

(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
2023年9月21日(21.09.2023)



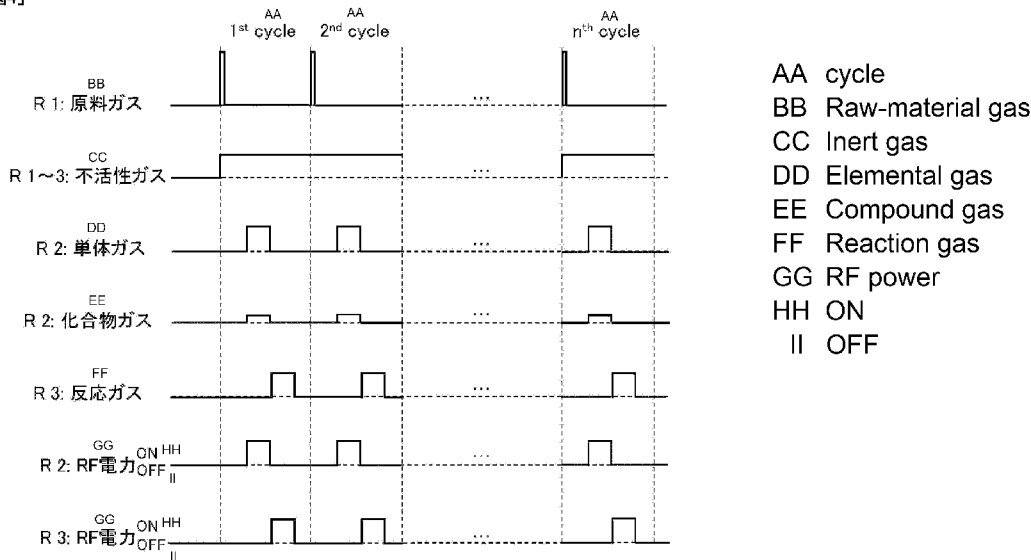
(10) 国際公開番号
WO 2023/176020 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/318 (2006.01) *H01L 21/31* (2006.01)
C23C 16/42 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/034286
- (22) 国際出願日: 2022年9月13日(13.09.2022)
- (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 2022-041115 2022年3月16日(16.03.2022) JP
- (71) 出願人:株式会社KOKUSAI ELECTRIC (KOKUSAI ELECTRIC CORPORATION)
- [JP/JP]; 〒1010045 東京都千代田区神田鍛冶町三丁目4番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 奥田 和幸 (OKUDA Kazuyuki); 〒9392393 富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株式会社KOKUSAI ELECTRIC内 Toyama (JP). 今村 友紀(IMAMURA Tomoki); 〒9392393 富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株式会社KOKUSAI ELECTRIC内 Toyama (JP). 野田 孝暁(NODA Takaaki); 〒9392393 富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株式会社KOKUSAI ELECTRIC内 Toyama (JP). 寺崎 昌人 (TERASAKI Masato); 〒9392393 富山県富山市

(54) Title: SUBSTRATE PROCESSING METHOD, METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE, PROGRAM, AND SUBSTRATE PROCESSING DEVICE

(54) 発明の名称: 基板処理方法、半導体装置の製造方法、プログラム、および基板処理装置

[図4]



(57) Abstract: A substrate processing method comprising a step for forming a film containing a predetermined element and nitrogen on a substrate by performing, a predetermined number of times, a cycle comprising: (a) a step for forming a first layer by supplying a raw material gas that contains the predetermined element and a halogen element to the substrate; (b) a step for generating an activated species X by plasma-exciting an elemental gas composed of a single element, and



WO 2023/176020 A1

八尾町保内二丁目1番地 株式会社 K O K U S
A I E L E C T R I C 内 Toyama (JP).

- (74) 代理人: 福岡 昌浩, 外 (FUKUOKA Masahiro et al.); 〒1020072 東京都千代田区飯田橋四丁目6番1号 21 東和ビル3階 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, SC, SD, SL, ST, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

supplying the elemental gas including the activated species X to the substrate; and (c) a step for generating an activated species Y by plasma-exciting a reaction gas containing nitrogen, and forming a second layer by supplying the reaction gas including the activated species Y to the substrate. The step (b) further comprises a step for generating an activated species Z by plasma-exciting a compound gas composed of a plurality of elements, and supplying the compound gas including the activated species Z to the substrate, wherein in (b), the ratio of the amount of the compound gas supplied to the amount of the elemental gas supplied is less than 1/2.

(57) 要約: (a) 所定元素及びハロゲン元素を含有する原料ガスを基板に対して供給することで第1層を形成する工程と、(b) 1種類の元素で構成される単体ガスをプラズマ励起させることで活性種Xを発生させ、活性種Xを含む単体ガスを基板に対して供給する工程と、(c) 窒素を含有する反応ガスをプラズマ励起させることで活性種Yを発生させ、活性種Yを含む反応ガスを基板に対して供給することで第2層を形成する工程と、を含むサイクルを所定回数行うことで、基板上に所定元素及び窒素を含有する膜を形成する工程を有し、(b)は、更に、複数種類の元素で構成される化合物ガスをプラズマ励起させることで活性種Zを発生させ、活性種Zを含む化合物ガスを基板に対して供給する工程を有し、(b)では、単体ガスの供給量に対する化合物ガスの供給量の比を1/2未満とする。

明 細 書

発明の名称：

基板処理方法、半導体装置の製造方法、プログラム、および基板処理装置

技術分野

[0001] 本開示は、基板処理方法、半導体装置の製造方法、プログラム、および基板処理装置に関する。

背景技術

[0002] 半導体装置の製造工程の一工程として、基板に対して原料ガスと反応ガスを交互に供給することにより、基板上に膜を形成する処理が行われることがある（例えば特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2014-135475号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本開示の目的は、基板上に、基板面内における膜特性の均一性に優れた膜を形成する技術を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0005] 本開示の一態様によれば、

（a）所定元素及びハロゲン元素を含有する原料ガスを基板に対して供給することで第1層を形成する工程と、

（b）1種類の元素で構成される単体ガスをプラズマ励起させることで活性種Xを発生させ、前記活性種Xを含む前記単体ガスを前記基板に対して供給する工程と、

（c）窒素を含有する反応ガスをプラズマ励起させることで活性種Yを発生させ、前記活性種Yを含む前記反応ガスを前記基板に対して供給すること

で第2層を形成する工程と、

を含むサイクルを所定回数行うことで、前記基板上に前記所定元素及び窒素を含有する膜を形成する工程を有し、

(b)は、更に、複数種類の元素で構成される化合物ガスをプラズマ励起させることで活性種Zを発生させ、前記活性種Zを含む前記化合物ガスを前記基板に対して供給する工程を有し、

(b)では、前記単体ガスの供給量に対する前記化合物ガスの供給量の比を1/2未満とする技術が提供される。

発明の効果

[0006] 本開示によれば、基板上に、基板面内における膜特性の均一性に優れた膜を形成する技術を提供することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]図1は、本開示の一態様で好適に用いられる基板処理装置の縦型処理炉の概略構成図であり、処理炉部分を縦断面図で示す図である。

[図2]図2は、本開示の一態様で好適に用いられる基板処理装置の縦型処理炉の概略構成図であり、処理炉部分をA-A線断面図で示す図である。

[図3]図3は、本開示の一態様で好適に用いられる基板処理装置のコントローラの概略構成図であり、コントローラの制御系をブロック図で示す図である。

[図4]図4は、本開示の一態様の成膜シーケンスにおける主要なガスの供給タイミングおよびRF電力の供給タイミングの一例を示す図である。

[図5]図5は、実施例における成膜シーケンスの例を示す図である。

[図6]図6は、実施例において形成した膜のウェットエッチングレートの測定結果を示す図である。

[図7]図7は、実施例において形成した膜のウェットエッチングレートと塩素濃度との関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0008] <本開示の一態様>

以下、本開示の一態様について、主に、図1～図4を参照しつつ説明する。なお、以下の説明において用いられる図面は、いずれも模式的なものであり、図面に示される、各要素の寸法の関係、各要素の比率等は、現実のものとは必ずしも一致していない。また、複数の図面の相互間においても、各要素の寸法の関係、各要素の比率等は必ずしも一致していない。

[0009] (1) 基板処理装置の構成

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

[0010] ヒータ207の内側には、ヒータ207と同心円状に反応管203が配設されている。反応管203は、例えば石英（SiO₂）または炭化シリコン（SiC）等の耐熱性材料により構成され、上端が閉塞し下端が開口した円筒形状に形成されている。反応管203の下方には、反応管203と同心円状に、マニホールド209が配設されている。マニホールド209は、例えばステンレス鋼（SUS）等の金属材料により構成され、上端および下端が開口した円筒形状に形成されている。マニホールド209の上端部は、反応管203の下端部に係合しており、反応管203を支持するように構成されている。マニホールド209と反応管203との間には、シール部材としてのリング220aが設けられている。反応管203はヒータ207と同様に垂直に据え付けられている。主に、反応管203とマニホールド209とにより処理容器（反応容器）が構成される。処理容器の筒中空部には処理室201が形成される。処理室201は、基板としてのウエハ200を収容可能に構成されている。この処理室201内、すなわち、この処理容器内でウエハ200に対する処理が行われる。

[0011] 処理室201内には、第1～第3供給部としてのノズル249a～249cが、マニホールド209の側壁を貫通するようにそれぞれ設けられている。ノズル249a～249cを、それぞれ第1～第3ノズルとも称する。ノ

ズル 249a~249c は、例えば石英または SiC 等の耐熱性材料により構成されている。ノズル 249a~249c には、ガス供給管 232a~232c がそれぞれ接続されている。ガス供給管 232a~232c を、それぞれ第 1~第 3 ガス供給管 (R1~R3) とも称する。

[0012] ガス供給管 232a には、ガス流の上流側から順に、MFC 241a および開閉弁であるバルブ 243a, バルブ 242a が設けられている。ガス供給管 232a のバルブ 242a よりも下流側には、ガス供給管 232d が接続されている。ガス供給管 232d には、ガス流の上流側から順に、MFC 241d および開閉弁であるバルブ 243d が設けられている。

[0013] ガス供給管 232b, 232c には、ガス流の上流側から順に、流量制御器 (流量制御部) であるマスフローコントローラ (MFC) 241b, 241c および開閉弁であるバルブ 243b, 243c がそれぞれ設けられている。ガス供給管 232b のバルブ 243b よりも下流側には、ガス供給管 232e が接続されている。ガス供給管 232c のバルブ 243c よりも下流側には、ガス供給管 232f, 232g がそれぞれ接続されている。ガス供給管 232e~232g には、ガス流の上流側から順に、MFC 241e~241g およびバルブ 243e~243g がそれぞれ設けられている。ガス供給管 232a~232g は、例えば、ステンレス鋼 (SUS) 等の金属材料により構成されている。

[0014] ガス供給管 232b, 232c のバルブ 243b, 243c よりも下流側には、ガスをプラズマで活性化 (励起) させる励起部 (プラズマ励起部、プラズマ活性化機構) としてのリモートプラズマユニット 300b, 300c がそれぞれ設けられている。

[0015] リモートプラズマユニット 300b, 300c の内部には、それぞれプラズマ生成用の不図示の電極が 2 つずつ設けられている。これらの 2 つの電極と電極との間に電力を印加することにより、リモートプラズマユニット 300b, 300c の内部でガスをプラズマ化させて励起させること、すなわち、ガスをプラズマ励起させることが可能となっている。以下、ガスをプラズ

マ励起させることを、単に、プラズマ励起とも称する。電極は、電力、すなわち、高周波電力（RF電力）が印加されることで、リモートプラズマユニット300b, 300cの内部でプラズマ励起されたガスを、ガス供給管232b, 232c、ノズル249b, 249cを介して、処理室201内へ供給することができる。なお、後述するノズル249b及び第1のプラズマ生成用電極を内側に收容する第1のバッファ室（バッファ構造）を、反応管203の内側又は外側に、反応管203の壁面に沿って設けて、第1のバッファ室及び第1のプラズマ生成用電極によって、ノズル249bから供給されるガスをプラズマ励起させるリモートプラズマユニットを構成することもできる。同様に、後述するノズル249c及び第2のプラズマ生成用電極を内側に收容する第2のバッファ室を、反応管203の内側又は外側に、反応管203の壁面に沿って設けて、第2のバッファ室及び第2のプラズマ生成用電極によって、ノズル249cから供給されるガスをプラズマ励起させるリモートプラズマユニットを構成することもできる。また、第1のバッファ室及び第2のバッファ室と、第1のプラズマ生成用電極及び第2のプラズマ生成用電極は、それぞれ共通の一つのバッファ室とプラズマ生成用電極として構成されてもよい。

[0016] 図1、図2に示すように、ノズル249a~249cは、反応管203の内壁とウエハ200との間における平面視において円環状の空間に、反応管203の内壁の下部より上部に沿って、ウエハ200の配列方向上方に向かって立ち上がるようにそれぞれ設けられている。すなわち、ノズル249a~249cは、ウエハ200が配列されるウエハ配列領域の側方の、ウエハ配列領域を水平に取り囲む領域に、ウエハ配列領域に沿うようにそれぞれ設けられている。

[0017] ノズル249aは、ノズル249b, 249cよりも、後述する排気口231aから遠い側に配置されている。すなわち、ノズル249b, 249cは、ノズル249aよりも、排気口231aに近い側に配置されている。また、ノズル249b, 249cは、平面視において、処理室201内にウエ

ハ200が搬入された状態におけるウエハ200の中心、すなわち、反応管203の中心と排気口231aの中心とを通る直線を対称軸として線対称に配置されている。また、ノズル249a, 249bは、反応管203の中心を挟んで一直線上に対向するように配置されている。

[0018] ノズル249a~249cの側面には、ガスを供給するガス供給孔250a~250cがそれぞれ設けられている。ガス供給孔250a~250cは、反応管203の中心を向くようにそれぞれ開口しており、ウエハ200に向けてガスを供給することが可能となっている。ガス供給孔250a, 250bは、上述のウエハ200の中心、すなわち、反応管203の中心を挟んで一直線上に対向（対面）するように開口している。ガス供給孔250a~250cは、反応管203の下部から上部にわたって複数設けられている。

[0019] ガス供給管232aからは、原料ガスとして、所定元素及びハロゲン元素を含有するガスが、MFC241a、バルブ243a、バルブ242a、ノズル249aを介して処理室201内へ供給される。

[0020] ガス供給管232bからは、単体ガスとして、1種類の元素で構成されるガスが、MFC241b、バルブ243b、ノズル249bを介して処理室201内へ供給される。

[0021] ガス供給管232cからは、反応ガスとして、窒素（N）を含有するガスが、MFC241c、バルブ243c、ノズル249cを介して処理室201内へ供給される。

[0022] ガス供給管232fからは、化合物ガスとして、複数種類の元素で構成されるガスが、MFC241f、バルブ243f、ガス供給管232c、ノズル249cを介して処理室201内へ供給される。なお、単体ガスと化合物ガスは、それぞれのノズル249b、249cから供給される構成で説明しているが、それぞれのガスを同一のノズルから供給してもよい。また、単体ガスと反応ガスは、それぞれのノズル249b、249cから供給される構成で説明しているが、それぞれのガスを同一のノズルから供給してもよい。さらに、単体ガスと反応ガスと化合物ガスは、一つのノズル（例えばノズル

249bと249cの何れか一方)から供給しても良い。

[0023] ガス供給管232d, 232e, 232gからは、不活性ガスが、それぞれMFC241d, 241e, 241g、バルブ243d, 243e, 243g、ガス供給管232a~232c、ノズル249a~249cを介して処理室201内へ供給される。不活性ガスは、パージガス、キャリアガス、希釈ガス等として作用する。

[0024] 主に、ガス供給管232a、MFC241a、バルブ243a, 242a、ガス溜め部により、原料ガス供給系が構成される。主に、ガス供給管232b、MFC241b、バルブ243bにより、反応ガス供給系が構成される。主に、ガス供給管232c、MFC241c、バルブ243cにより、単体ガス供給系が構成される。主に、ガス供給管232f、MFC241f、バルブ243fにより、化合物ガス供給系が構成される。主に、ガス供給管232d, 232e, 232g、MFC241d, 241e, 241g、バルブ243d, 243e, 243gにより、不活性ガス供給系が構成される。

[0025] 上述の各種ガス供給系のうち、いずれか、或いは、全てのガス供給系は、バルブ243a~243g、ガス溜め部、MFC241a~241g等が集積されてなる集積型ガス供給システム248として構成されていてもよい。集積型ガス供給システム248は、ガス供給管232a~232gのそれぞれに対して接続され、ガス供給管232a~232g内への各種ガスの供給動作、すなわち、バルブ243a~243gの開閉動作やMFC241a~241gによる流量調整動作等が、後述するコントローラ121によって制御されるように構成されている。集積型ガス供給システム248は、一体型、或いは、分割型の集積ユニットとして構成されており、ガス供給管232a~232f等に対して集積ユニット単位で着脱を行うことができ、集積型ガス供給システム248のメンテナンス、交換、増設等を、集積ユニット単位で行うことが可能なように構成されている。

[0026] 反応管203の側壁下方には、処理室201内の雰囲気気を排気する排気口

231aが設けられている。排気口231aは、反応管203の側壁の下部より上部に沿って、すなわち、ウエハ配列領域に沿って設けられていてもよい。排気口231aには排気管231が接続されている。排気管231には、処理室201内の圧力を検出する圧力検出器（圧力検出部）としての圧力センサ245および圧力調整器（圧力調整部）としてのAPC（Auto Pressure Controller）バルブ244を介して、真空排気装置としての真空ポンプ246が接続されている。APCバルブ244は、真空ポンプ246を作動させた状態で弁を開閉することで、処理室201内の真空排気および真空排気停止を行うことができ、更に、真空ポンプ246を作動させた状態で、圧力センサ245により検出された圧力情報に基づいて弁開度を調節することで、処理室201内の圧力を調整することができるように構成されている。主に、排気管231、APCバルブ244、圧力センサ245により、排気系が構成される。真空ポンプ246を排気系に含めて考えてもよい。

[0027] マニホールド209の下方には、マニホールド209の下端開口を気密に閉塞可能な炉口蓋体としてのシールキャップ219が設けられている。シールキャップ219は、例えばSUS等の金属材料により構成され、円盤状に形成されている。シールキャップ219の上面には、マニホールド209の下端と当接するシール部材としてのOリング220bが設けられている。シールキャップ219の下方には、後述するポート217を回転させる回転機構267が設置されている。回転機構267の回転軸255は、例えばSUS等の金属材料により構成され、シールキャップ219を貫通してポート217に接続されている。回転機構267は、ポート217を回転させることでウエハ200を回転させるように構成されている。シールキャップ219は、反応管203の外部に設置された昇降機構としてのポートエレベータ115によって垂直方向に昇降されるように構成されている。ポートエレベータ115は、シールキャップ219を昇降させることで、ウエハ200を処理室201内外に搬入および搬出（搬送）する搬送装置（搬送機構）として

構成され
ている。

[0028] マニホールド209の下方には、シールキャップ219を降下させポート217を処理室201内から搬出した状態で、マニホールド209の下端開口を気密に閉塞可能な炉口蓋体としてのシャッタ219sが設けられている。シャッタ219sは、例えばSUS等の金属材料により構成され、円盤状に形成されている。シャッタ219sの上面には、マニホールド209の下端と当接するシール部材としてのリング220cが設けられている。シャッタ219sの開閉動作（昇降動作や回動動作等）は、シャッタ開閉機構115sにより制御される。

[0029] 基板を支持する支持具としてのポート217は、複数枚、例えば25～200枚のウエハ200を、水平姿勢で、かつ、互いに中心を揃えた状態で垂直方向に整列させて多段に支持するように構成されている。すなわち、ポート217は、複数枚のウエハ200を、水平姿勢で、かつ、垂直方向に間隔を空けて配列させるように構成されている。ポート217は、例えば石英やSiC等の耐熱性材料により構成される。ポート217の下部には、例えば石英やSiC等の耐熱性材料により構成される断熱板218が多段に支持されている。ポート217は、複数枚のウエハ200をそれぞれ支持することができるように構成されている。

[0030] 反応管203内には、温度検出器としての温度センサ263が設置されている。温度センサ263により検出された温度情報に基づきヒータ207への通電具合を調整することで、処理室201内の温度が所望の温度分布となる。温度センサ263は、反応管203の内壁に沿って設けられている。

[0031] 図3に示すように、制御部（制御手段）であるコントローラ121は、CPU（Central Processing Unit）121a、RAM（Random Access Memory）121b、記憶装置121c、I/Oポート121dを備えたコンピュータとして構成されている。RAM121b、記憶装置121c、I/Oポート121dは、内部バス1

21eを介して、CPU121aとデータ交換可能なように構成されている。コントローラ121には、例えばタッチパネル等として構成された入出力装置122が接続されている。また、コントローラ121には、外部記憶装置123を接続することが可能となっている。

[0032] 記憶装置121cは、例えばフラッシュメモリ、HDD (Hard Disk Drive)、SSD (Solid State Drive) 等で構成されている。記憶装置121c内には、成膜装置の動作を制御する制御プログラムや、後述する処理の手順や条件等が記載されたプロセスレシピ等が、読み出し可能に格納されている。プロセスレシピは、後述する処理における各手順をコントローラ121によって、成膜装置に実行させ、所定の結果を得ることができるように組み合わせられたものであり、プログラムとして機能する。以下、プロセスレシピや制御プログラム等を総称して、単に、プログラムともいう。また、プロセスレシピを、単に、レシピともいう。本明細書においてプログラムという言葉を用いた場合は、レシピ単体のみを含む場合、制御プログラム単体のみを含む場合、または、それらの両方を含む場合がある。RAM121bは、CPU121aによって読み出されたプログラムやデータ等が一時的に保持されるメモリ領域（ワークエリア）として構成されている。

[0033] I/Oポート121dは、上述のMFC241a~241g、バルブ243a~243g、圧力センサ245、APCバルブ244、真空ポンプ246、温度センサ263、ヒータ207、回転機構267、ポートエレベータ115、シャッタ開閉機構115s等に接続されている。

[0034] CPU121aは、記憶装置121cから制御プログラムを読み出して実行すると共に、入出力装置122からの操作コマンドの入力等に応じて記憶装置121cからレシピを読み出すことが可能なように構成されている。CPU121aは、読み出したレシピの内容に沿うように、MFC241a~241gによる各種ガスの流量調整動作、バルブ243a~243gの開閉動作、APCバルブ244の開閉動作および圧力センサ245に基づくAP

Cバルブ244による圧力調整動作、真空ポンプ246の起動および停止、温度センサ263に基づくヒータ207の温度調整動作、回転機構267によるポート217の転および回転速度調節動作、ポートエレベータ115によるポート217の昇降動作、シャッタ開閉機構115sによるシャッタ219sの開閉動作等を制御することが可能なように構成されている。

[0035] コントローラ121は、外部記憶装置123に格納された上述のプログラムを、コンピュータにインストールすることにより構成することができる。外部記憶装置123は、例えば、HDD等の磁気ディスク、CD等の光ディスク、MO等の光磁気ディスク、USBメモリやSSD等の半導体メモリ等を含む。記憶装置121cや外部記憶装置123は、コンピュータ読み取り可能な記録媒体として構成されている。以下、これらを総称して、単に、記録媒体ともいう。本明細書において記録媒体という言葉を用いた場合は、記憶装置121c単体のみを含む場合、外部記憶装置123単体のみを含む場合、または、それらの両方を含む場合がある。なお、コンピュータへのプログラムの提供は、外部記憶装置123を用いず、インターネットや専用回線等の通信手段を用いて行ってもよい。

[0036] (2) 基板処理工程

上述の基板処理装置を用い、半導体装置の製造工程の一工程として、基板としてのウエハ200上に所定元素及び窒素(N)を含有する膜を形成する基板処理シーケンス、すなわち、成膜シーケンスの例について説明する。以下の説明において、基板処理装置を構成する各部の動作はコントローラ121により制御される。

[0037] 図4に示す本態様の成膜シーケンスでは、

(a) 所定元素及びハロゲン元素を含有する原料ガスを、ウエハ200に対して供給することで第1層を形成する工程と、

(b) 1種類の元素で構成される単体ガスをプラズマ励起させることで活性種Xを発生させ、活性種Xを含む単体ガスをウエハ200に対して供給する工程と、

(c) Nを含有する反応ガスをプラズマ励起させることで活性種Yを発生させ、活性種Yを含む反応ガスをウエハ200に対して供給することで第2層を形成する工程と、

を含むサイクルを所定回数(n回、nは1以上の整数)行うことで、ウエハ200上に所定元素及びNを含有する膜を形成する工程を有し、

(b)は、更に、複数種類の元素で構成される化合物ガスをプラズマ励起させることで発生させた活性種Zをウエハ200に対して供給する工程を有し、

(b)では、単体ガスの供給量に対する化合物ガスの供給量の比を1/2未満とする。

[0038] 図4に示す成膜シーケンスでは、(b)において、単体ガスの供給流量に対する化合物ガスの供給流量の比を、1/2未満とすることにより、単体ガスの供給量に対する化合物ガスの供給量の比を、1/2未満とする例を示している。なお、単体ガスの供給量に対する化合物ガスの供給量の比は、1/3以下とすることが好ましい。

[0039] また、図4に示す成膜シーケンスでは、(b)において、ウエハ200に対して単体ガス、化合物ガスを、それぞれプラズマ励起させることで発生させた活性種X、活性種Zを供給する例を示している。(c)において、ウエハ200に対して反応ガスをプラズマ励起させることで発生させた活性種Yを供給する例を示している。

[0040] 本明細書では、このような成膜シーケンスを、便宜上、以下のように示すこともある。以下の他の態様や変形例等の説明においても、同様の表記を用いる。

[0041] (原料ガス→プラズマ励起単体ガス・化合物ガス→プラズマ励起反応ガス)
×n

[0042] 図4に示す成膜シーケンスでは、(a)、(c)を行った後に、それぞれ真空排気を行うことが好ましい。この場合の成膜シーケンスは、以下のように示すことができる。

[0043] (原料ガス→パージ→プラズマ励起単体ガス・化合物ガス→プラズマ励起反応ガス→パージ) × n

[0044] 本開示における所定元素及びNを含有する膜とは、シリコン等の所定元素を含有する窒化膜 (SiN膜) の他、炭素 (C) や酸素 (O) を含む窒化膜をも含む。例えば、窒化膜は、シリコン窒化膜 (SiN膜)、シリコン炭窒化膜 (SiCN膜)、シリコン酸窒化膜 (SiON膜)、シリコン酸炭窒化膜 (SiOCN膜) 等を含む。以下では、所定元素をSiとし、Si及びNを含有する膜として、SiN膜を形成する例について説明する。

[0045] 本明細書において「ウエハ」という言葉を用いた場合は、ウエハそのものを意味する場合や、ウエハとその表面に形成された所定の層や膜との積層体を意味する場合がある。本明細書において「ウエハの表面」という言葉を用いた場合は、ウエハそのものの表面を意味する場合や、ウエハ上に形成された所定の層等の表面を意味する場合がある。本明細書において「ウエハ上に所定の層を形成する」と記載した場合は、ウエハそのものの表面に所定の層を直接形成することを意味する場合や、ウエハ上に形成されている層等の上に所定の層を形成することを意味する場合がある。本明細書において「基板」という言葉を用いた場合も、「ウエハ」という言葉を用いた場合と同義である。

[0046] (ウエハチャージおよびポートロード)

複数枚のウエハ200がポート217に装填 (ウエハチャージ) されると、図1に示すように、複数枚のウエハ200を支持したポート217は、ポートエレベータ115によって持ち上げられて処理室201内へ搬入 (ポートロード) される。この状態で、シールキャップ219は、Oリング220bを介して反応管203の下端をシールした状態となる。

[0047] (圧力調整および温度調整)

ポートロードが終了した後、処理室201内、すなわち、ウエハ200が存在する空間が、所望の圧力 (真空度) となるように、真空ポンプ246によって真空排気 (減圧排気) される。この際、処理室201内の圧力は圧力

センサ245で測定され、この測定された圧力情報に基づきAPCバルブ244がフィードバック制御される（圧力調整）。また、処理室201内のウエハ200が、所望の処理温度となるように、ヒータ207によって加熱される。この際、処理室201内が所望の温度分布となるように、温度センサ263が検出した温度情報に基づきヒータ207への通電具合がフィードバック制御される（温度調整）。また、回転機構267によるウエハ200の回転を開始する。真空ポンプ246の稼働、ウエハ200の加熱および回転は、いずれも、少なくともウエハ200に対する処理が終了するまでの間は継続して行われる。

[0048] （ガスチャージ）

その後、バルブ242aは閉じた状態にして、バルブ243aを開き、ガス供給管232a内へ原料ガスを流す。原料ガスは、MFC241aにより流量調整され、バルブ243a、242a間のガス供給管232a内（以下、ガス溜め部とも称する）に溜められる。これにより、ガス溜め部内に原料ガスが充填される。ガス溜め部内に、所定量の原料ガスが充填されたら、バルブ243aを閉じ、ガス溜め部内に原料ガスが充填された状態を維持する。

[0049] （成膜処理）

その後、次のステップA、B、Cを順次実行する。

[0050] [ステップA]

ステップAでは、処理室201内のウエハ200に対して、原料ガスを供給する。

[0051] 具体的には、バルブ242aを開き、ガス溜め部内に充填された高圧の原料ガスを、ガス供給管232a、ノズル249aを介して、処理室201内へ一気（パルスの）に供給する。以下、この供給方法をフラッシュフローと称する。このとき、バルブ243d、243e、243gを開き、ノズル249a～249cのそれぞれを介して処理室201内へ不活性ガスを供給する。なお、以下に示すいくつかの方法については不活性ガスの供給を不実施

とするようにしてもよい。また、本ステップは、排気系を実質的に全閉（A P Cバルブ244を実質的に全閉）の状態として実施することが好ましい。A P Cバルブ244が閉じられていると、処理室201内の圧力は急激に上昇し、所定圧力まで昇圧される。その後、処理室201内の昇圧状態を所定時間維持し、高圧の原料ガス雰囲気中にウエハ200を曝露する。

[0052] 本ステップにおける処理条件としては、

処理温度：250～600℃、好ましくは300～600℃

処理圧力（フラッシュフロー前）：30～600Pa

処理圧力（フラッシュフロー後）：500～1500Pa

原料ガス供給量（R1）：120～360cc、好ましくは120～240cc

原料ガス曝露時間：1～20秒、好ましくは5～10秒

不活性ガス供給流量（R1～3毎）：0～10slm、好ましくは0～5slm

が例示される。

[0053] なお、本明細書における「250～600℃」のような数値範囲の表記は、下限値および上限値がその範囲に含まれることを意味する。よって、例えば、「250～600℃」とは「250℃以上600℃以下」を意味する。他の数値範囲についても同様である。また、本明細書における処理温度とはウエハ200の温度または処理室201内の温度のことを意味し、処理圧力とは処理室201内の圧力のことを意味する。また、ガス供給流量：0slmとは、そのガスを供給しないケースを意味する。これらは、以下の説明においても同様である。

[0054] 上述の処理条件下でウエハ200に対して原料ガスとして、例えば、クロロシラン系ガスを供給することにより、下地としてのウエハ200の最表面上に、第1層として、Clを含むSi含有層が形成される。Clを含むSi含有層は、ウエハ200の最表面への、クロロシラン系ガスの分子の物理吸着や化学吸着、クロロシラン系ガスの一部が分解した物質の分子の物理吸着

や化学吸着、クロロシラン系ガスの熱分解によるSiの堆積等により形成される。Clを含むSi含有層は、クロロシラン系ガスの分子やクロロシラン系ガスの一部が分解した物質の分子の吸着層（物理吸着層や化学吸着層）であってもよく、Clを含むSiの堆積層であってもよい。本明細書では、Clを含むSi含有層を、単に、Si含有層とも称する。

[0055] 処理温度が250℃未満となると、ウエハ200上にSiが吸着しにくくなり、第1層の形成が困難となる場合がある。処理温度を250℃以上にするにより、ウエハ200上に第1層を形成することが可能となる。処理温度を300℃以上にするにより、ウエハ200上に第1層をより十分に形成することが可能となる。

[0056] 処理温度が600℃を超えると、原料ガスとしての、例えば、クロロシラン系ガスが熱分解し、ウエハ200上にSiが多重に堆積することにより、1原子層未満の厚さの略均一な厚さの第1層を形成することが難しくなる場合がある。処理温度を600℃以下とすることにより、1原子層未満の厚さの略均一な厚さの第1層を形成することができ、ウエハ面内厚均一性を向上させることができる。ここで、1原子層未満の厚さの層とは、不連続に形成される原子層のことを意味しており、1原子層の厚さの層とは、連続的に形成される原子層のことを意味している。また、1原子層未満の厚さの層が略均一であるということは、ウエハ200の表面上に略均一な密度で原子が吸着していることを意味している。

[0057] 上述の処理条件下でウエハ200に対して原料ガスとして、例えば、クロロシラン系ガスを供給することにより、ウエハ200上に、Clを含む第1層を形成することができ、さらに、ウエハ200の外周部に形成された第1層中のCl濃度を、ウエハ200の中央部に形成された第1層中のCl濃度と同一のCl濃度とすることができる。ここで、「同一のCl濃度」とは、Cl濃度が完全に一致することに加えて、所定の誤差範囲を含む意味で用いるものとする。所定の誤差範囲とは、例えば、ウエハ200の外周部と中央部におけるCl濃度の比率（外周部）／（中央部）が0.80以上1.2

0以下にあるものをいう。

[0058] 第1層が形成された後、バルブ242aを閉じ、処理室201内への原料ガスの供給を停止する。そして、APCバルブ244を例えば全開として、処理室201内を真空排気し、処理室201内に残留するガス等を処理室201内から排除する（パージ）。このとき、バルブ243d, 243e, 243gを開いたままとして、不活性ガスの処理室201内への供給を維持する。ノズル249a~249cのそれぞれを介して供給される不活性ガスは、パージガスとして作用し、これにより、処理室201内がパージされる（パージ）。

[0059] パージにおける処理条件としては、

処理温度：250~600℃、好ましくは300~600℃

処理圧力：1~70Pa、好ましくは1~30Pa

不活性ガス供給流量（R1~3毎）：0.05~20slm、好ましくは1~5slm

不活性ガス供給時間：1~20秒、好ましくは1~10秒

が例示される。

[0060] 原料ガスとしては、例えば、ウエハ200上に形成される膜を構成する主元素としてのシリコン（Si）を含むシラン系ガスを用いることができる。シラン系ガスとしては、例えば、ハロゲン及びSiを含むガス、すなわち、ハロシラン系ガスを用いることができる。ハロゲンには、塩素（Cl）、フッ素（F）、臭素（Br）、ヨウ素（I）等が含まれる。ハロシラン系ガスとしては、例えば、Cl及びSiを含む上述のクロロシラン系ガスを用いることができる。

[0061] 原料ガスとしては、例えば、ジクロロシラン（ SiH_2Cl_2 、略称：DCS）ガス、モノクロロシラン（ SiH_3Cl 、略称：MCS）ガス、トリクロロシラン（ SiHCl_3 、略称：TCS）ガス、テトラクロロシラン（ SiCl_4 、略称：4CS）ガス、ヘキサクロロジシランガス（ Si_2Cl_6 、略称：HCDS）ガス、オクタクロロトリシラン（ Si_3Cl_8 、略称：OCTS）

ガス等のクロロシラン系ガスを用いることができる。原料ガスとしては、これらのうち1以上を用いることができる。

[0062] 不活性ガスとしては、例えば、窒素 (N_2) ガスや、アルゴン (Ar) ガス、ヘリウム (He) ガス、ネオン (Ne) ガス、キセノン (Xe) ガス等の希ガスを用いることができる。不活性ガスとしては、これらのうち1以上を用いることができる。この点は、後述する各ステップにおいても同様である。

[0063] [ステップB]

ステップAが終了した後、処理室201内のウエハ200、すなわち、ウエハ200上に形成された第1層 (Si含有層) に対して、単体ガス、化合物ガスを、それぞれプラズマ励起させて供給する。

[0064] 具体的には、APCバルブ244を開いた状態で、すなわち、処理室201内を排気した状態で、バルブ243b, 243fを開き、ガス供給管232b, 232c内へ、それぞれ単体ガス、化合物ガスを流す。単体ガス、化合物ガスは、それぞれMFC241b, 241fにより流量調整され、ノズル249b, 249cを介して処理室201内へ供給され、排気口231aより排気される。このとき、ウエハ200の側方から (すなわち、ウエハ200の外縁から面内の方向に)、ウエハ200に対して単体ガス、化合物ガスが供給される (単体ガス、化合物ガス供給)。このとき、バルブ243d, 243e, 243gを開いたままとして、不活性ガスの処理室201内への供給を維持する。

[0065] またこのとき、プラズマ生成用の電極にRF電力を印加することにより、ガス供給管232b, 232c内へ供給された単体ガス、化合物ガスは、リモートプラズマユニット300b, 300c内で、それぞれプラズマ励起され、単体ガスからは活性種X, 化合物ガスからは活性種Zがそれぞれ生成される。このようにして生成された活性種X、活性種Zをそれぞれ含む単体ガスと化合物ガスが、ウエハ200に対して供給される (プラズマ励起単体ガス・化合物ガス供給)。

- [0066] 1種類の元素で構成される単体ガスとして、例えば水素 (H_2) ガスを用いる場合は、 H_2 ガスがプラズマ励起されて、 H_2^* 等の活性種Xが生成され、ウエハ200に対して供給される。なお、*はラジカルを意味する。以下の説明でも同様である。
- [0067] 複数種類の元素で構成される化合物ガスとして、例えば窒素 (N) 及び水素 (H) を含有する窒化水素系ガスを用いることにより、窒化水素系ガスがプラズマ励起されて、 NH_3^* 等の活性種Zが生成され、ウエハ200に対して供給される。
- [0068] 本ステップにおける処理条件としては、
処理温度：250～600℃、好ましくは300～600℃
処理圧力：1～100Pa、好ましくは1～50Pa
単体ガス給流量：0.1～3.0slm、好ましくは0.2～1.0slm
m
単体ガス供給時間：5～60秒、好ましくは5～20秒
化合物ガス給流量：0.05～1.0slm、好ましくは0.1～0.5slm
化合物ガス供給時間：5～60秒、好ましくは5～20秒
不活性ガス供給流量 (R1～3毎)：0～10slm、好ましくは0～1.5slm
高周波電力 (RF電力)：50～1000W、好ましくは50～300W
が例示される。
- [0069] 上述の条件下でウエハ200に対してプラズマ励起された単体ガスと化合物ガスを供給することにより、ステップAでウエハ200の表面上に形成された第1層 (Si含有層) からハロゲン元素であるClが脱離するように第1層が改質される。また、第1層の一部が例えば窒化するよう改質される。このようにして、ウエハ200の表面上に、第1層を改質した層 (以下、改質層と称する) が形成される。以下、詳細に説明する。
- [0070] 上述の条件下で単体ガスをプラズマ励起させて、ウエハ200に対して活

性種Xを含む単体ガスを供給することにより、ウエハ200上に形成された第1層からC1を脱離させることができる。

[0071] しかし、単体ガスがウエハ200の側方から供給される場合には、処理室201内へ供給された活性種Xは、ウエハ200の外周部から中央部へ向かって流れ込む。これにより、処理室201内へ供給された活性種X（例えば H_2^* ）は、例えばウエハ200の外周部に形成された第1層上のC1と結合して消費（排出）され、中央部へ到達しにくい傾向にある。そのため、ウエハ200の中央部におけるC1の脱離の度合いは、ウエハ200の外周部におけるC1の脱離の度合いよりも弱くなり、ウエハ200の中央部におけるC1濃度は、外周部におけるC1濃度よりも高くなる場合があった。

[0072] そこで、本ステップでは、プラズマ励起された化合物ガスを、その供給量（本実施形態では供給流量）がプラズマ励起された単体ガスの供給量（本実施形態では供給流量）の1/2未満となるように、ウエハ200の側方から供給する。このような条件下で処理室201内へ供給された活性種Zは、ウエハ200の外周部から中央部へ向かって流れ込む。本ステップにおける化合物ガスの供給量は、単体ガスの供給量に比べて少量であるため、処理室201内へ供給された活性種Z（例えば NH_3^* ）は、例えばウエハ200の外周部に形成された第1層上のSiと結合して消費され、中央部へはほとんど到達しない。これにより、ウエハ200の外周部におけるC1脱離の阻害の度合いを、中央部におけるC1脱離の阻害の度合いよりも強くすることができる。したがって、活性種Xによるウエハ200の外周部におけるC1の脱離の度合いを、中央部におけるC1の脱離の度合いと同程度にすることができ、外周部におけるC1濃度を、中央部におけるC1濃度と同一のC1濃度とすることが可能となる。ここで、「同一のC1濃度」とは、C1濃度が完全に一致することに加えて、所定の誤差範囲を含む意味で用いるものとする。所定の誤差範囲とは、例えば、ウエハ200の外周部と中央部とにおけるC1濃度の比率（外周部）／（中央部）が0.80以上1.20以下にあるものをいう。

- [0073] なお、ウエハ200に対して活性種Zを供給することにより、第1層からのC1の脱離を阻害することができるのは、ウエハ200の表面に、立体的な構成を有する活性種Zが吸着することにより、また、極性を有する活性種Zが吸着することにより、活性種Xの第1層への到達が阻害されるためと考えられる。
- [0074] プラズマ励起された単体ガスの供給量に対するプラズマ励起された化合物ガスの供給量の比が1/2以上となると、供給された活性種Zのうち、C1の脱離を阻害する効果を生じさせる量以上の量がウエハ200の中央部に到達し、第1層のほぼ全面において、C1の脱離が阻害されることがある。すなわち、プラズマ励起された単体ガスの供給量に対するプラズマ励起された化合物ガスの供給量の比が1/2以上となると、活性種Xを供給することにより得られるC1の脱離効果がウエハ200の面内全体に亘って抑制され、活性種XによるC1の脱離効果が十分に得られなくなることがある。プラズマ励起された単体ガスの供給量に対するプラズマ励起された化合物ガスの供給量の比を1/2未満とすることにより、ウエハ200の中央部への活性種Zの到達を制限し、中央部における活性種XによるC1の脱離効果を維持したまま、外周部における活性種ZによるC1の脱離抑制効果を得ることができる。
- [0075] 処理温度が250℃未満となると、活性種XによるC1の脱離反応が起こりにくくなる場合がある。処理温度を250℃以上にするにより、活性種XによるC1の脱離反応を促進させることが可能となる。処理温度を300℃以上にするにより、活性種XによるC1の脱離反応をより確実に進行させることが可能となる。
- [0076] 処理温度が600℃を超えると、活性種ZによるC1の脱離阻害反応が起こりにくくなる場合がある。処理温度を600℃以下とすることにより、活性種ZによるC1の脱離阻害反応を促進させることが可能となる。
- [0077] ウエハ200上に改質層を形成した後、バルブ243b, 243fを閉じ、プラズマ生成用の電極へのRF電力の印加を停止して、処理室201内へ

の単体ガス、化合物ガスの供給を停止する。このとき、バルブ243d, 243e, 243gを開いたままとして、不活性ガスの処理室201内への供給を維持する。

[0078] 単体ガスとしては、上述した H_2 ガスの他、例えば、窒素(N_2)ガスや、アルゴン(Ar)ガス、ヘリウム(He)ガス等の希ガスや、これらのうちの少なくともいずれかを用いることができる。

[0079] 単体ガスとして、例えば N_2 ガスを用いる場合は、 N_2 ガスがプラズマ励起されて、 N^* 、 N_2^* 等の活性種Xが生成される。単体ガスとして、例えばArガスを用いる場合は、Arガスがプラズマ励起されて、 Ar^* 等の活性種Xが生成される。単体ガスとして、例えばHeガスを用いる場合は、Heガスがプラズマ励起されて、 He^* 等の活性種Xが生成される。

[0080] 化合物ガスとしては、例えば、アンモニア(NH_3)ガス、ジアゼン(N_2H_2)ガス、ヒドラジン(N_2H_4)ガス、 N_3H_8 ガス等の窒化水素系ガスを用いることができる。化合物ガスとしては、これらのうち1以上を用いることができる。

[0081] 化合物ガスとして、窒化水素系ガスを用いる場合は、窒化水素系ガスがプラズマ励起されて、 NH^* 、 NH_2^* 、 NH_3^* 等の活性種Zが生成される。

[0082] [ステップC]

ステップBが終了した後、処理室201内のウエハ200、すなわち、ウエハ200上に形成された改質層に対して、反応ガスをプラズマ励起させて供給する。なお、本実施形態では、ステップBとステップCの間に、処理室201内のパージは行わない。

[0083] 具体的には、APCバルブ244を開いた状態で、すなわち、処理室201内を排気した状態で、バルブ243cを開き、ガス供給管232c内へ反応ガスを流す。反応ガスは、それぞれMFC241cにより流量調整され、ノズル249cを介して処理室201内へ供給され、排気口231aより排気される。このとき、ウエハ200の側方から、ウエハ200に対して反応ガスが供給される(反応ガス供給)。このとき、バルブ243d, 243e

、243gを開いたままとして、不活性ガスの処理室201内への供給を維持する。

[0084] またこのとき、プラズマ生成用の電極へのRF電力を印加することにより、ガス供給管232c内へ供給された反応ガスは、リモートプラズマユニット300c内でプラズマ励起され、活性種Yが生成される。このようにして生成された活性種Yを含む反応ガスが、ウエハ200に対して供給される（プラズマ励起反応ガス供給）。

[0085] Nを含有する反応ガスとして、例えばN及びHを含有する窒化水素系ガスを用いる場合は、窒化水素系ガスがプラズマ励起されて、 NH^* 、 NH_2^* 、 NH_3^* 等の活性種Yが生成され、ウエハ200に対して供給される。

[0086] 本ステップにおける処理条件としては、

処理温度：250～600℃、好ましくは300～600℃

処理圧力：1～100Pa、好ましくは1～50Pa

反応ガス給流量：0.1～10slm、好ましくは0.5～5.0slm

反応ガス供給時間：1～60秒、好ましくは10～40秒

不活性ガス供給流量（R1～3毎）：0～10slm、好ましくは0～1.5slm

高周波電力（RF電力）：50～1000W、好ましくは50～300Wが例示される。

[0087] 上述の処理条件下でウエハ200に対して、反応ガスを供給することにより、ステップBでウエハ200の表面上に形成された改質層の少なくとも一部が窒化（改質）される。結果として、ウエハ200の表面上に、第2層として、SiおよびNを含む層であるシリコン窒化層（SiN層）が形成される。第2層を形成する際、改質層に含まれていたCl等の不純物は、プラズマ励起された反応ガスによる改質反応の過程において、少なくともClを含むガス状物質を構成し、処理室201内から排出される。これにより、第2層は、ステップBで形成された改質層に比べて、Cl等の不純物が少ない層となる。

- [0088] 処理温度が250℃未満となると、反応ガスが熱分解しにくくなり、第2層の形成が困難となる場合がある。処理温度を250℃以上にすることにより、第2層を形成することが可能となる。処理温度を300℃以上にすることにより、第2層を確実に形成することが可能となる。
- [0089] 処理温度が600℃を超えると、反応ガスの熱分解が過剰となり、第2層の形成が困難となる場合がある。処理温度を600℃以下とすることにより、反応ガスの過剰な熱分解を抑制し、第2層を形成することが可能となる。
- [0090] ウエハ200上に第2層を形成した後、バルブ243cを閉じ、プラズマ生成用の電極へのRF電力の印加を停止して、処理室201内への反応ガスの供給を停止する。そして、ステップAにおけるパーズと同様の処理手順、処理条件により、処理室201内に残留するガス等を処理室201内から排除する。
- [0091] 反応ガスとしては、例えば、 NH_3 ガス、 N_2H_2 ガス、 N_2H_4 ガス、 N_3H_8 ガス等の窒化水素系ガスを用いることができる。反応ガスとしては、これらのうち1以上を用いることができる。
- [0092] 反応ガスとしては、これらの他、例えば、N、C及びH含有ガスを用いることもできる。N、C及びH含有ガスとしては、例えば、アミン系ガスや有機ヒドラジン系ガスを用いることができる。N、C及びH含有ガスは、N含有ガスでもあり、C含有ガスでもあり、H含有ガスでもあり、N及びC含有ガスでもある。
- [0093] 反応ガスとしては、例えば、モノエチルアミン ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 、略称：MEA) ガス、ジエチルアミン ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ 、略称：DEA) ガス、トリエチルアミン ($(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ 、略称：TEA) ガス等のエチルアミン系ガスや、モノメチルアミン (CH_3NH_2 、略称：MMA) ガス、ジメチルアミン ($(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ 、略称：DMA) ガス、トリメチルアミン ($(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 、略称：TMA) ガス等のメチルアミン系ガスや、モノメチルヒドラジン ($(\text{CH}_3)\text{HN}_2\text{H}_2$ 、略称：MMH) ガス、ジメチルヒドラジン ($(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{H}_2$ 、略称：DMH) ガス、トリメチルヒドラジン ($(\text{CH}_3)_2\text{N}_2(\text{CH}_3$

) H、略称：TMH) ガス等の有機ヒドラジン系ガス等を用いることができる。反応ガスとしては、これらのうち1以上を用いることができる。なお、反応ガスは化合物ガスと同じガスでもよく、また、異なるガスであってもよい。同じガスを用いる場合、活性種Zと活性種Yは同じ活性種であってもよい。

[0094] [サイクルの所定回数実施]

上述したステップA, B, Cを非同時に、すなわち、同期させることなく行うサイクルを所定回数(n回、nは1以上の整数)行うことにより、ウエハ200の表面上にSiN膜を形成することができる。上述のサイクルは、複数回繰り返すのが好ましい。すなわち、1サイクルあたりに形成されるSiN層の厚さを所望の膜厚よりも薄くし、SiN層を積層することで形成される膜の膜厚が所望の膜厚になるまで、上述のサイクルを複数回繰り返すのが好ましい。

[0095] 上述したステップBにおいて、第1層からClを脱離させることにより、上述のサイクルを繰り返して形成されるSiN膜のウェットエッチングレート(WER)を低下させることができる。

[0096] 上述したステップBにおいて、ウエハ200の外周部におけるCl濃度を、ウエハ200の中央部におけるCl濃度と(実質的に)同一濃度とすることにより、上述のサイクルを繰り返して形成されるSiN膜の中央部と外周部におけるWERを実質的に同程度にすることができる。これにより、SiN膜のウェットエッチング処理のウエハ面内における均一性(以下、単に面内均一性ともいう)を向上させることができる。すなわち、SiN膜の中央部と外周部における膜特性を実質的に同程度とし、SiN膜の膜特性の面内均一性を向上させることができる。

[0097] (アフターパージおよび大気圧復帰)

ウエハ200上へ所望の厚さの窒化膜を形成する処理が完了した後、ノズル249a~249cのそれぞれからパージガスとして不活性ガスを処理室201内へ供給し、排気口231aより排気する。これにより、処理室20

1内がパージされ、処理室201内に残留するガスや反応副生成物等が処理室201内から除去される（アフターパージ）。その後、処理室201内の雰囲気の不活性ガスに置換され（不活性ガス置換）、処理室201内の圧力が常圧に復帰される（大気圧復帰）。

[0098]（ポートアンロードおよびウエハディスチャージ）

その後、ポートエレベータ115によりシールキャップ219が下降され、反応管203の下端が開口される。そして、処理済のウエハ200が、ポート217に支持された状態で反応管203の下端から反応管203の外部に搬出（ポートアンロード）される。その後、処理済のウエハ200は、ポート217より取り出される（ウエハディスチャージ）。

[0099]（3）本態様による効果

本態様によれば、以下に示す1つ又は複数の効果が得られる。

[0100]（a）ステップBにおいて、単体ガスを供給することで、活性種Xにより、第1層からC1を脱離させることができる。これにより、第1層を緻密化させ、最終的にウエハ200上に形成される膜を、WERの低い膜とすることが可能となる。また、ステップBにおいて、化合物ガスを供給することで、活性種Zにより、第1層からのC1の脱離を阻害させ、ウエハ200の面内における活性種XによるC1の脱離の度合いの分布を制御することができる。

[0101] さらに、ステップBにおいて、単体ガスの供給量に対する化合物ガスの供給量の比を、1/2未満とすることにより、ウエハ200の外周部におけるC1の脱離の度合いが、ウエハ200の中央部におけるC1の脱離の度合いよりも強い状況下において、ウエハ200の外周部における（C1脱離の）阻害の度合いを、ウエハ200の中央部における（C1脱離の）阻害の度合いよりも強くすることができる。これにより、ステップBを行った後の、ウエハ200の外周部における第1層中のC1濃度を、ウエハ200の中央部における第1層中のC1濃度と同一のC1濃度とすることができる。その結果、最終的にウエハ200上に形成される膜の中央部と外周部におけるWE

Rを実質的に同程度にすることができ、当該膜をWERの面内均一性に優れた膜とすることができる。

以上により、WERが低く、WERの面内均一性に優れた膜を形成することが可能となる。すなわち、膜特性に優れ、膜特性の面内均一性に優れた膜を形成することが可能となる。

[0102] (b) また、ステップBにおいて、単体ガスの供給量に対する化合物ガスの供給量の比を、 $1/3$ 以下とすることにより、WERが低く、WERの面内均一性に優れた膜を確実に形成することが可能となる。単体ガスの供給量に対する化合物ガスの供給量の比を、 $1/3$ 超とした場合、特にウエハ200の中央部におけるC1濃度を十分に低減させることができず、所望のWERの面内均一性を得ることができない場合がある。

[0103] (c) ステップBにおいて、単体ガスの供給量に対する化合物ガスの供給量の比を、 $1/2$ 未満とすることにより、ステップA～Cにおける処理温度を、 $250\sim600^{\circ}\text{C}$ という比較的低温にしても、WERが低く、WERの面内均一性に優れた膜を形成することが可能となる。ステップA～Cにおける処理温度を比較的低温にできることにより、処理炉202やウエハ200に与えるダメージを小さくすることができる。

[0104] (d) ステップBにおいて、単体ガスの供給量に対する化合物ガスの供給量の比を、 $1/2$ 未満とすることにより、単体ガスと化合物ガスのいずれのガスもウエハ200の側方から供給する、いわゆる縦型処理炉を用いて処理した場合にも、WERが低く、WERの面内均一性に優れた膜を形成することが可能となる。一度に複数枚のウエハ200を処理するバッチ式の縦型処理炉を用いることができるので、成膜処理の生産性を向上させることができる。

[0105] <本開示の他の態様>

以上、本開示の態様を具体的に説明したが、本開示は上述の態様に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で種々変更可能である。

[0106] 上述の態様では、シリコン窒化膜を用いる例について説明したが、本開示

はこれに限定されない。例えば、本開示は、チタン (Ti)、ジルコニウム (Zr)、ハフニウム (Hf)、タンタル (Ta)、ニオブ (Nb)、モリブデン (Mo)、タングステン (W)、イットリウム (Y)、ストロンチウム (Sr)、ランタン (La)、ルテニウム (Ru)、アルミニウム (Al) 等の金属元素を主元素として含む窒化膜 (金属窒化膜) を形成する場合においても、好適に適用可能である。

[0107] 例えば、原料ガスとして、チタニウムテトラクロライド ($TiCl_4$) ガス、ハフニウムテトラクロライド ($HfCl_4$) ガス、タンタルペンタクロライド ($TaCl_5$) ガス、トリメチルアルミニウム ($Al(CH_3)_3$ 、略称: TMA) ガス等を用い、以下に示す成膜シーケンスにより、ウエハ200上に、チタン窒化膜 (TiN膜)、ハフニウム窒化膜 (HfN膜)、タンタル窒化膜 (Ta₂N膜)、アルミニウム窒化膜 (AlN膜) 等の金属窒化膜を形成する場合においても、本開示は好適に適用可能である。

[0108] $(TiCl_4 \rightarrow H_2^* \rightarrow NH_3^*) \times n \Rightarrow TiN$
 $(HfCl_4 \rightarrow H_2^* \rightarrow NH_3^*) \times n \Rightarrow HfN$
 $(TaCl_5 \rightarrow H_2^* \rightarrow NH_3^*) \times n \Rightarrow Ta_2N$
 $(TMA \rightarrow H_2^* \rightarrow NH_3^*) \times n \Rightarrow AlN$

[0109] このときの成膜処理の処理手順、処理条件は、上述の態様や変形例の処理手順、処理条件と同様とすることができる。これらの場合においても、上述の態様や変形例と同様の効果が得られる。すなわち、本開示は、Si等の半金属元素を主元素として含む半金属窒化膜を形成する場合や、上述の各種金属元素を主元素として含む金属窒化膜を形成する場合に、好適に適用することができる。

[0110] 上述の態様では、ステップBにおける単体ガスの供給量に対する化合物ガスの供給量の調整を、単体ガスの供給流量に対する化合物ガスの供給流量を調整することにより行う例について説明したが、本開示はこれに限定されない。例えば、処理室201内における単体ガスの分圧に対する化合物ガスの分圧、単体ガスの濃度に対する化合物ガスの濃度、単体ガスの供給時間に対

する化合物ガスの供給時間のうち少なくともいずれかを調整することにより行ってもよい。具体的には、単体ガスの分圧に対する化合物ガスの分圧の比、単体ガスの供給流量に対する化合物ガスの供給流量の比、単体ガスの濃度に対する化合物ガスの濃度の比、単体ガスの供給時間に対する化合物ガスの供給時間の比、またはこれらのうち2つ以上を、1/2未満とすることにより、単体ガスの供給量に対する化合物ガスの供給量の比を、1/2未満としてもよい。これらの場合においても、上述の態様における効果と同様な効果が得られる。

[0111] 上述の態様では、ステップBにおけるウエハ200に対する単体ガスの供給と化合物ガスの供給を同時に開始及び停止する例について説明したが、本開示はこれに限定されない。例えば、化合物ガスの供給を、単体ガスの供給の開始よりも前に開始し、その後に単体ガスと化合物ガスを同時に供給するようにしてもよい。また、単体ガスと化合物ガスを同時に供給した状態において、化合物ガスの供給を、単体ガスの供給の停止よりも前に停止し、その後に単体ガスの供給を停止するようにしてもよい。これらの場合においても、上述の態様における効果と同様な効果が得られる。

[0112] 上述の態様では、単体ガスをリモートプラズマユニット300b内において、また化合物ガスをリモートプラズマユニット300c内においてそれぞれプラズマ励起させ、活性種Xおよび活性種Zをそれぞれノズル249bおよびノズル249cを介して個別に処理室201内へ供給する例について説明したが、本開示はこれに限定されない。例えば、単体ガスと化合物ガスを供給管内において混合した後、混合された両ガスを1つのリモートプラズマユニット内においてプラズマ励起させることにより、活性種Xおよび活性種Zを生成させるようにしてもよい。この場合、活性種Xおよび活性種Zを含む、単体ガスおよび化合物ガスの混合ガスが、ウエハ200に対して供給される。

[0113] 上述の態様では、ステップAにおける原料ガスの供給は、フラッシュフローにより行う例について説明したが、本開示はこれに限定されない。例えば

、ステップB、Cにおけるガスの供給方法と同様の方法で供給してもよい。
この場合においても、上述の態様における効果と同様な効果が得られる。

[0114] 各処理に用いられるレシピは、処理内容に応じて個別に用意し、電気通信回線や外部記憶装置123を介して記憶装置121c内に格納しておくことが好ましい。そして、各処理を開始する際、CPU121aが、記憶装置121c内に格納された複数のレシピの中から、処理内容に応じて適正なレシピを適宜選択することが好ましい。これにより、1台の基板処理装置で様々な膜種、組成比、膜質、膜厚の膜を、再現性よく形成することができるようになる。また、オペレータの負担を低減でき、操作ミス回避しつつ、各処理を迅速に開始できるようになる。

[0115] 上述のレシピは、新たに作成する場合に限らず、例えば、基板処理装置に既にインストールされていた既存のレシピを変更することで用意してもよい。レシピを変更する場合は、変更後のレシピを、電気通信回線や当該レシピを記録した記録媒体を介して、基板処理装置にインストールしてもよい。また、既存の基板処理装置が備える入出力装置122を操作し、基板処理装置に既にインストールされていた既存のレシピを直接変更してもよい。

[0116] 上述の態様では、ホットウォール型の処理炉を有する基板処理装置を用いて膜を形成する例について説明した。本開示は上述の態様に限定されず、コールドウォール型の処理炉を有する基板処理装置を用いて膜を形成する場合にも、好適に適用できる。

[0117] このような基板処理装置を用いる場合においても、上述の態様と同様な処理手順、処理条件にて各処理を行うことができ、上述の態様と同様な効果が得られる。

[0118] 上述の態様は、適宜組み合わせ用いることができる。このときの処理手順、処理条件は、例えば、上述の態様の処理手順、処理条件と同様とすることができる。

実施例

[0119] (実施例)

上述の基板処理装置を用い、以下の成膜シーケンスを行うことで、ウエハ上にSiN膜を形成し、サンプル1～6を作製した（図5参照）。

- [0120] サンプル1：（原料ガス→パージ→プラズマ励起反応ガス→パージ）×n
サンプル2：（原料ガス→パージ→プラズマ励起反応ガス→パージ）×n
サンプル3：（原料ガス→パージ→プラズマ励起化合物ガス→プラズマ励起反応ガス→パージ）×n
サンプル4：（原料ガス→パージ→プラズマ励起単体ガス→プラズマ励起反応ガス→パージ）×n
サンプル5：（原料ガス→パージ→プラズマ励起単体ガス・化合物ガス→プラズマ励起反応ガス→パージ）×n
サンプル6：（原料ガス→パージ→プラズマ励起単体ガス・化合物ガス→プラズマ励起反応ガス→パージ）×n

- [0121] なお、図5では、単体ガス、反応ガス、化合物ガスを励起させて、それぞれ活性種X、活性種Y、活性種Zを供給したことを示している。
- [0122] 原料ガスとしては、DCSガスを、単体ガスとしては、H₂ガスを、化合物ガス、反応ガスとしては、それぞれNH₃ガスを、不活性ガスとしては、N₂ガスを用いた。ただし、サンプル6では、単体ガスとして、N₂ガスを用いた。

- [0123] 処理条件は、上述の態様に示す各ステップにおける処理条件範囲内の所定の条件とした。ただし、サンプル2では、原料ガスを供給した後に行うパージの実施時間を30秒と長時間にした。

- [0124] サンプル1～6を作製した後、サンプル1～6のそれぞれについて、ウエハ上に形成されたSiN膜の所定の複数箇所におけるWERを測定した。図6にその測定結果を示す。

- [0125] 図6の縦軸は、1%濃度のフッ酸（1%HF水溶液）に対するSiN膜のWER（Å/分）を示している。図6の横軸は、直径300mmのウエハの直径上におけるSiN膜の所定の位置を示している。例えば、-150（mm）は、ウエハの直径上の一端部を、0（mm）は、ウエハの直径の中心（

ウエハの中心点)を、150 (mm)は、ウエハの直径上の他端部を、それぞれ示している。図6中の●、■、×、△、◇、■は、順にサンプル1～6の測定結果を示している。

[0126] 図6に示すように、サンプル1のWERが1番高くなることが確認された。また、サンプル2のWERが2番目に、サンプル3のWERが3番目に高くなることが確認された。これらにより、原料ガス供給後のパージ時間を長くしても、また、原料ガス供給後に化合物ガスを供給しても、WERを大きく低下させることはできないことがわかった。

[0127] これに対して、サンプル4は、WERが大きく低下していることが確認された。これにより、原料ガスの供給後に単体ガスを供給すると、WERを低くできることがわかった。一方、サンプル4は、サンプル1～3と比較して、ウエハ面内におけるWERが大きく異なることが確認された。具体的には、ウエハの外周部と中央部におけるWERの差が、サンプル1～3は、いずれも2 Å/分以内であるのに対し、サンプル4は、5 Å/分程度となることが確認された。これにより、原料ガスの供給後に単体ガス(のみ)を供給すると、WERを低下させることができるものの、ウェットエッチング処理のウエハ面内における均一性(面内均一性)を悪化させてしまうことがわかった。

[0128] サンプル5は、サンプル1～3と比較して、WERを低下させることができ、面内均一性も良好に維持できることが確認された。具体的には、サンプル5は、ウエハの外周部と中央部におけるWERの差を、2 Å/分以内に維持できることが確認された。以上により、原料ガスの供給後に、単体ガスと化合物ガスの両方のガスを供給することにより、WERを低下させることができ、面内均一性も良好に維持できることがわかった。なお、ウエハの外周部と中央部におけるWERの比率(外周部)/(中央部)は、0.80以上1.20以下であると好ましい。

[0129] また、サンプル6もサンプル5と同様の結果を得ることが確認された。これにより、単体ガスとして、N₂ガスを用いた場合にも、サンプル5と同様の

結果が得られることがわかった。

[0130] また、サンプル1～6を作製した後、サンプル4, 5について、ウエハ上に形成されたSiN膜の所定の箇所におけるWERとCl濃度を測定した。

図7にその測定結果を示す。

[0131] 図7の縦軸は、SiN膜中のCl濃度 (atoms/cm^3) を示している。図7の横軸は、1%濃度のフッ酸 (1%HF水溶液) に対するSiN膜のWER ($\text{\AA}/\text{分}$) を示している。図7中の○、◎、△、▽は、順に、サンプル4のウエハの外周部におけるWERとCl濃度、サンプル4のウエハの中央部におけるWERとCl濃度、サンプル5のウエハの外周部におけるWERとCl濃度、サンプル5のウエハの中央部におけるWERとCl濃度を示している。

[0132] 図7に示すように、サンプル4では、ウエハの外周部と中央部とにおけるCl濃度の差が、比較的大きいことが確認された。これに対し、サンプル5では、ウエハの外周部と中央部とにおけるCl濃度の差が、比較的小さいことが確認された。

[0133] また、サンプル4では、ウエハの外周部と中央部とにおけるWERの差が比較的大きいこと、つまり面内均一性が悪いことが確認された。これに対し、サンプル5では、ウエハの外周部と中央部とにおけるWERの差が比較的小さいこと、つまり面内均一性が良好であることが確認された。

[0134] これらの結果により、ウエハの外周部と中央部とにおけるCl濃度の差の大小と、WERの面内均一性の良否とは、相関しており、ウエハの外周部と中央部とにおけるCl濃度の差が小さくなるほど、WERの面内均一性が良好になることを確認することができた。

符号の説明

[0135] 200 ウエハ
201 処理室

請求の範囲

- [請求項1] (a) 所定元素及びハロゲン元素を含有する原料ガスを基板に対して供給することで第1層を形成する工程と、
- (b) 1種類の元素で構成される単体ガスをプラズマ励起させることで活性種Xを発生させ、前記活性種Xを含む前記単体ガスを前記基板に対して供給する工程と、
- (c) 窒素を含有する反応ガスをプラズマ励起させることで活性種Yを発生させ、前記活性種Yを含む前記反応ガスを前記基板に対して供給することで第2層を形成する工程と、
- を含むサイクルを所定回数行うことで、前記基板上に前記所定元素及び窒素を含有する膜を形成する工程を有し、
- (b) は、更に、複数種類の元素で構成される化合物ガスをプラズマ励起させることで活性種Zを発生させ、前記活性種Zを含む前記化合物ガスを前記基板に対して供給する工程を有し、
- (b) では、前記単体ガスの供給量に対する前記化合物ガスの供給量の比を1/2未満とする基板処理方法。
- [請求項2] (b) では、前記単体ガスの分圧に対する前記化合物ガスの分圧の比を1/2未満とする。
- 請求項1に記載の基板処理方法。
- [請求項3] (b) では、前記単体ガスの濃度に対する前記化合物ガスの濃度の比を1/2未満とする、
- 請求項1または2に記載の基板処理方法。
- [請求項4] (b) では、前記単体ガスの供給流量に対する前記化合物ガスの供給流量の比を1/2未満とする、
- 請求項1または2に記載の基板処理方法。
- [請求項5] (b) では、前記単体ガスの供給時間に対する前記化合物ガスの供給時間の比を1/2未満とする、
- 請求項1または2に記載の基板処理方法。

- [請求項6] (b) では、前記活性種 X による前記第 1 層からの前記ハロゲン元素の脱離を前記活性種 Z により阻害させるとともに、前記基板の外周部における阻害の度合いを、前記基板の中央部における阻害の度合いよりも強くさせる、
請求項 1 または 2 に記載の基板処理方法。
- [請求項7] (a) では、(b) を行う前の前記外周部に形成された前記第 1 層中の前記ハロゲン元素濃度を、前記中央部に形成された前記第 1 層中の前記ハロゲン元素濃度と同一の濃度とさせる、
請求項 6 に記載の基板処理方法。
- [請求項8] (b) では、(b) を行った後の前記外周部に形成された前記第 1 層中の前記ハロゲン元素濃度を、(b) を行う前の前記外周部に形成された前記第 1 層中の前記ハロゲン元素濃度よりも低い濃度とさせ、
(b) を行った後の前記中央部に形成された前記第 1 層中の前記ハロゲン元素濃度と同一の濃度とさせる、
請求項 7 に記載の基板処理方法。
- [請求項9] (c) を行った後にフッ化水素濃度 1 質量%のフッ化水素水溶液を用いてウェットエッチングを行ったときの、前記中央部におけるウェットエッチングレートに対する前記外周部におけるウェットエッチングレートの比率は 0.80 以上 1.20 以下である、
請求項 8 に記載の基板処理方法。
- [請求項10] (a) ~ (c) を、250~600℃の温度下で行う、
請求項 1 または 2 に記載の基板処理方法。
- [請求項11] 前記単体ガスは、H₂ガス、N₂ガス、ArガスおよびHeガスの群から選択される少なくともいずれか一つである、
請求項 1 または 2 に記載の基板処理方法。
- [請求項12] (b) では、前記単体ガスの供給量に対する前記化合物ガスの供給量の比を、1/3以下とする、請求項 1 または 2 に記載の基板処理方法。

- [請求項13] (b) では、前記単体ガスと前記化合物ガスのいずれのガスも前記基板の側方から供給する、
請求項 1 または 2 に記載の基板処理方法。
- [請求項14] 前記原料ガスは、クロロシラン系ガスである、
請求項 1 または 2 に記載の基板処理方法。
- [請求項15] 前記クロロシラン系ガスは、ジクロロシラン、モノクロロシラン、トリクロロシラン、テトラクロロシラン、ヘキサクロロジシランおよびオクタクロロトリシランの群から選択される少なくともいずれか一つである、
請求項 1 4 に記載の基板処理方法。
- [請求項16] 前記化合物ガスは、窒化水素系ガスであり、
前記窒化水素系ガスは、アンモニアガスおよびヒドラジンガスのうちの少なくともいずれかである、
請求項 1 または 2 に記載の基板処理方法。
- [請求項17] (a) 所定元素及びハロゲン元素を含有する原料ガスを、基板に対して供給し第 1 層を形成する工程と、
(b) 1 種類の元素で構成される単体ガスをプラズマ励起させることで発生させた活性種 X を前記基板に対して供給する工程と、
(c) 窒素を含有する反応ガスをプラズマ励起させることで発生させた活性種 Y を前記基板に対して供給し第 2 層を形成する工程と、
を含むサイクルを所定回数行うことで、前記基板上に所定元素及び窒素を含有する膜を形成する工程を有し、
(b) は、更に、複数種類の元素で構成される化合物ガスをプラズマ励起させることで発生させた活性種 Z を前記基板に対して供給する工程を有し、
(b) では、前記活性種 X による前記第 1 層からの前記ハロゲン元素の脱離を、前記活性種 Z により阻害させるとともに、前記基板の外周部における阻害の度合いを、前記基板の中央部における阻害の度合

いよりも強くさせる基板処理方法。

[請求項18]

(a) 所定元素及びハロゲン元素を含有する原料ガスを、基板に対して供給し第1層を形成する工程と、

(b) 1種類の元素で構成される単体ガスをプラズマ励起させることで発生させた活性種Xを前記基板の側方から前記基板に対して供給する工程と、

(c) 窒素を含有する反応ガスをプラズマ励起させることで発生させた活性種Yを前記基板に対して供給し第2層を形成する工程と、

を含むサイクルを所定回数行うことで、前記基板上に所定元素及び窒素を含有する膜を形成する工程を有し、

(b) は、更に、複数種類の元素で構成される化合物ガスをプラズマ励起させることで発生させた活性種Zを前記基板の側方から前記基板に対して供給する工程を有し、

(b) では、前記化合物ガスによる立体的な反応障害または極性による脱離障害により、前記膜のウェットエッチングレートの面内分布を調整する基板処理方法。

[請求項19]

(b) では、前記活性種Xによる前記第1層からの前記ハロゲン元素の脱離を、前記活性種Zにより阻害させるとともに、前記基板の外周部における阻害の度合いを、前記基板の中央部における阻害の度合いよりも強くさせるように前記化合物ガスを供給する、請求項18に記載の基板処理方法。

[請求項20]

(a) 所定元素及びハロゲン元素を含有する原料ガスを基板に対して供給することで第1層を形成する工程と、

(b) 1種類の元素で構成される単体ガスをプラズマ励起させることで活性種Xを発生させ、前記活性種Xを含む前記単体ガスを前記基板に対して供給する工程と、

(c) 窒素を含有する反応ガスをプラズマ励起させることで活性種Yを発生させ、前記活性種Yを含む前記反応ガスを前記基板に対して

供給することで第2層を形成する工程と、

を含むサイクルを所定回数行うことで、前記基板上に前記所定元素及び窒素を含有する膜を形成する工程を有し、

(b)は、更に、複数種類の元素で構成される化合物ガスをプラズマ励起させることで活性種Zを発生させ、前記活性種Zを含む前記化合物ガスを前記基板に対して供給する工程を有し、

(b)では、前記単体ガスの供給量に対する前記化合物ガスの供給量の比を1/2未満とする半導体装置の製造方法。

[請求項21]

(a)所定元素及びハロゲン元素を含有する原料ガスを基板に対して供給することで第1層を形成する手順と、

(b)1種類の元素で構成される単体ガスをプラズマ励起させることで活性種Xを発生させ、前記活性種Xを含む前記単体ガスを前記基板に対して供給する手順と、

(c)窒素を含有する反応ガスをプラズマ励起させることで活性種Yを発生させ、前記活性種Yを含む前記反応ガスを前記基板に対して供給することで第2層を形成する手順と、

を含むサイクルを所定回数行うことで、前記基板上に前記所定元素及び窒素を含有する膜を形成する手順を有し、

(b)は、更に、複数種類の元素で構成される化合物ガスをプラズマ励起させることで活性種Zを発生させ、前記活性種Zを含む前記化合物ガスを前記基板に対して供給する手順を有し、

(b)において、前記単体ガスの供給量に対する前記化合物ガスの供給量の比を1/2未満とする手順と、

をコンピュータによって基板処理装置に実行させるプログラム。

[請求項22]

基板が処理される処理室と、

前記処理室内の基板に対して所定元素及びハロゲン元素を含有する原料ガスを供給する原料ガス供給系と、

前記処理室内の基板に対して1種類の元素で構成される単体ガスを

供給する単体ガス供給系と、

前記処理室内の基板に対して複数種類の元素で構成される化合物ガスを供給する化合物ガス供給系と、

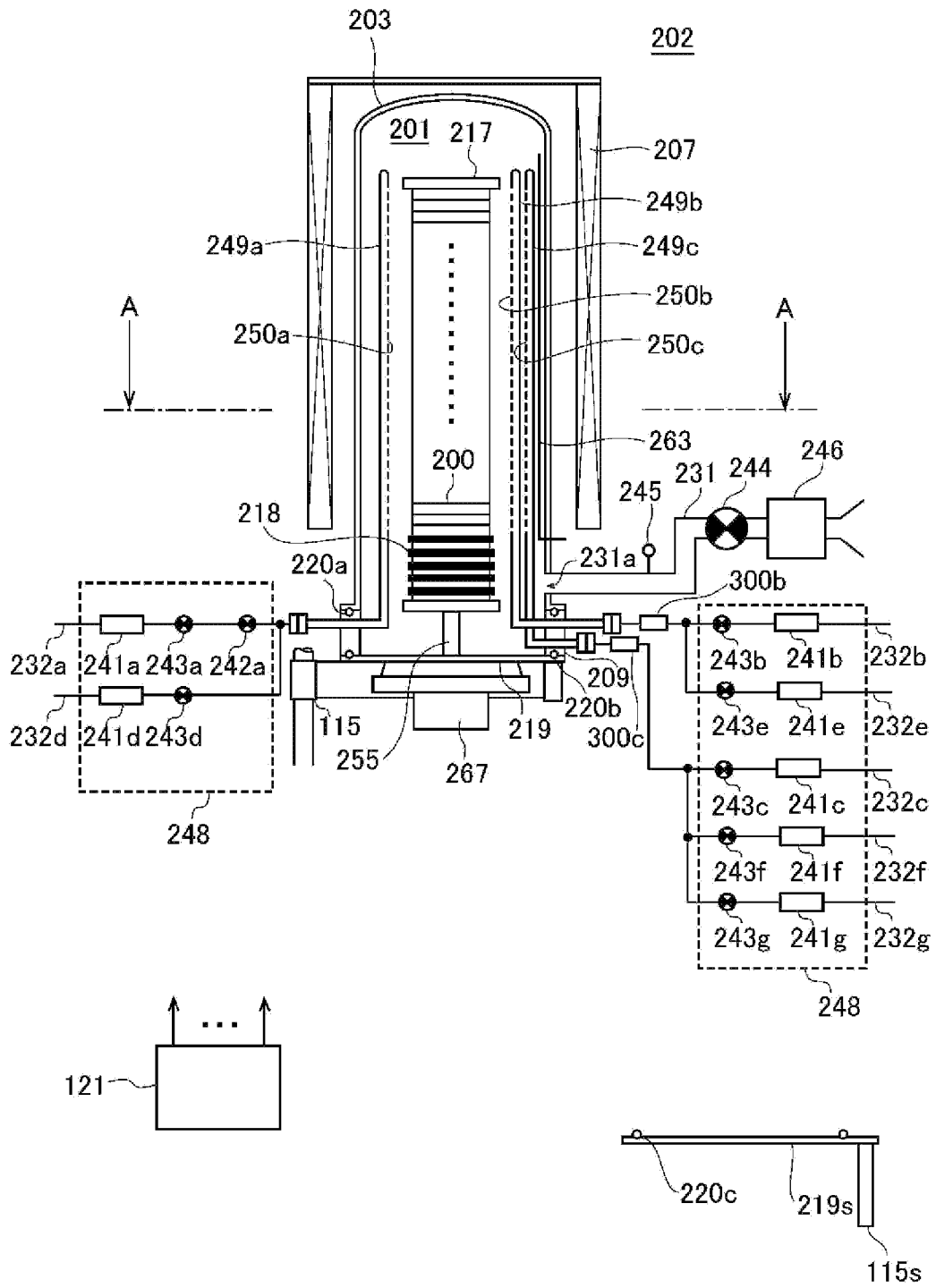
前記処理室内の基板に対して窒素を含有する反応ガスを供給する反応ガス供給系と、

ガスをプラズマ励起させる励起部と、

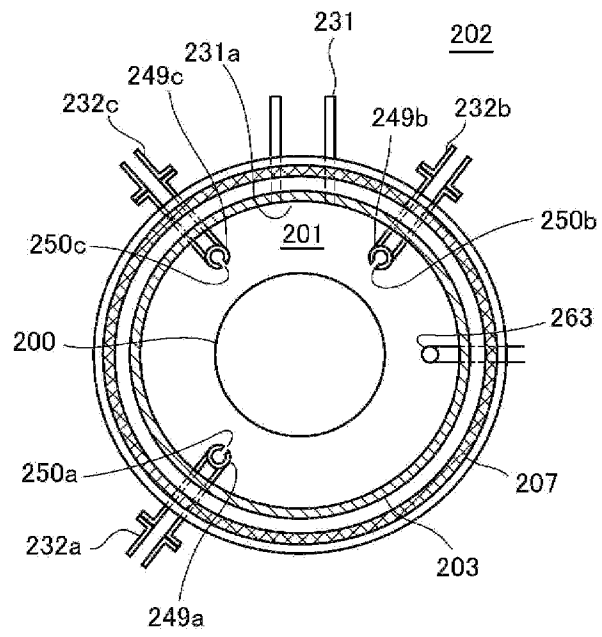
前記処理室内において、(a) 前記原料ガスを前記基板に対して供給することで第1層を形成する処理と、(b) 前記単体ガスをプラズマ励起させることで活性種Xを発生させ、前記活性種Xを含む前記単体ガスを前記基板に対して供給する処理と、(c) 前記反応ガスをプラズマ励起させることで活性種Yを発生させ、前記活性種Yを含む前記反応ガスを前記基板に対して供給することで第2層を形成する処理と、を含むサイクルを所定回数行うことで、前記基板上に前記所定元素及び窒素を含有する膜を形成する処理を行わせるとともに、(b) は、更に、前記化合物ガスをプラズマ励起させることで活性種Zを発生させ、前記活性種Zを含む前記化合物ガスを前記基板に対して供給し、(b) において、前記単体ガスの供給量に対する前記化合物ガスの供給量の比を1/2未満とするように、前記原料ガス供給系、前記単体ガス供給系、前記化合物ガス供給系、前記反応ガス供給系および前記励起部を制御することが可能なよう構成される制御部と、

を有する基板処理装置。

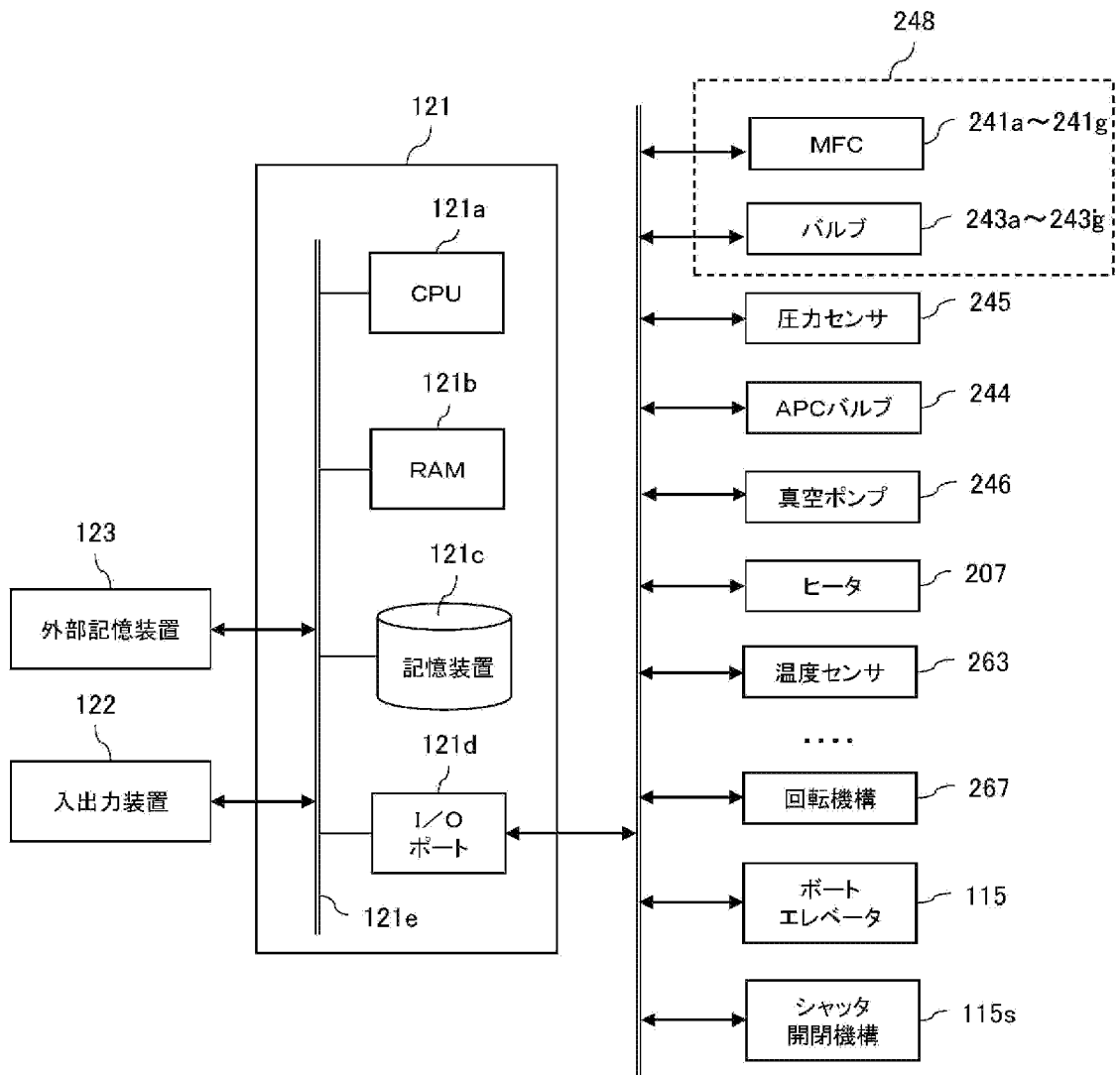
[図1]



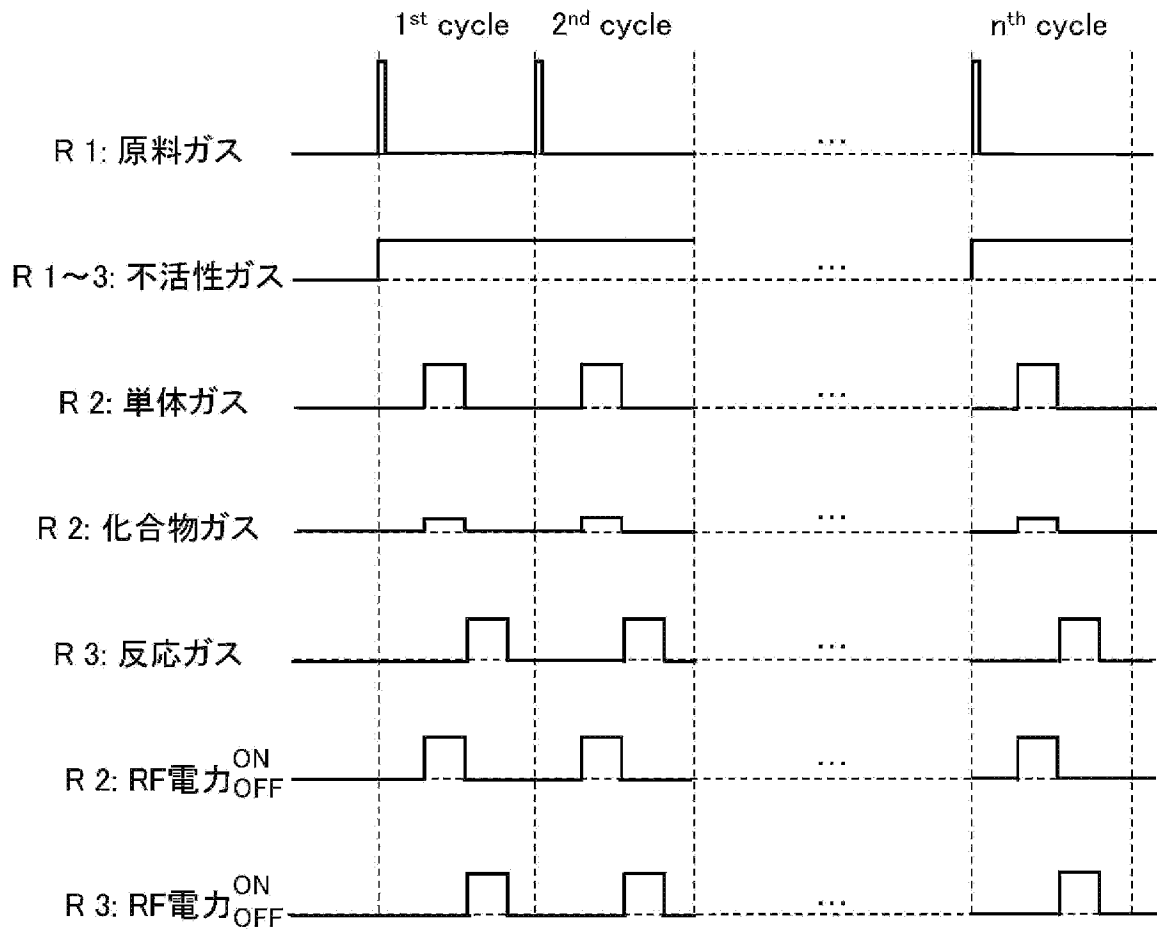
[図2]



[図3]



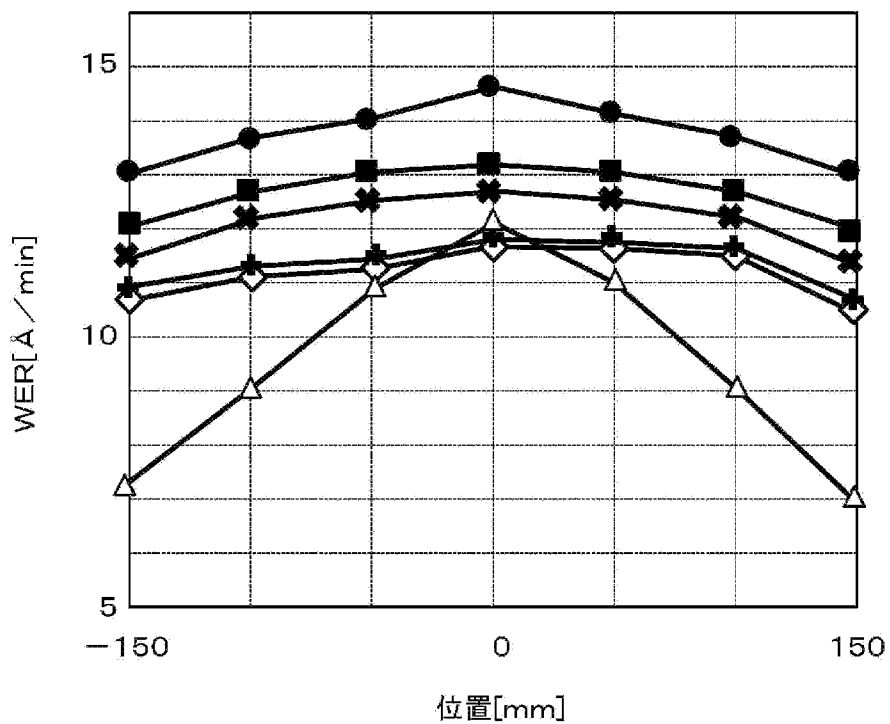
[図4]



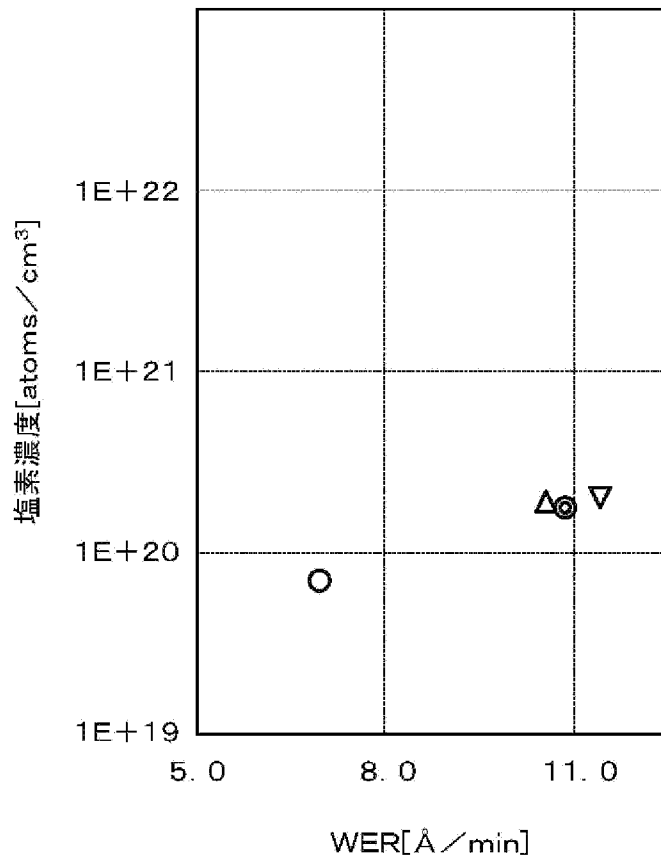
[図5]

サンプル1	原料ガス	パージ	活性種Y	パージ	
サンプル2	原料ガス	パージ	活性種Y	パージ	
サンプル3	原料ガス	パージ	活性種Z	活性種Y	パージ
サンプル4	原料ガス	パージ	活性種X	活性種Y	パージ
サンプル5	原料ガス	パージ	活性種(X+Z)	活性種Y	パージ
サンプル6	原料ガス	パージ	活性種(X+Z)	活性種Y	パージ

[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/034286

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01L 21/318</i> (2006.01)i; <i>C23C 16/42</i> (2006.01)i; <i>H01L 21/31</i> (2006.01)i FI: H01L21/318 B; H01L21/31 C; C23C16/42		
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) H01L21/31; H01L21/318; C23C16/42		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
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 A	JP 2017-168786 A (HITACHI KOKUSAI ELECTRIC INC.) 21 September 2017 (2017-09-21) paragraphs [0036]-[0074], fig. 1-5	1-5, 10-16, 20-22 6-9, 17-19
X A	JP 2019-033228 A (TOKYO ELECTRON LTD.) 28 February 2019 (2019-02-28) paragraphs [0016]-[0041], [0061]-[0079], fig. 1-4, 12	1-5, 10-16, 20-22 6-9, 17-19
A	WO 2019/035223 A1 (KOKUSAI ELECTRIC CORP.) 21 February 2019 (2019-02-21)	1-22
A	JP 2016-164932 A (TOKYO ELECTRON LTD.) 08 September 2016 (2016-09-08)	1-22
A	JP 2014-135475 A (HITACHI KOKUSAI ELECTRIC INC.) 24 July 2014 (2014-07-24)	1-22
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 07 November 2022		Date of mailing of the international search report 22 November 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/034286

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2017-168786	A	21 September 2017	US 2017/0271144 A1 paragraphs [0042]-[0080], fig. 1-5 KR 10-2017-0108839 A	
JP	2019-033228	A	28 February 2019	US 2019/0051511 A1 paragraphs [0034]-[0059], [0079]-[0098], fig. 1-4, 12 CN 109385626 A KR 10-2019-0016899 A	
WO	2019/035223	A1	21 February 2019	US 2020/0173027 A1 KR 10-2019-0105089 A CN 110959312 A	
JP	2016-164932	A	08 September 2016	(Family: none)	
JP	2014-135475	A	24 July 2014	US 2014/0170858 A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01L 21/318(2006.01)i; C23C 16/42(2006.01)i; H01L 21/31(2006.01)i FI: H01L21/318 B; H01L21/31 C; C23C16/42		
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（IPC）） H01L21/31; H01L21/318; C23C16/42 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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022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 A	JP 2017-168786 A (株式会社日立国際電気) 21.09.2017 (2017-09-21) 段落[0036]-[0074], 第1-5図	1-5, 10-16, 20-22 6-9, 17-19
X A	JP 2019-033228 A (東京エレクトロン株式会社) 28.02.2019 (2019-02-28) 段落[0016]-[0041], [0061]-[0079], 第1-4, 12図	1-5, 10-16, 20-22 6-9, 17-19
A	WO 2019/035223 A1 (株式会社KOKUSAI ELECTRIC) 21.02.2019 (2019-02-21)	1-22
A	JP 2016-164932 A (東京エレクトロン株式会社) 08.09.2016 (2016-09-08)	1-22
A	JP 2014-135475 A (株式会社日立国際電気) 24.07.2014 (2014-07-24)	1-22
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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抵触するものではなく、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 07.11.2022		国際調査報告の発送日 22.11.2022
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 桑原 清 50 9375 電話番号 03-3581-1101 内線 3559

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/034286

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2017-168786 A	21.09.2017	US 2017/0271144 A1 段落[0042]-[0080], 第1-5図 KR 10-2017-0108839 A	
JP 2019-033228 A	28.02.2019	US 2019/0051511 A1 段落[0034]-[0059], [0079]- [0098], 第1-4, 12図 CN 109385626 A KR 10-2019-0016899 A	
WO 2019/035223 A1	21.02.2019	US 2020/0173027 A1 KR 10-2019-0105089 A CN 110959312 A	
JP 2016-164932 A	08.09.2016	(ファミリーなし)	
JP 2014-135475 A	24.07.2014	US 2014/0170858 A1	