



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104805414 B

(45)授权公告日 2017. 06. 30

(21)申请号 201510018491.7

(22)申请日 2015.01.14

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104805414 A

(43)申请公布日 2015.07.29

(30)优先权数据

2014-010556 2014.01.23 JP

(73)专利权人 株式会社日立国际电气

地址 日本东京都

(72)发明人 赤江尚德 四谷达也

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 杨宏军 李文屿

(51)Int.Cl.

C23C 16/455(2006.01)

H01L 21/67(2006.01)

H01L 21/02(2006.01)

(56)对比文件

CN 101328578 A,2008.12.24,

CN 101889331 A,2010.11.17,

CN 1821440 A,2006.08.23,

CN 102191479 A,2011.09.21,

CN 103012457 A,2013.04.03,

CN 101328578 A,2008.12.24,

审查员 彭波南

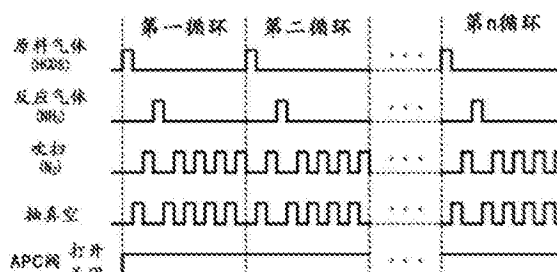
权利要求书2页 说明书30页 附图12页

(54)发明名称

半导体器件的制造方法及衬底处理装置

(57)摘要

一种半导体器件的制造方法及衬底处理装置,提高在衬底上形成的膜的衬底面内均匀性,包括如下工序:通过将以不同的方式进行对处理室内的衬底供给原料气体的工序、除去处理室内的原料气体的工序、对处理室内的衬底供给化学结构不同于原料气体的反应气体的工序、以及除去处理室内的反应气体的工序作为一循环,进行规定次数的所述循环,由此在衬底上形成膜,在除去反应气体的工序中,交替重复进行将处理室内减压排气的工序和用惰性气体吹扫处理室内的工序。



1. 一种半导体器件的制造方法,包括如下工序:通过将以不同的方式进行对处理室内的衬底供给原料气体的工序、除去所述处理室内的所述原料气体的工序、对所述处理室内的所述衬底供给包含氮化氢系气体且化学结构不同于所述原料气体的反应气体的工序、以及除去所述处理室内的所述反应气体的工序作为一循环,进行规定次数的所述循环,由此在所述衬底上形成膜,

在除去所述原料气体的工序及除去所述反应气体的工序中,交替进行将所述处理室内减压排气的工序和用惰性气体吹扫所述处理室内的工序,

在除去所述反应气体的工序中交替进行将所述处理室内减压排气的工序和用惰性气体吹扫所述处理室内的工序的次数,多于在除去所述原料气体的工序中交替进行将所述处理室内减压排气的工序和用惰性气体吹扫所述处理室内的工序的次数。

2. 根据权利要求1所述的半导体器件的制造方法,在除去所述反应气体的工序中用惰性气体吹扫所述处理室内时的惰性气体的供给流量,大于在除去所述原料气体的工序中用惰性气体吹扫所述处理室内时的惰性气体的供给流量。

3. 根据权利要求1所述的半导体器件的制造方法,在除去所述反应气体的工序中的所述处理室内的每单位时间的压力变化量大于在除去所述原料气体的工序中的所述处理室内的每单位时间的压力变化量。

4. 一种半导体器件的制造方法,包括如下工序:通过将以不同步的方式进行对处理室内的衬底供给原料气体的工序、除去所述处理室内的所述原料气体的工序、对所述处理室内的所述衬底供给包含氮化氢系气体且化学结构不同于所述原料气体的第一反应气体的工序、除去所述处理室内的所述第一反应气体的工序、对所述处理室内的所述衬底供给化学结构不同于所述原料气体及所述第一反应气体的第二反应气体的工序、以及除去所述处理室内的所述第二反应气体的工序作为一循环,进行规定次数的所述循环,由此在所述衬底上形成膜,

在除去所述原料气体的工序、除去所述第一反应气体的工序、及除去所述第二反应气体的工序中,交替进行将所述处理室内减压排气的工序和用惰性气体吹扫所述处理室内的工序,

在除去所述第一反应气体的工序中交替进行将所述处理室内减压排气的工序和用惰性气体吹扫所述处理室内的工序的次数,多于在除去所述原料气体的工序及除去所述第二反应气体的工序中交替进行将所述处理室内减压排气的工序和用惰性气体吹扫所述处理室内的工序的次数。

5. 根据权利要求4所述的半导体器件的制造方法,在除去所述第一反应气体的工序中用惰性气体吹扫所述处理室内时的惰性气体的流量,大于在除去所述原料气体的工序及除去所述第二反应气体的工序中用惰性气体吹扫所述处理室内时的惰性气体的流量。

6. 根据权利要求4所述的半导体器件的制造方法,在除去所述第一反应气体的工序中的所述处理室内的每单位时间的压力变化量大于在除去所述原料气体的工序及除去所述第二反应气体的工序中的所述处理室内的每单位时间的压力变化量。

7. 根据权利要求1所述的半导体器件的制造方法,所述反应气体包含选自氨气、胂气体及二亚胺气体中的至少一种。

8. 一种衬底处理装置,包括:

处理室,收纳衬底;

原料气体供给系统,向所述处理室内供给原料气体;

反应气体供给系统,向所述处理室内供给包含氮化氢系气体且化学结构不同于所述原料气体的反应气体;

惰性气体供给系统,向所述处理室内供给惰性气体;

排气系统,将所述处理室内排气;以及

控制部,被构成为以如下方式控制所述原料气体供给系统、所述反应气体供给系统、所述惰性气体供给系统及所述排气系统,即,进行如下处理:

通过将以不同的方式进行对所述处理室内的衬底供给所述原料气体的处理、除去所述处理室内的所述原料气体的处理、对所述处理室内的所述衬底供给所述反应气体的处理、以及除去所述处理室内的所述反应气体的处理作为一循环,进行规定次数的所述循环,由此在所述衬底上形成膜,

在除去所述原料气体的工序及除去所述反应气体的处理中,交替进行将所述处理室内减压排气的处理和用惰性气体吹扫所述处理室内的处理,在除去所述反应气体的处理中交替进行将所述处理室内减压排气的处理和用惰性气体吹扫所述处理室内的处理的次数,多于在除去所述原料气体的处理中交替进行将所述处理室内减压排气的处理和用惰性气体吹扫所述处理室内的处理的次数。

半导体器件的制造方法及衬底处理装置

[0001] 技术区域

[0002] 本发明涉及包括在衬底上形成薄膜的工序的半导体器件的制造方法及衬底处理装置。

背景技术

[0003] 例如作为闪存、DRAM等半导体器件(元件)的制造工序的一工序有如下工序:将以不同的方式进行对衬底供给原料气体的工序和对衬底供给反应气体的工序作为一循环,进行规定次数的循环,在衬底上形成氮化膜和/或氮氧化膜等的膜。

发明内容

[0004] 但是,若随着半导体器件的微细化、构造的三维化等而衬底的表面积增加,则有时形成于衬底上的膜的衬底面内均匀性降低。本发明的目的在于提供一种提高在衬底上形成的膜的衬底面内均匀性的技术。

[0005] 根据本发明的一方案,提供一种半导体器件的制造方法,包括如下工序:通过将以不同的方式进行对处理室内的衬底供给原料气体的工序、除去所述处理室内的所述原料气体的工序、对所述处理室内的所述衬底供给化学结构不同于所述原料气体的反应气体的工序、以及除去所述处理室内的所述反应气体的工序作为一循环,进行规定次数的所述循环,由此在所述衬底上形成膜,

[0006] 在除去所述反应气体的工序中,交替重复进行将所述处理室内减压排气的工序和用惰性气体吹扫所述处理室内的工序。

[0007] 根据本发明,能够提高在衬底上形成的膜的衬底面内均匀性。

附图说明

[0008] 图1是在本发明的一实施方式优选使用的衬底处理装置的立式处理炉的概略构成图,是用纵向剖视图表示处理炉部分的图。

[0009] 图2是在本发明的一实施方式优选使用的衬底处理装置的立式处理炉的概略构成图,是用图1的A—A剖视图表示处理炉部分的图。

[0010] 图3是在本发明的一实施方式优选使用的衬底处理装置的控制器的概略构成图,是用框图表示控制器的控制系统的图。

[0011] 图4是表示本发明的一实施方式的成膜顺序中的气体供给定时的图。

[0012] 图5的(a)(b)分别是表示本发明的一实施方式的成膜顺序中的气体供给定时的变形例1、2的图。

[0013] 图6是表示本发明的一实施方式的成膜顺序中的气体供给定时的变形例3的图。

[0014] 图7是表示本发明的一实施方式的成膜顺序中的气体供给定时的变形例4的图。

[0015] 图8是表示本发明的一实施方式的成膜顺序中的气体供给定时的变形例5的图。

[0016] 图9(a)是例示SiN膜的晶片面内膜厚均匀性与晶片的表面积的关系的图,图9(b)

是例示SiN膜的晶片面内膜厚均匀性与HCDS气体的供给流量的关系的图。

[0017] 图10(a)是例示SiN膜的晶片面内膜厚均匀性与NH₃气体的供给流量的关系的图,图10(b)是例示SiN膜的晶片面内膜厚均匀性与NH₃气体的除去方法的关系的图。

[0018] 图11(a)是例示SiN膜的晶片面内膜厚均匀性与在将NH₃气体除去时的吹扫步骤中的N₂气体的供给流量的关系的图,图11(b)是例示SiN膜的晶片面内膜厚均匀性、SiN膜的晶片面内平均膜厚、以及在除去NH₃气体时交替进行抽真空步骤和吹扫步骤的次数的关系的图。

[0019] 图12是例示SiN膜的晶片面内膜厚均匀性与在除去HCDS气体时交替进行抽真空步骤和吹扫步骤的次数的关系的图。

[0020] 图13(a)是表示环硼氮烷的化学结构式的图,图13(b)是表示环硼氮烷化合物的化学结构式的图,图13(c)是表示N,N',N''-三甲基环硼氮烷的化学结构式的图,图13(d)是表示N,N',N''-三-正丙基环硼氮烷的化学结构式的图。

[0021] 图14的(a)、(b)分别是在本发明的其他实施方式优选使用的衬底处理装置的处理炉的概略构成图,是用纵剖视图表示处理炉部分的图。

[0022] 附图标记的说明

[0023] 121控制器,200晶片,201处理室,202处理炉,203反应管,207加热器,231排气管,232a~232j气体供给管。

具体实施方式

[0024] <本发明的一实施方式>

[0025] 以下,使用图1~图3说明本发明的一实施方式。

[0026] (1) 衬底处理装置的构成

[0027] 如图1所示,处理炉202具有作为加热手段(加热机构)的加热器207。加热器207是圆筒形状,通过被作为保持板的加热器基座(未图示)支承而被垂直安装设置。加热器207如后述那样也作为利用热使气体活化(激发)的活化机构(激发部)发挥作用。

[0028] 在加热器207的内侧设有呈与加热器207同心圆状的、构成反应容器(处理容器)的反应管203。反应管203由例如石英(SiO₂)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的筒中空部形成有处理室201。处理室201被构成为可利用后述的晶舟217将作为衬底的晶片200以水平姿势且在垂直方向上呈多层排列的状态收纳。

[0029] 在处理室201内设有贯穿反应管203下部的喷嘴249a~249d。喷嘴249a~249d分别连接于气体供给管232a~232d。气体供给管232e连接于气体供给管232b,气体供给管232f连接于气体供给管232d。如此,在反应管203设有4个喷嘴249a~249d和6条气体供给管232a~232f,构成为能向处理室201内供给多种(此处为6种)气体。

[0030] 但是,本实施方式的处理炉202不限于上述方式。例如可以设置成在反应管203的下方设置支承反应管203的金属制的集流管,使各喷嘴贯穿集流管的侧壁。该情况下,可以在集流管进一步设置后述的排气管231。即使在该情况下,也可以将排气管231不设置在集流管,而是设置在反应管203的下部。如此,可以将处理炉202的炉口部做成金属制,在该金属制的炉口部安装喷嘴等。

[0031] 在气体供给管232a~232f从上游方向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~241f及作为开闭阀的阀243a~243f。在气体供给管232a~232d的阀243a~243d的下游侧分别连接有用于供给惰性气体的气体供给管232g~232j。在气体供给管232g~232j从上游方向起依次分别设有作为流量控制器(流量控制部)的MFC241g~241j及作为开闭阀的阀243g~243j。

[0032] 在气体供给管232a、232c、232d的前端部分别连接有喷嘴249a、249c、249d。如图2所示,喷嘴249a、249c、249d分别设置在反应管203的内壁与晶片200之间的圆环状的空间,从反应管203的内壁的下部沿着向上部,朝向晶片200的堆叠方向的上方地竖立。即,喷嘴249a、249c、249d分别被设置成:在排列有晶片200的晶片排列区域的侧方的水平包围晶片排列区域的区域,沿着晶片排列区域设置。喷嘴249a、249c、249d分别构成为L字型的长径喷嘴,各喷嘴的各水平部被设置成贯穿反应管203的下部侧壁,各喷嘴的各垂直部被设置成至少从晶片排列区域的一端侧向另一端侧竖立。在喷嘴249a、249c、249d的侧面分别设有用于供给气体的气体供给孔250a、250c、250d。气体供给孔250a、250c、250d分别朝向反应管203的中心地开口,可以向晶片200供给气体。反应管203的下部到上部的范围设有多个气体供给孔250a、250c、250d,各气体供给孔分别具有相同的开口面积,而且以相同的开口节距设置。

[0033] 在气体供给管232b的前端部连接有喷嘴249b。喷嘴249b设置在作为气体分散空间的缓冲室237内。在反应管203的内壁与晶片200之间的圆环状的空间,且在反应管203内壁的从下部到上部的部分,缓冲室237沿晶片200的堆叠方向设置。即,缓冲室237被设置成,在晶片排列区域的侧方的水平包围晶片排列区域的区域,沿着晶片排列区域设置。在缓冲室237的与晶片200相邻的壁的端部设有用于供给气体的气体供给孔250e。气体供给孔250e朝向反应管203的中心地开口,可以向晶片200供给气体。反应管203的下部到上部的范围设有多个气体供给孔250e,各气体供给孔分别具有相同的开口面积,而且以相同的开口节距设置。

[0034] 喷嘴249b被设置成:在缓冲室237的与设有气体供给孔250e的端部相反一侧的端部,从反应管203的内壁的下部沿着向上部,朝向晶片200的堆叠方向上方地竖立。即,喷嘴249b被设置成:在排列有晶片200的晶片排列区域的侧方的水平包围晶片排列区域的区域,沿着晶片排列区域设置。喷嘴249b构成为L字型的长径喷嘴,其水平部被设置成贯穿反应管203的下部侧壁,其垂直部被设置成至少从晶片排列区域的一端侧向另一端侧竖立。在喷嘴249b的侧面设有用于供给气体的气体供给孔250b。气体供给孔250b朝向缓冲室237的中心地开口。与气体供给孔250e相同,在反应管203的下部到上部的范围设有多个气体供给孔250b。在缓冲室237内与处理室201内的压力差小时,可以使多个气体供给孔250b的开口面积及开口节距在从上游侧(下部)到下游侧(上部)的范围分别相同。此外,在缓冲室237内与处理室201内的压力差大时,可以使气体供给孔250b的开口面积从上游侧向下游侧逐渐变大,使气体供给孔250b的开口节距从上游侧向下游侧逐渐变小。

[0035] 通过在从上游侧到下游侧的范围如上述这样调节气体供给孔250b的各开口面积、开口节距,由此可以从各个气体供给孔250b分别喷出具有流速差但流量大致相同的气体。并且,将从这些多个气体供给孔250b分别喷出的气体一旦导入到缓冲室237内,则能够在缓冲室237内进行气体的流速差的均匀化。从多个气体供给孔250b分别喷出到缓冲室237内的

气体,在缓冲室237内各气体的粒子速度被缓和后,从多个气体供给孔250e喷出到处理室201内。从多个气体供给孔250b分别喷出到缓冲室237内的气体,在从气体供给孔250e分别喷出到处理室201内时,成为具有均匀流量和流速的气体。

[0036] 如此,在本实施方式中,经由在由反应管203的内壁和堆叠的多个晶片200的端部定义的圆环状的纵长空间内、即圆筒状的空间内配置的喷嘴249a~249d及缓冲室237,来输送气体。并且,使气体从分别开口于喷嘴249a~249d及缓冲室237的气体供给孔250a~250e在晶片200的近旁才喷出到反应管203内。并且,使反应管203内的气体的主要流向为与晶片200的表面平行的方向,即成为水平方向。通过这样构成,能够向各晶片200均匀地供给气体,能够提高在各晶片200形成的薄膜的膜厚均匀性。在晶片200的表面上流过的气体、即反应后的残余气体向排气口、即后述的排气管231的方向流动。但是,关于该残余气体的流动方向,根据排气口的位置而适当设定,不限于垂直方向。

[0037] 从气体供给管232a经由MFC241a、阀243a、喷嘴249a向处理室201内供给作为含有规定元素的原料气体、例如含有作为规定元素的Si及卤素元素的卤代硅烷原料气体。

[0038] 卤代硅烷原料气体是指气体状态的卤代硅烷原料,例如是将在常温常压下为液体状态的卤代硅烷原料气化而得到的气体、在常温常压下为气体状态的卤代硅烷原料等。卤代硅烷原料是指具有卤素基团的硅烷原料。卤素基团包括氯基、氟基、溴基等。即,卤素基团包括氯(Cl)、氟(F)、溴(Br)等卤素元素。卤代硅烷原料可以说是卤化物的一种。在本说明书中使用“原料”这一措辞时,有时意味着“液体状态的液体原料”,有时意味着“气体状态的原料气体”,或有时包括该二者。

[0039] 作为卤代硅烷原料气体,例如可以使用含有Si及Cl的原料气体、即使用氯代硅烷原料气体。作为氯代硅烷原料气体,例如可以使用六氯乙硅烷(Si_2Cl_6 ,简称:HCDS)气体。在使用如HCDS这样的在常温常压下为液体状态的液体原料时,通过气化器、起泡器等气化系统将液体原料气化,做成原料气体(HCDS气体)而供给。

[0040] 从气体供给管232b经由MFC241b、阀243b、喷嘴249b、缓冲室237而向处理室201内供给例如含氮气体,作为化学结构(分子结构)与原料气体不同的反应气体。作为含氮气体,例如可以使用氮化氢系气体。氮化氢系气体在后述的衬底处理工序中作为氮化气体、即N源发挥作用。作为氮化氢系气体,例如可以使用氨(NH_3)气。

[0041] 从气体供给管232e经由MFC241e、阀243e、气体供给管232b、喷嘴249b、缓冲室237向处理室201内供给例如含氧气体,作为化学结构与原料气体不同的反应气体。含氧气体在后述的衬底处理工序作为氧化气体即O源发挥作用。作为含氧气体,例如可使用氧(O_2)气。

[0042] 从气体供给管232c经由MFC241c、阀243c、喷嘴249c而向处理室201内供给例如含碳气体,作为化学结构与原料气体不同的反应气体。作为含碳气体,例如可使用烃系气体。烃系气体可以称为仅由C及H这2种元素构成的物质,在后述的衬底处理工序中作为C源发挥作用。作为烃系气体,例如可使用丙烯(C_3H_6)气体。

[0043] 从气体供给管232d经由MFC241d、阀243d,喷嘴249d而向处理室201内供给例如不含有环硼氮烷环骨架的含硼气体,作为化学结构与原料气体不同的反应气体。作为不含有环硼氮烷环骨架的含硼气体,例如可使用硼烷系气体。

[0044] 硼烷系气体是指气体状态的硼烷化合物,例如是指将在常温常压下为液体状态的硼烷化合物气化而得的气体、在常温常压下为气体状态的硼烷化合物等。硼烷化合物包括

含有B和卤素元素的卤代硼烷化合物,例如包括含有B及Cl的氯硼烷化合物。此外,硼烷化合物包括如甲硼烷(BH_3)、乙硼烷(B_2H_6)这样的硼烷(硼化氢)、将硼烷的H用其他元素等取代了的形式硼烷化合物(硼衍生物)。硼烷系气体在后述的衬底处理工序中作为B源发挥作用。作为硼烷系气体,例如可以使用三氯化硼(BCl_3)气体。 BCl_3 气体是不含后述的环硼氮烷化合物的含硼气体,即是非环硼氮烷系的含硼气体。

[0045] 从气体供给管232f经由MFC241f、阀243f、气体供给管232d、喷嘴249d而向处理室201内供给例如含有环硼氮烷环骨架的气体,作为化学结构与原料气体不同的反应气体。作为含有环硼氮烷环骨架的气体,例如可使用含有环硼氮烷环骨架及有机配体(ligand)的气体,即有机环硼氮烷系气体。

[0046] 作为有机环硼氮烷系气体,例如可使用含有作为有机环硼氮烷化合物的烷基环硼氮烷化合物的气体。可以将有机环硼氮烷系气体称为环硼氮烷化合物气体或环硼氮烷系气体。

[0047] 在此,环硼氮烷是指由B、N及H这3种元素构成的杂环式化合物,组成式可由 $\text{B}_3\text{H}_6\text{N}_3$ 表示,可以用图13(a)所示的化学结构式表示。环硼氮烷化合物是包含环硼氮烷环骨架(也称为环硼氮烷骨格)的化合物,该环硼氮烷环骨架由3个B和3个N构成且构成环硼氮烷环。有机环硼氮烷化合物是含有C的环硼氮烷化合物,也可称为含有含C配体、即含有有机配体的环硼氮烷化合物。烷基环硼氮烷化合物是指含有烷基的环硼氮烷化合物,也可以称为含有烷基作为有机配体的环硼氮烷化合物。烷基环硼氮烷化合物是将环硼氮烷所含的6个H中的至少任一个用含有1个以上的C的烃取代而成,可以用图13(b)所示的化学结构式表示。在此,图13(b)所示的化学结构式中的 $\text{R}_1 \sim \text{R}_6$ 是H、或含有1~4个C的烷基。 $\text{R}_1 \sim \text{R}_6$ 可以是相同种类的烷基,也可以是不同种类的烷基。其中,不包括 $\text{R}_1 \sim \text{R}_6$ 全部为H的情况。烷基环硼氮烷化合物也称为具有构成环硼氮烷环的环硼氮烷环骨架且含有B、N、H及C的物质。此外,烷基环硼氮烷化合物也称为具有环硼氮烷环骨架且含有烷基配体的物质。需要说明的是, $\text{R}_1 \sim \text{R}_6$ 可以是H或含有1~4个C的烯基、炔基。 $\text{R}_1 \sim \text{R}_6$ 可以是相同种类的烯基、炔基,也可以是不同种类的烯基、炔基。其中,不包括 $\text{R}_1 \sim \text{R}_6$ 全部为H的情况。

[0048] 环硼氮烷系气体在后述的衬底处理工序中也作为B源发挥作用,还作为N源、C源发挥作用。

[0049] 作为环硼氮烷系气体,可以使用例如 $\text{N}, \text{N}', \text{N}''$ -三甲基环硼氮烷(简称:TMB)气体、 $\text{N}, \text{N}', \text{N}''$ -三乙基环硼氮烷(简称:TEB)气体、 $\text{N}, \text{N}', \text{N}''$ -3-正丙基环硼氮烷(简称:TPB)气体、 $\text{N}, \text{N}', \text{N}''$ -三异丙基环硼氮烷(简称:TIPB)气体、 $\text{N}, \text{N}', \text{N}''$ -3-正丁基环硼氮烷(简称:TBB)气体、 $\text{N}, \text{N}', \text{N}''$ -三异丁基环硼氮烷(简称:TIBB)气体等。TMB是图13(b)所示的化学结构式中的 $\text{R}_1, \text{R}_3, \text{R}_5$ 为H; $\text{R}_2, \text{R}_4, \text{R}_6$ 为甲基,可以用图13(c)所示的化学结构式表示的环硼氮烷化合物。TEB是图13(b)所示的化学结构式中的 $\text{R}_1, \text{R}_3, \text{R}_5$ 为H; $\text{R}_2, \text{R}_4, \text{R}_6$ 为乙基的环硼氮烷化合物。TPB是图13(b)所示的化学结构式中的 $\text{R}_1, \text{R}_3, \text{R}_5$ 为H; $\text{R}_2, \text{R}_4, \text{R}_6$ 为丙基,可以用图13(d)所示的化学结构式表示的环硼氮烷化合物。TIPB是图13(b)所示的化学结构式中的 $\text{R}_1, \text{R}_3, \text{R}_5$ 为H; $\text{R}_2, \text{R}_4, \text{R}_6$ 为异丙基的环硼氮烷化合物。TIBB是图13(b)所示的化学结构式中的 $\text{R}_1, \text{R}_3, \text{R}_5$ 为H; $\text{R}_2, \text{R}_4, \text{R}_6$ 为异丁基的环硼氮烷化合物。

[0050] 在使用如TMB等这样的在常温常压下为液体状态的环硼氮烷化合物的情况下,通过气化器、起泡器(bubbler)等气化系统将液体状态的环硼氮烷化合物气化,作成环硼氮烷

系气体(TMB气体等)来供给。

[0051] 从气体供给管232g~232j分别经由MFC241g~241j、阀243g~243j、气体供给管232a~232d、喷嘴249a~249d、缓冲室237而向处理室201内供给例如氮(N₂)气,作为惰性气体。

[0052] 在从各气体供给管分别流出上述的气体的情况下,主要由气体供给管232a、MFC241a、阀243a构成供给含有规定元素的原料气体的原料气体供给系统。也可以认为将喷嘴249a包含于原料气体供给系统。可以将原料气体供给系统称为原料供给系统。在从气体供给管232a流出卤代硅烷原料气体的情况下,可以将原料气体供给系统称为卤代硅烷原料气体供给系统或卤代硅烷原料供给系统。

[0053] 此外,主要由气体供给管232b、MFC241b和阀243b构成供给含氮气体的含氮气体供给系统。也可以认为将喷嘴249b、缓冲室237包含于含氮气体供给系统。可以将含氮气体供给系统称为氮化气体供给系统或氮化剂供给系统。在从气体供给管232b流出氮化氢系气体的情况下,可以将含氮气体供给系统称为氮化氢系气体供给系统或氮化氢供给系统。

[0054] 此外,主要由气体供给管232e、MFC241e、阀243e构成供给含氧气体的含氧气体供给系统。可以认为将气体供给管232b的与气体供给管232e相连接的连接部的下游侧、喷嘴249b、缓冲室237包含于含氧气体供给系统。可以将含氧气体供给系统称为氧化气体供给系统或氧化剂供给系统。

[0055] 此外,主要由气体供给管232c、MFC241c、阀243c构成供给含碳气体的含碳气体供给系统。可以认为将喷嘴249c包含于含碳气体供给系统。在从气体供给管232c供给烃系气体的情况下,可以将含碳气体供给系统称为烃系气体供给系统或烃供给系统。

[0056] 此外,主要由气体供给管232d、MFC241d、阀243d构成供给不含有环硼氮烷环骨架的含硼气体、即非环硼氮烷系的含硼气体的含硼气体供给系统。可以认为将喷嘴249d包含于含硼气体供给系统。在从气体供给管232d流出硼烷系气体的情况下,可以将含硼气体供给系统称为硼烷系气体供给系统或硼烷化合物供给系统。

[0057] 此外,主要由气体供给管232f、MFC241f、阀243f构成供给含有环硼氮烷环骨架的气体、即环硼氮烷系气体的环硼氮烷系气体供给系统。可以认为将气体供给管232d的与气体供给管232f相连接的连接部的下游侧、喷嘴249d包含于环硼氮烷系气体供给系统。可以将环硼氮烷系气体供给系统称为有机环硼氮烷系气体供给系统或环硼氮烷化合物供给系统。

[0058] 可以将上述的含氮气体供给系统、含氧气体供给系统、含碳气体供给系统、含硼气体供给系统、环硼氮烷系气体供给系统中的任一个或全部的气体供给系统称为供给反应气体的反应气体供给系统。

[0059] 此外,主要由气体供给管232g~232j、MFC241g~241j、阀243g~243j构成惰性气体供给系统。也可以将惰性气体供给系统称为吹扫气体供给系统或载体气体供给系统。

[0060] 如图2所示,在缓冲室237内,在从反应管203的下部到上部的范围沿着晶片200的层合方向配设有2根棒状电极269、270,所述2根棒状电极269、270由导电体构成,具有细长构造。棒状电极269、270分别与喷嘴249b平行地设置。棒状电极269、270各自的从上部的下部的范围被电极保护管275覆盖而被保护。棒状电极269、270的任一方经由整合器272与高频电源273连接,另一方与作为基准电位的地线连接。通过经由整合器272从高频电源273对

棒状电极269、270之间施加高频(RF)电力,由此在棒状电极269、270之间的等离子体生成区域224生成等离子体。主要由棒状电极269、270和电极保护管275构成作为等离子体发生器(等离子体发生部)的等离子体源。可以认为将整合器272、高频电源273包含于等离子体源。等离子体源作为如后述将气体活化(激发)成等离子体状态的活化机构(激发部)而发挥作用。

[0061] 电极保护管275是能够以将棒状电极269、270分别与缓冲室237内的气氛相隔离的状态插入于缓冲室237内的构造。若电极保护管275内部的氧浓度与外部气体(大气)的氧浓度为相同程度,则分别插入到电极保护管275内的棒状电极269、270会因加热器207的热而被氧化。通过在电极保护管275的内部事先填充N₂气体等惰性气体、或使用惰性气体吹扫机构用N₂气体等惰性气体对电极保护管275的内部进行吹扫置换,由此能够降低电极保护管275内部的氧浓度,防止棒状电极269、270的氧化。

[0062] 在反应管203设有用于将处理室201内的气氛排出的排气管231。在排气管231经由作为检测处理室201内的压力的压力检测器(压力检测部)的压力传感器245及作为压力调整器(压力调整部)的APC(AutoPressure Controller,自动压力控制器)阀244而连接作为真空排气装置的真空泵246。APC阀244是如下这样构成的阀:通过在使真空泵246工作的状态下将阀开闭,由此能够进行处理室201内的真空排气及真空排气停止,进而在使真空泵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,由此能够调整处理室201内的压力。主要由排气管231、APC阀244和压力传感器245构成排气系统。也可以认为将真空泵246包含于排气系统。

[0063] 在反应管203的下方设有作为可将反应管203的下端开口气密地封堵的炉口盖体的密封盖219。密封盖219被构成为从垂直方向下侧抵接于反应管203的下端。密封盖219由例如SUS等金属构成,形成为圆盘状。在密封盖219的上表面设有与反应管203的下端抵接的作为密封部件的O型环220。在密封盖219的与处理室201相反一侧设有用于使后述的晶舟217旋转的旋转机构267。旋转机构267的旋转轴255贯穿密封盖219而连接于晶舟217。旋转机构267被构成为通过使晶舟217旋转来使晶片200旋转。密封盖219被构成为通过垂直设于反应管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被构成为:通过使密封盖219升降而能够将晶舟217向处理室201内搬入及向处理室201外搬出。即,晶舟升降机115构成为将晶舟217即晶片200向处理室201内外输送的输送装置(输送机构)。

[0064] 作为衬底支承具的晶舟217被构成为:将多张例如25~200张晶片200以水平姿势且彼此中心对齐的状态沿垂直方向整齐排列地呈多层支承该晶片,即使晶片200隔开间隔地排列。晶舟217例如由石英、SiC等耐热性材料构成。在晶舟217的下部支承有例如由石英、SiC等耐热性材料构成的隔热板218,该隔热板218以水平姿势呈多层地被支承。通过这样的构成,来自加热器207的热难以传递到密封盖219侧。但是,本实施方式不限于上述方式。例如可以是在晶舟217的下部不设置隔热板218,而设置由石英、SiC等耐热性材料构成的构成为筒状部件的隔热筒。

[0065] 在反应管203内设有作为温度检测器的温度传感器263。通过基于由温度传感器263检测到的温度信息来调整对加热器207的通电情况,由此能够使处理室201内的温度成为所希望的温度分布。温度传感器263与喷嘴249a~249d同样地构成为L字型,沿着反应管

203的内壁设置。

[0066] 如图3所示,作为控制部(控制装置)的控制器121构成为包括CPU(Central Processing Unit,中央处理单元)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。RAM121b、存储装置121c、I/O端口121d被构成为经由内部总线121e而能够与CPU121a进行数据交换。在控制器121连接有例如构成为触摸面板等的输入输出装置122。

[0067] 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内以可读取的方式存储有控制衬底处理装置的动作的控制程序、和/或记载有后述的衬底处理的步骤、条件等的工艺制程等。工艺制程是使控制器121执行后述的衬底处理工序的各步骤,并能获得预定的结果而组合得到的,工艺制程作为程序发挥作用。以下,将该工艺制程、控制程序等统括地简称为程序。在本说明书中使用了程序这样的措辞的情况下,有时仅包含工艺制程,有时仅包含控制程序,或者有时包含上述两者。RAM121b构成为暂时保持由CPU121a读取的程序和/或数据等的存储区域(工作区)。

[0068] I/O端口121d连接于上述的MFC241a~241j、阀243a~243j、压力传感器245、APC阀244、真空泵246、加热器207、温度传感器263、高频电源273、整合器272、旋转机构267、晶舟升降机115等。

[0069] CPU121a构成为从存储装置121c读取并执行控制程序,并且根据来自输入输出装置122的操作命令的输入等从存储装置121c读取工艺制程。然后,CPU121a构成为:按照读取的工艺制程的内容,控制基于MFC241a~241j的各种气体的流量调整动作、阀243a~243j的开闭动作、APC阀244的开闭动作及基于压力传感器245的利用APC阀244进行的压力调整动作、真空泵246的起动及停止、基于温度传感器263的加热器207的温度调整动作、高频电源273的电力供给、基于整合器272的阻抗调整动作、基于旋转机构267的晶舟217的旋转及旋转速度调节动作、基于晶舟升降机115的晶舟217的升降动作等。

[0070] 控制器121不限于构成作为专用计算机的情况,也可以构成作为通用的计算机。例如,准备存储了上述程序的外部存储装置(例如磁带、软盘、硬盘等磁盘;CD、DVD等光盘;MO等光磁盘;USB存储器、存储卡等半导体存储器)123,通过使用该外部存储装置123向通用的计算机安装程序等,由此能构成本实施方式的控制部121。但是,用于向计算机供给程序的装置不限于经由外部存储装置123供给的情况。例如也可以使用互联网或专用线路等通信手段,不经由外部存储装置123地供给程序。存储装置121c、外部存储装置123构成为计算机可读取记录介质。以下,也将它们统括地简称为记录介质。在本说明书中使用了记录介质这样的措辞的情况下,有时仅包含存储装置121c,有时仅包含外部存储装置123,或者包含上述两者。

[0071] (2) 衬底处理工序

[0072] 使用上述衬底处理装置,作为半导体器件(元器件)的制造工序的一工序,使用图4对在衬底上形成膜的顺序例进行说明。在以下说明中,构成衬底处理装置的各部的动作由控制器121控制。

[0073] 在图4所示的成膜顺序中,以不同时、即不同步的方式进行如下工序作为一个循环,通过进行规定次数(n次)的该循环而在晶片200上形成氮化硅膜(SiN膜)作为含有Si及N的膜,上述工序为:对处理室201内的作为衬底的晶片200供给HCDS气体作为原料气体的工

序、除去处理室201内的HCDS气体的工序、对处理室201内的晶片200供给NH₃气体作为化学结构不同于HCDS气体的反应气体的工序、除去处理室201内的NH₃气体的工序。

[0074] 在此,在除去NH₃气体的工序中,交替重复进行将处理室201内减压排气的工序和用惰性气体吹扫处理室201内的工序。

[0075] 此外,进行规定次数的上述循环是指进行一次或多次的该循环。即,意味着进行该循环1次以上。图4表示重复上述循环n次的例子。

[0076] 在本说明书中,使用“晶片”这一措辞时,有时意味着“晶片本身”,有时意味着“晶片与形成于其表面上的规定的层和/或膜等的层合体(集合体)”,即有时包括形成于表面的规定的层和/或膜等地称为晶片。此外,在本说明书使用“晶片的表面”这一措辞时,有时意味着“晶片本身的表面(露出面)”,有时意味着“形成于晶片上的规定的层和/或膜等的表面,即作为层合体的晶片的最外表面”。

[0077] 因而,在本说明书中,记载为“对晶片供给规定气体”时,有时意味着“对晶片本身的表面(露出面)直接供给规定气体”,有时意味着“对形成于晶片上的规定的层和/或膜等,即对作为层合体的晶片的最外表面,供给规定气体”。此外,在本说明书中,记载为“在晶片上形成规定的层(或膜)”时,有时意味着“在晶片本身的表面(露出面)上直接形成规定的层(或膜)”,有时意味着“在形成于晶片上的规定的层和/或膜等之上,即在作为层合体的晶片的最外表面上形成规定的层(或膜)”。

[0078] 在本说明书中,使用“衬底”这一措辞时,与使用“晶片”这一措辞时相同,在该情况下,在上述说明中认为将“晶片”替换为“衬底”即可。

[0079] (晶片填充及晶舟装载)

[0080] 在晶舟217中装填(晶片填充)多个晶片200。其后,如图1所示,利用晶舟升降机举起保持了多个晶片200的晶舟217并搬入(晶舟装载)到处理室201内。在该状态下,成为密封盖219经由O型环220将反应管203的下端密封的状态。

[0081] (压力调整及温度调整)

[0082] 利用真空泵246进行真空排气,使得处理室201内的压力,即晶片200所存在的空间的压力成为所希望的压力(真空度)。此时,处理室201内的压力用压力传感器245测定,并基于该测定出的压力信息,反馈控制APC阀244。需要说明的是,图4所示的APC阀的“打开”、“关闭”是仅表示APC阀244的开闭状态,并非表示其开度。真空泵246至少在直到对晶片200的处理结束之前的期间维持始终工作的状态。此外,处理室201内的晶片200被加热器207加热以达到所希望的温度。此时,基于温度传感器263检测到的温度信息来反馈控制对加热器207的通电情况,以使处理室201内成为所希望的温度分布。至少在直到对晶片200的处理结束之前的期间持续进行利用加热器207对处理室201内的加热。此外,开始利用旋转机构267进行的晶舟217及晶片200的旋转。至少在直到对晶片200的处理结束之前的期间持续进行利用旋转机构267进行的晶舟217及晶片200的旋转。

[0083] (SiN膜形成工序)

[0084] 其后,依次执行如下的2个步骤,即步骤1、2。

[0085] [步骤1]

[0086] (HCDS气体供给)

[0087] 打开阀243a,在气体供给管232a内流过HCDS气体。HCDS气体被MFC241a调整流量,

从气体供给孔250a向处理室201内供给,从排气管231排气。此时,对晶片200供给HCDS气体。此时,同时打开阀243g,在气体供给管232g内流过N₂气体。N₂气体被MFC241g调整流量,与HCDS气体一起被向处理室201内供给,从排气管231排气。

[0088] 此外,为了防止向喷嘴249b~249d、缓冲室237内的HCDS气体侵入,打开阀243h~243j,在气体供给管232h~232j内流过N₂气体。N₂气体经由气体供给管232b~232d、喷嘴249b~249d、缓冲室237而被向处理室201内供给,从排气管231排气。

[0089] 此时,适当调整APC阀244,使处理室201内的压力例如为1~2666Pa、优选是67~1333Pa的范围内的压力。在MFC241a控制的HCDS气体的供给流量例如为1~2000sccm、优选是10~1000sccm的范围内的流量。在MFC241g~241j控制的N₂气体的供给流量分别为例如100~10000sccm的范围内的流量。对晶片200供给HCDS气体的时间、即气体供给时间(照射时间)例如为1~120秒、优选是1~60秒的范围内的时间。加热器207的温度设定为如下温度:使得晶片200的温度例如为250~700℃、优选是300~650℃、更优选是350~600℃的范围内的温度。

[0090] 若晶片200的温度小于250℃,则晶片200上难以化学吸附HCDS,有时不能得到实用的成膜速度。通过使晶片200的温度为250℃以上,能够消除该问题。通过使晶片200的温度为300℃以上、进而为350℃以上,能够在晶片200上更充分地吸附HCDS,可得到更充分的成膜速度。

[0091] 若晶片200的温度超过700℃,则CVD反应变强(气相反应变成主要),由此膜厚均匀性容易变差,其控制变得困难。通过使晶片200的温度为700℃以下,由此能抑制膜厚均匀性的恶化,可实现其控制。尤其是通过使晶片200的温度为650℃以下、进而为600℃以下,由此使得表面反应变成主要,容易确保膜厚均匀性,其控制变得容易。

[0092] 因此,使晶片200的温度为250~700℃、优选是300~650℃、更优选是350~600℃的范围内的温度为好。

[0093] 在上述条件下对晶片200供给HCDS气体,从而在晶片200(表面的基底膜)上形成例如厚度为不足1原子层~数原子层左右的含有Cl的含Si层作为第一层。含有Cl的含Si层可以是含有Cl的Si层,也可以是HCDS气体的吸附层,还可以包括该二者。

[0094] 含有Cl的Si层是包括如下的总称,即,除了由Si构成且含有Cl的连续层之外,还包括不连续的层、它们向重合而成的含有Cl的Si薄膜。有时将由Si构成且含有Cl的连续层称为含有Cl的Si薄膜。构成含有Cl的Si层的Si,包括Si与Cl的键未完全切断的情况,还包括Si与Cl的键完全切断的情况。

[0095] HCDS气体的吸附层包括HCDS气体的气体分子连续的吸附层,也包括HCDS气体的气体分子不连续的吸附层。即,HCDS气体的吸附层包括由HCDS分子构成的1分子层或不足1分子层的厚度的吸附层。构成HCDS气体的吸附层的HCDS分子包括Si与Cl的键的一部分被切断的情况。即,HCDS气体的吸附层可以是HCDS气体的物理吸附层,也可以是HCDS气体的化学吸附层,可以包括该二者。

[0096] 在此,不足1原子层的厚度的层是指不连续形成的原子层,1原子层的厚度的层是指连续形成的原子层。不足1分子层的厚度的层是指不连续形成的分子层,1分子层的厚度的层是指连续形成的分子层。含有Cl的含Si层可包括含有Cl的Si层和HCDS气体的吸附层这二者。但是,如上所述,关于含有Cl的含Si层,使用“1原子层”、“数原子层”等表达方式。

[0097] 在HCDS气体自分解(热分解)的条件下,即,在产生CDS气体的热分解反应的条件下,通过在晶片200上堆积Si,由此可形成含有Cl的Si层。在HCDS气体不自分解(热分解)的条件下,即在不产生CDS气体的热分解反应的条件下,通过在晶片200上吸附HCDS气体,由此可形成HCDS气体的吸附层。与在晶片200上形成HCDS气体的吸附层相比,能够提高在晶片200上形成含有Cl的Si层的成膜速率,因此优选。

[0098] 若形成于晶片200上的第一层的厚度大于数原子层,则在后述的步骤2中的改性作用不能达到第一层的全部。此外,可形成于晶片200上的第一层的厚度的最小值小于1原子层。因此,第一层的厚度优选是小于1原子层~数原子层作用。通过使第一层的厚度为1原子层以下、即为1原子层或小于1原子层,则能够相对提高在后述的步骤2中的改性反应的作用,缩短在步骤2的改性反应所需的时间。也能缩短在步骤1的第一层的形成所需的时间。结果,能够缩短每一循环处理时间,能够缩短总计的处理时间。即,也可以提高成膜速率。此外,通过使第一层的厚度为1原子层以下,还能够提高膜厚均匀性的控制性。

[0099] (残留气体除去)

[0100] 在形成了第一层之后,关闭阀243a,停止HCDS气体的供给。然后,交替进行对处理室201内减压排气的工序(以下,也称为抽真空步骤)和用作为惰性气体的N₂气体吹扫处理室201内的工序(以下,也称为吹扫步骤)并进行规定次数,由此将残留于处理室201内的未反应或对第一层的形成作用后的HCDS气体从处理室201内排除。需要说明的是,在步骤1的残留气体除去中,可以将抽真空步骤和吹扫步骤交替进行1次,也可以交替进行多次,而且,也可以不进行吹扫步骤而仅进行抽真空步骤,还可以不进行抽真空步骤而仅进行吹扫步骤。在此,说明将抽真空步骤和吹扫步骤交替进行1次的例子。关于抽真空步骤、吹扫步骤的处理步骤、处理条件,在后述的步骤2中详细进行说明。

[0101] 作为原料气体,除了HCDS气体之外,还可以使用例如四氯硅烷即四氯化硅(SiCl₄,简称:STC)气体、三氯硅烷(SiHCl₃,简称:TCS)气体、二氯硅烷(SiH₂Cl₂,简称:DCS)气体、一氯硅烷(SiH₃Cl,简称:MCS)气体等无机原料气体等。作为惰性气体,除了N₂气体之外,例如可以使用Ar气体、He气体、Ne气体、Xe气体等稀有气体。

[0102] [步骤2]

[0103] (NH₃气体供给)

[0104] 在步骤1结束后,对处理室201内的晶片200,供给被热活化后的NH₃气体或被等离子体活化后的NH₃气体。

[0105] 在供给被热活化后的NH₃气体时,用与步骤1的阀243a、243g~243j的开闭控制同样的步骤进行阀243b、243g~243j的开闭控制。使在MFC241b控制的NH₃气体的供给流量例如为100~10000sccm的范围内的流量。处理室201内的压力例如为1~4000Pa、优选是1~3000Pa的范围内的压力。处理室201内的NH₃气体的分压例如为0.01~3960Pa的范围内的压力。通过使处理室201内的压力为这样的较高的压力区,由此能够用非等离子体使NH₃气体热活化。利用热使NH₃气体活化来供给的方式,能够产生比较柔性的反应,能够比较柔性地进行后述的氮化。对晶片200供给被热活化后的NH₃气体的时间、即气体供给时间(照射时间)例如为1~120秒、优选是1~60秒的范围内的时间。其他处理条件例如与上述的步骤1的处理条件相同。

[0106] 在供给被等离子体活化后的NH₃气体时,用与步骤1的阀243a、243g~243j的开闭

控制同样的步骤进行阀243b、243g~243j的开闭控制。使在MFC241b控制的NH₃气体的供给流量例如为100~10000sccm的范围内的流量。施加于棒状电极269、270之间的高频电力例如为50~1000W的范围内的电力。处理室201内的压力例如为1~100Pa的范围内的压力。处理室201内的NH₃气体的分压例如为0.01~100Pa的范围内的压力。通过使用等离子体,即使处理室201内的压力为这样比较低的压力区,也能使NH₃气体活化。对晶片200供给通过将NH₃气体等离子体激发而得的活性种的时间、即气体供给时间(照射时间)例如为1~120秒、优选是1~60秒的范围内的时间。其他处理条件与上述的步骤1的处理条件相同。

[0107] 通过在上述的条件下对晶片200供给NH₃气体,由此形成于晶片200上的第一层的至少一部分被氮化(改性)。通过使第一层被改性,由此在晶片200上形成含有Si及N的第二层、即SiN层。形成第二层时,第一层所含的Cl等杂质在利用NH₃气体进行的第一层的改性反应的过程中,构成至少含有Cl的气体状物质,并从处理室201内排出。即,第一层中的Cl等杂质被从第一层中抽出或脱离,由此与第一层分离。由此,第二层成为与第一层相比、Cl等杂质少的层。

[0108] (利用循环吹扫进行的残留气体除去)

[0109] 形成了第二层之后,关闭阀243b,停止NH₃气体的供给。此外,在用等离子体使NH₃气体活化并供给的情况下,停止向棒状电极269、270之间施加高频电力。然后,通过交替重复进行将处理室201内减压排气的工序(抽真空步骤)和用作为惰性气体的N₂气体吹扫处理室201内的工序(吹扫步骤),由此将残留于处理室201内的未反应或对第二层的形成发挥了作用后的NH₃气体等从处理室201内排除。在本说明书中,将交替重复进行抽真空步骤和吹扫步骤、也就是进行多次抽真空步骤和吹扫步骤,也称为循环吹扫或周期吹扫。

[0110] 抽真空步骤是在停止了对处理室201内供给N₂气体的状态下利用真空泵246进行处理室201内的排气(也称为减压排气或真空排气)。即,在关闭阀243g~243j的状态下,打开APC阀244,由此进行处理室201内的排气。这样进行的真空排气也称为抽真空。此时,优选是APC阀244的状态为全开、即使APC阀244的开度为全开。抽真空步骤的实施时间例如为1~120秒、优选是1~60秒的范围内的时间。需要说明的是,停止向处理室201内供给N₂气体的状态包括将向处理室201内的N₂气体供给完全停止的状态,还包括以微小供给流量向处理室201内供给N₂气体的状态。即,将阀243g~243j关闭的状态包括将这些阀全部完全关闭的状态,还包括这些阀中的至少任一个未完全关闭而稍微打开的状态。

[0111] 吹扫步骤是在实施向处理室201内供给N₂气体的状态下利用真空泵246进行处理室201内的排气。即,将阀243g~243j的至少任一个、优选是全部阀打开,并打开APC阀244,由此进行处理室201内的排气。N₂气体作为吹扫气体发挥作用。此时,用MFC241g~241j控制的N₂气体的供给流量分别为例如100~10000sccm的范围内的流量。APC阀244的开度可以是全开,或者也可以以使处理室201内的压力维持恒定的方式反馈控制其开度。吹扫步骤的实施时间例如为1~120秒、优选是1~60秒的范围内的时间。

[0112] 通过交替重复进行抽真空步骤和吹扫步骤,由此在处理室201内反复出现压力变化。由此,能够将附着于处理室201的内壁、晶片200的表面等的NH₃气体等高效地从处理室201内除去。循环吹扫优选是持续进行到例如附着并残留于晶片200的表面的NH₃气体被从晶片200的表面脱离除去为止。但是,为了避免SiN膜的形成处理的生产率降低,优选是例如从晶片200的表面充分除去NH₃气体到在下一循环的步骤1中供给HCDS气体时不与HCDS气体

发生反应的程度,停止循环吹扫。交替重复抽真空步骤和吹扫步骤的次数(以下,也称为循环吹扫的次数)是比在步骤1的残留气体除去中交替进行抽真空步骤和吹扫步骤的次数多的次数,例如为2次以上~30次以下,优选是3次以上~16次以下,更优选是4次以上~8次以下。

[0113] 作为含氮气体,除了 NH_3 气体之外,例如可使用二亚胺(N_2H_2)气体、肼(N_2H_4)气体、 N_3H_8 气体等氮化氢系气体、和/或包含它们的化合物的气体等。作为惰性气体,除了 N_2 气体之外,例如可使用Ar气体、He气体、Ne气体、Xe气体等稀有气体。

[0114] (实施规定次数)

[0115] 通过将以不同的方式执行上述步骤1、2作为一循环,并进行1次以上(规定次数)的该循环,即交替进行1次以上的步骤1、2,由此能够在晶片200上形成规定组成及规定膜厚的SiN膜。上述循环优选是重复多次。即,可以使每一循环形成的SiN层的厚度小于所希望的膜厚,重复多次上述循环直到达到所希望的膜厚。

[0116] 在进行多次循环的情况下,至少在第2次循环以后的各步骤,表述为“对于晶片200供给规定的气体”的部分是指“对形成于晶片200上的层,即对作为层合体的晶片200的最外表面供给规定的气体”,表述为“在晶片200上形成规定的层”是指“在形成于晶片200上的层之上,即在作为层合体的晶片200的最外表面之上形成规定的层”。这一点如上所述。关于这一点,在后述的各变形例、其他实施方式中也是同样。

[0117] (吹扫及恢复大气压)

[0118] 打开阀243g~243j,从气体供给管232g~232j分别向处理室201内供给 N_2 气体,并从排气管231排气。 N_2 气体作为吹扫气体发挥作用。由此,处理室201内被吹扫,残留于处理室201内的气体、反应副生成物被从处理室201内除去(吹扫)。其后,处理室201内的气氛被置换为惰性气体(惰性气体置换),处理室201内的压力恢复到常压(恢复大气压)。

[0119] (晶舟卸载及晶片取出)

[0120] 通过晶舟升降机115使密封盖219下降,反应管203的下端开口。然后,处理完毕的晶片200以被支承于晶舟217的状态,从反应管203的下端被搬出到反应管203的外部(晶舟卸载)。处理完毕的晶片200被从晶舟217取出(晶片取出)。

[0121] (3) 基于本实施方式的效果

[0122] 根据本实施方式,起到以下所示的1个或多个效果。

[0123] (a) 在步骤2停止了 NH_3 气体的供给后,进行交替重复抽真空步骤和吹扫步骤的循环吹扫,由此可提高在晶片200上形成的SiN膜的晶片面内膜厚均匀性。

[0124] 这是因为,与HCDS气体等相比,在步骤2供给到处理室201内的 NH_3 气体等氮化氢系气体、即含氮气体(氮化气体),具有容易附着于处理室201(反应管203)的内壁、晶片200的表面等而残留的特性。残留于晶片200表面的 NH_3 气体的量受到形成于晶片200表面的凹凸图案的形状、密度(微细度)等的影响,有时在晶片200的面内变得不均匀。例如,若在作为成膜基底的晶片200的表面形成微细的电路图案,其一部分表面积局部增大,则 NH_3 气体附着在该部分而残留的倾向变强。残留于晶片200表面的 NH_3 气体有时与在下一循环的步骤1中对晶片200供给的HCDS气体发生反应。根据 NH_3 气体的残留量而在晶片200的表面上稀疏地发生该反应,即局部发生该反应,由此存在使形成于晶片200上的SiN膜的晶片面内膜厚均匀性降低的情况。这样的、在使用 NH_3 气体等氮化氢系气体、即含氮气体(氮化气体)作为反

应气体时所产生的特有的技术问题,是在至今为止的微细化进展中通过发明人的深入研究而初次明确的新技术问题。

[0125] 在本实施方式中,通过进行上述的循环吹扫,能够将附着并残留于处理室201的内壁、晶片200的表面等的 NH_3 气体等氮化氢系气体高效地从处理室201内除去。结果,在步骤1对晶片200供给HCDS气体之前,能够消除 NH_3 气体局部残留于晶片200表面的状态。由此,能够使形成于晶片200上的SiN膜的晶片面内膜厚均匀性提高。作为能够提高 NH_3 气体的除去效率的一个理由,如上所述,认为是处理室201内的压力发生变化。即,在交替重复进行抽真空步骤和吹扫步骤时,在处理室201内重复产生压力变化,认为该压力变化促进 NH_3 气体从处理室201的内壁、晶片200的表面等脱离。

[0126] (b) 通过使步骤2的吹扫步骤的 N_2 气体的供给流量多于(大于)步骤1的吹扫步骤的 N_2 气体的供给流量,由此能进一步提高在晶片200上形成的SiN膜的晶片面内膜厚均匀性。此外,通过使步骤2的吹扫步骤的APC阀244的开度窄于(小于)步骤1的吹扫步骤的APC阀244的开度,由此能进一步提高在晶片200上形成的SiN膜的晶片面内膜厚均匀性。此外,即使使步骤2的吹扫步骤的APC阀244的开度窄于(小于)步骤2的抽真空步骤的APC阀244的开度,也能进一步提高在晶片200上形成的SiN膜的晶片面内膜厚均匀性。

[0127] 这是因为,在除去 NH_3 气体时的处理室201内的压力变化越急剧,从处理室201的内壁、晶片200的表面等的 NH_3 气体除去越能高效进行。即,处理室201内的每单位时间的压力变化量越大,则越能高效进行从晶片200的表面等的 NH_3 气体除去。

[0128] 在本实施方式中,通过将步骤2的吹扫步骤的 N_2 气体的供给流量、APC阀244的开度如上述这样设定,由此能够使处理室201内的每单位时间的压力变化量变大。例如,能够使在步骤2进行残留气体除去时的处理室201内的每单位时间的压力变化量大于在步骤1进行残留气体除去时的处理室201内的每单位时间的压力变化量。结果,能够提高从处理室201的内壁、晶片200的表面等除去 NH_3 气体等的除去效率,能够进一步提高在晶片200上形成的SiN膜的晶片面内膜厚均匀性。

[0129] (c) 通过使步骤2中的交替重复进行抽真空步骤和吹扫步骤的次数多于(大于)步骤1中的交替重复进行抽真空步骤和吹扫步骤的次数,由此能够进一步提高在晶片200上形成的SiN膜的晶片面内膜厚均匀性。

[0130] 这是因为,除去 NH_3 气体时的处理室201内的压力变化的次数越多(大),从处理室201的内壁、晶片200的表面等的 NH_3 气体除去越能高效地进行。即,步骤2中的交替重复进行抽真空步骤和吹扫步骤的次数越多,则越能高效进行从晶片200的表面等除去 NH_3 气体。

[0131] 在本实施方式中,通过步骤2中的交替重复进行抽真空步骤和吹扫步骤的次数如上述这样设定,则能够进一步提高从处理室201内除去 NH_3 气体等的除去效率。例如,在步骤1交替进行一次抽真空步骤和吹扫步骤,在步骤2中交替重复进行抽真空步骤和吹扫步骤,由此能够进一步提高从处理室201内除去 NH_3 气体等的除去效率。由此,能够进一步提高在晶片200上形成的SiN膜的晶片面内膜厚均匀性。此外,能够减少在步骤1中的交替重复进行抽真空步骤和吹扫步骤的次数(使其变少),能够缩短每一循环的所需时间,能够提高循环速率,能够提高成膜处理的生产率。

[0132] 通过将进行吹扫步骤、抽真空步骤时的处理步骤和/或处理条件分别如上述这样设定,则与步骤1的从处理室201内除去HCDS气体等的除去效率(吹扫效率)相比,能够更提

高步骤2的从处理室201内除去 NH_3 气体等的除去效率(吹扫效率)。

[0133] (d) 通过使用HCDS气体这样的高吸附性的原料气体,由此能够高效地进行SiN膜的形成,能够提高SiN膜的成膜速率。而且,能够减少无助于成膜的HCDS气体的消耗量,能够降低成膜成本。

[0134] (e) 通过使用HCDS气体这样的1个分子中含有2个Si的原料气体,由此能够使最终形成的SiN膜为膜中所含的Si彼此相互接近的膜。这是因为,在HCDS气体不自分解的条件下形成第一层时,HCDS气体分子所含的2个Si保持相互接近的状态不变地吸附于晶片200(表面的基底膜)上。此外,在HCDS气体自分解的条件下形成第一层时,HCDS气体分子所含的2个Si保持相互接近的状态不变地堆积于晶片200上的倾向变强。即,通过使用HCDS气体这样的1个分子中含有2个Si的气体,与使用二氯硅烷(SiH_2Cl_2 ,简称:DCS)气体的这样的1个分子中仅含有1个Si的气体的情况相比,能够形成第一层中所含的Si彼此相互接近的状态。结果,能够使SiN膜成为膜中的Si彼此相互接近的膜。由此,能够提高膜的HF耐性。

[0135] (f) 通过以不同的方式、即交替进行各种气体的供给,由此能够使这些气体在表面反应占据主要的条件下适当地发生反应。结果,能够分别提高SiN膜的台阶覆盖性、膜厚控制的控制性。此外,能够避免处理室201内的过度气相反应,也能抑制微粒的发生。

[0136] (4) 变形例

[0137] 本实施方式的成膜顺序不限于图4所示的方式,可以如以下所示的变形例这样变更。

[0138] (变形例1)

[0139] 可以按图5(a)所示的定时进行供给 O_2 气体的步骤。即可以进行如下的步骤3:对于使用HCDS气体、 NH_3 气体形成的SiN层,供给借助热被活化的 O_2 气体或借助等离子体被活化的 O_2 气体。

[0140] 在步骤3供给借助热被活化的 O_2 气体时,用与上述的步骤1的阀243a、243g~243j的开闭控制同样的步骤进行阀243e、243g~243j的开闭控制。使在MFC241e控制的 O_2 气体的供给流量例如为100~10000sccm的范围内的流量。处理室201内的压力例如为1~4000Pa、优选是1~3000Pa的范围内的压力。处理室201内的 O_2 气体的分压例如为0.01~3960Pa的范围内的压力。通过使处理室201内的压力为这样的较高压力区,由此能用非等离子体使 O_2 气体热活化。 O_2 气体借助热活化后而供给的方式,能够产生比较柔性的反应,能够比较柔性地进行后述的氧化。对晶片200供给借助热被活化的 O_2 气体的时间、即气体供给时间(照射时间)例如为1~120秒、优选是1~60秒的范围内的时间。其他处理条件例如为与上述的步骤1相同的处理条件。

[0141] 在步骤3供给借助等离子体被活化的 O_2 气体时,用与上述的步骤1的阀243a、243g~243j的开闭控制同样的步骤进行阀243e、243g~243j的开闭控制。使在MFC241e控制的 O_2 气体的供给流量例如为100~10000sccm的范围内的流量。施加于棒状电极269、270之间的高频电力例如为50~1000W的范围内的电力。处理室201内的压力例如为1~100Pa的范围内的压力。处理室201内的 O_2 气体的分压例如为0.01~100Pa的范围内的压力。通过使用等离子体,即使处理室201内的压力为这样的较低压力区,也能使 O_2 气体活化。对晶片200供给通过将 O_2 气体等离子体激发而得的活性种的时间、即气体供给时间(照射时间)例如为1~120秒、优选是1~60秒的范围内的时间。其他处理条件为与上述的步骤1相同的处理条件。

[0142] 通过在上述的条件下对晶片200供给 O_2 气体,由此形成于晶片200上的第二层(SiN层)的至少一部分被氧化(改性)。通过使SiN层被改性,由此在晶片200上形成含有Si、O及N的层、即SiON层。形成SiON层时,SiN所含的Cl等杂质在利用 O_2 气体进行的SiN层的改性反应的过程中,构成至少含有Cl的气体状物质,并从处理室201内排出。即,SiN中的Cl等杂质被从SiN层中抽出或脱离,由此与SiN层分离。由此,SiON层成为与SiN层相比、Cl等杂质更少的层。

[0143] 形成了SiON层之后,关闭阀243e,停止 O_2 气体的供给。此外,在用等离子体使 O_2 气体活化而供给的情况下,停止对棒状电极269、270之间施加高频电力。然后,通过与步骤1同样的处理步骤,将残留于处理室201内的未反应或对SiON层的形成发挥作用后的 O_2 气体、反应副生成物从处理室201内排除。

[0144] 作为含氧气体,除了 O_2 气体之外,例如可以使用:氧化亚氮(N_2O)气体、一氧化氮(NO)气体、二氧化氮(NO_2)气体、臭氧(O_3)气体、氢(H_2)气体+氧(O_2)气体、 H_2 气体+ O_3 气体、水蒸气(H_2O)气体、一氧化碳(CO)气体、二氧化碳(CO_2)气体等。

[0145] 其后,通过以将不同的方式进行上述步骤1~3作为一循环,进行1次以上(规定次数)的上述循环,由此能够在晶片200上形成规定组成及规定膜厚的氮氧化硅膜(SiON膜)作为含有Si、O及N的膜。优选是使在每一循环形成的SiON层的厚度小于所希望的膜厚,重复多次上述循环直到达到所希望的膜厚,这一点与图4所示的成膜顺序相同。

[0146] 根据本变形例,起到与图4所示的上述的成膜顺序相同的效果。此外,通过供给 O_2 气体而使Cl等杂质从SiN层中进一步脱离,由此能够进一步降低最终形成的SiON膜中的杂质浓度,能够进一步提高膜的HF耐性。

[0147] (变形例2)

[0148] 可以按图5(b)所示的定时进行供给 O_2 气体的步骤。即,可以使 NH_3 气体的供给和 O_2 气体的供给同步。也就是说,可以同时供给 NH_3 气体和 O_2 气体。此外,可以使 NH_3 气体的除去和 O_2 气体的除去同步。本变形例的供给 O_2 气体的步骤可以用与变形例1的供给 O_2 气体的步骤同样的处理步骤、处理条件来进行。

[0149] 根据本变形例,起到与图4所示的上述的成膜顺序、图5(a)所示的变形例1同样的。此外,由于使 NH_3 气体的供给和 O_2 气体的供给同步,与不同步地进行这些步骤的变形例1相比,能够缩短每一循环的处理时间,能够缩短总计的处理时间。此外,由于使 NH_3 气体的除去和 O_2 气体的除去同步,与不同步地进行这些步骤的变形例1相比,能够高效地进行从处理室201内除去 O_2 气体。结果,能够在下一循环供给HCDS气体时抑制HCDS气体的气相反应,抑制处理室201内的微粒发生。

[0150] (变形例3)

[0151] 可以按图6所示的定时进行供给 C_3H_6 气体的步骤。即,可以在供给HCDS气体的步骤1之后、供给 NH_3 气体的步骤2之前进行供给 C_3H_6 气体的步骤。

[0152] 在供给 C_3H_6 气体的步骤中,例如,用与上述的步骤1的阀243a、243g~243j的开闭控制同样的步骤进行阀243e、243g~243j的开闭控制。使在MFC241c控制的 C_3H_6 气体的供给流量例如为100~10000sccm的范围内的流量。处理室201内的压力例如为1~5000Pa、优选是1~4000Pa的范围内的压力。处理室201内的 C_3H_6 气体的分压例如为0.01~4950Pa的范围内的压力。对晶片200供给 C_3H_6 气体的时间、即气体供给时间(照射时间)例如为1~200秒、优选是

1~120秒,更优选是1~60秒的范围内的时间。其他处理条件为与上述的步骤1相同的处理条件。

[0153] 通过在上述的条件下进行对晶片200供给 C_3H_6 气体的步骤,由此在形成于晶片200上的第一层(含有Cl的含Si层)的表面上形成不足1原子层的含C层、即不连续的含C层。含C层可以是C层,也可以是 C_3H_6 气体的化学吸附层,可以包括该二者。

[0154] 在第一层的表面上形成了含C层之后,关闭阀243c,停止 C_3H_6 气体的供给。然后,通过与步骤1相同的处理步骤,将残留于处理室201内的未反应或对含C层的形成发挥作用后的 C_3H_6 气体、反应副生成物从处理室201内排除。

[0155] 作为含碳气体,除了 C_3H_6 气体之外,可以使用例如乙炔(C_2H_2)气体、乙烯(C_2H_4)气体等烃系气体。

[0156] 其后,通过进行对晶片200供给 NH_3 气体的步骤,由此形成有含C层的第一层被改性为碳氮化硅层(SiCN层)。此时,要可靠地实现形成有含C层的第一层与 NH_3 气体的反应、即进行SiCN层的形成,优选是在向第一层的表面上吸附 C_3H_6 气体分子等的吸附反应饱和之前,即形成于第一层的表面上的 C_3H_6 气体的吸附层(化学吸附层)等含C层成为连续层之前(在为不连续层时),结束供给 C_3H_6 气体的步骤。

[0157] 其后,通过以不同的方式进行上述的3个步骤作为一循环,进行1次以上(规定次数)的该循环,由此可以在晶片200上形成规定组成及规定膜厚的碳氮化硅膜(SiCN膜),作为含有Si、C及N的膜。优选是使在每一循环形成的SiCN层的厚度小于所希望的膜厚,重复进行多次上述的循环直到达到所希望的膜厚,这一点与图4所示的成膜顺序相同。

[0158] 根据本变形例,起到与图4所示的上述成膜顺序相同的效果。此外,根据该变形例,形成SiCN膜时,作为含碳气体而使用 C_3H_6 气体这样的不含有N的气体、即不用作N源的烃系气体,由此能够防止在SiCN膜中添加源自含碳气体的N成分。由此,可抑制了最终形成的SiCN膜中的N浓度的增加,同时可提高该C浓度。即,能够提高SiCN膜的组成比控制的控制性。

[0159] (变形例4、5)

[0160] 可以按图7所示的定时进行供给HCDS气体的步骤、供给 C_3H_6 气体的步骤、供给 NH_3 气体的步骤、供给 O_2 气体的步骤。即,通过将以不同的方式进行这些4个步骤为一循环,进行1次以上(规定次数)的该循环,由此可以在晶片200上形成规定组成及规定膜厚的氮碳氧化硅膜(SiOCN膜)作为含有Si、O、C及N的膜(变形例4)。

[0161] 此外,可以按图8所示的定时进行供给HCDS气体的步骤、供给 C_3H_6 气体的步骤、供给 NH_3 气体的步骤、供给 O_2 气体的步骤。即,通过将以不同的方式进行这些4个步骤为一循环,进行1次以上(规定次数)的该循环,由此可以在晶片200上形成规定组成及规定膜厚的SiOCN膜(变形例5)。

[0162] 变形例4、5的各步骤的处理步骤、处理条件与图4所示的成膜顺序、上述的变形例1、3相同。此外,根据这些变形例,起到与图4所示的成膜顺序、变形例1、3相同的效果。

[0163] (变形例6)

[0164] 可以将以不同的方式供给HCDS气体的步骤、供给 C_3H_6 气体的步骤、供给 BCl_3 气体的步骤、供给 NH_3 气体的步骤作为一循环,进行规定次数(n次)该循环。即,在图8所示的变形例5中,可以取代 O_2 气体而供给 BCl_3 气体等的不含有环硼氮烷环骨架的含硼气体。本变形例的供给HCDS气体的步骤、供给 C_3H_6 气体的步骤、供给 NH_3 气体的步骤中的处理步骤、处理条件

与图4所示的成膜顺序、上述的变形例3相同。

[0165] 在供给 BCl_3 气体的步骤中,用与上述的步骤1的阀243a、243g~243j的开闭控制同样的步骤进行阀243d、243g~243j的开闭控制。使在MFC241d控制的 BCl_3 气体的供给流量例如为100~10000sccm的范围内的流量。处理室201内的压力例如为1~2666Pa、优选是67~1333Pa的范围内的压力。处理室201内的 BCl_3 气体的分压例如为0.01~2640Pa的范围内的压力。对晶片200供给 BCl_3 气体的时间、即气体供给时间(照射时间)例如为1~120秒、优选是1~60秒的范围内的时间。其他处理条件与上述的步骤1的处理条件相同。

[0166] 通过在上述的条件下对晶片200供给 BCl_3 气体,由此在形成有含C层的第一层的表面上形成不足1原子层的含B层、即不连续的含B层。含B层可以是B层,也可以是 BCl_3 气体的化学吸附层,可以包括该二者。通过在形成有含C层的第一层的表面上形成含B层,由此在晶片200上形成含有Si、B及C的层。由于 BCl_3 气体是非环硼氮烷系的含硼气体,因此含有Si、B及C的层成为不含有环硼氮烷环骨架的层。借助非等离子体而使 BCl_3 气体热活化后供给的方式,能够使上述反应柔性地进行,因此含有Si、B及C的层的形成变得容易。

[0167] 作为不含有环硼氮烷环骨架的含硼气体,可使用除了 BCl_3 气体以外的卤化硼烷系气体(卤代硼烷系气体),例如可以使用 BCl_3 气体以外的氯化硼烷系气体、三氟化硼(BF_3)气体等氟化硼烷系气体、三溴化硼(BBr_3)气体等溴化硼烷系气体。此外,也可使用 B_2H_6 气体等硼烷系气体。此外,除了无机硼烷系气体之外,也可以使用有机硼烷系气体。

[0168] 形成了含有Si、B及C的层之后,关闭阀243d,停止 BCl_3 气体的供给。然后,通过与步骤1相同的处理步骤,将残留于处理室201内的未反应或对含有Si、B及C的层的形成发挥作用后的 BCl_3 气体、反应副生成物从处理室201内排除。

[0169] 其后,通过进行对晶片200供给 NH_3 气体的步骤,由此将含有Si、B及C的层改性为硅硼碳氮层(SiBCN层)。

[0170] 其后,通过将不同时进行上述的4个步骤作为一循环、进行1次以上(规定次数)的上述循环,由此能够在晶片200上形成规定组成及规定膜厚的硅硼碳氮膜(SiBCN膜)作为含有Si、B、C及N的膜。优选是使在每一循环形成的SiBCN层的厚度小于所希望的膜厚,重复进行多次上述循环直到达到所希望的膜厚,这一点与图4所示的成膜顺序相同。

[0171] 根据本变形例,起到与图4所示的上述的成膜顺序、上述的各变形例相同的效果。此外,通过在形成于晶片200上的膜中添加B,由此例如能够提高膜对氟化氢(HF)等的耐性等、实现对膜特性的控制。

[0172] 此外,在本变形例中,可以是将以不同时的方式依次进行供给HCDS气体的步骤、供给 C_3H_6 气体的步骤、供给 BCl_3 气体的步骤、供给 NH_3 气体的步骤作为一循环而进行规定次数(n次)该循环,也可以是将以不同时的方式依次进行供给HCDS气体的步骤、供给 BCl_3 气体的步骤、供给 C_3H_6 气体的步骤、供给 NH_3 气体的步骤作为一循环而进行规定次数(n次)该循环。也就是说,可以将供给 BCl_3 气体的步骤和供给 C_3H_6 气体的步骤的顺序替换。在任一情况下,都能起到与上述效果相同的效果。

[0173] (变形例7)

[0174] 可将以不同时的方式进行供给HCDS气体的步骤、供给 BCl_3 气体的步骤、供给 NH_3 气体的步骤作为一循环而进行规定次数(n次)该循环,由此在晶片200上形成规定组成及规定膜厚的硅硼氮膜(SiBN膜)作为含有Si、B及N的膜。本变形例的各步骤的处理步骤、处理条件

与图4所示的成膜顺序、上述的变形例6相同。根据该变形例,起到与图4所示的成膜顺序、上述的变形例6相同的效果。

[0175] (变形例8)

[0176] 可将以不同时的方式进行供给HCDS气体的步骤、供给TMB气体的步骤、供给NH₃气体的步骤作为一循环而进行规定次数(n次)该循环。即,可以在变形例7中取代BCl₃气体,而供给TMB气体等含有环硼氮烷环骨架的气体。本变形例的供给HCDS气体的步骤、供给NH₃气体的步骤中的处理步骤、处理条件与图4所示的成膜顺序相同。

[0177] 在供给TMB气体的步骤中,用与上述的步骤1的阀243a、243g~243j的开闭控制同样的步骤进行阀243f、243g~243j的开闭控制。使在MFC241f控制的TMB气体的供给流量例如为1~10000sccm的范围内的流量。处理室201内的压力例如为1~2666Pa、优选是67~1333Pa的范围内的压力。处理室201内的TMB气体的分压例如为0.0001~2424Pa的范围内的压力。对晶片200供给TMB气体的时间、即气体供给时间(照射时间)例如为1~120秒、优选是1~60秒的范围内的时间。其他处理步骤、处理条件与例如步骤1的处理步骤、处理条件相同。

[0178] 通过在上述的条件下对晶片200供给TMB气体,由此第一层(含有Cl的含Si层)与TMB气体发生反应。即,第一层所含的Cl(氯基)与TMB所含的配体(甲基)发生反应。由此,能够使与TMB的配体发生了反应的第一层的Cl从第一层分离(抽出),并且使与第一层的Cl发生了反应的TMB的配体从TMB分离。然后,能够使分离了配体的构成TMB的环硼氮烷环的N与第一层的Si成键。即,能够使构成TMB的环硼氮烷环的B、N中的甲基配体脱离而具有自由键(悬空键,dangling bond)的N与第一层所含且变得具有自由键的Si、或已具有自由键的Si成键而形成Si-N键。此时,构成TMB的环硼氮烷环的环硼氮烷环骨架被保持而不会被破坏。

[0179] 通过在上述的条件下供给TMB气体,由此能够保持TMB的环硼氮烷环骨架而不破坏该环硼氮烷环骨架,同时能够使第一层与TMB适当反应,可生成上述的一系列反应。在保持着TMB的环硼氮烷环骨架的状态下,用于生成该一系列反应的最重要的因素(条件)认为是晶片200的温度和处理室201内的压力,尤其是晶片200的温度,通过适当控制这些,能够生成适当的反应。

[0180] 通过一系列反应,在第一层中新加入环硼氮烷环,第一层变化(被改性)为具有环硼氮烷环骨架且含有Si、B、C及N的层、即为包含环硼氮烷环骨架的硅硼碳氮层(SiBCN层)。包含环硼氮烷环骨架的SiBCN层例如是不足1原子层~数原子层左右的厚度的层。包含环硼氮烷环骨架的SiBCN层可以称之为含有Si、C及环硼氮烷环骨架的层。

[0181] 通过在第一层中新加入环硼氮烷环,由此在第一层中加入构成环硼氮烷环的B成分、N成分。进而,此时在第一层中也加入TMB的配体所含的C成分。也就是说,使第一层与TMB反应而在第一层中加入环硼氮烷环,由此能够在第一层中添加B成分、C成分及N成分。

[0182] 在形成包含环硼氮烷环骨架的SiBCN层时,第一层所含的Cl、TMB气体所含的H,在利用TMB气体进行的第一层的改性反应的过程中,构成至少含有Cl、H的气体状物质而从处理室201内排出。即,第一层中的Cl等杂质从第一层中抽出或脱离,由此从第一层分离。由此,包含环硼氮烷环骨架的SiBCN层成为与第一层相比Cl等杂质少的层。

[0183] 在形成包含环硼氮烷环骨架的SiBCN层时,通过维持(保持)构成TMB所含的环硼氮烷环的环硼氮烷环骨架而不破坏该环硼氮烷环骨架,由此能够维持(保持)环硼氮烷环的中

央的空间,能够形成多孔状的SiBCN层。

[0184] 在形成了包含环硼氮烷环骨架的SiBCN层之后,关闭阀243f,停止TMB气体的供给。然后,通过与步骤1相同的处理步骤,将残留于处理室201内的未反应或对形成包含环硼氮烷环骨架的SiBCN层发挥了作用后的TMB气体、反应副生成物从处理室201内排除。

[0185] 作为包含环硼氮烷环骨架的气体,除了TMB气体之外,可以使用例如TEB气体、TPB气体、TIPB气体、TBB气体、TIBB气体等。

[0186] 其后,进行对晶片200供给NH₃气体的步骤,由此包含环硼氮烷环骨架的SiBCN层被改性为含有环硼氮烷环骨架且富N(贫C)的SiBCN层、或含有环硼氮烷环骨架的SiBN层。

[0187] 其后,通过将以不同的方式进行上述的3个步骤作为一循环并进行1次以上(规定次数)的该循环,由此能够在晶片200上形成规定组成及规定膜厚的含有环硼氮烷环骨架且富N(贫C)的SiBCN、或含有环硼氮烷环骨架的SiBN膜。优选是使在每一循环形成的SiBCN层或SiBN层的厚度比所希望的膜厚小,重复进行多次上述循环直到达到所希望的膜厚,这一点与图4所示的成膜顺序相同。

[0188] 根据本变形例,起到与图4所示的上述的成膜顺序、上述的各变形例相同的效果。此外,通过将形成于晶片200上的膜做成包含环硼氮烷环骨架的膜、即原子密度低的多孔状膜,由此能够使膜的介电常数比例如变形例6、7的SiBCN膜、SiBN膜的介电常数低。此外,通过使形成于晶片200上的膜做成包含环硼氮烷环骨架的膜、即作为构成膜的环硼氮烷环骨架的一构成要素而含B的膜,由此能够提高膜的耐氧化性。

[0189] (变形例9、10、11)

[0190] 在图4所示的成膜顺序、上述的各变形例中,作为原料气体,可以取代HCDS气体,而使用例如六氯二硅氧烷(Si₂Cl₆O,简称:HCDO)气体等的硅氧烷系原料气体,即含有Si、O及Cl且具有Si—O键的气体。即,作为原料气体,可以使用也用作O源的气体。在此,硅氧烷(Siloxane)是指以Si和O为骨架的化合物,是具有Si—O—Si键(硅氧烷键)的化合物的总称。供给HCDO气体时的处理步骤、处理条件与上述的步骤1的处理步骤、处理条件相同。在图4所示的成膜顺序中,作为原料气体而使用HCDO气体时,可以在晶片200上形成SiON膜(变形例9)。此外,在图6所示的变形例3中,作为原料气体而使用HCDO气体时,可以在晶片200上形成SiOCN膜(变形例10)。此外,在变形例6、7、8中,作为原料气体而使用HCDO气体时,可以在晶片200上形成SiBCNO膜、SiBNO膜(变形例11)。即,通过作为原料气体而使用HCDO气体这样的也用作O源的气体,由此不需另外设置供给O₂气体这样的含氧气体的步骤,就能形成SiON膜、SiOCN膜、SiBCNO膜、SiBNO膜等含有O的膜。

[0191] (变形例12、13、14)

[0192] 在图4所示的成膜顺序、上述的各变形例中,作为原料气体,可以取代HCDS气体,而使用例如双(三氯硅烷基)甲烷((SiCl₃)₂CH₂,简称:BTCSM)气体等含有Si、C及Cl且具有Si—C键的气体。即,作为原料气体,可以使用也用作C源的气体。供给BTCSM气体时的处理步骤、处理条件与上述的步骤1的处理步骤、处理条件相同。在图4所示的成膜顺序中,作为原料气体而使用BTCSM气体时,可以在晶片200上形成SiCN膜(变形例12)。此外,在图5(a)所示的变形例1中,作为原料气体而使用BTCSM气体时,可以在晶片200上形成SiOCN膜(变形例13)。此外,在变形例7中,作为原料气体而使用BTCSM气体时,可以在晶片200上形成SiBCN膜(变形例14)。即,通过作为原料气体而使用BTCSM气体这样的也用作C源的气体,由此不需设置供

给C₃H₆气体等含碳气体的步骤,就能形成SiCN膜、SiOCN膜、SiBCN膜等含有C的膜。

[0193] <本发明的其他实施方式>

[0194] 以上,具体说明本发明的实施方式。但是,本发明不限于上述实施方式,在不脱离其要旨的范围可进行各种变更。

[0195] 例如,在进行上述的残留气体除去时,对于抽真空步骤和吹扫步骤,可以先开始任意一方。即,可以使抽真空步骤在吹扫步骤之前先进行,也可以使吹扫步骤在抽真空步骤之前先进行。同样,在利用上述循环吹扫进行残留气体除去时,对于抽真空步骤和吹扫步骤,可以先开始任意一方。即,可以使抽真空步骤在吹扫步骤之前先进行,也可以重复进行使吹扫步骤在抽真空步骤之前先进行的循环。

[0196] 此外,例如在将NH₃气体以外的气体、即HCDS气体、O₂气体、C₃H₆气体、BCl₃气体、TMB气体、HCD0气体、BTCSM气体等从处理室201内除去时,可以不将残留于处理室201内的气体完全排除,也可以不将处理室201内完全吹扫。例如,可以仅进行吹扫步骤,或者仅进行抽真空步骤。在将这些气体从处理室201内除去时,若残留于处理室201内的气体是微量,则在其后进行的气体供给步骤中不会产生不良影响。此外,在吹扫步骤中,不需要使向处理室201内供给的N₂气体的流量为大流量,例如通过供给与反应管203(处理室201)的容积同等程度的量的N₂气体,能够在其后进行的气体供给步骤中进行不产生不良影响的程度的吹扫。这样对处理室201内不完全吹扫,由此能够缩短吹扫时间,提高生产率。可以将N₂气体的消耗抑制在必要最小限度。

[0197] 此外,例如在将NH₃气体以外的气体、即HCDS气体、O₂气体、C₃H₆气体、BCl₃气体、TMB气体、HCD0气体、BTCSM气体等从处理室201内除去时,与将NH₃气体从处理室201内除去时相同,可以交替重复进行抽真空步骤和吹扫步骤、即进行循环吹扫。该情况下,能够高效地进行从处理室201内将这些气体除去,能够抑制在处理室201内发生微粒。

[0198] 需要说明的是,该情况下,优选是使供给NH₃气体以外的反应气体(O₂气体、C₃H₆气体、BCl₃气体、TMB气体等)的步骤的吹扫步骤中的N₂气体的供给流量多于(大于)供给原料气体(HCDS气体、HCD0气体、BTCSM气体等)的步骤1的吹扫步骤中的N₂气体的供给流量。此外,该情况下,优选是使供给NH₃气体以外的反应气体的步骤的吹扫步骤中的APC阀244的开度窄于(小于)供给原料气体的步骤1的吹扫步骤中的APC阀244的开度。此外,优选是使供给NH₃气体以外的反应气体的步骤的吹扫步骤中的APC阀244的开度窄于(小于)供给NH₃气体以外的反应气体的步骤的抽真空步骤中的APC阀244的开度。

[0199] 也就是说,优选是使在供给NH₃气体以外的反应气体的步骤进行残留气体除去时的处理室201内的每单位时间的压力变化量大于在供给原料气体的步骤1中进行残留气体除去时的处理室201内的每单位时间的压力变化量。

[0200] 此外,该情况下,优选是使在供给NH₃气体以外的反应气体的步骤中交替重复进行抽真空步骤和吹扫步骤的次数多于(大于)在供给原料气体的步骤1中交替重复进行抽真空步骤和吹扫步骤的次数。

[0201] 此外,该情况下,优选是使在供给NH₃气体的步骤2的吹扫步骤中的N₂气体的供给流量多于(大于)在供给原料气体的步骤1的吹扫步骤中的N₂气体的供给流量、及在供给NH₃气体以外的反应气体的步骤的吹扫步骤中的N₂气体的供给流量。

[0202] 此外,该情况下,优选是使在供给NH₃气体的步骤2进行残留气体除去时的处理室

201内的每单位时间的压力变化量大于在供给原料气体的步骤1进行残留气体除去时的处理室201内的每单位时间的压力变化量、及在供给NH₃气体以外的反应气体的步骤进行残留气体除去时的处理室201内的每单位时间的压力变化量。

[0203] 此外,该情况下,优选是使在供给NH₃气体的步骤2中交替重复进行抽真空步骤和吹扫步骤的次数多于(大于)在供给原料气体的步骤1中交替重复进行抽真空步骤和吹扫步骤的次数、及在供给NH₃气体以外的反应气体的步骤中交替重复进行抽真空步骤和吹扫步骤的次数。

[0204] 此外,例如在上述的实施方式中,说明了在供给原料气体之后供给反应气体的例子。本发明不限于该方式,这些气体的供给次序可以相反。即,可以在供给反应气体之后供给原料气体。此外,在使用多种反应气体时,其供给次序可以任意变更。通过改变气体的供给次序,可以使所形成的薄膜的膜质和/或组成比变化。

[0205] 将通过上述的实施方式、各变形例的方法形成的硅系绝缘膜作为侧壁间隔件使用,由此可提供漏电流少、加工性优异的元器件形成技术。此外,通过将上述硅系绝缘膜用作蚀刻阻止层,由此可提供加工性优异的元器件形成技术。此外,根据上述的实施方式、一部分变形例,可以不使用等离子体而形成理想比例的硅系绝缘膜。由于不使用等离子体而形成硅系绝缘膜,例如可适用于DPT的SADP膜等、担心等离子体损伤的工序。

[0206] 上述实施方式中,作为含有规定元素的膜,说明了形成含有作为半导体元素的Si的硅系薄膜(SiN膜、SiON膜、SiCN膜、SiOCN膜、SiBCN膜、SiBN膜、SiBCNO膜、SiBNO膜)的例子。本发明不限于上述实施方式,例如在形成含有钛(Ti)、锆(Zr)、铪(Hf)、钽(Ta)、铌(Nb)、铝(Al)、钼(Mo)、钨(W)等金属元素的金属薄膜时也能适用。

[0207] 即,本发明在例如形成TiN膜、TiON膜、TiCN膜、TiOCN膜、TiBCN膜、TiBN膜、TiBCNO膜、TiBNO膜、ZrN膜、ZrON膜、ZrCN膜、ZrOCN膜、ZrBCN膜、ZrBN膜、ZrBCNO膜、ZrBNO膜、HfN膜、HfON膜、HfCN膜、HfOCN膜、HfBCN膜、HfBN膜、HfBCNO膜、HfBNO膜、TaN膜、TaON膜、TaCN膜、TaOCN膜、TaBCN膜、TaBN膜、TaBCNO膜、TaBNO膜、NbN膜、NbON膜、NbCN膜、NbOCN膜、NbBCN膜、NbBN膜、NbBCNO膜、NbBNO膜、AlN膜、AlON膜、AlCN膜、AlOCN膜、AlBCN膜、AlBN膜、AlBCNO膜、AlBNO膜、MoN膜、MoON膜、MoCN膜、MoOCN膜、MoBCN膜、MoBN膜、MoBCNO膜、MoBNO膜、WN膜、WON膜、WCN膜、WOCN膜、WBCN膜、WBN膜、WBCNO膜、WBNO膜等金属薄膜时,也能适合适用。该情况下,作为原料气体,可以取代上述实施方式的含有Si的原料气体,而使用含有金属元素的原料气体,可以通过与上述实施方式、变形例相同的顺序进行成膜。

[0208] 在形成Ti系薄膜时,作为含有Ti的原料气体,例如可以使用含有Ti及卤素元素的原料气体。作为含有Ti及卤素元素的原料气体,可以使用例如四氯化钛(TiCl₄)等含有Ti及氯基的原料气体、四氟化钛(TiF₄)等含有Ti及氟基的原料气体。作为反应气体,可以使用与上述实施方式相同的气体。此时的处理条件可以是例如与上述实施方式相同的处理条件。

[0209] 在形成Zr系薄膜时,作为含有Zr的原料气体,可以使用例如含有Zr及卤素元素的原料气体。作为含有Zr及卤素元素的原料气体,可以使用例如四氯化锆(ZrCl₄)等含有Zr及氯基的原料气体、四氟化锆(ZrF₄)等含有Zr及氟基的原料气体。作为反应气体,可以使用与上述实施方式相同的气体。此时的处理条件可以是例如与上述实施方式相同的处理条件。

[0210] 在形成Hf系薄膜时,作为含有Hf的原料气体,可以使用例如含有Hf及卤素元素的原料气体。作为含有Hf及卤素元素的原料气体,可以使用例如四氯化铪(HfCl₄)等含有Hf及

氯基的原料气体、四氟化铪 (HfF_4) 等含有Hf及氟基的原料气体。作为反应气体,可以使用与上述实施方式相同的气体。此时的处理条件可以是例如与上述实施方式相同的处理条件。

[0211] 在形成Ta系薄膜时,作为含有Ta的原料气体,可以使用例如含有Ta及卤素元素的原料气体。作为含有Ta及卤素元素的原料气体,可以使用例如五氯化钽 (TaCl_5) 等含有Ta及氯基的原料气体、五氟化钽 (TaF_5) 等含有Ta及氟基的原料气体。作为反应气体,可以使用与上述实施方式相同的气体。此时的处理条件可以是例如与上述实施方式相同的处理条件。

[0212] 在形成Nb系薄膜时,作为含有Nb的原料气体,可以使用例如含有Nb及卤素元素的原料气体。作为含有Nb及卤素元素的原料气体,可以使用例如五氯化铌 (NbCl_5) 等含有Nb及氯基的原料气体、五氟化铌 (NbF_5) 等含有Nb及氟基的原料气体。作为反应气体,可以使用与上述实施方式相同的气体。此时的处理条件可以是例如与上述实施方式相同的处理条件。

[0213] 在形成Al系薄膜时,作为含有Al的原料气体,可以使用例如含有Al及卤素元素的原料气体。作为含有Al及卤素元素的原料气体,可以使用例如三氯化铝 (AlCl_3) 等含有Al及氯基的原料气体、三氟化铝 (AlF_3) 等含有Al及氟基的原料气体。作为反应气体,可以使用与上述实施方式相同的气体。此时的处理条件可以是例如与上述实施方式相同的处理条件。

[0214] 在形成Mo系薄膜时,作为含有Mo的原料气体,可以使用例如含有Mo及卤素元素的原料气体。作为含有Mo及卤素元素的原料气体,可以使用例如五氯化钼 (MoCl_5) 等含有Mo及氯基的原料气体、五氟化钼 (MoF_5) 等含有Mo及氟基的原料气体。作为反应气体,可以使用与上述实施方式相同的气体。此时的处理条件可以是例如与上述实施方式相同的处理条件。

[0215] 在形成W系薄膜时,作为含有W的原料气体,可以使用例如含有W及卤素元素的原料气体。作为含有W及卤素元素的原料气体,可以使用例如六氯化钨 (WCl_6) 等含有W及氯基的原料气体、六氟化钨 (WF_6) 等含有W及氟基的原料气体。作为反应气体,可以使用与上述实施方式相同的气体。此时的处理条件可以是例如与上述实施方式相同的处理条件。

[0216] 即,本发明能够合适地适用于形成含有半导体元素、金属元素等规定元素的薄膜的情况。

[0217] 关于上述各种薄膜的形成所用的工艺制程(记载有处理步骤、处理条件等的程序),优选是根据衬底处理的内容(所形成的薄膜的膜种、组成比、膜质、膜厚等)而分别单独准备(准备多个)。并且优选是,在开始衬底处理时,根据衬底处理的内容,从多个工艺制程中适当选择合适的工艺制程。具体而言,优选是,经由电气通信线路和/或记录有该工艺制程的记录介质(外部存储装置123),将根据衬底处理的内容而单独准备的多个工艺制程预先保存(安装)于衬底处理装置所具有的存储装置121c内。然后,在开始衬底处理时,优选是衬底处理装置所具有的CPU121a根据衬底处理的内容从存储装置121c内所存储的多个工艺制程中适当选择合适的工艺制程。通过这样构成,能够用1台衬底处理装置通用性且再现性良好地形成各种膜种、组成比、膜质、膜厚的薄膜。此外,可以降低操作者的操作负担(处理步骤、处理条件等的输入负担等),避免操作失误,同时可以迅速地开始衬底处理。

[0218] 上述的工艺制程不限于新作成的情况,例如可以通过改变已安装于衬底处理装置的现有的工艺制程来准备。在改变工艺制程时,可以经由电气通信线路和/或记录有该工艺制程的记录介质,来将变更后的工艺制程安装于衬底处理装置。此外,可以操作现有的衬底处理装置所具有的输入输出装置122,来直接改变已安装于衬底处理装置的现有的工艺制程。

[0219] 上述的实施方式中,对使用一次处理多张衬底的批量式的衬底处理装置形成薄膜的例子进行了说明。本发明不限于上述的实施方式,例如在使用一次处理一张或几张衬底的单片式衬底处理装置形成薄膜时也能适合适用。此外,在上述实施方式中,对使用具有热壁式处理炉的衬底处理装置形成薄膜的例子进行了说明。本发明不限于上述的实施方式,在使用具有冷壁式处理炉的衬底处理装置形成薄膜时也能适合适用。在这些情况下,可使处理条件与例如上述实施方式相同。

[0220] 例如,在使用具有图14(a)所示的处理炉302的衬底处理装置形成膜的情况下,本发明也能适合适用。处理炉302包括:形成处理室301的处理容器303;向处理室301内以喷淋状供给气体的簇射头303s;将1张或几张晶片200以水平姿势支承的支承台317;从下方支承支承台317的旋转轴355;设于支承台317的加热器307。在簇射头303s的进口(气体导入口)连接有供给上述原料气体的气体供给管332a和供给上述反应气体的气体供给管332b。在气体供给管332a连接有与上述实施方式的原料气体供给系统相同的原料气体供给系统。在气体供给管332b连接有与上述实施方式的反应气体供给系统相同的反应气体供给系统。在簇射头303s的出口(气体排出口)设有向处理室301内以喷淋状供给气体的气体分散板。在处理容器303设有将处理室301内排气的排气管331。

[0221] 此外,例如在使用具有图14(b)所示的处理炉402的衬底处理装置形成膜的情况下,本发明也能适合适用。处理炉402包括:形成处理室401的处理容器403;将1张或几张晶片200以水平姿势支承的支承台417;从下方支承支承台417的旋转轴455;向处理容器403的晶片200进行光照射的加热灯407;使加热灯407的光透过的石英窗403w。在处理容器403连接有供给上述原料气体的气体供给管432a和供给上述反应气体的气体供给管432b。在气体供给管432a连接有与上述实施方式的原料气体供给系统相同的原料气体供给系统。在气体供给管432b连接有与上述实施方式的反应气体供给系统相同的反应气体供给系统。在处理容器403设有将处理室401内排气的排气管331。

[0222] 在使用这些衬底处理装置的情况下,也能以与上述的实施方式、变形例相同的顺序、处理条件进行成膜。

[0223] 此外,可以将上述的实施方式、变形例等适当组合使用。此外,此时的处理条件可以是与例如上述的实施方式相同。

[0224] [实施例]

[0225] (a) 晶片面内膜厚均匀性的晶片表面积依存性

[0226] 首先,评价SiN膜的晶片面内膜厚均匀性与晶片的表面积的关系。在此,使用上述的衬底处理装置,交替进行对晶片供给HCDS气体的步骤和对晶片供给NH₃气体的步骤并规定次数,通过该成膜顺序,做成试样1a、2a。从处理室内除去HCDS气体、NH₃气体时,不进行循环吹扫,而是交替进行一次抽真空步骤和吹扫步骤。成膜时的晶片温度为600~650℃的范围内的规定温度。作为试样2a的晶片,使用在其表面形成有微细的凹凸构造、表面积为试样1a的晶片的表面积的23倍的晶片。其他处理步骤、处理条件与图4所示的成膜顺序的处理步骤、处理条件相同。然后,测定试样1a、2a的SiN膜的晶片面内膜厚均匀性。

[0227] 图9(a)是例示SiN膜的晶片面内膜厚均匀性与晶片的表面积的关系的图。图9(a)的横轴是用相对值表示试样1a、2a的晶片的表面积。图9(a)的纵轴是用相对值表示SiN膜的晶片面内膜厚均匀性、即面内膜厚偏差。即,表示以试样1a的SiN膜的膜厚的面内膜厚偏差

(%)为1.0(基准)时的、试样2a的SiN膜的膜厚的面内膜厚偏差(%)的相对大小。在此,膜厚的面内膜厚偏差(%)是指由如下定义的值,即 $\{(\text{晶片面内的膜厚最大值}-\text{晶片面内的膜厚最小值})/(2\times\text{晶片面内的膜厚平均值})\}\times 100$,该值越小,则表示膜的晶片面内膜厚均匀性越高,即晶片面内的膜厚均匀。即,在图9(a)中,纵轴的值越小,表示晶片面内膜厚均匀性越好。该晶片面内膜厚均匀性的值越小、表示晶片面内膜厚均匀性越好这一点在其他实施例也是一样。

[0228] 根据图9(a)可知,与试样1a的SiN膜的晶片面内膜厚均匀性相比,试样2a的SiN膜的晶片面内膜厚均匀性变差。即,可知:通过增加作为成膜的基底的晶片的表面积,SiN膜的晶片面内膜厚均匀性变差。这与采用对晶片同时供给HCDS气体和NH₃气体的CVD(Chemical Vapor Deposition,化学气相沉积)法时具有相同的倾向。

[0229] (b) 晶片面内膜厚均匀性的HCDS气体流量依存性

[0230] 接着,评价SiN膜的晶片面内膜厚均匀性与HCDS气体的供给流量的关系。在此,使用上述的衬底处理装置,交替进行对晶片供给HCDS气体的步骤和对晶片供给NH₃气体的步骤并进行规定次数,通过该成膜顺序,做成试样1b~3b。从处理室内除去HCDS气体、NH₃气体时,不进行循环吹扫,而是交替进行一次抽真空步骤和吹扫步骤。做成试样1b~3b时,使HCDS气体的供给流量分别为60sccm、120sccm、180sccm。其他处理条件与图4所示的成膜顺序的处理条件相同。然后,测定试样1b~3b的SiN膜的晶片面内膜厚均匀性。

[0231] 图9(b)是例示SiN膜的晶片面内膜厚均匀性与HCDS气体的供给流量的关系的图。图9(b)的横轴表示HCDS气体的供给流量[sccm]。图9(b)的纵轴是以相对值表示SiN膜的晶片面内膜厚均匀性。在此,设试样1b的SiN膜的面内膜厚偏差为1.0(基准)。

[0232] 根据图9(b)可知,试样1b~3b的SiN膜的晶片面内膜厚均匀性几乎不存在差异。即,可知:HCDS气体的供给流量为60sccm左右就充分够用(不会出现供给不足),即使进一步增加,也难以改善SiN膜的晶片面内膜厚均匀性。

[0233] (c) 晶片面内膜厚均匀性的NH₃气体流量依存性

[0234] 接着,评价SiN膜的晶片面内膜厚均匀性与NH₃气体的供给流量的关系。在此,使用上述的衬底处理装置,交替进行对晶片供给HCDS气体的步骤和对晶片供给NH₃气体的步骤并进行规定次数,通过该成膜顺序,做成试样1c~3c。从处理室内除去HCDS气体、NH₃气体时,不进行循环吹扫,而是交替进行一次抽真空步骤和吹扫步骤。做成试样1c~3c时,使NH₃气体的供给流量分别为800sccm、1600sccm、2000sccm。其他处理条件与图4所示的成膜顺序的处理条件相同。然后,测定试样1c~3c的SiN膜的晶片面内膜厚均匀性。

[0235] 图10(a)是例示SiN膜的晶片面内膜厚均匀性与NH₃气体的供给流量的关系的图。图10(a)的横轴表示NH₃气体的供给流量[sccm]。图10(a)的纵轴是以相对值表示SiN膜的晶片面内膜厚均匀性。在此,设试样1c的SiN膜的面内膜厚偏差为1.0(基准)。

[0236] 根据图10(a)可知,SiN膜的晶片面内膜厚均匀性按试样1c、2c、3c的顺序依次变差(试样1c最好,试样3c最差)。即,可知:通过增加NH₃气体的供给流量,使得SiN膜的晶片面内膜厚均匀性变差。对于此,认为通过增加NH₃气体的供给流量,附着而残留于处理室内、晶片表面的NH₃气体的量增加,这是一个因素。

[0237] (d) 晶片面内膜厚均匀性的残留气体除去方法依存性

[0238] 接着,评价SiN膜的晶片面内膜厚均匀性与从处理室内除去残留气体的除去方法

的关系。在此,使用上述的衬底处理装置,交替进行对晶片供给HCDS气体的步骤和对晶片供给NH₃气体的步骤并规定次数,通过该成膜顺序,做成试样1d~3d。做成试样1d时,进行一次抽真空步骤,即不进行吹扫步骤,从处理室内分别除去HCDS气体、NH₃气体。做成试样2d时,进行一次吹扫步骤,即不进行抽真空步骤,从处理室内分别除去HCDS气体、NH₃气体。做成试样3d时,进行循环吹扫而从处理室内分别除去HCDS气体、NH₃气体。其他处理步骤、处理条件与图4所示的成膜顺序的处理步骤、处理条件相同。然后,测定试样1d~3d的SiN膜的晶片面内膜厚均匀性。

[0239] 图10(b)是例示SiN膜的晶片面内膜厚均匀性与残留气体(HCDS气体、NH₃气体)的除去方法的关系的图。图10(b)的横轴分别表示试样1d~3d即残留气体的除去方法。图10(b)的纵轴是以相对值表示SiN膜的晶片面内膜厚均匀性。在此,设试样1d的SiN膜的面内膜厚偏差为1.0(基准)。

[0240] 根据图10(b)可知,与试样1d、2d的SiN膜相比,试样3d的SiN膜的晶片面内膜厚均匀性良好。即,可知:通过进行循环吹扫,能够高效地除去在晶片的表面等残留的气体,结果能够提高SiN膜的晶片面内膜厚均匀性。

[0241] (e) 晶片面内膜厚均匀性的残留气体除去时的N₂气体流量依存性

[0242] 接着,评价SiN膜的晶片面内膜厚均匀性与除去残留气体时的吹扫步骤中的N₂气体的供给流量的关系。在此,使用上述的衬底处理装置,交替进行对晶片供给HCDS气体的步骤和对晶片供给NH₃气体的步骤并规定次数,通过该成膜顺序,做成试样1e~3e。做成试样1e~3e时,进行循环吹扫而从处理室内分别除去HCDS气体、NH₃气体,并且使除去HCDS气体、NH₃气体时的吹扫步骤的N₂气体的供给流量分别为1.5slm、6slm、12slm。其他处理步骤、处理条件与图4所示的成膜顺序的处理步骤、处理条件相同。然后,测定试样1e~3e的SiN膜的晶片面内膜厚均匀性。

[0243] 图11(a)是例示SiN膜的晶片面内膜厚均匀性与除去残留气体(HCDS气体、NH₃气体)时的吹扫步骤的N₂气体的供给流量的关系的图。图11(a)的横轴表示除去残留气体时的吹扫步骤的N₂气体的供给流量[slm]。图11(a)的纵轴是以相对值表示SiN膜的晶片面内膜厚均匀性。在此,设试样1e的SiN膜的面内膜厚偏差为1.0(基准)。

[0244] 根据图11(a)可知,SiN膜的晶片面内膜厚均匀性按试样1e、2e、3e的顺序依次提高(试样1e最差,试样3e最好)。即,可知:通过增加除去残留气体时的吹扫步骤的N₂气体的供给流量,由此提高了SiN膜的晶片面内膜厚均匀性。即,可知:通过在进行循环吹扫时增加吹扫步骤的N₂气体的供给流量,可以更高效地除去在晶片的表面等残留的气体。对于此,认为通过增加在吹扫步骤的N₂气体的供给流量而使处理室内的每单位时间的压力变化量变大是其原因之一。

[0245] (f) 晶片面内膜厚均匀性的循环吹扫的重复次数依存性

[0246] 接着,评价SiN膜的晶片面内膜厚均匀性与除去残留气体时交替重复进行抽真空步骤和吹扫步骤的重复次数(循环吹扫的重复次数)的关系。在此,使用上述的衬底处理装置,交替进行对晶片供给HCDS气体的步骤和对晶片供给NH₃气体的步骤并规定次数,通过该成膜顺序,做成试样1f~6f。做成试样1f时,不进行循环吹扫而交替进行一次抽真空步骤和吹扫步骤,从处理室内分别除去HCDS气体、NH₃气体。做成试样2f~6f时,通过进行循环吹扫而从处理室内分别除去HCDS气体、NH₃气体,交替重复进行抽真空步骤和吹扫步骤的次

数分别为2次、3次、4次、8次、16次。其他处理步骤、处理条件与图4所示的成膜顺序的处理步骤、处理条件相同。然后,测定试样1f~6f的SiN膜的晶片面内膜厚均匀性。

[0247] 图11(b)是例示SiN膜的晶片面内膜厚均匀性与除去残留气体(HCDS气体、NH₃气体)时交替重复进行抽真空步骤和吹扫步骤的重复次数(循环吹扫的重复次数)的关系的图。图11(b)的横轴表示交替重复进行抽真空步骤和吹扫步骤的重复次数。图11(b)的横轴为1时是指未进行循环吹扫。图11(b)的左侧的纵轴是以相对值表示各试样的SiN膜的晶片面内膜厚均匀性。在此,设试样1f的SiN膜的面内膜厚偏差为1.0(基准)。图11(b)的右侧的纵轴表示SiN膜的晶片面内平均膜厚[Å]。

[0248] 根据图11(b)可知, SiN膜的晶片面内膜厚均匀性按试样1f、2f、3f、4f、5f、6f的顺序依次良好(试样1f最差,试样6f最好)。即,可知:从处理室内除去残留气体时,进行循环吹扫,并进一步增加交替重复进行抽真空步骤和吹扫步骤的次数,由此能够更高效率地将在晶片的表面等残留的残留气体除去。此外,根据图11(b)可知,通过增加交替重复进行抽真空步骤和吹扫步骤的次数,形成于晶片上的SiN膜的晶片面内平均膜厚减少。对于此,认为这是由于如下原因导致的:从处理室内除去NH₃气体通过增加交替重复进行抽真空步骤和吹扫步骤的次数,由此在处理室内、晶片表面等附着并残留的NH₃气体的量减少。

[0249] (g) 晶片面内膜厚均匀性的循环吹扫的重复次数比率依存性

[0250] 接着,评价SiN膜的晶片面内膜厚均匀性与除去HCDS气体时的循环吹扫的重复次数相对于除去NH₃气体时的循环吹扫的重复次数的比率之间的关系。在此,使用上述的衬底处理装置,交替进行对晶片供给HCDS气体的步骤和对晶片供给NH₃气体的步骤并规定次数,通过该成膜顺序,做成试样1g、2g。做成试样1g时,交替重复2次抽真空步骤和吹扫步骤而从处理室内除去HCDS气体,交替重复16次抽真空步骤和吹扫步骤而从处理室内除去NH₃气体。也就是说,除去HCDS气体时的循环吹扫的重复次数相对于除去NH₃气体时的循环吹扫的重复次数的比率为 $2/16=1/8$ 。做成试样2g时,交替重复16次抽真空步骤和吹扫步骤而从处理室内除去HCDS气体,交替重复16次抽真空步骤和吹扫步骤而从处理室内除去NH₃气体。也就是说,除去HCDS气体时的循环吹扫的重复次数相对于除去NH₃气体时的循环吹扫的重复次数的比率为 $16/16=1$ 。其他处理步骤、处理条件与图4所示的成膜顺序的处理步骤、处理条件相同。然后,测定试样1g、2g的SiN膜的晶片面内膜厚均匀性。

[0251] 图12是例示SiN膜的晶片面内膜厚均匀性与除去HCDS气体时交替重复抽真空步骤和吹扫步骤的次数的关系的图。图12的横轴表示除去HCDS气体时交替重复抽真空步骤和吹扫步骤的次数。图12的纵轴是以相对值表示SiN膜的晶片面内膜厚均匀性。在此,设试样1g的SiN膜的面内膜厚偏差为1.0(基准)。图12也可以说是例示SiN膜的晶片面内膜厚均匀性与HCDS气体除去时的循环吹扫的重复次数相对于NH₃气体除去时的循环吹扫的重复次数的比率之间的关系的关系的图。

[0252] 根据图12可知,试样1g、2g的SiN膜的晶片面内膜厚均匀性几乎没有差异。即,可知:即使增加除去HCDS气体时交替重复抽真空步骤和吹扫步骤的次数,也就是说增大HCDS气体除去时的循环吹扫的重复次数相对于NH₃气体除去时的循环吹扫的重复次数的比率,也难以改善SiN膜的晶片面内膜厚均匀性。需要说明的是,在通过交替重复16次进行抽真空步骤和吹扫步骤来除去NH₃气体的情况下,即使交替进行一次抽真空步骤和吹扫步骤来除去HCDS气体,或仅进行抽真空步骤来除去HCDS气体,进而仅进行吹扫步骤来除去HCDS气体,

对于SiN膜的晶片面内膜厚均匀性,确认到与试样1g的SiN膜的晶片面内膜厚均匀性相同的值。即,发现:要改善SiN膜的晶片面内膜厚均匀性,增加除去NH₃气体时交替重复抽真空步骤和吹扫步骤的次数是有效的,而非增加除去HCDS气体时交替重复抽真空步骤和吹扫步骤的次数。如此,可明确:SiN膜的晶片面内膜厚均匀性的劣化要因在于,晶片表面的NH₃气体的残留占据主要而非晶片表面的HCDS气体的残留。对于此,认为NH₃气体具有比HCDS气体更容易残留于晶片表面的特性是一个要因,该特性随着晶片表面积的增加而显著显现。

[0253] <本发明的优选方式>

[0254] 以下,附记说明本发明的优选方式。

[0255] (附记1)根据本发明的一方案,提供一种半导体器件的制造方法及衬底处理方法,包括如下工序:通过将以不同时(不同步)的方式进行对处理室内的衬底供给原料气体的工序、除去所述处理室内的所述原料气体的工序、对所述处理室内的所述衬底供给化学结构不同于所述原料气体的反应气体的工序、以及除去所述处理室内的所述反应气体的工序作为一循环,进行规定次数的所述循环,由此在所述衬底上形成膜,

[0256] 在除去所述反应气体的工序中,交替重复进行将所述处理室内减压排气的工序和用惰性气体吹扫所述处理室内的工序。

[0257] (附记2)附记1所述的方法中优选是,在除去所述原料气体的工序中,交替进行规定次数的(或重复进行)将所述处理室内减压排气的工序和用惰性气体吹扫所述处理室内的工序。

[0258] (附记3)附记2所述的方法中优选是,在除去所述反应气体的工序中用惰性气体吹扫所述处理室内时的惰性气体的供给流量大于在除去所述原料气体的工序中用惰性气体吹扫所述处理室内时的惰性气体的供给流量。

[0259] (附记4)附记2或3所述的方法中优选是,在除去所述反应气体的工序中交替重复进行将所述处理室内减压排气的工序和用惰性气体吹扫所述处理室内的工序的次数,多于在除去所述原料气体的工序中交替重复进行将所述处理室内减压排气的工序和用惰性气体吹扫所述处理室内的工序的次数。

[0260] (附记5)附记1至4的任一项所述的方法中优选是,在除去所述反应气体的工序中的所述处理室内的每单位时间的压力变化量大于在除去所述原料气体的工序中的所述处理室内的每单位时间的压力变化量。

[0261] (附记6)附记1至5的任一项所述的方法中优选是,所述循环还包括进行如下工序:对所述处理室内的所述衬底供给第二反应气体的工序,所述第二反应气体的化学结构与所述原料气体及所述反应气体(第一反应气体)的化学结构不同;除去所述处理室内的所述第二反应气体的工序。

[0262] (附记7)根据本发明的另一方案,提供一种半导体器件的制造方法及衬底处理方法,包括如下工序:通过对处理室内的衬底供给原料气体的工序、除去所述处理室内的所述原料气体的工序、对所述处理室内的所述衬底供给化学结构不同于所述原料气体的第一反应气体的工序、除去所述处理室内的所述第一反应气体的工序、对所述处理室内的所述衬底供给化学结构不同于所述原料气体及所述第一反应气体的第二反应气体的工序、以及除去所述处理室内的所述第二反应气体的工序中的、至少供给所述原料气体的工序、除去所述原料气体的工序、供给所述第一反应气体的工序及除去所述第一反应气体的工序以不

同步的方式进行这些工序作为一循环,进行规定次数的所述循环,由此在所述衬底上形成膜,

[0263] 在除去所述第一反应气体的工序中,交替重复进行将所述处理室内减压排气的工序和用惰性气体吹扫所述处理室内的工序。

[0264] (附记8)附记7所述的方法中优选是,在除去所述原料气体的工序及除去所述第二反应气体的工序中,交替进行规定次数的(或重复进行)将所述处理室内减压排气的工序和用惰性气体吹扫所述处理室内的工序。

[0265] (附记9)附记8所述的方法中优选是,在除去所述第一反应气体的工序中用惰性气体吹扫所述处理室内时的惰性气体的流量大于在除去所述原料气体的工序及除去所述第二反应气体的工序中用惰性气体吹扫所述处理室内时的惰性气体的流量。

[0266] (附记10)附记8或9所述的方法中优选是,在除去所述第一反应气体的工序中交替重复进行将所述处理室内减压排气的工序和用惰性气体吹扫所述处理室内的工序的次数,多于在除去所述原料气体的工序及除去所述第二反应气体的工序中交替进行将所述处理室内减压排气的工序和用惰性气体吹扫所述处理室内的工序的次数。

[0267] (附记11)附记7至10的任一项所述的方法中优选是,在除去所述第一反应气体的工序中的所述处理室内的每单位时间的压力变化量大于在除去所述原料气体的工序及除去所述第二反应气体的工序中的所述处理室内的每单位时间的压力变化量。

[0268] (附记12)附记7至11的任一项所述的方法中优选是,使供给所述原料气体的工序、除去所述原料气体的工序、供给所述第一反应气体的工序、除去所述第一反应气体的工序、供给所述第二反应气体的工序及除去所述第二反应气体的工序以不同步的方式进行。

[0269] (附记13)附记7至11的任一项所述的方法中优选是,使供给所述第一反应气体的工序和供给所述第二反应气体的工序同步,使除去所述第一反应气体的工序和除去所述第二反应气体的工序同步。

[0270] (附记14)附记1至13的任一项所述的方法中优选是,除去所述反应气体(所述第一反应气体)的工序在供给所述反应气体(所述第一反应气体)的工序之后、供给所述原料气体的工序之前进行。

[0271] (附记15)附记1至14的任一项所述的方法中优选是,所述反应气体(所述第一反应气体)包含含氮气体(氮化气体)。

[0272] (附记16)附记1至15的任一项所述的方法中优选是,所述反应气体(所述第一反应气体)包含氮化氢系气体。

[0273] (附记17)附记1至16的任一项所述的方法中优选是,所述反应气体(所述第一反应气体)包含选自氨气、肼气体及二亚胺气体的至少一种。

[0274] (附记18)根据本发明的又一方式,提供一种衬底处理装置,包括:处理室,收纳衬底;原料气体供给系统,向所述处理室内供给原料气体;反应气体供给系统,向所述处理室内供给化学结构不同于所述原料气体的反应气体;惰性气体供给系统,向所述处理室内供给惰性气体;排气系统,将所述处理室内排气;控制部,被构成为以如下方式控制所述原料气体供给系统、所述反应气体供给系统、所述惰性气体供给系统及所述排气系统,即,进行如下处理:通过将以不同时的方式进行对所述处理室内的衬底供给所述原料气体的处理、除去所述处理室内的所述原料气体的处理、对所述处理室内的所述衬底供给所述反应气体

的处理、以及除去所述处理室内的所述反应气体的处理作为一循环,进行规定次数的所述循环,由此在所述衬底上形成膜,

[0275] 在除去所述反应气体的处理中,交替重复进行将所述处理室内减压排气的处理和用惰性气体吹扫所述处理室内的处理。

[0276] (附记19)根据本发明的又一方式,提供一种衬底处理装置,包括:处理室,容纳衬底;原料气体供给系统,向所述处理室内供给原料气体;第一反应气体供给系统,向所述处理室内供给化学结构不同于所述原料气体的第一反应气体;第二反应气体供给系统,向所述处理室内供给化学结构不同于所述原料气体及所述第一反应气体的第二反应气体;惰性气体供给系统,向所述处理室内供给惰性气体;排气系统,将所述处理室内排气;控制部,被构成为以如下方式控制所述原料气体供给系统、所述第一反应气体供给系统、所述第二反应气体供给系统、所述惰性气体供给系统及所述排气系统,即,进行如下处理:

[0277] 通过对所述处理室内的衬底供给所述原料气体的处理、除去所述处理室内的所述原料气体的处理、对所述处理室内的所述衬底供给所述第一反应气体的处理、除去所述处理室内的所述第一反应气体的处理、对所述处理室内的所述衬底供给所述第二反应气体的处理、以及除去所述处理室内的所述第二反应气体的工序中的、至少供给所述原料气体的处理、除去所述原料气体的处理、供给所述第一反应气体的处理及除去所述第一反应气体的处理以不同步的方式进行这些处理作为一循环,进行规定次数的所述循环,由此在所述衬底上形成膜,

[0278] 在除去所述第一反应气体的处理中,交替重复进行将所述处理室内减压排气的处理和用惰性气体吹扫所述处理室内的处理。

[0279] (附记20)根据本发明的又一方式,提供一种程序及记录由该程序的计算机可读取记录介质,所述程序使计算机执行如下步骤:

[0280] 通过将以不同步的方式进行对处理室内的衬底供给原料气体的步骤、除去所述处理室内的所述原料气体的步骤、对所述处理室内的所述衬底供给化学结构不同于所述原料气体的反应气体的步骤、以及除去所述处理室内的所述反应气体的步骤作为一循环,进行规定次数的所述循环,由此在所述衬底上形成膜,

[0281] 在除去所述反应气体的步骤中,交替重复进行将所述处理室内减压排气的步骤和用惰性气体吹扫所述处理室内的步骤。

[0282] (附记21)根据本发明的又一方式,提供一种程序及记录由该程序的计算机可读取记录介质,所述程序使计算机执行如下步骤:

[0283] 通过对处理室内的衬底供给原料气体的步骤、除去所述处理室内的所述原料气体的步骤、对所述处理室内的所述衬底供给化学结构不同于所述原料气体的第一反应气体的步骤、除去所述处理室内的所述第一反应气体的步骤、对所述处理室内的所述衬底供给化学结构不同于所述原料气体及所述第一反应气体的第二反应气体的步骤、以及除去所述处理室内的所述第二反应气体的步骤中的、至少供给所述原料气体的步骤、除去所述原料气体的步骤、供给所述第一反应气体的步骤及除去所述第一反应气体的步骤以不同步的方式进行这些步骤作为一循环,进行规定次数的所述循环,由此在所述衬底上形成膜,

[0284] 在除去所述第一反应气体的步骤中,交替重复进行将所述处理室内减压排气的步骤和用惰性气体吹扫所述处理室内的步骤。

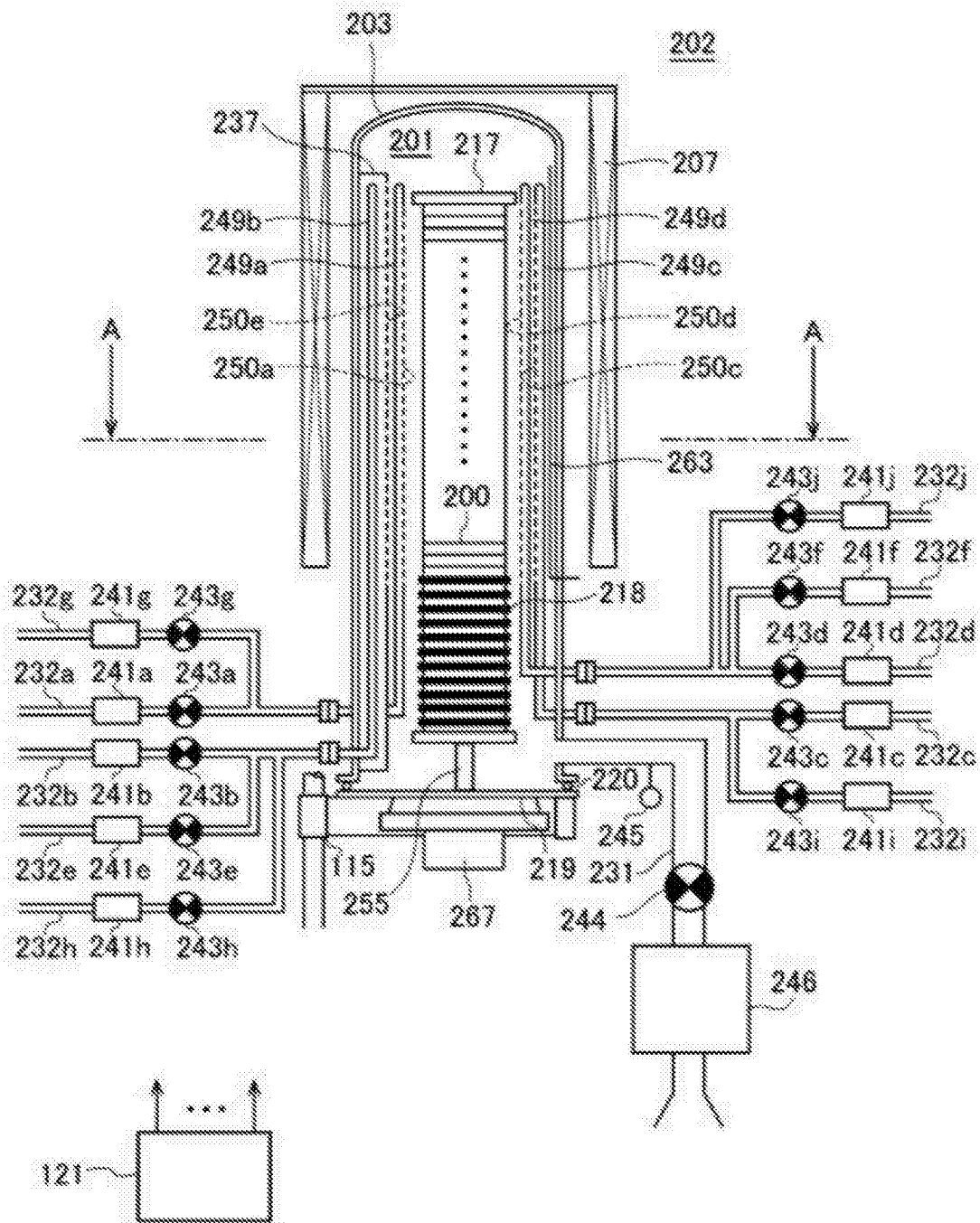


图1

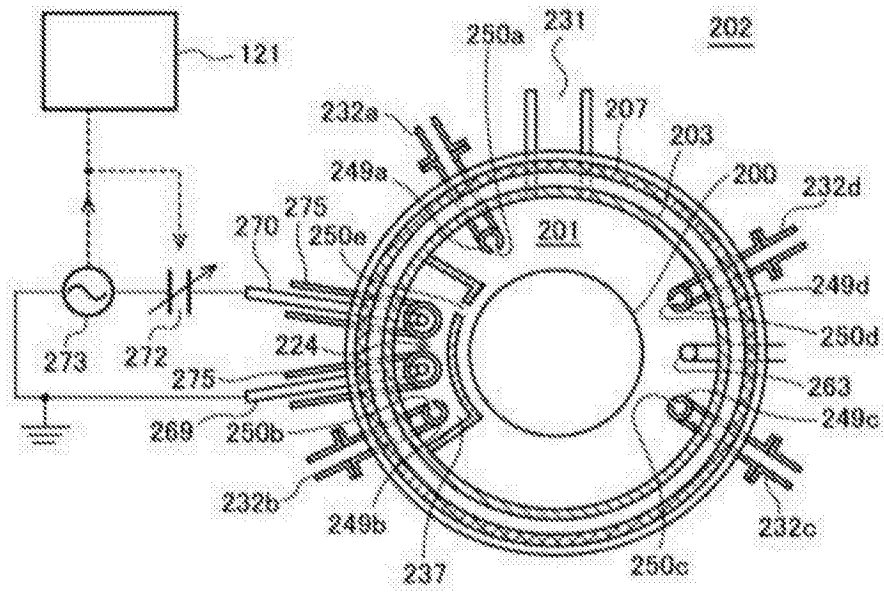


图2

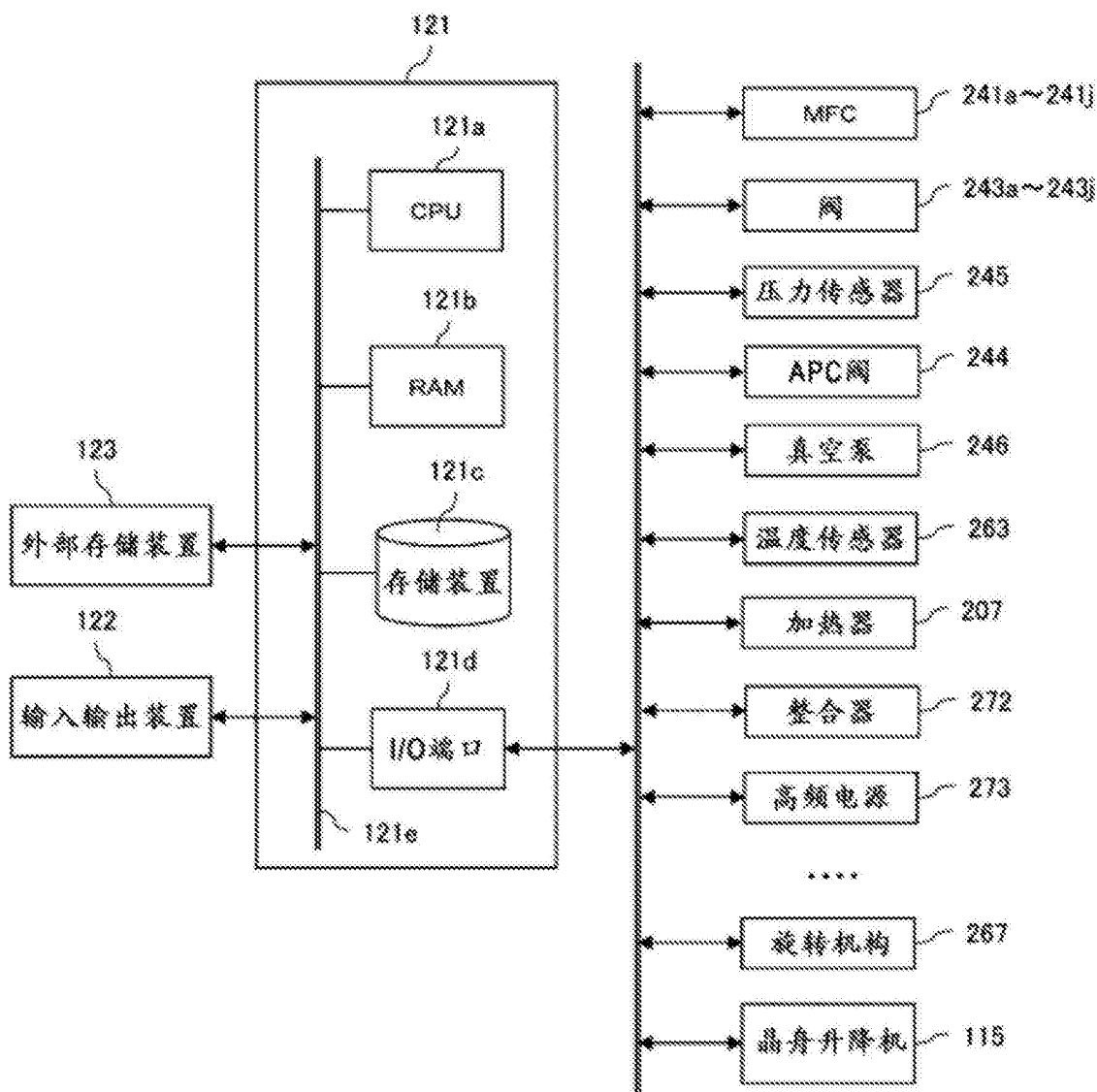


图3

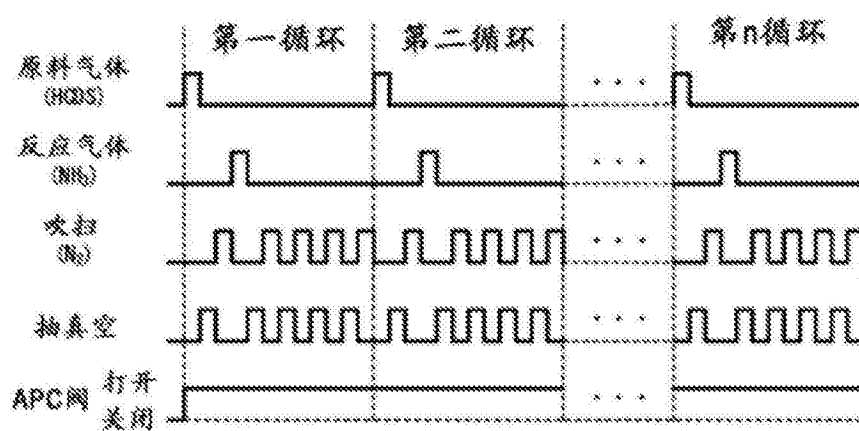


图4

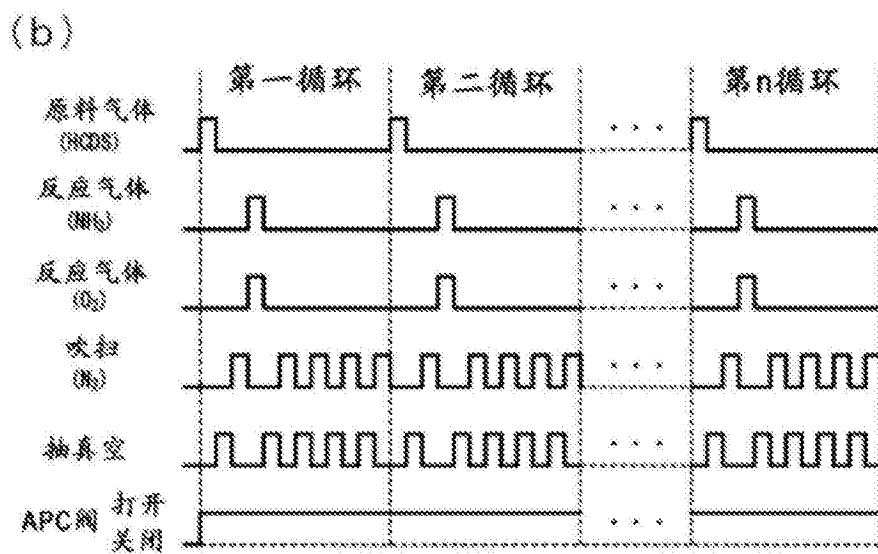
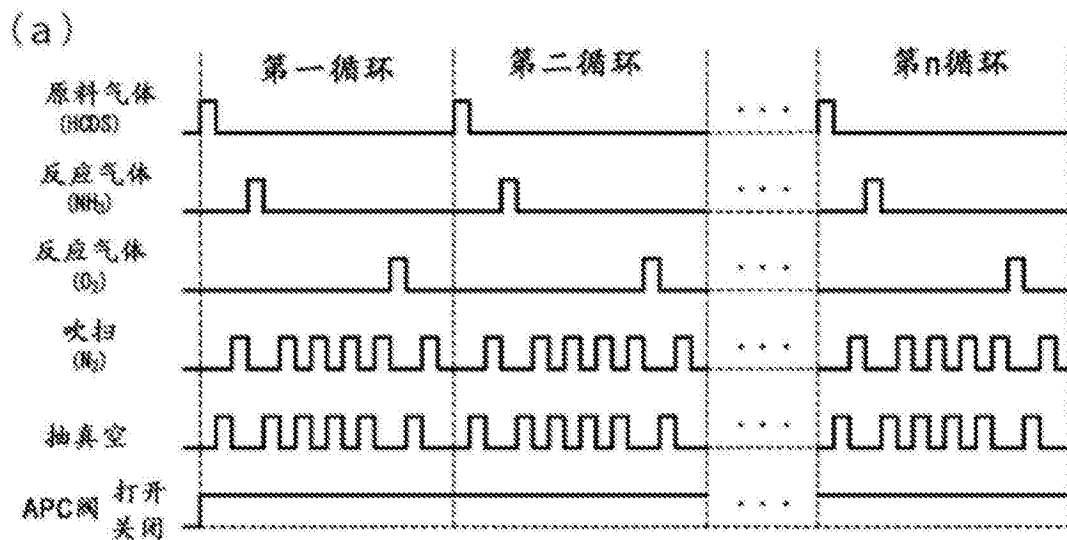


图5

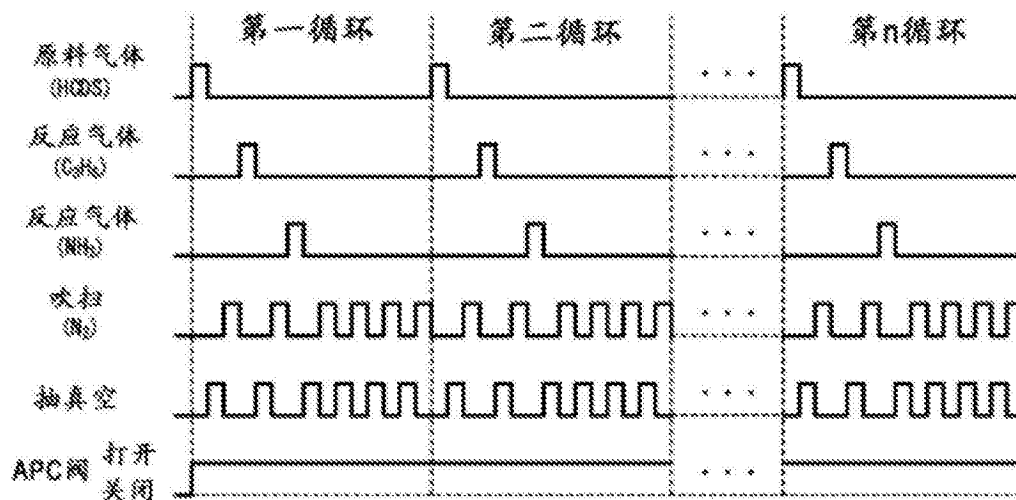


图6

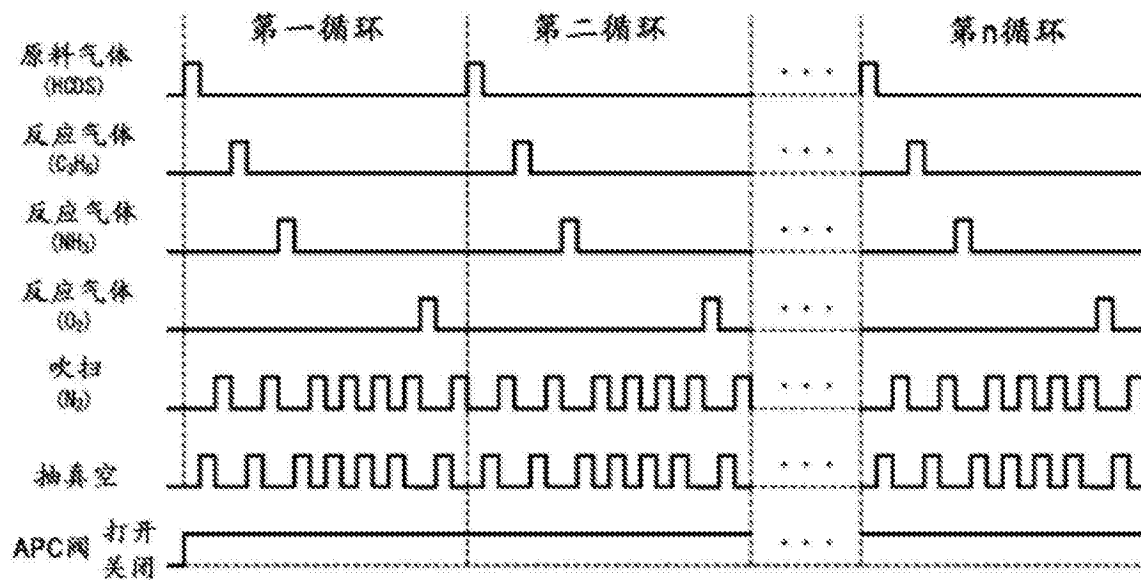


图7

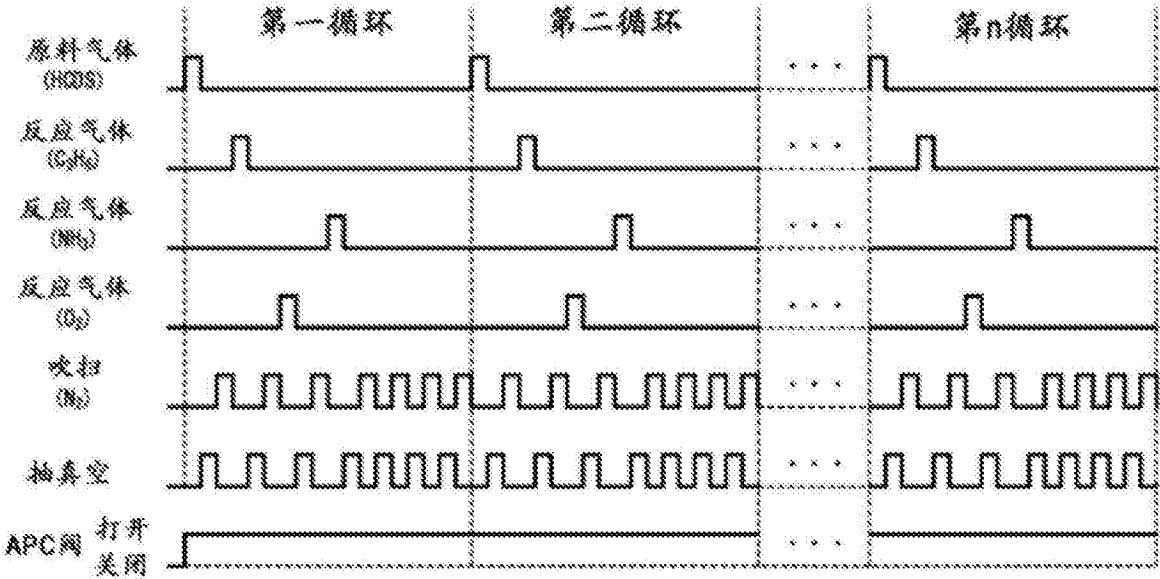
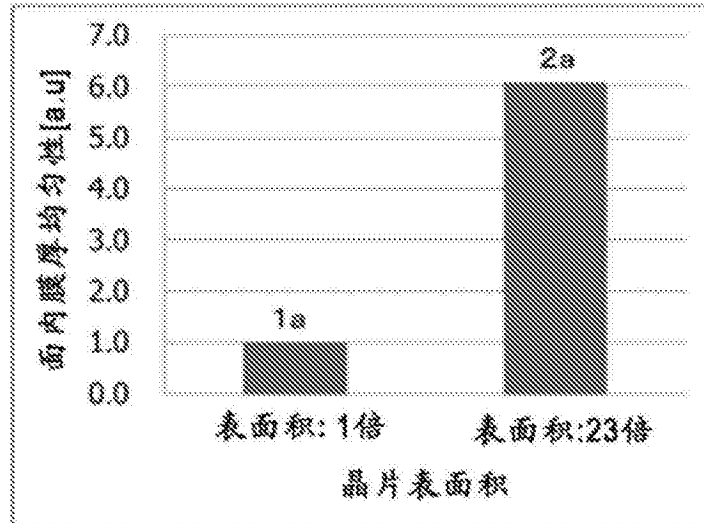


图8

(a)



(b)

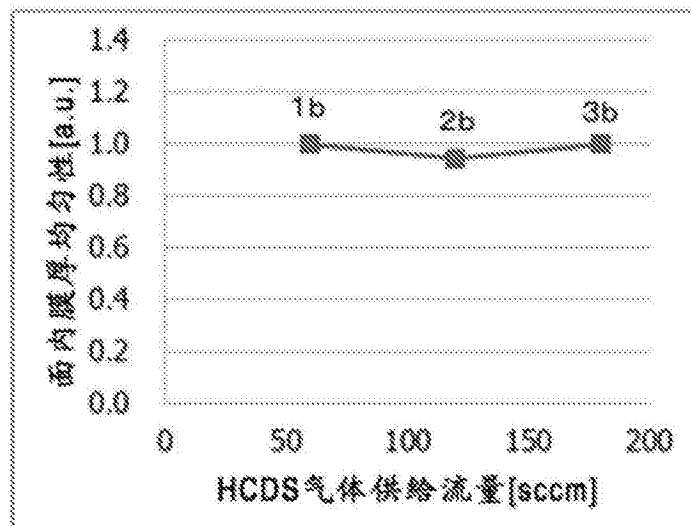
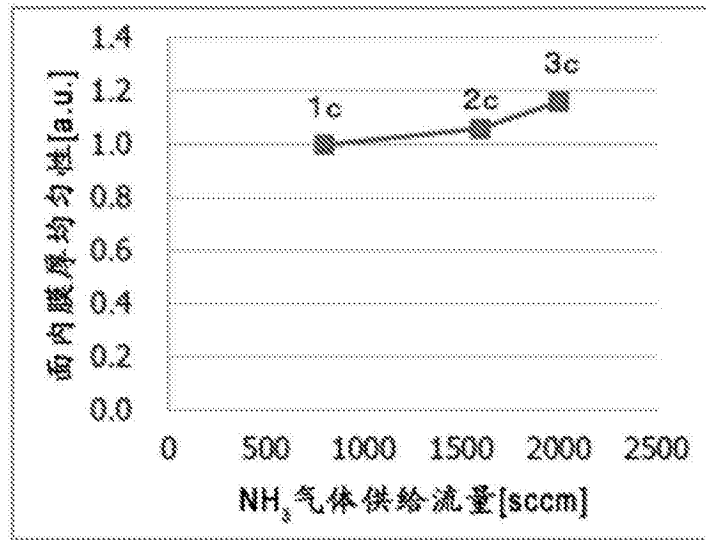


图9

(a)



(b)

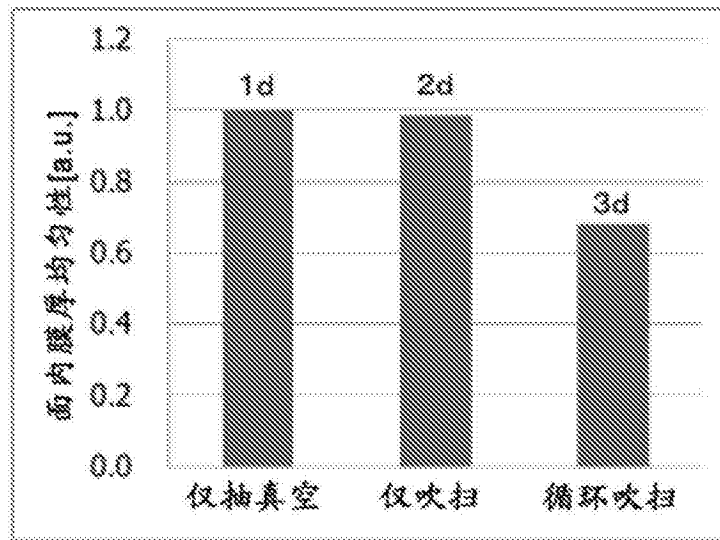
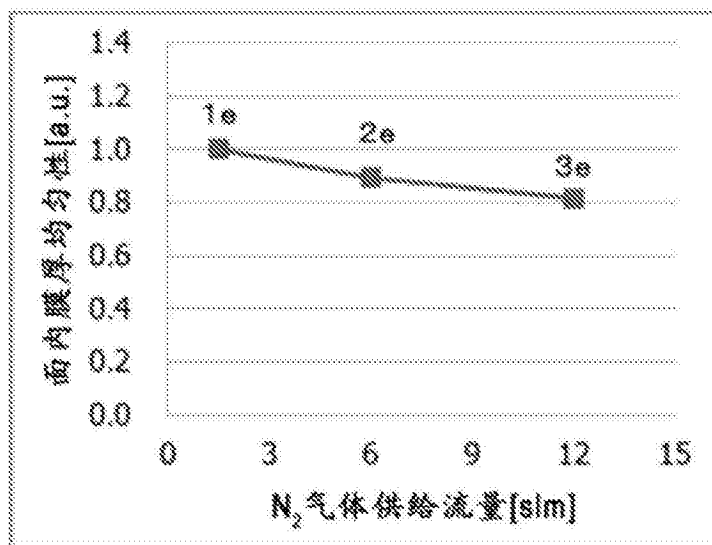


图10

(a)



(b)

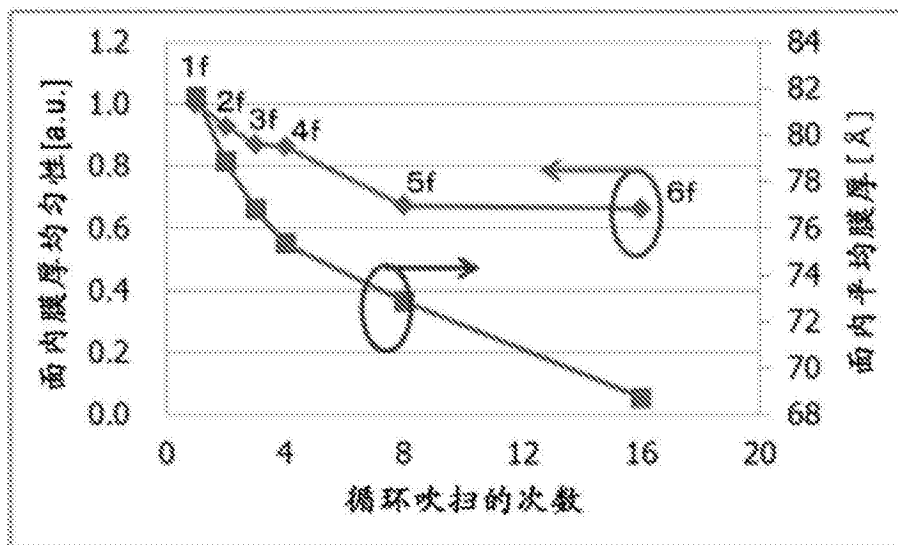


图11

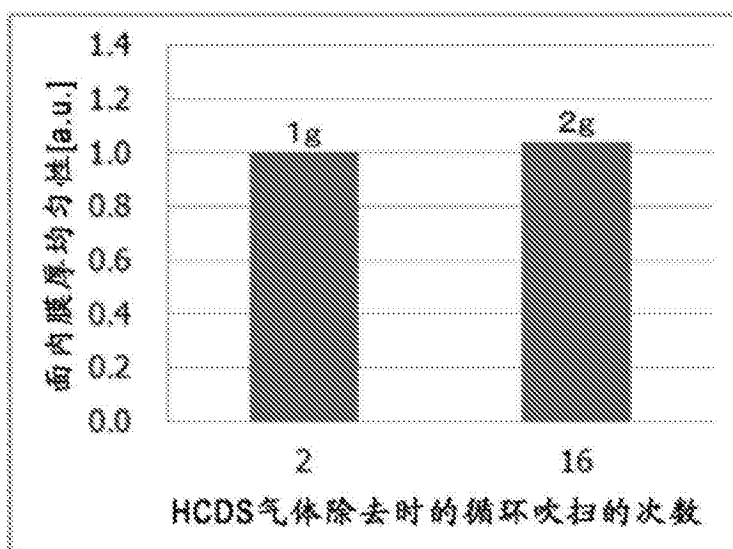


图12

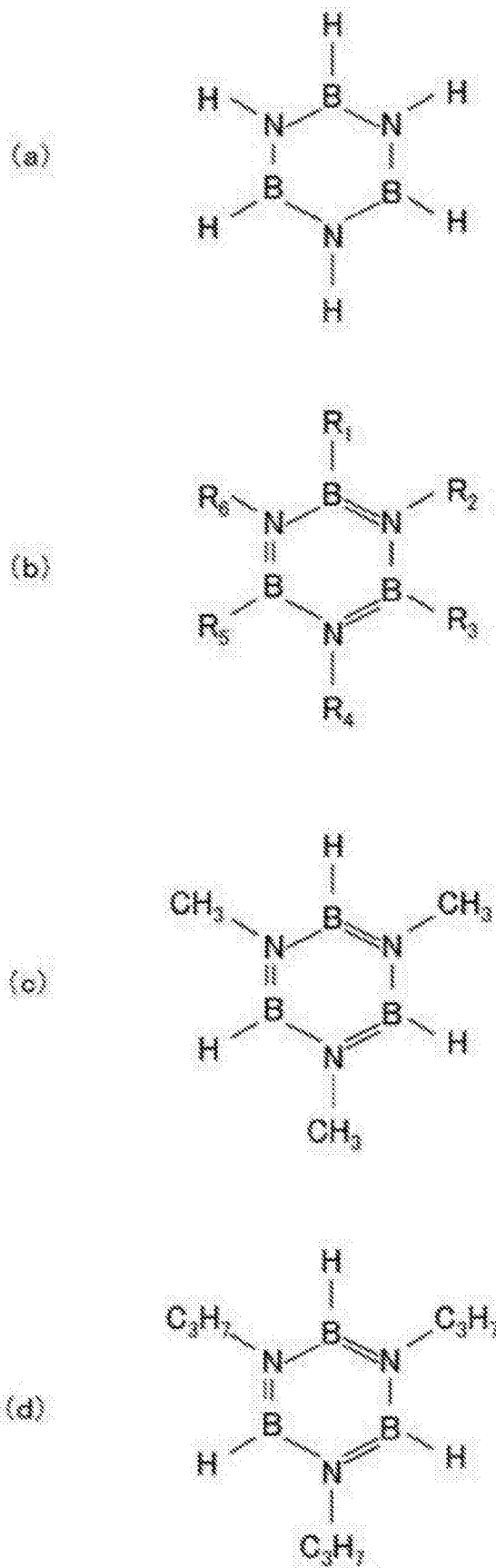
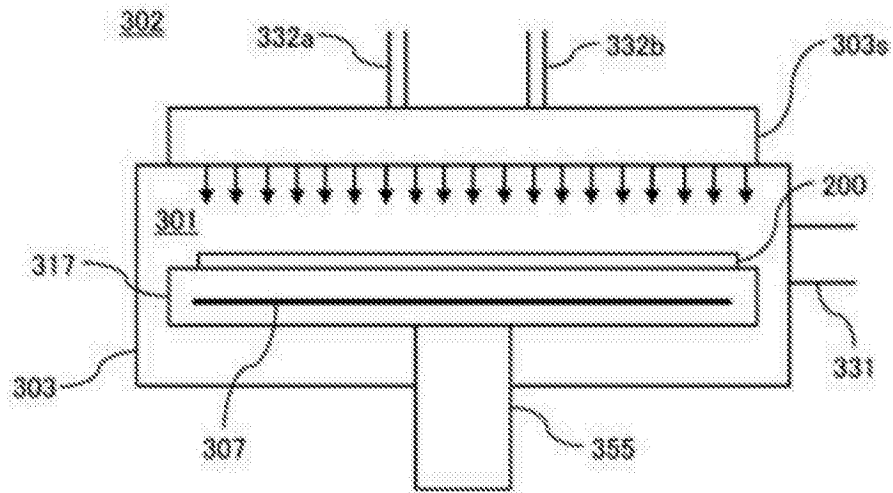


图13

(a)



(b)

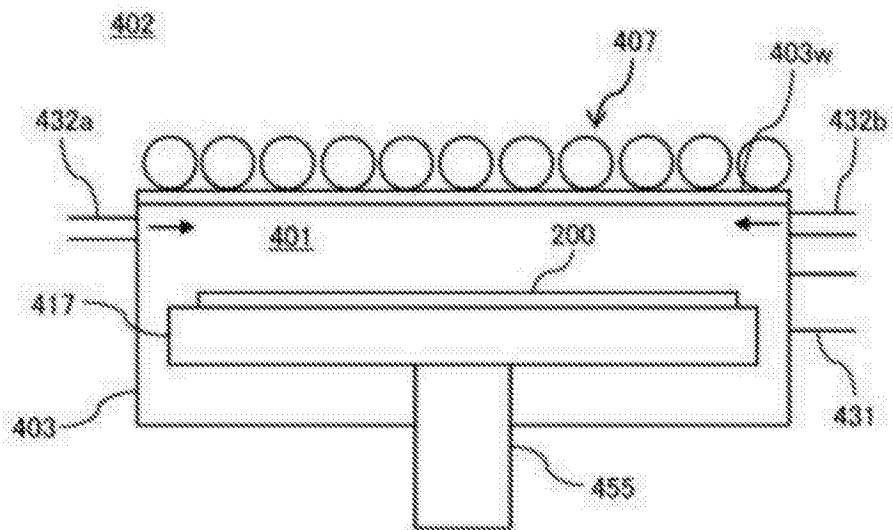


图14