

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6086934号
(P6086934)

(45) 発行日 平成29年3月1日 (2017.3.1)

(24) 登録日 平成29年2月10日 (2017.2.10)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 21/318 (2006.01)

H O 1 L 21/318

B

H O 1 L 21/31 (2006.01)

H O 1 L 21/318

C

C 2 3 C 16/42 (2006.01)

H O 1 L 21/31

B

H O 1 L 21/31

C

C 2 3 C 16/42

請求項の数 16 (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願2015-5042 (P2015-5042)
 (22) 出願日 平成27年1月14日 (2015.1.14)
 (65) 公開番号 特開2016-131210 (P2016-131210A)
 (43) 公開日 平成28年7月21日 (2016.7.21)
 審査請求日 平成27年9月17日 (2015.9.17)

(73) 特許権者 000001122
 株式会社日立国際電気
 東京都港区西新橋二丁目15番12号
 (74) 代理人 100145872
 弁理士 福岡 昌浩
 (74) 代理人 100091362
 弁理士 阿仁屋 節雄
 (72) 発明者 橋本 良和
 富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株
 式会社日立国際電気内
 (72) 発明者 ▲ひろせ▼ 義朗
 富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株
 式会社日立国際電気内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体装置の製造方法、基板処理装置およびプログラム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

表面に酸素含有膜が形成された基板に対して第1の原料と第1の窒化剤とを供給して、
 前記酸素含有膜上に酸素を含む窒化膜である初期膜を形成する工程と、

前記初期膜をプラズマ窒化することで、前記初期膜を第1の窒化膜へ改質する工程と、
 前記基板に対して第2の原料と第2の窒化剤とを供給して、前記第1の窒化膜上に、
 前記第1の窒化膜の厚さ以上の厚さを有する第2の窒化膜を形成する工程と、
 を有する半導体装置の製造方法。

【請求項 2】

前記第1の窒化膜は、前記初期膜よりも S i - N 結合を多く含む酸素非含有の窒化膜で
 ある請求項 1 に記載の半導体装置の製造方法。

10

【請求項 3】

前記第1の窒化膜は、前記酸素含有膜から前記第2の窒化膜へと向かう酸素の拡散をブ
 ロックする膜である請求項 1 または 2 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 4】

前記第2の窒化膜は、前記第1の窒化膜よりも、厚くなるように形成される請求項 1 ~
 3 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 5】

前記初期膜を形成する工程では、前記基板に対して前記第1の原料を供給する工程と、
 前記基板に対して前記第1の窒化剤を供給する工程と、を非同時に行う第1のサイクルを

20

第 1 の所定回数行う請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 6】

前記第 2 の窒化膜を形成する工程では、前記基板に対して前記第 2 の原料を供給する工程と、前記基板に対して前記第 2 の窒化剤を供給する工程と、を非同時に行う第 2 のサイクルを第 2 の所定回数行う請求項 5 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 7】

前記第 2 の所定回数を、前記第 1 の所定回数よりも多くする請求項 6 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 8】

前記初期膜の厚さを、0.8 nm 以上 1.5 nm 以下とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

10

【請求項 9】

前記初期膜の厚さを、1.0 nm 以上 1.2 nm 以下とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 10】

前記第 2 の窒化膜の表面をプラズマ窒化する工程をさらに有する請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 11】

前記第 2 の窒化膜の表面をプラズマ窒化させた後、前記基板を大気中に曝露する工程をさらに有する請求項 10 に記載の半導体装置の製造方法。

20

【請求項 12】

プラズマ窒化された前記第 2 の窒化膜の表面は、大気中から前記第 2 の窒化膜へと向かう酸素の拡散をブロックする層である請求項 10 または 11 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 13】

前記初期膜を形成する工程と、前記初期膜を前記第 1 の窒化層へ改質する工程と、を 1 セットとしてこのセットを所定回数繰り返した後、前記第 2 の窒化膜を形成する工程を行う請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 14】

前記初期膜を形成する前に、前記酸素含有膜の表面をプラズマ窒化する工程をさらに有する請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

30

【請求項 15】

基板を収容する処理室と、
前記処理室内の基板に対して第 1 の原料、第 2 の原料を供給する原料供給系と、
前記処理室内の基板に対して第 1 の窒化剤、第 2 の窒化剤を供給する窒化剤供給系と、
前記第 1 の窒化剤または前記第 2 の窒化剤をプラズマ励起させるプラズマ励起部と、
前記処理室内に、表面に酸素含有膜が形成された基板を収容した状態で、前記基板に対して前記第 1 の原料と前記第 1 の窒化剤とを供給して、前記酸素含有膜上に酸素を含む窒化膜である初期膜を形成する処理と、プラズマ励起させた前記第 1 の窒化剤または前記第 2 の窒化剤を前記基板に対して供給し、前記初期膜をプラズマ窒化することで、前記初期膜を第 1 の窒化膜へ改質する処理と、前記基板に対して前記第 2 の原料と前記第 2 の窒化剤とを供給して、前記第 1 の窒化膜上に、前記第 1 の窒化膜の厚さ以上の厚さを有する第 2 の窒化膜を形成する処理と、を行わせるように、前記原料供給系、前記窒化剤供給系、および前記プラズマ励起部を制御するよう構成される制御部と、
を有する基板処理装置。

40

【請求項 16】

基板処理装置の処理室内において、表面に酸素含有膜が形成された基板に対して第 1 の原料と第 1 の窒化剤とを供給して、前記酸素含有膜上に酸素を含む窒化膜である初期膜を形成する手順と、

前記処理室内において、前記初期膜をプラズマ窒化することで、前記初期膜を第 1 の窒

50

化膜へ改質する手順と、

前記処理室内において、前記基板に対して第２の原料と第２の窒化剤とを供給して、前記第１の窒化膜上に、前記第１の窒化膜の厚さ以上の厚さを有する第２の窒化膜を形成する手順と、

をコンピュータによって前記基板処理装置に実行させるプログラム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、半導体装置の製造方法、基板処理装置およびプログラムに関する。

【背景技術】

10

【０００２】

半導体装置（デバイス）の製造工程の一工程として、加熱された基板に対して原料と窒化剤とを供給することで、基板上に窒化膜を形成する成膜処理が行われることがある。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００３】

本発明の目的は、基板上に形成する窒化膜の組成の制御性や膜質等を向上させることが可能な技術を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【０００４】

20

本発明の一態様によれば、

表面に酸素含有膜が形成された基板に対して第１の原料と第１の窒化剤とを供給して、前記酸素含有膜上に初期膜を形成する工程と、

前記初期膜をプラズマ窒化することで、前記初期膜を第１の窒化膜へ改質する工程と、

前記基板に対して第２の原料と第２の窒化剤とを供給して、前記第１の窒化膜上に第２の窒化膜を形成する工程と、

を有する半導体装置の製造方法が提供される。

【発明の効果】

【０００５】

本発明によれば、基板上に形成する窒化膜の組成の制御性や膜質等を向上させることが可能となる。

30

【図面の簡単な説明】

【０００６】

【図１】本発明の一実施形態で好適に用いられる基板処理装置の縦型処理炉の概略構成図であり、処理炉部分を縦断面図で示す図である。

【図２】本発明の一実施形態で好適に用いられる基板処理装置の縦型処理炉の概略構成図であり、処理炉部分を図１のＡ－Ａ線断面図で示す図である。

【図３】本発明の一実施形態で好適に用いられる基板処理装置のコントローラの概略構成図であり、コントローラの制御系をブロック図で示す図である。

【図４】本発明の一実施形態の成膜シーケンスにおけるガス供給およびプラズマパワー供給のタイミングを示す図である。

40

【図５】本発明の一実施形態の成膜シーケンスにおけるガス供給およびプラズマパワー供給のタイミングの変形例１を示す図である。

【図６】本発明の一実施形態の成膜シーケンスにおけるガス供給およびプラズマパワー供給のタイミングの変形例２を示す図である。

【図７】本発明の一実施形態の成膜シーケンスにおけるガス供給およびプラズマパワー供給のタイミングの変形例３を示す図である。

【図８】（ａ）は窒化膜の成膜中に界面遷移層が形成される様子を、（ｂ）は窒化膜の大部分が界面遷移層で占められた様子をそれぞれ示す図である。

【図９】（ａ）は窒化膜の成膜後に表面遷移層が形成される様子を、（ｂ）は窒化膜の大

50

部分が表面遷移層で占められた様子をそれぞれ示す図である。

【図 1 0】(a) は酸素含有膜上に初期膜を形成した状態を、(b) は初期膜を第 1 の窒化膜へ改質した状態を、(c) は第 1 の窒化膜上に第 2 の窒化膜を形成した状態をそれぞれ示す図である。

【図 1 1】(a) は酸素含有膜上に初期膜を形成した状態を、(b) は初期膜を第 1 の窒化膜へ改質した状態を、(c) は第 1 の窒化膜上に第 2 の窒化膜を形成した状態を、(d) は第 2 の窒化膜の表面を改質した状態をそれぞれ示す図である。

【図 1 2】(a) は酸素含有膜の表面を改質した状態を、(b) は酸素含有膜上に初期膜を形成した状態を、(c) は初期膜を第 1 の窒化膜へ改質した状態を、(d) は第 1 の窒化膜上に第 2 の窒化膜を形成した状態をそれぞれ示す図である。

10

【図 1 3】(a) は酸素含有膜の表面を改質した状態を、(b) は酸素含有膜上に初期膜を形成した状態を、(c) は初期膜を第 1 の窒化膜へ改質した状態を、(d) は第 1 の窒化膜上に第 2 の窒化膜を形成した状態を、(e) は第 2 の窒化膜を改質した状態をそれぞれ示す図である。

【図 1 4】酸素含有膜上に形成した窒化膜のエッチング耐性の評価結果を示す図である。

【図 1 5】(a) は本発明の他の実施形態で好適に用いられる基板処理装置の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り、(b) は本発明の他の実施形態で好適に用いられる基板処理装置の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。

【発明を実施するための形態】

20

【 0 0 0 7 】

加熱された基板に対して原料と窒化剤とを供給して基板上に窒化膜を形成する成膜処理を行う際、基板の表面に酸素 (O) 含有膜が形成されていると、成膜処理の進行中に、窒化膜のうちその下層部分、すなわち、O 含有膜との界面付近に、O 含有膜に含まれていた O が取り込まれる (拡散する) ことがある。図 8 (a) は、表面にシリコン酸化膜 (S i O 膜) が形成された基板上にシリコン窒化膜 (S i N 膜) を形成する際、膜の下層に O が取り込まれる様子を示す図である。図 8 (a) は、便宜上、基板上に形成された S i O 膜よりも上の部分を抜き出して示している。この点は、図 8 (b)、図 9 (a)、図 9 (b)、図 1 0 (a) ~ 図 1 0 (c)、図 1 1 (a) ~ 図 1 1 (d)、図 1 2 (a) ~ 図 1 2 (d)、図 1 3 (a) ~ 図 1 3 (e) でも同様である。O を含むこととなった窒化層 (酸素窒化層) は、基板上に形成しようとする膜 (O 非含有の窒化膜) とは組成が異なる層であり、基板上に形成された膜のフッ化水素 (H F) に対する耐性等を低下させる要因となり得る。そのため、O を含むこととなった窒化層を、劣化層 (界面劣化層) もしくは遷移層 (界面遷移層) とも称する。界面遷移層は、成膜処理が完了した後の常温下では形成されにくい、窒化膜の成膜温度等の高温下では形成されることがある。

30

【 0 0 0 8 】

O の取り込みが生じる範囲、すなわち、界面遷移層の厚さは 3 0 程度である。そのため、O 含有膜上に形成する窒化膜の膜厚を 3 0 程度とすると、基板上に形成された膜の大部分が界面遷移層で占められたり、膜全体が O を含む窒化膜となったりすることがある。図 8 (b) は、窒化膜の大部分が界面遷移層で占められた様子を示す図である。このように、界面遷移層の占める割合の大きな窒化膜は、O 非含有の窒化膜と比べ、H F に対する耐性等が大きく低下してしまう場合がある。

40

【 0 0 0 9 】

なお、上述の課題は、昨今の微細化の進展の中で、発明者らの鋭意研究により初めて明らかとなった新規課題である。発明者らは、上述の課題を解決すべく鋭意研究を行った結果、O 含有膜上への初期膜の形成と、この初期膜をプラズマ窒化することによる初期膜の改質と、改質された初期膜上への窒化膜の形成と、を行うことにより、上述の課題を解決可能であるとの知見を得た。本発明は、この知見に基づいてなされたものである。

【 0 0 1 0 】

< 本発明の一実施形態 >

50

以下、上述の知見に基づく本発明の一実施形態について、図面を用いて説明する。

【0011】

(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、保持板としてのヒータベース(図示せず)に支持されることにより垂直に据え付けられている。ヒータ207は、後述するようにガスを熱で活性化(励起)させる活性化機構(励起部)としても機能する。

【0012】

ヒータ207の内側には、ヒータ207と同心円状に反応容器(処理容器)を構成する反応管203が配設されている。反応管203は、例えば石英(SiO_2)または炭化シリコン(SiC)等の耐熱性材料からなり、上端が閉塞し下端が開口した円筒形状に形成されている。反応管203の筒中空部には、処理室201が形成されている。処理室201は、基板としてのウエハ200を後述するポート217によって水平姿勢で垂直方向に多段に整列した状態で収容可能に構成されている。

【0013】

処理室201内には、ノズル249a, 249bが、反応管203の下部側壁を貫通するように設けられている。ノズル249a, 249bは、例えば石英または SiC 等の耐熱性材料からなる。ノズル249a, 249bには、ガス供給管232a, 232bがそれぞれ接続されている。このように、反応管203には、2本のノズル249a, 249bと、2本のガス供給管232a, 232bとが設けられており、処理室201内へ複数種類のガスを供給することが可能となっている。

【0014】

但し、本実施形態の処理炉202は上述の形態に限定されない。例えば、反応管203の下方に、反応管203を支持する金属製のマニホールドを設け、各ノズルを、マニホールドの側壁を貫通するように設けてもよい。この場合、マニホールドに、後述する排気管231をさらに設けてもよい。この場合であっても、排気管231を、マニホールドではなく、反応管203の下部に設けてもよい。このように、処理炉202の炉口部を金属製とし、この金属製の炉口部にノズル等を取り付けてもよい。

【0015】

ガス供給管232a, 232bには、上流方向から順に、流量制御器(流量制御部)であるマスフローコントローラ(MFC)241a, 241bおよび開閉弁であるバルブ243a, 243bがそれぞれ設けられている。ガス供給管232a, 232bのバルブ243a, 243bよりも下流側には、不活性ガスを供給するガス供給管232c, 232dがそれぞれ接続されている。ガス供給管232c, 232dには、上流方向から順に、流量制御器(流量制御部)であるMFC241c, 241dおよび開閉弁であるバルブ243c, 243dがそれぞれ設けられている。

【0016】

ガス供給管232aの先端部には、ノズル249aが接続されている。ノズル249aは、図2に示すように、反応管203の内壁とウエハ200との間における円環状の空間に、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設けられている。すなわち、ノズル249a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設けられている。すなわち、ノズル249aは、処理室201内へ搬入された各ウエハ200の端部(周縁部)の側方にウエハ200の表面(平坦面)と垂直に設けられている。ノズル249aは、L字型のロングノズルとして構成されており、その水平部は反応管203の下部側壁を貫通するように設けられており、その垂直部は少なくともウエハ配列領域の一端側から他端側に向かって立ち上がるように設けられている。ノズル249aの側面には、ガスを供給するガス供給孔250aが設けられている。ガス供給孔250aは、反応管203の中心を向くように開口しており、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は、反応管203の下部から

上部にわたって複数設けられ、それぞれが同一の開口面積を有し、更に同じ開口ピッチで設けられている。

【 0 0 1 7 】

ガス供給管 2 3 2 b の先端部には、ノズル 2 4 9 b が接続されている。ノズル 2 4 9 b は、バッファ室 2 3 7 内に設けられている。バッファ室 2 3 7 は、ガス分散空間としても機能する。バッファ室 2 3 7 は、反応管 2 0 3 の内壁とウエハ 2 0 0 との間における円環状の空間に、また、反応管 2 0 3 内壁の下部より上部にわたる部分に、ウエハ 2 0 0 の配列方向に沿って設けられている。すなわち、バッファ室 2 3 7 は、ウエハ配列領域の側方の、ウエハ配列領域を水平に取り囲む領域に、ウエハ配列領域に沿うように設けられている。すなわち、バッファ室 2 3 7 は、処理室 2 0 1 内へ搬入されたウエハ 2 0 0 の端部の側方に設けられている。バッファ室 2 3 7 のウエハ 2 0 0 と隣接する壁の端部には、ガスを供給するガス供給孔 2 5 0 c が設けられている。ガス供給孔 2 5 0 c は、反応管 2 0 3 の中心を向くように開口しており、ウエハ 2 0 0 に向けてガスを供給することが可能となっている。ガス供給孔 2 5 0 c は、反応管 2 0 3 の下部から上部にわたって複数設けられ、それぞれが同一の開口面積を有し、更に同じ開口ピッチで設けられている。

10

【 0 0 1 8 】

ノズル 2 4 9 b は、バッファ室 2 3 7 のガス供給孔 2 5 0 c が設けられた端部と反対側の端部に、反応管 2 0 3 の内壁の下部より上部に沿って、ウエハ 2 0 0 の配列方向上方に向かって立ち上がるように設けられている。すなわち、ノズル 2 4 9 b は、ウエハ 2 0 0 が配列されるウエハ配列領域の側方の、ウエハ配列領域を水平に取り囲む領域に、ウエハ配列領域に沿うように設けられている。すなわち、ノズル 2 4 9 b は、処理室 2 0 1 内へ搬入されたウエハ 2 0 0 の端部の側方にウエハ 2 0 0 の表面と垂直に設けられている。ノズル 2 4 9 b は L 字型のロングノズルとして構成されており、その水平部は反応管 2 0 3 の下部側壁を貫通するように設けられており、その垂直部は少なくともウエハ配列領域の一端側から他端側に向かって立ち上がるように設けられている。ノズル 2 4 9 b の側面には、ガスを供給するガス供給孔 2 5 0 b が設けられている。ガス供給孔 2 5 0 b は、バッファ室 2 3 7 の中心を向くように開口している。ガス供給孔 2 5 0 b は、ガス供給孔 2 5 0 c と同様に、反応管 2 0 3 の下部から上部にわたって複数設けられている。バッファ室 2 3 7 内と処理室 2 0 1 内との差圧が小さい場合、複数のガス供給孔 2 5 0 b の開口面積および開口ピッチを、上流側（下部）から下流側（上部）にわたりそれぞれ同一にするとよい。また、バッファ室 2 3 7 内と処理室 2 0 1 内との差圧が大きい場合、ガス供給孔 2 5 0 b の開口面積を上流側から下流側に向かって徐々に大きくしたり、ガス供給孔 2 5 0 b の開口ピッチを上流側から下流側に向かって徐々に小さくしたりするとよい。

20

30

【 0 0 1 9 】

ガス供給孔 2 5 0 b のそれぞれの開口面積や開口ピッチを、上流側から下流側にかけて上述のように調節することで、ガス供給孔 2 5 0 b のそれぞれから、流速の差はあるものの、流量がほぼ同量であるガスを噴出させることが可能となる。そして、これら複数のガス供給孔 2 5 0 b のそれぞれから噴出するガスを、一旦、バッファ室 2 3 7 内に導入することで、バッファ室 2 3 7 内においてガスの流速差の均一化を行うことが可能となる。複数のガス供給孔 2 5 0 b のそれぞれよりバッファ室 2 3 7 内に噴出したガスは、バッファ室 2 3 7 内で各ガスの粒子速度が緩和された後、複数のガス供給孔 2 5 0 c より処理室 2 0 1 内へ噴出する。複数のガス供給孔 2 5 0 b のそれぞれよりバッファ室 2 3 7 内に噴出したガスは、ガス供給孔 2 5 0 c のそれぞれより処理室 2 0 1 内へ噴出する際には、均一な流量と流速とを有するガスとなる。

40

【 0 0 2 0 】

このように、本実施形態では、反応管 2 0 3 の側壁の内壁と、反応管 2 0 3 内に配列された複数枚のウエハ 2 0 0 の端部（周縁部）と、で定義される円環状の縦長の空間内、すなわち、円筒状の空間内に配置したノズル 2 4 9 a , 2 4 9 b およびバッファ室 2 3 7 を経由してガスを搬送している。そして、ノズル 2 4 9 a , 2 4 9 b およびバッファ室 2 3 7 にそれぞれ開口されたガス供給孔 2 5 0 a ~ 2 5 0 c から、ウエハ 2 0 0 の近傍で初め

50

て反応管 203 内にガスを噴出させている。そして、反応管 203 内におけるガスの主たる流れを、ウエハ 200 の表面と平行な方向、すなわち、水平方向としている。このような構成とすることで、各ウエハ 200 に均一にガスを供給でき、各ウエハ 200 に形成される薄膜の膜厚均一性を向上させることが可能となる。ウエハ 200 の表面上を流れたガス、すなわち、反応後の残ガスは、排気口、すなわち、後述する排気管 231 の方向に向かって流れる。但し、この残ガスの流れの方向は、排気口の位置によって適宜特定され、垂直方向に限ったものではない。

【0021】

ガス供給管 232 a からは、所定元素を有する原料ガス（第 1、第 2 の原料）として、例えば、所定元素としての Si およびハロゲン元素を含むハロシラン原料ガスが、MFC 241 a、バルブ 243 a、ノズル 249 a を介して処理室 201 内へ供給される。

10

【0022】

ハロシラン原料ガスとは、気体状態のハロシラン原料、例えば、常温常圧下で液体状態であるハロシラン原料を気化することで得られるガスや、常温常圧下で気体状態であるハロシラン原料等のことである。ハロシラン原料とは、ハロゲン基を有するシラン原料のことである。ハロゲン基には、クロロ基、フルオロ基、ブロモ基、ヨード基等が含まれる。すなわち、ハロゲン基には、塩素 (Cl)、フッ素 (F)、臭素 (Br)、ヨウ素 (I) 等のハロゲン元素が含まれる。ハロシラン原料は、ハロゲン化合物の一種ともいえる。本明細書において「原料」という言葉を用いた場合は、「液体状態である液体原料」を意味する場合、「気体状態である原料ガス」を意味する場合、または、その両方を意味する場合がある。

20

【0023】

ハロシラン原料ガスとしては、例えば、Si および Cl を含む原料ガス、すなわち、クロロシラン原料ガスを用いることができる。クロロシラン原料ガスとしては、例えば、ヘキサクロロジシラン (Si_2Cl_6 、略称: HCD S) ガスを用いることができる。HCD S のように常温常圧下で液体状態である液体原料を用いる場合は、液体状態の原料を気化器やバブラなどの気化システムにより気化して、原料ガス (HCD S ガス) として供給することとなる。

【0024】

ガス供給管 232 b からは、原料ガスとは化学構造 (分子構造) が異なる反応ガスとして、例えば、窒素 (N) 含有ガスが、MFC 241 b、バルブ 243 b、ノズル 249 b、バッファ室 237 を介して処理室 201 内へ供給される。N 含有ガスとしては、例えば、窒化水素系ガスを用いることができる。窒化水素系ガスは、N および H の 2 元素のみで構成される物質ともいえ、後述する成膜処理において、窒化剤 (第 1、第 2 の窒化剤)、すなわち、窒化ガス (N ソース) として作用する。窒化水素系ガスとしては、例えば、アンモニア (NH_3) ガスを用いることができる。

30

【0025】

ガス供給管 232 b からは、原料ガスとは化学構造が異なる反応ガスとして、例えば、炭素 (C) 含有ガスが、MFC 241 b、バルブ 243 b、ノズル 249 b、バッファ室 237 を介して処理室 201 内へ供給される。C 含有ガスとしては、例えば、炭化水素系ガスを用いることができる。炭化水素系ガスは、C および H の 2 元素のみで構成される物質ともいえ、後述する成膜処理において C ソースとして作用する。炭化水素系ガスとしては、例えば、プロピレン (C_3H_6) ガスを用いることができる。

40

【0026】

ガス供給管 232 b からは、原料ガスとは化学構造が異なる反応ガスとして、例えば、酸素 (O) 含有ガスが、MFC 241 b、バルブ 243 b、ノズル 249 b、バッファ室 237 を介して処理室 201 内へ供給される。O 含有ガスは、後述する成膜処理において、酸化剤、すなわち、酸化ガス (O ソース) として作用する。O 含有ガスとしては、例えば、酸素 (O_2) ガスを用いることができる。

【0027】

50

ガス供給管 232b からは、原料ガスとは化学構造が異なる反応ガスとして、例えば、硼素 (B) 含有ガスが、MFC 241b、バルブ 243b、ノズル 249b、バッファ室 237 を介して処理室 201 内へ供給される。B 含有ガスとしては、例えば、ボラン系ガスを用いることができる。

【0028】

ボラン系ガスとは、気体状態のボラン化合物、例えば、常温常圧下で液体状態であるボラン化合物を気化することで得られるガスや、常温常圧下で気体状態であるボラン化合物等のことである。ボラン化合物には、B とハロゲン元素とを含むハロボラン化合物、例えば、B および Cl を含むクロロボラン化合物が含まれる。また、ボラン化合物には、モノボラン (BH_3) やジボラン (B_2H_6) のようなボラン (硼化水素) や、ボランの H を他の元素等で置換した形のボラン化合物 (ボラン誘導体) が含まれる。ボラン系ガスは、後述する成膜処理において B ソースとして作用する。ボラン系ガスとしては、例えば、トリクロロボラン (BCl_3) ガスを用いることができる。

10

【0029】

ガス供給管 232c, 232d からは、不活性ガスとして、例えば、窒素 (N_2) ガスが、それぞれ MFC 241c, 241d、バルブ 243c, 243d、ガス供給管 232a, 232b、ノズル 249a, 249b、バッファ室 237 を介して処理室 201 内へ供給される。

【0030】

ガス供給管 232a から原料ガスを供給する場合、主に、ガス供給管 232a、MFC 241a、バルブ 243a により、原料ガス供給系が構成される。ノズル 249a を原料ガス供給系に含めて考えてもよい。原料ガス供給系を原料供給系と称することもできる。ガス供給管 232a からハロシラン原料ガスを供給する場合、原料ガス供給系を、ハロシラン原料ガス供給系、或いは、ハロシラン原料供給系と称することもできる。

20

【0031】

ガス供給管 232b から N 含有ガスを供給する場合、主に、ガス供給管 232b、MFC 241b、バルブ 243b により、N 含有ガス供給系が構成される。ノズル 249b、バッファ室 237 を N 含有ガス供給系に含めて考えてもよい。N 含有ガス供給系を、窒化剤供給系、或いは、窒化ガス供給系と称することもできる。ガス供給管 232b から窒化水素系ガスを供給する場合、N 含有ガス供給系を、窒化水素系ガス供給系、窒化水素供給系と称することもできる。

30

【0032】

ガス供給管 232b から C 含有ガスを供給する場合、主に、ガス供給管 232b、MFC 241b、バルブ 243b により、C 含有ガス供給系が構成される。ノズル 249b、バッファ室 237 を C 含有ガス供給系に含めて考えてもよい。ガス供給管 232b から炭化水素系ガスを供給する場合、C 含有ガス供給系を、炭化水素系ガス供給系、或いは、炭化水素供給系と称することもできる。

【0033】

ガス供給管 232b から O 含有ガスを供給する場合、主に、ガス供給管 232b、MFC 241b、バルブ 243b により、O 含有ガス供給系が構成される。ノズル 249b、バッファ室 237 を O 含有ガス供給系に含めて考えてもよい。O 含有ガス供給系を、酸化剤供給系、或いは、酸化ガス供給系と称することもできる。

40

【0034】

ガス供給管 232b から B 含有ガスを供給する場合、主に、ガス供給管 232b、MFC 241b、バルブ 243b により、B 含有ガス供給系が構成される。ノズル 249b、バッファ室 237 を B 含有ガス供給系に含めて考えてもよい。ガス供給管 232b からボラン系ガスを供給する場合、B 含有ガス供給系を、ボラン系ガス供給系、ボラン化合物供給系、或いは、ボラン化合物ガス供給系と称することもできる。

【0035】

N 含有ガス供給系、C 含有ガス供給系、O 含有ガス供給系、B 含有ガス供給系のうち、

50

いずれか、或いは、全てのガス供給系を、反応ガス供給系、或いは、リアクタント供給系と称することもできる。また、原料ガス供給系、反応ガス供給系を総称して、成膜ガス供給系と称することもできる。

【0036】

また、主に、ガス供給管232c、232d、MFC241c、241d、バルブ243c、243dにより、不活性ガス供給系が構成される。不活性ガス供給系を、パージガス供給系、希釈ガス供給系、或いは、キャリアガス供給系と称することもできる。

【0037】

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

【0038】

電極保護管275は、棒状電極269、270のそれぞれをバッファ室237内の雰囲気と隔離した状態でバッファ室237内に挿入できる構造となっている。電極保護管275の内部のO濃度が外気(大気)のO濃度と同程度であると、電極保護管275内にそれぞれ挿入された棒状電極269、270は、ヒータ207による熱で酸化されてしまう。電極保護管275の内部にN₂ガス等の不活性ガスを充填しておくか、不活性ガスパージ機構を用いて電極保護管275の内部をN₂ガス等の不活性ガスでパージすることで、電極保護管275の内部のO濃度を低減させ、棒状電極269、270の酸化を防止することができる。

【0039】

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

【0040】

反応管203の下方には、反応管203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、反応管203の下端に垂直方向下側から当接されるように構成されている。シールキャップ219は、例えばSUS等の金属からなり、円盤状に形成されている。シールキャップ219の上面には、反応管203の下端と当接するシール部材としてのOリング220が設けられている。シールキャップ219の処理室201と反対側には、後述するポート217を回転させる回転機構267が設置されている。回転機構267の回転軸255は、シールキャップ2

19を貫通してポート217に接続されている。回転機構267は、ポート217を回転させることでウエハ200を回転させるように構成されている。シールキャップ219は、反応管203の外部に垂直に設置された昇降機構としてのポートエレベータ115によって垂直方向に昇降されるように構成されている。ポートエレベータ115は、シールキャップ219を昇降させることで、ポート217を処理室201内外に搬入および搬出することが可能なように構成されている。すなわち、ポートエレベータ115は、ポート217すなわちウエハ200を、処理室201内外に搬送する搬送装置（搬送機構）として構成されている。

【0041】

基板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、すなわち、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等の耐熱性材料からなる。ポート217の下部には、例えば石英やSiC等の耐熱性材料からなる断熱板218が水平姿勢で多段に支持されている。この構成により、ヒータ207からの熱がシールキャップ219側に伝わりにくくなっている。但し、本実施形態は上述の形態に限定されない。例えば、ポート217の下部に断熱板218を設けずに、石英やSiC等の耐熱性材料からなる筒状の部材として構成された断熱筒を設けてもよい。

【0042】

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、ノズル249a、249bと同様にL字型に構成されており、反応管203の内壁に沿って設けられている。

【0043】

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

【0044】

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

【0045】

I/Oポート121dは、上述のMFC241a～241d、バルブ243a～243d、圧力センサ245、APCバルブ244、真空ポンプ246、ヒータ207、温度センサ263、高周波電源273、整合器272、回転機構267、ポートエレベータ115等に接続されている。

【0046】

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

10

【0047】

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

20

【0048】

(2) 基板処理工程

上述の基板処理装置を用い、半導体装置（デバイス）の製造工程の一工程として、基板上に膜を形成するシーケンス例について、図4、図10(a)～図10(c)を用いて説明する。以下の説明において、基板処理装置を構成する各部の動作はコントローラ121により制御される。

30

【0049】

図4に示す成膜シーケンスでは、

表面にO含有膜としてのシリコン酸化膜（ SiO_2 膜、以下、単に SiO 膜とも呼ぶ）200aが形成された基板としてのウエハ200に対して第1の原料としての HCDS ガスと第1の窒化剤としての NH_3 ガスを供給して、 SiO 膜200a上に初期膜210aを形成するステップ1と、

初期膜210aをプラズマ窒化することで、初期膜210aを第1の窒化膜としてのシリコン窒化膜（第1の SiN 膜）210bへ改質するステップ2と、

ウエハ200に対して第2の原料としての HCDS ガスと第2の窒化剤としての NH_3 ガスを供給して、第1の SiN 膜210b上に第2の窒化膜としてのシリコン窒化膜（第2の SiN 膜）210cを形成するステップ3と、を行う。

40

【0050】

なお、本実施形態では、第1の原料が第2の原料と同一の分子構造を有し、第1の窒化剤が第2の窒化剤と同一の分子構造を有する例を示している。

【0051】

本明細書では、上述の成膜シーケンスを、便宜上、以下のように示すこともある。なお、以下の実施形態や変形例や他の実施形態の説明においても同様の表記を用いることとする。

【0052】

$(\text{HCDS} \quad \text{NH}_3) \times m \quad \text{NH}_3^* \quad (\text{HCDS} \quad \text{NH}_3) \times n \quad \text{SiN}$

50

【 0 0 5 3 】

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

【 0 0 5 4 】

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

【 0 0 5 5 】

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

【 0 0 5 6 】

（ウエハチャージおよびポートロード）

複数枚のウエハ 2 0 0 がポート 2 1 7 に装填（ウエハチャージ）される。その後、図 1 に示すように、複数枚のウエハ 2 0 0 を支持したポート 2 1 7 は、ポートエレベータ 1 1 5 によって持ち上げられて処理室 2 0 1 内へ搬入（ポートロード）される。この状態で、シールキャップ 2 1 9 は、リング 2 2 0 を介して反応管 2 0 3 の下端をシールした状態となる。

【 0 0 5 7 】

なお、ウエハ 2 0 0 の表面の少なくとも一部には、O 含有膜として、S i O 膜 2 0 0 a が予め形成されている（図 1 0（a）参照）。S i O 膜 2 0 0 a は、後述するステップ 1 で初期膜 2 1 0 a を形成する際、下地膜の少なくとも一部となる。S i O 膜 2 0 0 a は、ウエハ 2 0 0 の表面全域を覆うように形成されていてもよく、その一部のみを覆うように形成されていてもよい。なお、O 含有膜としては、S i O 膜 2 0 0 a の他、例えば、シリコン酸窒化膜（S i O N 膜）、シリコン酸炭化膜（S i O C 膜）、シリコン酸炭窒化膜（S i O C N 膜）等の S i 系の O 含有膜や、アルミニウム酸化膜（A l O 膜）、ハフニウム酸化膜（H f O 膜）、ジルコニウム酸化膜（Z r O 膜）、チタン酸化膜（T i O 膜）等の金属系の O 含有膜、すなわち、高誘電率絶縁膜（H i g h - k 膜）が形成されていてもよい。ここでいう O 含有膜（酸化膜、酸窒化膜、酸炭化膜、酸炭窒化膜）には、例えば、C V D 処理、プラズマ C V D 処理、熱酸化処理、熱酸窒化処理、プラズマ酸化処理、プラズマ酸窒化処理等の所定の処理を施すことで意図的に形成された膜の他、搬送中等に大気に曝露されること等で自然に形成された自然酸化膜等が含まれる。

【 0 0 5 8 】

（圧力調整および温度調整）

処理室 2 0 1 内、すなわち、ウエハ 2 0 0 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 2 4 6 によって真空排気（減圧排気）される。この際、処理室 2 0 1 内の圧力は圧力センサ 2 4 5 で測定され、この測定された圧力情報に基づき A P C バルブ 2 4 4 がフィードバック制御される。真空ポンプ 2 4 6 は、少なくともウエハ 2 0 0 に対する処理が終了するまでの間は常時作動させた状態を維持する。また、処理室 2 0 1 内のウエハ 2 0 0 が所望の温度となるようにヒータ 2 0 7 によって加熱される。この際、処理室 2 0 1 内が所望の温度分布となるように、温度センサ 2 6 3 が検出した温度情報に基

10

20

30

40

50

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。ヒータ 207 による処理室 201 内の加熱は、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。また、回転機構 267 によるポート 217 およびウエハ 200 の回転を開始する。回転機構 267 によるポート 217 およびウエハ 200 の回転は、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。

【0059】

(ステップ 1: 初期膜形成)

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

【0060】

[サブステップ 1a]

このサブステップでは、処理室 201 内のウエハ 200 に対し、HCD S ガスを供給する。

【0061】

バルブ 243a を開き、ガス供給管 232a 内に HCD S ガスを流す。HCD S ガスは、MFC 241a により流量調整され、ノズル 249a を介して処理室 201 内へ供給され、排気管 231 から排気される。このとき、ウエハ 200 に対して HCD S ガスが供給されることとなる。このとき同時にバルブ 243c を開き、ガス供給管 232c 内へ N_2 ガスを流す。 N_2 ガスは、MFC 241c により流量調整され、HCD S ガスと一緒に処理室 201 内へ供給され、排気管 231 から排気される。

【0062】

また、バッファ室 237 内やノズル 249b 内への HCD S ガスの侵入を防止するため、バルブ 243d を開き、ガス供給管 232d 内へ N_2 ガスを流す。 N_2 ガスは、ガス供給管 232b、ノズル 249b、バッファ室 237 を介して処理室 201 内へ供給され、排気管 231 から排気される。

【0063】

MFC 241a で制御する HCD S ガスの供給流量は、例えば 1 ~ 2000 sccm、好ましくは 10 ~ 1000 sccm の範囲内の流量とする。MFC 241c, 241d で制御する N_2 ガスの供給流量は、それぞれ例えば 100 ~ 10000 sccm の範囲内の流量とする。処理室 201 内の圧力は、例えば 1 ~ 2666 Pa、好ましくは 67 ~ 1333 Pa の範囲内の圧力とする。HCD S ガスをウエハ 200 に対して供給する時間、すなわち、ガス供給時間 (照射時間) は、例えば 1 ~ 120 秒、好ましくは 1 ~ 60 秒の範囲内の時間とする。ヒータ 207 の温度は、ウエハ 200 の温度が、例えば 250 ~ 700、好ましくは 300 ~ 650、より好ましくは 350 ~ 600 の範囲内の温度となるような温度に設定する。

【0064】

ウエハ 200 の温度が 250 未満となると、ウエハ 200 上に HCD S が化学吸着しにくくなり、実用的な成膜速度が得られなくなることがある。ウエハ 200 の温度を 250 以上とすることで、これを解消することが可能となる。ウエハ 200 の温度を 300 以上、さらには 350 以上とすることで、ウエハ 200 上に HCD S をより十分に吸着させることが可能となり、より十分な成膜速度が得られるようになる。

【0065】

ウエハ 200 の温度が 700 を超えると、CVD 反応が強くなり過ぎる (過剰な気相反応が生じる) ことで、膜厚均一性が悪化しやすくなり、その制御が困難となってしまう。ウエハ 200 の温度を 700 以下とすることで、適正な気相反応を生じさせることができることにより、膜厚均一性の悪化を抑制でき、その制御が可能となる。特に、ウエハ 200 の温度を 650 以下、さらには 600 以下とすることで、気相反応よりも表面反応が優勢になり、膜厚均一性を確保しやすくなり、その制御が容易となる。

【0066】

よって、ウエハ 200 の温度は 250 ~ 700、好ましくは 300 ~ 650、より

10

20

30

40

50

好ましくは350～600 の範囲内の温度とするのがよい。

【0067】

上述の条件下でウエハ200に対してHCD Sガスを供給することにより、ウエハ200の最表面、すなわち、SiO膜200a上に、第1の層として、例えば1原子層未満から数原子層の厚さのClを含むSi含有層が形成される。Clを含むSi含有層は、Clを含むSi層であってもよいし、HCD Sの吸着層であってもよいし、その両方を含んでいてもよい。

【0068】

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

【0069】

HCD Sの吸着層は、HCD S分子で構成される連続的な吸着層の他、不連続な吸着層をも含む。すなわち、HCD Sの吸着層は、HCD S分子で構成される1分子層もしくは1分子層未満の厚さの吸着層を含む。HCD Sの吸着層を構成するHCD S分子は、SiとClとの結合が一部切れたものも含む。すなわち、HCD Sの吸着層は、HCD Sの物理吸着層であってもよいし、HCD Sの化学吸着層であってもよいし、その両方を含んでいてもよい。

【0070】

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

【0071】

HCD Sガスが自己分解（熱分解）する条件下、すなわち、HCD Sガスの熱分解反応が生じる条件下では、ウエハ200上にSiが堆積することでClを含むSi層が形成される。HCD Sガスが自己分解（熱分解）しない条件下、すなわち、HCD Sガスの熱分解反応が生じない条件下では、ウエハ200上にHCD Sが吸着することでHCD Sの吸着層が形成される。ウエハ200上にHCD Sの吸着層を形成するよりも、ウエハ200上にClを含むSi層を形成する方が、成膜レートを高くすることができる点では、好ましい。以下、Clを含むSi含有層を、便宜上、単に、Si含有層とも称することとする。

【0072】

第1の層の厚さが数原子層を超えると、後述するサブステップ1bでの改質の作用が第1の層の全体に届かなくなる。また、第1の層の厚さの最小値は1原子層未満である。よって、第1の層の厚さは1原子層未満から数原子層とするのが好ましい。第1の層の厚さを1原子層以下、すなわち、1原子層または1原子層未満とすることで、後述するサブステップ1bでの改質反応の作用を相対的に高めることができ、サブステップ1bでの改質反応に要する時間を短縮することができる。結果として、1サイクルあたりの処理時間を短縮することができ、トータルでの処理時間を短縮することも可能となる。すなわち、成膜レートを高くすることも可能となる。また、第1の層の厚さを1原子層以下とすることで、膜厚均一性の制御性を高めることも可能となる。

【0073】

第1の層が形成された後、バルブ243aを閉じ、HCD Sガスの供給を停止する。このとき、APCバルブ244は開いたままとして、真空ポンプ246により処理室201

10

20

30

40

50

内を真空排気し、処理室201内に残留する未反応もしくは第1の層の形成に寄与した後のHCD Sガスを処理室201内から排除する。このとき、バルブ243c, 243dは開いたままとして、N₂ガスの処理室201内への供給を維持する。N₂ガスはパージガスとして作用し、これにより、処理室201内に残留するガスを処理室201内から排除する効果を高めることができる。

【0074】

このとき、処理室201内に残留するガスを完全に排除しなくてもよく、処理室201内を完全にパージしなくてもよい。処理室201内に残留するガスが微量であれば、その後に行われるサブステップ1bにおいて悪影響が生じることはない。処理室201内へ供給するN₂ガスの流量も大流量とする必要はなく、例えば、反応管203（処理室201）の容積と同程度の量のN₂ガスを供給することで、サブステップ1bにおいて悪影響が生じない程度のパージを行うことができる。このように、処理室201内を完全にパージしないことで、パージ時間を短縮し、スループットを向上させることができる。N₂ガスの消費も必要最小限に抑えることが可能となる。

【0075】

第1の原料（第1の原料ガス）としては、HCD Sガスの他、例えば、ジクロロシラン（SiH₂Cl₂、略称：DCS）ガス、モノクロロシラン（SiH₃Cl、略称：MCS）ガス、テトラクロロシランすなわちシリコンテトラクロライド（SiCl₄、略称：STC）ガス、トリクロロシラン（SiHCl₃、略称：TCS）ガス、トリシラン（Si₃H₈、略称：TS）ガス、ジシラン（Si₂H₆、略称：DS）ガス、モノシラン（SiH₄、略称：MS）ガス等の無機原料ガスや、テトラキスジメチルアミノシラン（Si[N(CH₃)₂]₄、略称：4DMAS）ガス、トリスジメチルアミノシラン（Si[N(CH₃)₂]₃H、略称：3DMAS）ガス、ビスジエチルアミノシラン（Si[N(C₂H₅)₂]₂H₂、略称：BDEAS）ガス、ビスターシャリブチルアミノシラン（SiH₂[NH(C₄H₉)]₂、略称：BTBAS）ガス等の有機原料ガスを用いることができる。

【0076】

不活性ガスとしては、N₂ガスの他、例えば、Arガス、Heガス、Neガス、Xeガス等の希ガスを用いることができる。

【0077】

[サブステップ1b]

サブステップ1a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の層に対し、熱で活性化させたNH₃ガスを供給する。

【0078】

バルブ243b～243dの開閉制御を、サブステップ1aにおけるバルブ243a, 243c, 243dの開閉制御と同様の手順で行う。NH₃ガスは、MFC241bにより流量調整され、ノズル249b、バッファ室237を介して処理室201内へ供給され、排気管231から排気される。このとき、ウエハ200に対してNH₃ガスが供給されることとなる。

【0079】

MFC241bで制御するNH₃ガスの供給流量は、例えば100～10000sccmの範囲内の流量とする。処理室201内の圧力は、例えば1～4000Pa、好ましくは1～3000Paの範囲内の圧力とする。処理室201内におけるNH₃ガスの分圧は、例えば0.01～3960Paの範囲内の圧力とする。処理室201内の圧力をこのような比較的高い圧力帯とすることで、NH₃ガスをノンプラズマで熱的に活性化させることが可能となる。NH₃ガスは熱で活性化させて供給した方が、比較的ソフトな反応を生じさせることができ、後述する窒化をソフトに行うことができる。NH₃ガスをウエハ200に対して供給する時間、すなわち、ガス供給時間（照射時間）は、例えば1～120秒、好ましくは1～60秒の範囲内の時間とする。その他の処理条件は、例えば、サブステップ1aの処理条件と同様とする。

【 0 0 8 0 】

このとき、処理室 2 0 1 内へ流しているガスは熱的に活性化させた NH_3 ガスであり、処理室 2 0 1 内へは HCD S ガスを流していない。したがって、 NH_3 ガスは気相反応を起こすことはなく、活性化された状態でウエハ 2 0 0 に対して供給される。ウエハ 2 0 0 に対して供給された NH_3 ガスは、サブステップ 1 a でウエハ 2 0 0 上に形成された第 1 の層の少なくとも一部と反応する。これにより第 1 の層は、ノンプラズマで熱的に窒化されて、 Si および N を含む第 2 の層へと変化させられる（改質される）。第 2 の層は、 $\text{Si} - \text{N}$ 結合を含む層となる。

【 0 0 8 1 】

なお、第 2 の層を形成する際、第 1 の層に含まれていた Cl 等の不純物は、 NH_3 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 2 0 1 内から排出される。すなわち、第 1 の層中の Cl 等の不純物は、第 1 の層中から引き抜かれたり、脱離したりすることで、第 1 の層から分離する。これにより、第 2 の層は、第 1 の層に比べて Cl 等の不純物が少ない層となる。

【 0 0 8 2 】

また、ウエハ 2 0 0 に対して活性化させた NH_3 ガスを供給することで、第 1 の層が窒化される過程において、第 1 の層の最表面が改質される。窒化の過程で表面改質処理が施された後の第 1 の層の最表面、すなわち、第 2 の層の最表面は、次のサイクルで行うサブステップ 1 a において、 HCD S が吸着しやすく、 Si が堆積しやすい表面状態となる。すなわち、サブステップ 1 b で使用する NH_3 ガスは、 HCD S や Si の第 2 の層の最表面（ウエハ 2 0 0 の最表面）への吸着や堆積を促進させる吸着および堆積促進ガスとしても作用することとなる。

【 0 0 8 3 】

このとき、第 1 の層の窒化反応は飽和させないようにしてもよい。例えばサブステップ 1 a で数原子層の厚さの第 1 の層を形成した場合は、その表面層（表面の 1 原子層）の少なくとも一部を窒化させるようにしてもよい。この場合、第 1 の層の全体を窒化させないように、第 1 の層の窒化反応が不飽和となる条件下で窒化を行う。条件によっては、第 1 の層の表面層から下の数層を窒化させることもできる。また、例えばサブステップ 1 a で 1 原子層または 1 原子層未満の厚さの第 1 の層を形成した場合も、同様にその表面層の一部を窒化させるようにしてもよい。この場合も、第 1 の層の全体を窒化させないように、第 1 の層の窒化反応が不飽和となる条件下で窒化を行う。

【 0 0 8 4 】

第 2 の層が形成された後、バルブ 2 4 3 b を閉じ、 NH_3 ガスの供給を停止する。そして、サブステップ 1 a と同様の処理手順により、処理室 2 0 1 内に残留する未反応もしくは第 2 の層の形成に寄与した後の NH_3 ガスや反応副生成物を処理室 2 0 1 内から排除する。このとき、処理室 2 0 1 内に残留するガス等を完全に排除しなくてもよい点は、サブステップ 1 a と同様である。

【 0 0 8 5 】

第 1 の窒化剤（第 1 の窒化ガス）としては、 NH_3 ガスの他、ジアゼン（ N_2H_2 ）ガス、ヒドラジン（ N_2H_4 ）ガス、 N_3H_8 ガス等の窒化水素系ガスや、これらの化合物を含むガス等を用いることができる。不活性ガスとしては、 N_2 ガスの他、例えば、上述の希ガスを用いることができる。

【 0 0 8 6 】

〔 所定回数実施 〕

上述したサブステップ 1 a , 1 b を非同時に、すなわち、同期させることなく交互に行うサイクル（第 1 のサイクル）を所定回数（ m 回）行うことにより、ウエハ 2 0 0 上、すなわち、 SiO 膜 2 0 0 a 上に、 Si および N を含む初期膜 2 1 0 a が形成される。図 1 0 (a) に、 SiO 膜 2 0 0 a 上に初期膜 2 1 0 a が形成された様子を示す。この膜は、ウエハ 2 0 0 上に形成しようとする膜の下層部分、すなわち、成膜の下地である SiO 膜 2 0 0 a との界面部分を構成する膜となる。

【0087】

このとき、初期膜210aの膜厚が、例えば0.8nm(8)以上1.5nm(15)以下、好ましくは1.0nm(10)以上1.2nm(12)以下の膜厚となるように、第1のサイクルの実施回数を制御する。第1のサイクルは、例えば8回以上15回以下、好ましくは10回以上12回以下の範囲内で、複数回繰り返すのが好ましい。すなわち、第1のサイクルを1回行う際に形成される第2の層(SiおよびNを含む層)の厚さを所望の膜厚よりも小さくし、初期膜210aの膜厚が所望の膜厚になるまで、第1のサイクルを複数回繰り返すのが好ましい。

【0088】

というのも、初期膜210aを形成する際、初期膜210a中に、下地であるSiO膜200aに含まれるOが取り込まれる場合がある。この場合、初期膜210aは、Si、OおよびNを含む膜、すなわち、Oを含むSiN膜(SiON膜)となる。但し、このOを含む初期膜210aは、後述するステップ2においてプラズマ窒化され(図10(b)参照)、O非含有のSiN膜、すなわち、Si-N結合をより多く含む第1のSiN膜210bへと改質されることとなる。そして、改質された初期膜210a(第1のSiN膜210b)は、後述するステップ3において第2のSiN膜210cを形成する際(図10(c)参照)、SiO膜200aから第2のSiN膜210cへのOの拡散を防止するブロック層(バリア層、拡散防止層)として作用することとなる。

【0089】

ここで、初期膜210aの膜厚が8未満、例えば5となると、改質された初期膜210a(第1のSiN膜210b)によるOのブロック作用(拡散防止作用)が不足し、第2のSiN膜210cにOが取り込まれてしまうことがある。初期膜210aの膜厚を8以上とすることで、改質された初期膜210aによるOのブロック作用を十分に高めることが可能となり、第2のSiN膜210cへのOの拡散を防止できるようになる。初期膜210aの膜厚を10以上とすることで、改質された初期膜210aによるOのブロック作用をさらに高めることが可能となり、第2のSiN膜210cへのOの拡散を確実に防止できるようになる。

【0090】

初期膜210aの膜厚が15を超えると、ステップ2で行うプラズマ窒化の作用が初期膜210aの全体に届きにくくなり、例えば、初期膜210aの下層部分の窒化が不十分となってしまうことがある。初期膜210aの膜厚を15以下とすることで、プラズマ窒化の作用を初期膜210aの全体に届かせることが容易となり、初期膜210aの全体を十分に窒化させることが可能となる。初期膜210aの膜厚を12以下とすることで、プラズマ窒化の作用を初期膜210aの全体に確実に届かせることができ、初期膜210aの全体を確実に窒化させることが可能となる。

【0091】

従って、初期膜210aの膜厚は、例えば8以上15以下、好ましくは10以上12以下の膜厚とするのがよい。

【0092】

(ステップ2：第1のSiN膜形成)

このステップでは、処理室201内のウエハ200に対し、プラズマで活性化させたNH₃ガスを供給する。

【0093】

バルブ243b~243dの開閉制御を、サブステップ1aにおけるバルブ243a, 243c, 243dの開閉制御と同様の手順で行う。また、棒状電極269, 270間に高周波電力を供給し、バッファ室237内に供給されたNH₃ガスを、プラズマによって活性化(プラズマ励起)させる。

【0094】

MFC241bで制御するNH₃ガスの供給流量は、例えば100~10000sccmの範囲内の流量とする。棒状電極269, 270間に印加する高周波電力は、例えば5

10

20

30

40

50

0 ~ 1 0 0 0 W の範囲内の電力とする。処理室 2 0 1 内の圧力は、例えば 1 ~ 1 0 0 P a の範囲内の圧力とする。処理室 2 0 1 内における NH_3 ガスの分圧は、例えば 0 . 0 1 ~ 1 0 0 P a の範囲内の圧力とする。プラズマを用いることで、処理室 2 0 1 内の圧力をこのような比較的低い圧力帯としても、 NH_3 ガスを活性化させることが可能となる。 NH_3 ガスをプラズマ励起することにより得られた活性種をウエハ 2 0 0 に対して供給する時間、すなわち、ガス供給時間（照射時間）は、例えば 1 ~ 1 2 0 秒、好ましくは 1 ~ 6 0 秒の範囲内の時間とする。その他の処理条件は、上述のサブステップ 1 a と同様な処理条件とする。

【 0 0 9 5 】

上述の条件下でウエハ 2 0 0 に対して NH_3 ガスを供給することにより、ウエハ 2 0 0 上に形成された初期膜 2 1 0 a がプラズマ窒化される。この際、プラズマで活性化された NH_3 ガスのエネルギーにより初期膜 2 1 0 a が有する $\text{Si} - \text{O}$ 結合が切断され、初期膜 2 1 0 a に取り込まれていた O が初期膜 2 1 0 a から脱離することとなる。そして、 O が脱離することで未結合手（ダングリングボンド）を有することとなった初期膜 2 1 0 a 中の Si が、 NH_3 ガスに含まれる N と結合し、 $\text{Si} - \text{N}$ 結合が形成されることとなる。この反応が進行することにより、初期膜 2 1 0 a は、 Si および N を含み O 非含有の膜、すなわち、第 1 の $\text{Si} - \text{N}$ 膜 2 1 0 b へと改質されることとなる。図 1 0 (b) に、初期膜 2 1 0 a をプラズマ窒化して改質することで第 1 の $\text{Si} - \text{N}$ 膜 2 1 0 b が形成された様子を示す。初期膜 2 1 0 a は元々 $\text{Si} - \text{O}$ 結合を有する膜であるが、この初期膜 2 1 0 a をプラズマ窒化することで得られる第 1 の $\text{Si} - \text{N}$ 膜 2 1 0 b は、初期膜 2 1 0 a よりも N リッチな膜、すなわち、膜中に含まれる $\text{Si} - \text{N}$ 結合の絶対数が多く、膜中における $\text{Si} - \text{N}$ 結合の密度の高い膜となる。また、第 1 の $\text{Si} - \text{N}$ 膜 2 1 0 b は、例えば $\text{Si} - \text{O}$ 膜 2 0 0 a をプラズマ窒化させることで得られる膜よりも N リッチな膜、すなわち、膜中に含まれる $\text{Si} - \text{N}$ 結合の絶対数が多く、膜中における $\text{Si} - \text{N}$ 結合の密度の高い膜となる。

【 0 0 9 6 】

なお、第 1 の $\text{Si} - \text{N}$ 膜 2 1 0 b を形成する際、初期膜 2 1 0 a に含まれていた Cl 等の不純物は、プラズマ励起された NH_3 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 2 0 1 内から排出される。すなわち、初期膜 2 1 0 a 中の Cl 等の不純物は、初期膜 2 1 0 a 中から引き抜かれたり、脱離したりすることで、初期膜 2 1 0 a から分離する。これにより、第 1 の $\text{Si} - \text{N}$ 膜 2 1 0 b は、初期膜 2 1 0 a に比べて Cl 等の不純物が少ない層となる。

【 0 0 9 7 】

なお、初期膜 2 1 0 a を第 1 の $\text{Si} - \text{N}$ 膜 2 1 0 b へと改質させるには、 NH_3 ガスをプラズマで活性化させて供給する必要がある。 NH_3 ガスを熱で活性化させてノンプラズマの雰囲気下で供給しても、上述の温度帯（ステップ 1 で述べた温度帯と同様の温度帯）では、初期膜 2 1 0 a を窒化させるのに必要なエネルギーが不足しており、初期膜 2 1 0 a から O を十分に脱離させたり、初期膜 2 1 0 a を十分に窒化させて $\text{Si} - \text{N}$ 結合を増加せたりすることは困難なためである。

【 0 0 9 8 】

初期膜 2 1 0 a のプラズマ窒化が完了し、第 1 の $\text{Si} - \text{N}$ 膜 2 1 0 b が形成されたら、バルブ 2 4 3 b を閉じ、 NH_3 ガスの供給を停止する。また、棒状電極 2 6 9 , 2 7 0 間への高周波電力の印加を停止する。そして、サブステップ 1 a と同様の処理手順により、処理室 2 0 1 内に残留する未反応もしくは第 1 の $\text{Si} - \text{N}$ 膜 2 1 0 b の形成に寄与した後の NH_3 ガスや反応副生成物を処理室 2 0 1 内から排除する。このとき、処理室 2 0 1 内に残留するガス等を完全に排除しなくてもよい点は、サブステップ 1 a と同様である。

【 0 0 9 9 】

初期膜 2 1 0 a をプラズマ窒化させる際にウエハ 2 0 0 に対して供給するガス（プラズマ改質ガス）としては、 NH_3 ガスの他、上述の第 1 の窒化剤（第 1 の窒化ガス）、または、後述する第 2 の窒化剤（第 2 の窒化ガス）と同様のガスを用いることができる。また、プラズマ改質ガスとしては、これらのガスの他、 N_2 ガス等の N を含むガスを広く用い

ることができる。不活性ガスとしては、 N_2 ガスの他、例えば、上述の希ガスを用いることができる。

【0100】

(ステップ3：第2のSiN膜形成)

このステップでは、ウエハ200に対してHCD Sガスを供給するサブステップ3aと、ウエハ200に対して熱で活性化させた NH_3 ガスを供給するサブステップ3bと、を非同時に、すなわち、同期させることなく交互に行うサイクル(第2のサイクル)を所定回数(n回)行う。これにより、第1のSiN膜210b上に、SiおよびNを含む膜、すなわち、第2のSiN膜210cが形成される。サブステップ3a, 3bの処理手順、処理条件は、サブステップ1a, 1bの処理条件と同様とする。第2のSiN膜210cは、第1のSiN膜210bの厚さ以上の厚さ、好ましくは、第1のSiN膜210bの厚さよりも厚くなるように形成する。第2のサイクルの実施回数(n回)は、例えば、第1のサイクルの実施回数(m回)以上の回数、好ましくは、第1のサイクルの実施回数よりも大きな回数とする。

10

【0101】

第2のSiN膜210cの形成を開始する前、初期膜210aをプラズマ窒化して第1のSiN膜210bへ改質しておくことで、第2のSiN膜210cへのOの拡散を防止することが可能となる。すなわち、第2のSiN膜210cをO非含有のSiN膜とすることが可能となる。また、第1のSiN膜210bを、O非含有の状態のまま維持(保持)することもできる。これは、第1のSiN膜210bが、SiO膜200aに含まれるOの拡散を防止するブロック層として作用するためである。第1のSiN膜210bに含まれるSi-N結合は、Si-C結合等と比べ、Oの拡散を強くブロックする特性を有する。そのため、初期膜210aをプラズマ窒化することで形成された第1のSiN膜210b、すなわち、Si-N結合を多く含むこととなった第1のSiN膜210bは、プラズマ窒化する前の初期膜210aに比べ、Oの拡散をより確実にブロックすることとなる。また、第1のSiN膜210bは、例えばSiO膜200aをプラズマ窒化させることで得られる膜等よりも、Oの拡散をさらに確実にブロックすることとなる。

20

【0102】

ステップ3を行うことで、SiO膜200a上に、第1のSiN膜210bと第2のSiN膜210cとが積層されてなるSiN膜(積層膜)が形成されることとなる。この膜(積層膜)は、界面遷移層を有さない膜、もしくは、界面遷移層が極めて薄い膜、すなわち、O非含有のSiN膜、もしくは、O含有量が極めて少ない膜となる。図10(c)に、SiO膜200a上に第1のSiN膜200bと第2のSiN膜200cとの積層膜が形成された様子を示す。

30

【0103】

第2の原料(第2の原料ガス)としては、HCD Sガスの他、上述の第1の原料と同一の分子構造(化学構造)を有する、すなわち、マテリアルの等しいガスを用いることができる。第2の窒化剤(第2の窒化ガス)としては、 NH_3 ガスの他、上述の第2の窒化剤と同一の分子構造を有する、すなわち、マテリアルの等しいガスを用いることができる。不活性ガスとしては、 N_2 ガスの他、例えば、上述の希ガスを用いることができる。

40

【0104】

(パージおよび大気圧復帰)

上述の成膜処理が完了した後、バルブ243c, 243dを開き、ガス供給管232c, 232dのそれぞれから N_2 ガスを処理室201内へ供給し、排気管231から排気する。 N_2 ガスはパージガスとして作用する。これにより、処理室201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が処理室201内から除去される(パージ)。その後、処理室201内の雰囲気が大気圧に置換され(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)。

【0105】

(ポートアンロードおよびウエハディスチャージ)

50

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 の外部に搬出される（ポートアンロード）。処理済のウエハ 200 は、ポート 217 より取出される（ウエハディスチャージ）。

【0106】

（3）本実施形態による効果

本実施形態によれば、以下に示す 1 つ又は複数の効果が得られる。

【0107】

（a）ステップ 2 において初期膜 210 a をプラズマ窒化することで、SiO 膜 200 a から拡散して初期膜 210 a 中に取り込まれることとなった O を、初期膜 210 a から脱離させることが可能となる。結果として、初期膜 210 a を、O 非含有の第 1 の SiN 膜 210 b へと改質することが可能となる。

10

【0108】

（b）Si-N 結合を含む初期膜 210 a をプラズマ窒化して第 1 の SiN 膜 210 b へと改質することで、第 1 の SiN 膜 210 b を、SiO 膜 200 a をプラズマ窒化させることで改質した膜等と比べ、Si-N 結合を多く含む膜とすることができる。Si-N 結合を多く含む膜は、O の拡散をより確実にブロックするよう作用する。結果として、ステップ 3 において、第 1 の SiN 膜 210 b へ O が再び取り込まれることを防止することができ、また、第 2 の SiN 膜 210 c への O の拡散を防止することで、この膜を O 非含有の膜とすることが可能となる。

20

【0109】

（c）これらにより、表面に SiO 膜 200 a が形成されたウエハ 200 上に、界面遷移層を有さない O 非含有の SiN 膜（第 1 の SiN 膜 210 b と第 2 の SiN 膜 210 c との積層膜）を形成することが可能となる。そして、この膜（積層膜）の膜厚を 30 程度に設定する場合であっても、この膜を、HF に対する耐性等の優れた良質な膜とすることが可能となる。

【0110】

（d）ステップ 1, 3 ではノンプラズマの雰囲気下で成膜処理を行い、ステップ 2 の改質処理においてのみプラズマを用いることで、ウエハ 200 や処理室 201 内の部材等に対するプラズマダメージを、最小限に止めることが可能となる。すなわち、本実施形態によれば、ステップ 1 ~ 3 の全てをプラズマ雰囲気下で行う場合よりも、ウエハ 200 等が受けるダメージを低減することが可能となる。

30

【0111】

（e）ステップ 1, 3 において、HCD S ガスの供給と NH₃ ガスの供給とを非同時に行うことで、これらのガスを、気相反応や表面反応が適正に生じる条件下で、適正に反応に寄与させることができる。結果として、ウエハ 200 上に形成する膜の段差被覆性、膜厚制御性をそれぞれ向上させることが可能となる。また、処理室 201 内における過剰な気相反応を回避することができ、パーティクルの発生を抑制することも可能となる。

【0112】

（f）上述の効果は、第 1、第 2 の原料として HCD S ガス以外のガスを用いる場合や、第 1、第 2 の窒化剤やプラズマ改質ガスとして NH₃ ガス以外のガスを用いる場合にも、同様に得ることができる。

40

【0113】

また、上述の効果は、第 1、第 2 の原料として、同一の分子構造（化学構造）を有するガス（マテリアルの等しいガス）を用いる場合に限らず、異なる分子構造を有するガス（マテリアルの異なるガス）を用いる場合にも、同様に得ることができる。例えば、第 1 の原料として HCD S ガスを用い、第 2 の原料として MCS ガスを用いる場合であっても、上述の効果を得ることができる。

【0114】

また、上述の効果は、第 1、第 2 の窒化剤として、同一の分子構造（化学構造）を有す

50

るガス（マテリアルの等しいガス）を用いる場合に限らず、異なる分子構造を有するガス（マテリアルの異なるガス）を用いる場合にも、同様に得ることができる。例えば、第1の窒化剤として NH_3 ガスを用い、第2の窒化剤として N_2H_4 ガスを用いる場合であっても、上述の効果をj得ることができる。

【0115】

（4）変形例

本実施形態における成膜シーケンスは、図4、図10（a）～図10（c）に示す態様に限定されず、以下に示す変形例のように変更することができる。

【0116】

（変形例1）

窒化膜の成膜処理が完了した後、基板を大気中に曝露すると、窒化膜のうちその上層部分、すなわち、窒化膜の表面近傍に、大気中のOが取り込まれることがある。図9（a）は、基板上にSiN膜を形成した後、この基板を常温下で大気中に曝露した際に、窒化膜の上層にOが取り込まれる様子を示す図である。このOを含むこととなった窒化層は、上述の界面遷移層と同様に、基板上に形成しようとする膜（O非含有の窒化膜）とは組成が異なる層であり、基板上に形成された膜のフッ化水素（HF）に対する耐性等を低下させる要因となり得る。そのため、Oを含むこととなった表面の窒化層を、劣化層（表面劣化層）もしくは遷移層（表面遷移層）とも称する。表面遷移層は、成膜処理が完了した後の常温下においても形成されることがある。

【0117】

Oの取り込みが生じる範囲、すなわち、表面遷移層の厚さは30程度である。そのため、O含有膜上に形成する窒化膜の膜厚を30程度とすると、形成した膜の大部分が表面遷移層で占められたり、膜全体がOを含む窒化膜となったりすることがある。図9（b）は、窒化膜の大部分が表面遷移層で占められた様子を示す図である。このように、表面遷移層の占める割合の大きな窒化膜は、O非含有の窒化膜と比べ、HFに対する耐性等が大きく低下してしまう場合がある。

【0118】

上述の課題を解決するため、本変形例では、図5、図11（a）～図11（d）に示すように、第1のSiN膜210b上へ第2のSiN膜210cを形成した後、第2のSiN膜210cの表面をプラズマ窒化することで、この膜の表面を改質するステップを行うようにしている。初期膜210aの形成から第2のSiN膜210cの形成までの処理手順、処理条件は、図4に示す成膜シーケンスのステップ1～3の処理手順、処理条件と同様とすることができる。第2のSiN膜210cの表面を改質するステップの処理手順、処理条件は、図4に示す成膜シーケンスのステップ2の処理手順、処理条件と同様とすることができる。なお、本変形例の成膜シーケンスは、以下の様に表記することができる。

【0119】

$(\text{HCDS} \quad \text{NH}_3) \times m \quad \text{NH}_3^* \quad (\text{HCDS} \quad \text{NH}_3) \times n \quad \text{NH}_3^* \quad \text{SiN}$

【0120】

本変形例においても、図4に示す成膜シーケンスと同様の効果が得られる。また、成膜完了後の第2のSiN膜210cの表面をプラズマ窒化して改質することで、この表面を、改質前の表面よりもNリッチな面、すなわち、Si-N結合をより多く有する面とすることができる。これにより、成膜処理が完了した後のウエハ200を大気中に曝露した際に、表面遷移層の形成を防止できるようになる。

【0121】

（変形例2）

図6、図12（a）～図12（d）に示すように、初期膜210aを形成するステップ1の前に、SiO膜200aの表面をプラズマ窒化することで、この膜の表面を窒化層（SiN層またはSiON層）へ改質するステップを行うようにしてもよい。SiO膜200aの表面を改質するステップの処理手順、処理条件は、図4に示す成膜シーケンスの

トップ 2 の処理手順、処理条件と同様とすることができる。初期膜 2 1 0 a の形成から第 2 の S i N 膜の形成までの処理手順、処理条件は、図 4 に示す成膜シーケンスのステップ 1 ~ 3 の処理手順、処理条件と同様とすることができる。なお、本変形例の成膜シーケンスは、以下の様に表記することができる。

【 0 1 2 2 】

$\text{NH}_3^* (\text{H C D S } \text{NH}_3) \times m \text{ NH}_3^* (\text{H C D S } \text{NH}_3) \times n \text{ S i N}$

【 0 1 2 3 】

本変形例においても、図 4 に示す成膜シーケンスと同様の効果が得られる。また、ステップ 1 を行う前に、S i O 膜 2 0 0 a の表面をプラズマ窒化して改質しておくことで、この表面に形成された S i N 層または S i O N 層 (S i - N 結合を含む層) を、O の拡散を防止するブロック層として作用させることが可能となる。これにより、ステップ 1 における初期膜 2 1 0 a への O の拡散を抑制できるようになり、結果として、界面遷移層の形成をより確実に防止できるようになる。

【 0 1 2 4 】

(変形例 3)

図 7、図 1 3 (a) ~ 図 1 3 (d) に示すように、上述の変形例 1 , 2 を組み合わせてもよい。すなわち、初期膜 2 1 0 a を形成するステップ 1 の前に、S i O 膜 2 0 0 a の表面をプラズマ窒化することで、この膜の表面を S i N 膜または S i O N 層へ改質するステップを行い、また、第 2 の S i N 膜 2 1 0 c を形成した後、第 2 の S i N 膜 2 1 0 c の表面をプラズマ窒化することで、この膜の表面を改質するステップを行うようにしてもよい。本変形例の処理手順、処理条件は、図 4 に示す成膜シーケンス、変形例 1 , 2 の処理手順、処理条件と同様とすることができる。なお、本変形例の成膜シーケンスは、以下の様に表記することができる。

【 0 1 2 5 】

$\text{NH}_3^* (\text{H C D S } \text{NH}_3) \times m \text{ NH}_3^* (\text{H C D S } \text{NH}_3) \times n \text{ NH}_3^* \text{ S i N}$

【 0 1 2 6 】

本変形例においても図 4 に示す成膜シーケンス、変形例 1 , 2 と同様の効果が得られる。なお、本変形例によれば、界面遷移層、表面遷移層の形成をより確実に防止することが可能となる。

【 0 1 2 7 】

(変形例 4)

ステップ 1 , 2 を 1 セットとしてこのセットを所定回数 (2 回以上) 繰り返すことで第 1 の S i N 膜 2 1 0 b を形成し、その後、ステップ 3 を行うことで第 2 の S i N 膜 2 1 0 c を形成するようにしてもよい。本変形例の各ステップにおける処理手順、処理条件は、図 4 に示す成膜シーケンスのステップ 1 ~ 3 の処理手順、処理条件と同様とすることができる。本変形例においても図 4 に示す成膜シーケンスと同様の効果が得られる。また、S i - N 結合を高密度に含む第 1 の S i N 膜 2 1 0 b の膜厚を増やすことができ、これにより、第 1 の S i N 膜 2 1 0 b による O のブロック作用をさらに高め、界面遷移層の形成をより確実に防止することも可能となる。

【 0 1 2 8 】

(変形例 5 ~ 1 1)

以下に示す成膜シーケンス (順に、変形例 5 ~ 1 1) により、ウエハ 2 0 0 上、すなわち、S i O 膜 2 0 0 a 上に、シリコン炭窒化膜 (S i C N 膜)、シリコン酸炭窒化膜 (S i O C N 膜)、シリコン酸窒化膜 (S i O N 膜)、シリコン硼炭窒化膜 (S i B C N 膜)、シリコン硼窒化膜 (S i B N 膜)、ボロン炭窒化膜 (B C N 膜)、ボロン窒化膜 (B N 膜) を形成するようにしてもよい。

【 0 1 2 9 】

$(\text{H C D S } \text{C}_3\text{H}_6 \text{NH}_3) \times m \text{ NH}_3^* (\text{H C D S } \text{C}_3\text{H}_6 \text{NH}_3) \times$

n SiCN

【0130】

$(\text{HCDS} \quad \text{C}_3\text{H}_6 \quad \text{NH}_3 \quad \text{O}_2) \times m \quad \text{NH}_3^* \quad (\text{HCDS} \quad \text{C}_3\text{H}_6 \quad \text{NH}_3 \quad \text{O}_2) \times n \quad \text{SiOCN}$

【0131】

$(\text{HCDS} \quad \text{NH}_3 \quad \text{O}_2) \times m \quad \text{NH}_3^* \quad (\text{HCDS} \quad \text{NH}_3 \quad \text{O}_2) \times n$
SiON

【0132】

$(\text{HCDS} \quad \text{C}_3\text{H}_6 \quad \text{BCl}_3 \quad \text{NH}_3) \times m \quad \text{NH}_3^* \quad (\text{HCDS} \quad \text{C}_3\text{H}_6 \quad \text{BCl}_3 \quad \text{NH}_3) \times n \quad \text{SiBCN}$

【0133】

$(\text{HCDS} \quad \text{BCl}_3 \quad \text{NH}_3) \times m \quad \text{NH}_3^* \quad (\text{HCDS} \quad \text{BCl}_3 \quad \text{NH}_3) \times n$
SiBN

【0134】

$(\text{BCl}_3 \quad \text{C}_3\text{H}_6 \quad \text{NH}_3) \times m \quad \text{NH}_3^* \quad (\text{BCl}_3 \quad \text{C}_3\text{H}_6 \quad \text{NH}_3) \times n$
BCN

【0135】

$(\text{BCl}_3 \quad \text{NH}_3) \times m \quad \text{NH}_3^* \quad (\text{BCl}_3 \quad \text{NH}_3) \times n \quad \text{BN}$

【0136】

これらの変形例によっても、上述の実施形態と同様の効果が得られる。すなわち、上述の変形例5～11の成膜シーケンスを実施する際に、界面遷移層として、それぞれ、O含有SiCN層、OリッチSiOCN層、OリッチSiON層、O含有SiBCN層、O含有SiBN層、O含有BCN層、O含有BN層が形成されてしまうことを防止できるようになる。

【0137】

なお、ウエハ200に対してC₃H₆ガスを供給するステップでは、MFC241bで制御するC₃H₆ガスの供給流量を、例えば100～10000sccmの範囲内の流量とする。処理室201内の圧力を、例えば1～5000Pa、好ましくは1～4000Paの範囲内の圧力とする。また、処理室201内におけるC₃H₆ガスの分圧は、例えば0.01～4950Paの範囲内の圧力とする。C₃H₆ガスをウエハ200に対して供給する時間、すなわち、ガス供給時間（照射時間）は、例えば1～200秒、好ましくは1～120秒、より好ましくは1～60秒の範囲内の時間とする。その他の処理条件は、例えば、図4に示す成膜シーケンスのサブステップ1bと同様の処理条件とする。C含有ガスとしては、C₃H₆ガスの他、例えば、アセチレン（C₂H₂）ガス、エチレン（C₂H₄）ガス等の炭化水素系ガスを用いることができる。

【0138】

ウエハ200に対してO₂ガスを供給するステップでは、MFC241bで制御するO₂ガスの供給流量を、例えば100～10000sccmの範囲内の流量とする。処理室201内の圧力を、例えば1～4000Pa、好ましくは1～3000Paの範囲内の圧力とする。また、処理室201内におけるO₂ガスの分圧は、例えば0.01～3950Paの範囲内の圧力とする。O₂ガスをウエハ200に対して供給する時間、すなわち、ガス供給時間（照射時間）は、例えば1～120秒、好ましくは1～60秒の範囲内の時間とする。その他の処理条件は、例えば、図4に示す成膜シーケンスのサブステップ1bと同様の処理条件とする。O含有ガスとしては、O₂ガスの他、例えば、水蒸気（H₂Oガス）、一酸化窒素（NO）ガス、亜酸化窒素（N₂O）ガス、二酸化窒素（NO₂）ガス、一酸化炭素（CO）ガス、二酸化炭素（CO₂）ガス、オゾン（O₃）ガス、H₂ガス+O₂ガス、H₂ガス+O₃ガス等のO含有ガスを用いることができる。

【0139】

ウエハ200に対してBCl₃ガスを供給するステップでは、MFC241bで制御するBCl₃ガスの供給流量を、例えば100～10000sccmの範囲内の流量とする

10

20

30

40

50

。処理室201内の圧力を、例えば1～2666Pa、好ましくは67～1333Paの範囲内の圧力とする。処理室201内におけるBCl₃ガスの分圧は、例えば0.01～2640Paの範囲内の圧力とする。BCl₃ガスをウエハ200に対して供給する時間、すなわち、ガス供給時間（照射時間）は、例えば1～120秒、好ましくは1～60秒の範囲内の時間とする。その他の処理条件は、例えば、図4に示す成膜シーケンスのサブステップ1bと同様の処理条件とする。B含有ガスとしては、BCl₃ガスの他、モノクロロボラン（BClH₂）ガス、ジクロロボラン（BCl₂H）ガス、トリフルオロボラン（BF₃）ガス、トリブromoボラン（BBr₃）ガス、ジボラン（B₂H₆）ガス等を用いることができる。

【0140】

10

<本発明の他の実施形態>

以上、本発明の実施形態を具体的に説明した。しかしながら、本発明は上述の実施形態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。

【0141】

例えば、上述の実施形態では、ステップ1からステップ3を同一の処理室内で連続的に行う例、すなわち、これらのステップをin-situで行う例について説明したが、本発明はこのような態様に限定されない。例えば、初期膜を形成するステップ1と、初期膜を第1のSiN膜へ改質するステップ2とは、同一の処理室内でin-situで行うようにしてもよいし、異なる処理室内でex-situで行うようにしてもよい。

【0142】

20

但し、初期膜を第1のSiN膜へ改質するステップ2と、第1のSiN膜上に第2のSiN膜を形成するステップ3とは、ex-situではなく、in-situで行うのが好ましい。これらのステップをex-situで行うと、ウエハを大気中で搬送する際に、第1のSiN膜の表面にOが取り込まれ、形成したSiN膜（第1のSiN膜と第2のSiN膜との積層膜）中にO含有層がサンドイッチされる場合があるためである。

【0143】

また、上述した変形例2，3のように、初期膜を形成するステップ1の前にウエハ（下地）の表面をプラズマ窒化するステップを行う場合、これらのステップは、ex-situではなく、in-situで行うのが好ましい。これらのステップをex-situで行うと、ウエハを大気中で搬送する際に、改質されたウエハ（下地）の表面にOが取り込まれ、形成したSiN膜（第1のSiN膜と第2のSiN膜との積層膜）の下層付近にO含有層が形成される場合があるためである。

30

【0144】

また例えば、上述の実施形態では、第1の窒化膜、第2の窒化膜として共にSiN膜を形成する例、すなわち、ステップ1，2とステップ3とで同一種類の窒化膜を形成する例について説明したが、本発明はこのような態様に限定されない。例えば、ステップ1，2でSiN膜を形成し、ステップ3でSiCN膜、SiBN膜、SiBCN膜、SiON膜のうちいずれかの膜を形成するようにしてもよい。すなわち、ステップ1，2とステップ3とで異なる種類の窒化膜を形成するようにしてもよい。但し、ステップ1，2とステップ3とで同一種類の窒化膜を形成するのが好ましい。

40

【0145】

また例えば、上述の実施形態のステップ1，3では、原料ガス、反応ガス（窒化剤）をこの順に供給するサイクルを所定回数行う例について説明した。本発明はこのような態様に限定されず、原料ガス、反応ガスの供給順序は逆でもよい。すなわち、反応ガスを供給した後、原料ガスを供給するようにしてもよい。供給順序を変えることにより、形成される薄膜の膜質や組成比を変化させることが可能となる。また、変形例5～11のように複数種の反応ガスをを用いる場合、これら反応ガスの供給順序は任意に変更することが可能である。反応ガスの供給順序を変えることにより、形成される膜の膜質や組成比を変化させることが可能となる。

【0146】

50

図4に示す成膜シーケンスや各変形例の手法により形成したシリコン系絶縁膜を、サイドウォールスペーサとして使用することにより、リーク電流が少なく、加工性に優れたデバイス形成技術を提供することが可能となる。また、上述のシリコン系絶縁膜を、エッチストッパーとして使用することにより、加工性に優れたデバイス形成技術を提供することが可能となる。また、図4に示す成膜シーケンスによれば、一部のステップにおいてのみプラズマを用いることから、例えばDPTのSADP膜等、プラズマダメージを懸念する工程への適応も可能となる。

【0147】

上述の成膜シーケンスは、基板上に、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)等の金属元素を含む窒化膜、すなわち、金属系の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。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、ジルコニウムテトラクロライド($ZrCl_4$)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、ニオブウムペンタクロライド($NbCl_5$)ガス、モリブデンペンタクロライド($MoCl_5$)ガス、タングステンヘキサフルオライド(WF_6)ガスを用い、以下に示す成膜シーケンスにより、表面にO含有膜が形成された基板上に、TiN膜、ZrN膜、HfN膜、Ta

10

【0148】

$(TiCl_4 \quad NH_3) \times m \quad NH_3^* \quad (TiCl_4 \quad NH_3) \times n \quad TiN$

20

【0149】

$(ZrCl_4 \quad NH_3) \times m \quad NH_3^* \quad (ZrCl_4 \quad NH_3) \times n \quad ZrN$

【0150】

$(HfCl_4 \quad NH_3) \times m \quad NH_3^* \quad (HfCl_4 \quad NH_3) \times n \quad HfN$

【0151】

$(TaCl_5 \quad NH_3) \times m \quad NH_3^* \quad (TaCl_5 \quad NH_3) \times n \quad TaN$

【0152】

$(NbCl_5 \quad NH_3) \times m \quad NH_3^* \quad (NbCl_5 \quad NH_3) \times n \quad NbN$

【0153】

$(MoCl_5 \quad NH_3) \times m \quad NH_3^* \quad (MoCl_5 \quad NH_3) \times n \quad MoN$

30

【0154】

$(WF_6 \quad NH_3) \times m \quad NH_3^* \quad (WF_6 \quad NH_3) \times n \quad WN$

【0155】

このときの処理手順、処理条件は、例えば上述の実施形態や変形例と同様な処理手順、処理条件とすることができる。これらの場合においても、上述の実施形態や変形例と同様の効果が得られる。

【0156】

すなわち、本発明は、半導体元素や金属元素を含む窒化膜を形成する場合に好適に適用することができる。

【0157】

40

これらの各種薄膜の形成に用いられるプロセスレシピ(基板処理の処理手順や処理条件等が記載されたプログラム)は、基板処理の内容(形成する薄膜の膜種、組成比、膜質、膜厚、処理手順、処理条件等)に応じて、それぞれ個別に用意する(複数用意する)ことが好ましい。以下、プロセスレシピを単にレシピともいう。そして、基板処理を開始する際、基板処理の内容に応じて、複数のレシピの中から、適正なレシピを適宜選択することが好ましい。具体的には、基板処理の内容に応じて個別に用意された複数のレシピを、電気通信回線や当該レシピを記録した記録媒体(外部記憶装置123)を介して、基板処理装置が備える記憶装置121c内に予め格納(インストール)しておくことが好ましい。そして、基板処理を開始する際、基板処理装置が備えるCPU121aが、記憶装置121c内に格納された複数のレシピの中から、基板処理の内容に応じて、適正なレシピを適

50

宜選択することが好ましい。このように構成することで、1台の基板処理装置で様々な膜種、組成比、膜質、膜厚の薄膜を汎用的に、かつ、再現性よく形成することができるようになる。また、オペレータの操作負担（処理手順や処理条件等の入力負担等）を低減でき、操作ミスを回避しつつ、基板処理を迅速に開始できるようになる。

【0158】

上述のプロセスレシピは、新たに作成する場合に限らず、例えば、基板処理装置に既にインストールされていた既存の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するようによい。

10

【0159】

上述の実施形態では、一度に複数枚の基板を処理するバッチ式の基板処理装置を用いて薄膜を形成する例について説明した。本発明は上述の実施形態に限定されず、例えば、一度に1枚または数枚の基板を処理する枚葉式の基板処理装置を用いて薄膜を形成する場合にも、好適に適用できる。また、上述の実施形態では、ホットウォール型の処理炉を有する基板処理装置を用いて薄膜を形成する例について説明した。本発明は上述の実施形態に限定されず、コールドウォール型の処理炉を有する基板処理装置を用いて薄膜を形成する場合にも、好適に適用できる。これらの場合においても、処理手順、処理条件は、例えば上述の実施形態と同様な処理手順、処理条件とすることができる。

20

【0160】

例えば、図15(a)に示す処理炉302を備えた基板処理装置を用いて膜を形成する場合にも、本発明は好適に適用できる。処理炉302は、処理室301を形成する処理容器303と、処理室301内にガスをシャワー状に供給するガス供給部としてのシャワーヘッド303sと、1枚または数枚のウエハ200を水平姿勢で支持する支持台317と、支持台317を下方から支持する回転軸355と、支持台317に設けられたヒータ307と、を備えている。シャワーヘッド303sのインレット（ガス導入口）には、上述の原料ガスを供給するガス供給ポート332aと、上述の反応ガスを供給するガス供給ポート332bと、が接続されている。ガス供給ポート332aには、上述の実施形態の原料ガス供給系と同様のガス供給系が接続されている。ガス供給ポート332bには、上述の反応ガスをプラズマ励起させて供給する励起部としてのリモートプラズマユニット（プラズマ生成装置）339bと、上述の実施形態の反応ガス供給系と同様のガス供給系が接続されている。シャワーヘッド303sのアウトレット（ガス排出口）には、処理室301内にガスをシャワー状に供給するガス分散板が設けられている。シャワーヘッド303sは、処理室301内に搬入されたウエハ200の表面と対向（対面）する位置に設けられている。処理容器303には、処理室301内を排気する排気ポート331が設けられている。排気ポート331には、上述の実施形態の排気系と同様の排気系が接続されている。

30

【0161】

また例えば、図15(b)に示す処理炉402を備えた基板処理装置を用いて膜を形成する場合にも、本発明は好適に適用できる。処理炉402は、処理室401を形成する処理容器403と、1枚または数枚のウエハ200を水平姿勢で支持する支持台417と、支持台417を下方から支持する回転軸455と、処理容器403内のウエハ200に向けて光照射を行うランプヒータ407と、ランプヒータ407の光を透過させる石英窓403wと、を備えている。処理容器403には、上述の原料ガスを供給するガス供給ポート432aと、上述の反応ガスを供給するガス供給部としてのガス供給ポート432bと、が接続されている。ガス供給ポート432aには、上述の実施形態の原料ガス供給系と同様のガス供給系が接続されている。ガス供給ポート432bには、上述のリモートプラズマユニット339bと、上述の実施形態の反応ガス供給系と同様のガス供給系が接続されている。ガス供給ポート432a、432bは、処理室401内に搬入されたウエハ2

40

50

00の端部の側方、すなわち、処理室401内に搬入されたウエハ200の表面と対向しない位置にそれぞれ設けられている。処理容器403には、処理室401内を排気する排気ポート431が設けられている。排気ポート431には、上述の実施形態の排気系と同様の排気系が接続されている。

【0162】

これらの基板処理装置を用いる場合においても、上述の実施形態や変形例と同様なシーケンス、処理条件にて成膜を行うことができ、上述の実施形態や変形例と同様の効果が得られる。

【0163】

また、上述の実施形態や変形例等は、適宜組み合わせて用いることができる。また、このときの処理条件は、例えば上述の実施形態と同様な処理条件とすることができる。

【実施例】

【0164】

以下、上述の実施形態や変形例で得られる効果を裏付ける実験結果について説明する。

【0165】

図1に示す基板処理装置を用い、図4に示す成膜シーケンスにより、表面にSiO膜が形成されたウエハ上にSiN膜を形成する処理を実施してサンプル1を作成した。初期膜、第2のSiN膜を形成するステップ1, 3では、原料ガスとしてHCDガス、窒化ガスとしてNH₃ガスをそれぞれ用いた。初期膜を改質して第1のSiN膜を形成するステップ2では、プラズマ改質ガスとしてプラズマ励起させたNH₃ガスを用いた。各ステップにおける処理条件は、上述の実施形態に記載の処理条件範囲内の条件とした。

【0166】

また、図1に示す基板処理装置を用い、図4に示す成膜シーケンスにより、表面にSiO膜が形成されたウエハ上にSiN膜を形成する処理を実施してサンプル2を作成した。ステップ1, 3では、原料ガスとしてHCDガス、窒化ガスとしてNH₃ガスをそれぞれ用いた。ステップ2では、プラズマ改質ガスとしてプラズマ励起させたN₂ガスを用いた。各ステップにおける処理条件は、サンプル1を作成する際の処理条件と同様とした。

【0167】

また、図1に示す基板処理装置を用い、図4に示す成膜シーケンスのステップ1, 3と同様の処理手順により、表面にSiO膜が形成されたウエハ上にSiN膜を形成する処理を実施してサンプル3を作成した。原料ガスとしてはHCDガスを、窒化ガスとしてはNH₃ガスを用いた。初期膜の改質は行わなかった。処理条件は、サンプル1を作成する際のステップ1, 3と同様の処理条件と同様とした。

【0168】

そして、各サンプルにおけるSiN膜のそれぞれについて、エッチング耐性(耐加工性)を測定した。図14は、各サンプルにおけるSiN膜を濃度1%のHF水溶液を用いてエッチングした際のウェットエッチングレート(WERの深さ方向プロファイル)を示す図である。図14の縦軸は、SiN膜のエッチングレート(/min)を示している。図14の横軸は、SiO膜とSiN膜との合計の厚さ()を示している。SiO膜とSiN膜との界面は、横軸が10()の位置に存在している。図中の 印はサンプル1を、 印はサンプル2を、 印はサンプル3をそれぞれ示している。

【0169】

図14によれば、横軸10~25 の範囲(界面から15 以下の範囲)において、サンプル1, 2で形成したSiN膜のエッチングレートは、サンプル3で形成したSiN膜のエッチングレートよりも小さいことが分かる。これは、サンプル1, 2のSiN膜は、サンプル3のSiN膜よりも、界面付近におけるO濃度が低いためと考えられる。すなわち、サンプル1, 2においては、プラズマ窒化された初期膜(第1のSiN膜)がOの拡散をブロックし、これにより、SiN膜へのOの拡散(界面遷移層の形成)が抑制されたもの、と考えられる。また、サンプル1で形成したSiN膜のエッチングレートが、サンプル2で形成したSiN膜のエッチングレートよりも小さい傾向があることも分かる。す

なわち、比較的窒化力の強いプラズマ励起させた NH_3 ガスを用いて初期膜の改質を行うことで、初期膜の改質効果をより高めることができ、結果として、 SiN 膜への O の拡散をさらに抑制できることが分かる。

【0170】

<本発明の好ましい態様>

以下、本発明の好ましい態様について付記する。

【0171】

(付記1)

本発明の一態様によれば、

表面に酸素含有膜が形成された基板に対して第1の原料と第1の窒化剤とを供給して、
前記酸素含有膜上に初期膜を形成する工程と、

10

前記初期膜をプラズマ窒化することで、前記初期膜を第1の窒化膜へ改質する工程と、

前記基板に対して第2の原料と第2の窒化剤とを供給して、前記第1の窒化膜上に第2の窒化膜を形成する工程と、

を有する半導体装置の製造方法、または、基板処理方法が提供される。

【0172】

(付記2)

付記1に記載の方法であって、好ましくは、

前記初期膜は、酸素を含む窒化膜(酸窒化膜)である。

すなわち、前記初期膜を形成する際に、前記初期膜中に、下地である前記酸素含有膜に含まれる酸素が取り込まれ、前記初期膜は酸素を含む窒化膜(酸窒化膜)となる。この初期膜を劣化層もしくは遷移層ともいう。

20

【0173】

(付記3)

付記1または2に記載の方法であって、好ましくは、

前記第2の窒化膜は、前記第1の窒化膜の厚さ以上の厚さとなるように形成される。

【0174】

(付記4)

付記1乃至3のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、

前記第2の窒化膜は、前記第1の窒化膜よりも、厚くなるように形成される。

30

【0175】

(付記5)

付記1乃至4のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、

前記初期膜を形成する工程では、前記基板に対して前記第1の原料を供給する工程と、前記基板に対して前記第1の窒化剤を供給する工程と、を非同時に(交互に)行う第1のサイクルを第1の所定回数行う。

【0176】

(付記6)

付記5に記載の方法であって、好ましくは、

前記第2の窒化膜を形成する工程では、前記基板に対して第2の原料を供給する工程と、前記基板に対して前記第2の窒化剤を供給する工程と、を非同時に(交互に)行う第2のサイクルを第2の所定回数行う。

40

【0177】

(付記7)

付記6に記載の方法であって、好ましくは、

前記第2の所定回数を、前記第1の所定回数よりも多くする。

すなわち、前記第2のサイクルの実施回数を、前記第1のサイクルの実施回数よりも多くする。

【0178】

(付記8)

50

付記 1 乃至 7 のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、
前記初期膜の厚さを、0.8 nm (8) 以上 1.5 nm (15) 以下とする。

【 0 1 7 9 】

(付記 9)

付記 1 乃至 8 のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、
前記初期膜の厚さを、1.0 nm (10) 以上 1.2 nm (12) 以下とする。

【 0 1 8 0 】

(付記 10)

付記 1 乃至 9 のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、
前記第 2 の窒化膜の表面をプラズマ窒化する（ことで、前記第 2 の窒化膜の表面を改質
する）工程をさらに有する。 10

【 0 1 8 1 】

(付記 11)

付記 1 乃至 10 のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、
前記初期膜を形成する前に、前記酸素含有膜の表面をプラズマ窒化する（ことで、前記
酸素含有膜の表面を窒化層へ改質する）工程をさらに有する。

【 0 1 8 2 】

(付記 12)

付記 1 乃至 11 のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、
前記プラズマ窒化を行う際は、プラズマ励起させた前記第 1 の窒化剤または前記第 2 の
窒化剤を前記基板に対して供給する。 20

【 0 1 8 3 】

(付記 13)

付記 1 乃至 12 のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、
前記第 1 の原料は、前記第 2 の原料と、同一の分子構造（化学構造）を有する。
すなわち、前記第 1 の原料は、前記第 2 の原料と、マテリアルが同一である。

【 0 1 8 4 】

(付記 14)

付記 1 乃至 13 のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、
前記第 1 の窒化剤は、前記第 2 の窒化剤と、同一の分子構造（化学構造）を有する。 30
すなわち、前記第 1 の窒化剤は、前記第 2 の窒化剤と、マテリアルが同一である。

【 0 1 8 5 】

(付記 15)

本発明の他の態様によれば、
基板を収容する処理室と、
前記処理室内の基板に対して第 1 の原料、第 2 の原料を供給する原料供給系と、
前記処理室内の基板に対して第 1 の窒化剤、第 2 の窒化剤を供給する窒化剤供給系と、
前記第 1 の窒化剤または前記第 2 の窒化剤をプラズマ励起させるプラズマ励起部と、
前記処理室内に、表面に酸素含有膜が形成された基板を収容した状態で、前記基板に対
して前記第 1 の原料と前記第 1 の窒化剤とを供給して、前記酸素含有膜上に初期膜を形成 40
する処理と、プラズマ励起させた前記第 1 の窒化剤または前記第 2 の窒化剤を前記基板に
対して供給し、前記初期膜をプラズマ窒化することで、前記初期膜を第 1 の窒化膜へ改質
する処理と、前記基板に対して前記第 2 の原料と前記第 2 の窒化剤とを供給して、前記第
1 の窒化膜上に第 2 の窒化膜を形成する処理と、を行わせるように、前記原料供給系、前
記窒化剤供給系、および前記プラズマ励起部を制御するよう構成される制御部と、
を有する基板処理装置が提供される。

【 0 1 8 6 】

(付記 16)

本発明のさらに他の態様によれば、
表面に酸素含有膜が形成された基板に対して第 1 の原料と第 1 の窒化剤とを供給して、 50

前記酸素含有膜上に初期膜を形成する手順と、

前記初期膜をプラズマ窒化することで、前記初期膜を第１の窒化膜へ改質する手順と、

前記基板に対して第２の原料と第２の窒化剤とを供給して、前記第１の窒化膜上に第２の窒化膜を形成する手順と、

をコンピュータに実行させるプログラム、または、該プログラムを記録したコンピュータ読み取り可能な記録媒体が提供される。

【符号の説明】

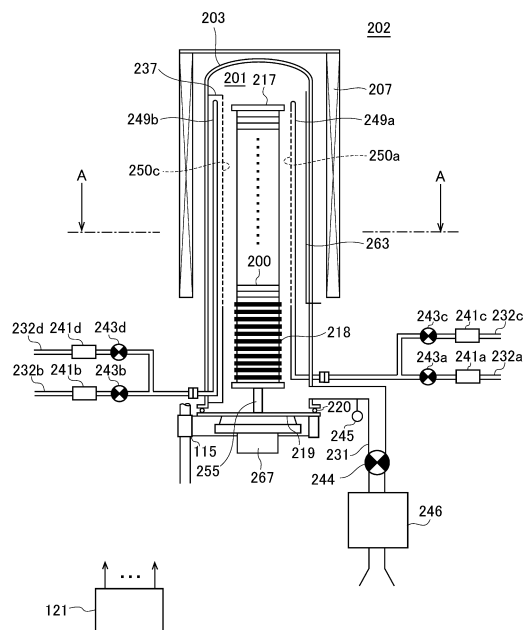
【 ０ １ ８ ７ 】

- １ ２ １ コントローラ（制御部）
 ２ ０ ０ ウエハ（基板）
 ２ ０ ０ a S i O 膜（酸素含有膜）
 ２ １ ０ a 初期膜
 ２ １ ０ b 第１の S i N 膜（第１の窒化膜）
 ２ １ ０ c 第２の S i N 膜（第２の窒化膜）
 ２ ０ １ 処理室
 ２ ０ ２ 処理炉
 ２ ０ ３ 反応管
 ２ ０ ７ ヒータ
 ２ ３ １ 排気管
 ２ ３ ２ a ~ ２ ３ ２ d ガス供給管

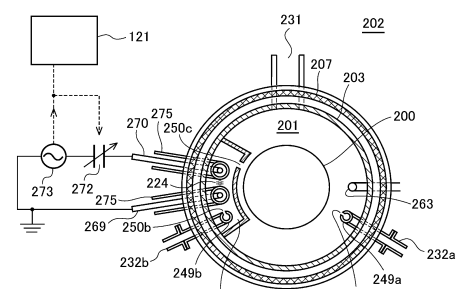
10

20

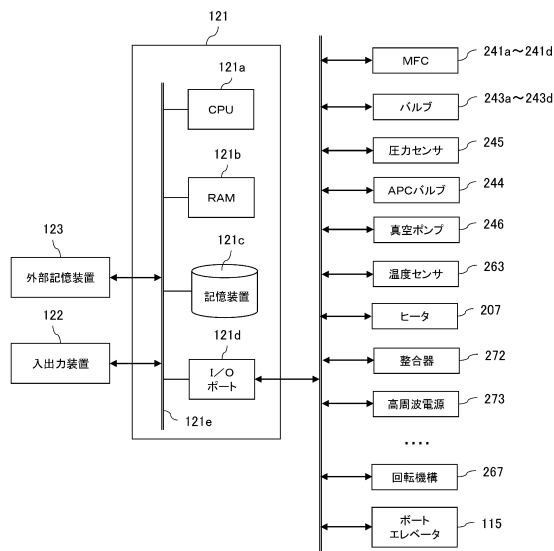
【 図 １ 】



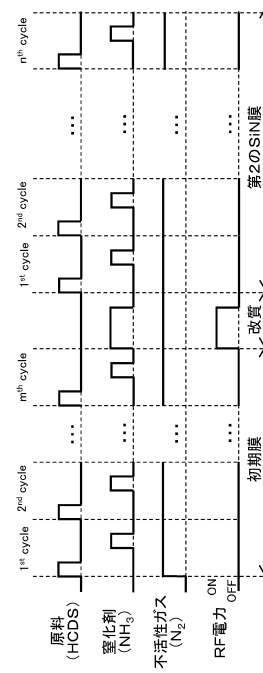
【 図 ２ 】



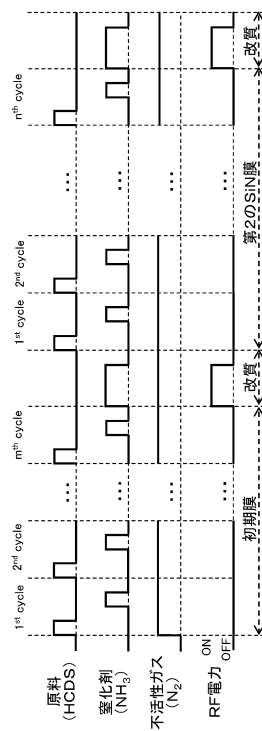
【図 3】



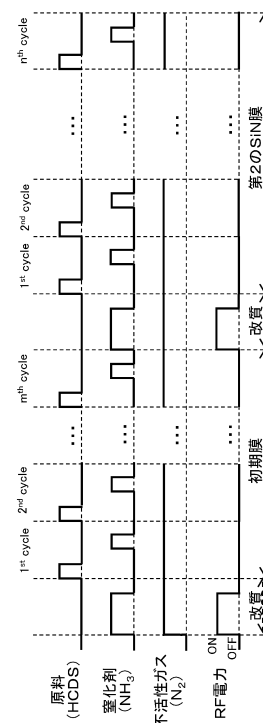
【図 4】



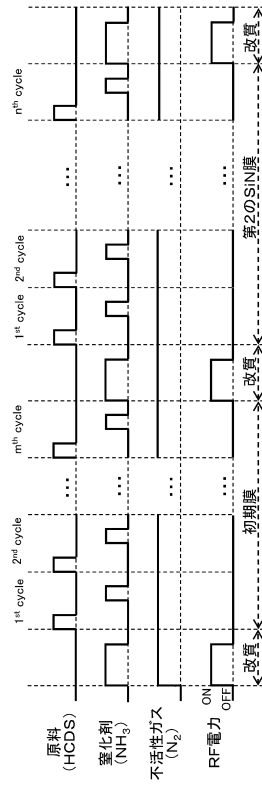
【図 5】



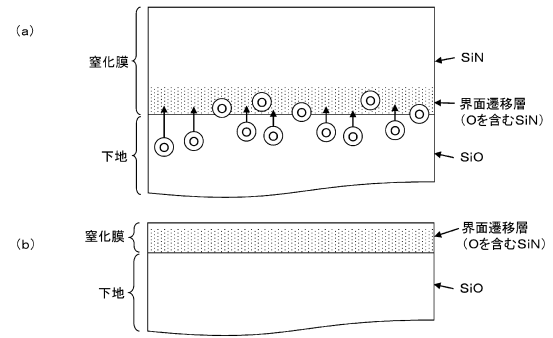
【図 6】



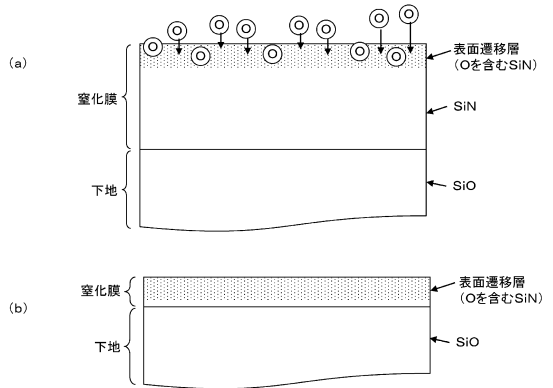
【図 7】



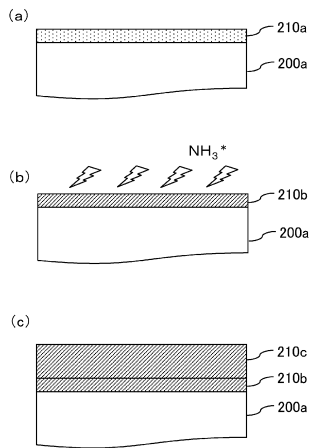
【図 8】



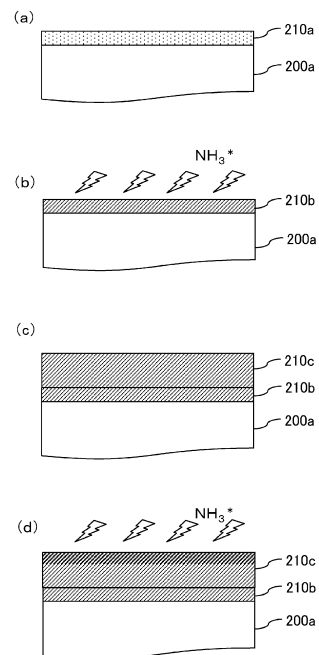
【図 9】



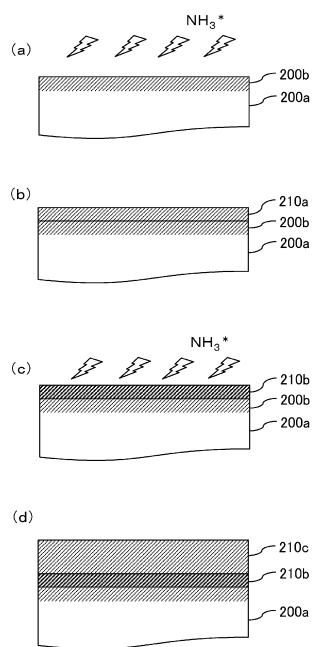
【図 10】



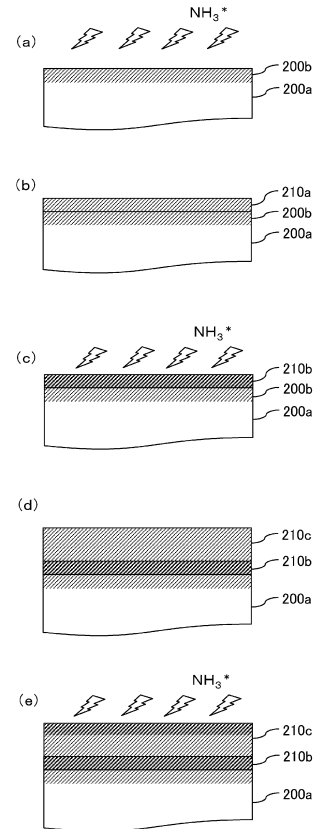
【図 11】



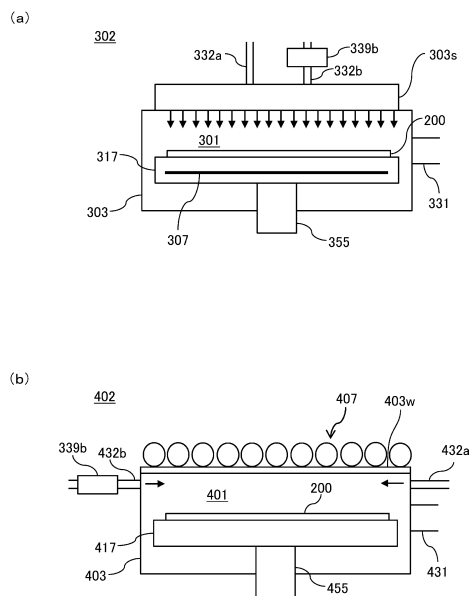
【図 12】



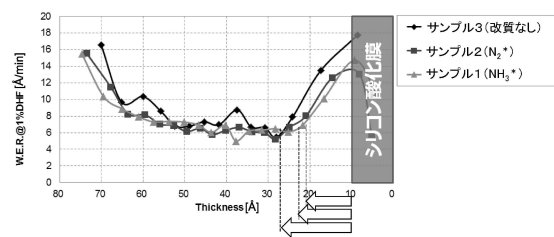
【図 13】



【図 15】



【図 14】



フロントページの続き

(72)発明者 松岡 樹

富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株式会社日立国際電気内

(72)発明者 原田 勝吉

富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株式会社日立国際電気内

審査官 河合 俊英

(56)参考文献 特開平02-093071(JP,A)

特開2007-078376(JP,A)

特開2004-022902(JP,A)

特開2010-206226(JP,A)

特開2007-194239(JP,A)

国際公開第2013/027549(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/318

C23C 16/42

H01L 21/31