(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年4月6日(06.04.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/053262 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 21/316 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/035835

(22) 国際出願日： 2021年9月29日(29.09.2021)

(25) 国際出願の言語： 日本語

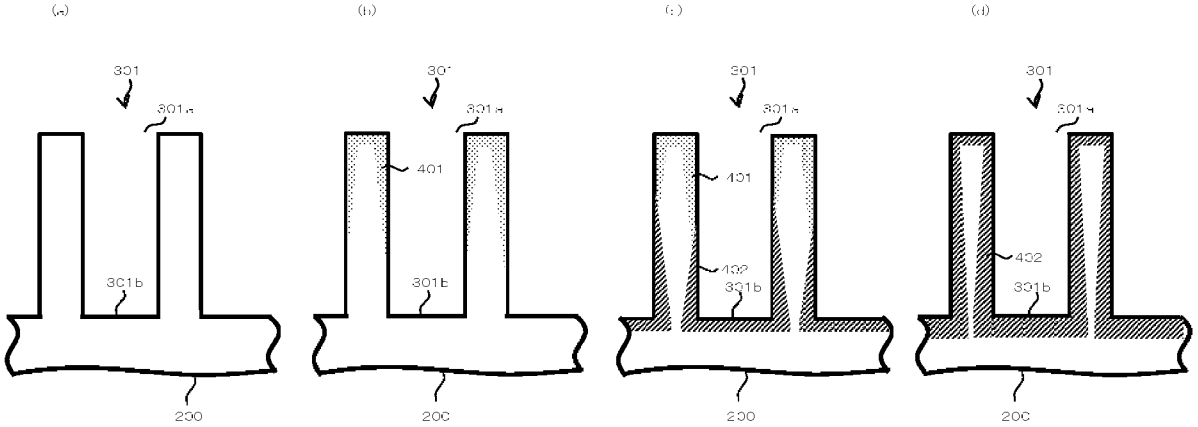
(26) 国際公開の言語： 日本語

(71) 出願人:株式会社ＫＯＫＵＳＡＩ ＥＬＥＣＴＲＩＣ (**KOKUSAI ELECTRIC CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1010045 東京都千代田区神田鍛冶町三丁目４番地 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 坪 田 康 寿 (**TSUBOTA Yasutoshi**); 〒9392393 富山県富山市八尾町保内二丁目１番地 株式会社ＫＯＫＵＳＡＩ ＥＬＥＣＴＲＩＣ内 Toyama (JP). 舟木 克典(**FUNAKI Katsunori**); 〒9392393 富山県富山市八尾町保内二丁目１番地 株式会社ＫＯＫＵＳＡＩ ＥＬＥＣＴＲＩＣ内 Toyama (JP). 上田 立志(**UEDA Tatsushi**); 〒9392393 富山県富山市八尾町保内二丁目１番地 株式会社ＫＯＫＵＳＡＩ ＥＬＥＣＴＲＩＣ内 Toyama (JP). 竹島 雄一郎(**TAKESHIMA Yuichiro**); 〒9392393 富山県富山市八尾町保内二丁目１番地 株式会社ＫＯＫＵＳＡＩ ＥＬＥＣＴＲＩＣ内 Toyama (JP). 市村 圭太(**ICHIMURA Keita**); 〒9392393 富山県富山市八尾町保内二丁目１番地 株式会社ＫＯＫＵＳＡＩ ＥＬＥＣＴＲＩＣ内 Toyama (JP). 井川 博登(**IGAWA Hiroto**); 〒9392393 富山県富山市八尾町保内二丁目１番地 株式会社ＫＯＫＵＳＡ

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

(54) 発明の名称： 半導体装置の製造方法、基板処理方法、基板処理装置、およびプログラム



(57) **Abstract:** A semiconductor device manufacturing method according to the present invention comprises: (a) a step for nitriding the inner surface of a concave structure formed on a substrate to modify at least a portion of the inner surface to a nitride layer; and (b) a step for oxidizing the inner surface including the nitride layer to modify the inner surface to an oxide layer, where in (a), the thickness distribution of the nitride layer on the inner surface is set to a distribution such

WO 2023/053262 A1

［続葉有］

ＩＥＬＥＣＴＲＩＣ内 Toyama (JP). 山角 宥貴(YAMAKADO Yuki); 〒9392393 富山県富山市八尾町保内二丁目１番地 株式会社ＫＯＫＵＳＡＩ ＥＬＥＣＴＲＩＣ内 Toyama (JP). 岸本 宗樹(KISHIMOTO Hiroki); 〒9392393 富山県富山市八尾町保内二丁目１番地 株式会社ＫＯＫＵＳＡＩ ＥＬＥＣＴＲＩＣ内 Toyama (JP).

(74) 代理人: 福岡 昌浩, 外(FUKUOKA Masahiro et al.); 〒1020072 東京都千代田区飯田橋四丁目６番１号 ２１東和ビル３階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

that the thickness distribution of the oxide layer on the inner surface is a desired distribution.

(57) 要約: （ａ）基板上に形成された凹状構造の内表面を窒化し、内表面の少なくとも一部を窒化層に改質する工程と、（ｂ）窒化層を含む内表面を酸化し、内表面を酸化層に改質する工程と、を有し、（ａ）では、内表面における窒化層の厚さの分布を、内表面における酸化層の厚さの分布が所望の分布になるような分布とする。

明　細　書

発明の名称 ：

半導体装置の製造方法、基板処理方法、基板処理装置、およびプログラム

技術分野

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

背景技術

[0002]　半導体装置の製造工程の一工程として、基板上に形成された凹状構造の内表面に酸化層を形成する処理が行われることがある（例えば特許文献１）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開２０１６／１２５６０６号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004]　本開示の目的は、基板上に形成された凹状構造の内表面に形成される酸化層の厚さを所望の厚さの分布とすることが可能な技術を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0005]　本開示の一態様によれば、

（ａ）基板上に形成された凹状構造の内表面を窒化し、前記内表面の少なくとも一部を窒化層に改質する工程と、

（ｂ）前記窒化層を含む前記内表面を酸化し、前記内表面を酸化層に改質する工程と、

を有し、

（ａ）では、前記内表面における前記窒化層の厚さの分布を、前記内表面における前記酸化層の厚さの分布が所望の分布になるような分布とする技術

が提供される。

発明の効果

[0006] 本開示によれば、基板上に形成された凹状構造の内表面に形成される酸化層の厚さを所望の厚さの分布とすることが可能な技術を提供することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]図１は、本開示の一態様で好適に用いられる基板処理装置１００の概略構成図であり、処理炉２０２部分を縦断面図で示す図である。

[図2]図２は、本開示の一態様で好適に用いられる基板処理装置１００におけるプラズマ生成原理を説明する説明図である。

[図3]図３は、本開示の一態様で好適に用いられる基板処理装置１００が備えるコントローラ２２１の概略構成図であり、コントローラ２２１の制御系をブロック図で示す図である。

[図4]図４（ａ）は、トレンチ３０１が設けられたウエハ２００の断面部分拡大図である。図４（ｂ）は、トレンチ３０１の内表面の少なくとも一部を窒化層４０１に改質した後のウエハ２００の断面部分拡大図である。図４（ｃ）は、窒化層４０１を含むトレンチ３０１の内表面を酸化層４０２に改質している過程におけるウエハ２００の断面部分拡大図である。図４（ｄ）は、窒化層４０１を含むトレンチ３０１の内表面を酸化層４０２に改質した後のウエハ２００の断面部分拡大図である。

発明を実施するための形態

[0008] ＜本開示の一態様＞

以下、本開示の一態様について、主に、図１～図３、図４（ａ）～図４（ｄ）を参照しつつ説明する。なお、以下の説明において用いられる図面は、いずれも模式的なものであり、図面に示される、各要素の寸法の関係、各要素の比率等は、現実のものとは必ずしも一致していない。また、複数の図面の相互間においても、各要素の寸法の関係、各要素の比率等は必ずしも一致していない。

[0009] （１）基板処理装置の構成

図１に示すように、基板処理装置１００は、基板としてのウエハ２００を収容してプラズマ処理する処理炉２０２を備えている。処理炉２０２は、処理室２０１を構成する処理容器２０３を備えている。処理容器２０３は、第１の容器であるドーム型の上側容器２１０と、第２の容器である碗型の下側容器２１１とを備えている。上側容器２１０が下側容器２１１の上に被さることにより、処理室２０１が形成されている。上側容器２１０は、例えば酸化アルミニウム（Al_2O_3）または石英（SiO_2）等の非金属材料により構成されており、下側容器２１１は、例えばアルミニウム（Ａｌ）により構成されている。

[0010] 下側容器２１１の下部側壁には、搬入出口（仕切弁）としてのゲートバルブ２４４が設けられている。ゲートバルブ２４４は、開くことにより、搬入出口２４５を介して、処理室２０１内外へウエハ２００を搬入出することができる。ゲートバルブ２４４を閉じることにより、処理室２０１内の気密性を保持することができる。

[0011] 図２に示すように、処理室２０１は、プラズマ生成空間２０１ａと、プラズマ生成空間２０１ａに連通し、ウエハ２００が処理される基板処理空間２０１ｂと、を有している。プラズマ生成空間２０１ａはプラズマが生成される空間であって、処理室２０１の内、例えば共振コイル２１２の下端（図１における一点鎖線）より上方の空間をいう。一方、基板処理空間２０１ｂは基板がプラズマで処理される空間であって、共振コイル２１２の下端より下方の空間をいう。

[0012] 処理室２０１の底側中央には、ウエハ２００を載置する基板載置部としてのサセプタ２１７が配置されている。サセプタ２１７は例えば窒化アルミニウム（ＡｌＮ）、セラミックス、石英等の非金属材料により構成されている。

[0013] サセプタ２１７の内部には、加熱機構としてのヒータ２１７ｂが一体的に埋め込まれている。ヒータ電力調整機構２７６を介してヒータ２１７ｂに電

力が供給されることにより、ウエハ２００表面を、例えば２５℃～１０００℃の範囲内の所定の程度まで加熱することができる。

[0014] サセプタ２１７は、下側容器２１１とは電気的に絶縁されている。サセプタ２１７内部にはインピーダンス調整電極２１７ｃが装備されている。インピーダンス調整電極２１７ｃは、インピーダンス調整部としてのインピーダンス可変機構２７５を介して接地されている。インピーダンス可変機構２７５は、コイルや可変コンデンサ等を備えており、コイルのインダクタンス、抵抗、可変コンデンサの容量値等を制御することにより、インピーダンス調整電極２１７ｃのインピーダンスを約０Ωから処理室２０１の寄生インピーダンス値の範囲内で変化させることが可能なように構成されている。これによって、インピーダンス調整電極２１７ｃ及びサセプタ２１７を介して、プラズマ処理中のウエハ２００の電位（バイアス電圧）を制御することが可能となる。

[0015] サセプタ２１７の下方には、サセプタを昇降させるサセプタ昇降機構２６８が設けられている。サセプタ２１７には、貫通孔２１７ａが設けられている。下側容器２１１の底面には、ウエハ２００を支持する支持体としての支持ピン２６６が設けられている。貫通孔２１７ａと支持ピン２６６とは互いに対向する位置に、少なくとも各３箇所ずつ設けられている。サセプタ昇降機構２６８によりサセプタ２１７が下降させられたときには、支持ピン２６６がサセプタ２１７とは非接触な状態で、貫通孔２１７ａを突き抜けるようになっている。これにより、ウエハ２００を下方から保持することが可能となる。

[0016] 処理室２０１の上方、つまり上側容器２１０の上部には、ガス供給ヘッド２３６が設けられている。ガス供給ヘッド２３６は、キャップ状の蓋体２３３と、ガス導入口２３４と、バッファ室２３７と、開口２３８と、遮蔽プレート２４０と、ガス吹出口２３９とを備え、を処理室２０１内へガスを供給できるように構成されている。バッファ室２３７は、ガス導入口２３４より導入される反応ガスを分散する分散空間として機能する。

[0017] ガス導入口２３４には、窒素含有ガスを供給するガス供給管２３２ａの下流端と、酸素含有ガスを供給するガス供給管２３２ｂの下流端と、不活性ガスを供給するガス供給管２３２ｃと、が合流するように接続されている。ガス供給管２３２ａには、上流側から順に、窒素含有ガス供給源２５０ａ、流量制御装置としてのマスフローコントローラ（ＭＦＣ）２５２ａ、開閉弁としてのバルブ２５３ａが設けられている。ガス供給管２３２ｂには、上流側から順に、酸素含有ガス供給源２５０ｂ、流量制御装置としてのＭＦＣ２５２ｂ、開閉弁としてのバルブ２５３ｂが設けられている。ガス供給管２３２ｃには、上流側から順に、不活性ガス供給源２５０ｃ、流量制御装置としてのＭＦＣ２５２ｃ、開閉弁としてのバルブ２５３ｃが設けられている。ガス供給管２３２ａとガス供給管２３２ｂと供給管２３２ｃとが合流した下流側には、バルブ２４３ａが設けられ、ガス導入口２３４の上流端に接続されている。バルブ２５３ａ～２５３ｃ、２４３ａを開閉させることによって、ＭＦＣ２５２ａ～２５２ｃによりそれぞれのガスの流量を調整しつつ、ガス供給管２３２ａ、２３２ｂ、２３２ｃを介して、窒素含有ガス、酸素ガス含有ガス、不活性ガスのそれぞれ処理室２０１内へ供給することができる。

[0018] 主に、ガス供給ヘッド２３６（蓋体２３３、ガス導入口２３４、バッファ室２３７、開口２３８、遮蔽プレート２４０、ガス吹出口２３９）、ガス供給管２３２ａ、ＭＦＣ２５２ａ、バルブ２５３ａ、２４３ａにより、窒素含有ガス供給系が構成される。また、主に、ガス供給ヘッド２３６、ガス供給管２３２ｂ、ＭＦＣ２５２ｂ、バルブ２５３ｂ、２４３ａにより、酸素含有ガス供給系が構成される。また、主に、ガス供給ヘッド２３６、ガス供給管２３２ｃ、ＭＦＣ２５２ｃ、バルブ２５３ｃ、２４３ａにより、不活性ガス供給系が構成される。

[0019] 下側容器２１１の側壁には、処理室２０１内を排気する排気口２３５が設けられている。排気口２３５には、排気管２３１の上流端が接続されている。排気管２３１には、上流側から順に、圧力調整器（圧力調整部）としてのＡＰＣ（Ａｕｔｏ　Ｐｒｅｓｓｕｒｅ　Ｃｏｎｔｒｏｌｌｅｒ）バルブ２４

２、バルブ２４３ｂ、真空排気装置としての真空ポンプ２４６が設けられている。

[0020] 主に、排気口２３５、排気管２３１、ＡＰＣバルブ２４２、バルブ２４３ｂにより、排気部が構成されている。真空ポンプ２４６を排気部に含めてもよい。

[0021] 処理室２０１の外周部、すなわち、上側容器２１０の側壁の外側には、処理室２０１を囲うように、螺旋状の共振コイル２１２が設けられている。共振コイル２１２には、ＲＦ（Ｒａｄｉｏ　Ｆｒｅｑｕｅｎｃｙ）センサ２７２、高周波電源２７３および周波数整合器２７４（周波数制御部）が接続されている。共振コイル２１２の外周側には、遮蔽板２２３が設けられている。

[0022] 高周波電源２７３は、共振コイル２１２に対して高周波電力を供給するよう構成されている。ＲＦセンサ２７２は、高周波電源２７３の出力側に設けられている。ＲＦセンサ２７２は、高周波電源２７３から供給される高周波電力の進行波や反射波の情報をモニタするよう構成されている。周波数整合器２７４は、ＲＦセンサ２７２でモニタされた反射波電力の情報に基づいて、反射波が最小となるよう、高周波電源２７３から出力される高周波電力の周波数を整合させるよう構成されている。

[0023] 共振コイル２１２の両端は、電気的に接地されている。共振コイル２１２の一端は、可動タップ２１３を介して接地されている。共振コイル２１２の他端は、固定グランド２１４を介して接地されている。共振コイル２１２のこれら両端の間には、高周波電源２７３から給電を受ける位置を任意に設定できる可動タップ２１５が設けられている。

[0024] 主に、共振コイル２１２、ＲＦセンサ２７２、周波数整合器２７４により、上述の窒素含有ガス供給系および酸素含有ガス供給系から供給されるガスのそれぞれを励起する励起部（プラズマ生成部）が構成されている。高周波電源２７３や遮蔽板２２３を励起部に含めてもよい。

[0025] 以下、励起部の動作や生成されるプラズマの性質について、図２を用いて

補足する。

[0026] 共振コイル２１２は、高周波誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）電極として機能するよう構成されている。共振コイル２１２は、所定の波長の定在波を形成し、全波長モードで共振するように、その巻径、巻回ピッチ、巻数等が設定される。共振コイル２１２の電気的長さ、すなわち、アース間の電極長は、高周波電源２７３から供給される高周波電力の波長の整数倍の長さとなるように調整される。これらの構成や、共振コイル２１２に対して供給される電力、および、共振コイル２１２で発生させる磁界強度等は、基板処理装置１００の外形や処理内容などを勘案して適宜決定される。一例として、共振コイル２１２のコイル直径は２００～５００ｍｍとされ、コイルの巻回数は２～６０回とされる。

[0027] 高周波電源２７３は、電源制御手段と増幅器とを備えている。電源制御手段は、操作パネルを通じて予め設定された電力や周波数に関する出力条件に基づいて、所定の高周波信号（制御信号）を増幅器に対して出力するよう構成されている。増幅器は、電源制御手段から受信した制御信号を増幅することで得られた高周波電力を、伝送線路を介して共振コイル２１２に向けて出力するよう構成されている。

[0028] 周波数整合器２７４は、反射波電力に関する電圧信号をＲＦセンサ２７２から受信し、反射波電力が最小となるように、高周波電源２７３が出力する高周波電力の周波数（発振周波数）を増加または減少させるような補正制御を行う。

[0029] 以上の構成により、プラズマ生成空間２０１ａ内に励起される誘導プラズマは、処理室２０１の内壁やサセプタ２１７等との容量結合が殆どない良質なものとなる。プラズマ生成空間２０１ａ中には、電気的ポテンシャルの極めて低い、平面視がドーナツ状のプラズマが生成されることとなる。

[0030] 図３に示すように、制御部としてのコントローラ２２１は、ＣＰＵ（Ｃｅｎｔｒａｌ Ｐｒｏｃｅｓｓｉｎｇ Ｕｎｉｔ）２２１ａ、ＲＡＭ（Ｒａｎｄｏｍ Ａｃｃｅｓｓ Ｍｅｍｏｒｙ）２２１ｂ、記憶装置２２１ｃ、Ｉ／

Ｏポート２２１ｄを備えたコンピュータとして構成されている。ＲＡＭ２２１ｂ、記憶装置２２１ｃ、Ｉ／Ｏポート２２１ｄは、内部バス２２１ｅを介して、ＣＰＵ２２１ａとデータ交換可能なように構成されている。コントローラ２２１には、入出力装置２２５として、例えばタッチパネル、マウス、キーボード、操作端末等が接続されていてもよい。コントローラ２２１には、表示部として、例えばディスプレイ等が接続されていてもよい。

[0031] 記憶装置２２１ｃは、例えばフラッシュメモリ、ＨＤＤ（Ｈａｒｄ　Ｄｉｓｋ　Ｄｒｉｖｅ）、ＣＤ－ＲＯＭ等で構成されている。記憶装置２２１ｃ内には、基板処理装置１００の動作を制御する制御プログラム、基板処理の手順や条件などが記載されたプロセスレシピ等が、読み出し可能に格納されている。プロセスレシピは、後述する基板処理工程における各手順を、コンピュータとして構成されたコントローラ２２１により基板処理装置１００に実行させ、所定の結果を得ることが出来るように組み合わされたものであり、プログラムとして機能する。以下、このプロセスレシピや制御プログラム等を総称して、単にプログラムともいう。なお、本明細書においてプログラムという言葉を用いた場合は、プロセスレシピ単体のみを含む場合、制御プログラム単体のみを含む場合、または、その両方を含む場合がある。ＲＡＭ２２１ｂは、ＣＰＵ２２１ａによって読み出されたプログラムやデータ等が一時的に保持されるメモリ領域（ワークエリア）として構成されている。

[0032] Ｉ／Ｏポート２２１ｄは、上述のＭＦＣ２５２ａ～２５２ｃ、バルブ２５３ａ～２５３ｃ、２４３ａ、２４３ｂ、ゲートバルブ２４４、ＡＰＣバルブ２４２、真空ポンプ２４６、ヒータ２１７ｂ、ＲＦセンサ２７２、高周波電源２７３、周波数整合器２７４、サセプタ昇降機構２６８、インピーダンス可変機構２７５等に接続されている。

[0033] ＣＰＵ２２１ａは、記憶装置２２１ｃから制御プログラムを読み出して実行すると共に、入出力装置２２５からの操作コマンドの入力等に応じて記憶装置２２１ｃからプロセスレシピを読み出すように構成されている。そして、図１に示すように、ＣＰＵ２２１ａは、読み出したプロセスレシピの内容

に沿うように、Ｉ／Ｏポート２２１ｄ及び信号線Ａを通じてＡＰＣバルブ２４２の開度調整動作、バルブ２４３ｂの開閉動作、及び真空ポンプ２４６の起動・停止を、信号線Ｂを通じてサセプタ昇降機構２６８の昇降動作を、信号線Ｃを通じてヒータ電力調整機構２７６による温度センサに基づくヒータ２１７ｂへの供給電力量調整動作（温度調整動作）やインピーダンス可変機構２７５によるインピーダンス値調整動作を、信号線Ｄを通じてゲートバルブ２４４の開閉動作を、信号線Ｅを通じてＲＦセンサ２７２、周波数整合器２７４及び高周波電源２７３の動作を、信号線Ｆを通じてＭＦＣ２５２ａ～２５２ｃによる各種ガスの流量調整動作、及びバルブ２５３ａ～２５３ｃ、２４３ａの開閉動作を、それぞれ制御することが可能なように構成されている。

[0034] なお、コントローラ２２１は、専用のコンピュータとして構成されている場合に限らず、汎用のコンピュータとして構成されていてもよい。例えば、上述のプログラムを格納した外部記憶装置（例えば、磁気テープ、フレキシブルディスクやハードディスク等の磁気ディスク、ＣＤやＤＶＤ等の光ディスク、ＭＯ等の光磁気ディスク、ＵＳＢメモリやメモリカード等の半導体メモリ）２２６を用意し、かかる外部記憶装置２２６を用いて汎用のコンピュータにプログラムをインストールすること等により、本実施形態に係るコントローラ２２１を構成することができる。なお、コンピュータにプログラムを供給するための手段は、外部記憶装置２２６を介して供給する場合に限らない。例えば、インターネットや専用回線等の通信手段を用い、外部記憶装置２２６を介さずにプログラムを供給するようにしてもよい。なお、記憶装置２２１ｃや外部記憶装置２２６は、コンピュータ読み取り可能な記録媒体として構成される。以下、これらを総称して、単に記録媒体ともいう。なお、本明細書において記録媒体という言葉を用いた場合は、記憶装置２２１ｃ単体のみを含む場合、外部記憶装置２２６単体のみを含む場合、または、その両方を含む場合がある。

[0035] （２）基板処理工程

上述の基板処理装置１００を用い、半導体装置の製造工程の一工程として、基板としてのウエハ２００を処理する基板処理シーケンス例、具体的には、ウエハ２００の表面に形成された凹状構造の内表面に酸化層を形成するシーケンス例について、主に図４（ａ）、図４（ｂ）、図４（ｃ）、図４（ｄ）を用いて説明する。以下の説明において、基板処理装置１００を構成する各部の動作はコントローラ２２１により制御される。

[0036] 本態様における基板処理シーケンスでは、

ウエハ２００上に形成された凹状構造の内表面を窒化し、内表面の少なくとも一部を窒化層に改質するステップａと、

窒化層を含む内表面を酸化し、内表面を酸化層に改質するステップｂと、を実施する。

[0037] なお、ステップａでは、内表面における窒化層の厚さの分布を、内表面における酸化層、すなわち、ステップｂを行うことで形成される酸化層の厚さの分布が所望の分布になるような分布とする。

[0038] 本明細書において「ウエハ」という言葉を用いた場合は、ウエハそのものを意味する場合や、ウエハとその表面に形成された所定の層や膜との積層体を意味する場合がある。本明細書において「ウエハの表面」という言葉を用いた場合は、ウエハそのものの表面を意味する場合や、ウエハ上に形成された所定の層等の表面を意味する場合がある。本明細書において「ウエハ上に所定の層を形成する」と記載した場合は、ウエハそのものの表面上に所定の層を直接形成することを意味する場合や、ウエハ上に形成されている層等の上に所定の層を形成することを意味する場合がある。本明細書において「基板」という言葉を用いた場合も、「ウエハ」という言葉を用いた場合と同義である。

[0039] （ウエハ搬入）

サセプタ２１７を所定の搬送位置まで降下させた状態で、ゲートバルブ２４４を開き、処理対象のウエハ２００を、搬送ロボット（図示せず）により処理室２０１内へ搬入する。処理室２０１内へ搬入されたウエハ２００は、

サセプタ２１７の表面から突出した支持ピン２６６上に水平姿勢で支持される。処理室２０１内へのウエハ２００の搬入が完了した後、処理室２０１内から搬送ロボットのアーム部を退去させ、ゲートバルブ２４４を閉じる。その後、サセプタ２１７を所定の処理位置まで上昇させ、処理対象のウエハ２００を、支持ピン２６６上からサセプタ２１７上へと移載させる。なお、ウエハ搬入は、処理室２０１内を不活性ガス等でパージしながら行ってもよい。

[0040] なお、処理対象のウエハ２００の表面には、上述したように、トレンチやホールなどの凹状構造が予め形成されている。本態様では、図４（ａ）に示すように、ウエハ２００の表面に、凹状構造として、トレンチ３０１が予め形成されている例について説明する。なお、本態様におけるトレンチ３０１の内表面は、一例として、Ｓｉ単体（単結晶Ｓｉ、多結晶Ｓｉ、またはアモルファスシリコン）からなるＳｉ層により構成されているものとする。

[0041]（圧力調整および温度調整）

続いて、処理室２０１内が所望の処理圧力となるように、真空ポンプ２４６によって真空排気される。処理室２０１内の圧力は圧力センサで測定され、この測定された圧力情報に基づきＡＰＣバルブ２４２がフィードバック制御される。また、ウエハ２００が所望の処理温度となるように、ヒータ２１７ｂによって加熱される。処理室２０１内が所望の処理圧力となり、また、ウエハ２００の温度が所望の処理温度に到達して安定したら、後述する窒化処理を開始する。真空ポンプ２４６は、後述するウエハ搬出が終了するまで作動させておく。

[0042] その後、次のステップａ，ｂを順次実行する。

[0043]［ステップａ：窒化処理］

ステップａでは、処理室２０１内のウエハ２００に対して窒素含有ガスをプラズマで励起させて供給する。

[0044] 具体的には、バルブ２５３ａを開き、ガス供給管２３２ａ内へ窒素含有ガスを流す。窒素含有ガスは、ＭＦＣ２５２ａにより流量調整され、バッファ

室２３７を介して処理室２０１内へ供給され、排気口２３５より排気される。このとき、ウエハ２００の上方から、ウエハ２００に対して窒素含有ガスが供給される（窒素含有ガス供給）。このとき、バルブ２４３ｃを開き、バッファ室２３７を介して処理室２０１内へ不活性ガスを供給するようにしてもよい。

[0045] このとき、共振コイル２１２に対して、高周波電源２７３から高周波（ＲＦ）電力を印加する。これにより、プラズマ生成空間２０１ａ内における共振コイル２１２の上下の接地点及び電気的中点に相当する高さ位置にそれぞれ、平面視がドーナツ状である誘導プラズマが励起される。誘導プラズマの励起により、窒素含有ガスが活性化され、窒化種が生成される。窒化種には、励起状態のＮ原子（Ｎ*）、および、イオン化されたＮ原子のうち、少なくともいずれかが含まれる。なお、＊はラジカルを意味する。以下の説明でも同様である。また、窒素含有ガスとして水素（Ｈ）を含有するガスを用いた場合、窒化種には更に、励起状態のＮＨ基（ＮＨ*）、および、Ｎ及びＨを含むイオンのうち、少なくともいずれかが含まれる。さらに、この場合、励起状態のＨ原子（Ｈ*）や、イオン化されたＨ原子等の反応種も生成されることがある。これらの反応種を窒化種の一部として捉えることもできる。

[0046] 本ステップにおける処理条件としては、

処理温度：室温～１０００℃、好ましくは６５０～９００℃

処理圧力：１～１００Ｐａ、好ましくは３～１０Ｐａ

窒素含有ガス供給流量：０．１～１０ｓｌｍ、好ましくは０．１５～０．５ｓｌｍ

窒素含有ガス供給時間：１０～６００秒、好ましくは２０～５０秒

不活性ガス供給流量：０～１０ｓｌｍ

ＲＦ電力：１００～５０００Ｗ、好ましくは５００～３５００Ｗ

ＲＦ周波数：８００ｋＨｚ～５０ＭＨｚ

が例示される。

[0047] なお、本明細書における「６５０～９００℃」のような数値範囲の表記は

、下限値および上限値がその範囲に含まれることを意味する。よって、例えば、「６５０～９００℃」とは「６５０℃以上９００℃以下」を意味する。他の数値範囲についても同様である。また、本明細書における処理温度とはウエハ２００の温度または処理室２０１内の温度のことを意味し、処理圧力とは処理室２０１内の圧力のことを意味する。また、ガス供給流量：０ｓｌｍとは、そのガスを供給しないケースを意味する。これらは、以下の説明においても同様である。

[0048] 上述の処理条件下でウエハ２００に対して窒素含有ガスをプラズマで励起させて供給することにより、トレンチ３０１の内表面に対して窒化種が供給される。供給された窒化種により、トレンチ３０１の内表面が窒化され、内表面の少なくとも一部が窒化層４０１に改質される（図４（ｂ）参照）。

[0049] 窒化層４０１の厚さ分布は、一例として、トレンチ３０１の開口部３０１ａから底部３０１ｂに向かうにしたがって徐々に薄くなるような分布とすることができる（図４（ｂ）参照）。また一例として、トレンチ３０１の開口部３０１ａ付近の内表面は窒化層４０１に改質された状態とし、底部３０１ｂ付近の内表面は窒化層４０１に改質されていない状態とすることができる（図４（ｂ）参照）。窒化層４０１の厚さの分布をこのような分布とすることができるのは、トレンチ３０１の内表面に供給された窒化種が、開口部３０１ａ付近の内表面と優先的に反応して消費され、窒化種の供給量が、開口部３０１ａから底部３０１ｂに向かうにしたがって、徐々に減少するためである。また、トレンチ３０１の内表面に供給された窒化種が、開口部３０１ａ付近から底部３０１ｂへ移動する間に失活し、窒化種の供給量が、開口部３０１ａから底部３０１ｂに向かうにしたがって、徐々に減少するためでもある。

[0050] なお、トレンチ３０１の開口部３０１ａにおける窒化層４０１の厚さは、例えば、１～３ｎｍとすることができる。窒化層４０１の厚さは、その大きさ（薄さ）に拠らず、後述するように、ステップｂにおいて酸化レートを制御（抑制）する効果を有する。ただし、酸化レートを制御（抑制）する効果

を顕著に得るためには、窒化層４０１の厚さを１ｎｍ以上とすることが好ましい。当該厚さが１ｎｍ未満である場合、ステップｂにおける当該効果を十分に得られないことがある。

[0051] なお、本ステップでは、窒化層４０１の厚さの分布を確実に上述の分布とするため、処理圧力を、比較的高い圧力としている。具体的には、ステップａを行うことで形成される窒化層４０１の厚さ分布がトレンチ３０１の内表面の全面おいて均一な厚さ分布となるような処理圧力を「第１圧力」とする場合において、処理圧力を、この第１圧力よりも高い第２圧力とするようにしている。処理圧力をこのように高めることにより、処理室２０１内における窒化種の平均自由行程を短くし、窒化種がトレンチ３０１の底部３０１ｂ付近に到達する確率を低下させることができる。その結果、窒化層４０１の厚さ分布を、トレンチ３０１の開口部３０１ａから底部３０１ｂに向かうにしたがって徐々に薄くなるような分布とすることが、より確実に行えるようになる。

[0052] 上述の窒化処理が完了した後、バルブ２５３ａを閉じ、処理室２０１内への窒素含有ガスの供給を停止するとともに、共振コイル２１２へのＲＦ電力の供給を停止する。そして、処理室２０１内を真空排気し、処理室２０１内に残留するガス等を処理室２０１内から排除する。このとき、バルブ２５３ｃを開き、処理室２０１内へ不活性ガスを供給する。不活性ガスはパージガスとして作用し、これにより、処理室２０１内がパージされる（パージ）。

[0053] 窒素含有ガスとしては、例えば、窒素（N_2）ガスの他、アンモニア（NH_3）ガス、ジアゼン（N_2H_2）ガス、ヒドラジン（N_2H_4）ガス、N_3H_8ガス等の窒化水素系ガスを用いることができる。窒素含有ガスとしては、これらのうち１以上を用いることができる。また、窒素含有ガスとして、N_2ガスと水素（H_2）ガスの混合ガス等のように、窒素含有ガスと水素含有ガスの混合ガスを用いることができる。

[0054] なお、窒素含有ガスとして水素を含むガスを用いる場合、窒素含有ガスとして水素を非含有とするガスを用いる場合に比べて、Ｓｉ膜等の単体膜に対

する窒化速度がＳｉＯ膜等の酸化膜に対する窒化速度よりも大きくなる傾向がある。そのため、トレンチ３０１の内表面に、厚さが不均一な、すなわち、厚さにバラつきのある自然酸化膜が形成されている場合には、自然酸化膜の影響により、ウエハ２００の表面に形成される窒化層４０１の厚さの分布の制御が困難となる場合がある。この場合、窒素含有ガスとして、Ｈを非含有とするガス（例えばN_2ガス）を用いることにより、自然酸化膜による影響を抑制でき、ウエハ２００の表面に形成される窒化層４０１の厚さの分布の制御性を高めることが可能となり、好ましい。

[0055] 不活性ガスとしては、例えば、N_2ガスや、アルゴン（Ａｒ）ガス、ヘリウム（Ｈｅ）ガス、ネオン（Ｎｅ）ガス、キセノン（Ｘｅ）ガス等の希ガスを用いることができる。不活性ガスとしては、これらのうち１以上を用いることができる。この点は、後述する各ステップにおいても同様である。

[0056] ［ステップｂ：酸化処理］

ステップｂでは、処理室２０１内のウエハ２００に対して酸素含有ガスをプラズマで励起させて供給する。

[0057] 具体的には、バルブ２５３ｂを開き、ガス供給管２３２ｂ内へ酸素含有ガスを流す。酸素含有ガスは、ＭＦＣ２５２ｂにより流量調整され、バッファ室２３７を介して処理室２０１内へ供給され、排気口２３５より排気される。このとき、ウエハ２００の上方から、ウエハ２００に対して酸素含有ガスが供給される（酸素含有ガス供給）。このとき、バルブ２４３ｃを開き、バッファ室２３７を介して処理室２０１内へ不活性ガスを供給するようにしてもよい。

[0058] このとき、共振コイル２１２に対して、高周波電源２７３からＲＦ電力を印加する。これにより、ステップａと同様に誘導プラズマが励起される。誘導プラズマの励起により、酸素含有ガスが活性化され、酸化種が生成される。酸化種には、励起状態のＯ原子（Ｏ*）、および、イオン化されたＯ原子のうち、少なくともいずれかが含まれる。また、酸素含有ガスとしてＨを含有するガスを用いた場合、酸化種には更に、励起状態のＯＨ基（ＯＨ*）、およ

び、Ｏ及びＨを含むイオンのうち、少なくともいずれかが含まれる。さらに、この場合、励起状態のＨ原子（Ｈ*）やイオン化されたＨ原子等の反応種も生成されることがある。これらの反応種を酸化種の一部として捉えることもできる。

[0059] 本ステップにおける処理条件としては、

処理温度：室温～１０００℃、好ましくは６５０～９００℃

処理圧力：１～１０００Ｐａ、好ましくは１００～２００Ｐａ

酸素含有ガス供給流量：０．１～１０ｓｌｍ、好ましくは０．２～０．５ｓｌｍ

酸素含有ガス供給時間：１０～４００秒、好ましくは２０～５０秒

が例示される。他の処理条件は、ステップａにて窒素含有ガスを供給する際における処理条件と同様にする。

[0060] 上述の処理条件下でウエハ２００に対して酸素含有ガスをプラズマで励起させて供給することにより、トレンチ３０１の内表面に対して酸化種が供給される。供給された酸化種により、窒化層４０１を含むトレンチ３０１の内表面が酸化され、酸化層４０２に改質される（図４（ｃ）参照）。

[0061] このとき、窒化層４０１の厚さ方向の全体に亘って、窒化層４０１を酸化層４０２に改質することができる。好ましくは、トレンチ３０１の内表面のうち、窒化層４０１と、窒化層４０１の厚さ方向における窒化層４０１よりも深い領域であって窒化層４０１に改質されていない所定の領域（Ｎが拡散していない下地の領域）と、のそれぞれを、酸化層４０２に改質することができる。すなわち、ステップａを行うことで窒化層４０１に改質された内表面と、ステップａを行っても窒化層４０１に改質されなかった内表面と、のそれぞれを、酸化層４０２に改質することができる

[0062] またこのとき、酸化層４０２の厚さの分布は、トレンチ３０１の開口部３０１ａから底部３０１ｂに向かうにしたがって徐々に厚くなり、好ましくは、底部３０１ｂにおいて最も厚くなるような分布とすることができる（図４（ｄ）参照）。

[0063] この一つの理由として、シリコン窒化物（ＳｉＮ）をシリコン酸化物（ＳｉＯ）に改質させるときのレート（酸化レート（酸化速度））が、シリコン（Ｓｉ）をシリコン酸化物（ＳｉＯ）に改質させるときのレート（酸化レート）よりも小さいことが挙げられる。すなわち、ＳｉＮに対する酸化処理よりも、Ｓｉ単体に対する酸化処理の方が効率的に進行するという、酸化処理の選択性が存在することが挙げられる。

[0064] また他の理由として、ステップａにおいて形成する窒化層４０１の厚さ分布が、トレンチ３０１の開口部３０１ａから底部３０１ｂに向かうにしたがって、徐々に薄くなるような分布となっていることが挙げられる。また好ましくは、トレンチ３０１の底部３０１ｂ付近の内表面が、窒化層４０１に改質されていない状態となっていることが挙げられる。

[0065] これらの理由により、トレンチ３０１の開口部３０１ａの酸化レートは、トレンチ３０１の底部３０１ｂの酸化レートよりも、小さくなる。トレンチ３０１の内表面における酸化レートは、例えば、トレンチ３０１の開口部３０１ａにおいて最も小さくなり、開口部３０１ａから底部３０１ｂに向かうにしたがって、徐々に大きくなる。

[0066] その結果、例えば、ステップｂにおいて酸化層４０２の厚さの分布を、トレンチ３０１の開口部３０１ａから底部３０１ｂに向かうにしたがって徐々に厚くなる分布とし、酸化層４０２の厚さを、トレンチ３０１の底部３０１ｂにおいて最も厚くすることが可能となる。すなわち、ステップａでは、ステップｂにおいて酸化層４０２の厚さの分布が、トレンチ３０１の開口部３０１ａから底部３０１ｂに向かうにしたがって徐々に厚くなる分布となるように、且つ／又は、酸化層４０２の厚さの分布が、トレンチ３０１の底部３０１ｂにおいて最も厚くなる分布となるように、窒化層４０１の厚さの分布を調整することができる。なお、この場合、トレンチ３０１の底部３０１ｂにおける酸化層４０２の厚さは、例えば、５～７ｎｍとすることができる。

[0067] また例えば、ステップｂにおいて形成される酸化層４０２の厚さの分布を、トレンチ３０１の内表面の全面において均一となる分布にすることも可能

となる。すなわち、ステップａでは、ステップｂにおいて形成される酸化層４０２の厚さの分布が、トレンチ３０１の内表面の全面において均一な分布となるように、窒化層４０１の厚さの分布を調整することができる。

[0068] 上述の酸化処理が完了した後、バルブ２５３ｂを閉じ、処理室２０１内への酸素含有ガスの供給を停止するとともに、共振コイル２１２へのＲＦ電力の供給を停止する。

[0069] 酸素含有ガスとしては、例えば、酸素（O_2）ガス、オゾン（O_3）ガス、O_2ガス＋水素（H_2）ガス、水蒸気（H_2O）、過酸化水素（H_2O_2）ガス等を用いることができる。酸素含有ガスとしては、これらのうち１以上を用いることができる。

[0070] なお、酸素含有ガスの酸化力を高め、トレンチ３０１の最表面の酸化を確実に行うには、酸素含有ガスとして、酸素（Ｏ）に加えて水素（Ｈ）をさらに含有するガス、例えば、O_2ガス＋H_2ガスを用いることが好ましい。なお、この場合において、酸素含有ガスに含まれるＯ成分に対するＨ成分の比率を大きくすることにより、Ｓｉ単体に対する酸化処理の選択性を高めること、すなわち、ＳｉＮをＳｉＯに改質させる際における酸化レートR_{SiN}に対する、ＳｉをＳｉＯに改質させる際における酸化レートR_{Si}の比率（$R_{Si}／R_{SiN}$）を大きくすることが可能となる。これにより、ステップｂを行うことで形成される酸化層４０２の厚さの分布の制御性を高めること、例えば、トレンチ３０１の底部３０１ｂにおける酸化層４０２の厚さを増加させること等が容易となる。

[0071]（アフターパージ、大気圧復帰）

ステップｂが終了したら、処理室２０１内を真空排気し、処理室２０１内に残留するガス等を処理室２０１内から排除する。そして、上述のパージと同様の処理手順、処理条件により、処理室２０１内に残留するガス状物質等を処理室２０１内から排除する（アフターパージ）。その後、処理室２０１内の雰囲気がパージガスに置換され、処理室２０１内の圧力が常圧に復帰される（大気圧復帰）。

[0072]（ウエハ搬出）

続いて、サセプタ２１７を所定の搬送位置まで下降させ、ウエハ２００を、サセプタ２１７上から支持ピン２６６上へと移載させる。その後、ゲートバルブ２４４を開き、図示しない搬送ロボットを用い、処理後のウエハ２００を処理室２０１外へ搬出する。以上により、本態様に係る基板処理工程を終了する。

[0073]（３）本態様による効果

本態様によれば、以下に示す１つ又は複数の効果が得られる。

[0074]（ａ）ステップｂを行う前にステップａを行い、かつ、ステップａを行うことで形成される窒化層４０１の厚さの分布を所定の分布とすることにより、ステップｂを行うことで形成される酸化層４０２の厚さの分布を所望の分布にすることが可能となる。

[0075] 例えば、ステップａでは、トレンチ３０１の開口部３０１ａ付近の内表面（特に側壁面）を窒化層４０１に改質し、トレンチ３０１の底部３０１ｂ付近の内表面を窒化層４０１に改質しないようにする。これにより、ステップｂを行うことで形成される酸化層４０２の厚さの分布を、底部３０１ｂ付近における厚さが、開口部３０１ａ付近における厚さよりも大きくなる分布にすることが可能となる。またステップａにおいて、特に、開口部３０１ａから底部３０１ｂに向かうにしたがって徐々に薄くなるような厚さの分布となるようにトレンチ３０１の内表面（特に側壁面）を窒化層４０１に改質し、トレンチ３０１の底部３０１ｂ付近の内表面は窒化層４０１に改質しないようにする。これにより、ステップｂを行うことで形成される酸化層４０２の厚さの分布を、トレンチ３０１の開口部３０１ａから底部３０１ｂに向かうにしたがって徐々に厚くなり、底部３０１ｂにおいて最も厚くなる分布にすることが可能となる。

[0076] また例えば、ステップａでは、トレンチ３０１の内表面の全面（側壁面及び底面を含む面）を窒化層４０１に改質しつつも、窒化層４０１の厚さの分布を、トレンチ３０１の開口部３０１ａから底部３０１ｂに向かうにしたが

って徐々に薄くなるような所定の分布とする。これにより、ステップｂを行うことで形成される酸化層４０２の厚さの分布を、トレンチ３０１の内表面の全面おいて均一となる分布にすることが可能となる。

[0077] （ｂ）ステップａでは、プラズマや熱、光などによりエネルギーを与えることにより窒素含有ガスを励起して窒化種を生成し、この窒化種をウエハ２００に供給することにより、窒化層４０１の形成を効率的に行うことが可能となる。また、生成された窒化種が短寿命であることを利用して、ステップａを行うことで形成される窒化層４０１の厚さの分布の制御性を高め、ひいては、ステップｂを行うことで形成される酸化層４０２の厚さの分布の制御性を高めることが可能となる。

[0078] （ｃ）ステップｂでは、プラズマや熱、光などによりエネルギーを与えることにより酸素含有ガスを励起して酸化種を生成し、この酸化種をウエハ２００に供給することにより、酸化層４０２の形成を効率的に行うことが可能となる。

[0079] （ｄ）ステップａ，ｂでは、プラズマにより、窒素含有ガス、酸素含有ガスをそれぞれ励起することにより、窒化層４０１、酸化層４０２のそれぞれを、比較的低温の条件下で形成することが可能となる。これらにより、ウエハ２００の熱履歴を低減させることが可能となる。

[0080] （ｅ）ステップａでは、窒素含有ガスとして、Ｈを非含有とするガスを用いることにより、トレンチ３０１の内表面に形成されている厚さが不均一な自然酸化膜による影響を抑制でき、トレンチ３０１の内表面に形成される窒化層４０１の厚さの分布の制御性、ひいては、酸化層４０２の厚さの分布の制御性を高めることが可能となる。

[0081] （ｆ）ステップｂでは、酸素含有ガスとして、Ｈを含有するガスを用いることにより、酸素含有ガスの酸化力を高め、酸化処理の効率を高めることが可能となる。

[0082] この場合において、酸素含有ガスに含まれるＯ成分（Ｏ原子の数）に対するＨ成分（Ｈ原子の数）の比率を大きくすることにより、ＳｉＮ（窒化物）

への酸化処理に対するＳｉ単体（非窒化物）への酸化処理の選択性を高めることができる（上述のR_{Si}／R_{SiN}を大きくすることができる）。そのため、例えば、ステップａにおいてトレンチ３０１の底部３０１ｂに形成される窒化層４０１の厚さが小さい、または窒化層４０１が形成されないように窒化層４０１を形成した場合、Ｈ成分の比率を大きくすることにより、底部３０１ｂに形成される酸化層４０２の厚さを更に選択的に増加させるように調整することができる。同様に、例えば、ステップａにおいて開口部３０１ａから底部３０１ｂに向かうにしたがって徐々に薄くなるような厚さの分布となるように窒化層４０１を形成した場合、Ｈ成分の比率を大きくすることにより、開口部３０１ａから底部３０１ｂに向かうにしたがって厚さが大きくなる酸化層４０２の厚さの勾配を更に大きくするように調整することができる。

[0083] このように、ステップａにおいて所定の分厚さの分布となるように窒化層４０１が形成されたトレンチ３０１に対して、ステップｂにおけるＨ成分の比率を調整することにより、更に酸化層４０２の厚さの分布を制御することが可能となる。すなわち、Ｈ成分の比率を調整することにより、ステップｂを行うことで形成される酸化層４０２の厚さの分布の制御性を高めることが可能となる。

[0084] （ｇ）ステップｂでは、窒化層４０１の厚さ方向の全体に亘って、窒化層４０１を酸化層４０２に改質することにより、酸化層４０２中にＮを実質的に残留させないようにすることが可能となる。

[0085] 好ましくは、ステップｂでは、トレンチ３０１の内表面のうち、窒化層４０１と、窒化層４０１の厚さ方向における窒化層４０１よりも深い領域であって窒化層４０１に改質されていない所定の領域（Ｎが拡散していない下地の領域）と、のそれぞれを、酸化層４０２に改質することにより、酸化層４０２中にＮをより確実に残留させないようにすることが可能となる。

[0086] （ｈ）上述の効果は、上述の酸素含有ガス群、窒素含有ガス群、不活性ガス群から、所定の物質（ガス状物質、液体状物質）を任意に選択して用いる場

合においても、同様に得ることができる。

[0087] （４）変形例

本態様における基板処理シーケンスは、以下に示す変形例のように変更することができる。これらの変形例は、任意に組み合わせることができる。特に説明がない限り、各変形例の各ステップにおける処理手順、処理条件は、上述の基板処理シーケンスの各ステップにおける処理手順、処理条件と同様とすることができる。

[0088] （変形例１）

ステップａでは、処理圧力を比較的低い圧力とすることにより、生成される窒化種の量を減らし、窒化層４０１の厚さ分布、ひいては、酸化層４０２の厚さ分布を制御するようにしてもよい。具体的には、処理圧力を、上述の態様における説明で言及した「第１圧力」よりも低い第３圧力とするようにしている。

[0089] 本変形例においても、上述の態様と同様の効果が得られる。また、本変形例によれば、ウエハ２００に対する窒化種の供給量を少なくし、窒化種の殆どをトレンチ３０１の開口部３０１ａ付近で消費させ、底部３０１ｂまで窒化種を到達させないようにすることが可能となる。その結果、窒化層４０１の厚さ分布を、トレンチ３０１の開口部３０１ａから底部３０１ｂに向かうにしたがって徐々に薄くなるような分布とすることが容易となる。

[0090] （変形例２）

ステップａでは、ＲＦ電力を比較的低くすることにより、生成される窒化種の量を減らし、窒化層４０１の厚さ分布、ひいては、酸化層４０２の厚さ分布を制御するようにしてもよい。具体的には、ステップａを行うことで形成される窒化層４０１の厚さ分布がトレンチ３０１の内表面の全面おいて均一な厚さ分布となるようなＲＦ電力の値を「第１電力値」とする場合において、ＲＦ電力の値を、この第１電力値よりも低い第２電力値とするようにしている。

[0091] 本変形例においても、上述の態様と同様の効果が得られる。また、本変形

例によれば、ウエハ２００に対する窒化種の供給量を少なくし、窒化種の殆どをトレンチ３０１の開口部３０１ａ付近で消費させ、底部３０１ｂまで窒化種を到達させないようにすることが可能となる。その結果、窒化層４０１の厚さ分布を、トレンチ３０１の開口部３０１ａから底部３０１ｂに向かうにしたがって徐々に薄くなるような分布とすることが容易となる。

[0092] （変形例３）

ステップａでは、窒素含有ガスの供給時間を比較的短くすることにより、ウエハ２００に対して供給される窒化種の量を減らし、窒化層４０１の厚さ分布、ひいては、酸化層４０２の厚さ分布を制御するようにしてもよい。具体的には、ステップａを行うことで形成される窒化層４０１の厚さ分布がトレンチ３０１の内表面の全面おいて均一な厚さ分布となるような供給時間を「第１供給時間」とする場合において、供給時間を、この第１供給時間よりも短い第２供給時間とするようにしている。

[0093] 本変形例においても、上述の態様と同様の効果が得られる。また、本変形例によれば、ウエハ２００に対する窒化種の供給量を少なくし、窒化種の殆どをトレンチ３０１の開口部３０１ａ付近で消費させ、底部３０１ｂまで窒化種を到達させないようにすることが可能となる。その結果、窒化層４０１の厚さ分布を、トレンチ３０１の開口部３０１ａから底部３０１ｂに向かうにしたがって徐々に薄くなるような分布とすることが容易となる。

[0094] （変形例４）

ステップａでは、ウエハ２００に供給する窒化種として、イオン化されたＮ原子などのイオン成分を用いることにより、窒化層４０１の厚さ分布、ひいては、酸化層４０２の厚さ分布を制御するようにしてもよい。具体的には、インピーダンス可変機構２７５を調整し、インピーダンス調整電極２１７ｃ及びサセプタ２１７を介して、ステップａにおけるウエハ２００の電位（バイアス電圧）を制御する。これにより、窒化層４０１の厚さ分布が所望の分布となるように、トレンチ３０１内に引き込まれる窒化種のイオン成分による窒化の分布を調整する。

[0095] 本変形例においても、上述の態様と同様の効果が得られる。また、イオン化されたＮ原子等のイオン成分は、たとえ処理圧力を下げたとしても平均自由行程が短いことから、トレンチ３０１の開口部３０１ａ付近の内表面に偏って反応する傾向にある。その結果、窒化層４０１の厚さ分布を、トレンチ３０１の開口部３０１ａから底部３０１ｂに向かうにしたがって徐々に薄くなるような分布とすることが容易となる。

[0096]（変形例５）

ステップａでは、窒素含有ガスの流速を比較的大きくすることにより、窒化層４０１の厚さ分布、ひいては、酸化層４０２の厚さ分布を制御するようにしてもよい。具体的には、ステップａを行うことで形成される窒化層４０１の厚さ分布がトレンチ３０１の内表面の全面おいて均一な厚さ分布となるような流速を「第１流速」とする場合において、流速を、この第１流速よりも大きい第２流速とするようにしている。窒素含有ガスの流速は、例えば、処理室２０１内への窒素含有ガスの供給流量を制御することにより調整する。

[0097] 本変形例においても、上述の態様と同様の効果が得られる。また、本変形例によれば、窒化種の流速を大きくすることで、底部３０１ｂ付近における窒化種の流速を、開口部３０１ａ付近における窒化種の流速に対して相対的に低下させ、トレンチ３０１の開口部３０１ａ付近の内表面を優先的に窒化させることが可能となる。その結果、窒化層４０１の厚さ分布を、トレンチ３０１の開口部３０１ａから底部３０１ｂに向かうにしたがって徐々に薄くなるような分布とすることが容易となる。

[0098]＜本開示の他の態様＞

以上、本開示の態様を具体的に説明した。しかしながら、本開示は上述の態様に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で種々変更可能である。

[0099] 上述の態様では、ステップａにおいて、トレンチ３０１の内表面の一部を窒化層４０１に改質させる例について説明した。しかしながら、本開示はこ

れに限定されない。例えば、トレンチ３０１の内表面の全面を窒化層４０１に改質されてもよい。この場合においても、上述の態様と同様の効果が得られる。

[0100] 上述の態様では、プラズマにより、窒素含有ガス、酸素含有ガスを励起する例について説明したが、本開示はこれに限定されない。例えば、熱や光により、窒素含有ガス、酸素含有ガスを励起してもよい。この場合においても、上述の態様と同様の効果が得られる。また、ウエハ２００等へのプラズマダメージを回避することが可能となる。

[0101] 上述の態様では、凹状構造として、トレンチ３０１を例に挙げて説明したが、本開示はこれに限定されない。例えば、ウエハ２００の表面に、凹状構造として、ホールが形成されていてもよい。また、凹部の構造は、開口部３０１ａから底部３０１ｂに向かうにしたがって幅広になるように（対向する内表面と内表面との距離が徐々に大きくなるように）形成されていてもよい。また、開口部３０１ａから底部３０１ｂに向かうにしたがって幅狭となるように（対向する内表面と内表面との距離が徐々に小さくなるように）形成されていてもよい。これらの場合においても、上述の態様と同様の効果が得られる。

[0102] 上述の態様では、説明しなかったが、本開示では、アスペクト比が１０以上、もしくは２０以上のトレンチ３０１が形成されたウエハ２００を用いることができる。本開示によれば、このような高いアスペクト比を有するウエハ２００を用いた場合であっても、上述の態様と同様の効果が得られる。

[0103] 上述の態様では、トレンチ３０１の内表面が、Ｓｉ単体からなるＳｉ層により構成されている例について説明したが、本開示はこれに限定されない。例えば、トレンチ３０１の内表面が、炭化シリコン（ＳｉＣ），シリコンゲルマニウム（ＳｉＧｅ）等のＳｉ含有物（Ｓｉ化合物）により構成されていてもよい。また、トレンチ３０１の内表面が、アルミニウム（Ａｌ）、チタン（Ｔｉ）、ハフニウム（Ｈｆ）、またはジルコニウム（Ｚｒ）を含有する金属、またはこれらの化合物により構成されていてもよい。ただし、トレン

チ３０１の内表面は、これらの酸化物及び窒化物以外であることが好ましい。

[0104] 上述の態様では、窒化処理（ステップａ）及び酸化処理（ステップｂ）を単一の処理室（すなわち処理室２０１）内において連続的に行う例について説明したが、本開示はこれに限定されない。例えば、基板に対して窒化処理（ステップａ）を行った後、当該窒化処理が行われた処理室内から大気開放されていない搬送室へ基板を搬出する。その後、他の処理室内へ基板を搬入して、酸化処理（ステップｂ）を行うようにしてもよい。

[0105] 上述の態様では、例えば、一度に１枚または数枚の基板を処理する枚葉式の基板処理装置を用いて基板処理を行う例について説明した。本開示は上述の態様に限定されず、一度に複数枚の基板を処理するバッチ式の基板処理装置を用いる場合にも好適に適用できる。

[0106] これらの基板処理装置を用いる場合においても、上述の態様や変形例における処理手順、処理条件と同様な処理手順、処理条件にて各処理を行うことができ、上述の態様や変形例と同様の効果が得られる。

符号の説明

[0107] ２００ ウエハ（基板）

３０１ トレンチ（凹状構造）

４０１ 窒化層

４０２ 酸化層

請求の範囲

[請求項1] （ａ）基板上に形成された凹状構造の内表面を窒化し、前記内表面の少なくとも一部を窒化層に改質する工程と、

（ｂ）前記窒化層を含む前記内表面を酸化し、前記内表面を酸化層に改質する工程と、

を有し、

（ａ）では、前記内表面における前記窒化層の厚さの分布を、前記内表面における前記酸化層の厚さの分布が所望の分布になるような分布とする半導体装置の製造方法。

[請求項2] （ａ）では、窒素含有ガスを励起して窒化種を生成し、前記窒化種を前記基板に供給する請求項１に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項3] （ａ）では、プラズマまたは熱により前記窒素含有ガスを励起する請求項２に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項4] 前記窒素含有ガスは、水素を非含有とするガスである請求項２または３に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項5] （ａ）では、前記窒化層の厚さの分布を、前記凹状構造の開口部から底部に向かうにしたがって徐々に薄くなるような分布とする請求項１～４のいずれか１項に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項6] （ａ）では、前記内表面の全面を前記窒化層に改質する請求項１～５のいずれか１項に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項7] （ａ）では、前記凹状構造の開口部付近の前記内表面を前記窒化層に改質し、前記凹状構造の底部付近の前記内表面を前記窒化層に改質しない請求項１～５のいずれか１項に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項8] （ａ）において窒化される前記内表面は、シリコンを含有する請求項１～７のいずれか１項に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項9] （ｂ）では、酸素含有ガスを励起して酸化種を生成し、前記酸化種を前記基板に供給する請求項１～８のいずれか１項に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項10] （ｂ）では、プラズマまたは熱により前記酸素含有ガスを励起する請求項９に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項11] 前記酸素含有ガスは、水素を含有するガスである請求項９または１０に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項12] （ｂ）では、前記酸素含有ガスに含まれる酸素に対する水素の比率を調整することにより、前記酸化層の厚さの分布を制御する請求項１１に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項13] （ｂ）では、前記窒化層の厚さ方向の全体に亘って、前記窒化層を前記酸化層に改質する請求項１～１２のいずれか１項に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項14] （ｂ）では、前記酸化層の厚さの分布を、前記凹状構造の開口部から底部に向かうにしたがって徐々に厚くなり、前記底部において最も厚くなるような分布とする請求項１～１３のいずれか１項に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項15] （ａ）では、前記窒化層の厚さの分布を、前記酸化層の厚さの分布が、前記凹状構造の開口部から底部に向かうにしたがって徐々に厚くなり、前記底部において最も厚くなる分布になるような分布とする請求項１４に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項16] （ｂ）では、前記酸化層の厚さの分布を、前記内表面の全面おいて均一となるような分布とする請求項１～１３のいずれか１項に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項17] （ａ）では、前記窒化層の厚さの分布を、前記酸化層の厚さの分布が、前記内表面の全面おいて均一となる分布になるような分布とする請求項１６に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項18] （ａ）基板上に形成された凹状構造の内表面を窒化し、前記内表面の少なくとも一部を窒化層に改質する工程と、

（ｂ）前記窒化層を含む前記内表面を酸化し、前記内表面を酸化層に改質する工程と、

を有し、

（ａ）では、前記内表面における前記窒化層の厚さの分布を、前記内表面における前記酸化層の厚さの分布が所望の分布になるような分布とする基板処理方法。

[請求項19] 基板を収容する処理室と、

前記処理室内に窒素含有ガスを供給する窒素含有ガス供給系と、

前記処理室内に酸素含有ガスを供給する酸素含有ガス供給系と、

前記窒素含有ガス供給系および前記酸素含有ガス供給系から供給されるガスを励起する励起部と、

前記処理室内で、（ａ）前記窒素含有ガスを励起することで生成した窒化種を表面に凹状構造が形成された基板に対して供給し、前記凹状構造の内表面を窒化し、前記内表面の少なくとも一部を窒化層に改質する処理と、（ｂ）前記酸素含有ガスを励起することで生成した酸化種を前記基板に対して供給し、前記窒化層を含む前記内表面を酸化し、前記内表面を酸化層に改質する処理と、を行わせ、（ａ）では、前記内表面における前記窒化層の厚さの分布を、前記内表面における前記酸化層の厚さの分布が所望の分布になるような分布とするように、前記窒素含有ガス供給系、前記酸素含有ガス供給系、および前記励起部を制御することが可能なように構成される制御部と、

を有する基板処理装置。

[請求項20] 基板処理装置の処理室内において、

（ａ）基板上に形成された凹状構造の内表面を窒化し、前記内表面の少なくとも一部を窒化層に改質する工程と、

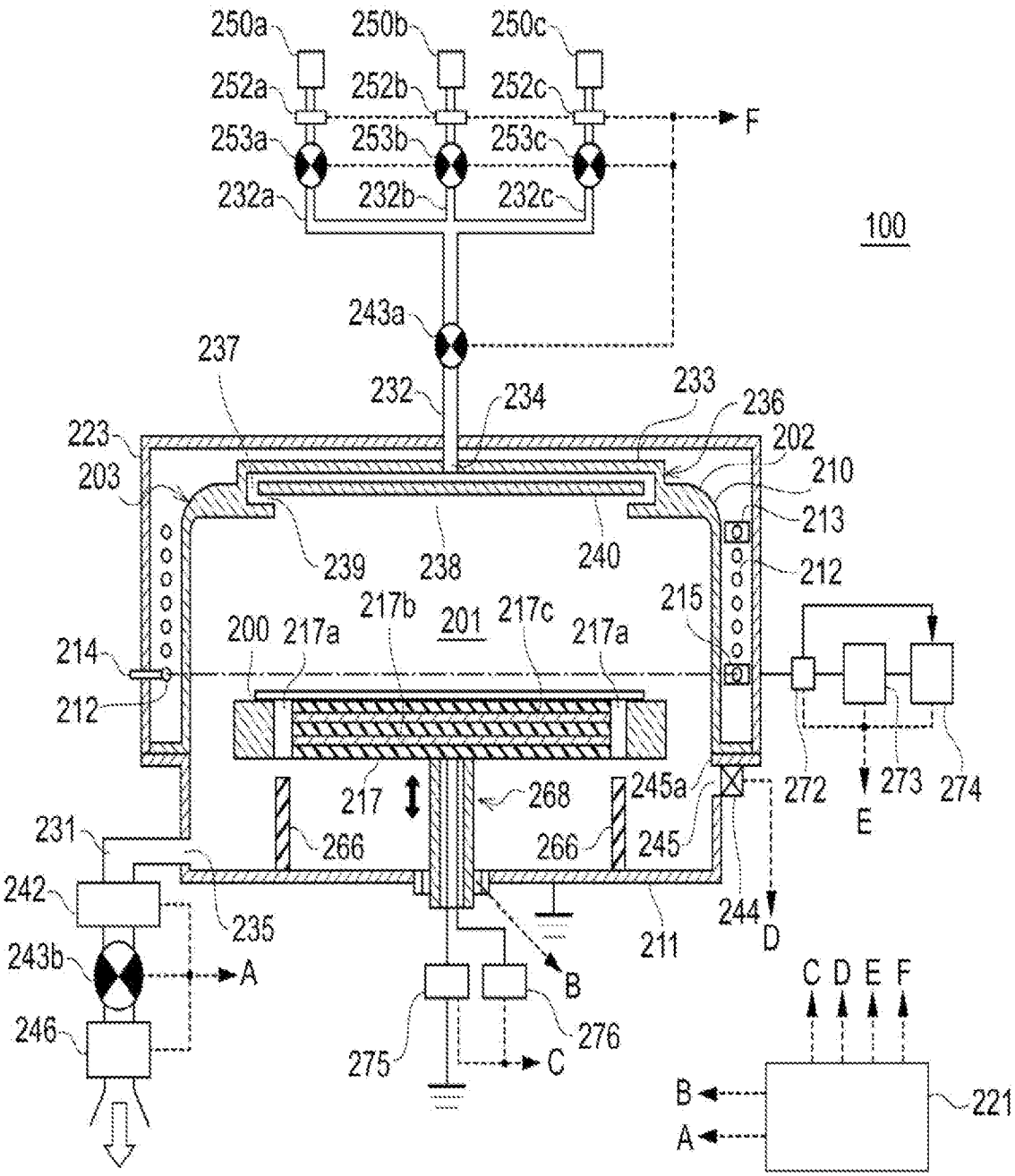
（ｂ）前記窒化層を含む前記内表面を酸化し、前記内表面を酸化層に改質する工程と、

（ａ）において、前記内表面における前記窒化層の厚さの分布を、前記内表面における前記酸化層の厚さの分布が所望の分布になるような分布とする手順と、

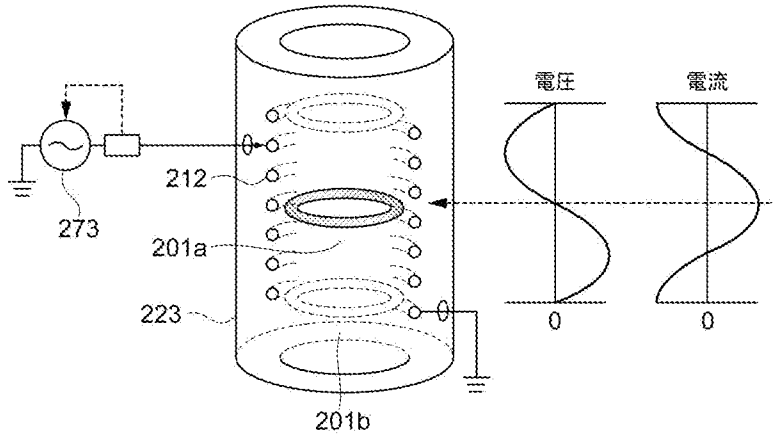
をコンピュータによって前記基板処理装置に実行させるプログラム

。

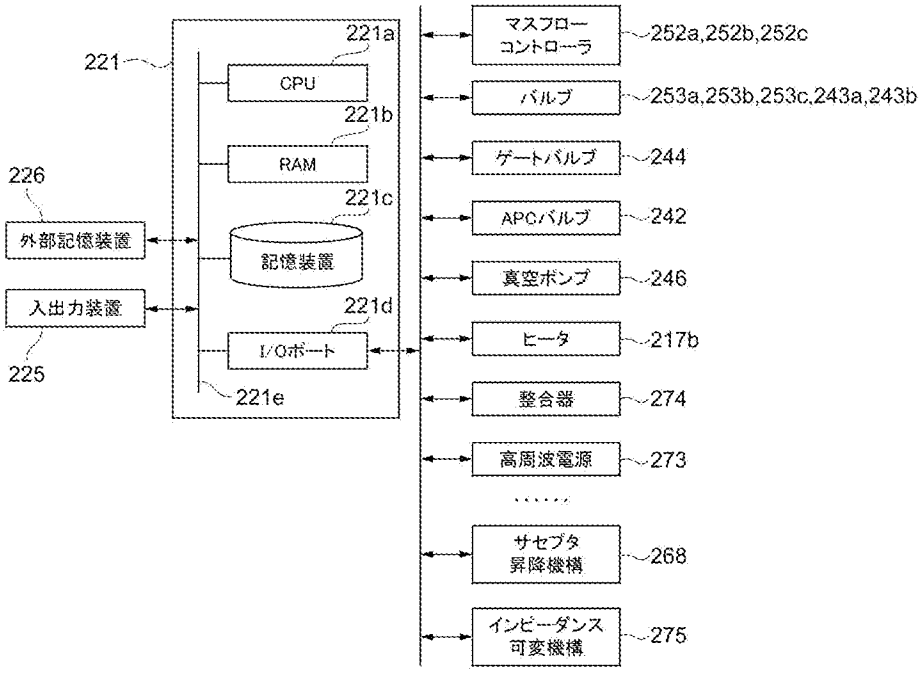
[図1]


250a
250b
250c
252a
252b
252c
253a
253b
253c
232a
232b
232c
F
100
243a
237
232
234
233
236
223
202
203
210
213
239
238
240
212
215
217b
201
217c
217a
200
217a
214
212
272
273
274
E
217
268
245a
231
266
266
245
242
235
244
D
211
243b
A
B
C D E F
246
275
C
276
B
A
221

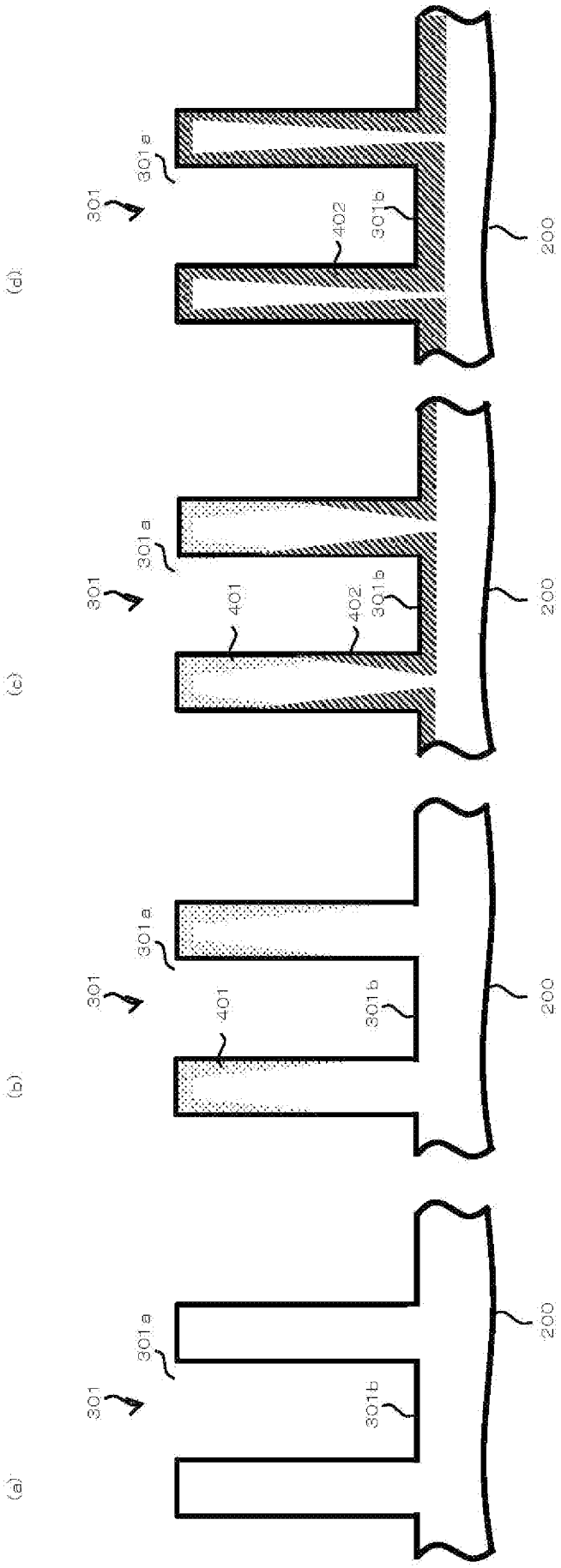
[図2]


電圧
電流
212
273
201a
223
201b
0
0

[図3]


221
221a
CPU
221b
RAM
221c
記憶装置
221d
I/Oポート
221e
226
外部記憶装置
入出力装置
225
マスフローコントローラ
252a,252b,252c
バルブ
253a,253b,253c,243a,243b
ゲートバルブ
244
APCバルブ
242
真空ポンプ
246
ヒータ
217b
整合器
274
高周波電源
273
サセプタ昇降機構
268
インピーダンス可変機構
275

[図4]


(a)
301
301a
301b
200
(b)
301
301a
401
301b
200
(c)
301
301a
401
402
301b
200
(d)
301
301a
402
301b
200

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/035835

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 21/316(2006.01)i
FI: H01L21/316 A

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/316

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021
Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2021-64788 A (ASM IP HOLDING BV) 22 April 2021 (2021-04-22) paragraphs [0011], [0017], [0021], [0042], [0073], [0081]-[0083], [0089], [0092], [0096], fig. 1A, 11	1-4, 6, 8-11, 13, 16-20
Y		12, 14
A		5, 7, 15
Y	WO 2018/179038 A1 (KOKUSAI ELECTRIC CORP) 04 October 2018 (2018-10-04) paragraphs [0059], [0061]	12, 14
A		1-11, 13, 15-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
21 October 2021	**09 November 2021**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/035835

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2021-64788 A	22 April 2021	(Family: none)	
WO 2018/179038 A1	04 October 2018	US 2019/0355575 A1 paragraphs [0088]-[0089], [0091] KR 10-2019-0099311 A SG 11201907092Y A CN 110431653 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/035835

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01L 21/316(2006.01)i
FI: H01L21/316 A

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01L21/316

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2021-64788 A (エーエスエム・アイピー・ホールディング・ベー・フェー) 22.04.2021 (2021-04-22) 段落[0011],[0017],[0021],[0042],[0073],[0081]-[0083],[0089],[0092],[0096],図1A,11	1-4,6,8-11,13,16-20
Y		12,14
A		5,7,15
Y	WO 2018/179038 A1 (株式会社ＫＯＫＵＳＡＩ　ＥＬＥＣＴＲＩＣ) 04.10.2018 (2018-10-04) 段落[0059],[0061]	12,14
A		1-11,13,15-20

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

*　引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
21.10.2021	09.11.2021

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）

堀江　義隆 50 1982

電話番号 03-3581-1101 内線 3516

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/035835

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2021-64788 A	22.04.2021	（ファミリーなし）	
WO 2018/179038 A1	04.10.2018	US 2019/0355575 A1 段落[0088]-[0089],[0091] KR 10-2019-0099311 A SG 11201907092Y A CN 110431653 A	