。藉此，從噴嘴410的氣體供給孔410a供給處理氣體至晶圓200。此氣體供給孔410a是從內管204的下部到上部設置複數個，分別具有相同的開口面積，更以相同的開口間距設置。但，氣體供給孔410a是不限於上述的形態。例如，亦可從內管204的下部朝向上部來慢慢地擴大開口面積。藉此，可使從氣體供給孔410a供給的氣體的流量更均一化。

【0027】噴嘴410的氣體供給孔410a是被複數設於從

後述的晶舟217的下部到上部的高度的位置。因此，從噴嘴410的氣體供給孔410a供給至處理室201a內的處理氣體是被供給至從晶舟217的下部到上部被收容的晶圓200的全域。噴嘴410是只要被設成從處理室201a的下部區域延伸至上部區域即可，但被設成延伸至晶舟217的頂部附近為理想。

【0028】從氣體供給管310是含無機配合基的改質氣體會作為處理氣體經由MFC312、閥314、噴嘴410來供給至處理室201a內。作為改質氣體，例如可使用第1鹵化物，具有電性為陰性的配合基的含氟(F)氣體等，其一例，可使用六氟化鎢(WF₆)。

【0029】從氣體供給管510是惰性氣體，例如氮(N₂)氣體會分別經由MFC512、閥514、噴嘴410來供給至處理室201a內。以下，說明有關使用N₂氣體作為惰性氣體的例子，但惰性氣體是除了N₂氣體以外，例如亦可使用氬(Ar)氣體、氦(He)氣體、氖(Ne)氣體、氙(Xe)氣體等的稀有氣體。

【0030】主要藉由氣體供給管310、MFC312、閥314、噴嘴410來構成作為第1氣體供給系的改質氣體供給系，但亦可只將噴嘴410思考成改質氣體供給系。改質氣體供給系是亦可稱為處理氣體供給系，亦可簡稱為氣體供給系。從氣體供給管310流動改質氣體時，主要藉由氣體供給管310、MFC312、閥314來構成改質氣體供給系，但亦可思考將噴嘴410含在改質氣體供給系中。又，主要藉

由氣體供給管510、MFC512、閥514來構成惰性氣體供給系。

【0031】本實施形態的氣體供給的方法是經由被配置於以內管204的內壁與複數片的晶圓200的端部所定義的圓環狀的縱長的空間內的預備室205a內之噴嘴410來搬送氣體。然後，從被設在噴嘴410之與晶圓對向的位置的複數的氣體供給孔410a來使氣體噴出至內管204內。更詳細是藉由噴嘴410的氣體供給孔410a來使改質氣體等朝向與晶圓200的表面平行方向噴出。

【0032】排氣孔(排氣口)204a是被形成於內管204的側壁，與噴嘴410對向的位置之貫通孔，例如，被細長開設於鉛直方向的縫隙狀的貫通孔。從噴嘴410的氣體供給孔410a供給至處理室201a內，流動於晶圓200的表面的氣體是經由排氣孔204a來流至由被形成於內管204與外管203之間的間隙所成的排氣路206內。然後，往排氣路206內流動的氣體是流至排氣管231內，往處理爐202a外排出。

【0033】排氣孔204a是被設在與複數的晶圓200對向的位置，從氣體供給孔410a供給至處理室201a內的晶圓200的附近的氣體是朝向水平方向流動後，經由排氣孔204a來流至排氣路206內。排氣孔204a是不限於構成為縫隙狀的貫通孔的情況，亦可藉由複數個的孔來構成。

【0034】在集合管209是設有將處理室201a內的氣氮排氣的排氣管231。在排氣管231是從上游側依序連接有作為檢測出處理室201a內的壓力的壓力檢測器(壓力檢測部)

之壓力感測器245，APC(Auto Pressure Controller)閥243，作為真空排氣裝置的真空泵246。APC閥243是藉由在使真空泵246作動的狀態下開閉閥，可進行處理室201a內的真空排氣及真空排氣停止，進一步，藉由在使真空泵246作動的狀態下調節閥開度，可調整處理室201a內的壓力。主要藉由排氣孔204a、排氣路206、排氣管231、APC閥243及壓力感測器245來構成排氣系。亦可思考將真空泵246含在排氣系中。

【0035】在集合管209的下方是設有作為可將集合管209的下端開口氣密地閉塞的爐口蓋體之密封蓋219。密封蓋219是被構成為從鉛直方向下側來抵接於集合管209的下端。密封蓋219是例如由SUS等的金屬所成，被形成圓盤狀。在密封蓋219的上面是設有作為與集合管209的下端抵接的密封構件之O型環220b。在密封蓋219之處理室201a的相反側是設置有使收容晶圓200的晶舟217旋轉的旋轉機構267。旋轉機構267的旋轉軸255是貫通密封蓋219來連接至晶舟217。旋轉機構267是被構成為藉由使晶舟217旋轉來使晶圓200旋轉。密封蓋219是被構成為藉由作為被垂直設置於外管203的外部的昇降機構之晶舟昇降機115來昇降於鉛直方向。晶舟昇降機115是被構成為可藉由使密封蓋219昇降來將晶舟217搬入及搬出至處理室201a內外。晶舟昇降機115是被構成為將晶舟217及被收容於晶舟217的晶圓200搬送至處理室201a內外的搬送裝置(搬送機構)。

【0036】作為基板支撐具的晶舟217是被構成為使複

數片例如25~200片的晶圓200以水平姿勢且彼此中心一致的狀態來取間隔配列於鉛直方向。晶舟217是例如由石英或SiC等的耐熱性材料所成。在晶舟217的下部，例如由石英或SiC等的耐熱性材料所成的隔熱板218會以水平姿勢多段(未圖示)地支撐。藉由此構成，來自加熱器207的熱不易傳達至密封蓋219側。但，本實施形態是不限於上述的形態。例如，亦可在晶舟217的下部不設隔熱板218，而設置構成由石英或SiC等的耐熱性材料所成的筒狀的構件之隔熱筒。

【0037】如圖3所示般，在內管204內是設置有作為溫度檢測器的溫度感測器263，被構成為根據藉由溫度感測器263所檢測出的溫度資訊，調整往加熱器207的通電量，藉此處理室201a內的溫度會成為所望的溫度分佈。溫度感測器263是與噴嘴410同樣地構成L字型，沿著內管204的內壁而設。

【0038】

(處理爐202b的構成)

圖4是基板處理裝置10所具備的作為第2製程單元的處理爐202b的縱剖面圖，圖5是處理爐202b的上面剖面圖。本實施形態的處理爐202b是上述的處理爐202a與處理室201內的構成不同。以下只說明在處理爐202b中與上述的處理爐202a不同的部分，相同的部分是省略說明。處理爐202b是具備作為第2處理室的處理室201b。

【0039】在處理室201b內，噴嘴420，430會被設成貫

通集合管209的側壁及內管204。噴嘴420，430是分別連接氣體供給管320，330。但，本實施形態的處理爐202b是不限於上述的形態。

【0040】在氣體供給管320，330是從上游側依序分別設有MFC322，332。並且，在氣體供給管320，330是分別設有閥324，334。在氣體供給管320，330的閥324，334的下游側是分別連接供給惰性氣體的氣體供給管520，530。在氣體供給管520，530是從上游側依序分別設有MFC522，532及閥524，534。

【0041】在氣體供給管320，330的前端部是分別連結連接有噴嘴420，430。噴嘴420，430是被構成為L字型的噴嘴，其水平部是被設成貫通集合管209的側壁及內管204。噴嘴420，430的垂直部是被設在：被形成為在內管204的徑方向向外突出，且延伸於鉛直方向的通道形狀(溝形狀)的預備室205b的內部，在預備室205b內沿著內管204的內壁來朝向上方(晶圓200的配列方向上方)而設。

【0042】噴嘴420，430是被設成從處理室201b的下部區域延伸至處理室201b的上部區域，在與晶圓200對向的位置分別設有複數的氣體供給孔420a，430a。

【0043】噴嘴420，430的氣體供給孔420a，430a是被複數設於從後述的晶舟217的下部到上部的高度的位置。因此，從噴嘴420，430的氣體供給孔420a，430a供給至處理室201b內的處理氣體是被供給至從晶舟217的下部到上部被收容的晶圓200的全域。

【0044】從氣體供給管320是作為堆積氣體的原料氣體，會作為處理氣體，經由MFC322、閥324、噴嘴420來供給至處理室201b內。原料氣體是例如可使用第2鹵系材料，具有電性為陰性的配合基的含氯(Cl)的含Cl氣體等，其一例可使用四氯化鈦(TiCl_4)氣體。

【0045】從氣體供給管330是與作為堆積氣體的原料氣體反應的反應氣體，會作為處理氣體，經由MFC332、閥334、噴嘴430來供給至處理室201b內。反應氣體是例如可使用含氮(N)的含N氣體，其一例是可使用氨(NH_3)氣體。

【0046】從氣體供給管520，530是惰性氣體，例如氮(N_2)氣體會分別經由MFC522，532、閥524，534、噴嘴420，430來供給至處理室201b內。以下，說明有關使用 N_2 氣體作為惰性氣體的例子，但惰性氣體是除了 N_2 氣體以外，例如亦可使用氬(Ar)氣體、氦(He)氣體、氖(Ne)氣體、氙(Xe)氣體等的稀有氣體。

【0047】主要藉由氣體供給管320，330、MFC322，332、閥324，334、噴嘴420，430來構成作為第2氣體供給系的堆積氣體供給系，但亦可只將噴嘴420，430思考成堆積氣體供給系。堆積氣體供給系是亦可稱為處理氣體供給系或簡稱氣體供給系。從氣體供給管320流動原料氣體時，主要藉由氣體供給管320、MFC322、閥324來構成原料氣體供給系，但亦可思考將噴嘴420含在原料氣體供給系中。又，從氣體供給管330流動反應氣體時，主要藉由氣體供給管330、MFC332、閥334來構成反應氣體供給

系，但亦可思考將噴嘴430含在反應氣體供給系中。從氣體供給管330供給含氮氣體作為反應氣體時，亦可將反應氣體供給系稱為含氮氣體供給系。又，主要藉由氣體供給管520，530、MFC522，532、閥524，534來構成惰性氣體供給系。

【0048】

(控制部的構成)

如圖6所示般，控制部(控制手段)的控制器121是被構成為具備CPU(Central Processing Unit)121a，RAM(Random Access Memory)121b，記憶裝置121c，I/O埠121d的電腦。RAM121b，記憶裝置121c，I/O埠121d是被構成為可經由內部匯流排來與CPU121a交換資料。控制器121是連接例如構成為觸控面板等的輸出入裝置122。

【0049】記憶裝置121c是例如以快閃記憶體、HDD(Hard Disk Drive)等所構成。在記憶裝置121c內，控制基板處理裝置的動作的控制程式、記載有後述的半導體裝置的製造方法的程序或條件等的製程處方等會可讀取地被儲存。製程處方是被組合成使後述的半導體裝置的製造方法的各工程(各步驟)實行於控制器121，可取得預定的結果，作為程式機能。以下，亦將此製程處方、控制程式等總簡稱為程式。在本說明書中使用程式的言辭時，有只包含製程處方單體的情況，只包含控制程式單體的情況，或包含製程處方及控制程式的組合的情況。RAM121b是被構成為暫時性地保持藉由CPU121a所讀出的程式或資料等的

記憶體區域(工作區域)。

【0050】I/O埠121d是被連接至上述的處理爐202a，202b所分別具備的MFC312，322，332，512，522，532、閥314，324，334，514，524，534、壓力感測器245、APC閥243、真空泵246、加熱器207、溫度感測器263、旋轉機構267、晶舟升降機115、閘閥70a~70d、第1基板移載機112等。

【0051】CPU121a是被構成為從記憶裝置121c讀出控制程式而實行，且按照來自輸出入裝置122的操作指令的輸入等來從記憶裝置121c讀出處方等。CPU121a是被構成為按照讀出的處方的內容，控制藉由MFC312，322，332，512，522，532之各種氣體的流量調整動作、閥314，324，334，514，524，534的開閉動作、APC閥243的開閉動作及藉由APC閥243之根據壓力感測器245的壓力調整動作、根據溫度感測器263的加熱器207的溫度調整動作、真空泵246的起動及停止、藉由旋轉機構267之晶舟217的旋轉及旋轉速度調節動作、藉由晶舟升降機115之晶舟217的升降動作、往晶舟217之晶圓200的收容動作等。

【0052】控制器121是可藉由將被儲存於外部記憶裝置(例如磁帶、軟碟或硬碟等的磁碟、CD或DVD等的光碟、MO等的光磁碟、USB記憶體或記憶卡等的半導體記憶體)123的上述程式安裝於電腦來構成。記憶裝置121c或外部記憶裝置123是被構成為電腦可讀取的記錄媒體。以下，亦將該等總簡稱為記錄媒體。在本說明書中，記錄媒

體是有只包含記憶裝置121c單體的情況，只包含外部記憶裝置123單體的情況，或包含其雙方的情況。往電腦之程式的提供是亦可不使用外部記憶裝置123，利用網際網路或專用線路等的通訊手段來進行。

【0053】

(2)基板處理工程

利用圖7(A)來說明有關在具有作為第1表面的矽氧化(SiO_2)層及作為與第1表面不同的第2表面的矽氮化(SiN)層之晶圓200上的 SiN 層上形成氮化鈦(TiN)膜的工程之一例，作為半導體裝置(裝置)的製造工程的一工程。本工程是在處理爐202a中進行將晶圓200上的 SiO_2 層的表面改質的處理之後，在處理爐202b中實行使 TiN 膜選擇成長於晶圓200上的 SiN 層上的處理。另外，在圖7(A)中，從處理爐202a往處理爐202b的搬出搬入動作會被省略。在以下的說明中，構成基板處理裝置10的各部的動作是藉由控制器121來控制。

【0054】本實施形態的基板處理工程(半導體裝置的製造工程)是具有：

對於具有作為第1表面的 SiO_2 層及作為第2表面的 SiN 層的晶圓200，供給作為含無機配合基的改質氣體的六氟化鎢(WF_6)氣體，將 SiO_2 層的表面改質之工程；及

對於晶圓200，供給作為原料氣體的 TiCl_4 氣體及作為反應氣體的 NH_3 氣體，作為堆積氣體，使 TiN 膜選擇成長於 SiN 層的表面上之工程。

【0055】另外，將晶圓200表面上的 SiO_2 層的表面改質的工程是亦可實行複數次。另外，將此改質晶圓200表面上的 SiO_2 層的表面的工程稱為表面改質處理或簡稱為改質處理。而且，將使TiN膜選擇成長於晶圓200表面上的SiN層的表面上的工程稱為成膜處理。

【0056】在本說明書中，使用稱為「晶圓」的言辭時，有意思「晶圓本身」的情況，或意思「晶圓與被形成於其表面的預定的層或膜等的層疊體」的情況。在本說明書中使用稱為「晶圓的表面」的言辭時，有意思「晶圓本身的表面」的情況，或意思「被形成於晶圓上的預定的層或膜等的表面」的情況。在本說明書中使用稱為「基板」的言辭時，也有與使用稱為「晶圓」的言辭時同義。

【0057】

A.改質處理(改質處理工程)

首先，在作為第1製程單元的處理爐202a內，將在表面具有 SiO_2 層及SiN層的晶圓200搬入，實行改質處理，在該等的晶圓200上的 SiO_2 層的表面產生F終端。

【0058】

(晶圓搬入)

一旦複數片的晶圓200被裝填於晶舟217(晶圓充填)，則如圖2所示般，支撐複數片的晶圓200的晶舟217是藉由晶舟升降機115來舉起而被搬入至處理室201a內(晶舟裝載)。在此狀態下，密封蓋219是成為隔著O型環220來閉塞反應管203的下端開口的狀態。

【 0059 】

(壓力調整及溫度調整)

藉由真空泵 246 來真空排氣，而使處理室 201a 內成為所望的壓力(真空度)。此時，處理室 201a 內的壓力是以壓力感測器 245 來測定，根據此被測定的壓力資訊，反饋控制 APC 閥 243(壓力調整)。真空泵 246 是至少到對於晶圓 200 的處理完了的期間維持使常時作動的狀態。並且，藉由加熱器 207 來加熱，而使處理室 201a 內成為所望的溫度。此時，根據溫度感測器 263 所檢測出的溫度資訊來反饋控制往加熱器 207 的通電量(溫度調整)，而使處理室 201a 內成為所望的溫度分佈。藉由加熱器 207 之處理室 201a 內的加熱是至少到對於晶圓 200 的處理完了的期間繼續進行。

【 0060 】

A-1：[改質氣體供給工程]

(WF₆氣體供給)

開啟閥 314，在氣體供給管 310 內流動改質氣體的 WF₆ 氣體。WF₆ 氣體是藉由 MFC312 來調整流量，從噴嘴 410 的氣體供給孔 410a 供給至處理室 201a 內，從排氣管 231 排氣。此時，對於晶圓 200 供給 WF₆ 氣體。予以並行開啟閥 514，在氣體供給管 510 內流動 N₂ 氣體等的惰性氣體。流動於氣體供給管 510 內的 N₂ 氣體是藉由 MFC512 來調整流量，與 WF₆ 氣體一起供給至處理室 201a 內，從排氣管 231 排氣。

【 0061 】此時調整 APC 閥 243，將處理室 201a 內的壓

力設為例如 1~1000Pa 的範圍內的壓力。以 MFC312 控制的 WF_6 氣體的供給流量是設為例如 1~1000sccm 的範圍內的流量。以 MFC512 控制的 N_2 氣體的供給流量是設為例如 100~10000sccm 的範圍內的流量。對於晶圓 200 供給 WF_6 氣體的時間是設為例如 1~3600 秒的範圍內的時間。此時加熱器 207 的溫度是設定成晶圓 200 的溫度會成為例如 30~300℃，理想是 30~250℃，更理想是 50~200℃ 的溫度。另外，例如 30~300℃ 是意思 30℃ 以上 300℃ 以下。以下，有關其他的數值範圍也同樣。若將晶圓 200 的溫度設為比 30℃ 高，則引起 SiO_2 層與 WF_6 氣體中所含的氟成分(F)的反應，在 SiO_2 層上產生鹵終端，但若比 30℃ 低，則 WF_6 氣體不與晶圓 200 表面上的 SiO_2 層反應，有在 SiO_2 層上不產生鹵終端的情況。若將晶圓 200 的溫度設為比 300℃ 高，則有 WF_6 氣體被顯著地分解的情況。

【0062】此時流動於處理室 201a 內的氣體是 WF_6 氣體與 N_2 氣體。藉由 WF_6 氣體的供給，晶圓 200 表面的結合會被切斷而使 WF_6 氣體中所含的 F 結合來產生鹵終端於晶圓 200 表面上的 SiO_2 層上。此時，在晶圓 200 表面上的 SiN 層上是未產生鹵終端。

【0063】然後，開始供給 WF_6 氣體的供給之後，經過預定時間後，關閉氣體供給管 310 的閥 314，停止 WF_6 氣體的供給。

【0064】

A-2：[淨化工程]

(殘留氣體除去)

其次，一旦 WF_6 氣體的供給被停止，則進行將處理室201a內的氣體排氣的淨化處理。此時排氣管231的APC閥243是保持開啟，藉由真空泵246來將處理室201a內真空排氣，從處理室201a內排除殘留於處理室201a內的未反應的 WF_6 氣體或將 SiO_2 層表面形成鹵終端之後的 WF_4 氣體。此時閥514是保持開啟，維持 N_2 氣體之往處理室201a內的供給。 N_2 氣體是當作淨化氣體作用，可提高從處理室201a內排除殘留於處理室201a內的未反應的 WF_6 氣體或 WF_4 氣體之效果。

【0065】將如此在 SiO_2 層上產生鹵終端，在 SiN 層上不產生鹵終端的樣子顯示於圖8(A)~圖8(C)。圖8(A)是表示形成有藉由 WF_6 氣體之暴露前的 SiO_2 層與 SiN 層的晶圓200表面的樣子的模型圖，圖8(B)是表示將晶圓200表面藉由 WF_6 氣體來剛暴露之後的狀態的模型圖，圖8(C)是表示藉由 WF_6 氣體之暴露後的晶圓200表面的樣子的模型圖。

【0066】若參照圖8(C)，則可知在藉由 WF_6 氣體之暴露後的晶圓200表面是晶圓200上的 SiO_2 層表面會藉由氟成分來終端(鹵終端)。又，可知在晶圓200上的 SiN 層表面是未藉由氟成分來終端(鹵終端)。亦即，一旦將 WF_6 氣體暴露，則 WF_6 的F分子會脫離來吸附於 SiO_2 層， SiO_2 層會被F塗層而帶來撥水效果。

【0067】

(預定次數實施)

藉由將依序進行上述的改質氣體供給工程及淨化工程的循環進行1次以上(預定次數(n次))，被形成於晶圓200上的 SiO_2 層表面是被鹵終端。並且，被形成於晶圓200上的 SiN 層表面是不被鹵終端。

【0068】

(後淨化及大氣壓恢復)

從氣體供給管510將 N_2 氣體朝處理室201a內供給，從排氣管231排氣。 N_2 氣體是當作淨化氣體作用，藉此處理室201a內會以惰性氣體來淨化，殘留於處理室201a內的氣體或副生成物會從處理室201a內除去(後淨化)。然後，處理室201a內的氣氛會被置換成惰性氣體(惰性氣體置換)，處理室201a內的壓力會被恢復成常壓(大氣壓恢復)。

【0069】

(晶圓搬出)

然後，密封蓋219會藉由晶舟升降機115來下降，而反應管203的下端開口。然後，改質處理完了的晶圓200會在被支撐於晶舟217的狀態下從反應管203的下端搬出至反應管203的外部(晶舟卸載)。然後，改質處理完了的晶圓200是從晶舟217取出(晶圓釋放)。

【0070】

B.成膜處理(選擇成長工程)

其次，在處理爐202a內改質處理完了的晶圓200會被搬入至作為第2製程單元的處理爐202b內。然後，處理室201b內會被壓力調整及溫度調整成所望的壓力、所望的溫

度分佈，實行成膜處理。另外，本工程是與上述的處理爐202a的工程僅氣體供給工程不同。因此，以下只說明與上述的處理爐202a的工程不同的部分，相同的部分是省略說明。

【0071】

B-1：[第1工程]

(TiCl₄氣體供給)

開啟閥324，在氣體供給管320內流動原料氣體的TiCl₄氣體。TiCl₄氣體是藉由MFC322來調整流量，從噴嘴420的氣體供給孔420a供給至處理室201b內，從排氣管231排氣。此時，對於晶圓200供給TiCl₄氣體。予以並行開啟閥524，在氣體供給管520內流動N₂氣體等的惰性氣體。流動於氣體供給管520內的N₂氣體是藉由MFC522來調整流量，與TiCl₄氣體一起供給至處理室201b內，從排氣管231排氣。此時，為了防止往噴嘴430內之TiCl₄氣體的侵入，而開啟閥534，在氣體供給管530內流動N₂氣體。N₂氣體是經由氣體供給管330、噴嘴430來供給至處理室201b內，從排氣管231排氣。

【0072】此時調整APC閥243，將處理室201b內的壓力設為例如1~1000Pa的範圍內的壓力，例如設為100Pa。以MFC322控制的TiCl₄氣體的供給流量是設為例如0.1~2slm的範圍內的流量。以MFC522，532控制的N₂氣體的供給流量是分別設為例如1~10slm的範圍內的流量。對於晶圓200供給TiCl₄氣體的時間是設為例如0.1~200秒的範

圍內的時間。此時加熱器207的溫度是設定成晶圓200的溫度會成為例如100~600℃的範圍內的溫度，理想是200~500℃，更理想是200~400℃般的溫度。

【0073】此時流動於處理室201b內的氣體是TiCl₄氣體與N₂氣體。TiCl₄氣體是在上述的改質處理工程中將表面形成鹵終端的SiO₂層上是不使吸附，吸收於SiN層上。這是因為在TiCl₄氣體中所含的鹵(Cl)與SiO₂層上的鹵(F)分別電性為陰性的配合基，所以成為排斥因子，成為難吸附的狀態。亦即，在SiO₂層上是培養時間(incubation time)變長，可使TiN膜選擇成長於SiO₂層以外的表面。在此，所謂培養時間是至膜開始成長於晶圓表面上的時間。

【0074】在此，將薄膜對於特定的晶圓表面選擇性地成膜時，對於不想成膜的晶圓表面，有原料氣體會吸附，產生非意圖的成膜的情形。此為選擇性的破壞。此選擇性的破壞是在原料氣體分子對於晶圓的吸附機率高時容易產生。亦即，降低原料氣體分子對於不想成膜的晶圓的吸附機率，是直接關係到選擇性的提升。

【0075】晶圓表面的原料氣體的吸附是藉由原料分子與晶圓表面的電性相互作用，也藉由原料氣體某時間停留於晶圓表面而帶來。亦即，吸附機率是仰賴原料氣體或其分解物對於晶圓的暴露密度及晶圓本身具有的電化學性的因子的雙方。在此，所謂晶圓本身具有的電化學性的因子，大多指的是例如，原子水準的表面缺陷、或藉由分極、電場等的帶電。亦即，若為晶圓表面上的電化學性的

因子與原料氣體為容易相互地吸引的關係，則可謂容易發生吸附。

【0076】在以往的半導體的成膜製程中，是利用在原料氣體側，藉由降低原料氣體的壓力，或提高氣體流速等，來極力抑止往晶圓的容易吸附的場所的停留之方法，實現選擇性的成膜製程。然而，隨著半導體裝置的表面積會因為微細化或立體化的進化而增加，在增加原料氣體對於晶圓的暴露量的方向達成技術進化。近年來，藉由交替地供給氣體的方法，對於微細且表面積多的圖案，也取得高的階梯覆蓋性的方法成為主流。亦即，處於藉由在原料氣體側的對策難以達成選擇性地成膜的目的之狀況。

【0077】並且，在半導體裝置中，使用Si或SiO₂膜、SiN膜、金屬膜等的各者的薄膜，特別是最廣泛使用的材料之一的SiO膜的選擇成長性的控制是對於提升裝置加工的界限(margin)或自由度的貢獻大。

【0078】亦即，作為將晶圓200上的SiO₂層表面改質的改質氣體，使用包含對於氧化膜持有牢固的吸附性的分子的材料為理想。又，作為將晶圓200上的SiO₂層表面改質的改質氣體，使用對於氧化膜即使在低溫暴露也不蝕刻氧化膜的材料為理想。

【0079】

B-2：[第2工程]

(殘留氣體除去)

形成含Ti層之後，關閉閥324，停止TiCl₄氣體的供

給。然後，從處理室201b內排除殘留於處理室201b內的未反應或貢獻含Ti層的形成之後的TiCl₄氣體或反應副生成物。

【0080】

B-3：[第3工程]

(NH₃氣體供給)

除去處理室201b內的殘留氣體之後，開啟閥334，在氣體供給管330內流動NH₃氣體作為反應氣體。NH₃氣體是藉由MFC332來調整流量，從噴嘴430的氣體供給孔430a供給至處理室201b內，從排氣管231排氣。此時對於晶圓200，供給NH₃氣體。予以並行開啟閥534，在氣體供給管530內流動N₂氣體。流動於氣體供給管530內的N₂氣體是藉由MFC532來調整流量。N₂氣體是與NH₃氣體一起供給至處理室201b內，從排氣管231排氣。此時，為了防止往噴嘴420內之NH₃氣體的侵入，開啟閥524，在氣體供給管520內流動N₂氣體。N₂氣體是經由氣體供給管320、噴嘴420來供給至處理室201b內，從排氣管231排氣。

【0081】此時調整APC閥243，將處理室201b內的壓力設為例如100~2000Pa的範圍內的壓力，例如設為800Pa。以MFC332控制的NH₃氣體的供給流量是設為例如0.5~5slm的範圍內的流量。以MFC522，532控制的N₂氣體的供給流量是分別設為例如1~10slm的範圍內的流量。對於晶圓200供給NH₃氣體的時間是設為例如1~300秒的範圍內的時間。此時的加熱器207的溫度是設定成與TiCl₄氣體

供給步驟同樣的溫度。

【0082】此時流動於處理室201內的氣體是僅 NH_3 氣體與 N_2 氣體。 NH_3 氣體是與在上述的第1工程被形成於晶圓200的 SiN 層上的含Ti層的至少一部分置換反應。置換反應時，在含Ti層中所含的Ti與在 NH_3 氣體中所含的N會結合，在晶圓200上的 SiN 層上形成有含Ti與N的TiN膜。亦即，在晶圓200上的 SiO_2 層上是不形成TiN膜。

【0083】

B-4：[第4工程]

(殘留氣體除去)

形成TiN膜之後，關閉閥334，停止 NH_3 氣體的供給。

然後，藉由與上述的第1工程同樣的處理程序，從處理室201b內排除殘留於處理室201b內的未反應或貢獻TiN膜的 formed 之後的 NH_3 氣體或反應副生成物。

【0084】在圖9(A)~圖9(C)及圖10(A)顯示：在如此的 SiO_2 層上是形成有鹵終端，在 SiN 層上是未形成有鹵終端，來形成TiN膜的樣子。圖9(A)是表示 TiCl_4 氣體剛被供給之後的晶圓表面的狀態的模型圖，圖9(B)是表示藉由 TiCl_4 氣體之暴露後的晶圓表面的狀態的模型圖，圖9(C)是表示 NH_3 氣體剛被供給之後的晶圓表面的狀態的模型圖。圖10(A)是表示藉由 NH_3 氣體之暴露後的晶圓表面的狀態的模型圖。

【0085】若參照圖10(A)，則可知在晶圓200表面是晶圓200上的 SiO_2 層表面會藉由氟成分而被終端(鹵終端)。並

且，可知在晶圓 200 上的 SiN 層表面是形成有含 Ti 及 N 的 TiN 膜。亦即，SiO₂ 層表面是被鹵終端而未形成有 TiN 膜。

【0086】

(預定次數實施)

然後，以彼此不混合的方式交替供給作為原料氣體的 TiCl₄ 氣體與作為反應氣體的 NH₃ 氣體，將依序進行上述的第 1 工程~第 4 工程的循環進行 1 次以上(預定次數(n 次))，藉此如圖 10(B)所示般，在晶圓 200 的 SiN 層上形成預定的厚度(例如 5~10nm)的 TiN 膜。上述的循環是複數次重複為理想。

【0087】另外，在上述的改質處理中，說明有關進行交替地進行複數次改質氣體供給工程(WF₆ 氣體供給)及淨化工程(殘留氣體除去)的脈衝供給之構成，但如圖 7(B)所示般，亦可在處理爐 201a 內依序各 1 次連續進行改質氣體供給工程(WF₆ 氣體供給)及淨化工程(殘留氣體除去)之後，在處理爐 201b 內實行上述的成膜處理。另外，在圖 7(B)中也是從處理爐 202a 往處理爐 202b 的搬出搬入動作會被省略。

【0088】另外，上述是說明有關使用 TiCl₄ 氣體及 NH₃ 氣體作為用在選擇成長的原料氣體，在上述的成膜溫度帶使 TiN 膜選擇成長的例子，但不限於此，亦可使用作為用在選擇成長的原料氣體的四氯化矽(SiCl₄)與 NH₃ 氣體，在 400~800℃ 的範圍內，例如在 500~600℃ 程度的高溫的成膜溫度使 SiN 膜選擇成長。

【0089】成膜溫度是依形成的膜種或使用的氣體種類、求取的膜質等而存在最適的製程視窗(process window)。例如，當使用的氣體的反應溫度為 500°C 以上時，只要成膜溫度為 500°C 以上，便可取得具有良好的膜質的膜。但，若未滿 500°C ，則不引起使用的氣體的反應，成為具有粗劣的膜質的膜，或有原本就無法形成膜的情況。又，若成膜溫度過高，比原料氣體的自己分解溫度更顯著高，則成膜速度會過快，選擇性破壞，或有膜厚的控制困難的可能性。例如，若將成膜溫度設為 800°C 以上等，則有選擇性破壞或無法控制膜厚的情況，因此未滿 800°C 等比原料氣體的自己分解溫度低的溫度為理想。

【0090】又，作為將晶圓200上的 SiO_2 層表面改質的改質氣體，可思考有機物與無機物，但藉由有機物的表面改質是耐熱性低，若成膜溫度形成 500°C 以上，則毀掉，與Si的吸附也脫離。亦即，在進行 500°C 以上的高溫成膜時，選擇性會破壞。另一面，藉由無機物的表面改質是耐熱性高，即使成膜溫度形成 500°C 以上，與Si的吸附也不會脫離。例如，氟(F)是強力的鈍化劑，具有牢固的吸附力。

【0091】因此，藉由使用含無機配合基的無機系材料，例如含氟(F)、氯(Cl)、碘(I)、溴(Br)等的鹵化物，作為將晶圓200上的 SiO_2 層表面改質的改質氣體，即使為進行 500°C 以上的高溫成膜的膜，也可使用改質氣體來進行選擇成長。例如，進行高溫成膜時，可在 250°C 以下的低

溫進行改質處理，在 500°C 以上的高溫進行選擇成長的成膜處理。另外，鹵化物之中，特別是結合能量高者為理想。另外，含F氣體是在鹵化物之中結合能量最高，具有強的吸附力。

【0092】然後，使用具有電性為陰性的分子的原料氣體，作為用在選擇成長的原料氣體。藉此，由於將晶圓200上的 SiO_2 層表面改質的改質氣體為電性為陰性的鹵化物，因此互相排斥難結合。另外，只含1個金屬元素、矽元素等的原料分子者作為原料氣體為理想。因為在含2個以上原料分子時，例如含2個Si時，Si-Si結合會切開，Si與F會結合，有選擇性破壞的可能性。

【0093】

(3)本發明之一實施形態的效果

【0094】在本實施形態中，首先藉由含鹵化物的 WF_6 氣體來將 SiO_2 層表面形成鹵終端，然後藉由含鹵化物的 TiCl_4 氣體來形成TiN膜於 SiO_2 層以外的SiN層表面。其理由是若將 WF_6 氣體暴露，則F分子會被吸附於氧化膜，氧化膜的表面會被F分子塗層。此F分子是具有牢固的吸附力，即使成膜溫度為 500°C 以上的高溫，也不會脫離。又，由於在 TiCl_4 氣體中所含的鹵(Cl)與 SiO_2 層上的鹵(F)是分別電性為陰性的配合基，因此成為排斥因子，在將表面形成鹵終端的 SiO_2 層表面上是不吸附。所以，即使是進行 500°C 以上的高溫成膜的情況，氧化膜上的F塗層也不脫離地選擇成長於 SiO_2 層表面以外的表面。

【0095】另外，根據發明者們的細查，相對於SiN膜、Si膜、金屬膜、金屬氧化膜，藉由上述的改質氣體之培養時間的延長會比SiO₂膜短的情形會被確認。若利用此培養時間的差，則可以對於SiO₂膜上難成膜，在其他的膜上是被選擇性地形成的方式形成膜。

【0096】亦即，若根據本實施形態，則可提供一種可在基板上選擇性地形成膜的技術。

【0097】

(4)其他的實施形態

在上述的實施形態中，說明有關使用具備進行改質處理的處理室202a及進行成膜處理的處理室202b之群集型的基板處理裝置10，以個別的處理室來進行改質處理及成膜處理的構成，但如圖11及圖12所示般，使用在1個的處理室301內具備改質氣體供給系及堆積氣體供給系的基板處理裝置300，在同一處理室201內進行改質處理及成膜處理的構成也可同樣地適用。亦即，在原位進行基板處理的構成中也同樣地可適用。此情況，可連續進行改質處理及成膜處理。亦即，在改質處理後不用將晶圓200搬出至處理室外，可繼續進行成膜處理。因此，與上述的實施形態作比較，可更維持被產生於SiO₂層的表面的F終端不動來進行成膜處理。

【0098】作為具體的基板處理工程，是進行晶圓搬入、壓力調整及溫度調整，實施預定次數改質氣體供給工程與淨化工程之後，進行後淨化，作為改質處理，然後，

連續，進行壓力調整及溫度調整，實施預定次數第1~4的工程之後，進行後淨化及大氣壓恢復，進行晶圓搬出，作為成膜處理。

【0099】並且，在上述的實施形態中，說明有關各1次進行改質處理及成膜處理的情況，但亦可交替地進行複數次改質處理及成膜處理。

此情況，基板處理工程(半導體裝置的製造工程)是具有交替地實施預定次數下列的工程之工程，

對於具有第1表面(例如 SiO_2 層)及第2表面(例如 SiN 層)的晶圓200，供給含無機配合基的改質氣體(例如 WF_6 氣體)，將第1表面改質的工程；及

對於晶圓200，供給原料氣體(例如 TiCl_4 氣體)及反應氣體(例如 NH_3 氣體)作為堆積氣體，使膜(例如 TiN 膜)選擇成長於第2表面上的工程。

【0100】交替地重複進行複數次改質處理及成膜處理時，即使在成膜處理中被產生於第1表面上的F終端慢慢地脫離來形成膜於第1表面上而選擇性破壞，也可用改質處理以改質氣體來蝕刻除去被形成的膜，修補脫離的F終端。亦即，第2次的改質處理是亦有作為蝕刻處理的作用。藉由修補脫離的F終端之後進行成膜處理，可使選擇性改善。

【0101】另外，在上述實施形態中，說明有關使用六氟化鎢(WF_6)氣體作為改質氣體的情況，但本發明是不限於如此的情況。使用三氟化氯(ClF_3)氣體、三氟化氮(NF_3)

氣體、氟化氫(HF)氣體、氟(F₂)氣體等的其他的氣體作為改質氣體時，也同樣地可適用本發明。另外，擔心金屬污染時，非含有金屬元素的氣體的使用為理想。

【0102】同樣，在上述實施形態中，說明有關使用TiCl₄氣體作為用在選擇成長的原料氣體的情況，但本發明是不限於如此的情況。使用含鹵的四氯化矽(SiCl₄)、四氯化鋁(AlCl₃)、四氯化鈦(ZrCl₄)、四氯化鈦(HfCl₄)、五氯化鉭(TaCl₅)、五氯化鎢(WCl₅)、五氯化鉬(MoCl₅)、六氯化鎢(WCl₆)氣體等的其他的氣體作為原料氣體的情況也可同樣地適用本發明。

【0103】同樣，在上述實施形態中，說明有關使用NH₃氣體作為用在選擇成長的反應氣體的情況，但本發明是不限於如此的情況。使用與原料氣體反應的聯氨(N₂H₄)、水(H₂O)、氧(O₂)、氫(H₂)與氧(O₂)的混合氣體等的其他的氣體作為反應氣體的情況也可同樣地適用本發明。

【0104】另外，在使用ClF₃氣體作為改質氣體時，使用作為用在選擇成長的原料氣體的四氯化矽(SiCl₄)與NH₃氣體，可在550℃程度的高溫使SiN膜選擇成長。並且，使用作為用在選擇成長的原料氣體的四氯化矽(SiCl₄)、H₂O氣體及吡啶等的觸媒，可在40~90℃程度的極低溫使SiO₂膜選擇成長。

【0105】以上，說明本發明的各種的典型的實施形態，但本發明是不限於該等的實施形態，亦可適當組合使

用。

【 0106】

(5)實施例

(實施例 1)

其次，根據圖 13(A)來說明有關使用上述說明的基板處理裝置 10，利用上述說明的基板處理工程，作為改質氣體，將 WF_6 氣體暴露，在 SiN 層上形成氮化鈦 (TiN) 膜的情況，及不將 WF_6 氣體暴露，在 SiN 層上形成 TiN 膜的情況，在被形成的 TiN 膜的膜厚有怎樣的差。

【 0107】將 WF_6 暴露的情況與不將 WF_6 暴露的情況，底層膜的 SiN 層表面是如圖 13(A)所示般，在被形成的膜厚幾乎無差，按照處理循環數， TiN 膜的膜厚變厚的情形會被確認。亦即， SiN 層表面是不論 WF_6 的暴露的有無，形成 TiN 膜的情形會被確認。這如圖 8(C)所示般，可思考因為 SiN 層表面未被鹵終端。

【 0108】其次，根據圖 13(B)來說明有關使用上述說明的基板處理裝置 10，在上述說明的基板處理工程，將 WF_6 氣體暴露，在 SiO_2 層上形成 TiN 膜的情況，及不將 WF_6 氣體暴露，在 SiO_2 層上形成 TiN 膜的情況，在被形成的 TiN 膜的膜厚有怎樣的差。

【 0109】將 WF_6 暴露於 SiO_2 層上時，底層膜的 SiO_2 層表面是若未將上述的基板處理工程重複 256 循環以上，則不形成 TiN 膜的情形會被確認。另一方面，不將 WF_6 氣體暴露於 SiO_2 層上時，底層膜的 SiO_2 層表面是若將上述的基

板處理工程重複16循環以上，則形成TiN膜的情形會被確認。亦即，藉由將WF₆氣體暴露於SiO₂層上，培養時間變長的情形會被確認。

【0110】

(實施例2)

其次，用以下的式子來定義：對於SiO₂層，可優先地將TiN膜形成於SiN層上的膜厚T_{SiN}。

$T_{SiN} = \text{SiN層上的成膜速率} \times (\text{SiO}_2\text{層上的培養時間} - \text{SiN層上的培養時間}) \cdots \cdots (\text{式1})$

【0111】若舉上述圖13(A)的有WF₆暴露的情況為例，則SiN層上的TiN膜的成膜速率是0.26nm/cycle，SiN層上的培養時間是33循環，SiO₂層上的培養時間是256循環，因此藉由上述式1來算出T_{SiN}=5.8nm。亦即，可在SiO₂層上不形成TiN膜，在SiN層上選擇性地形成5.8nm的TiN膜。圖14是表示T_{SiN}對於WF₆氣體供給的脈衝數的依存性。

【0112】如圖14所示般，可知若將WF₆氣體的脈衝供給重複60次程度，則T_{SiN}是顯示飽和傾向。

【0113】

(實施例3)

其次，根據圖15(A)來說明有關利用上述說明的基板處理裝置10，在上述說明的基板處理工程，(a)不暴露WF₆氣體，在SiO₂層上形成TiN膜的情況，(b)脈衝供給WF₆氣體，在SiO₂層上形成TiN膜的情況，及(c)連續供給WF₆氣體，在SiO₂層上形成TiN膜的情況，在被形成的TiN膜的膜

厚有怎樣的差。(b)的脈衝供給是將 WF_6 氣體的脈衝供給設為60循環(WF_6 氣體的總暴露時間是10分鐘)，(c)的連續供給是將 WF_6 氣體的暴露時間設為10分鐘，將(b)與(c)的總暴露時間設為相同。

【0114】(a)的不暴露 WF_6 氣體的情況，培養時間為16循環，(b)的脈衝供給的情況，培養時間為256循環，(c)的連續供給的情況，培養時間為168循環，相較於(a)的無暴露 WF_6 氣體，(b)、(c)的暴露 WF_6 氣體的情況較為培養時間變長的情形會被確認。而且，即使 WF_6 氣體的總暴露量相同，相較於(c)的連續供給 WF_6 氣體，(b)的脈衝供給 WF_6 氣體的情況較為培養時間變長的情形會被確認。這可思考因為脈衝供給 WF_6 氣體，在 WF_6 氣體暴露的期間夾著淨化工程，藉此 WF_6 氣體與 SiO_2 層表面的反應副生成物會從 SiO_2 層表面除去，所以表面的改質進展，即使為相同暴露量，培養時間也會變長。

【0115】

(實施例4)

其次，根據圖15(B)來說明使用上述說明的基板處理裝置10，在上述說明的基板處理工程，在 SiO_2 層上、氧化鋯(ZrO)層上、氧化鈦(HfO)層上脈衝供給 WF_6 氣體(60循環)之後形成TiN膜，在被形成的TiN膜的膜厚有多少的差。

【0116】如圖15(B)所示般，即使暴露 WF_6 氣體，被形成於 ZrO 層上、 HfO 層上的TiN膜的培養時間會比被形成於

SiO₂層上的TiN膜的培養時間更短的情形會被確認。亦即，ZrO層上、HfO層上的培養時間是比SiO₂層上的培養時間更短，即使在ZrO層上、HfO層上，也可相對於SiO₂層上優先地形成TiN膜的情形會被確認。

【0117】

(實施例5)

其次，根據圖16(A)~圖16(C)來說明利用上述說明的基板處理裝置10，在上述說明的基板處理工程，使用ClF₃氣體作為改質氣體，在250℃進行改質處理，在SiN層及SiO₂層被形成於表面的晶圓的SiN層上，以500℃進行使SiN膜選擇成長的成膜處理時的改質處理對於選擇性的效果。圖16(A)是表示比較例，不進行改質處理，進行成膜處理時，分別被選擇成長於SiN層上與SiO₂層上的SiN膜的膜厚的圖，繪製將成膜處理進行150循環的情況及進行300循環的情況。圖16(B)是表示在改質處理後進行成膜處理時，分別被選擇成長於SiN層上與SiO₂層上的SiN膜的膜厚的圖，繪製將成膜處理進行200循環、300循環、400循環的情況。圖16(C)是表示將改質處理及成膜處理交替進行2次時，分別被選擇成長於SiN層上與SiO₂層上的SiN膜的膜厚的圖，繪製將各成膜處理各進行200循環(計400循環)的情況。

【0118】如圖16(A)所示般，不進行改質處理地進行成膜處理時，在以SiN層及SiO₂層所形成的SiN膜的膜厚無差，選擇性是幾乎未產生的情形會被確認。又，如圖

16(B)及圖 16(C)所示般，藉由在成膜處理前進行改質處理，在 SiN 層及 SiO₂ 層上產生選擇性，藉由交替地重複複數次，更顯著地產生選擇性的情形會被確認。

【符號說明】

【0119】

10、300：基板處理裝置

121：控制器

200：晶圓(基板)

201a、201b、301：處理室

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種半導體裝置的製造方法，其特徵係具有：

對於具有以氧化膜所構成的第1表面及以和前述氧化膜不同的膜所構成的第2表面的基板，供給含無機配合基且不蝕刻前述氧化膜的改質氣體，將前述第1表面改質之工程；及

對於前述基板，供給堆積氣體，使膜選擇成長於前述第2表面之工程。

【第2項】

如申請專利範圍第1項之半導體裝置的製造方法，其中，將前述第1表面改質之工程，係供給第1鹵化物氣體，作為前述改質氣體，在前述第1表面形成鹵終端。

【第3項】

如申請專利範圍第2項之半導體裝置的製造方法，其中，前述第1鹵化物為含氟氣體。

【第4項】

如申請專利範圍第1項之半導體裝置的製造方法，其中，前述堆積氣體，係包含：原料氣體，及與前述原料氣體反應的反應氣體，

在使膜選擇成長於前述第2表面的工程中，以彼此不混合的方式交替地供給前述原料氣體及前述反應氣體。

【第5項】

如申請專利範圍第4項之半導體裝置的製造方法，其

中，前述原料氣體為第2鹵化物。

【第6項】

如申請專利範圍第5項之半導體裝置的製造方法，其中，前述第2鹵化物為含氯氣體。

【第7項】

如申請專利範圍第1項之半導體裝置的製造方法，其中，前述改質氣體及前述原料氣體，係分別具有電性為陰性的配合基。

【第8項】

如申請專利範圍第1項之半導體裝置的製造方法，其中，使膜選擇成長於前述第2表面的工程，係一面將前述基板加熱於500℃以上，一面進行。

【第9項】

如申請專利範圍第1項之半導體裝置的製造方法，其中，將前述第1表面改質的工程，係一面將前述基板加熱於300℃以下，一面進行。

【第10項】

如申請專利範圍第8項之半導體裝置的製造方法，其中，將前述第1表面改質的工程，係一面將前述基板加熱於300℃以下，一面進行。

【第11項】

如申請專利範圍第1項之半導體裝置的製造方法，其中，前述第1表面為矽氧化層。

【第12項】

如申請專利範圍第1項之半導體裝置的製造方法，其中，前述改質氣體，係以包含金屬元素與第1鹵元素的氣體或包含二種類的鹵元素的氣體所構成。

【第13項】

如申請專利範圍第3項之半導體裝置的製造方法，其中，將前述第1表面改質之工程，係於前述氧化膜的表面形成氟終端。

【第14項】

如申請專利範圍第3項之半導體裝置的製造方法，其中，將前述第1表面改質之工程，係於前述氧化膜的表面形成氟終端，在與前述氧化膜不同的膜的表面不形成氟終端。

【第15項】

如申請專利範圍第1項之半導體裝置的製造方法，其中，前述氧化膜，係以矽氧化膜所構成，與前述氧化膜不同的膜，係以矽氮化膜所構成，前述堆積氣體，係以含鹵素的氣體所構成。

【第16項】

一種基板處理裝置，其特徵係具有：

第1處理室，其係收容具有以氧化膜所構成的第1表面及以和前述氧化膜不同的膜所構成的第2表面的基板；

第1氣體供給系，其係供給含無機配合基且不蝕刻前述氧化膜的改質氣體至前述第1處理室；

第2處理室，其係收容基板；

第2氣體供給系，其係供給堆積氣體至前述第2處理室；

搬送系，其係使基板搬出入於前述第1處理室及前述第2處理室；及

控制部，其係被構成為控制前述第1氣體供給系、前述第2氣體供給系及前述搬送系，而使進行：

將前述基板搬入至前述第1處理室之處理；

將前述改質氣體供給至前述第1處理室，將前述第1表面改質之處理；

從前述第1處理室搬出前述基板之處理；

將前述基板搬入至前述第2處理室之處理；

將前述堆積氣體供給至前述第2處理室，使膜選擇成長於前述第2表面之處理；及

從前述第2處理室搬出前述基板之處理。

【第17項】

一種基板處理裝置，其特徵係具有：

處理室，其係收容具有以氧化膜所構成的第1表面及以和前述氧化膜不同的膜所構成的第2表面的基板；

第1氣體供給系，其係將含無機配合基且不蝕刻前述氧化膜的改質氣體供給至前述處理室；

第2氣體供給系，其係將堆積氣體供給至前述處理室；及

控制部，其係被構成為控制前述第1氣體供給系、前述第2氣體供給系，而使進行：

將前述改質氣體供給至收容前述基板的前述處理室，
將前述第1表面改質之處理；及

將前述堆積氣體供給至前述處理室，使膜選擇成長於
前述第2表面之處理。

【第18項】

一種記錄媒體，其特徵係記錄有藉由電腦來使下列程序實行於前述基板處理裝置的程式，

將具有以氧化膜所構成的第1表面及以和前述氧化膜不同的膜所構成的第2表面的基板搬入至基板處理裝置的第1處理室之程序；

對於前述基板，供給含無機配合基且不蝕刻前述氧化膜的改質氣體，將前述第1表面改質之程序；

從前述第1處理室搬出前述基板之程序；

前述基板搬入至前述基板處理裝置的第2處理室之程序；及

對於前述基板，供給堆積氣體，使膜選擇成長於前述第2表面之程序。

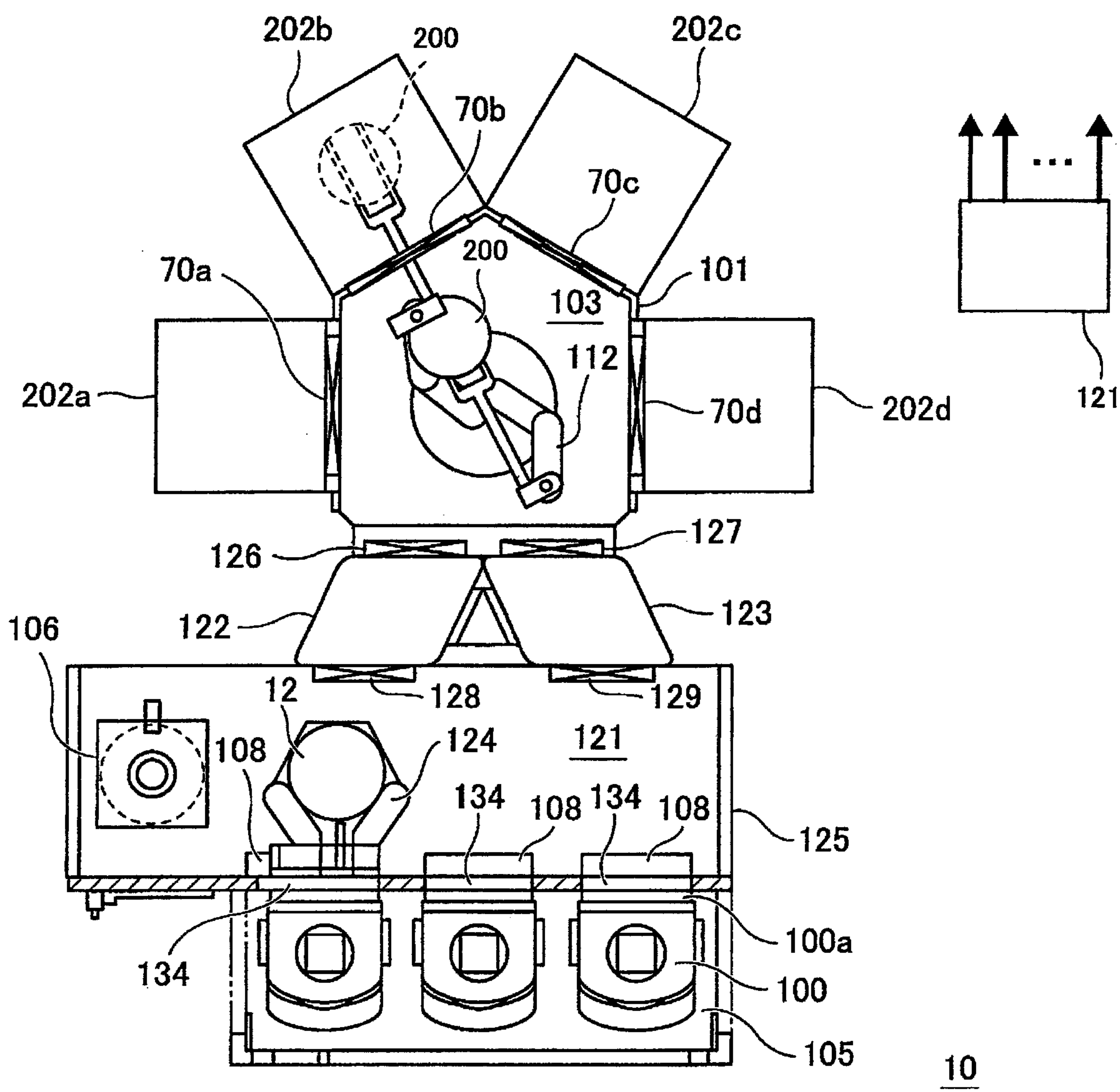
【第19項】

一種程式，其特徵係藉由電腦來使下列程序實行於前述基板處理裝置，

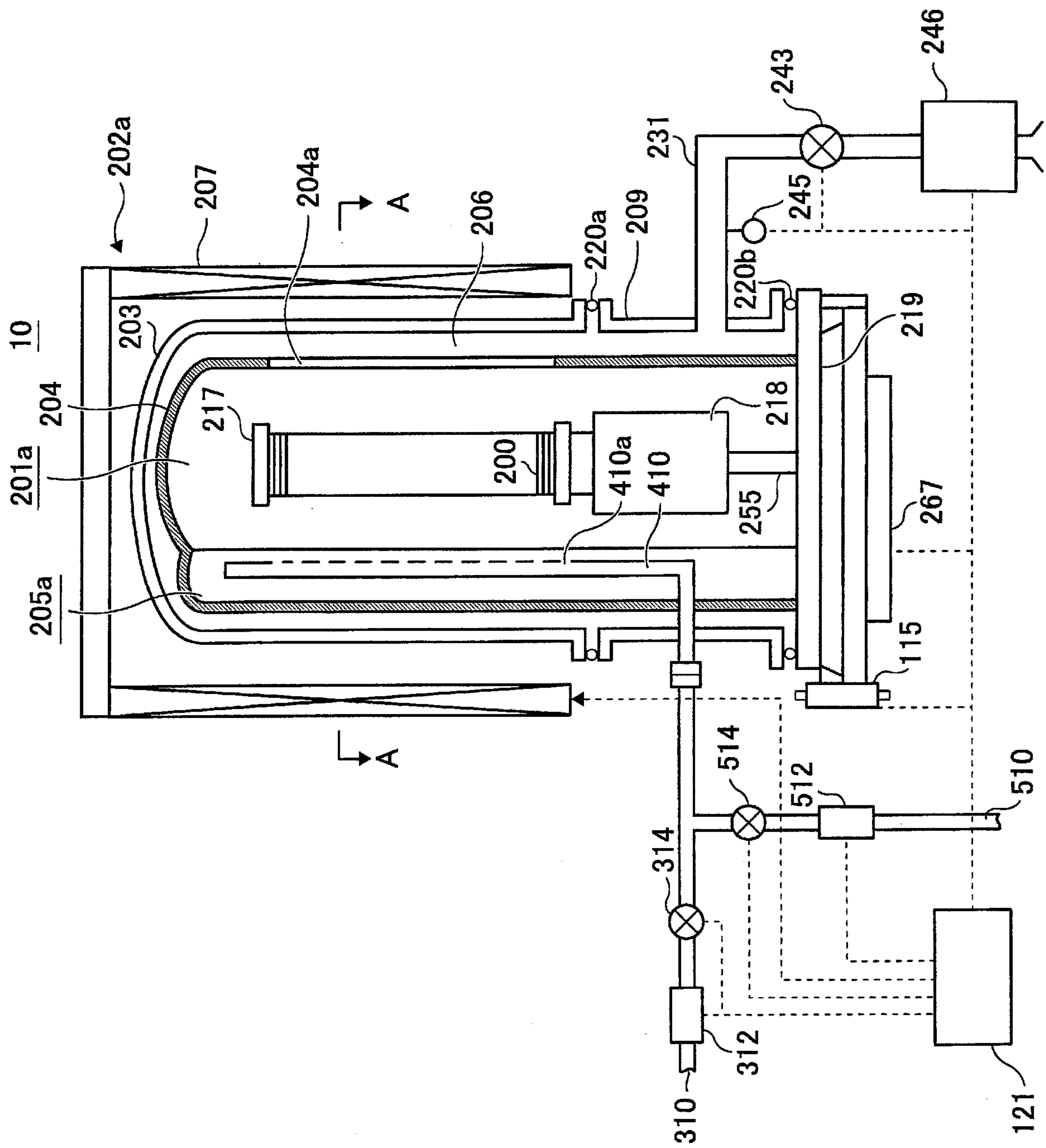
對於被收容於基板處理裝置的處理室且具有以氧化膜所構成的第1表面及以和前述氧化膜不同的膜所構成的第2表面的基板，供給含無機配合基且不蝕刻前述氧化膜的改質氣體，將前述第1表面改質之程序；及

對於前述基板，供給堆積氣體，使膜選擇成長於前述第2表面之程序。

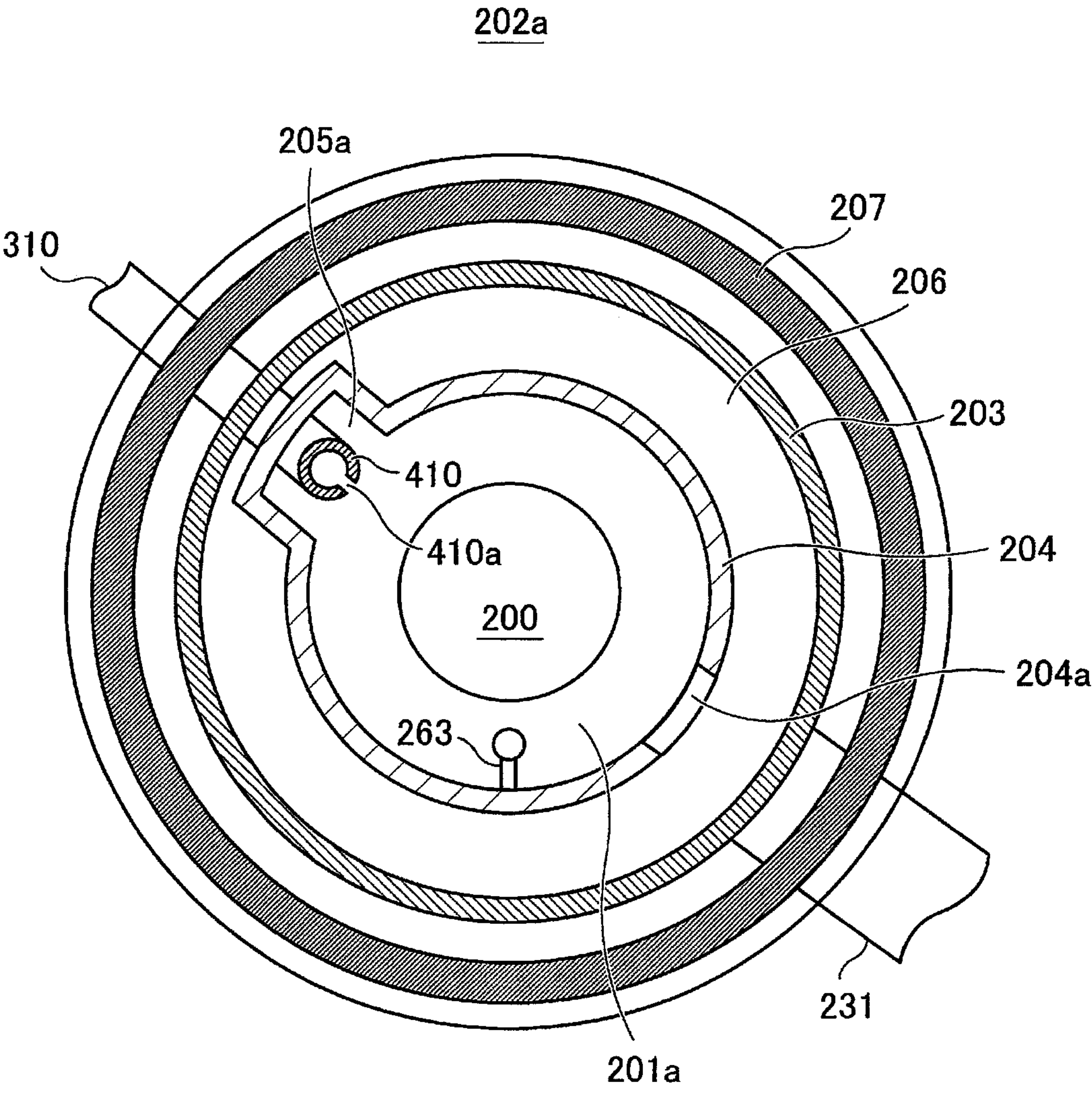
【發明圖式】



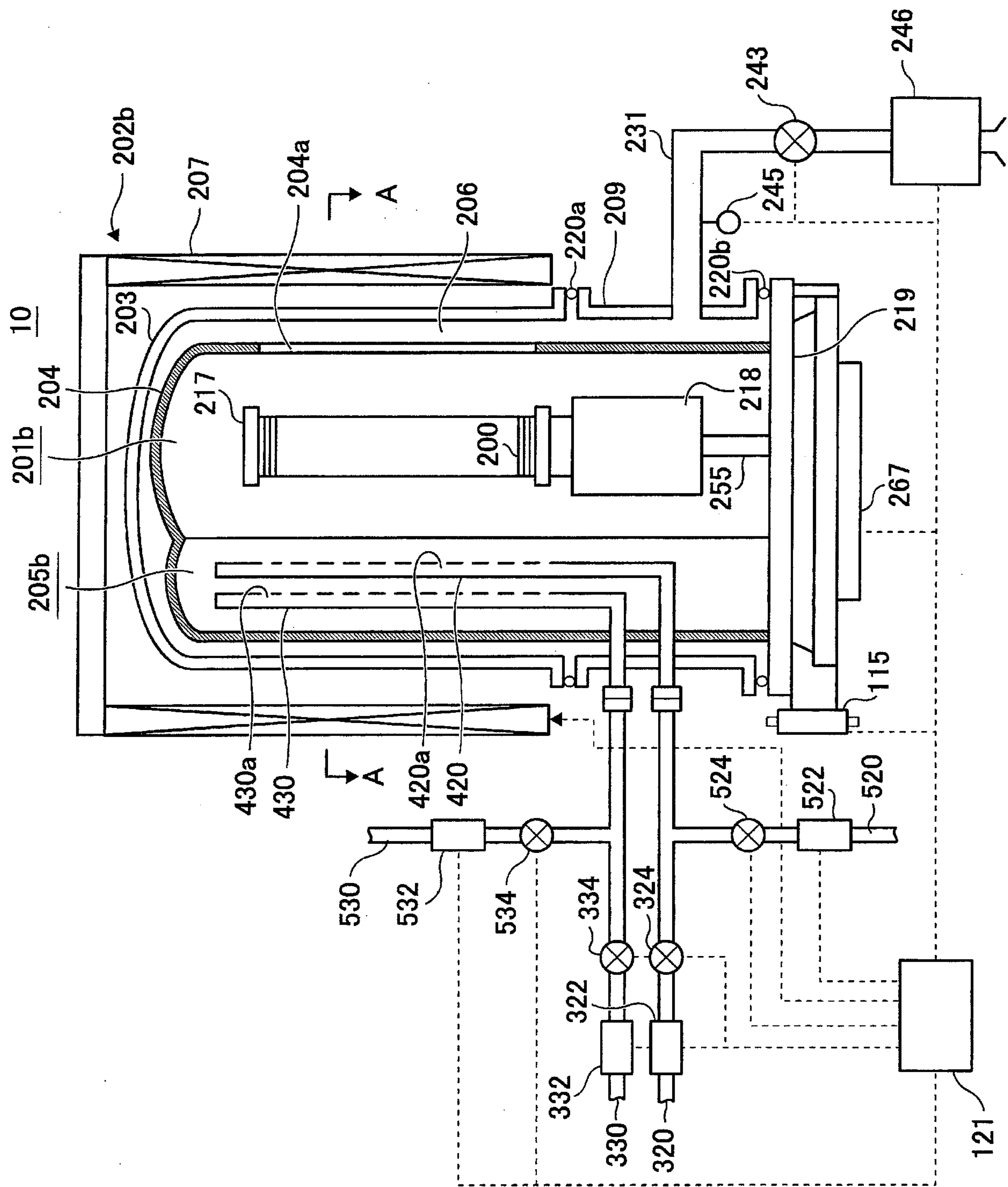
【圖 1】



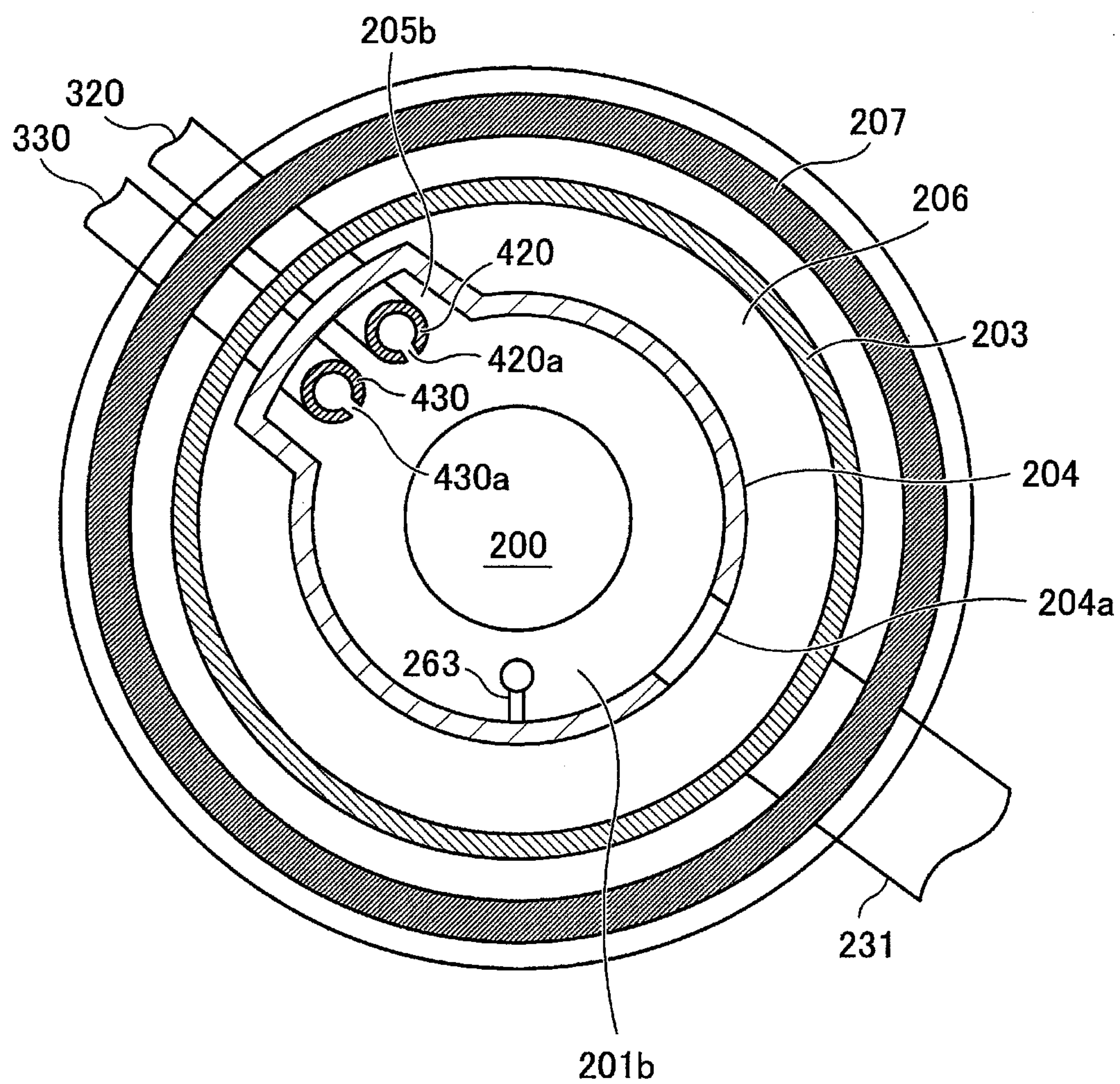
【圖 2】



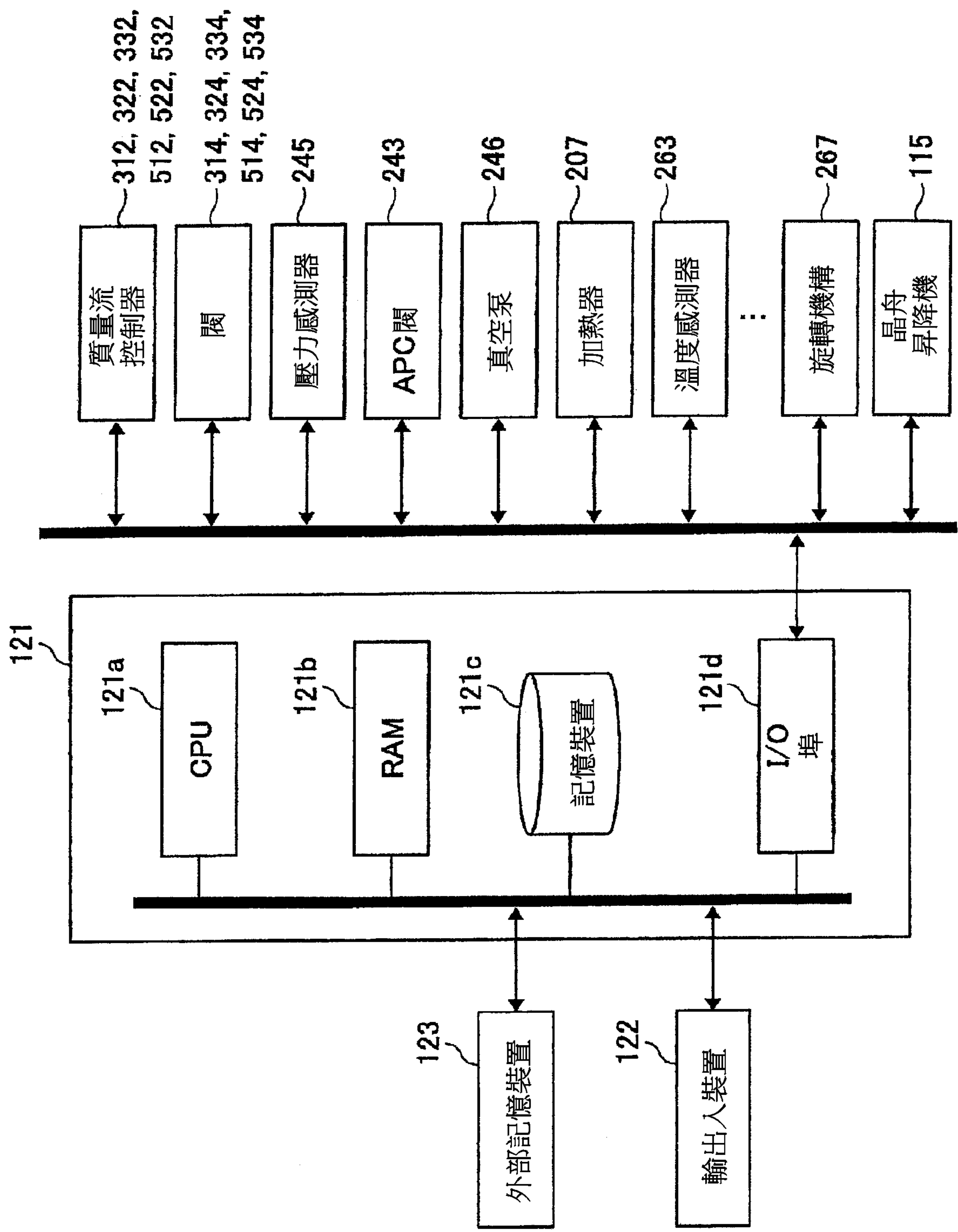
【圖 3】



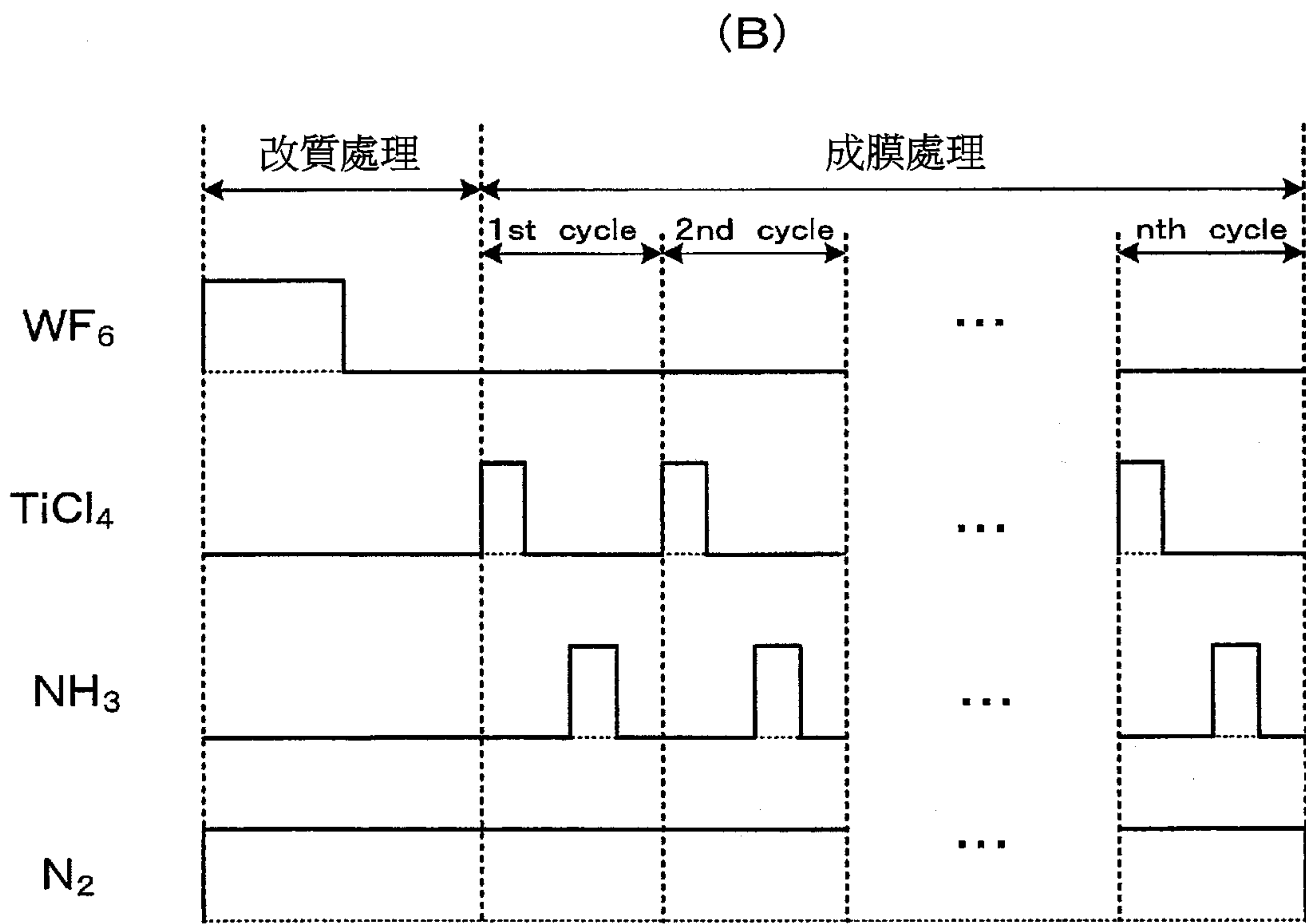
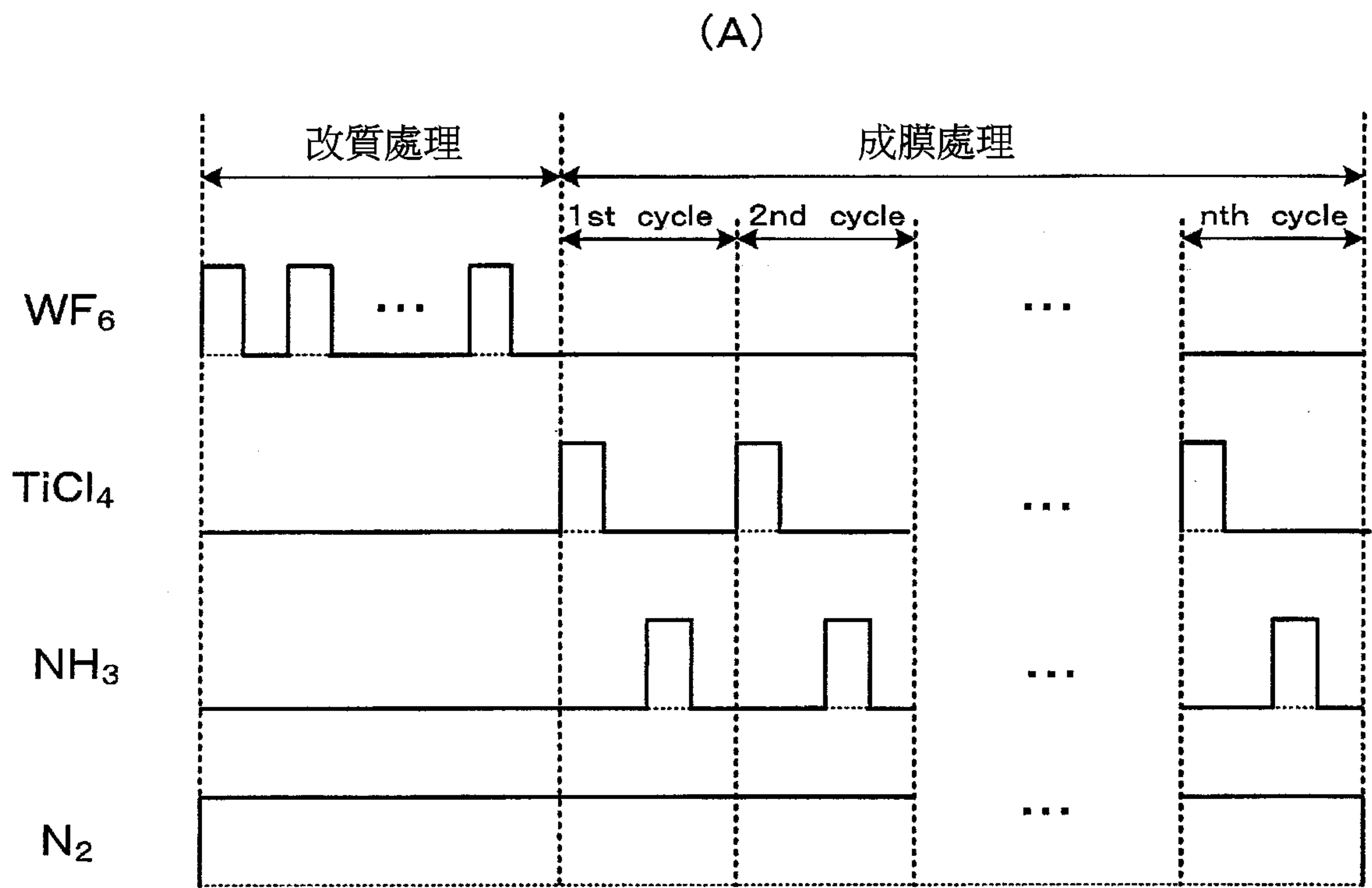
【圖4】



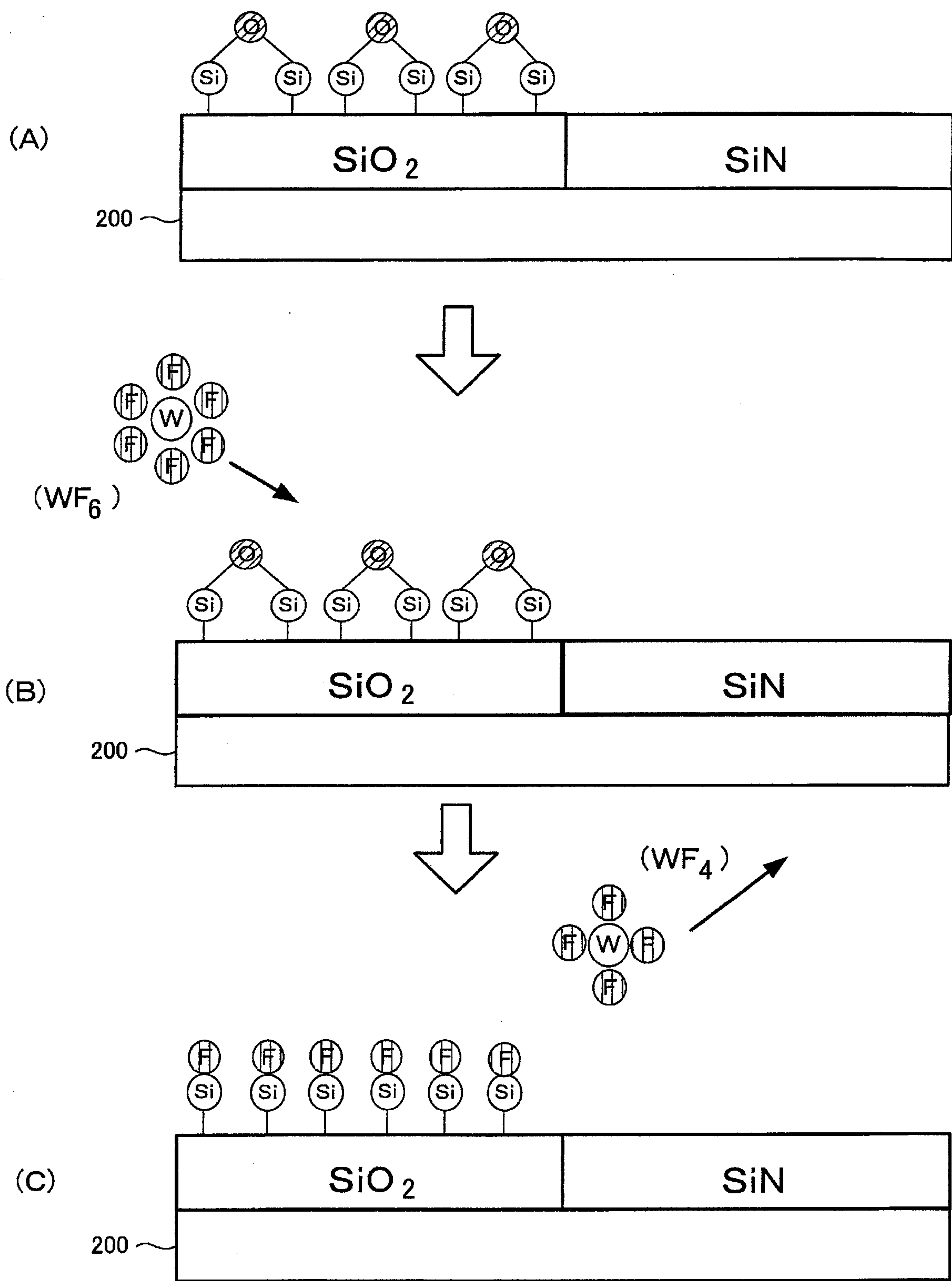
【圖 5】



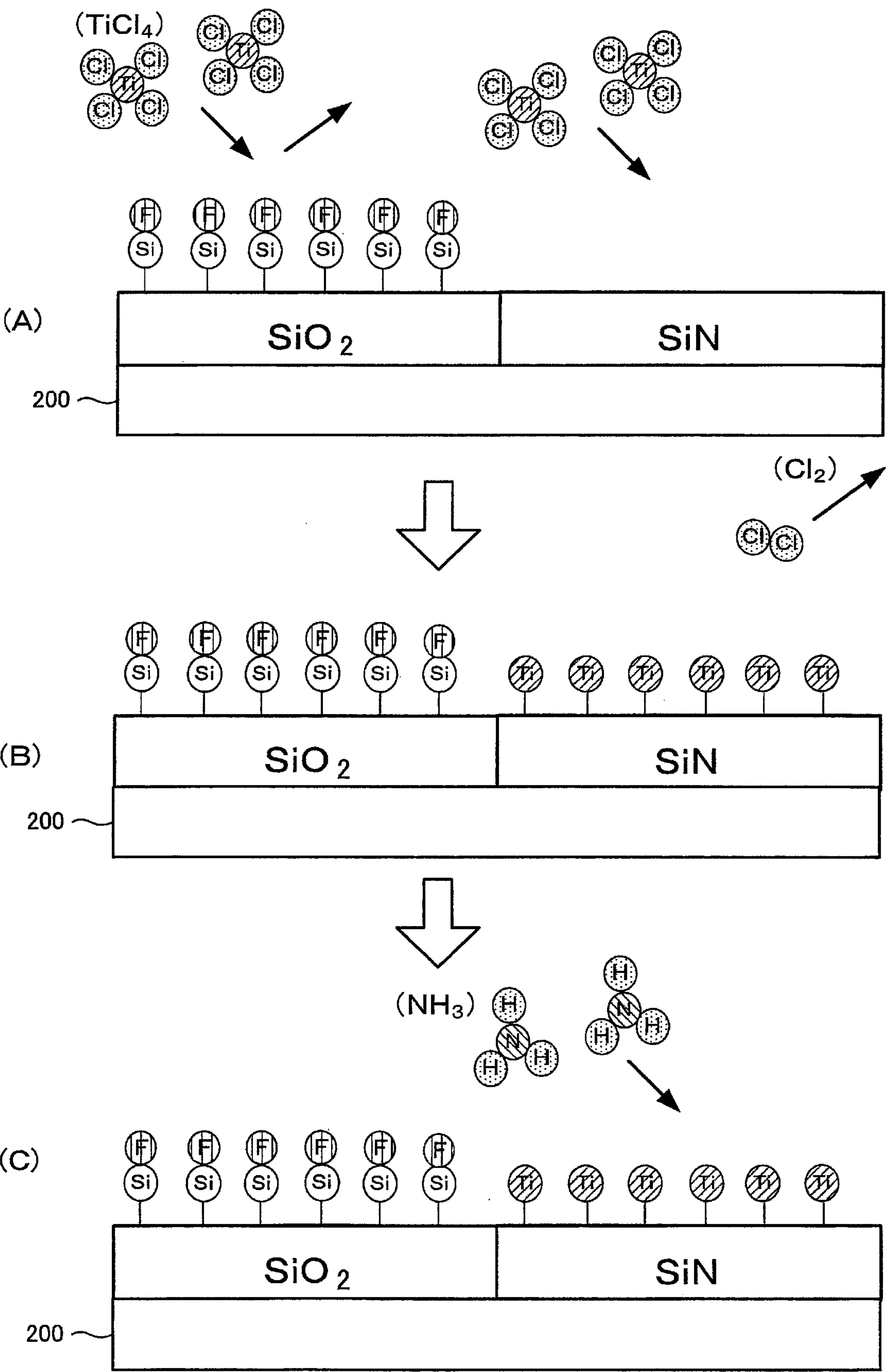
【圖6】



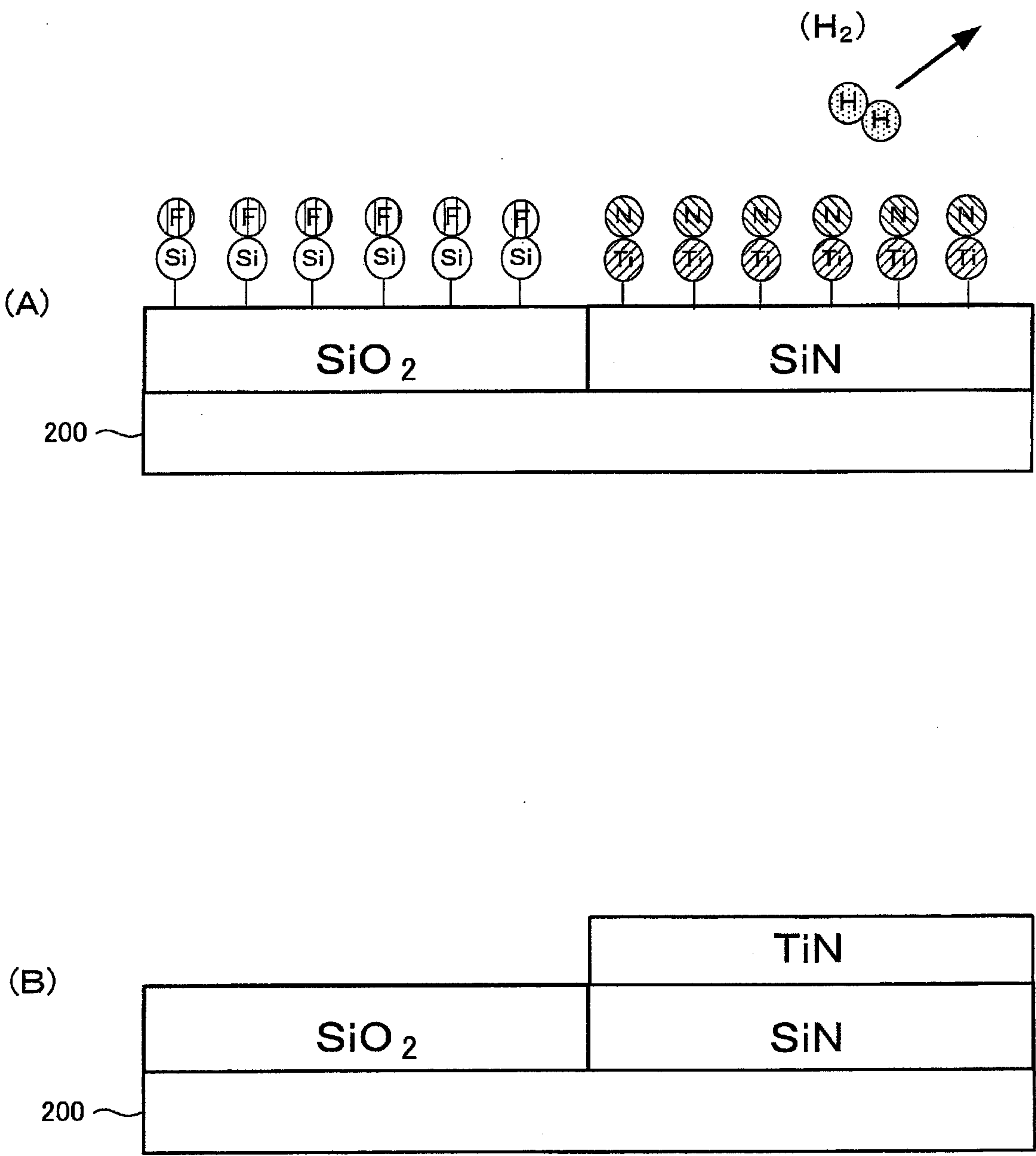
【圖 7】



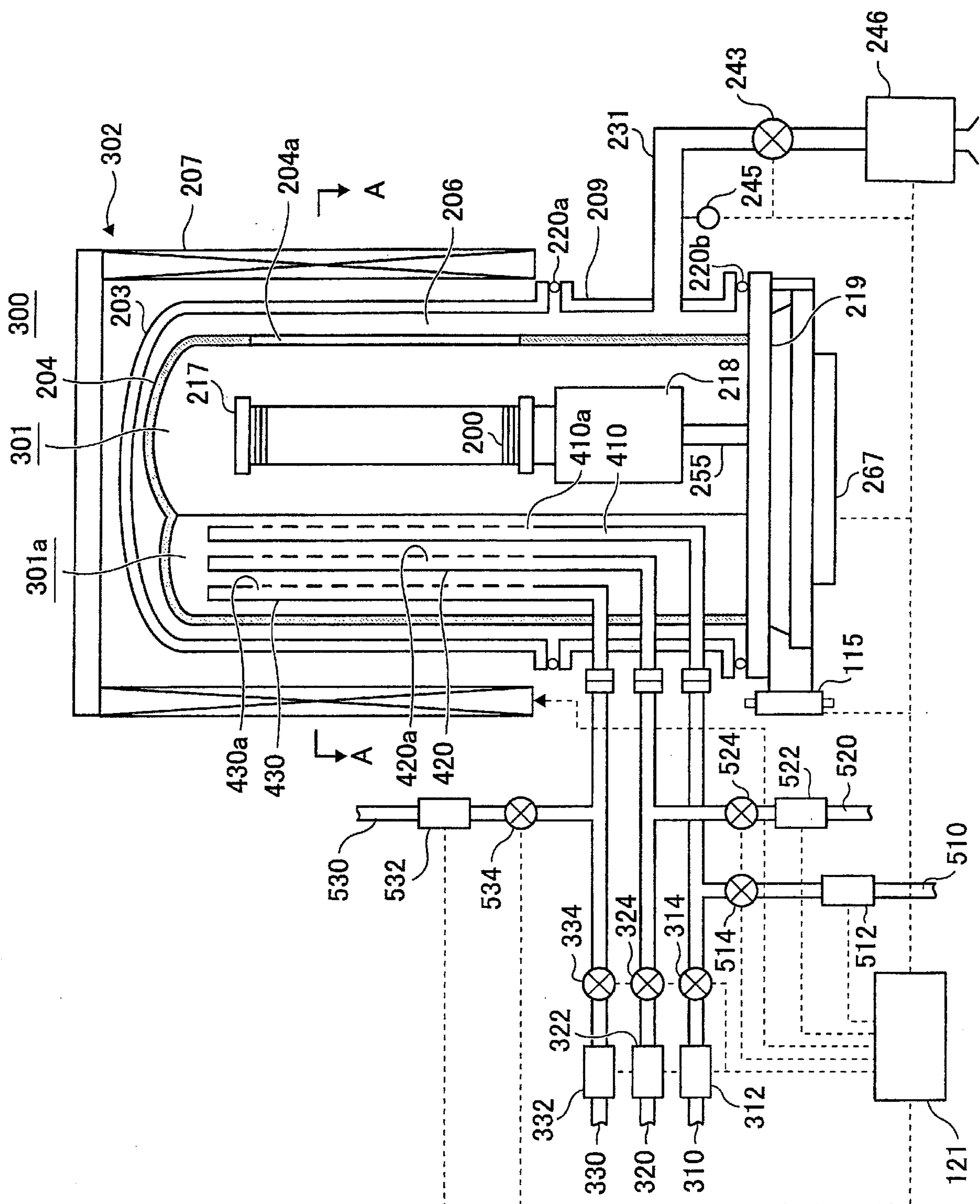
【圖 8】



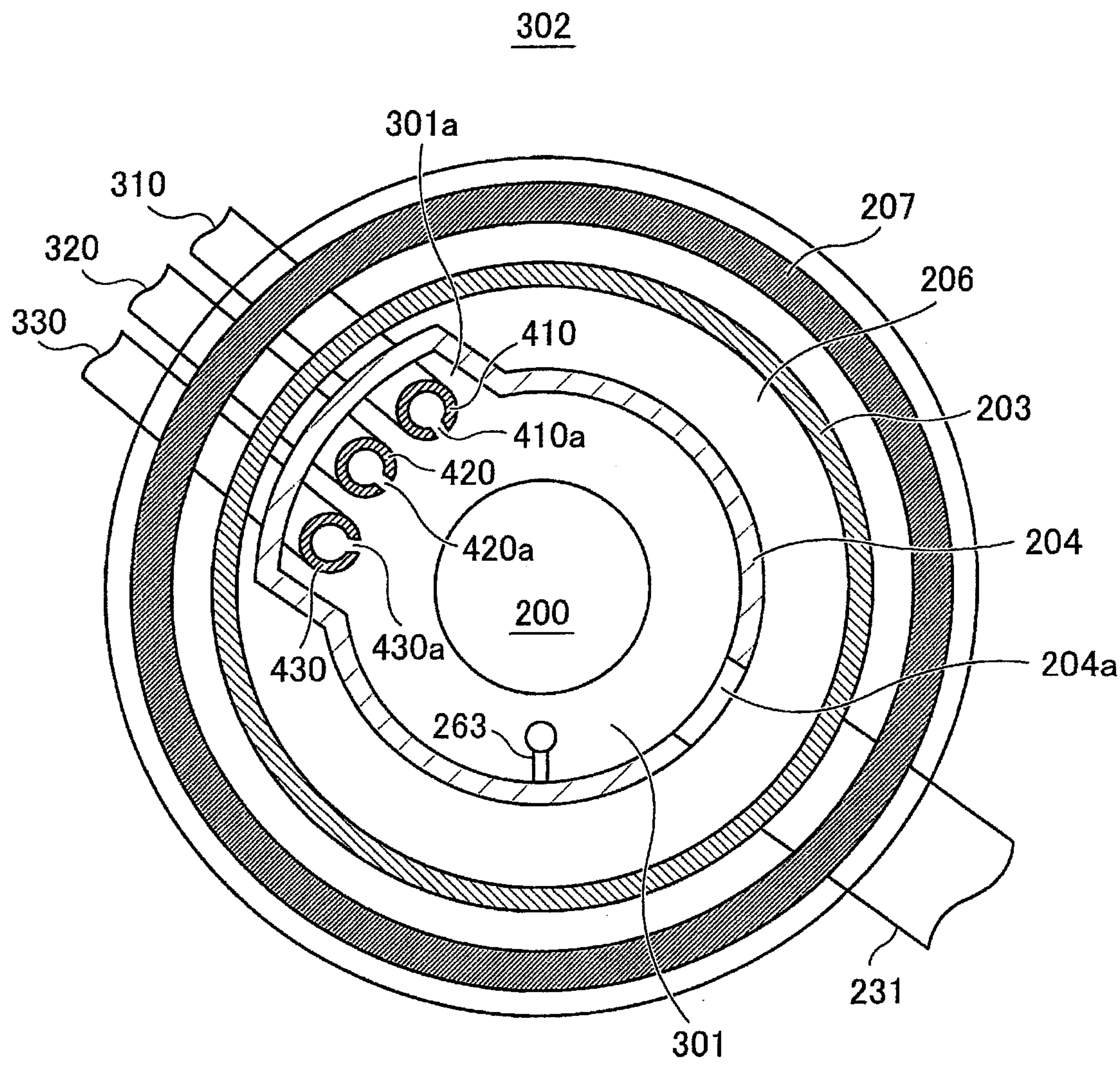
【圖 9】



【圖 10】

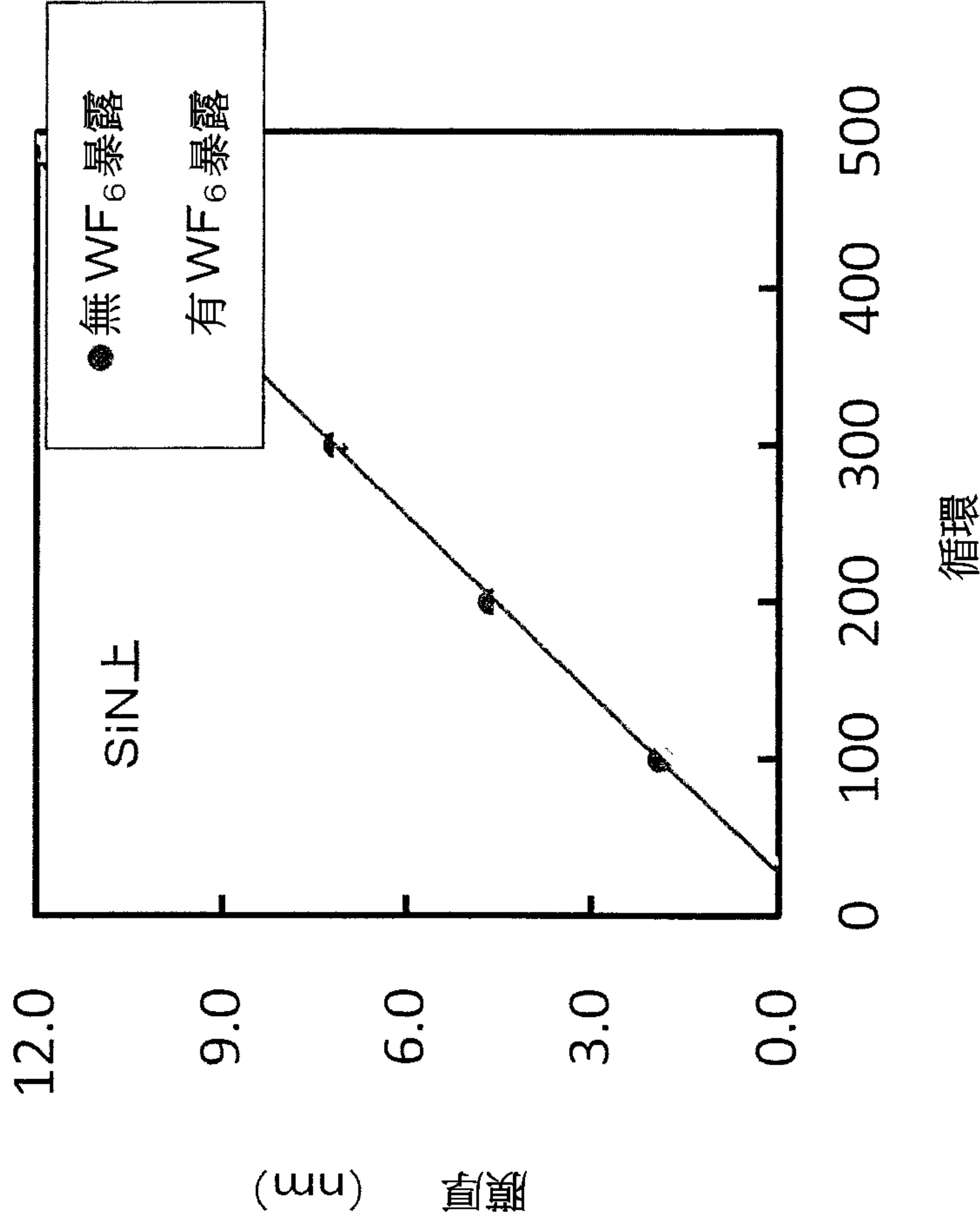


【四】

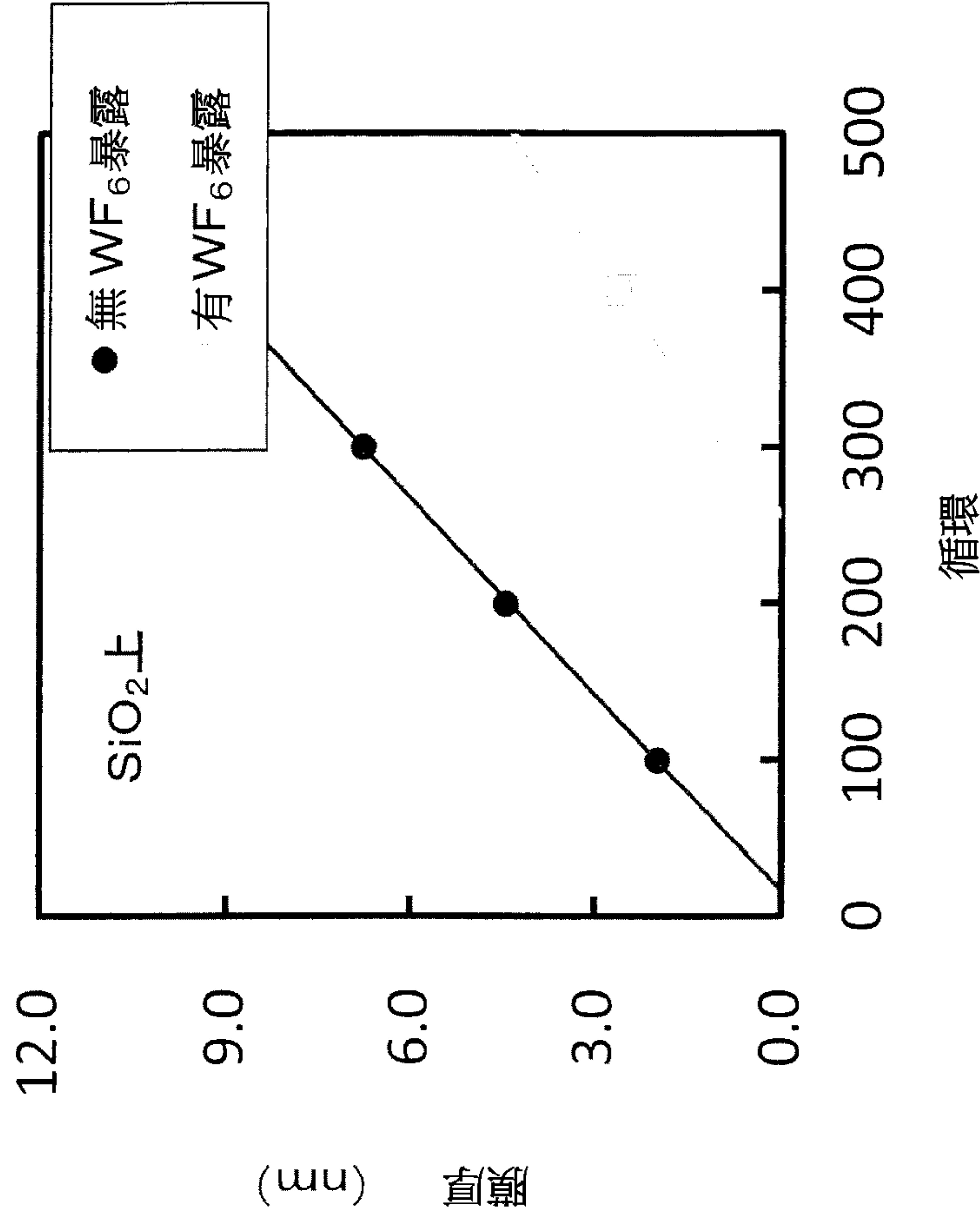


【圖 12】

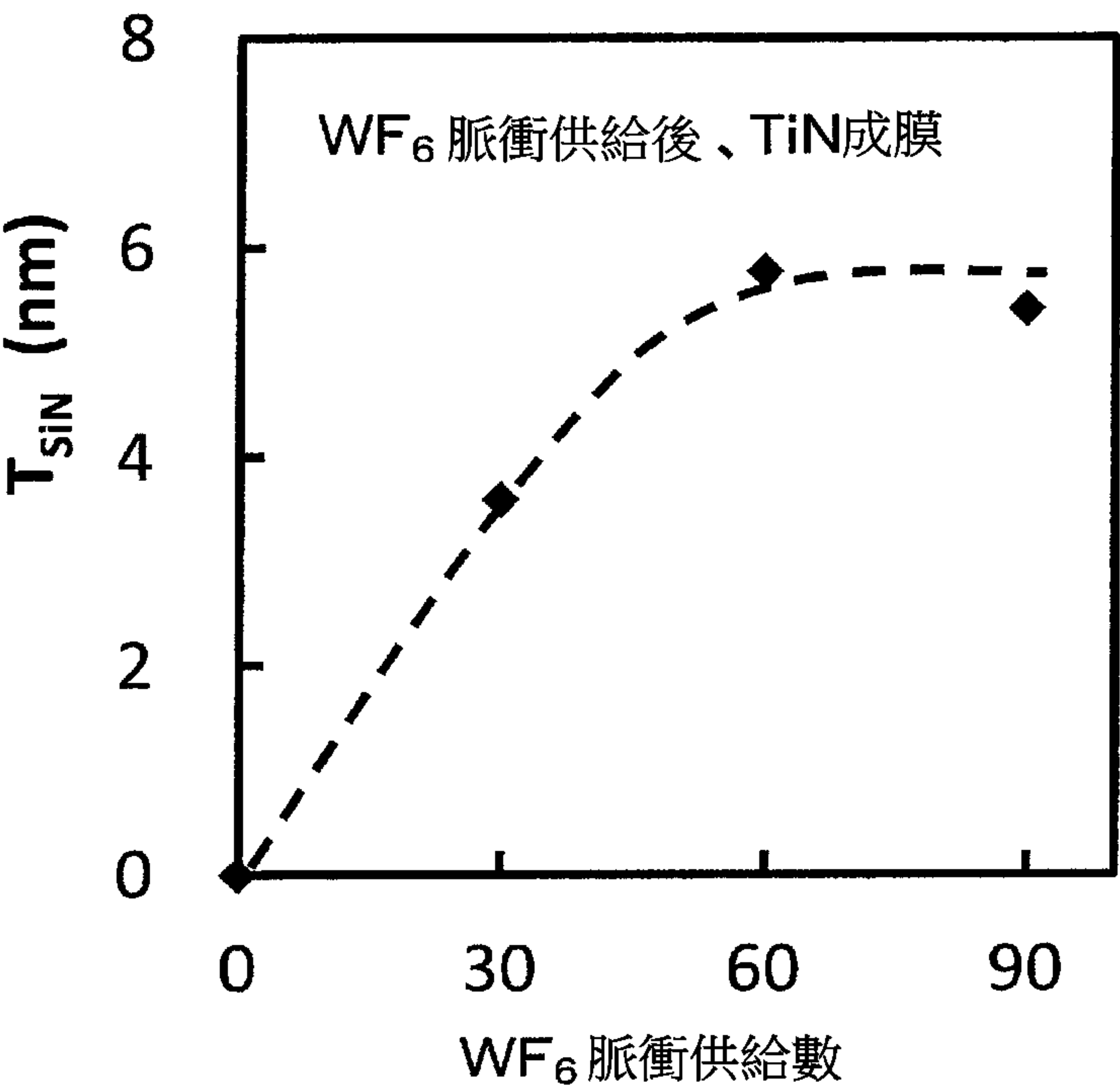
(A)



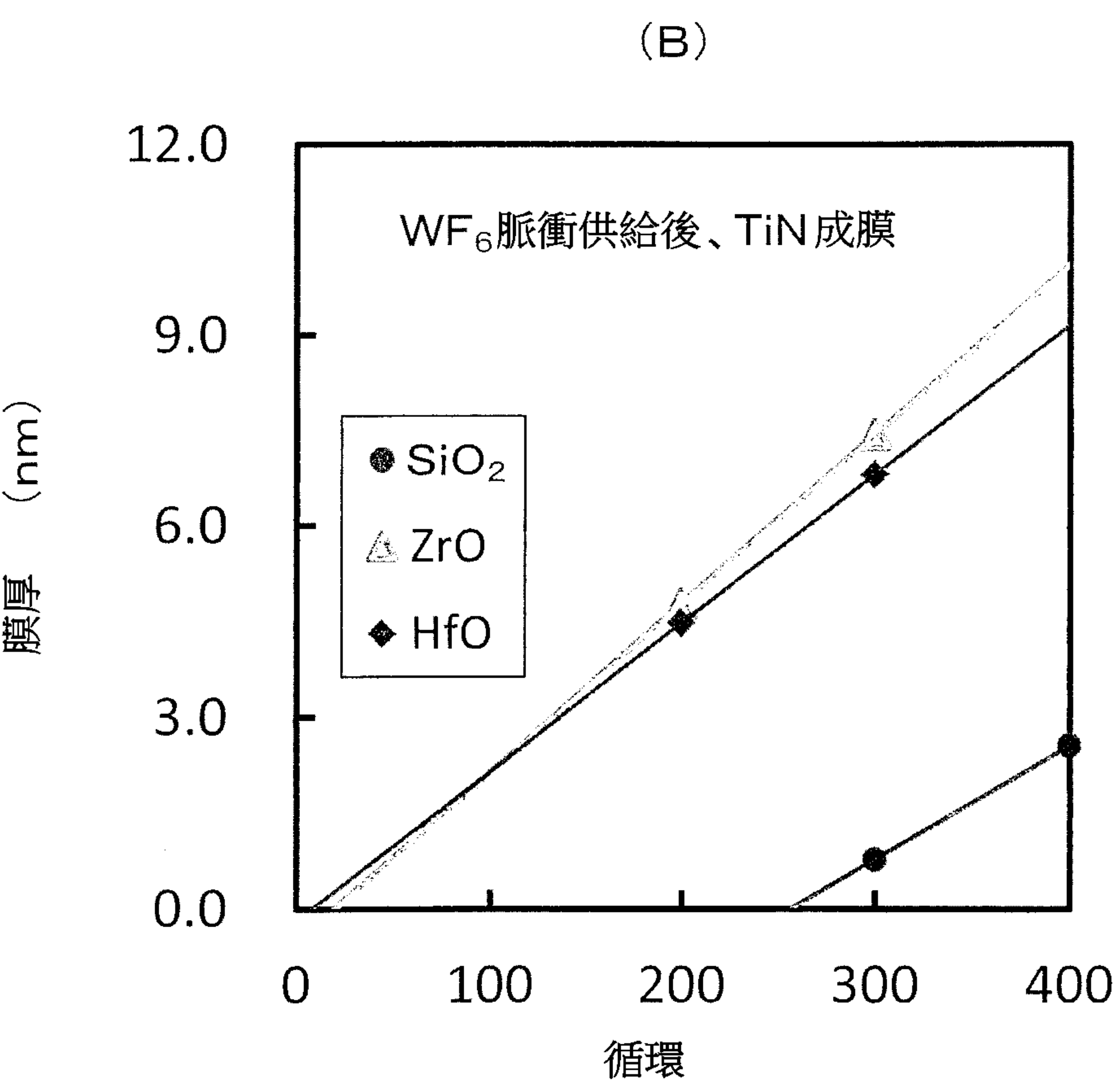
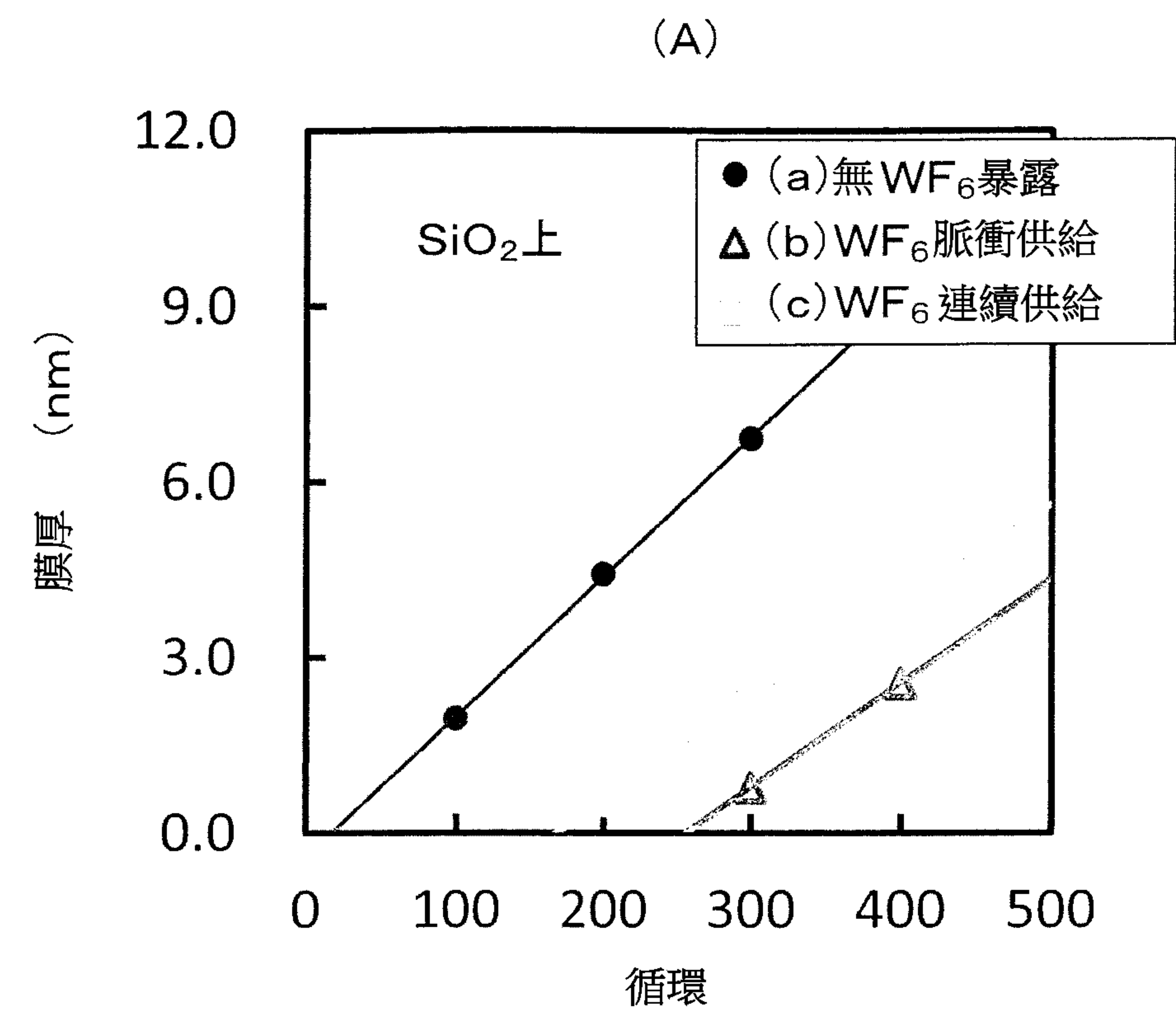
(B)



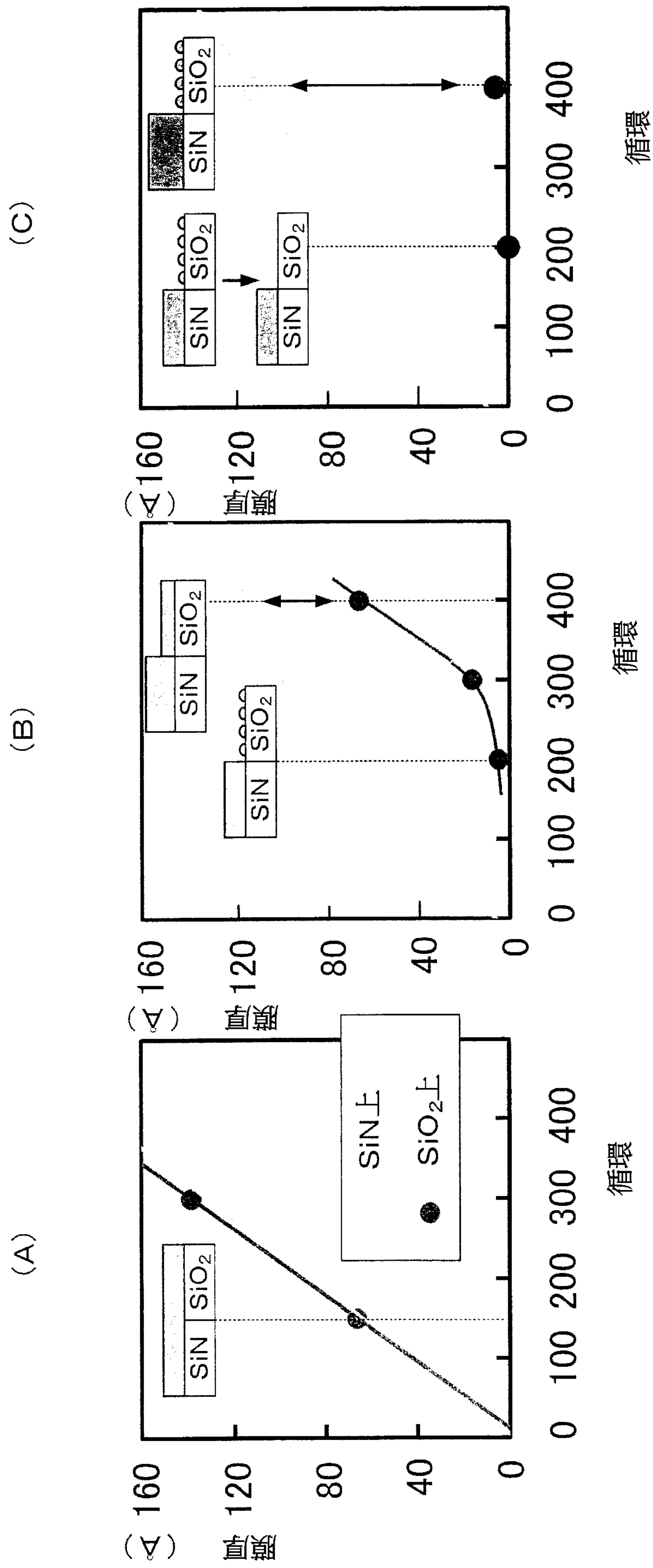
【圖 13】



【圖 14】



【圖 15】



【圖 16】