

## (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

2018年5月17日(17.05.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/088003 A1

(51) 国際特許分類:

*H01L 21/31 (2006.01) H01L 21/31 (2006.01)  
C23C 16/455 (2006.01)*

(21) 国際出願番号 :

PCT/JP2017/031727

(22) 国際出願日 :

2017年9月4日(04.09.2017)

(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 2016-220109 2016年11月11日(11.11.2016) JP

(71) 出願人: 株式会社 日立国際電気(HITACHI

KOKUSAI ELECTRIC INC.) [JP/JP]; 〒1058039  
東京都港区西新橋二丁目15番1  
2号 Tokyo (JP).(72) 発明者: 四谷 達也 (YOTSUTANI Tatsuya);  
〒9392393 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 Toyama (JP). 寺崎昌人(TERASAKI Masato); 〒9392393 富山県  
富山市八尾町保内二丁目1番地 株式会社日

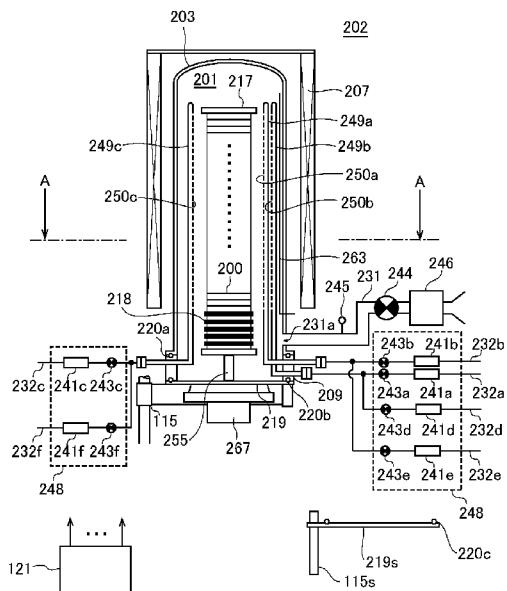
立国際電気内 Toyama (JP). 尾崎 貴志(OZAKI Takashi); 〒9392393 富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株式会社日立国際電気内 Toyama (JP). 赤江 尚徳(AKAE Naonori); 〒9392393 富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株式会社日立国際電気内 Toyama (JP). 西尾 昇悟(NISHIO Shogo); 〒9392393 富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株式会社国際電気セミコンダクターサービス内 Toyama (JP).

(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3F Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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,

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

(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) Abstract:** The present invention includes a step for forming an oxide film on a substrate by executing, a prescribed number of times, a cycle in which a step for supplying raw material gas to the substrate via a first nozzle and a step for supplying a first oxygen-containing gas to the substrate via a second nozzle differing from the first nozzle are carried out non-simultaneously. The step for supplying raw material gas includes a period during which a second oxygen-containing gas is supplied to the substrate via a third nozzle differing from the first nozzle and the second nozzle.

**(57) 要約:** 基板に対して第1ノズルより原料ガスを供給する工程と、基板に対して第1ノズルとは異なる第2ノズルより第1の酸素含有ガスを供給する工程と、を非同時に行うサイクルを所定回数行うことで基板上に酸化膜を形成する工程を有し、原料ガスを供給する工程は、基板に対して、第1ノズルおよび第2ノズルとはそれぞれ異なる第3ノズルより第2の酸素含有ガスを供給する期間を含む。



NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,  
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,  
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,  
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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 :

— 国際調査報告（条約第21条(3)）

## 明 細 書

### 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

### 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

[0002] 半導体装置（デバイス）の製造工程の一工程として、基板に対して原料ガスを供給する工程と、基板に対して酸素含有ガスを供給する工程と、を非同時にうサイクルを所定回数行うことで、基板上に、酸化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2010-153776号公報

### 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は、基板上に形成される酸化膜の平滑性および膜厚均一性を向上させることができ可能な技術を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0005] 本発明の一態様によれば、

基板に対して第1ノズルより原料ガスを供給する工程と、

前記基板に対して前記第1ノズルとは異なる第2ノズルより第1の酸素含有ガスを供給する工程と、

を非同時にうサイクルを所定回数行うことで前記基板上に酸化膜を形成する工程を有し、

前記原料ガスを供給する工程は、前記基板に対して、前記第1ノズルおよ

び前記第2ノズルとはそれぞれ異なる第3ノズルより第2の酸素含有ガスを供給する期間を含む技術が提供される。

## 発明の効果

[0006] 本発明によれば、基板上に形成される酸化膜の平滑性および膜厚均一性を向上させることが可能となる。

## 図面の簡単な説明

[0007] [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] (a) は本発明の一実施形態の成膜シーケンスを示す図であり、(b) はその変形例を示す図である。

[図5] (a) は比較的低温で成膜処理を行う際における原料ガス供給時のウエハ表面の様子を示す図であり、(b) は比較的高温で成膜処理を行う際の原料ガス供給時に、ウエハ表面に吸着したSiが移動(マイグレーション)する様子を示す図であり、(c) は比較的高温で成膜処理を行う際の原料ガス供給時に、原料ガスと一緒に酸素ガスを供給することでウエハ表面に吸着したSiのマイグレーションが抑制される様子を示す図である。

[図6] (a) は実施例におけるSiO膜のウエハ面内およびウエハ間の膜厚均一性に関する評価結果を示す図であり、(b) は比較例におけるSiO膜のウエハ面内およびウエハ間の膜厚均一性に関する評価結果を示す図である。

[図7]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、処理炉部分を横断面図で示す図であり、反応管、ノズル、排気管、ウエハ等を抜き出して示す図である。

## 発明を実施するための形態

[0008] <本発明の一実施形態>

以下、本発明の一実施形態について、図1～図5を用いて説明する。

[0009] (1) 基板処理装置の構成

図1に示すように、処理炉202は加熱機構（温度調整部）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（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(SiO<sub>2</sub>)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(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O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、基板としてのウェハ200を収容可能に構成されている。

[0011] 処理室201内には、第1ノズルとしてのノズル249a、第2ノズルとしてのノズル249b、および、第3ノズルとしてのノズル249cが、マニホールド209の側壁を貫通するように設けられている。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。

[0012] ガス供給管232a～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)241a～241cおよび開閉弁であるバルブ243a～243cがそれぞれ設けられてい

る。ガス供給管 232a～232c のバルブ 243a～243c よりも下流側には、ガス供給管 232d～232f がそれぞれ接続されている。ガス供給管 232d～232f には、ガス流の上流側から順に、MFC 241d～241f およびバルブ 243d～243f がそれぞれ設けられている。

[0013] ノズル 249a～249c 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す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すにそれぞれ設けられている。なお、図 2 に示すように、ノズル 249a～249c はそれぞれ異なるノズルである。

[0014] ノズル 249a, 249b は、図 2 に示すように平面視において、処理室 201 内に搬入されるウエハ 200 を挟んで、後述する排気口 231a と対向（対面）するよう配置されている。ノズル 249b は、ノズル 249a の近傍に配置されている。ノズル 249c は、ノズル 249b よりもノズル 249a から離れた位置に配置されている。ノズル 249a～249c がそれぞれこのように配置されることで、ノズル 249a とノズル 249b との間の距離 A と、ノズル 249a とノズル 249c との間の距離 B とは、異なる大きさとなっている（距離 A ≠ 距離 B）。具体的には、ノズル 249a とノズル 249c との間の距離 B は、ノズル 249a とノズル 249b との間の距離 A よりも大きくなっている（距離 B > 距離 A）。また、ノズル 249a、ノズル 249c、およびウエハ 200 の中心 200a で形成される扇形の中心角  $\theta_2$  は、ノズル 249a、ノズル 249b、およびウエハ 200 の中心 200a で形成される扇形の中心角  $\theta_1$  よりも大きくなっている（中心角  $\theta_2 >$  中心角  $\theta_1$ ）。

[0015] 上述の距離 B は例えば 30cm 以上 80cm 以下の大きさとなっており、上述の距離 A は例えば 1cm 以上 5cm 以下の大きさとなっている。また、

上述の中心角 $\theta_2$ は例えば90°以上180°未満の範囲内の大さとなつてお、上述の中心角 $\theta_2$ は例えば3°以上60°未満の範囲内の大さとなつている。

- [0016] 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の中央部を向くようにそれぞれ開口しており、ウエハ200の中央部に向けてガスを供給することが可能となっている。なお、ガス供給孔250a, 250bは、図2に示すように、平面視において、ウエハ200を挟んで排気口231aと対向（対面）するように設けられている。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。なお、距離Aは、ガス供給孔250aとガス供給孔250bとの間の距離と考えてもよいし、距離Bはガス供給孔250aとガス供給孔250cとの間の距離と考えてもよい。
- [0017] ガス供給管232aからは、原料（原料ガス）として、例えば、所定元素（主元素）としてのシリコン（Si）およびハロゲン元素を含むハロシラン原料ガスが、MFC241a、バルブ243a、ノズル249aを介して処理室201内へ供給される。原料ガスとは、気体状態の原料、例えば、常温常圧下で液体状態である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原料等のことである。ハロゲン元素には、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は、Siソースとして作用する。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<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>、略称：HCD<sub>S</sub>）ガスを用いることができる。
- [0018] ガス供給管232b, 232cからは、反応体（反応ガス）として、例えば、酸素（O）含有ガスが、MFC241b, 241c、バルブ243b, 243c、ノズル249b, 249cを介して処理室201内へそれぞれ供給される。本明細書では、後述する成膜処理のステップ2において、ノズル

249bより供給するO含有ガスを第1のO含有ガスとも称し、また、成膜処理のステップ1において、ノズル249cより供給するO含有ガスを第2のO含有ガスとも称する。第1のO含有ガスは、酸化源（酸化剤、酸化ガス）、すなわち、Oソースとして作用する。第2のO含有ガスは、ウエハ200上に吸着したSiのマイグレーションを抑制するマイグレーション抑制ガスとして作用する。第1、第2のO含有ガスとしては、例えば、酸素(O<sub>2</sub>)ガスを用いることができる。

- [0019] ガス供給管232aからは、反応体（反応ガス）として、例えば、水素(H)含有ガスが、MFC241a、バルブ243a、ノズル249aを介して処理室201内へ供給される。H含有ガスは、それ単体では酸化作用は得られないが、後述する成膜処理において、特定の条件下でO含有ガスと反応することで原子状酸素（atomic oxygen、O）等の酸化種を生成し、酸化処理の効率を向上させるように作用する。H含有ガスとしては、例えば、水素(H<sub>2</sub>)ガスを用いることができる。
- [0020] ガス供給管232d～232fからは、不活性ガスとして、例えば、窒素(N<sub>2</sub>)ガスが、それぞれMFC241d～241f、バルブ243d～243f、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。N<sub>2</sub>ガスは、ページガス、キャリアガスとして作用する。
- [0021] 主に、ガス供給管232a、MFC241a、バルブ243aにより、原料ガスを供給する第1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、第1のO含有ガスを供給する第2供給系が構成される。第2供給系からのO含有ガスの供給と同時にガス供給管232aからH含有ガスを供給する場合、ガス供給管232a、MFC241a、バルブ243aを第2供給系に含めて考えてもよい。主に、ガス供給管232c、MFC241c、バルブ243cにより、第2のO含有ガスを供給する第3供給系が構成される。主に、ガス供給管232d～232f、MFC241d～241f、バルブ243d～243fにより、不活性ガス

供給系が構成される。

[0022] 上述の各種供給系のうち、いずれか、或いは、全ての供給系は、バルブ243a～243fやMFC241a～241f等が集積されてなる集積型供給システム248として構成されていてもよい。集積型供給システム248は、ガス供給管232a～232fのそれぞれに対して接続され、ガス供給管232a～232f内への各種ガスの供給動作、すなわち、バルブ243a～243fの開閉動作やMFC241a～241f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いように構成されている。

[0023] 反応管203には、処理室201内の雰囲気を排気する排気口231aが設けられている。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A P C（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。A P C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、A P C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てもよい。

[0024] 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-

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、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。また、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O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。

[0025] 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。

[0026] 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。

- [0027] 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。
- [0028] 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できるように組み合わされたものであり、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。
- [0029] I/Oポート121dは、上述のMFC241a～241f、バルブ243a～243f、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。
- [0030] 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ように構成されている。CPU 121a は、読み出したレシピの内容に沿うように、MFC 241a～241f による各種ガスの流量調整動作、バルブ 243a～243f 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、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、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ように構成されている。

[0031] コントローラ 121 は、外部記憶装置（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 メモリ等の半導体メモリ）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。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。

#### [0032] (2) 成膜処理

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 上にシリコン酸化膜 (SiO 膜) を形成するシーケンス例について、図 4 (a) 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。

[0033] 図 4 (a) に示す成膜シーケンスでは、

ウエハ 200 に対してノズル 249a より HCD S ガスを供給するステップ 1 と、

ウエハ200に対してノズル249bよりO<sub>2</sub>ガスを供給するステップ2と

、

を非同時に行うサイクルを所定回数（1回以上）行うことで、ウエハ200上に、SiおよびOを含む膜としてSiO膜を形成する。

[0034] 上述のステップ1は、ウエハ200に対して、ノズル249cよりO<sub>2</sub>ガスを供給する期間を含んでいる。すなわち、ステップ1は、ウエハ200に対して、HCD SガスとO<sub>2</sub>ガスとを同時に供給する期間を含んでいる。また、上述のステップ2は、ウエハ200に対して、O<sub>2</sub>ガスとH<sub>2</sub>ガスとを同時に供給する期間を含んでいる。H<sub>2</sub>ガスの供給は、ステップ2においてO<sub>2</sub>ガスの供給を行うノズル249bの近傍に配置されたノズル249aより行う。

[0035] 本明細書では、図4（a）に示す成膜シーケンスを、便宜上、以下のように示すこともある。以下の変形例等の説明においても、同様の表記を用いることとする。

[0036] (HCD S + O<sub>2</sub> → O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>) × n ⇒ SiO

[0037] 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上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。

[0038] (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、シャッタ開閉機構115sによりシャッタ219sが移動させられて、マニホールド209の下端開口が開放される（シャッタオープン）。その後、

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を介してマニホールド209の下端をシールした状態となる。

[0039] (圧力調整および温度調整)

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によって処理室201内が真空排気（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。また、処理室201内のウエハ200が所望の成膜温度となるように、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。また、回転機構267によるウエハ200の回転を開始する。処理室201内の排気、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。

[0040] (成膜ステップ)

その後、以下のステップ1、2を順次実行する。

[0041] [ステップ1]

このステップでは、処理室201内のウエハ200に対してHCD SガスとO<sub>2</sub>ガスとを異なるノズルより同時に供給する。

[0042] 具体的には、バルブ243a、243cを開き、ガス供給管232a、232c内へHCD Sガス、O<sub>2</sub>ガスをそれぞれ流す。HCD Sガス、O<sub>2</sub>ガスは、それぞれ、MFC241a、241cにより流量調整され、ノズル249a、249cを介して処理室201内へ供給されて、処理室201内で混合され、排気口231aより排気される。このとき、ウエハ200に対してHCD SガスとO<sub>2</sub>ガスとが同時（一緒）に供給される。このとき同時にバルブ243d、243fを開き、ガス供給管232d、232f内へN<sub>2</sub>ガスを

それぞれ流す。N<sub>2</sub>ガスは、MFC 241d, 241fにより流量調整され、HCD Sガス、O<sub>2</sub>ガスと一緒に処理室201内へ供給される。また、ノズル249b内へのHCD Sガス等の侵入を防止するため、バルブ243eを開き、ガス供給管232e内へN<sub>2</sub>ガスを流す。N<sub>2</sub>ガスは、ガス供給管232b、ノズル249bを介して処理室201内へ供給される。

[0043] ノズル249cより供給するO<sub>2</sub>ガスの供給流量F<sub>1</sub>は、1サイクルあたりのステップ1におけるO<sub>2</sub>ガス（第2のO含有ガス）の供給量Q<sub>1</sub>が、1サイクルあたりの後述するステップ2におけるO<sub>2</sub>ガス（第1のO含有ガス）の供給量Q<sub>2</sub>よりも小さくなる（Q<sub>1</sub><Q<sub>2</sub>）ような微量な流量に設定する。ステップ1におけるO<sub>2</sub>ガスの供給時間と、ステップ2におけるO<sub>2</sub>ガスの供給時間と、同じとする場合、F<sub>1</sub>を、ステップ2においてノズル249bより供給するO<sub>2</sub>ガスの供給流量F<sub>2</sub>よりも小さくすることで、Q<sub>1</sub><Q<sub>2</sub>とすることが可能となる。ウエハ200上に形成されるSiO膜の膜厚均一性等の点から、F<sub>1</sub>は、F<sub>2</sub>よりも小さくする（F<sub>1</sub><F<sub>2</sub>）のが好ましく、例えばF<sub>2</sub>の1/20以上1/2以下、好ましくは1/10以上1/5以下の範囲内の微量な流量とすることができます。なお、F<sub>2</sub>は、ステップ2において、ステップ1で形成された第1層を充分に酸化させることができることが可能な流量である。

[0044] F<sub>1</sub>がF<sub>2</sub>の1/20未満となると、O<sub>2</sub>ガスによる後述するSiのマイグレーション抑制効果が得られなくなる場合があり、ウエハ200上に形成されるSiO膜の表面ラフネスが悪化しやすくなる。F<sub>1</sub>をF<sub>2</sub>の1/20以上とすることで、マイグレーション抑制効果が得られるようになり、SiO膜の表面ラフネスを向上させることができとなる。F<sub>1</sub>をF<sub>2</sub>の1/10以上とすることで、マイグレーション抑制効果が確実に得られるようになり、SiO膜の表面ラフネスを確実に向上させることができとなる。ここで「表面ラフネス」とは、ウエハ面内における膜の高低差を意味しており、表面粗さと同義である。表面ラフネスが向上するとは、この高低差が小さくなり、表面が平滑になることを意味している。表面ラフネスが悪化するとは、この高低差が大きくなり、表面が粗くなることを意味している。

[0045]  $F_1$ が $F_2$ の1／2を超えると、過剰な気相反応が生じることで、ウエハ200上に形成されるSiO膜の膜厚均一性が悪化しやすくなる場合がある。 $F_1$ を $F_2$ の1／2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、SiO膜の膜厚均一性を向上させることが可能となる。 $F_1$ を $F_2$ の1／5以下とすることで、気相反応を適正に抑制することができ、SiO膜の膜厚均一性を確実に向上させることが可能となる。

[0046] 本ステップにおける処理条件としては、

成膜圧力（処理室201内の圧力）：0.1～20 Torr (13.3～2666 Pa)、好ましくは、1～10 Torr (133～1333 Pa)

HCD Sガス供給流量：1～2000 sccm、好ましくは、10～100 sccm

O<sub>2</sub>ガス供給流量 $F_1$ （ノズル249c）：1～1000 sccm、好ましくは、1～500 sccm

N<sub>2</sub>ガス供給流量（各ガス供給管）：100～1000 sccm

成膜温度（ウエハ200の温度）：450～1000°C、好ましくは、600～1000°C、より好ましくは700～900°C

各ガス供給時間：1～100秒、好ましくは1～50秒  
が例示される。

[0047] 成膜温度が450°C未満となると、ウエハ200上にSiO膜が形成されにくくなり、実用的な成膜速度が得られなくなることがある。成膜温度を450°C以上の温度とすることで、これを解消することが可能となる。成膜温度を600°C以上の温度とすることで、ウエハ200上に形成されるSiO膜のフッ化水素(HF)等に対するエッチング耐性等を向上させることが可能となる。成膜温度を700°C以上の温度とすることで、SiO膜のエッチング耐性等をより向上させることが可能となる。

[0048] 成膜温度が1000°Cを超えると、過剰な気相反応が生じることで、ウエハ200上に形成されるSiO膜の膜厚均一性が悪化する場合がある。また、処理室201内にパーティクルが大量に発生し、成膜処理の品質を低下さ

せる場合がある。成膜温度を1000°C以下の温度とすることで、適正な気相反応を生じさせることができ、SiO膜の膜厚均一性を向上させ、また、処理室201内におけるパーティクルの発生を抑制することが可能となる。成膜温度を900°C以下の温度とすることで、SiO膜の膜厚均一性を確実に向上させ、また、処理室201内におけるパーティクルの発生を確実に抑制することが可能となる。

- [0049] 上述の温度帯は、処理室201内にHCD Sガスが単独で存在した場合に、HCD Sが熱分解（自己分解）する温度帯を含んでいる。また、この温度帯は、ウエハ200に対してHCD Sガスを単独で供給した場合に、HCD Sガスに含まれるSiのマイグレーションがウエハ200の表面上で顕著に生じる温度帯を含んでいる。
- [0050] 上述の条件下でウエハ200に対してHCD SガスおよびO<sub>2</sub>ガスを同時に供給することにより、ウエハ200の最表面上に、第1層（初期層）として、例えば1原子層（1分子層）未満から数原子層（数分子層）程度の厚さのCIを含むSi含有層が形成される。CIを含むSi含有層は、ウエハ200の最表面に、HCD Sが物理吸着したり、HCD Sの一部が分解した物質（以下、Si<sub>x</sub>CI<sub>y</sub>）が化学吸着したり、HCD Sが熱分解したりすること等により形成される。CIを含むSi含有層は、HCD SやSi<sub>x</sub>CI<sub>y</sub>の吸着層（物理吸着層や化学吸着層）であってもよく、CIを含むSi層であってもよい。HCD SやSi<sub>x</sub>CI<sub>y</sub>の吸着層を形成するよりも、CIを含むSi層を形成する方が、1サイクルあたりに形成される層の厚さを厚くすることができる。なお、本明細書では、CIを含むSi含有層を、単に、Si含有層とも称する。
- [0051] 第1層の厚さが数原子層を超えると、後述するステップ2での改質の作用が第1層の全体に届かなくなる。また、第1層の厚さの最小値は1原子層未満である。よって、第1層の厚さは1原子層未満から数原子層程度とするのが好ましい。第1層の厚さを1原子層以下とすることで、後述するステップ2での改質反応の作用を相対的に高めることができ、ステップ2での改質反

応に要する時間を短縮することができる。ステップ1での第1層の形成に要する時間を短縮することもできる。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。

[0052] なお、第1層を形成する過程において、ウエハ200上に吸着した主元素、すなわち、第1層に含まれるSiがウエハ200の表面上で移動（マイグレーション）する場合がある。特に、成膜温度を高く設定するほど、Siのマイグレーションは活発になり、ウエハ200上に形成されるSiO膜の表面ラフネスは悪化しやすくなる。図5（a）は、700°C未満の比較的低温の条件下で成膜処理を行った際におけるHCD Sガス供給時のウエハ200表面の様子を示す図である。このような温度帯では、ウエハ200上に吸着したSiのマイグレーションは比較的穏やかであり、SiO膜の表面ラフネス等に大きな影響を与えることはない。図5（b）は、700°C以上の比較的高温の条件下で成膜処理を行った際におけるHCD Sガス供給時のウエハ200表面の様子を示す図である。このような温度帯では、ウエハ200上に吸着したSiのマイグレーションが顕著となり、Siが凝集すること等によって、第1層の表面に凹凸構造が形成されてしまう場合がある。結果として、下地とSiO膜との間の界面ラフネスやSiO膜の表面ラフネスを悪化させてしまう場合がある。

[0053] この課題を解決するため、本実施形態では、ステップ1においてウエハ200に対してHCD SガスとO<sub>2</sub>ガスとを同時に供給するようにしている。HCD Sガスと一緒にO<sub>2</sub>ガスを供給することで、ウエハ200上へのSiの吸着と同時或いはその前後に、このSiの少なくとも一部を酸化させて酸化物（SiO<sub>x</sub>）に変化させることが可能となる。ウエハ200上に吸着したSiは、酸化されることによりマイグレーションしにくくなる。すなわち、ウエハ200上に吸着したSi原子は、Si原子と結合したO原子によりマイグ

レーションが妨げられる。これにより、ウエハ200の温度を上述の温度帯とした場合であっても、下地とSiO膜との間の界面ラフネスやSiO膜の表面ラフネスの悪化を回避することが可能となる。図5(c)は、HCD Sガスと一緒にO<sub>2</sub>ガスを供給することにより、Siのマイグレーションが抑制される様子を示す図である。図5(c)は、ウエハ200上に吸着したSi原子に隣接するO原子によりSi原子のマイグレーションがブロックされ、Siの凝集が妨げられる様子を、原子レベルで示している。HCD Sガスと一緒に供給するO<sub>2</sub>ガスを、その作用からマイグレーション抑制ガスと称することもできる。発明者等は、ウエハ200の温度を例えば700～1000°Cの範囲内の温度とした場合であっても、ステップ1においてウエハ200に対してHCD SガスとO<sub>2</sub>ガスとを同時に供給することで、SiO膜の表面ラフネス等の悪化を回避できることを確認している。なお、ウエハ200上に形成される第1層は、C Iだけでなく、Oをさらに含むSi含有層となる。但し、本明細書では、このC IおよびOを含むSi含有層を、便宜上、C Iを含むSi含有層、もしくは、単に、Si含有層とも称する。

[0054] 但し、HCD Sガスと一緒にO<sub>2</sub>ガスを供給する際、O<sub>2</sub>ガスの供給に用いるノズルの配置によっては、ウエハ200上に形成されるSiO膜の膜厚均一性が低下する場合があることを、発明者等は銳意研究により明らかとした。例えば、ステップ1において、O<sub>2</sub>ガスを、HCD Sガスの供給に用いるノズル249aの近傍に配置されたノズル249bより供給すると、ウエハ200上に形成されるSiO膜のウエハ面内膜厚分布（以下、単に面内膜厚分布ともいう）が、ウエハ200の中央部で最も薄く、周縁部に近づくにつれて徐々に厚くなる分布（中央凹分布）となる等し、ウエハ200面内における膜厚均一性（W i W）が低下する場合がある。また、ステップ1において、O<sub>2</sub>ガスを、ノズル249bより供給すると、ウエハ200間におけるSiO膜の膜厚均一性（W t W）が低下する場合もある。

[0055] これらの課題を解決するため、本実施形態では、HCD SガスとO<sub>2</sub>ガスとを同時に供給する際、O<sub>2</sub>ガスを、ノズル249a, 249bとは異なるノズ

ル249cより供給するようにしている。これにより、HCD Sガスと同時に供給するO<sub>2</sub>ガスの供給ポイントを、ノズル249a, 249b以外のポイントとするよう調整することが可能となる。すなわち、微量O<sub>2</sub>ガスの供給ポイントを、自在に調整することが可能となる。これにより、ステップ1において、O<sub>2</sub>ガスをノズル249bより供給する場合に比べ、ウエハ200上に形成されるSiO膜のW<sub>i</sub>WやW<sub>t</sub>Wをそれぞれ向上させることが可能となる。

[0056] これは、ノズル249a, 249b間の距離Aと、ノズル249a, 249c間の距離Bと、を異なる大きさとしているため、具体的には、距離B>距離Aとしているためである。というもの、ステップ1においてO<sub>2</sub>ガスをノズル249cより供給する場合、O<sub>2</sub>ガスをノズル249aの近傍に配置されたノズル249bより供給する場合に比べ、ノズル249aの近傍、すなわち、ウエハ200の周縁部近傍におけるHCD SガスとO<sub>2</sub>ガスとの混合（反応）を、適正に抑制することが可能となる。これにより、ノズル249aより供給されたHCD Sガスがウエハ200の中心部に到達する前に消費されてしまうことを、適正に抑制することが可能となる。そして、ウエハ200に対するHCD Sガスの供給量を、ウエハ200の周縁部と中心部とでより均一化させることが可能となる。結果として、上述した第1層の形成反応を、ウエハ200の周縁部～中心部の全域にわたって、また、ウエハ配列領域の全域にわたって、均等なレートで進行させることが可能となる。これにより、ウエハ200上に形成されるSiO膜のW<sub>i</sub>WやW<sub>t</sub>Wをそれぞれ向上させることが可能となる。

[0057] なお、ステップ1において、O<sub>2</sub>ガスをノズル249cより供給する場合、O<sub>2</sub>ガスをノズル249bより供給する場合に比べ、上述したSiO膜の表面ラフネス等の向上効果を、ウエハ200面内にわたり、また、ウエハ200間にわたり、より均等に得られるようになる。これは、ステップ1では、ノズル249cより供給されるO<sub>2</sub>ガスの方が、ノズル249bより供給されるO<sub>2</sub>ガスに比べ、より拡散した状態となってからウエハ200に対して供給

されるためと考えられる。ステップ1では、ノズル249cより供給されるO<sub>2</sub>ガスの方が、ノズル249bより供給されるO<sub>2</sub>ガスに比べて拡散した状態となりやすいのは、上述したように、ノズル249cの方が、ノズル249bよりもノズル249aから離れた位置に配置されており、これにより、HCD Sガスとの衝突、混合等によってO<sub>2</sub>ガスの拡散が阻害される確率が小さくなっているためと考えられる。

[0058] 第1層を形成した後、バルブ243a, 243cを閉じ、処理室201内へのHCD Sガス、O<sub>2</sub>ガスの供給をそれぞれ停止する。そして、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。このとき、バルブ243d～243fは開いたままとして、N<sub>2</sub>ガスの処理室201内への供給を維持する。N<sub>2</sub>ガスはバージガスとして作用する。

[0059] 原料ガスとしては、HCD Sガスの他、モノクロロシラン(SiH<sub>3</sub>Cl)ガス、ジクロロシラン(SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)ガス、トリクロロシラン(SiHCl<sub>3</sub>)ガス、テトラクロロシラン(SiCl<sub>4</sub>)ガス等のクロロシラン原料ガスを用いることができる。また、原料ガスとしては、テトラフルオロシラン(SiF<sub>4</sub>)ガス、テトラブロモシラン(SiBr<sub>4</sub>)ガス、テトラヨードシラン(SiI<sub>4</sub>)ガス等を用いることができる。すなわち、原料ガスとしては、クロロシラン原料ガス(クロロシラン化合物)、フルオロシラン原料ガス(フルオロシラン化合物)、ブロモシラン原料ガス(ブロモシラン化合物)、ヨードシラン原料ガス(ヨードシラン化合物)等のハロシラン原料ガス(ハロシラン化合物)を用いることができる。

[0060] また、原料ガスとしては、テトラキスジメチルアミノシラン(Si[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>、略称：4DMAS)ガス、トリスジメチルアミノシラン(Si[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>H、略称：3DMAS)ガス、ビスジエチルアミノシラン(Si[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、略称BDEAS)ガス、ビスター・シャリブチルアミノシラン(SiH<sub>2</sub>[NH(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)]<sub>2</sub>、略称：BTBAS)ガス、ジイソプロピルアミノシラン(SiH<sub>3</sub>N[CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>、略称：DI

PAS) ガス等のアミノシラン原料ガス(アミノシラン化合物)を用いることもできる。アミノシラン原料ガスは、Siソースとしてだけでなく、NソースおよびCソースとしても作用する。

- [0061] また、原料ガスとしては、モノシラン( $\text{SiH}_4$ )ガス、ジシラン( $\text{Si}_2\text{H}_6$ )ガス、トリシラン( $\text{Si}_3\text{H}_8$ )ガス等の水素化ケイ素ガス(水素化ケイ素化合物)を用いることもできる。
- [0062] また、原料ガスとしては、ヘキサメチルジシロキサン([ $(\text{CH}_3)_3\text{Si}_2\text{O}$ ])ガス、テトラメチルジシロキサン([ $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{Si}_2\text{O}$ ])ガス、ヘキサクロロジシロキサン( $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{O}$ )ガス、テトラクロロジシロキサン( $(\text{HC}\text{l}_2\text{Si})_2\text{O}$ )ガス等のシロキサン原料ガス(シロキサン化合物)を用いることができる。シロキサン化合物とは、SiとOとを骨格とする化合物であり、Si—O—Si結合(シロキサン結合)を持つものの総称である。シロキサン原料ガスは、Siソースとしてだけでなく、Oソース、或いは、OソースおよびCソースとしても作用する。
- [0063] また、原料ガスとしては、例えば、ヘキサメチルジシラザン([ $(\text{CH}_3)_3\text{Si}_2\text{NH}$ ])ガス、テトラメチルジシラザン([ $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{Si}_2\text{NH}$ ])ガス、ヘキサクロロジシラザン( $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{NH}$ )ガス、テトラクロロジシラザン( $(\text{HC}\text{l}_2\text{Si})_2\text{NH}$ )ガス等のシラザン原料ガス(シラザン化合物)を用いることができる。シラザン化合物とは、SiとNとを骨格とする化合物であり、Si—N—Si結合やSi—N結合等のシラザン結合を持つものの総称である。シラザン原料ガスは、Siソースとしてだけでなく、Nソース、或いは、NソースおよびCソースとしても作用する。
- [0064] このように、原料ガスとしては、シラン化合物(ハロシラン化合物、アミノシラン化合物、水素化ケイ素化合物)、シロキサン化合物、およびシラザン化合物からなる群より選択される少なくとも1つを用いることができる。なお、シロキサン化合物やシラザン化合物は、シラン化合物に比べて熱分解温度が高い(自己分解しにくい)傾向がある。成膜温度を高温側とする場合には、原料ガスとしてシロキサン化合物やシラザン化合物を用いることで、

過剰な熱分解を抑制し、成膜処理の制御性を高めることが可能となる。

[0065] 第2のO含有ガスとしては、O<sub>2</sub>ガスの他、亜酸化窒素（N<sub>2</sub>O）ガス、一酸化窒素（NO）ガス、二酸化窒素（NO<sub>2</sub>）ガス、オゾン（O<sub>3</sub>）ガス等を用いることができる。

[0066] 不活性ガスとしては、N<sub>2</sub>ガスの他、例えば、Arガス、Heガス、Neガス、Xeガス等の各種希ガスを用いることができる。この点は、後述するステップ2においても同様である。

[0067] [ステップ2]

ステップ1が終了した後、処理室201内のウェハ200に対してO<sub>2</sub>ガスとH<sub>2</sub>ガスとを異なるノズルより同時に供給する。

[0068] 具体的には、バルブ243b, 243a, 243d～243fの開閉制御を、ステップ1におけるバルブ243c, 243a, 243d～243fの開閉制御と同様の手順で行う。ガス供給管232b, 232a内を流れたO<sub>2</sub>ガス、H<sub>2</sub>ガスは、それぞれ、MFC241b, 241aにより流量調整され、ノズル249b, 249aを介して処理室201内へ供給される。O<sub>2</sub>ガスとH<sub>2</sub>ガスとは、処理室201内で混合して反応し、その後、排気口231aより排気される。このとき、ウェハ200に対してO<sub>2</sub>ガスとH<sub>2</sub>ガスとが同時に供給される。

[0069] ノズル249bより供給するO<sub>2</sub>ガスの供給流量は、ステップ1で供給するO<sub>2</sub>ガスの供給流量よりも大きな流量であって、ステップ1で形成された第1層を充分に酸化させることができ可能な流量とする。

[0070] 本ステップにおける処理条件としては、

成膜圧力（処理室201内の圧力）：0.1～10 Torr (13.3～1333 Pa)、好ましくは、0.1～3 Torr (13.3～399 Pa)

O<sub>2</sub>ガス供給流量F<sub>2</sub>（ノズル249b）：2000～10000 sccm

H<sub>2</sub>ガス供給流量（ノズル249a）：2000～10000 sccm

各ガス供給時間：1～100秒、好ましくは、1～50秒

が例示される。他の処理条件は、ステップ1における処理条件と同様とする。

[0071] 上述の条件下でO<sub>2</sub>ガスおよびH<sub>2</sub>ガスを処理室201内へ同時に供給することで、これらのガスは、加熱された減圧雰囲気下においてノンプラズマで熱的に活性化（励起）されて反応し、それにより、原子状酸素（O）等の酸素を含む水分（H<sub>2</sub>O）非含有の酸化種が生成される。そして、主にこの酸化種により、ステップ1でウェハ200上に形成された第1層に対して酸化処理が行われる。この酸化種の持つエネルギーは、Si含有層中に含まれるSi-CI結合等の結合エネルギーよりも高いため、この酸化種のエネルギーを第1層に与えることで、第1層中に含まれるSi-CI結合等は切り離される。Siとの結合が切り離されたCI等は層中から除去され、CI<sub>2</sub>、HC<sub>1</sub>等のCIを含むガス状物質となって処理室201内から排出される。また、CI等との結合が切られることで余ったSiの結合手は、酸化種に含まれるOと結びつき、Si-O結合が形成される。このようにして、第1層は、第2層、すなわち、CI等の不純物の含有量が少ないSi-O層へと変化させられる（改質される）。この酸化処理によれば、O<sub>2</sub>ガスを単独で供給する場合や水蒸気（H<sub>2</sub>Oガス）を供給する場合に比べ、酸化力を大幅に向上させることができる。すなわち、減圧雰囲気下においてO<sub>2</sub>ガスにH<sub>2</sub>ガスを添加することで、O<sub>2</sub>ガス単独供給の場合やH<sub>2</sub>Oガスを供給する場合に比べ、大幅な酸化力向上効果が得られるようになる。

[0072] 第1層を第2層へと変化させた後、バルブ243b、243aを閉じ、処理室201内へのO<sub>2</sub>ガスおよびH<sub>2</sub>ガスの供給をそれぞれ停止する。そして、ステップ1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。

[0073] 第1のO含有ガスとしては、O<sub>2</sub>ガスの他、N<sub>2</sub>Oガス、NOガス、NO<sub>2</sub>ガス、O<sub>3</sub>ガス、原子状酸素（O）、酸素ラジカル（O\*）、水酸基ラジカル（OH\*）等を用いることができる。すなわち、第1のO含有ガスと第2のO含有ガスとは、同一の分子構造（化学構造）を有するガスであってもよく、異

なる分子構造を有するガスであってもよい。第1のO含有ガスと第2のO含有ガスとを同一の分子構造を有するガスとする場合、ガス供給系の構造を簡素化させることができ、基板処理装置の製造コストやメンテナンスコストを低減させることができるとなる点で、好ましい。第1のO含有ガスと第2のO含有ガスとを異なる分子構造を有するガスとする場合、例えば、第2のO含有ガスとして第1のO含有ガスよりも酸化力が弱い物質を用いることにより、ステップ1における過剰な気相反応を確実に抑制することができ、膜厚均一性の制御性を高めることができる点で、好ましい。例えば、第1のO含有ガスとしてO<sub>3</sub>ガスやO<sub>2</sub>ガスを用いた場合、第2のO含有ガスとしてN<sub>2</sub>OガスやNOガスやNO<sub>2</sub>ガス等を用いるのがよい。

[0074] H含有ガスとしては、H<sub>2</sub>ガスの他、重水素(D<sub>2</sub>)ガス等を用いることができる。原料ガスとしてアミノシラン原料ガス等を用いる場合、第1のO含有ガスとしてO<sub>3</sub>ガスを用いるようにすれば、H含有ガスを用いることなく、充分な(同様な)成膜レートで成膜処理を進行させることができる。すなわち、H含有ガスを不使用とすることもできる。

[0075] [所定回数実施]

ステップ1、2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を所定回数(n回(nは1以上の整数))行うことにより、ウェハ200上に、所定膜厚のSiO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第2層の厚さを所望の膜厚よりも小さくし、第2層を積層することで形成されるSiO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。

[0076] (ページおよび大気圧復帰)

SiO膜の形成が終了した後、ガス供給管232d～232fのそれぞれからN<sub>2</sub>ガスを処理室201内へ供給し、排気口231aより排気する。N<sub>2</sub>ガスはページガスとして作用する。これにより、処理室201内がページされ、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内の雰囲気が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）。

[0077] （ポートアンロードおよびウエハディスチャージ）

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、マニホールド209の下端が開口されるとともに、処理済のウエハ200が、ポート217に支持された状態で、マニホールド209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。ポートアンロードの後は、シャッタ219sが移動させられ、マニホールド209の下端開口がOリング220cを介してシャッタ219sによりシールされる（シャッタクローズ）。処理済のウエハ200は、反応管203の外部に搬出された後、ポート217より取出される（ウエハディスチャージ）。

[0078] (3) 本実施形態による効果

本実施形態によれば、以下に示す一つ又は複数の効果が得られる。

[0079] (a) ステップ1において、ウエハ200に対してHCD SガスとO<sub>2</sub>ガスとを同時に供給することで、第1層に含まれるSiのマイグレーションを抑制し、ウエハ200上に形成されるSiO膜の表面ラフネス等を向上させることが可能となる。表面ラフネス等の向上効果は、成膜温度を450～1000°Cの範囲内の温度とする場合に限らず、より低温の温度（例えば250～400°Cの範囲内の温度）とする場合であっても同様に得られる。但し、Siのマイグレーションは、成膜温度が高くなるほど活発になる傾向がある。ステップ1においてHCD SガスとO<sub>2</sub>ガスとを同時に供給する技術的意義は、成膜温度を、ウエハ200に対してHCD Sガスを単独で供給した場合にHCD Sガスに含まれるSiのマイグレーションが顕著に生じる温度、例えば、700～1000°Cの範囲内の温度とする場合に、特に大きくなる。

[0080] (b) ステップ1において、O<sub>2</sub>ガスを、ノズル249a, 249bとは異なるノズル249cより供給することで、すなわち、O<sub>2</sub>ガスをノズル249bよりもノズル249aから離れた位置に配置されたノズル249cより供給

することで、ウエハ200上に形成されるSiO膜のWtWやWtWをそれぞれ向上させることが可能となる。また、上述したSiO膜の表面ラフネス等の向上効果を、ウエハ200面内にわたり、また、ウエハ200間にわたり、より均一に得ることが可能となる。

- [0081] (c) ステップ2におけるO<sub>2</sub>ガスの供給を、H<sub>2</sub>ガスの供給に用いられるノズル249aの近傍に配置されたノズル249bを用いて行うことで、O<sub>2</sub>ガスとH<sub>2</sub>ガスとの反応による酸化種の生成を、安定して行うことが可能となる。これにより、ステップ2で行う酸化処理の、ウエハ200面内およびウエハ200間における均一性を高めることが可能となる。なお、ステップ2におけるO<sub>2</sub>ガスの供給をノズル249aから離れたノズル249cより行う場合、酸化種の生成量が不安定となってしまい、ステップ2で行う酸化処理のウエハ200面内およびウエハ200間における均一性が低下する場合があることを、発明者等は確認済みである。
- [0082] (d) ウエハ200の表面を酸化させるのではなく、ウエハ200上にSiO膜を形成する（堆積させる）ことで、成膜処理の下地へのOの拡散を抑制することが可能となる。これにより、半導体デバイスを作製する際の要求仕様を満足させつつ、所望の絶縁特性を有するSiO膜を形成することが可能となる。例えば、3D構造のメモリデバイスを作製する際、下地へのOの拡散深さを許容範囲内に収めつつ、所望の絶縁性能を有するSiO膜を形成することが必要となる。これに対し、ウエハ200の表面を酸化させる手法（熱酸化法）では、これらの要求を両立させることは困難となる場合がある。
- [0083] (e) ステップ1、2を非同時に行う交互供給法によりSiO膜を形成することで、ステップ1、2を同時に行う同時供給法によりSiO膜を形成する場合に比べ、SiO膜の段差被覆性、膜厚制御性、面内膜厚均一性等を向上させることが可能となる。このような成膜手法は、成膜処理の下地面が、ラインアンドスペース形状、ホール形状、フィン形状等の3D構造を有する場合に特に有効である。
- [0084] (f) 成膜処理を行う際、ウエハ200の温度を上述の温度帯に設定するこ

とで、高品質な膜特性を有するSiO膜を形成することが可能となる。例えば、成膜温度を450～1000°Cの範囲内の温度とすることで、成膜温度を450°C未満の温度、例えば、250～400°Cの範囲内の温度とする場合よりも、SiO膜のエッティング耐性や絶縁性能を向上させたり、耐用年数を伸ばしたり、トランジスタの応答速度に影響を及ぼす界面電子トラップ密度を低減させることも可能となる。

[0085] (g) 上述の効果は、HCD Sガス以外の原料ガスを用いる場合や、O<sub>2</sub>ガス以外の第1のO含有ガスを用いる場合や、H<sub>2</sub>ガス以外のH含有ガスを用いる場合や、O<sub>2</sub>ガス以外の第2のO含有ガスを用いる場合にも、同様に得ることができる。

[0086] (4) 変形例

本実施形態における成膜シーケンスは、以下に示す変形例のように変更することができる。

[0087] (変形例1)

ノズル249cからのO<sub>2</sub>ガスの供給は、ステップ1におけるHCD Sガスの供給期間中だけでなく、他の期間中においても行うようにしてもよい。例えば、図4 (b) に示すように、ノズル249cからのO<sub>2</sub>ガスの供給を、ステップ1におけるHCD Sガスの供給期間中にのみ、すなわち、間欠的に行うのではなく、サイクル全体にわたり途切れることなく連続的に行うようにしてもよい。本変形例においても、図4 (a) に示す成膜シーケンスと同様の効果が得られる。また、本変形例のように処理室201内へ微量のO<sub>2</sub>ガスを常時供給することにより、処理室201の内壁等に付着した未反応のHCD S(残留HCD S)の失活を促し、残留HCD Sによる成膜処理への悪影響を防止することが可能となる。なお、ノズル249cからのO<sub>2</sub>ガスの供給流量は、上述のステップ1におけるO<sub>2</sub>ガスの供給流量と同様とすることができる。

[0088] (変形例2)

以下に示す成膜シーケンスのように、アミノシラン原料ガスとO<sub>3</sub>ガスとを

用い、中温条件下でSiO膜を形成するようにしてもよい。また、アミノシラン原料ガスとプラズマ励起させたO<sub>2</sub>ガス（以下、O<sub>2</sub>\*とも称する）と、を用い、低温条件下でSiO膜を形成するようにしてもよい。また、アミノシラン原料ガスの代わりに上述の水素化ケイ素ガスを用いてもよい。

- [0089] (BDEAS + O<sub>2</sub> → O<sub>3</sub>) × n ⇒ SiO  
 (BDEAS + O<sub>2</sub> → O<sub>2</sub>\*) × n ⇒ SiO  
 (3DMAS + O<sub>2</sub> → O<sub>3</sub>) × n ⇒ SiO  
 (BTBAS + O<sub>2</sub> → O<sub>2</sub>\*) × n ⇒ SiO  
 (SiH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> → O<sub>3</sub>) × n ⇒ SiO  
 (Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + O<sub>2</sub> → O<sub>2</sub>\*) × n ⇒ SiO

[0090] (変形例3)

以下に示す成膜シーケンスのように、反応ガスとして、アンモニア (NH<sub>3</sub>) ガス等のN含有ガスや、トリエチルアミン ((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N、略称：TEA) ガス等のNおよびC含有ガスや、プロピレン (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) ガス等のC含有ガスや、トリクロロボラン (BCl<sub>3</sub>) ガス等のB含有ガスをさらに用い、ウエハ200上に、シリコン酸窒化膜 (SiON膜)、シリコン酸炭化膜 (SiOC膜)、シリコン酸炭窒化膜 (SiOCN膜)、シリコン硼酸炭窒化膜 (SiBOCN膜)、シリコン硼酸窒化膜 (SiBON膜) 等を形成するようにしてもよい。

- [0091] (HCDS + O<sub>2</sub> → NH<sub>3</sub> → O<sub>2</sub>) × n ⇒ SiON  
 (HCDS + O<sub>2</sub> → TEA → O<sub>2</sub>) × n ⇒ SiOC  
 (HCDS + O<sub>2</sub> → C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> → NH<sub>3</sub>) × n ⇒ SiOCN  
 (HCDS + O<sub>2</sub> → C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> → NH<sub>3</sub> → O<sub>2</sub>) × n ⇒ SiOCN  
 (HCDS + O<sub>2</sub> → BCl<sub>3</sub> → C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> → NH<sub>3</sub>) × n ⇒ SiBOCN  
 (HCDS + O<sub>2</sub> → BCl<sub>3</sub> → NH<sub>3</sub>) × n ⇒ SiBON

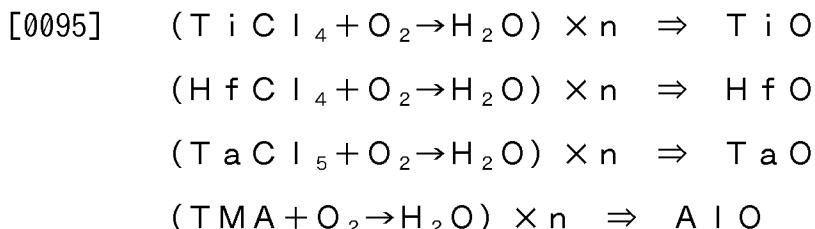
[0092] <他の実施形態>

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。

[0093] 本発明は、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酸化膜 (金属酸化膜) を形成する場合においても、好適に適用可能である。

[0094] 例えば、原料として、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、第1のO含有ガスとして  $H_2O$  ガスを用い、第2のO含有ガスとして  $O_2$  ガスを用い、以下に示す成膜シーケンスにより、ウェハ200上に、 $TiO$  膜、 $HfO$  膜、 $TaO$  膜、 $AlO$  膜等の金属酸化膜を形成する場合においても、本発明は好適に適用可能である。



[0096] このときの成膜処理の処理手順、処理条件は、上述の実施形態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、上述の実施形態や変形例と同様の効果が得られる。すなわち、本発明は、Si 等の半金属元素を主元素として含む半金属酸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酸化膜を形成する場合に、好適に適用することができる。

[0097] 基板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、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、基板処理の内容に応じて、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、操作ミスを回避しつつ、処理を迅速に開始できるようになる。

[0098] 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するようにしてもよい。

[0099] 上述の実施形態では、一重管として構成された反応管を用いる例について説明した。しかしながら、本発明は上述の実施形態に限定されない。例えば、図7に縦型処理炉の断面図を示すように、反応管を、インナチューブとアウタチューブとを備える二重管により構成してもよい。図7に示す処理炉では、インナチューブの側壁に2つのバッファ室と排気口とを設け、排気口から遠い側の第1バッファ室（排気口とウェハ中心を挟んで対向する位置にあるバッファ室）内に上述の実施形態と同様の配置で第1、第2ノズルを設け、排気口から近い側の第2バッファ室内に上述の実施形態と同様の配置で第3ノズルを設けるようにしている。そして、アウタチューブに接続された排気管より、インナチューブとアウタチューブとの間の円環状の空間を排気することで、インナチューブの内部に形成された処理室内を排気するようにしている。ここで説明した反応管以外の構成は、図1に示す処理炉の各部の構成と同様である。このように構成された処理炉を用いた場合であっても、上述の実施形態と同様の効果が得られる。

[0100] 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膜を形成する場合にも、好適に適用できる。

- [0101] 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、これらと同様の効果が得られる。
- [0102] 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。このときの処理手順、処理条件は、例えば、上述の実施形態の処理手順、処理条件と同様とすることができる。

## 実施例

- [0103] 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。
- [0104] 実施例として、図7に示す縦型処理炉を備えた基板処理装置を用い、図4(a)に示す成膜シーケンスにより、ウェハ上にSiO膜を形成した。ステップ1では、HCD Sガスを第1ノズルより供給し、O<sub>2</sub>ガス（マイグレーション抑制ガス）を第3ノズルより供給した。ステップ2では、O<sub>2</sub>ガス（酸化剤）を第2ノズルより供給し、H<sub>2</sub>ガスを第1ノズルより供給した。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。
- [0105] 比較例として、図7に示す縦型処理炉を備えた基板処理装置を用い、図4(a)に示す成膜シーケンスにより、ウェハ上にSiO膜を形成した。ステップ1では、O<sub>2</sub>ガス（マイグレーション抑制ガス）を第2ノズルより供給した。他のガスを供給するノズル、処理手順、処理条件は、実施例におけるそれらと同様とした。
- [0106] そして、実施例および比較例におけるSiO膜のウェハ面内膜厚均一性[W±W]（±%）、ウェハ間膜厚均一性[WtW]（±%）をそれぞれ測定

した。図6（a）は実施例の評価結果を、図6（b）は比較例の評価結果をそれぞれ示している。これらの各図において、TOP、CEN、BTMは、ウエハ配列領域内におけるウエハの位置を、すなわち、ウエハの位置がウエハ配列領域内の上部、中央部、下部であることをそれぞれ示している。なお、WiWは、ウエハ面内における膜厚分布のばらつきの度合を示しており、その値が小さいほどウエハ面内における膜厚均一性が良好なことを示している。また、WtWは、ウエハ間における膜厚分布のばらつきの度合を示しており、その値が小さいほどウエハ間における膜厚均一性が良好なことを示している。

[0107] これらの図によれば、実施例におけるSiO膜は、比較例におけるSiO膜に比べて、TOP、CEN、BTMのいずれの位置においてもWiWが大幅に改善されており、さらに、WtWも大幅に改善されていることが分かる。すなわち、ステップ1において、HCD Sガスを第1ノズルより供給し、マイグレーション抑制ガスであるO<sub>2</sub>ガスを第1ノズルから離れた位置にある第3ノズルより供給することで、ウエハ上に形成されるSiO膜のWiW、WtWを大幅に改善可能であることが分かる。

### 符号の説明

- [0108] 200 ウエハ（基板）  
249a ノズル（第1ノズル）  
249b ノズル（第2ノズル）  
249c ノズル（第3ノズル）

## 請求の範囲

- [請求項1] 基板に対して第1ノズルより原料ガスを供給する工程と、前記基板に対して前記第1ノズルとは異なる第2ノズルより第1の酸素含有ガスを供給する工程と、  
を非同時にを行うサイクルを所定回数行うことで前記基板上に酸化膜を形成する工程を有し、  
前記原料ガスを供給する工程は、前記基板に対して、前記第1ノズルおよび前記第2ノズルとはそれぞれ異なる第3ノズルより第2の酸素含有ガスを供給する期間を含む半導体装置の製造方法。
- [請求項2] 前記第1ノズルと前記第3ノズルとの距離Bを、前記第1ノズルと前記第2ノズルとの距離Aよりも大きくする請求項1に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項3] 前記第3ノズルを、前記第2ノズルよりも前記第1ノズルから離れた位置に配置する請求項1に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項4] 前記第1ノズル、前記第3ノズル、および前記基板の中心で形成される扇形の中心角 $\theta_2$ を、前記第1ノズル、前記第2ノズル、および前記基板の中心で形成される扇形の中心角 $\theta_1$ よりも大きくする請求項1に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項5] 1サイクルあたりの前記第2の酸素含有ガスの供給量を、1サイクルあたりの前記第1の酸素含有ガスの供給量よりも小さくする請求項1に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項6] 1サイクルあたりの前記第2の酸素含有ガスの供給流量を、1サイクルあたりの前記第1の酸素含有ガスの供給流量よりも小さくする請求項5に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項7] 1サイクルあたりの前記第2の酸素含有ガスの供給流量を、1サイクルあたりの前記第1の酸素含有ガスの供給流量の1/20以上1/2以下の大きさとする請求項5に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項8] 前記基板上に前記酸化膜を形成する工程では、前記第3ノズルから

の前記第2の酸素含有ガスの供給を連続的に行う請求項1に記載の半導体装置の製造方法。

- [請求項9] 1サイクルあたりの前記第2の酸素含有ガスの供給時間を、1サイクルあたりの前記第1の酸素含有ガスの供給時間よりも短くする請求項1に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項10] 前記第1の酸素含有ガスを供給する工程は、前記基板に対して、前記第1の酸素含有ガスと水素含有ガスとを同時に供給する期間を含む請求項1に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項11] 前記基板上に前記酸化膜を形成する工程では、前記基板の温度を前記原料ガスが熱分解する温度に設定する請求項1に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項12] 前記原料ガスは、シラン化合物、シロキサン化合物、およびシラザン化合物からなる群より選択される少なくとも1つを含む請求項1に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項13] 前記第1の酸素含有ガスは、酸素ガス、亜酸化窒素ガス、一酸化窒素ガス、二酸化窒素ガス、オゾンガス、原子状酸素、酸素ラジカル、および水酸基ラジカルからなる群より選択される少なくとも1つを含み、  
前記第2の酸素含有ガスは、酸素ガス、亜酸化窒素ガス、一酸化窒素ガス、二酸化窒素ガス、およびオゾンガスからなる群より選択される少なくとも1つを含む請求項1に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項14] 前記原料ガスに含まれる主元素は半金属元素または金属元素を含み、前記酸化膜は前記主元素を含む酸化膜である請求項1に記載の半導体装置の製造方法。
- [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ノズルより原料ガスを供給する第1供給系と、  
前記処理室内の基板に対して前記第1ノズルとは異なる第2ノズル

より第1の酸素含有ガスを供給する第2供給系と、

前記処理室内の基板に対して前記第1ノズルおよび前記第2ノズルとはそれぞれ異なる第3ノズルより第2の酸素含有ガスを供給する第3供給系と、

前記処理室内において、基板に対して前記第1ノズルより前記原料ガスを供給する処理と、前記基板に対して前記第2ノズルより前記第1の酸素含有ガスを供給する処理と、を非同時に行うサイクルを所定回数行うことで前記基板上に酸化膜を形成する処理を行わせ、前記原料ガスを供給する処理が、前記基板に対して前記第3ノズルより前記第2の酸素含有ガスを供給する期間を含むように、前記第1供給系、前記第2供給系および前記第3供給系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。

[請求項16] 基板処理装置の処理室内の基板に対して第1ノズルより原料ガスを供給する手順と、

前記処理室内の前記基板に対して前記第1ノズルとは異なる第2ノズルより第1の酸素

含有ガスを供給する手順と、

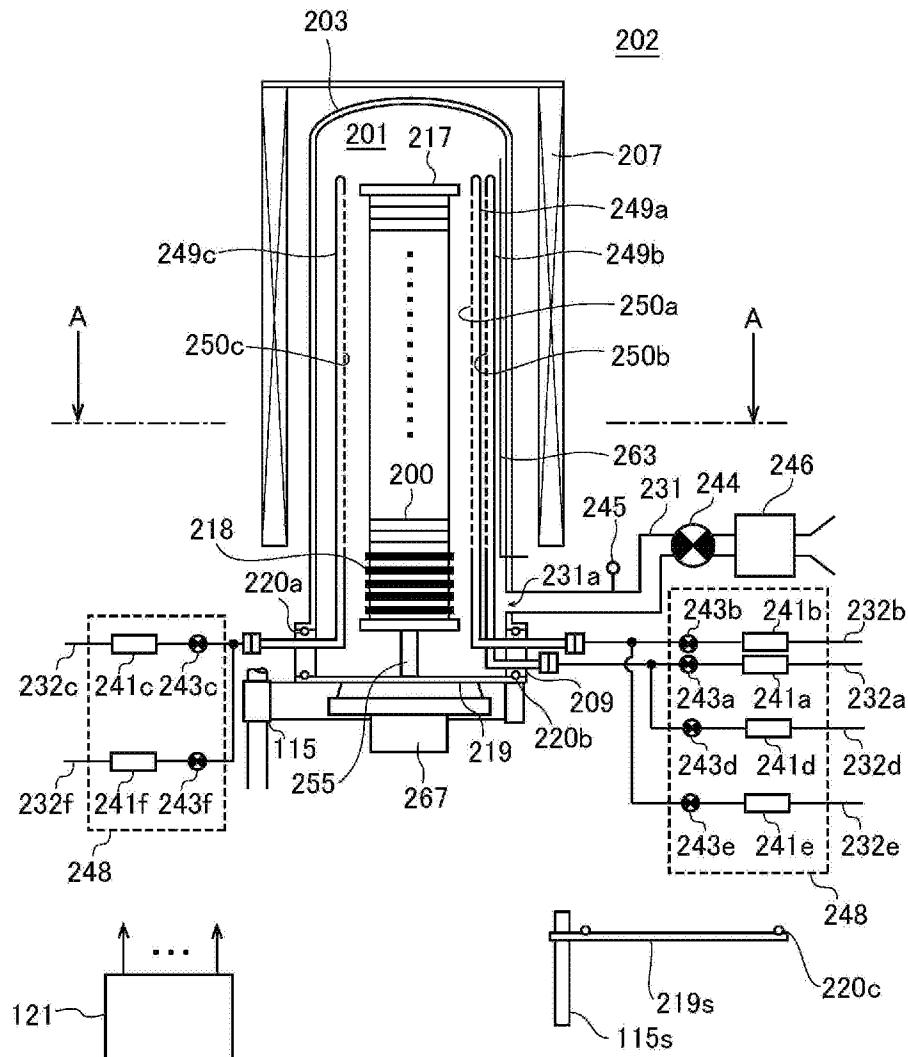
を非同時に行うサイクルを所定回数行うことで前記基板上に酸化膜を形成する手順と、

前記原料ガスを供給する手順が、前記処理室内の前記基板に対して、前記第1ノズルおよび前記第2ノズルとはそれぞれ異なる第3ノズルより第2の酸素含有ガスを供給する期間を含むようにする手順と、

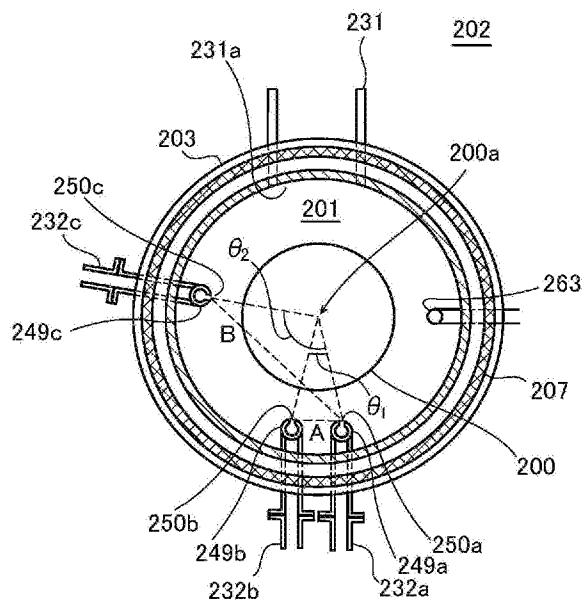
をコンピュータによって前記基板処理装置に実行させるプログラム

。

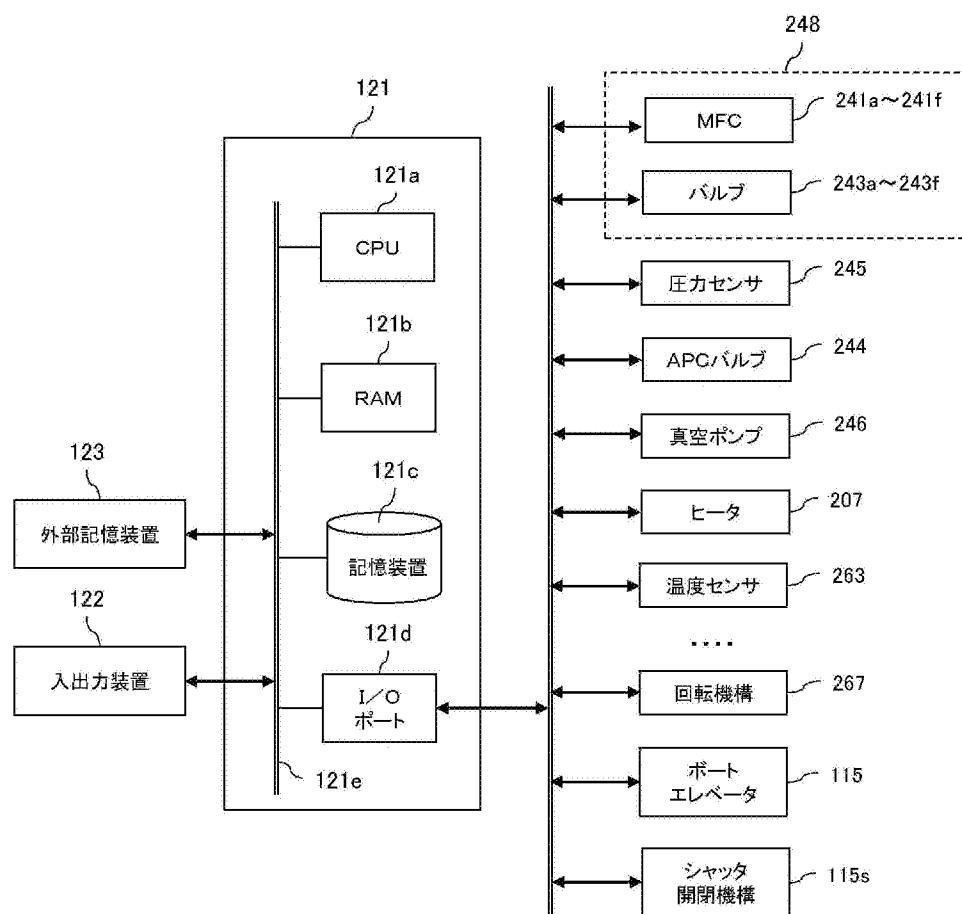
[図1]



[図2]

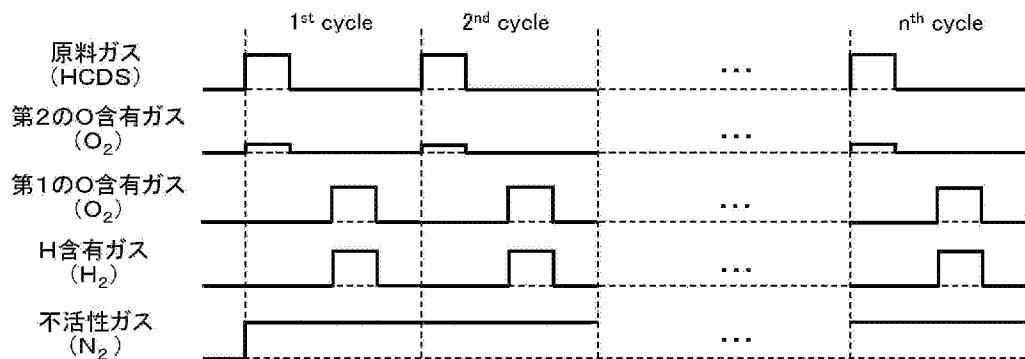


[図3]

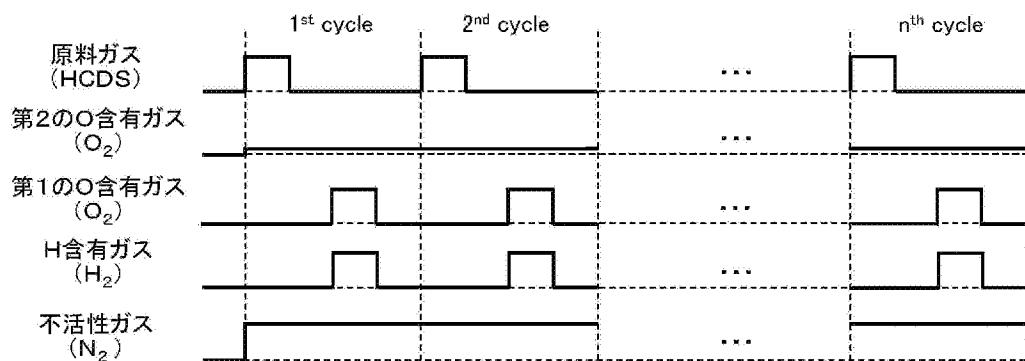


[図4]

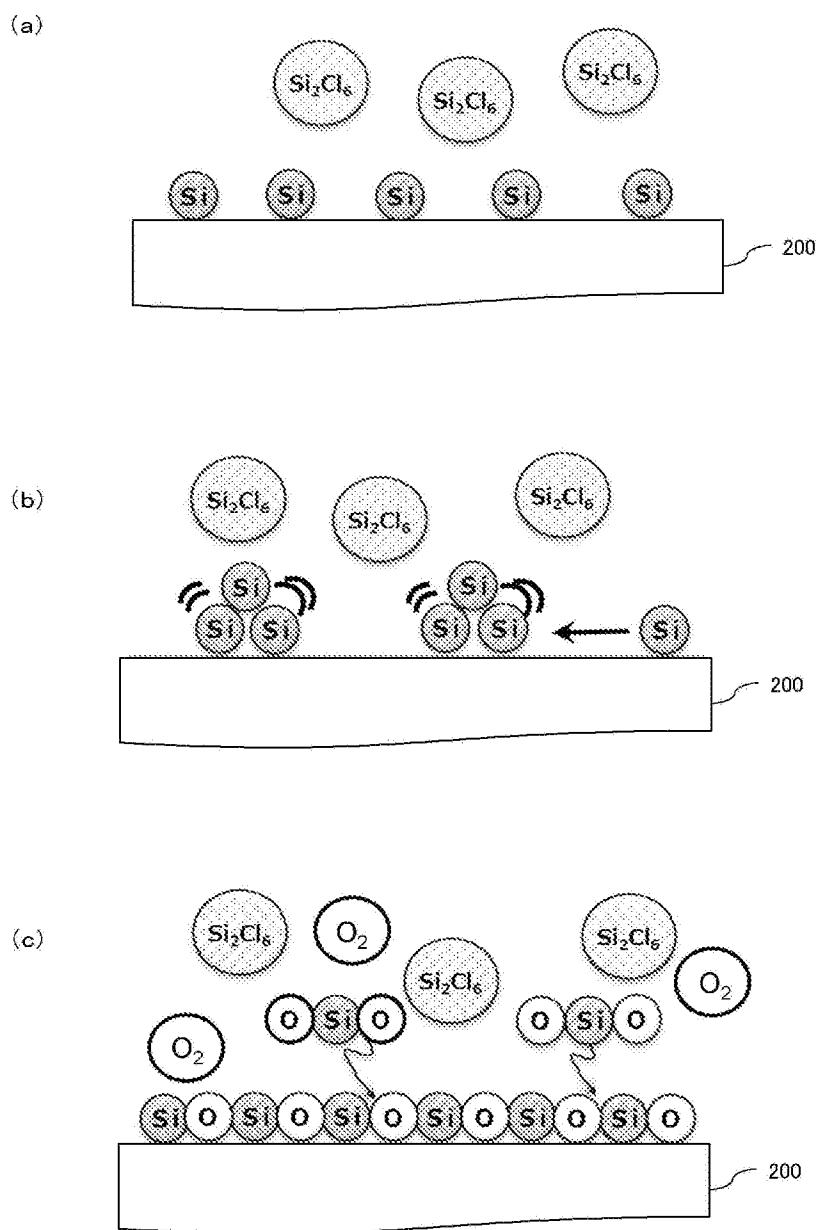
(a)



(b)



[図5]



[図6]

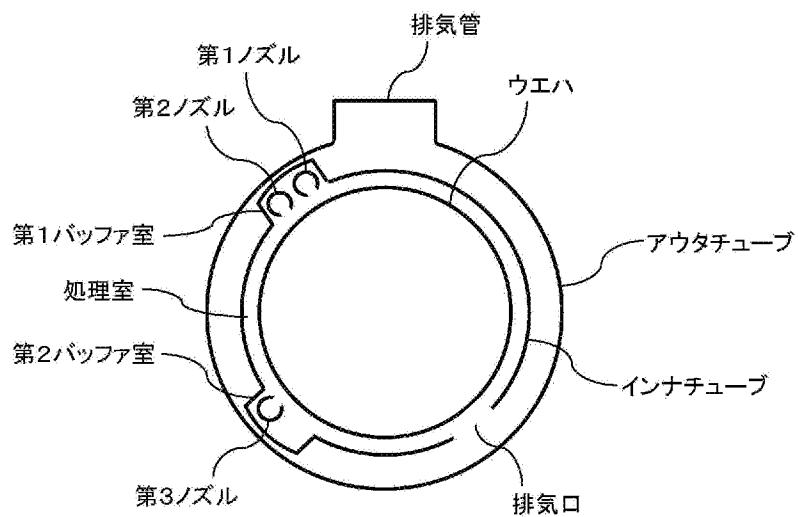
(a)

	TOP	CEN	BTM
MAP			
WiW(±%)	2.8	2.4	2.3
WtW(±%)	0.8		

(b)

	TOP	CEN	BTM
MAP			
WiW(±%)	14.1	13.8	10.8
WtW(±%)	2.9		

[図7]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/031727

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl. H01L21/316 (2006.01) i, C23C16/455 (2006.01) i, H01L21/31 (2006.01) i

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. H01L21/316, C23C16/455, H01L21/31

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	1971-2017
Registered utility model specifications of Japan	1996-2017
Published registered utility model applications of Japan	1994-2017

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 2012-028741 A (TOKYO ELECTRON LTD.) 09 February 2012, paragraphs [0014]-[0057], fig. 1-4 & US 2011/0312192 A1, paragraphs [0027]-[0073] & CN 102296280 A & KR 10-2011-0139107 A & TW 201220399 A	1, 5-7, 9-16 2-4
X Y A	JP 2011-061007 A (HITACHI KOKUSAI ELECTRIC INC.) 24 March 2011, paragraphs [0051]-[0091], [0098], fig. 3-5 (Family: none)	1, 12, 14-16 8 2-4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
17 November 2017 (17.11.2017)

Date of mailing of the international search report  
28 November 2017 (28.11.2017)

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer  
  
Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2017/031727

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	US 2009/0104777 A1 (ASM GENITECH KOREA LTD.) 23 April 2009, paragraphs [0037]-[0046], fig. 2 & KR 10-2009-0039083 A	8 2-4
A	JP 2004-039821 A (ELPIDA MEMORY INC.) 05 February 2004, entire text, all drawings & US 2004/0004870 A1 & KR 10-2004-0004073 A & CN 1471143 A & TW 200402875 A	1-16

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L21/316(2006.01)i, C23C16/455(2006.01)i, H01L21/31(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L21/316, C23C16/455, H01L21/31

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

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

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2012-028741 A (東京エレクトロン株式会社)	1, 5-7, 9-16
A	2012.02.09, 段落[0014]-[0057], 図1-4 & US 2011/0312192 A1, 段落[0027]-[0073] & CN 102296280 A & KR 10-2011-0139107 A & TW 201220399 A	2-4
X	JP 2011-061007 A (株式会社日立国際電気)	1, 12, 14-16
Y	2011.03.24, 段落[0051]-[0091], [0098], 図3-5	8
A	(ファミリーなし)	2-4

※ C欄の続きにも文献が列挙されている。

□ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

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

## の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日  17. 11. 2017	国際調査報告の発送日  28. 11. 2017
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/JP） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 長谷川 直也 電話番号 03-3581-1101 内線 3559 50 4549

C (続き) . 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
Y A	US 2009/0104777 A1 (ASM GENITECH KOREA LTD.) 2009. 04. 23, 段落[0037]-[0046], 図 2 & KR 10-2009-0039083 A	8 2-4
A	JP 2004-039821 A (エルピーダメモリ株式会社) 2004. 02. 05, 全文, 全図 & US 2004/0004870 A1 & KR 10-2004-0004073 A & CN 1471143 A & TW 200402875 A	1-16