



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104576329 B

(45)授权公告日 2017.06.13

(21)申请号 201410397419.5

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2014.08.13

H01L 21/22(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

H01L 21/67(2006.01)

申请公布号 CN 104576329 A

审查员 田丽娟

(43)申请公布日 2015.04.29

(30)优先权数据

2013-218296 2013.10.21 JP

(73)专利权人 株式会社日立国际电气

地址 日本东京都

(72)发明人 桥本良知 广濑义朗 松冈树

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 杨宏军 王大方

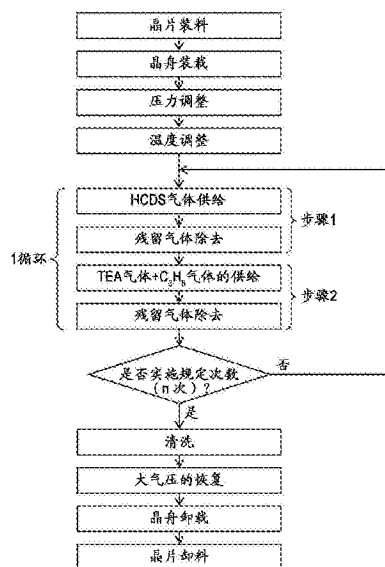
权利要求书2页 说明书25页 附图7页

(54)发明名称

半导体装置的制备方法及衬底处理装置

(57)摘要

本发明涉及半导体装置的制备方法及衬底处理装置。在形成含有规定元素、碳和氮的膜时，提高膜中的组成的控制性。本发明的半导体装置的制备方法具有通过进行规定次数的循环从而在衬底上形成含有规定元素、碳和氮的膜的工序，所述循环含有以下工序：向衬底供给含有规定元素和卤元素的第1处理气体的工序，向衬底供给由碳、氮和氢3种元素构成的第2处理气体的工序，和向衬底供给含有碳的第3处理气体的工序。



1. 一种半导体装置的制备方法,具有通过进行规定次数的循环从而在衬底上形成含有规定元素、碳和氮的膜的工序,所述循环含有以下工序:

向处理室内的所述衬底供给含有所述规定元素和卤元素的第1处理气体的工序,

向所述处理室内的所述衬底供给含有胺系气体或有机胂系气体的第2处理气体的工序,和

向所述处理室内的所述衬底供给含有碳的第3处理气体的工序,

所述循环含有至少在所述第2处理气体的供给期间进行供给所述第3处理气体的工序,

在所述第2处理气体的供给期间进行供给所述第3处理气体的工序中,使所述处理室内的所述第3处理气体的分压比所述处理室内的所述第2处理气体的分压大。

2. 如权利要求1所述的半导体装置的制备方法,其中,所述循环含有以下工序,所述工序至少在所述第2处理气体的供给停止期间进行供给所述第3处理气体的工序。

3. 如权利要求1所述的半导体装置的制备方法,其中,所述循环含有以下工序,所述工序与供给所述第2处理气体的工序同时地进行供给所述第3处理气体的工序。

4. 如权利要求1所述的半导体装置的制备方法,其中,所述循环含有以下工序,所述工序在供给所述第2处理气体的工序之前进行供给所述第3处理气体的工序。

5. 如权利要求1所述的半导体装置的制备方法,其中,所述循环含有以下工序,所述工序在结束供给所述第2处理气体的工序后进行供给所述第3处理气体的工序。

6. 如权利要求2所述的半导体装置的制备方法,其中,

使下述工序中的所述处理室内的压力比供给所述第2处理气体的工序中的所述处理室内的压力大,所述工序在所述第2处理气体的供给停止期间进行供给所述第3处理气体的工序。

7. 如权利要求4所述的半导体装置的制备方法,其中,

使下述工序中的所述处理室内的压力比供给所述第2处理气体的工序中的所述处理室内的压力大,所述工序中在供给所述第2处理气体的工序之前进行供给所述第3处理气体的工序。

8. 如权利要求5所述的半导体装置的制备方法,其中,

使下述工序中的所述处理室内的压力比供给所述第2处理气体的工序中的所述处理室内的压力大,所述工序中在结束供给所述第2处理气体的工序后进行供给所述第3处理气体的工序。

9. 如权利要求1所述的半导体装置的制备方法,其中,

通过控制供给所述第3处理气体的工序中的供给条件,控制所述膜中的碳浓度。

10. 如权利要求1所述的半导体装置的制备方法,其中,

所述第2处理气体含有在1分子中碳原子数比氮原子数多的气体。

11. 如权利要求1所述的半导体装置的制备方法,其中,

所述第2处理气体含有在1分子中具有多个含有碳原子的配基的气体。

12. 如权利要求1所述的半导体装置的制备方法,其中,

所述第3处理气体含有由碳和氢2种元素构成的气体。

13. 如权利要求1所述的半导体装置的制备方法,其中,

所述第3处理气体含有烃系气体。

14. 如权利要求1所述的半导体装置的制备方法,其中,
所述规定元素含有硅或金属,所述卤元素含有氯或氟。

15. 一种衬底处理装置,具有:

容纳衬底的处理室,

向所述处理室内供给含有规定元素和卤元素的第1处理气体的第1气体供给系统,

向所述处理室内供给供给含有胺系气体或有机胂系气体的第2处理气体的第2气体供给系统,

向所述处理室内供给含有碳的第3处理气体的第3气体供给系统,和

控制部,所述控制部以下述方式构成,即,控制所述第1气体供给系统、所述第2气体供给系统和所述第3气体供给系统以进行以下处理,所述处理通过进行规定次数的循环从而在所述衬底上形成含有所述规定元素、碳和氮的膜,所述循环含有向所述处理室内的衬底供给所述第1处理气体的处理、向所述处理室内的所述衬底供给所述第2处理气体的处理和向所述处理室内的所述衬底供给所述第3处理气体的处理,在所述循环中,至少在所述第2处理气体的供给期间进行供给所述第3处理气体的处理,在所述第2处理气体的供给期间进行供给所述第3处理气体时,使所述处理室内的所述第3处理气体的分压比所述处理室内的所述第2处理气体的分压大。

半导体装置的制备方法及衬底处理装置

技术领域

[0001] 本发明涉及含有在衬底上形成薄膜的工序的半导体装置的制备方法及衬底处理装置。

背景技术

[0002] 在半导体装置(设备)的制备工序中,有以下工序:在硅晶片等衬底上形成硅氮化膜(SiN膜)等硅系绝缘膜,即含有作为规定元素的硅的绝缘膜。SiN膜的绝缘性、耐腐蚀性、介电性、膜应力控制性等优异,被广泛用作绝缘膜、掩模膜、电荷蓄积膜、应力控制膜。另外,还已知为了提高耐蚀刻性而向该绝缘膜添加碳(C),形成硅碳氮化膜(SiCN膜)的技术。

发明内容

[0003] 但是,难以以高浓度向SiN膜等膜中添加C。本发明的目的在于,提供以下技术:在形成含有规定元素、碳和氮的膜时可以提高膜中的组成的控制性。

[0004] 根据本发明的一个方案,

[0005] 提供一种半导体装置的制备方法,具有通过进行规定次数的循环从而在衬底上形成含有规定元素、碳和氮的膜的工序,所述循环含有以下工序:

[0006] 向衬底供给含有规定元素和卤元素的第1处理气体的工序,

[0007] 向上述衬底供给由碳、氮和氢3种元素构成的第2处理气体的工序,和

[0008] 向上述衬底供给含有碳的第3处理气体的工序。

[0009] 根据本发明的另一个方案,

[0010] 提供一种衬底处理装置,具有:

[0011] 收纳衬底的处理室,

[0012] 向上述处理室内供给含有规定元素和卤元素的第1处理气体的第1气体供给系统,

[0013] 向上述处理室内供给由碳、氮和氢3种元素构成的第2处理气体的第2气体供给系统,

[0014] 向上述处理室内供给含有碳的第3处理气体的第3气体供给系统,和

[0015] 控制部,该控制部被构成为控制上述第1气体供给系统、上述第2气体供给系统和上述第3气体供给系统以进行以下处理,所述处理通过进行规定次数的循环从而在衬底上形成含有上述规定元素、碳和氮的膜,所述循环含有向上述处理室内的上述衬底供给上述第1处理气体的处理、向上述处理室内的上述衬底供给上述第2处理气体的处理和向上述处理室内的上述衬底供给上述第3处理气体的处理。

[0016] 根据本发明,可以在形成含有规定元素、碳和氮的膜时提高膜中的组成的控制性。

附图说明

[0017] 图1是本发明的实施方案中优选使用的衬底处理装置的立式处理炉的示意构成图,是用纵截面图表示处理炉部分的图。

[0018] 图2是本发明的实施方案中优选使用的衬底处理装置的立式处理炉的示意构成图,是用图1的A-A线截面图表示处理炉部分的图。

[0019] 图3是本发明的实施方案中优选使用的衬底处理装置的控制器的示意构成图,是用框图表示控制器的控制系统的图。

[0020] 图4是表示本发明的一个实施方案的成膜流程的图。

[0021] 图5是表示本发明的一个实施方案的成膜顺序中的气体供给时刻及其变形例的图。

[0022] 图6是表示实施例所涉及的SiCN膜的膜厚度分布、面内平均膜厚度、晶片面内的膜厚度均匀性、折射率的测定结果的图。

[0023] 图7是表示实施例所涉及的SiCN膜的RMS粗糙度测定结果的图。

[0024] 图8是表示实施例所涉及的SiCN膜的XPS测定结果的图。

[0025] 图9是表示实施例所涉及的SiCN膜的耐氟化氢腐蚀性测定结果的图。

[0026] 图10是表示本发明的另一个实施方案的成膜顺序中的气体供给时刻及其变形例的图。

[0027] 符号说明

[0028] 121 控制器(控制部)

[0029] 200 晶片(衬底)

[0030] 201 处理室

[0031] 202 处理炉

[0032] 203 反应管

[0033] 207 加热器

[0034] 231 排气管

[0035] 232a 气体供给管

[0036] 232b 气体供给管

[0037] 232c 气体供给管

具体实施方式

[0038] <本发明的一个实施方案>

[0039] 以下,使用图1~图3对本发明的一个实施方案进行说明。

[0040] (1) 衬底处理装置的构成

[0041] 如图1所示,处理炉202具有作为加热手段(加热设备)的加热器207。加热器207是圆筒形状,通过被支承在作为保持板的加热器底座(未图示)上而被垂直地安装。如下所述,加热器207也作为用热活化(激发)气体的活化设备(激发部)起作用。

[0042] 在加热器207的内侧,与加热器207成同心圆状地设置构成反应容器(处理容器)的反应管203。反应管203例如由石英(SiO₂)或碳化硅(SiC)等耐热性材料形成,形成上端封闭而下端开口的圆筒形状。在反应管203的筒中空部形成处理室201,构成为可以通过下述晶片217而以水平姿势在垂直方向多级排列的状态收纳作为衬底的晶片200。

[0043] 在处理室201内,以使喷嘴249a~249c贯通反应管203的下部的方式设置喷嘴249a~249c。分别将气体供给管232a~232c连接至喷嘴249a~249c。这样,在反应管203设置3个

喷嘴249a~249c和3根气体供给管232a~232c,构成可以向处理室201内供给多种气体,此处为3种的气体。

[0044] 但是,本实施方案所涉及的处理炉202并不限定于上述方案。例如可以使在反应管203的下方设置支承反应管203的金属制岐管,设置各喷嘴,使其贯通岐管的侧壁。在该情况下,也可以使在岐管上进一步设置下述排气管231。即使在该情况下,也可以使将排气管231设置在并非岐管而是反应管203的下部。像这样,可以使处理炉202的炉口部为金属制,可以在该金属制炉口部安装喷嘴等。

[0045] 在气体供给管232a~232c,从上游方向起依次分别设置作为流量控制器(流量控制部)的质量流量控制器(MFC)241a~241c和作为开关阀的阀门243a~243c。在相比气体供给管232a~232c的阀门243a~243c为下游侧,分别连接供给惰性气体的气体供给管232d~232f。在气体供给管232d~232f,从上游方向起依次分别设置作为流量控制器(流量控制部)的MFC241d~241f和作为开关阀的阀门243d~243f。

[0046] 分别将上述喷嘴249a~249c连接至气体供给管232a~232c的前端部。如图2所示,在反应管203的内壁与晶片200之间的圆环状空间,按从反应管203内壁的下部起沿着上部向晶片200的装载方向上方立起的方式分别设置喷嘴249a~249c。即,在以下区域分别设置喷嘴249a~249c,使其沿着晶片排列方向,所述区域是排列有晶片200的晶片排列区域侧方的水平地包围晶片排列区域的区域。将喷嘴249a~249c分别构成为L型长喷嘴,按它们的各水平部贯通反应管203的下部侧壁的方式进行设置,并设置成它们的各垂直部至少从晶片排列区域的一端侧向另一端侧立起。在喷嘴249a~249c的侧面,分别设置供给气体的气体供给孔250a~250c。气体供给孔250a~250c分别朝向反应管203的中心地开口,使得可以向晶片200供给气体。从反应管203的下部至上部设置多个气体供给孔250a~250c,各自具有相同的开口面积,此外以相同的开口间距设置。

[0047] 这样,对于本实施方案来说,经由喷嘴249a~249c输送气体,所述喷嘴249a~249c配置在由反应管203的内壁与装载的多个晶片200的端部(外周)定义的、圆环状的、纵长伸展的空间内、即圆筒状的空间内。然后,从分别在喷嘴249a~249c上开口的气体供给孔250a~250c,在晶片200的附近首先向反应管203内喷出气体。然后,使反应管203内的气体的主要流动为与晶片200表面平行的方向、即水平方向。通过设为这样的构成,可以向各晶片200均匀地供给气体,可以使在各晶片200上形成的薄膜的膜厚度均匀。流过晶片200表面的气体、即反应后的剩余气体向排气口、即下述排气管231的方向流动。但是,该剩余气体的流动方向通过排气口的位置而适当确定,并不限定于垂直方向。

[0048] 从气体供给管232a,介由MFC241a、阀门243a、喷嘴249a向处理室201内供给含有规定元素和卤元素的第1处理气体、例如含有作为规定元素的硅(Si)和作为卤元素的氯(Cl)的氯硅烷系原料气体。

[0049] 所谓氯硅烷系原料气体是气体状态的氯硅烷系原料,例如通过将在常温常压下是液体状态的氯硅烷系原料气化而得到的气体、在常温常压下是气体状态的氯硅烷系原料等。所谓氯硅烷系原料是具有作为卤素基团的氯基的硅烷系原料,是至少含有Si和Cl的原料。氯硅烷系原料也可以说是卤化物的一种。在本说明书中使用所谓“原料”的词语的情况,包括指“液体状态的液体原料”的情况、指“气体状态的原料气体”的情况或指这两者的情况。因此,在本说明书中使用所谓“氯硅烷系原料”的词语的情况,包括指“液体状态的氯硅

烷系原料”的情况、指“气体状态的氯硅烷系原料气体”的情况或指这两者的情况。作为氯硅烷系原料,例如可以使用六氯乙硅烷(Si_2Cl_6 ,简称:HCDS)。在使用如HCDS这样在常温常压下是液体状态的液体原料的情况下,通过气化器、起泡器等气化系统将液体原料气化,作为第1处理气体(HCDS气体)进行供给。

[0050] 从气体供给管232b,经由MFC241b、阀门243b、喷嘴249b向处理室201内供给由碳(C)、氮(N)和氢(H)3种元素构成的第2处理气体、例如含有胺的气体、即胺系气体。

[0051] 所谓胺系气体是气体状态的胺,例如通过将在常温常压下是液体状态的胺气化而得到的气体、在常温常压下是气体状态的胺等含有胺基的气体。胺系气体含有乙胺、甲胺、丙胺、异丙胺、丁胺、异丁胺等胺。所谓胺是以下化合物的统称:用烷基等烃基取代氨(NH_3)的H原子的形态的化合物。胺含有烷基等烃基作为含有C原子的配基。胺系气体含有C、N和H这3种元素,由于不含有Si,所以也可以说是不含有Si的气体,此外,由于不含有Si和金属,所以也可以说是不含有Si和金属的气体。另外,胺系气体也是含有氮的气体(氮源),也是含有碳的气体(碳源),还是含有氢的气体。胺系气体也可以说是仅由C、N和H这3种元素构成的物质。在本说明书中使用所谓“胺”的词语的情况下,有指“液体状态的胺”的情况、指“气体状态的胺系气体”的情况或指这两者的情况。作为胺系气体,例如可以使用其组成式中(化学结构式中、1分子中)的含有C原子的配基(乙基)的数量为3、在其组成式中C原子的数量比N原子的数量多的三乙胺($(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$,简称:TEA)气体。在使用如TEA这样在常温常压下是液体状态的胺的情况下,通过气化器、起泡器等气化系统将液体状态的胺气化,使得作为第2处理气体(TEA气体)进行供给。

[0052] 从气体供给管232c,经由MFC241c、阀门243c、喷嘴249c向处理室201内供给例如烃系气体作为含有碳(C)的第3处理气体。烃系气体是含碳气体(碳源),也是含氢气体。烃系气体也可以说是仅由C和H这2种元素构成的物质。作为烃系气体,例如可以使用丙烯(C_3H_6)气体。

[0053] 从气体供给管232d~232f,分别经由MFC241d~241f、阀门243d~243f、气体供给管232a~232c、喷嘴249a~249c向处理室201内供给例如氮(N_2)气作为惰性气体。

[0054] 在从各气体供给管分别流出如上所述的气体的情况下,主要通过气体供给管232a、MFC241a、阀门243a,构成供给含有规定元素和卤元素的第1处理气体的第1气体供给系统,即作为第1处理气体供给系统的氯硅烷系原料供给系统。也可以考虑在氯硅烷系原料气体供给系统含有喷嘴249a。也可以将氯硅烷系原料气体供给系统称为氯硅烷系原料供给系统。

[0055] 另外,主要通过气体供给管232b、MFC241b、阀门243b,构成供给由C、N和H这3种元素构成的第2处理气体的第2气体供给系统,即作为第2处理气体供给系统的胺系气体供给系统。也可以考虑在胺系气体供给系统含有喷嘴249b。也可以将胺系气体供给系统称为胺供给系统。

[0056] 另外,主要通过气体供给管232c、MFC241c、阀门243c,构成供给含有C的第3处理气体的第3气体供给系统,即作为第3处理气体供给系统的烃系气体供给系统。也可以考虑在烃系气体供给系统含有喷嘴249c。也可以将烃系气体供给系统称为烃供给系统。

[0057] 在反应管203,设置将处理室201内的气氛排气的排气管231。如图2所示,在横截面视图中,将排气管231设置在与设置反应管203的喷嘴249a的气体供给孔250a、喷嘴249b的

气体供给孔250b和喷嘴249c的气体供给孔250c的一侧相对的一侧,即夹着晶片200与气体供给孔250a~250c相反的一侧。另外,如图1所示,在纵截面视图中,排气管231设置在与设置气体供给孔250a~250c的部位相比更位于下方的位置。通过此构成,从气体供给孔250a~250c向处理室201内的晶片200附近供给的气体向水平方向、即与晶片200表面平行的方向流动后,向下方流动,从排气管231被排气。处理室201内的气体的主要流动为向水平方向流动的情况如上所述。

[0058] 经由作为检测处理室201内压力的压力检测器(压力检测部)的压力传感器245和作为压力调整器(压力调整部)的APC(Auto Pressure Controller)阀门244,将作为真空排气装置的真空泵246连接至排气管231。APC阀门244是如下构成的阀门:在使真空泵246工作的状态下开关阀门,由此可以进行处理室201内的真空排气和停止真空排气,此外,在使真空泵246工作的状态下,基于通过压力传感器245检测的压力信息调整阀门开放程度,由此可以调整处理室201内的压力。主要通过排气管231、APC阀门244、压力传感器245构成排气系统。也可以考虑将真空泵246包含在排气系统中。

[0059] 在反应管203的下方,作为可以气密性地封闭反应管203下端开口的炉口盖体,设置密封盖219。密封盖219以从垂直方向下侧与反应管203的下端抵接的方式构成。密封盖219例如由不锈钢(SUS)等金属形成,形成为圆盘状。在密封盖219的上面设置与反应管203的下端抵接的密封部件、即O型环220。在密封盖219与处理室201相反侧,设置使下述晶舟217旋转的旋转设备267。旋转设备267的旋转轴255贯通密封盖219而被连接至晶舟217。旋转设备267被构成为通过旋转晶舟217而旋转晶片200。密封盖219被构成为通过作为垂直地设置在反应管203外部的升降结构的、晶舟升降机115而在垂直方向升降。晶舟升降机115被构成为通过升降密封盖219而可以将晶舟217搬入和搬出至处理室201内外。晶舟升降机115被构成为将晶舟217、即晶片200输送至处理室201内外的输送装置(输送设备)。

[0060] 作为衬底支承器具的晶舟217以下述方式构成:将多个、例如100~200片晶片200以水平姿势且在彼此中心对齐的状态下在垂直方向排列并多级地支承,即,空出间隔地排列。晶舟217例如由石英、SiC等耐热性材料形成。在晶舟217的下部,以水平姿势多级地支承例如由石英、SiC等耐热性材料形成的隔热板218,构成为使来自于加热器207的热变得难以传导至密封盖219侧。但是,本实施方案并不限定于所涉及的方案。例如也可以在晶舟217的下部不设置隔热板218而设置隔热筒,所述隔热筒以由石英、SiC等耐热性材料形成的筒状部件的形式构成。

[0061] 在反应管203内设置作为温度检测器的温度传感器263。以下述方式构成:基于通过温度传感器263检测的温度信息调整向加热器207的通电状况,由此处理室201内的温度变为所希望的温度分布。将温度传感器263与喷嘴249a~249c相同地构成L型,沿着反应管203的内壁设置。

[0062] 如图3所示,将作为控制部(控制手段)的控制器121构成为具备CPU(Central Processing Unit)121a、RAM(Random Access Memory)121b、存储装置121c、I/O端口121d的计算机。RAM121b、存储装置121c、I/O端口121d被构成为可经由内部总线121e与CPU121a进行数据交换。例如将以触摸面板等形式构成的输入输出装置122连接至控制器121。

[0063] 存储装置121c由例如闪存、HDD(Hard Disk Drive)等构成。在存储装置121c内,可读取地储存有控制衬底处理装置的动作的控制程序,记载下述衬底处理步骤、条件等的工

序配方等。工序配方是以使控制器121执行下述衬底处理工序的各步骤、从而得到规定的结果的方式进行组合而得的,作为程序起作用。以下,将该工序配方、控制程序等统一简称为程序。在本说明书中使用所谓程序的词语的情况下,有仅含有工序配方单体的情况、仅含有控制程序单体的情况或含有这两者的情况。RAM121b以暂时地保持通过CPU121a读出的程序、数据等的存储器区域(工作区)的形式构成。

[0064] 将I/O端口121d连接至上述MFC241a~241f、阀门243a~243f、压力传感器245、APC阀门244、真空泵246、加热器207、温度传感器263、旋转设备267、晶舟升降机115等。

[0065] CPU121a以下述方式构成:从存储装置121c读出控制程序并执行,并且,根据来自于输出输入装置122的操作命令的输入等从存储装置121c读出工序配方。CPU121a被构成:按照已读出的工序配方的内容控制利用MFC241a~241f的各种气体的流量调整动作、阀门243a~243f的开关动作、APC阀门244的开关动作和基于压力传感器245的利用APC阀门244的压力调整动作、基于温度传感器263的加热器207的温度调整动作、真空泵246的起动和停止、利用旋转设备267的晶舟217的旋转和旋转速度调节动作、利用晶舟升降机115的晶舟217的升降动作等。

[0066] 控制器121并不限定于以专用计算机的形式构成的情况,也可以以通用计算机的形式构成。例如可以通过以下方法构成本实施方案所涉及的控制器121:准备储存有上述程序的外部存储装置(例如磁带,软盘、硬盘等磁盘,CD、DVD等光盘,MO等磁光盘,USB存储器、存储卡等半导体存储器)123,使用所涉及的外部存储装置123将程序安装在通用的计算机中等。但是,用于将程序供给至计算机的手段并不限定于经由外部存储装置123进行供给的情况。例如也可以使用互联网、专用线路等通信手段,不经由外部存储装置123而供给程序。存储装置121c、外部存储装置123以计算机可以读取的记录介质的形式构成。以下,将它们统一简称为记录介质。在本说明书中使用所谓记录介质的词语的情况下,有仅包含存储装置121c单体的情况、仅包含外部存储装置123单体的情况或包含这两者的情况。

[0067] (2) 衬底处理工序

[0068] 接着,对使用上述衬底处理装置的处理炉202,作为半导体装置(设备)的制备工序的一个工序,在晶片200上形成膜的例子进行说明。需说明的是,在以下说明中,通过控制器121控制构成衬底处理装置的各部的动作。

[0069] 本实施方案中,通过进行规定次数(1次以上)的循环而在晶片200上形成含有规定元素、碳和氮的膜,所述循环含有:

[0070] 向晶片200供给含有规定元素和卤元素的第1处理气体的工序,

[0071] 向晶片200供给由碳、氮和氢3种元素构成的第2处理气体的工序,和

[0072] 向晶片200供给含有碳的第3处理气体的工序。另外,本实施方案中,在该循环内,至少在第2处理气体的供给期间进行供给第3处理气体的工序。

[0073] 以下,使用图4、图5,具体地说明本实施方案的成膜顺序。

[0074] 此处,对以下例子进行说明:

[0075] 通过进行规定次数(n次)的循环,在晶片200上,作为至少含有Si、C和N的膜,形成规定组成和规定膜厚度的作为Si系绝缘膜的硅碳氮化膜(SiCN膜),所述循环含有以下工序,即

[0076] 向晶片200供给作为氯硅烷系原料气体的HCDS气体作为第1处理气体的工序,

[0077] 向晶片200供给作为胺系气体的TEA气体作为第2处理气体的工序,和

[0078] 向晶片200供给作为烃系气体的C₃H₆气体作为第3处理气体的工序。另外,此处对以下例子进行说明:与供给TEA气体的工序同时地进行供给C₃H₆气体的工序,即,在TEA气体的供给期间进行、在TEA气体的供给停止期间不进行供给C₃H₆气体的工序。

[0079] 在本说明书中使用所谓“晶片”的词语的情况下,有指“晶片本身”的情况;“晶片与在其表面形成的规定的层、膜等的层叠体(集合体)”的情况,即包含在表面形成的规定的层、膜等而称为晶片的情况。另外,在本说明书中使用“晶片的表面”的词语的情况,包括指“晶片本身的表面(露出面)”的情况、指“在晶片上形成的规定的层、膜等的表面,即作为层叠体的晶片的最外面”的情况。

[0080] 因此,在本说明书中记载为“向晶片供给规定气体”的情况,包括指“向晶片本身的表面(露出面)直接供给规定气体”的情况、指“向在晶片上形成的层、膜等,即向作为层叠体的晶片的最外面供给规定气体”的情况。另外,在本说明书中记载为“在晶片上形成规定的层(或膜)”的情况,包括指“在晶片本身的表面(露出面)上直接形成规定的层(或膜)”的情况、指“在晶片上形成的层、膜等之上,即在作为层叠体的晶片的最外面之上形成规定的层(或膜)”的情况。

[0081] 在本说明书中使用所谓“衬底”的词语的情况下,也与使用所谓“晶片”的情况相同,在该情况下,在上述说明中,只要考虑将“晶片”替换为“衬底”即可。

[0082] (晶片装料和晶舟装载)

[0083] 若多个晶片200被装填到晶舟217中(晶片装料),则如图1所示,支承有多个晶片200的晶舟217通过晶舟升降机115被抬起并被搬入至处理室201内(晶舟装载)。在该状态下,密封盖219成为经由O型环220将反应管203的下端密封的状态。

[0084] (压力调整和温度调整)

[0085] 通过真空泵246进行真空排气使处理室201内的压力、即晶片200存在的空间的压力成为所希望的压力(真空度)。此时,用压力传感器245测定处理室201内的压力,基于该测定的压力信息反馈控制APC阀门244(压力调整)。真空泵246至少在对晶片200的处理结束为止的期间维持常时工作的状态。另外,通过加热器207进行加热使处理室201内的晶片200成为所希望的温度。此时,基于温度传感器263检测的温度信息反馈控制对加热器207的通电状况,以使处理室201内成为所希望的温度分布(温度调整)。利用加热器207的处理室201内的加热至少在对晶片200的处理结束为止的期间继续进行。接着,通过旋转设备267开始晶舟217和晶片200的旋转。利用旋转设备267进行的晶舟217和晶片200的旋转至少在对晶片200的处理完成为止的期间继续进行。

[0086] (SiCN膜形成工序)

[0087] 然后,依次执行随后的2个步骤,即步骤1、2。

[0088] [步骤1]

[0089] (HCDS气体的供给)

[0090] 打开阀门243a,使HCDS气体流入气体供给管232a内。HCDS气体通过MFC241a进行流量调整,从气体供给孔250a向处理室201内进行供给,从排气管231进行排气。此时,成为向晶片200供给HCDS气体。此时,同时打开阀门243d,使N₂气流入气体供给管232d内。N₂气通过MFC241d进行流量调整,与HCDS气体一同向处理室201内进行供给,从排气管231排气。

[0091] 此时,为了防止HCDS气体向喷嘴249b、249c内侵入,打开阀门243e、243f,使N₂气流入气体供给管232e、232f内。N₂气经由气体供给管232b、232c,喷嘴249b、249c而向处理室201内进行供给,从排气管231被排气。

[0092] 此时,适当地调整APC阀门244,使处理室201内的压力例如为1~13300Pa、优选20~1330Pa的范围内的压力。用MFC241a控制的HCDS气体的供给流量例如设为1~1000sccm的范围内的流量。用MFC241d~241f控制的N₂气的供给流量分别例如设为100~10000sccm的范围内的流量。向晶片200供给HCDS气体的时间、即气体供给时间(照射时间)例如设为1~120秒、优选1~60秒的范围内的时间。此时,加热器207的温度设定为如下温度:使晶片200的温度成为例如250~700℃、优选300~650℃、更优选350~600℃的范围内的温度。

[0093] 若晶片200的温度低于250℃,则HCDS变得难以化学吸附在晶片200上,有时不会得到实用的成膜速度。通过使晶片200的温度为250℃以上,可以解决上述问题。通过使晶片200的温度为300℃以上、甚至350℃以上,可以使HCDS更充分地吸附在晶片200上,得到更充分的成膜速度。

[0094] 若晶片200的温度超过700℃,则CVD反应变强(气相反应处于支配地位),由此膜厚度均匀性变得易恶化,其控制变得困难。通过使晶片200的温度为700℃以下,可以抑制膜厚度均匀性的恶化,其控制成为可能。特别是通过使晶片200的温度为650℃以下、甚至600℃以下,表面反应处于支配地位,变得易确保膜厚度均匀性,其控制变得容易。

[0095] 因此,晶片200的温度可以设为250~700℃、优选300~650℃、更优选350~600℃的范围内的温度。

[0096] 通过在上述条件下向晶片200供给HCDS气体,在晶片200(表面的基底膜)上,作为含有Si和Cl的初期层,形成例如厚度为低于1原子层至几原子层程度的、含有Cl的含Si层。含有Cl的含Si层可以是含有Cl的Si层,也可以是HCDS气体的吸附层,还可以含有这两者。

[0097] 所谓含有Cl的Si层是:由Si构成且含有Cl的连续层,以及不连续的层、它们重叠而形成的含有Cl的Si薄膜的统称。也有将由Si构成且含有Cl的连续层称为含有Cl的Si薄膜的情况。对于构成含有Cl的Si层的Si,除与Cl的键未完全被切断的情况外,还包括与Cl的键完全被切断的情况。

[0098] HCDS气体的吸附层除HCDS气体的气体分子的连续的吸附层以外,还包含不连续的吸附层。即,HCDS气体的吸附层包含由HCDS分子构成的1分子层或低于1分子层的厚度的吸附层。构成HCDS气体的吸附层的HCDS分子也包括Si与Cl的键部分被切断的物质。即,HCDS气体的吸附层可以是HCDS气体的物理吸附层,也可以是HCDS气体的化学吸附层,还可以含有这两者。

[0099] 此处,所谓低于1原子层的厚度的层是指,不连续地形成的原子层,所谓1原子层的厚度的层是指,连续地形成的原子层。所谓低于1分子层的厚度的层是指不连续地形成的分子层,所谓1分子层的厚度的层是指连续地形成的分子层。

[0100] 在HCDS气体自动分解(热分解)的条件下、即发生HCDS气体的热分解反应的条件下,通过Si在晶片200上堆积而形成含有Cl的Si层。在HCDS气体不自动分解(热分解)的条件下、即不发生HCDS气体的热分解反应的条件下,通过HCDS气体吸附在晶片200上而形成HCDS气体的吸附层。与在晶片200上形成HCDS气体的吸附层相比,形成含有Cl的Si层可以提高成膜速率,是优选的。

[0101] 若在晶片200上形成的含有Cl的含Si层的厚度超过数原子层,则下述步骤2的改性作用不会达到含有Cl的含Si层整体。另外,在晶片200上可以形成的含有Cl的含Si层的厚度最小值为低于1原子层。因此,优选含有Cl的含Si层的厚度设为低于1原子层至数原子层程度。另外,通过使含有Cl的含Si层的厚度为1原子层以下、即1原子层或低于1原子层,可以相对地提高下述步骤2的改性反应的作用,可以缩短步骤2的改性反应所需要的时间。也可以缩短步骤1的形成含有Cl的含Si层所需要的时间。结果可以缩短每1个循环的处理时间,使得也可以缩短整体的处理时间。即,也可以提高成膜速率。另外,通过使含有Cl的含Si层的厚度为1原子层以下,也可以提高膜厚度均匀性的控制性。

[0102] (残留气体的除去)

[0103] 在形成作为初期层的含有Cl的含Si层后,关闭阀门243a,停止HCDS气体的供给。此时,使排气管231的APC阀门244仍旧打开,通过真空泵246将处理室201内真空排气,将处理室201内残留的未反应或对形成初期层做出贡献后的HCDS气体从处理室201内排除。此时,使阀门243d~243f仍旧打开,维持N₂气向处理室201内的供给。N₂气作为清洗气体起作用,由此,可以提高将处理室201内残留的未反应或对形成初期层做出贡献后的HCDS气体从处理室201内排除的效果。

[0104] 此时,可以不完全地排除处理室201内残留的气体,也可以不将处理室201内完全地清洗。若处理室201内残留的气体为微量,则在此后进行的步骤2中不会产生不良影响。此时,向处理室201内供给的N₂气的流量也无需设为大流量,例如通过供给与反应管203(处理室201)的容积相同程度的量,可以进行在步骤2中不产生不良影响的程度的清洗。这样,通过不将处理室201内完全地清洗,可以缩短清洗时间,提高处理量。另外,可以将N₂气的消耗也控制在必要最小限度。

[0105] 作为氯硅烷系原料气体,除HCDS气体以外,例如也可以使用四氯硅烷即四氯化硅(SiCl₄,简称:STC)气体、三氯硅烷(SiHCl₃,简称:TCS)气体、二氯硅烷(SiH₂Cl₂,简称:DCS)气体、单氯硅烷(SiH₃Cl,简称:MCS)气体等无机原料气体。

[0106] 作为惰性气体,除N₂气以外,例如也可以使用Ar气、He气、Ne气、Xe气等稀有气体。

[0107] [步骤2]

[0108] (TEA气体和C₃H₆气体的供给)

[0109] 在步骤1结束并除去了处理室201内的残留气体后,打开阀门243b,使TEA气体流入气体供给管232b内。TEA气体通过MFC241b进行流量调整,从气体供给孔250b向处理室201内进行供给。此时,同时打开阀门243e,使N₂气流入气体供给管232e内。N₂气通过MFC241e进行流量调整,与TEA气体一同向处理室201内进行供给。

[0110] 此时,同时打开阀门243c,使C₃H₆气体流入气体供给管232c内。C₃H₆气体通过MFC241c进行流量调整,从气体供给孔250c向处理室201内进行供给。此时,同时打开阀门243f,使N₂气流入气体供给管232f内。N₂气通过MFC241f进行流量调整,与C₃H₆气体一同向处理室201内进行供给。

[0111] 向处理室201内进行供给的TEA气体和C₃H₆气体分别通过热而被活化(激发),与从气体供给管232e、232f供给的N₂气一同被从排气管231排气。此时,向晶片200同时供给通过热而被活化的TEA气体和通过热而被活化的C₃H₆气体。

[0112] 此时,为了防止TEA气体和C₃H₆气体向喷嘴249a内侵入,打开阀门243d,使N₂气流入

气体供给管232d内。 N_2 气经由气体供给管232a、喷嘴249a而向处理室201内进行供给,从排气管231被排气。

[0113] 此时,适当地调整APC阀门244,使处理室201内的压力例如为1~13300Pa、优选为399~3990Pa的范围内的压力。通过使处理室201内的压力为这样的比较高的压力带,可以非等离子体地将TEA气体和 C_3H_6 气体热活化。通过将TEA气体和 C_3H_6 气体热活化而供给,可以发生温和的反应,可以温和地进行下述改性。用MFC241b控制的TEA气体的供给流量例如设为100~2000sccm的范围内的流量。用MFC241c控制的 C_3H_6 气体的供给流量例如设为100~10000sccm的范围内的流量。用MFC241d~241f控制的 N_2 气的供给流量例如分别设为100~10000sccm的范围内的流量。此时,处理室201内的TEA气体的分压例如设为0.01~12667Pa的范围内的压力。另外,此时,处理室201内的 C_3H_6 气体的分压例如设为0.01~13168Pa的范围内的压力。向晶片200供给通过热而被活化的TEA气体和通过热而被活化的 C_3H_6 气体的时间、即气体供给时间(照射时间)例如设为1~120秒、优选1~60秒的范围内的时间。此时的加热器207的温度与步骤1相同,设定为如下温度:晶片200的温度成为例如250~700℃、优选300~650℃、更优选350~600℃的范围内的温度。

[0114] 通过在上述条件下向晶片200供给TEA气体,可以使作为初期层的含有Cl的含Si层与TEA气体反应,所述含有Cl的含Si层是在步骤1中在晶片200上形成的。即,可以使作为初期层的含有Cl的含Si层所含有的卤元素(卤素基团)即Cl(氯基)与TEA气体所含有的配基(乙基)反应。由此,可以将初期层所含有的Cl中的至少一部分Cl从初期层抽出(分离),并且,将TEA气体所含有的多个乙基中的至少一部分乙基从TEA气体中分离。然后,可以使分离了至少一部分乙基的TEA气体的N与初期层所含有的Si键合。即,可以使N与初期层所含有且具有未键合键的Si或具有未键合键的Si键合而形成Si-N键,所述N是构成TEA气体的N,至少一部分乙基脱离而具有未键合键(悬空键)。另外,此时,也可以使从TEA气体分离的乙基($-CH_2CH_3$)所含有的C与初期层所含有的Si键合,形成Si-C键。结果Cl从初期层中脱离,并且,在初期层中新摄入N成分。另外,此时,在初期层中也新摄入C成分。

[0115] 另外,通过与向晶片200供给TEA气体的工序同时地进行向晶片200供给 C_3H_6 气体的工序,即通过至少在TEA气体的供给期间进行供给 C_3H_6 气体的工序,在初期层中也新摄入 C_3H_6 气体所含有的C成分。即,通过向晶片200供给 C_3H_6 气体, C_3H_6 气体吸附在初期层的表面,此时,在初期层中也新摄入 C_3H_6 气体所含有的C成分。此时,例如也可以使 C_3H_6 气体所含有的C与初期层所含有的Si键合而形成Si-C键。

[0116] 通过在上述条件下供给TEA气体和 C_3H_6 气体,可以使作为初期层的含有Cl的含Si层与TEA气体和 C_3H_6 气体适当地反应,可以发生上述一系列的反应。然后,通过这一系列的反应,Cl从初期层中脱离,并且,在初期层中新摄入N成分和C成分,作为初期层的含有Cl的含Si层变化(改性)为含有Si、C和N的层,即硅碳氮化层(SiCN层)。SiCN层变为低于1原子层至数原子层程度的厚度的层。SiCN层变为Si成分的比例与C成分的比例比较多的层,即富含Si且富含C的层。

[0117] 如上所述,在SiCN层中,不仅是TEA气体所含有的C成分,也新摄入 C_3H_6 气体所含有的C成分。因此,与不向晶片200供给 C_3H_6 气体而将初期层改性从而得到的层(向晶片200单独地供给TEA气体而将初期层改性从而得到的层)相比,SiCN层成为层中的C成分更多的层、即进一步富含C的层。

[0118] 在形成SiCN层时,初期层所含有的Cl,TEA气体、C₃H₆气体所含有的H在利用TEA气体和C₃H₆气体的初期层的改性反应过程中构成气体状物质,所述气体状物质含有Cl和H中的至少任一种,经由排气管231而从处理室201内排出。即,初期层中的Cl等杂质通过从初期层中被抽出或脱离而与初期层分离。由此,SiCN层成为Cl等杂质比初期层少的层。

[0119] (残留气体的除去)

[0120] 在形成SiCN层后,关闭阀门243b、243c,停止TEA气体和C₃H₆气体的供给。此时,使排气管231的APC阀门244仍旧打开,通过真空泵246将处理室201内真空排气,将处理室201内残留的未反应或对形成SiCN层做出贡献后的残留气体、反应副产物从处理室201内排除。此时,使阀门243d~243f仍旧打开,维持N₂气向处理室201内的供给。N₂气作为清洗气体起作用,由此,可以提高将处理室201内残留的未反应或对形成SiCN层做出贡献后的残留气体、反应副产物从处理室201内排除的效果。

[0121] 此时,可以不完全地排除处理室201内残留的气体,也可以不将处理室201内完全地清洗。若处理室201内残留的气体为微量,则在此后进行的步骤1中不会产生不良影响。此时,向处理室201内供给的N₂气的流量也无需设为大流量,例如通过供给与反应管203(处理室201)的容积相同程度的量,可以进行在步骤1中不产生不良影响的程度的清洗。这样,通过不将处理室201内完全地清洗,可以缩短清洗时间,提高处理量。另外,可以将N₂气的消耗也控制在必要最小限度。

[0122] 作为胺系气体,除TEA气体以外,例如可以优选使用将二乙胺((C₂H₅)₂NH,简称:DEA)、单乙胺(C₂H₅NH₂,简称:MEA)等气化的乙胺系气体,将三甲胺((CH₃)₃N,简称:TMA)、二甲胺((CH₃)₂NH,简称:DMA)、单甲胺(CH₃NH₂,简称:MMA)等气化的甲胺系气体,将三丙胺((C₃H₇)₃N,简称:TPA)、二丙胺((C₃H₇)₂NH,简称:DPA)、单丙胺(C₃H₇NH₂,简称:MPA)等气化的丙胺系气体,将三异丙胺([(CH₃)₂CH]₃N,简称:TIPA)、二异丙胺([(CH₃)₂CH]₂NH,简称:DIPA)、单异丙胺((CH₃)₂CHNH₂,简称:MIPA)等气化的异丙胺系气体,将三丁胺((C₄H₉)₃N,简称:TBA)、二丁胺((C₄H₉)₂NH,简称:DBA)、单丁胺(C₄H₉NH₂,简称:MBA)等气化的丁胺系气体,或将三异丁胺([(CH₃)₂CHCH₂]₃N,简称:TIBA)、二异丁胺([(CH₃)₂CHCH₂]₂NH,简称:DIBA)、单异丁胺((CH₃)₂CHCH₂NH₂,简称:MIBA)等气化的异丁胺系气体。即,作为胺系气体,例如可以优选使用将(C₂H₅)_xNH_{3-x}、(CH₃)_xNH_{3-x}、(C₃H₇)_xNH_{3-x}、[(CH₃)₂CH]_xNH_{3-x}、(C₄H₉)_xNH_{3-x}、[(CH₃)₂CHCH₂]_xNH_{3-x}(式中,x为1~3的整数)气化的气体中的至少1种气体。

[0123] 作为胺系气体,优选使用以下气体,所述气体由C、N和H这3种元素构成,在其组成式中(化学结构式中、1分子中)C原子数比N原子数多的气体。即,作为胺系气体,优选使用含有选自TEA、DEA、MEA、TMA、DMA、TPA、DPA、MPA、TIPA、DIPA、MIPA、TBA、DBA、MBA、TIBA、DIBA和MIBA的至少1种胺的气体。

[0124] 在使用如HCDS气体等含有Si和Cl的氯硅烷系原料气体作为第1处理气体的情况下,通过使用如TEA气体、DEA气体等胺系气体作为第2处理气体,所述胺系气体由C、N和H这3种元素构成,在其组成式中C原子数比N原子数多,从而可以使在步骤2中形成的SiCN层中的C浓度、即在下述实施规定次数的工序中形成的SiCN膜中的C浓度高。

[0125] 与之相对的是,在使用如HCDS气体等含有Si和Cl的氯硅烷系原料气体作为第1处理气体时,使用如MMA气体等胺系气体,下述MMH气体、DMH气体等有机胂系气体等气体(所述气体由C、N和H这3种元素构成,在其组成式中C原子数不比N原子数多)作为第2处理气体的

情况下,无法如使用胺系气体(所述胺系气体由C、N和H这3种元素构成,在其组成式中C原子数比N原子数多)作为第2处理气体的情况那样,使SiCN层中的C浓度、即SiCN膜中的C浓度提高,难以实现适当的C浓度。

[0126] 另外,作为胺系气体,优选使用在其组成式中(化学结构式中、1分子中)具有多个含有C原子的配基的气体、即在其组成式中具有多个烷基等烃基的气体。具体而言,作为胺系气体,优选使用在其组成式中具有3个或2个含有C原子的配基(烷基等烃基)的气体,例如优选使用含有选自TEA、DEA、TMA、DMA、TPA、DPA、TIPA、DIPA、TBA、DBA、TIBA和DIBA的至少1种胺的气体。

[0127] 在使用如HCDS气体等含有Si和Cl的氯硅烷系原料气体作为第1处理气体的情况下,通过使用如TEA气体、DEA气体等胺系气体(所述胺系气体由C、N和H这3种元素构成,在其组成式中具有多个含有C原子的配基)、即在其组成式中具有多个烷基等烃基的胺系气体作为第2处理气体,可以使SiCN层中的C浓度、即SiCN膜中的C浓度更高。

[0128] 与之相对的是,在使用如HCDS气体等的含有Si和Cl的氯硅烷系原料气体作为第1处理气体的情况下,在使用如MMA气体等胺系气体、下述MMH气体等有机胂系气体等、在其组成式中不具有多个含有C原子的配基气体作为第2处理气体时,无法如使用在其组成式中具有多个含有C原子的配基的胺系气体作为第2处理气体的情况那样,使SiCN层中的C浓度、即SiCN膜中的C浓度提高,难以实现适当的C浓度。

[0129] 需说明的是,通过使用如DEA气体等在其组成式中具有2个含有C原子的配基的胺系气体作为第2处理气体,与使用如TEA气体等在其组成式中具有3个含有C原子的配基的胺系气体的情况相比,可以提高循环速率(每单位循环形成的SiCN层的厚度),另外,可以使SiCN层中的N浓度与C浓度之比(N浓度/C浓度比)、即SiCN膜中的N浓度与C浓度之比(N浓度/C浓度比)高。

[0130] 反之,通过使用如TEA气体等在其组成式中具有3个含有C原子的配基的胺系气体作为第2处理气体,与使用如DEA气体等在其组成式中具有2个含有C原子的配基的胺系气体的情况相比,可以使SiCN层中的C浓度与N浓度之比(C浓度/N浓度比)、即SiCN膜中的C浓度与N浓度之比(C浓度/N浓度比)高。

[0131] 即,通过第2处理气体所包含的含有C原子的配基数(烷基等烃基数),即通过适宜改变第2处理气体的气体种类,可以微调循环速率,SiCN膜中的N浓度、C浓度。

[0132] 另外,作为第3处理气体,除C₃H₆气体以外,例如优选使用乙炔(C₂H₂)气体、乙烯(C₂H₄)气体等烃系气体。即,作为第3处理气体,优选使用由C和H这2种元素构成的气体、即不含有N的含碳气体。

[0133] 通过使用如C₃H₆气体这样的在其组成式中(化学结构式中、1分子中)含有C原子、不含有N原子的烃系气体作为第3处理气体,当在步骤2中向晶片200供给第3处理气体时,可以防止将来源于第3处理气体的N成分添加在初期层中、即SiCN层中。即,可以使向SiCN层中添加N成分时的氮源仅为第2处理气体。结果可以抑制在下述实施规定次数的工序中形成的SiCN膜中的N浓度的增加,并且使其C浓度高。

[0134] 如上所述,通过分别适当地选择第2处理气体的气体种类(组成)、第3处理气体的气体种类(组成),可以使SiCN膜中的C浓度高。

[0135] 此处,为了进一步提高SiCN膜中的C浓度,例如优选使同时向晶片200供给TEA气体

和C₃H₆气体时的处理室201内的压力比在步骤1中向晶片200供给HCDS气体时的处理室201内的压力大。即,在将向晶片200供给HCDS气体时的处理室201内的压力设为P₁ [Pa]、将向晶片200供给TEA气体和C₃H₆气体时的处理室201内的压力设为P₂ [Pa]时,优选将压力P₁、P₂设定为满足P₂>P₁的关系。C₃H₆气体等烃系气体虽然有比较难以向初期层吸附的趋势,但通过如上所述地设定步骤1、2的处理室201内的压力,可以促进C₃H₆气体向初期层的吸附,另外,可以促进初期层与TEA气体的反应,结果,可以进一步提高在步骤2中形成的SiCN层中的C浓度、即SiCN膜中的C浓度。

[0136] 反之,为了适当地抑制SiCN膜中的C浓度的增加量,优选将向晶片200供给TEA气体和C₃H₆气体时的处理室201内的压力设定为在步骤1中向晶片200供给HCDS气体时的处理室201内的压力以下的压力。即,优选将上述压力P₁、P₂设定为满足P₁≥P₂的关系。

[0137] 即,通过适当地控制供给TEA气体和C₃H₆气体时的处理室201内的压力,即通过适当地控制供给C₃H₆气体的工序中的处理室201内的压力、供给TEA气体的工序中的处理室201内的压力,可以微调SiCN膜中的C浓度。

[0138] 另外,不仅可以如上所述地通过控制供给TEA气体和C₃H₆气体时的处理室201内的压力,微调SiCN膜中的C浓度,还可以通过控制TEA气体和C₃H₆气体的供给时间、供给流量等供给条件,微调SiCN膜中的C浓度。

[0139] 例如在步骤2中,通过延长供给TEA气体和C₃H₆气体时的气体供给时间或增大TEA气体和C₃H₆气体的供给流量,可以进一步提高SiCN膜中的C浓度。另外,例如通过增大C₃H₆气体的供给流量相对于TEA气体的供给流量的比例,即通过使处理室201内的C₃H₆气体的分压比TEA气体的分压大,可以提高SiCN膜中的C浓度。

[0140] 另外,例如在步骤2中,通过缩短供给TEA气体和C₃H₆气体时的气体供给时间或减小TEA气体和C₃H₆气体的供给流量,可以适当地控制SiCN膜中的C浓度的增加量。另外,例如通过减小C₃H₆气体的供给流量相对于TEA气体的供给流量的比例,即通过使处理室201内的C₃H₆气体的分压比TEA气体的分压小,可以适当地控制SiCN膜中的C浓度的增加量。

[0141] 这样,通过控制供给TEA气体和C₃H₆气体的工序的供给条件(气体的供给时间、供给流量、分压、处理室201内的压力等),可以微调SiCN膜中的C浓度。

[0142] 作为惰性气体,除N₂气以外,例如可以使用Ar气、He气、Ne气、Xe气等稀有气体。

[0143] (实施规定次数)

[0144] 将上述步骤1、2作为1个循环,通过进行1次以上(规定次数)的该循环,可以在晶片200上形成规定组成和规定膜厚度的SiCN膜。优选上述循环重复数次。即,优选使每1个循环形成的SiCN层的厚度比所希望的膜厚度小,将上述循环重复数次至成为所希望的膜厚度为止。

[0145] 在进行数次循环的情况下,至少在第2个循环以后的各步骤中,记载为“向晶片200供给规定气体”的部分指“向在晶片200上形成的层、即向作为层叠体的晶片200的最外面供给规定气体”,记载为“在晶片200上形成规定的层”的部分指“在晶片200上形成的层之上、即在作为层叠体的晶片200的最外面之上形成规定的层”。这一点如上所述。这一点在下述各变形例、其它实施方案中也相同。

[0146] (清洗和大气压的恢复)

[0147] 若进行成膜处理,所述成膜处理形成具有规定组成的规定膜厚度的SiCN膜,则打

开阀门243d~243f,分别从气体供给管232d~232f向处理室201内供给N₂气,从排气管231排气。N₂气作为清洗气体起作用,由此,用惰性气体将处理室201内清洗,将处理室201内残留的气体、反应副产物从处理室201内除去(清洗)。然后,将处理室201内的气氛置换为惰性气体(惰性气体的置换),将处理室201内的压力恢复为常压(大气压的恢复)。

[0148] (晶舟卸载和晶片卸料)

[0149] 然后,通过晶舟升降机115将密封盖219下降,将反应管203的下端开放,并且,在将已处理的晶片200支承于晶舟217的状态下从反应管203的下端被搬出至反应管203的外部(晶舟卸载)。然后,将已处理的晶片200从晶舟217取出(晶片卸料)。

[0150] (3) 本实施方案所涉及的效果

[0151] 根据本实施方案,获得如下所示的1种或多种效果。

[0152] (a) 通过与向晶片200供给胺系气体(TEA气体)作为第2处理气体的工序同时地进行向晶片200供给烃系气体(C₃H₆气体)作为第3处理气体的工序,即通过至少在TEA气体的供给期间进行供给C₃H₆气体的工序,在SiCN层中,不仅可以新添加胺系气体所含有的C成分,还可以新添加C₃H₆气体所含有的C成分。即,通过在1个循环中使用2种碳源(双碳源)进行成膜,在SiCN膜中,不仅可以新添加TEA气体所含有的C成分,还可以新添加C₃H₆气体所含有的C成分。由此,可以使SiCN膜中的C浓度高。即,与在1个循环中使用1种碳源(单碳源)进行成膜的情况相比,可以使SiCN膜中的C浓度高。

[0153] (b) 通过同时地进行向晶片200供给C₃H₆气体的工序和向晶片200供给TEA气体的工序,与分别进行这些工序的情况相比,可以缩短每1个循环所需要的时间。由此,可以避免在形成SiCN膜时的处理量降低,可以避免成膜处理的生产能力降低。

[0154] (c) 通过使用在组成式中含有C原子、不含有N原子的烃系气体作为第3处理气体,在步骤2中向晶片200供给第3处理气体时,可以防止将来源于第3处理气体的N成分添加在SiCN层中。由此,抑制SiCN膜中的N浓度增加,与此同时,易于提高C浓度。

[0155] (d) 通过适当地控制供给TEA气体和C₃H₆气体的工序的供给条件(气体的供给时间、供给流量、处理室201内的压力、C₃H₆气体的分压等),可以微调SiCN膜中的C浓度。

[0156] 例如,在步骤2中,通过使向晶片200供给TEA气体和C₃H₆气体的工序中的处理室201内的压力比在步骤1中向晶片200供给HCDS气体的工序中的处理室201内的压力大,可以进一步提高SiCN膜中的C浓度。

[0157] 另外,例如在步骤2中,通过延长供给TEA气体和C₃H₆气体的工序中的TEA气体和C₃H₆气体的气体供给时间或增大TEA气体和C₃H₆气体的供给流量,可以进一步提高SiCN膜中的C浓度。另外,例如通过使供给TEA气体和C₃H₆气体的工序中的C₃H₆气体的供给流量相对于TEA气体的供给流量的比例(C₃H₆气体的供给流量/TEA气体的供给流量)大,即通过使处理室201内的C₃H₆气体的分压比TEA气体的分压大,可以抑制SiCN膜中的N浓度增加,与此同时,有效地提高C浓度。

[0158] 另外,例如在步骤2中,通过使供给TEA气体和C₃H₆气体的工序中的TEA气体和C₃H₆气体的气体供给时间缩短或使TEA气体和C₃H₆气体的供给流量减小,可以适当地抑制SiCN膜中的C浓度的增加量。另外,例如通过使C₃H₆气体的供给流量相对于TEA气体的供给流量的比例(C₃H₆气体的供给流量/TEA气体的供给流量)变小,即通过使处理室201内的C₃H₆气体的分压比TEA气体的分压小,可以适当地抑制SiCN膜中的C浓度的增加量。

[0159] (e) 通过使用由C、N和H这3种元素构成、且不含有Si和金属的胺系气体即TEA气体作为第2处理气体,可以提高形成SiCN膜时的反应控制性、特别是组成控制性。即,对于使用TEA气体作为第2处理气体的本实施方案的成膜顺序来说,与例如使用由铪(Hf)、C、N和H这4种元素构成的四(乙基甲基氨基)铪($\text{Hf}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)]_4$,简称:TEMAH)气体等作为第2处理气体的成膜顺序相比,可以提高使第2处理气体与初期层反应而形成SiCN层时的反应控制性、特别是组成控制性。由此,容易进行SiCN膜的组成控制。

[0160] (f) 通过使用由C、N和H这3种元素构成、且不含有Si和金属的胺系气体即TEA气体作为第2处理气体,可以降低SiCN膜中的杂质浓度。即,对于使用TEA气体作为第2处理气体的本实施方案的成膜顺序来说,与例如使用由Hf、C、N和H这4种元素构成的TEMAH气体等作为第2处理气体的成膜顺序相比,可以降低杂质元素向通过第2处理气体与初期层的反应而形成的SiCN层中的混入概率,可以降低SiCN膜中的杂质浓度。

[0161] (g) 通过使用由C、N和H这3种元素构成、且不含有Si和金属的胺系气体即TEA气体作为第2处理气体,可以分别提高SiCN膜的晶片200面内和晶片200面间的膜厚度均匀性。即,由C、N和H这3种元素构成的TEA气体例如与由Hf、C、N和H这4种元素构成的TEMAH气体等相比,对含有Cl的含Si层具有高反应性,所以使用TEA气体作为第2处理气体的本实施方案的成膜顺序成为可以遍及晶片200面内和晶片200面间而确实且均匀地进行第2处理气体与初期层的反应。结果可以分别提高SiCN膜的晶片200面内和晶片200面间的膜厚度均匀性。

[0162] (变形例)

[0163] 对于使用图4、图5进行说明的上述成膜顺序,对以下例子进行了说明:与供给胺系气体(TEA气体)作为第2处理气体的工序同时地进行供给烃系气体(C_3H_6 气体)作为第3处理气体的工序的例子,即在TEA气体的供给期间进行而在TEA气体的供给停止期间不进行供给 C_3H_6 气体的工序。但是,本实施方案所涉及的成膜顺序并不限定于所涉及的方案,可以如下变更。

[0164] 例如如图5所示的变形例1那样,在步骤2中,供给 C_3H_6 气体的工序可以在供给TEA气体的工序之前进行、进而与供给TEA气体的工序同时地进行。即,在步骤2中,供给 C_3H_6 气体的工序可以在TEA气体的供给开始前的期间和TEA气体的供给期间分别进行而不在TEA气体的供给结束后的期间进行。在该情况下,处理条件例如也可以设为与上述实施方案相同的处理条件。

[0165] 另外,例如如图5所示的变形例2那样,在步骤2中,供给 C_3H_6 气体的工序可以与供给TEA气体的工序同时地进行、进而在结束供给TEA气体的工序后进行。即,在步骤2中,供给 C_3H_6 气体的工序可以在TEA气体的供给开始前的期间不进行而在TEA气体的供给期间和TEA气体的供给结束后的期间分别进行。在该情况下,处理条件例如也可以设为与上述实施方案相同的处理条件。

[0166] 另外,例如如图5所示的变形例3那样,在步骤2中,供给 C_3H_6 气体的工序,可以在供给TEA气体的工序之前进行、进而与供给TEA气体的工序同时地进行、进而在结束供给TEA气体的工序后进行。即,在步骤2中,供给 C_3H_6 气体的工序可以在TEA气体的供给开始前的期间、TEA气体的供给期间、TEA气体的供给结束后的期间分别进行。在该情况下,处理条件例如也可以设为与上述实施方案相同的处理条件。

[0167] 另外,例如如图5所示的变形例4那样,在步骤2中,供给 C_3H_6 气体的工序可以仅在供

给TEA气体的工序之前进行而不与供给TEA气体的工序同时地进行。即,在步骤2中,供给C₃H₆气体的工序可以仅在TEA气体的供给开始前的期间进行而不在TEA气体的供给期间和TEA气体的供给开始后的期间进行。在该情况下,处理条件例如也可以设为与上述实施方案相同的处理条件。

[0168] 另外,例如如图5所示的变形例5那样,在步骤2中,供给C₃H₆气体的工序可以不与供给TEA气体的工序同时地进行而仅在结束供给TEA气体的工序后进行。即,在步骤2中,供给C₃H₆气体的工序可以不在TEA气体的供给开始前的期间和TEA气体的供给期间分别进行而仅在TEA气体的供给结束后的期间进行。在该情况下,处理条件例如也可以设为与上述实施方案相同的处理条件。

[0169] 另外,例如如图5所示的变形例6那样,在步骤2中,供给C₃H₆气体的工序可以在供给TEA气体的工序之前进行、不与供给TEA气体的工序同时地进行而是在结束供给TEA气体的工序后进行。即,在步骤2中,供给C₃H₆气体的工序可以在TEA气体的供给期间不进行而在TEA气体的供给开始前和供给结束后分别进行。在该情况下,处理条件例如也可以设为与上述实施方案相同的处理条件。

[0170] 在这些变形例中,也可以起到与使用图4、图5进行说明的上述成膜顺序相同的效果。即,即使供给C₃H₆气体的工序不仅在TEA气体的供给期间进行也在TEA气体的供给停止期间进行、另外在TEA气体的供给期间不进行而在TEA气体的供给停止期间进行,也可以提高SiCN膜中的C浓度。此外,可以更细致地控制膜中的Si成分、C成分、N成分的比例,可以提高控制SiCN膜的组成比的控制性。

[0171] 例如对于变形例1~3来说,与使用图4、图5进行说明的上述成膜顺序相比,可以进一步提高SiCN膜中的C浓度。即,对于这些变形例来说,由于不仅在TEA气体的供给期间也在TEA气体的供给停止期间进行供给C₃H₆气体的工序,所以与仅在TEA气体的供给期间进行该工序的成膜顺序相比,可以进一步提高SiCN膜中的C浓度。

[0172] 另外,对于变形例4~6来说,与使用图4、图5进行说明的上述成膜顺序相比,可以进一步提高控制SiCN膜的组成比的控制性。即,对于这些变形例来说,在也作为氮源的TEA气体的供给期间不进行而仅在TEA气体的供给停止期间进行供给C₃H₆气体的工序。这样,在单独进行碳源的供给的情况下,可以与N成分的添加独立地进行C成分向初期层中的添加、即C成分向SiCN膜中的添加。结果与其它的成膜顺序相比,在抑制SiCN膜中的N浓度增加的同时提高膜中的C浓度等变得更容易,所述其它的成膜顺序是与氮源的供给同时地进行碳源的供给。

[0173] 另外,对于变形例1、3、4、6来说,与使用图4、图5进行说明的上述成膜顺序,变形例2、5相比,进一步提高SiCN膜中的C浓度变得容易。这是因为这些变形例在也作为氮源的TEA气体的供给开始前进行供给C₃H₆气体的工序。这样,在比氮源的供给早一步地开始碳源供给的情况下,可以有效率地进行C成分向初期层中的添加。结果与其它的成膜顺序相比,可以进一步提高SiCN膜中的C浓度,所述其他的成膜顺序是在TEA气体的供给期间中或供给期间后进行C₃H₆气体的供给。但是,为了确实地进行N成分向SiCN膜中的添加,优选在C₃H₆气体分子等在初期层上的吸附反应饱和前、即C₃H₆气体的吸附层(化学吸附层)成为连续层前(在是不连续层的期间)开始TEA气体的供给。

[0174] 对于这些变形例来说,通过适当地控制在供给C₃H₆气体的工序中的供给条件(气体

的供给时间、供给流量、处理室201内的压力、 C_3H_6 气体的分压等),可以微调SiCN膜中的C浓度,所述供给 C_3H_6 气体的工序是在TEA气体的供给期间和/或供给停止期间进行的。

[0175] 例如在步骤2中,通过使以下工序中的处理室201内的压力比供给TEA气体的工序(TEA气体的供给期间)中的处理室201内的压力大,可以进一步提高SiCN膜中的C浓度,所述工序中在TEA气体的供给停止期间进行供给 C_3H_6 气体的工序。即,通过使以下工序中的处理室201内的压力比供给TEA气体的工序中的处理室201内的压力大,可以进一步提高SiCN膜中的C浓度,所述工序中在供给TEA气体的工序之前进行供给 C_3H_6 气体的工序。另外,通过使以下工序中的处理室201内的压力比供给TEA气体的工序中的处理室201内的压力大,可以进一步提高SiCN膜中的C浓度,所述工序中在结束供给TEA气体的工序后进行供给 C_3H_6 气体的工序。

[0176] 另外,例如在步骤2中,通过将以下工序中的处理室201内的压力设定为供给TEA气体的工序(TEA气体的供给期间)中的处理室201内的压力以下的压力,可以适当地抑制SiCN膜中的C浓度的增加量,所述工序在TEA气体的供给停止期间进行供给 C_3H_6 气体的工序。即,通过将以下工序中的处理室201内的压力设定为供给TEA气体的工序中的处理室201内的压力以下的压力,可以适当地抑制SiCN膜中的C浓度的增加量,所述工序中在供给TEA气体的工序之前进行供给 C_3H_6 气体的工序。另外,通过将以下工序中的处理室201内的压力设定为供给TEA气体的工序中的处理室201内的压力以下的压力,可以适当地抑制SiCN膜中的C浓度的增加量,所述工序中在结束供给TEA气体的工序后进行供给 C_3H_6 气体的工序。

[0177] 另外,例如在步骤2中,通过延长以下工序中的 C_3H_6 气体的气体供给时间或增大 C_3H_6 气体的供给流量,可以进一步提高SiCN膜中的C浓度,所述工序中在TEA气体的供给停止期间进行供给 C_3H_6 气体的工序。

[0178] 另外,例如在步骤2中,通过缩短以下工序中的 C_3H_6 气体的气体供给时间或减小 C_3H_6 气体的供给流量,可以适当地抑制SiCN膜中的C浓度的增加量,所述工序中在TEA气体的供给停止期间进行供给 C_3H_6 气体的工序。

[0179] 根据这些变形例,不使供给TEA气体的工序中的处理室201内的压力过大、不使TEA气体的供给时间过长、不使TEA气体的供给流量过大,就可以提高SiCN膜中的C浓度。即,通过使供给TEA气体的工序中的供给条件(气体的供给时间、供给流量、处理室201内的压力、TEA气体的分压等)为适当的范围,与此同时,适当地控制在TEA气体的供给停止期间进行的供给 C_3H_6 气体的工序中的供给条件(气体的供给时间、供给流量、处理室201内的压力、 C_3H_6 气体的分压等),从而可以提高SiCN膜中的C浓度。另外,可以减少比较贵的TEA气体的消耗量,可以降低衬底处理成本。

[0180] <本发明的其它实施方案>

[0181] 以上具体地说明了本发明的实施方案,但本发明并不限于上述实施方案,可以在不偏离其主旨的范围内进行各种变更。

[0182] 例如在上述实施方案中,虽然对在TEA气体的供给期间和/或供给停止期间进行供给 C_3H_6 气体的工序进行了说明,但本发明并不限于这样的实施方案。

[0183] 例如如图10所示,可以与供给HCDS气体的工序同时地进行供给 C_3H_6 气体的工序。另外,如图10所示的变形例1~3那样,供给 C_3H_6 气体的工序,可以不仅在HCDS气体的供给期间进行也在HCDS气体的供给停止期间(HCDS气体的供给开始前的期间和/或HCDS气体的供给

结束后的期间)进行。另外,如图10所示的变形例4~6那样,供给 C_3H_6 气体的工序可以在HCDS气体的供给期间不进行而在HCDS气体的供给停止期间(HCDS气体的供给开始前的期间和/或HCDS气体的供给结束后的期间)进行。在这些情况下,处理条件例如也可以设为与上述实施方案相同的处理条件。

[0184] 在这些情况下,也可以提高SiCN膜中的C浓度,可以提高控制SiCN膜的组成比的控制性。特别是图10所示的变形例1~3,可以进一步提高SiCN膜中的C浓度。另外,图10所示的变形例4~6,可以进一步提高控制SiCN膜的组成比的控制性。另外,变形例4~6与如图10所示的其它成膜顺序相比,变得易于在表面反应处于支配地位的条件下使HCDS气体、 C_3H_6 气体适当地反应,也可以提高控制膜厚度的控制性。另外,变形例4~6也变得易于规避处理室201内的HCDS气体与 C_3H_6 气体的气相反应,也可以抑制处理室201内的粒子的产生。另外,图10所示的变形例1、3、4、6,与如图10所示的其它成膜顺序相比,进一步提高SiCN膜中的C浓度变得容易。但是,为了确实地进行含有Cl的含Si层在晶片200上的形成,优选在 C_3H_6 气体分子等在晶片200上的吸附反应饱和前、即 C_3H_6 气体的吸附层(化学吸附层)成为连续层前(在是不连续层的期间)开始HCDS气体的供给。

[0185] 这样,图10所示的各成膜顺序也可以得到与图5所示的各成膜顺序相同的作用效果。但是,图5所示的各成膜顺序在以下方面比图10所示的各成膜顺序理想:可以在表面反应处于支配地位的条件下使HCDS气体、 C_3H_6 气体适当地反应,可以提高控制膜厚度的控制性。另外,在图5所示的各成膜顺序的情况下,在以下方面也是理想的:在处理室201内HCDS气体与 C_3H_6 气体不会混杂,可以规避处理室201内的HCDS气体与 C_3H_6 气体的气相反应,可以抑制处理室201内的粒子的产生。

[0186] 另外,例如上述实施方案中对以下例子进行了说明,所述例子在形成SiCN层时向晶片200供给氯硅烷系原料气体,然后供给胺系气体和烃系气体,但这些气体的供给顺序可以颠倒。即,可以供给胺系气体和烃系气体,然后供给氯硅烷系原料气体。总之,只要首先供给氯硅烷系原料气体与胺系气体和烃系气体中的任一方,然后供给另一方即可。这样,通过改变气体的供给顺序,也可以改变形成的薄膜的膜质、组成比。

[0187] 另外,例如在上述实施方案中,对以下例子进行了说明,所述例子在步骤1中形成初期层时使用氯硅烷系原料气体作为第1处理气体,但可以使用具有氯基以外的卤素系配基的硅烷系原料气体代替氯硅烷系原料气体。例如可以使用氟硅烷系原料气体代替氯硅烷系原料气体。此处,所谓氟硅烷系原料气体是气体状态的氟硅烷系原料,例如通过将在常温常压下是液体状态的氟硅烷系原料气化而得到的气体、在常温常压下是气体状态的氟硅烷系原料等。另外,所谓氟硅烷系原料是具有作为卤素基团的氟基的硅烷系原料,是至少含有硅(Si)和氟(F)的原料。即,此处所谓的氟硅烷系原料也可以说是卤化物的一种。作为氟硅烷系原料气体,例如可以使用四氟硅烷即四氟化硅(SiF_4)气体、六氟乙硅烷(Si_2F_6)气体等氟化硅气体。在该情况下,在形成含有规定元素和卤元素的初期层时,向晶片200供给氟硅烷系原料气体。在该情况下,初期层成为含有Si和F的层、即含有F的含Si层。

[0188] 另外,例如在上述实施方案中,对在将初期层改变(改性)为SiCN层时使用胺系气体作为第2处理气体的例子进行了说明,但代替胺系气体,作为第2处理气体,例如可以使用含有有机胍化合物的气体、即有机胍系气体。也可以将含有有机胍化合物的气体简称为有机胍化合物气体或有机胍气体。此处,所谓有机胍系气体是气体状态的有机胍,例如通过将

在常温常压下是液体状态的有机胂气化而得到的气体、在常温常压下是气体状态的有机胂等含有胂基的气体。有机胂系气体是由碳(C)、氮(N)和氢(H)3种元素构成的不含有硅(Si)的气体,此外,是不含有Si和金属的气体。作为有机胂系气体,例如可以优选使用将单甲基胂($(\text{CH}_3)\text{HN}_2\text{H}_2$,简称:MMH)、二甲基胂($(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{H}_2$,简称:DMH)、三甲基胂($(\text{CH}_3)_3\text{N}_2(\text{CH}_3)\text{H}$,简称:TMH)等气化的甲基胂系气体,将乙基胂($(\text{C}_2\text{H}_5)\text{HN}_2\text{H}_2$,简称:EH)等气化的乙基胂系气体。在该情况下,在将初期层改变(改性)为SiCN层时向晶片200供给有机胂系气体和烃系气体。作为有机胂系气体,优选使用以下气体:由C、N和H这3种元素构成,在其组成式中(化学结构式中、1分子中)C原子数比N原子数多。另外,作为有机胂系气体,优选使用在其组成式中具有多个含有C原子的配基的气体、即在其组成式中具有多个烷基等烃基的气体。具体而言,作为有机胂系气体,优选使用在其组成式中具有3个或2个含有C原子的配基(烷基等烃基)的气体。

[0189] 另外,例如在上述实施方案中,对以下例子进行了说明,所述例子在形成SiCN层时向晶片200供给氯硅烷系原料气体,然后供给胺系气体和烃系气体,但可以向晶片200同时地供给氯硅烷系原料气体与胺系气体和烃系气体而发生CVD反应。这样,向晶片200不依次供给而是同时地供给氯硅烷系原料气体与胺系气体和烃系气体,也可以得到与上述实施方案相同的作用效果。但是,如上述实施方案那样,将氯硅烷系原料气体与胺系气体和烃系气体在它们之间插入处理室201内的清洗而交替供给的方式,从以下方面考虑是优选的:可以在表面反应处于支配地位的条件下使氯硅烷系原料气体、胺系气体和烃系气体适当反应,可以提高控制膜厚度的控制性。另外,从以下方面考虑也是优选的:易于规避处理室201内的氯硅烷系原料气体与胺系气体和烃系气体的气相反应,可以抑制处理室201内的粒子的产生。

[0190] 将通过上述各实施方案、各变形例的方法形成的硅系绝缘膜用作侧壁间隔物,由此可以提供漏电流少、加工性优异的设备形成技术。

[0191] 另外,将通过上述各实施方案、各变形例的方法形成的硅系绝缘膜用作蚀刻阻挡物,由此可以提供加工性优异的设备形成技术。

[0192] 根据上述各实施方案、各变形例,可以在低温区域也不使用等离子体而形成理想的化学计量比的硅系绝缘膜。另外,由于可以不使用等离子体就形成硅系绝缘膜,所以也可以应用于例如DPT的SADP膜等担心发生等离子体损伤的工序中。

[0193] 另外,上述实施方案中,对以下例子进行了说明,所述例子形成含有作为半导体元素的Si的硅系绝缘膜(SiCN膜)作为含有规定元素的碳氮化膜,但本发明例如在形成含有钛(Ti)、锆(Zr)、铪(Hf)、钽(Ta)、铝(Al)、钼(Mo)等金属元素的金属系薄膜的情况下也可以应用。

[0194] 即,本发明例如在形成钛碳氮化膜(TiCN膜)、锆碳氮化膜(ZrCN膜)、铪碳氮化膜(HfCN膜)、钽碳氮化膜(TaCN膜)、铝碳氮化膜(AlCN膜)、钼碳氮化膜(MoCN膜)等金属碳氮化膜的情况下也可以适宜应用。

[0195] 在该情况下,作为第1处理气体,代替上述实施方案的氯硅烷系原料气体,可以使用含有金属元素和卤元素的原料气体,通过与上述实施方案相同的顺序进行成膜。即,可以通过进行规定次数(1次以上)的循环从而在晶片200上形成含有金属元素、碳和氮的膜作为金属系薄膜,所述循环含有:

[0196] 向晶片200供给含有金属元素和卤元素的第1处理气体的工序,

[0197] 向晶片200供给由碳、氮和氢3种元素构成的第2处理气体的工序,和

[0198] 向晶片200供给含有碳的第3处理气体的工序。

[0199] 例如在形成含有Ti的金属系薄膜(TiCN膜)的情况下,作为第1处理气体,可以使用四氯化钛(TiCl_4)等含有Ti和氯基的原料气体、四氟化钛(TiF_4)等含有Ti和氟基的原料气体。作为第2、第3处理气体,可以使用与上述实施方案相同的气体。此时的处理条件例如可以设为与上述实施方案相同的处理条件。

[0200] 另外,例如在形成含有Zr的金属系薄膜(ZrCN膜)的情况下,作为第1处理气体,可以使用四氯化锆(ZrCl_4)等含有Zr和氯基的原料气体、四氟化锆(ZrF_4)等含有Zr和氟基的原料气体。作为第2、第3处理气体,可以使用与上述实施方案相同的气体。此时的处理条件例如可以设为与上述实施方案相同的处理条件。

[0201] 另外,例如在形成含有Hf的金属系薄膜(HfCN膜)的情况下,作为第1处理气体,可以使用四氯化铪(HfCl_4)等含有Hf和氯基的原料气体、四氟化铪(HfF_4)等含有Hf和氟基的原料气体。作为第2、第3处理气体,可以使用与上述实施方案相同的气体。此时的处理条件例如可以设为与上述实施方案相同的处理条件。

[0202] 另外,例如在形成含有Ta的金属系薄膜(TaCN膜)的情况下,作为第1处理气体,可以使用五氯化钽(TaCl_5)等含有Ta和氯基的原料气体、五氟化钽(TaF_5)等含有Ta和氟基的原料气体。作为第2、第3处理气体,可以使用与上述实施方案相同的气体。此时的处理条件例如可以设为与上述实施方案相同的处理条件。

[0203] 另外,例如在形成含有Al的金属系薄膜(AlCN膜)的情况下,作为第1处理气体,可以使用三氯化铝(AlCl_3)等含有Al和氯基的原料气体、三氟化铝(AlF_3)等含有Al和氟基的原料气体。作为第2、第3处理气体,可以使用与上述实施方案相同的气体。此时的处理条件例如可以设为与上述实施方案相同的处理条件。

[0204] 另外,例如在形成含有Mo的金属系薄膜(MoCN膜)的情况下,作为第1处理气体,可以使用五氯化钼(MoCl_5)等含有Mo和氯基的原料气体、五氟化钼(MoF_5)等含有Mo和氟基的原料气体。作为第2、第3处理气体,可以使用与上述实施方案相同的气体。此时的处理条件例如可以设为与上述实施方案相同的处理条件。

[0205] 即,本发明可以适宜应用于形成含有半导体元素、金属元素等规定元素的薄膜的情况。

[0206] 用于这些各种薄膜的成膜的工序配方(记载有处理步骤、处理条件等的程序)优选根据衬底处理的内容(形成的薄膜的膜种类、组成比、膜质、膜厚度等)分别单独地准备(准备多个)。然后,在开始衬底处理时,优选根据衬底处理的内容,从多个工序配方中适宜选择适当的工序配方。具体而言,优选经由电信线路、记录有该工序配方的记录介质(外部存储装置123),预先将根据衬底处理的内容单独地准备的多个工序配方储存(安装)在衬底处理装置具备的存储装置121c内。然后,在开始衬底处理时,优选衬底处理装置具备的CPU121a从储存在存储装置121c内的多个工序配方中根据衬底处理的内容适宜选择适当的工序配方。通过这样地构成,可以用1台衬底处理装置通用地且重现性良好地形成各种膜种类、组成比、膜质、膜厚度的薄膜。另外,可以降低操作员的操作负担(处理步骤、处理条件等的输入负担等),可以在规避操作错误的同时迅速地开始衬底处理。

[0207] 上述工序配方并不限于新制作的情况,例如可以通过变更已安装于衬底处理装置的现有工序配方而进行准备。在变更工序配方的情况下,可以经由电信线路、记录有该工序配方的记录介质,将变更后的工序配方安装于衬底处理装置。另外,可以操作现有衬底处理装置具备的输入输出装置122,直接变更已安装于衬底处理装置的现有工序配方。

[0208] 上述实施方案中,对使用一次处理多片衬底的间歇式衬底处理装置形成薄膜的例子进行了说明。本发明并不限于上述实施方案,例如在使用一次处理1片或数片衬底的单片式衬底处理装置形成薄膜的情况下也可以适宜应用。另外,在上述实施方案中,对使用具有热壁型处理炉的衬底处理装置形成薄膜的例子进行了说明。本发明并不限于上述实施方案,在使用具有冷壁型处理炉的衬底处理装置形成薄膜的情况下也可以适宜应用。在这些情况下,处理条件例如也可以设为与上述实施方案相同的处理条件。

[0209] 另外,上述各实施方案、各变形例、各应用例等可以适宜组合而使用。另外,此时的处理条件例如可以设为与上述实施方案相同的处理条件。

[0210] 实施例

[0211] (实施例1)

[0212] 本实施例中,使用上述实施方案的衬底处理装置,通过上述实施方案的成膜顺序,在多片晶片上形成SiCN膜。作为第1处理气体使用HCDS气体,作为第2处理气体使用TEA气体,作为第3处理气体使用C₃H₆气体。在步骤2中,按照图5的变形例3所示的气体供给时刻供给C₃H₆气体。即,在TEA气体的供给开始前的期间(供给停止期间)、TEA气体的供给期间、TEA气体的供给结束后的期间(供给停止期间)分别进行供给C₃H₆气体的工序。成膜时的晶片温度设为600~650℃的范围内的温度。其它处理条件设定为上述实施方案所记载的处理条件范围内的规定值。

[0213] 然后,分别测定本实施例所涉及的SiCN膜的膜厚度分布、面内平均膜厚度、晶片面内的膜厚度均匀性(以下也称为WiW)、折射率(Refractive Index,以下也称为R.I.)和RMS粗糙度(表面粗糙度)。

[0214] 图6是表示在配置于晶舟中央部(Center)的晶片上形成的SiCN膜的膜厚度分布、面内平均膜厚度、WiW和R.I.的测定结果的图。如图6所示,本实施例所涉及的SiCN膜的膜厚度分布良好,其平均膜厚度为149.8 Å, WiW为±1.76%, R.I.为2.147。即,确认了本实施例所涉及的SiCN膜是晶片面内的膜厚度均匀性良好、具有适当值的R.I.的膜。

[0215] 图7是表示本实施例所涉及的SiCN膜的RMS粗糙度的测定结果的图。RMS粗糙度是它的值越小,表示表面越平坦,反之,它的值越大,表示表面越粗糙。如图7所示,本实施例所涉及的SiCN膜的RMS粗糙度为0.47nm以下。即,确认了本实施例所涉及的SiCN膜成为平坦性高的膜。

[0216] (实施例2)

[0217] 本实施例中,使用上述实施方案的衬底处理装置,通过上述实施方案的成膜顺序,在多片晶片上形成SiCN膜。成膜时的处理步骤和处理条件设为与实施例1的处理步骤和处理条件相同。

[0218] 另外,作为比较例,使用上述实施方案的衬底处理装置,通过进行规定次数的循环的成膜顺序而在多片晶片上形成SiCN膜,所述循环依次进行向晶片供给HCDS气体的步骤和向晶片供给TEA气体的步骤。在比较例中,不进行向晶片供给C₃H₆气体的步骤。成膜时的晶片

温度设为600~650℃的范围内的温度。其它处理条件设定为上述实施方案所记载的处理条件范围内的规定值。

[0219] 然后,对于这些膜,分别测定XPS组成、耐氟化氢(HF)腐蚀性。将这些测定结果分别示于图8、图9中。

[0220] 图8是表示本实施例所涉及的SiCN膜的XPS测定结果的图。图8的横轴依次表示比较例所涉及的膜、本实施例所涉及的膜。图8的纵轴表示通过XPS测定的膜中的Si、O、C、N浓度[at%]。需说明的是,在所有膜中均检测出O成分,均为杂质水平,认为其来源是在SiCN膜与基底的界面、SiCN膜表面形成的自然氧化膜。根据图8可知,本实施例所涉及的SiCN膜与比较例所涉及的SiCN膜相比,膜中的N浓度低,C浓度高。即,可知通过在TEA气体的供给开始前的期间(供给停止期间)、TEA气体的供给期间、TEA气体的供给结束后的期间(供给停止期间)分别进行供给C₃H₆气体的工序,从而可以在抑制SiCN膜中的N浓度增加的同时提高膜中的C浓度,即形成富含C的SiCN膜。

[0221] 图9是表示本实施例所涉及的SiCN膜的耐HF腐蚀性测定结果的图。图9的横轴依次表示比较例所涉及的膜、本实施例所涉及的膜。图9的纵轴表示使用浓度为1%的含HF液体蚀刻膜时的湿法蚀刻速率(以下也称为W.E.R.) [$\text{\AA}/\text{min}$]、即膜对HF的耐腐蚀性。根据图9可知,本实施例所涉及的SiCN膜与比较例所涉及的SiCN膜相比,W.E.R.小。即,可知本实施例所涉及的SiCN膜与比较例所涉及的SiCN膜相比,耐HF腐蚀性高。其原因在于,本实施例所涉及的SiCN膜与比较例所涉及的SiCN膜相比,膜中的C浓度高。

[0222] (其它)

[0223] 在上述实施例1、2中,也确认了通过分别适当地控制在TEA气体的供给期间和/或供给停止期间进行的供给C₃H₆气体的工序中的供给条件(气体的供给时间、供给流量、处理室内的压力、C₃H₆气体的分压等),从而可以在抑制SiCN膜中的N浓度增加的同时微调SiCN膜中的C浓度。

[0224] 另外,确认了上述实施例1、2虽然分别按照图5的变形例3所示的气体供给时刻供给C₃H₆气体而形成SiCN膜,但按照图5所示的其它气体供给时刻供给C₃H₆气体而形成SiCN膜,也可以得到与上述实施例1、2相同趋势的效果。此外,确认了按照图10所示的各种气体供给时刻供给C₃H₆气体而形成SiCN膜,也可以得到与上述实施例1、2相同趋势的效果。

[0225] <本发明的优选方案>

[0226] 以下对本发明的优选方案进行附记。

[0227] (附记1)

[0228] 根据本发明的一个方案,提供一种半导体装置的制备方法,具有通过进行规定次数的循环从而在衬底上形成含有规定元素、碳和氮的膜(含有上述规定元素的碳氮化膜)的工序,所述循环含有:

[0229] 向上述衬底供给含有规定元素和卤元素的第1处理气体的工序,

[0230] 向上述衬底供给由碳、氮和氢3种元素构成的第2处理气体的工序,和

[0231] 向上述衬底供给含有碳的第3处理气体的工序。

[0232] (附记2)

[0233] 根据附记1所记载的半导体装置的制备方法,优选:

[0234] 上述循环含有以下工序,所述工序至少在上述第2处理气体的供给期间进行供给

上述第3处理气体的工序。

[0235] (附记3)

[0236] 根据附记1或2所记载的半导体装置的制备方法,优选:

[0237] 上述循环含有以下工序,所述工序至少在上述第2处理气体的供给停止期间进行供给上述第3处理气体的工序。

[0238] (附记4)

[0239] 根据附记1至3中的任一项所记载的半导体装置的制备方法,优选:

[0240] 上述循环含有以下工序,所述工序与供给上述第2处理气体的工序同时地进行供给上述第3处理气体的工序。

[0241] (附记5)

[0242] 根据附记1至4中的任一项所记载的半导体装置的制备方法,优选:

[0243] 上述循环含有以下工序,所述工序在供给上述第2处理气体的工序之前进行供给上述第3处理气体的工序。

[0244] (附记6)

[0245] 根据附记1至5中的任一项所记载的半导体装置的制备方法,优选:

[0246] 上述循环含有以下工序,所述工序在结束供给上述第2处理气体的工序后进行供给上述第3处理气体的工序。

[0247] (附记7)

[0248] 根据附记1至6中的任一项所记载的半导体装置的制备方法,优选:

[0249] 形成上述膜的工序在将上述衬底收纳在处理室内的状态下进行,

[0250] 使以下工序中的上述处理室内的压力比供给上述第2处理气体的工序(上述第2处理气体的供给期间)中的上述处理室内的压力大(高),所述工序在上述第2处理气体的供给停止期间进行供给上述第3处理气体的工序。

[0251] (附记8)

[0252] 根据附记1至7中的任一项所记载的半导体装置的制备方法,优选:

[0253] 形成上述膜的工序在将上述衬底收纳在处理室内的状态下进行,

[0254] 使下述工序中的上述处理室内的压力比供给上述第2处理气体的工序中的上述处理室内的压力大,所述工序中在供给上述第2处理气体的工序之前进行供给上述第3处理气体的工序。

[0255] (附记9)

[0256] 根据附记1至8中的任一项所记载的半导体装置的制备方法,优选:

[0257] 形成上述膜的工序在将上述衬底收纳在处理室内的状态下进行,

[0258] 使下述工序中的上述处理室内的压力比供给上述第2处理气体的工序中的上述处理室内的压力大,所述工序中在结束供给上述第2处理气体的工序后进行供给上述第3处理气体的工序。

[0259] (附记10)

[0260] 根据附记1至9中的任一项所记载的半导体装置的制备方法,优选:

[0261] 通过控制供给上述第3处理气体的工序中的供给条件(第3处理气体的供给时间、供给流量、分压、处理室内压力),控制上述膜中的碳浓度。

[0262] (附记11)

[0263] 根据附记1至10中的任一项所记载的半导体装置的制备方法,优选:

[0264] 上述第2处理气体含有在其组成式中(化学结构式中、1分子中)碳原子数比氮原子数多的气体。

[0265] (附记12)

[0266] 根据附记1至11中的任一项所记载的半导体装置的制备方法,优选:

[0267] 上述第2处理气体含有在其组成式中(化学结构式中、1分子中)具有多个含有碳原子的配基的气体。

[0268] (附记13)

[0269] 根据附记1至12中的任一项所记载的半导体装置的制备方法,优选:

[0270] 上述第2处理气体含有胺和有机胂中的至少任一种。

[0271] (附记14)

[0272] 根据附记1至13中的任一项所记载的半导体装置的制备方法,优选:

[0273] 上述第3处理气体含有由碳和氢2种元素构成的气体。

[0274] (附记15)

[0275] 根据附记1至14中的任一项所记载的半导体装置的制备方法,优选:

[0276] 上述第3处理气体含有烃系气体。

[0277] (附记16)

[0278] 根据附记1至15中的任一项所记载的半导体装置的制备方法,优选:

[0279] 上述规定元素含有硅或金属,上述卤元素含有氯或氟。

[0280] (附记17)

[0281] 根据本发明的另一个方案,提供一种衬底处理方法,具有通过进行规定次数的循环从而在上述衬底上形成含有规定元素、碳和氮的膜的工序,所述循环含有:

[0282] 向上述衬底供给含有上述规定元素和卤元素的第1处理气体的工序,

[0283] 向上述衬底供给由碳、氮和氢3种元素构成的第2处理气体的工序,和

[0284] 向上述衬底供给含有碳的第3处理气体的工序。

[0285] (附记18)

[0286] 根据本发明的又一个方案,提供一种衬底处理装置,具有:

[0287] 收纳上述衬底的处理室,

[0288] 向上述处理室内供给含有规定元素和卤元素的第1处理气体的第1气体供给系统,

[0289] 向上述处理室内供给由碳、氮和氢3种元素构成的第2处理气体的第2气体供给系统,

[0290] 向上述处理室内供给含有碳的第3处理气体的第3气体供给系统,和

[0291] 控制部,该控制部以如下方式构成:控制上述第1气体供给系统、上述第2气体供给系统和上述第3气体供给系统以进行以下处理,所述处理通过进行规定次数的循环从而在上述衬底上形成含有上述规定元素、碳和氮的膜,所述循环含有向上述处理室内的衬底供给上述第1处理气体的处理、向上述处理室内的上述衬底供给上述第2处理气体的处理和向上述处理室内的上述衬底供给上述第3处理气体的处理。

[0292] (附记19)

[0293] 根据本发明的又一个方案,提供一种程序和记录有该程序的计算机可读的记录介质,所述程序使计算机执行通过进行规定次数的循环从而在衬底上形成含有规定元素、碳和氮的膜的步骤,所述循环含有:

[0294] 向(衬底处理装置的)处理室内的上述衬底供给含有规定元素和卤元素的第1处理气体的步骤,

[0295] 向上述处理室内的上述衬底供给由碳、氮和氢3种元素构成的第2处理气体的步骤,和

[0296] 向上述处理室内的上述衬底供给含有碳的第3处理气体的步骤。

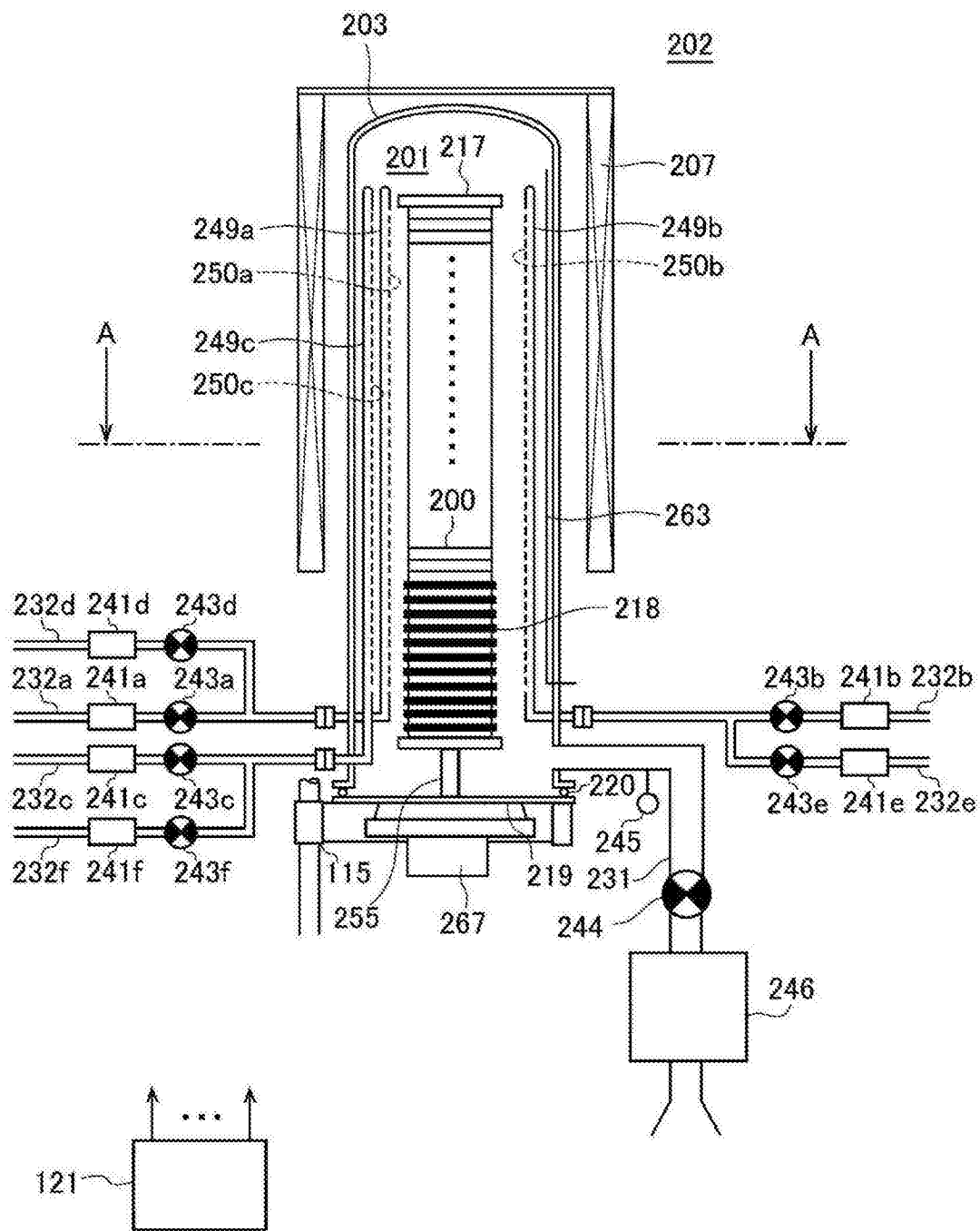


图1

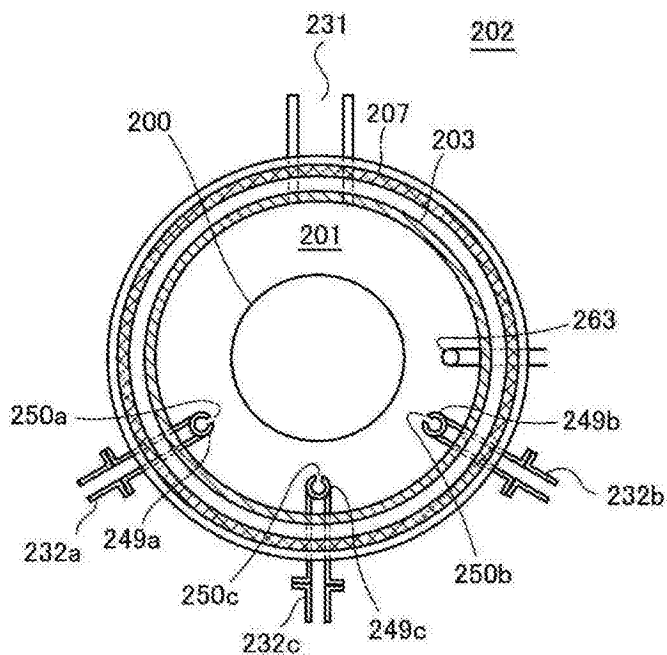


图2

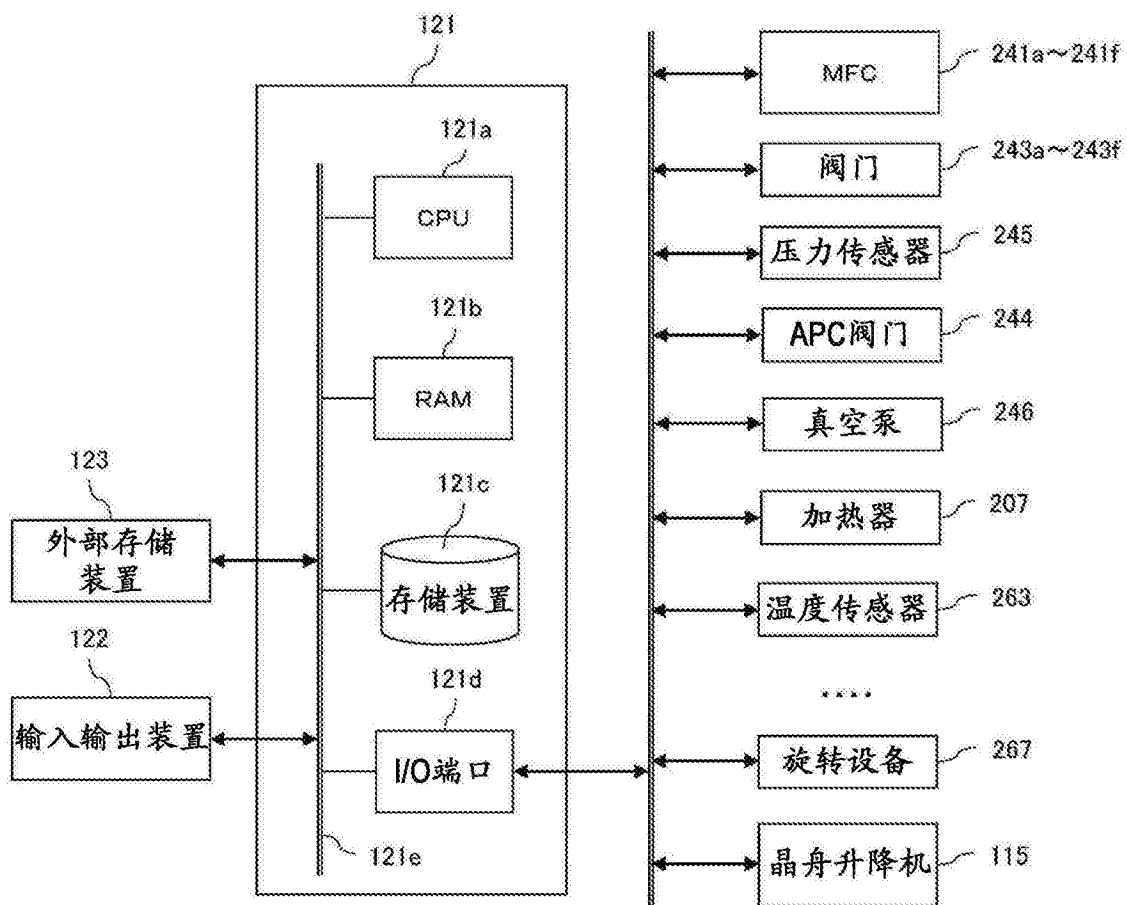


图3

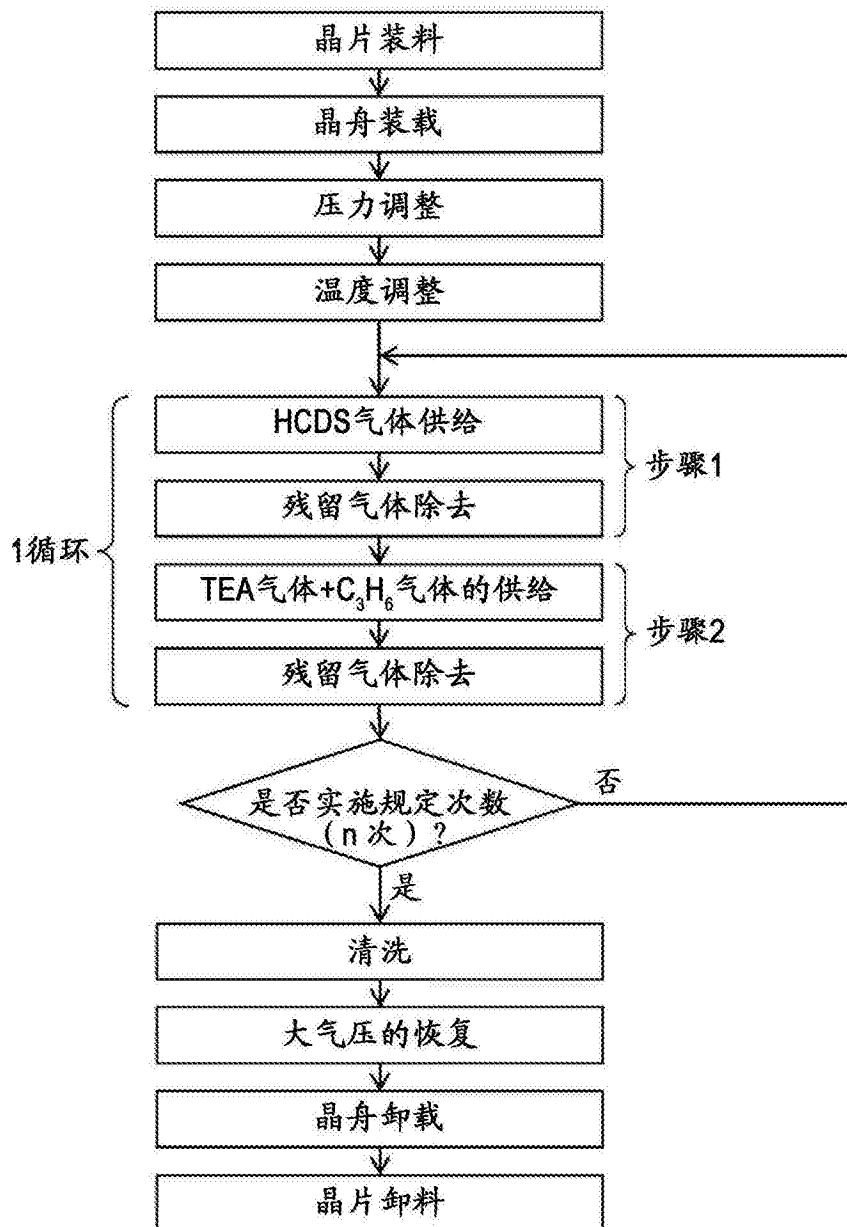


图4

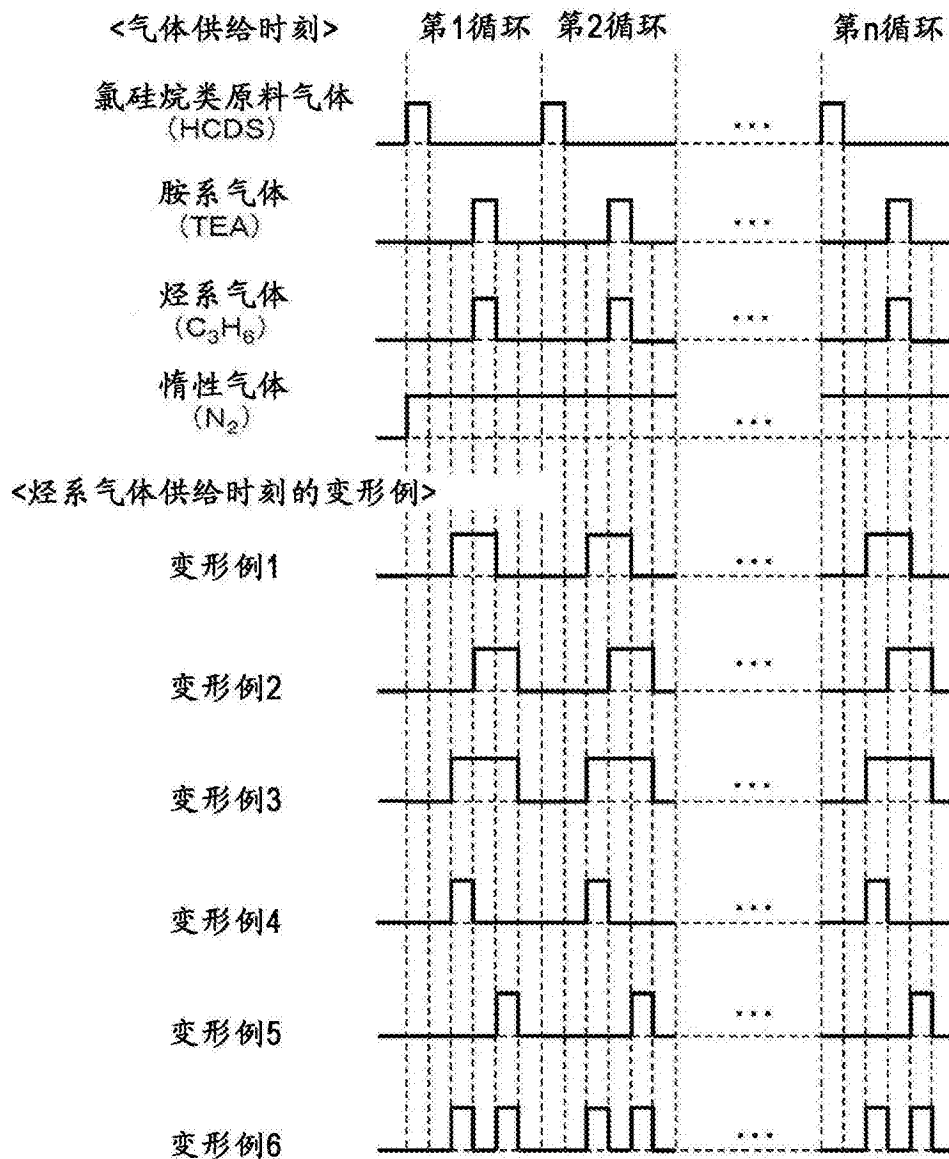


图5

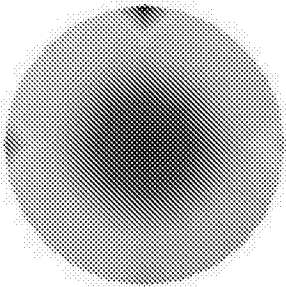
厚度图	
	中央部
厚度 (Å)	149.8
WiW (±%)	1.76
RI	2.147

图6

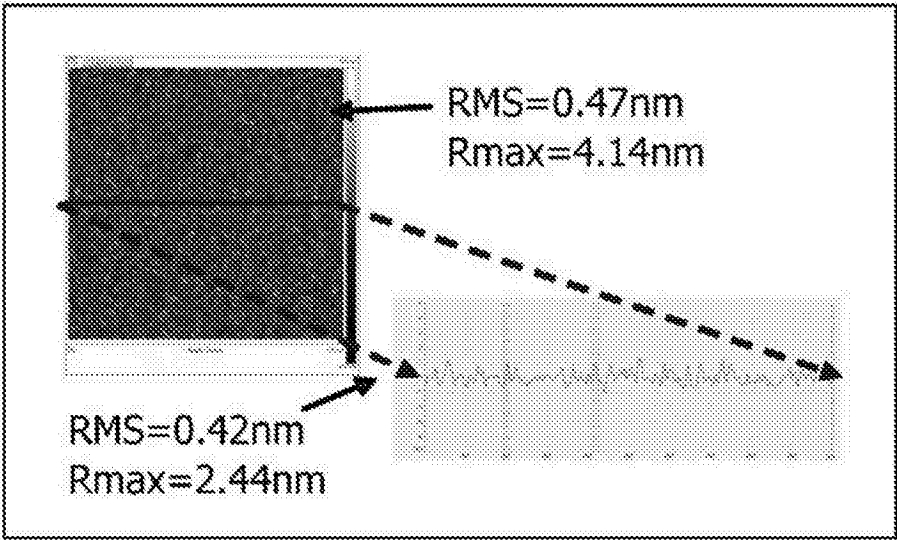


图7

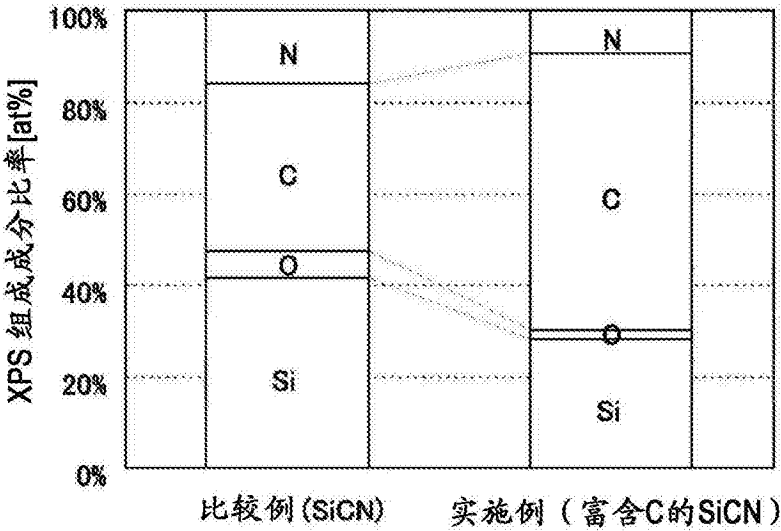


图8

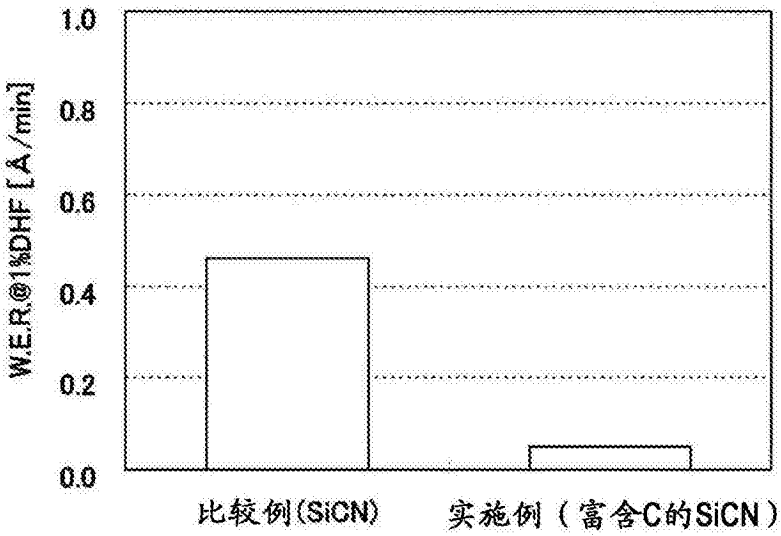


图9

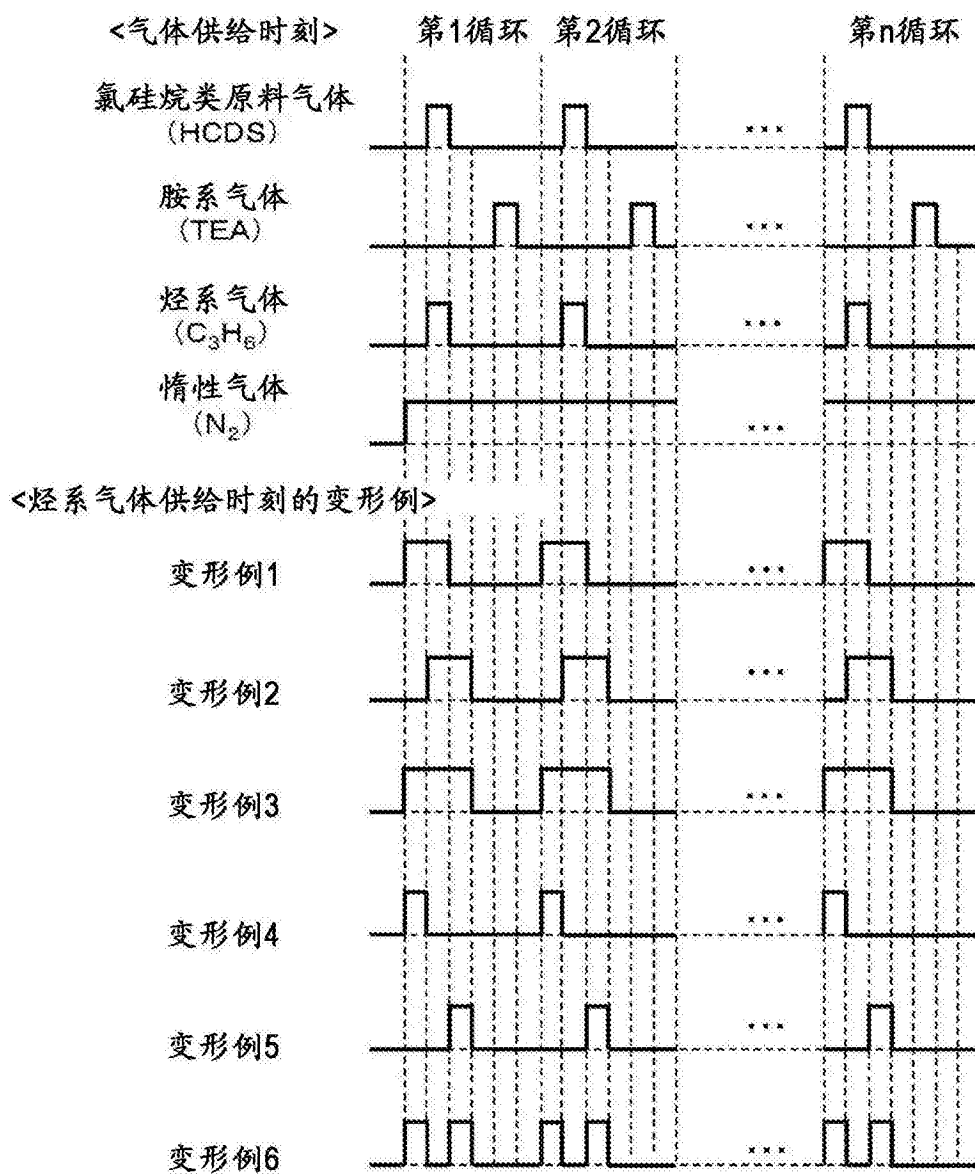


图10