



(10) 授权公告号 CN 113316836 B

(45) 授权公告日 2024. 04. 09

(21) 申请号 201980088596.6

(22) 申请日 2019.03.20

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113316836 A

(43) 申请公布日 2021.08.27

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.07.09

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2019/011772 2019.03.20

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/188801 JA 2020.09.24

(73) 专利权人 株式会社国际电气
地址 日本东京都

(72) 发明人 出贝求 中谷公彦 中川崇
早稻田崇之

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256

专利代理师 牛蔚然

(51) Int.Cl.
H01L 21/285 (2006.01)
C23C 16/02 (2006.01)
C23C 16/455 (2006.01)
H01L 21/31 (2006.01)

(56) 对比文件
JP 2017139451 A, 2017.08.10
JP H0922896 A, 1997.01.21
US 4902645 A, 1990.02.20
JP 2015195410 A, 2015.11.05
JP 2017201653 A, 2017.11.09
WO 2018088003 A1, 2018.05.17
JP 2015514160 A, 2015.05.18

审查员 陈子威

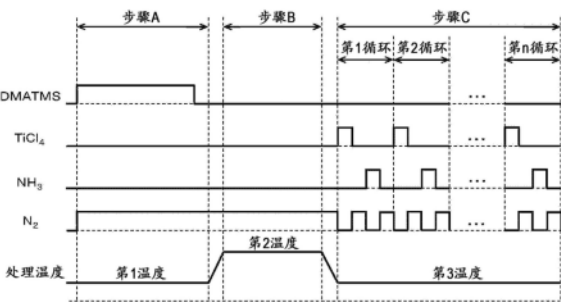
权利要求书2页 说明书15页 附图5页

(54) 发明名称

半导体器件的制造方法、衬底处理方法、衬底处理装置及记录介质

(57) 摘要

具有下述工序：(a) 在第1温度下，向表面露出有第1基底和第2基底的衬底供给吸附抑制剂，并使之吸附于第1基底及第2基底中的一者的基底的表面的工序；(b) 在比第1温度高的第2温度下，对一者的基底的表面吸附吸附抑制剂后的衬底进行热退火的工序；(c) 在比第2温度低的第3温度下，向热退火后的衬底供给成膜气体，从而在第1基底及第2基底中的与一者的基底不同的另一者的基底的表面上形成膜的工序。



1. 半导体器件的制造方法,其具有下述工序:

(a) 在第1温度下,向表面具有第1基底和第2基底的衬底供给吸附抑制剂、使该吸附抑制剂吸附于所述第1基底及所述第2基底中的一者的基底的表面的工序,其中,所述第1基底包含不含氧的含金属元素膜,所述第2基底包含不含氧的含半金属元素膜;

(b) 在比所述第1温度高的第2温度下,对使所述吸附抑制剂吸附于所述一者的基底的表面后的所述衬底进行退火的工序;和

(c) 在比所述第2温度低的第3温度下,向所述退火后的所述衬底供给成膜气体,从而在所述第1基底及所述第2基底中的与所述一者的基底不同的另一者的基底的表面上形成膜的工序。

2. 根据权利要求1所述的半导体器件的制造方法,其中,在(a)中,在抑制所述吸附抑制剂向所述另一者的基底的表面吸附的同时,使所述吸附抑制剂吸附于所述一者的基底的表面。

3. 根据权利要求1所述的半导体器件的制造方法,其中,在所述吸附抑制剂不发生气相分解的条件下进行(a)。

4. 根据权利要求1所述的半导体器件的制造方法,其中,(a)中的所述吸附抑制剂向所述一者的基底的表面吸附的吸附状态包含物理吸附。

5. 根据权利要求4所述的半导体器件的制造方法,其中,在(b)中,使所述吸附抑制剂向所述一者的基底的表面吸附的吸附状态转为化学吸附。

6. 根据权利要求1所述的半导体器件的制造方法,其中,在(b)中,使所述吸附抑制剂向所述一者的基底的表面吸附的吸附状态转变为比(a)中的所述吸附抑制剂向所述一者的基底的表面吸附的吸附状态稳定的吸附状态。

7. 根据权利要求1所述的半导体器件的制造方法,其中,在(c)中,不在所述一者的基底的表面上形成所述膜,而在所述另一者的基底的表面上形成所述膜。

8. 根据权利要求1所述的半导体器件的制造方法,其中,所述衬底在表面还具有第3基底,

在(a)中,使所述吸附抑制剂吸附于所述第3基底的表面。

9. 根据权利要求8所述的半导体器件的制造方法,其中,(a)中的所述吸附抑制剂向所述第3基底的表面吸附的吸附状态包含化学吸附。

10. 根据权利要求8所述的半导体器件的制造方法,其中,(a)中的所述吸附抑制剂向所述第3基底的表面吸附的吸附状态为比(a)中的所述吸附抑制剂向所述一者的基底的表面吸附的吸附状态稳定的吸附状态。

11. 根据权利要求8所述的半导体器件的制造方法,其中,在(c)中,不在所述一者的基底的表面上及所述第3基底的表面上形成所述膜,而在所述另一者的基底的表面上形成所述膜。

12. 根据权利要求8所述的半导体器件的制造方法,其中,所述第3基底包含含氧膜。

13. 根据权利要求8所述的半导体器件的制造方法,其中,所述第1基底包含导电性的含金属元素膜,所述第2基底包含氮化膜,所述第3基底包含氧化膜。

14. 根据权利要求8所述的半导体器件的制造方法,其中,所述第1基底包含含过渡金属膜,所述第2基底包含含有硅及氮的膜,所述第3基底包含含有硅及氧的膜。

15. 根据权利要求12所述的半导体器件的制造方法, 其中, 所述一者的基底为所述第2基底, 所述另一者的基底为所述第1基底。

16. 根据权利要求1所述的半导体器件的制造方法, 其中, 所述一者的基底为所述第2基底, 所述另一者的基底为所述第1基底。

17. 根据权利要求1~16中任一项所述的半导体器件的制造方法, 其中, 使(a)、(b)及(c)中的至少任一者在非等离子体的气氛下进行。

18. 衬底处理方法, 其具有下述工序:

(a) 在第1温度下, 向表面具有第1基底和第2基底的衬底供给吸附抑制剂、使该吸附抑制剂吸附于所述第1基底及所述第2基底中的一者的基底的表面的工序, 其中, 所述第1基底包含不含氧的含金属元素膜, 所述第2基底包含不含氧的含半金属元素膜;

(b) 在比所述第1温度高的第2温度下, 对使所述吸附抑制剂吸附于所述一者的基底的表面后的所述衬底进行退火的工序; 和

(c) 在比所述第2温度低的第3温度下, 向所述退火后的所述衬底供给成膜气体, 从而在所述第1基底及所述第2基底中的与所述一者的基底不同的另一者的基底的表面上形成膜的工序。

19. 衬底处理装置, 其具有:

吸附抑制剂供给系统, 其向衬底供给吸附抑制剂;

成膜气体供给系统, 其向衬底供给成膜气体;

加热器, 其对衬底进行加热; 和

控制部, 其构成为能够对所述吸附抑制剂供给系统、所述成膜气体供给系统及所述加热器进行控制, 以进行下述处理: (a) 在第1温度下, 向表面露出有第1基底和第2基底的衬底供给所述吸附抑制剂、使该吸附抑制剂吸附于所述第1基底及所述第2基底中的一者的基底的表面的处理, 其中, 所述第1基底包含不含氧的含金属元素膜, 所述第2基底包含不含氧的含半金属元素膜; (b) 在比所述第1温度高的第2温度下, 对使所述吸附抑制剂吸附于所述一者的基底的表面后的所述衬底进行退火的处理; 和 (c) 在比所述第2温度低的第3温度下, 向所述退火后的所述衬底供给所述成膜气体, 从而在所述第1基底及所述第2基底中的与所述一者的基底不同的另一者的基底的表面上形成膜的处理。

20. 计算机能够读取的记录介质, 其记录有通过计算机使衬底处理装置执行下述步骤的程序:

(a) 在第1温度下, 向表面具有第1基底和第2基底的衬底供给吸附抑制剂、使该吸附抑制剂吸附于所述第1基底及所述第2基底中的一者的基底的表面的步骤, 其中, 所述第1基底包含不含氧的含金属元素膜, 所述第2基底包含不含氧的含半金属元素膜;

(b) 在比所述第1温度高的第2温度下, 对所述吸附抑制剂吸附于所述一者的基底的表面后的所述衬底进行退火的步骤;

(c) 在比所述第2温度低的第3温度下, 向所述退火后的所述衬底供给成膜气体, 从而在所述第1基底及所述第2基底中的与所述一者的基底不同的另一者的基底的表面上形成膜的步骤。

半导体器件的制造方法、衬底处理方法、衬底处理装置及记录介质

技术领域

[0001] 本发明涉及半导体器件的制造方法、衬底处理方法、衬底处理装置及记录介质。

背景技术

[0002] 作为半导体器件的制造工序的一工序,存在进行选择性地地在衬底的表面露出的多种基底中的特定基底的表面上生长并形成膜的处理(以下,也将该处理称为选择生长或选择成膜)的情况(例如参见专利文献1)。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2013-243193号公报

发明内容

[0006] 发明要解决的课题

[0007] 本发明的目的在于提供能够简化半导体器件的制造工序的技术。

[0008] 用于解决课题的手段

[0009] 本发明的一方案提供进行下述工序的技术:

[0010] (a) 在第1温度下,向表面露出有第1基底和第2基底的衬底供给吸附抑制剂、使该吸附抑制剂吸附于所述第1基底及所述第2基底中的一者的基底的表面的工序;

[0011] (b) 在比所述第1温度高的第2温度下,对使所述吸附抑制剂吸附于所述一者的基底的表面后的所述衬底进行热退火的工序;和

[0012] (c) 在比所述第2温度低的第3温度下,向所述热退火后的所述衬底供给成膜气体,从而在所述第1基底及所述第2基底中的与所述一者的基底不同的另一者的基底的表面上形成膜的工序。

[0013] 发明的效果

[0014] 根据本发明,能够简化半导体器件的制造工序。

附图说明

[0015] 图1是本发明一方式中优选使用的衬底处理装置的纵型处理炉的概略构成图,是以纵剖视图示出处理炉202部分的图。

[0016] 图2是本发明一方式中优选使用的衬底处理装置的纵型处理炉的概略构成图,是以图1的A-A线剖视图示出处理炉202部分的图。

[0017] 图3是本发明一方式中优选使用的衬底处理装置的控制器的概略构成图,是以框图示出控制器的图。

[0018] 图4是示出本发明一方式的选择生长中的处理时序的图。

[0019] 图5的(a)是表面分别露出有包含钨膜的基底200a、包含硅氮化膜的基底200b及包

含硅氧化膜的基底200c的晶片200的表面处的截面局部放大图;图5的(b)是在第1温度下,选择性地使基底200b、200c的表面吸附抑制剂的晶片200的表面处的截面局部放大图;图5的(c)是在比第1温度高的第2温度下,对吸附抑制剂吸附于基底200b、200c的表面的晶片200进行热退火后的晶片200的表面处的截面局部放大图;图5的(d)在比第2温度低的第3温度下,选择性地在基底200a的表面上形成钛氮化膜后的晶片200的表面处的截面局部放大图。

[0020] 图6的(a)~图6的(d)分别是示出在露出于晶片表面的第1~第3基底的表面上形成的钛氮化膜的厚度的测定结果的图。

具体实施方式

[0021] <本发明的一个方式>

[0022] 以下,主要参照图1~图4说明本发明的一个方式。

[0023] (1) 衬底处理装置的构成

[0024] 如图1所示,处理炉202具有作为加热机构(温度调节部)的加热器207。加热器207为圆筒形状,通过支承于保持板而垂直安装。加热器207也作为利用热量使气体活化(激发)的活化机构(激发部)发挥功能。

[0025] 在加热器207的内侧,以与加热器207呈同心圆状地配置有反应管203。反应管203由例如石英(SiO_2)或碳化硅(SiC)等耐热性材料构成,形成为上端封闭而下端开口的圆筒形状。在反应管203的下方以与反应管203呈同心圆状地配置有歧管209。歧管209由例如不锈钢(SUS)等金属材料构成,形成为上端及下端开口的圆筒形状。歧管209的上端部构成为与反应管203的下端部卡合并支承反应管203。在歧管209与反应管203之间设有作为密封构件的O型圈220a。反应管203与加热器207同样地垂直安装。主要由反应管203和歧管209构成处理容器(反应容器)。在处理容器的筒中空部形成有处理室201。处理室201构成为能够收容作为衬底的晶片200。在该处理室201内进行针对晶片200的处理。

[0026] 在处理室201内,以分别贯通歧管209的侧壁的方式设有作为第1~第3供给部的喷嘴249a~249c。也将喷嘴249a~249c分别称为第1~第3喷嘴。喷嘴249a~249c由例如石英或 SiC 等耐热性材料构成。在喷嘴249a~249c上分别连接有气体供给管232a~232c。喷嘴249a~249c为各不相同的喷嘴,喷嘴249a、249c分别与喷嘴249b邻接设置。

[0027] 在气体供给管232a~232c上,从气流的上游侧起依次分别设有作为流量控制器(流量控制部)的质量流量控制器(MFC)241a~241c及作为开闭阀的阀243a~243c。在气体供给管232a~232c的与阀243a~243c相比的下游侧分别连接气体供给管232d~232f。在气体供给管232d~232f上,从气流的上游侧起依次分别设有MFC241d~241f及阀243d~243f。气体供给管232a~232f例如由SUS等金属材料构成。

[0028] 如图2所示,喷嘴249a~249c在反应管203的内壁与晶片200之间的俯视观察呈圆环状的空间中,从反应管203的内壁的下部到上部分别以朝向晶片200的排列方向上方竖立的方式设置。即,喷嘴249a~249c在供晶片200排列的晶片排列区域的侧方且水平包围晶片排列区域的区域中分别以沿着晶片排列区域的方式设置。在俯视观察时,喷嘴249b以夹着被搬入处理室201内的晶片200的中心而与后述的排气口231a在一条直线上相对的方式配置。喷嘴249a、249c以沿着反应管203的内壁(晶片200的外周部)从两侧将通过喷嘴249b和

排气口231a的中心的直线L夹入的方式配置。直线L也是通过喷嘴249b和晶片200的中心的直线。即,喷嘴249c也能够夹着直线L设置在喷嘴249a的相反侧。喷嘴249a、249c以直线L为对称轴线对称地配置。在喷嘴249a~249c的侧面分别设有供给气体的气体供给孔250a~250c。气体供给孔250a~250c分别以俯视观察时与排气口231a相对(面对)的方式开口,能够朝向晶片200供给气体。气体供给孔250a~250c在从反应管203的下部到上部的范围内设有多个。

[0029] 作为原料气体,从气体供给管232a经由MFC241a、阀243a、喷嘴249a向处理室201内供给包含作为构成在晶片200上形成的膜的主元素的钛(Ti)和卤族元素的气体、即,卤化钛气体。卤化钛气体作为成膜气体、即Ti源(原料气体、前体)发挥作用。卤族元素包含氯(Cl)、氟(F)、溴(Br)、碘(I)等。作为卤化钛气体,例如能够使用作为氯化钛气体的四氯化钛(TiCl_4)气体。

[0030] 作为吸附抑制剂(吸附阻碍剂),从气体供给管232b经由MFC241b、阀243b、喷嘴249b向处理室201内供给有机系硅烷化合物等有机系吸附抑制剂。作为有机系吸附抑制剂,例如,能够使用作为氨基硅烷化合物的二甲基氨基三甲基硅烷($(\text{CH}_3)_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ 、简称:DMATMS)气体。

[0031] 作为反应气体,从气体供给管232c经由MFC241c、阀243c、喷嘴249c向处理室201内供给作为含氮(N)气体的氮化氢系气体。氮化氢系气体作为成膜气体、即N源(氮化气体、氮化剂)发挥作用。作为氮化氢系气体,例如能够使用氨(NH_3)气体。

[0032] 作为非活性气体、例如,分别从气体供给管232d~232f经由MFC241d~241f、阀243d~243f、气体供给管232a~232c、喷嘴249a~249c向处理室201内供给氮(N_2)气体。 N_2 气体作为吹扫气体、载气、稀释气体等发挥作用。

[0033] 主要由气体供给管232a、232c、MFC241a、241c、阀243a、243c构成成膜气体供给系统(原料气体供给系统、反应气体供给系统)。主要由气体供给管232b、MFC241b、阀243b构成吸附抑制剂供给系统。主要由气体供给管232d~232f、MFC241d~241f、阀243d~243f构成非活性气体供给系统。

[0034] 上述各种供给系统中的任一者或全部的供给系统也可以采用由阀243a~243f、MFC241a~241f等集成而成的集成型供给系统248构成。集成型供给系统248构成为,与各气体供给管232a~232f连接,通过后述的控制器121各种气体向控制气体供给管232a~232f内的供给动作、即,阀243a~243f的开闭动作、由MFC241a~241f进行的流量调节动作等。集成型供给系统248采用一体型或分体型的集成单元构成,构成为能够以集成单元单位相对于气体供给管232a~232f等进行装拆,能够以集成单元单位进行集成型供给系统248的维护、更换、增设等。

[0035] 在反应管203的侧壁下方设有对处理室201内的气氛进行排气的排气口231a。如图2所示,排气口231a在俯视观察时设置在夹着晶片200与喷嘴249a~249c(气体供给孔250a~250c)相对(面对)的位置。排气口231a也可以从反应管203的侧壁的下部到上部、即,沿着晶片排列区域设置。在排气口231a连接有排气管231。在排气管231上经由对处理室201内的压力进行检测的作为压力检测器(压力检测部)的压力传感器245及作为压力调节器(压力调节部)的APC(Auto Pressure Controller:自动控制器)阀244连接有作为真空排气装置的真空泵246。APC阀244构成为,通过在使真空泵246工作的状态下使阀开闭,从而能够进行

处理室201内的真空排气及真空排气停止,此外,通过在使真空泵246工作的状态下,基于由压力传感器245检测到的压力信息来调节阀开度,从而能够对处理室201内的压力进行调节。主要由排气管231、APC阀244、压力传感器245构成排气系统。也可以考虑将真空泵246包含在排气系统中。

[0036] 在歧管209的下方,设有能够气密地封堵的歧管209的下端开口的作为炉口盖体的密封盖219。密封盖219由例如SUS等金属材料构成,并形成圆盘状。在密封盖219的上表面设有与歧管209的下端抵接的作为密封构件的O型圈220b。在密封盖219的下方设有使后述的晶舟217旋转的旋转机构267。旋转机构267的旋转轴255以贯通密封盖219的方式与晶舟217连接。旋转机构267构成为,通过使晶舟217旋转而使晶片200旋转。密封盖219构成为,通过设置在反应管203的外部的作为升降机构的晶舟升降机115而在垂直方向上升降。晶舟升降机115构成为搬送装置(搬送机构),其通过使密封盖219升降而将晶片200向处理室201内外搬入及搬出(搬送)。在歧管209的下方设有作为炉口盖体的闸板219s,其能够在使密封盖219下降并将晶舟217从处理室201内搬出的状态下,气密地封堵歧管209的下端开口。闸板219s由例如SUS等金属材料构成,并形成圆盘状。在闸板219s的上表面设有与歧管209的下端抵接的作为密封构件的O型圈220c。闸板219s的开闭动作(升降动作、转动动作等)由闸板开闭机构115s控制。

[0037] 作为衬底支承件的晶舟217构成为,将多张例如25~200张晶片200以水平姿态且使中心相互对齐的状态在垂直方向上排列并分多段支承、即,隔开间隔排列。晶舟217由例如石英、SiC等耐热性材料构成。在晶舟217的下部分多段支承有由例如石英、SiC等耐热性材料构成的隔热板218。

[0038] 在反应管203内设有作为温度检测器的温度传感器263。通过基于使用温度传感器263检测到的温度信息对向加热器207的通电状况进行调节,从而处理室201内的温度成为期望的温度分布。温度传感器263沿着反应管203的内壁设置。

[0039] 如图3所示,作为控制部(控制机构)的控制器121采用包括CPU(Central Processing Unit:中央处理器单元)121a、RAM(Random Access Memory:随机存取存储器)121b、存储装置121c、I/O端口121d的计算机构成。RAM121b、存储装置121c、I/O端口121d构成为能够经由内部总线121e、与CPU121a进行数据交换。在控制器121上连接有例如采用触摸面板等构成的输入输出装置122。

[0040] 存储装置121c由例如闪存、HDD(Hard Disk Drive:硬盘驱动器)等构成。在存储装置121c内,以能够读取的方式保存有对衬底处理装置的动作进行控制的控制程序、记载有后述的衬底处理的步骤、条件等的工艺制程等。工艺制程是将后述的衬底处理中的各步骤以能够使控制器121执行并获得预定的结果的方式组合而成的,作为程序发挥功能。以下,也将工艺制程、控制程序等简单地统称为程序。另外,也将工艺制程简称为制程。本说明书中使用程序这一词语的情况存在仅包含制程的情况、仅包含控制程序的情况或包含制程和控制程序这二者的情况。RAM121b构成为暂时保持由CPU121a读取的程序、数据等的存储器区域(工作区域)。

[0041] I/O端口121d与上述的MFC241a~241f、阀243a~243f、压力传感器245、APC阀244、真空泵246、温度传感器263、加热器207、旋转机构267、晶舟升降机115、闸板开闭机构115s等连接。

[0042] CPU121a构成为从存储装置121c读取控制程序并执行,并且,对应于从输入输出装置122的操作命令的输入等从存储装置121c读取制程。CPU121a构成为,按照所读取的制程的内容,对由MFC241a~241f进行的各种气体的流量调节动作、阀243a~243f的开闭动作、APC阀244的开闭动作及基于压力传感器245并由APC阀244进行的压力调节动作、真空泵246的起动及停止、基于温度传感器263的加热器207的温度调节动作、由旋转机构267进行的晶舟217的旋转及旋转速度调节动作、由晶舟升降机115进行的晶舟217的升降动作、由闸板开闭机构115s进行的闸板219s的开闭动作等进行控制。

[0043] 控制器121能够通过将在外部存储装置123中保存的上述程序安装于计算机而构成。外部存储装置123例如包含HDD等磁盘、CD等光盘、MO等光磁盘、USB存储器等半导体存储器等。存储装置121c、外部存储装置123采用计算机能够读取的记录介质构成。以下,也将上述部件简单地统称为记录介质。本说明书中使用记录介质这一词语的情况存在仅包含存储装置121c的情况、仅包含外部存储装置123的情况或包含存储装置121c和外部存储装置123这二者的情况。需要说明的是,程序向计算机的提供也可以不使用外部存储装置123而使用互联网、专用线路等通信机构进行。

[0044] (2) 衬底处理工序

[0045] 主要使用图4、图5的(a)~图5的(d)说明下述选择生长(选择成膜)的处理时序例:使用上述衬底处理装置,作为半导体器件的制造工序的一工序,选择性地在作为衬底的晶片200的表面露出的多种基底中的特定基底的表面上生长并形成膜。在以下的说明中,构成衬底处理装置的各部分的动作由控制器121控制。

[0046] 在图4所示的成膜时序中,进行下述步骤:

[0047] 步骤A,其中,在第1温度下,作为吸附抑制剂,向表面露出有包含钨膜(W膜)的第1基底(基底200a)和包含硅氮化膜(SiN膜)的第2基底(基底200b)的晶片200供给DMATMS气体,并使之吸附于基底200a及基底200b中的一者的基底(此处为基底200b)的表面;

[0048] 步骤B,其中,在比第1温度高的第2温度下,对使DMATMS吸附于基底200b的表面后的晶片200进行热退火;和

[0049] 步骤C,其在比第2温度低的第3温度下,通过作为成膜气体向热退火后的晶片200供给 TiCl_4 气体及 NH_3 气体,从而作为膜而在基底200a及基底200b中的与上述一者的基底不同的另一者的基底(此处为基底200a)的表面上形成作为包含Ti及N的膜的钛氮化膜(TiN膜)。

[0050] 需要说明的是,图4示出在步骤C中将非同时进行向晶片200供给 TiCl_4 气体的步骤C1和向晶片200供给 NH_3 气体的步骤C2的循环进行规定次数(n次、n为1以上的整数)的情况。另外,图5的(a)~图5的(d)示出下述情况:除了基底200a、200b以外,在晶片200的表面还露出有包含硅氧化膜(SiO 膜)的第3基底(基底200c),在步骤A中,还使DMATMS吸附于基底200c的表面,在步骤B中,对基底200b、200c的表面吸附有DMATMS的晶片200进行热退火,在步骤C中,选择性地在基底200a的表面上形成TiN膜,而不在基底200b、200c的表面上形成TiN膜。

[0051] 在本说明书中,方便起见,也存在将图4所示的成膜时序如下示出的情况。在以下的变形例等的说明中也使用相同的表述。

[0052] $\text{DMATMS} \rightarrow \text{ANL} \rightarrow (\text{TiCl}_4 \rightarrow \text{NH}_3) \times n \Rightarrow \text{TiN}$

[0053] 本说明书中使用“晶片”使用这一词语的情况存在表示晶片本身的情况、表示晶片

与在其表面形成的规定的层、膜的层叠体的情况。本说明书中使用“晶片的表面”这一词语的情况存在表示晶片本身的表面的情况、表示在晶片上形成的规定的层等的表面的情况。在本说明书中记载为“在晶片上形成规定的层”的情况存在表示在晶片本身的表面上直接形成规定的层的情况、表示在形成于晶片上的层等之上形成规定的层的情况。本说明书中使用“衬底”使用这一词语的情况也与使用“晶片”这一词语的情况含义相同。

[0054] (晶片填充及晶舟装载)

[0055] 在将多张晶片200向晶舟217装填(晶片填充)后,通过闸板开闭机构115s使闸板219s移动,并使歧管209的下端开口开放(闸板打开)。之后,如图1所示,支承有多张晶片200的晶舟217被晶舟升降机115提起并向处理室201内搬入(晶舟装载)。在该状态下,密封盖219成为借助O型圈220b使歧管209的下端密封的状态。

[0056] 如图5的(a)所示,晶片200的表面成为预先有多种基底露出的状态,此处作为一例,多种基底为包含作为不含O的含金属元素膜(非氧化膜)的W膜(作为含过渡金属膜)的基底200a、包含作为不含O的含半金属元素膜(非氧化膜)的SiN膜(作为氮化膜)的基底200b、和包含作为含O膜(氧化膜)的SiO膜(作为含有O的含半金属元素膜)的基底200c。需要说明的是,晶片200的表面事先实施了使用氟化氢(HF)水溶液的清洗处理,成为在晶片200的表面露出的各基底的表面形成的自然氧化膜被除去了的状态。基底200c在全域(整个面)范围内具有由羟基(OH)封端的表面。基底200a、200b具有许多区域未被OH封端的表面、即,具有一部分的区域被OH封端的表面。需要说明的是,基底200a的表面中的OH封端率存在小于基底200b的表面中的OH封端率的倾向。构成基底200a的W膜为具有导电性的膜,构成基底200b的SiN膜、构成基底200c的SiO膜均为不具有导电性的膜、即,具有绝缘性的膜。

[0057] (压力调节及温度调节)

[0058] 通过真空泵246进行真空排气(减压排气),以使得处理室201内、即,晶片200所在的空间成为期望的压力(真空度)。此时,处理室201内的压力由压力传感器245测定,并基于该测定到的压力信息对APC阀244进行反馈控制。另外,通过加热器207进行加热,以使得处理室201内的晶片200成为期望的处理温度。此时,基于温度传感器263检测到的温度信息对加热器207的通电状况进行反馈控制,以使得处理室201内成为期望的温度分布。另外,通过旋转机构267使晶片200开始旋转。处理室201内的排气、晶片200的加热及旋转均至少在直到针对晶片200的处理结束为止的期间持续进行。

[0059] (选择生长)

[0060] 之后,依次执行以下的步骤A~C。

[0061] [步骤A]

[0062] 在该步骤中,在第1温度下,向处理室201内的晶片200、即,表面分别露出有基底200a~200c的晶片200供给DMATMS气体。

[0063] 具体来说,将阀243b打开,使DMATMS气体流向气体供给管232b内。DMATMS气体由MFC241b进行流量调节,经由喷嘴249b向处理室201内供给,并从排气口231a排气。此时,向晶片200供给DMATMS气体(DMATMS气体供给)。此时,也可以将阀243d、243f打开,经由各喷嘴249a、249c向处理室201内供给N₂气体。也可以不实施N₂气体的供给。

[0064] 本步骤中的处理条件能够例示如下:

[0065] DMATMS气体供给流量:50~1000sccm、优选50~500sccm

[0066] DMATMS气体供给时间:1~60分钟、优选10~30分钟

[0067] N_2 气体供给流量(每个气体供给管):0~10000sccm

[0068] 处理温度(第1温度):50~300℃、优选80~200℃

[0069] 处理压力:10~1000Pa、优选100~500Pa。

[0070] 此处说明的条件为DMATMS气体在处理室201内不发生气相分解(热分解)的条件。

[0071] 需要说明的是,本说明书中的“50~300℃”这样的数值范围的表述表示下限值及上限值包含在其范围内。由此,例如,“50~300℃”表示“50℃以上、300℃以下”。其他数值范围也相同。

[0072] 通过在上述条件下向晶片200供给DMATMS气体,从而如图5的(b)所示,能够在抑制DMATMS向基底200a的表面吸附的同时,选择性地(优先)使DMATMS吸附于基底200b、200c的表面。此时,也存在在基底200a的表面的一部分吸附DMATMS的情况,但其吸附量少,基底200b、200c的表面的DMATMS的吸附量占绝大多数。需要说明的是,就对DMATMS向基底200b、200c的表面吸附的吸附量进行比较而言,存在DMATMS向基底200c的表面吸附的吸附量比DMATMS向基底200b的表面吸附的吸附量多的倾向。

[0073] 之所以变得能够实现这样的选择性吸附,是因为将本步骤中的处理条件设为DMATMS气体在处理室201内不发生气相分解的条件。另外,是由于基底200c的表面在全域范围内被OH封端,而基底200a、200b的表面的许多区域未被OH封端(表面的一部分的区域被OH封端)。另外,是由于基底200a的表面中的OH封端率存在小于基底200b的表面中的OH封端率的倾向。另外,是由于构成基底200a的W膜为具有导电性的膜,而构成基底200b的SiN膜及构成基底200c的SiO膜均为不具有导电性的膜(具有绝缘性的膜)。

[0074] 具体来说,虽然存在在基底200a的表面极少量地物理吸附有DMATMS的情况,但该吸附状态与后述的基底200b的表面中的物理吸附不同,为非常不成为稳定的物理吸附。其结果,在基底200a的表面完全未吸附DMATMS,或即使吸附其吸附量也极少,且该吸附成为在极短时间内得到解除的暂时现象。推定DMATMS在基底200a的表面中的吸附状态之所以非常不稳定,是由于构成基底200a的W膜具有导电性而使得基底200a的表面中的DMATMS的吸附状态成为不伴有带电的物理吸附。

[0075] 另外,在基底200b的表面中,DMATMS主要发生物理吸附。该吸附状态与基底200a的表面中的DMATMS的物理吸附相比成为稳定的物理吸附。基底200b的表面中的DMATMS的吸附状态之所以比基底200a的表面中的DMATMS的吸附状态稳定,推定是由于构成基底200b的SiN膜不具有导电性(具有绝缘性),而基底200b的表面中的DMATMS的吸附状态成为伴有微弱的带电的物理吸附。需要说明的是,在步骤A结束的时刻、即,后述的步骤B实施前的时刻,基底200b的表面中的DMATMS的吸附状态成为比后述的基底200c的表面中的DMATMS的化学吸附不稳定的吸附。需要说明的是,在基底200b的表面上,主要进行DMATMS的物理吸附,但也存在局部的DMATMS的化学吸附。但是,即使是这种情况,其化学吸附量也远远少于后述的基底200c的表面中的DMATMS的化学吸附量。

[0076] 另外,在基底200c的表面,主要发生DMATMS的化学吸附。具体来说,在基底200c的表面的全域范围形成的OH封端与DMATMS反应,结果,DMATMS中包含的Si化学吸附于基底200c的表面。基底200c的表面中的DMATMS的吸附状态成为比上述的基底200b的表面中的DMATMS的物理吸附稳定的吸附。需要说明的是,在DMATMS中包含的Si化学吸附于基底200c

的表面时,与DMATMS中包含的Si键合的配体的大部分维持键合,而配体的一部分脱离。在本说明书中,方便起见,也将像这样化学吸附时配体的一部分脱离的DMATMS称为DMATMS。

[0077] 需要说明的是,若第1温度低于50℃,则不仅是基底200a的表面,基底200b、200c的表面上也变得难以吸附DMATMS。通过使第1温度为50℃以上的温度,从而能够使DMATMS吸附在基底200b、200c的表面上。通过使第1温度为80℃以上的温度,从而能够促进DMATMS向基底200b、200c的表面的吸附。

[0078] 另外,若第1温度超过300℃,则赋予反应系统的热能超过用于使DMATMS化学吸附于表面的活化能,存在不仅是在基底200b、200c的表面,在基底200a的表面上也吸附有DMATMS的情况。另外,若第1温度超过300℃,则存在DMATMS气相分解的情况,存在在基底200a、200b、200c各自的表面上多重堆积有DMATMS的构成成分、构成元素(Si、氨基、甲基、构成这些基团的N、C、H等元素)的情况。通过使第1温度为300℃以下的温度,从而能够抑制DMATMS向基底200a的表面的吸附、DMATMS的构成成分、构成元素向基底200a的表面的多重堆积,能够适当地进行DMATMS向基底200b、200c的表面的选择性吸附。通过使第1温度为200℃以下的温度,从而能够可靠地抑制DMATMS向基底200a的表面的吸附、DMATMS的构成成分、构成元素向基底200a的表面的多重堆积,能够更加适当地进行DMATMS向基底200b、200c的表面的选择性吸附。

[0079] 若在上述条件下使DMATMS气体的供给持续规定时间,则DMATMS向基底200b、200c的表面的吸附饱和。即,DMATMS向基底200b、200c的表面的吸附存在自限性。结果,基底200b、200c的表面上吸附的DMATMS的量在基底200b、200c的表面的全域范围内成为大致均匀的量。

[0080] 在选择性地使DMATMS吸附于基底200b、200c的表面后,将阀243a关闭,使DMATMS向处理室201内的供给停止。并且,将残留在处理室201内的气体等从处理室201内排除。此时,将阀243d~243f打开,经由喷嘴249a~249c向处理室201内供给N₂气体。从喷嘴249a~249c供给的N₂气体作为吹扫气体起作用,由此,处理室201内被吹扫(purge)。

[0081] 作为吸附抑制剂,除了DMATMS气体以外,例如能够使用以下述通式[1]表示的氨基硅烷化合物。



[0083] 在式[1]中,A表示氢原子、甲基、乙基、丙基、丁基等烷基、或甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等烷氧基。烷基不仅可以是直链状烷基,也可以是异丙基、异丁基、仲丁基、叔丁基等分支状烷基。烷氧基不仅可以是直链状烷氧基,也可以是异丙氧基、异丁氧基等分支状烷氧基。B表示氢原子或甲基、乙基、丙基、丁基等烷基。烷基不仅可以是直链状烷基,也可以是异丙基、异丁基、仲丁基、叔丁基等分支状烷基。多个A既可以相同也可以不同,2个B既可以相同也可以不同。x为1~3的整数。

[0084] 作为非活性气体,除了N₂气体以外,能够使用Ar气体、He气体、Ne气体、Xe气体等稀有气体。这一点在后述的各步骤中也相同。

[0085] [步骤B]

[0086] 在该步骤中,对加热器207的输出进行调节,以在比第1温度高的第2温度下,对使DMATMS吸附于基底200b、200c的表面后的晶片200进行热退火。该步骤可以在将阀243d~243f打开而向处理室201内供给N₂气体的状态下进行,另外,也可以在将阀243d~243f关闭

而使向处理室201的 N_2 气体的供给停止的状态下进行。

[0087] 本步骤中的处理条件能够例示如下：

[0088] N_2 气体供给流量(每个气体供给管)：0～1000sccm、优选50～500sccm

[0089] 处理温度(第2温度)：400～600℃、优选450～550℃

[0090] 处理压力：1～1000Pa、优选100～500Pa

[0091] 处理时间：1分～12小时，优选1～5小时。

[0092] 通过在上述条件下对晶片200进行热退火，从而能够使物理吸附于基底200b的表面的DMATMS的吸附状态从物理吸附转为(转变为)化学吸附。由此，如图5的(c)所示，能够使DMATMS向基底200b的表面吸附的吸附状态变为比步骤A中的DMATMS向基底200b的表面吸附的吸附状态稳定的吸附状态。像这样，对于基底200b的表面而言，通过进行步骤A、B，即、经由2个阶段的处理而被改性。需要说明的是，在基底200b的表面局部地化学吸附有DMATMS的情况下，即使实施本步骤，其化学吸附成分的吸附状态也维持化学吸附的状态、即，维持稳定的吸附状态。另外，即使实施本步骤，DMATMS向基底200c的表面的吸附状态也维持化学吸附的状态、即，维持稳定的吸附状态。即，对于基底200c的表面的改性而言，通过进行步骤A、即通过1个阶段的处理而基本完成。另外，即使实施本步骤，基底200a的表面也维持未吸附DMATMS的状态、即，维持未被改性的状态。

[0093] 需要说明的是，若第2温度低于400℃，则基底200b的表面的改性变得不充分，在后述的步骤C中，存在DMATMS从基底200b的表面脱离的情况。通过使第2温度为400℃以上的温度，从而能够充分地进行基底200b的表面的改性，在后述的步骤C中，能够抑制DMATMS从基底200b的表面脱离。通过使第2温度为450℃以上的温度，从而能够可靠地使基底200b的表面改性，能够可靠地抑制步骤C中的DMATMS从基底200b的表面脱离。

[0094] 另外，若第2温度超过600℃，则存在吸附于基底200b、200c的表面的DMATMS分解，与DMATMS中包含的Si键合的配体大量脱离的情况。若与DMATMS中包含的Si键合的配体大量脱离，则在后述的步骤C中，存在变得无法获得基底200b、200c的表面的成膜阻碍效果的情况。通过使第2温度为600℃以下的温度，从而能够抑制由吸附于基底200b、200c的表面的DMATMS的分解引起的配体脱离。通过使第2温度为550℃以下的温度，从而能够可靠地抑制由吸附于基底200b、200c的表面的DMATMS的分解引起的配体脱离。

[0095] 在基底200b的表面的改性完成后，对加热器207的输出进行调节，使处理室201内的温度降为比第2温度低的第3温度。此时，通过与步骤A中的吹扫相同的处理步骤将残留在处理室201内的气体等从处理室201内排除(吹扫)。

[0096] [步骤C]

[0097] 在该步骤中，依次执行步骤C1、C2。

[0098] (步骤C1)

[0099] 在该步骤中，向处理室201内的晶片200、即，热退火后的晶片200供给 $TiCl_4$ 气体。

[0100] 具体来说，将阀243a打开，使 $TiCl_4$ 气体流向气体供给管232a内。 $TiCl_4$ 气体由MFC241a进行流量调节，经由喷嘴249a向处理室201内供给，并从排气口231a排气。此时，向晶片200供给 $TiCl_4$ 气体($TiCl_4$ 气体供给)。此时，也可以将阀243e、243f打开，经由各喷嘴249b、249c向处理室201内供给 N_2 气体。

[0101] 本步骤中的处理条件能够例示如下：

- [0102] TiCl_4 气体供给流量: $1 \sim 1000\text{sccm}$ 、优选 $10 \sim 500\text{sccm}$
- [0103] TiCl_4 气体供给时间: $1 \sim 60$ 秒、优选 $2 \sim 10$ 秒
- [0104] 处理温度 (第3温度): $50 \sim 250^\circ\text{C}$ 、优选 $150 \sim 200^\circ\text{C}$
- [0105] 处理压力: $1 \sim 500\text{Pa}$ 、优选 $10 \sim 100\text{Pa}$ 。
- [0106] 其他处理条件与步骤A中的处理条件相同。
- [0107] 通过在上述条件下向晶片200供给 TiCl_4 气体,从而在基底200a ~ 200c中的未吸附DMATMS的基底200a的表面上形成包含Cl的含Ti层。包含Cl的含Ti层通过向基底200a的表面的 TiCl_4 的化学吸附、物理吸附、 TiCl_4 的一部分分解得到的物质 (TiCl_x) 的化学吸附、由 TiCl_4 的热分解引起的Ti的堆积等而形成。包含Cl的含Ti层既可以是 TiCl_4 、 TiCl_x 的吸附层 (物理吸附层、化学吸附层),也可以是包含Cl的Ti的堆叠层。在本说明书中,也将包含Cl的含Ti层简称为含Ti层。
- [0108] 在本步骤中,能够在抑制基底200b、200c的表面的含Ti层的形成的同时,选择性地在基底200a的表面上形成含Ti层。需要说明的是,在由于某种原因而使得DMATMS向基底200b、200c的表面的的吸附变得不充分等情况下,也存在在基底200b、200c的表面上极少量地形成含Ti层的情况,但即使是该情况,在基底200b、200c的表面上形成的含Ti层的厚度也远比在基底200a的表面上形成的含Ti层的厚度薄。之所以能够实现这样的含Ti层的选择性形成,是由于在基底200b、200c的表面存在的DMATMS作为阻碍含Ti层在基底200b、200c的表面的形成 (Ti的吸附) 的原因、即,作为抑制剂 (inhibitor) 发挥作用。在基底200b、200c的表面中,通过DMATMS所起的上述作用,从而能够延长直到发生成膜反应的时间、即诱导时间 (incubation time),结果,能够选择性地在晶片200的在表面露出的基底200a ~ 200c中的基底200a的表面上形成含Ti层。需要说明的是,化学吸附于基底200b、200c的表面的DMATMS在实施本步骤时也能够稳定地被维持而不脱离。
- [0109] 在基底200a的表面上形成含Ti层后,将阀243a关闭,使向处理室201内的 TiCl_4 气体的供给停止。然后,通过与步骤A中的吹扫相同的处理步骤,将残留在处理室201内的气体等从处理室201内排除 (吹扫)。
- [0110] 作为原料气体 (成膜气体),除了 TiCl_4 气体这样的钛氯系气体以外,能够使用四溴化钛 (TiBr_4) 气体等钛溴系气体、四碘化钛 (TiI_4) 气体等钛碘系气体。
- [0111] (步骤C2)
- [0112] 在该步骤中,向处理室201内的晶片200、即,在基底200a上形成的含Ti层供给 NH_3 气体。
- [0113] 具体来说,将阀243c打开,使 NH_3 气体流向气体供给管232c内。 NH_3 气体通过MFC241c进行流量调节,经由喷嘴249c向处理室201内供给,并从排气口231a排气。此时,向晶片200供给 NH_3 气体 (NH_3 气体供给)。此时,也可以将阀243d、243e打开,分别经由喷嘴249a、249b向处理室201内供给 N_2 气体。
- [0114] 本步骤中的处理条件能够例示如下:
- [0115] NH_3 气体供给流量: $100 \sim 2000\text{sccm}$ 、 $500 \sim 1000\text{sccm}$
- [0116] NH_3 气体供给时间: $10 \sim 200$ 秒、优选 $20 \sim 120$ 秒
- [0117] 处理压力: $1 \sim 1000\text{Pa}$ 、优选 $50 \sim 500\text{Pa}$ 。
- [0118] 其他处理条件步骤C1中的处理条件相同。

[0119] 通过在上述条件下向晶片200供给 NH_3 气体,从而在基底200a的表面上形成的含Ti层的至少一部分被氮化(改性)。通过使得含Ti层改性,从而在基底200a的表面上形成包含Ti及N的层、即钛氮化层(TiN层)。在形成TiN层时,含Ti层中包含的C1等杂质在由 NH_3 气体进行的含Ti层的改性反应的过程中构成至少包含C1的气体状物质,并被从处理室201内排出。由此,TiN层成为与在步骤C1中形成的含Ti层相比而C1等杂质少的层。需要说明的是,基底200b、200c的表面存在的DMATMS在实施本步骤时也被维持而不脱离。即,基底200b、200c的表面未被改性(NH封端),稳定地维持吸附有DMATMS的状态。

[0120] 在基底200a的表面上形成TiN层后,将阀243c关闭,使向处理室201内的 NH_3 气体的供给停止。然后,通过与步骤A中的吹扫相同的处理步骤,将残留在处理室201内的气体等从处理室201内排除(吹扫)。

[0121] 作为反应气体(成膜气体),除了 NH_3 气体以外,例如能够使用二氮烯(N_2H_2)气体、肼(N_2H_4)气体、 N_3H_8 气体等氮化氢系气体。

[0122] (规定次数实施)

[0123] 通过将非同时、即不同步地进行上述的步骤C1、C2的循环进行规定次数(n次、n为1以上的整数),从而如图5的(d)所示,能够选择性地在晶片200的在表面露出的基底200a~200c中的基底200a的表面上形成TiN膜。优选上述循环重复进行多次。即,优选使每1循环中形成的TiN层的厚度比期望的膜厚薄,并将上述循环重复进行多次,直到通过使TiN层层叠而形成的膜的膜厚成为期望的膜厚。

[0124] 需要说明的是,在实施步骤C1、C2时,由于被吸附于基底200b、200c的表面的DMATMS被维持而不脱离,因此未在基底200b、200c的表面形成TiN膜。需要说明的是,在由于某种原因而使得DMATMS向基底200b、200c的表面的吸附变得不充分等的情况下,也存在基底200b、200c的表面上极少量地形成TiN膜的情况,但即使在这些情况下,在基底200b、200c的表面上形成的TiN膜的厚度也远比在基底200a的表面上形成的TiN膜的厚度薄。在本说明书中,在基底200a~200c中“选择性地在基底200a的表面上形成TiN膜”不仅包含在基底200b、200c的表面上完全未形成TiN膜的情况,如上所述,也包含在基底200b、200c的表面上形成极薄的TiN膜的情况。

[0125] (后吹扫及大气压恢复)

[0126] 在TiN膜向基底200a的表面的选择性形成完成后,分别从喷嘴249a~249c向处理室201内供给作为吹扫气体的 N_2 气体,并从排气口231a排气。由此,处理室201内被吹扫,残留在处理室201内的气体、反应副产物等被从处理室201内除去(后吹扫)。之后,处理室201内的气氛被置换为非活性气体(非活性气体置换),处理室201内的压力恢复为常压(大气压恢复)。

[0127] (晶舟卸载及晶片取出)

[0128] 在处理室201内的压力恢复为常压后,通过晶舟升降机115使密封盖219下降,歧管209的下端开口。并且,处理完的晶片200以支承于晶舟217的状态被从歧管209的下端向反应管203的外部搬出(晶舟卸载)。在晶舟卸载后,使闸板219s移动,歧管209的下端开口借助O型圈220c被闸板219s密封(闸板关闭)。处理完的晶片200在被搬出到反应管203的外部后被从晶舟217取出(晶片取出)。

[0129] (3) 本方式的效果

[0130] 根据本方式,能够获得以下所示的1个或多个效果。

[0131] (a) 通过进行步骤A~C,从而能够选择性地在露出于晶片200的表面的基底200a~200c中的基底200a的表面上形成TiN膜。由此,在例如制备半导体器件时,能够省略包含光刻法的图案化处理等,简化以上工序。作为结果,能够提高半导体器件的生产率、降低制造成本。

[0132] (b) 在步骤A中,能够使DMATMS吸附于基底200b、200c的表面,使基底200c的表面中的DMATMS的吸附状态成为稳定的化学吸附。另外,通过在进行步骤A后进行步骤B,从而能够使基底200b的表面中的DMATMS的吸附状态从不稳定的物理吸附转为稳定的化学吸附状态。由此,根据本方式,能够使用1种吸附抑制剂抑制TiN膜在2种基底(基底200b、200c)的表面的形成。作为结果,能够简化半导体器件的制造工序、提高生产率、降低制造成本。

[0133] (c) 在步骤A中,能够使选择性地吸附在基底200b、200c上的DMATMS的量在基底200b、200c的表面的全域范围内成为大致均匀的量。由此,在步骤C中,能够在基底200b、200c的表面的全域范围内大致均匀且可靠地阻碍TiN膜的形成。即,能够提高选择生长中的选择性。

[0134] (d) 由于在非等离子体的气氛下进行步骤A~C中的至少任一者、优选进行各步骤A~C,因此能够对避免晶片200造成等离子体损伤,还能够将该方法应用于顾虑等离子体损伤的工序。

[0135] (e) 上述效果在使用DMATMS气体以外的吸附抑制剂的情况、使用 TiCl_4 气体以外的原料气体的情况、使用 NH_3 气体以外的反应气体的情况、使用 N_2 气体以外的非活性气体的情况下,也能够同样地获得。

[0136] <本发明的其他方式>

[0137] 以上对本发明的方式进行了具体说明。但是,本发明并非限定于上述方式,能够在不脱离其要旨的范围内进行多种变更。

[0138] 例如,构成基底200a的含金属元素膜除了W膜以外,也可以是钨氮化膜(WN膜)、钛氮化膜(TiN膜)等导电性的含金属元素膜。在这些情况下,也能够获得与上述方式相同的效果。即,能够在避免基底200b、200c的表面的成膜的同时,选择性地在基底200a的表面上形成膜。

[0139] 另外,例如,在步骤C中,也可以在使非同时地进行步骤C1、C2的循环开始前进行下述步骤(NH_3 预流动):以规定时间向处理室201内的晶片200、即选择性地使DMATMS吸附于基底200a~200c中的基底200b、200c的表面上后的晶片200供给 NH_3 气体。在该情况下,若为步骤B的实施后,则存在于基底200b、200c的表面的DMATMS仍稳定地被维持而不会脱离,因此能够获得与上述方式相同的效果。另外,能够使基底200a的表面中的吸附位点适当化,能够提高在基底200a上形成的膜的品质。

[0140] 另外,例如,在步骤C中,作为原料气体,除了 TiCl_4 气体等上述的卤代金属气体以外,也可以使用三甲基铝($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 、简称:TMA)气体等有机金属气体、二氯硅烷(SiH_2Cl_2 、简称:DCS)气体、四氯硅烷(SiCl_4 、简称:4CS)气体、六氯二硅烷(Si_2Cl_6 、简称:HCDS)气体等氯硅烷系气体、三(二甲氨基)硅烷($\text{Si}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\text{H}$ 、简称:3DMAS)气体等氨基硅烷系气体。

[0141] 另外,例如,作为反应气体,除了 NH_3 气体等含N气体以外,也可以是使用氧(O_2)气体、臭氧(O_3)气体等含O气体、三乙基胺($(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ 、简称:TEA)气体等含N及C气体、丙烯(C_3H_6)

气体等含C气体、三氯化硼(BCl_3)气体等含硼(B)气体。

[0142] 并且,也可以通过以下所示的气体供给时序在基底200a~200c中的基底200a的表面上形成钛铝氮化膜(TiAlN 膜)、钛氧氮化膜(TiON 膜)、钛氧化膜(TiO 膜)、 SiN 膜、硅氧氮化膜(SiON 膜)、硅硼氮化膜(SiBN 膜)、硅硼碳氮化膜(SiBCN 膜)、硅碳氮化膜(SiCN 膜)、硅氧碳氮化膜(SiOCN 膜)、硅氧碳化膜(SiOC 膜)、 SiO 膜等膜。在这些情况下,也能够获得与上述方式相同的效果。

[0143] $\text{DMATMS} \rightarrow \text{ANL} \rightarrow (\text{TiCl}_4 \rightarrow \text{TMA} \rightarrow \text{NH}_3) \times n \Rightarrow \text{TiAlN}$

[0144] $\text{DMATMS} \rightarrow \text{ANL} \rightarrow (\text{TiCl}_4 \rightarrow \text{NH}_3 \rightarrow \text{O}_2) \times n \Rightarrow \text{TiON}$

[0145] $\text{DMATMS} \rightarrow \text{ANL} \rightarrow (\text{TiCl}_4 \rightarrow \text{O}_3) \times n \Rightarrow \text{TiO}$

[0146] $\text{DMATMS} \rightarrow \text{ANL} \rightarrow (4\text{CS} \rightarrow \text{NH}_3) \times n \Rightarrow \text{SiN}$

[0147] $\text{DMATMS} \rightarrow \text{ANL} \rightarrow (4\text{CS} \rightarrow \text{NH}_3 \rightarrow \text{O}_2) \times n \Rightarrow \text{SiON}$

[0148] $\text{DMATMS} \rightarrow \text{ANL} \rightarrow (\text{DCS} \rightarrow \text{BCl}_3 \rightarrow \text{NH}_3) \times n \Rightarrow \text{SiBN}$

[0149] $\text{DMATMS} \rightarrow \text{ANL} \rightarrow (\text{DCS} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{BCl}_3 \rightarrow \text{NH}_3) \times n \Rightarrow \text{SiBCN}$

[0150] $\text{DMATMS} \rightarrow \text{ANL} \rightarrow (\text{HCDS} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{NH}_3) \times n \Rightarrow \text{SiCN}$

[0151] $\text{DMATMS} \rightarrow \text{ANL} \rightarrow (\text{HCDS} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{NH}_3 \rightarrow \text{O}_2) \times n \Rightarrow \text{SiOCN}$

[0152] $\text{DMATMS} \rightarrow \text{ANL} \rightarrow (\text{HCDS} \rightarrow \text{TEA} \rightarrow \text{O}_2) \times n \Rightarrow \text{SiOC}(\text{N})$

[0153] $\text{DMATMS} \rightarrow \text{ANL} \rightarrow (3\text{DMAS} \rightarrow \text{O}_3) \times n \Rightarrow \text{SiO}$

[0154] 优选各处理中使用的制程预先对应于处理内容单独准备,并借助电气通信线路、外部存储装置123保存在存储装置121c内。并且,在使各处理开始时,优选CPU121a对应于处理内容从存储装置121c内保存的多个制程中适当选择合适的制程。由此,能够使用1台衬底处理装置再现性良好地形成多种膜种、组成比、膜质、膜厚的膜。另外,能够减轻操作者的负担、避免操作失误,并使各处理迅速开始。

[0155] 上述制程不限于新创建的情况,例如,也可以通过对已安装于衬底处理装置的现有制程进行变更来准备。在对制程进行变更的情况下,也可以将变更后的制程借助电气通信线路、记录有该制程的记录介质安装于衬底处理装置。另外,也可以对现有衬底处理装置所具备的输入输出装置122进行操作,直接对已安装于衬底处理装置的现有制程进行变更。

[0156] 在上述方式中,说明了一次处理多张衬底的批量式衬底处理装置形成膜的例子。本发明不限于上述方式,例如,也能够优选应用于使用一次处理1张或数张衬底的单片式衬底处理装置形成膜的情况。另外,在上述方式中,对使用具有热壁型的处理炉的衬底处理装置形成膜的例子进行了说明。本发明不限于上述方式,也能够优选应用于使用具有冷壁型的处理炉的衬底处理装置形成膜的情况。

[0157] 在使用这些衬底处理装置的情况下,也能够使用与上述方式相同的处理步骤、处理条件进行各处理,能够获得与上述方式相同的效果。

[0158] 上述方式能够适当组合使用。此时的处理步骤、处理条件例如能够与上述方式的处理步骤、处理条件相同。

[0159] 实施例

[0160] 准备多张表面分别露出有W膜(第1基底)、SiN膜(第2基底)及SiO膜(第3基底)的晶片,通过使用1%的HF水溶液将各晶片的表面清洗1分钟,从而将在各晶片中的各基底的表面形成的自然氧化膜除去,之后,使用图1所示的衬底处理装置,使用不同的4种方法实施针对各晶片的TiN膜的形成处理,制备4个评价样品(样品1~4)。

[0161] 在制备样品1(比较例)时,不实施上述方式中的步骤A、B而实施步骤C。步骤C中的处理条件为上述方式中记载的处理条件范围内的规定条件。

[0162] 在制备样品2(比较例)时,实施上述方式中的步骤A、不实施步骤B、实施步骤C。步骤A中的处理条件为上述方式中记载的处理条件范围内的规定条件。步骤C中的处理条件为与制备样品1时的步骤C中的处理条件共通的条件。

[0163] 在制备样品3(实施例)时,分别实施上述方式中的步骤A、B、C。步骤A中的处理条件为与制备样品2时的步骤A中的处理条件共通的条件。步骤B中的处理条件为上述方式中记载的处理条件范围内的规定条件。步骤C中的处理条件为与制备样品1时的步骤C中的处理条件共通的条件。

[0164] 在制备样品4(比较例)时,分别实施上述方式中的步骤A、B、C。使步骤A中的处理温度(第1温度)为与步骤B中的处理温度(第2温度)同程度且为400~600℃的范围内的规定温度。其他处理条件为与制备样品3时的处理条件共通的条件。

[0165] 并且,分别测定在样品1~4各自的第1~第3基底的表面上形成的TiN膜的厚度。图6的(a)~图6的(d)中示出其结果。在这些图中,纵轴表示在各基底的表面上形成的TiN膜的膜厚(nm),横轴表示基底的种类(左起依次为第3基底(SiO膜)、第2基底(SiN膜)、第1基底(W膜))。

[0166] 如图6的(a)所示,在未实施步骤A、B的样品1中,在第1~第3基底的表面上分别形成同程度厚度的TiN膜,确认到未获得充分的选择性。

[0167] 另外,如图6的(b)所示,在实施步骤A、未实施步骤B的样品2中,在第1基底(W膜)的表面上适当地形成TiN膜,TiN膜向第3基底(SiO膜)的表面上形成被抑制,但在第2基底(SiN膜)的表面上形成了一定程度厚度的TiN膜,确认到针对多种基底未获得充分的选择性。

[0168] 另外,如图6的(c)所示,在实施步骤A、B二者的样品3中,适当地在第1基底(W膜)的表面上形成TiN膜,TiN膜向第2基底(SiN膜)及第3基底(SiO膜)各表面上的形成被抑制,确认到针对多种基底获得了充分的选择性。需要说明的是,在第2基底(SiN膜)的表面上形成的TiN膜的厚度为1nm左右,可知通过减少步骤C中的循环数,从而能够使在第2基底(SiN膜)的表面上形成的TiN膜的厚度为零。

[0169] 另外,如图6的(d)所示,在实施步骤A、B二者且使步骤A的处理温度(第1温度)为与步骤B的处理温度(第2温度)相同的温度的样品4中,确认到第1~第3基底的全部表面上的TiN膜的形成被抑制。推定其原因为,通过使步骤A的处理温度为与步骤B的处理温度相同的温度,从而在实施步骤A时,赋予反应系统的热能超过用于使DMATMS化学吸附于表面的活化能,DMATMS无选择性地被化学吸附于第1~第3基底的全部的表面,或者是由于DMATMS气相分解,DMATMS的构成成分、构成元素(Si、氨基、甲基、构成这些基团的N、C、H等元素)多重堆积在第1~第3基底的全部的表面上。

[0170] 根据以上结果可知,在步骤A中,为了使DMATMS选择性地吸附在第2基底(SiN膜)及第3基底(SiO膜)的表面上而不吸附在第1基底(W膜)的表面上,需要使步骤A的处理温度(第1温度)低于步骤B的处理温度(第2温度)。另外,为了使第2基底的表面上中的DMATMS的吸附状态变为稳定的吸附状态,需要在于第1温度实施步骤A后,实施于比第1温度高的第2温度对晶片进行热退火的步骤B。另外,可知即使在比第1温度高的第2温度下实施步骤B,第3基底的表面上的DMATMS的稳定的吸附状态也被维持而无变化。

[0171] 附图标记说明

[0172] 200 晶片(衬底)

[0173] 200a 基底(第1基底)

[0174] 200b 基底(第2基底)

[0175] 200c 基底(第3基底)

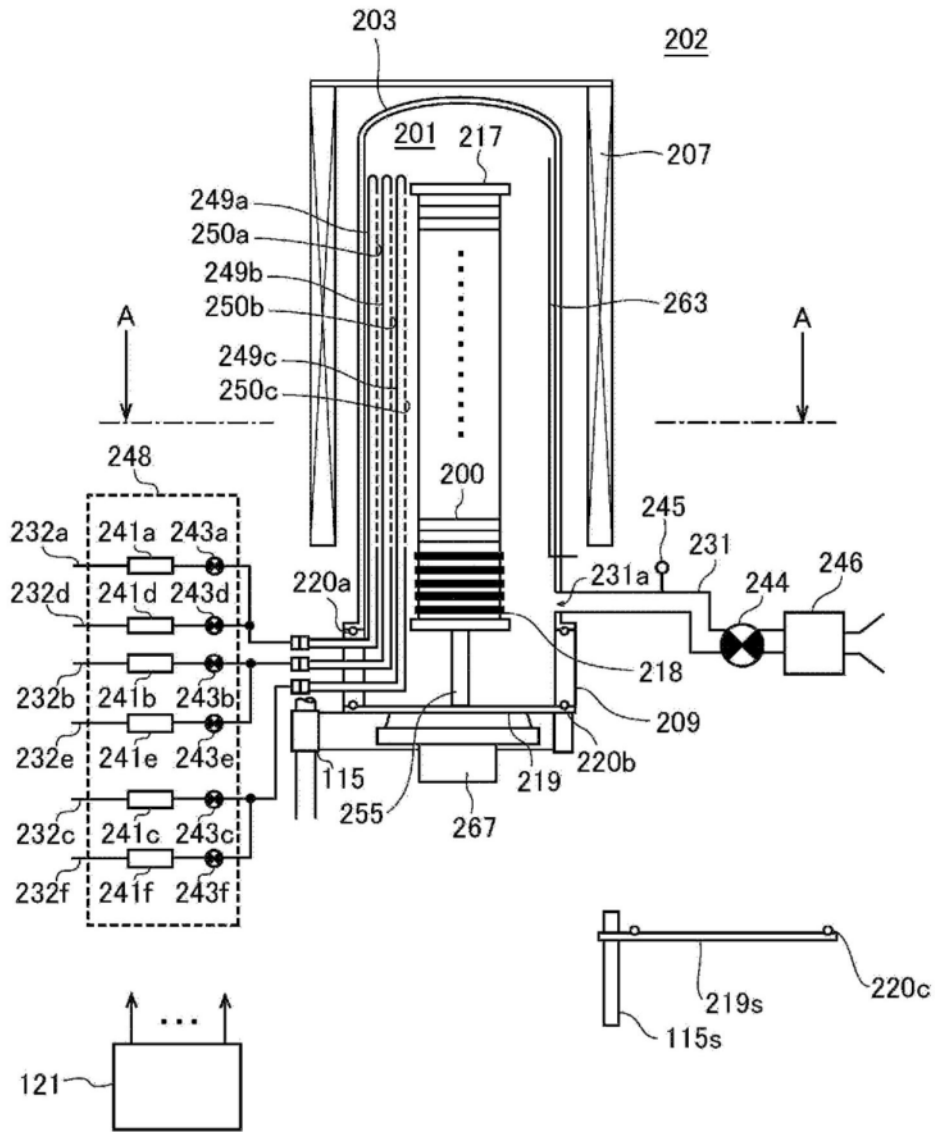


图1

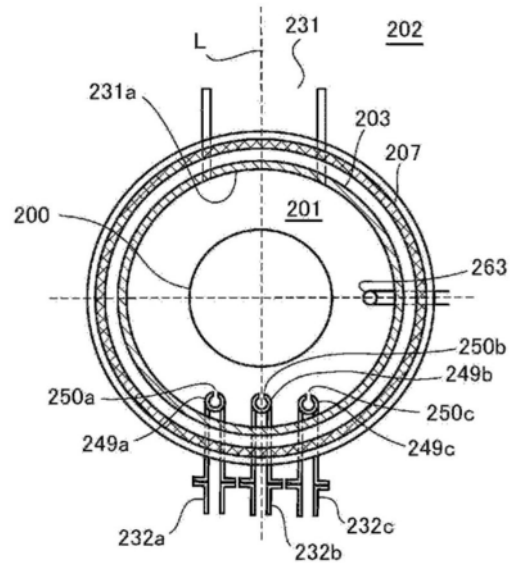


图2

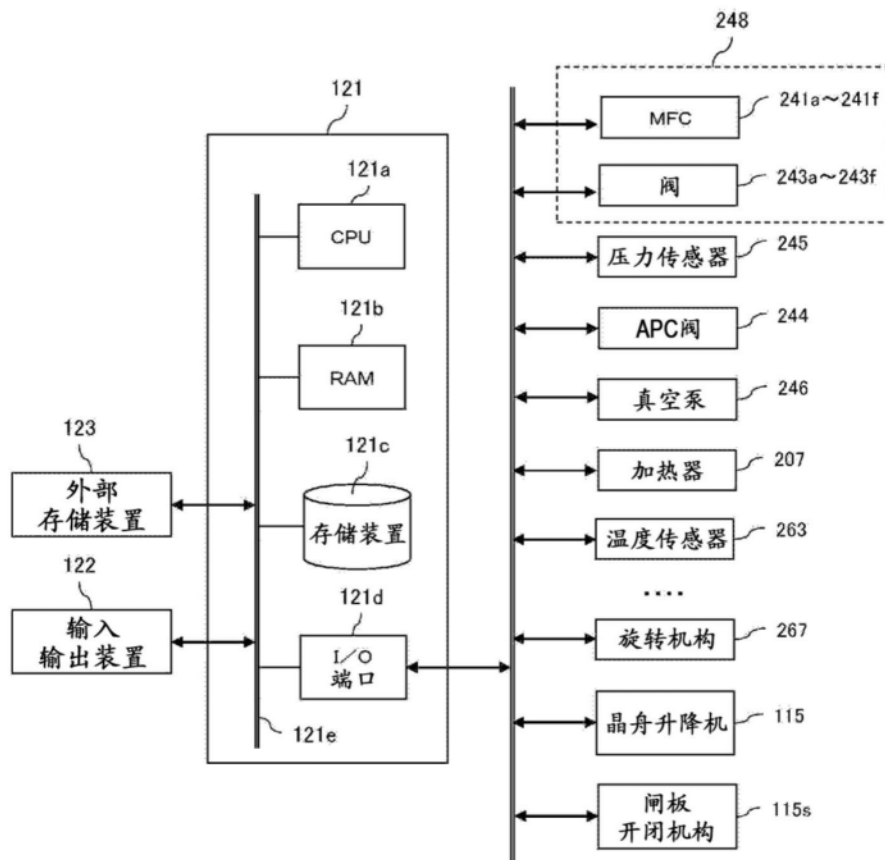


图3

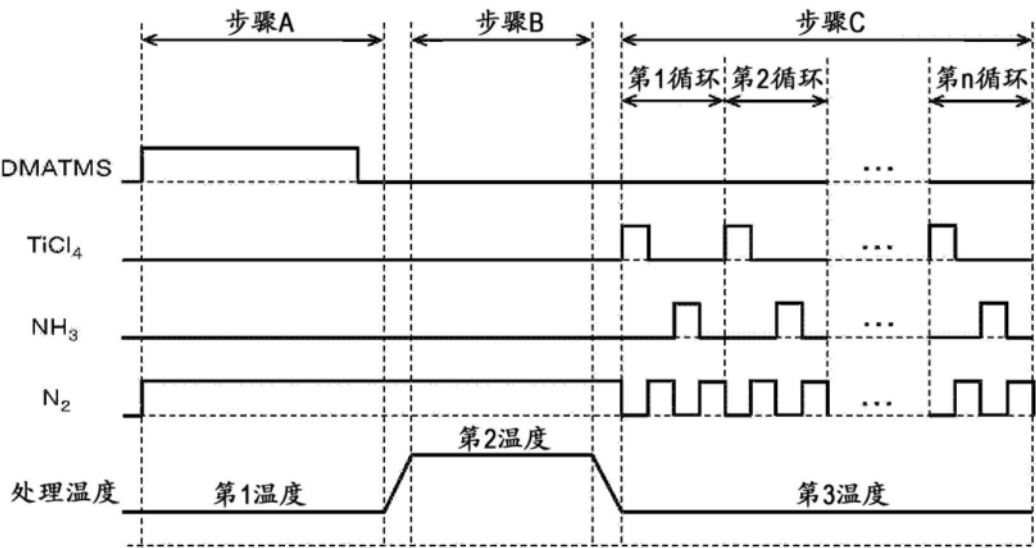


图4

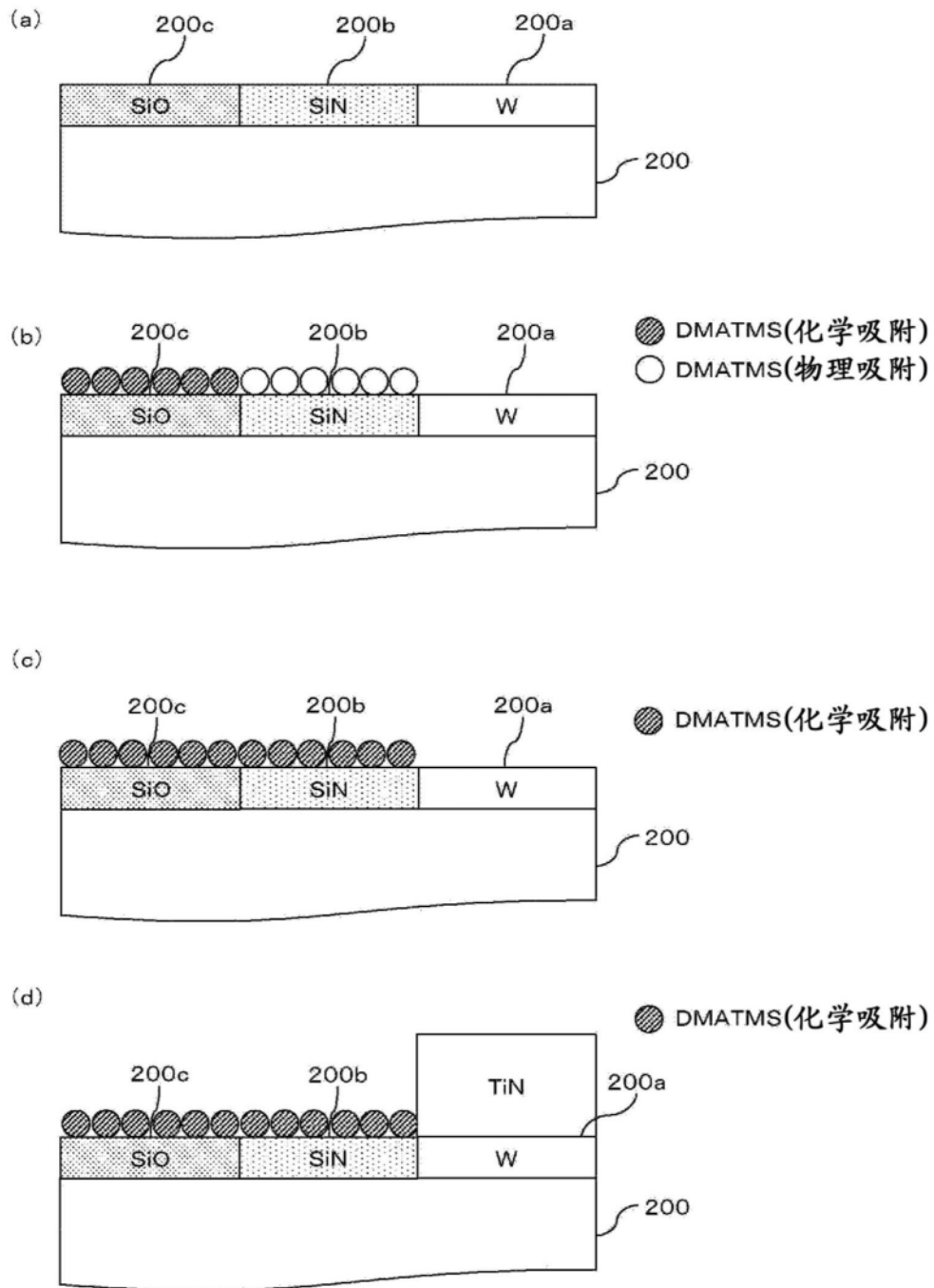


图5

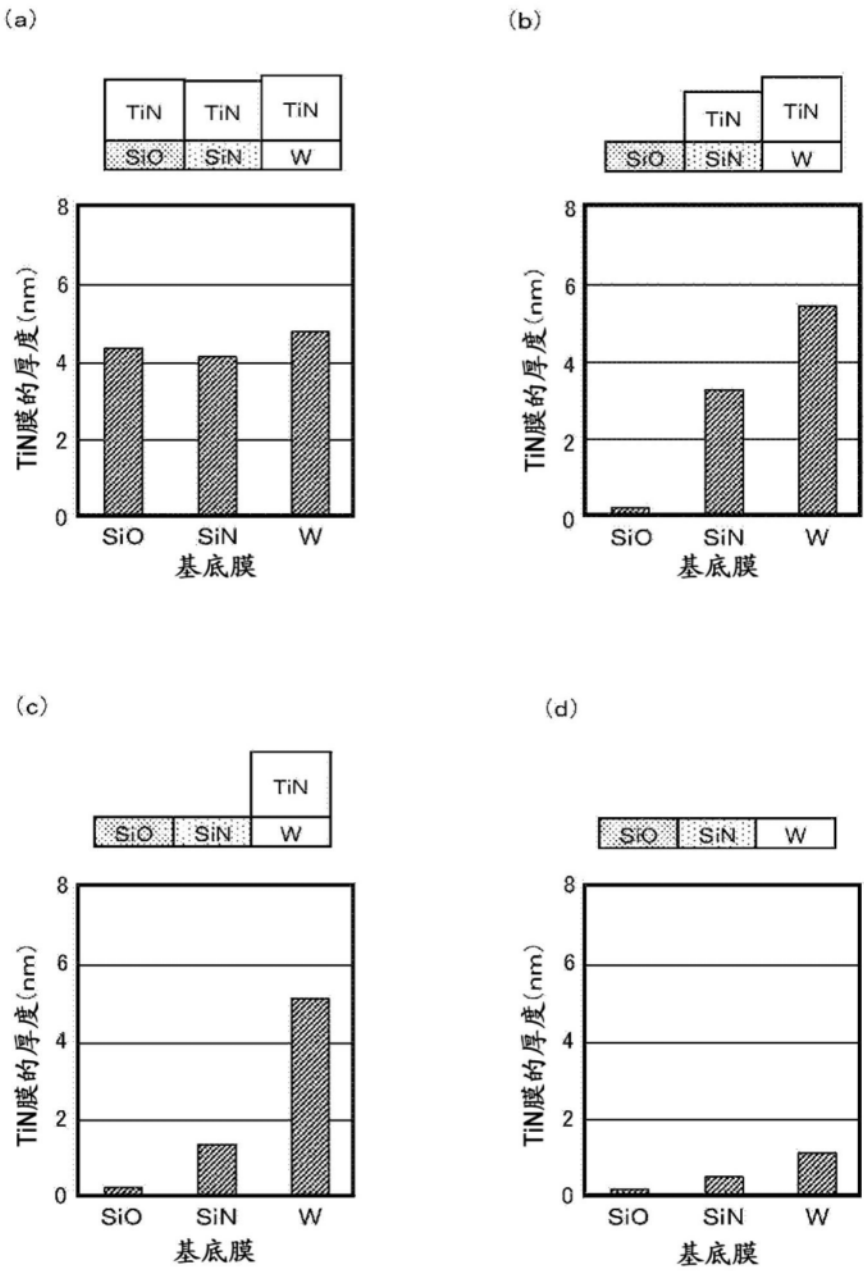


图6