



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117546277 A

(43) 申请公布日 2024. 02. 09

(21) 申请号 202180099535.7

(51) Int.Cl.

(22) 申请日 2021.08.23

H01L 21/31 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2023.12.18

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/030846 2021.08.23

(87) PCT国际申请的公布数据
W02023/026329 JA 2023.03.02

(71) 申请人 株式会社国际电气
地址 日本东京都

(72) 发明人 山口大吾 门岛胜

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243
专利代理师 曾贤伟 李平

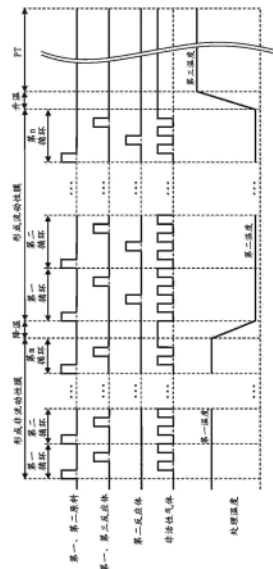
权利要求书3页 说明书18页 附图7页

(54) 发明名称

半导体装置的制造方法、基板处理方法、基板处理装置以及程序

(57) 摘要

本发明具有以下工序：(a) 通过在第一温度下对在表面设有凹部且含氧膜露出的基板供给第一反应物，在所述基板的表面上形成非流动性膜；以及 (b) 通过在比所述第一温度低的第二温度下对所述基板供给第二反应物，在所述非流动性膜上形成流动性膜。



1. 一种半导体装置的制造方法,其特征在于,具有以下工序:

(a) 通过在第一温度下对在表面设有凹部且含氧膜露出的基板供给第一反应物,在所述基板的表面上形成非流动性膜;以及

(b) 通过在比所述第一温度低的第二温度下对所述基板供给第二反应物,在所述非流动性膜上形成流动性膜。

2. 根据权利要求1所述的半导体装置的制造方法,其特征在于,使所述非流动性膜的厚度为所述流动性膜的厚度以下,或者比所述流动性膜的厚度薄。

3. 根据权利要求1所述的半导体装置的制造方法,其特征在于,使所述非流动性膜的厚度为0.2nm以上且10nm以下。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的半导体装置的制造方法,其特征在于,所述含氧膜为含硅及氧膜。

5. 根据权利要求1~3中任一项所述的半导体装置的制造方法,其特征在于,所述非流动性膜为不含氧膜。

6. 根据权利要求1~3中任一项所述的半导体装置的制造方法,其特征在于,所述非流动性膜为含硅及氮膜。

7. 根据权利要求1~3中任一项所述的半导体装置的制造方法,其特征在于,所述非流动性膜为含硅、碳以及氮膜。

8. 根据权利要求1~3中任一项所述的半导体装置的制造方法,其特征在于,所述非流动性膜为亲水性比所述含氧膜的亲水性低的膜。

9. 根据权利要求1~3中任一项所述的半导体装置的制造方法,其特征在于,所述含氧膜为亲水性膜,所述非流动性膜为非亲水性膜。

10. 根据权利要求1~3中任一项所述的半导体装置的制造方法,其特征在于,所述第一反应物包括第一原料和第一反应体,在(a)中,在所述第一原料单独存在的情况下,在所述第一原料的化学吸附或热分解比所述第一原料的物理吸附支配性地产生的条件下,对所述基板供给所述第一原料和所述第一反应体。

11. 根据权利要求10所述的半导体装置的制造方法,其特征在于,

在(a)中,将包括(a1)对所述基板供给所述第一原料的工序和(a2)对所述基板供给所述第一反应体的工序的循环进行预定次数。

12. 根据权利要求11所述的半导体装置的制造方法,其特征在于,

在(a1)中,使所述第一原料的分子的分子构造的一部分吸附于所述含氧膜的表面,

在(a2)中,使吸附于所述含氧膜的表面的所述第一原料的分子的分子构造的一部分与所述第一反应体反应而形成非流动性层。

13. 根据权利要求10所述的半导体装置的制造方法,其特征在于,所述第一原料及所述第一反应体中的至少任一方包含烷基。

14. 根据权利要求1~3中任一项所述的半导体装置的制造方法,其特征在于,所述第一反应物包含烷基。

15. 根据权利要求1~3中任一项所述的半导体装置的制造方法,其特征在于,

所述第二反应物包括第二原料、第二反应体以及第三反应体，

在 (b) 中，在所述第二原料单独存在的情况下，在所述第二原料不热分解且所述第二原料的物理吸附比所述第二原料的化学吸附支配性地产生的条件下，对所述基板供给所述第二原料、所述第二反应体以及所述第三反应体。

16. 根据权利要求15所述的半导体装置的制造方法，其特征在于，

在 (b) 中，将包括 (b1) 对所述基板供给所述第二原料的工序、(b2) 对所述基板供给所述第二反应体的工序以及 (b3) 对所述基板供给所述第三反应体的工序的循环进行预定次数。

17. 根据权利要求15所述的半导体装置的制造方法，其特征在于，

在 (b) 中，生成包含所述第二原料、所述第二反应体、所述第三反应体中的至少任一个所含的元素的低聚物，并使其生长、流动，在所述非流动性膜上形成含低聚物膜作为所述流动性膜。

18. 根据权利要求1~3中任一项所述的半导体装置的制造方法，其特征在于，

还具有如下工序：(c) 通过在比所述第二温度高的第三温度下对在所述非流动性膜上形成所述流动性膜后的所述基板进行后处理，从而使所述流动性膜改性。

19. 根据权利要求15所述的半导体装置的制造方法，其特征在于，

所述第一原料的分子构造与所述第二原料的分子构造相同，所述第一反应体的分子构造与所述第二反应体及所述第三反应体中的任一个的分子构造相同。

20. 根据权利要求15所述的半导体装置的制造方法，其特征在于，

所述第一原料及所述第二原料为含硅原料，所述第一反应体、所述第二反应体以及所述第三反应体为含氮及氢反应体或含碳、氮及氢反应体。

21. 根据权利要求1~3中任一项所述的半导体装置的制造方法，其特征在于，

在同一处理室内进行 (a) 及 (b)。

22. 根据权利要求1~3中任一项所述的半导体装置的制造方法，其特征在于，

在 (a) 中，在所述基板的表面和所述凹部的表面形成所述非流动性膜，在 (b) 中，在形成于所述基板的表面和所述凹部内的所述非流动性膜上形成所述流动性膜，且通过所述流动性膜埋入所述凹部内。

23. 一种基板处理方法，其特征在于，具有以下工序：

(a) 通过在第一温度下对在表面设有凹部且含氧膜露出的基板供给第一反应物，在所述基板的表面上形成非流动性膜；以及

(b) 通过在比所述第一温度低的第二温度下对所述基板供给第二反应物，在所述非流动性膜上形成流动性膜。

24. 一种基板处理装置，其特征在于，具备：

处理室，其处理基板；

第一反应物供给系统，其对所述处理室内的基板供给第一反应物；

第二反应物供给系统，其对所述处理室内的基板供给第二反应物；

加热器，其对所述处理室内的基板进行加热；以及

控制部，其构成为能够控制所述第一反应物供给系统、所述第二反应物供给系统以及所述加热器，以在所述处理室内进行以下处理：

(a) 通过在第一温度下对在表面设有凹部且含氧膜露出的基板供给所述第一反应物，

在所述基板的表面上形成非流动性膜;以及

(b) 通过在比所述第一温度低的第二温度下对所述基板供给第二反应物,在所述非流动性膜上形成流动性膜。

25. 一种程序,其特征在于,

通过计算机使基板处理装置在所述基板处理装置的处理室内执行以下工序:

(a) 通过在第一温度下对在表面设有凹部且含氧膜露出的基板供给第一反应物,在所述基板的表面上形成非流动性膜;以及

(b) 通过在比所述第一温度低的第二温度下对所述基板供给第二反应物,在所述非流动性膜上形成流动性膜。

半导体装置的制造方法、基板处理方法、基板处理装置以及程序

技术领域

[0001] 本公开涉及一种半导体装置的制造方法、基板处理方法、基板处理装置以及程序。

背景技术

[0002] 作为半导体装置的制造工序的一工序,有时进行在基板上形成膜的处理(例如参照专利文献1、2)。在该情况下,有时进行在基板上形成具有流动性的膜(以下也称为流动性膜)的处理,该基板在表面设有凹部。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2017—34196号公报

[0006] 专利文献2:日本特开2013—30752号公报

发明内容

[0007] 发明所要解决的问题

[0008] 本公开的目的在于,提高形成于在表面设置有凹部的基板上的膜的特性。

[0009] 用于解决课题的方案

[0010] 根据本公开的一方案,提供一种技术,该技术进行以下工序:

[0011] (a) 通过在第一温度下对在表面设有凹部且含氧膜露出的基板供给第一反应物,在上述基板的表面上形成非流动性膜;以及

[0012] (b) 通过在比上述第一温度低的第二温度下对上述基板供给第二反应物,在上述非流动性膜上形成流动性膜。

[0013] 发明效果

[0014] 根据本公开,能够提高形成于在表面设有凹部的基板上的膜的特性。

附图说明

[0015] 图1是在本公开的各方式中优选使用的基板处理装置的纵型处理炉的概略结构图,且是以纵剖视图表示处理炉部分的图。

[0016] 图2是在本公开的各方式中优选使用的基板处理装置的纵型处理炉的概略结构图,且是以图1的A—A线剖视图表示处理炉部分的图。

[0017] 图3是在本公开的各方式中优选使用的基板处理装置的控制器的概略结构图,且是以块图表示控制器的控制系统的图。

[0018] 图4是表示本公开的第一方式的基板处理顺序的图。

[0019] 图5是表示本公开的第二方式的基板处理顺序的图。

[0020] 图6是表示本公开的第三方式的基板处理顺序的图。

[0021] 图7是表示实施例及比较例的图。

[0022] 图8(a)是实施例的晶圆表面的局部截面放大图,图8(b)是比较例的晶圆表面的局部截面放大图。

具体实施方式

[0023] <本公开的第一方式>

[0024] 以下,主要参照图1~图4对本公开的第一方式进行说明。此外,以下的说明中使用的附图均为示意性的图,图中所示的各要素的尺寸的关系、各要素的比率等未必与现实一致。另外,在多个图的彼此间,各要素的尺寸的关系、各要素的比率等也未必一致。

[0025] (1) 基板处理装置的结构

[0026] 如图1所示,处理炉202具有作为加热机构(温度调整部)的加热器207。加热器207为圆筒形状,通过支撑于保持板而垂直地安装。加热器207还作为通过热使气体活化(激发)的活化机构(激发部)发挥功能。

[0027] 在加热器207的内侧与加热器207同心圆状地配设有反应管203。反应管203由例如石英(SiO_2)或碳化硅(SiC)等耐热性材料构成,并形成成为上端封闭且下端开口的圆筒形状。在反应管203的下方与反应管203同心圆状地配设有歧管209。歧管209由例如不锈钢(SUS)等金属材料构成,且形成成为上端及下端开口的圆筒形状。歧管209的上端部与反应管203的下端部卡合,且构成为支撑反应管203。在歧管209与反应管203之间设有作为密封部件的O型环220a。反应管203与加热器207同样地垂直安装。主要由反应管203和歧管209构成处理容器(反应容器)。在处理容器的筒中空部形成有处理室201。处理室201构成为能够容纳作为基板的晶圆200。在该处理室201内进行对晶圆200的处理。

[0028] 作为第一~第三供给部的喷嘴249a~249c分别以贯通歧管209的侧壁的方式设于处理室201内。将喷嘴249a~249c也称为第一~第三喷嘴。喷嘴249a~249c由例如石英或SiC等作为耐热性材料的非金属材料构成。在喷嘴249a~249c分别连接有气体供给管232a~232c。喷嘴249a~249c为分别不同的喷嘴,喷嘴249a、249c分别与喷嘴249b相邻设置。

[0029] 在气体供给管232a~232c,从气流的上游侧起依次分别设置有作为流量控制器(流量控制部)的质量流量控制器(MFC)241a~241c以及作为开闭阀的阀门243a~243c。在气体供给管232a的比阀门243a靠下游侧连接有气体供给管232e。在气体供给管232b的比阀门243b靠下游侧分别连接有气体供给管232d、232f。在气体供给管232c的比阀门243c靠下游侧连接有气体供给管232g。在气体供给管232d~232g,从气流的上游侧起依次分别设置有MFC241d~241g及阀门243d~243g。气体供给管232a~232g例如由SUS等金属材料构成。

[0030] 如图2所示,喷嘴249a~249c分别设置成,在反应管203的内壁与晶圆200之间的俯视呈圆环状的空间中,从反应管203的内壁的下部向上部,朝向晶圆200的排列方向上方立起。即,喷嘴249a~249c分别设置成,在排列晶圆200的晶圆排列区域的侧方的水平地包围晶圆排列区域的区域沿着晶圆排列区域。在俯视下,喷嘴249b配置成,隔着搬入到处理室201内的晶圆200的中心与后述的排气口231a在一直线上对置。喷嘴249a、249c配置成,沿着反应管203的内壁(晶圆200的外周部)将通过喷嘴249b和排气口231a的中心的直线L从两侧夹着。直线L也是通过喷嘴249b和晶圆200的中心的直线。即,也能够称为,喷嘴249c隔着直线L设于与喷嘴249a相反的侧。喷嘴249a、249c配置成以直线L为对称轴而线对称,即对称。在喷嘴249a~249c的侧面分别设置有供给气体的气体供给孔250a~250c。气体供给孔250a

~250c分别以在俯视下与排气口231a对置(面对面)的方式开口,能够朝向晶圆200供给气体。从反应管203的下部到上部设置有多个气体供给孔250a~250c。

[0031] 从气体供给管232a经由MFC241a、阀门243a、喷嘴249a向处理室201内供给作为第一反应物的第一原料以及作为第二反应物的第二原料。

[0032] 从气体供给管232b经由MFC241b、阀门243b、喷嘴249b向处理室201内供给作为第一反应物的第一反应体。

[0033] 从气体供给管232c经由MFC241c、阀门243c、喷嘴249c向处理室201内供给作为第二反应物的第二反应体。

[0034] 从气体供给管232d经由MFC241d、阀门243d、气体供给管232b、喷嘴249b向处理室201内供给作为第二反应物的第三反应体。

[0035] 从气体供给管232e~232g分别经由MFC241e~241g、阀门243e~243g、气体供给管232a~232c、喷嘴249a~249c向处理室201内供给非活性气体。非活性气体作为吹扫气体、载气、稀释气体等发挥作用。

[0036] 主要由气体供给管232a、232b、MFC241a、241b、阀门243a、243b构成第一反应物供给系统(第一原料供给系统、第一反应体供给系统)。主要由气体供给管232a、232c、232d、MFC241a、241c、241d、阀门243a、243c、243d构成第二反应物供给系统(第二原料供给系统、第二反应体供给系统、第三反应体供给系统)。主要由气体供给管232e~232g、MFC241e~241g、阀门243e~243g构成非活性气体供给系统。

[0037] 上述的各种供给系统中的任一个或全部的供给系统也可以构成为将阀门243a~243g、MFC241a~241g等集成而成的集成型供给系统248。集成型供给系统248构成为,与气体供给管232a~232g分别连接,向气体供给管232a~232g内的各种气体的供给动作、即阀门243a~243g的开闭动作、由MFC241a~241g进行的流量调整动作等由后述的控制器121控制。集成型供给系统248构成为一体型或分割型的集成单元,且构成为能够以集成单元单位相对于气体供给管232a~232g等进行装卸,并可以以集成单元单位进行集成型供给系统248的维护、更换、增设等。

[0038] 在反应管203的侧壁下方设有排出处理室201内的气氛的排气口231a。如图2所示,在俯视下,排气口231a设于隔着晶圆200与喷嘴249a~249c(气体供给孔250a~250c)对置(面对面)的位置。排气口231a也可以设置成从反应管203的侧壁的下部向上部、即沿着晶圆排列区域。在排气口231a连接有排气管231。排气管231由例如SUS等金属材料构成。在排气管231经由检测处理室201内的压力的作为压力检测器(压力检测部)的压力传感器245及作为压力调整器(压力调整部)的APC(Auto Pressure Controller)阀门244连接有作为真空排气装置的真空泵246。APC阀门244构成为,在使真空泵246工作的状态下将阀开闭,从而能够进行处理室201内的真空排气及真空排气停止,而且在使真空泵246工作的状态下,基于由压力传感器245检测到的压力信息调节阀开度,从而能够调整处理室201内的压力。主要由排气管231、APC阀门244、压力传感器245构成排气系统。也可以考虑将真空泵246包含于排气系统。

[0039] 在歧管209的下方设有可气密地封闭歧管209的下端开口的作为炉口盖体的密封帽219。密封帽219由例如SUS等金属材料构成,形成为圆盘状。在密封帽219的上表面设置有与歧管209的下端抵接的作为密封部件的O型环220b。在密封帽219的下方设置有使后述的

晶圆盒217旋转的旋转机构267。旋转机构267的旋转轴255由例如SUS等金属材料构成,贯通密封帽219而与晶圆盒217连接。旋转机构267构成为,通过使晶圆盒217旋转而使晶圆200旋转。密封帽219构成为,通过设置于反应管203的外部的作为升降机构的晶圆盒升降器115而在垂直方向上升降。晶圆盒升降器115构成为通过使密封帽219升降而将晶圆200在处理室201内外搬入及搬出(搬送)的搬送装置(搬送机构)。

[0040] 在歧管209的下方设有作为炉口盖体的挡板219s,该挡板219s能够在使密封帽219下降而将晶圆盒217从处理室201内搬出的状态下,将歧管209的下端开口气密地封闭。挡板219s由例如SUS等金属材料构成,且形成为圆盘状。在挡板219s的上表面设有与歧管209的下端抵接的作为密封部件的O型环220c。挡板219s的开闭动作(升降动作、回转动作等)由挡板开闭机构115s控制。

[0041] 作为基板支撑件的晶圆盒217构成为,将多张、例如25~200张晶圆200以水平姿势且在相互对齐中心的状态下在垂直方向上整齐排列地支撑多层,即隔开间隔排列。晶圆盒217由例如石英或SiC等耐热性材料构成。在晶圆盒217的下部支撑有多层由例如石英或SiC等耐热性材料构成的隔热板218。

[0042] 在反应管203内设置有作为温度检测器的温度传感器263。基于由温度传感器263检测到的温度信息调整对加热器207的通电状况,从而使处理室201内的温度成为期望的温度分布。温度传感器263沿反应管203的内壁设置。

[0043] 如图3所示,作为控制部(控制单元)的控制器121构成为具备CPU(Central Processing Unit)121a、RAM(Random Access Memory)121b、存储装置121c、I/O端口121d的计算机。RAM121b、存储装置121c、I/O端口121d构成为,经由内部总线121e可以与CPU121a进行数据交换。在控制器121连接有构成为例如触摸面板等的输入输出装置122。另外,在控制器121可以连接外部存储装置123。

[0044] 存储装置121c由例如闪存存储器、HDD(Hard Disk Drive)、SSD(Solid State Drive)等构成。在存储装置121c内可读出地储存有控制基板处理装置的动作的控制程序、记载有后述的基板处理的顺序、条件等的制程配方等。制程配方将后述的基板处理中的各顺序以通过控制器121使基板处理装置执行并能够得到预定的结果的方式组合,作为程序发挥功能。以下,也将制程配方、控制程序等总称地单称为程序。另外,也将制程配方简称为配方。在本说明书中使用程序这一术语时,有时仅包括配方单体,有时仅包括控制程序单体,有时包括它们双方。RAM121b构成为临时保存由CPU121a所读出的程序或数据等的存储器区域(工作区)。

[0045] I/O端口121d与上述的MFC241a~241g、阀门243a~243g、压力传感器245、APC阀门244、真空泵246、温度传感器263、加热器207、旋转机构267、晶圆盒升降器115、挡板开闭机构115s等连接。

[0046] CPU121a构成为,从存储装置121c读出控制程序并执行,并且能够根据从输入输出装置122的操作指令的输入等从存储装置121c读出配方。CPU121a构成为,能够按照所读出的配方的内容控制MFC241a~241g对各种气体的流量调整动作、阀门243a~243g的开闭动作、基于APC阀门244的开闭动作及压力传感器245的APC阀门244的压力调整动作、真空泵246的启动及停止、基于温度传感器263的加热器207的温度调整动作、旋转机构267对晶圆盒217的旋转及转速调节动作、晶圆盒升降器115对晶圆盒217的升降动作、挡板开闭机构

115s对挡板219s的开闭动作等。

[0047] 控制器121能够通过将储存于外部存储装置123的上述的程序安装于计算机而构成。外部存储装置123例如包含HDD等磁盘、CD等光盘、MO等光磁盘、USB存储器、SSD等半导体存储器等。存储装置121c或外部存储装置123构成为计算机可读的存储介质。以下,也将它们统称地简称为存储介质。在本说明书中使用存储介质这一术语时,有时仅包括存储装置121c单体、有时仅包括外部存储装置123单体,有时包括它们双方。此外,对计算机的程序的提供也可以不使用外部存储装置123而使用因特网或专用线路等通信单元进行。

[0048] (2) 基板处理工序

[0049] 作为半导体装置的制造工序的一工序,对使用上述的基板处理装置在作为基板的晶圆200的表面上形成膜的处理顺序例,主要使用图4来进行说明。此外,在本方式中,对对在表面设有沟槽或孔等凹部且露出有含硅(Si)及氧(O)的膜等的含O膜的硅基板(硅晶圆)作为晶圆200的例子进行说明。此外,在晶圆200的表面露出的含O膜也可以是自然氧化膜。在以下的说明中,构成基板处理装置的各部的动作由控制器121控制。

[0050] 如图4所示,在本方式的处理顺序中,进行:

[0051] 步骤A(非流动性膜形成),通过在第一温度下对在表面设有凹部且含O膜露出的晶圆200供给第一反应物(第一原料、第一反应体),在晶圆200的表面上形成无流动性的膜(以下,也称为非流动性膜);以及

[0052] 步骤B(流动性膜形成),通过在比第一温度低的第二温度下对晶圆200供给第二反应物(第二原料、第二反应体、第三反应体),在非流动性膜上形成流动性膜。

[0053] 此外,在图4中示出了第一原料和第二原料为相同的原料,且第一反应体和第三反应体为相同的反应体的例。即,在图4中示出了第一原料和第二原料的分子构造相同,且第一反应体和第三反应体的分子构造相同的例。这一点在后述的第二方式、第三方式的图5、图6中同样。

[0054] 另外,在本方式的处理顺序中,还进行:

[0055] 步骤C(后处理),在比第二温度高的第三温度下对在非流动性膜上形成流动性膜后的晶圆200进行后处理,从而使流动性膜改性。在本说明书中,将后处理也称为PT。

[0056] 此外,在本方式的处理顺序中,在上述的步骤A中,将包括对晶圆200供给第一原料的步骤A1和对晶圆200供给第一反应体的步骤A2的循环进行预定次数(m次,m为1以上的整数)。在本方式的处理顺序中,非同时地进行步骤A1、A2。

[0057] 另外,在本方式的处理顺序中,在上述的步骤B中,将包括对晶圆200供给第二原料的步骤B1、对晶圆200供给第二反应体的步骤B2以及对晶圆200供给第三反应体的步骤B3的循环进行预定次数(n次,n为1以上的整数)。在本方式的处理顺序中,非同时进行步骤B1、B2、B3。

[0058] 在本说明书中,为了方便,有时也如下表示上述的处理顺序。在包括以下的第二、三方式等的变形例等的说明中,也使用同样的表述。

[0059] (第一原料→第一反应体)×m→(第二原料→第二反应体→第三反应体)×n→PT

[0060] 在本说明书中使用“晶圆”这一术语时,有时指晶圆本身,有时指晶圆与形成于其表面的预定的层或膜的层叠体。在本说明书中使用“晶圆的表面”这一术语时,有时指晶圆本身的表面,有时指形成于晶圆上的预定的层等的表面。在本说明书中记载为“在晶圆上形

成预定的层”时,有时指在晶圆本身的表面上直接形成预定的层,有时指在形成于晶圆上的层等上形成预定的层。在本说明书中使用“基板”这一术语时也与使用“晶圆”这一术语时相同。

[0061] (晶圆装载及晶圆盒搭载)

[0062] 在将多张晶圆200装填(晶圆装载)于晶圆盒217后,通过挡板开闭机构115s而使挡板219s移动,将歧管209的下端开口开放(挡板打开)。然后,如图1所示地,支撑有多张晶圆200的晶圆盒217被晶圆盒升降器115抬起,搬入处理室201内(晶圆盒搭载)。在该状态下,密封帽219成为经由O型环220b将歧管209的下端密封的状态。

[0063] (压力调整及温度调整)

[0064] 在晶圆盒搭载结束后,通过真空泵246进行真空排气(减压排气),以使处理室201内即晶圆200所存在的空间成为期望的压力(真空度)。此时,处理室201内的压力由压力传感器245测定,并基于该测定出的压力信息对APC阀门244进行反馈控制(压力调整)。另外,通过加热器207进行加热,以使处理室201内的晶圆200成为期望的处理温度。此时,基于温度传感器263检测出的温度信息,反馈控制对加热器207的通电状况(温度调整),以使处理室201内成为期望的温度分布。另外,开始旋转机构267对晶圆200的旋转。处理室201内的排气、晶圆200的加热以及旋转均至少在直至对晶圆200的处理结束的期间持续进行。

[0065] (成膜处理)

[0066] 然后,依次执行步骤A~C,进行向晶圆200上的成膜处理。在本说明书中,将对设于晶圆200的表面的凹部内的成膜处理也称为埋入处理。以下,对这些各步骤进行说明。

[0067] [步骤A(非流动性膜形成)]

[0068] 在步骤A中,通过对处理室201内的晶圆200即在表面设有凹部且含O膜露出的晶圆200供给第一反应物(第一原料、第一反应体),在晶圆200的表面上形成非流动性膜。在步骤A中,在第一原料单独存在的情况下,在第一原料的化学吸附或热分解比第一原料的物理吸附支配性地产生的条件下,供给第一原料和第一反应体。

[0069] 具体而言,在步骤A中,将包括对晶圆200供给第一原料的步骤A1和对晶圆200供给第一反应体的步骤A2的循环进行预定次数(m次,m为1以上的整数)。以下,对包括步骤A1、A2的步骤A更详细地进行说明。

[0070] [步骤A1]

[0071] 在步骤A1中,对处理室201内的晶圆200供给第一原料。

[0072] 具体而言,打开阀门243a,向气体供给管232a内流通第一原料。第一原料由MFC241a进行流量调整,经由喷嘴249a供给至处理室201内,并从排气口231a排出。此时,对晶圆200供给第一原料(第一原料供给)。此时,也可以打开阀门243e~243g,经由喷嘴249a~249c分别向处理室201内供给非活性气体。

[0073] 在经过预定的时间后,关闭阀门243a,停止向处理室201内的第一原料的供给。然后,对处理室201内进行真空排气,将残留于处理室201内的气体状物质等从处理室201内排除。此时,打开阀门243e~243g,经由喷嘴249a~249c向处理室201内供给非活性气体。从喷嘴249a~249c供给的非活性气体作为吹扫气体发挥作用,由此,晶圆200所存在的空间即处理室201内被吹扫(吹扫)。

[0074] 作为第一原料,例如能够使用包含作为构成形成于晶圆200的表面的非流动性

膜的主元素的硅(Si)的烷系气体。作为烷系气体,例如能够使用含有Si及卤素的气体即卤硅烷系气体。卤素包括氯(Cl)、氟(F)、溴(Br)、碘(I)等。即,卤硅烷系气体包括氯硅烷系气体、氟硅烷系气体、溴硅烷系气体、碘硅烷系气体等。作为卤硅烷系气体,例如能够使用含有硅、碳(C)及卤素的气体即有机卤硅烷系气体。作为有机卤硅烷系气体,例如能够使用含有Si、C及Cl的气体即有机氯硅烷系气体。

[0075] 作为第一原料,例如,能够使用甲硅烷(SiH_4 ,简称:MS)气体、乙硅烷(Si_2H_6 ,简称:DS)气体等不含C及卤素的烷系气体、二氯甲硅烷(SiH_2Cl_2 ,简称:DCS)气体、六氯乙硅烷(Si_2Cl_6 ,简称:HCDS)气体等不含C的卤硅烷系气体、三甲基硅烷($\text{SiH}(\text{CH}_3)_3$,简称:TMS)气体、二甲基硅烷($\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$,简称:DMS)气体、三乙基硅烷($\text{SiH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$,简称:TES)气体、二乙基硅烷($\text{SiH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$,简称:DES)气体等烷基硅烷系气体、双(三氯甲硅烷基)甲烷($(\text{SiCl}_3)_2\text{CH}_2$,简称:BTCSM)气体、1,2-双(三氯甲硅烷基)乙烷($(\text{SiCl}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4$,简称:BTCSE)气体等亚烷基卤硅烷系气体、三甲基氯硅烷($\text{SiCl}(\text{CH}_3)_3$,简称:TMCS)气体、二甲基二氯硅烷($\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)_2$,简称:DMDCS)气体、三乙基氯硅烷($\text{SiCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$,简称:TECS)气体、二乙基二氯硅烷($\text{SiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$,简称:DEDCS)气体、1,1,2,2-四氯-1,2-二甲基二硅烷($(\text{CH}_3)_2\text{Si}_2\text{Cl}_4$,简称:TCDMS)气体、1,2-二氯-1,1,2,2-四甲基二硅烷($(\text{CH}_3)_4\text{Si}_2\text{Cl}_2$,简称:DCTMDS)气体等烷基卤代硅烷系气体。另外,作为第一原料,例如,能够使用(二甲基氨基)三甲基硅烷($(\text{CH}_3)_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$,简称:DMATMS)气体、(二乙基氨基)三乙基硅烷($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$,简称:DEATES)气体、(二甲基氨基)三乙基硅烷($(\text{CH}_3)_2\text{NSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$,简称:DMATES)气体、(二乙基氨基)三甲基硅烷($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$,简称:DEATMS)气体、(三甲基甲硅烷基)胺($(\text{CH}_3)_3\text{SiNH}_2$,简称:TMSA)气体、(三乙基甲硅烷基)胺($(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiNH}_2$,简称:TESA)、(二甲基氨基)硅烷($(\text{CH}_3)_2\text{NSiH}_3$,简称:DMAS)气体、(二乙基氨基)硅烷($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NSiH}_3$,简称:DEAS)气体等烷基氨基硅烷系气体。作为第一原料,能够使用这些含硅原料中的一种以上。

[0076] 此外,这些第一原料的一部分不含有氨基但含有卤素。另外,这些第一原料的一部分含有硅与硅的化学键(Si-Si键)。另外,这些第一原料的一部分含有硅及卤素或含有硅、卤素以及碳。另外,这些第一原料的一部分含有烷基和卤素。

[0077] 作为非活性气体,能够使用氮(N_2)气体、氩(Ar)气体、氦(He)气体、氖(Ne)气体、氙(Xe)气体等稀有气体。这一点在后述的各步骤中也同样。作为非活性气体,能够使用它们中的一种以上。

[0078] [步骤A2]

[0079] 在步骤A2中,对处理室201内的晶圆200供给第一反应体。

[0080] 具体而言,打开阀门243b,向气体供给管232b内流入第一反应体。第一反应体由MFC241b进行流量调整,经由喷嘴249b向处理室201内供给,并从排气口231a排出。此时,对晶圆200供给第一反应体(第一反应体供给)。此时,也可以打开阀门243e~243g,经由喷嘴249a~249c分别向处理室201内供给非活性气体。

[0081] 在经过预定的时间后,关闭阀门243b,停止向处理室201内的第一反应体的供给。然后,通过与步骤A1的吹扫同样的处理顺序,将残留于处理室201内的气体状物质等从处理室201内排除。

[0082] 作为第一反应体,例如,能够使用含有氮(N)及氢(H)的气体。作为含有N及H的气体,例如,能够使用氨(NH_3)气体等氮化氢系气体、单乙胺($\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$,简称:MEA)气体、二乙胺

($(C_2H_5)_2NH$, 简称:DEA) 气体、三乙胺 ($(C_2H_5)_3N$, 简称:TEA) 气体等乙胺系气体、单甲胺 (CH_3NH_2 , 简称:MMA) 气体、二甲胺 ($(CH_3)_2NH$, 简称:DMA) 气体、三甲胺 ($(CH_3)_3N$, 简称:TMA) 气体等甲胺系气体、吡啶 (C_5H_5N) 气体、哌嗪 ($C_4H_{10}N_2$) 气体等环胺系气体、单甲基胍 ($(CH_3)HN_2H_2$, 简称:MMH) 气体、二甲基胍 ($(CH_3)_2N_2H_2$, 简称:DMH) 气体、三甲基胍 ($(CH_3)_2N_2(CH_3)H$, 简称:TMH) 气体等有机胍系气体。此外, 由于胺系气体或有机胍系气体由C、N以及H构成, 因此也可以将这些气体称为含C、N以及H气体。也可以将上述的包含烷基的胺系气体称为烷基胺系气体。也可以代替含C、N及H气体, 而同时或非同时地供给乙烯 (C_2H_4) 气体、乙炔 (C_2H_2) 气体、丙烯 (C_3H_6) 等含C气体 (含C及H气体) 和 NH_3 气体等含N气体 (含N及H气体)。作为第一反应体, 能够使用这些含N及H反应体及含C、N及H反应体中的一种以上。

[0083] [预定次数实施]

[0084] 将非同时、即不同步地进行上述的步骤A1及步骤A2的循环进行预定次数(m次, m为1以上的整数)。此时, 在第一原料单独存在的情况下, 在第一原料的化学吸附或热分解比第一原料的物理吸附支配性地产生的条件下, 将上述的循环进行预定次数。

[0085] 作为在步骤A1中供给第一原料时的处理条件, 示例以下条件:

[0086] 处理温度(第一温度): $350 \sim 700^\circ C$, 更优选为 $450 \sim 650^\circ C$;

[0087] 处理压力: $1 \sim 2666 Pa$, 优选为 $67 \sim 1333 Pa$;

[0088] 第一原料供给流量: $0.001 \sim 2 slm$, 优选为 $0.01 \sim 1 slm$;

[0089] 第一原料供给时间: $1 \sim 120$ 秒, 优选为 $1 \sim 60$ 秒;

[0090] 非活性气体供给流量(每个气体供给管): $0 \sim 20 slm$, 优选为 $0.01 \sim 10 slm$ 。

[0091] 本说明书中的如“ $350 \sim 700^\circ C$ ”这样的数值范围的表述是指下限值及上限值包含于该范围。因此, 例如, “ $350 \sim 700^\circ C$ ”是指“ $350^\circ C$ 以上且 $700^\circ C$ 以下”。关于其它数值范围也相同。另外, 本说明书中的处理温度是指晶圆200的温度或处理室201内的温度, 处理压力是指处理室201内的压力。另外, 气体供给流量: $0 slm$ 是指不供给该气体的情况。这些在以下的说明中也同样。

[0092] 作为在步骤A2中供给第一反应体时的处理条件, 示例如下条件:

[0093] 处理压力: $1 \sim 4000 Pa$, 优选为 $1 \sim 3000 Pa$;

[0094] 第一反应体供给流量: $0.001 \sim 20 slm$, 优选为 $1 \sim 10 slm$;

[0095] 第一反应体供给时间: $1 \sim 120$ 秒、优选为 $1 \sim 60$ 秒。

[0096] 其它处理条件可以设为与供给第一原料时的处理条件相同。

[0097] 通过在上述的处理条件下在步骤A1中供给第一原料, 能够在步骤A1中使第一原料的分子的分子构造的一部分吸附于晶圆200的表面和凹部内的表面即含O膜的表面。另外, 通过在上述的处理条件下在步骤A2中供给第一反应体, 能够在步骤A2中使吸附于含O膜的表面的第一原料的分子的分子构造的一部分与第一反应体反应而形成非流动性层。非流动性层共形地形成于晶圆200的表面和凹部内的表面, 成为具有高的阶梯覆盖性的层。然后, 通过在上述的处理条件下将上述的循环进行预定次数, 在晶圆200的表面和凹部内的表面即含O膜的表面形成预定厚度的非流动性膜。

[0098] 上述的循环优选重复多次。即, 优选的是, 使在每一循环所形成的非流动性层的厚度比期望的厚度薄, 将上述的循环重复多次, 直至通过层叠非流动性层而形成的非流动性膜的厚度成为期望的厚度。此外, 非流动性膜的厚度优选为后述的流动性膜的厚度以下, 或

者比后述的流动性膜的厚度薄。非流动性膜的厚度例如优选为0.2nm以上且10nm以下。

[0099] 在使用上述所示例的各种第一原料、各种第一反应体的情况下,例如能够形成氮化硅膜(SiN膜)等含Si及N膜或碳氮化硅膜(SiCN膜)等含Si、C及N膜作为非流动性膜。上述的各种第一原料、各种第一反应体均不含O,因此非流动性膜为不含O膜。此外,非流动性膜为比成为成膜的基底的含O膜亲水性低的膜。在成为成膜的基底的含O膜为亲水性膜的情况下,优选使非流动性膜为非亲水性膜(疏水性膜)。

[0100] [步骤B(流动性膜形成)]

[0101] 在晶圆200的表面上形成非流动性膜后,调整加热器207的输出(降温),以使晶圆200的温度变更为比上述的第一温度低的第二温度。然后,在晶圆200的温度成为第二温度且稳定的状态下,进行步骤B。

[0102] 在步骤B中,对处理室201内的晶圆200供给第二反应物(第二原料、第二反应体、第三反应体),由此在通过进行步骤A所形成的非流动性膜上形成流动性膜。在步骤B中,在第二原料单独存在的情况下,在第二原料不热分解且第二原料的物理吸附比第二原料的化学吸附支配性地产生的条件下,供给第二原料、第二反应体以及第三反应体。

[0103] 具体而言,在步骤B中,将包括对晶圆200供给第二原料的步骤B1、对晶圆200供给第二反应体的步骤B2以及对晶圆200供给第三反应体的步骤B3的循环进行预定次数(n次,n为1以上的整数)。以下,对包括步骤B1~B3的步骤B更详细地进行说明。

[0104] [步骤B1]

[0105] 在步骤B1中,对处理室201内的晶圆200供给第二原料。

[0106] 具体而言,打开阀门243a,向气体供给管232a内流入第二原料。第二原料由MFC241a进行流量调整,经由喷嘴249a向处理室201内供给,并从排气口231a排出。此时,对晶圆200供给第二原料(第二原料供给)。此时,也可以打开阀门243e~243g,经由喷嘴249a~249c分别向处理室201内供给非活性气体。

[0107] 在经过预定的时间后,关闭阀门243a,停止向处理室201内的第二原料的供给。然后,通过与步骤A1中的吹扫同样的处理顺序,将残留于处理室201内的气体状物质等从处理室201内排除。

[0108] 作为第二原料,例如,能够使用包括构成形成于晶圆200的表面上流动性膜的主元素的Si的烷系气体。作为烷系气体,例如,能够使用含有Si及卤素的气体即卤硅烷系气体。卤素包括Cl、F、Br、I等。即,卤硅烷系气体包含氯硅烷系气体、氟硅烷系气体、溴硅烷系气体、碘硅烷系气体等。作为卤硅烷系气体,例如,能够使用含有硅、碳及卤素的气体即有机卤硅烷系气体。作为有机卤硅烷系气体,例如,能够使用含有Si、C及Cl的气体即有机氯硅烷系气体。

[0109] 作为第二原料,例如,能够使用MS气体、DS气体等不含有C及卤素的烷系气体、DCS气体、HCDS气体等不含C的卤硅烷系气体、TMS气体、DMS气体、TES气体、DES气体等烷基硅烷系气体、BTCSM气体、BTCSE气体等亚烷基卤硅烷系气体、TMCS气体、DMDCS气体、TECS气体、DEDCS气体、TCDMDS气体、DCTMDS气体等烷基卤代硅烷系气体。作为第二原料,能够使用这些含硅原料中的一种以上。作为第二原料,能够使用与第一原料分子构造相同的原料。

[0110] 此外,这些第二原料的一部分不含有氨基但含有卤素。另外,这些第二原料的一部分含有Si-Si键。另外,这些第二原料的一部分含有硅及卤素或含有硅、卤素及碳。另外,这

些第二原料的一部分含有烷基和卤素。

[0111] [步骤B2]

[0112] 在步骤B2中,对处理室201内的晶圆200供给第二反应体。

[0113] 具体而言,打开阀门243c,向气体供给管232c内流入第二反应体。第二反应体由MFC241c进行流量调整,经由喷嘴249c向处理室201内供给,并从排气口231a排出。此时,对晶圆200供给第二反应体(第二反应体供给)。此时,也可以打开阀门243e~243g,经由喷嘴249a~249c分别向处理室201内供给非活性气体。

[0114] 在经过预定的时间后,关闭阀门243c,停止向处理室201内的第二反应体的供给。然后,通过与步骤A1中的吹扫同样的处理顺序,将残留于处理室201内的气体等从处理室201内排除。

[0115] 作为第二反应体,例如,能够使用含有N及H的气体。作为含有N及H的气体,例如,能够使用 NH_3 气体等氮化氢系气体、MEA气体、DEA气体、TEA气体等乙胺系气体、MMA气体、DMA气体、TMA气体等甲胺系气体、 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 气体、 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2$ 气体等环胺系气体、MMH气体、DMH气体、TMH气体等有机胂系气体。如上述,也能够将这些气体称为含C、N以及H气体。也能够将上述的包含烷基的胺系气体称为烷基胺系气体。也可以代替含C、N及H气体,而同时或非同时供给 C_2H_4 气体、 C_2H_2 气体、 C_3H_6 等含C气体(含C及H气体)和 NH_3 气体等含N气体(含N及H气体)。作为第二反应体,能够使用这些含N及H反应体及含C、N及H反应体中的一种以上。作为第二反应体,能够使用与第一反应体分子构造相同的反应体。

[0116] [步骤B3]

[0117] 在步骤B3中,对处理室201内的晶圆200供给第三反应体。

[0118] 具体而言,打开阀门243d,向气体供给管232d内流入第三反应体。第三反应体由MFC241d进行流量调整,经由气体供给管232b、喷嘴249b向处理室201内供给,并从排气口231a排出。此时,对晶圆200供给第三反应体(第三反应体供给)。此时,也可以打开阀门243e~243g,经由喷嘴249a~249c分别向处理室201内供给非活性气体。

[0119] 在经过预定的时间后,关闭阀门243d,停止向处理室201内的第三反应体的供给。然后,通过与步骤A1中的吹扫同样的处理顺序,将残留于处理室201内的气体等从处理室201内排除。

[0120] 作为第三反应体,例如能够使用含有N及H的气体。作为含有N及H的气体,例如,能够使用 NH_3 气体等氮化氢系气体、MEA气体、DEA气体、TEA气体等乙胺系气体、MMA气体、DMA气体、TMA气体等甲胺系气体、 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 气体、 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2$ 气体等环胺系气体、MMH气体、DMH气体、TMH气体等有机胂系气体。如上述,也可以将这些气体称为含C、N以及H气体。也可以将上述的包含烷基的胺系气体称为烷基胺系气体。也可以代替含C、N以及H气体,而同时或非同时地供给 C_2H_4 气体、 C_2H_2 气体、 C_3H_6 等含C气体(含C及H气体)和 NH_3 气体等含N气体(含N及H气体)。作为第三反应体,能够使用这些含N及H反应体以及含C、N及H反应体中的一种以上。作为第三反应体,能够使用与第一反应体分子构造相同的反应体。

[0121] [预定次数实施]

[0122] 将非同时、即不同步地进行上述的步骤B1~B3的循环进行预定次数(n次,n为1以上的整数)。此时,在第二原料单独存在的情况下,在第二原料不热分解且第二原料的物理吸附比第二原料的化学吸附支配性地产生的条件下,将上述的循环进行预定次数。

- [0123] 作为在步骤B1中供给第二原料时的处理条件,示例以下条件:
- [0124] 处理温度(第二温度): $0 \sim 150^{\circ}\text{C}$,优选为 $10 \sim 100^{\circ}\text{C}$,更优选为 $20 \sim 60^{\circ}\text{C}$;
- [0125] 处理压力: $10 \sim 6000\text{Pa}$,优选为 $50 \sim 2000\text{Pa}$;
- [0126] 第二原料供给流量: $0.01 \sim 1\text{slm}$;
- [0127] 第二原料供给时间: $1 \sim 300$ 秒;
- [0128] 非活性气体供给流量(每个气体供给管): $0 \sim 20\text{slm}$,优选为 $0.01 \sim 10\text{slm}$ 。
- [0129] 作为在步骤B2中供给第二反应体时的处理条件,示例以下条件:
- [0130] 第二反应体供给流量: $0.01 \sim 5\text{slm}$;
- [0131] 第二反应体供给时间: $1 \sim 300$ 秒。
- [0132] 其它处理条件能够设为与供给第二原料时的处理条件相同。
- [0133] 作为在步骤B3中供给第三反应体时的处理条件,示例以下条件:
- [0134] 第三反应体供给流量: $0.01 \sim 5\text{slm}$;
- [0135] 第三反应体供给时间: $1 \sim 300$ 秒。
- [0136] 其它处理条件能够设为与供给第二原料时的处理条件相同。
- [0137] 通过在上述的处理条件下将上述的循环进行预定次数,生成含有第二原料、第二反应体、第三反应体中的至少一种所含的元素的低聚物且使其生长,并使其流动,在形成于晶圆200的表面和凹部内的非流动性膜上形成含低聚物膜作为流动性膜,能够通过流动性膜埋入凹部内。此外,低聚物是指少量(例如 $10 \sim 100$ 个)的单体(单体)结合而成的分子量较低的(例如分子量为 10000 以下的)聚合物。在使用上述示例的第二原料、第二反应体、第三反应体的情况下,非流动性膜例如为含有Si、Cl、N等各种元素或由如 CH_3 、 C_2H_5 的 $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$ (x 为 $1 \sim 3$ 的整数)的化学式表达的物质的膜。
- [0138] 另外,通过将包括步骤B1~B3的循环在上述的处理条件下进行,能够一边促进形成于晶圆200的表面和凹部内的低聚物的生长及流动,一边将在低聚物的表层及低聚物的内部所含的剩余成分,例如剩余气体、含有Cl等的杂质或反应副生成物(以下也简称为副生成物)等除去且排出。
- [0139] 此外,如果使上述的处理温度不足 0°C ,则供给到处理室201内的第二原料容易液化,有时难以将第二原料以气体状态供给至晶圆200。在该情况下,上述的形成流动性膜的反应变得难以进行,有时难以在非流动性膜上形成流动性膜。通过使处理温度为 0°C 以上,能够解决该问题。通过使处理温度为 10°C 以上,能够充分地解决该问题,通过使处理温度为 20°C 以上,能够更充分的解决该问题。
- [0140] 另外,如果使处理温度为比 150°C 高的温度,则有时上述的形成流动性膜的反应难以进行。在该情况下,对于在非流动性膜上所生成的低聚物,相比生长,脱离是支配性的,有时难以在非流动性膜上形成流动性膜。通过使处理温度为 150°C 以下,能够解决该问题。通过使处理温度为 100°C 以下,能够充分地解决该问题,通过使处理温度为 60°C 以下,能够更充分地解决该问题。
- [0141] 由此得知,期望处理温度为 0°C 以上且 150°C 以下,优选为 10°C 以上且 100°C 以下,更优选为 20°C 以上且 60°C 以下。
- [0142] [步骤C(PT)]
- [0143] 在非流动性膜上形成流动性膜后,调整加热器207的输出(升温),以使晶圆200的

温度变更到上述的第二温度以上的第三温度,优选变更到比上述的第二温度高的第三温度。然后,在晶圆200的温度成为第三温度且稳定的状态下进行步骤C。

[0144] 在步骤C中,对处理室201内的晶圆200供给非活性气体。具体而言,打开阀门243e~243g,向气体供给管232e~232g内流入非活性气体。非活性气体由MFC241e~241g进行流量调整,经由喷嘴249a~249c向处理室201内供给,并从排气口231a排出。此时,对晶圆200供给非活性气体。

[0145] 作为步骤C的处理条件,示例以下条件:

[0146] 处理温度(第三温度):100~1000℃,优选200~600℃;

[0147] 处理压力:10~80000Pa、优选200~6000Pa;

[0148] 非活性气体供给流量(每个气体供给管):0.01~2slm;

[0149] 非活性气体供给时间:300~10800秒。

[0150] 通过在上述的处理条件下进行步骤C,能够使形成于非流动性膜上的流动性膜改性。由此,能够形成SiN膜等含Si及N的膜、SiCN膜等含Si、C以及N的膜作为将流动性膜改性而成的膜,以使非流动性膜埋入形成于表面的凹部内。另外,能够一边促进流动性膜的流动,一边排出流动性膜所含的剩余成分,使流动性膜致密化。此外,通过将步骤C中的处理温度(第三温度)设为比步骤A中的处理温度(第一温度)高的温度,不仅使流动性膜改性,而且也能够使作为其基底的非流动性膜改性。即,能够使非流动性膜所含的剩余成分排出,使非流动性膜致密化。

[0151] (后吹扫及大气压恢复)

[0152] 在步骤C结束后,从喷嘴249a~249c分别向处理室201内供给作为吹扫气体的非活性气体,且从排气口231a排出。由此,将处理室201内吹扫,将残留于处理室201内的气体、反应副生成物从处理室201内除去(后吹扫)。然后,处理室201内的气氛被置换成非活性气体(非活性气体置换),处理室201内的压力恢复到常压(大气压恢复)。

[0153] (晶圆盒卸载及晶圆释放)

[0154] 然后,通过晶圆盒升降器115使密封帽219下降,使歧管209的下端开口。然后,将处理完毕的晶圆200以支撑于晶圆盒217的状态从歧管209的下端搬出到反应管203的外部(晶圆盒卸载)。在晶圆盒卸载后,使挡板219s移动,使歧管209的下端开口经由O型环220c被挡板219s密封(挡板关闭)。处理完毕的晶圆200在被搬出到反应管203的外部后,从晶圆盒217被取出(晶圆释放)。

[0155] (3) 本方式的效果

[0156] 根据本方式,得到以下所示的一个或多个效果。

[0157] (a) 依次进行步骤A、B,在将流动性膜形成于在表面设有凹部且含O膜露出的晶圆200的表面上之前,在比流动性膜形成时高的温度下形成非流动性膜,由此能够阻止成为成膜处理的基底的含O膜的表面状态的影响。由此,能够一边抑制晶圆200的表面上膜的异常生长、成膜不良的产生,一边在晶圆200的表面上适当地形成流动性膜。作为结果,能够提高埋入特性,可以进行由高品质的膜带来的无空隙且无缝的埋入。

[0158] 此外,上述的异常生长是指,要形成于晶圆200上的膜受到成为成膜处理的基底的含O膜的表面状态的影响、即含O膜的表面的OH(羟基)终端的影响,生长成所谓的液滴状(岛状)。异常生长有时使要形成于晶圆200上的膜的晶圆面内膜厚均匀性降低。另外,异常生长

有时阻碍晶圆200上的共形的成膜,妨碍向凹部内的埋入等。另外,异常生长有时使要形成于晶圆200上的膜的表面粗糙度(平坦性)恶化。另外,异常生长有时成为处理室201内的微粒的产生原因。

[0159] (b) 通过将非流动性膜的厚度设为流动性膜的厚度以下,或者设为比流动性膜的厚度薄,能够一边维持流动性膜的流动性,一边抑制非流动性膜的膜脱落的产生。

[0160] 此外,如果使非流动性膜的厚度低于0.2nm,则有时形成流动性膜的处理受到成为成膜处理的基底的含O膜的表面状态的影响。即,如果非流动性膜的厚度过薄,则有时非流动性膜对含O膜的表面状态的影响的阻止效果不充分。在该情况下,有时产生在晶圆200的表面上的膜的异常生长即成膜不良。

[0161] 与之相对,通过将非流动性膜的厚度设为0.2nm以上,能够充分地阻止含O膜的表面状态对形成流动性膜的处理的影响。即,通过使非流动性膜具有适当的厚度,能够充分地发挥非流动性膜对含O膜的表面状态的影响的阻止效果。由此,能够充分地抑制晶圆200的表面上的膜的异常生长即成膜不良的产生。

[0162] 此外,通过将非流动性膜的厚度设为0.5nm以上,能够进一步提高非流动性膜对含O膜的表面状态的影响的阻止效果,从而更充分地得到上述的效果。另外,通过将非流动性膜的厚度设为1.5nm以上,能够进一步提高非流动性膜对含O膜的表面状态的影响的阻止效果,能够更充分地得到上述的效果。

[0163] 由以上可知,期望非流动性膜的厚度为0.2nm以上,优选为0.5nm以上,更优选为1.5nm以上。

[0164] 另外,如果使非流动性膜的厚度超过10nm的厚度,则有时产生膜脱落,该膜脱落成为微粒产生、成膜不良产生的主要原因。即,如果非流动性膜过厚,则虽然上述的阻止效果变高,但是有时产生由膜脱落引起的对成膜的不良影响。

[0165] 与之相对,通过使非流动性膜的厚度为10nm以下,能够充分地抑制膜脱落的产生,能够抑制由该膜脱落引起的微粒产生、成膜不良产生。即,通过使非流动性膜具有适当的厚度,能够充分地抑制膜脱落的产生,可以避免由此引起的对成膜的不良影响。

[0166] 此外,通过使非流动性膜的厚度为5nm以下,能够进一步提高膜脱落的产生的抑制效果,更充分地得到上述的效果。另外,通过使非流动性膜的厚度为3nm以下,能够进一步提高膜脱落的产生的抑制效果,可以进一步充分地得到上述的效果。

[0167] 根据以上,期望非流动性膜的厚度为10nm以下,优选为5nm以下,更优选为3nm以下。

[0168] 当考虑这些因素时,期望非流动性膜的厚度例如为0.2nm以上且10nm以下,优选为0.5nm以上且5nm以下,更优选为1.5nm以上且3nm以下。

[0169] (c) 在成为成膜的基底的含O膜为含Si及O膜的情况下,该膜成为在表面具有大量OH(羟基)终端的膜,可以特别显著地得到上述的效果。

[0170] (d) 在要形成于晶圆200上的非流动性膜为不含O膜的情况下,可以特别显著地得到上述的效果。例如,在要形成于晶圆200上的非流动性膜为含Si及N膜或含Si、C以及N膜的情况下,可以特别显著地得到上述的效果。

[0171] (e) 在要形成于晶圆200上的非流动性膜为比成为成膜的基底的含O膜亲水性低的膜的情况下,可以特别显著地得到上述的效果。另外,在成为成膜的基底的含O膜为亲水性

膜,且要形成于其上的非流动性膜为非亲水性膜(疏水性膜)的情况下,可以特别显著地得到上述的效果。

[0172] (f) 在步骤A中,在第一原料单独存在的情况下,在第一原料的化学吸附或热分解比第一原料的物理吸附支配地产生的条件下,对晶圆200供给第一原料和第一反应体,由此能够在晶圆200上有效地形成非流动性膜。

[0173] (g) 在步骤A中,通过将包括步骤A1、A2的循环进行预定次数(m次,m为1以上的整数),能够在晶圆200上控制性良好地形成非流动性膜。另外,在步骤A中,通过将非同时地进行步骤A1和步骤A2的循环进行预定次数,能够在晶圆200上控制性更良好地形成非流动性膜。

[0174] 另外,在步骤A中,通过将包括使第一原料的分子的分子构造的一部分吸附于含O膜的表面的步骤A1和使吸附于含O膜的表面的第一原料的分子的分子构造的一部分和第一反应体反应而形成非流动性层的步骤A2的循环进行预定次数,能够形成将在每一循环形成的非流动性层层叠而成的非流动性膜,能够控制性更良好地形成非流动性膜。

[0175] (h) 通过第一原料及第一反应体中的至少任一个包含烷基、即第一反应物包含烷基,能够使用于在晶圆200的表面上形成非流动性膜的反应高效地产生。另外,通过第一反应物包含烷基,能够进一步提高非流动性膜对含O膜的表面状态的影响的阻止效果。

[0176] (i) 在步骤B中,在第二原料单独存在的情况下,在第二原料不进行热分解且第二原料的物理吸附比第二原料的化学吸附支配性地产生的条件下,对晶圆200供给第二原料、第二反应体以及第三反应体,由此能够在晶圆200上有效地形成流动性膜。

[0177] (j) 在步骤B中,通过将包括步骤B1~B3的循环进行预定次数(n次,n为1以上的整数),能够在晶圆200上控制性良好地形成流动性膜。

[0178] (k) 在步骤B中,生成包含第二原料、第二反应体、第三反应体中至少任一种所含的元素的低聚物,并使其生长、流动,由此能够在非流动性膜上形成适当的流动性膜。此外,在步骤B中生成低聚物,但在步骤A中不生成低聚物。

[0179] (l) 在步骤B中,通过使第二反应体的分子构造和第三反应体的分子构造不同,能够使各个反应体具有不同的作用。使用例如胺系气体作为第二反应体,由此使该反应体作为催化剂起作用,通过进行步骤B1,能够使物理吸附于晶圆200的表面的第二原料激活。另外,使用例如氮化氢系气体作为第三反应体,由此使该反应体作为N源起作用,能够使流动性膜含有N。

[0180] (m) 在步骤C中,在比第二温度高的第三温度下对在非流动性膜上形成流动性膜后的晶圆200进行后处理,由此能够促进流动性膜的流动,提高形成于凹部内的膜的埋入特性。

[0181] 另外,在步骤C中,一边促进流动性膜的流动,一边排出流动性膜所含的剩余成分,使流动性膜致密化,由此能够提高形成于凹部内的膜的埋入特性。另外,能够降低以埋入凹部内的方式形成的膜的杂质浓度,还能够提高膜密度。由此,能够提高形成于凹部内的膜的湿式蚀刻耐性。

[0182] 另外,在步骤C中,通过对晶圆200供给非活性气体,能够促进流动性膜的流动,提高形成于凹部内的膜的埋入特性。另外,能够使以埋入凹部内的方式形成的膜的杂质浓度降低,进而提高膜密度。由此,能够提高形成于凹部内的膜的湿式蚀刻耐性。

[0183] (n) 使第一原料的分子构造与第二原料的分子构造相同,并使第一反应体的分子构造与第二反应体及第三反应体中的任一个的分子构造相同,即在步骤A、B中使用相同的原料、反应体形成非流动性膜和流动性膜,由此能够减少反应物供给系统的供给管线的根数等,使其构造简化,能够抑制装置成本的增加。

[0184] (o) 在第一原料及第二原料为含硅原料,且第一反应体、第二反应体以及第三反应体为含N及H反应体或含C、N以及H反应体的情况下,可以特别显著地得到上述的效果。

[0185] (p) 通过在同一处理室内(在原位(in-situ))进行步骤A、B,能够连续地形成非流动性膜和流动性膜,能够使非流动性膜和流动性膜的界面保持清洁的状态,能够抑制膜特性、电特性的降低。此外,如果在不同的处理室内(在非原位(ex-situ))形成非流动性膜和流动性膜,则由于非流动性膜暴露于处理室外的气氛、例如大气中,有时大气中所含的水分或杂质进入非流动性膜和流动性膜的界面,难以将其界面保持为清洁的状态。在该情况下,有时因该界面状态而使膜特性或电特性降低。

[0186] (q) 在步骤A中,在晶圆200的表面和凹部的表面形成非流动性膜,在步骤B中,在形成于晶圆200的表面和凹部内的非流动性膜上形成流动性膜,利用流动性膜将凹部内埋入,由此得到上述的效果。作为结果,能够一边抑制晶圆200的表面上的膜的异常生长,一边提高埋入特性,能够进行由高品质的膜带来的无空隙且无缝的埋入。

[0187] (r) 根据本方式,能够在非等离子体的气氛下进行一连串的处理,能够防止对晶圆200等的等离子损伤。

[0188] (s) 即使在步骤A、B中使用上述的各种原料、上述的各种反应体、上述的各种非活性气体的情况下,也同样地能够得到上述的效果。另外,即使在变更了循环中的气体的供给顺序的情况下,也同样地能够得到上述的效果。另外,即使在步骤C中使用上述的各种非活性气体的情况下,也同样地能够得到上述的效果。

[0189] <本公开的第二方式>

[0190] 接着,主要参照图5对本公开的第二方式进行说明。

[0191] 如图5及以下所示的处理顺序,在步骤B中,也可以将非同时进行以下步骤的循环进行预定次数(n次,n为1以上的整数):

[0192] 同时进行对晶圆200供给第二原料的步骤和对晶圆200供给第二反应体的步骤的步骤;以及

[0193] 对晶圆200供给第三反应体的步骤。

[0194] (第一原料→第一反应体)×m→(第二原料+第二反应体→第三反应体)×n→PT

[0195] 根据本方式,可以得到与上述的第一方式相同的效果。另外,在本方式中,同时供给第二原料和第二反应体,因此能够提高循环速度,提高基板处理的生产力。与第二原料同时地供给第二反应体时的处理条件能够设为与在上述的步骤B2中供给第二反应体时的处理条件相同。

[0196] <本公开的第三方式>

[0197] 接着,主要参照图6对本公开的第三方式进行说明。

[0198] 如图6及以下所示的处理顺序,在步骤B中,也可以将非同时地进行以下步骤的循环进行预定次数(n次,n为1以上的整数):

[0199] 同时进行对晶圆200供给第二原料的步骤和对晶圆200供给第二反应体的步骤的

步骤;

[0200] 对晶圆200供给第三反应体的步骤;以及

[0201] 对晶圆200供给第二反应体的步骤。

[0202] (第一原料→第一反应体) × m → (第二原料+第二反应体→第三反应体→第二反应体) × n → PT

[0203] 根据本方式,可以得到与上述的第一方式相同的效果。另外,在本方式中,通过使用例如胺系气体作为第二反应体,能够使循环中的第一次流动的第二反应体作为催化剂起作用而使第二原料激活。另外,能够使循环中的第二次流动的第二反应体作为除去在成膜处理的过程中所产生的副生成物的气体、即反应性吹扫气体起作用。供给这些第二反应体时的处理条件能够分别设为与在上述的步骤B2中供给第二反应体时的处理条件相同。

[0204] <本公开的其它方式>

[0205] 以上对本公开的各种方式具体地进行了说明。但是本公开不限于上述的方式,在不脱离其宗旨的范围内能够进行各种变更。

[0206] 例如,在使用烷基氨基硅烷系气体等包含Si、C及N的原料作为第一原料的情况下,在步骤A中,也可以不使用第一反应体,而仅使用第一原料来作为第一反应物。即,在步骤A中,也可以在第一温度下对在表面设有凹部且含O膜露出的基板供给第一原料,而不供给第一反应体。此时,只是单独供给第一原料作为反应性物质即可,也可以同时供给非活性气体。供给第一原料时的处理顺序、处理条件例如能够设为与上述的方式的步骤A1相同。即使在该情况下,通过进行步骤A,也能够基板的表面上形成非流动性膜,可得到与上述方式同样的效果。

[0207] 此外,在该情况下,如果在向基板的表面上的第一原料的吸附产生自限的条件下对基板供给第一原料,则第一原料的分子的分子构造的一部分吸附(化学吸附)于含O膜的表面,通过进行步骤A,在基板的表面上形成一个单层的厚度的包含Si、C及N的非流动性膜。另外,在该情况下,如果在向基板的表面上的第一原料的吸附不产生自限的条件下对基板供给第一原料,则第一原料分解,通过进行步骤A,在基板的表面上形成超过一个单层的厚度的包含Si、C及N的非流动性膜。

[0208] 另外,例如,作为反应体(第一反应体、第二反应体、第三反应体),除了上述的含N及H气体、或含C、N及H气体,还能够使用乙烯(C₂H₄)气体、乙炔(C₂H₂)气体、丙烯(C₃H₆)气体等含C及H气体、乙硼烷(B₂H₆)气体、三氯硼烷(BCl₃)气体等含硼(B)及H气体等,也可以使用这些反应体,通过上述的处理顺序,在基板上除了SiN膜、SiCN膜,还形成碳化硅膜(SiC膜)、硼氮化硅膜(SiBN膜)、硼碳氮化硅膜(SiBCN膜)等包含Si的不含O膜。供给原料、反应体时的处理顺序、处理条件例如能够与上述的方式的各步骤中同样。另外,在这些情况下,也可以使非流动性膜和流动性膜的膜种类不同。例如,在形成SiN膜或SiCN膜等作为流动性膜的情况下,也可以除了SiN膜或SiCN膜,还形成SiC膜、SiBN膜、SiBCN膜等作为非流动性膜。即使在这些情况下,也可以得到与上述方式相同的效果。

[0209] 另外,例如,在使用含有铝(Al)、钛(Ti)、铪(Hf)、锆(Zr)、钽(Ta)、钼(Mo)、钨(W)等金属元素的原料气体作为原料(第一原料、第二原料)并通过上述的处理顺序在基板上形成氮化铝膜(AlN膜)、氮化钛膜(TiN膜)、氮化铪膜(HfN膜)、氮化锆膜(ZrN膜)、氮化钽膜(TaN膜)、氮化钼膜(MoN)、氮化钨膜(WN)、碳氮化铝膜(AlCN膜)、碳氮化钛膜(TiCN膜)、碳氮化铪

膜(HfCN膜)、碳氮化锆膜(ZrCN膜)、碳氮化钽膜(TaCN膜)、碳氮化钼膜(MoCN)、碳氮化钨膜(WCN)、氮化钛铝膜(TiAlN膜)、碳氮化钛铝膜(TiAlCN膜)、碳化钛铝膜(TiAlC膜)等包含金属元素的膜的情况下,也能够应用本公开。供给原料、反应体时的处理顺序、处理条件例如能够与上述的方式的各步骤中相同。另外,在这些情况下,也可以使非流动性膜和流动性膜的膜种类不同。例如,在形成SiN膜或SiCN膜等作为流动性膜的情况下,也可以形成AlN膜、TiN膜、HfN膜、ZrN膜、TaCN膜、MoCN、WN、AlCN膜、TiCN膜、HfCN膜、ZrCN膜、TaCN膜、MoCN、WCN、TiAlN膜、TiAlCN膜、TiAlC膜等作为非流动性膜。即使在这些情况下,也可得到与上述方式相同的效果。

[0210] 另外,例如,在PT中,对基板也可以供给氢(H₂)气体等含H的气体,也可以供给NH₃气体等含N气体、即含N及H气体,也可以供给H₂O气体等含O气体、即含O及H气体。此外,也可以供给O₂气体作为含O气体。即,在PT中,也可以对基板供给含N气体、含H气体、含N及H气体、含O气体、含O及H气体中的至少任一种。

[0211] 作为在PT中供给含H气体时的处理条件,示例以下条件:

[0212] 含H气体供给流量:0.01~3slm;

[0213] 处理压力:10~1000Pa,优选200~800Pa。

[0214] 其它处理条件能够设为与上述的步骤C中的处理条件相同。

[0215] 作为在PT中供给含N及H气体时的处理条件,示例以下条件:

[0216] 含有N及H的气体供给流量:10~10000sccm;

[0217] 处理压力:10~6000Pa,优选200~2000Pa。

[0218] 其它处理条件能够设为与上述的步骤C中的处理条件相同。

[0219] 作为在PT中供给含O气体时的处理条件,示例以下条件:

[0220] 含O气体供给流量:10~10000sccm;

[0221] 处理压力:10~90000Pa,优选20000~80000Pa。

[0222] 其它处理条件能够设为与上述的步骤C中的处理条件相同。

[0223] 即使在这些情况下,也可得到与上述的第一方式相同的效果。此外,相比在非活性气体气氛下进行PT的情况,在含H气体气氛下进行PT的情况、在含N及H气体气氛下进行PT的情况更能够提高含低聚物层的流动性,提高形成于凹部内的膜的埋入特性。另外,相比在非活性气体气氛下进行PT的情况,在含H气体气氛下进行PT的情况、在含N及H气体气氛下进行PT的情况更能够降低形成于凹部内的膜的杂质浓度,提高膜密度,提高湿式蚀刻耐性。此外,在含N及H气体气氛下进行PT的情况比在含H气体气氛下进行PT的情况能够提高这些效果。另外,在含O气体气氛下进行PT的情况下,能够使将含低聚物层改性而成的膜含有O,能够使该膜为含有Si、O、C、以及N的膜即氧氮碳化硅膜(SiOCN膜)。

[0224] 另外,例如,在基板的表面露出的含O膜不限于SiO膜,即使在为氮氧化硅膜(SiON膜)、氮化硅膜(Si₃N₄膜)、氧氮化硅膜(SiOCN膜)的情况下,也能够应用本公开。即,在露出于基板的表面的含O膜的表面存在OH终端的情况下,能够应用本公开,且可得到与上述的方式相同的效果。

[0225] 至此对以埋入在基板的表面所形成的凹部内的方式形成SiN膜、SiCN膜、SiOCN膜等的例子进行了说明,但本公开不限于这些例子。即,也可以通过将第一反应物、第二反应物、在PT中所使用的气体任意地组合,以埋入形成于基板的表面的凹部内的方式形成SiO

膜、SiO₂膜、Si膜等膜。即使在这些情况下,也能够得到与上述的方式的效果相同的效果。

[0226] 此外,本公开例如能够适合地应用于形成STI(Shallow Trench Isolation)、PMD(Pre-Metal dielectric)、IMD(Inter-metal dielectric)、ILD(Inter-layer dielectric)、Gate Cut fill等的情况。

[0227] 基板处理所使用的配方优选根据处理内容独立准备,经由电通信线路或外部存储装置123储存于存储装置121c内。并且,优选在开始处理时,CPU121a从储存于存储装置121c内的多个配方中根据基板处理的内容适当选择合适的配方。由此,能够用一台基板处理装置再现性良好地形成各种膜种类、组成比、膜质、膜厚的膜。另外,能够降低操作员的负担,能够一边避免操作失误,一边迅速开始处理。

[0228] 上述的配方不限于新制作的情况,例如也可以通过变更已安装于基板处理装置的原有的配方来准备。在变更配方的情况下,也可以将变更后的配方经由电通信线路或存储有该配方的存储介质安装于基板处理装置。另外,也可以操作原有的基板处理装置所具备的输入输出装置122,直接变更已安装于基板处理装置的原有的配方。

[0229] 在上述的方式中,对使用一次处理多片基板的批次式的基板处理装置形成膜的例子进行了说明。本公开不限于上述的方式,例如在使用一次处理一张或数张基板的单片式的基板处理装置形成膜的情况下,也能够合适地应用。另外,在上述的方式中,对使用具有热壁型的处理炉的基板处理装置形成膜的例子进行了说明。本公开不限于上述的方式,在具有冷壁型的处理炉的基板处理装置形成膜的情况下,也能够合适地应用。

[0230] 即使在使用这些基板处理装置的情况下,也能够通过与上述的方式或变形例同样的顺序、处理条件进行成膜,可得到与上述的方式或变形例同样的效果。

[0231] 另外,上述的方式或变形例等能够适当地组合使用。此时的处理顺序、处理条件例如能够设为与上述的方式或变形例的处理顺序、处理条件相同。

[0232] 实施例

[0233] 作为实施例,使用图1所示的基板处理装置,按照第一方式的处理顺序(非流动性膜形成、流动性膜形成、后处理)对在表面设有凹部且含O膜露出的晶圆进行了成膜处理。各步骤中的处理条件为第一方式的处理顺序的各步骤中的处理条件范围内的预定的条件。

[0234] 作为比较例,使用图1所示的基板处理装置,进行第一方式的处理顺序中的流动性膜形成、后处理,由此对在表面设有凹部且含O膜露出的晶圆进行成膜处理。各步骤中的处理条件与实施例的各步骤中的处理条件相同。

[0235] 然后,观察实施例及比较例中的成膜处理后的晶圆的表面,并确认有无异常生长的产生。图7、图8(a)、图8(b)表示其结果。如图7、图8(a)所示,在形成流动性膜前形成了非流动性膜的实施例中,未确认到流动性膜的异常生长的产生。与之相对,如图7、图8(b)所示,在形成流动性膜前未形成非流动性膜的比较例中,确认到流动性膜的异常生长的产生。

[0236] 符号说明

[0237] 200—晶圆(基板),201—处理室。

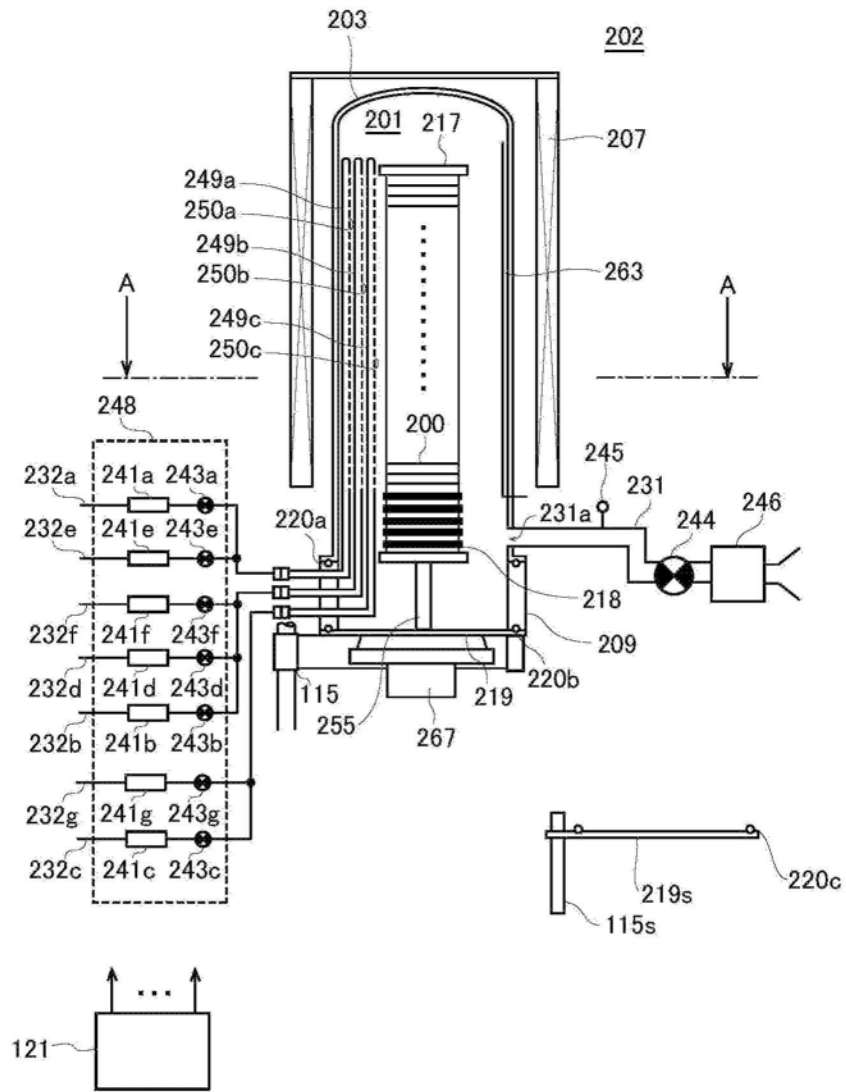


图1

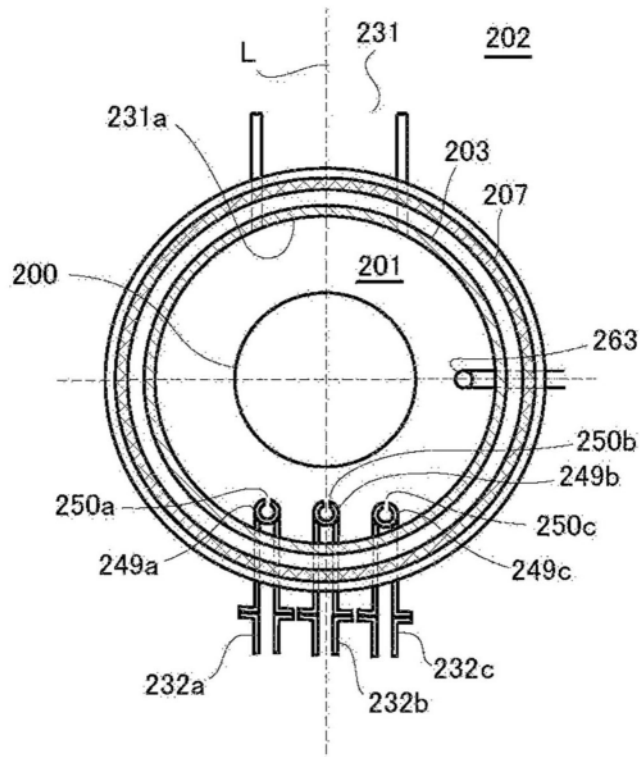


图2

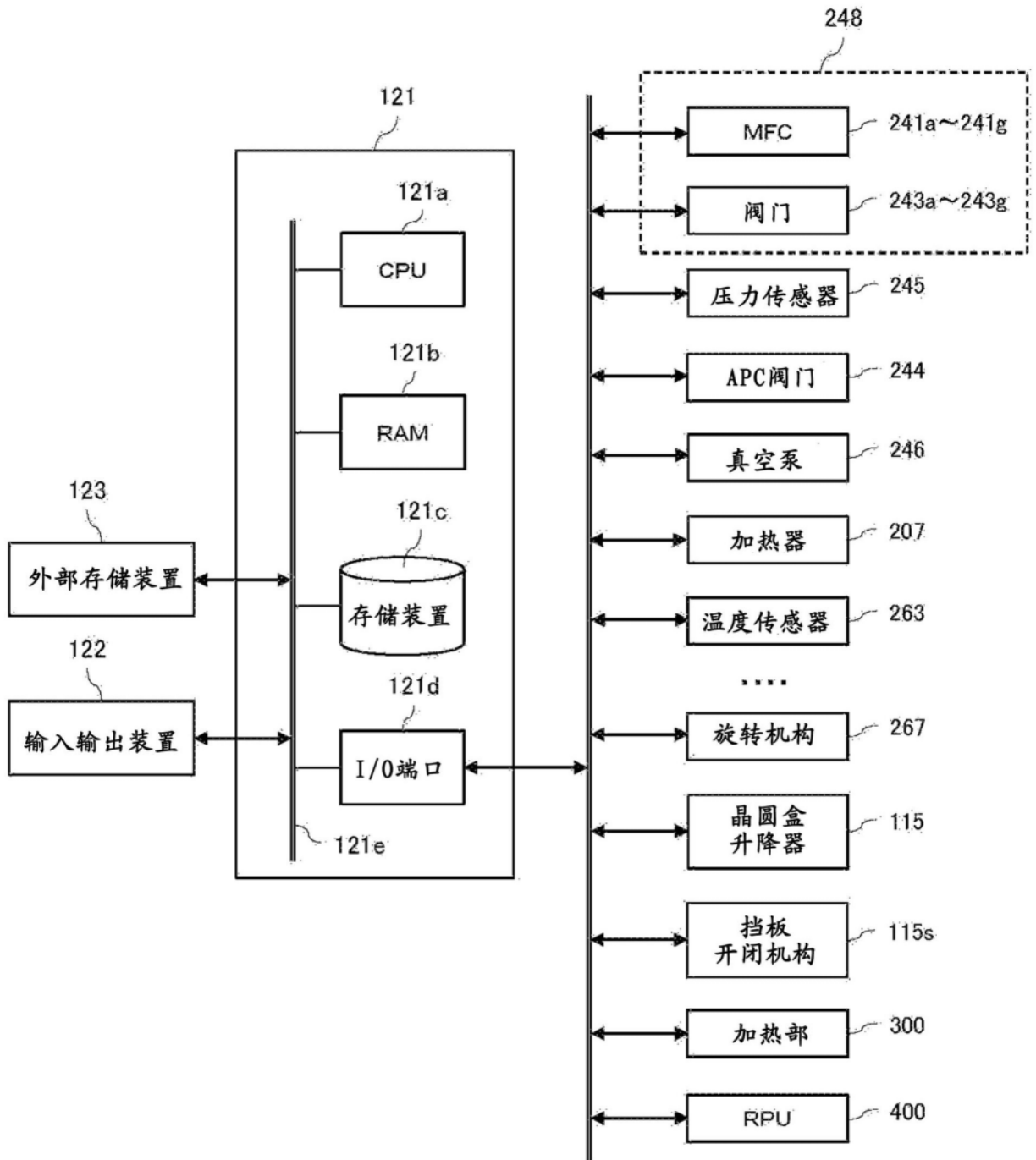


图3

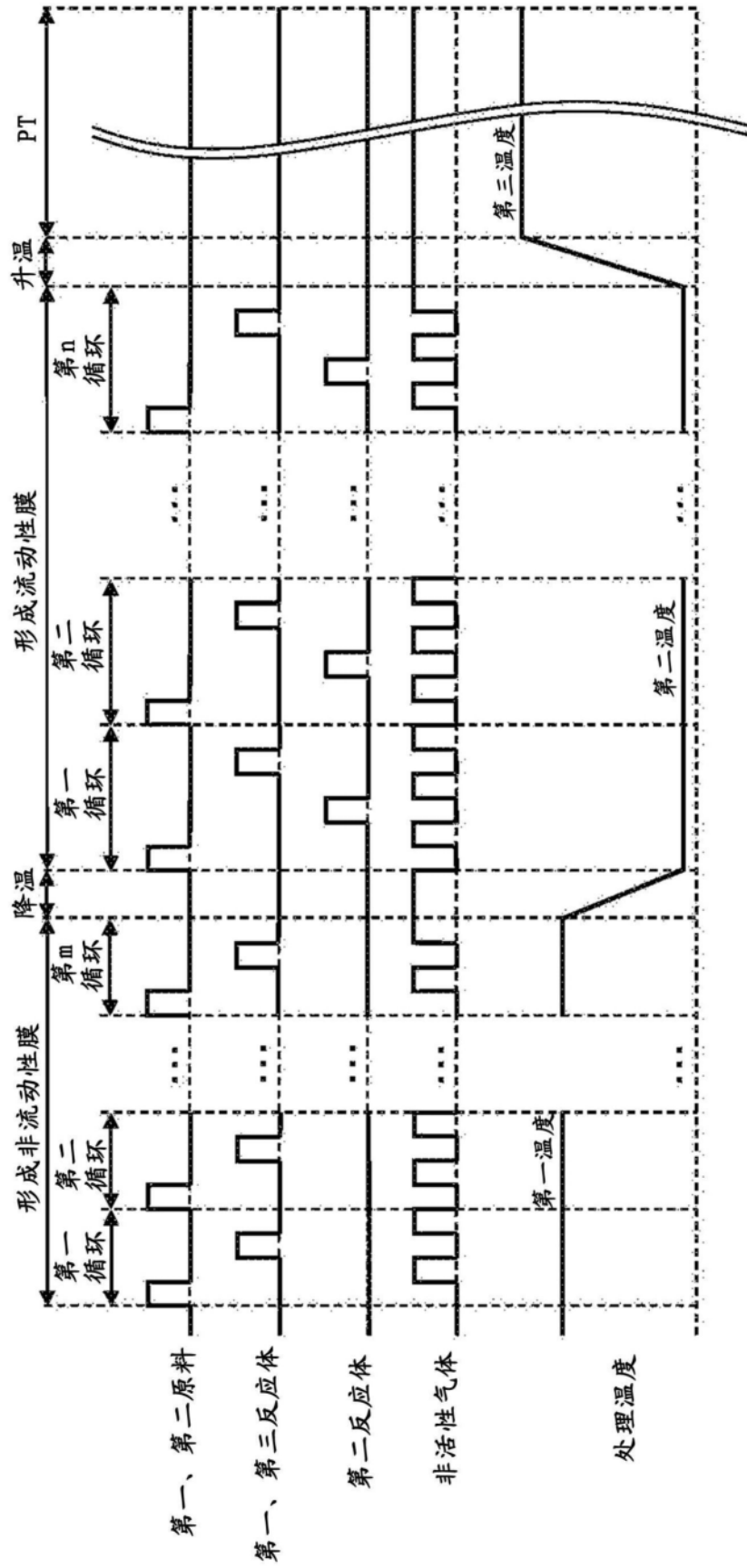


图4

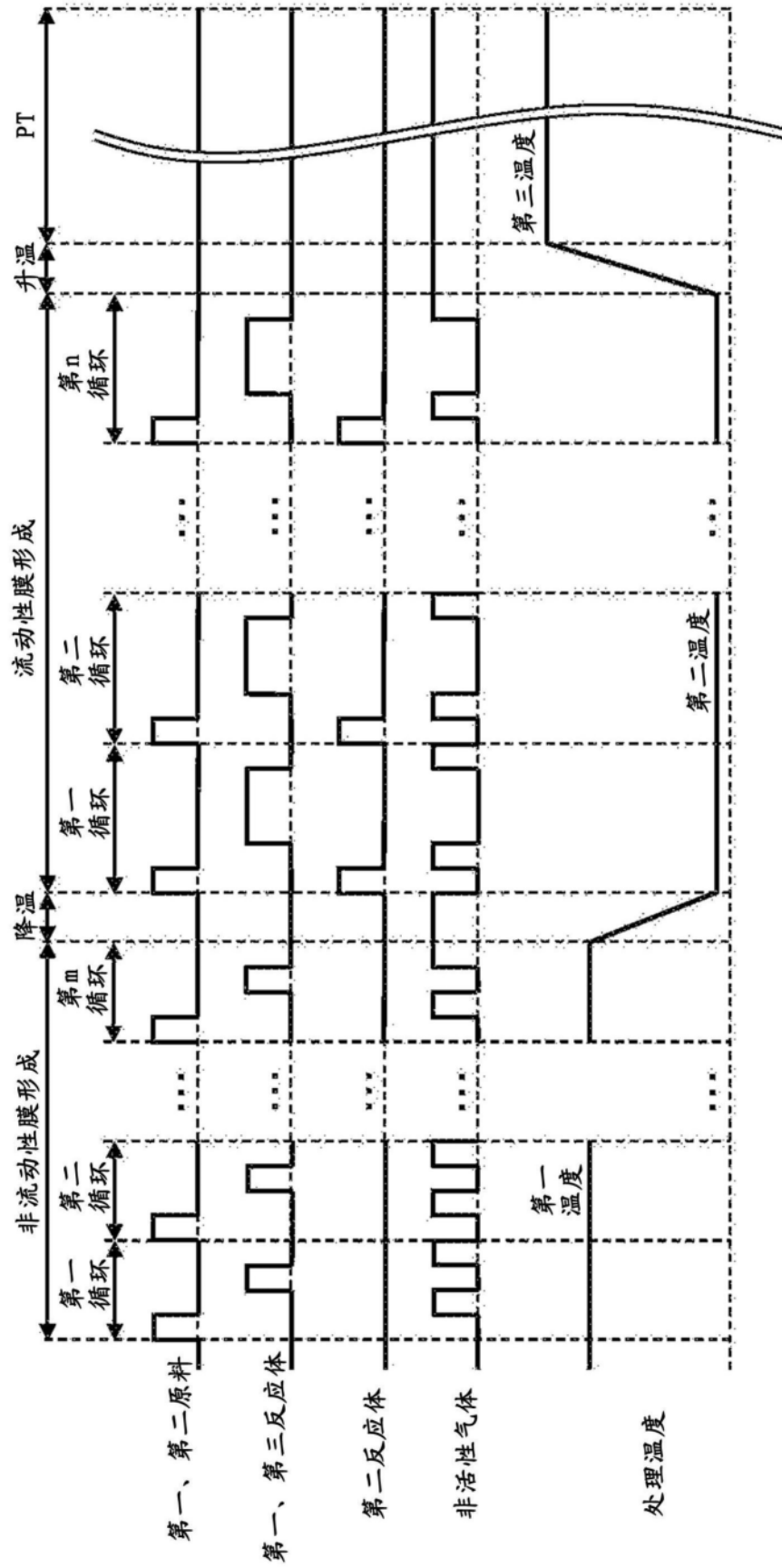


图5

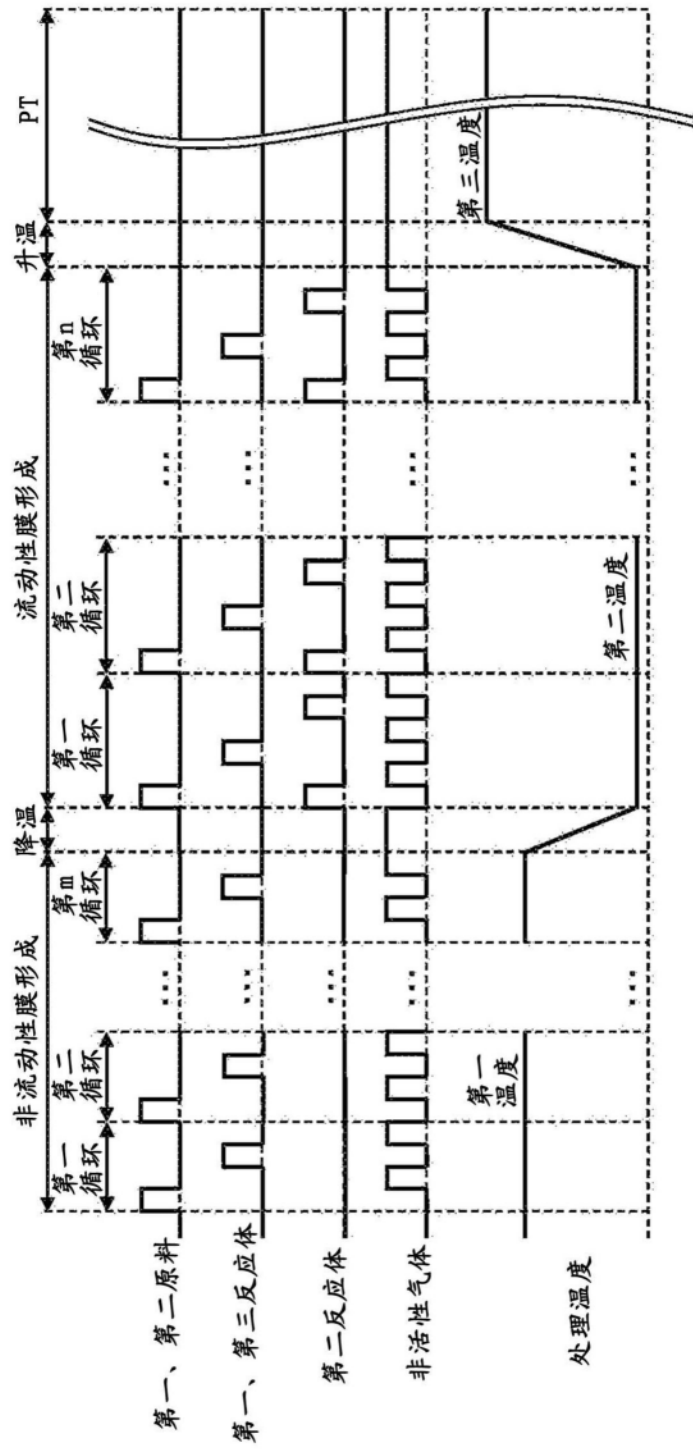


图6

	非流动性膜	异常生长的产生
实施例	有	无
比较例	无	有

图7

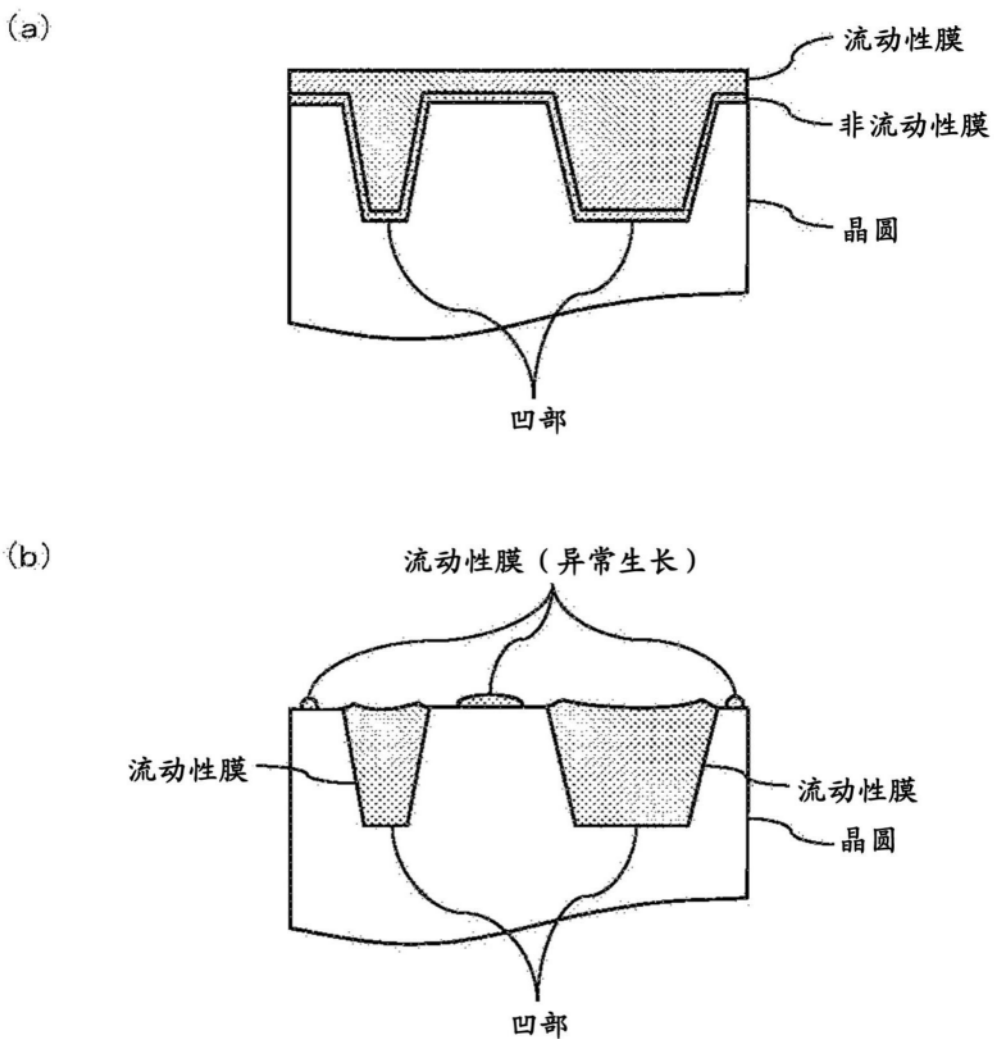


图8