

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6284285号
(P6284285)

(45) 発行日 平成30年2月28日(2018.2.28)

(24) 登録日 平成30年2月9日(2018.2.9)

| | | | |
|----------------|-----------|----------------|---|
| (51) Int.Cl. | | F I | |
| HO 1 L 21/31 | (2006.01) | HO 1 L 21/31 | B |
| HO 1 L 21/318 | (2006.01) | HO 1 L 21/318 | C |
| C 2 3 C 16/455 | (2006.01) | C 2 3 C 16/455 | |
| C 2 3 C 16/30 | (2006.01) | C 2 3 C 16/30 | |

請求項の数 14 (全 34 頁)

| | | | |
|---------------|------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2016-568206 (P2016-568206) | (73) 特許権者 | 000001122 |
| (86) (22) 出願日 | 平成27年1月7日(2015.1.7) | | 株式会社日立国際電気 |
| (86) 国際出願番号 | PCT/JP2015/050250 | | 東京都港区西新橋二丁目15番12号 |
| (87) 国際公開番号 | W02016/110956 | (72) 発明者 | 山腰 莉早 |
| (87) 国際公開日 | 平成28年7月14日(2016.7.14) | | 富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株 |
| 審査請求日 | 平成29年5月11日(2017.5.11) | | 株式会社日立国際電気内 |
| | | (72) 発明者 | 寺崎 昌人 |
| | | | 富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株 |
| | | | 株式会社日立国際電気内 |
| | | (72) 発明者 | 尾崎 貴志 |
| | | | 富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株 |
| | | | 株式会社日立国際電気内 |
| | | (72) 発明者 | 赤江 尚徳 |
| | | | 富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株 |
| | | | 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】

基板に対して第1のノズルを介して原料ガスを供給する工程と、
前記基板に対して第2のノズルを介して窒化ガスを供給する工程と、
前記基板に対して第3のノズルを介して酸化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、前記基板上に酸窒化膜を形成する工程を有し、

前記窒化ガスを供給する工程では、前記第1のノズルおよび前記第3のノズルのうち少なくともいずれかより不活性ガスを第1の流量にて供給し、前記酸化ガスを供給する工程では、前記第2のノズルより不活性ガスを前記第1の流量よりも大きい第2の流量にて供給し、

10

前記酸化ガスを供給する工程の後、次に前記原料ガスを供給する工程を行うまでの間に、前記第2のノズルより不活性ガスを前記第2の流量にて供給する半導体装置の製造方法。

【請求項2】

前記原料ガスを供給する工程では、前記第2のノズルおよび前記第3のノズルのうち少なくともいずれかより不活性ガスを前記第2の流量よりも小さい第3の流量にて供給する請求項1に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項3】

前記窒化ガスを供給する工程の後、前記酸化ガスを供給する工程を行うまでの間に、前

20

記第 2 のノズルより不活性ガスを前記第 2 の流量にて供給する請求項 1 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 4】

前記酸化ガスを供給する工程の後、次に前記原料ガスを供給する工程を行うまでの間に、ガスの供給を停止した状態での前記基板が存在する空間の真空引きを不実施とする請求項 1 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 5】

前記窒化ガスを供給する工程の後、前記酸化ガスを供給する工程を行うまでの間に、ガスの供給を停止した状態での前記基板が存在する空間の真空引きを不実施とする請求項 1 に記載の半導体装置の製造方法。

10

【請求項 6】

前記原料ガスを供給する工程の後、前記窒化ガスを供給する工程を行うまでの間に、ガスの供給を停止した状態での前記基板が存在する空間の真空引きを実施する請求項 1 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 7】

前記第 1 のノズルおよび前記第 3 のノズルは前記第 2 のノズルとは異なるノズルである請求項 1 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 8】

前記第 1 のノズルは、前記第 2 のノズルとは異なるノズルであり、前記第 3 のノズルと同一のノズルである請求項 1 に記載の半導体装置の製造方法。

20

【請求項 9】

前記第 3 の流量は前記第 1 の流量以下の流量である請求項 2 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 10】

基板に対して第 1 のノズルを介して原料ガスを供給する工程と、
前記基板に対して第 2 のノズルを介して窒化ガスを供給する工程と、
前記基板に対して第 3 のノズルを介して酸化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、前記基板上に酸窒化膜を形成する工程を有し、

前記窒化ガスを供給する工程では、前記第 1 のノズルおよび前記第 3 のノズルのうち少なくともいずれかより不活性ガスを第 1 の流量にて供給し、前記酸化ガスを供給する工程では、前記第 2 のノズルより不活性ガスを前記第 1 の流量よりも大きい第 2 の流量にて供給し、

30

前記窒化ガスを供給する工程の後、前記酸化ガスを供給する工程を行うまでの間に、前記第 2 のノズルより不活性ガスを前記第 2 の流量にて供給する半導体装置の製造方法。

【請求項 11】

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 のノズルを介して原料ガスを供給する原料ガス供給系と、
前記処理室内の基板に対して第 2 のノズルを介して窒化ガスを供給する窒化ガス供給系と、

40

前記処理室内の基板に対して第 3 のノズルを介して酸化ガスを供給する酸化ガス供給系と、

前記処理室内へ前記第 1 のノズル、前記第 2 のノズル、および前記第 3 のノズルのうち少なくともいずれかを介して不活性ガスを供給する不活性ガス供給系と、

前記処理室内の基板に対して前記第 1 のノズルを介して前記原料ガスを供給する処理と、前記処理室内の前記基板に対して前記第 2 のノズルを介して前記窒化ガスを供給する処理と、前記処理室内の前記基板に対して前記第 3 のノズルを介して前記酸化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、前記基板上に酸窒化膜を形成する処理を行わせ、前記窒化ガスを供給する処理では、前記第 1 のノズルおよび前記第 3

50

のノズルのうち少なくともいずれかより不活性ガスを第1の流量にて供給し、前記酸化ガスを供給する処理では、前記第2のノズルより不活性ガスを前記第1の流量よりも大きい第2の流量にて供給し、前記酸化ガスを供給する処理の後、次に前記原料ガスを供給する処理を行うまでの間に、前記第2のノズルより不活性ガスを前記第2の流量にて供給するように、前記原料ガス供給系、前記窒化ガス供給系、前記酸化ガス供給系、および前記不活性ガス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12】

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のノズルを介して原料ガスを供給する原料ガス供給系と、
前記処理室内の基板に対して第2のノズルを介して窒化ガスを供給する窒化ガス供給系と、
前記処理室内の基板に対して第3のノズルを介して酸化ガスを供給する酸化ガス供給系と、
前記処理室内へ前記第1のノズル、前記第2のノズル、および前記第3のノズルのうち少なくともいずれかを介して不活性ガスを供給する不活性ガス供給系と、
前記処理室内の基板に対して前記第1のノズルを介して前記原料ガスを供給する処理と、前記処理室内の前記基板に対して前記第2のノズルを介して前記窒化ガスを供給する処理と、前記処理室内の前記基板に対して前記第3のノズルを介して前記酸化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、前記基板上に酸窒化膜を形成する処理を行わせ、前記窒化ガスを供給する処理では、前記第1のノズルおよび前記第3のノズルのうち少なくともいずれかより不活性ガスを第1の流量にて供給し、前記酸化ガスを供給する処理では、前記第2のノズルより不活性ガスを前記第1の流量よりも大きい第2の流量にて供給し、前記窒化ガスを供給する処理の後、前記酸化ガスを供給する処理を行うまでの間に、前記第2のノズルより不活性ガスを前記第2の流量にて供給するように、前記原料ガス供給系、前記窒化ガス供給系、前記酸化ガス供給系、および前記不活性ガス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13】

基板処理装置の処理室内の基板に対して第1のノズルを介して原料ガスを供給する手順と、
前記基板に対して第2のノズルを介して窒化ガスを供給する手順と、
前記基板に対して第3のノズルを介して酸化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、前記基板上に酸窒化膜を形成する手順をコンピュータにより前記基板処理装置に実行させ、
前記窒化ガスを供給する手順では、前記第1のノズルおよび前記第3のノズルのうち少なくともいずれかより不活性ガスを第1の流量にて供給し、前記酸化ガスを供給する手順では、前記第2のノズルより不活性ガスを前記第1の流量よりも大きい第2の流量にて供給し、前記酸化ガスを供給する手順の後、次に前記原料ガスを供給する手順を行うまでの間に、前記第2のノズルより不活性ガスを前記第2の流量にて供給するプログラム。

【請求項14】

基板処理装置の処理室内の基板に対して第1のノズルを介して原料ガスを供給する手順と、
前記基板に対して第2のノズルを介して窒化ガスを供給する手順と、
前記基板に対して第3のノズルを介して酸化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、前記基板上に酸窒化膜を形成する手順をコンピュータにより前記基板処理装置に実行させ、
前記窒化ガスを供給する手順では、前記第1のノズルおよび前記第3のノズルのうち少なくともいずれかより不活性ガスを第1の流量にて供給し、前記酸化ガスを供給する手順

では、前記第2のノズルより不活性ガスを前記第1の流量よりも大きい第2の流量にて供給し、前記窒化ガスを供給する手順の後、前記酸化ガスを供給する手順を行うまでの間に、前記第2のノズルより不活性ガスを前記第2の流量にて供給するプログラム。

【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記録媒体に関する。

【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、処理室内の基板に対して原料ガス、酸化ガス、窒化ガスを供給することで、基板上に酸窒化膜を形成する成膜処理が行われることがある。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかしながら、上述の成膜処理を実施すると、処理室内にパーティクルが多量に発生する場合があることを、発明者等は鋭意研究により明らかにした。本発明の目的は、基板上に酸窒化膜を形成する際におけるパーティクルの発生を抑制す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】

20

【0004】

本発明の一態様によれば、
基板に対して第1のノズルを介して原料ガスを供給する工程と、
前記基板に対して第2のノズルを介して窒化ガスを供給する工程と、
前記基板に対して第3のノズルを介して酸化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、前記基板上に酸窒化膜を形成する工程を有し、

前記窒化ガスを供給する工程では、前記第1のノズルおよび前記第3のノズルのうち少なくともいずれかより不活性ガスを第1の流量にて供給し、前記酸化ガスを供給する工程では、前記第2のノズルより不活性ガスを前記第1の流量よりも大きい第2の流量にて供給する半導体装置の製造方法が提供される。

30

【発明の効果】

【0005】

本発明によれば、基板上に酸窒化膜を形成する際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。

【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。

40

【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の1サイクルにおけるガス供給のタイミングをノズル毎に示す図である。

【図5】本発明の他の実施形態の成膜シーケンスの1サイクルにおけるガス供給のタイミングをノズル毎に示す図である。

【図6】(a)はTOP領域に配置されたウエハにおけるパーティクル数の測定結果を示す図であり、(b)はCENTER領域に配置されたウエハにおけるパーティクル数の測定結果を示す図であり、(c)はBOTTOM領域に配置されたウエハにおけるパーティ

50

クル数の測定結果を示す図である。

【図7】(a)はウエハ表面におけるパーティクル数の測定結果を示す図であり、(b)は O_2 ガスを供給するステップで第2のノズルから供給する N_2 ガスの流量を 0.5slm とした場合における成膜後のウエハ表面の様子を示す図であり、(c)は O_2 ガスを供給するステップで第2のノズルから供給する N_2 ガスの流量を 5slm とした場合における成膜後のウエハ表面の様子を示す図であり、(d)はウエハ表面におけるパーティクル数の測定結果とシミュレーション結果とを対比して示す図である。

【図8】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9】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10】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。

【0010】

処理室201内には、ノズル(第1のノズル)249a、ノズル(第2のノズル)249b、ノズル(第3のノズル)249c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～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】

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。

【0012】

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～232

10

20

30

40

50

f 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。

【0013】

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 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。

10

20

【0014】

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。

30

【0015】

ガス供給管 232a からは、所定元素を有する原料ガスとして、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。

【0016】

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。

40

【0017】

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

50

キサクロロジシラン (Si_2Cl_6 、略称：HCDS) ガスを用いることができる。HCDS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) として供給することとなる。

【0018】

ガス供給管 232b 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、酸素 (O) 含有ガスが、MFC241b、バルブ 243b、ノズル 249b を介して処理室 201 内へ供給される。O 含有ガスは、後述する成膜処理において、酸化ガス、すなわち、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。

10

【0019】

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、炭素 (C) 含有ガスが、MFC241b、バルブ 243b、ノズル 249b を介して処理室 201 内へ供給される。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。

【0020】

また、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、窒素 (N) および炭素 (C) 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。N および C を含むガスとしては、例えば、アミン系ガスを用いることができる。

20

【0021】

アミン系ガスとは、気体状態のアミン、例えば、常温常圧下で液体状態であるアミン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アミン等のアミン基を含むガスのことである。アミン系ガスは、エチルアミン、メチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン等のアミンを含む。アミンとは、アンモニア (NH_3) の H をアルキル基等の炭化水素基で置換した形の化合物の総称である。アミンは、C を含むリガンド、すなわち、有機リガンドとして、アルキル基等の炭化水素基を含む。アミン系ガスは、C、N および H の 3 元素を含んでおり、Si を含んでいないことから Si 非含有のガスともいえ、Si および金属を含んでいないことから Si および金属非含有のガスともいえる。アミン系ガスは、C、N および H の 3 元素のみで構成される物質ともいえる。アミン系ガスは、後述する成膜処理において、N ソースとしても作用し、C ソースとしても作用する。本明細書において「アミン」という言葉を用いた場合は、「液体状態であるアミン」を意味する場合、「気体状態であるアミン系ガス」を意味する場合、または、その両方を意味する場合がある。

30

【0022】

アミン系ガスとしては、例えば、その化学構造式中 (1 分子中) における C を含むリガンド (エチル基) の数が複数であり、1 分子中において N の数よりも C の数の方が多トリエチルアミン ($(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ 、略称：TEA) ガスを用いることができる。TEA のように常温常圧下で液体状態であるアミンを用いる場合は、液体状態のアミンを気化器やバブラ等の気化システムにより気化して、アミン系ガス (TEA ガス) として供給することとなる。

40

【0023】

また、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、ボラジン環骨格非含有の硼素 (B) 含有ガスが、MFC241b、バルブ 243b、ノズル 249b を介して処理室 201 内へ供給される。ボラジン環骨格非含有の硼素含有ガスとしては、例えば、ボラン系ガスを用いることができる。

【0024】

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

50

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。 BCl_3 ガスは、後述するボラジン化合物を含まないB含有ガス、すなわち、非ボラジン系のB含有ガスである。

【0025】

また、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、ボラジン環骨格を含むガスが、MFC241b、バルブ243b、ノズル249bを介して処理室201内へ供給される。ボラジン環骨格を含むガスとしては、例えば、ボラジン環骨格および有機リガンドを含むガス、すなわち、有機ボラジン系ガスを用いることができる。

【0026】

有機ボラジン系ガスとしては、例えば、有機ボラジン化合物であるアルキルボラジン化合物を含むガスを用いることができる。有機ボラジン系ガスを、ボラジン化合物ガス、或いは、ボラジン系ガスと称することもできる。ここで、ボラジンとは、B、NおよびHの3元素で構成される複素環式化合物であり、組成式は $B_3H_6N_3$ で表すことができる。ボラジン化合物は、3つのBと3つのNとで構成されるボラジン環を構成するボラジン環骨格(ボラジン骨格ともいう)を含む化合物である。有機ボラジン化合物は、Cを含むボラジン化合物であり、Cを含むリガンド、すなわち、有機リガンドを含むボラジン化合物ともいえる。アルキルボラジン化合物は、アルキル基を含むボラジン化合物であり、アルキル基を有機リガンドとして含むボラジン化合物ともいえる。アルキルボラジン化合物は、ボラジンに含まれる6つのHのうち少なくともいずれかを、1つ以上のCを含む炭化水素で置換したものである。アルキルボラジン化合物は、ボラジン環を構成するボラジン環骨格を有し、B、N、HおよびCを含む物質ともいえる。また、アルキルボラジン化合物は、ボラジン環骨格を有しアルキルリガンドを含む物質ともいえる。ボラジン系ガスは、後述する成膜処理において、Bソースとしても作用し、Nソースとしても作用し、Cソースとしても作用する。

【0027】

ボラジン系ガスとしては、例えば、 n, n', n'' -トリメチルボラジン(略称: TMB)ガス、 n, n', n'' -トリエチルボラジン(略称: TEB)ガス、 n, n', n'' -トリ- n -プロピルボラジン(略称: TPB)ガス、 n, n', n'' -トリーソプロピルボラジン(略称: TIPB)ガス、 n, n', n'' -トリ- n -ブチルボラジン(略称: TBB)ガス、 n, n', n'' -トリーソブチルボラジン(略称: TIBB)ガス等を用いることができる。TMB等のように常温常圧下で液体状態であるボラジン化合物を用いる場合は、液体状態のボラジン化合物を気化器やバブラ等の気化システムにより気化して、ボラジン系ガス(TMBガス等)として供給することとなる。

【0028】

ガス供給管232c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、MFC241c、バルブ243c、ノズル249c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、窒化ガス、すなわち、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。

【0029】

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。

10

20

30

40

50

【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、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。

【0031】

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、MFC241b、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、酸化ガス供給系、或いは、酸化剤供給系と称することもできる。

10

【0032】

ガス供給系232bからC含有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、C含有ガス供給系が構成される。ノズル249b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NおよびCを含む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、NおよびCを含むガス供給系が構成される。ノズル249bをNおよびCを含むガス供給系に含めて考えてもよい。ガス供給管232bからアミン系ガスを供給する場合、NおよびCを含むガス供給系を、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。NおよびCを含むガスは、N含有ガスでもあり、C含有ガスでもあることから、NおよびCを含むガス供給系を、後述するN含有ガス供給系、C含有ガス供給系に含めて考えることもできる。

20

【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、MFC241b、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、或いは、ボラン化合物供給系と称することもできる。ガス供給管232bからボラジン系ガスを供給する場合、B含有ガス供給系を、ボラジン系ガス供給系、有機ボラジン系ガス供給系、或いは、ボラジン化合物供給系と称することもできる。ボラジン系ガスは、NおよびCを含むガスでもあり、N含有ガスでもあり、C含有ガスでもあることから、ボラジン系ガス供給系を、NおよびCを含むガス供給系、後述するN含有ガス供給系、C含有ガス供給系に含めて考えることもできる。

30

【0035】

ガス供給管232cからN含有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、N含有ガス供給系が構成される。ノズル249c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、窒化ガス供給系、或いは、窒化剤供給系と称することもできる。ガス供給管232cから窒化水素系ガスを供給する場合、窒素含有ガス供給系を、窒化水素系ガス供給系、或いは、窒化水素供給系と称することもできる。

40

【0036】

上述のO含有ガス供給系、C含有ガス供給系、NおよびCを含むガス供給系、B含有ガス供給系、N含有ガス供給系のうち、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。

【0037】

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

50

ス供給系、希釈ガス供給系、キャリアガス供給系、或いは、カウンターガス供給系と称することもできる。

【0038】

反応管203には、処理室201内の雰囲気を実排気する排気管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。

10

【0039】

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。

20

30

【0040】

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。

40

【0041】

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。

【0042】

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

50

ンピュータとして構成されている。RAM 121b、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。

【0043】

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。

10

【0044】

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、ポートエレベータ115等に接続されている。

20

【0045】

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。

30

【0046】

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。

40

【0047】

(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。

【0048】

50

図4に示す成膜シーケンスでは、
 ウエハ200に対してノズル249aを介してHCDS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を介してNH₃ガスを供給するステップ2と、
 ウエハ200に対してノズル249cを介してO₂ガスを供給するステップ3と、
 を非同時に、すなわち、同期させることなく行うサイクルを所定回数(1回以上)行う
 ことで、ウエハ200上に、シリコン酸窒化膜(SiON膜)を形成する。

【0049】

NH₃ガスを供給するステップ2では、ノズル249aおよびノズル249cのうち少
 なくともいずれかよりN₂ガスを第1の流量にて供給し(図中、Counter N₂で
 示す)、O₂ガスを供給するステップ3では、ノズル249bよりN₂ガスを第1の流量
 よりも大きい第2の流量にて供給する(図中、Enhanced Counter N₂
 で示す)。図4は、ステップ2において、ノズル249aおよびノズル249cのうち両
 方からN₂ガスを第1の流量にて供給する例を示している。

10

【0050】

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。

【0051】

(HCDS NH₃ O₂) × n SiON膜

【0052】

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。

20

【0053】

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。

30

【0054】

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。

【0055】

(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。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11
 5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、リング220を介して反応管203の下端をシールした状態
 となる。

40

【0056】

(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によって真空排気(減圧排気)される。この際、処理室20
 1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

50

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づきヒータ 2 0 7 への通電具合がフィードバック制御される。ヒータ 2 0 7 による処理室 2 0 1 内の加熱は、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継続して行われる。また、回転機構 2 6 7 によるポート 2 1 7 およびウエハ 2 0 0 の回転を開始する。回転機構 2 6 7 によるポート 2 1 7 およびウエハ 2 0 0 の回転は、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継続して行われる。

【 0 0 5 7 】

(成膜処理)

その後、次の 6 つのステップ、すなわち、ステップ 1 , 1 p、ステップ 2 , 2 p、ステップ 3 , 3 p を順次実行する。なお、N₂ ガスの具体的な処理条件については、ここでは述べずに、追って詳しく説明することとする。

【 0 0 5 8 】

[ステップ 1 (H C D S ガス供給)]

このステップでは、処理室 2 0 1 内のウエハ 2 0 0 に対し、H C D S ガスを供給する。

【 0 0 5 9 】

バルブ 2 4 3 a を開き、ガス供給管 2 3 2 a 内に H C D S ガスを流す。H C D S ガスは、M F C 2 4 1 a により流量調整され、ノズル 2 4 9 a を介して処理室 2 0 1 内へ供給され、排気管 2 3 1 から排気される。このとき、ウエハ 2 0 0 に対して H C D S ガスが供給されることとなる (図中、H C D S で示す)。このとき同時にバルブ 2 4 3 d を開き、ガス供給管 2 3 2 d 内へ N₂ ガスを流す。N₂ ガスは、M F C 2 4 1 d により流量調整され、H C D S ガスと一緒に処理室 2 0 1 内へ供給され、排気管 2 3 1 から排気される。ガス供給管 2 3 2 d から流す N₂ ガスは、処理室 2 0 1 内への H C D S ガスの供給を促すキャリアガスとして、また、処理室 2 0 1 内へ供給される H C D S ガスを希釈する希釈ガスとして作用する。

【 0 0 6 0 】

また、バルブ 2 4 3 e , 2 4 3 f を開き、ガス供給管 2 3 2 e , 2 3 2 f 内へ N₂ ガスを流す (図中、Counter N₂ で示す)。N₂ ガスは、ガス供給管 2 3 2 b , 2 3 2 c、ノズル 2 4 9 b , 2 4 9 c を介して処理室 2 0 1 内へ供給され、排気管 2 3 1 から排気される。ガス供給管 2 3 2 b , 2 3 2 c から流す N₂ ガスは、ノズル 2 4 9 b , 2 4 9 c 内への H C D S ガスの侵入を抑制する侵入抑制ガス、すなわち、カウンターガスとして作用する。

【 0 0 6 1 】

M F C 2 4 1 a で制御する H C D S ガスの供給流量は、例えば 1 ~ 2 0 0 0 s c c m、好ましくは 1 0 ~ 1 0 0 0 s c c m の範囲内の流量とする。処理室 2 0 1 内の圧力は、例えば 1 ~ 2 6 6 6 P a、好ましくは 6 7 ~ 1 3 3 3 P a の範囲内の圧力とする。H C D S ガスをウエハ 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。ヒータ 2 0 7 の温度は、ウエハ 2 0 0 の温度が、例えば 2 5 0 ~ 7 0 0、好ましくは 3 0 0 ~ 6 5 0、より好ましくは 3 5 0 ~ 6 0 0 の範囲内の温度となるような温度に設定する。

【 0 0 6 2 】

ウエハ 2 0 0 の温度が 2 5 0 未満となると、ウエハ 2 0 0 上に H C D 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 2 0 0 の温度を 2 5 0 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 2 0 0 の温度を 3 0 0 以上、さらには 3 5 0 以上とすることで、ウエハ 2 0 0 上に H C D 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。

【 0 0 6 3 】

ウエハ 2 0 0 の温度が 7 0 0 を超えると、C V D 反応が強くなり過ぎる (過剰な気相

10

20

30

40

50

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。

【0064】

よって、ウエハ200の温度は250~700、好ましくは300~650、より好ましくは350~600の範囲内の温度とするのがよい。

【0065】

上述の条件下でウエハ200に対してHCDSガスを供給することにより、ウエハ200の最表面上に、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、HCDSの吸着層であってもよいし、その両方を含んでもよい。

10

【0066】

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。

【0067】

HCDSの吸着層は、HCDS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、HCDSの吸着層は、HCDS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。HCDSの吸着層を構成するHCDS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、HCDSの吸着層は、HCDSの物理吸着層であってもよいし、HCDSの化学吸着層であってもよいし、その両方を含んでもよい。

20

【0068】

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HCDS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。

30

【0069】

HCDSガスが自己分解(熱分解)する条件下、すなわち、HCDS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。HCDSガスが自己分解(熱分解)しない条件下、すなわち、HCDSガスの熱分解反応が生じない条件下では、ウエハ200上にHCDSが吸着することでHCDSの吸着層が形成される。ウエハ200上にHCDS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。

40

【0070】

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2,3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、後述するステップ2,3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2,3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

50

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。

【0071】

原料ガスとしては、HCDSガスの他、例えば、ジクロロシラン(SiH_2Cl_2 、略称：DCS)ガス、モノクロロシラン(SiH_3Cl 、略称：MCS)ガス、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(SiCl_4 、略称：STC)ガス、トリクロロシラン(SiHCl_3 、略称：TCS)ガス、トリシラン(Si_3H_8 、略称：TS)ガス、ジシラン(Si_2H_6 、略称：DS)ガス、モノシラン(SiH_4 、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($\text{Si}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ 、略称：4DMAS)ガス、トリスジメチルアミノシラン($\text{Si}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\text{H}$ 、略称：3DMAS)ガス、ビスジエチルアミノシラン($\text{Si}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{H}_2$ 、略称：BDEAS)ガス、ピスターシャリーブチルアミノシラン($\text{SiH}_2[\text{NH}(\text{C}_4\text{H}_9)]_2$ 、略称：BTBAS)ガス等の有機原料ガスを用いることができる。

10

【0072】

[ステップ1p(HCDSガス排出)]

第1の層が形成された後、バルブ243a, 243d~243fを閉じ、HCDSガス、 N_2 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内を真空排気(減圧排気、或いは、真空引き)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HCDSガスを処理室201内から排除する。すなわち、処理室201内への N_2 ガスの供給を停止した状態で処理室201内の真空引きを行う(図中、VACで示す)。所定時間が経過したら、APCバルブ244を開いた状態のまま、バルブ243d~243fを開き、 N_2 ガスの処理室201内への供給を開始する。すなわち、処理室201内への N_2 ガスの供給を実施した状態で処理室201内の排気を行う(図中、PRGで示す)。 N_2 ガスは、処理室201内に残留するHCDSガスの処理室201内からの排除を促進するパージガスとして、また、処理室201内に残留するHCDSガスのノズル249a~249c内への侵入や逆拡散を抑制するカウンターガスとして作用する。

20

【0073】

このステップでは、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内に供給する 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の N_2 ガスを供給することで、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 ガスの消費も必要最小限に抑えることが可能となる。

30

【0074】

[ステップ2(NH_3 ガス供給)]

ステップ1pが終了した後、処理室201内のウエハ200に対し、熱で活性化させた NH_3 ガスを供給する。

40

【0075】

このステップでは、バルブ243a, 243cを閉じたまま、バルブ243b, 243d~243fの開閉制御を、ステップ1におけるバルブ243a, 243d~243fの開閉制御と同様の手順で行う。 NH_3 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。このとき、ウエハ200に対し、反応ガスとして NH_3 ガスが供給されることとなる(図中、 NH_3 で示す)。ガス供給管232eから流す N_2 ガスは、ステップ1と同様に、キャリアガスとして、また、希釈ガスとして作用する。ガス供給管232d, 232fから流す N_2 ガスは、ステップ1と同様に、ノズル249a, 249c内への NH_3 ガスの侵入を抑制するカウンター

50

ガスとして作用する（図中、Counter N₂で示す）。

【0076】

MFC 241bで制御するNH₃ガスの供給流量は、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1～4000 Pa、好ましくは1～3000 Pa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、後述する改質を比較的ソフトに行うことができる。熱で活性化させた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、ステップ1の処理条件と同様の条件とする。

10

【0077】

上述の条件下でウエハ200に対してNH₃ガスを供給することにより、ウエハ200上に形成された第1の層とNH₃ガスとを反応させ、第1の層を改質させることができる。具体的には、ウエハ200に対してNH₃ガスを供給することで、NH₃ガスに含まれていたN成分を第1の層に付与することができ、この層の少なくとも一部を改質（窒化）させることができる。これにより、ウエハ200上に、SiおよびNを含む第2の層、すなわち、窒化層としてのSiN層（Nを含むSi層）が形成されることとなる。第2の層を形成する際、第1の層に含まれていたClは、NH₃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ととなる。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。

20

【0078】

窒化ガスとしては、NH₃ガスの他、例えば、ジアゼン（N₂H₂）ガス、ヒドラジン（N₂H₄）ガス、N₃H₈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。

【0079】

[ステップ2p（NH₃ガス排出）]

第2の層が形成された後、バルブ243bを閉じ、NH₃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内を排気し、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NH₃ガスを処理室201内から排除する。またこのとき、バルブ243d～243f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（図中、PRGおよびEnhanced PRGで示す）。すなわち、処理室201内へのN₂ガスの供給を実施した状態で処理室201内の排気を行う。N₂ガスは、処理室201内に残留するNH₃ガスの処理室201内からの排除を促進するパージガスとして、また、処理室201内に残留するNH₃ガスのノズル249a～249c内への侵入や逆拡散を抑制するカウンターガスとして作用する。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1pと同様である。

30

40

【0080】

[ステップ3（O₂ガス供給）]

ステップ2pが終了した後、処理室201内のウエハ200に対し、熱で活性化させたO₂ガスを供給する。

【0081】

このステップでは、バルブ243a, 243bを閉じたまま、バルブ243c, 243d～243fの開閉制御を、ステップ1におけるバルブ243a, 243d～243fの開閉制御と同様の手順で行う。O₂ガスは、ガス供給管232c、ノズル249c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、反応ガスとしてO₂ガスが供給されることとなる（図中、O₂で示す）。ガス供給

50

管 2 3 2 f から流す N_2 ガスは、ステップ 1 と同様に、キャリアガスとして、また、希釈ガスとして作用する。ガス供給管 2 3 2 d , 2 3 2 e から流す N_2 ガスは、ステップ 1 と同様に、ノズル 2 4 9 a , 2 4 9 b 内への O_2 ガスの侵入を抑制するカウンターガスとして作用する（図中、Counter N_2 、および、Enhanced Counter N_2 で示す）。

【 0 0 8 2 】

MFC 2 4 1 c で制御する O_2 ガスの供給流量は、例えば 1 0 0 ~ 1 0 0 0 0 s c c m の範囲内の流量とする。処理室 2 0 1 内の圧力は、例えば 1 ~ 4 0 0 0 P a、好ましくは 1 ~ 3 0 0 0 P a の範囲内の圧力とする。処理室 2 0 1 内の圧力をこのような比較的高い圧力帯とすることで、 O_2 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。 O_2 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、後述する改質を比較的ソフトに行うことができる。熱で活性化させた O_2 ガスをウエハ 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、ステップ 1 の処理条件と同様の条件とする。

【 0 0 8 3 】

上述の条件下でウエハ 2 0 0 に対して O_2 ガスを供給することにより、ウエハ 2 0 0 上に形成された第 2 の層と O_2 ガスとを反応させ、第 2 の層を改質させることができる。具体的には、ウエハ 2 0 0 に対して O_2 ガスを供給することで、 O_2 ガスに含まれていた O 成分を第 1 の層に付与することができ、この層の少なくとも一部を改質（酸化）させることができる。これにより、ウエハ 2 0 0 上に、Si、O および N を含む第 3 の層、すなわち、酸化層としての SiON 層（O、N を含む Si 層）が形成されることとなる。第 3 の層を形成する際、第 2 の層に含まれていた Cl は、 O_2 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 2 の層中の Cl 等の不純物は、第 2 の層中から引き抜かれたり、脱離したりすることで、第 2 の層から分離することとなる。これにより、第 3 の層は、第 2 の層に比べて Cl 等の不純物が少ない層となる。

【 0 0 8 4 】

酸化ガスとしては、 O_2 ガスの他、水蒸気（ H_2O ガス）、一酸化窒素（NO）ガス、亜酸化窒素（ N_2O ）ガス、二酸化窒素（ NO_2 ）ガス、一酸化炭素（CO）ガス、二酸化炭素（ CO_2 ）ガス、オゾン（ O_3 ）ガス、 H_2 ガス + O_2 ガス、 H_2 ガス + O_3 ガス等の O 含有ガスを用いることができる。

【 0 0 8 5 】

[ステップ 3 p（ O_2 ガス排出）]

第 3 の層が形成された後、バルブ 2 4 3 c を閉じ、 O_2 ガスの供給を停止する。そして、ステップ 2 p 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 3 の層の形成に寄与した後の O_2 ガスを処理室 2 0 1 内から排除する（図中、PRG および Enhanced PRG で示す）。すなわち、処理室 2 0 1 内への N_2 ガスの供給を実施した状態で処理室 2 0 1 内の排気を行う。 N_2 ガスは、処理室 2 0 1 内に残留する O_2 ガスの処理室 2 0 1 内からの排除を促進するパージガスとして、また、処理室 2 0 1 内に残留する O_2 ガスのノズル 2 4 9 a ~ 2 4 9 c 内への侵入や逆拡散を抑制するカウンターガスとして作用する。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、ステップ 1 p と同様である。

【 0 0 8 6 】

（所定回数実施）

上述した 6 つのステップを非同時に行うサイクルを 1 回以上（所定回数）行うことにより、ウエハ 2 0 0 上に、所定組成および所定膜厚の SiON 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 SiON 層の厚さを所望の膜厚よりも小さくし、上述のサイクルを所望の膜厚になるまで複数回繰り返すのが好ましい。

【 0 0 8 7 】

(パージおよび大気圧復帰)

バルブ 2 4 3 d ~ 2 4 3 f を開き、ガス供給管 2 3 2 d ~ 2 3 2 f のそれぞれから N_2 ガスを処理室 2 0 1 内へ供給し、排気管 2 3 1 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 2 0 1 内がパージされ、処理室 2 0 1 内に残留するガスや反応副生成物が処理室 2 0 1 内から除去される (パージ)。その後、処理室 2 0 1 内の雰囲気が大気圧に置換され (不活性ガス置換)、処理室 2 0 1 内の圧力が常圧に復帰される (大気圧復帰)。

【 0 0 8 8 】

(ボートアンロードおよびウエハディスチャージ)

ボートエレベータ 1 1 5 によりシールキャップ 2 1 9 が下降され、反応管 2 0 3 の下端が開口される。そして、処理済のウエハ 2 0 0 が、ボート 2 1 7 に支持された状態で、反応管 2 0 3 の下端から反応管 2 0 3 の外部に搬出される (ボートアンロード)。処理済のウエハ 2 0 0 は、ボート 2 1 7 より取出される (ウエハディスチャージ)。

【 0 0 8 9 】

(3) N_2 ガスの供給条件

上述の成膜シーケンスでは、ステップ 1 ~ 3 を非同時に行うようにしている。すなわち、ステップ 1 p ~ 3 p を行うことで処理室 2 0 1 内の残留ガス等を除去した後に、処理室 2 0 1 内へ (H C D S ガス) や反応ガス (NH_3 ガス、 O_2 ガス) を供給するようにしている。これにより、処理室 2 0 1 内における原料ガスと反応ガスとの気相反応、例えば、H C D S ガスと NH_3 ガスとの気相反応や、H C D S ガスと O_2 ガスとの気相反応等を回避することが可能となる。結果として、処理室 2 0 1 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。

【 0 0 9 0 】

また、上述の成膜シーケンスでは、ステップ 2 , 3 において、 NH_3 ガスや O_2 ガスを、H C D S ガスを供給するノズル 2 4 9 a とは異なるノズル 2 4 9 b , 2 4 9 c を介してそれぞれ供給するようにしている。また、ステップ 1 では、ノズル 2 4 9 b , 2 4 9 c 内へカウンターガスとして N_2 ガスを供給することでノズル 2 4 9 b , 2 4 9 c 内への H C D S ガスの侵入を防止するようにしている。また、ステップ 2 では、ノズル 2 4 9 a , 2 4 9 c 内へカウンターガスとして N_2 ガスを供給することでノズル 2 4 9 a , 2 4 9 c 内への NH_3 ガスの侵入を防止するようにしている。また、ステップ 3 では、ノズル 2 4 9 c 内へカウンターガスとして N_2 ガスを供給することでノズル 2 4 9 a , 2 4 9 b 内への O_2 ガスの侵入を防止するようにしている。これらにより、ノズル 2 4 9 a ~ 2 4 9 c 内における H C D S ガスと O_2 ガスとの気相反応や、H C D S ガスと NH_3 ガスとの気相反応を回避することが可能となる。結果として、ノズル 2 4 9 a ~ 2 4 9 c 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。

【 0 0 9 1 】

しかしながら、発明者等の鋭意研究によれば、各ステップにおける N_2 ガスの供給条件によっては、処理室 2 0 1 内におけるパーティクルの量が増加してしまう場合があることが判明した。例えば、ステップ 3 でノズル 2 4 9 b より供給する N_2 ガスの流量を、ステップ 2 でノズル 2 4 9 a , 2 4 9 c より供給する N_2 ガスの流量未満の流量とした場合、ノズル 2 4 9 b 内でパーティクルが多量に発生する場合があり、これにより、処理室 2 0 1 内、特に、ノズル 2 4 9 b 近傍におけるパーティクルの量が増加してしまう場合があることが判明した。

【 0 0 9 2 】

発明者等の鋭意研究によれば、上述の現象は、ノズル 2 4 9 b の製造工程の過程等においてノズル 2 4 9 b の内面 (内壁の表面) に微量に含まれることとなった不純物、例えば、鉄 (F e)、チタン (T i)、アルミニウム (A l) 等の金属元素を含む不純物に対し、 O_2 ガスおよび NH_3 ガスが混合された状態で供給されることにより生じていることが判明した。以下に、パーティクルの発生メカニズムについて詳しく説明する。

【 0 0 9 3 】

ノズル 2 4 9 b を介して処理室 2 0 1 内へ NH_3 ガスを供給するステップ 2 を行った後、処理室 2 0 1 内から NH_3 ガスを排出するステップ 2 p を行うと、処理室 2 0 1 内だけでなく、ノズル 2 4 9 b 内からも NH_3 ガスが排出されることとなる。但し、ステップ 2 p の処理条件によっては、ノズル 2 4 9 b 内に微量の NH_3 ガスが付着する等して残留してしまうことがある。また、ステップ 2 p の後、ノズル 2 4 9 c を介して処理室 2 0 1 内へ O_2 ガスを供給するステップ 3 を行う際に、ノズル 2 4 9 b よりカウンターガスとして N_2 ガスを供給するが、このようにしても、 N_2 ガスの供給流量によっては、ノズル 2 4 9 b 内へ微量に O_2 ガスが侵入してしまうことがある。また、ステップ 3 の後、処理室 2 0 1 内から O_2 ガスを排出するステップ 3 p を行う際に、ノズル 2 4 9 b よりカウンターガスとして作用する N_2 ガスを供給するが、このようにしても、 N_2 ガスの供給流量によっては、ノズル 2 4 9 b 内へ微量に O_2 ガスが侵入してしまうことがある。ノズル 2 4 9 b 内に侵入した O_2 ガスは、ノズル 2 4 9 b 内に残留した NH_3 ガスと混合することとなる。 O_2 ガスと NH_3 ガスとがノズル 2 4 9 b 内で混合すると、これらのガスが反応することで、OH 基等を含む活性なラジカル等が発生することがある。このラジカルが、ノズル 2 4 9 b の内壁表面に含まれる金属元素を含む不純物と反応することで、微細なパーティクルが多量に発生することがある。

10

【 0 0 9 4 】

そこで、本実施形態における成膜シーケンスでは、ノズル 2 4 9 b 内で生じる上述の反応に起因するパーティクルの発生を抑制するため、各ステップにおける N_2 ガスの供給条件等を、例えば以下のように設定することとしている。

20

【 0 0 9 5 】

まず、 NH_3 ガスを供給するステップ 2 では、ノズル 2 4 9 a およびノズル 2 4 9 c のうち少なくともいずれかより N_2 ガスを第 1 の流量にて供給し (Counter N_2)、 O_2 ガスを供給するステップ 3 では、ノズル 2 4 9 b より N_2 ガスを上述の第 1 の流量よりも大きい (高い、多い) 第 2 の流量で供給する (Enhanced Counter N_2)。すなわち、ステップ 2 においてノズル 2 4 9 a、2 4 9 c より供給する N_2 ガスの流量 (第 1 の流量) をそれぞれ n_1 (slm) とし、ステップ 3 においてノズル 2 4 9 b より供給する N_2 ガスの流量 (第 2 の流量) を n_2 (slm) としたとき、 $n_2 > n_1$ の関係が成立するように、MFC 2 4 1 d ~ 2 4 1 f を制御する。カウンターガスとして作用する N_2 ガスの流量を上述のように設定することで、ステップ 3 におけるノズル 2 4 9 b 内への O_2 ガスの侵入防止効果を高め、ノズル 2 4 9 b 内におけるパーティクルの発生を確実に防止できるようになる。なお、 $n_2 > n_1$ とする方が、ノズル 2 4 9 b 内への O_2 ガスの侵入防止効果を確実に高めることができる点で、好ましい。

30

【 0 0 9 6 】

また、HCD S ガスを供給するステップ 1 では、ノズル 2 4 9 b およびノズル 2 4 9 c のうち少なくともいずれかより N_2 ガスを第 3 の流量にて供給し (図中、Counter N_2 で示す)、 O_2 ガスを供給するステップ 3 では、ノズル 2 4 9 b より N_2 ガスを上述の第 3 の流量よりも大きい (高い、多い) 第 2 の流量で供給する (Enhanced Counter N_2)。上述の第 3 の流量は、上述の第 2 の流量よりも小さい (低い、少ない) 流量となる。すなわち、ステップ 1 においてノズル 2 4 9 b、2 4 9 c より供給する N_2 ガスの流量 (第 3 の流量) をそれぞれ n_3 (slm) とし、ステップ 3 においてノズル 2 4 9 b より供給する N_2 ガスの流量 (第 2 の流量) を n_2 (slm) としたとき、 $n_2 > n_3$ の関係が成立するように、MFC 2 4 1 d ~ 2 4 1 f を制御する。カウンターガスとして作用する N_2 ガスの流量を上述のように設定することで、ステップ 3 におけるノズル 2 4 9 b 内への O_2 ガスの侵入防止効果を高め、ノズル 2 4 9 b 内におけるパーティクルの発生を確実に防止できるようになる。なお、 $n_2 > n_3$ とする方が、ノズル 2 4 9 b 内への O_2 ガスの侵入防止効果を確実に高めることができる点で、好ましい。

40

50

【 0 0 9 7 】

なお、 $n_2 > n_1$ 、 $n_2 > n_3$ とする場合、 $n_2 > n_1$ n_3 とすることができる。すなわち、 $n_2 > n_1 = n_3$ とすることもでき、また、 $n_2 > n_1 > n_3$ とすることもできる。

【 0 0 9 8 】

また、 $n_2 > n_1$ 、 $n_2 > n_3$ とする場合、 $n_2 > n_1 > n_3$ とすることもできる。すなわち、 $n_1 > n_3$ とするのであれば、 $n_2 > n_1$ とするだけでなく、 $n_2 = n_1$ とすることもできる。

【 0 0 9 9 】

また、 O_2 ガスを供給するステップ3の後、次にHCDSガスを供給するステップ1を行うまでの間に、ノズル249bより N_2 ガスを上述の第2の流量にて供給する(図中、Enhanced PRGで示す)。すなわち、 O_2 ガスを排出するステップ3pにおいてノズル249bより供給する N_2 ガスの流量を、ステップ3においてノズル249bより供給する N_2 ガスの流量と同等にし、ステップ3～ステップ3pにわたり、ノズル249bより N_2 ガスを n_2 (slm)の流量で供給し続けるように、MFC241d～241fを制御する。ステップ3pにおいてノズル249bより供給する N_2 ガスは、上述したように、カウンターガスとして作用する。このガスの流量を上述のように設定することで、ステップ3pにおけるノズル249b内への O_2 ガスの浸入、すなわち、ノズル249b内におけるパーティクルの発生を、確実に防止できるようになる。

10

【 0 1 0 0 】

また、 O_2 ガスを供給するステップ3の後、次にHCDSガスを供給するステップ1を行うまでの間に、ガスの供給を停止した状態でのウエハ200が存在する空間の真空引きを不実施とする。すなわち、 O_2 ガスを排出するステップ3pでは、ステップ1pで行っていた真空引き(VAC)を不実施とし、少なくともノズル249bからの N_2 ガスの供給を停止することなく継続しつつ処理室201内を排気させるように、バルブ243eの開閉動作を制御する。ステップ3pにおいて上述の真空引きを行うと、ノズル249bから排気口へと向かう N_2 ガスの流れが停止してしまい、拡散によりノズル249b内等へ O_2 ガスが侵入しやすくなる。これに対し、ステップ3pの処理手順を上述のように設定することで、ノズル249bから排気口へと向かう N_2 ガスの流れを常に形成することができ、拡散によるノズル249b内への O_2 ガスの侵入、すなわち、ノズル249b内におけるパーティクルの発生を、確実に防止できるようになる。

20

30

【 0 1 0 1 】

また、 NH_3 ガスを供給するステップ2の後、 O_2 ガスを供給するステップ3を行うまでの間に、ノズル249bより N_2 ガスを上述の第2の流量にて供給する(図中、Enhanced PRGで示す)。すなわち、 NH_3 ガスを排出するステップ2pにおいてノズル249bより供給する N_2 ガスの流量を、ステップ3においてノズル249bより供給する N_2 ガスの流量と同等にし、ステップ2p～ステップ3にわたり、ノズル249bより N_2 ガスを n_2 (slm)の流量で供給し続けるように、MFC241d～241fを制御する。ステップ2pにおいてノズル249bより供給する N_2 ガスは、上述したように、パージガスとしても作用し、カウンターガスとしても作用する。なお、本実施形態では、ステップ2p～ステップ3pにかけて、ノズル249bより N_2 ガスを n_2 (slm)の流量(同一の流量)で供給し続けるように、MFC241d～241fを制御する例を示している。このガスの流量を上述のように設定することで、ノズル249b内における NH_3 ガスの残留や、ノズル249b内への NH_3 ガスの逆拡散を、確実に防止することが可能となる。結果として、その後に行うステップ3において、ノズル249b内におけるパーティクルの発生を確実に防止できるようになる。

40

【 0 1 0 2 】

また、 NH_3 ガスを供給するステップ2の後、 O_2 ガスを供給するステップ3を行うまでの間に、ガスの供給を停止した状態でのウエハ200が存在する空間の真空引きを不実施とする。すなわち、 NH_3 ガスを排出するステップ2pでは、ステップ1pで行って

50

た真空引き（VAC）を不実施とし、少なくともノズル249bからのN₂ガスの供給を停止することなく継続しつつ、処理室201内を排気させるように、バルブ243eの開閉動作を制御する。ステップ2pにおいて上述の真空引きを行うと、ノズル249b内をパージするN₂ガスの流れや、ノズル249bから排気口へと向かうN₂ガスの流れが停止してしまい、ノズル249b内にNH₃ガスが残留しやすくなったり、ノズル249b内等へNH₃ガスが逆拡散しやすくなったりする。これに対し、ステップ2pの処理手順を上述のように設定することで、ノズル249bから排気口へと向かうN₂ガスの流れを常に形成することができ、ノズル249b内におけるNH₃ガスの残留や、ノズル249b内へのNH₃ガスの逆拡散を、確実に防止することが可能となる。結果として、その後に行うステップ3において、ノズル249b内におけるパーティクルの発生を確実に防止

10

【0103】

なお、HCDSガスを供給するステップ1の後、NH₃ガスを供給するステップ2を行うまでの間は、上述したように、ガスの供給を停止した状態でのウエハ200が存在する空間の真空引きを実施する。すなわち、HCDSガスを排出するステップ1pでは真空引き（VAC）を所定時間実施する。ステップ1pの処理手順をこのように設定することで、ステップ1pにおけるN₂ガスの消費量を適正に削減することができ、成膜処理のコストを低減させることが可能となる。

【0104】

ステップ1, 1p、ステップ2, 2p、ステップ3, 3pにおいて、MFC241d～241fで制御するN₂ガスの供給流量は、上述した各種条件を任意の組み合わせで満たすようにしつつ、それぞれ、例えば100～10000sccmの範囲内の流量とすればよい。例えば、n₁を500～1500sccmとし、n₂を2000～10000sccmとし、n₃を100～1000sccmとするようにしてもよい。各ステップで用いる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。

20

【0105】**(4) 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。

【0106】

(a) NH₃ガスを供給するステップ2では、ノズル249aおよびノズル249cのうち少なくともいずれかよりN₂ガスを第1の流量にて供給し、O₂ガスを供給するステップ3では、ノズル249bよりN₂ガスを上述の第1の流量よりも大きい第2の流量にて供給することで、ノズル249b内におけるパーティクルの発生を確実に防止することができ、成膜処理の品質を向上させることが可能となる。

30

【0107】

また、HCDSガスを供給するステップ1では、ノズル249bおよびノズル249cのうち少なくともいずれかよりN₂ガスを第3の流量にて供給し、O₂ガスを供給するステップ3では、ノズル249bよりN₂ガスを上述の第3の流量よりも大きい第2の流量にて供給することで（このとき上述の第3の流量は、上述の第2の流量よりも小さい流量となる）、ノズル249b内におけるパーティクルの発生を確実に防止することができ、成膜処理の品質を向上させることが可能となる。

40

【0108】

(b) O₂ガスを供給するステップ3の後、次にHCDSガスを供給するステップ1を行うまでの間に、ノズル249bよりN₂ガスを上述の第2の流量にて供給することで、ノズル249b内におけるパーティクルの発生を確実に防止することができ、成膜処理の品質を向上させることが可能となる。

【0109】

また、O₂ガスを供給するステップ3の後、次にHCDSガスを供給するステップ1を行うまでの間に、ガスの供給を停止した状態でのウエハ200が存在する空間の真空引き

50

を不実施とすることで、ノズル249b内におけるパーティクルの発生を確実に防止することができ、成膜処理の品質を向上させることが可能となる。

【0110】

(c) NH_3 ガスを供給するステップ2の後、 O_2 ガスを供給するステップ3を行うまでの間に、ノズル249bより N_2 ガスを上述の第2の流量にて供給することで、ノズル249b内におけるパーティクルの発生を確実に防止することができ、成膜処理の品質を向上させることが可能となる。

【0111】

また、 NH_3 ガスを供給するステップ2の後、 O_2 ガスを供給するステップ3を行うまでの間に、ガスの供給を停止した状態でのウエハ200が存在する空間の真空引きを不実施とすることで、ノズル249b内におけるパーティクルの発生を確実に防止することができ、成膜処理の品質を向上させることが可能となる。

10

【0112】

(d) ノズル249bから供給する N_2 ガスの供給流量を、特定のステップ3, 3p, 2pにおいてのみ選択的に増加させることで、 N_2 ガスの消費量、すなわち、成膜コストの増加を抑制しつつ、上述の効果を効果的に得ることが可能となる。これに対し、上述の効果を効果的に得るために、ノズル249bから供給する N_2 ガスの供給流量を、全てのステップ1, 1p, 2, 2p, 3, 3pにおいて常時増加させるようにした場合、 N_2 ガスの消費量、すなわち、成膜処理のコスト増加を招いてしまうこととなる。

【0113】

(e) ステップ1~3を非同時に行うことで、すなわち、HCDSガス、 NH_3 ガス、 O_2 ガスの供給を同期させることなく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、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確実に防止することができ、成膜処理の品質を向上させることが可能となる。また、ウエハ200上に形成するSiON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、ウエハ200上に形成するSiON膜の組成比の制御性を向上させ、組成比の制御幅を拡大させることも可能となる。

20

【0114】

(f) ステップ2, 3において、 NH_3 ガスや O_2 ガスを、HCDSガスを供給するノズル249aとは異なるノズル249b, 249cを介してそれぞれ供給することで、ノズル249a~249c内におけるHCDSガスと O_2 ガスとの気相反応や、HCDSガスと NH_3 ガスとの気相反応を回避することが可能となる。結果として、ノズル249a~249c内におけるパーティクルの発生を確実に防止することができ、成膜処理の品質を向上させることが可能となる。

30

【0115】

(g) HCDSガスを供給するステップ1の後、 NH_3 ガスを供給するステップ2を行うまでの間に、ガスの供給を停止した状態でのウエハ200が存在する空間の真空引きを実施することで、 N_2 ガスの消費量を削減し、成膜処理のコストを低減させることが可能となる。

40

【0116】

(h) 上述の効果は、原料ガスとしてHCDSガス以外のガスを用いる場合や、窒化ガスとして NH_3 ガス以外のガスを用いる場合や、酸化ガスとして O_2 ガス以外のガスを用いる場合や、不活性ガスとして N_2 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。

【0117】

(5) 変形例

本実施形態における成膜シーケンスは、図4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。

【0118】

50

例えば、以下に示す成膜シーケンスにより、ウエハ200上に、シリコン酸炭窒化膜(SiOCN膜)、シリコン硼酸炭窒化膜(SiBOCN膜)を形成するようにしてもよい。すなわち、ステップ1~3を含むサイクルは、ウエハ200に対してCおよびBのうち少なくともいずれかを含むガスを供給するステップをさらに含んでもよい。Cソースとしては、例えばC₃H₆ガスを供給するようにしてもよいし、C₃H₆ガスの代わりにTEAガスを供給するようにしてもよいし、C₃H₆ガスとTEAガスを同時に供給するようにしてもよい。Bソースとしては、例えばTMBガスを供給するようにしてもよいし、BCl₃ガスを供給するようにしてもよい。なお、TMBガスはCソースとしても作用し、Nソースとしても作用するのは上述の通りである。これらの変形例によっても、図4に示す成膜シーケンスと同様の効果を得ることができる。なお、BソースとしてTMBガスをを用いる変形例で形成する膜は、Bを、膜を構成するボラジン環骨格の一構成要素として含むこととなる。そのため、BソースとしてTMBガスをを用いる変形例は、BソースとしてBCl₃ガスをを用いる変形例と比べ、酸化等による膜中からのBの脱離が少なく、酸化耐性の高い膜を形成することが可能となる点で、好ましい。

10

【0119】

(HCDS C₃H₆ NH₃ O₂) × n SiOCN膜

【0120】

(HCDS TEA NH₃ O₂) × n SiOCN膜

【0121】

(HCDS TMB NH₃ O₂) × n SiBOCN膜

20

【0122】

(HCDS C₃H₆ BCl₃ NH₃ O₂) × n SiBOCN膜

【0123】

また例えば、原料ガスとして、上述した各種シラン原料ガスの他、1,1,2,2-テトラクロロ-1,2-ジメチルジシラン((CH₃)₂Si₂Cl₄、略称:TCDMDS)ガス等のアルキルハロシラン原料ガス、ビス(トリクロロシリル)メタン((SiCl₃)₂CH₂、略称:BTCSM)ガス等のアルキレンハロシラン原料ガス、1,4-ジシラプタン(Si₂C₂H₁₀、略称:DSB)ガス等のアルキレンシラン原料ガス等の有機シラン原料ガス等を用いてもよい。すなわち、原料ガスとして、Si-C結合を有し、Cソースとしても作用するシラン原料ガスを用いてもよい。以下、例えばBTCSMガス、TCDMDSガスを原料ガスとして用いた場合の成膜シーケンスを示す。これらの変形例によっても、図4に示す成膜シーケンスと同様の効果を得ることができる。

30

【0124】

(BTCSM NH₃ O₂) × n SiOCN膜

【0125】

(TCDMDS NH₃ O₂) × n SiOCN膜

【0126】

上述の変形例において、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ステップ2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。

40

【0127】

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

50

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TEAガスの分圧は、例えば0.01～4950Paの範囲内の圧力とする。TEA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ステップ2と同様の処理条件とする。NおよびCを含むガスとしては、TEAガスの他、例えば、ジエチルアミン（ $(C_2H_5)_2NH$ 、略称：DEA）ガス、モノエチルアミン（ $C_2H_5NH_2$ 、略称：MEA）ガス等のエチルアミン系ガスや、トリメチルアミン（ $(CH_3)_3N$ 、略称：TMA）ガス、ジメチルアミン（ $(CH_3)_2NH$ 、略称：DMA）ガス、モノメチルアミン（ CH_3NH_2 、略称：MMA）ガス等のメチルアミン系ガス等を用いることができる。

10

【0128】

また、ウエハ200に対して BCl_3 ガスを供給するステップでは、MFC241bで制御する BCl_3 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内における BCl_3 ガスの分圧は、例えば0.01～2640Paの範囲内の圧力とする。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ステップ1と同様の処理条件とする。B含有ガスとしては、 BCl_3 ガスの他、モノクロロボラン（ $BClH_2$ ）ガス、ジクロロボラン（ BCl_2H ）ガス、トリフルオロボラン（ BF_3 ）ガス、トリブromoボラン（ BBr_3 ）ガス、ジボラン（ B_2H_6 ）ガス等を用いることができる。

20

【0129】

また、ウエハ200に対してTMBガスを供給するステップでは、MFC241bで制御するTMBガスの供給流量を、例えば1～1000sccmの範囲内の流量とする。処理室201内におけるTMBガスの分圧は、例えば0.0001～2424Paの範囲内の圧力とする。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ステップ1と同様の処理条件とする。ボラジン環骨格を含むB含有ガスとしては、TMBガスの他、例えば、TEBガス、TPBガス、TIPBガス、TBBガス、TIBBガス等を用いることができる。

【0130】

その他のステップにおける処理手順、処理条件は、例えば、図4に示す成膜シーケンスにおける各ステップの処理手順、処理条件と同様とすることができる。

30

【0131】

<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。

【0132】

例えば、上述の実施形態では、処理容器内に3本のノズル249a～249cを設け、各ノズルを介してHCDSガス、 NH_3 ガス、 O_2 ガスを供給するようにしたが、本発明はこのような態様に限定されない。例えば、図8に示す基板処理装置のように、処理容器内に2本のノズル249a、249bを設け、ノズル249aにガス供給管232a、232cを接続し、ノズル249bにガス供給管232bを接続するようにしてもよい。すなわち、ノズル249aを介してHCDSガスおよび O_2 ガスを供給し、ノズル249bを介して NH_3 ガスを供給するようにしてもよい。

40

【0133】

この場合、図5に示す成膜シーケンスのように、ウエハ200に対してノズル249aを介してHCDS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を介して NH_3 ガスを供給するステップ2と、ウエハ200に対してノズル249aを介して O_2 ガスを供給するステップ3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SiON膜を形成することができる。

50

【0134】

このように、 NH_3 ガスと O_2 ガスとを別々のノズルから供給する成膜シーケンスでは、上述の実施形態と同様に、 NH_3 ガスを供給するノズル249b内においてパーティクルが発生しやすくなる場合がある。これに対し、各ステップにおける N_2 ガスの供給条件を上述の実施形態の供給条件と同様に設定することで、上述の実施形態と同様の効果が得られることとなる。すなわち、 NH_3 ガスを供給するステップ2では、ノズル249aより N_2 ガスを第1の流量にて供給し、 O_2 ガスを供給するステップ3では、ノズル249bより N_2 ガスを第1の流量よりも大きい第2の流量にて供給すること等により、ノズル249b内におけるパーティクルの発生を確実に回避することができ、成膜処理の品質を向上させることが可能となる。なお、図8に示す基板処理装置を用いる場合、その構造を簡素化することができ、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可能となる点で、好ましい。また、これらのガスを別々のノズルから供給する図1に示す基板処理装置を用いる場合、ノズル249a内における HCD S ガスと O_2 ガスとの気相反応をより確実に回避することが可能となる点で、好ましい。

10

【0135】

また例えば、上述の実施形態では、酸窒化膜を形成する際に、原料ガスを供給した後、反応ガス（酸化ガス、窒化ガス）を供給する例について説明した。本発明はこのような形態に限定されず、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、複数種の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、形成される薄膜の膜質や組成比を変化させることが可能となる。

20

【0136】

図4、図5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、図5に示す成膜シーケンスや各変形例によれば、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応も可能となる。

30

【0137】

上述の成膜シーケンスは、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窒化膜、すなわち、金属系の酸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) ガスを用いる場合、以下に示す成膜シーケンスにより、ウエハ上に、 TiON 膜、 TiOCN 膜、 TiBOCN 膜等を形成することができる。

【0138】

(TiCl_4 NH_3 O_2) $\times n$ TiON 膜

40

【0139】

(TiCl_4 C_3H_6 NH_3 O_2) $\times n$ TiOCN 膜

【0140】

(TiCl_4 TEA NH_3 O_2) $\times n$ TiOCN 膜

【0141】

(TiCl_4 TMB NH_3 O_2) $\times n$ TiBOCN 膜

【0142】

(TiCl_4 C_3H_6 BCl_3 NH_3 O_2) $\times n$ TiBOCN 膜

【0143】

50

すなわち、本発明は、例えば、TiON膜、TiOCN膜、TiBOCN膜、ZrON膜、ZrOCN膜、ZrBOCN膜、HfON膜、HfOCN膜、HfBOCN膜、TaON膜、TaOCN膜、TaBOCN膜、NbON膜、NbOCN膜、NbBOCN膜、AlON膜、AlOCN膜、AlBOCN膜、MoON膜、MoOCN膜、MoBOCN膜、WON膜、WOCN膜、WBOCN膜等の金属系の酸窒化膜を形成する場合にも、好適に適用することができる。

【0144】

これらの場合、原料ガスとして、上述の実施形態におけるSi等の半導体元素を含む原料ガスの代わりに、金属元素を含む原料ガスを用いることができる。反応ガスとしては、上述の実施形態と同様のガスを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と同様な処理手順、処理条件とすることができる。

10

【0145】

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

【0146】

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、操作ミス回避しつつ、基板処理を迅速に開始できるようになる。

20

【0147】

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。

30

【0148】

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。

40

【0149】

例えば、図9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

50

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、上述の原料ガスやO含有ガス等を供給するガス供給ポート332aと、上述のN含有ガス等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やO含有ガス供給系や不活性ガス供給系等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N含有ガス供給系や不活性ガス供給系等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内には、例えば、ガス供給ポート332aに連通し、原料ガスやO含有ガス等を流通させる第1の流路と、ガス供給ポート332bに連通し、N含有ガス等を流通させる第2の経路と、が設けられている。第1の流路と第2の流路とは、シャワーヘッド303s内においては、連通することなく別々に(別個に)設けられている。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。

10

【0150】

また例えば、図10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、上述の原料ガスやO含有ガス等を供給するガス供給ポート432aと、上述のN含有ガス等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やO含有ガス供給系や不活性ガス供給系等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N含有ガス供給系や不活性ガス供給系等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200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。

20

30

【0151】

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る。

【0152】

また、上述の実施形態や変形例等は、適宜組み合わせる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】

【0153】

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。

40

【0154】

(実施例1)

図8に示す基板処理装置を用い、図5に示す成膜シーケンスにより、複数枚のウエハ上にSiON膜を形成した。原料ガスとしてはHCDSガスを、窒化ガスとしてはNH₃ガスを、酸化ガスとしてはO₂ガスを、不活性ガスとしてはN₂ガスを用いた。HCDSガスおよびO₂ガスは第1のノズルを介して供給し、NH₃ガスは第2のノズルを介して供給した。HCDSガスの供給流量は0.2~0.5slmの範囲内の流量とし、NH₃ガスの供給流量は4~6slmの範囲内の流量とし、O₂ガスの供給流量は2~3slmの範囲内の流量とした。NH₃ガスを供給するステップでは、第1のノズルよりN₂ガスを

50

0.3 ~ 0.5 s l m の範囲内の流量（第 1 の流量）にて供給し、O₂ ガスを供給するステップでは、第 2 のノズルより N₂ ガスを 1.5 ~ 2 s l m の範囲内の流量（第 2 の流量）で供給した。すなわち、第 2 の流量を、第 1 の流量の 3 倍 ~ 6 倍の範囲内の流量に設定した。ウエハの温度は 650 ~ 700 の範囲内の温度とし、サイクルの実施回数は 50 ~ 100 回の範囲内の回数とした。他の処理条件は、上述の実施形態に記載の処理条件範囲内の条件とした。そして、成膜前、成膜後の両タイミングで、ウエハ表面に付着しているパーティクルの数を測定した。

【0155】

図 6 (a) ~ 図 6 (c) は、ウエハ表面におけるパーティクル数の測定結果をそれぞれ示す図である。これらの図中における「TOP」、「CENTER」、「BOTTOM」とは、それぞれ、ボート内におけるウエハの位置（順に、ボートの上部、中央部、下部）を示している。また、「Size」とはパーティクルの外径を示している。また、「Pre」とは成膜前にウエハ表面で観測されたパーティクルの数を、「Post」とは成膜後にウエハ表面で観測されたパーティクルの数を、「 Δ 」とはこれらの差分を、「Total」とは「Pre」、「Post」、「 Δ 」におけるパーティクル数の合計をそれぞれ示している。また、「Post Map」に示した図は、成膜後のウエハ表面の様子を示している。

【0156】

これらの図によれば、成膜処理後のウエハ表面で観測されたパーティクルの数は極めて少ないことが分かる。これは、NH₃ ガスを供給するステップでは、第 1 のノズルより N₂ ガスを第 1 の流量にて供給し、O₂ ガスを供給するステップでは、第 2 のノズルより N₂ ガスを第 1 の流量よりも大きい第 2 の流量で供給することで、第 2 のノズル内におけるパーティクルの発生を確実に防止できたためと考えられる。上述したように、発明者等が行った他の評価（比較例）によれば、O₂ ガスを供給するステップで第 2 のノズルより供給する N₂ ガスの流量を、NH₃ ガスを供給するステップで第 1 のノズルより供給する N₂ ガスの流量未満の流量とした場合、第 2 のノズル内でパーティクルが多量に発生する場合があることを確認している。なお、発明者等は、実施例で形成した SiON 膜の面内膜厚均一性は 0.83% であり、比較例で形成した SiON 膜の面内膜厚均一性と同等であることを確認している。すなわち、発明者等は、第 2 ノズルから供給する N₂ ガスの流量を上述のように設定しても、SiON 膜の面内膜厚均一性を維持できることを確認している。ここで、面内膜厚均一性（±%）とは、 $\{ (\text{ウエハ面内における膜厚最大値} - \text{ウエハ面内における膜厚最小値}) / (2 \times \text{ウエハ面内における膜厚平均値}) \} \times 100$ で定義される値であり、その値が小さいほど、ウエハ面内における膜厚が均一であることを示している。

【0157】

（実施例 2）

図 8 に示す基板処理装置を用い、図 5 に示す成膜シーケンスにより、複数枚のウエハ上に SiON 膜を形成する成膜処理を複数回行った。成膜処理を行う度に、O₂ ガスを供給するステップで第 2 のノズルから供給する N₂ ガス（以下、カウンター N₂ ガスともいう）の供給流量を、0.5 s l m、1 s l m、2 s l m、5 s l m と変化させた。いずれの場合も、成膜処理を行う際にウエハの回転は行わなかった。他の処理条件は、実施例 1 と同様とした。そして、成膜前、成膜後の両タイミングで、ウエハ表面に付着しているパーティクルの数を測定した。

【0158】

図 7 (a) は、ウエハ表面におけるパーティクル数の測定結果を示す図である。図 7 (a) の縦軸は、成膜前にウエハ表面で観測されたパーティクルの数と、成膜後にウエハ表面で観測されたパーティクルの数と、の差分（個）を示している。図 7 (a) の横軸は、カウンター N₂ ガスの流量（s l m）を示している。図 7 (b) は、カウンター N₂ ガスの流量を 0.5 s l m とした場合における成膜後のウエハ表面の様子を示す図である。図 7 (c) は、カウンター N₂ ガスの流量を 5 s l m とした場合における成膜後のウエハ表

10

20

30

40

50

面の様子を示す図である。図7(d)は、ウエハ表面におけるパーティクル数の測定結果(破線)と、シミュレーション結果(実線)と、を対比して示す図である。

【0159】

これらの図に示すように、カウンターN₂ガスの供給流量を0.5slmとした場合、ウエハ表面には多量のパーティクルが付着することとなり、成膜前後におけるパーティクル数の差分は3400個以上となることが分かる。パーティクルの面内分布から、このとき観察されたパーティクルは第2のノズル内で発生したものであることも分かる。カウンターN₂ガスの供給流量を1slmとした場合、カウンターN₂ガスの供給流量を0.5slmとした場合に比べ、ウエハ表面に吸着するパーティクルの量を1/4程度にまで減らすことができることが分かる。カウンターN₂ガスの供給流量を2slm以上とした場合、ウエハ表面に吸着するパーティクルの量を大幅に減らすことができ、カウンターN₂ガスの供給流量を5slm以上とした場合、成膜前後におけるパーティクル数の差分は数個程度となることが分かる。なお、これらの観測結果は、図7(d)にて実線で示すシミュレーション結果と精度よく一致していることが分かる。なお、発明者等は、カウンターN₂ガスの供給流量を5slmとした場合のSiON膜は、カウンターN₂ガスの供給流量を0.5slmとした場合のSiON膜と、同等の面内膜厚均一性を有すること、すなわち、カウンターN₂ガスの流量を増加させてもSiON膜の面内膜厚均一性を維持できることを確認している。

10

【0160】

<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。

20

【0161】

(付記1)

本発明の一態様によれば、

基板に対して第1のノズルを介して原料ガスを供給する工程と、

前記基板に対して第2のノズルを介して窒化ガスを供給する工程と、

前記基板に対して第3のノズルを介して酸化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、前記基板上に酸窒化膜を形成する工程を有し、

前記窒化ガスを供給する工程では、前記第1のノズルおよび前記第3のノズルのうち少なくともいずれかより不活性ガスを第1の流量にて供給し、前記酸化ガスを供給する工程では、前記第2のノズルより不活性ガスを前記第1の流量よりも大きい第2の流量にて供給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。

30

【0162】

(付記2)

付記1に記載の方法であって、好ましくは、

前記原料ガスを供給する工程では、前記第2のノズルおよび前記第3のノズルのうち少なくともいずれかより不活性ガスを前記第2の流量よりも小さい第3の流量にて供給する。すなわち、前記酸化ガスを供給する工程では、前記第2のノズルより不活性ガスを前記第3の流量よりも大きい前記第2の流量にて供給する。

40

【0163】

(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、

前記酸化ガスを供給する工程の後、次に前記原料ガスを供給する工程を行うまでの間に、前記第2のノズルより不活性ガスを前記第2の流量にて供給する。

【0164】

(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、

前記窒化ガスを供給する工程の後、前記酸化ガスを供給する工程を行うまでの間に、前記第2のノズルより不活性ガスを前記第2の流量にて供給する。

50

【 0 1 6 5 】

(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、前記酸化ガスを供給する工程の後、次に前記原料ガスを供給する工程を行うまでの間に、ガスの供給を停止した状態での前記基板が存在する空間の真空引きを不実施とする。

【 0 1 6 6 】

(付記 6)

付記 1 乃至 5 のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、前記窒化ガスを供給する工程の後、前記酸化ガスを供給する工程を行うまでの間に、ガスの供給を停止した状態での前記基板が存在する空間の真空引きを不実施とする。

10

【 0 1 6 7 】

(付記 7)

付記 1 乃至 6 のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、前記原料ガスを供給する工程の後、前記窒化ガスを供給する工程を行うまでの間に、ガスの供給を停止した状態での前記基板が存在する空間の真空引きを実施する。

【 0 1 6 8 】

(付記 8)

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、前記第 1 のノズルおよび前記第 3 のノズルは前記第 2 のノズルとは異なるノズルである。

20

【 0 1 6 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、前記第 1 のノズルは、前記第 2 のノズルとは異なるノズルであり、前記第 3 のノズルと同一のノズルである。

【 0 1 7 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 3 の流量は前記第 1 の流量以下の流量である。

【 0 1 7 1 】

(付記 11)

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 3 の流量は前記第 1 の流量と同等の流量である。

30

【 0 1 7 2 】

(付記 12)

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 3 の流量は前記第 1 の流量よりも小さい(低い、少ない)流量である。

【 0 1 7 3 】

(付記 13)

本発明の他の態様によれば、基板に対して第 1 のノズルを介して原料ガスを供給する工程と、前記基板に対して第 2 のノズルを介して窒化ガスを供給する工程と、前記基板に対して前記第 1 のノズルを介して酸化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、前記基板上に酸窒化膜を形成する工程を有し、前記窒化ガスを供給する工程では、前記第 1 のノズルより不活性ガスを第 1 の流量にて供給し、前記酸化ガスを供給する工程では、前記第 2 のノズルより不活性ガスを前記第 1 の流量よりも大きい第 2 の流量にて供給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。

40

【 0 1 7 4 】

50

(付記 1 4)

本発明のさらに他の態様によれば、

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 のノズルを介して原料ガスを供給する原料ガス供給系と、

前記処理室内の基板に対して第 2 のノズルを介して窒化ガスを供給する窒化ガス供給系と、

前記処理室内の基板に対して第 3 のノズルを介して酸化ガスを供給する酸化ガス供給系と、

前記処理室内へ前記第 1 のノズル、前記第 2 のノズル、および前記第 3 のノズルのうち少なくともいずれかを介して不活性ガスを供給する不活性ガス供給系と、

前記処理室内の基板に対して前記第 1 のノズルを介して前記原料ガスを供給する処理と、前記処理室内の前記基板に対して前記第 2 のノズルを介して前記窒化ガスを供給する処理と、前記処理室内の前記基板に対して前記第 3 のノズルを介して前記酸化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、前記基板上に酸窒化膜を形成する処理を行わせ、前記窒化ガスを供給する処理では、前記第 1 のノズルおよび前記第 3 のノズルのうち少なくともいずれかより不活性ガスを第 1 の流量にて供給し、前記酸化ガスを供給する処理では、前記第 2 のノズルより不活性ガスを前記第 1 の流量よりも大きい第 2 の流量にて供給するように、前記原料ガス供給系、前記窒化ガス供給系、前記酸化ガス供給系、および前記不活性ガス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が提供される。

【 0 1 7 5 】

(付記 1 5)

本発明のさらに他の態様によれば、

基板に対して第 1 のノズルを介して原料ガスを供給する手順と、

前記基板に対して第 2 のノズルを介して窒化ガスを供給する手順と、

前記基板に対して第 3 のノズルを介して酸化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、前記基板上に酸窒化膜を形成する手順をコンピュータに実行させ、

前記窒化ガスを供給する手順では、前記第 1 のノズルおよび前記第 3 のノズルのうち少なくともいずれかより不活性ガスを第 1 の流量にて供給し、前記酸化ガスを供給する手順では、前記第 2 のノズルより不活性ガスを前記第 1 の流量よりも大きい第 2 の流量にて供給するプログラム、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 7 6 】

1 2 1 コントローラ (制御部)
 2 0 0 ウエハ (基板)
 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 f ガス供給管

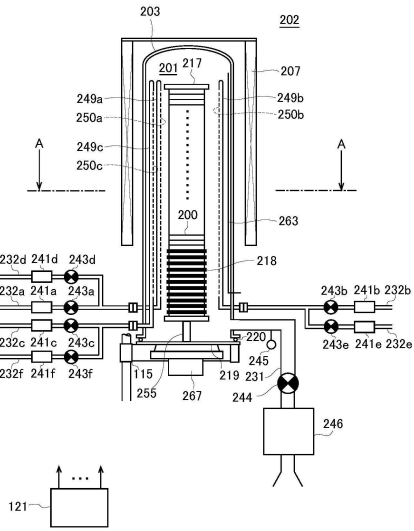
10

20

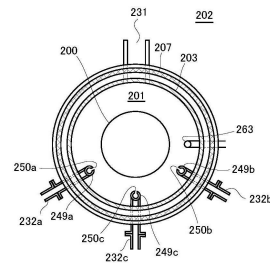
30

40

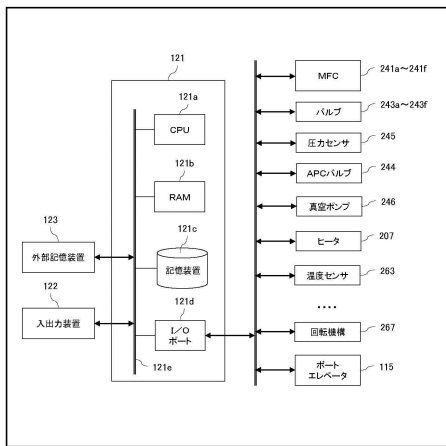
【図1】



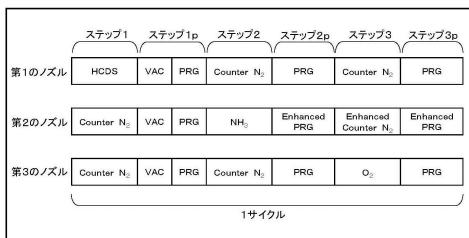
【図2】



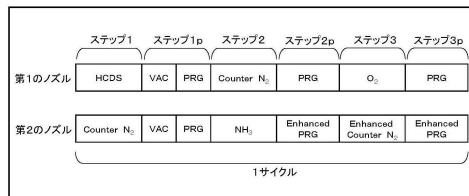
【図3】



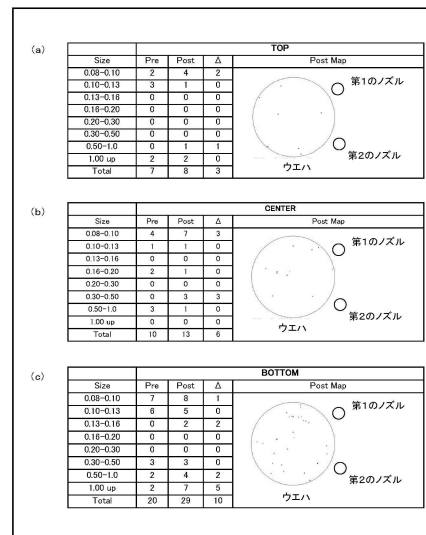
【図4】



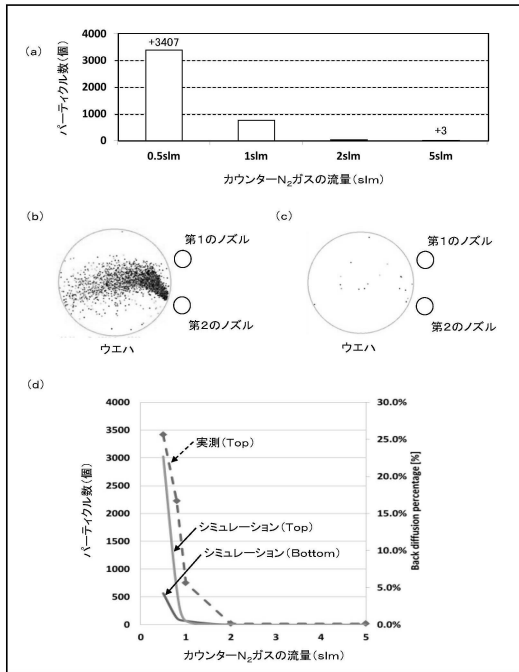
【図5】



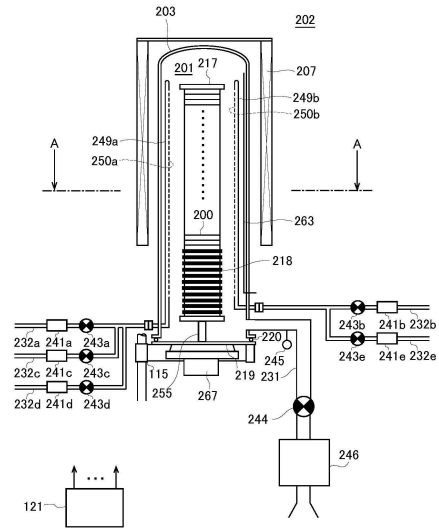
【図6】



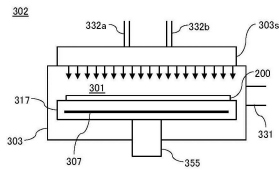
【 図 7 】



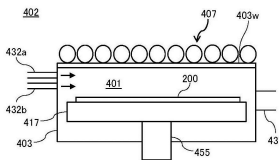
【 図 8 】



【 図 9 】



【 図 10 】



フロントページの続き

(72)発明者 堀田 英樹

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

審査官 長谷川 直也

(56)参考文献 特開2014-060302(JP,A)

特開2014-038923(JP,A)

特開2003-045864(JP,A)

特開2012-169438(JP,A)

特開2013-225660(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/02、21/205、21/31-21/32、

21/365、21/469-21/475、21/86、

C23C 16/00-16/56