

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6125946号  
(P6125946)

(45) 発行日 平成29年5月10日(2017.5.10)

(24) 登録日 平成29年4月14日(2017.4.14)

(51) Int. Cl.			F I		
HO 1 L	21/318	(2006.01)	HO 1 L	21/318	B
HO 1 L	21/316	(2006.01)	HO 1 L	21/316	C
HO 1 L	21/31	(2006.01)	HO 1 L	21/31	C
C 2 3 C	16/455	(2006.01)	C 2 3 C	16/455	
C 2 3 C	16/42	(2006.01)	C 2 3 C	16/42	

請求項の数 7 (全 46 頁)

(21) 出願番号	特願2013-165158 (P2013-165158)	(73) 特許権者	000001122 株式会社日立国際電気 東京都港区西新橋二丁目15番12号
(22) 出願日	平成25年8月8日(2013.8.8)	(74) 代理人	100145872 弁理士 福岡 昌浩
(65) 公開番号	特開2015-35477 (P2015-35477A)	(74) 代理人	100091362 弁理士 阿仁屋 節雄
(43) 公開日	平成27年2月19日(2015.2.19)	(74) 代理人	100105256 弁理士 清野 仁
審査請求日	平成28年7月21日(2016.7.21)	(72) 発明者	島本 聡 富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株式会社日立国際電気内
		(72) 発明者	▲ひろせ▼ 義朗 富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株式会社日立国際電気内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体装置の製造方法、基板処理装置及びプログラム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板に対して1分子中に少なくとも2つのシリコンを含み、さらに炭素およびハロゲン元素を含みSi-C結合を有する第1原料ガスを供給する工程と、

前記基板に対して窒素または酸素のいずれかである所定元素を含む改質ガスを供給する工程と、

を含むサイクルを所定回数行うことにより、前記基板上に、シリコン、炭素および前記所定元素を含む薄膜を形成する工程を有し、

前記サイクルでは、前記改質ガスの供給を前記第1原料ガスの供給よりも先に開始し、前記改質ガスの供給を前記第1原料ガスの供給よりも後に停止し、

前記サイクルは、前記基板に対して少なくともシリコンおよびハロゲン元素を含み前記第1原料ガスとは分子構造が異なる第2原料ガスを供給する工程を更に含む半導体装置の製造方法。

【請求項2】

前記サイクルでは、前記第1原料ガスおよび前記改質ガスの両方を間欠的に供給する請求項1に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項3】

前記サイクルでは、前記第1原料ガスを間欠的に供給し、前記改質ガスを連続的に供給する請求項1に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項4】

10

20

前記サイクルでは、前記第1原料ガスおよび前記改質ガスの両方を連続的に供給する請求項1に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項5】

前記改質ガスを供給する工程では、前記基板に対して窒素または酸素のいずれか一方を含む第1改質ガスを供給し、

前記サイクルは、前記基板に対して窒素または酸素のいずれか他方を含む第2改質ガスを供給する工程を更に含み、

前記薄膜は、シリコン、炭素、窒素および酸素を含む請求項1～4のいずれか1項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項6】

基板を収容する処理室と、

前記処理室内へ原料ガスを供給する原料ガス供給系と、

前記処理室内へ改質ガスを供給する改質ガス供給系と、

前記処理室内の基板に対して1分子中に少なくとも2つのシリコンを含み、さらに炭素およびハロゲン元素を含みSi-C結合を有する第1原料ガスを供給する処理と、前記処理室内の前記基板に対して窒素または酸素のいずれかである所定元素を含む改質ガスを供給する処理と、を含むサイクルを所定回数行うことにより、前記基板上に、シリコン、炭素および前記所定元素を含む薄膜を形成する処理を行わせ、前記サイクルでは、前記改質ガスの供給を前記第1原料ガスの供給よりも先に開始させ、前記改質ガスの供給を前記第1原料ガスの供給よりも後に停止させ、前記サイクルに、前記処理室内の前記基板に対して少なくともシリコンおよびハロゲン元素を含み前記第1原料ガスとは分子構造が異なる第2原料ガスを供給する処理を更に含ませるように、前記原料ガス供給系および前記改質ガス供給系を制御するよう構成される制御部と、

を有する基板処理装置。

【請求項7】

基板処理装置の処理室内の基板に対して1分子中に少なくとも2つのシリコンを含み、さらに炭素およびハロゲン元素を含みSi-C結合を有する第1原料ガスを供給する手順と、

前記処理室内の前記基板に対して窒素または酸素のいずれかである所定元素を含む改質ガスを供給する手順と、

を含むサイクルを所定回数行うことで、前記基板上に、シリコン、炭素および前記所定元素を含む薄膜を形成する手順と、

前記サイクルにおいて、前記改質ガスの供給を前記第1原料ガスの供給よりも先に開始し、前記改質ガスの供給を前記第1原料ガスの供給よりも後に停止する手順と、

前記サイクルに、前記処理室内の前記基板に対して少なくともシリコンおよびハロゲン元素を含み前記第1原料ガスとは分子構造が異なる第2原料ガスを供給する手順を更に含ませる手順と、

をコンピュータによって前記基板処理装置に実行させるプログラム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体装置の製造方法、基板処理装置及びプログラムに関する。

【背景技術】

【0002】

半導体装置の製造工程の一工程として、基板に対して例えばシリコンを含む原料ガスや、窒化ガス又は酸化ガス等を供給し、基板上にシリコン窒化膜やシリコン酸化膜等の薄膜を形成する工程が行われることがある。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

10

20

30

40

50

基板上に上述のような薄膜を形成する際、例えば炭素等を薄膜に含有させることで、ウエットエッチングに対する耐性を向上させることができる。このとき、薄膜中の炭素の濃度を高精度に制御し、高濃度の炭素を含有させることができれば、膜のエッチング耐性をよりいっそう向上させることができる。

【0004】

本発明の目的は、高い制御性で高濃度に炭素が含有された薄膜を形成することができる半導体装置の製造方法、基板処理装置及びプログラムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の一態様によれば、

基板に対して1分子中に少なくとも2つのシリコンを含み、さらに炭素およびハロゲン元素を含みSi-C結合を有する原料ガスを供給する工程と、

前記基板に対して窒素または酸素のいずれかである所定元素を含む改質ガスを供給する工程と、

を含むサイクルを所定回数行うことにより、前記基板上に、シリコン、炭素および前記所定元素を含む薄膜を形成する工程を有する半導体装置の製造方法が提供される。

【0006】

本発明の他の態様によれば、

基板を収容する処理室と、

前記処理室内へ1分子中に少なくとも2つのシリコンを含み、さらに炭素およびハロゲン元素を含みSi-C結合を有する原料ガスを供給する原料ガス供給系と、

前記処理室内へ窒素または酸素のいずれかである所定元素を含む改質ガスを供給する改質ガス供給系と、

前記処理室内の基板に対して前記原料ガスを供給する処理と、前記処理室内の前記基板に対して前記改質ガスを供給する処理と、を含むサイクルを所定回数行うことにより、前記基板上に、シリコン、炭素および前記所定元素を含む薄膜を形成する処理を行うように前記原料ガス供給系および前記改質ガス供給系を制御する制御部と、

を有する基板処理装置が提供される。

【0007】

本発明のさらに他の態様によれば、

基板処理装置の処理室内の基板に対して1分子中に少なくとも2つのシリコンを含み、さらに炭素およびハロゲン元素を含みSi-C結合を有する原料ガスを供給する手順と、

前記処理室内の前記基板に対して窒素または酸素のいずれかである所定元素を含む改質ガスを供給する手順と、

を含むサイクルを所定回数行うことで、前記基板上に、シリコン、炭素および前記所定元素を含む薄膜を形成する手順をコンピュータに実行させるプログラムが提供される。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、高い制御性で高濃度に炭素が含有された薄膜を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】本発明の第1実施形態で好適に用いられる基板処理装置の縦型処理炉の概略構成図であり、処理炉部分を縦断面図で示す図である。

【図2】本発明の第1実施形態で好適に用いられる基板処理装置の縦型処理炉の概略構成図であり、処理炉部分を図1のA-A線断面図で示す図である。

【図3】本発明の第1実施形態で好適に用いられる基板処理装置のコントローラの概略構成図であり、コントローラの制御系をブロック図で示す図である。

【図4】本発明の第1実施形態の成膜シーケンスにおける成膜フローを示す図である。

【図5】(a)は本発明の第1実施形態の成膜シーケンスにおけるガス供給のタイミング

10

20

30

40

50

を示す図であり、(b)～(d)はその変形例1～3を示す図である。

【図6】(a)は本発明の第2実施形態の成膜シーケンスにおけるガス供給及びRF電力供給のタイミングを示す図であり、(b)、(c)はその変形例1, 2を示す図である。

【図7】本発明の第2実施形態の変形例1の成膜シーケンスにおける成膜フローを示す図である。

【図8】(a)、(b)、(c)は、他の実施形態の成膜シーケンスにおけるガス供給のタイミングを示す図であり、(d)は、さらに他の実施形態の成膜シーケンスにおけるガス供給及びRF電力供給のタイミングを示す図である。

【図9】(a)～(c)は、さらに他の実施形態の成膜シーケンスにおけるガス供給及びRF電力供給のタイミングを示す図である。

【図10】(a)～(e)は、原料ガスとして用いられる各種シランの化学構造式を示す図であって、それぞれ、BTCSM, BTCSE, TCDMDS, DCTMDS, MCPMDSの化学構造式を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

<第1実施形態>

以下に、本発明の第1実施形態について図面を参照しながら説明する。

【0011】

(1)基板処理装置の全体構成

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

【0012】

ヒータ207の内側には、ヒータ207と同心円状に反応管203が配設されている。反応管203は、例えば石英( $\text{SiO}_2$ )または炭化シリコン( $\text{SiC}$ )等の耐熱性材料からなり、上端が閉塞し下端が開口した円筒形状に形成されている。反応管203の下方には、反応管203と同心円状に、マニホールド(インレットフランジ)209が配設されている。マニホールド209は、例えばステンレス等の金属で構成され、上端及び下端が開口した円筒形状に形成されている。マニホールド209の上端部は、反応管203の下端部に係合しており、反応管203を支持するように構成されている。マニホールド209と反応管203との間には、シール部材としてのOリング220aが設けられている。マニホールド209がヒータベースに支持されることにより、反応管203は垂直に据え付けられた状態となる。主に、反応管203とマニホールド209とにより処理容器(反応容器)が構成される。処理容器の筒中空部には処理室201が形成されており、基板としてのウエハ200を後述するポート217によって水平姿勢で垂直方向に多段に整列した状態で収容可能に構成されている。

【0013】

処理室201内には、ノズル249a, 249bが、マニホールド209の側壁を貫通するように設けられている。ノズル249a, 249bには、ガス供給管232a, 232bが、それぞれ接続されている。ガス供給管232aには、ガス供給管232cが接続され、ガス供給管232bには、ガス供給管232dが接続されている。このように、反応管203には、2本のノズル249a, 249bと、複数本のガス供給管232a～232dとが設けられており、処理室201内へ複数種類のガスを供給することができるように構成されている。

【0014】

ガス供給管232a, 232cの上流端には、例えば原料ガス供給源としての( $\text{SiCl}_3$ )<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(BTCSM)ガス供給源242a、( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(TCDMDS)ガス供給源242cがそれぞれ接続されている。ガス供給管232b, 232dの上流端には、例えば改質ガス供給源としての窒化ガス供給源であるNH<sub>3</sub>ガス供給源2

10

20

30

40

50

4 2 b、改質ガス供給源としての酸化ガス供給源である $O_2$ ガス供給源2 4 2 dがそれぞれ接続されている。ガス供給管2 3 2 a, 2 3 2 bにそれぞれ接続されるガス供給管2 3 2 e, 2 3 2 fの上流端には、例えば不活性ガス供給源としての $N_2$ ガス供給源2 4 2 e, 2 4 2 fがそれぞれ接続されている。ガス供給管2 3 2 a ~ 2 3 2 fには、各ガス供給源2 4 2 a ~ 2 4 2 fが接続される上流方向から順に、流量制御器(流量制御部)であるマスフローコントローラ(MFC)2 4 1 a ~ 2 4 1 f、及び開閉弁であるバルブ2 4 3 a ~ 2 4 3 fがそれぞれ設けられている。そのガス供給管2 3 2 aのバルブ2 4 3 aよりも下流側に、ガス供給管2 3 2 cの下流端が接続され、更にその下流側に、ガス供給管2 3 2 eの下流端が接続されている。ガス供給管2 3 2 bのバルブ2 4 3 bよりも下流側に、ガス供給管2 3 2 dの下流端が接続され、更にその下流側に、ガス供給管2 3 2 fの下流端が接続されている。

10

## 【0015】

ガス供給管2 3 2 aの先端部には、上述のノズル2 4 9 aが接続されている。ノズル2 4 9 aは、図2に示すように、反応管2 0 3の内壁とウエハ2 0 0との間における円環状の空間に、反応管2 0 3の内壁の下部より上部に沿って、ウエハ2 0 0の積載方向上方に向かって立ち上がるように設けられている。すなわち、ノズル2 4 9 aは、ウエハ2 0 0が配列されるウエハ配列領域の側方の、ウエハ配列領域を水平に取り囲む領域に、ウエハ配列領域に沿うように設けられている。ノズル2 4 9 aはL字型のロングノズルとして構成されており、その水平部はマニホールド2 0 9の側壁を貫通するように設けられており、その垂直部は少なくともウエハ配列領域の一端側から他端側に向かって立ち上がるように設けられている。ノズル2 4 9 aの側面にはガスを供給するガス供給孔2 5 0 aが設けられている。図2に示すように、ガス供給孔2 5 0 aは反応管2 0 3の中心を向くように開口しており、ウエハ2 0 0に向けてガスを供給することが可能となっている。このガス供給孔2 5 0 aは、反応管2 0 3の下部から上部にわたって複数設けられ、それぞれが同一の開口面積を有し、更に同じ開口ピッチで設けられている。

20

## 【0016】

ガス供給管2 3 2 bの先端部には、上述のノズル2 4 9 bが接続されている。ノズル2 4 9 bは、ガス分散空間であるバッファ室2 3 7内に設けられている。バッファ室2 3 7は、図2に示すように、反応管2 0 3の内壁とウエハ2 0 0との間における円環状の空間に、また、反応管2 0 3内壁の下部より上部にわたる部分に、ウエハ2 0 0の積載方向に沿って設けられている。すなわち、バッファ室2 3 7は、ウエハ配列領域の側方の、ウエハ配列領域を水平に取り囲む領域に、ウエハ配列領域に沿うように設けられている。バッファ室2 3 7のウエハ2 0 0と隣接する壁の端部には、ガスを供給するガス供給孔2 5 0 cが設けられている。ガス供給孔2 5 0 cは反応管2 0 3の中心を向くように開口しており、ウエハ2 0 0に向けてガスを供給することが可能となっている。このガス供給孔2 5 0 cは、反応管2 0 3の下部から上部にわたって複数設けられ、それぞれが同一の開口面積を有し、更に同じ開口ピッチで設けられている。

30

## 【0017】

ノズル2 4 9 bは、図2に示すように、バッファ室2 3 7のガス供給孔2 5 0 cが設けられた端部と反対側の端部に、反応管2 0 3の内壁の下部より上部に沿って、ウエハ2 0 0の積載方向上方に向かって立ち上がるように設けられている。すなわち、ノズル2 4 9 bは、ウエハ2 0 0が配列されるウエハ配列領域の側方の、ウエハ配列領域を水平に取り囲む領域に、ウエハ配列領域に沿うように設けられている。ノズル2 4 9 bは、L字型のロングノズルとして構成されており、その水平部はマニホールド2 0 9の側壁を貫通するように設けられており、その垂直部は少なくともウエハ配列領域の一端側から他端側に向かって立ち上がるように設けられている。ノズル2 4 9 bの側面にはガスを供給するガス供給孔2 5 0 bが設けられている。図2に示すように、ガス供給孔2 5 0 bはバッファ室2 3 7の中心を向くように開口している。このガス供給孔2 5 0 bは、バッファ室2 3 7のガス供給孔2 5 0 cと同様に、反応管2 0 3の下部から上部にわたって複数設けられている。この複数のガス供給孔2 5 0 bのそれぞれの開口面積は、バッファ室2 3 7内と処

40

50

理室 201 内の差圧が小さい場合には、上流側（下部）から下流側（上部）まで、それぞれ同一の開口面積で同一の開口ピッチとするとよいが、差圧が大きい場合には、上流側から下流側に向かってそれぞれ開口面積を大きくするか、開口ピッチを小さくするとよい。

【0018】

本実施形態においては、ガス供給孔 250 b のそれぞれの開口面積や開口ピッチを、上流側から下流側にかけて上述のように調節することで、まず、ガス供給孔 250 b のそれぞれから、流速の差はあるものの、流量がほぼ同量であるガスを噴出させる。そしてこのガス供給孔 250 b のそれぞれから噴出するガスを、一旦、バッファ室 237 内に導入し、バッファ室 237 内においてガスの流速差の均一化を行うこととしている。すなわち、ガス供給孔 250 b のそれぞれよりバッファ室 237 内に噴出したガスはバッファ室 237 内で各ガスの粒子速度が緩和された後、ガス供給孔 250 c より処理室 201 内に噴出する。これにより、ガス供給孔 250 b のそれぞれよりバッファ室 237 内に噴出したガスは、ガス供給孔 250 c のそれぞれより処理室 201 内に噴出する際には、均一な流量と流速とを有するガスとなる。

【0019】

このように、本実施形態におけるロングノズルを用いたガス供給の方法では、反応管 203 の内壁と、積載された複数枚のウエハ 200 の端部とで定義される円環状の縦長に伸びた空間内、つまり、円筒状の空間内に配置したノズル 249 a, 249 b およびバッファ室 237 を経由してガスを搬送し、ノズル 249 a, 249 b およびバッファ室 237 にそれぞれ開口されたガス供給孔 250 a ~ 250 c からウエハ 200 の近傍で初めて反応管 203 内にガスを噴出させており、反応管 203 内におけるガスの主たる流れをウエハ 200 の表面と平行な方向、すなわち、水平方向としている。このような構成とすることで、各ウエハ 200 に均一にガスを供給でき、各ウエハ 200 の表面上に形成される膜の膜厚の均一性を向上させる効果がある。ウエハ 200 の表面上を流れたガス、すなわち、反応後の残ガスは、排気口、すなわち、後述する排気管 231 の方向に向かって流れるが、この残ガスの流れの方向は、排気口の位置によって適宜特定され、垂直方向に限ったものではない。

【0020】

ガス供給管 232 a からは、1 分子中に少なくとも 2 つのシリコン (Si) を含み、さらに炭素 (C) およびハロゲン元素 (フッ素 (F)、塩素 (Cl)、臭素 (Br) 等) を含み Si - C 結合を有する原料ガスとして、例えば、Si、アルキレン基としてのメチレン基、およびハロゲン基としてのクロロ基を含む原料ガスであるメチレン基を含むクロロシラン系原料ガスが、MFC 241 a、バルブ 243 a、ノズル 249 a を介して処理室 201 内に供給される。メチレン基を含むクロロシラン系原料ガスとは、メチレン基およびクロロ基を含むシラン系原料ガスのことであり、少なくとも Si と、C を含んだメチレン基と、ハロゲン元素としての Cl とを含む原料ガスのことである。メチレン基を含むクロロシラン系原料ガスを、シリコン (Si) 源および炭素 (C) 源となる原料ガスということもできる。このタイプの原料ガスを用いることで、後述するように、シリコン系の薄膜が形成され、また、形成される薄膜中に C を高濃度に取り込むことが可能となる。また、メチレン基を含むクロロシラン系原料ガスが、1 分子中に少なくとも 2 つの Si を含むことで、後述するように、より緻密な薄膜を形成することができる。ガス供給管 232 a から供給されるメチレン基を含むクロロシラン系原料ガスとしては、例えば、メチレンビス(トリクロロシラン)ガス、すなわち、ビス(トリクロロシリル)メタン ( $(\text{SiCl}_3)_2\text{CH}_2$ 、略称: BTCSM) ガスを用いることができる。

【0021】

図 10 (a) に示すように、BTCSM は、その化学構造式中 (1 分子中) にアルキレン基としてのメチレン基を含む。BTCSM に含まれるメチレン基は 2 つの結合手がそれぞれ Si と結合し、Si - C - Si 結合をなしている。原料ガスが有する Si - C 結合は、例えば BTCSM に含まれる Si - C - Si 結合の一部であり、BTCSM に含まれるメチレン基は、係る Si - C 結合を構成する C を含む。

10

20

30

40

50

## 【0022】

また、1分子中に少なくとも2つのSiを含み、さらにCおよびハロゲン元素を含みSi-C結合を有する原料ガスには、例えば、Si、アルキレン基としてのエチレン基、およびハロゲン基としてのクロロ基を含む原料ガスであるエチレン基を含むクロロシラン系原料ガスが含まれる。エチレン基を含むクロロシラン系原料ガスとしては、例えば、エチレンビス(トリクロロシラン)ガス、すなわち、1,2-ビス(トリクロロシリル)エタン( $(SiCl_3)_2C_2H_4$ 、略称:BTCSE)ガス等を用いることができる。

## 【0023】

図10(b)に示すように、BTCSEは、その化学構造式中(1分子中)にアルキレン基としてのエチレン基を含む。BTCSEに含まれるエチレン基は2つの結合手がそれぞれSiと結合し、Si-C-C-Si結合をなしている。原料ガスが有するSi-C結合は、例えばBTCSEに含まれるSi-C-C-Si結合の一部であり、BTCSEに含まれるエチレン基は、係るSi-C結合を構成するCを含む。

10

## 【0024】

なお、アルキレン基とは、一般式 $C_nH_{2n+2}$ で表される鎖状飽和炭化水素(アルカン)から水素(H)原子を2つ取り除いた官能基であり、一般式 $C_nH_{2n}$ で表される原子の集合体である。アルキレン基には、上記に挙げたメチレン基やエチレン基のほか、プロピレン基やブチレン基などが含まれる。このように、1分子中に少なくとも2つのSiを含み、さらにCおよびハロゲン元素を含みSi-C結合を有する原料ガスには、Si、アルキレン基およびハロゲン元素を含むアルキレンハロシラン系原料ガスが含まれる。アルキレンハロシラン系原料ガスは、アルキレン基を含むハロシラン系原料ガスであり、ハロシラン系原料ガスにおけるSiの結合手に多くのハロゲン元素が結合した状態を維持したまま、例えばSi-Si結合間にアルキレン基が導入された構造を持つガスともいえる。なお、Si-C結合を有する原料ガスには、後述するSiにアルキル基が付加した原料ガスも考えられる。しかし、Si-Si結合間に介在されるようCを有する上記分子構造では、後述するように、ガス分子の反応時の立体障害をより小さく抑えることができると考えられる。BTCSEガスおよびBTCSEガス等は、アルキレンハロシラン系原料ガスに含まれる。

20

## 【0025】

ガス供給管232cからは、1分子中に少なくとも2つのSiを含み、さらにCおよびハロゲン元素を含みSi-C結合を有する原料ガスとして、例えば、Si、アルキル基としてのメチル基、およびハロゲン基としてのクロロ基を含む原料ガスであるメチル基を含むクロロシラン系原料ガスが、MFC241c、バルブ243c、ガス供給管232a、ノズル249aを介して処理室201内に供給される。メチル基を含むクロロシラン系原料ガスとは、メチル基およびクロロ基を含むシラン系原料ガスのことであり、少なくともSiと、Cを含んだメチル基と、ハロゲン元素としてのClとを含む原料ガスのことである。メチル基を含むクロロシラン系原料ガスを、シリコン(Si)源および炭素(C)源となる原料ガスということもできる。このタイプの原料ガスを用いることで、後述するように、シリコン系の薄膜が形成され、また、形成される薄膜中にCを高濃度に取り込むことが可能となる。また、メチル基を含むクロロシラン系原料ガスが、1分子中に少なくとも2つのSiを含むことで、後述するように、より緻密な薄膜を形成することができる。メチル基を含むクロロシラン系原料ガスとしては、例えば、1,1,2,2-テトラクロロ-1,2-ジメチルジシラン( $(CH_3)_2Si_2Cl_4$ 、略称:TCDMDS)ガス、1,2-ジクロロ-1,1,2,2-テトラメチルジシラン( $(CH_3)_4Si_2Cl_2$ 、略称:DC TMDS)ガス、及び1-モノクロロ-1,1,2,2-ペンタメチルジシラン( $(CH_3)_5Si_2Cl$ 、略称:MC PMDS)ガス等を用いることができる。ガス供給管232cから供給されるメチル基を含むクロロシラン系原料ガスとしては、例えば、TCDMDSガスを用いることができる。

30

40

## 【0026】

図10(c)に示すように、TCDMDSは、その化学構造式中(1分子中)にアルキ

50

ル基としてのメチル基を2つ含む。TCDMDSに含まれる2つのメチル基は各結合手がそれぞれSiと結合し、Si-C結合をなしている。TCDMDSはジシランの誘導体であり、Si-Si結合を有する。つまり、TCDMDSは、Si同士が結合し、且つ、SiとCとが結合したSi-Si-C結合を有する。原料ガスが有するSi-C結合は、例えばTCDMDSに含まれるSi-Si-C結合の一部であり、TCDMDSに含まれる2つのメチル基は、原料ガスが有するSi-C結合を構成するCをそれぞれ含む。

【0027】

図10(d)に示すように、DCTMDSは、その化学構造式中(1分子中)にアルキル基としてのメチル基を4つ含む。DCTMDSに含まれる4つのメチル基は各結合手がそれぞれSiと結合し、Si-C結合をなしている。DCTMDSはジシランの誘導体であり、Si-Si結合を有する。つまり、DCTMDSは、Si同士が結合し、且つ、SiとCとが結合したSi-Si-C結合を有する。原料ガスが有するSi-C結合は、例えばDCTMDSに含まれるSi-Si-C結合の一部であり、DCTMDSに含まれる4つのメチル基は、原料ガスが有するSi-C結合を構成するCをそれぞれ含む。

10

【0028】

図10(e)に示すように、MCPMDSは、その化学構造式中(1分子中)にアルキル基としてのメチル基を5つ含む。MCPMDSに含まれる5つのメチル基は各結合手がそれぞれSiと結合し、Si-C結合をなしている。MCPMDSはジシランの誘導体であり、Si-Si結合を有する。つまり、MCPMDSは、Si同士が結合し、且つ、SiとCとが結合したSi-Si-C結合を有する。原料ガスが有するSi-C結合は、例えばMCPMDSに含まれるSi-C結合の一部であり、MCPMDSに含まれる5つのメチル基は、原料ガスが有するSi-C結合を構成するCをそれぞれ含む。上述のBTCSMガス、BTCSEガス、TCDMDSガス、DCTMDSガス等の原料ガスとは異なり、MCPMDSガスは、Siを囲むメチル基とクロロ基との配置がMCPMDS分子中(化学構造式中)で非対象となったアシメトリ(asymmetry)の構造を有する。このように、本実施形態では、図10(a)~(d)のような化学構造式がシンメトリ(symmetry)である原料ガスだけでなく、化学構造式がアシメトリである原料ガスを用いることもできる。

20

【0029】

なお、アルキル基とは、一般式 $C_nH_{2n+2}$ で表される鎖状飽和炭化水素(アルカン)からH原子を1つ取り除いた官能基であり、一般式 $C_nH_{2n+1}$ で表される原子の集合体である。アルキル基には、上記に挙げたメチル基のほか、エチル基、プロピル基、ブチル基などが含まれる。このように、1分子中に少なくとも2つのSiを含み、さらにCおよびハロゲン元素を含みSi-C結合を有する原料ガスには、Si、アルキル基およびハロゲン元素を含むアルキルハロシラン系原料ガスが含まれる。アルキルハロシラン系原料ガスは、アルキル基を含むハロシラン系原料ガスであり、ハロシラン系原料ガスの一部のハロゲン基がアルキル基に置き換わった構造を持つガスともいえる。なお、Siに付加したアルキル基がメチル基のような特に小さな基であれば、アルキル基を有する原料ガスであっても、後述するように、立体障害によるガス分子の反応阻害等を抑制することが容易になると考えられる。TCDMDSガス、DCTMDSガスおよびMCPMDSガス等は、このような、メチル基を有するアルキルハロシラン系原料ガスに含まれる。

30

40

【0030】

ここで、原料ガスとは、気体状態の原料、例えば、常温常圧下で液体状態である原料を気化することで得られるガスや、常温常圧下で気体状態である原料等のことである。本明細書において「原料」という言葉を用いた場合は、「液体状態である液体原料」を意味する場合、「気体状態である原料ガス」を意味する場合、または、その両方を意味する場合がある。BTCSM、BTCSE、TCDMDS、DCTMDS、MCPMDSのように常温常圧下で液体状態である液体原料を用いる場合は、液体原料を気化器やバブラ等の気化システムにより気化して、原料ガス(BTCSMガス、BTCSEガス、TCDMDSガス、DCTMDSガス、MCPMDSガス)として供給することとなる。

50



## 【0031】

ガス供給管232bからは、窒素(N)または酸素(O)のいずれかである所定元素を含む改質ガスである窒化ガスとして、例えば、上記所定元素としてNを含むガス(窒素含有ガス)が、MFC241b、バルブ243b、ノズル249b、バッファ室237を介して処理室201内に供給される。ガス供給管232bから供給される窒化ガスとしては、例えば、アンモニア(NH<sub>3</sub>)ガスを用いることができる。

## 【0032】

ガス供給管232dからは、NまたはOのいずれかである所定元素を含む改質ガスである酸化ガスとして、例えば、上記所定元素としてOを含むガス(酸素含有ガス)が、MFC241d、バルブ243d、ガス供給管232b、ノズル249b、バッファ室237を介して処理室201内に供給される。ガス供給管232dから供給される酸化ガスとしては、例えば、酸素(O<sub>2</sub>)ガスを用いることができる。

10

## 【0033】

ガス供給管232e, 232fからは、不活性ガスとして、例えば、窒素(N<sub>2</sub>)ガスが、それぞれMFC241e, 241f、バルブ243e, 243f、ガス供給管232a, 232b、ノズル249a, 249b、バッファ室237を介して処理室201内に供給される。不活性ガスとしてのN<sub>2</sub>ガスは、バージガスとしても作用する。ガス供給管232fから供給される不活性ガスとしてのN<sub>2</sub>ガスは、プラズマの着火をアシストするアシストガス(着火ガス)としても作用する場合がある。

## 【0034】

各ガス供給管から上述のようなガスをそれぞれ流す場合、主に、ガス供給管232a, 232c、MFC241a, 241c、バルブ243a, 243cにより、1分子中に少なくとも2つのSiを含み、さらにCおよびハロゲン元素を含みSi-C結合を有する原料ガスを供給する原料ガス供給系が構成される。ノズル249a、BTCSMガス供給源242a、TCDMDSガス供給源242cを原料ガス供給系に含めて考えてもよい。原料ガス供給系を原料供給系と称することもできる。原料ガス供給系は、分子構造がそれぞれ異なる複数種類の原料ガスをそれぞれ供給する複数の供給ライン(供給系)の集合体とみることできる。つまり、原料ガス供給系は、主にガス供給管232a、MFC241a、バルブ243aにより構成されるBTCSMガス供給ラインと、主にガス供給管232c、MFC241c、バルブ243cにより構成されるTCDMDSガス供給ラインと、の集合体であるといえる。個々の供給ラインに、ノズル249aや、対応する各原料ガス供給源242a, 242cを含めて考えてもよい。

20

30

## 【0035】

また、主に、ガス供給管232b, 232d、MFC241b, 241d、バルブ243b, 243dにより、NまたはOのいずれかである所定元素を含む改質ガスを供給する改質ガス供給系が構成される。ノズル249b、バッファ室237、NH<sub>3</sub>ガス供給源242b、O<sub>2</sub>ガス供給源242dを改質ガス供給系に含めて考えてもよい。改質ガス供給系は、それぞれ異なる所定元素を含む複数種類の改質ガスや、分子構造がそれぞれ異なる複数種類の改質ガスをそれぞれ供給する複数の供給ライン(供給系)の集合体とみることできる。つまり、改質ガス供給系は、主にガス供給管232b、MFC241b、バルブ243bにより構成されるNH<sub>3</sub>ガス供給ラインと、主にガス供給管232d、MFC241d、バルブ243dにより構成されるO<sub>2</sub>ガス供給ラインと、の集合体であるといえる。個々の供給ラインに、ノズル249bやバッファ室237や、対応する各改質ガス供給源242b, 242dを含めて考えてもよい。

40

## 【0036】

このように、複数の供給ラインを備える原料ガス供給系や改質ガス供給系は、分子構造がそれぞれ異なる複数種類の原料ガスや改質ガスをそれぞれ供給するよう構成されている。上記のように、各ガスは、それぞれ異なる分子構造、つまり、それぞれ異なる化学構造を有している。各ガスの組成や成分が異なってもよい。それぞれ異なる分子構造を有する各ガスは、化学的性質もそれぞれ異なっている。よって、後述するように、所望の

50

成膜処理に応じて、適宜、原料ガスや改質ガスの種類を選択することで、1台の基板処理装置で様々な組成比、膜質の薄膜を汎用的に、かつ、再現性よく形成できるようになる。

【0037】

また、主に、ガス供給管232e, 232f、MFC241e, 241f、バルブ243e, 243fにより、不活性ガス供給系が構成される。ガス供給管232a, 232bにおけるガス供給管232e, 232fとの接続部より下流側、ノズル249a, 249b、バッファ室237、N<sub>2</sub>ガス供給源242e, 242fを不活性ガス供給系に含めて考えてもよい。不活性ガス供給系はパージガス供給系としても機能する。また、ガス供給管232f、MFC241f、バルブ243fにより、アシストガス供給系が構成される。ガス供給管232bにおけるガス供給管232fとの接続部より下流側、ノズル249b、バッファ室237、N<sub>2</sub>ガス供給源242fをアシストガス供給系に含めて考えてもよい。

10

【0038】

バッファ室237内には、図2に示すように、導電体からなり、細長い構造を有する2本の棒状電極269, 270が、反応管203の下部より上部にわたりウエハ200の積層方向に沿って配設されている。棒状電極269, 270のそれぞれは、ノズル249bと平行に設けられている。棒状電極269, 270のそれぞれは、上部より下部にわたって電極保護管275により覆われることで保護されている。棒状電極269, 270のいずれか一方は、整合器272を介して高周波電源273に接続され、他方は、基準電位であるアースに接続されている。整合器272を介して高周波電源273から棒状電極269, 270間に高周波(RF)電力を供給(印加)することで、棒状電極269, 270間のプラズマ生成領域224にプラズマが生成される。主に、棒状電極269, 270、電極保護管275によりプラズマ発生器(プラズマ発生部)としてのプラズマ源が構成される。整合器272、高周波電源273をプラズマ源に含めて考えてもよい。プラズマ源は、ガスをプラズマ状態に活性化(励起)させる活性化機構(励起部)として機能する。

20

【0039】

電極保護管275は、棒状電極269, 270のそれぞれをバッファ室237内の雰囲気と隔離した状態でバッファ室237内に挿入できる構造となっている。ここで、電極保護管275の内部の酸素濃度が外気(大気)の酸素濃度と同程度であると、電極保護管275内にそれぞれ挿入された棒状電極269, 270は、ヒータ207による熱で酸化されてしまう。そこで、電極保護管275の内部にN<sub>2</sub>ガスなどの不活性ガスを充填しておくか、不活性ガスパージ機構を用いて電極保護管275の内部をN<sub>2</sub>ガスなどの不活性ガスでパージすることで、電極保護管275の内部の酸素濃度を低減させ、棒状電極269, 270の酸化を抑制することができるよう構成されている。

30

【0040】

反応管203には、処理室201内の雰囲気気を排気する排気管231が設けられている。排気管231には、処理室201内の圧力を検出する圧力検出器(圧力検出部)としての圧力センサ245および圧力調整器(圧力調整部)としてのAPC(Auto Pressure Controller)バルブ244を介して、真空排気装置としての真空ポンプ246が接続されている。APCバルブ244は、真空ポンプ246を作動させた状態で弁を開閉することで、処理室201内の真空排気および真空排気停止を行うことができ、更に、真空ポンプ246を作動させた状態で、圧力センサ245により検出された圧力情報に基づいて弁開度を調節することで、処理室201内の圧力を調整することができるよう構成されているバルブである。主に、排気管231、APCバルブ244、圧力センサ245により、排気系が構成される。真空ポンプ246を排気系に含めて考えてもよい。排気管231は、反応管203に設ける場合に限らず、ノズル249a, 249bと同様にマニホールド209に設けてもよい。

40

【0041】

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

50

ールド209の下端に垂直方向下側から当接されるように構成されている。シールキャップ219は例えばステンレス等の金属からなり、円盤状に形成されている。シールキャップ219の上面にはマニホール209の下端と当接するシール部材としてのリング220bが設けられている。シールキャップ219の処理室201と反対側には、後述するポート217を回転させる回転機構267が設置されている。回転機構267の回転軸255はシールキャップ219を貫通してポート217に接続されている。回転機構267は、ポート217を回転させることでウエハ200を回転させるように構成されている。シールキャップ219は、反応管203の外部に垂直に設置された昇降機構としてのポートエレベータ115によって垂直方向に昇降されるように構成されている。ポートエレベータ115は、シールキャップ219を昇降させることで、ポート217を処理室201内外に搬入および搬出することが可能なように構成されている。すなわち、ポートエレベータ115は、ポート217およびポート217に支持されるウエハ200を、処理室201内外に搬送する搬送装置（搬送機構）として構成される。

10

#### 【0042】

基板支持具としてのポート217は、例えば石英や炭化シリコン等の耐熱性材料からなり、複数枚のウエハ200を水平姿勢で、かつ、互いに中心を揃えた状態で整列させて多段に支持するように構成されている。ポート217の下部には、例えば石英や炭化シリコン等の耐熱性材料からなる断熱板218が水平姿勢で多段に支持されており、ヒータ207からの熱がシールキャップ219側に伝わりにくくなるよう構成されている。但し、ポート217の下部に断熱板218を設けずに、石英や炭化シリコン等の耐熱性材料からなる筒状の部材として構成された断熱筒を設けてもよい。

20

#### 【0043】

反応管203内には温度検出器としての温度センサ263が設置されており、温度センサ263により検出された温度情報に基づきヒータ207への通電具合を調整することで、処理室201内の温度が所望の温度分布となるように構成されている。温度センサ263は、ノズル249a、249bと同様にL字型に構成されており、反応管203の内壁に沿って設けられている。

#### 【0044】

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

30

#### 【0045】

記憶装置121cは、例えばフラッシュメモリ、HDD（Hard Disk Drive）等で構成されている。記憶装置121c内には、基板処理装置の動作を制御する制御プログラムや、後述する薄膜形成等の基板処理の手順や条件などが記載されたプロセスレシピ等が、読み出し可能に格納されている。プロセスレシピは、後述する薄膜形成工程等の基板処理工程における各手順をコントローラ121に実行させ、所定の結果を得ることが出来るように組み合わせられたものであり、プログラムとして機能する。以下、このプロセスレシピや制御プログラム等を総称して、単に、プログラムともいう。本明細書においてプログラムという言葉を用いた場合は、プロセスレシピ単体のみを含む場合、制御プログラム単体のみを含む場合、または、その両方を含む場合がある。RAM121bは、CPU121aによって読み出されたプログラムやデータ等が一時的に保持されるメモリ領域（ワークエリア）として構成されている。

40

#### 【0046】

I/Oポート121dは、上述のMFC241a～241f、バルブ243a～243f、圧力センサ245、APCバルブ244、真空ポンプ246、温度センサ263、ヒ

50

ータ207、整合器272、高周波電源273、回転機構267、ポートエレベータ115等に接続されている。

【0047】

CPU121aは、記憶装置121cから制御プログラムを読み出して実行すると共に、入出力装置122からの操作コマンドの入力等に応じて記憶装置121cからプロセスレシビを読み出すように構成されている。そして、CPU121aは、読み出したプロセスレシビの内容に沿うように、MFC241a~241fによる各種ガスの流量調整動作、バルブ243a~243fの開閉動作、APCバルブ244の開閉動作及び圧力センサ245に基づくAPCバルブ244による圧力調整動作、真空ポンプ246の起動および停止、温度センサ263に基づくヒータ207の温度調整動作、回転機構267によるポ  
10  
ート217の回転および回転速度調節動作、ポートエレベータ115によるポート217の昇降動作、整合器272によるインピーダンス調整動作、高周波電源273の電力供給等を制御するように構成されている。

【0048】

コントローラ121は、専用のコンピュータとして構成されている場合に限らず、汎用のコンピュータとして構成されていてもよい。例えば、上述のプログラムを格納した外部記憶装置（例えば、磁気テープ、フレキシブルディスクやハードディスク等の磁気ディスク、CDやDVD等の光ディスク、MO等の光磁気ディスク、USBメモリやメモ리카ード等の半導体メモリ）123を用意し、係る外部記憶装置123を用いて汎用のコンピ  
20  
ュータにプログラムをインストールすること等により、本実施形態に係るコントローラ121を構成することができる。但し、コンピュータにプログラムを供給するための手段は、外部記憶装置123を介して供給する場合に限らない。例えば、インターネットや専用回線等の通信手段を用い、外部記憶装置123を介さずにプログラムを供給するようにしてもよい。記憶装置121cや外部記憶装置123は、コンピュータ読み取り可能な記録媒体として構成される。以下、これらを総称して、単に、記録媒体ともいう。本明細書において記録媒体という言葉を用いた場合は、記憶装置121c単体のみを含む場合、外部記憶装置123単体のみを含む場合、または、その両方を含む場合がある。

【0049】

(2) 薄膜形成工程

次に、上述の基板処理装置の処理炉202を用いて、半導体装置（半導体デバイス）の製造工程の一工程として、基板上に薄膜を形成（成膜）するシーケンス例について説明する。以下の説明において、基板処理装置を構成する各部の動作はコントローラ121により制御される。  
30

【0050】

本実施形態では、

基板としてのウエハ200に対して1分子中に少なくとも2つのシリコン（Si）を含み、さらに炭素（C）およびハロゲン元素を含みSi-C結合を有する原料ガスを供給する工程と、

ウエハ200に対して窒素（N）または酸素（O）のいずれかである所定元素を含む改質ガスを供給する工程と、  
40

を含むサイクルを所定回数行うことにより、ウエハ200上に、シリコン（Si）、炭素（C）および所定元素を含む薄膜を形成する。

【0051】

ここで、サイクルが「原料ガスを供給する工程」と「改質ガスを供給する工程」との各工程を含むとは、1サイクル内に各工程が1回以上含まれていることをいう。したがって、1サイクルにおいて、各工程を1回ずつ行ってもよく、或いは、少なくともいずれかの工程を複数回行ってもよい。1サイクルにおいて、各工程を同じ回数行ってもよく、異なる回数行ってもよい。サイクル内での各工程の実施順は任意に決定することができる。このように、各工程を行う回数、順番、組み合わせ等を適宜変更することで、膜質や膜組成や成分比率等の異なる薄膜を形成することができる。また、「サイクルを所定回数行う」  
50

とは、このサイクルを、1回行うこと、又は、複数回繰り返すことをいう。ただし、このサイクルは複数回繰り返すことが好ましい。

【0052】

例えば、本実施形態のサイクルでは、  
ウエハ200に対して原料ガスを供給する工程と、  
ウエハ200に対して上記所定元素を含む改質ガスとしてNを含む窒化ガスを供給する工程と、を交互に行う。

【0053】

また、本実施形態では、各工程は、ノンプラズマの雰囲気下で行われる。

【0054】

本実施形態では、形成する薄膜の組成比が化学量論組成、または、化学量論組成とは異なる所定の組成となるようにすることを目的として、形成する薄膜を構成する複数の元素を含む複数種類のガスの供給条件を制御する。例えば、形成する薄膜を構成する複数の元素のうち少なくとも1つの元素が他の元素よりも化学量論組成に対し過剰となるようにすることを目的として、供給条件を制御する。以下、形成する薄膜を構成する複数の元素の比率、すなわち、薄膜の組成比を制御しつつ成膜を行うシーケンス例について説明する。

【0055】

以下、本実施形態の成膜シーケンスについて、図4、図5(a)を用いて説明する。

【0056】

ここでは、  
ウエハ200に対して原料ガスとしてのBTCMガスを供給する工程と(ステップ1a)、  
ウエハ200に対して窒化ガスとしてのNH<sub>3</sub>ガスを供給する工程と(ステップ2a)

を交互に行うサイクルを所定回数(n回)行うことにより、ウエハ200上に、Si, CおよびNを含む薄膜としてシリコン炭窒化膜(SiCN膜)を形成する例について説明する。

【0057】

なお、このSiCN膜を、Nがドーブ(添加)されたシリコン炭化膜(SiC膜)、または、Cがドーブされたシリコン窒化膜(SiN膜)等ということもできる。

【0058】

本明細書において「ウエハ」という言葉を用いた場合は、「ウエハそのもの」を意味する場合や、「ウエハとその表面に形成された所定の層や膜等との積層体(集合体)」を意味する場合、すなわち、表面に形成された所定の層や膜等を含めてウエハと称する場合がある。また、本明細書において「ウエハの表面」という言葉を用いた場合は、「ウエハそのものの表面(露出面)」を意味する場合や、「ウエハ上に形成された所定の層や膜等の表面、すなわち、積層体としてのウエハの最表面」を意味する場合がある。

【0059】

本明細書において「ウエハに対して所定のガスを供給する」と記載した場合は、「ウエハそのものの表面(露出面)に対して所定のガスを直接供給する」ことを意味する場合や、「ウエハ上に形成されている層や膜等に対して、すなわち、積層体としてのウエハの最表面に対して所定のガスを供給する」ことを意味する場合がある。また、本明細書において「ウエハ上に所定の層(又は膜)を形成する」と記載した場合は、「ウエハそのものの表面(露出面)上に所定の層(又は膜)を直接形成する」ことを意味する場合や、「ウエハ上に形成されている層や膜等の上、すなわち、積層体としてのウエハの最表面の上に所定の層(又は膜)を形成する」ことを意味する場合がある。

【0060】

本明細書において「基板」という言葉を用いた場合も、「ウエハ」という言葉を用いた場合と同様であり、その場合、上記説明において、「ウエハ」を「基板」に置き換えて考えればよい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 6 1 】

(ウエハチャージ及びポートロード)

複数枚のウエハ 2 0 0 がポート 2 1 7 に装填 (ウエハチャージ) されると、図 1 に示すように、複数枚のウエハ 2 0 0 を支持したポート 2 1 7 は、ポートエレベータ 1 1 5 によって持ち上げられて処理室 2 0 1 内に搬入 (ポートロード) される。この状態で、シールキャップ 2 1 9 は Oリング 2 2 0 b を介してマニホールド 2 0 9 の下端をシールした状態となる。

## 【 0 0 6 2 】

(圧力調整及び温度調整)

処理室 2 0 1 内が所望の圧力 (真空度) となるように真空ポンプ 2 4 6 によって真空排気される。この際、処理室 2 0 1 内の圧力は圧力センサ 2 4 5 で測定され、この測定された圧力情報に基づき A P C バルブ 2 4 4 がフィードバック制御される (圧力調整)。真空ポンプ 2 4 6 は、少なくともウエハ 2 0 0 に対する処理が終了するまでの間は常時作動させた状態を維持する。また、処理室 2 0 1 内のウエハ 2 0 0 が所望の温度となるようにヒータ 2 0 7 によって加熱される。この際、処理室 2 0 1 内が所望の温度分布となるように、温度センサ 2 6 3 が検出した温度情報に基づきヒータ 2 0 7 への通電具合がフィードバック制御される (温度調整)。ヒータ 2 0 7 による処理室 2 0 1 内の加熱は、少なくともウエハ 2 0 0 に対する処理が終了するまでの間は継続して行われる。ただし、後述するように、室温でウエハ 2 0 0 に対する処理を行う場合は、ヒータ 2 0 7 による処理室 2 0 1 内の加熱は行わなくてもよい。続いて、回転機構 2 6 7 によるポート 2 1 7 及びウエハ 2 0 0 の回転を開始する。回転機構 2 6 7 によるポート 2 1 7 及びウエハ 2 0 0 の回転は、少なくともウエハ 2 0 0 に対する処理が終了するまでの間は継続して行われる。

## 【 0 0 6 3 】

(S i C N 膜形成工程)

その後、次の 2 つのステップ、すなわち、ステップ 1 a , 2 a を順次実行する。

## 【 0 0 6 4 】

[ステップ 1 a ]

(B T C S M ガス供給)

バルブ 2 4 3 a を開き、ガス供給管 2 3 2 a 内に B T C S M ガスを流す。B T C S M ガスは、M F C 2 4 1 a により流量調整され、ガス供給孔 2 5 0 a から処理室 2 0 1 内に供給され、排気管 2 3 1 から排気される。このとき、ウエハ 2 0 0 に対して B T C S M ガスが供給されることとなる。このとき同時にバルブ 2 4 3 e を開き、ガス供給管 2 3 2 e 内に N<sub>2</sub> ガス等の不活性ガスを流す。N<sub>2</sub> ガスは、M F C 2 4 1 e により流量調整され、B T C S M ガスと一緒に処理室 2 0 1 内に供給され、排気管 2 3 1 から排気される。

## 【 0 0 6 5 】

また、ノズル 2 4 9 b 内やバッファ室 2 3 7 内への B T C S M ガスの侵入を防止するため、バルブ 2 4 3 f を開き、ガス供給管 2 3 2 f 内に N<sub>2</sub> ガスを流す。N<sub>2</sub> ガスは、ガス供給管 2 3 2 b、ノズル 2 4 9 b、バッファ室 2 3 7 を介して処理室 2 0 1 内に供給され、排気管 2 3 1 から排気される。

## 【 0 0 6 6 】

このとき、A P C バルブ 2 4 4 を適正に調整して、処理室 2 0 1 内の圧力を、例えば 1 ~ 1 3 3 3 0 P a、好ましくは 1 3 3 ~ 2 6 6 6 P a の範囲内の圧力とする。M F C 2 4 1 a で制御する B T C S M ガスの供給流量は、例えば 1 ~ 2 0 0 0 s c c m、好ましくは 1 0 ~ 1 0 0 0 s c c m の範囲内の流量とする。M F C 2 4 1 e , 2 4 1 f で制御する N<sub>2</sub> ガスの供給流量は、それぞれ例えば 1 0 0 ~ 1 0 0 0 0 s c c m の範囲内の流量とする。B T C S M ガスをウエハ 2 0 0 に対して供給する時間、すなわち、ガス供給時間 (照射時間) は、例えば 1 ~ 1 0 0 秒、好ましくは 5 ~ 6 0 秒の範囲内の時間とする。

## 【 0 0 6 7 】

このとき、ヒータ 2 0 7 の温度は、ウエハ 2 0 0 の温度が、例えば 4 0 0 以上 7 0 0 以下、好ましくは 5 0 0 以上 7 0 0 以下の範囲内の温度となるような温度に設定す

10

20

30

40

50

る。ウエハ200の温度が400未満となるとウエハ200上にBTCSMが化学吸着しにくくなり、実用的な成膜レートが得られなくなることがある。ウエハ200の温度を400以上とすることで、これを解消することが可能となる。ウエハ200の温度を500以上とすることで、ウエハ200上にBTCSMをより十分に吸着させることが可能となり、より充分な成膜レートが得られるようになる。但し、ウエハ200の温度が700を超えるとCVD反応が強くなる(気相反応が支配的になる)。このため、膜厚均一性が悪化しやすくなり、その制御が困難となってしまう。ウエハ200の温度を700以下とすることで、膜厚均一性の悪化を抑制でき、その制御が容易となる。よって、ウエハ200の温度は400以上700以下、好ましくは500以上700以下の範囲内の温度とするのがよい。

10

**【0068】**

上述の条件下でウエハ200に対してBTCSMガスを供給することにより、ウエハ200(表面の下地膜)上に、第1の層として、例えば1原子層未満から数原子層程度の厚さのCおよびClを含むシリコン含有層(Si含有層)が形成される。CおよびClを含むSi含有層は、CおよびClを含むシリコン層(Si層)であってもよいし、BTCSMガスの吸着層であってもよいし、その両方を含んでもよい。

**【0069】**

CおよびClを含むSi層とは、Siにより構成されCおよびClを含む連続的な層の他、不連続な層や、これらが重なってできるCおよびClを含むシリコン薄膜(Si薄膜)をも含む総称である。Siにより構成されCおよびClを含む連続的な層を、CおよびClを含むSi薄膜という場合もある。CおよびClを含むSi層を構成するSiは、CやClとの結合が完全に切れていないものの他、CやClとの結合が完全に切れているものも含む。

20

**【0070】**

BTCSMガスの吸着層は、BTCSMガスのガス分子の連続的な吸着層の他、不連続な吸着層をも含む。すなわち、BTCSMガスの吸着層は、BTCSM分子で構成される1分子層もしくは1分子層未満の厚さの吸着層を含む。BTCSMガスの吸着層を構成するBTCSM( $(SiCl_3)_2CH_2$ )分子は、図10(a)に化学構造式を示すものだけでなく、SiとCとの結合が一部切れたものや、SiとClとの結合が一部切れたものも含む。すなわち、BTCSMガスの吸着層は、BTCSM分子の化学吸着層や、BTCSM分子の物理吸着層を含む。

30

**【0071】**

ここで、1原子層未満の厚さの層とは不連続に形成される原子層のことを意味しており、1原子層の厚さの層とは連続的に形成される原子層のことを意味している。また、1分子層未満の厚さの層とは不連続に形成される分子層のことを意味しており、1分子層の厚さの層とは連続的に形成される分子層のことを意味している。なお、CおよびClを含むSi含有層は、CおよびClを含むSi層とBTCSMガスの吸着層との両方を含み得るが、上述の通り、CおよびClを含むSi含有層については「1原子層」、「数原子層」等の表現を用いることとする。

**【0072】**

40

ウエハ200上に形成される第1の層としてのCおよびClを含むSi含有層の厚さが数原子層を超えると、後述するステップ2aでの窒化等の改質の作用が第1の層の全体に届かなくなる。また、ウエハ200上に形成可能な第1の層の厚さの最小値は1原子層未満である。よって、第1の層の厚さは1原子層未満から数原子層程度とするのが好ましい。第1の層の厚さを1原子層以下、すなわち、1原子層または1原子層未満とすることで、後述するステップ2aでの窒化反応の作用を相対的に高めることができ、ステップ2aでの窒化反応に要する時間を短縮することができる。ステップ1aでの第1の層の形成に要する時間を短縮することもできる。結果として、1サイクルあたりの処理時間を短縮することができ、トータルでの処理時間を短縮することも可能となる。すなわち、成膜レートを高くすることも可能となる。第1の層の厚さを1原子層以下とすることで、膜厚均一

50

性の制御性を高めることも可能となる。

【0073】

BTC SMガスが自己分解（熱分解）する条件下、すなわち、BTC SMの熱分解反応が生じる条件下では、ウエハ200上にSiが堆積することでCおよびClを含むSi層が形成される。BTC SMガスが自己分解（熱分解）しない条件下、すなわち、BTC SMの熱分解反応が生じない条件下では、ウエハ200上にBTC SMガスが吸着することでBTC SMガスの吸着層が形成される。ウエハ200上にBTC SMガスの吸着層を形成するよりも、ウエハ200上にCおよびClを含むSi層を形成する方が、成膜レートを高くすることができ、好ましい。

【0074】

以上のように、Si-C結合を有するBTC SMガスを原料ガスとして用いることで、第1の層中にCを取り込むことができる。BTC SMガスは1分子中に2つのSiを含み、同一ガス分子中に含まれるSi同士は互いに近接した状態にある。よって、Si同士が互いに近接した緻密な第1の層が得られ易いと考えられる。BTC SMガスが有するメチレン基はSi-Si結合に挟み込まれた構造を持ち、BTC SMガスの反応時に立体障害による反応阻害を引き起こし難い。よって、より強固な第1の層を迅速に形成することができる。同様に、後述のNH<sub>3</sub>ガスによる窒化の際にも、反応の迅速化を図ることができる。

【0075】

（残留ガス除去）

第1の層としてのCおよびClを含むSi含有層がウエハ200上に形成された後、バルブ243aを閉じ、BTC SMガスの供給を停止する。このとき、排気管231のAPCバルブ244は開いたままとして、真空ポンプ246により処理室201内を真空排気し、処理室201内に残留する未反応もしくは第1の層の形成に寄与した後のBTC SMガスを処理室201内から排除する。また、バルブ243e, 243fは開いたままとして、不活性ガスとしてのN<sub>2</sub>ガスの処理室201内への供給を維持する。N<sub>2</sub>ガスはパージガスとして作用し、これにより、処理室201内に残留する未反応もしくは第1の層の形成に寄与した後のBTC SMガスを処理室201内から排除する効果を高めることができる。

【0076】

このとき、処理室201内に残留するガスを完全に排除しなくてもよく、処理室201内を完全にパージしなくてもよい。処理室201内に残留するガスが微量であれば、その後に行われるステップ2aにおいて悪影響が生じることはない。処理室201内に供給するN<sub>2</sub>ガスの流量も大流量とする必要はなく、例えば、反応管203（処理室201）の容積と同程度の量を供給することで、ステップ2aにおいて悪影響が生じない程度のパージを行うことができる。このように、処理室201内を完全にパージしないことで、パージ時間を短縮し、スループットを向上させることができる。N<sub>2</sub>ガスの消費も必要最小限に抑えることが可能となる。

【0077】

1分子中に少なくとも2つのSiを含み、さらにCおよびハロゲン元素を含みSi-C結合を有する原料ガスとしては、BTC SMガスの他、BTC SEガス、TC DMDSガス、DCT MDSガス、MCP MDSガス等を用いてもよい。不活性ガスとしては、N<sub>2</sub>ガスの他、Arガス、Heガス、Neガス、Xeガス等の希ガスを用いてもよい。

【0078】

[ステップ2a]

（NH<sub>3</sub>ガス供給）

ステップ1aが終了し処理室201内の残留ガスを除去した後、バルブ243bを開き、ガス供給管232bにNH<sub>3</sub>ガスを流す。NH<sub>3</sub>ガスは、MFC241bにより流量調整され、ガス供給孔250bからバッファ室237内に供給され、更にガス供給孔250cから処理室201内に供給され、排気管231から排気される。このとき、ノンブラズ

10

20

30

40

50



マの雰囲気下で、ウエハ200に対してNH<sub>3</sub>ガスが供給されることとなる。このとき同時にバルブ243fを開き、ガス供給管232f内に不活性ガスとしてのN<sub>2</sub>ガスを流す。N<sub>2</sub>ガスは、MFC241fにより流量調整され、NH<sub>3</sub>ガスと一緒に処理室201内に供給され、排気管231から排気される。

【0079】

また、ノズル249a内へのNH<sub>3</sub>ガスの侵入を防止するため、バルブ243eを開き、ガス供給管232e内にN<sub>2</sub>ガスを流す。N<sub>2</sub>ガスは、ガス供給管232a、ノズル249aを介して処理室201内に供給され、排気管231から排気される。

【0080】

このとき、APCバルブ244を適正に調整して、処理室201内の圧力を、例えば10~13330Pa、好ましくは10~1333Paの範囲内の圧力であって、例えば10Paとする。具体的には、APCバルブ244を例えば全開（フルオープン）として、処理室201内の圧力を、そのときの各ガスの供給流量に応じた到達限界圧力とすることができる。MFC241bで制御するNH<sub>3</sub>ガスの供給流量は、例えば1000~10000sccm、好ましくは1000~9000sccmの範囲内の流量とする。MFC241e, 241fで制御するN<sub>2</sub>ガスの供給流量は、それぞれ例えば100~10000sccmの範囲内の流量とする。NH<sub>3</sub>ガスをウエハ200に対して供給する時間、すなわち、ガス供給時間（照射時間）は、例えば1~100秒、好ましくは5~60秒の範囲内の時間とする。

【0081】

このとき、ヒータ207の温度は、ウエハ200の温度が、ステップ1aでのBTCSMガスの供給時と同様な温度帯、すなわち、例えば400以上700以下、好ましくは500以上700以下の範囲内の温度となるように設定する。ウエハ200の温度が400未満となると、ウエハ200上に形成された第1の層（CおよびC1を含むSi含有層）と、NH<sub>3</sub>ガスとが反応し難くなり、実用的な成膜レートが得られなくなることがある。ウエハ200の温度を400以上とすることで、これを解消することが可能となる。ウエハ200の温度を500以上とすることで、第1の層とNH<sub>3</sub>ガスをより確実に反応させることが可能となり、より十分な成膜レートが得られるようになる。よって、ステップ2aにおいても、ウエハ200の温度はステップ1aでのBTCSMガスの供給時と同様な温度帯とするのがよい。

【0082】

処理室201内に供給されたNH<sub>3</sub>ガスは熱で活性化され、排気管231から排気される。このときウエハ200に対して、熱で活性化されたNH<sub>3</sub>ガスが供給されることとなる。すなわち、処理室201内に流しているガスは熱的に活性化されたNH<sub>3</sub>ガスであり、処理室201内にはBTCSMガスは流していない。したがって、NH<sub>3</sub>ガスは気相反応を起こすことはなく、活性化された状態でウエハ200に対して供給され、ステップ1aでウエハ200上に形成された第1の層の少なくとも一部と反応する。これにより、第1の層は、ノンプラズマで熱的に窒化されて、Si, CおよびNを含む第2の層、すなわち、SiCN層へと変化させられる（改質処理）。

【0083】

（残留ガス除去）

その後、バルブ243bを閉じ、NH<sub>3</sub>ガスの供給を停止する。このとき、排気管231のAPCバルブ244は開いたままとして、真空ポンプ246により処理室201内を真空排気し、処理室201内に残留する未反応もしくは反応に寄与した後のNH<sub>3</sub>ガスや反応副生成物を処理室201内から排除する。また、バルブ243e, 243fは開いたままとして、不活性ガスとしてのN<sub>2</sub>ガスの処理室201内への供給を維持する。N<sub>2</sub>ガスはパージガスとして作用し、これにより、処理室201内に残留する未反応もしくは第2の層の形成に寄与した後のNH<sub>3</sub>ガスや反応副生成物を処理室201内から排除する効果を高めることができる。

【0084】

このとき、処理室 201 内に残留するガスを完全に排除しなくてもよく、処理室 201 内を完全にパージしなくてもよい。処理室 201 内に残留するガスが微量であれば、その後に行われるステップ 1 a において悪影響が生じることはない。処理室 201 内に供給する  $N_2$  ガスの流量も大流量とする必要はなく、例えば、反応管 203 (処理室 201) の容積と同程度の量を供給することで、ステップ 1 a において悪影響が生じない程度のパージを行うことができる。このように、処理室 201 内を完全にパージしないことで、パージ時間を短縮し、スループットを向上させることができる。 $N_2$  ガスの消費も必要最小限に抑えることが可能となる。

#### 【0085】

窒化ガスとしては、 $NH_3$  ガスの他、ジアゼン ( $N_2H_2$ ) ガス、ヒドラジン ( $N_2H_4$ ) ガス、および  $N_3H_8$  ガス等の無機系窒化ガスや、トリエチルアミン ( $(C_2H_5)_3N$ 、略称：TEA) ガスをはじめ、ジエチルアミン ( $(C_2H_5)_2NH$ 、略称：DEA) ガス、モノエチルアミン ( $(C_2H_5)NH_2$ 、略称：MEA) ガス、トリメチルアミン ( $(CH_3)_3N$ 、略称：TMA) ガス、およびモノメチルアミン ( $(CH_3)NH_2$ 、略称：MMA) ガス等のアミン系ガス、すなわち、有機系窒化ガスを用いてもよい。不活性ガスとしては、 $N_2$  ガスの他、上記に挙げた各種の希ガスを用いてもよい。

#### 【0086】

(所定回数実施)

上述したステップ 1 a, 2 a を 1 サイクルとして、このサイクルを 1 回以上、つまり、所定回数 (n 回) 行うことにより、ウエハ 200 上に、所定組成及び所定膜厚の SiCN 膜を成膜することができる。上述のサイクルは、複数回繰り返すのが好ましい。すなわち、1 サイクルあたりに形成する SiCN 層の厚さを所望の膜厚よりも小さくして、上述のサイクルを所望の膜厚になるまで複数回繰り返すのが好ましい。

#### 【0087】

このとき、各ステップにおける処理室 201 内の圧力やガス供給時間やガス供給量等の処理条件を制御することで、SiCN 層における各元素成分、すなわち、Si 成分、C 成分および N 成分の割合、すなわち、Si 濃度、C 濃度および N 濃度を微調整することができる。SiCN 膜の組成比をより緻密に制御することができる。

#### 【0088】

具体的には、例えば、BTCSM ガスを供給する工程と  $NH_3$  ガスを供給する工程との合計の実施時間に対する  $NH_3$  ガスを供給する工程の実施時間の比を調整することにより、SiCN 膜中の N の濃度や C の濃度を制御することができる。また例えば、 $NH_3$  ガスを供給する工程で供給する  $NH_3$  ガスの供給量、例えば  $NH_3$  ガスの供給流量や  $NH_3$  ガスの供給時間やそれらの両方を調整することにより、SiCN 膜中の N の濃度や C の濃度を制御することができる。また、後述するように、2 種類以上の異なる原料ガスを用い、例えば 1 回の  $NH_3$  ガス供給工程に対して 2 回以上の原料ガス供給工程を行って、SiCN 膜中の C の濃度をいっそう増加させることもできる。これらにより、SiCN 膜中の各成分の濃度、つまり、Si 濃度や C 濃度や N 濃度等を相対的に変化させたり、或いは、SiCN 膜中の C や N 等の各成分の絶対量を変化させたりすることができる。

#### 【0089】

サイクルを複数回行う場合、少なくとも 2 サイクル目以降の各ステップにおいて、「ウエハ 200 に対して所定のガスを供給する」と記載した部分は、「ウエハ 200 上に形成されている層に対して、すなわち、積層体としてのウエハ 200 の最表面に対して所定のガスを供給する」ことを意味し、「ウエハ 200 上に所定の層を形成する」と記載した部分は、「ウエハ 200 上に形成されている層の上、すなわち、積層体としてのウエハ 200 の最表面の上に所定の層を形成する」ことを意味している。この点は、上述の通りである。また、この点は、後述する変形例や他の実施形態の説明においても同様である。

#### 【0090】

(パージ及び大気圧復帰)

所定組成及び所定膜厚の SiCN 膜を形成する成膜処理がなされたら、バルブ 243 e

10

20

30

40

50

、243fを開き、ガス供給管232e、232fのそれぞれから不活性ガスとしての $N_2$ ガスを処理室201内に供給し、排気管231から排気する。 $N_2$ ガスはパージガスとして作用し、これにより、処理室201内が不活性ガスでパージされ、処理室201内に残留するガスや反応副生成物が処理室201内から除去される(パージ)。その後、処理室201内の雰囲気の不活性ガスに置換され(不活性ガス置換)、処理室201内の圧力が常圧に復帰される(大気圧復帰)。

【0091】

(ポートアンロード及びウエハディスチャージ)

その後、ポートエレベータ115によりシールキャップ219が下降されて、マニホールド209の下端が開口されるとともに、処理済のウエハ200がポート217に支持された状態でマニホールド209の下端から反応管203の外部に搬出(ポートアンロード)される。その後、処理済のウエハ200はポート217より取出される(ウエハディスチャージ)。

10

【0092】

(3)本実施形態に係る効果

本実施形態によれば、以下に示す1つまたは複数の効果を奏する。

【0093】

(a)本実施形態の成膜シーケンスによれば、SiCN膜形成工程のステップ1aで、ウエハ200に対してBTCSMガスを供給する。このように、1分子中に少なくとも2つのSiを含み、さらにCおよびハロゲン元素を含みSi-C結合を有する原料ガスを用いることで、Cが高濃度に取り込まれたSiCN層やSiCN膜を形成することが可能となる。高濃度にCを含むSiCN膜は、高いエッチング耐性や低誘電率を有する。

20

【0094】

トランジスタの微細化に伴い、例えばゲート電極の周辺構造であるサイドウォールスペーサ(SWS)や、各種加工に使用するハードマスクに用いられる薄膜に対し、フッ酸(HF水溶液)に対するウエットエッチングレートや、膜の誘電率を低減させる要求がある。シリコン窒化膜( $Si_3N_4$ 膜、以降、SiN膜ともいう)等にCを添加することで、高エッチング耐性、低誘電率の薄膜が得られるが、膜中に高濃度にCを含有させたり、膜中のC濃度を高精度に制御したりすることは困難である。

【0095】

本実施形態においては、1分子中に2つのSiを含み、さらにメチレン基(C)およびClを含みSi-C結合を有するBTCSMガスを供給する。これにより、ウエハ200上に初期層として第1の層を形成する段階で第1の層中にCを取り込むことができ、Cを高濃度に含有するSiCN膜を形成することができる。また、SiCN膜中のC濃度を精度よく制御することができる。よって、例えばエッチング耐性が高く、誘電率の低いSiCN膜を得ることができる。

30

【0096】

(b)本実施形態の成膜シーケンスによれば、ステップ1aで、ウエハ200に対して上記の分子構造を有するBTCSMガスのような原料ガスを供給することで、緻密なSiCN膜を形成することができる。

40

【0097】

上記の分子構造を有するBTCSMガスのような原料ガスがウエハ200(表面の下地膜)上に吸着する際、原料ガスの少なくとも同一分子中に含まれるSi同士は互いに近接した状態を保ったまま吸着すると考えられる。原料ガスの自己分解によりウエハ200上にSiが堆積する場合においても、各Siが互いに近接した状態を保ったまま堆積され易いと考えられる。よって、上記分子構造を有する原料ガスを用いた場合には、例えば1分子中のSi数が少ないなど上記分子構造を有さない原料ガスを用いた場合よりも、Si同士が互いに近接した第1の層が形成され易くなると考えられる。よって、最終的に得られるSiCN膜においてもSi同士が互いに近接した緻密な膜となる。このような緻密なSiCN膜においては、エッチング耐性がよりいっそう向上する。

50

## 【0098】

(c) 本実施形態の成膜シーケンスによれば、ステップ1aで、ウエハ200に対して上記の分子構造を有するBTCSMガスのような原料ガスを供給することで、原料ガスの反応時、立体障害による反応阻害が抑制され易く、より強固なSiCN膜を迅速に形成することができる。

## 【0099】

BTCSMガス等においては、Si-Si結合間に介在されるよう、ガス分子中にCが導入され、係るC含有基、つまり、メチレン基がガス分子中のSiの反応を阻害する立体障害を引き起こし難い。すなわち、BTCSMガスがウエハ200（表面の下地膜）上に吸着する際、BTCSMガス分子中のメチレン基は障害となり難く、BTCSMガス分子中のSiとウエハ200（表面の下地膜）とが直接的に結合し易いと考えられる。これにより、いっそう強固な第1の層が形成され易く、成膜レートを向上させることができる。また、第1の層をNH<sub>3</sub>ガスにより窒化する際、第1の層中に未分解の、或いは一部しか分解していないメチレン基が残っていたとしても、これらはNH<sub>3</sub>ガス中のNが第1の層中のSiと反応して結合する妨げとなり難い。これにより、NH<sub>3</sub>ガスによる窒化が迅速に進み、この点からも成膜レートを向上させることができる。また、エチレン基を有するBTCSEガスのように、原料ガス中のC数が増加しても、立体障害による影響は小さいままと考えられる。

10

## 【0100】

一方で、TCDDMSガス等においては、Siにアルキル基が付加した分子構造を有するが、係るアルキル基がメチル基等のように充分小さければ、立体障害による反応阻害の影響はごく僅かであると考えられる。つまり、例えばTCDDMSガスやDCMDMSガスやMCPMDMSガス等が有するメチル基はCを1つのみ有し、アルキル基のなかでは最小の置換基である。例えば、ガス分子中の所定のSiがメチル基を有する場合、又はこれより嵩高いエチル基を有する場合を比較する。この場合、Siが有するこれらの基が同数であれば、メチル基を有するSiが受ける立体障害の方がエチル基を有するSiが受ける立体障害よりも小さく、ガス分子の反応阻害が起こり難いと考えられる。

20

## 【0101】

(d) 本実施形態の成膜シーケンスによれば、ステップ2aで、ウエハ200に対してNH<sub>3</sub>ガスを供給する。これにより、SiCN膜にNが添加されたSiCN膜を容易に形成することができる。

30

## 【0102】

従来技術では、SiCN膜は、例えば以下のような方法で形成することができる。すなわち、ヘキサクロロジシラン（Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>、略称：HCDS）ガス等を用いてSi含有層を形成する工程や、これを窒化ガスにて窒化してシリコン窒化層（SiN層）とする工程に加え、例えばTEAガスやプロピレン（C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>）ガス等をノンプラズマで、或いはプラズマ状態に励起してウエハ200に供給する工程を設ける。これにより、Si含有層又はSiN層中にCが取り込まれ、結果として、SiCN膜を形成することができる。

## 【0103】

一方、本実施形態においては、BTCSMガスを原料ガスとして用いることで、ウエハ200上に初期層として第1の層を形成する段階で第1の層中にCが取り込まれる。ここへ、NH<sub>3</sub>ガス等によりNを添加することでSiCN膜を容易に形成することができる。すなわち、例えば上記の従来技術のような3元系或いは4元系等の複雑なガス系を用いることなく、SiCN膜を形成することができる。よって、成膜プロセスを簡素化することができる。また、成膜プロセスの構築が容易となって、製造コストを低減することができる。

40

## 【0104】

(e) 本実施形態の成膜シーケンスによれば、BTCSMガスを供給する工程とNH<sub>3</sub>ガスを供給する工程との合計の実施時間に対するNH<sub>3</sub>ガスを供給する工程の実施時間の比を調整することにより、SiCN膜中のNの濃度やCの濃度を制御することができる。す

50

なわち、両工程の合計実施時間に対する $\text{NH}_3$ ガス供給工程の実施時間の比を高めれば、 $\text{SiCN}$ 膜中の $\text{N}$ 濃度を高めることができ、またこれにより、膜中から $\text{C}$ が脱離し易くなって $\text{C}$ 濃度を低下させることができる。また、両工程の合計実施時間に対する $\text{NH}_3$ ガス供給工程の実施時間の比を下げれば、 $\text{SiCN}$ 膜中の $\text{N}$ 濃度を低下させることができ、またこれにより、膜中から $\text{C}$ が脱離し難くなって $\text{C}$ 濃度の低下を抑えることができる。このように、 $\text{NH}_3$ ガス供給工程を調整することで、膜中の各成分の濃度、つまり、 $\text{C}$ や $\text{N}$ の絶対量を変化させることができる。また、膜中の $\text{N}$ 濃度を高めたり低下させたりすることで、膜中の他の成分、つまり、 $\text{Si}$ 濃度や $\text{C}$ 濃度等を相対的に変化させることもできる。

【0105】

(4) 本実施形態の変形例

次に、本実施形態の変形例1～3について、図5(b)～(d)を用いて説明する。

【0106】

図5(a)に示す成膜シーケンスのサイクルでは、各ガスの供給を交互に行う例について説明した。図5(b)～(d)に示す変形例1～3の成膜シーケンスにおけるサイクルでは、原料ガスを供給する工程を、改質ガスを供給する工程を実施した状態で所定回数行う例について説明する。

【0107】

図5(b)に示す変形例1では、原料ガスとしての $\text{BTCSM}$ ガスを供給する工程を、改質ガスとしての $\text{NH}_3$ ガスを供給する工程を実施した状態で1回行うサイクルを所定回数( $n$ 回)行う。つまり、変形例1では、 $\text{BTCSM}$ ガス供給工程と $\text{NH}_3$ ガス供給工程とを同時に行い、その後、残留ガス除去工程を行い、これらを複数回繰り返す。このとき、図5(b)に示すように、各サイクルにおける $\text{NH}_3$ ガスの供給工程を、 $\text{BTCSM}$ ガスの供給工程よりも先に開始し、後に終了することが好ましい。変形例1では、このように、 $\text{BTCSM}$ ガスと $\text{NH}_3$ ガスとの両方を間欠的に供給することとなる。なお、 $\text{BTCSM}$ ガスを供給する工程を、 $\text{NH}_3$ ガスを供給する工程を実施した状態で複数回繰り返すサイクルを、所定回数( $n$ 回)行うようにしてもよい。

【0108】

図5(c)に示す変形例2では、 $\text{BTCSM}$ ガスを供給する工程を、 $\text{NH}_3$ ガスを供給する工程を実施した状態で所定回数行うサイクルを例えば1回行う。つまり、変形例2では、 $\text{NH}_3$ ガスを継続して供給する間に、 $\text{BTCSM}$ ガスを供給する工程を複数回繰り返す。この間、残留ガス除去工程は行わない。このとき、図5(c)に示すように、複数回繰り返すうちの最初の $\text{BTCSM}$ ガスの供給工程を $\text{NH}_3$ ガスの供給を開始した後に開始し、最後の $\text{BTCSM}$ ガスの供給工程を $\text{NH}_3$ ガスの供給を停止する前に終了することが好ましい。変形例2では、このように、 $\text{BTCSM}$ ガスを間欠的に供給し、 $\text{NH}_3$ ガスを連続的に供給することとなる。なお、変形例2におけるサイクルを複数回繰り返すようにしてもよい。

【0109】

図5(d)に示す変形例3では、 $\text{BTCSM}$ ガスを供給する工程を、 $\text{NH}_3$ ガスを供給する工程を実施した状態で1回行うサイクルを例えば1回行う。つまり、変形例3では、 $\text{BTCSM}$ ガスの供給と $\text{NH}_3$ ガスの供給とを同時に行う工程を1回行う。このとき、図5(d)に示すように、 $\text{NH}_3$ ガスの供給を、 $\text{BTCSM}$ ガスの供給より先に開始し、 $\text{BTCSM}$ ガスの供給より後に停止することが好ましい。変形例3では、このように、 $\text{BTCSM}$ ガスと $\text{NH}_3$ ガスとの両方を連続的に供給することとなる。

【0110】

変形例1～3のいずれにおいても、 $\text{APC}$ バルブ244を適正に調整して、処理室201内の圧力を、例えば1～500Pa、好ましくは10～500Paの範囲内の圧力とする。 $\text{MFC}241a$ で制御する $\text{BTCSM}$ ガスの供給流量は、例えば1～2000sccm、好ましくは100～1000sccmの範囲内の流量とする。 $\text{MFC}241b$ で制御する $\text{NH}_3$ ガスの供給流量は、 $\text{BTCSM}$ ガスの供給流量の2～10倍の範囲内の流量とする。 $\text{MFC}241e$ 、241fで制御する $\text{N}_2$ ガスの供給流量は、それぞれ例えば10

10

20

30

40

50

0 ~ 10000 sccm の範囲内の流量とする。また、少なくとも変形例 1, 2 においては、BTCSM ガスをウエハ 200 に対して 1 回あたりに供給する時間、すなわち、ガス供給時間（照射時間）は、例えば 1 ~ 100 秒、好ましくは 5 ~ 60 秒の範囲内の時間とする。

#### 【0111】

また、変形例 1 ~ 3 のいずれにおいても、ヒータ 207 の温度は、ウエハ 200 の温度が、BTCSM ガスと NH<sub>3</sub> ガスとの気相反応が生じるような温度に設定する。すなわち、ウエハ 200 の温度が、例えば 500 以上 850 以下、好ましくは、700 以上 850 以下の範囲内の温度となるような温度とする。ウエハ 200 の温度が 500 未満となると、BTCSM ガスと NH<sub>3</sub> ガスとの反応がほとんど起きず成膜できなくなってしまう。ウエハ 200 の温度を 500 以上とすることで、これを解消することができ、成膜が可能となる。ただし、ウエハ 200 の温度が 700 未満、例えば 680 以下のときには、依然、BTCSM ガスと NH<sub>3</sub> ガスとの反応が起こり難い状態となる場合がある。ウエハ 200 の温度を 700 以上とすることで、より適正な気相反応を生じさせ、より確実に BTCSM ガスと NH<sub>3</sub> ガスとを反応させることができる。また、ウエハ 200 の温度が 850 を超えると、気相反応が過剰に起こってしまう。このため、膜厚均一性が悪化しやすくなり、その制御が困難となってしまう。ウエハ 200 の温度を 850 以下とすることで、膜厚均一性の悪化を抑制でき、その制御が可能となる。よって、ウエハ 200 の温度は 500 以上 850 以下、好ましくは 700 以上 850 以下の範囲内の温度とするのがよい。

#### 【0112】

上述の条件下でウエハ 200 に対して BTCSM ガスと NH<sub>3</sub> ガスとを共に供給することにより、C および Cl を含む Si 含有層（第 1 の層）が形成され、これがノンプラズマで熱的に窒化されて SiCN 層（第 2 の層）へと変化する反応が同時進行で、或いは、連続的に生じる。このとき、例えば上述のようにウエハ 200 の温度を調整することで、CVD 反応の度合いを制御し、BTCSM ガスと NH<sub>3</sub> ガスとの気相反応による上記成膜反応を適正に進行させることができる。

#### 【0113】

また、変形例 1 のように、適宜、残留ガス除去工程を設けることで、BTCSM ガス等の分解物や、第 1 の層または第 2 の層の形成により生じた反応副生成物が処理室 201 内から適宜、排除される。これにより、SiCN 膜形成工程の全般を通して、ウエハ 200 に対して新鮮なガスが供給され易く、また、処理室 201 内が反応初期の状態に保たれ易い。よって、SiCN 膜の厚さ方向に対してより均質な膜が得られ易い。変形例 2 のように、BTCSM ガスを間欠的に供給し、少なくとも BTCSM ガスが供給されない期間を設けることによって、上記に準ずる所定の効果が得られる。また、変形例 1, 2 のように、BTCSM ガスや NH<sub>3</sub> ガスを間欠的に供給することで、BTCSM ガスや NH<sub>3</sub> ガスの消費を抑え、製造コストを低減することができる。

#### 【0114】

なお、変形例 1 ~ 3 のいずれにおいても、BTCSM ガスの供給と NH<sub>3</sub> ガスの供給とを同時に開始すると、SiCN 層の形成初期において、N が充分に取り込まれないまま BTCSM ガスによる第 1 の層のみが先行して形成されてしまうことがある。また、BTCSM ガスの供給と NH<sub>3</sub> ガスの供給とを同時に停止すると、SiCN 層の形成終期においても、N が充分に取り込まれないまま BTCSM ガスによる第 1 の層の形成のみが継続されてしまうことがある。よって、SiCN 層や SiCN 膜の厚さ方向における N 濃度がばらついてしまうことがある。上述のように、NH<sub>3</sub> ガスの供給を、BTCSM ガスの供給より先に開始し、BTCSM ガスの供給より後に停止することで、SiCN 層の形成初期および形成終期における SiCN 層の N 濃度の不均一化を抑制することができる。よって、厚さ方向の組成がより均一な SiCN 層および SiCN 膜が得られる。

#### 【0115】

なお、変形例 1 ~ 3 のいずれにおいても、NH<sub>3</sub> ガスを供給する工程で供給する NH<sub>3</sub>

ガスの供給量を調整することにより、S i C N膜中のN濃度を制御することができる。

【0116】

より具体的には、NH<sub>3</sub>ガスを供給する工程で供給するNH<sub>3</sub>ガスと、BTCSMガスを供給する工程で供給するBTCSMガスとの合計流量に対するNH<sub>3</sub>ガスの流量の比を調整する。この流量比 $F_{R A T I O}$ は、処理室201内に供給するNH<sub>3</sub>ガスの流量 $F_N$ と、処理室201内に供給するBTCSMガスの流量 $F_T$ と、を用い、 $F_N / (F_N + F_T)$ で求められる。流量比 $F_{R A T I O}$ を高くすればS i C N膜中のN濃度を高めることができ、流量比 $F_{R A T I O}$ を低くすればS i C N膜中のN濃度を低くすることができる。

【0117】

係る流量比 $F_{R A T I O}$ を調整することは、NH<sub>3</sub>ガスを供給する工程で供給するNH<sub>3</sub>ガスの処理室201内での分圧を調整することでもある。処理室201内での上記NH<sub>3</sub>ガスの分圧 $V_N$ は、処理室201内に供給するNH<sub>3</sub>ガスの流量 $F_N$ と、処理室201内に供給するBTCSMガスの流量 $F_T$ と、処理室201内に供給するその他不活性ガス等の流量 $F_I$ と、処理室201内の全圧 $V$ と、を用い、 $V_N = [F_N / (F_N + F_T + F_I)] \times V$ の式で求められる。このように、ここでは、不活性ガス等その他のガスも考慮に入れる必要がある。但し、相対的にNH<sub>3</sub>ガスとBTCSMガスとの分圧の比を変えていることに変わりはなく、NH<sub>3</sub>ガスの分圧 $V_N$ の調整を、NH<sub>3</sub>ガスの供給量や上記の流量比 $T_{R A T I O}$ の調整と同様に考えることができる。つまり、NH<sub>3</sub>ガスの分圧 $V_N$ を増加させることでS i C N膜中のN濃度を高めることができ、NH<sub>3</sub>ガスの分圧 $V_N$ を低下させることでS i C N膜中のN濃度を低くすることができる。

【0118】

なお、これらの調整は相対的なものであって、いずれか一方のガスに対するいずれか他方のガスの供給量、流量比、分圧を変化させればよい。ただし、本発明者等によれば、例えばBTCSMガスの供給量等を一定として、これらに対するNH<sub>3</sub>ガスの供給量等を調整する方が、S i C N膜中のN濃度の制御が容易であり、また、S i C N膜中のN濃度を大きく変化させることができることがわかっている。

【0119】

また、変形例1, 2においては、BTCSMガスを供給する工程の実施時間や実施回数を調整することにより、S i C N膜中のC濃度を制御することができる。

【0120】

より具体的には、変形例1, 2において、BTCSMガスを供給する工程とNH<sub>3</sub>ガスを供給する工程との合計の実施時間に対するBTCSMガスを供給する工程の実施時間の比を調整する。この実施時間の比 $T_{R A T I O}$ は、BTCSMガスを供給する工程の実施時間 $T_T$ と、NH<sub>3</sub>ガスを供給する工程の実施時間 $T_N$ と、を用い、 $T_T / (T_T + T_N)$ で求められる。実施時間の比 $T_{R A T I O}$ を高くすればS i C N膜中のC濃度を高めることができ、実施時間の比 $T_{R A T I O}$ を低くすればS i C N膜中のC濃度を低くすることができる。

【0121】

特に変形例2においては、サイクル1回あたりにBTCSMガスを供給する工程を実施する回数を調整することにより、上記実施時間の比を調整することができる。つまり、変形例2において、サイクル1回あたりのBTCSMガス供給工程の回数を増加させればS i C N膜中のC濃度を高めることができ、BTCSMガス供給工程の回数を減少させればS i C N膜中のC濃度を低くすることができる。

【0122】

以上のようにS i C N膜中のN濃度やC濃度を制御することで、膜中の他の成分の濃度も相対的に変化させたり、或いは、S i C N膜中のCやN等の各成分の絶対量を変化させたりしてもよい。つまり、上記の少なくともいずれかにより、S i C N膜におけるS i濃度やC濃度やN濃度等を相対的に変化させ、或いは、CやN等の絶対量を変化させることができる。ただし、所定ガスの供給量、流量比、分圧を調整するよりも、所定ガスの供

10

20

30

40

50

給時間や供給回数を調整する方が、SiCN膜における各成分の濃度制御が容易である。また、SiCN膜中の各成分を制御する上記方法は上述の実施形態にも適用可能である。

【0123】

上記において、NH<sub>3</sub>ガスの供給量や流量、BTCSMガス供給工程の実施時間や実施回数等を異なる数値に設定したプロセスレシピ（処理手順や処理条件が記載されたプログラム）を予め複数用意しておくことで、NH<sub>3</sub>ガスの供給量等の調整が容易となる。オペレータ（操作員）は、所望の膜組成等に応じて、適正なプロセスレシピを適宜選択し、成膜処理を実行すればよい。よって、1台の基板処理装置で様々な組成比、膜質の薄膜を汎用的に、かつ、再現性よく形成できるようになる。また、オペレータの操作負担（処理手順や処理条件の入力負担等）を低減でき、操作ミスを回避しつつ、基板処理を迅速に開始

10

【0124】

<第2実施形態>

次に、本発明の第2実施形態について説明する。

【0125】

(1) 薄膜形成工程

上述の実施形態では、ノンプラズマで熱的に活性化したNH<sub>3</sub>ガスを供給することで、第1の層を窒化する例について説明した。本実施形態においては、プラズマ状態に活性化されたNH<sub>3</sub>ガスを供給する点が上述の実施形態とは異なる。本実施形態においても、上述の実施形態と同様、図1、図2に示す基板処理装置を用いる。以下の説明において、基板処理装置を構成する各部の動作はコントローラ121により制御される。

20

【0126】

図6(a)に示すように、本実施形態のサイクルでは、ウエハ200に対して原料ガスとしてのBTCSMガスを供給する工程と、ウエハ200に対して改質ガスとしてのNH<sub>3</sub>ガスを供給する工程と、を交互に行い、NH<sub>3</sub>ガスを供給する工程では、プラズマ状態に励起されたNH<sub>3</sub>ガスをウエハ200に対して供給する。

【0127】

上述の実施形態におけるウエハ200の温度を中程度の温度（中温）とするならば、本実施形態では、NH<sub>3</sub>ガスをプラズマ状態に励起して供給することで、ウエハ200の温度をより低温の温度領域としても、SiCN膜を形成することができる。以下、本実施形態のSiCN膜形成工程について説明する。

30

【0128】

(SiCN膜形成工程)

SiCN膜形成工程では、次の2つのステップ、すなわち、ステップ1b、2bを順次実行する。

【0129】

[ステップ1b]

(BTCSMガス供給)

上述の実施形態と同様の手順にて、ウエハ200に対してBTCSMガスを供給する。このとき、上述の実施形態と同様の手順で、ガス供給管232eからN<sub>2</sub>ガス等の不活性ガスを流す。各ガスを供給する際は、上述の実施形態と同様、そのとき不使用となっているノズル249b内やバッファ室237内へのガスの侵入を防止するN<sub>2</sub>ガス供給を適宜行う。

40

【0130】

処理室201内の圧力、BTCSMガスやN<sub>2</sub>ガスの供給流量、供給時間等の処理条件は、例えば図5(a)に示す上述の実施形態において、BTCSMガスを供給するときの処理条件と同様の範囲内の処理条件とすることができる。

【0131】

ヒータ207の温度は、ウエハ200の温度が、上述の実施形態のウエハ200の温度

50



よりも低い温度となるような温度に設定することができる。すなわち、ヒータ207の温度を、ウエハ200の温度が、例えば室温以上450以下、好ましくは150以上350以下の範囲内の温度となるように設定する。ウエハ200の温度が400未満となるとウエハ200上にBTCSMが化学吸着しにくくなり、実用的な成膜レートが得られなくなることがある。但し、ウエハ200の温度が室温以上であれば、ウエハ200上にBTCSMを少なくとも物理吸着させることができ、本実施形態のように、後の工程でプラズマ状態としたNH<sub>3</sub>ガスを供給することで、実用的な成膜レートを得ることが可能となる。なお、ウエハ200の温度が室温未満となるとBTCSMの物理吸着すらしにくくなってしまふことがある。ウエハ200の温度を室温以上、さらには150以上とすることで、ウエハ200上にBTCSMを少なくとも物理吸着させることが可能となり、  
10 十分な成膜レートが得られるようになる。また、ウエハ200の温度を450以下、さらには350以下とすることで、ウエハ200に加わる熱量を低減し、ウエハ200の受ける熱負荷を軽減することができる。ウエハ200の温度が450を超えるとウエハ200の受ける熱履歴を制御するメリットが薄れてしまう。よって、ウエハ200の温度は室温以上450以下、好ましくは150以上350以下の範囲内の温度とするのがよい。

#### 【0132】

上述の条件下でウエハ200に対してBTCSMガスを供給することにより、ウエハ200（表面の下地膜）上に、第1の層として、例えば1原子層未満から数原子層程度の厚さのCおよびClを含むSi含有層が形成される。CおよびClを含むSi含有層は、C  
20 およびClを含むSi層であってもよいし、BTCSMガスの吸着層であってもよいし、その両方を含んでいてもよい。ここでは、第1の層として、熱分解が不十分な物理吸着によるBTCSMガスの吸着層、すなわち、BTCSMガスの物理吸着層が主に形成されていると考えられる。その場合であっても、この後、NH<sub>3</sub>ガスを供給する工程にて、ウエハ200に対してNH<sub>3</sub>ガスをプラズマ状態に励起して供給することで、窒化力の高まったNH<sub>3</sub>ガスにより第1の層を窒化してSiCN層へと変化させることができる。

#### 【0133】

（残留ガス除去）

その後、上述の実施形態と同様の手順にて、BTCSMガスの供給を停止し、処理室201内からの残留ガスの除去を行う。  
30

#### 【0134】

1分子中に少なくとも2つのSiを含み、さらにCおよびハロゲン元素を含みSi-C結合を有する原料ガスとしては、BTCSMガスの他、上記に挙げた各種原料ガスを用いてもよい。不活性ガスとしては、N<sub>2</sub>ガスの他、上記に挙げた希ガスを用いてもよい。

#### 【0135】

[ステップ2b]

（NH<sub>3</sub>ガス供給）

処理室201内の残留ガスを除去した後、バルブ243bを開き、ガス供給管232b内にNH<sub>3</sub>ガスを流す。NH<sub>3</sub>ガスは、MFC241bにより流量調整され、ガス供給孔250bからバッファ室237内に供給される。このとき、棒状電極269、270間に  
40 高周波電源273から整合器272を介して高周波（RF）電力を印加することで、バッファ室237内に供給されたNH<sub>3</sub>ガスはプラズマ励起され、活性種としてガス供給孔250cから処理室201内に供給され、排気管231から排気される。このときウエハ200に対して、プラズマ状態に活性化（励起）されたNH<sub>3</sub>ガスが供給されることとなる。このとき同時にバルブ243fを開き、ガス供給管232f内にN<sub>2</sub>ガスを流す。N<sub>2</sub>ガスは、MFC241fにより流量調整され、NH<sub>3</sub>ガスと一緒に処理室201内に供給され、排気管231から排気される。各ガスを供給する際は、上述の実施形態と同様、そのとき不使用となっているノズル249a内へのガスの侵入を防止するN<sub>2</sub>ガス供給を適宜行う。

#### 【0136】

10

20

30

40

50

処理室 201 内の圧力、 $\text{NH}_3$  ガスや  $\text{N}_2$  ガスの供給流量、供給時間等の処理条件は、例えば図 5 ( a ) に示す上述の実施形態において、 $\text{NH}_3$  ガスを供給するときの処理条件と同様の範囲内の処理条件とすることができる。

【 0 1 3 7 】

ヒータ 207 の温度は、ウエハ 200 の温度が、本実施形態における上記 B T C S M ガスの供給時と同様な温度帯、すなわち、例えば室温以上 450 以下、好ましくは 150 以上 350 以下の範囲内の温度となるように設定する。また、高周波電源 273 から棒状電極 269 , 270 間に印加する高周波電力は、例えば 50 ~ 1000 W の範囲内の電力となるように設定する。

【 0 1 3 8 】

このとき、処理室 201 内に流しているガスはプラズマ状態に励起された  $\text{NH}_3$  ガスであり、例えば N ラジカル ( $\text{N}^*$ ) 等の活性種を含んでいる。また、処理室 201 内には B T C S M ガスは流していない。したがって、 $\text{NH}_3$  ガスは気相反応を起こすことはなく、活性化された状態でウエハ 200 に対して供給され、主にこの活性種により、ウエハ 200 上に形成された第 1 の層に対して窒化処理が行われる。この活性種の持つエネルギーは、例えば上述の実施形態のように、熱的に活性化された  $\text{NH}_3$  ガスが持つエネルギーよりも高い。このため、この活性種のエネルギーを第 1 の層に与えることで、例えば低温条件下で形成された第 1 の層が主に B T C S M ガスの物理吸着層であっても、第 1 の層を、Si, C および N を含む第 2 の層、すなわち、SiCN 層へと変化させることができる ( 改質処理 ) 。

【 0 1 3 9 】

$\text{NH}_3$  ガスと同時に流す  $\text{N}_2$  ガスは、電離エネルギーが比較的 low、自身がプラズマ状態に励起されることで、プラズマの着火をアシストするアシストガスとして作用する。このように、 $\text{N}_2$  ガスの存在下で高周波電源 273 から棒状電極 269 , 270 間に高周波電力を印加することで、 $\text{NH}_3$  ガスをプラズマ状態へと励起することがより容易となる。このとき、例えば  $\text{N}_2$  ガスの供給を  $\text{NH}_3$  ガスの供給より先に開始し、高周波電源 273 から棒状電極 269 , 270 間に高周波電力を印加した後に、 $\text{NH}_3$  ガスの供給を開始してもよい。これにより、パuffa 室 237 内のプラズマ状態となった  $\text{N}_2$  ガス雰囲気中に  $\text{NH}_3$  ガスが供給されることとなり、 $\text{NH}_3$  ガスがよりいっそうプラズマ状態へと励起され易くなる。 $\text{N}_2$  ガスは、プラズマ中での  $\text{NH}_3$  ガスの解離をアシストするアシストガスとして作用していてもよい。

【 0 1 4 0 】

( 残留ガス除去 )

第 2 の層がウエハ 200 上に形成された後、高周波電源 273 から棒状電極 269 , 270 間への高周波電力の印加を停止する。また、上述の実施形態と同様の手順にて、 $\text{NH}_3$  ガスの供給を停止し、処理室 201 内からの残留ガスの除去を行う。

【 0 1 4 1 】

窒化ガスとしては、 $\text{NH}_3$  ガスの他、上記に挙げた N 含有ガスや  $\text{N}_2$  ガスを用いてもよい。プラズマの着火をアシストするアシストガスとしては、 $\text{N}_2$  ガスの他、Ar ガス、He ガス、Ne ガス、Xe ガス等の希ガスを用いてもよい。不活性ガスとしては、 $\text{N}_2$  ガスの他、上記に挙げた各種の希ガスを用いてもよい。

【 0 1 4 2 】

$\text{NH}_3$  ガスの他、各種 N 含有ガスをプラズマ状態で供給する場合においても、上記少なくともいずれかのアシストガスと共にこれらの N 含有ガスを用いることで、アシストガスのプラズマでこれらの N 含有ガスを励起して供給することができる。また、N 含有ガスとして  $\text{N}_2$  ガスを供給するときは、アシストガスを用いずに  $\text{N}_2$  ガス単独でプラズマ状態とすることができるのはもちろんのこと、 $\text{NH}_3$  ガスやその他の N 含有ガスを単独でプラズマ状態として供給してもよい。

【 0 1 4 3 】

( 所定回数実施 )

10

20

30

40

50

上述したステップ 1 b , 2 b を 1 サイクルとして、このサイクルを 1 回以上、つまり、所定回数 ( n 回 ) 行うことにより、ウエハ 2 0 0 上に、所定組成及び所定膜厚の S i C N 膜を成膜することができる。上述のサイクルは、複数回繰り返すのが好ましい。すなわち、1 サイクルあたりに形成する S i C N 層の厚さを所望の膜厚よりも小さくして、上述のサイクルを所望の膜厚になるまで複数回繰り返すのが好ましい。

【 0 1 4 4 】

( 2 ) 本実施形態に係る効果

本実施形態によれば、上述の第 1 実施形態と同様の効果を奏する他、以下に示す 1 つまたは複数の効果を奏する。

【 0 1 4 5 】

( a ) 本実施形態の成膜シーケンスによれば、N H <sub>3</sub> ガス供給工程にて、プラズマ状態に励起された N H <sub>3</sub> ガスをウエハ 2 0 0 に対して供給する。これにより、N H <sub>3</sub> ガスが、熱的に活性化された N H <sub>3</sub> ガスよりもいっそう活性化された状態となり、N H <sub>3</sub> ガスの第 1 の層に対する改質作用 ( 窒化作用 ) を著しく高めることができる。よって、第 1 の層をより確実に第 2 の層に窒化することができ、最終的に得られる S i C N 膜をよりいっそう良質な薄膜とすることができる。

【 0 1 4 6 】

( b ) 本実施形態の成膜シーケンスによれば、プラズマ状態に励起された N H <sub>3</sub> ガスにより、第 1 の層に対する窒化作用を著しく高めることができる。よって、B T C S M ガス供給工程と N H <sub>3</sub> ガス供給工程とを共に、4 5 0 以下の低温条件下で行うことができる。すなわち、例えば 4 5 0 以下の低温条件下で形成され、主に B T C S M ガスの物理吸着層からなる第 1 の層であっても、N H <sub>3</sub> ガス供給工程において、より確実に窒化することができる。また、N H <sub>3</sub> ガス供給工程自体を例えば 4 5 0 以下の低温条件下で行った場合であっても、S i C N 層の窒化処理を行うことができる。よって、ウエハ 2 0 0 の受ける熱履歴を改善することができる。

【 0 1 4 7 】

( 3 ) 本実施形態の変形例

次に、本実施形態の変形例 1 , 2 について、図 6 ( b ) , ( c ) および図 7 を用いて説明する。

【 0 1 4 8 】

図 6 ( a ) に示す成膜シーケンスでは、原料ガスや改質ガスを 1 種類ずつ用いて成膜処理を行う例について説明した。図 6 ( b ) , ( c ) および図 7 に示す変形例 1 , 2 では、2 種類以上の原料ガスや、2 種類以上の改質ガスを用いて成膜処理を行う例について説明する。

【 0 1 4 9 】

( 変形例 1 )

図 6 ( b ) および図 7 に示すように、変形例 1 では、  
 ウエハ 2 0 0 に対して原料ガスとしての B T C S M ガスを供給する工程と、  
 ウエハ 2 0 0 に対して改質ガスとしての N H <sub>3</sub> ガスを供給する工程と、を含み、  
 ウエハ 2 0 0 に対して 1 分子中に少なくとも 2 つの S i を含み、さらに C およびハロゲン元素を含み S i - C 結合を有し、上記原料ガスとは分子構造が異なる原料ガスとしての T C D M D S ガスを供給する工程  
 を更に含むサイクルを所定回数行うことにより、ウエハ 2 0 0 上に、S i , C および N を含む薄膜として S i C N 膜を形成する。

【 0 1 5 0 】

ここで、上記サイクルは、  
 第 1 原料ガスとして B T C S M ガスを供給する工程と ( ステップ 1 c )、第 2 原料ガスとして T C D M D S ガスを供給する工程と ( ステップ 2 c )、を含むセットを所定回数行う工程と、  
 N H <sub>3</sub> ガスを供給する工程と ( ステップ 3 c )、を含み、

10

20

30

40

50

NH<sub>3</sub> ガスを供給する工程では、

プラズマ状態に励起されたNH<sub>3</sub> ガスをウエハ200に対して供給する。

【0151】

図7に示すように、上記セットおよびサイクルは1回以上、つまり、所定回数行うことができる。ステップ1cとステップ2cとは、どちらから先に開始してもかまわない。以下、図6(b)に示されているように、ステップ1cから先に開始する上記セットを1回行い、上記サイクルを複数回(n回)行う例について説明する。

【0152】

なお、本変形例のシーケンスが上述の第2実施形態の成膜シーケンスと異なるのは、ステップ2cを更に含む点と、その実施順だけであり、その他は第2実施形態の成膜シーケンスと同様である。以下、主に変形例1のステップ2cについて説明する。

【0153】

[ステップ2c]

(TCDMDSガス供給)

上述のBTCSMガス供給工程および残留ガス除去工程と同様に行われるステップ1cにより、ウエハ200上にCおよびClを含むSi含有層を形成した後、ウエハ200に対してTCDMDSガスを供給する。

【0154】

すなわち、バルブ243cを開き、ガス供給管232c内にTCDMDSガスを流す。TCDMDSガスは、MFC241cにより流量調整され、ガス供給管232aを通過してガス供給孔250aから処理室201内に供給され、排気管231から排気される。このとき、ウエハ200に対してTCDMDSガスが供給されることとなる。このとき同時にバルブ243eを開き、ガス供給管232e内にN<sub>2</sub>ガス等の不活性ガスを流す。N<sub>2</sub>ガスは、MFC241eにより流量調整され、TCDMDSガスと一緒に処理室201内に供給され、排気管231から排気される。また、各ガスを供給する際は、上述の実施形態と同様、そのとき不使用となっているノズル249b内やバッファ室237内へのガスの侵入を防止するN<sub>2</sub>ガス供給を適宜行う。

【0155】

このように、ウエハ200に対してTCDMDSガスを供給することにより、BTCSMガスによりウエハ200上に形成されたCおよびClを含むSi含有層上に、さらに、CおよびClを含むSi含有層が形成される。CおよびClを含むSi含有層は、CおよびClを含むSi層であってもよいし、TCDMDSガスの吸着層であってもよいし、その両方を含んでいてもよい。

【0156】

これにより、BTCSMガスにより形成されたCおよびClを含むSi含有層と、TCDMDSガスにより形成されたCおよびClを含むSi含有層と、が積層され、例えば1原子層未満から数原子層程度の厚さの第1の層が形成される。なお、ここでは、第1の層として、例えば、熱分解が不十分な物理吸着によるBTCSMガスとTCDMDSガスとの吸着層、すなわち、BTCSMガスとTCDMDSガスとの物理吸着層が主に形成される。

【0157】

但し、BTCSMガス由来のCおよびClを含むSi含有層と、TCDMDSガス由来のCおよびClを含むSi含有層とは、明確な境界を有する積層状態となっていなくともよく、互いの層が混在し合った状態となっていなくともよい。TCDMDSガス供給時に、先に形成されたBTCSMガス由来のCおよびClを含むSi含有層と、TCDMDSガスとの間で反応が生じ、互いの層の混在状態がますます増すことも考えられる。この場合、例えばBTCSMガス由来のCおよびClを含むSi含有層中の少なくとも一部のClと、TCDMDSガス分子中の少なくとも一部のメチル基とが反応する。これにより、塩化メタン(CH<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>)等の物質が生成されるなどしてCおよびClを含むSi含有層からClが脱離し(Clが引き抜かれ)、また、TCDMDSガス分子からメチル基が分離

10

20

30

40

50

する。そして、CおよびClを含むSi含有層中のClを失い未結合手を有することとなったSi、または、未結合手を有していたSiと、TCDMDSガス分子中のメチル基を失い未結合手を有することとなったSiとが結合してSi-Si結合が形成されると考えられる。これにより、各原料ガス由来の層が互いに混在した第1の層が形成される。ステップ1c, 2cの実施順を入れ替えて、TCDMDSガスを供給した後にBTCSMガスを供給する場合にも、これと同様の反応が生じ得る。この場合、TCDMDSガス由来のCおよびClを含むSi含有層中の少なくとも一部のC、例えば残留したメチル基と、BTCSMガス分子中の少なくとも一部のハロゲン基(Cl)とが反応することとなる。

**【0158】**

なお、このときの処理室201内の圧力、原料ガス、N<sub>2</sub>ガス等の供給流量、供給時間、ウエハ200の温度等の処理条件については、例えば図6(a)に示した上述の成膜シケンスにおける処理条件と同様の範囲内の処理条件とすることができる。

**【0159】**

(残留ガス除去)

第1の層がウエハ200上に形成された後、バルブ243cを閉じ、TCDMDSガスの供給を停止する。また、上述の実施形態と同様の手順にて、処理室201内からの残留ガスの除去を行う。

**【0160】**

この後、上述のNH<sub>3</sub>ガス供給工程および残留ガス除去工程と同様に行われるステップ3cにて、ウエハ200に対してNH<sub>3</sub>ガスをプラズマ状態に励起して供給する。これにより、上記のように、BTCSMガスとTCDMDSガスとの物理吸着層が主体となったCおよびClを含むSi含有層であっても、窒化力の高まったNH<sub>3</sub>ガスにより窒化してSiCN層へと変化させることができる。

**【0161】**

また、さらに、上述したステップ1c, 2c, 3cを1サイクルとして、このサイクルを1回以上(所定回数)行うことにより、ウエハ200上にSiCN膜が形成される。

**【0162】**

以上のように、1分子中に少なくとも2つのSiを含み、さらにCおよびハロゲン元素を含みSi-C結合を有する原料ガスであって、分子構造が互いに異なる2種類以上の原料ガスを用いて成膜工程を行う場合には、BTCSMガス、BTCSEガス、TCDMDSガス、DCMDSガス、MCPMDSガス等の中から任意の組み合わせのガスを用いることができる。これらのガスは、共にSi源およびC源となる原料ガスである。このように、1サイクル中で2種類のSi源(ダブルシリコンソース)およびC源(ダブルカーボンソース)を用いて成膜を行うことにより、形成される薄膜の組成等の種々の制御をよりの確かつ容易に行うことができる。例えば、これらのガスは、同種の含有元素やSi-C結合を有してはいるが、含まれるCl数等が異なっており、これらのガスの反応性も異なると考えられる。また、ガス分子内におけるCの導入位置が異なり、C含有基の脱離のし易さや膜中への取り込まれ易さも異なると考えられる。よって、当初に導入した所定ガスに替えて、反応性の異なる他のガスを新たに導入することで、上述のように、例えばこれらの原料ガス間で反応を生じさせて成膜レートを加速させたり、N濃度に対するSi濃度を高めたり、或いは、C濃度をより緻密に制御して膜中に取り込まれるC濃度を増大させたりすることができると考えられる。上記に挙げた原料ガスのうち、好適な組み合わせの例を幾つか列挙すると、例えば上述のBTCSMガスとTCDMDSガスとの組み合わせの他、BTCSMガスとDCMDSガスとの組み合わせ、TCDMDSガスとDCMDSガスとの組み合わせ等がある。

**【0163】**

また、分子構造が互いに異なる2種類以上の原料ガスを用いて成膜工程を行う場合には、BTCSMガス等の第1原料ガスと、少なくともSiおよびハロゲン元素を含み、BTCSMガス等とは分子構造が異なる第2原料ガスとして例えばCを含まないハロシラン系原料ガスと、を用いてもよい。この場合、Cを含まないハロシラン系原料ガスとしては、

10

20

30

40

50

例えばヘキサクロロジシラン ( $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ 、略称：HCDS) ガス、トリクロロシラン ( $\text{SiHCl}_3$ 、略称：TCS) ガス、シリコンテトラクロライド ( $\text{SiCl}_4$ 、略称：STC) ガス、ジクロロシラン ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 、略称：DCS) ガス、およびモノクロロシラン ( $\text{SiH}_3\text{Cl}$ 、略称：MCS) ガス等を用いることができる。これらのガスは、C 源とはならないが Si 源となる原料ガスである。このように、1 サイクル中に 2 種類の Si 源 (ダブルシリコンソース) を用いて成膜を行うことにより、形成される薄膜の組成等の種々の制御をよりの確かつ容易に行うことができる。つまり、上記の C を含まないハロシラン系原料ガスと、上述の Si - C 結合を有する原料ガスと、を組み合わせることで、Cl を含むが C を含まない Si 含有層と、C および Cl を含む Si 含有層とが積層されてなる第 1 の層を形成することができ、最終的に得られる薄膜中の C 濃度の制御性がよりいっそう増すと考えられる。但し、これらの層は、明確な境界を有さず互いに混在し合った状態となっていてよい。この場合、例えば上記 C 源となるガスを 1 種類のみ、或いは、2 種類用いて形成される第 1 の層よりも C 濃度の低い C および Cl を含む Si 含有層が、第 1 の層として形成されると考えられる。上記に挙げた原料ガスのうち、好適な組み合わせの例を幾つか列挙すると、例えば BTCSM ガスと HCDS ガスとの組み合わせ、TCDMS ガスと HCDS ガスとの組み合わせ、DCTMS ガスと HCDS ガスとの組み合わせ等がある。

10

## 【0164】

(変形例 2)

図 6 (c) に示すように、変形例 2 では、

20

ウエハ 200 に対して原料ガスとしての BTCSM ガスを供給する工程と、

ウエハ 200 に対して N または O のいずれか一方を含む第 1 改質ガスとして N を含む  $\text{NH}_3$  ガスを供給する工程と、を含み、

ウエハ 200 に対して N または O のいずれか他方を含む第 2 改質ガスとして O を含む  $\text{O}_2$  ガスを供給する工程

を更に含むサイクルを所定回数行うことにより、ウエハ 200 上に、Si, O, C および N を含む薄膜としてシリコン酸炭窒化膜 (SiOCN 膜) を形成する。

## 【0165】

上記において、第 1 改質ガスは、N または O のうちいずれか一方を含み、第 2 改質ガスは、N または O のうち、上記一方とは異なる他方、つまり、第 1 改質ガスに含まれる元素ではない方の元素を含む。これらのガスを用いて形成される SiOCN 膜は、C および N がドーブ (添加) されたシリコン酸化膜 (SiO 膜)、C がドーブされたシリコン酸窒化膜 (SiON 膜)、N がドーブされたシリコン酸炭化膜 (SiOC 膜) 等ということもできる。

30

## 【0166】

ここで、上記サイクルでは、

BTCSM ガスを供給する工程と、 $\text{NH}_3$  ガスを供給する工程と、 $\text{O}_2$  ガスを供給する工程と、を 1 サイクルとしてこのサイクルを所定回数行い、

$\text{NH}_3$  ガスを供給する工程および  $\text{O}_2$  ガスを供給する工程では、

$\text{NH}_3$  ガスおよび  $\text{O}_2$  ガスをプラズマ状態に励起してウエハ 200 に対して供給する。

40

## 【0167】

上記サイクル内における各工程および上記サイクルは、それぞれ 1 回以上、つまり、所定回数行うことができる。また、 $\text{NH}_3$  ガスを供給する工程と、 $\text{O}_2$  ガスを供給する工程と、のどちらを先に行ってもかまわない。以下、図 6 (c) に示されているように、BTCSM ガスを供給する工程、 $\text{NH}_3$  ガスを供給する工程、 $\text{O}_2$  ガスを供給する工程の順に各工程を 1 回ずつ行い、上記サイクルを複数回 (n 回) 行う例について説明する。

## 【0168】

なお、本変形例のシーケンスが上述の第 2 実施形態の成膜シーケンスと異なるのは、 $\text{O}_2$  ガスを供給する工程を更に含む点と、その実施順だけであり、その他は第 2 実施形態の成膜シーケンスと同様である。以下、主に  $\text{O}_2$  ガスを供給する工程について説明する。

50

## 【 0 1 6 9 】

( O<sub>2</sub> ガス供給 )

上述の実施形態と同様に行われる B T C S M ガス供給工程と、 N H<sub>3</sub> ガス供給工程と、を、適宜、残留ガス除去工程を挟みながら行って、ウエハ 2 0 0 上に第 2 の層として S i C N 層を形成した後、 O<sub>2</sub> ガスを供給する。

## 【 0 1 7 0 】

すなわち、バルブ 2 4 3 d を開き、ガス供給管 2 3 2 d 内に O<sub>2</sub> ガスを流す。 O<sub>2</sub> ガスは、 M F C 2 4 1 d により流量調整され、ガス供給管 2 3 2 b を通ってガス供給孔 2 5 0 b からバッファ室 2 3 7 内に供給される。このとき、棒状電極 2 6 9 , 2 7 0 間に高周波電源 2 7 3 から整合器 2 7 2 を介して高周波 ( R F ) 電力を印加することで、バッファ室 2 3 7 内に供給された O<sub>2</sub> ガスはプラズマ励起され、活性種としてガス供給孔 2 5 0 c から処理室 2 0 1 内に供給され、排気管 2 3 1 から排気される。このときウエハ 2 0 0 に対して、プラズマ状態に活性化 ( 励起 ) された O<sub>2</sub> ガスが供給されることとなる。このとき同時にバルブ 2 4 3 f を開き、ガス供給管 2 3 2 f 内に N<sub>2</sub> ガスを流す。 N<sub>2</sub> ガスは、 M F C 2 4 1 f により流量調整され、 O<sub>2</sub> ガスと一緒に処理室 2 0 1 内に供給され、排気管 2 3 1 から排気される。また、各ガスを供給する際は、上述の実施形態と同様、そのとき不使用となっているノズル 2 4 9 a 内へのガスの侵入を防止する N<sub>2</sub> ガス供給を適宜行う。

10

## 【 0 1 7 1 】

このとき、処理室 2 0 1 内に流しているガスはプラズマ状態に励起された O<sub>2</sub> ガスであり、例えばオラジカル ( O<sup>\*</sup> ) 等の活性種を含んでいる。また、処理室 2 0 1 内には B T C S M ガスは流していない。したがって、 O<sub>2</sub> ガスは気相反応を起こすことはなく、活性化された状態でウエハ 2 0 0 に対して供給され、主にこの活性種により、ウエハ 2 0 0 上に形成された第 2 の層に対して酸化処理が行われる。この活性種の持つエネルギーは、例えば熱的に活性化された O<sub>2</sub> ガスが持つエネルギーよりも高い。このため、この活性種のエネルギーを第 2 の層に与えることで、第 2 の層を、 S i , O , C および N を含む第 3 の層、すなわち、 S i O C N 層へと変化させることができる ( 改質処理 ) 。

20

## 【 0 1 7 2 】

O<sub>2</sub> ガスと同時に流す N<sub>2</sub> ガスは、プラズマの着火をアシストするアシストガスとして作用する。このとき、例えば N<sub>2</sub> ガスの供給を O<sub>2</sub> ガスの供給より先に開始してもよい。 N<sub>2</sub> ガスは、プラズマ中での O<sub>2</sub> ガスの解離をアシストするアシストガスとして作用している。

30

## 【 0 1 7 3 】

なお、このときの処理室 2 0 1 内の圧力、改質ガス、 N<sub>2</sub> ガス等の各ガスの供給流量、供給時間、ウエハ 2 0 0 の温度等の処理条件については、例えば図 6 ( a ) に示した上述の成膜シーケンスにおける処理条件と同様の範囲内の処理条件とすることができる。例えば、 O<sub>2</sub> ガスの供給流量は、例えば 1 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 s c c m、好ましくは 1 0 0 0 ~ 9 0 0 0 s c c m の範囲内の流量とすることができる。また、 O<sub>2</sub> ガスをウエハ 2 0 0 に対して供給する時間、すなわち、ガス供給時間 ( 照射時間 ) は、例えば 1 ~ 1 0 0 秒、好ましくは 5 ~ 6 0 秒の範囲内の時間とすることができる。

40

## 【 0 1 7 4 】

ただし、 R F 電力は N H<sub>3</sub> ガス供給工程における R F 電力 ( 5 0 ~ 1 0 0 0 W ) よりも低下させるか、ゼロ ( ノンプラズマ ) とするのが好ましい。例えば、 R F 電力は 0 ~ 5 0 W 等とするのが好ましい。また、 O<sub>2</sub> ガスの供給流量を、 N H<sub>3</sub> ガス供給工程における N H<sub>3</sub> ガスの供給流量よりも低く設定したり、 O<sub>2</sub> ガスと同時に流す N<sub>2</sub> ガスの供給流量を、 N H<sub>3</sub> ガス供給工程において N H<sub>3</sub> ガスと同時に流す N<sub>2</sub> ガスの供給流量よりも高く設定したりするのが好ましい。また、 N<sub>2</sub> ガスの供給流量に対する O<sub>2</sub> ガスの供給流量の比 ( O<sub>2</sub> ガス / N<sub>2</sub> ガス流量比 ) を、 N H<sub>3</sub> ガス供給工程における N<sub>2</sub> ガスの供給流量に対する N H<sub>3</sub> ガスの供給流量の比 ( N H<sub>3</sub> ガス / N<sub>2</sub> ガス流量比 ) よりも低く設定したりするのが好ましい。これにより、処理室 2 0 1 内の O<sub>2</sub> ガスの分圧を、 N H<sub>3</sub> ガス供給工程

50

における処理室201内の $\text{NH}_3$ ガスの分圧よりも小さくすることができ、プラズマ状態に活性化された $\text{O}_2$ ガスまたはRF電力をゼロとして熱的に活性化された $\text{O}_2$ ガスの酸化力が過度に高まるのを抑え、第2の層からCが脱離するのを抑制することができる。すなわち、 $\text{O}_2$ ガスによる第2の層の酸化反応を不飽和とすることができ、これにより、第2の層に含まれるSi-C結合を切断することなく維持することが可能となり、高いC濃度を維持することが可能となる。なお、 $\text{O}_2$ ガスと同時に流す $\text{N}_2$ ガスの供給流量を、BTCSMガス供給工程においてBTCSMガスと同時に流す $\text{N}_2$ ガスの供給流量よりも高く設定したり、 $\text{N}_2$ ガスの供給流量に対する $\text{O}_2$ ガスの供給流量の比( $\text{O}_2$ ガス/ $\text{N}_2$ ガス流量比)を、BTCSMガス供給工程における $\text{N}_2$ ガスの供給流量に対するBTCSMガスの供給流量の比(BTCSMガス/ $\text{N}_2$ ガス流量比)よりも低く設定したりすることで、処理室201内の $\text{O}_2$ ガスの分圧を、BTCSMガス供給工程における処理室201内のBTCSMガスの分圧よりも小さくするようにしても、同様な効果が得られ、好ましい。

10

## 【0175】

(残留ガス除去)

第3の層がウエハ200上に形成された後、高周波電源273から棒状電極269, 270間への高周波電力の印加を停止する。また、バルブ243dを閉じ、 $\text{O}_2$ ガスの供給を停止する。また、上述の実施形態と同様の手順にて、処理室201内からの残留ガスの除去を行う。

## 【0176】

20

酸化ガスとしては、酸素( $\text{O}_2$ )ガスの他、一酸化窒素( $\text{NO}$ )ガス、亜酸化窒素( $\text{N}_2\text{O}$ )ガス、一酸化炭素( $\text{CO}$ )ガス、二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )ガス等のO含有ガスを用いてもよい。アシストガス及び不活性ガスとしては、 $\text{N}_2$ ガスの他、上述の希ガスを用いてもよい。アシストガスを用いずに、O含有ガスを単独でプラズマ状態に励起して供給してもよい。

## 【0177】

この後、上述した各工程を1サイクルとして、このサイクルを1回以上(所定回数)行うことにより、ウエハ200上に、所定組成及び所定膜厚のSiOCN膜が形成される。

## 【0178】

以上のように、SiOCN膜を薄膜として形成することで、より多彩な組成を有する薄膜が得られ、また、係る薄膜の組成の制御性をより向上させることができる。例えば、SiOCN膜は、SiCN膜よりも誘電率の低い膜である。このように、SiCN膜中にO等の新たな元素を導入することで、誘電率を低減させることができる。更には、 $\text{NH}_3$ ガス供給工程および $\text{O}_2$ ガス供給工程の実施時間や実施回数の比率を変化させることで、SiOCN膜中の各成分濃度の比率を調整することができ、誘電率等の膜特性の調整がよりいっそう容易となる。

30

## 【0179】

なお、 $\text{O}_2$ ガス供給工程を上述の図6(b)の成膜シーケンスに適用してもよい。すなわち、図6(b)の成膜シーケンスのように、ダブルシリコンソース、ダブルカーボンソースとなるよう2種類以上の原料ガスを供給した後、 $\text{NH}_3$ ガス供給工程と $\text{O}_2$ ガス供給工程とを行う。これによっても、SiOCN膜の形成が可能となる。

40

## 【0180】

また、 $\text{O}_2$ ガス供給工程を行って膜組成をより微細に調整することもできる。この場合、上述の各種実施形態や変形例の成膜シーケンスのいずれかを行った後、例えば最終工程として $\text{O}_2$ ガス供給工程を行う。これにより、各膜の少なくとも表層部分が改質(酸化)され、各膜の最終的な組成の微調整が可能となる。

## 【0181】

また、以上に述べた変形例1, 2の手法を、上述の第1実施形態やその変形例に適用することもできる。

## 【0182】

50



すなわち、ダブルシリコンソースやダブルカーボンソースとなるよう2種類以上の原料ガスを用いて行う成膜工程を、上述の第1実施形態のような温度帯（温度領域）で、上述の第1実施形態のようにノンプラズマの雰囲気下で行ってもよい。また、改質ガスとして窒化ガスと酸化ガスとを共に用いて行う成膜工程を、上述の第1実施形態のような温度帯（温度領域）で、上述の第1実施形態のようにノンプラズマの雰囲気下で行ってもよい。このような温度帯でこれらの成膜工程を行うことで、原料ガス供給工程において形成される第1の層は、物理吸着層ではなく化学吸着層やCおよびClを含むSi層を主体とする層になると考えられる。2種類以上の原料ガスを用いる場合には、両ガス間での上記反応もいっそう生じ易くなる。また、その後の改質ガス供給工程においても、上述の第1実施形態のような温度帯（温度領域）で、ノンプラズマの雰囲気下で第1の層の改質（窒化、酸化、またはその両方）を行うことができる。

10

## 【0183】

なお、上述のように、本実施形態および変形例の基板処理装置は、複数の原料ガス供給ラインや複数の改質ガス供給ラインを備え、それぞれ異なる所定元素を含む複数種類のガスや、分子構造がそれぞれ異なる複数種類のガスの中から特定のガスを選択して供給可能に構成されている。これらにより、所望の膜組成等に応じて、複数種類のガスの中から特定の原料ガスや改質ガスを選択して供給することが容易となる。よって、1台の基板処理装置で様々な組成比、膜質の薄膜を汎用的に、かつ、再現性よく形成できるようになる。また、ガス種の追加や入替等に際しての装置運用の自由度を確保することができる。

## 【0184】

20

また、本実施形態および変形例の基板処理装置では、上述の各種薄膜の成膜に用いられるプロセスレシピ（処理手順や処理条件が記載されたプログラム）を、原料ガスや改質ガスの種類ごと、つまり、異なるガス系ごとに予め複数用意しておくことができる。すなわち、本実施形態および変形例の基板処理装置では、異なる処理条件ごとに複数のプロセスレシピを用意しておくことができる。これらにより、所望の膜組成等に応じて、複数種類のガスの中から特定の原料ガスや改質ガスを選択して供給することが容易となる。オペレータは、複数のプロセスレシピの中から所望の膜組成等に応じて、適正なプロセスレシピを適宜選択し、成膜処理を実行すればよい。よって、1台の基板処理装置で様々な組成比、膜質の薄膜を汎用的に、かつ、再現性よく形成できるようになる。また、オペレータの操作負担（処理手順や処理条件の入力負担等）を低減でき、操作ミスを回避しつつ、基板処理を迅速に開始できるようになる。

30

## 【0185】

<他の実施形態>

以上、本発明の実施の形態を具体的に説明したが、本発明は上述の実施形態や変形例に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で種々変更可能である。

## 【0186】

例えば、上述の実施形態等では、 $\text{NH}_3$ ガス等の改質ガスをプラズマで励起してウエハ200に供給する場合、アシストガスとしての $\text{N}_2$ ガスと共通のノズル249bを用い、 $\text{N}_2$ ガスと共にバッファ室237を介して $\text{NH}_3$ ガスを処理室201内に供給する例について説明した。しかし、 $\text{NH}_3$ ガスは、 $\text{N}_2$ ガス等を供給するノズル249bとは別個のバッファ室237外に設けられたノズルから、バッファ室237を介さずに処理室201内に供給してもよい。この場合であっても、ガス供給孔250cからプラズマ状態で処理室201内に供給される $\text{N}_2$ ガス等のアシストにより、処理室201内に供給された $\text{NH}_3$ ガスをプラズマで励起することができる。

40

## 【0187】

上述の実施形態等では、不活性ガスとしての $\text{N}_2$ ガスをアシストガスとして用いたが、不活性ガス供給ラインとは別個に設けたアシストガス供給ラインからアシストガスを供給してもよい。

## 【0188】

上述の実施形態等では、薄膜としてSiCN膜やSiOCN膜を形成する例について説

50

明したが、改質ガスとして、窒化ガスの代わりに酸化ガスを用いてSiOC膜を形成してもよい。すなわち、上述の実施形態や変形例の成膜シーケンスにおいて、例えばNH<sub>3</sub>ガス供給工程の代わりにO<sub>2</sub>ガス供給工程を行い、原料ガス供給工程により形成された第1の層を酸化して第2の層としてのシリコン酸炭化層(SiOC層)を形成してもよい。SiOC膜は、SiCN膜よりも誘電率が低く、薄膜のいっそうの低誘電率化を図ることができる。図8(a)~(d)に、幾つかの成膜シーケンス例を挙げる。図8(a)~(d)において、各ガスの供給工程では、上述の実施形態や変形例のそれぞれ対応する工程における条件を用いることができる。図8(a)において、酸化ガス供給時にRF電力を印加し、プラズマ状態に励起した酸化ガスを供給してもよい。図8(d)において、酸化ガス供給時にRF電力を印加せず、ノンプラズマの雰囲気下で酸化ガスを供給してもよい。ただし、RF電力を印加し、プラズマ状態に励起した酸化ガスを供給する場合は、RF電力や処理室201内の酸化ガスの分圧を上述のように低下させて、プラズマ状態に活性化された酸化ガスの酸化力が過度に高まるのを抑え、形成された層からCが脱離するのを抑制するようにするのが好ましい。また、RF電力を印加せず、ノンプラズマで熱的に活性化された酸化ガスを供給する場合においても、処理室201内の酸化ガスの分圧を上述のように低下させて、熱的に活性化された酸化ガスの酸化力が過度に高まるのを抑え、形成された層からCが脱離するのを抑制するようにするのが好ましい。すなわち、酸化ガス供給時におけるRF電力や酸化ガスの分圧等の各種処理条件を制御することで、酸化力を抑え(酸化反応を不飽和とし)、形成された層に含まれるSi-C結合を切断することなく維持するようにするのが好ましい。これにより、層中の高いC濃度を維持することが可能となる。

10

20

## 【0189】

酸化ガスとしては、O<sub>2</sub>ガスの他、上記に挙げたO含有ガスを用いてもよい。ノンプラズマの雰囲気下で行う酸化ガス供給工程においては、酸化ガスとして、上記O含有ガスの他、オゾン(O<sub>3</sub>)ガス、過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)ガス、および水蒸気(H<sub>2</sub>Oガス)等を用いてもよい。

## 【0190】

上述の実施形態等では、薄膜としてSiCN膜やSiOC膜やSiOCN膜を形成する例について説明したが、互いに異なる組成や元素を含むこれらの薄膜を複数積層した積層膜を形成してもよい。例えばこの場合、改質ガスとして窒化ガスと酸化ガスとを共に用いて成膜を行うことができる。

30

## 【0191】

この場合のシーケンス例として、

ウエハ200に対して原料ガスを供給する工程と、ウエハ200に対してNまたはOのいずれか一方である第1元素を含む第1改質ガスを供給する工程と、を含むセットを所定回数行う工程と(セット1)、

ウエハ200に対して原料ガスを供給する工程と、ウエハ200に対してNまたはOのいずれか他方である第2元素を含む第2改質ガスを供給する工程と、を含むセットを所定回数行う工程と(セット2)、

を含むサイクルを所定回数行うことにより、ウエハ200上に積層膜を形成する例が挙げられる。

40

## 【0192】

上記各セットおよびサイクルは、それぞれ1回以上、つまり、所定回数行うことができる。また、セット1とセット2とのどちらから先に開始してもかまわない。セット1,2を含むサイクルを1回行うことで、セット1により形成されたSi, Cおよび第1元素を含む膜または層(以降、第1の薄膜ともいう)とセット2により形成されたSi, Cおよび第2元素を含む膜または層(以降、第2の薄膜ともいう)とがそれぞれ1層ずつ積層されてなる積層膜(スタック膜)を形成することができる。また、セット1,2を含むサイクルを複数回行うことで、第1の薄膜と第2の薄膜とがそれぞれ複数積層されてなる積層膜(ラミネート膜)を形成することができる。

50

## 【0193】

ここで、例えば、原料ガスとして、BTCSMガス、BTCSガス、TCMDSGガス、DCTMDSガス、MCPMDSガス等を用いることができる。また、セット1では、第1改質ガスとして、上記に挙げた各種の窒化ガスや酸化ガスのいずれか一方、例えば窒化ガスを用いることができる。セット2では、第2改質ガスとして、上記に挙げた各種の窒化ガスや酸化ガスのいずれか他方、例えば酸化ガスを用いることができる。

## 【0194】

図9(a)に、原料ガスが例えばBTCSMガスである場合の成膜シーケンス例を示す。図9(a)の成膜シーケンスでは、セット1を1回行ってSiCN層を形成し、セット2を1回行ってSiOC層を形成する。図9(a)の成膜シーケンスでは、更にセット1及びセット2を交互に行うサイクルを複数回繰り返す、SiCN層とSiOC層との積層膜を形成する。このような積層膜を薄膜として形成することで、より多彩な組成を有する薄膜が得られ、また、係る薄膜の組成の制御性をより向上させることができる。例えば、SiCN層は、SiOC層よりもO<sub>2</sub>プラズマ等を用いたアッシングに対する耐性に優れる。また、上述のとおり、SiOC層は、SiCN層よりも誘電率の低い層である。SiOC層よりもアッシング耐性に優れるSiCN層と、SiCN層よりも誘電率の低いSiOC層と、の積層膜を形成することにより、例えばSiCN層の特性とSiOC層の特性とを相互に補完し合う積層膜を形成することができる。また、SiCN層とSiOC層との積層数の比率を変化させること等により、アッシング耐性や誘電率等の膜特性の調整が容易となる。

## 【0195】

SiCN層がSiOC層よりもアッシング耐性に優れるのは、以下の理由による。SiOC層においては、O<sub>2</sub>プラズマ等が有する強い酸化力によってSiOC層の酸化が更に進行し、Oと結び付いたCが、COガスやCO<sub>2</sub>ガスとなってSiOC層中から容易に脱離してしまい易いと考えられる。これに対し、SiCN層においては膜中からのCの脱離が比較的起こり難く、SiCN層中のC濃度が維持され易いと考えられる。よって、SiCN層においては、SiOC層よりもアッシング後のエッチング耐性も維持され易い。

## 【0196】

なお、SiCN層とSiOC層との積層膜を、SiOC層とSiCN層とが交互に積層されてなるSiOCN膜ということもできる。SiOCN膜は、Nがドーピング(添加)されたSiOC膜ということもできる。このように、SiOCN膜は、SiOC膜中にN等の新たな元素を導入することでSiOC膜のアッシング耐性を向上させた薄膜ということもできる。

## 【0197】

また、上記セット1は、ウエハ200に対して第2改質ガスを供給する工程を更に含んでいてもよく、この場合、第1の薄膜はNとOとを共に含む。また、上記セット2は、ウエハ200に対して第1改質ガスを供給する工程を更に含んでいてもよく、この場合、第2の薄膜はNとOとを共に含む。

## 【0198】

図9(b)に、セット1がウエハ200に対して第2改質ガスを供給する工程を更に含む場合の成膜シーケンス例を示す。図9(b)の成膜シーケンスでは、セット1を1回行ってSiOCN層を形成し、セット2を1回行ってSiOC層を形成する。図9(b)の成膜シーケンスでは、更にセット1及びセット2を交互に行うサイクルを複数回繰り返す、SiOCN層とSiOC層との積層膜を形成する。係る積層膜を、SiOCN層とSiOC層とが交互に積層されてなるSiOCN膜ということもできる。また、セット2がウエハ200に対して第1改質ガスを供給する工程を更に含む場合には、セット1とセット2とによりそれぞれ形成されたSiCN層とSiOCN層との積層膜、すなわち、SiCN層とSiOCN層とが交互に積層されてなるSiOCN層が形成される。SiOC層よりもアッシング耐性に優れるSiOCN層と、SiOCN層よりも誘電率の低いSiOC層との積層膜のように、諸特性の異なる複数の層の積層膜を形成することで、例えばアッ

シング耐性の更なる向上や誘電率の更なる低減を図る等、各層の特性を相互に補完し合う積層膜とすることができ、薄膜における諸特性の制御性をよりいっそう向上させることができる。

【0199】

また、改質ガスとして窒化ガスと酸化ガスとを共に用いて行う成膜工程を、上述の第1実施形態の変形例のように、原料ガスと改質ガスとを同時に供給して行ってもよい。

【0200】

この場合のサイクルでは、

原料ガスを供給する工程を、第1改質ガスとしての窒化ガスを供給する工程を実施した状態で所定回数行い、

原料ガスを供給する工程を、第2改質ガスとしての酸化ガスを供給する工程を実施した状態で所定回数行う。

【0201】

また、互いに異なる組成や元素を含む薄膜を複数積層した積層膜として、2種類以上の原料ガスによるダブルシリコンソースやダブルカーボンソースを用いて積層膜を形成してもよい。

【0202】

例えば、この場合のシーケンス例として、

原料ガスを供給する工程と、改質ガスを供給する工程と、を含むセットを所定回数行う工程と(セット1)、

上記原料ガスとは分子構造が異なる原料ガスを供給する工程と、改質ガスを供給する工程と、を含むセットを所定回数行う工程と(セット2)、

を含むサイクルを所定回数行うことにより、ウエハ200上に積層膜を形成する例が挙げられる。

【0203】

ここで、例えば、セット1では、原料ガスとして、BTCSMガス、BTCSEガス、TCDMDSガス、DCTMDSガス、MCPMDSガス等のうち所定のガスを用いることができる。また、例えば、セット2では、原料ガスとして、BTCSMガス、BTCSEガス、TCDMDSガス、DCTMDSガス、MCPMDSガス、HCDSガス、TCSガス、STCガス、DCSガス、およびMCSガス等のうち上記とは分子構造が異なる組み合わせとなる原料ガスを用いることができる。セット2の改質ガスは、セット1の改質ガスと同一の元素を含むガスであってもよく、異なる元素を含むガスであってもよい。セット1に、互いに異なる元素を含むガスを両方用いてもよく、セット2に、互いに異なる元素を含むガスを両方用いてもよい。

【0204】

図9(c)に、原料ガスとして、セット1にてBTCSMガスを用い、セット2にてTCDMDSガスを用い、改質ガスとして、セット1, 2共にNH<sub>3</sub>ガスを用いた場合の成膜シーケンス例を示す。図9(c)の成膜シーケンスでは、セット1にてBTCSMガス由来のSiCN層を形成し、セット2にてTCDMDSガス由来のSiCN層を形成する。これらのSiCN層は、それぞれ反応性の異なる原料ガスを用いて形成されており、互いに組成比、すなわち、Si濃度、C濃度、N濃度等の比率が異なると考えられる。図9(c)の成膜シーケンスでは、更にセット1及びセット2を交互に行うサイクルを複数回繰り返し、これらのSiCN層の積層膜を形成する。係る積層膜を組成比のそれぞれ異なるSiCN層を積層してなるSiCN膜ということもできる。このように、2種類以上の原料ガスを用いることで、薄膜中の各成分の比率等をより精密に制御することが容易となる。

【0205】

また、2種類以上の原料ガスを用いて行う成膜工程を、上述の第1実施形態の変形例のように、原料ガスと改質ガスとを同時に供給して行ってもよい。

【0206】

10

20

30

40

50

この場合のサイクルでは、  
原料ガスを供給する工程を、改質ガスを供給する工程を実施した状態で所定回数行い、  
上記原料ガスとは分子構造が異なる原料ガスを供給する工程を、改質ガスを供給する工程を実施した状態で所定回数行う。

【0207】

なお、上記の図9(a)～(c)において、各ガスの供給工程では、上述の実施形態や変形例における条件を用いることができる。これらの成膜シーケンスを、ノンプラズマの雰囲気下で行ってもよい。

【0208】

ところで、従来のSRAMでは、スタンバイ状態においても素子に電圧が印加された状態でトランジスタのオフリーク電流が流れる。SRAMと同様に揮発性メモリであるDRAMでは、データ保持のためにリフレッシュ動作を行う必要がある。半導体デバイスの高集積化に伴い、大規模LSIのキャッシュメモリを構成するメモリ素子の搭載ビット数は益々増加しており、これらによる消費電力の増加が懸念されている。また、トランジスタの微細化限界やキャパシタ材料の高誘電率化といった、メモリ素子を形成するうえでの課題もある。

【0209】

消費電力の低減を図るためには、スタンバイ時のデータ保持に電力を必要としない不揮発性メモリであることが望ましい。SRAMやDRAMに替わるメモリ素子として、MRAMや、これにSTT方式により磁場を垂直に配向したSTT-MRAMが開発されている。また、データストレージに用いられるNANDフラッシュメモリでは、隣接素子間の干渉の弊害が顕在化し、素子を縦方向に積み上げ素子間の距離を緩和する3D構造や、これに替わる次世代メモリ技術としてRRAMが開発されている。STT-MRAMやRRAMのような次世代メモリにおいては、磁性体材料や抵抗変化材料を適用する等、メモリ素子本体の開発が進む一方で、メモリ素子を覆うカバー膜等についても素子特性劣化を抑制する観点から、例えば350以下で成膜可能な高い絶縁性の膜が要求されている。

【0210】

上述の各実施形態や各変形例のように、ノンプラズマの雰囲気下で中程度の温度にて形成され、或いは、プラズマの雰囲気下で更に低温として形成される、低誘電率で高い絶縁性を備えた薄膜は、このようなメモリ素子の周辺構造に好適に用いられる。

【0211】

具体的には、上述の各実施形態や各変形例の手法により形成した薄膜を、SWSとして使用することにより、リーク電流が少なく、加工性に優れたデバイス形成技術を提供することが可能となる。

【0212】

また、上述の各実施形態や各変形例の手法により形成した薄膜を、エッチストッパとして使用することにより、加工性に優れたデバイス形成技術を提供することが可能となる。

【0213】

また、上述の各実施形態や各変形例によれば、例えばプラズマを用いず薄膜を形成できることから、例えばDPTのSADP膜等、プラズマダメージを懸念する工程への適応も可能となる。

【0214】

なお、これらの各種薄膜の成膜に用いられるプロセスレシピ(処理手順や処理条件が記載されたプログラム)は、基板処理の内容(形成する薄膜の膜種、組成比、膜質、膜厚等)に応じて、それぞれ個別に用意する(複数用意する)ことが好ましい。そして、基板処理を開始する際、基板処理の内容に応じて、複数のプロセスレシピの中から、適正なプロセスレシピを適宜選択することが好ましい。具体的には、基板処理の内容に応じて個別に用意された複数のプロセスレシピを、電気通信回線や当該プロセスレシピを記録した記録媒体(外部記憶装置123)を介して、基板処理装置が備える記憶装置121c内に予め格納(インストール)しておくことが好ましい。そして、基板処理を開始する際、基板処

10

20

30

40

50

理装置が備えるCPU121aが、記憶装置121c内に格納された複数のプロセスレシピの中から、基板処理の内容に応じて、適正なプロセスレシピを適宜選択することが好ましい。このように構成することで、1台の基板処理装置で様々な膜種、組成比、膜質、膜厚の薄膜を汎用的に、かつ、再現性よく形成できるようになる。また、オペレータの操作負担（処理手順や処理条件の入力負担等）を低減でき、操作ミスを回避しつつ、基板処理を迅速に開始できるようになる。

【0215】

上述のプロセスレシピは、新たに作成する場合に限らず、例えば、基板処理装置に既にインストールされていた既存のプロセスレシピを変更することで用意してもよい。プロセスレシピを変更する場合は、変更後のプロセスレシピを、電気通信回線や当該プロセスレ  
10  
シピを記録した記録媒体を介して、基板処理装置にインストールしてもよい。また、既存の基板処理装置が備える入出力装置122を操作し、基板処理装置に既にインストールされていた既存のプロセスレシピを直接変更するようにしてもよい。

【0216】

上述の実施形態等の成膜シーケンスにおいては、各種の薄膜の形成を室温にて行う例についても説明したが、この場合、ヒータ207による処理室201内の加熱を行う必要はなく、基板処理装置にヒータを設けなくともよい。これにより、基板処理装置の加熱系の構成を簡素化することができ、基板処理装置をより安価で単純な構造とすることができる。  
20

【0217】

上述の実施形態等では、一度に複数枚の基板を処理するバッチ式の基板処理装置を用いて薄膜を成膜する例について説明したが、本発明はこれに限定されず、一度に1枚または数枚の基板を処理する枚葉式の基板処理装置を用いて薄膜を成膜する場合にも、好適に適用できる。また、上述の実施形態では、ホットウォール型の処理炉を有する基板処理装置を用いて薄膜を成膜する例について説明したが、本発明はこれに限定されず、コールドウォール型の処理炉を有する基板処理装置を用いて薄膜を成膜する場合にも、好適に適用できる。  
20

【0218】

上述の各実施形態および各変形例は、適宜組み合わせる用いることができる。

【0219】

<本発明の好ましい態様>

以下、本発明の好ましい態様について付記する。

【0220】

(付記1)

本発明の一態様によれば、

基板に対して1分子中に少なくとも2つのシリコンを含み、さらに炭素およびハロゲン元素を含みSi-C結合を有する原料ガスを供給する工程と、

前記基板に対して窒素または酸素のいずれかである所定元素を含む改質ガスを供給する工程と、

を含むサイクルを所定回数行うことにより、前記基板上に、シリコン、炭素および前記所定元素を含む薄膜を形成する工程を有する半導体装置の製造方法が提供される。  
40

【0221】

(付記2)

付記1に記載の半導体装置の製造方法であって、好ましくは、

前記改質ガスを供給する工程では、前記基板に対して窒素または酸素のいずれか一方を含む第1改質ガスを供給し、

前記サイクルは、前記基板に対して窒素または酸素のいずれか他方を含む第2改質ガスを供給する工程を更に含み、

前記薄膜は、シリコン、炭素、窒素および酸素を含む。

【0222】

10

20

30

40

50

(付記 3)

付記 2 に記載の半導体装置の製造方法であって、好ましくは、  
前記薄膜を形成する工程では、  
前記原料ガスを供給する工程と、前記第 1 改質ガスを供給する工程と、前記第 2 改質ガ  
スを供給する工程と、を 1 サイクルとしてこのサイクルを所定回数行う。

【 0 2 2 3 】

(付記 4)

付記 2 に記載の半導体装置の製造方法であって、好ましくは、  
前記サイクルは、  
前記原料ガスを供給する工程と、前記第 1 改質ガスを供給する工程と、を含むセットを 10  
所定回数行う工程と、  
前記原料ガスを供給する工程と、前記第 2 改質ガスを供給する工程と、を含むセットを  
所定回数行う工程と、を含む。

【 0 2 2 4 】

(付記 5)

付記 2 に記載の半導体装置の製造方法であって、好ましくは、  
前記サイクルは、  
前記原料ガスを供給する工程と、前記第 1 改質ガスを供給する工程と、前記第 2 改質ガ  
スを供給する工程と、を含むセットを所定回数行う工程と、  
前記原料ガスを供給する工程と、前記第 2 改質ガスを供給する工程と、を含むセットを 20  
所定回数行う工程と、を含む。

【 0 2 2 5 】

(付記 6)

付記 2 に記載の半導体装置の製造方法であって、好ましくは、  
前記サイクルは、  
前記原料ガスを供給する工程と、前記第 1 改質ガスを供給する工程と、を含むセットを  
所定回数行う工程と、  
前記原料ガスを供給する工程と、前記第 1 改質ガスを供給する工程と、前記第 2 改質ガ  
スを供給する工程と、を含むセットを所定回数行う工程と、を含む。

【 0 2 2 6 】

(付記 7)

付記 1 ~ 3 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法であって、好ましくは、  
前記サイクルは、前記基板に対して少なくともシリコンおよびハロゲン元素を含み前記  
原料ガスとは分子構造が異なる原料ガスを供給する工程を更に含む。

【 0 2 2 7 】

(付記 8)

付記 1 ~ 3 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法であって、好ましくは、  
前記サイクルは、前記基板に対して 1 分子中に少なくとも 2 つのシリコンを含み、さら  
に炭素およびハロゲン元素を含み Si - C 結合を有し、前記原料ガスとは分子構造が異な  
る原料ガスを供給する工程を更に含む。

【 0 2 2 8 】

(付記 9)

付記 7 または 8 に記載の半導体装置の製造方法であって、好ましくは、  
前記サイクルは、  
前記原料ガスを供給する工程と、前記原料ガスとは分子構造が異なる原料ガスを供給す  
る工程と、を含むセットを所定回数行う工程と、  
前記改質ガスを供給する工程と、を含む。

【 0 2 2 9 】

(付記 10)

付記 7 または 8 に記載の半導体装置の製造方法であって、好ましくは、 50

前記サイクルは、

前記原料ガスを供給する工程と、前記改質ガスを供給する工程と、を含むセットを所定回数行う工程と、

前記原料ガスとは分子構造が異なる原料ガスを供給する工程と、前記改質ガスを供給する工程と、を含むセットを所定回数行う工程と、を含む。

【0230】

(付記11)

付記7または8に記載の半導体装置の製造方法であって、好ましくは、

前記サイクルは、

前記原料ガスを供給する工程と、前記第1改質ガスを供給する工程と、を含むセットを所定回数行う工程と、

前記原料ガスとは分子構造が異なる原料ガスを供給する工程と、前記第2改質ガスを供給する工程と、を含むセットを所定回数行う工程と、を含む。

【0231】

(付記12)

付記7または8に記載の半導体装置の製造方法であって、好ましくは、

前記サイクルは、

前記原料ガスを供給する工程と、前記第1改質ガスを供給する工程と、前記第2改質ガスを供給する工程と、を含むセットを所定回数行う工程と、

前記原料ガスとは分子構造が異なる原料ガスを供給する工程と、前記第2改質ガスを供給する工程と、を含むセットを所定回数行う工程と、を含む。

【0232】

(付記13)

付記7または8に記載の半導体装置の製造方法であって、好ましくは、

前記サイクルは、

前記原料ガスを供給する工程と、前記第1改質ガスを供給する工程と、を含むセットを所定回数行う工程と、

前記原料ガスとは分子構造が異なる原料ガスを供給する工程と、前記第1改質ガスを供給する工程と、前記第2改質ガスを供給する工程と、を含むセットを所定回数行う工程と、を含む。

【0233】

(付記14)

付記1に記載の半導体装置の製造方法であって、好ましくは、

前記サイクルでは、

前記原料ガスを供給する工程を、前記改質ガスを供給する工程を実施した状態で所定回数行う。

【0234】

(付記15)

付記2に記載の半導体装置の製造方法であって、好ましくは、

前記サイクルでは、

前記原料ガスを供給する工程を、前記第1改質ガスを供給する工程を実施した状態で所定回数行い、

前記原料ガスを供給する工程を、前記第2改質ガスを供給する工程を実施した状態で所定回数行う。

【0235】

(付記16)

付記7または8に記載の半導体装置の製造方法であって、好ましくは、

前記サイクルでは、

前記原料ガスを供給する工程を、前記改質ガスを供給する工程を実施した状態で所定回数行い、

10

20

30

40

50



前記原料ガスとは分子構造が異なる原料ガスを供給する工程を、前記改質ガスを供給する工程を実施した状態で所定回数行う。

【0236】

(付記17)

本発明の他の態様によれば、

基板に対して1分子中に少なくとも2つのシリコンを含み、さらに炭素およびハロゲン元素を含みSi-C結合を有する原料ガスを供給する工程と、

前記基板に対して窒素または酸素のいずれか一方を含む第1改質ガスを供給する工程と、

前記基板に対して窒素または酸素のいずれか他方を含む第2改質ガスを供給する工程と

10

を含むサイクルを所定回数行うことにより、前記基板上に、シリコン、炭素、窒素および酸素を含む薄膜を形成する工程を有する半導体装置の製造方法が提供される。

【0237】

(付記18)

本発明のさらに他の態様によれば、

基板に対して1分子中に少なくとも2つのシリコンを含み、さらに炭素およびハロゲン元素を含みSi-C結合を有する第1原料ガスを供給する工程と、前記基板に対して窒素または酸素のいずれか一方である第1元素を含む第1改質ガスを供給する工程と、を含む

セットを所定回数行うことにより、シリコン、炭素、および前記第1元素を含む第1の薄膜を形成する工程と、

20

前記基板に対して1分子中に少なくとも2つのシリコンを含み、さらに炭素およびハロゲン元素を含みSi-C結合を有する第2原料ガスを供給する工程と、前記基板に対して窒素または酸素のいずれか他方である第2元素を含む第2改質ガスを供給する工程と、を含むセットを所定回数行うことにより、シリコン、炭素、および前記第2元素を含む第2の薄膜を形成する工程と、

を含むサイクルを所定回数行うことにより、前記基板上に、前記第1の薄膜と前記第2の薄膜との積層膜を形成する工程を有する半導体装置の製造方法が提供される。

【0238】

(付記19)

付記18に記載の半導体装置の製造方法であって、好ましくは、

前記第1の薄膜を形成する工程は、前記基板に対して前記第2改質ガスを供給する工程を更に含み、

30

前記第1の薄膜を形成する工程で形成される前記第1の薄膜は、シリコン、炭素、前記第1元素および前記第2元素を含む。

【0239】

(付記20)

付記18に記載の半導体装置の製造方法であって、好ましくは、

前記第2の薄膜を形成する工程は、前記基板に対して前記第1改質ガスを供給する工程を更に含み、

40

前記第2の薄膜を形成する工程で形成される前記第2の薄膜は、シリコン、炭素、前記第1元素および前記第2元素を含む。

【0240】

(付記21)

本発明のさらに他の態様によれば、

基板に対して1分子中に少なくとも2つのシリコンを含み、さらに炭素およびハロゲン元素を含みSi-C結合を有する原料ガスを供給する工程と、

前記基板に対して窒素または酸素のいずれかである所定元素を含む改質ガスを供給する工程と、

を含むサイクルを所定回数行うことにより、前記基板上に、シリコン、炭素および前記

50

所定元素を含む薄膜を形成する工程を有する基板処理方法が提供される。

【 0 2 4 1 】

( 付記 2 2 )

本発明のさらに他の態様によれば、

基板を収容する処理室と、

前記処理室内へ 1 分子中に少なくとも 2 つのシリコンを含み、さらに炭素およびハロゲン元素を含み Si - C 結合を有する原料ガスを供給する原料ガス供給系と、

前記処理室内へ窒素または酸素のいずれかである所定元素を含む改質ガスを供給する改質ガス供給系と、

前記処理室内の基板に対して前記原料ガスを供給する処理と、前記処理室内の前記基板に対して前記改質ガスを供給する処理と、を含むサイクルを所定回数行うことにより、前記基板上に、シリコン、炭素および前記所定元素を含む薄膜を形成する処理を行うように前記原料ガス供給系および前記改質ガス供給系を制御する制御部と、

10

を有する基板処理装置が提供される。

【 0 2 4 2 】

( 付記 2 3 )

本発明のさらに他の態様によれば、

基板処理装置の処理室内の基板に対して 1 分子中に少なくとも 2 つのシリコンを含み、さらに炭素およびハロゲン元素を含み Si - C 結合を有する原料ガスを供給する手順と、

前記処理室内の前記基板に対して窒素または酸素のいずれかである所定元素を含む改質ガスを供給する手順と、

20

を含むサイクルを所定回数行うことで、前記基板上に、シリコン、炭素および前記所定元素を含む薄膜を形成する手順をコンピュータに実行させるプログラム、及び該プログラムを記録したコンピュータ読み取り可能な記録媒体が提供される。

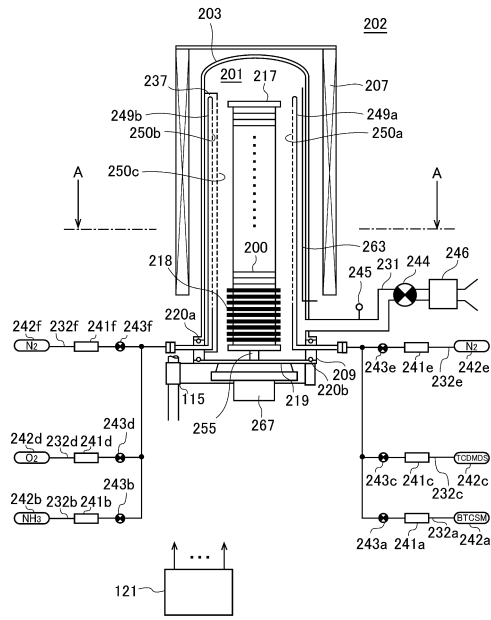
【 符号の説明 】

【 0 2 4 3 】

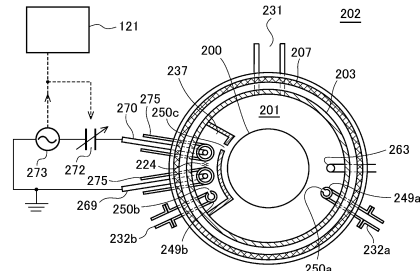
- 1 2 1      コントローラ ( 制御部 )
- 2 0 0      ウエハ ( 基板 )
- 2 0 1      処理室
- 2 0 2      処理炉
- 2 0 3      反応管
- 2 0 7      ヒータ
- 2 0 9      マニホールド
- 2 3 1      排気管
- 2 3 2 a ~ 2 3 2 f      ガス供給管
- 2 4 4      A P C バルブ ( 圧力調整部 )

30

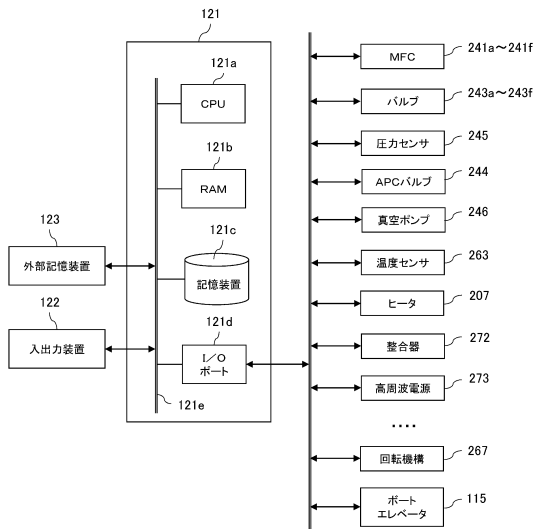
【図1】



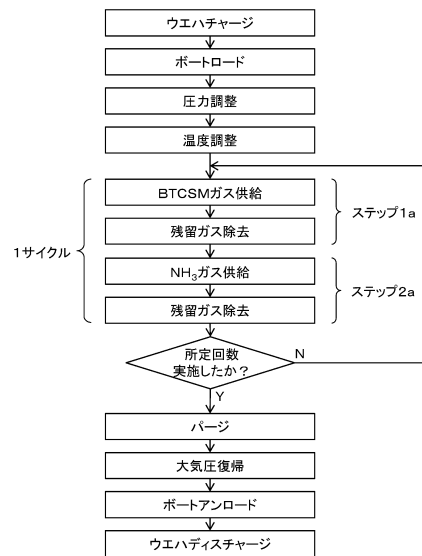
【図2】



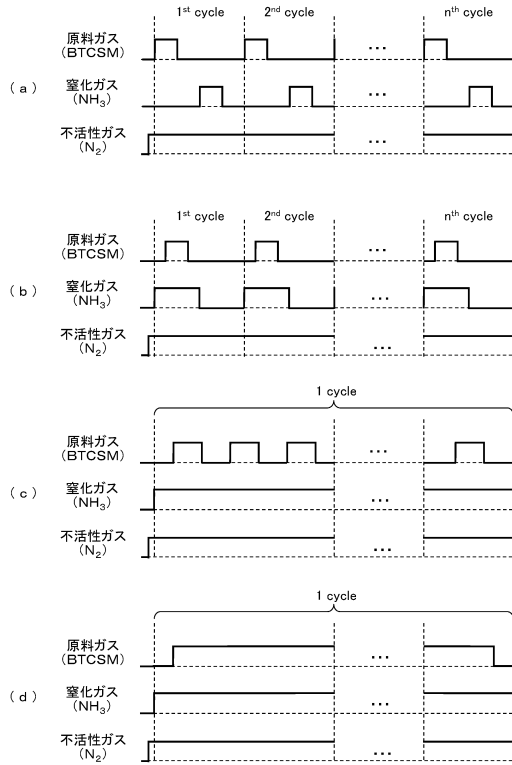
【図3】



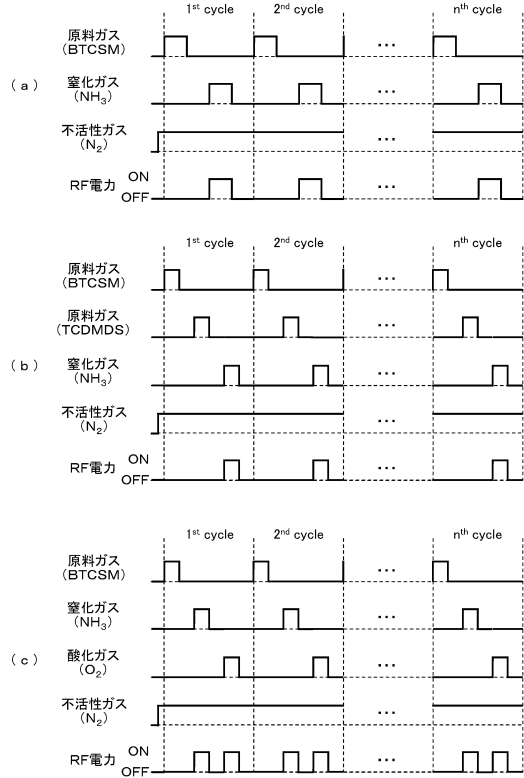
【図4】



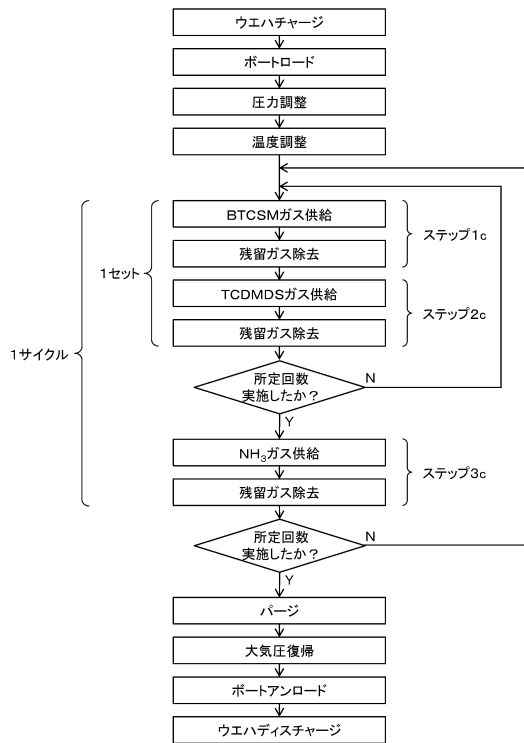
【図5】



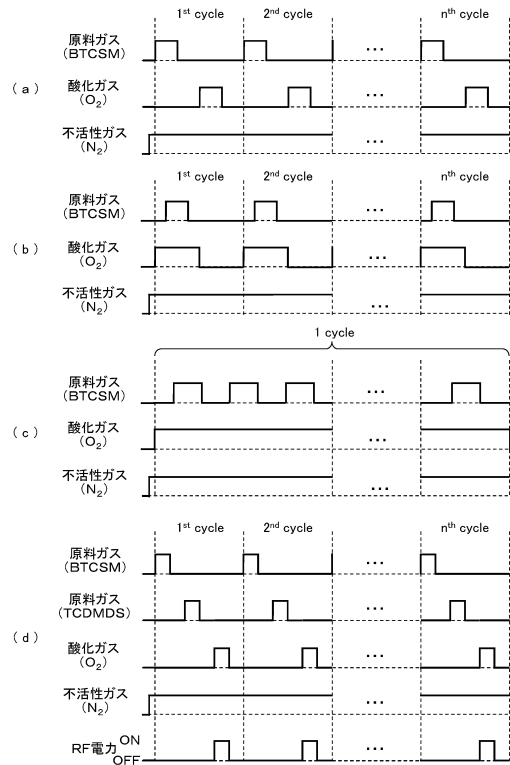
【図6】



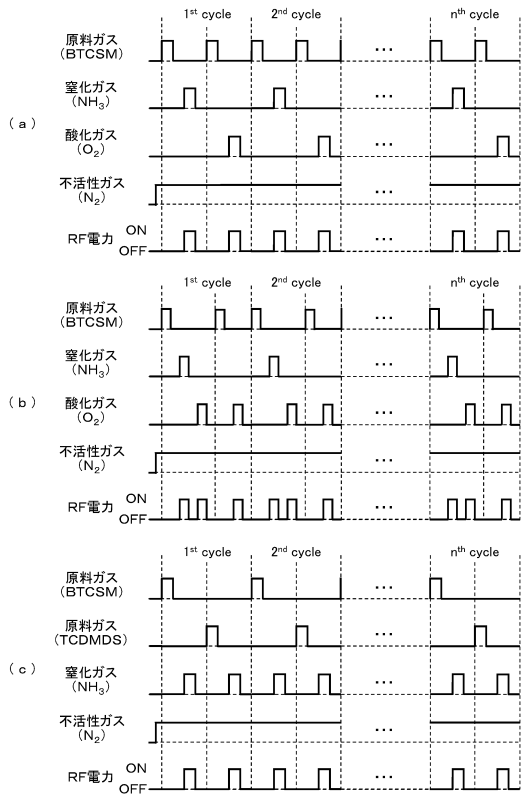
【図7】



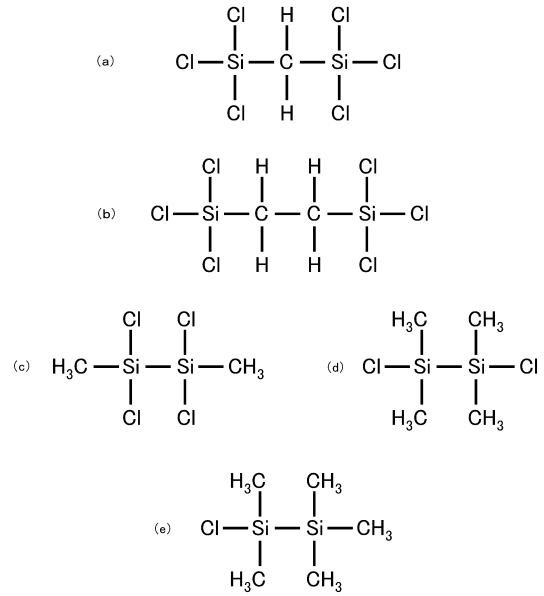
【図8】



【図9】



【図10】



---

フロントページの続き

(72)発明者 佐野 敦

富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株式会社日立国際電気内

審査官 正山 旭

(56)参考文献 米国特許出願公開第2013/0084714(US, A1)

特開2011-192875(JP, A)

米国特許出願公開第2006/0228903(US, A1)

特開平01-195277(JP, A)

特開2014-183218(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/318

C23C 16/42

C23C 16/455

H01L 21/31

H01L 21/316