



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년07월17일
(11) 등록번호 10-2685504
(24) 등록일자 2024년07월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/02 (2006.01) C23C 16/04 (2006.01)
C23C 16/34 (2006.01) C23C 16/455 (2006.01)
C23C 16/46 (2006.01) H01L 21/67 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 21/02312 (2013.01)
C23C 16/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-7030315
(22) 출원일자(국제) 2019년03월20일
심사청구일자 2021년09월17일
(85) 번역문제출일자 2021년09월17일
(65) 공개번호 10-2021-0128475
(43) 공개일자 2021년10월26일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2019/011772
(87) 국제공개번호 WO 2020/188801
국제공개일자 2020년09월24일
(56) 선행기술조사문헌
JP02000314 A*
JP09022896 A*
JP2015514160 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
가부시킴가이샤 코쿠사이 엘렉트릭
일본 도쿄도 치요다구 칸다카지쵸 3쵸메 4번지
(72) 발명자
데가이, 모토무
일본 9392393 토야마겐 토야마시 야쓰오마치 야스
우치 2쵸메 1 가부시킴가이샤 코쿠사이 엘렉트릭
내
나카타니, 기미히코
일본 9392393 토야마겐 토야마시 야쓰오마치 야스
우치 2쵸메 1 가부시킴가이샤 코쿠사이 엘렉트릭
내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 박상돈, 이중희

전체 청구항 수 : 총 23 항

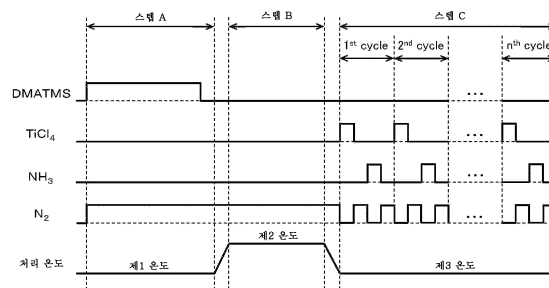
심사관 : 오창석

(54) 발명의 명칭 반도체 장치의 제조 방법, 기관 처리 방법, 기관 처리 장치 및 프로그램

(57) 요약

(a) 제1 온도 하에서, 제1 하지와 제2 하지가 표면에 노출된 기관에 대하여 흡착 억제제를 공급하여, 제1 하지 및 제2 하지 중 한쪽 하지의 표면에 흡착시키는 공정과, (b) 제1 온도보다도 높은 제2 온도 하에서, 한쪽 하지의 표면에 흡착 억제제를 흡착시킨 후의 기관을 열 어닐하는 공정과, (c) 제2 온도보다도 낮은 제3 온도 하에서, 열 어닐 후의 기관에 대하여 성막 가스를 공급함으로써, 제1 하지 및 제2 하지 중 한쪽 하지와는 다른 다른 쪽 하지의 표면 상에 막을 형성하는 공정을 갖는다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

C23C 16/34 (2013.01)

C23C 16/45527 (2013.01)

C23C 16/46 (2013.01)

H01L 21/02186 (2013.01)

H01L 21/0228 (2013.01)

H01L 21/67103 (2013.01)

(72) 발명자

나카가와, 다카시

일본 9392393 토야마겐 토야마시 야쓰오마치 야스
우치 2쵸메 1 가부시키키가이샤 고쿠사이 엘렉트릭
내

와세다, 다카유키

일본 9392393 토야마겐 토야마시 야쓰오마치 야스
우치 2쵸메 1 가부시키키가이샤 고쿠사이 엘렉트릭
내

명세서

청구범위

청구항 1

(a) 제1 온도 하에서, 산소 비함유의 금속 원소 함유막을 포함하는 제1 하지와 산소 비함유의 반금속 원소 함유막을 포함하는 제2 하지를 표면에 갖는 기관에 대하여 흡착 억제제를 공급하여, 상기 제1 하지 및 상기 제2 하지 중 한쪽 하지의 표면에 흡착시키는 공정과,

(b) 상기 제1 온도보다도 높은 제2 온도 하에서, 상기 한쪽 하지의 표면에 상기 흡착 억제제를 흡착시킨 후의 상기 기관을 어닐하는 공정과,

(c) 상기 제2 온도보다도 낮은 제3 온도 하에서, 상기 어닐 후의 상기 기관에 대하여 성막 가스를 공급함으로써, 상기 제1 하지 및 상기 제2 하지 중 상기 한쪽 하지와는 다른 다른 쪽 하지의 표면 상에 막을 형성하는 공정

을 갖는 기관 처리 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, (a)에서는, 상기 흡착 억제제의 상기 다른 쪽 하지의 표면에서의 흡착을 억제하면서, 상기 흡착 억제제를 상기 한쪽 하지의 표면에 흡착시키는, 기관 처리 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, (a)를 상기 흡착 억제제가 기상 분해되지 않는 조건 하에서 행하는, 기관 처리 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, (a)에서의 상기 한쪽 하지의 표면에서의 상기 흡착 억제제의 흡착 상태는, 물리 흡착을 포함하는, 기관 처리 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, (b)에서는, 상기 한쪽 하지의 표면에서의 상기 흡착 억제제의 흡착 상태를, 화학 흡착으로 이행시키는, 기관 처리 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, (b)에서는, 상기 한쪽 하지의 표면에서의 상기 흡착 억제제의 흡착 상태를, (a)에서의 상기 한쪽 하지의 표면에서의 상기 흡착 억제제의 흡착 상태보다도 안정된 흡착 상태로 변화시키는, 기관 처리 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, (c)에서는, 상기 한쪽 하지의 표면 상에 상기 막을 형성하지 않고, 상기 다른 쪽 하지의 표면 상에 상기 막을 형성하는, 기관 처리 방법.

청구항 8

(a) 제1 온도 하에서, 제1 하지, 제2 하지 및 제3 하지를 표면에 갖는 기관에 대하여 흡착 억제제를 공급하여, 상기 제1 하지 및 상기 제2 하지 중 한쪽 하지의 표면과, 상기 제3 하지의 표면에 흡착시키는 공정과,

(b) 상기 제1 온도보다도 높은 제2 온도 하에서, 상기 한쪽 하지의 표면과 상기 제3 하지의 표면에 상기 흡착 억제제를 흡착시킨 후의 상기 기관을 어닐하는 공정과,

(c) 상기 제2 온도보다도 낮은 제3 온도 하에서, 상기 어닐 후의 상기 기관에 대하여 성막 가스를 공급함으로써, 상기 제1 하지 및 상기 제2 하지 중 상기 한쪽 하지와는 다른 다른 쪽 하지의 표면 상에 막을 형성하는 공정

을 갖는 기관 처리 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, (a)에서의 상기 제3 하지의 표면에서의 상기 흡착 억제제의 흡착 상태는, 화학 흡착을 포함하는, 기관 처리 방법.

청구항 10

제8항에 있어서, (a)에서의 상기 제3 하지의 표면에서의 상기 흡착 억제제의 흡착 상태는, (a)에서의 상기 한쪽 하지의 표면에서의 상기 흡착 억제제의 흡착 상태보다도 안정된 흡착 상태인, 기관 처리 방법.

청구항 11

제8항에 있어서, (c)에서는, 상기 한쪽 하지의 표면 상, 및 상기 제3 하지의 표면 상에 상기 막을 형성하지 않고, 상기 다른 쪽 하지의 표면 상에 상기 막을 형성하는, 기관 처리 방법.

청구항 12

제8항에 있어서, 상기 제1 하지는 산소 비함유의 금속 원소 함유막을 포함하고, 상기 제2 하지는 산소 비함유의 반금속 원소 함유막을 포함하고, 상기 제3 하지는 산소 함유막을 포함하는, 기관 처리 방법.

청구항 13

제8항에 있어서, 상기 제1 하지는 도전성 금속 원소 함유막을 포함하고, 상기 제2 하지는 질화막을 포함하고, 상기 제3 하지는 산화막을 포함하는, 기관 처리 방법.

청구항 14

제8항에 있어서, 상기 제1 하지는 전이 금속 함유막을 포함하고, 상기 제2 하지는 실리콘 및 질소를 함유하는 막을 포함하고, 상기 제3 하지는 실리콘 및 산소를 함유하는 막을 포함하는, 기관 처리 방법.

청구항 15

제12항에 있어서, 상기 한쪽 하지는 상기 제2 하지이며, 상기 다른 쪽 하지는 상기 제1 하지인, 기관 처리 방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 상기 한쪽 하지는 상기 제2 하지이며, 상기 다른 쪽 하지는 상기 제1 하지인, 기관 처리 방법.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, (a), (b) 및 (c) 중 적어도 어느 것을 논 플라즈마의 분위기 하에서 행하는, 기관 처리 방법.

청구항 18

(a) 제1 온도 하에서, 산소 비함유의 금속 원소 함유막을 포함하는 제1 하지와 산소 비함유의 반금속 원소 함유막을 포함하는 제2 하지를 표면에 갖는 기관에 대하여 흡착 억제제를 공급하여, 상기 제1 하지 및 상기 제2 하지 중 한쪽 하지의 표면에 흡착시키는 공정과,

(b) 상기 제1 온도보다도 높은 제2 온도 하에서, 상기 한쪽 하지의 표면에 상기 흡착 억제제를 흡착시킨 후의 상기 기관을 어닐하는 공정과,

(c) 상기 제2 온도보다도 낮은 제3 온도 하에서, 상기 어닐 후의 상기 기관에 대하여 성막 가스를 공급함으로써, 상기 제1 하지 및 상기 제2 하지 중 상기 한쪽 하지와는 다른 다른 쪽 하지의 표면 상에 막을 형성하는 공정

을 갖는 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 19

- (a) 제1 온도 하에서, 제1 하지, 제2 하지 및 제3 하지를 표면에 갖는 기관에 대하여 흡착 억제제를 공급하여, 상기 제1 하지 및 상기 제2 하지 중 한쪽 하지의 표면과, 상기 제3 하지의 표면에 흡착시키는 공정과,
- (b) 상기 제1 온도보다도 높은 제2 온도 하에서, 상기 한쪽 하지의 표면과 상기 제3 하지의 표면에 상기 흡착 억제제를 흡착시킨 후의 상기 기관을 어닐하는 공정과,
- (c) 상기 제2 온도보다도 낮은 제3 온도 하에서, 상기 어닐 후의 상기 기관에 대하여 성막 가스를 공급함으로써, 상기 제1 하지 및 상기 제2 하지 중 상기 한쪽 하지와는 다른 다른 쪽 하지의 표면 상에 막을 형성하는 공정
- 을 갖는 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 20

- 기관에 대하여 흡착 억제제를 공급하는 흡착 억제제 공급계와,
- 기관에 대하여 성막 가스를 공급하는 성막 가스 공급계와,
- 기관을 가열하는 히터와,
- (a) 제1 온도 하에서, 산소 비함유의 금속 원소 함유막을 포함하는 제1 하지와 산소 비함유의 반금속 원소 함유막을 포함하는 제2 하지를 표면에 갖는 기관에 대하여 상기 흡착 억제제를 공급하여, 상기 제1 하지 및 상기 제2 하지 중 한쪽 하지의 표면에 흡착시키는 처리와, (b) 상기 제1 온도보다도 높은 제2 온도 하에서, 상기 한쪽 하지의 표면에 상기 흡착 억제제를 흡착시킨 후의 상기 기관을 어닐하는 처리와, (c) 상기 제2 온도보다도 낮은 제3 온도 하에서, 상기 어닐 후의 상기 기관에 대하여 상기 성막 가스를 공급함으로써, 상기 제1 하지 및 상기 제2 하지 중 상기 한쪽 하지와는 다른 다른 쪽 하지의 표면 상에 막을 형성하는 처리를 행하게 하도록, 상기 흡착 억제제 공급계, 상기 성막 가스 공급계 및 상기 히터를 제어하는 것이 가능하게 구성되는 제어부를 갖는 기관 처리 장치.

청구항 21

- 기관에 대하여 흡착 억제제를 공급하는 흡착 억제제 공급계와,
- 기관에 대하여 성막 가스를 공급하는 성막 가스 공급계와,
- 기관을 가열하는 히터와,
- (a) 제1 온도 하에서, 제1 하지, 제2 하지 및 제3 하지를 표면에 갖는 기관에 대하여 상기 흡착 억제제를 공급하여, 상기 제1 하지 및 상기 제2 하지 중 한쪽 하지의 표면과, 상기 제3 하지의 표면에 흡착시키는 처리와,
- (b) 상기 제1 온도보다도 높은 제2 온도 하에서, 상기 한쪽 하지의 표면과 상기 제3 하지의 표면에 상기 흡착 억제제를 흡착시킨 후의 상기 기관을 어닐하는 처리와, (c) 상기 제2 온도보다도 낮은 제3 온도 하에서, 상기 어닐 후의 상기 기관에 대하여 상기 성막 가스를 공급함으로써, 상기 제1 하지 및 상기 제2 하지 중 상기 한쪽 하지와는 다른 다른 쪽 하지의 표면 상에 막을 형성하는 처리를 행하게 하도록, 상기 흡착 억제제 공급계, 상기 성막 가스 공급계 및 상기 히터를 제어하는 것이 가능하게 구성되는 제어부를 갖는 기관 처리 장치.

청구항 22

- (a) 제1 온도 하에서, 산소 비함유의 금속 원소 함유막을 포함하는 제1 하지와 산소 비함유의 반금속 원소 함유막을 포함하는 제2 하지를 표면에 갖는 기관에 대하여 흡착 억제제를 공급하여, 상기 제1 하지 및 상기 제2 하지 중 한쪽 하지의 표면에 흡착시키는 수순과,
- (b) 상기 제1 온도보다도 높은 제2 온도 하에서, 상기 한쪽 하지의 표면에 상기 흡착 억제제를 흡착시킨 후의 상기 기관을 어닐하는 수순과,
- (c) 상기 제2 온도보다도 낮은 제3 온도 하에서, 상기 어닐 후의 상기 기관에 대하여 성막 가스를 공급함으로써, 상기 제1 하지 및 상기 제2 하지 중 상기 한쪽 하지와는 다른 다른 쪽 하지의 표면 상에 막을 형

성하는 수순

을 컴퓨터에 의해 기관 처리 장치에 실행시키는, 컴퓨터 판독 가능한 기록 매체에 기록된 프로그램.

청구항 23

(a) 제1 온도 하에서, 제1 하지, 제2 하지 및 제3 하지를 표면에 갖는 기관에 대하여 흡착 억제제를 공급하여, 상기 제1 하지 및 상기 제2 하지 중 한쪽 하지의 표면과, 상기 제3 하지의 표면에 흡착시키는 수순과,

(b) 상기 제1 온도보다도 높은 제2 온도 하에서, 상기 한쪽 하지의 표면과 상기 제3 하지의 표면에 상기 흡착 억제제를 흡착시킨 후의 상기 기관을 어닐하는 수순과,

(c) 상기 제2 온도보다도 낮은 제3 온도 하에서, 상기 어닐 후의 상기 기관에 대하여 성막 가스를 공급함으로써, 상기 제1 하지 및 상기 제2 하지 중 상기 한쪽 하지와는 다른 다른 쪽 하지의 표면 상에 막을 형성하는 수순

을 컴퓨터에 의해 기관 처리 장치에 실행시키는, 컴퓨터 판독 가능한 기록 매체에 기록된 프로그램.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는, 반도체 장치의 제조 방법, 기관 처리 방법, 기관 처리 장치 및 프로그램에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 반도체 장치의 제조 공정의 일 공정으로서, 기관의 표면에 노출된 복수 종류의 하지 중 특정 하지의 표면 상에 선택적으로 막을 성장시켜서 형성하는 처리(이하, 이 처리를 선택 성장 또는 선택 성막이라고도 함)가 행하여지는 경우가 있다(예를 들어 특허문헌 1 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2013-243193호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 개시의 목적은, 반도체 장치의 제조 공정을 간소화시키는 것이 가능한 기술을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 개시의 일 양태에 의하면,

[0006] (a) 제1 온도 하에서, 제1 하지와 제2 하지가 표면에 노출된 기관에 대하여 흡착 억제제를 공급하여, 상기 제1 하지 및 상기 제2 하지 중 한쪽 하지의 표면에 흡착시키는 공정과,

[0007] (b) 상기 제1 온도보다도 높은 제2 온도 하에서, 상기 한쪽 하지의 표면에 상기 흡착 억제제를 흡착시킨 후의 상기 기관을 열 어닐하는 공정과,

[0008] (c) 상기 제2 온도보다도 낮은 제3 온도 하에서, 상기 열 어닐 후의 상기 기관에 대하여 성막 가스를 공급함으로써, 상기 제1 하지 및 상기 제2 하지 중 상기 한쪽 하지와는 다른 다른 쪽 하지의 표면 상에 막을 형성하는 공정

[0009] 을 행하는 기술이 제공된다.

발명의 효과

[0010] 본 개시에 의하면, 반도체 장치의 제조 공정을 간소화시키는 것이 가능하게 된다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 본 개시의 일 양태에서 적합하게 사용되는 기관 처리 장치의 종형 처리로의 개략 구성도이며, 처리로 (202) 부분을 중단면도로 나타내는 도면이다.

도 2는 본 개시의 일 양태에서 적합하게 사용되는 기관 처리 장치의 종형 처리로의 개략 구성도이며, 처리로 (202) 부분을 도 1의 A-A선 단면도로 나타내는 도면이다.

도 3은 본 개시의 일 양태에서 적합하게 사용되는 기관 처리 장치의 컨트롤러(121)의 개략 구성도이며, 컨트롤러(121)의 제어계를 블록도로 나타내는 도면이다.

도 4는 본 개시의 일 양태의 선택 성장에서의 처리 시퀀스를 도시하는 도면이다.

도 5의 (a)는, 표면에, 텅스텐막을 포함하는 하지(200a), 실리콘 질화막을 포함하는 하지(200b), 및 실리콘 산화막을 포함하는 하지(200c)가 각각 노출된 웨이퍼(200)의 표면에서의 단면 부분 확대도이다. 도 5의 (b)는, 제1 온도 하에서, 하지(200b, 200c)의 표면에 흡착 억제제를 선택적으로 흡착시킨 후의 웨이퍼(200)의 표면에서의 단면 부분 확대도이다. 도 5의 (c)는, 제1 온도보다도 높은 제2 온도 하에서, 하지(200b, 200c)의 표면에 흡착 억제제를 흡착시킨 웨이퍼(200)를 열 어닐한 후의 웨이퍼(200)의 표면에서의 단면 부분 확대도이다. 도 5의 (d)는, 제2 온도보다도 낮은 제3 온도 하에서, 하지(200a)의 표면 상에 티타늄 질화막을 선택적으로 형성한 후의 웨이퍼(200)의 표면에서의 단면 부분 확대도이다.

도 6의 (a) 내지 도 6의 (d)는 각각, 웨이퍼의 표면에 노출된 제1 내지 제3 하지의 표면 상에 형성된 티타늄 질화막의 두께의 측정 결과를 각각 도시하는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] <본 개시의 일 양태>

[0013] 이하, 본 개시의 일 양태에 대해서, 주로 도 1 내지 도 4를 참조하면서 설명한다.

[0014] (1) 기관 처리 장치의 구성

[0015] 도 1에 도시한 바와 같이, 처리로(202)는, 가열 기구(온도 조정부)로서의 히터(207)를 갖는다. 히터(207)는, 원통 형상이며, 보유 지지판에 지지됨으로써 수직으로 거치되어 있다. 히터(207)는, 가스를 열로 활성화(여기시키는 활성화 기구(여기부)로서도 기능한다.

[0016] 히터(207)의 내측에는, 히터(207)와 동심원상으로 반응관(203)이 배치되어 있다. 반응관(203)은, 예를 들어 석영(SiO_2) 또는 탄화 실리콘(SiC) 등의 내열성 재료에 의해 구성되고, 상단이 폐쇄되고 하단이 개구된 원통 형상으로 형성되어 있다. 반응관(203)의 하방에는, 반응관(203)과 동심원상으로 매니폴드(209)가 배치되어 있다. 매니폴드(209)는, 예를 들어 스테인리스강(SUS) 등의 금속 재료에 의해 구성되고, 상단 및 하단이 개구된 원통 형상으로 형성되어 있다. 매니폴드(209)의 상단부는, 반응관(203)의 하단부에 걸림 결합하고 있어, 반응관(203)을 지지하도록 구성되어 있다. 매니폴드(209)와 반응관(203)의 사이에는, 시일 부재로서의 O링(220a)이 마련되어 있다. 반응관(203)은 히터(207)와 마찬가지로 수직으로 거치되어 있다. 주로, 반응관(203)과 매니폴드(209)에 의해 처리 용기(반응 용기)가 구성된다. 처리 용기의 통 중공부에는 처리실(201)이 형성된다. 처리실(201)은, 기관으로서의 웨이퍼(200)를 수용 가능하게 구성되어 있다. 이 처리실(201) 내에서 웨이퍼(200)에 대한 처리가 행하여진다.

[0017] 처리실(201) 내에는, 제1 내지 제3 공급부로서의 노즐(249a 내지 249c)이, 매니폴드(209)의 측벽을 관통하도록 각각 마련되어 있다. 노즐(249a 내지 249c)을 각각 제1 내지 제3 노즐이라고도 칭한다. 노즐(249a 내지 249c)은, 예를 들어 석영 또는 SiC 등의 내열성 재료에 의해 구성되어 있다. 노즐(249a 내지 249c)에는, 가스 공급관(232a 내지 232c)이 각각 접속되어 있다. 노즐(249a 내지 249c)은 각각 다른 노즐이며, 노즐(249a, 249c) 각각은, 노즐(249b)에 인접해서 마련되어 있다.

[0018] 가스 공급관(232a 내지 232c)에는, 가스류의 상류측부터 순서대로 유량 제어기(유량 제어부)인 매스 플로우 컨트롤러(MFC)(241a 내지 241c) 및 개폐 밸브인 밸브(243a 내지 243c)가 각각 마련되어 있다. 가스 공급관(232a 내지 232c)의 밸브(243a 내지 243c)보다도 하류측에는, 가스 공급관(232d 내지 232f)이 각각 접속되어 있다.

가스 공급관(232d 내지 232f)에는, 가스류의 상류측부터 순서대로 MFC(241d 내지 241f) 및 밸브(243d 내지 243f)가 각각 마련되어 있다. 가스 공급관(232a 내지 232f)은, 예를 들어, SUS 등의 금속 재료에 의해 구성되어 있다.

[0019] 도 2에 도시한 바와 같이, 노즐(249a 내지 249c)은, 반응관(203)의 내벽과 웨이퍼(200)의 사이에서의 평면으로 보아 원환상의 공간에, 반응관(203)의 내벽의 하부로부터 상부를 따라, 웨이퍼(200)의 배열 방향 상방을 향해서 직립되도록 각각 마련되어 있다. 즉, 노즐(249a 내지 249c)은, 웨이퍼(200)가 배열되는 웨이퍼 배열 영역의 측방의, 웨이퍼 배열 영역을 수평하게 둘러싸는 영역에, 웨이퍼 배열 영역을 따르도록 각각 마련되어 있다. 평면으로 보아, 노즐(249b)은, 처리실(201) 내에 반입되는 웨이퍼(200)의 중심을 사이에 두고 후술하는 배기구(231a)와 일직선 상으로 대향하도록 배치되어 있다. 노즐(249a, 249c)은, 노즐(249b)과 배기구(231a)의 중심을 통과하는 직선 L을, 반응관(203)의 내벽(웨이퍼(200)의 외주부)을 따라 양측 사이에 끼워 넣도록 배치되어 있다. 직선 L은, 노즐(249b)과 웨이퍼(200)의 중심을 통과하는 직선이기도 하다. 즉, 노즐(249c)은, 직선 L을 사이에 두고 노즐(249a)과 반대측에 마련되어 있다고 할 수도 있다. 노즐(249a, 249c)은, 직선 L을 대칭 축으로 해서 선 대칭으로 배치되어 있다. 노즐(249a 내지 249c)의 측면에는, 가스를 공급하는 가스 공급 구멍(250a 내지 250c)이 각각 마련되어 있다. 가스 공급 구멍(250a 내지 250c)은, 각각이 평면으로 보아 배기구(231a)와 대향(대면)하도록 개구되어 있어, 웨이퍼(200)를 향해서 가스를 공급하는 것이 가능하게 되어 있다. 가스 공급 구멍(250a 내지 250c)은, 반응관(203)의 하부로부터 상부에 걸쳐서 복수 마련되어 있다.

[0020] 가스 공급관(232a)으로부터는, 원료 가스로서, 웨이퍼(200) 상에 형성되는 막을 구성하는 주 원소로서의 티타늄(Ti)과 할로젠 원소를 포함하는 가스, 즉, 할로젠화티타늄 가스가, MFC(241a), 밸브(243a), 노즐(249a)을 통해서 처리실(201) 내에 공급된다. 할로젠화티타늄 가스는, 성막 가스, 즉, Ti 소스(원료 가스, 전구체)로서 작용한다. 할로젠 원소에는, 염소(Cl), 불소(F), 브롬(Br), 요오드(I) 등이 포함된다. 할로젠화티타늄 가스로서는, 예를 들어 염화티타늄 가스인 테트라클로로티타늄($TiCl_4$) 가스를 사용할 수 있다.

[0021] 가스 공급관(232b)으로부터는, 흡착 억제제(흡착 저해제)로서, 유기계 실란 화합물 등의 유기계 흡착 억제제가, MFC(241b), 밸브(243b), 노즐(249b)을 통해서 처리실(201) 내에 공급된다. 유기계 흡착 억제제로서는, 예를 들어 아미노실란 화합물인 디메틸아미노트리메틸실란($(CH_3)_2NSi(CH_3)_3$, 약칭: DMATMS) 가스를 사용할 수 있다.

[0022] 가스 공급관(232c)으로부터는, 반응 가스로서, 질소(N) 함유 가스인 질화수소계 가스가, MFC(241c), 밸브(243c), 노즐(249c)을 통해서 처리실(201) 내에 공급된다. 질화수소계 가스는, 성막 가스, 즉, N 소스(질화 가스, 질화제)로서 작용한다. 질화수소계 가스로서는, 예를 들어 암모니아(NH_3) 가스를 사용할 수 있다.

[0023] 가스 공급관(232d 내지 232f)으로부터는, 불활성 가스로서, 예를 들어 질소(N_2) 가스가, 각각 MFC(241d 내지 241f), 밸브(243d 내지 243f), 가스 공급관(232a 내지 232c), 노즐(249a 내지 249c)을 통해서 처리실(201) 내에 공급된다. N_2 가스는, 퍼지 가스, 캐리어 가스, 희석 가스 등으로서 작용한다.

[0024] 주로, 가스 공급관(232a, 232c), MFC(241a, 241c), 밸브(243a, 243c)에 의해, 성막 가스 공급계(원료 가스 공급계, 반응 가스 공급계)가 구성된다. 주로, 가스 공급관(232b), MFC(241b), 밸브(243b)에 의해, 흡착 억제제 공급계가 구성된다. 주로, 가스 공급관(232d 내지 232f), MFC(241d 내지 241f), 밸브(243d 내지 243f)에 의해, 불활성 가스 공급계가 구성된다.

[0025] 상술한 각종 공급계 중, 어느 것, 혹은 모든 공급계는, 밸브(243a 내지 243f)나 MFC(241a 내지 241f) 등이 집적되어 이루어지는 집적형 공급 시스템(248)으로서 구성되어 있어도 된다. 집적형 공급 시스템(248)은, 가스 공급관(232a 내지 232f) 각각에 대하여 접속되어, 가스 공급관(232a 내지 232f) 내의 각종 가스의 공급 동작, 즉, 밸브(243a 내지 243f)의 개폐 동작이나 MFC(241a 내지 241f)에 의한 유량 조정 동작 등이, 후술하는 컨트롤러(121)에 의해 제어되도록 구성되어 있다. 집적형 공급 시스템(248)은, 일체형, 혹은 분할형의 집적 유닛으로서 구성되어 있고, 가스 공급관(232a 내지 232f) 등에 대하여 집적 유닛 단위로 착탈을 행할 수 있어, 집적형 공급 시스템(248)의 메인テナンス, 교환, 증설 등을, 집적 유닛 단위로 행하는 것이 가능하게 구성되어 있다.

[0026] 반응관(203)의 측벽 하방에는, 처리실(201) 내의 분위기를 배기하는 배기구(231a)가 마련되어 있다. 도 2에 도시한 바와 같이, 배기구(231a)는, 평면으로 보아, 웨이퍼(200)를 사이에 두고 노즐(249a 내지 249c)(가스 공급 구멍(250a 내지 250c))과 대향(대면)하는 위치에 마련되어 있다. 배기구(231a)는, 반응관(203)의 측벽의 하부로부터 상부를 따라, 즉, 웨이퍼 배열 영역을 따라서 마련되어 있어도 된다. 배기구(231a)에는 배기관(231)이 접속되어 있다. 배기관(231)에는, 처리실(201) 내의 압력을 검출하는 압력 검출기(압력 검출부)로서의 압력 센

서(245) 및 압력 조정기(압력 조정부)로서의 APC(Auto Pressure Controller) 밸브(244)를 통해서, 진공 배기 장치로서의 진공 펌프(246)가 접속되어 있다. APC 밸브(244)는, 진공 펌프(246)를 작동시킨 상태에서 밸브를 개폐함으로써, 처리실(201) 내의 진공 배기 및 진공 배기 정지를 행할 수 있고, 또한 진공 펌프(246)를 작동시킨 상태에서, 압력 센서(245)에 의해 검출된 압력 정보에 기초하여 밸브 개방도를 조절함으로써, 처리실(201) 내의 압력을 조절할 수 있도록 구성되어 있다. 주로, 배기관(231), APC 밸브(244), 압력 센서(245)에 의해 배기계가 구성된다. 진공 펌프(246)를 배기계에 포함해서 생각해도 된다.

[0027] 매니폴드(209)의 하방에는, 매니폴드(209)의 하단 개구를 기밀하게 폐색 가능한 노구 덮개로서의 시일 캡(219)이 마련되어 있다. 시일 캡(219)은, 예를 들어 SUS 등의 금속 재료에 의해 구성되고, 원반상으로 형성되어 있다. 시일 캡(219)의 상면에는, 매니폴드(209)의 하단과 맞닿는 시일 부재로서의 O링(220b)이 마련되어 있다. 시일 캡(219)의 하방에는, 후술하는 보트(217)를 회전시키는 회전 기구(267)가 설치되어 있다. 회전 기구(267)의 회전축(255)은, 시일 캡(219)을 관통해서 보트(217)에 접속되어 있다. 회전 기구(267)는, 보트(217)를 회전시킴으로써 웨이퍼(200)를 회전시키도록 구성되어 있다. 시일 캡(219)은, 반응관(203)의 외부에 설치된 승강 기구로서의 보트 엘리베이터(115)에 의해 수직 방향으로 승강되도록 구성되어 있다. 보트 엘리베이터(115)는 시일 캡(219)을 승강시킴으로써, 웨이퍼(200)를 처리실(201) 내외로 반입 및 반출(반송)하는 반송 장치(반송 기구)로서 구성되어 있다. 매니폴드(209)의 하방에는, 시일 캡(219)을 강하시켜 보트(217)를 처리실(201) 내로부터 반출한 상태에서, 매니폴드(209)의 하단 개구를 기밀하게 폐색 가능한 노구 덮개로서의 셔터(219s)가 마련되어 있다. 셔터(219s)는, 예를 들어 SUS 등의 금속 재료에 의해 구성되고, 원반상으로 형성되어 있다. 셔터(219s)의 상면에는, 매니폴드(209)의 하단과 맞닿는 시일 부재로서의 O링(220c)이 마련되어 있다. 셔터(219s)의 개폐 동작(승강 동작이나 회동 동작 등)은, 셔터 개폐 기구(115s)에 의해 제어된다.

[0028] 기관 지지구조로서의 보트(217)는, 복수매, 예를 들어 25 내지 200매의 웨이퍼(200)를 수평 자세이면서 또한 서로 중심을 맞춘 상태에서 수직 방향으로 정렬시켜 다단으로 지지하도록, 즉, 간격을 두고 배열시키도록 구성되어 있다. 보트(217)는, 예를 들어 석영이나 SiC 등의 내열성 재료에 의해 구성된다. 보트(217)의 하부에는, 예를 들어 석영이나 SiC 등의 내열성 재료에 의해 구성되는 단열판(218)이 다단으로 지지되어 있다.

[0029] 반응관(203) 내에는, 온도 검출기로서의 온도 센서(263)가 설치되어 있다. 온도 센서(263)에 의해 검출된 온도 정보에 기초하여 히터(207)에의 통전 정도를 조정함으로써, 처리실(201) 내의 온도가 원하는 온도 분포로 된다. 온도 센서(263)는, 반응관(203)의 내벽을 따라 마련되어 있다.

[0030] 도 3에 도시한 바와 같이, 제어부(제어 수단)인 컨트롤러(121)는, CPU(Central Processing Unit)(121a), RAM(Random Access Memory)(121b), 기억 장치(121c), I/O 포트(121d)를 구비한 컴퓨터로서 구성되어 있다. RAM(121b), 기억 장치(121c), I/O 포트(121d)는, 내부 버스(121e)를 통해서 CPU(121a)와 데이터 교환 가능하게 구성되어 있다. 컨트롤러(121)에는, 예를 들어 터치 패널 등으로서 구성된 입출력 장치(122)가 접속되어 있다.

[0031] 기억 장치(121c)는, 예를 들어 플래시 메모리, HDD(Hard Disk Drive) 등으로 구성되어 있다. 기억 장치(121c) 내에는, 기관 처리 장치의 동작을 제어하는 제어 프로그램이나, 후술하는 기관 처리의 수순이나 조건 등이 기재된 프로세스 레시피 등이 판독 가능하게 저장되어 있다. 프로세스 레시피는, 후술하는 기관 처리에서의 각 수순을 컨트롤러(121)에 실행시켜, 소정의 결과를 얻을 수 있게 조합된 것이며, 프로그램으로서 기능한다. 이하, 프로세스 레시피나 제어 프로그램 등을 총칭하여, 단순히 프로그램이라고도 한다. 또한, 프로세스 레시피를, 단순히 레시피라고도 한다. 본 명세서에서 프로그램이라는 말을 사용한 경우에는, 레시피 단체만을 포함하는 경우, 제어 프로그램 단체만을 포함하는 경우, 또는 그들 양쪽을 포함하는 경우가 있다. RAM(121b)은, CPU(121a)에 의해 판독된 프로그램이나 데이터 등이 일시적으로 보유되는 메모리 영역(워크 에어리어)으로서 구성되어 있다.

[0032] I/O 포트(121d)는, 상술한 MFC(241a 내지 241f), 밸브(243a 내지 243f), 압력 센서(245), APC 밸브(244), 진공 펌프(246), 온도 센서(263), 히터(207), 회전 기구(267), 보트 엘리베이터(115), 셔터 개폐 기구(115s) 등에 접속되어 있다.

[0033] CPU(121a)는, 기억 장치(121c)로부터 제어 프로그램을 판독해서 실행함과 함께, 입출력 장치(122)로부터의 조작 커맨드의 입력 등에 따라서 기억 장치(121c)로부터 레시피를 판독하도록 구성되어 있다. CPU(121a)는, 판독한 레시피의 내용을 따르도록, MFC(241a 내지 241f)에 의한 각종 가스의 유량 조정 동작, 밸브(243a 내지 243f)의 개폐 동작, APC 밸브(244)의 개폐 동작 및 압력 센서(245)에 기초하는 APC 밸브(244)에 의한 압력 조정 동작, 진공 펌프(246)의 기동 및 정지, 온도 센서(263)에 기초하는 히터(207)의 온도 조정 동작, 회전 기구(267)에 의한 보트(217)의 회전 및 회전 속도 조절 동작, 보트 엘리베이터(115)에 의한 보트(217)의 승강 동작, 셔터 개폐

기구(115s)에 의한 셔터(219s)의 개폐 동작 등을 제어하도록 구성되어 있다.

- [0034] 컨트롤러(121)는, 외부 기억 장치(123)에 저장된 상술한 프로그램을, 컴퓨터에 인스톨함으로써 구성할 수 있다. 외부 기억 장치(123)는, 예를 들어 HDD 등의 자기 디스크, CD 등의 광 디스크, MO 등의 광자기 디스크, USB 메모리 등의 반도체 메모리 등을 포함한다. 기억 장치(121c)나 외부 기억 장치(123)는, 컴퓨터 판독 가능한 기록 매체로서 구성되어 있다. 이하, 이들을 총칭하여, 단순히 기록 매체라고도 한다. 본 명세서에서 기록 매체라는 말을 사용한 경우에는, 기억 장치(121c) 단체만을 포함하는 경우, 외부 기억 장치(123) 단체만을 포함하는 경우, 또는 그들 양쪽을 포함하는 경우가 있다. 또한, 컴퓨터에의 프로그램의 제공은, 외부 기억 장치(123)를 사용하지 않고, 인터넷이나 전용 회선 등의 통신 수단을 사용해서 행해도 된다.
- [0035] (2) 기관 처리 공정
- [0036] 상술한 기관 처리 장치를 사용하여, 반도체 장치의 제조 공정의 일 공정으로서, 기관으로서의 웨이퍼(200)의 표면에 노출된 복수 종류의 하지 중 특정 하지의 표면 상에 선택적으로 막을 성장시켜서 형성하는 선택 성장(선택 성막)의 처리 시퀀스 예에 대해서, 주로 도 4, 도 5의 (a) 내지 도 5의 (d)를 사용해서 설명한다. 이하의 설명에 있어서, 기관 처리 장치를 구성하는 각 부의 동작은 컨트롤러(121)에 의해 제어된다.
- [0037] 도 4에 도시하는 성막 시퀀스에서는,
- [0038] 제1 온도 하에서, 텅스텐막(W막)을 포함하는 제1 하지(하지(200a))와 실리콘 질화막(SiN막)을 포함하는 제2 하지(하지(200b))가 표면에 노출된 웨이퍼(200)에 대하여, 흡착 억제제로서 DMATMS 가스를 공급하여, 하지(200a) 및 하지(200b) 중 한쪽 하지(여기서는 하지(200b))의 표면에 흡착시키는 스텝 A와,
- [0039] 제1 온도보다도 높은 제2 온도 하에서, 하지(200b)의 표면에 DMATMS를 흡착시킨 후의 웨이퍼(200)를 열 어닐하는 스텝 B와,
- [0040] 제2 온도보다도 낮은 제3 온도 하에서, 열 어닐 후의 웨이퍼(200)에 대하여 성막 가스로서 $TiCl_4$ 가스 및 NH_3 가스를 공급함으로써, 하지(200a) 및 하지(200b) 중 상술한 한쪽 하지와는 다른 다른 쪽 하지(여기서는 하지(200a))의 표면 상에, 막으로서, Ti 및 N을 포함하는 막인 티타늄 질화막(TiN막)을 형성하는 스텝 C를 행한다.
- [0041] 또한, 도 4는, 스텝 C에서, 웨이퍼(200)에 대하여 $TiCl_4$ 가스를 공급하는 스텝 C1과, 웨이퍼(200)에 대하여 NH_3 가스를 공급하는 스텝 C2를 비동시에 행하는 사이클을 소정 횟수(n회, n은 1 이상의 정수) 행하는 경우를 도시하고 있다. 또한, 도 5의 (a) 내지 도 5의 (d)는, 웨이퍼(200)의 표면에, 하지(200a, 200b) 외에, 실리콘 산화막(SiO_2 막)을 포함하는 제3 하지(하지(200c))가 또한 노출되어 있어, 스텝 A에서는, DMATMS를 하지(200c)의 표면에 흡착시키고, 스텝 B에서는, 하지(200b, 200c)의 표면에 DMATMS를 흡착시킨 웨이퍼(200)를 열 어닐하고, 스텝 C에서는, 하지(200b, 200c) 각각의 표면 상에 TiN막을 형성하지 않고, 하지(200a)의 표면 상에 TiN막을 선택적으로 형성하는 경우를 도시하고 있다.
- [0042] 본 명세서에서는, 도 4에 도시하는 성막 시퀀스를, 편의상 이하와 같이 나타내는 경우도 있다. 이하의 변형예 등의 설명에서도 마찬가지로의 표기를 사용한다.
- [0043] $DMATMS \rightarrow ANL \rightarrow (TiCl_4 \rightarrow NH_3) \times n \Rightarrow TiN$
- [0044] 본 명세서에서 「웨이퍼」라는 말을 사용한 경우에는, 웨이퍼 그 자체를 의미하는 경우나, 웨이퍼와 그 표면에 형성된 소정의 층이나 막의 적층체를 의미하는 경우가 있다. 본 명세서에서 「웨이퍼의 표면」이라는 말을 사용한 경우에는, 웨이퍼 그 자체의 표면을 의미하는 경우나, 웨이퍼 상에 형성된 소정의 층 등의 표면을 의미하는 경우가 있다. 본 명세서에서 「웨이퍼 상에 소정의 층을 형성한다」라고 기재한 경우에는, 웨이퍼 그 자체의 표면 상에 소정의 층을 직접 형성하는 것을 의미하는 경우나, 웨이퍼 상에 형성되어 있는 층 등의 위에 소정의 층을 형성하는 것을 의미하는 경우가 있다. 본 명세서에서 「기관」이라는 말을 사용한 경우도, 「웨이퍼」라는 말을 사용한 경우와 동의이다.
- [0045] (웨이퍼 차지 및 보트 로드)
- [0046] 복수매의 웨이퍼(200)가 보트(217)에 장전(웨이퍼 차지)되면, 셔터 개폐 기구(115s)에 의해 셔터(219s)가 이동되어, 매니폴드(209)의 하단 개구가 개방된다(셔터 오픈). 그 후, 도 1에 도시한 바와 같이, 복수매의 웨이퍼(200)를 지지한 보트(217)는, 보트 엘리베이터(115)에 의해 들어 올려져서 처리실(201) 내에 반입(보트 로드)된다. 이 상태에서, 시일 캡(219)은, O링(220b)을 개재해서 매니폴드(209)의 하단을 시일한 상태로 된다.

- [0047] 도 5의 (a)에 도시하는 바와 같이, 웨이퍼(200)의 표면에는, 복수 종류의 하지, 여기에서는 일례로서, 0 비함유의 금속 원소 함유막(비산화막)인 전이 금속 함유막으로서의 W막을 포함하는 하지(200a)와, 0 비함유의 반금속 원소 함유막(비산화막)인 질화막으로서의 SiN막을 포함하는 하지(200b)와, 0 함유막(산화막)인 0 함유의 반금속 원소 함유막으로서의 SiO막을 포함하는 하지(200c)가 미리 노출된 상태로 되어 있다. 또한, 웨이퍼(200)의 표면은, 사전에 불화수소(HF) 수용액을 사용한 세정 처리가 실시되어 있어, 웨이퍼(200)의 표면에 노출된 각 하지의 표면에 형성되어 있던 자연 산화막이 제거된 상태로 되어 있다. 하지(200c)는, 전역(전체면)에 걸쳐 수산기(OH) 종단된 표면을 갖고 있다. 하지(200a, 200b)는, 많은 영역이 OH 종단되어 있지 않은 표면, 즉, 일부 영역이 OH 종단된 표면을 갖고 있다. 또한, 하지(200a)의 표면에서의 OH 종단율은, 하지(200b)의 표면에서의 OH 종단율보다도 작아지는 경향이 있다. 하지(200a)를 구성하는 W막은 도전성을 갖는 막이며, 하지(200b)를 구성하는 SiN막, 하지(200c)를 구성하는 SiO막은, 각각 도전성을 갖지 않는 막, 즉, 절연성을 갖는 막이다.
- [0048] (압력 조정 및 온도 조정)
- [0049] 처리실(201) 내, 즉, 웨이퍼(200)가 존재하는 공간이 원하는 압력(진공도)으로 되도록, 진공 펌프(246)에 의해 진공 배기(감압 배기)된다. 이때, 처리실(201) 내의 압력은 압력 센서(245)에서 측정되고, 이 측정된 압력 정보에 기초하여 APC 밸브(244)가 피드백 제어된다. 또한, 처리실(201) 내의 웨이퍼(200)가 원하는 처리 온도로 되도록, 히터(207)에 의해 가열된다. 이때, 처리실(201) 내가 원하는 온도 분포로 되도록, 온도 센서(263)가 검출한 온도 정보에 기초하여 히터(207)에의 통전 정도가 피드백 제어된다. 또한, 회전 기구(267)에 의한 웨이퍼(200)의 회전을 개시한다. 처리실(201) 내의 배기, 웨이퍼(200)의 가열 및 회전은, 모두 적어도 웨이퍼(200)에 대한 처리가 종료될 때까지의 동안에는 계속해서 행하여진다.
- [0050] (선택 성장)
- [0051] 그 후, 다음의 스텝 A 내지 C를 순차 실행한다.
- [0052] [스텝 A]
- [0053] 이 스텝에서는, 제1 온도 하에서, 처리실(201) 내의 웨이퍼(200), 즉, 표면에 하지(200a 내지 200c)가 각각 노출된 웨이퍼(200)에 대하여 DMATMS 가스를 공급한다.
- [0054] 구체적으로는, 밸브(243b)를 개방하여, 가스 공급관(232b) 내에 DMATMS 가스를 흘린다. DMATMS 가스는, MFC(241b)에 의해 유량 조정되어, 노즐(249b)을 통해서 처리실(201) 내에 공급되어, 배기구(231a)로부터 배기된다. 이때, 웨이퍼(200)에 대하여 DMATMS 가스가 공급된다(DMATMS 가스 공급). 이때, 밸브(243d, 243f)를 개방하여, 노즐(249a, 249c) 각각을 통해서 처리실(201) 내에 N₂ 가스를 공급한다. N₂ 가스의 공급은 불실시로 해도 된다.
- [0055] 본 스텝에서의 처리 조건으로서는,
- [0056] DMATMS 가스 공급 유량: 50 내지 1000sccm, 바람직하게는 50 내지 500sccm
- [0057] DMATMS 가스 공급 시간: 1 내지 60분, 바람직하게는 10 내지 30분
- [0058] N₂ 가스 공급 유량(가스 공급관마다): 0 내지 10000sccm
- [0059] 처리 온도(제1 온도): 50 내지 300℃, 바람직하게는 80 내지 200℃
- [0060] 처리 압력: 10 내지 1000Pa, 바람직하게는 100 내지 500Pa
- [0061] 이 예시된다. 여기에서 설명한 조건은, 처리실(201) 내에서 DMATMS 가스가 기상 분해(열분해)하지 않는 조건이다.
- [0062] 또한, 본 명세서에서의 「50 내지 300℃」와 같은 수치 범위의 표기는, 하한값 및 상한값이 그 범위에 포함되는 것을 의미한다. 따라서, 예를 들어 「50 내지 300℃」란 「50℃ 이상 300℃ 이하」를 의미한다. 다른 수치 범위에 대해서도 마찬가지이다.
- [0063] 상술한 조건 하에서 웨이퍼(200)에 대하여 DMATMS 가스를 공급함으로써, 도 5의 (b)에 도시하는 바와 같이, 하지(200a)의 표면에서의 DMATMS의 흡착을 억제하면서, 하지(200b, 200c)의 표면에 DMATMS를 선택적으로(우선적으로) 흡착시키는 것이 가능하게 된다. 이때, 하지(200a)의 표면의 일부에 DMATMS가 흡착되기도 하지만, 그 흡착량은 얼마 되지 않아, 하지(200b, 200c)의 표면에서의 DMATMS의 흡착량쪽이 압도적으로 많아

진다. 또한, 하지(200b, 200c)의 표면에의 DMATMS의 흡착량을 비교하면, 하지(200c)의 표면에의 DMATMS의 흡착량쪽이, 하지(200b)의 표면에의 DMATMS의 흡착량보다도 많아지는 경향이 있다.

[0064] 이러한 선택적인 흡착이 가능하게 되는 것은, 본 스텝에서의 처리 조건을, 처리실(201) 내에서 DMATMS 가스가 기상 분해하지 않는 조건으로 하고 있기 때문이다. 또한, 하지(200c)의 표면이 전역에 걸쳐서 OH 종단되어 있는 것에 반해, 하지(200a, 200b)의 표면의 많은 영역이 OH 종단되어 있지 않기(표면의 일부 영역이 OH 종단되어 있기) 때문이다. 또한, 하지(200a)의 표면에서의 OH 종단을쪽이, 하지(200b)의 표면에서의 OH 종단을보다도 작아지는 경향이 있기 때문이다. 또한, 하지(200a)를 구성하는 W막이 도전성을 갖는 막인 것에 반해, 하지(200b)를 구성하는 SiN막 및 하지(200c)를 구성하는 SiO막 각각이, 도전성을 갖지 않는 막(절연성을 갖는 막)이기 때문이다.

[0065] 구체적으로 설명하면, 하지(200a)의 표면에서는, DMATMS가 극히 약간 물리 흡착되는 경우가 있지만, 이 흡착 상태는, 후술하는 하지(200b)의 표면에서의 물리 흡착과는 달리, 극히 불안정한 물리 흡착으로 된다. 그 결과, 하지(200a)의 표면에서는, DMATMS가 전혀 흡착되지 않거나, 가령 흡착되었다고 해도, 그 흡착량은 극히 약간이 되며, 또한 그 흡착은, 극히 단시간에 해제되는 일시적인 현상으로 된다. 하지(200a)의 표면에서의 DMATMS의 흡착 상태가 극히 불안정해지는 것은, 하지(200a)를 구성하는 W막이 도전성을 가짐으로써, 하지(200a)의 표면에서의 DMATMS의 흡착 상태가 대전을 수반하지 않는 물리 흡착으로 되기 때문이라고 추정된다.

[0066] 또한, 하지(200b)의 표면에서는, 주로 DMATMS가 물리 흡착된다. 이 흡착 상태는, 하지(200a)의 표면에서의 DMATMS의 물리 흡착과 비교해서 안정한 물리 흡착으로 된다. 하지(200b)의 표면에서의 DMATMS의 흡착 상태가, 하지(200a)의 표면에서의 DMATMS의 흡착 상태와 비교해서 안정해지는 것은, 하지(200b)를 구성하는 SiN막이 도전성을 갖지 않음(절연성을 가짐)으로써, 하지(200b)의 표면에서의 DMATMS의 흡착 상태가 미약한 대전을 수반하는 물리 흡착으로 되기 때문이라고 추정된다. 단, 스텝 A의 종료 시점, 즉, 후술하는 스텝 B의 실시 전의 시점에서는, 하지(200b)의 표면에서의 DMATMS의 흡착 상태는, 후술하는 하지(200c)의 표면에서의 DMATMS의 화학 흡착에 비하여 불안정한 흡착으로 된다. 또한, 하지(200b)의 표면에는, 주로 DMATMS가 물리 흡착되지만, 부분적으로 DMATMS가 화학 흡착되기도 한다. 그러나, 그 경우에도, 그 화학 흡착량은, 후술하는 하지(200c)의 표면에서의 DMATMS의 화학 흡착량에 비하여 훨씬 소량이 된다.

[0067] 또한, 하지(200c)의 표면에서는, 주로 DMATMS가 화학 흡착된다. 구체적으로는, 하지(200c)의 표면의 전역에 형성된 OH 종단과 DMATMS가 반응하여, 그 결과, DMATMS에 포함되는 Si가 하지(200c)의 표면에 화학 흡착된다. 하지(200c)의 표면에서의 DMATMS의 흡착 상태는, 상술한 하지(200b)의 표면에서의 DMATMS의 물리 흡착에 비하여 안정된 흡착으로 된다. 또한, DMATMS에 포함되는 Si가, 하지(200c)의 표면에 화학 흡착될 때, DMATMS에 포함되는 Si에 결합하는 리간드의 대부분은 유지되지만, 리간드의 일부는 탈리하게 된다. 본 명세서에서는, 이와 같이, 화학 흡착될 때 리간드의 일부가 탈리한 DMATMS도, 편의상 DMATMS라고 칭하기로 한다.

[0068] 또한, 제1 온도가 50℃ 미만으로 되면, 하지(200a)의 표면뿐만 아니라, 하지(200b, 200c)의 표면 상에도 DMATMS가 흡착되기 어려워진다. 제1 온도를 50℃ 이상의 온도로 함으로써, 하지(200b, 200c)의 표면 상에 DMATMS를 흡착시키는 것이 가능하게 된다. 제1 온도를 80℃ 이상의 온도로 함으로써, 하지(200b, 200c)의 표면 상에의 DMATMS의 흡착을 재촉하는 것이 가능하게 된다.

[0069] 또한, 제1 온도가 300℃를 초과하면, 반응계에 부여되는 열에너지가, DMATMS가 표면에 화학 흡착되기 위한 활성화 에너지를 초과하여, 하지(200b, 200c)의 표면뿐만 아니라, 하지(200a)의 표면 상에도 DMATMS가 흡착되는 경우가 있다. 또한, 제1 온도가 300℃를 초과하면, DMATMS가 기상 분해하는 경우가 있어, 하지(200a, 200b, 200c) 각각의 표면 상에, DMATMS의 구성 성분이나 구성 원소(Si나 아미노기나 메틸기나 그것들을 구성하는 N, C, H 등의 원소)가 다중 퇴적되는 경우가 있다. 제1 온도를 300℃ 이하의 온도로 함으로써, 하지(200a)의 표면 상에의 DMATMS의 흡착이나 DMATMS의 구성 성분이나 구성 원소의 다중 퇴적을 억제하여, 하지(200b, 200c)의 표면에서의 DMATMS의 선택적인 흡착을 적정하게 행하는 것이 가능하게 된다. 제1 온도를 200℃ 이하의 온도로 함으로써, 하지(200a)의 표면 상에의 DMATMS의 흡착이나 DMATMS의 구성 성분이나 구성 원소의 다중 퇴적을 확실하게 억제하여, 하지(200b, 200c)의 표면에서의 DMATMS의 선택적인 흡착을 보다 적정하게 행하는 것이 가능하게 된다.

[0070] 상술한 조건 하에서 DMATMS 가스의 공급을 소정 시간 계속하면, 하지(200b, 200c)의 표면에서의 DMATMS의 흡착이 포화한다. 즉, 하지(200b, 200c)의 표면에서의 DMATMS의 흡착에는 셀프 리미트가 걸린다. 그 결과, 하지(200b, 200c)의 표면 상에 흡착되는 DMATMS의 양은, 하지(200b, 200c)의 표면 전역에 걸쳐서 대략 균일한 양으로 된다.

[0071] 하지(200b, 200c)의 표면에 DMATMS를 선택적으로 흡착시킨 후, 밸브(243a)를 닫아, 처리실(201) 내의 DMATMS

의 공급을 정지한다. 그리고, 처리실(201) 내에 잔류하는 가스 등을 처리실(201) 내로부터 배제한다. 이때, 밸브(243d 내지 243f)를 개방하여, 노즐(249a 내지 249c)을 통해서 처리실(201) 내에 N₂ 가스를 공급한다. 노즐(249a 내지 249c)로부터 공급되는 N₂ 가스는, 퍼지 가스로서 작용하여, 이에 의해 처리실(201) 내가 퍼지된다(퍼지).

[0072] 흡착 억제제로서는, DMATMS 가스 외에, 예를 들어 하기 화학식 [1]로 표현되는 아미노실란 화합물을 사용할 수 있다.

[0073] $\text{SiA}_x[(\text{NB}_2)_{(4-x)}]$ [1]

[0074] 식 [1] 중, A는, 수소 원자, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 등의 알킬기, 또는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기 등의 알콕시기를 나타낸다. 알킬기는, 직쇄상 알킬기뿐만 아니라, 이소프로필기, 이소부틸기, 세컨더리부틸기, 터셔리부틸기 등의 분지상 알킬기이어도 된다. 알콕시기는, 직쇄상 알콕시기뿐만 아니라, 이소프로폭시기, 이소부톡시기 등의 분지상 알콕시기이어도 된다. B는, 수소 원자, 또는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 등의 알킬기를 나타낸다. 알킬기는, 직쇄상 알킬기뿐만 아니라, 이소프로필기, 이소부틸기, 세컨더리부틸기, 터셔리부틸기 등의 분지상 알킬기이어도 된다. 복수의 A는, 동일하여도 달라도 되고, 2개의 B는 동일하여도 달라도 된다. x는 1 내지 3의 정수이다.

[0075] 불활성 가스로서는, N₂ 가스 외에, Ar 가스, He 가스, Ne 가스, Xe 가스 등의 희가스를 사용할 수 있다. 이 점은, 후술하는 각 스텝에서도 마찬가지이다.

[0076] [스텝 B]

[0077] 이 스텝에서는, 제1 온도보다도 높은 제2 온도 하에서, 하지(200b, 200c)의 표면에 DMATMS를 흡착시킨 후의 웨이퍼(200)를 열 어닐하도록, 히터(207)의 출력을 조정한다. 이 스텝은, 밸브(243d 내지 243f)를 개방하여, 처리실(201) 내에 N₂ 가스를 공급한 상태에서 행해도 되고, 또한 밸브(243d 내지 243f)를 닫아, 처리실(201)에의 N₂ 가스의 공급을 정지한 상태에서 행해도 된다.

[0078] 본 스텝에서의 처리 조건으로서는,

[0079] N₂ 가스 공급 유량(가스 공급관마다): 0 내지 1000sccm, 바람직하게는 50 내지 500sccm

[0080] 처리 온도(제2 온도): 400 내지 600℃, 바람직하게는 450 내지 550℃

[0081] 처리 압력: 1 내지 1000Pa, 바람직하게는 100 내지 500Pa

[0082] 처리 시간: 1분 내지 12시간, 바람직하게는 1 내지 5시간

[0083] 이 예시된다.

[0084] 상술한 조건 하에서 웨이퍼(200)에 대하여 열 어닐을 행함으로써, 하지(200b)의 표면에 물리 흡착되어 있던 DMATMS의 흡착 상태를, 물리 흡착에서 화학 흡착으로 이행(변화)시키는 것이 가능하게 된다. 이에 의해, 도 5의 (c)에 도시하는 바와 같이, 하지(200b)의 표면의 DMATMS의 흡착 상태를, 스텝 A에서의 하지(200b)의 표면의 DMATMS의 흡착 상태보다도 안정된 흡착 상태로 변화시키는 것이 가능하게 된다. 이와 같이, 하지(200b)의 표면은, 스텝 A, B를 행함으로써, 즉, 2단계의 처리를 거쳐서 개질된다. 또한, 하지(200b)의 표면에 부분적으로 DMATMS가 화학 흡착되어 있었을 경우에는, 본 스텝을 실시해도, 그 화학 흡착 성분의 흡착 상태는 화학 흡착인 채 그대로, 즉 안정된 흡착 상태 그대로 유지된다. 또한, 본 스텝을 실시해도, 하지(200c)의 표면의 DMATMS의 흡착 상태는, 화학 흡착인 채 그대로, 즉 안정된 흡착 상태 그대로 유지된다. 즉, 하지(200c)의 표면의 개질은, 스텝 A를 행함으로써, 즉, 1단계의 처리에 의해 대략 완료된다. 또한, 본 스텝을 실시해도, 하지(200a)의 표면은, DMATMS가 흡착되어 있지 않은 상태 그대로, 즉, 개질되지 않은 채 유지된다.

[0085] 또한, 제2 온도가 400℃ 미만으로 되면, 하지(200b)의 표면의 개질이 불충분해져서, 후술하는 스텝 C에서, 하지(200b)의 표면으로부터 DMATMS가 탈리하는 경우가 있다. 제2 온도를 400℃ 이상의 온도로 함으로써, 하지(200b)의 표면의 개질을 충분히 행하는 것이 가능하게 되어, 후술하는 스텝 C에서, 하지(200b)의 표면으로부터의 DMATMS의 탈리를 억제하는 것이 가능하게 된다. 제2 온도를 450℃ 이상의 온도로 함으로써, 하지(200b)의 표면을 확실하게 개질시키는 것이 가능하게 되어, 스텝 C에서의 하지(200b)의 표면으로부터의 DMATMS의 탈리를 확실하게 억제하는 것이 가능하게 된다.

- [0086] 또한, 제2 온도가 600℃를 초과하면, 하지(200b, 200c)의 표면에 흡착되어 있던 DMATMS가 분해하여, DMATMS에 포함되는 Si와 결합하고 있던 리간드의 대부분이 탈리하는 경우가 있다. DMATMS에 포함되는 Si와 결합하고 있던 리간드의 대부분이 탈리하면, 후술하는 스텝 C에서, 하지(200b, 200c)의 표면에의 성막 저해 효과가 얻어지지 않게 되는 경우가 있다. 제2 온도를 600℃ 이하의 온도로 함으로써, 하지(200b, 200c)의 표면에 흡착되어 있던 DMATMS의 분해에 의한 리간드의 탈리를 억제하는 것이 가능하게 된다. 제2 온도를 550℃ 이하의 온도로 함으로써, 하지(200b, 200c)의 표면에 흡착되어 있던 DMATMS의 분해에 의한 리간드의 탈리를 확실하게 억제하는 것이 가능하게 된다.
- [0087] 하지(200b)의 표면의 개질이 완료된 후, 히터(207)의 출력을 조정하여, 처리실(201) 내의 온도를 제2 온도보다도 낮은 제3 온도로 강온시킨다. 이때, 스텝 A에서의 퍼지와 마찬가지로의 처리 수순에 의해, 처리실(201) 내에 잔류하는 가스 등을 처리실(201) 내로부터 배제한다(퍼지).
- [0088] [스텝 C]
- [0089] 이 스텝에서는, 스텝 C1, C2를 순차 실행한다.
- [0090] [스텝 C1]
- [0091] 이 스텝에서는, 처리실(201) 내의 웨이퍼(200), 즉, 열 어닐 후의 웨이퍼(200)에 대하여 $TiCl_4$ 가스를 공급한다.
- [0092] 구체적으로는, 밸브(243a)를 개방하여, 가스 공급관(232a) 내에 $TiCl_4$ 가스를 흘린다. $TiCl_4$ 가스는, MFC(241a)에 의해 유량 조정되어, 노즐(249a)을 통해서 처리실(201) 내에 공급되어, 배기구(231a)로부터 배기된다. 이때, 웨이퍼(200)에 대하여 $TiCl_4$ 가스가 공급된다($TiCl_4$ 가스 공급). 이때, 밸브(243e, 243f)를 개방하여, 노즐(249b, 249c) 각각을 통해서 처리실(201) 내에 N_2 가스를 공급하도록 해도 된다.
- [0093] 본 스텝에서의 처리 조건으로서는,
- [0094] $TiCl_4$ 가스 공급 유량: 1 내지 1000sccm, 바람직하게는 10 내지 500sccm
- [0095] $TiCl_4$ 가스 공급 시간: 1 내지 60초, 바람직하게는 2 내지 10초
- [0096] 처리 온도(제3 온도): 50 내지 250℃, 바람직하게는 150 내지 200℃
- [0097] 처리 압력: 1 내지 500Pa, 바람직하게는 10 내지 100Pa
- [0098] 이 예시된다. 다른 처리 조건은, 스텝 A에서의 처리 조건과 마찬가지로 한다.
- [0099] 상술한 조건 하에서 웨이퍼(200)에 대하여 $TiCl_4$ 가스를 공급함으로써, 하지(200a 내지 200c) 중 DMATMS가 흡착되어 있지 않은 하지(200a)의 표면 상에, Cl을 포함하는 Ti 함유층이 형성된다. Cl을 포함하는 Ti 함유층은, 하지(200a)의 표면에의, $TiCl_4$ 의 화학 흡착이나 물리 흡착, $TiCl_4$ 의 일부가 분해한 물질($TiCl_x$)의 화학 흡착, $TiCl_4$ 의 열분해에 의한 Ti의 퇴적 등에 의해 형성된다. Cl을 포함하는 Ti 함유층은, $TiCl_4$ 나 $TiCl_x$ 의 흡착층(물리 흡착층이나 화학 흡착층)이어도 되고, Cl을 포함하는 Ti의 퇴적층이어도 된다. 본 명세서에서는, Cl을 포함하는 Ti 함유층을, 단순히 Ti 함유층이라고도 칭한다.
- [0100] 본 스텝에서는, 하지(200b, 200c)의 표면 상에의 Ti 함유층의 형성을 억제하면서, 하지(200a)의 표면 상에 Ti 함유층을 선택적으로 형성하는 것이 가능하다. 또한, 어떠한 요인에 의해, 하지(200b, 200c)의 표면에의 DMATMS의 흡착이 불충분해질 경우 등에 있어서는, 하지(200b, 200c)의 표면 상에, 극히 약간 Ti 함유층이 형성되는 경우도 있지만, 이 경우에도, 하지(200b, 200c)의 표면 상에 형성되는 Ti 함유층의 두께는, 하지(200a)의 표면 상에 형성되는 Ti 함유층의 두께에 비하여 훨씬 얇아진다. 이러한 Ti 함유층의 선택적인 형성이 가능하게 되는 것은, 하지(200b, 200c)의 표면에 존재하는 DMATMS가, 하지(200b, 200c)의 표면 상에의 Ti 함유층의 형성(Ti의 흡착)을 저해하는 요인, 즉, 인히비터(inhibitor)로서 작용하기 때문이다. 하지(200b, 200c)의 표면에서는, DMATMS가 발휘하는 상술한 작용에 의해, 성막 반응이 생길 때까지의 시간, 즉, 인큐베이션 타임을 장기화하는 것이 가능하게 되고, 그 결과, 웨이퍼(200)의 표면에 노출된 하지(200a 내지 200c) 중 하지(200a)의 표면 상에 Ti 함유층을 선택적으로 형성하는 것이 가능하게 된다. 또한, 하지(200b, 200c)의 표면에 화학 흡착되어 있는 DMATMS는, 본 스텝을 실시할 때도 탈리하지 않고 안정적으로 유지된다.

- [0101] 하지(200a)의 표면 상에 Ti 함유층이 형성된 후, 밸브(243a)를 닫아, 처리실(201) 내의 $TiCl_4$ 가스의 공급을 정지한다. 그리고, 스텝 A에서의 퍼지와 마찬가지로의 처리 수순에 의해, 처리실(201) 내에 잔류하는 가스 등을 처리실(201) 내로부터 배제한다(퍼지).
- [0102] 원료 가스(성막 가스)로서는, $TiCl_4$ 가스와 같은 클로로티타늄계 가스 외에, 테트라브로모티타늄($TiBr_4$) 가스 등의 브로모티타늄계 가스나, 테트라요오드티타늄(TiI_4) 가스 등의 요오드 티타늄계 가스를 사용할 수 있다.
- [0103] [스텝 C2]
- [0104] 이 스텝에서는, 처리실(201) 내의 웨이퍼(200), 즉, 하지(200a) 상에 형성된 Ti 함유층에 대하여 NH_3 가스를 공급한다.
- [0105] 구체적으로는, 밸브(243c)를 개방하여, 가스 공급관(232c) 내에 NH_3 가스를 흘린다. NH_3 가스는, MFC(241c)에 의해 유량 조정되어, 노즐(249c)을 통해서 처리실(201) 내에 공급되어, 배기구(231a)로부터 배기된다. 이때, 웨이퍼(200)에 대하여 NH_3 가스가 공급된다(NH_3 가스 공급). 이때, 밸브(243d, 243e)를 개방하여, 노즐(249a, 249b) 각각을 통해서 처리실(201) 내에 N_2 가스를 공급하도록 해도 된다.
- [0106] 본 스텝에서의 처리 조건으로서,
- [0107] NH_3 가스 공급 유량: 100 내지 2000sccm, 500 내지 1000sccm
- [0108] NH_3 가스 공급 시간: 10 내지 200초, 바람직하게는 20 내지 120초
- [0109] 처리 압력: 1 내지 1000Pa, 바람직하게는 50 내지 500Pa
- [0110] 이 예시된다. 다른 처리 조건은, 스텝 C1에서의 처리 조건과 마찬가지로 한다.
- [0111] 상술한 조건 하에서 웨이퍼(200)에 대하여 NH_3 가스를 공급함으로써, 하지(200a)의 표면 상에 형성된 Ti 함유층의 적어도 일부가 질화(개질)된다. Ti 함유층이 개질됨으로써, 하지(200a)의 표면 상에, Ti 및 N을 포함하는 층, 즉, 티타늄 질화층(TiN층)이 형성된다. TiN층을 형성할 때, Ti 함유층에 포함되어 있던 Cl 등의 불순물은, NH_3 가스에 의한 Ti 함유층의 개질 반응의 과정에서, 적어도 Cl을 포함하는 가스 상태 물질을 구성하여 처리실(201) 내로부터 배출된다. 이에 의해, TiN층은, 스텝 C1에서 형성된 Ti 함유층에 비하여 Cl 등의 불순물이 적은 층으로 된다. 또한, 하지(200b, 200c)의 표면에 존재하는 DMATMS는, 본 스텝을 실시할 때도 탈리하지 않고 유지된다. 즉, 하지(200b, 200c)의 표면은, 개질(NH 종단)되지 않고, DMATMS가 흡착된 상태 그대로 안정적으로 유지된다.
- [0112] 하지(200a)의 표면 상에 TiN층이 형성된 후, 밸브(243c)를 닫아, 처리실(201) 내의 NH_3 가스의 공급을 정지한다. 그리고, 스텝 A에서의 퍼지와 마찬가지로의 처리 수순에 의해, 처리실(201) 내에 잔류하는 가스 등을 처리실(201) 내로부터 배제한다(퍼지).
- [0113] 반응 가스(성막 가스)로서는, NH_3 가스 외에, 예를 들어 디아젠(N_2H_2) 가스, 히드라진(N_2H_4) 가스, N_3H_8 가스 등의 질화수소계 가스를 사용할 수 있다.
- [0114] [소정 횟수 실시]
- [0115] 상술한 스텝 C1, C2를 비동시에, 즉, 동기시키지 않고 행하는 사이클을 소정 횟수(n회, n은 1 이상의 정수) 행함으로써, 도 5의 (d)에 도시하는 바와 같이, 웨이퍼(200)의 표면에 노출된 하지(200a 내지 200c) 중 하지(200a)의 표면 상에 TiN막을 선택적으로 형성할 수 있다. 상술한 사이클은, 복수회 반복하는 것이 바람직하다. 즉, 1사이클당 형성되는 TiN층의 두께를 원하는 막 두께보다도 얇게 하여, TiN층을 적층함으로써 형성되는 막의 막 두께가 원하는 막 두께로 될 때까지, 상술한 사이클을 복수회 반복하는 것이 바람직하다.
- [0116] 또한, 스텝 C1, C2를 실시할 때, 하지(200b, 200c)의 표면에 흡착되어 있는 DMATMS는, 탈리하지 않고 유지되므로, 하지(200b, 200c)의 표면에는 TiN막은 형성되지 않는다. 단, 어떠한 요인에 의해, 하지(200b, 200c)의 표면의 DMATMS의 흡착이 불충분해지는 경우 등에 있어서는, 하지(200b, 200c)의 표면 상에 극히 약간 TiN막이 형성되는 경우도 있지만, 이러한 경우에도, 하지(200b, 200c)의 표면 상에 형성되는 TiN막의 두께는, 하지(200a)의 표면 상에 형성되는 TiN막의 두께에 비하여 훨씬 얇아진다. 본 명세서에서, 하지(200a 내지 200c) 중

「하지(200a)의 표면 상에 선택적으로 TiN막을 형성하는」이란, 하지(200b, 200c)의 표면 상에 TiN막을 전혀 형성하지 않는 경우뿐만 아니라, 상술한 바와 같이, 하지(200b, 200c)의 표면 상에, 극히 얇은 TiN막을 형성하는 경우를 포함하는 것으로 한다.

[0117] (애프터 퍼지 및 대기압 복귀)

[0118] 하지(200a)의 표면 상에의 TiN막의 선택적인 형성이 완료된 후, 노즐(249a 내지 249c) 각각으로부터 퍼지 가스로서의 N_2 가스를 처리실(201) 내에 공급하여, 배기구(231a)로부터 배기한다. 이에 의해, 처리실(201) 내가 퍼지되어, 처리실(201) 내에 잔류하는 가스나 반응 부생성물 등이 처리실(201) 내로부터 제거된다(애프터 퍼지). 그 후, 처리실(201) 내의 분위기가 불활성 가스로 치환되고(불활성 가스 치환), 처리실(201) 내의 압력이 상압으로 복귀된다(대기압 복귀).

[0119] (보트 언로드 및 웨이퍼 디스차지)

[0120] 처리실(201) 내의 압력이 상압으로 복귀된 후, 보트 엘리베이터(115)에 의해 시일 캡(219)이 하강되어, 매니폴드(209)의 하단이 개구된다. 그리고, 처리가 끝난 웨이퍼(200)가 보트(217)에 지지된 상태에서 매니폴드(209)의 하단으로부터 반응관(203)의 외부로 반출(보트 언로드)된다. 보트 언로드 후에는 셔터(219s)가 이동되어, 매니폴드(209)의 하단 개구가 0링(220c)을 개재해서 셔터(219s)에 의해 시일된다(셔터 클로즈). 처리가 끝난 웨이퍼(200)는 반응관(203)의 외부로 반출된 후, 보트(217)로부터 취출된다(웨이퍼 디스차지).

[0121] (3) 본 양태에 의한 효과

[0122] 본 양태에 의하면, 이하에 나타내는 하나 또는 복수의 효과가 얻어진다.

[0123] (a) 스텝 A 내지 C를 행함으로써, 웨이퍼(200)의 표면에 노출되어 있는 하지(200a 내지 200c) 중, 하지(200a)의 표면 상에 TiN막을 선택적으로 형성하는 것이 가능하게 된다. 이에 의해, 예를 들어 반도체 디바이스를 제작할 때, 포토리소그래피를 포함하는 패터닝 처리를 생략하는 등, 그것들의 공정을 간소화시키는 것이 가능하게 된다. 결과로서, 반도체 디바이스의 생산성을 향상시켜, 제조 비용을 저감시키는 것이 가능하게 된다.

[0124] (b) 스텝 A에서는, 하지(200b, 200c)의 표면에 DMATMS를 흡착시키고, 하지(200c)의 표면에서의 DMATMS의 흡착 상태를 안정된 화학 흡착으로 하는 것이 가능하게 된다. 또한, 스텝 A를 행한 후, 스텝 B를 행함으로써, 하지(200b)의 표면에서의 DMATMS의 흡착 상태를, 불안정한 물리 흡착에서 안정된 화학 흡착 상태로 이행시키는 것이 가능하게 된다. 이에 의해, 본 양태에 의하면, 2종류의 하지(하지(200b, 200c))의 표면 상에의 TiN막의 형성을, 1종류의 흡착 억제제를 사용해서 억제하는 것이 가능하게 된다. 결과로서, 반도체 디바이스의 제조 공정을 간소화시켜서 생산성을 향상시켜, 제조 비용을 저감시키는 것이 가능하게 된다.

[0125] (c) 스텝 A에서는, 하지(200b, 200c) 상에 선택적으로 흡착시키는 DMATMS의 양을, 하지(200b, 200c)의 표면 전역에 걸쳐서 대략 균일한 양으로 하는 것이 가능하게 된다. 이에 의해, 스텝 C에서는, 하지(200b, 200c) 상에의 TiN막의 형성을, 그 표면 전역에 걸쳐서 대략 균일하면서 또한 확실하게 저해하는 것이 가능하게 된다. 즉, 선택 성장에서의 선택성을 높이는 것이 가능하게 된다.

[0126] (d) 스텝 A 내지 C 중 적어도 어느 것을, 바람직하게는 스텝 A 내지 C 각각을, 논 플라즈마의 분위기 하에서 행하므로, 웨이퍼(200)에의 플라즈마 대미지를 회피할 수 있어, 본 방법의 플라즈마 대미지를 염려하는 공정의 적용도 가능하게 된다.

[0127] (e) 상술한 효과는, DMATMS 가스 이외의 흡착 억제제를 사용하는 경우나, $TiCl_4$ 가스 이외의 원료 가스를 사용하는 경우나, NH_3 가스 이외의 반응 가스를 사용하는 경우나, N_2 가스 이외의 불활성 가스를 사용하는 경우에도 마찬가지로 얻을 수 있다.

[0128] <본 개시의 다른 양태>

[0129] 이상, 본 개시의 양태를 구체적으로 설명하였다. 그러나, 본 개시는 상술한 양태에 한정되는 것은 아니며, 그 요지를 일탈하지 않는 범위에서 다양하게 변경 가능하다.

[0130] 예를 들어, 하지(200a)를 구성하는 금속 원소 함유막은, W막 외에, 텅스텐 질화막(WN막), 티타늄 질화막(TiN막) 등의 도전성 금속 원소 함유막이어도 된다. 이들 경우에 있어서도, 상술한 양태와 마찬가지로의 효과가 얻어진다. 즉, 하지(200b, 200c)의 표면 상에의 성막을 회피하면서, 하지(200a)의 표면 상에 선택적으로 막을 형성하는 것이 가능하게 된다.

- [0131] 또한 예를 들어, 스텝 C에서, 스텝 C1, C2를 비동시에 행하는 사이클을 개시하기 전에, 처리실(201) 내의 웨이퍼(200), 즉, 하지(200a 내지 200c) 중 하지(200b, 200c)의 표면 상에 DMATMS를 선택적으로 흡착시킨 후의 웨이퍼(200)에 대하여 NH_3 가스를 소정 시간 공급하는 스텝(NH_3 프리플로우)을 행하도록 해도 된다. 이 경우에도, 스텝 B의 실시 후라면, 하지(200b, 200c)의 표면에 존재하는 DMATMS는 탈리하지 않고 안정적으로 유지되기 때문에, 상술한 양태와 마찬가지로의 효과가 얻어진다. 또한, 하지(200a)의 표면에서의 흡착 사이트를 적정화시킬 수 있어, 하지(200a) 상에 형성되는 막의 품질을 향상시키는 것이 가능하게 된다.
- [0132] 또한 예를 들어, 스텝 C에서, 원료 가스로서, TiCl_4 가스 등의 상술한 할로겐화 금속 가스 외에, 트리메틸알루미늄($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, 약칭: TMA) 가스 등의 유기 금속 가스나, 디클로로실란(SiH_2Cl_2 , 약칭: DCS) 가스, 테트라클로로실란(SiCl_4 , 약칭: 4CS) 가스, 헥사클로로디실란(Si_2Cl_6 , 약칭: HCDS) 가스 등의 할로실란계 가스나, 트리스디메틸아미노실란($\text{Si}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\text{H}$, 약칭: 3DMAS) 가스 등의 아미노실란계 가스를 사용하도록 해도 된다.
- [0133] 또한 예를 들어, 반응 가스로서, NH_3 가스 등의 N 함유 가스 외에, 산소(O_2) 가스나 오존(O_3) 가스 등의 O 함유 가스, 트리에틸아민($(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, 약칭: TEA) 가스 등의 N 및 C 함유 가스, 프로필렌(C_3H_6) 가스 등의 C 함유 가스, 트리클로로보란(BCl_3) 가스 등의 붕소(B) 함유 가스를 사용하도록 해도 된다.
- [0134] 그리고, 이하에 나타내는 가스 공급 시퀀스에 의해, 하지(200a 내지 200c) 중 하지(200a)의 표면 상에, 티타늄 알루미늄 질화막(TiAlN 막), 티타늄 산 질화막(TiON 막), 티타늄 산화막(TiO 막), SiN 막, 실리콘 산질화막(SiON 막), 실리콘 붕질화막(SiBN 막), 실리콘 붕탄질화막(SiBCN 막), 실리콘 탄질화막(SiCN 막), 실리콘 산탄질화막(SiOCN 막), 실리콘 산탄화막(SiOC 막), SiO 막 등의 막을 형성하도록 해도 된다. 이들 경우에 있어서도, 상술한 양태와 마찬가지로의 효과가 얻어진다.
- [0135] $\text{DMATMS} \rightarrow \text{ANL} \rightarrow (\text{TiCl}_4 \rightarrow \text{TMA} \rightarrow \text{NH}_3) \times n \Rightarrow \text{TiAlN}$
- [0136] $\text{DMATMS} \rightarrow \text{ANL} \rightarrow (\text{TiCl}_4 \rightarrow \text{NH}_3 \rightarrow \text{O}_2) \times n \Rightarrow \text{TiON}$
- [0137] $\text{DMATMS} \rightarrow \text{ANL} \rightarrow (\text{TiCl}_4 \rightarrow \text{O}_3) \times n \Rightarrow \text{TiO}$
- [0138] $\text{DMATMS} \rightarrow \text{ANL} \rightarrow (4\text{CS} \rightarrow \text{NH}_3) \times n \Rightarrow \text{SiN}$
- [0139] $\text{DMATMS} \rightarrow \text{ANL} \rightarrow (4\text{CS} \rightarrow \text{NH}_3 \rightarrow \text{O}_2) \times n \Rightarrow \text{SiON}$
- [0140] $\text{DMATMS} \rightarrow \text{ANL} \rightarrow (\text{DCS} \rightarrow \text{BCl}_3 \rightarrow \text{NH}_3) \times n \Rightarrow \text{SiBN}$
- [0141] $\text{DMATMS} \rightarrow \text{ANL} \rightarrow (\text{DCS} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{BCl}_3 \rightarrow \text{NH}_3) \times n \Rightarrow \text{SiBCN}$
- [0142] $\text{DMATMS} \rightarrow \text{ANL} \rightarrow (\text{HCDS} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{NH}_3) \times n \Rightarrow \text{SiCN}$
- [0143] $\text{DMATMS} \rightarrow \text{ANL} \rightarrow (\text{HCDS} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{NH}_3 \rightarrow \text{O}_2) \times n \Rightarrow \text{SiOCN}$
- [0144] $\text{DMATMS} \rightarrow \text{ANL} \rightarrow (\text{HCDS} \rightarrow \text{TEA} \rightarrow \text{O}_2) \times n \Rightarrow \text{SiOC(N)}$
- [0145] $\text{DMATMS} \rightarrow \text{ANL} \rightarrow (3\text{DMAS} \rightarrow \text{O}_3) \times n \Rightarrow \text{SiO}$
- [0146] 각 처리에 사용되는 레시피는, 처리 내용에 따라 개별로 준비하여, 전기 통신 회선이나 외부 기억 장치(123)를 통해서 기억 장치(121c) 내에 저장해 두는 것이 바람직하다. 그리고, 각 처리를 개시할 때, CPU(121a)가, 기억 장치(121c) 내에 저장된 복수의 레시피 중에서 처리 내용에 따라 적정한 레시피를 적절히 선택하는 것이 바람직하다. 이에 의해, 1대의 기관 처리 장치로 다양한 막종, 조성비, 막질, 막 두께의 막을, 재현성 좋게 형성할 수 있게 된다. 또한, 오퍼레이터의 부담을 저감할 수 있어, 조작 미스를 회피하면서 각 처리를 신속하게 개시할 수 있게 된다.
- [0147] 상술한 레시피는, 새롭게 작성하는 경우에 한하지 않고, 예를 들어 기관 처리 장치에 이미 인스톨되어 있던 기존의 레시피를 변경함으로써 준비해도 된다. 레시피를 변경하는 경우에는, 변경 후의 레시피를, 전기 통신 회선이나 당해 레시피를 기록한 기록 매체를 통해서 기관 처리 장치에 인스톨해도 된다. 또한, 기존의 기관 처리 장치가 구비하는 입출력 장치(122)를 조작하여, 기관 처리 장치에 이미 인스톨되어 있던 기존의 레시피를 직접

변경해도 된다.

- [0148] 상술한 양태에서는, 한번에 복수매의 기관을 처리하는 배치식 기관 처리 장치를 사용해서 막을 형성하는 예에 대해서 설명하였다. 본 개시는 상술한 양태에 한정되지 않고, 예를 들어 한번에 1매 또는 수매의 기관을 처리하는 매엽식 기관 처리 장치를 사용해서 막을 형성하는 경우에도 적합하게 적용할 수 있다. 또한, 상술한 양태에서는, 핫월형의 처리로를 갖는 기관 처리 장치를 사용해서 막을 형성하는 예에 대해서 설명하였다. 본 개시는 상술한 양태에 한정되지 않고, 쿨드월형의 처리로를 갖는 기관 처리 장치를 사용해서 막을 형성하는 경우에도 적합하게 적용할 수 있다.
- [0149] 이러한 기관 처리 장치를 사용하는 경우에도, 상술한 양태와 마찬가지로의 처리 수순, 처리 조건에서 각 처리를 행할 수 있고, 상술한 양태와 마찬가지로의 효과가 얻어진다.
- [0150] 상술한 양태는 적절히 조합해서 사용할 수 있다. 이때의 처리 수순, 처리 조건은, 예를 들어 상술한 양태의 처리 수순, 처리 조건과 마찬가지로 할 수 있다.
- [0151] [실시에]
- [0152] W막(제1 하지), SiN막(제2 하지) 및 SiO막(제3 하지)이 표면에 각각 노출되어 있는 웨이퍼를 복수매 준비하여, 각각의 웨이퍼의 표면을 1%의 HF 수용액을 사용해서 1분간 세정함으로써, 각각의 웨이퍼에서의 각 하지의 표면에 형성되어 있는 자연 산화막을 제거하고, 그 후, 도 1에 도시하는 기관 처리 장치를 사용하여, 다른 4가지의 방법으로, 각각의 웨이퍼에 대한 TiN막의 형성 처리를 실시하여, 4개의 평가 샘플(샘플 1 내지 4)을 제작하였다.
- [0153] 샘플 1(비교예)을 제작할 때는, 상술한 양태에서의 스텝 A, B를 불실시로 하고, 스텝 C를 실시하였다. 스텝 C에서의 처리 조건은, 상술한 양태에 기재한 처리 조건 범위 내의 소정의 조건으로 하였다.
- [0154] 샘플 2(비교예)를 제작할 때는, 상술한 양태에서의 스텝 A를 실시하고, 스텝 B를 불실시로 하고, 스텝 C를 실시하였다. 스텝 A에서의 처리 조건은, 상술한 양태에 기재한 처리 조건 범위 내의 소정의 조건으로 하였다. 스텝 C에서의 처리 조건은, 샘플 1을 제작할 때의 스텝 C에서의 처리 조건과 공통의 조건으로 하였다.
- [0155] 샘플 3(실시예)을 제작할 때는, 상술한 양태에서의 스텝 A, B, C를 각각 실시하였다. 스텝 A에서의 처리 조건은, 샘플 2를 제작할 때의 스텝 A에서의 처리 조건과 공통의 조건으로 하였다. 스텝 B에서의 처리 조건은, 상술한 양태에 기재한 처리 조건 범위 내의 소정의 조건으로 하였다. 스텝 C에서의 처리 조건은, 샘플 1을 제작할 때의 스텝 C에서의 처리 조건과 공통의 조건으로 하였다.
- [0156] 샘플 4(비교예)를 제작할 때는, 상술한 양태에서의 스텝 A, B, C를 각각 실시하였다. 스텝 A에서의 처리 온도(제1 온도)를, 스텝 B에서의 처리 온도(제2 온도)와 동일 정도의 온도이며, 400 내지 600℃의 범위 내의 소정의 온도로 하였다. 다른 처리 조건은, 샘플 3을 제작할 때의 처리 조건과 공통의 조건으로 하였다.
- [0157] 그리고, 샘플 1 내지 4 각각의 제1 내지 제3 하지의 표면 상에 형성된 TiN막의 두께를 각각 측정하였다. 도 6의 (a) 내지 도 6의 (d)에 그 결과를 나타낸다. 이들 도면에 있어서, 종축은 각 하지의 표면 상에 형성된 TiN막의 막 두께(nm)를, 횡축은 하지의 종류(좌측부터 순서대로 제3 하지(SiO막), 제2 하지(SiN막), 제1 하지(W막))를 각각 나타내고 있다.
- [0158] 도 6의 (a)에 도시하는 바와 같이, 스텝 A, B를 불실시로 한 샘플 1에서는, 제1 내지 제3 하지의 표면 상에, 동일 정도의 두께의 TiN막이 각각 형성되어 있어, 충분한 선택성이 얻어지지 않았음을 확인할 수 있었다.
- [0159] 또한, 도 6의 (b)에 도시하는 바와 같이, 스텝 A를 실시하고, 스텝 B를 불실시로 한 샘플 2에서는, 제1 하지(W막)의 표면 상에는 TiN막이 적정하게 형성되어 있고, 제3 하지(SiO막)의 표면 상에는 TiN막의 형성은 억제할 수 있었지만, 제2 하지(SiN막)의 표면 상에는, 어느 정도의 두께의 TiN막이 형성되어 있어, 복수 종류의 하지에 대해서는 충분한 선택성이 얻어지지 않았음을 확인할 수 있었다.
- [0160] 또한, 도 6의 (c)에 도시하는 바와 같이, 스텝 A, B 양쪽을 실시한 샘플 3에서는, 제1 하지(W막)의 표면 상에는 TiN막이 적정하게 형성되어 있고, 제2 하지(SiN막) 및 제3 하지(SiO막)의 표면 상에는 TiN막의 형성이 각각 억제되어 있어, 복수 종류의 하지에 대하여 충분한 선택성이 얻어졌음을 확인할 수 있었다. 또한, 제2 하지(SiN막)의 표면 상에 형성된 TiN막의 두께는 1nm 정도로, 스텝 C에서의 사이클수를 저감시킴으로써, 제2 하지(SiN막)의 표면 상에 형성되는 TiN막의 두께를 제로로 하는 것이 가능한 것을 알 수 있다.
- [0161] 또한, 도 6의 (d)에 도시하는 바와 같이, 스텝 A, B 양쪽을 실시하고, 그 때, 스텝 A의 처리 온도(제1 온도)를

스텝 B의 처리 온도(제2 온도)와 마찬가지로 온도로 한 샘플 4에서는, 제1 내지 제3 하지의 모든 표면 상에 있어서, TiN막의 형성이 억제되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 이것은, 스텝 A의 처리 온도를 스텝 B의 처리 온도와 마찬가지로 온도로 한 것에 의해, 스텝 A를 실시했을 때, 반응계에 부여되는 열에너지가, DMATMS가 표면에 화학 흡착되기 위한 활성화 에너지를 초과하여, DMATMS가, 제1 내지 제3 하지의 모든 표면에 대하여 선택성 없이 화학 흡착되었기 때문에, 혹은, DMATMS가 기상 분해되어, 제1 내지 제3 하지의 모든 표면 상에, DMATMS의 구성 성분이나 구성 원소(Si나 아미노기나 메틸기나 그것들을 구성하는 N, C, H 등의 원소)가 다중 퇴적되었기 때문이라고 추정된다.

[0162] 이상의 결과로부터, 스텝 A에서, 제2 하지(SiN막) 및 제3 하지(SiO막)의 표면 상에 DMATMS를 선택적으로 흡착시키고, 제1 하지(W막)의 표면 상에 DMATMS를 흡착시키지 않도록 하기 위해서는, 스텝 A의 처리 온도(제1 온도)를 스텝 B의 처리 온도(제2 온도)보다도 낮게 할 필요가 있는 것을 알 수 있다. 또한, 제2 하지의 표면 상에서의 DMATMS의 흡착 상태를 안정된 흡착 상태로 변화시키기 위해서는, 제1 온도에서 스텝 A를 실시한 후, 제1 온도보다도 높은 제2 온도에서 웨이퍼를 열 어닐하는 스텝 B의 실시가 필요한 것을 알 수 있다. 또한, 제1 온도보다도 높은 제2 온도 하에서 스텝 B를 실시해도, 제3 하지의 표면 상에서의 DMATMS의 안정된 흡착 상태는, 변화하지 않고 유지되는 것을 알 수 있다.

부호의 설명

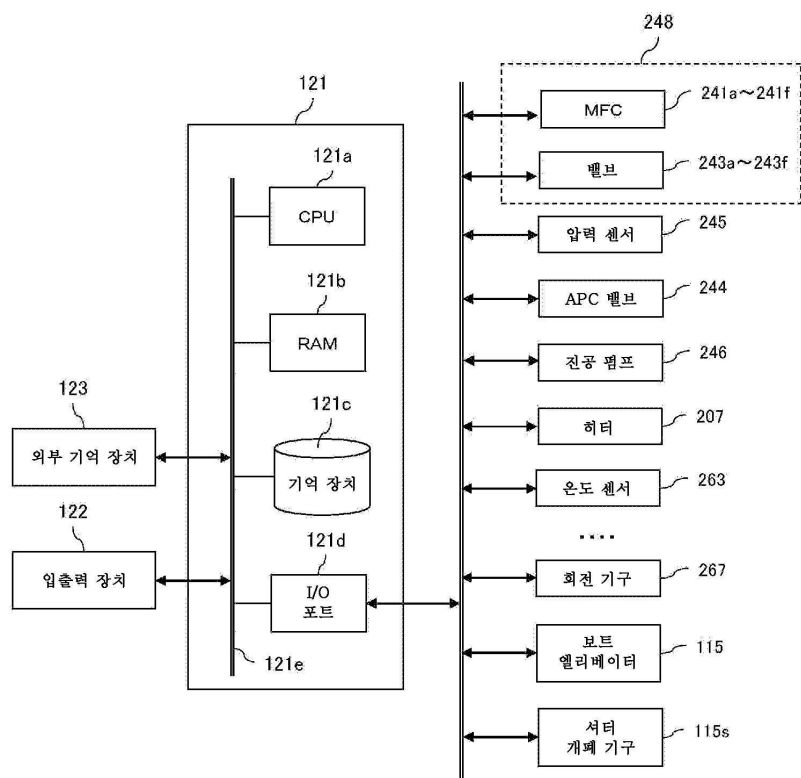
[0163] 200: 웨이퍼(기판)

200a: 하지(제1 하지)

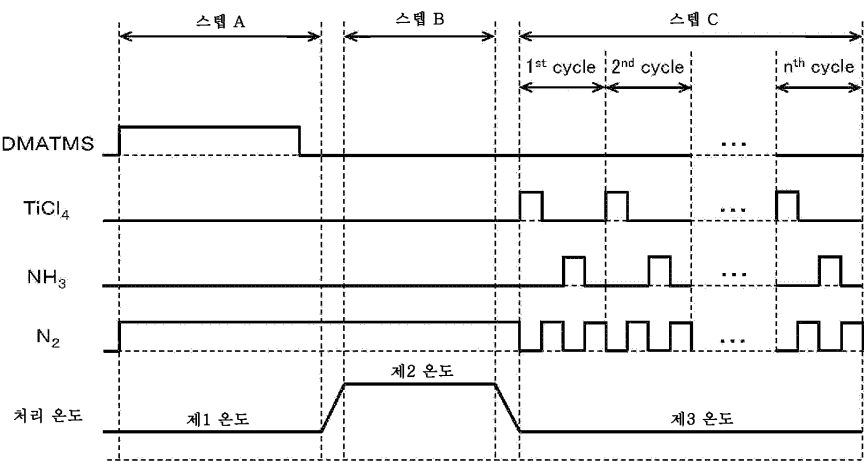
200b: 하지(제2 하지)

200c: 하지(제3 하지)

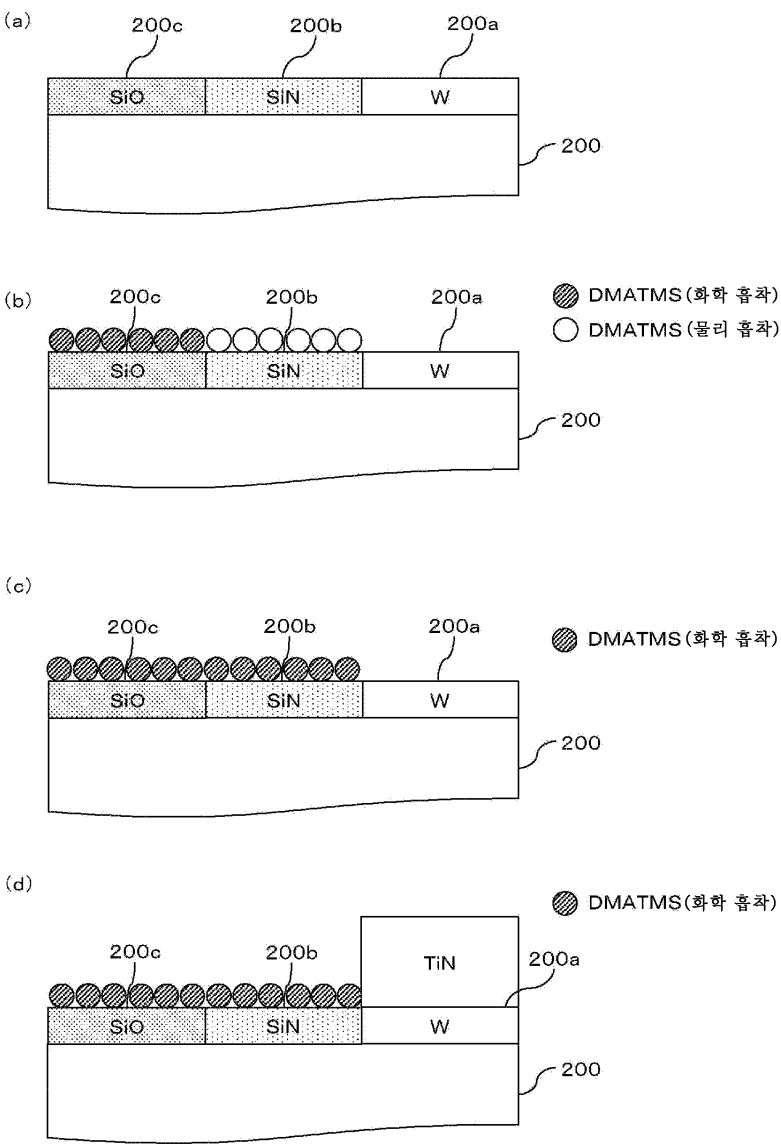
도면3



도면4



도면5



도면6

