



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I584377 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 05 月 21 日

(21)申請案號：103102248

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 01 月 22 日

(51)Int. Cl. : **H01L21/314 (2006.01)**

(30)優先權：2013/02/26 日本

2013-036278

(71)申請人：日立國際電氣股份有限公司 (日本) HITACHI KOKUSAI ELECTRIC INC. (JP)
日本(72)發明人：橋本良知 HASHIMOTO, YOSHITOMO (JP)；廣瀨義朗 HIROSE, YOSHIRO (JP)；
佐野敦 SANO, ATSUSHI (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

(56)參考文獻：

US 2012/0184110A1

審查人員：黃鼎富

申請專利範圍項數：19 項 圖式數：14 共 101 頁

(54)名稱

半導體裝置之製造方法，基板處理裝置及記錄媒體

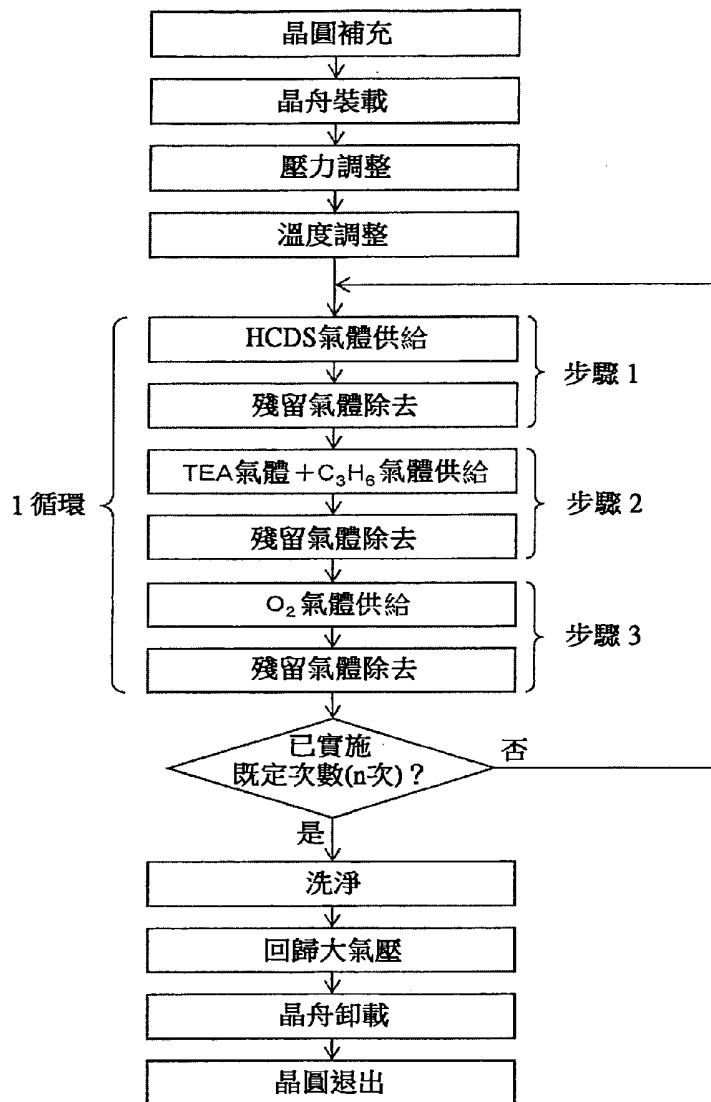
(57)摘要

本發明係形成具備有低介電常數、高蝕刻耐性、高漏電耐性之特性的薄膜。

藉由進行既定次數之循環而在基板上形成至少包含有既定元素及碳的膜，而該循環係包含有以下之步驟：對基板供給包含有既定元素與鹵素元素之第 1 處理氣體的步驟、對基板供給包含有碳及氮之第 2 處理氣體的步驟、對基板供給包含有碳之第 3 處理氣體的步驟、以及對基板供給不同於上述各處理氣體之第 4 處理氣體的步驟。

指定代表圖：

圖 4



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

半導體裝置之製造方法，基板處理裝置及記錄媒體

【技術領域】

【0001】

本發明係關於包括有在基板上形成薄膜之步驟的半導體裝置之製造方法、基板處理裝置及記錄媒體。

【先前技術】

【0002】

半導體裝置(裝置)的製造步驟中，有在矽晶圓等基板上形成氧化矽膜(SiO_2)或氮化矽膜(Si_3N_4)等矽系絕緣膜(即含有作為既定元素之矽的絕緣膜)的步驟。氧化矽膜係絕緣性、低介電性等優異，廣泛被使用為絕緣膜或層間膜。又，氮化矽膜係絕緣性、耐蝕性、介電性、膜應力控制性等優異，被廣泛使用為絕緣膜、遮罩膜、電荷蓄積膜、應力控制膜。又，亦已知有在提升蝕刻耐性之目的下，於該等絕緣膜中添加碳(C)，而形成碳氧化矽膜(SiOC 膜)、氮碳化矽膜(SiCN 膜)、氮碳氧化矽膜(SiOCN 膜)的技術。

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0003】

然而，藉由碳添加於絕緣膜中，便可提升絕緣膜的蝕刻耐性，但另一方面，會導致介電常數增加、漏電耐性劣化。即，低介電常數、高蝕刻耐性、高漏電耐性的特性係交換取捨關係。對各特性的要求係

依照絕緣膜用途而有所差異，但在形成滿足要求的絕緣膜時，提高膜中的組成之控制性便成為問題。

【0004】

本發明目的係形成提高膜中的組成之控制性，且具備有低介電常數、高蝕刻耐性、高漏電耐性等特性的薄膜。

(解決問題之技術手段)

【0005】

根據本發明之一態樣，提供有一半導體裝置之製造方法，其具有藉由進行既定次數之循環而在基板上形成至少包含有既定元素及碳之膜的步驟，

該循環係包含有以下之步驟：

對上述基板供給包含有上述既定元素與鹵素元素之第 1 處理氣體的步驟；

對上述基板供給包含有碳及氮之第 2 處理氣體的步驟；

對上述基板供給包含有碳之第 3 處理氣體的步驟；以及

對上述基板供給不同於上述各處理氣體之第 4 處理氣體的步驟。

【0006】

根據本發明之另一態樣，提供有一基板處理裝置，其包括：

處理室，其將基板加以收納；

第 1 氣體供給系統，其對上述處理室內供給包含有既定元素與鹵素元素之第 1 處理氣體；

第 2 氣體供給系統，其對上述處理室內供給包含有碳及氮之第 2 處理氣體；

第 3 氣體供給系統，其對上述處理室內供給包含有碳之第 3 處理氣體；

第 4 氣體供給系統，其對上述處理室內供給不同於上述各處理氣

體之第 4 處理氣體；以及

控制部，其藉由進行既定次數之包含有以下之處理的循環：對上述處理室內之基板供給上述第 1 處理氣體的處理、對上述處理室內之上述基板供給上述第 2 處理氣體的處理、對上述處理室內之上述基板供給上述第 3 處理氣體的處理、及對上述處理室內之上述基板供給上述第 4 處理氣體的處理之循環，而以進行在上述基板上形成至少包含有上述既定元素及碳之膜的處理之方式，對上述第 1 氣體供給系統、上述第 2 氣體供給系統、上述第 3 氣體供給系統及上述第 4 氣體供給系統進行控制。

【0007】

根據本發明之再另一態樣，提供有一電腦可讀取的記錄媒體，其記錄有以下之程式，而該程式係使電腦執行藉由進行既定次數之循環而在基板上形成至少包含有既定元素及碳之膜的程序，

該循環係包含有以下之程序：

對處理室內之上述基板供給包含有上述既定元素與鹵素元素之第 1 處理氣體的程序；

對上述基板供給包含有碳及氮之第 2 處理氣體的程序；

對上述基板供給包含有碳之第 3 處理氣體的程序；以及

對上述基板供給不同於上述各處理氣體之第 4 處理氣體的程序。

(對照先前技術之功效)

【0008】

根據本發明可形成提高膜中的組成之控制性、且具備有低介電常數、高蝕刻耐性、高漏電耐性等特性的薄膜。

【圖式簡單說明】

【0009】

圖 1 係於本發明實施形態較佳使用之基板處理裝置的直立式處理爐的概略構造圖，將處理爐部分以縱剖面圖顯示之圖。

圖 2 係於本發明實施形態較佳使用之基板處理裝置的直立式處理爐的概略構造圖，將處理爐部分以圖 1 的 A-A 線剖面圖顯示之圖。

圖 3 係於本發明實施形態較佳使用之基板處理裝置的 controllers 的概略構造圖，將 controllers 的控制系統以方塊圖顯示之圖。

圖 4 係顯示本發明之一實施形態的成膜流程的圖。

圖 5 係顯示本發明之一實施形態的成膜序列中之氣體供給時序及其變化例的圖。

圖 6 係顯示實施例 1 的 SiOC 膜在晶圓面內的膜厚均勻性、晶圓間的膜厚均勻性等測定結果的圖。

圖 7 係顯示實施例 2 的 SiOC 膜之溝渠底部、溝渠側壁、溝渠外部的膜厚、及段差被覆性之測定結果的圖。

圖 8 係顯示實施例 3 的 SiOC 膜之相對介電常數、氫氟酸耐性的測定結果的圖。

圖 9 係顯示實施例 3 的 SiOC 膜之 XPS 測定結果的圖。

圖 10 係顯示實施例 3 的 SiOC 膜之熱磷酸耐性的測定結果的圖。

圖 11 係顯示實施例 3 的 SiOC 膜之 XRF、折射率的測定結果的圖。

圖 12 係顯示實施例 3 的 SiOC 膜之氫氟酸耐性、折射率、相對介電常數的測定結果的圖。

圖 13 係顯示本發明之另一實施形態的成膜序列中，氣體供給的時序及其變化例的圖。

圖 14 係顯示本發明之另一實施形態的成膜序列中，氣體供給的時序及其變化例的圖。

【實施方式】**【0010】****<本發明第 1 實施形態>**

以下針對本發明之第 1 實施形態根據圖式進行說明。

【0011】**(1)基板處理裝置之構成**

圖 1 所示係於本實施形態較佳使用之基板處理裝置的直立式處理爐的概略構造圖，將處理爐 202 部分以縱剖面圖顯示。圖 2 所示係於本實施形態較佳使用之直立式處理爐的概略構造圖，將處理爐 202 部分以圖 1 的 A-A 線剖面圖顯示。

【0012】

如圖 1 所示，處理爐 202 係具有當作加熱手段(加熱機構)用的加熱器 207。加熱器 207 係呈圓筒形狀，利用由當作保持板用的加熱器基座(未圖示)支撐而呈垂直安設。另外，加熱器 207 係如後述，亦作為利用熱使氣體活化(激發)的活化機構(激發部)而發揮機能。

【0013】

在加熱器 207 的內側，配設有構成與加熱器 207 呈同心圓狀的反應容器(處理容器)的反應管 203。反應管 203 係例如包含石英(SiO_2)或碳化矽(SiC)等耐熱性材料，形成上端封閉而下端開口的圓筒形狀。在反應管 203 的筒中空部形成處理室 201，其構成為利用後述之晶舟 217，依水平姿勢朝垂直方向呈多層對齊狀態，而可收納當作基板的晶圓 200。

【0014】

在處理室 201 內，依貫通反應管 203 下部的方式設置第 1 噴嘴

249a、第 2 噴嘴 249b、及第 3 噴嘴 249c。於第 1 噴嘴 249a、第 2 噴嘴 249b、第 3 噴嘴 249c 分別連接第 1 氣體供給管 232a、第 2 氣體供給管 232b、第 3 氣體供給管 232c。又，於第 3 氣體供給管 232c 連接有第 4 氣體供給管 232d、第 5 氣體供給管 232e。依此，反應管 203 便設有 3 支噴嘴 249a~249c、及 5 支氣體供給管 232a~232e，其構成為能對處理室 201 內供給複數種(此處為 5 種)氣體。

【0015】

另外，亦可在反應管 203 的下方設有支撐著反應管 203 的金屬製歧管，而將各噴嘴以貫通該金屬製歧管側壁的方式設置。此情況，亦可在該金屬製歧管中更進一步設置後述之排氣管 231。另外，即使於此情況下，也可將排氣管 231 不設置於金屬製歧管，而是設置於反應管 203 的下部。依此，亦可將處理爐 202 的爐口部設為金屬製，並在該金屬製爐口部安裝著噴嘴等。

【0016】

在第 1 氣體供給管 232a 中，從上游方向起依序設有：屬於流量控制器(流量控制部)的質量流量控制器(MFC)241a、及屬於開閉閥的閥 243a。又，於第 1 氣體供給管 232a 之較閥 243a 更下游側連接著第 1 惰性氣體供給管 232f。在該第 1 惰性氣體供給管 232f，從上游方向起依序設有：屬於流量控制器(流量控制部)的 MFC241f、及屬於開閉閥的閥 243f。又，於第 1 氣體供給管 232a 的前端部連接著上述第 1 噴嘴 249a。第 1 噴嘴 249a 係在反應管 203 內壁與晶圓 200 之間的圓弧狀空間中，依從反應管 203 內壁的下部，沿上部朝晶圓 200 之積載方向上方呈立起之方式設置。即，第 1 噴嘴 249a 係在晶圓 200 所排列的晶圓排列區域側邊之呈水平包圍晶圓排列區域的區域中，呈沿晶圓排列區

域之狀態而設置。第 1 噴嘴 249a 係構成為 L 形長噴嘴，其水平部係以貫通反應管 203 下部側壁的方式設置，而其垂直部則以從至少晶圓排列區域一端側朝另一端側呈立起之方式設置。在第 1 噴嘴 249a 的側面設有供給氣體的氣體供給孔 250a。氣體供給孔 250a 係以朝反應管 203 的中心之方式開口，俾可朝晶圓 200 供給氣體。該氣體供給孔 250a 係從反應管 203 的下部起橫跨至上部呈複數設置，分別具有相同的開口面積，且依相同的開口間距設置。

【0017】

主要係由第 1 氣體供給管 232a、MFC241a、及閥 243a 構成第 1 氣體供給系統。另外，亦可考慮將第 1 噴嘴 249a 包含於第 1 氣體供給系統中。又，主要係由第 1 惰性氣體供給管 232f、MFC241f、及閥 243f 構成第 1 惰性氣體供給系統。第 1 惰性氣體供給系統亦作為洗淨氣體供給系統而發揮機能。

【0018】

在第 2 氣體供給管 232b 中，從上游方向起依序設有：屬於流量控制器(流量控制部)的 MFC241b、及屬於開閉閥的閥 243b。又，於第 2 氣體供給管 232b 之較閥 243b 更下游側連接著第 2 惰性氣體供給管 232g。在該第 2 惰性氣體供給管 232g 中，從上游方向起依序設有：屬於流量控制器(流量控制部)的 MFC241g、及屬於開閉閥的閥 243g。又，於第 2 氣體供給管 232b 的前端部連接著上述第 2 噴嘴 249b。第 2 噴嘴 249b 係在反應管 203 內壁與晶圓 200 之間的圓弧狀空間中，依從反應管 203 內壁的下部，沿上部朝晶圓 200 之積載方向上方呈立起之方式設置。即，第 2 噴嘴 249b 係在晶圓 200 所排列的晶圓排列區域側邊之呈水平包圍晶圓排列區域的區域中，呈沿晶圓排列區域之狀態而設

置。第 2 噴嘴 249b 係構成為 L 形長噴嘴，其水平部係以貫通反應管 203 下部側壁的方式設置，而其垂直部則以從至少晶圓排列區域一端側朝另一端側呈立起之方式設置。在第 2 噴嘴 249b 的側面設有供給氣體的氣體供給孔 250b。氣體供給孔 250b 係以朝反應管 203 的中心之方式開口，俾可朝晶圓 200 供給氣體。該氣體供給孔 250b 係從反應管 203 的下部起橫跨至上部呈複數設置，分別具有相同的開口面積，且依相同的開口間距設置。

【0019】

主要係由第 2 氣體供給管 232b、MFC241b、及閥 243b 構成第 2 氣體供給系統。另外，亦可考慮將第 2 噴嘴 249b 包含於第 2 氣體供給系統中。又，主要係由第 2 惰性氣體供給管 232g、MFC241g、及閥 243g 構成第 2 惰性氣體供給系統。第 2 惰性氣體供給系統亦作為洗淨氣體供給系統而發揮機能。

【0020】

在第 3 氣體供給管 232c 中，從上游方向起依序設有：屬於流量控制器(流量控制部)的 MFC241c、及屬於開閉閥的閥 243c。又，於第 3 氣體供給管 232c 之較閥 243c 更下游側連接著第 4 氣體供給管 232d、第 5 氣體供給管 232e。在該第 4 氣體供給管 232d 中，從上游方向起依序設有：屬於流量控制器(流量控制部)的 MFC241d、及屬於開閉閥的閥 243d。又，在該第 5 氣體供給管 232e 中，從上游方向起依序設有：屬於流量控制器(流量控制部)的 MFC241e、及屬於開閉閥的閥 243e。又，在第 3 氣體供給管 232c 之較與第 4 氣體供給管 232d 及第 5 氣體供給管 232e 連接地方更靠下游側，連接著第 3 惰性氣體供給管 232h。在該第 3 惰性氣體供給管 232h 中，從上游方向起依序設有：屬於流量

控制器(流量控制部)的 MFC241h、及屬於開閉閥的閥 243h。又，在第 3 氣體供給管 232c 的前端部連接著上述第 3 噴嘴 249c。第 3 噴嘴 249c 係在反應管 203 內壁與晶圓 200 之間的圓弧狀空間中，依從反應管 203 內壁的下部，沿上部朝晶圓 200 之積載方向上方呈立起之方式設置。即，第 3 噴嘴 249c 係在晶圓 200 所排列的晶圓排列區域側邊之呈水平包圍晶圓排列區域的區域中，呈沿晶圓排列區域之狀態而設置。第 3 噴嘴 249c 係構成為 L 形長噴嘴，其水平部係以貫通反應管 203 下部側壁的方式設置，而其垂直部則以從至少晶圓排列區域一端側朝另一端側呈立起之方式設置。在第 3 噴嘴 249c 的側面設有供給氣體的氣體供給孔 250c。氣體供給孔 250c 係以朝反應管 203 的中心之方式開口，俾可朝晶圓 200 供給氣體。該氣體供給孔 250c 係從反應管 203 的下部起橫跨至上部呈複數設置，分別具有相同的開口面積，且依相同的開口間距設置。

【0021】

主要係由第 3 氣體供給管 232c、MFC241c、及閥 243c 構成第 3 氣體供給系統。另外，亦可考慮將第 3 噴嘴 249c 包含於第 3 氣體供給系統中。又，主要係由第 4 氣體供給管 232d、第 5 氣體供給管 232e、MFC241d、241e、及閥 243d、243e 構成第 4 氣體供給系統。另外，亦可考慮在第 3 氣體供給管 232c 之較與第 4 氣體供給管 232d 的連接部更靠下游側，將第 3 噴嘴 249c 包含於第 4 氣體供給系統中。又，主要係由第 3 惰性氣體供給管 232h、MFC241h、及閥 243h 構成第 3 惰性氣體供給系統。第 3 惰性氣體供給系統亦作為洗淨氣體供給系統而發揮機能。

【0022】

依此，本實施形態中之氣體供給的方法，係經由在反應管 203 內壁與被積載之複數片晶圓 200 的端部所定義的圓弧狀縱長空間內所配置之噴嘴 249a~249c 搬送氣體，再從分別在噴嘴 249a~249c 上開口的氣體供給孔 250a~250c 於晶圓 200 附近首先朝反應管 203 內噴出氣體，而將反應管 203 內的氣體之主要流動設為與晶圓 200 表面呈平行的方向(即水平方向)。藉由此種構造，可對各晶圓 200 均勻地供給氣體，具有使各晶圓 200 上所形成之薄膜的膜厚呈均勻之效果。另外，在晶圓 200 表面上流動的氣體，即反應後的殘留氣體係朝向排氣口即後述之排氣管 231 的方向流動，但該殘留氣體的流動方向係依照排氣口的位置而適當特定，並不僅侷限於垂直方向。

【0023】

從第 1 氣體供給管 232a，將含有既定元素與鹵素元素之作為第 1 處理氣體之原料氣體(例如至少含有矽(Si)與氯(Cl)的原料氣體)的氯矽烷系原料氣體，經由 MFC241a、閥 243a、第 1 噴嘴 249a 供給給處理室 201 內。此處，所謂「氯矽烷系原料氣體」係指氣體狀態的氯矽烷系原料，例如將常溫常壓下呈液體狀態的氯矽烷系原料予以氣化而獲得的氣體、或在常溫常壓下呈氣體狀態的氯矽烷系原料等。又，所謂「氯矽烷系原料」係指具有作為鹵基之氯基的矽烷系原料，至少含有矽(Si)與氯(Cl)的原料。即，此處所謂的氯矽烷系原料亦可謂為鹵化物之一種。另外，本說明書中使用「原料」用語時，係指「呈液體狀態的液體原料」的情況、亦指「呈氣體狀態的原料氣體」的情況、亦或指其二者的情況。所以，本說明書中使用「氯矽烷系原料」用語的情況，係指「液體狀態之氯矽烷系原料」的情況、亦指「氣體狀態之氯矽烷系原料氣體」的情況、亦或指其二者的情況。另外，當使用如 HCDS

一般在常溫常壓下呈液體狀態的液體原料時，將液體原料利用氯化器或起泡器等氯化系統施行氯化，作為第 1 處理氣體(HCDS 氣體)而供給。

【0024】

從第 2 氣體供給管 232b，將含有碳(C)與氮(N)的第 2 處理氣體(例如含胺氣體，即胺系氣體)，經由 MFC241b、閥 243b、第 2 噴嘴 249b 供給給處理室 201 內。此處所謂「胺系氣體」係指氣體狀態的胺，例如將常溫常壓下呈液體狀態的胺施行氯化而獲得的氣體、或在常溫常壓下呈氣體狀態的胺等含胺基之氣體。胺系氣體係包括有：乙胺、甲胺、丙胺、異丙胺、丁胺、異丁胺等胺。此處所謂「胺」係氮(NH_3)的氮原子被烷基等之碳化氮基取代之形式的化合物的總稱。即，胺係作為含有碳原子的配位體而含有烷基等之碳化氮基。胺系氣體係含有碳(C)、氮(N)及氫(H)之 3 元素，因為沒有含矽(Si)，因而可謂係「非含有矽的氣體」，更因為沒有含矽及金屬，因而亦可謂「非含有矽及金屬的氣體」。又，胺系氣體亦為含氮氣體、含碳氣體、含氫氣體。胺系氣體亦可謂僅由碳(C)、氮(N)及氫(H)之 3 元素所構成的物質。另外，本說明書中使用「胺」用語的情況，便指「液體狀態的胺」之情況、亦指「氣體狀態的胺系氣體」之情況、或指其二者的情況。另外，當使用如 TEA 一般在常溫常壓下呈液體狀態的胺時，將液體狀態的胺利用氯化器或起泡器等氯化系統施行氯化，作為第 2 處理氣體(TEA 氣體)而供給。

【0025】

從第 3 氣體供給管 232c 將當作含有碳(C)之第 3 處理氣體的碳源(含碳氣體)之碳化氮系氣體，經由 MFC241d、閥 243d、第 3 氣體供給管 232c、第 3 噴嘴 249c 供給給處理室 201 內。作為碳化氮系氣體係可

使用例如丙烯(C_3H_6)氣體。

【0026】

從第 4 氣體供給管 232d 將不同於上述第 1 至第 3 之各處理氣體的
第 4 處理氣體[例如含氧(O)的氣體(含氧氣體)，即氧化氣體]，經由
MFC241d、閥 243d、第 3 氣體供給管 232c、第 3 噴嘴 249c 供給給處
理室 201 內。作為含氧氣體(氧化氣體)係可使用例如氧(O_2)氣體。

【0027】

從第 5 氣體供給管 232e 將不同於上述第 1 至第 3 之各處理氣體的
第 4 處理氣體[例如含氮(N)的氣體(含氮氣體)，即氮化氣體]，經由
MFC241e、閥 243e、第 3 氣體供給管 232c、第 3 噴嘴 249c 供給給處
理室 201 內。作為含氮氣體(氮化氣體)係可使用例如氨(NH_3)氣體。

【0028】

從惰性氣體供給管 232f~232h 將惰性氣體之例如氮(N_2)氣體，分別
經由 MFC241f~241h、閥 243f~243h、氣體供給管 232a~232c、噴嘴
249a~249c 供給給處理室 201 內。

【0029】

另外，例如從各氣體供給管分別流動如上述氣體時，便利用第 1
氣體供給系統，構成供給含有既定元素與鹵素元素之原料氣體的原料
氣體供給系統(即氯矽烷系原料氣體供給系統)。另外，氯矽烷系原料氣
體供給系統亦簡稱為「氯矽烷系原料供給系統」。又，利用第 2 氣體供
給系統構成胺系氣體供給系統。另外，胺系氣體供給系統亦簡稱為「胺
供給系統」。又，利用第 3 氣體供給系統構成當作氧化氣體供給系統之
含氧氣體供給系統。又，利用第 4 氣體供給系統構成當作氮化氣體供
給系統之含氮氣體供給系統。

【0030】

在反應管 203 中設有將處理室 201 內的環境予以排氣用的排氣管 231。如圖 2 所示，就橫剖面觀察，排氣管 231 係設置於反應管 203 的第 1 噴嘴 249a 之氣體供給孔 250a、第 2 噴嘴 249b 的氣體供給孔 250b、及第 3 噴嘴 249c 的氣體供給孔 250c 所設置側之對向側，即設置於以夾置晶圓 200 的方式與氣體供給孔 250a~250c 之相反側。又，如圖 1 所示，就縱剖面觀察，排氣管 231 係設置於較氣體供給孔 250a~250c 所設置地方更靠下方處。藉由此種構造，從氣體供給孔 250a~250c 朝處理室 201 內的晶圓 200 附近所供給氣體，朝水平方向(即與晶圓 200 之表面平行方向)流動後，朝下方流動，再利用排氣管 231 予以排氣。處理室 201 內的氣體主要流動朝向水平方向流動的理由係如上述。

【0031】

於排氣管 231 係經由當作檢測處理室 201 內之壓力的壓力檢測器(壓力檢測部)之壓力感測器 245、及當作壓力調節器(壓力調節部)的 APC(Auto Pressure Controller，自動壓力控制器)閥 244，連接於當作真空排氣裝置的真空泵 246。另外，APC 閥 244 係構成在使真空泵 246 作動的狀態下進行閥的開閉，便可執行處理室 201 內的真空排氣與停止真空排氣，又藉由在使真空泵 246 作動的狀態下調節閥開度，便可調整處理室 201 內之壓力的閥。主要係利用排氣管 231、APC 閥 244、壓力感測器 245 構成排氣系統。另外，亦可考慮將真空泵 246 含於排氣系統中。排氣系統係構成為一邊使真空泵 246 作動，一邊根據由壓力感測器 245 所檢測到的壓力資訊，調節 APC 閥 244 的閥之開度，藉此可施行將處理室 201 內的壓力形成既定壓力(真空度)的真空排氣。

【0032】

在反應管 203 的下方設有作為能將反應管 203 下端開口予以氣密式封閉之爐口蓋體的密封蓋 219。密封蓋 219 係構成為從垂直方向下側抵接於反應管 203 下端。密封蓋 219 係例如包含不鏽鋼等金屬，形成為圓盤狀。在密封蓋 219 的上面設有與反應管 203 下端相抵接之作為密封構件的 O 形環 220。在密封蓋 219 之與處理室 201 的相反側設置有使作為後述基板保持具的晶舟 217 旋轉之旋轉機構 267。旋轉機構 267 的旋轉軸 255 係貫通密封蓋 219 並連接於晶舟 217。旋轉機構 267 係構成為藉由使晶舟 217 旋轉而使晶圓 200 旋轉。密封蓋 219 係構成為藉由在反應管 203 外部呈垂直設置之作為升降機構的晶舟升降機 115，而在垂直方向上進行升降。晶舟升降機 115 係構成為藉由使密封蓋 219 升降，便可將晶舟 217 對處理室 201 內外進行搬入及搬出。即，晶舟升降機 115 係作為將晶舟 217(即晶圓 200)搬送於處理室 201 內外的搬送裝置(搬送機構)而構成。

【0033】

當作基板支撐具的晶舟 217 係包含例如石英或碳化矽等耐熱性材料，構成為將複數片晶圓 200 依水平姿勢且在相互地將中心整合之狀態對齊而多層地支撐。另外，在晶舟 217 的下部係設有包含例如石英或碳化矽等耐熱性材料的絕熱構件 218，構成為來自加熱器 207 的熱不易傳導至密封蓋 219。另外，絕熱構件 218 亦可由包含石英或碳化矽等耐熱性材料的複數片絕熱板、及將該等絕熱板依水平姿勢呈多層支撐的絕熱板支撐架所構成。

【0034】

在反應管 203 內設置有當作溫度檢測器的溫度感測器 263，根據由溫度感測器 263 所檢測到的溫度資訊，調整對加熱器 207 的通電程度，

便使處理室 201 內的溫度成為所需溫度分佈。溫度感測器 263 係與噴嘴 249a~249c 同樣地構成為 L 形，且沿反應管 203 內壁設置。

【0035】

如圖 3 所示，屬於控制部(控制手段)的控制器 121 係構成為具備有：CPU(Central Processing Unit，中央處理單元)121a、RAM(Random Access Memory，隨機存取記憶體)121b、記憶裝置 121c、及 I/O 埠 121d 的電腦。RAM121b、記憶裝置 121c、I/O 埠 121d 係經由內部匯流排 121e，構成為可與 CPU121a 進行資料交換。控制器 121 係連接於由例如觸控板等構成的輸出入裝置 122。

【0036】

記憶裝置 121c 係由例如快閃記憶體、HDD(Hard Disk Drive，硬碟機)等構成。在記憶裝置 121c 內可讀出地儲存著：控制基板處理裝置之動作的控制程式或記載著後述基板處理順序與條件等的製程配方(process recipe)等。另外，製程配方係使控制器 121 執行後述基板處理步驟的各項順序，俾能獲得既定結果的組合，作為程式而發揮機能。以下，亦將該製程配方或控制程式等簡單統稱為「程式」。另外，本說明書中當使用程式一詞時，係僅包含有製程配方單體的情況、僅包含控制程式單體的情況、或包含其二者的情況。又，RAM121b 係構成為暫時性儲存著利用 CPU121a 所讀出的程式或資料等之記憶體區域(工作區塊)。

【0037】

I/O 埠 121d 係連接於：上述 MFC241a~241h、閥 243a~243h、壓力感測器 245、APC 閥 244、真空泵 246、加熱器 207、溫度感測器 263、旋轉機構 267、晶舟升降機 115 等。

【0038】

CPU121a 係從記憶裝置 121c 讀出控制程式並執行，且配合來自輸入裝置 122 的操作指令之輸入等從記憶裝置 121c 中讀出製程配方。所以，CPU121a 便依照所讀出製程配方之內容，針對下述進行控制：由 MFC241a~241h 進行的各種氣體之流量調整動作；閥 243a~234h 的開閉動作；APC 閥 244 的開閉動作及根據壓力感測器 245 由 APC 閥 244 進行的壓力調整動作；根據溫度感測器 263 進行的加熱器 207 之溫度調整動作；真空泵 246 的啟動及停止；由旋轉機構 267 進行的晶舟 217 之旋轉與旋轉速度調節動作；以及由晶舟升降機 115 進行的晶舟 217 之升降動作等。

【0039】

另外，控制器 121 並不僅限於由專用電腦構成的情況，亦可由通用電腦構成。例如準備儲存有上述程式的外部記憶裝置(例如：磁帶、軟碟或硬碟等磁碟、CD 或 DVD 等光碟、MO 等光磁碟、USB 記憶體或記憶卡等半導體記憶體)123，藉由使用該外部記憶裝置 123 在通用電腦中安裝程式等，便可構成本實施形態的控制器 121。另外，用以對電腦提供程式的手段並不僅侷限於經由外部記憶裝置 123 進行供給的情況。例如亦可使用網際網路或專用線路等通訊手段，不經由外部記憶裝置 123 而提供程式。另外，記憶裝置 121c 或外部記憶裝置 123 係構成為電腦可讀取的記錄媒體。以下，亦將該等簡單統稱為「記錄媒體」。另外，本說明書中使用記錄媒體之用語時，係僅包含有記憶裝置 121c 單體的情況、僅包含有外部記憶裝置 123 單體的情況、或者包含其二者的情況。

【0040】

(2)基板處理步驟

其次，使用上述基板處理裝置的處理爐 202，對作為半導體裝置(裝置)之製造步驟的一步驟，即在晶圓 200 上形成薄膜的例子進行說明。又，以下說明中，構成基板處理裝置的各元件動作係利用控制器 121 進行控制。

【0041】

本實施形態係藉由施行既定次數(1 次以上)之包括有：

對晶圓 200 供給含有既定元素與鹵素元素之第 1 處理氣體的步驟；

對晶圓 200 供給含有碳及氮之第 2 處理氣體的步驟；

對晶圓 200 供給含碳之第 3 處理氣體的步驟；及

對晶圓 200 供給不同於上述第 1 至第 3 處理氣體的第 4 處理氣體之步驟的循環，而在晶圓 200 上形成含有至少既定元素及碳的膜。又，本實施形態於該循環中，將供給第 3 處理氣體的步驟至少在第 2 處理氣體的供給期間實施。

【0042】

另外，本實施形態，在所形成膜的組成比成為化學計量組成、或成為不同於化學計量組成之既定組成比之目的下，對含有構成所形成膜之複數元素的複數種氣體的供給條件進行控制。例如在構成所形成膜的複數元素中至少一元素比其他元素對於化學計量組成成為過剩之目的下，控制著供給條件。以下，針對控制構成所形成膜的複數元素比率(即膜組成比)並進行成膜的例子進行說明。

【0043】

以下，針對本實施形態的成膜序列，使用圖 4、圖 5 進行具體說明。圖 4 所示係顯示本實施形態的成膜流程之圖。圖 5 所示係顯示本實施

形態之成膜序列的氣體供給時序之圖。

【0044】

另外，在此針對藉由既定次數(n 次)執行包括有下述步驟的循環，而在晶圓 200 上形成作為至少包含既定元素及碳之膜，且為既定組成及既定膜厚之屬於矽系絕緣膜的氮碳氧化矽膜(SiOCN 膜)或碳氧化矽膜(SiOC 膜)之例子進行說明。該等步驟係如下述：

對晶圓 200 供給當作第 1 處理氣體之屬於氯矽烷系原料氣體的 HCDS 氣體之步驟；

對晶圓 200 供給當作第 2 處理氣體之屬於胺系氣體的 TEA 氣體之步驟；

對晶圓 200 供給當作第 3 處理氣體之屬於碳化氫系氣體的 C_3H_6 氣體之步驟；

對晶圓 200 供給當作第 4 處理氣體之屬於氧化氣體的 O_2 氣體之步驟。

又，此處針對將供給 C_3H_6 氣體的步驟與供給 TEA 氣體的步驟同時實施之例子(即將供給 C_3H_6 氣體的步驟在 TEA 氣體供給期間實施，在 TEA 氣體停止供給期間則不實施的例子)進行說明。

【0045】

另外，本說明書中使用「晶圓」用語的情況，係意指「晶圓本身」的情況或意指「晶圓與在其表面所形成的既定之層或膜等之積層體(集合體)」的情況(即包含於表面形成之既定的層或膜等均稱為「晶圓」的情況)。又，本說明書中，使用「晶圓表面」用語的情況，係意指「晶圓本身的表面(露出面)」之情況或意指「在晶圓上所形成之既定層或膜等的表面，即作為積層體的晶圓最表面」之情況。

【0046】

所以，本說明書中，記載「對晶圓供給既定氣體」的情況，便意指「對晶圓本身的表面(露出面)直接供給既定氣體」的情況或意指「對在晶圓上所形成之層或膜等(即對作為積層體的晶圓最表面)供給既定氣體」的情況。又，本說明書中，記載為「在晶圓上形成既定層(或膜)」的情況，係意指「在晶圓本身的表面(露出面)上直接形成既定層(或膜)」的情況或意指「在晶圓上所形成之層或膜等上(即作為積層體的晶圓最表面上)形成既定層(或膜)」的情況。

【0047】

另外，本說明書中使用「基板」用語的情況，亦係與使用「晶圓」用語的情況相同，此情況時只要將上述說明中的「晶圓」置換為「基板」便可。

【0048】

(晶圓補充及晶舟裝載)

若複數片晶圓 200 裝填(晶圓補充)於晶舟 217 中，便如圖 1 所示，支撐著複數片晶圓 200 的晶舟 217 係利用晶舟升降機 115 而被上舉，並被搬入(晶舟裝載)於處理室 201 內。在此狀態下，密封蓋 219 經由 O 形環 220 而將反應管 203 下端形成密封的狀態。

【0049】

(壓力調整及溫度調整)

利用真空泵 246 對處理室 201 內施行真空排氣使其為所需壓力(真空度)。此時，處理室 201 內的壓力係利用壓力感測器 245 進行測定，根據該所測定的壓力資訊，對 APC 閥 244 進行回饋控制(壓力調整)。另外，真空泵 246 係至少直到對晶圓 200 的處理結束為止的期間，維

持著平時作動狀態。又，依處理室 201 內成為所需溫度的方式利用加熱器 207 加熱。此時，依處理室 201 內成為所需溫度分佈的方式，根據溫度感測器 263 所檢測到的溫度資訊，對加熱器 207 的通電程度進行回饋控制(溫度調整)。另外，利用加熱器 207 進行的處理室 201 內之加熱，係至少到對晶圓 200 的處理結束為止的期間均持續進行。接著，開始利用旋轉機構 267 進行晶舟 217 與晶圓 200 的旋轉。另外，利用旋轉機構 267 進行的晶舟 217 與晶圓 200 之旋轉，係至少到對晶圓 200 的處理結束為止的期間均持續進行。

【0050】

(氮碳氧化矽膜或碳氧化矽膜形成步驟)

然後，依序執行下述 3 項步驟(即步驟 1~3)。

【0051】

[步驟 1]

(HCDS 氣體供給)

開啟第 1 氣體供給管 232a 的閥 243a，而在第 1 氣體供給管 232a 內流通 HCDS 氣體。在第 1 氣體供給管 232a 內流動的 HCDS 氣體係利用 MFC241a 進行流量調整。經流量調整過的 HCDS 氣體係從第 1 噴嘴 249a 的氣體供給孔 250a 供給給處理室 201 內，再被從排氣管 231 排氣。此時，對晶圓 200 供給 HCDS 氣體。此時，同時開啟閥 243f，而在第 1 惰性氣體供給管 232f 內流通著作為惰性氣體的 N_2 氣體。在第 1 惰性氣體供給管 232f 內流動的 N_2 氣體，係利用 MFC241f 進行流量調整。經流量調整過的 N_2 氣體係與 HCDS 氣體一起供給給處理室 201 內，再被從排氣管 231 排氣。

【0052】

另外，此時，為防止 HCDS 氣體侵入於第 2 噴嘴 249b、第 3 噴嘴 249c 內，便開啟閥 243g、243h，而在第 2 惰性氣體供給管 232g、第 3 惰性氣體供給管 232h 內流通 N₂ 氣體。N₂ 氣體係經由第 2 氣體供給管 232b、第 3 氣體供給管 232c、第 2 噴嘴 249b、第 3 噴嘴 249c，供給給處理室 201 內，再被從排氣管 231 排氣。

【0053】

此時，適當調整 APC 閥 244，俾將處理室 201 內的壓力設為例如 1~13300Pa、較佳係 20~1330Pa 範圍內的壓力。利用 MFC241a 進行控制的 HCDS 氣體供給流量，係設為例如 1~1000sccm 範圍內的流量。利用 MFC241f、241g、241h 進行控制的 N₂ 氣體供給流量，分別設為例如 100~10000sccm 範圍內的流量。HCDS 氣體對晶圓 200 供給的時間[即氣體供給時間(照射時間)]，係設為例如 1~120 秒、較佳係 1~60 秒範圍內的時間。此時加熱器 207 的溫度，係設定為晶圓 200 的溫度成為例如 250~700℃、較佳係 300~650℃、更佳係 350~600℃ 範圍內之溫度的溫度。另外，若晶圓 200 的溫度未滿 250℃，則 HCDS 便不易化學吸附於晶圓 200 上，而導致無法獲得實用的成膜速度。而以晶圓 200 的溫度為 250℃ 以上，便可消除此情況。另外，藉由將晶圓 200 的溫度設為 300℃ 以上、進一步為 350℃ 以上，便可使 HCDS 更充分地吸附於晶圓 200 上，俾可獲得更充分的成膜速度。又，若晶圓 200 的溫度超過 700℃，則因 CVD 反應變強(轉由氣相反應支配)，導致膜厚均勻性容易惡化，造成其控制趨於困難。藉由將晶圓 200 的溫度設為 700℃ 以下，便可抑制膜厚均勻性惡化，俾可進行控制。特別係藉由將晶圓 200 的溫度設為 650℃ 以下、更進一步為 600℃ 以下，便轉由表面反應支配，俾容易確保膜厚均勻性，使控制趨於容易。所以，晶圓 200 的溫度係

設為 250~700°C、較佳係 300~650°C、更佳係 350~600°C 範圍內的溫度為佳。

【0054】

藉由在上述條件下對晶圓 200 供給 HCDS 氣體，便在晶圓 200(表面的底層膜)上，形成含有既定元素(矽)與鹵素元素(氯)之初期層，例如厚度從未滿 1 原子層起至數原子層程度之含有氯(Cl)的含矽層(含 Si 層)。含 Cl 的含 Si 層係可為 HCDS 氣體吸附層、亦可為含 Cl 的矽層(Si 層)、亦可為含有其二者。

【0055】

此處，所謂「含 Cl 之 Si 層」係指除由矽(Si)構成之含 Cl 的連續層之外，尚包含不連續層、該等重疊而成的含 Cl 之矽薄膜的總稱。另外，亦有將由 Si 構成的含 Cl 之連續層，稱為含 Cl 之矽薄膜的情況。另外，構成含 Cl 之 Si 層的 Si，係除與 Cl 的鍵結未被完全切斷者之外，尚亦包含與 Cl 的鍵結被完全切斷者。

【0056】

再者，HCDS 氣體的吸附層係除 HCDS 氣體的氣體分子連續的化學吸附層之外，尚包含有不連續的化學吸附層。即，HCDS 氣體的吸附層係包含有：由 HCDS 分子構成的 1 分子層、或厚度未滿 1 分子層的化學吸附層。另外，構成 HCDS 氣體吸附層的 HCDS(Si_2Cl_6)分子，亦包含 Si 與 Cl 的鍵結被部分切斷者(Si_xCl_y 分子)。即，HCDS 的吸附層係包含 Si_2Cl_6 分子及/或 Si_xCl_y 分子的連續的化學吸附層或不連續性化學吸附層。

【0057】

另外，所謂「厚度未滿 1 原子層的層」係指不連續形成的原子層；

而所謂「厚度 1 原子層的層」係指連續的形成的原子層。又，所謂「厚度未滿 1 分子層的層」係指不連續形成的分子層；而所謂「厚度 1 分子層的層」係指連續的形成的分子層。

【0058】

在 HCDS 氣體會自分解(熱分解)的條件下(即，會產生 HCDS 熱分解反應的條件下)，藉由 Si 沉積於晶圓 200 上而形成含有 Cl 的 Si 層。在 HCDS 氣體不會自分解(熱分解)的條件下(即，不會產生 HCDS 熱分解反應的條件下)，藉由 HCDS 氣體吸附於晶圓 200 上，便形成 HCDS 氣體的吸附層。另外，相較於在晶圓 200 上形成 HCDS 氣體之吸附層的情況下，於晶圓 200 上形成含有 Cl 的 Si 層比較能提高成膜速率，故屬較佳。

【0059】

若在晶圓 200 上所形成之含有 Cl 的含 Si 層之厚度超過數原子層，後述步驟 2 與步驟 3 的改質作用便不會到達含有 Cl 的含 Si 層整體。又，在晶圓 200 上可形成的含有 Cl 之含 Si 層厚度最小值係未滿 1 原子層。所以，含有 Cl 的含 Si 層之厚度較佳係設為未滿 1 原子層至數原子層程度。另外，藉由含有 Cl 的含 Si 層之厚度設為 1 原子層以下(即 1 原子層或未滿 1 原子層)，後述步驟 2 與步驟 3 的改質反應作用便可相對的提高，可縮短步驟 2 與步驟 3 的改質反應所需要的時間。亦可縮短步驟 1 中形成含有 Cl 的含 Si 層所需要的時間。結果可縮短每 1 循環的處理時間，亦可縮短總計的處理時間。即，亦可提高成膜速率。又，藉由將含有 Cl 的含 Si 層厚度設為 1 原子層以下，亦可提高膜厚均勻性的控制性。

【0060】

(殘留氣體除去)

經形成作為初期層的含有 Cl 之含 Si 層後，關閉第 1 氣體供給管 232a 的閥 243a，而停止 HCDS 氣體的供給。此時，在排氣管 231 的 APC 閥 244 仍開啟狀態下，利用真空泵 246 將處理室 201 內予以真空排氣，俾將在處理室 201 內殘留的未反應或參與初期層形成後的 HCDS 氣體，從處理室 201 內予以排除。另外，此時，在閥 243f、243g、243h 仍開啟狀態下，維持著當作惰性氣體的 N_2 氣體朝處理室 201 內的供給。 N_2 氣體係具有作為洗淨氣體的作用，藉此可提高將在處理室 201 內殘留的未反應或參與初期層形成後的 HCDS 氣體，從處理室 201 內予以排除之效果。

【0061】

另外，亦可不將處理室 201 內所殘留的氣體完全排除，亦可不將處理室 201 內完全洗淨。若處理室 201 內殘留的氣體係微量，則在後續執行的步驟 2 中並不會造成不良影響。此時對處理室 201 內供給的 N_2 氣體流量亦無必要設為大流量，例如藉由供給與反應管 203(處理室 201)容積相同程度的量，便可在步驟 2 中執行不會造成不良影響程度的洗淨。依此，藉由不將處理室 201 內完全洗淨，便可縮短洗淨時間、提升產能。又，亦可將 N_2 氣體的消耗抑制為必要最小極限。

【0062】

作為氯矽烷系原料氣體係除六氯二矽烷(Si_2Cl_6 ，簡稱：HCDS)氣體之外，亦可使用：四氯矽烷即四氯化矽($SiCl_4$ ，簡稱：STC)氣體、三氯矽烷($SiHCl_3$ ，簡稱：TCS)氣體、二氯矽烷(SiH_2Cl_2 ，簡稱：DCS)氣體、單氯矽烷(SiH_3Cl ，簡稱：MCS)氣體等無機原料氣體。作為惰性氣體係除 N_2 氣體之外，亦可使用 Ar 氣體、He 氣體、Ne 氣體、Xe 氣體等惰

性氣體。

【0063】

[步驟 2]

(TEA 氣體及 C_3H_6 氣體供給)

待步驟 1 結束並去除處理室 201 內的殘留氣體後，便開啟第 2 氣體供給管 232b 的閥 243b，於第 2 氣體供給管 232b 內流通 TEA 氣體。在第 2 氣體供給管 232b 內流動的 TEA 氣體係利用 MFC241b 進行流量調整。經流量調整過的 TEA 氣體係從第 2 噴嘴 249b 的氣體供給孔 250b 供給給處理室 201 內。此時亦同時開啟閥 243g，而在第 2 惰性氣體供給管 232g 內流通作為惰性氣體的 N_2 氣體。在第 2 惰性氣體供給管 232g 內流動的 N_2 氣體係利用 MFC241g 進行流量調整。經流量調整過的 N_2 氣體係與 TEA 氣體一起被供給給處理室 201 內。

【0064】

此時亦同時開啟第 3 氣體供給管 232c 的閥 243c，而在第 3 氣體供給管 232c 內流通 C_3H_6 氣體。在第 3 氣體供給管 232c 內流動的 C_3H_6 氣體係利用 MFC241c 進行流量調整。經流量調整過的 C_3H_6 氣體係從第 3 噴嘴 249c 的氣體供給孔 250c 供給給處理室 201 內。此時亦同時開啟閥 243h，而在第 3 惰性氣體供給管 232h 內流通當作惰性氣體的 N_2 氣體。在第 3 惰性氣體供給管 232h 內流動的 N_2 氣體係利用 MFC241h 進行流量調整。經流量調整過的 N_2 氣體係與 C_3H_6 氣體一起被供給給處理室 201 內。

【0065】

供給給處理室 201 內的 TEA 氣體及 C_3H_6 氣體，分別利用熱而被活化(激發)，並與從第 2 惰性氣體供給管 232g 及第 3 惰性氣體供給管

232h 所供給的 N_2 氣體，一起被從排氣管 231 排氣。此時，成為對晶圓 200 亦同時供給經利用熱而被活化的 TEA 氣體、及利用熱而被活化的 C_3H_6 氣體。

【0066】

另外，此時為防止 TEA 氣體及 C_3H_6 氣體侵入於第 1 噴嘴 249a 內，便開啟閥 243f，而在第 1 惰性氣體供給管 232f 內流通 N_2 氣體。 N_2 氣體係經由第 1 氣體供給管 232a、第 1 噴嘴 249a 供給給處理室 201 內，再被從排氣管 231 排氣。

【0067】

此時，適當調整 APC 閥 244，俾將處理室 201 內的壓力設為例如 1~13300Pa、較佳係 399~3990Pa 範圍內的壓力。藉由將處理室 201 內的壓力設為此種較高壓力帶，便可在無電漿狀態使 TEA 氣體及 C_3H_6 氣體被熱活化。另外，藉由將 TEA 氣體及 C_3H_6 氣體經熱而活化後才供給，便可使產生軟性反應，而可軟性執行後述的改質。利用 MFC241b 控制的 TEA 氣體供給流量，係設為例如 100~2000sccm 範圍內的流量。利用 MFC241c 控制的 C_3H_6 氣體供給流量係設為例如 100~10000sccm 範圍內的流量。利用 MFC241g、241h、241f 控制的 N_2 氣體供給流量，分別設定為例如 100~10000sccm 範圍內的流量。此時，處理室 201 內的 TEA 氣體分壓係設為 0.01~12667Pa 範圍內的壓力。又，此時處理室 201 內的 C_3H_6 氣體分壓係設為 0.01~13168Pa 範圍內的壓力。利用熱而使其活化的 TEA 氣體、及利用熱而使其活化的 C_3H_6 氣體，對晶圓 200 之供給時間，即氣體供給時間(照射時間)，係設為例如 1~120 秒、較佳係 1~60 秒範圍內的時間。此時的加熱器 207 溫度係與步驟 1 同樣，設定為將晶圓 200 的溫度成為例如 250~700℃、較佳係 300~650℃、更佳

係 350~600°C 範圍內的溫度之溫度。

【0068】

藉由在上述條件下對晶圓 200 供給 TEA 氣體，便可使在步驟 1 於晶圓 200 上所形成的作為初期層的含有 Cl 之含 Si 層、與 TEA 氣體進行反應。即，可使作為初期層的含有 Cl 之含 Si 層中所含鹵素元素(Cl)原子(Cl 原子)、與 TEA 氣體中所含配位體(乙基)進行反應。藉此，可從初期層抽出(使分離)初期層中所含之 Cl 中至少其中一部分 Cl，且使 TEA 氣體中所含複數乙基中至少其中一部分乙基從 TEA 氣體中分離。接著，可使經分離至少其中一部分乙基的 TEA 氣體之 N、與初期層中所含的 Si 進行鍵結。即，使構成 TEA 氣體的 N 且脫離至少其中一部分乙基而形成具有懸鍵(dangling bond)的 N、與形成初期層中所含具有懸鍵的 Si、或已具有懸鍵的 Si 相鍵結，便可形成 Si-N 鍵結。又，此時，亦可使從 TEA 氣體中分離的乙基(-CH₂CH₃)中所含之 C、與初期層中所含之 Si 相鍵結，而形成 Si-C 鍵結。該等結果，Cl 從初期層中脫離，並且在初期層中重新取入 N 成分。又，此時在初期層中亦會重新取入 C 成分。

【0069】

再者，藉由將對晶圓 200 供給 C₃H₆ 氣體的步驟，係在與對晶圓 200 供給 TEA 氣體的步驟之同時實施，即藉由將供給 C₃H₆ 氣體的步驟至少在 TEA 氣體供給期間實施，便在初期層中亦重新取入 C₃H₆ 氣體中所含的 C 成分。即，藉由對晶圓 200 供給 C₃H₆ 氣體，便在初期層表面上吸附 C₃H₆ 氣體，此時在初期層中亦重新取入 C₃H₆ 氣體中所含的 C 成分。另外，此時例如亦可使 C₃H₆ 氣體中所含的 C、與初期層中所含的 Si 進行鍵結，而形成 Si-C 鍵結。

【0070】

藉由將 TEA 氣體及 C_3H_6 氣體在上述條件下進行供給，便可使作為初期層的含有 Cl 之含 Si 層、與 TEA 氣體及 C_3H_6 氣體適當地進行反應，俾可產生上述的一連串反應。然後，藉由該一連串反應，從初期層中脫離 Cl，同時在初期層中重新取入 N 成分與 C 成分，作為初期層的含有 Cl 之含 Si 層便變化(被改質)為含有矽(Si)、氮(N)及碳(C)的第 1 層[即，氮碳化矽層(SiCN 層)]。第 1 層係成為含有厚度未滿 1 原子層至數原子層程度之含有 Si、N 及 C 的層。另外，第 1 層係 Si 成分比例與 C 成分比例較多的層，即成為富 Si、且富 C 的層。

【0071】

另外，如上述，在第 1 層中不僅取入 TEA 氣體中所含的 C 成分，亦新取入 C_3H_6 氣體中所含的 C 成分。所以，第 1 層相較於在未對晶圓 200 供給 C_3H_6 氣體情況下將初期層改質而獲得的層(對晶圓 200 單獨供給 TEA 氣體而將初期層改質獲得的層)，成為層中的 C 成分更多之層，即成為更富 C 的層。

【0072】

另外，當形成作為第 1 層之含有 Si、N 及 C 的層時，在含有 Cl 之含 Si 層中所含的氯(Cl)、與在 TEA 氣體或 C_3H_6 氣體中所含的氫(H)，於利用 TEA 氣體及 C_3H_6 氣體進行的含有 Cl 之含 Si 層的改質反應過程中，構成例如氯(Cl_2)氣體或氫(H_2)氣體或氯化氫(HCl)氣體等氣體狀物質，並經由排氣管 231 被從處理室 201 內排出。即，初期層中的 Cl 等雜質藉由被從初期層中抽出、或脫離，而成為從初期層分離。藉此，第 1 層相較於初期層，成為 Cl 等雜質較少的層。

【0073】

(殘留氣體除去)

在形成第 1 層後，便關閉第 2 氣體供給管 232b 的閥 243b 及第 3 氣體供給管 232c 的閥 243c，停止 TEA 氣體及 C_3H_6 氣體的供給。此時，在排氣管 231 的 APC 閥 244 仍開啟狀態下，利用真空泵 246 對處理室 201 內施行真空排氣，而將處理室 201 內所殘留的未反應、或參與第 1 層形成後的殘留氣體及反應副產物，從處理室 201 內予以排除。另外，此時，在閥 243g、243h、243f 仍開啟狀態下，維持作為惰性氣體的 N_2 氣體朝處理室 201 內的供給。 N_2 氣體具有作為洗淨氣體的作用，藉此可提高將處理室 201 內所殘留的未反應、或參與第 1 層形成後的殘留氣體及反應副產物，從處理室 201 內排除的效果。

【0074】

另外，此時亦可不將處理室 201 內殘留的氣體完全排除，亦可不將處理室 201 內完全洗淨。若在處理室 201 內殘留的氣體屬微量，在後續施行的步驟 3 不會造成不良影響。此時，對處理室 201 內所供給的 N_2 氣體流量亦無必要為大流量，例如藉由供給與反應管 203(處理室 201)容積相同程度的量，便可執行在步驟 3 中不會造成不良影響程度的洗淨。依此，藉由未將處理室 201 內完全洗淨，便可縮短洗淨時間，而可提升產能。又， N_2 氣體的消耗亦可抑制為必要最小極限。

【0075】

作為胺系氣體係除三乙胺($(C_2H_5)_3N$ ，簡稱：TEA)之外，較佳係尚可使用：二乙胺($(C_2H_5)_2NH$ ，簡稱：DEA)、單乙胺($C_2H_5NH_2$ ，簡稱：MEA)等經氣化的乙胺系氣體；三甲胺($(CH_3)_3N$ ，簡稱：TMA)、二甲胺($(CH_3)_2NH$ ，簡稱：DMA)、單甲胺(CH_3NH_2 ，簡稱：MMA)等經氣化的甲胺系氣體；三丙胺($(C_3H_7)_3N$ ，簡稱：TPA)、二丙胺($(C_3H_7)_2NH$ ，簡

稱：DPA)、單丙胺($C_3H_7NH_2$ ，簡稱：MPA)等經氣化的丙胺系氣體；三異丙胺($[(CH_3)_2CH]_3N$ ，簡稱：TIPA)、二異丙胺($[(CH_3)_2CH]_2NH$ ，簡稱：DIPA)、單異丙胺($(CH_3)_2CHNH_2$ ，簡稱：MIPA)等經氣化的異丙胺系氣體；三丁胺($(C_4H_9)_3N$ ，簡稱：TBA)、二丁胺($(C_4H_9)_2NH$ ，簡稱：DBA)、單丁胺($C_4H_9NH_2$ ，簡稱：MBA)等經氣化的丁胺系氣體；或三異丁胺($[(CH_3)_2CHCH_2]_3N$ ，簡稱：TIBA)、二異丁胺($[(CH_3)_2CHCH_2]_2NH$ ，簡稱：DIBA)、單異丁胺($(CH_3)_2CHCH_2NH_2$ ，簡稱：MIBA)等經氣化的異丁胺系氣體。即作為胺系氣體較佳係可使用例如： $(C_2H_5)_xNH_{3-x}$ 、 $(CH_3)_xNH_{3-x}$ 、 $(C_3H_7)_xNH_{3-x}$ 、 $[(CH_3)_2CH]_xNH_{3-x}$ 、 $(C_4H_9)_xNH_{3-x}$ 、 $[(CH_3)_2CHCH_2]_xNH_{3-x}$ (式中， x 係 1~3 的整數)中之至少 1 種氣體。

【0076】

另外，作為胺系氣體較佳係使用由碳(C)、氮(N)及氫(H)等 3 元素構成，且其組成式中(1 分子中)的 C 原子數較多於 N 原子數的氣體。即，作為胺系氣體較佳係使用包含 TEA、DEA、MEA、TMA、DMA、TPA、DPA、MPA、TIPA、DIPA、MIPA、TBA、DBA、MBA、TIBA、DIBA 及 MIBA 之群組中選擇之含有至少 1 個胺的氣體。

【0077】

當第 1 處理氣體係使用如 HCDS 氣體等，含有既定元素(Si)與鹵素元素(Cl)的氯矽烷系原料氣體時，藉由使用如 TEA 氣體或 DEA 氣體等，由 C、N 及 H 等 3 元素構成、且其組成式中(1 分子中)的 C 原子數較多於 N 原子數的胺系氣體作為第 2 處理氣體，便可提高步驟 2 所形成之第 1 層中的 C 濃度，即提高後述依既定次數實施步驟所形成的 SiOCN 膜或 SiOC 膜中的 C 濃度。

【0078】

相對於此，當第 1 處理氣體係使用如 HCDS 氣體等，含有 Si 與 Cl 的氯矽烷系原料氣體時，使用如 MMA 氣體等胺系氣體、或後述 MMH 氣體或 DMH 氣體等有機聯氨系氣體等等，由 C、N 及 H 等 3 元素構成、且其組成式中(1 分子中)的 C 原子數沒有多於 N 原子數的氣體作為第 2 處理氣體時，第 1 層中的 C 濃度(即，SiOCN 膜或 SiOC 膜中的 C 濃度)，並無法獲得於使用由 C、N 及 H 等 3 元素構成、且其組成式中(1 分子中)的 C 原子數較多於 N 原子數的胺系氣體作為第 2 處理氣體時之提高程度，較難實現適當的 C 濃度。

【0079】

再者，作為胺系氣體較佳係使用其組成式中(1 分子中)具有複數含 C 原子之配位體的氣體，即其組成式中(1 分子中)複數具有烷基等碳化氫基的氣體。具體而言，作為胺系氣體較佳係使用其組成式中(1 分子中)，含 C 原子的配位體(烷基等之碳化氫基)具有 3 個或 2 個之氣體，較佳係使用例如包含 TEA、DEA、TMA、DMA、TPA、DPA、TIPA、DIPA、TBA、DBA、TIBA 及 DIBA 之群組中選擇之至少含有 1 個胺的氣體。

【0080】

作為第 1 處理氣體係使用如 HCDS 氣體，含有 Si 與 Cl 的氯矽烷系原料氣體時，藉由使用如 TEA 氣體或 DEA 氣體等，由 C、N 及 H 等 3 元素構成、且其組成式中(1 分子中)複數具有含 C 原子之配位體的胺系氣體，即其組成式中(1 分子中)複數具有烷基等碳化氫基的胺系氣體作為第 2 處理氣體，便可更加提高第 1 層中的 C 濃度，即提高 SiOCN 膜或 SiOC 膜中的 C 濃度。

【0081】

相對於此，作為第 1 處理氣體係使用如 HCDS 氣體等，含有 Si 與 Cl 的氯矽烷系原料氣體時，使用如 MMA 氣體等胺系氣體、或後述 MMH 氣體等有機聯氨系氣體等等，其組成式中(1 分子中)沒有複數具有含 C 原子之配位體的氣體作為第 2 處理氣體時，第 1 層中的 C 濃度(即 SiOCN 膜或 SiOC 膜中的 C 濃度)，並無法獲得於使用其組成式中(1 分子中)複數具有含 C 原子之配位體的胺系氣體作為第 2 處理氣體時之提高程度，較難實現適當的 C 濃度。

【0082】

另外，藉由使用如 DEA 氣體等，其組成式中(1 分子中)具有 2 個含 C 原子之配位體(烷基等之碳化氫基)的胺系氣體作為第 2 處理氣體，相較於使用如 TEA 氣體等，其組成式中(1 分子中)具有 3 個含 C 原子之配位體(烷基等之碳化氫基)的胺系氣體作為第 2 處理氣體之情況下，可提升循環速率(每單位循環所形成的 SiOCN 層或 SiOC 層厚度)，又可提高第 1 層中 N 濃度對 C 濃度的比(N 濃度/C 濃度比)，即提高 SiOCN 膜或 SiOC 膜中 N 濃度對 C 濃度的比(N 濃度/C 濃度比)。

【0083】

相反的，藉由使用如 TEA 氣體等，其組成式中(1 分子中)具有 3 個含 C 原子之配位體(烷基等之碳化氫基)的胺系氣體作為第 2 處理氣體，相較於使用如 DEA 氣體等，其組成式中(1 分子中)具有 2 個含 C 原子之配位體(烷基等之碳化氫基)的胺系氣體作為第 2 處理氣體情況下，可提高第 1 層中 C 濃度對 N 濃度的比(C 濃度/N 濃度比)，即提高 SiOCN 膜或 SiOC 膜中 C 濃度對 N 濃度的比(C 濃度/N 濃度比)。

【0084】

即，藉由適當改變第 2 處理氣體中所含有的含 C 原子之配位體個

數(烷基等之碳化氫基個數)(即第 2 處理氣體的氣體種類)，便可微調整循環速率、及所形成之 SiOCN 膜或 SiOC 膜中的 N 濃度與 C 濃度。

【0085】

再者，作為第 3 處理氣體係除丙烯(C_3H_6)氣體之外，尚可使用乙炔(C_2H_2)氣體或乙烯(C_2H_4)氣體等碳化氫系氣體，即未含氮的含碳氣體。

【0086】

藉由使用如 C_3H_6 氣體，其組成式中(1 分子中)含有 C 原子但未含 N 原子的碳化氫系氣體作為第 3 處理氣體，當在步驟 2 中對晶圓 200 供給第 3 處理氣體時，可抑制初期層中(即第 1 層中)被添加源自第 3 處理氣體的 N 成分。即可將對第 1 層中添加 N 成分時的氮源僅為第 2 處理氣體。結果可抑制在後述既定次數實施步驟中所形成之 SiOCN 膜或 SiOC 膜中的 N 濃度增加情形，且能提高其 C 濃度。

【0087】

如以上所述，藉由分別適當選擇第 2 處理氣體的氣體種類(組成)及第 3 處理氣體的氣體種類(組成)，便可提高 SiOCN 膜或 SiOC 膜中的 C 濃度。

【0088】

另外，為能更加提高 SiOCN 膜或 SiOC 膜中的 C 濃度，最好例如將對晶圓 200 同時供給 TEA 氣體及 C_3H_6 氣體時的處理室 201 內之壓力，設定為較大於在步驟 1 對晶圓 200 供給 HCDS 氣體時的處理室 201 內之壓力，更佳係較大於後述步驟 3 中，對晶圓 200 供給 O_2 氣體時的處理室 201 內之壓力。另外，此情況，步驟 3 中，對晶圓 200 供給 O_2 氣體時的處理室 201 內之壓力，較佳係大於在步驟 1 中，對晶圓 200 供給 HCDS 氣體時的處理室 201 內之壓力。即，將對晶圓 200 供給 HCDS

氣體時的處理室 201 內之壓力作為 $P_1[\text{Pa}]$ 、對晶圓 200 供給 TEA 氣體及 C_3H_6 氣體時的處理室 201 內之壓力作為 $P_2[\text{Pa}]$ 、對晶圓 200 供給 O_2 氣體時的處理室 201 內之壓力作為 $P_3[\text{Pa}]$ 時，壓力 $P_1\sim P_3$ 較佳係分別設定為滿足 $P_2 > P_1$ 、 P_3 的關係，更佳係分別設定為滿足 $P_2 > P_3 > P_1$ 的關係。即，對晶圓 200 供給 TEA 氣體及 C_3H_6 氣體時的處理室 201 內之壓力，較佳係在步驟 1~3 中呈最高。 C_3H_6 氣體等之碳化氫系氣體雖具有對初期層較難吸附的傾向，但藉由將步驟 1~3 中的處理室 201 內之壓力設定為如上述，便可促進 C_3H_6 氣體對初期層的吸附，又可促進初期層與 TEA 氣體的反應，結果可更加提高步驟 2 所形成第 1 層中的 C 濃度，即更加提高 SiOCN 膜或 SiOC 膜中的 C 濃度。

【0089】

相反的，在適當地抑制 SiOCN 膜或 SiOC 膜中的 C 濃度增加量時，將對晶圓 200 供給 TEA 氣體及 C_3H_6 氣體時的處理室 201 內之壓力，設定為在後述步驟 3 中，對晶圓 200 供給 O_2 氣體時的處理室 201 內之壓力以下的壓力，且設定為在步驟 1 中，對晶圓 200 供給 HCDS 氣體時的處理室 201 內之壓力以下之壓力係較佳。即，將上述壓力 $P_1\sim P_3$ 設定為滿足 $P_3 \geq P_2$ 之關係、進而設定為滿足 P_3 、 $P_1 \geq P_2$ 的關係係較佳。

【0090】

即，藉由適當控制供給 TEA 氣體及 C_3H_6 氣體時的處理室 201 內之壓力，即藉由適當控制供給 C_3H_6 氣體步驟中的處理室 201 內之壓力及供給 TEA 氣體步驟中的處理室 201 內之壓力，便可微調整所形成之 SiOCN 膜或 SiOC 膜中的 C 濃度。

【0091】

再者，所形成之 SiOCN 膜或 SiOC 膜中的 C 濃度，不僅依如上述

控制著供給 TEA 氣體及 C_3H_6 氣體時的處理室 201 內之壓力進行微調整，尚可藉由控制 TEA 氣體及 C_3H_6 氣體的供給時間可供給流量等之供給條件進行微調整。

【0092】

例如步驟 2 中，藉由延長供給 TEA 氣體及 C_3H_6 氣體時的氣體供給時間、及增加 TEA 氣體及 C_3H_6 氣體的供給流量，便可更加提高 SiOCN 膜或 SiOC 膜中的 C 濃度。又，例如藉由增加 C_3H_6 氣體供給流量對 TEA 氣體供給流量的比例(即藉由將處理室 201 內的 C_3H_6 氣體分壓設為較大於 TEA 氣體分壓)，便可提高 SiOCN 膜或 SiOC 膜中的 C 濃度。

【0093】

又例如步驟 2 中，藉由縮短供給 TEA 氣體及 C_3H_6 氣體時的氣體供給時間、及減小 TEA 氣體及 C_3H_6 氣體的供給流量，便可適當抑制 SiOCN 膜或 SiOC 膜中的 C 濃度增加量。又，例如藉由減小 C_3H_6 氣體供給流量對 TEA 氣體供給流量的比例(即藉由將處理室 201 內的 C_3H_6 氣體分壓設為較小於 TEA 氣體分壓)，便可適當抑制 SiOCN 膜或 SiOC 膜中的 C 濃度增加量。

【0094】

依此，藉由控制著供給 TEA 氣體及 C_3H_6 氣體步驟中的供給條件(氣體的供給時間、供給流量、分壓、處理室 201 內的壓力等)，便可微調整 SiOCN 膜或 SiOC 膜中的 C 濃度。

【0095】

作為惰性氣體係除 N_2 氣體之外，尚可使用 Ar 氣體、He 氣體、Ne 氣體、Xe 氣體等惰性氣體。

【0096】**[步驟 3]****(O₂ 氣體供給)**

待步驟 2 結束並去除處理室 201 內的殘留氣體後，開啟第 4 氣體供給管 232d 的閥 243d，在第 4 氣體供給管 232d 內流通 O₂ 氣體。在第 4 氣體供給管 232d 內流動的 O₂ 氣體，係利用 MFC241d 進行流量調整。經流量調整的 O₂ 氣體在第 3 氣體供給管 232c 內流動，並從第 3 噴嘴 249c 的氣體供給孔 250c 供給給處理室 201 內。供給給處理室 201 內的 O₂ 氣體係利用熱被活化(激發)，再被從排氣管 231 排氣。此時形成對晶圓 200 供給利用熱而被活化的 O₂ 氣體。此時同時開啟閥 243h，而在第 3 惰性氣體供給管 232h 內流通 N₂ 氣體。N₂ 氣體係與 O₂ 氣體一起供給給處理室 201 內，再被從排氣管 231 排氣。

【0097】

另外，此時為防止 O₂ 氣體侵入於第 1 噴嘴 249a、第 2 噴嘴 249b 內，便開啟閥 243f、243g，朝第 1 惰性氣體供給管 232f、第 2 惰性氣體供給管 232g 內流通 N₂ 氣體。N₂ 氣體係經由第 1 氣體供給管 232a、第 2 氣體供給管 232b、第 1 噴嘴 249a、第 2 噴嘴 249b 供給給處理室 201 內，再被從排氣管 231 排氣。

【0098】

此時，適當調整 APC 閥 244，而將處理室 201 內的壓力設為例如 1~3000Pa 範圍內的壓力。藉由將處理室 201 內的壓力設為此種較高壓力帶，便可無電漿地使 O₂ 氣體被熱活化。另外，藉由 O₂ 氣體經熱而活化後才供給，便可使產生軟性反應，而可軟性執行後述的氧化。利用 MFC241d 進行控制的 O₂ 氣體供給流量，係設為例如 100~10000sccm

範圍內的流量。利用 MFC 241h、241f、241g 進行控制的 N_2 氣體供給流量，分別設定為例如 100~10000sccm 範圍內的流量。此時處理室 201 內的 O_2 氣體分壓係設為 0.01~2970Pa 範圍內的壓力。利用熱而活化的 O_2 氣體對晶圓 200 之供給時間，即氣體供給時間(照射時間)，係設為例如 1~120 秒、較佳係 1~60 秒範圍內的時間。此時加熱器 207 的溫度係與步驟 1~2 同樣的，設定為將晶圓 200 的溫度成為例如 250~700℃、較佳係 300~650℃、更佳係 350~600℃ 範圍內的溫度之溫度。

【0099】

此時在處理室 201 內流通的氣體係藉由提高處理室 201 內的壓力而被熱活化的 O_2 氣體，在處理室 201 內並沒有流通 HCDS 氣體與 TEA 氣體與 C_3H_6 氣體。所以， O_2 氣體不會引發氣相反應，被活化的 O_2 氣體會與在步驟 2 中於晶圓 200 上所形成含有 Si、N 及 C 的第 1 層之至少其中一部分進行反應。藉此，第 1 層會被氧化，而被改質為含有 Si、O、C 及 N 的層[即氮碳氧化矽層(SiOCN 層)]、或含有 Si、O 及 C 的層[即碳氧化矽層(SiOC 層)]作為第 2 層。

【0100】

另外，藉由使 O_2 氣體利用熱而活化並流通於處理室 201 內，便可將第 1 層予以熱氧化而使其改質(變化)為 SiOCN 層或 SiOC 層。此時，在第 1 層中添加 O 成分，並使第 1 層被改質為 SiOCN 層或 SiOC 層。另外，此時藉由利用 O_2 氣體進行的熱氧化作用，第 1 層的 Si-O 鍵結會增加，另一方面，Si-N 鍵結、Si-C 鍵結及 Si-Si 鍵結會減少，而使第 1 層中的 N 成分比例、C 成分比例及 Si 成分比例減少。又，此時藉由延長熱氧化時間、或提高熱氧化的氧化力，便可使大部分的 N 成分脫離而使 N 成分減少至雜質水準、或使 N 成分實質地消滅。即，在使 O

濃度增加的方向上、且使 N 濃度、C 濃度及 Si 濃度減少的方向上，而使組成比變化之情況下，能同時使第 1 層改質為 SiOCN 層或 SiOC 層。又，此時藉由控制氣體供給時間、供給流量、分壓、處理室 201 內的壓力等處理條件，便可微調整 SiOCN 層或 SiOC 層中的 O 成分比例(即 O 濃度)，俾能更精密地控制 SiOCN 層或 SiOC 層的組成比。

【0101】

另外，得知利用步驟 1、2 所形成之第 1 層的 C 成分，相較於 N 成分呈富含狀態。例如亦有於某實驗中 C 濃度成為 N 濃度的 2 倍以上之情況。即藉由利用 O₂ 氣體進行的熱氧化作用，於第 1 層的 N 成分完全脫離之前(即仍殘留 N 成分的狀態)停止氧化，藉此第 1 層會殘留 C 成分與 N 成分，俾使第 1 層被改質為 SiOCN 層。又，藉由利用 O₂ 氣體進行的熱氧化作用，即便於第 1 層的大部分的 N 成分脫離結束的階段，第 1 層中仍會有 C 成分殘留，藉由在此狀態停止氧化，第 1 層便會被改質為 SiOC 層。即，藉由控制氣體供給時間(氧化處理時間)或氧化力，便可控制 C 成分的比例(即 C 濃度)，能在控制組成比的情況下，形成 SiOCN 層及 SiOC 層中之任一層。又，此時藉由控制著氣體供給時間、供給流量、分壓、處理室 201 內的壓力等處理條件，便可微調整 SiOCN 層或 SiOC 層中的 O 成分比例(即 O 濃度)，便可更精密地控制 SiOCN 層或 SiOC 層的組成比。

【0102】

另外，此時較佳係使第 1 層的氧化反應未飽和。例如當在步驟 1、2 形成厚度未滿 1 原子層至數原子層程度的第 1 層時，最好使該第 1 層的一部分氧化。此情況，依使厚度未滿 1 原子層至數原子層程度的第 1 層不會整體被氧化的方式，在第 1 層的氧化反應呈不飽和之條件

下進行氧化。

【0103】

另外，為使第 1 層的氧化反應呈不飽和時，雖然，只要將步驟 3 的處理條件設為上述處理條件便可，但進一步將步驟 3 的處理條件設為下述處理條件，便可輕易地使第 1 層的氧化反應呈不飽和。

【0104】

晶圓溫度：500~650℃

處理室內壓力：133~2666Pa

O₂ 氣體分壓：33~2515Pa

O₂ 氣體供給流量：1000~5000sccm

N₂ 氣體供給流量：300~3000sccm

O₂ 氣體供給時間：6~60 秒

【0105】

(殘留氣體除去)

在形成第 2 層後，關閉第 4 氣體供給管 232d 的閥 243d，而停止 O₂ 氣體的供給。此時，於仍開啟排氣管 231 的 APC 閥 244 狀態下，利用真空泵 246 對處理室 201 內施行真空排氣，而將處理室 201 內殘留的未反應、或參與第 2 層形成後的 O₂ 氣體與反應副產物從處理室 201 內排除。另外，此時在閥 243h、243f、243g 仍開啟的狀態下，維持 N₂ 氣體對處理室 201 內的供給。N₂ 氣體係具有當作洗淨氣體的作用，藉此可提高將處理室 201 內殘留的未反應、或參與第 2 層形成後的 O₂ 氣體與反應副產物，從處理室 201 內排除的效果。

【0106】

另外，此時亦可不將處理室 201 內殘留的氣體完全排除，亦可不

將處理室 201 內完全洗淨。若在處理室 201 內殘留的氣體屬微量，則在後續施行的步驟 1 中不會造成不良影響。此時，對處理室 201 內所供給的 N_2 氣體流量亦無必要為大流量，例如藉由供給與反應管 203(處理室 201)容積相同程度的量，便可執行在步驟 1 中不會造成不良影響程度的洗淨。依此，藉由不將處理室 201 內完全洗淨，便可縮短洗淨時間，俾能提升產能。又， N_2 氣體的消耗亦可抑制為必要最小極限。

【0107】

作為含氧氣體係除 O_2 氣體之外，尚可使用：一氧化二氮(N_2O)氣體、一氧化氮(NO)氣體、二氧化氮(NO_2)氣體、臭氧(O_3)氣體、氫(H_2)氣體+氧(O_2)氣體、 H_2 氣體+ O_3 氣體、水蒸氣(H_2O)氣體、一氧化碳(CO)氣體、二氧化碳(CO_2)氣體等。作為惰性氣體係除 N_2 氣體之外，尚可使用：Ar 氣體、He 氣體、Ne 氣體、Xe 氣體等惰性氣體。

【0108】

(既定次數實施)

將上述步驟 1~3 作為 1 循環，藉由施行該循環 1 次以上(既定次數)，便可在晶圓 200 上形成既定組成及既定膜厚之含 Si、O、C 及 N 的膜[即氮碳氧化矽膜($SiOCN$ 膜)]、或含 Si、O 及 C 的膜[即碳氧化矽膜($SiOC$ 膜)]。另外，上述循環最好重複施行複數次。即，最好將每 1 循環所形成的 $SiOCN$ 層或 $SiOC$ 層的厚度設為較小於所需膜厚，而複數次重複施行上述循環直到成為所需膜厚為止。

【0109】

另外，複數次施行循環時，至少在第 2 循環以後的各步驟中，記載為「對晶圓 200 供給既定氣體」的部分，係指「對在晶圓 200 上所形成的層(即對作為積層體的晶圓 200 之最表面)供給既定氣體」；而記

載為「在晶圓 200 上形成既定層」的部分，係指「在晶圓 200 上所形成的層上(即在作為積層體的晶圓 200 之最表面上)形成既定層」。就此點而言係如上述。另外，此點在後述的各變化例、其他實施形態中亦同。

【0110】

(洗淨及回歸大氣壓)

若施行形成具有既定組成之既定膜厚的 SiOCN 膜或 SiOC 膜的成膜處理，便開啟閥 243f、243g、243h，分別從第 1 惰性氣體供給管 232f、第 2 惰性氣體供給管 232g、第 3 惰性氣體供給管 232h，將作為惰性氣體的 N₂ 氣體供給給處理室 201 內，再從排氣管 231 排氣。N₂ 氣體係具有洗淨氣體的作用，藉此處理室 201 內便利用惰性氣體洗淨，使處理室 201 內殘留的氣體與反應副產物被從處理室 201 內除去(洗淨)。然後，處理室 201 內的環境被置換為惰性氣體(惰性氣體置換)，處理室 201 內的壓力回歸於常壓(回歸大氣壓)。

【0111】

(晶舟卸載及晶圓退出)

然後，利用晶舟升降機 115 使密封蓋 219 下降，使反應管 203 下端呈開口，且在處理完畢之晶圓 200 由晶舟 217 支撐的狀態下，被從反應管 203 的下端搬出於反應管 203 外部(晶舟卸載)。然後，處理完畢之晶圓 200 被從晶舟 217 中取出(晶圓退出)。

【0112】

(3)本實施形態的效果

根據本實施形態，可達以下所示之 1 項或複數項效果。

【0113】

(a)根據本實施形態，藉由將對晶圓 200 供給當作第 3 處理氣體之碳化氫系氣體(C_3H_6 氣體)的步驟，與對晶圓 200 供給當作第 2 處理氣體之胺系氣體(TEA 氣體)的步驟同時實施，即藉由將供給 C_3H_6 氣體的步驟至少在 TEA 氣體的供給期間中實施，便可在第 1 層中不僅添加胺系氣體中所含之 C 成分，亦可新添加 C_3H_6 氣體中所含的 C 成分。藉此，可提高 SiOCN 膜或 SiOC 膜中的 C 濃度。

【0114】

(b)根據本實施形態，藉由同時實施對晶圓 200 供給 C_3H_6 氣體的步驟、與對晶圓 200 供給 TEA 氣體的步驟，相較於將該等步驟個別進行的情況下，可縮短每 1 循環的所需時間。藉此，可避免形成 SiOCN 膜或 SiOC 膜時的產能降低，俾能避免成膜處理的生產性降低。

【0115】

(c)根據本實施形態，藉由使用組成式中(1 分子中)含有 C 原子但沒有含 N 原子的碳化氫系氣體(C_3H_6 氣體)作為第 3 處理氣體，而當在步驟 2 對晶圓 200 供給第 3 處理氣體時，可抑制第 1 層中被添加 N 成分之情況。藉此，可抑制 SiOCN 膜或 SiOC 膜中的 N 濃度之增加，而能輕易地提高其 C 濃度。

【0116】

(d)根據本實施形態，藉由適當控制供給 TEA 氣體及 C_3H_6 氣體的步驟中之供給條件(氣體的供給時間、供給流量、處理室 201 內的壓力、 C_3H_6 氣體的分壓等)，便可微調整 SiOCN 膜或 SiOC 膜中的 C 濃度。

【0117】

例如藉由將步驟 2 中對晶圓 200 供給 TEA 氣體及 C_3H_6 氣體的步驟時之處理室 201 內的壓力，設定為較大於步驟 1 中對晶圓 200 供給

HCDS 氣體的步驟時之處理室 201 內的壓力，便可更加提高 SiOCN 膜或 SiOC 膜中的 C 濃度。又，藉由將對晶圓 200 供給 TEA 氣體及 C_3H_6 氣體的步驟時之處理室 201 內的壓力，設定為較大於步驟 3 中對晶圓 200 供給 O_2 氣體的步驟時之處理室 201 內的壓力，便可進一步提高 SiOCN 膜或 SiOC 膜中的 C 濃度。

【0118】

又例如藉由將步驟 2 中對晶圓 200 供給 TEA 氣體及 C_3H_6 氣體的步驟時之處理室 201 內的壓力，設定為步驟 3 中對晶圓 200 供給 O_2 氣體的步驟時之處理室 201 內的壓力以下之壓力，或設定為步驟 1 中對晶圓 200 供給 HCDS 氣體的步驟時之處理室 201 內的壓力以下之壓力，便可適當抑制 SiOCN 膜或 SiOC 膜中的 C 濃度增加量。

【0119】

再者，例如在步驟 2 中，藉由延長供給 TEA 氣體及 C_3H_6 氣體的步驟中之 TEA 氣體及 C_3H_6 氣體之氣體供給時間、或增加 TEA 氣體及 C_3H_6 氣體的供給流量，便可更加提高 SiOCN 膜或 SiOC 膜中的 C 濃度。又，例如藉由增加供給 TEA 氣體及 C_3H_6 氣體的步驟中 C_3H_6 氣體供給流量對 TEA 氣體供給流量的比例(C_3H_6 氣體供給流量/TEA 氣體供給流量)，即藉由將處理室 201 內的 C_3H_6 氣體分壓設為較大於 TEA 氣體分壓，便可抑制 SiOCN 膜或 SiOC 膜中的 N 濃度增加，且有效率地提高 C 濃度。

【0120】

再者，例如在步驟 2 中，藉由縮短供給 TEA 氣體及 C_3H_6 氣體的步驟中之 TEA 氣體及 C_3H_6 氣體的氣體供給時間、或減小 TEA 氣體及 C_3H_6 氣體的供給流量，便可適當抑制 SiOCN 膜或 SiOC 膜中的 C 濃度

增加量。又，例如藉由減小 C_3H_6 氣體供給流量對 TEA 氣體供給流量的比例(C_3H_6 氣體供給流量/TEA 氣體供給流量)，即將處理室 201 內的 C_3H_6 氣體分壓設為較小於 TEA 氣體分壓，俾可適當抑制 SiOCN 膜或 SiOC 膜中的 C 濃度增加量。

【0121】

(e)根據本實施形態，藉由使用由 C、N 及 H 等 3 元素構成、且未含有 Si 及金屬的胺系氣體之 TEA 氣體在為第 2 處理氣體，便可提升形成 SiOCN 膜或 SiOC 膜時的反應控制性(特別係組成控制性)。即使用 TEA 氣體作為第 2 處理氣體的本實施形態之成膜序列，相較於使用例如由鈦(Hf)、C、N 及 H 等 4 元素構成的四(乙基甲基胺基)鈦($Hf[N(C_2H_5)(CH_3)]_4$ 、簡稱：TEMAH)氣體等作為第 2 處理氣體之成膜序列，可使於第 2 處理氣體與含有 Cl 的含 Si 層進行反應而形成第 1 層時的反應控制性(特別係組成控制性)提升。藉此，可輕易地進行 SiOCN 膜或 SiOC 膜的組成控制。

【0122】

(f)根據本實施形態，藉由使用由 C、N 及 H 等 3 元素構成、且未含有 Si 及金屬的胺系氣體之 TEA 氣體作為第 2 處理氣體，便可降低所形成之 SiOCN 膜或 SiOC 膜中的雜質濃度。即，使用 TEA 氣體作為第 2 處理氣體的本實施形態之成膜序列，相較於使用例如由 Hf、C、N 及 H 等 4 元素構成的 TEMAH 氣體等作為第 2 處理氣體之成膜序列，可降低藉由第 2 處理氣體與含有 Cl 的含 Si 層之反應而形成之第 1 層中的雜質元素混入機率，而可降低所形成之 SiOCN 膜或 SiOC 膜中的雜質濃度。

【0123】

(g)根據本實施形態，藉由使用由 C、N 及 H 等 3 元素構成、且未含有 Si 及金屬的胺系氣體之 TEA 氣體作為第 2 處理氣體，便分別可提升 SiOCN 膜或 SiOC 膜在晶圓 200 面內及晶圓 200 面間的膜厚均勻性。即，由 C、N 及 H 等 3 元素構成的 TEA 氣體，相較於例如由 Hf、C、N 及 H 等 4 元素構成的 TEMAH 氣體等，因為對含有 Cl 的含 Si 層具有較高反應性，因而使用 TEA 氣體作為第 2 處理氣體的本實施形態之成膜序列，可在跨遍晶圓 200 面內及晶圓 200 面間，確實且均勻地進行第 2 處理氣體與含有 Cl 之含 Si 層的反應。結果分別可提升 SiOCN 膜或 SiOC 膜在晶圓 200 面內及晶圓 200 面間的膜厚均勻性。

【0124】

(h)根據本實施形態，藉由執行交錯 1 次步驟 1、2，而形成含 Si、N 及 C 的第 1 層後，再藉由供給作為第 4 處理氣體之含氧氣體的 O₂ 氣體使第 1 層氧化，並進行改質為作為第 2 層的 SiOCN 層或 SiOC 層之步驟 3，便可調整所形成之 SiOCN 膜或 SiOC 膜中的 O、C 及 N 的組成比。另外，此時，藉由使 O₂ 氣體利用熱而活化後而供給，便可利用熱氧化的作用，可增加 SiOCN 膜或 SiOC 膜中的 Si-O 鍵結，另一方面，減少 Si-C 鍵結、Si-N 鍵結及 Si-Si 鍵結。即，在使 O 濃度增加的方向上、且使 N 濃度、C 濃度及 Si 濃度減少方向上，能使組成比變化。又，此時，藉由延長熱氧化時間、或提高熱氧化的氧化力，便可在更增加 O 濃度的方向上，且更減少 N 濃度、C 濃度及 Si 濃度的方向上，使組成比變化。又，此時，藉由控制著氣體供給時間、供給流量、分壓、處理室 201 內的壓力等處理條件，便可微調整 SiOCN 膜或 SiOC 膜中的 O 成分比例(即 O 濃度)，而可更精密地控制 SiOCN 膜或 SiOC 膜的組成比。藉由該等便可調整所形成之 SiOCN 膜或 SiOC 膜的介電

常數、或提升蝕刻耐性、或提升漏電耐性。

【0125】

(變化例)

使用圖 4、圖 5 說明的上述成膜序列，係針對同時實施供給作為第 3 處理氣體之碳化氫系氣體(C_3H_6 氣體)的步驟、與供給作為第 2 處理氣體之胺系氣體(TEA 氣體)的步驟之例，即將供給 C_3H_6 氣體的步驟在 TEA 氣體供給期間實施，在 TEA 氣體停止供給期間不實施的例子進行說明，惟本實施形態的成膜序列並不僅侷限於該態樣，亦可如下述變更。

【0126】

例如圖 5 所示變化例 1 般，在步驟 2 中，將供給 C_3H_6 氣體的步驟係較供給 TEA 氣體的步驟更先實施，且與供給 TEA 氣體的步驟同時實施。即，在步驟 2 中，供給 C_3H_6 氣體的步驟亦可分別在 TEA 氣體開始供給前的期間及 TEA 氣體供給期間實施，而在 TEA 氣體供給結束後的期間則不實施。

【0127】

再者，例如圖 5 所示變化例 2 般，在步驟 2 中，亦可將供給 C_3H_6 氣體的步驟與供給 TEA 氣體的步驟同時實施，且在供給 TEA 氣體的步驟結束後實施。即，在步驟 2 中，亦可將供給 C_3H_6 氣體的步驟在 TEA 氣體開始供給前的期間不實施，而分別在 TEA 氣體供給期間及 TEA 氣體結束供給後的期間實施。

【0128】

再者，例如圖 5 所示變化例 3 般，在步驟 2 中，亦可將供給 C_3H_6 氣體的步驟較供給 TEA 氣體的步驟先行實施，又與供給 TEA 氣體的

步驟同時實施，更在供給 TEA 氣體的步驟結束後實施。即，在步驟 2 中，亦可將供給 C_3H_6 氣體的步驟分別在 TEA 氣體開始供給前的期間、TEA 氣體供給期間、TEA 氣體供給結束後的期間實施。

【0129】

再者，例如圖 5 所示變化例 4 般，在步驟 2 中，亦可將供給 C_3H_6 氣體的步驟僅在較供給 TEA 氣體的步驟先行實施，並不與供給 TEA 氣體的步驟同時實施。即，在步驟 2 中，亦可將供給 C_3H_6 氣體的步驟僅在 TEA 氣體開始供給前的期間才實施，但在 TEA 氣體供給期間及 TEA 氣體開始供給後的期間則均不實施。

【0130】

再者，例如圖 5 所示變化例 5 般，在步驟 2 中，亦可將供給 C_3H_6 氣體的步驟不與供給 TEA 氣體的步驟同時實施，而僅在供給 TEA 氣體的步驟結束後實施。即，在步驟 2 中，亦可將供給 C_3H_6 氣體的步驟在 TEA 氣體開始供給前的期間及 TEA 氣體供給期間分別不實施，而僅在 TEA 氣體供給結束後的期間實施。

【0131】

再者，例如圖 5 所示變化例 6 般，在步驟 2 中，亦可將供給 C_3H_6 氣體的步驟較供給 TEA 氣體的步驟先行實施，但並不與供給 TEA 氣體的步驟同時實施，而是在供給 TEA 氣體的步驟結束後實施。即，在步驟 2 中，亦可將供給 C_3H_6 氣體的步驟在 TEA 氣體供給期間不實施，而是分別在 TEA 氣體開始供給前及供給結束後實施。

【0132】

即使於該等變化例中亦可達與使用圖 4、圖 5 所說明之上述成膜序列同樣的效果。即將供給 C_3H_6 氣體的步驟即便不僅在 TEA 氣體供給

期間實施，就連 TEA 氣體停止供給期間亦實施，又即便在 TEA 氣體供給期間不實施，而是在 TEA 氣體停止供給期間實施，仍可提高 SiOCN 膜或 SiOC 膜中的 C 濃度。又，可更加精密控制膜中的 Si 成分、N 成分、C 成分、O 成分比例，俾能提升 SiOCN 膜或 SiOC 膜的組成比控制性。

【0133】

另外，該等變化例係藉由適當控制在 TEA 氣體供給期間及/或停止供給期間，所施行供給 C_3H_6 氣體步驟的供給條件(氣體的供給時間、供給流量、處理室 201 內的壓力、 C_3H_6 氣體分壓等)，便可微調整 SiOCN 膜或 SiOC 膜中的 C 濃度。

【0134】

例如步驟 2 中，藉由將供給 C_3H_6 氣體的步驟係在 TEA 氣體停止供給期間才實施的步驟中之將處理室 201 內的壓力設定為較大於供給 TEA 氣體的步驟(TEA 氣體供給期間)的處理室 201 內之壓力，便可更加提高 SiOCN 膜或 SiOC 膜中的 C 濃度。即，藉由將供給 C_3H_6 氣體的步驟較供給 TEA 氣體的步驟先行實施之步驟中之處理室 201 內的壓力設定為較大於供給 TEA 氣體的步驟中之處理室 201 內的壓力，便可更加提高 SiOCN 膜或 SiOC 膜中的 C 濃度。又，藉由將供給 C_3H_6 氣體的步驟在供給 TEA 氣體的步驟結束後才實施之步驟中之處理室 201 內的壓力設定為較大於供給 TEA 氣體的步驟時之處理室 201 內的壓力，便可更加提高 SiOCN 膜或 SiOC 膜中的 C 濃度。

【0135】

再者，例如在步驟 2 中，藉由將供給 C_3H_6 氣體的步驟在 TEA 氣體停止供給期間實施的步驟中之處理室 201 內的壓力設定為供給 TEA

氣體的步驟(TEA 氣體供給期間)時的處理室 201 內之壓力以下的壓力，便可適當抑制 SiOCN 膜或 SiOC 膜中的 C 濃度增加量。即，藉由將供給 C_3H_6 氣體的步驟較供給 TEA 氣體的步驟先行實施的步驟中之處理室 201 內的壓力設定為供給 TEA 氣體的步驟時之處理室 201 內的壓力以下之壓力，便可適當抑制 SiOCN 膜或 SiOC 膜中的 C 濃度增加量。又，藉由將供給 C_3H_6 氣體的步驟在供給 TEA 氣體的步驟結束後才實施的步驟中之處理室 201 內的壓力設定為供給 TEA 氣體的步驟時之處理室 201 內的壓力以下之壓力，便可適當抑制 SiOCN 膜或 SiOC 膜中的 C 濃度增加量。

【0136】

再者，例如在步驟 2 中，藉由將供給 C_3H_6 氣體的步驟在 TEA 氣體停止供給期間才實施的步驟中之 C_3H_6 氣體的氣體供給時間延長、或增加 C_3H_6 氣體的供給流量，便可更加提高 SiOCN 膜或 SiOC 膜中的 C 濃度。

【0137】

再者，例如在步驟 2 中，藉由將供給 C_3H_6 氣體的步驟在 TEA 氣體停止供給期間才實施的步驟中之 C_3H_6 氣體的氣體供給時間縮短、或減小 C_3H_6 氣體的供給流量，便可適當抑制 SiOCN 膜或 SiOC 膜中的 C 濃度增加量。

【0138】

另外，根據該等變化例，供給 TEA 氣體的步驟中，不會有處理室 201 內的壓力過大、或 TEA 氣體的供給時間過久、或 TEA 氣體的供給流量過大情形，而能提高 SiOCN 膜或 SiOC 膜中的 C 濃度。即，藉由一邊將供給 TEA 氣體的步驟中之供給條件(氣體的供給時間、供給流

量、處理室 201 內的壓力、TEA 氣體分壓等)設定於適當範圍內，一邊適當控制在 TEA 氣體停止供給期間才實施之供給 C_3H_6 氣體之步驟的供給條件(氣體的供給時間、供給流量、處理室 201 內的壓力、 C_3H_6 氣體分壓等)，藉此便可提高 SiOCN 膜或 SiOC 膜中的 C 濃度。又，能減少較高價之 TEA 氣體的消耗量，俾可降低基板處理成本。

【0139】

<本發明第 2 實施形態>

其次，針對本發明第 2 實施形態進行說明。

【0140】

上述第 1 實施形態中，針對使用氧化氣體(O_2 氣體)作為第 4 處理氣體，在晶圓 200 上形成既定組成與既定膜厚之氮碳氧化矽膜或碳氧化矽膜的例子進行說明，但本實施形態中，針對使用氮化氣體 (NH_3 氣體)作為第 4 處理氣體，在晶圓 200 上形成既定組成與既定膜厚之氮碳化矽膜的例子進行說明。

【0141】

即，本實施形態針對藉由既定次數(n 次)執行包括有下述步驟的循環，而在晶圓 200 上形成至少含有既定元素及碳的膜之既定組成及既定膜厚的氮碳化矽膜(SiCN 膜)例子進行說明。該等步驟係如下述：

對晶圓 200 供給當作第 1 處理氣體之屬於氯矽烷系原料氣體的 HCDS 氣體之步驟；

對晶圓 200 供給當作第 2 處理氣體之屬於胺系氣體的 TEA 氣體之步驟；

對晶圓 200 供給當作第 3 處理氣體之屬於碳化氫系氣體的 C_3H_6 氣體之步驟；以及

對晶圓 200 供給當作第 4 處理氣體之屬於氮化氣體的 NH_3 氣體之步驟。

又，此處針對將供給 C_3H_6 氣體的步驟與供給 TEA 氣體的步驟同時實施之例子(即將供給 C_3H_6 氣體的步驟不在 TEA 氣體供給期間實施，而在 TEA 氣體停止供給期間不實施的例子)進行說明。

【0142】

另外，本實施形態不同於第 1 實施形態之處，僅在於步驟 3 中，使用經熱而使其活化的 NH_3 氣體作為第 4 處理氣體這一點，其餘均與第 1 實施形態相同。以下，針對本實施形態的步驟 3 進行說明。

【0143】

[步驟 3]

(NH_3 氣體供給)

待步驟 2 結束並去除處理室 201 內的殘留氣體後，開啟第 5 氣體供給管 232e 的閥 243e，在第 5 氣體供給管 232e 內流通 NH_3 氣體。在第 5 氣體供給管 232e 內流動的 NH_3 氣體，係利用 MFC241e 進行流量調整。經流量調整的 NH_3 氣體係在第 3 氣體供給管 232c 內流動，並從第 3 噴嘴 249c 的氣體供給孔 250c 供給給處理室 201 內。供給給處理室 201 內的 NH_3 氣體係利用熱被活化(激發)，再被從排氣管 231 排氣。此時形成對晶圓 200 供給利用熱而被活化的 NH_3 氣體。此時同時開啟閥 243h，而在第 3 惰性氣體供給管 232h 內流通 N_2 氣體。 N_2 氣體係與 NH_3 氣體一起供給給處理室 201 內，再被從排氣管 231 排氣。

【0144】

另外，此時為防止 NH_3 氣體侵入於第 1 噴嘴 249a、第 2 噴嘴 249b 內，便開啟閥 243f、243g，朝第 1 惰性氣體供給管 232f、第 2 惰性氣

體供給管 232g 內流通 N_2 氣體。 N_2 氣體係經由第 1 氣體供給管 232a、第 2 氣體供給管 232b、第 1 噴嘴 249a、第 2 噴嘴 249b 供給給處理室 201 內，再被從排氣管 231 排氣。

【0145】

此時，適當調整 APC 閥 244，而將處理室 201 內的壓力設為例如 1~3000Pa 範圍內的壓力。藉由將處理室 201 內的壓力設為此種較高壓力帶，便可無電漿地使 NH_3 氣體被熱活化。另外，藉由 NH_3 氣體經熱活化後才供給，便可使其產生軟性反應，而可軟性地執行後述的氮化。利用 MFC241e 進行控制的 NH_3 氣體供給流量，係設為例如 100~10000sccm 範圍內的流量。利用 MFC241h、241f、241g 進行控制的 N_2 氣體供給流量，分別設定為例如 100~10000sccm 範圍內的流量。此時處理室 201 內的 NH_3 氣體分壓係設為 0.01~2970Pa 範圍內的壓力。利用熱而活化的 NH_3 氣體對晶圓 200 之供給時間，即氣體供給時間(照射時間)，係設為例如 1~120 秒、較佳係 1~60 秒範圍內的時間。此時加熱器 207 的溫度係與步驟 1~2 同樣的，設定為將晶圓 200 的溫度成為例如 250~700°C、較佳係 300~650°C、更佳係 350~600°C 範圍內的溫度之溫度。

【0146】

此時在處理室 201 內流通的氣體係藉由提高處理室 201 內的壓力而被熱活化的 NH_3 氣體，在處理室 201 內並沒有流通 HCDS 氣體、TEA 氣體及 C_3H_6 氣體。所以， NH_3 氣體不會引發氣相反應，被活化的 NH_3 氣體會與在步驟 2 中於晶圓 200 上所形成之含有 Si、N 及 C 的第 1 層之至少其中一部分進行反應。藉此，第 1 層被氮化，而被改質為作為第 2 層之含 Si、C 及 N 的層[即氮碳化矽層(SiCN 層)]。

【0147】

另外，藉由使 NH_3 氣體利用熱而活化並流通於處理室 201 內，便可將第 1 層予以熱氮化而使其改質(變化)為 SiCN 層。此時，一邊增加第 1 層中之 N 成分比例，一邊使第 1 層被改質為 SiCN 層。另外，此時藉由利用 NH_3 氣體進行的熱氮化作用，第 1 層的 Si-N 鍵結會增加，另一方面，Si-C 鍵結及 Si-Si 鍵結減少，而使第 1 層中的 C 成分比例與 Si 成分比例減少。即，能在使 N 濃度增加的方向上、且使 C 濃度及 Si 濃度減少的方向上，一邊使組成比變化，一邊使第 1 層改質為 SiCN 層。又，此時藉由控制著氣體供給時間、供給流量、分壓、處理室 201 內的壓力等處理條件，便可微調整 SiCN 層中的 N 成分比例(即 N 濃度)，俾能更精密地控制 SiCN 層的組成比。

【0148】

另外，此時較佳係使第 1 層的氮化反應不飽和。例如當由步驟 1、2 形成厚度未滿 1 原子層至數原子層程度的第 1 層時，最好使該第 1 層其中一部分氮化。此情況，依厚度未滿 1 原子層至數原子層程度的第 1 層不會整體被氮化的方式，於第 1 層的氮化反應為不飽和之條件下進行氮化。

【0149】

另外，為使第 1 層的氮化反應為不飽和時，雖然只要將步驟 3 的處理條件設為上述處理條件便可，但進而將步驟 3 的處理條件設為下述處理條件，藉此便可輕易地使第 1 層的氮化反應為不飽和。

【0150】

晶圓溫度：500~650°C

處理室內壓力：133~2666Pa

NH₃ 氣體分壓：33~2515Pa

NH₃ 氣體供給流量：1000~5000sccm

N₂ 氣體供給流量：300~3000sccm

NH₃ 氣體供給時間：6~60 秒

【0151】

(殘留氣體除去)

在形成第 2 層後，關閉第 5 氣體供給管 232e 的閥 243e，而停止 NH₃ 氣體的供給。此時，於開啟排氣管 231 的 APC 閥 244 狀態下，利用真空泵 246 對處理室 201 內施行真空排氣，而將處理室 201 內殘留的未反應、或參與第 2 層形成後的 NH₃ 氣體與反應副產物從處理室 201 內排除。另外，此時在閥 243h、243f、243g 呈開啟的狀態下，維持對處理室 201 內供給 N₂ 氣體。N₂ 氣體係具有當作洗淨氣體的作用，藉此可提高將處理室 201 內殘留的未反應、或參與第 2 層形成後的 NH₃ 氣體與反應副產物，從處理室 201 內排除的效果。

【0152】

另外，此時亦可不將處理室 201 內殘留的氣體完全排除，亦可不將處理室 201 內完全洗淨。若在處理室 201 內殘留的氣體屬微量，在後續施行的步驟 1 中並不會造成不良影響。此時，對處理室 201 內所供給的 N₂ 氣體流量亦無必要為大流量，例如藉由供給與反應管 203(處理室 201)容積相同程度的量，便可執行在步驟 1 中不會造成不良影響程度的洗淨。依此，藉由不將處理室 201 內完全洗淨，便可縮短洗淨時間，俾能提升產能。又，N₂ 氣體的消耗亦可抑制為必要最小極限。

【0153】

作為含氮氣體係除 NH₃ 氣體之外，尚可使用：二氮烯(N₂H₂)氣體、

聯氨(N_2H_4)氣體、 N_3H_8 氣體、含有該等化合物的氣體等。作為惰性氣體係除 N_2 氣體之外，尚可使用： Ar 氣體、 He 氣體、 Ne 氣體、 Xe 氣體等惰性氣體。

【0154】

(既定次數實施)

將上述步驟 1~3 設為 1 循環，藉由施行該循環 1 次以上(既定次數)，便可在晶圓 200 上形成既定組成及既定膜厚之含 Si、C 及 N 的膜[即，氮碳化矽膜(SiCN 膜)]。另外，上述循環最好重複施行複數次。即，最好將每 1 循環所形成 SiCN 層的厚度設為較小於所需膜厚，且複數次重複施行上述循環直到成為所需膜厚為止。

【0155】

根據本實施形態，於藉由交錯 1 次施行步驟 1、2，而形成含 Si、N 及 C 的第 1 層後，再藉由進行供給作為第 4 處理氣體之含氮氣體的 NH_3 氣體使第 1 層氮化，並改質為作為第 2 層的 SiCN 層之步驟 3，便可調整所形成 SiCN 膜中的 C 與 N 組成比。另外，此時，藉由使 NH_3 氣體利用熱而活化後才供給，便可利用熱氮化的作用，增加 SiCN 膜中的 Si-N 鍵結，另一方面，可減少 Si-C 鍵結及 Si-Si 鍵結。即，在使 N 濃度增加的方向上、且使 C 濃度及 Si 濃度減少的方向上，可使組成比變化。又，此時，藉由延長熱氮化時間、或提高熱氮化的氮化力，便可在更增加 N 濃度的方向上，且更減少 C 濃度及 Si 濃度的方向上，使組成比變化。又，此時，藉由控制著氣體供給時間、供給流量、分壓、處理室 201 內的壓力等處理條件，便可微調整 SiCN 膜中的 N 成分比例(即 N 濃度)，便可更精密地控制 SiCN 膜的組成比。藉由該等便可調整所形成之 SiCN 膜的介電常數、或提升蝕刻耐性、或提升漏電耐性。

【0156】

其他，根據本實施形態可達與上述第 1 實施形態同樣的效果。即，藉由將供給碳化氫系氣體(C_3H_6 氣體)的步驟至少在供給胺系氣體(TEA 氣體)的期間實施，便可提高 SiCN 膜中的 C 濃度。又，藉由適當控制供給 TEA 氣體及 C_3H_6 氣體時的處理室 201 內之壓力，便可微調整 SiCN 膜中的 C 濃度。又，藉由使用由 C、N 及 H 等 3 元素構成、且組成式中的 C 原子數較多於 N 原子數、且未含有 Si 及金屬的胺系氣體之 TEA 氣體作為第 2 處理氣體，便分別可提高 SiCN 膜中的 C 濃度、提升形成 SiCN 膜時的反應控制性(特別係組成控制性)、降低膜中的雜質濃度、提升晶圓 200 面內及晶圓 200 面間的膜厚均勻性。

【0157】

(變化例)

即使於本實施形態中，係與上述第 1 實施形態同樣，可將供給 C_3H_6 氣體的步驟變更為如圖 5 的變化例 1~6 所示。即，將供給 C_3H_6 氣體的步驟不僅在 TEA 氣體供給期間實施，在 TEA 氣體停止供給期間可實施。又，可將供給 C_3H_6 氣體的步驟在 TEA 氣體供給期間不實施，而是在 TEA 氣體停止供給期間才實施。

【0158】

即使在該等情況下，與上述第 1 實施形態同樣可提高 SiCN 膜中的 C 濃度。又，可更精密地控制膜中的 Si 成分、N 成分、C 成分比例，俾能提升 SiOCN 膜或 SiOC 膜的組成比控制性。又，藉由適當控制在 TEA 氣體供給期間及/或停止供給期間實施的供給 C_3H_6 氣體步驟之供給條件(氣體的供給時間、供給流量、處理室 201 內的壓力、 C_3H_6 氣體分壓等)，便可微調整 SiCN 膜中的 C 濃度。

【0159】**<本發明其他實施形態>**

以上，針對本發明實施形態進行具體說明，惟本發明並不僅侷限於上述實施形態，在不脫逸主旨之範疇內可進行各種變更。

【0160】

例如上述實施形態中，針對將供給 C_3H_6 氣體的步驟在 TEA 氣體供給期間及/或停止供給期間實施的例子進行說明，惟本發明並不僅侷限於該實施形態。

【0161】

例如如圖 13 所示，亦可將供給 C_3H_6 氣體的步驟與供給 HCDS 氣體的步驟同時實施。又，如圖 13 所示變化例 1~6，可將供給 C_3H_6 氣體的步驟不僅在 HCDS 氣體的供給期間實施，就連在 HCDS 氣體停止供給期間亦實施，又亦可在 HCDS 氣體供給期間不實施，而是在 HCDS 氣體停止供給期間實施。又，例如圖 14 所示，亦可將供給 C_3H_6 氣體的步驟與供給 O_2 氣體的步驟同時實施。又，如圖 14 所示變化例 1~6，亦可將供給 C_3H_6 氣體的步驟不僅在 O_2 氣體供給期間實施，就連在 O_2 氣體停止供給期間亦實施，又亦可在 O_2 氣體供給期間不實施，而是在 O_2 氣體停止供給期間實施。

【0162】

即使於該等情況亦可提高 SiOCN 膜或 SiOC 膜中的 C 濃度，俾可提升 SiOCN 膜或 SiOC 膜的組成比控制性。

【0163】

再者，例如上述實施形態係針對當形成含有 Si、N 及 C 的第 1 層時，對晶圓 200 供給氯矽烷系原料氣體，然後再供給胺系氣體及碳化

氫系氣體的例子進行說明，但該等氣體的供給順序亦可顛倒。即，亦可供給胺系氣體及碳化氫系氣體，然後才供給氯矽烷系原料氣體。即，只要氯矽烷系原料氣體與胺系氣體及碳化氫系氣體中任一者先供給，然後再供給另一者便可。依此，藉由改變氣體的供給順序，亦可使所形成之薄膜的膜質與組成比變化。

【0164】

再者，例如上述實施形態係針對於步驟 1 中形成含有既定元素(Si)與鹵素元素(Cl)的初期層時，作為第 1 處理氣體(原料氣體)而使用氯矽烷系原料氣體的例子進行說明，但亦可取代氯矽烷系原料氣體，改為使用具有氯基以外之鹵系配位體的矽烷系原料氣體。例如亦可取代氯矽烷系原料氣體，改為使用氟矽烷系原料氣體。此處，所謂「氟矽烷系原料氣體」係指氣體狀態的氟矽烷系原料，例如藉由將常溫常壓下呈液體狀態的氟矽烷系原料施行氣化而獲得的氣體、或常溫常壓下呈氣體狀態的氟矽烷系原料等。又，所謂「氟矽烷系原料」係指含有作為鹵基之氟基的矽烷系原料，至少含有矽(Si)及氟(F)的原料。即此處所謂「氟矽烷系原料」亦可謂為鹵化物一種。作為氟矽烷系原料氣體係可使用例如：四氟矽烷[即四氟化矽(SiF_4)]氣體或六氟二矽烷(Si_2F_6)氣體等氟化矽氣體。此情況，成為當形成含有既定元素與鹵素元素的初期層時，係對晶圓 200 供給氟矽烷系原料氣體。此情況，初期層成為含有 Si 及 F 的層，即含 F 的含 Si 層。

【0165】

再者，例如上述實施形態係針對當使作為初期層的含有 Cl 之含 Si 層，變化(改質)為含 Si、N 及 C 的第 1 層時，使用胺系氣體作為第 2 處理氣體的例子進行說明，但亦可取代胺系氣體，改為使用例如含有

機聯氨化合物的氣體(即有機聯氨系氣體)作為第 2 處理氣體。另外，含有機聯氨化合物的氣體亦可簡稱為「有機聯氨化合物氣體」、或「有機聯氨氣體」。此處，所謂「有機聯氨系氣體」係氣體狀態的有機聯氨，例如將常溫常壓下呈液體狀態的有機聯氨施行氣化而獲得的氣體、或常溫常壓下呈氣體狀態的有機聯氨等含聯氨基的氣體。有機聯氨系氣體係由碳(C)、氮(N)及氫(H)等 3 元素構成之未含有矽(Si)的氣體，甚至係未含有 Si 及金屬的氣體。作為有機聯氨系氣體較佳可使用例如：由單甲基聯氨($(\text{CH}_3)\text{HN}_2\text{H}_2$ 、簡稱：MMH)、二甲基聯氨($(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{H}_2$ 、簡稱：DMH)、三甲基聯氨($(\text{CH}_3)_2\text{N}_2(\text{CH}_3)\text{H}$ 、簡稱：TMH)等施行氣化後的甲基聯氨系氣體；由乙基聯氨($(\text{C}_2\text{H}_5)\text{HN}_2\text{H}_2$ 、簡稱：EH)等施行氣化後的乙基聯氨系氣體。此情況，當使作為初期層的含 Cl 之含 Si 層，變化(改質)為含 Si、N 及 C 的第 1 層時，便成為對晶圓 200 供給有機聯氨系氣體及碳化氫系氣體。另外，作為有機聯氨系氣體較佳係使用由 C、N 及 H 等 3 元素構成、且其組成式中(1 分子中)的 C 原子數較多於 N 原子數的氣體。又，作為有機聯氨系氣體較佳係使用其組成式中(1 分子中)具有複數含 C 原子之配位體的氣體，即其組成式中(1 分子中)複數具有烷基等碳化氫基的氣體。具體而言，作為有機聯氨系氣體較佳係使用其組成式中(1 分子中)具有 3 或 2 個含 C 原子之配位體(烷基等碳化氫基)的氣體。

【0166】

再者，例如上述實施形態係針對形成含有 Si、N 及 C 的第 1 層時，對晶圓 200 供給氯矽烷系原料氣體，然後再供給胺系氣體及碳化氫系氣體的例子進行說明，但亦可將氯矽烷系原料氣體與胺系氣體及碳化氫系氣體同時供給給晶圓 200，並使其產生 CVD 反應。依此，對晶圓

200 即便並非依序供給氯矽烷系原料氣體與胺系氣體及碳化氫系氣體而是同時供給，仍可獲得與上述實施形態同樣的作用效果。但，如上述實施形態，將氯矽烷系原料氣體與胺系氣體及碳化氫系氣體在該等之間夾著處理室 201 內洗淨而形成交錯供給，比較能使氯矽烷系原料氣體與胺系氣體在表面反應支配的條件下適當進行反應，俾可提升膜厚控制的控制性。

【0167】

再者，例如上述第 2 實施形態係針對藉由既定次數施行包括有：供給 HCDS 氣體的步驟、供給 TEA 氣體的步驟、供給 C_3H_6 氣體的步驟、及供給 NH_3 氣體的步驟之循環，而在晶圓 200 上形成 SiCN 膜的例子進行說明，惟本發明並不僅侷限於該形態。例如於省略供給 NH_3 氣體的步驟，藉由既定次數施行包括有：供給 HCDS 氣體的步驟、供給 TEA 氣體的步驟、及供給 C_3H_6 氣體的步驟之循環，而在晶圓 200 上形成 SiCN 膜的情況，本發明亦可適用。

【0168】

再者，上述實施形態中，使用屬於碳化氫系氣體的 C_3H_6 氣體作為第 3 處理氣體，但作為第 3 處理氣體亦可使用屬於含氮氣體的 NH_3 氣體等。此情況，可輕易提高所形成之薄膜中的 N 濃度。

【0169】

藉由將利用上述各實施形態或各變化例的手法所形成之矽系絕緣膜，使用作為側壁間隔層，便可提供漏電流少、加工性優異的裝置形成技術。

【0170】

再者，藉由將利用上述各實施形態或各變化例的手法所形成之矽

系絕緣膜，使用作為蝕刻阻擋層，便可提供加工性優異的裝置形成技術。

【0171】

根據上述各實施形態或各變化例，即便在低溫區域，仍可在不使用電漿情況下，形成理想計量比的矽系絕緣膜。又，因能在使用電漿的情況下形成矽系絕緣膜，因而亦可因應例如 DPT 的 SADP 膜等會有電漿損傷顧慮的步驟。

【0172】

再者，上述實施形態係針對作為氮碳氧化膜、碳氧化膜、氮碳化膜之形成含有屬於半導體元素之 Si 的矽系絕緣膜(SiOCN 膜、SiOC 膜、SiCN 膜)例子進行說明，惟本發明亦可適用於形成含有例如鈦(Ti)、鋯(Zr)、鈦(Hf)、鉭(Ta)、鋁(Al)、鉬(Mo)等金屬元素的金屬系薄膜情況。

【0173】

即，本發明亦可適用於形成例如：氮碳氧化鈦膜(TiOCN 膜)、氮碳氧化鋯膜(ZrOCN 膜)、氮碳氧化鈦膜(HfOCN 膜)、氮碳氧化鉭膜(TaOCN 膜)、氮碳氧化鋁膜(AlOCN 膜)、氮碳氧化鉬膜(MoOCN 膜)等金屬氮碳氧化膜的情況。

【0174】

即，本發明亦可適用於形成例如：碳氧化鈦膜(TiOC 膜)、碳氧化鋯膜(ZrOC 膜)、碳氧化鈦膜(HfOC 膜)、碳氧化鉭膜(TaOC 膜)、碳氧化鋁膜(AlOC 膜)、碳氧化鉬膜(MoOC 膜)等金屬碳氧化膜的情況。

【0175】

即，本發明亦可適用於形成例如：氮碳化鈦(TiCN 膜)、氮碳化鋯膜(ZrCN 膜)、氮碳化鈦膜(HfCN 膜)、氮碳化鉭膜(TaCN 膜)、氮碳化

鋁膜(AlCN 膜)、氮碳化鉬膜(MoCN 膜)等金屬氮碳化膜的情況。

【0176】

此情況，可取代上述實施形態的氯矽烷系原料氣體，改為使用含有金屬元素與鹵素元素的原料氣體作為第 1 處理氣體，利用與上述實施形態同樣的序列進行成膜。即，藉由既定次數(1 次以上)施行包括有：

對晶圓 200 供給含有金屬元素與鹵素元素之第 1 處理氣體的步驟；

對晶圓 200 供給含有碳及氮之第 2 處理氣體的步驟；

對晶圓 200 供給含碳之第 3 處理氣體的步驟；以及

對晶圓 200 供給不同於上述第 1 至第 3 處理氣體的第 4 處理氣體之步驟的循環，便可在晶圓 200 上形成至少含有金屬元素及碳的膜作為金屬系薄膜。

【0177】

例如形成含 Ti 之金屬系薄膜(TiOCN 膜、TiOC 膜、TiCN 膜)的情況，可使用四氯化鈦(TiCl_4)等含 Ti 及氯基的原料氣體、或四氟化鈦(TiF_4)等含 Ti 及氟基的原料氣體作為第 1 處理氣體。第 2 至第 4 處理氣體係可使用與上述實施形態同樣的氣體。另外，此時的處理條件係可設為例如與上述實施形態同樣的處理條件。

【0178】

再者，例如形成含 Zr 之金屬系薄膜(ZrOCN 膜、 ZrOC 膜、 ZrCN 膜)的情況，可使用四氯化鋯(ZrCl_4)等含 Zr 及氯基的原料氣體、或四氟化鋯(ZrF_4)等含 Zr 及氟基的原料氣體作為第 1 處理氣體。第 2 至第 4 處理氣體係可使用與上述實施形態同樣的氣體。另外，此時的處理條件係可設為例如與上述實施形態同樣的處理條件。

【0179】

再者，例如形成含 Hf 之金屬系薄膜(HfOCN 膜、HfOC 膜、HfCN 膜)的情況，可使用四氯化鈦(HfCl_4)等含 Hf 及氯基的原料氣體、或四氟化鈦(HfF_4)等含 Hf 及氟基的原料氣體作為第 1 處理氣體。第 2 至第 4 處理氣體係可使用與上述實施形態同樣的氣體。另外，此時的處理條件係可設為例如與上述實施形態同樣的處理條件。

【0180】

再者，例如形成含 Ta 之金屬系薄膜(TaOCN 膜、 TaOC 膜、 TaCN 膜)的情況，可使用五氯化鉭(TaCl_5)等含 Ta 及氯基的原料氣體、或五氟化鉭(TaF_5)等含 Ta 及氟基的原料氣體作為第 1 處理氣體。第 2 至第 4 處理氣體係可使用與上述實施形態同樣的氣體。另外，此時的處理條件係可設為例如與上述實施形態同樣的處理條件。

【0181】

再者，例如形成含 Al 之金屬系薄膜(AlOCN 膜、 AlOC 膜、 AlCN 膜)的情況，可使用三氯化鋁(AlCl_3)等含 Al 及氯基的原料氣體、或三氟化鋁(AlF_3)等含 Al 及氟基的原料氣體作為第 1 處理氣體。第 2 至第 4 處理氣體係可使用與上述實施形態同樣的氣體。另外，此時的處理條件係可設為例如與上述實施形態同樣的處理條件。

【0182】

再者，例如形成含 Mo 之金屬系薄膜(MoOCN 膜、 MoOC 膜、 MoCN 膜)的情況，可使用五氯化鉬(MoCl_5)等含 Mo 及氯基的原料氣體、或五氟化鉬(MoF_5)等含 Mo 及氟基的原料氣體作為第 1 處理氣體。第 2 至第 4 處理氣體係可使用與上述實施形態同樣的氣體。另外，此時的處理條件係可設為例如與上述實施形態同樣的處理條件。

【0183】

即，本發明可適用於形成含有半導體元素或金屬元素等既定元素之薄膜的情況。

【0184】

另外，該等各種薄膜成膜時所使用的製程配方(記載著處理順序及處理條件的程式)，最好配合基板處理的內容(所形成薄膜的膜種、組成比、膜質、膜厚等)，分別個別準備(複數準備)。然後，於開始基板處理時，最好配合基板處理的內容，從複數製程配方中適當選擇合適的製程配方。具體而言，最好將配合基板處理內容個別準備的複數製程配方，經由電氣通訊線路、或記錄有該製程配方的記錄媒體(外部記憶裝置 123)，預先儲存(安裝)於基板處理裝置所具備的記憶裝置 121c 內。然後，於開始基板處理時，基板處理裝置所具備的 CPU121a，最好從記憶裝置 121c 內所儲存的複數製程配方中，配合基板處理內容適當選擇合適的製程配方。藉由依此構成，便可由 1 台基板處理裝置通用且重現性佳地形成各種膜種、組成比、膜質、膜厚的薄膜。又，可減輕操作員的操作負擔(處理順序與處理條件的輸入負擔等)，俾可一邊迴避操作失誤，一邊迅速地開始進行基板處理。

【0185】

但，上述製程配方並不僅侷限於新製成的情況，例如亦可藉由變更已安裝於基板處理裝置中的現有製程配方而準備。變更製程配方時，亦可將變更後的製程配方，經由電氣通訊線路、或記錄有該製程配方的記錄媒體，安裝於基板處理裝置。又，亦可操作現有基板處理裝置所具備的輸出入裝置 122，而直接變更已安裝於基板處理裝置中的現有製程配方。

【0186】

再者，上述實施形態係針對使用一次便處理複數片基板的批次式基板處理裝置，施行薄膜成膜的例子進行說明，惟本發明並不僅侷限於此，亦可適用於使用一次處理 1 片或數片基板的單片式基板處理裝置，施行薄膜成膜的情況。又，上述實施形態係針對使用具有熱壁式處理爐的基板處理裝置施行薄膜成膜的例子進行說明，惟本發明並不僅侷限於此，亦可適用於使用具有冷壁式處理爐的基板處理裝置施行薄膜成膜的情況。

【0187】

再者，上述各實施形態、各變化例、及各應用例等係可適當組合使用。

[實施例]

【0188】

(實施例 1)

實施例 1 係使用上述第 1 實施形態的基板處理裝置，利用上述第 1 實施形態的成膜序列，在複數片晶圓上形成 SiOC 膜。原料氣體係使用 HCDS 氣體，第 2 處理氣體係使用 TEA 氣體，第 3 處理氣體係使用 C_3H_6 氣體，第 4 處理氣體係使用 O_2 氣體。

【0189】

另外，步驟 2 中，依圖 5 的變化例 3 所示氣體供給時序供給 C_3H_6 氣體。即，將供給 C_3H_6 氣體的步驟分別在 TEA 氣體開始供給前的期間(停止供給期間)、TEA 氣體供給期間、及 TEA 氣體結束供給後的期間(停止供給期間)實施。

【0190】

再者，步驟 2 中，將供給 C_3H_6 氣體的步驟在 TEA 氣體停止供給

期間實施的步驟時處理室內的壓力 $P_{2a}[\text{Pa}]$ ，設定為較大於對晶圓同時供給 TEA 氣體及 C_3H_6 氣體的步驟(TEA 氣體供給期間)時處理室內之壓力 $P_{2b}[\text{Pa}]$ ($P_{2a} > P_{2b}$)。又，將供給 C_3H_6 氣體的步驟係在 TEA 氣體停止供給期間實施的步驟之氣體供給時間 $T_{2a}[\text{sec}]$ ，設定為較長於同時供給 TEA 氣體及 C_3H_6 氣體的步驟(TEA 氣體供給期間)之氣體供給時間 $T_{2b}[\text{sec}]$ 。又，將供給 C_3H_6 氣體的步驟在 TEA 氣體停止供給期間實施的步驟之 C_3H_3 氣體供給流量 $F_{2a}[\text{slm}]$ ，設定為較大於同時供給 TEA 氣體及 C_3H_6 氣體的步驟(TEA 氣體供給期間)之 C_3H_6 氣體供給流量 $F_{2b}[\text{slm}]$ 。另外，對晶圓同時供給 TEA 氣體及 C_3H_6 氣體的步驟之 TEA 氣體供給流量，係設定為與同步驟的 C_3H_6 氣體供給流量 $F_{2b}[\text{slm}]$ 相同。

【0191】

再者，步驟 2 中，將供給 C_3H_6 氣體的步驟在 TEA 氣體停止供給期間實施的步驟之處理室內的壓力 $P_{2a}[\text{Pa}]$ ，設定為分別較大於步驟 1 的處理室內之壓力 $P_1[\text{Pa}]$ 、及步驟 3 的處理室內之壓力 $P_3[\text{Pa}]$ ，又將對晶圓同時供給 TEA 氣體及 C_3H_6 氣體的步驟(TEA 氣體供給期間)的處理室內之壓力 $P_{2b}[\text{Pa}]$ ，設定為較大於步驟 1 的處理室內之壓力 $P_1[\text{Pa}]$ ($P_{2a} > P_1$ 、 P_3 、 $P_{2b} > P_1$)。另外，步驟 3 的處理室內之壓力 $P_3[\text{Pa}]$ 係較大於步驟 1 的處理室內之壓力 $P_1[\text{Pa}]$ ($P_3 > P_1$)。

【0192】

再者，成膜時的晶圓溫度係設為 $600\sim 650^\circ\text{C}$ 。其他處理條件係設定為上述一實施形態所記載之處理條件範圍內的既定值。

【0193】

然後，分別測定本實施例 SiOC 膜在晶圓面內的膜厚均勻性(以下亦稱「WiW」)、及在晶圓面間的膜厚均勻性(以下亦稱「WtW」)、折

射率(Refractive Index、以下亦稱「R.I.」)。圖 6 所示係本實施例 SiOC 膜的 WiW、WtW、R.I.之測定結果圖。另外，圖 6 中的「Top」係表示在晶舟上部配置的晶圓測定結果，「Center」係表示在晶舟中央部配置的晶圓測定結果，「Lower」係表示在晶舟下部配置的晶圓測定結果。

【0194】

如圖 6 所示，本實施例 SiOC 膜的平均膜厚係 Top 晶圓為 $170.4\text{\AA}$ 、Center 晶圓為 $167.8\text{\AA}$ 、Lower 晶圓為 $176.5\text{\AA}$ 。又，WiW 係 Top 晶圓為 $\pm 2.7\%$ 、Center 晶圓為 $\pm 3.6\%$ 、Lower 晶圓為 $\pm 4.3\%$ 。又，實施例 SiOC 膜的 WtW 係 $\pm 2.4\%$ 。即，本實施例的 SiOC 膜係晶圓面內的膜厚均勻性、及晶圓面間的膜厚均勻性均良好。又，本實施例 SiOC 膜的 R.I. 係平均 1.575，確認為適當值。

【0195】

(實施例 2)

實施例 2 係使用上述第 1 實施形態的基板處理裝置，利用上述第 1 實施形態的成膜序列，在複數片晶圓上形成 SiOC 膜。另外，成膜時的處理順序及處理條件係設為與實施例 1 的處理順序及處理條件相同。另外，晶圓係使用在其表面(成膜的底層)上複數形成有寬深比 11 左右(深 $2.8\mu\text{m}$ /寬 $0.25\mu\text{m}$)之溝渠的矽基板。

【0196】

然後，分別測定本實施例 SiOC 膜的溝渠底部、溝渠側壁、及溝渠外部的膜厚、以及階梯覆蓋性。圖 7 所示係本實施例 SiOC 膜的溝渠底部、溝渠側壁、及溝渠外部之膜厚、以及階梯覆蓋性的測定結果圖，將形成 SiOC 膜後的晶圓表面之截面構造，利用電子顯微鏡照片表示的圖。

【0197】

根據圖 7 得知，在晶圓表面上所形成的溝渠底部、溝渠側壁、及溝渠外部的任一區域，均係其表面(底層)因本實施例 SiOC 膜而沒有被切割痕跡，呈連續地覆蓋狀態。又，得知本實施例 SiOC 膜的膜厚係溝渠底部及溝渠側壁分別為 13.4nm，溝渠外部為 13.5nm，階梯覆蓋性達 99%以上。即，得知本實施例的 SiOC 膜係階梯覆蓋性極佳。

【0198】

(實施例 3)

實施例 3 係使用上述第 1 實施形態的基板處理裝置，利用上述第 1 實施形態的成膜序列，在複數片晶圓上形成 SiOC 膜。另外，成膜時的處理順序及處理條件係設為與實施例 1 的處理順序及處理條件相同。

【0199】

再者，參考例 1 係使用上述實施形態的基板處理裝置，藉由既定次數施行下述循環的成膜序列，而在複數片晶圓上形成 SiOCN 膜。該循環係依序施行：對晶圓供給 HCDS 氣體的步驟、對晶圓供給 TEA 氣體的步驟、以及對晶圓供給 O₂ 氣體的步驟。參考例 1 並沒有施行對晶圓供給 C₃H₆ 氣體的步驟。成膜時的晶圓溫度係設為 600~650℃。其他處理條件係設定為上述第 1 實施形態所記載處理條件範圍內的既定值。

【0200】

再者，參考例 2 係使用上述第 1 實施形態的基板處理裝置，藉由既定次數施行下述循環的成膜序列，而在複數片晶圓上形成 SiOC 膜。該循環係依序施行：對晶圓供給 HCDS 氣體的步驟、對晶圓供給 TEA 氣體的步驟、以及對晶圓供給 O₂ 氣體的步驟。參考例 2 中，對晶圓供給 O₂ 氣體的步驟係施行較參考例 1 更長時間。又，參考例 2 係與參考

例 1 同樣，並沒有施行對晶圓供給 C_3H_6 氣體的步驟。成膜時的晶圓溫度係設為 $600\sim 650^\circ C$ 。其他處理條件係設定為上述第 1 實施形態所記載處理條件範圍內的既定值。

【0201】

再者，比較例係使用上述第 1 實施形態的基板處理裝置，藉由既定次數施行下述循環的成膜序列，而在複數片晶圓上形成 SiN 膜。該循環係依序施行：對晶圓供給 HCDS 氣體的步驟、及對晶圓供給 NH_3 氣體的步驟。比較例並沒有施行：對晶圓供給 TEA 氣體的步驟、對晶圓供給 C_3H_6 氣體的步驟、及對晶圓供給 O_2 氣體的步驟。成膜時的晶圓溫度係設為 $600\sim 650^\circ C$ 。其他處理條件係設定為上述第 1 實施形態所記載處理條件範圍內的既定值。

【0202】

然後，針對該等膜，分別測定介電常數(以下亦稱「k-value」)、折射率(R.I.)、氫氟酸(HF)耐性、熱磷酸耐性、XPS 組成、XRF 組成等。該等測定結果分別如圖 8~圖 12 所示。

【0203】

圖 8 所示係本實施例 SiOC 膜的介電常數、HF 耐性之測定結果圖。圖 8 的橫軸係表示使用濃度 1%之含 HF 溶液對膜施行蝕刻時的濕式蝕刻速率(以下亦稱「WER」)[$\text{\AA}/\text{min}$]，即膜對 HF 的耐性。又，圖 8 的縱軸係分別表示介電常數[a.u.]。另外，圖中的▲記號係表示本實施例 SiOC 膜的測定結果，□記號係表示參考例 1 的 SiOCN 膜之測定結果，■記號係表示參考例 2 的 SiOC 膜之測定結果。根據圖 8 得知，即便介電常數為相同程度，本實施例 SiOC 膜的 WER 較小於參考例 1 的 SiOCN 膜與參考例 2 的 SiOC 膜。即得知即便介電常數為相同程度，本實施例

SiOC 膜的 HF 耐性較高於參考例 1 的 SiOCN 膜與參考例 2 的 SiOC 膜。此現象可認為因為本實施例的 SiOC 膜相較於參考例 1 的 SiOCN 膜與參考例 2 的 SiOC 膜，膜中的 C 濃度較高所致。

【0204】

圖 9 所示係本實施例的 SiOC 膜之 XPS 測定結果圖。圖 9 的橫軸係依序表示比較例、參考例 1、參考例 2、本實施例的膜。圖 9 的縱軸係表示 XPS 所測定膜中的 Si、O、C、N、Cl 濃度[at%]。根據圖 9 得知，本實施例的 SiOC 膜相較於參考例 1 的 SiOCN 膜、參考例 2 的 SiOC 膜、及比較例的 SiN 膜，膜中的 C 濃度較高。又，得知本實施例的 SiOC 膜相較於參考例 1 的 SiOCN 膜、參考例 2 的 SiOC 膜、比較例的 SiN 膜，膜中的 N 濃度較低，降低至雜質水準。由該等得知，藉由將供給 C_3H_6 氣體的步驟分別在 TEA 氣體開始供給前的期間(停止供給期間)、TEA 氣體供給期間、TEA 氣體結束供給後的期間(停止供給期間)實施，便可提高 SiOC 膜中的 C 濃度。又，得知藉由適當控制在 TEA 氣體供給期間及/或停止供給期間施行的供給 C_3H_6 氣體之步驟的供給條件(氣體的供給時間、供給流量、處理室內的壓力、 C_3H_6 氣體分壓等)，便可一邊抑制 SiOC 膜中的 N 濃度增加、且一邊微調整 C 濃度，而能提高膜中的 C 濃度。

【0205】

圖 10 所示係本實施例 SiOC 膜的熱磷酸耐性測定結果圖。圖 10 的橫軸係依序表示比較例、參考例 1、參考例 2、本實施例的膜。圖 10 的縱軸係表示使用含熱磷酸溶液對膜施行蝕刻時的濕式蝕刻速率(WER)[Å/min]，即膜對熱磷酸的耐性。根據圖 10 得知，本實施例 SiOC 膜的 WER 較小於參考例 1 的 SiOCN 膜、參考例 2 的 SiOC 膜、比較例

的 SiN 膜。即，得知藉由將供給 C_3H_6 氣體的步驟分別在 TEA 氣體開始供給前的期間(停止供給期間)、TEA 氣體供給期間、TEA 氣體結束供給後的期間(停止供給期間)實施，便可提高 SiOC 膜中的 C 濃度，能提升熱磷酸耐性。另外，針對本實施例 SiOC 膜施行 HF 耐性測定的結果，亦一併確認到係與熱磷酸耐性同樣均可獲得高耐性。

【0206】

圖 11 所示係本實施例 SiOC 膜的 XRF、折射率之測定結果圖。圖 11 的橫軸係表示折射率(R.I.)[a.u.]。圖 11 的縱軸係表示利用 XRF 測定到膜中的 C、N 濃度[at%]。另外，圖中的■記號係表示本實施例 SiOC 膜中的 C 濃度，□記號係表示參考例 2 的 SiOC 膜中之 C 濃度。又，圖中的▲記號係表示本實施例 SiOC 膜中的 N 濃度，△記號係表示參考例 2 的 SiOC 膜中之 N 濃度。根據圖 11 得知，即便折射率為相同程度，本實施例的 SiOC 膜相較於參考例 2 的 SiOC 膜，膜中的 C 濃度較高、N 濃度較低。即得知即便折射率為相同程度，本實施例的 SiOC 膜相較於參考例 2 的 SiOC 膜，HF 耐性與熱磷酸耐性均獲提高。

【0207】

圖 12 所示係本實施例 SiOC 膜的 HF 耐性、折射率、介電常數之測定結果圖。圖 12 的下方橫軸係表示折射率(R.I.)[a.u.]。圖 12 的上方橫軸係表示介電常數(k-value)[a.u.]。圖 12 的縱軸係表示使用濃度 1%之含有 HF 溶液對膜施行蝕刻時的濕式蝕刻速率(WER)[Å/min]，即膜對 HF 的耐性。根據圖 12 得知，即便折射率或介電常數為相同程度，本實施例 SiOC 膜相較於參考例 2 的 SiOC 膜，WER 較小。即得知即便折射率或介電常數為相同程度，本實施例的 SiOC 膜相較於參考例 2 的 SiOC 膜，HF 耐性較高。此現象係與圖 11 所示測定結果相符合的結

果。

【0208】

另外，上述實施例 1~3 分別係依圖 5 的變化例 3 所示氣體供給時序供給 C_3H_6 氣體而形成 SiOC 膜，但確認到即便依圖 5 所示的其他氣體供給時序供給 C_3H_6 氣體並形成 SiOC 膜，亦可獲得與上述實施例 1~3 相同傾向的效果。又，亦確認到即便依圖 13、14 所示各種氣體供給時序供給 C_3H_6 氣體並形成 SiOC 膜，亦可獲得與上述實施例 1~3 相同傾向的效果。

【0209】

< 本發明較佳態樣 >

以下，附註本發明的較佳態樣。

【0210】

(附註 1)

根據本發明之一態樣所提供的半導體裝置之製造方法，係包括有藉由施行既定次數含有：

對基板供給含有既定元素與鹵素元素之第 1 處理氣體的步驟；

對上述基板供給含有碳及氮之第 2 處理氣體的步驟；

對上述基板供給含碳之第 3 處理氣體的步驟；以及

對上述基板供給不同於上述各處理氣體之第 4 處理氣體的步驟的循環，而在上述基板上形成至少含有上述既定元素及碳之膜的步驟。

【0211】

(附註 2)

附註 1 的半導體裝置之製造方法，其中較佳為：

上述循環係包括有至少在上述第 2 處理氣體供給期間施行供給上述第 3 處理氣體之步驟的步驟。

【0212】

(附註 3)

附註 1 或 2 的半導體裝置之製造方法，其中較佳為：

上述循環係包括有至少在上述第 2 處理氣體停止供給期間施行供給上述第 3 處理氣體之步驟的步驟。

【0213】

(附註 4)

附註 1 至 3 中任一項之半導體裝置之製造方法，其中較佳為：

上述循環係包括有將供給上述第 3 處理氣體的步驟與供給上述第 2 處理氣體的步驟同時實施之步驟。

【0214】

(附註 5)

附註 1 至 4 中任一項之半導體裝置之製造方法，其中較佳為：

上述循環係包括有將供給上述第 3 處理氣體的步驟較供給上述第 2 處理氣體的步驟先行實施的步驟。

【0215】

(附註 6)

附註 1 至 5 中任一項之半導體裝置之製造方法，其中較佳為：

上述循環係包括有將供給上述第 3 處理氣體的步驟在供給上述第 2 處理氣體的步驟結束後才實施之步驟。

【0216】

(附註 7)

附註 1 至 6 中任一項之半導體裝置之製造方法，其中較佳為：

上述形成膜的步驟係在上述基板收納於處理室內的狀態下實施；

將供給上述第 3 處理氣體的步驟在上述第 2 處理氣體停止供給期間實施的步驟中之上述處理室內的壓力，設定為較大於供給上述第 2 處理氣體的步驟(上述第 2 處理氣體供給期間)中的上述處理室內之壓力。

【0217】

(附註 8)

附註 1 至 7 中任一項之半導體裝置之製造方法，其中較佳為：

上述形成膜的步驟係在上述基板收納於處理室內的狀態下實施；

將供給上述第 3 處理氣體的步驟較供給上述第 2 處理氣體的步驟先行實施的步驟中之上述處理室內的壓力，設定為較大於供給上述第 2 處理氣體的步驟中之上述處理室內的壓力。

【0218】

(附註 9)

附註 1 至 8 中任一項之半導體裝置之製造方法，其中較佳為：

上述形成膜的步驟係在上述基板收納於處理室內的狀態下實施；

將供給上述第 3 處理氣體的步驟在供給上述第 2 處理氣體的步驟結束後實施的步驟中之上述處理室內的壓力，設定為較大於供給上述第 2 處理氣體的步驟中之上述處理室內的壓力。

【0219】

(附註 10)

附註 1 至 9 中任一項之半導體裝置之製造方法，其中較佳為：

藉由控制供給上述第 3 處理氣體的步驟的供給條件(第 3 處理氣體

的供給時間、供給流量、分壓、處理室內壓力)，而控制上述膜中的碳濃度。

【0220】

(附註 11)

附註 1 至 10 中任一項之半導體裝置之製造方法，其中較佳為：

上述第 2 處理氣體係含有由碳、氮及氫等 3 元素構成、且組成式中(1 分子中)的碳原子數較多於氮原子數的氣體。

【0221】

(附註 12)

附註 1 至 11 中任一項之半導體裝置之製造方法，其中較佳為：

上述第 2 處理氣體係含有其組成式中(1 分子中)複數具有含碳原子之配位體的氣體。

【0222】

(附註 13)

附註 1 至 12 中任一項之半導體裝置之製造方法，其中較佳為：

上述第 2 處理氣體係含有胺及有機聯氨中之至少任一者。

【0223】

(附註 14)

附註 1 至 13 中任一項之半導體裝置之製造方法，其中較佳為：

上述第 3 處理氣體係含有碳化氫系氣體。

【0224】

(附註 15)

附註 1 至 14 中任一項之半導體裝置之製造方法，其中較佳為：

上述第 4 處理氣體係含有氧化氣體及氮化氣體中之至少任一者。

【0225】

(附註 16)

附註 1 至 15 中任一項之半導體裝置之製造方法，其中較佳為：
上述既定元素係含有矽或金屬，上述鹵素元素係含有氯或氟。

【0226】

(附註 17)

附註 1 至 16 中任一項之半導體裝置之製造方法，其中較佳為：

供給上述第 4 處理氣體的步驟，係藉由供給當作上述第 4 處理氣體之氧化氣體，而形成作為上述膜之含有上述既定元素、氧、碳及氮的膜(上述含有既定元素的氮碳氧化膜)、或含有上述既定元素、氧及碳的膜(上述含有既定元素的碳氧化膜)。

【0227】

(附註 18)

附註 1 至 16 中任一項之半導體裝置之製造方法，其中較佳為：

供給上述第 4 處理氣體的步驟，係藉由供給當作上述第 4 處理氣體之氮化氣體，而形成作為上述膜之含有上述既定元素、碳及氮的膜(含有上述既定元素的氮碳化膜)。

【0228】

(附註 19)

根據本發明之另一態樣所提供的半導體裝置之製造方法，係包括有藉由施行既定次數含有：

對基板供給含有既定元素與鹵素元素之第 1 處理氣體的步驟；

對上述基板供給含有碳及氮之第 2 處理氣體的步驟；以及

對上述基板供給含碳之第 3 處理氣體的步驟

的循環，而在上述基板上形成含有上述既定元素、碳及氮之膜(含有上述既定元素的氮碳化膜)的步驟。

【0229】

(附註 20)

根據本發明之另一態樣所提供的半導體裝置之製造方法，係包括有藉由施行既定次數含有：

對基板供給含有既定元素與鹵素元素之第 1 處理氣體的步驟；

對上述基板供給含有碳及氮之第 2 處理氣體的步驟；

對上述基板供給含碳之第 3 處理氣體的步驟；以及

對上述基板供給含氧之第 4 處理氣體(氧化氣體)的步驟

的循環，而在上述基板上形成含有上述既定元素、氧、碳及氮的膜(含有上述既定元素的氮碳氧化膜)、或含有上述既定元素、氧及碳的膜(含有上述既定元素的碳氧化膜)之步驟。

【0230】

(附註 21)

根據本發明之另一態樣所提供的半導體裝置之製造方法，係包括有藉由施行既定次數含有：

對基板供給含有既定元素與鹵素元素之第 1 處理氣體的步驟；

對上述基板供給含有碳及氮之第 2 處理氣體的步驟；

對上述基板供給含碳之第 3 處理氣體的步驟；以及

對上述基板供給含氮之第 4 處理氣體(氮化氣體)的步驟

的循環，而在上述基板上形成含有上述既定元素、碳及氮之膜(含有上述既定元素的氮碳化膜)的步驟。

【0231】

(附註 22)

根據本發明之再另一態樣所提供的基板處理方法，係包括有藉由施行既定次數含有：

對基板供給含有既定元素與鹵素元素之第 1 處理氣體的步驟；
對上述基板供給含有碳及氮之第 2 處理氣體的步驟；
對上述基板供給含碳之第 3 處理氣體的步驟；以及
對上述基板供給不同於上述各處理氣體之第 4 處理氣體的步驟
的循環，而在上述基板上形成至少含有上述既定元素及碳之膜的
步驟。

【0232】

(附註 23)

根據本發明之再另一態樣所提供的基板處理裝置，係包括有：

處理室，其乃收納基板；

第 1 氣體供給系統，其乃對上述處理室內供給含有既定元素與鹵素元素之第 1 處理氣體；

第 2 氣體供給系統，其乃對上述處理室內供給含有碳及氮之第 2 處理氣體；

第 3 氣體供給系統，其乃對上述處理室內供給含碳之第 3 處理氣體；

第 4 氣體供給系統，其乃對上述處理室內供給不同於上述各處理氣體之第 4 處理氣體；以及

控制部，其乃依藉由既定次數施行包含有：對上述處理室內的基板供給上述第 1 處理氣體的處理、對上述處理室內的上述基板供給上述第 2 處理氣體的處理、對上述處理室內的上述基板供給上述第 3 處

理氣體的處理、對上述處理室內的上述基板供給上述第 4 處理氣體的處理之循環，而施行在上述基板上形成至少含有上述既定元素及碳之膜的處理之方式，對上述第 1 氣體供給系統、上述第 2 氣體供給系統、上述第 3 氣體供給系統及上述第 4 氣體供給系統進行控制。

【0233】

(附註 24)

根據本發明之再另一態樣所提供的程式，係藉由使電腦執行既定次數施行包括有：

對基板處理裝置的處理室內的基板供給含有既定元素與鹵素元素之第 1 處理氣體的程序；

對上述基板供給含有碳及氮之第 2 處理氣體的程序；

對上述基板供給含碳之第 3 處理氣體的程序；以及

對上述基板供給不同於上述各處理氣體之第 4 處理氣體的程序的循環，而在上述基板上形成至少含有上述既定元素及碳之膜的程序。

【0234】

(附註 25)

根據本發明之再另一態樣所提供的電腦可讀取的記錄媒體，係記錄著下述程式；該程式係藉由使電腦執行既定次數施行包括有：

對基板處理裝置的處理室內的基板供給含有既定元素與鹵素元素之第 1 處理氣體的程序；

對上述基板供給含有碳及氮之第 2 處理氣體的程序；

對上述基板供給含碳之第 3 處理氣體的程序；以及

對上述基板供給不同於上述各處理氣體之第 4 處理氣體的程序的

循環，而在上述基板上形成至少含有上述既定元素及碳之膜的程序。

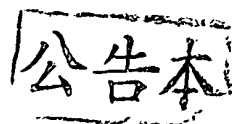
【符號說明】

【0235】

115	晶舟升降機
121	控制器(控制部)
121a	CPU
121b	RAM
121c	記憶裝置
121d	I/O 埠
121e	內部匯流排
122	輸出入裝置
123	外部記憶裝置
200	晶圓(基板)
201	處理室
202	處理爐
203	反應管
207	加熱器
217	晶舟
218	絕熱構件
219	密封蓋
220	O 形環
231	排氣管
232a	第 1 氣體供給管
232b	第 2 氣體供給管

232c	第 3 氣體供給管
232d	第 4 氣體供給管
232e	第 5 氣體供給管
232f	第 1 惰性氣體供給管
232g	第 2 惰性氣體供給管
232h	第 3 惰性氣體供給管
241a~241h	質量流量控制器(MFC)
243a~243h	閥
244	APC 閥
245	壓力感測器
246	真空泵
249a	第 1 噴嘴
249b	第 2 噴嘴
249c	第 3 噴嘴
250a~250c	氣體供給孔
255	旋轉軸
263	溫度感測器
267	旋轉機構

發明摘要



※ 申請案號：103102248

※ 申請日：103/01/22

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

H01L21/314 2006.01

半導體裝置之製造方法，基板處理裝置及記錄媒體

【中文】

本發明係形成具備有低介電常數、高蝕刻耐性、高漏電耐性之特性的薄膜。

藉由進行既定次數之循環而在基板上形成至少包含有既定元素及碳的膜，而該循環係包含有以下之步驟：對基板供給包含有既定元素與鹵素元素之第 1 處理氣體之步驟、對基板供給包含有碳及氮之第 2 處理氣體之步驟、對基板供給包含有碳之第 3 處理氣體之步驟、以及對基板供給不同於上述各處理氣體之第 4 處理氣體之步驟。

【英文】

圖式

圖 1

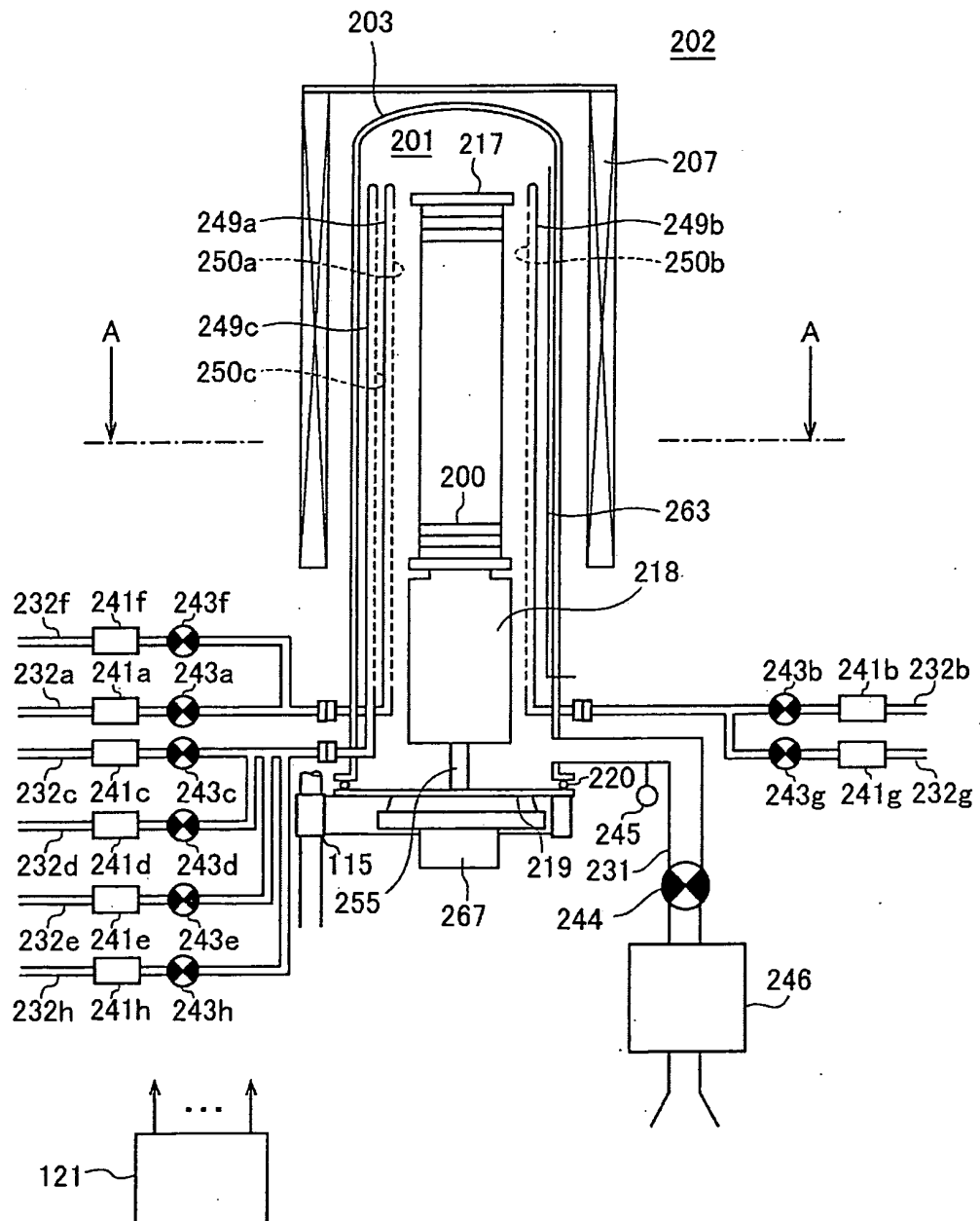


圖 2

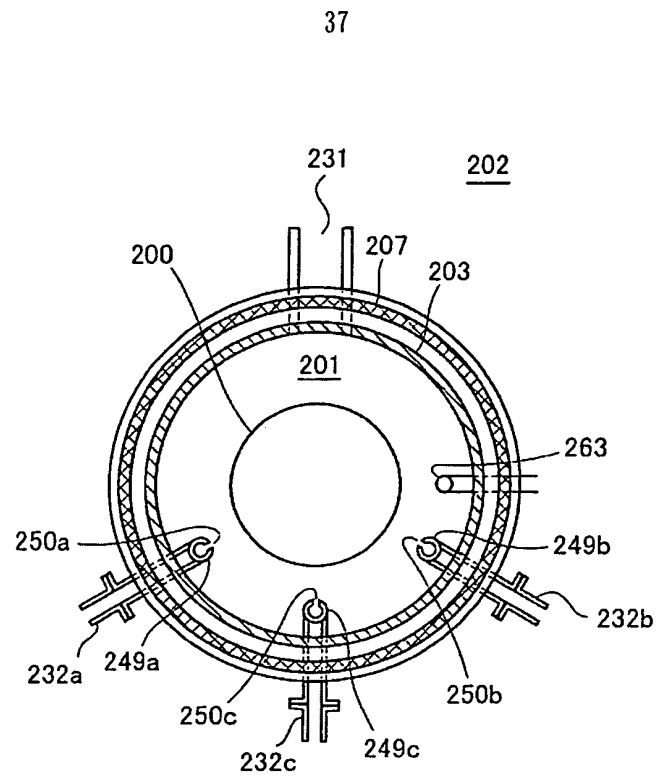


圖 3

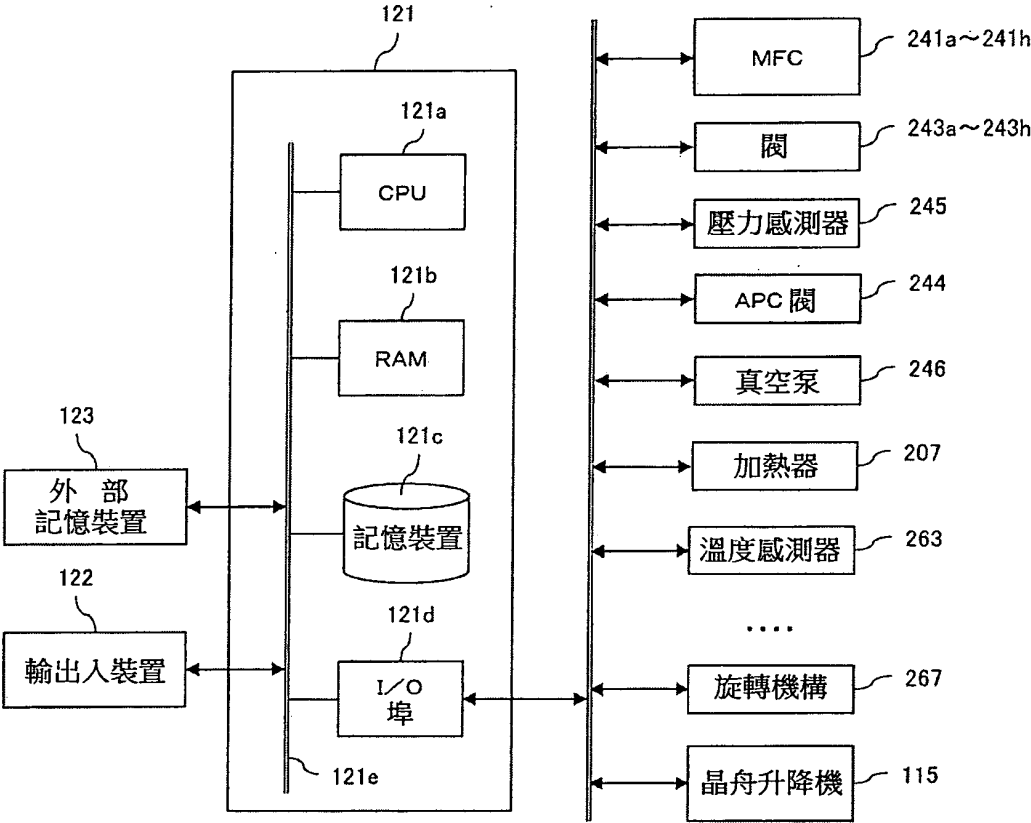


圖 4

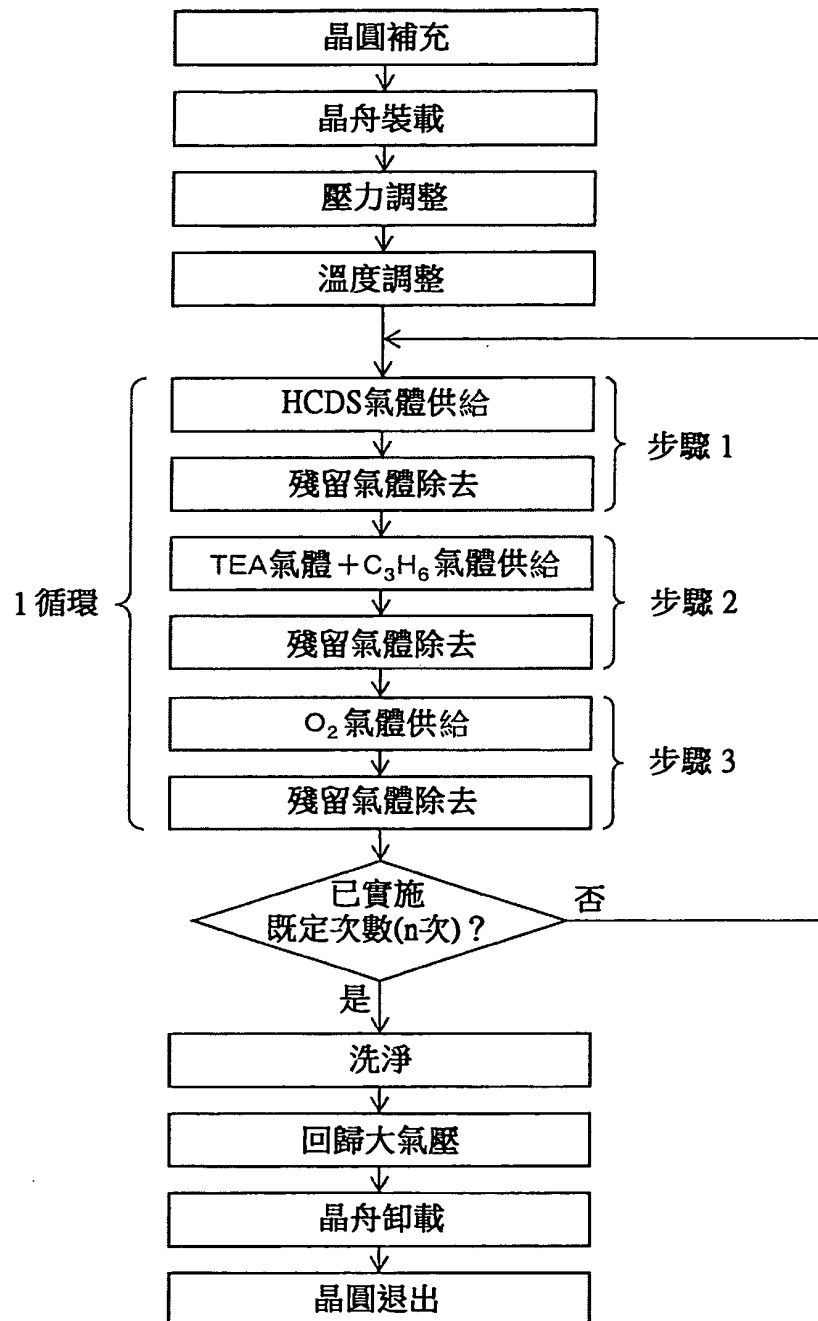


圖 5

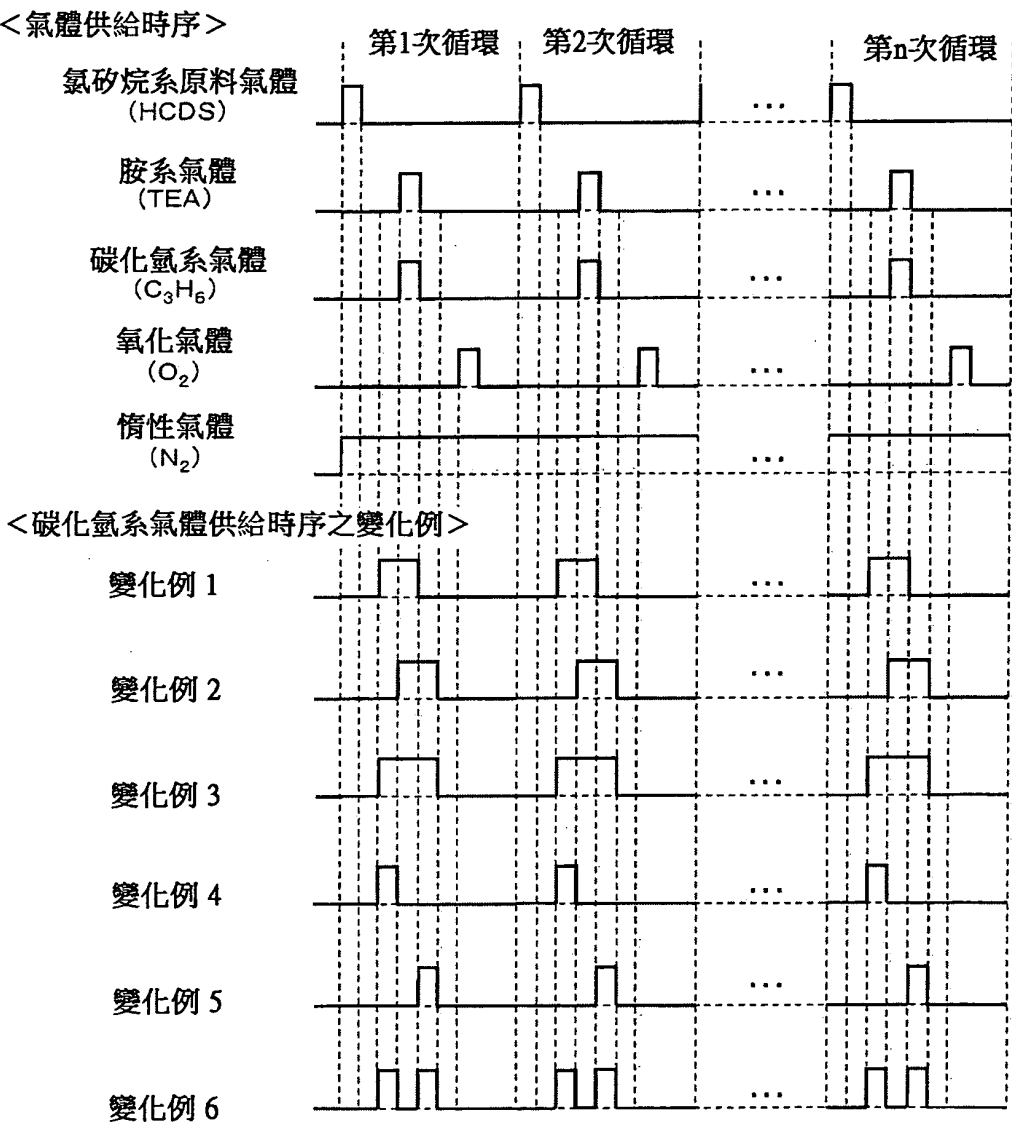


圖 6

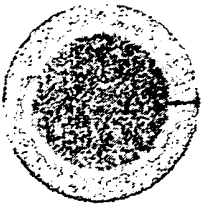
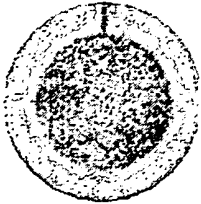
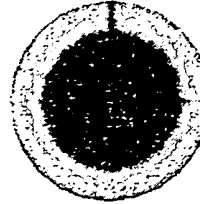
Thickness Map			
	Top	Center	Lower
Thickness (Å)	170.4	167.8	176.5
WtW (±%)	2.7	3.6	4.3
WtW (±%)	2.4		
R.I. (Ave)	1.575		

圖 7

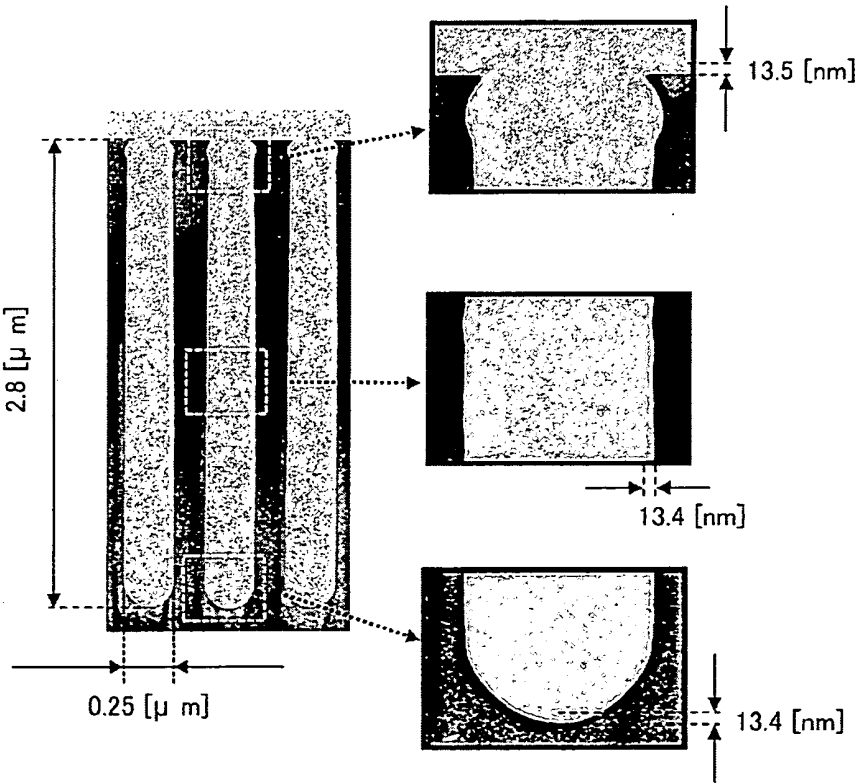


圖 8

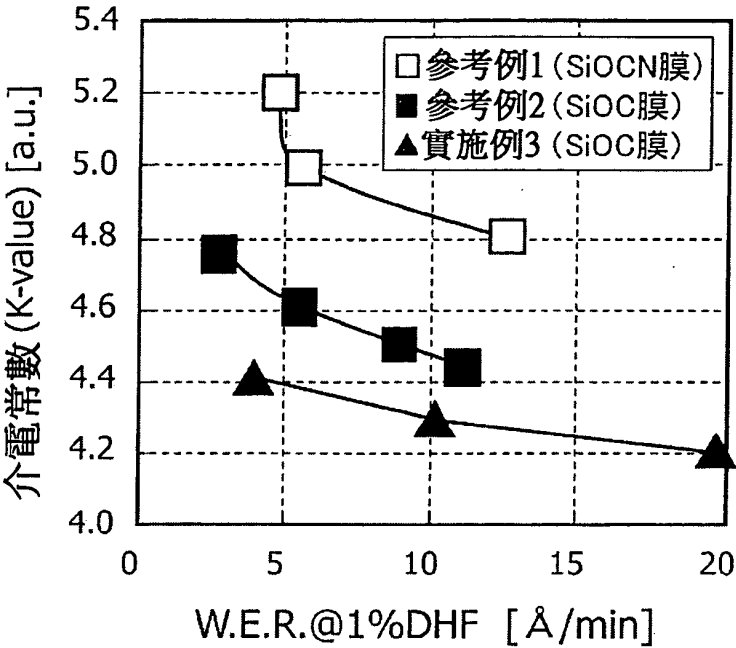


圖 9

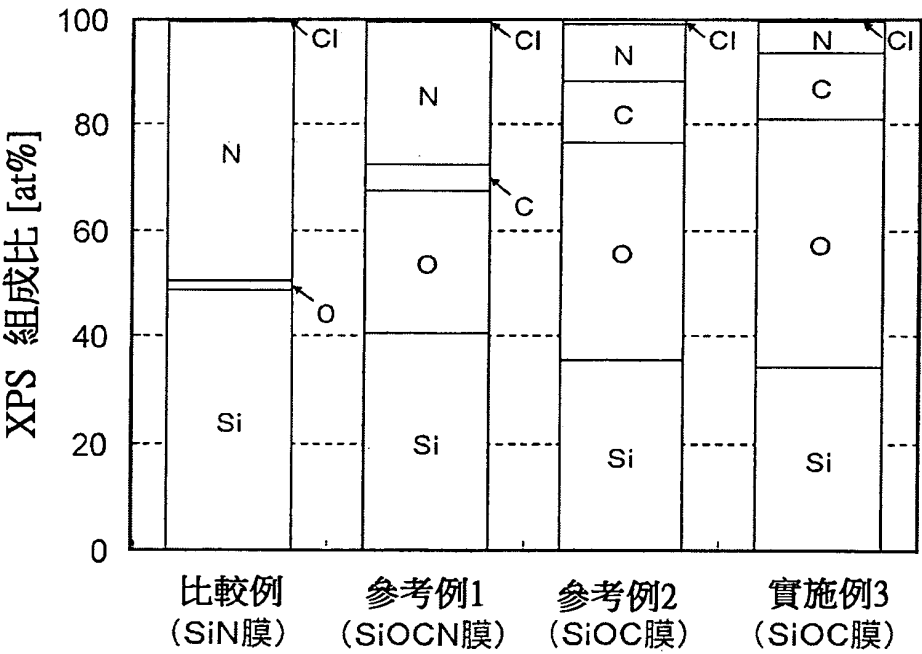


圖 10

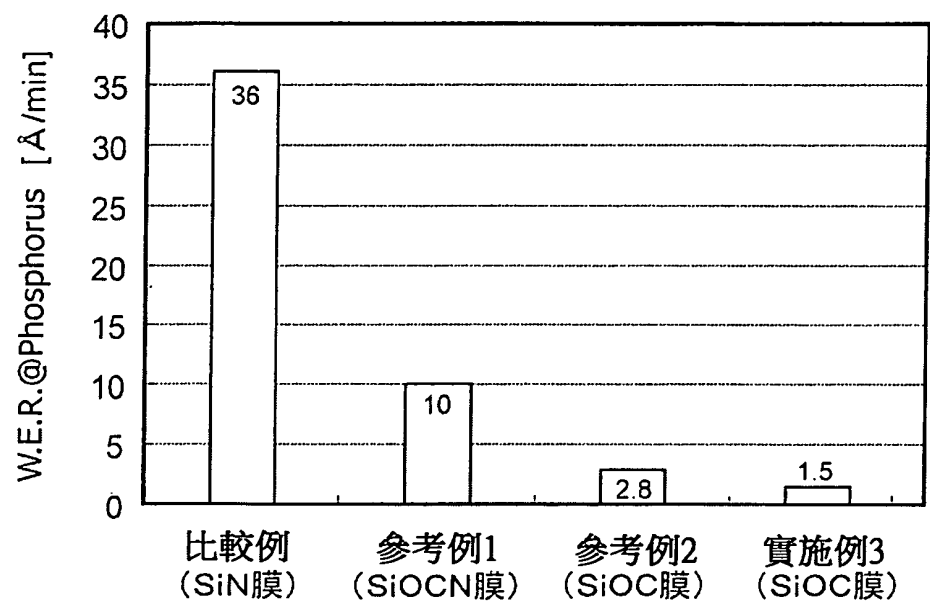


圖 11

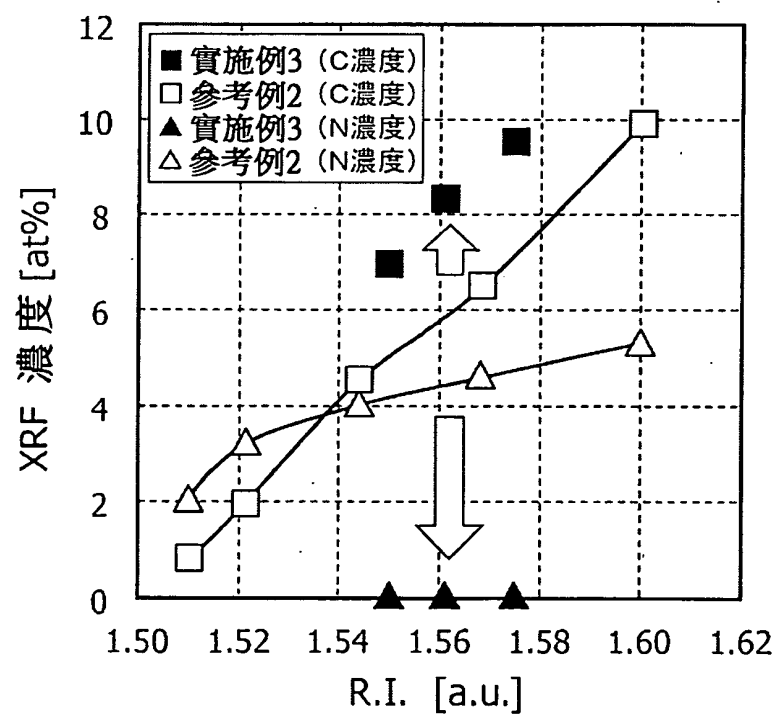


圖 12

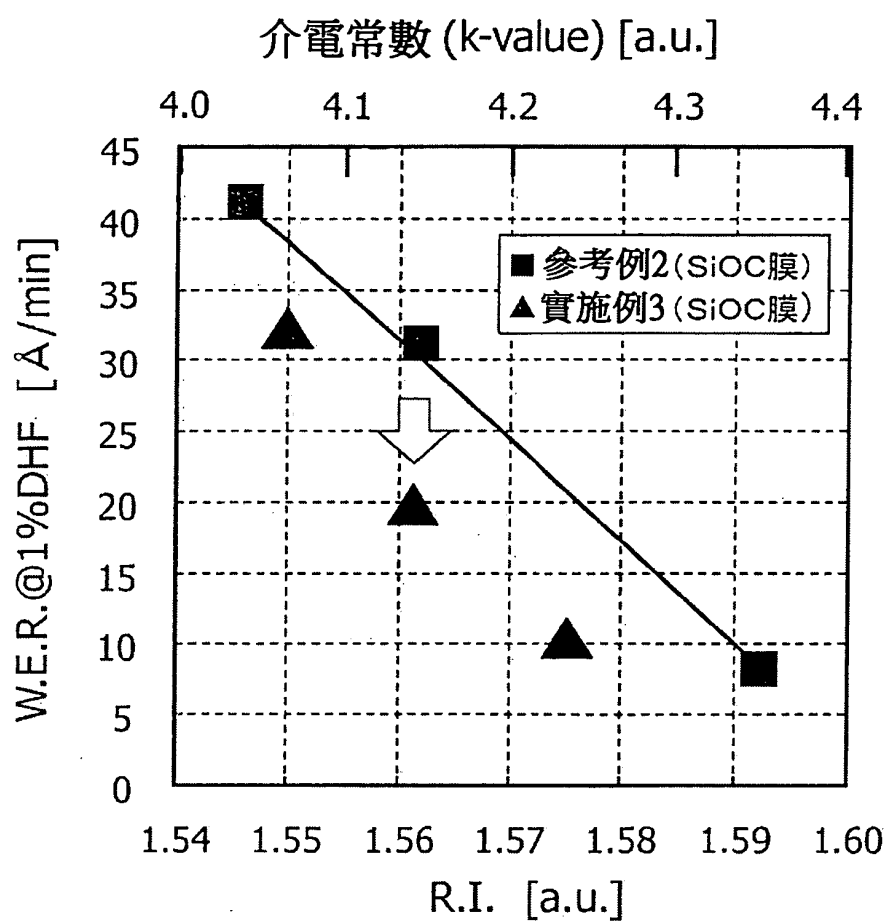


圖 13

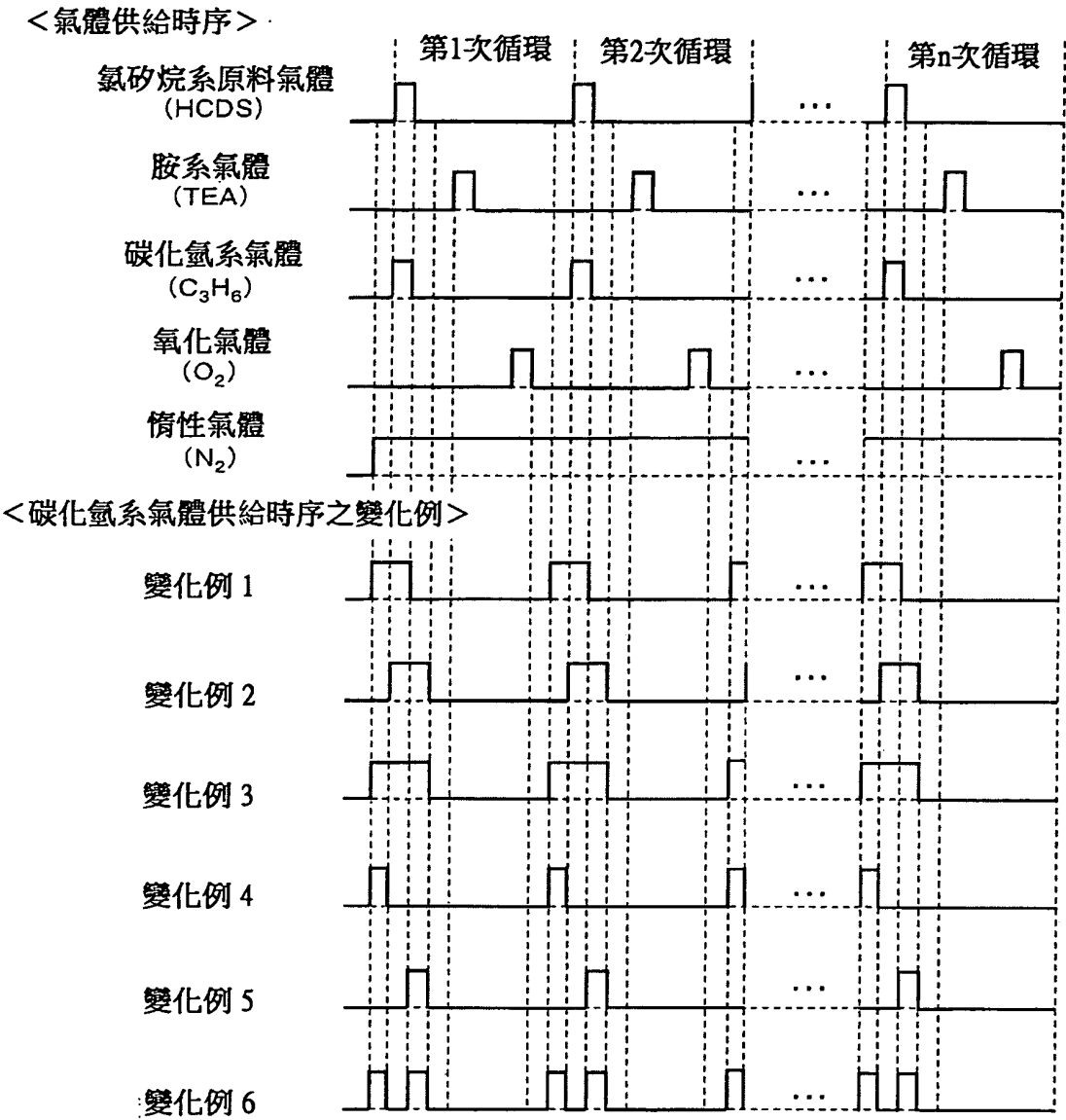
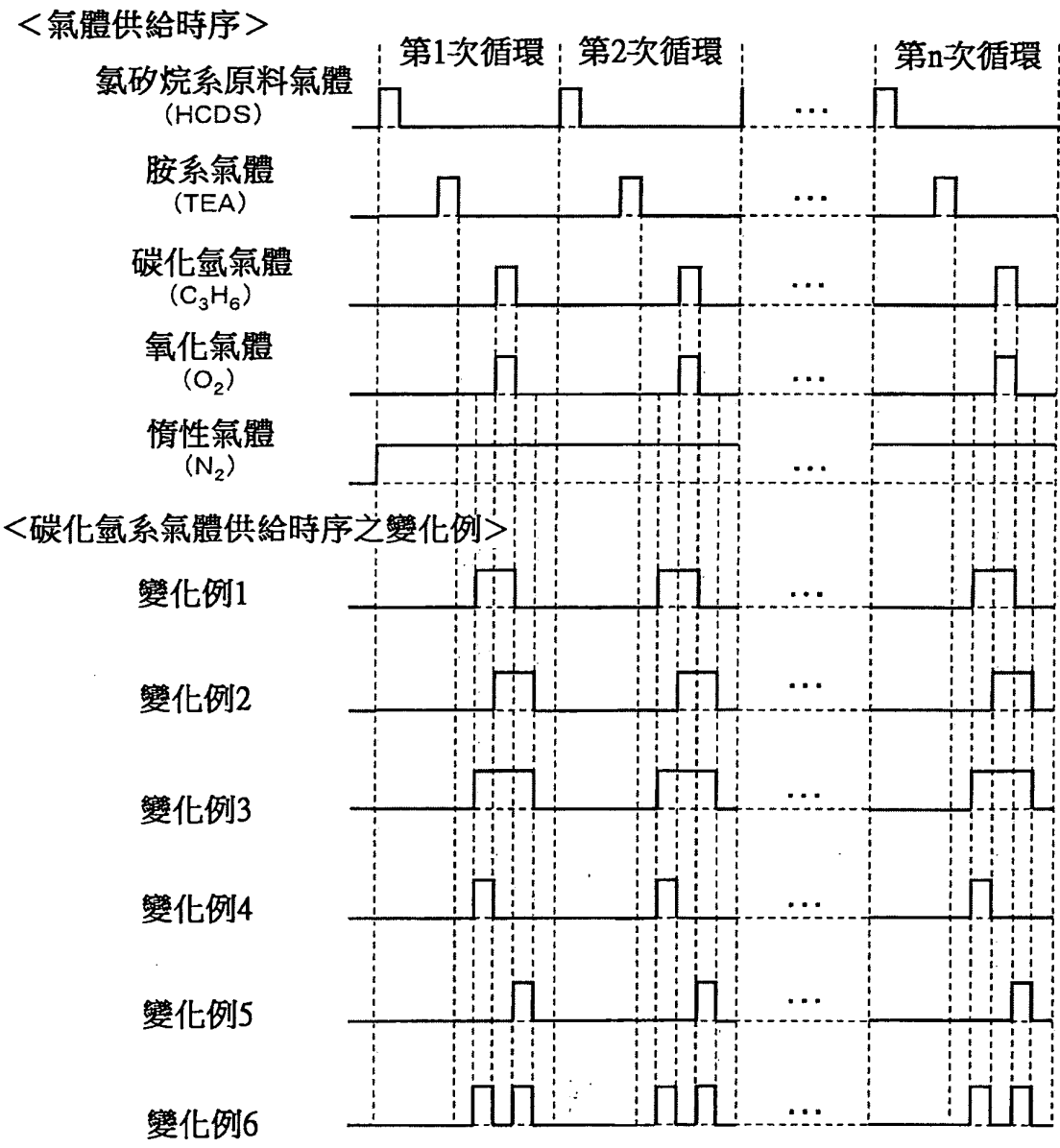


圖 14



【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 4 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無
10.0002.

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

申請專利範圍

1. 一種半導體裝置之製造方法，其具有藉由進行 1 次以上之循環而在基板上形成包含有既定元素、碳及氧之膜或包含有上述既定元素、碳及氮之膜的步驟，

該循環係包含有以下之步驟：

對處理室內之上述基板供給包含有包括半導體元素或金屬元素之上述既定元素與鹵素元素之第 1 處理氣體，藉此形成包含上述既定元素及上述鹵素元素之第 1 層的步驟；

對上述處理室內之上述基板同時地供給包含有碳及氮之第 2 處理氣體、及與上述第 2 處理氣體相異之氣體且包含有碳之第 3 處理氣體，藉此對上述第 1 層進行改質，而形成包含上述既定元素、碳及氮之第 2 層的步驟；以及

對上述處理室內之上述基板供給不同於上述各處理氣體之氣體且包含氧或氮之第 4 處理氣體，藉此對上述第 2 層進行改質，而形成包含上述既定元素、碳及氧之第 3 層或包含上述既定元素、碳及氮之第 3 層的步驟。

2. 如申請專利範圍第 1 項之半導體裝置之製造方法，其中，在形成上述第 2 層之步驟中，將上述第 3 處理氣體之分壓設為較上述第 2 處理氣體之分壓大。
3. 如申請專利範圍第 1 項之半導體裝置之製造方法，其中，將在形成上述第 2 層之步驟中之上述處理室內之壓力，設為較形成上述第 1 層之步驟中之上述處理室內之壓力大。
4. 如申請專利範圍第 3 項之半導體裝置之製造方法，其中，將在形成上述第 3 層之步驟中之上述處理室內之壓力，設為較形成上述第 1

層之步驟中之上述處理室內之壓力大。

5. 如申請專利範圍第 1 項之半導體裝置之製造方法，其中，將在形成上述第 2 層之步驟中之上述處理室內之壓力，設為較形成上述第 1 層之步驟中之上述處理室內之壓力及形成上述第 3 層之步驟中之上述處理室內之壓力大。

6. 一種半導體裝置之製造方法，其具有藉由進行 1 次以上之循環而在基板上形成包含有既定元素、碳及氧之膜或包含有上述既定元素、碳及氮之膜的步驟，

該循環係包含有以下之步驟：

對處理室內之上述基板供給包含有包括半導體元素或金屬元素之上述既定元素與鹵素元素之第 1 處理氣體，藉此形成包含上述既定元素及上述鹵素元素之第 1 層的步驟；

對上述處理室內之上述基板供給包含有碳及氮之第 2 處理氣體、及與上述第 2 處理氣體相異之氣體且包含有碳之第 3 處理氣體，藉此對上述第 1 層進行改質，而形成包含上述既定元素、碳及氮之第 2 層的步驟；以及

對上述處理室內之上述基板供給不同於上述各處理氣體之氣體且包含氧或氮之第 4 處理氣體，藉此對上述第 2 層進行改質，而形成包含上述既定元素、碳及氧之第 3 層或包含上述既定元素、碳及氮之第 3 層的步驟；

形成上述第 2 層之步驟係包含：

於上述第 2 處理氣體之供給期間供給上述第 3 處理氣體之步驟；以及

於上述第2處理氣體之供給停止期間供給上述第3處理氣體之步驟。

7. 如申請專利範圍第6項之半導體裝置之製造方法，其中，將在上述第2處理氣體供給停止期間供給上述第3處理氣體之步驟中之上述處理室內之壓力，設為較在上述第2處理氣體供給期間供給上述第3處理氣體步驟中之上述處理室內之壓力大。
8. 如申請專利範圍第6項之半導體裝置之製造方法，其中，在上述第2處理氣體之供給停止期間供給上述第3處理氣體之步驟，係包含較上述第2處理氣體更先供給上述第3處理氣體之步驟。
9. 如申請專利範圍第6項之半導體裝置之製造方法，其中，在上述第2處理氣體之供給停止期間供給上述第3處理氣體之步驟，係包含於上述第2處理氣體供給停止後供給上述第3處理氣體之步驟。
10. 如申請專利範圍第1項之半導體裝置之製造方法，其中，上述第2處理氣體係包含有由碳、氮及氫等3元素所構成，且在1分子中碳原子之數量多於氮原子之數量的氣體。
11. 如申請專利範圍第1項之半導體裝置之製造方法，其中，上述第2處理氣體係包含有在1分子中具有複數個含有碳原子之配位體的氣體。
12. 如申請專利範圍第1項之半導體裝置之製造方法，其中，上述第2處理氣體係包含有胺及有機聯氨中之至少任一者。
13. 如申請專利範圍第1項之半導體裝置之製造方法，其中，上述第3處理氣體係包含有碳化氫系氣體。
14. 如申請專利範圍第1項之半導體裝置之製造方法，其中，上述第4處理氣體係包含有氧化氣體及氮化氣體中之至少任一者。
15. 如申請專利範圍第1項之半導體裝置之製造方法，其中，上述既定

元素係包含有矽，上述鹵素元素係包含有氯或氟。

16. 一種基板處理裝置，其包括有：

處理室，其將基板加以收納；

第 1 氣體供給系統，其對上述處理室內供給含有包括半導體元素或金屬元素之既定元素與鹵素元素之第 1 處理氣體；

第 2 氣體供給系統，其對上述處理室內供給包含有碳及氮之第 2 處理氣體；

第 3 氣體供給系統，其對上述處理室內供給與上述第 2 處理氣體相異之氣體且包含有碳之第 3 處理氣體；

第 4 氣體供給系統，其對上述處理室內供給不同於上述各處理氣體之氣體且包含有氧或氮之第 4 處理氣體；以及

控制部，其係構成為藉由進行 1 次以上之包含有以下之處理的循環，而以進行在上述基板上形成包含有上述既定元素、碳及氧之膜或包含有上述既定元素、碳及氮之膜的處理之方式，對上述第 1 氣體供給系統、上述第 2 氣體供給系統、上述第 3 氣體供給系統及上述第 4 氣體供給系統進行控制；該循環包含：藉由對上述處理室內之基板供給上述第 1 處理氣體，而形成包含上述既定元素及上述鹵素元素之第 1 層的處理；藉由對上述處理室內之上述基板同時地供給上述第 2 處理氣體與上述第 3 處理氣體，對上述第 1 層進行改質，而形成包含上述既定元素、碳及氮之第 2 層的處理；及藉由對上述處理室內之上述基板供給上述第 4 處理氣體，對上述第 2 層進行改質，而形成包含上述既定元素、碳及氧之第 3 層或包含上述既定元素、碳及氮之第 3 層的處理。

17. 一種基板處理裝置，其包括有：

處理室，其將基板加以收納；

第 1 氣體供給系統，其對上述處理室內供給含有包括半導體元素或金屬元素之既定元素與鹵素元素之第 1 處理氣體；

第 2 氣體供給系統，其對上述處理室內供給包含有碳及氮之第 2 處理氣體；

第 3 氣體供給系統，其對上述處理室內供給與上述第 2 處理氣體相異之氣體且包含有碳之第 3 處理氣體；

第 4 氣體供給系統，其對上述處理室內供給不同於上述各處理氣體之氣體且包含有氮或氧之第 4 處理氣體；以及

控制部，其係構成為藉由進行 1 次以上之包含有以下之處理的循環，而以進行在上述基板上形成包含有上述既定元素、碳及氮之膜或包含有上述既定元素、碳及氮之膜的處理，並在形成上述第 2 層之處理中進行於上述第 2 處理氣體之供給期間供給上述第 3 處理氣體之處理、及於上述第 2 處理氣體之供給停止期間供給上述第 3 處理氣體之處理之方式，對上述第 1 氣體供給系統、上述第 2 氣體供給系統、上述第 3 氣體供給系統及上述第 4 氣體供給系統進行控制；該循環包含：藉由對上述處理室內之基板供給上述第 1 處理氣體，而形成包含上述既定元素及上述鹵素元素之第 1 層的處理；藉由對上述處理室內之上述基板供給上述第 2 處理氣體與上述第 3 處理氣體，對上述第 1 層進行改質，而形成包含上述既定元素、碳及氮之第 2 層的處理；及藉由對上述處理室內之上述基板供給上述第 4 處理氣體，對上述第 2 層進行改質，而形成包含上述既定元素、碳及氮之第 3 層或包含上述既定元素、碳及氮之第 3 層的處理。

18. 一種電腦可讀取的記錄媒體，其記錄有以下之程式，而該程式係藉

由電腦使基板處理裝置執行藉由進行 1 次以上之循環而在基板上形成包含有既定元素、碳及氧之膜或包含有上述既定元素、碳及氮之膜的程序，

該循環係包含有以下之程序：

對上述基板處理裝置之處理室內之上述基板，供給包含有包括半導體元素或金屬元素之上述既定元素與鹵素元素之第 1 處理氣體，藉此形成包含上述既定元素及上述鹵素元素之第 1 層的程序；

對上述處理室內之上述基板同時地供給包含有碳及氮之第 2 處理氣體、及與上述第 2 處理氣體相異之氣體且包含有碳之第 3 處理氣體，藉此對上述第 1 層進行改質，而形成包含上述既定元素、碳及氮之第 2 層的程序；以及

對上述處理室內之上述基板供給不同於上述各處理氣體之氣體且包含氧或氮之第 4 處理氣體，藉此對上述第 2 層進行改質，而形成包含上述既定元素、碳及氧之第 3 層或包含上述既定元素、碳及氮之第 3 層的程序。

19. 一種電腦可讀取的記錄媒體，其記錄有以下之程式，而該程式係藉由電腦使基板處理裝置執行藉由進行 1 次以上之循環而在基板上形成包含有既定元素、碳及氧之膜或包含有上述既定元素、碳及氮之膜的程序，

該循環係包含有以下之程序：

對上述基板處理裝置之處理室內之上述基板，供給包含有包括半導體元素或金屬元素之上述既定元素與鹵素元素之第 1 處理氣體，藉此形成包含上述既定元素及上述鹵素元素之第 1 層的程序；

對上述處理室內之上述基板供給包含有碳及氮之第 2 處理氣體、及

與上述第 2 處理氣體相異之氣體且包含有碳之第 3 處理氣體，藉此對上述第 1 層進行改質，而形成包含上述既定元素、碳及氮之第 2 層的程序；以及

對上述處理室內之上述基板供給不同於上述各處理氣體之氣體且包含氧或氮之第 4 處理氣體，藉此對上述第 2 層進行改質，而形成包含上述既定元素、碳及氧之第 3 層或包含上述既定元素、碳及氮之第 3 層的程序；

上述程式係藉由電腦使上述基板處理裝置在形成上述第 2 層之程序中執行：

於上述第 2 處理氣體之供給期間供給上述第 3 處理氣體之程序；以及

於上述第 2 處理氣體之供給停止期間供給上述第 3 處理氣體之程序。