



(21)申請案號：113120428

(22)申請日：中華民國 113 (2024) 年 06 月 03 日

(51)Int. Cl. :

C23C16/44 (2006.01)C23C16/22 (2006.01)C23C16/52 (2006.01)H01L21/31 (2006.01)H01L21/67 (2006.01)

(30)優先權：2023/06/07世界智慧財產權組織PCT/JP2023/021234

(71)申請人：日商國際電氣股份有限公司 (日本) KOKUSAI ELECTRIC CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：中谷公彥 NAKATANI, KIMIHICO (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

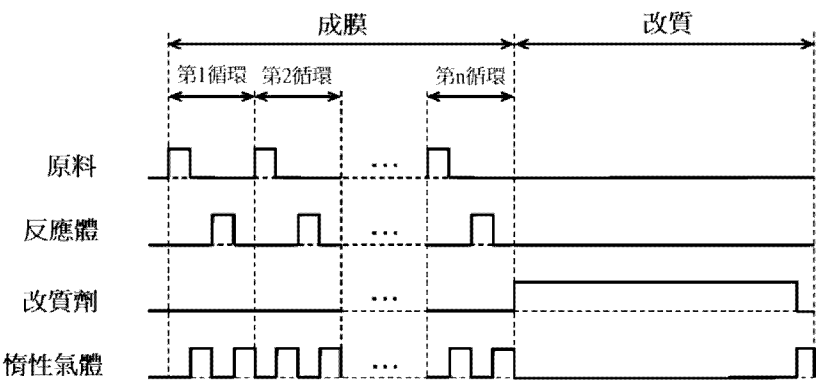
申請實體審查：無申請專利範圍項數：22 項圖式數：5共 43 頁

(54)名稱
處理方法、半導體裝置之製造方法、處理裝置及程式

(57)摘要

本發明具有如下步驟：(a) 對於基板，藉由供給具有部分構造 X 與部分構造 Y 之原料，或是，藉由供給具有上述部分構造 X 之第 1 原料與具有上述部分構造 Y 之第 2 原料，而於上述基板之表面上，形成包含上述部分構造 X 之至少一部分與源自上述部分構造 Y 之部分構造 Z 的第 1 膜的步驟；及(b) 藉由使形成於上述基板上之上述第 1 膜暴露於改質劑中，而使上述第 1 膜改質為包含上述部分構造 X 之至少一部分而上述部分構造 Z 之量，較上述第 1 膜所含之上述部分構造 Z 之量更少的第 2 膜的步驟。

指定代表圖：



【圖4】



【發明摘要】

【中文發明名稱】 處理方法、半導體裝置之製造方法、處理裝置及程式

【中文】

本發明具有如下步驟：(a) 對於基板，藉由供給具有部分構造X與部分構造Y之原料，或是，藉由供給具有上述部分構造X之第1原料與具有上述部分構造Y之第2原料，而於上述基板之表面上，形成包含上述部分構造X之至少一部分與源自上述部分構造Y之部分構造Z的第1膜的步驟；及 (b) 藉由使形成於上述基板上之上述第1膜暴露於改質劑中，而使上述第1膜改質為包含上述部分構造X之至少一部分而上述部分構造Z之量，較上述第1膜所含之上述部分構造Z之量更少的第2膜的步驟。

【指定代表圖】 圖4

【代表圖之符號簡單說明】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 處理方法、半導體裝置之製造方法、處理裝置及程式

【技術領域】

【0001】 本發明係關於處理方法、半導體裝置之製造方法、處理裝置及程式。

【先前技術】

【0002】 作為半導體裝置之製造步驟的一步驟，有進行在基板上形成膜之處理(例如參照專利文獻1)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

專利文獻1：日本專利特開2019-062074號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0004】 本發明提供一種技術，其可實現基板上所形成之膜之耐加工性的提升及低電容率化(permittivity)。

(解決問題之技術手段)

【0005】 根據本發明之一態樣，提供一種技術，其具有如下步驟：

(a) 對於基板，藉由供給具有部分構造X與部分構造Y之原料，或是，藉由供給具有上述部分構造X之第1原料與具有上述部分構造Y之第2原料，而於上述基板之表面上，形成包含上述部分構造X之至少一部分與源自上述部分構造Y之部分構造Z的第1膜的步驟；及

(b) 藉由使形成於上述基板上之上述第1膜暴露於改質劑中，而使上述第1膜改質為包含上述部分構造X之至少一部分上述部分構造Z之量，較上述第1膜所含之上述部分構造Z之量更少的第2膜的步驟。

(對照先前技術之功效)

【0006】 根據本發明，可實現基板上所形成之膜之耐加工性的提升及低電容率化。

【圖式簡單說明】

【0007】

圖1係表示本發明一態樣中合適地被使用之處理裝置的縱型處理爐之概略構成圖，其係以縱剖視圖表示處理爐202部分的圖。

圖2係表示本發明一態樣中合適地被使用之處理裝置的縱型處理爐之概略構成圖，其係以圖1之A-A線剖視圖表示處理爐202部分的圖。

圖3係表示本發明一態樣中合適地被使用之處理裝置的控制器121之概略構成圖，其係以方塊圖表示控制器121之控制系統的圖。

圖4係表示本發明之第1態樣中之處理時序的圖。

圖5係表示本發明之第2態樣中之處理時序的圖。

【實施方式】

【0008】

<本發明之第1態樣>

以下，對於本發明之第1態樣，主要參照圖1至圖4並進行說明。再者，以下之說明中所使用的圖式均為示意性，圖式所示之各要件的尺寸關係、各要件的比率等未必與實際一致。此外，於複數個圖式相互之間，各要件的尺寸關係、各要件的比率等亦未必一致。

【0009】

(1) 處理裝置之構成

如圖1所示，處理裝置之處理爐202具有作為溫度調整部(加熱部)之加熱器207。加熱器207為圓筒形狀，其藉由被支撐在保持板上而垂直地裝設。加熱器207亦作為以熱使氣體活化(激發)之活化機構(激發部)而發揮功能。

【0010】 於加熱器207之內側，與加熱器207呈同心圓狀地配設有反應管203。反應管203例如由石英(SiO_2)或碳化矽(SiC)等耐熱性材料所構成，而形成為上端封閉且下端開口之圓筒形狀。於反應管203之下方，與反應管203呈同心圓狀地配設有歧管209。歧管209例如由不鏽鋼(SUS)等金屬材料所構成，而形成為上端及下端開口之圓筒形狀。歧管209之上端部係構成為，與反應管203之下端部卡合，而支撐著反應管203。於歧管209與反應管203之間，設置有作為密封構件之O型環220a。反應管203係與加熱器207同樣地垂直裝設。主要藉由反應管203與歧管209來構成處理容器(反應容器)。於處理容器之筒中空部形成有處理室201。處理室201係構成為可收容作為基板之晶圓200。在該處理室201內進行對晶圓200之處理。

【0011】 於處理室201內，作為第1~第3供給部之噴嘴249a~249c係分別設置成貫通歧管209之側壁。亦將噴嘴249a~249c分別稱為第1~第3噴嘴。噴嘴249a~249c例如由石英或SiC等耐熱性材料所構成。於噴嘴249a~249c，分別連接有氣體供給管232a~232c。噴嘴249a~249c為各自不同之噴嘴，噴嘴249a、249c分別係鄰接於噴嘴249b而設置。

【0012】 於氣體供給管232a~232c，自氣流之上游側起依序分別設置有流量控制器(流量控制部)之質量流量控制器(MFC)241a~241c、及開閉閥之閥243a~243c。於氣體供給管232a之較閥243a更下游側，連接有氣

體供給管232d、232f。於氣體供給管232b之較閥243b更下游側，連接有氣體供給管232g。於氣體供給管232c之較閥243c更下游側，連接有氣體供給管232e、232h。於氣體供給管232d~232h，自氣流之上游側起依序分別設置有MFC 241d~241h及閥243d~243h。氣體供給管232a~232h例如由SUS等金屬材料所構成。

【0013】 如圖2所示，噴嘴249a~249c分別設置成於反應管203的內壁與晶圓200之間俯視下呈圓環狀之空間中，從反應管203之內壁的下部至上部，朝向晶圓200之排列方向上方立起。即，噴嘴249a~249c分別設置成在排列有晶圓200之晶圓排列區域的側邊之、水平地包圍晶圓排列區域的區域中，沿著晶圓排列區域。於俯視下，噴嘴249b係配置成隔著處理室201內之晶圓200的中心而與後述之排氣口231a在一直線上相對向。噴嘴249a、249c係配置成沿著反應管203之內壁(晶圓200之外周部)而自兩側夾著通過噴嘴249b與排氣口231a之中心的直線L。直線L亦為通過噴嘴249b與晶圓200之中心的直線。即，亦可稱為，噴嘴249c隔著直線L而被設置在與噴嘴249a相反之側。噴嘴249a、249c係以直線L作為對稱軸而呈線對稱地配置。於噴嘴249a~249c之側面，分別設置有供給氣體之氣體供給孔250a~250c。氣體供給孔250a~250c分別開口成為於俯視下與排氣口231a相對向(對面)，且可朝向晶圓200供給氣體。氣體供給孔250a~250c係自反應管203之下部至上部設置有複數個。

【0014】 自氣體供給管232a起，具有部分構造X與部分構造Y之原料，係經由MFC 241a、閥243a、噴嘴249a而朝處理室201內供給。

【0015】 自氣體供給管232b起，具有部分構造Y之第2原料係經由MFC 241b、閥243b、噴嘴249b而朝處理室201內供給。

【0016】 自氣體供給管232c起，反應體係經由MFC 241c、閥243c、噴嘴249c而朝處理室201內供給。

【0017】 自氣體供給管232d起，具有部分構造X之第1原料係經由MFC 241d、閥243d、氣體供給管232a、噴嘴249a而朝處理室201內供給。

【0018】 自氣體供給管232e起，改質劑係經由MFC 241e、閥243e、氣體供給管232c、噴嘴249c而朝處理室201內供給。

【0019】 自氣體供給管232f~232h起，惰性氣體分別經由MFC 241f~241h、閥243f~243h、氣體供給管232a~232c、噴嘴249a~249c而朝處理室201內供給。惰性氣體係作為沖洗氣體、載體氣體、稀釋氣體等而發揮作用。

【0020】 原料供給系統主要由氣體供給管232a、MFC 241a、閥243a所構成。第1原料供給系統主要由氣體供給管232d、MFC 241d、閥243d所構成。第2原料供給系統主要由氣體供給管232b、MFC 241b、閥243b所構成。有時亦將原料供給系統、第1原料供給系統、第2原料供給系統分別或全部稱為原料供給系統。反應體供給系統主要由氣體供給管232c、MFC 241c、閥243c所構成。改質劑暴露系統(改質劑供給系統)主要由氣體供給管232e、MFC 241e、閥243e所構成。惰性氣體供給系統主要由氣體供給管232f~232h、MFC 241f~241h、閥243f~243h所構成。

【0021】 上述之各種供給系統中，任一者或全部的供給系統亦可構成為將閥243a~243h、MFC 241a~241h等聚集而成的聚集型供給系統248。聚集型供給系統248係構成為分別連接於氣體供給管232a~232h，並藉由後述之控制器121而控制各種物質(各種氣體)朝氣體供給管232a~232h內之供給動作，即閥243a~243h之開閉動作或MFC 241a~241h所進行之流量調整動作等。聚集型供給系統248係構成為一體

型或分割型的聚集單元，其可相對於氣體供給管232a~232h等而以聚集單元單位來進行裝卸，且構成為可以聚集單元單位來進行聚集型供給系統248之維護、更換、增設等。

【0022】 於反應管203之側壁下方，設置有排放處理室201內之環境氣體的排氣口231a。如圖2所示，排氣口231a係於俯視下被設置在隔著晶圓200而與噴嘴249a~249c(氣體供給孔250a~250c)相對向(對面)之位置。排氣口231a亦可從反應管203之側壁的下部至上部，即沿著晶圓排列區域而設。於排氣口231a連接有排氣管231。於排氣管231，經由對處理室201內之壓力進行檢測之作為壓力檢測器(壓力檢測部)的壓力感測器245及作為壓力調整器(壓力調整部)的APC(Auto Pressure Controller，自動壓力控制器)閥244，而連接有作為真空排氣裝置的真空泵246。APC閥244係構成為在使真空泵246作動之狀態下將閥加以開閉，藉此而可進行處理室201內之真空排氣及真空排氣停止，進而，在使真空泵246作動之狀態下，基於由壓力感測器245所檢測之壓力資訊來調節閥開度，藉此而可調整處理室201內之壓力。主要藉由排氣管231、APC閥244、壓力感測器245來構成排氣系統。亦可將真空泵246包含在排氣系統中。

【0023】 於歧管209之下方，設置有可氣密地封閉歧管209之下端開口之作為爐口蓋體的密封蓋219。密封蓋219例如由SUS等金屬材料所構成，而形成為圓盤狀。於密封蓋219之上表面，設置有與歧管209之下端抵接之作為密封構件的O型環220b。於密封蓋219之下方，設置有使後述之晶舟217旋轉的旋轉機構267。旋轉機構267之旋轉軸255係貫通密封蓋219而連接於晶舟217。旋轉機構267係構成為藉由使晶舟217旋轉而使晶圓200旋轉。密封蓋219係構成為藉由被設置在反應管203外部之作為升降機構的晶舟升降機115而朝垂直方向升降。晶舟升降機115係構成為搬

送裝置(搬送機構)，其藉由使密封蓋219升降而將晶圓200朝處理室201內外搬入及搬出(搬送)。

【0024】 於歧管209之下方，設置有作為爐口蓋體之閘門219s，其在使密封蓋219下降而將晶舟217自處理室201內搬出的狀態下，可氣密地封閉歧管209之下端開口。閘門219s例如由SUS等金屬材料所構成，而形成為圓盤狀。於閘門219s之上表面，設置有與歧管209之下端抵接之作為密封構件的O型環220c。閘門219s之開閉動作(升降動作或轉動動作等)係由閘門開閉機構115s所控制。

【0025】 作為基板支撐具之晶舟217係構成為以水平姿勢且在彼此之中心對齊之狀態下，將複數片、例如25~200片晶圓200朝垂直方向排列而多段地加以支撐，即，隔開空間而排列。晶舟217例如由石英或SiC等耐熱性材料所構成。於晶舟217之下部，呈多段地支撐有例如由石英或SiC等耐熱性材料所構成之隔熱板218。

【0026】 於反應管203內，設置有作為溫度檢測器之溫度感測器263。基於由溫度感測器263所檢測之溫度資訊來對往加熱器207之通電狀況加以調整，藉此而使處理室201內之溫度成為所期望之溫度分布。溫度感測器263係沿著反應管203之內壁而設置。

【0027】 如圖3所示，控制部(控制手段)即控制器121係構成為電腦，其具備有CPU(Central Processing Unit，中央處理單元)121a、RAM(Random Access Memory，隨機存取記憶體)121b、記憶裝置121c、I/O埠121d。且構成為RAM 121b、記憶裝置121c、I/O埠121d係經由內部匯流排121e而可與CPU 121a進行資料交換。於控制器121例如連接有構成為觸控面板等之輸入輸出裝置122。此外，於控制器121，可連接外部記憶裝置123。再者，處理裝置可構成為具備1個控制部，亦可構成為

具備複數個控制部。即，可使用1個控制部來執行用以進行後述處理時序的控制，亦可使用複數個控制部來執行用以進行後述處理時序的控制。此外，複數個控制部可構成為藉由有線或無線通信網路而彼此連接之控制系統，亦可藉由控制系統全體來執行用以進行後述處理時序的控制。於本說明書中使用控制部一詞時，除包含1個控制部之情況以外，還有包含複數個控制部之情況、及包含由複數個控制部構成的控制系統之情況。

【0028】 記憶裝置121c例如由快閃記憶體、HDD(Hard Disk Drive，硬磁碟)、SSD(Solid State Drive，固態硬碟)等構成。於記憶裝置121c內，可讀出地記錄並存放有控制處理裝置之動作的控制程式、記載有後述基板處理之程序或條件等的製程配方等。製程配方係藉由控制器121而使處理裝置執行後述基板處理中之各程序，依可獲得既定之結果之方式組合，其係作為程式而發揮功能。以下，將製程配方、控制程式等加以統合，而亦簡稱為程式。此外，亦將製程配方簡稱為配方。於本說明書中使用程式一詞時，有僅包含配方單體之情況、僅包含控制程式單體之情況、或包含該兩者之情況。RAM 121b係構成為暫時地保持由CPU 121a所讀出之程式或資料等的記憶體區域(工作區)。

【0029】 I/O埠121d係連接於上述之MFC 241a~241h、閥243a~243h、壓力感測器245、APC閥244、真空泵246、溫度感測器263、加熱器207、旋轉機構267、晶舟升降機115、閘門開閉機構115s等。

【0030】 CPU 121a係構成為可自記憶裝置121c讀出控制程式並加以執行，並且因應源自輸入輸出裝置122之操作指令的輸入等而從記憶裝置121c讀出配方。CPU 121a係構成為可依照所讀出之配方的內容，控制MFC 241a~241h所進行之各種物質(各種氣體)的流量調整動作、閥243a~243h的開閉動作、APC閥244的開閉動作及APC閥244基於壓力感

測器245而進行之壓力調整動作、真空泵246之啟動及停止、基於溫度感測器263之加熱器207的溫度調整動作、旋轉機構267所進行之晶舟217的旋轉及旋轉速度調節動作、晶舟升降機115所進行之晶舟217的升降動作、閘門開閉機構115s所進行之閘門219s的開閉動作等。

【0031】 控制器121可藉由將記錄並存放在外部記憶裝置123的上述程式安裝於電腦而構成。外部記憶裝置123例如包含HDD等磁碟、CD等光碟、MO等磁光碟、USB記憶體或SSD等半導體記憶體等。記憶裝置121c或外部記憶裝置123係構成為電腦可讀取之記錄媒體。以下，將該等統合而亦簡稱為記錄媒體。於本說明書中使用記錄媒體一詞時，有僅包含記憶裝置121c單體之情況、僅包含外部記憶裝置123單體之情況、或包含該兩者之情況。再者，對電腦之程式提供亦可不使用外部記憶裝置123，而是使用網際網路或專用線路等之通訊手段來進行。

【0032】

(2) 處理步驟

作為使用上述之處理裝置來進行半導體裝置之製造步驟的一步驟，針對處理基板之方法，即，在作為基板之晶圓200的表面上形成膜之處理時序例，主要使用圖4來進行說明。於以下之說明中，構成處理裝置之各部分的動作係由控制器121所控制。再者，在本說明書中，亦將處理裝置稱為基板處理裝置、成膜處理裝置、或成膜裝置。此外，亦將處理方法稱為基板處理方法、成膜處理方法、或成膜方法。

【0033】 在本態樣中之處理時序中，進行如下步驟：

(a) 對於晶圓200，藉由供給具有部分構造X與部分構造Y之原料、或是，藉由供給具有部分構造X之第1原料與具有部分構造Y之第2原料，而

於晶圓200之表面上，形成包含部分構造X之至少一部分與源自部分構造Y之部分構造Z的第1膜的步驟(成膜步驟)；及

(b) 藉由使形成於晶圓200上之第1膜暴露於改質劑中，而使第1膜改質為包含部分構造X之至少一部分而部分構造Z之量，較第1膜所含之部分構造Z之量更少的第2膜的步驟(改質步驟)。

【0034】 再者，在本態樣中之處理時序中，對於如下情況進行說明，即，於成膜步驟中，藉由供給具有部分構造X與部分構造Y之原料，而於晶圓200之表面上，形成上述之第1膜。此外，在本態樣中之處理時序中，對於如下情況進行說明，即，於成膜步驟中，進而對晶圓200供給反應體。

【0035】 在圖4所示之處理時序中，以如下情況作為代表性之例子而進行說明，即，於成膜步驟中，將包含對於晶圓200供給具有部分構造X與部分構造Y之原料之步驟(原料供給步驟)、及對於晶圓200供給反應體之步驟(反應體供給步驟)的循環進行既定次數(n次，n為1或2以上之整數)。

【0036】 在本說明書中，為了方便而亦有將上述處理時序以如下方式表示之情形。於以下變形例或其他態樣等說明中，亦使用同樣之記述。

【0037】

(原料→反應體)×n→改質劑

【0038】 於本說明書中所使用之「晶圓」一詞有意指晶圓本身的情況、或有意指晶圓與形成在其表面上之既定層或膜等積層體的情況。於本說明書中所使用之「晶圓之表面」一詞有意指晶圓本身之表面的情況、或有意指形成在晶圓上之既定層等之表面的情況。於本說明書中，記載為「於晶圓上形成既定層」的情況有意指於晶圓本身之表面上直接形成既定層的情況、或有意指於形成在晶圓上之層等之上形成既定層的情況。於

本說明書中，使用「基板」一詞的情況亦與使用「晶圓」一詞的情況意義相同。

【0039】 於本說明書中使用之「原料」、「反應體」、「改質劑」、「物質」等用語包含氣體狀物質及液體狀物質中至少任一者。液體狀物質包含霧狀物質。即，原料、反應體、改質劑分別可包含氣體狀物質，可包含霧狀物質等液體狀物質，亦可包含該兩者。

【0040】 於本說明書中所使用之「層」一詞係包含連續層及不連續層中之至少任一者。例如，第1層及第2層分別可包含連續層，可包含不連續層，亦可包含該兩者。

【0041】

(晶圓裝填及晶舟裝載)

當複數片晶圓200被裝填至晶舟217(晶圓裝填)時，藉由閘門開閉機構115s而使閘門219s移動，並使歧管209之下端開口開放(閘門開啟)。其後，如圖1所示，支撐複數片晶圓200之晶舟217被晶舟升降機115抬起而朝處理室201內搬入(晶舟裝載)。在該狀態下，密封蓋219係成為經由O型環220b而將歧管209之下端加以密封的狀態。如此一來，晶圓200已被準備(提供)於處理室201內。

【0042】

(壓力調整及溫度調整)

於晶舟裝載結束後，藉由真空泵246而進行真空排氣(減壓排氣)，以使處理室201內，即晶圓200所存在之空間成為所期望之壓力(真空度)。此時，處理室201內之壓力係由壓力感測器245所測定，APC閥244基於該測定之壓力資訊而進行反饋控制。此外，藉由加熱器207而進行加熱，以使處理室201內之晶圓200成為所期望之處理溫度。此時，基於溫度感測器

263所檢測之溫度資訊，對加熱器207之通電狀況進行反饋控制，以使處理室201內成為所期望之溫度分布。此外，開始由旋轉機構267進行晶圓200之旋轉。處理室201內之排氣、晶圓200之加熱及旋轉均至少在對晶圓200之處理結束為止之期間內持續進行。

【0043】

(成膜步驟)

其後，依序執行接下來之原料供給步驟、反應體供給步驟。

【0044】

[原料供給步驟]

在本步驟中，對晶圓200供給原料(原料氣體)。

【0045】 具體而言，開啟閥243a，使原料朝氣體供給管232a內流入。原料係藉由MFC 241a而進行流量調整，經由噴嘴249a而朝處理室201內供給，並從排氣口231a被排氣。此時，自晶圓200之側邊，對晶圓200供給原料(原料供給)。此時，亦可開啟閥243f~243h，經由噴嘴249a~249c分別而朝處理室201內供給惰性氣體。

【0046】 於原料供給步驟中供給原料時之處理條件可例示為：

處理溫度：室溫~700℃，較佳為60~600℃；

處理壓力：1~2666Pa，較佳為10~1333Pa；

原料供給流量：10~10000sccm，較佳為100~2000sccm；

原料供給時間：1~240秒，較佳為5~120秒；

惰性氣體供給流量(每氣體供給管)：0~20000sccm。

【0047】 再者，本說明書中如「1~2666Pa」般之數值範圍的記載係指下限值及上限值包含在該範圍內。因而，例如「1~2666Pa」係指「1Pa以上且2666Pa以下」。對於其他數值範圍亦相同。此外，本說明書中之

處理溫度係指晶圓200之溫度或處理室201內之溫度，處理壓力係指處理室201內之壓力。此外，處理時間係指持續該處理之時間。此外，於供給流量中含有0sccm之情況下，0sccm係指不供給該物質(氣體)之狀況。該等含意係於以下之說明中亦相同。

【0048】 原料可使用具有部分構造X與部分構造Y之物質(氣體)。

【0049】 部分構造X例如包含有Si-CH₂-Si、Si-CH₂-CH₂-Si、Si-R、N(SiR'₃)₃、CSi₃H中之至少任一者。此外，部分構造Y例如包含有Si-OR'、Si-NR'-Si、Si-NR'₂、NR'₃、Si-Cl、Si-Br、Si-I、B-Cl、B-Br、B-I、Si-H中之至少任一者。

【0050】 其中，Si表示矽，C表示碳，H表示氫，N表示氮，O表示氧，B表示硼，Cl表示氯，Br表示溴，I表示碘。

【0051】 此外，R表示烷基，R'係各自獨立地表示氫原子或烷基。烷基較佳為碳數1~5之烷基，以碳數1~4之烷基為更佳。烷基可為直鏈狀，亦可為分支狀。烷基例如可列舉有甲基、乙基、n-丙基、n-丁基、異丙基、異丁基、sec-丙基、tert-丙基等。

【0052】 此外，OR'表示烷氧基。烷氧基較佳為碳數1~5之烷氧基，以碳數1~4之烷氧基為更佳。以OR'表示之烷氧基中的烷基係與上述烷基相同。

【0053】 此外，NR'₂表示胺基。胺基較佳為碳數1~5之胺基，以碳數1~4之胺基為更佳。以NR'₂表示之胺基中的烷基係與上述烷基相同。

【0054】 再者，於一個構造式中含有複數個R'之情況下，複數個R'可為相同，亦可不同。

【0055】原料例如可使用 $\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SiH}_2\text{OR}'$ 氣體、 $\text{N}(\text{SiH}_3)_2(\text{SiH}_2\text{OR}')$ 氣體、 $\text{N}(\text{SiH}_3)_2\text{SiH}_2\text{NR}'_2$ 氣體等含Si物質。原料可使用該等物質中之1者以上。

【0056】惰性氣體可使用 N_2 氣體、或氬氣(Ar)、氦氣(He)、氖氣(Ne)、氙氣(Xe)等稀有氣體。惰性氣體可使用該等氣體中之1者以上。此點係於後述之各步驟中亦相同。

【0057】在上述處理條件下，對晶圓200供給上述原料，藉此而可於晶圓200之表面上形成第1層。

【0058】於晶圓200之表面上形成第1層後，關閉閥243a，而停止朝處理室201內供給原料。接著，將處理室201內進行真空排氣，將殘留於處理室201內之氣體狀物質等自處理室201內排除。此時，開啟閥243f~243h，經由噴嘴249a~249c而朝處理室201內供給惰性氣體。從噴嘴249a~249c供給之惰性氣體係作為沖洗氣體而發揮作用，藉此，處理室201內被沖洗(排淨)。於本步驟中進行沖洗時之處理溫度較佳設為與供給原料時之處理溫度相同的溫度。

【0059】

[反應體供給步驟]

原料供給步驟結束後，對晶圓200，即對已在表面上形成第1層後之晶圓200供給反應體(反應氣體)。

【0060】具體而言，開啟閥243c，使反應體朝氣體供給管232c內流入。反應體係藉由MFC 241c而進行流量調整，經由噴嘴249c而朝處理室201內供給，並從排氣口231a被排氣。此時，自晶圓200之側邊，對晶圓200供給反應體(反應體供給)。此時，亦可開啟閥243f~243h，經由噴嘴249a~249c分別朝處理室201內供給惰性氣體。

【0061】 於反應體供給步驟中供給反應體時之處理條件可例示：

處理壓力：1~13332Pa，較佳為10~1333Pa；

反應體供給流量：10~10000sccm，較佳為100~2000sccm；

反應體供給時間：1~240秒，較佳為5~120秒。

其他處理條件可設為與原料供給步驟中供給原料時之處理條件相同。

【0062】 反應體例如可使用含氧(O)物質(氣體)。含O物質例如可使用O₂氣體、O₃氣體、N₂O氣體、NO₂氣體、NO氣體、CO₂氣體、CO氣體。

【0063】 此外，反應體例如可使用含氮(N)及氫(H)物質(氣體)。含N及H物質例如可使用NH₃氣體、N₂H₂氣體、N₂H₄氣體、N₃H₈氣體。

【0064】 反應體可使用該等物質中之1者以上。

【0065】 在上述處理條件下，對已形成第1層後之晶圓200供給上述反應體，藉此而可使第1層之至少一部分與反應體進行反應，以使第1層改質(變化)為第2層。

【0066】 於使已形成於晶圓200之表面的第1層改質為第2層後，關閉閥243c，而停止朝處理室201內供給反應體。接著，藉由與原料供給步驟中之沖洗相同的處理程序、處理條件，而將殘留於處理室201內之氣體狀物質等從處理室201內排除(沖洗)。於本步驟中進行沖洗時之處理溫度較佳設為與供給反應體時之處理溫度相同的溫度。

【0067】

[實施既定次數]

將非同時地，即非同步地依序進行上述原料供給步驟、反應體供給步驟之循環執行n次(n為1或2以上之整數)，藉此，可於晶圓200之表面上形成第1膜。上述循環較佳為重複進行複數次。即，較佳為，使每1循環所形

成之第2層的厚度較所期望之膜厚更薄，而重複進行上述循環複數次，直至藉由積層第2層而形成之第1膜的膜厚成為所期望之膜厚為止。

【0068】再者，於使用上述之含Si物質作為原料、使用上述之含O物質作為反應體時，在晶圓200之表面上形成含有Si及O之膜，即形成氧化矽膜(SiO膜)。此外，於使用上述之含Si物質作為原料，使用上述之含N及H物質作為反應體時，在晶圓200之表面上形成含有Si及N之膜，即形成氮化矽膜(SiN膜)。

【0069】在此，於使用具有部分構造X與部分構造Y之上述物質作為原料時，第1膜成為包含部分構造X之至少一部分與源自部分構造Y之部分構造Z的膜。

【0070】如上述般，部分構造X例如包含有Si-CH₂-Si、Si-CH₂-CH₂-Si、Si-R、N(SiR'₃)₃、CSi₃H中之至少任一者。例如，於原料所含之部分構造X為Si-CH₂-Si時，有第1膜包含Si-CH₂-Si本身以作為部分構造X之至少一部分的情況，此外，有第1膜包含如Si-CH₂等使特定原子自部分構造X脫離之構造以作為部分構造X之至少一部分的情況。此外，例如於原料所含之部分構造X為Si-CH₂-CH₂-Si時，有第1膜包含Si-CH₂-CH₂-Si本身以作為部分構造X之至少一部分的情況，此外，有第1膜包含如Si-CH₂-CH₂或Si-CH₂等使特定原子自部分構造X脫離之構造以作為部分構造X之至少一部分的情況。

【0071】部分構造Z為源自部分構造Y之構造。部分構造Z可改稱為：具有部分構造Y之原料在與晶圓200之表面進行化學反應的過程中生成之構造，此外，亦可改稱為，具有部分構造Y之原料在進行熱分解之過程中生成之構造。存在有部分構造Z與部分構造Y為相同化學構造之情況。即，存在有藉由將部分構造Y直接帶入第1膜而獲得部分構造Z之情

況。此外，亦存在有藉由使部分構造Y變質而生成部分構造Z之情況。即，存在有藉由使部分構造Y之組成及化學構造中之至少任一者變化而生成部分構造Z之情況。因此，亦可將部分構造Y改稱為用於在第1膜中生成部分構造Z之來源的構造。

【0072】 如上述般，部分構造Y例如包含有Si-OR'、Si-NR'-Si、Si-NR'₂、NR'₃、Si-Cl、Si-Br、Si-I、B-Cl、B-Br、B-I、Si-H中之至少任一者。因此，源自部分構造Y之部分構造Z例如包含有Si-OR'、Si-NR'-Si、Si-NR'₂、Si-Cl、Si-Br、Si-I、B-Cl、B-Br、B-I、Si-H中之至少任一者。例如，於原料所含之部分構造Y為Si-NR'-Si時，有第1膜包含Si-NR'-Si本身來作為源自部分構造Y之部分構造Z的情況，此外，有第1膜包含如Si-NR'₂般將Si與R'置換之構造來作為源自部分構造Y之部分構造Z的情況。此外，例如於原料所含之部分構造Y為Si-NR'₂時，有第1膜包含Si-NR'₂本身來作為源自部分構造Y之部分構造Z的情況，此外，有第1膜包含如Si-NR'-Si般將R'與Si置換之構造來作為源自部分構造Y之部分構造Z的情況。

【0073】

(改質步驟)

其後，執行接下來之改質劑暴露步驟。

【0074】

[改質劑暴露步驟]

在本步驟中，使已形成在晶圓200之表面上的膜暴露於改質劑中，即，使包含部分構造X之至少一部分與源自部分構造Y之部分構造Z的第1膜暴露於改質劑中。

【0075】 具體而言，開啟閥243e，使改質劑朝氣體供給管232e內流入。改質劑係藉由MFC 241e而進行流量調整，經由氣體供給管232c、噴嘴249c而朝處理室201內供給，並從排氣口231a被排氣。此時，自晶圓200之側邊，對晶圓200供給改質劑，使已形成在晶圓200之表面上的第1膜暴露於改質劑中，而第1膜與改質劑進行反應(改質劑暴露)。此時，亦可開啟閥243f~243h，經由噴嘴249a~249c分別朝處理室201內供給惰性氣體。

【0076】 較佳為，在第1膜所含之部分構造Z與改質劑之反應性變得較第1膜所含之部分構造X之至少一部分與改質劑之反應性更高的條件下，進行本步驟。

【0077】 此外，較佳為，在可維持著第1膜所含之部分構造X之至少一部分的條件下，進行本步驟。

【0078】 此外，本步驟較佳為，在可使第1膜所含之部分構造Z之至少一部分的組成及化學構造中之至少任一者變化的條件進行。換言之，本步驟較佳為，在可使第1膜所含之部分構造Z之至少一部分變化為與其相異之部分構造V的條件下進行。再者，存在有如下情況，即，在該條件下，構成部分構造V之元素的數量變得較構成部分構造Z之元素的數量更少。進而換言之，本步驟較佳為，在可進行將構成第1膜所含之部分構造Z的元素中之至少任一元素加以除去及將其與其他元素加以置換中之至少任一者的條件下進行。

【0079】 再者，將構成第1膜所含之部分構造Z的元素中之至少任一元素加以除去的案例，係除了將構成部分構造Z之元素中之1個元素加以除去的情況，還包含有除去複數個元素之情況、除去全部元素之情況等。例如，於部分構造Z為Si-OR'時，該案例包含將構成部分構造Z之元素中之Si加以除去之情況、將R'加以除去之情況、及將Si-OR'本身加以除去之

情況等。此外，例如於部分構造Z為Si-NR'-Si時，該案例包含將構成部分構造Z之元素中之Si加以除去之情況、將R'加以除去之情況、及將Si-NR'-Si本身加以除去之情況等。於該等情況中，將部分構造Z本身加以除去之情況以外係存在有使部分構造Z之至少一部分的組成變化之例子，此外，亦有使部分構造Z之至少一部分的化學構造變化之例子。此外，於該等情況中，將部分構造Z本身加以除去之情況以外係存在有使部分構造Z之至少一部分變化為與其相異之部分構造V之例子，亦有使構成部分構造V之元素的數量變得較構成部分構造Z之元素的數量更少之例子。再者，在上述之例子中，將構成部分構造Z之元素中之至少任一元素加以除去後所殘留的構造成為部分構造V。藉由使部分構造Z如此地變化，而可使第1膜低密度化，此外，亦可使第1膜多孔(porous)化而更加低密度化。

【0080】 此外，將構成第1膜所含之部分構造Z之元素中至少任一元素置換為其他元素的案例，係除了將構成部分構造Z之元素中之1個元素置換為其他元素的情況，還包含將複數個元素置換為其他元素之情況、將全部元素置換為其他元素之情況等。例如，於部分構造Z為Si-OR'時，該案例包含將構成部分構造Z之元素中之Si置換為R'之情況、將R'置換為Si之情況、及將Si-OR'本身置換為其他元素之情況等。此外，例如於部分構造Z為Si-NR'-Si時，該案例包含將構成部分構造Z之元素中之Si置換為R'之情況、將R'置換為Si之情況、及將Si-NR'-Si本身置換為其他元素之情況等。該等情況均具有使部分構造Z之至少一部分的組成變化之例子，此外，亦有使部分構造Z之至少一部分的化學構造變化之例子。此外，該等情況均具有使部分構造Z之至少一部分變化為與其相異之部分構造V之例子。再者，該等情況中之任一者(例如，將R'置換為Si之情況等)具有使構成部分構造V之元素的數量變得較構成部分構造Z之元素的數量更少

之例子。再者，在上述之例子中，構成部分構造Z之元素中至少任一元素置換為其他元素後所殘留的構造成為部分構造V。藉由使部分構造Z如此地變化，而可使第1膜低密度化，此外，亦可使第1膜多孔化而更加低密度化。

【0081】 於改質劑暴露步驟中供給改質劑時之處理條件可例示：

處理壓力：1~100000Pa，較佳為100~100000Pa；

改質劑供給流量：10~10000sccm，較佳為100~2000sccm；

改質劑供給時間：1~300分，較佳為10~240分。

其他處理條件可設為與原料供給步驟中供給原料時之處理條件相同。

【0082】 改質劑例如可使用含氫(H)及氧(O)物質(氣體)。含H及O物質例如可使用H₂O氣體、H₂O₂氣體、H₂氣體+O₂氣體、D₂氣體+O₂氣體、H₂氣體+O₃氣體、D₂氣體+O₃氣體等。此處，D表示重氫。再者，本說明書中如「H₂氣體+O₂氣體」般之2種氣體的合併記載係意指H₂氣體與O₂氣體之混合氣體。供給混合氣體之情況可為於使2種氣體在供給管內混合(預混)後，將其朝處理室201內供給，亦可為從不同之供給管而將2種氣體各別地朝處理室201內供給，而使其在處理室201內混合(後混)。改質劑可使用該等物質中之1者以上。

【0083】 在本步驟中，使已形成於晶圓200之表面上的第1膜於上述之處理條件下暴露於上述之改質劑中，藉此，可使第1膜與反應體進行反應。藉此，可使第1膜改質(變化)為包含部分構造X之至少一部分而部分構造Z之量較第1膜所含之部分構造Z之量更少的第2膜。接著，藉此，可使第1膜變化為具有較第1膜的密度更低之密度的第2膜。此外，在本步驟中，亦可使第1膜多孔化，藉此，亦可使第1膜更加低密度化。於此情況下，第2膜成為多孔狀之膜。此外，在本步驟中，亦存在有可使第1膜所含

之部分構造Z之至少一部分變化為含有Si-O-Si之部分構造，即，使其變化為含有矽氧烷之部分構造的情況，藉此，亦可使第1膜更加低密度化。於此情況下，第2膜成為含有矽氧烷鍵結之膜。

【0084】 於使已形成在晶圓200之表面的第1膜改質為第2膜後，關閉閥243e，而停止朝處理室201內供給改質劑。接著，藉由與原料供給步驟中之沖洗相同的處理程序、處理條件，而將殘留於處理室201內之氣體狀物質等從處理室201內排除(沖洗)。於本步驟中進行沖洗時之處理溫度較佳係設為與改質劑暴露步驟中之處理溫度相同的溫度。

【0085】

(後沖洗及大氣壓恢復)

於改質步驟完成後，自噴嘴249a~249c分別將作為沖洗氣體之惰性氣體朝處理室201內供給，並從排氣口231a排氣。藉此，將處理室201內加以沖洗，殘留在處理室201內之氣體或反應副產物等係自處理室201內被除去(後沖洗)。其後，處理室201內之環境氣體被置換為惰性氣體(惰性氣體置換)，處理室201內之壓力恢復為常壓(大氣壓恢復)。

【0086】

(晶舟卸載及晶圓卸除)

其後，藉由晶舟升降機115而使密封蓋219下降，以使歧管209之下端開口。接著，處理完畢之晶圓200在被晶舟217支撐的狀態下自歧管209之下端被搬出至反應管203之外部(晶舟卸載)。於晶舟卸載後，使閘門219s移動，歧管209之下端開口係經由O型環220c而被閘門219s密封(閘門關閉)。處理完畢之晶圓200係於被搬出至反應管203外部後，從晶舟217被取出(晶圓卸除)。

【0087】

(3) 本態樣之效果

根據本態樣，可獲得以下所示之1個或複數之效果。

【0088】 (a) 藉由依序進行上述之成膜步驟、改質步驟，可使形成在晶圓之表面上的第2膜包含部分構造X之至少一部分，而可提升第2膜之耐灰化(Ashing)性。此外，可使第2膜所含之部分構造Z之量較第1膜所含之部分構造Z之量更少，而可使第2膜之密度降低，並使第2膜之k值(相對電容率)降低。即，可提升第2膜之耐加工性且可實現Low-k化(低電容率化)。

【0089】 (b) 改質步驟藉由在第1膜所含之部分構造Z與改質劑之反應性變得較第1膜所含之部分構造X之至少一部分與改質劑之反應性更高的條件下進行，於使第1膜暴露於改質劑時，可維持著第1膜所含之部分構造X之至少一部分，並有效地減低部分構造Z之量。藉此，可使第2膜包含部分構造X之至少一部分，並有效地使第2膜所含之部分構造Z之量較第1膜所含之部分構造Z之量更少。

【0090】 (c) 改質步驟藉由在可維持著第1膜所含之部分構造X之至少一部分的條件下進行，可使第2膜包含部分構造X之至少一部分，而可有效地提升第2膜之耐灰化性。即，可有效地提升第2膜之耐加工性。

【0091】 (d) 改質步驟藉由在可使第1膜所含之部分構造Z之至少一部分的組成及化學構造中之至少任一者變化的條件下進行可有效地使第2膜所含之部分構造Z之量較第1膜所含之部分構造Z之量更少，而可有效地使第2膜之密度降低，且使第2膜之k值降低。即，可有效地實現第2膜之Low-k化。

【0092】 (e) 改質步驟藉由在可使第1膜所含之部分構造Z之至少一部分變化為與其相異之部分構造V的條件下進行可有效地使第2膜所含之

部分構造Z之量較第1膜所含之部分構造Z之量更少，而可有效地使第2膜之密度降低，且使第2膜之k值降低。即，可有效地實現第2膜之Low-k化。再者，藉由在上述條件下進行改質步驟，使構成部分構造V之元素的數量較構成部分構造Z之元素的數量更少，藉此，可更有效地使第2膜之密度降低，且使第2膜之k值降低。即，可更有效地實現第2膜之Low-k化。

【0093】 (f) 改質步驟藉由在可進行將構成第1膜所含之部分構造Z的元素中之至少任一元素加以除去及將其與其他元素加以置換中之至少任一者的條件進行可有效地使第2膜所含之部分構造Z之量較第1膜所含之部分構造Z之量更少，而可有效地使第2膜之密度降低，且使第2膜之k值降低。即，可有效地實現第2膜之Low-k化。

【0094】 (g) 於改質步驟中，使第1膜變化為具有較第1膜之密度更低之密度的第2膜，藉此，可有效地使第2膜之k值降低。即，可有效地實現第2膜之Low-k化。此外，於改質步驟中，使第1膜多孔化，藉此，可更加有效地使第2膜之密度降低，且使第2膜之k值降低。即，可更加有效地實現第2膜之Low-k化。

【0095】 (h) 部分構造X包含Si-CH₂-Si、Si-CH₂-CH₂-Si、Si-R、N(SiR'₃)₃、CSi₃H中之至少任一者，部分構造Y包含Si-OR'、Si-NR'-Si、Si-NR'₂、NR'₃、Si-Cl、Si-Br、Si-I、B-Cl、B-Br、B-I、Si-H中之至少任一者，部分構造Z包含Si-OR'、Si-NR'-Si、Si-NR'₂、Si-Cl、Si-Br、Si-I、B-Cl、B-Br、B-I、Si-H中之至少任一者，藉此，可有效地產生上述反應。

【0096】 (i) 於改質步驟中，使第1膜所含之部分構造Z之至少一部分變化為包含Si-O-Si之部分構造，即變化為包含矽氧烷之部分構造，藉

此，可更加有效地使第2膜之密度降低，且使第2膜之k值降低。即，可更加有效地實現第2膜之Low-k化。

【0097】 (j) 使用含H及O物質作為改質劑，藉此，可有效地產生上述反應。其中，尤其使用H₂O等1分子中含有至少1個H與至少一個O的物質，較佳為使用1分子中含有至少2個H與至少1個O的物質，藉此，上述反應、即氧化反應可柔和地產生，而可更有效地進行伴隨著上述第1膜之低密度化或多孔化的改質。

【0098】 (k) 在成膜步驟中，不僅對晶圓供給原料，並對晶圓供給反應體，例如，將包含原料供給步驟與反應體供給步驟的循環執行既定次數，藉此，可有效地產生上述反應。

【0099】 (l) 藉由部分構造Z與部分構造Y為相同之化學構造，即，將部分構造Y帶入第1膜而獲得部分構造Z，藉此，可有效地產生上述反應。

【0100】 (m) 藉由使部分構造Y變質而生成部分構造Z，即，藉由使部分構造Y之組成及化學構造中之至少任一者變化而生成部分構造Z，藉此，可有效地產生上述反應。

【0101】 (n) 上述之效果，於從上述各種原料、各種反應體、各種改質劑、各種惰性氣體中任意選擇使用既定物質之情況下，仍可同樣地獲得。

【0102】

<本發明之第2態樣>

接著，對於本發明之第2態樣，主要參照圖5並進行說明。

【0103】 在本態樣中之處理時序，於成膜步驟中，供給具有部分構造X之第1原料與具有部分構造Y之第2原料，此點係與上述第1態樣不同。其他點係與第1態樣相同。

【0104】 再者，在圖5或以下所示之本態樣的處理時序中，以如下情況作為代表性之例子而進行說明，即，於成膜步驟中，將包含對晶圓200供給具有部分構造X之第1原料之步驟(第1原料供給步驟)、對晶圓200供給具有部分構造Y之第2原料之步驟(第2原料供給步驟)、及對晶圓200供給反應體之步驟(反應體供給步驟)的循環進行既定次數(n次，n為1或2以上之整數)。

【0105】

(第1原料→第2原料→反應體)×n→改質劑

【0106】 在第1原料供給步驟中，開啟閥243d，使第1原料朝氣體供給管232d內流入。第1原料係藉由MFC 241d而進行流量調整，經由氣體供給管232a、噴嘴249a而朝處理室201內供給，並從排氣口231a被排氣。此時，自晶圓200之側邊，對晶圓200供給第1原料(第1原料供給)。此時，亦可開啟閥243f~243h，經由噴嘴249a~249c分別朝處理室201內供給惰性氣體。

【0107】 於第1原料供給步驟中供給第1原料時之處理條件可例示：

第1原料供給流量：10~10000sccm，較佳為100~2000sccm；

第1原料供給時間：1~240秒，較佳為5~120秒。

其他處理條件可設為與第1態樣之原料供給步驟中供給原料時之處理條件相同。

【0108】 第1原料可使用具有第1態樣中例示之部分構造X，例如為具有Si-CH₂-Si、Si-CH₂-CH₂-Si、Si-R、N(SiR'₃)₃、CSi₃H中之至少任一

構造的物質(氣體)。第1原料例如可使用 $\text{SiH}_3\text{CH}_2\text{SiH}_3$ 氣體、 $\text{SiH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiH}_3$ 氣體、 $\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$ 氣體、 $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ 氣體。第1原料可使用該等氣體中之1者以上。

【0109】經過既定時間後，關閉閥243d，而停止朝處理室201內供給第1原料。接著，藉由與第1態樣之原料供給步驟中之沖洗相同的處理程序、處理條件，將殘留於處理室201內之氣體狀物質等自處理室201內排除(沖洗)。於本步驟中進行沖洗時之處理溫度較佳係設為與供給第1原料時之處理溫度相同的溫度。

【0110】在第2原料供給步驟中，開啟閥243b，使第2原料朝氣體供給管232b內流入。第2原料係藉由MFC 241b而進行流量調整，經由噴嘴249b而朝處理室201內供給，並從排氣口231a被排氣。此時，自晶圓200之側邊，對晶圓200供給第2原料(第2原料供給)。此時，亦可開啟閥243f~243h，經由噴嘴249a~249c分別朝處理室201內供給惰性氣體。

【0111】於第2原料供給步驟中供給第2原料時之處理條件可例示：

第2原料供給流量：10~10000sccm，較佳為100~2000sccm；

第2原料供給時間：1~240秒，較佳為5~120秒。

其他處理條件可設為與第1態樣之原料供給步驟中供給原料時之處理條件相同。

【0112】第2原料可使用具有第1態樣中例示之部分構造Y，例如為具有 $\text{Si-OR}'$ 、 $\text{Si-NR}'\text{-Si}$ 、 $\text{Si-NR}'_2$ 、 NR'_3 、 Si-Cl 、 Si-Br 、 Si-I 、 B-Cl 、 B-Br 、 B-I 、 Si-H 中之至少任一構造的物質(氣體)。第2原料例如可使用 $\text{H}_3\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SiH}_2\text{OR}'$ 氣體、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$ 氣體、 $\text{N}(\text{SiH}_3)_2\text{SiH}_2\text{NR}'_2$ 氣體、 NH_3 氣體、 Si_3Cl_8 氣體。第2原料可使用該等氣體中之1者以上。

【0113】 經過既定時間後，關閉閥243b，而停止朝處理室201內供給第2原料。接著，藉由與第1態樣之原料供給步驟中之沖洗相同的處理程序、處理條件，將殘留於處理室201內之氣體狀物質等自處理室201內排除(沖洗)。於本步驟中進行沖洗時之處理溫度較佳係設為與供給第2原料時之處理溫度相同的溫度。

【0114】 第2態樣之反應體供給步驟中之處理程序、處理條件可設為與第1態樣之反應體供給步驟中之其等相同。

【0115】 將非同時地，即非同步地依序進行上述第1原料供給步驟、第2原料供給步驟、反應體供給步驟之循環執行n次(n為1或2以上之整數)，藉此，可與第1態樣之成膜步驟相同地，於晶圓200之表面上形成包含部分構造X之至少一部分與源自部分構造Y之部分構造Z的第1膜。源自部分構造Y之部分構造Z，與第1態樣相同地，例如包含有Si-OR'、Si-NR'-Si、Si-NR'₂、Si-Cl、Si-Br、Si-I、B-Cl、B-Br、B-I、Si-H中之至少任一者。

【0116】 其後，進行改質步驟，將已形成在晶圓200之表面上的第1膜暴露於改質劑中，使第1膜與改質劑進行反應。第2態樣之改質步驟中之處理程序、處理條件可設為與第1態樣之改質步驟中之其等相同。

【0117】 於本態樣中，亦可使第1膜改質(變化)為，包含部分構造X之至少一部分而部分構造Z之量較第1膜所含之部分構造Z之量更少的第2膜。然後藉此，可使第1膜變化為具有較第1膜的密度更低之密度的第2膜。此外，在本態樣中，亦可使第1膜多孔化，藉此，亦可使第1膜更加低密度化。於此情況下，第2膜成為多孔狀之膜。此外，在本態樣中，亦存在有可使第1膜所含之部分構造Z之至少一部分變化為含有Si-O-Si之部分構造(含有矽氧烷之部分構造)的情況，於該情況下，亦可使第1膜低密

度化。於此情況下，第2膜成為含有矽氧烷鍵結之膜。於本態樣中，仍可獲得與第1態樣中之效果相同的效果。

【0118】

<本發明之其他態樣>

以上，已具體地對本發明之態樣進行說明。然而，本發明不限定於上述態樣，在不脫離其主旨之範圍內，可進行各種變更。以下，對於本發明之其他態樣的例子進行說明。再者，只要未特別說明，則以下其他態樣之各步驟中之處理程序、處理條件可設為與上述處理時序之各步驟中之處理程序、處理條件相同。

【0119】 例如，亦可藉由以下所示之處理時序而對基板進行處理(n為1或2以上之整數)。於該等態樣中，仍可獲得與上述態樣中之效果相同的效果。

【0120】

(第2原料→第1原料→反應體)×n→改質劑

(原料)×n→改質劑

(第1原料→第2原料)×n→改質劑

(第2原料→第1原料)×n→改質劑

【0121】 此外，例如，亦可藉由以下所示之處理時序而對基板進行處理(m及n分別為1或2以上之整數)。於該等態樣中，仍可獲得與上述態樣中之效果相同的效果。

【0122】

[(原料→反應體)×m→改質劑]×n

[(第1原料→第2原料→反應體)×m→改質劑]×n

[(第2原料→第1原料→反應體)×m→改質劑]×n

$[(\text{原料}) \times m \rightarrow \text{改質劑}] \times n$

$[(\text{第1原料} \rightarrow \text{第2原料}) \times m \rightarrow \text{改質劑}] \times n$

$[(\text{第2原料} \rightarrow \text{第1原料}) \times m \rightarrow \text{改質劑}] \times n$

【0123】 又例如，亦可如以下所示之處理時序般，於開始成膜步驟之各循環的時間點等，進行對基板供給觸媒之步驟(觸媒供給步驟)(n 為1或2以上之整數)。

【0124】

$(\text{觸媒} \rightarrow \text{原料} \rightarrow \text{反應體}) \times n \rightarrow \text{改質劑}$

$(\text{觸媒} \rightarrow \text{第1原料} \rightarrow \text{第2原料} \rightarrow \text{反應體}) \times n \rightarrow \text{改質劑}$

$(\text{觸媒} \rightarrow \text{第2原料} \rightarrow \text{第1原料} \rightarrow \text{反應體}) \times n \rightarrow \text{改質劑}$

$(\text{觸媒} \rightarrow \text{原料}) \times n \rightarrow \text{改質劑}$

$(\text{觸媒} \rightarrow \text{第1原料} \rightarrow \text{第2原料}) \times n \rightarrow \text{改質劑}$

$(\text{觸媒} \rightarrow \text{第2原料} \rightarrow \text{第1原料}) \times n \rightarrow \text{改質劑}$

【0125】 此處，「觸媒」係指，在化學反應之前後，其本身未變化但使反應之速度變化的物質。本態樣之反應系統中之觸媒具有使反應速度變化之觸媒作用，但存在有分子構造之一部分於反應過程中分解，而其本身在化學反應之前後變化的情況。在本說明書中，除了在化學反應前後其本身未變化者以外，還將在化學反應前後其本身會變化者包含在內，為了方便，而將具有使反應速度變化之觸媒作用的物質稱為觸媒。

【0126】 觸媒例如可使用含硼(B)物質(氣體)。含B物質例如可使用 BClH_2 氣體、 BCl_2H 氣體、 BCl_3 氣體、 BF_3 氣體、 BBr_3 氣體、 B_2H_6 氣體。此處，F表示氟。

【0127】 供給觸媒時之處理條件可例示：

觸媒供給流量：10~10000sccm，較佳為100~2000sccm；

觸媒供給時間：1~240秒，較佳為5~120秒。

其他處理條件可設為與第1態樣之原料供給步驟中供給原料時之處理條件相同。

【0128】於該等態樣中，亦可獲得與上述態樣中之效果相同的效果。此外，根據該等態樣，可促進上述成膜步驟中之反應，並可使每1循環所形成之第2層的厚度變厚。

【0129】此外，例如亦可為於進行成膜步驟後，朝處理室內導入大氣，而在大氣環境下進行改質劑暴露步驟。此外，例如亦可為於進行成膜步驟後，將基板從處理室內搬出，而在大氣環境下進行改質劑暴露步驟。於該等情況下，使用大氣所含之氧(O₂)或水分(H₂O)等作為改質劑。於該等情況下，亦可獲得與上述態樣相同之效果。

【0130】各處理中使用之配方較佳為因應處理內容而個別地準備，並經由電通訊線路或外部記憶裝置123而預先記錄並存放在記憶裝置121c內。而且，較佳為，於開始各處理時，CPU 121a自記錄並存放在記憶裝置121c內之複數個配方中，因應處理內容而適宜地選擇適當之配方。藉此，可使處理裝置再現性良好地形成各種膜種、組成比、膜質、膜厚之膜。此外，可減低操作員之負擔，避免操作失誤，且可迅速地開始各處理。

【0131】上述配方不限定於重新製作之情況，例如亦可藉由變更已安裝在處理裝置之現存配方而進行準備。於變更配方之情況下，亦可為將變更後之配方經由電通訊線路或記錄該配方之記錄媒體而安裝在處理裝置。此外，亦可為操作現存之處理裝置所具備的輸入輸出裝置122而直接變更已安裝在處理裝置之現存配方。

【0132】在上述態樣中，對於使用一次處理複數片基板的批次式處理裝置來形成膜之例子進行說明。本發明並不限定於上述態樣，例如，亦

可合適地應用於使用一次處理一片或數片基板的單片式處理裝置來形成膜之情況。此外，在上述態樣中，對於使用具有熱壁型之處理爐的處理裝置來形成膜之例子進行說明。本發明並不限定於上述態樣，亦可合適地應用於使用具有冷壁型之處理爐的處理裝置來形成膜之情況。

【0133】 此外，在上述態樣中，對於在同一處理裝置之同一處理室內(in-situ，原地)進行上述處理時序之例子進行說明。本發明並不限於上述態樣，例如可為分別在不同之處理裝置的不同處理室內(ex-situ，異地)進行上述處理時序之任一步驟與其他任一步驟，亦可分別在相同之處理裝置的不同處理室內進行。

【0134】 於使用該等處理裝置之情況下，亦可以與上述態樣及變形例相同之處理程序、處理條件進行各處理，而可獲得與上述態樣及變形例相同之效果。

【0135】 上述態樣及變形例可適宜地組合使用。此時之處理程序、處理條件例如可設為與上述態樣及變形例之處理程序、處理條件相同。

【符號說明】

【0136】

115:晶舟升降機

115s:閘門開閉機構

121:控制器

121a:CPU

121b:RAM

121c:記憶裝置

121d:I/O埠

121e:內部匯流排

122:輸入輸出裝置
 123:外部記憶裝置
 200:晶圓(基板)
 201:處理室
 202:處理爐
 203:反應管
 207:加熱器
 209:歧管
 217:晶舟
 218:隔熱板
 219:密封蓋
 219s:閘門
 220a~220c:O型環
 231:排氣管
 231a:排氣口
 232a~232h:氣體供給管
 241a~241h:質量流量控制器(MFC)
 243a~243h:閥
 244:APC閥
 245:壓力感測器
 246:真空泵
 248:聚集型供給系統
 249a~249c:噴嘴
 250a~250c:氣體供給孔

255:旋轉軸

263:溫度感測器

267:旋轉機構

L:直線

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種處理方法，其具有如下步驟：

(a) 對於基板，藉由供給具有部分構造X與部分構造Y之原料，或是，藉由供給具有上述部分構造X之第1原料與具有上述部分構造Y之第2原料，而於上述基板之表面上，形成包含上述部分構造X之至少一部分與源自上述部分構造Y之部分構造Z的第1膜的步驟；及

(b) 藉由使形成於上述基板上之上述第1膜暴露於改質劑中，而使上述第1膜改質為包含上述部分構造X之至少一部分而上述部分構造Z之量較上述第1膜所含之上述部分構造Z之量更少的第2膜的步驟。

【請求項2】 如請求項1之處理方法，其中，

(b)係在上述第1膜所含之上述部分構造Z與上述改質劑之反應性變得較上述第1膜所含之上述部分構造X之至少一部分與上述改質劑之反應性更高的條件下進行。

【請求項3】 如請求項1之處理方法，其中，

(b)係在可維持著上述第1膜所含之上述部分構造X之至少一部分的條件下進行。

【請求項4】 如請求項1之處理方法，其中，

(b)係在可使上述第1膜所含之上述部分構造Z之至少一部分的組成及化學構造中之至少任一者變化的條件下進行。

【請求項5】 如請求項1之處理方法，其中，

(b)係在可使上述第1膜所含之上述部分構造Z之至少一部分變化為與其相異之部分構造V的條件下進行。

【請求項6】 如請求項5之處理方法，其中，

構成上述部分構造V之元素的數量較構成上述部分構造Z之元素的數量更少。

【請求項7】 如請求項1之處理方法，其中，

(b)係在可進行將構成上述第1膜所含之上述部分構造Z的元素中之至少任一元素加以除去及將其與其他元素加以置換中之至少任一者的條件下進行。

【請求項8】 如請求項1至7中任一項之處理方法，其中，

在(b)中，使上述第1膜多孔化。

【請求項9】 如請求項1至7中任一項之處理方法，其中，

在(b)中，使上述第1膜變化為具有較上述第1膜之密度更低之密度的上述第2膜。

【請求項10】 如請求項1至7中任一項之處理方法，其中，

上述部分構造X包含Si-CH₂-Si、Si-CH₂-CH₂-Si、Si-R、N(SiR'₃)₃、CSi₃H中之至少任一者，

上述部分構造Y包含Si-OR'、Si-NR'-Si、Si-NR'₂、NR'₃、Si-Cl、Si-Br、Si-I、B-Cl、B-Br、B-I、Si-H中之至少任一者，

上述部分構造Z包含Si-OR'、Si-NR'-Si、Si-NR'₂、Si-Cl、Si-Br、Si-I、B-Cl、B-Br、B-I、Si-H中之至少任一者(R表示烷基，R'係各自獨立地表示氫原子或烷基)。

【請求項11】 如請求項10之處理方法，其中，

在(b)中，使上述第1膜所含之上述部分構造Z之至少一部分變化為包含Si-O-Si之部分構造。

【請求項12】 如請求項10之處理方法，其中，

在(b)中，使上述第1膜所含之上述部分構造Z之至少一部分變化為包含矽氧烷之部分構造。

【請求項13】 如請求項1至7中任一項之處理方法，其中，上述改質劑包含氫及氧。

【請求項14】 如請求項1至7中任一項之處理方法，其中，在(a)中，進而對上述基板供給反應體。

【請求項15】 如請求項14之處理方法，其中，在(a)中，

將包含對於上述基板供給上述原料之步驟、及對於上述基板供給上述反應體之步驟的循環進行既定次數，或是，

將包含對於上述基板供給上述第1原料之步驟、對於上述基板供給上述第2原料之步驟、及對於上述基板供給上述反應體之步驟的循環進行既定次數。

【請求項16】 如請求項1至7中任一項之處理方法，其中，上述部分構造Z與上述部分構造Y為同一化學構造。

【請求項17】 如請求項16之處理方法，其中，上述部分構造Z係藉由上述部分構造Y被帶入上述第1膜而獲得。

【請求項18】 如請求項1至7中任一項之處理方法，其中，上述部分構造Z係藉由使上述部分構造Y變質而生成。

【請求項19】 如請求項1至7中任一項之處理方法，其中，上述部分構造Z係藉由使上述部分構造Y之組成及化學構造中之至少任一者變化而生成。

【請求項20】 一種半導體裝置之製造方法，其具有如下步驟：

(a) 對於基板，藉由供給具有部分構造X與部分構造Y之原料，或是，藉由供給具有上述部分構造X之第1原料與具有上述部分構造Y之第2原料，而於上述基板之表面上，形成包含上述部分構造X之至少一部分與源自上述部分構造Y之部分構造Z的第1膜的步驟；及

(b) 藉由使形成於上述基板上之上述第1膜暴露於改質劑中，而使上述第1膜改質為包含上述部分構造X之至少一部分而上述部分構造Z之量較上述第1膜所含之上述部分構造Z之量更少的第2膜的步驟。

【請求項21】 一種處理裝置，其具備有：

原料供給系統，其係對於基板，供給具有部分構造X與部分構造Y之原料，或是供給具有上述部分構造X之第1原料與具有上述部分構造Y之第2原料；

改質劑暴露系統，其使基板暴露於改質劑中；及

控制部，其構成為可控制上述原料供給系統及上述改質劑暴露系統，以使其等進行如下處理：

(a) 對於基板，藉由供給上述原料，或是，藉由供給上述第1原料與上述第2原料，而於上述基板之表面上，形成包含上述部分構造X之至少一部分與源自上述部分構造Y之部分構造Z的第1膜的處理；及

(b) 藉由使形成於上述基板上之上述第1膜暴露於上述改質劑中，而使上述第1膜改質為包含上述部分構造X之至少一部分而上述部分構造Z之量較上述第1膜所含之上述部分構造Z之量更少的第2膜的處理。

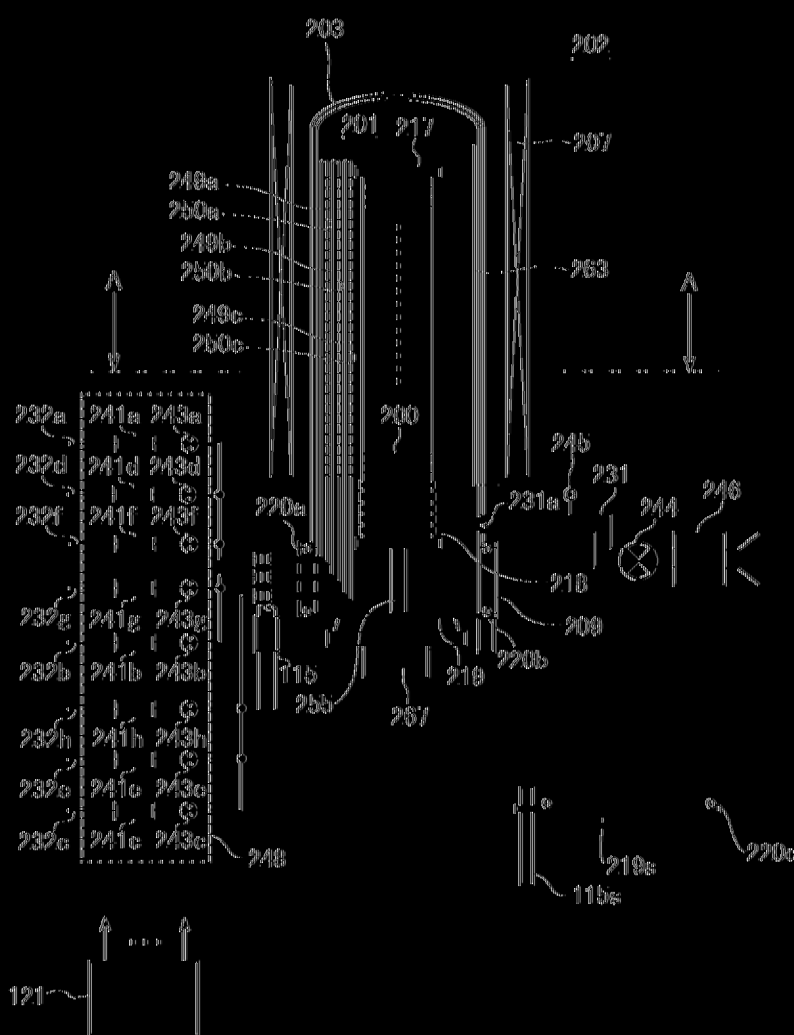
【請求項22】 一種藉由電腦使處理裝置執行程序之程式，上述程序係：

(a) 對於基板，藉由供給具有部分構造X與部分構造Y之原料，或是，藉由供給具有上述部分構造X之第1原料與具有上述部分構造Y之第2原

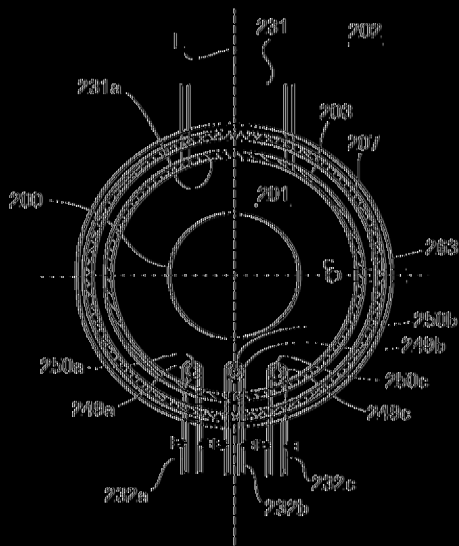
料，而於上述基板之表面上，形成包含上述部分構造X之至少一部分與源自上述部分構造Y之部分構造Z的第1膜的程序；及

(b) 藉由使形成於上述基板上之上述第1膜暴露於改質劑中，而使上述第1膜改質為包含上述部分構造X之至少一部分而上述部分構造Z之量較上述第1膜所含之上述部分構造Z之量更少的第2膜的程序。

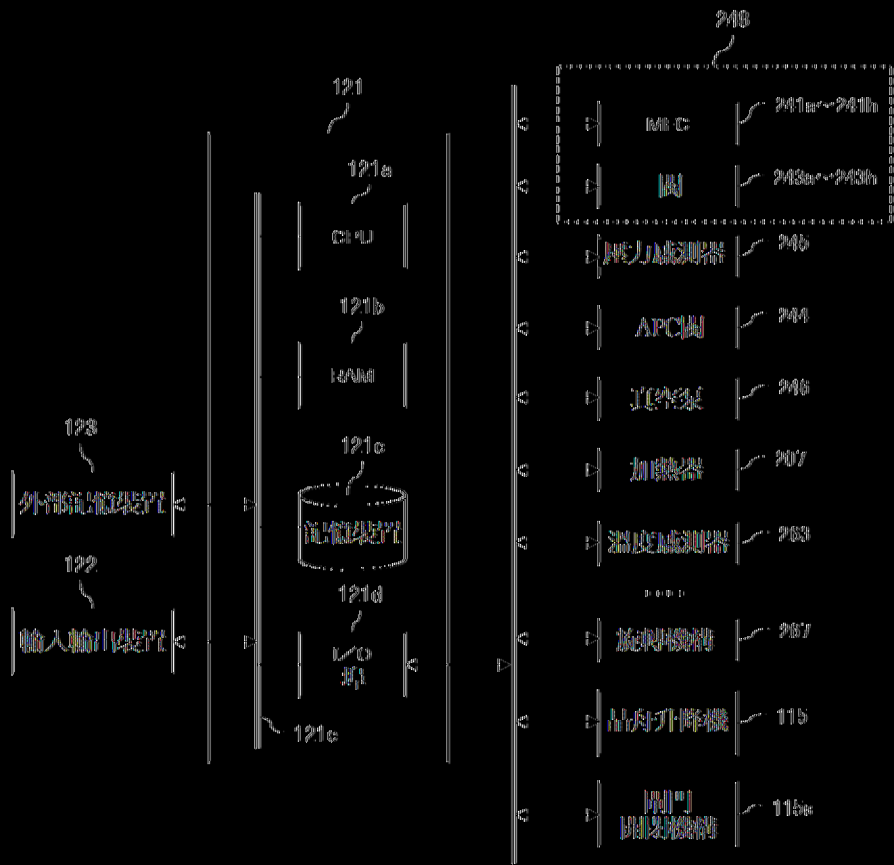
(發明圖式)



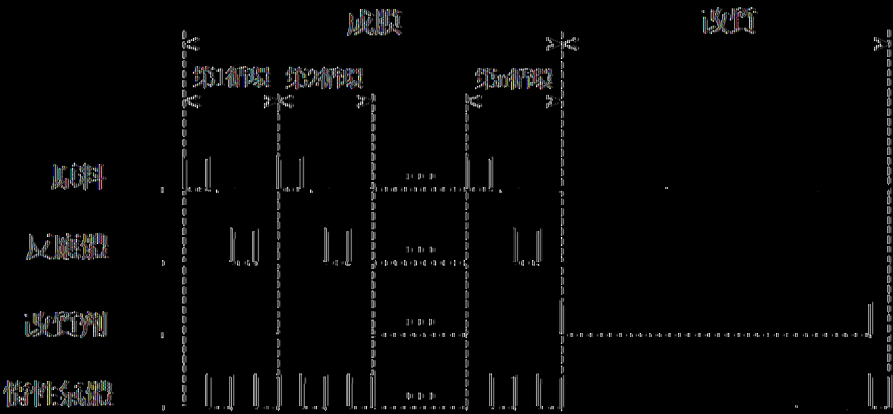
(圖1)



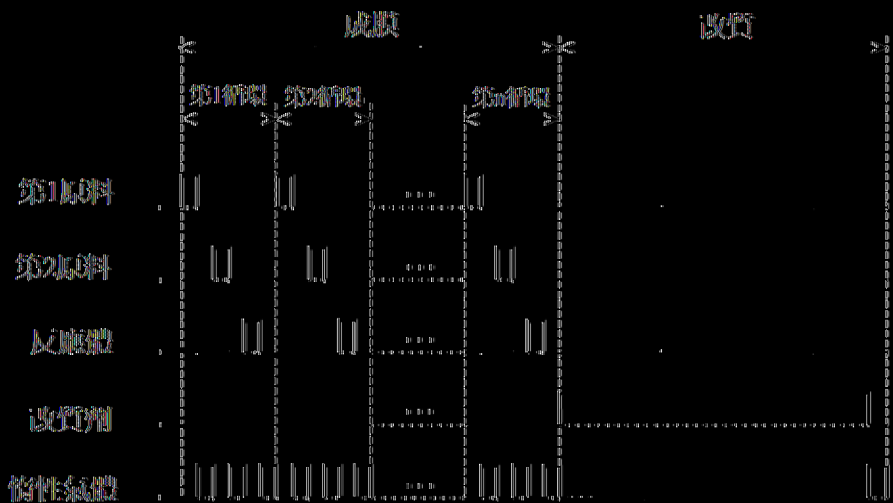
|(E4)|2|



(圖3)



|(14)|



|(15)|