

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 9 月 19 日(19.09.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/137115 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/318 (2006.01) *C23C 16/50* (2006.01)
C23C 16/455 (2006.01) *H01L 21/31* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/056350
- (22) 国際出願日: 2013 年 3 月 7 日(07.03.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-058932 2012 年 3 月 15 日(15.03.2012) JP
- (71) 出願人: 東京エレクトロン株式会社(TOKYO ELECTRON LIMITED) [JP/JP]; 〒1076325 東京都港区赤坂五丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 辛川 孝行(KARAKAWA, Takayuki); 〒9813137 宮城県仙台市泉区大沢 3-2-1 東京エレクトロン技術研究所株式会社内 Miyagi (JP).
- (74) 代理人: 酒井 宏明(SAKAI, Hiroaki); 〒1006020 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号 霞が関ビルディング 酒井国際特許事務所 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: FILM FORMING PROCESS AND FILM FORMING APPARATUS

(54) 発明の名称: 成膜方法及び成膜装置

		OO		PP	QQ	RR	
AA	ステップ	1回目	...	m1回目	(m1+1)回目	...	(m1+m2)回目
CC	DCSガス供給	→	...	→		...	
DD	第1のバージガス供給	→	...	→		...	
EE	第1のガス供給	→	...	→	→	...	→
FF	第1のプラズマ供給	→	...	→	→	...	→
BB	第2のガス供給	→	...	→	→	...	→
GG	第2のプラズマ供給	HH →	...	→	→	...	→
II	第3のガス供給	→	...	→	→	...	→
JJ	第3のプラズマ供給	→	...	→	→	...	→
KK	第4のガス供給	→	...	→	→	...	→
LL	第4のプラズマ供給	→	...	→	→	...	→
MM	第2のバージガス供給	→	...	→	→	...	→
NN	処理時間	T11			T12		

AA	Step	JJ	Third feeding of plasma
BB	Process	KK	Fourth feeding of gas
CC	Feeding of DCS gas	LL	Fourth feeding of plasma
DD	First feeding of purge gas	MM	Second feeding of purge gas
EE	First feeding of gas	NN	Treatment time
FF	First feeding of plasma	OO	1st
GG	Second feeding of gas	PP	m1th
HH	Second feeding of plasma	QQ	(m1+1)th
II	Third feeding of gas	RR	(m1+m2)th

(57) Abstract: In a film forming apparatus (10), plasma-assisted ALD sequences are carried out to form a nitride film on a substrate (W) through the nitriding of the silicon (Si) resulting from dichlorosilane (DCS), and then the first to fourth gas-feeding processes and plasma-feeding processes are successively carried out as plasma-assisted post-treatment. The gas to be fed in the first to fourth gas-feeding processes in the plasma-assisted post-treatment is a modifier gas consisting of either a gas selected from among N₂, NH₃, Ar and H₂ or a mixed gas obtained by suitably mixing some of these gases. After the completion of the plasma-assisted ALD sequences, a plasma formed from the modifier gas is fed onto the nitride film on the substrate (W) to improve the film quality of the nitride film.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2013/137115 A1



成膜装置（１０）は、プラズマＡＬＤシーケンスを実行して基板ＷにＤＣＳのＳｉ成分の窒化膜を成膜後に、プラズマ後処理として、第１～第４のガス供給プロセス及びプラズマ供給プロセスを順次実行する。プラズマ後処理の第１～第４のガス供給プロセスで供給されるガスは、Ｎ２、ＮＨ３、Ａｒ、Ｈ２の何れかのガス、又は、これらのガスを適切に混合した混合ガスである改質ガスである。プラズマＡＬＤシーケンスを実行後に、基板Ｗの窒化膜に対して改質ガスのプラズマを供給することにより、基板Ｗ上に成膜された窒化膜の膜質を向上させる。

明 細 書

発明の名称：成膜方法及び成膜装置

技術分野

[0001] 本発明は、成膜方法及び成膜装置に関する。

背景技術

[0002] 従来から、シリコンウェハの基板の上に成膜する手法として、ラジカル反応を用いる原子層堆積法（ALD（Atomic Layer Deposition）法）や分子層堆積法（MLD（Molecular Layer Deposition）法）が知られている。ALD法やMLD法では、基板の表面に前駆体ガスを噴射することにより、前駆体ガスの原子又は分子を基板の表面に吸着させる。そして、基板の表面にパージガスを噴射することにより、基板の表面に過剰に化学的に吸着した原子又は分子を除去する。

[0003] そして、化学的に吸着した原子又は分子が除去された基板の表面に、反応ガスのプラズマを供給する。すると、基板の表面に吸着した前駆体ガスの原子又は分子と、プラズマにより生成した反応ガスの遊離基（ラジカル）とが反応し、シリコンウェハの基板の上に成膜される。

[0004] ALD法やMLD法では、上述の成膜ステップを繰り返し行うことにより、シリコンウェハの基板の上に、前駆体ガスの原子又は分子がラジカル反応した膜が所望の膜厚で堆積するように成膜される。例えば、前駆体ガスがDCS（Dichlorosilane、ジクロロシラン）で、反応ガスがN₂（窒素）である場合には、シリコンウェハの基板の上にシリコンの窒化膜が成膜される。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2011-210872号公報

特許文献2：特開2002-368084号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、上述の従来技術では、シリコンウェハの基板上に成膜したシリコン窒化膜の表面及び表面近傍の膜質が、表面下の膜中の膜質と比較して低下する。これは、シリコン窒化膜の表面が、成膜後に大気にさらされることにより酸化するためである。

[0007] そこで、本発明の一実施形態は、上述の問題に鑑みてなされ、シリコン窒化膜の膜質を向上させることを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の一実施形態の一側面では、基板の表面に成膜する成膜装置が実行する成膜方法であって、先ず、気密性を有する処理容器の内部に設けられた載置部に載置された基板の表面に、前駆体ガスを化学的に吸着させる。そして、処理容器の内部へ反応ガスを供給し、反応ガスのプラズマを生成し、基板の表面と、反応ガスのプラズマとを反応させる。そして、処理容器の内部へ、アンモニアガス、アルゴンガス、窒素ガス、水素ガスの何れかのガス又はアンモニアガス、アルゴンガス、窒素ガス、水素ガスを混合したガスである改質ガスを供給し、改質ガスのプラズマを生成し、基板の表面と、改質ガスのプラズマとを反応させる。

発明の効果

[0009] 本発明の一実施形態の一側面によれば、基板上に成膜されたシリコン窒化膜の膜質を向上させる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図1は、第1の実施形態に係る成膜装置を概略的に示す上面図である。

[図2]図2は、図1に示す成膜装置から処理容器の上部を取り除いた状態を示す平面図である。

[図3]図3は、図1及び図2のA-A線に沿った成膜装置の縦断面図である。

[図4]図4は、図3に向かって鉛直軸Xの左方の部分を拡大した成膜装置の縦断面図である。

[図5]図5は、図3に向かって鉛直軸Xの右方の部分を拡大した成膜装置の縦断面図である。

[図6]図6は、第1の実施形態に係る成膜処理の概要を示す図である。

[図7]図7は、第1の実施形態に係る成膜処理の詳細を示す図である。

[図8]図8は、第2の実施形態に係る成膜処理の概要を示す図である。

[図9]図9は、第2の実施形態に係る成膜処理の詳細を示す図である。

[図10]図10は、第3の実施形態に係る成膜装置の縦断面図である。

[図11]図11は、第3の実施形態に係る成膜処理の詳細を示す図である。

[図12]図12は、第4の実施形態に係る成膜処理の詳細を示す図である。

[図13]図13は、DHF処理時間と、膜厚との関係を示す図である。

[図14A]図14Aは、実施例1に係る実験レシピを示す図である。

[図14B]図14Bは、実施例1に係る実験レシピを示す図である。

[図14C]図14Cは、実施例1に係る実験レシピを示す図である。

[図15A]図15Aは、プラズマ後処理における圧力及びWERRの関係を示す図である。

[図15B]図15Bは、プラズマ後処理における圧力及び平均膜厚の関係を示す図である。

[図15C]図15Cは、プラズマ後処理におけるマイクロ波電力及びWERRの関係を示す図である。

[図15D]図15Dは、プラズマ後処理におけるマイクロ波電力及び平均膜厚の関係を示す図である。

[図16A]図16Aは、改質ガスがNH₃/N₂/Arである場合において、WERR及びプラズマ後処理時間の関係を示す図である。

[図16B]図16Bは、改質ガスがNH₃/N₂/Arである場合において、平均膜厚、膜厚均一性及びプラズマ後処理時間の関係を示す図である。

[図16C]図16Cは、改質ガスがNH₃/Arである場合において、WERR及びプラズマ後処理時間の関係を示す図である。

[図16D]図16Dは、改質ガスがNH₃/Arである場合において、平均膜厚、膜厚均一性及びプラズマ後処理時間の関係を示す図である。

[図16E]図16Eは、改質ガスがN₂/Arである場合において、WERR及

びプラズマ後処理時間の関係を示す図である。

[図16F]図16Fは、改質ガスが N_2/Ar である場合において、平均膜厚、膜厚均一性及びプラズマ後処理時間の関係を示す図である。

[図16G]図16Gは、改質ガスが Ar である場合において、 $WERR$ 及びプラズマ後処理時間の関係を示す図である。

[図16H]図16Hは、改質ガスが Ar である場合において、平均膜厚、膜厚均一性及びプラズマ後処理時間の関係を示す図である。

[図17A]図17Aは、プラズマ後処理による窒化膜の改質の深度を示す図である。

[図17B]図17Bは、 DHF 処理時間及び膜厚の関係を示す図である。

[図18A]図18Aは、実施例1に係る $Si_{2p_{3/2}}$ スペクトルの波形分離及び TOA の関係を示す図である。

[図18B]図18Bは、 TOA を説明する図である。

[図19A]図19Aは、実施例1に係る $Si-NH$ の $Si_{2p_{3/2}}$ スペクトルのピーク面積及び TOA の関係を示す図である。

[図19B]図19Bは、実施例1に係る $Si-H$ の $Si_{2p_{3/2}}$ スペクトルのピーク面積及び TOA の関係を示す図である。

[図19C]図19Cは、実施例1に係る $Si-OH$ の $Si_{2p_{3/2}}$ スペクトルのピーク面積及び TOA の関係を示す図である。

[図20]図20は、プラズマ後処理による $WERR$ の変化を示す図である。

[図21A]図21Aは、プラズマ後処理なしの場合における窒化膜の酸化の概要を示す図である。

[図21B]図21Bは、 NH_3/Ar プラズマ後処理ありの場合における窒化膜の未結合手の終端の概要を示す図である。

[図21C]図21Cは、 Ar プラズマ後処理ありの場合における窒化膜の未結合手の終端の概要を示す図である。

[図22A]図22Aは、プラズマ ALD シーケンス時のプラズマ供給時間を10secとした場合の比較サンプル及び実験サンプルそれぞれの $WERR_1$ 及

びWE R R 2の変化を示す図である。

[図22B]図22Bは、プラズマA L Dシーケンス時のプラズマ供給時間を30 s e cとした場合の比較サンプル及び実験サンプルそれぞれのWE R R 1及びWE R R 2の変化を示す図である。

[図22C]図22Cは、プラズマA L Dシーケンス時のプラズマ供給時間を60 s e cとした場合の比較サンプル及び実験サンプルそれぞれのWE R R 1及びWE R R 2の変化を示す図である。

[図23]図23は、プラズマA L Dシーケンス時のプラズマ供給時間及びWE R R 1及びWE R R 2の変化を示す図である。

[図24A]図24Aは、実施例2に係る実験レシピを示す図である。

[図24B]図24Bは、実施例2に係る実験レシピを示す図である。

[図25A]図25Aは、DC S吸着前処理におけるA rプラズマと、N 2プラズマとのWE R Rの比較を示す図である。

[図25B]図25Bは、DC S吸着前処理におけるA rプラズマと、N 2プラズマとの膜厚平均の比較を示す図である。

[図25C]図25Cは、DC S吸着前処理におけるA rプラズマと、N 2プラズマとの膜厚均一性の比較を示す図である。

[図25D]図25Dは、DC S吸着前処理におけるA rプラズマと、N 2プラズマとの膜厚分布の比較を示す図である。

[図26]図26は、実施例2に係る $\text{Si } 2p \ 3/2$ スペクトルの波形分離及びT O Aの関係を示す図である。

[図27A]図27Aは、実施例2に係る $\text{Si}-\text{NH}$ の $\text{Si } 2p \ 3/2$ スペクトルのピーク面積及びT O Aの関係を示す図である。

[図27B]図27Bは、実施例2に係る $\text{Si}-\text{H}$ の $\text{Si } 2p \ 3/2$ スペクトルのピーク面積及びT O Aの関係を示す図である。

[図27C]図27Cは、実施例2に係る $\text{Si}-\text{OH}$ の $\text{Si } 2p \ 3/2$ スペクトルのピーク面積及びT O Aの関係を示す図である。

[図28]図28は、DC S吸着前処理におけるA rプラズマと、N 2プラズマ

を実行した窒化膜の組成成分ごとの $\text{Si } 2p \text{ } 3/2$ スペクトルのピーク面積の比率の比較を示す図である。

[図29A]図29Aは、DCS吸着前処理なしのプラズマALD処理を10secだけ実行したサンプルと、DCS吸着前処理なしのプラズマALD処理を15secだけ実行したサンプルと、DCS吸着前処理を5secだけ実行した後、プラズマALD処理を10secだけ実行したサンプルとについて、WERRを比較する図である。

[図29B]図29Bは、DCS吸着前処理なしのプラズマALD処理を10secだけ実行したサンプルと、DCS吸着前処理なしのプラズマALD処理を15secだけ実行したサンプルと、DCS吸着前処理を5secだけ実行した後、プラズマALD処理を10secだけ実行したサンプルとについて、膜厚平均を比較する図である。

[図29C]図29Cは、DCS吸着前処理なしのプラズマALD処理を10secだけ実行したサンプルと、DCS吸着前処理なしのプラズマALD処理を15secだけ実行したサンプルと、DCS吸着前処理を5secだけ実行した後、プラズマALD処理を10secだけ実行したサンプルとについて、膜厚均一性を比較する図である。

[図29D]図29Dは、DCS吸着前処理なしのプラズマALD処理を10secだけ実行したサンプルと、DCS吸着前処理なしのプラズマALD処理を15secだけ実行したサンプルと、DCS吸着前処理を5secだけ実行した後、プラズマALD処理を10secだけ実行したサンプルとについて、膜厚分布を比較する図である。

[図30]図30は、実施例2に係る実験結果の比較を示す図である。

[図31]図31は、実施例3に係る実験レシピを示す図である。

[図32]図32は、実験3～実験5における膜の均一性と膜厚との関係を示す図である。

[図33]図33は、実験3にける膜厚分布を等高線において示す図である。

[図34]図34は、実験4にける膜厚分布を等高線において示す図である。

[図35]図35は、実験5にける膜厚分布を等高線において示す図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下に、本発明の一実施形態に係る成膜方法及び成膜装置を図面に基づいて説明する。なお、以下の一実施形態では、各図面において、同一又は対応する構成要素に対して同一の符号を付与して説明する。また、以下の実施形態及び実施形態で参照する図面は、あくまで一例を示すに過ぎず、本発明を限定するものではない。また、以下の実施形態は、矛盾しない範囲内で適宜組合せてもよい。

[0012] [第1の実施形態]

(第1の実施形態に係る成膜装置の構成)

図1～図5を参照し、第1の実施形態に係る成膜装置の構成を説明する。図1は、第1の実施形態に係る成膜装置を概略的に示す上面図である。図2は、図1に示す成膜装置から処理容器の上部を取り除いた状態を示す平面図である。図3は、図1及び図2のA-A線に沿った成膜装置の縦断面図である。図4は、図3に向かって鉛直軸Xの左方の部分を拡大した成膜装置の縦断面図である。図5は、図3に向かって鉛直軸Xの右方の部分を拡大した成膜装置の縦断面図である。図1～図5に示す成膜装置10は、主な構成要素として、処理容器12、載置台14、第1のガス供給部16、排気部18、第2のガス供給部20、プラズマ生成部22を備える。

[0013] 図1に示すように、成膜装置10は、処理容器12を備える。処理容器12は、鉛直軸Xを中心軸とする略円筒状の容器である。処理容器12は、処理室Cを内部に備える。処理室Cは、噴射部16aを備えたユニットUを含む。処理容器12は、例えば、アルマイト処理又はY₂O₃（酸化イットリウム）の溶射処理等の耐プラズマ処理が内面に施されたAl（アルミニウム）等の金属で形成される。

[0014] また、成膜装置10は、処理容器12の上方に、プラズマ生成部22を備える。プラズマ生成部22は、鉛直軸Xを中心に、処理容器12の上方の略円面を5つの略等しい扇形に分割した領域のうち、連続する4つの領域にそ

れぞれ備えられる。プラズマ生成部 22 は、マイクロ波を出力するアンテナ 22 a をそれぞれ備える。アンテナ 22 a は、誘電体板 40 を内部に備える。また、アンテナ 22 a は、誘電体板 40 上に設けられた導波管 42 を備える。

[0015] なお、説明の便宜上、図 1 において、ユニット U に対して時計回りの方向に隣接して位置するプラズマ生成部 22 を第 1 のプラズマ生成部とする。また、第 1 のプラズマ生成部に対して時計回りの方向に隣接して位置するプラズマ生成部 22 を第 2 のプラズマ生成部とする。同様に、第 2 のプラズマ生成部に対して時計回りの方向に隣接して位置するプラズマ生成部 22 を第 3 のプラズマ生成部とする。同様に、第 3 のプラズマ生成部に対して時計回りの方向に隣接して位置するプラズマ生成部 22 を第 4 のプラズマ生成部とする。

[0016] なお、処理容器 12 の上方の略円面を分割する数、プラズマ生成部 22 が備えられる数、並びに、ユニット U、第 1～第 4 のプラズマ生成部の位置は、図 1 及び図 2 に図示するものに限定されず、適宜変更してもよい。

[0017] 図 2 に示すように、成膜装置 10 は、上面に複数の基板載置領域 14 a を有する載置台 14 を備える。載置台 14 は、鉛直軸 X を中心軸とする略円板状の板材である。載置台 14 の上面には、基板 W を載置する凹部が形成される。凹部は平面で同心円状に複数形成され、ここでは 5 個である。基板 W は凹部内に配置され、回転した際、ズレないように支持される。基板載置領域 14 a は、鉛直軸 X を中心とする円周上に配列される。基板載置領域 14 a は、略円状の基板 W と略同形状の略円状の凹部である。基板載置領域 14 a の凹部の直径 W1 は、基板載置領域 14 a に載置される基板 W の直径と比べ、略同一である。すなわち、基板載置領域 14 a の凹部の直径 W1 は、載置される基板 W が凹部に嵌合し、載置台 14 が回転しても、遠心力により基板 W が嵌合位置から移動しないように基板 W を固定する程度であればよい。

[0018] また、成膜装置 10 は、処理容器 12 の外縁に、ロボットアーム等の搬送装置を介して、基板 W を処理室 C へ搬入し、基板 W を処理室 C から搬出する

ゲートバルブGを備える。また、成膜装置10は、載置台14の外縁の下方に、排気口22hを備える。成膜装置10は、排気口22hからの排気により、処理室C内の圧力を、目的とする圧力に維持する。

[0019] 図3に示すように、処理容器12は、下部部材12a及び上部部材12bを有する。下部部材12aは、上方に開口した略筒形状を有し、処理室Cを形成する側壁及び底壁を含む凹部を形成する。上部部材12bは、略筒形状を有し、下部部材12aの凹部の上部開口を閉蓋することにより処理室Cを形成する蓋体である。下部部材12aと上部部材12bとの間の外周部には、処理室Cを密閉するための弾性封止部材、例えば、Oリングが設けられてもよい。

[0020] また、成膜装置10は、処理容器12により形成される処理室Cの内部に、載置台14を備える。載置台14は、駆動機構24によって鉛直軸Xを中心に回転駆動される。駆動機構24は、モータ等の駆動装置24a及び回転軸24bを有し、処理容器12の下部部材12aに取り付けられる。

[0021] 回転軸24bは、鉛直軸Xを中心軸線とし、処理室Cの内部まで延在する。回転軸24bは、駆動装置24aから伝達される駆動力により鉛直軸Xを中心に、例えば時計回りの方向へ回転する。載置台14は、中央部分が回転軸24bにより支持される。よって、載置台14は、鉛直軸Xを中心に、回転軸24bの回転に従って回転する。なお、処理容器12の下部部材12aと駆動機構24との間には、処理室Cを密閉するOリング等の弾性封止部材が設けられていてもよい。

[0022] 成膜装置10は、処理室C内部の載置台14の下方に、基板載置領域14aに載置された基板Wを加熱するためのヒータ26を備える。具体的には、載置台14を加熱することで基板Wを加熱する。基板Wは、処理容器12に設けられたゲートバルブGを介して、図示しないロボットアーム等の搬送装置により処理室Cに搬送され、基板載置領域14aに載置される。また、基板Wは、搬送装置によりゲートバルブGを介して処理室Cから取り出される。

- [0023] 処理室Cは、鉛直軸Xを中心とする円周上に平面状に配列された第1の領域R1（図3に付番ない）及び第2の領域R2を形成する。基板載置領域14aに載置された基板Wは、載置台14の回転にともない、第1の領域R1及び第2の領域R2を通過する。
- [0024] 図4に示すように、成膜装置10は、第1の領域R1の上方に、載置台14の上面に対面するように、第1のガス供給部16が配置される。第1のガス供給部16は、噴射部16aを備える。すなわち、処理室Cに含まれる領域のうち噴射部16aに対面する領域が第1の領域R1である。
- [0025] また、噴射部16aは、複数の噴射口16hを備える。第1のガス供給部16は、複数の噴射口16hを介して第1の領域R1へ前駆体ガスを供給する。前駆体ガスが第1の領域R1に供給されることにより、第1の領域R1を通過する基板Wの表面に、前駆体ガスの原子又は分子が化学的に吸着する。前駆体ガスは、例えばDCS（Dichlorosilane、ジクロロシラン）やモノクロロシラン、トリクロロシランである。前駆体ガスがDCSである場合は、Si（ケイ素）が基板Wの表面に化学的に吸着する。
- [0026] また、第1の領域R1の上方には、載置台14の上面に対面するように、排気部18の排気口18aが設けられる。排気口18aは、噴射部16aの周囲に設けられる。排気部18は、真空ポンプなどの排気装置34の動作により、排気口18aを介して処理室C内のガスを排気する。
- [0027] また、第1の領域R1の上方には、載置台14の上面に対面するように、第2のガス供給部20の噴射口20aが設けられる。噴射口20aは、排気口18aの周囲に設けられる。第2のガス供給部20は、噴射口20aを介して第1の領域R1へパージガスを供給する。第2のガス供給部20によって供給されるパージガスは、例えばAr（アルゴン）等の不活性ガスである。パージガスが基板Wの表面に噴射されることにより、基板Wに過剰に化学的に吸着する前駆体ガスの原子又は分子（残留ガス成分）が基板Wから除去される。これにより、基板Wの表面に、前駆体ガスの原子又は分子が化学的に吸着した原子層又は分子層が形成されることになる。

[0028] 成膜装置 10 は、噴射口 20 a からパージガスを噴射し、排気口 18 a より載置台 14 の表面に沿ってパージガスを排気する。これにより、第 1 の領域 R 1 に供給する前駆体ガスが第 1 の領域 R 1 外に漏れ出すことを抑制する。また、成膜装置 10 は、噴射口 20 a からパージガスを噴射して排気口 18 a より載置台 14 の面に沿ってパージガスを排気するので、第 2 の領域 R 2 に供給する反応ガス又は反応ガスのラジカル等が第 1 の領域 R 1 内に侵入することを抑制する。すなわち、成膜装置 10 は、第 2 のガス供給部 20 からのパージガスの噴射及びその排気部 18 の作用により、第 1 の領域 R 1 と、第 2 の領域 R 2 とを分離する構成を形成している。

[0029] なお、成膜装置 10 は、噴射部 16 a、排気口 18 a、噴射口 20 a を含むユニット U を備える。すなわち、噴射部 16 a、排気口 18 a、噴射口 20 a は、ユニット U を構成する部位として形成される。図 4 に示すように、ユニット U は、第 1 の部材 M 1、第 2 の部材 M 2、第 3 の部材 M 3 及び第 4 の部材 M 4 が順次積み重ねられて構成される。ユニット U は、処理容器 12 の上部部材 12 b の下面に当接するように処理容器 12 に取り付けられる。

[0030] 図 4 に示すように、ユニット U には、第 2 の部材 M 2 ~ 第 4 の部材 M 4 を貫通するガス供給路 16 p が形成される。ガス供給路 16 p は、上端が、処理容器 12 の上部部材 12 b に設けられたガス供給路 12 p と接続される。ガス供給路 12 p には、弁 16 v 及びマスフローコントローラ等の流量制御器 16 c を介して、前駆体ガスのガス供給源 16 g が接続される。また、ガス供給路 16 p の下端は、第 1 の部材 M 1 と、第 2 の部材 M 2 との間に形成された空間 16 d に接続される。空間 16 d には、第 1 の部材 M 1 に設けられた噴射部 16 a の噴射口 16 h が接続される。

[0031] また、ユニット U には、第 2 の部材 M 2 ~ 第 4 の部材 M 4 を貫通するガス供給路 20 r が形成される。ガス供給路 20 r は、上端が、処理容器 12 の上部部材 12 b に設けられたガス供給路 12 r と接続される。ガス供給路 12 r には、弁 20 v 及びマスフローコントローラ等の流量制御器 20 c を介して、反応ガスのガス供給源 20 g が接続される。

- [0032] また、ユニットUは、ガス供給路20rの下端が、第4の部材M4の下面と第3の部材M3の上面との間に設けられた空間20dに接続される。また、第4の部材M4は、第1～第3の部材M1～M3を収容する凹部を形成する。凹部を形成する第4の部材M4の側面と、第3の部材M3の側面との間にはギャップ20pが設けられている。ギャップ20pは、空間20dに接続される。
- [0033] また、ユニットUには、第3の部材M3～第4の部材M4を貫通する排気路18qが形成される。排気路18qは、上端が、処理容器12の上部部材12bに設けられた排気路12qと接続される。排気路12qは、真空ポンプ等の排気装置34に接続される。また、排気路18qは、下端が、第3の部材M3の下面と、第2の部材M2の上面との間に設けられた空間18dに接続される。
- [0034] また、第3の部材M3は、第1の部材M1及び第2の部材M2を収容する凹部を備える。第3の部材M3が備える凹部を構成する第3の部材M3の内側面と、第1の部材M1及び第2の部材M2の側端面との間には、ギャップ18gが設けられる。空間18dは、ギャップ18gに接続される。ギャップ18gの下端は、排気口18aとして機能する。成膜装置10は、噴射口20aからパージガスを噴射して排気口18aより載置台14の面に沿ってパージガスを排気することにより、第1の領域R1に供給する前駆体ガスが第1の領域R1外へ漏れ出すことを抑制する。
- [0035] 図5に示すように、成膜装置10は、上部部材12bの開口部である第2の領域R2の上方に、載置台14の上面に対面するように、プラズマ生成部22を備える。図2に示すように、プラズマ生成部22は、開口部が略扇状の形状を有する。上部部材12bには4つの開口部が形成され、成膜装置10は、例えば4つのプラズマ生成部22を備える。
- [0036] プラズマ生成部22は、第2の領域R2へ、反応ガス及びマイクロ波を供給して、第2の領域R2において反応ガスのプラズマを生成する。反応ガスに窒素含有ガスを用いた場合、基板Wに化学的に吸着した原子層又は分子層

を窒化させる。反応ガスとしては、例えば N_2 （窒素）又は NH_3 （アンモニア）等窒素含有ガスを用いることができる。

[0037] また、プラズマ生成部22は、第2の領域R2へ、改質ガス及びマイクロ波を供給する。ことにより、第2の領域R2において改質ガスのプラズマを生成する。改質ガスのプラズマにより、第2の領域R2において、基板Wの窒化膜を改質させることが出来る。改質ガスとしては、例えば N_2 、 NH_3 、Ar（アルゴン）、 H_2 （水素）の何れかのガス、又は、これらのガスを適切に混合した混合ガスを用いることができる。なお、第2の領域R2において、プラズマ生成部22により基板Wの窒化膜を改質させるプロセスを実行中は、第1の領域R1へ前駆体ガスの供給を停止する。

[0038] 図5に示すように、プラズマ生成部22は、開口APを閉塞するように誘電体板40を気密に配置する。誘電体板40上に導波管42が配置され、導波管42の内部にマイクロ波が伝播する導波路の内部空間42iを形成する。導波管42と誘電体板40の間の上面に第2の領域R2にマイクロ波を供給するためのアンテナ板22aを備える。誘電体板40は、 SiO_2 （石英）等の誘電体材料により形成された略板状の部材である。誘電体板40は、第2の領域R2に対面するように設けられる。誘電体板40は、処理容器12の上部部材12bによって支持される。

[0039] また、図5に示すように、処理容器12の上部部材12bに、誘電体板40が第2の領域R2に対して露出するよう開口APが形成される。開口APの上側部分の平面サイズは、開口APの下側部分の平面サイズよりも大きい。なお、平面サイズとは、鉛直軸Xと直交する平面における断面積をいう。開口APを形成する上部部材12bの部分には、L字状の段差面12sが設けられる。誘電体板40の縁部は、被支持部40sとして機能し、段差面12sにOリング等により気密に当接する。被支持部40sが段差面12sに当接することにより、誘電体板40が上部部材12bに支持される。

[0040] 上部部材12bにより支持される誘電体板40は、第2の領域R2を介して載置台14と対面、すなわち第2の領域R2と対面する部分が、誘電体窓

40wとして機能する。導波管42は、内部空間42iが鉛直軸Xに対して略放射方向に延在するように、誘電体板40上に設けられる。

[0041] スロット板42aは、金属製の板状部材である。スロット板42aは、内部空間42iの下面を形成する。スロット板42aは、誘電体板40の上面に接し、誘電体板40の上面を被覆する。スロット板42aは、内部空間42iを形成する部分に、複数のスロット孔42sを備える。

[0042] スロット板42a上には、スロット板42aを被覆するように、金属製の上部部材42bが設けられる。上部部材42bは、導波管42の内部空間42iの上面を形成する。上部部材42bは、上部部材42bと、処理容器12の上部部材12bとの間にスロット板42a及び誘電体板40を挟持するように、上部部材12bにネジ留めされる。

[0043] 端部材42cは、金属製の部材である。端部材42cは、導波管42の長手方向の一端に設けられる。すなわち、端部材42cは、内部空間42iの一端を閉じるように、スロット板42aと、上部部材42bの一端部に取り付けられる。導波管42の他端には、マイクロ波発生器48が接続される。

[0044] マイクロ波発生器48は、例えば約2.45GHzのマイクロ波を発生させ、導波管42へ供給する。マイクロ波発生器48により発生され、マイクロ波は、導波管42の内部空間42内を伝搬して、スロット板42aのスロット孔42sを通過して誘電体板40透過して誘電体窓40を介して第2の領域R2に供給される。

[0045] 改質ガスは、N₂、NH₃、Ar、H₂の何れかのガス、又は、これらのガスを適切に混合した混合ガスである。第3のガス供給部22bは、上部部材12bの開口部の内周側に形成する。第3のガス供給部22bは、ガス供給路50a及び噴射口50bを備える。

[0046] ガス供給路50aは、例えば開口APの周囲に延在するように、処理容器12の上部部材12b内部に形成される。反応ガス又は改質ガスを誘電体窓40wの下方に向けて噴射するための噴射口50bがガス供給路50aに連通して形成される。ガス供給路50aには、弁50v及びマスフローコント

ローラ等の流量制御器 50c を介して、反応ガス又は改質ガスのガス供給源 50g が接続される。

[0047] すなわち、プラズマ生成部 22 は、第 3 のガス供給部 22b により第 2 の領域 R2 へ反応ガス又は改質ガスを供給し、アンテナ 22a により第 2 の領域 R2 にマイクロ波を供給する。これにより、第 2 の領域 R2 において反応ガス又は改質ガスのプラズマが生成される。

[0048] 図 3 に示すように、第 2 の領域 R2 が鉛直軸 X の円周方向に延在する角度範囲は、第 1 の領域 R1 が円周方向に延在する角度範囲よりも大きく形成する。これにより、第 2 の領域 R2 において生成された反応ガス又は改質ガスのプラズマにより、基板 W 上に吸着した原子層又は分子層がそのプラズマに長く晒されて効率的に処理される。例えば基板 W 上に吸着した Si 層が、N₂ の遊離基（ラジカル）により窒化される。

[0049] なお、処理容器 12 の下部部材 12a には、図 2 に示すように、載置台 14 の外縁の下方において排気口 22h が形成される。排気口 22h には、排気装置 52 が接続される。成膜装置 10 は、排気装置 52 の動作による排気口 22h からの排気により、第 2 の領域 R2 内の圧力を、目的とする圧力に維持する。

[0050] また、図 3 に示すように、成膜装置 10 は、成膜装置 10 の各構成要素を制御するための制御部 60 を備える。制御部 60 は、CPU (Central Processing Unit) 等の制御装置、メモリ等の記憶装置、入出力装置等を備えるコンピュータであってもよい。制御部 60 は、メモリに記憶された制御プログラムに従って CPU が動作することにより、成膜装置 10 の各構成要素を制御する。

[0051] 制御部 60 は、載置台 14 の回転速度を制御する制御信号を駆動装置 24a へ送信する。また、制御部 60 は、基板 W の温度を制御する制御信号をヒータ 26 に接続された電源へ送出する。また、制御部 60 は、前駆体ガスの流量を制御する制御信号を弁 16v 及び流量制御器 16c へ送出する。また、制御部 60 は、排気口 18a に接続される排気装置 34 の排気量を制御す

る制御信号を排気装置 34 へ送信する。

[0052] また、制御部 60 は、パージガスの流量を制御する制御信号を弁 20 v 及び流量制御器 20 c へ送信する。また、制御部 60 は、マイクロ波のパワーを制御する制御信号をマイクロ波発生器 48 へ送信する。また、制御部 60 は、反応ガスの流量を制御する制御信号を弁 50 v 及び流量制御器 50 c へ送信する。また、制御部 60 は、排気装置 34 及び 52 による排気量を制御する制御信号を排気装置へ送信する。

[0053] (第 1 の実施形態に係る成膜処理の概要)

図 6 は、第 1 の実施形態に係る成膜処理の概要を示す図である。図 6 に示すように、プラズマ A L D (Atomic Layer Deposition) シーケンスでは、まず、成膜装置 10 は、基板 W である Si-sub (基板) の表面に、躯体ガスの D C S を噴射する。これにより、成膜装置 10 は、D C S に含まれる S i を S i-sub 上に Adsorption (吸着) させる。次に、成膜装置 10 は、Si-sub の表面にパージガスの N 2 等の不活性ガスを噴射する。これにより、成膜装置 10 は、Si-sub の表面に過剰に化学的に吸着した S i (残留ガス) を Purge (除去) する。Si-sub の表面に過剰に化学的に吸着した S i が除去されると、Si-sub の表面には、化学的に吸着した S i 層が残る。処理容器内の圧力は、5 T o r r 以上が好ましい。それは、基板への吸着効率が高い。

[0054] 次に、成膜装置 10 は、表面に過剰に化学的に吸着した S i が除去された S i-sub の表面に N H 3 等の反応ガスとともにプラズマを供給し、Si-sub の表面 (吸着した S i 層) を Nitridation (窒化) させる。すると、Si-sub の表面 (吸着した S i 層) には、S i N (窒化シリコン) が成膜される。次に、成膜装置 10 は、表面に S i N が成膜された Si-sub の表面に N 2 等の不活性ガスを噴射してパージすることにより、Si-sub の表面から不純物を Purge する。

[0055] そして、成膜装置 10 は、上述の一連のプロセスを含むプラズマ A L D シーケンスを (m 1) c y c l e 繰り返す。ここで、m 1 は自然数であり、Si-sub の表面に成膜された S i N の膜厚が目的とする膜厚になるまでプラズマ A L D シーケンスを繰り返す回数である。そして、成膜装置 10 は、表面に S

i Nが成膜されたSi-subの表面にN₂、NH₃、Ar、H₂の何れかのガス、又は、これらのガスを適切に混合した混合ガスである改質ガスとともにプラズマを供給する。

[0056] すなわち、成膜装置10は、図6に示すプラズマALDシーケンスを1 cycle実行することにより、例えば1原子又は1分子の膜厚の窒化膜を成膜する。そして、成膜装置10は、窒化膜が例えば5 nm（ナノメートル）に達するまで、プラズマALDシーケンスを繰り返し実行する。その後、成膜装置10は、図6に示すプラズマ後処理を実行する。このプラズマ後処理により、成膜装置10は、プラズマALDシーケンスで成膜した窒化膜の膜質を向上させる。

[0057] （第1の実施形態に係る成膜処理の詳細）

図7は、第1の実施形態に係る成膜処理の詳細を示す図である。なお、成膜処理の前段階処理として、成膜装置10は、ロボットアーム等の搬送装置により、ゲートバルブGを介して、載置台14の基板載置領域14a上にSi基板Wを搬送する。そして、成膜装置10は、駆動機構24により載置台14を回転させ、基板Wが載置されている基板載置領域14aを、第2の領域R2を基点として回転移動させる。

[0058] そして、成膜装置10は、第3のガス供給部22bにより、N₂を含む反応ガスを第2の領域R2へ供給する。そして、成膜装置10は、アンテナ22aを介して、マイクロ波発生器48から出力されたマイクロ波を第2の領域R2へ供給する。これにより、第2の領域R2では、反応ガスのプラズマが生成される。そして、反応ガスのプラズマにより、基板Wの表面が窒化される。以上が、成膜処理の前段階処理である。前段階処理を、初期窒化と呼ぶ。

[0059] 次に、図7に示すように、成膜装置10は、1～m1回目の成膜—改質ステップを実行する。ここで、m1は、自然数であり、成膜装置10による成膜処理により目的とする膜厚が成膜されるまでステップを繰り返す回数である。各ステップは、DCSガス供給、第1のパージガス供給、第1～第4の

改質ガス供給及びプラズマ供給、第2のパージガス供給の順序で実行される各プロセスを含む。図7は、1回目のステップの各プロセスが順次実行された後、m 1回目まで同様のステップが繰り返されることを示す。なお、成膜装置10における載置台14の1回転が、1回のステップに相当する。

[0060] すなわち、成膜装置10は、載置台14を回転させ、基板Wを第1の領域R1内に移動させる。まず、成膜装置10は、1回目のステップのDCSガス供給プロセスとして、第1の領域R1へ、第1のガス供給部16により、前駆体ガスとしてDCSガスを供給する。これにより、DCSに含まれるSiが基板W上に化学的に吸着する。

[0061] 次に、成膜装置10は、載置台14を回転させ、基板Wを第1の領域R1と、第2の領域R2との間を通過させる。このとき、成膜装置10は、1回目のステップの第1のパージガス供給プロセスとして、第2のガス供給部20により供給されるパージガスを基板Wの表面へ噴射する。これにより、基板Wに過剰に化学的に吸着するSiが除去される。

[0062] 次に、成膜装置10は、載置台14を回転させ、基板Wを第2の領域R2内に移動させる。成膜装置10は、第1のプラズマ生成部の第3のガス供給部22bにより、第2の領域R2へ、N2を含む反応ガスを供給する。また、成膜装置10は、第1のプラズマ生成部のマイクロ波発生器48からのマイクロ波を、アンテナ22aを介して第2の領域R2へ供給する。よって、第2の領域R2では、反応ガスのプラズマが生成される。

[0063] すなわち、1回目のステップの第1のガス供給プロセス及びプラズマ供給プロセスとして、第1のプラズマ生成部による反応ガスのプラズマにより、基板Wの表面に吸着した原子層又は分子層が窒化される。同様に、成膜装置10は、載置台14をさらに回転させ、1回目のステップの第1のガス供給プロセス及びプラズマ供給プロセスと同様のステップを、第2～第4のプラズマ生成部により実行する。

[0064] 次に、成膜装置10は、載置台14を回転させ、基板Wを第2の領域R2と、第1の領域R1との間を通過させる。このとき、成膜装置10は、1回

目のステップの第2のパージガス供給プロセスとして、第2のガス供給部20により供給されるパージガスを基板Wへ噴射する。以上で、1回目のステップの全プロセスが終了する。そして、成膜装置10は、1回目のステップと同様の2～m回目のステップを実行する。1～m1回目のステップの処理が、プラズマALDシーケンスである。

[0065] このように、成膜装置10は、載置台14を回転させ、基板Wに対して、プラズマALDシーケンスをm1回だけ繰り返し実行する。これにより、基板W上に目的とする膜厚のシリコン窒化膜が成膜される。

[0066] 次に、成膜装置10は、載置台14を回転させ、(m1+1)回目のステップとして、第1～第4のガス供給プロセス及びプラズマ供給プロセスを順次実行する。(m1+1)回目のステップの第1～第4のガス供給プロセスで供給されるガスは、N₂、NH₃、Ar、H₂の何れかのガス、又は、これらのガスを適切に混合した混合ガスである改質ガスである。

[0067] 次に、成膜装置10は、載置台14を回転させ、基板Wを第2の領域R2と、第1の領域R1との間を通過させる。このとき、成膜装置10は、(m1+1)回目のステップの第2のパージガス供給プロセスとして、第2のガス供給部20により供給されるパージガスを基板Wへ噴射する。これにより、基板W上の残留ガスが除去される。以上で、(m1+1)回目のステップが終了する。

[0068] 成膜装置10は、(m1+1)回目のステップと同様のステップを(m1+m2)回目のステップまで繰り返す。ここで、m2は、自然数であり、基板Wの表面の窒化膜の膜質が目標とする膜質に達するまで(m1+1)回目のステップと同様のステップを繰り返し実行する回数を示す。なお、(m1+1)～(m1+m2)回目のステップを、プラズマ後処理と呼ぶ。

[0069] なお、図7に示すように、成膜装置10がプラズマALDシーケンスを実行する処理時間T11、プラズマ後処理を実行する処理時間T12は、制御部60による載置台14の回転速度の制御により、適宜変更可能である。

[0070] (第1の実施形態による効果)

以上の第1の実施形態によれば、成膜装置10は、気密性を有する処理容器の内部に設けられた載置部に載置された基板の表面に、前駆体ガスを化学的に吸着させる吸着ステップを実行する。そして、成膜装置10は、処理容器の内部へ反応ガスを供給し、反応ガスのプラズマを生成し、基板の表面と、前記反応ガスのプラズマとを反応させる第1の反応ステップを実行する。そして、成膜装置10は、処理容器の内部へ、アンモニアガス、アルゴンガス、窒素ガス、水素ガスの何れかのガス又はアンモニアガス、アルゴンガス、窒素ガス、水素ガスを混合したガスである改質ガスを供給し、改質ガスのプラズマを生成し、基板の表面と、改質ガスのプラズマとを反応させる第2の反応ステップを実行する。よって、基板上に窒化膜を生成するスループットを高めつつ、窒化膜の膜質を向上させる。また、高カバレージにて板上に窒化膜の成膜が可能となる。

[0071] また、成膜装置10は、吸着ステップ及び第1の反応ステップを順次繰り返して実行後に第2の反応ステップを実行するので、効率的に窒化膜の膜質を向上させる。

[0072] また、成膜装置10は、吸着ステップ及び第1の反応ステップを順次繰り返して実行後に第2の反応ステップを実行する一連の処理を繰り返して実行するので、窒化膜の膜厚を確保するとともに、効率的に窒化膜の膜質を向上させる。

[0073] また、成膜装置10は、載置台14に載置された基板Wに対して、プラズマALDシーケンス及びプラズマ後処理を、載置台14の回転により連続的に実行する。さらに、成膜装置10は、処理時間T11及びT12が制御可能である。よって、成膜装置10により、成膜処理のスループットがより向上する。

[0074] なお、成膜装置10は、一連のプラズマALDシーケンス及びプラズマALDシーケンスに続くプラズマ後処理を複数回実行してもよい。すなわち、成膜装置10は、一連のプラズマALDシーケンス及びプラズマ後処理を1回の処理とし、複数回実行してもよい。成膜装置10は、1回目の一連のプ

ラズマA L Dシーケンスで基板W上に成膜された例えば5 n mの窒化膜に対して1回目のプラズマ後処理をする。そして、成膜装置10は、1回目のプラズマ後処理がされた基板Wに対して、さらに2回目の一連のプラズマA L Dシーケンスを実行する。すると、基板W上に例えばさらに5 n mの窒化膜が成膜される。そして、成膜装置10は、1回目の一連のプラズマA L Dシーケンスで基板W上にさらに成膜された5 n mの窒化膜に対して2回目のプラズマ後処理（プラズマ改質処理）をする。このようにすると、例えば5 n mごとに改質された窒化膜を基板W上に積層することができ、効率的に良質の窒化膜を成膜することができる。なお、1回で基板W上に例えば10 n mの窒化膜を成膜し、プラズマA L Dシーケンスで基板W上に成膜された10 n mの窒化膜に対してプラズマ後処理をしてもよい。

[0075] なお、プラズマA L Dシーケンス及びプラズマ後処理で、同一のガスを用いてもよい。このようにすると、プラズマA L Dシーケンス及びプラズマ後処理で供給するガスを切り替える処理を省くことができるので、処理効率が向上する。また、第1～4のプラズマ生成器（プラズマ生成部22）のそれぞれから異なるガスを供給するとしてもよい。このようにすると、プラズマA L Dシーケンス及びプラズマ後処理で供給するガスを切り替える処理を省きながら、適切な混合ガスのプラズマを生成することができる。なお、第1～4のプラズマ生成器（プラズマ生成部22）のそれぞれから異なるガスが供給される場合は、成膜装置10は、反応ガスや改質ガスとしてガスを混合する際に、混合ガスに含めないガスを供給するプラズマ生成部22からのガスの供給を停止する。

[0076] [第2の実施形態]

第2の実施形態は、第1の実施形態と比較して、成膜装置の構成は同様である。第2の実施形態が第1の実施形態と異なる点は、プラズマA L Dシーケンスにおいて、後述するD C S吸着処理の前に、後述するD C S吸着前処理が実行される点である。以下、第2の実施形態に係る成膜装置による成膜処理を説明する。

[0077] (第2の実施形態に係る成膜処理の概要)

図8は、第2の実施形態に係る成膜処理の概要を示す図である。なお、成膜処理の前段階処理は、第1の実施形態と同様である。第2の実施形態に係る成膜処理では、図8に示すプラズマALDシーケンスに先立ち、基板WであるSi-subの表面にAr又はN₂のプラズマによる窒化膜を生成する初期窒化が実行される。

[0078] 次に、図8に示すように、成膜装置10aは、表面にSiNが成膜されたSi-subの表面に、Ar、N₂の何れかのガス、又は、これらのガスを適切に混合した混合ガスである改質ガスの反応ガスとともにプラズマを供給する。この処理を、DCS吸着前処理と呼ぶ。次に、成膜装置10aは、Si-subの表面(SiN膜)に、DCSを噴射することにより、DCSに含まれるSiをAdsorptionさせる。次に、成膜装置10aは、Si-subの表面(Si層)にN₂等の不活性ガスを噴射することにより、Si-sub(Si層)の表面上に過剰に化学的に吸着したSi(残留ガス)をPurgeする。Si-subの表面に過剰に化学的に吸着したSiが除去されると、Si-subの表面には、化学的に吸着したSi層が残る。

[0079] 次に、成膜装置10aは、表面に過剰に化学的に吸着したSiが除去されたSi-sub(Si層)の表面にNH₃等の反応ガスとともにプラズマを供給し、Si-subの表面に吸着されたSi層をNitridation(窒化)させる。すると、Si-subの表面には、SiNが成膜される。次に、成膜装置10aは、表面にSiNが成膜されたSi-subの表面にN₂等の不活性ガスを噴射することにより、Si-subの表面から不純物(残留物等)をPurgeする。なお、Adsorption~Purgeの処理を、DCS吸着処理と呼ぶ。

[0080] そして、上述のステップを(n+1)/2サイクル繰り返す。ここで、nは自然数であり、Si-subの表面に成膜されたSiNの膜厚が目的とする膜厚になるまで、(n+1)/2サイクルだけステップを繰り返す回数である。そして、ステップを(n+1)/2サイクル繰り返して、Si-subの成膜処理を終了する。なお、第2の実施形態では、図8に示す1回のプラズマALD

シーケンスが、DCS吸着前処理及びDCS吸着処理の2つの処理を含む。すなわち、成膜装置10aは、載置台14の1回転でDCS吸着前処理を実行し、さらに1回転でDCS吸着処理を実行する。よって、載置台14の2回転が、第2の実施形態のプラズマALDシーケンスの1 cycleに相当する。

[0081] すなわち、第1の実施形態では、プラズマALDシーケンス後に改質ガスによるプラズマ処理が実行される。一方、第2の実施形態に係る成膜処理では、プラズマALDシーケンスの1サイクルの中に、改質ガスによるプラズマ処理が含まれる。すなわち、プラズマALDシーケンスの1サイクルを実行してSi-subの表面に1原子又は1分子だけの窒化膜層が成膜されるごとに、改質ガスによるプラズマ処理が実行される。

[0082] すなわち、成膜装置10aは、DCS吸着前処理を含むプラズマALDシーケンスを複数回実行する。成膜装置10aは、1回のプラズマALDシーケンスにおいて、基板W上に成膜された例えば1原子又は1分子の窒化膜に対してDCS吸着前処理をする。そして、成膜装置10aは、1回目のプラズマ後処理がされた基板Wに対して、さらに2回目のプラズマALDシーケンスを実行する。すると、基板W上に例えばさらに1原子又は1分子の窒化膜が成膜される。成膜装置10aは、DCS吸着前処理を含むプラズマALDシーケンスを繰り返すことにより、例えば1原子又は1分子ごとに改質された窒化膜を基板W上に積層することができる。

[0083] (第2の実施形態に係る成膜処理の詳細)

図9は、第2の実施形態に係る成膜処理の詳細を示す図である。なお、第2の実施形態に係る成膜処理10aの前段階処理は、第1の実施形態と同様である。図9に示すように、成膜装置10aは、1回目のステップとして、第1の実施形態の(m1+1)回目のステップ同様に、第1～第4のガス供給プロセス及びプラズマ供給プロセスを順次実行する。そして、成膜装置10aは、1回目のステップとして、第2のパージガス供給プロセスを順次実行する。1回目のステップの第1～第4のガス供給プロセスで供給されるガ

スは、第1の実施形態と同様の改質ガスである。1回目のステップを、DCS吸着前ステップと呼ぶ。

[0084] 次に、成膜装置10aは、2回目のステップとして、第1の実施形態の1回目のステップと同様のステップを実行する。2回目のステップを、DCS吸着ステップと呼ぶ。そして、成膜装置10aは、1～2回目のステップと同様のDCS吸着前ステップ及びDCS吸着ステップを、 $n \sim (n+1)$ 回目のステップまで順次実行する。ここで、 n は、自然数であり、成膜装置10aによる成膜処理により目的とする膜質の窒化膜が成膜されるまでDCS吸着前ステップ及びDCS吸着ステップを繰り返す回数である。

[0085] なお、成膜装置10aが、1～ $(n+1)$ 回目のステップを実行する時間 T_{21} は、制御部60による載置台14の回転速度の制御により、適宜変更可能である。第2の実施形態に係る成膜装置10aは、載置台14に載置された基板Wに対して、DCS吸着前処理ありのプラズマALDシーケンスを、載置台14の回転により連続的に実行する。さらに、成膜装置10aは、処理時間 T_{21} が制御可能である。よって、成膜装置10aにより、成膜処理のスループットがより向上する。

[0086] すなわち、成膜装置10aは、図8に示す、DCS吸着前処理を含むプラズマALDシーケンスを1 cycle実行することにより、例えば1原子又は1分子の膜厚の窒化膜を成膜する。そして、成膜装置10aは、窒化膜が例えば5 nm（ナノメートル）に達するまで、プラズマALDシーケンスを繰り返し実行する。このプラズマ後処理により、成膜装置10aは、効率的に良質の窒化膜を成膜できる。

[0087] （第2の実施形態による効果）

以上の第2の実施形態によれば、成膜装置10aは、気密性を有する処理容器の内部に設けられた載置部に載置された基板の表面に、前駆体ガスを吸着させる吸着ステップを実行する。そして、成膜装置10aは、処理容器の内部へ反応ガスを供給し、反応ガスのプラズマを生成し、基板の表面と、反応ガスのプラズマとを反応させる第1の反応ステップを実行する。そして、

成膜装置 10a は、処理容器の内部へ、アルゴンガスと窒素ガスを供給し、改質ガスのプラズマで生成したイオンやラジカルを生成し、基板の表面と、改質ガスのプラズマとを反応させる第 2 の反応ステップを実行する。成膜装置 10a は、吸着ステップ、第 1 の反応ステップ及び第 2 の反応ステップの一連の処理を載置台 14 の回転により順次繰り返して実行することにより、例えば 1 原子又は 1 分子の膜厚ごとに窒化膜の膜質を改質し、より良質の窒化膜を効率的に成膜することができる。

[0088] [第 3 の実施形態]

(第 3 の実施形態に係る成膜装置の構成)

図 10 は、第 3 の実施形態に係る成膜装置の縦断面図である。第 3 の実施形態に係る成膜装置 100 は、第 1 及び第 2 の実施形態に係る成膜装置 10 と、機能は同様である。第 1 及び第 2 の実施形態に係る成膜装置 10 は、プロセスごとに処理室を放射状に区画したそれぞれの処理エリアを、載置台 14 の回転により基板を通過させる。これにより、基板に対して一連のプロセス及びステップを連続的に実行する。これに対し、第 3 の実施形態に係る成膜装置 100 は、区画されていない処理室の載置台上の基板に対して、プロセス及びステップごとに、処理に用いるガスを供給し、処理後にガスを排気する。

[0089] 成膜装置 100 は、例えば、上面が開口した有底円筒状の処理容器 112 を備える。処理容器 112 は、例えばアルミニウム合金により形成される。また、処理容器 112 は、接地される。処理容器 112 の底部のほぼ中央部には、例えば基板 W を載置するための載置台 114 が設けられる。

[0090] 載置台 114 は、ヒータ 126 を内包する。ヒータ 126 は、処理容器 112 の外部に設けられた、図示しない直流電源に接続されている。直流電源によりヒータ 126 が発熱し、載置台 114 に載置された基板 W を加熱する。

[0091] 処理容器 112 の上部開口には、処理容器 112 内の領域 R を密閉する O リング等の弾性封止部材を介して、誘電体窓 140w が設けられる。誘電体

窓 140w により、処理容器 112 が閉蓋される。誘電体窓 140w の上部には、プラズマ生成用のマイクロ波を供給するプラズマ生成部 122 が設けられる。

[0092] プラズマ生成部 122 は、誘電体窓の上に多数のスロットが形成された円盤状のスロット板 141 が設けられている。アンテナ 122a 内のスロット板 141 の上部には、低損失誘電体材料により形成されたマイクロ波を遅延させる誘電体板（遅波板）140 が備えられる。アンテナ 122a、遅波板を覆うように配置するカバー部材を配置する。

[0093] プラズマ生成部 122 の上面には、カバー部材にマイクロ波発生器 148 に通じる導波管 142 が接続される。マイクロ波発生器 148 は、マイクロ波を発生する。

[0094] マイクロ波発生器 148 は、例えば約 2.45 GHz のマイクロ波を発生させ、導波管 142 へ供給する。マイクロ波発生器 148 により発生され、導波管 142 を伝搬するマイクロ波は、アンテナ 122a に伝搬すると、誘電体板 140 を伝播してスロット板 141 のスロット孔、誘電体窓 140w を介して、処理容器 112 内の領域 R へ供給される。

[0095] 領域 R の外周面を覆う処理容器 112 の内周面の上位部には、ガスを供給するガス供給口 116a が形成される。ガス供給口 116a は、例えば処理容器 112 の内周面に沿って複数箇所に均等に形成される。ガス供給口 116a には、例えば処理容器 112 の側壁部を貫通し、処理容器 112 の外部に設置されたガス供給源 116g に導通するガス供給路 116p が接続される。

[0096] ガス供給路 116p には、弁 116v 及びマスフローコントローラ等の流量制御器 116c を介して、ガス供給源 116g が接続される。ガス供給部 116 が、ガス供給口 116a、流量制御器 116c、ガス供給路 116p、弁 116v を含む構成により、処理容器 112 内の領域 R に、上方からガスを供給することができる。

[0097] また、領域 R の外周面を覆う処理容器 112 の内周面の中位部には、ガス

を供給するガス供給口120aが形成される。ガス供給口120aは、例えば処理容器112の内周面に沿って複数箇所に形成される。ガス供給口120aには、例えば処理容器112の側壁部を貫通し、処理容器112の外部に設置されたガス供給源120gに導通するガス供給路120pが接続される。

[0098] ガス供給路120pには、弁120v及びマスフローコントローラ等の流量制御器120cを介して、ガス供給源120gが接続される。ガス供給部120が、ガス供給口120a、流量制御器120c、ガス供給路120p、弁120vを含む構成により、処理容器112内の領域Rに、側方からガスを供給することができる。

[0099] また、載置台114の上方には、載置台114に載置された基板Wの外周を取り囲む位置関係で配置される略環状のガス供給リング130rが形成される。ガス供給リング130rは、例えば略環状のガス管である。ガス供給リング130rは、管の表面に、載置台114上の基板Wへ、基板Wの外周上方からガスを供給するガス供給孔が複数形成される。ガス供給リング130rには、例えば処理容器112の側壁部を貫通し、処理容器112の外部に設置されたガス供給源130gに導通するガス供給路130pが接続される。ガス供給リング130rは、支持柱130sにより、載置台114及び載置台114上の基板Wに対して略平行に支持される。

[0100] ガス供給路130pには、弁130v及びマスフローコントローラ等の流量制御器130cを介して、ガス供給源130gが接続される。ガス供給部130が、ガス供給リング130r、流量制御器130c、ガス供給路130p、弁130vを含む構成により、処理容器112内の載置台114上の基板Wへ、基板Wの外周上方の至近距離からガスを供給することができる。なお、ガス供給リング130rは、ALDリングとも呼ばれる。

[0101] なお、ガス供給源116g、120g及び130gから供給されるガスは、前駆体ガス、ページガス、反応ガス、改質ガスである。これらのガスは、ガスごとのガス源に貯留され、ガスごとのガス源からの経路の切り替えによ

り流量制御器及び弁を経由し、領域Rへ供給される。または、ガスが、ガスごとのガス源、流量制御器を経由し、領域Rへ供給されてもよい。なお、前駆体ガス、パージガス、反応ガス、改質ガスは、第1及び第2の実施形態と同様である。

[0102] 処理容器112の底部の載置台114を挟む両側には、領域R内のガスを排気する排気部118が設けられる。排気部118は、真空ポンプなどの排気装置134の動作により、排気口118aを介して領域R内のガスを排気する。排気口118aからの排気により、領域R内の圧力を、目的とする圧力に維持する。

[0103] (第3の実施形態に係る成膜処理の詳細)

図11は、第3の実施形態に係る成膜処理の詳細を示す図である。第3の実施形態に係る成膜処理の概要は、第1の実施形態と同様である。しかし、第3の実施形態に係る成膜処理は、プロセス及びステップごとに、処理に用いるガスを供給し、処理後にガスを排気する点で、第1の実施形態と異なる。

[0104] なお、成膜処理の前段階処理として、成膜装置100の載置台114上に、基板Wを載置した上で、領域Rを閉蓋する。そして、成膜装置100は、ガス供給源116gにより、N₂を含む反応ガスを領域Rへ供給する。そして、成膜装置100は、プラズマ生成部122を介して、マイクロ波発生器148から出力されたマイクロ波を領域Rへ供給する。これにより、領域Rでは、反応ガスのプラズマが生成される。そして、反応ガスのプラズマにより、基板Wの表面が窒化される。以上が、成膜処理の前段階処理である。前段階処理を、初期窒化と呼ぶ。

[0105] 次に、図11に示すように、成膜装置100は、1～p1回目のステップを順次実行する。ここで、p1は、自然数であり、成膜装置100による成膜処理により目的とする膜厚が成膜されるまでステップを繰り返す回数である。各ステップは、DCSガス供給、第1の排気、第1のパージガス供給、ガス供給、プラズマ供給、第2の排気、第2のパージガス供給の順序で実行

される各プロセスを含む。図 11 は、ステップ 1 の各プロセスが順次実行された後、同様のステップが p 1 回目のステップまで繰り返されることを示す。

[0106] すなわち、先ず、成膜装置 100 は、1 回目のステップの DCS ガス供給プロセスとして、領域 R へ、ガス供給部 116 により、前駆体ガスとして DCS ガスを供給する。これにより、DCS に含まれる Si が基板 W 上に化学的に吸着する。

[0107] 次に、成膜装置 100 は、1 回目のステップの第 1 の排気プロセスとして、排気装置 134 により、領域 R 内のガスを排気し、真空状態にする。次に、成膜装置 100 は、1 回目のステップの第 1 のパージガス供給プロセスとして、ガス供給部 116 により供給されるパージガスを基板 W へ噴射する。これにより、基板 W に過剰に化学的に吸着する Si が除去される。

[0108] 次に、成膜装置 100 は、1 回目のステップの第 1 のガス供給プロセスとして、ガス供給部 116 により、N₂ を含む反応ガスを領域 R へ供給する。また、成膜装置 100 は、1 回目のステップのプラズマ供給プロセスとして、マイクロ波発生器 148 からのマイクロ波を、アンテナ 122a を介してプラズマ生成部 122 へ供給する。よって、領域 R では、反応ガスのプラズマが生成される。すなわち、1 回目のステップのガス供給プロセス及びプラズマ供給プロセスとして、プラズマ生成部 122 による反応ガスのプラズマにより、基板 W の表面に吸着した原子層又は分子層が窒化される。

[0109] 次に、成膜装置 100 は、1 回目のステップの第 2 の排気プロセスとして、排気装置 134 により、領域 R 内のガスを排気し、真空状態にする。次に、成膜装置 100 は、1 回目のステップの第 2 のパージガス供給プロセスとして、ガス供給部 116 により供給されるパージガスを基板 W へ噴射する。これにより、基板 W に過剰に化学的に吸着する Si が除去される。以上で、1 回目のステップの全プロセスが終了する。そして、成膜装置 100 は、1 回目のステップと同様の 2 ~ p 1 回目のステップを順次実行する。1 ~ p 1 回目のステップを、プラズマ ALD シーケンスと呼ぶ。

[0110] このように、成膜装置 100 は、基板 W に対して、DCS ガス供給、第 1 の排気、第 1 のパージガス供給、ガス供給及びプラズマ供給、第 2 の排気、第 2 のパージガス供給の各ステップを $p1$ 回だけ繰り返し実行する。これにより、基板 W 上に目的とする膜厚のシリコン窒化膜が成膜される。

[0111] 次に、成膜装置 100 は、 $(p1 + 1)$ 回目のステップとして、ガス供給プロセス及びプラズマ供給プロセス、第 2 の排気プロセス、第 2 のパージガス供給プロセスを順次実行する。以上で、基板 W 上の不純物が除去され、 $(p1 + 1)$ 回目のステップのプロセスが終了する。成膜装置 100 は、 $(p1 + 1)$ 回目のステップと同様のステップを、 $(p1 + p2)$ 回目のステップまで繰り返し実行する。ここで、 $p2$ は、自然数であり、成膜装置 100 による成膜処理により目的とする膜質の窒化膜が成膜されるまで、 $(p1 + 1)$ 回目のステップと同様のステップを繰り返す回数である。

[0112] なお、 $(p1 + 1) \sim (p1 + p2)$ 回目のステップのガス供給プロセスで供給されるガスは、 $N2$ 、 $NH3$ 、 Ar 、 $H2$ の何れかのガス、又は、これらのガスを適切に混合した混合ガスである改質ガスである。また、 $(p1 + 1)$ 回目のステップの第 2 のパージガス供給プロセスで供給されるガスは、 Ar 等の不活性ガスである。なお、 $(p1 + 1) \sim (p1 + p2)$ 回目のステップを、プラズマ後処理と呼ぶ。なお、成膜装置 100 が、 $1 \sim p1$ 回目のステップを実行する時間 $T31$ 、 $(p1 + 1) \sim (p1 + p2)$ 回目のステップを実行する時間 $T32$ は、制御部 160 の制御により適宜変更可能である。

[0113] なお、第 3 の実施形態では、反応ガスと、改良ガスとを同一のガスとすることにより、処理容器内のガスの排出処理を省略できるので、処理効率が高まる。

[0114] (第 3 の実施形態による効果)

以上の第 3 の実施形態によれば、成膜装置 100 は、比較的簡易な構成で、効率的に窒化膜の膜質を向上させるとともに、窒化膜の膜厚を確保するという、成膜のスループットと膜質の向上との両立を図ることができる。

[0115] [第4の実施形態]

第4の実施形態は、第3の実施形態と比較して、成膜装置の構成は同様である。第4の実施形態が第3の実施形態と異なる点は、成膜処理において、後述するDCS吸着処理の前に、後述するDCS吸着前処理が実行される点である。以下、第4の実施形態に係る成膜装置による成膜処理を説明する。なお、第4の実施形態に係る成膜装置を、成膜装置100aとする。

[0116] (第4の実施形態に係る成膜処理の詳細)

図12は、第4の実施形態に係る成膜処理の詳細を示す図である。なお、第4の実施形態に係る成膜処理の前段階処理は、第3の実施形態と同様である。図12に示すように、成膜装置100aは、1回目のステップとして、第3の実施形態の(p1+1)回目と同様、ガス供給及びプラズマ供給、第2の排気、第2のパージガス供給の各プロセスを順次実行する。1回目のステップのガス供給プロセスで供給されるガスは、第3の実施形態と同様の改質ガスである。1回目のステップを、第2の実施形態と同様に、DCS吸着前ステップと呼ぶ。1回目のステップのガス供給プロセスで供給されるガスは、好ましくは、単体のN₂ガス、又は、単体のArガスである。

[0117] 次に、成膜装置100aは、2回目のステップとして、第3の実施形態の1回目のステップと同様のステップを実行する。2回目のステップを、第2の実施形態と同様に、DCS吸着ステップと呼ぶ。そして、成膜装置100は、1～2回目のステップと同様のDCS吸着前ステップ及びDCS吸着ステップを、q～(q+1)回目のステップまで実行する。ここで、qは、自然数であり、成膜装置100による成膜処理により目的とする膜質の窒化膜が成膜されるまで、DCS吸着前ステップ及びDCS吸着ステップを繰り返す回数である。なお、成膜装置100aが、1～(q+1)回目のステップを実行する時間T41は、制御部160の制御により適宜変更可能である。

[0118] (第4の実施形態による効果)

以上の第4の実施形態によれば、成膜装置100aは、比較的簡易な構成で、効率的に良質の窒化膜を成膜することができる。

[0119] [その他の実施形態]

以上、第1～第4の実施形態を説明したが、第1～第4の実施形態を適宜組み合わせて実施してもよい。第1の実施形態に係る成膜装置10により成膜した後にプラズマ後処理された基板に対して、第2の実施形態に係る成膜装置10aによる成膜を実行してもよい。または、第3の実施形態に係る成膜装置100により成膜した後にプラズマ後処理された基板に対して、第4の実施形態に係る成膜装置100aによる成膜を実行してもよい。これにより、窒化膜の膜質及び成膜のスループットを両立させることができる。

[0120] または、第1の実施形態に係る成膜装置10により成膜した後にプラズマ後処理された基板に対して第2の実施形態に係る成膜装置10aによる成膜を実行し、さらに成膜装置10により成膜した後にプラズマ後処理してもよい。または、第3の実施形態に係る成膜装置100により成膜した後にプラズマ後処理された基板に対して第4の実施形態に係る成膜装置100aによる成膜を実行し、さらに成膜装置100により成膜した後にプラズマ後処理してもよい。これにより、窒化膜の膜質及び成膜のスループットを両立させることができる。

[0121] または、第2の実施形態に係る成膜装置10aにより成膜された基板に対して、第1の実施形態に係る成膜装置10による成膜した後に膜質を改質し、さらに成膜装置10aにより成膜してもよい。または、第4の実施形態に係る成膜装置100aにより成膜された基板に対して、第3の実施形態に係る成膜装置100による成膜した後に膜質を改質し、さらに成膜装置100aにより成膜してもよい。これにより、窒化膜の膜質及び成膜のスループットを両立させることができる。

[0122] また、第1～第4の実施形態及びその他の実施形態では、ALD法を用いて基板の表面に窒化膜を成膜するとしたが、これに限らず、MLD法を用いて基板の表面に窒化膜を成膜してもよい。

[0123] また、例えば、第4の実施形態では、DCS吸着前ステップ及びDCS吸着ステップを繰り返す場合を例に説明したが、これに限定されるものではない。

い。例えば、DCS吸着前ステップを行うことなく、DCS吸着ステップ（第3の反応ステップとも称する）を所定の回数繰り返した後、改質ガスを供給する前に、DCS吸着前ステップと同一の処理を行っても良い。すなわち、第2の反応ステップの前に、アルゴンガスと窒素ガスとのうち少なくとも一方を含むガスを前記処理容器の内部に供給し、供給したガスのプラズマを生成し、基板の表面と反応させる第3の反応ステップを含んでも良い。この結果、工程数を減らすことが出来き、良質の窒化膜を成膜することができる。

[0124] なお、以上の各実施形態で示した成膜処理の制御プログラムは、光又は磁気により読み書き可能な記録媒体、或いは、半導体素子による記憶装置に記録されてもよい。記憶媒体は、DVD、SD、フラッシュメモリー、ブルーレイディスク等である。または、コンピュータに、コンピュータネットワークを介して、記憶装置から制御プログラムを読み出した他のコンピュータから制御プログラムを取得させて実行させてもよい。

実施例 1

[0125] 以下に、上述の実施形態3に係る実施例1を説明する。実施例1では、上述の第3の実施形態に係る成膜装置100を用いて行った実験1を説明する。実験1では、第3の実施形態に係る成膜装置100において、プラズマALDシーケンスによりシリコンウェハの基板上に窒化膜を成膜した後に、プラズマ後処理を実行した実験サンプルを評価した。これにより、窒化膜の膜質の向上を検証した。なお、窒化膜の膜質は、難酸化性のほか、膜厚、膜厚の均一性、成膜分布等により評価される。

[0126] （プラズマALDシーケンスの実行条件について）

実験1において、シリコンウェハの表面上に窒化膜を成膜したプラズマALDシーケンスの実行条件は、次の通りとした。反応ガスは、 $\text{NH}_3/\text{N}_2/\text{Ar}$ の混合ガスを用いた。また、成膜時の圧力は、5 Torrとした。また、成膜時に供給するマイクロ波の電力は、4 kWとした。また、処理時間は、10 sec（秒）とした。

[0127] (プラズマ後処理の実行条件について)

実験1において、窒化膜に対して実行したプラズマ後処理の実行条件は、次の通りとした。すなわち、改質ガスは、 $\text{NH}_3/\text{N}_2/\text{Ar}$ の混合ガス、 NH_3/Ar の混合ガス、 N_2/Ar の混合ガス、単体の Ar ガスの4パターンを用いた。また、プラズマ後処理時の圧力は、1、3、5 Torrの3パターンとした。また、プラズマ後処理時に供給するマイクロ波の電力は、2、3、4 kWの3パターンとした。また、プラズマ後処理時間は、5 min、10 minの2パターンとした。

[0128] (膜質評価手法について)

実験1では、DHF (0.5%フッ酸) に30 sec、150 sec (30+120 sec) だけ浸漬した結果エッチングされた実験サンプルの厚量を浸漬前の厚量で除したエッチングレートを実験サンプルごとに算出した。また、実験サンプルと同様の基板上に熱酸化膜を成膜した指標サンプルをDHFに浸漬し、指標サンプルのエッチングレートを算出した。そして、実験サンプルのエッチングレートを指標サンプルのエッチングレートで除したWERR (Wet Etching Rate Ratio) を評価指標とした。

[0129] なお、DHFに実験サンプルを30 sec浸漬した場合のWERRをWERR1とし、150 sec (30+120 sec) 浸漬した場合のWERRをWERR2とした。また、実験サンプルと同一条件で窒化膜を成膜した後、プラズマ後処理を実施しなかったサンプルを比較サンプルとした。そして、実験サンプル及び比較サンプルの両者についてWERR1及びWERR2を算出して比較することにより、プラズマ後処理による窒化膜の改質効果を評価した。なお、WERRは、値が小さいほど耐エッチングが良く、膜質が良好であることを示す。

[0130] 評価指標としてWERRを用いた理由は、DHFの濃度の影響による評価誤差をできる限り抑制するためである。また、WERR1は、サンプルの窒化膜の表面及び表面近傍の膜質を評価する指標である。また、WERR2は、サンプルの窒化膜の膜中の膜質を評価する指標である。これは、比較的短

時間の浸漬では、サンプルの表面及び表面近傍がエッチングされ、より長時間の浸漬では、サンプルの膜中までエッチングされる。以下では、DHF浸漬をDHF処理と呼ぶ。

[0131] 図13は、DHF処理時間と、膜厚との関係を示す図である。図13は、DHF処理時間(sec)を横軸に、膜厚(A(オングストローム))を縦軸に取り、DHF処理時間と、膜厚との関係を示す。図13に示すように、DHF処理時間が長いほど、膜厚は減少した。より詳細には、DHF処理時間が0secから約30secの間の直線の傾きが、約30secから150secの間の直線の傾きと比較して大きい。

[0132] すなわち、窒化膜の表面及び表面付近が膜中よりもエッチングされやすく、窒化膜の表面及び表面付近の膜質が膜中の膜質より劣ることを示す。図13に示す結果を知見として、DHF処理時間が30secである場合のWERR(WERR1)により窒化膜の表面及び表面近傍の膜質を評価した。また、DHF処理時間が150sec(30+120sec)である場合のWERR(WERR2)により窒化膜の膜中の膜質を評価した。

[0133] (実験レシピについて)

実施例1では、図14A～図14Cに示す実験レシピに従って実験1を行った。図14Aに示すように、初期窒化として、プロセス番号が1～6番のプロセスを実行した。また、図14Bに示すように、プラズマALDシーケンスとして、プロセス番号が7～17番のプロセスを実行した。なお、プラズマALDシーケンスでは、7～16番のプロセスを200回繰り返して実行した。また、図14Cに示すように、プラズマ後処理として、プロセス番号が18～23番のプロセスを実行した。なお、プラズマ後処理では、18～22番の一連のプロセスを5回繰り返して実行した。

[0134] 図14A～図14Cにおいて、各プロセス番号に対応する「時間」は、該当する「処理」を実行した時間を示す。「処理」は、実行した処理名を示す。「Load」は、制御プログラムのロード処理である。また、「Ar NH3 STB」は、Ar/NH3の定常供給処理である。なお、「STB」

は、Stabilityの略である。また、「N i t .」は、初期窒化及びプラズマALDシーケンスにおける反応ガス供給及びプラズマ供給処理である。なお、「N i t .」は、Niditrationの略である。

[0135] また、「MW OFF」は、マイクロ波停波処理である。また、「VACUUM」は、ガス排出処理である。また、「Ar PURGE」は、パージガス供給処理である。また、「ADSORPTION」は、DCS吸着処理である。また、「TREAT」は、プラズマ後処理における改質ガス及びプラズマ供給処理である。また、「KEEP」は、プラズマ後処理においてマイクロ波を停波した後に実行したガス供給維持処理である。

[0136] また、図14A～図14Cにおいて、各プロセス番号に対応する「圧力」は、成膜装置100の領域Rの圧力である。また、「Ar流量」は、ガス供給口116aを介して上方から領域Rへ供給したArの流量である。また、「N2流量」は、ガス供給口116aを介して上方から領域Rへ供給したN2の流量である。また、「O2流量」は、ガス供給口116aを介して上方から領域Rへ供給したO2（酸素）の流量である。また、「NF3流量」は、ガス供給口116aを介して上方から領域Rへ供給したNF3（三フッ化窒素）の流量である。

[0137] また、「Ar-edge流量」は、ガス供給口120aを介して側方から領域Rへ供給したArの流量である。また、「Ar-ring流量」は、ALDリングを介して基板Wへ噴射したArの流量である。また、「DCS-ring流量」は、ALDリングを介して基板Wへ噴射したDCSの流量である。また、「NH3-edge流量」は、ガス供給口120aを介して側方から領域Rへ供給したNH3の流量である。また、「SiH4-edge流量」は、ガス供給口120aを介して側方から領域Rへ供給したSiH4（モノシラン）の流量である。また、「N2-edge流量」は、ガス供給口120aを介して側方から領域Rへ供給したN2の流量である。また、「マイクロ波出力」は、プラズマ生成部122へ供給したマイクロ波の電力である。

[0138] 例えば、図14Aでは、3番のプロセスにおいて、5secにわたりプラズマ供給処理を実行したことを示す。その際、領域Rの圧力を5torrとし、900SCCMのAr及び900SCCMのN₂を、ガス供給口116aを介して上方から領域Rへ供給したことを示す。また、同時に、200SCCMのAr、400SCCMのNH₃を、ガス供給口120aを介して側方から領域Rへ供給したことを示す。また、同時に、100SCCMのArを、ALDリングを介して基板Wへ噴射したことを示す。また、同時に、4000Wのマイクロ波をプラズマ生成部122へ供給したことを示す。図14Aによれば、供給した反応ガス及び改質ガスの各供給位置及び成分比が分かる。図14B及び図14Cも同様である。

[0139] (プラズマ後処理における圧力及びマイクロ波電力の関係)

図15A～図15Dは、プラズマ後処理における圧力及びマイクロ波電力の関係を示す図である。図15A～図15Dは、第3の実施形態において、図11に示す(p₁+1)～(p₁+p₂)回目のプラズマ後処理を、p₂=5とし、各回60secだけ実行し、処理時間T₃₂を60sec×5=300secとした場合である。図15A～図15Dによれば、プラズマ後処理において、圧力が高いほど、マイクロ波の電力が大きいほど膜質向上の効果が大きかった。

[0140] 図15Aに示すように、プラズマ後処理において、圧力(Pressure)を高圧にするほど、WERRが小さくなるので、窒化膜の膜質の改質効果が高いことが分かる。特に、30sec DHF処理による実験サンプルのWERRであるWERR1の改善効果が顕著である。30+120sec DHF処理による窒化膜の膜中の膜質を示すWERRであるWERR2は、1Torrでは悪化、3Torrでは変化なし、5Torrでは改善が見られた。

[0141] また、図15Bに示すように、Pressureが、1、3Torrでは、Mean Thickness (膜厚平均)は減少、Uniformity (膜厚均一性)は悪化したことが分かる。また、Pressureが、5Torrでは、Mean Thickness及びUniformityがともに改善したことが分かる。すなわち、成膜分布に関しては、プラズ

マ後処理によっても、Uniformityが悪化しなかったことが分かる。なお、Uniformityは、同一基板における膜厚分布の標準偏差を分布膜厚の平均値で除算した百分率である。Uniformityは、値が小さいほど窒化膜の膜厚の均一性が高いことを示す。

[0142] また、図15Cに示すように、MW Power（マイクロ波の電力）が、2、3 kWではWERR1のみ改善が認められ、4 kWではWERR1及びWERR2ともに改善効果が認められた。すなわち、マイクロ波の電力が、2、3 kWでは窒化膜の表面及び表面近傍のみ膜質改質効果が認められたが、4 kWでは表面及び表面近傍、並びに、膜中の膜質改質効果が認められた。

[0143] また、図15Dに示すように、MW Powerが、2、3 kWでは、Mean Thicknessが減少、Uniformityが悪化したことが分かる。また、MW Powerが、4 kWでは、Mean Thicknessは減少、Uniformityは改善したことが分かる。

[0144] なお、プラズマ後処理を実行すると、プラズマ後処理を実行しなかった場合と比較し、窒化膜の膜厚が減少する。これは、プラズマによる入熱や改質反応により、窒化膜がシュリンクして緻密化したことに起因すると考えられる。膜厚減少は、成膜処理においては、スループットの低下になるが、膜質改善に関しては有意であると考えられる。

[0145] （改質ガス及びプラズマ後処理時間の関係について）

図16A～図16Hは、改質ガス及びプラズマ後処理時間の関係を示す図である。図16A～図16Hでは、第3の実施形態において、図11に示すプラズマ後処理時間T32を、5及び10minとした場合である。以上をプラズマ後処理条件とし、改質ガスを異ならせ、WERR、Mean Thickness及びUniformityを比較した。

[0146] 図16A、図16C、図16E、図16Gに示すように、WERRに関しては、NH3を含む改質ガスと、NH3を含まない改質ガスとで、改質効果に差異が認められた。NH3/N2/Ar、NH3/Ar、N2/Ar、Arの何れの改質ガスによってもWERR1が改善した。すなわち、何れの改質ガスによっても窒化膜の表面及び表面近傍の改善が認められた。

[0147] また、 $\text{NH}_3/\text{N}_2/\text{Ar}$ の改質ガスでは、 WERR_2 の改善が必ずしも認められなかった。すなわち、 $\text{NH}_3/\text{N}_2/\text{Ar}$ の改質ガスでは、プラズマ後処理時間が5 minでは窒化膜の膜中膜質の改善は認められなかったが、プラズマ後処理時間が10 minでは窒化膜の膜中膜質の改善が認められた。また、 NH_3/Ar 、 N_2/Ar 、 Ar の改質ガスでは、効果の違いはあるが、何れも膜中の改質効果が認められた。

[0148] 特に、 NH_3/Ar の改質ガスを用いた場合に、窒化膜の膜質向上の効果が大きかった。プラズマ後処理時間が5 minであっても、プラズマ後処理なしの比較サンプルと比べ、 WERR_1 が1.72から1.05へ、 WERR_2 が1.14から0.75へと大きく改善した。

[0149] また、図16B、図16D、図16F、図16Hに示すように、Mean Thicknessに関しては、何れの改質ガスも減少した。また、Uniformityに関しては、 $\text{NH}_3/\text{N}_2/\text{Ar}$ 及び NH_3/Ar の改質ガスでは、Treatment Timeによるが、変化なし又は向上した。

[0150] (プラズマ後処理による窒化膜の改質の深度)

図17A及び図17Bは、プラズマ後処理による窒化膜の改質の深度を示す図である。以下では、 $\text{NH}_3/\text{N}_2/\text{Ar}$ の混合ガスによりプラズマ後処理を5 minだけ実行した実験サンプルを第1の実験サンプルとした。また、 $\text{NH}_3/\text{N}_2/\text{Ar}$ の混合ガスによりプラズマ後処理を10 minだけ実行した実験サンプルを第2の実験サンプルとした。また、 NH_3/Ar の混合ガスにより5 minだけプラズマ後処理を実行した実験サンプルを第3の実験サンプルとした。また、 NH_3/Ar の混合ガスにより10 minだけプラズマ後処理を実行した実験サンプルを第4の実験サンプルとした。また、プラズマ後処理を実行しなかったサンプルを比較サンプルとした。

[0151] そして、第1～第4の実験サンプルと、プラズマ後処理を実行しなかった比較サンプルとの5つのサンプルについて、DHF処理を行った。そして、比較サンプル、第1～第4の実験サンプルのそれぞれについて、DHF処理前 (as depo)、30 secのDHF処理後、 $30 + 120 \text{ sec} = 150$

s e c の D H F 処理後の各 Mean Thickness を測定した。

[0152] 図 1 7 A は、Mean Thickness の測定結果を示す図である。窒化膜の改質効果が最も高い N H 3 / A r の混合ガスによるプラズマ後処理を実行した第 3 及び第 4 の実験サンプルに対して、5 及び 1 0 m i n の D H F 処理の何れの処理を実行した。その結果、図 1 7 A に示すように、何れの実験サンプルも Mean Thickness が 5 0 Å 程度減少した。

[0153] また、図 1 7 B に示すように、比較サンプル、第 1 及び第 3 の実験サンプルを D H F 処理した処理時間に応じた Mean Thickness の減少率は、D H F 処理時間が約 5 0 s e c 以降、第 3 の実験サンプルが最小となった。D H F 処理した処理時間に応じた Mean Thickness の減少率は、図 1 7 B における直線の傾きに対応する。直線の傾きは、ウェットエッチングレート (Å / s e c) である。直線の傾きが小さければ、ウェットエッチングレートが遅く、膜質が良好であったことを示す。

[0154] 図 1 7 B に示すように、N H 3 / A r の改質ガスによるプラズマ後処理を実行した第 3 の実験サンプルにおいて、膜質が改善されたことが分かる。図 1 7 B に示すように、第 1 の実験サンプル 1 5 0 s e c 付近のウェットエッチングレートも、プラズマ後処理を実行しなかった比較サンプルよりも小さい。そのときの残膜は、5 n m であった。なお、第 1 の実験サンプルの a s d e p o の膜厚は、1 0 n m であった。

[0155] すなわち、図 1 7 A 及び図 1 7 B によると、窒化膜の表面から 5 n m 程度ウェットエッチングした場合に残膜が多くなったことが分かる。これにより、改質ガスのラジカルが窒化膜の改質に作用するとすれば、プラズマ照射によるラジカルの侵入深度、すなわち窒化膜の改質深度は、表面から 5 n m 程度の膜中までであると考えられる。

[0156] (S i 2 p 3 / 2 スペクトルの波形分離及び T O A の関係)

図 1 8 A は、S i 2 p 3 / 2 スペクトルの波形分離結果及び T O A の関係を示す図である。図 1 8 A の左列の縦 3 つのグラフはプラズマ後処理なしの比較サンプルに対応する。また、図 1 8 A の中列の縦 3 つのグラフは N

H₃/Ar プラズマ後処理を実行した実験サンプルに対応する。また、図 18 A の右列の縦 3 つのグラフは Ar プラズマ処理を実行した実験サンプルに対応する。

[0157] なお、図 18 A に示す波形分離では、スピン 1/2、3/2 のピークシフト量を 0.06 eV、ピーク強度比を 1:2 としてピーク分離し、Si_{2p} スペクトルからスピン 1/2 の信号を除去した。また、ピーク位置は、シリコン基板の信号ピーク 99.2 eV に揃えた。

[0158] 図 18 A の左方に示す 30°、50°、90° の角度は、図 18 B に示す θ に対応する。すなわち、図 18 B に示す θ は、角度分解 XPS（光電子分光法）を用いて窒化膜に X 線を照射した場合に窒化膜から脱出する光電子の脱出角度（TOA: Take Off Angle）である。図 18 B に示す λ (nm) は、光電子の減衰長さである。すなわち、 $\lambda \times \sin \theta$ （ $\lambda \times$ シータの正弦値）は、X 線照射による光電効果により脱出可能な光電子の脱出深さである。

[0159] 図 18 A に示す波形分離結果のグラフ中の記号“Si₃₊”は、着目した Si 原子の周囲に 3 つの N と、1 つの Si とが結合した結合状態を表す。TOA を小さくして表面敏感測定を行うと、Si 基板からの信号強度の減少が確認できる。また、TOA を小さくすると、酸化の信号強度が増加することから、実験サンプルは、大気暴露により表面酸化したものと考えられる。

[0160] また、NH₃/Ar プラズマによる実験サンプルの場合、Si-NH 結合の信号強度は、他のサンプルと比べて強い。膜中結合状態の割合を評価するため、各分離ピーク面積を Si_{2p} 3/2 スペクトルのピーク面積で規格化した結果が、図 19 A、図 19 B 及び図 19 C である。なお、ピーク面積とは、物質の Si_{2p} 3/2 スペクトルのピーク信号の面積を示す。また、ピーク面積比とは、化合物の Si_{2p} 3/2 スペクトルのピーク信号の全面積に対する、各化学結合状態のピーク面積の比を示す。

[0161] （プラズマ後処理による窒化膜の改質効果）

図 19 A は、実施例 1 に係る Si-NH の Si_{2p} 3/2 スペクトル

のピーク面積及びT O Aの関係を示す図である。図19Bは、実施例1に係るS i - HのS i 2 p 3 / 2スペクトルのピーク面積及びT O Aの関係を示す図である。図19Cは、実施例1に係るS i - O HのS i 2 p 3 / 2スペクトルのピーク面積及びT O Aの関係を示す図である。

[0162] 図19Aに示すように、NH₃ / A r プラズマのS i - N H結合は、他の条件と比較して、T O Aに依存せずピーク面積比が大きかった。これは、膜中のS i - N H結合が増加したことを示す。

[0163] また、プラズマ後処理を行うと、S i - H結合が増加する傾向が見られた。ただし、図19Bに示すように、全体のピーク面積に占めるS i - Hのピーク面積は小さいため、S i - Hのピーク面積の増加量にともなう全体のピーク面積の変化量は小さい。

[0164] 一方、図19Cに示すように、S i - O H結合に関しては、プラズマ後処理ありと、プラズマ後処理なしとで、顕著な差が見られた。プラズマ後処理なしの場合、T O Aを小さくすると、S i - O H強度が増加、すなわち、表面酸化量が増加した。プラズマ後処理ありの場合、S i - O H結合のピーク面積は、T O Aへの依存性が低い。よって、プラズマ後処理によって表面酸化が抑制されたと考えられる。なお、酸化膜は、窒化膜と比較して、W E R Rが良好ではない。

[0165] 図20は、プラズマ後処理によるW E R Rの変化を示す図である。図20に示すように、プラズマ後処理により、窒化膜の表面膜質の向上が確認された。窒化膜の表面膜質の向上は、膜中のN H結合の増加によると考えられる。すなわち、プラズマ後処理によるN Hラジカルの供給によって、膜中の未結合手が終端され、大気暴露時における大気の酸化成分と、未結合手との酸化反応が抑制されたと考えられる。図20によると、NH₃ / A r プラズマ後処理は、窒化膜の表面に限らず膜中まで膜質を向上させることが分かる。

[0166] なお、図21Aは、プラズマ後処理なしの場合に、窒化膜の未結合手が大気中の酸化成分と結合することにより、窒化膜が酸化する概要を示す図である。また、図21Bは、NH₃ / A r プラズマ後処理ありの場合に、窒化膜

中のN原子の未結合手が終端される概要を示す図である。図21Bに示すように、N原子の未結合手（DB（Dangling Bond））がNH₃のラジカルにより終端されることにより、窒化膜のN原子の未結合手が減少して大気中の酸化成分との結合が抑制されたと考えられる。なお、NH₃/Arプラズマ後処理による窒化膜の改質効果は、膜中5nm程度までであると考えられるため、NHラジカルによるDB終端は、窒化膜の膜表面から5nm程度の深度まで及んだと考えられる。

[0167] また、図21Cは、Arプラズマ後処理ありの場合に、N原子の未結合手が終端される概要を示す図である。図21Cに示すように、窒化膜中のSi原子に結合するH原子と、Arイオンとの衝突の結果、H原子と、Si原子との結合が切断されたと考えられる。そして、N原子の未結合手と、Si原子とが結合することにより、窒化膜のN原子の未結合手が減少して大気中の酸化成分との結合が抑制されたと考えられる。なお、Arプラズマ後処理による窒化膜の改質効果は、膜表面においてのみ認められたため、イオン衝突によるDB結合は、窒化膜の膜表面において起こったと考えられる。

[0168] （プラズマALDシーケンスのプラズマ供給時間と、プラズマ後処理の効果との関係）

図22A～図22C及び図23は、プラズマALDシーケンス、すなわち窒化膜の成膜時におけるプラズマ供給時間と、プラズマ後処理の効果との関係を示す図である。図22A～図22C及び図23における実験サンプルに対して実行したプラズマ後処理の実行条件は、圧力5 Torr、マイクロ波電力4 kW、実行時間5 minであった。同一条件で窒化膜を成膜したサンプルのうち、プラズマ後処理なしのサンプルを比較サンプルとし、プラズマ後処理ありのサンプルを実験サンプルとした。

[0169] 図22Aは、プラズマALDシーケンス時のプラズマ供給時間を10 secとした場合の比較サンプル及び実験サンプルそれぞれのWERR1及びWERR2の変化を示す図である。図22Bは、窒化膜の成膜時のプラズマ供給時間を30 secとした場合の比較サンプル及び実験サンプルそれぞれの

WE R R 1 及びWE R R 2 の変化を示す図である。図 2 2 C は、窒化膜の成膜時のプラズマ供給時間を 6 0 s e c とした場合の比較サンプル及び実験サンプルそれぞれのWE R R 1 及びWE R R 2 の変化を示す図である。

[0170] 図 2 2 A ～図 2 2 C に示すように、プラズマ A L D シーケンス時のプラズマ供給時間が、1 0、3 0、6 0 s e c の何れにおいても、WE R R 1 及びWE R R 2 の改善が見られた。図 2 2 A ～図 2 2 C に示すように、WE R R の値がより小さい、すなわちより膜質が良好なサンプルであるほど、プラズマ後処理による膜質向上の効果が小さかった。

[0171] また、図 2 3 は、プラズマ A L D シーケンス時のプラズマ供給時間及びWE R R 1 及びWE R R 2 の変化を示す図である。図 2 3 に示すように、プラズマ A L D シーケンス時のプラズマ供給時間が長いほど、プラズマ後処理によるWE R R 1 及びWE R R 2 の変化量は減少した。換言すれば、プラズマ A L D シーケンスによる成膜時のプラズマ供給時間が短いほど、プラズマ後処理によるWE R R 1 及びWE R R 2 の変化量が高かった。プラズマ供給時間に依らずWE R R 2 と比較してWE R R 1 の変化量が大きいことから、窒化膜の膜中よりも表面及び表面近傍が、プラズマ後処理による膜質向上の効果が大きかったといえる。

[0172] よって、プラズマ A L D シーケンスの処理時間を短くして、比較的膜厚が薄い窒化膜を成膜し、プラズマ後処理により膜質を向上させるという処理を繰り返すことで、良好な膜質の窒化膜を成膜することができるといえる。よって、成膜処理全体の実行時間を短縮しても良好な窒化膜を成膜でき、成膜処理全体のスループットを向上させることができるといえる。

実施例 2

[0173] 以下に、上述の実施形態に係る実施例 2 を説明する。実施例 2 では、上述の第 4 の実施形態に係る成膜装置 1 0 0 a を用いて行った実験 2 を説明する。実験 2 では、第 4 の実施形態に係る成膜装置 1 0 0 a において、プラズマ A L D 法によりシリコンウェハの基板上に窒化膜を成膜する前に改質ガスのプラズマを供給した。そして、その後成膜処理を実行した実験サンプルを評

価することにより窒化膜の改質を検証した。なお、特記しない限り、各処理の実行条件は、実施例 1 と同一である。

[0174] (プラズマ A L D シーケンスの実行条件について)

実験 2 において、シリコンウェハの表面上に窒化膜を成膜したプラズマ A L D シーケンスの実行条件は、次の通りとした。改質ガスは、 $\text{NH}_3/\text{N}_2/\text{Ar}$ の混合ガスを用いた。また、D C S 吸着処理時の圧力は、5 T o r r とした。また、D C S 吸着処理時に供給するマイクロ波の電力は、4 k W とした。また、プラズマ A L D シーケンスの処理時間は、1 0 s e c (秒) とした。

[0175] (D C S 吸着前処理の実行条件について)

実験 2 において、プラズマ A L D シーケンスに含まれる D C S 吸着前処理の実行条件は、次の通りとした。すなわち、改質ガスは、単体の N_2 ガス、単体の Ar ガスの 2 パターンを用いた。また、D C S 吸着前処理の圧力は、5 T o r r とした。また、D C S 吸着前処理時に供給するマイクロ波の電力は、4 k W とした。また、処理時間は、5 s e c の 2 パターンとした。また、A L D リングからの改質ガスの流量は、1 0 0、3 0 0、5 0 0 S C C M の 3 パターンとした。また、A L D リングからの改質ガスの流量に対し、改質ガスの全流量は、それぞれ 5 0 0、1 0 0 0、1 5 0 0 S C C M とした。

[0176] (実験レシピについて)

実施例 2 では、図 2 4 A 及び図 2 4 B に示す実験レシピに従って実験を行った。図 2 4 A に示すように、初期窒化として、プロセス番号が 1 ~ 7 番のプロセスを実行した。また、図 2 4 B に示すように、プラズマ A L D シーケンスとして、プロセス番号が 8 ~ 2 4 番のプロセスを実行した。なお、実施例 2 のプラズマ A L D シーケンスにおける 9 及び 1 0 番のプロセスは、D C S 吸着前処理である。また、実施例 2 のプラズマ A L D シーケンスにおける 1 1 ~ 2 1 番のプロセスは、D C S 吸着処理である。また、実施例 2 では、8 ~ 2 1 番のプロセスを 2 0 0 回繰り返して実行した。

[0177] (D C S 吸着前処理における Ar プラズマと、 N_2 プラズマの比較)

図25A～図25Dは、DCS吸着前処理におけるArプラズマと、N2プラズマの比較を示す図である。図25Aに示すように、DCS吸着前処理と比較して、ArプラズマDCS吸着前処理あり、N2プラズマDCS吸着前処理ありの何れにおいても、WERR1及びWERR2が改善した。特に、N2プラズマDCS吸着前処理ありよりも、ArプラズマDCS吸着前処理ありが、WERR1及びWERR2の改善が大きかった。

[0178] また、図25Bに示すように、DCS吸着前処理と比較して、ArプラズマDCS吸着前処理あり、N2プラズマDCS吸着前処理ありの何れにおいても、膜厚平均は減少した。特に、N2プラズマDCS吸着前処理ありよりも、ArプラズマDCS吸着前処理ありが、膜厚平均の減少が大きかった。

[0179] また、図25C及び図25Dに示すように、DCS吸着前処理と比較して、ArプラズマDCS吸着前処理ありは膜厚均一性が悪化した、N2プラズマDCS吸着前処理ありは膜厚均一性が向上した。なお、図25Dは、等高線により膜厚分布を示す図である。図25Dにおけるハッチングの凡例は、図25Dに向かって左方ほど膜厚が低く、左方ほど膜厚が高いことを示す。

[0180] すなわち、膜質の改質に関しては、N2プラズマDCS吸着前処理よりもArプラズマDCS吸着前処理が優位であった。また、膜厚均一性に関しては、ArプラズマDCS吸着前処理よりもN2プラズマDCS吸着前処理が優位であった。

[0181] (Si 2p 3/2スペクトルの波形分離)

図26は、実施例1で示す図18と同様に、Si 2p 3/2スペクトルの波形分離結果を示す図である。図26の左列の縦3つのグラフはDCS吸着前処理なしの比較サンプルに対応する。また、図26の中列の縦3つのグラフはArプラズマDCS吸着前処理を実行した実験サンプルに対応する。また、図26の右列の縦3つのグラフはN2プラズマDCS吸着前処理を実行した実験サンプルに対応する。

[0182] 図26に示すように、ArプラズマDCS吸着前処理を実行した実験サン

プルのTOAを30°において、Si-NHの分離ピーク面積が最も大きい。すなわち、ArプラズマDCS吸着前処理を実行した実験サンプルのSi-NH結合の信号強度が、他のサンプルと比べて強い。膜中結合状態の割合を評価するため、各分離ピーク面積をSi 2p 3/2スペクトルのピーク面積で規格化した結果が、図27A、図27B及び図27Cである。

[0183] 図27Aは、実施例2に係るSi-NHのSi 2p 3/2スペクトルのピーク面積及びTOAの関係を示す図である。図27Bは、実施例2に係るSi-HのSi 2p 3/2スペクトルのピーク面積及びTOAの関係を示す図である。図27Cは、実施例2に係るSi-OHのSi 2p 3/2スペクトルのピーク面積及びTOAの関係を示す図である。

[0184] 図27Aに示すように、ArプラズマDCS吸着前処理のSi-NH結合は、他の条件と比較して、TOAに依存せずピーク面積比が大きかった。これは、膜中のSi-NH結合が増加したことを示す。また、図27Bに示すように、全体のピーク面積に占めるSi-Hのピーク面積は小さかったため、Si-Hのピーク面積の変化量にともなう全体のピーク面積の変化量は小さいといえる。

[0185] 一方、図27Cに示すように、Si-OH結合に関しては、DCS吸着前処理ありと、DCS吸着前処理なしとで、差が見られた。DCS吸着前処理なしの場合、TOAを小さくすると、Si-OH強度が増加、すなわち、表面酸化量が増加した。DCS吸着前処理ありの場合、Si-OH結合のピーク面積は、TOAへの依存性が低い。よって、DCS吸着前処理によって表面酸化が抑制されたと考えられる。なお、実施例2におけるDCS吸着前処理ありと、DCS吸着前処理なしとの差は、実施例1におけるプラズマ後処理ありと、プラズマ後処理なしとの差ほどではなかった。

[0186] また、図28は、DCS吸着前処理におけるArプラズマと、N2プラズマを実行した窒化膜の組成成分ごとのSi 2p 3/2スペクトルのピーク面積の比率の比較を示す図である。図28に示すように、TOA90°とすると、DCS吸着前処理なし、ArプラズマDCS吸着前処理あり、N2

プラズマDCS吸着前処理ありで、各結合のピーク面積比には、ほとんど差異が見られなかった。図27A及び図27Cからも分かるとおり、TOAを 30° と小さくすると、Si-NH結合強度が増加し、Si-OH結合強度が減少した。よって、DCS吸着前処理により、表面酸化の抑制効果が大きかったといえる。

[0187] なお、DCS吸着前処理なし、ArプラズマDCS吸着前処理あり、N2プラズマDCS吸着前処理ありでWERR1を比較すると、それぞれ1.86、1.06、1.48であった。よって、ArプラズマDCS吸着前処理が最も優位であったといえる。すなわち、表面酸化量は、WERRと相関があったと推定される。

[0188] (膜質及びスループットの関係)

図29A～図29Dを参照して、膜質と、1cycleあたりのスループットとの関係を説明する。図29A～図29Dは、DCS吸着前処理なしのプラズマALD処理を10secだけ実行したサンプルと、DCS吸着前処理なしのプラズマALD処理を15secだけ実行したサンプルと、DCS吸着前処理を5secだけ実行した後、プラズマALD処理を10secだけ実行したサンプルとについて、WERR、膜厚平均、膜厚均一性、膜厚分布をそれぞれ比較する図である。

[0189] すなわち、図29A～図29Dは、次の(s1)～(s3)の3つのサンプルを比較する図である。すなわち、(s1)は、DCS吸着前処理なし、かつ、プラズマALD処理を10secだけ実行したサンプルであり、図29A～図29Dに示す「Non plasma Nit. 10sec」のグラフに該当するサンプルである。また、(s2)は、DCS吸着前処理なし、かつ、プラズマALD処理を15secだけ実行したサンプルであり、図29A～図29Dに示す「Non plasma Nit. 15sec」のグラフに該当するサンプルである。

[0190] また、(s3)は、図29A～図29Dに「treatment 5sec, Nit. 10sec」と示すように、ArプラズマDCS吸着前処理を5

s e c だけ実行した後、プラズマ A L D 処理を 1 0 s e c だけ実行したサンプルであり、図 2 9 A ~ 図 2 9 D に示す「A r p l a s m a t r e a t m e n t」のグラフに該当するサンプルである。すなわち、(s 3) のサンプルは、5 s e c の A r プラズマ吸着前処理及び 1 0 s e c の A r プラズマ A L D 処理を含む合計 1 5 s e c の処理を 1 c y c l e として実行したサンプルである。

[0191] よって、図 2 9 A では、上述の (s 1) 及び (s 2) のサンプルのグラフを比較することにより、プラズマ A L D 処理時間に対する W E R R の依存性がわかる。また、図 2 9 A では、上述の (s 2) 及び (s 3) のサンプルのグラフを比較することにより、1 サイクルが同一時間である場合に、A r プラズマ吸着前処理の有無に対する W E R R の依存性がわかる。

[0192] なお、図 2 9 A ~ 図 2 9 D における A r プラズマ D C S 吸着前処理のガスの供給条件は、次の通りであった。すなわち、改質ガスが A r ガスであり、改質ガスの供給量が上部から 9 0 0 S C C M、側面から 5 0 0 S C C M、A L D リングから 1 0 0 S C C M であった。

[0193] 図 2 9 A に示すように、(s 1) 及び (s 2) と比較して、(s 3) は、W E R R が向上した。一方、(s 2) 及び (s 3) は、合計の処理時間がともに 1 5 s e c である。よって、両者の 1 c y c l e あたりの処理時間は、同一である。しかし、図 2 9 A に示すように、W E R R は、(s 2) よりも、(s 3) の方が良好であった。すなわち、図 2 9 A によれば、1 c y c l e あたりの処理時間が同一であれば、D C S 吸着前処理ありのプラズマ A L D 処理を実行した方が、膜質が向上したことが分かる。

[0194] また、図 2 9 B に示すように、(s 1) 及び (s 2) と比較して、(s 3) は、膜厚平均が減少した。すなわち、図 2 9 B によれば、1 c y c l e あたりの処理時間が同一であれば、D C S 吸着前処理ありのプラズマ A L D 処理を実行すると、膜厚平均が減少したことが分かる。

[0195] また、図 2 9 C 及び図 2 9 D に示すように、(s 1) 及び (s 2) と比較して、(s 3) は、膜厚均一性が向上した。すなわち、1 c y c l e あたり

の処理時間が同一であれば、DCS吸着前処理ありのプラズマALD処理を実行した方が、膜厚の膜厚均一性が向上したことが分かる。なお、図29Dは、図25Dと同様に、等高線により膜厚分布を示す図である。

[0196] すなわち、図29A～図29Dによると、プラズマALDの処理時間を延長すると、膜質が向上したことが分かる。また、1 cycleあたりの処理時間が同一であれば、1 cycleごとに、DCS吸着前処理を実行した後にプラズマALD処理を実行することで、膜質及び膜厚均一性が向上した。ただし、1 cycleあたりの処理時間が同一であれば、1 cycleごとにDCS吸着前処理を実行した後にプラズマALD処理を実行する場合は、DCS吸着前処理なしの15 secのプラズマALD処理と同一の膜厚を得るために、さらに113 cycleだけ処理を実行することを要した。さらに113 cycleだけ処理を実行することは、1サンプル成膜するために要する処理時間が約1.5倍になることを意味する。すなわち、DCS吸着前処理ありプラズマALDシーケンスは、DCS吸着前処理なしプラズマALDシーケンスと比較して、膜厚に関しスループット、つまり、単位時間当たりに成膜できる所定膜厚のサンプル数が2/3程度になった。

[0197] 以上から、実施例2によると、次のとおりとなった。図30は、実施例2に係る実験結果の比較を示す図である。図30に示すように、プラズマALD処理にDCS吸着前処理を含めると、ArプラズマDCS吸着前処理及びN₂プラズマDCS吸着前処理ともに、膜厚均一性、WERR1及びWERR2の何れも向上した。ただし、窒化膜の膜厚は低下した。また、XPSによるSi 2p 3/2スペクトルの波形分離を行うと、TOA90°では、窒化膜の原子及び分子の結合状態には大きな差は見られなかった。すなわち、窒化膜の膜中よりも、表面及び表面近傍において、膜質の向上が見られた。

実施例 3

[0198] 実施例3では、吸着ステップと、第1の反応ステップと、第2の反応ステップとのうち、一つ又は複数の組み合わせを、載置台14を回転させながら

行う場合において、種々の回転速度を用いる場合について説明する。具体的には、以下では、吸着ステップと第1の反応ステップとを含むプラズマALDシーケンスを、載置台14を回転させながら連続して行う場合において、種々の回転速度を用いる場合について説明する。

[0199] 実験3～実験5では、シリコンウェハの表面上に窒化膜を成膜したプラズマALDシーケンスの実行条件として、以下の条件を用いた。反応ガスは、 NH_3/Ar の混合ガスを用いた。また、成膜時の圧力は、5 Torrとした。また、成膜時に供給するマイクロ波の電力は、4 kWとした。また、実験3～実験5における回転速度は、それぞれ、5 rpm、10 rpm、20 rpmであって、プラズマALDシーケンスを300サイクル繰り返した。

[0200] 図31は、実施例3に係る実験レシピを示す図である。実験3～実験5では、図31に示す実験レシピに従って実験を行った。より詳細には、実験3～実験5では、載置台14が1回転することで、実験レシピに記載された一連のプロセスが1回実行した。

[0201] 図32～図36を用いて、回転速度と膜質及び膜の均一性との関係について示す。図32～図36は、実験3～実験5についての結果を示す図である。図32は、実験3～実験5における膜の均一性と膜厚との関係を示す図である。図32に示すように、回転速度が下がるに従って膜厚が厚くなり、均一性が向上した。図33～図35は、それぞれ、実験3～5における膜厚分布を等高線において示す図である。

[0202] 20から10rpmの範囲では膜厚均一性とWERRRに大差は見られなかったが、5rpmまで下げると著しく均一性とWERRが改善する。一方、スループットに関しては低速回転にすると悪化する。5, 10, 20rpmそれぞれのサイクルレートは0.63, 0.51, 0.35A/cycleであるので、ターゲット膜厚を10nmとした場合の1時間あたりの成膜枚数は、それぞれ約10, 15, 20枚となる。このように均一性・WERRとスループットはトレードオフの関係にあるので、どの回転速度が最適かについては要求される成膜内容に依存するので一概には言えない。

符号の説明

[0203] C 処理室

W 基板

10、10a、100、100a 成膜装置

12、112 処理容器

14、114 載置台

16 第1のガス供給部

18 排気部

20 第2のガス供給部

22 プラズマ生成部

22b 第3のガス供給部

24 駆動機構

24a 駆動装置

34、52 排気装置

40w、140w 誘電体窓

40、140 誘電体板

48、148 マイクロ波発生器

60、160 制御部

116、120、130 ガス供給部

請求の範囲

- [請求項1] 成膜装置を用いて、基板に第1のガスを吸着させ、第2のガスの活性種と反応させることにより成膜するALD (Atomic Layer Deposition) 成膜方法であって、
- 前記基板を配置する工程と、
- 前記基板の表面に、前駆体ガスを化学的に吸着させる吸着層を形成する吸着ステップと、
- 反応ガスのプラズマを生成して第1の活性種を生成し、前記吸着層と前記活性種を反応させる膜を形成する第1の反応ステップと、
- 改質ガスのプラズマを生成して、第2の活性種を生成し、前記第2の活性種で、前記膜を改質する第2の反応工程と、
- を含むことを特徴とする成膜方法。
- [請求項2] 前記第2の反応工程の前記改質ガスは、窒素を含むガスと、希ガスの少なくとも1つである請求項1に記載の成膜方法。
- [請求項3] 前記成膜装置は、処理容器を有し、
- 前記処理容器は、
- 前記前駆体ガスを供給する第1の領域と、
- 前記反応ガスを供給する第2の領域と、
- 前記処理容器内に配置し、前記基板を複数載置する支持台と、
- 前記支持台は、前記支持台の中心軸の周上に前記基板が載置され、前記中心軸を中心とする周方向に回転可能であり、
- 前記吸着ステップと、前記第1の反応ステップと、前記第2の反応ステップとを、載置部を回転させながら行うことを特徴とする請求項1又は2に記載の成膜方法。
- [請求項4] 前記第2の反応ステップの前に、アルゴンガスと窒素ガスとのうち少なくとも一方を含むガスのプラズマを生成し、前記基板の表面と反応させる第3の反応ステップを更に含む請求項1～3のいずれか1項に記載の成膜方法。

- [請求項5] 前記吸着ステップ及び前記第1の反応ステップを順次繰り返して所望の膜厚を形成した後、前記第2の反応ステップを行う請求項1～4のいずれか1項に記載の成膜方法。
- [請求項6] 前記吸着ステップ、前記第1の反応ステップ及び前記第2の反応ステップを順次継続して所望の膜厚を形成する請求項1～5のいずれか1項に記載の成膜方法。
- [請求項7] 基板の表面に成膜する成膜装置が実行する成膜方法であって、
気密性を有する処理容器の内部に設けられた載置部に載置された基板の表面に、前駆体ガスを化学的に吸着させる吸着ステップと、
前記処理容器の内部へ反応ガスを供給し、前記反応ガスのプラズマを生成し、前記基板の表面と、前記反応ガスのプラズマとを反応させる第1の反応ステップと、
前記処理容器の内部へ、アンモニアガス、アルゴンガス、窒素ガス、水素ガスの何れかのガス又はアンモニアガス、アルゴンガス、窒素ガス、水素ガスを混合したガスを供給し、前記改質ガスのプラズマを生成し、前記基板の表面と、前記改質ガスのプラズマとを反応させる第2の反応ステップと
を含むことを特徴とする成膜方法。
- [請求項8] 前記載置部は、略円状であり、前記略円状の中心軸の周上に前記基板が載置される基板載置領域を複数有し、前記中心軸を中心とする周方向に回転可能であり、
前記吸着ステップと、前記第1の反応ステップと、前記第2の反応ステップとのうち、一つ又は複数の組み合わせを、前記載置部を回転させながら行うことを特徴とする請求項7に記載の成膜方法。
- [請求項9] 前記第2の反応ステップの前に、アルゴンガスと窒素ガスとのうち少なくとも一方を含むガスを前記処理容器の内部に供給し、供給したガスのプラズマを生成し、前記基板の表面と反応させる第3の反応ステップを更に含むことを特徴とする請求項7に記載の成膜方法。

- [請求項10] 前記成膜装置が、
前記吸着ステップ及び前記第1の反応ステップを順次繰り返して実行後に前記第2の反応ステップを実行することを特徴とする請求項7に記載の成膜方法。
- [請求項11] 前記成膜装置が、
前記吸着ステップ及び前記第1の反応ステップを順次繰り返して実行後に前記第2の反応ステップを実行する一連の処理を繰り返して実行することを特徴とする請求項10に記載の成膜方法。
- [請求項12] 前記成膜装置が、
前記吸着ステップ、前記第1の反応ステップ及び前記第2の反応ステップを順次継続して実行することを特徴とする請求項7に記載の成膜方法。
- [請求項13] 前記成膜装置が、
前記吸着ステップ、前記第1の反応ステップ及び前記第2の反応ステップを順次継続して実行する一連の処理と、
前記吸着ステップ及び前記第1の反応ステップを順次繰り返して実行後に前記第2の反応ステップを実行する一連の処理と
を実行することを特徴とする請求項7に記載の成膜方法。
- [請求項14] 気密性を有する処理容器と、
前記処理容器の内部に設けられ、基板が載置される載置部と、
前記処理容器の内部へ、前駆体ガス、反応ガス、並びに、アンモニアガス、アルゴンガス、窒素ガス、水素ガスの何れかのガス又はアンモニアガス、アルゴンガス、窒素ガス、水素ガスを混合したガスである改質ガスを供給する供給部と、
前記供給部により前記処理容器の内部へ供給された前記反応ガス及び前記改質ガスのプラズマを生成するプラズマ生成部と、
前記供給部を制御して前記処理容器の内部へ前記前駆体ガスを供給

し、基板の表面に前駆体ガスを化学的に吸着させる吸着ステップと、前記供給部を制御して前記処理容器の内部へ前記反応ガスを供給し、前記プラズマ生成部を制御して前記反応ガスのプラズマを生成し、前記基板の表面と、前記反応ガスのプラズマとを反応させる第1の反応ステップと、前記供給部を制御して前記処理容器の内部へ前記改質ガスを供給し、前記プラズマ生成部を制御して前記改質ガスのプラズマを生成し、前記基板の表面と、前記改質ガスのプラズマとを反応させる第2の反応ステップとを実行する制御部とを備えることを特徴とする成膜装置。

[請求項15] 前記載置部は、略円状であり、前記略円状の中心軸の周上に前記基板が載置される基板載置領域を複数有し、前記中心軸を中心とする周方向に回転可能であり、

前記制御部は、前記吸着ステップと、前記第1の反応ステップと、前記第2の反応ステップとのうち、一つ又は複数の組み合わせを、前記載置部を回転させながら行うことを特徴とする請求項14に記載の成膜装置。

[請求項16] 前記制御部は、前記第2の反応ステップの前に、アルゴンガスと窒素ガスとのうち少なくとも一方を含むガスを前記処理容器の内部に供給し、供給したガスのプラズマを生成し、前記基板の表面と反応させる第3の反応ステップを実行することを特徴とする請求項14に記載の成膜装置。

[請求項17] 前記載置部は、略円状であり、前記略円状の中心軸の周上に前記基板が載置される基板載置領域を有し、前記中心軸を中心とする周方向に回転可能であり、

前記処理容器は、前記載置部の回転により前記中心軸に対する周方向へ移動する前記基板載置領域が順次通過する第1の領域及び第2の領域を含み、

前記供給部は、前記第1の領域において前記載置部に対面して設け

られた噴射部から前記前駆体ガスを供給する第 1 の供給部と、前記第 2 の領域において前記載置部に対面して設けられた噴射部から前記反応ガス及び前記改質ガスを供給する第 2 の供給部とを含み、

前記プラズマ生成部は、前記第 2 の領域において前記載置部に対面して設けられ、前記第 2 の領域において前記前記反応ガス及び前記改質ガスのプラズマを生成する

ことを特徴とする請求項 1 4 に記載の成膜装置。

[請求項18]

前記制御部は、

前記吸着ステップ及び前記第 1 の反応ステップを順次繰り返して実行後に前記第 2 の反応ステップを実行する一連の処理を繰り返して実行する

ことを特徴とする請求項 1 7 に記載の成膜装置。

[請求項19]

前記制御部は、

前記吸着ステップ、前記第 1 の反応ステップ及び前記第 2 の反応ステップを順次継続して実行する

ことを特徴とする請求項 1 4 に記載の成膜装置。

[請求項20]

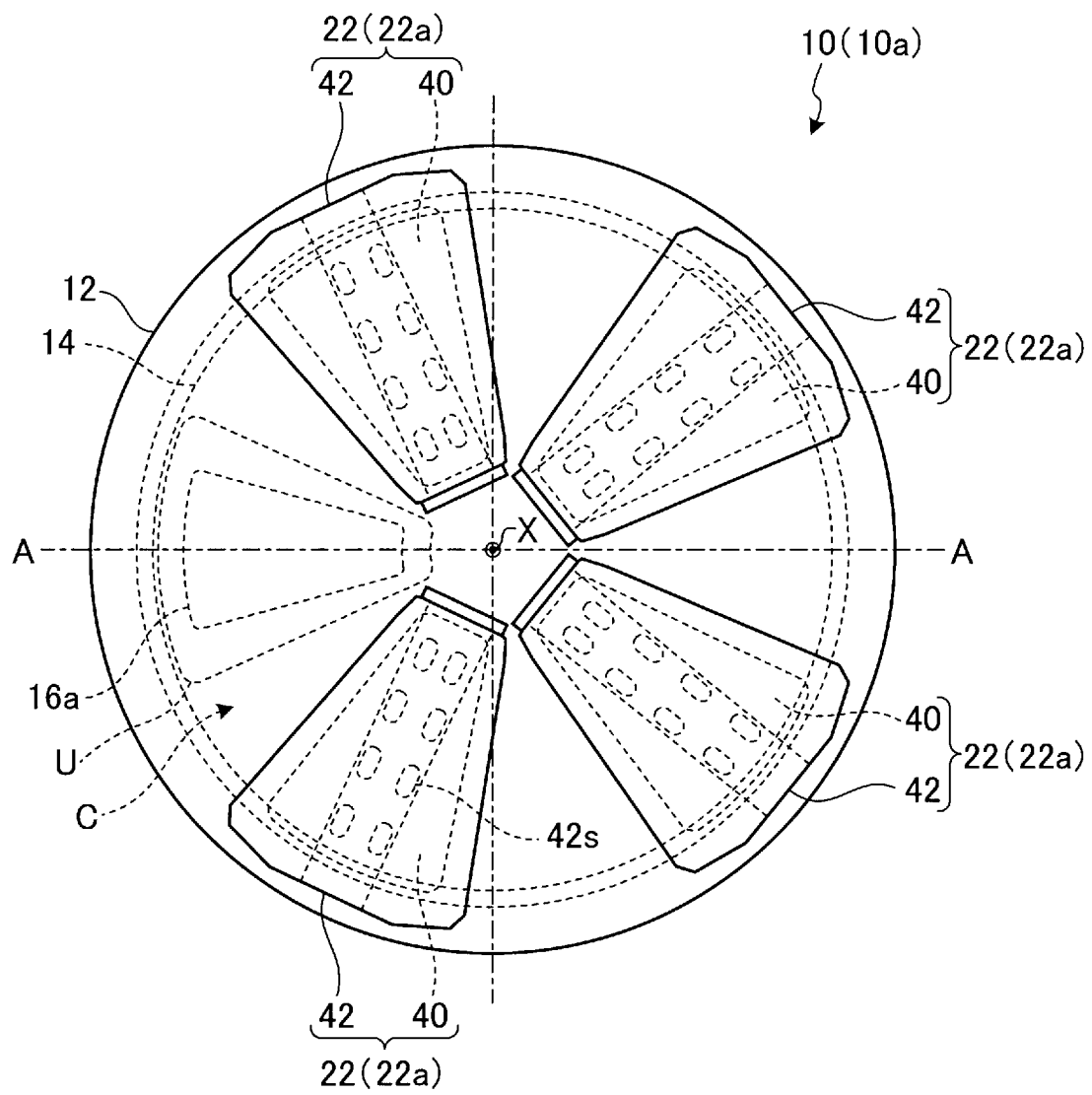
前記制御部は、

前記吸着ステップ、前記第 1 の反応ステップ及び前記第 2 の反応ステップを順次継続して実行する一連の処理と、

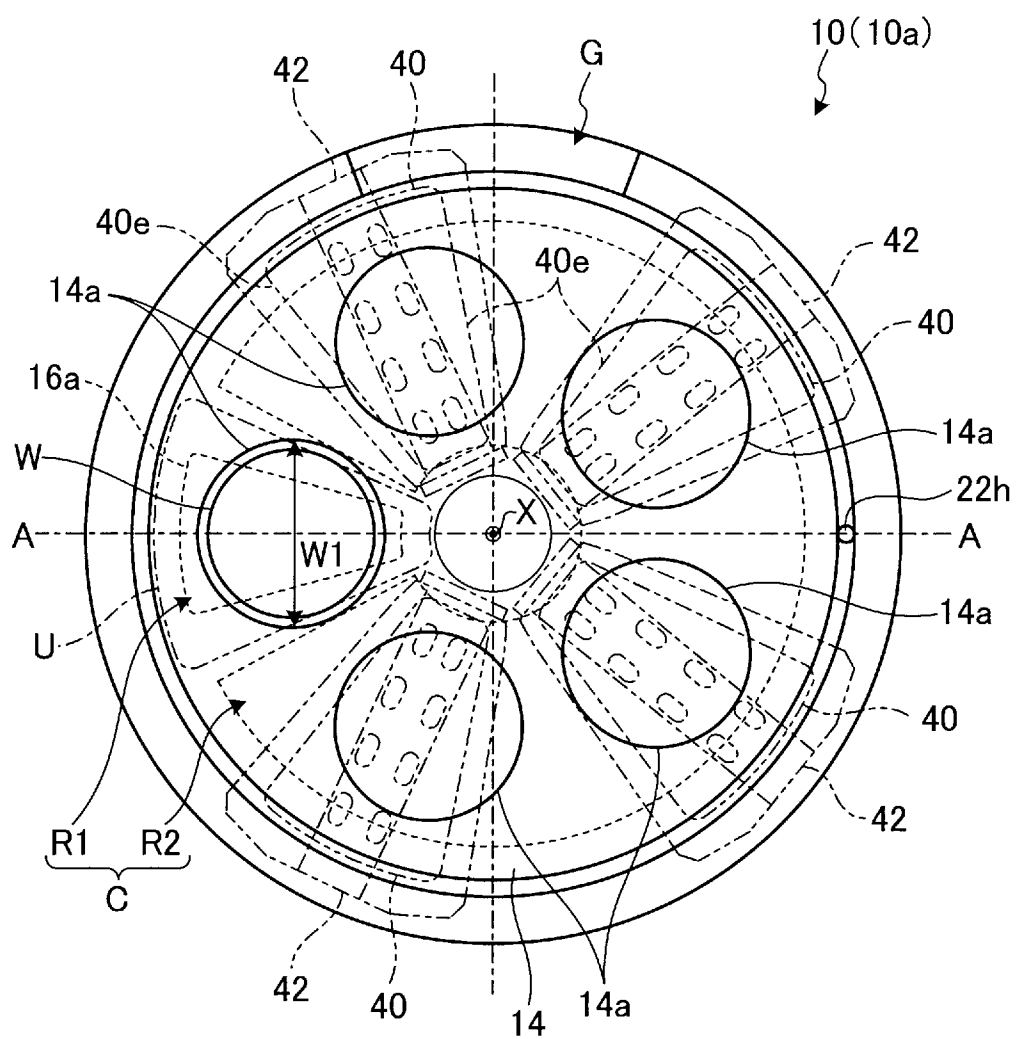
前記吸着ステップ及び前記第 1 の反応ステップを順次繰り返して実行後に前記第 2 の反応ステップを実行する一連の処理と

を実行することを特徴とする請求項 1 4 に記載の成膜装置。

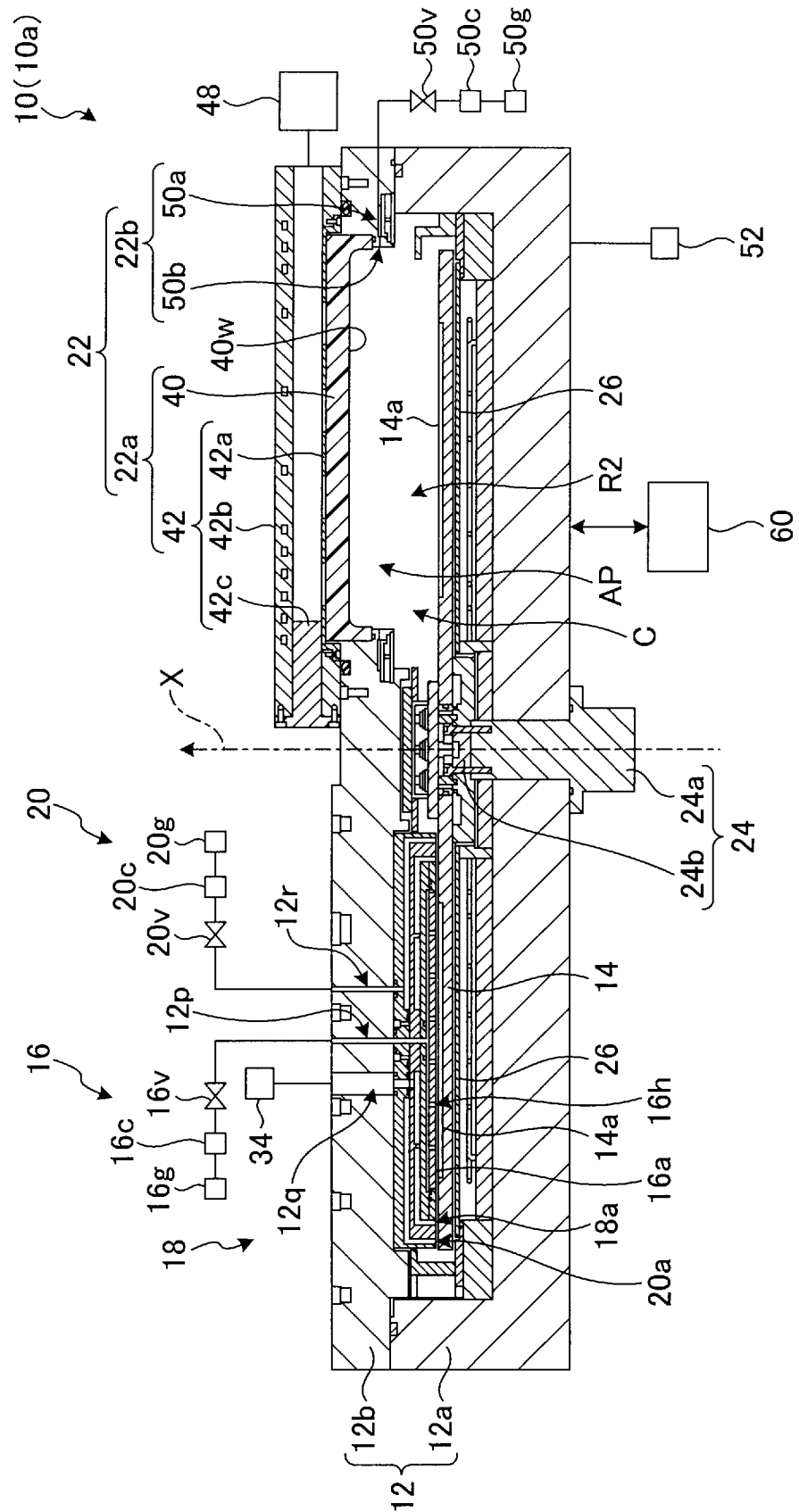
[図1]



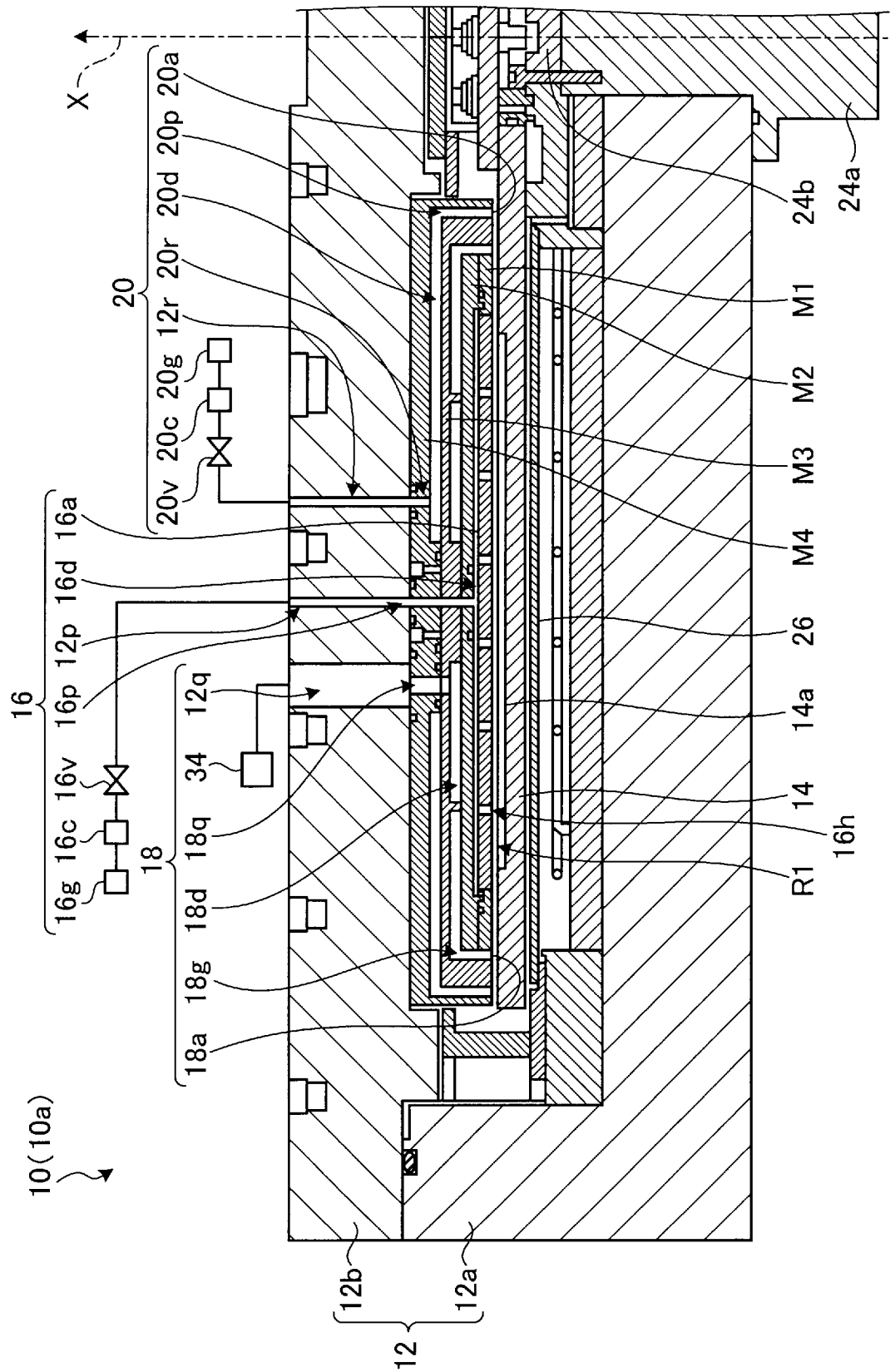
[図2]



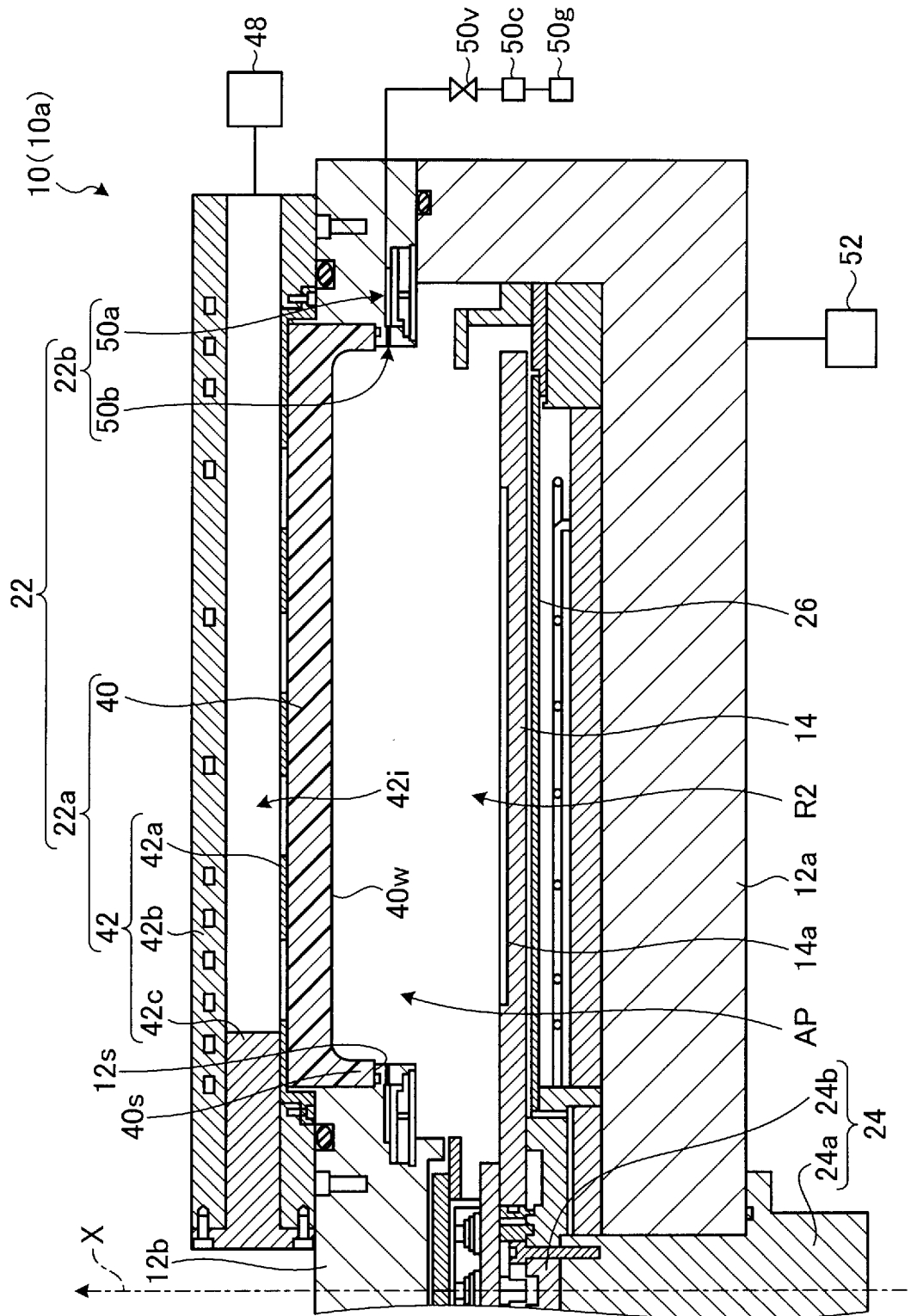
[図3]



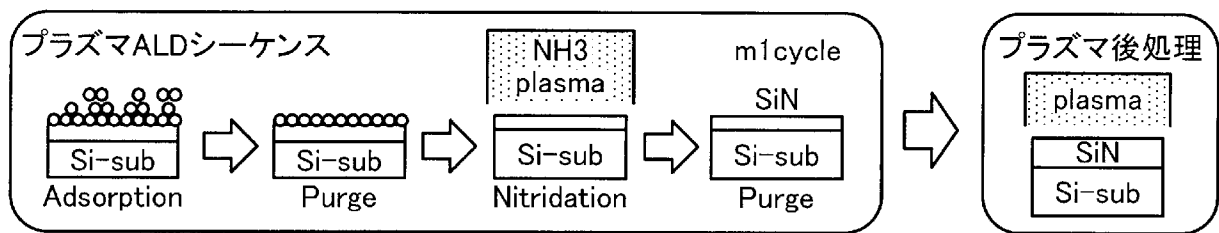
[図4]



[図5]



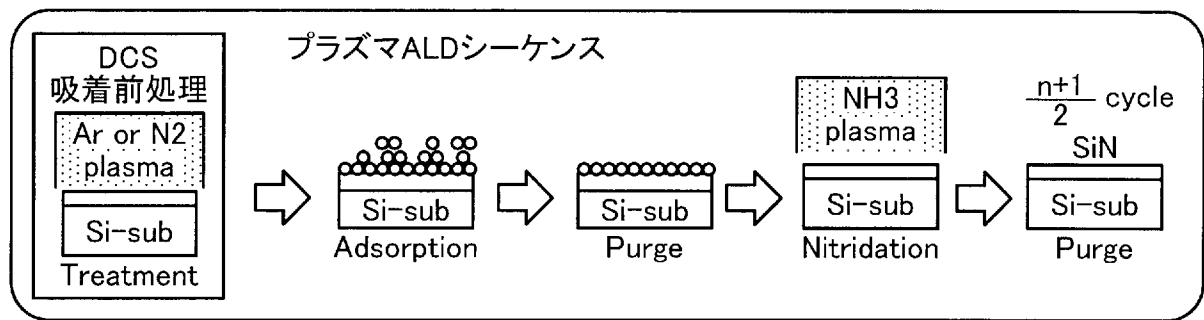
[図6]



[図7]

ステップ	1回目	...	m1回目	(m1+1)回目	...	(m1+m2)回目
プロセス	↑	...	↑		...	
	DCSガス供給	...	↑		...	
	第1のパージガス供給	...	↑		...	
	第1のガス供給	...	↑	↑	...	↑
	第1のプラズマ供給	...	↑	↑	...	↑
	第2のガス供給	...	↑	↑	...	↑
	第2のプラズマ供給	...	↑	↑	...	↑
	第3のガス供給	...	↑	↑	...	↑
処理時間	第3のプラズマ供給	...	↑	↑	...	↑
	第4のガス供給	...	↑	↑	...	↑
	第4のプラズマ供給	...	↑	↑	...	↑
	第2のパージガス供給	...	↑	↑	...	↑
		...	↑	↑	...	↑

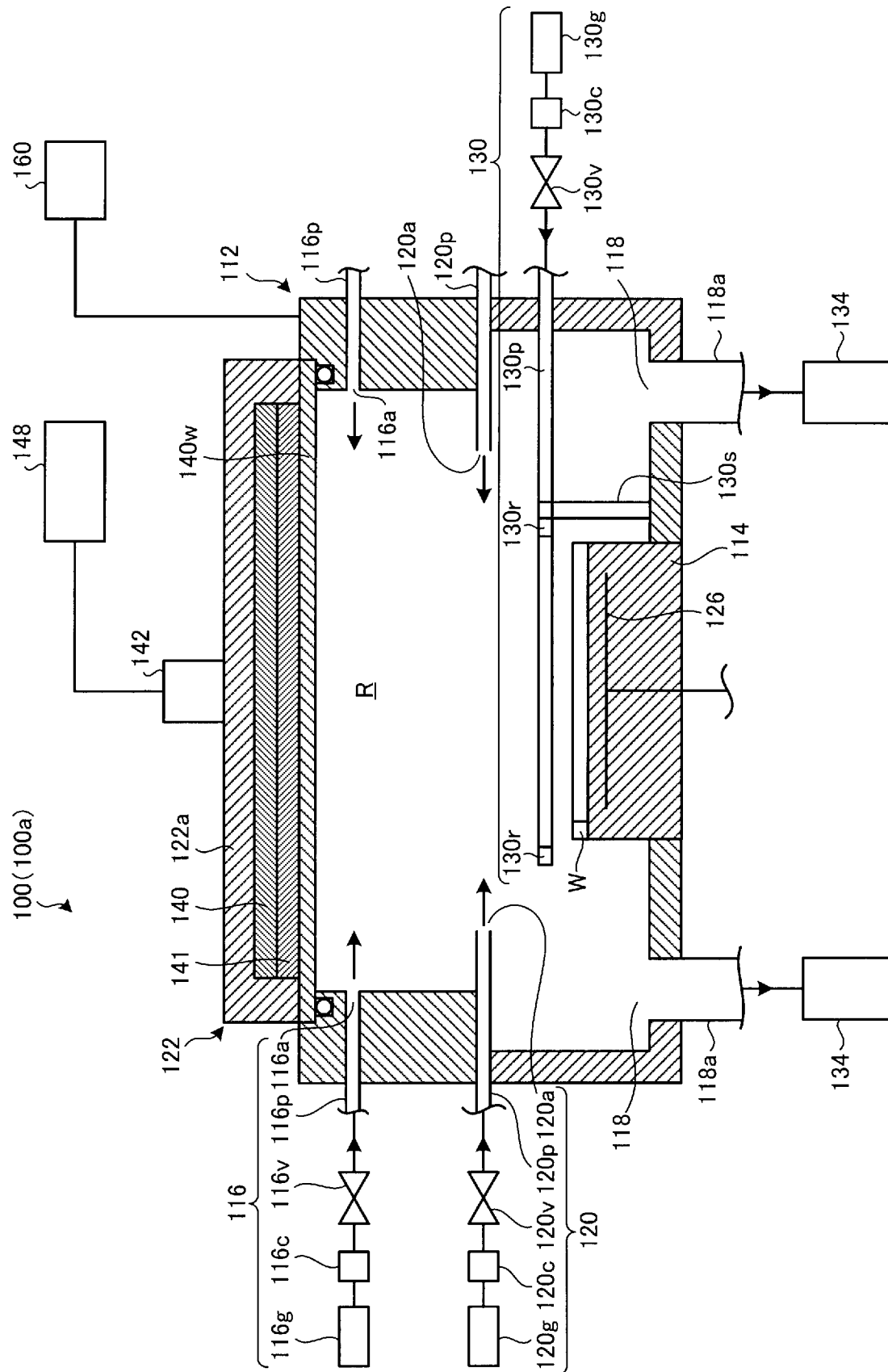
[図8]



[図9]

ステップ		1回目	2回目	...	n回目	(n+1)回目
プロセス	DCSガス供給		↑	...		↑
	第1のパージガス供給		↑	...		↑
	第1のガス供給	↑	↑	...	↑	↑
	第1のプラズマ供給	↑	↑	...	↑	↑
	第2のガス供給	↑	↑	...	↑	↑
	第2のプラズマ供給	↑	↑	...	↑	↑
	第3のガス供給	↑	↑	...	↑	↑
	第3のプラズマ供給	↑	↑	...	↑	↑
処理時間	第4のガス供給	↑	↑	...	↑	↑
	第4のプラズマ供給	↑	↑	...	↑	↑
	第2のパージガス供給	↑	↑	...	↑	↑
	T21					

[図10]



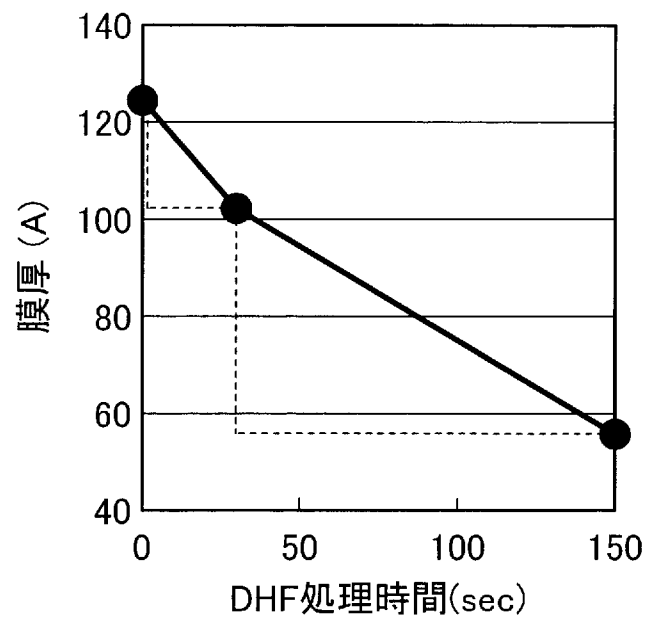
[図11]

ステップ	1回目	...	p1回目	(p1+1)回目	...	(p1+p2)回目
プロセス	DCSガス供給	...	↑		...	
	第1の排気	...	↑		...	
	第1のパージガス供給	...	↑		...	
	ガス供給	...	↑	↑	...	↑
	プラズマ供給	...	↑	↑	...	↑
	第2の排気	...	↑	↑	...	↑
処理時間	第2のパージガス供給	...	↑	↑	...	↑
	T31			T32		

[図12]

ステップ	1回目	2回目	...	q回目	(q+1)回目
プロセス	DCSガス供給	↑	...		↑
	第1の排気	↑	...		↑
	第1のページガス供給	↑	...		↑
	ガス供給	↑	...	↑	↑
	プラズマ供給	↑	...	↑	↑
	第2の排気	↑	...	↑	↑
処理時間	第2のページガス供給	↑	...	↑	↑
	T41				

[図13]



[図14A]

	初期窒化									
	1	2	3	4	5	6				
プロセス番号										
時間 [sec]	15	30	5	1	10	10				
処理	Load	Ar NH3 STB	Nit.	MW OFF	VACUUM	Ar PURGE				
繰返し先プロセス番号	0	0	0	0	0	0				
繰返し数 [回]	0	0	0	0	0	0				
圧力 [Torr]	0	5	5	5	0	2				
Ar 流量 [SCCM]	0	900	900	900	0	900				
N2 流量 [SCCM]	0	900	900	900	0	900				
O2 流量 [SCCM]	0	0	0	0	0	0				
NF3 流量 [SCCM]	0	0	0	0	0	0				
Ar-edge 流量 [SCCM]	0	200	200	200	0	500				
Ar-ring 流量 [SCCM]	0	100	100	100	0	500				
DCS-ring 流量 [SCCM]	0	0	0	0	0	0				
NH3-edge 流量 [SCCM]	0	400	400	400	0	400				
SiH4-edge 流量 [SCCM]	0	0	0	0	0	0				
N2-edge 流量 [SCCM]	0	0	0	0	0	0				
マイクロ波出力 [W]	0	0	4000	0	0	0				

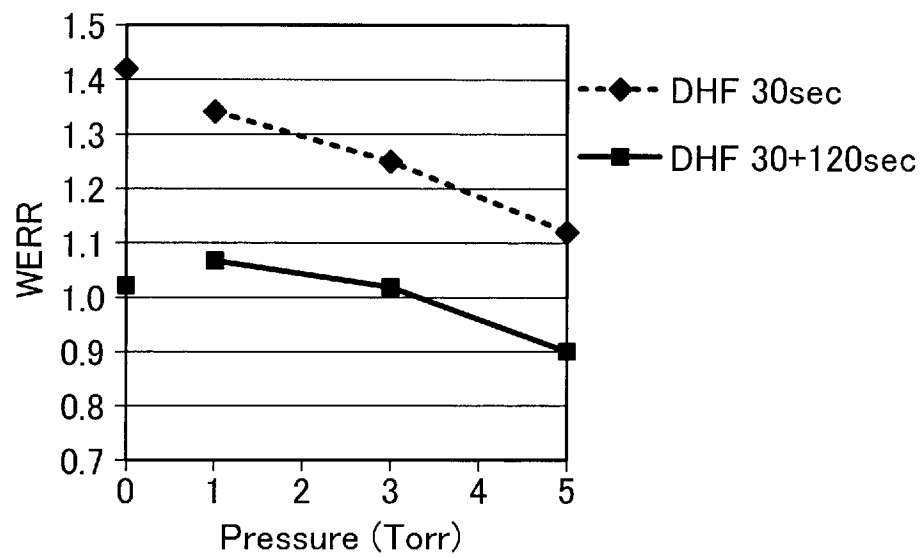
[図14B]

	プラズマALDシーケンス										
プロセス番号	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
時間 [sec]	5	5	5	5	7	3	10	1	5	5	30
処理	ADSORPTION	VACUUM	Ar PURGE	VACUUM	Ar NH3 STB	Ar NH3 STB	Nit.	MW OFF	VACUUM	Ar PURGE	VACUUM
繰返し先プロセス番号	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7	0
繰返し数 [回]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	200	0
圧力 [Torr]	3	0	2	0	5	5	5	5	0	2	0
Ar 流量 [SCCM]	900	0	900	0	900	900	900	900	0	900	0
N2 流量 [SCCM]	900	0	900	0	900	900	900	900	0	900	0
O2 流量 [SCCM]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NF3 流量 [SCCM]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ar-edge 流量 [SCCM]	0	0	500	0	200	200	200	200	0	500	0
Ar-ring 流量 [SCCM]	0	0	500	0	100	100	100	100	0	500	0
DCS-ring 流量 [SCCM]	280	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NH3-edge 流量 [SCCM]	0	0	400	0	400	400	400	400	0	400	0
SiH4-edge 流量 [SCCM]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
N2-edge 流量 [SCCM]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
マイクロ波出力 [W]	0	0	0	0	0	0	4000	0	0	0	0

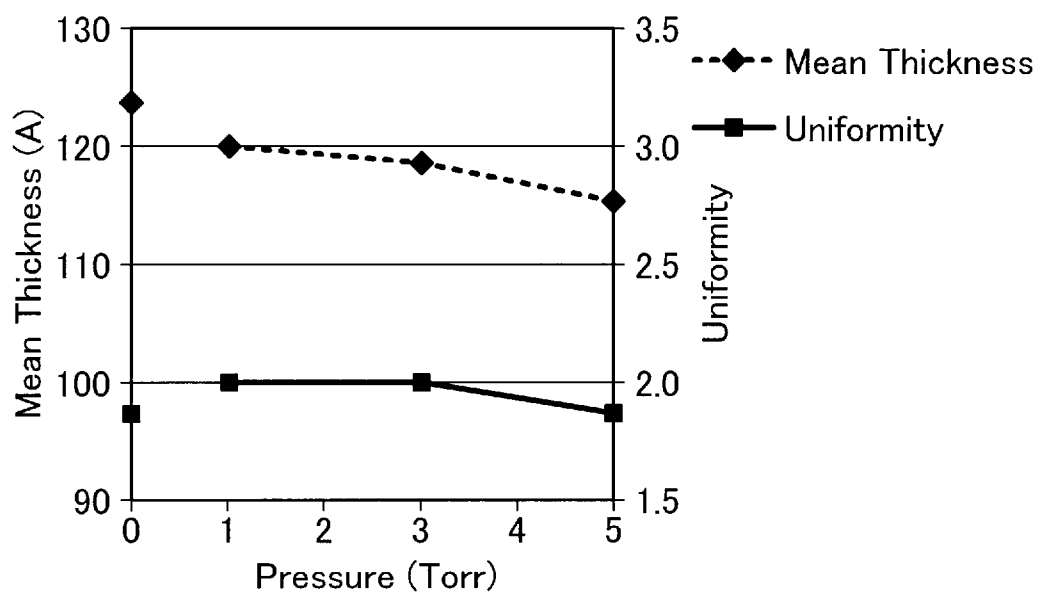
[図14C]

	プラズマ後処理									
	18	19	20	21	22	23				
プロセス番号										
時間 [sec]	17	3	60	1	1	5				
処理	Ar NH3 STB	Ar NH3 STB	TREAT	MW OFF	KEEP					
繰返し先プロセス番号	0	0	0	0	18	0				
繰返し数 [回]	0	0	0	0	5	0				
圧力 [Torr]	5	5	5	5	5	0				
Ar 流量 [SCCM]	500	500	500	500	500	0				
N2 流量 [SCCM]	0	0	0	0	0	0				
O2 流量 [SCCM]	0	0	0	0	0	0				
NF3 流量 [SCCM]	0	0	0	0	0	0				
Ar-edge 流量 [SCCM]	0	0	0	0	0	0				
Ar-ring 流量 [SCCM]	100	100	100	100	100	0				
DCS-ring 流量 [SCCM]	0	0	0	0	0	0				
NH3-edge 流量 [SCCM]	500	500	500	500	500	0				
SiH4-edge 流量 [SCCM]	0	0	0	0	0	0				
N2-edge 流量 [SCCM]	0	0	0	0	0	0				
マイクロ波出力 [W]	0	0	4000	0	0	0				

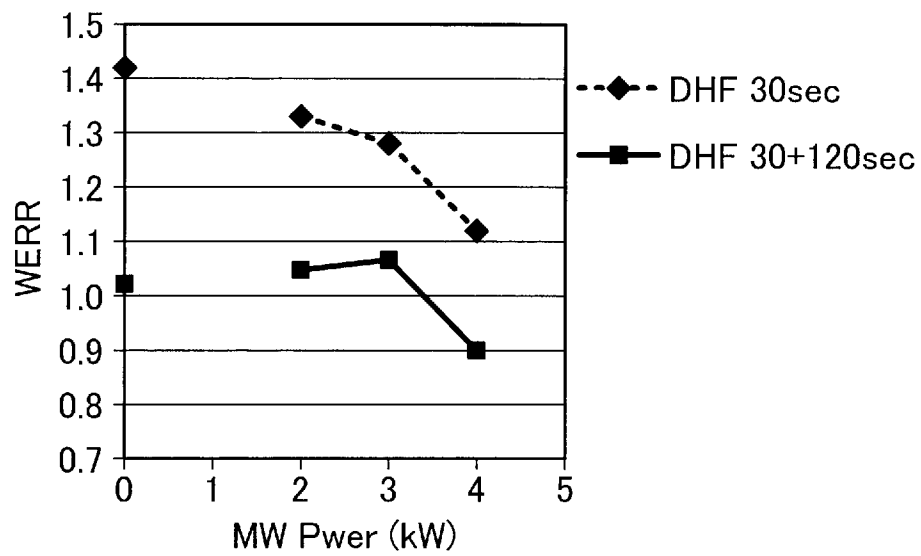
[図15A]



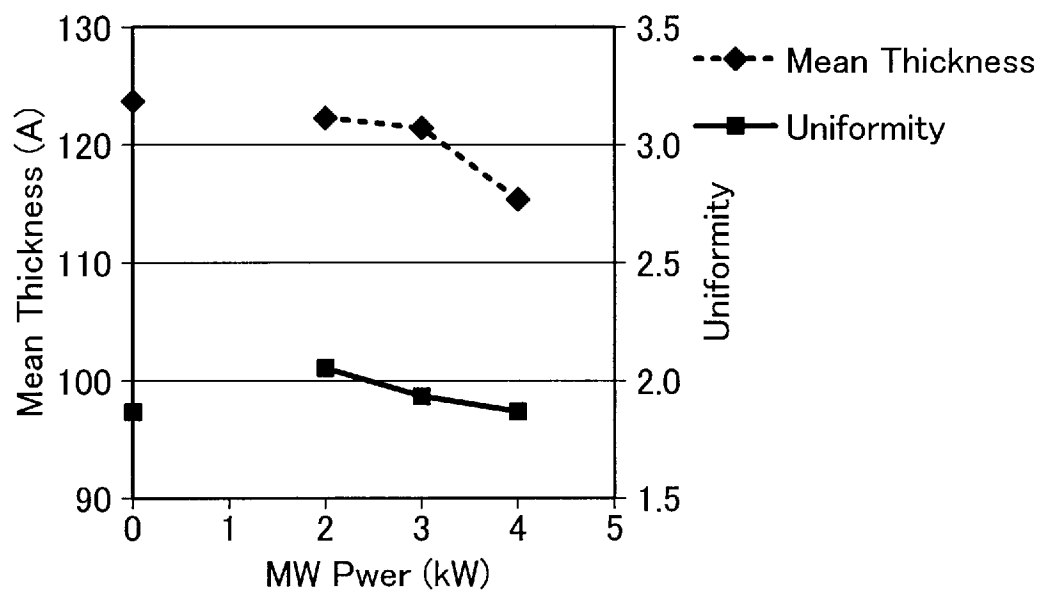
[図15B]



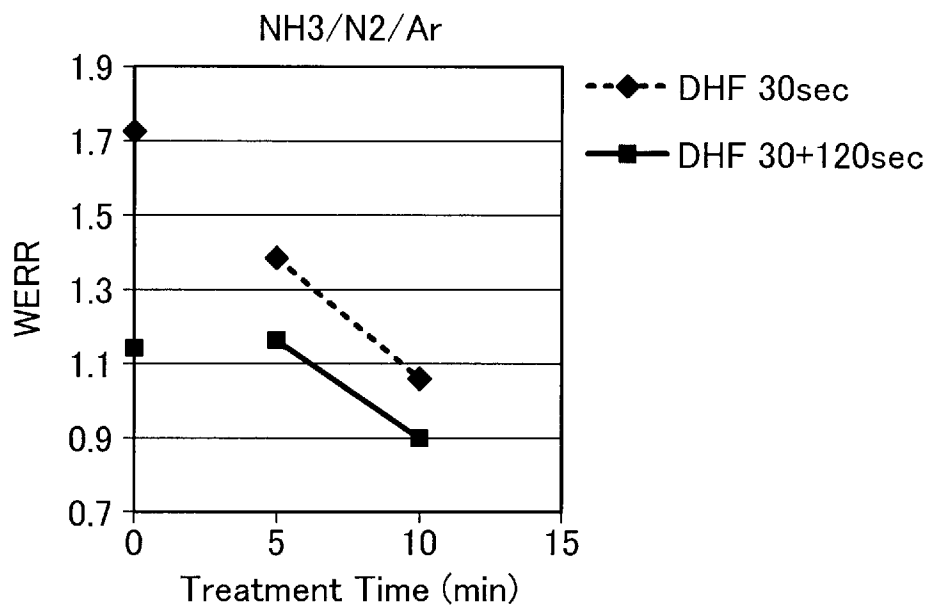
[図15C]



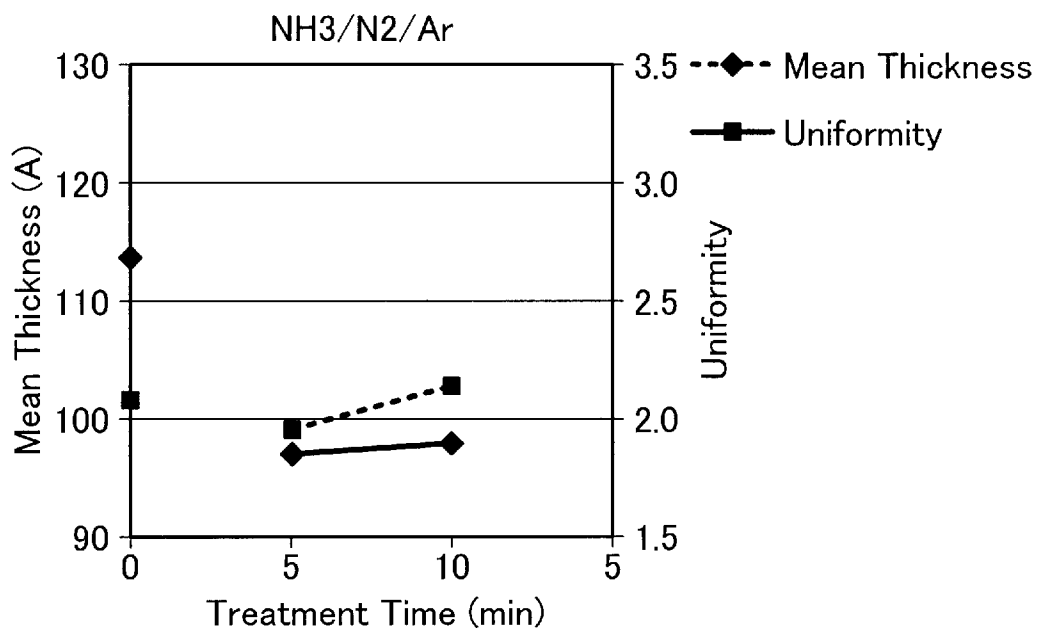
[図15D]



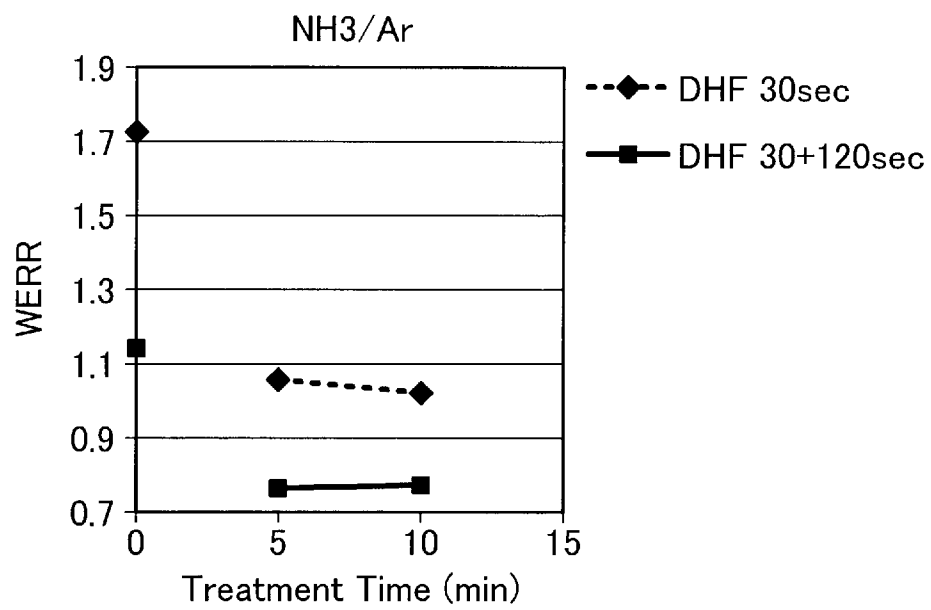
[図16A]



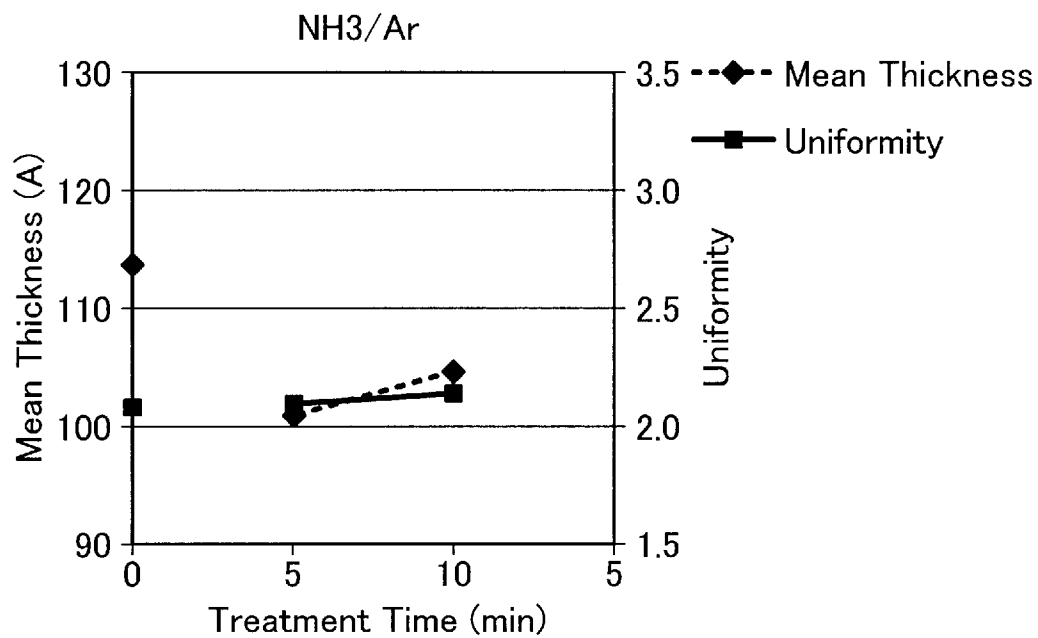
[図16B]



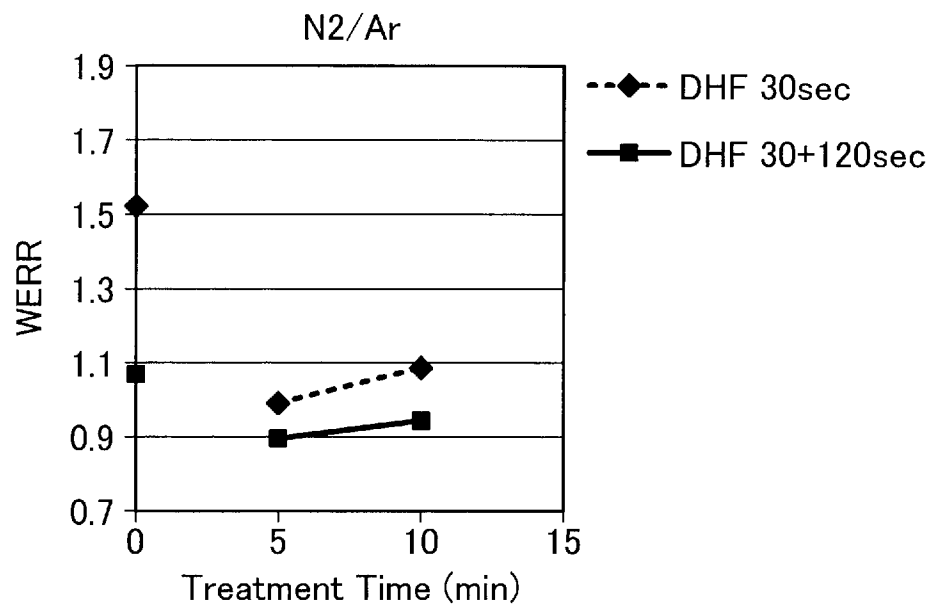
[図16C]



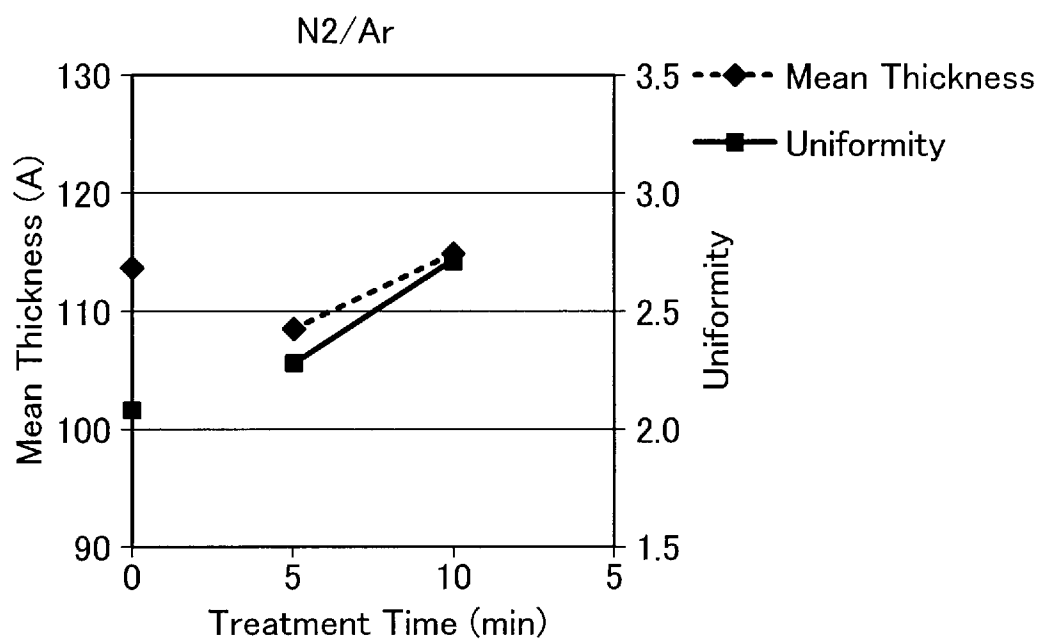
[図16D]



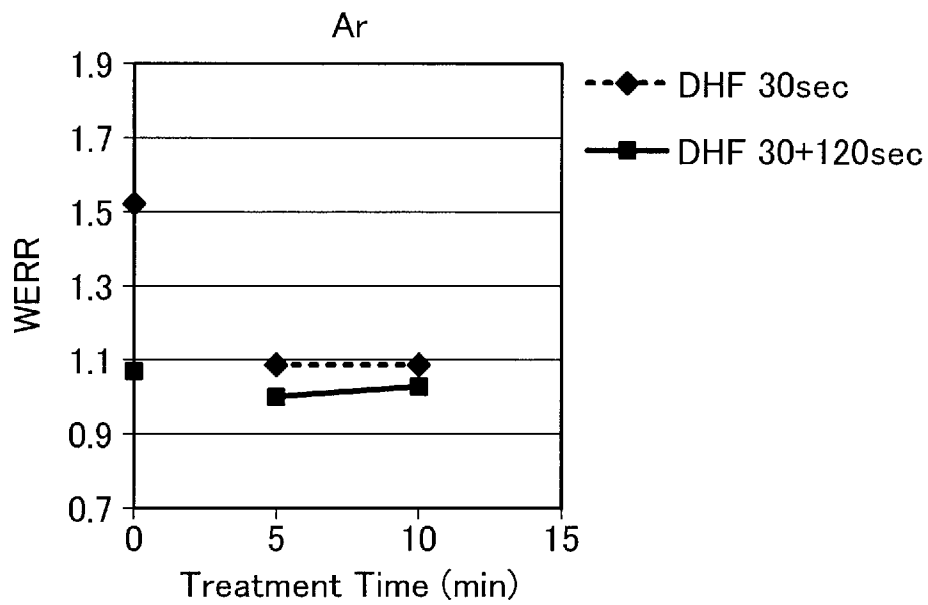
[図16E]



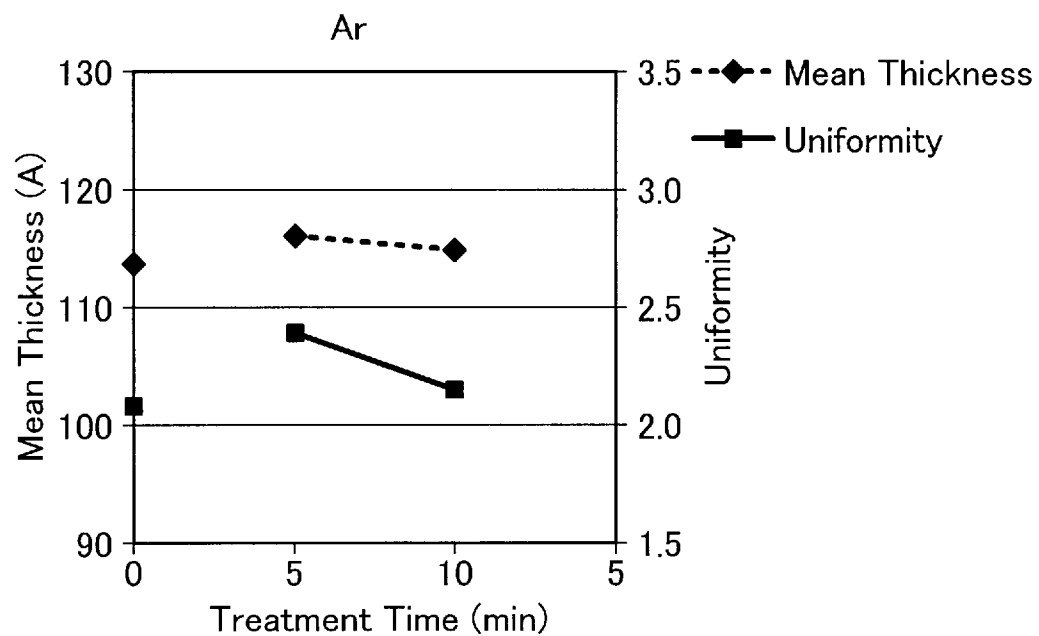
[図16F]



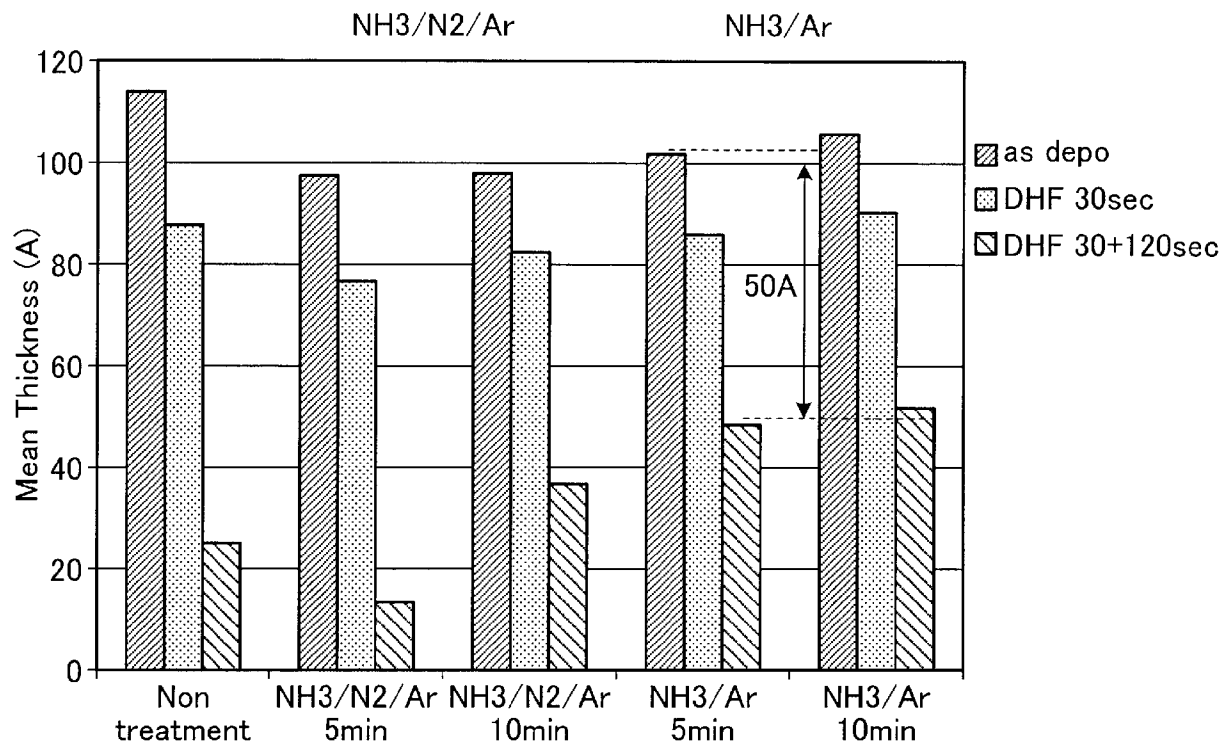
[図16G]



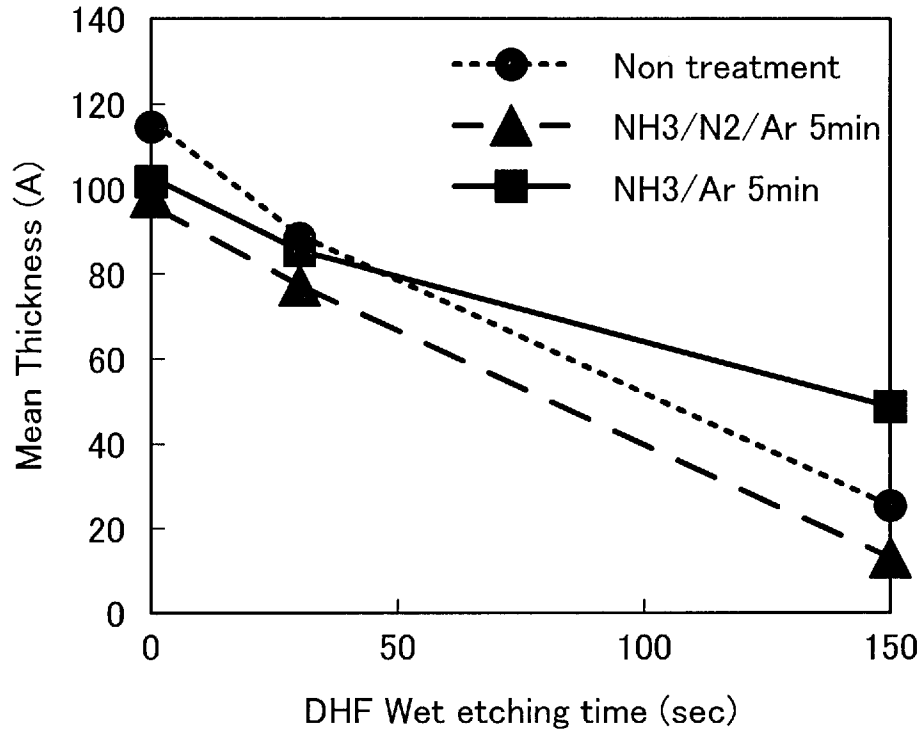
[図16H]



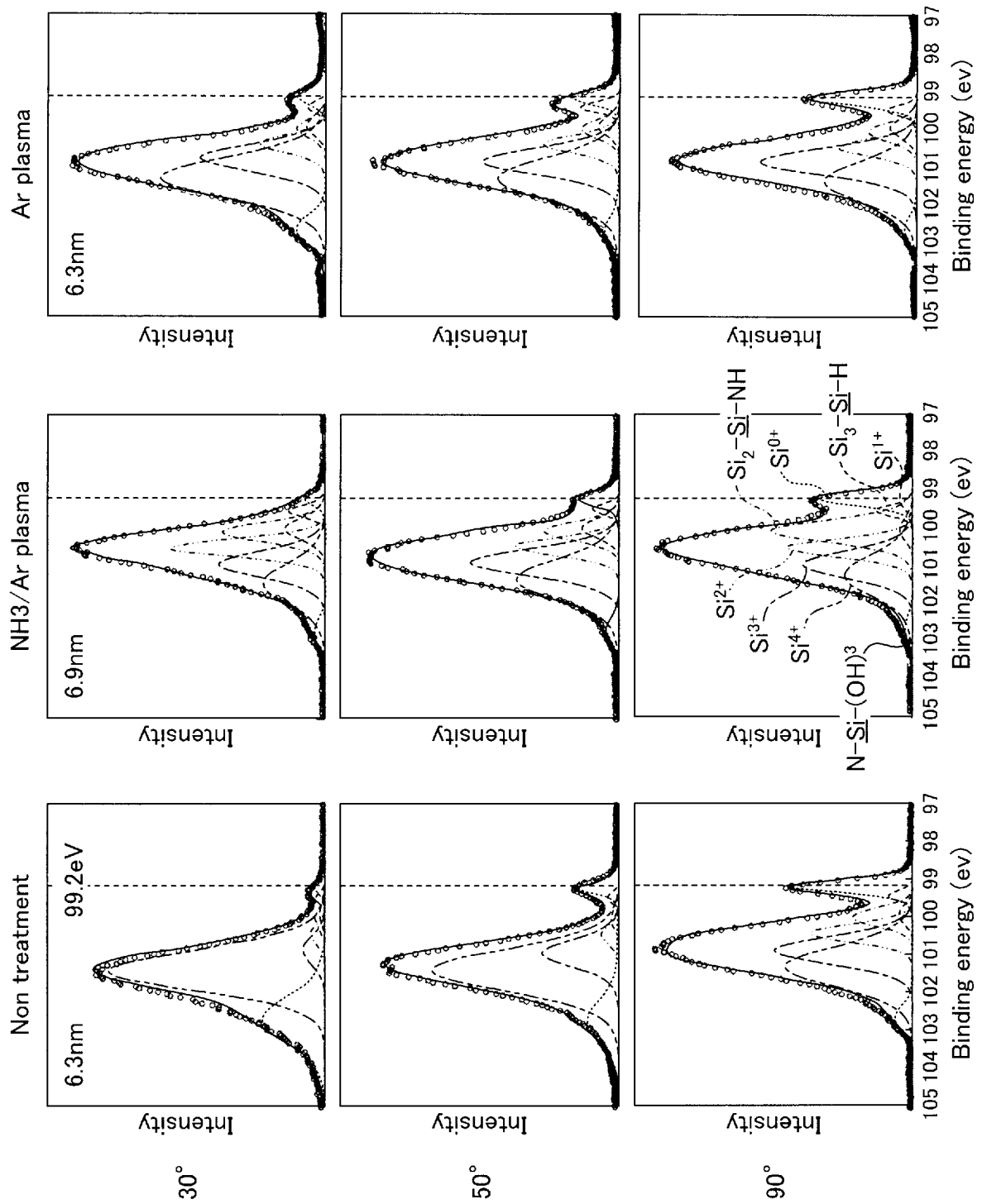
[図17A]



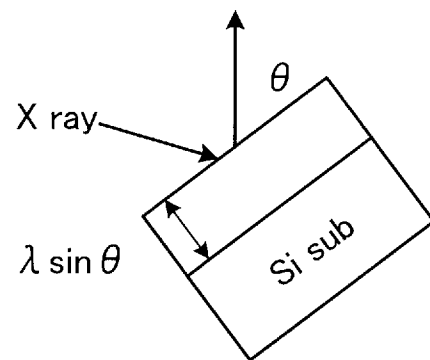
[図17B]



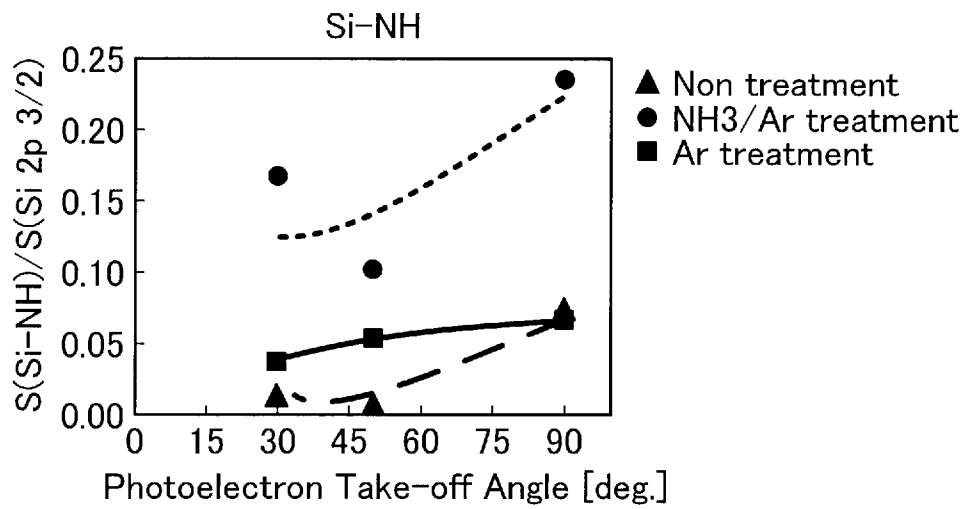
[図18A]



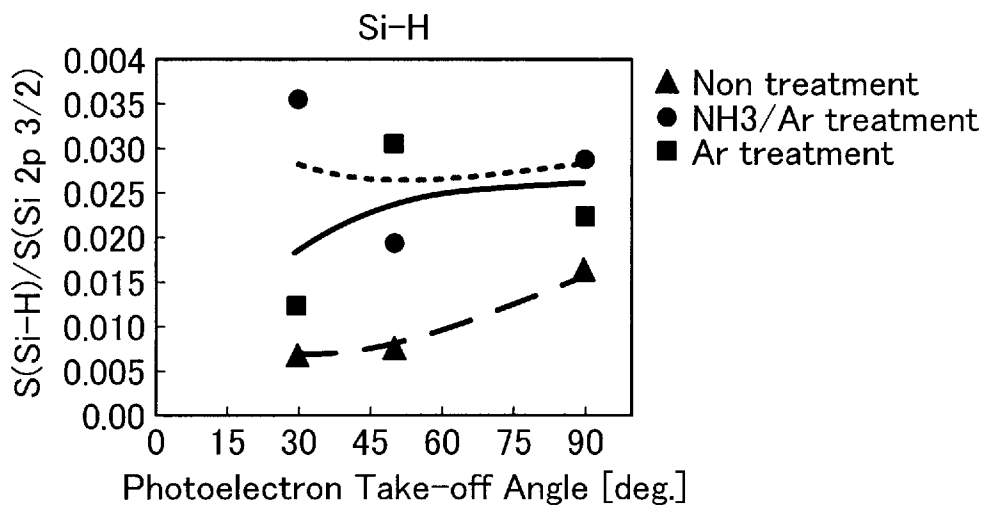
[図18B]



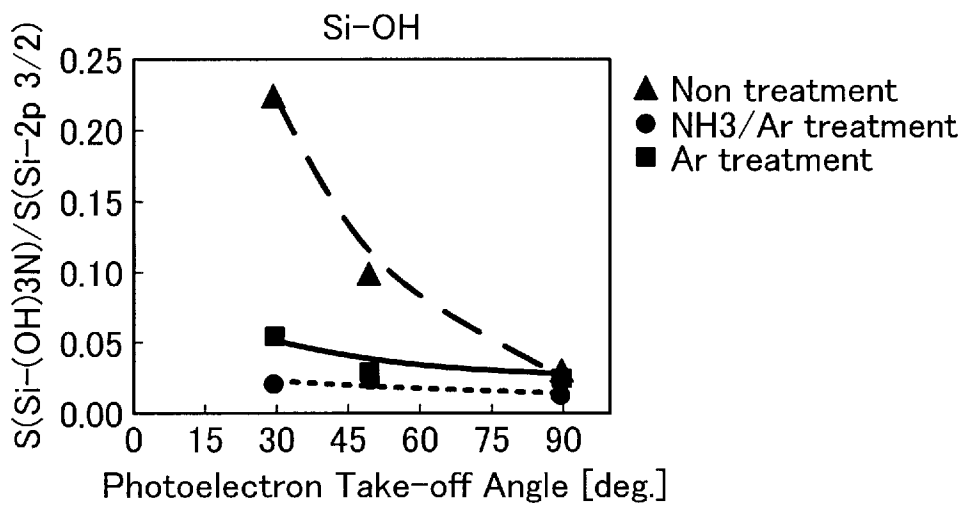
[図19A]



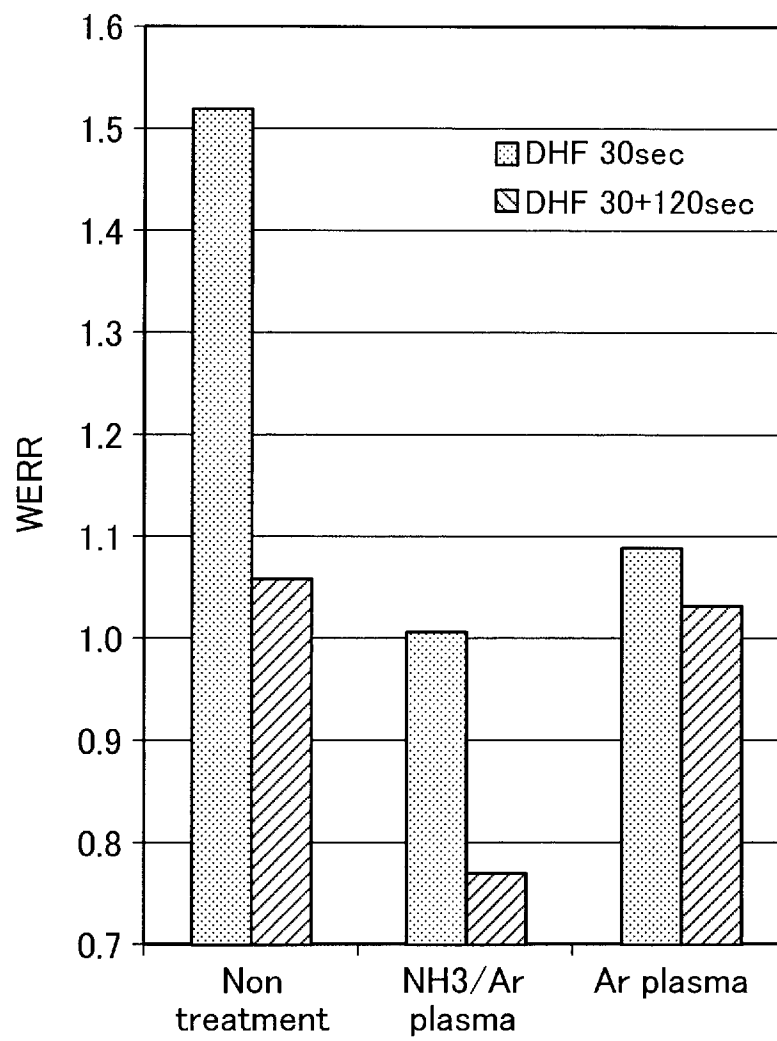
[図19B]



[図19C]

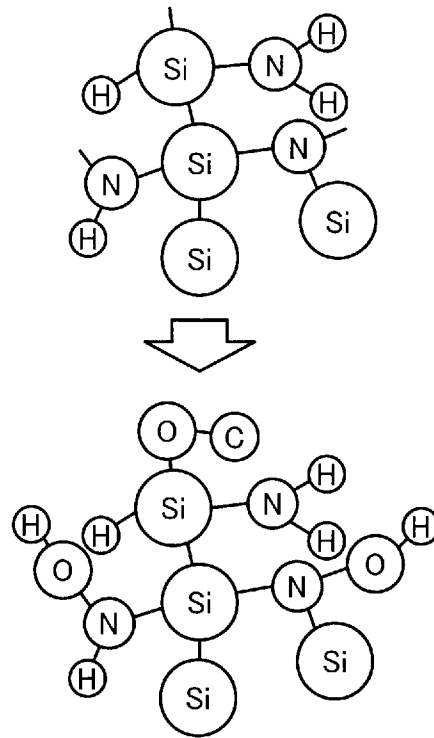


[図20]

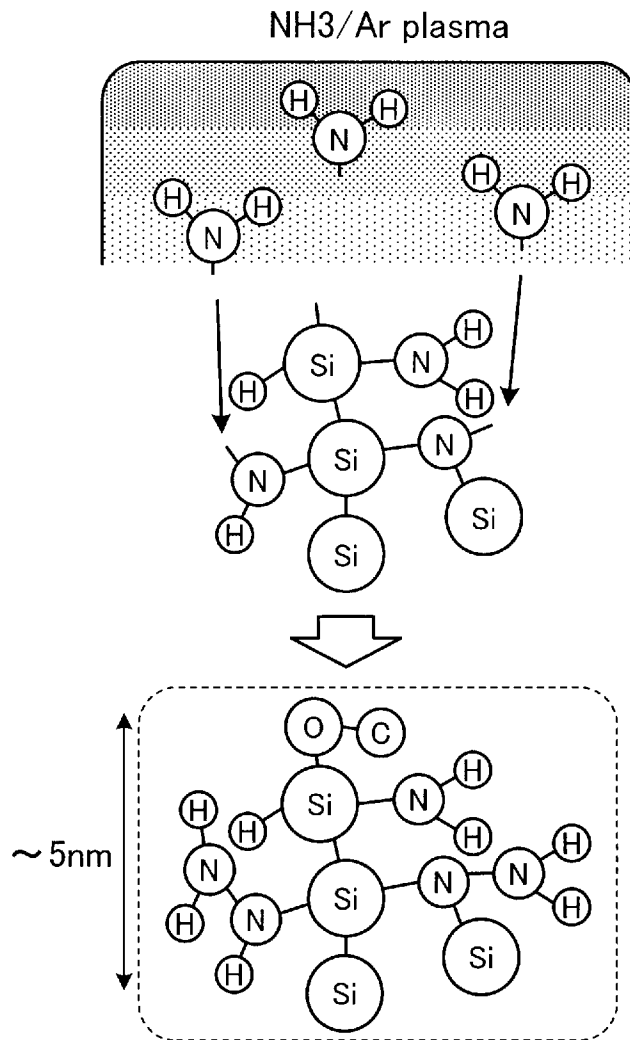


[図21A]

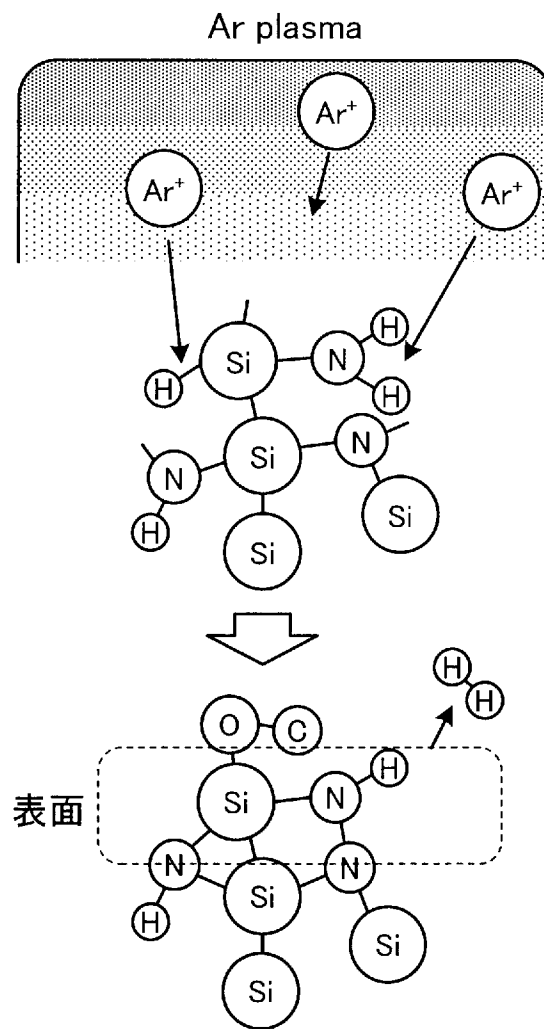
Non treatment



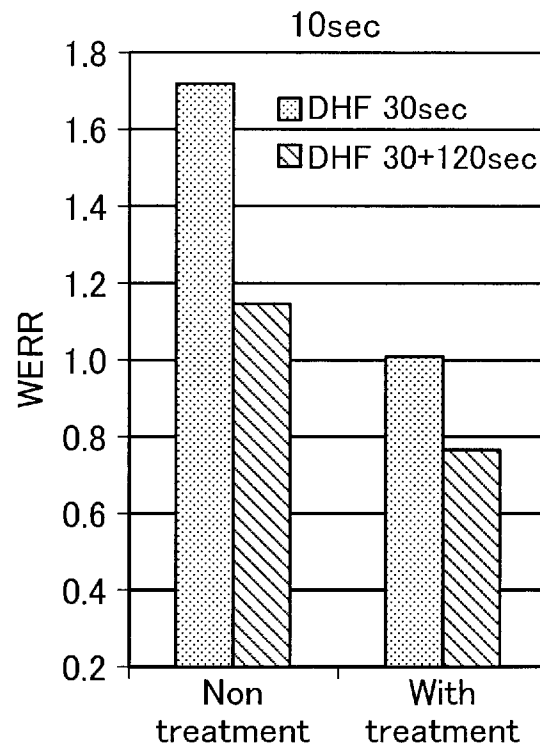
[図21B]



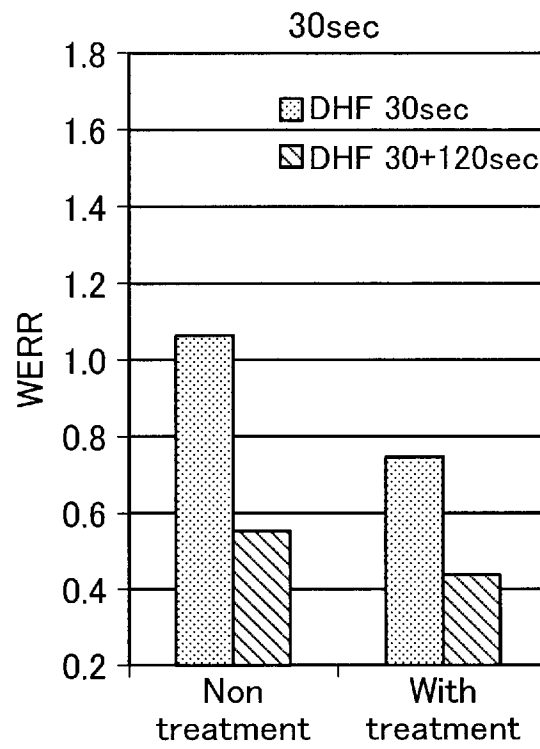
[図21C]



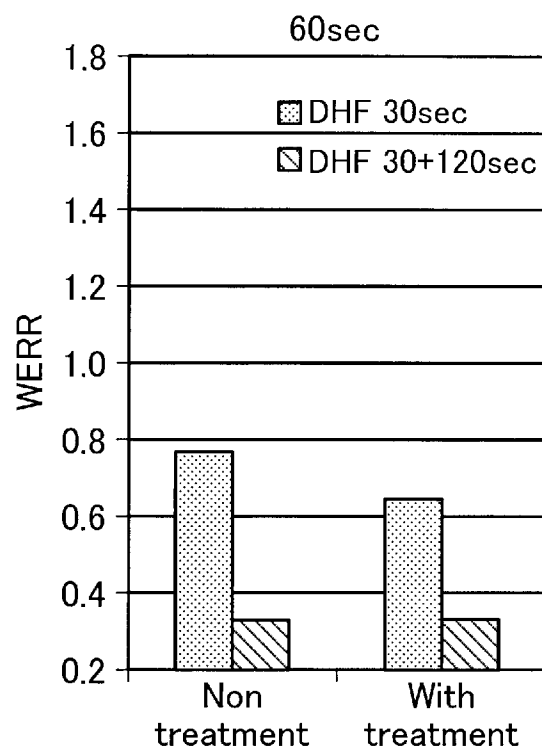
[図22A]



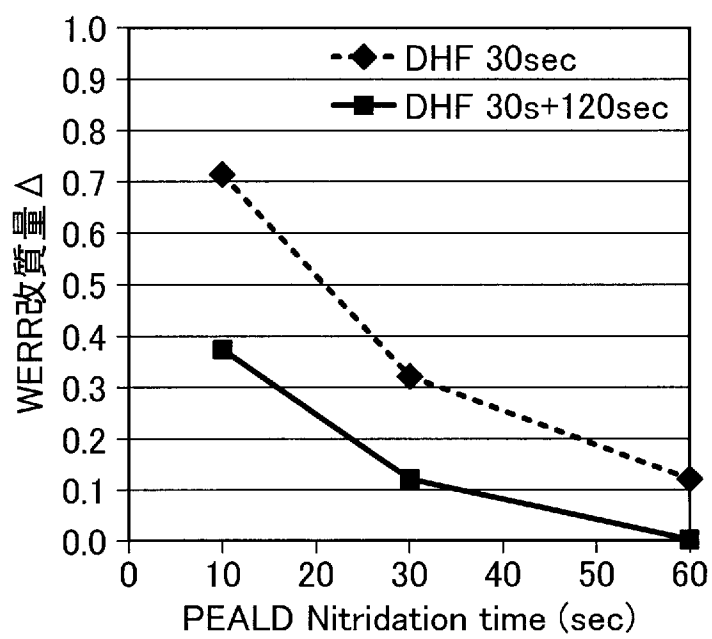
[図22B]



[図22C]



[図23]



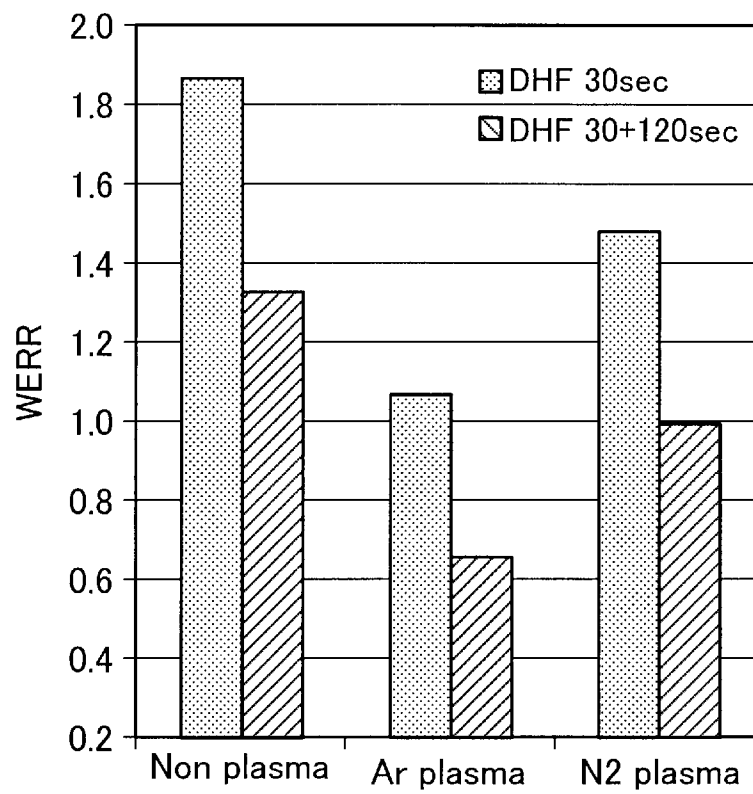
[図24A]

	初期窒化									
	1	2	3	4	5	6	7			
プロセス番号										
時間 [sec]	15	30	5	1	10	10	60			
処理	Load	Ar NH3 STB	Nit.	MW OFF	VACUUM	Ar PURGE	NH3 off			
繰返し先プロセス番号	0	0	0	0	0	0	0			
繰返し数 [回]	0	0	0	0	0	0	0			
圧力 [Torr]	0	5	5	5	0	2	2			
Ar 流量 [SCCM]	0	900	900	900	0	900	900			
N2 流量 [SCCM]	0	900	900	900	0	900	900			
O2 流量 [SCCM]	0	0	0	0	0	0	0			
NF3 流量 [SCCM]	0	0	0	0	0	0	0			
Ar-edge 流量 [SCCM]	0	200	200	200	0	500	500			
Ar-ring 流量 [SCCM]	0	100	100	100	0	500	500			
DCS-ring 流量 [SCCM]	0	0	0	0	0	0	0			
NH3-edge 流量 [SCCM]	0	400	400	400	0	400				
SiH4-edge 流量 [SCCM]	0	0	0	0	0	0	0			
N2-edge 流量 [SCCM]	0	0	0	0	0	0	0			
マイクロ波出力 [W]	0	0	4000	0	0	0	0			

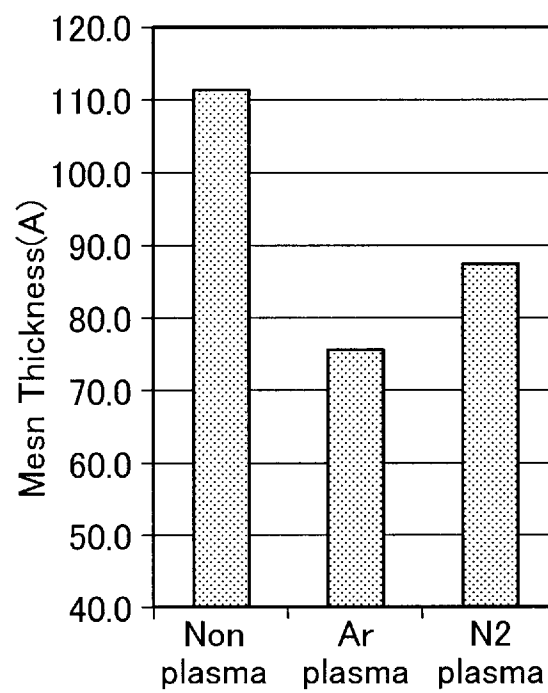
[図24B]

		プラズマALDシーケンス																		
		8	9	10	(DCS吸着 前処理)		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
プロセス番号		8	9	10																
時間 [sec]		5	5	1			5	5	5	5	5	7	3	10	1	5	5	20	5	0
処理		STB	P treat	OFF	STB	ADSORPTION	VACUUM	Ar PURGE	VACUUM	Ar PURGE	VACUUM	Ar NH3 STB	Ar NH3 STB	Nit.	MW OFF	VACUUM	Ar PURGE	VACUUM		
繰返し先プロセス番号		0	0	0			0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8	0	0	0
繰返し数 [回]		0	0	0			0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	200	0	0	0
圧力 [Torr]		5	5	5			3	0	0	2	0	5	5	5	5	0	2	0	0	0
Ar 流量 [SCCM]		900	900	900			900	0	0	900	0	900	900	900	900	0	900	0	0	0
N2 流量 [SCCM]		0	0	0			900	0	0	900	0	900	900	900	900	0	900	0	0	0
O2 流量 [SCCM]		0	0	0			0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NF3 流量 [SCCM]		0	0	0			0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ar-edge 流量 [SCCM]		500	500	500			0	0	0	500	0	200	200	200	200	0	500	0	0	0
Ar-ring 流量 [SCCM]		500	500	500			0	0	0	500	0	100	100	100	100	0	500	0	0	0
DCS-ring 流量 [SCCM]		0	0	0			280	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NH3-edge 流量 [SCCM]		0	0	0			0	0	0	400	0	400	400	400	400	0	0	0	0	0
SiH4-edge 流量 [SCCM]		0	0	0			0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
N2-edge 流量 [SCCM]		0	0	0			0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
マイクロ波出力 [W]		0	4000	0			0	0	0	0	0	0	0	4000	0	0	0	0	0	0

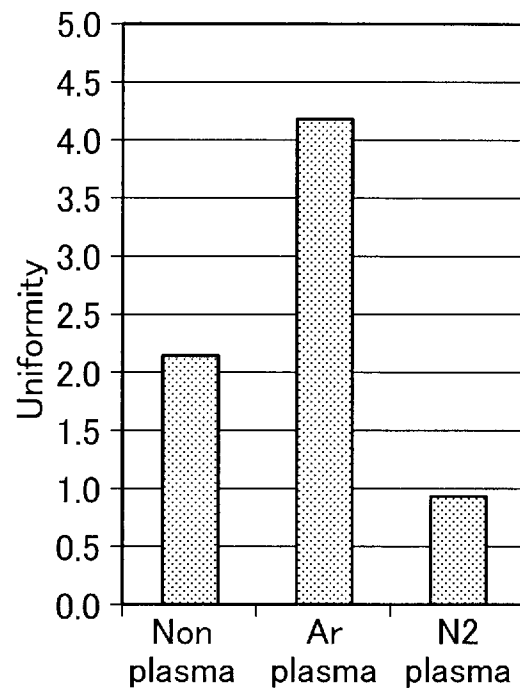
[図25A]



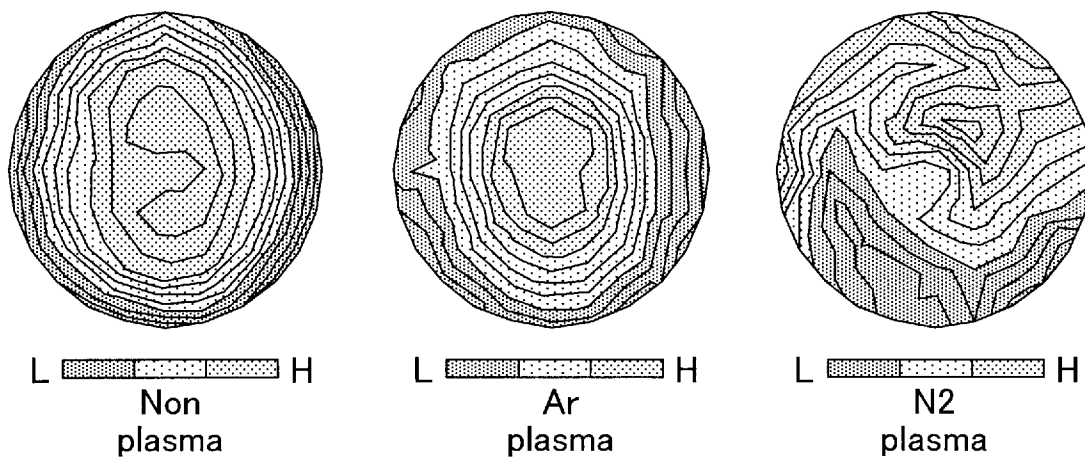
[図25B]



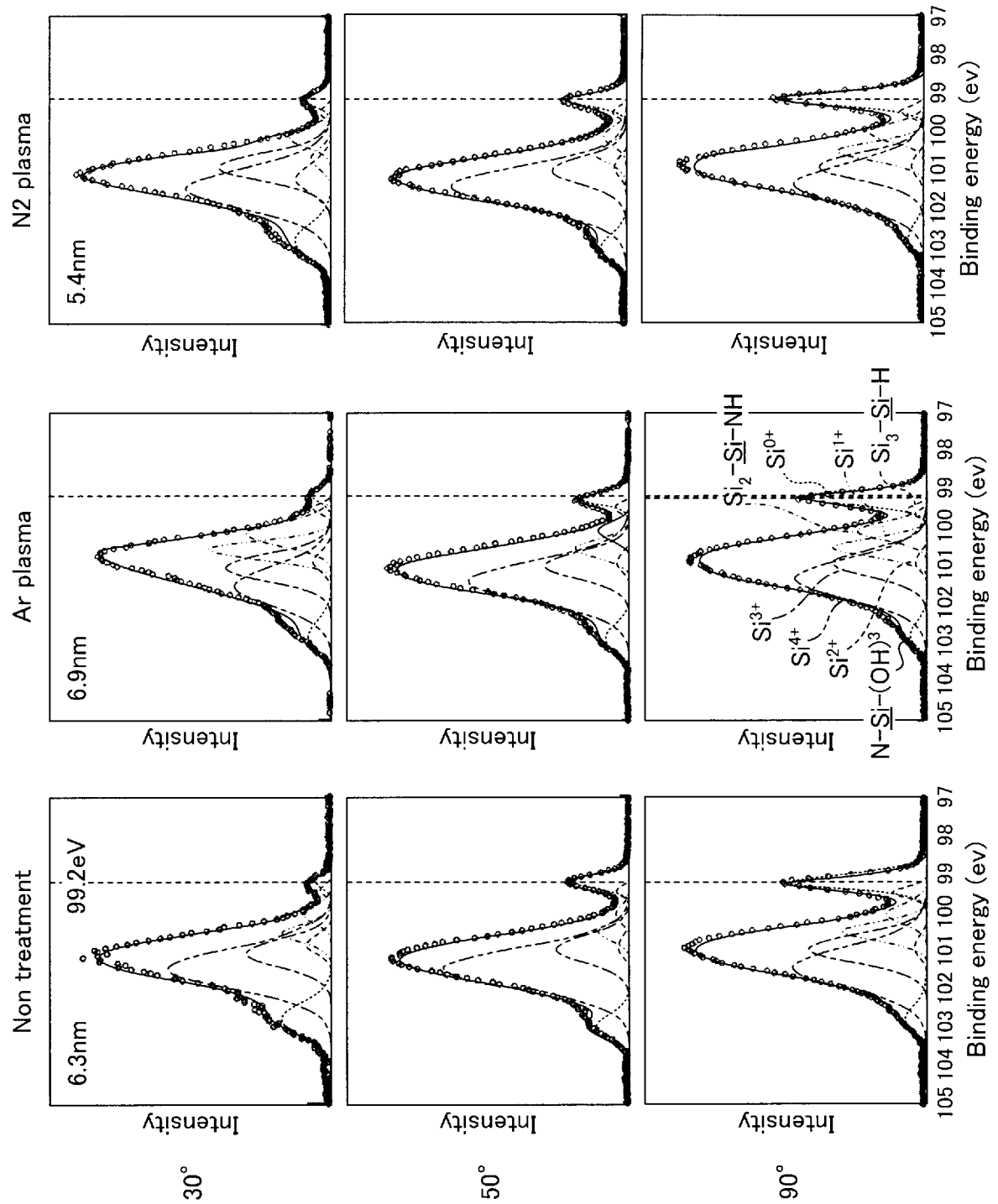
[図25C]



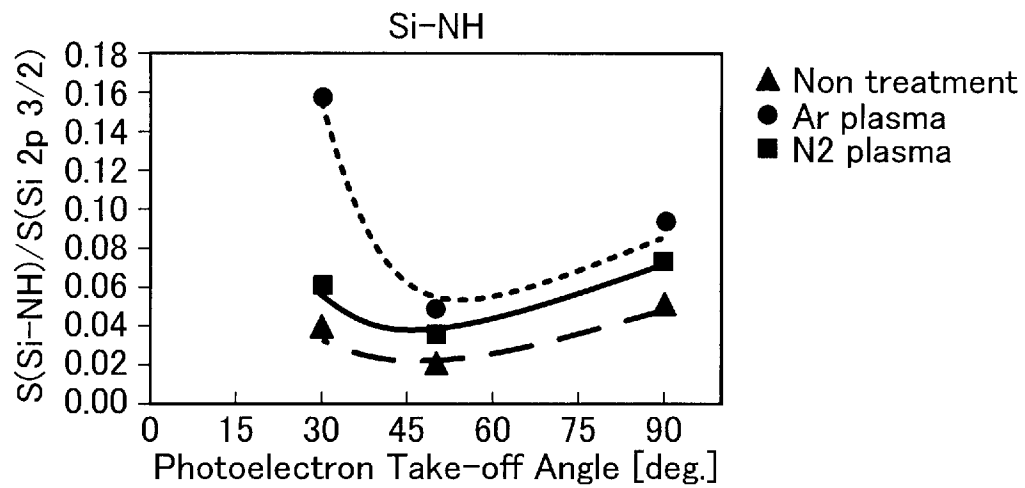
[図25D]



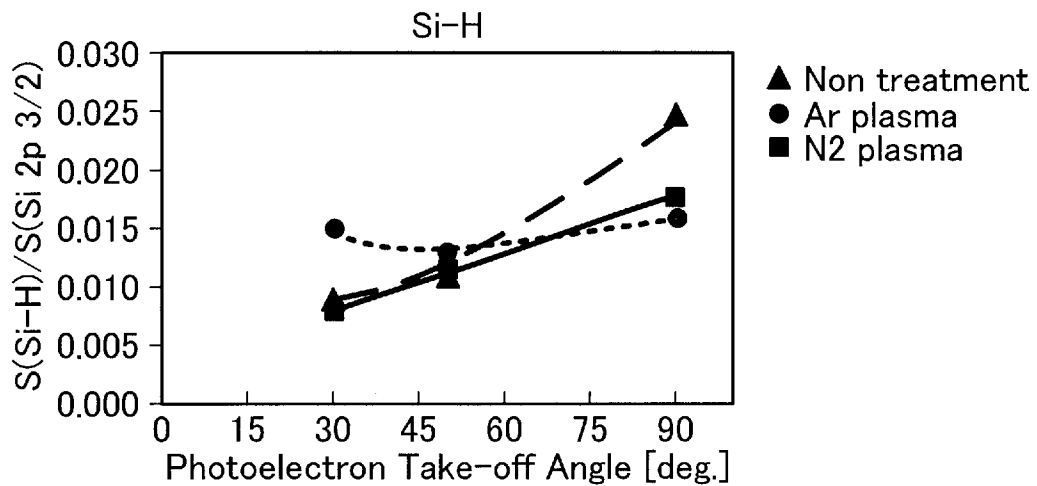
[図26]



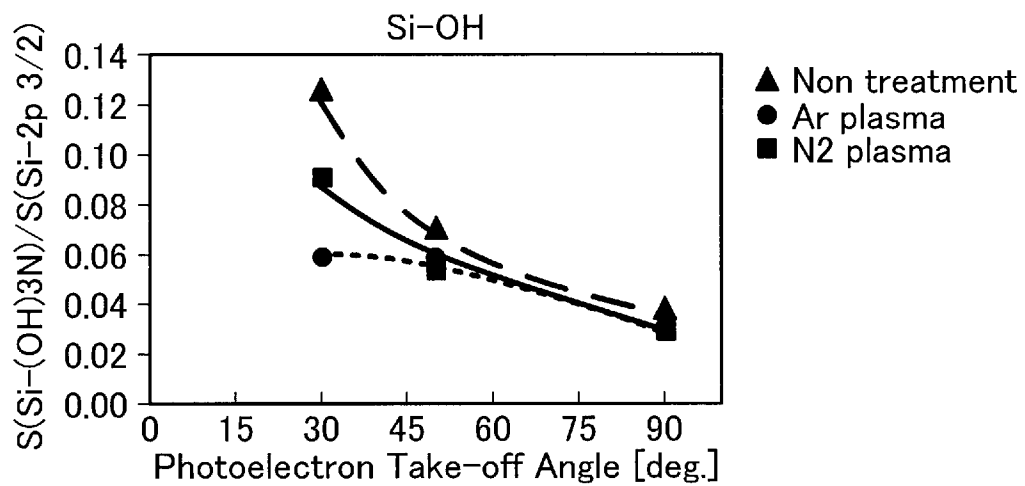
[図27A]



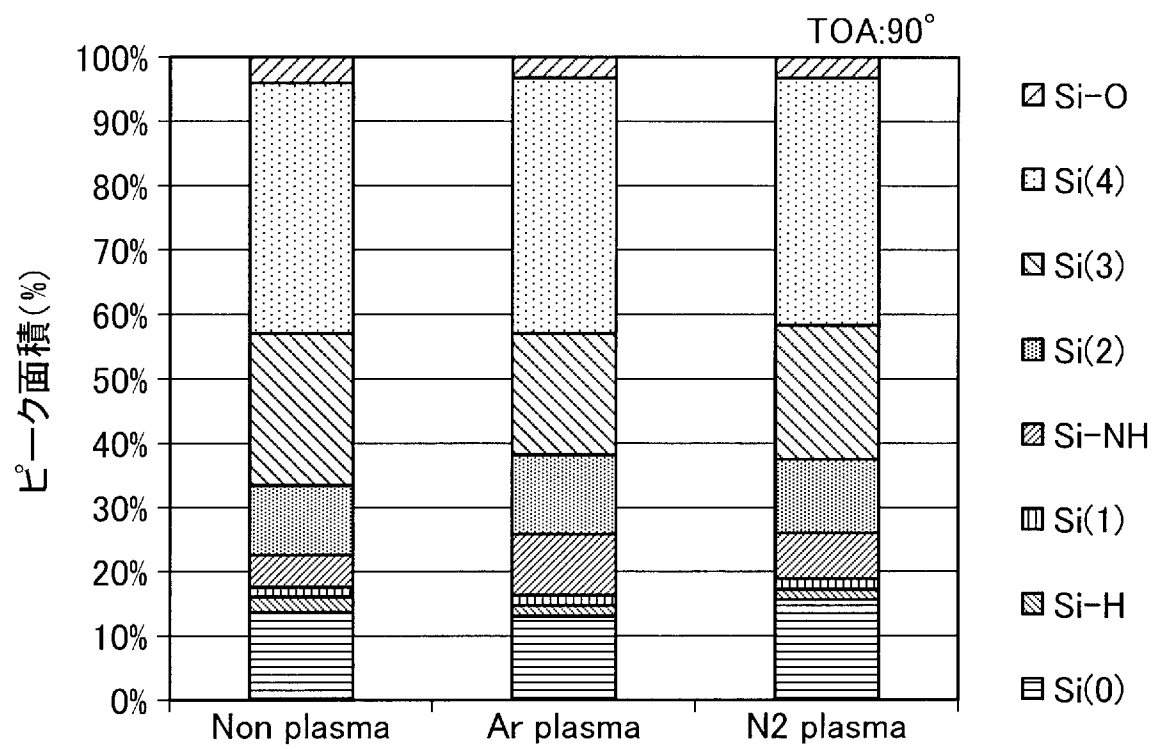
[図27B]



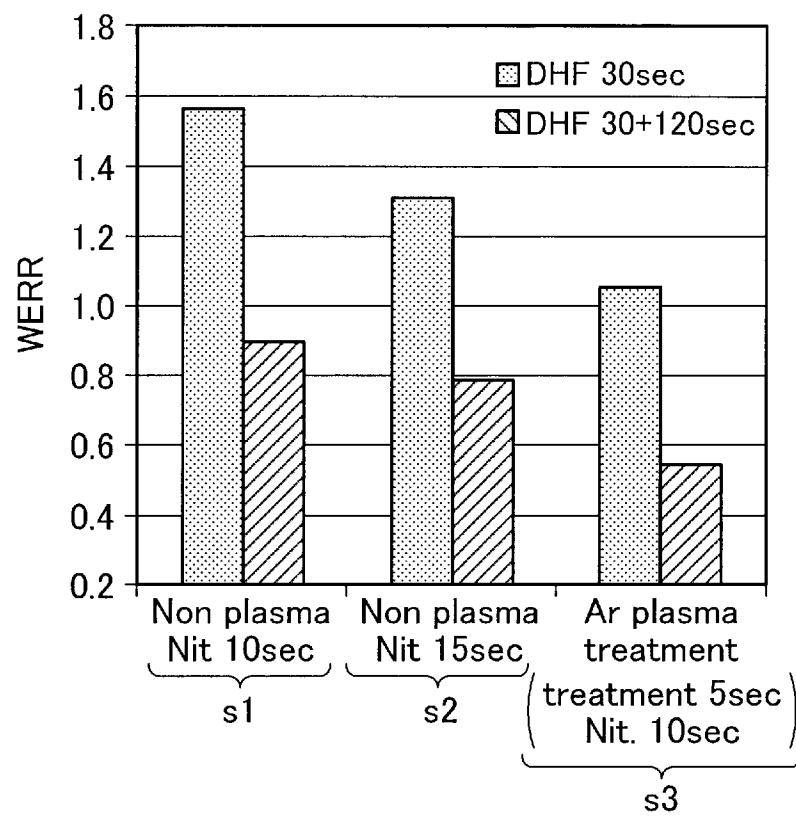
[図27C]



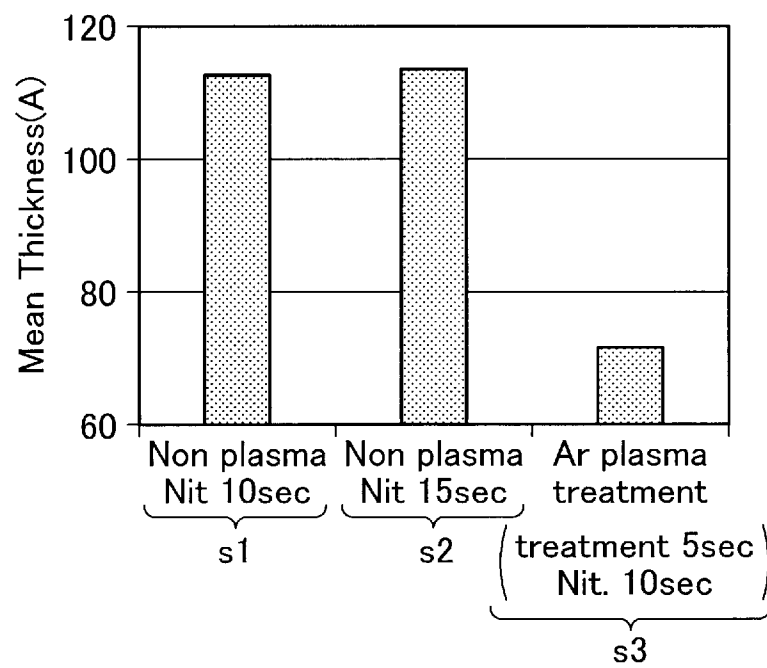
[図28]



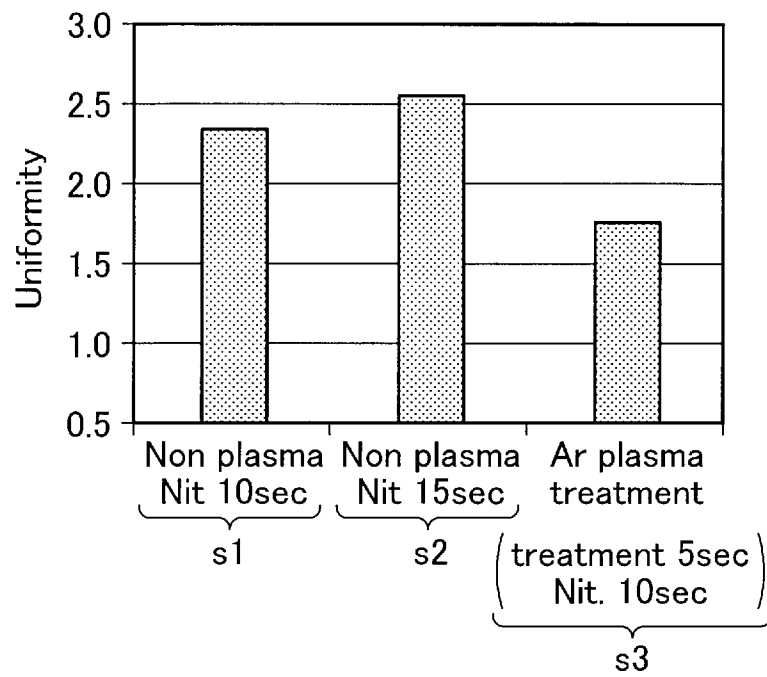
[図29A]



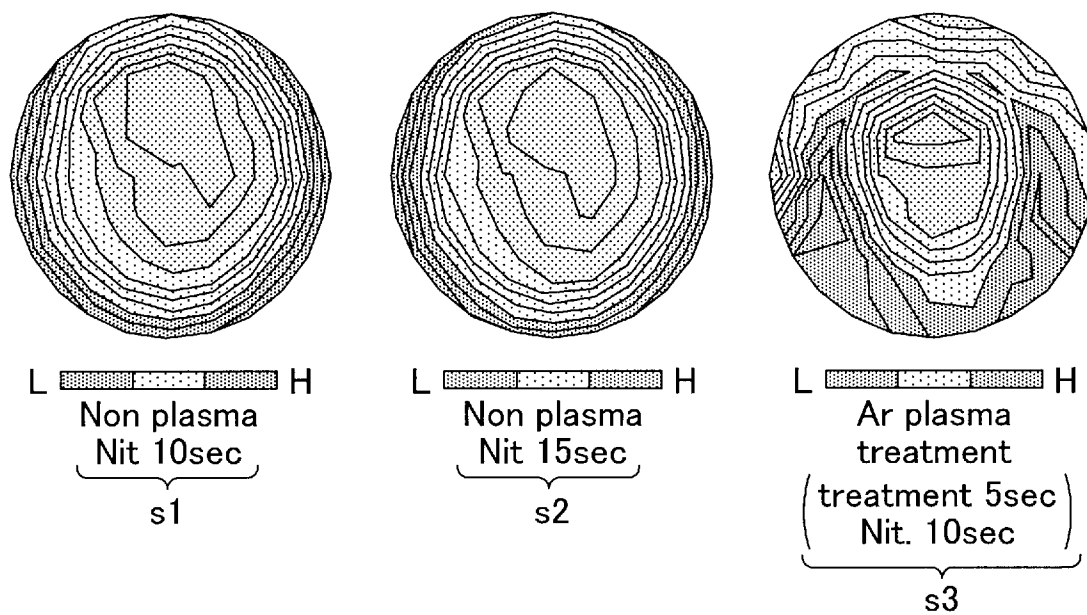
[図29B]



[図29C]



[図29D]



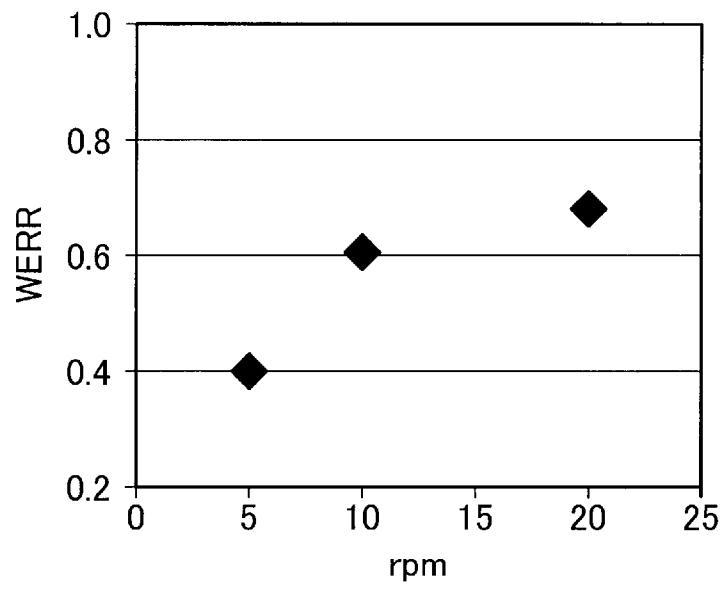
[図30]

	Mean Thickness(A)	Uniformity (1s%)	WERR	
			30sec	30+120sec
Non treatment	111.5	2.17	1.9	1.3
Ar plasma	75.7	4.18	1.1	0.7
N2 plasma	87.3	0.95	1.5	1.0

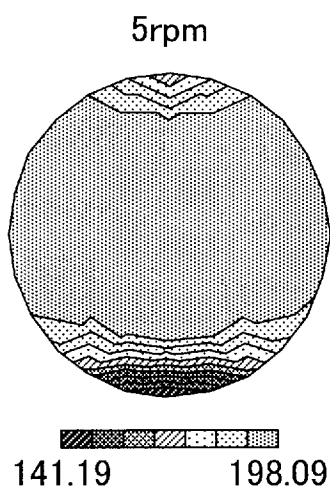
[図31]

プラズマALDシーケンス											
プロセス番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
処理	ADSORPTION	VACUUM	Ar PURGE	VACUUM	Ar NH3 STB	Ar NH3 STB	Nit.	MW OFF	VACUUM	Ar PURGE	VACUUM
繰返し先プロセス番号	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7	0
繰返し数 [回]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	200	0
圧力 [Torr]	3	0	2	0	5	5	5	5	0	2	0
Ar 流量 [SCCM]	900	0	900	0	1500	1500	1500	1500	0	900	0
N2 流量 [SCCM]	900	0	900	0	0	0	0	0	0	900	0
O2 流量 [SCCM]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NF3 流量 [SCCM]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ar-edge 流量 [SCCM]	0	0	500	0	200	200	200	200	0	500	0
Ar-ring 流量 [SCCM]	0	0	500	0	100	100	100	100	0	500	0
DCS-ring 流量 [SCCM]	400	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NH3-edge 流量 [SCCM]	0	0	400	0	750	750	750	750	0	400	0
SiH4-edge 流量 [SCCM]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
N2-edge 流量 [SCCM]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
マイクロ波出力 [W]	0	0	0	0	0	0	4000	0	0	0	0

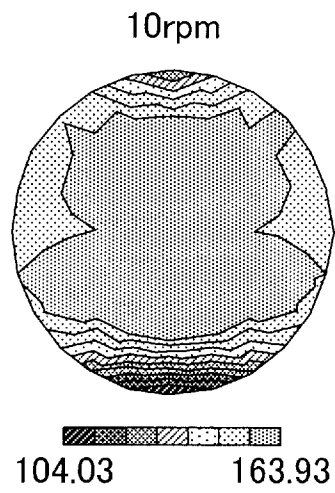
[図32]



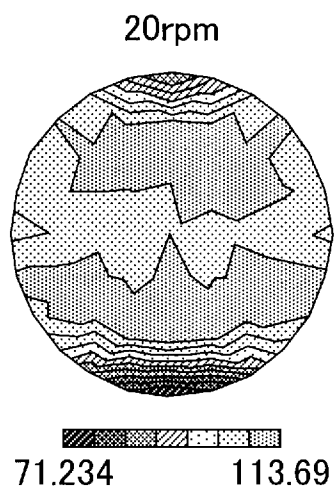
[図33]



[図34]



[図35]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/056350

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/318(2006.01)i, C23C16/455(2006.01)i, C23C16/50(2006.01)i, H01L21/31(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/318, C23C16/455, C23C16/50, H01L21/31

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X <u>Y</u>	JP 2010-239103 A (Tokyo Electron Ltd.), 21 October 2010 (21.10.2010), paragraphs [0021] to [0164]; fig. 1 to 56 & US 2010/0055347 A1 & KR 10-2010-0027062 A & TW 201029089 A & CN 101660138 A	1-20 <u>1-20</u>
<u>Y</u>	JP 2012-049394 A (Tokyo Electron Ltd.), 08 March 2012 (08.03.2012), paragraphs [0017] to [0065]; fig. 1 to 33 & US 2012/0052693 A1 & CN 102383109 A & KR 10-2012-0021222 A & TW 201229304 A	<u>1-20</u>

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 March, 2013 (25.03.13)

Date of mailing of the international search report
02 April, 2013 (02.04.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L21/318(2006.01)i, C23C16/455(2006.01)i, C23C16/50(2006.01)i, H01L21/31(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L21/318, C23C16/455, C23C16/50, H01L21/31

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2010-239103 A (東京エレクトロン株式会社) 2010. 10. 21, 段落	1-20
Y	【0021】 - 【0164】, 図 1-図 56 & US 2010/0055347 A1 & KR 10-2010-0027062 A & TW 201029089 A & CN 101660138 A	1-20
Y	JP 2012-049394 A (東京エレクトロン株式会社) 2012. 03. 08, 段落 【0017】 - 【0065】, 図 1-図 33 & US 2012/0052693 A1 & CN 102383109 A & KR 10-2012-0021222 A & TW 201229304 A	1-20

C 欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 5 . 0 3 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 2 . 0 4 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山本 雄一

4 R

3 1 2 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 1