(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第6470060号
(P6470060)
(45)発行日　平成31年2月13日(2019.2.13)　(24)登録日　平成31年1月25日(2019.1.25)

(51)Int.Cl.		F I		
H01L 21/314	*(2006.01)*	H01L	21/314	A
H01L 21/316	*(2006.01)*	H01L	21/316	X
H01L 21/31	*(2006.01)*	H01L	21/316	P
		H01L	21/31	B

請求項の数 16　(全 32 頁)

(21)出願番号　特願2015-17930(P2015-17930)
(22)出願日　平成27年1月30日(2015.1.30)
(65)公開番号　特開2016-143745(P2016-143745A)
(43)公開日　平成28年8月8日(2016.8.8)
審査請求日　平成29年9月19日(2017.9.19)

(73)特許権者　318009126
株式会社ＫＯＫＵＳＡＩ　ＥＬＥＣＴＲＩＣ
東京都千代田区神田鍛冶町３丁目４番地
(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　野田　孝暁
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　紺野　光太郎
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】

第１の温度とした処理室内の基板に対してハロゲン基を含む有機系または無機系の原料ガスと触媒ガスとを供給する工程と、前記処理室内の前記基板に対してＯＨ基を含むガスと触媒ガスとを供給する工程と、を非同時に行うサイクルを所定回数行うことで、前記基板上に膜を形成する工程と、

前記処理室内の温度を、前記第１の温度から、前記第１の温度よりも高い温度であって前記処理室内に付着した水分の気化を促し水分を除去可能な第２の温度へ変更する工程と、

少なくとも前記処理室内に前記基板がない状態で、前記処理室内を前記第２の温度に維持する工程と、

を有し、

前記処理室内を前記第２の温度に維持する工程では、不活性ガスまたはアルコールを前記処理室内へ供給し前記処理室内から排気することで、前記処理室内に付着した水分を除去する半導体装置の製造方法。

【請求項２】

前記処理室内を前記第２の温度に維持する工程を、少なくとも前記膜を形成する工程後の所定期間に行う請求項１に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項３】

前記処理室内を前記第２の温度に維持する工程を、前記処理室内に前記基板がある状態

でも行う請求項１または２に記載の半導体装置の製造方法。
【請求項４】
前記処理室内を前記第２の温度に維持する工程を、前記膜形成後の前記基板を前記処理室内から搬出する前に開始する請求項１に記載の半導体装置の製造方法。
【請求項５】
前記処理室内を前記第２の温度に維持する工程を、前記膜形成後の前記基板を前記処理室内から搬出する際も継続する請求項４に記載の半導体装置の製造方法。
【請求項６】
前記処理室内を前記第２の温度に維持する工程を、前記膜形成後の前記基板を前記処理室内から搬出した後も継続する請求項４に記載の半導体装置の製造方法。
【請求項７】
前記処理室内を前記第２の温度に維持する工程を、前記膜形成後の前記基板を前記処理室内から搬出した後の所定期間経過後まで継続する請求項４に記載の半導体装置の製造方法。
【請求項８】
前記処理室内を前記第２の温度に維持する工程を、前記膜形成後の前記基板を前記処理室内から搬出した後に開始する請求項２に記載の半導体装置の製造方法。
【請求項９】
前記処理室内を前記第２の温度に維持する工程を、前記膜形成後の前記基板を前記処理室内から搬出した後の所定期間経過後まで継続する請求項８に記載の半導体装置の製造方法。
【請求項１０】
前記処理室内の温度を、前記第２の温度から前記第１の温度へ変更する工程をさらに有する請求項１に記載の半導体装置の製造方法。
【請求項１１】
前記膜を形成する工程と、
前記処理室内の温度を前記第２の温度へ変更する工程と、
前記処理室内を前記第２の温度に維持する工程と、
前記処理室内の温度を前記第１の温度へ変更する工程と、
を１セットとしてこのセットを複数回繰り返す請求項１０に記載の半導体装置の製造方法。
【請求項１２】
前記第１の温度を１０℃以上９０℃以下とする請求項１～１１のいずれか１項に記載の半導体装置の製造方法。
【請求項１３】
前記第２の温度を１００℃以上６００℃以下とする請求項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】
前記原料ガスは、半導体元素および金属元素からなる群より選択される少なくとも１つの元素と炭素との化学結合を含む請求項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、ハロゲン基を含む有機系または無機系の原料ガス、ＯＨ基を含むガス、触媒ガス、および、不活性ガスまたはアルコールを供給するガス供給系と、
前記処理室内を排気する排気系と、
前記処理室内を加熱するヒータと、
第１の温度とした前記処理室内の基板に対して前記原料ガスと前記触媒ガスとを供給する処理と、前記処理室内の前記基板に対して前記ＯＨ基を含むガスと前記触媒ガスとを供給する処理と、を非同時に行うサイクルを所定回数行うことで、前記基板上に膜を形成す

る処理と、前記処理室内の温度を、前記第１の温度から、前記第１の温度よりも高い温度であって前記処理室内に付着した水分の気化を促し水分を除去可能な第２の温度へ変更する処理と、少なくとも前記処理室内に前記基板がない状態で、前記処理室内を前記第２の温度に維持する処理と、を行わせ、前記処理室内を前記第２の温度に維持する処理において、前記不活性ガスまたは前記アルコールを前記処理室内へ供給し前記処理室内から排気することで、前記処理室内に付着した水分を除去するように、前記ガス供給系、前記排気系、および前記ヒータ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】

基板処理装置の第１の温度とした処理室内の基板に対してハロゲン基を含む有機系または無機系の原料ガスと触媒ガスとを供給する手順と、前記処理室内の前記基板に対してＯＨ基を含むガスと触媒ガスとを供給する手順と、を非同時に行うサイクルを所定回数行うことで、前記基板上に膜を形成する手順と、

前記処理室内の温度を、前記第１の温度から、前記第１の温度よりも高い温度であって前記処理室内に付着した水分の気化を促し水分を除去可能な第２の温度へ変更する手順と、

少なくとも前記処理室内に前記基板がない状態で、前記処理室内を前記第２の温度に維持する手順と、

前記処理室内を前記第２の温度に維持する手順において、不活性ガスまたはアルコールを前記処理室内へ供給し前記処理室内から排気することで、前記処理室内に付着した水分を除去する手順と、

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】

【０００２】

半導体装置（デバイス）の製造工程の一工程として、基板に対して少なくともＯＨ基を含むガスを供給し、基板上に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、基板上に膜を形成する際、成膜レートや膜質を安定化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】

本発明の一態様によれば、

第１の温度とした処理室内の基板に対して、少なくともＯＨ基を含むガスを供給して、前記基板上に膜を形成する工程と、

前記処理室内の温度を、前記第１の温度から前記第１の温度よりも高い第２の温度へ変更する工程と、

少なくとも前記処理室内に前記基板がない状態で、前記処理室内を前記第２の温度に維持する工程と、

を有する技術が提供される。

【発明の効果】

【０００５】

本発明によれば、基板上に膜を形成する際、成膜レートや膜質を安定化させることが可能となる。

【図面の簡単な説明】
【０００６】
【図１】本発明の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一部の概略構成図であり、処理炉の一部を図１のＡ－Ａ線断面図で示す図である。
【図３】本発明の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を示す図である。
【図５】（ａ）は本発明の一実施形態の基板処理シーケンスを、（ｂ）は本発明の一実施形態の基板処理シーケンスの変形例を、（ｃ）は本発明の一実施形態の基板処理シーケンスの他の変形例を、（ｄ）は本発明の一実施形態の基板処理シーケンスの他の変形例をそれぞれ示す図である。
【図６】（ａ）はＨＣＤＳの化学構造式を、（ｂ）はＯＣＴＳの化学構造式をそれぞれ示す図である。
【図７】（ａ）はＢＴＣＳＭの化学構造式を、（ｂ）はＢＴＣＳＥの化学構造式をそれぞれ示す図である。
【図８】（ａ）はＴＣＤＭＤＳの化学構造式を、（ｂ）はＤＣＴＭＤＳの化学構造式を、（ｃ）はＭＣＰＭＤＳの化学構造式をそれぞれ示す図である。
【図９】（ａ）は環状アミンの化学構造式等を、（ｂ）は鎖状アミンであるＴＥＡの化学構造式等を、（ｃ）は鎖状アミンであるＤＥＡの化学構造式等を、（ｄ）は鎖状アミンであるＭＥＡの化学構造式等を、（ｅ）は鎖状アミンであるＴＭＡの化学構造式等を、（ｆ）は鎖状アミンであるＭＭＡの化学構造式等をそれぞれ示す図である。
【図１０】（ａ）は成膜レートの評価結果を、（ｂ）は膜のエッチング耐性の評価結果をそれぞれ示す図である。
【図１１】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。
【図１２】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】
【０００７】
＜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３を用いて説明する。
【０００８】
（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。
【０００９】
　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_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の下方には、反応管２０３と同心円状に、マニホールド（インレットフランジ）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）等の金属からなり、上端及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。マニホールド２０９がヒータベースに支持されることにより、反応管２０３は垂直に据え付けられた状態となる。主に、反応管２０３とマニホールド２０９とにより処

理容器（反応容器）が構成されている。処理容器の筒中空部には処理室２０１が形成されている。処理室２０１は、複数枚の基板としてのウエハ２００を、後述するボート２１７によって水平姿勢で垂直方向に多段に配列した状態で収容可能に構成されている。

【００１０】

処理室２０１内には、ノズル２４９ａ～２４９ｃが、マニホールド２０９を貫通するように設けられている。ノズル２４９ａ～２４９ｃ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～２４９ｃには、ガス供給管２３２ａ～２３２ｃがそれぞれ接続されている。このように、反応管２０３には、３本のノズル２４９ａ～２４９ｃと、３本のガス供給管２３２ａ～２３２ｃ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。

【００１１】

ガス供給管２３２ａ～２３２ｃ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～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、不活性ガスを供給するガス供給管２３２ｄ～２３２ｆがそれぞれ接続されている。ガス供給管２３２ｄ～２３２ｆには、上流方向から順に、流量制御器（流量制御部）であるＭＦＣ２４１ｄ～２４１ｆおよび開閉弁であるバルブ２４３ｄ～２４３ｆがそれぞれ設けられている。

【００１２】

ガス供給管２３２ａ～２３２ｃの先端部には、ノズル２４９ａ～２４９ｃがそれぞれ接続されている。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の積載方向上方に向かって立ち上がるようにそれぞれ設けられている。すなわち、ノズル２４９ａ～２４９ｃは、ウエハ２００が配列されるウエハ配列領域の側方の、ウエハ配列領域を水平に取り囲む領域に、ウエハ配列領域に沿うようにそれぞれ設けられている。すなわち、ノズル２４９ａ～２４９ｃは、処理室２０１内に搬入されたウエハ２００の端部（周縁部）の側方にウエハ２００の表面（平坦面）と垂直にそれぞれ設けられている。ノズル２４９ａ～２４９ｃは、Ｌ字型のロングノズルとしてそれぞれ構成されており、それらの各水平部はマニホールド２０９の側壁を貫通するように設けられており、それらの各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～２４９ｃの側面には、ガスを供給するガス供給孔２５０ａ～２５０ｃがそれぞれ設けられている。ガス供給孔２５０ａ～２５０ｃは、反応管２０３の中心を向くようにそれぞれ開口しており、ウエハ２００に向けてガスを供給することが可能となっている。ガス供給孔２５０ａ～２５０ｃのそれぞれは、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。

【００１３】

このように、本実施形態では、反応管２０３の内壁と、積載された複数のウエハ２００の端部と、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２４９ａ～２４９ｃを経由してガスを搬送している。そして、ノズル２４９ａ～２４９ｃにそれぞれ開口されたガス供給孔２５０ａ～２５０ｃから、ウエハ２００の近傍で初めて反応管２０３内へ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。

【００１４】

ガス供給管２３２ａからは、所定元素を含む原料ガスとして、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、ＭＦＣ２４１ａ、バルブ２４３ａ、ノズル２４９ａを介して処理室２０１内へ供給される。

【００１５】

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。

【００１６】

ハロシラン原料ガスとしては、例えば、ＳｉおよびＣｌを含むＣ非含有の原料ガス、すなわち、無機系のクロロシラン原料ガスを用いることができる。無機系の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：ＨＣＤＳ）ガスや、オクタクロロトリシラン（Si_3Cl_8、略称：ＯＣＴＳ）ガス等を用いることができる。図６（ａ）にＨＣＤＳの化学構造式を、図６（ｂ）にＯＣＴＳの化学構造式をそれぞれ示す。これらのガスは、１分子中に少なくとも２つのＳｉを含み、さらにＣｌを含み、Ｓｉ－Ｓｉ結合を有する原料ガスであるともいえる。これらのガスは、後述する成膜処理において、Ｓｉソースとして作用する。

【００１７】

また、ハロシラン原料ガスとしては、例えば、Ｓｉ、Ｃｌおよびアルキレン基を含み、Ｓｉ－Ｃ結合を有する原料ガス、すなわち、有機系のクロロシラン原料ガスであるアルキレンクロロシラン原料ガスを用いることもできる。アルキレン基には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が含まれる。アルキレンクロロシラン原料ガスを、アルキレンハロシラン原料ガスと称することもできる。アルキレンクロロシラン原料ガスとしては、例えば、ビス（トリクロロシリル）メタン（$(SiCl_3)_2CH_2$、略称：ＢＴＣＳＭ）ガス、エチレンビス（トリクロロシラン）ガス、すなわち、１，２－ビス（トリクロロシリル）エタン（$(SiCl_3)_2C_2H_4$、略称：ＢＴＣＳＥ）ガス等を用いることができる。図７（ａ）にＢＴＣＳＭの化学構造式を、図７（ｂ）にＢＴＣＳＥの化学構造式をそれぞれ示す。これらのガスは、１分子中に少なくとも２つのＳｉを含み、さらにＣおよびＣｌを含み、Ｓｉ－Ｃ結合を有する原料ガスであるともいえる。これらのガスは、後述する成膜処理において、Ｓｉソースとしても作用し、Ｃソースとしても作用する。

【００１８】

また、ハロシラン原料ガスとしては、例えば、Ｓｉ、Ｃｌおよびアルキル基を含み、Ｓｉ－Ｃ結合を有する原料ガス、すなわち、有機系のクロロシラン原料ガスであるアルキルクロロシラン原料ガスを用いることもできる。アルキル基には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が含まれる。アルキルクロロシラン原料ガスを、アルキルハロシラン原料ガスと称することもできる。アルキルクロロシラン原料ガスとしては、例えば、１，１，２，２－テトラクロロ－１，２－ジメチルジシラン（$(CH_3)_2Si_2Cl_4$、略称：ＴＣＤＭＤＳ）ガス、１，２－ジクロロ－１，１，２，２－テトラメチルジシラン（$(CH_3)_4Si_2Cl_2$、略称：ＤＣＴＭＤＳ）ガス、１－モノクロロ－１，１，２，２，２－ペンタメチルジシラン（$(CH_3)_5Si_2Cl$、略称：ＭＣＰＭＤＳ）ガス等を用いることができる。図８（ａ）にＴＣＤＭＤＳの化学構造式を、図８（ｂ）にＤＣＴＭＤＳの化学構造式を、図８（ｃ）にＭＣＰＭＤＳの化学構造式をそれぞれ示す。これらのガスは、１分子中に少なくとも２つのＳｉを含み、さらにＣおよびＣｌを含み、Ｓｉ－Ｃ結合を有する原料ガスであるともいえる。なお、これらのガスはさらにＳｉ－Ｓｉ結合をも有する。これらのガスは、後述する成膜処理において、Ｓｉソースとしても作用し

、Ｃソースとしても作用する。
【００１９】
ＨＣＤＳやＢＴＣＳＭやＴＣＤＭＤＳ等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（ＨＣＤＳガス、ＢＴＣＳＭガス、ＴＣＤＭＤＳガス等）として供給することとなる。
【００２０】
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、ＯＨ基（ヒドロキシ基）を含むガスが、ＭＦＣ２４１ｂ、バルブ２４３ｂ、ノズル２４９ｂを介して処理室２０１内へ供給される。ＯＨ基を含むガスは、後述する成膜処理において、酸化剤（酸化ガス）、すなわち、Ｏソースとして作用する。ＯＨ基を含むガスとしては、例えば水蒸気（H_2Oガス）を用いることができる。例えば、逆浸透膜を用いて不純物を除去したＲＯ（Ｒｅｖｅｒｓｅ　Ｏｓｍｏｓｉｓ）水や、脱イオン処理を施すことで不純物を除去した脱イオン水や、蒸留器を用いて蒸留することで不純物を除去した蒸留水等の純水（或いは超純水）を、気化器やバブラやボイラ等の気化システムにより気化して、ＯＨ基を含むガス（H_2Oガス）として供給することとなる。
【００２１】
ガス供給管２３２ｃからは、上述の原料ガスや反応ガスによる成膜反応を促進させる触媒ガスが、ＭＦＣ２４１ｃ、バルブ２４３ｃ、ノズル２４９ｃを介して処理室２０１内へ供給される。触媒ガスとしては、例えば、Ｃ、ＮおよびＨを含むアミン系ガスを用いることができる。
【００２２】
アミン系ガスとは、アンモニア（NH_3）のＨのうち少なくとも１つをアルキル基等の炭化水素基で置換したアミンを含むガスである。図９（ａ）～図９（ｆ）に示すように、孤立電子対を有するＮを含み、酸解離定数（以下、ｐＫａともいう）が例えば５～１１程度であるアミンを、触媒として好適に用いることができる。酸解離定数（ｐＫａ）とは、酸の強さを定量的に表わす指標のひとつであり、酸からＨイオンが放出される解離反応における平衡定数Ｋａを負の常用対数で表わしたものである。アミン系ガスとしては、炭化水素基が環状となった環状アミン系ガスや、炭化水素基が鎖状となった鎖状アミン系ガスを用いることができる。
【００２３】
環状アミン系ガスとしては、図９（ａ）に示すように、例えば、ピリジン（C_5H_5N、ｐＫａ＝５．６７）ガス、アミノピリジン（$C_5H_6N_2$、ｐＫａ＝６．８９）ガス、ピコリン（C_6H_7N、ｐＫａ＝６．０７）ガス、ルチジン（C_7H_9N、ｐＫａ＝６．９６）ガス、ピペラジン（$C_4H_{10}N_2$、ｐＫａ＝９．８０）ガス、ピペリジン（$C_5H_{11}N$、ｐＫａ＝１１．１２）ガス等を用いることができる。環状アミン系ガスは、ＣとＮとの複数種類の元素からその環状構造が構成される複素環化合物（複素環式化合物）、すなわち、窒素含有複素環化合物であるともいえる。
【００２４】
鎖状アミン系ガスとしては、図９（ｂ）～図９（ｆ）に示すように、例えば、トリエチルアミン（$(C_2H_5)_3N$、略称：ＴＥＡ、ｐＫａ＝１０．７）ガス、ジエチルアミン（$(C_2H_5)_2NH$、略称：ＤＥＡ、ｐＫａ＝１０．９）ガス、モノエチルアミン（$(C_2H_5)NH_2$、略称：ＭＥＡ、ｐＫａ＝１０．６）ガス、トリメチルアミン（$(CH_3)_3N$、略称：ＴＭＡ、ｐＫａ＝９．８）ガス、モノメチルアミン（$(CH_3)NH_2$、略称：ＭＭＡ、ｐＫａ＝１０．６）ガス等を用いることができる。
【００２５】
触媒として作用するアミン系ガスを、アミン系触媒、或いは、アミン系触媒ガスと称することもできる。触媒ガスとしては、上述のアミン系ガスの他、非アミン系ガス、例えば、アンモニア（NH_3、ｐＫａ＝９．２）ガス等も用いることができる。
【００２６】

なお、ここで例示した触媒は、後述する成膜処理において、分子構造の一部が分解する場合もある。このような、化学反応の前後でその一部が変化する物質は、厳密には「触媒」ではない。しかしながら、本明細書では、化学反応の過程でその一部が分解する場合であっても、大部分は分解せず、また、反応の速度を変化させ、実質的に触媒として作用する物質を、「触媒」と称することとしている。

【００２７】

ガス供給管２３２ｄ～２３２ｆ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。

【００２８】

ガス供給管２３２ａから上述の原料ガスを供給する場合、主に、ガス供給管２３２ａ、ＭＦＣ２４１ａ、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。

【００２９】

ガス供給管２３２ｂから上述の反応ガスを供給する場合、主に、ガス供給管２３２ｂ、ＭＦＣ２４１ｂ、バルブ２４３ｂにより、反応ガス供給系が構成される。ノズル２４９ｂを反応ガス供給系に含めて考えてもよい。ガス供給管２３２ｂからＯＨ基を含むガスを供給する場合、反応ガス供給系を、ＯＨ基含有ガス供給系、Ｏ含有ガス供給系、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。

【００３０】

ガス供給管２３２ｃから上述の触媒ガスを供給する場合、主に、ガス供給管２３２ｃ、ＭＦＣ２４１ｃ、バルブ２４３ｃにより、触媒ガス供給系が構成される。ノズル２４９ｃを触媒ガス供給系に含めて考えてもよい。触媒ガス供給系を触媒供給系と称することもできる。ガス供給管２３２ｃからアミン系ガスを供給する場合、触媒ガス供給系を、アミン系触媒ガス供給系、アミン系ガス供給系、或いは、アミン供給系と称することもできる。

【００３１】

また、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。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。

【００３２】

反応管２０３には、処理室２０１内の雰囲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。排気管２３１は、反応管２０３に設ける場合に限らず、ノズル２４９ａ～２４９ｃと同様にマニホールド２０９に設けてもよい。

【００３３】

マニホールド２０９の下方には、マニホールド２０９の下端開口を気密に閉塞可能な炉口蓋体としてのシールキャップ２１９が設けられている。シールキャップ２１９は、マニホールド２０９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、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の処理室２０１と反対側には、後述するボート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を貫通してボート２１７に接続されている。回転機構２６７は、ボート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ボートエレベータ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。ボートエレベータ１１５は、シールキャップ２１９を昇降させることで、ボート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、ボートエレベータ１１５は、ボート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。また、マニホールド２０９の下方には、ボートエレベータ１１５によりシールキャップ２１９を降下させている間、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、例えばステンレス等の金属により構成され、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。

【００３４】

基板支持具としてのボート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。ボート２１７は、例えば石英やＳｉＣ等の耐熱性材料からなる。ボート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、ボート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。

【００３５】

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～２４９ｃ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。

【００３６】

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。

【００３７】

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されたものであり、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。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、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。ＲＡＭ

１２１ｂ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。

【００３８】

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、ヒータ２０７、温度センサ２６３、回転機構２６７、ボートエレベータ１１５、シャッタ開閉機構１１５ｓ等に接続されている。

【００３９】

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からプロセスレシピを読み出すように構成されている。ＣＰＵ１２１ａは、読み出したプロセスレシピの内容に沿うように、ＭＦＣ２４１ａ～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によるボート２１７の回転および回転速度調節動作、ボートエレベータ１１５によるボート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。

【００４０】

コントローラ１２１は、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。

【００４１】

（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行う基板処理の一例について、図５（ａ）、図４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。

【００４２】

図５（ａ）に例示する基板処理では、

第１の温度とした処理室２０１内の基板としてのウエハ２００に対して、少なくともＯＨ基を含むガスを供給して、ウエハ２００上に膜を形成する成膜ステップと、

処理室２０１内の温度を、第１の温度から第１の温度よりも高い第２の温度へ変更する昇温ステップと、

少なくとも処理室２０１内にウエハ２００がない状態で、処理室２０１内を第２の温度に維持する温度維持ステップと、

を含むバッチ処理を複数回実施する。

【００４３】

図５（ａ）では、便宜上、複数回実施するバッチ処理のうち、１つのバッチ処理を抜き出して示している。また、図５（ａ）では、バッチ処理で行う成膜ステップ、昇温ステップ、温度維持ステップを、それぞれ、「成膜」「昇温」「温度維持」と示している。また、バッチ処理で行う後述する搬入ステップ、温度・圧力調整ステップ、搬出ステップ、降温ステップを、それぞれ、「搬入」「温度・圧力調整」「搬出」「降温」と示している。

【００４４】

また、図４に例示する成膜ステップでは、

ウエハ２００に対して、原料ガスとしてのＢＴＣＳＭガスと、触媒ガスとしてのピジリンガスと、を供給するステップ１と、

ウエハ２００に対して、ＯＨ基を含むガスとしてのH_2Oガスと、触媒ガスとしてのピリジンガスと、を供給するステップ２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を所定回数（１回以上）行うことで、ウエハ２００上に、Ｓｉ、ＯおよびＣを含む膜として、シリコン酸炭化膜（ＳｉＯＣ膜）を形成する。なお、本実施形態では、ステップ１で用いる触媒ガスが、ステップ２で用いる触媒ガスと同一の分子構造を有する例を示している。

【００４５】

本明細書では、図４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。なお、以下の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。

【００４６】

（ＢＴＣＳＭ＋ピリジン→H_2O＋ピリジン）×ｎ　⇒　ＳｉＯＣ

【００４７】

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。

【００４８】

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。

【００４９】

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。

【００５０】

（搬入ステップ）

複数枚のウエハ２００がボート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を支持したボート２１７は、ボートエレベータ１１５によって持ち上げられて処理室２０１内へ搬入（ボートロード）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。

【００５１】

（温度・圧力調整ステップ）

処理室２０１内、すなわち、ウエハ２００が存在する空間が所望の圧力（真空度）となるように、真空ポンプ２４６によって真空排気（減圧排気）される。この際、処理室２０１内の圧力は圧力センサ２４５で測定され、この測定された圧力情報に基づきＡＰＣバルブ２４４がフィードバック制御される。真空ポンプ２４６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常時作動させた状態を維持する。また、処理室２０１内のウエハ２００が所望の温度（後述する第１の温度）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。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によるボート２１７およびウエハ２００の回転を開始する。回転機構２６７によるボート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。

【００５２】

（成膜ステップ）

その後、後述する２つのステップ、すなわち、ステップ１，２を順次実行する。

【００５３】

［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ＢＴＣＳＭガスとピリジンガスとを供給する。

【００５４】

バルブ２４３ａ，２４３ｃを開き、ガス供給管２３２ａ内へＢＴＣＳＭガスを、ガス供給管２３２ｃ内へピリジンガスをそれぞれ流す。ＢＴＣＳＭガス、ピリジンガスは、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、処理室２０１内に供給された後に混合（Ｐｏｓｔ－ｍｉｘ）し、排気管２３１から排気される。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_2ガスを流す。ガス供給管２３２ｄ，２３２ｆ内を流れたN_2ガスは、それぞれ、ＭＦＣ２４１ｄ，２４１ｆにより流量調整され、ＢＴＣＳＭガス、ピリジン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。また、ノズル２４９ｂ内へのＢＴＣＳＭガス、ピリジンガス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_2ガスを流す。N_2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、排気管２３１から排気される。

【００５５】

このとき、ＡＰＣバルブ２４４を適正に調整して、処理室２０１内の圧力を、例えば１～３０００Ｐａ、好ましくは１３３～２６６６Ｐａの範囲内の圧力とする。ＭＦＣ２４１ａで制御するＢＴＣＳＭガスの供給流量は、例えば１～２０００ｓｃｃｍ、好ましくは１０～１０００ｓｃｃｍの範囲内の流量とする。ＭＦＣ２４１ｃで制御するピリジンガスの供給流量は、例えば１～２０００ｓｃｃｍ、好ましくは１０～１０００ｓｃｃｍの範囲内の流量とする。ＭＦＣ２４１ｄ～２４１ｆで制御するN_2ガスの供給流量は、それぞれ例えば１００～１００００ｓｃｃｍの範囲内の流量とする。ＢＴＣＳＭガスおよびピリジンガスをウエハ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１～１００秒、好ましくは５～６０秒の範囲内の時間とする。

【００５６】

このとき、ヒータ２０７の温度は、処理室２０１内の温度が、例えば１０℃以上９０℃以下、好ましくは室温（２５℃）以上７０℃以下、より好ましくは５０℃以上７０℃以下の範囲内の温度（第１の温度）となるような温度に設定する。

【００５７】

処理室２０１内の圧力を上述の範囲内の所定の圧力（例えば１３３３Ｐａ以下）としたとき、成膜ステップにおける処理室２０１内の温度が１０℃未満となると、処理室２０１内に供給されるガス（ステップ１，２で供給するＢＴＣＳＭガス、H_2Oガス、ピリジンガスの少なくともいずれか）が凝集しやすくなり、これらのガスが液化することがある。結果として、ウエハ２００上に形成されるＳｉＯＣ膜のフッ化水素（ＨＦ）等に対するエッチング耐性（ＨＦ耐性、耐酸性ともいう）が低下したり、ＳｉＯＣ膜の面内膜厚均一性や面内膜質均一性が低下したりすることがある。成膜ステップにおける処理室２０１内の温度を１０℃以上とすることで、これを解決することが可能となる。成膜ステップにおける処理室２０１内の温度を室温以上とすることで、処理室２０１内に供給されたガスの凝

集反応を抑制しやすくなる。結果として、ウエハ２００上に形成されるＳｉＯＣ膜のエッチング耐性を高め、また、ＳｉＯＣ膜の面内膜厚均一性や面内膜質均一性を向上させることが可能となる。成膜ステップにおける処理室２０１内の温度を５０℃以上とすることで、処理室２０１内に供給されるガスの凝集反応を確実に回避することができ、ウエハ２００上に形成されるＳｉＯＣ膜のエッチング耐性をさらに高め、また、ＳｉＯＣ膜の面内膜厚均一性や面内膜質均一性をさらに向上させることが可能となる。

【００５８】

また、処理室２０１内の圧力を上述の範囲内の所定の圧力（例えば１３３３Ｐａ以下）としたとき、成膜ステップにおける処理室２０１内の温度が９０℃を超えると、ウエハ２００上への成膜反応（ステップ１，２における後述する第１の層、第２の層の形成反応）が進行しにくくなり、１サイクルあたりに形成される層の厚さが減少（サイクルレートが低下）することがある。結果として、ＳｉＯＣ膜の成膜レートが低下することがある。成膜ステップにおける処理室２０１内の温度を９０℃以下とすることで、これを解決することが可能となる。成膜ステップにおける処理室２０１内の温度を７０℃以下とすることで、実用レベルのサイクルレート、すなわち、実用レベルの成膜レートを確実に確保（維持）することが可能となる。

【００５９】

よって、成膜ステップにおける処理室２０１内の温度（第１の温度）は、１０℃以上９０℃以下、好ましくは室温（２５℃）以上７０℃以下、より好ましくは５０℃以上７０℃以下の範囲内の温度とするのがよい。

【００６０】

上述の条件下でウエハ２００に対してＢＴＣＳＭガスを供給することにより、ウエハ２００（表面の下地膜）上に、第１の層として、例えば１原子層未満から数原子層程度の厚さのＣおよびＣｌを含むＳｉ含有層が形成される。ＣおよびＣｌを含むＳｉ含有層は、Ｓｉ－Ｃ結合を含む層となる。ＣおよびＣｌを含むＳｉ含有層は、ＣおよびＣｌを含むＳｉ層であってもよいし、ＢＴＣＳＭ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。なお、本明細書では、ＣおよびＣｌを含むＳｉ含有層を、便宜上、単に、Ｃを含むＳｉ含有層と称することもある。

【００６１】

ＣおよびＣｌを含むＳｉ層とは、Ｓｉにより構成されＣおよび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ＣおよびＣｌを含むＳｉ薄膜をも含む総称である。Ｓｉにより構成されＣおよびＣｌを含む連続的な層を、ＣおよびＣｌを含むＳｉ薄膜という場合もある。ＣおよびＣｌを含むＳｉ層を構成するＳｉは、ＣやＣｌとの結合が完全に切れていないものの他、ＣやＣｌとの結合が完全に切れているものも含む。

【００６２】

ＢＴＣＳＭの吸着層は、ＢＴＣＳＭ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、ＢＴＣＳＭの吸着層は、ＢＴＣＳＭ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。ＢＴＣＳＭの吸着層を構成するＢＴＣＳＭ分子は、図７（ａ）に化学構造式を示すものだけでなく、ＳｉとＣとの結合が一部切れたものや、ＳｉとＣｌとの結合が一部切れたものも含む。すなわち、ＢＴＣＳＭの吸着層は、ＢＴＣＳＭの物理吸着層であってもよいし、ＢＴＣＳＭ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。

【００６３】

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。ＣおよびＣｌを含むＳｉ含有層は、ＣおよびＣｌを含むＳｉ層とＢＴＣＳＭの吸着層との両方を含み得る。但し、上述の通り、ＣおよびＣｌを含むＳｉ含有層については「１原子層」、「数原子層」等の表現を用いることとする。

【００６４】
ウエハ２００上に形成される第１の層の厚さが数原子層を超えると、後述するステップ２での酸化の作用が第１の層の全体に届かなくなる。また、ウエハ２００上に形成可能な第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程度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、後述するステップ２での酸化反応の作用を相対的に高めることができ、ステップ２での酸化反応に要する時間を短縮することもできる。ステップ１での第１の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。
【００６５】
ＢＴＣＳＭガスが自己分解（熱分解）する条件下、すなわち、ＢＴＣＳＭ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ＣおよびＣｌを含むＳｉ層が形成される。ＢＴＣＳＭガスが自己分解（熱分解）しない条件下、すなわち、ＢＴＣＳＭの熱分解反応が生じない条件下では、ウエハ２００上にＢＴＣＳＭが吸着することでＢＴＣＳＭの吸着層が形成される。どちらの条件下でも、ＢＴＣＳＭガスにおけるＳｉ－Ｃ結合の少なくとも一部は切断されずに保持（維持）され、ＣおよびＣｌを含むＳｉ含有層（ＣおよびＣｌを含むＳｉ層、または、ＢＴＣＳＭの吸着層）中にそのまま取り込まれることとなる。ウエハ２００上にＢＴＣＳＭの吸着層を形成するよりも、ウエハ２００上にＣおよび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、好ましい。但し、本実施形態では、ウエハ２００の温度を例えば９０℃以下の低温としているので、ウエハ２００上へは、ＣおよびＣｌを含むＳｉ層ではなく、ＢＴＣＳＭの吸着層の方が形成されやすくなる。なお、ＢＴＣＳＭガスと一緒にピリジンガスを供給しない場合には、ＢＴＣＳＭの吸着層は、ＢＴＣＳＭの化学吸着層ではなく、ＢＴＣＳＭの物理吸着層によって構成されやすくなる。
【００６６】
ピリジンガスは、ウエハ２００の表面に存在するＯ－Ｈ結合の結合力を弱め、ＢＴＣＳＭガスの分解を促し、ＢＴＣＳＭ分子の化学吸着による第１の層の形成を促進させる触媒ガスとして作用する。例えば、ピリジンガスは、ウエハ２００の表面に存在するＯ－Ｈ結合に作用し、その結合力を弱めるように作用する。結合力の弱まったＨと、ＢＴＣＳＭガスのＣｌと、が反応することで、Ｃｌ、Ｈを含むガス状物質が生成され、ウエハ２００の表面からＨが脱離すると共に、ＢＴＣＳＭ分子からＣｌが脱離することとなる。Ｃｌを失ったＢＴＣＳＭ分子（ハロゲン化物）は、ウエハ２００等の表面に化学吸着する。これにより、ウエハ２００上に、第１の層として、ＢＴＣＳＭの化学吸着層が形成されることとなる。
【００６７】
ピリジンガスの触媒作用により、ウエハ２００の表面に存在するＯ－Ｈ結合の結合力が弱まるのは、ピリジン分子中の孤立電子対を有するＮが、Ｈを引きつけるように作用するためである。ｐＫａが大きい化合物は、Ｈを引き付ける力が強くなる。ｐＫａが５以上の化合物を触媒ガスとして用いることで、ＢＴＣＳＭの分解を促し、化学吸着による第１の層の形成を促進させることが可能となる。但し、ｐＫａが過度に大きな化合物を触媒ガスとして用いると、ＢＴＣＳＭ分子から引き抜かれたＣｌと触媒ガスとが反応し、これにより、塩化アンモニウム（NH_4Cl）等の塩（パーティクル源）が発生する場合がある。そのため、ｐＫａが例えば１１以下、好ましくは７以下である化合物を触媒ガスとして用いるのが好ましい。ピリジンガスは、ｐＫａが約５．６７と比較的大きく、また、７以下であることから、触媒ガスとして好適に用いることが可能である。
【００６８】
第１の層が形成された後、バルブ２４３ａ，２４３ｃを閉じ、処理室２０１内へのＢＴＣＳＭガス、ピリジンガスの供給をそれぞれ停止する。このとき、ＡＰＣバルブ２４４は

開いたままとし、真空ポンプ２４６により処理室２０１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ＢＴＣＳＭガス、ピリジンガス、反応副生成物等を処理室２０１内から排除する。また、バルブ２４３ｄ～２４３ｆは開いたままとして、処理室２０１内へのN_2ガスの供給を維持する。N_2ガスはパージガスとして作用し、これにより、処理室２０１内に残留する未反応もしくは第１の層の形成に寄与した後のＢＴＣＳＭガスおよびピリジンガス等を処理室２０１内から排除する効果を高めることができる。

【００６９】

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、その後に行われるステップ２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N_2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を供給することで、ステップ２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。N_2ガスの消費を必要最小限に抑えることも可能となる。

【００７０】

原料ガスとしては、ＢＴＣＳＭガスの他、例えば、ＢＴＣＳＥガス、ＴＣＤＭＤＳガス、ＤＣＴＭＤＳガス、ＭＣＰＭＤＳガス等のＳｉ－Ｃ結合を有するシラン原料ガスを用いることができる。

【００７１】

触媒ガスとしては、ピリジンガスの他、例えば、アミノピリジンガス、ピコリンガス、ルチジンガス、ピペラジンガス、ピペリジンガス等の環状アミン系ガスや、ＴＥＡガス、ＤＥＡガス、ＭＥＡガス、ＴＭＡガス、ＭＭＡガス等の鎖状アミン系ガスや、NH_3ガス等の非アミン系ガスを用いることができる。

【００７２】

不活性ガスとしては、N_2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。

【００７３】

［ステップ２］

このステップでは、処理室２０１内のウエハ２００に対してH_2Oガスとピリジンガスとを供給する。

【００７４】

バルブ２４３ｂ，２４３ｃ，２４３ｄ～２４３ｆの開閉制御を、ステップ１におけるバルブ２４３ａ，２４３ｃ，２４３ｄ～２４３ｆの開閉制御と同様の手順で行う。H_2Oガス、ピリジンガスは、それぞれ、ＭＦＣ２４１ｂ，２４１ｃにより流量調整され、ノズル２４９ｂ，２４９ｃを介して処理室２０１内に供給され、処理室２０１内に供給された後に混合（Ｐｏｓｔ－ｍｉｘ）し、排気管２３１から排気される。また、ノズル２４９ａ内へのH_2Oガス等の侵入を防止するN_2ガスが、ガス供給管２３２ａ、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。

【００７５】

このとき、ＭＦＣ２４１ｂで制御するH_2Oガスの供給流量は、例えば１０～１００００ｓｃｃｍ、好ましくは１００～１０００ｓｃｃｍの範囲内の流量とする。ＭＦＣ２４１ｃで制御するピリジンガスの供給流量は、例えば１～２０００ｓｃｃｍ、好ましくは１０～１０００ｓｃｃｍの範囲内の流量とする。H_2Oガスおよびピリジンガスをウエハ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１～１００秒、好ましくは５～６０秒の範囲内の時間とする。その他の処理条件は、例えば、ステップ１と同様な処理条件とする。なお、ステップ２で供給するピリジンガスの量と、ステップ１で供給するピリジンガスの量とは、それぞれ独立に調整することが可能である。例えば、ステップ１，２におけるピリジンガスの供給量は、同一としてもよく、異ならせてもよ

い。

【００７６】

上述の条件下でウエハ２００に対してH_2Oガスを供給することで、ステップ１でウエハ２００上に形成された第１の層（ＣおよびＣｌを含むＳｉ含有層）の少なくとも一部が酸化（改質）される。第１の層が改質されることで、Ｓｉ、ＯおよびＣを含む第２の層、すなわち、シリコン酸炭化層（ＳｉＯＣ層）が形成されることとなる。第２の層を形成する際、第１の層中に含まれるＳｉ－Ｃ結合の少なくとも一部は、切断されることなく保持され、第２の層中にそのまま取り込まれる（残存する）こととなる。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、H_2Oガスによる改質反応の過程において、少なくともＣｌを含むガス状物質を構成し、処理室２０１内から排出される。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。

【００７７】

ピリジンガスは、H_2Oガスが有するＯ－Ｈ結合の結合力を弱め、H_2Oガスの分解を促し、H_2Oガスと第１の層との反応による第２の層の形成を促進させる触媒ガス（第２の触媒ガス）として作用する。例えば、ピリジンガスは、H_2Oガスの有するＯ－Ｈ結合に作用し、その結合力を弱めるように作用する。結合力の弱まったＨと、ウエハ２００上に形成された第１の層が有するＣｌと、が反応することで、Ｃｌ、Ｈを含むガス状物質が生成され、H_2O分子からＨが脱離すると共に、第１の層からＣｌが脱離することとなる。Ｈを失ったH_2OガスのＯは、Ｃｌが脱離して少なくともＣの一部が残った第１の層のＳｉと結合する。これにより、ウエハ２００上に、酸化された第１の層、すなわち、第２の層が形成されることとなる。

【００７８】

ピリジンガスの触媒作用により、H_2Oガスが有するＯ－Ｈ結合の結合力が弱まるのは、ピリジン分子中の孤立電子対を有するＮが、Ｈを引きつけるように作用するためである。上述したように、ｐＫａが大きい化合物は、Ｈを引き付ける力が強くなる。ｐＫａが５以上の化合物を触媒ガスとして用いることで、H_2Oガスが有するＯ－Ｈ結合の結合力を適正に弱めることができ、上述の酸化反応を促進させることが可能となる。但し、ｐＫａが過度に大きな化合物を触媒ガスとして用いると、第１の層から引き抜かれたＣｌと触媒ガスとが反応してNH_4Cl等の塩が発生する場合がある。そのため、ｐＫａが例えば１１以下、好ましくは７以下である化合物を触媒ガスとして用いるのが好ましい。ピリジンガスは、ｐＫａが約５．６７と比較的大きく、また、７以下であることから、触媒ガスとして好適に用いることが可能である。この点は、ステップ１と同様である。

【００７９】

第２の層が形成された後、バルブ２４３ｂ，２４３ｃを閉じ、処理室２０１内へのH_2Oガス、ピリジンガスの供給をそれぞれ停止する。そして、ステップ１と同様の処理手順により、処理室２０１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H_2Oガス、ピリジンガス、反応副生成物等を処理室２０１内から排除する。このとき、処理室２０１内に残留するガス等を完全に排除しなくてもよい点は、ステップ１と同様である。

【００８０】

反応ガスとしては、H_2Oガスの他、例えば、過酸化水素（H_2O_2）ガス等のＯ－Ｈ結合を含むＯ含有ガスを用いることができる。また、反応ガスとしては、Ｏ－Ｈ結合非含有のＯ含有ガス、例えば、酸素（O_2）ガス、オゾン（O_3）ガス、水素（H_2）ガス＋O_2ガス、H_2ガス＋O_3ガス等を用いることもできる。

【００８１】

触媒ガスとしては、ピリジンガスの他、例えば、上述の各種のアミン系ガスや、非アミン系ガスを用いることができる。すなわち、ステップ２で用いる触媒ガスとしては、ステップ１で用いる触媒ガスと同一の分子構造（化学構造）を有するガス、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。また、ステップ２で用いる触媒ガスとしては、

ステップ１で用いる触媒ガスと異なる分子構造を有するガス、すなわち、マテリアルの異なるガスを用いることもできる。

【００８２】

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

【００８３】

（所定回数実施）

上述したステップ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１回以上（所定回数）行うことにより、ウエハ２００上に、所定組成および所定膜厚のＳｉＯＣ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する第２の層（ＳｉＯＣ層）の厚さを所望の膜厚よりも小さくし、第２の層を積層することで形成されるＳｉＯＣ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。

【００８４】

なお、上述の成膜ステップを実施すると、反応管２０３の内壁やボート２１７の表面等に、水分（H_2O）や水分を含む反応副生成物等が付着（吸着）することがある。そして、次の成膜ステップを行っているときに、反応管２０３の内壁やボート２１７の表面等や、これらに付着した反応副生成物等から、水分が脱離することがある。以下、反応管２０３の内壁やボート２１７の表面等から脱離した（する）水分や、反応管２０３の内壁やボート２１７の表面等に付着した反応副生成物から脱離した（する）水分を、便宜上、「反応管２０３の内壁等から脱離した（する）水分」等と称することとする。次の成膜ステップ、特に、ＢＴＣＳＭガスとピリジンガスとを供給するステップ１を行っている際に反応管２０３の内壁等から脱離する水分は、ＳｉＯＣ膜の成膜レートや膜質に影響を与えることがある。

【００８５】

例えば、上述の成膜シーケンスによりＳｉＯＣ膜を形成するバッチ処理を繰り返す際、反応管２０３の内壁等から脱離した水分の影響により、ＳｉＯＣ膜の成膜レートが低下したり、膜質が変化したりすることがある。この要因の一つとして、反応管２０３の内壁等から脱離した水分が、ウエハ２００上へのＢＴＣＳＭの吸着を阻害することが挙げられる。反応管２０３の内壁等から脱離した水分に含まれるＯＨ基は、反応性が高く（吸着しやすく）、不安定な特性を有している。これに対し、ＢＴＣＳＭは、熱分解温度が高く（分解しにくく）、反応性が低い（吸着しにくい）特性を有している。ＢＴＣＳＭガスとピリジンガスとを供給するステップ１において、反応管２０３の内壁等から水分が脱離すると、この脱離した水分に含まれるＯＨ基によって、ウエハ２００表面に存在する吸着サイト、すなわち、ＢＴＣＳＭが吸着するはずであった吸着サイトが奪われてしまうことがある。その結果、ウエハ２００上へのＢＴＣＳＭの化学吸着、すなわち、第１の層の形成が阻害されてしまうことがある。また、第１の層の形成が阻害されることで、例えば、第１の層の厚さが薄くなり、第２の層で行われる酸化処理の度合も変化することとなる。結果として、最終的に形成されるＳｉＯＣ膜の組成、すなわち、膜質も、バッチ処理を繰り返すことで徐々に変化することとなる。例えば、バッチ処理を繰り返すことで膜中のＯ濃度が増加し、Ｃ濃度が減少する場合がある。そして、ＳｉＯＣ膜のエッチング耐性が低下することがある。

【００８６】

なお、原料ガスとして、ＢＴＣＳＭガスよりも熱分解温度が低く（分解しやすく）、反応性が高い（吸着しやすい）ＨＣＤＳガス等を用いる場合、反応管２０３の内壁等から脱離した水分がもたらす影響は、上述の場合とは異なってくる。

【００８７】

例えば、ウエハ２００に対してＨＣＤＳガスとピリジンガスとを供給するステップと、ウエハ２００に対してH_2Oガスとピリジンガスとを供給するステップと、を非同時に行うことで、ウエハ２００上に、ＳｉおよびＯを含む膜として、シリコン酸化膜（ＳｉＯ膜

）を形成することができる。この成膜ステップを実施した場合においても、反応管２０３の内壁等に、水分や水分を含む反応副生成物等が付着することがある。そして、次の成膜ステップを行っているときに、反応管２０３の内壁等から水分が脱離することがある。次の成膜ステップ、特に、ＨＣＤＳガスとピリジンガスとを供給するステップ１を行っている際に反応管２０３の内壁等から脱離する水分は、ＳｉＯ膜の成膜レートや膜質に影響を与えることがある。すなわち、上述の成膜シーケンスによりＳｉＯ膜を形成するバッチ処理を繰り返す際、反応管２０３の内壁等から脱離した水分の影響により、ＳｉＯ膜の成膜レートが増加したり、膜質が変化したりすることがある。この要因の一つとして、反応管２０３の内壁等から脱離したH_2Oが、処理室２０１内でＣＶＤ反応を生じさせることが挙げられる。ＨＣＤＳガスとピリジンガスとを供給するステップにおいて、反応管２０３の内壁等から脱離したH_2Oと、処理室２０１内に供給されたＨＣＤＳと、が気相反応し、これにより、ウエハ２００上に、Ｏを含むＳｉ含有層（ＣＶＤ層）が堆積することがある。このＣＶＤ層の厚さは、気相反応を生じさせることなくウエハ２００上に形成されるＳｉ含有層の厚さよりも大きくなる。これにより、成膜レートが増加するのである。また、バッチ処理を繰り返すことで、ステップ１で形成する層中に添加されるＯの量が変動し、膜中のＯ濃度が変動することがある。

【００８８】

ここで述べた課題は、H_2OガスのようなＯＨ基を含むガスを用いる成膜処理に特有の課題であり、発明者等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。

【００８９】

（昇温ステップ、温度維持ステップ）

本実施形態では、上述の課題を解決するため、成膜ステップを実施した後、昇温ステップ、温度維持ステップを順に実施するようにしている。すなわち、温度維持ステップを、成膜ステップを実施した後の所定期間に行うようにしている。これにより、次のバッチ処理を開始するまでの間に、反応管２０３の内壁等に付着した水分や、反応管２０３の内壁等に付着した反応副生成物に含まれる水分（以下、これらを総称して、単に、「反応管２０３の内壁等に付着した水分」等と称することとする）を、処理室２０１内から除去することができ、上述の課題を解消することが可能となるのである。

【００９０】

昇温ステップでは、処理室２０１内の温度を、上述の第１の温度よりも高い第２の温度へ変更（昇温）させるように、ヒータ２０７の出力を調整する。処理室２０１内の温度が第２の温度に到達したら、温度維持ステップを開始する。温度維持ステップでは、処理室２０１内の温度を第２の温度に維持するように、ヒータ２０７の温度を調整する。この際、処理室２０１内が所望の温度分布となるように、また、処理室２０１内の温度が一定に維持されるように、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。

【００９１】

温度維持ステップにおける処理室２０１内の温度、すなわち、第２の温度は、例えば１００℃以上６００℃以下、好ましくは１００℃以上３００℃以下、より好ましくは１００℃以上２００℃以下の範囲内の温度とする。

【００９２】

温度維持ステップにおいて、処理室２０１内の温度が１００℃未満となると、反応管２０３の内壁等に付着した水分の処理室２０１内からの除去効率が低下し、処理室２０１内からの水分の除去が不充分となることがある。処理室２０１内の温度を１００℃以上とすることで、反応管２０３の内壁等に付着した水分の気化を促すことができ、処理室２０１内からの水分の除去効率を高めることが可能となる。結果として、処理室２０１内からの水分の除去を充分に行うことが可能となる。

【００９３】

温度維持ステップにおいて、処理室２０１内の温度を６００℃を超える温度とするには、昇温ステップや後述する降温ステップにおいて多大な待機時間を要することとなり、基

板処理の生産性（スループット）が低下してしまうことがある。温度維持ステップにおける処理室２０１内の温度を６００℃以下とすることで、これを解決することが可能となる。また、処理室２０１内の温度を３００℃以下とすることで、昇温ステップや降温ステップにおける待機時間を充分に短縮させることができ、基板処理の生産性を充分に高めることが可能となる。また、処理室２０１内の温度を２００℃以下とすることで、昇温ステップや降温ステップにおける待機時間をさらに短縮させることができ、基板処理の生産性を、昇温ステップや温度維持ステップを行わない場合と同程度の生産性にまで高めることが可能となる。発明者等は、処理室２０１内の温度を２００℃程度とした場合、処理室２０１内からの水分の除去効率を最も高めることができることを確認している。

【００９４】

よって、温度維持ステップにおける処理室２０１内の温度（第２の温度）は、１００℃以上６００℃以下、好ましくは１００℃以上３００℃以下、より好ましくは１００℃以上２００℃以下の範囲内の温度とするのがよい。

【００９５】

温度維持ステップを開始した後、所定期間が経過したら、処理室２０１内の温度を第２の温度に維持した状態で、搬出ステップを開始する。言い換えれば、温度維持ステップは、搬出ステップを実施する前に開始する。搬出ステップでは、ボートエレベータ１１５によりシールキャップ２１９を下降させ、マニホールド２０９の下端を開口させる。そして、処理済のウエハ２００を、ボート２１７に支持させた状態で、マニホールド２０９の下端から反応管２０３の外部に搬出させる（ボートアンロード）。ボ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、ボート２１７より取出されることとなる（ウエハディスチャージ）。なお、ウエハディスチャージの後は、処理室２０１内に空のボート２１７を再び搬入するようにしてもよい。

【００９６】

温度維持ステップは、搬出ステップを実施した後の所定期間経過後まで継続する。温度維持ステップは、ＳｉＯＣ膜形成後のウエハ２００を処理室２０１内より搬出する前から、このウエハ２００を処理室２０１内より搬出した後の所定期間経過後まで継続されることとなる。温度維持ステップは、少なくとも処理室２０１内にウエハ２００が存在しない状態で実施されることとなる。

【００９７】

また、上述したように、昇温ステップおよび温度維持ステップは、処理済みのウエハ２００を処理室２０１外へ搬出する搬出ステップを行う前に開始される。すなわち、本実施形態では、温度維持ステップは、処理室２０１内にウエハ２００が存在しない状態で実施されるだけでなく、処理室２０１内にウエハ２００が存在する状態でも実施されることとなる。なお、温度維持ステップを、処理室２０１内にウエハ２００が存在する状態でも実施することで、ウエハ２００上に形成したＳｉＯＣ膜を改質することが可能となる。すなわち、成膜ステップにおけるウエハ２００の温度（第１の温度）よりも高い温度（第２の温度）でＳｉＯＣ膜を熱処理することにより、ＳｉＯＣ膜中から、水分やＣｌ等の不純物を除去することが可能となる。

【００９８】

昇温ステップおよび温度維持ステップでは、ＡＰＣバルブ２４４、および、バルブ２４３ｄ～２４３ｆをそれぞれ開き、ガス供給管２３２ｄ～２３２ｆ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。これにより、処理室２０１内がN_2ガスによってパージされ、処理室２０１内からの水分の除去を促すことが可能となる。

【００９９】

また、N_2ガスの代わりに、もしくは、N_2ガスと一緒に、メタノール（CH_3OH）やエタノール（CH_3CH_2OH）やイソプロピルアルコール（$(CH_3)_2CHOH$、

略称：ＩＰＡ）等のアルコールを供給するようにしてもよい。これにより、処理室２０１内からの水分の除去をさらに促すことが可能となる。

【０１００】

　また、搬出ステップを実施した後の期間、すなわち、処理室２０１内にウエハ２００が存在しない状態においては、N_2ガスの代わりに、もしくは、N_2ガスと一緒に、フッ素（F_2）ガスを供給するようにしてもよい。この場合においても、処理室２０１内からの水分の除去をさらに促すことが可能となる。なお、低温下では、処理室２０１内にF_2ガスを供給してもエッチング反応は生じることがなく、水分の除去を促進する反応だけが生じることとなる。

【０１０１】

　処理室２０１内へN_2ガスやアルコールやF_2ガスを供給する際、これらの物質の処理室２０１内への供給を間欠的に行うようにしてもよい。すなわち、処理室２０１内の真空引き（バキューム）とN_2ガスパージとを交互に繰り返すようにしてもよい（サイクルパージ）。また、処理室２０１内の真空引きとアルコールパージとを交互に繰り返すようにしてもよい。また、処理室２０１内の真空引きとF_2パージとを交互に繰り返すようにしてもよい。これらにより、処理室２０１内からの水分の除去をさらに促すことが可能となる。処理室２０１内へアルコールやF_2ガスを供給した後は、N_2ガスを処理室２０１内へ供給し、排気管２３１から排気する。この場合においても、サイクルパージを行うようにしてもよい。

【０１０２】

　なお、搬出ステップを実施する前に、ＡＰＣバルブ２４４の開度を調整し、処理室２０１内の圧力を常圧に復帰させておくことが好ましい。また、搬出ステップを実施する期間中は、処理室２０１内の圧力を常圧に維持することが好ましい。このようにすることで、処理室２０１内への大気の侵入、すなわち、大気中に含まれる水分の侵入を抑制することが可能となる。

【０１０３】

　また、搬出ステップを除く期間、すなわち、搬出ステップを実施する前の期間、および、搬出ステップを実施した後の期間においては、ＡＰＣバルブ２４４を全開とし、処理室２０１内を真空排気するようにしてもよい。処理室２０１内を真空排気して処理室２０１内を減圧状態とすることで、反応管２０３の内壁等に付着した水分の気化を促すことができ、処理室２０１内からの水分の除去をさらに促進させることが可能となる。

【０１０４】

　また、搬出ステップを実施する前の期間、すなわち、処理室２０１内にウエハ２００が存在する状態においては、回転機構２６７によるボート２１７およびウエハ２００の回転を継続しておくのが好ましい。このようにすることで、ウエハ２００上に形成したＳｉＯＣ膜に対する上述の改質処理を、ウエハ２００の面内全域にわたり均一に行うことが可能となる。また、ボート２１７の表面からの水分の脱離を、ボート２１７の表面全域にわたりまんべんなく行うことが可能となる。

【０１０５】

　また、搬出ステップを実施した後の期間において、空のボート２１７を処理室２０１内に搬入した場合においても、回転機構２６７によるボート２１７の回転を継続しておくのが好ましい。このようにすることで、ボート２１７の表面からの水分の脱離を、ボート２１７の表面全域にわたりまんべんなく行うことが可能となる。

【０１０６】

（降温ステップ）

　反応管２０３の内壁等に付着した水分の処理室２０１内からの除去が完了したら、処理室２０１内の温度を、第２の温度よりも低い温度、好ましくは、第１の温度に変更（降温）させるように、ヒータ２０７の出力を調整する。処理室２０１内の降温が完了したら、上述したバッチ処理、すなわち、搬入ステップから降温ステップまでの一連の処理を再び行う。このように、降温ステップは、次のバッチ処理で処理するウエハ２００を処理室２

０１内へ搬入する前に行うこととする。
【０１０７】
（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。
【０１０８】
（ａ）成膜ステップを実施した後の所定期間において温度維持ステップを実施することで、反応管２０３の内壁等に付着した水分を、処理室２０１内から除去することが可能となる。これにより、バッチ処理を繰り返し行った際の成膜レートの低下や膜質の変化を回避することが可能となる。すなわち、H_2OガスのようなＯＨ基を含むガスを成膜処理に用いる場合であっても、成膜レートや膜質を安定化させることが可能となる。
【０１０９】
（ｂ）温度維持ステップを搬出ステップを実施する前に開始することで、処理室２０１内を第２の温度に維持する時間を、温度維持ステップを搬出ステップを実施した後に開始するよりも、長く確保することができるようになる。これにより、処理室２０１内からの水分除去をより確実に行うことが可能となる。
【０１１０】
また、温度維持ステップが、処理室２０１内に処理済みのウエハ２００を保持したボート２１７が存在する状態で実施されることとなり、ボート２１７の表面からの水分除去を、より確実に行うことが可能となる。
【０１１１】
また、温度維持ステップが、処理室２０１内に処理済みのウエハ２００が存在する状態で実施されることとなり、ウエハ２００上に形成したＳｉＯＣ膜に対して熱処理を行うことができ、この膜を改質することが可能となる。
【０１１２】
（ｃ）昇温ステップおよび温度維持ステップをバッチ処理を行う毎に行うことで、反応管２０３の内壁等に付着した水分を、処理室２０１内からより確実に除去することが可能となる。すなわち、成膜ステップと、昇温ステップと、温度維持ステップと、降温ステップと、を１セットとしてこのセットを複数回繰り返すことで、処理室２０１内における水分の残留をより確実に回避することが可能となる。これにより、成膜レートや膜質をより確実に安定化させることが可能となる。
【０１１３】
（ｄ）降温ステップを、次のバッチ処理で処理するウエハ２００を処理室２０１内へ搬入する前に行うことで、ウエハ２００の温度が第１の温度となって安定するまでの時間、すなわち、温度・圧力調整ステップにおける待機時間を短縮させることが可能となる。結果として、次の成膜ステップを迅速に開始することが可能となり、基板処理の生産性を向上させることが可能となる。
【０１１４】
（ｅ）上述の各効果は、原料ガスとしてＢＴＣＳＭガス以外のガスを用いる場合や、反応ガスとしてH_2Oガス以外のガスを用いる場合や、触媒ガスとしてピリジン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。
【０１１５】
（４）変形例
本実施形態における基板処理のシーケンスは、図５（ａ）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）
図５（ｂ）に示すように、搬出ステップを温度維持ステップの後半、好ましくは終期（降温ステップを開始する直前）に実施するようにしてもよい。この場合においても、図５（ａ）に示す基板処理シーケンスと同様の効果が得られる。また、搬出ステップを上述のタイミングで実施することで、搬出ステップを温度維持ステップの前半に実施するよりも

、ウエハ２００上に形成したＳｉＯＣ膜に対する熱処理の時間を長く確保することが可能となる。結果として、ＳｉＯＣ膜の改質、すなわち、膜中からの不純物の除去をより確実に行うことが可能となる。また、ボート２１７の表面からの水分の除去をより確実に行うことも可能となる。

【０１１７】

（変形例２）

図５（ｃ）に示すように、搬出ステップと昇温ステップとを同時に行い、これらのステップが完了した後に、温度維持ステップを実施するようにしてもよい。すなわち、温度維持ステップを、搬出ステップの実施後に開始してもよい。この場合においても、図５（ａ）に示す基板処理シーケンスと同様の効果が得られる。また、搬出ステップを上述のタイミングで実施することで、温度維持ステップの初期から終期にわたる全域で、処理室２０１内の圧力を減圧状態に維持することができ、反応管２０３の内壁等に付着した水分の気化を促すことが可能となる。結果として、反応管２０３の内壁等に付着した水分を、処理室２０１内からより効率的に除去することが可能となる。

【０１１８】

（変形例３）

図５（ｄ）に示すように、搬出ステップを実施した後に、昇温ステップと温度維持ステップとを行うようにしてもよい。すなわち、温度維持ステップを、搬出ステップの実施後に開始し、処理室２０１内にウエハ２００が存在しない状態でのみ行うようにしてもよい。この場合においても、図５（ａ）に示す基板処理シーケンスと同様の効果が得られる。また、搬出ステップを上述のタイミングで実施することで、成膜処理後のウエハ２００に加わる熱量を低減させることができ、ウエハ２００が受ける熱履歴の制御を良好に行うことが可能となる。

【０１１９】

＜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。

【０１２０】

上述の実施形態等では、原料ガスと触媒ガスとを供給した後、ＯＨ基を含有するガスと触媒ガスとを供給する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、これらの供給順序は逆でもよい。すなわち、ＯＨ基を含有するガスと触媒ガスとを供給した後、原料ガスと触媒ガスと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、形成される膜の膜質や組成比を変化させることが可能となる。

【０１２１】

また、上述の実施形態等では、第１の層を第２の層へと変化させる際、触媒ガスと共に熱で活性化させた反応ガスを用いる例、すなわち、触媒ガスと反応ガスとをノンプラズマの雰囲気下で供給する例について説明した。本発明はこの態様に限定されず、プラズマ励起させた反応ガスを供給するようにしてもよい。すなわち、反応ガスをプラズマ雰囲気下で供給するようにしてもよい。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。

【０１２２】

また、上述の実施形態等では、原料ガスとしてクロロシラン原料ガスを用いる例について説明した。本発明はこの態様に限定されず、クロロシラン原料ガス以外のハロシラン原料ガス、例えば、フルオロシラン原料ガスやブロモシラン原料ガス等を用いてもよい。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。

【０１２３】

上述の実施形態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、

上述の実施形態によれば、プラズマを用いず、理想的量論比のシリコン系絶縁膜を形成することができる。プラズマを用いずシリコン系絶縁膜を形成できることから、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用も可能となる。

【０１２４】

上述の実施形態等では、ウエハ２００上にＳｉＯＣ膜を形成する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、ウエハ２００上に、ＳｉＯ膜、シリコン酸炭窒化膜（ＳｉＯＣＮ膜）、シリコン酸窒化膜（ＳｉＯＮ膜）等のＳｉ系酸化膜を形成する場合にも、好適に適用可能である。

【０１２５】

また、本発明は、ウエハ２００上にゲルマニウム（Ｇｅ）を含む酸化膜、すなわち、Ｇｅ系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。すなわち、本発明は、ウエハ２００上に、ゲルマニウム酸炭化膜（ＧｅＯＣ膜）、ゲルマニウム酸化膜（ＧｅＯ膜）、ゲルマニウム酸炭窒化膜（ＧｅＯＣＮ膜）、ゲルマニウム酸窒化膜（ＧｅＯＮ膜）を形成する場合にも好適に適用可能である。

【０１２６】

このように、本発明は、ウエハ２００上に、ＳｉやＧｅ等の半導体元素を含む半導体酸化膜、すなわち、半導体系酸化膜を形成する場合に、好適に適用可能である。

【０１２７】

また、本発明は、ウエハ２００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）、アルミニウム（Ａｌ）、モリブデン（Ｍｏ）、タングステン（Ｗ）等の金属元素を含む酸化膜、すなわち、金属系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。すなわち、本発明は、ウエハ２００上に、ＴｉＯＣ膜、ＴｉＯ膜、ＴｉＯＣＮ膜、ＴｉＯＮ膜、ＺｒＯＣ膜、ＺｒＯ膜、ＺｒＯＣＮ膜、ＺｒＯＮ膜、ＨｆＯＣ膜、ＨｆＯ膜、ＨｆＯＣＮ膜、ＨｆＯＮ膜、ＴａＯＣ膜、ＴａＯ膜、ＴａＯＣＮ膜、ＴａＯＮ膜、ＮｂＯＣ膜、ＮｂＯ膜、ＮｂＯＣＮ膜、ＮｂＯＮ膜、ＡｌＯＣ膜、ＡｌＯ膜、ＡｌＯＣＮ膜、ＡｌＯＮ膜、ＭｏＯＣ膜、ＭｏＯ膜、ＭｏＯＣＮ膜、ＭｏＯＮ膜、ＷＯＣ膜、ＷＯ膜、ＷＯＣＮ膜、ＷＯＮ膜を形成する場合にも、好適に適用することが可能となる。

【０１２８】

例えば、原料ガスとして、ＨＣＤＳガス、チタニウムテトラクロライド（$TiCl_4$）ガス、テトラキス（ジメチルアミノ）チタン（$Ti[N(CH_3)_2]_4$、略称：ＴＤＭＡＴ）ガス、テトラキス（エチルメチルアミノ）ハフニウム（$Hf[N(C_2H_5)(CH_3)]_4$、略称：ＴＥＭＡＨ）ガス、テトラキス（エチルメチルアミノ）ジルコニウム（$Zr[N(C_2H_5)(CH_3)]_4$、略称：ＴＥＭＡＺ）ガス、トリメチルアルミニウム（$Al(CH_3)_3$、略称：ＴＭＡ）ガス等を用い、以下に示す成膜シーケンスにより、基板上に、ＳｉＯ膜、チタン酸化膜（ＴｉＯ膜）、ハフニウム酸化膜（ＨｆＯ膜）、ジルコニウム酸化膜（ＺｒＯ膜）、アルミニウム酸化膜（ＡｌＯ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。

【０１２９】

（ＨＣＤＳ＋ピリジン→H_2O＋ピリジン）×ｎ　⇒　ＳｉＯ

【０１３０】

（$TiCl_4$→H_2O＋ピリジン）×ｎ　⇒　ＴｉＯ

【０１３１】

（ＴＤＭＡＴ→H_2O）×ｎ　⇒　ＴｉＯ

【０１３２】

（ＴＥＭＡＨ→H_2O）×ｎ　⇒　ＨｆＯ

【０１３３】

（ＴＥＭＡＺ→H_2O）×ｎ　⇒　ＺｒＯ

【０１３４】

（ＴＭＡ→H_2O）×ｎ　⇒　ＡｌＯ

【０１３５】

このときの処理手順、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。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。

【０１３６】

すなわち、本発明は、半導体元素や金属元素を含む酸化膜を形成する場合に好適に適用することができる。すなわち、本発明は、ＯＨ基を含むガスを用いた成膜処理の全般に適用することが可能である。

【０１３７】

基板処理に用いられるレシピ（処理手順や処理条件等が記載されたプログラム）は、処理内容（形成する膜の膜種、組成比、膜質、膜厚、処理手順、処理条件等）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、基板処理を開始する際、ＣＰＵ１２１ａが、記憶装置１２１ｃ内に格納された複数のレシピの中から、処理内容に応じて適正なレシピを適宜選択することが好ましい。これにより、１台の基板処理装置で様々な膜種、組成比、膜質、膜厚の膜を、再現性よく形成することができるようになる。また、オペレータの負担（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。

【０１３８】

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してもよい。

【０１３９】

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。

【０１４０】

例えば、図１１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内へガスをシャワー状に供給するシャワーヘッド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、上述の触媒ガスを供給するガス供給ポート３３２ｃ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３３２ｃには、上述の実施形態の触媒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内へ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。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。

【０１４１】

また例えば、図１２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ポート４３２ｂと、上述の触媒ガスを供給するガス供給ポート４３２ｃ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４３２ｃには、上述の実施形態の触媒ガス供給系と同様のガス供給系が接続されている。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。

【０１４２】

これらの基板処理装置を用いる場合においても、上述の実施形態と同様なシーケンス、処理条件にて成膜処理を行うことができる。

【０１４３】

また、上述の実施形態や変形例は、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、上述の実施形態や変形例と同様な処理条件とすることができる。

【実施例】

【０１４４】

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。

【０１４５】

実施例として、上述の基板処理装置を用い、図４に示す成膜シーケンスによりウエハ上にＳｉＯＣ膜を成膜するバッチ処理を複数回繰り返した。成膜ステップでは、原料ガスとしてＢＴＣＳＭガスを、ＯＨ基を含むガスとして$Ｈ_2$Ｏガスを、触媒ガスとしてピリジンガスを用いた。第１の温度は５０～７０℃の範囲内の温度とした。成膜ステップを実施した後は、バッチ処理を繰り返す毎に、図５（ａ）に示す基板処理シーケンスと同様、昇温ステップ、温度維持ステップ、降温ステップを実施した。第２の温度は１００～２００℃の範囲内の温度とした。他の処理条件は、上述の実施形態に記載の条件範囲内の条件とした。

【０１４６】

比較例として、上述の基板処理装置を用い、図４に示す成膜シーケンスによりウエハ上にＳｉＯＣ膜を成膜するバッチ処理を複数回繰り返した。成膜ステップを実施した後は、昇温ステップ、温度維持ステップ、降温ステップを不実施とした。処理条件は実施例と同様とした。

【０１４７】

図１０（ａ）は、実施例および比較例における成膜レートの評価結果を示す図である。図１０（ａ）の横軸は各バッチ処理で形成したＳｉＯＣ膜の累積膜厚［Å］を示している。図１０（ａ）の縦軸はＳｉＯＣ膜の成膜レートを、１回目のバッチ処理における成膜レートを基準として任意単位［ａ．ｕ．］で示している。図１０（ａ）において、○印は実施例におけるＳｉＯＣ膜を、△印は比較例におけるＳｉＯＣ膜をそれぞれ示している。図１０（ａ）によれば、昇温ステップおよび温度維持ステップを不実施とした比較例においては、バッチ処理を繰り返すことで成膜レートが低下し、不安定となっていることが分かる。これに対し、昇温ステップおよび温度維持ステップを実施した実施例においては、バッチ処理を繰り返した場合においても成膜レートが低下せず、成膜レートを一定の値に維持できていることが分かる。

【０１４８】

図１０（ｂ）は、バッチ処理を繰り返すことで形成されたＳｉＯＣ膜のエッチング耐性の評価結果を示す図である。図１０（ｂ）の縦軸は、濃度１％のＨＦ水溶液を用いてＳｉＯＣ膜をエッチングした際のウエットエッチングレート［Å／ｍｉｎ］を示している。図１０（ｂ）の横軸は、実施例と比較例とを示している。この図に示されるように、昇温ステップおよび温度維持ステップを実施して形成した実施例のＳｉＯＣ膜の方が、昇温ステップおよび温度維持ステップを不実施として形成した比較例のＳｉＯＣ膜よりも、ウエットエッチングレートが小さいこと、すなわち、エッチング耐性が高いことが分かる。
【０１４９】
これらの結果から、成膜ステップを実施した後の所定期間において温度維持ステップを実施することで、成膜レートを安定化させ、また、優れた膜質を有する膜を形成することが可能であることが分かる。
【０１５０】
＜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。
【０１５１】
（付記１）
本発明の一態様によれば、
第１の温度とした処理室内の基板に対して、少なくともＯＨ基を含むガスを供給して、前記基板上に膜を形成する工程と、
前記処理室内の温度を、前記第１の温度から前記第１の温度よりも高い第２の温度へ変更（昇温）する工程と、
少なくとも前記処理室内に前記基板がない状態で、前記処理室内を前記第２の温度に維持する工程と、
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。
【０１５２】
（付記２）
付記１に記載の方法であって、好ましくは、
前記処理室内を前記第２の温度に維持する工程を、少なくとも前記膜を形成する工程後の所定期間に行う。
【０１５３】
（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、
前記処理室内を前記第２の温度に維持する工程を、前記処理室内に前記基板がある状態でも行う。すなわち、前記処理室内を前記第２の温度に維持する工程を、前記処理室内に前記基板がある状態と、前記処理室内に前記基板がない状態と、の両方の状態で行う。
【０１５４】
（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、
前記処理室内を前記第２の温度に維持する工程を、前記膜形成後の前記基板を前記処理室内から搬出する前に開始する。
【０１５５】
（付記５）
付記４に記載の方法であって、好ましくは、
前記処理室内を前記第２の温度に維持する工程を、前記膜形成後の前記基板を前記処理室内から搬出する際も継続する。すなわち、前記処理室内を前記第２の温度に維持する工程を、少なくとも前記膜形成後の前記基板を前記処理室内より搬出する前から搬出する際まで継続する。
【０１５６】
（付記６）
付記４または５に記載の方法であって、好ましくは、

前記処理室内を前記第２の温度に維持する工程を、前記膜形成後の前記基板を前記処理室内から搬出した後も継続する。すなわち、前記処理室内を前記第２の温度に維持する工程を、少なくとも前記膜形成後の前記基板を前記処理室内より搬出する前から搬出した後まで継続する。

【０１５７】

（付記７）

付記４乃至６のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、

前記処理室内を前記第２の温度に維持する工程を、前記膜形成後の前記基板を前記処理室内から搬出した後の所定期間経過後まで継続する。すなわち、前記処理室内を前記第２の温度に維持する工程を、前記膜形成後の前記基板を前記処理室内より搬出する前から搬出した後の所定期間経過後まで継続する。

【０１５８】

（付記８）

付記２に記載の方法であって、好ましくは、

前記処理室内を前記第２の温度に維持する工程を、前記膜形成後の前記基板を前記処理室内から搬出した後に開始する。

【０１５９】

（付記９）

付記８に記載の方法であって、好ましくは、

前記処理室内を前記第２の温度に維持する工程を、前記膜形成後の前記基板を前記処理室内から搬出した後の所定期間経過後まで継続する。

【０１６０】

（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、

前記処理室内の温度を、前記第２の温度から前記第１の温度へ変更（降温）する工程をさらに有する。好ましくは、次に処理する基板を前記処理室内へ搬入する前に、この工程を行う。

【０１６１】

（付記１１）

付記１０に記載の方法であって、好ましくは、

前記膜を形成する工程と、

前記処理室内の温度を前記第２の温度へ変更（昇温）する工程と、

前記処理室内を前記第２の温度に維持する工程と、

前記処理室内の温度を前記第１の温度へ変更（降温）する工程と、

を１セットとしてこのセットを複数回繰り返す。すなわち、前記処理室内を前記第２の温度に維持する工程を、前記膜を形成する工程を行う毎に行う。

【０１６２】

（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、

前記第１の温度が１０℃以上９０℃以下、好ましくは２５℃（室温）以上７０℃以下、より好ましくは５０℃以上７０℃以下である。

【０１６３】

（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２の温度が１００℃以上６００℃以下、好ましくは１００℃以上３００℃以下、より好ましくは１００℃以上２００℃以下である。

【０１６４】

（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、

前記膜を形成する工程では、前記基板に対して、少なくとも原料ガスと、前記ＯＨ基を

含むガスと、を供給する。この場合、前記膜として酸化膜が形成される。

【０１６５】

（付記１５）

付記１乃至１４のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、

前記膜を形成する工程では、前記基板に対して、少なくとも原料ガスと、前記ＯＨ基を含むガスと、触媒ガスと、を供給する。この場合、前記膜として酸化膜が形成される。

【０１６６】

（付記１６）

付記１乃至１５のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、

前記膜を形成する工程では、前記基板に対して、原料ガスと触媒ガスとを供給する工程と、前記基板に対して、前記ＯＨ基を含むガスと、触媒ガスと、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。この場合、前記膜として酸化膜が形成される。

【０１６７】

（付記１７）

付記１４乃至１６のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、

前記原料ガスは、半導体元素および金属元素からなる群より選択される少なくとも１つの元素と炭素との化学結合を含む。半導体元素はＳｉ，Ｇｅ等を含む。金属元素はＴｉ，Ｚｒ，Ｈｆ，Ｎｂ，Ｔａ，Ｍｏ，Ｗ等の遷移金属元素やＡｌ等の典型金属元素を含む。この場合、前記膜として炭素がドープ（添加）された酸化膜、すなわち、炭素を含む酸化膜（酸炭化膜）が形成される。

【０１６８】

（付記１８）

付記１７に記載の方法であって、好ましくは、

前記原料ガスは、さらにハロゲン基（Ｆ，Ｃｌ，Ｂｒ，Ｉ）を含む。好ましくは、前記ハロゲン基はクロロ基（Ｃｌ）を含む。

【０１６９】

（付記１９）

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少なくともＯＨ基を含むガスを供給するガス供給系と、

前記処理室内を加熱するヒータと、

第１の温度とした前記処理室内の基板に対して、前記少なくともＯＨ基を含むガスを供給して、前記基板上に膜を形成する処理と、前記処理室内の温度を、前記第１の温度から前記第１の温度よりも高い第２の温度へ変更する処理と、少なくとも前記処理室内に前記基板がない状態で、前記処理室内を前記第２の温度に維持する処理と、を行わせるように、前記ガス供給系および前記ヒータ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。

【０１７０】

（付記２０）

本発明のさらに他の態様によれば、

第１の温度とした処理室内の基板に対して、少なくともＯＨ基を含むガスを供給して、前記基板上に膜を形成する手順と、

前記処理室内の温度を、前記第１の温度から前記第１の温度よりも高い第２の温度へ変更する手順と、

少なくとも前記処理室内に前記基板がない状態で、前記処理室内を前記第２の温度に維持する手順と、

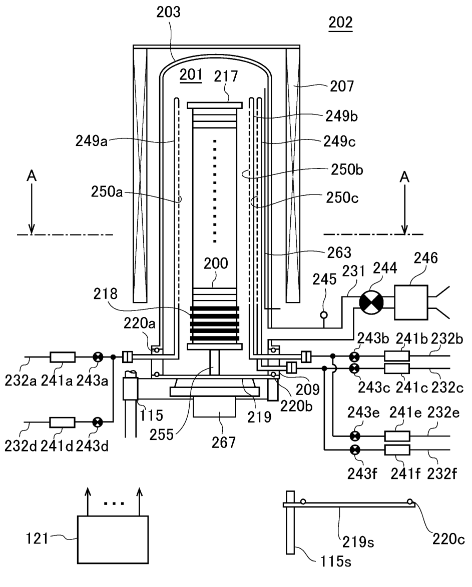
をコンピュータに実行させるプログラム、または、該プログラムを記録したコンピュータ読み取り可能な記録媒体が提供される。

【符号の説明】

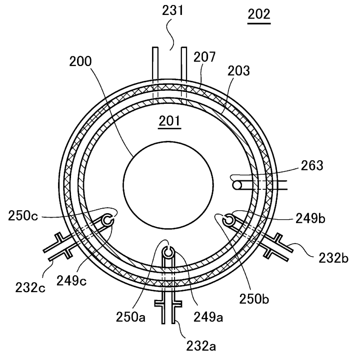
【０１７１】

１２１　　コントローラ（制御部）
２００　　ウエハ（基板）
２０１　　処理室
２０２　　処理炉
２０３　　反応管
２０７　　ヒータ
２３１　　排気管
２３２ａ～２３２ｆ　ガス供給管

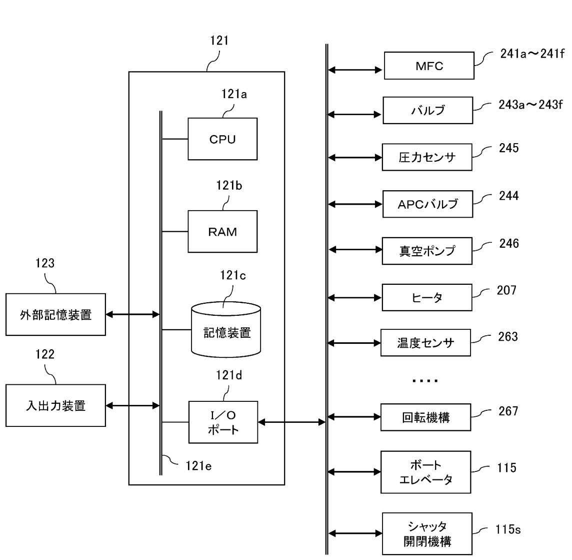
【図１】



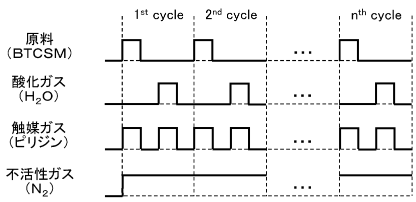
【図２】



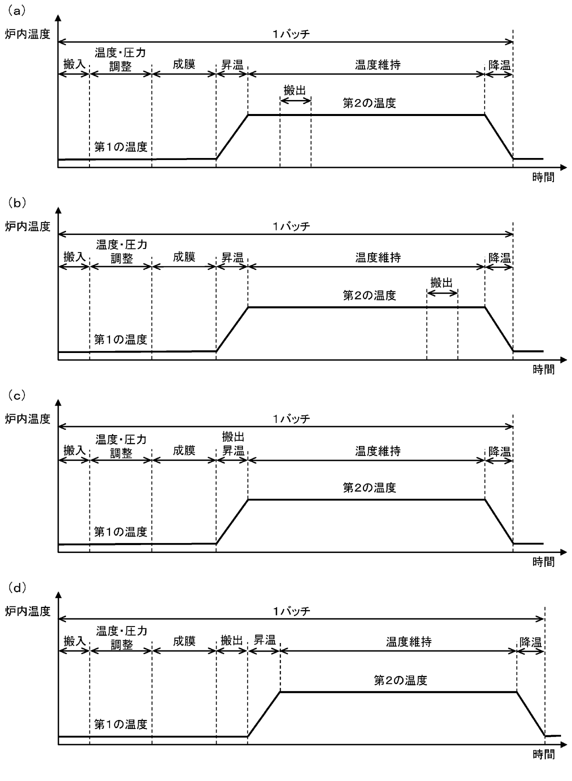
【図３】



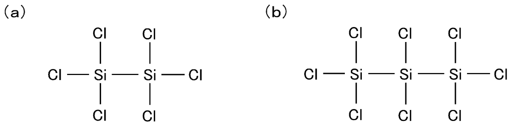
【図４】



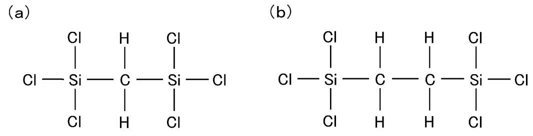
【図５】



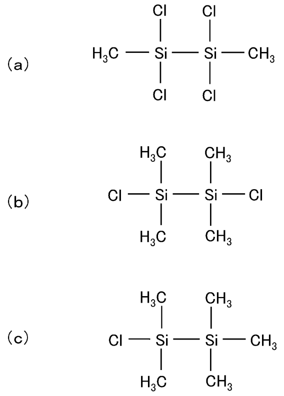
【図６】



【図７】

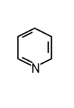
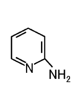
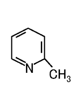
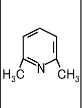
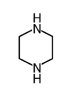
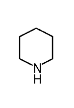


【図８】

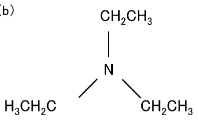


【図９】

(a)

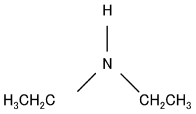
名称	ピリジン	アミノピリジン	ピコリン	ルチジン	ピペラジン	ピペリジン
組成式	C_5H_5N	$C_5H_6N_2$	C_6H_7N	C_7H_9N	$C_4H_{10}N_2$	$C_5H_{11}N$
構造式						
酸解離定数(pKa)	5. 67	6. 89	6. 07	6. 96	9. 80	11. 12

(b)



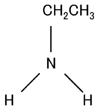
トリエチルアミン（TEA）
酸解離定数（pKa） 10.7

(c)



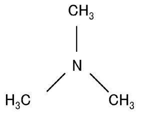
ジエチルアミン（DEA）
酸解離定数（pKa） 10.9

(d)



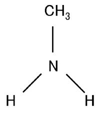
モノエチルアミン（MEA）
酸解離定数（pKa） 10.6

(e)



トリメチルアミン（TMA）
酸解離定数（pKa） 9.8

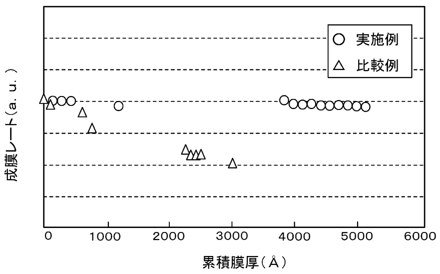
(f)



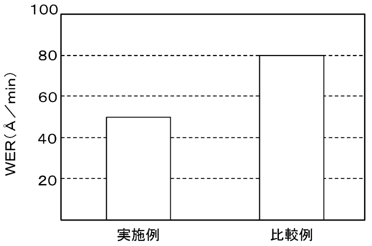
モノメチルアミン（MMA）
酸解離定数（pKa） 10.6

【図１０】

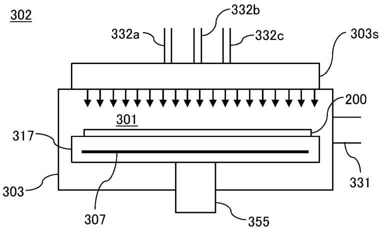
(a)



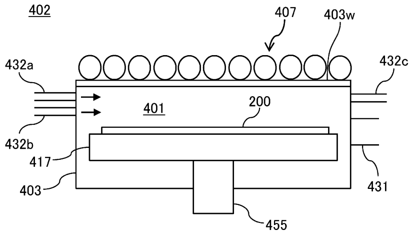
(b)



【図１１】



【図１２】



フロントページの続き

審査官　綿引　隆

(56)参考文献　特開２０１４－１９９８５６（ＪＰ，Ａ）
特開２０１５－０１２１９８（ＪＰ，Ａ）
特開２０１３－２２５６５３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｌ　　２１／３１－３１６