



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년09월29일
(11) 등록번호 10-1661104
(24) 등록일자 2016년09월23일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/318 (2006.01) H01L 21/205 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01L 21/318 (2013.01)
H01L 21/205 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2015-0006648</p> <p>(22) 출원일자 2015년01월14일
심사청구일자 2015년01월14일</p> <p>(65) 공개번호 10-2015-0088185</p> <p>(43) 공개일자 2015년07월31일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2014-010556 2014년01월23일 일본(JP)</p> <p>(56) 선행기술조사문헌
JP2009059889 A*
JP2012023221 A*
KR1020130030213 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌</p> | <p>(73) 특허권자
가부시킴가이샤 히다치 고쿠사이 덴키
일본국 도쿄도 치요다쿠 소토칸다 4초메 14반 1고
(우:101-8980)</p> <p>(72) 발명자
아카에 나오노리
일본국 토야마켄 토야마시 야즈오마치 야스우치
2초메 1, 가부시킴가이샤 히다치 고쿠사이덴키 내
요즈타니 타츠야
일본국 토야마켄 토야마시 야즈오마치 야스우치
2초메 1, 가부시킴가이샤 히다치 고쿠사이덴키 내</p> <p>(74) 대리인
이창범, 박준용</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 강병섭

(54) 발명의 명칭 반도체 장치의 제조 방법, 기판 처리 장치 및 기록 매체

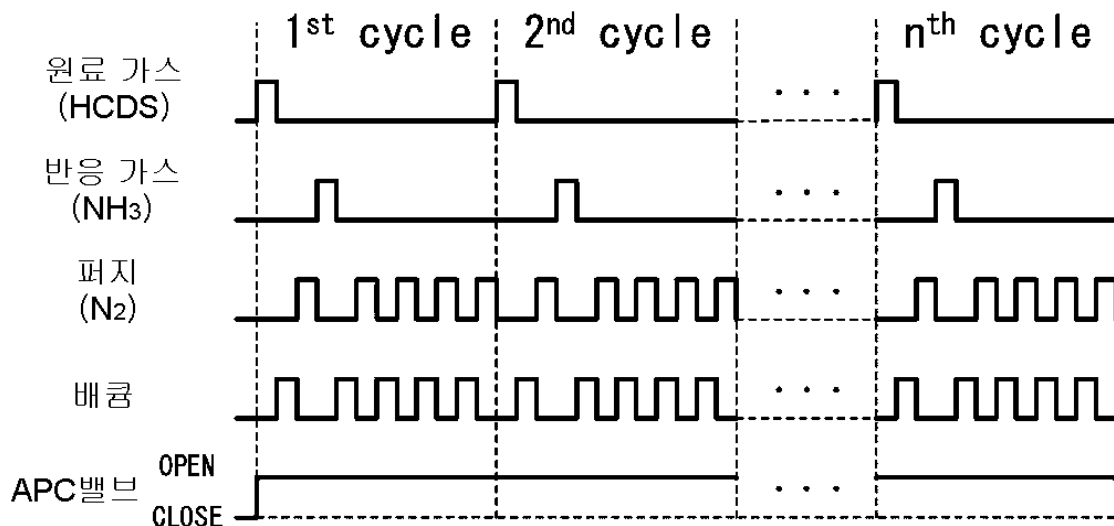
(57) 요약

본 발명은 기판 상에 형성하는 막의 기판 면내 균일성을 향상시킨다.

처리실 내의 기판에 대하여 원료 가스를 공급하는 공정; 처리실 내의 원료 가스를 제거하는 공정; 처리실 내의 기판에 대하여 질화 수소계 가스를 포함하고 원료 가스와는 화학 구조가 다른 반응 가스를 공급하는 공정; 및 처

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도4



리실 내의 반응 가스를 제거하는 공정;을 비동시에 수행하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해 상기 기관 상에 막을 형성하는 공정을 포함하고, 상기 원료 가스를 제거하는 공정 및 상기 반응 가스를 제거하는 공정에서는 상기 처리실 내를 감압 배기하는 공정 및 상기 처리실 내를 불활성 가스로 퍼지하는 공정을 교호(交互)적으로 수행하고, 상기 반응 가스를 제거하는 공정에서 상기 처리실 내를 감압 배기하는 공정 및 상기 처리실 내를 불활성 가스로 퍼지하는 공정을 교호적으로 수행하는 횟수를, 상기 원료 가스를 제거하는 공정에서 상기 처리실 내를 감압 배기하는 공정 및 상기 처리실 내를 불활성 가스로 퍼지하는 공정을 교호적으로 수행하는 횟수보다 많게 한다.

명세서

청구범위

청구항 1

처리실 내의 기관에 대하여 원료 가스를 공급하는 공정;

상기 처리실 내의 상기 원료 가스를 제거하는 공정;

상기 처리실 내의 상기 기관에 대하여 질화 수소계 가스를 포함하고 상기 원료 가스와는 화학 구조가 다른 반응 가스를 공급하는 공정; 및

상기 처리실 내의 상기 반응 가스를 제거하는 공정;

을 비동시(非同時)에 수행하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해 상기 기관 상에 막을 형성하는 공정을 포함하고,

상기 원료 가스를 제거하는 공정 및 상기 반응 가스를 제거하는 공정에서는 상기 처리실 내를 감압 배기하는 공정 및 상기 처리실 내를 불활성 가스로 퍼지하는 공정을 교호(交互)적으로 수행하고,

상기 반응 가스를 제거하는 공정에서 상기 처리실 내를 감압 배기하는 공정 및 상기 처리실 내를 불활성 가스로 퍼지하는 공정을 교호적으로 수행하는 횟수를, 상기 원료 가스를 제거하는 공정에서 상기 처리실 내를 감압 배기하는 공정 및 상기 처리실 내를 불활성 가스로 퍼지하는 공정을 교호적으로 수행하는 횟수보다 많게 하는 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 반응 가스를 제거하는 공정에서 상기 처리실 내를 불활성 가스로 퍼지할 때의 불활성 가스의 공급 유량을 상기 원료 가스를 제거하는 공정에서 상기 처리실 내를 불활성 가스로 퍼지할 때의 불활성 가스의 공급 유량보다 크게 하는 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 반응 가스를 제거하는 공정에서의 상기 처리실 내의 단위 시간당의 압력 변화량을 상기 원료 가스를 제거하는 공정에서의 상기 처리실 내의 단위 시간당의 압력 변화량보다 크게 하는 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

처리실 내의 기관에 대하여 원료 가스를 공급하는 공정;

상기 처리실 내의 상기 원료 가스를 제거하는 공정;

상기 처리실 내의 상기 기관에 대하여 질화 수소계 가스를 포함하고 상기 원료 가스와는 화학 구조가 다른 제1 반응 가스를 공급하는 공정;

상기 처리실 내의 상기 제1 반응 가스를 제거하는 공정;

상기 처리실 내의 상기 기관에 대하여 상기 원료 가스 및 상기 제1 반응 가스와는 화학 구조가 다른 제2 반응 가스를 공급하는 공정; 및

상기 처리실 내의 상기 제2 반응 가스를 제거하는 공정;

을 동기(同期)시키지 않고 수행하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해 상기 기관 상에 막을 형성하는 공정을 포함하고,

상기 원료 가스를 제거하는 공정, 상기 제1 반응 가스를 제거하는 공정 및 상기 제2 반응 가스를 공급하는 공정에서는 상기 처리실 내를 감압 배기하는 공정 및 상기 처리실 내를 불활성 가스로 퍼지하는 공정을 교호적으로 수행하고,

상기 제1 반응 가스를 제거하는 공정에서 상기 처리실 내를 감압 배기하는 공정 및 상기 처리실 내를 불활성 가스로 퍼지하는 공정을 교호적으로 수행하는 횟수를, 상기 원료 가스를 제거하는 공정 및 상기 제2 반응 가스를 제거하는 공정에서 상기 처리실 내를 감압 배기하는 공정 및 상기 처리실 내를 불활성 가스로 퍼지하는 공정을 교호적으로 수행하는 횟수보다 많게 하는 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 제1 반응 가스를 제거하는 공정에서 상기 처리실 내를 불활성 가스로 퍼지할 때의 불활성 가스의 유량을, 상기 원료 가스를 제거하는 공정 및 상기 제2 반응 가스를 제거하는 공정에서 상기 처리실 내를 불활성 가스로 퍼지할 때의 불활성 가스의 유량보다 크게 하는 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 제1 반응 가스를 제거하는 공정에서의 상기 처리실 내의 단위 시간당의 압력 변화량을, 상기 원료 가스를 제거하는 공정 및 상기 제2 반응 가스를 제거하는 공정에서의 상기 처리실 내의 단위 시간당의 압력 변화량보다 크게 하는 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

제1항에 있어서,

상기 반응 가스는 암모니아 가스, 히드라진 가스 및 디아젠 가스로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하는 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 18

기관을 수용하는 처리실;

상기 처리실 내에 원료 가스를 공급하는 원료 가스 공급계;

상기 처리실 내에 질화 수소계 가스를 포함하고 상기 원료 가스와는 화학 구조가 다른 반응 가스를 공급하는 반응 가스 공급계;

상기 처리실 내에 불활성 가스를 공급하는 불활성 가스 공급계;

상기 처리실 내를 배기하는 배기계; 및

상기 처리실 내의 기관에 대하여 상기 원료 가스를 공급하는 처리와, 상기 처리실 내의 상기 원료 가스를 제거하는 처리와, 상기 처리실 내의 상기 기관에 대하여 상기 반응 가스를 공급하는 처리와, 상기 처리실 내의 상기 반응 가스를 제거하는 처리를 비동시에 수행하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해 상기 기관 상에 막을 형성하는 처리를 수행시키고,

상기 원료 가스를 공급하는 처리 및 상기 반응 가스를 제거하는 처리에서는 상기 처리실 내를 감압 배기하는 처리와, 상기 처리실 내를 불활성 가스로 퍼지하는 처리를 교호적으로 수행시키고,

상기 반응 가스를 제거하는 처리에서 상기 처리실 내를 감압 배기하는 처리 및 상기 처리실 내를 불활성 가스로 퍼지하는 처리를 교호적으로 수행시키는 횟수를, 상기 원료 가스를 제거하는 처리에서 상기 처리실 내를 감압 배기하는 처리 및 상기 처리실 내를 불활성 가스로 퍼지하는 처리를 교호적으로 수행시키는 횟수보다 많게 하도록, 상기 원료 가스 공급계, 상기 반응 가스 공급계, 상기 불활성 가스 공급계 및 상기 배기계를 제어하도록 구성되는 제어부;

를 포함하는 기관 처리 장치.

청구항 19

처리실 내의 기관에 대하여 원료 가스를 공급하는 순서;

상기 처리실 내의 상기 원료 가스를 제거하는 순서;

상기 처리실 내의 상기 기관에 대하여 질화 수소계 가스를 포함하고 상기 원료 가스와는 화학 구조가 다른 반응 가스를 공급하는 순서; 및

상기 처리실 내의 상기 반응 가스를 제거하는 순서;

를 비동시에 수행하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해 상기 기관 상에 막을 형성하는 순서를 컴퓨터에 실행시키고,

상기 원료 가스를 공급하는 순서 및 상기 반응 가스를 제거하는 순서에서는 상기 처리실 내를 감압 배기하는 순서와, 상기 처리실 내를 불활성 가스로 퍼지하는 순서를 교호적으로 수행시키고,

상기 반응 가스를 제거하는 순서에서 상기 처리실 내를 감압 배기하는 순서 및 상기 처리실 내를 불활성 가스로 퍼지하는 순서를 교호적으로 수행시키는 횟수를, 상기 원료 가스를 제거하는 순서에서 상기 처리실 내를 감압 배기하는 순서 및 상기 처리실 내를 불활성 가스로 퍼지하는 순서를 교호적으로 수행시키는 횟수보다 많게 하는 프로그램을 기록한 컴퓨터 판독 가능한 기록 매체.

청구항 20

제1항에 있어서,

상기 반응 가스를 제거하는 공정에서 상기 처리실 내를 감압 배기하는 공정 및 상기 처리실 내를 불활성 가스로

퍼지하는 공정을 교호적으로 2회 이상 수행하고, 상기 원료 가스를 제거하는 공정에서 상기 처리실 내를 감압 배기하는 공정 및 상기 처리실 내를 불활성 가스로 퍼지하는 공정을 교호적으로 1회 수행하는 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 21

제7항에 있어서,

상기 제1 반응 가스를 제거하는 공정에서 상기 처리실 내를 감압 배기하는 공정 및 상기 처리실 내를 불활성 가스로 퍼지하는 공정을 교호적으로 2회 이상 수행하고, 상기 원료 가스를 제거하는 공정 및 상기 제2 반응 가스를 제거하는 공정에서 상기 처리실 내를 감압 배기하는 공정 및 상기 처리실 내를 불활성 가스로 퍼지하는 공정을 교호적으로 1회 수행하는 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 22

처리실 내의 기관에 대하여 원료 가스를 공급하는 공정;

상기 처리실 내의 상기 원료 가스를 제거하는 공정;

상기 처리실 내의 상기 기관에 대하여 질화 수소계 가스를 포함하고 상기 원료 가스와는 화학 구조가 다른 제1 반응 가스 및 상기 원료 가스 및 상기 제1 반응 가스와는 화학 구조가 다른 제2 반응 가스를 공급하는 공정; 및
상기 처리실 내의 상기 제1 반응 가스 및 상기 제2 반응 가스를 제거하는 공정;

을 동기시키지 않고 수행하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해 상기 기관 상에 막을 형성하는 공정을 포함하고,

상기 원료 가스를 제거하는 공정 및 상기 제1 반응 가스 및 상기 제2 반응 가스를 제거하는 공정에서는 상기 처리실 내를 감압 배기하는 공정과 상기 처리실 내를 불활성 가스로 퍼지하는 공정을 교호적으로 수행하고,

상기 제1 반응 가스 및 상기 제2 반응 가스를 제거하는 공정에서 상기 처리실 내를 감압 배기하는 공정 및 상기 처리실 내를 불활성 가스로 퍼지하는 공정을 교호적으로 수행하는 횟수를 상기 원료 가스를 제거하는 공정에서 상기 처리실 내를 감압 배기하는 공정 및 상기 처리실 내를 불활성 가스로 퍼지하는 공정을 교호적으로 수행하는 횟수보다 많게 하는 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 23

제22항에 있어서,

상기 제1 반응 가스 및 상기 제2 반응 가스를 제거하는 공정에서 상기 처리실 내를 불활성 가스로 퍼지할 때의 불활성 가스의 유량을, 상기 원료 가스를 제거하는 공정에서 상기 처리실 내를 불활성 가스로 퍼지할 때의 불활성 가스의 유량보다 크게 하는 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 24

제22항에 있어서,

상기 제1 반응 가스 및 상기 제2 반응 가스를 제거하는 공정에서의 상기 처리실 내의 단위 시간 당의 압력 변화량을, 상기 원료 가스를 제거하는 공정에서의 상기 처리실 내의 단위 시간 당의 압력 변화량보다 크게 하는 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 25

제22항에 있어서,

상기 제1 반응 가스 및 상기 제2 반응 가스를 제거하는 공정에서 상기 처리실 내를 감압 배기하는 공정 및 상기 처리실 내를 불활성 가스로 퍼지하는 공정을 교호적으로 2회 이상 수행하고, 상기 원료 가스를 제거하는 공정에서 상기 처리실 내를 감압 배기하는 공정 및 상기 처리실 내를 불활성 가스로 퍼지하는 공정을 교호적으로 1회 수행하는 반도체 장치의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 기판 상에 박막을 형성하는 공정을 포함하는 반도체 장치의 제조 방법, 기판 처리 장치 및 기록 매체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 예컨대 플래시 메모리나 DRAM 등의 반도체 장치(디바이스)의 제조 공정의 일 공정으로서, 기판에 대하여 원료 가스를 공급하는 공정 및 기판에 대하여 반응 가스를 공급하는 공정을 비동시에 수행하는 사이클을 소정 횟수 수행하여, 기판 상에 질화막이나 산질화막 등의 막을 형성하는 공정이 수행되는 경우가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 하지만 반도체 장치의 미세화나 구조의 삼차원화 등에 따라 기판의 표면적이 증가하면, 기판 상에 형성하는 막의 기판 면내(面內) 균일성이 저하되는 경우가 있다. 본 발명은 기판 상에 형성하는 막의 기판 면내 균일성을 향상시키는 기술을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0004] 본 발명의 일 형태에 의하면, 처리실 내의 기판에 대하여 원료 가스를 공급하는 공정; 상기 처리실 내의 상기 원료 가스를 제거하는 공정; 상기 처리실 내의 상기 기판에 대하여 질화 수소계 가스를 포함하고 상기 원료 가스와는 화학 구조가 다른 반응 가스를 공급하는 공정; 및 상기 처리실 내의 상기 반응 가스를 제거하는 공정;을 비동시(非同時)에 수행하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해 상기 기판 상에 막을 형성하는 공정을 포함하고, 상기 원료 가스를 제거하는 공정 및 상기 반응 가스를 제거하는 공정에서는 상기 처리실 내를 감압 배기하는 공정 및 상기 처리실 내를 불활성 가스로 퍼지하는 공정을 교호(交互)적으로 수행하고, 상기 반응 가스를 제거하는 공정에서 상기 처리실 내를 감압 배기하는 공정 및 상기 처리실 내를 불활성 가스로 퍼지하는 공정을 교호적으로 수행하는 횟수를, 상기 원료 가스를 제거하는 공정에서 상기 처리실 내를 감압 배기하는 공정 및 상기 처리실 내를 불활성 가스로 퍼지하는 공정을 교호적으로 수행하는 횟수보다 많게 하는 반도체 장치의 제조 방법이 제공된다.

[0005] 본 발명의 다른 형태에 의하면, 기판을 수용하는 처리실; 상기 처리실 내에 원료 가스를 공급하는 원료 가스 공급계; 상기 처리실 내에 질화 수소계 가스를 포함하고 상기 원료 가스와는 화학 구조가 다른 반응 가스를 공급하는 반응 가스 공급계; 상기 처리실 내에 불활성 가스를 공급하는 불활성 가스 공급계; 상기 처리실 내를 배기하는 배기계; 및 상기 처리실 내의 기판에 대하여 상기 원료 가스를 공급하는 처리와, 상기 처리실 내의 상기 원료 가스를 제거하는 처리와, 상기 처리실 내의 상기 기판에 대하여 상기 반응 가스를 공급하는 처리와, 상기 처리실 내의 상기 반응 가스를 제거하는 처리를 비동시에 수행하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해 상기 기판 상에 막을 형성하는 처리를 수행시키고, 상기 원료 가스를 공급하는 처리 및 상기 반응 가스를 제거하는 처리에서는 상기 처리실 내를 감압 배기하는 처리와, 상기 처리실 내를 불활성 가스로 퍼지하는 처리를 교호적으로 수행시키고, 상기 반응 가스를 제거하는 처리에서 상기 처리실 내를 감압 배기하는 처리 및 상기 처리실 내를 불활성 가스로 퍼지하는 처리를 교호적으로 수행시키는 횟수를, 상기 원료 가스를 제거하는 처리에서 상기 처리실 내를 감압 배기하는 처리 및 상기 처리실 내를 불활성 가스로 퍼지하는 처리를 교호적으로 수행시키는 횟수보다 많게 하도록, 상기 원료 가스 공급계, 상기 반응 가스 공급계, 상기 불활성 가스 공급계 및 상기 배기계를 제어하도록 구성되는 제어부;를 포함하는 기판 처리 장치가 제공된다.

[0006] 본 발명의 또 다른 형태에 의하면, 처리실 내의 기판에 대하여 원료 가스를 공급하는 순서; 상기 처리실 내의 상기 원료 가스를 제거하는 순서; 상기 처리실 내의 상기 기판에 대하여 질화 수소계 가스를 포함하고 상기 원료 가스와는 화학 구조가 다른 반응 가스를 공급하는 순서; 및 상기 처리실 내의 상기 반응 가스를 제거하는 순서;를 비동시에 수행하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해 상기 기판 상에 막을 형성하는 순서를 컴퓨터에 실행시키고, 상기 원료 가스를 공급하는 순서 및 상기 반응 가스를 제거하는 순서에서는 상기 처리실 내를 감압 배기하는 순서와, 상기 처리실 내를 불활성 가스로 퍼지하는 순서를 교호적으로 수행시키고, 상기 반응 가스를 제거하는 순서에서 상기 처리실 내를 감압 배기하는 순서 및 상기 처리실 내를 불활성 가스로 퍼지하는 순서를 교호적으로 수행시키는 횟수를, 상기 원료 가스를 제거하는 순서에서 상기 처리실 내를 감압 배기하는 순서 및 상기 처리실 내를 불활성 가스로 퍼지하는 순서를 교호적으로 수행시키는 횟수보다 많게 하는 프로그램을

기록한 컴퓨터 판독 가능한 기록 매체가 제공된다.

발명의 효과

본 발명에 의하면, 기관 상에 형성하는 막의 기관 면내 균일성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 일 실시 형태에서 바람직하게 이용되는 기관 처리 장치의 종형(縱型) 처리로의 개략 구성도이며, 처리로 부분을 종단면도(縱斷面圖)로 도시하는 도면.

도 2는 본 발명의 일 실시 형태에서 바람직하게 이용되는 기관 처리 장치의 종형 처리로의 개략 구성도이며, 처리로 부분을 도 1의 A-A선 단면도로 도시하는 도면.

도 3은 본 발명의 일 실시 형태에서 바람직하게 이용되는 기관 처리 장치의 컨트롤러의 개략 구성도이며, 컨트롤러의 제어계를 블록도로 도시하는 도면.

도 4는 본 발명의 일 실시 형태의 성막 시퀀스에서의 가스 공급 타이밍을 도시하는 도면.

도 5a 및 도 5b는 각각 본 발명의 일 실시 형태의 성막 시퀀스에서의 가스 공급 타이밍의 변형예1, 변형예2를 도시하는 도면.

도 6은 본 발명의 일 실시 형태의 성막 시퀀스에서의 가스 공급 타이밍의 변형예3을 도시하는 도면.

도 7은 본 발명의 일 실시 형태의 성막 시퀀스에서의 가스 공급 타이밍의 변형예4를 도시하는 도면.

도 8은 본 발명의 일 실시 형태의 성막 시퀀스에서의 가스 공급 타이밍의 변형예5를 도시하는 도면.

도 9a는 SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성과 웨이퍼의 표면적의 관계를 예시하는 도면, 도 9b는 SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성과 HCDS가스의 공급 유량의 관계를 예시하는 도면.

도 10a는 SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성과 NH₃가스의 공급 유량의 관계를 예시하는 도면, 도 10b는 SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성과 NH₃가스의 제거 방법의 관계를 예시하는 도면이다.

도 11a는 SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성과 NH₃가스 제거 시의 퍼지 스텝에서의 N₂가스의 공급 유량의 관계를 예시하는 도면, 도 11b는 SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성과, SiN막의 웨이퍼 면내 평균 막 두께와, NH₃가스 제거 시의 배큘(vacuum) 스텝과 퍼지 스텝을 교호적으로 수행하는 횟수의 관계를 예시하는 도면.

도 12는 SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성과 HCDS가스 제거 시의 배큘 스텝과 퍼지 스텝을 교호적으로 수행하는 횟수의 관계를 예시하는 도면.

도 13a는 보라진의 화학 구조식을 도시하는 도면, 도 13b는 보라진 화합물의 화학 구조식을 도시하는 도면, 도 13c는 n,n',n"-트리메틸보라진의 화학 구조식을 도시하는 도면, 도 13d는 n,n',n"-트리-n-프로필보라진의 화학 구조식을 도시하는 도면.

도 14a 및 도 14b는 각각 본 발명의 다른 실시 형태에서 바람직하게 이용되는 기관 처리 장치의 처리로의 개략 구성도이며, 처리로 부분을 종단면도로 도시하는 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

<본 발명의 일 실시 형태>

이하 본 발명의 일 실시 형태에 대하여 도 1 내지 도 3을 이용하여 설명한다.

(1) 기관 처리 장치의 구성

도 1에 도시하는 바와 같이 처리로(202)는 가열 수단(가열 기구)로서의 히터(207)를 포함한다. 히터(207)는 원통 형상이며, 보지판(保持板)으로서의 히터 베이스(도시되지 않음)에 지지되는 것에 의해 수직으로 설치된다. 히터(207)는 후술하는 바와 같이 가스를 열로 활성화(여기)시키는 활성화 기구(여기부)로서도 기능한다.

히터(207)의 내측에는 히터(207)와 동심원 형상으로 반응 용기(처리 용기)를 구성하는 반응관(203)이 배설(配設)된다. 반응관(203)은 예컨대 석영(SiO₂) 또는 탄화실리콘(SiC) 등의 내열성 재료로 이루어지고, 상단

이 폐색(閉塞)되고 하단이 개구(開口)된 원통 형상으로 형성된다. 반응관(203)의 통중공부(筒中空部)에는 처리실(201)이 형성된다. 처리실(201)은 기관으로서의 웨이퍼(200)를 후술하는 보트(217)에 의해 수평 자세로 수직 방향에 다단으로 정렬한 상태에서 수용 가능하도록 구성된다.

[0014] 처리실(201) 내에는 노즐(249a 내지 249d)이 반응관(203)의 하부를 관통하도록 설치된다. 노즐(249a 내지 249d)에는 가스 공급관(232a 내지 232d)이 각각 접속된다. 가스 공급관(232b)에는 가스 공급관(232e)이, 가스 공급관(232d)에는 가스 공급관(232f)이 접속된다. 이와 같이 반응관(203)에는 4개의 노즐(249a 내지 249d)과, 6개의 가스 공급관(232a 내지 232f)이 설치되고, 처리실(201) 내에 복수 종류, 여기서는 6종류의 가스를 공급할 수 있도록 구성된다.

[0015] 단 본 실시 형태의 처리로(202)는 전술한 형태에 한정되지 않는다. 예컨대 반응관(203)의 하방(下方)에 반응관(203)을 지지하는 금속제의 매니폴드를 설치하여 각 노즐을 매니폴드의 측벽을 관통하도록 설치해도 좋다. 이 경우, 매니폴드에 후술하는 배기관(231)을 더 설치해도 좋다. 이 경우에서도 배기관(231)을 매니폴드가 아닌 반응관(203)의 하부에 설치해도 좋다. 이와 같이 처리로(202)의 노구부(爐口部)를 금속제로 하고, 금속제의 노구부에 노즐 등을 설치해도 좋다.

[0016] 가스 공급관(232a 내지 232f)에는 상류 방향부터 순서대로 유량 제어기(유량 제어부)인 매스 플로우 컨트롤러(241a 내지 241f)(MFC) 및 개폐 밸브인 밸브(243a 내지 243f)가 각각 설치된다. 가스 공급관(232a 내지 232d)의 밸브(243a 내지 243d)보다 하류측에는 불활성 가스를 공급하는 가스 공급관(232g 내지 232j)이 각각 접속된다. 가스 공급관(232g 내지 232j)에는 상류 방향부터 순서대로 유량 제어기(유량 제어부)인 MFC(241g 내지 241j) 및 개폐 밸브인 밸브(243g 내지 243j)가 각각 설치된다.

[0017] 가스 공급관(232a, 232c, 232d)의 선단부(先端部)에는 노즐(249a, 249c, 249d)이 각각 접속된다. 노즐(249a, 249c, 249d)은 도 2에 도시하는 바와 같이 반응관(203)의 내벽과 웨이퍼(200) 사이에서의 원환(圓環) 형상의 공간에 반응관(203)의 내벽의 하부로부터 상부를 따라 웨이퍼(200)의 적재 방향 상방(上方)을 향하여 상승[立上]하도록 각각 설치된다. 즉 노즐(249a, 249c, 249d)은 웨이퍼(200)가 배열되는 웨이퍼 배열 영역의 측방(側方)의 웨이퍼 배열 영역을 수평하게 둘러싸는 영역에 웨이퍼 배열 영역을 따르도록 각각 설치된다. 노즐(249a, 249c, 249d)은 L자형의 롱 노즐로서 각각 구성되고, 이들의 각 수평부는 반응관(203)의 하부 측벽을 관통하도록 설치되고, 이들의 각 수직부는 적어도 웨이퍼 배열 영역의 일단측(一端側)으로부터 타단측(他端側)을 향하여 상승하도록 설치된다. 노즐(249a, 249c, 249d)의 측면에는 가스를 공급하는 가스 공급공(250a, 250c, 250d)이 각각 설치된다. 가스 공급공(250a, 250c, 250d)은 반응관(203)의 중심을 향하도록 각각 개구되고, 웨이퍼(200)를 향하여 가스를 공급하는 것이 가능하도록 이루어진다. 가스 공급공(250a, 250c, 250d)은 반응관(203)의 하부로부터 상부에 걸쳐서 복수 설치되고, 각각이 동일한 개구 면적을 가지고, 또한 같은 개구 피치로 설치된다.

[0018] 가스 공급관(232b)의 선단부에는 노즐(249b)이 접속된다. 노즐(249b)은 가스 분산 공간인 버퍼실(237) 내에 설치된다. 버퍼실(237)은 반응관(203)의 내벽과 웨이퍼(200) 사이에서의 원환 형상의 공간으로서 반응관(203) 내벽의 하부로부터 상부에 걸치는 부분에, 웨이퍼(200)의 적재 방향을 따라 설치된다. 즉 버퍼실(237)은 웨이퍼 배열 영역의 측방의 웨이퍼 배열 영역을 수평하게 둘러싸는 영역에 웨이퍼 배열 영역을 따르도록 설치된다. 버퍼실(237)의 웨이퍼(200)와 인접하는 벽의 단부(端部)에는 가스를 공급하는 가스 공급공(250e)이 설치된다. 가스 공급공(250e)은 반응관(203)의 중심을 향하도록 개구되고, 웨이퍼(200)를 향하여 가스를 공급하는 것이 가능하도록 이루어진다. 가스 공급공(250e)은 반응관(203)의 하부로부터 상부에 걸쳐서 복수 설치되고, 각각이 동일한 개구 면적을 가지고, 또한 같은 개구 피치로 설치된다.

[0019] 노즐(249b)은 버퍼실(237)의 가스 공급공(250e)이 설치된 단부와 반대측의 단부에 반응관(203)의 내벽의 하부로부터 상부를 따라 웨이퍼(200)의 적재 방향 상방을 향하여 상승하도록 설치된다. 즉 노즐(249b)은 웨이퍼(200)가 배열되는 웨이퍼 배열 영역의 측방의 웨이퍼 배열 영역을 수평하게 둘러싸는 영역에 웨이퍼 배열 영역을 따르도록 설치된다. 노즐(249b)은 L자형의 롱 노즐로서 구성되고, 그 수평부는 반응관(203)의 하부 측벽을 관통하도록 설치되고, 그 수직부는 적어도 웨이퍼 배열 영역의 일단측으로부터 타단측을 향하여 상승하도록 설치된다. 노즐(249b)의 측면에는 가스를 공급하는 가스 공급공(250b)이 설치된다. 가스 공급공(250b)은 버퍼실(237)의 중심을 향하도록 개구된다. 가스 공급공(250b)은 가스 공급공(250e)과 마찬가지로 반응관(203)의 하부로부터 상부에 걸쳐서 복수 설치된다. 버퍼실(237) 내와 처리실(201) 내의 차압(差壓)이 작은 경우, 복수의 가스 공급공(250b)의 개구 면적 및 개구 피치를 상류측(하부)으로부터 하류측(상부)에 걸쳐 각각 동일하게 하면 좋다. 또한 버퍼실(237) 내와 처리실(201) 내의 차압이 큰 경우, 가스 공급공(250b)의 개구 면적을 상류측으로부터 하류측을 향하여 서서히 크게 하거나, 가스 공급공(250b)의 개구 피치를 상류측으로부터 하류측을 향하여 서서히 작게

하면 좋다.

- [0020] 가스 공급공(250b)의 각각의 개구 면적이나 개구 피치를 상류측으로부터 하류측에 걸쳐서 전술한 바와 같이 조절하는 것에 의해 가스 공급공(250b)의 각각으로부터 유속의 차이는 있지만 유량이 거의 같은 양인 가스를 분출시키는 것이 가능해진다. 그리고 이들 복수의 가스 공급공(250b)의 각각으로부터 분출하는 가스를 일단 버퍼실(237) 내에 도입하는 것에 의해 버퍼실(237) 내에서 가스의 유속 차이의 균일화를 수행하는 것이 가능해진다. 복수의 가스 공급공(250b)의 각각으로부터 버퍼실(237) 내에 분출한 가스는 버퍼실(237) 내에서 각 가스의 입자 속도가 완화된 후, 복수의 가스 공급공(250e)으로부터 처리실(201) 내에 분출한다. 복수의 가스 공급공(250b)의 각각으로부터 버퍼실(237) 내에 분출한 가스는 가스 공급공(250e)의 각각으로부터 처리실(201) 내에 분출할 때에는 균일한 유량과 유속을 가지는 가스가 된다.
- [0021] 이와 같이 본 실시 형태에서는, 반응관(203)의 내벽과 적재된 복수의 웨이퍼(200)의 단부에 의해서 정의되는 원환 형상의 세로로 긴 공간 내, 즉 원통 형상의 공간 내에 배치한 노즐(249a 내지 249d) 및 버퍼실(237)을 경유하여 가스를 반응한다. 그리고 노즐(249a 내지 249d) 및 버퍼실(237)에 각각 개구된 가스 공급공(250a 내지 250e)으로부터 웨이퍼(200)의 근방에서 처음으로 반응관(203) 내에 가스를 분출시킨다. 그리고 반응관(203) 내에서의 가스의 주된 흐름을 웨이퍼(200)의 표면과 평행한 방향, 즉 수평 방향으로 한다. 이와 같은 구성으로 하는 것에 의해 각 웨이퍼(200)에 균일하게 가스를 공급할 수 있어, 각 웨이퍼(200)에 형성되는 박막의 막 두께 균일성을 향상시키는 것이 가능해진다. 웨이퍼(200)의 표면 상을 흐른 가스, 즉 반응 후의 잔류 가스는 배기구, 즉 후술하는 배기관(231)의 방향을 향하여 흐른다. 단 잔류 가스가 흐르는 방향은 배기구의 위치에 의해 적절히 특정되고, 수직 방향으로 한정되지 않는다.
- [0022] 가스 공급관(232a)으로부터는 소정 원소를 포함하는 원료 가스로서 예컨대 소정 원소로서의 Si 및 할로젠 원소를 포함하는 할로실란 원료 가스가 MFC(241a), 밸브(243a), 노즐(249a)을 개재하여 처리실(201) 내에 공급된다.
- [0023] 할로실란 원료 가스란 기체 상태의 할로실란 원료, 예컨대 상온 상압 하에서 액체 상태인 할로실란 원료를 기화하는 것에 의해 얻어지는 가스나, 상온 상압 하에서 기체 상태인 할로실란 원료 등을 말한다. 할로실란 원료란 할로젠기(基)를 포함하는 실란 원료를 말한다. 할로젠기에는 클로로기, 플루오로기, 브로모기 등이 포함된다. 즉 할로젠기에는 염소(Cl), 불소(F), 브롬(Br) 등의 할로젠 원소가 포함된다. 할로실란 원료는 할로겐화물의 일종이라고도 할 수 있다. 본 명세서에서 「원료」라는 단어를 이용한 경우는 「액체 상태인 액체 원료」를 의미하는 경우, 「기체 상태인 원료 가스」를 의미하는 경우 또는 그 양방(兩方)을 의미하는 경우가 있다.
- [0024] 할로실란 원료 가스로서는 예컨대 Si 및 Cl을 포함하는 원료 가스, 즉 클로로실란 원료 가스를 이용할 수 있다. 클로로실란 원료 가스로서는 예컨대 헥사클로로디실란(Si_2Cl_6 , 약칭: HCDS) 가스를 이용할 수 있다. HCDS와 같이 상온 상압 하에서 액체 상태인 액체 원료를 이용하는 경우에는 액체 원료를 기화기나 버블러 등의 기화 시스템에 의해 기화하여 원료 가스(HCDS가스)로서 공급한다.
- [0025] 가스 공급관(232b)으로부터는 원료 가스와는 화학 구조(분자 구조)가 다른 반응 가스로서 예컨대 질소 함유 가스가 MFC(241b), 밸브(243b), 노즐(249b), 버퍼실(237)을 개재하여 처리실(201) 내에 공급된다. 질소 함유 가스로서는 예컨대 질화수소계 가스를 이용할 수 있다. 질화수소계 가스는 후술하는 기관 처리 공정에서 질화 가스, 즉 N소스로서 작용한다. 질화수소계 가스로서는 예컨대 암모니아(NH_3) 가스를 이용할 수 있다.
- [0026] 가스 공급관(232e)으로부터는 원료 가스와는 화학 구조가 다른 반응 가스로서 예컨대 산소 함유 가스가 MFC(241e), 밸브(243e), 가스 공급관(232b), 노즐(249b), 버퍼실(237)을 개재하여 처리실(201) 내에 공급된다. 산소 함유 가스는 후술하는 기관 처리 공정에서 산화 가스, 즉 O소스로서 작용한다. 산소 함유 가스로서는 예컨대 산소(O_2) 가스를 이용할 수 있다.
- [0027] 가스 공급관(232c)으로부터는 원료 가스와는 화학 구조가 다른 반응 가스로서 예컨대 탄소 함유 가스가 MFC(241c), 밸브(243c), 노즐(249c)을 개재하여 처리실(201) 내에 공급된다. 탄소 함유 가스로서는 예컨대 탄화수소계 가스를 이용할 수 있다. 탄화수소계 가스는 C 및 H의 2원소만으로 구성되는 물질이라고도 할 수 있고, 후술하는 기관 처리 공정에서 C소스로서 작용한다. 탄화수소계 가스로서는 예컨대 프로펠렌(C_3H_6) 가스를 이용할 수 있다.
- [0028] 가스 공급관(232d)으로부터는 원료 가스와는 화학 구조가 다른 반응 가스로서 예컨대 보라진환(環) 골격 비함유의 붕소 함유 가스가 MFC(241d), 밸브(243d), 노즐(249d)을 개재하여 처리실(201) 내에 공급된다. 보라진환 골격 비함유의 붕소 함유 가스로서는 예컨대 보란계 가스를 이용할 수 있다.

- [0029] 보란계 가스란 기체 상태의 보란 화합물, 예컨대 상온 상압 하에서 액체 상태인 보란 화합물을 기화하는 것에 의해 얻어지는 가스나, 상온 상압 하에서 기체 상태인 보란 화합물 등을 말한다. 보란 화합물에는 B와 할로젠 원소를 포함하는 할로보란 화합물, 예컨대 B 및 Cl을 포함하는 클로로보란 화합물이 포함된다. 또한 보란 화합물에는 모노보란(BH₃)이나 디보란(B₂H₆)과 같은 보란(붕화 수소)이나, 보란의 H를 다른 원소 등으로 치환한 형태의 보란 화합물(보란 유도체)이 포함된다. 보란계 가스는 후술하는 기관 처리 공정에서 B소스로서 작용한다. 보란계 가스로서는 예컨대 트리클로로보란(BCl₃) 가스를 이용할 수 있다. BCl₃가스는 후술하는 보라진 화합물을 포함하지 않는 붕소 함유 가스, 즉 비(非)보라진계의 붕소 함유 가스다.
- [0030] 가스 공급관(232f)으로부터는 원료 가스와는 화학 구조가 다른 반응 가스로서 예컨대 보라진환 골격을 포함하는 가스가 MFC(241f), 밸브(243f), 가스 공급관(232d), 노즐(249d)을 개재하여 처리실(201) 내에 공급된다. 보라진환 골격을 포함하는 가스로서는 예컨대 보라진환 골격 및 유기 리간드를 포함하는 가스, 즉 유기 보라진계 가스를 이용할 수 있다.
- [0031] 유기 보라진계 가스로서는 예컨대 유기 보라진 화합물인 알킬보라진 화합물을 포함하는 가스를 이용할 수 있다. 유기 보라진계 가스를 보라진 화합물 가스 또는 보라진계 가스라고도 칭할 수 있다.
- [0032] 여기서 보라진이란 B, N 및 H의 3원소로 구성되는 복소환식(複素環式) 화합물이며, 조성식은 B₃H₆N₃로 나타낼 수 있고, 도 13a에 도시하는 화학 구조식으로 나타낼 수 있다. 보라진 화합물은 3개의 B와 3개의 N으로 구성되는 보라진환을 구성하는 보라진환 골격(보라진 골격이라고도 부른다)을 포함하는 화합물이다. 유기 보라진 화합물은 C를 포함하는 보라진 화합물이며, C를 포함하는 리간드, 즉 유기 리간드를 포함하는 보라진 화합물이라고도 할 수 있다. 알킬보라진 화합물은 알킬기를 포함하는 보라진 화합물이며, 알킬기를 유기 리간드로서 포함하는 보라진 화합물이라고도 할 수 있다. 알킬보라진 화합물은 보라진에 포함되는 6개의 H 중 적어도 어느 하나를 1개 이상의 C를 포함하는 탄화수소로 치환한 것이며, 도 13b에 도시하는 화학 구조식으로 나타낼 수 있다. 여기서 도 13b에 도시하는 화학 구조식 중의 R₁ 내지 R₆은 H이거나 또는 1개 내지 4개의 C를 포함하는 알킬기다. R₁ 내지 R₆은 같은 종류의 알킬기이어도 좋고 다른 종류의 알킬기이어도 좋다. 단 R₁ 내지 R₆은 그 전체가 H인 경우를 제외한다. 알킬보라진 화합물은 보라진환을 구성하는 보라진환 골격을 포함하고, B, N, H 및 C를 포함하는 물질이라고도 할 수 있다. 또한 알킬보라진 화합물은 보라진환 골격을 포함하고 알킬 리간드를 포함하는 물질이라고도 할 수 있다. 또한 R₁ 내지 R₆은 H이거나 또는 1개 내지 4개의 C를 포함하는 알케닐기, 알킬닐기이어도 좋다. R₁ 내지 R₆은 같은 종류의 알케닐기, 알킬닐기이어도 좋고, 다른 종류의 알케닐기, 알킬닐기이어도 좋다. 단 R₁ 내지 R₆은 그 전체가 H인 경우를 제외한다.
- [0033] 보라진계 가스는 후술하는 기관 처리 공정에서 B소스로서도 작용하고, N소스로서도 작용하고, C소스로서도 작용한다.
- [0034] 보라진계 가스로서는 예컨대 n,n',n"-트리메틸보라진(약칭: TMB) 가스, n,n',n"-트리에틸보라진(약칭: TEB) 가스, n,n',n"-트리-n-프로필보라진(약칭: TPB) 가스, n,n',n"-트리아이소프로필보라진(약칭: TIPB) 가스, n,n',n"-트리-n-부틸보라진(약칭: TBB) 가스, n,n',n"-트리아이소부틸보라진(약칭: TIBB) 가스 등을 이용할 수 있다. TMB는 도 13b에 도시하는 화학 구조식 중의 R₁, R₃, R₅가 H이고 R₂, R₄, R₆이 메틸기인 도 13c에 도시하는 화학 구조식으로 나타내어지는 보라진 화합물이다. TEB는 도 13b에 도시하는 화학 구조식 중의 R₁, R₃, R₅가 H이고 R₂, R₄, R₆이 에틸기인 보라진 화합물이다. TPB는 도 13b에 도시하는 화학 구조식 중의 R₁, R₃, R₅가 H이고 R₂, R₄, R₆이 프로필기이며, 도 13(d)에 도시하는 화학 구조식으로 나타내어지는 보라진 화합물이다. TIPB는 도 13b에 도시하는 화학 구조식 중의 R₁, R₃, R₅가 H이고 R₂, R₄, R₆이 이소프로필기인 보라진 화합물이다. TIBB는 도 13b에 도시하는 화학 구조식 중의 R₁, R₃, R₅가 H이고 R₁, R₃, R₅가 이소부틸기인 보라진 화합물이다.
- [0035] TMB 등과 같이 상온 상압 하에서 액체 상태인 보라진 화합물을 이용하는 경우에는 액체 상태의 보라진 화합물을 기화기나 버블러 등의 기화 시스템에 의해 기화하여 보라진계 가스(TMB가스 등)로서 공급한다.
- [0036] 가스 공급관(232g 내지 232j)으로부터는 불활성 가스로서 예컨대 질소(N₂) 가스가 각각 MFC(241g 내지 241j), 밸브(243g 내지 243j), 가스 공급관(232a 내지 232d), 노즐(249a 내지 249d), 퍼퍼실(237)을 개재하여 처리실(201) 내에 공급된다.

- [0037] 각 가스 공급관으로부터 전술한 바와 같은 가스를 각각 흘리는 경우, 주로 가스 공급관(232a), MFC(241a), 밸브(243a)에 의해 소정 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 원료 가스 공급계가 구성된다. 노즐(249a)을 원료 가스 공급계에 포함시켜서 생각해도 좋다. 원료 가스 공급계를 원료 공급계라고도 칭할 수 있다. 가스 공급관(232a)으로부터 할로실란 원료 가스를 흘리는 경우, 원료 가스 공급계를 할로실란 원료 가스 공급계 또는 할로실란 원료 공급계라고도 칭할 수 있다.
- [0038] 또한 주로 가스 공급관(232b), MFC(241b), 밸브(243b)에 의해 질소 함유 가스를 공급하는 질소 함유 가스 공급계가 구성된다. 노즐(249b), 버퍼실(237)을 질소 함유 가스 공급계에 포함시켜서 생각해도 좋다. 질소 함유 가스 공급계를 질화 가스 공급계 또는 질화제 공급계라고도 칭할 수 있다. 가스 공급관(232b)으로부터 질화수소계 가스를 흘리는 경우, 질소 함유 가스 공급계를 질화수소계 가스 공급계 또는 질화수소 공급계라고도 칭할 수 있다.
- [0039] 또한 주로 가스 공급관(232e), MFC(241e), 밸브(243e)에 의해 산소 함유 가스를 공급하는 산소 함유 가스 공급계가 구성된다. 가스 공급관(232b)의 가스 공급관(232e)과의 접속부보다 하류측 및 노즐(249b), 버퍼실(237)을 산소 함유 가스 공급계에 포함시켜서 생각해도 좋다. 산소 함유 가스 공급계를 산화 가스 공급계 또는 산화제 공급계라고도 칭할 수 있다.
- [0040] 또한 주로 가스 공급관(232c), MFC(241c), 밸브(243c)에 의해 탄소 함유 가스를 공급하는 탄소 함유 가스 공급계가 구성된다. 노즐(249c)을 탄소 함유 가스 공급계에 포함시켜서 생각해도 좋다. 가스 공급관(232c)으로부터 탄화수소계 가스를 공급하는 경우, 탄소 함유 가스 공급계를 탄화수소계 가스 공급계 또는 탄화수소 공급계라고도 칭할 수 있다.
- [0041] 또한 주로 가스 공급관(232d), MFC(241d), 밸브(243d)에 의해 보라진환 골격 비함유의 붕소 함유 가스, 즉 비보라진계의 붕소 함유 가스를 공급하는 붕소 함유 가스 공급계가 구성된다. 노즐(249d)을 붕소 함유 가스 공급계에 포함시켜서 생각해도 좋다. 가스 공급관(232d)으로부터 보란계 가스를 흘리는 경우, 붕소 함유 가스 공급계를 보란계 가스 공급계 또는 보란 화합물공급계라고도 칭할 수 있다.
- [0042] 또한 주로 가스 공급관(232f), MFC(241f), 밸브(243f)에 의해 보라진환 골격을 포함하는 가스, 즉 보라진계 가스를 공급하는 보라진계 가스 공급계가 구성된다. 가스 공급관(232d)의 가스 공급관(232f)과의 접속부보다 하류측 및 노즐(249d)을 보라진계 가스 공급계에 포함시켜서 생각해도 좋다. 보라진계 가스 공급계를 유기 보라진계 가스 공급계 또는 보라진 화합물 공급계라고도 칭할 수 있다.
- [0043] 전술한 질소 함유 가스 공급계, 산소 함유 가스 공급계, 탄소 함유 가스 공급계, 붕소 함유 가스 공급계, 보라진계 가스 공급계 중 어느 하나 또는 모든 가스 공급계를 반응 가스를 공급하는 반응 가스 공급계라고도 칭할 수 있다.
- [0044] 또한 주로 가스 공급관(232g 내지 232j), MFC(241g 내지 241j), 밸브(243g 내지 243j)에 의해 불활성 가스 공급계가 구성된다. 불활성 가스 공급계를 퍼지 가스 공급계 또는 캐리어 가스 공급계라고도 칭할 수 있다.
- [0045] 버퍼실(237) 내에는 도 2에 도시하는 바와 같이 도전체로 이루어지고, 가늘고 긴 구조를 가지는 2개의 봉 형상 전극(269, 270)이 반응관(203)의 하부로부터 상부에 걸쳐 웨이퍼(200)의 적층 방향을 따라 배열된다. 봉 형상 전극(269, 270)의 각각은 노즐(249b)과 평행으로 설치된다. 봉 형상 전극(269, 270)의 각각은 상부로부터 하부에 걸쳐서 전극 보호관(275)에 의해 피복되는 것에 의해 보호된다. 봉 형상 전극(269, 270) 중 어느 일방(一方)은 정합기(272)를 개재하여 고주파 전원(273)에 접속되고, 타방(他方)은 기준 전위인 어스에 접속된다. 정합기(272)를 개재하여 고주파 전원(273)으로부터 봉 형상 전극(269, 270) 사이에 고주파(RF) 전력을 인가하는 것에 의해 봉 형상 전극(269, 270) 사이의 플라즈마 생성 영역(224)에 플라즈마가 생성된다. 주로 봉 형상 전극(269, 270), 전극 보호관(275)에 의해 플라즈마 발생기(플라즈마 발생부)로서의 플라즈마원(源)이 구성된다. 정합기(272), 고주파 전원(273)을 플라즈마원에 포함시켜서 생각해도 좋다. 플라즈마원은 후술하는 바와 같이 가스를 플라즈마 상태로 활성화[여기(勵起)]시키는 활성화 기구(여기부)로서 기능한다.
- [0046] 전극 보호관(275)은 봉 형상 전극(269, 270) 각각을 버퍼실(237) 내의 분위기와 격리한 상태에서 버퍼실(237) 내에 삽입할 수 있는 구조로 이루어진다. 전극 보호관(275)의 내부의 산소 농도가 외기(外氣)[대기(大氣)]의 산소 농도와 같은 정도면, 전극 보호관(275) 내에 각각 삽입된 봉 형상 전극(269, 270)은 히터(207)에 의한 열로 산화된다. 전극 보호관(275)의 내부에 N₂가스 등의 불활성 가스를 충전해두거나 불활성 가스 퍼지 기구를 이용하여 전극 보호관(275)의 내부를 N₂가스 등의 불활성 가스로 퍼지하는 것에 의해, 전극 보호관(275)의 내부의 산

소 농도를 저감시켜 봉 형상 전극(269, 270)의 산화를 방지할 수 있다.

- [0047] 반응관(203)에는 처리실(201) 내의 분위기를 배기하는 배기관(231)이 설치된다. 배기관(231)에는 처리실(201) 내의 압력을 검출하는 압력 검출기(압력 검출부)로서의 압력 센서(245) 및 압력 조절기(압력 조정부)로서의 APC(Auto Pressure Controller)밸브(244)를 개재하여 진공 배기 장치로서의 진공 펌프(246)가 접속된다. APC밸브(244)는 진공 펌프(246)를 작동시킨 상태에서 밸브를 개폐하는 것에 의해 처리실(201) 내의 진공 배기 및 진공 배기 정지를 수행할 수 있고 또한 진공 펌프(246)를 작동시킨 상태에서 압력 센서(245)에 의해 검출된 압력 정보에 기초하여 밸브 개도(開度)를 조절하는 것에 의해 처리실(201) 내의 압력을 조절할 수 있도록 구성되는 밸브다. 주로 배기관(231), APC밸브(244), 압력 센서(245)에 의해 배기계가 구성된다. 진공 펌프(246)를 배기계에 포함시켜서 생각해도 좋다.
- [0048] 반응관(203)의 하방에는 반응관(203)의 하단 개구를 기밀하게 폐색 가능한 노구 개체(蓋體)로서의 셸 캡(219)이 설치된다. 셸 캡(219)은 반응관(203)의 하단에 수직 방향 하측으로부터 당접(當接)되도록 구성된다. 셸 캡(219)은 예컨대 SUS 등의 금속으로 이루어지고, 원반 형상으로 형성된다. 셸 캡(219)의 상면(上面)에는 반응관(203)의 하단과 당접하는 셸 부재로서의 O링(220)이 설치된다. 셸 캡(219)의 처리실(201)과 반대측에는 후술하는 보트(217)를 회전시키는 회전 기구(267)가 설치된다. 회전 기구(267)의 회전축(255)은 셸 캡(219)을 관통하여 보트(217)에 접속된다. 회전 기구(267)는 보트(217)를 회전시키는 것에 의해 웨이퍼(200)를 회전시키도록 구성된다. 셸 캡(219)은 반응관(203)의 외부에 수직으로 설치된 승강 기구로서의 보트 엘리베이터(115)에 의해 수직 방향으로 승강되도록 구성된다. 보트 엘리베이터(115)는 셸 캡(219)을 승강시키는 것에 의해 보트(217)를 처리실(201) 내외로 반입 및 반출하는 것이 가능하도록 구성된다. 즉 보트 엘리베이터(115)는 보트(217), 즉 웨이퍼(200)를 처리실(201) 내외로 반송하는 반송 장치(반송 기구)로서 구성된다.
- [0049] 기관 지지구조로서의 보트(217)는 복수, 예컨대 25매 내지 200매의 웨이퍼(200)를 수평 자세에서 또한 서로 중심을 맞춘 상태에서 수직 방향에 정렬시켜서 다단으로 지지하도록, 즉 간격을 두고 배열되도록 구성된다. 보트(217)는 예컨대 석영이나 SiC 등의 내열성 재료로 이루어진다. 보트(217)의 하부에는 예컨대 석영이나 SiC 등의 내열성 재료로 이루어지는 단열판(218)이 수평 자세로 다단으로 지지된다. 이 구성에 의해 히터(207)로부터의 열이 셸 캡(219)측에 전달되기 어렵도록 이루어진다. 단 본 실시 형태는 전술한 형태에 한정되지 않는다. 예컨대 보트(217)의 하부에 단열판(218)을 설치하지 않고, 석영이나 SiC 등의 내열성 재료로 이루어지는 통 형상의 부재로서 구성된 단열통을 설치해도 좋다.
- [0050] 반응관(203) 내에는 온도 검출기로서의 온도 센서(263)가 설치된다. 온도 센서(263)에 의해 검출된 온도 정보에 기초하여 히터(207)로의 통전 상태를 조정하는 것에 의해, 처리실(201) 내의 온도가 원하는 온도 분포가 되도록 구성된다. 온도 센서(263)는 노즐(249a 내지 249d)과 마찬가지로 L자형으로 구성되고, 반응관(203)의 내벽을 따라 설치된다.
- [0051] 도 3에 도시하는 바와 같이 제어부(제어 수단)인 컨트롤러(121)는 CPU(121a)(Central Processing Unit), RAM(121b)(Random Access Memory), 기억 장치(121c), I/O 포트(121d)를 구비한 컴퓨터로서 구성된다. RAM(121b), 기억 장치(121c), I/O 포트(121d)는 내부 버스(121e)를 개재하여 CPU(121a)와 데이터 교환 가능하도록 구성된다. 컨트롤러(121)에는 예컨대 터치패널 등으로서 구성된 입출력 장치(122)가 접속된다.
- [0052] 기억 장치(121c)는 예컨대 플래시 메모리, HDD(Hard Disk Drive) 등으로 구성된다. 기억 장치(121c) 내에는 기관 처리 장치의 동작을 제어하는 제어 프로그램이나 후술하는 기관 처리의 순서나 조건 등이 기재된 프로세스 레시피 등이 판독 가능하도록 격납된다. 프로세스 레시피는 후술하는 기관 처리 공정에서의 각 순서를 컨트롤러(121)에 실행시켜 소정의 결과를 얻을 수 있도록 조합된 것이며, 프로그램으로서 기능한다. 이하 프로세스 레시피나 제어 프로그램 등을 총칭하여 단순히 프로그램이라고도 부른다. 본 명세서에서 프로그램이라는 단어를 이용한 경우는 프로세스 레시피 단체(單體)만을 포함하는 경우, 제어 프로그램 단체만을 포함하는 경우 또는 그 양방을 포함하는 경우가 있다. RAM(121b)은 CPU(121a)에 의해 판독된 프로그램이나 데이터 등이 일시적으로 보지되는 메모리 영역(work area)으로서 구성된다.
- [0053] I/O 포트(121d)는 전술한 MFC(241a 내지 241j), 밸브(243a 내지 243j), 압력 센서(245), APC밸브(244), 진공 펌프(246), 히터(207), 온도 센서(263), 고주파 전원(273), 정합기(272), 회전 기구(267), 보트 엘리베이터(115) 등에 접속된다.
- [0054] CPU(121a)는 기억 장치(121c)로부터 제어 프로그램을 판독하여 실행하는 것과 함께 입출력 장치(122)로부터의 조작 커맨드의 입력 등에 따라 기억 장치(121c)로부터 프로세스 레시피를 판독하도록 구성된다. CPU(121a)는 판

독한 프로세스 레시피의 내용을 따르도록 MFC(241a 내지 241j)에 의한 각종 가스의 유량 조정 동작, 밸브(243a 내지 243j)의 개폐 동작, APC밸브(244)의 개폐 동작 및 압력 센서(245)에 기초하는 APC밸브(244)에 의한 압력 조정 동작, 진공 펌프(246)의 기동 및 정지, 온도 센서(263)에 기초하는 히터(207)의 온도 조정 동작, 고주파 전원(273)의 전력 공급, 정합기(272)에 의한 임피던스 조정 동작, 회전 기구(267)에 의한 보트(217)의 회전 및 회전 속도 조절 동작, 보트 엘리베이터(115)에 의한 보트(217)의 승강 동작 등을 제어하도록 구성된다.

[0055] 컨트롤러(121)는 전용의 컴퓨터로서 구성되는 경우에 한정되지 않고, 범용의 컴퓨터로서 구성되어도 좋다. 예컨대 전술한 프로그램을 격납한 외부 기억 장치(123)[예컨대 자기(磁氣) 테이프, 플렉시블 디스크나 하드 디스크 등의 자기 디스크, CD나 DVD 등의 광(光)디스크, MO 등의 광자기 디스크, USB메모리나 메모리 카드 등의 반도체 메모리]를 준비하고, 외부 기억 장치(123)를 이용하여 범용의 컴퓨터에 프로그램을 인스톨하는 것 등에 의해 본 실시 형태의 컨트롤러(121)를 구성할 수 있다. 단 컴퓨터에 프로그램을 공급하기 위한 수단은 외부 기억 장치(123)를 개재하여 공급하는 경우에 한정되지 않는다. 예컨대 인터넷이나 전용 회선 등의 통신 수단을 이용하여 외부 기억 장치(123)를 개재하지 않고 프로그램을 공급해도 좋다. 기억 장치(121c)나 외부 기억 장치(123)는 컴퓨터 판독 가능한 기록 매체로서 구성된다. 이하 이들을 총칭하여 단순히 기록 매체라고도 부른다. 본 명세서에서 기록 매체라는 단어를 이용한 경우는 기억 장치(121c) 단체만을 포함하는 경우, 외부 기억 장치(123) 단체만을 포함하는 경우 또는 그 양방을 포함하는 경우가 있다.

[0056] (2) 기관 처리 공정

[0057] 전술한 기관 처리 장치를 이용하여 반도체 장치(디바이스)의 제조 공정의 일 공정으로서 기관 상에 막을 형성하는 시퀀스에 대하여 도 4를 이용하여 설명한다. 이하의 설명에서 기관 처리 장치를 구성하는 각(各) 부(部)의 동작은 컨트롤러(121)에 의해 제어된다.

[0058] 도 4에 도시하는 성막 시퀀스에서는, 처리실(201) 내의 기관으로서의 웨이퍼(200)에 대하여 원료 가스로서 HCDS 가스를 공급하는 공정; 처리실(201) 내의 HCDS가스를 제거하는 공정; 처리실(201) 내의 웨이퍼(200)에 대하여 HCDS가스와는 화학 구조가 다른 반응 가스로서 NH_3 가스를 공급하는 공정; 및 처리실(201) 내의 NH_3 가스를 제거하는 공정;을 비동시에, 즉 동기시키지 않고 수행하는 사이클을 소정 횟수(n 회) 수행하는 것에 의해, 웨이퍼(200) 상에 Si 및 N을 포함하는 막으로서 실리콘 질화막(SiN 막)을 형성한다.

[0059] 여기서 NH_3 가스를 제거하는 공정에서는 처리실(201) 내를 감압 배기하는 공정 및 처리실(201) 내를 불활성 가스로 퍼지하는 공정을 교호적으로 반복한다.

[0060] 또한 전술한 사이클을 소정 횟수 수행한다란 사이클을 1회 또는 복수 회 수행하는 것을 의미한다. 즉 사이클을 1회 이상 수행하는 것을 의미한다. 도 4는 전술한 사이클을 n 회 반복하는 예를 도시한다.

[0061] 본 명세서에서 「웨이퍼」라는 단어를 이용한 경우는 「웨이퍼 그 자체」를 의미하는 경우나, 「웨이퍼와 그 표면에 형성된 소정의 층이나 막 등의 적층체(집합체)」를 의미하는 경우, 즉 표면에 형성된 소정의 층이나 막 등을 포함시켜서 웨이퍼라고 칭하는 경우가 있다. 또한 본 명세서에서 「웨이퍼의 표면」이라는 단어를 이용한 경우는 「웨이퍼 그 자체의 표면(노출면)」을 의미하는 경우나, 「웨이퍼 상에 형성된 소정의 층이나 막 등의 표면, 즉 적층체로서의 웨이퍼의 최표면(最表面)」을 의미하는 경우가 있다.

[0062] 따라서 본 명세서에서 「웨이퍼에 대하여 소정의 가스를 공급한다」고 기재한 경우는 「웨이퍼 그 자체의 표면(노출면)에 대하여 소정의 가스를 직접 공급한다」는 것을 의미하는 경우나, 「웨이퍼 상에 형성되는 층이나 막 등에 대하여, 즉 적층체로서의 웨이퍼의 최표면에 대하여 소정의 가스를 공급한다」는 것을 의미하는 경우가 있다. 또한 본 명세서에서 「웨이퍼 상에 소정의 층(또는 막)을 형성한다」고 기재한 경우는 「웨이퍼 그 자체의 표면(노출면) 상에 소정의 층(또는 막)을 직접 형성한다」는 것을 의미하는 경우나, 「웨이퍼 상에 형성되는 층이나 막 등의 상, 즉 적층체로서의 웨이퍼의 최표면 상에 소정의 층(또는 막)을 형성한다」는 것을 의미하는 경우가 있다.

[0063] 본 명세서에서 「기관」이라는 단어를 이용한 경우도 「웨이퍼」라는 단어를 이용한 경우와 마찬가지로, 그 경우, 상기 설명에서 「웨이퍼」를 「기관」으로 치환해서 생각하면 좋다.

[0064] (웨이퍼 차지 및 보트 로드)

[0065] 복수의 웨이퍼(200)가 보트(217)에 장전(裝填)(웨이퍼 차지)된다. 그 후, 도 1에 도시하는 바와 같이 복수의 웨이퍼(200)를 지지한 보트(217)는 보트 엘리베이터(115)에 의해 들어올려져 처리실(201) 내에 반입(보트 로드)된

다. 이 상태에서 썰 캡(219)은 0링(220)을 개재하여 반응관(203)의 하단을 밀봉한 상태가 된다.

[0066] (압력 조정 및 온도 조정)

[0067] 처리실(201) 내의 압력, 즉 웨이퍼(200)가 존재하는 공간의 압력이 원하는 압력(진공도)이 되도록 진공 펌프(246)에 의해 진공 배기된다. 이 때 처리실(201) 내의 압력은 압력 센서(245)로 측정되고, 측정된 압력 정보에 기초하여 APC밸브(244)가 피드백 제어된다. 또한 도 4에 도시하는 APC밸브의 「OPEN」 「CLOSE」란 단순히 APC밸브(244)의 개폐 상태를 나타내는 것이며, 그 개도를 나타내는 것은 아니다. 진공 펌프(246)는 적어도 웨이퍼(200)에 대한 처리가 종료될 때까지의 사이는 상시 작동시킨 상태를 유지한다. 또한 처리실(201) 내의 웨이퍼(200)가 원하는 온도가 되도록 히터(207)에 의해 가열된다. 이 때 처리실(201) 내가 원하는 온도 분포가 되도록 온도 센서(263)가 검출한 온도 정보에 기초하여 히터(207)로의 통전 상태가 피드백 제어된다. 히터(207)에 의한 처리실(201) 내의 가열은 적어도 웨이퍼(200)에 대한 처리가 종료될 때까지의 사이는 계속해서 수행된다. 또한 회전 기구(267)에 의한 보트(217) 및 웨이퍼(200)의 회전을 시작한다. 회전 기구(267)에 의한 보트(217) 및 웨이퍼(200)의 회전은 적어도 웨이퍼(200)에 대한 처리가 종료될 때까지의 사이는 계속해서 수행된다.

[0068] (SiN막 형성 공정)

[0069] 그 후, 다음 2개의 스텝, 즉 스텝1 및 스텝2를 순차 실행한다.

[0070] [스텝1](HCDS가스 공급)

[0071] 밸브(243a)를 열고 가스 공급관(232a) 내에 HCDS가스를 흘린다. HCDS가스는 MFC(241a)에 의해 유량 조정되어 가스 공급공(250a)으로부터 처리실(201) 내에 공급되고 배기관(231)으로부터 배기된다. 이 때 웨이퍼(200)에 대하여 HCDS가스가 공급된다. 이 때 동시에 밸브(243g)를 열고 가스 공급관(232g) 내에 N₂가스를 흘린다. N₂가스는 MFC(241g)에 의해 유량 조정되어 HCDS가스와 함께 처리실(201) 내에 공급되고 배기관(231)으로부터 배기된다.

[0072] 또한 노즐(249b 내지 249d), 버퍼실(237) 내로의 HCDS가스의 침입을 방지하기 위해서 밸브(243h 내지 243j)를 열고 가스 공급관(232h 내지 232j) 내에 N₂가스를 흘린다. N₂가스는 가스 공급관(232b 내지 232d), 노즐(249b 내지 249d), 버퍼실(237)을 개재하여 처리실(201) 내에 공급되고, 배기관(231)으로부터 배기된다.

[0073] 이 때 APC밸브(244)를 적절히 조정하여 처리실(201) 내의 압력을 예컨대 1Pa 내지 2,666Pa, 바람직하게는 67Pa 내지 1,333Pa의 범위 내의 압력으로 한다. MFC(241a)로 제어하는 HCDS가스의 공급 유량은 예컨대 1sccm 내지 2,000sccm, 바람직하게는 10sccm 내지 1,000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. MFC(241g 내지 241j)로 제어하는 N₂가스의 공급 유량은 각각 예컨대 100sccm 내지 10,000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. HCDS가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급하는 시간, 즉 가스 공급 시간[조사(照射) 시간]은 예컨대 1초 내지 120초, 바람직하게는 1초 내지 60초의 범위 내의 시간으로 한다. 히터(207)의 온도는 웨이퍼(200)의 온도가 예컨대 250℃ 내지 700℃, 바람직하게는 300℃ 내지 650℃, 보다 바람직하게는 350℃ 내지 600℃의 범위 내의 온도가 될 수 있는 온도로 설정한다.

[0074] 웨이퍼(200)의 온도가 250℃ 미만이면, 웨이퍼(200) 상에 HCDS가 화학 흡착하기 어려워져 실용적인 성막 속도를 얻지 못하는 경우가 있다. 웨이퍼(200)의 온도를 250℃ 이상으로 하는 것에 의해 이를 해소하는 것이 가능해진다. 웨이퍼(200)의 온도를 300℃ 이상 또한 350℃ 이상으로 하는 것에 의해 웨이퍼(200) 상에 HCDS를 보다 충분히 흡착시키는 것이 가능해지고, 보다 충분한 성막 속도를 얻을 수 있다.

[0075] 웨이퍼(200)의 온도가 700℃를 초과하면, CVD반응이 강해지는[기상(氣相) 반응이 지배적이 되는] 것에 의해 막 두께 균일성이 악화되기 쉬워지고, 그 제어가 곤란해진다. 웨이퍼(200)의 온도를 700℃ 이하로 하는 것에 의해 막 두께 균일성의 악화를 억제할 수 있고, 그 제어가 가능해진다. 특히 웨이퍼(200)의 온도를 650℃ 이하 또한 600℃ 이하로 하는 것에 의해 표면 반응이 지배적이 되어 막 두께 균일성을 확보하기 쉬워지고, 그 제어가 용이해진다.

[0076] 따라서 웨이퍼(200)의 온도는 250℃ 내지 700℃, 바람직하게는 300℃ 내지 650℃ 보다 바람직하게는 350℃ 내지 600℃의 범위 내의 온도로 하는 것이 좋다.

[0077] 전술한 조건 하에서 웨이퍼(200)에 대하여 HCDS가스를 공급하는 것에 의해 웨이퍼(200)[표면의 하지막(下地膜)] 상에 제1층으로서 예컨대 1원자층 미만 내지 수원자층 정도의 두께의 Cl을 포함하는 Si함유층이 형성된다. Cl을 포함하는 Si함유층은 Cl을 포함하는 Si층이어도 좋고, HCDS가스의 흡착층이어도 좋고, 그 양방을 포함해도 좋다.

- [0078] Cl을 포함하는 Si층이란 Si에 의해 구성되고 Cl을 포함하는 연속적인 층 외에, 불연속적인 층이나 이들이 중첩되어 이루어지는 Cl을 포함하는 Si박막도 포함하는 총칭이다. Si에 의해 구성되고 Cl을 포함하는 연속적인 층을 Cl을 포함하는 Si박막이라고 부르는 경우도 있다. Cl을 포함하는 Si층을 구성하는 Si는 Cl과의 결합이 완전히 분리되지 않은 것 외에 Cl과의 결합이 완전히 분리된 것도 포함한다.
- [0079] HCDS가스의 흡착층은 HCDS가스의 가스 분자가 연속적인 흡착층 외에 불연속적인 흡착층도 포함한다. 즉 HCDS가스의 흡착층은 HCDS분자로 구성되는 1분자층 또는 1분자층 미만의 두께의 흡착층을 포함한다. HCDS가스의 흡착층을 구성하는 HCDS분자는 Si와 Cl의 결합이 일부 분리된 것도 포함한다. 즉 HCDS가스의 흡착층은 HCDS가스의 물리 흡착층이어도 좋고 HCDS가스의 화학 흡착층이어도 좋고 그 양방을 포함해도 좋다.
- [0080] 여기서 1원자층 미만의 두께의 층이란 불연속적으로 형성되는 원자층을 의미하고, 1원자층의 두께의 층이란 연속적으로 형성되는 원자층을 의미한다. 1분자층 미만의 두께의 층이란 불연속적으로 형성되는 분자층을 의미하고, 1분자층의 두께의 층이란 연속적으로 형성되는 분자층을 의미한다. Cl을 포함하는 Si함유층은 Cl을 포함하는 Si층과 HCDS가스의 흡착층의 양방을 포함할 수 있다. 단 전술한 바와 같이 Cl을 포함하는 Si함유층에 대해서는 「1원자층」, 「수원자층」 등의 표현을 이용한다.
- [0081] HCDS가스가 자기분해(自己分解)(열분해)하는 조건 하, 즉 HCDS가스의 열분해 반응이 발생하는 조건 하에서는 웨이퍼(200) 상에 Si가 퇴적하는 것에 의해 Cl을 포함하는 Si층이 형성된다. HCDS가스가 자기분해(열분해)하지 않는 조건 하, 즉 HCDS가스의 열분해 반응이 발생하지 않는 조건 하에서는 웨이퍼(200) 상에 HCDS가스가 흡착하는 것에 의해 HCDS가스의 흡착층이 형성된다. 웨이퍼(200) 상에 HCDS가스의 흡착층을 형성하는 것보다 웨이퍼(200) 상에 Cl을 포함하는 Si층을 형성하는 것이 성막 레이트를 더 높게 할 수 있다는 관점에서는 바람직하다.
- [0082] 웨이퍼(200) 상에 형성되는 제1층의 두께가 수원자층을 초과하면, 후술하는 스텝2에서의 개질의 작용이 제1층의 전체에 전달되지 않는다. 또한 웨이퍼(200) 상에 형성 가능한 제1층의 두께의 최소값은 1원자층 미만이다. 따라서 제1층의 두께는 1원자층 미만에서 수원자층 정도로 하는 것이 바람직하다. 제1층의 두께를 1원자층 이하, 즉 1원자층 또는 1원자층 미만으로 하는 것에 의해 후술하는 스텝2에서의 개질 반응의 작용을 상대적으로 높일 수 있고, 스텝2에서의 개질 반응에 소요되는 시간을 단축할 수 있다. 스텝1에서의 제1층의 형성에 소요되는 시간도 단축할 수 있다. 결과적으로 1사이클당의 처리 시간을 단축할 수 있어, 토탈에서의 처리 시간을 단축하는 것도 가능해진다. 즉 성막 레이트를 높이는 것도 가능해진다. 또한 제1층의 두께를 1원자층 이하로 하는 것에 의해 막 두께 균일성의 제어성을 높이는 것도 가능해진다.
- [0083] (잔류 가스 제거)
- [0084] 제1층이 형성된 후, 밸브(243a)를 닫고 HCDS가스의 공급을 정지한다. 그리고 처리실(201) 내를 감압 배기하는 공정(이하 배قم 스텝이라고도 부른다) 및 처리실(201) 내를 불활성 가스로서의 N_2 가스로 퍼지하는 공정(이하 퍼지 스텝이라고도 부른다)을 교호적으로 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 처리실(201) 내에 잔류하는 미반응 또는 제1층의 형성에 기여한 후의 HCDS가스를 처리실(201) 내로부터 배제한다. 또한 스텝1에서의 잔류 가스 제거에서는 배قم 스텝과 퍼지 스텝을 교호적으로 1회 수행해도 좋고, 복수 회 수행해도 좋고, 또한 퍼지 스텝을 수행하지 않고 배قم 스텝만을 수행해도 좋고, 배قم 스텝을 수행하지 않고 퍼지 스텝만을 수행해도 좋다. 여기서는 배قم 스텝과 퍼지 스텝을 교호적으로 1회 수행하는 예에 대하여 설명한다. 배قم 스텝, 퍼지 스텝의 처리 순서나 처리 조건에 대해서는 후술하는 스텝2에서 구체적으로 설명한다.
- [0085] 원료 가스로서는 HCDS가스 외에 예컨대 테트라클로로실란, 즉 실리콘테트라클로라이드($SiCl_4$, 약칭: STC) 가스, 트리클로로실란($SiHCl_3$, 약칭: TCS) 가스, 디클로로실란(SiH_2Cl_2 , 약칭: DCS) 가스, 모노클로로실란(SiH_3Cl , 약칭: MCS) 가스 등의 무기 원료 가스 등을 이용할 수 있다. 불활성 가스로서는 N_2 가스 외에 예컨대 Ar가스, He가스, Ne가스, Xe가스 등의 희가스를 이용할 수 있다.
- [0086] [스텝2](NH_3 가스 공급)
- [0087] 스텝1이 종료된 후, 처리실(201) 내의 웨이퍼(200)에 대하여 열로 활성화시킨 NH_3 가스 또는 플라즈마로 활성화시킨 NH_3 가스를 공급한다.
- [0088] 열로 활성화시킨 NH_3 가스를 공급할 때에는 밸브(243b, 243g 내지 243j)의 개폐 제어를 스텝1에서의 밸브(243a, 243g 내지 243j)의 개폐 제어와 마찬가지로의 순서로 수행한다. MFC(241b)로 제어하는 NH_3 가스의 공급 유량은 예

컨대 100sccm 내지 10,000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. 처리실(201) 내의 압력은 예컨대 1Pa 내지 4,000Pa, 바람직하게는 1Pa 내지 3,000Pa의 범위 내의 압력으로 한다. 처리실(201) 내에서의 NH_3 가스의 분압은 예컨대 0.01Pa 내지 3,960Pa의 범위 내의 압력으로 한다. 처리실(201) 내의 압력을 이와 같은 비교적 높은 압력대로 하는 것에 의해 NH_3 가스를 논 플라즈마로 열적으로 활성화시키는 것이 가능해진다. NH_3 가스는 열로 활성화시켜서 공급하는 것이 비교적 소프트한 반응을 발생시킬 수 있어 후술하는 질화를 비교적 소프트하게 수행할 수 있다. 열로 활성화시킨 NH_3 가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급하는 시간, 즉 가스 공급 시간(조사 시간)은 예컨대 1초 내지 120초, 바람직하게는 1초 내지 60초의 범위 내의 시간으로 한다. 그 외의 처리 조건은 예컨대 전술한 스텝1과 마찬가지로의 처리 조건으로 한다.

[0089] 플라즈마로 활성화시킨 NH_3 가스를 공급할 때에는 밸브(243b, 243g 내지 243j)의 개폐 제어를 스텝1에서의 밸브(243a, 243g 내지 243j)의 개폐 제어와 마찬가지로의 순서로 수행한다. MFC(241b)로 제어하는 NH_3 가스의 공급 유량은 예컨대 100sccm 내지 10,000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. 봉 형상 전극(269, 270) 사이에 인가하는 고주파 전력은 예컨대 50W 내지 1,000W의 범위 내의 전력으로 한다. 처리실(201) 내의 압력은 예컨대 1Pa 내지 100Pa의 범위 내의 압력으로 한다. 처리실(201) 내에서의 NH_3 가스의 분압은 예컨대 0.01Pa 내지 100Pa의 범위 내의 압력으로 한다. 플라즈마를 이용하는 것에 의해 처리실(201) 내의 압력을 이와 같은 비교적 낮은 압력대로 하여도 NH_3 가스를 활성화시키는 것이 가능해진다. NH_3 가스를 플라즈마 여기하는 것에 의해 얻어진 활성종을 웨이퍼(200)에 대하여 공급하는 시간, 즉 가스 공급 시간(조사 시간)은 예컨대 1초 내지 120초, 바람직하게는 1초 내지 60초의 범위 내의 시간으로 한다. 그 외의 처리 조건은 전술한 스텝1과 마찬가지로의 처리 조건으로 한다.

[0090] 전술한 조건 하에서 웨이퍼(200)에 대하여 NH_3 가스를 공급하는 것에 의해 웨이퍼(200) 상에 형성된 제1층의 적어도 일부가 질화(개질)된다. 제1층이 개질되는 것에 의해 웨이퍼(200) 상에 Si 및 N을 포함하는 제2층, 즉 SiN 층이 형성된다. 제2층을 형성할 때, 제1층에 포함되어 있었던 Cl 등의 불순물은 NH_3 가스에 의한 제1층의 개질 반응의 과정에서 적어도 Cl을 포함하는 가스상(狀) 물질을 구성하고, 처리실(201) 내로부터 배출된다. 즉 제1층 중의 Cl 등의 불순물은 제1층 중으로부터 인발(引拔)되거나 탈리(脫離)하는 것에 의해 제1층으로부터 분리된다. 이에 의해 제2층은 제1층에 비해 Cl 등의 불순물이 적은 층이 된다.

[0091] (사이클 퍼지에 의한 잔류 가스 제거)

[0092] 제2층이 형성된 후, 밸브(243b)를 닫고 NH_3 가스의 공급을 정지한다. 또한 NH_3 가스를 플라즈마로 활성화시켜서 공급한 경우, 봉 형상 전극(269, 270) 사이로의 고주파 전력의 인가를 정지한다. 그리고 처리실(201) 내를 감압 배기하는 공정(배قم 스텝) 및 처리실(201) 내를 불활성 가스로서의 N_2 가스로 퍼지하는 공정(퍼지 스텝)을 교호적으로 반복하는 것에 의해, 처리실(201) 내에 잔류하는 미반응 또는 제2층의 형성에 기여한 후의 NH_3 가스 등을 처리실(201) 내로부터 배제한다. 배قم 스텝과 퍼지 스텝을 교호적으로 반복하는 것, 즉 복수 회 수행하는 것을 본 명세서에서는 사이클 퍼지 또는 사이클릭 퍼지라고도 칭한다.

[0093] 배قم 스텝은 진공 펌프(246)에 의한 처리실(201) 내의 배기(감압 배기 또는 진공 배기라고도 부른다)를 처리실(201) 내로의 N_2 가스의 공급을 정지한 상태에서 수행한다. 즉 밸브(243g 내지 243j)를 닫은 상태에서 APC밸브(244)를 여는 것에 의해 처리실(201) 내의 배기를 수행한다. 이와 같이 하여 수행하는 진공 배기를 진공 흡입이라고도 부른다. 이 때 APC밸브(244)의 상태를 풀 오픈, 즉 APC밸브(244)의 개도를 전개(全開)로 하는 것이 바람직하다. 배قم 스텝의 실시 시간은 예컨대 1초 내지 120초, 바람직하게는 1초 내지 60초의 범위 내의 시간으로 한다. 또한 처리실(201) 내로의 N_2 가스의 공급을 정지한 상태란 처리실(201) 내로의 N_2 가스의 공급을 완전히 정지한 상태 외에, 처리실(201) 내에 N_2 가스를 근소한 공급 유량으로 공급하는 상태도 포함한다. 즉 밸브(243g 내지 243j)를 닫은 상태란 이들 모든 밸브를 완전히 닫은 상태 외에, 이들 밸브 중 적어도 어느 하나를 완전히 닫지 않고 약간 연 상태도 포함한다.

[0094] 퍼지 스텝은 진공 펌프(246)에 의한 처리실(201) 내의 배기를 처리실(201) 내로의 N_2 가스의 공급을 실시한 상태에서 수행한다. 즉 밸브(243g 내지 243j) 중 적어도 어느 하나 바람직하게는 모두를 열고, APC밸브(244)를 여는 것에 의해 처리실(201) 내의 배기를 수행한다. N_2 가스는 퍼지 가스로서 작용한다. 이 때 MFC(241g 내지 241j)로 제어하는 N_2 가스의 공급 유량은 각각 예컨대 100sccm 내지 10,000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. APC밸브

(244)의 개도는 전개로 해도 좋고, 또는 처리실(201) 내의 압력이 일정하게 유지되도록 그 개도를 피드백 제어해도 좋다. 퍼지 스텝의 실시 시간은 예컨대 1초 내지 120초, 바람직하게는 1초 내지 60초의 범위 내의 시간으로 한다.

[0095] 배قم 스텝과 퍼지 스텝을 교호적으로 반복하는 것에 의해 처리실(201) 내에는 압력 변화가 반복 발생한다. 이에 의해 처리실(201)의 내벽이나 웨이퍼(200)의 표면 등에 부착되는 NH_3 가스 등을 처리실(201) 내로부터 효율적으로 제거하는 것이 가능해진다. 사이클 퍼지는 예컨대 웨이퍼(200)의 표면에 부착되어 잔류한 NH_3 가스가 웨이퍼(200)의 표면으로부터 탈리하고 제거될 때까지 계속하는 것이 바람직하다. 단 SiN막의 형성 처리의 생산성 저하를 회피하기 위해서 예컨대 다음 사이클의 스텝1에서 HCDS가스가 공급되었을 때에 HCDS가스와 반응하지 않을 정도로 웨이퍼(200)의 표면으로부터 NH_3 가스가 충분히 제거되면 사이클 퍼지를 정지하는 것이 바람직하다. 배قم 스텝과 퍼지 스텝을 교호적으로 반복하는 횟수(이하 사이클 퍼지의 횟수라고도 부른다)는 스텝1에서의 잔류 가스 제거에서 배قم 스텝과 퍼지 스텝을 교호적으로 수행하는 횟수보다 많은 횟수이며, 예컨대 2회 이상 30회 이하 바람직하게는 3회 이상 16회 이하 보다 바람직하게는 4회 이상 8회 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0096] 질소 함유 가스로서는 NH_3 가스 외에 예컨대 디아젠(N_2H_2) 가스, 히드라진(N_2H_4) 가스, N_3H_3 가스 등의 질화수소계 가스나, 이들의 화합물을 포함하는 가스 등을 이용할 수 있다. 불활성 가스로서는 N_2 가스 외에 예컨대 Ar가스, He가스, Ne가스, Xe가스 등의 희가스를 이용할 수 있다.

[0097] (소정 횟수 실시)

[0098] 전술한 스텝1 및 스텝2를 비동시에 수행하는 사이클을 1회 이상(소정 횟수) 수행하는 것에 의해, 즉 스텝1 및 스텝2를 교호적으로 1회 이상 수행하는 것에 의해, 웨이퍼(200) 상에 소정 조성 및 소정 막 두께의 SiN막을 형성할 수 있다. 전술한 사이클은 복수 회 반복하는 것이 바람직하다. 즉 1사이클당 형성되는 SiN층의 두께를 원하는 막 두께보다 작게 하고, 전술한 사이클을 원하는 막 두께가 될 때까지 복수 회 반복하는 것이 바람직하다.

[0099] 사이클을 복수 회 수행하는 경우, 적어도 2사이클째 이후의 각 스텝에서 「웨이퍼(200)에 대하여 소정의 가스를 공급한다」고 기재한 부분은 「웨이퍼(200) 상에 형성되는 층에 대하여, 즉 적층체로서의 웨이퍼(200)의 최표면에 대하여 소정의 가스를 공급한다」는 것을 의미하고, 「웨이퍼(200) 상에 소정의 층을 형성한다」고 기재한 부분은 「웨이퍼(200) 상에 형성되는 층 상, 즉 적층체로서의 웨이퍼(200)의 최표면 상에 소정의 층을 형성한다」는 것을 의미한다. 이 점은 전술한 바와 같다. 이 점은 후술하는 각 변형예, 다른 실시 형태에서도 마찬가지이다.

[0100] (퍼지 및 대기압 복귀)

[0101] 밸브(243g 내지 243j)를 열고 가스 공급관(232g 내지 232j)의 각각으로부터 N_2 가스를 처리실(201) 내에 공급하고, 배기관(231)으로부터 배기한다. N_2 가스는 퍼지 가스로서 작용한다. 이에 의해 처리실(201) 내가 퍼지되어 처리실(201) 내에 잔류하는 가스나 반응 부생성물이 처리실(201) 내로부터 제거된다(퍼지). 그 후, 처리실(201) 내의 분위기가 불활성 가스에 치환되어(불활성 가스 치환) 처리실(201) 내의 압력이 상압으로 복귀된다(대기압 복귀).

[0102] (보트 언로드 및 웨이퍼 디스차지)

[0103] 보트 엘리베이터(115)에 의해 쉘 캡(219)이 하강되어 반응관(203)의 하단이 개구된다. 그리고 처리 완료된 웨이퍼(200)가 보트(217)에 지지된 상태에서 반응관(203)의 하단으로부터 반응관(203)의 외부로 배출된다(보트 언로드). 처리 완료된 웨이퍼(200)는 보트(217)로부터 추출된다(웨이퍼 디스차지).

[0104] (3) 본 실시 형태에 의한 효과

[0105] 본 실시 형태에 의하면, 이하에 나타내는 1개 또는 복수의 효과를 갖는다.

[0106] (a) 스텝2에서 NH_3 가스의 공급을 정지한 후, 배قم 스텝과 퍼지 스텝을 교호적으로 반복하는 사이클 퍼지를 수행하는 것에 의해 웨이퍼(200) 상에 형성하는 SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성을 향상시키는 것이 가능해진다.

[0107] 즉 스텝2에서 처리실(201) 내에 공급된 NH_3 가스 등의 질화수소계 가스, 즉 질소 함유 가스(질화 가스)는 HCDS가스 등과 비교해서 처리실(201)[반응관(203)]의 내벽이나 웨이퍼(200)의 표면 등에 부착된 상태에서 잔류하기 쉬

은 특성이 있다. 웨이퍼(200)의 표면에 잔류하는 NH_3 가스의 양은 웨이퍼(200)의 표면에 형성되는 요철(凹凸) 패턴의 형상이나 밀도(미세도) 등의 영향을 받아 웨이퍼(200)의 면내에서 불균일해지는 경우가 있다. 예컨대 성막의 하지가 되는 웨이퍼(200)의 표면에 미세한 회로 패턴이 형성되고, 그 일부의 표면적이 국소적으로 증대하면, 그 부분에 NH_3 가스가 부착된 채로 잔류하는 경향이 강해진다. 웨이퍼(200)의 표면에 잔류하는 NH_3 가스는 다음 사이클의 스텝1에서 웨이퍼(200)에 대하여 공급된 HCDS가스와 반응하는 경우가 있다. 이 반응이 NH_3 가스의 잔류량에 따라 웨이퍼(200)의 표면 상에서 엉성하게 즉 국소적으로 발생하는 것에 의해, 웨이퍼(200) 상에 형성되는 SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성이 저하되는 경우가 있다. 이와 같은 NH_3 가스 등의 질화수소계 가스, 즉 질소 함유 가스(질화 가스)를 반응 가스로서 이용하는 경우에 발생하는 특유한 과제는 최근의 미세화의 진전 중에서 발명자들의 예의 연구에 의해 처음으로 명확해진 신규 과제다.

[0108] 본 실시 형태에서는 전술한 사이클 퍼지를 수행하는 것에 의해 처리실(201)의 내벽이나 웨이퍼(200)의 표면 등에 부착되어 잔류하는 NH_3 가스 등의 질화수소계 가스를 처리실(201) 내로부터 효율적으로 제거하는 것이 가능해진다. 그 결과, 스텝1에서 웨이퍼(200)에 대하여 HCDS가스를 공급하기 전에 웨이퍼(200)의 표면에 NH_3 가스가 국소적으로 잔류하는 상태를 해소하는 것이 가능해진다. 이에 의해 웨이퍼(200) 상에 형성하는 SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성을 향상시키는 것이 가능해진다. NH_3 가스의 제거 효율을 향상시킬 수 있는 한 가지 이유로서는 전술한 바와 같이 처리실(201) 내에서의 압력 변화의 발생을 생각해볼 수 있다. 즉 배큘 스텝과 퍼지 스텝을 교호적으로 반복할 때에 처리실(201) 내에 압력 변화가 반복 발생하고, 압력 변화가 처리실(201)의 내벽이나 웨이퍼(200)의 표면 등으로부터의 NH_3 가스의 탈리를 촉진시키는 것으로 생각된다.

[0109] (b) 스텝2의 퍼지 스텝에서의 N_2 가스의 공급 유량을 스텝1의 퍼지 스텝에서의 N_2 가스의 공급 유량보다 크게(크게) 하는 것에 의해, 웨이퍼(200) 상에 형성하는 SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성을 한층 더 향상시키는 것이 가능해진다. 또한 스텝2의 퍼지 스텝에서의 APC밸브(244)의 개도를 스텝1의 퍼지 스텝에서의 APC밸브(244)의 개도보다 좁게(작게) 하는 것에 의해, 웨이퍼(200) 상에 형성하는 SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성을 한층 더 향상시키는 것이 가능해진다. 또한 스텝2의 퍼지 스텝에서의 APC밸브(244)의 개도를 스텝2의 배큘 스텝에서의 APC밸브(244)의 개도보다 좁게(작게) 하는 것에 의해서도, 웨이퍼(200) 상에 형성하는 SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성을 한층 더 향상시키는 것이 가능해진다.

[0110] 즉 처리실(201)의 내벽이나 웨이퍼(200)의 표면 등으로부터의 NH_3 가스의 제거는 NH_3 가스를 제거할 때의 처리실(201) 내의 압력 변화가 급격할수록 효율적으로 수행할 수 있다. 즉 처리실(201) 내의 단위 시간당의 압력 변화량이 커질수록 웨이퍼(200)의 표면 등으로부터의 NH_3 가스의 제거를 효율적으로 수행할 수 있다.

[0111] 본 실시 형태에서는 스텝2의 퍼지 스텝에서의 N_2 가스의 공급 유량이나 APC밸브(244)의 개도를 전술한 바와 같이 설정하는 것에 의해 처리실(201) 내의 단위 시간당의 압력 변화량을 크게 하는 것이 가능해진다. 예컨대 스텝2에서 잔류 가스 제거를 수행할 때의 처리실(201) 내의 단위 시간당의 압력 변화량을 스텝1에서 잔류 가스 제거를 수행할 때의 처리실(201) 내의 단위 시간당의 압력 변화량보다 크게 하는 것이 가능해진다. 그 결과, 처리실(201)의 내벽이나 웨이퍼(200)의 표면 등으로부터의 NH_3 가스 등의 제거 효율을 높일 수 있어, 웨이퍼(200) 상에 형성하는 SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성을 한층 더 향상시키는 것이 가능해진다.

[0112] (c) 스텝2에서의 배큘 스텝과 퍼지 스텝을 교호적으로 반복하는 횟수를 스텝1에서의 배큘 스텝과 퍼지 스텝을 교호적으로 소정 횟수 수행하는 횟수보다 크게(크게) 하는 것에 의해, 웨이퍼(200) 상에 형성하는 SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성을 한층 더 향상시키는 것이 가능해진다.

[0113] 즉 처리실(201)의 내벽이나 웨이퍼(200)의 표면 등으로부터의 NH_3 가스의 제거는 NH_3 가스를 제거할 때의 처리실(201) 내에서의 압력 변화의 횟수가 많아질수록 효율적으로 수행할 수 있다. 즉 스텝2에서의 배큘 스텝과 퍼지 스텝을 교호적으로 반복하는 횟수가 많아질수록 웨이퍼(200)의 표면 등으로부터의 NH_3 가스의 제거를 효율적으로 수행할 수 있다.

[0114] 본 실시 형태에서는 스텝2에서의 배큘 스텝과 퍼지 스텝을 교호적으로 반복하는 횟수를 전술한 바와 같이 설정하는 것에 의해 처리실(201) 내로부터의 NH_3 가스 등의 제거 효율을 한층 더 향상시키는 것이 가능해진다. 예컨대 스텝1에서 배큘 스텝과 퍼지 스텝을 교호적으로 1회 수행하고, 스텝2에서 배큘 스텝과 퍼지 스텝을 교호적으

로 반복하는 것에 의해, 처리실(201) 내로부터의 NH_3 가스 등의 제거 효율을 한층 더 향상시키는 가능해진다. 이에 의해 웨이퍼(200) 상에 형성하는 SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성을 한층 더 향상시키는 것이 가능해진다. 또한 스텝1에서의 배큘 스텝과 퍼지 스텝을 교호적으로 수행하는 횟수를 저감할 수 있고(적게 할 수 있고), 1사이클당의 소요 시간을 단축할 수 있어, 사이클 레이트를 향상시켜서 성막 처리의 생산성도 향상시킬 수 있다.

[0115] 퍼지 스텝, 배큘 스텝을 수행할 때의 처리 순서나 처리 조건을 각각 전술한 바와 같이 설정하는 것에 의해, 스텝2에서의 처리실(201) 내로부터의 NH_3 가스 등의 제거 효율(퍼지 효율)을 스텝1에서의 처리실(201) 내로부터의 HCDS가스 등의 제거 효율(퍼지 효율)보다 높이는 것이 가능해진다.

[0116] (d) HCDS가스와 같은 흡착성이 높은 원료 가스를 이용하는 것에 의해, SiN막의 형성을 효율적으로 수행할 수 있고 SiN막의 성막 레이트를 높이는 것이 가능해진다. 또한 성막에 기여하지 않는 HCDS가스의 소비량을 삭감할 수 있어, 성막 비용을 저감하는 것도 가능해진다.

[0117] (e) HCDS가스와 같은 1분자 중에 2개의 Si를 포함하는 원료 가스를 이용하는 것에 의해 최종적으로 형성되는 SiN막을 막 중에 포함되는 Si끼리가 서로 근접한 막으로 하는 것이 가능해진다. 즉 HCDS가스가 자기분해하지 않는 조건 하에서 제1층을 형성할 때, HCDS가스 분자에 포함되는 2개의 Si는 서로 근접한 상태를 유지한 채로 웨이퍼(200)(표면의 하지막) 상에 흡착한다. 또한 HCDS가스가 자기분해하는 조건 하에서 제1층을 형성할 때, HCDS가스 분자에 포함되는 2개의 Si는 서로 근접한 상태를 유지한 채로 웨이퍼(200) 상에 퇴적하는 경향이 강해진다. 즉 HCDS가스와 같은 1분자 중에 2개의 Si를 포함하는 가스를 이용하는 것에 의해 디클로로실란(SiH_2Cl_2 , 약칭: DCS) 가스와 같은 1분자 중에 1개의 Si밖에 포함하지 않는 가스를 이용하는 경우와 비교해서 제1층 중에 포함되는 Si끼리를 서로 근접한 상태로 하는 것이 가능해진다. 결과적으로 SiN막을 막 중의 Si끼리가 서로 근접한 막으로 하는 것이 가능해진다. 이에 의해 막의 HF 내성을 향상시키는 것도 가능해진다.

[0118] (f) 각종 가스의 공급을 비동시, 즉 교호적으로 수행하는 것에 의해, 이들의 가스를 표면 반응이 지배적인 조건 하에서 적절하게 반응시킬 수 있다. 결과적으로 SiN막의 단차 피복성, 막 두께 제어의 제어성을 각각 향상시키는 것이 가능해진다. 또한 처리실(201) 내에서의 과잉 기상 반응을 회피할 수 있어, 파티클의 발생을 억제하는 것도 가능해진다.

[0119] (4) 변형예

[0120] 본 실시 형태에서의 성막 시퀀스는 도 4에 도시하는 형태에 한정되지 않고, 이하에 나타내는 변형예와 같이 변경할 수 있다.

[0121] (변형예1)

[0122] O_2 가스를 공급하는 스텝을 도 5a에 도시하는 타이밍으로 수행해도 좋다. 즉 HCDS가스, NH_3 가스를 이용하여 형성한 SiN층에 대하여 열로 활성화시킨 O_2 가스 또는 플라즈마로 활성화시킨 O_2 가스를 공급하는 스텝3을 수행해도 좋다.

[0123] 스텝3에서 열로 활성화시킨 O_2 가스를 공급할 때에는 밸브(243e, 243g 내지 243j)의 개폐 제어를 전술한 스텝1에서의 밸브(243a, 243g 내지 243j)의 개폐 제어와 마찬가지로의 순서로 수행한다. MFC(241e)로 제어하는 O_2 가스의 공급 유량은 예컨대 100sccm 내지 10,000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. 처리실(201) 내의 압력은 예컨대 1Pa 내지 4,000Pa, 바람직하게는 1Pa 내지 3,000Pa의 범위 내의 압력으로 한다. 처리실(201) 내에서의 O_2 가스의 분압은 예컨대 0.01Pa 내지 3,960Pa의 범위 내의 압력으로 한다. 처리실(201) 내의 압력을 이와 같은 비교적 높은 압력대로 하는 것에 의해 O_2 가스를 논 플라즈마로 열적으로 활성화시키는 것이 가능해진다. O_2 가스는 열로 활성화시켜서 공급한 것이 비교적 소프트한 반응을 발생시킬 수 있어, 후술하는 산화를 비교적 소프트하게 수행할 수 있다. 열로 활성화시킨 O_2 가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급하는 시간, 즉 가스 공급 시간(조사 시간)은 예컨대 1초 내지 120초, 바람직하게는 1초 내지 60초의 범위 내의 시간으로 한다. 그 외의 처리 조건은 예컨대 전술한 스텝1과 마찬가지로의 처리 조건으로 한다.

[0124] 스텝3에서 플라즈마로 활성화시킨 O_2 가스를 공급할 때에는 밸브(243e, 243g 내지 243j)의 개폐 제어를 전술한 스텝1에서의 밸브(243a, 243g 내지 243j)의 개폐 제어와 마찬가지로의 순서로 수행한다. MFC(241e)로 제어하는 O_2

가스의 공급 유량은 예컨대 100sccm 내지 10,000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. 봉 형상 전극(269, 270) 사이에 인가하는 고주파 전력은 예컨대 50W 내지 1,000W의 범위 내의 전력으로 한다. 처리실(201) 내의 압력은 예컨대 1Pa 내지 100Pa의 범위 내의 압력으로 한다. 처리실(201) 내에서의 O_2 가스의 분압은 예컨대 0.01Pa 내지 100Pa의 범위 내의 압력으로 한다. 플라스마를 이용하는 것에 의해 처리실(201) 내의 압력을 이와 같은 비교적 낮은 압력대로 하여도 O_2 가스를 활성화시키는 것이 가능해진다. O_2 가스를 플라스마 여기하는 것에 의해 얻어진 활성종을 웨이퍼(200)에 대하여 공급하는 시간, 즉 가스 공급 시간(조사 시간)은 예컨대 1초 내지 120초, 바람직하게는 1초 내지 60초의 범위 내의 시간으로 한다. 그 외의 처리 조건은 전술한 스텝1과 마찬가지로의 처리 조건으로 한다.

[0125] 전술한 조건 하에서 웨이퍼(200)에 대하여 O_2 가스를 공급하는 것에 의해 웨이퍼(200) 상에 형성된 제2층(SiN층)의 적어도 일부가 산화(개질)된다. SiN층이 개질되는 것에 의해 웨이퍼(200) 상에 Si, O 및 N을 포함하는 층, 즉 SiON층이 형성된다. SiON층을 형성할 때, SiN층에 포함되어 있었던 Cl 등의 불순물은 O_2 가스에 의한 SiN층의 개질 반응의 과정에서 적어도 Cl을 포함하는 가스상 물질을 구성하고, 처리실(201) 내로부터 배출된다. 즉 SiN층 중의 Cl 등의 불순물은 SiN층 중으로부터 인발되거나 탈리하는 것에 의해 SiN층으로부터 분리된다. 이에 의해 SiON층은 SiN층에 비해 Cl 등의 불순물이 한층 더 적은 층이 된다.

[0126] SiON층이 형성된 후, 밸브(243e)를 닫고 O_2 가스의 공급을 정지한다. 또한 O_2 가스를 플라스마로 활성화시켜서 공급한 경우, 봉 형상 전극(269, 270) 사이로의 고주파 전력의 인가를 정지한다. 그리고 스텝1과 마찬가지로의 처리 순서에 의해 처리실(201) 내에 잔류하는 미반응 또는 SiON층의 형성에 기여한 후의 O_2 가스나 반응 부생성물을 처리실(201)내로부터 배제한다.

[0127] 산소 함유 가스로서는 O_2 가스 외에 예컨대 아산화질소(N_2O) 가스, 일산화질소(NO) 가스, 이산화질소(NO_2) 가스, 오존(O_3) 가스, 수소(H_2) 가스+산소(O_2) 가스, H_2 가스+ O_3 가스, 수증기(H_2O) 가스, 일산화탄소(CO) 가스, 이산화탄소(CO_2) 가스 등을 이용할 수 있다.

[0128] 그 후, 전술한 스텝1 내지 스텝3을 비동시에 수행하는 사이클을 1회 이상(소정 횟수) 수행하는 것에 의해 웨이퍼(200) 상에 Si, O 및 N을 포함하는 막으로서 소정 조성 및 소정 막 두께의 실리콘 산질화막(SiON막)을 형성할 수 있다. 1사이클당 형성하는 SiON층의 두께를 원하는 막 두께보다 작게 하여 전술한 사이클을 원하는 막 두께가 될 때까지 복수 회 반복하는 것이 바람직한 점은 도 4에 도시하는 성막 시퀀스와 마찬가지로이다.

[0129] 본 변형예에 의하면, 도 4에 도시하는 전술한 성막 시퀀스와 마찬가지로의 효과를 갖는다. 또한 O_2 가스를 공급하는 것에 의해 SiN층 중으로부터 Cl 등의 불순물이 한층 더 탈리하기 때문에, 최종적으로 형성되는 SiON막 중의 불순물 농도를 한층 더 저감시켜 막의 HF내성을 한층 더 향상시키는 것이 가능해진다.

[0130] (변형예2)

[0131] O_2 가스를 공급하는 스텝을 도 5b에 도시하는 타이밍으로 수행해도 좋다. 즉 NH_3 가스의 공급과 O_2 가스의 공급을 동기시켜도 좋다. 즉 NH_3 가스와 O_2 가스를 동시에 공급해도 좋다. 또한 NH_3 가스의 제거와 O_2 가스의 제거를 동기시켜도 좋다. 본 변형예에서의 O_2 가스를 공급하는 스텝은 변형예1에서의 O_2 가스를 공급하는 스텝과 마찬가지로의 처리 순서, 처리 조건에 의해 수행할 수 있다.

[0132] 본 변형예에 의하면, 도 4에 도시하는 전술한 성막 시퀀스나, 도 5a에 도시하는 변형예1과 마찬가지로의 효과를 갖는다. 또한 NH_3 가스의 공급과 O_2 가스의 공급을 동기시키기 때문에, 이들을 동기시키지 않고 수행하는 변형예1보다 1사이클당의 처리 시간을 단축할 수 있어, 토달에서의 처리 시간을 단축하는 것이 가능해진다. 또한 NH_3 가스의 제거와 O_2 가스의 제거를 동기시키기 때문에, 이들을 동기시키지 않고 수행하는 변형예1보다 처리실(201) 내로부터의 O_2 가스의 제거를 효율적으로 수행하는 것이 가능해진다. 결과적으로 다음 사이클에서 HCDS가스를 공급했을 때에 HCDS가스의 기상 반응을 억제하고, 처리실(201) 내에서의 파티클의 발생을 억제하는 것이 가능해진다.

[0133] (변형예3)

[0134] C_3H_6 가스를 공급하는 스텝을 도 6에 도시하는 타이밍으로 수행해도 좋다. 즉 C_3H_6 가스를 공급하는 스텝을 HCDS가

스를 공급하는 스텝1보다 후이며, NH_3 가스를 공급하는 스텝2보다 먼저 수행해도 좋다.

- [0135] C_3H_6 가스를 공급하는 스텝에서는 예컨대 밸브(243c, 243g 내지 243j)의 개폐 제어를 전술한 스텝1에서의 밸브(243a, 243g 내지 243j)의 개폐 제어와 마찬가지로의 순서로 수행한다. MFC(241c)로 제어하는 C_3H_6 가스의 공급 유량은 예컨대 100sccm 내지 10,000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. 처리실(201) 내의 압력은 예컨대 1Pa 내지 5,000Pa, 바람직하게는 1Pa 내지 4,000Pa의 범위 내의 압력으로 한다. 처리실(201) 내에서의 C_3H_6 가스의 분압은 예컨대 0.01 내지 4,950Pa의 범위 내의 압력으로 한다. C_3H_6 가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급하는 시간, 즉 가스 공급 시간(조사 시간)은 예컨대 1초 내지 200초, 바람직하게는 1초 내지 120초, 보다 바람직하게는 1초 내지 60초의 범위 내의 시간으로 한다. 그 외의 처리 조건은 예컨대 전술한 스텝1과 마찬가지로의 처리 조건으로 한다.
- [0136] 전술한 조건 하에서 웨이퍼(200)에 대하여 C_3H_6 가스를 공급하는 스텝을 수행하는 것에 의해 웨이퍼(200) 상에 형성된 제1층(C1을 포함하는 Si 함유층)의 표면 상에 1원자층 미만의 C함유층, 즉 불연속적인 C함유층이 형성된다. C함유층은 C층이어도 좋고, C_3H_6 가스의 화학 흡착층이어도 좋고, 그 양방을 포함해도 좋다.
- [0137] 제1층의 표면 상에 C함유층이 형성된 후, 밸브(243c)를 닫고 C_3H_6 가스의 공급을 정지한다. 그리고 스텝1과 마찬가지로의 처리 순서에 의해 처리실(201) 내에 잔류하는 미반응 또는 C함유층의 형성에 기여한 후의 C_3H_6 가스나 반응 부생성물을 처리실(201) 내로부터 배제한다.
- [0138] 탄소 함유 가스로서는 C_3H_6 가스 외에 예컨대 아세틸렌(C_2H_2) 가스, 에틸렌(C_2H_4) 가스 등의 탄화수소계 가스를 이용할 수 있다.
- [0139] 그 후, 웨이퍼(200)에 대하여 NH_3 가스를 공급하는 스텝을 수행하는 것에 의해 C함유층이 형성된 제1층은 실리콘 탄질화층(SiCN층)으로 개질된다. 이 때 C함유층이 형성된 제1층과 NH_3 가스의 반응, 즉 SiCN층의 형성을 확실하게 수행하기 위해서는, 제1층의 표면 상으로의 C_3H_6 가스 분자 등의 흡착 반응이 포화되기 전에 즉 제1층의 표면 상에 형성되는 C_3H_6 가스의 흡착층(화학 흡착층) 등의 C함유층이 연속층이 되기 전에(불연속층인 동안에), C_3H_6 가스를 공급하는 스텝을 종료시키는 것이 바람직하다.
- [0140] 그 후, 전술한 3개의 스텝을 비동시에 수행하는 사이클을 1회 이상(소정 횟수) 수행하는 것에 의해, 웨이퍼(200) 상에 Si, C 및 N을 포함하는 막으로서 소정 조성 및 소정 막 두께의 실리콘 탄질화막(SiCN막)을 형성할 수 있다. 1사이클당 형성하는 SiCN층의 두께를 원하는 막 두께보다 작게 하여 전술한 사이클을 원하는 막 두께가 될 때까지 복수 회 반복하는 것이 바람직한 점은 도 4에 도시하는 성막 시퀀스와 마찬가지로이다.
- [0141] 본 변형예에 의하면, 도 4에 도시하는 전술한 성막 시퀀스와 마찬가지로의 효과를 갖는다. 또한 이 변형예에 의하면, SiCN막을 형성할 때, 탄소 함유 가스로서 C_3H_6 가스와 같은 N을 포함하지 않는 가스, 즉 N소스로서 작용하지 않는 탄화수소계 가스를 이용하는 것에 의해 SiCN막 중에 탄소 함유 가스 유래의 N성분이 첨가되는 것을 방지할 수 있다. 이에 의해 최종적으로 형성되는 SiCN막 중의 N농도의 증가를 억제하면서 그 C농도를 높이는 것이 가능해진다. 즉 SiCN막의 조성비 제어의 제어성을 향상시키는 것이 가능해진다.
- [0142] (변형예4, 변형예5)
- [0143] HCDS가스를 공급하는 스텝, C_3H_6 가스를 공급하는 스텝, NH_3 가스를 공급하는 스텝, O_2 가스를 공급하는 스텝을 도 7에 도시하는 타이밍으로 수행해도 좋다. 즉 이들 4개의 스텝을 비동시에 수행하는 사이클을 1회 이상(소정 횟수) 수행하는 것에 의해, 웨이퍼(200) 상에 Si, O, C 및 N을 포함하는 막으로서 소정 조성 및 소정 막 두께의 실리콘 산탄질화막(SiOCN막)을 형성해도 좋다(변형예4).
- [0144] 또한 HCDS가스를 공급하는 스텝, C_3H_6 가스를 공급하는 스텝, O_2 가스를 공급하는 스텝, NH_3 가스를 공급하는 스텝을 도 8에 도시하는 타이밍으로 수행해도 좋다. 즉 이들 4개의 스텝을 비동시에 수행하는 사이클을 1회 이상(소정 횟수) 수행하는 것에 의해 웨이퍼(200) 상에 소정 조성 및 소정 막 두께의 SiOCN막을 형성해도 좋다(변형예5).
- [0145] 변형예4, 변형예5의 각 스텝에서의 처리 순서, 처리 조건은 도 4에 도시하는 성막 시퀀스나 전술한 변형예1, 변형예3과 마찬가지로 한다. 또한 이들 변형예에 의하면, 도 4에 도시하는 성막 시퀀스, 변형예1, 변형예3과 마찬

가지의 효과를 갖는다.

- [0146] (변형예6)
- [0147] HCDS가스를 공급하는 스텝, C_3H_6 가스를 공급하는 스텝, BCl_3 가스를 공급하는 스텝, NH_3 가스를 공급하는 스텝을 비동시에 수행하는 사이클을 소정 횟수(n 회) 수행해도 좋다. 즉 도 8에 도시하는 변형예5에서 O_2 가스 대신에 BCl_3 가스 등의 보라진환 골격 비함유의 붕소 함유 가스를 공급해도 좋다. 본 변형예의 HCDS가스를 공급하는 스텝, C_3H_6 가스를 공급하는 스텝, NH_3 가스를 공급하는 스텝에서의 처리 순서, 처리 조건은 도 4에 도시하는 성막 시퀀스나 전술한 변형예3과 마찬가지로 한다.
- [0148] BCl_3 가스를 공급하는 스텝에서는 밸브(243d, 243g 내지 243j)의 개폐 제어를 전술한 스텝1에서의 밸브(243a, 243g 내지 243j)의 개폐 제어와 마찬가지로 순서로 수행한다. MFC(241d)로 제어하는 BCl_3 가스의 공급 유량은 예컨대 100sccm 내지 10,000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. 처리실(201) 내의 압력은 예컨대 1Pa 내지 2,666Pa, 바람직하게는 67Pa 내지 1,333Pa의 범위 내의 압력으로 한다. 처리실(201) 내에서의 BCl_3 가스의 분압은 예컨대 0.01Pa 내지 2,640Pa의 범위 내의 압력으로 한다. BCl_3 가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급하는 시간, 즉 가스 공급 시간(조사 시간)은 예컨대 1초 내지 120초, 바람직하게는 1초 내지 60초의 범위 내의 시간으로 한다. 그 외의 처리 조건은 예컨대 전술한 스텝1의 처리 조건과 마찬가지로 한다.
- [0149] 전술한 조건 하에서 웨이퍼(200)에 대하여 BCl_3 가스를 공급하는 것에 의해 C함유층이 형성된 제1층의 표면 상에 1원자층 미만의 B함유층, 즉 불연속적인 B함유층이 형성된다. B함유층은 B층이어도 좋고, BCl_3 가스의 화학 흡착층이어도 좋고, 그 양방을 포함해도 좋다. C함유층이 형성된 제1층의 표면 상에 B함유층이 형성되는 것에 의해, 웨이퍼(200) 상에 Si, B 및 C를 포함하는 층이 형성된다. BCl_3 가스는 비보라진계의 붕소 함유 가스이기 때문에, Si, B 및 C를 포함하는 층은 보라진환 골격 비함유의 층이 된다. BCl_3 가스는 논 플라즈마로 열적으로 활성화시켜서 공급하는 것이 전술한 반응을 소프트하게 진행시킬 수 있고, Si, B 및 C를 포함하는 층의 형성이 용이해진다.
- [0150] 보라진환 골격 비함유의 붕소 함유 가스로서는 BCl_3 가스 이외의 할로젠화 붕소계 가스(할로보란계 가스), 예컨대 BCl_3 가스 이외의 클로로보란계 가스나, 트리플루오로보란(BF_3) 가스 등의 플루오로보란계 가스나, 트리브로모보란(BBr_3) 가스 등의 브로모보란계 가스를 이용할 수 있다. 또한 B_2H_6 가스 등의 보란계 가스를 이용할 수도 있다. 또한 무기 보란계 가스 외에 유기 보란계 가스도 이용할 수 있다.
- [0151] Si, B 및 C를 포함하는 층이 형성된 후, 밸브(243d)를 닫고 BCl_3 가스의 공급을 정지한다. 그리고 스텝1과 마찬가지로 처리 순서에 의해 처리실(201) 내에 잔류하는 미반응 또는 Si, B 및 C를 포함하는 층의 형성에 기여한 후의 BCl_3 가스나 반응 부생성물을 처리실(201) 내로부터 배제한다.
- [0152] 그 후, 웨이퍼(200)에 대하여 NH_3 가스를 공급하는 스텝을 수행하는 것에 의해, Si, B 및 C를 포함하는 층은 실리콘 붕탄질화층(SiBCN층)으로 개질된다.
- [0153] 그 후, 전술한 4개의 스텝을 비동시에 수행하는 사이클을 1회 이상(소정 횟수) 수행하는 것에 의해 웨이퍼(200) 상에 Si, B, C 및 N을 포함하는 막으로서 소정 조성 및 소정 막 두께의 실리콘 붕탄질화막(SiBCN막)을 형성할 수 있다. 1사이클당 형성하는 SiBCN층의 두께를 원하는 막 두께보다 작게 하여 전술한 사이클을 원하는 막 두께가 될 때까지 복수 회 반복하는 것이 바람직하다는 점은 도 4에 도시하는 성막 시퀀스와 마찬가지이다.
- [0154] 본 변형예에 의하면, 도 4에 도시하는 전술한 성막 시퀀스나 전술한 각 변형예와 마찬가지로의 효과를 갖는다. 또한 웨이퍼(200) 상에 형성하는 막 중에 B를 첨가하는 것에 의해 예컨대 불화수소(HF) 등에 대한 막의 내성을 향상시키는 등, 막 특성을 제어하는 것이 가능해진다.
- [0155] 또한 본 변형예에서는 HCDS가스를 공급하는 스텝, C_3H_6 가스를 공급하는 스텝, BCl_3 가스를 공급하는 스텝, NH_3 가스를 공급하는 스텝을 이 순서대로 비동시에 수행하는 사이클을 소정 횟수(n 회) 수행해도 좋고, HCDS가스를 공급하는 스텝, BCl_3 가스를 공급하는 스텝, C_3H_6 가스를 공급하는 스텝, NH_3 가스를 공급하는 스텝을 이 순서대로 비동시에 수행하는 사이클을 소정 횟수(n 회) 수행해도 좋다. 즉 BCl_3 가스를 공급하는 스텝, C_3H_6 가스를 공급하는

스텝의 순서를 바꿔도 좋다. 어느 경우에도 전술한 효과와 마찬가지로의 효과를 갖을 수 있다.

[0156] (변형예7)

[0157] HCDS가스를 공급하는 스텝, BCl_3 가스를 공급하는 스텝, NH_3 가스를 공급하는 스텝을 비동시에 수행하는 사이클을 소정 횟수(n회) 수행하는 것에 의해, 웨이퍼(200) 상에 Si, B 및 N을 포함하는 막으로서 소정 조성 및 소정 막 두께의 실리콘 붕질화막(SiBN막)을 형성해도 좋다. 본 변형예의 각 스텝에서의 처리 순서, 처리 조건은 도 4에 도시하는 성막 시퀀스나 전술한 변형예6과 마찬가지로 한다. 이 변형예에 의하면, 도 4에 도시하는 성막 시퀀스나 전술한 변형예6과 마찬가지로의 효과를 갖는다.

[0158] (변형예8)

[0159] HCDS가스를 공급하는 스텝, TMB가스를 공급하는 스텝, NH_3 가스를 공급하는 스텝을 비동시에 수행하는 사이클을 소정 횟수(n회) 수행해도 좋다. 즉 변형예7에서 BCl_3 가스 대신에 TMB가스 등의 보라진환 골격을 포함하는 가스를 공급해도 좋다. 본 변형예의 HCDS가스를 공급하는 스텝, NH_3 가스를 공급하는 스텝에서의 처리 순서, 처리 조건은 도 4에 도시하는 성막 시퀀스와 마찬가지로 한다.

[0160] TMB가스를 공급하는 스텝에서는 밸브(243f, 243g 내지 243j)의 개폐 제어를 전술한 스텝1에서의 밸브(243a, 243g 내지 243j)의 개폐 제어와 마찬가지로의 순서로 수행한다. MFC(241f)로 제어하는 TMB가스의 공급 유량은 예컨대 1sccm 내지 1,000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. 처리실(201) 내의 압력은 예컨대 1Pa 내지 2,666Pa, 바람직하게는 67Pa 내지 1,333Pa의 범위 내의 압력으로 한다. 처리실(201) 내에서의 TMB가스의 분압은 예컨대 0.0001Pa 내지 2,424Pa의 범위 내의 압력으로 한다. TMB가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급하는 시간, 즉 가스 공급 시간(조사 시간)은 예컨대 1초 내지 120초, 바람직하게는 1초 내지 60초의 범위 내의 시간으로 한다. 그 외의 처리 순서, 처리 조건은 예컨대 스텝1의 처리 순서, 처리 조건과 마찬가지로 한다.

[0161] 전술한 조건 하에서 웨이퍼(200)에 대하여 TMB가스를 공급하는 것에 의해 제1층(C1을 포함하는 Si 함유층)과 TMB 가스가 반응한다. 즉 제1층에 포함되는 Cl(클로로기)과 TMB에 포함되는 리간드(메틸기)가 반응한다. 이로 인해 TMB의 리간드와 반응시킨 제1층의 Cl을 제1층으로부터 분리시키는(인발하는) 것과 함께, 제1층의 Cl과 반응시킨 TMB의 리간드를 TMB로부터 분리시킬 수 있다. 그리고 리간드가 분리된 TMB의 보라진환을 구성하는 N과 제1층의 Si를 결합시킬 수 있다. 즉 TMB의 보라진환을 구성하는 B, N 중 메틸 리간드가 제거되어 미결합수(덴글링 본드)를 포함하게 된 N과 제1층에 포함되고 미결합수를 포함하게 된 Si 또는 미결합수를 포함하고 있었던 Si를 결합시켜서 Si-N결합을 형성하는 것이 가능해진다. 이 때 TMB의 보라진환을 구성하는 보라진환 골격은 파괴되지 않고 보지된다.

[0162] TMB가스를 전술한 조건 하에서 공급하는 것에 의해 TMB에서의 보라진환 골격을 파괴하지 않고 보지하면서 제1층과 TMB를 적절하게 반응시킬 수 있고, 전술한 일련의 반응을 발생시키는 것이 가능해진다. TMB의 보라진환 골격을 보지한 상태에서 이 일련의 반응을 발생시키기 위한 가장 중요한 팩터(조건)는 웨이퍼(200)의 온도와 처리실(201) 내의 압력, 특히 웨이퍼(200)의 온도인 것으로 생각되고, 이들을 적절하게 제어하는 것에 의해 적절한 반응을 발생시키는 것이 가능해진다.

[0163] 이 일련의 반응에 의해 제1층 중에 보라진환이 새로 투입되고, 제1층은 보라진환 골격을 포함하고 Si, B, C 및 N을 포함하는 층, 즉 보라진환 골격을 포함하는 붕탄질화층(SiBCN층)으로 변화한다(개질된다). 보라진환 골격을 포함하는 SiBCN층은 예컨대 1원자층 미만 내지 수원자층 정도의 두께의 층이 된다. 보라진환 골격을 포함하는 SiBCN층은 Si, C 및 보라진환 골격을 포함하는 층이라고도 할 수 있다.

[0164] 제1층 중에 보라진환이 새로 투입되는 것에 의해 제1층 중에 보라진환을 구성하는 B성분, N성분이 투입된다. 또한 이 때 제1층 중에 TMB의 리간드에 포함되어 있었던 C성분도 투입된다. 즉 제1층과 TMB를 반응시켜서 제1층 중에 보라진환을 투입하는 것에 의해 제1층 중에 B성분, C성분 및 N성분을 첨가할 수 있다.

[0165] 보라진환 골격을 포함하는 SiBCN층을 형성할 때, 제1층에 포함되어 있었던 Cl이나 TMB가스에 포함되어 있었던 H는 TMB가스에 의한 제1층의 개질 반응의 과정에서 적어도 Cl, H를 포함하는 가스상 물질을 구성하고, 처리실(201) 내로부터 배출된다. 즉 제1층 중의 Cl 등의 불순물은 제1층 중으로부터 인발되거나 탈리하는 것에 의해 제1층으로부터 분리된다. 이에 의해 보라진환 골격을 포함하는 SiBCN층은 제1층에 비해 Cl 등의 불순물이 적은 층이 된다.

[0166] 보라진환 골격을 포함하는 SiBCN층을 형성할 때, TMB에 포함되는 보라진환을 구성하는 보라진환 골격을 파괴하

지 않고 유지(보유)하는 것에 의해 보라진환의 중앙의 공간을 유지(보유)할 수 있고, 포러스 상(狀)의 SiBCN층을 형성하는 것이 가능해진다.

[0167] 보라진환 골격을 포함하는 SiBCN층이 형성된 후, 밸브(243f)를 닫고 TMB가스의 공급을 정지한다. 그리고 스텝1과 마찬가지로의 처리 순서에 의해 처리실(201) 내에 잔류하는 미반응 또는 보라진환 골격을 포함하는 SiBCN층의 형성에 기여한 후의 TMB가스나 반응 부생성물을 처리실(201) 내로부터 배제한다.

[0168] 보라진환 골격을 포함하는 가스로서는 TMB가스 외에 예컨대 TEB가스, TPB가스, TIPB가스, TBB가스, TIBB가스 등을 이용할 수 있다.

[0169] 그 후, 웨이퍼(200)에 대하여 NH_3 가스를 공급하는 스텝을 수행하는 것에 의해 보라진환 골격을 포함하는 SiBCN층은 보라진환 골격을 포함하고 N리치(C푸어)인 SiBCN층 또는 보라진환 골격을 포함하는 SiBN층으로 개질된다.

[0170] 그 후, 전술한 3개의 스텝을 비동시에 수행하는 사이클을 1회 이상(소정 횟수) 수행하는 것에 의해 웨이퍼(200) 상에 소정 조성 및 소정 막 두께의 보라진환 골격을 포함하는 N리치(C푸어)인 SiBCN막 또는 보라진환 골격을 포함하는 SiBN막을 형성할 수 있다. 1사이클당 형성하는 SiBCN층 또는 SiBN층의 두께를 원하는 막 두께보다 작게 하여 전술한 사이클을 원하는 막 두께가 될 때까지 복수 회 반복하는 것이 바람직하다는 점은 도 4에 도시하는 성막 시퀀스와 마찬가지이다.

[0171] 본 변형예에 의하면, 도 4에 도시하는 전술한 성막 시퀀스나 전술한 각 변형예와 마찬가지로의 효과를 갖는다. 또한 웨이퍼(200) 상에 형성하는 막을 보라진환 골격을 포함하는 막, 즉 원자 밀도가 낮은 포러스 형상의 막으로 하는 것에 의해, 막의 유전율을 예컨대 변형예6, 변형예7에서의 SiBCN막이나 SiBN막의 유전율보다 저하시키는 것이 가능해진다. 또한 웨이퍼(200) 상에 형성하는 막을 보라진환 골격을 포함하는 막, 즉 B를 막을 구성하는 보라진환 골격 중 하나의 구성 요소로서 포함하는 막으로 하는 것에 의해, 막의 산화 내성을 향상시키는 것이 가능해진다.

[0172] (변형예9, 변형예10, 변형예11)

[0173] 도 4에 도시하는 성막 시퀀스나 전술한 각 변형예에서는 원료 가스로서 HCDS가스 대신에 예컨대 헥사클로로디실록산(Si_2Cl_6O , 약칭: HCDO) 가스 등의 실록산계 원료 가스, 즉 Si, O 및 Cl을 포함하고 Si-O결합을 포함하는 가스를 이용해도 좋다. 즉 원료 가스로서 O소스로서도 작용하는 가스를 이용해도 좋다. 여기서 실록산이란 Si와 O를 골격으로 하는 화합물이며, Si-O-Si결합(실록산 결합)을 가지는 것의 총칭이다. HCDO가스를 공급할 때의 처리 순서나 처리 조건은 전술한 스텝1의 처리 순서, 처리 조건과 마찬가지로 한다. 도 4에 도시하는 성막 시퀀스에서 원료 가스로서 HCDO가스를 이용한 경우, 웨이퍼(200) 상에 SiON막을 형성할 수 있다(변형예9). 또한 도 6에 도시하는 변형예3에서 원료 가스로서 HCDO가스를 이용한 경우, 웨이퍼(200) 상에 SiOCN막을 형성할 수 있다(변형예10). 또한 변형예6, 변형예7, 변형예8에서 원료 가스로서 HCDO가스를 이용한 경우, 웨이퍼(200) 상에 SiBCNO막이나, SiBNO막을 형성할 수 있다(변형예11). 즉 원료 가스로서 HCDO가스와 같은 O소스로서도 작용하는 가스를 이용하는 것에 의해, O_2 가스와 같은 산소 함유 가스를 공급하는 스텝을 별도로 설치하지 않아도 SiON막이나 SiOCN막이나 SiBCNO막이나 SiBNO막 등의 O를 포함하는 막을 형성하는 것이 가능해진다.

[0174] (변형예12, 변형예13, 변형예14)

[0175] 도 4에 도시하는 성막 시퀀스나 전술한 각 변형예에서는 원료 가스로서 HCDS가스 대신에 예컨대 비스(트리클로로실릴)메탄[($SiCl_3$) $_2$ CH $_2$, 약칭: BTCSM] 가스 등의 Si, C 및 Cl을 포함하고 Si-C결합을 포함하는 가스를 이용해도 좋다. 즉 원료 가스로서 C소스로서도 작용하는 가스를 이용해도 좋다. BTCSM가스를 공급할 때의 처리 순서나 처리 조건은 전술한 스텝1의 처리 순서, 처리 조건과 마찬가지로 한다. 도 4에 도시하는 성막 시퀀스에서 원료 가스로서 BTCSM가스를 이용한 경우, 웨이퍼(200) 상에 SiCN막을 형성할 수 있다(변형예12). 또한 도 5a에 도시하는 변형예1에서 원료 가스로서 BTCSM가스를 이용한 경우, 웨이퍼(200) 상에 SiOCN막을 형성할 수 있다(변형예13). 또한 변형예7에서 원료 가스로서 BTCSM가스를 이용한 경우, 웨이퍼(200) 상에 SiBCN막을 형성할 수 있다(변형예14). 즉 원료 가스로서 BTCSM가스와 같은 C소스로서도 작용하는 가스를 이용하는 것에 의해, C_3H_6 가스 등의 탄소 함유 가스를 공급하는 스텝을 설치하지 않아도 SiCN막이나 SiOCN막이나 SiBCN막 등의 C를 포함하는 막을 형성하는 것이 가능해진다.

[0176] <본 발명의 다른 실시 형태>

[0177] 이상, 본 발명의 실시 형태를 구체적으로 설명했다. 하지만 본 발명은 전술한 실시 형태에 한정되지 않고, 그

요지를 일탈하지 않는 범위에서 갖가지 변경이 가능하다.

- [0178] 예컨대 전술한 잔류 가스 제거를 수행할 때, 배큘 스텝과 퍼지 스텝은 어느 것을 먼저 시작해도 좋다. 즉 배큘 스텝을 퍼지 스텝보다 먼저 수행해도 좋고, 퍼지 스텝을 배큘 스텝보다 먼저 수행해도 좋다. 마찬가지로 전술한 사이클 퍼지에 의한 잔류 가스 제거를 수행할 때, 배큘 스텝과 퍼지 스텝은 어느 것을 먼저 시작해도 좋다. 즉 배큘 스텝을 퍼지 스텝보다 먼저 수행하는 사이클을 반복해도 좋고, 퍼지 스텝을 배큘 스텝보다 먼저 수행하는 사이클을 반복해도 좋다.
- [0179] 또한 예컨대 NH_3 가스 이외의 가스, 즉 HCDS가스, O_2 가스, C_3H_6 가스, BCl_3 가스, TMB가스, HCDO가스, BTCSM가스 등을 처리실(201) 내로부터 제거할 때에, 처리실(201) 내에 잔류하는 가스를 완전히 배제하지 않아도 좋고 처리실(201) 내를 완전히 퍼지하지 않아도 좋다. 예컨대 퍼지 스텝만을 수행해도 좋고 또는 배큘 스텝만을 수행해도 좋다. 이들의 가스를 처리실(201) 내로부터 제거할 때에 처리실(201) 내에 잔류하는 가스가 미량이면, 그 후에 수행되는 가스 공급 스텝에서 악영향이 발생하지 않는다. 또한 퍼지 스텝에서도 처리실(201) 내에 공급하는 N_2 가스의 유량을 대유량으로 할 필요는 없고, 예컨대 반응관(203)[처리실(201)]의 용적과 같은 정도의 양의 N_2 가스를 공급하는 것에 의해 그 후에 수행하는 가스 공급 스텝에서 악영향이 발생하지 않을 정도의 퍼지를 수행할 수 있다. 이와 같이 처리실(201) 내를 완전히 퍼지하지 않는 것에 의해 퍼지 시간을 단축하여, 스루풋을 향상시킬 수 있다. N_2 가스의 소비를 필요 최소한으로 억제하는 것도 가능해진다.
- [0180] 또한 예컨대 NH_3 가스 이외의 가스, 즉 HCDS가스, O_2 가스, C_3H_6 가스, BCl_3 가스, TMB가스, HCDO가스, BTCSM가스 등을 처리실(201) 내로부터 제거할 때에 NH_3 가스를 처리실(201) 내로부터 제거할 때와 마찬가지로 배큘 스텝과 퍼지 스텝을 교호적으로 반복하여 사이클 퍼지를 수행해도 좋다. 이 경우, 처리실(201) 내로부터의 이들의 가스의 제거를 효율적으로 수행할 수 있고, 처리실(201) 내에서의 파티클의 발생을 억제하는 것도 가능해진다.
- [0181] 또한 이 경우, NH_3 가스 이외의 반응 가스(O_2 가스, C_3H_6 가스, BCl_3 가스, TMB가스 등)를 공급하는 스텝의 퍼지 스텝에서의 N_2 가스의 공급 유량을 원료 가스(HCDS가스, HCDO가스, BTCSM가스 등)를 공급하는 스텝1의 퍼지 스텝에서의 N_2 가스의 공급 유량보다 많게(크게) 하는 것이 바람직하다. 또한 이 경우, NH_3 가스 이외의 반응 가스를 공급하는 스텝의 퍼지 스텝에서의 APC밸브(244)의 개도를 원료 가스를 공급하는 스텝1의 퍼지 스텝에서의 APC밸브(244)의 개도보다 좁게(작게) 하는 것이 바람직하다. 또한 NH_3 가스 이외의 반응 가스를 공급하는 스텝의 퍼지 스텝에서의 APC밸브(244)의 개도를 NH_3 가스 이외의 반응 가스를 공급하는 스텝의 배큘 스텝에서의 APC밸브(244)의 개도보다 좁게(작게) 하는 것이 바람직하다.
- [0182] 즉 NH_3 가스 이외의 반응 가스를 공급하는 스텝에서 잔류 가스 제거를 수행할 때의 처리실(201) 내의 단위 시간당의 압력 변화량을 원료 가스를 공급하는 스텝1에서 잔류 가스 제거를 수행할 때의 처리실(201) 내의 단위 시간당의 압력 변화량보다 크게 하는 것이 바람직하다.
- [0183] 또한 이 경우, NH_3 가스 이외의 반응 가스를 공급하는 스텝에서의 배큘 스텝과 퍼지 스텝을 교호적으로 반복하는 횟수를 원료 가스를 공급하는 스텝1에서의 배큘 스텝과 퍼지 스텝을 교호적으로 소정 횟수 수행하는 횟수보다 많게(크게) 하는 것이 바람직하다.
- [0184] 또한 이 경우, NH_3 가스를 공급하는 스텝2의 퍼지 스텝에서의 N_2 가스의 공급 유량을 원료 가스를 공급하는 스텝1의 퍼지 스텝에서의 N_2 가스의 공급 유량 및 NH_3 가스 이외의 반응 가스를 공급하는 스텝의 퍼지 스텝에서의 N_2 가스의 공급 유량보다 많게(크게) 하는 것이 바람직하다.
- [0185] 또한 이 경우, NH_3 가스를 공급하는 스텝2에서 잔류 가스 제거를 수행할 때의 처리실(201) 내의 단위 시간당의 압력 변화량을 원료 가스를 공급하는 스텝1에서 잔류 가스 제거를 수행할 때의 처리실(201) 내의 단위 시간당의 압력 변화량 및 NH_3 가스 이외의 반응 가스를 공급하는 스텝에서 잔류 가스 제거를 수행할 때의 처리실(201) 내의 단위 시간당의 압력 변화량보다 크게 하는 것이 바람직하다.
- [0186] 또한 이 경우, NH_3 가스를 공급하는 스텝2에서의 배큘 스텝과 퍼지 스텝을 교호적으로 반복하는 횟수를 원료 가스를 공급하는 스텝1에서의 배큘 스텝과 퍼지 스텝을 교호적으로 소정 횟수 수행하는 횟수 및 NH_3 가스 이외의 반응 가스를 공급하는 스텝에서의 배큘 스텝과 퍼지 스텝을 교호적으로 반복하는 횟수보다 많게(크게) 하는 것이 바

람직하다.

- [0187] 또한 예컨대 전술한 실시 형태에서는 원료 가스를 공급한 후, 반응 가스를 공급하는 예에 대하여 설명했다. 본 발명은 이와 같은 형태에 한정되지 않고, 이 가스의 공급 순서는 반대이어도 좋다. 즉 반응 가스를 공급한 후, 원료 가스를 공급해도 좋다. 또한 복수종의 반응 가스를 이용하는 경우, 그 공급 순서는 임의로 변경하는 것이 가능하다. 가스의 공급 순서를 바꾸는 것에 의해 형성되는 박막의 막질이나 조성비를 변화시키는 것이 가능해진다.
- [0188] 전술한 실시 형태나 각 변형예의 기법에 의해 형성한 실리콘계 절연막을 사이드 월 스페이서로서 사용하는 것에 의해, 리크 전류가 적고 가공성이 뛰어난 디바이스 형성 기술을 제공하는 것이 가능해진다. 또한 전술한 실리콘계 절연막을 에치 스톱퍼로서 사용하는 것에 의해, 가공성이 뛰어난 디바이스 형성 기술을 제공하는 것이 가능해진다. 또한 전술한 실시 형태나 일부 변형예에 의하면, 플라스마를 이용하지 않고 이상적 양론비의 실리콘계 절연막을 형성할 수 있다. 플라스마를 이용하지 않고 실리콘계 절연막을 형성할 수 있기 때문에 예컨대 DPT의 SADP막 등 플라스마 데미지가 우려되는 공정에 대한 적용도 가능해진다.
- [0189] 전술한 실시 형태에서는 소정 원소를 포함하는 막으로서 반도체 원소인 Si를 포함하는 실리콘계 박막(SiN막, SiON막, SiCN막, SiOCN막, SiBCN막, SiBN막, SiBCNO막, SiBNO막)을 형성하는 예에 대하여 설명했다. 본 발명은 전술한 형태에 한정되지 않고, 예컨대 티탄(Ti), 지르코늄(Zr), 하프늄(Hf), 탄탈(Ta), 니오브(Nb), 알루미늄(Al), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W) 등의 금속 원소를 포함하는 금속계 박막을 형성하는 경우에도 적용할 수 있다.
- [0190] 즉 본 발명은 예컨대 TiN막, TiON막, TiCN막, TiOCN막, TiBCN막, TiBN막, TiBCNO막, TiBNO막, ZrN막, ZrON막, ZrCN막, ZrOCN막, ZrBCN막, ZrBN막, ZrBCNO막, ZrBNO막, HfN막, HfON막, HfCN막, HfOCN막, HfBCN막, HfBN막, HfBCNO막, HfBNO막, TaN막, TaON막, TaCN막, TaOCN막, TaBCN막, TaBN막, TaBCNO막, TaBNO막, NbN막, NbON막, NbCN막, NbOCN막, NbBCN막, NbBN막, NbBCNO막, NbBNO막, AlN막, AlON막, AlCN막, AlOCN막, AlBCN막, AlBN막, AlBCNO막, AlBNO막, MoN막, MoON막, MoCN막, MoOCN막, MoBCN막, MoBN막, MoBCNO막, MoBNO막, WN막, WON막, WCN막, WOCN막, WBCN막, WBN막, WBCNO막, WBNO막 등의 금속계 박막을 형성하는 경우에도 바람직하게 적용할 수 있다. 이 경우, 원료 가스로서 전술한 실시 형태에서의 Si를 포함하는 원료 가스 대신에 금속 원소를 포함하는 원료 가스를 이용하여 전술한 실시 형태나 변형예와 마찬가지로인 시퀀스에 의해 성막을 수행할 수 있다.
- [0191] Ti계 박막을 형성하는 경우에는 Ti를 포함하는 원료 가스로서 예컨대 Ti 및 할로젠 원소를 포함하는 원료 가스를 이용할 수 있다. Ti 및 할로젠 원소를 포함하는 원료 가스로서는 예컨대 티타늄 테트라클로라이드(TiCl₄) 등의 Ti 및 클로로기를 포함하는 원료 가스나, 티타늄 테트라플루오라이드(TiF₄) 등의 Ti 및 플루오로기를 포함하는 원료 가스를 이용할 수 있다. 반응 가스로서는 전술한 실시 형태와 마찬가지로의 가스를 이용할 수 있다. 이때의 처리 조건은 예컨대 전술한 실시 형태와 마찬가지로의 처리 조건으로 할 수 있다.
- [0192] Zr계 박막을 형성하는 경우에는 Zr를 포함하는 원료 가스로서 예컨대 Zr 및 할로젠 원소를 포함하는 원료 가스를 이용할 수 있다. Zr 및 할로젠 원소를 포함하는 원료 가스로서는 예컨대 지르코늄 테트라클로라이드(ZrCl₄) 등의 Zr 및 클로로기를 포함하는 원료 가스나, 지르코늄 테트라플루오라이드(ZrF₄) 등의 Zr 및 플루오로기를 포함하는 원료 가스를 이용할 수 있다. 반응 가스로서는 전술한 실시 형태와 마찬가지로의 가스를 이용할 수 있다. 이때의 처리 조건은 예컨대 전술한 실시 형태와 마찬가지로의 처리 조건으로 할 수 있다.
- [0193] Hf계 박막을 형성하는 경우에는 Hf를 포함하는 원료 가스로서 예컨대 Hf 및 할로젠 원소를 포함하는 원료 가스를 이용할 수 있다. Hf 및 할로젠 원소를 포함하는 원료 가스로서는 예컨대 하프늄 테트라클로라이드(HfCl₄) 등의 Hf 및 클로로기를 포함하는 원료 가스나, 하프늄 테트라플루오라이드(HfF₄) 등의 Hf 및 플루오로기를 포함하는 원료 가스를 이용할 수 있다. 반응 가스로서는 전술한 실시 형태와 마찬가지로의 가스를 이용할 수 있다. 이때의 처리 조건은 예컨대 전술한 실시 형태와 마찬가지로의 처리 조건으로 할 수 있다.
- [0194] Ta계 박막을 형성하는 경우에는 Ta를 포함하는 원료 가스로서 예컨대 Ta 및 할로젠 원소를 포함하는 원료 가스를 이용할 수 있다. Ta 및 할로젠 원소를 포함하는 원료 가스로서는 예컨대 탄탈 펜타클로라이드(TaCl₅) 등의 Ta 및 클로로기를 포함하는 원료 가스나, 탄탈 펜타플루오라이드(TaF₅) 등의 Ta 및 플루오로기를 포함하는 원료 가스를 이용할 수 있다. 반응 가스로서는 전술한 실시 형태와 마찬가지로의 가스를 이용할 수 있다. 이때의 처리 조건은 예컨대 전술한 실시 형태와 마찬가지로의 처리 조건으로 할 수 있다.
- [0195] Nb계 박막을 형성하는 경우에는 Nb를 포함하는 원료 가스로서 예컨대 nb 및 할로젠 원소를 포함하는 원료 가스

를 이용할 수 있다. Nb 및 할로겐 원소를 포함하는 원료 가스로서는 예컨대 니오븀 펜타클로라이드(NbCl_5) 등의 Nb 및 클로로기를 포함하는 원료 가스나, 니오븀 펜타플루오라이드(NbF_5) 등의 Nb 및 플루오로기를 포함하는 원료 가스를 이용할 수 있다. 반응 가스로서는 전술한 실시 형태와 마찬가지로의 가스를 이용할 수 있다. 이 때의 처리 조건은 예컨대 전술한 실시 형태와 마찬가지로의 처리 조건으로 할 수 있다.

[0196] Al계 박막을 형성하는 경우에는 Al을 포함하는 원료 가스로서 예컨대 Al 및 할로겐 원소를 포함하는 원료 가스를 이용할 수 있다. Al 및 할로겐 원소를 포함하는 원료 가스로서는 예컨대 알루미늄 트리클로라이드(AlCl_3) 등의 Al 및 클로로기를 포함하는 원료 가스나, 알루미늄 트리플루오라이드(AlF_3) 등의 Al 및 플루오로기를 포함하는 원료 가스를 이용할 수 있다. 반응 가스로서는 전술한 실시 형태와 마찬가지로의 가스를 이용할 수 있다. 이 때의 처리 조건은 예컨대 전술한 실시 형태와 마찬가지로의 처리 조건으로 할 수 있다.

[0197] Mo계 박막을 형성하는 경우에는 Mo를 포함하는 원료 가스로서 예컨대 Mo 및 할로겐 원소를 포함하는 원료 가스를 이용할 수 있다. Mo 및 할로겐 원소를 포함하는 원료 가스로서는 예컨대 몰리브덴 펜타클로라이드(MoCl_5) 등의 Mo 및 클로로기를 포함하는 원료 가스나, 몰리브덴 펜타플루오라이드(MoF_5) 등의 Mo 및 플루오로기를 포함하는 원료 가스를 이용할 수 있다. 반응 가스로서는 전술한 실시 형태와 마찬가지로의 가스를 이용할 수 있다. 이 때의 처리 조건은 예컨대 전술한 실시 형태와 마찬가지로의 처리 조건으로 할 수 있다.

[0198] W계 박막을 형성하는 경우에는 W를 포함하는 원료 가스로서 예컨대 W 및 할로겐 원소를 포함하는 원료 가스를 이용할 수 있다. W 및 할로겐 원소를 포함하는 원료 가스로서는 예컨대 텅스텐 헥사클로라이드(WCl_6) 등의 W 및 클로로기를 포함하는 원료 가스나, 텅스텐 헥사플루오라이드(WF_6) 등의 W 및 플루오로기를 포함하는 원료 가스를 이용할 수 있다. 반응 가스로서는 전술한 실시 형태와 마찬가지로의 가스를 이용할 수 있다. 이 때의 처리 조건은 예컨대 전술한 실시 형태와 마찬가지로의 처리 조건으로 할 수 있다.

[0199] 즉 본 발명은 반도체 원소나 금속 원소 등의 소정 원소를 포함하는 박막을 형성하는 경우에 바람직하게 적용할 수 있다.

[0200] 이들의 각종 박막의 형성에 이용되는 프로세스 레시피(처리 순서나 처리 조건 등이 기재된 프로그램)는 기관 처리의 내용(형성하는 박막의 막종, 조성비, 막질, 막 두께 등)에 따라 각각 개별로 준비하는(복수 준비하는) 것이 바람직하다. 그리고 기관 처리를 시작할 때, 기관 처리의 내용에 따라 복수의 프로세스 레시피 중으로부터 적절한 프로세스 레시피를 적절히 선택하는 것이 바람직하다. 구체적으로는 기관 처리의 내용에 따라 개별로 준비된 복수의 프로세스 레시피를 전기 통신 회선이나 상기 프로세스 레시피를 기록한 기록 매체[외부 기억 장치(123)]를 개재하여 기관 처리 장치가 구비하는 기억 장치(121c) 내에 미리 격납(인스톨)해두는 것이 바람직하다. 그리고 기관 처리를 시작할 때, 기관 처리 장치가 구비하는 CPU(121a)가 기억 장치(121c) 내에 격납된 복수의 프로세스 레시피 중으로부터 기관 처리의 내용에 따라 적절한 프로세스 레시피를 적절히 선택하는 것이 바람직하다. 이와 같이 구성하는 것에 의해 1대(臺)의 기관 처리 장치로 다양한 막종, 조성비, 막질, 막 두께의 박막을 범용적으로 또한 재현성 좋게 형성할 수 있다. 또한 오퍼레이터의 조작 부담(처리 순서나 처리 조건 등의 입력 부담 등)을 저감할 수 있고, 조작 미스를 회피하면서 기관 처리를 신속하게 시작할 수 있다.

[0201] 전술한 프로세스 레시피는 새로 작성하는 경우에 한정되지 않고, 예컨대 기관 처리 장치에 이미 인스톨된 기존의 프로세스 레시피를 변경하는 것에 의해 준비해도 좋다. 프로세스 레시피를 변경하는 경우에는 변경 후의 프로세스 레시피를 전기 통신 회선이나 상기 프로세스 레시피를 기록한 기록 매체를 개재하여 기관 처리 장치에 인스톨해도 좋다. 또한 기존의 기관 처리 장치가 구비하는 입출력 장치(122)를 조작하여 기관 처리 장치에 이미 인스톨된 기존의 프로세스 레시피를 직접 변경해도 좋다.

[0202] 전술한 실시 형태에서는 한 번에 복수 매의 기관을 처리하는 बै치(batch)식의 기관 처리 장치를 이용하여 박막을 형성하는 예에 대하여 설명했다. 본 발명은 전술한 실시 형태에 한정되지 않고, 예컨대 한 번에 1매 또는 수 매의 기관을 처리하는 매엽식(枚葉式)의 기관 처리 장치를 이용하여 박막을 형성하는 경우에도 바람직하게 적용할 수 있다. 또한 전술한 실시 형태에서는 핫 월형의 처리로를 포함하는 기관 처리 장치를 이용하여 박막을 형성하는 예에 대하여 설명했다. 본 발명은 전술한 실시 형태에 한정되지 않고, 콜드 월형의 처리로를 포함하는 기관 처리 장치를 이용하여 박막을 형성하는 경우에도 바람직하게 적용할 수 있다. 이 경우에도 처리 조건은 예컨대 전술한 실시 형태와 마찬가지로의 처리 조건으로 할 수 있다.

[0203] 예컨대 도 14a에 도시하는 처리로(302)를 구비한 기관 처리 장치를 이용하여 막을 형성하는 경우에도 본 발명은

바람직하게 적용할 수 있다. 처리로(302)는 처리실(301)을 형성하는 처리 용기(303)와, 처리실(301) 내에 가스를 샤워 형상으로 공급하는 샤워 헤드(303s)와, 1매 또는 수 매의 웨이퍼(200)를 수평 자세로 지지하는 지지대(317)와, 지지대(317)를 하방으로부터 지지하는 회전축(355)과, 지지대(317)에 설치된 히터(307)를 구비한다. 샤워 헤드(303s)의 인렛(가스 도입구)에는 전술한 원료 가스를 공급하는 가스 공급관(332a)과, 전술한 반응 가스를 공급하는 가스 공급관(332b)이 접속된다. 가스 공급관(332a)에는 전술한 실시 형태의 원료 가스 공급계와 마찬가지로의 원료 가스 공급계가 접속된다. 가스 공급관(332b)에는 전술한 실시 형태의 반응 가스 공급계와 마찬가지로의 반응 가스 공급계가 접속된다. 샤워 헤드(303s)의 아웃렛(가스 배출구)에는 처리실(301) 내에 가스를 샤워 형상으로 공급하는 가스 분산관이 설치된다. 처리 용기(303)에는 처리실(301) 내를 배기하는 배기관(331)이 설치된다.

[0204] 또한 예컨대 도 14b에 도시하는 처리로(402)를 구비한 기관 처리 장치를 이용하여 막을 형성하는 경우에도 본 발명은 바람직하게 적용할 수 있다. 처리로(402)는 처리실(401)을 형성하는 처리 용기(403)와, 1매 또는 수 매의 웨이퍼(200)를 수평 자세로 지지하는 지지대(417)와, 지지대(417)를 하방으로부터 지지하는 회전축(455)과, 처리 용기(403)의 웨이퍼(200)를 향하여 광 조사를 수행하는 램프 히터(407)와, 램프 히터(407)의 광을 투과시키는 석영창(403w)을 구비한다. 처리 용기(403)에는 전술한 원료 가스를 공급하는 가스 공급관(432a)과, 전술한 반응 가스를 공급하는 가스 공급관(432b)이 접속된다. 가스 공급관(432a)에는 전술한 실시 형태의 원료 가스 공급계와 마찬가지로의 원료 가스 공급계가 접속된다. 가스 공급관(432b)에는 전술한 실시 형태의 반응 가스 공급계와 마찬가지로의 반응 가스 공급계가 접속된다. 처리 용기(403)에는 처리실(401) 내를 배기하는 배기관(431)이 설치된다.

[0205] 이들의 기관 처리 장치를 이용하는 경우에도 전술한 실시 형태나 변형예와 마찬가지로의 시퀀스, 처리 조건으로 성막을 수행할 수 있다.

[0206] 또한 전술한 실시 형태나 변형예 등은 적절히 조합하여 이용할 수 있다. 또한 이 때의 처리 조건은 예컨대 전술한 실시 형태와 마찬가지로의 처리 조건으로 할 수 있다.

[0207] [실시예]

[0208] (a) 웨이퍼 면내 막 두께 균일성의 웨이퍼 표면적 의존성

[0209] 우선 SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성과, 웨이퍼의 표면적의 관계에 대하여 평가했다. 여기서는 전술한 기관 처리 장치를 이용하여 웨이퍼에 대하여 HCDS가스를 공급하는 스텝 및 웨이퍼에 대하여 NH₃가스를 공급하는 스텝을 교호적으로 소정 횟수 수행하는 성막 시퀀스에 의해, 샘플1a 및 샘플2a를 작성했다. 처리실 내로부터 HCDS 가스, NH₃가스를 제거할 때에는 사이클 퍼지를 수행하지 않고, 배류 스텝 및 퍼지 스텝을 교호적으로 1회 수행했다. 성막 시의 웨이퍼의 온도는 600℃ 내지 650℃의 범위 내의 소정의 온도로 했다. 샘플2a의 웨이퍼로서는 그 표면에 미세한 오철 구조가 형성되고 샘플1a의 웨이퍼의 표면적의 23배의 표면적을 가지는 웨이퍼를 이용했다. 그 외의 처리 순서, 처리 조건은 도 4에 도시하는 성막 시퀀스의 처리 순서, 처리 조건과 마찬가지로 했다. 그리고 샘플1a 및 샘플2a의 SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성을 측정했다.

[0210] 도 9a는 SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성과 웨이퍼의 표면적의 관계를 예시하는 도면이다. 도 9a의 횡축은 샘플1a 및 샘플2a의 웨이퍼의 표면적을 상대값으로 나타낸다. 도 9a의 종축은 SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성, 즉 면내 막 두께 편차를 상대값으로 나타낸다. 즉 샘플1a의 SiN막에서의 막 두께의 면내 막 두께 편차(%)를 1.0(기준)으로 했을 때의 샘플2a의 SiN막에서의 막 두께의 면내 막 두께 편차(%)의 상대적인 크기를 나타낸다. 여기서 막 두께의 면내 막 두께 편차(%)란 {(웨이퍼 면내에서의 막 두께 최대값-웨이퍼 면내에서의 막 두께 최소값)/(2×웨이퍼 면내에서의 막 두께 평균값)}×100으로 정의되는 값이며, 그 값이 작을수록 막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성이 높다는 것, 즉 웨이퍼 면내에서의 막 두께가 균일하다는 것을 나타낸다. 즉 도 9a에서는 종축의 값이 작을수록 웨이퍼 면내 막 두께 균일성이 양호하다는 것을 나타낸다. 이 웨이퍼 면내 막 두께 균일성의 값이 작을수록 웨이퍼 면내 막 두께 균일성이 양호하다는 것을 나타내는 점은 다른 실시예에서도 마찬가지이다.

[0211] 도 9a에 의하면, 샘플2a의 SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성은 샘플1a의 SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성보다 악화된다는 것을 알 수 있다. 즉 성막의 하지가 되는 웨이퍼의 표면적이 증가하는 것에 의해 SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성이 악화된다는 것을 알 수 있다. 이는 웨이퍼에 대하여 HCDS가스와 NH₃가스를 동시에 공급하는 CVD(Chemical Vapor Deposition)법을 이용하는 경우와 마찬가지로의 경향이다.

- [0212] (b) 웨이퍼 면내 막 두께 균일성의 HCDS가스 유량 의존성
- [0213] 다음으로 SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성과 HCDS가스의 공급 유량의 관계에 대하여 평가했다. 여기서는 전술한 기관 처리 장치를 이용하여 웨이퍼에 대하여 HCDS가스를 공급하는 스텝 및 웨이퍼에 대하여 NH₃가스를 공급하는 스텝을 교호적으로 소정 횟수 수행하는 성막 시퀀스에 의해, 샘플1b 내지 샘플3b를 작성했다. 처리실 내로부터 HCDS가스, NH₃가스를 제거할 때에는 사이클 퍼지를 수행하지 않고, 배큘 스텝과 퍼지 스텝을 교호적으로 1회 수행했다. 샘플1b 내지 샘플3b를 작성할 때에는 HCDS가스의 공급 유량을 각각 60sccm, 120sccm, 180sccm으로 했다. 그 외의 처리 조건은 도 4에 도시하는 성막 시퀀스의 처리 조건과 마찬가지로 했다. 그리고 샘플1b 내지 샘플3b의 SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성을 측정했다.
- [0214] 도 9b는 SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성과 HCDS가스의 공급 유량의 관계를 예시하는 도면이다. 도 9b의 횡축은 HCDS가스의 공급 유량[sccm]을 나타낸다. 도 9b의 종축은 SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성을 상대값으로 나타낸다. 여기서는 샘플1b의 SiN막의 면내 막 두께 편차를 1.0(기준)으로 한다.
- [0215] 도 9b에 의하면, 샘플1b 내지 샘플3b의 SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성에는 거의 차이가 없다는 것을 알 수 있다. 즉 HCDS가스의 공급 유량은 60sccm 정도로 충분하고(공급 부족이 아니고), 그 이상 늘려도 SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성을 개선하는 것은 곤란하다는 것을 알 수 있다.
- [0216] (c) 웨이퍼 면내 막 두께 균일성의 NH₃가스 유량 의존성
- [0217] 다음으로 SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성과 NH₃가스의 공급 유량의 관계에 대하여 평가했다. 여기서는 전술한 기관 처리 장치를 이용하여 웨이퍼에 대하여 HCDS가스를 공급하는 스텝 및 웨이퍼에 대하여 NH₃가스를 공급하는 스텝을 교호적으로 소정 횟수 수행하는 성막 시퀀스에 의해, 샘플1c 내지 샘플3c를 작성했다. 처리실 내로부터 HCDS가스, NH₃가스를 제거할 때에는 사이클 퍼지를 수행하지 않고, 배큘 스텝과 퍼지 스텝을 교호적으로 1회 수행했다. 샘플1c 내지 샘플3c를 작성할 때에는 NH₃가스의 공급 유량을 각각 800sccm, 1,600sccm, 2,000sccm으로 했다. 그 외의 처리 조건은 도 4에 도시하는 성막 시퀀스의 처리 조건과 마찬가지로 했다. 그리고 샘플1c 내지 샘플3c의 SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성을 측정했다.
- [0218] 도 10a는 SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성과 NH₃가스의 공급 유량의 관계를 예시하는 도면이다. 도 10a의 횡축은 NH₃가스의 공급 유량 [sccm]을 나타낸다. 도 10a의 종축은 SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성을 상대값으로 나타낸다. 여기서는 샘플1c의 SiN막의 면내 막 두께 편차를 1.0(기준)으로 한다.
- [0219] 도 10a에 의하면, SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성은 샘플1c, 샘플2c, 샘플3c의 순서대로 악화된다는 것을 알 수 있다(샘플1c가 가장 좋고, 샘플3c가 가장 나쁘다). 즉 NH₃가스의 공급 유량을 늘리는 것에 의해 SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성이 악화된다는 것을 알 수 있다. 이는 NH₃가스의 공급 유량을 늘리는 것에 의해 처리실 내나 웨이퍼 표면에 부착된 상태에서 잔류하는 NH₃가스의 양이 늘어나는 것이 하나의 요인인 것으로 생각된다.
- [0220] (d) 웨이퍼 면내 막 두께 균일성의 잔류 가스 제거 방법 의존성
- [0221] 다음으로 SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성과 처리실 내로부터의 잔류 가스의 제거 방법의 관계에 대하여 평가했다. 여기서는 전술한 기관 처리 장치를 이용하여 웨이퍼에 대하여 HCDS가스를 공급하는 스텝 및 웨이퍼에 대하여 NH₃가스를 공급하는 스텝을 교호적으로 소정 횟수 수행하는 성막 시퀀스에 의해, 샘플1d 내지 샘플3d를 작성했다. 샘플1d를 작성할 때에는 배큘 스텝을 1회 수행하는 것에 의해, 즉 퍼지 스텝을 수행하지 않고 처리실 내로부터 HCDS가스, NH₃가스를 각각 제거했다. 샘플2d를 작성할 때에는 퍼지 스텝을 1회 수행하는 것에 의해, 즉 배큘 스텝을 수행하지 않고, 처리실 내로부터 HCDS가스, NH₃가스를 각각 제거했다. 샘플3d를 형성할 때에는 사이클 퍼지를 수행하는 것에 의해 처리실 내로부터 HCDS가스, NH₃가스를 각각 제거했다. 그 외의 처리 순서, 처리 조건은 도 4에 도시하는 성막 시퀀스의 처리 순서, 처리 조건과 마찬가지로 했다. 그리고 샘플1d 내지 샘플3d의 SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성을 측정했다.
- [0222] 도 10b는 SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성과 잔류 가스(HCDS가스, NH₃가스)의 제거 방법의 관계를 예시하는 도면이다. 도 10b의 횡축은 샘플1d 내지 샘플3d를 즉 잔류 가스의 제거 방법을 각각 나타낸다. 도 10b의 종축은

SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성을 상대값으로 나타낸다. 여기서는 샘플1d의 SiN막의 면내 막 두께 편차를 1.0(기준)으로 한다.

[0223] 도 10b에 의하면, 샘플3d의 SiN막이 샘플1d, 샘플2d의 SiN막보다 웨이퍼 면내 막 두께 균일성이 더 양호하다는 것을 알 수 있다. 즉 사이클 퍼지를 수행하는 것에 의해 웨이퍼의 표면 등에 잔류하는 가스를 효율적으로 제거할 수 있고, 결과적으로 SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성을 향상시키는 것이 가능하다는 것을 알 수 있다.

[0224] (e) 웨이퍼 면내 막 두께 균일성의 잔류 가스 제거 시의 N_2 가스 유량 의존성

[0225] 다음으로 SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성과 잔류 가스를 제거할 때의 퍼지 스텝에서의 N_2 가스의 공급 유량의 관계에 대하여 평가했다. 여기서는 전술한 기관 처리 장치를 이용하여 웨이퍼에 대하여 HCDS가스를 공급하는 스텝 및 웨이퍼에 대하여 NH_3 가스를 공급하는 스텝을 교호적으로 소정 횟수 수행하는 성막 시퀀스에 의해, 샘플 1e 내지 샘플3e를 작성했다. 샘플1e 내지 샘플3e를 작성할 때에는 사이클 퍼지를 수행하는 것에 의해 처리실 내로부터 HCDS가스, NH_3 가스를 각각 제거하고, 또한 HCDS가스, NH_3 가스를 제거할 때의 퍼지 스텝에서의 N_2 가스의 공급 유량을 각각 1.5slm, 6slm, 12slm으로 했다. 그 외의 처리 순서, 처리 조건은 도 4에 도시하는 성막 시퀀스의 처리 순서, 처리 조건과 마찬가지로 했다. 그리고 샘플1e 내지 샘플3e의 SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성을 측정했다.

[0226] 도 11a는 SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성과 잔류 가스(HCDS가스, NH_3 가스)를 제거할 때의 퍼지 스텝에서의 N_2 가스의 공급 유량의 관계를 예시하는 도면이다. 도 11a의 횡축은 잔류 가스를 제거할 때의 퍼지 스텝에서의 N_2 가스의 공급 유량 [slm]을 나타낸다. 도 11a의 종축은 SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성을 상대값으로 나타낸다. 여기서는 샘플1e의 SiN막의 면내 막 두께 편차를 1.0(기준)으로 한다.

[0227] 도 11a에 의하면, SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성은 샘플1e, 2e, 3e의 순서대로 향상된다는 것을 알 수 있다(샘플1e가 가장 나쁘고, 샘플3e가 가장 좋다). 즉 잔류 가스를 제거할 때의 퍼지 스텝에서의 N_2 가스의 공급 유량을 늘리는 것에 의해 SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성이 향상된다는 것을 알 수 있다. 즉 사이클 퍼지를 수행할 때, 퍼지 스텝에서의 N_2 가스의 공급 유량을 늘리는 것에 의해 웨이퍼의 표면 등에 잔류하는 가스를 한층 더 효율적으로 제거할 수 있다는 것을 알 수 있다. 이는 퍼지 스텝에서의 N_2 가스의 공급 유량을 늘리는 것에 의해 처리실 내에서의 단위 시간당의 압력 변화량이 커지는 것이 하나의 요인인 것으로 생각된다.

[0228] (f) 웨이퍼 면내 막 두께 균일성의 사이클 퍼지의 반복 횟수 의존성

[0229] 다음으로 SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성과 잔류 가스를 제거할 때의 배قم 스텝 및 퍼지 스텝을 교호적으로 반복하는 횟수(사이클 퍼지의 반복 횟수)의 관계에 대하여 평가했다. 여기서는 전술한 기관 처리 장치를 이용하여 웨이퍼에 대하여 HCDS가스를 공급하는 스텝 및 웨이퍼에 대하여 NH_3 가스를 공급하는 스텝을 교호적으로 소정 횟수 수행하는 성막 시퀀스에 의해 샘플1f 내지 샘플6f를 작성했다. 샘플1f를 작성할 때에는 사이클 퍼지를 수행하지 않고, 배قم 스텝과 퍼지 스텝을 교호적으로 1회 수행하는 것에 의해, 처리실 내로부터 HCDS가스, NH_3 가스를 각각 제거했다. 샘플2f 내지 6f를 작성할 때에는 사이클 퍼지를 수행하는 것에 의해 처리실 내로부터 HCDS가스, NH_3 가스를 각각 제거하고, 배قم 스텝과 퍼지 스텝을 교호적으로 반복하는 횟수를 각각 2회, 3회, 4회, 8회, 16회로 했다. 그 외의 처리 순서, 처리 조건은 도 4에 도시하는 성막 시퀀스의 처리 순서, 처리 조건과 마찬가지로 했다. 그리고 샘플1f 내지 샘플6f의 SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성을 측정했다.

[0230] 도 11b는 SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성과, 잔류 가스(HCDS가스, NH_3 가스)를 제거할 때의 배قم 스텝과 퍼지 스텝을 교호적으로 반복하는 횟수의 관계를 예시하는 도면이다. 도 11b의 횡축은 배قم 스텝과 퍼지 스텝을 교호적으로 반복하는 횟수를 나타낸다. 도 11b의 횡축이 1인 경우란 사이클 퍼지를 수행하지 않은 것을 나타낸다. 도 11b의 좌측의 종축은 각 샘플의 SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성을 상대값으로 나타낸다. 여기서는 샘플1f의 SiN막의 면내 막 두께 편차를 1.0(기준)으로 한다. 도 11b의 우측의 종축은 SiN막의 웨이퍼 면내 평균 막 두께[Å]를 나타낸다.

[0231] 도 11b에 의하면, SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성은 샘플1f, 2f, 3f, 4f, 5f, 6f의 순서로 양호해진다는 것을 알 수 있다(샘플1f가 가장 나쁘고, 샘플6f가 가장 좋다). 즉 처리실 내로부터 잔류 가스를 제거할 때, 사이클 퍼지를 수행하고, 또한 배قم 스텝과 퍼지 스텝을 교호적으로 반복하는 횟수를 늘리는 것에 의해, 웨이퍼의

표면 등에 잔류하는 잔류 가스를 한층 더 효율적으로 제거하는 것이 할 수 있는 일을 알 수 있다. 또한 도 11b에 의하면, 배큘 스텝과 퍼지 스텝을 교호적으로 반복하는 횟수를 늘리는 것에 의해 웨이퍼 상에 형성되는 SiN막의 웨이퍼 면내 평균 막 두께가 감소한다는 것을 알 수 있다. 이는 처리실 내로부터 NH₃가스를 제거할 때, 배큘 스텝과 퍼지 스텝을 교호적으로 반복하는 횟수를 늘리는 것에 의해 처리실 내나 웨이퍼 표면 등에 부착된 상태에서 잔류하는 NH₃가스의 양이 감소한 것에 의한 것으로 생각된다.

[0232] (g) 웨이퍼 면내 막 두께 균일성의 사이클 퍼지의 반복 횟수 비율 의존성

[0233] 다음으로 SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성과 NH₃가스를 제거할 때의 사이클 퍼지의 반복 횟수에 대한 HCDS 가스를 제거할 때의 사이클 퍼지의 반복 횟수의 비율의 관계에 대하여 평가했다. 여기서는 전술한 기관 처리 장치를 이용하여 웨이퍼에 대하여 HCDS가스를 공급하는 스텝 및 웨이퍼에 대하여 NH₃가스를 공급하는 스텝을 교호적으로 소정 횟수 수행하는 성막 시퀀스에 의해, 샘플1g, 샘플2g를 작성했다. 샘플1g를 작성할 때에는 배큘 스텝과 퍼지 스텝을 교호적으로 2회 반복하는 것에 의해 처리실 내로부터 HCDS가스를 제거하고, 배큘 스텝과 퍼지 스텝을 교호적으로 16회 반복하는 것에 의해 처리실 내로부터 NH₃가스를 제거했다. 즉 NH₃가스를 제거할 때의 사이클 퍼지의 반복 횟수에 대한 HCDS가스를 제거할 때의 사이클 퍼지의 반복 횟수의 비율을 2/16=1/8로 했다. 샘플2g를 작성할 때에는 배큘 스텝과 퍼지 스텝을 교호적으로 16회 반복하는 것에 의해 처리실 내로부터 HCDS가스를 제거하고, 배큘 스텝과 퍼지 스텝을 교호적으로 16회 반복하는 것에 의해 처리실 내로부터 NH₃가스를 제거했다. 즉 NH₃가스를 제거할 때의 사이클 퍼지의 반복 횟수에 대한 HCDS가스를 제거할 때의 사이클 퍼지의 반복 횟수의 비율을 16/16=1로 했다. 그 외의 처리 순서, 처리 조건은 도 4에 도시하는 성막 시퀀스의 처리 순서, 처리 조건과 마찬가지로 했다. 그리고 샘플1g, 샘플2g의 SiN막의 웨이퍼 면내막 두께 균일성을 측정했다.

[0234] 도 12는 SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성과, HCDS가스를 제거할 때의 배큘 스텝과 퍼지 스텝을 교호적으로 반복하는 횟수의 관계를 예시하는 도면이다. 도 12의 횡축은 HCDS가스를 제거할 때의 배큘 스텝과 퍼지 스텝을 교호적으로 반복하는 횟수를 나타낸다. 도 12의 종축은 SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성을 상대값으로 나타낸다. 여기서는 샘플1g의 SiN막의 면내 막 두께 편차를 1.0(기준)으로 한다. 도 12는 SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성과 NH₃가스 제거 시의 사이클 퍼지의 반복 횟수에 대한 HCDS가스 제거 시의 사이클 퍼지의 반복 횟수의 비율의 관계를 예시하는 도면이라고도 할 수 있다.

[0235] 도 12에 의하면, 샘플1g, 샘플2g의 SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성에는 거의 차이가 없다는 것을 알 수 있다. 즉 HCDS가스를 제거할 때의 배큘 스텝과 퍼지 스텝을 교호적으로 반복하는 횟수를 증가시켜도, 즉 NH₃가스 제거 시의 사이클 퍼지의 반복 횟수에 대한 HCDS가스 제거 시의 사이클 퍼지의 반복 횟수의 비율을 증대시켜도, SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성을 개선시키는 것은 곤란하다는 것을 알 수 있다. 또한 배큘 스텝과 퍼지 스텝을 교호적으로 16회 반복하는 것에 의해 NH₃가스를 제거하는 경우에서 배큘 스텝과 퍼지 스텝을 교호적으로 1회 수행하는 것에 의해 HCDS가스를 제거해도, 또한 배큘 스텝만을 수행하는 것에 의해 HCDS가스를 제거해도, 또한 퍼지 스텝만을 수행하는 것에 의해 HCDS가스를 제거해도, SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성은 샘플1g의 SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성과 마찬가지로의 값이 된다는 것을 확인했다. 즉 SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성을 개선시키기 위해서는 HCDS가스를 제거할 때의 배큘 스텝과 퍼지 스텝을 교호적으로 반복하는 횟수를 늘리는 것이 아니라 NH₃가스를 제거할 때의 배큘 스텝과 퍼지 스텝을 교호적으로 반복하는 횟수를 늘리는 것이 유효하다는 것을 발견했다. 이와 같이 SiN막의 웨이퍼 면내 막 두께 균일성의 열화 요인은 웨이퍼 표면에서의 HCDS가스의 잔류가 아니라 웨이퍼 표면에서의 NH₃가스의 잔류가 지배적이라는 것을 밝혀낼 수 있었다. 이는 NH₃가스가 HCDS가스보다 웨이퍼 표면에 잔류하기 쉬운 특성을 가지는 것이 하나의 요인이며, 이 특성은 웨이퍼 표면적의 증대에 따라 보다 현저하게 드러날 것으로 생각된다.

[0236] <본 발명의 바람직한 형태>

[0237] 이하 본 발명의 바람직한 형태에 대하여 부기(附記)한다.

[0238] (부기1)

[0239] 본 발명의 일 형태에 의하면,

[0240] 처리실 내의 기관에 대하여 원료 가스를 공급하는 공정;

- [0241] 상기 처리실 내의 상기 원료 가스를 제거하는 공정;
- [0242] 상기 처리실 내의 상기 기관에 대하여 상기 원료 가스와는 화학 구조가 다른 반응 가스를 공급하는 공정; 및
- [0243] 상기 처리실 내의 상기 반응 가스를 제거하는 공정;
- [0244] 을 비동시에(동기시키지 않고) 수행하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해 상기 기관 상에 막을 형성하는 공정을 포함하고,
- [0245] 상기 반응 가스를 제거하는 공정에서는 상기 처리실 내를 감압 배기하는 공정 및 상기 처리실 내를 불활성 가스로 퍼지하는 공정을 교호적으로 반복하는 반도체 장치의 제조 방법 및 기관 처리 방법이 제공된다.
- [0246] (부기2)
- [0247] 부기1에 기재된 방법으로서 바람직하게는,
- [0248] 상기 원료 가스를 제거하는 공정에서는 상기 처리실 내를 감압 배기하는 공정 및 상기 처리실 내를 불활성 가스로 퍼지하는 공정을 교호적으로 소정 횟수 수행한다(또는 반복한다).
- [0249] (부기3)
- [0250] 부기2에 기재된 방법으로서 바람직하게는,
- [0251] 상기 반응 가스를 제거하는 공정에서 상기 처리실 내를 불활성 가스로 퍼지할 때의 불활성 가스의 공급 유량을 상기 원료 가스를 제거하는 공정에서 상기 처리실 내를 불활성 가스로 퍼지할 때의 불활성 가스의 공급 유량보다 크게 한다.
- [0252] (부기4)
- [0253] 부기2 또는 부기3에 기재된 방법으로서 바람직하게는,
- [0254] 상기 반응 가스를 제거하는 공정에서 상기 처리실 내를 감압 배기하는 공정 및 상기 처리실 내를 불활성 가스로 퍼지하는 공정을 교호적으로 반복하는 횟수를, 상기 원료 가스를 제거하는 공정에서 상기 처리실 내를 감압 배기하는 공정 및 상기 처리실 내를 불활성 가스로 퍼지하는 공정을 교호적으로 수행하는 횟수보다 많게 한다.
- [0255] (부기5)
- [0256] 부기1 내지 부기4 중 어느 하나에 기재된 방법으로서 바람직하게는,
- [0257] 상기 반응 가스를 제거하는 공정에서의 상기 처리실 내의 단위 시간당의 압력 변화량을 상기 원료 가스를 제거하는 공정에서의 상기 처리실 내의 단위 시간당의 압력 변화량보다 크게 한다.
- [0258] (부기6)
- [0259] 부기1 내지 부기5 중 어느 하나에 기재된 방법으로서 바람직하게는,
- [0260] 상기 사이클은,
- [0261] 상기 처리실 내의 상기 기관에 대하여 상기 원료 가스 및 상기 반응 가스(제1 반응 가스)와는 화학 구조가 다른 제2 반응 가스를 공급하는 공정; 및
- [0262] 상기 처리실 내의 상기 제2 반응 가스를 제거하는 공정;
- [0263] 을 수행하는 것을 더 포함한다.
- [0264] (부기7)
- [0265] 본 발명의 다른 형태에 의하면,
- [0266] 처리실 내의 기관에 대하여 원료 가스를 공급하는 공정;
- [0267] 상기 처리실 내의 상기 원료 가스를 제거하는 공정;
- [0268] 상기 처리실 내의 상기 기관에 대하여 상기 원료 가스와는 화학 구조가 다른 제1 반응 가스를 공급하는 공정;
- [0269] 상기 처리실 내의 상기 제1 반응 가스를 제거하는 공정;

- [0270] 상기 처리실 내의 상기 기관에 대하여 상기 원료 가스 및 상기 제1 반응 가스와는 화학 구조가 다른 제2 반응 가스를 공급하는 공정; 및
- [0271] 상기 처리실 내의 상기 제2 반응 가스를 제거하는 공정;
- [0272] 을 적어도 상기 원료 가스를 공급하는 공정, 상기 원료 가스를 제거하는 공정, 상기 제1 반응 가스를 공급하는 공정 및 상기 제1 반응 가스를 제거하는 공정을 동기시키지 않고 수행하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해 상기 기관 상에 막을 형성하는 공정을 포함하고,
- [0273] 상기 제1 반응 가스를 제거하는 공정에서는 상기 처리실 내를 감압 배기하는 공정 및 상기 처리실 내를 불활성 가스로 퍼지하는 공정을 교호적으로 반복하는 반도체 장치의 제조 방법 및 기관 처리 방법이 제공된다.
- [0274] (부기8)
- [0275] 부기7에 기재된 방법으로서 바람직하게는,
- [0276] 상기 원료 가스를 제거하는 공정 및 상기 제2 반응 가스를 제거하는 공정에서는 상기 처리실 내를 감압 배기하는 공정 및 상기 처리실 내를 불활성 가스로 퍼지하는 공정을 교호적으로 소정 횟수 수행한다(또는 반복한다).
- [0277] (부기9)
- [0278] 부기8에 기재된 방법으로서 바람직하게는,
- [0279] 상기 제1 반응 가스를 제거하는 공정에서 상기 처리실 내를 불활성 가스로 퍼지할 때의 불활성 가스의 유량을, 상기 원료 가스를 제거하는 공정 및 상기 제2 반응 가스를 제거하는 공정에서 상기 처리실 내를 불활성 가스로 퍼지할 때의 불활성 가스의 유량보다 크게 한다.
- [0280] (부기10)
- [0281] 부기8 또는 부기9에 기재된 방법으로서 바람직하게는,
- [0282] 상기 제1 반응 가스를 제거하는 공정에서 상기 처리실 내를 감압 배기하는 공정 및 상기 처리실 내를 불활성 가스로 퍼지하는 공정을 교호적으로 반복하는 횟수를, 상기 원료 가스를 제거하는 공정 및 상기 제2 반응 가스를 제거하는 공정에서 상기 처리실 내를 감압 배기하는 공정 및 상기 처리실 내를 불활성 가스로 퍼지하는 공정을 교호적으로 수행하는 횟수보다 많게 한다.
- [0283] (부기11)
- [0284] 부기7 내지 부기10 중 어느 하나에 기재된 방법으로서 바람직하게는,
- [0285] 상기 제1 반응 가스를 제거하는 공정에서의 상기 처리실 내의 단위 시간당의 압력 변화량을 상기 원료 가스를 제거하는 공정 및 상기 제2 반응 가스를 제거하는 공정에서의 상기 처리실 내의 단위 시간당의 압력 변화량보다 크게 한다.
- [0286] (부기12)
- [0287] 부기7 내지 부기11 중 어느 하나에 기재된 방법으로서 바람직하게는,
- [0288] 상기 원료 가스를 공급하는 공정, 상기 원료 가스를 제거하는 공정, 상기 제1 반응 가스를 공급하는 공정, 상기 제1 반응 가스를 제거하는 공정, 상기 제2 반응 가스를 공급하는 공정 및 상기 제2 반응 가스를 제거하는 공정을 비동기로 한다.
- [0289] (부기13)
- [0290] 부기7 내지 부기11 중 어느 하나에 기재된 방법으로서 바람직하게는,
- [0291] 상기 제1 반응 가스를 공급하는 공정과 상기 제2 반응 가스를 공급하는 공정을 동기시키고, 상기 제1 반응 가스를 제거하는 공정과 상기 제2 반응 가스를 제거하는 공정을 동기시킨다.
- [0292] (부기14)
- [0293] 부기1 내지 부기13 중 어느 하나에 기재된 방법으로서 바람직하게는,
- [0294] 상기 반응 가스(상기 제1 반응 가스)를 제거하는 공정은 상기 반응 가스(상기 제1 반응 가스)를 공급하는 공정

후이며 상기 원료 가스를 공급하는 공정 전에 수행된다.

- [0295] (부기15)
- [0296] 부기1 내지 부기14 중 어느 하나에 기재된 방법으로서 바람직하게는,
- [0297] 상기 반응 가스(상기 제1 반응 가스)는 질소 함유 가스(질화 가스)를 포함한다.
- [0298] (부기16)
- [0299] 부기1 내지 부기15 중 어느 하나에 기재된 방법으로서 바람직하게는,
- [0300] 상기 반응 가스(상기 제1 반응 가스)는 질화수소계 가스를 포함한다.
- [0301] (부기17)
- [0302] 부기1 내지 부기16 중 어느 하나에 기재된 방법으로서 바람직하게는,
- [0303] 상기 반응 가스(상기 제1 반응 가스)는 암모니아 가스, 히드라진 가스 및 디아젠 가스로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함한다.
- [0304] (부기18)
- [0305] 본 발명의 또 다른 형태에 의하면,
- [0306] 기관을 수용하는 처리실;
- [0307] 상기 처리실 내에 원료 가스를 공급하는 원료 가스 공급계;
- [0308] 상기 처리실 내에 상기 원료 가스와는 화학 구조가 다른 반응 가스를 공급하는 반응 가스 공급계;
- [0309] 상기 처리실 내에 불활성 가스를 공급하는 불활성 가스 공급계;
- [0310] 상기 처리실 내를 배기하는 배기계; 및
- [0311] 상기 처리실 내의 기관에 대하여 상기 원료 가스를 공급하는 처리와, 상기 처리실 내의 상기 원료 가스를 제거하는 처리와, 상기 처리실 내의 상기 기관에 대하여 상기 반응 가스를 공급하는 처리와, 상기 처리실 내의 상기 반응 가스를 제거하는 처리를 비동시에 수행하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해 상기 기관 상에 막을 형성하는 처리를 수행하고, 상기 반응 가스를 제거하는 처리에서는 상기 처리실 내를 감압 배기하는 처리와, 상기 처리실 내를 불활성 가스로 퍼지하는 처리를 교호적으로 반복하도록, 상기 원료 가스 공급계, 상기 반응 가스 공급계, 상기 불활성 가스 공급계 및 상기 배기계를 제어하도록 구성되는 제어부;
- [0312] 를 포함하는 기관 처리 장치가 제공된다.
- [0313] (부기19)
- [0314] 본 발명의 또 다른 형태에 의하면,
- [0315] 기관을 수용하는 처리실;
- [0316] 상기 처리실 내에 원료 가스를 공급하는 원료 가스 공급계;
- [0317] 상기 처리실 내에 상기 원료 가스와는 화학 구조가 다른 제1 반응 가스를 공급하는 제1 반응 가스 공급계;
- [0318] 상기 처리실 내에 상기 원료 가스 및 상기 제1 반응 가스와는 화학 구조가 다른 제2 반응 가스를 공급하는 제2 반응 가스 공급계;
- [0319] 상기 처리실 내에 불활성 가스를 공급하는 불활성 가스 공급계;
- [0320] 상기 처리실 내를 배기하는 배기계; 및
- [0321] 상기 처리실 내의 기관에 대하여 상기 원료 가스를 공급하는 처리와, 상기 처리실 내의 상기 원료 가스를 제거하는 처리와, 상기 처리실 내의 상기 기관에 대하여 상기 제1 반응 가스를 공급하는 처리와, 상기 처리실 내의 상기 제1 반응 가스를 제거하는 처리와, 상기 처리실 내의 상기 기관에 대하여 상기 제2 반응 가스를 공급하는 처리와, 상기 처리실 내의 상기 제2 반응 가스를 제거하는 처리를 적어도 상기 원료 가스를 공급하는 처리, 상기 원료 가스를 제거하는 처리, 상기 제1 반응 가스를 공급하는 처리 및 상기 제1 반응 가스를 제거하는 처리를

동기시키지 않고 수행하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해 상기 기관 상에 막을 형성하는 처리를 수행하고, 상기 제1 반응 가스를 제거하는 처리에서는 상기 처리실 내를 감압 배기하는 처리와, 상기 처리실 내를 불활성 가스로 퍼지하는 처리를 교호적으로 반복하도록, 상기 원료 가스 공급계, 상기 제1 반응 가스 공급계, 상기 제2 반응 가스 공급계, 상기 불활성 가스 공급계 및 상기 배기계를 제어하도록 구성되는 제어부;

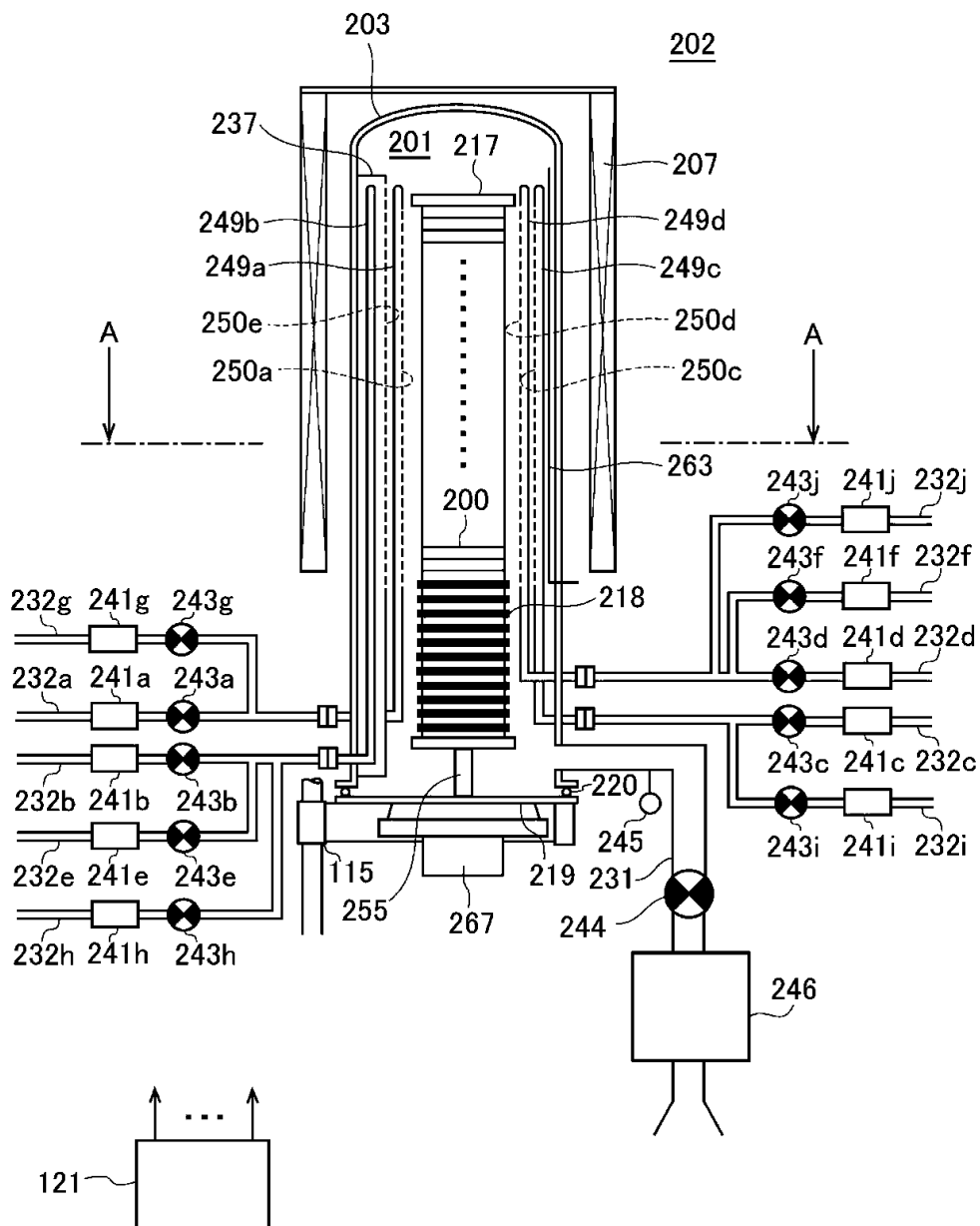
- [0322] 를 포함하는 기관 처리 장치가 제공된다.
- [0323] (부기20)
- [0324] 본 발명의 또 다른 형태에 의하면,
- [0325] 처리실 내의 기관에 대하여 원료 가스를 공급하는 순서;
- [0326] 상기 처리실 내의 상기 원료 가스를 제거하는 순서;
- [0327] 상기 처리실 내의 상기 기관에 대하여 상기 원료 가스와는 화학 구조가 다른 반응 가스를 공급하는 순서;
- [0328] 상기 처리실 내의 상기 반응 가스를 제거하는 순서; 및
- [0329] 을 비동시에 수행하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해 상기 기관 상에 막을 형성하는 순서;
- [0330] 를 컴퓨터에 실행시키고,
- [0331] 상기 반응 가스를 제거하는 순서에서는 상기 처리실 내를 감압 배기하는 순서와, 상기 처리실 내를 불활성 가스로 퍼지하는 순서를 교호적으로 반복하는 프로그램 및 상기 프로그램을 기록한 컴퓨터 판독 가능한 기록 매체가 제공된다.
- [0332] (부기21)
- [0333] 본 발명의 또 다른 형태에 의하면,
- [0334] 처리실 내의 기관에 대하여 원료 가스를 공급하는 순서;
- [0335] 상기 처리실 내의 상기 원료 가스를 제거하는 순서;
- [0336] 상기 처리실 내의 상기 기관에 대하여 상기 원료 가스와는 화학 구조가 다른 제1 반응 가스를 공급하는 순서;
- [0337] 상기 처리실 내의 상기 제1 반응 가스를 제거하는 순서;
- [0338] 상기 처리실 내의 상기 기관에 대하여 상기 원료 가스 및 상기 제1 반응 가스와는 화학 구조가 다른 제2 반응 가스를 공급하는 순서; 및
- [0339] 상기 처리실 내의 상기 제2 반응 가스를 제거하는 순서;
- [0340] 를 적어도 상기 원료 가스를 공급하는 순서, 상기 원료 가스를 제거하는 순서, 상기 제1 반응 가스를 공급하는 순서 및 상기 제1 반응 가스를 제거하는 순서를 동기시키지 않고 수행하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해 상기 기관 상에 막을 형성하는 순서를 컴퓨터에 실행시키고,
- [0341] 상기 제1 반응 가스를 제거하는 순서에서는 상기 처리실 내를 감압 배기하는 순서와, 상기 처리실 내를 불활성 가스로 퍼지하는 순서를 교호적으로 반복하는 프로그램 및 상기 프로그램을 기록한 컴퓨터 판독 가능한 기록 매체가 제공된다.

부호의 설명

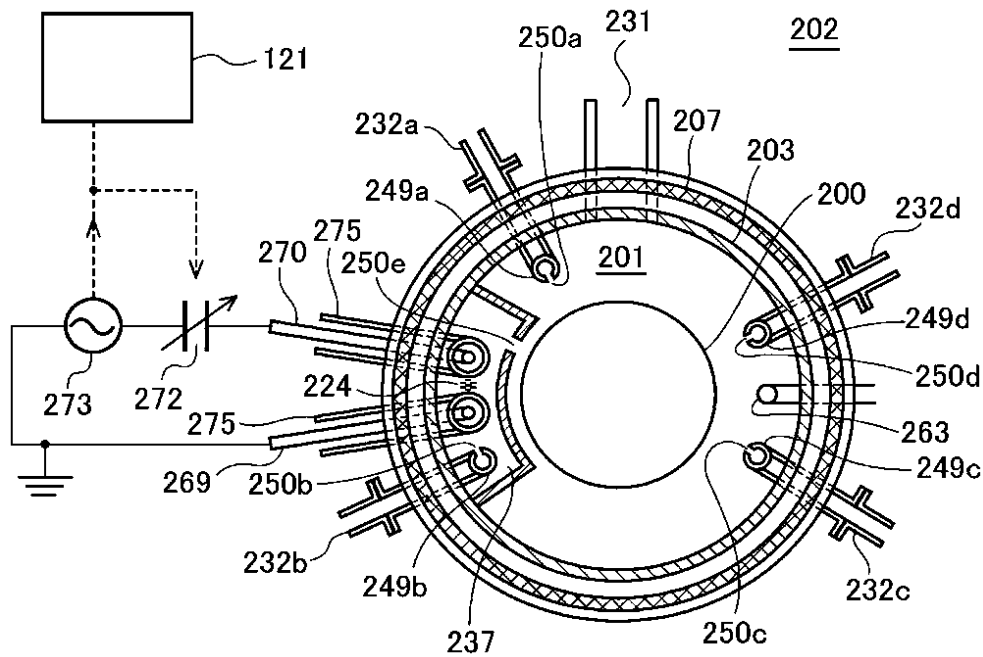
- [0342] 121: 컨트롤러 200: 웨이퍼
- 201: 처리실 202: 처리로
- 203: 반응관 207: 히터
- 231: 배기관 232a 내지 232j: 가스 공급관

도면

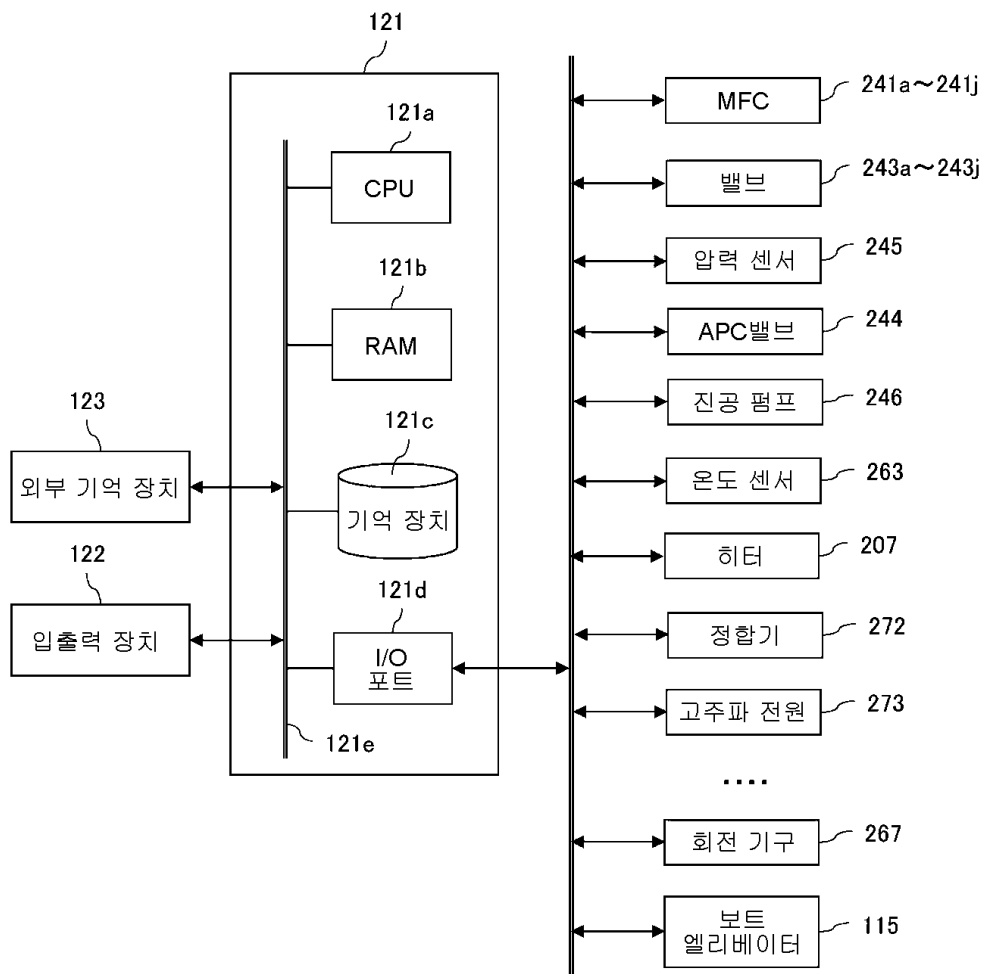
도면1



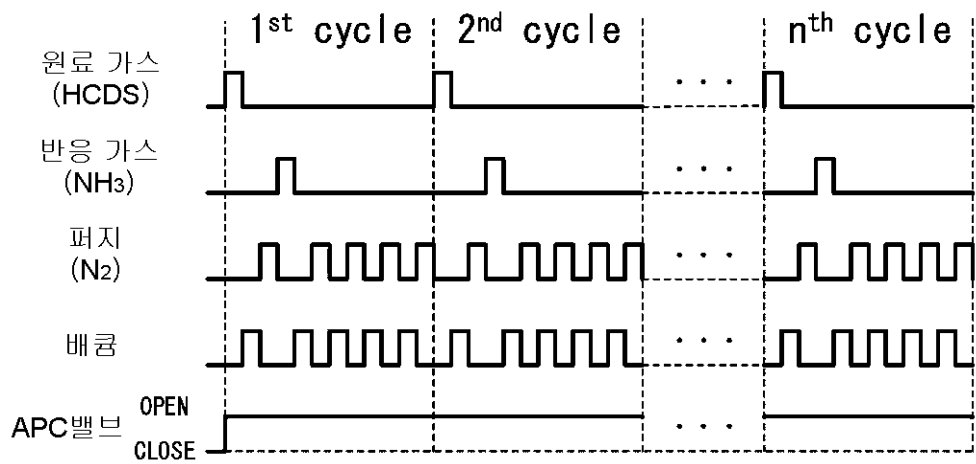
도면2



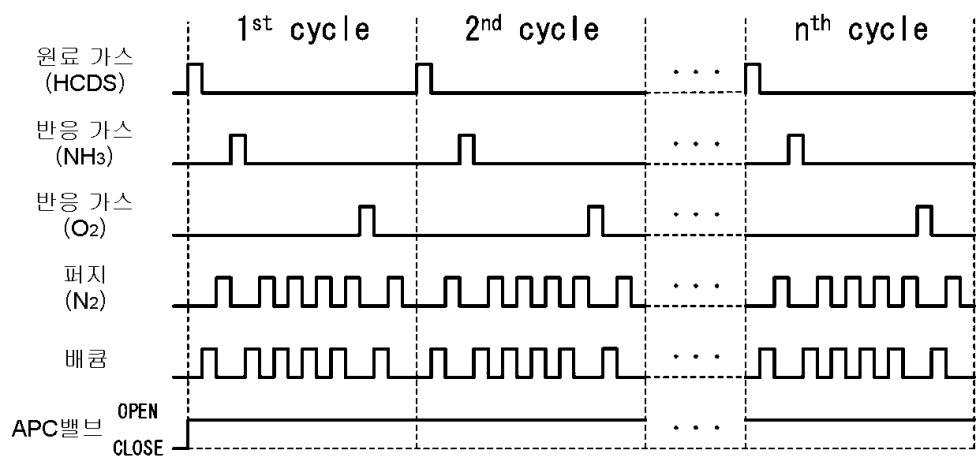
도면3



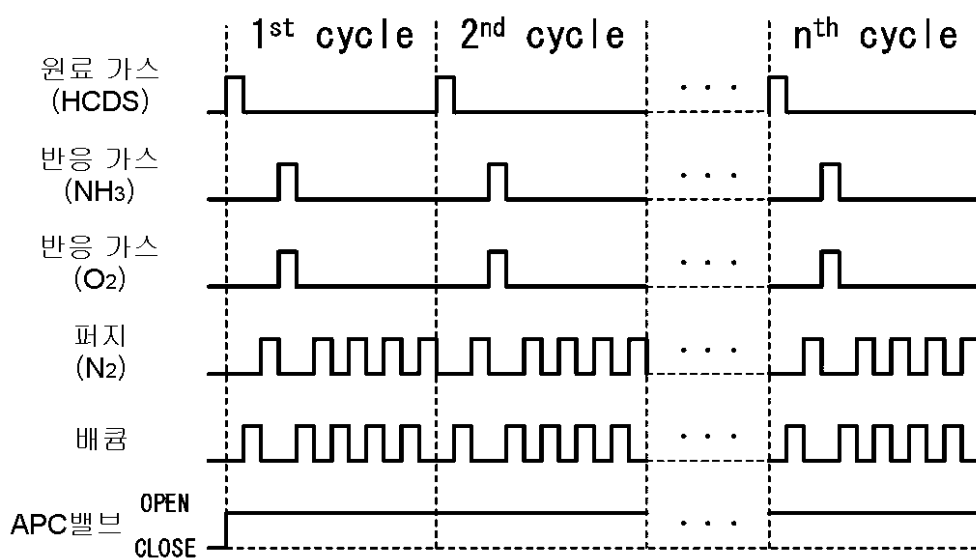
도면4



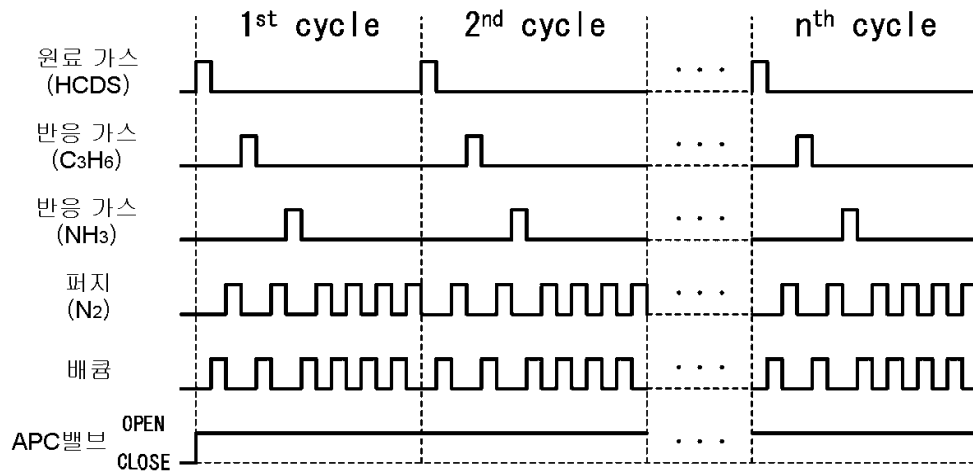
도면5a



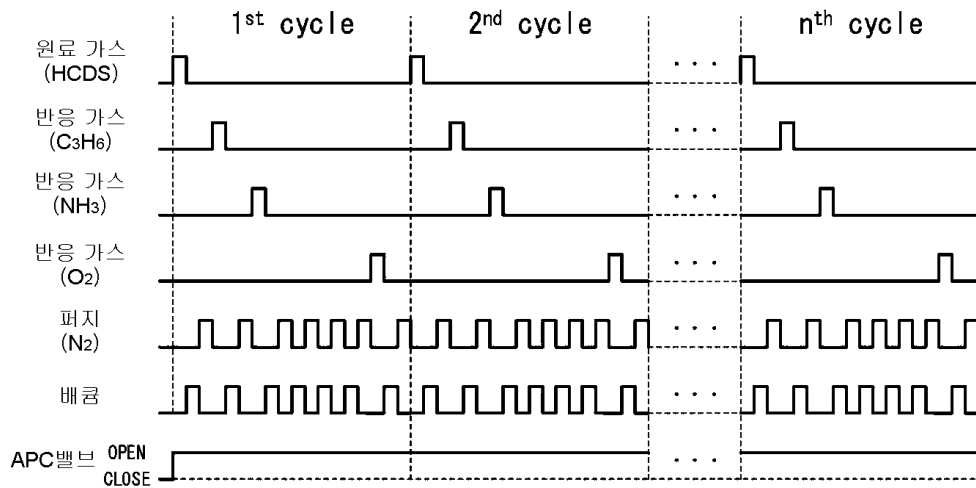
도면5b



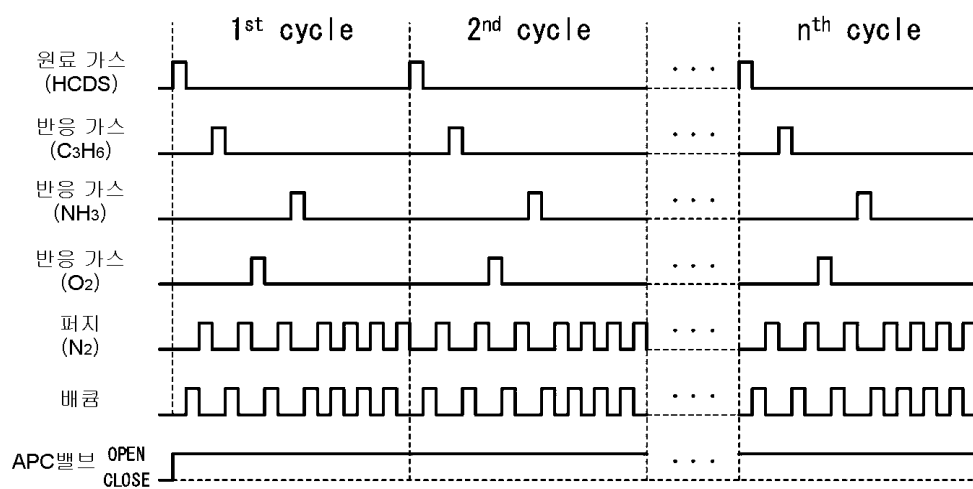
도면6



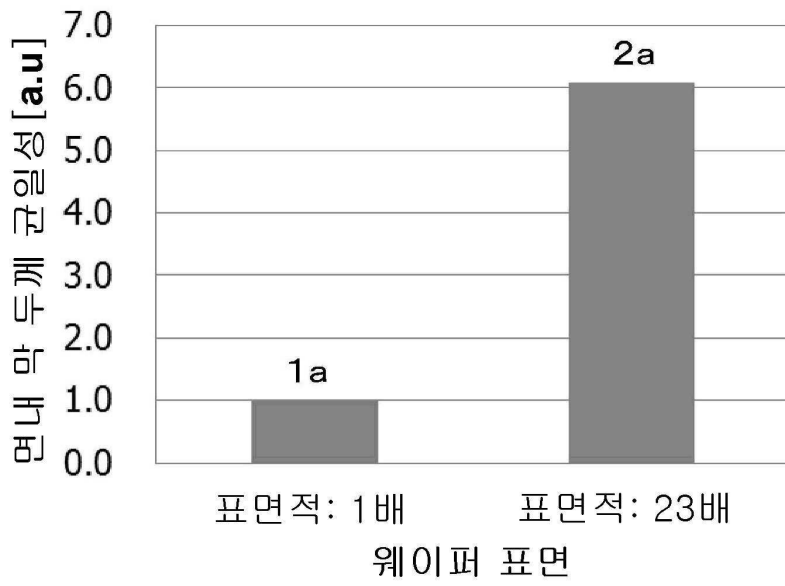
도면7



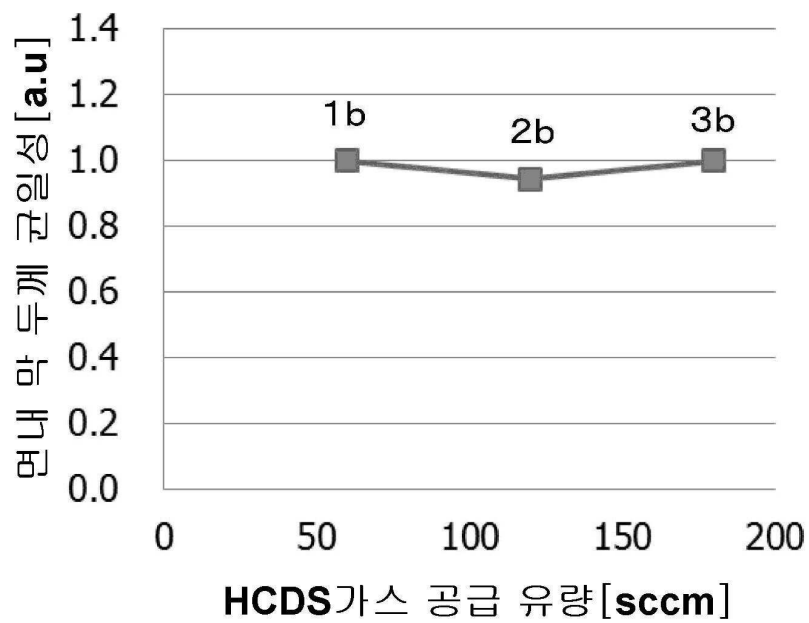
도면8



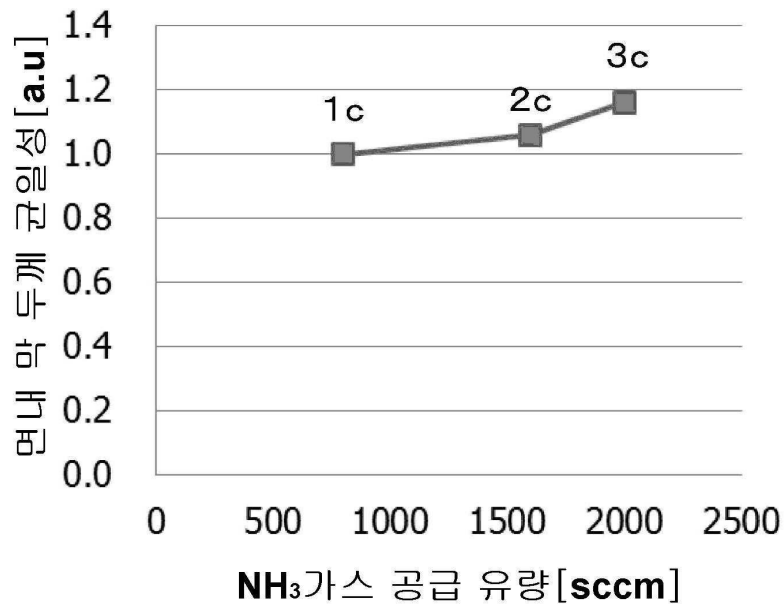
도면9a



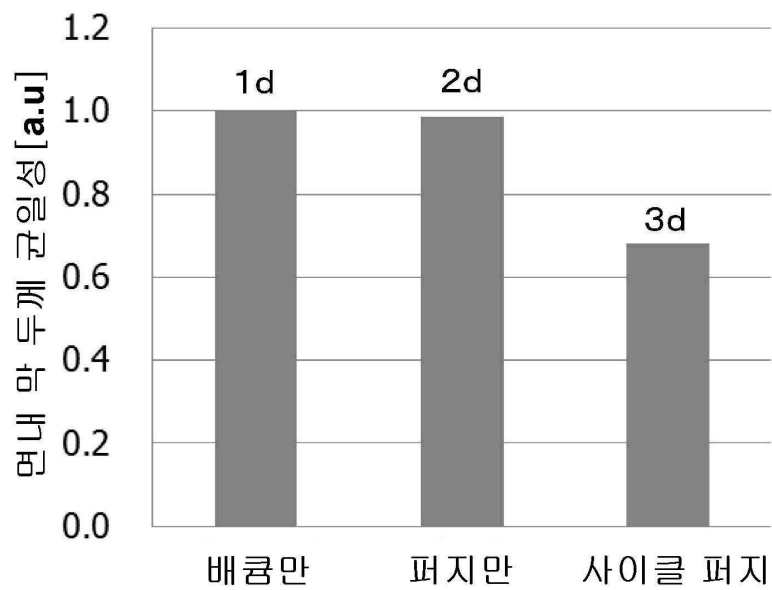
도면9b



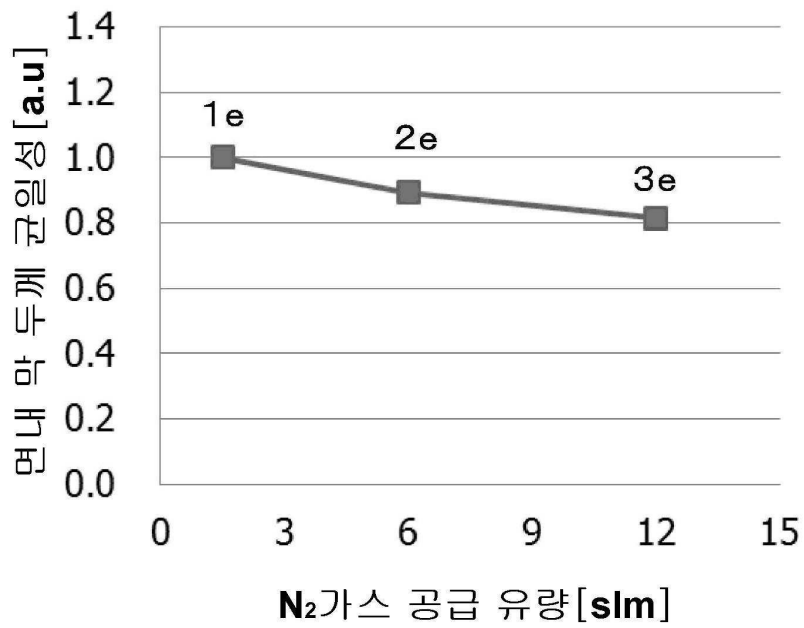
도면10a



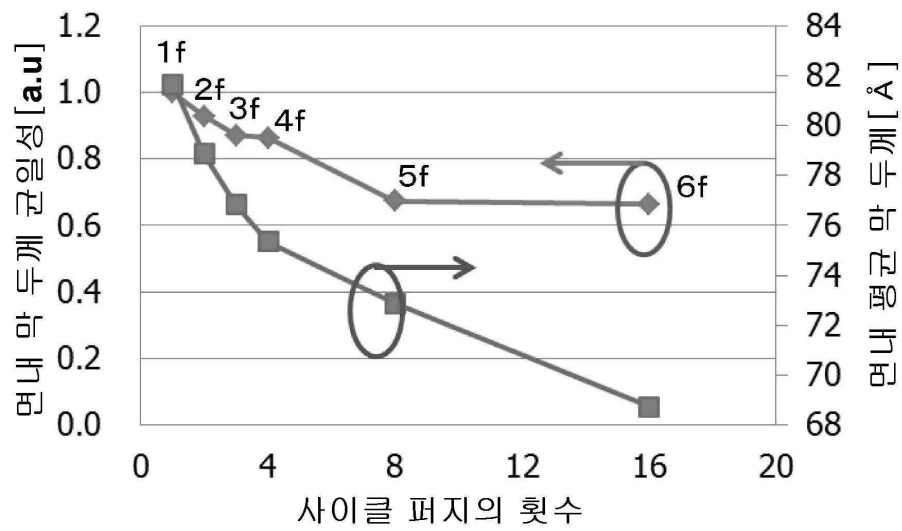
도면10b



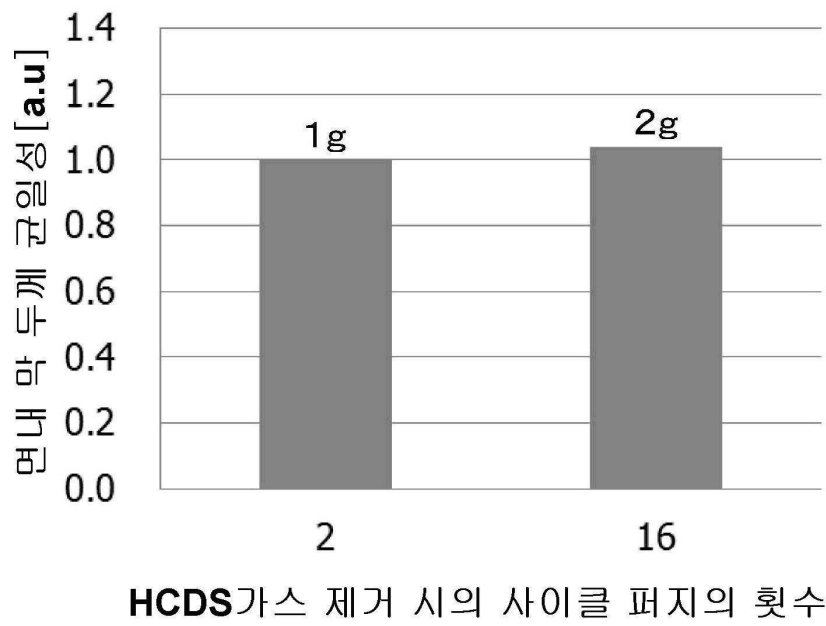
도면11a



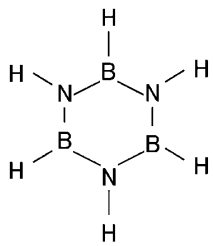
도면11b



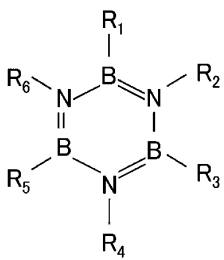
도면12



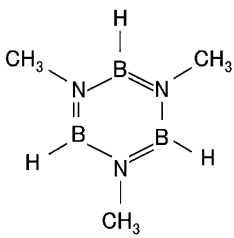
도면13a



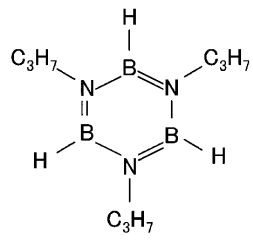
도면13b



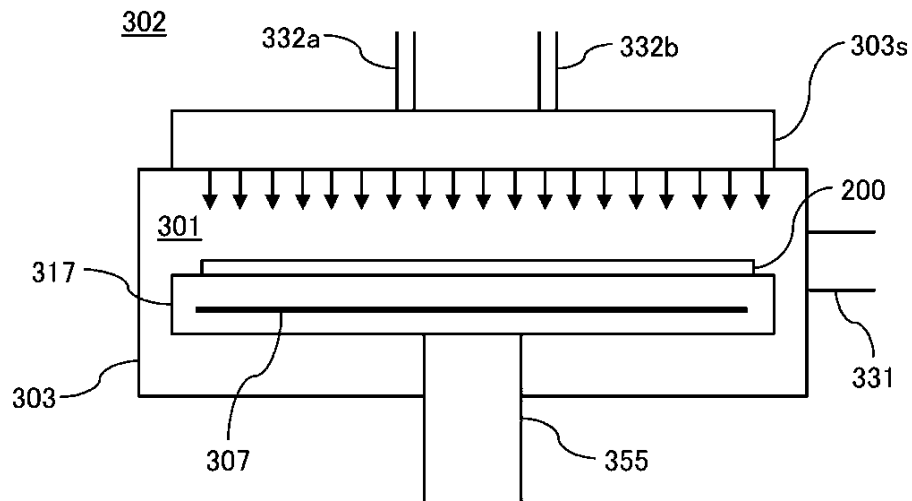
도면13c



도면13d



도면14a



도면14b

