

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5852147号  
(P5852147)

(45) 発行日 平成28年2月3日 (2016.2.3)

(24) 登録日 平成27年12月11日 (2015.12.11)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 21/318 (2006.01)

H O 1 L 21/318

B

H O 1 L 21/31 (2006.01)

H O 1 L 21/318

C

C 2 3 C 16/455 (2006.01)

H O 1 L 21/31

B

C 2 3 C 16/455

請求項の数 18 (全 49 頁)

(21) 出願番号 特願2014-10556 (P2014-10556)  
 (22) 出願日 平成26年1月23日 (2014.1.23)  
 (65) 公開番号 特開2015-138913 (P2015-138913A)  
 (43) 公開日 平成27年7月30日 (2015.7.30)  
 審査請求日 平成27年3月30日 (2015.3.30)

(73) 特許権者 000001122  
 株式会社日立国際電気  
 東京都千代田区外神田四丁目14番1号  
 (74) 代理人 100145872  
 弁理士 福岡 昌浩  
 (74) 代理人 100091362  
 弁理士 阿仁屋 節雄  
 (74) 代理人 100105256  
 弁理士 清野 仁  
 (72) 発明者 赤江 尚徳  
 富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株  
 式会社日立国際電気内  
 (72) 発明者 四谷 達也  
 富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株  
 式会社日立国際電気内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体装置の製造方法、基板処理装置、プログラム及び記録媒体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

処理室内の基板に対して原料ガスを供給する工程と、  
 前記処理室内の前記原料ガスを除去する工程と、  
 前記処理室内の前記基板に対して窒化水素系ガスを含み前記原料ガスとは化学構造が異なる反応ガスを供給する工程と、  
 前記処理室内の前記反応ガスを除去する工程と、  
 を非同時に行うサイクルを所定回数行うことで、前記基板上に膜を形成する工程を有し

、  
前記原料ガスを除去する工程および前記反応ガスを除去する工程では、前記処理室内を減圧排気する工程と、前記処理室内を不活性ガスでパージする工程と、を交互に行い、  
前記反応ガスを除去する工程において、前記処理室内を減圧排気する工程と、前記処理室内を不活性ガスでパージする工程と、を交互に行う回数を、前記原料ガスを除去する工程において、前記処理室内を減圧排気する工程と、前記処理室内を不活性ガスでパージする工程と、を交互に行う回数よりも多くする半導体装置の製造方法。

【請求項2】

前記反応ガスを除去する工程において前記処理室内を不活性ガスでパージする際の不活性ガスの供給流量を、前記原料ガスを除去する工程において前記処理室内を不活性ガスでパージする際の不活性ガスの供給流量よりも大きくする請求項1に記載の半導体装置の製造方法。

10

20

## 【請求項 3】

前記反応ガスを除去する工程における前記処理室内の単位時間当たりの圧力変化量を、前記原料ガスを除去する工程における前記処理室内の単位時間当たりの圧力変化量よりも大きくする請求項 1 または 2に記載の半導体装置の製造方法。

## 【請求項 4】

前記反応ガスを除去する工程において、前記処理室内を減圧排気する工程と、前記処理室内を不活性ガスでパージする工程と、を交互に 2 回以上行い、前記原料ガスを除去する工程において、前記処理室内を減圧排気する工程と、前記処理室内を不活性ガスでパージする工程と、を交互に 1 回行う請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

10

## 【請求項 5】

前記反応ガスはアンモニアガス、ヒドラジンガスおよびジアゼンガスからなる群より選択される少なくとも 1 つを含む請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

## 【請求項 6】

処理室内の基板に対して原料ガスを供給する工程と、  
前記処理室内の前記原料ガスを除去する工程と、  
前記処理室内の前記基板に対して窒化水素系ガスを含み前記原料ガスとは化学構造が異なる第 1 の反応ガスを供給する工程と、  
前記処理室内の前記第 1 の反応ガスを除去する工程と、  
前記処理室内の前記基板に対して前記原料ガスおよび前記第 1 の反応ガスとは化学構造が異なる第 2 の反応ガスを供給する工程と、  
前記処理室内の前記第 2 の反応ガスを除去する工程と、  
を同期させることなく行うサイクルを所定回数行うことで、前記基板上に膜を形成する工程を有し、

20

前記原料ガスを除去する工程、前記第 1 の反応ガスを除去する工程、および前記第 2 の反応ガスを除去する工程では、前記処理室内を減圧排気する工程と、前記処理室内を不活性ガスでパージする工程と、を交互に行い、

前記第 1 の反応ガスを除去する工程において、前記処理室内を減圧排気する工程と、前記処理室内を不活性ガスでパージする工程と、を交互に行う回数を、前記原料ガスを除去する工程および前記第 2 の反応ガスを除去する工程において、前記処理室内を減圧排気する工程と、前記処理室内を不活性ガスでパージする工程と、を交互に行う回数よりも多くする半導体装置の製造方法。

30

## 【請求項 7】

前記第 1 の反応ガスを除去する工程において前記処理室内を不活性ガスでパージする際の不活性ガスの流量を、前記原料ガスを除去する工程および前記第 2 の反応ガスを除去する工程において前記処理室内を不活性ガスでパージする際の不活性ガスの流量よりも大きくする請求項 6に記載の半導体装置の製造方法。

## 【請求項 8】

前記第 1 の反応ガスを除去する工程における前記処理室内の単位時間当たりの圧力変化量を、前記原料ガスを除去する工程および前記第 2 の反応ガスを除去する工程における前記処理室内の単位時間当たりの圧力変化量よりも大きくする請求項 6 または 7に記載の半導体装置の製造方法。

40

## 【請求項 9】

前記第 1 の反応ガスを除去する工程において、前記処理室内を減圧排気する工程と、前記処理室内を不活性ガスでパージする工程と、を交互に 2 回以上行い、前記原料ガスを除去する工程および前記第 2 の反応ガスを除去する工程において、前記処理室内を減圧排気する工程と、前記処理室内を不活性ガスでパージする工程と、を交互に 1 回行う請求項 6 乃至 8 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

## 【請求項 10】

50

処理室内の基板に対して原料ガスを供給する工程と、  
前記処理室内の前記原料ガスを除去する工程と、  
前記処理室内の前記基板に対して、窒化水素系ガスを含み前記原料ガスとは化学構造が異なる第 1 の反応ガス、および、前記原料ガスおよび前記第 1 の反応ガスとは化学構造が異なる第 2 の反応ガスを供給する工程と、

前記処理室内の前記第 1 の反応ガスおよび前記第 2 の反応ガスを除去する工程と、  
を同期させることなく行うサイクルを所定回数行うことで、前記基板上に膜を形成する工程を有し、

前記原料ガスを除去する工程、および、前記第 1 の反応ガスおよび前記第 2 の反応ガスを除去する工程では、前記処理室内を減圧排気する工程と、前記処理室内を不活性ガスでパージする工程と、を交互に行い、

前記第 1 の反応ガスおよび前記第 2 の反応ガスを除去する工程において、前記処理室内を減圧排気する工程と、前記処理室内を不活性ガスでパージする工程と、を交互に行う回数を、前記原料ガスを除去する工程において、前記処理室内を減圧排気する工程と、前記処理室内を不活性ガスでパージする工程と、を交互に行う回数よりも多くする半導体装置の製造方法。

【請求項 1 1】

前記第 1 の反応ガスおよび前記第 2 の反応ガスを除去する工程において前記処理室内を不活性ガスでパージする際の不活性ガスの流量を、前記原料ガスを除去する工程において前記処理室内を不活性ガスでパージする際の不活性ガスの流量よりも大きくする請求項 1 0 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 1 2】

前記第 1 の反応ガスおよび前記第 2 の反応ガスを除去する工程における前記処理室内の単位時間当たりの圧力変化量を、前記原料ガスを除去する工程における前記処理室内の単位時間当たりの圧力変化量よりも大きくする請求項 1 0 または 1 1 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 1 3】

前記第 1 の反応ガスおよび前記第 2 の反応ガスを除去する工程において、前記処理室内を減圧排気する工程と、前記処理室内を不活性ガスでパージする工程と、を交互に 2 回以上行い、前記原料ガスを除去する工程において、前記処理室内を減圧排気する工程と、前記処理室内を不活性ガスでパージする工程と、を交互に 1 回行う請求項 1 0 乃至 1 2 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 1 4】

前記第 1 の反応ガスはアンモニアガス、ヒドラジンガスおよびジアゼンガスからなる群より選択される少なくとも 1 つを含む請求項 6 乃至 1 3 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 1 5】

前記第 2 の反応ガスは、酸素含有ガス、炭素含有ガス、および硼素含有ガスからなる群より選択される少なくとも 1 つを含む請求項 6 乃至 1 3 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 1 6】

基板を収容する処理室と、  
前記処理室内へ原料ガスを供給する原料ガス供給系と、  
前記処理室内へ窒化水素系ガスを含み前記原料ガスとは化学構造が異なる反応ガスを供給する反応ガス供給系と、

前記処理室内へ不活性ガスを供給する不活性ガス供給系と、

前記処理室内を排気する排気系と、

前記処理室内の基板に対して前記原料ガスを供給する処理と、前記処理室内の前記原料ガスを除去する処理と、前記処理室内の前記基板に対して前記反応ガスを供給する処理と、前記処理室内の前記反応ガスを除去する処理と、を非同時に行うサイクルを所定回数行

10

20

30

40

50

うことで、前記基板上に膜を形成する処理を行わせ、前記原料ガスを除去する処理および前記反応ガスを除去する処理では、前記処理室内を減圧排気する処理と、前記処理室内を不活性ガスでパージする処理と、を交互に行わせ、前記反応ガスを除去する処理において、前記処理室内を減圧排気する処理と、前記処理室内を不活性ガスでパージする処理と、を交互に行わせる回数を、前記原料ガスを除去する処理において、前記処理室内を減圧排気する処理と、前記処理室内を不活性ガスでパージする処理と、を交互に行わせる回数よりも多くするように、前記原料ガス供給系、前記反応ガス供給系、前記不活性ガス供給系および前記排気系を制御するよう構成される制御部と、を有する基板処理装置。

【請求項 17】

処理室内の基板に対して原料ガスを供給する手順と、  
前記処理室内の前記原料ガスを除去する手順と、  
前記処理室内の前記基板に対して窒化水素系ガスを含み前記原料ガスとは化学構造が異なる反応ガスを供給する手順と、  
前記処理室内の前記反応ガスを除去する手順と、  
を非同時に行うサイクルを所定回数行うことで、前記基板上に膜を形成する手順をコンピュータに実行させ、  
前記原料ガスを除去する手順および前記反応ガスを除去する手順では、前記処理室内を減圧排気する手順と、前記処理室内を不活性ガスでパージする手順と、を交互に行わせ、  
前記反応ガスを除去する手順において、前記処理室内を減圧排気する手順と、前記処理室内を不活性ガスでパージする手順と、を交互に行わせる回数を、前記原料ガスを除去する手順において、前記処理室内を減圧排気する手順と、前記処理室内を不活性ガスでパージする手順と、を交互に行わせる回数よりも多くするプログラム。

【請求項 18】

処理室内の基板に対して原料ガスを供給する手順と、  
前記処理室内の前記原料ガスを除去する手順と、  
前記処理室内の前記基板に対して窒化水素系ガスを含み前記原料ガスとは化学構造が異なる反応ガスを供給する手順と、  
前記処理室内の前記反応ガスを除去する手順と、  
を非同時に行うサイクルを所定回数行うことで、前記基板上に膜を形成する手順をコンピュータに実行させ、  
前記原料ガスを除去する手順および前記反応ガスを除去する手順では、前記処理室内を減圧排気する手順と、前記処理室内を不活性ガスでパージする手順と、を交互に行わせ、  
前記反応ガスを除去する手順において、前記処理室内を減圧排気する手順と、前記処理室内を不活性ガスでパージする手順と、を交互に行わせる回数を、前記原料ガスを除去する手順において、前記処理室内を減圧排気する手順と、前記処理室内を不活性ガスでパージする手順と、を交互に行わせる回数よりも多くするプログラムを記録したコンピュータ読み取り可能な記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、基板上に薄膜を形成する工程を含む半導体装置の製造方法、基板処理装置およびプログラムに関するものである。

【背景技術】

【0002】

例えばフラッシュメモリやDRAM等の半導体装置（デバイス）の製造工程の一工程として、基板に対して原料ガスを供給する工程と、基板に対して反応ガスを供給する工程と、を非同時に行うサイクルを所定回数行い、基板上に、窒化膜や酸窒化膜などの膜を形成する工程が行われることがある。

【発明の概要】

**【発明が解決しようとする課題】****【0003】**

しかしながら、半導体装置の微細化や構造の3次元化などに伴って基板の表面積が増加すると、基板上に形成する膜の基板面内均一性が低下してしまうことがある。本発明は、基板上に形成する膜の基板面内均一性を向上させる技術を提供することを目的とする。

**【課題を解決するための手段】****【0004】**

本発明の一態様によれば、  
処理室内の基板に対して原料ガスを供給する工程と、  
前記処理室内の前記原料ガスを除去する工程と、  
前記処理室内の前記基板に対して前記原料ガスとは化学構造が異なる反応ガスを供給する工程と、  
前記処理室内の前記反応ガスを除去する工程と、  
を非同時に行うサイクルを所定回数行うことで、前記基板上に膜を形成する工程を有し、  
前記反応ガスを除去する工程では、前記処理室内を減圧排気する工程と、前記処理室内を不活性ガスでパージする工程と、を交互に繰り返す半導体装置の製造方法が提供される。

10

**【0005】**

本発明の他の態様によれば、  
基板を収容する処理室と、  
前記処理室内へ原料ガスを供給する原料ガス供給系と、  
前記処理室内へ前記原料ガスとは化学構造が異なる反応ガスを供給する反応ガス供給系と、  
前記処理室内へ不活性ガスを供給する不活性ガス供給系と、  
前記処理室内を排気する排気系と、  
前記処理室内の基板に対して前記原料ガスを供給する処理と、前記処理室内の前記原料ガスを除去する処理と、前記処理室内の前記基板に対して前記反応ガスを供給する処理と、前記処理室内の前記反応ガスを除去する処理と、を非同時に行うサイクルを所定回数行うことで、前記基板上に膜を形成する処理を行い、前記反応ガスを除去する処理では、  
前記処理室内を減圧排気する処理と、前記処理室内を不活性ガスでパージする処理と、を交互に繰り返すように、前記原料ガス供給系、前記反応ガス供給系、前記不活性ガス供給系および前記排気系を制御するよう構成される制御部と、  
を有する基板処理装置が提供される。

20

30

**【0006】**

本発明のさらに他の態様によれば、  
処理室内の基板に対して原料ガスを供給する手順と、  
前記処理室内の前記原料ガスを除去する手順と、  
前記処理室内の前記基板に対して前記原料ガスとは化学構造が異なる反応ガスを供給する手順と、  
前記処理室内の前記反応ガスを除去する手順と、  
を非同時に行うサイクルを所定回数行うことで、前記基板上に膜を形成する手順をコンピュータに実行させ、  
前記反応ガスを除去する手順では、前記処理室内を減圧排気する手順と、前記処理室内を不活性ガスでパージする手順と、を交互に繰り返すプログラムが提供される。

40

**【発明の効果】****【0007】**

本発明によれば、基板上に形成する膜の基板面内均一性を向上させることができる。

**【図面の簡単な説明】****【0008】**

50

【図 1】本発明の一実施形態で好適に用いられる基板処理装置の縦型処理炉の概略構成図であり、処理炉部分を縦断面図で示す図である。

【図 2】本発明の一実施形態で好適に用いられる基板処理装置の縦型処理炉の概略構成図であり、処理炉部分を図 1 の A - A 線断面図で示す図である。

【図 3】本発明の一実施形態で好適に用いられる基板処理装置のコントローラの概略構成図であり、コントローラの制御系をブロック図で示す図である。

【図 4】本発明の一実施形態の成膜シーケンスにおけるガス供給タイミングを示す図である。

【図 5】( a ) ( b ) は、それぞれ、本発明の一実施形態の成膜シーケンスにおけるガス供給タイミングの変形例 1 , 2 を示す図である。

10

【図 6】本発明の一実施形態の成膜シーケンスにおけるガス供給タイミングの変形例 3 を示す図である。

【図 7】本発明の一実施形態の成膜シーケンスにおけるガス供給タイミングの変形例 4 を示す図である。

【図 8】本発明の一実施形態の成膜シーケンスにおけるガス供給タイミングの変形例 5 を示す図である。

【図 9】( a ) は、S i N 膜のウエハ面内膜厚均一性とウエハの表面積との関係を例示する図であり、( b ) は、S i N 膜のウエハ面内膜厚均一性と H C D S ガスの供給流量との関係を例示する図である。

【図 10】( a ) は、S i N 膜のウエハ面内膜厚均一性と N H <sub>3</sub> ガスの供給流量との関係を例示する図であり、( b ) は、S i N 膜のウエハ面内膜厚均一性と N H <sub>3</sub> ガスの除去方法との関係を例示する図である。

20

【図 11】( a ) は、S i N 膜のウエハ面内膜厚均一性と、N H <sub>3</sub> ガスを除去する際におけるパージステップでの N <sub>2</sub> ガスの供給流量と、の関係を例示する図であり、( b ) は、S i N 膜のウエハ面内膜厚均一性、S i N 膜のウエハ面内平均膜厚、N H <sub>3</sub> ガスを除去する際におけるバキュームステップとパージステップとを交互に行う回数と、の関係を例示する図である。

【図 12】S i N 膜のウエハ面内膜厚均一性と、H C D S ガスを除去する際におけるバキュームステップとパージステップとを交互に行う回数と、の関係を例示する図である。

【図 13】( a ) はボラジンの化学構造式を、( b ) はボラジン化合物の化学構造式を、( c ) は n , n ' , n " - トリメチルボラジンの化学構造式を、( d ) は n , n ' , n " - トリ - n - プロピルボラジンの化学構造式を示す図である。

30

【図 14】( a ) ( b ) は、それぞれ、本発明の他の実施形態で好適に用いられる基板処理装置の処理炉の概略構成図であり、処理炉部分を縦断面図で示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

< 本発明の一実施形態 >

以下、本発明の一実施形態について、図 1 ~ 図 3 を用いて説明する。

【0010】

( 1 ) 基板処理装置の構成

40

図 1 に示すように、処理炉 202 は加熱手段（加熱機構）としてのヒータ 207 を有する。ヒータ 207 は円筒形状であり、保持板としてのヒータベース（図示せず）に支持されることにより垂直に据え付けられている。ヒータ 207 は、後述するようにガスを熱で活性化（励起）させる活性化機構（励起部）としても機能する。

【0011】

ヒータ 207 の内側には、ヒータ 207 と同心円状に反応容器（処理容器）を構成する反応管 203 が配設されている。反応管 203 は、例えば石英（S i O <sub>2</sub>）または炭化シリコン（S i C）等の耐熱性材料からなり、上端が閉塞し下端が開いた円筒形状に形成されている。反応管 203 の筒中空部には、処理室 201 が形成されている。処理室 201 は、基板としてのウエハ 200 を後述するポート 217 によって水平姿勢で垂直方向に

50

多段に整列した状態で収容可能に構成されている。

【 0 0 1 2 】

処理室 2 0 1 内には、ノズル 2 4 9 a ~ 2 4 9 d が、反応管 2 0 3 の下部を貫通するように設けられている。ノズル 2 4 9 a ~ 2 4 9 d には、ガス供給管 2 3 2 a ~ 2 3 2 d がそれぞれ接続されている。ガス供給管 2 3 2 b にはガス供給管 2 3 2 e が、ガス供給管 2 3 2 d にはガス供給管 2 3 2 f が接続されている。このように、反応管 2 0 3 には、4 本のノズル 2 4 9 a ~ 2 4 9 d と、6 本のガス供給管 2 3 2 a ~ 2 3 2 f とが設けられており、処理室 2 0 1 内へ複数種類、ここでは 6 種類のガスを供給することができるように構成されている。

【 0 0 1 3 】

但し、本実施形態の処理炉 2 0 2 は上述の形態に限定されない。例えば、反応管 2 0 3 の下方に、反応管 2 0 3 を支持する金属製のマニホールドを設け、各ノズルを、マニホールドの側壁を貫通するように設けてもよい。この場合、マニホールドに、後述する排気管 2 3 1 をさらに設けてもよい。この場合であっても、排気管 2 3 1 を、マニホールドではなく、反応管 2 0 3 の下部に設けてもよい。このように、処理炉 2 0 2 の炉口部を金属製とし、この金属製の炉口部にノズル等を取り付けてもよい。

【 0 0 1 4 】

ガス供給管 2 3 2 a ~ 2 3 2 f には、上流方向から順に、流量制御器（流量制御部）であるマスフローコントローラ（MFC）2 4 1 a ~ 2 4 1 f および開閉弁であるバルブ 2 4 3 a ~ 2 4 3 f がそれぞれ設けられている。ガス供給管 2 3 2 a ~ 2 3 2 d のバルブ 2 4 3 a ~ 2 4 3 d よりも下流側には、不活性ガスを供給するガス供給管 2 3 2 g ~ 2 3 2 j がそれぞれ接続されている。ガス供給管 2 3 2 g ~ 2 3 2 j には、上流方向から順に、流量制御器（流量制御部）である MFC 2 4 1 g ~ 2 4 1 j および開閉弁であるバルブ 2 4 3 g ~ 2 4 3 j がそれぞれ設けられている。

【 0 0 1 5 】

ガス供給管 2 3 2 a , 2 3 2 c , 2 3 2 d の先端部には、ノズル 2 4 9 a , 2 4 9 c , 2 4 9 d がそれぞれ接続されている。ノズル 2 4 9 a , 2 4 9 c , 2 4 9 d は、図 2 に示すように、反応管 2 0 3 の内壁とウエハ 2 0 0 との間における円環状の空間に、反応管 2 0 3 の内壁の下部より上部に沿って、ウエハ 2 0 0 の積載方向上方に向かって立ち上がるようにそれぞれ設けられている。すなわち、ノズル 2 4 9 a , 2 4 9 c , 2 4 9 d は、ウエハ 2 0 0 が配列されるウエハ配列領域の側方の、ウエハ配列領域を水平に取り囲む領域に、ウエハ配列領域に沿うようにそれぞれ設けられている。ノズル 2 4 9 a , 2 4 9 c , 2 4 9 d は、L 字型のロングノズルとしてそれぞれ構成されており、それらの各水平部は反応管 2 0 3 の下部側壁を貫通するように設けられており、それらの各垂直部は少なくともウエハ配列領域の一端側から他端側に向かって立ち上がるように設けられている。ノズル 2 4 9 a , 2 4 9 c , 2 4 9 d の側面には、ガスを供給するガス供給孔 2 5 0 a , 2 5 0 c , 2 5 0 d がそれぞれ設けられている。ガス供給孔 2 5 0 a , 2 5 0 c , 2 5 0 d は、反応管 2 0 3 の中心を向くようにそれぞれ開口しており、ウエハ 2 0 0 に向けてガスを供給することが可能となっている。ガス供給孔 2 5 0 a , 2 5 0 c , 2 5 0 d は、反応管 2 0 3 の下部から上部にわたって複数設けられ、それぞれが同一の開口面積を有し、更に同じ開口ピッチで設けられている。

【 0 0 1 6 】

ガス供給管 2 3 2 b の先端部には、ノズル 2 4 9 b が接続されている。ノズル 2 4 9 b は、ガス分散空間であるバッファ室 2 3 7 内に設けられている。バッファ室 2 3 7 は、反応管 2 0 3 の内壁とウエハ 2 0 0 との間における円環状の空間に、また、反応管 2 0 3 内壁の下部より上部にわたる部分に、ウエハ 2 0 0 の積載方向に沿って設けられている。すなわち、バッファ室 2 3 7 は、ウエハ配列領域の側方の、ウエハ配列領域を水平に取り囲む領域に、ウエハ配列領域に沿うように設けられている。バッファ室 2 3 7 のウエハ 2 0 0 と隣接する壁の端部には、ガスを供給するガス供給孔 2 5 0 e が設けられている。ガス供給孔 2 5 0 e は、反応管 2 0 3 の中心を向くように開口しており、ウエハ 2 0 0 に向け

10

20

30

40

50

てガスを供給することが可能となっている。ガス供給孔 250 e は、反応管 203 の下部から上部にわたって複数設けられ、それぞれが同一の開口面積を有し、更に同じ開口ピッチで設けられている。

【0017】

ノズル 249 b は、バッファ室 237 のガス供給孔 250 e が設けられた端部と反対側の端部に、反応管 203 の内壁の下部より上部に沿って、ウエハ 200 の積載方向上方に向かって立ち上がるように設けられている。すなわち、ノズル 249 b は、ウエハ 200 が配列されるウエハ配列領域の側方の、ウエハ配列領域を水平に取り囲む領域に、ウエハ配列領域に沿うように設けられている。ノズル 249 b は L 字型のロングノズルとして構成されており、その水平部は反応管 203 の下部側壁を貫通するように設けられており、その垂直部は少なくともウエハ配列領域の一端側から他端側に向かって立ち上がるように設けられている。ノズル 249 b の側面には、ガスを供給するガス供給孔 250 b が設けられている。ガス供給孔 250 b は、バッファ室 237 の中心を向くように開口している。ガス供給孔 250 b は、ガス供給孔 250 e と同様に、反応管 203 の下部から上部にわたって複数設けられている。バッファ室 237 内と処理室 201 内との差圧が小さい場合、複数のガス供給孔 250 b の開口面積および開口ピッチを、上流側（下部）から下流側（上部）にわたりそれぞれ同一にするとよい。また、バッファ室 237 内と処理室 201 内との差圧が大きい場合、ガス供給孔 250 b の開口面積を上流側から下流側に向かって徐々に大きくしたり、ガス供給孔 250 b の開口ピッチを上流側から下流側に向かって徐々に小さくしたりするとよい。

【0018】

ガス供給孔 250 b のそれぞれの開口面積や開口ピッチを、上流側から下流側にかけて上述のように調節することで、ガス供給孔 250 b のそれぞれから、流速の差はあるものの、流量がほぼ同量であるガスを噴出させることが可能となる。そして、これら複数のガス供給孔 250 b のそれぞれから噴出するガスを、一旦、バッファ室 237 内に導入することで、バッファ室 237 内においてガスの流速差の均一化を行うことが可能となる。複数のガス供給孔 250 b のそれぞれよりバッファ室 237 内に噴出したガスは、バッファ室 237 内で各ガスの粒子速度が緩和された後、複数のガス供給孔 250 e より処理室 201 内に噴出する。複数のガス供給孔 250 b のそれぞれよりバッファ室 237 内に噴出したガスは、ガス供給孔 250 e のそれぞれより処理室 201 内に噴出する際には、均一な流量と流速とを有するガスとなる。

【0019】

このように、本実施形態では、反応管 203 の内壁と、積載された複数のウエハ 200 の端部と、で定義される円環状の縦長の空間内、つまり、円筒状の空間内に配置したノズル 249 a ~ 249 d およびバッファ室 237 を経由してガスを搬送している。そして、ノズル 249 a ~ 249 d およびバッファ室 237 にそれぞれ開口されたガス供給孔 250 a ~ 250 e から、ウエハ 200 の近傍で初めて反応管 203 内にガスを噴出させている。そして、反応管 203 内におけるガスの主たる流れを、ウエハ 200 の表面と平行な方向、すなわち、水平方向としている。このような構成とすることで、各ウエハ 200 に均一にガスを供給でき、各ウエハ 200 に形成される薄膜の膜厚均一性を向上させることが可能となる。ウエハ 200 の表面上を流れたガス、すなわち、反応後の残ガスは、排気口、すなわち、後述する排気管 231 の方向に向かって流れる。但し、この残ガスの流れの方向は、排気口の位置によって適宜特定され、垂直方向に限ったものではない。

【0020】

ガス供給管 232 a からは、所定元素を含む原料ガスとして、例えば、所定元素としての Si およびハロゲン元素を含むハロシラン原料ガスが、MFC 241 a、バルブ 243 a、ノズル 249 a を介して処理室 201 内へ供給される。

【0021】

ハロシラン原料ガスとは、気体状態のハロシラン原料、例えば、常温常圧下で液体状態であるハロシラン原料を気化することで得られるガスや、常温常圧下で気体状態であるハ

10

20

30

40

50

ロシラン原料等のことである。ハロシラン原料とは、ハロゲン基を有するシラン原料のことである。ハロゲン基には、クロロ基、フルオロ基、ブロモ基等が含まれる。すなわち、ハロゲン基には、塩素（Cl）、フッ素（F）、臭素（Br）等のハロゲン元素が含まれる。ハロシラン原料は、ハロゲン化合物の一種とも言える。本明細書において「原料」という言葉を用いた場合は、「液体状態である液体原料」を意味する場合、「気体状態である原料ガス」を意味する場合、または、その両方を意味する場合がある。

【0022】

ハロシラン原料ガスとしては、例えば、SiおよびClを含む原料ガス、すなわち、クロロシラン原料ガスを用いることができる。クロロシラン原料ガスとしては、例えば、ヘキサクロロジシラン（ $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ 、略称：HCD S）ガスを用いることができる。HCD Sのように常温常圧下で液体状態である液体原料を用いる場合は、液体原料を気化器やバブラ等の気化システムにより気化して、原料ガス（HCD Sガス）として供給することとなる。

10

【0023】

ガス供給管232bからは、原料ガスとは化学構造（分子構造）が異なる反応ガスとして、例えば、窒素含有ガスが、MFC241b、バルブ243b、ノズル249b、バッファ室237を介して処理室201内へ供給される。窒素含有ガスとしては、例えば、窒化水素系ガスを用いることができる。窒化水素系ガスは、後述する基板処理工程において、窒化ガス、すなわち、Nソースとして作用する。窒化水素系ガスとしては、例えば、アンモニア（ $\text{NH}_3$ ）ガスを用いることができる。

20

【0024】

ガス供給管232eからは、原料ガスとは化学構造が異なる反応ガスとして、例えば、酸素含有ガスが、MFC241e、バルブ243e、ガス供給管232b、ノズル249b、バッファ室237を介して処理室201内へ供給される。酸素含有ガスは、後述する基板処理工程において、酸化ガス、すなわち、Oソースとして作用する。酸素含有ガスとしては、例えば、酸素（ $\text{O}_2$ ）ガスを用いることができる。

【0025】

ガス供給管232cからは、原料ガスとは化学構造が異なる反応ガスとして、例えば、炭素含有ガスが、MFC241c、バルブ243c、ノズル249cを介して処理室201内へ供給される。炭素含有ガスとしては、例えば、炭化水素系ガスを用いることができる。炭化水素系ガスは、CおよびHの2元素のみで構成される物質とも言え、後述する基板処理工程においてCソースとして作用する。炭化水素系ガスとしては、例えば、プロピレン（ $\text{C}_3\text{H}_6$ ）ガスを用いることができる。

30

【0026】

ガス供給管232dからは、原料ガスとは化学構造が異なる反応ガスとして、例えば、ボラジン環骨格非含有の硼素含有ガスが、MFC241d、バルブ243d、ノズル249dを介して処理室201内へ供給される。ボラジン環骨格非含有の硼素含有ガスとしては、例えば、ボラン系ガスを用いることができる。

【0027】

ボラン系ガスとは、気体状態のボラン化合物、例えば、常温常圧下で液体状態であるボラン化合物を気化することで得られるガスや、常温常圧下で気体状態であるボラン化合物等のことである。ボラン化合物には、Bとハロゲン元素とを含むハロボラン化合物、例えば、BおよびClを含むクロロボラン化合物が含まれる。また、ボラン化合物には、モノボラン（ $\text{BH}_3$ ）やジボラン（ $\text{B}_2\text{H}_6$ ）のようなボラン（硼化水素）や、ボランのHを他の元素等で置換した形のボラン化合物（ボラン誘導体）が含まれる。ボラン系ガスは、後述する基板処理工程においてBソースとして作用する。ボラン系ガスとしては、例えば、トリクロロボラン（ $\text{BCl}_3$ ）ガスを用いることができる。 $\text{BCl}_3$ ガスは、後述するボラジン化合物を含まない硼素含有ガス、すなわち、非ボラジン系の硼素含有ガスである。

40

【0028】

50

ガス供給管 232f からは、原料ガスとは化学構造が異なる反応ガスとして、例えば、ボラジン環骨格を含むガスが、MFC241f、バルブ 243f、ガス供給管 232d、ノズル 249d を介して処理室 201 内へ供給される。ボラジン環骨格を含むガスとしては、例えば、ボラジン環骨格および有機リガンドを含むガス、すなわち、有機ボラジン系ガスを用いることができる。

#### 【0029】

有機ボラジン系ガスとしては、例えば、有機ボラジン化合物であるアルキルボラジン化合物を含むガスを用いることができる。有機ボラジン系ガスを、ボラジン化合物ガス、或いは、ボラジン系ガスと称することもできる。

#### 【0030】

ここで、ボラジンとは、B、N および H の 3 元素で構成される複素環式化合物であり、組成式は  $B_3H_6N_3$  で表すことができ、図 13(a) に示す化学構造式で表すことができる。ボラジン化合物は、3 つの B と 3 つの N とで構成されるボラジン環を構成するボラジン環骨格（ボラジン骨格ともいう）を含む化合物である。有機ボラジン化合物は、C を含むボラジン化合物であり、C を含むリガンド、すなわち、有機リガンドを含むボラジン化合物とも言える。アルキルボラジン化合物は、アルキル基を含むボラジン化合物であり、アルキル基を有機リガンドとして含むボラジン化合物とも言える。アルキルボラジン化合物は、ボラジンに含まれる 6 つの H のうち少なくともいずれかを、1 つ以上の C を含む炭化水素で置換したものであり、図 13(b) に示す化学構造式で表すことができる。ここで、図 13(b) に示す化学構造式中の  $R_1 \sim R_6$  は、H であるか、あるいは 1 ~ 4 つの C を含むアルキル基である。 $R_1 \sim R_6$  は同じ種類のアルキル基であってもよいし、異なる種類のアルキル基であってもよい。但し、 $R_1 \sim R_6$  は、その全てが H である場合を除く。アルキルボラジン化合物は、ボラジン環を構成するボラジン環骨格を有し、B、N、H および C を含む物質とも言える。また、アルキルボラジン化合物は、ボラジン環骨格を有しアルキルリガンドを含む物質とも言える。なお、 $R_1 \sim R_6$  は、H であるか、あるいは 1 ~ 4 つの C を含むアルケニル基、アルキニル基であってもよい。 $R_1 \sim R_6$  は同じ種類のアルケニル基、アルキニル基であってもよいし、異なる種類のアルケニル基、アルキニル基であってもよい。但し、 $R_1 \sim R_6$  は、その全てが H である場合を除く。

#### 【0031】

ボラジン系ガスは、後述する基板処理工程において、B ソースとしても作用し、N ソースとしても作用し、C ソースとしても作用する。

#### 【0032】

ボラジン系ガスとしては、例えば、 $n, n', n''$  - トリメチルボラジン（略称：TMB）ガス、 $n, n', n''$  - トリエチルボラジン（略称：TEB）ガス、 $n, n', n''$  - トリ -  $n$  - プロピルボラジン（略称：TPB）ガス、 $n, n', n''$  - トリイソプロピルボラジン（略称：TIPB）ガス、 $n, n', n''$  - トリ -  $n$  - ブチルボラジン（略称：TBB）ガス、 $n, n', n''$  - トリイソブチルボラジン（略称：TIBB）ガス等を用いることができる。TMB は、図 13(b) に示す化学構造式中の  $R_1, R_3, R_5$  が H であり、 $R_2, R_4, R_6$  がメチル基であり、図 13(c) に示す化学構造式で表すことができるボラジン化合物である。TEB は、図 13(b) に示す化学構造式中の  $R_1, R_3, R_5$  が H であり、 $R_2, R_4, R_6$  がエチル基であるボラジン化合物である。TPB は、図 13(b) に示す化学構造式中の  $R_1, R_3, R_5$  が H であり、 $R_2, R_4, R_6$  がプロピル基であり、図 13(d) に示す化学構造式で表すことができるボラジン化合物である。TIPB は、図 13(b) に示す化学構造式中の  $R_1, R_3, R_5$  が H であり、 $R_2, R_4, R_6$  がイソプロピル基であるボラジン化合物である。TIBB は、図 13(b) に示す化学構造式中の  $R_1, R_3, R_5$  が H であり、 $R_2, R_4, R_6$  がイソブチル基であるボラジン化合物である。

#### 【0033】

TMB 等のように常温常圧下で液体状態であるボラジン化合物を用いる場合は、液体状態のボラジン化合物を気化器やバブラ等の気化システムにより気化して、ボラジン系ガス

10

20

30

40

50

( T M B ガス等 ) として供給することとなる。

【 0 0 3 4 】

ガス供給管 2 3 2 g ~ 2 3 2 j から、不活性ガスとして、例えば、窒素 ( N<sub>2</sub> ) ガスが、それぞれ M F C 2 4 1 g ~ 2 4 1 j、バルブ 2 4 3 g ~ 2 4 3 j、ガス供給管 2 3 2 a ~ 2 3 2 d、ノズル 2 4 9 a ~ 2 4 9 d、バッファ室 2 3 7 を介して処理室 2 0 1 内へ供給される。

【 0 0 3 5 】

各ガス供給管から上述のようなガスをそれぞれ流す場合、主に、ガス供給管 2 3 2 a、M F C 2 4 1 a、バルブ 2 4 3 a により、所定元素を含む原料ガスを供給する原料ガス供給系が構成される。ノズル 2 4 9 a を原料ガス供給系に含めて考えてもよい。原料ガス供給系を原料供給系と称することもできる。ガス供給管 2 3 2 a からハロシラン原料ガスを流す場合、原料ガス供給系を、ハロシラン原料ガス供給系、或いは、ハロシラン原料供給系と称することもできる。

10

【 0 0 3 6 】

また、主に、ガス供給管 2 3 2 b、M F C 2 4 1 b、バルブ 2 4 3 b により、窒素含有ガスを供給する窒素含有ガス供給系が構成される。ノズル 2 4 9 b、バッファ室 2 3 7 を窒素含有ガス供給系に含めて考えてもよい。窒素含有ガス供給系を、窒化ガス供給系、或いは、窒化剤供給系と称することもできる。ガス供給管 2 3 2 b から窒化水素系ガスを流す場合、窒素含有ガス供給系を、窒化水素系ガス供給系、或いは、窒化水素供給系と称することもできる。

20

【 0 0 3 7 】

また、主に、ガス供給管 2 3 2 e、M F C 2 4 1 e、バルブ 2 4 3 e により、酸素含有ガスを供給する酸素含有ガス供給系が構成される。ガス供給管 2 3 2 b のガス供給管 2 3 2 e との接続部よりも下流側、ノズル 2 4 9 b、バッファ室 2 3 7 を酸素含有ガス供給系に含めて考えてもよい。酸素含有ガス供給系を、酸化ガス供給系、或いは、酸化剤供給系と称することもできる。

【 0 0 3 8 】

また、主に、ガス供給管 2 3 2 c、M F C 2 4 1 c、バルブ 2 4 3 c により、炭素含有ガスを供給する炭素含有ガス供給系が構成される。ノズル 2 4 9 c を炭素含有ガス供給系に含めて考えてもよい。ガス供給管 2 3 2 c から炭化水素系ガスを供給する場合、炭素含有ガス供給系を、炭化水素系ガス供給系、或いは、炭化水素供給系と称することもできる。

30

【 0 0 3 9 】

また、主に、ガス供給管 2 3 2 d、M F C 2 4 1 d、バルブ 2 4 3 d により、ボラジン環骨格非含有の硼素含有ガス、すなわち、非ボラジン系の硼素含有ガスを供給する硼素含有ガス供給系が構成される。ノズル 2 4 9 d を硼素含有ガス供給系に含めて考えてもよい。ガス供給管 2 3 2 d からボラン系ガスを流す場合、硼素含有ガス供給系を、ボラン系ガス供給系、或いは、ボラン化合物供給系と称することもできる。

【 0 0 4 0 】

また、主に、ガス供給管 2 3 2 f、M F C 2 4 1 f、バルブ 2 4 3 f により、ボラジン環骨格を含むガス、すなわち、ボラジン系ガスを供給するボラジン系ガス供給系が構成される。ガス供給管 2 3 2 d のガス供給管 2 3 2 f との接続部よりも下流側、ノズル 2 4 9 d をボラジン系ガス供給系に含めて考えてもよい。ボラジン系ガス供給系を、有機ボラジン系ガス供給系、或いは、ボラジン化合物供給系と称することもできる。

40

【 0 0 4 1 】

上述の窒素含有ガス供給系、酸素含有ガス供給系、炭素含有ガス供給系、硼素含有ガス供給系、ボラジン系ガス供給系のうち、いずれか、或いは、全てのガス供給系を、反応ガスを供給する反応ガス供給系と称することもできる。

【 0 0 4 2 】

また、主に、ガス供給管 2 3 2 g ~ 2 3 2 j、M F C 2 4 1 g ~ 2 4 1 j、バルブ 2 4

50

3 g ~ 2 4 3 j により、不活性ガス供給系が構成される。不活性ガス供給系を、パージガス供給系、或いは、キャリアガス供給系と称することもできる。

【 0 0 4 3 】

バッファ室 2 3 7 内には、図 2 に示すように、導電体からなり、細長い構造を有する 2 本の棒状電極 2 6 9 , 2 7 0 が、反応管 2 0 3 の下部より上部にわたりウエハ 2 0 0 の積層方向に沿って配設されている。棒状電極 2 6 9 , 2 7 0 のそれぞれは、ノズル 2 4 9 b と平行に設けられている。棒状電極 2 6 9 , 2 7 0 のそれぞれは、上部より下部にわたって電極保護管 2 7 5 により覆われることで保護されている。棒状電極 2 6 9 , 2 7 0 のいずれか一方は、整合器 2 7 2 を介して高周波電源 2 7 3 に接続され、他方は、基準電位であるアースに接続されている。整合器 2 7 2 を介して高周波電源 2 7 3 から棒状電極 2 6 9 , 2 7 0 間に高周波 ( R F ) 電力を印加することで、棒状電極 2 6 9 , 2 7 0 間のプラズマ生成領域 2 2 4 にプラズマが生成される。主に、棒状電極 2 6 9 , 2 7 0 、電極保護管 2 7 5 によりプラズマ発生器 ( プラズマ発生部 ) としてのプラズマ源が構成される。整合器 2 7 2 、高周波電源 2 7 3 をプラズマ源に含めて考えてもよい。プラズマ源は、後述するようにガスをプラズマ状態に活性化 ( 励起 ) させる活性化機構 ( 励起部 ) として機能する。

10

【 0 0 4 4 】

電極保護管 2 7 5 は、棒状電極 2 6 9 , 2 7 0 のそれぞれをバッファ室 2 3 7 内の雰囲気と隔離した状態でバッファ室 2 3 7 内に挿入できる構造となっている。電極保護管 2 7 5 の内部の酸素濃度が外気 ( 大気 ) の酸素濃度と同程度であると、電極保護管 2 7 5 内にそれぞれ挿入された棒状電極 2 6 9 , 2 7 0 は、ヒータ 2 0 7 による熱で酸化されてしまう。電極保護管 2 7 5 の内部に  $N_2$  ガスなどの不活性ガスを充填しておくか、不活性ガスパージ機構を用いて電極保護管 2 7 5 の内部を  $N_2$  ガスなどの不活性ガスでパージすることで、電極保護管 2 7 5 の内部の酸素濃度を低減させ、棒状電極 2 6 9 , 2 7 0 の酸化を防止することができる。

20

【 0 0 4 5 】

反応管 2 0 3 には、処理室 2 0 1 内の雰囲気気を排気する排気管 2 3 1 が設けられている。排気管 2 3 1 には、処理室 2 0 1 内の圧力を検出する圧力検出器 ( 圧力検出部 ) としての圧力センサ 2 4 5 および圧力調整器 ( 圧力調整部 ) としての A P C ( A u t o P r e s s u r e C o n t r o l l e r ) バルブ 2 4 4 を介して、真空排気装置としての真空ポンプ 2 4 6 が接続されている。A P C バルブ 2 4 4 は、真空ポンプ 2 4 6 を作動させた状態で弁を開閉することで、処理室 2 0 1 内の真空排気および真空排気停止を行うことができ、更に、真空ポンプ 2 4 6 を作動させた状態で、圧力センサ 2 4 5 により検出された圧力情報に基づいて弁開度を調節することで、処理室 2 0 1 内の圧力を調整することができるように構成されているバルブである。主に、排気管 2 3 1 、A P C バルブ 2 4 4 、圧力センサ 2 4 5 により、排気系が構成される。真空ポンプ 2 4 6 を排気系に含めて考えてもよい。

30

【 0 0 4 6 】

反応管 2 0 3 の下方には、反応管 2 0 3 の下端開口を気密に閉塞可能な炉口蓋体としてのシールキャップ 2 1 9 が設けられている。シールキャップ 2 1 9 は反応管 2 0 3 の下端に垂直方向下側から当接されるように構成されている。シールキャップ 2 1 9 は例えば S U S 等の金属からなり、円盤状に形成されている。シールキャップ 2 1 9 の上面には反応管 2 0 3 の下端と当接するシール部材としての O リング 2 2 0 が設けられている。シールキャップ 2 1 9 の処理室 2 0 1 と反対側には、後述するポート 2 1 7 を回転させる回転機構 2 6 7 が設置されている。回転機構 2 6 7 の回転軸 2 5 5 は、シールキャップ 2 1 9 を貫通してポート 2 1 7 に接続されている。回転機構 2 6 7 は、ポート 2 1 7 を回転させることでウエハ 2 0 0 を回転させるように構成されている。シールキャップ 2 1 9 は、反応管 2 0 3 の外部に垂直に設置された昇降機構としてのポートエレベータ 1 1 5 によって垂直方向に昇降されるように構成されている。ポートエレベータ 1 1 5 は、シールキャップ 2 1 9 を昇降させることで、ポート 2 1 7 を処理室 2 0 1 内外に搬入および搬出すること

40

50

が可能なように構成されている。すなわち、ポートエレベータ 115 は、ポート 217 すなわちウエハ 200 を、処理室 201 内外に搬送する搬送装置（搬送機構）として構成されている。

#### 【0047】

基板支持具としてのポート 217 は、複数、例えば 25 ~ 200 枚のウエハ 200 を、水平姿勢で、かつ、互いに中心を揃えた状態で垂直方向に整列させて多段に支持するように、すなわち、間隔を空けて配列させるように構成されている。ポート 217 は、例えば石英や SiC 等の耐熱性材料からなる。ポート 217 の下部には、例えば石英や SiC 等の耐熱性材料からなる断熱板 218 が水平姿勢で多段に支持されている。この構成により、ヒータ 207 からの熱がシールキャップ 219 側に伝わりにくくなっている。但し、本実施形態は上述の形態に限定されない。例えば、ポート 217 の下部に断熱板 218 を設けずに、石英や SiC 等の耐熱性材料からなる筒状の部材として構成された断熱筒を設けてもよい。

10

#### 【0048】

反応管 203 内には温度検出器としての温度センサ 263 が設置されている。温度センサ 263 により検出された温度情報に基づきヒータ 207 への通電具合を調整することで、処理室 201 内の温度が所望の温度分布となるように構成されている。温度センサ 263 は、ノズル 249a ~ 249d と同様に L 字型に構成されており、反応管 203 の内壁に沿って設けられている。

#### 【0049】

20

図 3 に示すように、制御部（制御手段）であるコントローラ 121 は、CPU（Central Processing Unit）121a、RAM（Random Access Memory）121b、記憶装置 121c、I/Oポート 121d を備えたコンピュータとして構成されている。RAM 121b、記憶装置 121c、I/Oポート 121d は、内部バス 121e を介して、CPU 121a とデータ交換可能なように構成されている。コントローラ 121 には、例えばタッチパネル等として構成された入出力装置 122 が接続されている。

#### 【0050】

記憶装置 121c は、例えばフラッシュメモリ、HDD（Hard Disk Drive）等で構成されている。記憶装置 121c 内には、基板処理装置の動作を制御する制御プログラムや、後述する基板処理の手順や条件などが記載されたプロセスレシピ等が、読み出し可能に格納されている。プロセスレシピは、後述する基板処理工程における各手順をコントローラ 121 に実行させ、所定の結果を得ることが出来るように組み合わせられたものであり、プログラムとして機能する。以下、このプロセスレシピや制御プログラム等を総称して、単に、プログラムともいう。本明細書においてプログラムという言葉を用いた場合は、プロセスレシピ単体のみを含む場合、制御プログラム単体のみを含む場合、または、その両方を含む場合がある。RAM 121b は、CPU 121a によって読み出されたプログラムやデータ等が一時的に保持されるメモリ領域（ワークエリア）として構成されている。

30

#### 【0051】

40

I/Oポート 121d は、上述の MFC 241a ~ 241j、バルブ 243a ~ 243j、圧力センサ 245、APC バルブ 244、真空ポンプ 246、ヒータ 207、温度センサ 263、高周波電源 273、整合器 272、回転機構 267、ポートエレベータ 115 等に接続されている。

#### 【0052】

CPU 121a は、記憶装置 121c から制御プログラムを読み出して実行すると共に、入出力装置 122 からの操作コマンドの入力等に応じて記憶装置 121c からプロセスレシピを読み出すように構成されている。CPU 121a は、読み出したプロセスレシピの内容に沿うように、MFC 241a ~ 241j による各種ガスの流量調整動作、バルブ 243a ~ 243j の開閉動作、APC バルブ 244 の開閉動作および圧力センサ 245

50

に基づくA P Cバルブ2 4 4による圧力調整動作、真空ポンプ2 4 6の起動および停止、温度センサ2 6 3に基づくヒータ2 0 7の温度調整動作、高周波電源2 7 3の電力供給、整合器2 7 2によるインピーダンス調整動作、回転機構2 6 7によるポート2 1 7の回転および回転速度調節動作、ポートエレベータ1 1 5によるポート2 1 7の昇降動作等を制御するように構成されている。

#### 【0053】

コントローラ1 2 1は、専用のコンピュータとして構成されている場合に限らず、汎用のコンピュータとして構成されていてもよい。例えば、上述のプログラムを格納した外部記憶装置（例えば、磁気テープ、フレキシブルディスクやハードディスク等の磁気ディスク、C DやD V D等の光ディスク、M O等の光磁気ディスク、U S Bメモリやメモリカード等の半導体メモリ）1 2 3を用意し、この外部記憶装置1 2 3を用いて汎用のコンピュータにプログラムをインストールすること等により、本実施形態のコントローラ1 2 1を構成することができる。但し、コンピュータにプログラムを供給するための手段は、外部記憶装置1 2 3を介して供給する場合に限らない。例えば、インターネットや専用回線等の通信手段を用い、外部記憶装置1 2 3を介さずにプログラムを供給するようにしてもよい。記憶装置1 2 1 cや外部記憶装置1 2 3は、コンピュータ読み取り可能な記録媒体として構成される。以下、これらを総称して、単に、記録媒体ともいう。本明細書において記録媒体という言葉を用いた場合は、記憶装置1 2 1 c単体のみを含む場合、外部記憶装置1 2 3単体のみを含む場合、または、その両方を含む場合がある。

#### 【0054】

#### （2）基板処理工程

上述の基板処理装置を用い、半導体装置（デバイス）の製造工程の一工程として、基板上に膜を形成するシーケンス例について、図4を用いて説明する。以下の説明において、基板処理装置を構成する各部の動作はコントローラ1 2 1により制御される。

#### 【0055】

図4に示す成膜シーケンスでは、

処理室2 0 1内の基板としてのウエハ2 0 0に対して原料ガスとしてH C D Sガスを供給する工程と、

処理室2 0 1内のH C D Sガスを除去する工程と、

処理室2 0 1内のウエハ2 0 0に対してH C D Sガスとは化学構造が異なる反応ガスとしてN H<sub>3</sub>ガスを供給する工程と、

処理室2 0 1内のN H<sub>3</sub>ガスを除去する工程と、

を非同時に、すなわち、同期させることなく行うサイクルを所定回数（n回）行うことで、ウエハ2 0 0上に、S iおよびNを含む膜として、シリコン窒化膜（S i N膜）を形成する。

#### 【0056】

ここで、N H<sub>3</sub>ガスを除去する工程では、処理室2 0 1内を減圧排気する工程と、処理室2 0 1内を不活性ガスでパージする工程と、を交互に繰り返す。

#### 【0057】

また、上述のサイクルを所定回数行うとは、このサイクルを1回もしくは複数回行うことを意味する。すなわち、サイクルを1回以上行うことを意味する。図4は、上述のサイクルをn回繰り返す例を示している。

#### 【0058】

本明細書において「ウエハ」という言葉を用いた場合は、「ウエハそのもの」を意味する場合や、「ウエハとその表面に形成された所定の層や膜等との積層体（集合体）」を意味する場合、すなわち、表面に形成された所定の層や膜等を含めてウエハと称する場合がある。また、本明細書において「ウエハの表面」という言葉を用いた場合は、「ウエハそのものの表面（露出面）」を意味する場合や、「ウエハ上に形成された所定の層や膜等の表面、すなわち、積層体としてのウエハの最表面」を意味する場合がある。

#### 【0059】

従って、本明細書において「ウエハに対して所定のガスを供給する」と記載した場合は、「ウエハそのものの表面（露出面）に対して所定のガスを直接供給する」ことを意味する場合や、「ウエハ上に形成されている層や膜等に対して、すなわち、積層体としてのウエハの最表面に対して所定のガスを供給する」ことを意味する場合がある。また、本明細書において「ウエハ上に所定の層（または膜）を形成する」と記載した場合は、「ウエハそのものの表面（露出面）上に所定の層（または膜）を直接形成する」ことを意味する場合や、「ウエハ上に形成されている層や膜等の上、すなわち、積層体としてのウエハの最表面の上に所定の層（または膜）を形成する」ことを意味する場合がある。

#### 【 0 0 6 0 】

本明細書において「基板」という言葉を用いた場合も、「ウエハ」という言葉を用いた場合と同様であり、その場合、上記説明において、「ウエハ」を「基板」に置き換えて考えればよい。

#### 【 0 0 6 1 】

（ウエハチャージおよびポートロード）

複数のウエハ 2 0 0 がポート 2 1 7 に装填（ウエハチャージ）される。その後、図 1 に示すように、複数のウエハ 2 0 0 を支持したポート 2 1 7 は、ポートエレベータ 1 1 5 によって持ち上げられて処理室 2 0 1 内に搬入（ポートロード）される。この状態で、シールキャップ 2 1 9 は、リング 2 2 0 を介して反応管 2 0 3 の下端をシールした状態となる。

#### 【 0 0 6 2 】

（圧力調整および温度調整）

処理室 2 0 1 内の圧力、すなわち、ウエハ 2 0 0 が存在する空間の圧力が所望の圧力（真空度）となるように真空ポンプ 2 4 6 によって真空排気される。この際、処理室 2 0 1 内の圧力は圧力センサ 2 4 5 で測定され、この測定された圧力情報に基づき A P C バルブ 2 4 4 がフィードバック制御される。なお、図 4 に示す A P C バルブの「O P E N」「C L O S E」とは、単に A P C バルブ 2 4 4 の開閉状態を示すものであり、その開度を示すものではない。真空ポンプ 2 4 6 は、少なくともウエハ 2 0 0 に対する処理が終了するまでの間は常時作動させた状態を維持する。また、処理室 2 0 1 内のウエハ 2 0 0 が所望の温度となるようにヒータ 2 0 7 によって加熱される。この際、処理室 2 0 1 内が所望の温度分布となるように、温度センサ 2 6 3 が検出した温度情報に基づきヒータ 2 0 7 への通電具合がフィードバック制御される。ヒータ 2 0 7 による処理室 2 0 1 内の加熱は、少なくともウエハ 2 0 0 に対する処理が終了するまでの間は継続して行われる。また、回転機構 2 6 7 によるポート 2 1 7 およびウエハ 2 0 0 の回転を開始する。回転機構 2 6 7 によるポート 2 1 7 およびウエハ 2 0 0 の回転は、少なくとも、ウエハ 2 0 0 に対する処理が終了するまでの間は継続して行われる。

#### 【 0 0 6 3 】

（S i N 膜形成工程）

その後、次の 2 つのステップ、すなわち、ステップ 1 , 2 を順次実行する。

#### 【 0 0 6 4 】

〔ステップ 1 〕

（H C D S ガス供給）

バルブ 2 4 3 a を開き、ガス供給管 2 3 2 a 内に H C D S ガスを流す。H C D S ガスは、M F C 2 4 1 a により流量調整され、ガス供給孔 2 5 0 a から処理室 2 0 1 内へ供給され、排気管 2 3 1 から排気される。このとき、ウエハ 2 0 0 に対して H C D S ガスが供給されることとなる。このとき同時にバルブ 2 4 3 g を開き、ガス供給管 2 3 2 g 内に N<sub>2</sub> ガスを流す。N<sub>2</sub> ガスは、M F C 2 4 1 g により流量調整され、H C D S ガスと一緒に処理室 2 0 1 内へ供給され、排気管 2 3 1 から排気される。

#### 【 0 0 6 5 】

また、ノズル 2 4 9 b ~ 2 4 9 d、バッファ室 2 3 7 内への H C D S ガスの侵入を防止するため、バルブ 2 4 3 h ~ 2 4 3 j を開き、ガス供給管 2 3 2 h ~ 2 3 2 j 内に N<sub>2</sub> ガ

10

20

30

40

50

スを流す。N<sub>2</sub> ガスは、ガス供給管 2 3 2 b ~ 2 3 2 d、ノズル 2 4 9 b ~ 2 4 9 d、バッファ室 2 3 7 を介して処理室 2 0 1 内へ供給され、排気管 2 3 1 から排気される。

【 0 0 6 6 】

このとき、A P C バルブ 2 4 4 を適正に調整して、処理室 2 0 1 内の圧力を、例えば 1 ~ 2 6 6 6 P a、好ましくは 6 7 ~ 1 3 3 3 P a の範囲内の圧力とする。M F C 2 4 1 a で制御する H C D S ガスの供給流量は、例えば 1 ~ 2 0 0 0 s c c m、好ましくは 1 0 ~ 1 0 0 0 s c c m の範囲内の流量とする。M F C 2 4 1 g ~ 2 4 1 j で制御する N<sub>2</sub> ガスの供給流量は、それぞれ例えば 1 0 0 ~ 1 0 0 0 0 s c c m の範囲内の流量とする。H C D S ガスをウエハ 2 0 0 に対して供給する時間、すなわち、ガス供給時間（照射時間）は、例えば 1 ~ 1 2 0 秒、好ましくは 1 ~ 6 0 秒の範囲内の時間とする。ヒータ 2 0 7 の温度は、ウエハ 2 0 0 の温度が、例えば 2 5 0 ~ 7 0 0、好ましくは 3 0 0 ~ 6 5 0、より好ましくは 3 5 0 ~ 6 0 0 の範囲内の温度となるような温度に設定する。

10

【 0 0 6 7 】

ウエハ 2 0 0 の温度が 2 5 0 未満となると、ウエハ 2 0 0 上に H C D S が化学吸着しにくくなり、実用的な成膜速度が得られなくなることがある。ウエハ 2 0 0 の温度を 2 5 0 以上とすることで、これを解消することが可能となる。ウエハ 2 0 0 の温度を 3 0 0 以上、さらには 3 5 0 以上とすることで、ウエハ 2 0 0 上に H C D S をより十分に吸着させることが可能となり、より十分な成膜速度が得られるようになる。

【 0 0 6 8 】

ウエハ 2 0 0 の温度が 7 0 0 を超えると、C V D 反応が強くなる（気相反応が支配的になる）ことで、膜厚均一性が悪化しやすくなり、その制御が困難となってしまう。ウエハ 2 0 0 の温度を 7 0 0 以下とすることで、膜厚均一性の悪化を抑制でき、その制御が可能となる。特にウエハ 2 0 0 の温度を 6 5 0 以下、さらには 6 0 0 以下とすることで、表面反応が支配的になり、膜厚均一性を確保しやすくなり、その制御が容易となる。

20

【 0 0 6 9 】

よって、ウエハ 2 0 0 の温度は 2 5 0 ~ 7 0 0、好ましくは 3 0 0 ~ 6 5 0、より好ましくは 3 5 0 ~ 6 0 0 の範囲内の温度とするのがよい。

【 0 0 7 0 】

上述の条件下でウエハ 2 0 0 に対して H C D S ガスを供給することにより、ウエハ 2 0 0（表面の下地膜）上に、第 1 の層として、例えば 1 原子層未満から数原子層程度の厚さの C l を含む S i 含有層が形成される。C l を含む S i 含有層は、C l を含む S i 層であってもよいし、H C D S ガスの吸着層であってもよいし、その両方を含んでもよい。

30

【 0 0 7 1 】

C l を含む S i 層とは、S i により構成され C l を含む連続的な層の他、不連続な層や、これらが重なってできる C l を含む S i 薄膜をも含む総称である。S i により構成され C l を含む連続的な層を、C l を含む S i 薄膜という場合もある。C l を含む S i 層を構成する S i は、C l との結合が完全に切れていないものの他、C l との結合が完全に切れているものも含む。

【 0 0 7 2 】

H C D S ガスの吸着層は、H C D S ガスのガス分子の連続的な吸着層の他、不連続な吸着層をも含む。すなわち、H C D S ガスの吸着層は、H C D S 分子で構成される 1 分子層もしくは 1 分子層未満の厚さの吸着層を含む。H C D S ガスの吸着層を構成する H C D S 分子は、S i と C l との結合が一部切れたものも含む。すなわち、H C D S ガスの吸着層は、H C D S ガスの物理吸着層であってもよいし、H C D S ガスの化学吸着層であってもよいし、その両方を含んでもよい。

40

【 0 0 7 3 】

ここで、1 原子層未満の厚さの層とは不連続に形成される原子層のことを意味しており、1 原子層の厚さの層とは連続的に形成される原子層のことを意味している。1 分子層未満の厚さの層とは不連続に形成される分子層のことを意味しており、1 分子層の厚さの層とは連続的に形成される分子層のことを意味している。C l を含む S i 含有層は、C l を

50

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

#### 【0074】

HCD Sガスが自己分解（熱分解）する条件下、すなわち、HCD Sガスの熱分解反応が生じる条件下では、ウエハ200上にSiが堆積することでClを含むSi層が形成される。HCD Sガスが自己分解（熱分解）しない条件下、すなわち、HCD Sガスの熱分解反応が生じない条件下では、ウエハ200上にHCD Sガスが吸着することでHCD Sガスの吸着層が形成される。ウエハ200上にHCD Sガスの吸着層を形成するよりも、ウエハ200上にClを含むSi層を形成する方が、成膜レートを高くすることができる点では、好ましい。

10

#### 【0075】

ウエハ200上に形成される第1の層の厚さが数原子層を超えると、後述するステップ2での改質の作用が第1の層の全体に届かなくなる。また、ウエハ200上に形成可能な第1の層の厚さの最小値は1原子層未満である。よって、第1の層の厚さは1原子層未満から数原子層程度とするのが好ましい。第1の層の厚さを1原子層以下、すなわち、1原子層または1原子層未満とすることで、後述するステップ2での改質反応の作用を相対的に高めることができ、ステップ2での改質反応に要する時間を短縮することができる。ステップ1での第1の層の形成に要する時間を短縮することもできる。結果として、1サイクルあたりの処理時間を短縮することができ、トータルでの処理時間を短縮することも可能となる。すなわち、成膜レートを高くすることも可能となる。また、第1の層の厚さを1原子層以下とすることで、膜厚均一性の制御性を高めることも可能となる。

20

#### 【0076】

（残留ガス除去）

第1の層が形成された後、バルブ243aを閉じ、HCD Sガスの供給を停止する。そして、処理室201内を減圧排気する工程（以下、バキュームステップともいう）と、処理室201内を不活性ガスとしてのN<sub>2</sub>ガスでパージする工程（以下、パージステップともいう）と、を交互に所定回数行うことで、処理室201内に残留する未反応もしくは第1の層の形成に寄与した後のHCD Sガスを処理室201内から排除する。なお、ステップ1における残留ガス除去では、バキュームステップとパージステップとを交互に1回行うようにしてもよいし、複数回行うようにしてもよいし、さらには、パージステップを行うことなくバキュームステップだけを行うようにしてもよいし、バキュームステップを行うことなくパージステップだけを行うようにしてもよい。ここではバキュームステップとパージステップとを交互に1回行う例について説明する。バキュームステップ、パージステップの処理手順や処理条件については、後述するステップ2において詳しく説明する。

30

#### 【0077】

原料ガスとしては、HCD Sガスの他、例えば、テトラクロロシランすなわちシリコンテトラクロライド（SiCl<sub>4</sub>、略称：TTC）ガス、トリクロロシラン（SiHCl<sub>3</sub>、略称：TCS）ガス、ジクロロシラン（SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、略称：DCS）ガス、モノクロロシラン（SiH<sub>3</sub>Cl、略称：MCS）ガス等の無機原料ガス等を用いることができる。不活性ガスとしては、N<sub>2</sub>ガスの他、例えば、Arガス、Heガス、Neガス、Xeガス等の希ガスを用いることができる。

40

#### 【0078】

〔ステップ2〕

（NH<sub>3</sub>ガス供給）

ステップ1が終了した後、処理室201内のウエハ200に対し、熱で活性化させたNH<sub>3</sub>ガス、または、プラズマで活性化させたNH<sub>3</sub>ガスを供給する。

#### 【0079】

熱で活性化させたNH<sub>3</sub>ガスを供給する際には、バルブ243b，243g～243jの開閉制御を、ステップ1におけるバルブ243a，243g～243jの開閉制御と同様の手順で行う。MFC241bで制御するNH<sub>3</sub>ガスの供給流量は、例えば100～1

50

0 0 0 0 s c c mの範囲内の流量とする。処理室2 0 1内の圧力は、例えば1 ~ 4 0 0 0 P a、好ましくは1 ~ 3 0 0 0 P aの範囲内の圧力とする。処理室2 0 1内におけるNH<sub>3</sub>ガスの分圧は、例えば0 . 0 1 ~ 3 9 6 0 P aの範囲内の圧力とする。処理室2 0 1内の圧力をこのような比較的高い圧力帯とすることで、NH<sub>3</sub>ガスをノンプラズマで熱的に活性化させることが可能となる。NH<sub>3</sub>ガスは熱で活性化させて供給した方が、比較的ソフトな反応を生じさせることができ、後述する窒化を比較的ソフトに行うことができる。熱で活性化させたNH<sub>3</sub>ガスをウエハ2 0 0に対して供給する時間、すなわち、ガス供給時間（照射時間）は、例えば1 ~ 1 2 0 秒、好ましくは1 ~ 6 0 秒の範囲内の時間とする。その他の処理条件は、例えば、上述のステップ1と同様な処理条件とする。

#### 【0 0 8 0】

プラズマで活性化させたNH<sub>3</sub>ガスを供給する際には、バルブ2 4 3 b , 2 4 3 g ~ 2 4 3 jの開閉制御を、ステップ1におけるバルブ2 4 3 a , 2 4 3 g ~ 2 4 3 jの開閉制御と同様の手順で行う。M F C 2 4 1 bで制御するNH<sub>3</sub>ガスの供給流量は、例えば1 0 0 ~ 1 0 0 0 0 s c c mの範囲内の流量とする。棒状電極2 6 9 , 2 7 0間に印加する高周波電力は、例えば5 0 ~ 1 0 0 0 Wの範囲内の電力とする。処理室2 0 1内の圧力は、例えば1 ~ 1 0 0 P aの範囲内の圧力とする。処理室2 0 1内におけるNH<sub>3</sub>ガスの分圧は、例えば0 . 0 1 ~ 1 0 0 P aの範囲内の圧力とする。プラズマを用いることで、処理室2 0 1内の圧力をこのような比較的低い圧力帯としても、NH<sub>3</sub>ガスを活性化させることが可能となる。NH<sub>3</sub>ガスをプラズマ励起することにより得られた活性種をウエハ2 0 0に対して供給する時間、すなわち、ガス供給時間（照射時間）は、例えば1 ~ 1 2 0 秒、好ましくは1 ~ 6 0 秒の範囲内の時間とする。その他の処理条件は、上述のステップ1と同様な処理条件とする。

#### 【0 0 8 1】

上述の条件下でウエハ2 0 0に対してNH<sub>3</sub>ガスを供給することにより、ウエハ2 0 0上に形成された第1の層の少なくとも一部が窒化（改質）される。第1の層が改質されることで、ウエハ2 0 0上に、S iおよびNを含む第2の層、すなわち、S i N層が形成されることとなる。第2の層を形成する際、第1の層に含まれていたC l等の不純物は、NH<sub>3</sub>ガスによる第1の層の改質反応の過程において、少なくともC lを含むガス状物質を構成し、処理室2 0 1内から排出される。すなわち、第1の層中のC l等の不純物は、第1の層中から引き抜かれたり、脱離したりすることで、第1の層から分離する。これにより、第2の層は、第1の層に比べてC l等の不純物が少ない層となる。

#### 【0 0 8 2】

（サイクルページによる残留ガス除去）

第2の層が形成された後、バルブ2 4 3 bを閉じ、NH<sub>3</sub>ガスの供給を停止する。また、NH<sub>3</sub>ガスをプラズマで活性化させて供給していた場合、棒状電極2 6 9 , 2 7 0間への高周波電力の印加を停止する。そして、処理室2 0 1内を減圧排気する工程（バキュームステップ）と、処理室2 0 1内を不活性ガスとしてのN<sub>2</sub>ガスでパージする工程（パージステップ）と、を交互に繰り返すことで、処理室2 0 1内に残留する未反応もしくは第2の層の形成に寄与した後のNH<sub>3</sub>ガス等を処理室2 0 1内から排除する。バキュームステップとパージステップとを交互に繰り返すこと、つまり、複数回行うことを、本明細書では、サイクルパージ、或いは、サイクリックパージとも称する。

#### 【0 0 8 3】

バキュームステップは、真空ポンプ2 4 6による処理室2 0 1内の排気（減圧排気、或いは、真空排気ともいう）を、処理室2 0 1内へのN<sub>2</sub>ガスの供給を停止した状態で行う。すなわち、バルブ2 4 3 g ~ 2 4 3 jを閉じた状態で、A P Cバルブ2 4 4を開くことで、処理室2 0 1内の排気を行う。このようにして行う真空排気を真空引きともいう。このとき、A P Cバルブ2 4 4の状態をフルオープン、すなわち、A P Cバルブ2 4 4の開度を全開とするのが好ましい。バキュームステップの実施時間は、例えば、1 ~ 1 2 0 秒、好ましくは1 ~ 6 0 秒の範囲内の時間とする。

なお、処理室2 0 1内へのN<sub>2</sub>ガスの供給を停止した状態とは、処理室2 0 1内へのN<sub>2</sub>

10

20

30

40

50

ガスの供給を完全に停止した状態の他、処理室 201 内へ  $N_2$  ガスを僅かな供給流量で供給する状態をも含む。すなわち、バルブ 243 g ~ 243 j を閉じた状態とは、これら全てのバルブを完全に閉じた状態の他、これらのバルブのうち少なくともいずれかを完全に閉じることなく僅かに開く状態をも含む。

#### 【0084】

パージステップは、真空ポンプ 246 による処理室 201 内の排気を、処理室 201 内への  $N_2$  ガスの供給を実施した状態で行う。すなわち、バルブ 243 g ~ 243 j の少なくともいずれか、好ましくは全てを開き、APC バルブ 244 を開くことで、処理室 201 内の排気を行う。 $N_2$  ガスはパージガスとして作用する。このとき、MFC 241 g ~ 241 j で制御する  $N_2$  ガスの供給流量は、それぞれ、例えば 100 ~ 10000 sccm の範囲内の流量とする。APC バルブ 244 の開度は、全開としてもよいし、或いは、処理室 201 内の圧力が一定に維持されるようにその開度をフィードバック制御するようにしてもよい。パージステップの実施時間は、例えば、1 ~ 120 秒、好ましくは 1 ~ 60 秒の範囲内の時間とする。

#### 【0085】

バキュームステップとパージステップとを交互に繰り返すことで、処理室 201 内には圧力変化が繰り返し生じることとなる。これにより、処理室 201 の内壁やウエハ 200 の表面等に付着している  $NH_3$  ガス等を、処理室 201 内から効率的に除去することが可能となる。サイクルパージは、例えば、ウエハ 200 の表面に付着し残留した  $NH_3$  ガスがウエハ 200 の表面から脱離し除去されるまで継続することが好ましい。但し、SiN 膜の形成処理の生産性低下を回避するため、例えば、次のサイクルのステップ 1 において HCD S ガスが供給されたときに HCD S ガスと反応しない程度にウエハ 200 の表面から  $NH_3$  ガスが充分に除去されたら、サイクルパージを停止することが好ましい。バキュームステップとパージステップとを交互に繰り返す回数（以下、サイクルパージの回数ともいう）は、ステップ 1 における残留ガス除去において、バキュームステップとパージステップとを交互に行う回数よりも多い回数であって、例えば、2 回以上 30 回以下、好ましくは 3 回以上 16 回以下、より好ましくは 4 回以上 8 回以下とするのが望ましい。

#### 【0086】

窒素含有ガスとしては、 $NH_3$  ガスの他、例えば、ジアゼン ( $N_2H_2$ ) ガス、ヒドラジン ( $N_2H_4$ ) ガス、 $N_3H_8$  ガス等の窒化水素系ガスや、これらの化合物を含むガス等を用いることができる。不活性ガスとしては、 $N_2$  ガスの他、例えば、Ar ガス、He ガス、Ne ガス、Xe ガス等の希ガスを用いることができる。

#### 【0087】

（所定回数実施）

上述したステップ 1, 2 を非同時に行うサイクルを 1 回以上（所定回数）行うことにより、すなわち、ステップ 1, 2 を交互に 1 回以上行うことにより、ウエハ 200 上に、所定組成および所定膜厚の SiN 膜を形成することができる。上述のサイクルは、複数回繰り返すのが好ましい。すなわち、1 サイクルあたりに形成される SiN 層の厚さを所望の膜厚よりも小さくし、上述のサイクルを所望の膜厚になるまで複数回繰り返すのが好ましい。

#### 【0088】

サイクルを複数回行う場合、少なくとも 2 サイクル目以降の各ステップにおいて、「ウエハ 200 に対して所定のガスを供給する」と記載した部分は、「ウエハ 200 上に形成されている層に対して、すなわち、積層体としてのウエハ 200 の最表面に対して所定のガスを供給する」ことを意味し、「ウエハ 200 上に所定の層を形成する」と記載した部分は、「ウエハ 200 上に形成されている層の上、すなわち、積層体としてのウエハ 200 の最表面の上に所定の層を形成する」ことを意味している。この点は、上述の通りである。この点は、後述する各変形例、他の実施形態においても同様である。

#### 【0089】

（パージおよび大気圧復帰）

バルブ 2 4 3 g ~ 2 4 3 j を開き、ガス供給管 2 3 2 g ~ 2 3 2 j のそれぞれから  $N_2$  ガスを処理室 2 0 1 内へ供給し、排気管 2 3 1 から排気する。 $N_2$  ガスはパージガスとして作用する。これにより、処理室 2 0 1 内がパージされ、処理室 2 0 1 内に残留するガスや反応副生成物が処理室 2 0 1 内から除去される（パージ）。その後、処理室 2 0 1 内の雰囲気ガスが不活性ガスに置換され（不活性ガス置換）、処理室 2 0 1 内の圧力が常圧に復帰される（大気圧復帰）。

【 0 0 9 0 】

（ポートアンロードおよびウエハディスチャージ）

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

10

【 0 0 9 1 】

（ 3 ）本実施形態による効果

本実施形態によれば、以下に示す 1 つまたは複数の効果を奏する。

【 0 0 9 2 】

（ a ）ステップ 2 で  $NH_3$  ガスの供給を停止した後、バキュームステップとパージステップとを交互に繰り返すサイクルパージを行うことで、ウエハ 2 0 0 上に形成する  $SiN$  膜のウエハ面内膜厚均一性を向上させることが可能となる。

【 0 0 9 3 】

20

というのも、ステップ 2 で処理室 2 0 1 内に供給された  $NH_3$  ガス等の窒化水素系ガス、すなわち、窒素含有ガス（窒化ガス）は、 $HCD S$  ガス等と比較して、処理室 2 0 1 （反応管 2 0 3 ）の内壁やウエハ 2 0 0 の表面等に付着したまま残留し易い特性がある。ウエハ 2 0 0 の表面に残留する  $NH_3$  ガスの量は、ウエハ 2 0 0 の表面に形成されている凹凸パターンの形状や密度（微細度）などの影響を受け、ウエハ 2 0 0 の面内で不均一になることがある。例えば、成膜の下地となるウエハ 2 0 0 の表面に微細な回路パターンが形成されており、その一部の表面積が局所的に増大していると、その部分に  $NH_3$  ガスが付着したまま残留する傾向が強くなる。ウエハ 2 0 0 の表面に残留している  $NH_3$  ガスは、次のサイクルのステップ 1 でウエハ 2 0 0 に対して供給された  $HCD S$  ガスと反応することがある。この反応が、 $NH_3$  ガスの残留量に応じてウエハ 2 0 0 の表面上でまばらに、すなわち、局所的に生じることで、ウエハ 2 0 0 上に形成される  $SiN$  膜のウエハ面内膜厚均一性を低下させてしまうことがある。このような、 $NH_3$  ガス等の窒化水素系ガス、すなわち、窒素含有ガス（窒化ガス）を反応ガスとして用いる場合に生じる特有の課題は、昨今の微細化の進展の中で発明者らの鋭意研究により初めて明らかとなった新規課題である。

30

【 0 0 9 4 】

本実施形態では、上述のサイクルパージを行うことで、処理室 2 0 1 の内壁やウエハ 2 0 0 の表面等に付着し残留している  $NH_3$  ガス等の窒化水素系ガスを、処理室 2 0 1 内から効率的に除去することが可能となる。その結果、ステップ 1 でウエハ 2 0 0 に対して  $HCD S$  ガスを供給する前に、ウエハ 2 0 0 の表面に  $NH_3$  ガスが局所的に残留している状態を解消することが可能となる。これにより、ウエハ 2 0 0 上に形成する  $SiN$  膜のウエハ面内膜厚均一性を向上させることが可能となる。 $NH_3$  ガスの除去効率を向上させることのできる一つの理由としては、上述したように、処理室 2 0 1 内における圧力変化の発生が考えられる。すなわち、バキュームステップとパージステップとを交互に繰り返す際に、処理室 2 0 1 内に圧力変化が繰り返し生じ、この圧力変化が、処理室 2 0 1 の内壁やウエハ 2 0 0 の表面等からの  $NH_3$  ガスの脱離を促進させているものと考えられる。

40

【 0 0 9 5 】

（ b ）ステップ 2 のパージステップにおける  $N_2$  ガスの供給流量を、ステップ 1 のパージステップにおける  $N_2$  ガスの供給流量よりも多く（大きく）することで、ウエハ 2 0 0 上に形成する  $SiN$  膜のウエハ面内膜厚均一性をさらに向上させることが可能となる。また

50

、ステップ2のパージステップにおけるAPCバルブ244の開度を、ステップ1のパージステップにおけるAPCバルブ244の開度よりも狭く（小さく）することで、ウエハ200上に形成するSiN膜のウエハ面内膜厚均一性をさらに向上させることが可能となる。また、ステップ2のパージステップにおけるAPCバルブ244の開度を、ステップ2のパキュウムステップにおけるAPCバルブ244の開度よりも狭く（小さく）することでも、ウエハ200上に形成するSiN膜のウエハ面内膜厚均一性をさらに向上させることが可能となる。

【0096】

というのも、処理室201の内壁やウエハ200の表面等からのNH<sub>3</sub>ガスの除去は、NH<sub>3</sub>ガスを除去する際における処理室201内の圧力変化が急激であるほど、効率的に行えることとなる。すなわち、処理室201内の単位時間あたりの圧力変化量が大きくなるほど、ウエハ200の表面等からのNH<sub>3</sub>ガスの除去を効率的に行えることとなる。

10

【0097】

本実施形態では、ステップ2のパージステップにおけるN<sub>2</sub>ガスの供給流量やAPCバルブ244の開度を上述のように設定することで、処理室201内の単位時間あたりの圧力変化量を大きくすることが可能となる。例えば、ステップ2で残留ガス除去を行う際の処理室201内の単位時間あたりの圧力変化量を、ステップ1で残留ガス除去を行う際の処理室201内の単位時間あたりの圧力変化量よりも大きくすることが可能となる。その結果、処理室201の内壁やウエハ200の表面等からのNH<sub>3</sub>ガス等の除去効率を高めることができ、ウエハ200上に形成するSiN膜のウエハ面内膜厚均一性をさらに向上させることが可能となる。

20

【0098】

(c) ステップ2におけるパキュウムステップとパージステップとを交互に繰り返す回数を、ステップ1におけるパキュウムステップとパージステップとを交互に所定回数行う回数よりも多く（大きく）することで、ウエハ200上に形成するSiN膜のウエハ面内膜厚均一性をさらに向上させることが可能となる。

【0099】

というのも、処理室201の内壁やウエハ200の表面等からのNH<sub>3</sub>ガスの除去は、NH<sub>3</sub>ガスを除去する際における処理室201内における圧力変化の回数が多く（大きく）なるほど、効率的に行えることとなる。すなわち、ステップ2におけるパキュウムステップとパージステップとを交互に繰り返す回数が増えるほど、ウエハ200の表面等からのNH<sub>3</sub>ガスの除去を効率的に行えることとなる。

30

【0100】

本実施形態では、ステップ2におけるパキュウムステップとパージステップとを交互に繰り返す回数を上述のように設定することで、処理室201内からのNH<sub>3</sub>ガス等の除去効率をさらに高めることが可能となる。例えば、ステップ1においてパキュウムステップとパージステップとを交互に1回行い、ステップ2においてパキュウムステップとパージステップとを交互に繰り返すことで、処理室201内からのNH<sub>3</sub>ガス等の除去効率をさらに高めることが可能となる。これにより、ウエハ200上に形成するSiN膜のウエハ面内膜厚均一性をさらに向上させることが可能となる。また、ステップ1におけるパキュウムステップとパージステップとを交互に行う回数を減らす（少なくする）ことができ、1サイクルあたりの所要時間を短縮することができ、サイクルレートを向上させ、成膜処理の生産性を向上させることもできる。

40

【0101】

パージステップ、パキュウムステップを行う際の処理手順や処理条件を、それぞれ上述のように設定することで、ステップ2における処理室201内からのNH<sub>3</sub>ガス等の除去効率（パージ効率）を、ステップ1における処理室201内からのH<sub>2</sub>ガス等の除去効率（パージ効率）よりも高めることが可能となる。

【0102】

(d) H<sub>2</sub>ガスのような吸着性の高い原料ガスを用いることで、SiN膜の形成を効

50

率的に行うことができ、SiN膜の成膜レートを高めることが可能となる。また、成膜に寄与しないHCD Sガスの消費量を削減することができ、成膜コストを低減させることも可能となる。

#### 【0103】

(e) HCD Sガスのような、1分子中に2つのSiを含む原料ガスを用いることで、最終的に形成されるSiN膜を、膜中に含まれるSi同士が互いに近接した膜とすることが可能となる。というのも、HCD Sガスが自己分解しない条件下で第1の層を形成する際、HCD Sガス分子に含まれる2つのSiは、互いに近接した状態を保ったままウエハ200(表面の下地膜)上に吸着することとなる。また、HCD Sガスが自己分解する条件下で第1の層を形成する際、HCD Sガス分子に含まれる2つのSiは、互いに近接した状態を保ったままウエハ200上に堆積する傾向が強くなる。すなわち、HCD Sガスのような1分子中に2つのSiを含むガスを用いることで、ジクロロシラン( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 、略称:DCS)ガスのような1分子中に1つのSiしか有さないガスを用いる場合と比べ、第1の層中に含まれるSi同士を互いに近接した状態とすることが可能となる。結果として、SiN膜を、膜中のSi同士が互いに近接した膜とすることが可能となる。これにより、膜のHF耐性を向上させることも可能となる。

10

#### 【0104】

(f) 各種ガスの供給を非同時、すなわち、交互に行うことで、これらのガスを、表面反応が支配的な条件下で適正に反応させることができる。結果として、SiN膜の段差被覆性、膜厚制御の制御性をそれぞれ向上させることが可能となる。また、処理室201内における過剰な気相反応を回避することができ、パーティクルの発生を抑制することも可能となる。

20

#### 【0105】

##### (4) 変形例

本実施形態における成膜シーケンスは、図4に示す態様に限定されず、以下に示す変形例のように変更することができる。

#### 【0106】

##### (変形例1)

$\text{O}_2$ ガスを供給するステップを、図5(a)に示すタイミングで行うようにしてもよい。すなわち、HCD Sガス、 $\text{NH}_3$ ガスを用いて形成したSiN層に対し、熱で活性化させた $\text{O}_2$ ガス、または、プラズマで活性化させた $\text{O}_2$ ガスを供給するステップ3を行うようにしてもよい。

30

#### 【0107】

ステップ3で熱で活性化させた $\text{O}_2$ ガスを供給する際は、バルブ243e, 243g~243jの開閉制御を、上述のステップ1におけるバルブ243a, 243g~243jの開閉制御と同様の手順で行う。MFC241eで制御する $\text{O}_2$ ガスの供給流量は、例えば100~10000sccmの範囲内の流量とする。処理室201内の圧力は、例えば1~4000Pa、好ましくは1~3000Paの範囲内の圧力とする。処理室201内における $\text{O}_2$ ガスの分圧は、例えば0.01~3960Paの範囲内の圧力とする。処理室201内の圧力をこのような比較的高い圧力帯とすることで、 $\text{O}_2$ ガスをノンプラズマで熱的に活性化させることが可能となる。 $\text{O}_2$ ガスは熱で活性化させて供給した方が、比較的ソフトな反応を生じさせることができ、後述する酸化を比較的ソフトに行うことができる。熱で活性化させた $\text{O}_2$ ガスをウエハ200に対して供給する時間、すなわち、ガス供給時間(照射時間)は、例えば1~120秒、好ましくは1~60秒の範囲内の時間とする。その他の処理条件は、例えば、上述のステップ1と同様な処理条件とする。

40

#### 【0108】

ステップ3でプラズマで活性化させた $\text{O}_2$ ガスを供給する際は、バルブ243e, 243g~243jの開閉制御を、上述のステップ1におけるバルブ243a, 243g~243jの開閉制御と同様の手順で行う。MFC241eで制御する $\text{O}_2$ ガスの供給流量は、例えば100~10000sccmの範囲内の流量とする。棒状電極269, 270間

50

に印加する高周波電力は、例えば50～1000Wの範囲内の電力とする。処理室201内の圧力は、例えば1～100Paの範囲内の圧力とする。処理室201内における $O_2$ ガスの分圧は、例えば0.01～100Paの範囲内の圧力とする。プラズマを用いることで、処理室201内の圧力をこのような比較的低い圧力帯としても、 $O_2$ ガスを活性化させることが可能となる。 $O_2$ ガスをプラズマ励起することにより得られた活性種をウエハ200に対して供給する時間、すなわち、ガス供給時間（照射時間）は、例えば1～120秒、好ましくは1～60秒の範囲内の時間とする。その他の処理条件は、上述のステップ1と同様な処理条件とする。

#### 【0109】

上述の条件下でウエハ200に対して $O_2$ ガスを供給することで、ウエハ200上に形成された第2の層（SiN層）の少なくとも一部が酸化（改質）される。SiN層が改質されることで、ウエハ200上に、Si、OおよびNを含む層、すなわち、SiON層が形成されることとなる。SiON層を形成する際、SiN層に含まれていたCl等の不純物は、 $O_2$ ガスによるSiN層の改質反応の過程において、少なくともClを含むガス状物質を構成し、処理室201内から排出される。すなわち、SiN層中のCl等の不純物は、SiN層中から引き抜かれたり、脱離したりすることで、SiN層から分離する。これにより、SiON層は、SiN層に比べてCl等の不純物がさらに少ない層となる。

#### 【0110】

SiON層が形成された後、バルブ243eを閉じ、 $O_2$ ガスの供給を停止する。また、 $O_2$ ガスをプラズマで活性化させて供給していた場合、棒状電極269, 270間への高周波電力の印加を停止する。そして、ステップ1と同様の処理手順により、処理室201内に残留する未反応もしくはSiON層の形成に寄与した後の $O_2$ ガスや反応副生成物を処理室201内から排除する。

#### 【0111】

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

#### 【0112】

その後、上述のステップ1～3を非同時に行うサイクルを1回以上（所定回数）行うことにより、ウエハ200上に、Si、OおよびNを含む膜として、所定組成および所定膜厚のシリコン酸化膜（SiON膜）を形成することができる。1サイクルあたりに形成するSiON層の厚さを所望の膜厚よりも小さくして、上述のサイクルを所望の膜厚になるまで複数回繰り返すのが好ましい点は、図4に示す成膜シーケンスと同様である。

#### 【0113】

本変形例によれば、図4に示す上述の成膜シーケンスと同様の効果を奏する。また、 $O_2$ ガスを供給することでSiN層中からCl等の不純物がさらに脱離することから、最終的に形成されるSiON膜中の不純物濃度をさらに低減させ、膜のHF耐性をさらに向上させることが可能となる。

#### 【0114】

##### （変形例2）

$O_2$ ガスを供給するステップを、図5（b）に示すタイミングで行ってもよい。すなわち、 $NH_3$ ガスの供給と $O_2$ ガスの供給とを同期させてもよい。つまり、 $NH_3$ ガスと $O_2$ ガスとを同時に供給してもよい。また、 $NH_3$ ガスの除去と $O_2$ ガスの除去とを同期させてもよい。本変形例における $O_2$ ガスを供給するステップは、変形例1における $O_2$ ガスを供給するステップと同様の処理手順、処理条件により行うことができる。

#### 【0115】

本変形例によれば、図4に示す上述の成膜シーケンスや、図5（a）に示す変形例1と同様の効果を奏する。また、 $NH_3$ ガスの供給と $O_2$ ガスの供給とを同期させることから、これらを同期させずに行う変形例1よりも、1サイクルあたりの処理時間を短縮するこ

10

20

30

40

50

とができ、トータルでの処理時間を短縮することが可能となる。また、 $\text{NH}_3$  ガスの除去と $\text{O}_2$  ガスの除去とを同期させることから、これらを同期させずに行う変形例 1 よりも、処理室 201 内からの $\text{O}_2$  ガスの除去を効率よく行うことが可能となる。結果として、次のサイクルで $\text{HCD S}$  ガスを供給した際に、 $\text{HCD S}$  ガスの気相反応を抑制し、処理室 201 内におけるパーティクルの発生を抑制することが可能となる。

【0116】

(変形例 3)

$\text{C}_3\text{H}_6$  ガスを供給するステップを、図 6 に示すタイミングで行ってもよい。すなわち、 $\text{C}_3\text{H}_6$  ガスを供給するステップを、 $\text{HCD S}$  ガスを供給するステップ 1 よりも後であって、 $\text{NH}_3$  ガスを供給するステップ 2 よりも先に行うようにしてもよい。

10

【0117】

$\text{C}_3\text{H}_6$  ガスを供給するステップでは、例えば、バルブ 243c, 243g ~ 243j の開閉制御を、上述のステップ 1 におけるバルブ 243a, 243g ~ 243j の開閉制御と同様の手順で行う。MFC 241c で制御する $\text{C}_3\text{H}_6$  ガスの供給流量は、例えば 100 ~ 10000 sccm の範囲内の流量とする。処理室 201 内の圧力は、例えば 1 ~ 5000 Pa、好ましくは 1 ~ 4000 Pa の範囲内の圧力とする。処理室 201 内における $\text{C}_3\text{H}_6$  ガスの分圧は、例えば 0.01 ~ 4950 Pa の範囲内の圧力とする。 $\text{C}_3\text{H}_6$  ガスをウエハ 200 に対して供給する時間、すなわち、ガス供給時間 (照射時間) は、例えば 1 ~ 200 秒、好ましくは 1 ~ 120 秒、より好ましくは 1 ~ 60 秒の範囲内の時間とする。その他の処理条件は、例えば、上述のステップ 1 と同様な処理条件とする。

20

【0118】

上述の条件下でウエハ 200 に対して $\text{C}_3\text{H}_6$  ガスを供給するステップを行うことで、ウエハ 200 上に形成された第 1 の層 (C1 を含む Si 含有層) の表面上に、1 原子層未満の C 含有層、すなわち、不連続な C 含有層が形成される。C 含有層は、C 層であってもよいし、 $\text{C}_3\text{H}_6$  ガスの化学吸着層であってもよいし、その両方を含んでもよい。

【0119】

第 1 の層の表面上に C 含有層が形成された後、バルブ 243c を閉じ、 $\text{C}_3\text{H}_6$  ガスの供給を停止する。そして、ステップ 1 と同様の処理手順により、処理室 201 内に残留する未反応もしくは C 含有層の形成に寄与した後の $\text{C}_3\text{H}_6$  ガスや反応副生成物を処理室 201 内から排除する。

30

【0120】

炭素含有ガスとしては、 $\text{C}_3\text{H}_6$  ガスの他、例えば、アセチレン ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) ガス、エチレン ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) ガス等の炭化水素系ガスを用いることができる。

【0121】

その後、ウエハ 200 に対して $\text{NH}_3$  ガスを供給するステップを行うことで、C 含有層が形成された第 1 の層は、シリコン炭窒化層 (SiCN 層) へと改質される。このとき、C 含有層が形成された第 1 の層と $\text{NH}_3$  ガスとの反応、すなわち、SiCN 層の形成を確実に行うには、第 1 の層の表面上への $\text{C}_3\text{H}_6$  ガス分子等の吸着反応が飽和する前に、すなわち、第 1 の層の表面上に形成される $\text{C}_3\text{H}_6$  ガスの吸着層 (化学吸着層) 等の C 含有層が連続層となる前に (不連続層であるうちに)、 $\text{C}_3\text{H}_6$  ガスを供給するステップを終了させることが好ましい。

40

【0122】

その後、上述の 3 つのステップを非同時に行うサイクルを 1 回以上 (所定回数) 行うことにより、ウエハ 200 上に、Si、C および N を含む膜として、所定組成および所定膜厚のシリコン炭窒化膜 (SiCN 膜) を形成することができる。1 サイクルあたりに形成する SiCN 層の厚さを所望の膜厚よりも小さくして、上述のサイクルを所望の膜厚になるまで複数回繰り返すのが好ましい点は、図 4 に示す成膜シーケンスと同様である。

【0123】

本変形例によれば、図 4 に示す上述の成膜シーケンスと同様の効果を奏する。また、この変形例によれば、SiCN 膜を形成する際、炭素含有ガスとして、 $\text{C}_3\text{H}_6$  ガスのよう

50

なNを含まないガス、すなわち、Nソースとして作用しない炭化水素系ガスを用いることで、SiCN膜中に、炭素含有ガス由来のN成分が添加されてしまうことを防止することができる。これにより、最終的に形成されるSiCN膜中のN濃度の増加を抑制しつつ、そのC濃度を高くすることが可能となる。すなわち、SiCN膜の組成比制御の制御性を向上させることが可能となる。

#### 【0124】

(変形例4, 5)

HCDガスを提供するステップ、 $C_3H_6$  ガスを提供するステップ、 $NH_3$  ガスを提供するステップ、 $O_2$  ガスを提供するステップを、図7に示すタイミングで行ってもよい。すなわち、これら4つのステップを非同時に行うサイクルを1回以上(所定回数)行うことにより、ウエハ200上に、Si、O、CおよびNを含む膜として、所定組成および所定膜厚のシリコン酸炭窒化膜(SiOCN膜)を形成するようにしてもよい(変形例4)。

10

#### 【0125】

また、HCDガスを提供するステップ、 $C_3H_6$  ガスを提供するステップ、 $O_2$  ガスを提供するステップ、 $NH_3$  ガスを提供するステップを、図8に示すタイミングで行ってもよい。すなわち、これら4つのステップを非同時に行うサイクルを1回以上(所定回数)行うことにより、ウエハ200上に、所定組成および所定膜厚のSiOCN膜を形成するようにしてもよい(変形例5)。

20

#### 【0126】

変形例4, 5の各ステップにおける処理手順、処理条件は、図4に示す成膜シーケンスや上述の変形例1, 3と同様とする。また、これらの変形例によれば、図4に示す成膜シーケンス、変形例1, 3と同様の効果を奏する。

#### 【0127】

(変形例6)

HCDガスを提供するステップ、 $C_3H_6$  ガスを提供するステップ、 $BCl_3$  ガスを提供するステップ、 $NH_3$  ガスを提供するステップを非同時に行うサイクルを所定回数(n回)行うようにしてもよい。すなわち、図8に示す変形例5において、 $O_2$  ガスの代わりに、 $BCl_3$  ガスなどのボラジン環骨格非含有の硼素含有ガスを提供するようにしてもよい。本変形例のHCDガスを提供するステップ、 $C_3H_6$  ガスを提供するステップ、 $NH_3$  ガスを提供するステップにおける処理手順、処理条件は、図4に示す成膜シーケンスや上述の変形例3と同様とする。

30

#### 【0128】

$BCl_3$  ガスを提供するステップでは、バルブ243d, 243g~243jの開閉制御を、上述のステップ1におけるバルブ243a, 243g~243jの開閉制御と同様の手順で行う。MFC241dで制御する $BCl_3$  ガスの供給流量は、例えば100~10000sccmの範囲内の流量とする。処理室201内の圧力は、例えば1~2666Pa、好ましくは67~1333Paの範囲内の圧力とする。処理室201内における $BCl_3$  ガスの分圧は、例えば0.01~2640Paの範囲内の圧力とする。 $BCl_3$  ガスをウエハ200に対して供給する時間、すなわち、ガス供給時間(照射時間)は、例えば1~120秒、好ましくは1~60秒の範囲内の時間とする。その他の処理条件は、例えば、上述のステップ1の処理条件と同様とする。

40

#### 【0129】

上述の条件下でウエハ200に対して $BCl_3$  ガスを提供することで、C含有層が形成された第1の層の表面上に、1原子層未満のB含有層、すなわち、不連続なB含有層が形成される。B含有層は、B層であってもよいし、 $BCl_3$  ガスの化学吸着層であってもよいし、その両方を含んでもよい。C含有層が形成された第1の層の表面上にB含有層が形成されることで、ウエハ200上に、Si、BおよびCを含む層が形成されることとなる。 $BCl_3$  ガスは非ボラジン系の硼素含有ガスであるため、Si、BおよびCを含む層は、ボラジン環骨格非含有の層となる。 $BCl_3$  ガスは、ノンプラズマで熱的に活性化

50

させて供給した方が、上述の反応をソフトに進行させることができ、Si、BおよびCを含む層の形成が容易となる。

【0130】

ボラジン環骨格非含有の硼素含有ガスとしては、 $\text{BCl}_3$ ガス以外のハロゲン化ボロン系ガス（ハロボラン系ガス）、例えば、 $\text{BCl}_3$ ガス以外のクロロボラン系ガスや、トリフルオロボラン（ $\text{BF}_3$ ）ガス等のフルオロボラン系ガスや、トリブロモボラン（ $\text{BBr}_3$ ）ガス等のブロモボラン系ガスを用いることができる。また、 $\text{B}_2\text{H}_6$ ガス等のボラン系ガスを用いることもできる。また、無機ボラン系ガスの他、有機ボラン系ガスを用いることもできる。

【0131】

Si、BおよびCを含む層が形成された後、バルブ243dを閉じ、 $\text{BCl}_3$ ガスの供給を停止する。そして、ステップ1と同様の処理手順により、処理室201内に残留する未反応もしくはSi、BおよびCを含む層の形成に寄与した後の $\text{BCl}_3$ ガスや反応副生成物を処理室201内から排除する。

【0132】

その後、ウエハ200に対して $\text{NH}_3$ ガスを供給するステップを行うことで、Si、BおよびCを含む層は、シリコン硼炭窒化層（SiBCN層）へと改質される。

【0133】

その後、上述の4つのステップを非同時に行うサイクルを1回以上（所定回数）行うことにより、ウエハ200上に、Si、B、CおよびNを含む膜として、所定組成および所定膜厚のシリコン硼炭窒化膜（SiBCN膜）を形成することができる。1サイクルあたりに形成するSiBCN層の厚さを所望の膜厚よりも小さくして、上述のサイクルを所望の膜厚になるまで複数回繰り返すのが好ましい点は、図4に示す成膜シーケンスと同様である。

【0134】

本変形例によれば、図4に示す上述の成膜シーケンスや上述の各変形例と同様の効果を奏する。また、ウエハ200上に形成する膜中にBを添加することで、例えば、フッ化水素（HF）等に対する膜の耐性を向上させるなど、膜特性を制御することが可能となる。

【0135】

また、本変形例では、HCDSガスを供給するステップ、 $\text{C}_3\text{H}_6$ ガスを供給するステップ、 $\text{BCl}_3$ ガスを供給するステップ、 $\text{NH}_3$ ガスを供給するステップをこの順に非同時に行うサイクルを所定回数（n回）行うようにしてもよく、HCDSガスを供給するステップ、 $\text{BCl}_3$ ガスを供給するステップ、 $\text{C}_3\text{H}_6$ ガスを供給するステップ、 $\text{NH}_3$ ガスを供給するステップをこの順に非同時に行うサイクルを所定回数（n回）行うようにしてもよい。つまり、 $\text{BCl}_3$ ガスを供給するステップ、 $\text{C}_3\text{H}_6$ ガスを供給するステップの順序を入れ替えてもよい。いずれの場合でも、上述の効果と同様の効果を奏することができる。

【0136】

（変形例7）

HCDSガスを供給するステップ、 $\text{BCl}_3$ ガスを供給するステップ、 $\text{NH}_3$ ガスを供給するステップを非同時に行うサイクルを所定回数（n回）行うことで、ウエハ200上に、Si、BおよびNを含む膜として、所定組成および所定膜厚のシリコン硼窒化膜（SiBN膜）を形成するようにしてもよい。本変形例の各ステップにおける処理手順、処理条件は、図4に示す成膜シーケンスや上述の変形例6と同様とする。この変形例によれば、図4に示す成膜シーケンスや上述の変形例6と同様の効果を奏する。

【0137】

（変形例8）

HCDSガスを供給するステップ、TMBガスを供給するステップ、 $\text{NH}_3$ ガスを供給するステップを非同時に行うサイクルを所定回数（n回）行うようにしてもよい。すなわち、変形例7において、 $\text{BCl}_3$ ガスの代わりに、TMBガスなどのボラジン環骨格を含

10

20

30

40

50

むガスを供給するようにしてもよい。本変形例のH C D Sガスを供給するステップ、N H<sub>3</sub>ガスを供給するステップにおける処理手順、処理条件は、図4に示す成膜シーケンスと同様とする。

【0138】

T M Bガスを供給するステップでは、バルブ243f, 243g ~ 243jの開閉制御を、上述のステップ1におけるバルブ243a, 243g ~ 243jの開閉制御と同様の手順で行う。M F C 241fで制御するT M Bガスの供給流量は、例えば1 ~ 1000 s c c mの範囲内の流量とする。処理室201内の圧力は、例えば1 ~ 2666 P a、好ましくは67 ~ 1333 P aの範囲内の圧力とする。処理室201内におけるT M Bガスの分圧は、例えば0.0001 ~ 2424 P aの範囲内の圧力とする。T M Bガスをウエハ200に対して供給する時間、すなわち、ガス供給時間（照射時間）は、例えば1 ~ 120秒、好ましくは1 ~ 60秒の範囲内の時間とする。その他の処理手順、処理条件は、例えば、ステップ1の処理手順、処理条件と同様とする。

10

【0139】

上述の条件下でウエハ200に対してT M Bガスを供給することで、第1の層（C lを含むS i含有層）とT M Bガスとが反応する。すなわち、第1の層に含まれるC l（クロロ基）とT M Bに含まれるリガンド（メチル基）とが反応する。それにより、T M Bのリガンドと反応させた第1の層のC lを、第1の層から分離させる（引き抜く）と共に、第1の層のC lと反応させたT M Bのリガンドを、T M Bから分離させることができる。そして、リガンドが分離したT M Bのボラジン環を構成するNと、第1の層のS iと、を結合させることができる。すなわち、T M Bのボラジン環を構成するB、Nのうちメチルリガンドが外れ未結合手（ダングリングボンド）を有することとなったNと、第1の層に含まれ未結合手を有することとなったS i、もしくは、未結合手を有していたS iとを結合させて、S i - N結合を形成することが可能となる。このとき、T M Bのボラジン環を構成するボラジン環骨格は、壊れることなく保持されることとなる。

20

【0140】

T M Bガスを上述の条件下で供給することで、T M Bにおけるボラジン環骨格を破壊することなく保持しつつ、第1の層とT M Bとを適正に反応させることができ、上述の一連の反応を生じさせることが可能となる。T M Bのボラジン環骨格を保持した状態で、この一連の反応を生じさせるための最も重要なファクター（条件）は、ウエハ200の温度と処理室201内の圧力、特にウエハ200の温度と考えられ、これらを適正に制御することで、適正な反応を生じさせることが可能となる。

30

【0141】

この一連の反応により、第1の層中にボラジン環が新たに取り込まれ、第1の層は、ボラジン環骨格を有しS i、B、CおよびNを含む層、すなわち、ボラジン環骨格を含む珪炭窒化層（S i B C N層）へと変化する（改質される）。ボラジン環骨格を含むS i B C N層は、例えば1原子層未満から数原子層程度の厚さの層となる。ボラジン環骨格を含むS i B C N層は、S i、Cおよびボラジン環骨格を含む層とも言える。

【0142】

第1の層中にボラジン環が新たに取り込まれることにより、第1の層中に、ボラジン環を構成するB成分、N成分が取り込まれることとなる。さらにこのとき、第1の層中に、T M Bのリガンドに含まれていたC成分も取り込まれることとなる。つまり、第1の層とT M Bとを反応させて第1の層中にボラジン環を取り込むことにより、第1の層中に、B成分、C成分およびN成分を添加することができる。

40

【0143】

ボラジン環骨格を含むS i B C N層を形成する際、第1の層に含まれていたC lや、T M Bガスに含まれていたHは、T M Bガスによる第1の層の改質反応の過程において、少なくともC l、Hを含むガス状物質を構成し、処理室201内から排出される。すなわち、第1の層中のC l等の不純物は、第1の層中から引き抜かれたり、脱離したりすることで、第1の層から分離することとなる。これにより、ボラジン環骨格を含むS i B C N層

50

は、第1の層に比べてC1等の不純物が少ない層となる。

【0144】

ボラジン環骨格を含むSiBCN層を形成する際、TMBに含まれるボラジン環を構成するボラジン環骨格を破壊することなく維持（保持）することにより、ボラジン環の中央の空間を維持（保持）することができ、ポーラス状のSiBCN層を形成することが可能となる。

【0145】

ボラジン環骨格を含むSiBCN層が形成された後、バルブ243fを閉じ、TMBガスの供給を停止する。そして、ステップ1と同様の処理手順により、処理室201内に残留する未反応もしくはボラジン環骨格を含むSiBCN層の形成に寄与した後のTMBガスや反応副生成物を処理室201内から排除する。

【0146】

ボラジン環骨格を含むガスとしては、TMBガスの他、例えば、TEBガス、TPBガス、TIPBガス、TBBガス、TIBBガス等を用いることができる。

【0147】

その後、ウエハ200に対してNH<sub>3</sub>ガスを供給するステップを行うことで、ボラジン環骨格を含むSiBCN層は、ボラジン環骨格を含みNリッチ（Cプア）なSiBCN層、或いは、ボラジン環骨格を含むSiBN層へと改質される。

【0148】

その後、上述の3つのステップを非同時に行うサイクルを1回以上（所定回数）行うことにより、ウエハ200上に、所定組成および所定膜厚のボラジン環骨格を含むNリッチ（Cプア）なSiBCN膜、或いは、ボラジン環骨格を含むSiBN膜を形成することができる。1サイクルあたりに形成するSiBCN層、或いは、SiBN層の厚さを所望の膜厚よりも小さくして、上述のサイクルを所望の膜厚になるまで複数回繰り返すのが好ましい点は、図4に示す成膜シーケンスと同様である。

【0149】

本変形例によれば、図4に示す上述の成膜シーケンスや上述の各変形例と同様の効果を奏する。また、ウエハ200上に形成する膜を、ボラジン環骨格を含む膜、すなわち、原子密度の低いポーラス状の膜とすることで、膜の誘電率を、例えば、変形例6, 7におけるSiBCN膜やSiBN膜の誘電率よりも低下させることが可能となる。また、ウエハ200上に形成する膜を、ボラジン環骨格を含む膜、すなわち、Bを、膜を構成するボラジン環骨格の一構成要素として含む膜とすることで、膜の酸化耐性を向上させることが可能となる。

【0150】

（変形例9, 10, 11）

図4に示す成膜シーケンスや上述の各変形例では、原料ガスとして、HCDGガスの代わりに、例えば、ヘキサクロロジシロキサン（Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>O、略称：HCDG）ガスなどのシロキサン系原料ガス、すなわち、Si、OおよびClを含み、Si-O結合を有するガスを用いてもよい。すなわち、原料ガスとして、Oソースとしても作用するガスを用いてもよい。ここで、シロキサン（Siloxane）とは、SiとOとを骨格とする化合物で、Si-O-Si結合（シロキサン結合）を持つものの総称である。HCDGガスを供給する際の処理手順や処理条件は、上述のステップ1の処理手順、処理条件と同様とする。図4に示す成膜シーケンスにおいて、原料ガスとしてHCDGガスを用いた場合、ウエハ200上にSiON膜を形成することができる（変形例9）。また、図6に示す変形例3において、原料ガスとしてHCDGガスを用いた場合、ウエハ200上にSiOCN膜を形成することができる（変形例10）。また、変形例6, 7, 8において、原料ガスとしてHCDGガスを用いた場合、ウエハ200上に、SiBCNO膜や、SiBNO膜を形成することができる（変形例11）。すなわち、原料ガスとして、HCDGガスのようなOソースとしても作用するガスを用いることで、O<sub>2</sub>ガスのような酸素含有ガスを供給するステップを別途設けることなく、SiON膜やSiOCN膜やSiBCNO膜や

S i B N O 膜等の O を含む膜を形成することが可能となる。

【 0 1 5 1 】

( 変形例 1 2 , 1 3 , 1 4 )

図 4 に示す成膜シーケンスや上述の各変形例では、原料ガスとして、H C D S ガスの代わりに、例えば、ビス(トリクロロシリル)メタン( ( S i C l <sub>3</sub> )<sub>2</sub> C H <sub>2</sub>、略称: B T C S M ) ガスなどの、S i、C および C l を含み、S i - C 結合を有するガスを用いてもよい。すなわち、原料ガスとして、C ソースとしても作用するガスを用いてもよい。B T C S M ガスを供給する際の処理手順や処理条件は、上述のステップ 1 の処理手順、処理条件と同様とする。図 4 に示す成膜シーケンスにおいて、原料ガスとして B T C S M ガスを用いた場合、ウエハ 2 0 0 上に、S i C N 膜を形成することができる(変形例 1 2 )。また、図 5 ( a ) に示す変形例 1 において、原料ガスとして B T C S M ガスを用いた場合、ウエハ 2 0 0 上に S i O C N 膜を形成することができる(変形例 1 3 )。また、変形例 7 において、原料ガスとして B T C S M ガスを用いた場合、ウエハ 2 0 0 上に S i B C N 膜を形成することができる(変形例 1 4 )。すなわち、原料ガスとして B T C S M ガスのような C ソースとしても作用するガスを用いることで、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> ガスなどの炭素含有ガスを供給するステップを設けることなく、S i C N 膜や S i O C N 膜や S i B C N 膜等の C を含む膜を形成することが可能となる。

10

【 0 1 5 2 】

< 本発明の他の実施形態 >

以上、本発明の実施形態を具体的に説明した。しかしながら、本発明は上述の実施形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で種々変更可能である。

20

【 0 1 5 3 】

例えば、上述の残留ガス除去を行う際、バキュームステップとパージステップとは、どちらを先に開始してもよい。すなわち、バキュームステップをパージステップよりも先に行うようにしてもよいし、パージステップをバキュームステップよりも先に行うようにしてもよい。同様に、上述のサイクルパージによる残留ガス除去を行う際、バキュームステップとパージステップとは、どちらを先に開始してもよい。すなわち、バキュームステップをパージステップよりも先に行うサイクルを繰り返すようにしてもよいし、パージステップをバキュームステップよりも先に行うサイクルを繰り返すようにしてもよい。

【 0 1 5 4 】

また例えば、N H<sub>3</sub> ガス以外のガス、すなわち、H C D S ガス、O<sub>2</sub> ガス、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> ガス、B C l<sub>3</sub> ガス、T M B ガス、H C D O ガス、B T C S M ガス等を処理室 2 0 1 内から除去する際に、処理室 2 0 1 内に残留するガスを完全に排除しなくてもよく、処理室 2 0 1 内を完全にパージしなくてもよい。例えば、パージステップのみを行うようにしてもよく、或いは、バキュームステップのみを行うようにしてもよい。これらのガスを処理室 2 0 1 内から除去する際に、処理室 2 0 1 内に残留するガスが微量であれば、その後に行われるガス供給ステップにおいて悪影響が生じることはない。また、パージステップにおいても、処理室 2 0 1 内へ供給する N<sub>2</sub> ガスの流量を大流量とする必要はなく、例えば、反応管 2 0 3 ( 処理室 2 0 1 ) の容積と同程度の量の N<sub>2</sub> ガスを供給することで、その後に行うガス供給ステップにおいて悪影響が生じない程度のパージを行うことができる。このように、処理室 2 0 1 内を完全にパージしないことで、パージ時間を短縮し、スループットを向上させることができる。N<sub>2</sub> ガスの消費を必要最小限に抑えることも可能となる。

30

【 0 1 5 5 】

また例えば、N H<sub>3</sub> ガス以外のガス、すなわち、H C D S ガス、O<sub>2</sub> ガス、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> ガス、B C l<sub>3</sub> ガス、T M B ガス、H C D O ガス、B T C S M ガス等を処理室 2 0 1 内から除去する際に、N H<sub>3</sub> ガスを処理室 2 0 1 内から除去する際と同様に、バキュームステップとパージステップを交互に繰り返し、サイクルパージを行うようにしてもよい。この場合、処理室 2 0 1 内からのこれらのガスの除去を効率的に行うことができ、処理室 2 0 1 内におけるパーティクルの発生を抑制することも可能となる。

40

【 0 1 5 6 】

50

なお、この場合、 $\text{NH}_3$  ガス以外の反応ガス ( $\text{O}_2$  ガス、 $\text{C}_3\text{H}_6$  ガス、 $\text{BCl}_3$  ガス、 $\text{TMB}$  ガス等) を供給するステップのパージステップにおける  $\text{N}_2$  ガスの供給流量を、原料ガス ( $\text{HCD S}$  ガス、 $\text{HCD O}$  ガス、 $\text{BTC S M}$  ガス等) を供給するステップ 1 のパージステップにおける  $\text{N}_2$  ガスの供給流量よりも多く (大きく) するのが好ましい。また、この場合、 $\text{NH}_3$  ガス以外の反応ガスを供給するステップのパージステップにおける APC バルブ 244 の開度を、原料ガスを供給するステップ 1 のパージステップにおける APC バルブ 244 の開度よりも狭く (小さく) するのが好ましい。また、 $\text{NH}_3$  ガス以外の反応ガスを供給するステップのパージステップにおける APC バルブ 244 の開度を、 $\text{NH}_3$  ガス以外の反応ガスを供給するステップのバキュームステップにおける APC バルブ 244 の開度よりも狭く (小さく) するのが好ましい。

10

## 【0157】

つまり、 $\text{NH}_3$  ガス以外の反応ガスを供給するステップで残留ガス除去を行う際の処理室 201 内の単位時間当たりの圧力変化量を、原料ガスを供給するステップ 1 で残留ガス除去を行う際の処理室 201 内の単位時間当たりの圧力変化量よりも大きくするのが好ましい。

## 【0158】

また、この場合、 $\text{NH}_3$  ガス以外の反応ガスを供給するステップにおけるバキュームステップとパージステップとを交互に繰り返す回数を、原料ガスを供給するステップ 1 におけるバキュームステップとパージステップとを交互に所定回数行う回数よりも多く (大きく) するのが好ましい。

20

## 【0159】

また、この場合、 $\text{NH}_3$  ガスを供給するステップ 2 のパージステップにおける  $\text{N}_2$  ガスの供給流量を、原料ガスを供給するステップ 1 のパージステップにおける  $\text{N}_2$  ガスの供給流量、および、 $\text{NH}_3$  ガス以外の反応ガスを供給するステップのパージステップにおける  $\text{N}_2$  ガスの供給流量よりも多く (大きく) するのが好ましい。

## 【0160】

また、この場合、 $\text{NH}_3$  ガスを供給するステップ 2 で残留ガス除去を行う際の処理室 201 内の単位時間当たりの圧力変化量を、原料ガスを供給するステップ 1 で残留ガス除去を行う際の処理室 201 内の単位時間当たりの圧力変化量、および、 $\text{NH}_3$  ガス以外の反応ガスを供給するステップで残留ガス除去を行う際の処理室 201 内の単位時間当たりの圧力変化量よりも大きくするのが好ましい。

30

## 【0161】

また、この場合、 $\text{NH}_3$  ガスを供給するステップ 2 におけるバキュームステップとパージステップとを交互に繰り返す回数を、原料ガスを供給するステップ 1 におけるバキュームステップとパージステップとを交互に所定回数行う回数、および、 $\text{NH}_3$  ガス以外の反応ガスを供給するステップにおけるバキュームステップとパージステップとを交互に繰り返す回数よりも多く (大きく) するのが好ましい。

## 【0162】

また例えば、上述の実施形態では、原料ガスを供給した後、反応ガスを供給する例について説明した。本発明はこのような形態に限定されず、これらのガスの供給順序は逆でもよい。すなわち、反応ガスを供給した後、原料ガスを供給するようにしてもよい。また、複数種の反応ガスを用いる場合、その供給順序は任意に変更することが可能である。ガスの供給順序を変えることにより、形成される薄膜の膜質や組成比を変化させることが可能となる。

40

## 【0163】

上述の実施形態や各変形例の手法により形成したシリコン系絶縁膜を、サイドウォールスペースとして使用することにより、リーク電流が少なく、加工性に優れたデバイス形成技術を提供することが可能となる。また、上述のシリコン系絶縁膜を、エッチストッパーとして使用することにより、加工性に優れたデバイス形成技術を提供することが可能となる。また、上述の実施形態や一部の変形例によれば、プラズマを用いず、理想的量論比の

50

シリコン系絶縁膜を形成することができる。プラズマを用いずシリコン系絶縁膜を形成できることから、例えばDPTのSADP膜等、プラズマダメージを懸念する工程への適応も可能となる。

【0164】

上述の実施形態では、所定元素を含む膜として、半導体元素であるSiを含むシリコン系薄膜(SiN膜、SiON膜、SiCN膜、SiOCN膜、SiBCN膜、SiBN膜、SiBCNO膜、SiBNO膜)を形成する例について説明した。本発明は上述の態様に限定されず、例えば、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、タンタル(Ta)、ニオブ(Nb)、アルミニウム(Al)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)等の金属元素を含む金属系薄膜を形成する場合にも適用することができる。

10

【0165】

すなわち、本発明は、例えば、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膜等の金属系薄膜を形成する場合にも、好適に適用することができる。この場合、原料ガスとして、上述の実施形態におけるSiを含む原料ガスの代わりに、金属元素を含む原料ガスを用い、上述の実施形態や変形例と同様なシーケンスにより成膜を行うことができる。

20

【0166】

Ti系薄膜を形成する場合は、Tiを含む原料ガスとして、例えば、Tiおよびハロゲン元素を含む原料ガスを用いることができる。Tiおよびハロゲン元素を含む原料ガスとしては、例えば、チタニウムテトラクロライド(TiCl<sub>4</sub>)等のTiおよびクロロ基を含む原料ガスや、チタニウムテトラフルオライド(TiF<sub>4</sub>)等のTiおよびフルオロ基を含む原料ガスを用いることができる。反応ガスとしては、上述の実施形態と同様なガスを用いることができる。このときの処理条件は、例えば上述の実施形態と同様な処理条件とすることができる。

30

【0167】

Zr系薄膜を形成する場合は、Zrを含む原料ガスとして、例えば、Zrおよびハロゲン元素を含む原料ガスを用いることができる。Zrおよびハロゲン元素を含む原料ガスとしては、例えば、ジルコニウムテトラクロライド(ZrCl<sub>4</sub>)等のZrおよびクロロ基を含む原料ガスや、ジルコニウムテトラフルオライド(ZrF<sub>4</sub>)等のZrおよびフルオロ基を含む原料ガスを用いることができる。反応ガスとしては、上述の実施形態と同様なガスを用いることができる。このときの処理条件は、例えば上述の実施形態と同様な処理条件とすることができる。

40

【0168】

Hf系薄膜を形成する場合は、Hfを含む原料ガスとして、例えば、Hfおよびハロゲン元素を含む原料ガスを用いることができる。Hfおよびハロゲン元素を含む原料ガスとしては、例えば、ハフニウムテトラクロライド(HfCl<sub>4</sub>)等のHfおよびクロロ基を含む原料ガスや、ハフニウムテトラフルオライド(HfF<sub>4</sub>)等のHfおよびフルオロ基を含む原料ガスを用いることができる。反応ガスとしては、上述の実施形態と同様なガスを用いることができる。このときの処理条件は、例えば上述の実施形態と同様な処理条件とすることができる。

50

## 【0169】

Ta系薄膜を形成する場合は、Taを含む原料ガスとして、例えば、Taおよびハロゲン元素を含む原料ガスを用いることができる。Taおよびハロゲン元素を含む原料ガスとしては、例えば、タンタルペンタクロライド( $TaCl_5$ )等のTaおよびクロロ基を含む原料ガスや、タンタルペンタフルオライド( $TaF_5$ )等のTaおよびフルオロ基を含む原料ガスを用いることができる。反応ガスとしては、上述の実施形態と同様なガスを用いることができる。このときの処理条件は、例えば上述の実施形態と同様な処理条件とすることができる。

## 【0170】

Nb系薄膜を形成する場合は、Nbを含む原料ガスとして、例えば、Nbおよびハロゲン元素を含む原料ガスを用いることができる。Nbおよびハロゲン元素を含む原料ガスとしては、例えば、ニオブウムペンタクロライド( $NbCl_5$ )等のNbおよびクロロ基を含む原料ガスや、ニオブウムペンタフルオライド( $NbF_5$ )等のNbおよびフルオロ基を含む原料ガスを用いることができる。反応ガスとしては、上述の実施形態と同様なガスを用いることができる。このときの処理条件は、例えば上述の実施形態と同様な処理条件とすることができる。

10

## 【0171】

Al系薄膜を形成する場合は、Alを含む原料ガスとして、例えば、Alおよびハロゲン元素を含む原料ガスを用いることができる。Alおよびハロゲン元素を含む原料ガスとしては、例えば、アルミニウムトリクロライド( $AlCl_3$ )等のAlおよびクロロ基を含む原料ガスや、アルミニウムトリフルオライド( $AlF_3$ )等のAlおよびフルオロ基を含む原料ガスを用いることができる。反応ガスとしては、上述の実施形態と同様なガスを用いることができる。このときの処理条件は、例えば上述の実施形態と同様な処理条件とすることができる。

20

## 【0172】

Mo系薄膜を形成する場合は、Moを含む原料ガスとして、例えば、Moおよびハロゲン元素を含む原料ガスを用いることができる。Moおよびハロゲン元素を含む原料ガスとしては、例えば、モリブデンペンタクロライド( $MoCl_5$ )等のMoおよびクロロ基を含む原料ガスや、モリブデンペンタフルオライド( $MoF_5$ )等のMoおよびフルオロ基を含む原料ガスを用いることができる。反応ガスとしては、上述の実施形態と同様なガスを用いることができる。このときの処理条件は、例えば上述の実施形態と同様な処理条件とすることができる。

30

## 【0173】

W系薄膜を形成する場合は、Wを含む原料ガスとして、例えば、Wおよびハロゲン元素を含む原料ガスを用いることができる。Wおよびハロゲン元素を含む原料ガスとしては、例えば、タングステンヘキサクロライド( $WCl_6$ )等のWおよびクロロ基を含む原料ガスや、タングステンヘキサフルオライド( $WF_6$ )等のWおよびフルオロ基を含む原料ガスを用いることができる。反応ガスとしては、上述の実施形態と同様なガスを用いることができる。このときの処理条件は、例えば上述の実施形態と同様な処理条件とすることができる。

40

## 【0174】

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

## 【0175】

これらの各種薄膜の形成に用いられるプロセスレシピ(処理手順や処理条件等が記載されたプログラム)は、基板処理の内容(形成する薄膜の膜種、組成比、膜質、膜厚等)に応じて、それぞれ個別に用意する(複数用意する)ことが好ましい。そして、基板処理を開始する際、基板処理の内容に応じて、複数のプロセスレシピの中から、適正なプロセスレシピを適宜選択することが好ましい。具体的には、基板処理の内容に応じて個別に用意された複数のプロセスレシピを、電気通信回線や当該プロセスレシピを記録した記録媒体

50

(外部記憶装置123)を介して、基板処理装置が備える記憶装置121c内に予め格納(インストール)しておくことが好ましい。そして、基板処理を開始する際、基板処理装置が備えるCPU121aが、記憶装置121c内に格納された複数のプロセスレシピの中から、基板処理の内容に応じて、適正なプロセスレシピを適宜選択することが好ましい。このように構成することで、1台の基板処理装置で様々な膜種、組成比、膜質、膜厚の薄膜を汎用的に、かつ、再現性よく形成できるようになる。また、オペレータの操作負担(処理手順や処理条件等の入力負担等)を低減でき、操作ミスを回避しつつ、基板処理を迅速に開始できるようになる。

#### 【0176】

上述のプロセスレシピは、新たに作成する場合に限らず、例えば、基板処理装置に既にインストールされていた既存のプロセスレシピを変更することで用意してもよい。プロセスレシピを変更する場合は、変更後のプロセスレシピを、電気通信回線や当該プロセスレシピを記録した記録媒体を介して、基板処理装置にインストールしてもよい。また、既存の基板処理装置が備える入出力装置122を操作し、基板処理装置に既にインストールされていた既存のプロセスレシピを直接変更するようにしてもよい。

#### 【0177】

上述の実施形態では、一度に複数枚の基板を処理するバッチ式の基板処理装置を用いて薄膜を形成する例について説明した。本発明は上述の実施形態に限定されず、例えば、一度に1枚または数枚の基板を処理する枚葉式の基板処理装置を用いて薄膜を形成する場合にも、好適に適用できる。また、上述の実施形態では、ホットウォール型の処理炉を有する基板処理装置を用いて薄膜を形成する例について説明した。本発明は上述の実施形態に限定されず、コールドウォール型の処理炉を有する基板処理装置を用いて薄膜を形成する場合にも、好適に適用できる。これらの場合においても、処理条件は、例えば上述の実施形態と同様な処理条件とすることができる。

#### 【0178】

例えば、図14(a)に示す処理炉302を備えた基板処理装置を用いて膜を形成する場合にも、本発明は好適に適用できる。処理炉302は、処理室301を形成する処理容器303と、処理室301内にガスをシャワー状に供給するシャワーヘッド303sと、1枚または数枚のウエハ200を水平姿勢で支持する支持台317と、支持台317を下方から支持する回転軸355と、支持台317に設けられたヒータ307と、を備えている。シャワーヘッド303sのインレット(ガス導入口)には、上述の原料ガスを供給するガス供給管332aと、上述の反応ガスを供給するガス供給管332bと、が接続されている。ガス供給管332aには、上述の実施形態の原料ガス供給系と同様の原料ガス供給系が接続されている。ガス供給管332bには、上述の実施形態の反応ガス供給系と同様の反応ガス供給系が接続されている。シャワーヘッド303sのアウトレット(ガス排出口)には、処理室301内にガスをシャワー状に供給するガス分散板が設けられている。処理容器303には、処理室301内を排気する排気管331が設けられている。

#### 【0179】

また例えば、図14(b)に示す処理炉402を備えた基板処理装置を用いて膜を形成する場合にも、本発明は好適に適用できる。処理炉402は、処理室401を形成する処理容器403と、1枚または数枚のウエハ200を水平姿勢で支持する支持台417と、支持台417を下方から支持する回転軸455と、処理容器403のウエハ200に向けて光照射を行うランプヒータ407と、ランプヒータ407の光を透過させる石英窓403wと、を備えている。処理容器403には、上述の原料ガスを供給するガス供給管432aと、上述の反応ガスを供給するガス供給管432bと、が接続されている。ガス供給管432aには、上述の実施形態の原料ガス供給系と同様の原料ガス供給系が接続されている。ガス供給管432bには、上述の実施形態の反応ガス供給系と同様の反応ガス供給系が接続されている。処理容器403には、処理室401内を排気する排気管431が設けられている。

#### 【0180】

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

【0181】

また、上述の実施形態や変形例等は、適宜組み合わせて用いることができる。また、このときの処理条件は、例えば上述の実施形態と同様な処理条件とすることができる。

【実施例】

【0182】

(a) ウエハ面内膜厚均一性のウエハ表面積依存性

まず、SiN膜のウエハ面内膜厚均一性と、ウエハの表面積と、の関係について評価した。ここでは、上述の基板処理装置を用い、ウエハに対してHCD Sガスを供給するステップと、ウエハに対してNH<sub>3</sub>ガスを供給するステップと、を交互に所定回数行う成膜シーケンスにより、サンプル1a, 2aを作成した。処理室内からHCD Sガス、NH<sub>3</sub>ガスを除去する際は、サイクルパージを行わず、バキュームステップとパージステップとを交互に1回行った。成膜時のウエハの温度は、600~650の範囲内の所定の温度とした。サンプル2aのウエハとしては、その表面に微細な凹凸構造が形成され、サンプル1aのウエハの表面積の2.3倍の表面積を有するウエハを用いた。その他の処理手順、処理条件は、図4に示す成膜シーケンスの処理手順、処理条件と同様とした。そして、サンプル1a, 2aのSiN膜のウエハ面内膜厚均一性を測定した。

【0183】

図9(a)は、SiN膜のウエハ面内膜厚均一性と、ウエハの表面積と、の関係を例示する図である。図9(a)の横軸は、サンプル1a, 2aのウエハの表面積を相対値で示している。図9(a)の縦軸は、SiN膜のウエハ面内膜厚均一性、すなわち、面内膜厚偏差を相対値で示している。すなわち、サンプル1aのSiN膜における膜厚の面内膜厚偏差(%)を1.0(基準)としたときの、サンプル2aのSiN膜における膜厚の面内膜厚偏差(%)の相対的な大きさを示している。ここで、膜厚の面内膜厚偏差(%)とは、 $\{(\text{ウエハ面内における膜厚最大値} - \text{ウエハ面内における膜厚最小値}) / (2 \times \text{ウエハ面内における膜厚平均値})\} \times 100$ で定義される値であり、その値が小さいほど、膜のウエハ面内膜厚均一性が高いこと、すなわち、ウエハ面内における膜厚が均一であることを示している。すなわち、図9(a)では、縦軸の値が小さいほど、ウエハ面内膜厚均一性が良好であることを示している。このウエハ面内膜厚均一性の値が小さいほど、ウエハ面内膜厚均一性が良好であることを示す点は、他の実施例でも同様である。

【0184】

図9(a)によれば、サンプル2aのSiN膜のウエハ面内膜厚均一性は、サンプル1aのSiN膜のウエハ面内膜厚均一性よりも、悪化していることが分かる。すなわち、成膜の下地となるウエハの表面積が増加することで、SiN膜のウエハ面内膜厚均一性が悪化することが分かる。これは、ウエハに対してHCD SガスとNH<sub>3</sub>ガスとを同時に供給するCVD(Chemical Vapor Deposition)法を用いる場合と同様の傾向である。

【0185】

(b) ウエハ面内膜厚均一性のHCD Sガス流量依存性

次に、SiN膜のウエハ面内膜厚均一性と、HCD Sガスの供給流量と、の関係について評価した。ここでは、上述の基板処理装置を用い、ウエハに対してHCD Sガスを供給するステップと、ウエハに対してNH<sub>3</sub>ガスを供給するステップと、を交互に所定回数行う成膜シーケンスにより、サンプル1b~3bを作成した。処理室内からHCD Sガス、NH<sub>3</sub>ガスを除去する際は、サイクルパージを行わず、バキュームステップとパージステップとを交互に1回行った。サンプル1b~3bを作成する際は、HCD Sガスの供給流量を、それぞれ、60sccm、120sccm、180sccmとした。その他の処理条件は、図4に示す成膜シーケンスの処理条件と同様とした。そして、サンプル1b~3bのSiN膜のウエハ面内膜厚均一性を測定した。

【0186】

図9(b)は、SiN膜のウエハ面内膜厚均一性と、HCD Sガスの供給流量と、の関係を示す図である。図9(b)の横軸は、HCD Sガスの供給流量[sccm]を示している。図9(b)の縦軸は、SiN膜のウエハ面内膜厚均一性を相対値で示している。ここでは、サンプル1bのSiN膜の面内膜厚偏差を1.0(基準)としている。

【0187】

図9(b)によれば、サンプル1b~3bのSiN膜のウエハ面内膜厚均一性には、殆ど差異がないことが分かる。すなわち、HCD Sガスの供給流量は60sccm程度で充分足りており(供給不足ということはなく)、それ以上増やしても、SiN膜のウエハ面内膜厚均一性を改善することは困難であることが分かる。

【0188】

(c) ウエハ面内膜厚均一性のNH<sub>3</sub>ガス流量依存性

次に、SiN膜のウエハ面内膜厚均一性と、NH<sub>3</sub>ガスの供給流量と、の関係について評価した。ここでは、上述の基板処理装置を用い、ウエハに対してHCD Sガスを供給するステップと、ウエハに対してNH<sub>3</sub>ガスを供給するステップと、を交互に所定回数行う成膜シーケンスにより、サンプル1c~3cを作成した。処理室内からHCD Sガス、NH<sub>3</sub>ガスを除去する際は、サイクルパージを行わず、バキュームステップとパージステップとを交互に1回行った。サンプル1c~3cを作成する際は、NH<sub>3</sub>ガスの供給流量を、それぞれ、800sccm、1600sccm、2000sccmとした。その他の処理条件は、図4に示す成膜シーケンスの処理条件と同様とした。そして、サンプル1c~3cのSiN膜のウエハ面内膜厚均一性を測定した。

【0189】

図10(a)は、SiN膜のウエハ面内膜厚均一性と、NH<sub>3</sub>ガスの供給流量と、の関係を示す図である。図10(a)の横軸は、NH<sub>3</sub>ガスの供給流量[sccm]を示している。図10(a)の縦軸は、SiN膜のウエハ面内膜厚均一性を相対値で示している。ここでは、サンプル1cのSiN膜の面内膜厚偏差を1.0(基準)としている。

【0190】

図10(a)によれば、SiN膜のウエハ面内膜厚均一性は、サンプル1c, 2c, 3cの順に悪化することが分かる(サンプル1cが最も良く、サンプル3cが最も悪い)。すなわち、NH<sub>3</sub>ガスの供給流量を増やすことで、SiN膜のウエハ面内膜厚均一性が悪化することが分かる。これは、NH<sub>3</sub>ガスの供給流量を増やすことで、処理室内やウエハ表面に付着したまま残留するNH<sub>3</sub>ガスの量が増えてしまうことが、一つの要因と考えられる。

【0191】

(d) ウエハ面内膜厚均一性の残留ガス除去方法依存性

次に、SiN膜のウエハ面内膜厚均一性と、処理室内からの残留ガスの除去方法と、の関係について評価した。ここでは、上述の基板処理装置を用い、ウエハに対してHCD Sガスを供給するステップと、ウエハに対してNH<sub>3</sub>ガスを供給するステップと、を交互に所定回数行う成膜シーケンスにより、サンプル1d~3dを作成した。サンプル1dを作成する際は、バキュームステップを1回行うことで、すなわち、パージステップを行うことなく、処理室内からHCD Sガス、NH<sub>3</sub>ガスをそれぞれ除去した。サンプル2dを作成する際は、パージステップを1回行うことで、すなわち、バキュームステップを行うことなく、処理室内からHCD Sガス、NH<sub>3</sub>ガスをそれぞれ除去した。サンプル3dを形成する際は、サイクルパージを行うことで、処理室内からHCD Sガス、NH<sub>3</sub>ガスをそれぞれ除去した。その他の処理手順、処理条件は、図4に示す成膜シーケンスの処理手順、処理条件と同様とした。そして、サンプル1d~3dのSiN膜のウエハ面内膜厚均一性を測定した。

【0192】

図10(b)は、SiN膜のウエハ面内膜厚均一性と、残留ガス(HCD Sガス、NH<sub>3</sub>ガス)の除去方法と、の関係を示す図である。図10(b)の横軸は、サンプル1d~3dを、すなわち、残留ガスの除去方法をそれぞれ示している。図10(b)の縦軸

は、S i N膜のウエハ面内膜厚均一性を相対値で示している。ここでは、サンプル1 dのS i N膜の面内膜厚偏差を1.0（基準）としている。

【0193】

図10（b）によれば、サンプル3 dのS i N膜の方が、サンプル1 d，2 dのS i N膜よりも、ウエハ面内膜厚均一性が良好であることが分かる。すなわち、サイクルパーズを行うことで、ウエハの表面等に残留するガスを効率的に除去することができ、結果として、S i N膜のウエハ面内膜厚均一性を向上させることが可能であることが分かる。

【0194】

（e）ウエハ面内膜厚均一性の残留ガス除去時のN<sub>2</sub>ガス流量依存性

次に、S i N膜のウエハ面内膜厚均一性と、残留ガスを除去する際のパーズステップでのN<sub>2</sub>ガスの供給流量と、の関係について評価した。ここでは、上述の基板処理装置を用い、ウエハに対してH C D Sガスを供給するステップと、ウエハに対してN H<sub>3</sub>ガスを供給するステップと、を交互に所定回数行う成膜シーケンスにより、サンプル1 e～3 eを作成した。サンプル1 e～3 eを作成する際は、サイクルパーズを行うことで処理室内からH C D Sガス、N H<sub>3</sub>ガスをそれぞれ除去し、また、H C D Sガス、N H<sub>3</sub>ガスを除去する際のパーズステップにおけるN<sub>2</sub>ガスの供給流量を、それぞれ、1.5 s l m、6 s l m、12 s l mとした。その他の処理手順、処理条件は、図4に示す成膜シーケンスの処理手順、処理条件と同様とした。そして、サンプル1 e～3 eのS i N膜のウエハ面内膜厚均一性を測定した。

【0195】

図11（a）は、S i N膜のウエハ面内膜厚均一性と、残留ガス（H C D Sガス、N H<sub>3</sub>ガス）を除去する際のパーズステップでのN<sub>2</sub>ガスの供給流量と、の関係を例示する図である。図11（a）の横軸は、残留ガスを除去する際のパーズステップでのN<sub>2</sub>ガスの供給流量[ s l m ]を示している。図11（a）の縦軸は、S i N膜のウエハ面内膜厚均一性を相対値で示している。ここでは、サンプル1 eのS i N膜の面内膜厚偏差を1.0（基準）としている。

【0196】

図11（a）によれば、S i N膜のウエハ面内膜厚均一性は、サンプル1 e，2 e，3 eの順に向上することが分かる（サンプル1 eが最も悪く、サンプル3 eが最も良い）。すなわち、残留ガスを除去する際のパーズステップでのN<sub>2</sub>ガスの供給流量を増やすことで、S i N膜のウエハ面内膜厚均一性が向上することが分かる。すなわち、サイクルパーズを行う際、パーズステップでのN<sub>2</sub>ガスの供給流量を増やすことで、ウエハの表面等に残留するガスをさらに効率的に除去することができることが分かる。これは、パーズステップでのN<sub>2</sub>ガスの供給流量を増やすことで、処理室内における単位時間あたりの圧力変化量が大きくなることが一つの要因と考えられる。

【0197】

（f）ウエハ面内膜厚均一性のサイクルパーズの繰り返し回数依存性

次に、S i N膜のウエハ面内膜厚均一性と、残留ガスを除去する際のバキュームステップとパーズステップとを交互に繰り返す回数（サイクルパーズの繰り返し回数）と、の関係について評価した。ここでは、上述の基板処理装置を用い、ウエハに対してH C D Sガスを供給するステップと、ウエハに対してN H<sub>3</sub>ガスを供給するステップと、を交互に所定回数行う成膜シーケンスにより、サンプル1 f～6 fを作成した。サンプル1 fを作成する際は、サイクルパーズを行わず、バキュームステップとパーズステップとを交互に1回行うことで処理室内からH C D Sガス、N H<sub>3</sub>ガスをそれぞれ除去した。サンプル2 f～6 fを作成する際は、サイクルパーズを行うことで処理室内からH C D Sガス、N H<sub>3</sub>ガスをそれぞれ除去し、バキュームステップとパーズステップとを交互に繰り返す回数を、それぞれ、2回、3回、4回、8回、16回とした。その他の処理手順、処理条件は、図4に示す成膜シーケンスの処理手順、処理条件と同様とした。そして、サンプル1 f～6 fのS i N膜のウエハ面内膜厚均一性を測定した。

【0198】

図 1 1 ( b ) は、S i N 膜のウエハ面内膜厚均一性と、残留ガス ( H C D S ガス、N H <sub>3</sub> ガス ) を除去する際のバキュームステップとパージステップとを交互に繰り返す回数と、の関係を示す図である。図 1 1 ( b ) の横軸は、バキュームステップとパージステップとを交互に繰り返す回数を示している。図 1 1 ( b ) の横軸が 1 の場合とは、サイクルパージを行っていないことを示している。図 1 1 ( b ) の左側の縦軸は、各サンプルの S i N 膜のウエハ面内膜厚均一性を相対値で示している。ここでは、サンプル 1 f の S i N 膜の面内膜厚偏差を 1 . 0 ( 基準 ) としている。図 1 1 ( b ) の右側の縦軸は、S i N 膜のウエハ面内平均膜厚 [     ] を示している。

#### 【 0 1 9 9 】

図 1 1 ( b ) によれば、S i N 膜のウエハ面内膜厚均一性は、サンプル 1 f , 2 f , 3 f , 4 f , 5 f , 6 f の順に良好となることが分かる ( サンプル 1 f が最も悪く、サンプル 6 f が最も良い ) 。すなわち、処理室内から残留ガスを除去する際、サイクルパージを行い、さらに、バキュームステップとパージステップとを交互に繰り返す回数を増やすことで、ウエハの表面等に残留する残留ガスをさらに効率的に除去することができると分かる。また、図 1 1 ( b ) によれば、バキュームステップとパージステップとを交互に繰り返す回数を増やすことで、ウエハ上に形成される S i N 膜のウエハ面内平均膜厚が減少することが分かる。これは、処理室内から N H <sub>3</sub> ガスを除去する際、バキュームステップとパージステップとを交互に繰り返す回数を増やすことで、処理室内やウエハ表面などに付着したまま残留する N H <sub>3</sub> ガスの量が減少したことによるものと考えられる。

#### 【 0 2 0 0 】

( g ) ウエハ面内膜厚均一性のサイクルパージの繰り返し回数比率依存性

次に、S i N 膜のウエハ面内膜厚均一性と、N H <sub>3</sub> ガスを除去する際のサイクルパージの繰り返し回数に対する H C D S ガスを除去する際のサイクルパージの繰り返し回数の比率と、の関係について評価した。ここでは、上述の基板処理装置を用い、ウエハに対して H C D S ガスを供給するステップと、ウエハに対して N H <sub>3</sub> ガスを供給するステップと、を交互に所定回数行う成膜シーケンスにより、サンプル 1 g , 2 g を作成した。サンプル 1 g を作成する際は、バキュームステップとパージステップとを交互に 2 回繰り返すことで処理室内から H C D S ガスを除去し、バキュームステップとパージステップとを交互に 1 6 回繰り返すことで処理室内から N H <sub>3</sub> ガスを除去した。つまり、N H <sub>3</sub> ガスを除去する際のサイクルパージの繰り返し回数に対する H C D S ガスを除去する際のサイクルパージの繰り返し回数の比率を  $2 / 16 = 1 / 8$  とした。サンプル 2 g を作成する際は、バキュームステップとパージステップとを交互に 1 6 回繰り返すことで処理室内から H C D S ガスを除去し、バキュームステップとパージステップとを交互に 1 6 回繰り返すことで処理室内から N H <sub>3</sub> ガスを除去した。つまり、N H <sub>3</sub> ガスを除去する際のサイクルパージの繰り返し回数に対する H C D S ガスを除去する際のサイクルパージの繰り返し回数の比率を  $16 / 16 = 1$  とした。その他の処理手順、処理条件は、図 4 に示す成膜シーケンスの処理手順、処理条件と同様とした。そして、サンプル 1 g , 2 g の S i N 膜のウエハ面内膜厚均一性を測定した。

#### 【 0 2 0 1 】

図 1 2 は、S i N 膜のウエハ面内膜厚均一性と、H C D S ガスを除去する際のバキュームステップとパージステップとを交互に繰り返す回数と、の関係を示す図である。図 1 2 の横軸は、H C D S ガスを除去する際のバキュームステップとパージステップとを交互に繰り返す回数を示している。図 1 2 の縦軸は、S i N 膜のウエハ面内膜厚均一性を相対値で示している。ここでは、サンプル 1 g の S i N 膜の面内膜厚偏差を 1 . 0 ( 基準 ) としている。図 1 2 は、S i N 膜のウエハ面内膜厚均一性と、N H <sub>3</sub> ガス除去時のサイクルパージの繰り返し回数に対する H C D S ガス除去時のサイクルパージの繰り返し回数の比率と、の関係を示す図であるともいえる。

#### 【 0 2 0 2 】

図 1 2 によれば、サンプル 1 g , 2 g の S i N 膜のウエハ面内膜厚均一性には、殆ど差異がないことが分かる。すなわち、H C D S ガスを除去する際のバキュームステップとパ

10

20

30

40

50

ージステップとを交互に繰り返す回数を増加させても、つまり、 $\text{NH}_3$  ガス除去時のサイクルパージの繰り返し回数に対する  $\text{HCD S}$  ガス除去時のサイクルパージの繰り返し回数の比率を増大させても、 $\text{SiN}$  膜のウエハ面内膜厚均一性を改善させることは困難であることが分かる。なお、バキュームステップとパージステップとを交互に 16 回繰り返すことで  $\text{NH}_3$  ガスを除去する場合において、バキュームステップとパージステップとを交互に 1 回行うことで  $\text{HCD S}$  ガスを除去しても、また、バキュームステップだけを行うことで  $\text{HCD S}$  ガスを除去しても、さらには、パージステップだけを行うことで  $\text{HCD S}$  ガスを除去しても、 $\text{SiN}$  膜のウエハ面内膜厚均一性は、サンプル 1 g の  $\text{SiN}$  膜のウエハ面内膜厚均一性と同様な値となることを確認した。すなわち、 $\text{SiN}$  膜のウエハ面内膜厚均一性を改善させるには、 $\text{HCD S}$  ガスを除去する際のバキュームステップとパージステップとを交互に繰り返す回数を増やすのではなく、 $\text{NH}_3$  ガスを除去する際のバキュームステップとパージステップとを交互に繰り返す回数を増やすことが、有効であることを見出した。このように、 $\text{SiN}$  膜のウエハ面内膜厚均一性の劣化要因は、ウエハ表面における  $\text{HCD S}$  ガスの残留ではなく、ウエハ表面における  $\text{NH}_3$  ガスの残留が支配的であることを明らかにすることができた。これは、 $\text{NH}_3$  ガスの方が、 $\text{HCD S}$  ガスよりもウエハ表面に残留し易い特性を有することが一つの要因であり、この特性はウエハ表面積の増大に伴いより顕著に現れるものと考えられる。

10

## 【0203】

< 本発明の好ましい態様 >

以下、本発明の好ましい態様について付記する。

20

## 【0204】

(付記 1)

本発明の一態様によれば、

処理室内の基板に対して原料ガスを供給する工程と、

前記処理室内の前記原料ガスを除去する工程と、

前記処理室内の前記基板に対して前記原料ガスとは化学構造が異なる反応ガスを供給する工程と、

前記処理室内の前記反応ガスを除去する工程と、

を非同時に（同期させることなく）行うサイクルを所定回数行うことで、前記基板上に膜を形成する工程を有し、

30

前記反応ガスを除去する工程では、前記処理室内を減圧排気する工程と、前記処理室内を不活性ガスでパージする工程と、を交互に繰り返す半導体装置の製造方法、および、基板処理方法が提供される。

## 【0205】

(付記 2)

付記 1 に記載の方法であって、好ましくは、

前記原料ガスを除去する工程では、前記処理室内を減圧排気する工程と、前記処理室内を不活性ガスでパージする工程と、を交互に所定回数行う（もしくは繰り返す）。

## 【0206】

(付記 3)

付記 2 に記載の方法であって、好ましくは、

前記反応ガスを除去する工程において前記処理室内を不活性ガスでパージする際の不活性ガスの供給流量を、前記原料ガスを除去する工程において前記処理室内を不活性ガスでパージする際の不活性ガスの供給流量よりも大きくする。

40

## 【0207】

(付記 4)

付記 2 または 3 に記載の方法であって、好ましくは、

前記反応ガスを除去する工程において、前記処理室内を減圧排気する工程と、前記処理室内を不活性ガスでパージする工程と、を交互に繰り返す回数を、前記原料ガスを除去する工程において、前記処理室内を減圧排気する工程と、前記処理室内を不活性ガスでパ

50

ジする工程と、を交互に行う回数よりも多くする。

【0208】

(付記5)

付記1乃至4のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、

前記反応ガスを除去する工程における前記処理室内の単位時間当たりの圧力変化量を、  
前記原料ガスを除去する工程における前記処理室内の単位時間当たりの圧力変化量よりも大きくする。

【0209】

(付記6)

付記1乃至5のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、

前記サイクルは、さらに、

前記処理室内の前記基板に対して前記原料ガスおよび前記反応ガス(第1の反応ガス)  
とは化学構造が異なる第2の反応ガスを供給する工程と、  
前記処理室内の前記第2の反応ガスを除去する工程と、  
を行うことを含む。

10

【0210】

(付記7)

本発明の他の態様によれば、

処理室内の基板に対して原料ガスを供給する工程と、

前記処理室内の前記原料ガスを除去する工程と、

前記処理室内の前記基板に対して前記原料ガスとは化学構造が異なる第1の反応ガスを  
供給する工程と、

20

前記処理室内の前記第1の反応ガスを除去する工程と、

前記処理室内の前記基板に対して前記原料ガスおよび前記第1の反応ガスとは化学構造  
が異なる第2の反応ガスを供給する工程と、

前記処理室内の前記第2の反応ガスを除去する工程と、

を少なくとも前記原料ガスを供給する工程、前記原料ガスを除去する工程、前記第1の  
反応ガスを供給する工程および前記第1の反応ガスを除去する工程を同期させることなく  
行うサイクルを所定回数行うことで、前記基板上に膜を形成する工程を有し、

前記第1の反応ガスを除去する工程では、前記処理室内を減圧排気する工程と、前記処  
理室内を不活性ガスでパージする工程と、を交互に繰り返す半導体装置の製造方法、およ  
び、基板処理方法が提供される。

30

【0211】

(付記8)

付記7に記載の方法であって、好ましくは、

前記原料ガスを除去する工程および前記第2の反応ガスを除去する工程では、前記処理  
室内を減圧排気する工程と、前記処理室内を不活性ガスでパージする工程と、を交互に所  
定回数行う(もしくは繰り返す)。

【0212】

(付記9)

付記8に記載の方法であって、好ましくは、

前記第1の反応ガスを除去する工程において前記処理室内を不活性ガスでパージする際  
の不活性ガスの流量を、前記原料ガスを除去する工程および前記第2の反応ガスを除去す  
る工程において前記処理室内を不活性ガスでパージする際の不活性ガスの流量よりも大き  
くする。

40

【0213】

(付記10)

付記8または9に記載の方法であって、好ましくは、

前記第1の反応ガスを除去する工程において、前記処理室内を減圧排気する工程と、前  
記処理室内を不活性ガスでパージする工程と、を交互に繰り返す回数を、前記原料ガスを

50

除去する工程および前記第 2 の反応ガスを除去する工程において、前記処理室内を減圧排気する工程と、前記処理室内を不活性ガスでパージする工程と、を交互に行う回数よりも多くする。

【 0 2 1 4 】

( 付記 1 1 )

付記 7 乃至 1 0 のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、

前記第 1 の反応ガスを除去する工程における前記処理室内の単位時間当たりの圧力変化量を、前記原料ガスを除去する工程および前記第 2 の反応ガスを除去する工程における前記処理室内の単位時間当たりの圧力変化量よりも大きくする。

【 0 2 1 5 】

10

( 付記 1 2 )

付記 7 乃至 1 1 のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、

前記原料ガスを供給する工程、前記原料ガスを除去する工程、前記第 1 の反応ガスを供給する工程、前記第 1 の反応ガスを除去する工程、前記第 2 の反応ガスを供給する工程および前記第 2 の反応ガスを除去する工程を非同期とする。

【 0 2 1 6 】

( 付記 1 3 )

付記 7 乃至 1 1 のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、

前記第 1 の反応ガスを供給する工程と前記第 2 の反応ガスを供給する工程とを同期させ、前記第 1 の反応ガスを除去する工程と前記第 2 の反応ガスを除去する工程とを同期させる。

20

【 0 2 1 7 】

( 付記 1 4 )

付記 1 乃至 1 3 のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、

前記反応ガス（前記第 1 の反応ガス）を除去する工程は、前記反応ガス（前記第 1 の反応ガス）を供給する工程の後であって前記原料ガスを供給する工程の前に行われる。

【 0 2 1 8 】

( 付記 1 5 )

付記 1 乃至 1 4 のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、

前記反応ガス（前記第 1 の反応ガス）は窒素含有ガス（窒化ガス）を含む。

30

【 0 2 1 9 】

( 付記 1 6 )

付記 1 乃至 1 5 のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、

前記反応ガス（前記第 1 の反応ガス）は窒化水素系ガスを含む。

【 0 2 2 0 】

( 付記 1 7 )

付記 1 乃至 1 6 のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、

前記反応ガス（前記第 1 の反応ガス）はアンモニアガス、ヒドラジンガスおよびジアゼンガスからなる群より選択される少なくとも 1 つを含む。

【 0 2 2 1 】

40

( 付記 1 8 )

本発明のさらに他の態様によれば、

基板を収容する処理室と、

前記処理室内へ原料ガスを供給する原料ガス供給系と、

前記処理室内へ前記原料ガスとは化学構造が異なる反応ガスを供給する反応ガス供給系と、

前記処理室内へ不活性ガスを供給する不活性ガス供給系と、

前記処理室内を排気する排気系と、

前記処理室内の基板に対して前記原料ガスを供給する処理と、前記処理室内の前記原料ガスを除去する処理と、前記処理室内の前記基板に対して前記反応ガスを供給する処理と

50

、前記処理室内の前記反応ガスを除去する処理と、を非同時に行うサイクルを所定回数行うことで、前記基板上に膜を形成する処理を行い、前記反応ガスを除去する処理では、前記処理室内を減圧排気する処理と、前記処理室内を不活性ガスでパージする処理と、を交互に繰り返すように、前記原料ガス供給系、前記反応ガス供給系、前記不活性ガス供給系および前記排気系を制御するよう構成される制御部と、

を有する基板処理装置が提供される。

【 0 2 2 2 】

( 付記 1 9 )

本発明のさらに他の態様によれば、

基板を収容する処理室と、

前記処理室内へ原料ガスを供給する原料ガス供給系と、

前記処理室内へ前記原料ガスとは化学構造が異なる第 1 の反応ガスを供給する第 1 反応ガス供給系と、

前記処理室内へ前記原料ガスおよび前記第 1 の反応ガスとは化学構造が異なる第 2 の反応ガスを供給する第 2 反応ガス供給系と、

前記処理室内へ不活性ガスを供給する不活性ガス供給系と、

前記処理室内を排気する排気系と、

前記処理室内の基板に対して前記原料ガスを供給する処理と、前記処理室内の前記原料ガスを除去する処理と、前記処理室内の前記基板に対して前記第 1 の反応ガスを供給する処理と、前記処理室内の前記第 1 の反応ガスを除去する処理と、前記処理室内の前記基板に対して前記第 2 の反応ガスを供給する処理と、前記処理室内の前記第 2 の反応ガスを除去する処理と、を少なくとも前記原料ガスを供給する処理、前記原料ガスを除去する処理、前記第 1 の反応ガスを供給する処理および前記第 1 の反応ガスを除去する処理を同期させることなく行うサイクルを所定回数行うことで、前記基板上に膜を形成する処理を行い、前記第 1 の反応ガスを除去する処理では、前記処理室内を減圧排気する処理と、前記処理室内を不活性ガスでパージする処理と、を交互に繰り返すように、前記原料ガス供給系、前記第 1 反応ガス供給系、前記第 2 反応ガス供給系、前記不活性ガス供給系および前記排気系を制御するよう構成される制御部と、

を有する基板処理装置が提供される。

【 0 2 2 3 】

( 付記 2 0 )

本発明のさらに他の態様によれば、

処理室内の基板に対して原料ガスを供給する手順と、

前記処理室内の前記原料ガスを除去する手順と、

前記処理室内の前記基板に対して前記原料ガスとは化学構造が異なる反応ガスを供給する手順と、

前記処理室内の前記反応ガスを除去する手順と、

を非同時に行うサイクルを所定回数行うことで、前記基板上に膜を形成する手順をコンピュータに実行させ、

前記反応ガスを除去する手順では、前記処理室内を減圧排気する手順と、前記処理室内を不活性ガスでパージする手順と、を交互に繰り返すプログラム、および、該プログラムを記録したコンピュータ読み取り可能な記録媒体が提供される。

【 0 2 2 4 】

( 付記 2 1 )

本発明のさらに他の態様によれば、

処理室内の基板に対して原料ガスを供給する手順と、

前記処理室内の前記原料ガスを除去する手順と、

前記処理室内の前記基板に対して前記原料ガスとは化学構造が異なる第 1 の反応ガスを供給する手順と、

前記処理室内の前記第 1 の反応ガスを除去する手順と、

前記処理室内の前記基板に対して前記原料ガスおよび前記第 1 の反応ガスとは化学構造が異なる第 2 の反応ガスを供給する手順と、

前記処理室内の前記第 2 の反応ガスを除去する手順と、

を少なくとも前記原料ガスを供給する手順、前記原料ガスを除去する手順、前記第 1 の反応ガスを供給する手順および前記第 1 の反応ガスを除去する手順を同期させることなく行うサイクルを所定回数行うことで、前記基板上に膜を形成する手順をコンピュータに実行させ、

前記第 1 の反応ガスを除去する手順では、前記処理室内を減圧排気する手順と、前記処理室内を不活性ガスでパージする手順と、を交互に繰り返すプログラム、および、該プログラムを記録したコンピュータ読み取り可能な記録媒体が提供される。

10

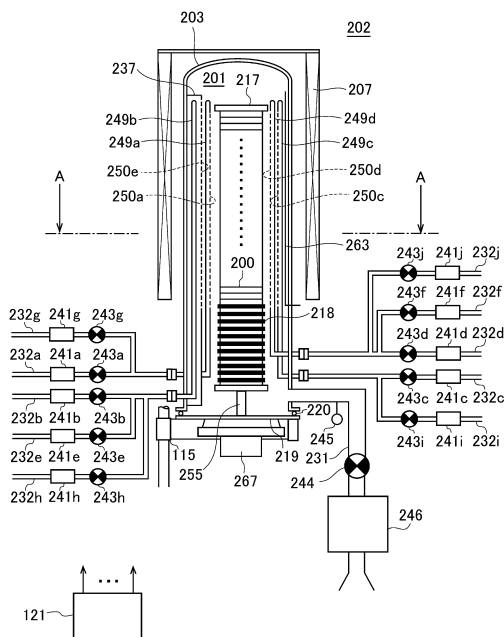
# 【符号の説明】

## 【 0 2 2 5 】

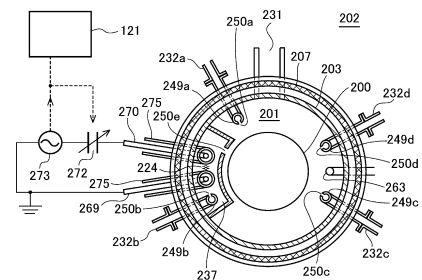
1 2 1	コントローラ
2 0 0	ウエハ
2 0 1	処理室
2 0 2	処理炉
2 0 3	反応管
2 0 7	ヒータ
2 3 1	排気管
2 3 2 a ~ 2 3 2 j	ガス供給管

20

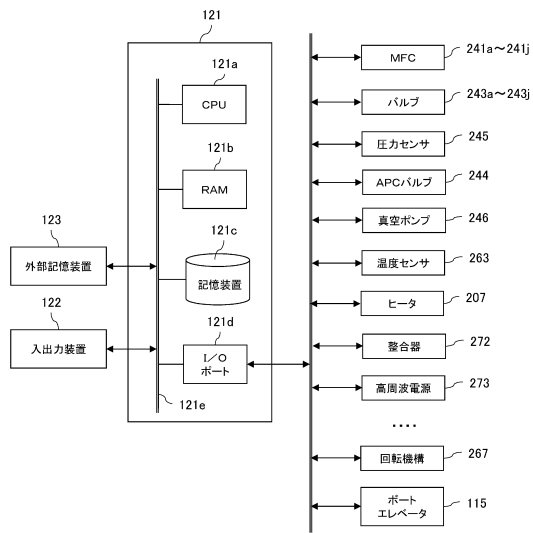
# 【図 1】



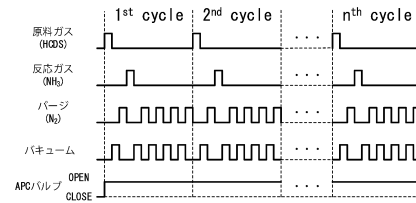
# 【図 2】



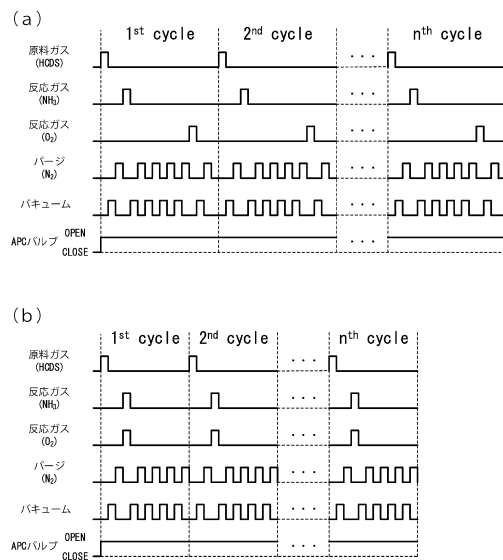
【図 3】



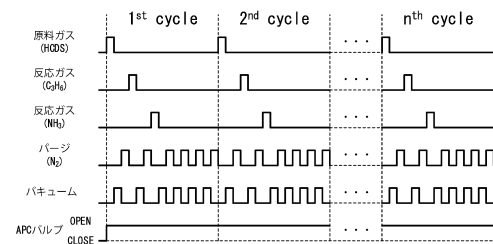
【図 4】



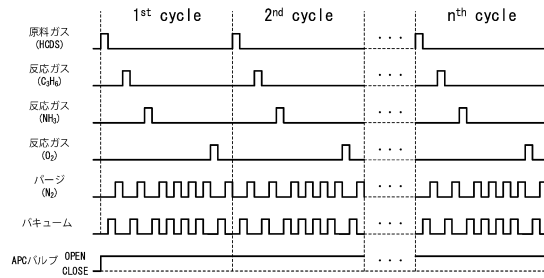
【図 5】



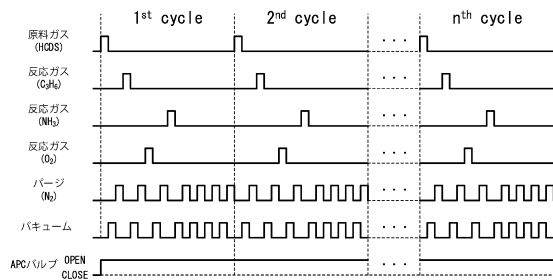
【図 6】



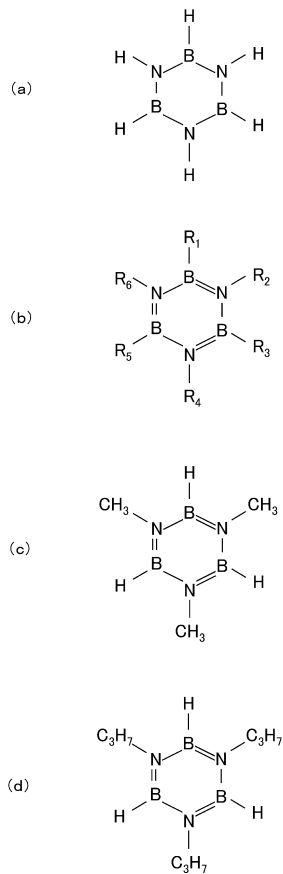
【図 7】



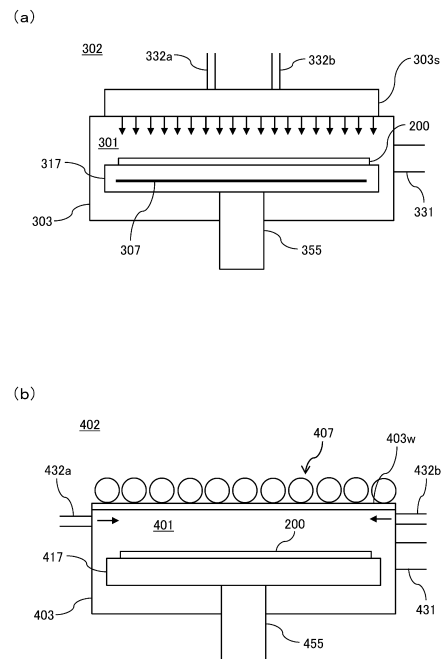
【図 8】



【図 13】

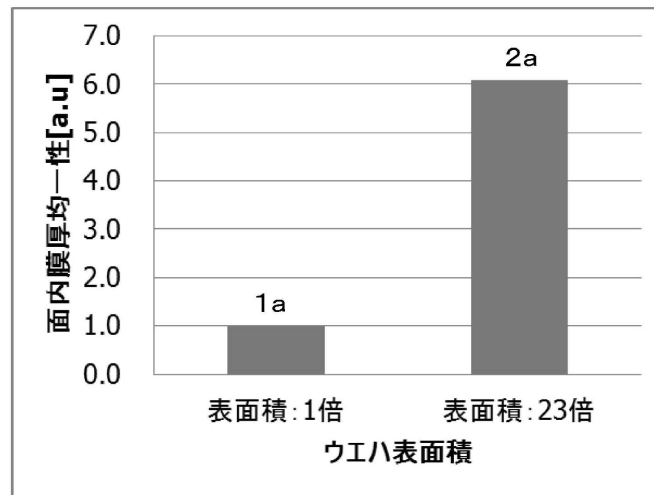


【図 14】

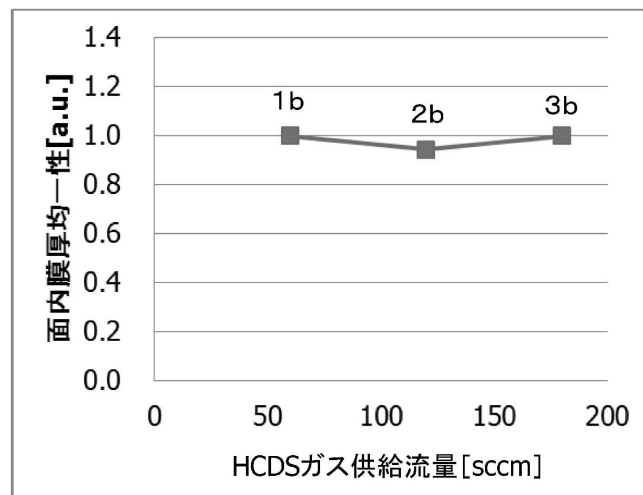


【図 9】

(a)

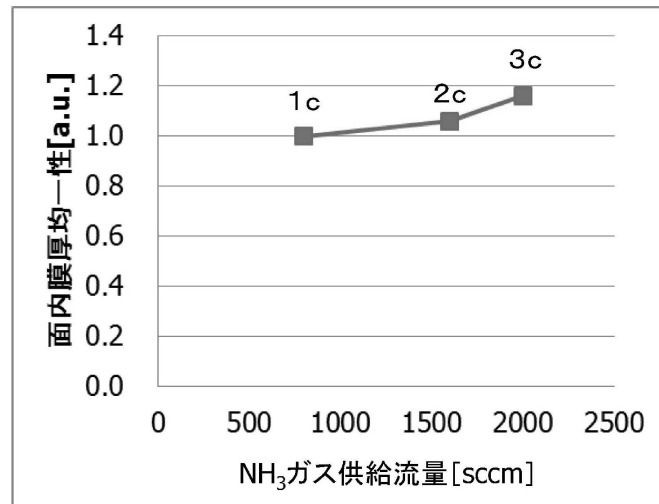


(b)

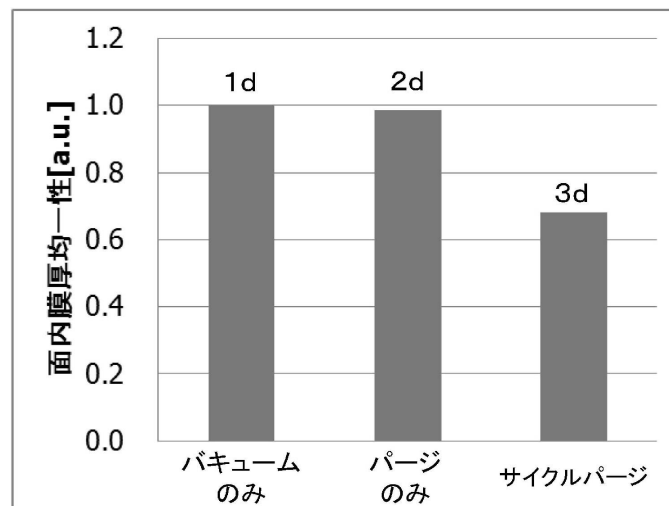


## 【図 10】

(a)

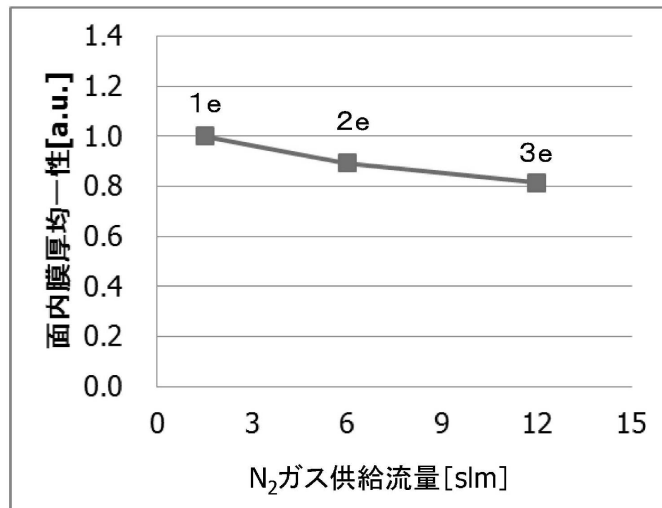


(b)

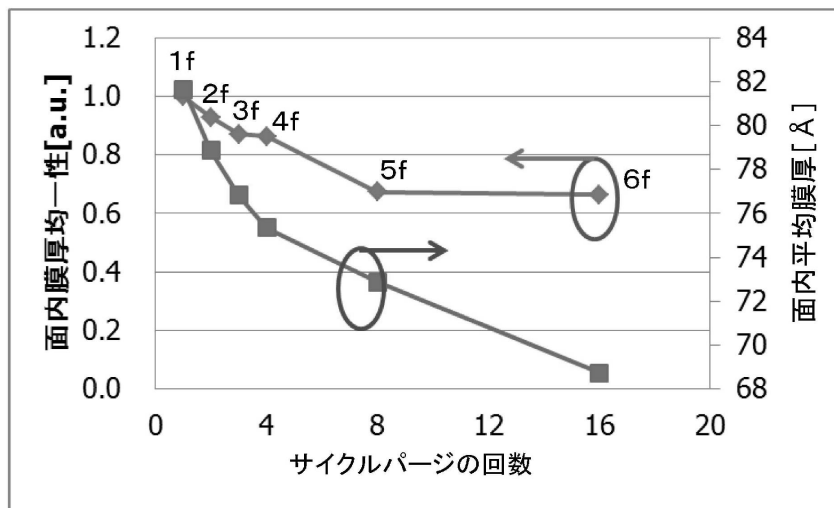


【図 11】

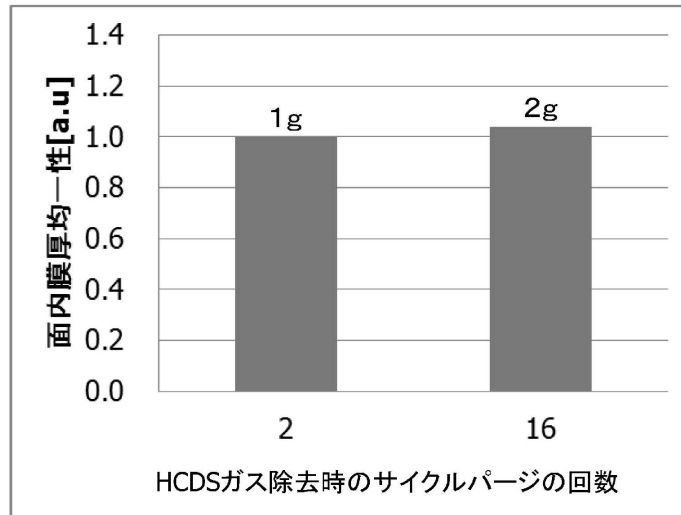
(a)



(b)



【図 12】



---

フロントページの続き

審査官 正山 旭

(56)参考文献 特開 2 0 0 9 - 0 5 9 8 8 9 ( J P , A )  
特開 2 0 1 3 - 0 7 7 8 0 5 ( J P , A )  
特開 2 0 1 2 - 0 2 3 2 2 1 ( J P , A )  
特開 2 0 0 7 - 0 6 7 1 1 9 ( J P , A )  
特開 2 0 0 2 - 1 6 4 3 4 5 ( J P , A )  
特開 2 0 0 3 - 2 8 2 5 5 4 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
H 0 1 L 2 1 / 3 1 8  
C 2 3 C 1 6 / 4 5 5  
H 0 1 L 2 1 / 3 1