



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I616926 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：105100933

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 01 月 13 日

(51)Int. Cl. : H01J37/32 (2006.01)

H01L21/02 (2006.01)

C23C16/50 (2006.01)

(30)優先權：2015/01/14 日本

2015-005042

(71)申請人：日立國際電氣股份有限公司 (日本) HITACHI KOKUSAI ELECTRIC INC. (JP)
日本(72)發明人：橋本良知 HASHIMOTO, YOSHITOMO (JP)；廣瀨義朗 HIROSE, YOSHIRO (JP)；
松岡樹 MATSUOKA, TATSURU (JP)；原田勝吉 HARADA, KATSUYOSHI (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

(56)參考文獻：

TW I429060

TW 201316411A

JP 2-93071A

US 6960502B2

US 2005/0260357A1

審查人員：鄧人豪

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：15 共 74 頁

(54)名稱

半導體裝置之製造方法、基板處理裝置及記錄媒體

(57)摘要

本發明之課題在於提高形成於基板上之氮化膜之組成之控制性或膜質等。

本發明具有如下步驟：對在表面形成有含氧膜之基板供給第 1 原料及第 1 氮化劑，而於含氧膜上形成初始膜；藉由使初始膜電漿氮化，而將初始膜改質為第 1 氮化膜；以及對基板供給第 2 原料及第 2 氮化劑，而於第 1 氮化膜上形成第 2 氮化膜。

指定代表圖：

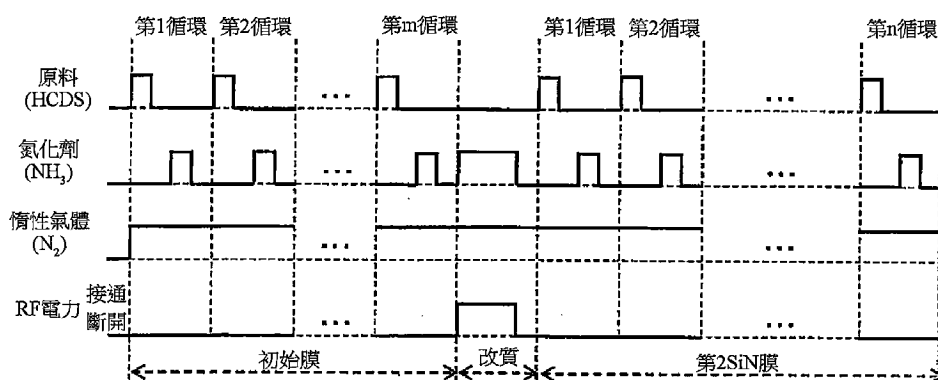


圖4

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

半導體裝置之製造方法、基板處理裝置及記錄媒體

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種半導體裝置之製造方法、基板處理裝置及記錄媒體。

【先前技術】

【0002】作為半導體裝置(元件)之製造步驟之一步驟，有時進行藉由對經加熱之基板供給原料與氮化劑而於基板上形成氮化膜之成膜處理。

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0003】本發明之目的在於提供一種能夠提高形成於基板上之氮化膜之組成之控制性或膜質等的技術。

(解決問題之技術手段)

【0004】根據本發明之一態樣，提供如下一種技術，其具有如下步驟：

對在表面形成有含氧膜之基板供給第 1 原料及第 1 氮化劑，而於上述含氧膜上形成初始膜；

藉由使上述初始膜電漿氮化，而將上述初始膜改質為第 1 氮化膜；以及

對上述基板供給第 2 原料及第 2 氮化劑，而於上述第 1 氮化膜上形成第 2 氮化膜。

(對照先前技術之功效)

【0005】根據本發明，能夠提高形成於基板上之氮化膜之組成之控制性或膜質等。

【圖式簡單說明】

【0006】

圖 1 係本發明之一實施形態中較佳地使用之基板處理裝置之立式處理爐之概略構成圖，且係以縱剖面圖表示處理爐部分之圖。

圖 2 係本發明之一實施形態中較佳地使用之基板處理裝置之立式處理爐之概略構成圖，且係以圖 1 之 A-A 線剖面圖表示處理爐部分之圖。

圖 3 係本發明之一實施形態中較佳地使用之基板處理裝置之控制器之概略構成圖，且係以方塊圖表示控制器之控制系統之圖。

圖 4 係表示本發明之一實施形態之成膜順序中之氣體供給及電漿功率供給之時序的圖。

圖 5 係表示本發明之一實施形態之成膜順序中之氣體供給及電漿功率供給之時序之變形例 1 的圖。

圖 6 係表示本發明之一實施形態之成膜順序中之氣體供給及電漿功率供給之時序之變形例 2 的圖。

圖 7 係表示本發明之一實施形態之成膜順序中之氣體供給及電漿功率供給之時序之變形例 3 的圖。

圖 8(a)係表示於氮化膜成膜中形成界面過渡層之情況之圖，(b)係表示氮化膜之大部分被界面過渡層佔據之情況之圖。

圖 9(a)係表示於氮化膜成膜後形成表面過渡層之情況之圖，(b)係表示氮化膜之大部分被表面過渡層佔據之情況之圖。

圖 10(a)係表示於含氧膜上形成有初始膜之狀態之圖，(b)係表示已將初始膜改質為第 1 氮化膜之狀態之圖，(c)係表示於第 1 氮化膜上形成有第 2 氮化膜之狀態之圖。

圖 11(a)係表示於含氧膜上形成有初始膜之狀態之圖，(b)係表示已將初始膜改質為第 1 氮化膜之狀態之圖，(c)係表示於第 1 氮化膜上形成有第 2 氮化膜之狀態之圖，(d)係表示已使第 2 氮化膜之表面改質之狀態之圖。

圖 12(a)係表示已使含氧膜之表面改質之狀態之圖，(b)係表示於含氧膜上形成有初始膜之狀態之圖，(c)係表示已將初始膜改質為第 1 氮化膜之狀態之圖，(d)係表示於第 1 氮化膜上形成有第 2 氮化膜之狀態之圖。

圖 13(a)係表示已使含氧膜之表面改質之狀態之圖，(b)係表示於含氧膜上形成有初始膜之狀態之圖，(c)係表示已將初始膜改質為第 1 氮化膜之狀態之圖，(d)係表示於第 1 氮化膜上形成有第 2 氮化膜之狀態之圖，(e)係表示已使第 2 氮化膜改質之狀態之圖。

圖 14 係表示形成於含氧膜上之氮化膜之耐蝕刻性之評估結果的圖。

圖 15(a)係本發明之另一實施形態中較佳地使用之基板處理裝置之處理爐之概略構成圖，且係以縱剖面圖表示處理爐部分之圖，(b)係本發明之另一實施形態中較佳地使用之基板處理裝置之處理爐之概略構成圖，且係以縱剖面圖表示處理爐部分之圖。

【實施方式】

【0007】於進行對經加熱之基板供給原料及氮化劑而於基板上形成氮化膜之成膜處理時，若於基板之表面形成有含氧(O)膜，

則存在如下情況：於成膜處理之進行過程中，於氮化膜中之其下層部分、即與含 O 膜之界面附近，含 O 膜中所含之 O 被吸取(擴散)。圖 8(a)係表示於在表面形成有氧化矽膜(SiO₂ 膜)之基板上形成氮化矽膜(SiN 膜)時，O 被膜之下層吸取之情況之圖。圖 8(a)中，為了方便起見，選取較形成於基板上之 SiO₂ 膜更靠上之部分而表示。該方面於圖 8(b)、圖 9(a)、圖 9(b)、圖 10(a)~圖 10(c)、圖 11(a)~圖 11(d)、圖 12(a)~圖 12(d)、圖 13(a)~圖 13(e)中亦相同。含有 O 之氮化層(氮氧化層)係組成與欲形成於基板上之膜(不含 O 之氮化膜)不同之層，且可能會成為使形成於基板上之膜對氟化氫(HF)之耐受度等降低之因素。因此，亦將含有 O 之氮化層稱為劣化層(界面劣化層)或過渡層(界面過渡層)。界面過渡層雖於成膜處理完成後之常溫下不易形成，但有時會於氮化膜之成膜溫度等高溫下形成。

【0008】產生 O 吸取之範圍、即界面過渡層之厚度為 30 Å 左右。因此，若將形成於含 O 膜上之氮化膜之膜厚設為 30 Å 左右，則存在形成於基板上之膜之大部分被界面過渡層佔據或膜整體成為含有 O 之氮化膜之情況。圖 8(b)係表示氮化膜之大部分被界面過渡層佔據之情況之圖。如此，存在如下情況：界面過渡層所佔據之比例較大之氮化膜與不含 O 之氮化膜相比，對 HF 之耐受度等大幅降低。

【0009】再者，上述課題係於近來之微細化之進展中藉由發明者等人之悉心研究而初次明確之新穎課題。發明者等人為了解決上述課題而進行了悉心研究，結果獲得如下見解：藉由進行含 O 膜上之初始膜之形成、藉由使該初始膜電漿氮化而進行之初始膜之改質、於經改質之初始膜上之氮化膜之形成，能夠解決上述課題。本

發明係基於該見解而完成者。

【0010】

< 本發明之一實施形態 >

以下，使用圖式對基於上述見解之本發明之一實施形態進行說明。

【0011】

(1) 基板處理裝置之構成

如圖 1 所示，處理爐 202 具有作為加熱手段(加熱機構)之加熱器 207。加熱器 207 為圓筒形狀，藉由支持於作為保持板之加熱器座(未圖示)而垂直地安設。加熱器 207 係如下所述般亦作為利用熱使氣體活化(激發)之活化機構(激發部)而發揮功能。

【0012】 於加熱器 207 之內側，配設有與加熱器 207 呈同心圓狀構成之反應容器(處理容器)之反應管 203。反應管 203 包含例如石英(SiO_2)或碳化矽(SiC)等耐熱性材料，形成上端封閉且下端開口之圓筒形狀。於反應管 203 之筒中空部形成有處理室 201。處理室 201 構成能夠將作為基板之晶圓 200 以藉由下述晶舟 217 以水平姿勢沿垂直方向整齊排列為多段之狀態來予以收容。

【0013】 於處理室 201 內，以貫通反應管 203 之下部側壁之方式設置有噴嘴 249a、249b。噴嘴 249a、249b 包含例如石英或 SiC 等耐熱性材料。於噴嘴 249a、249b 分別連接有氣體供給管 232a、232b。如此，於反應管 203 設置有 2 個噴嘴 249a、249b 及 2 根氣體供給管 232a、232b，而能夠向處理室 201 內供給數種氣體。

【0014】 但是，本實施形態之處理爐 202 並不限定於上述形態。例如，亦可於反應管 203 之下方設置支持反應管 203 之金屬製

歧管，且以貫通歧管之側壁之方式設置各噴嘴。於該情況下，亦可進而於歧管設置下述排氣管 231。即便於該情況下，亦可將排氣管 231 設置於反應管 203 之下部而非歧管。如此，亦可將處理爐 202 之爐口部設為金屬製，且於該金屬製之爐口部安裝噴嘴等。

【0015】於氣體供給管 232a、232b，自上游方向依序分別設置有作為流量控制器(流量控制部)之質量流量控制器(MFC，Mass Flow Controller)241a、241b 及作為開關閥之閥 243a、243b。於氣體供給管 232a、232b 之較閥 243a、243b 更靠下游側，分別連接有供給惰性氣體之氣體供給管 232c、232d。於氣體供給管 232c、232d，自上游方向依序分別設置有作為流量控制器(流量控制部)之 MFC241c、241d 及作為開關閥之閥 243c、243d。

【0016】於氣體供給管 232a 之前端部連接有噴嘴 249a。如圖 2 所示，噴嘴 249a 係以如下方式設置，即，於反應管 203 之內壁與晶圓 200 之間之圓環狀之空間，自反應管 203 之內壁之下部沿著上部，朝向晶圓 200 之排列方向上方立起。即，噴嘴 249a 係以沿著晶圓排列區域之方式設置於供排列晶圓 200 之晶圓排列區域的側方之將晶圓排列區域水平地包圍之區域。即，噴嘴 249a 係與晶圓 200 之表面(平坦面)垂直地設置於朝處理室 201 內搬入之各晶圓 200 之端部(周緣部)之側方。噴嘴 249a 構成為 L 字型之長噴嘴，其水平部係以貫通反應管 203 之下部側壁之方式設置，其垂直部係以至少自晶圓排列區域之一端側朝向另一端側立起之方式設置。於噴嘴 249a 之側面設置有供給氣體之氣體供給孔 250a。氣體供給孔 250a 係以朝向反應管 203 之中心之方式開口，而能夠朝向晶圓 200 供給氣體。氣體供給孔 250a 係自反應管 203 之下部遍及上部設置有數個

供給孔，且分別具有相同之開口面積，進而以相同之開口間距設置。

【0017】於氣體供給管 232b 之前端部連接有噴嘴 249b。噴嘴 249b 係設置於緩衝室 237 內。緩衝室 237 亦作為氣體分散空間而發揮功能。緩衝室 237 係於反應管 203 之內壁與晶圓 200 之間之圓環狀之空間且於自反應管 203 內壁之下部遍及上部之部分，沿著晶圓 200 之排列方向設置。即，緩衝室 237 係以沿著晶圓排列區域之方式設置於晶圓排列區域的側方之將晶圓排列區域水平地包圍之區域。即，緩衝室 237 係設置於朝處理室 201 內搬入之晶圓 200 之端部之側方。於緩衝室 237 之與晶圓 200 鄰接之壁之端部，設置有供給氣體之氣體供給孔 250c。氣體供給孔 250c 係以朝向反應管 203 之中心之方式開口，而能夠朝向晶圓 200 供給氣體。氣體供給孔 250c 係自反應管 203 之下部遍及上部設置有數個供給孔，且分別具有相同之開口面積，進而以相同之開口間距設置。

【0018】噴嘴 249b 係以如下方式設置，即，於緩衝室 237 之與設置有氣體供給孔 250c 之端部為相反側之端部，自反應管 203 之內壁之下部沿著上部，朝向晶圓 200 之排列方向上方立起。即，噴嘴 249b 係以沿著晶圓排列區域之方式設置於供排列晶圓 200 之晶圓排列區域的側方之將晶圓排列區域水平地包圍之區域。即，噴嘴 249b 係與晶圓 200 之表面垂直地設置於朝處理室 201 內搬入之晶圓 200 之端部之側方。噴嘴 249b 構成為 L 字型之長噴嘴，且其水平部係以貫通反應管 203 之下部側壁之方式設置，其垂直部係以至少自晶圓排列區域之一端側朝向另一端側立起之方式設置。於噴嘴 249b 之側面，設置有供給氣體之氣體供給孔 250b。氣體供給孔 250b 係以朝向緩衝室 237 之中心之方式開口。氣體供給孔 250b 係

與氣體供給孔 250c 同樣地，自反應管 203 之下部遍及上部設置有數個供給孔。於緩衝室 237 內與處理室 201 內之壓差較小之情況下，使數個氣體供給孔 250b 之開口面積及開口間距自上游側(下部)遍及下游側(上部)分別相同即可。又，於緩衝室 237 內與處理室 201 內之差壓較大之情況下，使氣體供給孔 250b 之開口面積自上游側朝向下游側逐漸變大，或使氣體供給孔 250b 之開口間距自上游側朝向下游側逐漸變小即可。

【0019】藉由自上游側至下游側以如上方式調節氣體供給孔 250b 各自之開口面積或開口間距，能夠自各個氣體供給孔 250b 噴出雖然存在流速差但流量大致相同之氣體。而且，藉由將自該等數個氣體供給孔 250b 之各者噴出之氣體暫時導入至緩衝室 237 內，而能夠於緩衝室 237 內進行氣體之流速差之均一化。自數個氣體供給孔 250b 之各者噴出至緩衝室 237 內之氣體係於在緩衝室 237 內使各氣體之粒子速度緩和之後，自數個氣體供給孔 250c 向處理室 201 內噴出。自數個氣體供給孔 250b 之各者噴出至緩衝室 237 內之氣體係於自氣體供給孔 250c 之各者向處理室 201 內噴出時成為具有均一流量與流速之氣體。

【0020】如此，於本實施形態中，經由配置於利用反應管 203 之側壁之內壁與排列於反應管 203 內之數片晶圓 200 之端部(周緣部)而定義之圓環狀之縱長空間內、即經由圓筒狀之空間內之噴嘴 249a、249b 及緩衝室 237 而搬送氣體。而且，自噴嘴 249a、249b 及緩衝室 237 分別開口之氣體供給孔 250a~250c，於晶圓 200 之附近初次向反應管 203 內噴出氣體。而且，將反應管 203 內之氣體之主要流向設為與晶圓 200 之表面平行之方向、即水平方向。藉由設

為此種構成，可對各晶圓 200 均一地供給氣體，從而能夠提高形成於各晶圓 200 之薄膜之膜厚均一性。於晶圓 200 之表面上流動之氣體即反應後之殘留氣體朝向排氣口、即下述排氣管 231 之方向流動。但是，該殘留氣體之流動方向係根據排氣口之位置而適當特定出，並不限定於垂直方向。

【0021】自氣體供給管 232a 經由 MFC241a、閥 243a、噴嘴 249a 向處理室 201 內供給例如含有作為既定元素之 Si 及鹵素元素之鹵矽烷原料氣體，作為具有既定元素之原料氣體(第 1、第 2 原料)。

【0022】所謂鹵矽烷原料氣體係指氣體狀態之鹵矽烷原料，例如藉由使於常溫常壓下為液體狀態之鹵矽烷原料氣化而獲得之氣體、或於常溫常壓下為氣體狀態之鹵矽烷原料等。所謂鹵矽烷原料係指具有鹵基之矽烷原料。鹵基包含氯基、氟基、溴基、碘基等。即，鹵基包含氯(Cl)、氟(F)、溴(Br)、碘(I)等鹵素元素。鹵矽烷原料亦可謂鹵化物之一種。於本說明書中，使用「原料」一詞之情況有意指「為液體狀態之液體原料」之情況、意指「為氣體狀態之原料氣體」之情況、或意指該兩者之情況。

【0023】作為鹵矽烷原料氣體，例如可使用含有 Si 及 Cl 之原料氣體、即氯矽烷原料氣體。作為氯矽烷原料氣體，例如可使用六氯二矽烷(Si_2Cl_6 ，簡稱：HCDS)氣體。於使用如 HCDS 般於常溫常壓下為液體狀態之液體原料之情況下，藉由氣化器或起泡器等氣化系統使液體狀態之原料氣化，而作為原料氣體(HCDS 氣體)供給。

【0024】自氣體供給管 232b 經由 MFC241b、閥 243b、噴嘴 249b、緩衝室 237 向處理室 201 內供給例如含氮(N)之氣體作為化學結構(分子結構)與原料氣體不同之反應氣體。作為含 N 氣體，例

如可使用氮化氫系氣體。氮化氫系氣體亦可謂僅由 N 及 H 之 2 種元素構成之物質，於下述成膜處理中，作為氮化劑(第 1、第 2 氮化劑)即氮化氣體(N 來源)而發揮作用。作為氮化氫系氣體，例如可使用氨氣(NH_3)。

【0025】自氣體供給管 232b 經由 MFC241b、閥 243b、噴嘴 249b、緩衝室 237 向處理室 201 內供給例如含碳(C)之氣體作為化學結構與原料氣體不同之反應氣體。作為含 C 氣體，例如可使用碳化氫系氣體。碳化氫系氣體亦可謂僅由 C 及 H 之 2 種元素構成之物質，於下述成膜處理中，作為 C 來源發揮作用。作為碳化氫系氣體，例如可使用丙烯(C_3H_6)氣體。

【0026】自氣體供給管 232b 經由 MFC241b、閥 243b、噴嘴 249b、緩衝室 237 向處理室 201 內供給例如含氧(O)之氣體作為化學結構與原料氣體不同之反應氣體。含 O 氣體於下述成膜處理中作為氧化劑即氧化氣體(O 來源)發揮作用。作為含 O 氣體，例如可使用氧氣(O_2)。

【0027】自氣體供給管 232b 經由 MFC241b、閥 243b、噴嘴 249b、緩衝室 237 向處理室 201 內供給例如含硼(B)之氣體作為化學結構與原料氣體不同之反應氣體。作為含 B 氣體，例如可使用硼烷系氣體。

【0028】所謂硼烷系氣體係指氣體狀態之硼烷化合物，例如藉由使於常溫常壓下為液體狀態之硼烷化合物氣化而獲得之氣體、或於常溫常壓下為氣體狀態之硼烷化合物等。硼烷化合物包含含有 B 與鹵素元素之鹵硼烷化合物、例如含有 B 及 Cl 之氯硼烷化合物。又，硼烷化合物包含如甲硼烷(BH_3)或乙硼烷(B_2H_6)般之硼烷(硼化

氫)、或以其他元素等取代硼烷之 H 所得之形式之硼烷化合物(硼烷衍生物)。硼烷系氣體於下述成膜處理中作為 B 來源發揮作用。作為硼烷系氣體，例如可使用三氯硼烷(BCl_3)氣體。

【0029】自氣體供給管 232c、232d 分別經由 MFC241c、241d、閥 243c、243d、氣體供給管 232a、232b、噴嘴 249a、249b、緩衝室 237 向處理室 201 內供給例如氮氣(N_2)作為惰性氣體。

【0030】於自氣體供給管 232a 供給原料氣體之情況下，只要藉由氣體供給管 232a、MFC241a 及閥 243a 構成原料氣體供給系統。亦可考慮使噴嘴 249a 包含於原料氣體供給系統。亦可將原料氣體供給系統稱為原料供給系統。於自氣體供給管 232a 供給鹵矽烷原料氣體之情況下，亦可將原料氣體供給系統稱為鹵矽烷原料氣體供給系統或鹵矽烷原料供給系統。

【0031】於自氣體供給管 232b 供給含 N 氣體之情況下，主要藉由氣體供給管 232b、MFC241b、閥 243b 構成含 N 氣體供給系統。亦可考慮使噴嘴 249b 及緩衝室 237 包含於含 N 氣體供給系統。亦可將含 N 氣體供給系統稱為氮化劑供給系統或氮化氣體供給系統。於自氣體供給管 232b 供給氮化氫系氣體之情況下，亦可將含 N 氣體供給系統稱為氮化氫系氣體供給系統、氮化氫供給系統。

【0032】於自氣體供給管 232b 供給含 C 氣體之情況下，主要藉由氣體供給管 232b、MFC241b 及閥 243b 構成含 C 氣體供給系統。亦可考慮使噴嘴 249b、緩衝室 237 包含於含 C 氣體供給系統。於自氣體供給管 232b 供給碳化氫系氣體之情況下，亦可將含 C 氣體供給系統稱為碳化氫系氣體供給系統或碳化氫供給系統。

【0033】於自氣體供給管 232b 供給含 O 氣體之情況下，主要

藉由氣體供給管 232b、MFC241b、閥 243b 構成含 O 氣體供給系統。亦可考慮使噴嘴 249b、緩衝室 237 包含於含 O 氣體供給系統。亦可將含 O 氣體供給系統稱為氧化劑供給系統或氧化氣體供給系統。

【0034】於自氣體供給管 232b 供給含 B 氣體之情況下，主要藉由氣體供給管 232b、MFC241b、閥 243b 構成含 B 氣體供給系統。亦可考慮使噴嘴 249b、緩衝室 237 包含於含 B 氣體供給系統。於自氣體供給管 232b 供給硼烷系氣體之情況下，亦可將含 B 氣體供給系統稱為硼烷系氣體供給系統、硼烷化合物供給系統、或硼烷化合物氣體供給系統。

【0035】亦可將含 N 氣體供給系統、含 C 氣體供給系統、含 O 氣體供給系統、含 B 氣體供給系統中之任一者或全部之氣體供給系統稱為反應氣體供給系統或反應物(reactant)供給系統。又，亦可將原料氣體供給系統、反應氣體供給系統統稱為成膜氣體供給系統。

【0036】又，主要藉由氣體供給管 232c、232d、MFC241c、241d、閥 243c、243d 構成惰性氣體供給系統。亦可將惰性氣體供給系統稱為沖洗氣體供給系統、稀釋氣體供給系統或載氣供給系統。

【0037】如圖 2 所示，於緩衝室 237 內，包含導電體且具有細長構造之 2 根棒狀電極 269、270 係自反應管 203 之下部遍及上部沿晶圓 200 之積層方向配設。棒狀電極 269、270 之各者與噴嘴 249b 平行地設置。棒狀電極 269、270 之各者係藉由自上部遍及下部由電極保護管 275 覆蓋而被保護。棒狀電極 269、270 中之任一者係經由整合器 272 而連接於高頻電源 273，另一者連接於作為基準電位之地線。經由整合器 272 自高頻電源 273 對棒狀電極 269、270

間施加高頻(RF)電力，藉此，於棒狀電極 269、270 間之電漿生成區域 224 生成電漿。主要藉由棒狀電極 269、270、及電極保護管 275 構成作為電漿產生器(電漿產生部)之電漿源。亦可考慮使整合器 272、高頻電源 273 包含於電漿源。電漿源係如下所述般作為使氣體電漿激發即激發(活化)為電漿狀態之電漿激發部(活化機構)而發揮功能。

【0038】電極保護管 275 成為以能使棒狀電極 269、270 之各者與緩衝室 237 內之氛圍隔離之狀態插入至緩衝室 237 內之構造。若電極保護管 275 之內部之 O 濃度與外部氣體(大氣)之 O 濃度為相同程度，則分別插入至電極保護管 275 內之棒狀電極 269、270 會被加熱器 207 之熱氧化。藉由在電極保護管 275 之內部預先填充 N₂ 氣體等惰性氣體或使用惰性氣體沖洗機構利用 N₂ 氣體等惰性氣體沖洗電極保護管 275 之內部，能夠使電極保護管 275 內部之 O 濃度降低，從而防止棒狀電極 269、270 之氧化。

【0039】於反應管 203 設置有將處理室 201 內之氣體排出之排氣管 231。於排氣管 231，經由檢測處理室 201 內之壓力之作為壓力檢測器(壓力檢測部)之壓力感測器 245 及作為壓力調整器(壓力調整部)之自動壓力控制器(APC, Auto Pressure Controller)閥 244 而連接有作為真空排氣裝置之真空泵 246。APC 閥 244 係以如下方式構成之閥，即，藉由在使真空泵 246 作動之狀態下開關閥，而能夠進行處理室 201 內之真空排氣及真空排氣停止；進而，藉由在使真空泵 246 作動之狀態下，基於由壓力感測器 245 檢測出之壓力資訊調節閥開度，而能夠調整處理室 201 內之壓力。主要藉由排氣管 231、APC 閥 244 及壓力感測器 245 構成排氣系統。亦可考慮使真空泵

246 包含於排氣系統。

【0040】於反應管 203 之下方，設置有能夠將反應管 203 之下端開口氣密地封閉之作為爐口蓋體之密封蓋 219。密封蓋 219 係以自垂直方向下側抵接於反應管 203 之下端之方式構成。密封蓋 219 例如包含 SUS 等金屬，且形成為圓盤狀。於密封蓋 219 之上表面，設置有與反應管 203 之下端抵接之作為密封構件之 O 形環 220。於與密封蓋 219 之處理室 201 相反側處，設置有使下述晶舟 217 旋轉之旋轉機構 267。旋轉機構 267 之旋轉軸 255 係貫通密封蓋 219 而連接於晶舟 217。旋轉機構 267 係以藉由使晶舟 217 旋轉而使晶圓 200 旋轉之方式構成。密封蓋 219 係以藉由垂直地設置於反應管 203 之外部之作為升降機構之晶舟升降機 115 沿垂直方向升降之方式構成。晶舟升降機 115 係以藉由使密封蓋 219 升降而能夠將晶舟 217 搬入及搬出至處理室 201 內外之方式構成。即，晶舟升降機 115 構成作為將晶舟 217 即晶圓 200 搬送至處理室 201 內外之搬送裝置(搬送機構)。

【0041】作為基板支持具之晶舟 217 係以如下方式構成：使數片、例如 25～200 片晶圓 200 以水平姿勢且以中心相互對齊之狀態沿垂直方向整齊排列地支持為多段、即隔開間隔地排列。晶舟 217 包含例如石英或 SiC 等耐熱性材料。於晶舟 217 之下部，以水平姿勢呈多段支持有包含例如石英或 SiC 等耐熱性材料之隔熱板 218。藉由該構成，來自加熱器 207 之熱不易傳遞至密封蓋 219 側。但是，本實施形態並不限定於上述形態。例如，亦可於晶舟 217 之下部不設置隔熱板 218，而設置包含石英或 SiC 等耐熱性材料之構成為筒狀構件的隔熱筒。

【0042】於反應管 203 內設置有作為溫度檢測器之溫度感測器 263。基於由溫度感測器 263 檢測出之溫度資訊而調整對加熱器 207 之通電情況，藉此，處理室 201 內之溫度成為所期望之溫度分佈。溫度感測器 263 係與噴嘴 249a、249b 同樣地構成為 L 字型，且沿著反應管 203 之內壁設置。

【0043】如圖 3 所示，作為控制部(控制手段)之控制器 121 構成為包括中央處理單元(CPU，Central Processing Unit)121a、隨機存取記憶體(RAM，Random Access Memory)121b、記憶裝置 121c、輸入/輸出(I/O，Input/Output)埠 121d 之電腦。RAM121b、記憶裝置 121c、I/O 埠 121d 係構成為能夠經由內部匯流排 121e 與 CPU121a 交換資料。於控制器 121 連接有例如構成為觸控面板等之輸入輸出裝置 122。

【0044】記憶裝置 121c 係由例如快閃記憶體、硬碟驅動器(HDD，Hard Disk Drive)等構成。於記憶裝置 121c 內，可讀出地儲存有控制基板處理裝置之動作之控制程式、或記載有下述基板處理之程序或條件等的製程配方等。製程配方係以使控制器 121 執行下述基板處理步驟中之各程序，且能夠獲得既定之結果之方式組合而成者，作為程式發揮功能。以下，將該製程配方或控制程式等亦簡單地統稱為程式。於本說明書中，使用程式一詞之情況有僅單獨包含製程配方之情況、僅單獨包含控制程式之情況、或包含該兩者之情況。RAM121b 構成作為暫時保持由 CPU121a 讀出之程式或資料等之記憶區域(工作區)。

【0045】I/O 埠 121d 連接於上述 MFC241a~241d、閥 243a~243d、壓力感測器 245、APC 閥 244、真空泵 246、加熱器 207、溫

度感測器 263、高頻電源 273、整合器 272、旋轉機構 267、及晶舟升降機 115 等。

【0046】CPU121a 係以如下方式構成：自記憶裝置 121c 讀出並執行控制程式，並且根據來自輸入輸出裝置 122 之操作指令之輸入等自記憶裝置 121c 對應讀出製程配方。CPU121a 係以如下方式構成：以按照所讀出之製程配方之內容之方式控制利用 MFC241a～241d 之各種氣體之流量調整動作、閥 243a～243d 之開關動作、APC 閥 244 之開關動作及基於壓力感測器 245 之利用 APC 閥 244 之壓力調整動作、真空泵 246 之啟動及停止、基於溫度感測器 263 之加熱器 207 之溫度調整動作、利用高頻電源 273 之電力供給、利用整合器 272 之阻抗調整動作、利用旋轉機構 267 之晶舟 217 之旋轉及旋轉速度調節動作、以及利用晶舟升降機 115 之晶舟 217 之升降動作等。

【0047】控制器 121 並不限定於構成為專用之電腦之情況，亦可構成為通用之電腦。例如，準備儲存有上述程式之外部記憶裝置(例如磁帶、軟碟或硬碟等磁碟、光碟(CD, Compact Disc)或數位化多功能光碟 (DVD, Digital Versatile Disk)等光碟、磁光碟(MO, Magnetic Optical)等磁光碟、通用串列匯流排(USB, Universal Serial Bus)記憶體或記憶卡等半導體記憶體)123，並使用該外部記憶裝置 123 對通用之電腦安裝程式等，藉此，可構成本實施形態之控制器 121。但是，用以對電腦供給程式之手段並不限定於經由外部記憶裝置 123 進行供給之情況。例如亦可使用網路或專用線路等通信手段，不經由外部記憶裝置 123 而供給程式。記憶裝置 121c 或外部記憶裝置 123 構成作為電腦能夠讀取之記錄媒體。以下，將其等亦

簡單地統稱為記錄媒體。於本說明書中，使用有記錄媒體一詞之情況有僅單獨包含記憶裝置 121c 之情況、僅單獨包含外部記憶裝置 123 之情況、或包含該兩者之情況。

【0048】

(2)基板處理步驟

使用圖 4、圖 10(a)～圖 10(c)，對使用上述基板處理裝置，作為半導體裝置(元件)之製造步驟之一步驟而於基板上形成膜之順序例進行說明。於以下之說明中，構成基板處理裝置之各部之動作係由控制器 121 進行控制。

【0049】於圖 4 所示之成膜順序中，進行如下步驟：

步驟 1，其係對作為於表面形成有作為含 O 膜之氧化矽膜(SiO_2 膜，以下亦簡稱為 SiO 膜)200a 之基板的晶圓 200 供給作為第 1 原料之 HCDS 氣體及作為第 1 氮化劑之 NH_3 氣體，而於 SiO 膜 200a 上形成初始膜 210a；

步驟 2，其係藉由使初始膜 210a 電漿氮化，而將初始膜 210a 改質為作為第 1 氮化膜之氮化矽膜(第 1SiN 膜)210b；以及

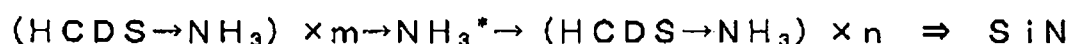
步驟 3，其係對晶圓 200 供給作為第 2 原料之 HCDS 氣體及作為第 2 氮化劑之 NH_3 氣體，而於第 1SiN 膜 210b 上形成作為第 2 氮化膜之氮化矽膜(第 2SiN 膜)210c。

【0050】再者，於本實施形態中，表示第 1 原料具有與第 2 原料相同之分子結構，第 1 氮化劑具有與第 2 氮化劑相同之分子結構之例。

【0051】於本說明書中，為了方便起見，亦存在以如下方式表示上述成膜順序之情況。再者，於以下之實施形態、變形例或其他

實施形態之說明中亦使用相同之表述。

【0052】



【0053】於本說明書中，使用「晶圓」一詞之情況有意指「晶圓本身」之情況、或意指「晶圓與形成於其表面之既定之層或膜等之積層體(集合體)」之情況、即包含形成於表面之既定之層或膜等在內而稱為晶圓之情況。又，於本說明書中，使用「晶圓之表面」一詞之情況有意指「晶圓本身之表面(露出面)」之情況、或意指「形成於晶圓上之既定之層或膜等之表面、即作為積層體之晶圓之最表面」之情況。

【0054】因此，於本說明書中，記載為「對晶圓供給既定之氣體」之情況有意指「對晶圓本身之表面(露出面)直接供給既定之氣體」之情況、或意指「對形成於晶圓上之層或膜等、即對作為積層體之晶圓之最表面供給既定之氣體」之情況。又，於本說明書中，記載為「於晶圓上形成既定之層(或膜)」之情況有意指「於晶圓本身之表面(露出面)上直接形成既定之層(或膜)」之情況、或意指「於形成於晶圓上之層或膜等之上、即作為積層體之晶圓之最表面上形成既定之層(或膜)」之情況。

【0055】又，於本說明書中，使用「基板」一詞之情況亦與使用「晶圓」一詞之情況相同，於此情況下，只要於上述說明中將「晶圓」置換為「基板」進行考慮即可。

【0056】

(晶圓裝載及晶舟搭載)

將數片晶圓 200 裝填(晶圓裝載)至晶舟 217。其後，如圖 1 所

示，支持有數片晶圓 200 之晶舟 217 被晶舟升降機 115 提昇而朝處理室 201 內搬入(晶舟搭載)。於該狀態下，密封蓋 219 成為介隔 O 形環 220 而將反應管 203 之下端密封之狀態。

【0057】再者，於晶圓 200 之表面之至少一部分，預先形成有 SiO 膜 200a 作為含 O 膜(參照圖 10(a))。SiO 膜 200a 於在下述步驟 1 中形成初始膜 210a 時，成為基底膜之至少一部分。SiO 膜 200a 既可以覆蓋晶圓 200 之整個表面之方式形成，亦可以僅覆蓋其一部分之方式形成。再者，作為含 O 膜，除 SiO 膜 200a 以外，例如亦可形成氮氧化矽膜(SiON 膜)、碳氧化矽膜(SiOC 膜)、碳氮氧化矽(SiOCN 膜)等 Si 系之含 O 膜、或氧化鋁膜(AlO 膜)、氧化鈣膜(HfO 膜)、氧化鋯膜(ZrO 膜)、氧化鈦膜(TiO 膜)等金屬系之含 O 膜、即高介電係數絕緣膜(High-k 膜)。此處所提及之含 O 膜(氧化膜、氮氧化膜、碳氧化膜、碳氮氧化膜)例如除包含藉由實施化學氣相沈積(CVD, Chemical Vapor Deposition)處理、電漿 CVD 處理、熱氧化處理、熱氮氧化處理、電漿氧化處理、電漿氮氧化處理等既定之處理而有意形成之膜以外，還包含因於搬送中等暴露於大氣等而自然地形成之自然氧化膜等。

【0058】

(壓力調整及溫度調整)

以處理室 201 內即晶圓 200 所存在之空間成為所期望之壓力(真空度)之方式，藉由真空泵 246 進行真空排氣(減壓排氣)。此時，處理室 201 內之壓力係利用壓力感測器 245 進行測定，基於該測定出之壓力資訊而對 APC 閥 244 進行反饋控制。真空泵 246 至少於對晶圓 200 之處理結束之前之期間維持始終作動之狀態。又，以處

理室 201 內之晶圓 200 成為所期望之溫度之方式藉由加熱器 207 進行加熱。此時，以處理室 201 內成為所期望之溫度分佈之方式，基於溫度感測器 263 所檢測出之溫度資訊而反饋控制對加熱器 207 之通電情況。利用加熱器 207 進行之處理室 201 內之加熱至少於對晶圓 200 之處理結束之前之期間持續進行。又，開始利用旋轉機構 267 使晶舟 217 及晶圓 200 旋轉。利用旋轉機構 267 之晶舟 217 及晶圓 200 之旋轉至少於對晶圓 200 之處理結束之前之期間持續進行。

【0059】

(步驟 1：形成初始膜)

其後，依序執行接下來之 2 個子步驟、即子步驟 1a、1b。

【0060】

[子步驟 1a]

於該子步驟中，對處理室 201 內之晶圓 200 供給 HCDS 氣體。

【0061】打開閥 243a，使 HCDS 氣體流入至氣體供給管 232a 內。HCDS 氣體係由 MFC241a 調整流量，經由噴嘴 249a 而供給至處理室 201 內，且自排氣管 231 排出。此時，對晶圓 200 供給 HCDS 氣體。此時，同時打開閥 243c，使 N₂ 氣體流向氣體供給管 232c 內。N₂ 氣體係由 MFC241c 調整流量，與 HCDS 氣體一併被供給至處理室 201 內，且自排氣管 231 排出。

【0062】又，為了防止 HCDS 氣體侵入至緩衝室 237 內或噴嘴 249b 內，而打開閥 243d，使 N₂ 氣體流向氣體供給管 232d 內。N₂ 氣體係經由氣體供給管 232b、噴嘴 249b、緩衝室 237 而供給至處理室 201 內，且自排氣管 231 排出。

【0063】利用 MFC241a 進行控制之 HCDS 氣體之供給流量係

設為例如 1~2000 sccm，較佳為 10~1000 sccm 之範圍內之流量。利用 MFC241c、241d 進行控制之 N₂ 氣體之供給流量分別設為例如 100~10000 sccm 之範圍內之流量。處理室 201 內之壓力係設為例如 1~2666 Pa，較佳為 67~1333 Pa 之範圍內之壓力。對晶圓 200 供給 HCDS 氣體之時間、即氣體供給時間(照射時間)係設為例如 1~120 秒，較佳為 1~60 秒之範圍內之時間。加熱器 207 之溫度係設定為如晶圓 200 之溫度成為例如 250~700℃、較佳為 300~650℃、更佳為 350~600℃之範圍內之溫度的溫度。

【0064】若晶圓 200 之溫度未滿 250℃，則存在 HCDS 不易化學吸附於晶圓 200 上而無法獲得實用性之成膜速度之情況。藉由將晶圓 200 之溫度設為 250℃ 以上，能夠解決該問題。藉由將晶圓 200 之溫度設為 300℃ 以上，進而設為 350℃ 以上，能夠使 HCDS 更充分地吸附於晶圓 200 上，從而可獲得更充分之成膜速度。

【0065】若晶圓 200 之溫度超過 700℃，則 CVD 反應會變得過強(產生過剩之氣相反應)，因此膜厚均一性容易惡化，其控制變得困難。藉由將晶圓 200 之溫度設為 700℃ 以下，能夠產生適當之氣相反應，藉此能夠抑制膜厚均一性之惡化，且能夠進行其控制。尤其是，藉由將晶圓 200 之溫度設為 650℃ 以下，進而設為 600℃ 以下，表面反應較氣相反應更具優勢，從而易於確保膜厚均一性，且其控制變得容易。

【0066】由此，較佳為晶圓 200 之溫度設為 250~700℃、更佳為 300~650℃、進而更佳為 350~600℃之範圍內之溫度。

【0067】藉由在上述條件下對晶圓 200 供給 HCDS 氣體，而於晶圓 200 之最表面、即 SiO 膜 200a 上形成例如自未滿 1 原子層至

數原子層之厚度之含有 Cl 之含 Si 層作為第 1 層。含有 Cl 之含 Si 層既可為含有 Cl 之 Si 層，亦可為 HCDS 之吸附層，還可包含該兩者。

【0068】所謂含有 Cl 之 Si 層係除包含 Si 且含有 Cl 之連續之層以外，亦包含不連續之層或其等可重疊之含有 Cl 之 Si 薄膜的總稱。亦存在將包含 Si 且含有 Cl 之連續之層稱為含有 Cl 之 Si 薄膜之情況。構成含有 Cl 之 Si 層之 Si 除包含與 Cl 之鍵結未完全被切斷者以外，亦包含與 Cl 之鍵結完全被切斷者。

【0069】HCDS 之吸附層除包含由 HCDS 分子構成之連續之吸附層以外，亦包含不連續之吸附層。即，HCDS 之吸附層包含由 HCDS 分子構成之 1 分子層或未滿 1 分子層之厚度之吸附層。構成 HCDS 之吸附層之 HCDS 分子亦包含 Si 與 Cl 之鍵結局部被切斷者。即，HCDS 之吸附層既可為 HCDS 之物理吸附層，亦可為 HCDS 之化學吸附層，還可為包含該兩者。

【0070】此處，所謂未滿 1 原子層之厚度之層意指不連續地形成之原子層，所謂 1 原子層之厚度之層意指連續地形成之原子層。所謂未滿 1 分子層之厚度之層意指不連續地形成之分子層，所謂 1 分子層之厚度之層意指連續地形成之分子層。含有 Cl 之含 Si 層可包含含有 Cl 之 Si 層與 HCDS 之吸附層之兩者。但是，如上所述，關於含有 Cl 之含 Si 層，使用「1 原子層」、「數原子層」等表達進行表示。

【0071】於 HCDS 氣體自行分解(熱分解)之條件下、即產生 HCDS 氣體之熱分解反應之條件下，藉由在晶圓 200 上沈積 Si 而形成含有 Cl 之 Si 層。於 HCDS 氣體不自行分解(熱分解)之條件下、

即不產生 HCDS 氣體之熱分解反應之條件下，藉由使 HCDS 吸附於晶圓 200 上而形成 HCDS 之吸附層。就能夠提高成膜速率之方面而言，與於晶圓 200 上形成 HCDS 之吸附層相比，於晶圓 200 上形成含有 Cl 之 Si 層者較佳。以下，為了方便起見，將含有 Cl 之含 Si 層亦簡稱為含 Si 層。

【0072】若第 1 層之厚度超過數原子層，則下述子步驟 1b 中之改質之作用不會傳達至第 1 層之整體。又，第 1 層之厚度之最小值為未滿 1 原子層。由此，第 1 層之厚度較佳為設為未滿 1 原子層至數原子層。藉由將第 1 層之厚度設為 1 原子層以下、即 1 原子層或未滿 1 原子層，能夠相對地提高下述子步驟 1b 中之改質反應之作用，從而能夠縮短子步驟 1b 中之改質反應所需之時間。亦能夠縮短子步驟 1a 中形成第 1 層所需之時間。結果，能夠縮短每一循環之處理時間，亦能夠縮短總計之處理時間。即，亦能夠提高成膜速率。又，藉由將第 1 層之厚度設為 1 原子層以下，亦能夠提高膜厚均一性之控制性。

【0073】於形成第 1 層之後，關閉閥 243a，停止 HCDS 氣體之供給。此時，保持使 APC 閥 244 打開之狀態，藉由真空泵 246 對處理室 201 內進行真空排氣，將殘留於處理室 201 內之未反應或對形成第 1 層作出貢獻後之 HCDS 氣體自處理室 201 內排除。此時，保持使閥 243c、243d 打開之狀態，維持 N₂ 氣體向處理室 201 內之供給。N₂ 氣體作為沖洗氣體而發揮作用，藉此，能夠提高將殘留於處理室 201 內之氣體自處理室 201 內排除之效果。

【0074】此時，亦可不完全地將殘留於處理室 201 內之氣體排除，亦可不完全地對處理室 201 內進行沖洗。若殘留於處理室 201

內之氣體為微量，則於其後進行之子步驟 1b 中不會產生不良影響。向處理室 201 內供給之 N_2 氣體之流量亦無需設為大流量，例如，藉由供給與反應管 203(處理室 201)之容積相同程度之量之 N_2 氣體，而能夠於子步驟 1b 中進行不產生不良影響之程度之沖洗。如此，藉由不完全地對處理室 201 內進行沖洗，可縮短沖洗時間，從而提高產出量。亦能夠將 N_2 氣體之消耗抑制為所需最小限度。

【0075】作為第 1 原料(第 1 原料氣體)，除 HCDS 氣體以外，例如可使用二氯矽烷(SiH_2Cl_2 、簡稱：DCS)氣體、單氯矽烷(SiH_3Cl 、簡稱：MCS)氣體、四氯矽烷即四氯化矽($SiCl_4$ 、簡稱：STC)氣體、三氯矽烷($SiHCl_3$ 、簡稱：TCS)氣體、三矽烷(Si_3H_8 、簡稱：TS)氣體、二矽烷(Si_2H_6 、簡稱：DS)氣體、單矽烷(SiH_4 、簡稱：MS)氣體等無機原料氣體、或四(二甲基胺基)矽烷($Si[N(CH_3)_2]_4$ 、簡稱：4DMAS)氣體、三(二甲基胺基)矽烷($Si[N(CH_3)_2]_3H$ 、簡稱：3DMAS)氣體、雙(二乙基胺基)矽烷($Si[N(C_2H_5)_2]_2H_2$ 、簡稱：BDEAS)氣體、雙(第三丁基胺基)矽烷($SiH_2[NH(C_4H_9)]_2$ 、簡稱：BTBAS)氣體等有機原料氣體。

【0076】作為惰性氣體，除 N_2 氣體以外，例如可使用 Ar 氣體、He 氣體、Ne 氣體、Xe 氣體等稀有氣體。

【0077】

[子步驟 1b]

於子步驟 1a 結束之後，對處理室 201 內之晶圓 200、即形成於晶圓 200 上之第 1 層供給利用熱而活化之 NH_3 氣體。

【0078】以與子步驟 1a 中之閥 243a、243c、243d 之開關控制相同之程序進行閥 243b~243d 之開關控制。 NH_3 氣體係由 MFC241b

調整流量，經由噴嘴 249b、緩衝室 237 而供給至處理室 201 內，且自排氣管 231 排出。此時，對晶圓 200 供給 NH_3 氣體。

【0079】利用 MFC241b 進行控制之 NH_3 氣體之供給流量係設為例如 100~10000 sccm 之範圍內之流量。處理室 201 內之壓力係設為例如 1~4000 Pa、較佳為 1~3000 Pa 之範圍內之壓力。處理室 201 內之 NH_3 氣體之分壓係設為例如 0.01~3960 Pa 之範圍內之壓力。藉由將處理室 201 內之壓力設為此種相對較高之壓力帶，而能夠利用非電漿(non-plasma)使 NH_3 氣體熱活化。利用熱使 NH_3 氣體活化並進行供給之方法可產生相對柔和之反應，而能夠柔和地進行下述氮化。對晶圓 200 供給 NH_3 氣體之時間、即氣體供給時間(照射時間)係設為例如 1~120 秒、較佳為 1~60 秒之範圍內之時間。其他處理條件例如設為與子步驟 1a 之處理條件相同。

【0080】此時，流向處理室 201 內之氣體係經熱活化之 NH_3 氣體，不使 HCDS 氣體流向處理室 201 內。因此， NH_3 氣體不會發生氣相反應，而以經活化之狀態對晶圓 200 供給。對晶圓 200 供給之 NH_3 氣體與於子步驟 1a 中形成於晶圓 200 上之第 1 層之至少一部分反應。藉此，第 1 層係藉由非電漿被熱氮化，而變化(改質)為含有 Si 及 N 之第 2 層。第 2 層成為包含 Si-N 鍵之層。

【0081】再者，於形成第 2 層時，第 1 層中所含之 Cl 等雜質係於利用 NH_3 氣體之改質反應之過程中，構成至少含有 Cl 之氣體狀物質，並自處理室 201 內排出。即，第 1 層中之 Cl 等雜質係藉由自第 1 層中被奪取或脫離而自第 1 層分離。藉此，第 2 層成為與第 1 層相比 Cl 等雜質較少之層。

【0082】又，於藉由對晶圓 200 供給經活化之 NH_3 氣體而使第

1 層氮化之過程中，第 1 層之最表面被改質。於氮化過程中被實施表面改質處理後之第 1 層之最表面即第 2 層之最表面於在下一循環中進行之子步驟 1a 中，成為 HCDS 容易吸附且 Si 容易沈積之表面狀態。即，於子步驟 1b 中使用之 NH_3 氣體亦作為促進 HCDS 或 Si 向第 2 層之最表面(晶圓 200 之最表面)吸附或沈積之吸附及沈積促進氣體發揮作用。

【0083】此時，亦可使第 1 層之氮化反應不飽和。例如於在子步驟 1a 中形成數原子層之厚度之第 1 層之情況下，亦可使其表面層(表面之 1 原子層)之至少一部分氮化。於該情況下，以不使第 1 層之整體氮化之方式，於第 1 層之氮化反應不飽和之條件下進行氮化。根據條件，亦可使自第 1 層之表面層起下方之數層氮化。又，例如於在子步驟 1a 中形成 1 原子層或未滿 1 原子層之厚度之第 1 層之情況下，亦可同樣地使其表面層之一部分氮化。於該情況下，亦以不使第 1 層之整體氮化之方式，於第 1 層之氮化反應不飽和之條件下進行氮化。

【0084】於形成第 2 層之後，關閉閥 243b，停止 NH_3 氣體之供給。繼而，藉由與子步驟 1a 相同之處理程序，自處理室 201 內排除殘留於處理室 201 內之未反應或對形成第 2 層作出貢獻後之 NH_3 氣體或反應副生成物。此時，亦可不完全地排除殘留於處理室 201 內之氣體等之方面與子步驟 1a 相同。

【0085】作為第 1 氮化劑(第 1 氮化氣體)，除 NH_3 氣體以外，可使用二氮烯(Diazene)(N_2H_2)氣體、聯氨(hydrazine)(N_2H_4)氣體、 N_3H_8 氣體等氮化氫系氣體、或包含該等化合物之氣體等。作為惰性氣體，除 N_2 氣體以外，例如可使用上述稀有氣體。

【0086】

[實施既定次數]

藉由進行既定次數(m 次)之非同時地即不同步而交替地進行上述子步驟 1a、1b 之循環(第 1 循環)，而於晶圓 200 上即 SiO 膜 200a 上形成含有 Si 及 N 之初始膜 210a。於圖 10(a)中表示於 SiO 膜 200a 上形成有初始膜 210a 之情況。該膜成為構成與將要形成於晶圓 200 上之膜之下層部分即作為成膜之基底之 SiO 膜 200a 之界面部分的膜。

【0087】此時，以初始膜 210a 之膜厚成為例如 0.8 nm(8 Å)以上且 1.5nm(15 Å)以下、較佳為 1.0nm(10 Å)以上且 1.2nm(12 Å)以下之膜厚之方式，控制第 1 循環之實施次數。第 1 循環較佳為於例如 8 次以上且 15 次以下、較佳為 10 次以上且 12 次以下之範圍內重複數次。即，較佳為重複數次第 1 循環直至於進行 1 次第 1 循環時所形成之第 2 層(含有 Si 及 N 之層)之厚度小於所期望之膜厚且初始膜 210a 之膜厚成為所期望之膜厚為止。

【0088】原因在於，於形成初始膜 210a 時，存在於初始膜 210a 中作為基底之 SiO 膜 200a 中所含之 O 被吸取之情況。於該情況下，初始膜 210a 成為含有 Si、O 及 N 之膜、即含有 O 之 SiN 膜(SiON 膜)。但是，該含有 O 之初始膜 210a 於下述步驟 2 中被電漿氮化(參照圖 10(b))，而被改質為不含 O 之 SiN 膜、即包含更多 Si-N 鍵之第 1SiN 膜 210b。繼而，經改質之初始膜 210a(第 1SiN 膜 210b)係於在下述步驟 3 中形成第 2SiN 膜 210c 時(參照圖 10(c))，作為防止 O 自 SiO 膜 200a 向第 2SiN 膜 210c 擴散之阻擋層(阻隔層、防擴散層)而發揮作用。

【0089】此處，若初始膜 210a 之膜厚未滿 8 Å、例如成為 5 Å，則存在經改質之初始膜 210a(第 1SiN 膜 210b)對 O 之阻擋作用(防擴散作用)不充分，而 O 被第 2SiN 膜 210c 吸取之情況。藉由將初始膜 210a 之膜厚設為 8 Å 以上，能夠充分地提高經改質之初始膜 210a 對 O 之阻擋作用，而能夠防止 O 向第 2SiN 膜 210c 擴散。藉由將初始膜 210a 之膜厚設為 10 Å 以上，能夠進一步提高經改質之初始膜 210a 對 O 之阻擋作用，從而能夠確實地防止 O 向第 2SiN 膜 210c 擴散。

【0090】若初始膜 210a 之膜厚超過 15 Å，則於步驟 2 中進行之電漿氮化之作用難以傳達至初始膜 210a 整體，例如存在初始膜 210a 之下層部分之氮化不充分之情況。藉由將初始膜 210a 之膜厚設為 15 Å 以下，而容易使電漿氮化之作用傳達至初始膜 210a 整體，從而能夠使初始膜 210a 整體充分地氮化。藉由將初始膜 210a 之膜厚設為 12 Å 以下，能夠使電漿氮化之作用確實地傳達至初始膜 210a 整體，從而能夠確實地使初始膜 210a 整體氮化。

【0091】因此，較佳為初始膜 210a 之膜厚設為例如 8 Å 以上且 15 Å 以下、較佳為 10 Å 以上且 12 Å 以下之膜厚。

【0092】

(步驟 2：形成第 1SiN 膜)

於該步驟中，對處理室 201 內之晶圓 200 供給藉由電漿而活化之 NH_3 氣體。

【0093】以與子步驟 1a 中之閥 243a、243c、243d 之開關控制相同之程序進行閥 243b~243d 之開關控制。又，對棒狀電極 269、270 間供給高頻電力，藉由電漿使供給至緩衝室 237 內之 NH_3 氣體

活化(電漿激發)。

【0094】利用 MFC241b 進行控制之 NH_3 氣體之供給流量係設為例如 100~10000 sccm 之範圍內之流量。對棒狀電極 269、270 間施加之高頻電力係設為例如 50~1000 W 之範圍內之電力。處理室 201 內之壓力係設為例如 1~100 Pa 之範圍內之壓力。處理室 201 內之 NH_3 氣體之分壓係設為例如 0.01~100 Pa 之範圍內之壓力。藉由使用電漿，即便將處理室 201 內之壓力設為此種相對較低之壓力帶，亦能夠使 NH_3 氣體活化。對晶圓 200 供給藉由使 NH_3 氣體電漿激發而獲得之活性物質之時間、即氣體供給時間(照射時間)係設為例如 1~120 秒、較佳為 1~60 秒之範圍內之時間。其他處理條件係設為與上述子步驟 1a 相同之處理條件。

【0095】藉由在上述條件下對晶圓 200 供給 NH_3 氣體，而使形成於晶圓 200 上之初始膜 210a 電漿氮化。此時，藉由利用電漿而活化之 NH_3 氣體之能量，將初始膜 210a 所具有之 Si-O 鍵切斷，從而將被初始膜 210a 吸取之 O 自初始膜 210a 脫離。而且，由於 O 脫離，故而具有未鍵結鍵(懸鍵)之初始膜 210a 中之 Si 與 NH_3 氣體中所含有之 N 鍵結，而形成 Si-N 鍵。藉由進行該反應，初始膜 210a 被改質為含有 Si 及 N 且不含 O 之膜、即第 1SiN 膜 210b。於圖 10(b) 中表示藉由使初始膜 210a 電漿氮化並改質而形成第 1SiN 膜 210b 之情況。初始膜 210a 係原本具有 Si-N 鍵之膜，但藉由使該初始膜 210a 電漿氮化而獲得之第 1SiN 膜 210b 成為相較於初始膜 210a 而 N 富含之膜、即膜中所含之 Si-N 鍵之絕對數較多且膜中之 Si-N 鍵之密度較高之膜。又，第 1SiN 膜 210b 係例如與藉由使 SiO 膜 200a 電漿氮化而獲得之膜相比 N 富含之膜、即膜中所含之 Si-N 鍵之絕

對數較多且膜中之 Si-N 鍵之密度較高之膜。

【0096】再者，於形成第 1SiN 膜 210b 時，初始膜 210a 中所含之 Cl 等雜質係於利用經電漿激發之 NH_3 氣體進行之改質反應之過程中，構成至少含有 Cl 之氣體狀物質，且自處理室 201 內排出。即，初始膜 210a 中之 Cl 等雜質係藉由自初始膜 210a 中被奪取或脫離，而自初始膜 210a 分離。藉此，第 1SiN 膜 210b 成為與初始膜 210a 相比 Cl 等雜質較少之層。

【0097】再者，於使初始膜 210a 改質為第 1SiN 膜 210b 時，必須藉由電漿使 NH_3 氣體活化後供給。其原因在於，即便於利用熱使 NH_3 氣體活化後於非電漿之氛圍下供給，於上述溫度帶(與步驟 1 中所述之溫度帶相同之溫度帶)中，使初始膜 210a 氮化所需之能量亦不充分，從而使 O 自初始膜 210a 充分地脫離、或使初始膜 210a 充分地氮化而使 Si-N 鍵增加變得困難。

【0098】於初始膜 210a 之電漿氮化完成，而形成第 1SiN 膜 210b 後，關閉閥 243b，停止 NH_3 氣體之供給。又，停止對棒狀電極 269、270 間施加高頻電力。繼而，藉由與子步驟 1a 相同之處理程序，自處理室 201 內排除殘留於處理室 201 內之未反應或對形成第 1SiN 膜 210b 作出貢獻後之 NH_3 氣體或反應副生成物。此時，亦可不完全地排除殘留於處理室 201 內之氣體等之方面與子步驟 1a 相同。

【0099】作為於使初始膜 210a 電漿氮化時對晶圓 200 供給之氣體(電漿改質氣體)，除 NH_3 氣體以外，可使用與上述第 1 氮化劑(第 1 氮化氣體)或下述第 2 氮化劑(第 2 氮化氣體)相同之氣體。又，作為電漿改質氣體，除該等氣體以外，可廣泛地使用 N_2 氣體等含

有 N 之氣體。作為惰性氣體，除 N_2 氣體以外，例如可使用上述稀有氣體。

【0100】

(步驟 3：形成第 2SiN 膜)

於該步驟中，進行既定次數(n 次)之非同時地即不同步而交替地進行對晶圓 200 供給 HCDS 氣體之步驟 3a、及對晶圓 200 供給利用熱而活化之 NH_3 氣體之子步驟 3b 的循環(第 2 循環)。藉此，於第 1SiN 膜 210b 上形成含有 Si 及 N 之膜、即第 2SiN 膜 210c。子步驟 3a、3b 之處理程序、處理條件與子步驟 1a、1b 之處理條件相同。第 2SiN 膜 210c 係形成為第 1SiN 膜 210b 之厚度以上之厚度，較佳為較第 1SiN 膜 210b 之厚度厚。第 2 循環之實施次數(n 次)例如設為第 1 循環之實施次數(m 次)以上之次數、較佳為大於第 1 循環之實施次數之次數。

【0101】於開始形成第 2SiN 膜 210c 之前，預先使初始膜 210a 電漿氮化而改質為第 1SiN 膜 210b，藉此，能夠防止 O 向第 2SiN 膜 210c 擴散。即，能夠將第 2SiN 膜 210c 設為不含 O 之 SiN 膜。又，亦可使第 1SiN 膜 210b 維持(保持)不含 O 之狀態。其原因在於，第 1SiN 膜 210b 作為防止 SiO 膜 200a 中所含之 O 擴散之阻擋層發揮作用。第 1SiN 膜 210b 中所含之 Si-N 鍵與 Si-C 鍵等相比，具有較強地阻擋 O 擴散之特性。因此，藉由使初始膜 210a 電漿氮化而形成之第 1SiN 膜 210b、即包含較多 Si-N 鍵之第 1SiN 膜 210b 與電漿氮化之前之初始膜 210a 相比，會更確實地阻擋 O 之擴散。又，第 1SiN 膜 210b 與例如藉由使 SiO 膜 200a 電漿氮化而獲得之膜等相比，進一步確實地阻擋 O 之擴散。

【0102】藉由進行步驟 3，而於 SiO 膜 200a 上形成積層第 1SiN 膜 210b 與第 2SiN 膜 210c 而成之 SiN 膜(積層膜)。該膜(積層膜)成為不具有界面過渡層之膜或界面過渡層極薄之膜、即不含 O 之 SiN 膜或含氧量極少之膜。於圖 10(c)中，表示於 SiO 膜 200a 上形成有第 1SiN 膜 200b 與第 2SiN 膜 200c 之積層膜之情況。

【0103】作為第 2 原料(第 2 原料氣體)，除 HCDS 氣體以外，可使用具有與上述第 1 原料相同之分子結構(化學結構)、即材料相同之氣體。作為第 2 氮化劑(第 2 氮化氣體)，除 NH₃ 氣體以外，可使用具有與上述第 2 氮化劑相同之分子結構、即材料相同之氣體。作為惰性氣體，除 N₂ 氣體以外，例如可使用上述稀有氣體。

【0104】

(沖洗及大氣壓恢復)

於上述成膜處理完成之後，打開閥 243c、243d，自氣體供給管 232c、232d 之各者向處理室 201 內供給 N₂ 氣體，且自排氣管 231 排出。N₂ 氣體作為沖洗氣體發揮作用。藉此，處理室 201 內被沖洗，從而殘留於處理室 201 內之氣體或反應副生成物自處理室 201 內被去除(沖洗)。其後，處理室 201 內之氛圍被置換為惰性氣體(惰性氣體置換)，處理室 201 內之壓力恢復至常壓(大氣壓恢復)。

【0105】

(晶舟卸載及晶圓卸除)

藉由晶舟升降機 115 使密封蓋 219 下降，而使反應管 203 之下端開口打開。繼而，將處理完畢之晶圓 200 以支持於晶舟 217 之狀態自反應管 203 之下端搬出至反應管 203 之外部(晶舟卸載)。處理完畢之晶圓 200 自晶舟 217 被取出(晶圓卸除)。

【0106】**(3)本實施形態之效果**

根據本實施形態，可獲得以下所示之 1 種或數種效果。

【0107】 (a)藉由在步驟 2 中使初始膜 210a 電漿氮化，而能夠使自 SiO 膜 200a 擴散並被吸取至初始膜 210a 中之 O 自初始膜 210a 脫離。結果，能夠將初始膜 210a 改質為不含 O 之第 1SiN 膜 210b。

【0108】 (b)藉由使包含 Si-N 鍵之初始膜 210a 電漿氮化並改質為第 1SiN 膜 210b，而能夠使第 1SiN 膜 210b 成為與藉由使 SiO 膜 200a 電漿氮化而改質之膜等相比包含較多 Si-N 鍵之膜。包含較多 Si-N 鍵之膜以更確實地阻擋 O 之擴散之方式發揮作用。結果，能夠防止於步驟 3 中 O 被再次吸取至第 1SiN 膜 210b，又，防止 O 向第 2SiN 膜 210c 擴散，藉此，能夠將該膜設為不含 O 之膜。

【0109】 (c)根據該等內容，能夠於在表面形成有 SiO 膜 200a 之晶圓 200 上形成不具有界面過渡層之不含 O 之 SiN 膜(第 1SiN 膜 210b 與第 2SiN 膜 210c 之積層膜)。而且，即便於將該膜(積層膜)之膜厚設定為 30 Å 左右之情況下，亦能夠將該膜製成對 HF 之耐受度等優異之優質膜。

【0110】 (d)於步驟 1、3 中在非電漿之氛圍下進行成膜處理，僅於步驟 2 之改質處理中使用電漿，藉此，能夠將對晶圓 200 或處理室 201 內之構件等造成之電漿損害抑制於最小限度。即，根據本實施形態，與於電漿氛圍下進行步驟 1~3 之全部之情況相比，能夠減少晶圓 200 等受到之損害。

【0111】 (e)於步驟 1、3 中，非同時地進行 HCDS 氣體之供給與 NH₃ 氣體之供給，藉此，可使該等氣體於適當地產生氣相反應或

表面反應之條件下適當地對反應作出貢獻。結果，能夠分別提高形成於晶圓 200 上之膜之階梯覆蓋性、膜厚控制性。又，可避免處理室 201 內之過剩之氣相反應，且亦能夠抑制微粒之產生。

【0112】(f)上述效果亦可於使用除 HCDS 氣體以外之氣體作為第 1、第 2 原料之情況下或使用除 NH_3 氣體以外之氣體作為第 1、第 2 氮化劑或電漿改質氣體之情況下同樣地獲得。

【0113】又，上述效果並不限定於使用具有相同分子結構(化學結構)之氣體(材料相同之氣體)作為第 1、第 2 原料之情況，於使用具有不同分子結構之氣體(材料不同之氣體)之情況下，亦可同樣地獲得。例如即便於使用 HCDS 氣體作為第 1 原料且使用 MCS 氣體作為第 2 原料之情況下，亦可獲得上述效果。

【0114】又，上述效果並不限定於使用具有相同分子結構(化學結構)之氣體(材料相同之氣體)作為第 1、第 2 氮化劑之情況，於使用具有不同分子結構之氣體(材料不同之氣體)之情況下，亦可同樣地獲得。例如即便於使用 NH_3 氣體作為第 1 氮化劑且使用 N_2H_4 氣體作為第 2 氮化劑之情況下，亦可獲得上述效果。

【0115】

(4)變形例

本實施形態中之成膜順序並不限定於圖 4、圖 10(a)～圖 10(c)所示之態樣，亦可如以下所示之變形例般進行變更。

【0116】

(變形例 1)

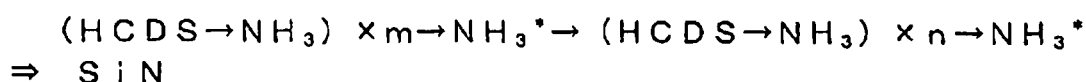
若於氮化膜之成膜處理完成之後將基板暴露於大氣中，則存在於氮化膜中之上層部分、即氮化膜之表面附近，大氣中之 O 被吸取

之情況。圖 9(a)係表示於在基板上形成 SiN 膜之後，將該基板於常溫下暴露於大氣中時，O 被氮化膜之上層吸取之情況之圖。與上述界面過渡層同樣地，該含有 O 之氮化層係組成與將要形成於基板上之膜(不含 O 之氮化膜)不同之層，可能成為使形成於基板上之膜對氟化氫(HF)之耐受度等降低之因素。因此，亦將含有 O 之表面之氮化層稱為劣化層(表面劣化層)或過渡層(表面過渡層)。表面過渡層有時亦於成膜處理完成後之常溫下形成。

【0117】產生 O 吸取之範圍、即表面過渡層之厚度為 30 Å 左右。因此，若將形成於含 O 膜上之氮化膜之膜厚設為 30 Å 左右，則存在所形成之膜之大部分被表面過渡層佔據或膜整體成為含有 O 之氮化膜之情況。圖 9(b)係表示氮化膜之大部分被表面過渡層佔據之情況之圖。如此，存在如下情況：表面過渡層所佔據之比例較大之氮化膜與不含 O 之氮化膜相比，對 HF 之耐受度等大幅降低。

【0118】為了解決上述問題，於本變形例中，如圖 5、圖 11(a)～圖 11(d)所示，於在第 1SiN 膜 210b 上形成第 2SiN 膜 210c 之後，使第 2SiN 膜 210c 之表面電漿氮化，藉此進行將該膜之表面改質之步驟。自初始膜 210a 之形成至第 2SiN 膜 210c 之形成為止之處理程序、處理條件可設為與圖 4 所示之成膜順序之步驟 1～3 之處理程序、處理條件相同。將第 2SiN 膜 210c 之表面改質之步驟之處理程序、處理條件可設為與圖 4 所示之成膜順序之步驟 2 之處理程序、處理條件相同。再者，本變形例之成膜順序可如下般表述。

【0119】



【0120】於本變形例中，亦可獲得與圖 4 所示之成膜順序相同

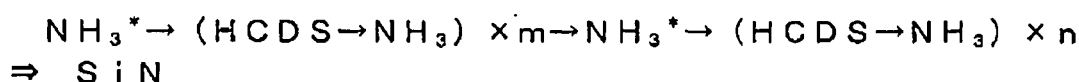
之效果。又，藉由使成膜完成後之第 2SiN 膜 210c 之表面電漿氮化並改質，而能夠將該表面設為相較改質前之表面為 N 富含之面、即具有更多 Si-N 鍵之面。藉此，於將成膜處理完成後之晶圓 200 暴露於大氣中時，能夠防止表面過渡層之形成。

【0121】

(變形例 2)

如圖 6、圖 12(a)～圖 12(d)所示，亦可於形成初始膜 210a 之步驟 1 之前使 SiO 膜 200a 之表面電漿氮化，藉此進行將該膜之表面改質為氮化層(SiN 層或 SiON 層)之步驟。將 SiO 膜 200a 之表面改質之步驟之處理程序、處理條件可設為與圖 4 所示之成膜順序之步驟 2 之處理程序、處理條件相同。自初始膜 210a 之形成至第 2SiN 膜之形成為止之處理程序、處理條件可設為與圖 4 所示之成膜順序之步驟 1～3 之處理程序、處理條件相同。再者，本變形例之成膜順序可如下般表述。

【0122】



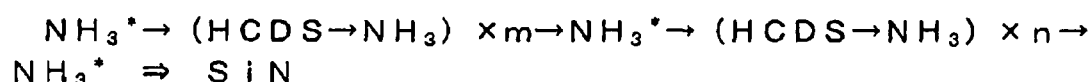
【0123】於本變形例中，亦可獲得與圖 4 所示之成膜順序相同之效果。又，於進行步驟 1 之前，預先使 SiO 膜 200a 之表面電漿氮化並改質，藉此，能夠使形成於該表面之 SiN 層或 SiON 層(包含 Si-N 鍵之層)作為防止 O 擴散之阻擋層發揮作用。藉此，能夠抑制步驟 1 中之 O 向初始膜 210a 之擴散，結果，能夠更確實地防止界面過渡層之形成。

【0124】

(變形例 3)

如圖 7、圖 13(a)～圖 13(d)所示，亦可將上述變形例 1、2 組合。即，亦可於形成初始膜 210a 之步驟 1 之前，使 SiO 膜 200a 之表面電漿氮化，藉此，進行將該膜之表面改質為 SiN 膜或 SiON 層之步驟；又，於形成第 2SiN 膜 210c 之後，使第 2SiN 膜 210c 之表面電漿氮化，藉此進行將該膜之表面改質之步驟。本變形例之處理程序、處理條件可設為與圖 4 所示之成膜順序、變形例 1、2 之處理程序、處理條件相同。再者，本變形例之成膜順序可如下般表述。

【0125】



【0126】於本變形例中，亦可獲得與圖 4 所示之成膜順序及變形例 1、2 相同之效果。再者，根據本變形例，能夠更確實地防止界面過渡層、表面過渡層之形成。

【0127】

(變形例 4)

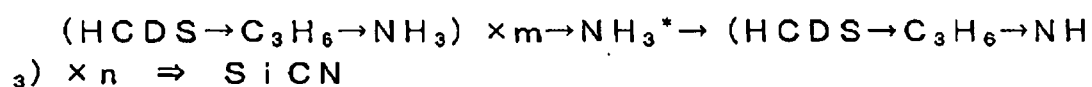
亦可將步驟 1、2 設為 1 組合並重複既定次數(2 次以上)之該組合，藉此形成第 1SiN 膜 210b，其後，藉由進行步驟 3 而形成第 2SiN 膜 210c。本變形例之各步驟中之處理程序、處理條件可設為與圖 4 所示之成膜順序之步驟 1～3 之處理程序、處理條件相同。於本變形例中，亦可獲得與圖 4 所示之成膜順序相同之效果。又，可使高密度地包含 Si-N 鍵之第 1SiN 膜 210b 之膜厚增加，藉此，亦能夠進一步提高利用第 1SiN 膜 210b 對 O 之阻擋作用，從而更確實地防止界面過渡層之形成。

【0128】

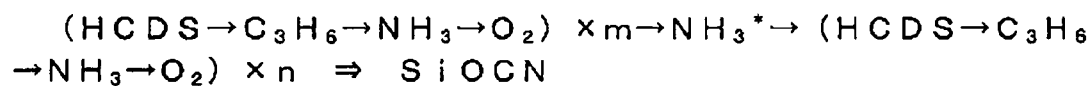
(變形例 5~11)

亦可根據以下所示之成膜順序(依序為變形例 5~11)，於晶圓 200 上即 SiO 膜 200a 上形成碳氮化矽膜(SiCN 膜)、碳氮氧化矽膜(SiOCN 膜)、氮氧化矽膜(SiON 膜)、碳氮硼化矽膜(SiBCN 膜)、氮化矽硼膜(SiBN 膜)、碳氮化硼膜(BCN 膜)、氮化硼膜(BN 膜)。

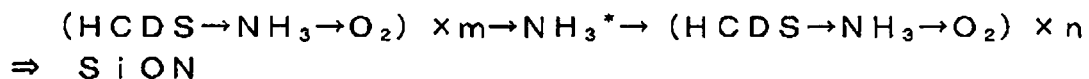
【0129】



【0130】



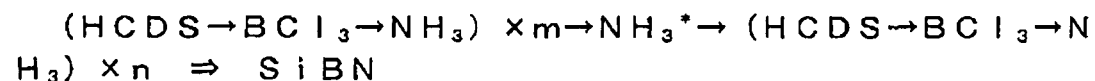
【0131】



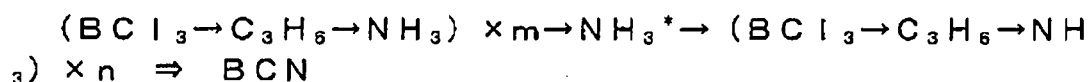
【0132】



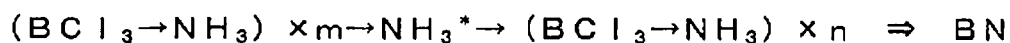
【0133】



【0134】



【0135】



【0136】根據該等變形例，亦可獲得與上述實施形態相同之效

果。即，於實施上述變形例 5~11 之成膜順序時，能夠防止分別形成含 O 之 SiCN 層、O 富含之 SiOCN 層、O 富含之 SiON 層、含 O 之 SiBCN 層、含 O 之 SiBN 層、含 O 之 BCN 層、含 O 之 BN 層作為界面過渡層。

【0137】再者，於對晶圓 200 供給 C_3H_6 氣體之步驟中，將利用 MFC241b 進行控制之 C_3H_6 氣體之供給流量設為例如 100~10000 sccm 之範圍內之流量。將處理室 201 內之壓力設為例如 1~5000 Pa、較佳為 1~4000 Pa 之範圍內之壓力。又，處理室 201 內之 C_3H_6 氣體之分壓係設為例如 0.01~4950 Pa 之範圍內之壓力。對晶圓 200 供給 C_3H_6 氣體之時間、即氣體供給時間(照射時間)係設為例如 1~200 秒、較佳為 1~120 秒、更佳為 1~60 秒之範圍內之時間。其他處理條件係設為例如與圖 4 所示之成膜順序之子步驟 1b 相同之處理條件。作為含 C 氣體，除 C_3H_6 氣體以外，例如可使用乙炔(C_2H_2)氣體、乙烯(C_2H_4)氣體等碳化氫系氣體。

【0138】於對晶圓 200 供給 O_2 氣體之步驟中，將利用 MFC241b 進行控制之 O_2 氣體之供給流量設為例如 100~10000 sccm 之範圍內之流量。將處理室 201 內之壓力設為例如 1~4000 Pa、較佳為 1~3000 Pa 之範圍內之壓力。又，將處理室 201 內之 O_2 氣體之分壓設為例如 0.01~3950 Pa 之範圍內之壓力。將對晶圓 200 供給 O_2 氣體之時間、即氣體供給時間(照射時間)設為例如 1~120 秒、較佳為 1~60 秒之範圍內之時間。其他處理條件係設為例如與圖 4 所示之成膜順序之子步驟 1b 相同之處理條件。作為含 O 氣體，除 O_2 氣體以外，例如可使用水蒸氣(H_2O 氣體)、一氧化氮(NO)氣體、一氧化二氮(N_2O)氣體、二氧化氮(NO_2)氣體、一氧化碳(CO)氣體、二氧化碳

(CO₂)氣體、臭氧(O₃)氣體、H₂ 氣體 + O₂ 氣體、H₂ 氣體 + O₃ 氣體等含 O 氣體。

【0139】於對晶圓 200 供給 BCl₃ 氣體之步驟中，將利用 MFC241b 進行控制之 BCl₃ 氣體之供給流量設為例如 100~10000 sccm 之範圍內之流量。將處理室 201 內之壓力設為例如 1~2666 Pa、較佳為 67~1333 Pa 之範圍內之壓力。處理室 201 內之 BCl₃ 氣體之分壓係設為例如 0.01~2640 Pa 之範圍內之壓力。對晶圓 200 供給 BCl₃ 氣體之時間、即氣體供給時間(照射時間)係設為例如 1~120 秒、較佳為 1~60 秒之範圍內之時間。其他處理條件係設為例如與圖 4 所示之成膜順序之子步驟 1b 相同之處理條件。作為含 B 氣體，除 BCl₃ 氣體以外，可使用單氯硼烷(BClH₂)氣體、二氯硼烷(BCl₂H)氣體、三氟硼烷(BF₃)氣體、三溴硼烷(BBr₃)氣體、及二硼烷(B₂H₆)氣體等。

【0140】

<本發明之其他實施形態>

以上，具體地說明了本發明之實施形態。然而，本發明並不限定於上述實施形態，亦可於不脫離其主旨之範圍內進行各種變更。

【0141】例如，於上述實施形態中，對在同一處理室內連續地進行步驟 1 至步驟 3 之例、即就地(in-situ)進行該等步驟之例進行了說明，但本發明並不限定於此種態樣。例如，形成初始膜之步驟 1 與將初始膜改質為第 1SiN 膜之步驟 2 既可於同一處理室內就地進行，亦可於不同處理室內異地(ex-situ)進行。

【0142】但是，將初始膜改質為第 1SiN 膜之步驟 2 與於第 1SiN 膜上形成第 2SiN 膜之步驟 3 較佳為就地進行而非異地進行。

其原因在於，若異地進行該等步驟，則存在如下情況，即，於在大氣中搬送晶圓時，O 被第 1SiN 膜之表面吸取，而於所形成之 SiN 膜(第 1SiN 膜與第 2SiN 膜之積層膜)中夾有含 O 層。

【0143】又，如上述變形例 2、3 般，於在形成初始膜之步驟 1 之前進行使晶圓(基底)之表面電漿氮化之步驟之情況下，該等步驟較佳為就地進行而非異地進行。其原因在於，若異地進行該等步驟，則存在如下情況，即，於在大氣中搬送晶圓時，O 被經改質之晶圓(基底)之表面吸取，而於所形成之 SiN 膜(第 1SiN 膜與第 2SiN 膜之積層膜)之下層附近形成含 O 層。

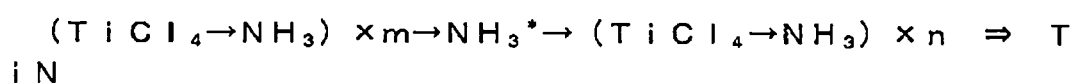
【0144】又，例如，於上述實施形態中，對一併形成之 SiN 膜作為第 1 氮化膜、第 2 氮化膜之例、即於步驟 1、2 與步驟 3 中形成同一種類之氮化膜之例進行了說明，但本發明並不限定於此種態樣。例如，亦可於步驟 1、2 中形成 SiN 膜，於步驟 3 中形成 SiCN 膜、SiBN 膜、SiBCN 膜、SiON 膜中之任一種膜。即，亦可於步驟 1、2 與步驟 3 中形成不同種類之氮化膜。但是，較佳為於步驟 1、2 與步驟 3 中形成同一種類之氮化膜。

【0145】又，例如，對在上述實施形態之步驟 1、3 中進行既定次數之依序供給原料氣體、反應氣體(氮化劑)之循環之例進行了說明。本發明並不限定於此種態樣，原料氣體、反應氣體之供給程序亦可顛倒。即，亦可於供給反應氣體之後供給原料氣體。藉由改變供給程序，能夠使所形成之薄膜之膜質或組成比變化。又，於如變形例 5～11 般使用數種反應氣體之情況下，可任意地變更該等反應氣體之供給程序。藉由改變反應氣體之供給程序，能夠使所形成之膜之膜質或組成比變化。

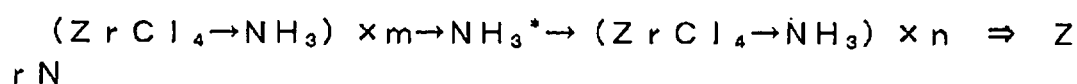
【0146】將藉由圖 4 所示之成膜順序或各變形例之方法而形成之矽系絕緣膜用作側壁間隔件，藉此，能夠提供漏電流較少且加工性優異之元件形成技術。又，藉由將上述矽系絕緣膜用作蝕刻終止層，而能夠提供加工性優異之元件形成技術。又，根據圖 4 所示之成膜順序，由於僅於一部分之步驟中使用電漿，故而亦能夠適於例如雙圖案化技術(DPT，Double Patterning Technology)之自對準雙圖案化(SADP，Self-aligned Double Patterning)膜等顧慮電漿損害之步驟。

【0147】即便於在基板上形成含有鈦(Ti)、鋯(Zr)、鈦(Hf)、鉭(Ta)、鈮(Nb)、鉬(Mo)、鎢(W)等金屬元素之氮化膜、即金屬系之氮化膜之情況下，亦可較佳地應用上述成膜順序。例如，可使用四氯化鈦(TiCl_4)氣體、四氯化鋯(ZrCl_4)氣體、四氯化鈦(HfCl_4)氣體、四氯化鉭(TaCl_5)氣體、五氯化鈮(NbCl_5)氣體、五氯化鉬(MoCl_5)氣體、六氟化鎢(WF_6)氣體作為原料氣體，藉由以下所示之成膜順序，於在表面形成有含 O 膜之基板上形成 TiN 膜、ZrN 膜、HfN 膜、TaN 膜、NbN 膜、MoN 膜、WN 膜。

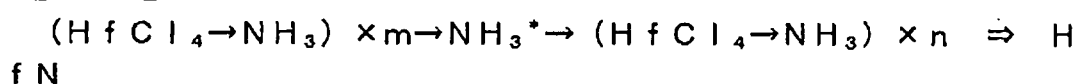
【0148】



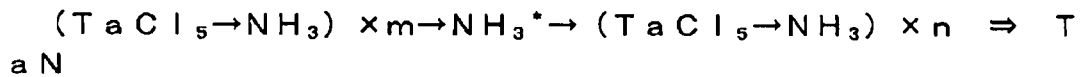
【0149】



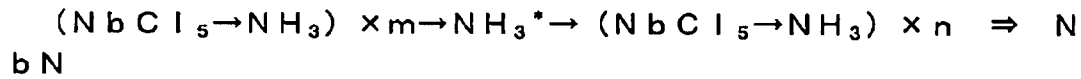
【0150】



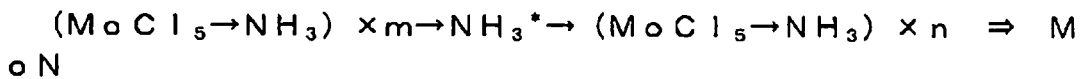
【0151】



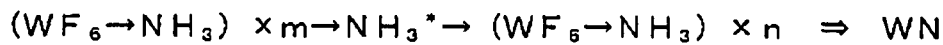
【0152】



【0153】



【0154】



【0155】此時之處理程序、處理條件可設為例如與上述實施形態或變形例相同之處理程序、處理條件。即便於該等情況下，亦可獲得與上述實施形態或變形例相同之效果。

【0156】即，本發明可較佳地應用於形成含有半導體元素或金屬元素之氮化膜之情況。

【0157】用於該等各種薄膜之形成之製程配方(記載有基板處理之處理程序或處理條件等之程式)較佳為根據基板處理之內容(形成之薄膜之膜種、組成比、膜質、膜厚、處理程序、處理條件等)而分別個別地準備(準備數個)。以下，亦將製程配方簡稱為配方。而且，較佳為於開始基板處理時，根據基板處理之內容自數個配方中適當選擇合適之配方。具體而言，較佳為經由電氣通信線路或記錄有該配方之記錄媒體(外部記憶裝置 123)，將根據基板處理之內容而個別地準備之數個配方預先儲存(安裝)於基板處理裝置所具備之記憶裝置 121c 內。而且，較佳為於開始基板處理時，基板處理裝置所具備之 CPU121a 自儲存於記憶裝置 121c 內之數個配方中根

據基板處理之內容而適當選擇合適之配方。藉由以此方式構成，能夠利用 1 台基板處理裝置通用地且再現性良好地形成各種膜種、組成比、膜質、膜厚之薄膜。又，能夠減輕操作員之操作負擔(處理程序或處理條件等輸入負擔等)，從而能夠避免操作失誤並且迅速地開始基板處理。

【0158】上述製程配方並不限定於新製成之情況，例如亦可藉由變更已安裝於基板處理裝置之既存之配方而準備。於變更配方之情況下，亦可經由電氣通信線路或記錄有該配方之記錄媒體將變更後之配方安裝於基板處理裝置。又，亦可操作既存之基板處理裝置所具備之輸入輸出裝置 122，而直接變更已安裝於基板處理裝置之既存之配方。

【0159】於上述實施形態中，對使用一次處理數片基板之批次式基板處理裝置形成薄膜之例進行了說明。本發明並不限定於上述實施形態，例如，亦可較佳地應用於使用一次處理 1 片或數片基板之單片式基板處理裝置形成薄膜之情況。又，於上述實施形態中，對使用具有熱壁型處理爐之基板處理裝置形成薄膜之例進行了說明。本發明並不限定於上述實施形態，亦可較佳地應用於使用具有冷壁型處理爐之基板處理裝置形成薄膜之情況。於該等情況下，處理程序、處理條件亦可設為例如與上述實施形態相同之處理程序、處理條件。

【0160】例如於使用具備圖 15(a)所示之處理爐 302 之基板處理裝置形成膜之情況下，亦可較佳地應用本發明。處理爐 302 具備：處理容器 303，其形成處理室 301；作為氣體供給部之簇射頭 303s，其將氣體呈簇射狀供給至處理室 301 內；支持台 317，其將 1 片或

數片晶圓 200 以水平姿勢支持；旋轉軸 355，其自下方支持支持台 317；以及加熱器 307，其設置於支持台 317。於簇射頭 303s 之進氣口(氣體導入口)，連接有供給上述原料氣體之氣體供給埠 332a、及供給上述反應氣體之氣體供給埠 332b。於氣體供給埠 332a，連接有與上述實施形態之原料氣體供給系統相同之氣體供給系統。於氣體供給埠 332b，連接有作為使上述反應氣體電漿激發並供給之激發部之遠程電漿單元(電漿生成裝置)339b、及與上述實施形態之反應氣體供給系統相同之氣體供給系統。於簇射頭 303s 之排氣口(氣體排出口)，設置有將氣體呈簇射狀供給至處理室 301 內之氣體分散板。簇射頭 303s 設置於與搬入至處理室 301 內之晶圓 200 之表面對向(相向)之位置。於處理容器 303，設置有負責處理室 301 內排氣之排氣埠 331。於排氣埠 331，連接有與上述實施形態之排氣系統相同之排氣系統。

【0161】又，例如，於使用具備圖 15(b)所示之處理爐 402 之基板處理裝置形成膜之情況下，亦可較佳地應用本發明。處理爐 402 具備：處理容器 403，其形成處理室 401；支持台 417，其將 1 片或數片晶圓 200 以水平姿勢支持；旋轉軸 455，其自下方支持支持台 417；燈加熱器 407，其朝向處理容器 403 內之晶圓 200 進行光照射；以及石英窗 403w，其使燈加熱器 407 之光透過。於處理容器 403，連接有供給上述原料氣體之氣體供給埠 432a、及作為供給上述反應氣體之氣體供給部之氣體供給埠 432b。於氣體供給埠 432a，連接有與上述實施形態之原料氣體供給系統相同之氣體供給系統。於氣體供給埠 432b，連接有上述遠程電漿單元 339b、及與上述實施形態之反應氣體供給系統相同之氣體供給系統。氣體供給埠 432a、

432b 分別設置於搬入至處理室 401 內之晶圓 200 之端部之側方、即不與搬入至處理室 401 內之晶圓 200 之表面對向之位置。於處理容器 403，設置有將處理室 401 內排氣之排氣埠 431。於排氣埠 431，連接有與上述實施形態之排氣系統相同之排氣系統。

【0162】於使用該等基板處理裝置之情況下，亦能以與上述實施形態或變形例相同之順序、處理條件進行成膜，且可獲得與上述實施形態或變形例相同之效果。

【0163】又，上述實施形態或變形例等可適當組合而使用。又，此時之處理條件係可設為例如與上述實施形態相同之處理條件。

[實施例]

【0164】以下，對印證於上述實施形態或變形例中獲得之效果之實驗結果進行說明。

【0165】使用圖 1 所示之基板處理裝置，根據圖 4 所示之成膜順序，實施於在表面形成有 SiO 膜之晶圓上形成 SiN 膜之處理而製成樣本 1。於形成初始膜、第 2SiN 膜之步驟 1、3 中，分別使用 HCDS 氣體作為原料氣體，使用 NH₃ 氣體作為氮化氣體。於將初始膜改質而形成第 1SiN 膜之步驟 2 中，使用電漿激發之 NH₃ 氣體作為電漿改質氣體。各步驟中之處理條件係設為上述實施形態中所記載之處理條件範圍內之條件。

【0166】又，使用圖 1 所示之基板處理裝置，根據圖 4 所示之成膜順序，實施於在表面形成有 SiO 膜之晶圓上形成 SiN 膜之處理而製成樣本 2。於步驟 1、3 中，分別使用 HCDS 氣體作為原料氣體，使用 NH₃ 氣體作為氮化氣體。於步驟 2 中，使用電漿激發之

N_2 氣體作為電漿改質氣體。各步驟中之處理條件係設為與製成樣本 1 時之處理條件相同。

【0167】又，使用圖 1 所示之基板處理裝置，根據與圖 4 所示之成膜順序之步驟 1、3 相同之處理程序，實施於在表面形成有 SiO 膜之晶圓上形成 SiN 膜之處理而製成樣本 3。使用 HCDS 氣體作為原料氣體，使用 NH_3 氣體作為氮化氣體。不進行初始膜之改質。處理條件係設為與製成樣本 1 時之步驟 1、3 相同之處理條件。

【0168】繼而，對各樣本中之 SiN 膜之各者測定蝕刻耐受度(耐加工性)。圖 14 係表示使用濃度為 1% 之 HF 水溶液對各樣本中之 SiN 膜進行蝕刻時之濕式蝕刻速率(WER 之深度方向分佈)之圖。圖 14 之縱軸表示 SiN 膜之蝕刻速率($\text{\AA}/\text{min}$)。圖 14 之橫軸表示 SiO 膜與 SiN 膜之合計厚度($\text{\AA}$)。 SiO 膜與 SiN 膜之界面之橫軸存在於 $10(\text{\AA})$ 之位置。圖中之▲記號表示樣本 1，■記號表示樣本 2，◆記號表示樣本 3。

【0169】根據圖 14，可知於橫軸 $10 \sim 25 \text{ \AA}$ 之範圍(自界面起 $15 \text{ \AA}$ 以下之範圍)中，由樣本 1、2 形成之 SiN 膜之蝕刻速率小於由樣本 3 形成之 SiN 膜之蝕刻速率。認為其原因在於，樣本 1、2 之 SiN 膜相較於樣本 3 之 SiN 膜，界面附近之 O 濃度較低。即，認為於樣本 1、2 中，經電漿氮化之初始膜(第 1 SiN 膜)阻擋 O 之擴散，藉此， O 向 SiN 膜之擴散(界面過渡層之形成)被抑制。又，亦可知由樣本 1 形成之 SiN 膜之蝕刻速率有小於由樣本 2 形成之 SiN 膜之蝕刻速率之傾向。即，使用經相對而言氮化力較強之電漿激發後之 NH_3 氣體進行初始膜之改質，藉此，能夠更加提高初始膜之改質效果，結果，可進一步抑制 O 向 SiN 膜之擴散。

【0170】

<本發明之較佳之態樣>

以下，附註本發明之較佳之態樣。

【0171】

(附註 1)

根據本發明之一態樣，提供一種半導體裝置之製造方法或基板處理方法，其具有如下步驟：

對在表面形成有含氧膜之基板供給第 1 原料及第 1 氮化劑，而於上述含氧膜上形成初始膜；

藉由使上述初始膜電漿氮化，而將上述初始膜改質為第 1 氮化膜；以及

對上述基板供給第 2 原料及第 2 氮化劑，而於上述第 1 氮化膜上形成第 2 氮化膜。

【0172】

(附註 2)

如附註 1 之方法，較佳為，

上述初始膜為含有氧之氮化膜(氮氧化膜)。

即，於形成上述初始膜時，於上述初始膜中，作為基底之上述含氧膜中所含有之氧被吸取，而上述初始膜成為含有氧之氮化膜(氮氧化膜)。亦將該初始膜稱作劣化層或過渡層。

【0173】

(附註 3)

如附註 1 或 2 之方法，較佳為，

上述第 2 氮化膜係形成為成為上述第 1 氮化膜之厚度以上之厚

度。

【0174】

(附註 4)

如附註 1 至 3 中任一項之方法，較佳為，

上述第 2 氮化膜係形成為較上述第 1 氮化膜厚。

【0175】

(附註 5)

如附註 1 至 4 中任一項之方法，較佳為，

於形成上述初始膜之步驟中，進行第 1 既定次數之第 1 循環，
該第 1 循環係非同時地(交替地)進行對上述基板供給上述第 1 原料
之步驟、及對上述基板供給上述第 1 氮化劑之步驟。

【0176】

(附註 6)

如附註 5 之方法，較佳為，

於形成上述第 2 氮化膜之步驟中，進行第 2 既定次數之第 2 循
環，該第 2 循環係非同時地(交替地)進行對上述基板供給第 2 原料
之步驟、及對上述基板供給上述第 2 氮化劑之步驟。

【0177】

(附註 7)

如附註 6 之方法，較佳為，

使上述第 2 既定次數多於上述第 1 既定次數。

即，使上述第 2 循環之實施次數多於上述第 1 循環之實施次數。

【0178】

(附註 8)

如附註 1 至 7 中任一項之方法，較佳為，
將上述初始膜之厚度設為 0.8 nm(8 Å)以上且 1.5 nm(15 Å)以下。

【0179】

(附註 9)

如附註 1 至 8 中任一項之方法，較佳為，
將上述初始膜之厚度設為 1.0 nm(10 Å)以上且 1.2 nm(12 Å)以下。

【0180】

(附註 10)

如附註 1 至 9 中任一項之方法，較佳為，
進而具有使上述第 2 氮化膜之表面電漿氮化(藉此使上述第 2 氮化膜之表面改質)之步驟。

【0181】

(附註 11)

如附註 1 至 10 中任一項之方法，較佳為，
進而具有於形成上述初始膜之前使上述含氧膜之表面電漿氮化(藉此使上述含氧膜之表面改質為氮化層)之步驟。

【0182】

(附註 12)

如附註 1 至 11 中任一項之方法，較佳為，
於進行上述電漿氮化時，對上述基板供給已電漿激發之上述第 1 氮化劑或上述第 2 氮化劑。

【0183】

(附註 13)

如附註 1 至 12 中任一項之方法，較佳為，

上述第 1 原料具有與上述第 2 原料相同之分子結構(化學結構)。

即，上述第 1 原料與上述第 2 原料材料相同。

【0184】

(附註 14)

如附註 1 至 13 中任一項之方法，較佳為，

上述第 1 氮化劑具有與上述第 2 氮化劑相同之分子結構(化學結構)。

即，上述第 1 氮化劑與上述第 2 氮化劑材料相同。

【0185】

(附註 15)

根據本發明之另一態樣，提供一種基板處理裝置，其具有：

處理室，其收容基板；

原料供給系統，其對上述處理室內之基板供給第 1 原料、第 2 原料；

氮化劑供給系統，其對上述處理室內之基板供給第 1 氮化劑、第 2 氮化劑；

電漿激發部，其使上述第 1 氮化劑或上述第 2 氮化劑被電漿激發；以及

控制部，其構成為控制上述原料供給系統、上述氮化劑供給系統、及上述電漿激發部，以使其等進行如下處理：於在上述處理室內收容有在表面形成有含氧膜之基板之狀態下，對上述基板供給上述第 1 原料及上述第 1 氮化劑，而於上述含氧膜上形成初始膜；對

上述基板供給經電漿激發之上述第 1 氮化劑或上述第 2 氮化劑，而使上述初始膜電漿氮化，藉此將上述初始膜改質為第 1 氮化膜；以及對上述基板供給上述第 2 原料及上述第 2 氮化劑，而於上述第 1 氮化膜上形成第 2 氮化膜。

【0186】

(附註 16)

根據本發明之又一態樣，提供一種程式或記錄有該程式之電腦可讀取之記錄媒體，該程式係使電腦執行如下程序：

對在表面形成有含氧膜之基板供給第 1 原料及第 1 氮化劑，而於上述含氧膜上形成初始膜；

藉由使上述初始膜電漿氮化，而將上述初始膜改質為第 1 氮化膜；

對上述基板供給第 2 原料及第 2 氮化劑，而於上述第 1 氮化膜上形成第 2 氮化膜。

【符號說明】

【0187】

115	晶舟升降機
121	控制器(控制部)
121a	CPU
121b	RAM
121c	記憶裝置
121d	I/O 埠
121e	內部匯流排
122	輸入輸出裝置

123	外部記憶裝置
200	晶圓(基板)
200a	SiO 膜(含氧膜)
200b	第 1SiN 膜
201	處理室
202、302、402	處理爐
203	反應管
207、307	加熱器
210a	初始膜
210b	第 1SiN 膜(第 1 氮化膜)
210c	第 2SiN 膜(第 2 氮化膜)
217	晶舟
218	隔熱板
219	密封蓋
220	O 形環
224	電漿生成區域
231	排氣管
232a~232d	氣體供給管
237	緩衝室
241a~241d	MFC
243a~243d	閥
244	APC 閥
245	壓力感測器
246	真空泵

249a、249b	噴嘴
250a～250c	氣體供給孔
255	旋轉軸
263	溫度感測器
267	旋轉機構
269、270	棒狀電極
272	整合器
273	高頻電源
275	電極保護管
301、401	處理室
303、403	處理容器
303s	簇射頭
317、417	支持台
331、431	排氣埠
332a、332b、432a、432b	氣體供給埠
339b	遠程電漿單元(電漿生成裝置)
355、455	旋轉軸
403w	石英窗
407	燈加熱器

發明摘要

※ 申請案號：105100933

※ 申請日：105/01/13

※ I P C 分類：
H01J 37/32 (2006.01)
H01L 21/02 (2006.01)
C23C 16/50 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

半導體裝置之製造方法、基板處理裝置及記錄媒體

【中文】

本發明之課題在於提高形成於基板上之氮化膜之組成之控制性或膜質等。

本發明具有如下步驟：對在表面形成有含氧膜之基板供給第 1 原料及第 1 氮化劑，而於含氧膜上形成初始膜；藉由使初始膜電漿氮化，而將初始膜改質為第 1 氮化膜；以及對基板供給第 2 原料及第 2 氮化劑，而於第 1 氮化膜上形成第 2 氮化膜。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 4 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

申請專利範圍

申請專利範圍替換本

1. 一種半導體裝置之製造方法，其具有如下步驟：

對在表面形成有含氧膜之基板供給第 1 原料及第 1 氮化劑，而於上述含氧膜上形成屬於含有氧之氮化膜之初始膜；

藉由使上述初始膜電漿氮化，而將上述初始膜改質為第 1 氮化膜；以及

對上述基板供給第 2 原料及第 2 氮化劑，而於上述第 1 氮化膜上形成具有上述第 1 氮化膜之厚度以上之厚度的第 2 氮化膜。

2. 如請求項 1 之半導體裝置之製造方法，其中，上述第 1 氮化膜係較上述初始膜含有更多 Si-N 鍵結且不含氧之氮化膜。

3. 如請求項 1 之半導體裝置之製造方法，其中，上述第 1 氮化膜係阻擋氧由上述含氧膜朝向上述第 2 氮化膜擴散之膜。

4. 如請求項 1 之半導體裝置之製造方法，其中，上述第 2 氮化膜係形成為較上述第 1 氮化膜厚。

5. 如請求項 1 之半導體裝置之製造方法，其中，於形成上述初始膜之步驟中，進行第 1 既定次數之第 1 循環，該第 1 循環係非同時地進行對上述基板供給上述第 1 原料之步驟、及對上述基板供給上述第 1 氮化劑之步驟。

6. 如請求項 5 之半導體裝置之製造方法，其中，於形成上述第 2 氮化膜之步驟中，進行第 2 既定次數之第 2 循環，該第 2 循環係非同時地進行對上述基板供給上述第 2 原料之步驟、及對上述基板供給上述第 2 氮化劑之步驟。

7. 如請求項 6 之半導體裝置之製造方法，其中，使上述第 2 既定次數多於上述第 1 既定次數。

8. 如請求項 1 之半導體裝置之製造方法，其中，將上述初始膜之厚度設為 0.8 nm 以上且 1.5 nm 以下。

9. 如請求項 1 之半導體裝置之製造方法，其中，將上述初始膜之厚度設為 1.0 nm 以上且 1.2 nm 以下。

10. 如請求項 1 之半導體裝置之製造方法，其進而具有使上述第 2 氮化膜之表面電漿氮化之步驟。

11. 如請求項 10 之半導體裝置之製造方法，其進而具有於使上述第 2 氮化膜之表面電漿氮化後，將上述基板暴露於大氣中之步驟。

12. 如請求項 10 之半導體裝置之製造方法，其中，經電漿氮化之上述第 2 氮化膜之表面，係阻擋氧由大氣中朝向上述第 2 氮化膜擴散之層。

13. 如請求項 1 之半導體裝置之製造方法，其中，將上述形成初始膜之步驟、及將上述初始膜改質為上述第 1 氮化膜之步驟設為 1 組合，反覆進行該組合既定次數之後，進行上述形成第 2 氮化膜之步驟。

14. 如請求項 1 之半導體裝置之製造方法，其進而具有於形成上述初始膜之前使上述含氧膜之表面電漿氮化之步驟。

15. 如請求項 1 之半導體裝置之製造方法，其中，於進行上述電漿氮化時，對上述基板供給已電漿激發之上述第 1 氮化劑或上述第 2 氮化劑。

16. 如請求項 1 之半導體裝置之製造方法，其中，上述第 1 原料具有與上述第 2 原料相同之分子結構，上述第 1 氮化劑具有與上述第 2 氮化劑相同之分子結構。

17. 如請求項 1 之半導體裝置之製造方法，其係於同一處理室內

進行將上述初始膜改質為第 1 氮化膜之步驟、及上述於第 1 氮化膜上形成第 2 氮化膜之步驟。

18. 如請求項 14 之半導體裝置之製造方法，其係於同一處理室內進行使上述含氧膜之表面電漿氮化之步驟、及形成上述初始膜之步驟。

19. 一種基板處理裝置，其具有：

處理室，其收容基板；

原料供給系統，其對上述處理室內之基板供給第 1 原料、第 2 原料；

氮化劑供給系統，其對上述處理室內之基板供給第 1 氮化劑、第 2 氮化劑；

電漿激發部，其使上述第 1 氮化劑或上述第 2 氮化劑被電漿激發；以及

控制部，其構成為控制上述原料供給系統、上述氮化劑供給系統、及上述電漿激發部，以使其等進行如下處理：於在上述處理室內收容有在表面形成有含氧膜之基板之狀態下，對上述基板供給上述第 1 原料及上述第 1 氮化劑，而於上述含氧膜上形成屬於含有氧之氮化膜之初始膜；對上述基板供給已電漿激發之上述第 1 氮化劑或上述第 2 氮化劑，而使上述初始膜電漿氮化，藉此將上述初始膜改質為第 1 氮化膜；以及對上述基板供給上述第 2 原料及上述第 2 氮化劑，而於上述第 1 氮化膜上形成具有上述第 1 氮化膜之厚度以上之厚度的第 2 氮化膜。

20. 一種電腦可讀取之記錄媒體，其記錄有使電腦執行如下程序之程式：

對在表面形成有含氧膜之基板供給第 1 原料及第 1 氮化劑，而於上述含氧膜上形成屬於含有氧之氮化膜之初始膜；

藉由使上述初始膜電漿氮化，而將上述初始膜改質為第 1 氮化膜；以及

對上述基板供給第 2 原料及第 2 氮化劑，而於上述第 1 氮化膜上形成具有上述第 1 氮化膜之厚度以上之厚度的第 2 氮化膜。

圖式

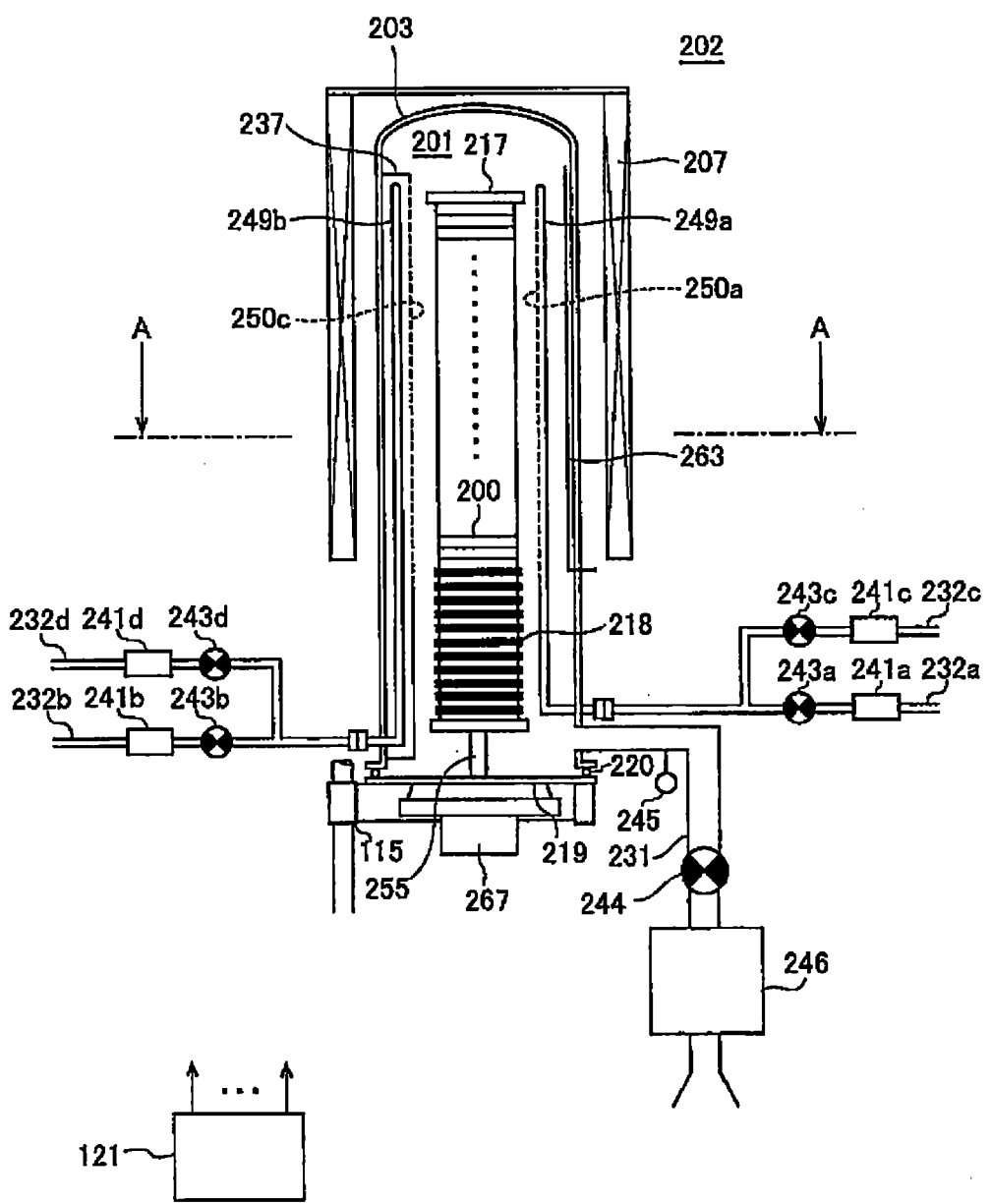


圖1

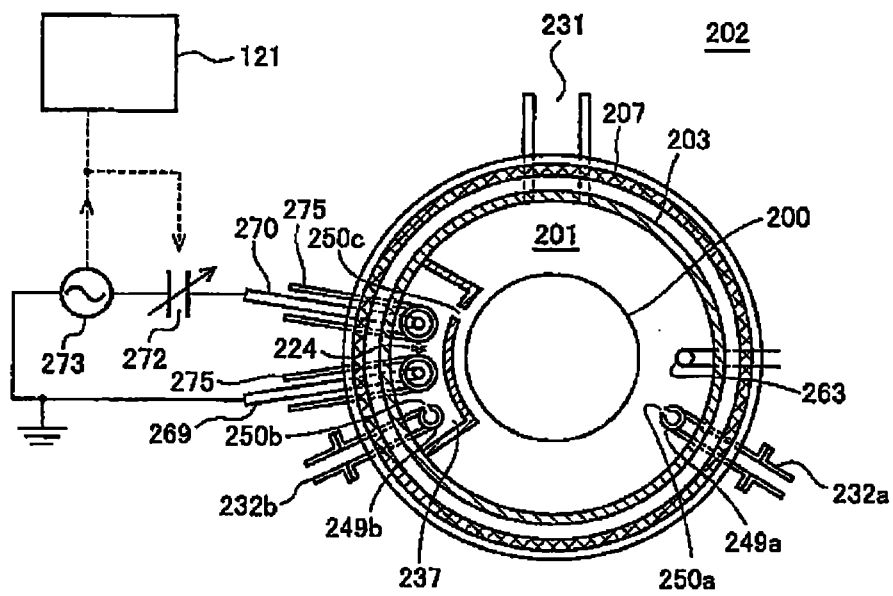


圖2

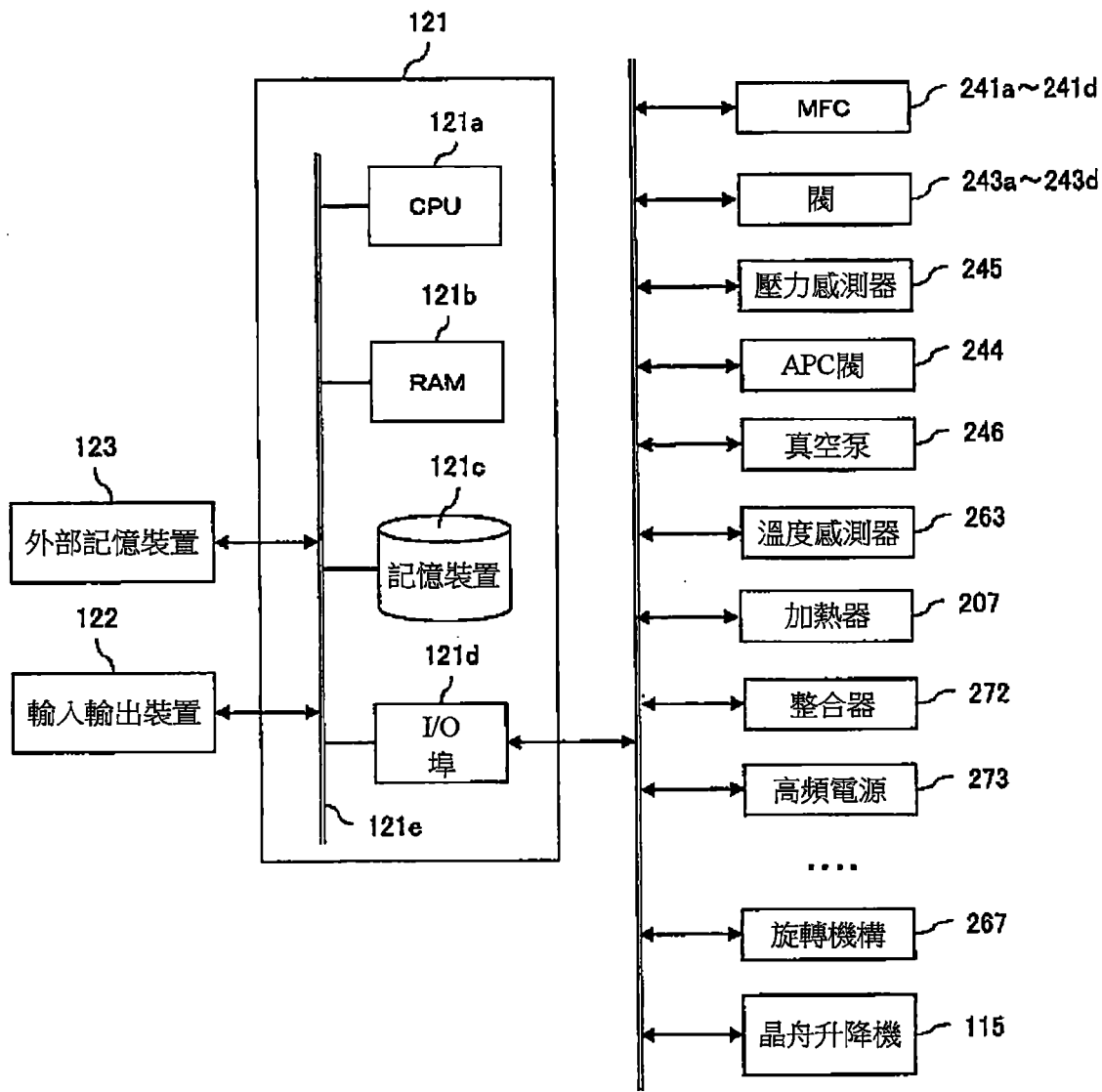


圖3

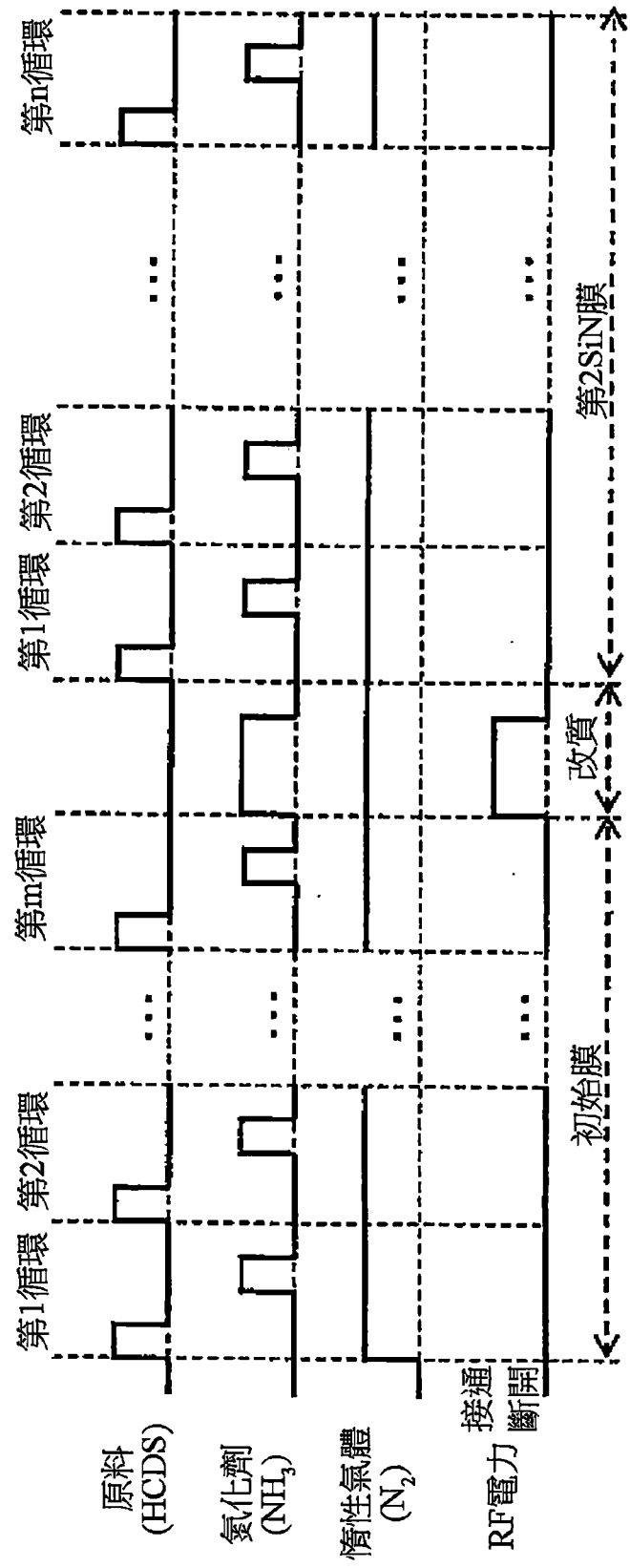


圖4

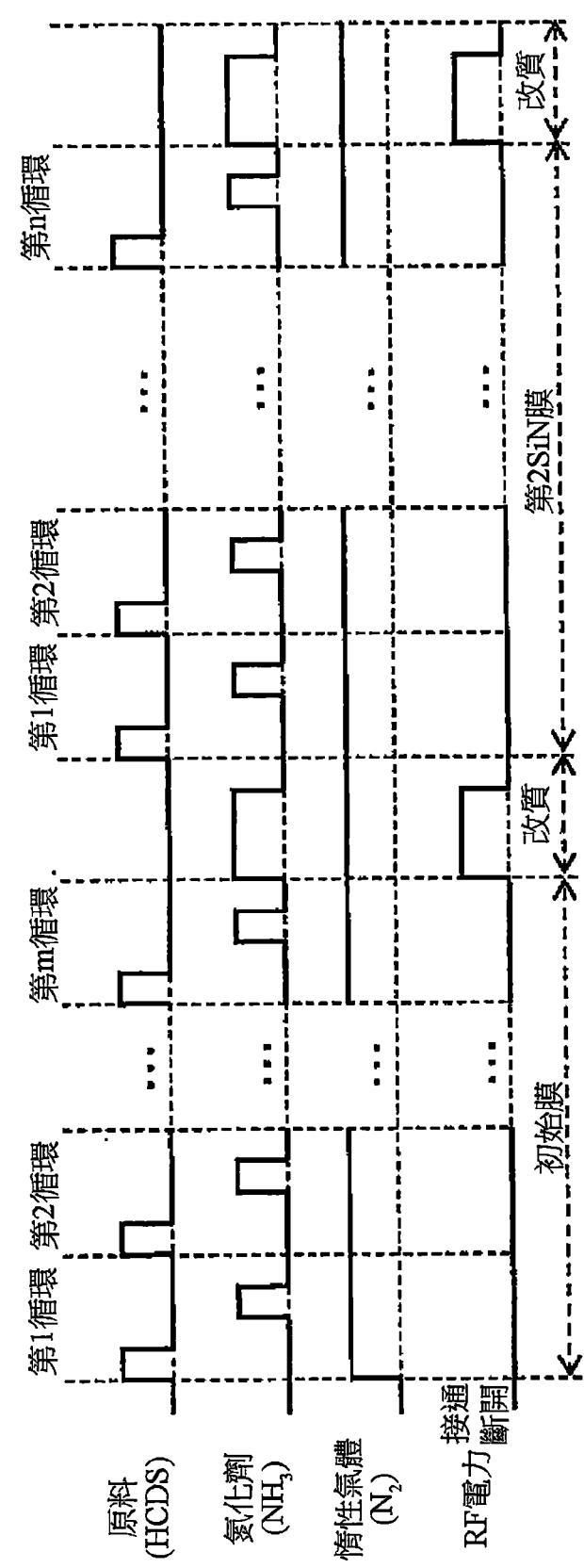


圖5

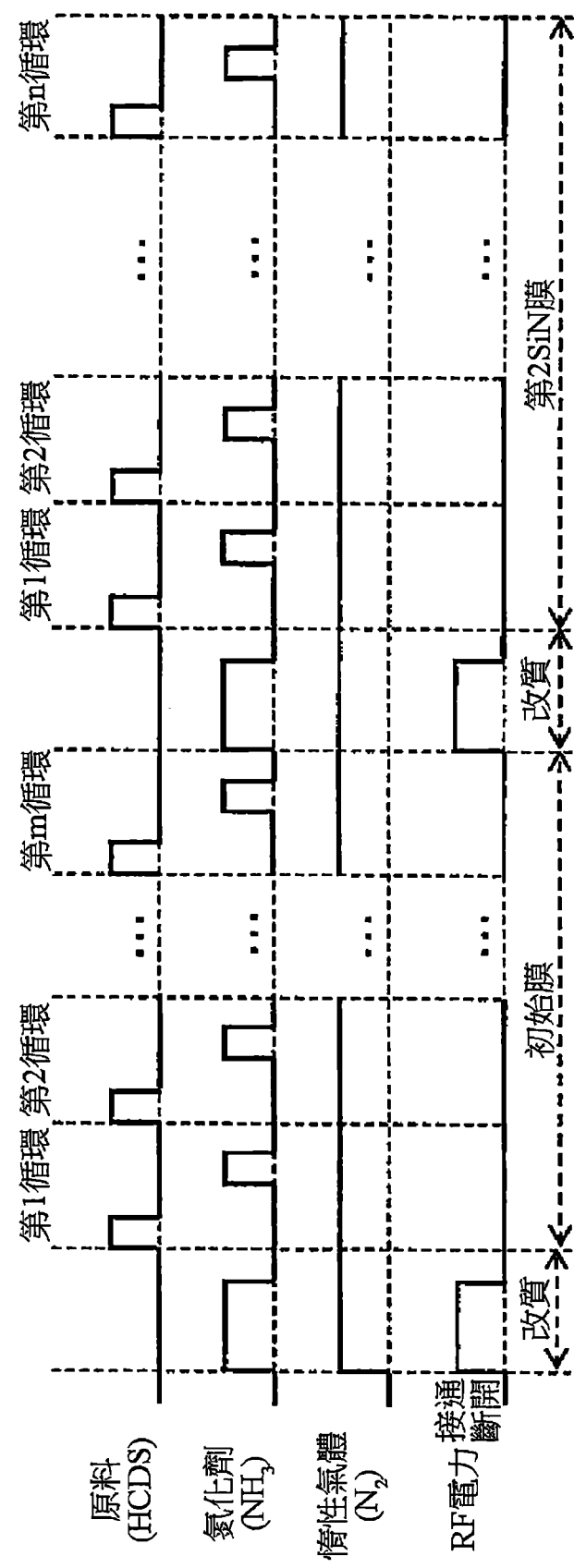


圖6

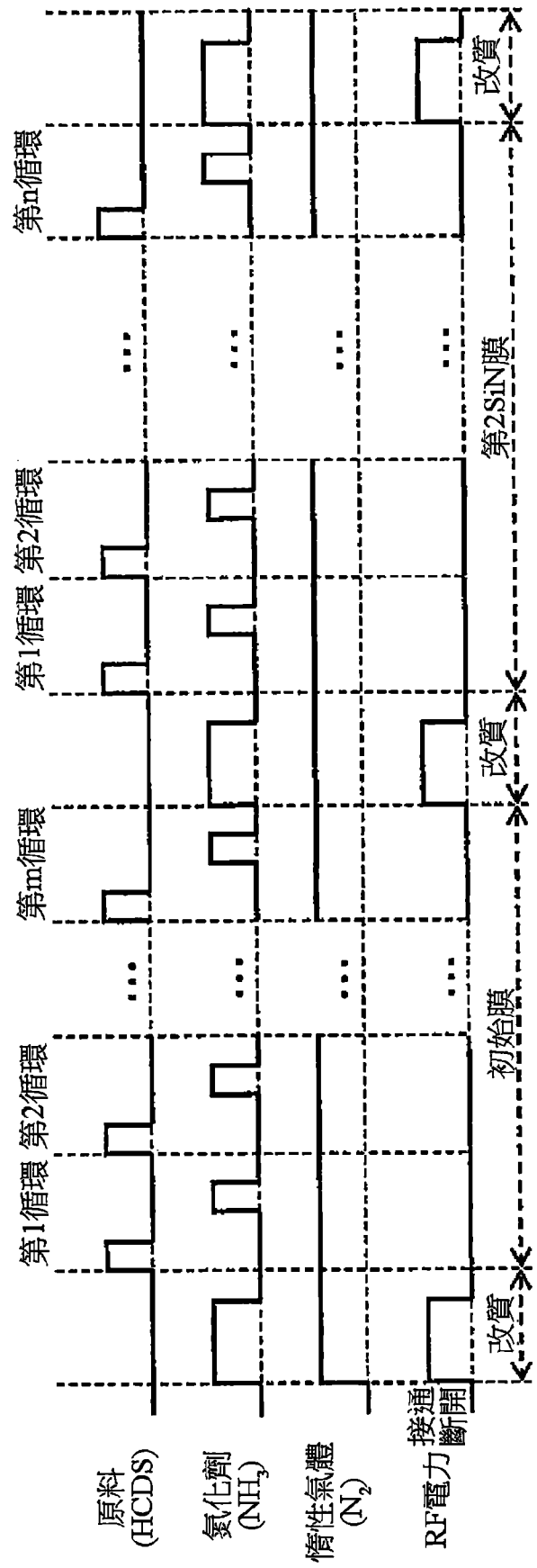


圖7

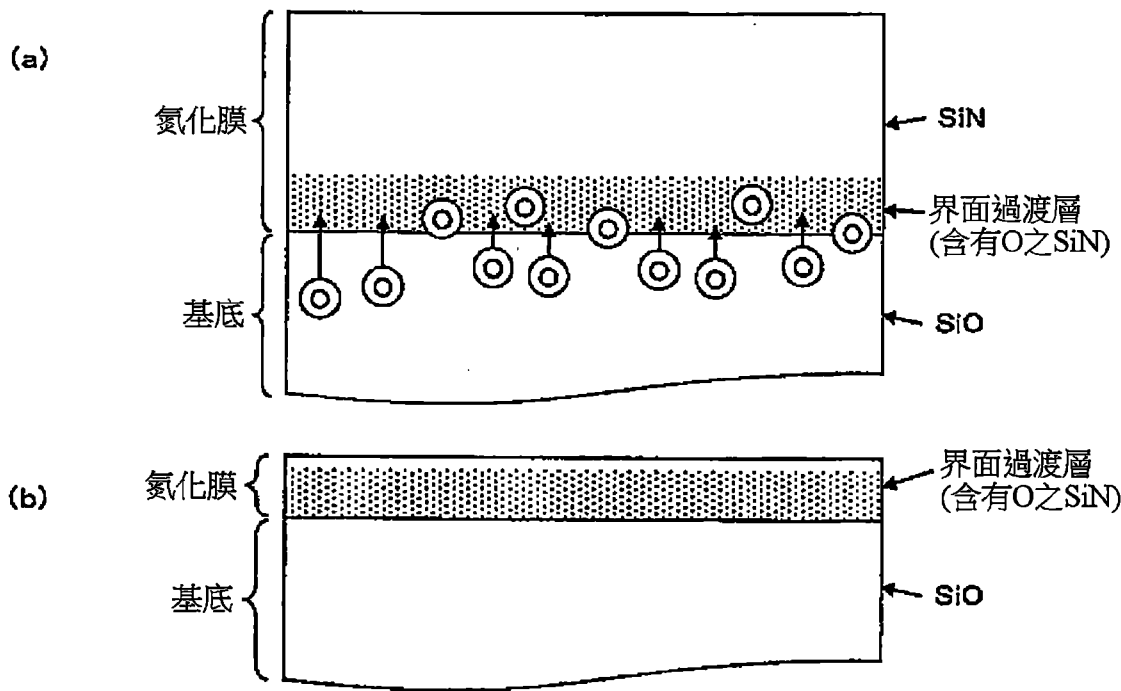


圖8

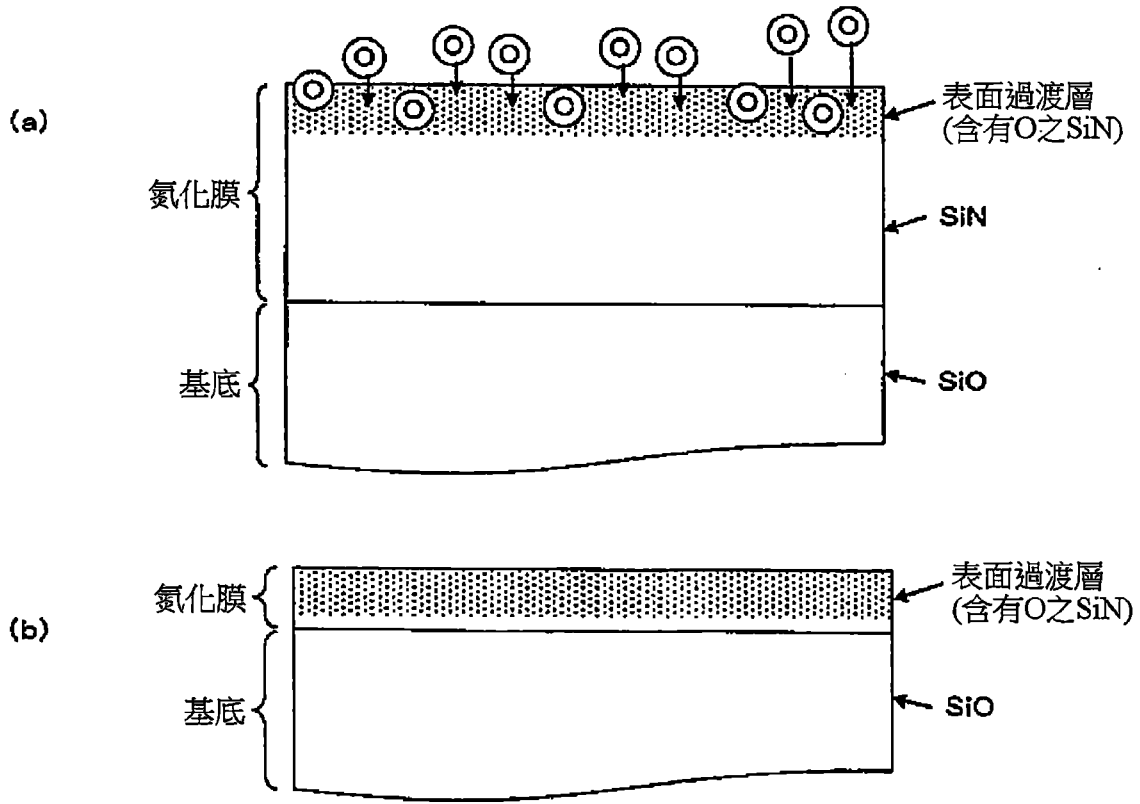


圖9

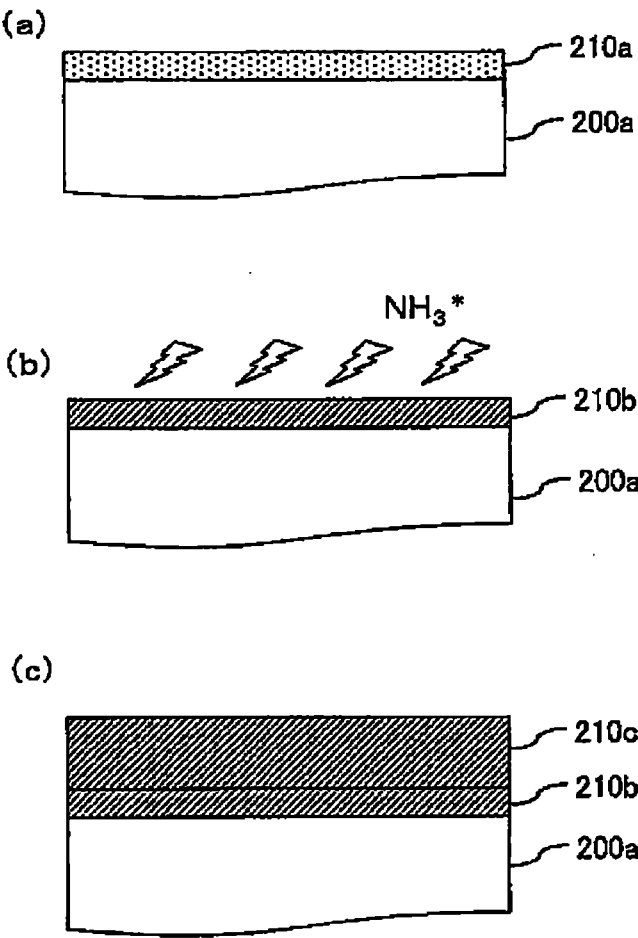


圖10

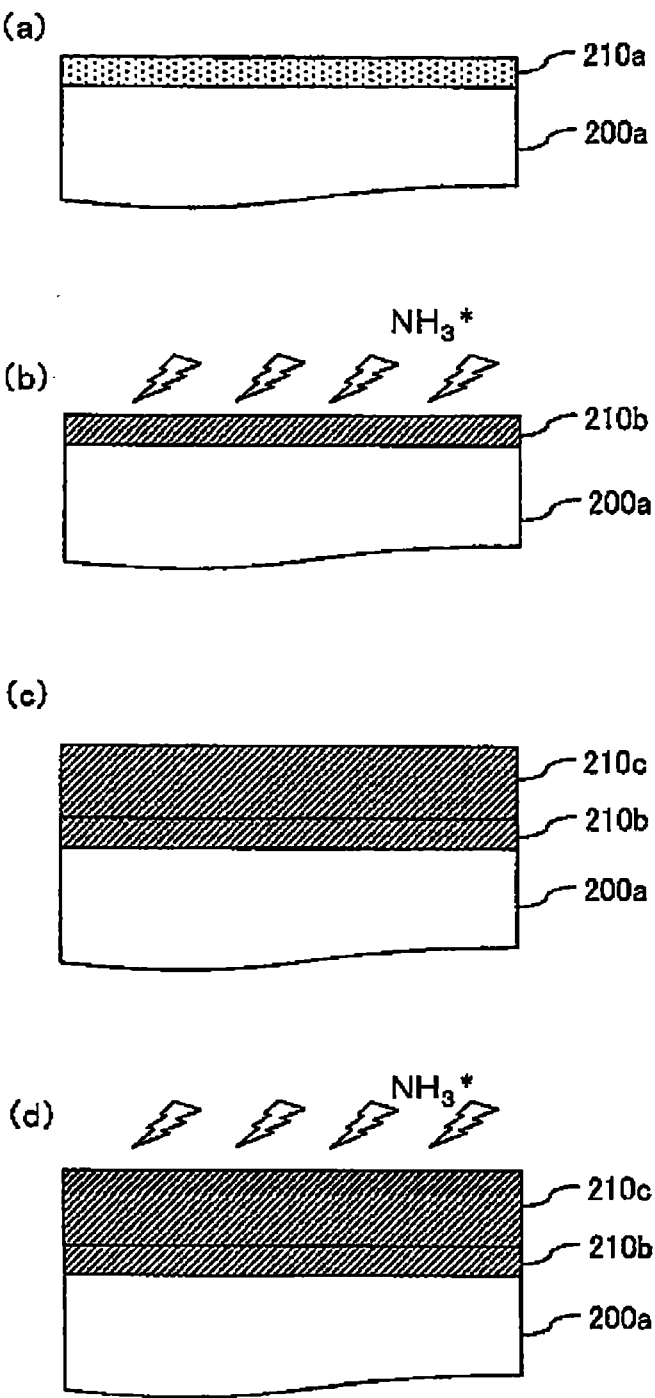


圖11

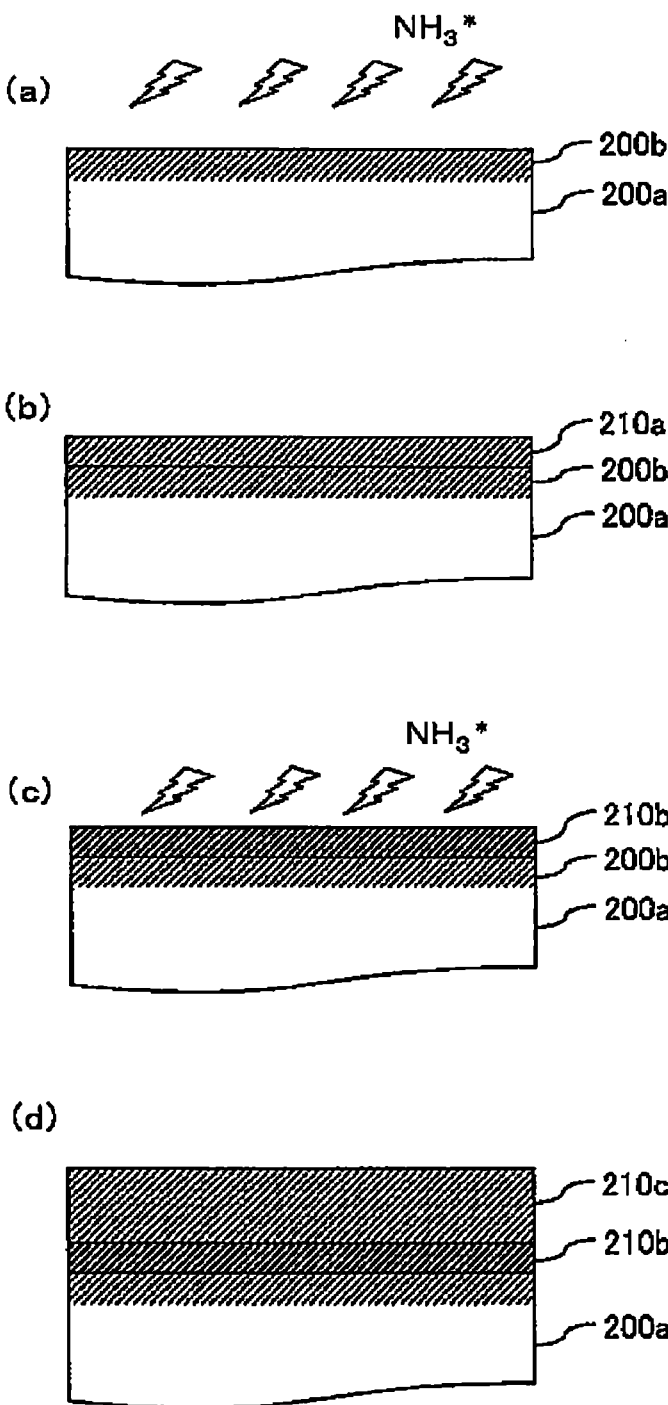


圖12

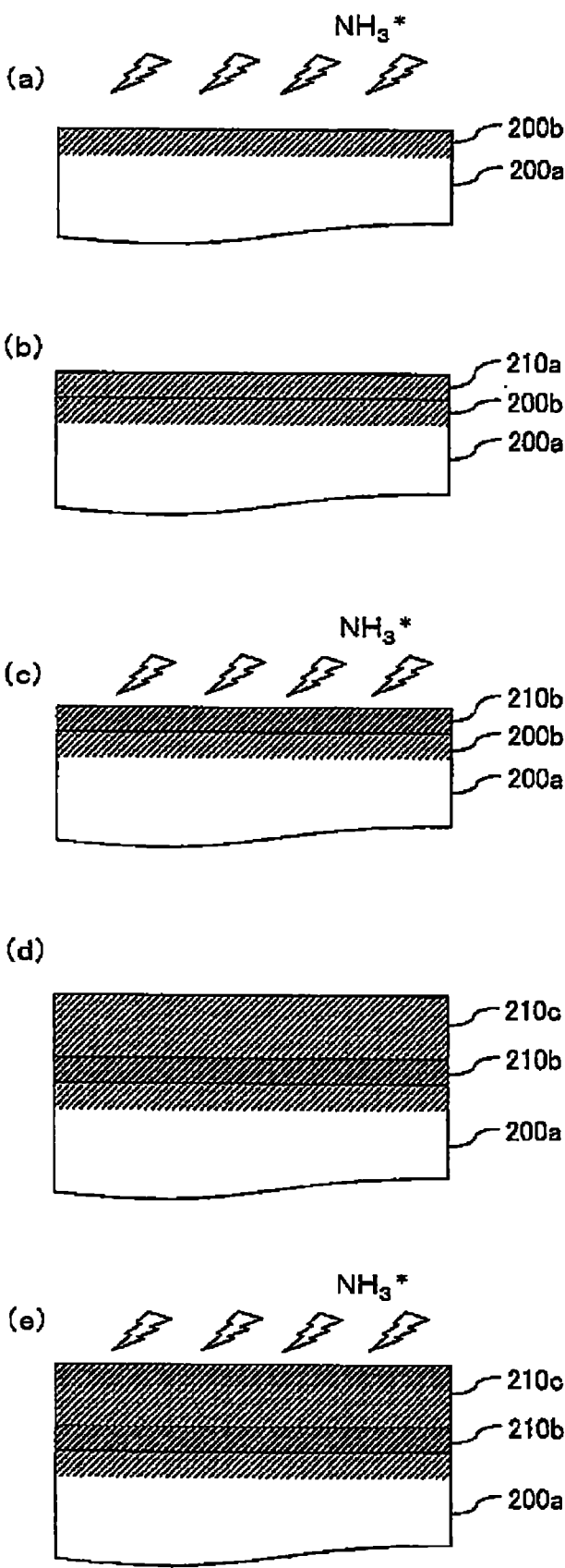
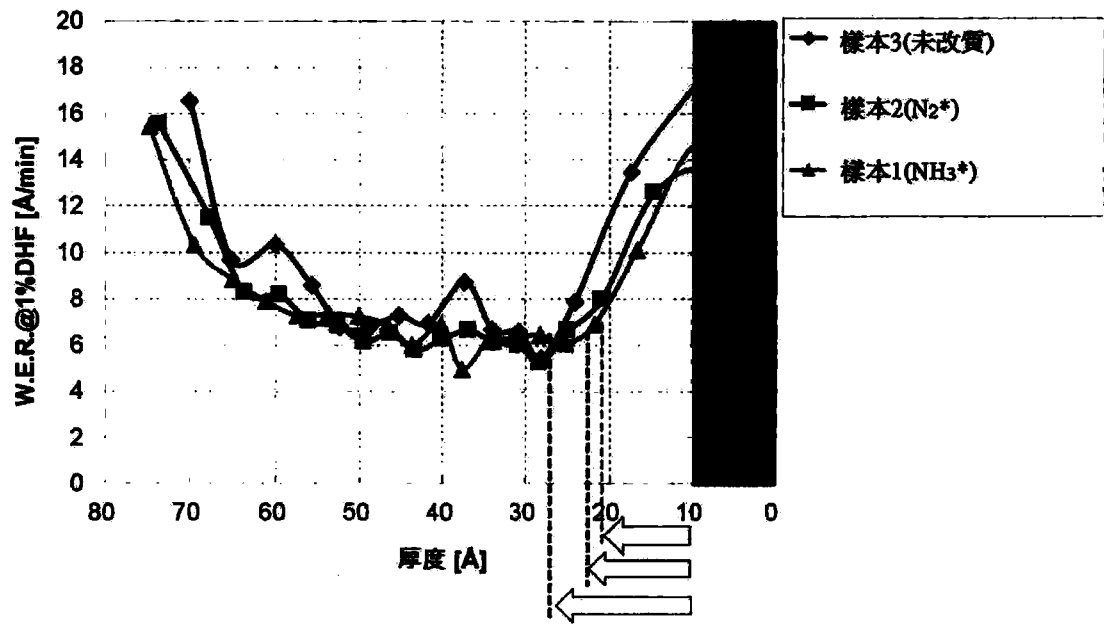
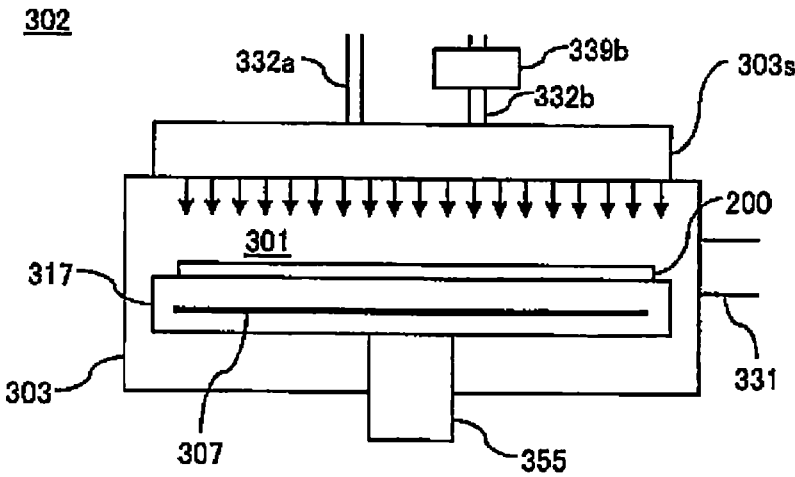


圖13

圖14



(a)



(b)

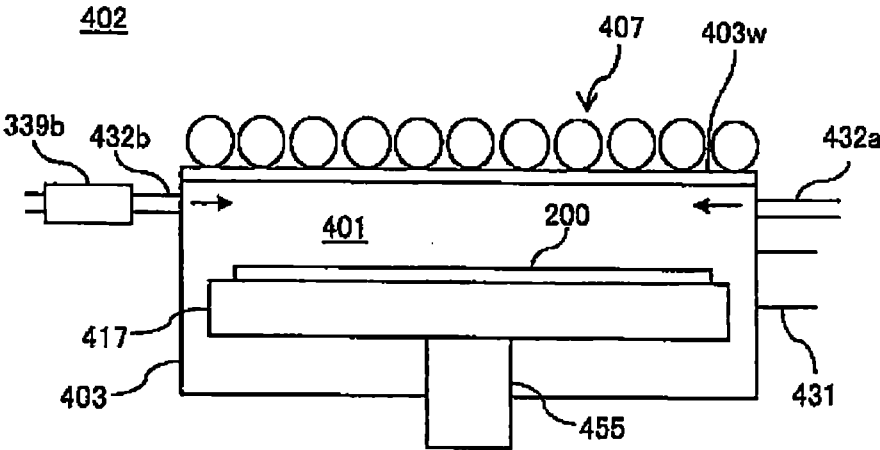


圖15