

(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6月22日(22.06.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/112970 A1

(51) 国際特許分類:
C23C 16/455 (2006.01) H01L 21/316 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/046105

(22) 国際出願日: 2022年12月14日(14.12.2022)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2021-205298 2021年12月17日(17.12.2021) JP

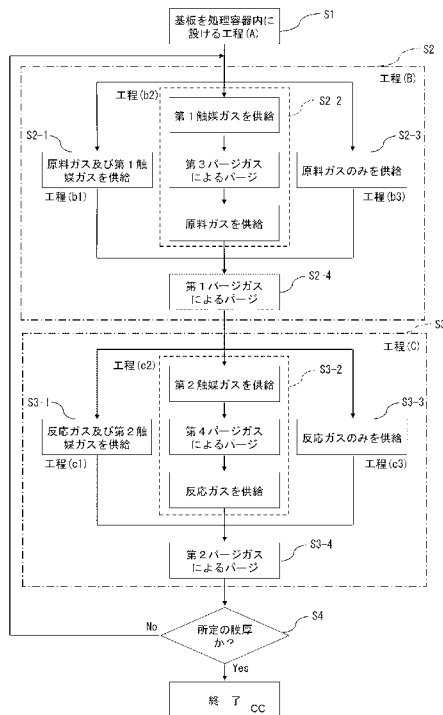
(71) 出願人: エア・ウォーター株式会社 (AIR WATER INC.) [JP/JP]; 〒5420081 大阪府大阪市中央区南船場二丁目12番8号 Osaka (JP). 株式会社KOKUSAI ELECTRIC (KOKUSAI ELECTRIC CORPORATION)

[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: 川崎 文男 (KAWASAKI Fumio); 〒3901701 長野県松本市梓川倭4007番地3 エア・ウォーター株式会社内 Nagano (JP). 永田 敬輔 (NAGATA Keisuke); 〒3901701 長野県松本市梓川倭4007番地3 エア・ウォーター株式会社内 Nagano (JP). 大塚 保則 (OTSUKA Yasunori); 〒3901701 長野県松本市梓川倭4007番地3 エア・ウォーター株式会社内 Nagano (JP). 中谷 公彦 (NAKATANI Kimihiko); 〒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). 橋本 良知 (HASHIMOTO Yoshitomo); 〒9392393 富山県富山市八尾町保

(54) Title: FILM-FORMING METHOD

(54) 発明の名称: 成膜方法



B, b1, b2, b3, C, c1, c2, c3 Step
S1 Step (A) for placing substrate in treatment container
S2-1 Supply raw material gas and first catalyst gas
S2-2 Supply first catalyst gas
Purge using third purge gas
Supply raw material gas
S2-3 Supply only raw material gas
S2-4 Purge using first purge gas
S3-1 Supply reaction gas and second catalyst gas
S3-2 Supply second catalyst gas
Purge using fourth purge gas
Supply reaction gas
S3-3 Supply only reaction gas
S3-4 Purge using second purge gas
S4 Predetermined film thickness?
CC End

(57) Abstract: Provided is a film-forming method that enables formation of a film having a high density on a treatment target object to be treated, at a preferable film formation rate at a low temperature, and that is applicable to industrial production. The present invention is a film-forming method that is for forming a film on a treatment target object, and is characterized by comprising: a raw material gas supply step for supplying a raw material gas to a treatment container in which the treatment target object is placed, so that the raw material gas is adsorbed onto the treatment target object,

内二丁目 1 番地 株式会社 K O K U S A I E
L E C T R I C 内 Toyama (JP). ▲ひろせ▼ 義
朗(HIROSE Yoshiro); 〒9392393 富山県富山市
八尾町保内二丁目 1 番地 株式会社 K O K U S
A I E L E C T R I C 内 Toyama (JP).

(74) 代理人: 弁 理 士 法 人 O M N I 国 際 特 許
事務所, 外(OMNI INTERNATIONAL PATENT
LAW OFFICE, P.C. et al.); 〒5410041 大阪府大
阪市中央区北浜 1 丁目 3 番 1 4 号 リバー
ポイント北浜 3 階 Osaka (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE,
KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LU, LY, MA, MD, 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, CV, 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, ME, 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).

規則 4.17 に規定する申立て:

一 発明者である旨の申立て (規則 4.17(iv))

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

and thereafter, purging the treatment container using a first purge gas; and a reaction gas supply step for supplying a reaction gas to the treatment container after the raw material gas supply step, so that the raw material gas adsorbed onto the treatment target object is oxidized, and thereafter, purging the treatment container using a second purge gas. The method is characterized in that, for example, the raw material gas and a first catalyst gas are supplied to the treatment container in the raw material gas supply step, the reaction gas and a second catalyst gas are supplied to the treatment container in the reaction gas supply step, and the same type or different types of non-aromatic amine gas are used as the first and second catalyst gases.

(57) 要約: 低温下に於いて良好な成膜速度で、高密度の膜を被処理対象物上に形成することができ、工業生産にも適用可能な成膜方法を提供する。本発明は被処理対象物上に膜を形成する成膜方法であって、被処理対象物が設けられた処理容器内に原料ガスを供給して被処理対象物上に原料ガスを吸着させた後、処理容器内を第 1 パージガスによりパージする原料ガス供給工程と、原料ガス供給工程後の処理容器内に反応ガスを供給して、被処理対象物上に吸着した原料ガスを酸化した後、処理容器内を第 2 パージガスによりパージする反応ガス供給工程とを含み、例えば、原料ガス供給工程で原料ガスと第 1 触媒ガス

を処理容器に供給し、反応ガス供給工程で反応ガスと第２触媒ガスを処理容器に供給し、第１触媒ガス及び第２触媒ガスとして同種又は異種の非芳香族性アミンガスを用いることを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：成膜方法

技術分野

[0001] 本発明は成膜方法に関し、より詳細には、被処理対象物上に、例えば、 SiO_2 膜等の膜を形成することが可能な成膜方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体・液晶分野を筆頭とするエレクトロニクス分野、医薬品・食料品の有機化学品をはじめとした分野等において、耐熱温度が低い材料からなる基板等への成膜方法や、熱影響を低減し材料特性の保持が可能な成膜方法など、成膜温度の低温化ニーズが高まっている。ここで、低温での成膜を可能にする方法としては、例えば、プラズマCVD（Chemical Vapor Deposition：化学気相成膜法）、プラズマALD（Atomic Layer Deposition：原子層堆積法）、真空蒸着、スパッタリング、メッキ、サーマルCVD及びサーマルALD等が挙げられる。

[0003] これらの成膜方法のうち、プラズマを用いた成膜方法ではプラズマエネルギーを利用することにより高温領域と同等の反応を実現することができる。しかし、この成膜方法ではプラズマ活性種が薄膜にダメージを与えるという問題がある。また成膜装置に対しても想定外の影響を与えることがあるため、プラズマを用いた成膜方法を採用する場合、事前にどのような影響が生じるか確認を要する。

[0004] また、真空蒸着及びスパッタリングの場合、基板上の微細なパターン形成面への成膜が困難である。そのため、これらの成膜方法を、高集積化した半導体デバイス等の製造に採用することはできない。

[0005] そのため、ダメージを抑制して良好な膜質の薄膜を形成することができ、かつ、成膜制御性が高いサーマルALDを採用することが考えられる。しかし、この成膜方法の場合、低温領域では目的とする化合物を得るための化学種の反応に必要な活性化エネルギーを超えられないことが多いという問題が

ある。従って、熱エネルギー以外のエネルギー（例えば、プラズマ及びUV（Ultraviolet）等のエネルギー）を加えて化学反応を促進させ、成膜を進行させることが必要となるが、前述した通り、プラズマは薄膜にダメージを与える。また、UVも同様にダメージを与えるため、サーマルALDは低温領域での成膜に不向きという問題がある。

[0006] この様な問題に対し、例えば、特許文献1にはサーマルALDを用いて低温で成膜する技術が開示されている。より具体的には、大気圧下、触媒としての NH_3 と、原料ガスとしてのTMOS（テトラメトキシシラン）又はTEOS（トリエトキシシラン）等のアルコキシシランとを用いることにより、有機基板上に低温で SiO_2 膜を形成できることが記載されている。しかし、特許文献1に開示の成膜方法であると、原料ガスであるアルコキシシランの供給時間が1サイクル当たり3分～4分間と長時間を必要とする。そのため、特許文献1の成膜方法では生産性が低いという問題がある。

[0007] また特許文献2には、触媒としてのピリジンと、原料ガスとしての反応活性が高いHCDS（ヘキサクロロジシラン）とを用いることにより、基板上に低温で SiO_2 膜を形成できることが記載されている。しかし、特許文献2に開示の成膜方法であると、成膜温度が67℃以下の場合、HCDS中に含まれる塩素原子に起因して、リアクター内に塩が生成するという問題がある。また、周辺の金属膜が形成されている場合には、当該金属膜を腐食させダメージを与えるという問題もある。

[0008] 特許文献3には、触媒配位子としてのピリミジンと、ケイ素及び酸素を含む前駆体とを用いることにより、基板上に低温で SiO_2 膜の成膜が可能なことが記載されている。しかし特許文献3には、 SiO_2 膜が1サイクルあたり膜厚で1Å～6Åの膜成長をすると記載されている。これは、1サイクルあたりの SiO_2 膜の成膜が膜厚1Å～6Åの範囲でばらつきが生じることを意味している。従って、特許文献3に開示の成膜方法は、 SiO_2 膜の膜厚制御性に劣るという問題がある。

[0009] 非特許文献1には、シリコン前駆体としてのTEOS（テトラキスエトキ

シシラン) と、酸化剤としての H_2O と、触媒としてのアンモニアとを用いて、 ZrO_2 及び $BaTiO_3$ パーティクル上に、室温下で SiO_2 膜を形成できることが記載されている。しかし、非特許文献1にはシリコン基板上に SiO_2 膜を形成することについて記載がなく、非特許文献1に記載の成膜方法を半導体デバイスに適用することは困難である。また、アンモニアの供給時間が1サイクルあたり9,400秒であり、非特許文献1の成膜方法では生産性が低く、工業的には成立しないという問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：国際公開第2011/156,484号公報

特許文献2：米国特許第6,992,019号

特許文献3：米国特許第8,580,699号

非特許文献

[0011] 非特許文献1：JOURNAL OF ELECTROCHEMICAL SOCIETY, 151(8)G528-G535, 2004

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 本発明は前記問題点に鑑みなされたものであり、その目的は、低温下に於いて良好な成膜速度で、高密度の膜を被処理対象物上に形成することができ、工業生産にも適用可能な成膜方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0013] 前記従来課題は、以下に述べる発明により解決される。

即ち、本発明に係る成膜方法は、前記の課題を解決するために、

被処理対象物上に膜を形成する成膜方法であって、

前記被処理対象物を処理容器内に設ける工程（A）と、

前記処理容器内に原料ガスを供給して、前記被処理対象物上に原料ガスを吸着させた後、処理容器内を第1パージガスによりパージする原料ガス供給工程（B）と、

前記原料ガス供給工程（B）後の前記処理容器内に反応ガスを供給して、前記被処理対象物上に吸着した原料ガスを酸化した後、処理容器内を第2パージガスによりパージする反応ガス供給工程（C）とを含み、

前記原料ガス供給工程（B）に於ける前記原料ガスの供給は、

前記原料ガスと共に第1触媒ガスを前記処理容器内に供給する工程（b1）；

前記処理容器内に第1触媒ガスを供給した後、第3パージガスによりパージし、その後に前記原料ガスを供給する工程（b2）；又は、

前記原料ガスのみを前記処理容器内に供給する工程（b3）の何れかであり、

前記反応ガス供給工程（C）に於ける前記反応ガスの供給は、

前記反応ガスと共に第2触媒ガスを前記処理容器内に供給する工程（c1）；

前記反応ガスの供給前に、前記処理容器内に第2触媒ガスを供給した後、第4パージガスによりパージする工程（c2）；又は、

前記反応ガスのみを前記処理容器内に供給する工程（c3）の何れかであり、

前記原料ガス供給工程（B）が前記工程（b3）である場合に、前記反応ガス供給工程（C）が前記工程（c3）であることを含まず、

前記第1触媒ガス及び前記第2触媒ガスが、同種又は異種の非芳香族性アミンガスであることを特徴とする。

[0014] 前記の構成に於いては、前記非芳香族性アミンガスの25℃に於ける酸解離定数 pK_a が9.5以上、14以下の範囲内であることが好ましい。

[0015] 前記の構成に於いては、前記非芳香族性アミンガスが、ピロリジンガス、ピペリジンガス、テトラメチルグアニジンガス、1-メチルピペリジンガス及びそれらの誘導体のガスからなる群より選ばれる少なくとも1種であってもよい。

[0016] 前記の構成に於いては、前記原料ガスが、ハロゲン配位子を有しない周期

表第4族元素ガス及び／又はハロゲン配位子を有しないシリコンガスであることが好ましい。

[0017] 前記の構成に於いては、前記原料ガスが、一般式 A_m-M-B ($4-m$) (但し、 A 及び B はそれぞれ独立して、 R^1O 基、 R^2R^3N 基、 C_pR^4 基、 $C_qH_{2q}N$ 基 ($q=4$ 又は 5) 及び水素原子からなる群より選ばれる何れか1種である。また、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立して、 C_rH_{2r+1} 基 ($r \geq 0$) である。 M は Ti 、 Zr 、 Hf 又は Si である。 C_p はシクロペンタジエニル配位子である。 $0 \leq m \leq 4$ 。) で表されることが好ましい。

[0018] 前記の構成に於いては、前記原料ガスが、 $Si(OMe)_4$ 、 $Si(NMe_2)(OMe)_3$ 、 $Si(NMe_2)_2(OMe)_2$ 、 $Si(NMe_2)_3(OMe)$ 、 $Si(NMe_2)(OEt)_3$ 、 $Si(NMe_2)_2(OEt)_2$ 、 $Si(NMe_2)_3(OEt)$ 、 $Si(NEt_2)(OMe)_3$ 、 $Si(NEt_2)(OEt)_3$ 、 $SiH(NMe_2)_3$ 、 $SiH_2(NEt_2)_2$ 、 $SiH_2(NHt-Bu)_2$ 、 $Si(pyrrolidine)(OMe)_3$ 、 $Si(pyrrolidine)_2(OMe)_2$ 、及び $Si(pyrrolidine)_3(OMe)$ からなる群より選ばれる少なくとも1種の気体であることが好ましい。

[0019] 前記の構成に於いては、前記反応ガスが、酸素原子を有する酸化剤ガスであることが好ましい。

[0020] 前記の構成に於いては、前記酸化剤ガスが、水、過酸化水素水、ギ酸及びアルデヒドからなる群より選ばれる少なくとも1種の気体であることが好ましい。

[0021] 前記の構成に於いて、前記原料ガス供給工程に於ける前記原料ガス及び／又は第1触媒ガスの供給は、前記処理容器内の圧力が13Pa以上、4万Pa以下の範囲内となる様に行われ、前記反応ガス供給工程に於ける前記反応ガス及び／又は第2触媒ガスの供給は、前記処理容器内の圧力が13Pa以上、4万Pa以下の範囲内となる様に行われることが好ましい。

[0022] 前記の構成に於いては、前記原料ガス供給工程及び／又は前記反応ガス供給工程に於ける前記処理容器内の温度が、200℃以下であることが好まし

い。

発明の効果

[0023] 本発明は、被処理対象物上に、良好な膜質の膜を低温で形成することができる、工業生産にも適用可能な成膜方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]本発明の実施形態に係る成膜装置を表す概略系統図である。

[図2]本実施形態に係る成膜方法を説明するためのフロー図である。

[図3]本実施形態に於いて、原料ガスと第1触媒ガスを同時に供給した場合の、原料ガスが基板上に吸着する様子を表す模式図である。

[図4]本実施形態に於いて、原料ガスのみを供給した場合の、原料ガスが基板上に吸着する様子を表す模式図である。

[図5]本実施形態に於いて、反応ガスと第2触媒ガスが同時に供給された場合の、基板表面に吸着した吸着分子にOH基が導入される様子を表す模式図である。

[図6]本実施形態に於いて、反応ガスのみを供給した場合の、基板表面に吸着した吸着分子にOH基が導入される様子を表す模式図である。

[図7]本実施例1に於けるSiO₂膜の成膜シーケンスを表す図である。

[図8]本実施例2に於けるSiO₂膜の成膜シーケンスを表す図である。

[図9]本実施例3に於けるSiO₂膜の成膜シーケンスを表す図である。

[図10]本実施例4に於けるSiO₂膜の成膜シーケンスを表す図である。

[図11]原料ガスとしてTMO₂Sガスを用いた場合のサイクル数とSiO₂膜の膜厚との相関を表すグラフである。

[図12]各種の成膜方法に於ける処理容器内の温度とSiO₂膜の成膜速度との関係を表すグラフである。

[図13]原料ガスとして3DMA₂Sガスを用いた場合のサイクル数とSiO₂膜の膜厚との相関を表すグラフである。

[図14]各種の成膜方法に於ける処理容器内の温度とSiO₂膜の成膜速度との関係を表すグラフである。

[図15]各種の成膜方法に於ける処理容器内の圧力と SiO_2 膜の成膜速度との関係を表すグラフである。

[図16]各種の成膜方法に於ける処理容器内の圧力と SiO_2 膜の成膜速度との関係を表すグラフである。

[図17]本実施例37に於ける SiO_2 膜の成膜シーケンスを表す図である。

[図18]反応ガスの供給時間（パルス時間）と SiO_2 膜の成膜速度との関係を表すグラフである。

[図19]比較例に係る成膜装置を表す概略系統図である。

発明を実施するための形態

[0025]（成膜装置）

本発明の実施の一形態に係る成膜装置について、以下に説明する。本実施形態に係る成膜装置は、例えば、半導体製造装置の製造工程の一工程である基板の処理工程等に於いて使用することができる。

[0026] 先ず、本実施形態に係る成膜装置の構成について、図1に基づき説明する。図1は、本実施形態に係る成膜装置を表す概略系統図である。

[0027] 図1に示す様に、成膜装置1は、被処理対象物としての基板Wを収容する処理容器11と、原料ガスを供給する原料ガス供給部12と、第1触媒ガスを供給する第1触媒ガス供給部13と、第2触媒ガスを供給する第2触媒ガス供給部14と、反応ガスを供給する反応ガス供給部15と、パージガスを供給するためのパージガス供給路25と、処理容器11内の雰囲気を排出するための排出路26とを少なくとも備える。

[0028] 処理容器11は、その内部が外気との遮断を可能にする密閉構造を有している。また、処理容器11は、基板Wをボート等によって水平姿勢の状態で収容可能な様に構成されている。処理容器11は内部に収容する基板Wを所定温度に加熱することが可能な加熱機構を備えてもよい。加熱機構としては特に限定されず、ヒーター等の公知のものを採用することができる。

[0029] 原料ガス供給部12は、原料ガスを処理容器11に供給する機能を有する。原料ガス供給部12には、液体状の原料が貯蔵されている。また、原料ガ

ス供給部 1 2 にはキャリアガスを導入するためのキャリアガス供給路 1 7 A が設けられている。キャリアガス供給路 1 7 A から供給されるキャリアガスは、M F C (Mass Flow Controller) による流量制御が可能となっている。尚、原料ガス及びキャリアガスの詳細については後述する。

[0030] 原料ガス供給部 1 2 と処理容器 1 1 との間には、原料ガス供給路 2 1 が設けられている。これにより、原料ガス供給部 1 2 内に貯蔵されている液体状の原料が気化した原料ガスを、処理容器 1 1 に供給することが可能となっている。また、原料ガス供給路 2 1 には、上流側からニードル弁 2 1 a 及び開閉弁 2 1 b が順次設けられている。

[0031] 第 1 触媒ガス供給部 1 3 は、第 1 触媒ガスを処理容器 1 1 に供給する機能を有する。第 1 触媒ガス供給部 1 3 には、例えば、液体状の第 1 触媒が貯蔵されている。また、第 1 触媒ガス供給部 1 3 にはキャリアガスを導入するためのキャリアガス供給路 1 7 B が設けられている。キャリアガス供給路 1 7 B から供給されるキャリアガスは、M F C による流量制御が可能となっている。尚、第 1 触媒ガス及びキャリアガスの詳細については後述する。

[0032] 第 1 触媒ガス供給部 1 3 と処理容器 1 1 との間には、第 1 触媒ガス供給路 2 2 が設けられている。これにより、第 1 触媒ガス供給部 1 3 内に貯蔵されている液体状の第 1 触媒が気化した第 1 触媒ガスを、処理容器 1 1 に供給することが可能となっている。また、第 1 触媒ガス供給路 2 2 には、上流側からニードル弁 2 2 a 及び開閉弁 2 2 b が順次設けられている。

[0033] 第 2 触媒ガス供給部 1 4 は、第 2 触媒ガスを処理容器 1 1 に供給する機能を有する。第 2 触媒ガス供給部 1 4 には、例えば、液体状の第 2 触媒が貯蔵されている。また、第 2 触媒ガス供給部 1 4 にはキャリアガスを導入するためのキャリアガス供給路 1 7 C が設けられている。キャリアガス供給路 1 7 C から供給されるキャリアガスは、M F C による流量制御が可能となっている。尚、第 2 触媒ガス及びキャリアガスの詳細については後述する。

[0034] 第 2 触媒ガス供給部 1 4 と処理容器 1 1 との間には、第 2 触媒ガス供給路 2 3 が設けられている。これにより、第 2 触媒ガス供給部 1 4 内に貯蔵され

ている液体状の第2触媒が気化した第2触媒ガスを、処理容器11に供給することが可能となっている。また、第2触媒ガス供給路23には、上流側からニードル弁23a及び開閉弁23bが順次設けられている。

[0035] 反応ガス供給部15は、反応ガスを処理容器11に供給する機能を有する。反応ガス供給部15には、液体状の酸化剤が貯蔵されている。また、反応ガス供給部15にはキャリアガスを導入するためのキャリアガス供給路17Dが設けられている。キャリアガス供給路17Dから供給されるキャリアガスは、MFCによる流量制御が可能となっている。尚、反応ガス及びキャリアガスの詳細については後述する。

[0036] 反応ガス供給部15と処理容器11との間には、反応ガス供給路24が設けられている。これにより、反応ガス供給部15内に貯蔵されている液体状の酸化剤が気化した反応ガスを、処理容器11に供給することが可能となっている。また、反応ガス供給路24には、上流側からニードル弁24a及び開閉弁24bが順次設けられている。

[0037] ニードル弁21a、22a、23a、24aは、それぞれの供給路を流れるガスの流量を調節する。また、開閉弁21b、22b、23b、24bはそれぞれ、これらの開閉制御を行うことにより、各供給路を流れるガスの供給又はその停止を制御する。

[0038] パージガス供給路25はパージガスを処理容器11内に供給する機能を有する。パージガス供給路25は処理容器11に接続されており、かつ開閉弁25aが設けられている。開閉弁25aは、これを開閉制御することにより、パージガス供給路25を流れるパージガスの供給又はその停止を制御する。尚、パージガスの詳細については後述する。

[0039] 排出路26は処理容器11に接続されており、処理容器11内の雰囲気気を排気する機能を有する。排出路26には、上流側から順に、処理容器11内の圧力を検出する圧力検出部としての圧力センサー（図示しない。）、処理容器11内の圧力を制御する圧力制御部としてのAPC（Automatic Pressure Control：自動圧力制御）バルブ27、及び真空排気装置としての真空ポン

プ（図示しない。）が接続されている。A P Cバルブ 2 7 の開閉制御は、真空ポンプを作動させた状態で圧力センサーの計測に基づいて P I D 制御により行われる。これにより、処理容器 1 1 内の圧力を任意に調整可能としている。

[0040] 尚、排出路 2 6 から排出される排出ガスには、有毒ガス及び可燃性ガス等が含まれる可能性がある。そのため、排出路 2 6 に水洗スクラバー、硫酸スクラバー、苛性スクラバー、又は乾式除害装置等を設け（いずれも図示しない。）、排出ガスを無害化して大気放出が可能な様にしてもよい。

[0041] （成膜方法）

次に、成膜装置 1 を用いた本実施の一形態に係る成膜方法について説明する。

[0042] 本実施形態に係る成膜方法は、被処理対象物上への膜の形成を可能にするものである。より具体的には、本実施形態の成膜方法は、図 2 に示す様に、被処理対象物である基板 W を処理容器 1 1 内に設ける工程（A）（S 1）と、処理容器 1 1 内に原料ガスを供給して基板 W 上に原料ガスを吸着させた後、処理容器 1 1 内を第 1 パージガスによりパージする原料ガス供給工程（B）（S 2）と、原料ガス供給工程（B）後の処理容器 1 1 内に反応ガスを供給して、基板 W 上に吸着した原料ガスを酸化した後、処理容器 1 1 内を第 2 パージガスによりパージする反応ガス供給工程（C）（S 3）とを少なくとも含む。以下に、各工程について詳述する。尚、図 2 は、本実施形態の成膜方法を説明するためのフロー図である。

[0043] [被処理対象物を処理容器内に設ける工程（A）]

先ず、被処理対象物である基板 W を、当該基板 W の処理面（表面）が上方となる様に、水平姿勢の状態で処理容器 1 1 内に載置する。ここで、本明細書において、上、下、水平等の方向を表す文言は基板 W の処理面（表面）を基準とする方向を意味する。

[0044] 本工程（A）は、基板 W が收容される処理容器 1 1 内の圧力及び温度を調整する工程を含むことができる。処理容器 1 1 内の圧力は、所望の圧力（真

空度)となる様に、真空ポンプによって真空排気(減圧排気)して調整することができる。この際、処理容器11内の圧力は圧力センサーで測定され、圧力センサーの計測値に基づきAPCバルブ27がPID制御される。真空ポンプ等による処理容器11内の圧力調整は、膜の形成が終了するまでの間、継続して行うことができる。また、処理容器11内の温度は、所望の成膜温度となる様に、前述の加熱機構により加熱して調整することができる。加熱機構による処理容器11内の温度調整は、成膜処理が終了するまでの間継続して行うことができる。

[0045] [原料ガス供給工程(B)]

本実施形態の原料ガス供給工程(B)は、処理容器11内に原料ガスを供給して基板W上に原料ガスを(化学)吸着させた後、処理容器11内を第1パージガスによりパージする工程である(S2)。

[0046] 原料ガス供給工程(B)に於いて、原料ガスの基板Wへの吸着は、図2に示す様に、原料ガスと共に第1触媒ガスを処理容器11内に供給する工程(b1)である場合(S2-1)、原料ガスの供給前に、処理容器11内に第1触媒ガスを供給した後、第3パージガスによりパージする工程(b2)である場合(S2-2)、又は、原料ガスのみを処理容器11内に供給する工程(b3)である場合(S2-3)の何れかである。以下、これらの工程(b1)、工程(b2)及び工程(b3)と、第1パージガスによるパージ工程とについて順次説明する。

[0047] (1) 原料ガスと共に第1触媒ガスを供給する工程(b1)

本工程(b1)に於いては、原料ガスと第1触媒ガスを処理容器11に同時に供給する(S2-1)。

[0048] 原料ガスの処理容器11への供給に際しては、キャリアガスがキャリアガス供給路17Aから原料ガス供給部12に供給される。キャリアガスとしては特に限定されず、例えば、窒素ガス、アルゴンガス及びヘリウムガス等の不活性ガスが挙げられる。これらの不活性ガスは単独で、又は混合して用いることができる。また、キャリアガスの供給はMFCにより流量制御されて

行われる。さらに、キャリアガスとしては極力水分を含有しないものが好ましい。

[0049] キャリアガスが原料ガス供給部 12 に供給されると、当該キャリアガスは、原料ガス供給部 12 内に液体状態で貯蔵されている原料が気化した原料ガスを同伴して、原料ガス供給路 21 から排出される。原料ガス供給路 21 では、開閉弁 21b が開閉制御により開状態となっており、ニードル弁 21a によりキャリアガス及び原料ガスからなる混合ガスの流量調節が行われながら、当該混合ガスが処理容器 11 内に供給される。

[0050] 原料ガスとしては、ハロゲン配位子を有しない周期表第 4 族元素ガス及び／又はハロゲン配位子を有しないシリコンガスが好ましい。

[0051] また、原料ガスは一般式 $A_m - M - B_{(4-m)}$ (但し、A 及び B はそれぞれ独立して、 R^1O 基、 R^2R^3N 基、 C_pR^4 基、 $C_qH_{2q}N$ 基 ($q = 4$ 又は 5) 及び水素原子からなる群より選ばれる何れか 1 種である (尚、 C_p はシクロペンタジエニル配位子を意味する。))。また、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立して、 C_rH_{2r+1} 基 ($r \geq 0$) である。M は Ti、Zr、Hf 又は Si である。 $0 \leq m \leq 4$ 。) で表すことができる。

[0052] さらに原料ガスとしては、前記一般式で表されるもののうち、 $Si(OMe)_4$ 、 $Si(NMe_2)(OMe)_3$ 、 $Si(NMe_2)_2(OMe)_2$ 、 $Si(NMe_2)_3(OMe)$ 、 $Si(NMe_2)(OEt)_3$ 、 $Si(NMe_2)_2(OEt)_2$ 、 $Si(NMe_2)_3(OEt)$ 、 $Si(NEt_2)(OMe)_3$ 、 $Si(NEt_2)(OEt)_3$ 、 $SiH(NMe_2)_3$ 、 $SiH_2(NEt_2)_2$ 、 $SiH_2(NHt-Bu)_2$ 、 $Si(pyrrolidine)(OMe)_3$ 、 $Si(pyrrolidine)_2(OMe)_2$ 、及び $Si(pyrrolidine)_3(OMe)$ からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の気体であることが好ましい (尚、Me はメチル基を意味し、Et はエチル基を意味し、t-Bu はターシャリーブチル基を意味する。))。尚、原料ガスとしては、極力水分を含有しないものが好ましい。また、例示した原料ガスは、前述の例示したキャリアガスのいずれとも任意に組み合わせて用いることができる。

。

[0053] 原料ガス及びキャリアガスからなる混合ガスの供給流量（原料ガスのみからなる場合は、原料ガスの供給流量）は、1 s c c m以上、5 0 0 0 s c c m以下の範囲内が好ましく、1 0 0 s c c m以上、3 0 0 0 s c c m以下の範囲内がより好ましく、2 0 0 s c c m以上、2 0 0 0 s c c m以下の範囲内が特に好ましい。混合ガス（又は原料ガス）の供給流量を1 s c c m以上にすることにより、原料ガスの反応速度（成膜速度）を良好に維持し、基板W上への原料ガスの吸着が不十分となるのを防止することができる。その一方、混合ガス（又は原料ガス）の供給流量を5 0 0 0 s c c m以下にすることにより、ガス消費量を削減することができる。混合ガス（又は原料ガス）の供給流量は、原料ガスの温度、キャリアガスの流量及び原料ガス供給部12内の圧力を調節することで適宜制御することができる。尚、原料ガスと混合させるキャリアガスの供給流量は特に限定されず、前述の混合ガスの供給流量に応じて適宜設定することができる。

[0054] また、第1触媒ガスの処理容器11への供給に際しては、キャリアガスがキャリアガス供給路17Bから第1触媒ガス供給部13に供給される。キャリアガスの詳細については前述の通りである。また、キャリアガスの供給はMFCにより流量制御される。尚、キャリアガスとしては極力水分を含有しないものが好ましい。

[0055] キャリアガスが第1触媒ガス供給部13に供給されると、当該キャリアガスは、第1触媒ガス供給部13内に貯蔵されている第1触媒が気化した第1触媒ガスを同伴して、第1触媒ガス供給路22から排出される。第1触媒ガス供給路22では、開閉弁22bが開閉制御により開状態となっており、ニードル弁22aによりキャリアガス及び第1触媒ガスの混合ガスの流量調節が行われながら、当該混合ガスが処理容器11内に供給される。

[0056] 第1触媒ガスとしては非芳香族性アミンガスが好ましい。非芳香族性アミンガスであると、200℃以下での低温下に於いて成膜速度の向上が可能になる。また、第1触媒ガスとしては極力水分を含有しないものが好ましい。

尚、第1触媒ガスとして芳香族性のピリジン等のガスを用いた場合、成膜速度を著しく低下させる場合がある。また、第1触媒ガスとして、 NH_3 ガスを用いた場合には、膜の形成が困難になる場合がある。

[0057] 非芳香族性アミンガスとしては、 25°C に於ける酸解離定数 pK_a が9.5以上、14以下の範囲内が好ましく、10以上、14以下の範囲内がより好ましく、11以上、14以下の範囲内が特に好ましい。非芳香族性アミンガスの pK_a が9.5以上であると、成膜速度の増大が可能になり、成膜効率の向上が図れる。その一方、非芳香族性アミンガスの pK_a が14以下であると、成膜装置のダメージを防ぎ、触媒自体の加水分解を防ぐことができる。 pK_a は、例えば、 pH メーターを用いて水素イオン濃度を測定し、該当物質の濃度と水素イオン濃度から算出することができる。

[0058] さらに非芳香族性アミンガスの具体例としては、ピロリジン（ 25°C での酸解離定数 pK_a ：11.3）ガス、ピペリジン（ 25°C での酸解離定数 pK_a ：11.1）ガス、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン（ 25°C での酸解離定数 pK_a ：13.6）ガス、1-メチルピペリジン（ 25°C での酸解離定数 pK_a ：10.1）ガス及びそれらの誘導体のガス等が挙げられる。これらの非芳香族性アミンガスは単独で、又は2種以上を混合して用いることができる。また、例示した非芳香族性アミンガスは、前述の例示した原料ガスやキャリアガスのいずれとも任意に組み合わせて用いることができる。

[0059] 第1触媒ガス及びキャリアガスからなる混合ガスの供給流量（第1触媒ガスのみからなる場合は、第1触媒ガスの供給流量）は 1 sccm 以上、 10000 sccm 以下の範囲内が好ましく、 100 sccm 以上、 5000 sccm 以下の範囲内がより好ましく、 200 sccm 以上、 2000 sccm 以下の範囲内が特に好ましい。混合ガス（又は第1触媒ガス）の供給流量を 1 sccm 以上にすることにより、原料ガスの反応速度（成膜速度）を良好に維持し、基板W上への原料ガスの吸着が不十分となるのを防止することができる。その一方、混合ガス（又は第1触媒ガス）の供給流量を 1000

0 s c c m以下にすることにより、消費量を削減することができる。混合ガス（又は第1触媒ガス）の供給流量は、第1触媒ガスの温度、キャリアガスの流量及び第1触媒ガス供給部13内の圧力を調節することで適宜制御することができる。尚、第1触媒ガスと混合させるキャリアガスの供給流量は特に限定されず、前述の混合ガスの供給流量に応じて適宜設定することができる。

[0060] 原料ガス及びキャリアガスからなる混合ガスと、第1触媒ガス及びキャリアガスからなる混合ガスとが処理容器11に供給されると、原料ガスが基板W表面に化学吸着する。本実施形態では、第1触媒ガスを原料ガスと同時に処理容器11内に供給することで、原料ガスの基板W表面への吸着性能を向上させることができる。例えば、原料ガスが $\text{Si}(\text{OMe})_4$ ガスであり、第1触媒ガスがピロリジンガスである場合（図3参照）、ピロリジンガスが基板Wの表面に接触すると、ピロリジン中のN原子の孤立電子対が、基板Wを構成する SiO_2 の表面に存在するOH基からH原子を引き抜く。これにより、OH基に於いて電荷分布が負電荷に偏り、原料ガスの $\text{Si}(\text{OMe})_4$ に於いて、電荷分布が正電荷に偏りをもつSi原子との結合を促進させ、 $\text{Si}(\text{OMe})_4$ の基板W表面への化学吸着を促進させる。また、このとき $\text{Si}(\text{OMe})_4$ から配位子 MeO^- が脱離する。さらに配位子 MeO^- は、ピロリジンにより引き抜かれたH原子と結合し、これにより MeOH が副生する。尚、図3は、本実施形態に於いて、原料ガスと第1触媒ガスが同時に供給された場合の、原料ガスが基板上に吸着する様子を表す模式図である。

[0061] 原料ガス（又はキャリアガスとの混合ガス）及び第1触媒ガス（又はキャリアガスとの混合ガス）（以下、「原料ガス等」という。）を供給する際の処理容器11内の温度は200℃以下の範囲内が好ましく、50℃以上、150℃以下の範囲内がより好ましく、80℃以上、125℃以下の範囲内が特に好ましい。処理容器11内の温度を200℃以下にすることにより、例えば、基板Wが耐熱温度の低い材料からなる場合でも、熱影響が及ぶのを極力回避し基板Wが有する材料特性を維持しながら膜を形成することが可能に

なる。

[0062] 原料ガス等を供給する際の処理容器 11 内の圧力は、1 Pa 以上、40000 Pa 以下の範囲内が好ましく、13 Pa 以上、13300 Pa 以下の範囲内がより好ましく、133 Pa 以上、6700 Pa 以下の範囲内が特に好ましい。処理容器 11 内の圧力を 1 Pa 以上にするることにより、原料ガスの反応速度（成膜速度）を良好に維持することができる。その一方、処理容器 11 内の圧力を 40000 Pa 以下にするることにより、処理時間の短縮に加え、パージ効率を上昇させることができる。尚、処理容器 11 内の圧力は、PID 制御により APC バルブ 27 の開閉を制御することで調節され得る。

[0063] 原料ガス等の処理容器 11 への供給時間（パルス時間）は、0.1 秒以上、600 秒以下の範囲内が好ましく、1 秒以上、300 秒以下の範囲内がより好ましく、10 秒以上、180 秒以下の範囲内が特に好ましい。原料ガス等の供給時間を 0.1 秒以上にするることにより、原料ガスの反応速度（成膜速度）を良好に維持し、基板 W 上への原料ガスの吸着が不十分となるのを防止することができる。その一方、原料ガス等の供給時間を 600 秒以下にすることにより、消費量を削減でき、プロセス時間の短縮を行うことができる。原料ガス等の供給時間は、原料ガス等の温度、キャリアガスの流量、原料ガス供給部 12 内の圧力並びに第 1 触媒ガス供給部 13 内の圧力を調節することで適宜制御することができる。尚、原料ガス等の供給時間とは、開閉弁 21 b 及び開閉弁 22 b が同時に開弁されている時間を意味する。

[0064] 本工程（b1）に於いて原料ガス等の供給の間、第 2 触媒ガス供給路 23 の開閉弁 23 b、反応ガス供給路 24 の開閉弁 24 b、及びパージガス供給路 25 の開閉弁 25 a はいずれも閉状態になっている。また、本工程（b1）の終了は、開閉弁 21 b 及び開閉弁 22 b を開閉制御により閉状態にし、原料ガスとキャリアガスとの混合ガス、及び第 1 触媒ガスとキャリアガスとの混合ガスの処理容器 11 への供給を停止することにより行われる。

[0065] （2）第 1 触媒ガスを供給した後にパージし、その後に原料ガスを供給する工程（b2）

本工程（b 2）に於いては、先ず第 1 触媒ガスを処理容器 1 1 内に供給した後、パージガスにより処理容器 1 1 内をパージし、その後に原料ガスを処理容器 1 1 内に供給する（S 2 - 2）。

[0066] 第 1 触媒ガスの処理容器 1 1 への供給に際しては、先ず、キャリアガスがキャリアガス供給路 1 7 B から第 1 触媒ガス供給部 1 3 に供給される。キャリアガスの詳細については前述の通りである。また、キャリアガスの供給は M F C により流量制御されて行われる。

[0067] キャリアガスが第 1 触媒ガス供給部 1 3 に供給されると、当該キャリアガスは、第 1 触媒ガス供給部 1 3 内に液体状態で貯蔵されている第 1 触媒が気化した第 1 触媒ガスを同伴して、第 1 触媒ガス供給路 2 2 から排出される。第 1 触媒ガス供給路 2 2 では、開閉弁 2 2 b が開閉制御により開状態となっており、ニードル弁 2 2 a によりキャリアガス及び第 1 触媒ガスからなる混合ガスの流量調節が行われながら、当該混合ガスが処理容器 1 1 内に供給される。

[0068] 第 1 触媒ガス及びキャリアガスからなる混合ガスが処理容器 1 1 に供給されると、第 1 触媒ガスは基板 W 表面に吸着する。

[0069] 第 1 触媒ガス及びキャリアガスからなる混合ガスの供給流量（第 1 触媒ガスのみからなる場合は、第 1 触媒ガスの供給流量）は 1 s c c m 以上、1 0 0 0 0 s c c m 以下の範囲が好ましく、1 0 0 s c c m 以上、5 0 0 0 s c c m 以下の範囲がより好ましく、2 0 0 s c c m 以上、2 0 0 0 s c c m 以下の範囲が特に好ましい。混合ガス（又は第 1 触媒ガス）の供給流量を 1 s c c m 以上にすることにより、原料ガスの反応速度（成膜速度）を良好に維持し、基板 W 上への原料ガスの吸着が不十分となるのを防止することができる。その一方、混合ガス（又は第 1 触媒ガス）の供給流量を 1 0 0 0 0 s c c m 以下にすることにより、消費量を削減することができる。混合ガス（又は第 1 触媒ガス）の供給流量は、第 1 触媒ガスの温度、キャリアガスの流量及び第 1 触媒ガス供給部 1 3 内の圧力を調節することで適宜制御することができる。尚、第 1 触媒ガスと混合させるキャリアガスの供給流量は特

に限定されず、前述の混合ガスの供給流量に応じて適宜設定することができる。

[0070] 第1触媒ガス及びキャリアガスからなる混合ガスの処理容器11への供給時間（パルス時間。第1触媒ガスのみからなる場合は、第1触媒ガスの供給時間）は、0.1秒以上、600秒以下の範囲内が好ましく、1秒以上、300秒以下の範囲内がより好ましく、10秒以上、180秒以下の範囲内が特に好ましい。混合ガス（又は第1触媒ガス）の供給時間を0.1秒以上にすることにより、原料ガスの反応速度（成膜速度）を良好に維持し、基板W上への原料ガスの吸着が不十分となるのを防止することができる。その一方、混合ガス（又は第1触媒ガス）の供給時間を600秒以下にすることにより、消費量を削減でき、プロセス時間の短縮を行うことができる。混合ガス（又は第1触媒ガス）の供給時間は、第1触媒ガスの温度、キャリアガスの流量及び第1触媒ガス供給部13内の圧力を調節することで適宜制御することができる。尚、第1触媒ガスの供給時間とは、開閉弁22bが開弁されている時間を意味する。

[0071] 第1触媒ガス及びキャリアガスからなる混合ガスが処理容器11内に供給される間、原料ガス供給路21の開閉弁21b、第2触媒ガス供給路23の開閉弁23b、反応ガス供給路24の開閉弁24b、及びパージガス供給路25の開閉弁25aはいずれも開閉制御により閉状態となっている。

[0072] 続いて、処理容器11内から第1触媒ガスを除去するために、処理容器11内をパージする。具体的には、パージガス供給路25の開閉弁25aを開閉制御により開状態にし、第3パージガスをパージガス供給路25から処理容器11に供給する。また、APCバルブ27を開状態にし、真空ポンプ等（図示しない）により処理容器11内を真空排気する。これにより、第1触媒ガスやキャリアガス等の雰囲気処理容器11内から除去される。第3パージガスとしては特に限定されず、例えば、窒素ガス、ヘリウムガス及びアルゴンガス等の不活性ガスが挙げられる。また、第3パージガスとしては極力水分を含有しないものが好ましい。

- [0073] 第3パージガスの供給流量及び供給時間は、処理容器11内から基板W表面に未吸着の第1触媒ガスや第1触媒ガス中に含まれる水分等の不純物等が十分に除去される程度であれば特に限定されない。
- [0074] 尚、第3パージガスが処理容器11内に供給される間、原料ガス供給路21の開閉弁21b、第1触媒ガス供給路22の開閉弁22b、第2触媒ガス供給路23の開閉弁23b、及び反応ガス供給路24の開閉弁24bはいずれも開閉制御により閉状態となっている。
- [0075] 第3パージガスによるパージが終了すると、開閉弁25aは開閉制御により閉状態とし、これにより第3パージガスの処理容器11への供給を停止する。
- [0076] 次に、第1触媒ガスが除去された処理容器11内に原料ガスを供給する。すなわち、MFCにより流量制御されたキャリアガスをキャリアガス供給路17Aから原料ガス供給部12に供給する。キャリアガスが原料ガス供給部12に供給されると、当該キャリアガスは、原料ガス供給部12内に液体状態で貯蔵されている原料が気化した原料ガスを同伴して、原料ガス供給路21から排出される。原料ガス供給路21では、開閉弁21bが開閉制御により開状態となっており、ニードル弁21aによりキャリアガス及び原料ガスからなる混合ガスの流量調節が行われながら、当該混合ガスが処理容器11内に供給される。尚、原料ガス及びキャリアガスの詳細については、工程(b1)で前述した通りである。従って、その詳細については省略する。
- [0077] 原料ガス及びキャリアガスからなる混合ガスの供給流量（原料ガスのみからなる場合は、原料ガスの供給流量）は、1sccm以上、5000sccm以下の範囲が好ましく、100sccm以上、3000sccm以下の範囲がより好ましく、200sccm以上、2000sccm以下の範囲が特に好ましい。混合ガス（又は原料ガス）の供給流量を1sccm以上にすることにより、原料ガスの反応速度（成膜速度）を良好に維持し、基板W上への原料ガスの吸着が不十分となるのを防止することができる。その一方、混合ガス（又は原料ガス）の供給流量を5000sccm以下にするこ

とにより、ガス消費量を削減することができる。混合ガス（又は原料ガス）の供給流量は、原料ガスの温度、キャリアガスの流量及び原料ガス供給部 12 内の圧力を調節することで適宜制御することができる。尚、原料ガスと混合させるキャリアガスの供給流量は特に限定されず、前述の混合ガスの供給流量に応じて適宜設定することができる。

[0078] 原料ガス及びキャリアガスからなる混合ガスの処理容器 11 への供給時間（パルス時間。原料ガスのみからなる場合は、原料ガスの供給時間）は、0.1 秒以上、600 秒以下の範囲内が好ましく、1 秒以上、300 秒以下の範囲内がより好ましく、10 秒以上、180 秒以下の範囲内が特に好ましい。混合ガス（又は原料ガス）の供給時間を 0.1 秒以上にするにより、原料ガスの反応速度（成膜速度）を良好に維持し、基板 W 上への原料ガスの吸着が不十分となるのを防止することができる。その一方、混合ガス（又は原料ガス）の供給時間を 600 秒以下にするにより、消費量を削減でき、プロセス時間の短縮を行うことができる。混合ガス（又は原料ガス）の供給時間は、原料ガスの温度、キャリアガスの流量及び原料ガス供給部 12 内の圧力を調節することで適宜制御することができる。尚、原料ガスの供給時間とは、開閉弁 21b が開弁されている時間を意味する。

[0079] 処理容器 11 内に原料ガスが供給されると、原料ガスは基板 W 表面に OH 基と反応し、吸着する。このとき、OH 基は第 1 触媒ガスの作用により負電荷に偏った電荷分布になっているため、当該基板 W 表面に容易に原料ガスを吸着させることができる。

[0080] 本工程（b2）は、第 1 触媒ガスとして安価な市販品を用いる場合にも、膜均一性が高く高精度の膜を形成することができる。すなわち、市販の触媒は一般品で純度 98 質量％程度、高純度品で純度 99.5 質量％程度であり、高純度品であっても触媒中には水分等の不純物が含まれている。従って、例えば、前述の工程（b1）の様に、原料ガスと第 1 触媒ガスとを同時に処理容器 11 に供給した場合には、第 1 触媒ガス中に含まれる水分が原料ガスと反応してしまい、CVD（Chemical Vapor Deposition）法により成膜され

た様な薄膜が形成され、膜均一性が低下することがある。しかし、本工程（b 2）の様に、予め第1触媒ガスを単独で基板W表面に供給して原子層レベルで吸着させ、その後に処理容器11内をパージすることで、第1触媒ガス中に含まれる水分を除去した後に原料ガスを供給して、基板W表面に吸着させることができる。その結果、膜均一性に優れた膜の形成が可能になる。

[0081] 第1触媒ガス（又はキャリアガスとの混合ガス）及び原料ガス（又はキャリアガスとの混合ガス）（以下、「第1触媒ガス等」という場合がある。）を供給する際の処理容器11内の温度はいずれも、200℃以下の範囲内が好ましく、50℃以上、150℃以下の範囲内がより好ましく、80℃以上、125℃以下の範囲内が特に好ましい。処理容器11内の温度を200℃以下にすることにより、例えば、基板Wが耐熱温度の低い材料からなる場合でも、熱影響が及ぶのを極力回避し基板Wが有する材料特性を維持しながら膜を形成することが可能になる。

[0082] 第1触媒ガス等を供給する際の処理容器11内の圧力はいずれも、1Pa以上、40000Pa以下の範囲内が好ましく、13Pa以上、13300Pa以下の範囲内がより好ましく、133Pa以上、6700Pa以下の範囲内が特に好ましい。処理容器11内の圧力を1Pa以上にするることにより、原料ガスの反応速度（成膜速度）を良好に維持することができる。その一方、処理容器11内の圧力を40000Pa以下にするることにより、処理時間の短縮に加え、パージ効率を上げることができる。尚、処理容器11内の圧力は、PID制御によりAPCバルブ27の開閉を制御することで調節される。

[0083] 尚、原料ガスが処理容器11内に供給される間、第1触媒ガス供給路22の開閉弁22b、第2触媒ガス供給路23の開閉弁23b、反応ガス供給路24の開閉弁24b及びパージガス供給路25の開閉弁25aはいずれも開閉制御により閉状態となっている。

[0084] 原料ガスの供給が終了すると、開閉弁21bを開閉制御により閉状態にし、原料ガスとキャリアガスとの混合ガスの供給を停止する。

[0085] (3) 原料ガスのみを供給する工程 (b 3)

本工程 (b 3) に於いては、原料ガスのみを処理容器 11 内に供給する (S 2-3)。

原料ガスとしてアミノ基を有する原料ガスを用いた場合、触媒を介在しなくても当該原料を基板W表面に (化学) 吸着させることが可能なことを見出した。これにより、第1触媒ガスの処理容器 11 への供給を省略することができ、生産性 (スループット) の大幅な向上が図れる。

[0086] 例えば、原料ガスが $\text{Si}(\text{NMe}_2)(\text{OMe})_3$ ガスである場合 (図4参照)、 $\text{Si}(\text{NMe}_2)(\text{OMe})_3$ が基板Wの表面に接触すると、 $\text{Si}(\text{NMe}_2)(\text{OMe})_3$ 中のN原子が、基板Wを構成する SiO_2 の表面に存在するOH基中のH原子と反応すると同時に、原料ガスの $\text{Si}(\text{NMe}_2)(\text{OMe})_3$ はSi原子上に正電荷の偏りをもっているので反応が起こり $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ を副生する。尚、図4は、本実施形態に於いて、原料ガスのみを処理容器 11 内に供給した場合の、原料ガスが基板上に吸着する様子を表す模式図である。

[0087] 原料ガスの処理容器 11 への供給に際しては、MFCにより流量制御されたキャリアガスをキャリアガス供給路 17A から原料ガス供給部 12 に供給する。キャリアガスが原料ガス供給部 12 に供給されると、当該キャリアガスは、原料ガス供給部 12 内に液体状態で貯蔵されている原料が気化した原料ガスを同伴して、原料ガス供給路 21 から排出される。原料ガス供給路 21 では、開閉弁 21b が開閉制御により開状態となっており、ニードル弁 21a によりキャリアガス及び原料ガスからなる混合ガスの流量調節が行われながら、当該混合ガスが処理容器 11 内に供給される。尚、原料ガス及びキャリアガスの詳細については、工程 (b 1) の説明で述べた通りである。従って、その詳細については省略する。

[0088] 原料ガス及びキャリアガスからなる混合ガスの供給流量 (原料ガスのみからなる場合は、原料ガスの供給流量) は、1 sccm 以上、5000 sccm 以下の範囲内が好ましく、100 sccm 以上、3000 sccm 以下の

範囲内がより好ましく、200 s c c m以上、2000 s c c m以下の範囲内が特に好ましい。混合ガス（又は原料ガス）の供給流量を1 s c c m以上にすることにより、原料ガスの反応速度（成膜速度）を良好に維持し、基板W上への原料ガスの吸着が不十分となるのを防止することができる。その一方、混合ガス（又は原料ガス）の供給流量を5000 s c c m以下にすることにより、ガス消費量を削減することができる。混合ガス（又は原料ガス）の供給流量は、原料ガスの温度、キャリアガスの流量及び原料ガス供給部12内の圧力を調節することで適宜制御することができる。尚、原料ガスと混合させるキャリアガスの供給流量は特に限定されず、前述の混合ガスの供給流量に応じて適宜設定することができる。

[0089] 原料ガス及びキャリアガスからなる混合ガスの処理容器11への供給時間（パルス時間。原料ガスのみからなる場合は、原料ガスの供給時間）は、0.1秒以上、300秒以下の範囲内が好ましく、1秒以上、120秒以下の範囲内がより好ましく、10秒以上、60秒以下の範囲内が特に好ましい。混合ガス（又は原料ガス）の供給時間を0.1秒以上にすることにより、原料ガスの反応速度（成膜速度）を良好に維持し、基板W上への原料ガスの吸着が不十分となるのを防止することができる。その一方、混合ガス（又は原料ガス）の供給時間を300秒以下にすることにより、消費量を削減でき、プロセス時間の短縮を行うことができる。混合ガス（又は原料ガス）の供給時間は、原料ガスの温度、キャリアガスの流量及び原料ガス供給部12内の圧力を調節することで適宜制御することができる。

[0090] さらに、原料ガス（又はキャリアガスとの混合ガス）を供給する際の処理容器11内の温度は200℃以下の範囲内が好ましく、50℃以上、150℃以下の範囲内がより好ましく、80℃以上、125℃以下の範囲内が特に好ましい。処理容器11内の温度を200℃以下にすることにより、例えば、基板Wが耐熱温度の低い材料からなる場合でも、熱影響が及ぶのを極力回避し基板Wが有する材料特性を維持しながら膜を形成することが可能になる。

[0091] また、原料ガス（又はキャリアガスとの混合ガス）を供給する際の処理容器 11 内の圧力は、1 Pa 以上、13300 Pa 以下の範囲内が好ましく、7 Pa 以上、2660 Pa 以下の範囲内がより好ましく、67 Pa 以上、1330 Pa 以下の範囲内が特に好ましい。処理容器 11 内の圧力を 1 Pa 以上にすることにより、原料ガスの反応速度（成膜速度）を良好に維持することができる。その一方、処理容器 11 内の圧力を 13000 Pa 以下にすることにより、処理時間の短縮に加え、パージ効率を上昇させることができる。尚、処理容器 11 内の圧力は、PID 制御により APC バルブ 27 の開閉を制御することで調節される。

[0092] 尚、原料ガスが処理容器 11 内に供給される間、第 1 触媒ガス供給路 22 の開閉弁 22 b、第 2 触媒ガス供給路 23 の開閉弁 23 b、反応ガス供給路 24 の開閉弁 24 b 及びパージガス供給路 25 の開閉弁 25 a はいずれも開閉制御により閉状態となっている。

[0093] 原料ガスの供給が終了すると、開閉弁 21 b を開閉制御により閉状態にし、原料ガスとキャリアガスとの混合ガスの供給を停止する。

[0094] （４）パージ工程

パージ工程（S2-4）は、原料ガス供給工程（B）に於ける処理容器 11 内の雰囲気除去することを目的とする。具体的には、原料ガス供給工程（B）が原料ガスと共に第 1 触媒ガスを供給する工程（b1）である場合は、処理容器 11 内から未反応の原料ガス、副生ガス、及び第 1 触媒ガス等を除去することを目的とする。また、原料ガス供給工程（B）が第 1 触媒ガスを供給した後にパージし、さらに原料ガスを供給する工程（b2）である場合、及び原料ガスのみを供給する工程（b3）である場合は、未反応の原料ガス及び副生ガス等を除去することを目的とする。

[0095] パージ工程は具体的には、開閉弁 25 a を開閉制御により開状態にし、第 1 パージガスをパージガス供給路 25 から処理容器 11 に供給する。また、APC バルブ 27 を開状態にし、真空ポンプ等（図示しない）により処理容器 11 内を真空排気する。これにより、未反応の原料ガス等が処理容器 11

内から除去される。第1パージガスとしては特に限定されず、例えば、窒素ガス、ヘリウムガス及びアルゴンガス等の不活性ガスが挙げられる。また、第1パージガスとしては極力水分を含有しないものが好ましい。

[0096] 第1パージガスの供給流量及び供給時間は、処理容器11内から未反応の原料ガス、副生ガス及び第1触媒ガス等を十分に除去することができる程度であれば特に限定されない。尚、第1パージガスが処理容器11内に供給される間、原料ガス供給路21の開閉弁21b、第1触媒ガス供給路22の開閉弁22b、第2触媒ガス供給路23の開閉弁23b及び反応ガス供給路24の開閉弁24bは、それぞれ開閉制御により閉状態となっている。

[0097] 第1パージガスによるパージが終了すると、開閉弁25aは開閉制御により閉状態とし、これにより第1パージガスの処理容器11への供給が停止される。

[0098] [反応ガス供給工程(C)]

本実施形態の反応ガス供給工程(C)は、原料ガス供給工程(B)後の処理容器11内に反応ガスを供給して、基板W上に吸着した原料ガスを酸化した後、処理容器11内を第2パージガスによりパージする工程である(S3)。

[0099] 反応ガス供給工程(C)に於いて、原料ガスの基板Wへの(化学)吸着は、図2に示す様に、反応ガスと共に第2触媒ガスを処理容器11内に供給する工程(c1)である場合(S3-1)、反応ガスの供給前に、処理容器11内に第2触媒ガスを供給した後、第2パージガスによりパージする工程(c2)である場合(S3-2)、又は、反応ガスのみを処理容器11内に供給する工程(c3)である場合(S3-3)の何れかである。以下、これらの工程(c1)、工程(c2)及び工程(c3)と、第2パージガスによるパージ工程とについて順次説明する。

[0100] (1) 反応ガスと共に第2触媒ガスを供給する工程(c1)

工程(c1)に於いては、反応ガスと第2触媒ガスを処理容器11に同時に供給する(S3-1)。

- [0101] 反応ガスの処理容器 11 への供給に際しては、キャリアガスがキャリアガス供給路 17D から反応ガス供給部 15 に供給される。キャリアガスとしては特に限定されず、例えば、窒素ガス、アルゴンガス及びヘリウムガス等の不活性ガスが挙げられる。これらの不活性ガスは単独で、又は混合して用いることができる。また、キャリアガスの供給はMFCにより流量制御されて行われる。
- [0102] キャリアガスが反応ガス供給部 15 に供給されると、当該キャリアガスは、反応ガス供給部 15 内に液体状態で貯蔵されている酸化剤が気化した反応ガスを同伴して、反応ガス供給路 24 から排出される。反応ガス供給路 24 では、開閉弁 24b が開閉制御により開状態となっており、ニードル弁 24a によりキャリアガス及び反応ガスからなる混合ガスの流量調節が行われながら、当該混合ガスが処理容器 11 内に供給される。
- [0103] 反応ガスとしては、酸素原子を有する酸化剤ガスが好ましい。酸化剤ガスとしては、例えば、水、過酸化水素水、ギ酸及びアルデヒドからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の気体が好ましい。
- [0104] 反応ガス及びキャリアガスからなる混合ガスの供給流量（反応ガスのみからなる場合は、反応ガスの供給流量）は、1 sccm 以上、20000 sccm 以下の範囲が好ましく、100 sccm 以上、10000 sccm 以下の範囲がより好ましく、200 sccm 以上、5000 sccm 以下の範囲が特に好ましい。混合ガス（又は反応ガス）の供給流量を 1 sccm 以上により、基板W表面に吸着した原料ガスの吸着分子に対し、OH基の導入が不十分となるのを防止することができる。その一方、混合ガス（又は反応ガス）の供給流量を 20000 sccm 以下により、消費原料の削減とパーシユ効率を上昇させることができる。混合ガス（又は反応ガス）の供給流量は、反応ガスの温度、キャリアガスの流量及び反応ガス供給部 15 内の圧力を調節することで適宜制御することができる。尚、反応ガスと混合させるキャリアガスの供給流量は特に限定されず、前述の混合ガスの供給流量に応じて適宜設定することができる。

- [0105] また、第2触媒ガスの処理容器11への供給に際しては、キャリアガスがキャリアガス供給路17Cから第2触媒ガス供給部14に供給される。キャリアガスの詳細については前述の通りである。また、キャリアガスの供給はMFCにより流量制御される。さらに、キャリアガスとしては極力水分を含有しないものが好ましい。
- [0106] キャリアガスが第2触媒ガス供給部14に供給されると、当該キャリアガスは、第2触媒ガス供給部14内に貯蔵されている第2触媒が気化した第2触媒ガスを同伴して、第2触媒ガス供給路23から排出される。第2触媒ガス供給路23では、開閉弁23bが開閉制御により開状態となっており、ニードル弁23aによりキャリアガス及び第2触媒ガスの混合ガスの流量調節が行われながら、当該混合ガスが処理容器11内に供給される。
- [0107] 第2触媒ガスとしては、例えば、前述の第1触媒ガスに於いて例示したものが挙げられる。第2触媒ガスは、第1触媒ガスに於いて例示したものの中から、当該第1触媒ガスと同種又は異種のものを用いることができる。第2触媒ガスは、前述の例示した原料ガス及び第1触媒ガスのいずれとも任意に組み合わせて用いることができる。また、第2触媒ガスとしては極力水分を含有しないものが好ましい。
- [0108] 第2触媒ガス及びキャリアガスからなる混合ガスの供給流量（第2触媒ガスのみからなる場合は、第2触媒ガスの供給流量）は1sccm以上、10000sccm以下の範囲が好ましく、100sccm以上、5000sccm以下の範囲がより好ましく、200sccm以上、2000sccm以下の範囲が特に好ましい。混合ガス（又は第2触媒ガス）の供給流量を1sccm以上にすることにより、基板W表面に吸着した原料ガスの吸着分子に対し、OH基の導入が不十分となるのを防止することができる。その一方、混合ガス（又は第2触媒ガス）の供給流量を10000sccm以下にすることにより、消費量を削減することができる。混合ガス（又は第2触媒ガス）の供給流量は、第2触媒ガスの温度、キャリアガスの流量及び第2触媒ガス供給部14内の圧力を調節することで適宜制御することができる。

尚、第2触媒ガスと混合させるキャリアガスの供給流量は特に限定されず、前述の混合ガスの供給流量に応じて適宜設定することができる。

[0109] 反応ガス及びキャリアガスからなる混合ガスと、第2触媒ガス及びキャリアガスからなる混合ガスとが処理容器11に供給されると、反応ガスが基板W表面に吸着している原料ガスの吸着分子に対し、OH基を導入する。本実施形態では、第2触媒ガスを反応ガスと同時に処理容器11内に供給することで、吸着分子へのOH基の導入を向上させる。例えば、基板W表面にシロキサン結合により —Si(OMe)_3 基が結合しており、反応ガスが H_2O であり、第2触媒ガスがピロリジンガスである場合（図5参照）、ピロリジンガスが H_2O に接触すると、ピロリジン中のN原子の孤立電子対が、 H_2O からH原子を引き抜く。これにより、OH基のO原子に於いて電荷分布が負電荷に偏り、OH基は、基板W表面に結合している —Si(OMe)_3 基に於ける配位子（ —OMe 基）と入れ替わるべく、電荷分布が正電荷に偏りをもつSi原子と酸化反応により結合する。また、このとき —Si(OMe)_3 基から脱離した配位子 MeO^- は、ピロリジンにより引き抜かれたH原子と結合し、これにより MeOH が副生する。尚、図5は、本実施形態に於いて、反応ガスと第2触媒ガスが同時に供給された場合の、基板W表面に吸着した吸着分子にOH基が導入される様子を表す模式図である。

[0110] 反応ガス（又はキャリアガスとの混合ガス）及び第2触媒ガス（又はキャリアガスとの混合ガス）を供給する際の処理容器11内の温度は 200°C 以下の範囲内が好ましく、 50°C 以上、 150°C 以下の範囲内がより好ましく、 80°C 以上、 125°C 以下の範囲内が特に好ましい。処理容器11内の温度を 200°C 以下にすることにより、例えば、基板Wが耐熱温度の低い材料からなる場合でも、熱影響が及ぶのを極力回避し基板Wが有する材料特性を維持しながら膜を形成することが可能になる。

[0111] 反応ガス（又はキャリアガスとの混合ガス）及び第2触媒ガス（又はキャリアガスとの混合ガス）を供給する際の処理容器11内の圧力は、 1 Pa 以上、 40000 Pa 以下の範囲内が好ましく、 13 Pa 以上、 13300 Pa

a以下の範囲内がより好ましく、133Pa以上、6700Pa以下の範囲内が特に好ましい。処理容器11内の圧力を1Pa以上にすることにより、反応ガスの反応速度（成膜速度）を良好に維持することができる。その一方、処理容器11内の圧力を40000Pa以下にすることにより、処理時間の短縮に加え、パージ効率を上昇させることができる。尚、処理容器11内の圧力は、PID制御によりAPCバルブ27の開閉を制御することで調節される。

[0112] 反応ガス（又はキャリアガスとの混合ガス）及び第2触媒ガス（又はキャリアガスとの混合ガス）の処理容器11への供給時間（パルス時間）は、0.1秒以上、600秒以下の範囲内が好ましく、1秒以上、300秒以下の範囲内がより好ましく、10秒以上、180秒以下の範囲内が特に好ましい。反応ガス等の供給時間を0.1秒以上にすることにより、基板W表面吸着した原料ガスの吸着分子に対し、OH基の導入が不十分となるのを防止することができる。その一方、反応ガス等の供給時間を600秒以下にすることにより、消費量を削減でき、プロセス時間の短縮を行うことができる。反応ガス等の供給時間は、反応ガス及び第2触媒ガスの温度、キャリアガスの流量、反応ガス供給部15内の圧力並びに第2触媒ガス供給部14の圧力を調節することで適宜制御することができる。また、反応ガス及び第2触媒ガスの供給時間とは、開閉弁24b及び開閉弁23bが同時に開弁されている時間を意味する。

[0113] 本工程（c1）に於いて反応ガス（又はキャリアガスとの混合ガス）及び第2触媒ガス（又はキャリアガスとの混合ガス）の供給の間、原料ガス供給路21の開閉弁21b、第1触媒ガス供給路22の開閉弁22b、及びパージガス供給路25の開閉弁25aはいずれも閉状態になっている。また、本工程（c1）の終了は、開閉弁23b及び開閉弁24bを開閉制御により閉状態にし、反応ガスとキャリアガスとの混合ガス、及び第2触媒ガスとキャリアガスとの混合ガスの処理容器11への供給を停止することにより行われる。

[0114] (2) 第2触媒ガスを供給した後にパージし、その後に反応ガスを供給する工程(c2)

工程(c2)に於いては、先ず第2触媒ガスを処理容器11内に供給した後、パージガスにより処理容器11内をパージし、その後に原料ガスを処理容器11内に供給する(S3-2)。

[0115] ここで、第2触媒ガスの処理容器11への供給に際しては、先ず、キャリアガスがキャリアガス供給路17Cから第2触媒ガス供給部14に供給される。キャリアガスの詳細については前述の通りである。また、キャリアガスの供給はMFCにより流量制御されて行われる。

[0116] キャリアガスが第2触媒ガス供給部14に供給されると、当該キャリアガスは、第2触媒ガス供給部14内に液体状態で貯蔵されている第2触媒が気化した第2触媒ガスを同伴して第2触媒ガス供給路23から排出される。第2触媒ガス供給路23では、開閉弁23bが開閉制御により開状態となっており、ニードル弁23aによりキャリアガス及び第2触媒ガスからなる混合ガスの流量調節が行われながら、当該混合ガスが処理容器11内に供給される。

[0117] 第2触媒ガス及びキャリアガスからなる混合ガスの供給流量(第2触媒ガスのみからなる場合は、第2触媒ガスの供給流量)は1sccm以上、10000sccm以下の範囲が好ましく、100sccm以上、5000sccm以下の範囲がより好ましく、200sccm以上、2000sccm以下の範囲が特に好ましい。混合ガス(又は第2触媒ガス)の供給流量を1sccm以上にすることにより、基板W表面に吸着した原料ガスの吸着分子に対し、OH基の導入が不十分となるのを防止することができる。その一方、混合ガス(又は第2触媒ガス)の供給流量を10000sccm以下にすることにより、消費量を削減することができる。混合ガス(又は第2触媒ガス)の供給流量は、第2触媒ガスの温度、キャリアガスの流量及び第2触媒ガス供給部14内の圧力を調節することで適宜制御することができる。尚、第2触媒ガスと混合させるキャリアガスの供給流量は特に限定されず、

前述の混合ガスの供給流量に応じて適宜設定することができる。

[0118] 第2触媒ガス及びキャリアガスからなる混合ガスの処理容器11への供給時間（パルス時間。第2触媒ガスのみからなる場合は、第2触媒ガスの供給時間）は、0.1秒以上、600秒以下の範囲内が好ましく、1秒以上、300秒以下の範囲内がより好ましく、10秒以上、180秒以下の範囲内が特に好ましい。混合ガス（又は第2触媒ガス）の供給時間を0.1秒以上にすることにより、第2触媒ガスと基板W表面に吸着した原料ガスの吸着分子との反応を良好に維持することができる。その一方、混合ガス（又は第2触媒ガス）の供給時間を600秒以下にすることにより、消費量を削減でき、プロセス時間の短縮を行うことができる。混合ガス（又は第2触媒ガス）の供給時間は、第2触媒ガスの温度、キャリアガスの流量及び第2触媒ガス供給部14内の圧力を調節することで適宜制御することができる。尚、第2触媒ガスの供給時間とは、開閉弁23bが開弁されている時間を意味する。

[0119] 第2触媒ガス及びキャリアガスからなる混合ガスが処理容器11内に供給される間、原料ガス供給路21の開閉弁21b、第1触媒ガス供給路22の開閉弁22b、反応ガス供給路24の開閉弁24b、及びパージガス供給路25の開閉弁25aはいずれも開閉制御により閉状態となっている。

[0120] 続いて、処理容器11内から第2触媒ガスを除去するために、処理容器11内をパージする。具体的には、パージガス供給路25の開閉弁25aを開閉制御により開状態にし、第4パージガスをパージガス供給路25から処理容器11に供給する。また、APCバルブ27を開状態にし、真空ポンプ等（図示しない）により処理容器11内を真空排気する。これにより、第2触媒ガスが処理容器11内から除去される。第4パージガスとしては特に限定されず、例えば、窒素ガス、ヘリウムガス及びアルゴンガス等の不活性ガスが挙げられる。また、第4パージガスとしては極力水分を含有しないものが好ましい。

[0121] 第4パージガスの供給流量及び供給時間は、処理容器11内から第2触媒ガスを十分に除去することができる程度であれば特に限定されない。

- [0122] 尚、第3パージガスが処理容器11内に供給される間、原料ガス供給路21の開閉弁21b、第1触媒ガス供給路22の開閉弁22b、第2触媒ガス供給路23の開閉弁23b、及び反応ガス供給路24の開閉弁24bはいずれも開閉制御により閉状態となっている。
- [0123] 第4パージガスによるパージが終了すると、開閉弁25aは開閉制御により閉状態とし、これにより第4パージガスの処理容器11への供給を停止する。
- [0124] 次に、第2触媒ガスが除去された処理容器11内に反応ガスを供給する。すなわち、MFCにより流量制御されたキャリアガスをキャリアガス供給路17Dから反応ガス供給部15に供給する。キャリアガスが反応ガス供給部15に供給されると、当該キャリアガスは、反応ガス供給部15内に液体状態で貯蔵されている酸化剤が気化した反応ガスを同伴して、反応ガス供給路24から排出される。反応ガス供給路24では、開閉弁24bが開閉制御により開状態となっており、ニードル弁24aによりキャリアガス及び反応ガスからなる混合ガスの流量調節が行われながら、当該混合ガスが処理容器11内に供給される。尚、反応ガス及びキャリアガスの詳細については、工程(c1)で前述した通りである。従って、その詳細については省略する。
- [0125] 反応ガス及びキャリアガスからなる混合ガスの供給流量（反応ガスのみからなる場合は、反応ガスの供給流量）は、1sccm以上、20000sccm以下の範囲が好ましく、100sccm以上、10000sccm以下の範囲がより好ましく、200sccm以上、5000sccm以下の範囲が特に好ましい。混合ガス（又は反応ガス）の供給流量を1sccm以上にすることにより、基板W表面に吸着した原料ガスの吸着分子に対し、OH基の導入が不十分となるのを防止することができる。その一方、混合ガス（又は反応ガス）の供給流量を20000sccm以下にすることにより、消費原料の削減とパージ効率を上昇させることができる。混合ガス（又は反応ガス）の供給流量は、反応ガスの温度、キャリアガスの流量及び反応ガス供給部15内の圧力を調節することで適宜制御することができる。尚、反

応ガスと混合させるキャリアガスの供給流量は特に限定されず、前述の混合ガスの供給流量に応じて適宜設定することができる。

[0126] 反応ガス及びキャリアガスからなる混合ガスの処理容器 11 への供給時間（パルス時間。反応ガスのみからなる場合は、反応ガスの供給時間）は、0.1 秒以上、600 秒以下の範囲内が好ましく、1 秒以上、300 秒以下の範囲内がより好ましく、10 秒以上、180 秒以下の範囲内が特に好ましい。混合ガス（又は反応ガス）の供給時間を 0.1 秒以上にするにより、反応ガスによる基板 W 表面に吸着した原料ガスの吸着分子に対する OH 基の導入を良好に維持することができる。その一方、混合ガス（又は反応ガス）の供給時間を 600 秒以下にするにより、消費量を削減でき、プロセス時間の短縮を行うことができる。混合ガス（又は反応ガス）の供給時間は、反応ガスの温度、キャリアガスの流量及び反応ガス供給部 15 内の圧力を調節することで適宜制御することができる。尚、反応ガスの供給時間とは、開閉弁 24 b が開弁されている時間を意味する。

[0127] 処理容器 11 内に反応ガスが供給されると、反応ガスが基板 W 表面に吸着している原料ガスの吸着分子に対し、OH 基を導入する。そして、予め供給されている第 2 触媒ガスが基板 W 表面に吸着している原料ガスの吸着分子に対し反応ガスとの酸化反応が促進される様に作用する（図 5 参照）。

[0128] 第 2 触媒ガス（又はキャリアガスとの混合ガス）及び反応ガス（又はキャリアガスとの混合ガス）を供給する際の処理容器 11 内の温度は 200℃以下の範囲内が好ましく、50℃以上、150℃以下の範囲内がより好ましく、80℃以上、125℃以下の範囲内が特に好ましい。処理容器 11 内の温度を 200℃以下にするにより、例えば、基板 W が耐熱温度の低い材料からなる場合でも、熱影響が及ぶのを極力回避し基板 W が有する材料特性を維持しながら膜を形成することが可能になる。

[0129] 第 2 触媒ガス（又はキャリアガスとの混合ガス）及び反応ガス（又はキャリアガスとの混合ガス）を供給する際の処理容器 11 内の圧力は、1 Pa 以上、40000 Pa 以下の範囲内が好ましく、13 Pa 以上、13300 Pa

a以下の範囲内がより好ましく、133Pa以上、6700Pa以下の範囲内が特に好ましい。処理容器11内の圧力を1Pa以上にすることにより、反応ガスの反応速度（成膜速度）を良好に維持することができる。その一方、処理容器11内の圧力を40000Pa以下にすることにより、処理時間の短縮に加え、パージ効率を上昇させることができる。尚、処理容器11内の圧力は、PID制御によりAPCバルブ27の開閉を制御することで調節される。

[0130] 尚、反応ガスが処理容器11内に供給される間、原料ガス供給路21の開閉弁21b、第1触媒ガス供給路22の開閉弁22b、第2触媒ガス供給路23の開閉弁23b及びパージガス供給路25の開閉弁25aはいずれも開閉制御により閉状態となっている。

[0131] 反応ガスの供給が終了すると、開閉弁24bを開閉制御により閉状態にし、反応ガスとキャリアガスとの混合ガスの供給を停止する。

[0132] (3) 反応ガスのみを供給する工程(c3)

本工程(c3)に於いては、反応ガスのみを処理容器11内に供給する(S3-3)。

本工程(c3)では第2触媒ガスを処理容器11に供給することなく、基板W表面に吸着している原料ガスの吸着分子に対しOH基を導入する。そのため、生産性（スループット）の大幅な向上が図れる。尚、本工程(c3)は、原料ガス供給工程(B)が原料ガスのみを処理容器11に供給する前記工程(b3)の場合には実施しない。

[0133] 例えば、基板W表面にシロキサン結合により $-Si(OMe)_3$ 基が結合しており、反応ガスが H_2O である場合、 H_2O が $-Si(OMe)_3$ 基に接触すると、OH基は基板W表面に結合している $-Si(OMe)_3$ 基に於ける配位子($-OMe$ 基)と入れ替わるべく、電荷分布が正電荷に偏りをもつSi原子と酸化反応により結合する(図6(a))。また、このとき $-Si(OMe)_3$ 基から脱離した配位子 MeO^- は、 H_2O の H^+ と結合し、これにより $MeOH$ が副生する(図6(b))。尚、図6は、本実施形態に於いて、反応

ガスのみが供給された場合の、基板W表面に吸着した吸着分子にOH基が導入される様子を表す模式図である。

[0134] 反応ガスの処理容器11への供給に際しては、MFCにより流量制御されたキャリアガスをキャリアガス供給路17Dから反応ガス供給部15に供給する。キャリアガスが反応ガス供給部15に供給されると、当該キャリアガスは、反応ガス供給部15内に液体状態で貯蔵されている酸化剤が気化した反応ガスを同伴して、反応ガス供給路24から排出される。反応ガス供給路24では、開閉弁24bが開閉制御により開状態となっており、ニードル弁24aによりキャリアガス及び反応ガスからなる混合ガスの流量調節が行われながら、当該混合ガスが処理容器11内に供給される。尚、反応ガス及びキャリアガスの詳細については、工程(c1)で前述した通りである。従って、その詳細については省略する。

[0135] 反応ガス及びキャリアガスからなる混合ガスの供給流量（反応ガスのみからなる場合は、反応ガスの供給流量）は、1sccm以上、20000sccm以下の範囲が好ましく、100sccm以上、10000sccm以下の範囲がより好ましく、200sccm以上、5000sccm以下の範囲が特に好ましい。混合ガス（又は反応ガス）の供給流量を1sccm以上にすることにより、基板W表面に吸着した原料ガスの吸着分子に対し、OH基の導入が不十分となるのを防止することができる。その一方、混合ガス（又は反応ガス）の供給流量を20000sccm以下にすることにより、消費原料の削減とパージ効率を上昇させることができる。混合ガス（又は反応ガス）の供給流量は、反応ガスの温度、キャリアガスの流量及び反応ガス供給部15内の圧力を調節することで適宜制御することができる。尚、反応ガスと混合させるキャリアガスの供給流量は特に限定されず、前述の混合ガスの供給流量に応じて適宜設定することができる。

[0136] 反応ガス及びキャリアガスからなる混合ガスの処理容器11への供給時間（パルス時間。反応ガスのみからなる場合は、反応ガスの供給時間）は、0.1秒以上、600秒以下の範囲が好ましく、1秒以上、300秒以下の

範囲内がより好ましく、10秒以上、180秒以下の範囲内が特に好ましい。混合ガス（又は反応ガス）の供給時間を0.1秒以上にするにより、反応ガスによる基板W表面に吸着した原料ガスの吸着分子に対するOH基の導入を良好に維持することができる。その一方、混合ガス（又は反応ガス）の供給時間を600秒以下にするにより、消費量を削減でき、プロセス時間の短縮を行うことができる。混合ガス（又は反応ガス）の供給時間は、反応ガスの温度、キャリアガスの流量及び反応ガス供給部15内の圧力を調節することで適宜制御することができる。また、混合ガス（又は反応ガス）の供給時間とは、開閉弁24bが開弁されている時間を意味する。

[0137] さらに、反応ガス（又はキャリアガスとの混合ガス）を供給する際の処理容器11内の温度は200℃以下が好ましく、50℃以上、150℃以下の範囲内がより好ましく、80℃以上、125℃以下の範囲内が特に好ましい。処理容器11内の温度を200℃以下にするにより、例えば、基板Wが耐熱温度の低い材料からなる場合でも、熱影響が及ぶのを極力回避し基板Wが有する材料特性を維持しながら膜を形成することが可能になる。

[0138] また、反応ガス（又はキャリアガスとの混合ガス）を供給する際の処理容器11内の圧力は、13Pa以上、40000Pa以下の範囲内が好ましく、133Pa以上、13300Pa以下の範囲内がより好ましく、1330Pa以上、6700Pa以下の範囲内が特に好ましい。処理容器11内の圧力を13Pa以上にするにより、反応ガスの反応速度（成膜速度）を良好に維持することができる。その一方、処理容器11内の圧力を40000Pa以下にするにより、処理時間の短縮に加え、パージ効率を上昇させることができる。尚、処理容器11内の圧力は、PID制御によりAPCバルブ27の開閉を制御することで調節される。

[0139] 尚、反応ガスが処理容器11内に供給される間、原料ガス供給21の開閉弁21b、第1触媒ガス供給路22の開閉弁22b、第2触媒ガス供給路23の開閉弁23b及びパージガス供給路25の開閉弁25aはいずれも開閉制御により閉状態となっている。

[0140] 反応ガスの供給が終了すると、開閉弁 2 4 b を開閉制御により閉状態にし、反応ガスとキャリアガスとの混合ガスの供給を停止する。

[0141] (4) パージ工程

パージ工程 (S 3 - 4) は、反応ガス供給工程 (C) に於ける処理容器 1 1 内の雰囲気除去することを目的とする。具体的には、反応ガス供給工程 (C) が反応ガスと共に第 2 触媒ガスを供給する工程 (c 1) である場合は、処理容器 1 1 内から未反応の反応ガス、副生ガス、及び第 2 触媒ガス等を除去することを目的とする。また、反応ガス供給工程 (C) が、第 2 触媒ガスを供給した後にパージし、さらに反応ガスを供給する工程 (c 2) である場合、及び反応ガスのみを供給する工程 (c 3) である場合は、未反応の反応ガス及び副生ガス等を除去することを目的とする。

[0142] パージ工程は具体的には、開閉弁 2 5 a を開閉制御により開状態にし、第 2 パージガスをパージガス供給路 2 5 から処理容器 1 1 に供給する。また、A P C バルブ 2 7 を開状態にし、真空ポンプ等 (図示しない) により処理容器 1 1 内を真空排気する。これにより、未反応の反応ガス等が処理容器 1 1 内から除去される。第 2 パージガスとしては特に限定されず、例えば、窒素ガス、ヘリウムガス及びアルゴンガス等の不活性ガスが挙げられる。また、第 2 パージガスとしては極力水分を含有しないものが好ましい。

[0143] 第 2 パージガスの供給流量及び供給時間は、処理容器 1 1 内から未反応の反応ガス、副生ガス及び第 2 触媒ガス等を十分に除去することができる程度であれば特に限定されない。尚、第 2 パージガスが処理容器 1 1 内に供給される間、原料ガス供給路 2 1 の開閉弁 2 1 b、第 1 触媒ガス供給路 2 2 の開閉弁 2 2 b、第 2 触媒ガス供給路 2 3 の開閉弁 2 3 b 及び反応ガス供給路 2 4 の開閉弁 2 4 b は、それぞれ開閉制御により閉状態となっている。

[0144] 第 2 パージガスによるパージが終了すると、開閉弁 2 5 a は開閉制御により閉状態とし、これにより第 2 パージガスの処理容器 1 1 への供給が停止される。

[0145] [その他の事項]

本実施形態の成膜方法に於いては、例えば、原料ガス供給工程（B）及び反応ガス供給工程（C）の2工程を1サイクルとすることができる。原料ガス供給工程（B）及び反応ガス供給工程（C）のサイクルを複数回繰り返すことで、基板W表面に、所望の膜厚の膜を形成することができる（S4）。また、形成される膜の膜厚の制御は原子層レベルで行うことができる。原料ガス供給工程（B）及び反応ガス供給工程（C）のサイクルを複数回繰り返す場合、原料ガス供給工程（B）に於ける工程（b1）、工程（b2）及び工程（b3）と、反応ガス供給工程（C）に於ける工程（c1）、工程（c2）及び工程（c3）とは任意に組み合わせて実施することができる。但し、本発明では、原料ガス供給工程（B）が工程（b3）である場合に、反応ガス供給工程（C）が工程（c3）である場合の組み合わせを除く。

実施例

[0146] （実施例1）

本実施例では、図1に示す成膜装置1を用いて、図7に示すSiO₂膜の成膜シーケンスに基づき、基板表面にSiO₂膜を成膜した。但し、成膜装置1に於いて、原料ガス供給部12としては内容積が200mlの原料ガス供給用容器を用い、第1触媒ガス供給部13及び第2触媒ガス供給部としては内容積が200mlの触媒ガス供給用容器を用い、反応ガス供給部15としては内容積が200mlの反応ガス供給用容器を用いた。また、成膜装置1には、処理容器11内の圧力を調整するための真空排気装置として、到達真空度が0.1torrのドライ型真空ポンプを設けた。さらに排出路26には、排出ガスに含まれる有害物質を除去するため硫酸スクラバー及び苛性スクラバーを設けた。尚、図7は、本実施例1に於けるSiO₂膜の成膜シーケンスを表す図である。本実施例に於ける各工程について、以下に詳述する。

[0147] （1）原料ガス供給工程（B）

原料ガスとしてTMOS（テトラキスメトキシシラン）ガス（信越化学工業（株）製、純度99.9%）を用い、原料ガス供給用容器にキャリアガスとしてのN₂ガス（純度99.999%）を供給することで、N₂ガスにTM

O S ガスを同伴させた混合ガスを処理容器 1 1 に供給した。T M O S ガスを供給する際の原料ガス供給用容器内の温度は 3 0 °C、圧力は 3 0 0 t o r r とした。また、N₂ ガスの原料ガス供給用容器への供給流量は 1 0 0 s c c m とした。さらに、T M O S ガス及び N₂ ガスからなる混合ガスの処理容器 1 1 への供給流量は 1 1 0 s c c m とした。

[0148] また、T M O S ガスの処理容器 1 1 への供給と共に、第 1 触媒ガスも処理容器 1 1 に供給した。第 1 触媒ガスとしてはピロリジンガス（シグマアルドリッチ製、純度 9 9 . 5 %）を用い、触媒ガス供給用容器にキャリアガスとしての N₂ ガスを供給することで、N₂ ガスにピロリジンガスを同伴させて、N₂ ガスとピロリジンガスからなる混合ガスを処理容器 1 1 に供給した。ピロリジンガスを供給する際の触媒ガス供給用容器内の温度は 3 0 °C、圧力は 2 5 0 t o r r とした。N₂ ガスの触媒ガス供給用容器への供給流量は 5 0 s c c m とした。また、ピロリジンガス及び N₂ ガスからなる混合ガスの処理容器 1 1 への供給流量は 8 0 s c c m とした。

[0149] T M O S ガス及び N₂ ガスからなる混合ガスと、ピロリジンガス及び N₂ ガスからなる混合ガスとを同時に処理容器 1 1 に供給する際の処理容器 1 1 内の温度は 8 0 °C に保持し、処理容器 1 1 内の圧力は 2 3 . 3 t o r r （3 . 1 k P a）とした。また、これらの混合ガスを処理容器 1 1 に供給する際の供給圧力（成膜圧力）は 2 5 ～ 9 0 t o r r の範囲内とし、供給時間は 6 0 秒間とした。

[0150] 続いて、処理容器 1 1 内のパージを行った。第 1 パージガスとして N₂ ガスを用い、供給流量 5 0 0 s c c m で処理容器 1 1 内に供給した。また、N₂ ガスの供給時間は 6 0 秒間とした。さらに、処理容器 1 1 内の圧力は 2 ～ 3 t o r r とした。

[0151] （2）反応ガス供給工程（C）

反応ガスとしては純水（電気抵抗率 1 7 . 5 M Ω · c m）を気化した H₂ O ガスを用い、反応ガス供給用容器にキャリアガスとしての N₂ ガスを供給することで、N₂ ガスに H₂ O ガスを同伴させた混合ガスを処理容器 1 1 に供給し

た。 H_2O ガスを供給する際の反応ガス供給用容器内の温度は 75°C 、圧力は 460 torr とした。また、 N_2 ガスの反応ガス供給用容器への供給流量は 200 sccm とした。さらに、 H_2O ガス及び N_2 ガスからなる混合ガスの処理容器11への供給流量は 460 sccm とした。

[0152] また、 H_2O ガスの処理容器11への供給と共に、第2触媒ガスも処理容器11に供給した。第2触媒ガスとしてはピロリジンガスを用い、原料ガス供給工程(B)に於ける第1触媒ガスの供給の場合と同様、触媒ガス供給用容器に N_2 ガスを供給することで、 N_2 ガスにピロリジンガスを同伴させて、 N_2 ガスとピロリジンガスからなる混合ガスを処理容器11に供給した。ピロリジンガスを供給する際の触媒ガス供給用容器内の温度は 30°C 、圧力は 250 torr とした。 N_2 ガスの第1触媒ガス供給用容器への供給流量は 50 sccm とした。また、ピロリジンガス及び N_2 ガスからなる混合ガスの処理容器11への供給流量は 80 sccm とした。

[0153] H_2O ガス及び N_2 ガスからなる混合ガスと、ピロリジンガス及び N_2 ガスからなる混合ガスとを同時に処理容器11に供給する際の処理容器11内の温度は 80°C に保持し、処理容器11内の圧力は 43.5 torr (5.8 kPa)とした。また、これらの混合ガスを処理容器11に供給する際の供給圧力(成膜圧力)は $25\sim 90\text{ torr}$ の範囲内とし、供給時間は60秒間とした。

[0154] 続いて、処理容器11内のパージを行った。第2パージガスとして N_2 ガスを用い、供給流量 500 sccm で処理容器11内に供給した。また、 N_2 ガスの供給時間は90秒間とした。さらに、処理容器11内の圧力は $2\sim 3\text{ torr}$ とした。

[0155] (3) 結果

原料ガス供給工程(B)及び反応ガス供給工程(C)の2工程を1サイクルとし、合計400サイクルを行って、基板表面に SiO_2 膜を成膜した。成膜した SiO_2 膜の膜密度は 2.1 g/cm^3 、膜厚は 52.9 nm 、表面ラフネスは 0.2 nm であった。また、 SiO_2 膜の成膜速度は 0.13 nm/

サイクルであった。

[0156] (実施例 2)

本実施例では、実施例 1 で使用した成膜装置 1 を用いて、図 8 に示す SiO₂膜の成膜シーケンスに基づき、基板表面に SiO₂膜を成膜した。図 8 は、本実施例 2 に於ける SiO₂膜の成膜シーケンスを表す図である。本実施例に於ける各工程について、以下に詳述する。

[0157] (1) 原料ガス供給工程 (B)

先ず、処理容器 11 に第 1 触媒ガスとしてのピロリジンガスの供給を行った。ピロリジンガスを供給する際の第 1 触媒ガス供給用容器内の温度は 30℃、圧力は 250 torr とした。N₂ガスの第 1 触媒ガス供給用容器への供給流量は 50 sccm とした。また、ピロリジンガス及び N₂ガスからなる混合ガスの処理容器 11 への供給流量は 80 sccm とした。

[0158] また、ピロリジンガス及び N₂ガスからなる混合ガスを処理容器 11 に供給する際の処理容器 11 内の温度は 80℃に保持し、処理容器 11 内の圧力は 26.3 torr (3.5 kPa) とした。また、混合ガスを処理容器 11 に供給する際の供給圧力 (成膜圧力) は 25～90 torr の範囲内とし、供給時間は 60 秒間とした。

[0159] 続いて、処理容器 11 内のパージを行った。第 3 パージガスとして N₂ガスを用い、供給流量 500 sccm で処理容器 11 内に供給した。また、N₂ガスの供給時間は 90 秒間とした。さらに、処理容器 11 内の圧力は 2～3 torr とした。

[0160] 次に、処理容器 11 に原料ガスとしての TMOS ガスの供給を行った。TMOS ガスを供給する際の原料ガス供給用容器内の温度は 30℃、圧力は 300 torr とした。また、N₂ガスの原料ガス供給用容器への供給流量は 100 sccm とした。さらに、TMOS ガス及び N₂ガスからなる混合ガスの処理容器 11 への供給流量は 110 sccm とした。

[0161] また、TMOS ガス及び N₂ガスからなる混合ガスを処理容器 11 に供給する際の処理容器 11 内の温度は 80℃に保持し、処理容器 11 内の圧力は 3

0 t o r r (4 . 0 0 k P a) とした。さらに、混合ガスを処理容器 1 1 に供給する際の供給圧力 (成膜圧力) は 2 5 ~ 9 0 t o r r の範囲内とし、供給時間は 6 0 秒間とした。

[0162] 続いて、処理容器 1 1 内のパージを行った。第 1 パージガスとして N_2 ガスを用い、供給流量 5 0 0 s c c m で処理容器 1 1 内に供給した。また、 N_2 ガスの供給時間は 6 0 秒間とした。さらに、処理容器 1 1 内の圧力は 2 ~ 3 t o r r とした。

[0163] (2) 反応ガス供給工程 (C)

反応ガス供給工程 (C) については、処理容器内の圧力を 4 3 . 5 t o r r (5 . 8 k P a) から 8 3 . 3 t o r r (1 1 . 1 k P a) に変更した。それ以外は実施例 1 と同様にして反応ガス供給工程 (C) を行った。

[0164] (3) 結果

原料ガス供給工程 (B) 及び反応ガス供給工程 (C) の 2 工程を 1 サイクルとし、合計 4 0 0 サイクルを行って、基板表面に SiO_2 膜を成膜した。成膜した SiO_2 膜の膜密度は $2 . 2 g / c m^3$ 、膜厚は 3 2 . 6 n m、表面ラフネスは 0 . 2 n m であった。また、 SiO_2 膜の成膜速度は 0 . 0 8 n m / サイクルであった。

[0165] (実施例 3)

本実施例では、実施例 1 で使用した成膜装置 1 を用いて、図 9 に示す SiO_2 膜の成膜シーケンスに基づき、基板表面に SiO_2 膜を成膜した。図 9 は、本実施例 3 に於ける SiO_2 膜の成膜シーケンスを表す図である。本実施例に於ける各工程について、以下に詳述する。

[0166] (1) 原料ガス供給工程 (B)

原料ガスとしては 3 D M A S (トリス (ジメチルアミノ) シラン) ガス ((株) トリケミカル研究所製、純度 9 9 . 9 %) を用いた。原料ガス供給用容器にキャリアガスとしての N_2 ガスを供給し、 N_2 ガスに 3 D M A S ガスを同伴させた混合ガスを処理容器 1 1 に供給した。3 D M A S ガスを供給する際の原料ガス供給用容器内の温度は 2 7 ° C、圧力は 6 8 0 t o r r とした。

また、 N_2 ガスの原料ガス供給用容器への供給流量は 100 sccm とした。
さらに、 3 DMA S ガス及び N_2 ガスからなる混合ガスの処理容器11への供給流量は 101 sccm とした。

[0167] また、 3 DMA S ガス及び N_2 ガスからなる混合ガスを処理容器11に供給する際の処理容器11内の温度は 80°C に保持し、処理容器11内の圧力は 14.3 torr (1.9 kPa)とした。また、混合ガスを処理容器11に供給する際の供給圧力（成膜圧力）は 1 torr の範囲内とし、供給時間は12秒間とした。

[0168] 続いて、処理容器11内のパージを行った。第1パージガスとして N_2 ガスを用い、供給流量 500 sccm で処理容器11内に供給した。また、 N_2 ガスの供給時間は60秒間とした。さらに、処理容器11内の圧力は $2\sim 3\text{ torr}$ とした。

[0169] (2) 反応ガス供給工程 (C)

反応ガス供給工程 (C) については、処理容器内の圧力を 43.5 torr (5.8 kPa) から 42.0 torr (5.6 kPa) に変更した。それ以外は実施例1と同様にした。

[0170] (3) 結果

原料ガス供給工程 (B) 及び反応ガス供給工程 (C) の2工程を1サイクルとし、合計400サイクルを行って、基板表面に SiO_2 膜を成膜した。成膜した SiO_2 膜の膜密度は 2.2 g/cm^3 、膜厚は 35.2 nm 、表面ラフネスは 0.2 nm であった。また、 SiO_2 膜の成膜速度は 0.088 nm/cycle であった。

[0171] (実施例4)

本実施例では、実施例1で使用した成膜装置1を用いて、図10に示す SiO_2 膜の成膜シーケンスに基づき、基板表面に SiO_2 膜を成膜した。図10は、本実施例4に於ける SiO_2 膜の成膜シーケンスを表す図である。本実施例に於ける各工程について、以下に詳述する。

[0172] (1) 原料ガス供給工程 (B)

原料ガスとしてはジメチルアミノトリメトキシシランを用いた。原料ガス供給用容器にキャリアガスとしての N_2 ガスを供給し、 N_2 ガスにジメチルアミノトリメトキシシランを同伴させた混合ガスを処理容器11に供給した。ジメチルアミノトリメトキシシランを供給する際の原料ガス供給用容器内の温度は $27^{\circ}C$ 、圧力は 385 torr とした。また、 N_2 ガスの原料ガス供給用容器への供給流量は 100 sccm とした。さらに、ジメチルアミノトリメトキシシランガス及び N_2 ガスからなる混合ガスの処理容器11への供給流量は 102 sccm とした。

[0173] また、ジメチルアミノトリメトキシシランを処理容器11に供給する際の処理容器11内の温度は $80^{\circ}C$ に保持し、処理容器11内の圧力は 1 torr (0.17 kPa)とした。さらに、これらの混合ガスを処理容器11に供給する際の供給圧力（成膜圧力）は $2\sim 3\text{ torr}$ の範囲内とし、供給時間は20秒間とした。

[0174] 続いて、処理容器11内のパージを行った。第1パージガスとして N_2 ガスを用い、供給流量 500 sccm で処理容器11内に供給した。また、 N_2 ガスの供給時間は60秒間とした。さらに、処理容器11内の圧力は $2\sim 3\text{ torr}$ とした。

[0175] (2) 反応ガス供給工程 (C)

反応ガス供給工程 (C) については、 H_2O ガス及び N_2 ガスからなる混合ガスと、ピロリジンガス及び N_2 ガスからなる混合ガスとの供給時間を30秒間に変更し、処理容器内の圧力を 43.5 torr (5.8 kPa) から 48.8 torr (6.5 kPa) に変更した。それ以外は実施例1と同様にして反応ガス供給工程 (C) を行った。

[0176] (3) 結果

原料ガス供給工程 (B) 及び反応ガス供給工程 (C) の2工程を1サイクルとし、合計400サイクルを行って、基板表面に SiO_2 膜を成膜した。成膜した SiO_2 膜の膜密度は 2.2 g/cm^3 、膜厚は 46.6 nm 、表面ラフネスは 0.2 nm であった。また、 SiO_2 膜の成膜速度は 0.12 nm/

サイクルであった。

[0177] (実施例 5 ～ 8)

実施例 5 ～ 8 に於いては、それぞれ原料ガス供給工程 (B) 及び反応ガス供給工程 (C) のサイクル数を 40 サイクル、80 サイクル、160 サイクル、220 サイクルに変更した。それ以外は実施例 2 と同様にして基板上に SiO_2 膜を成膜した。各実施例で得られた SiO_2 膜の各物性値を表 1 に示す。

[0178] (結果 1)

実施例 1 ～ 4 から分かる通り、原料ガス供給工程 (B) 及び反応ガス供給工程 (C) を 80℃ の低温で行っても、膜密度が高く良好な膜質の SiO_2 膜を基板上に成膜することができた。

[0179] また、実施例 1 及び 5 ～ 8 に於いて、サイクル数と膜厚との関係を調べた結果、図 11 に示す様に、サイクル数と SiO_2 膜の膜厚とは比例関係にあり、理想的な膜が形成できていることが確認できた。尚、図 11 は、原料ガスとして TMO S ガスを用いた場合のサイクル数と SiO_2 膜の膜厚との相関を表すグラフである。

[0180]

[表1]

	原料ガス供給工程				反応ガス供給工程				サイクル数	膜密度 (g/cm ³)	膜厚 (nm)	表面ア ネ(mm)	成膜速度 (nm/分/ク レ)
	原料ガス	第1触媒 ガス	処理容器の 温度(℃)	処理容器の 圧力(kPa)	反応ガス	第2触媒 ガス	処理容器の 温度(℃)	処理容器の 圧力(kPa)					
実施例1	TMOS	ピロリジン	80	3.1	H ₂ O	ピロリジン	80	5.8	400	2.1	52.9	0.2	0.13
実施例2	TMOS	ピロリジン	80	3.5、4.0	H ₂ O	ピロリジン	80	11.1	400	2.2	32.6	0.2	0.08
実施例3	3DMAS	—	80	1.9	H ₂ O	ピロリジン	80	5.6	400	2.2	35.2	0.2	0.088
実施例4	Si(NNMe ₂)(OMe) ₃	—	80	0.17	H ₂ O	ピロリジン	80	6.5	400	2.2	46.6	0.2	0.12
実施例5	TMOS	ピロリジン	80	3.5、4.0	H ₂ O	ピロリジン	80	11.1	40	2.1	4.5	0.4	0.11
実施例6	TMOS	ピロリジン	80	3.5、4.0	H ₂ O	ピロリジン	80	11.1	80	2.2	7.8	0.3	0.10
実施例7	TMOS	ピロリジン	80	3.5、4.0	H ₂ O	ピロリジン	80	11.1	160	2.2	12.7	0.3	0.08
実施例8	TMOS	ピロリジン	80	3.5、4.0	H ₂ O	ピロリジン	80	11.1	220	2.3	16.9	0.3	0.08

[0181] (実施例 9)

本実施例では、実施例 1 で使用した成膜装置 1 を用いて基板表面に SiO_2 膜を成膜した。より具体的には以下の様に行った。

[0182] (1) 原料ガス供給工程 (B)

先ず、処理容器 11 に第 1 触媒ガスとしてのピロリジンガスの供給を行った。ピロリジンガスを供給する際の第 1 触媒ガス供給用容器内の温度は 30°C 、圧力は 250 torr とした。 N_2 ガスの第 1 触媒ガス供給用容器への供給流量は 50 sccm とした。また、ピロリジンガス及び N_2 ガスからなる混合ガスの処理容器 11 への供給流量は 80 sccm とした。

[0183] また、ピロリジンガス及び N_2 ガスからなる混合ガスを処理容器 11 に供給する際の処理容器 11 内の温度は 50°C に保持し、処理容器 11 内の圧力は 26.3 torr (3.5 kPa) とした。また、混合ガスを処理容器 11 に供給する際の供給圧力 (成膜圧力) は $25\sim90\text{ torr}$ の範囲内とし、供給時間は 60 秒間とした。

[0184] 続いて、処理容器 11 内のパージを行った。第 3 パージガスとして N_2 ガスを用い、供給流量 500 sccm で処理容器 11 内に供給した。また、 N_2 ガスの供給時間は 90 秒間とした。さらに、処理容器 11 内の圧力は $2\sim3\text{ torr}$ とした。

[0185] 次に、処理容器 11 に原料ガスとしての TMOS ガスの供給を行った。 TMOS ガスを供給する際の原料ガス供給用容器内の温度は 30°C 、圧力は 272 torr とした。また、 N_2 ガスの原料ガス供給用容器への供給流量は 100 sccm とした。さらに、 TMOS ガス及び N_2 ガスからなる混合ガスの処理容器 11 への供給流量は 110 sccm とした。

[0186] また、 TMOS ガス及び N_2 ガスからなる混合ガスを処理容器 11 に供給する際の処理容器 11 内の温度は 50°C に保持し、処理容器 11 内の圧力は 30.0 torr (4.0 kPa) とした。さらに、混合ガスを処理容器 11 に供給する際の供給圧力 (成膜圧力) は $25\sim90\text{ torr}$ の範囲内とし、供給時間は 60 秒間とした。

[0187] 続いて、処理容器 11 内のパージを行った。第 1 パージガスとして N_2 ガスを用い、供給流量 500 sccm で処理容器 11 内に供給した。また、 N_2 ガスの供給時間は 60 秒間とした。さらに、処理容器 11 内の圧力は 2 ~ 3 torr とした。

[0188] (2) 反応ガス供給工程 (C)

反応ガス供給工程 (C) については、処理容器 11 内の温度 (成膜温度) を 80 °C から 50 °C に変更し、処理容器 11 内の圧力を 43.5 torr (5.8 kPa) から 82.5 torr (11.0 kPa) に変更した。それら以外は実施例 1 と同様にして反応ガス供給工程 (C) を行った。

[0189] (3) 結果

原料ガス供給工程 (B) 及び反応ガス供給工程 (C) の 2 工程を 1 サイクルとし、合計 80 サイクルを行って、基板表面に SiO_2 膜を成膜した。成膜した SiO_2 膜の各物性値を表 2 に示す。

[0190] (実施例 10 及び 11)

実施例 10 に於いては反応ガス供給工程 (C) に於ける処理容器 11 内の圧力を 83.3 torr (11.1 kPa) から 82.5 torr (11.0 kPa) に変更し、実施例 11 に於いては、原料ガス供給工程 (B) 及び反応ガス供給工程 (C) に於ける処理容器 11 内の温度 (成膜温度) を 50 °C から 175 °C に変更した。それら以外は実施例 9 と同様にして基板上に SiO_2 膜をそれぞれ成膜した。成膜した SiO_2 膜の各物性値を表 2 に示す。

[0191] (比較例 1)

本比較例では、図 19 に示す成膜装置 100 を用いて基板表面に SiO_2 膜を成膜した。図 19 に示す成膜装置 100 は、原料ガスを処理容器 101 に供給するための原料ガス供給用容器 102 (内容積 200 ml) と、触媒ガスを処理容器 101 に供給するための触媒ガス供給用容器 103 (内容積 200 ml) と、パージガスを処理容器 101 に供給するためのパージガス供給路 104 と、処理容器 101 内の雰囲気気を排出するための排出路 105 とを備える。また、成膜装置 100 には、処理容器 101 内の圧力を調整する

ための真空排気装置として、到達真空度が0.1 torrのドライ型真空ポンプを設けた。さらに排出路105には、排出ガスに含まれる有害物質を除去するため硫酸スクラバー及び苛性スクラバーを設けた。本比較例に於ける各工程について、以下に詳述する。

[0192] (1) 原料ガス供給工程

処理容器101に原料ガスとしてのTMOSガスの供給を行った。TMOSガスを供給する際の原料ガス供給用容器102内の温度は30℃、圧力は272 torrとした。また、N₂ガスの原料ガス供給用容器102への供給流量は100 sccmとした。さらに、TMOSガス及びN₂ガスからなる混合ガスの処理容器101への供給流量は110 sccmとした。

[0193] また、TMOSガス及びN₂ガスからなる混合ガスを処理容器101に供給する際の処理容器101内の温度は50℃に保持し、処理容器101内の圧力は1 torr (1.3 kPa)とした。さらに、混合ガスを処理容器101に供給する際の供給圧力(成膜圧力)は25～90 torrの範囲内とし、供給時間は60秒間とした。

[0194] 続いて、処理容器101内のパージを行った。パージガスとしてN₂ガスを用い、供給流量500 sccmで処理容器101内に供給した。また、N₂ガスの供給時間は60秒間とした。さらに、処理容器101内の圧力は2～3 torrとした。

[0195] (2) 反応ガス供給工程

反応ガスとしてはオゾンガスを用いた。反応ガス供給用容器103にO₂ガスを供給し、当該反応ガス供給用容器103内で一部をオゾンガスに変化させ、これにより処理容器101にオゾンガス及びO₂ガスからなる混合ガスを供給した。この混合ガスを供給する際の反応ガス供給用容器103内の温度は27℃、圧力は0.4 torrとした。さらに、オゾンガス及びO₂ガスからなる混合ガスの処理容器101への供給流量は200 sccmとした。

[0196] また、オゾンガス及びO₂ガスからなる混合ガスを処理容器101に供給する際の処理容器101内の温度は50℃に保持し、処理容器101内の圧力

は1.3 kPaとした。さらに、混合ガスを処理容器101に供給する際の供給圧力（成膜圧力）は25～90 torrの範囲内とし、供給時間は20秒間とした。

[0197] 続いて、処理容器101内のパージを行った。パージガスとしてN₂ガスを用い、供給流量200 sccmで処理容器101内に供給した。また、N₂ガスの供給時間は12秒間とした。さらに、処理容器101内の圧力は0.5 torrとした。

[0198] (3) 結果

原料ガス供給及び反応ガス供給工程の2工程を1サイクルとし、合計80サイクルを行って、基板表面にSiO₂膜を成膜した。成膜したSiO₂膜の各物性値を表2に示す。

[0199] (比較例2及び3)

比較例2及び3に於いては、原料ガス供給工程及び反応ガス供給工程に於ける処理容器101内の温度（成膜温度）をそれぞれ50℃から100℃と200℃に変更した。それ以外は比較例1と同様にして基板上にSiO₂膜をそれぞれ成膜した。成膜したSiO₂膜の各物性値を表2に示す。

[0200] (比較例4)

本比較例では、比較例1で使用した成膜装置100を用いて、基板表面にSiO₂膜を成膜した。より具体的には以下の様に行った。

[0201] (1) 原料ガス供給工程

原料ガス供給工程については、処理容器101内の温度（成膜温度）を50℃から80℃に変更し、処理容器101内の圧力を43.5 torr (1.3 kPa) から56.3 torr (7.5 kPa) にした。それら以外は、比較例1と同様にして、TMOSガス及びN₂ガスからなる混合ガスを処理容器101に供給した。

[0202] (2) 反応ガス供給工程

反応ガスとしてはH₂Oガスを用いた。反応ガス供給用容器103にキャリアガスとしてのN₂ガスを供給し、N₂ガスにH₂Oガスを同伴させた混合ガス

を処理容器 101 に供給した。H₂O ガスを供給する際の反応ガス供給用容器 103 内の温度は 30℃、圧力は 460 t o r r とした。また、N₂ ガスの反応ガス供給用容器 103 への供給流量は 200 s c c m とした。さらに、H₂O ガス及び N₂ ガスからなる混合ガスの処理容器 101 への供給流量は 236 s c c m とした。

[0203] また、H₂O ガス及び N₂ ガスからなる混合ガスを処理容器 101 に供給する際の処理容器 101 内の温度は 80℃に保持し、処理容器 101 内の圧力は 4 k P a) とした。さらに、混合ガスを処理容器 101 に供給する際の供給圧力（成膜圧力）は 25～90 t o r r の範囲内とし、供給時間は 60 秒間とした。

[0204] 続いて、処理容器 101 内のパージを行った。パージガスとして N₂ ガスを用い、供給流量 500 s c c m で処理容器 101 内に供給した。また、N₂ ガスの供給時間は 60 秒間とした。さらに、処理容器 101 内の圧力は 2～3 t o r r とした。

[0205] (3) 結果

原料ガス供給及び反応ガス供給工程の 2 工程を 1 サイクルとし、合計 80 サイクルを行って、基板表面に S i O₂ 膜を成膜した。成膜した S i O₂ 膜の各物性値を表 2 に示す。

[0206] (比較例 5)

比較例 5 に於いては、原料ガス供給工程及び反応ガス供給工程に於ける処理容器 101 内の温度（成膜温度）を 80℃から 300℃に変更した。それ以外は比較例 4 と同様にして基板上に S i O₂ 膜を成膜した。成膜した S i O₂ 膜の各物性値を表 2 に示す。

[0207] (比較例 6)

本比較例では、比較例 1 で使用した成膜装置 100 を用いて、基板表面に S i O₂ 膜を成膜した。より具体的には以下の様に行った。

[0208] (1) 原料ガス供給工程

原料ガスとしては T M O S ガスを用いた。原料ガス供給用容器 102 にキ

キャリアガスとしての N_2 ガスを供給し、 N_2 ガスにTMOSガスを同伴させた混合ガスを処理容器101に供給した。TMOSガスを供給する際の原料ガス供給用容器102内の温度は 30°C 、圧力は 272 torr とした。また、 N_2 ガスの原料ガス供給用容器102への供給流量は 100 sccm とした。さらに、TMOSガス及び N_2 ガスからなる混合ガスの処理容器101への供給流量は 110 sccm とした。

[0209] また、TMOSガスの処理容器101への供給と共に、触媒ガスも処理容器101に供給した。触媒ガスとしては NH_3 （アンモニア）ガスを用いた。 NH_3 ガスの温度は 23°C とし、 NH_3 ガスの処理容器101への供給流量は 400 sccm とした。

[0210] また、TMOSガス及び N_2 ガスからなる混合ガスと、 NH_3 ガスとを同時に処理容器101に供給する際の処理容器101内の温度は 25°C に保持し、処理容器101内の圧力は 42 torr （ 5.6 kPa ）とした。さらに、これらの混合ガスを処理容器101に供給する際の供給圧力（成膜圧力）は $25\sim90\text{ torr}$ の範囲内とし、供給時間は42秒間とした。

[0211] 続いて、処理容器101内のパージを行った。パージガスとして N_2 ガスを用い、供給流量 200 sccm で処理容器101内に供給した。また、 N_2 ガスの供給時間は12秒間とした。さらに、処理容器101内の圧力は $2\sim3\text{ torr}$ とした。

[0212] （2）反応ガス供給工程

反応ガスとしては H_2O ガスを用いた。反応ガス供給用容器103にキャリアガスとしての N_2 ガスを供給し、 N_2 ガスに H_2O ガスを同伴させた混合ガスを処理容器101に供給した。 H_2O ガスを供給する際の反応ガス供給用容器103内の温度は 30°C 、圧力は 42 torr とした。また、 N_2 ガスの反応ガス供給用容器103への供給流量は 100 sccm とした。さらに、 H_2O ガス及び N_2 ガスからなる混合ガスの処理容器101への供給流量は 114 sccm とした。

[0213] また、 H_2O ガスの処理容器101への供給と共に、触媒ガスも処理容器1

01に供給した。触媒ガスとしては NH_3 （アンモニア）ガスを用いた。 NH_3 ガスの温度は 27°C とし、 NH_3 ガスの処理容器101への供給流量は 400 sccm とした。

[0214] また、 H_2O ガス及び N_2 ガスからなる混合ガスと、 NH_3 ガスとを同時に処理容器101に供給する際の処理容器101内の温度は 30°C に保持し、処理容器101内の圧力は 42 torr （ 5.6 kPa ）とした。さらに、これらの混合ガスを処理容器101に供給する際の供給圧力（成膜圧力）は $25\sim 90\text{ torr}$ の範囲内とし、供給時間は42秒間とした。

[0215] 続いて、処理容器101内のパージを行った。パージガスとして N_2 ガスを用い、供給流量 200 sccm で処理容器101内に供給した。また、 N_2 ガスの供給時間は12秒間とした。さらに、処理容器101内の圧力は $2\sim 3\text{ torr}$ とした。

（3）結果

原料ガス供給及び反応ガス供給工程の2工程を1サイクルとし、合計80サイクルを行って、基板表面に SiO_2 膜を成膜した。成膜した SiO_2 膜の各物性値を表2に示す。

[0216] （結果2）

図12に示す様に、実施例9～11の成膜方法では、原料ガス供給工程（B）及び反応ガス供給工程（C）を 175°C 以下の低温で行っても、膜密度が高く良好な膜質の SiO_2 膜を基板上に成膜することができた。特に 100°C 以下である実施例9及び10では、 0.08 nm/サイクル 以上の高い成膜速度が得られた。その一方、比較例1～6の成膜方法では、何れの温度でも成膜速度が 0.01 nm/サイクル 以下であった。尚、図12は、各種の成膜方法に於ける処理容器内の温度と SiO_2 膜の成膜速度との関係を表すグラフである。

[0217]

[表2]

	原料ガス供給工程			反応ガス供給工程			サイク ル数	膜密度 (g/cm ³)	膜厚 (nm)	表面ラフ ネス(nm)	成膜速度 (nm/分) (μl)
	原料ガス	第1触媒 ガス	処理容器の 温度(℃)	処理容器の 圧力(kPa)	反応ガス	第2触媒 ガス					
実施例 9	TMOS	ピロリジン	50	3.5、4.0	H ₂ O	ピロリジン	80	2.1	9.9	0.3	0.12
実施例 10	TMOS	ピロリジン	80	3.5、4.0	H ₂ O	ピロリジン	80	2.2	7.8	0.3	0.10
実施例 11	TMOS	ピロリジン	175	3.5、4.0	H ₂ O	ピロリジン	80	2.3	1.8	0.3	0.02
比較例 1	TMOS	—	50	1.3	オゾン	—	80	2.6	1.8	0.3	0.01
比較例 2	TMOS	—	100	1.3	オゾン	—	80	2.6	1.8	0.3	0.01
比較例 3	TMOS	—	200	1.3	オゾン	—	80	2.7	1.8	0.3	0.01
比較例 4	TMOS	—	80	7.5	H ₂ O	—	80	1.2	0.9	0.0	0.01
比較例 5	TMOS	—	300	7.5	H ₂ O	—	250	2.7	1.8	0.4	0.00
比較例 6	TMOS	NH ₃	25	5.6	H ₂ O	NH ₃	80	1.2	1.1	0.3	0.01

[0218] (実施例 1 2 ~ 1 4)

実施例 12～14 に於いてはそれぞれ、原料ガス供給工程 (B) に於ける処理容器 11 内の圧力を 14.3 torr (1.9 kPa) から 15.0 torr (2.0 kPa) に変更した。また、サイクル数をそれぞれ 80 サイクル、160 サイクル、220 サイクルに変更した。それら以外は実施例 3 と同様にして基板上に SiO₂ 膜を成膜した。各実施例で得られた SiO₂ 膜の各物性値を表 3 に示す。

[0219] (結果 3)

実施例 12～14 に於いて、サイクル数と膜厚との関係を調べた結果、原料ガスとして 3DMA S ガスを用いた場合にも、図 13 に示す様に、サイクル数と SiO₂ 膜の膜厚とが比例関係にあり、理想的な膜を形成できることが確認された。尚、図 13 は、原料ガスとして 3DMA S ガスを用いた場合のサイクル数と SiO₂ 膜の膜厚との相関を表すグラフである。

[0220]

[表3]

	原料ガス供給工程				反応ガス供給工程				サイクル数	膜密度 (g/cm ³)	膜厚 (nm)	表面積 (mm ²)	成膜速度 (nm/分)
	原料ガス	第1触媒 ガス	処理容器の 温度(℃)	処理容器の 圧力(kPa)	反応ガス	第2触媒 ガス	処理容器の 温度(℃)	処理容器の 圧力(kPa)					
実施例12	3DMAS	—	80	2.0	H ₂ O	ピロリジン	80	5.6	80	2.1	9.6	0.3	0.12
実施例13	3DMAS	—	80	2.0	H ₂ O	ピロリジン	80	5.6	160	2.1	18.8	0.2	0.12
実施例14	3DMAS	—	80	2.0	H ₂ O	ピロリジン	80	5.6	220	2.1	24.0	0.3	0.11

[0221] (実施例 15)

本実施例では、図 1 に示す成膜装置 1 を用いて基板表面に SiO_2 膜を成膜した。より具体的には、以下の通り行った。

[0222] (1) 原料ガス供給工程 (B)

処理容器 11 に原料ガスとしての 3DMAS ガスの供給を行った。3DMAS ガスを供給する際の原料ガス供給用容器内の温度は 27°C 、圧力は 685 torr とした。また、 N_2 ガスの原料ガス供給用容器への供給流量は 100 sccm とした。さらに、3DMAS ガス及び N_2 ガスからなる混合ガスの処理容器 11 への供給流量は 101 sccm とした。

[0223] また、3DMAS ガス及び N_2 ガスからなる混合ガスを処理容器 11 に供給する際の処理容器 11 内の温度は 80°C に保持し、処理容器 11 内の圧力は 1 torr (0.17 kPa) とした。また、混合ガスを処理容器 11 に供給する際の供給圧力 (成膜圧力) は $10\sim90\text{ torr}$ の範囲内とし、供給時間は 12 秒間とした。

[0224] さらに、処理容器 11 内のパージを行った。パージガスとして N_2 ガスを用い、供給流量 500 sccm で処理容器 11 内に供給した。また、 N_2 ガスの供給時間は 60 秒間とした。さらに、処理容器 11 内の圧力は $2\sim3\text{ torr}$ とした。

[0225] (2) 反応ガス供給工程 (C)

反応ガス供給工程 (C) については実施例 1 と同様にした。従って、その詳細な説明については省略する。

[0226] (3) 結果

原料ガス供給工程 (B) 及び反応ガス供給工程 (C) の 2 工程を 1 サイクルとし、合計 160 サイクルを行って、基板表面に SiO_2 膜を成膜した。成膜した SiO_2 膜の各物性値を表 4 に示す。

[0227] (実施例 16 及び 17)

実施例 16 及び 17 に於いては、原料ガス供給工程 (B) 及び反応ガス供給工程 (C) に於ける処理容器 11 内の温度 (成膜温度) をそれぞれ 80°C

から125℃及び175℃に変更した。それ以外は実施例15と同様にして基板上にSiO₂膜をそれぞれ成膜した。各実施例で得られたSiO₂膜の各物性値を表4に示す。

[0228] (比較例7)

本比較例では、比較例1で使用した成膜装置100を用いて、基板表面にSiO₂膜を成膜した。より具体的には、以下の通り行った。

[0229] (1) 原料ガス供給工程

処理容器101に原料ガスとしての3DMASガスの供給を行った。3DMASガスを供給する際の原料ガス供給用容器102内の温度は27℃、圧力は760torrとした。また、N₂ガスの原料ガス供給用容器102への供給流量は100sccmとした。さらに、3DMASガス及びN₂ガスからなる混合ガスの処理容器101への供給流量は500sccmとした。

[0230] また、3DMASガス及びN₂ガスからなる混合ガスを処理容器101に供給する際の処理容器101内の温度は50℃に保持し、処理容器101内の圧力は3.8torr(0.5kPa)とした。また、混合ガスを処理容器101に供給する際の供給圧力(成膜圧力)は25~90torrの範囲内とし、供給時間は12秒間とした。

[0231] さらに、処理容器101内のパージを行った。パージガスとしてN₂ガスを用い、供給流量500sccmで処理容器101内に供給した。また、N₂ガスの供給時間は12秒間とした。さらに、処理容器101内の圧力は3.4torrとした。

[0232] (2) 反応ガス供給工程

反応ガスとしてはオゾンガスを用い、処理容器101に供給した。オゾンガスを供給する際の反応ガス供給用容器103内の温度は27℃とした。また、O₂ガスの反応ガス供給用容器103への供給流量は200sccmとした。さらに、オゾンガス及びN₂ガスからなる混合ガスの処理容器101への供給流量は200sccmとした。

[0233] また、オゾンガス及びO₂ガスからなる混合ガスを処理容器101に供給す

る際の処理容器 101 内の温度は 50℃に保持し、処理容器 101 内の圧力は 3.8 torr (0.5 kPa) とした。さらに、混合ガスを処理容器 101 に供給する際の供給圧力（成膜圧力）は 25～90 torr の範囲内とし、供給時間は 12 秒間とした。

[0234] 続いて、処理容器 101 内のパージを行った。パージガスとして N₂ ガスを用い、供給流量 500 sccm で処理容器 101 内に供給した。また、N₂ ガスの供給時間は 12 秒間とした。さらに、処理容器 101 内の圧力は 2～3 torr とした。

[0235] (3) 結果

原料ガス供給及び反応ガス供給工程の 2 工程を 1 サイクルとし、合計 160 サイクルを行って、基板表面に SiO₂ 膜を成膜した。成膜した SiO₂ 膜の各物性値を表 4 に示す。

[0236] (比較例 8～14)

比較例 8～14 に於いては、原料ガス供給工程及び反応ガス供給工程に於ける処理容器 101 内の温度（成膜温度）及び圧力をそれぞれ表 4 に示す値に変更した。また、サイクル数も表 4 に示す値に変更した。それら以外は比較例 7 と同様にして基板上に SiO₂ 膜を成膜した。各比較例で得られた SiO₂ 膜の各物性値を表 4 に示す。

[0237] (比較例 15)

本比較例では、比較例 1 で使用した成膜装置 100 を用いて、基板表面に SiO₂ 膜を成膜した。より具体的には、以下の通り行った。

[0238] (1) 原料ガス供給工程

処理容器 101 内の温度（成膜温度）を 50℃から 80℃に変更し、圧力を 3.8 torr (0.5 kPa) から 15 torr (2.0 kPa) に変更した。それ以外は、比較例 7 と同様にして、3DMS ガス及び N₂ ガスからなる混合ガスを処理容器 101 に供給した。

[0239] (2) 反応ガス供給工程

反応ガスとしては H₂O ガスを用いた。反応ガス供給用容器 103 にキャリ

アガスとしての N_2 ガスを供給し、 N_2 ガスに H_2O ガスを同伴させた混合ガスを処理容器101に供給した。 H_2O ガスを供給する際の反応ガス供給用容器103内の温度は $75^{\circ}C$ 、圧力は 460 torr とした。また、 N_2 ガスの反応ガス供給用容器への供給流量は 200 sccm とした。さらに、 H_2O ガス及び N_2 ガスからなる混合ガスの処理容器101への供給流量は 460 sccm とした。

[0240] また、 H_2O ガス及び N_2 ガスからなる混合ガスを処理容器101に供給する際の処理容器101内の温度は $80^{\circ}C$ に保持し、処理容器101内の圧力は 36 torr (4.8 kPa)とした。さらに、混合ガスを処理容器101に供給する際の供給圧力（成膜圧力）は $25\sim90\text{ torr}$ の範囲内とし、供給時間は12秒間とした。

[0241] 続いて、処理容器101内のパージを行った。パージガスとして N_2 ガスを用い、供給流量 500 sccm で処理容器101内に供給した。また、 N_2 ガスの供給時間は12秒間とした。さらに、処理容器101内の圧力は $2\sim3\text{ torr}$ とした。

(3) 結果

原料ガス供給及び反応ガス供給工程の2工程を1サイクルとし、合計160サイクルを行って、基板表面に SiO_2 膜を成膜した。成膜した SiO_2 膜の各物性値を表4に示す。

[0242] (比較例16)

比較例16に於いては、原料ガス供給工程及び反応ガス供給工程に於ける処理容器101内の温度（成膜温度）を $80^{\circ}C$ から $300^{\circ}C$ に変更した。それ以外は比較例15と同様にして基板上に SiO_2 膜を成膜した。成膜した SiO_2 膜の各物性値を表4に示す。

[0243] (比較例17)

本比較例では、比較例1で使用した成膜装置100を用いて、基板表面に SiO_2 膜を成膜した。より具体的には、以下の通り行った。

[0244] (1) 原料ガス供給工程

処理容器 101 内の温度（成膜温度）を 50℃ から 30℃ に変更し、圧力を 3.8 torr (0.5 kPa) から 40.5 torr (5.4 kPa) に変更した。それ以外は、比較例 7 と同様にして、3DMAS ガス及び N₂ ガスからなる混合ガスを処理容器 101 に供給した。

[0245] (2) 反応ガス供給工程

反応ガスとしては H₂O ガスを用いた。H₂O ガスを供給するための反応ガス供給部としては内容積が 200 ml の反応ガス供給用容器を用い、反応ガス供給用容器にキャリアガスとしての N₂ ガスを供給することで、N₂ ガスに H₂O ガスを同伴させた混合ガスを処理容器 101 に供給した。H₂O ガスを供給する際の反応ガス供給用容器内の温度は 27℃、圧力は 760 torr とした。また、N₂ ガスの反応ガス供給用容器への供給流量は 100 sccm とした。さらに、H₂O ガス及び N₂ ガスからなる混合ガスの処理容器 101 への供給流量は 500 sccm とした。

[0246] また、H₂O ガスの処理容器 101 への供給と共に、触媒ガスも処理容器 101 に供給した。触媒ガスとしては NH₃（アンモニア）ガスを用いた。NH₃ ガスの温度は 27℃ とし、NH₃ ガスの処理容器 101 への供給流量は 400 sccm とした。

[0247] H₂O ガス及び N₂ ガスからなる混合ガスと、NH₃ ガス及び N₂ ガスからなる混合ガスとを同時に処理容器 101 に供給する際の処理容器 101 内の温度は 30℃ に保持し、処理容器 101 内の圧力は 40.5 torr (5.4 kPa) とした。また、これらの混合ガスを処理容器 101 に供給する際の供給圧力（成膜圧力）は 25～90 torr の範囲内とし、供給時間は 42 秒間とした。

[0248] さらに、処理容器 101 内のパージを行った。パージガスとして NH₃ ガスを用い、供給流量 400 sccm で処理容器 101 内に供給した。また、NH₃ ガスの供給時間は 12 秒間とした。さらに、処理容器 101 内の圧力は 30.5 torr (4.1 kPa) とした。

[0249] (3) 結果

原料ガス供給及び反応ガス供給工程の2工程を1サイクルとし、合計200サイクルを行って、基板表面にSiO₂膜を成膜した。成膜したSiO₂膜の各物性値を表4に示す。

[0250] (比較例18)

比較例18に於いては、原料ガス供給工程及び反応ガス供給工程に於ける処理容器101内の圧力を15 torr (2.0 kPa) から40.5 torr (5.4 kPa) に変更した。また、サイクル数を160から40に変更した。それら以外は比較例15と同様にして基板上にSiO₂膜を成膜した。成膜したSiO₂膜の各物性値を表4に示す。

[0251] (結果4)

図14に示す様に、実施例15～17の成膜方法では、原料ガス供給工程(B)及び反応ガス供給工程(C)を175℃以下の低温で行っても、良好な膜質のSiO₂膜を基板上に成膜できることが確認された。特に100℃以下である実施例15では、0.10 nm/サイクル以上の高い成膜速度が得られた。その一方、比較例7～18の成膜方法では、200℃以下の低温での成膜速度は0.03 nm/サイクル以下であり、低温領域での成膜に不向きであることが確認された。尚、図14は、各種の成膜方法に於ける処理容器内の温度とSiO₂膜の成膜速度との関係を表すグラフである。

[0252]

[表4]

	原料ガス供給工程				反応ガス供給工程				サイクル数	膜密度 (g/cm ³)	膜厚 (nm)	表面フィ ネ(s/mm)	成膜速度 (nm/分) (μ)
	原料ガス	第1触媒 ガス	処理容器の 温度(°C)	処理容器の 圧力(kPa)	反応ガス	第2触媒 ガス	処理容器の 温度(°C)	処理容器の 圧力(kPa)					
実施例 15	3DMAS	—	80	2.0	H ₂ O	ピロリジン	80	5.6	160	2.1	18.8	0.2	0.12
実施例 16	3DMAS	—	125	2.0	H ₂ O	ピロリジン	125	5.6	160	2.2	15.2	0.1	0.09
実施例 17	3DMAS	—	175	2.0	H ₂ O	ピロリジン	175	5.6	160	2.2	5.6	0.4	0.04
比較例 7	3DMAS	—	50	0.5	オゾン	—	50	0.5	490	2.2	9.6	0.3	0.02
比較例 8	3DMAS	—	100	0.5	オゾン	—	100	0.5	250	2.2	4.7	0.3	0.02
比較例 9	3DMAS	—	150	0.0	オゾン	—	150	0.1	1000	2.2	20.4	0.5	0.02
比較例 10	3DMAS	—	175	0.0	オゾン	—	175	0.1	1000	2.2	20.2	0.7	0.02
比較例 11	3DMAS	—	200		オゾン	—	200	0.1	160	2.1	4.8	0.4	0.03
比較例 12	3DMAS	—	250		オゾン	—	250	0.1	160	2.1	7.7	0.5	0.05
比較例 13	3DMAS	—	300	0.0	オゾン	—	300	0.0	105	2.1	5.0	0.4	0.05
比較例 14	3DMAS	—	350		オゾン	—	350	0.1	160	2.2	9.6	0.6	0.06
比較例 15	3DMAS	—	80	2.0	H ₂ O	—	80	4.8	160	1.2	1.1	0.3	0.01
比較例 16	3DMAS	—	300	2.0	H ₂ O	—	300	4.8	160	1.3	0.6	0.4	0.00
比較例 17	3DMAS	—	30	5.4	H ₂ O	NH ₃	30	5.4	200	1.4	2.0	0.9	0.01
比較例 18	3DMAS	—	80	5.4	H ₂ O	NH ₃	80	5.4	40	1.3	1.3	0.5	0.04

[0253] (実施例 18)

本実施例では、実施例 1 で使用した成膜装置 1 を用いて基板表面に SiO_2 膜を成膜した。より具体的には以下の様に行った。

[0254] (1) 原料ガス供給工程 (B)

原料ガス供給工程 (B) に於いては、第 1 触媒ガスとしてピロリジンガスに代えて 1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン (TMG) ガスを用いた。また、TMOS ガス及び N_2 ガスからなる混合ガスと、TMG ガス及び N_2 ガスからなる混合ガスとを同時に処理容器 11 に供給する際の処理容器 11 内の温度は 60°C 、処理容器 11 内の圧力を 90 torr (12 kPa)、供給時間を 30 分間に変更した。それら以外は実施例 1 と同様にして原料ガス供給工程 (B) を行った。

[0255] (2) 反応ガス供給工程 (C)

反応ガス供給工程 (C) に於いては、第 2 触媒ガスとしてピロリジンガスに代えて TMG ガスを用いた。また、 H_2O ガス及び N_2 ガスからなる混合ガスと、TMG ガス及び N_2 ガスからなる混合ガスとを同時に処理容器 11 に供給する際の処理容器 11 内の温度は 60°C 、処理容器 11 内の圧力を 90 torr (12 kPa)、供給時間を 30 分間に変更した。それら以外は実施例 1 と同様にして反応ガス供給工程 (C) を行った。

[0256] (3) 結果

原料ガス供給工程 (B) 及び反応ガス供給工程 (C) を行って、基板表面に SiO_2 膜を成膜した。成膜した SiO_2 膜の膜密度は 1.7 g/cm^3 、膜厚は 6.9 nm 、表面ラフネスは 0.8 nm であった。また、 SiO_2 膜の成膜速度は 0.23 nm/サイクル であった。

[0257] (実施例 19～22)

実施例 19～22 に於いては、原料ガス供給工程 (B) 及び反応ガス供給工程 (C) に於ける処理容器 11 内の温度を、それぞれ実施例 19 では 80°C 、実施例 20 では 100°C 、実施例 21 では 140°C 、実施例 22 では 175°C に変更した。それ以外は実施例 18 と同様にして基板上に SiO_2 膜を

それぞれ成膜した。成膜した SiO_2 膜の各物性値を表5に示す。

[0258] (実施例23～28)

実施例23～28に於いては、第1触媒ガス及び第2触媒ガスとしてTMGガスに代えて、ピロリジンガスを用いた。また、原料ガス供給工程(B)及び反応ガス供給工程(C)に於ける処理容器11内の圧力を60torr(8kPa)に変更した。また、原料ガス供給工程(B)及び反応ガス供給工程(C)に於ける処理容器11内の温度を、それぞれ実施例24では80℃、実施例25では100℃、実施例26では120℃、実施例27では200℃、実施例28では250℃に変更した。それら以外は実施例18と同様にして基板上に SiO_2 膜をそれぞれ成膜した。成膜した SiO_2 膜の各物性値を表5に示す。

[0259] (比較例19～22)

比較例19～22に於いては、第1触媒ガス及び第2触媒ガスとしてTMGガスに代えてピリジンガスを用いた。また、原料ガス供給工程(B)及び反応ガス供給工程(C)に於ける処理容器101内の温度を、それぞれ比較例19では80℃、比較例20では100℃、比較例21では120℃、比較例22では150℃に変更した。それら以外は実施例18と同様にして基板上に SiO_2 膜をそれぞれ成膜した。成膜した SiO_2 膜の各物性値を表5に示す。

[0260] (結果5)

図15に示す様に、第1触媒ガス及び第2触媒ガスとして、芳香族性を有しないTMGガスやピロリジンガスを用いた実施例18～21、23～26では、約140℃以下の低温領域でも SiO_2 膜の成膜速度を大きくすることができ、十分に成膜できることが確認された。また、実施例22、27及び28では、良好な膜質の SiO_2 膜を得ることができた。その一方、芳香族性を有するピリジンガスを用いた場合では、低温領域に於いても SiO_2 膜の成膜速度が著しく小さく、成膜効率が良好でないことが確認された。尚、図15は、各種の成膜方法に於ける処理容器内の温度と SiO_2 膜の成膜速度との

関係を表すグラフである。

[0261] [表5]

	原料ガス供給工程				反応ガス供給工程				供給 時間 (min)	膜密度 (g/cm ³)	膜厚 (nm)	表面ラフ ネス(nm)	成膜速度 (nm/分 ⁱⁱ⁾)
	原料ガス	第1触媒ガス	処理容器の 温度(°C)	処理容器の 圧力(kPa)	反応ガス	第2触媒ガス	処理容器の 温度(°C)	処理容器の 圧力(kPa)					
実施例 18	TMOS	1,1,3,3-テトラメチル ジエチン	60	12	H ₂ O	1,1,3,3-テトラメチル ジエチン	60	12	30	1.7	6.9	0.8	0.23
実施例 19	TMOS	1,1,3,3-テトラメチル ジエチン	80	12	H ₂ O	1,1,3,3-テトラメチル ジエチン	80	12	30	1.6	6.7	0.7	0.22
実施例 20	TMOS	1,1,3,3-テトラメチル ジエチン	100	12	H ₂ O	1,1,3,3-テトラメチル ジエチン	100	12	30	1.8	4.5	1.0	0.15
実施例 21	TMOS	1,1,3,3-テトラメチル ジエチン	140	12	H ₂ O	1,1,3,3-テトラメチル ジエチン	140	12	30	1.6	0.8	0.7	0.03
実施例 22	TMOS	1,1,3,3-テトラメチル ジエチン	175	12	H ₂ O	1,1,3,3-テトラメチル ジエチン	175	12	30	2.3	0.8	0.8	0.03
実施例 23	TMOS	ピロリジン	60	8	H ₂ O	ピロリジン	60	8	30	1.8	3.2	0.4	0.11
実施例 24	TMOS	ピロリジン	80	8	H ₂ O	ピロリジン	80	8	30	1.6	2.6	0.6	0.09
実施例 25	TMOS	ピロリジン	100	8	H ₂ O	ピロリジン	100	8	30	1.8	1.9	0.5	0.06
実施例 26	TMOS	ピロリジン	120	8	H ₂ O	ピロリジン	120	8	30	1.9	1.8	0.5	0.06
実施例 27	TMOS	ピロリジン	200	8	H ₂ O	ピロリジン	200	8	30	1.8	1.2	0.3	0.04
実施例 28	TMOS	ピロリジン	250	8	H ₂ O	ピロリジン	250	8	30	1.7	1.0	0.2	0.03
比較例 19	TMOS	ピロリジン	80	12	H ₂ O	ピロリジン	80	12	30	1.4	1.2	0.1	0.04
比較例 20	TMOS	ピロリジン	100	12	H ₂ O	ピロリジン	100	12	30	1.4	1.1	0.0	0.03
比較例 21	TMOS	ピロリジン	120	12	H ₂ O	ピロリジン	120	12	30	1.7	1.4	0.0	0.04
比較例 22	TMOS	ピロリジン	150	12	H ₂ O	ピロリジン	150	12	30	1.5	1.2	0.2	0.04

[0262] (実施例 29～32)

実施例 29～32 に於いては、原料ガス供給工程 (B) 及び反応ガス供給工程 (C) に於ける処理容器 11 内の圧力を、それぞれ実施例 29 及び 30 では 30 torr (4 kPa)、実施例 32 では 202.5 torr (27 kPa) に変更した。また、原料ガス供給工程 (B) 及び反応ガス供給工程 (C) に於ける処理容器 11 内の温度をそれぞれ 80℃ に変更した。さらに、TMOS ガス及び N₂ ガスからなる混合ガスと、反応ガス H₂O と N₂ ガスからなる混合ガスと、TMG ガス及び N₂ ガスからなる混合ガスとを同時に処理容器 11 に供給する際の供給時間を、実施例 29 と 31 では 30 分間、実施例 30 では 60 分間、実施例 32 では 15 分間に変更した。それら以外は実施例 18 と同様にして基板上に SiO₂ 膜をそれぞれ成膜した。成膜した SiO₂ 膜の各物性値を表 6 に示す。

[0263] (実施例 33～36)

実施例 33～36 に於いては、第 1 触媒ガス及び第 2 触媒ガスとして TMG ガスに代えて、ピロリジンガスを用いた。また、原料ガス供給工程 (B) 及び反応ガス供給工程 (C) に於ける処理容器 11 内の圧力を、それぞれ実施例 33 では 0.1 kPa、実施例 35 では 8 kPa、実施例 36 では 16 kPa に変更した。それら以外は実施例 29 と同様にして基板上に SiO₂ 膜をそれぞれ成膜した。成膜した SiO₂ 膜の各物性値を表 6 に示す。

[0264] (比較例 23～27)

第 1 触媒ガス及び第 2 触媒ガスとして、比較例 23～27 に於いては TMG ガスに代えてピリジンガスを用いた。また、原料ガス供給工程 (B) 及び反応ガス供給工程 (C) に於ける処理容器 101 内の圧力を、それぞれ比較例 23 では 1.3 kPa、比較例 24 では 4.0 kPa、比較例 25 では 8.0 kPa、比較例 26 では 12.0 kPa、比較例 27 では 26.7 kPa に変更した。それら以外は実施例 29 と同様にして基板上に SiO₂ 膜をそれぞれ成膜した。成膜した SiO₂ 膜の各物性値を表 6 に示す。

[0265] (比較例 28)

比較例 28 に於いては、第 1 触媒ガス及び第 2 触媒ガスとして TMG ガスに代えて NH_3 ガスを用いた。また、原料ガス供給工程 (B) 及び反応ガス供給工程 (C) に於ける処理容器 101 内の圧力を 4.0 kPa に変更した。それら以外は実施例 29 と同様にして基板上に SiO_2 膜を成膜した。成膜した SiO_2 膜の各物性値を表 6 に示す。

[0266] (結果 6)

図 16 に示す様に、第 1 触媒ガス及び第 2 触媒ガスとして、芳香族性を有しない TMG ガス (25℃での酸解離定数 pK_a : 13.6) やピロリジンガス (25℃での酸解離定数 pK_a : 11.3) を用いた実施例 29~32、34~36 では、圧力が 4.0 kPa 以上で良好な SiO_2 膜の成膜速度を示した。特に、 pK_a の値が大きい TMG ガスの方がピロリジンガスよりも成膜速度が大きく、非芳香族性アミンガスとして pK_a の値が大きい触媒ガスを用いることにより成膜効率の向上が図れることが確認された。その一方、芳香族性を有するピリジンガス (25℃での酸解離定数 pK_a : 5.25) では成膜速度が著しく小さく、また NH_3 ガスでは SiO_2 膜を成膜することができなかった。尚、図 16 は、各種の成膜方法に於ける処理容器内の圧力と SiO_2 膜の成膜速度との関係を表すグラフである。

[0267]

[表6]

	原料ガス供給工程			反応ガス供給工程				供給 秒数 (min)	膜密度 (g/cm ³)	膜厚 (nm)	表面ラフネス(nm)	成膜速度 (Å/min)
	原料ガス	第1触媒ガス	処理容器の 温度(°C)	処理容器の 圧力(kPa)	反応ガス	第2触媒ガス	処理容器の 温度(°C)					
実施例 29	TMOS	1,1,3,3-テトラフルオロエタン	80	4.0	H ₂ O	1,1,3,3-テトラフルオロエタン	80	30	1.9	2.7	0.9	0.09
実施例 30	TMOS	1,1,3,3-テトラフルオロエタン	80	4.0	H ₂ O	1,1,3,3-テトラフルオロエタン	80	60	1.8	4.7	1.0	0.08
実施例 31	TMOS	1,1,3,3-テトラフルオロエタン	80	12.0	H ₂ O	1,1,3,3-テトラフルオロエタン	80	30	1.6	6.7	0.7	0.22
実施例 32	TMOS	1,1,3,3-テトラフルオロエタン	80	26.7	H ₂ O	1,1,3,3-テトラフルオロエタン	80	15	1.7	5.0	0.6	0.33
実施例 33	TMOS	ピロリジン	80	0.1	H ₂ O	ピロリジン	80	30	1.8	1.1	0.4	0.04
実施例 34	TMOS	ピロリジン	80	4.0	H ₂ O	ピロリジン	80	30	1.7	1.5	0.4	0.05
実施例 35	TMOS	ピロリジン	80	8.0	H ₂ O	ピロリジン	80	30	1.6	2.6	0.6	0.09
実施例 36	TMOS	ピロリジン	80	16.0	H ₂ O	ピロリジン	80	30	1.6	3.3	0.6	0.11
比較例 23	TMOS	ピロリジン	80	1.3	H ₂ O	ピロリジン	80	30	1.4	1.0	0.0	0.034
比較例 24	TMOS	ピロリジン	80	4.0	H ₂ O	ピロリジン	80	30	1.3	0.8	0.4	0.028
比較例 25	TMOS	ピロリジン	80	8.0	H ₂ O	ピロリジン	80	30	1.8	1.1	0.4	0.036
比較例 26	TMOS	ピロリジン	80	12.0	H ₂ O	ピロリジン	80	30	1.7	1.2	0.4	0.040
比較例 27	TMOS	ピロリジン	80	26.7	H ₂ O	ピロリジン	80	30	1.7	1.3	0.4	0.045
比較例 28	TMOS	NH ₃	80	4.0	H ₂ O	NH ₃	80	30	1.6	5.1	0.5	0.017

[0268] (実施例 37)

本実施例では、図 1 に示す成膜装置 1 を用いて、図 17 に示す SiO_2 膜の成膜シーケンスに基づき、基板表面に SiO_2 膜を成膜した。図 17 は、本実施例 37 に於ける SiO_2 膜の成膜シーケンスを表す図である。本実施例に於ける各工程について、以下に詳述する。

[0269] (1) 原料ガス供給工程 (B)

原料ガスとしては $\text{Si}(\text{NMe}_2)(\text{OMe})_3$ ガスを用いた。原料ガス供給用容器にキャリアガスとしての N_2 ガスを供給し、 N_2 ガスに $\text{Si}(\text{NMe}_2)(\text{OMe})_3$ ガスを同伴させた混合ガスを処理容器 11 に供給した。 $\text{Si}(\text{NMe}_2)(\text{OMe})_3$ ガスを供給する際の原料ガス供給用容器内の温度は 27°C 、圧力は 385 torr とした。また、 N_2 ガスの原料ガス供給用容器への供給流量は 100 sccm とした。さらに、 $\text{Si}(\text{NMe}_2)(\text{OMe})_3$ ガス及び N_2 ガスからなる混合ガスの処理容器 11 への供給流量は 102 sccm とした。

[0270] また、 $\text{Si}(\text{NMe}_2)(\text{OMe})_3$ ガス及び N_2 ガスからなる混合ガスを処理容器 11 に供給する際の処理容器 11 内の温度は 80°C に保持し、処理容器 11 内の圧力は $1\sim 2\text{ torr}$ ($0.13\text{ kPa}\sim 0.27\text{ kPa}$) とした。さらに、混合ガスを処理容器 11 に供給する際の供給圧力 (成膜圧力) は $45\sim 50\text{ torr}$ の範囲内とし、供給時間は 60 秒間とした。

[0271] 続いて、処理容器 11 内のパージを行った。第 1 パージガスとして N_2 ガスを用い、供給流量 500 sccm で処理容器 11 内に供給した。また、 N_2 ガスの供給時間は 60 秒間とした。さらに、処理容器 11 内の圧力は $2\sim 3\text{ torr}$ とした。

[0272] (2) 反応ガス供給工程 (C)

反応ガス供給工程 (C) に於いては、処理容器 11 内の圧力を $40\sim 50\text{ torr}$ ($5.33\text{ kPa}\sim 6.67\text{ kPa}$) とし、 H_2O ガス及び N_2 ガスからなる混合ガスと、ピロリジンガス及び N_2 ガスからなる混合ガスとを同時に処理容器 11 に供給する際の供給圧力 (成膜圧力) を $45\sim 50\text{ torr}$

の範囲内とし、供給時間（パルス時間）を12秒間とした。さらに、第2ページガスである N_2 ガスを用いて処理容器11内のページを行う際の N_2 ガスの供給流量を500sccmとした。それら以外は実施例1の反応ガス供給工程（C）と同様にして基板上に SiO_2 膜を成膜した。

[0273] （3）結果

原料ガス供給工程（B）及び反応ガス供給工程（C）の2工程を1サイクルとし、合計80サイクルを行って、基板表面に SiO_2 膜を成膜した。成膜した SiO_2 膜の各物性値を表7に示す。

[0274] （実施例38及び39）

実施例38及び39に於いては、反応ガス供給工程（C）に於いて、 H_2O ガス及び N_2 ガスからなる混合ガスと、ピロリジンガス及び N_2 ガスからなる混合ガスとを同時に処理容器11に供給する際の供給時間（パルス時間）を、それぞれ30秒間と60秒間にした。それ以外は実施例37と同様にして基板上に SiO_2 膜を成膜した。

[0275] さらに、原料ガス供給工程（B）及び反応ガス供給工程（C）の2工程を1サイクルとし、合計80サイクルを行って、基板表面に SiO_2 膜をそれぞれ成膜した。各実施例で得られた SiO_2 膜の各物性値を表7に示す。

[0276] （実施例40～42）

実施例40～42に於いては、反応ガス供給工程（C）に於ける第2触媒ガスとして1-メチルピペリジンガス（シグマアルドリッチ製、純度99%）を用いた。また、 H_2O ガス及び N_2 ガスからなる混合ガスと、1-メチルピペリジンガス及び N_2 ガスからなる混合ガスとを同時に処理容器11に供給する際の供給時間（パルス時間）を、それぞれ30秒間、60秒間、及び90秒間にした。それら以外は実施例37と同様にして基板上に SiO_2 膜を成膜した。各実施例で得られた SiO_2 膜の各物性値を表7に示す。

[0277] （実施例43～45）

実施例43～45に於いては、反応ガス供給工程（C）に於ける第2触媒ガスとしてテトラメチルグアニジンガス（シグマアルドリッチ製、純度99

%)を用いた。また、 H_2O ガス及び N_2 ガスからなる混合ガスと、テトラメチルグアニジンガス及び N_2 ガスからなる混合ガスとを同時に処理容器11に供給する際の供給時間（パルス時間）を、それぞれ6秒間、12秒間及び30秒間にした。それら以外は実施例37と同様にして基板上に SiO_2 膜を成膜した。各実施例で得られた SiO_2 膜の各物性値を表7に示す。

[0278]（結果7）

図18に示す様に、反応ガスと共に供給する第2触媒ガスとして pK_a の値が11.3のピロリジンガスを用いた実施例37～39の場合、 SiO_2 膜の成膜速度は0.13nm/サイクルまで上昇した。また、第2触媒ガスとして pK_a の値が13.7の1,1,3,3-テトラメチルグアニジンガスを用いた実施例43～45の場合にも、 SiO_2 膜の成膜速度は0.13～0.14nm/サイクルであった。その一方、第2触媒ガスとして pK_a の値が10.1の1-メチルピペリジンガスを用いた実施例40～42の場合では、 SiO_2 膜の成膜速度は0.04～0.08nm/サイクルであった。これらの結果から、第2触媒ガスとして pK_a の値が大きい触媒を用いることにより成膜速度を大きくすることが可能になり、成膜効率の向上が図れることが確認された。尚、図18は、反応ガスの供給時間（パルス時間）と SiO_2 膜の成膜速度との関係を表すグラフである。

[0279]

[表7]

	原料ガス供給工程				反応ガス供給工程				サイクル数	膜密度 (g/cm ³)	膜厚 (nm)	表面積 (nm ²)	成膜速度 (nm/分)
	原料ガス	第1触媒ガス	処理容器の温度 (°C)	処理容器の圧力(kPa)	反応ガス	第2触媒ガス	処理容器の温度 (°C)	処理容器の圧力(kPa)					
実施例 37	Si(NMe ₂)(OMe) ₃	—	80	0.13~0.27	H ₂ O	ピロリジン	80	5.33~6.67	80	2.0	6.6	0.4	0.08
実施例 38	Si(NMe ₂)(OMe) ₃	—	80	0.13~0.27	H ₂ O	ピロリジン	80	5.33~6.67	80	2.2	10.7	0.2	0.13
実施例 39	Si(NMe ₂)(OMe) ₃	—	80	0.13~0.27	H ₂ O	ピロリジン	80	5.33~6.67	80	2.1	10.7	0.3	0.13
実施例 40	Si(NMe ₂)(OMe) ₃	—	80	0.13~0.27	H ₂ O	1-メチルピロリジン	80	5.33~6.67	80	1.9	2.9	0.4	0.04
実施例 41	Si(NMe ₂)(OMe) ₃	—	80	0.13~0.27	H ₂ O	1-メチルピロリジン	80	5.33~6.67	80	2.0	4.0	0.5	0.05
実施例 42	Si(NMe ₂)(OMe) ₃	—	80	0.13~0.27	H ₂ O	1-メチルピロリジン	80	5.33~6.67	80	2.1	6.0	0.4	0.08
実施例 43	Si(NMe ₂)(OMe) ₃	—	80	0.13~0.27	H ₂ O	1,1,3,3-テトラメチル ピロリジン	80	5.33~6.67	80	2.1	10.5	0.2	0.13
実施例 44	Si(NMe ₂)(OMe) ₃	—	80	0.13~0.27	H ₂ O	1,1,3,3-テトラメチル ピロリジン	80	5.33~6.67	80	2.1	11.0	0.3	0.14
実施例 45	Si(NMe ₂)(OMe) ₃	—	80	0.13~0.27	H ₂ O	1,1,3,3-テトラメチル ピロリジン	80	5.33~6.67	80	2.1	11.2	0.3	0.14

符号の説明

[0280] 1…成膜装置、11…処理容器、12…原料ガス供給部、13…第1触媒ガス供給部、14…第2触媒ガス供給部、15…反応ガス供給部、17A～17D…キャリアガス供給路、21…原料ガス供給路、22…第1触媒ガス供給路、23…第2触媒ガス供給路、24…反応ガス供給路、25…パージガス供給路、26…排出路、27…APCバルブ

請求の範囲

[請求項1]

被処理対象物上に膜を形成する成膜方法であって、
前記被処理対象物を処理容器内に設ける工程（A）と、
前記処理容器内に原料ガスを供給して、前記被処理対象物上に原料ガスを吸着させた後、処理容器内を第1パージガスによりパージする原料ガス供給工程（B）と、
前記原料ガス供給工程（B）後の前記処理容器内に反応ガスを供給して、前記被処理対象物上に吸着した原料ガスを酸化した後、処理容器内を第2パージガスによりパージする反応ガス供給工程（C）とを含み、
前記原料ガス供給工程（B）に於ける前記原料ガスの供給は、
前記原料ガスと共に第1触媒ガスを前記処理容器内に供給する工程（b1）；
前記処理容器内に第1触媒ガスを供給した後、第3パージガスによりパージし、その後に前記原料ガスを供給する工程（b2）；又は、
前記原料ガスのみを前記処理容器内に供給する工程（b3）の何れかであり、
前記反応ガス供給工程（C）に於ける前記反応ガスの供給は、
前記反応ガスと共に第2触媒ガスを前記処理容器内に供給する工程（c1）；
前記反応ガスの供給前に、前記処理容器内に第2触媒ガスを供給した後、第4パージガスによりパージする工程（c2）；又は、
前記反応ガスのみを前記処理容器内に供給する工程（c3）の何れかであり、
前記原料ガス供給工程（B）が前記工程（b3）である場合に、前記反応ガス供給工程（C）が前記工程（c3）であることを含まず、
前記第1触媒ガス及び前記第2触媒ガスが、同種又は異種の非芳香

族性アミンガスである成膜方法。

[請求項2] 前記非芳香族性アミンガスの25℃に於ける酸解離定数 pK_a が9.5以上、14以下の範囲内である請求項1に記載の成膜方法。

[請求項3] 前記非芳香族性アミンガスが、ピロリジンガス、ピペリジンガス、1,1,3,3-テトラメチルグアニジンガス、1-メチルピペリジンガス及びそれらの誘導体のガスからなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項1又は2に記載の成膜方法。

[請求項4] 前記原料ガスが、ハロゲン配位子を有しない周期表第4族元素ガス及び／又はハロゲン配位子を有しないシリコンガスである請求項1～3の何れか1項に記載の成膜方法。

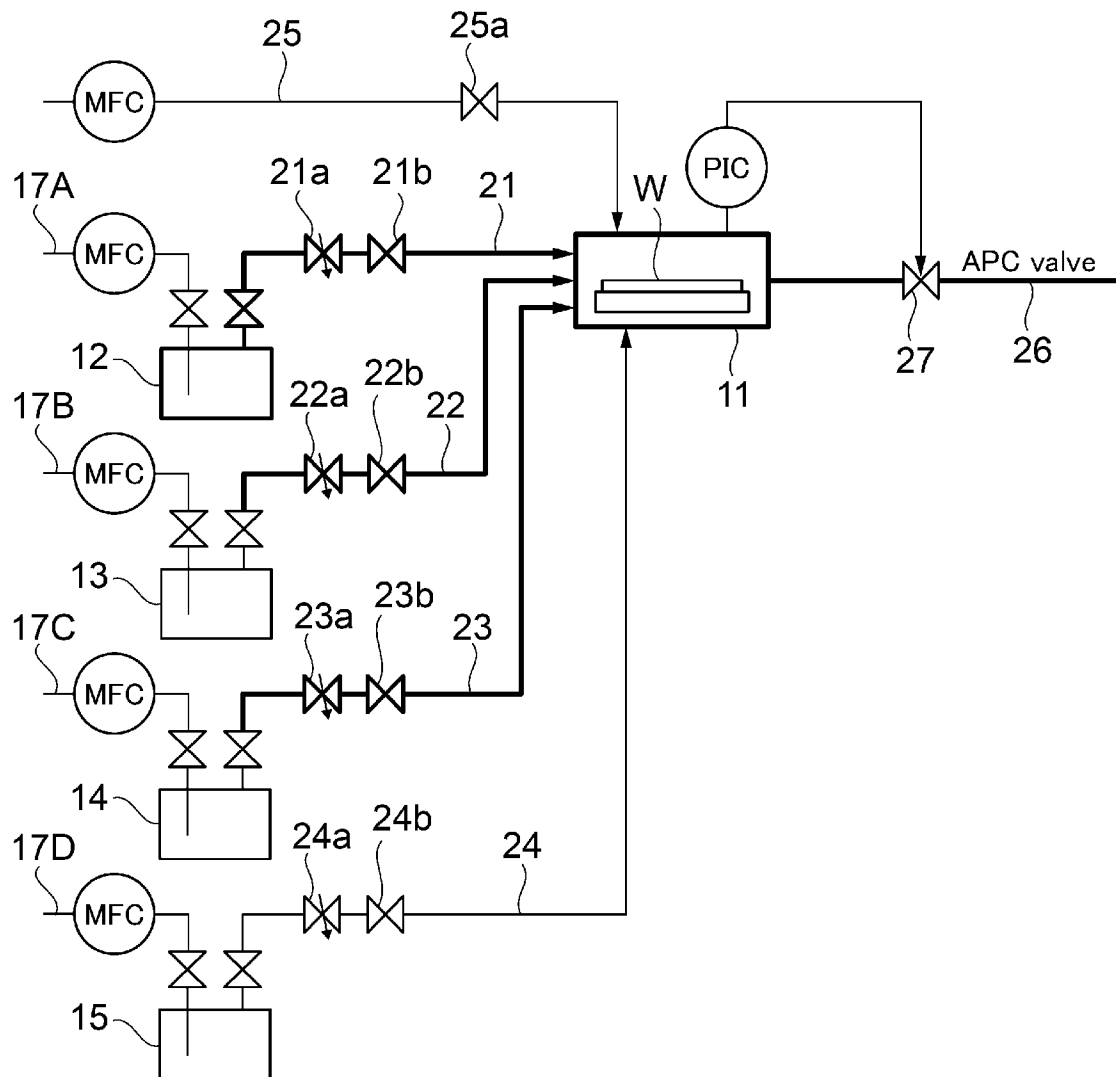
[請求項5] 前記原料ガスが、一般式 $A_m-M-B_{(4-m)}$ （但し、A及びBはそれぞれ独立して、 R^1O 基、 R^2R^3N 基、 CpR^4 基、 $C_qH_{2q}N$ 基（ $q=4$ 又は5）及び水素原子からなる群より選ばれる何れか1種である。また、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立して、 C_rH_{2r+1} 基（ $r \geq 0$ ）である。MはTi、Zr、Hf又はSiである。Cpはシクロペンタジエニル配位子である。 $0 \leq m \leq 4$ 。）で表される請求項4に記載の成膜方法。

[請求項6] 前記原料ガスが、 $Si(OMe)_4$ 、 $Si(NMe_2)(OMe)_3$ 、 $Si(NMe_2)_2(OMe)_2$ 、 $Si(NMe_2)_3(OMe)$ 、 $Si(NMe_2)(OEt)_3$ 、 $Si(NMe_2)_2(OEt)_2$ 、 $Si(NMe_2)_3(OEt)$ 、 $Si(NEt_2)(OMe)_3$ 、 $Si(NEt_2)(OEt)_3$ 、 $SiH(NMe_2)_3$ 、 $SiH_2(NEt_2)_2$ 、 $SiH_2(NHt-Bu)_2$ 、 $Si(pyrrolidine)(OMe)_3$ 、 $Si(pyrrolidine)_2(OMe)_2$ 、及び $Si(pyrrolidine)_3(OMe)$ からなる群より選ばれる少なくとも1種の気体である請求項5に記載の成膜方法。

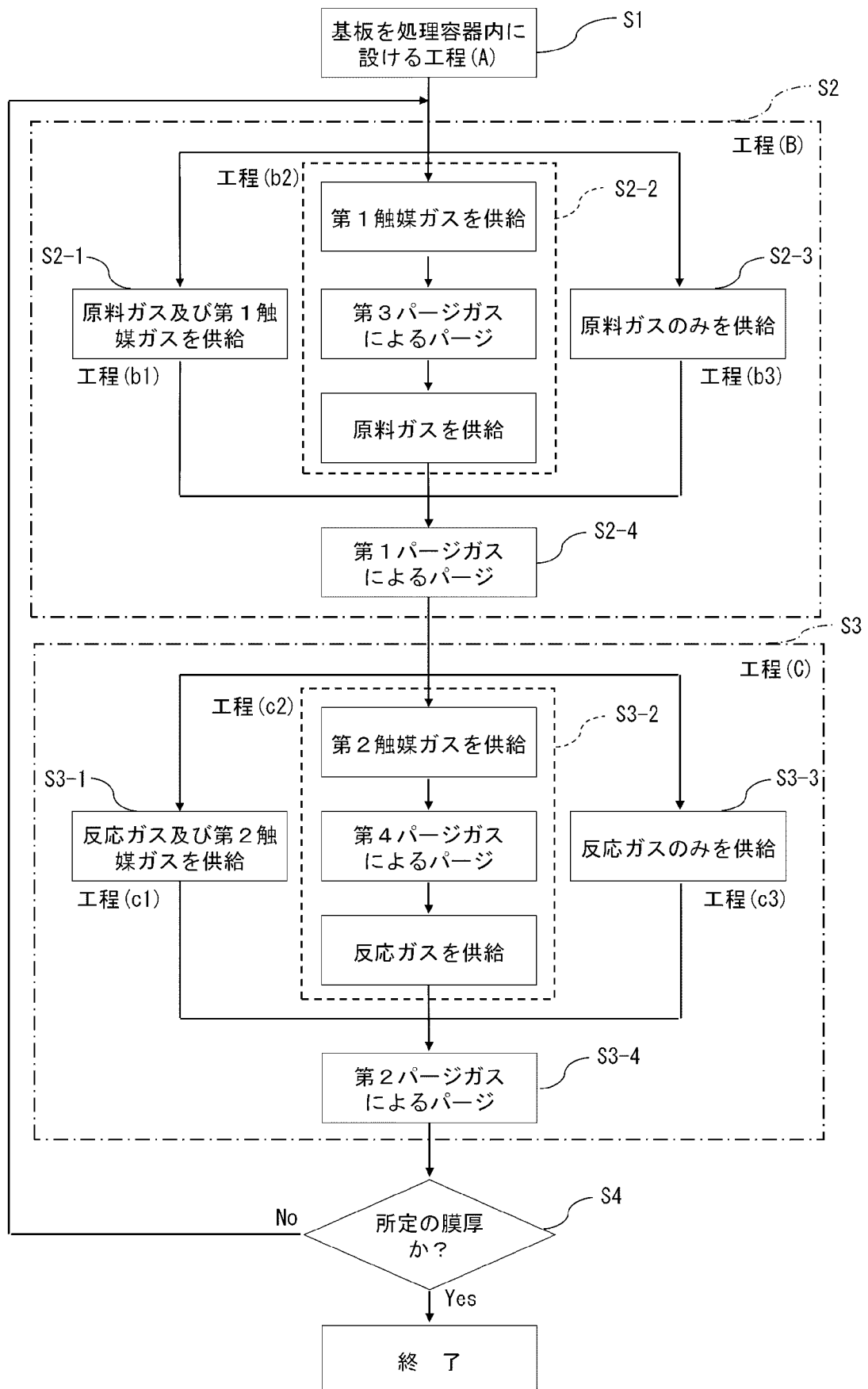
[請求項7] 前記反応ガスが、酸素原子を有する酸化剤ガスである請求項1～6の何れか1項に記載の成膜方法。

- [請求項8] 前記酸化剤ガスが、水、過酸化水素水、ギ酸及びアルデヒドからなる群より選ばれる少なくとも1種の気体である請求項7に記載の成膜方法。
- [請求項9] 前記原料ガス供給工程に於ける前記原料ガス及び／又は第1触媒ガスの供給は、前記処理容器内の圧力が13Pa以上、4万Pa以下の範囲内となる様に行われ、
前記反応ガス供給工程に於ける前記反応ガス及び／又は第2触媒ガスの供給は、前記処理容器内の圧力が13Pa以上、4万Pa以下の範囲内となる様に行われる請求項1～8の何れか1項に記載の成膜方法。
- [請求項10] 前記原料ガス供給工程及び／又は前記反応ガス供給工程に於ける前記処理容器内の温度が、200℃以下である請求項1～9の何れか1項に記載の成膜方法。

[図1]

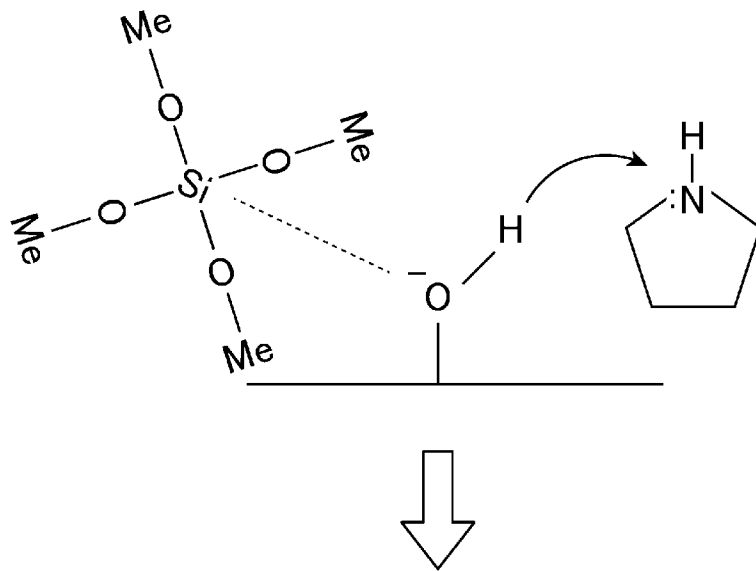
1

[図2]

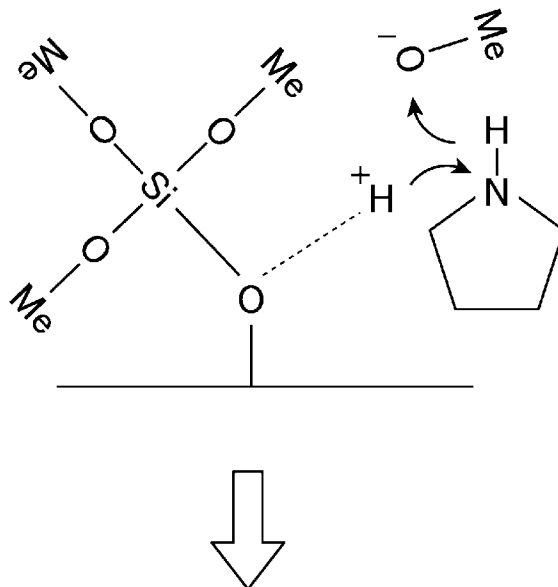


[図3]

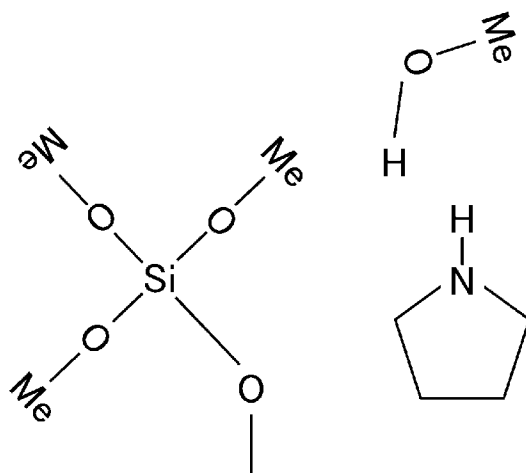
(a)



(b)

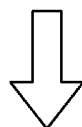
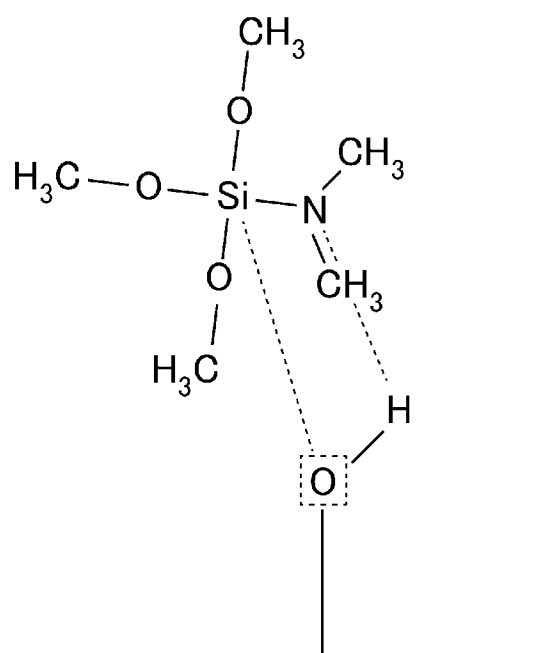


(c)

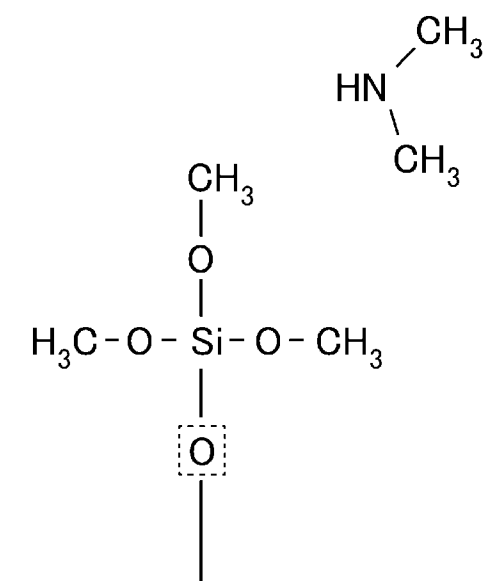


[図4]

(a)

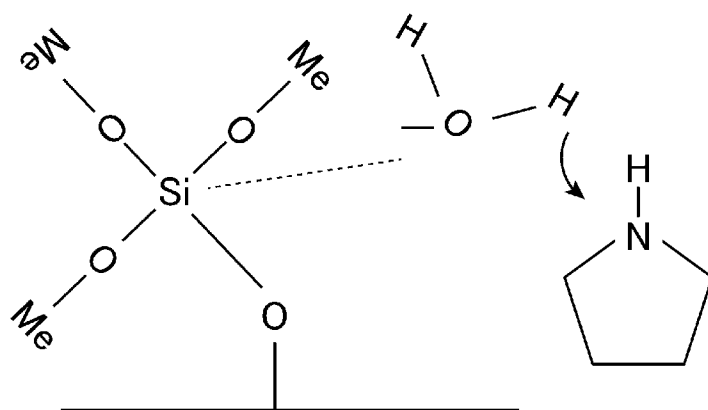


(b)

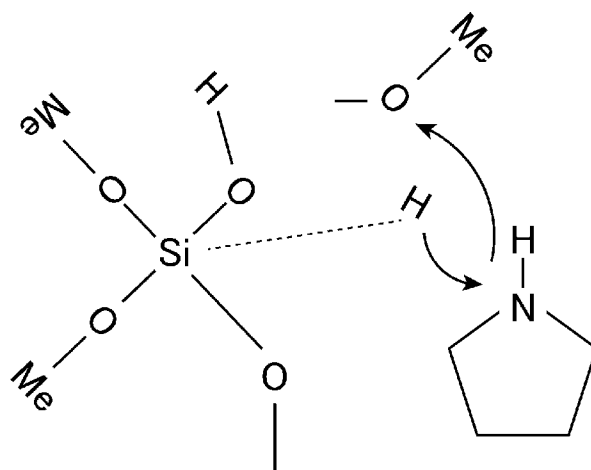


[図5]

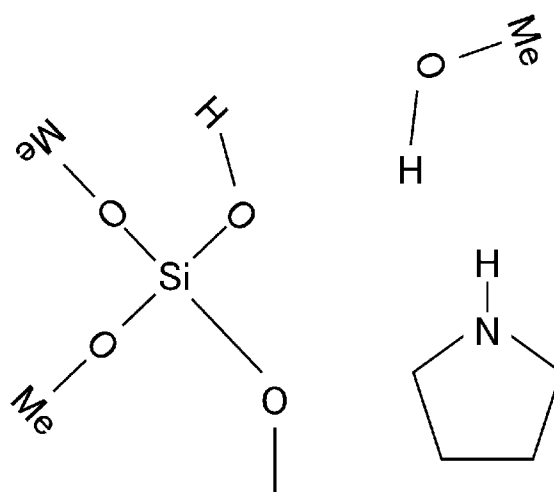
(a)



(b)

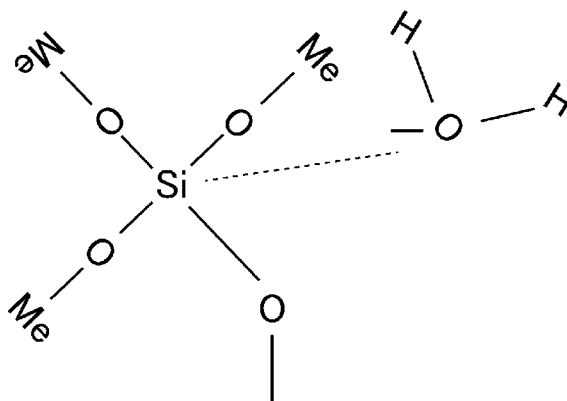


(c)

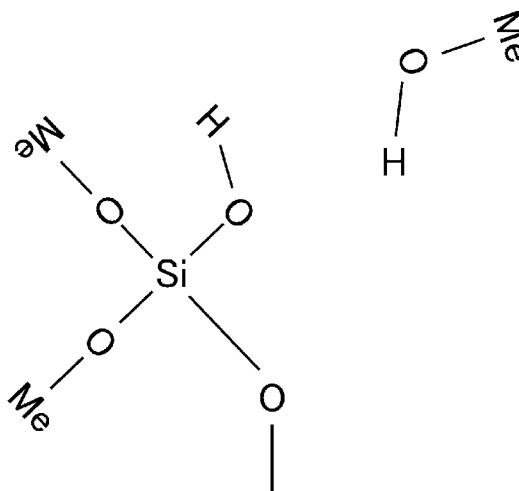


[図6]

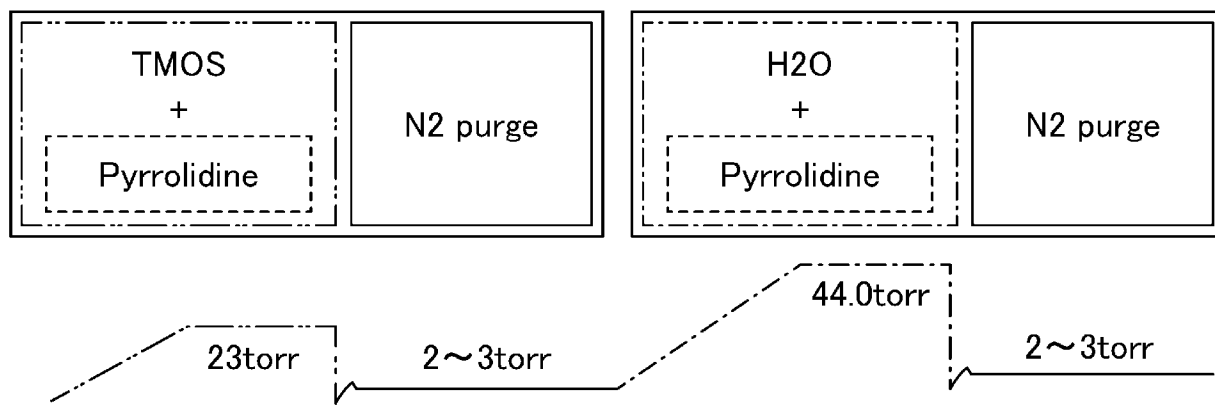
(a)



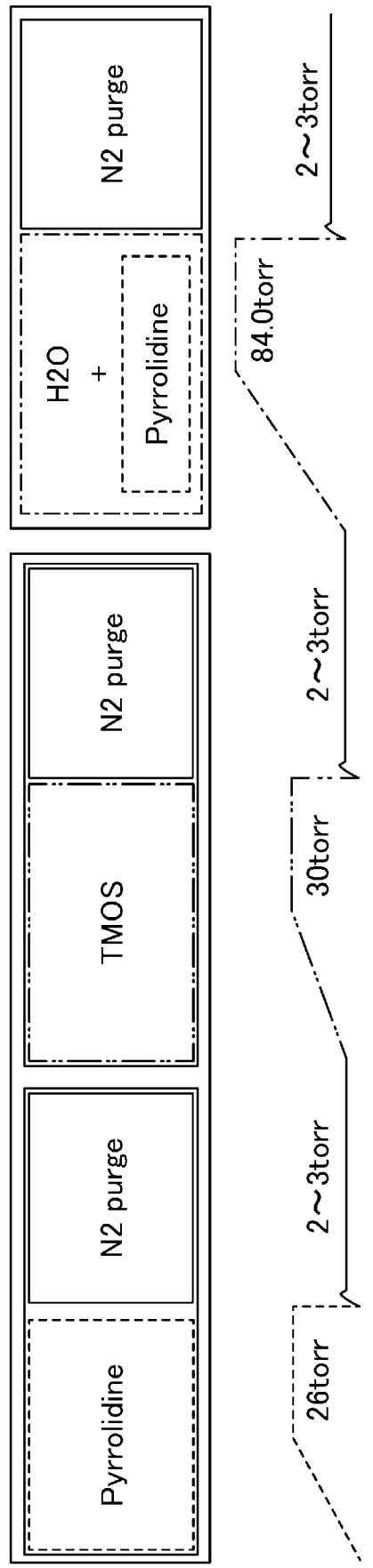
(b)



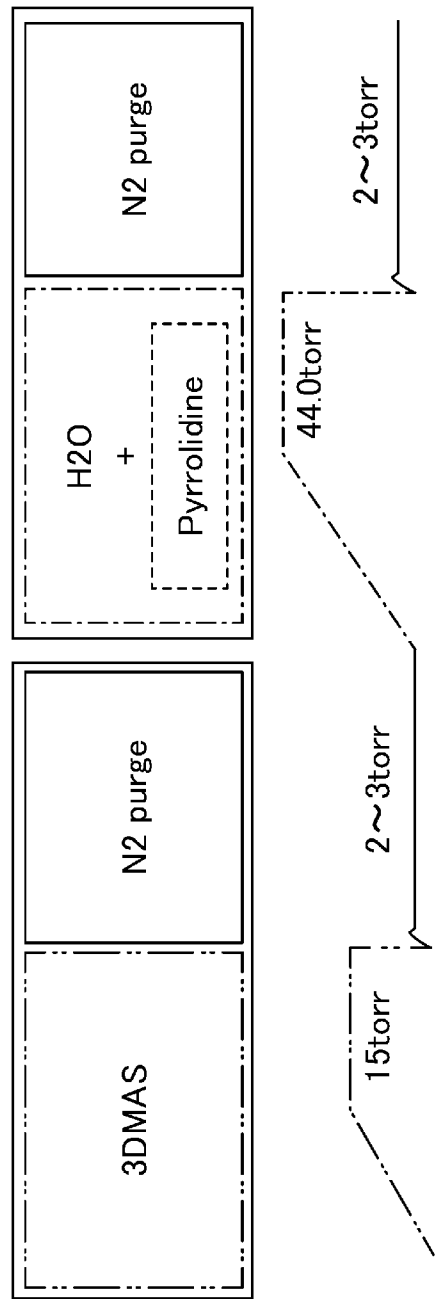
[図7]



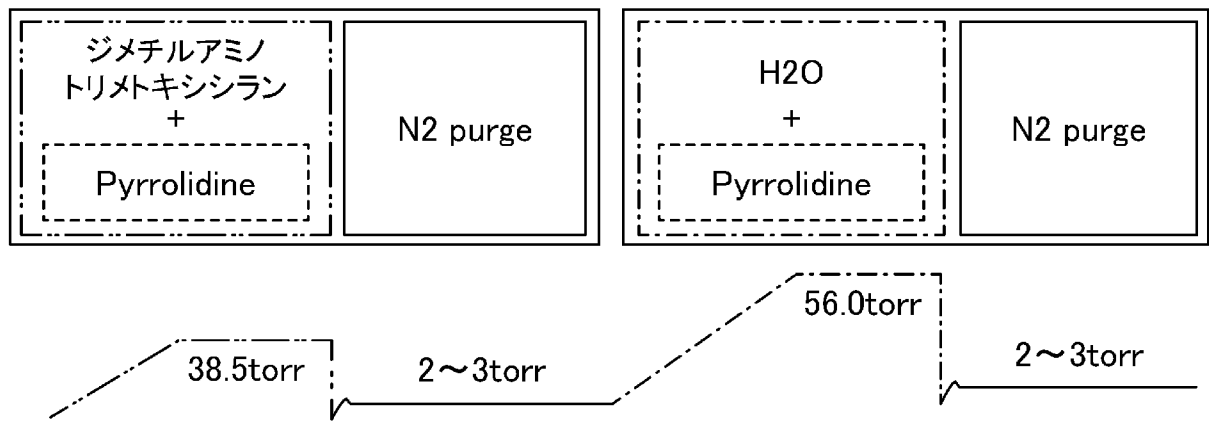
[図8]



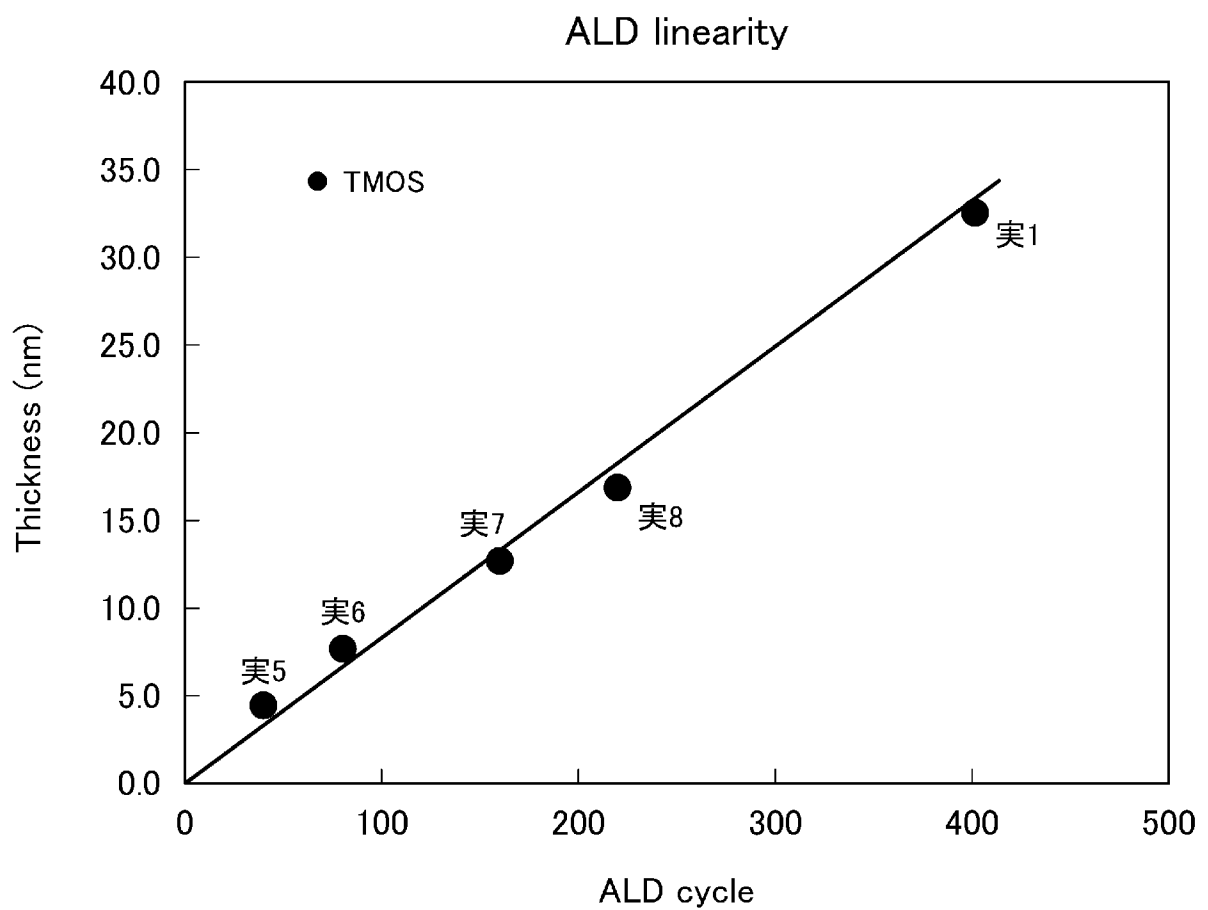
[図9]



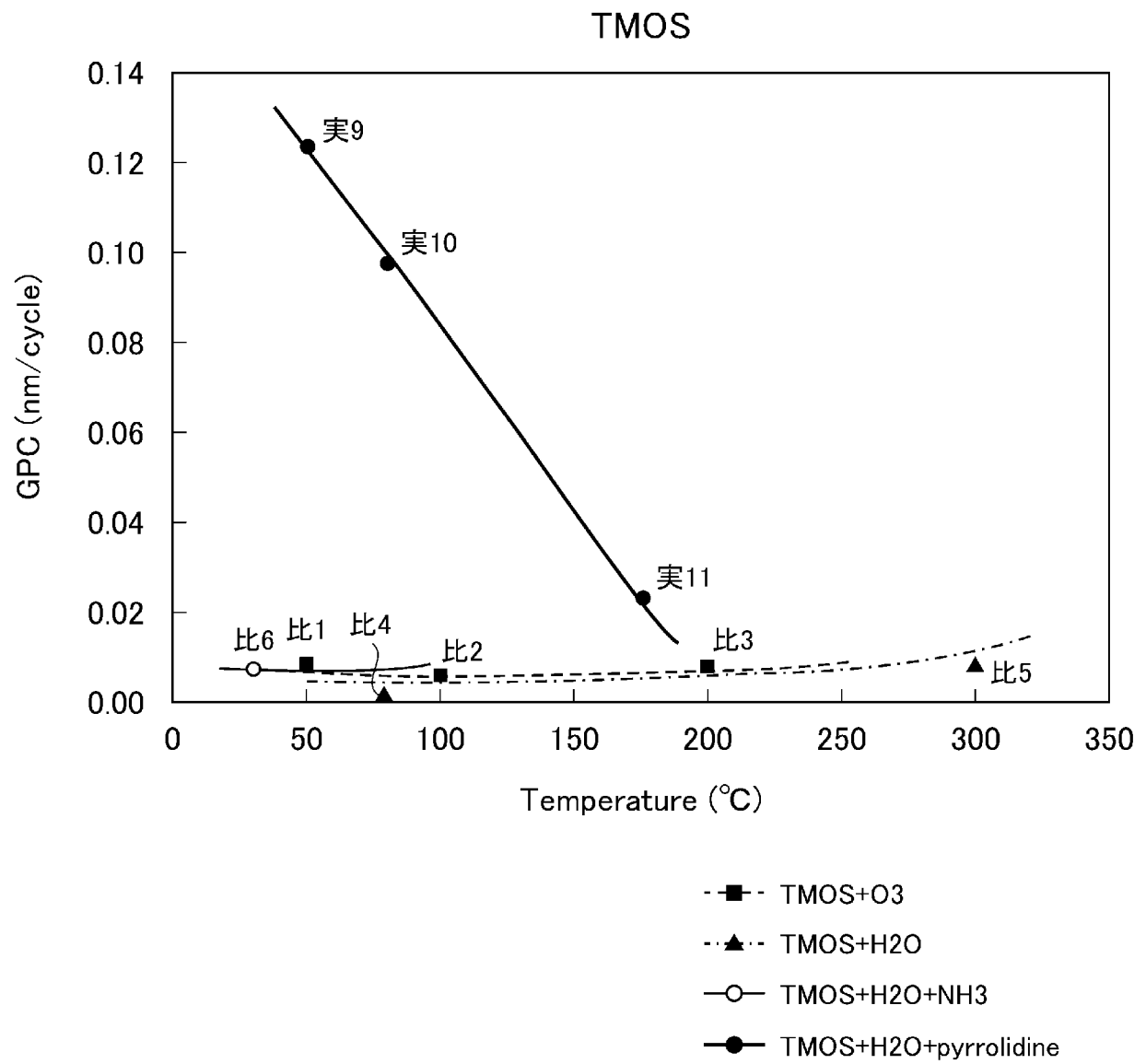
[図10]



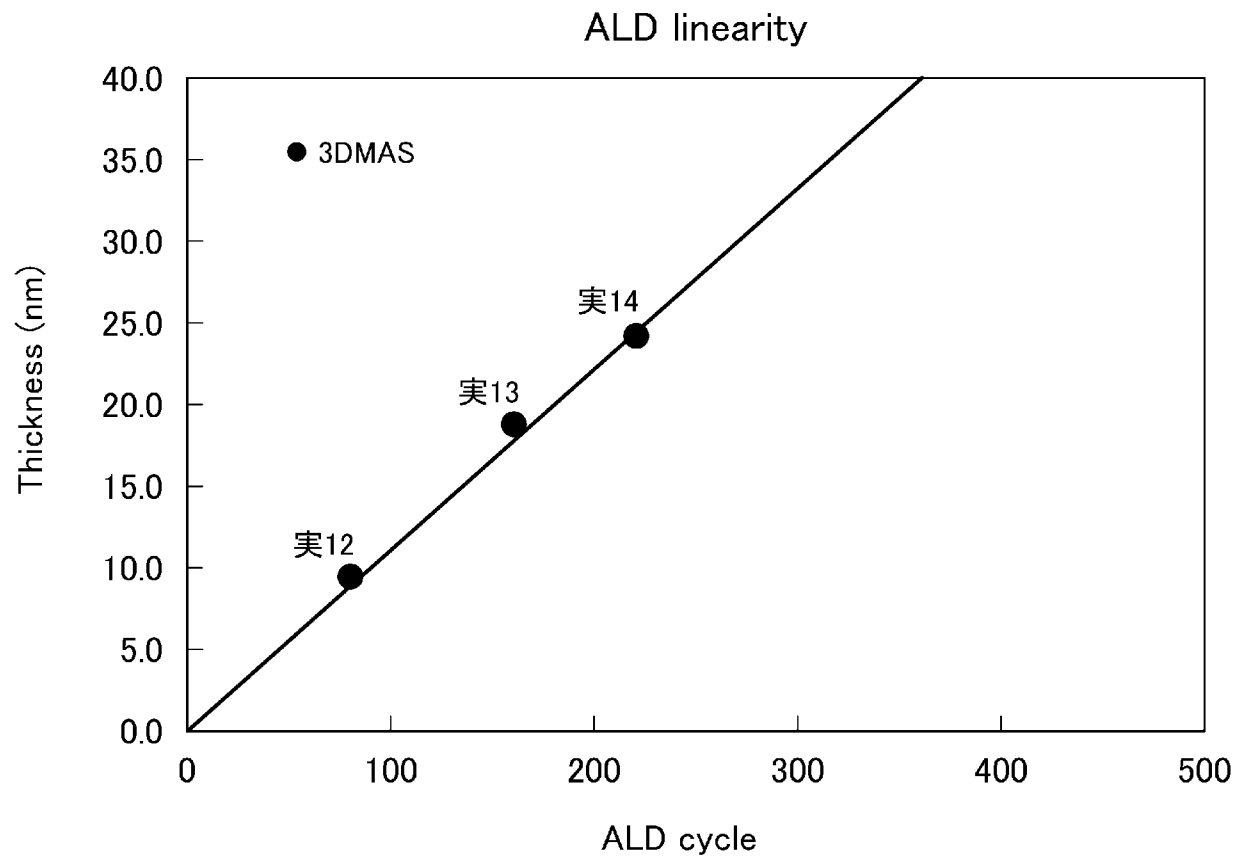
[図11]



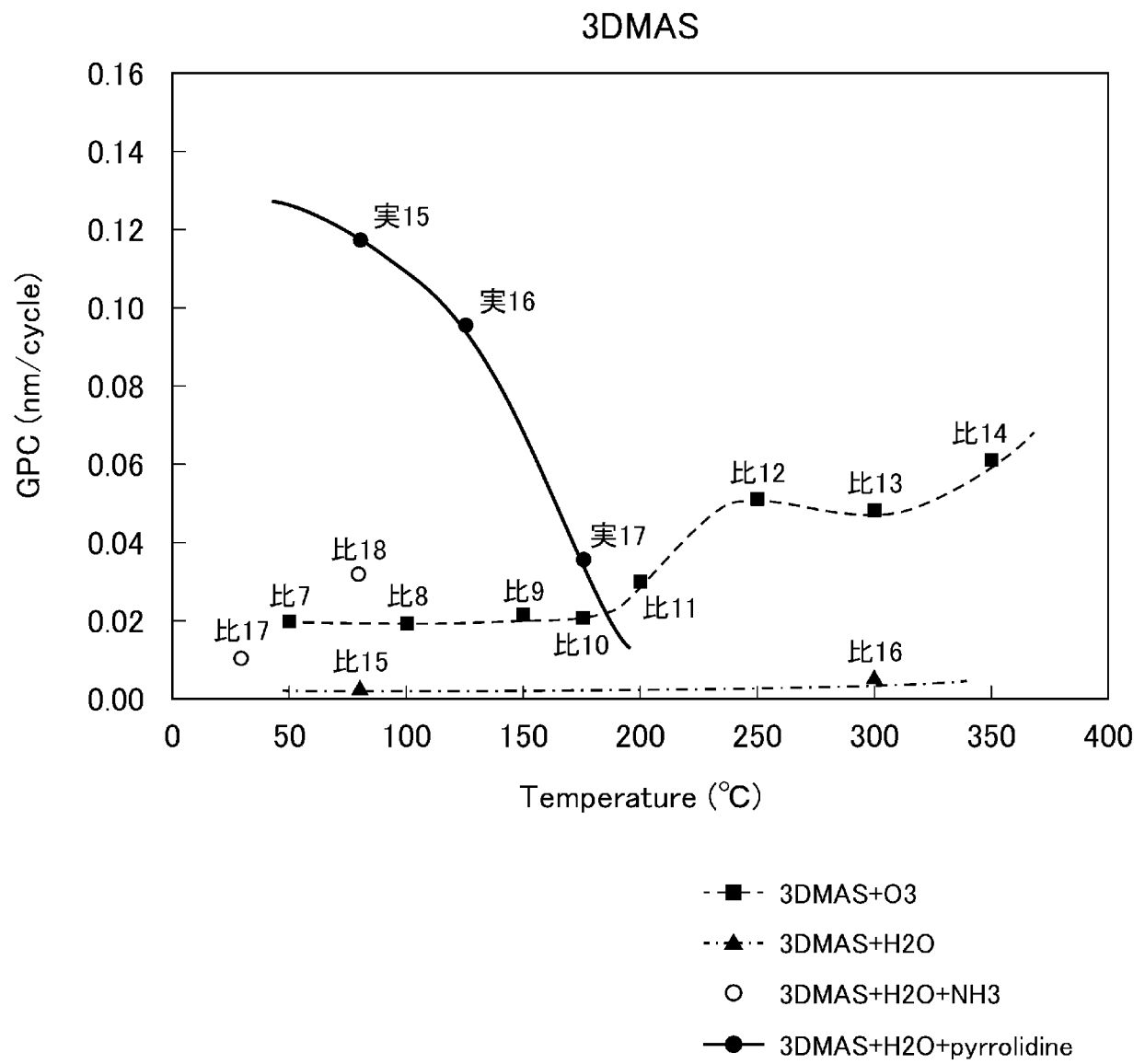
[図12]



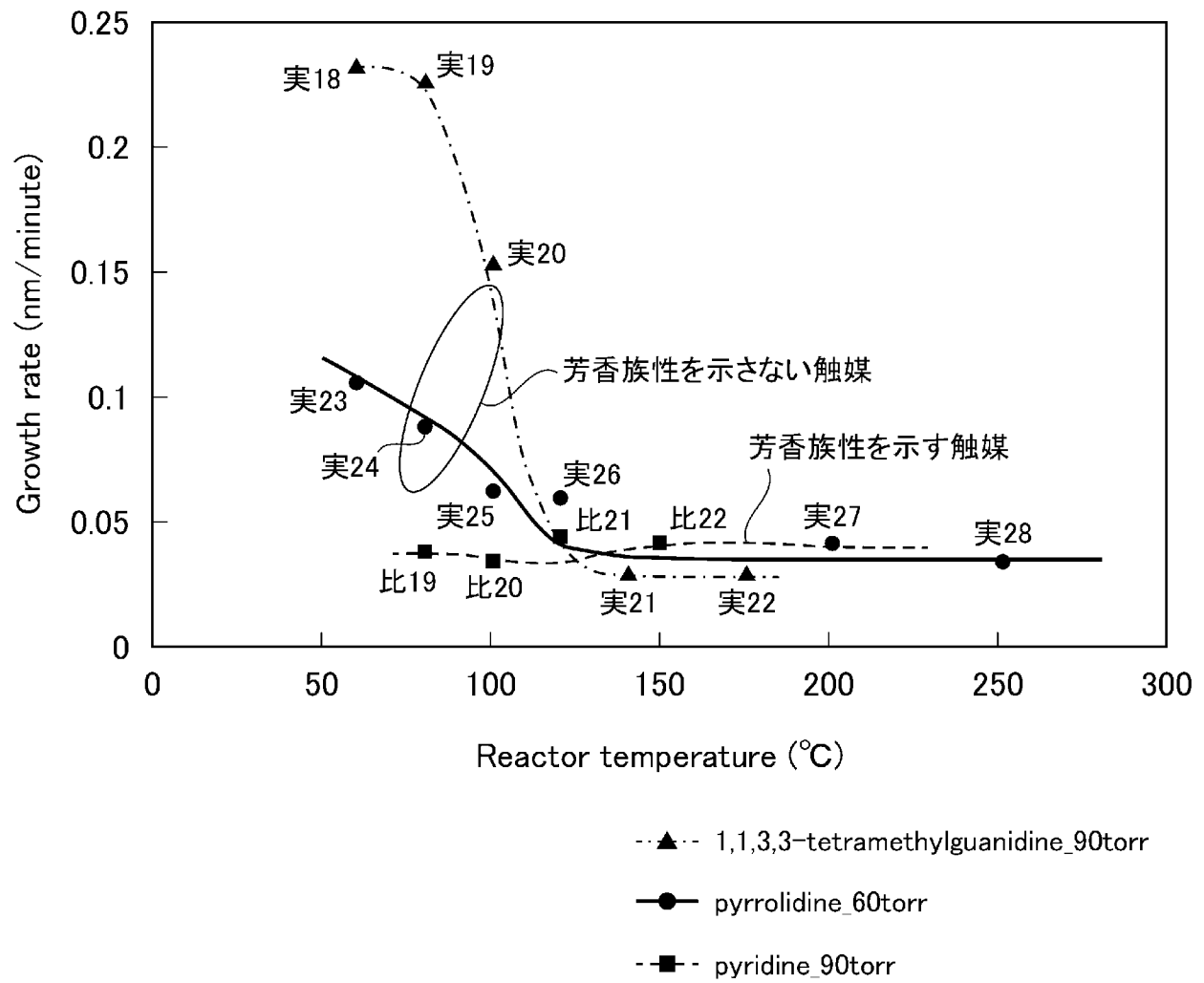
[図13]



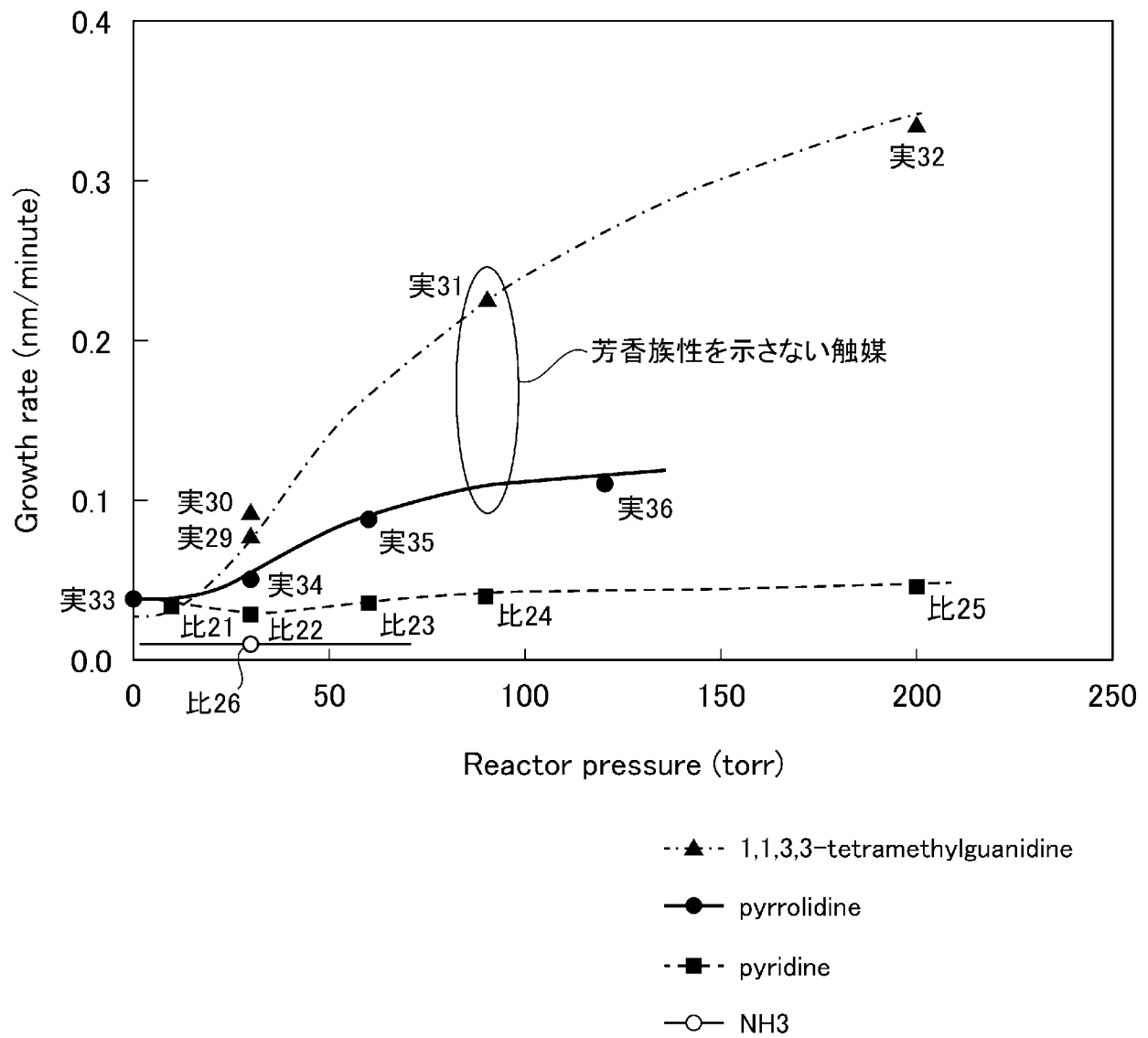
[図14]



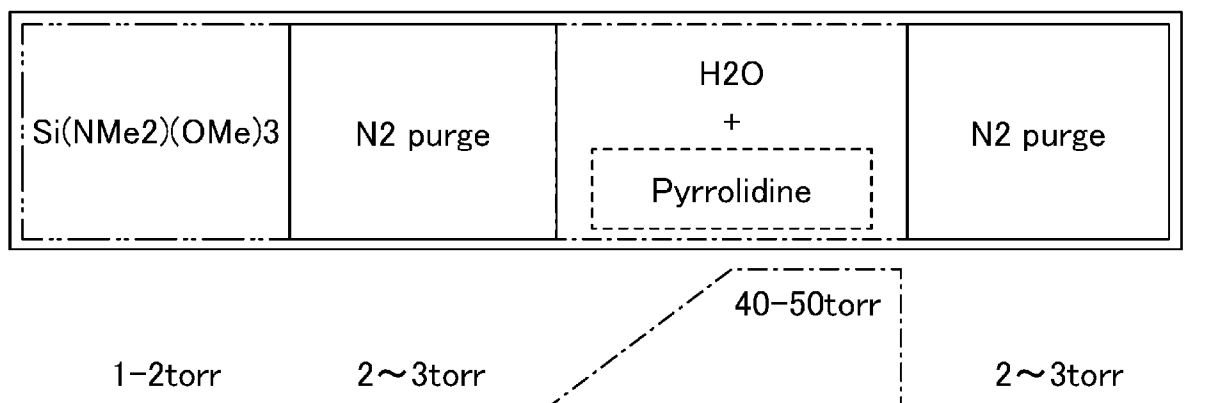
[図15]



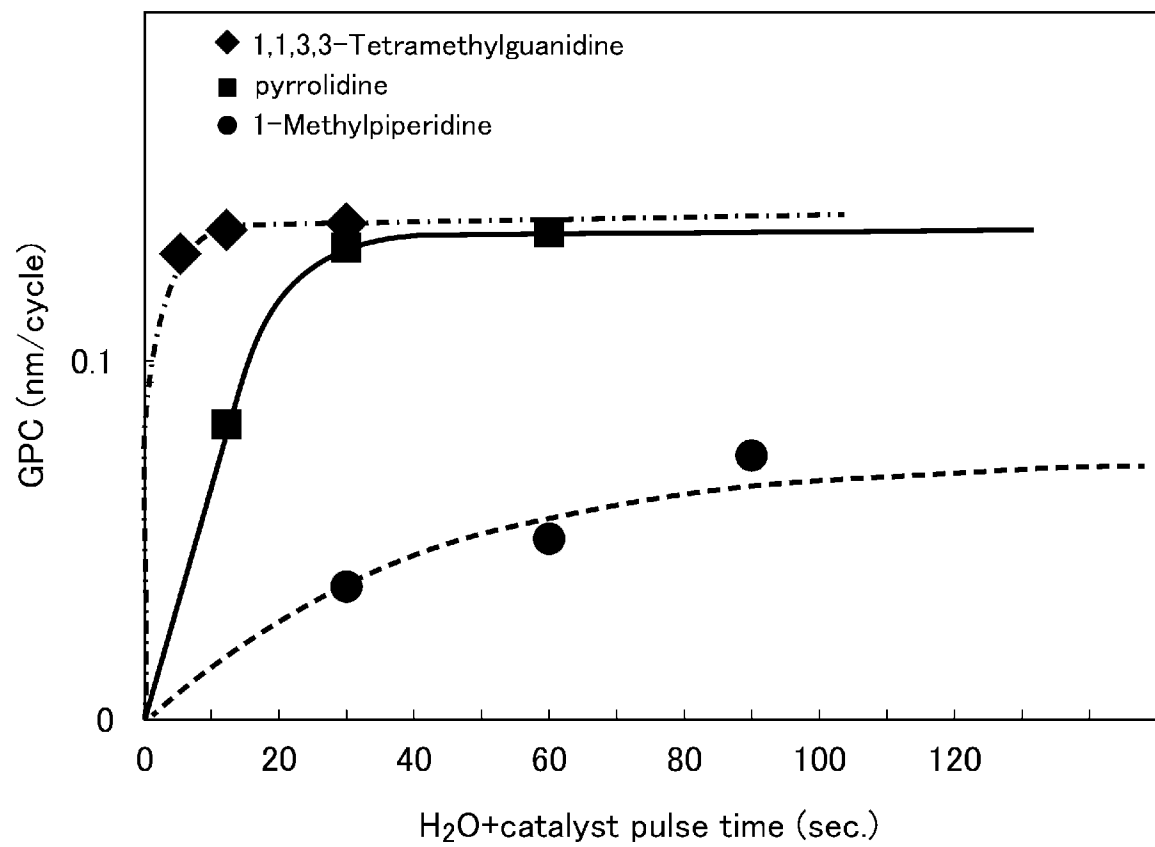
[図16]



[図17]

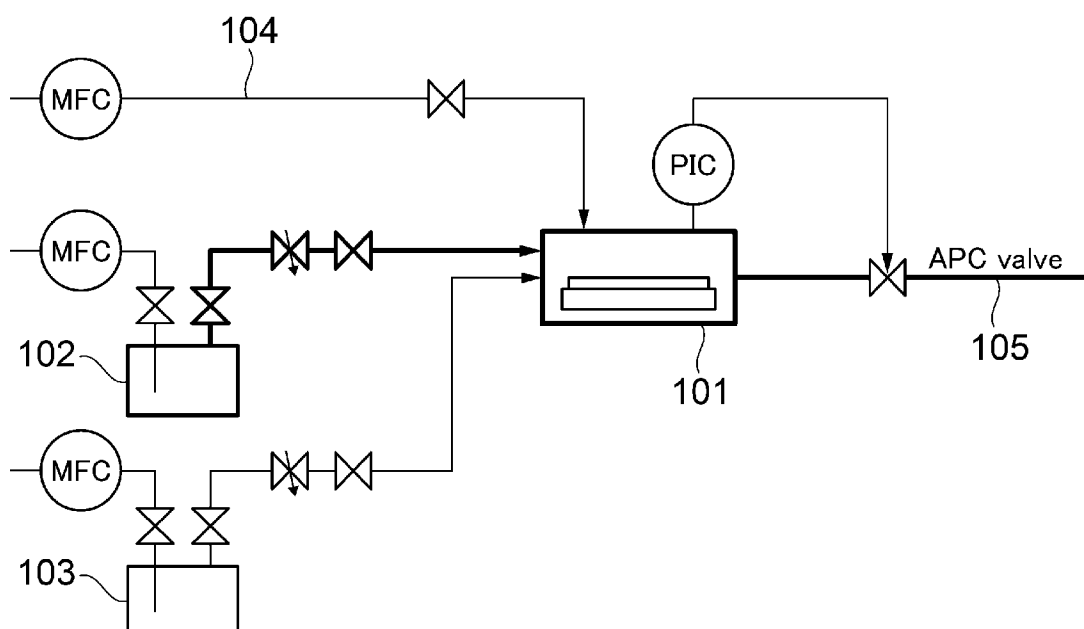


[図18]



[図19]

100



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/046105

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C23C 16/455</i> (2006.01)i; <i>H01L 21/316</i> (2006.01)i FI: C23C16/455; H01L21/316 X 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) C23C16/455; 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 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)											
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2014-183219 A (HITACHI KOKUSAI ELECTRIC INC) 29 September 2014 (2014-09-29) claims, paragraphs [0015]-[0028], [0043]-[0045], [0050]-[0054], [0140]-[0141], [0170], [0181]-[0183], fig. 9(b)</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td colspan="3" style="height: 150px;"></td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	JP 2014-183219 A (HITACHI KOKUSAI ELECTRIC INC) 29 September 2014 (2014-09-29) claims, paragraphs [0015]-[0028], [0043]-[0045], [0050]-[0054], [0140]-[0141], [0170], [0181]-[0183], fig. 9(b)	1-10			
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
X	JP 2014-183219 A (HITACHI KOKUSAI ELECTRIC INC) 29 September 2014 (2014-09-29) claims, paragraphs [0015]-[0028], [0043]-[0045], [0050]-[0054], [0140]-[0141], [0170], [0181]-[0183], fig. 9(b)	1-10									
☐ 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 22 February 2023		Date of mailing of the international search report 07 March 2023									
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/JP2022/046105

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2014-183219 A	29 September 2014	US 2014/0287598 A1 claims, paragraphs [0031]- [0044], [0059]-[0061], [0066]- [0070], [0156]-[0157], [0186], [0197]-[0199], fig. 9(b) KR 10-2014-0114762 A KR 10-2021-0024508 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C23C 16/455(2006.01)i; H01L 21/316(2006.01)i FI: C23C16/455; H01L21/316 X										
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）） C23C16/455; 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										
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023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 2014-183219 A (株式会社日立国際電気) 29.09.2014 (2014 - 09 - 29) 特許請求の範囲, [0015]-[0028], [0043]-[0045], [0050]-[0054], [0140]- [0141], [0170], [0181]-[0183], 図9(b)	1-10								
☐ 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。										
<table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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 </td> <td style="vertical-align: top;"> “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 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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						
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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 22.02.2023	国際調査報告の発送日 07.03.2023									
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） 西田 彩乃 4G 7877 電話番号 03-3581-1101 内線 3416									

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/JP2022/046105

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2014-183219	A	29.09.2014	US 2014/0287598 A1 Claims, [0031]-[0044], [0059]-[0061], [0066]- [0070], [0156]-[0157], [0186], [0197]-[0199], Fig. 9(b) KR 10-2014-0114762 A KR 10-2021-0024508 A	