

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7598992号  
(P7598992)

(45)発行日 令和6年12月12日(2024.12.12)

(24)登録日 令和6年12月4日(2024.12.4)

(51)国際特許分類		F I		
H 0 1 L	21/318 (2006.01)	H 0 1 L	21/318	C
H 0 1 L	21/316 (2006.01)	H 0 1 L	21/318	B
H 0 1 L	21/31 (2006.01)	H 0 1 L	21/318	M
C 2 3 C	16/42 (2006.01)	H 0 1 L	21/316	X
C 2 3 C	16/455 (2006.01)	H 0 1 L	21/31	B
請求項の数 25 (全29頁) 最終頁に続く				
(21)出願番号	特願2023-177035(P2023-177035)	(73)特許権者	318009126	
(22)出願日	令和5年10月12日(2023.10.12)		株式会社 K O K U S A I E L E C T R	
(62)分割の表示	特願2021-149940(P2021-149940 )の分割		I C	
原出願日	令和1年6月20日(2019.6.20)	(74)代理人	100145872	東京都千代田区神田鍛冶町 3 丁目 4 番地
(65)公開番号	特開2023-178365(P2023-178365 A)	(74)代理人	弁理士 福岡 昌浩	
(43)公開日	令和5年12月14日(2023.12.14)	(74)代理人	100091362	弁理士 阿仁屋 節雄
審査請求日	令和5年10月13日(2023.10.13)	(72)発明者	橋本 良知	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	
		(72)発明者	松岡 樹	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	
				最終頁に続く

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

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

( a ) 基板に対して、シリコン含有ガスと、窒素及び炭素含有ガスと、を含む第 1 処理ガスを供給することで、前記基板の表面における下地上に、シリコン、炭素、および窒素を含む第 1 膜を形成した前記基板を用意する工程と、

( b ) 前記基板に対して、シリコン含有ガスと、窒素含有ガスと、酸素含有ガスと、を含む第 2 処理ガスを供給することで、前記第 1 膜上に、シリコンおよび酸素を含む第 2 膜を形成する工程と、

を有し、( b ) では、前記基板に対して、前記シリコン含有ガスと、前記窒素含有ガスと、前記酸素含有ガスと、を間欠的に供給することで、前記第 2 膜として、シリコン酸炭窒化膜またはシリコン酸窒化膜を形成し、( b ) において、前記第 1 膜の表面から前記下地へ向かって拡散する前記酸素含有ガス由来の酸素原子を、前記第 1 膜により吸収し、前記第 1 膜に含まれる炭素原子を酸素原子に置換させ、前記第 1 膜をシリコン、酸素、および窒素を含む膜に改質させる処理方法。

【請求項 2】

( a ) において形成する前記第 1 膜における炭素濃度を窒素濃度よりも高くする請求項 1 に記載の処理方法。

【請求項 3】

( a ) では、前記シリコン含有ガスと、前記窒素及び炭素含有ガスと、を前記基板に対して間欠的に供給することで、前記第 1 膜として、シリコン炭窒化膜を形成する

請求項 1 または 2 に記載の処理方法。

【請求項 4】

前記シリコン含有ガスはハロシラン系ガスを含み、前記窒素及び炭素含有ガスはアミン系ガスおよび有機ヒドラジン系ガスのうち少なくともいずれかを含む

請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の処理方法。

【請求項 5】

前記窒素含有ガスは窒素及び炭素含有ガスを含み、

(b) では、前記第 2 膜として、シリコン酸窒化膜を形成する

請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の処理方法。

【請求項 6】

前記シリコン含有ガスはハロシラン系ガスを含み、前記窒素及び炭素含有ガスはアミン系ガスおよび有機ヒドラジン系ガスのうち少なくともいずれかを含む

請求項 5 に記載の処理方法。

【請求項 7】

前記窒素含有ガスは窒素及び水素含有ガスを含み、

(b) では、前記第 2 膜として、シリコン酸窒化膜を形成する

請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の処理方法。

【請求項 8】

前記シリコン含有ガスはハロシラン系ガスを含み、前記窒素及び水素含有ガスは窒化水素系ガスを含む

請求項 7 に記載の処理方法。

【請求項 9】

(a) 基板に対して、シリコン含有ガスと、窒素及び炭素含有ガスと、を含む第 1 処理ガスを供給することで、前記基板の表面における下地上に、シリコン、炭素、および窒素を含む第 1 膜を形成した前記基板を用意する工程と、

(b) 前記基板に対して、酸素含有ガスを含む第 2 処理ガスを供給することで、前記第 1 膜上に、シリコンおよび酸素を含む第 2 膜を形成する工程と、

を有し、(b) において、前記第 1 膜の表面から前記下地へ向かって拡散する前記酸素含有ガス由来の酸素原子を、前記第 1 膜により吸収し、前記第 1 膜に含まれる炭素原子を酸素原子に置換させ、前記第 1 膜を、シリコン酸窒化膜に改質させる処理方法。

【請求項 10】

(b) では、前記第 1 膜を、酸素濃度が窒素濃度よりも高いシリコン酸窒化膜に改質させる

請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の処理方法。

【請求項 11】

(a) 基板に対して、シリコン含有ガスと、窒素及び炭素含有ガスと、を含む第 1 処理ガスを供給することで、前記基板の表面における下地上に、シリコン、炭素、および窒素を含む第 1 膜を形成した前記基板を用意する工程と、

(b) 前記基板に対して、酸素含有ガスを含む第 2 処理ガスを供給することで、前記第 1 膜上に、シリコンおよび酸素を含む第 2 膜を形成する工程と、

を有し、(b) において、前記第 1 膜の表面から前記下地へ向かって拡散する前記酸素含有ガス由来の酸素原子を、前記第 1 膜により吸収し、前記第 1 膜に含まれる炭素原子を酸素原子に置換させ、前記第 1 膜をシリコン、酸素、および窒素を含む膜に改質させ、

(c) (a) を行う前に、前記基板の表面に、前記下地として、窒化膜を形成する工程を更に有し、

(c) および (a) を、この順に、第 1 処理室内で行う処理方法。

【請求項 12】

(b) を、前記第 1 処理室とは異なる第 2 処理室内で行う

請求項 11 に記載の処理方法。

【請求項 13】

( a ) 基板に対して、シリコン含有ガスと、窒素及び炭素含有ガスと、を含む第 1 処理ガスを供給することで、前記基板の表面における導電性の金属元素含有膜および窒化膜のうち少なくともいずれかを含む下地上に、シリコン、炭素、および窒素を含む第 1 膜を形成した前記基板を用意する工程と、

( b ) 前記基板に対して、酸素含有ガスを含む第 2 処理ガスを供給することで、前記第 1 膜上に、シリコンおよび酸素を含む第 2 膜を形成する工程と、

を有し、( b ) において、前記第 1 膜の表面から前記下地へ向かって拡散する前記酸素含有ガス由来の酸素原子を、前記第 1 膜により吸収し、前記第 1 膜に含まれる炭素原子を酸素原子に置換させ、前記第 1 膜をシリコン、酸素、および窒素を含む膜に改質させる処理方法。

10

【請求項 1 4】

( a ) 基板に対して、シリコン含有ガスと、窒素及び炭素含有ガスと、を含む第 1 処理ガスを供給することで、前記基板の表面における下地上に、シリコン、炭素、および窒素を含む第 1 膜を形成した前記基板を用意する工程と、

( b ) 前記基板に対して、シリコン含有ガスと、窒素含有ガスと、酸素含有ガスと、を含む第 2 処理ガスを供給することで、前記第 1 膜上に、シリコンおよび酸素を含む第 2 膜を形成する工程と、

を有し、( b ) では、前記基板に対して、前記シリコン含有ガスと、前記窒素含有ガスと、前記酸素含有ガスと、を間欠的に供給することで、前記第 2 膜として、シリコン酸炭窒化膜またはシリコン酸窒化膜を形成し、( b ) において、前記第 1 膜の表面から前記下地へ向かって拡散する前記酸素含有ガス由来の酸素原子を、前記第 1 膜により吸収し、前記第 1 膜に含まれる炭素原子を酸素原子に置換させ、前記第 1 膜をシリコン、酸素、および窒素を含む膜に改質させる半導体装置の製造方法。

20

【請求項 1 5】

( a ) 基板に対して、シリコン含有ガスと、窒素及び炭素含有ガスと、を含む第 1 処理ガスを供給することで、前記基板の表面における下地上に、シリコン、炭素、および窒素を含む第 1 膜を形成した前記基板を用意する工程と、

( b ) 前記基板に対して、酸素含有ガスを含む第 2 処理ガスを供給することで、前記第 1 膜上に、シリコンおよび酸素を含む第 2 膜を形成する工程と、

を有し、( b ) において、前記第 1 膜の表面から前記下地へ向かって拡散する前記酸素含有ガス由来の酸素原子を、前記第 1 膜により吸収し、前記第 1 膜に含まれる炭素原子を酸素原子に置換させ、前記第 1 膜を、シリコン酸窒化膜に改質させる半導体装置の製造方法。

30

【請求項 1 6】

( a ) 基板に対して、シリコン含有ガスと、窒素及び炭素含有ガスと、を含む第 1 処理ガスを供給することで、前記基板の表面における下地上に、シリコン、炭素、および窒素を含む第 1 膜を形成した前記基板を用意する工程と、

( b ) 前記基板に対して、酸素含有ガスを含む第 2 処理ガスを供給することで、前記第 1 膜上に、シリコンおよび酸素を含む第 2 膜を形成する工程と、

を有し、( b ) において、前記第 1 膜の表面から前記下地へ向かって拡散する前記酸素含有ガス由来の酸素原子を、前記第 1 膜により吸収し、前記第 1 膜に含まれる炭素原子を酸素原子に置換させ、前記第 1 膜をシリコン、酸素、および窒素を含む膜に改質させ、

40

( c ) ( a ) を行う前に、前記基板の表面に、前記下地として、窒化膜を形成する工程を更に有し、

( c ) および ( a ) を、この順に、同一処理室内で行う半導体装置の製造方法。

【請求項 1 7】

( a ) 基板に対して、シリコン含有ガスと、窒素及び炭素含有ガスと、を含む第 1 処理ガスを供給することで、前記基板の表面における導電性の金属元素含有膜および窒化膜のうち少なくともいずれかを含む下地上に、シリコン、炭素、および窒素を含む第 1 膜を形成した前記基板を用意する工程と、

( b ) 前記基板に対して、酸素含有ガスを含む第 2 処理ガスを供給することで、前記第 1

50

膜上に、シリコンおよび酸素を含む第2膜を形成する工程と、  
を有し、(b)において、前記第1膜の表面から前記下地へ向かって拡散する前記酸素含有ガス由来の酸素原子を、前記第1膜により吸収し、前記第1膜に含まれる炭素原子を酸素原子に置換させ、前記第1膜をシリコン、酸素、および窒素を含む膜に改質させる半導体装置の製造方法。

【請求項18】

基板を用意する機構と、

基板に対してガスを供給するガス供給系と、

(a) 基板に対して、シリコン含有ガスと、窒素及び炭素含有ガスと、を含む第1処理ガスを供給することで、前記基板の表面における下地上に、シリコン、炭素、および窒素を含む第1膜を形成した前記基板を用意する処理と、(b) 前記基板に対して、シリコン含有ガスと、窒素含有ガスと、酸素含有ガスと、を含む第2処理ガスを供給することで、前記第1膜上に、シリコンおよび酸素を含む第2膜を形成する処理と、を行わせ、(b)では、前記基板に対して、前記シリコン含有ガスと、前記窒素含有ガスと、前記酸素含有ガスと、を間欠的に供給することで、前記第2膜として、シリコン酸窒化膜またはシリコン酸窒化膜を形成し、(b)において、前記第1膜の表面から前記下地へ向かって拡散する前記酸素含有ガス由来の酸素原子を、前記第1膜により吸収し、前記第1膜に含まれる炭素原子を酸素原子に置換させ、前記第1膜をシリコン、酸素、および窒素を含む膜に改質させるように、前記機構および前記ガス供給系を制御することが可能なよう構成される制御部と、

を有する処理装置。

【請求項19】

基板を用意する機構と、

基板に対してガスを供給するガス供給系と、

(a) 基板に対して、シリコン含有ガスと、窒素及び炭素含有ガスと、を含む第1処理ガスを供給することで、前記基板の表面における下地上に、シリコン、炭素、および窒素を含む第1膜を形成した前記基板を用意する処理と、(b) 前記基板に対して、酸素含有ガスを含む第2処理ガスを供給することで、前記第1膜上に、シリコンおよび酸素を含む第2膜を形成する処理と、を行わせ、(b)において、前記第1膜の表面から前記下地へ向かって拡散する前記酸素含有ガス由来の酸素原子を、前記第1膜により吸収し、前記第1膜に含まれる炭素原子を酸素原子に置換させ、前記第1膜を、シリコン酸窒化膜に改質させるように、前記機構および前記ガス供給系を制御することが可能なよう構成される制御部と、

を有する処理装置。

【請求項20】

基板を用意する機構と、

基板に対してガスを供給するガス供給系と、

(a) 基板に対して、シリコン含有ガスと、窒素及び炭素含有ガスと、を含む第1処理ガスを供給することで、前記基板の表面における下地上に、シリコン、炭素、および窒素を含む第1膜を形成した前記基板を用意する処理と、(b) 前記基板に対して、酸素含有ガスを含む第2処理ガスを供給することで、前記第1膜上に、シリコンおよび酸素を含む第2膜を形成する処理と、を行わせ、(b)において、前記第1膜の表面から前記下地へ向かって拡散する前記酸素含有ガス由来の酸素原子を、前記第1膜により吸収し、前記第1膜に含まれる炭素原子を酸素原子に置換させ、前記第1膜をシリコン、酸素、および窒素を含む膜に改質させ、(c) (a)を行う前に、前記基板の表面に、前記下地として、窒化膜を形成する処理を更に行わせ、(c)および(a)を、この順に、同一処理室内で行わせるように、前記機構および前記ガス供給系を制御することが可能なよう構成される制御部と、

を有する処理装置。

【請求項21】

10

20

30

40

50

基板を用意する機構と、

基板に対してガスを供給するガス供給系と、

(a) 基板に対して、シリコン含有ガスと、窒素及び炭素含有ガスと、を含む第1処理ガスを供給することで、前記基板の表面における導電性の金属元素含有膜および窒化膜のうち少なくともいずれかを含む下地上に、シリコン、炭素、および窒素を含む第1膜を形成した前記基板を用意する処理と、(b) 前記基板に対して、酸素含有ガスを含む第2処理ガスを供給することで、前記第1膜上に、シリコンおよび酸素を含む第2膜を形成する処理と、を行わせ、(b)において、前記第1膜の表面から前記下地へ向かって拡散する前記酸素含有ガス由来の酸素原子を、前記第1膜により吸収し、前記第1膜に含まれる炭素原子を酸素原子に置換させ、前記第1膜をシリコン、酸素、および窒素を含む膜に改質させるように、前記機構および前記ガス供給系を制御することが可能なよう構成される制御部と、

10

を有する処理装置。

【請求項22】

(a) 基板に対して、シリコン含有ガスと、窒素及び炭素含有ガスと、を含む第1処理ガスを供給することで、前記基板の表面における下地上に、シリコン、炭素、および窒素を含む第1膜を形成した前記基板を用意する手順と、

(b) 前記基板に対して、シリコン含有ガスと、窒素含有ガスと、酸素含有ガスと、を含む第2処理ガスを供給することで、前記第1膜上に、シリコンおよび酸素を含む第2膜を形成する手順と、

20

(b)において、前記基板に対して、前記シリコン含有ガスと、前記窒素含有ガスと、前記酸素含有ガスと、を間欠的に供給することで、前記第2膜として、シリコン酸炭窒化膜またはシリコン酸窒化膜を形成する手順と、

(b)において、前記第1膜の表面から前記下地へ向かって拡散する前記酸素含有ガス由来の酸素原子を、前記第1膜により吸収し、前記第1膜に含まれる炭素原子を酸素原子に置換させ、前記第1膜をシリコン、酸素、および窒素を含む膜に改質させる手順と、

をコンピュータによって処理装置に実行させるプログラム。

【請求項23】

(a) 基板に対して、シリコン含有ガスと、窒素及び炭素含有ガスと、を含む第1処理ガスを供給することで、前記基板の表面における下地上に、シリコン、炭素、および窒素を含む第1膜を形成した前記基板を用意する手順と、

30

(b) 前記基板に対して、酸素含有ガスを含む第2処理ガスを供給することで、前記第1膜上に、シリコンおよび酸素を含む第2膜を形成する手順と、

(b)において、前記第1膜の表面から前記下地へ向かって拡散する前記酸素含有ガス由来の酸素原子を、前記第1膜により吸収し、前記第1膜に含まれる炭素原子を酸素原子に置換させ、前記第1膜を、シリコン酸窒化膜に改質させる手順と、

をコンピュータによって処理装置に実行させるプログラム。

【請求項24】

(a) 基板に対して、シリコン含有ガスと、窒素及び炭素含有ガスと、を含む第1処理ガスを供給することで、前記基板の表面における下地上に、シリコン、炭素、および窒素を含む第1膜を形成した前記基板を用意する手順と、

40

(b) 前記基板に対して、酸素含有ガスを含む第2処理ガスを供給することで、前記第1膜上に、シリコンおよび酸素を含む第2膜を形成する手順と、

(b)において、前記第1膜の表面から前記下地へ向かって拡散する前記酸素含有ガス由来の酸素原子を、前記第1膜により吸収し、前記第1膜に含まれる炭素原子を酸素原子に置換させ、前記第1膜をシリコン、酸素、および窒素を含む膜に改質させる手順と、

(c) (a)を行う前に、前記基板の表面に、前記下地として、窒化膜を形成する手順と、(c)および(a)を、この順に、同一処理室内で行う手順と、

をコンピュータによって処理装置に実行させるプログラム。

【請求項25】

50

( a ) 基板に対して、シリコン含有ガスと、窒素及び炭素含有ガスと、を含む第 1 処理ガスを供給することで、前記基板の表面における導電性の金属元素含有膜および窒化膜のうち少なくともいずれかを含む下地上に、シリコン、炭素、および窒素を含む第 1 膜を形成した前記基板を用意する手順と、

( b ) 前記基板に対して、酸素含有ガスを含む第 2 処理ガスを供給することで、前記第 1 膜上に、シリコンおよび酸素を含む第 2 膜を形成する手順と、

( b ) において、前記第 1 膜の表面から前記下地へ向かって拡散する前記酸素含有ガス由来の酸素原子を、前記第 1 膜により吸収し、前記第 1 膜に含まれる炭素原子を酸素原子に置換させ、前記第 1 膜をシリコン、酸素、および窒素を含む膜に改質させる手順と、  
をコンピュータによって処理装置に実行させるプログラム。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

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

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

半導体装置の製造工程の一工程として、下地が露出した基板上に膜を形成する工程が行われることがある（例えば特許文献 1 参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【 0 0 0 3 】

【文献】特開 2 0 1 7 - 0 2 8 1 7 1 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 4 】

本開示は、基板上に形成される膜を低誘電率膜としつつ、下地の酸化を抑制することが可能な技術を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 5 】

本開示の一態様によれば、

30

( a ) 導電性の金属元素含有膜および窒化膜のうち少なくともいずれかの下地が表面に露出した基板に対して、酸化ガス非含有の第 1 処理ガスを供給することで、前記下地上に、シリコン、炭素、および窒素を含み酸素非含有の第 1 膜を第 1 厚さで形成する工程と、

( b ) 前記基板に対して、酸化ガスを含む第 2 処理ガスを供給することで、前記第 1 膜上に、シリコン、酸素、および窒素を含む第 2 膜を前記第 1 厚さよりも厚い第 2 厚さで形成する工程と、

を有し、( b ) において、前記第 1 膜の表面から前記下地へ向かって拡散する前記酸化ガス由来の酸素原子を、前記第 1 膜により吸収し、前記第 1 膜を改質させる技術が提供される。

【発明の効果】

40

【 0 0 0 6 】

本開示によれば、基板上に形成される膜を低誘電率膜としつつ、下地の酸化を抑制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】

【 0 0 0 7 】

【図 1】本開示の一態様で好適に用いられる基板処理装置の縦型処理炉の概略構成図であり、処理炉部分を縦断面図で示す図である。

【図 2】本開示の一態様で好適に用いられる基板処理装置の縦型処理炉の概略構成図であり、処理炉部分を図 1 の A - A 線断面図で示す図である。

【図 3】本開示の一態様で好適に用いられる基板処理装置のコントローラの概略構成図で

50

あり、コントローラの制御系をブロック図で示す図である。

【図４】本開示の一態様における第１成膜でのガス供給シーケンスを示す図である。

【図５】本開示の一態様における第２成膜でのガス供給シーケンスを示す図である。

【図６】（ａ）は表面にＷ膜およびＳｉＮ膜がそれぞれ露出した処理対象のウエハの表面における断面部分拡大図であり、（ｂ）は第１成膜を実施してＷ膜上およびＳｉＮ膜上のそれぞれにＳｉＣＮ膜を形成した後のウエハの表面における断面部分拡大図であり、（ｃ）は第２成膜を実施してＳｉＣＮ膜上にＳｉＯＣＮ膜を形成すると共に、第１成膜で形成したＳｉＣＮ膜をＳｉＯＣＮ膜またはＳｉＯＮ膜へ改質させた後のウエハの表面における断面部分拡大図である。

【図７】（ａ）は表面にＳｉＮ膜が露出した処理対象のウエハの表面における断面部分拡大図であり、（ｂ）は第１成膜を実施してＳｉＮ膜上にＳｉＣＮ膜を形成した後のウエハの表面における断面部分拡大図であり、（ｃ）は第２成膜を実施してＳｉＣＮ膜上にＳｉＯＮ膜を形成すると共に、第１成膜で形成したＳｉＣＮ膜をＳｉＯＣＮ膜またはＳｉＯＮ膜へ改質させた後のウエハの表面における断面部分拡大図である。

10

【発明を実施するための形態】

【０００８】

<本開示の第１態様>

以下、本開示の第１態様について、主に、図１～図５、図６（ａ）～図６（ｃ）を用いて説明する。

【０００９】

20

（１）基板処理装置の構成

図１に示すように、処理炉２０２は加熱機構（温度調整部）としてのヒータ２０７を有する。ヒータ２０７は円筒形状であり、保持板に支持されることにより垂直に据え付けられている。ヒータ２０７は、ガスを熱で活性化（励起）させる活性化機構（励起部）としても機能する。

【００１０】

ヒータ２０７の内側には、ヒータ２０７と同心円状に反応管２０３が配設されている。反応管２０３は、例えば石英（ＳｉＯ<sub>2</sub>）または炭化シリコン（ＳｉＣ）等の耐熱性材料により構成され、上端が閉塞し下端が開口した円筒形状に形成されている。反応管２０３の下方には、反応管２０３と同心円状に、マニホールド２０９が配設されている。マニホールド２０９は、例えばステンレス鋼（ＳＵＳ）等の金属材料により構成され、上端および下端が開口した円筒形状に形成されている。マニホールド２０９の上端部は、反応管２０３の下端部に係合しており、反応管２０３を支持するように構成されている。マニホールド２０９と反応管２０３との間には、シール部材としてのＯリング２２０ａが設けられている。反応管２０３はヒータ２０７と同様に垂直に据え付けられている。主に、反応管２０３とマニホールド２０９とにより処理容器（反応容器）が構成される。処理容器の筒中空部には処理室２０１が形成される。処理室２０１は、基板としてのウエハ２００を収容可能に構成されている。この処理室２０１内でウエハ２００に対する処理が行われる。

30

【００１１】

処理室２０１内には、第１供給部、第２供給部としてのノズル２４９ａ，２４９ｂが、マニホールド２０９の側壁を貫通するようにそれぞれ設けられている。ノズル２４９ａ，２４９ｂを、それぞれ第１ノズル、第２ノズルとも称する。ノズル２４９ａ，２４９ｂは、それぞれ、石英またはＳｉＣ等の耐熱性材料である非金属材料により構成されている。ノズル２４９ａ，２４９ｂは、それぞれ、複数種のガスの供給に用いられる共用ノズルとして構成されている。

40

【００１２】

ノズル２４９ａ，２４９ｂには、第１配管、第２配管としてのガス供給管２３２ａ，２３２ｂがそれぞれ接続されている。ガス供給管２３２ａ，２３２ｂは、それぞれ、複数種のガスの供給に用いられる共用配管として構成されている。ガス供給管２３２ａ，２３２ｂには、ガス流の上流側から順に、流量制御器（流量制御部）であるマスフローコントロ

50

ーラ (MFC) 241a, 241b および開閉弁であるバルブ 243a, 243b がそれぞれ設けられている。ガス供給管 232a のバルブ 243a よりも下流側には、ガス供給管 232f が接続されている。ガス供給管 232f には、ガス流の上流側から順に、MFC 241f、バルブ 243f が設けられている。ガス供給管 232b のバルブ 243b よりも下流側には、ガス供給管 232c ~ 232e, 232g がそれぞれ接続されている。ガス供給管 232c ~ 232e, 232g には、ガス流の上流側から順に、MFC 241c ~ 241e, 241g、バルブ 243c ~ 243e, 243g がそれぞれ設けられている。ガス供給管 232a ~ 232g は、例えば SUS 等の金属材料により構成されている。

#### 【0013】

図 2 に示すように、ノズル 249a, 249b は、反応管 203 の内壁とウエハ 200 との間における平面視において円環状の空間に、反応管 203 の内壁の下部より上部に沿って、ウエハ 200 の配列方向上方に向かって立ち上がるようにそれぞれ設けられている。すなわち、ノズル 249a, 249b は、ウエハ 200 が配列されるウエハ配列領域の側方の、ウエハ配列領域を水平に取り囲む領域に、ウエハ配列領域に沿うようにそれぞれ設けられている。ノズル 249a, 249b の側面には、ガスを供給するガス供給孔 250a, 250b がそれぞれ設けられている。ガス供給孔 250a, 250b は、それぞれが、平面視においてウエハ 200 の中心に向かって開口しており、ウエハ 200 に向けてガスを供給することが可能となっている。ガス供給孔 250a, 250b は、反応管 203 の下部から上部にわたって複数設けられている。

#### 【0014】

ガス供給管 232a からは、原料ガスとして、例えば、膜を構成する主元素 (所定元素) としての Si およびハロゲン元素を含むハロシラン系ガスが、MFC 241a、バルブ 243a、ノズル 249a を介して処理室 201 内へ供給される。原料ガスとは、気体状態の原料、例えば、常温常圧下で液体状態である原料を気化することで得られるガスや、常温常圧下で気体状態である原料等のことである。ハロシランとは、ハロゲン元素を含むシランのことである。ハロゲン元素は、塩素 (Cl)、フッ素 (F)、臭素 (Br)、ヨウ素 (I) 等を含む。ハロシラン系ガスとしては、例えば、Si および Cl を含む原料ガス、すなわち、クロロシラン系ガスを用いることができる。クロロシラン系ガスとしては、例えば、ヘキサクロロジシラン ( $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ 、略称: HCD S) ガスを用いることができる。HCD S ガスは、Si 源として作用する。

#### 【0015】

ガス供給管 232b からは、反応ガスとして、窒素 (N) 含有ガスの 1 つである N 及び炭素 (C) 含有ガスが、MFC 241b、バルブ 243b、ノズル 249b を介して処理室 201 内へ供給される。N 及び C 含有ガスとしては、例えば、アミン系ガスであるトリエチルアミン ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ 、略称: TEA) ガスを用いることができる。TEA ガスは、N 源として、また、C 源として作用する。

#### 【0016】

ガス供給管 232c からは、反応ガスとして、酸素 (O) 含有ガスが、MFC 241c、バルブ 243c、ガス供給管 232b、ノズル 249b を介して処理室 201 内へ供給される。O 含有ガスとしては、例えば、酸素 ( $\text{O}_2$ ) ガスを用いることができる。O<sub>2</sub> ガスは、酸化ガス、すなわち、O 源として作用する。

#### 【0017】

ガス供給管 232d からは、反応ガスとして、N 含有ガスの 1 つである N 及び水素 (H) 含有ガスが、MFC 241d、バルブ 243d、ガス供給管 232b、ノズル 249b を介して処理室 201 内へ供給される。N 及び H 含有ガスとしては、例えば、窒化水素系ガスであるアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) ガスを用いることができる。NH<sub>3</sub> ガスは、窒化ガス、すなわち、N 源として作用する。

#### 【0018】

ガス供給管 232e からは、反応ガスとして、C 含有ガスが、MFC 241e、バルブ 243e、ガス供給管 232b、ノズル 249b を介して処理室 201 内へ供給される。



C含有ガスとしては、例えば、炭化水素系ガスであるプロピレン( $C_3H_6$ )ガスを用いることができる。 $C_3H_6$ ガスは、C源として作用する。なお、ガス供給管232e、MFC241e、バルブ243e等は、後述する他の態様において、 $C_3H_6$ ガスが用いられる際に、使用されることとなる。

#### 【0019】

ガス供給管232f, 232gからは、不活性ガスとして、例えば、窒素( $N_2$ )ガスが、それぞれ、MFC241f, 241g、バルブ243f, 243g、ガス供給管232a, 232b、ノズル249a, 249bを介して処理室201内へ供給される。 $N_2$ ガスは、パージガス、キャリアガス、希釈ガス等として作用する。

#### 【0020】

主に、ガス供給管232a、MFC241a、バルブ243aにより、原料ガス供給系(Si源供給系)が構成される。主に、ガス供給管232b~232e、MFC241b~241e、バルブ243b~243eにより、反応ガス供給系(N及びC源供給系、O源供給系、N源供給系、C源供給系)が構成される。主に、ガス供給管232f, 232g、MFC241f, 241g、バルブ243f, 243gにより、不活性ガス供給系が構成される。

#### 【0021】

後述する第1成膜で用いる原料ガスおよび反応ガスを総称して、第1処理ガスとも称する。また、第1成膜で用いる原料ガス供給系および反応ガス供給系を総称して、第1処理ガス供給系とも称する。また、後述する第2成膜で用いる原料ガスおよび反応ガスを総称して、第2処理ガスとも称する。また、第2成膜で用いる原料ガス供給系および反応ガス供給系を総称して、第2処理ガス供給系とも称する。

#### 【0022】

上述の各種供給系のうち、いずれか、或いは、全ての供給系は、バルブ243a~243gやMFC241a~241g等が集積されてなる集積型供給システム248として構成されていてもよい。集積型供給システム248は、ガス供給管232a~232gのそれぞれに対して接続され、ガス供給管232a~232g内への各種ガスの供給動作、すなわち、バルブ243a~243gの開閉動作やMFC241a~241gによる流量調整動作等が、後述するコントローラ121によって制御されるように構成されている。集積型供給システム248は、一体型、或いは、分割型の集積ユニットとして構成されており、ガス供給管232a~232g等に対して集積ユニット単位で着脱を行うことができ、集積型供給システム248のメンテナンス、交換、増設等を、集積ユニット単位で行うことが可能なように構成されている。

#### 【0023】

反応管203の側壁下方には、処理室201内の雰囲気気を排気する排気口231aが設けられている。排気口231aは、反応管203の側壁の下部より上部に沿って、すなわち、ウエハ配列領域に沿って設けられていてもよい。排気口231aには排気管231が接続されている。排気管231には、処理室201内の圧力を検出する圧力検出器(圧力検出部)としての圧力センサ245および圧力調整器(圧力調整部)としてのAPC(Auto Pressure Controller)バルブ244を介して、真空排気装置としての真空ポンプ246が接続されている。APCバルブ244は、真空ポンプ246を作動させた状態で弁を開閉することで、処理室201内の真空排気および真空排気停止を行うことができ、更に、真空ポンプ246を作動させた状態で、圧力センサ245により検出された圧力情報に基づいて弁開度を調節することで、処理室201内の圧力を調整することができるように構成されている。主に、排気管231、APCバルブ244、圧力センサ245により、排気系が構成される。真空ポンプ246を排気系に含めて考えてもよい。

#### 【0024】

マニホールド209の下方には、マニホールド209の下端開口を気密に閉塞可能な炉口蓋体としてのシールキャップ219が設けられている。シールキャップ219は、例え

10

20

30

40

50

ばＳＵＳ等の金属材料により構成され、円盤状に形成されている。シールキャップ２１９の上面には、マニホールド２０９の下端と当接するシール部材としてのＯリング２２０ｂが設けられている。シールキャップ２１９の下方には、後述するポート２１７を回転させる回転機構２６７が設置されている。回転機構２６７の回転軸２５５は、例えばＳＵＳ等の金属材料により構成され、シールキャップ２１９を貫通してポート２１７に接続されている。回転機構２６７は、ポート２１７を回転させることでウエハ２００を回転させるように構成されている。シールキャップ２１９は、反応管２０３の外部に設置された昇降機構としてのポートエレベータ１１５によって垂直方向に昇降されるように構成されている。ポートエレベータ１１５は、シールキャップ２１９を昇降させることで、ウエハ２００を処理室２０１内外に搬入および搬出（搬送）する搬送系（搬送機構）として構成されている。

10

#### 【００２５】

マニホールド２０９の下方には、シールキャップ２１９を降下させポート２１７を処理室２０１内から搬出した状態で、マニホールド２０９の下端開口を気密に閉塞可能な炉口蓋体としてのシャッタ２１９ｓが設けられている。シャッタ２１９ｓは、例えばＳＵＳ等の金属材料により構成され、円盤状に形成されている。シャッタ２１９ｓの上面には、マニホールド２０９の下端と当接するシール部材としてのＯリング２２０ｃが設けられている。シャッタ２１９ｓの開閉動作（昇降動作や回転動作等）は、シャッタ開閉機構１１５ｓにより制御される。

#### 【００２６】

20

基板支持具としてのポート２１７は、複数枚、例えば２５～２００枚のウエハ２００を、水平姿勢で、かつ、互いに中心を揃えた状態で垂直方向に整列させて多段に支持するように、すなわち、間隔を空けて配列させるように構成されている。ポート２１７は、例えば石英やＳｉＣ等の耐熱性材料により構成される。ポート２１７の下部には、例えば石英やＳｉＣ等の耐熱性材料により構成される断熱板２１８が多段に支持されている。

#### 【００２７】

反応管２０３内には、温度検出器としての温度センサ２６３が設置されている。温度センサ２６３により検出された温度情報に基づきヒータ２０７への通電具合を調整することで、処理室２０１内の温度が所望の温度分布となる。温度センサ２６３は、反応管２０３の内壁に沿って設けられている。

30

#### 【００２８】

図３に示すように、制御部（制御手段）であるコントローラ１２１は、ＣＰＵ（Ｃｅｎｔｒａｌ Ｐｒｏｃｅｓｓｉｎｇ Ｕｎｉｔ）１２１ａ、ＲＡＭ（Ｒａｎｄｏｍ Ａｃｃｅｓｓ Ｍｅｍｏｒｙ）１２１ｂ、記憶装置１２１ｃ、Ｉ／Ｏポート１２１ｄを備えたコンピュータとして構成されている。ＲＡＭ１２１ｂ、記憶装置１２１ｃ、Ｉ／Ｏポート１２１ｄは、内部バス１２１ｅを介して、ＣＰＵ１２１ａ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１２１には、例えばタッチパネル等として構成された入出力装置１２２が接続されている。

#### 【００２９】

記憶装置１２１ｃは、例えばフラッシュメモリ、ＨＤＤ（Ｈａｒｄ Ｄｉｓｋ Ｄｒｉｖｅ）等で構成されている。記憶装置１２１ｃ内には、基板処理装置の動作を制御する制御プログラムや、後述する基板処理の手順や条件等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、後述する基板処理における各手順をコントローラ１２１に実行させ、所定の結果を得ることができるよう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、制御プログラム、プロセスレシピ等を総称して、単に、プログラムともいう。また、プロセスレシピを、単に、レシピともいう。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、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、それらの両方を含む場合がある。ＲＡＭ１２１ｂは、ＣＰＵ１２１ａ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。

40

50

## 【 0 0 3 0 】

I / Oポート 1 2 1 d は、上述の M F C 2 4 1 a ~ 2 4 1 g、バルブ 2 4 3 a ~ 2 4 3 g、圧力センサ 2 4 5、A P C バルブ 2 4 4、真空ポンプ 2 4 6、温度センサ 2 6 3、ヒータ 2 0 7、回転機構 2 6 7、ポートエレベータ 1 1 5、シャッタ開閉機構 1 1 5 s 等に接続されている。

## 【 0 0 3 1 】

C P U 1 2 1 a は、記憶装置 1 2 1 c 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 1 2 2 からの操作コマンドの入力等に応じて記憶装置 1 2 1 c からレシピを読み出すように構成されている。C P U 1 2 1 a は、読み出したレシピの内容に沿うように、M F C 2 4 1 a ~ 2 4 1 g による各種ガスの流量調整動作、バルブ 2 4 3 a ~ 2 4 3 g の開閉動作、A P C バルブ 2 4 4 の開閉動作および圧力センサ 2 4 5 に基づく A P C バルブ 2 4 4 による圧力調整動作、真空ポンプ 2 4 6 の起動および停止、温度センサ 2 6 3 に基づくヒータ 2 0 7 の温度調整動作、回転機構 2 6 7 によるポート 2 1 7 の回転および回転速度調節動作、ポートエレベータ 1 1 5 によるポート 2 1 7 の昇降動作、シャッタ開閉機構 1 1 5 s によるシャッタ 2 1 9 s の開閉動作等を制御するように構成されている。

10

## 【 0 0 3 2 】

コントローラ 1 2 1 は、外部記憶装置 1 2 3 に格納された上述のプログラムを、コンピュータにインストールすることにより構成することができる。外部記憶装置 1 2 3 は、例えば、H D D 等の磁気ディスク、C D 等の光ディスク、M O 等の光磁気ディスク、U S B メモリ等の半導体メモリ等を含む。記憶装置 1 2 1 c や外部記憶装置 1 2 3 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ている。以下、これらを総称して、単に、記録媒体ともいう。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 1 2 1 c 単体のみを含む場合、外部記憶装置 1 2 3 単体のみを含む場合、または、それらの両方を含む場合がある。なお、コンピュータへのプログラムの提供は、外部記憶装置 1 2 3 を用いず、インターネットや専用回線等の通信手段を用いて行ってもよい。

20

## 【 0 0 3 3 】

## ( 2 ) 基板処理工程

上述の基板処理装置を用い、半導体装置の製造工程の一工程として、導電性の金属元素含有膜（以下、単に金属含有膜ともいう）および窒化膜のうち少なくともいずれかの下地が表面に露出した基板としてのウエハ 2 0 0 上に、下地の酸化を抑制しつつ低誘電率膜を形成する基板処理シーケンス例について、主に、図 4、図 5、図 6 ( a ) ~ 図 6 ( c ) を用いて説明する。以下の説明において、基板処理装置を構成する各部の動作はコントローラ 1 2 1 により制御される。

30

## 【 0 0 3 4 】

本態様における基板処理シーケンスでは、

導電性の金属元素含有膜としてのタングステン膜（W膜）および窒化膜としてのシリコン窒化膜（S i N 膜）のうち少なくともいずれか（ここでは両方）の下地が表面に露出したウエハ 2 0 0 に対して、酸化ガス非含有の第 1 処理ガスとして、H C D S ガスおよび T E A ガスを供給することで、下地上に、S i、C、および N を含み O 非含有の第 1 膜として、シリコン炭窒化膜（S i C N 膜）を第 1 厚さで形成するステップ（第 1 成膜）と、

40

ウエハ 2 0 0 に対して、酸化ガスを含む第 2 処理ガスとして、H C D S ガス、T E A ガス、および O<sub>2</sub> ガスを供給することで、S i C N 膜上に、S i、O、および N を含む第 2 膜として、S i、O、C、および N を含む膜であるシリコン酸炭窒化膜（S i O C N 膜）を第 1 厚さよりも厚い第 2 厚さで形成するステップ（第 2 成膜）と、

を行い、第 2 成膜において、S i C N 膜の表面から下地へ向かって拡散する酸化ガス由来の O 原子を、S i C N 膜により吸収し、S i C N 膜を改質させる。

## 【 0 0 3 5 】

なお、上述の第 1 成膜では、ウエハ 2 0 0 に対して H C D S ガスおよび T E A ガスを供給するサイクルを所定回数行う。図 4 に示すガス供給シーケンスは、第 1 成膜において、ウエハ 2 0 0 に対して H C D S ガスおよび T E A ガスを間欠的かつ非同時に供給するサイ

50

クルを、 $m$ 回（ $m$ は1以上3以下の整数）行うシーケンス例を示している。

【0036】

また、上述の第2成膜では、ウエハ200に対してHCD Sガス、TEAガス、および $O_2$ ガスを供給するサイクルを所定回数行う。図5に示すガス供給シーケンスは、第2成膜において、ウエハ200に対してHCD Sガス、TEAガス、および $O_2$ ガスを間欠的かつ非同時に供給するサイクルを、 $n$ 回（ $n$ は1以上の整数）行うシーケンス例を示している。

【0037】

本明細書では、図4に示す第1成膜のガス供給シーケンス、および、図5に示す第2成膜のガス供給シーケンスを、それぞれ便宜上、以下のように示すこともある。以下の他の態様の説明においても同様の表記を用いることとする。

【0038】

(HCD S TEA)  $\times m$  SiCN

【0039】

(HCD S TEA  $O_2$ )  $\times n$  SiOCN

【0040】

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。

【0041】

(ウエハチャージ、ポートロード)

複数枚のウエハ200がポート217に装填（ウエハチャージ）されると、シャッタ開閉機構115sによりシャッタ219sが移動させられて、マニホールド209の下端開口が開放される（シャッタオープン）。その後、図1に示すように、複数枚のウエハ200を支持したポート217は、ポートエレベータ115によって持ち上げられて処理室201内へ搬入（ポートロード）される。この状態で、シールキャップ219は、Oリング220bを介してマニホールド209の下端をシールした状態となる。

【0042】

ウエハ200としては、例えば、単結晶Siにより構成されたSi基板、或いは、表面に単結晶Si膜が形成された基板を用いることができる。図6(a)に示すように、ウエハ200の表面の少なくとも一部には、下地として、導電性の金属元素含有膜であるW膜と、窒化膜であるSiN膜と、のそれぞれが、予め設けられている。W膜のうち少なくとも一部、および、SiN膜のうち少なくとも一部は、それぞれ、露出した状態となっている。

【0043】

(圧力・温度調整ステップ)

処理室201内、すなわち、ウエハ200が存在する空間が所望の圧力（真空度）となるように、真空ポンプ246によって真空排気（減圧排気）される。この際、処理室201内の圧力は圧力センサ245で測定され、この測定された圧力情報に基づきAPCバルブ244がフィードバック制御される（圧力調整）。また、処理室201内のウエハ200が所望の温度となるようにヒータ207によって加熱される。この際、処理室201内が所望の温度分布となるように、温度センサ263が検出した温度情報に基づきヒータ207への通電具合がフィードバック制御される（温度調整）。また、回転機構267によるポート217およびウエハ200の回転を開始する。真空ポンプ246の稼働、ウエハ200の加熱および回転は、いずれも、少なくともウエハ200に対する処理が終了する

10

20

30

40

50

までの間は継続して行われる。

【 0 0 4 4 】

( 第 1 成膜 )

その後、次のステップ A 1 , A 2 を順次実行する。

【 0 0 4 5 】

[ ステップ A 1 ]

このステップでは、処理室 2 0 1 内のウエハ 2 0 0 に対して H C D S ガスを供給する ( H C D S ガス供給 )。具体的には、バルブ 2 4 3 a を開き、ガス供給管 2 3 2 a 内へ H C D S ガスを流す。H C D S ガスは、M F C 2 4 1 a により流量調整され、ノズル 2 4 9 a を介して処理室 2 0 1 内へ供給され、排気口 2 3 1 a より排気される。このとき、ウエハ 2 0 0 に対して H C D S ガスが供給される。このとき、バルブ 2 4 3 f , 2 4 3 g を開き、ノズル 2 4 9 a , 2 4 9 b を介して処理室 2 0 1 内へ N<sub>2</sub> ガスを供給するようにしてもよい。

10

【 0 0 4 6 】

本ステップにおける処理条件としては、

H C D S ガス供給流量 : 0 . 0 1 ~ 2 s l m、好ましくは 0 . 1 ~ 1 s l m

N<sub>2</sub> ガス供給流量 ( ガス供給管毎 ) : 0 ~ 1 0 s l m

各ガス供給時間 : 1 ~ 1 2 0 秒、好ましくは 1 ~ 6 0 秒

処理温度 : 4 0 0 ~ 8 0 0、好ましくは 6 0 0 ~ 7 0 0

処理圧力 : 1 ~ 2 6 6 6 P a、好ましくは 6 7 ~ 1 3 3 3 P a

20

が例示される。

【 0 0 4 7 】

なお、本明細書における「 1 ~ 2 6 6 6 P a 」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、「 1 ~ 2 6 6 6 P a 」とは「 1 P a 以上 2 6 6 6 P a 以下」を意味する。他の数値範囲についても同様である。

【 0 0 4 8 】

上述の条件下でウエハ 2 0 0 に対して H C D S ガスを供給することにより、ウエハ 2 0 0 の最表面上に、C l を含む S i 含有層が形成される。C l を含む S i 含有層は、ウエハ 2 0 0 の最表面への、H C D S の物理吸着や化学吸着、H C D S の一部が分解した物質 ( 以下、S i<sub>x</sub>C l<sub>y</sub> ) の化学吸着、H C D S の熱分解による S i の堆積等により形成される。C l を含む S i 含有層は、H C D S や S i<sub>x</sub>C l<sub>y</sub> の吸着層 ( 物理吸着層や化学吸着層 ) であってもよく、C l を含む S i の堆積層であってもよい。本明細書では、C l を含む S i 含有層を、単に、S i 含有層とも称する。

30

【 0 0 4 9 】

S i 含有層が形成された後、バルブ 2 4 3 a を閉じ、処理室 2 0 1 内への H C D S ガスの供給を停止する。そして、処理室 2 0 1 内を真空排気し、処理室 2 0 1 内に残留するガス等を処理室 2 0 1 内から排除する ( パージ )。このとき、バルブ 2 4 3 f , 2 4 3 g を開き、処理室 2 0 1 内へ N<sub>2</sub> ガスを供給する。N<sub>2</sub> ガスはパージガスとして作用する。

【 0 0 5 0 】

原料ガスとしては、H C D S ガスの他、モノクロロシラン ( S i H<sub>3</sub>C l、略称 : M C S ) ガス、ジクロロシラン ( S i H<sub>2</sub>C l<sub>2</sub>、略称 : D C S ) ガス、トリクロロシラン ( S i H C l<sub>3</sub>、略称 : T C S ) ガス、テトラクロロシラン ( S i C l<sub>4</sub>、略称 : S T C ) ガス、オクタクロロトリシラン ( S i<sub>3</sub>C l<sub>8</sub>、略称 : O C T S ) ガス等のクロロシラン系ガスや、テトラフルオロシラン ( S i F<sub>4</sub> ) ガス等のフルオロシラン系ガスや、テトラブロモシラン ( S i B r<sub>4</sub> ) ガス等のブロモシラン系ガスや、テトラヨードシラン ( S i I<sub>4</sub> ) ガス等のヨードシラン系ガスを用いることができる。この点は、後述するステップ B 1 等においても同様である。

40

【 0 0 5 1 】

不活性ガスとしては、N<sub>2</sub> ガスの他、A r ガス、H e ガス、N e ガス、X e ガス等の希ガス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。

50

## 【 0 0 5 2 】

## [ ステップ A 2 ]

ステップ A 1 が終了した後、処理室 2 0 1 内のウエハ 2 0 0、すなわち、ウエハ 2 0 0 上に形成された S i 含有層に対して T E A ガスを供給する ( T E A ガス供給 )。具体的には、バルブ 2 4 3 b を開き、ガス供給管 2 3 2 b 内へ T E A ガスを流す。T E A ガスは、M F C 2 4 1 b により流量調整され、ノズル 2 4 9 b を介して処理室 2 0 1 内へ供給され、排気口 2 3 1 a より排気される。このとき、ウエハ 2 0 0 に対して T E A ガスが供給される。このとき、バルブ 2 4 3 f , 2 4 3 g を開き、ノズル 2 4 9 a , 2 4 9 b を介して処理室 2 0 1 内へ N<sub>2</sub> ガスを供給するようにしてもよい。

## 【 0 0 5 3 】

本ステップにおける処理条件としては、

T E A ガス供給流量 : 0 . 1 ~ 1 0 s l m

T E A ガス供給時間 : 1 ~ 1 2 0 秒、好ましくは 1 ~ 6 0 秒

処理圧力 : 1 ~ 4 0 0 0 P a、好ましくは 1 ~ 3 0 0 0 P a

が例示される。他の処理条件は、ステップ A 1 における処理条件と同様な処理条件とする。

## 【 0 0 5 4 】

上述の条件下でウエハ 2 0 0 に対して T E A ガスを供給することにより、ウエハ 2 0 0 上に形成された S i 含有層と T E A ガスとを反応させ、T E A ガスに含まれる N 成分および C 成分を S i 含有層中にそれぞれ取り込ませ、S i 含有層を改質させることが可能となる。結果として、ウエハ 2 0 0 上に、S i、C、および N を含み O 非含有の層として、シリコン炭窒化層 ( S i C N 層 ) が形成される。なお、本ステップでは、反応ガスとしてアミン系ガスである T E A ガスを用いることにより、S i C N 層中への C 成分の添加量を多くすることができ、例えば、S i C N 層中への N 成分の添加量よりも多くすることが可能となる。結果として、S i C N 層における C 濃度を、この層における N 濃度よりも高くすることが可能となる。

## 【 0 0 5 5 】

S i C N 層を形成する際、S i 含有層に含まれていた C l 等の不純物は、T E A ガスによる S i 含有層の改質反応の過程において、少なくとも C l を含むガス状物質を構成し、処理室 2 0 1 内から排出される。これにより、S i C N 層は、ステップ A 1 で形成された S i 含有層に比べて C l 等の不純物が少ない層となる。

## 【 0 0 5 6 】

S i C N 層が形成された後、バルブ 2 4 3 b を閉じ、処理室 2 0 1 内への T E A ガスの供給を停止する。そして、ステップ A 1 におけるパージと同様の処理手順により、処理室 2 0 1 内に残留するガス等を処理室 2 0 1 内から排除する ( パージ )。

## 【 0 0 5 7 】

反応ガス ( N 及び C 含有ガス ) としては、T E A ガスの他、例えば、ジエチルアミン ( ( C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> )<sub>2</sub>NH、略称 : D E A ) ガス、モノエチルアミン ( C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>、略称 : M E A ) ガス等のエチルアミン系ガスや、トリメチルアミン ( ( C H<sub>3</sub> )<sub>3</sub>N、略称 : T M A ) ガス、ジメチルアミン ( ( C H<sub>3</sub> )<sub>2</sub>NH、略称 : D M A ) ガス、モノメチルアミン ( C H<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>、略称 : M M A ) ガス等のメチルアミン系ガス等を用いることができる。また、N 及び C を含むガスとしては、アミン系ガスの他、トリメチルヒドラジン ( ( C H<sub>3</sub> )<sub>2</sub>N<sub>2</sub>( C H<sub>3</sub> ) H、略称 : T M H ) ガス、ジメチルヒドラジン ( ( C H<sub>3</sub> )<sub>2</sub>N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、略称 : D M H ) ガス、モノメチルヒドラジン ( ( C H<sub>3</sub> ) H N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、略称 : M M H ) ガス等の有機ヒドラジン系ガスを用いることができる。この点は、後述するステップ B 2 等においても同様である。

## 【 0 0 5 8 】

## [ 所定回数実施 ]

上述したステップ A 1 , A 2 を非同時に、すなわち、同期させることなく行うサイクルを所定回数 ( m 回、m は 1 以上 3 以下の整数 ) 行うことにより、図 6 ( b ) に示すように

10

20

30

40

50

、ウエハ 200 上、すなわち、ウエハ 200 の表面に露出した W 膜および SiN 膜のそれぞれの上に、所定組成および所定膜厚の SiCN 膜が形成される。

【0059】

上述のように、第 1 成膜では、ウエハ 200 上に形成される SiCN 膜における C 濃度を、この膜における N 濃度よりも高くすることが可能となる。第 1 成膜が完了した時点において、SiCN 膜における C 濃度を、例えば、30 ~ 50 at % の範囲内の所定の濃度とすることが可能となる。SiCN 膜における C 濃度をこのように高くすることにより、後述する酸化ブロック効果が適正に得られるようになる。

【0060】

なお、SiCN 膜における C 濃度が 30 at % 未満となると、後述する O 原子トラップ効果が不十分となることで、後述する酸化ブロック効果が不十分となり、後述する第 2 成膜において、下地 (W 膜や SiN 膜) の一部が酸化されてしまう場合がある。SiCN 膜における C 濃度を 30 at % 以上とすることで、O 原子トラップ効果が十分に得られ、酸化ブロック効果が十分に得られるようになり、第 2 成膜において下地の酸化を回避することが可能となる。

10

【0061】

また、SiCN 膜における C 濃度が 50 at % を超えると、後述する第 2 成膜において改質された後の SiCN 膜 (SiOCN 膜または SiON 膜) に残留する C の量が多くなり、リーク電流が増大する場合がある。SiCN 膜における C 濃度を 50 at % 以下とすることで、改質後の SiCN 膜 (SiOCN 膜または SiON 膜) に残留する C の量を低減することができ、リーク電流を抑制することが可能となる。

20

【0062】

SiCN 膜の厚さ (第 1 厚さ) は、例えば、0.05 nm 以上 0.15 nm 以下の範囲内の厚さとする。

【0063】

SiCN 膜の厚さが 0.05 nm 未満となると、後述する酸化ブロック効果が不十分となり、後述する第 2 成膜において、下地 (W 膜や SiN 膜) の一部が酸化されてしまう場合がある。SiCN 膜の厚さを 0.05 nm 以上の厚さとすることで、酸化ブロック効果が十分に得られるようになり、第 2 成膜において、下地の酸化を回避することが可能となる。

30

【0064】

SiCN 膜の厚さが 0.15 nm 超となると、後述する積層膜のトータルでの誘電率が増加してしまう場合がある。SiCN 膜の厚さを 0.15 nm 以下の厚さとすることで、後述する積層膜のトータルでの誘電率の増加を抑制することが可能となる。

【0065】

上述のサイクルは、複数回繰り返すのが好ましい。すなわち、上述のサイクルを 1 回行う際に形成される SiCN 層の厚さを所望の膜厚よりも薄くし、SiCN 層を積層することで形成される SiCN 膜の膜厚が所望の膜厚になるまで、上述のサイクルを複数回繰り返すのが好ましい。上述のサイクルの実施回数を 1 回以上 3 回以下の所定の回数とすることで、SiCN 膜の厚さを、上述の範囲内の厚さとすることが可能となる。

40

【0066】

(第 2 成膜)

その後、次のステップ B1 ~ B3 を順次実行する。

【0067】

[ステップ B1]

このステップでは、上述のステップ A1 における処理手順、処理条件と同様の処理手順、処理条件により、処理室 201 内のウエハ 200 に対して HCD S ガスを供給する (HCD S ガス供給)。これにより、ウエハ 200 上、すなわち、ウエハ 200 上に形成された SiCN 膜上に Si 含有層が形成される。Si 含有層が形成された後、処理室 201 内の HCD S ガスの供給を停止し、ステップ A1 におけるパージと同様の処理手順により

50

、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（パージ）。

【0068】

[ステップ B2]

ステップ B1 が終了した後、上述のステップ A2 における処理手順、処理条件と同様の処理手順、処理条件により、処理室 201 内のウエハ 200 に対して TEA ガスを供給する（TEA ガス供給）。これにより、ステップ B1 で形成された Si 含有層が TEA ガスにより改質され、ウエハ 200 上、すなわち、ウエハ 200 上に形成された SiCN 膜上に SiCN 層が形成される。SiCN 層が形成された後、処理室 201 内への TEA ガスの供給を停止し、ステップ A1 におけるパージと同様の処理手順により、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（パージ）。

10

【0069】

[ステップ B3]

ステップ B2 が終了した後、処理室 201 内のウエハ 200、すなわち、ウエハ 200 上の SiCN 膜上に形成された SiCN 層に対して O<sub>2</sub> ガスを供給する（O<sub>2</sub> ガス供給）。具体的には、バルブ 243c を開き、ガス供給管 232c 内へ O<sub>2</sub> ガスを流す。O<sub>2</sub> ガスは、MFC 241c により流量調整され、ガス供給管 232b、ノズル 249b を介して処理室 201 内へ供給され、排気口 231a より排気される。このとき、ウエハ 200 に対して O<sub>2</sub> ガスが供給される。このとき、バルブ 243f、243g を開き、ノズル 249a、249b を介して処理室 201 内へ N<sub>2</sub> ガスを供給するようにしてもよい。

【0070】

20

本ステップにおける処理条件としては、

O<sub>2</sub> ガス供給流量：0.1～10slm

O<sub>2</sub> ガス供給時間：1～120秒、好ましくは1～60秒

処理圧力：1～4000Pa、好ましくは1～3000Pa

が例示される。他の処理条件は、ステップ A1 における処理条件と同様な処理条件とする。

【0071】

上述の条件下でウエハ 200 に対して O<sub>2</sub> ガスを供給することにより、ウエハ 200 上の SiCN 膜上に形成された SiCN 層の少なくとも一部が酸化（改質）される。結果として、ウエハ 200 上、すなわち、ウエハ 200 上に形成された SiCN 膜上に、Si、O、および N を含む層として、Si、O、C、および N を含む層であるシリコン酸炭窒化層（SiOCN 層）が形成される。SiOCN 層を形成する際、SiCN 層に含まれていた Cl 等の不純物は、O<sub>2</sub> ガスによる SiCN 層の改質反応の過程において、少なくとも Cl を含むガス状物質を構成し、処理室 201 内から排出される。これにより、SiOCN 層は、ステップ B1 で形成された Si 含有層やステップ B2 で形成された SiCN 層に比べて、Cl 等の不純物が少ない層となる。

30

【0072】

SiOCN 層が形成された後、バルブ 243c を閉じ、処理室 201 内への O<sub>2</sub> ガスの供給を停止する。そして、ステップ A1 におけるパージと同様の処理手順により、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（パージ）。

40

【0073】

反応ガス（O 含有ガス）としては、O<sub>2</sub> ガスの他、例えば、オゾン（O<sub>3</sub>）ガス、水蒸気（H<sub>2</sub>O ガス）、一酸化窒素（NO）ガス、亜酸化窒素（N<sub>2</sub>O）ガス等を用いることができる。

【0074】

[所定回数実施]

上述したステップ B1～B3 を非同時に、すなわち、同期させることなく行うサイクルを所定回数（n 回、n は 1 以上の整数）行うことにより、ウエハ 200 上、すなわち、第 1 成膜を行うことでウエハ 200 上に形成された SiCN 膜上に、所定組成および所定膜厚の SiOCN 膜が形成される。

50



## 【 0 0 7 5 】

なお、第2成膜では、SiOCN膜を形成する過程において、酸化ガス（ここではO<sub>2</sub>ガス）由来のO原子、例えば、ウエハ200に対して供給される酸化ガスに含まれるO成分の一部や、ウエハ200上に形成されるSiOCN層に含まれるO成分の一部を、第2成膜の下地となるSiCN膜に対しても供給することが可能となる。これにより、第2成膜の下地となるSiCN膜に含まれるC原子の少なくとも一部をO原子に置換させ、この膜中にO成分を拡散させて添加し、この膜を、SiCN膜よりも誘電率の低いSiOCN膜へと改質（酸化）させることが可能となる。このとき、条件によっては、この膜を、O濃度がN濃度よりも高いSiOCN膜に改質させることも可能となる。また、条件によっては、この膜を、C非含有のシリコン酸窒化膜（SiON膜）に改質させることも可能となり、さらには、O濃度がN濃度よりも高いSiON膜に改質させることも可能となる。

10

## 【 0 0 7 6 】

また、第2成膜では、第2成膜が完了した時点において、SiCN膜の全体を、SiOCN膜またはSiON膜に改質させた状態とすることが可能となる。これにより、図6（c）に示すように、ウエハ200上、すなわち、ウエハ200上に露出したW膜およびSiN膜のそれぞれの上に、誘電率がそれぞれ低い第1膜（SiOCN膜またはSiON膜）と第2膜（SiOCN膜）とがこの順に積層されてなる積層膜を形成することが可能となる。この積層膜は、いわゆる低誘電率膜（Low-k膜）となる。

## 【 0 0 7 7 】

なお、第2成膜を行う際、SiCN膜、すなわち、積層膜を形成する際の下地側（W膜側、SiN膜側）へと拡散しようとする酸化ガス由来のO原子（O成分）は、SiCN膜自体が酸化されることによってトラップされ、下地側への拡散がブロックされる。このように、下地側へのO成分の拡散をSiCN膜によって制限することにより、下地としてのW膜およびSiN膜のそれぞれの酸化を抑制することが可能となる。本明細書では、SiCN膜によって得られるこのO成分の下地への拡散ブロック効果、すなわち、下地の酸化抑制効果を、酸化ブロック効果とも称する。なお、上述したように、第1成膜においては、SiCN膜におけるC濃度を、N濃度よりも高くすることが可能となる。このようにすることで、第2成膜におけるSiCN膜によるO原子のトラップ効果を向上させることができ、第2成膜で得られる下地の酸化ブロック効果をより高め、下地の酸化をより抑制することが可能となる。

20

30

## 【 0 0 7 8 】

なお、第2成膜で形成するSiOCN膜の厚さ（第2厚さ）は、第1成膜で形成されたSiCN膜の厚さ（第1厚さ）よりも厚くするのが好ましい。すなわち、第1成膜で形成するSiCN膜の厚さは、第2成膜で形成するSiOCN膜の厚さよりも薄くするのが好ましい。このようにすることで、第2成膜を行う際に、第1成膜で形成されたSiCN膜の全体を酸化させてSiOCN膜またはSiON膜へ改質させることが可能となり、第1成膜で形成されたSiCN膜の全体を低誘電率膜に改質させることが可能となる。結果として、第1膜と第2膜とが積層されてなる積層膜のトータルでの誘電率を低下させることが可能となる。また、積層膜のトータルでの膜厚のうち、誘電率が第1膜の誘電率よりも低くなる傾向にある第2膜が占める厚さの割合を大きくすることにより、すなわち、誘電率が第2膜の誘電率よりも高くなる傾向にある第1膜が占める厚さの割合を小さくすることにより、積層膜の平均的な誘電率をより低下させることが可能となる。

40

## 【 0 0 7 9 】

上述のサイクルは、複数回繰り返すのが好ましい。すなわち、上述のサイクルを1回行う際に形成されるSiOCN層の厚さを所望の膜厚よりも薄くし、SiOCN層を積層することで形成されるSiOCN膜の膜厚が所望の膜厚になるまで、上述のサイクルを複数回繰り返すのが好ましい。

## 【 0 0 8 0 】

（アフターパージおよび大気圧復帰）

第2膜としてのSiOCN膜の形成、および、第1膜として形成されたSiCN膜のS

50

i O C N膜またはS i O N膜への改質がそれぞれ終了した後、ノズル249a, 249bのそれぞれから、パージガスとしてのN<sub>2</sub>ガスを処理室201内へ供給し、排気口231aから排気する。これにより、処理室201内がパージされ、処理室201内に残留するガスや反応副生成物が処理室201内から除去される(アフターパージ)。その後、処理室201内の雰囲気 gas が不活性ガスに置換され(不活性ガス置換)、処理室201内の圧力が常圧に復帰される(大気圧復帰)。

【0081】

(ポートアンロード、ウエハディスチャージ)

ポートエレベータ115によりシールキャップ219が下降され、マニホールド209の下端が開口される。そして、処理済のウエハ200が、ポート217に支持された状態でマニホールド209の下端から反応管203の外部に搬出(ポートアンロード)される。ポートアンロードの後は、シャッタ219sが移動させられ、マニホールド209の下端開口がリング220cを介してシャッタ219sによりシールされる(シャッタクローズ)。処理済のウエハ200は、反応管203の外部に搬出された後、ポート217より取り出される(ウエハディスチャージ)。

【0082】

(3) 本態様による効果

本態様によれば、以下に示す一つ又は複数の効果が得られる。

【0083】

(a) 第2成膜を行う前に第1成膜を行うことにより、第2成膜を行う際に、S i C N膜よりも下方へと拡散しようとする酸化ガス由来のO原子(O成分)、すなわち、下地へ到達しようとするO成分をブロックすることが可能となる。このS i C N膜によるO成分の拡散ブロック作用により、下地の酸化を抑制することが可能となる。なお、下地であるW膜の表面が酸化されると、W膜の抵抗が上昇する場合があるが、本態様によれば、この課題を回避することが可能となる。また、下地であるS i N膜の表面が酸化されると、S i N膜が有するチャージトラップ特性が劣化する場合があるが、本態様によれば、この課題を回避することが可能となる。

【0084】

(b) 第1成膜では、S i C N膜におけるC濃度をN濃度よりも高くすることができ、このようにすることで、第2成膜で得られる下地の酸化ブロック効果をより高め、下地の酸化をより抑制することが可能となる。

【0085】

(c) 第2成膜では、酸化ガスを含む第2処理ガスを用いることにより、ウエハ200上に、誘電率の低いS i O C N膜を形成することが可能となる。また、第2成膜を行うことにより、第1成膜で形成されたS i C N膜を酸化させ、誘電率の低いS i O C N膜またはS i O N膜へと改質させることが可能となる。これらにより、第1膜と第2膜とが積層されてなる積層膜を、低誘電率膜とすることが可能となる。

【0086】

(d) 第2成膜で形成するS i O C N膜の厚さを、第1成膜で形成するS i C N膜の厚さよりも厚くすることで、S i C N膜の酸化を促すことができ、第1膜と第2膜とが積層されてなる積層膜の誘電率をより低下させることが可能となる。また、積層膜のトータルでの膜厚のうち、誘電率が第1膜の誘電率よりも低くなる傾向にある第2膜が占める厚さの割合を大きくすることにより、すなわち、誘電率が第2膜の誘電率よりも高くなる傾向にある第1膜が占める厚さの割合を小さくすることにより、積層膜の平均的な誘電率をより低下させることが可能となる。

【0087】

(e) 以上述べたように、本態様によれば、下地(W膜およびS i N膜)上に形成される酸化膜(第1膜と第2膜との積層膜)を低誘電率膜としながらも、下地の酸化を抑制することが可能となる。本態様の手法により形成した積層膜は、例えば、MPU等のロジックデバイスや、DRAMや3D NAND等のメモリデバイスにおけるサイドウォールスペー

10

20

30

40

50

サやハードマスクやエッチストッパ等に好適に適用することができる。

【 0 0 8 8 】

( f ) 第 1 成膜と第 2 成膜とで温度条件を同一とすることにより、第 1 成膜と第 2 成膜との間にウエハ 2 0 0 の温度を変更する工程 ( 昇温工程または降温工程 ) を設ける必要がなくなり、基板処理のスループットを向上させることが可能となる。

【 0 0 8 9 】

( g ) 本態様の効果は、H C D S ガス以外の原料ガスを用いる場合や、T E A ガス以外の N 及び C 含有ガスを用いる場合や、O<sub>2</sub> ガス以外の O 含有ガスを用いる場合や、N<sub>2</sub> ガス以外の不活性ガスを用いる場合にも、同様に得ることができる。

【 0 0 9 0 】

10

< 本開示の第 2 態様 >

以下、本開示の第 2 態様について、主に、図 7 ( a ) ~ 図 7 ( c ) を用いて説明する。

【 0 0 9 1 】

図 7 ( a ) に示すように、本態様におけるウエハ 2 0 0 の表面の少なくとも一部には、下地として、窒化膜である S i N 膜が予め設けられている。S i N 膜のうち少なくとも一部はウエハ 2 0 0 の表面において露出した状態となっている。

【 0 0 9 2 】

( 第 1 成膜 )

第 1 成膜は、以下に示す成膜シーケンスのように、上述の態様における第 1 成膜と同様に行う。その結果、図 7 ( b ) に示すように、ウエハ 2 0 0 上、すなわち、ウエハ 2 0 0 の表面に露出した S i N 膜の上に、所定組成および所定膜厚の S i C N 膜が形成される。

20

【 0 0 9 3 】

( H C D S    T E A ) × m        S i C N

【 0 0 9 4 】

( 第 2 成膜 )

第 2 成膜では、以下に示す成膜シーケンスのように、次のステップ C 1 ~ C 3 を順に行う。

【 0 0 9 5 】

( H C D S    N H<sub>3</sub>    O<sub>2</sub> ) × n        S i O N

【 0 0 9 6 】

30

[ ステップ C 1 ]

ステップ C 1 では、上述のステップ A 1 における処理手順、処理条件と同様の処理手順、処理条件により、処理室 2 0 1 内のウエハ 2 0 0 に対して H C D S ガスを供給する ( H C D S ガス供給 )。これにより、ウエハ 2 0 0 上、すなわち、ウエハ 2 0 0 上に形成された S i C N 膜上に S i 含有層が形成される。S i 含有層が形成された後、処理室 2 0 1 内への H C D S ガスの供給を停止し、ステップ A 1 におけるパージと同様の処理手順により、処理室 2 0 1 内に残留するガス等を処理室 2 0 1 内から排除する ( パージ )。

【 0 0 9 7 】

[ ステップ C 2 ]

ステップ C 1 が終了した後、処理室 2 0 1 内のウエハ 2 0 0、すなわち、ウエハ 2 0 0 上の S i C N 膜上に形成された S i 含有層に対して N H<sub>3</sub> ガスを供給する ( N H<sub>3</sub> ガス供給 )。具体的には、バルブ 2 4 3 d を開き、ガス供給管 2 3 2 d 内へ N H<sub>3</sub> ガスを流す。N H<sub>3</sub> ガスは、M F C 2 4 1 d により流量調整され、ガス供給管 2 3 2 b、ノズル 2 4 9 b を介して処理室 2 0 1 内へ供給され、排気口 2 3 1 a より排気される。このとき、ウエハ 2 0 0 に対して N H<sub>3</sub> ガスが供給される。このとき、バルブ 2 4 3 f、2 4 3 g を開き、ノズル 2 4 9 a、2 4 9 b を介して処理室 2 0 1 内へ N<sub>2</sub> ガスを供給するようにしてもよい。

40

【 0 0 9 8 】

本ステップにおける処理条件としては、

N H<sub>3</sub> ガス供給流量 : 0 . 1 ~ 1 0 s l m

50

$\text{NH}_3$  ガス供給時間：1～120秒、好ましくは1～60秒

処理圧力：1～4000Pa、好ましくは1～3000Pa

が例示される。他の処理条件は、上述の態様のステップA1における処理条件と同様な処理条件とする。

【0099】

上述の条件下でウエハ200に対して $\text{NH}_3$ ガスを供給することにより、ウエハ200上のSiCN膜上に形成されたSi含有層の少なくとも一部が窒化（改質）される。Si含有層が改質されることで、ウエハ200上に、SiおよびNを含む層、すなわち、シリコン窒化層（SiN層）が形成される。SiN層を形成する際、Si含有層に含まれていたCl等の不純物は、 $\text{NH}_3$ ガスによるSi含有層の改質反応の過程において、少なくとも

10

【0100】

SiN層が形成された後、バルブ243dを閉じ、処理室201内への $\text{NH}_3$ ガスの供給を停止する。そして、ステップA1におけるパージと同様の処理手順により、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（パージ）。

【0101】

反応ガス（N及びH含有ガス）としては、 $\text{NH}_3$ ガスの他、例えば、ジアゼン（ $\text{N}_2\text{H}_2$ ）ガス、ヒドラジン（ $\text{N}_2\text{H}_4$ ）ガス、 $\text{N}_3\text{H}_8$ ガス等の窒化水素系ガスを用いることができる。

20

【0102】

[ステップC3]

ステップC2が終了した後、上述のステップB3における処理手順、処理条件と同様の処理手順、処理条件により、処理室201内のウエハ200、すなわち、ウエハ200上のSiCN膜上に形成されたSiN層に対して $\text{O}_2$ ガスを供給する（ $\text{O}_2$ ガス供給）。これにより、ウエハ200上のSiCN膜上に形成されたSiN層の少なくとも一部が酸化（改質）され、ウエハ200上、すなわち、ウエハ200上のSiCN膜上に、Si、O、およびNを含む層として、シリコン酸窒化層（SiON層）が形成される。SiON層を形成する際、SiN層に含まれていたCl等の不純物は、 $\text{O}_2$ ガスによるSiN層の改質反応の過程において、少なくともClを含むガス状物質を構成し、処理室201内から

30

【0103】

SiCN膜上にSiON層が形成された後、処理室201内への $\text{NH}_3$ ガスの供給を停止し、ステップA1におけるパージと同様の処理手順により、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（パージ）。

【0104】

[所定回数実施]

ステップC1～C3を非同時に、すなわち、同期させることなく行うサイクルを所定回数（n回、nは1以上の整数）行うことにより、ウエハ200上、すなわち、第1成膜を行うことでウエハ200上に形成されたSiCN膜上に、所定組成および所定膜厚のSiON膜を形成することが可能となる。

40

【0105】

なお、第2成膜では、SiON膜を形成する過程において、酸化ガス（ここでは $\text{O}_2$ ガス）由来のO原子、例えば、ウエハ200に対して供給される酸化ガスに含まれるO成分の一部や、ウエハ200上に形成されるSiON層に含まれるO成分の一部を、第2成膜の下地となるSiCN膜に対しても供給することが可能となる。これにより、第2成膜の下地となるSiCN膜に含まれるC原子の少なくとも一部をO原子に置換させ、この膜中にO成分を拡散させて添加し、この膜を、SiCN膜よりも誘電率の低いSiOCN膜へと改質（酸化）させることが可能となる。このとき、条件によっては、この膜を、O濃度

50

がN濃度よりも高いSiOCN膜に改質させることも可能となる。また、条件によっては、この膜を、C非含有のSiON膜に改質させることも可能となり、さらには、O濃度がN濃度よりも高いSiON膜に改質させることも可能となる。

【0106】

また、第2成膜では、第2成膜が完了した時点において、SiCN膜の全体を、SiOCN膜またはSiON膜に改質させた状態とすることが可能となる。これにより、図7(c)に示すように、ウエハ200上、すなわち、ウエハ200上に露出したSiN膜の上に、誘電率がそれぞれ低い第1膜(SiOCN膜またはSiON膜)と第2膜(SiON膜)とがこの順に積層されてなる積層膜を形成することが可能となる。この積層膜は、いわゆるLow-k膜となる。

10

【0107】

本態様においても、上述の態様と同様の効果が得られる。

【0108】

すなわち、第2成膜を行う前に第1成膜を行うことにより、第2成膜を行う際に、SiCN膜よりも下方へと拡散しようとする酸化ガス由来のO原子(O成分)、すなわち、下地へ到達しようとするO成分をブロックすることが可能となる。このSiCN膜によるO成分の拡散ブロック作用により、下地の酸化を抑制することが可能となる。

【0109】

また、第1成膜では、SiCN膜におけるC濃度をN濃度よりも高くすることができ、このようにすることで、第2成膜で得られる下地の酸化ブロック効果をより高め、下地の酸化をより抑制することが可能となる。

20

【0110】

また、第2成膜では、酸化ガスを含む第2処理ガスを用いることにより、ウエハ200上に、誘電率の低いSiON膜を形成することが可能となる。

【0111】

また、第2成膜を行うことにより、第1成膜で形成されたSiCN膜を酸化させ、誘電率の低いSiOCN膜またはSiON膜へと改質することが可能となる。これらにより、第1膜と第2膜とが積層されてなる積層膜を、低誘電率膜とすることが可能となる。

【0112】

また、第2成膜で形成するSiON膜の厚さを第1成膜で形成するSiCN膜の厚さよりも厚くすることで、SiCN膜の酸化を促すことができ、第1膜と第2膜とが積層されてなる積層膜の誘電率をより低下させることが可能となる。また、積層膜のトータルでの膜厚のうち、第2膜が占める厚さの割合を大きくすることにより、積層膜の平均的な誘電率を第2膜の誘電率に近づけることが可能となる。

30

【0113】

これらのように、本態様においても、下地(SiN膜)上に形成される酸化膜(第1膜と第2膜との積層膜)を低誘電率膜としながらも、下地の酸化を抑制することが可能となる。

【0114】

また、本態様においても、第1成膜と第2成膜とで温度条件を同一とすることにより、基板処理のスループットを向上させることが可能となる。

40

【0115】

なお、本態様の効果は、HCDSガス以外の原料ガスを用いる場合や、NH<sub>3</sub>ガス以外のN含有ガスを用いる場合や、O<sub>2</sub>ガス以外のO含有ガスを用いる場合や、N<sub>2</sub>ガス以外の不活性ガスを用いる場合にも、同様に得ることができる。

【0116】

<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。

【0117】

50

例えば、上述の態様においては、表面に下地（W膜やSiN膜）が予め形成されているウエハを用意し、そのウエハを処理室内へ搬入して第1成膜と第2成膜とを行う例、すなわち、下地の形成と、下地上への積層膜の形成（第1成膜、第2成膜）と、を別々の処理室内で（ex-situにて）行う例について説明した。しかしながら、例えば、以下に示す成膜シーケンスのように、下地としてのSiN膜の形成と、下地上への積層膜の形成と、を同一の処理室内で（in-situにて）行うようにしてもよい。なお、以下の成膜シーケンスにおける $l$ 、 $n$ はそれぞれ1以上の整数を表しており、 $m$ は1以上3以下の整数を表している。

【0118】

$(\text{HCDS} \quad \text{NH}_3) \times l \quad (\text{HCDS} \quad \text{TEA}) \times m \quad (\text{HCDS} \quad \text{NH}_3 \quad \text{O}_2) \times n$  10

【0119】

また例えば、以下に示す成膜シーケンスのように、下地の形成と第1成膜とをin-situにて行い、第1成膜と第2成膜とをex-situにて行うようにしてもよい。

【0120】

$(\text{HCDS} \quad \text{NH}_3) \times l \quad (\text{HCDS} \quad \text{TEA}) \times m$   
 $(\text{HCDS} \quad \text{NH}_3 \quad \text{O}_2) \times n$

【0121】

また例えば、以下に示す成膜シーケンスのように、下地の形成と第1成膜とをex-situにて行い、第1成膜と第2成膜とをex-situにて行うようにしてもよい。

20

【0122】

$(\text{HCDS} \quad \text{NH}_3) \times l$   
 $(\text{HCDS} \quad \text{TEA}) \times m$   
 $(\text{HCDS} \quad \text{NH}_3 \quad \text{O}_2) \times n$

【0123】

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。なお、下地の形成と、下地上への積層膜の形成と、をin-situにて行う場合、下地と第1膜との界面および第1膜と第2膜との界面を清浄な状態に保つことが容易となる。

【0124】

また例えば、第2成膜を行った後、第1成膜と同様の処理手順、処理条件で成膜処理を行うことにより、第2膜上、すなわち、積層膜の最表面上に、Si、C、およびNを含みO非含有の第3膜（キャップ層）として、SiCN膜を形成するようにしてもよい。これにより、キャップ層を含む積層膜のアッシング耐性およびウェットエッチング耐性を、バランスよく向上させることが可能となる。なお、キャップ層を含む積層膜におけるトータルでの誘電率の増加を回避するため、第3膜の厚さ（第3厚さ）は、第2膜の厚さ（第2厚さ）よりも薄くするのが好ましい。

30

【0125】

上述の態様では、基板の表面に露出している導電性の金属含有膜として、金属単体膜であるW膜を例示したが、本開示はこのような態様に限定されない。例えば、基板の表面に露出している導電性の金属含有膜は、チタン窒化膜（TiN膜）、タングステン窒化膜（WN膜）等の金属窒化膜であってもよいし、アルミニウム膜（Al膜）、コバルト膜（Co膜）、ニッケル膜（Ni膜）、プラチナ膜（Pt膜）、銅膜（Cu膜）等の金属単体膜であってもよい。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。なお、本明細書では、TiN膜やW膜等の導電性の金属含有膜のことを、単に、金属膜とも称する。

40

【0126】

第1成膜では、第1処理ガス（原料ガス）として、HCDSガス等の上述の各種ハロシラン系ガスの他、1, 1, 2, 2-テトラクロロ-1, 2-ジメチルジシラン（ $(\text{CH}_3)_2\text{Si}_2\text{Cl}_4$ 、略称：TCDDMS）ガス等のアルキルハロシラン系ガスや、ヘキサメチルジシラン（ $(\text{CH}_3)_3\text{-Si-Si-(CH}_3)_3$ 、略称：HMDS）ガス等のアル

50

キルシラン系ガスや、1,4-ジシラブタン( $\text{Si}_2\text{C}_2\text{H}_{10}$ 、略称:DSB)ガス等のアルキレンシラン系ガスを用いてもよい。また、第1処理ガス(反応ガス)として、TEAガス等の上述の各種N及びC含有ガスの他、 $\text{NH}_3$ ガス等のN含有ガスや $\text{C}_3\text{H}_6$ ガス等のC含有ガスを用いてもよい。そして、以下に示すガス供給シーケンスにより、導電性の金属含有膜および窒化膜のうち少なくともいずれかの下地が表面に露出したウエハ上に、第1膜として、SiCN膜を形成するようにしてもよい。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。なお、アルキルハロシラン系ガス、アルキルシラン系ガス、およびアルキレンシラン系ガスは、それぞれ、Si源およびC源として作用するガスである。

#### 【0127】

$(\text{TCDMDS} \quad \text{NH}_3) \times m \quad \text{SiCN}$   
 $(\text{HMDs} \quad \text{NH}_3) \times m \quad \text{SiCN}$   
 $(\text{DSB} \quad \text{NH}_3) \times m \quad \text{SiCN}$   
 $(\text{HCDS} \quad \text{C}_3\text{H}_6 \quad \text{NH}_3) \times m \quad \text{SiCN}$

#### 【0128】

第2成膜では、第2処理ガス(原料ガス)として、HCDSガス等の上述の各種ハロシラン系ガスの他、TCDMDSガス等のアルキルハロシラン系ガスや、HMDsガス等のアルキルシラン系ガスや、DSBガス等のアルキレンシラン系ガスを用いてもよい。また、第2処理ガス(反応ガス)として、TEAガス、 $\text{NH}_3$ ガス、 $\text{O}_2$ ガス等の上述の各種N及びC含有ガス、N含有ガス、O含有ガスの他、 $\text{C}_3\text{H}_6$ ガス等のC含有ガスを用いてもよい。そして、以下に示すガス供給シーケンスにより、ウエハ200上、すなわち、第1膜上に、第2膜として、SiOCN膜またはSiON膜を形成するようにしてもよい。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。

#### 【0129】

$(\text{HCDS} \quad \text{O}_2 \quad \text{TEA}) \times n \quad \text{SiOCN}$   
 $(\text{HCDS} \quad \text{C}_3\text{H}_6 \quad \text{NH}_3 \quad \text{O}_2) \times n \quad \text{SiOCN}$   
 $(\text{HCDS} \quad \text{C}_3\text{H}_6 \quad \text{O}_2 \quad \text{NH}_3) \times n \quad \text{SiOCN}$   
 $(\text{TCDMDS} \quad \text{NH}_3 \quad \text{O}_2) \times n \quad \text{SiOCN}$   
 $(\text{TCDMDS} \quad \text{O}_2 \quad \text{NH}_3) \times n \quad \text{SiOCN}$   
 $(\text{HCDS} \quad \text{O}_2 \quad \text{NH}_3) \times n \quad \text{SiON}$   
 $(\text{DCS} \quad \text{NH}_3 \quad \text{O}_2) \times n \quad \text{SiON}$   
 $(\text{DCS} \quad \text{O}_2 \quad \text{NH}_3) \times n \quad \text{SiON}$

#### 【0130】

各処理に用いられるレシピは、処理内容に応じて個別に用意し、電気通信回線や外部記憶装置123を介して記憶装置121c内に格納しておくことが好ましい。そして、各処理を開始する際、CPU121aが、記憶装置121c内に格納された複数のレシピの中から、処理内容に応じて適正なレシピを適宜選択することが好ましい。これにより、1台の基板処理装置で様々な膜種、組成比、膜質、膜厚の膜を、再現性よく形成することができるようになる。また、オペレータの負担を低減でき、操作ミスを回避しつつ、各処理を迅速に開始できるようになる。

#### 【0131】

上述のレシピは、新たに作成する場合に限らず、例えば、基板処理装置に既にインストールされていた既存のレシピを変更することで用意してもよい。レシピを変更する場合は、変更後のレシピを、電気通信回線や当該レシピを記録した記録媒体を介して、基板処理装置にインストールしてもよい。また、既存の基板処理装置が備える入出力装置122を操作し、基板処理装置に既にインストールされていた既存のレシピを直接変更してもよい。

#### 【0132】

上述の態様では、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て膜を形成する例について説明した。本開示は上述の態様に限定されず、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膜を形成する場合にも、好適に

10

20

30

40

50

適用できる。また、上述の態様では、ホットウォール型の処理炉を有する基板処理装置を用いて膜を形成する例について説明した。本開示は上述の態様に限定されず、コールドウォール型の処理炉を有する基板処理装置を用いて膜を形成する場合にも、好適に適用できる。

【0133】

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、上述の態様と同様の効果が得られる。

【0134】

また、上述の態様は、適宜組み合わせて用いることができる。このときの処理手順、処理条件は、例えば、上述の態様の処理手順、処理条件と同様とすることができる。

10

【0135】

<本開示の好ましい態様>

以下、好ましい態様について付記する。

【0136】

(付記1)

本開示の一態様によれば、

(a) 導電性の金属元素含有膜および窒化膜のうち少なくともいずれかの下地が表面に露出した基板に対して、酸化ガス非含有の第1処理ガスを供給することで、前記下地上に、シリコン、炭素、および窒素を含み酸素非含有の第1膜を第1厚さで形成する工程と、

(b) 前記基板に対して、酸化ガスを含む第2処理ガスを供給することで、前記第1膜上に、シリコン、酸素、および窒素を含む第2膜を前記第1厚さよりも厚い第2厚さで形成する工程と、

20

を有し、(b)において、前記第1膜の表面から前記下地へ向かって拡散する前記酸化ガス由来の酸素原子を、前記第1膜により吸収し、前記第1膜を改質させる半導体装置の製造方法、または、基板処理方法が提供される。

【0137】

(付記2)

付記1に記載の方法であって、

(a)において形成する前記第1膜における炭素濃度を窒素濃度よりも高くする。

【0138】

30

(付記3)

付記2に記載の方法であって、

前記第1処理ガスは、シリコン含有ガスと、窒素及び炭素含有ガスと、を含み、

(a)では、前記シリコン含有ガスと、前記窒素及び炭素含有ガスと、を前記基板に対して非同時に(交互に)供給することで、前記第1膜として、シリコン炭窒化膜を形成する。

【0139】

(付記4)

付記3に記載の方法であって、

前記シリコン含有ガスはハロシラン系ガスを含み、前記窒素及び炭素含有ガスはアミン系ガスおよび有機ヒドラジン系ガスのうち少なくともいずれかを含む。

40

【0140】

(付記5)

付記1～4のいずれか1項に記載の方法であって、

前記第1厚さを0.05nm以上0.15nm以下とする。

【0141】

(付記6)

付記1～5のいずれか1項に記載の方法であって、

前記第2処理ガスは、シリコン含有ガスと、窒素含有ガスと、酸素含有ガスと、を含み、

(b)では、前記基板に対して、前記シリコン含有ガスと、前記窒素含有ガスと、前記

50



酸素含有ガスと、を非同時に供給することで、前記第 2 膜として、シリコン酸炭窒化膜またはシリコン酸窒化膜を形成する。

【 0 1 4 2 】

( 付記 7 )

付記 6 に記載の方法であって、

前記窒素含有ガスは窒素及び炭素含有ガスを含み、

( b ) では、前記第 2 膜として、シリコン酸炭窒化膜を形成する。

【 0 1 4 3 】

( 付記 8 )

付記 7 に記載の方法であって、

前記シリコン含有ガスはハロシラン系ガスを含み、前記窒素及び炭素含有ガスはアミン系ガスおよび有機ヒドラジン系ガスのうち少なくともいずれかを含む。

【 0 1 4 4 】

( 付記 9 )

付記 6 に記載の方法であって、

前記窒素含有ガスは窒素及び水素含有ガスを含み、

( b ) では、前記第 2 膜として、シリコン酸窒化膜を形成する。

【 0 1 4 5 】

( 付記 1 0 )

付記 9 に記載の方法であって、

前記シリコン含有ガスはハロシラン系ガスを含み、前記窒素及び水素含有ガスは窒化水素系ガスを含む。

【 0 1 4 6 】

( 付記 1 1 )

付記 1 ~ 1 0 のいずれか 1 項に記載の方法であって、

( b ) では、前記第 1 膜に含まれる炭素原子の少なくとも一部を酸素原子に置換させる。

【 0 1 4 7 】

( 付記 1 2 )

付記 1 ~ 1 1 のいずれか 1 項に記載の方法であって、

( b ) では、前記第 1 膜を、シリコン酸炭窒化膜またはシリコン酸窒化膜に改質させる。

【 0 1 4 8 】

( 付記 1 3 )

付記 1 ~ 1 2 のいずれか 1 項に記載の方法であって、

( b ) では、前記第 1 膜を、酸素濃度が窒素濃度よりも高いシリコン酸炭窒化膜またはシリコン酸窒化膜に改質させる。

【 0 1 4 9 】

( 付記 1 4 )

付記 1 ~ 1 3 のいずれか 1 項に記載の方法であって、

( b ) が完了した時点において、前記第 1 膜の全体を、シリコン酸炭窒化膜またはシリコン酸窒化膜に改質させた状態とする。

【 0 1 5 0 】

( 付記 1 5 )

付記 1 ~ 1 4 のいずれか 1 項に記載の方法であって、

( b ) では、前記第 1 膜を、炭素非含有のシリコン酸窒化膜に改質させる。

【 0 1 5 1 】

( 付記 1 6 )

付記 1 ~ 1 5 のいずれか 1 項に記載の方法であって、

( a ) および ( b ) を、同一処理室内で ( i n - s i t u にて ) 行う。

【 0 1 5 2 】

( 付記 1 7 )

10

20

30

40

50

付記 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の方法であって、  
(c)(a)を行う前に、前記基板の表面に、前記下地として、前記窒化膜を形成する工程を更に有し、  
少なくとも(c)および(a)を、この順に、同一処理室内で(in-situにて)行う。

【0153】

(付記 18)

付記 17 に記載の方法であって、

(b)を、(c)および(a)とは異なる処理室内で(ex-situにて)行う。

【0154】

(付記 19)

付記 1 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の方法であって、

(d)(b)を行った後に、前記第 1 処理ガスを供給することで、前記第 2 膜上に、シリコン、炭素、および窒素を含み酸素非含有の第 3 膜を前記第 2 厚さよりも薄い第 3 厚さで形成する工程を更に有する。

【0155】

(付記 20)

本開示の他の態様によれば、

基板が処理される処理室と、

前記処理室内の基板に対して酸化ガス非含有の第 1 処理ガスを供給する第 1 処理ガス供給系と、

前記処理室内の基板に対して酸化ガスを含む第 2 処理ガスを供給する第 2 処理ガス供給系と、

前記処理室内において、付記 1 の各処理(各工程)を行わせるように、前記第 1 処理ガス供給系および前記第 2 処理ガス供給系を制御することが可能なよう構成される制御部と、を有する基板処理装置が提供される。

【0156】

(付記 21)

本開示のさらに他の態様によれば、

基板処理装置の処理室内において、付記 1 の各手順(各工程)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、または、該プログラムを記録したコンピュータ読み取り可能な記録媒体が提供される

【符号の説明】

【0157】

200 ウエハ(基板)

201 処理室

10

20

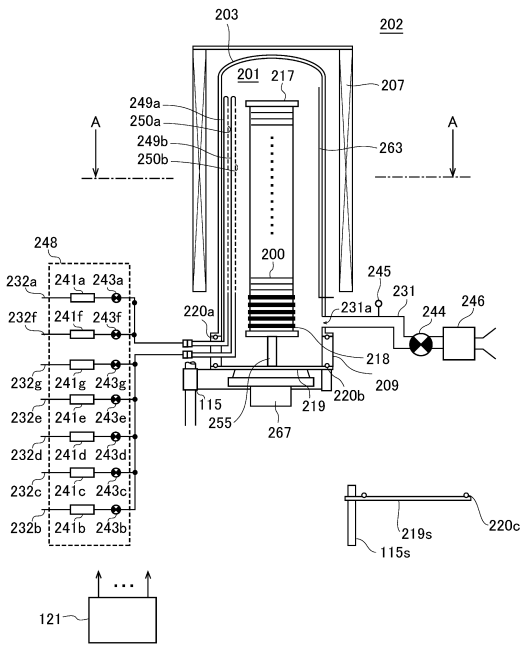
30

40

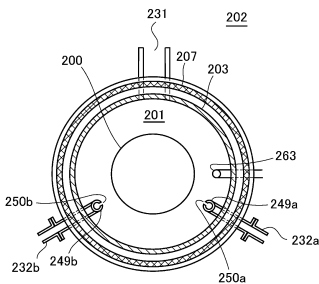
50

【図面】

【図 1】



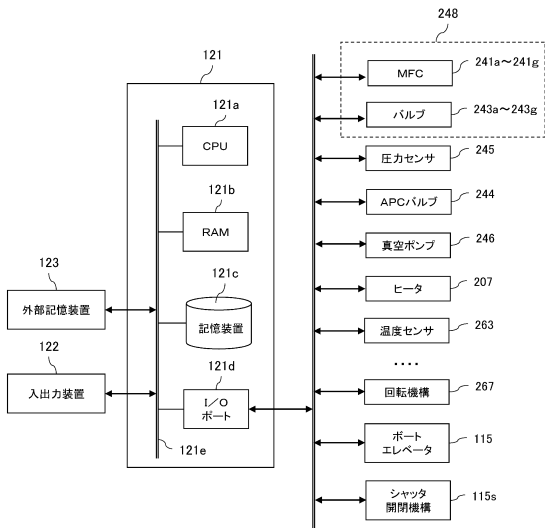
【図 2】



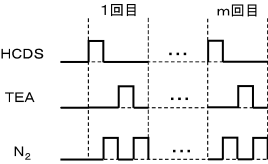
10

20

【図 3】



【図 4】

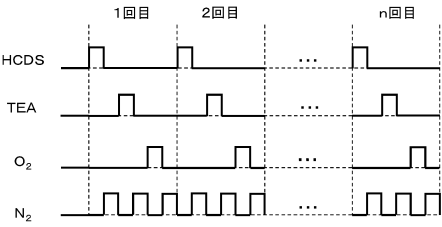


30

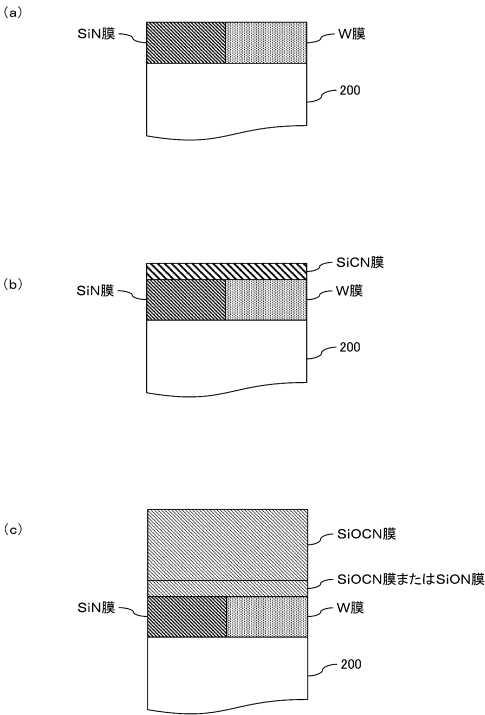
40

50

【図 5】



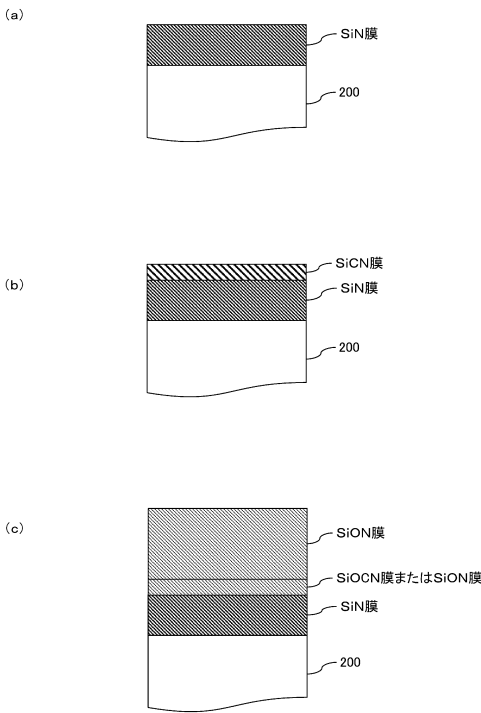
【図 6】



10

20

【図 7】



30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

C 2 3 C 16/42

C 2 3 C 16/455

I C内

審査官 小 高 孔 頌

(56)参考文献

特開 2 0 1 3 - 1 4 0 9 4 4 ( J P , A )

特開 2 0 1 4 - 0 3 0 0 4 1 ( J P , A )

特開 2 0 1 4 - 0 7 5 4 9 1 ( J P , A )

米国特許出願公開第 2 0 1 3 / 0 1 4 9 8 7 3 ( U S , A 1 )

米国特許出願公開第 2 0 1 5 / 0 2 0 0 0 9 2 ( U S , A 1 )

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

H 0 1 L 2 1 / 3 1 8

H 0 1 L 2 1 / 3 1 6

H 0 1 L 2 1 / 3 1

C 2 3 C 1 6 / 4 2

C 2 3 C 1 6 / 4 5 5