

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5788448号
(P5788448)

(45) 発行日 平成27年9月30日 (2015. 9. 30)

(24) 登録日 平成27年8月7日 (2015. 8. 7)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 21/314 (2006. 01)

H O 1 L 21/314 A

C 2 3 C 16/42 (2006. 01)

C 2 3 C 16/42

H O 1 L 21/316 (2006. 01)

H O 1 L 21/316 X

H O 1 L 21/318 (2006. 01)

H O 1 L 21/316 P

H O 1 L 21/31 (2006. 01)

H O 1 L 21/318 B

請求項の数 11 (全 53 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-186482 (P2013-186482)
 (22) 出願日 平成25年9月9日 (2013. 9. 9)
 (65) 公開番号 特開2015-53445 (P2015-53445A)
 (43) 公開日 平成27年3月19日 (2015. 3. 19)
 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 野田 孝暁
 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 島本 聡
 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、基板処理装置及びプログラム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板に対してシリコン源および炭素源となる原料ガスまたはシリコン源となるが炭素源とはならない原料ガスと、触媒ガスとを供給する工程と、

前記基板に対して酸化ガスと触媒ガスとを供給する工程と、

前記基板に対して炭素および窒素のうち少なくともいずれかを含む改質ガスを供給する工程と、

を行うことにより、前記基板上に、シリコン、酸素、および炭素を含む薄膜、またはシリコン、酸素、炭素、および窒素を含む薄膜を形成する工程を有する半導体装置の製造方法。

【請求項 2】

前記薄膜を形成する工程は、

前記原料ガスと触媒ガスとを供給する工程と、

前記酸化ガスと触媒ガスとを供給する工程と、

を含むセットを所定回数行うことにより、前記基板上に、シリコン、酸素、および炭素を含む第1の薄膜、または、シリコンおよび酸素を含む第1の薄膜を形成する工程と、

前記改質ガスを供給する工程を行うことにより、前記第1の薄膜を、炭素を更に含む第2の薄膜、窒素を更に含む第2の薄膜、または炭素と窒素とを更に含む第2の薄膜に改質する工程と、

を含む請求項1に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 3】

前記薄膜を形成する工程は、
前記原料ガスと触媒ガスとを供給する工程と、
前記酸化ガスと触媒ガスとを供給する工程と、
前記改質ガスを供給する工程と、
をこの順に行う工程を含む請求項 1 又は 2 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 4】

前記改質ガスを供給する工程は、ノンプラズマの雰囲気下で行われる請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 5】

前記改質ガスを供給する工程では、プラズマ状態に励起された前記改質ガスを前記基板に対して供給する請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 6】

前記原料ガスは、シリコン、炭素およびハロゲン元素を含み Si - C 結合を有する請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 7】

前記原料ガスは、アルキル基およびアルキレン基のうち少なくともいずれかを含む請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 8】

前記原料ガスは、Si - C - Si 結合および Si - C - C - Si 結合のうち少なくともいずれかを有する請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 9】

前記改質ガスは、炭化水素系ガス、アミン系ガス、および非アミン系ガスのうち少なくともいずれかを含む請求項 1 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】

基板を収容する処理室と、
前記処理室内へシリコン源および炭素源となる原料ガスまたはシリコン源となるが炭素源とはならない原料ガスを供給する原料ガス供給系と、
前記処理室内へ酸化ガスを供給する酸化ガス供給系と、
前記処理室内へ触媒ガスを供給する触媒ガス供給系と、
前記処理室内へ炭素および窒素のうち少なくともいずれかを含む改質ガスを供給する改質ガス供給系と、
前記処理室内の基板に対して前記原料ガスと触媒ガスとを供給する処理と、前記処理室内の前記基板に対して前記酸化ガスと触媒ガスとを供給する処理と、前記処理室内の前記基板に対して前記改質ガスを供給する処理と、を行うことにより、前記基板上に、シリコン、酸素、および炭素を含む薄膜、またはシリコン、酸素、炭素、および窒素を含む薄膜を形成する処理を行うように前記原料ガス供給系、前記酸化ガス供給系、前記触媒ガス供給系、および前記改質ガス供給系を制御するよう構成される制御部と、
を有する基板処理装置。

【請求項 11】

処理室内の基板に対してシリコン源および炭素源となる原料ガスまたはシリコン源となるが炭素源とはならない原料ガスと、触媒ガスとを供給する手順と、
前記処理室内の前記基板に対して酸化ガスと触媒ガスとを供給する手順と、
前記処理室内の前記基板に対して炭素および窒素のうち少なくともいずれかを含む改質ガスを供給する手順と、
を行うことにより、前記基板上に、シリコン、酸素、および炭素を含む薄膜、またはシリコン、酸素、炭素、および窒素を含む薄膜を形成する手順をコンピュータに実行させるプログラム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

本発明は、半導体装置の製造方法、基板処理装置及びプログラムに関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

半導体装置の製造工程の一工程として、基板に対して例えばシリコンを含む原料ガスや、酸化ガス等を供給し、基板上にシリコン酸化膜等の薄膜を形成する工程が行われることがある。その際、例えば触媒ガスを用いることで比較的低温での成膜が可能となり、半導体装置の受ける熱履歴等を改善することができる。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

10

【 0 0 0 3 】

基板上に上述のような薄膜を形成する際、例えば炭素等を薄膜に添加することで、フッ酸（HF水溶液）等によるウェットエッチングに対する耐性を向上させることができる。

【 0 0 0 4 】

しかしながら、比較的低温の条件下では、膜中に十分な量の炭素が取り込まれず、高エッチング耐性の薄膜が得られ難い場合がある。また、炭素が添加された薄膜はアッシング耐性に劣ることがある。

【 0 0 0 5 】

本発明の目的は、高エッチング耐性および高アッシング耐性を有する薄膜を形成することにある。

20

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 6 】

本発明の一態様によれば、

基板に対してシリコン源および炭素源となる原料ガスまたはシリコン源となるが炭素源とはならない原料ガスと、触媒ガスとを供給する工程と、

前記基板に対して酸化ガスと触媒ガスとを供給する工程と、

前記基板に対して炭素および窒素のうち少なくともいずれかを含む改質ガスを供給する工程と、

を含むサイクルを所定回数行うことにより、前記基板上に、シリコン、酸素、および炭素を含む薄膜、またはシリコン、酸素、炭素、および窒素を含む薄膜を形成する工程を有する半導体装置の製造方法が提供される。

30

【 0 0 0 7 】

本発明の他の態様によれば、

基板を収容する処理室と、

前記処理室内へシリコン源および炭素源となる原料ガスまたはシリコン源となるが炭素源とはならない原料ガスを供給する原料ガス供給系と、

前記処理室内へ酸化ガスを供給する酸化ガス供給系と、

前記処理室内へ触媒ガスを供給する触媒ガス供給系と、

前記処理室内へ炭素および窒素のうち少なくともいずれかを含む改質ガスを供給する改質ガス供給系と、

40

前記処理室内の基板に対して前記原料ガスと触媒ガスとを供給する処理と、前記処理室内の前記基板に対して前記酸化ガスと触媒ガスとを供給する処理と、前記処理室内の前記基板に対して前記改質ガスを供給する処理と、を含むサイクルを所定回数行うことにより、前記基板上に、シリコン、酸素、および炭素を含む薄膜、またはシリコン、酸素、炭素、および窒素を含む薄膜を形成する処理を行うように前記原料ガス供給系、前記酸化ガス供給系、前記触媒ガス供給系、および前記改質ガス供給系を制御する制御部と、

を有する基板処理装置が提供される。

【 0 0 0 8 】

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シリコン源および炭素源となる原料ガスまたはシリコン源とな

50

るが炭素源とはならない原料ガスと、触媒ガスとを供給する手順と、

前記処理室内の前記基板に対して酸化ガスと触媒ガスとを供給する手順と、

前記処理室内の前記基板に対して炭素および窒素のうち少なくともいずれかを含む改質ガスを供給する手順と、

を含むサイクルを所定回数行うことにより、前記基板上に、シリコン、酸素、および炭素を含む薄膜、またはシリコン、酸素、炭素、および窒素を含む薄膜を形成する手順をコンピュータに実行させるプログラムが提供される。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、高エッチング耐性および高アッシング耐性を有する薄膜を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明の第1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】本発明の第1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】本発明の第1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】本発明の第1実施形態の成膜シーケンスにおける成膜フローを示す図である。

【図5】(a)は本発明の第1実施形態の成膜シーケンスにおけるガス供給のタイミングを示す図であり、(b)はその変形例を示す図である。

【図6】本発明の第1実施形態の他の変形例の成膜シーケンスにおける成膜フローを示す図であって、(a)はSiOC膜形成工程を示す図であり、(b)はSiOC膜改質工程を示す図である。

【図7】本発明の第2実施形態の成膜シーケンスにおける成膜フローを示す図である。

【図8】(a)は本発明の第2実施形態の成膜シーケンスにおけるガス供給およびRF電力供給のタイミングを示す図であり、(b)はその変形例を示す図である。

【図9】本発明の第3実施形態の成膜シーケンスにおける成膜フローを示す図である。

【図10】(a)は本発明の第3実施形態の成膜シーケンスにおけるガス供給のタイミングを示す図であり、(b)はその変形例を示す図である。

【図11】本発明の第3実施形態の他の変形例の成膜シーケンスにおける成膜フローを示す図である。

【図12】(a)は本発明の第3実施形態の他の変形例の成膜シーケンスにおけるガス供給およびRF電力供給のタイミングを示す図であり、(b)は更に他の変形例を示す図である。

【図13】本発明の第1実施形態の薄膜形成工程の触媒反応の説明図であって、(a)はステップ1aにおける説明図であり、(b)はステップ2aにおける説明図である。

【図14】触媒ガスとして用いられる各種アミンの名称、化学組成式、化学構造式、および酸解離定数を示す図である。

【図15】(a)~(e)は、原料ガスとして用いられる各種シランの化学構造式を示す図であって、それぞれ、BTCSM, BTCS E, TCD MDS, DCT MDS, MCP MDSの化学構造式を示す図である。

【図16】本発明の実施例および比較例の各種条件下で成膜された薄膜のウェットエッチングレートを示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0011】

<第1実施形態>

以下に、本発明の第1実施形態について図面を参照しながら説明する。

【0012】

10

20

30

40

50

(1) 基板処理装置の全体構成

図1に示すように、処理炉202は加熱手段(加熱機構)としてのヒータ207を有する。ヒータ207は円筒形状であり、保持板としてのヒータベース(図示せず)に支持されることにより垂直に据え付けられている。ヒータ207は、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。

【0013】

ヒータ207の内側には、ヒータ207と同心円状に反応管203が配設されている。反応管203は、例えば石英(SiO_2)または炭化シリコン(SiC)等の耐熱性材料からなり、上端が閉塞し下端が開口した円筒形状に形成されている。反応管203の下方には、反応管203と同心円状に、マニホールド(インレットフランジ)209が配設されている。マニホールド209は、例えばステンレス等の金属で構成され、上端及び下端が開口した円筒形状に形成されている。マニホールド209の上端部は、反応管203の下端部に係合しており、反応管203を支持するように構成されている。マニホールド209と反応管203との間には、シール部材としてのOリング220aが設けられている。マニホールド209がヒータベースに支持されることにより、反応管203は垂直に据え付けられた状態となる。主に、反応管203とマニホールド209とにより処理容器(反応容器)が構成される。処理容器の筒中空部には処理室201が形成されており、基板としてのウエハ200を後述するポート217によって水平姿勢で垂直方向に多段に整列した状態で収容可能に構成されている。

【0014】

処理室201内には、ノズル249a~249dが、マニホールド209の側壁を貫通するように設けられている。ノズル249a~249dには、ガス供給管232a~232dが、それぞれ接続されている。ガス供給管232aには、ガス供給管232eが接続されている。ガス供給管232cには、ガス供給管232fが接続されている。このように、反応管203には、4本のノズル249a~249dと、複数本のガス供給管232a~232fとが設けられており、処理室201内へ複数種類のガスを供給することができるように構成されている。

【0015】

ガス供給管232aの上流端には、例えば原料ガス供給源としての(SiCl_3)₂CH₂(BTCSM)ガス供給源242aが接続されている。ガス供給管232eの上流端には、例えば原料ガス供給源としての Si_2Cl_6 (HCDs)ガス供給源242eが接続されている。ガス供給管232bの上流端には、例えば酸化ガス供給源としてのH₂Oガス供給源242bが接続されている。ガス供給管232cの上流端には、例えば触媒ガス供給源としてのC₅H₅N(ピリジン)ガス供給源242cが接続されている。ガス供給管232fの上流端には、例えば炭素(C)を含む改質ガス供給源としてのC₃H₆ガス供給源242fが接続されている。ガス供給管232dの上流端には、例えば窒素(N)を含む改質ガス供給源としてのNH₃ガス供給源242dが接続されている。ガス供給管232a~232dにそれぞれ接続されるガス供給管232g~232jの上流端には、例えば不活性ガス供給源としてのN₂ガス供給源242g~242jが接続されている。ガス供給管232a~232jには、各ガス供給源242a~242jが接続された上流方向から順に、流量制御器(流量制御部)であるマスフローコントローラ(MFC)241a~241j、及び開閉弁であるバルブ243a~243jがそれぞれ設けられている。ガス供給管232a~232dのバルブ243a~243dよりも下流側に、ガス供給管232g~232jの下流端がそれぞれ接続されている。ガス供給管232a, 232cのバルブ243a, 243cよりも下流側には、ガス供給管232e, 232fの下流端もそれぞれ接続されている。

【0016】

ガス供給管232a~232cの先端部には、上述のノズル249a~249cがそれぞれ接続されている。ノズル249a~249cは、図2に示すように、反応管203の内壁とウエハ200との間における円環状の空間に、反応管203の内壁の下部より上部

10

20

30

40

50

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 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 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マニホールド 2 0 9 の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 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 がそれぞれ設けられている。図 2 に示すように、ガス供給孔 2 5 0 a ~ 2 5 0 c 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 に向けてガスを供給することが可能となっている。これらのガス供給孔 2 5 0 a ~ 2 5 0 c 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。

10

【 0 0 1 7 】

ガス供給管 2 3 2 d の先端部には、上述のノズル 2 4 9 d が接続されている。ノズル 2 4 9 d 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、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、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 に向けてガスを供給することが可能となっている。このガス供給孔 2 5 0 e 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。

20

【 0 0 1 8 】

ノズル 2 4 9 d は、図 2 に示すように、バッファ室 2 3 7 のガス供給孔 2 5 0 e が設けられた端部と反対側の端部に、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設けられている。すなわち、ノズル 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設けられている。ノズル 2 4 9 d は、L 字型のロングノズルとして構成されており、その水平部はマニホールド 2 0 9 の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 2 4 9 d の側面にはガスを供給するガス供給孔 2 5 0 d が設けられている。図 2 に示すように、ガス供給孔 2 5 0 d はバッファ室 2 3 7 の中心を向くように開口している。このガス供給孔 2 5 0 d は、バッファ室 2 3 7 のガス供給孔 2 5 0 e と同様に、反応管 2 0 3 の下部から上部にわたって複数設けられている。この複数のガス供給孔 2 5 0 d のそれぞれの開口面積は、バッファ室 2 3 7 内と処理室 2 0 1 内の差圧が小さい場合には、上流側（下部）から下流側（上部）まで、それぞれ同一の開口面積で同一の開口ピッチとするとよいが、差圧が大きい場合には、上流側から下流側に向かってそれぞれ開口面積を大きくするか、開口ピッチを小さくするとよい。

30

40

【 0 0 1 9 】

本実施形態においては、ガス供給孔 2 5 0 d 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、まず、ガス供給孔 2 5 0 d 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。そしてこのガス供給孔 2 5 0 d のそれぞれから噴出するガスを、一旦、バッファ室 2 3 7 内に導入し、バッファ室 2 3 7 内においてガスの流速差の均一化を行うこととしている。すなわち、ガス供給孔 2 5 0 d のそれぞれよりバッファ室 2 3 7 内に噴出したガスはバッファ室 2 3 7 内で各ガスの粒子速度が緩和された後、ガス供給孔 2 5 0 e より処理室 2 0 1 内に噴出する。これにより、ガス供給孔 2 5 0 d のそれぞれよりバッファ室 2 3 7 内に噴出したガスは、ガス供給孔 2 5 0 e のそれぞれより処理室 2 0 1 内に噴出する際には、均一な流量

50

と流速とを有するガスとなる。

【0020】

このように、本実施形態におけるロングノズルを用いたガス供給の方法では、反応管203の内壁と、積載された複数枚のウエハ200の端部とで定義される円環状の縦長に伸びた空間内、つまり、円筒状の空間内に配置したノズル249a~249dおよびバッファ室237を経由してガスを搬送し、ノズル249a~249dおよびバッファ室237にそれぞれ開口されたガス供給孔250a~250e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おり、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の表面上に形成される膜の膜厚の均一性を向上させる効果がある。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が、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。

10

【0021】

ガス供給管232aからは、シリコン(Si)、炭素(C)およびハロゲン元素(フッ素(F)、塩素(Cl)、臭素(Br)等)を含みSi-C結合を有する原料ガスとして、例えば、Si、アルキレン基としてのメチレン基、およびハロゲン基としてのクロロ基を含む原料ガスであるメチレン基を含むクロロシラン系原料ガスが、MFC241a、バルブ243a、ノズル249aを介して処理室201内に供給される。メチレン基を含むクロロシラン系原料ガスとは、メチレン基およびクロロ基を含むシラン系原料ガスのことであり、少なくともSiと、Cを含んだメチレン基と、ハロゲン元素としてのClとを含む原料ガスのことである。ガス供給管232aから供給されるメチレン基を含むクロロシラン系原料ガスとしては、例えば、メチレンビス(トリクロロシラン)ガス、すなわち、ビス(トリクロロシリル)メタン((SiCl₃)₂CH₂、略称:BTCSM)ガスを用いることができる。

20

【0022】

図15(a)に示すように、BTCSMは、その化学構造式中(1分子中)にアルキレン基としてのメチレン基を含む。BTCSMに含まれるメチレン基は2つの結合手がそれぞれSiと結合し、Si-C-Si結合をなしている。原料ガスが有するSi-C結合は、例えばBTCSMに含まれるSi-C-Si結合の一部であり、BTCSMに含まれるメチレン基は、係るSi-C結合を構成するCを含む。

30

【0023】

また、Si、Cおよびハロゲン元素を含みSi-C結合を有する原料ガスには、例えば、Si、アルキレン基としてのエチレン基、およびハロゲン基としてのクロロ基を含む原料ガスであるエチレン基を含むクロロシラン系原料ガスが含まれる。エチレン基を含むクロロシラン系原料ガスとしては、例えば、エチレンビス(トリクロロシラン)ガス、すなわち、1,2-ビス(トリクロロシリル)エタン((SiCl₃)₂C₂H₄、略称:BTCSE)ガス等を用いることができる。

【0024】

図15(b)に示すように、BTCSEは、その化学構造式中(1分子中)にアルキレン基としてのエチレン基を含む。BTCSEに含まれるエチレン基は2つの結合手がそれぞれSiと結合し、Si-C-C-Si結合をなしている。原料ガスが有するSi-C結合は、例えばBTCSEに含まれるSi-C-C-Si結合の一部であり、BTCSEに含まれるエチレン基は、係るSi-C結合を構成するCを含む。

40

【0025】

なお、アルキレン基とは、一般式C_nH_{2n+2}で表される鎖状飽和炭化水素(アルカン)から水素(H)原子を2つ取り除いた官能基であり、一般式C_nH_{2n}で表される原子の集合体である。アルキレン基には、上記に挙げたメチレン基やエチレン基のほか、プロピレン基やブチレン基などが含まれる。このように、Si、Cおよびハロゲン元素を含

50

み Si - C 結合を有する原料ガスには、Si、アルキレン基およびハロゲン元素を含むアルキレンハロシラン系原料ガスが含まれる。アルキレンハロシラン系原料ガスは、アルキレン基を含むハロシラン系原料ガスであり、ハロシラン系原料ガスにおける Si の結合手に多くのハロゲン元素が結合した状態を維持したまま、例えば Si - Si 結合間にアルキレン基が導入された構造を持つガスともいえる。BTC SM ガスおよび BTC SE ガス等は、アルキレンハロシラン系原料ガスに含まれる。

【0026】

また、Si、C およびハロゲン元素を含み Si - C 結合を有する原料ガスには、例えば、Si、アルキル基としてのメチル基、およびハロゲン基としてのクロロ基を含む原料ガスであるメチル基を含むクロロシラン系原料ガスが含まれる。メチル基を含むクロロシラン系原料ガスとは、メチル基およびクロロ基を含むシラン系原料ガスのことであり、少なくとも Si と、C を含んだメチル基と、ハロゲン元素としての Cl とを含む原料ガスのことである。メチル基を含むクロロシラン系原料ガスとしては、例えば、1, 1, 2, 2 - テトラクロロ - 1, 2 - ジメチルジシラン ($(CH_3)_2 Si_2 Cl_4$ 、略称: TC D M D S) ガス、1, 2 - ジクロロ - 1, 1, 2, 2 - テトラメチルジシラン ($(CH_3)_4 Si_2 Cl_2$ 、略称: DC T M D S) ガス、及び 1 - モノクロロ - 1, 1, 2, 2, 2 - ペンタメチルジシラン ($(CH_3)_5 Si_2 Cl$ 、略称: MC P M D S) ガス等を用いることができる。

【0027】

図 15 (c) に示すように、TC D M D S は、その化学構造式中 (1 分子中) にアルキル基としてのメチル基を 2 つ含む。TC D M D S に含まれる 2 つのメチル基は各結合手がそれぞれ Si と結合し、Si - C 結合をなしている。原料ガスが有する Si - C 結合は、例えば TC D M D S に含まれる Si - C 結合であり、TC D M D S に含まれる 2 つのメチル基は、係る Si - C 結合を構成する C をそれぞれ含む。

【0028】

図 15 (d) に示すように、DC T M D S は、その化学構造式中 (1 分子中) にアルキル基としてのメチル基を 4 つ含む。DC T M D S に含まれる 4 つのメチル基は各結合手がそれぞれ Si と結合し、Si - C 結合をなしている。原料ガスが有する Si - C 結合は、例えば DC T M D S に含まれる Si - C 結合であり、DC T M D S に含まれる 4 つのメチル基は、係る Si - C 結合を構成する C をそれぞれ含む。

【0029】

図 15 (e) に示すように、MC P M D S は、その化学構造式中 (1 分子中) にアルキル基としてのメチル基を 5 つ含む。MC P M D S に含まれる 5 つのメチル基は各結合手がそれぞれ Si と結合し、Si - C 結合をなしている。原料ガスが有する Si - C 結合は、例えば MC P M D S に含まれる Si - C 結合の一部であり、MC P M D S に含まれる 5 つのメチル基は、原料ガスが有する Si - C 結合を構成する C をそれぞれ含む。上述の BTC SM ガス、BTC SE ガス、TC D M D S ガス、DC T M D S ガス等の原料ガスとは異なり、MC P M D S ガスは、Si を囲むメチル基とクロロ基との配置が MC P M D S 分子中 (化学構造式中) で非対象となったアシメトリ (a s y m m e t r y) の構造を有する。このように、本実施形態では、図 15 (a) ~ (d) のような化学構造式がシンメトリ (s y m m e t r y) である原料ガスだけでなく、化学構造式がアシメトリである原料ガスを用いることもできる。

【0030】

なお、アルキル基とは、一般式 $C_n H_{2n+2}$ で表される鎖状飽和炭化水素 (アルカン) から H 原子を 1 つ取り除いた官能基であり、一般式 $C_n H_{2n+1}$ で表される原子の集合体である。アルキル基には、上記に挙げたメチル基のほか、エチル基、プロピル基、ブチル基などが含まれる。このように、Si、C およびハロゲン元素を含み Si - C 結合を有する原料ガスには、Si、アルキル基およびハロゲン元素を含むアルキルハロシラン系原料ガスが含まれる。アルキルハロシラン系原料ガスは、アルキル基を含むハロシラン系原料ガスであり、ハロシラン系原料ガスの一部のハロゲン基がアルキル基に置き換わった

10

20

30

40

50

構造を持つガスともいえる。T C D M D S ガス、D C T M D S ガスおよびM C P M D S ガス等は、アルキルハロシラン系原料ガスに含まれる。

【 0 0 3 1 】

B T C S M ガス、B T C S E ガス、T C D M D S ガス、D C T M D S ガス、M C P M D S ガスは、1 分子中にC、ハロゲン元素(C l)および少なくとも2つのS iを含みS i - C 結合を有する原料ガスといえることができる。これらを、シリコン(S i)源および炭素(C)源となる原料ガスといえることもできる。このタイプの原料ガスを用いることで、後述するように、形成する薄膜中にCを高濃度に取り込むことが可能となる。一方で、後述するように、ガス分子中にCを含まないクロロシラン系原料ガスであるH C D S ガスや、ガス分子中にCを含むがS i - C 結合を有さないアミノシラン系原料ガスであるB T B A S ガス等は、S i 源となるがC 源とはならない原料ガスである。このタイプの原料ガスを用いても、後述するように、形成する薄膜中にCが取り込まれることはほとんどない。

10

【 0 0 3 2 】

ガス供給管2 3 2 eからは、シリコン(S i)およびハロゲン元素を含む原料ガス、すなわち、ガス分子中にCを含まないハロシラン系原料ガスとして、例えば、S iおよびハロゲン基としてのクロロ基を含み、ガス分子中にCを含まないクロロシラン系原料ガスが、M F C 2 4 1 e、バルブ2 4 3 e、ガス供給管2 3 2 a、ノズル2 4 9 aを介して処理室2 0 1内に供給される。上記のように、ガス分子中にCを含まないクロロシラン系原料ガスは、S i 源となるがC 源とはならない原料ガスである。ガス供給管2 3 2 eから供給される、ガス分子中にCを含まないクロロシラン系原料ガスとしては、例えば、ヘキサクロロジシラン($S i_2 C l_6$ 、略称：H C D S)ガスを用いることができる。

20

【 0 0 3 3 】

ここで、原料ガスとは、気体状態の原料、例えば、常温常圧下で液体状態である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原料等のことである。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。従って、本明細書において「ハロシラン系原料(クロロシラン系原料)」という言葉を用いた場合は、「液体状態であるハロシラン系原料(クロロシラン系原料)」を意味する場合、「気体状態であるハロシラン系原料ガス(クロロシラン系原料ガス)」を意味する場合、または、その両方を意味する場合がある。B T C S M、B T C S E、T C D M D S、D C T M D S、M C P M D S、H C D 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(B T C S M ガス、B T C S E ガス、T C D M D S ガス、D C T M D S ガス、M C P M D S ガス、H C D S ガス)として供給することとなる。

30

【 0 0 3 4 】

ガス供給管2 3 2 bからは、酸化ガスとして、例えば、酸素(O)を含むガス(酸素含有ガス)が、M F C 2 4 1 b、バルブ2 4 3 b、ノズル2 4 9 bを介して処理室2 0 1内に供給される。ガス供給管2 3 2 bから供給される酸化ガスとしては、例えば、水蒸気($H_2 O$ ガス)を用いることができる。 $H_2 O$ ガスの供給に際しては、図示しない外部燃焼装置に、酸素(O_2)ガスと水素(H_2)ガスを供給して $H_2 O$ ガスを生成し、供給する構成としてもよい。

40

【 0 0 3 5 】

ガス供給管2 3 2 cからは、酸解離定数(以下、p K aともいう)が1 ~ 1 1程度、好ましくは5 ~ 1 1程度、より好ましくは5 ~ 7である触媒ガスとして、例えば、孤立電子対を有する窒素(N)を含むガス(窒素系ガス)が、M F C 2 4 1 c、バルブ2 4 3 c、ノズル2 4 9 cを介して処理室2 0 1内に供給される。ここで、酸解離定数(p K a)とは、酸の強さを定量的に表す指標の1つであり、酸から水素イオンが放出される解離反応における平衡定数K aを負の常用対数で表したものである。触媒ガスは、孤立電子対を有するNを含むことで、その触媒作用によりウエハ2 0 0の表面、あるいは、 $H_2 O$ ガス等の酸化ガスが有するO - H 結合の結合力を弱め、原料ガス等の分解を促進し、また、 H_2

50

Oガス等による酸化反応を促進する。孤立電子対を有するNを含む窒素系ガスとしては、例えばアンモニア(NH_3)が有する水素原子のうち少なくとも1つをアルキル基等の炭化水素基で置換したアミンを含むアミン系ガスが挙げられる。ガス供給管232cから供給される触媒ガスとしては、例えば、アミン系ガスであるピリジン($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)ガスを用いることができる。

【0036】

図14に示すように、触媒ガスとして用いられる各種アミンは、例えばピリジン($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 、 $\text{pKa} = 5.67$)の他、アミノピリジン($\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2$ 、 $\text{pKa} = 6.89$)、ピコリン($\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ 、 $\text{pKa} = 6.07$)、ルチジン($\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ 、 $\text{pKa} = 6.96$)、ピリミジン($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ 、 $\text{pKa} = 1.30$)、キノリン($\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ 、 $\text{pKa} = 4.97$)、ピペラジン($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2$ 、 $\text{pKa} = 9.80$)、およびピペリジン($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$ 、 $\text{pKa} = 11.12$)等を含む。図14に示す各種アミンは、炭化水素基が環状となった環状アミンでもある。これらの環状アミンは、CとNとの複数種類の元素からその環状構造が構成される複素環化合物、すなわち、窒素含有複素環化合物であるともいえる。これらの触媒ガスとしてのアミン系ガスは、アミン系触媒ガスともいえる。

【0037】

ここで、アミン系ガスとは、気体状態のアミン、例えば、常温常圧下で液体状態であるアミンを気化することで得られるガスや、常温常圧下で気体状態であるアミン等を含むガスのことである。本明細書において「アミン」という言葉を用いた場合は、「液体状態であるアミン」を意味する場合、「気体状態であるアミン系ガス」を意味する場合、または、その両方を意味する場合がある。ピリジン、アミノピリジン、ピコリン、ルチジン、ピリミジン、キノリン、ピペラジン、およびピペリジンのように常温常圧下で液体状態であるアミンを用いる場合は、液体状態のアミンを気化器やバブラ等の気化システムにより気化して、アミン系ガス(ピリジンガス、アミノピリジンガス、ピコリンガス、ルチジンガス、ピリミジンガス、キノリンガス、ピペラジンガス、およびピペリジンガス)として供給することとなる。これに対し、後述するトリメチルアミン($(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 、略称：TMA)のように、常温常圧下で気体状態であるアミンを用いる場合は、アミンを気化器やバブラ等の気化システムにより気化することなく、アミン系ガス(TMAガス)として供給することができる。

【0038】

ガス供給管232fからは、炭素(C)および窒素(N)のうち少なくともいずれかを含有改質ガスとして、例えば、Cを含む改質ガスとしての炭素含有ガス(C含有ガス)が、MFC241f、バルブ243f、ガス供給管232c、ノズル249cを介して処理室201内に供給される。C含有ガスには、炭化水素系ガスが含まれる。炭化水素は、飽和炭化水素であっても不飽和炭化水素であってもよく、また、鎖状炭化水素であっても環状炭化水素であってもよい。ガス供給管232fから供給されるC含有ガスとしては、例えば二重結合を1つ有する鎖状不飽和炭化水素を含む炭化水素系ガスであるプロピレン(C_3H_6)ガスを用いることができる。

【0039】

ガス供給管232dからは、CおよびNのうち少なくともいずれかを含有改質ガスとして、例えば、Nを含む改質ガスとしての窒素含有ガス(N含有ガス)が、MFC241d、バルブ243d、ノズル249d、バッファ室237を介して処理室201内に供給される。N含有ガスには、非アミン系ガスが含まれる。ガス供給管232dから供給されるN含有ガスとしては、例えば非アミン系ガスである NH_3 ガスを用いることができる。

【0040】

ガス供給管232g~232jからは、不活性ガスとして、例えば、窒素(N_2)ガスが、それぞれMFC241g~241j、バルブ243g~243j、ガス供給管232a~232d、ノズル249a~249d、バッファ室237を介して処理室201内に供給される。不活性ガスとしての N_2 ガスは、パージガスとしても作用する。ガス供給管232jから供給される N_2 ガスは、プラズマの着火をアシストするアシストガス(着火

10

20

30

40

50

ガス)としても作用する場合がある。

【0041】

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232a、232e、MFC241a、241e、バルブ243a、243eにより、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249a、BTCSMガス供給源242a、HCDSガス供給源242e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。また、原料ガス供給系は、それぞれ異なる元素の元素源となる複数種類の原料ガスや、分子構造がそれぞれ異なる複数種類の原料ガスをそれぞれ供給する複数の供給ライン(供給系)の集合体とみることもできる。つまり、原料ガス供給系は、主にガス供給管232a、MFC241a、バルブ243aにより構成される

10

BTCSMガス供給ラインと、主にガス供給管232e、MFC241e、バルブ243eにより構成されるHCDSガス供給ラインと、の集合体であるといえる。個々の供給ラインに、ノズル249aや、対応する各原料ガス供給源242a、242eを含めて考えてもよい。

【0042】

また、主に、ガス供給管232b、MFC241b、バルブ243bにより、酸化ガス供給系が構成される。ノズル249b、H₂Oガス供給源242bを酸化ガス供給系に含めて考えてもよい。

【0043】

また、主に、ガス供給管232c、MFC241c、バルブ243cにより、触媒ガス供給系が構成される。ノズル249c、ピリジンガス供給源242cを触媒ガス供給系に含めて考えてもよい。触媒ガス供給系をアミン系触媒ガス供給系と称することもできる。

20

【0044】

また、主に、ガス供給管232d、232f、MFC241d、241f、バルブ243d、243fにより、CおよびNのうち少なくともいずれかを含む改質ガスを供給する改質ガス供給系が構成される。ノズル249d、バッファ室237、NH₃ガス供給源242d、C₃H₆ガス供給源242fを改質ガス供給系に含めて考えてもよい。また、改質ガス供給系は、それぞれ異なる元素を含む複数種類の改質ガスや、分子構造がそれぞれ異なる複数種類の改質ガスをそれぞれ供給する複数の供給ライン(供給系)の集合体とみることもできる。つまり、改質ガス供給系は、主にガス供給管232d、MFC241d、バルブ243dにより構成されるNH₃ガス供給ラインと、主にガス供給管232f、MFC241f、バルブ243fにより構成されるC₃H₆ガス供給ラインと、の集合体であるといえる。個々の供給ラインに、対応する各ノズル249d、249cや各改質ガス供給源242d、242f、バッファ室237を含めて考えてもよい。

30

【0045】

また、主に、ガス供給管232g~232j、MFC241g~241j、バルブ243g~243jにより、不活性ガス供給系が構成される。なお、ガス供給管232a~232dにおけるガス供給管232g~232jとの接続部より下流側、ノズル249a~249d、バッファ室237、N₂ガス供給源242g~242jを不活性ガス供給系に含めて考えてもよい。不活性ガス供給系はパージガス供給系としても機能する。アシストガスとしてのN₂ガスを供給するガス供給管232j、MFC241j、バルブ243jをアシストガス供給系と称することもできる。ノズル249dやバッファ室237やN₂ガス供給源242jをアシストガス供給系に含めて考えてもよい。

40

【0046】

なお、酸化ガス供給系や触媒ガス供給系等の、原料ガス供給系や改質ガス供給系以外の供給系についても、分子構造等がそれぞれ異なる複数種類のガスをそれぞれ供給する供給ライン(供給系)を複数設けてもよい。

【0047】

バッファ室237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269、270が、反応管203の下部より上部にわたりウエハ200の積

50

層方向に沿って配設されている。棒状電極 269, 270 のそれぞれは、ノズル 249d と平行に設けられている。棒状電極 269, 270 のそれぞれは、上部より下部にわたって電極保護管 275 により覆われることで保護されている。棒状電極 269, 270 のいずれか一方は、整合器 272 を介して高周波電源 273 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 272 を介して高周波電源 273 から棒状電極 269, 270 間に高周波 (RF) 電力を印加することで、棒状電極 269, 270 間のプラズマ生成領域 224 にプラズマが生成される。主に、棒状電極 269, 270、電極保護管 275 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 272、高周波電源 273 をプラズマ源に含めて考えてもよい。プラズマ源は、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

【0048】

電極保護管 275 は、棒状電極 269, 270 のそれぞれをバッファ室 237 内の雰囲気と隔離した状態でバッファ室 237 内に挿入できる構造となっている。ここで、電極保護管 275 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 275 内にそれぞれ挿入された棒状電極 269, 270 は、ヒータ 207 による熱で酸化されてしまう。そこで、電極保護管 275 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 275 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 275 の内部の酸素濃度を低減させ、棒状電極 269, 270 の酸化を抑制することができるよう構成されている。

【0049】

20

反応管 203 には、処理室 201 内の雰囲気を排気する排気管 231 が設けられている。排気管 231 には、処理室 201 内の圧力を検出する圧力検出器 (圧力検出部) としての圧力センサ 245 および圧力調整器 (圧力調整部) としての APC (Auto Pressure Controller) バルブ 244 を介して、真空排気装置としての真空ポンプ 246 が接続されている。APC バルブ 244 は、真空ポンプ 246 を作動させた状態で弁を開閉することで、処理室 201 内の真空排気および真空排気停止を行うことができ、更に、真空ポンプ 246 を作動させた状態で、圧力センサ 245 により検出された圧力情報に基づいて弁開度を調節することで、処理室 201 内の圧力を調整することができるよう構成されているバルブである。主に、排気管 231、APC バルブ 244、圧力センサ 245 により、排気系が構成される。真空ポンプ 246 を排気系に含めて考えてもよい。排気管 231 は、反応管 203 に設ける場合に限らず、ノズル 249a ~ 249d と同様にマニホール 209 に設けてもよい。

30

【0050】

マニホール 209 の下方には、マニホール 209 の下端開口を気密に閉塞可能な炉口蓋体としてのシールキャップ 219 が設けられている。シールキャップ 219 はマニホール 209 の下端に垂直方向下側から当接されるように構成されている。シールキャップ 219 は例えばステンレス等の金属からなり、円盤状に形成されている。シールキャップ 219 の上面にはマニホール 209 の下端と当接するシール部材としての Oリング 220b が設けられている。シールキャップ 219 の処理室 201 と反対側には、後述するポート 217 を回転させる回転機構 267 が設置されている。回転機構 267 の回転軸 255 はシールキャップ 219 を貫通してポート 217 に接続されている。回転機構 267 は、ポート 217 を回転させることでウエハ 200 を回転させるように構成されている。シールキャップ 219 は、反応管 203 の外部に垂直に設置された昇降機構としてのポートエレベータ 115 によって垂直方向に昇降されるように構成されている。ポートエレベータ 115 は、シールキャップ 219 を昇降させることで、ポート 217 を処理室 201 内外に搬入および搬出することが可能なように構成されている。すなわち、ポートエレベータ 115 は、ポート 217 およびポート 217 に支持されるウエハ 200 を、処理室 201 内外に搬送する搬送装置 (搬送機構) として構成される。

40

【0051】

基板支持具としてのポート 217 は、例えば石英や炭化シリコン等の耐熱性材料からな

50

り、複数枚のウエハ200を水平姿勢で、かつ、互いに中心を揃えた状態で整列させて多段に支持するように構成されている。ポート217の下部には、例えば石英や炭化シリコン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おり、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るよう構成されている。但し、ポート217の下部に断熱板218を設けずに、石英や炭化シリコン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。

【0052】

反応管203内には温度検出器としての温度センサ263が設置されており、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。

10

【0053】

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。RAM121b、記憶装置121c、I/Oポート121dは、内部バス121eを介して、CPU121aとデータ交換可能なように構成されている。コントローラ121には、例えばタッチパネル等として構成された入出力装置122が接続されている。

20

【0054】

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、後述する薄膜形成等の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、後述する薄膜形成工程等の基板処理工程における各手順をコントローラ121に実行させ、所定の結果を得ることが出来るように組み合わせられたものであり、プログラムとして機能する。以下、このプロセスレシピや制御プログラム等を総称して、単に、プログラムともいう。本明細書においてプログラムという言葉を用いた場合は、プロセスレシピ単体のみを含む場合、制御プログラム単体のみを含む場合、または、その両方を含む場合がある。RAM121bは、CPU121aによって読み出されたプログラムやデータ等が一時的に保持されるメモリ領域(ワークエリア)として構成されている。

30

【0055】

I/Oポート121dは、上述のMFC241a~241j、バルブ243a~243j、圧力センサ245、APCバルブ244、真空ポンプ246、温度センサ263、ヒータ207、整合器272、高周波電源273、回転機構267、ポートエレベータ115等に接続されている。

【0056】

CPU121aは、記憶装置121cから制御プログラムを読み出して実行すると共に、入出力装置122からの操作コマンドの入力等に応じて記憶装置121cからプロセスレシピを読み出すように構成されている。そして、CPU121aは、読み出したプロセスレシピの内容に沿うように、MFC241a~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の開閉動作及び圧力センサ245に基づくAPCバルブ244による圧力調整動作、真空ポンプ246の起動および停止、温度センサ263に基づくヒータ207の温度調整動作、回転機構267によるポート217の回転および回転速度調節動作、ポートエレベータ115によるポート217の昇降動作、整合器272によるインピーダンス調整動作、高周波電源273の電力供給等を制御するように構成されている。

40

【0057】

コントローラ121は、専用のコンピュータとして構成されている場合に限らず、汎用

50

のコンピュータとして構成されていてもよい。例えば、上述のプログラムを格納した外部記憶装置（例えば、磁気テープ、フレキシブルディスクやハードディスク等の磁気ディスク、CDやDVD等の光ディスク、MO等の光磁気ディスク、USBメモリやメモリカード等の半導体メモリ）123を用意し、係る外部記憶装置123を用いて汎用のコンピュータにプログラムをインストールすること等により、本実施形態に係るコントローラ121を構成することができる。但し、コンピュータにプログラムを供給するための手段は、外部記憶装置123を介して供給する場合に限らない。例えば、インターネットや専用回線等の通信手段を用い、外部記憶装置123を介さずにプログラムを供給するようにしてもよい。記憶装置121cや外部記憶装置123は、コンピュータ読み取り可能な記録媒体として構成される。以下、これらを総称して、単に、記録媒体ともいう。本明細書において記録媒体という言葉を用いた場合は、記憶装置121c単体のみを含む場合、外部記憶装置123単体のみを含む場合、または、その両方を含む場合がある。

10

【0058】

（2）薄膜形成工程

次に、上述の基板処理装置の処理炉202を用いて、半導体装置（半導体デバイス）の製造工程の一工程として、基板上に薄膜を形成（成膜）するシーケンス例について説明する。以下の説明において、基板処理装置を構成する各部の動作はコントローラ121により制御される。

【0059】

本実施形態では、

20

基板としてのウエハ200に対してシリコン（Si）源および炭素（C）源となる原料ガスまたはシリコン源となるが炭素源とはならない原料ガスと、触媒ガスとを供給する工程と、

ウエハ200に対して酸化ガスと触媒ガスとを供給する工程と、

ウエハ200に対して炭素（C）および窒素（N）のうち少なくともいずれかを含む改質ガスを供給する工程と、

を含むサイクルを所定回数行うことにより、ウエハ200上に、シリコン（Si）、酸素（O）、炭素（C）を含む薄膜、またはシリコン（Si）、酸素（O）、炭素（C）、および窒素（N）を含む薄膜を形成する。

【0060】

30

ここで、サイクルが「原料ガスと触媒ガスとを供給する工程」と「酸化ガスと触媒ガスとを供給する工程」と「改質ガスを供給する工程」との各工程を含むとは、1サイクル内に各工程が1回以上含まれていることをいう。したがって、1サイクルにおいて、各工程を1回ずつ行ってもよく、或いは、少なくともいずれかの工程を複数回行ってもよい。1サイクルにおいて、各工程を同じ回数行ってもよく、異なる回数行ってもよい。サイクル内での各工程の実施順は任意に決定することができる。このように、各工程を行う回数、順番、組み合わせ等を適宜変更することで、膜質や膜組成や成分比率等の異なる薄膜を形成することができる。また、「サイクルを所定回数行う」とは、このサイクルを1回以上行うこと、すなわち、このサイクルを1回行うこと、又は、複数回繰り返すことをいう。

【0061】

40

例えば、本実施形態の1サイクルは、

ウエハ200に対して原料ガスと触媒ガスとを供給する工程と、

ウエハ200に対して酸化ガスと触媒ガスとを供給する工程と、

を含むセットを所定回数行うことにより、ウエハ200上に、少なくともSiおよびOを含む第1の薄膜を形成する工程と、

ウエハ200に対して改質ガスを供給する工程を行うことにより、第1の薄膜をCを更に含む第2の薄膜、Cを含みNを更に含む第2の薄膜、またはCとNとを更に含む第2の薄膜に改質する工程と、を行うことを含む。

【0062】

また、本実施形態では、各工程は、ノンプラズマの雰囲気下で行われる。

50

【0063】

本実施形態では、形成する薄膜の組成比が化学量論組成、または、化学量論組成とは異なる所定の組成となるようにすることを目的として、形成する薄膜を構成する複数の元素を含む複数種類のガスの供給条件を制御する。例えば、形成する薄膜を構成する複数の元素のうち少なくとも1つの元素が他の元素よりも化学量論組成に対し過剰となるようにすることを目的として、供給条件を制御する。以下、形成する薄膜を構成する複数の元素の比率、すなわち、薄膜の組成比を制御しつつ成膜を行うシーケンス例について説明する。

【0064】

以下、本実施形態の成膜シーケンスについて、図4、図5(a)を用いて説明する。

【0065】

ここでは、

ウエハ200に対して、シリコン(Si)源および炭素(C)源となる原料ガスとして、シリコン(Si)、炭素(C)およびハロゲン元素を含みSi-C結合を有する原料ガスとしてのBTCMガスと、触媒ガスとしてのピリジンガスと、を供給する工程と(ステップ1a)、

ウエハ200に対して酸化ガスとしてのH₂Oガスと、触媒ガスとしてのピリジンガスと、を供給する工程と(ステップ2a)、

を含むセットを所定回数(n回)行うことにより、ウエハ200上に、Si、OおよびCを含む第1の薄膜としてシリコン酸炭化膜(SiOC膜)を形成する工程と、

ウエハ200に対してCおよびNのうち少なくともいずれかを含む改質ガスとして、Nを含む改質ガスであるN含有ガスとしてのNH₃ガスを供給する工程を行うことにより、SiOC膜を、Cを含みNを更に含む第2の薄膜としてのシリコン酸窒化膜(SiOCN膜)に改質する工程と、

を含むサイクルを所定回数、例えば1回行う例について説明する。

【0066】

本成膜シーケンスにより、ウエハ200上に、Si、O、CおよびNを含む薄膜としてSiOCN膜、つまり、Nがドーブ(添加)されたSiOC膜が形成される。なお、このSiOCN膜を、Cがドーブ(添加)されたシリコン酸窒化膜(SiON膜)や、CとNとがドーブされたシリコン酸化膜(SiO₂膜、以下、SiO膜ともいう)等ということもできる。

【0067】

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。

【0068】

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(又は膜)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(又は膜)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(又は膜)を形成する」ことを意味する場合がある。

【0069】

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。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 0 】

(ウエハチャージ及びポートロード)

複数枚のウエハ 2 0 0 がポート 2 1 7 に装填 (ウエハチャージ) されると、図 1 に示すように、複数枚のウエハ 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 O リング 2 2 0 b を介してマニホールド 2 0 9 の下端をシールした状態となる。

【 0 0 7 1 】

(圧力調整及び温度調整)

処理室 2 0 1 内が所望の圧力 (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 (圧力調整)。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 (温度調整)。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。ただし、後述するように、室温でウエハ 2 0 0 に対する処理を行う場合は、ヒータ 2 0 7 による処理室 2 0 1 内の加熱は行わなくてもよい。続いて、回転機構 2 6 7 によるポート 2 1 7 及びウエハ 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 及びウエハ 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 7 2 】

(S i O C 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 a , 2 a を順次実行する。

【 0 0 7 3 】

[ステップ 1 a]

(B T C S M ガス + ピリジンガス供給)

バルブ 2 4 3 a を開き、ガス供給管 2 3 2 a 内に B T C S M ガスを流す。B T C S M 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 内に供給され、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 B T C S M ガスが供給されることとなる (B T C S M ガス供給)。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 N₂ ガス等の不活性ガスを流す。N₂ ガスは、M F C 2 4 1 g により流量調整され、B T C S M ガスと一緒に処理室 2 0 1 内に供給され、排気管 2 3 1 から排気される。

【 0 0 7 4 】

また、バルブ 2 4 3 c を開き、ガス供給管 2 3 2 c 内にピリジンガスを流す。ピリジンガスは、M F C 2 4 1 c により流量調整され、ガス供給孔 2 5 0 c から処理室 2 0 1 内に供給され、排気管 2 3 1 から排気される。このとき、ウエハ 2 0 0 に対してピリジンガスが供給されることとなる (ピリジンガス供給)。このとき同時にバルブ 2 4 3 i を開き、ガス供給管 2 3 2 i 内に N₂ ガス等の不活性ガスを流す。N₂ ガスは、M F C 2 4 1 i により流量調整され、ピリジンガスと一緒に処理室 2 0 1 内に供給され、排気管 2 3 1 から排気される。

【 0 0 7 5 】

また、ノズル 2 4 9 b , 2 4 9 d 内やバッファ室 2 3 7 内への B T C S M ガスおよびピリジン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 N₂ ガスを流す。N₂ 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 内に供給され、排気管 2 3 1 から排気される。

【 0 0 7 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 ~ 1 3 3 3 0 P a、好ましくは 1 3 3 ~ 2 6 6 6 P a の範囲内の圧力とする。M F C 2 4 1 a で制御する B T C S M 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 c で制御するピリジンガスの供給流量は、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 N₂ 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。B T C S M ガス及びピリジンガスをウエハ 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 0 0 秒、好ましくは 5 ~ 6 0 秒の範囲内の時間とする。

【 0 0 7 7 】

このときヒータ 2 0 7 の温度は、ウエハ 2 0 0 の温度が、例えば室温以上 1 5 0 以下、好ましくは室温以上 1 0 0 以下、より好ましくは 5 0 以上 1 0 0 以下の範囲内の温度となるような温度に設定する。B T C S M ガス供給時に、触媒ガスを供給しない場合には、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 B T C S M が化学吸着しにくくなり、実用的な成膜レートが得られなくなることがある。本実施形態のように、触媒ガスとしてのピリジンガスを供給することで、ウエハ 2 0 0 の温度を 2 5 0 未満としても、これを解消することが可能となる。ピリジンガスの存在下において、ウエハ 2 0 0 の温度を 1 5 0 以下、さらには 1 0 0 以下とすることで、ウエハ 2 0 0 に加わる熱量を低減することができ、ウエハ 2 0 0 の受ける熱履歴の制御を良好に行うことができる。ピリジンガスの存在下では、ウエハ 2 0 0 の温度が室温以上の温度であれば、ウエハ 2 0 0 上に B T C S M を十分に吸着させることができ、充分な成膜レートが得られることとなる。よって、ウエハ 2 0 0 の温度は室温以上 1 5 0 以下、好ましくは室温以上 1 0 0 以下、より好ましくは 5 0 以上 1 0 0 以下の範囲内の温度とするのがよい。

【 0 0 7 8 】

上述の条件下でウエハ 2 0 0 に対して B T C S M 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 および C l を含むシリコン含有層（S i 含有層）が形成される。C および C l を含む S i 含有層は、C および C l を含むシリコン層（S i 層）であってもよいし、B T C S M 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。

【 0 0 7 9 】

C および C l を含む S i 層とは、S i により構成され C および 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 および C l を含むシリコン薄膜（S i 薄膜）をも含む総称である。S i により構成され C および C l を含む連続的な層を、C および C l を含む S i 薄膜という場合もある。C および C l を含む S i 層を構成する S i は、C や C l との結合が完全に切れていないものの他、C や C l との結合が完全に切れているものも含む。

【 0 0 8 0 】

B T C S M ガスの吸着層は、B T C S M 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、B T C S M ガスの吸着層は、B T C S M 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。B T C S M ガスの吸着層を構成する B T C S M（（S i C l₃）₂ C H₂）分子は、図 1 5（a）に化学構造式を示すものだけでなく、S i と C との結合が一部切れたものや、S i と C l との結合が一部切れたものも含む。すなわち、B T C S M ガスの吸着層は、B T C S M 分子の化学吸着層や、B T C S M 分子の物理吸着層を含む。

【 0 0 8 1 】

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。また、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。なお、C および C l を含む S i 含有層は、C および C l を含む S i 層と B T C S M ガスの吸着層との両方を含み得る

10

20

30

40

50

が、上述の通り、Cおよび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。

【0082】

ウエハ200上に形成される第1の層としてのCおよびClを含むSi含有層の厚さが数原子層を超えると、後述するステップ2aでの酸化の作用が第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2aでの酸化反応の作用を相対的に高めることができ、ステップ2aでの酸化反応に要する時間を短縮することができる。ステップ1a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セットあたりの処理時間を短縮することができる、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。

【0083】

BTC SMガスが自己分解（熱分解）する条件下、すなわち、BTC SM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CおよびClを含むSi層が形成される。BTC SMガスが自己分解（熱分解）しない条件下、すなわち、BTC SMの熱分解反応が生じない条件下では、ウエハ200上にBTC SMガスが吸着することでBTC SMガスの吸着層が形成される。ウエハ200上にBTC SMガスの吸着層を形成するよりも、ウエハ200上にCおよび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、好ましい。但し、本実施形態では、ウエハ200の温度を例えば150℃以下の低温としているので、ウエハ200上にCおよびClを含むSi層が形成されるよりも、ウエハ200上にBTC SMガスの吸着層が形成される方が、優位となる可能性がある。さらに、触媒ガスを供給しない場合には、BTC SMガスの吸着層においては、ウエハ200表面等の下地に対する結合やBTC SM分子同士の結合が、化学吸着よりも弱い物理吸着の状態が優位になってしまう可能性がある。すなわち、触媒ガスを供給しない場合には、BTC SMガスの吸着層は、その殆どがBTC SMガスの物理吸着層から構成されてしまう可能性がある。

【0084】

触媒ガスとしてのピリジンガスは、ウエハ200の表面に存在するO-H結合の結合力を弱め、BTC SMガスの分解を促し、BTC SM分子の化学吸着による第1の層の形成を促進させる。すなわち、図13(a)に示すように、例えばウエハ200の表面に存在するO-H結合に、触媒ガスとしてのピリジンガスが作用してO-H間の結合力を弱める。結合力の弱まったHとBTC SMガスのClとが反応することで塩化水素（HCl）ガスが生成されて脱離し、Clを失ったBTC SM分子（ハロゲン化物）がウエハ200の表面に化学吸着する。すなわち、ウエハ200の表面に、BTC SMガスの化学吸着層が形成される。ピリジンガスがO-H間の結合力を弱めるのは、ピリジン分子中の孤立電子対を有するN原子が、Hを引きつける作用を持つためである。N原子等を含む所定の化合物がHを引きつける作用の大きさは、例えば上述の酸解離定数（pKa）を1つの指標とすることができる。

【0085】

上述の通り、pKaは、酸から水素イオンが放出される解離反応における平衡定数Kaを負の常用対数で表した定数であり、pKaが大きい化合物はHを引き付ける力が強い。例えば、pKaが5以上の化合物を触媒ガスとして用いることで、BTC SMガスの分解を促して第1の層の形成を促進させることができる。一方で、触媒ガスのpKaが過度に大きいと、BTC SM分子から引き抜かれたClと触媒ガスとが結合し、これにより、塩化アンモニウム（NH₄Cl）等の塩（Salt：イオン化合物）が生じ、パーティクル源となる場合がある。これを抑制するには、触媒ガスのpKaを11程度以下、好ましくは7以下とすることが望ましい。ピリジンガスはpKaが約5.67と比較的大きく、H

10

20

30

40

50

を引きつける力が強い。また、 pK_a が7以下であるので、パーティクルも発生し難い。

【0086】

以上のように、触媒ガスとしてのピリジンガスをBTCSMガスと共に供給することで、例えば150以下の低温条件下であっても、BTCSMガスの分解を促進し、BTCSMガスの物理吸着層の形成ではなく化学吸着層の形成が優勢となるよう、第1の層を形成することができる。

【0087】

また、以上のように、Si、Cおよびハロゲン元素を含みSi-C結合を有する原料ガスとしてBTCSMガスを用いることで、例えば150以下の比較的低温の条件下であっても、第1の層中にCを取り込むことができる。このCを含む第1の層が、その後に行われるステップ2aにおいて酸化され、例えばCを高濃度に含むシリコン酸炭化層(SiOC層)や、係るSiOC層が積層されてなり、Cを高濃度に含むSiOC膜を形成することができる。また、SiOC層やSiOC膜中のC濃度を精度よく制御することができる。

【0088】

(残留ガス除去)

第1の層としてのCおよびClを含むSi含有層がウエハ200上に形成された後、バルブ243aを閉じ、BTCSMガスの供給を停止する。また、バルブ243cを閉じ、ピリジンガスの供給を停止する。このとき、排気管231のAPCバルブ244は開いたままとして、真空ポンプ246により処理室201内を真空排気し、処理室201内に残留する未反応もしくは第1の層の形成に寄与した後のBTCSMガス及びピリジンガスを処理室201内から排除する(残留ガス除去)。また、バルブ243g~243jは開いたままとして、不活性ガスとしてのN₂ガスの処理室201内への供給を維持する。N₂ガスはパージガスとして作用し、これにより、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BTCSMガス及びピリジンガスを処理室201内から排除する効果を高めることができる。

【0089】

このとき、処理室201内に残留するガスを完全に排除しなくてもよく、処理室201内を完全にパージしなくてもよい。処理室201内に残留するガスが微量であれば、その後に行われるステップ2aにおいて悪影響が生じることはない。処理室201内に供給するN₂ガスの流量も大流量とする必要はなく、例えば、反応管203(処理室201)の容積と同程度の量を供給することで、ステップ2aにおいて悪影響が生じない程度のパージを行うことができる。このように、処理室201内を完全にパージしないことで、パージ時間を短縮し、スループットを向上させることができる。N₂ガスの消費も必要最小限に抑えることが可能となる。

【0090】

Si、Cおよびハロゲン元素を含みSi-C結合を有する原料ガスとしては、BTCSMガスの他、BTCSEガス、TCDDMSガス、DCTMDガス、およびMCPMDガス等を用いてもよい。触媒ガスとしては、ピリジンガスの他、アミノピリジンガス、ピコリンガス、ルチジンガス、ピリミジンガス、キノリンガス、ピペラジンガス、およびピペリジンガス等のアミン系触媒ガスを用いてもよい。不活性ガスとしては、N₂ガスの他、Arガス、Heガス、Neガス、Xeガス等の希ガスを用いてもよい。

【0091】

[ステップ2a]

(H₂Oガス+ピリジンガス供給)

ステップ1aが終了し処理室201内の残留ガスを除去した後、バルブ243bを開き、ガス供給管232b内にH₂Oガスを流す。H₂Oガスは、MFC241bにより流量調整され、ガス供給孔250bから処理室201内に供給され、排気管231から排気される。このとき、ノンプラズマの雰囲気下で、ウエハ200に対してH₂Oガスが供給されることとなる(H₂Oガス供給)。このとき同時にバルブ243hを開き、ガス供給管

232 h 内に不活性ガスとしての N_2 ガスを流す。 N_2 ガスは、MFC 241 h により流量調整され、 H_2O ガスと一緒に処理室 201 内に供給され、排気管 231 から排気される。

【0092】

また、ステップ 1 a におけるピリジンガスの供給と同様にして、ウエハ 200 に対してピリジンガスを供給する（ピリジンガス供給）。

【0093】

また、ノズル 249 a, 249 d 内やバッファ室 237 内への H_2O ガスおよびピリジンガスの侵入を防止するため、バルブ 243 g, 243 j を開き、ガス供給管 232 g, 232 j 内に N_2 ガスを流す。 N_2 ガスは、ガス供給管 232 a, 232 d、ノズル 249 a, 249 d、バッファ室 237 を介して処理室 201 内に供給され、排気管 231 から排気される。

【0094】

このとき、APC バルブ 244 を適正に調整して、処理室 201 内の圧力を、例えば $1 \sim 13330 \text{ Pa}$ 、好ましくは $133 \sim 2666 \text{ Pa}$ の範囲内の圧力とする。MFC 241 b で制御する H_2O ガスの供給流量は、例えば $1000 \sim 10000 \text{ sccm}$ 、好ましくは $10 \sim 1000 \text{ sccm}$ の範囲内の流量とする。MFC 241 c で制御するピリジンガスの供給流量は、例えば $1 \sim 2000 \text{ sccm}$ 、好ましくは $10 \sim 1000 \text{ sccm}$ の範囲内の流量とする。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 $100 \sim 10000 \text{ sccm}$ の範囲内の流量とする。 H_2O ガス及びピリジンガスをウエハ 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 $1 \sim 100$ 秒、好ましくは $5 \sim 60$ 秒の範囲内の時間とする。ヒータ 207 の温度は、ウエハ 200 の温度が、ステップ 1 a でのウエハ 200 の温度と同様な温度帯、すなわち、例えば室温以上 150 以下、好ましくは室温以上 100 以下、より好ましくは 50 以上 100 以下の範囲内の温度となるように設定する。

【0095】

処理室 201 内に供給された H_2O ガスは熱で活性化され、排気管 231 から排気される。このときウエハ 200 に対して、熱で活性化された H_2O ガスが供給されることとなる。すなわち、処理室 201 内に流しているガスは熱的に活性化された H_2O ガスであり、処理室 201 内には BTCSM ガスは流していない。したがって、 H_2O ガスは気相反応を起こすことはなく、活性化された状態でウエハ 200 に対して供給され、ステップ 1 a でウエハ 200 上に形成された第 1 の層（C および Cl を含む Si 含有層）の少なくとも一部と反応する。これにより、第 1 の層は、ノンプラズマで熱的に酸化されて、Si, O および C を含む第 2 の層、すなわち、SiOC 層へと変化させられる。

【0096】

触媒ガスとしてのピリジンガスは、 H_2O ガスが有する O - H 結合の結合力を弱め、 H_2O ガスの分解を促し、 H_2O ガスと第 1 の層との反応を促進させる。すなわち、図 13 (b) に示すように、 H_2O ガスの有する O - H 結合に触媒としてのピリジンガスが作用し、O - H 間の結合力を弱める。結合力の弱まった H と、ウエハ 200 上に形成された第 1 の層が有する Cl とが反応することで、HCl ガスが生成されて脱離し、H を失った H_2O ガスの O が、Cl が脱離して少なくとも C の一部が残った第 1 の層の Si と結合する。

【0097】

なお、 H_2O ガスとピリジンガスとを供給する工程では、所望の膜組成等に応じて、供給するピリジンガスの供給量を適宜調整することができる。ピリジンガスの供給量を増加させるとピリジンガスの作用が高まって H_2O ガスの酸化力が向上し、Si - C 結合が切断されて C が脱離し易くなり、結果、SiOC 層中の C 濃度が低下する。ピリジンガスの供給量を低下させるとピリジンガスの作用が弱まって H_2O ガスの酸化力が低下し、Si - C 結合が維持され易くなり、結果、SiOC 層中の C 濃度が高まる。従って、ピリジンガスの供給量を適宜調整することにより、SiOC 層中の、ひいては、SiOC 層が積層

10

20

30

40

50

されてなる SiOC 膜中の C 濃度や、シリコン濃度 (Si 濃度) や、酸素濃度 (O 濃度) 等を相対的に変化させることができる。

【0098】

また、酸化ガスと触媒ガスとを供給する工程において供給する触媒ガスの供給量の調整は、上述の原料ガスと触媒ガスとを供給する工程において供給する触媒ガスの供給量の調整とは独立別個に行うことができる。つまり、両工程における触媒ガスの供給量が同一となるようにそれぞれ調整してもよく、異なるようにそれぞれ調整してもよい。

【0099】

また、このとき、触媒ガスの供給量や流量等を異なる数値に設定したプロセスレシピ (処理手順や処理条件が記載されたプログラム) を予め複数用意しておくことができる。

10

【0100】

なお、例えば 150 以下の低温条件下では、水分 (H_2O) を比較的多く含んだ SiOC 層が形成され易い。よって、このような SiOC 層が積層されてなる SiOC 膜中にも、水分等が多く含まれる場合がある。SiOC 層や SiOC 膜中に含まれる水分は、例えば、酸化ガスとして用いた H_2O ガス等に由来する。

【0101】

(残留ガス除去)

その後、バルブ 243b を閉じ、 H_2O ガスの供給を停止する。また、バルブ 243c を閉じ、ピリジンガスの供給を停止する。このとき、排気管 231 の APC バルブ 244 は開いたままとして、真空ポンプ 246 により処理室 201 内を真空排気し、処理室 201 内に残留する未反応もしくは反応に寄与した後の H_2O ガスやピリジンガスや反応副生成物を処理室 201 内から排除する (残留ガス除去)。また、バルブ 243g ~ 243j は開いたままとして、不活性ガスとしての N_2 ガスの処理室 201 内への供給を維持する。 N_2 ガスはパージガスとして作用し、これにより、処理室 201 内に残留する未反応もしくは第 2 の層の形成に寄与した後の H_2O ガスやピリジンガスや反応副生成物を処理室 201 内から排除する効果を高めることができる。

20

【0102】

このとき、処理室 201 内に残留するガスを完全に排除しなくてもよく、処理室 201 内を完全にパージしなくてもよい。処理室 201 内に残留するガスが微量であれば、その後に行われるステップ 1a において悪影響が生じることはない。処理室 201 内に供給する N_2 ガスの流量も大流量とする必要はなく、例えば、反応管 203 (処理室 201) の容積と同程度の量を供給することで、ステップ 1a において悪影響が生じない程度のパージを行うことができる。このように、処理室 201 内を完全にパージしないことで、パージ時間を短縮し、スループットを向上させることができる。 N_2 ガスの消費も必要最小限に抑えることが可能となる。

30

【0103】

酸化ガスとしては、 H_2O ガスの他、過酸化水素 (H_2O_2) ガス、水素 (H_2) ガス + 酸素 (O_2) ガス、 H_2 ガス + オゾン (O_3) ガス等を用いてもよい。触媒ガスとしては、ピリジンガスの他、上記に挙げた各種のアミン系触媒ガスを用いてもよい。不活性ガスとしては、 N_2 ガスの他、上記に挙げた各種の希ガスを用いてもよい。

40

【0104】

(所定回数実施)

上述したステップ 1a, 2a を 1 セットとして、このセットを 1 回以上、つまり、所定回数 (n 回) 行うことにより、ウエハ 200 上に、第 1 の薄膜として、所定組成及び所定膜厚の SiOC 膜を成膜することができる。上述のセットは、複数回繰り返すのが好ましい。すなわち、1 セットあたりに形成する SiOC 層の厚さを所望の膜厚よりも小さくして、上述のセットを所望の膜厚になるまで複数回繰り返すのが好ましい。

【0105】

このとき、各ステップにおける処理室 201 内の圧力やガス供給時間等の処理条件を制御することで、SiOC 層における各元素成分、すなわち、Si 成分、O 成分および C 成

50

分の割合、すなわち、S i 濃度、O 濃度およびC 濃度を微調整することができ、S i O C 膜の組成比をより緻密に制御することができる。

【0106】

セットを複数回行う場合、少なくとも2セット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」ことを意味している。また、「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。また、この点は、後述する変形例や他の実施形態にてセットやサイクルを複数回行う場合の説明においても同様である。

10

【0107】

(S i O C 膜改質工程)

以上のように形成されたS i O C 膜は、例えば150 以下の低温条件下で形成された膜ではあるが、優れたエッチング耐性や低誘電率を有する。しかしながら、S i O C 膜はアッシング耐性に劣る場合がある。そこで、本実施形態では、改質ガスとしてのNH₃ ガスによりS i O C 膜をS i O C N 膜へと改質する工程を行い、高エッチング耐性および高アッシング耐性を有する薄膜を形成する。

【0108】

(圧力調整及び温度調整)

20

処理室201内が所望の圧力(真空度)となるよう、APCバルブ244をフィードバック制御しながら、真空ポンプ246によって処理室201内を真空排気する(圧力調整)。また、処理室201内のウエハ200が所望の温度となるようにヒータ207によって加熱される。この際、処理室201内が所望の温度分布となるように、温度センサ263が検出した温度情報に基づきヒータ207への通電具合がフィードバック制御される(温度調整)。この工程においても、回転機構267によるポート217及びウエハ200の回転を継続しておく。

【0109】

(NH₃ ガス供給)

バルブ243dを開き、ガス供給管232d内にNH₃ ガスを流す。NH₃ ガスは、MFC241dにより流量調整され、ガス供給孔250dからバッファ室237内に供給され、更にガス供給孔250eから処理室201内に供給され、排気管231から排気される。このとき、ウエハ200に対してNH₃ ガスが供給されることとなる(NH₃ ガス供給)。このとき同時にバルブ243jを開き、ガス供給管232j内にN₂ ガス等の不活性ガスを流す。N₂ ガスは、MFC241jにより流量調整され、NH₃ ガスと一緒に処理室201内に供給され、排気管231から排気される。

30

【0110】

また、ノズル249a~249c内へのNH₃ ガスの侵入を防止するため、バルブ243g~243iを開き、ガス供給管232g~232i内にN₂ ガスを流す。N₂ ガスは、ガス供給管232a~232c、ノズル249a~249cを介して処理室201内に供給され、排気管231から排気される。

40

【0111】

このとき、APCバルブ244を適正に調整して、処理室201内の圧力を、例えば大気圧未満の圧力、好ましくは1~13330Pa(0.0075~100Torr)、より好ましくは133~2666Pa(1~20Torr)の範囲内の圧力とする。MFC241dで制御するNH₃ ガスの供給流量は、例えば1~2000sccm、好ましくは10~1000sccmの範囲内の流量とする。MFC241g~241jで制御するN₂ ガスの供給流量は、それぞれ例えば100~10000sccmの範囲内の流量とする。NH₃ ガスをウエハ200に対して供給する時間は、例えば1~120分、好ましくは10~120分の範囲内の時間とする。

50

【 0 1 1 2 】

このときヒータ 207 の温度は、ウエハ 200 の温度が、例えば上述の SiOC 膜を形成する工程におけるウエハ 200 の温度よりも高い温度となるような温度に設定する。具体的には、ウエハ 200 の温度を 200 以上 900 以下、好ましくは 200 以上 700 以下、より好ましくは 200 以上 600 以下の範囲内の温度に設定する。このような温度範囲は、例えばウエハ 200 が受ける熱負荷や熱履歴等を考慮のうえ決定される。すなわち、ウエハ 200 の温度が 900 を超えると熱負荷が大きくなりすぎ、ウエハ 200 上に形成される半導体デバイスの電気特性等に影響を及ぼしかねない。ウエハ 200 の温度を少なくとも 900 以下とすることで、この熱負荷による電気特性等への影響を抑制することが可能となる。具体的には、熱処理対象の SiOC 膜が形成されたウエハ 200 がメモリデバイス向けであるような場合には、900 程度の熱にまで耐えることができる。係るウエハ 200 がロジックデバイス向けであっても、700 程度の熱にまで耐えることができる。ウエハ 200 の温度を更に 600 以下とすれば、より確実にデバイス構造等の熱損傷を回避することが容易となる。一方で、ウエハ 200 の温度が 200 未満となってしまうと、SiOC 膜の改質の効果が低下して、NH₃ ガスの供給時間、すなわち、改質処理の時間が長期化し、生産性が低下してしまう。ウエハ 200 の温度を 200 以上とすることで、SiOC 膜の改質が適度に促進され、改質処理の時間を実用的な処理時間内に留めることができる。よって、ウエハ 200 の温度は 200 以上 900 以下、好ましくは 200 以上 700 以下、より好ましくは 200 以上 600 以下の範囲内の温度とするのがよい。

10

20

【 0 1 1 3 】

処理室 201 内に供給された NH₃ ガスは熱で活性化され、排気管 231 から排気される。このときウエハ 200 に対して、熱で活性化された NH₃ ガスが供給されることとなる。すなわち、処理室 201 内に流しているガスは熱的に活性化された NH₃ ガスであり、処理室 201 内には BTCSM ガスや H₂O ガスやピリジンガスは流していない。したがって、NH₃ ガスは気相反応を起こすことはなく、活性化された状態でウエハ 200 に対して供給され、ステップ 1a, 2a を所定回数行うことでウエハ 200 上に形成された第 1 の薄膜 (SiOC 膜) の少なくとも一部と反応する。これにより、SiOC 膜は、ノンプラズマで熱的に改質されて、Si, O, C および N を含む第 2 の薄膜、すなわち、SiOCN 膜へと変化させられる。

30

【 0 1 1 4 】

このとき、上記のように、ウエハ 200 の温度を比較的高い温度としているので、NH₃ ガスと SiOC 膜との反応が促進され、N 成分を SiOC 膜中にまで入り込ませることができる。また、ウエハ 200 の温度を、上述の SiOC 膜を形成する工程におけるウエハ 200 の温度よりも高い温度としているので、上述のように、SiOC 膜が水分を多く含む場合には、膜中から水分が脱離し易くなる。SiOC 膜の水分の抜けた部分には微小な孔 (ポア)、すなわち、微小な空間が生じ、SiOC 膜はポーラス状の膜となる。このような水分の抜けた孔に N が入り込むことで、N 成分がよりいっそう SiOC 膜中に取り込まれ易くなり、SiOC 膜の改質が膜の略全体に及ぶこととなる。このとき、SiOC 膜中に取り込まれた N の少なくとも一部が、膜中の成分、例えば Si 等と Si-N 結合等を形成していてもよい。

40

【 0 1 1 5 】

なお、SiOC 膜の改質処理は、例えば、上述の温度調整によりウエハ 200 の温度が所望の温度まで昇温された後、ウエハ 200 の温度に係る所望の温度で安定的に維持された状態で行われる。つまり、SiOC 膜を改質する工程とは、例えばウエハ 200 の温度が所定温度に保たれた状態でウエハ 200 に対して NH₃ ガスの供給を行っている期間のことを指す。但し、上述のウエハ 200 の温度を調整する工程にてウエハ 200 を昇温させるとき、任意のタイミングでウエハ 200 に対する NH₃ ガスの供給を開始して、SiOC 膜改質工程を開始してもよい。或いは、後述する処理室 201 内をパージする工程にて行うウエハ 200 の降温を NH₃ ガスの供給中に開始し、ウエハ 200 を降温させつつ

50

、S i O C 膜改質工程を継続してもよい。このように、ウエハ 2 0 0 の温度を調整（昇温）する工程およびウエハ 2 0 0 の温度を降温する工程のうち少なくとも一部の期間に N H₃ ガスの供給を行うことで、これらの期間を S i O C 膜を改質する工程に含めるようにしてもよい。但し、上述のように温度調整された所望の温度は、S i O C 膜中に N を取り込むのに好適な温度である。よって、例えばウエハ 2 0 0 の昇温中または降温中のこれより低い温度では、S i O C 膜中への N の取り込みが制限され、或いは、全く起こらず、改質処理がほとんど進行しない場合がある。よって、改質処理は、ウエハ 2 0 0 を上記所望の温度に維持し、一定温度で行うことがより好ましい。これにより、N の S i O C 膜中への取り込み速度や取り込み量も安定し、より良質で安定した特性を有する薄膜が得られる。

【 0 1 1 6 】

10

（残留ガス除去及びパージ）

その後、バルブ 2 4 3 d を閉じ、N H₃ ガスの供給を停止する。このとき、排気管 2 3 1 の A P C バルブ 2 4 4 は開いたままとして、真空ポンプ 2 4 6 により処理室 2 0 1 内を真空排気し、処理室 2 0 1 内に残留する未反応もしくは反応に寄与した後の N H₃ ガスや反応副生成物を処理室 2 0 1 内から排除する（残留ガス除去）。また、バルブ 2 4 3 g ~ 2 4 3 j は開いたままとして、不活性ガスとしての N₂ ガスの処理室 2 0 1 内への供給を維持する。N₂ ガスはパージガスとして作用し、これにより、処理室 2 0 1 内に残留する未反応もしくは S i O C 膜の改質に寄与した後の N H₃ ガスや反応副生成物を処理室 2 0 1 内から排除する効果を高めることができる（パージ）。

【 0 1 1 7 】

20

C および N のうち少なくともいずれかを含む改質ガスとしては、N を含む改質ガスである N 含有ガスとして、N H₃ ガスの他、ジアゼン（N₂ H₂）ガス、ヒドラジン（N₂ H₄）ガス、および N₃ H₈ ガス等の N と H との 2 元素で構成される非アミン系ガス等を用いてもよい。不活性ガスとしては、N₂ ガスの他、上記に挙げた各種の希ガスを用いてもよい。

【 0 1 1 8 】

（大気圧復帰）

処理室 2 0 1 内が不活性ガスでパージされた後もバルブ 2 4 3 g ~ 2 4 3 j を開いたままとして、ガス供給管 2 3 2 g ~ 2 3 2 j のそれぞれから不活性ガスとしての N₂ ガスを処理室 2 0 1 内に供給し続けることで、処理室 2 0 1 内の雰囲気の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）。

30

【 0 1 1 9 】

また、ウエハ 2 0 0 の温度が例えば 2 0 0 未満、好ましくは室温程度の温度となるようウエハ 2 0 0 を降温させる（降温工程）。すなわち、ヒータ 2 0 7 への通電具合を調整し、或いは、ヒータ 2 0 7 への通電を停止して、ウエハ 2 0 0 の温度を低下させる。係るウエハ 2 0 0 の降温を、上記のパージ及び大気圧復帰と並行して行うことで、N₂ ガス等のパージガスの冷却効果によって、より短時間でウエハ 2 0 0 の温度を所定温度にまで低下させることができる。但し、上述のように、ウエハ 2 0 0 の温度を低下させる降温工程を N H₃ ガス供給工程の期間中に開始してもよい。この場合も、N H₃ ガスの冷却効果によって、より短時間でウエハ 2 0 0 の温度を所定温度にまで低下させることができる。

40

【 0 1 2 0 】

（ポートアンロード及びウエハディスチャージ）

その後、ポートエレベータ 1 1 5 によりシールキャップ 2 1 9 が下降されて、マニホールド 2 0 9 の下端が開口されるとともに、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マニホールド 2 0 9 の下端から反応管 2 0 3 の外部に搬出（ポートアンロード）される。その後、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）。

【 0 1 2 1 】

（ 3 ）本実施形態に係る効果

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。

50

【 0 1 2 2 】

(a) 本実施形態の成膜シーケンスによれば、 SiOC 膜形成工程のステップ1 aで、原料ガスとしてBTCMガスをウエハ200に対して供給する。このように、 Si 、 C 、 Cl を含み $\text{Si}-\text{C}$ 結合を有する原料ガス、特に、1分子中に C 、 Cl および少なくとも2つの Si を含み $\text{Si}-\text{C}$ 結合を有する原料ガスを用いることで、高濃度に C が含有された膜、すなわち、高い C 濃度を有する SiOC 膜を形成することが可能となる。また、 SiOC 膜中の C 濃度を精度よく制御することができる。よって、例えばエッチング耐性が高く、誘電率の低い SiOC 膜を得ることができる。

【 0 1 2 3 】

低温条件下で触媒ガスを用いて SiO 膜等の薄膜を形成した場合には、例えば1%濃度のフッ酸(1% HF 水溶液)によるウェットエッチングレート(以下、 WER ともいう)の高い膜、つまり、エッチング耐性の低い膜が形成され易い。膜中に C を含有させれば、膜のエッチング耐性を高めることができるが、例えば150以下の低温下で成膜を行う際には、 SiO 膜中に C が取り込まれ難い。

【 0 1 2 4 】

そこで、本実施形態では、BTCMガスのような Si 、 C 、 Cl を含み、 $\text{Si}-\text{C}$ 結合を有する原料ガスを用いる。これにより、ウエハ200上に初期層として第1の層を形成する段階で第1の層中に C を取り込むことができ、十分な C 濃度を有する SiOC 膜を形成することができる。また、 SiOC 膜中の C 濃度を精度よく制御することができる。よって、例えばエッチング耐性が高く、誘電率の低い SiOC 膜を得ることができる。

【 0 1 2 5 】

(b) 本実施形態の成膜シーケンスによれば、 SiOC 膜改質工程で、ウエハ200に対して NH_3 ガスを供給し、 SiOC 膜を SiOCN 膜に改質する。これにより、高エッチング耐性および高アッシング耐性を有する薄膜を得ることが可能となる。

【 0 1 2 6 】

膜中に C を含む SiOC 膜は、アッシング耐性やドライエッチング耐性が低いことがある。また、そのために、 O_2 プラズマ等を用いたアッシングやドライエッチング等により SiOC 膜の HF に対するエッチング耐性が低下してしまう場合がある。これは、 O_2 プラズマ等が有する強い酸化力によって、 SiOC 膜の酸化が更に進行し、膜中に多くの $\text{C}-\text{O}$ 結合が形成されるためと考えられる。 O と結び付いた C は、 CO ガスや CO_2 ガスとなって SiOC 膜中から容易に脱離してしまう。よって、アッシング等により SiOC 膜中の C 濃度が低下し、低エッチング耐性の膜となってしまふと考えられる。

【 0 1 2 7 】

そこで、本実施形態では、 NH_3 ガスを改質ガスとして用い、 SiOC 膜中に N を導入する。このように、 SiOC 膜中に N のような新たな元素を導入することで、 Si 、 O 、 C のそれぞれの結合状態が改質前の SiOC 膜とは変化する。これにより、 O_2 プラズマ等を用いたアッシング時などに、膜中に $\text{C}-\text{O}$ 結合が形成されてしまったり、膜中から C が脱離してしまったりすることを抑制することができる。よって、例えば改質前の SiOC 膜に比べ、薄膜のアッシング耐性、つまり、酸化耐性を向上させることができる。すなわち、アッシング等による薄膜の HF に対するエッチング耐性の劣化を抑制することが可能となる。結果、高エッチング耐性および高アッシング耐性を有する薄膜を得ることができる。

【 0 1 2 8 】

(c) また、本実施形態の成膜シーケンスによれば、高エッチング耐性および高アッシング耐性を有する薄膜が得られる。これにより、係る薄膜を例えば各種半導体装置に適用した場合、信号遅延が起こり難く高速に動作する半導体装置を高集積化した状態で実現することができる。

【 0 1 2 9 】

フラッシュメモリ、DRAM(Dynamic Random Access Memory)、SRAM(Static Random Access Memory)等の

10

20

30

40

50

メモリデバイスや、ロジックデバイス等の半導体装置には、近年、高集積化が求められている。これを実現するには、パターン幅とパターン間隔との和であるピッチを小さくする等によりパターンを微細化し、個々の半導体装置のサイズを小さく形成する方法がある。そこで、例えばトランジスタの微細化に対応するため、ゲート電極の周辺構造であるサイドウォールスペーサ（SWS）等に低誘電率の薄膜を用いることが検討されている。また、配線層を多層化することによっても半導体装置の高集積化を図ることができる。この場合に、微細パターンにおけるパターン間や、多層配線層等の3次元構造における素子間や配線層間を分離する層間絶縁膜として、低誘電率の薄膜を用いることが多くなってきている。このように、SWSや層間絶縁膜を低誘電率の薄膜、すなわち、low-k膜特性を備える薄膜とすることで、静電誘導等による信号伝搬の遅延（信号遅延）を抑えることが可能となる。

10

【0130】

本実施形態では、SiOC膜を成膜した後、更に、SiOC膜の改質工程を行って、SiOC膜をSiOCN膜へと改質している。よって、高エッチング耐性および高アッシング耐性を有する薄膜が得られ、高速動作で、かつ、高集積化した半導体装置を得ることができるようになる。

【0131】

(d) 本実施形態の基板処理装置は、原料ガス、触媒ガス、酸化ガス、改質ガス等の各ガスについて複数のガス供給ラインを備えていてもよく、分子構造がそれぞれ異なる複数種類のガスの中から特定のガスを選択して供給可能に構成されていてもよい。このような装置構成とすることにより、所望の膜組成等に応じて、複数種類のガスの中から特定の原料ガスや触媒ガスや酸化ガスや改質ガスを選択して供給することが容易となる。よって、1台の基板処理装置で様々な組成比、膜質の薄膜を汎用的に、かつ、再現性よく形成できるようになる。また、ガス種の追加や入替等に際しての装置運用の自由度を確保することができる。

20

【0132】

(e) 本実施形態の基板処理装置では、薄膜の成膜に用いられるプロセスレシピ（処理手順や処理条件が記載されたプログラム）を、各ガスの種類ごと、つまり、異なるガス系ごとに予め複数用意しておくことができる。また、本実施形態の基板処理装置では、触媒ガス等の各ガスの供給量や流量等を異ならせる等、異なる処理条件ごとに複数のプロセスレシピを用意しておくことができる。これらにより、所望の膜組成、膜質、膜厚等に応じて、複数種類のガスの中から特定の原料ガスや触媒ガスや酸化ガスや改質ガスを選択し、また、それらの流量等を選択して供給することが容易となる。オペレータは、複数のプロセスレシピの中から所望の膜組成等に応じて、適正なプロセスレシピを適宜選択し、成膜処理を実行すればよい。よって、1台の基板処理装置で様々な組成比、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。

30

【0133】

(4) 本実施形態の変形例

40

次に、本実施形態の変形例について、図5(b)および図6を用いて説明する。

【0134】

(変形例)

上述のSiOC膜改質工程では、供給する改質ガスの種類を選択することにより、例えばN以外の元素をSiOC膜中へ添加する元素として選択することができる。

【0135】

すなわち、SiOC膜改質工程では、改質ガスとして、それぞれ異なる元素を含む複数種類の改質ガス、つまり、CおよびNのうち少なくともいずれかを含む複数種類の改質ガスの中から、Cを含む改質ガスである炭素含有ガス（C含有ガス）、Nを含む改質ガスであるN含有ガス、またはCおよびNを含む改質ガスのうち特定の改質ガスを選択して供給

50

することにより、 SiOC 膜中に含有させる元素を選択することができる。

【0136】

複数種類の改質ガスの中から特定の改質ガスを選択して供給するには、それぞれ異なる元素を含む複数種類の改質ガスや、分子構造がそれぞれ異なる複数種類の改質ガスをそれぞれ供給する複数の供給ラインの中から特定の供給ラインを選択することで、特定の改質ガスを供給することができる。上述のように、図4、図5(a)に示した成膜シーケンスの例では、 NH_3 ガス供給ライン、 C_3H_6 ガス供給ラインの中から NH_3 ガス供給ラインを選択することで、特定の改質ガスとして NH_3 ガスを供給している。また、図5(b)に示すように、本実施形態の変形例の成膜シーケンス例では、 NH_3 ガス供給ライン、 C_3H_6 ガス供給ラインの中から C_3H_6 ガス供給ラインを選択することで、特定の改質ガスとして C_3H_6 ガスを供給する。このように、改質ガスとして NH_3 ガスの代わりに C_3H_6 ガスを用いることで、上述の実施形態で得られる SiOCN 膜とは異なり、Cを更に含む SiOC 膜、つまり、改質前の SiOC 膜よりもいっそうC濃度の高まった SiOC 膜が得られる。ここで、Cを更に含む SiOC 膜を、Cが更にドーブ(添加)された SiOC 膜ということもでき、Cが更に含有された SiOC 膜等ということもできる。

10

【0137】

本変形例においては、上述の NH_3 ガス供給工程の代わりに、ウエハ200に対して C_3H_6 ガスを供給する工程を含む SiOC 膜改質工程を行う。ウエハ200に対する C_3H_6 ガスの供給手順について以下に説明する。

【0138】

(C_3H_6 ガス供給)

上述のステップ1a、2aと同様のステップを所定回数行ってウエハ200上に SiOC 膜を形成し、圧力調整および温度調整を行った後に、バルブ243fを開き、ガス供給管232f内に C_3H_6 ガスを流す。 C_3H_6 ガスは、MFC241fにより流量調整され、ガス供給管232cを経てガス供給孔250cから処理室201内に供給され、排気管231から排気される。このとき、ウエハ200に対して C_3H_6 ガスが供給されることとなる(C_3H_6 ガス供給)。このとき同時にバルブ243iを開き、ガス供給管232i内に N_2 ガス等の不活性ガスを流す。 N_2 ガスは、MFC241iにより流量調整され、 C_3H_6 ガスと一緒に処理室201内に供給され、排気管231から排気される。

20

【0139】

処理室201内に供給された C_3H_6 ガスは熱で活性化され、排気管231から排気される。このときウエハ200に対して、熱で活性化された C_3H_6 ガスが供給されることとなる。すなわち、処理室201内に流しているガスは熱的に活性化された C_3H_6 ガスであり、処理室201内にはBTCsMGasや H_2O ガスやピリジンガスは流していない。したがって、 C_3H_6 ガスは気相反応を起こすことはなく、活性化された状態でウエハ200に対して供給され、ステップ1a、2aと同様のステップを所定回数行うことでウエハ200上に形成された SiOC 膜の少なくとも一部と反応する。これにより、 SiOC 膜は、ノンプラズマで熱的に改質されて、Si、O、Cを含む薄膜、すなわち、Cを更に含む SiOC 膜へと変化させられる。

30

【0140】

このとき、ウエハ200の温度を比較的高い温度とすることで、 C_3H_6 ガスと SiOC 膜との反応が促進され、 C_3H_6 ガスのC成分を SiOC 膜中にまで入り込ませることができる。また、ウエハ200の温度を、 SiOC 膜を形成する工程におけるウエハ200の温度よりも高い温度とすることで、 SiOC 膜が水分を多く含む場合には、膜中から水分が脱離し易くなる。 SiOC 膜の水分の抜けた部分には微小な孔(ポア)が生じ、 SiOC 膜はポーラス状の膜となる。このような水分の抜けた孔にCが入り込むことで、C成分がよりいっそう SiOC 膜中に取り込まれ易くなり、 SiOC 膜の改質が膜の略全体に及ぶこととなる。このとき、 SiOC 膜中に取り込まれたCの少なくとも一部が、膜中の成分、例えばSi等とSi-C結合等を形成していてもよい。

40

【0141】

50

このように、成膜後のSiOC膜を、Cを更に含むSiOC膜へと改質することで、アッシング耐性の高い薄膜を得ることができる。これは、改質後のSiOC膜が、改質前のSiOC膜よりも高濃度のCを含有することで、例えばアッシングにより所定量のCが膜中から脱離したとしても、依然、膜中のC濃度を高いままに維持することができるからである。Nの代わりにCを更に含むSiOC膜とすることで、ホットリン酸に対するウェットエッチングレートも向上する。Nの代わりにCを更に含むSiOC膜とすることで、誘電率も改質前のSiOC膜より低減させることができる。

【0142】

成膜後のSiOC膜がCを更に含むSiOC膜に改質された後、バルブ243fを閉じ、C₃H₆ガスの供給を停止する。

10

【0143】

なお、このときの処理室201内の圧力、改質ガス、N₂ガス等の各ガスの供給流量、供給時間、ウエハ200の温度等の処理条件については、例えば上述の図4、図5(a)のシーケンスにおける処理条件と同様の範囲内の処理条件とすることができる。C₃H₆ガスを供給する際は、上述の実施形態と同様、不使用となっているノズル249a, 249b, 249d内やバッファ室237内へのC₃H₆ガスの侵入を防止するN₂ガス供給を行う。

【0144】

CおよびNのうち少なくともいずれかを含む改質ガスとしては、Cを含む改質ガスであるC含有ガスとして、C₃H₆ガスの他、エチレン(C₂H₄)ガス、メタン(CH₄)ガス等の炭化水素系ガスや、モノメチルシラン(CH₃SiH₃)ガス等を用いてもよい。不活性ガスとしては、N₂ガスの他、上記に挙げた各種の希ガスを用いてもよい。

20

【0145】

改質ガスとしては、CおよびNを含む改質ガスを用いることもできる。この場合には、CおよびNを更に含むSiOCN膜を形成することができる。CおよびNを含む改質ガスは、例えばC₃H₆ガス等のC含有ガスと、NH₃ガス等のN含有ガスとを含むガスであってもよい。CおよびNを含む改質ガスは、1分子中にCおよびNを含有するガス(CおよびN含有ガス)、例えばアミン系ガスを含んでもよい。アミン系ガスとしては、トリエチルアミン((C₂H₅)₃N、略称:TEA)ガス、ジエチルアミン((C₂H₅)₂NH、略称:DEA)ガス、モノエチルアミン((C₂H₅)NH₂、略称:MEA)ガス、トリメチルアミン((CH₃)₃N、略称:TMA)ガス、およびモノメチルアミン((CH₃)NH₂、略称:MMA)ガス等が挙げられる。

30

【0146】

このように、CおよびNを含む改質ガスを用い、CおよびNを更に含むSiOCN膜を形成することにより、改質前のSiOC膜よりもC濃度を高めることができ、新たに導入されたNにより膜中の各元素の結合状態等も変化して、よりいっそうアッシング耐性の高い膜が得られる。

【0147】

以上のように、ウエハ200に対して供給するガスの種類を変更することにより、膜中の組成等を異ならせる手法は、例えばSiOC膜形成工程に対しても適用できる。

40

【0148】

すなわち、上述の原料ガスと触媒ガスとを供給する工程では、供給する原料ガスの種類を、例えばBTCSMガス、BTCSEガス、TCDMDSガス、DCTMDSガス、およびMCPMDSガス等の中から適宜選択することにより、SiOC層中の、ひいては、SiOC層が積層されてなるSiOC膜中のC濃度を制御することができる。すなわち、原料ガスと触媒ガスとを供給する工程では、原料ガスとして、分子構造がそれぞれ異なる複数種類の原料ガスの中から特定の原料ガスを選択して供給することにより、SiOC層やSiOC膜中のC濃度を制御することができる。

【0149】

選択される原料ガスの種類により、SiOC膜中のC濃度の制御が可能となる1要因と

50

しては、例えば各原料ガスの分子構造中におけるCの配置の違いが考えられる。1分子中にSi-C-Si結合やSi-C-C-Si結合を有するアルキレンハロシラン系原料ガスであるBTCSMガスやBTCSEガス等は、CがSiに挟み込まれた分子構造をとる。このため、余ったSiの結合手に多くのClが結合した状態が維持されている。例えばBTCSMガスやBTCSEガスはいずれも、Siの4つの結合手のうち3つの結合手にClが結合している。分子中に多数含まれるClは、BTCSMガスやBTCSEガス等の反応性を向上させると考えられる。これにより、BTCSMガスやBTCSEガス等を使用することで、例えばSiOC膜の成膜レートが向上する。成膜レートが向上することで、BTCSMガスやBTCSEガス等を用いた成膜処理の使用可能な条件範囲（プロセスウインドウ）も拡張される。このように、広範なプロセスウインドウ内から、例えば所望のC濃度が得られる成膜条件を選択することができるので、結果的に、SiOC膜中のC濃度を高めることが容易となる。SiOC膜中のC濃度の制御性も向上させることができる。BTCSMガス中に含まれるCの数は、例えばTCDDMSガス等と比較して少ないが、この点は、SiOC膜中のC濃度の向上に不利には働かないと考えられる。本発明者等によれば、例えばBTCSMガスを用いた方が、TCDDMSガスを用いた場合よりもC濃度の向上が比較的図られ易いことを確認している。

10

【0150】

メチル基等のアルキル基がSiに結合したアルキルハロシラン系原料ガスであるTCDDMSガスやDCTMDガスやMCPMDガス等は、クロロシラン系原料ガスの一部のクロロ基がメチル基に置き換わった分子構造をとる。このようにガス分子中のClの数が減る分、これらTCDDMSガスやDCTMDガスやMCPMDガス等においては、反応が比較的ゆっくりと進行し、より緻密なSiOC膜が得られ易い。このため、例えばC濃度を適正に抑えたSiOC膜であっても、高いエッチング耐性を維持し易い。TCDDMSガスとDCTMDガスとの比較では、分子中にメチル基、つまりCを多数含むDCTMDガスの方が、膜中へのCの取り込み量に有利に働くことを確認している。

20

【0151】

これと同様に、酸化ガスと触媒ガスとを供給する工程においても、所望の膜組成等に応じて、供給する触媒ガスの種類を適宜選択することができる。例えば、それぞれ異なる分子構造を有する触媒ガスは、例えば触媒作用の強さも異なると考えられる。係る触媒作用の強さの違いが、触媒ガスの種類の選択によりSiOC膜の膜組成等の制御が可能となる1要因として考えられる。例えば触媒作用の指標となるpKa値の大きい触媒ガスを選択することで、酸化ガスの酸化力が向上してSi-C結合が切断され、C濃度が低下する傾向が強くなることがある。また、例えばpKaの小さい触媒ガスを選択することで、酸化ガスの酸化力が低下してSi-C結合が維持され、C濃度が高まる傾向が強くなることもある。SiOC膜の膜組成等の制御が可能となる他の要因としては、各種触媒ガスや生成される塩等の触媒反応に関わる各種物質の蒸気圧の違い、または、これらpKa値や蒸気圧の違い等が合わさった複合要因等が考えられる。このように、分子構造がそれぞれ異なる複数種類の触媒ガスの中から特定の触媒ガスを選択して供給することにより、例えばSiOC層やSiOC膜中のC濃度を制御することができる。

30

【0152】

酸化ガスと触媒ガスとを供給する工程において供給する触媒ガスの種類は、原料ガスと触媒ガスとを供給する工程において供給する触媒ガスの種類と同一としてもよいし、異ならせてもよい。

40

【0153】

上記原料ガスや触媒ガスの種類を選択する場合において、SiOC膜中のC濃度を制御することで、Si濃度およびO濃度をも相対的に変化させてもよい。つまり、SiOC膜の組成を全体的に変化させてもよく、また、SiOC膜の組成を全体的に制御することを目的として上記原料ガスや触媒ガスの種類を選択してもよい。

【0154】

上述の1a, 2aのセットを複数回行う場合、その途中で、原料ガスや触媒ガスの種類

50

を変更してもよい。1 a, 2 a のセットを複数回行う場合、その途中で、触媒ガスの供給量を変更してもよい。これにより、SiOC 膜中の C 濃度を膜厚方向で変化させることができる。

【0155】

(他の変形例)

上述の実施形態では、SiOC 膜形成工程と SiOC 膜改質工程とを、処理に係るウエハ 200 を同一の処理室 201 内に収容した状態で行う例について説明した。本変形例においては、SiOC 膜形成工程と SiOC 膜改質工程とを、処理に係るウエハ 200 をそれぞれ異なる処理室内に収容して行う。

【0156】

すなわち、図 6 に示すように、例えば SiOC 膜形成工程を、上述の実施形態と同様、図 1、図 2 に示す基板処理装置（以下、第 1 基板処理部ともいう）が備える処理室 201（以下、第 1 処理室ともいう）内で行う。第 1 基板処理部を構成する各部の動作はコントローラ 121（以下、第 1 制御部ともいう）により制御される。そして、上述のステップ 1 a, 2 a と同様のステップ 1 b, 2 b を含むセットを所定回数実施した後、処理室 201 内のパージおよび大気圧復帰、ポートアンロード、ウエハディスチャージを順次実行する。

【0157】

続いて、ポート 217 より取り出されたウエハ 200 上に形成された SiOC 膜を改質する工程を、処理室 201 とは異なる処理室内で行う。係る処理室としては、例えば上述の実施形態と同様の基板処理装置であって、SiOC 膜形成工程を行った装置とは別の基板処理装置（以下、第 2 基板処理部ともいう）が備える処理室（以下、第 2 処理室ともいう）を用いることができる。第 2 基板処理部を構成する各部の動作は第 2 制御部により制御される。第 2 基板処理部においては、第 1 基板処理部において上述の実施形態と同様に、ウエハチャージ、ポートロードを順次実行する。また、上述の実施形態の SiOC 膜改質工程を行うときと同様に、圧力調整、温度調整、NH₃ ガス供給、残留ガス除去を行う。その後は、上述の実施形態と同様に、パージ、大気圧復帰、ポートアンロードおよびウエハディスチャージを順次実行する。

【0158】

上記の場合において、主に、SiOC 膜を形成する第 1 基板処理部と SiOC 膜を改質する第 2 基板処理部とにより基板処理システムが構成されることとなる。

【0159】

以上のように、SiOC 膜形成工程と SiOC 膜改質工程とは、同一の処理室 201 内にて (In-Situ) で行うこともでき、それぞれ異なる処理室（第 1 処理室および第 2 処理室）内にて (Ex-Situ) で行うこともできる。In-Situ で両工程を行えば、途中、ウエハ 200 が大気曝露されることなく、ウエハ 200 を真空中に置いたまま、一貫して処理を行うことができる。よって、よりいっそう安定した成膜処理を行うことができる。Ex-Situ で両工程を行えば、それぞれの処理室内の温度を例えば各工程での処理温度又はそれに近い温度に予め設定しておくことができ、温度調整に要する時間を短縮することができる。よって、よりいっそう生産効率を高めることができる。

【0160】

SiOC 膜を改質処理する処理室は、上述の実施形態の基板処理装置とは異なる装置、例えば熱処理に用いる熱処理炉や拡散を行う拡散炉等が備える処理室であってもよい。基板処理システムは、第 1 基板処理部と第 2 基板処理部とが、上記のようにそれぞれ独立した装置（スタンドアローン型装置）群として構成されていてもよく、第 1 基板処理部と第 2 基板処理部とが、同一のプラットフォームに搭載された 1 つの装置（クラスタ型装置）として構成されていてもよい。これらのような基板処理システムにおいても、例えば図 4、図 5 (a) のシーケンスにおける処理条件と同様の範囲内の処理条件にて薄膜を形成することができる。

【0161】

< 第 2 実施形態 >

次に、本発明の第 2 実施形態について説明する。

【 0 1 6 2 】

(1) 薄膜形成工程

上述の実施形態では、ステップ 1 a , 2 a を含むセットを所定回数行って S i O C 膜を形成し、その S i O C 膜を改質ガスにより改質する例について説明した。本実施形態においては、上述のステップ 1 a , 2 a と同様に行うステップ 1 c , 2 c により形成した S i O C 層を、N を更に含む S i O C N 層に改質するサイクルを所定回数行って、S i O C N 膜を形成する。本実施形態においても、上述の実施形態と同様、図 1、図 2 に示す基板処理装置を用いる。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。

10

【 0 1 6 3 】

図 7、図 8 (a) に示すように、本実施形態では、

ウエハ 2 0 0 に対して原料ガスとしての B T C S M ガスと、触媒ガスとしてのピリジンガスと、を供給する工程と (ステップ 1 c)、

ウエハ 2 0 0 に対して酸化ガスとしての H₂ O ガスと、触媒ガスとしてのピリジンガスと、を供給する工程と (ステップ 2 c)、

ウエハ 2 0 0 に対して C および N のうち少なくともいずれかを含む改質ガスとして、N を含む改質ガスとしての N H₃ ガスを供給する工程と (ステップ 3 c)、

をこの順に行うサイクルを所定回数行うことにより、ウエハ 2 0 0 上に、S i , O , C および N を含む薄膜としての S i O C N 膜を形成する例について説明する。

20

【 0 1 6 4 】

このとき、ウエハ 2 0 0 に対して N H₃ ガスを供給する工程では、プラズマ状態に励起された N H₃ ガスをウエハ 2 0 0 に対して供給する。

【 0 1 6 5 】

なお、本シーケンスが上述の実施形態の成膜シーケンスと異なるのは、N H₃ ガスをプラズマ状態に励起して供給するステップ 3 c、及びこれを含む各ステップの実施順のみであり、その他の個々のステップ 1 c , 2 c は上述の実施形態と同様である。以下、本実施形態のステップ 3 c、及びこれを含む各ステップの実施順について説明する。

【 0 1 6 6 】

[ステップ 3 c]

(N H₃ ガス供給)

ステップ 2 c が終了し処理室 2 0 1 内の残留ガスを除去した後、バルブ 2 4 3 d を開き、ガス供給管 2 3 2 d 内に N H₃ ガスを流す。N H₃ ガスは、M F C 2 4 1 d により流量調整され、ガス供給孔 2 5 0 d からバッファ室 2 3 7 内に供給される。このとき、棒状電極 2 6 9 , 2 7 0 間に高周波電源 2 7 3 から整合器 2 7 2 を介して高周波 (R F) 電力を印加することで、バッファ室 2 3 7 内に供給された N H₃ ガスはプラズマ励起され、活性種としてガス供給孔 2 5 0 e から処理室 2 0 1 内に供給され、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、プラズマ状態に活性化 (励起) された N H₃ ガスが供給されることとなる (N H₃ ガス供給)。このとき同時にバルブ 2 4 3 j を開き、ガス供給管 2 3 2 j 内に N₂ ガスを流す。N₂ ガスは、M F C 2 4 1 j により流量調整され、N H₃ ガスと一緒に処理室 2 0 1 内に供給され、排気管 2 3 1 から排気される。各ガスを供給する際は、上述の実施形態と同様、そのとき不使用となっているノズル 2 4 9 a ~ 2 4 9 c 等への N H₃ ガスの侵入を防止する N₂ ガス供給を適宜行う。

40

【 0 1 6 7 】

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、例えば大気圧未満の圧力、好ましくは 1 ~ 1 3 3 3 0 P a (0 . 0 0 7 5 ~ 1 0 0 T o r r)、より好ましくは 1 3 3 ~ 2 6 6 6 P a (1 ~ 2 0 T o r r) の範囲内の圧力とする。M F C 2 4 1 d で制御する N H₃ 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

50

N_2 ガスの供給流量は、それぞれ例えば $100 \sim 10000 \text{ sccm}$ の範囲内の流量とする。 NH_3 ガスをウエハ 200 に対して供給する時間は、例えば $1 \sim 100$ 秒、好ましくは $5 \sim 60$ 秒の範囲内の時間とする。

【0168】

ヒータ 207 の温度は、ウエハ 200 の温度が、ステップ 1c, 2c でのウエハ 200 の温度と同様な温度帯、すなわち、例えば室温以上 150 以下、好ましくは室温以上 100 以下、より好ましくは 50 以上 100 以下の範囲内の温度となるように設定する。高周波電源 273 から棒状電極 269, 270 間に印加する高周波電力は、例えば $50 \sim 1000 \text{ W}$ の範囲内の電力となるように設定する。

【0169】

このとき、処理室 201 内に流しているガスはプラズマ状態に励起された NH_3 ガスであり、例えば N ラジカル (N^*) 等の活性種を含んでいる。また、処理室 201 内には BTCM ガスや H_2O ガスやピリジンガスは流していない。したがって、 NH_3 ガスは気相反応を起こすことはなく、活性化された状態でウエハ 200 に対して供給される。主にこの活性種により、ステップ 1c, 2c でウエハ 200 上に形成された第 2 の層としての SiOC 層に対して改質処理が行われる。この活性種の持つエネルギーは、例えば上述の実施形態のように、熱的に活性化された NH_3 ガスが持つエネルギーよりも高い。このため、活性種のエネルギーを SiOC 層に与えることで、 SiOC 層中に含まれる Si-O 結合、 Si-C 結合等の少なくとも一部が切り離される。活性種である N^* は、O や C との結合を切り離された Si の余った結合手と結びつく。このように、 SiOC 層中に取り込まれた N のうち少なくとも一部は、 Si-N 結合を形成すると考えられる。また、N の一部が O や C の余った結合手と結びついて、 N-O 結合や N-C 結合を形成してもよい。このようにして、第 2 の層としての SiOC 層は、N を含む第 3 の層、すなわち、 SiOCN 層へと変化させられる（改質される）。

【0170】

（残留ガス除去）

第 3 の層としての SiOCN 層がウエハ 200 上に形成された後、高周波電源 273 から棒状電極 269, 270 間への高周波電力の印加を停止する。また、パルス 243d を閉じ、 NH_3 ガスの供給を停止する。このとき、上述の実施形態と同様の手順にて、処理室 201 内から残留ガスの除去を行う。

【0171】

C および N のうち少なくともいずれかを含む改質ガスとしては、N を含む改質ガスとして NH_3 ガスの他、上記に挙げた N 含有ガスを用いてもよい。不活性ガスとしては、 N_2 ガスの他、上記に挙げた各種の希ガスを用いてもよい。

【0172】

（所定回数実施）

ステップ 1c, 2c, 3c を 1 サイクルとして、このサイクルを 1 回以上、つまり、所定回数（n 回）行うことにより、ウエハ 200 上に、所定組成及び所定膜厚の SiOCN 膜を成膜することができる。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する SiOCN 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。

【0173】

その後、上述の実施形態と同様の手順にて、バージ、大気圧復帰、ポートアンロード及びウエハディスチャージを行って、本実施形態の成膜処理を終了する。

【0174】

（2）本実施形態に係る効果

本実施形態によれば、上述の第 1 実施形態と同様の効果を奏する他、以下に示す 1 つまたは複数の効果を奏する。

【0175】

（a）本実施形態の成膜シーケンスによれば、ステップ 3c で、プラズマ状態に励起され

10

20

30

40

50

た NH_3 ガスをウエハ200に対して供給する。これにより、 NH_3 ガスが、熱的に活性化された状態よりもいっそう活性化された状態となり、 NH_3 ガスの SiOC 層に対する改質作用を著しく高めることができる。活性種である N^* は、単に SiOC 層中に取り込まれるのみならず、その多くが Si 等と結合し、より強固で安定した状態で、 SiOC 層中に含まれることとなる。すなわち、係る改質処理によって得られる SiOCN 層を、 Si-N 結合等を多く含むより強固で安定した層とすることができる。よって、最終的に得られる SiOCN 膜をよりいっそう良質な薄膜とすることができる。

【0176】

(b) また、本実施形態の成膜シーケンスによれば、ステップ3cで、プラズマ状態に励起された NH_3 ガスにより、 SiOC 層に対する改質作用を著しく高めることができる。これにより、例えば150 以下の低温条件下であっても、 SiOC 層の改質処理を充分に行うことができる。よって、ウエハ200の受ける熱履歴をいっそう改善することができる。

10

【0177】

例えば、トランジスタのゲート周辺には、低融点金属材料を用いることが増えてきた。このため、 Si や層間絶縁膜等に用いられ、low-k膜特性を備える薄膜等の形成時には、例えば150 以下、ときに100 以下の低温下での成膜が求められている。

【0178】

本実施形態では、 SiOC 膜の成膜工程および SiOC 膜の改質工程をともに、例えば150 以下の低温下で行って、 SiOCN 膜を形成している。よって、高エッチング耐性および高アッシング耐性を有する薄膜が得られ、高速動作で、かつ、高集積化した半導体装置を得ることができる。

20

【0179】

(c) また、本実施形態の成膜シーケンスによれば、ステップ3cにおけるウエハ200の温度を、ステップ1c, 2cでのウエハ200の温度と等しい温度とする。これにより、例えばステップ1c, 2c, 3cをこの順に行うサイクルを所定回数行うときに、途中で温度調整を行うことなく各ステップを実施することができる。よって、ウエハ200の昇温や降温に要する時間を省いて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が可能となる。

【0180】

30

(3) 本実施形態の変形例

次に、本実施形態の変形例について説明する。

【0181】

図8(b)に示すように、変形例では、 SiOC 層の改質処理において、 N を含む改質ガスの代わりに、 C および N を含む改質ガスを用いてもよい。 C および N を含む改質ガスとしては、 C 含有ガスと N 含有ガスとを含むガスを用いてもよく、例えば C_3H_6 ガス及び NH_3 ガスを共にプラズマ状態に励起してウエハ200に対して供給してもよい。この場合、 C_3H_6 ガスは、処理室201内に供給された NH_3 ガスのプラズマにより、処理室201内において間接励起するのが好ましい。或いは、 C および N を含む改質ガスとして、例えばアミン系ガスをプラズマ状態に励起してウエハ200に対して供給してもよい。この場合、アミン系ガスは、例えばバッファ室237外の処理室201内に設けたノズルから供給し、バッファ室237内にてプラズマ状態に励起され処理室201内に供給された N_2 ガス等のアシストガスにより、処理室201内において間接励起するのが好ましい。これにより、 C および N を更に含む SiOCN 膜が得られる。

40

【0182】

他の変形例では、 SiOC 層の改質処理において、 N を含む改質ガスの代わりに、 C を含む改質ガスを用いてもよい。 C を含む改質ガスとしては、例えば C_3H_6 ガスを、好ましくはアシストガスによる間接励起によってプラズマ状態に励起して、ウエハ200に対して供給してもよい。これにより、 C を更に含む SiOC 膜が得られる。

【0183】

50

さらに他の変形例では、SiOC層の改質処理において、Cを含む改質ガスとして、 C_3H_6 ガスをプラズマ状態に励起してウエハ200に対して供給するのではなく、 C_3H_6 ガスを触媒ガスとしてのピリジンガスと共にウエハ200に対して供給してもよい。 C_3H_6 ガスをピリジンガスと共に供給することによっても、例えば150以下の低温条件下にて、 C_3H_6 ガスを活性化し、 C_3H_6 ガスのSiOC層に対する改質を行うことができる。また、SiOC層の改質処理におけるウエハ200の温度を、SiOC層の形成時のウエハ200の温度と同等とすることができ、1サイクルあたりの処理時間を短縮することができる。

【0184】

これらの変形例における処理室201内の圧力、改質ガス、 N_2 ガス等の各ガスの供給流量、供給時間、ウエハ200の温度等の処理条件については、例えば図7、図8(a)のシーケンスにおける処理条件と同様の範囲内の処理条件とすることができる。触媒ガスを用いる場合の触媒ガスの供給流量等については、例えば1~2000sccm、好ましくは10~1000sccmの範囲内の流量とすることができる。各ガスを供給する際は、上述の実施形態と同様、不使用となっているノズル249a~249dやバッファ室237等への各ガスの侵入を防止する N_2 ガス供給を行う。

【0185】

なお、上述の第2実施形態及びその変形例では、ウエハ200に対して各ガスを供給する工程を順次行うサイクルを所定回数行うこととした。しかし、上述の第1実施形態と同様、ステップ1a, 2aと同様に行うステップを含むセットを所定回数行うことにより、まずは、ウエハ200上にSiOC膜を形成することとしてもよい。そのうえで、改質ガスをプラズマ状態に励起して、或いは、改質ガスとしての C_3H_6 ガスをピリジンガスと共に、ウエハ200に対して供給してもよい。これにより、係るSiOC膜を改質してCやN等を更に含むSiOC膜やSiOCN膜としてもよい。この場合も、例えば図7、図8(a)のシーケンスにおける処理条件と同様の範囲内の処理条件とすることができる。

【0186】

但し、 C_3H_6 ガスをピリジンガスと共にウエハ200に対して供給することでSiOC膜を改質する場合には、ウエハ200の温度を、SiOC膜を形成するときのウエハ200の温度よりも高い温度とすることが好ましい。具体的には、ウエハ200の温度を例えば上述の第1実施形態のSiOC膜改質工程におけるウエハ200の温度と同様な温度に設定することが好ましい。SiOC膜を改質するときのウエハ200の温度が、例えば図4、図5(a)に示すシーケンスのSiOC膜形成工程におけるウエハ200の温度と同程度であると、少なくともSiOC膜の表層部分を改質させる効果は得られるものの、 C_3H_6 ガスによる改質作用が膜全体に及ばない可能性がある。SiOC膜を改質するときのウエハ200の温度を、SiOC膜を形成するときのウエハ200の温度より高い温度とすることで、 C_3H_6 ガスによる改質作用をSiOC膜の略全体に行きわたらせることができ、より均質な薄膜を得ることができる。また、SiOC膜中から水分が脱離し易くなり、水分の抜けた孔にCが取り込まれ易くなる。

【0187】

改質ガスをプラズマ状態に励起してウエハ200に対して供給することでSiOC膜を改質する場合には、ウエハ200の温度を例えばステップ1a, 2aと同様に行うステップにおけるウエハ200の温度と等しい温度とすることができる。プラズマ状態に励起された改質ガスは、より活性な状態となっているため、このような低温条件下であっても、改質ガスの改質作用をSiOC膜の略全体に行きわたらせることができる。但し、プラズマを用いる場合であっても、ウエハ200の温度をステップ1a, 2aと同様に行うステップにおけるウエハ200の温度より高めてもよく、ウエハ200の温度を例えば500

以下の温度とすることができる。ウエハ200の温度が500までであれば、温度を高めるほどSiOC膜中から水分が脱離し易くなり、水分の抜けた孔にC, N等が取り込まれ易くなる。ウエハ200の温度が500を超えると、水分の脱離およびC, N等の取り込みの効果はそれ以上には高まらないことがある。よって、ウエハ200の温度を5

10

20

30

40

50

00 以下とすることで、ウエハ200の熱履歴を不必要に悪化させることなく、SiOC膜中からの水分の脱離、及びSiOC膜中へのC、N等の取り込みの効果を高めることができる。特に、ウエハ200の温度を300 以上500 以下、好ましくは300 以上400 以下とすることで、これらの効果をより高めることができる。

< 第3実施形態 >

次に、本発明の第3実施形態について説明する。

【0188】

(1) 薄膜形成工程

上述の実施形態では、BTCSMガス等のSi源およびC源となる原料ガスを用いてSiOC膜を形成し、そのSiOC膜を改質ガスにより改質する例について説明した。本実施形態においては、Si源となるがC源とはならない原料ガスを用いてSiO膜を形成し、そのSiO膜を改質ガスにより改質する。本実施形態においても、上述の実施形態と同様、図1、図2に示す基板処理装置を用いる。以下の説明において、基板処理装置を構成する各部の動作はコントローラ121により制御される。

【0189】

図9、図10(a)に示すように、本実施形態では、

ウエハ200に対してSi源となるがC源とはならない原料ガスとして、Siおよびハロゲン元素を含む原料ガスとしてのHCDガスと、触媒ガスとしてのピリジンガスと、を供給する工程と(ステップ1d)、

ウエハ200に対して酸化ガスとしてのH₂Oガスと、触媒ガスとしてのピリジンガスと、を供給する工程と(ステップ2d)、

を含むセットを所定回数(n回)行うことにより、ウエハ200上に、SiおよびOを含む第1の薄膜としてSiO膜を形成する工程と、

ウエハ200に対してCおよびNのうち少なくともCを含む改質ガスとして、CおよびNを含む改質ガスとしてのC₃H₆ガスおよびNH₃ガスを供給する工程を行うことにより、SiO膜を、CおよびNを更に含む第2の薄膜としてのSiOCN膜に改質する例について説明する。

【0190】

(SiO膜形成工程)

上述の実施形態等と同様、ウエハチャージ、ポートロード、圧力調整および温度調整を行った後、次の2つのステップ、すなわち、ステップ1d、2dを順次実行する。

【0191】

[ステップ1d]

(HCDガス+ピリジンガス供給)

バルブ243eを開き、ガス供給管232e内にHCDガスを流す。HCDガスは、MFC241eにより流量調整され、ガス供給孔250aから処理室201内に供給され、排気管231から排気される。このとき、ウエハ200に対してHCDガスが供給されることとなる(HCDガス供給)。このとき同時にバルブ243gを開き、ガス供給管232g内にN₂ガス等の不活性ガスを流す。N₂ガスは、MFC241gにより流量調整され、BTCSMガスと一緒に処理室201内に供給され、排気管231から排気される。

【0192】

また、上述のピリジンガスの供給と同様にして、ウエハ200に対してピリジンガスを供給する。各ガスを供給する際は、上述の実施形態と同様、不使用となっているノズル249b、249d内やパuffa室237内への各ガスの侵入を防止するN₂ガス供給を行う。

【0193】

このように、ウエハ200に対してHCDガスを供給することにより、ウエハ200(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C1を含むSi含有層が形成される。C1を含むSi含有層は、C1を含むSi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、その両方を含んでいてもよい。

【 0 1 9 4 】

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 1 9 5 】

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 (S i ₂ C l ₆) 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 分子の化学吸着層や、H C D S 分子の物理吸着層を含む。

【 0 1 9 6 】

触媒ガスとしてのピリジンガスは、ウエハ 2 0 0 の表面に存在する O - H 結合の結合力を弱め、H C D S ガスの分解を促し、H C D S 分子の化学吸着による第 1 の層の形成を促進させる。すなわち、例えばウエハ 2 0 0 の表面に存在する O - H 結合に、触媒ガスとしてのピリジンガスが作用して O - H 間の結合力を弱める。結合力の弱まった H と H C D S ガスの C l とが反応することで塩化水素 (H C l) ガスが生成されて脱離し、C l を失った H C D S 分子 (ハロゲン化物) がウエハ 2 0 0 の表面に化学吸着する。すなわち、ウエハ 2 0 0 の表面に、H C D S ガスの化学吸着層が形成される。このように、触媒ガスとしてのピリジンガスは、H C D S ガスに対しても、上述の B T C S M ガス等の S i 源および C 源となる原料ガスの場合と同様の触媒作用を示す。

【 0 1 9 7 】

なお、このときの処理室 2 0 1 内の圧力、原料ガス、触媒ガス、N₂ ガス等の各ガスの供給流量、供給時間、ウエハ 2 0 0 の温度等の処理条件については、例えば上述の図 4、図 5 (a) のシーケンスにおける処理条件と同様の範囲内の処理条件とすることができる。

【 0 1 9 8 】

(残留ガス除去)

第 1 の層としての C l を含む S i 含有層がウエハ 2 0 0 上に形成された後、バルブ 2 4 3 e を閉じ、H C D S ガスの供給を停止する。また、上述の実施形態と同様の手順にて、ピリジンガスの供給を停止し、処理室 2 0 1 内から残留ガスの除去を行う。

【 0 1 9 9 】

S i 源となるが C 源とはならない原料ガスとしては、S i およびハロゲン元素を含む原料ガスとして、H C D S ガスの他、シリコンテトラクロライド (S i C l ₄、略称 : S T C) ガス、トリクロロシラン (S i H C l ₃、略称 : T C S) ガス、ジクロロシラン (S i H ₂ C l ₂、略称 : D C S) ガス、およびモノクロロシラン (S i H ₃ C l、略称 : M C S) ガス等の、ガス分子中に C を含まないクロロシラン系原料ガス等を用いてもよい。触媒ガスとしては、ピリジンガスの他、上記に挙げた各種のアミン系触媒ガスを用いてもよい。不活性ガスとしては、N₂ ガスの他、上記に挙げた各種の希ガスを用いてもよい。

【 0 2 0 0 】

[ステップ 2 d]

(H₂O ガス + ピリジンガス供給)

ステップ 1 d が終了し処理室 2 0 1 内の残留ガスを除去した後、上述の実施形態と同様の手順にて、ウエハ 2 0 0 に対して H₂O ガス及びピリジンガスを供給する。また、H₂O ガスやピリジンガスを供給する際は、上述の実施形態と同様、不使用となっているノズル 2 4 9 a , 2 4 9 d 内やバッファ室 2 3 7 内への各ガスの侵入を防止する N₂ ガス供給を行う。

【 0 2 0 1 】

ウエハ 200 に対して、熱で活性化された H_2O ガスが供給されることで、ステップ 1 d でウエハ 200 上に形成された第 1 の層 (C1 を含む Si 含有層) の少なくとも一部と反応し、第 1 の層は、ノンプラズマで熱的に酸化されて、Si および O を含む第 2 の層、すなわち、SiO 層へと変化させられる。

【0202】

触媒ガスとしてのピリジンガスは、 H_2O ガスが有する O - H 結合に作用し、O - H 間の結合力を弱める。結合力の弱まった H と、ウエハ 200 上に形成された第 1 の層が有する C1 とが反応することで、HCl ガスが生成されて脱離し、H を失った H_2O ガスの O が、C1 が脱離した第 1 の層の Si と結合する。このように、触媒ガスとしてのピリジンガスは、C1 を含む Si 含有層を改質する場合においても、上述の C および C1 を含む Si 含有層を改質する場合と同様の触媒作用を示す。

10

【0203】

なお、このときの処理室 201 内の圧力、酸化ガス、触媒ガス、 N_2 ガス等の各ガスの供給流量、供給時間、ウエハ 200 の温度等の処理条件については、例えば上述の図 4、図 5 (a) のシーケンスにおける処理条件と同様の範囲内の処理条件とすることができる。

【0204】

例えば 150 以下の低温条件下では、水分 (H_2O) を比較的多く含んだ SiO 層や、このような SiO 層が積層されてなる SiO 膜が形成され易い。SiO 層や SiO 膜に含まれる水分は、例えば、酸化ガスとして用いた H_2O ガス等に由来する。

20

【0205】

(残留ガス除去)

第 2 の層がウエハ 200 上に形成された後、上述の実施形態と同様の手順にて、HCD S ガスおよびピリジンガスの供給を停止し、処理室 201 内から残留ガスの除去を行う。

【0206】

酸化ガスとしては、 H_2O ガスの他、上記に挙げた各種のガスを用いてもよい。触媒ガスとしては、ピリジンガスの他、上記に挙げた各種のアミン系触媒ガスを用いてもよい。不活性ガスとしては、 N_2 ガスの他、上記に挙げた各種の希ガスを用いてもよい。

【0207】

(所定回数実施)

上述したステップ 1 d , 2 d を 1 セットとして、このセットを 1 回以上、つまり、所定回数 (n 回) 行うことにより、ウエハ 200 上に、第 1 の薄膜として、所定組成及び所定膜厚の SiO 膜を成膜することができる。上述のセットは、複数回繰り返すのが好ましい。すなわち、1 セットあたりに形成する SiO 層の厚さを所望の膜厚よりも小さくして、上述のセットを所望の膜厚になるまで複数回繰り返すのが好ましい。

30

【0208】

このとき、各ステップにおける処理室 201 内の圧力やガス供給時間等の処理条件を制御することで、SiO 層における各元素成分、すなわち、Si 成分および O 成分の割合、すなわち、Si 濃度および O 濃度を調整することができ、SiO 膜の組成比を制御することができる。

40

【0209】

(SiO 膜改質工程)

以上のように、ガス分子中に C を含まない HCD S ガスを原料ガスとして用いることで、少なくとも原料ガス由来の C が膜中に含まれることはなく、上記のような SiO 膜が形成される。SiO 膜改質工程においては、例えば C および N を含む改質ガスとして、C 含有ガスである C_3H_6 ガス、および N 含有ガスである NH_3 ガスを用いて SiO 膜の改質を行う。

【0210】

(C_3H_6 ガス + NH_3 ガス供給)

上述の第 1 実施形態と同様の手順にて圧力調整及び温度調整を行った後、上述の C_3H

50

6 ガスの供給、および NH_3 ガスの供給と同様の手順にてウエハ200に対して C_3H_6 ガス及び NH_3 ガスを供給する。

【0211】

ウエハ200に対して熱で活性化された C_3H_6 ガス及び NH_3 ガスを供給することで、ステップ1d, 2dを所定回数行うことによりウエハ200上に形成された第1の薄膜(SiO 膜)の少なくとも一部と、 C_3H_6 ガス及び NH_3 ガスとが反応する。これにより、 SiO 膜は、ノンプラズマで熱的に改質されて、 Si , O , C および N を含む第2の薄膜、すなわち、 SiOCN 膜へと変化させられる。

【0212】

このとき、ウエハ200の温度を比較的高い温度とすることで、 C_3H_6 ガス及び NH_3 ガスと SiO 膜との反応が促進され、 C 成分および N 成分を SiO 膜中にまで入り込ませることができる。また、ウエハ200の温度を、上述の SiO 膜を形成する工程におけるウエハ200の温度よりも高い温度とすることで、上述のように、 SiO 膜が水分を多く含む場合には、膜中から水分が脱離し易くなる。 SiO 膜の水分の抜けた部分には微小な孔(ポア)、すなわち、微小な空間が生じ、 SiO 膜はポーラス状の膜となる。このような水分の抜けた孔に C や N が入り込むことで、 C 成分および N 成分がよりいっそう SiO 膜中に取り込まれ易くなり、 SiO 膜の改質が膜の略全体に及ぶこととなる。このとき、 SiO 膜中に取り込まれた C や N の少なくとも一部が、膜中の成分、例えば Si 等と $\text{Si}-\text{C}$ 結合や $\text{Si}-\text{N}$ 結合等を形成していてもよい。

【0213】

なお、このときの処理室201内の圧力、改質ガス、 N_2 ガス等の各ガスの供給流量、供給時間、ウエハ200の温度等の処理条件については、例えば上述の図4、図5のシーケンスにおける処理条件と同様の範囲内の処理条件とすることができる。また、 C_3H_6 ガス及び NH_3 ガスを供給する際は、上述の実施形態と同様、不使用となっているノズル249a, 249b内への各ガスの侵入を防止する N_2 ガス供給を行う。

【0214】

(残留ガス除去及びパージ)

第2の薄膜としての SiOCN 膜がウエハ200上に形成された後、上述の図4、図5のシーケンスと同様の手順で、 C_3H_6 ガス及び NH_3 ガスの供給を停止する。このとき、上述の実施形態と同様の手順にて、処理室201内から残留ガスの除去、および処理室201内のパージを行う。

【0215】

その後、上述の図4、図5(a)のシーケンスと同様の手順にて、大気圧復帰、ポートアンロード及びウエハディスチャージを行って、本実施形態の成膜処理を終了する。

【0216】

C および N を含む改質ガスとしては、 C_3H_6 ガス及び NH_3 ガスの他、上記に挙げた各種の C 含有ガスおよび N 含有ガスを用いてもよい。 C および N を含む改質ガスとして、上記に挙げた各種のアミン系ガスを用いてもよい。

【0217】

上記においては、 C および N を含む改質ガスを用いて SiOCN 膜を形成することとしたが、例えば図10(b)に示す変形例のように、 C および N を含む改質ガスの代わりに、 C_3H_6 ガス等の C を含む改質ガスを熱的に活性化して用いてもよい。これにより、 SiO 膜を改質して、 Si , O および C を含む薄膜として SiOC 膜を形成することができる。または、 C および N を含む改質ガスの代わりに、 NH_3 ガス等の N を含む改質ガスを熱的に活性化して用いてもよい。このように、 N を含む改質ガスにより SiO 膜を改質して、 Si , O および N を含む薄膜として SiON 膜を形成することもできる。 SiON 膜を、 N を含む SiO 膜、 N がドーブ(添加)された SiO 膜等ということもできる。これらの場合においても、例えば図9、図10(a)のシーケンスにおける処理条件と同様の範囲内の処理条件とすることができる。

【0218】

(2) 本実施形態に係る効果

本実施形態によれば、上述の実施形態と同様の効果を奏する他、以下に示す1つまたは複数の効果を奏する。

【0219】

(a) 本実施形態の成膜シーケンスによれば、ステップ1d, 2dでSiO膜を形成した後、CおよびNを含む改質ガスによりSiO膜を改質してSiOCN膜を形成する。これにより、ガス分子中にCを含まないクロロシラン系原料ガス等を用いても、SiOCN膜を得ることができる。つまり、よりシンプルで安価なガス系により、高エッチング耐性および高アッシング耐性を有する薄膜を得ることが可能となる。

【0220】

(b) 本実施形態の成膜シーケンスによれば、ステップ1d, 2dでSiO膜を形成した後、Cを含む改質ガスによりSiO膜を改質してSiOC膜を形成する。このとき、例えばSiO膜改質工程の時間を長くしていくことで、上述のSi源およびC源となる原料ガスを用いて形成されるSiOC膜よりもC濃度の高いSiOC膜を得ることも可能である。このように、膜中のC濃度を高めておくことで、例えばアッシング後であっても膜中のC濃度を高いままに維持することができ、アッシング耐性の高い薄膜とすることができる。よって、よりシンプルで安価なガス系により、高エッチング耐性および高アッシング耐性を有する薄膜を得ることが可能となる。

【0221】

(3) 本実施形態の変形例

次に、本実施形態の変形例について説明する。

【0222】

図10(b)に示す変形例のほか、図11および図12(a)に示すように、本実施形態の他の変形例では、 C_3H_6 ガス及び NH_3 ガスをプラズマ状態に励起してSiO層の改質を行う。

【0223】

すなわち、

ウエハ200に対して原料ガスとしてのHCDガスと、触媒ガスとしてのピリジンガスと、を供給する工程と(ステップ1e)、

ウエハ200に対して酸化ガスとしての H_2O ガスと、触媒ガスとしてのピリジンガスと、を供給する工程と(ステップ2e)、

ウエハ200に対してCおよびNを含む改質ガスとして C_3H_6 ガス及び NH_3 ガスをプラズマ状態に励起して供給する工程と(ステップ3e)、

をこの順に行うサイクルを所定回数行うことにより、ウエハ200上に、Si, O, CおよびNを含む薄膜としてのSiOCN膜を形成してもよい。

【0224】

NH_3 ガスは、それ自体がプラズマ励起され易く、プラズマ状態となって活性化された状態となる。 C_3H_6 ガスは、単独ではプラズマ励起され難いガスであるが、処理室201内に供給された NH_3 ガスのプラズマで、処理室201内において間接的に励起されることで、プラズマ状態となって活性化された状態となる。このように、活性化された C_3H_6 ガス及び NH_3 ガスにより、ステップ1e, 2eによりウエハ200上に形成されたSiO層を改質してSiOCN層を形成することができる。

【0225】

CおよびNを含む改質ガスとしては、 C_3H_6 ガス及び NH_3 ガスの他、上記に挙げた各種のC含有ガスおよびN含有ガスを用いてもよい。CおよびNを含む改質ガスとして、上記に挙げた各種のアミン系ガスを用いてもよい。選択したアミン系ガスが単独でプラズマ励起され難いガスであるときは、アシストガスを用いた方法により、アミン系ガスをプラズマ状態に励起してもよい。

【0226】

また、図12(b)に示すように、本実施形態の更に他の変形例では、 C_3H_6 ガス及

10

20

30

40

50

び NH_3 ガスの代わりに、 C_3H_6 ガスをプラズマ状態に励起して SiO 層を SiOC 層に改質してもよい。このとき、以下に述べるように、アシストガスを用いることができる。また、本実施形態の更に他の変形例として、 C_3H_6 ガス及び NH_3 ガスの代わりに、 NH_3 ガスをプラズマ状態に励起して SiO 層を SiON 層に改質してもよい。このように、 N を含む改質ガスを用いることにより、 Si 、 O および N を含む薄膜として SiON 膜を形成することもできる。

【0227】

上記のように、 C_3H_6 ガスは、単独ではプラズマ励起され難いガスである。一方で、例えば N_2 ガスは電離エネルギーが比較的 low、それ自体がプラズマ励起され易いガスである。この N_2 ガスを、プラズマの着火をアシストするアシストガスとして用いる。つまり、 C_3H_6 ガスの供給を開始すると同時に、バルブ243jを開き、ガス供給管232j内に N_2 ガスを流す。 N_2 ガスは、MFC241jにより流量調整され、ガス供給孔250dからパuffa室237内に供給され、高周波(RF)電力が棒状電極269, 270に印加されることで N_2 ガスがプラズマ状態となる。処理室201内に供給された N_2 ガスのプラズマで、処理室201内に供給された C_3H_6 ガスが間接励起されることで、 C_3H_6 ガスもプラズマ状態となって活性化された状態となる。このとき、例えば N_2 ガスの供給を C_3H_6 ガスの供給より先に開始してもよい。つまり、まず、プラズマ状態となった N_2 ガスを単独で処理室201内に供給し、そこへ、 C_3H_6 ガスを供給してもよい。これにより、プラズマ状態となった N_2 ガス雰囲気中に C_3H_6 ガスが供給されることとなり、 C_3H_6 ガスがよりいっそうプラズマで励起され易くなる。なお、 N_2 ガスは、プラズマ中での C_3H_6 ガスの解離をアシストするアシストガスとして作用してもよい。

【0228】

このように活性化された C_3H_6 ガスにより、 SiO 層を改質して SiOC 層を形成することができる。プラズマ状態に活性化された C_3H_6 ガスにより SiO 層を改質することで、例えば、上述の熱的に活性化された C_3H_6 ガスにより得られる SiOC 膜よりも、いっそう濃度の高い SiOC 層や SiOC 膜を得ることができる。

【0229】

プラズマの着火をアシストするアシストガスとしては、 N_2 ガスの他、 Ar ガス、 He ガス、 Ne ガス、 Xe ガス等の希ガスを用いてもよい。

【0230】

また、本実施形態の更に他の変形例として、 C_3H_6 ガスを触媒ガスとしてのピリジンガスと共にウエハ200に対して供給し、 SiO 層を改質してもよい。ピリジンガスによって活性化された C_3H_6 ガスにより、 SiO 層を改質して SiOC 層を形成することができる。

【0231】

これらの変形例における処理室201内の圧力、改質ガス、 N_2 ガス等の各ガスの供給流量、供給時間、ウエハ200の温度等の処理条件については、例えば図7、図8のシーケンスにおける処理条件と同様の範囲内の処理条件とすることができる。アシストガスとしての N_2 ガスの供給流量は、例えば100~1000sccmの範囲内の流量とすることができる。各ガスを供給する際は、上述の実施形態と同様、不使用となっているノズル249a~249dやパuffa室237等への各ガスの侵入を防止する N_2 ガス供給を行う。

【0232】

これらの変形例では、ウエハ200に対して各ガスを供給する工程を順次行うサイクルを所定回数行うこととした。しかし、上述の図9、図10(a)に示すシーケンスと同様、ステップ1d, 2dと同様に行うステップを含むセットを所定回数行うことにより、まずは、ウエハ200上に SiO 膜を形成することとしてもよい。そのうえで、改質ガスをプラズマ状態に励起して、或いは、改質ガスとしての C_3H_6 ガスをピリジンガスと共に、ウエハ200に対して供給してもよい。これにより、係る SiO 膜を改質して、 C 、 N

等を更に含むSiOC膜やSiOCN膜としてもよい。プラズマ状態に励起した改質ガスによりSiO膜を改質するときは、温度条件を上述のステップ1d, 2dにおける温度条件と等しくすることができるほか、ウエハ200の温度を例えば500以下の温度とすることができる。触媒ガスで活性化したC₃H₆ガスによりSiO膜を改質するときは、温度条件を上述の図9, 図10に示すシーケンスの改質工程における温度条件と等しくすることができる。

【0233】

<他の実施形態>

以上、本発明の実施の形態を具体的に説明したが、本発明は上述の実施形態や変形例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。

【0234】

例えば、上述の第1実施形態では、ステップ1a, 2aを所定回数行い、SiOC膜改質工程を行うサイクルを1回のみ行う例について説明したが、係るサイクルを複数回繰り返してもよい。また、上述の第2実施形態では、ステップ1c, 2c, 3cをこの順に1回ずつ行うサイクルを所定回数行う例について説明したが、例えばステップ1c, 2cを複数回繰り返し、ステップ3cを行うサイクルを所定回数行ってもよい。この点は、上述の第3実施形態においてステップ1d, 2dを所定回数行い、SiOC膜改質工程を行うサイクルを1回のみ行う例や、その変形例においてステップ1e, 2e, 3eをこの順に1回ずつ行うサイクルを所定回数行う例にも適用可能である。

【0235】

上述の実施形態等では、改質ガスを供給する工程を、原料ガスや酸化ガスを供給する工程とは別個に行う例について説明した。しかし、改質ガスを供給する工程を、原料ガスと触媒ガスとを供給する工程の実施中や、酸化ガスと触媒ガスとを供給する工程の実施中に行ってもよい。また、原料ガスと触媒ガスとを供給する工程および酸化ガスと触媒ガスとを供給する工程の間に改質ガスを供給する工程を挿入してもよい。この場合、例えば図7、図8(a)のシーケンスにおける処理条件と同様の範囲内の処理条件とすることができる。

【0236】

上述の実施形態では、C₃H₆ガスを、バッファ室237外に設けられたノズル249cから、バッファ室237を介さずに処理室201内に供給する例について説明した。しかし、C₃H₆ガスを、バッファ室237内に設けられたノズルから、バッファ室237を介して処理室201内に供給してもよい。この場合であっても、N₂ガス等のアシストにより、バッファ室237内に供給されたC₃H₆ガスをN₂ガスのプラズマで間接的に励起してもよい。

【0237】

上述の実施形態等では、Si源となるがC源とはならない原料ガスとして、Siおよびハロゲン元素を含む原料ガスであるHCDガス等の、ガス分子中にCを含まないクロロシラン系原料ガスを用いる例について説明した。しかし、Si源となるがC源とはならない原料ガスはこれらに限られない。例えば、Si, CおよびNを含みSi-N結合を有する原料ガスとして、Siおよびアミノ基(アミン基)を含む原料ガスであるアミノシラン系原料ガスを用いてもよい。アミノシラン系原料ガスとは、アミノ基を含むシラン系原料ガスのことであり、少なくともSiと、CおよびNを含んだアミノ基と、を含む有機系原料ガスのことである。アミノシラン系原料ガスは、ガス分子中にCを含むがSi-C結合を有さず、このタイプの原料ガスを用いても、形成する薄膜中に原料ガス由来のCが、薄膜を構成する成分として取り込まれることはほとんどない。アミノシラン系原料ガスとしては、例えば、ビスターシャリーブチルアミノシラン(SiH₂[NH(C₄H₉)]₂、略称:BTBAS)ガス、テトラキスジメチルアミノシラン(Si[N(CH₃)₂]₄、略称:4DMAS)ガス、トリスジメチルアミノシラン(Si[N(CH₃)₂]₃H、略称:3DMAS)ガス、ビスエチルメチルアミノシラン(Si[N(C₂H₅)(CH₃)]₂H₂、略称:BEMAS)ガス、およびビスジエチルアミノシラン(Si[

10

20

30

40

50

$N(C_2H_5)_2]_2H_2$ 、略称：BDEAS) ガス等を用いることができる。

【0238】

これらのようなアミノシラン系原料ガスを原料ガスとして用いることで、SiO層やSiO膜を形成し、その後、改質工程を行うことによりCやNを更に含むSiOC膜やSiOCN膜を形成することができる。アミノシラン系原料ガスは、例えばピリジンガス等の触媒ガスを供給せずにウエハ200に対して供給する。これにより、第1の層として、Si含有層が形成される。その後、酸化ガスとして、プラズマ状態に励起されたO₂ガス等の酸素含有ガス(O含有ガス)を用いて第1の層を酸化して第2の層としてのSiO層を得る。このように、酸化ガスとしてO含有ガス等をプラズマ状態に励起して用いる方法は、上述のアルキレンハロシラン系原料ガスやアルキルハロシラン系原料ガスやハロシラン系原料ガス(クロロシラン系ガス)を原料ガスとして用いる場合にも適用することができる。ただし、アルキレンハロシラン系原料ガスやアルキルハロシラン系原料ガスを原料ガスとして用いた場合には、例えば酸化ガス供給時の高周波電力を低く設定する等の留意が必要である。酸化反応を比較的穏やかに進行させ、SiOC層やSiOC膜中からCが脱離するのを抑制するためである。これらのアミノシラン系原料ガスを用いる場合においても、例えば上述の実施形態等のいずれかのシーケンスにおける処理条件と同様の範囲内の処理条件とすることができる。

10

【0239】

上述の実施形態等では、薄膜としてSiOC膜、SiOCN膜等を形成する例について説明したが、係る薄膜の中から異なる組成の薄膜同士を積層した積層膜や、上記薄膜と、上記薄膜とは異なる組成の薄膜と、を積層した積層膜を形成してもよい。積層膜としては、例えばSiOC膜とSiOCN膜との積層膜や、SiO膜とSiOC膜との積層膜や、SiO膜とSiOCN膜との積層膜等が挙げられる。このように、エッチング耐性や誘電率やアッシング耐性の異なる複数の膜の積層膜を形成することで、積層膜におけるこれら諸特性の制御性をよりいっそう向上させることができる。

20

【0240】

上述の実施形態等では、薄膜としてSiO膜やSiOC膜等のシリコン酸化膜系の膜に対して改質処理を行う例について説明したが、本発明はこれに限られず、例えば、SiN膜等のシリコン窒化膜系の膜に適用してもよい。低温で成膜されたSiN膜は、不純物として酸素を含んでおり、改質処理を行うことで膜質を改善することができる。

30

【0241】

上述の各実施形態や各変形例の手法により形成した薄膜を、SWS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。

【0242】

また、上述の各実施形態や各変形例の手法により形成した薄膜を、エッチストッパ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。

【0243】

上述の第2実施形態とその変形例、第3実施形態の変形例を除く各実施形態や各変形例によれば、プラズマを用いずに理想的量論比の薄膜を形成することができる。また、プラズマを用いずに薄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。

40

【0244】

上述の実施形態等の改質工程は、上述のSiOC膜やSiOCN膜のようなSi系薄膜を成膜する場合に限らず、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)、アルミニウム(Al)、モリブデン(Mo)等の金属元素と、Cと、を含む金属炭化膜(メタルカーバイド)、金属酸炭化膜(メタルオキシカーバイド)等の金属系薄膜を成膜する場合にも適用することができる。

【0245】

これらの各種薄膜の成膜に用いられるプロセスレシピ(処理手順や処理条件が記載され

50

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(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。

10

【0246】

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。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。

20

【0247】

上述の実施形態等の成膜シーケンスにおいては、SiOC膜やSiO膜等の形成や、これらの膜の改質を室温にて行う例についても説明した。この場合、ヒータ207による処理室201内の加熱を行う必要はなく、基板処理装置にヒータを設けなくともよい。これにより、基板処理装置の加熱系の構成を簡素化することができ、基板処理装置をより安価で単純な構造とすることができる。この場合において、SiOC膜やSiO膜等の改質工程を高温で行うときには、SiOC膜やSiO膜等の形成工程を行う処理室とは異なる処理室で、Ex-Situにて改質工程を行うこととなる。

【0248】

また、上述の実施形態等では、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成膜する例について説明したが、本発明はこれに限定されず、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成膜する場合にも、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成膜する例について説明したが、本発明はこれに限定されず、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成膜する場合にも、好適に適用できる。これらの基板処理装置においても、例えば上述の実施形態等のいずれかのシーケンスにおける処理条件と同様の範囲内の処理条件を用いることができる。

30

【0249】

また、上述の各実施形態および各変形例は、適宜組み合わせて用いることができる。

【実施例】

40

【0250】

本発明の実施例および比較例として、上述の実施形態における基板処理装置を用いてウエハ上に所定の薄膜を形成し、これらの薄膜のアッシング耐性を評価した。上述の図5(b)に示す成膜シーケンスにより形成し、熱的に改質した薄膜(SiOC膜)を実施例1とした。上述の図4、図5(a)に示す成膜シーケンスにより形成し、熱的に改質した薄膜(SiOCN膜)を実施例2とした。上述の図7、図8(a)に示す成膜シーケンスにより形成し、プラズマを用いて改質した薄膜(SiOCN膜)を実施例3とした。上述の図4、図5(a)に示す成膜シーケンスのステップ1a、2aのみを所定回数行って改質工程を行わなかった薄膜(SiOC膜)を比較例とした。これらの薄膜について、O₂プラズマを用いたアッシング後に、1%HF水溶液によるウエットエッチングレート(WE

50

R)を測定した。比較例については、アッシング前のW E Rも測定した。

【0251】

図16は、実施例および比較例の各薄膜のW E Rを示すグラフである。グラフの縦軸はW E R (a . u .)を示している。グラフの横軸はそれぞれの評価例を示しており、左から順に、比較例(アッシング前)、比較例(アッシング後)、実施例1、実施例2、および実施例3(実施例は全てアッシング後)を示している。図16によれば、改質処理を行っていない比較例の薄膜であっても、アッシング前であればW E Rが低く抑えられていることが分かる。しかし、アッシング後の比較例の薄膜では、W E Rが顕著に高まっており、エッチング耐性の著しい悪化が認められる。一方で、何らかの改質処理を行った実施例1~3の薄膜については、W E Rは低いままに抑えられており、良好なエッチング耐性を維持できていることが分かる。熱的に改質を行った実施例1, 2では、Cを更に含むよう改質された実施例1の薄膜の方が、Nを更に含むよう改質された実施例2の薄膜よりも、いっそうW E Rが低く、高いエッチング耐性を示した。プラズマにより改質を行った実施例3は、熱的に改質を行った実施例1, 2よりも更にいっそうW E Rが低く、高いエッチング耐性を示した。以上のことから、S i O C膜等の薄膜を形成する途中や形成した後に、薄膜の改質処理を行うと、高エッチング耐性および高アッシング耐性を有する薄膜となることが分かった。特に、プラズマを用いた改質処理により、いっそう高エッチング耐性および高アッシング耐性を有する薄膜が得られることが分かった。

10

【0252】

<本発明の好ましい態様>

20

以下、本発明の好ましい態様について付記する。

【0253】

(付記1)

本発明の一態様によれば、

基板に対してシリコン源および炭素源となる原料ガスまたはシリコン源となるが炭素源とはならない原料ガスと、触媒ガスとを供給する工程と、

前記基板に対して酸化ガスと触媒ガスとを供給する工程と、

前記基板に対して炭素および窒素のうち少なくともいずれかを含む改質ガスを供給する工程と、

を含むサイクルを所定回数行うことにより、前記基板上に、シリコン、酸素、および炭素を含む薄膜、またはシリコン、酸素、炭素、および窒素を含む薄膜を形成する工程を有する半導体装置の製造方法が提供される。

30

【0254】

(付記2)

付記1の半導体装置の製造方法であって、好ましくは、

前記原料ガスと触媒ガスとを供給する工程と、

前記酸化ガスと触媒ガスとを供給する工程とは、ノンプラズマの雰囲気下で行われる。

【0255】

(付記3)

付記1または2の半導体装置の製造方法であって、好ましくは、

前記原料ガスと触媒ガスとを供給する工程と、

前記酸化ガスと触媒ガスとを供給する工程とでは、

前記基板の温度を室温以上150 以下、好ましくは室温以上100 以下、より好ましくは50 以上100 以下の温度とする。

40

【0256】

(付記4)

付記1~3のいずれかの半導体装置の製造方法であって、好ましくは、

前記サイクルは、

前記原料ガスと触媒ガスとを供給する工程と、

前記酸化ガスと触媒ガスとを供給する工程と、

50

を含むセットを所定回数行うことにより、前記基板上に、少なくともシリコンおよび酸素を含む第1の薄膜（シリコン、酸素、および炭素を含む第1の薄膜、またはシリコンおよび酸素を含む第1の薄膜）を形成する工程と、

前記改質ガスを供給する工程を行うことにより、前記第1の薄膜を、炭素を更に含む第2の薄膜、窒素を更に含む第2の薄膜、または炭素と窒素とを更に含む第2の薄膜に改質する工程と、を含む。

【0257】

（付記5）

付記4の半導体装置の製造方法であって、好ましくは、

前記第1の薄膜を形成する工程および前記第1の薄膜を改質する工程は、前記基板を同一の処理室内に収容した状態で行われる。

10

【0258】

（付記6）

付記4の半導体装置の製造方法であって、好ましくは、

前記第1の薄膜を形成する工程および前記第1の薄膜を改質する工程は、前記基板をそれぞれ異なる処理室内に収容した状態で行われる。

【0259】

（付記7）

付記1～3のいずれかの半導体装置の製造方法であって、好ましくは、

前記サイクルは、

前記原料ガスと触媒ガスとを供給する工程と、

前記酸化ガスと触媒ガスとを供給する工程と、

前記改質ガスを供給する工程と、をこの順に行う工程を含む。

20

【0260】

（付記8）

付記1～7のいずれかの半導体装置の製造方法であって、好ましくは、

前記改質ガスを供給する工程では、前記基板の温度を、

前記原料ガスと触媒ガスとを供給する工程と、

前記酸化ガスと触媒ガスとを供給する工程と、における前記基板の温度と等しい温度とする。

30

【0261】

（付記9）

付記1～6のいずれかの半導体装置の製造方法であって、好ましくは、

前記改質ガスを供給する工程では、前記基板の温度を室温以上500 以下の温度とする。

【0262】

（付記10）

付記1～6のいずれかの半導体装置の製造方法であって、好ましくは、

前記改質ガスを供給する工程では、前記基板の温度を200 以上900 以下、好ましくは200 以上700 以下、より好ましくは200 以上600 以下の温度とする。

40

【0263】

（付記11）

付記1～6, 10の半導体装置の製造方法であって、好ましくは、

前記改質ガスを供給する工程は、ノンプラズマの雰囲気下で行われる。

【0264】

（付記12）

付記1～9のいずれかの半導体装置の製造方法であって、好ましくは、

前記改質ガスを供給する工程では、プラズマ状態に励起された前記改質ガスを前記基板に対して供給する。

50

【 0 2 6 5 】

(付 記 1 3)

本発明の他の態様によれば、

基板に対してシリコン、炭素およびハロゲン元素を含み $\text{Si}-\text{C}$ 結合を有する原料ガスと、触媒ガスとを供給する工程と、

前記基板に対して酸化ガスと触媒ガスとを供給する工程と、

前記基板に対して炭素および窒素のうち少なくともいずれかを含む改質ガスを供給する工程と、

を含むサイクルを所定回数行うことにより、前記基板上に、シリコン、酸素、および炭素を含む薄膜、またはシリコン、酸素、炭素、および窒素を含む薄膜を形成する工程を有する半導体装置の製造方法が提供される。

10

【 0 2 6 6 】

(付 記 1 4)

付記 1 3 の半導体装置の製造方法であって、好ましくは、

前記原料ガスは、アルキル基およびアルキレン基のうち少なくともいずれかを含む。

【 0 2 6 7 】

(付 記 1 5)

付記 1 4 の半導体装置の製造方法であって、好ましくは、

前記アルキレン基を含む前記原料ガスは、 $\text{Si}-\text{C}-\text{Si}$ 結合および $\text{Si}-\text{C}-\text{C}-\text{Si}$ 結合のうち少なくともいずれかを有する。

20

【 0 2 6 8 】

(付 記 1 6)

付記 1 3 ~ 1 5 のいずれかの半導体装置の製造方法であって、好ましくは、

前記改質ガスは、炭素含有ガス、窒素含有ガス、および 1 分子中に炭素と窒素とを含有するガスのうち少なくともいずれかを含む。

【 0 2 6 9 】

(付 記 1 7)

本発明のさらに他の態様によれば、

基板に対してシリコンおよびハロゲン元素を含む原料ガスと、触媒ガスとを供給する工程と、

30

前記基板に対して酸化ガスと触媒ガスとを供給する工程と、

前記基板に対して炭素および窒素のうち少なくとも炭素を含む改質ガスを供給する工程と、

を含むサイクルを所定回数行うことにより、前記基板上に、シリコン、酸素、および炭素を含む薄膜、またはシリコン、酸素、炭素、および窒素を含む薄膜を形成する工程を有する半導体装置の製造方法が提供される。

【 0 2 7 0 】

(付 記 1 8)

付記 1 7 の半導体装置の製造方法であって、好ましくは、

前記原料ガスは、シリコンおよび塩素（クロロ基）を含むクロロシラン系原料ガスを含む。

40

【 0 2 7 1 】

(付 記 1 9)

付記 1 7 または 1 8 の半導体装置の製造方法であって、好ましくは、

前記改質ガスは、炭素含有ガス、炭素含有ガスと窒素含有ガスとの両方のガス、および 1 分子中に炭素と窒素とを含有するガスのうち少なくともいずれかを含む。

【 0 2 7 2 】

(付 記 2 0)

付記 1 ~ 1 9 のいずれかの半導体装置の製造方法であって、好ましくは、

前記改質ガスは、炭化水素系ガス、アミン系ガス、および非アミン系ガスのうち少なく

50

ともいづれかを含む。

【 0 2 7 3 】

(付 記 2 1)

付記 1 ~ 2 0 のいずれかの半導体装置の製造方法であって、好ましくは、前記触媒ガスは、アミン系触媒ガスを含む。

【 0 2 7 4 】

(付 記 2 2)

本発明のさらに他の態様によれば、基板に対してシリコン源および炭素源となる原料ガスまたはシリコン源となるが炭素源とはならない原料ガスと、触媒ガスとを供給する工程と、

前記基板に対して酸化ガスと触媒ガスとを供給する工程と、

前記基板に対して炭素および窒素のうち少なくともいづれかを含有改質ガスを供給する工程と、

を含むサイクルを所定回数行うことにより、前記基板上に、シリコン、酸素、および炭素を含む薄膜、またはシリコン、酸素、炭素、および窒素を含む薄膜を形成する工程を有する基板処理方法が提供される。

【 0 2 7 5 】

(付 記 2 3)

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、

前記処理室内へシリコン源および炭素源となる原料ガスまたはシリコン源となるが炭素源とはならない原料ガスを供給する原料ガス供給系と、

前記処理室内へ酸化ガスを供給する酸化ガス供給系と、

前記処理室内へ触媒ガスを供給する触媒ガス供給系と、

前記処理室内へ炭素および窒素のうち少なくともいづれかを含有改質ガスを供給する改質ガス供給系と、

前記処理室内の基板に対して前記原料ガスと触媒ガスとを供給する処理と、前記処理室内の前記基板に対して前記酸化ガスと触媒ガスとを供給する処理と、前記処理室内の前記基板に対して前記改質ガスを供給する処理と、を含むサイクルを所定回数行うことにより、前記基板上に、シリコン、酸素、および炭素を含む薄膜、またはシリコン、酸素、炭素、および窒素を含む薄膜を形成する処理を行うように前記原料ガス供給系、前記酸化ガス供給系、前記触媒ガス供給系、および前記改質ガス供給系を制御する制御部と、

を有する基板処理装置が提供される。

【 0 2 7 6 】

(付 記 2 4)

本発明のさらに他の態様によれば、

基板上に第 1 の薄膜を形成する第 1 基板処理部と、前記第 1 の薄膜を改質する第 2 基板処理部と、を有する基板処理システムであって、

前記第 1 基板処理部は、

基板を収容する第 1 処理室と、

前記第 1 処理室内へシリコン源および炭素源となる原料ガスまたはシリコン源となるが炭素源とはならない原料ガス供給系と、

前記第 1 処理室内へ酸化ガスを供給する酸化ガス供給系と、

前記第 1 処理室内へ触媒ガスを供給する触媒ガス供給系と、

前記第 1 処理室内の基板に対して前記原料ガスと触媒ガスとを供給する処理と、前記第 1 処理室内の前記基板に対して前記酸化ガスと触媒ガスとを供給する処理と、を含むサイクルを所定回数行うことにより、前記基板上に、シリコン、酸素および炭素を含む第 1 の薄膜、またはシリコンおよび酸素を含む第 1 の薄膜を形成する処理を行うように前記原料ガス供給系、前記酸化ガス供給系および前記触媒ガス供給系を制御する第 1 制御部と、を有し、

前記第 2 基板処理部は、
前記第 1 の薄膜が形成された基板を収容する第 2 処理室と、
前記第 2 処理室内へ炭素および窒素のうち少なくともいずれかを含む改質ガスを供給する改質ガス供給系と、
前記第 2 処理室内の前記基板に対して前記改質ガスを供給する処理を行うことにより、前記第 1 の薄膜を、シリコン、酸素、および炭素を含む第 2 の薄膜、またはシリコン、酸素、炭素、および窒素を含む第 2 の薄膜に改質する処理を行うように前記改質ガス供給系を制御する第 2 制御部と、を有する
基板処理システムが提供される。

【 0 2 7 7 】

10

(付記 2 5)

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シリコン源および炭素源となる原料ガスまたはシリコン源となるが炭素源とはならない原料ガスと、触媒ガスとを供給する手順と、
前記処理室内の前記基板に対して酸化ガスと触媒ガスとを供給する手順と、
前記処理室内の前記基板に対して炭素および窒素のうち少なくともいずれかを含む改質ガスを供給する手順と、
を含むサイクルを所定回数行うことにより、前記基板上に、シリコン、酸素、および炭素を含む薄膜、またはシリコン、酸素、炭素、および窒素を含む薄膜を形成する手順をコンピュータに実行させるプログラム、及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。

20

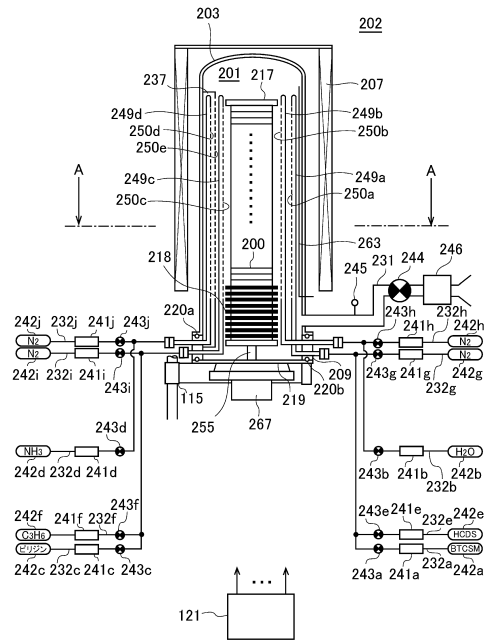
【符号の説明】

【 0 2 7 8 】

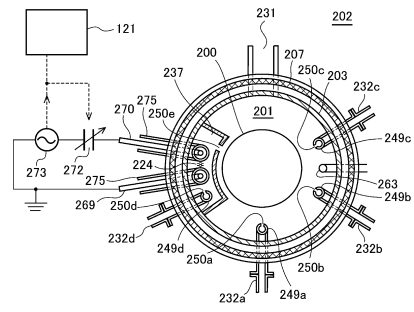
1 2 1 コントローラ (制御部)
2 0 0 ウエハ (基板)
2 0 1 処理室
2 0 2 処理炉
2 0 3 反応管
2 0 7 ヒータ
2 0 9 マニホールド
2 3 1 排気管
2 3 2 a ~ 2 3 2 j ガス供給管
2 4 4 A P C バルブ (圧力調整部)

30

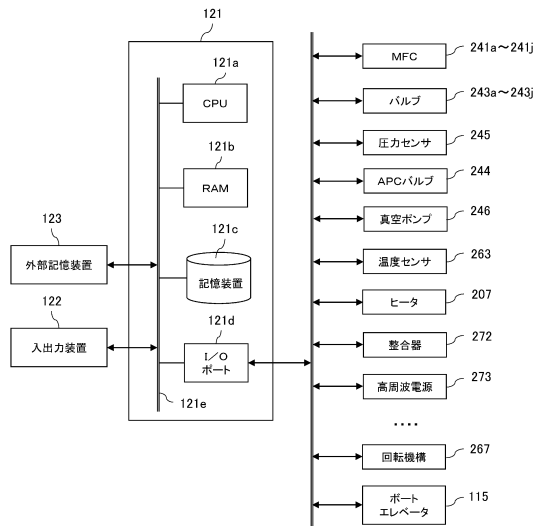
【図 1】



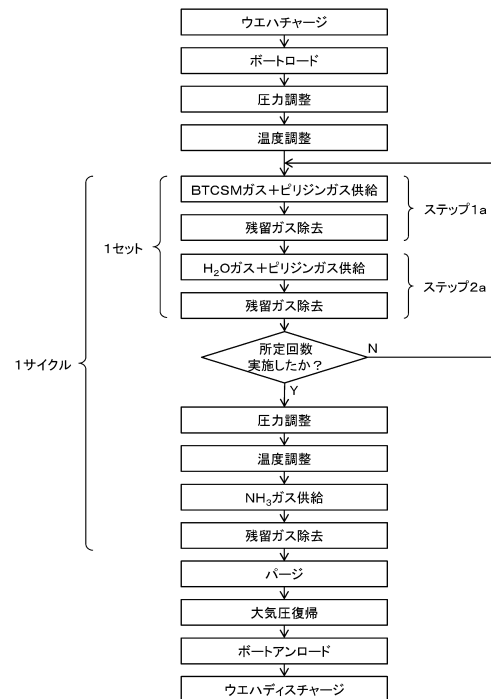
【図 2】



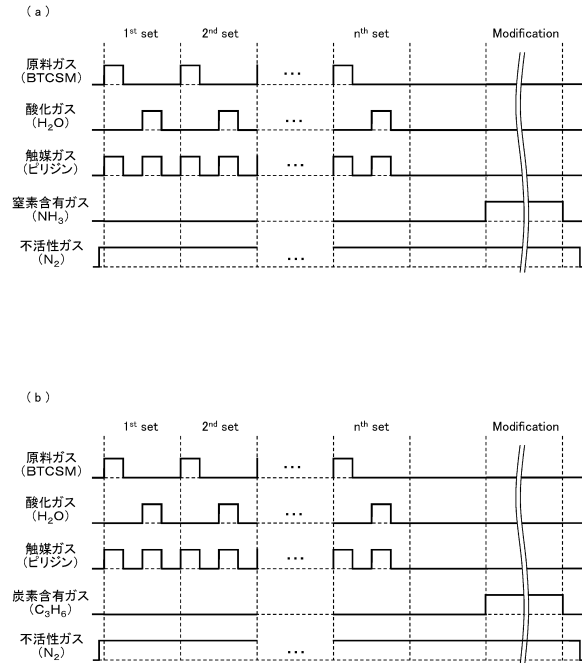
【図 3】



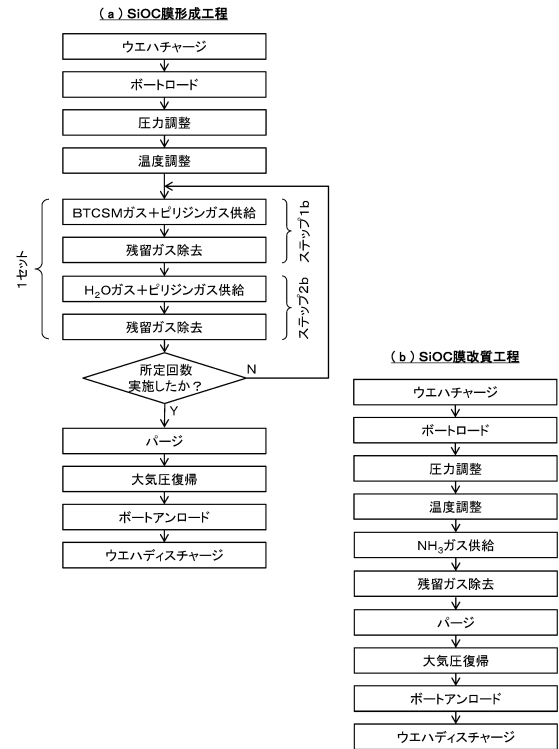
【図 4】



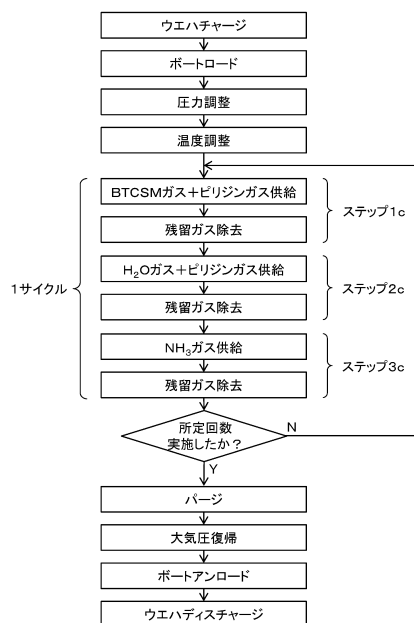
【図 5】



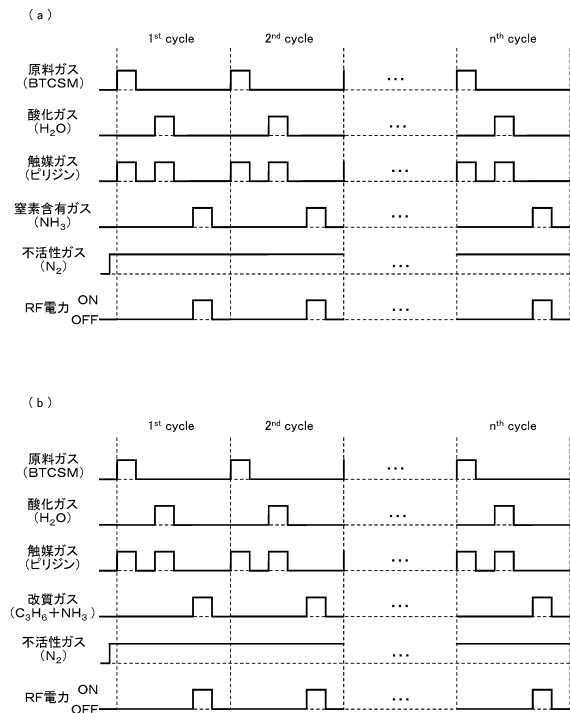
【図 6】



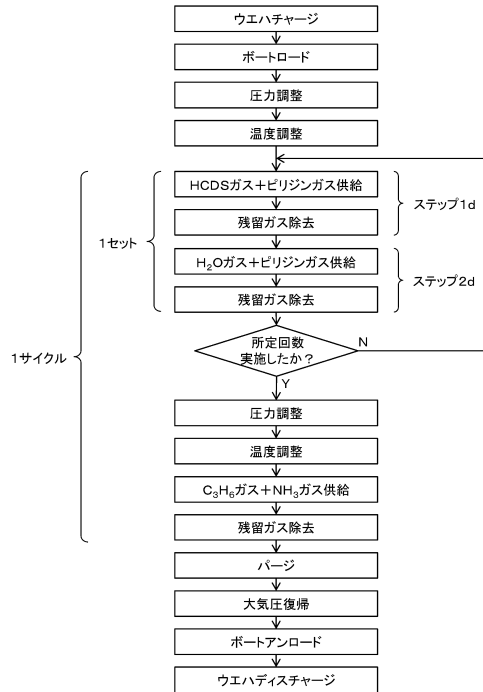
【図 7】



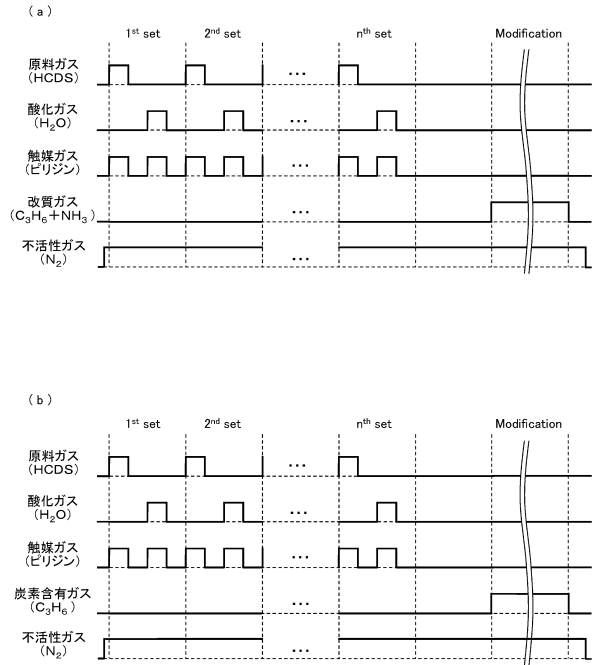
【図 8】



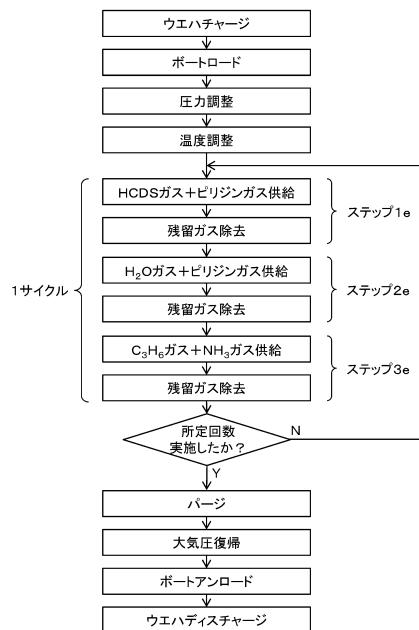
【図 9】



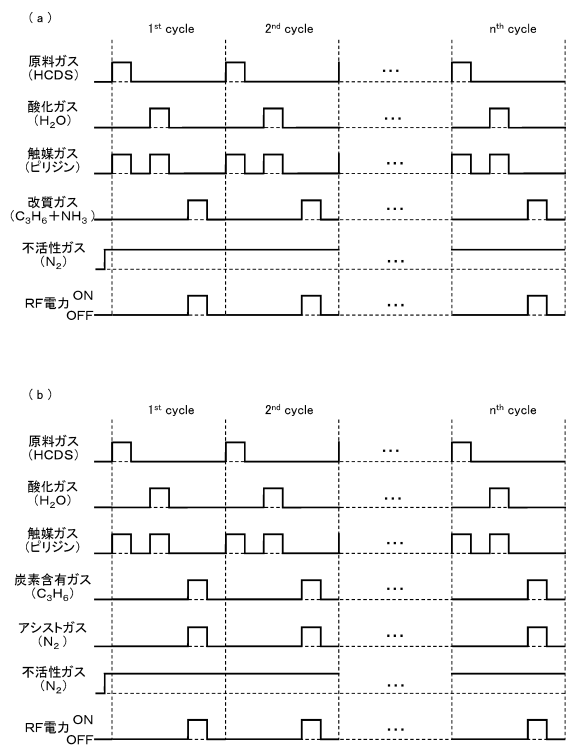
【図 10】



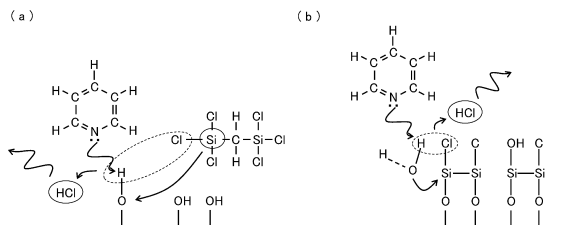
【図 11】



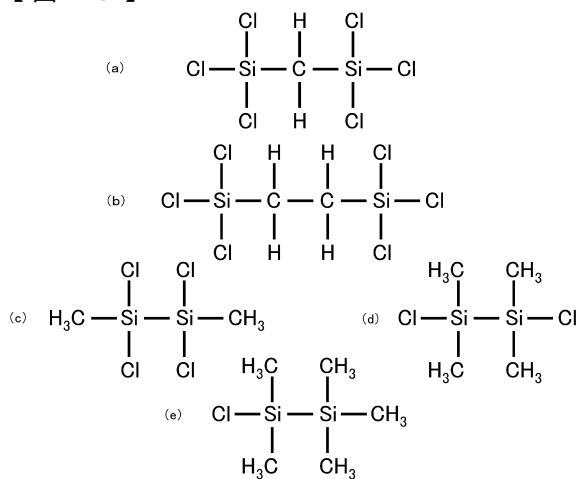
【図 12】



【図 13】



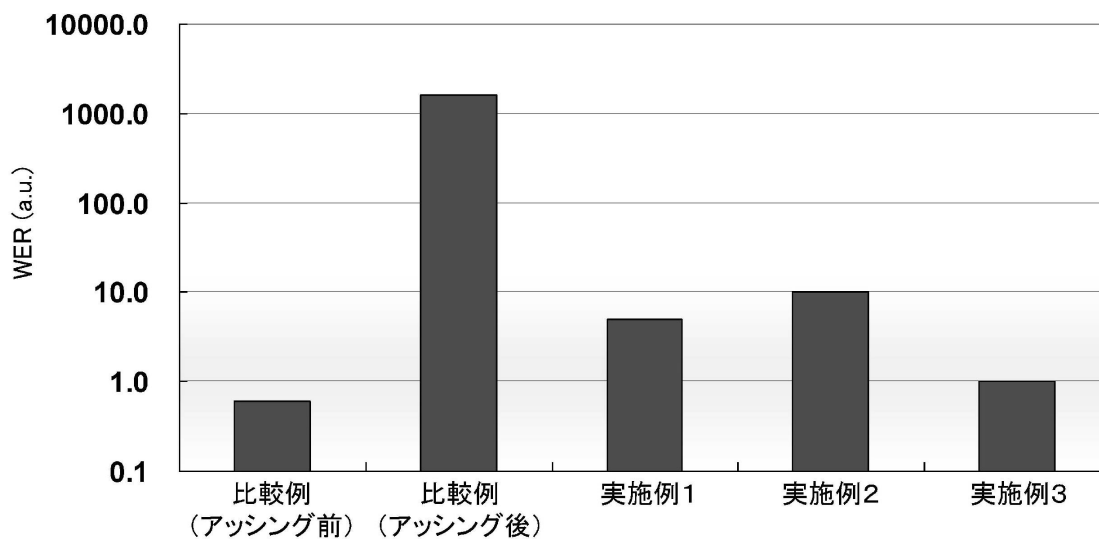
【図 15】



【図 14】

名称	ピリジン	アミノピリジン	ピコリン	ルチジン
組成式	C_5H_5N	$C_5H_6N_2$	C_6H_7N	C_7H_9N
構造式				
酸解離定数 (pKa)	5.67	6.89	6.07	6.96
名称	ピリミジン	キノリン	ピペラジン	ピペリジン
組成式	$C_4H_4N_2$	C_9H_7N	$C_4H_{10}N_2$	$C_5H_{11}N$
構造式				
酸解離定数 (pKa)	1.30	4.97	9.80	11.12

【図 16】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 L 21/31 B
H 0 1 L 21/31 C

(72)発明者 野原 慎吾
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 ひろせ 義朗
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 前田 喜世彦
富山県富山市八尾町保内二丁目 1 番地 株式会社日立国際電気内

審査官 小川 将之

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

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