



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년09월02일

(11) 등록번호 10-1549775

(24) 등록일자 2015년08월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 21/205 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0012672

(22) 출원일자 2014년02월04일

심사청구일자 2014년02월04일

(65) 공개번호 10-2014-0106397

(43) 공개일자 2014년09월03일

(30) 우선권주장

JP-P-2013-036278 2013년02월26일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

KR101233136 B1

KR1020120082814 A

KR1020120092672 A

US20100210094 A1

(73) 특허권자

가부시키가이샤 히다치 고쿠사이 덴키

일본국 도쿄도 치요다쿠 소토칸다 4초메 14반 1고  
(우:101-8980)

(72) 발명자

하시모토, 요시토모

일본 토야마현 토야마시 야쓰오마치 야스우치 2초  
메 1

히로세, 요시로

일본 토야마현 토야마시 야쓰오마치 야스우치 2초  
메 1

사노, 아츠시

일본 토야마현 토야마시 야쓰오마치 야스우치 2초  
메 1

(74) 대리인

장수길, 이중희

전체 청구항 수 : 총 20 항

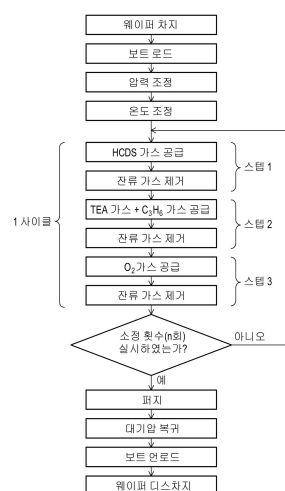
심사관 : 박부식

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

### (57) 요약

본 발명은 저유전율, 고에칭 내성, 고누설 내성의 특성을 구비하는 박막을 형성할 수 있는 반도체 장치의 제조 방법, 기관 처리 장치 및 기록 매체를 제공한다. 본 발명의 일 실시예에 따른 반도체 장치의 제조 방법은 기관에 대하여 소정 원소와 할로젠 원소를 포함하는 제1 처리 가스를 공급하는 공정과, 기관에 대하여 탄소 및 질소를 포함하는 제2 처리 가스를 공급하는 공정과, 기관에 대하여 탄소를 포함하는 제3 처리 가스를 공급하는 공정과, 기관에 대하여 제1 내지 제3 처리 가스와는 다른 제4 처리 가스를 공급하는 공정을 포함하는 사이클을 소정 횟수 행함으로써, 소정 원소 및 탄소를 포함하는 막을 기관 상에 형성하는 공정을 포함한다.

대표도 - 도4



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

기관에 대하여, 반도체 원소 또는 금속 원소를 포함하는 소정 원소와, 할로겐 원소를 포함하는 제1 처리 가스를 공급하는 공정과,

상기 기관에 대하여 탄소 및 질소를 포함하는 제2 처리 가스를 공급하는 공정과,

상기 기관에 대하여 탄소를 포함하는 제3 처리 가스를 공급하는 공정과,

상기 기관에 대하여, 상기 각 처리 가스와는 다르게, 산소 또는 질소를 포함하는 제4 처리 가스를 공급하는 공정

을 포함하는 사이클을 1회 이상 행함으로써, 상기 기관 상에 상기 소정 원소 및 탄소를 포함하는 막을 형성하는 공정을 포함하는 반도체 장치의 제조 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 사이클은, 상기 제3 처리 가스를 공급하는 공정을 상기 제2 처리 가스의 공급 기간에 행하는 공정을 포함하는 반도체 장치의 제조 방법.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 사이클은, 상기 제3 처리 가스를 공급하는 공정을 상기 제2 처리 가스의 공급 정지 기간에 행하는 공정을 포함하는 반도체 장치의 제조 방법.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 사이클은, 상기 제3 처리 가스를 공급하는 공정을, 상기 제2 처리 가스를 공급하는 공정과 동시에 행하는 공정을 포함하는 반도체 장치의 제조 방법.

### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 사이클은, 상기 제3 처리 가스를 공급하는 공정을, 상기 제2 처리 가스를 공급하는 공정보다도 선행하여 행하는 공정을 포함하는 반도체 장치의 제조 방법.

### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 사이클은, 상기 제3 처리 가스를 공급하는 공정을, 상기 제2 처리 가스를 공급하는 공정을 종료한 후에 행하는 공정을 포함하는 반도체 장치의 제조 방법.

### 청구항 7

제3항에 있어서,

상기 막을 형성하는 공정은, 상기 기관을 처리실 내에 수용한 상태에서 행해지고,

상기 제3 처리 가스를 공급하는 공정을 상기 제2 처리 가스의 공급 정지 기간에 행하는 공정에서의 상기 처리실 내의 압력을, 상기 제2 처리 가스를 공급하는 공정에서의 상기 처리실 내의 압력보다도 크게 하는, 반도체 장치의 제조 방법.

### 청구항 8

제5항에 있어서,

상기 막을 형성하는 공정은, 상기 기관을 처리실 내에 수용한 상태에서 행해지고,

상기 제3 처리 가스를 공급하는 공정을 상기 제2 처리 가스를 공급하는 공정보다도 선행하여 행하는 공정에서의 상기 처리실 내의 압력을, 상기 제2 처리 가스를 공급하는 공정에서의 상기 처리실 내의 압력보다도 크게 하는,

반도체 장치의 제조 방법.

#### 청구항 9

제6항에 있어서,

상기 막을 형성하는 공정은, 상기 기판을 처리실 내에 수용한 상태에서 행해지고,

상기 제3 처리 가스를 공급하는 공정을 상기 제2 처리 가스를 공급하는 공정을 종료한 후에 행하는 공정에서의 상기 처리실 내의 압력을, 상기 제2 처리 가스를 공급하는 공정에서의 상기 처리실 내의 압력보다도 크게 하는, 반도체 장치의 제조 방법.

#### 청구항 10

제1항에 있어서, 상기 제3 처리 가스를 공급하는 공정에서의 공급 조건을 제어함으로써, 상기 막 내의 탄소 농도를 제어하는, 반도체 장치의 제조 방법.

#### 청구항 11

제1항에 있어서, 상기 제2 처리 가스는, 탄소, 질소 및 수소의 3원소로 구성되고, 1분자 중에서 질소 원자의 수보다도 탄소 원자의 수가 많은 가스를 포함하는 반도체 장치의 제조 방법.

#### 청구항 12

제1항에 있어서, 상기 제2 처리 가스는, 1분자 중에서 탄소 원자를 포함하는 리간드를 복수개 갖는 가스를 포함하는 반도체 장치의 제조 방법.

#### 청구항 13

제1항에 있어서, 상기 제2 처리 가스는, 아민 및 유기 히드라진 중 적어도 어느 하나를 포함하는 반도체 장치의 제조 방법.

#### 청구항 14

제1항에 있어서, 상기 제3 처리 가스는, 탄화수소계 가스를 포함하는 반도체 장치의 제조 방법.

#### 청구항 15

제1항에 있어서, 상기 제4 처리 가스는 산화 가스 및 질화 가스 중 적어도 어느 하나를 포함하는 반도체 장치의 제조 방법.

#### 청구항 16

제1항에 있어서, 상기 소정 원소는 실리콘 또는 금속을 포함하고, 상기 할로젠 원소는 염소 또는 불소를 포함하는 반도체 장치의 제조 방법.

#### 청구항 17

제1항에 있어서, 상기 제4 처리 가스를 공급하는 공정에서는, 상기 제4 처리 가스로서 산화 가스를 공급함으로써, 상기 막으로서, 상기 소정 원소, 산소, 탄소 및 질소를 포함하는 막, 또는 상기 소정 원소, 산소 및 탄소를 포함하는 막을 형성하는, 반도체 장치의 제조 방법.

#### 청구항 18

제1항에 있어서, 상기 제4 처리 가스를 공급하는 공정에서는, 상기 제4 처리 가스로서 질화 가스를 공급함으로써, 상기 막으로서, 상기 소정 원소, 탄소 및 질소를 포함하는 막을 형성하는, 반도체 장치의 제조 방법.

#### 청구항 19

기판을 수용하는 처리실과,

상기 처리실 내에, 반도체 원소 또는 금속 원소를 포함하는 소정 원소와, 할로젠 원소를 포함하는 제1 처리 가

스를 공급하는 제1 가스 공급계와,

상기 처리실 내에 탄소 및 질소를 포함하는 제2 처리 가스를 공급하는 제2 가스 공급계와,

상기 처리실 내에 탄소를 포함하는 제3 처리 가스를 공급하는 제3 가스 공급계와,

상기 처리실 내에, 상기 각 처리 가스와는 다르고, 산소 또는 질소를 포함하는 제4 처리 가스를 공급하는 제4 가스 공급계와,

상기 처리실 내의 기관에 대하여 상기 제1 처리 가스를 공급하는 처리와, 상기 처리실 내의 상기 기관에 대하여 상기 제2 처리 가스를 공급하는 처리와, 상기 처리실 내의 상기 기관에 대하여 상기 제3 처리 가스를 공급하는 처리와, 상기 처리실 내의 상기 기관에 대하여 상기 제4 처리 가스를 공급하는 처리를 포함하는 사이클을 1회 이상 행함으로써, 상기 기관 상에 상기 소정 원소 및 탄소를 포함하는 막을 형성하는 처리를 행하도록, 상기 제1 가스 공급계, 상기 제2 가스 공급계, 상기 제3 가스 공급계 및 상기 제4 가스 공급계를 제어하는 제어부

를 포함하는 기관 처리 장치.

## 청구항 20

처리실 내의 기관에 대하여, 반도체 원소 또는 금속 원소를 포함하는 소정 원소와, 할로젠 원소를 포함하는 제1 처리 가스를 공급하는 수순과,

상기 기관에 대하여 탄소 및 질소를 포함하는 제2 처리 가스를 공급하는 수순과,

상기 기관에 대하여 탄소를 포함하는 제3 처리 가스를 공급하는 수순과,

상기 기관에 대하여, 상기 각 처리 가스와는 다르고, 산소 또는 질소를 포함하는 제4 처리 가스를 공급하는 수순

을 포함하는 사이클을 1회 이상 행함으로써, 상기 기관 상에 상기 소정 원소 및 탄소를 포함하는 막을 형성하는 수순을 컴퓨터에 실행시키는 프로그램을 기록한 컴퓨터 판독 가능한 기록 매체.

## 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은 기관 상에 박막을 형성하는 공정을 포함하는 반도체 장치의 제조 방법, 기관 처리 장치 및 기록 매체에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002] 반도체 장치(디바이스)의 제조 공정 중에, 실리콘 웨이퍼 등의 기관 상에 실리콘 산화막( $\text{SiO}_2$ )이나 실리콘 질화막( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) 등의 실리콘계 절연막, 즉 소정 원소로서의 실리콘을 포함하는 절연막을 형성하는 공정이 있다. 실리콘 산화막은 절연성, 저유전성 등이 우수하여, 절연막이나 층간막으로서 널리 사용되고 있다. 또한, 실리콘 질화막은 절연성, 내식성, 유전성, 막 스트레스 제어성 등이 우수하여, 절연막이나 마스크막, 전하 축적막, 스트레스 제어막으로서 널리 사용되고 있다. 또한, 에칭 내성의 향상을 목적으로, 이러한 절연막에 카본(C)을 첨가하여, 실리콘산 탄화막( $\text{SiOC}$ 막)이나, 실리콘 탄질화막( $\text{SiCN}$ 막)이나, 실리콘산 탄질화막( $\text{SiOCN}$ 막)을 형성하는 기술도 알려져 있다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0003] 그러나, 절연막에의 카본 첨가에 의해, 절연막의 에칭 내성을 향상시키는 것이 가능해지는 한편, 유전율이 증가하여, 누설 내성이 열화되어 버리는 경우가 있다. 즉, 저유전율, 고에칭 내성, 고누설 내성의 특성은 상반된 관계에 있다. 각 특성에 대한 요구는 절연막의 용도에 따라 다르지만, 요구를 충족시키는 절연막을 형성하기 위해서는, 막 내에서의 조성의 제어성을 높이는 것이 과제였다.

[0004] 본 발명은 막 내에서의 조성의 제어성을 높여, 저유전율, 고에칭 내성, 고누설 내성의 특성을 구비하는 박막을

형성할 수 있는 반도체 장치의 제조 방법, 기관 처리 장치 및 기록 매체를 제공한다.

### 과제의 해결 수단

[0005] 본 발명의 일 형태에 따르면, 기관에 대하여 소정 원소와 할로젠 원소를 포함하는 제1 처리 가스를 공급하는 공정과, 상기 기관에 대하여 탄소 및 질소를 포함하는 제2 처리 가스를 공급하는 공정과, 상기 기관에 대하여 탄소를 포함하는 제3 처리 가스를 공급하는 공정과, 상기 기관에 대하여 상기 제1 내지 제3 처리 가스와는 다른 제4 처리 가스를 공급하는 공정을 포함하는 사이클을 소정 횟수 행함으로써, 상기 소정 원소 및 탄소를 포함하는 막을 상기 기관 상에 형성하는 공정을 포함하는 반도체 장치의 제조 방법이 제공된다.

[0006] 본 발명의 다른 형태에 따르면, 기관을 수용하는 처리실과, 상기 처리실 내에 소정 원소와 할로젠 원소를 포함하는 제1 처리 가스를 공급하는 제1 가스 공급계와, 상기 처리실 내에 탄소 및 질소를 포함하는 제2 처리 가스를 공급하는 제2 가스 공급계와, 상기 처리실 내에 탄소를 포함하는 제3 처리 가스를 공급하는 제3 가스 공급계와, 상기 처리실 내에 상기 제1 내지 제3 처리 가스와는 다른 제4 처리 가스를 공급하는 제4 가스 공급계와, 상기 처리실 내의 기관에 대하여 상기 제1 처리 가스를 공급하는 처리와, 상기 처리실 내의 상기 기관에 대하여 상기 제2 처리 가스를 공급하는 처리와, 상기 처리실 내의 상기 기관에 대하여 상기 제3 처리 가스를 공급하는 처리와, 상기 처리실 내의 상기 기관에 대하여 상기 제4 처리 가스를 공급하는 처리를 포함하는 사이클을 소정 횟수 행함으로써, 상기 소정 원소 및 탄소를 포함하는 막을 상기 기관 상에 형성하는 처리를 행하도록, 상기 제1 가스 공급계, 상기 제2 가스 공급계, 상기 제3 가스 공급계 및 상기 제4 가스 공급계를 제어하는 제어부를 포함하는 기관 처리 장치가 제공된다.

[0007] 본 발명의 또 다른 형태에 따르면, 처리실 내의 기관에 대하여 소정 원소와 할로젠 원소를 포함하는 제1 처리 가스를 공급하는 수순과, 상기 처리실 내의 상기 기관에 대하여 탄소 및 질소를 포함하는 제2 처리 가스를 공급하는 수순과, 상기 처리실 내의 상기 기관에 대하여 탄소를 포함하는 제3 처리 가스를 공급하는 수순과, 상기 처리실 내의 상기 기관에 대하여 상기 제1 내지 제3 처리 가스와는 다른 제4 처리 가스를 공급하는 수순을 포함하는 사이클을 소정 횟수 행함으로써, 상기 소정 원소 및 탄소를 포함하는 막을 상기 기관 상에 형성하는 수순을 컴퓨터에 실행시키는 프로그램을 기록한 컴퓨터 판독 가능한 기록 매체가 제공된다.

### 발명의 효과

[0008] 본 발명에 따르면, 막 내에서의 조성의 제어성을 높여서, 저유전율, 고에칭 내성, 고누설 내성의 특성을 구비하는 박막을 형성하는 것이 가능해진다.

### 도면의 간단한 설명

[0009] 도 1은 본 발명의 실시 형태에서 적절하게 사용되는 기관 처리 장치의 종형 처리로의 개략 구성도이며, 처리로 부분을 중단면도로 도시하는 도면.

도 2는 본 발명의 실시 형태에서 적절하게 사용되는 기관 처리 장치의 종형 처리로의 개략 구성도이며, 처리로 부분을 도 1의 A-A선에 따른 단면도로 도시하는 도면.

도 3은 본 발명의 실시 형태에서 적절하게 사용되는 기관 처리 장치의 컨트롤러의 개략 구성도이며, 컨트롤러의 제어계를 블록도로 도시하는 도면.

도 4는 본 발명의 일 실시 형태에서의 성막 플로우를 도시하는 도면.

도 5는 본 발명의 일 실시 형태의 성막 시퀀스에서의 가스 공급의 타이밍 및 그 변형예를 도시하는 도면.

도 6은 실시예 1에 따른 SiOC막의 웨이퍼면 내에서의 막 두께 균일성, 웨이퍼 사이에서의 막 두께 균일성 등의 측정 결과를 도시하는 도면.

도 7은 실시예 2에 따른 SiOC막의 흠의 저부, 흠의 측벽, 흠의 외부에서의 막 두께 및 단차 피복성의 측정 결과를 도시하는 도면.

도 8은 실시예 3에 따른 SiOC막의 비유전율, 불화수소 내성의 측정 결과를 도시하는 도면.

도 9는 실시예 3에 따른 SiOC막의 XPS 측정 결과를 도시하는 도면.

도 10은 실시예 3에 따른 SiOC막의 핫인산 내성의 측정 결과를 도시하는 도면.

도 11은 실시예 3에 따른 SiOC막의 XRF, 굴절률의 측정 결과를 도시하는 도면.

도 12는 실시예 3에 따른 SiOC막의 불화수소 내성, 굴절률, 비유전율의 측정 결과를 도시하는 도면.

도 13은 본 발명의 다른 실시 형태의 성막 시퀀스에서의 가스 공급의 타이밍 및 그 변형예를 도시하는 도면.

도 14는 본 발명의 다른 실시 형태의 성막 시퀀스에서의 가스 공급의 타이밍 및 그 변형예를 도시하는 도면.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

<본 발명의 제1 실시 형태>

이하에, 본 발명의 제1 실시 형태를 도면에 기초하여 설명한다.

(1) 기관 처리 장치의 구성

도 1은 본 실시 형태에서 적절하게 사용되는 기관 처리 장치의 종형 처리로의 개략 구성도이며, 처리로(202) 부분을 중단면도로 나타내고 있다. 도 2는 본 실시 형태에서 적절하게 사용되는 종형 처리로의 개략 구성도이며, 처리로(202) 부분을 도 1의 A-A선에 따른 단면도로 나타내고 있다.

도 1에 도시되어 있는 바와 같이, 처리로(202)는 가열 수단(가열 기구)으로서의 히터(207)를 갖는다. 히터(207)는 원통 형상이며, 보유 지지판으로서의 히터 베이스(도시하지 않음)에 지지됨으로써 수직으로 설치되어 있다. 또한, 히터(207)는 후술하는 바와 같이 가스를 열로 활성화(여기)시키는 활성화 기구(여기부)로서도 기능한다.

히터(207)의 내측에는, 히터(207)와 동심원 형상으로 반응 용기(처리 용기)를 구성하는 반응관(203)이 배치되어 있다. 반응관(203)은, 예를 들어 석영( $\text{SiO}_2$ ) 또는 탄화 실리콘(SiC) 등의 내열성 재료로 이루어져, 상단이 폐색되고 하단이 개구된 원통 형상으로 형성되어 있다. 반응관(203)의 통 중공부에는 처리실(201)이 형성되어 있고, 기관으로서의 웨이퍼(200)를 후술하는 보트(217)에 의해 수평 자세로 수직 방향으로 다단으로 정렬한 상태에서 수용 가능하게 구성되어 있다.

처리실(201) 내에는, 제1 노즐(249a), 제2 노즐(249b), 제3 노즐(249c)이 반응관(203)의 하부를 관통하도록 설치되어 있다. 제1 노즐(249a), 제2 노즐(249b), 제3 노즐(249c)에는, 제1 가스 공급관(232a), 제2 가스 공급관(232b), 제3 가스 공급관(232c)이 각각 접속되어 있다. 또한, 제3 가스 공급관(232c)에는, 제4 가스 공급관(232d), 제5 가스 공급관(232e)이 접속되어 있다. 이와 같이, 반응관(203)에는 3개의 노즐(249a 내지 249c)과, 5개의 가스 공급관(232a 내지 232e)이 설치되어 있어, 처리실(201) 내에 복수 종류, 여기에서는 5종류의 가스를 공급할 수 있도록 구성되어 있다.

또한, 반응관(203)의 하방에, 반응관(203)을 지지하는 금속제의 매니폴드를 설치하고, 각 노즐을, 이 금속제의 매니폴드의 측벽을 관통하도록 설치해도 된다. 이 경우, 이 금속제의 매니폴드에, 후술하는 배기관(231)을 더 설치해도 된다. 또한, 이 경우에도, 배기관(231)을 금속제의 매니폴드가 아닌, 반응관(203)의 하부에 설치해도 된다. 이와 같이, 처리로(202)의 노구부를 금속제로 하고, 이 금속제의 노구부에 노즐 등을 장착하도록 해도 된다.

제1 가스 공급관(232a)에는, 상류 방향으로부터 순서대로, 유량 제어기(유량 제어부)인 매스 플로우 컨트롤러(MFC)(241a) 및 개폐 밸브인 밸브(243a)가 설치되어 있다. 또한, 제1 가스 공급관(232a)의 밸브(243a)보다도 하류측에는, 제1 불활성 가스 공급관(232f)이 접속되어 있다. 이 제1 불활성 가스 공급관(232f)에는, 상류 방향으로부터 순서대로, 유량 제어기(유량 제어부)인 MFC(241f) 및 개폐 밸브인 밸브(243f)가 설치되어 있다. 또한, 제1 가스 공급관(232a)의 선단부에는, 상술한 제1 노즐(249a)이 접속되어 있다. 제1 노즐(249a)은 반응관(203)의 내벽과 웨이퍼(200) 사이에서의 원호 형상의 공간에, 반응관(203)의 내벽의 하부로부터 상부를 따라, 웨이퍼(200)의 적재 방향 상방을 향해서 상승되도록 설치되어 있다. 즉, 제1 노즐(249a)은 웨이퍼(200)가 배열되는 웨이퍼 배열 영역의 측방의, 웨이퍼 배열 영역을 수평하게 둘러싸는 영역에, 웨이퍼 배열 영역을 따르도록 설치되어 있다. 제1 노즐(249a)은 L자형 통 노즐로서 구성되어 있고, 그 수평부는 반응관(203)의 하부 측벽을 관통하도록 설치되어 있고, 그 수직부는 적어도 웨이퍼 배열 영역의 일단측으로부터 타단측을 향해서 상승되도록 설치되어 있다. 제1 노즐(249a)의 측면에는 가스를 공급하는 가스 공급 구멍(250a)이 설치되어 있다. 가스 공급 구멍(250a)은 반응관(203)의 중심을 향하도록 개구되어 있어, 웨이퍼(200)를 향해서 가스를 공급하는 것이 가능하게 되어 있다. 이 가스 공급 구멍(250a)은 반응관(203)의 하부로부터 상부에 걸쳐 복수 설치되고, 각각



이 동일한 개구 면적을 갖고, 또한 동일한 개구 피치로 설치되어 있다.

[0019] 주로, 제1 가스 공급관(232a), MFC(241a), 밸브(243a)에 의해 제1 가스 공급계가 구성된다. 또한, 제1 노즐(249a)을 제1 가스 공급계에 포함시켜 생각해도 된다. 또한, 주로, 제1 불활성 가스 공급관(232f), MFC(241f), 밸브(243f)에 의해 제1 불활성 가스 공급계가 구성된다. 제1 불활성 가스 공급계는 퍼지 가스 공급계로서도 가능하다.

[0020] 제2 가스 공급관(232b)에는, 상류 방향으로부터 순서대로, 유량 제어기(유량 제어부)인 MFC(241b) 및 개폐 밸브인 밸브(243b)가 설치되어 있다. 또한, 제2 가스 공급관(232b)의 밸브(243b)보다도 하류측에는, 제2 불활성 가스 공급관(232g)이 접속되어 있다. 이 제2 불활성 가스 공급관(232g)에는, 상류 방향으로부터 순서대로, 유량 제어기(유량 제어부)인 MFC(241g) 및 개폐 밸브인 밸브(243g)가 설치되어 있다. 또한, 제2 가스 공급관(232b)의 선단부에는, 상술한 제2 노즐(249b)이 접속되어 있다. 제2 노즐(249b)은 반응관(203)의 내벽과 웨이퍼(200) 사이에서의 원호 형상의 공간에, 반응관(203)의 내벽의 하부로부터 상부를 따라, 웨이퍼(200)의 적재 방향 상방을 향해서 상승되도록 설치되어 있다. 즉, 제2 노즐(249b)은 웨이퍼(200)가 배열되는 웨이퍼 배열 영역의 측방의, 웨이퍼 배열 영역을 수평하게 둘러싸는 영역에, 웨이퍼 배열 영역을 따르도록 설치되어 있다. 제2 노즐(249b)은 L자형 롱 노즐로서 구성되어 있고, 그 수평부는 반응관(203)의 하부 측벽을 관통하도록 설치되어 있고, 그 수직부는 적어도 웨이퍼 배열 영역의 일단측으로부터 타단측을 향해서 상승되도록 설치되어 있다. 제2 노즐(249b)의 측면에는 가스를 공급하는 가스 공급 구멍(250b)이 설치되어 있다. 가스 공급 구멍(250b)은 반응관(203)의 중심을 향하도록 개구되어 있어, 웨이퍼(200)를 향해서 가스를 공급하는 것이 가능하게 되어 있다. 이 가스 공급 구멍(250b)은, 반응관(203)의 하부로부터 상부에 걸쳐 복수 설치되고, 각각이 동일한 개구 면적을 갖고, 또한 동일한 개구 피치로 설치되어 있다.

[0021] 주로, 제2 가스 공급관(232b), MFC(241b), 밸브(243b)에 의해 제2 가스 공급계가 구성된다. 또한, 제2 노즐(249b)을 제2 가스 공급계에 포함시켜 생각해도 된다. 또한, 주로, 제2 불활성 가스 공급관(232g), MFC(241g), 밸브(243g)에 의해 제2 불활성 가스 공급계가 구성된다. 제2 불활성 가스 공급계는 퍼지 가스 공급계로서도 가능하다.

[0022] 제3 가스 공급관(232c)에는, 상류 방향으로부터 순서대로, 유량 제어기(유량 제어부)인 MFC(241c) 및 개폐 밸브인 밸브(243c)가 설치되어 있다. 또한, 제3 가스 공급관(232c)의 밸브(243c)보다도 하류측에는, 제4 가스 공급관(232d), 제5 가스 공급관(232e)이 접속되어 있다. 이 제4 가스 공급관(232d)에는, 상류 방향으로부터 순서대로, 유량 제어기(유량 제어부)인 MFC(241d) 및 개폐 밸브인 밸브(243d)가 설치되어 있다. 또한, 이 제5 가스 공급관(232e)에는, 상류 방향으로부터 순서대로, 유량 제어기(유량 제어부)인 MFC(241e) 및 개폐 밸브인 밸브(243e)가 설치되어 있다. 또한, 제3 가스 공급관(232c)에서의 제4 가스 공급관(232d) 및 제5 가스 공급관(232e)의 접속 개소보다도 하류측에는, 제3 불활성 가스 공급관(232h)이 접속되어 있다. 이 제3 불활성 가스 공급관(232h)에는, 상류 방향으로부터 순서대로, 유량 제어기(유량 제어부)인 MFC(241h) 및 개폐 밸브인 밸브(243h)가 설치되어 있다. 또한, 제3 가스 공급관(232c)의 선단부에는, 상술한 제3 노즐(249c)이 접속되어 있다. 제3 노즐(249c)은 반응관(203)의 내벽과 웨이퍼(200) 사이에서의 원호 형상의 공간에, 반응관(203)의 내벽의 하부로부터 상부를 따라, 웨이퍼(200)의 적재 방향 상방을 향해서 상승되도록 설치되어 있다. 즉, 제3 노즐(249c)은 웨이퍼(200)가 배열되는 웨이퍼 배열 영역의 측방의, 웨이퍼 배열 영역을 수평하게 둘러싸는 영역에, 웨이퍼 배열 영역을 따르도록 설치되어 있다. 제3 노즐(249c)은 L자형 롱 노즐로서 구성되어 있고, 그 수평부는 반응관(203)의 하부 측벽을 관통하도록 설치되어 있고, 그 수직부는 적어도 웨이퍼 배열 영역의 일단측으로부터 타단측을 향해서 상승되도록 설치되어 있다. 제3 노즐(249c)의 측면에는 가스를 공급하는 가스 공급 구멍(250c)이 설치되어 있다. 가스 공급 구멍(250c)은 반응관(203)의 중심을 향하도록 개구되어 있어, 웨이퍼(200)를 향해서 가스를 공급하는 것이 가능하게 되어 있다. 이 가스 공급 구멍(250c)은 반응관(203)의 하부로부터 상부에 걸쳐 복수 설치되고, 각각이 동일한 개구 면적을 갖고, 또한 동일한 개구 피치로 설치되어 있다.

[0023] 주로, 제3 가스 공급관(232c), MFC(241c), 밸브(243c)에 의해 제3 가스 공급계가 구성된다. 또한, 제3 노즐(249c)을 제3 가스 공급계에 포함시켜 생각해도 된다. 또한, 주로, 제4 가스 공급관(232d), 제5 가스 공급관(232e), MFC(241d, 241e), 밸브(243d, 243e)에 의해, 제4 가스 공급계가 구성된다. 또한, 제3 가스 공급관(232c)의 제4 가스 공급관(232d)과의 접속부보다도 하류측, 제3 노즐(249c)을 제4 가스 공급계에 포함시켜 생각해도 된다. 또한, 주로, 제3 불활성 가스 공급관(232h), MFC(241h), 밸브(243h)에 의해, 제3 불활성 가스 공급계가 구성된다. 제3 불활성 가스 공급계는 퍼지 가스 공급계로서도 가능하다.

[0024] 이와 같이, 본 실시 형태에서의 가스 공급의 방법은, 반응관(203)의 내벽과, 적재된 복수매의 웨이퍼(200)의 단

부로 정의되는 원호 형상의 세로로 긴 공간 내에 배치한 노즐(249a 내지 249c)을 경유해서 가스를 반송하고, 노즐(249a 내지 249c)에 각각 개구된 가스 공급 구멍(250a 내지 250c)으로부터 웨이퍼(200)의 근방에서 비로서 반응관(203) 내에 가스를 분출시키고 있고, 반응관(203) 내에서의 가스의 주된 흐름을 웨이퍼(200)의 표면과 평행한 방향, 즉 수평 방향으로 하고 있다. 이러한 구성으로 함으로써, 각 웨이퍼(200)에 대하여 균일하게 가스를 공급할 수 있으며, 각 웨이퍼(200)에 형성되는 박막의 막 두께를 균일하게 할 수 있는 효과가 있다. 또한, 웨이퍼(200)의 표면 위를 흐른 가스, 즉 반응 후의 잔류 가스는, 배기구, 즉 후술하는 배기관(231)의 방향을 향해서 흐르지만, 이 잔류 가스의 흐름의 방향은, 배기구의 위치에 따라 적절히 특정되며, 수직 방향으로 한정하는 것은 아니다.

[0025]

제1 가스 공급관(232a)으로부터는, 소정 원소와 할로젠 원소를 포함하는 제1 처리 가스로서, 예를 들어 적어도 실리콘(Si)과 염소(Cl)를 포함하는 원료 가스인 클로로실란계 원료 가스가, MFC(241a), 밸브(243a), 제1 노즐(249a)을 통해서 처리실(201) 내에 공급된다. 여기서, 클로로실란계 원료 가스는 기체 상태의 클로로실란계 원료, 예를 들어 상온 상압 하에서 액체 상태인 클로로실란계 원료를 기화함으로써 얻어지는 가스나, 상온 상압 하에서 기체 상태인 클로로실란계 원료 등이다. 또한, 클로로실란계 원료는 할로젠기로서의 클로로를 갖는 실란계 원료이며, 적어도 실리콘(Si) 및 염소(Cl)를 포함하는 원료이다. 즉, 여기에서 말하는 클로로실란계 원료는, 할로젠화물의 일종이라고도 할 수 있다. 또한, 본 명세서에 있어서 "원료"라는 용어를 사용한 경우는, "액체 상태인 액체 원료"를 의미하는 경우, "기체 상태인 원료 가스"를 의미하는 경우, 또는 그 양쪽을 의미하는 경우가 있다. 따라서, 본 명세서에 있어서 "클로로실란계 원료"라는 용어를 사용한 경우는, "액체 상태인 클로로실란계 원료"를 의미하는 경우, "기체 상태인 클로로실란계 원료 가스"를 의미하는 경우, 또는 그 양쪽을 의미하는 경우가 있다. 또한, HCDS와 같이 상온 상압 하에서 액체 상태인 액체 원료를 사용하는 경우에는, 액체 원료를 기화기나 버블러 등의 기화 시스템에 의해 기화하여, 제1 처리 가스(HCDS 가스)로서 공급하게 된다.

[0026]

제2 가스 공급관(232b)으로부터는, 탄소(C) 및 질소(N)를 포함하는 제2 처리 가스로서, 예를 들어 아민을 포함하는 가스, 즉 아민계 가스가 MFC(241b), 밸브(243b), 제2 노즐(249b)을 통해서 처리실(201) 내에 공급된다. 여기서, 아민계 가스는, 기체 상태의 아민, 예를 들어 상온 상압 하에서 액체 상태인 아민을 기화함으로써 얻어지는 가스나, 상온 상압 하에서 기체 상태인 아민 등의 아민기를 포함하는 가스이다. 아민계 가스는 에틸아민, 메틸아민, 프로필아민, 이소프로필아민, 부틸아민, 이소부틸아민 등의 아민을 포함한다. 여기서, 아민은 암모니아(NH<sub>3</sub>)의 수소 원자를 알킬기 등 탄화수소기로 치환한 형태의 화합물의 총칭이다. 즉, 아민은, 탄소 원자를 포함하는 리간드로서, 알킬기 등 탄화수소기를 포함한다. 아민계 가스는, 탄소(C), 질소(N) 및 수소(H)의 3 원소를 포함하고 있고, 실리콘(Si)을 포함하지 않기 때문에 실리콘 비함유 가스라고도 할 수 있고, 나아가서는, 실리콘 및 금속을 포함하지 않기 때문에 실리콘 및 금속 비함유 가스라고도 할 수 있다. 또한, 아민계 가스는 질소 함유 가스이기도 하고, 탄소 함유 가스이기도 하며, 수소 함유 가스이기도 하다. 아민계 가스는 탄소(C), 질소(N) 및 수소(H)의 3 원소만으로 구성되는 물질이라고도 할 수 있다. 또한, 본 명세서에 있어서 "아민"이라는 용어를 사용한 경우는, "액체 상태인 아민"을 의미하는 경우, "기체 상태인 아민계 가스"를 의미하는 경우, 또는 그 양쪽을 의미하는 경우가 있다. 또한, TEA와 같이 상온 상압 하에서 액체 상태인 아민을 사용하는 경우에는, 액체 상태의 아민을 기화기나 버블러 등의 기화 시스템에 의해 기화하여, 제2 처리 가스(TEA 가스)로서 공급하게 된다.

[0027]

제3 가스 공급관(232c)으로부터는, 탄소(C)를 포함하는 제3 처리 가스로서, 카본 소스(탄소 함유 가스)인 탄화수소계 가스가 MFC(241c), 밸브(243c), 제3 가스 공급관(232c), 제3 노즐(249c)을 통해서 처리실(201) 내에 공급된다. 탄화수소계 가스로서는, 예를 들어 프로필렌(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) 가스를 사용할 수 있다.

[0028]

제4 가스 공급관(232d)으로부터는, 상술한 제1 내지 제3 각 처리 가스와는 다른 제4 처리 가스로서, 예를 들어 산소(O)를 포함하는 가스(산소 함유 가스), 즉 산화 가스가 MFC(241d), 밸브(243d), 제3 가스 공급관(232c), 제3 노즐(249c)을 통해서 처리실(201) 내에 공급된다. 산소 함유 가스(산화 가스)로서는, 예를 들어 산소(O<sub>2</sub>) 가스를 사용할 수 있다.

[0029]

제5 가스 공급관(232e)으로부터는, 상술한 제1 내지 제3 각 처리 가스와는 다른 제4 처리 가스로서, 예를 들어 질소(N)를 포함하는 가스(질소 함유 가스), 즉 질화 가스가, MFC(241e), 밸브(243e), 제3 가스 공급관(232c), 제3 노즐(249c)을 통해서 처리실(201) 내에 공급된다. 질소 함유 가스(질화 가스)로서는, 예를 들어 암모니아(NH<sub>3</sub>) 가스를 사용할 수 있다.

[0030]

불활성 가스 공급관(232f 내지 232h)으로부터는, 불활성 가스로서, 예를 들어 질소(N<sub>2</sub>) 가스가, 각각 MFC(241f



내지 241h), 밸브(243f 내지 243h), 가스 공급관(232a 내지 232c), 노즐(249a 내지 249c)을 통해서 처리실(201) 내에 공급된다.

[0031]

또한, 예를 들어 각 가스 공급관으로부터 상술한 바와 같은 가스를 각각 흘리는 경우, 제1 가스 공급계에 의해, 소정 원소 및 할로젠 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 원료 가스 공급계, 즉 클로로실란계 원료 가스 공급계가 구성된다. 또한, 클로로실란계 원료 가스 공급계를, 간단히, 클로로실란계 원료 공급계라고도 칭한다. 또한, 제2 가스 공급계에 의해, 아민계 가스 공급계가 구성된다. 또한, 아민계 가스 공급계를, 간단히, 아민 공급계라고도 칭한다. 또한, 제3 가스 공급계에 의해, 탄화수소계 가스 공급계로서의 탄소 함유 가스 공급계가 구성된다. 또한, 제4 가스 공급계에 의해, 산화 가스 공급계로서의 산소 함유 가스 공급계가 구성된다.

[0032]

반응관(203)에는, 처리실(201) 내의 분위기를 배기하는 배기관(231)이 설치되어 있다. 도 2에 도시한 바와 같이, 횡단면으로 볼 때, 배기관(231)은 반응관(203)의 제1 노즐(249a)의 가스 공급 구멍(250a), 제2 노즐(249b)의 가스 공급 구멍(250b) 및 제3 노즐(249c)의 가스 공급 구멍(250c)이 설치되는 측과 대향하는 측, 즉 웨이퍼(200)를 사이에 두고 가스 공급 구멍(250a 내지 250c)과는 반대측에 설치되어 있다. 또한, 도 1에 도시한 바와 같이 종단면으로 볼 때, 배기관(231)은 가스 공급 구멍(250a 내지 250c)이 설치되는 개소보다도 하방에 설치되어 있다. 이 구성에 의해, 가스 공급 구멍(250a 내지 250c)으로부터 처리실(201) 내의 웨이퍼(200)의 근방에 공급된 가스는, 수평 방향, 즉 웨이퍼(200)의 표면과 평행한 방향을 향해서 흐른 후, 하방을 향해서 흐르고, 배기관(231)으로부터 배기되게 된다. 처리실(201) 내에서의 가스의 주된 흐름이 수평 방향으로 향하는 흐름으로 되는 것은 상술한 바와 같다.

[0033]

배기관(231)에는 처리실(201) 내의 압력을 검출하는 압력 검출기(압력 검출부)로서의 압력 센서(245) 및 압력 조정기(압력 조정부)로서의 APC(Auto Pressure Controller) 밸브(244)를 통해서, 진공 배기 장치로서의 진공 펌프(246)가 접속되어 있다. 또한, 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 밸브 개방도를 조절함으로써, 처리실(201) 내의 압력을 조정할 수 있도록 구성되어 있는 밸브다. 주로, 배기관(231), APC 밸브(244), 압력 센서(245)에 의해 배기계가 구성된다. 또한, 진공 펌프(246)를 배기계에 포함시켜 생각해도 된다. 배기계는 진공 펌프(246)를 작동시키면서, 압력 센서(245)에 의해 검출된 압력 정보에 기초하여 APC 밸브(244)의 밸브 개방도를 조절함으로써, 처리실(201) 내의 압력이 소정의 압력(진공도)으로 되도록 진공 배기할 수 있도록 구성되어 있다.

[0034]

반응관(203)의 하방에는, 반응관(203)의 하단 개구를 기밀하게 폐색 가능한 노구 덮개로서의 시일 캡(219)이 설치되어 있다. 시일 캡(219)은 반응관(203)의 하단에 수직 방향 하측으로부터 접촉되도록 구성되어 있다. 시일 캡(219)은, 예를 들어 스테인리스 등의 금속으로 이루어져, 원반 형상으로 형성되어 있다. 시일 캡(219)의 상면에는 반응관(203)의 하단과 접촉하는 시일 부재로서의 O링(220)이 설치되어 있다. 시일 캡(219)의 처리실(201)과 반대측에는, 후술하는 기관 유지구로서의 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 수직으로 설치된 승강 기구로서의 보트 엘리베이터(115)에 의해 수직 방향으로 승강되도록 구성되어 있다. 보트 엘리베이터(115)는 시일 캡(219)을 승강시킴으로써, 보트(217)를 처리실(201) 내외로 반입 및 반출하는 것이 가능하도록 구성되어 있다. 즉, 보트 엘리베이터(115)는 보트(217), 즉 웨이퍼(200)를 처리실(201) 내외로 반송하는 반송 장치(반송 기구)로서 구성된다.

[0035]

기관 지지구로서의 보트(217)는, 예를 들어 석영이나 탄화 실리콘 등의 내열성 재료로 이루어지며, 복수매의 웨이퍼(200)를 수평 자세로, 그리고 서로 중심을 일치시킨 상태에서 정렬시켜서 다단으로 지지하도록 구성되어 있다. 또한, 보트(217)의 하부에는, 예를 들어 석영이나 탄화 실리콘 등의 내열성 재료로 이루어지는 단열 부재(218)가 설치되어 있어, 히터(207)로부터의 열이 시일 캡(219)측으로 전달되기 어려워지도록 구성되어 있다. 또한, 단열 부재(218)는 석영이나 탄화 실리콘 등의 내열성 재료로 이루어지는 복수매의 단열판과, 이러한 단열판을 수평 자세로 다단으로 지지하는 단열판 홀더에 의해 구성해도 된다.

[0036]

반응관(203) 내에는 온도 검출기로서의 온도 센서(263)가 설치되어 있고, 온도 센서(263)에 의해 검출된 온도 정보에 기초하여 히터(207)로의 통전 상태를 조정함으로써, 처리실(201) 내의 온도가 원하는 온도 분포로 되도록 구성되어 있다. 온도 센서(263)는 노즐(249a 내지 249c)과 마찬가지로 L자형으로 구성되어 있으며, 반응관(203)의 내벽을 따라 설치되어 있다.

[0037]

도 3에 도시되어 있는 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 가능하도록 구성되어 있다. 컨트롤러(121)에는, 예를 들어 터치 패널 등으로서 구성된 입출력 장치(122)가 접속되어 있다.

[0038] 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. 또한, 프로세스 레시피는 후술하는 기관 처리 공정에서의 각 수순을 컨트롤러(121)에 실행시켜, 소정의 결과를 얻을 수 있도록 조합된 것이며, 프로그램으로서 기능한다. 이하, 이 프로세스 레시피나 제어 프로그램 등을 총칭하여, 간단히 프로그램이라고도 한다. 또한, 본 명세서에 있어서 프로그램이라는 용어를 사용한 경우는, 프로세스 레시피 단체만을 포함하는 경우, 제어 프로그램 단체만을 포함하는 경우, 또는 그 양쪽을 포함하는 경우가 있다. 또한, RAM(121b)은 CPU(121a)에 의해 판독된 프로그램이나 데이터 등이 일시적으로 유지되는 메모리 영역(워크 에리어)으로서 구성되어 있다.

[0039] I/O 포트(121d)는 상술한 MFC(241a 내지 241h), 밸브(243a 내지 243h), 압력 센서(245), APC 밸브(244), 진공 펌프(246), 히터(207), 온도 센서(263), 회전 기구(267), 보트 엘리베이터(115) 등에 접속되어 있다.

[0040] CPU(121a)는 기억 장치(121c)로부터 제어 프로그램을 판독해서 실행함과 더불어, 입출력 장치(122)로부터의 조작 커맨드의 입력 등에 따라서 기억 장치(121c)로부터 프로세스 레시피를 판독하도록 구성되어 있다. 그리고, CPU(121a)는 판독한 프로세스 레시피의 내용을 따르도록, MFC(241a 내지 241h)에 의한 각종 가스의 유량 조정 동작, 밸브(243a 내지 243h)의 개폐 동작, APC 밸브(244)의 개폐 동작 및 압력 센서(245)에 기초하는 APC 밸브(244)에 의한 압력 조정 동작, 온도 센서(263)에 기초하는 히터(207)의 온도 조정 동작, 진공 펌프(246)의 기동 및 정지, 회전 기구(267)에 의한 보트(217)의 회전 및 회전 속도 조절 동작, 보트 엘리베이터(115)에 의한 보트(217)의 승강 동작 등을 제어하도록 구성되어 있다.

[0041] 또한, 컨트롤러(121)는 전용 컴퓨터로서 구성되어 있는 경우로 한정하지 않고, 범용 컴퓨터로서 구성되어 있어도 된다. 예를 들어, 상술한 프로그램을 저장한 외부 기억 장치(예를 들어, 자기 테이프, 플래시블 디스크나 하드 디스크 등의 자기 디스크, CD나 DVD 등의 광 디스크, MO 등의 광자기 디스크, USB 메모리나 메모리 카드 등의 반도체 메모리)(123)를 준비하고, 이러한 외부 기억 장치(123)를 사용해서 범용 컴퓨터에 프로그램을インストール하는 것 등에 의해, 본 실시 형태에 따른 컨트롤러(121)를 구성할 수 있다. 또한, 컴퓨터에 프로그램을 공급하기 위한 수단은 외부 기억 장치(123)를 통해서 공급하는 경우로 한정하지 않는다. 예를 들어, 인터넷이나 전용 회선 등의 통신 수단을 사용해서, 외부 기억 장치(123)를 통하지 않고 프로그램을 공급하도록 해도 된다. 또한, 기억 장치(121c)나 외부 기억 장치(123)는 컴퓨터 판독 가능한 기록 매체로서 구성된다. 이하, 이것들을 총칭하여, 간단히, 기록 매체라고도 한다. 또한, 본 명세서에 있어서 기록 매체라는 용어를 사용한 경우는, 기억 장치(121c) 단체만을 포함하는 경우, 외부 기억 장치(123) 단체만을 포함하는 경우, 또는 그 양쪽을 포함하는 경우가 있다.

[0042] (2) 기관 처리 공정

[0043] 이어서, 상술한 기관 처리 장치의 처리로(202)를 사용해서, 반도체 장치(디바이스)의 제조 공정의 일 공정으로서, 웨이퍼(200) 상에 막을 성막하는 예에 대해서 설명한다. 또한, 이하의 설명에 있어서, 기관 처리 장치를 구성하는 각 부의 동작은 컨트롤러(121)에 의해 제어된다.

[0044] 본 실시 형태에서는, 웨이퍼(200)에 대하여 소정 원소와 할로젠 원소를 포함하는 제1 처리 가스를 공급하는 공정과, 웨이퍼(200)에 대하여 탄소 및 질소를 포함하는 제2 처리 가스를 공급하는 공정과, 웨이퍼(200)에 대하여 탄소를 포함하는 제3 처리 가스를 공급하는 공정과, 웨이퍼(200)에 대하여 상술한 제1 내지 제3 처리 가스와는 다른 제4 처리 가스를 공급하는 공정을 포함하는 사이클을 소정 횟수(1회 이상) 행함으로써, 적어도 소정 원소 및 탄소를 포함하는 막을 웨이퍼(200) 상에 형성한다. 또한, 본 실시 형태에서는, 이 사이클에 있어서, 제3 처리 가스를 공급하는 공정을, 적어도 제2 처리 가스의 공급 기간에 행한다.

[0045] 또한, 본 실시 형태에서는, 형성하는 막의 조성비가 화학양론 조성, 또는 화학양론 조성과는 다른 소정의 조성비로 되도록 하는 것을 목적으로 해서, 형성하는 막을 구성하는 복수의 원소를 포함하는 복수 종류의 가스의 공급 조건을 제어한다. 예를 들어, 형성하는 막을 구성하는 복수의 원소 중 적어도 하나의 원소가 다른 원소보다도 화학양론 조성에 대하여 과잉으로 되도록 하는 것을 목적으로 해서, 공급 조건을 제어한다. 이하, 형성하는 막을 구성하는 복수의 원소의 비율, 즉 막의 조성비를 제어하면서 성막을 행하는 예에 대해서 설명한다.

- [0046] 이하, 본 실시 형태의 성막 시퀀스를, 도 4, 도 5를 사용해서 구체적으로 설명한다. 도 4는 본 실시 형태에서의 성막 플로우를 도시하는 도면이다. 도 5는 본 실시 형태의 성막 시퀀스에서의 가스 공급의 타이밍을 도시하는 도면이다.
- [0047] 또한, 여기에서는, 웨이퍼(200)에 대하여 제1 처리 가스로서 클로로실란계 원료 가스인 HCDS 가스를 공급하는 공정과, 웨이퍼(200)에 대하여 제2 처리 가스로서 아민계 가스인 TEA 가스를 공급하는 공정과, 웨이퍼(200)에 대하여 제3 처리 가스로서 탄화수소계 가스인  $C_3H_6$  가스를 공급하는 공정과, 웨이퍼(200)에 대하여 제4 처리 가스로서 산화 가스인  $O_2$  가스를 공급하는 공정을 포함하는 사이클을 소정 횟수(n회) 행함으로써, 적어도 소정 원소 및 탄소를 포함하는 막으로서, 소정 조성 및 소정 막 두께의 실리콘계 절연막인 실리콘산 탄질화막( $SiOCN$ 막) 또는 실리콘산 탄화막( $SiOC$ 막)을 웨이퍼(200) 상에 형성하는 예에 대해서 설명한다. 또한, 여기서는,  $C_3H_6$  가스를 공급하는 공정을, TEA 가스를 공급하는 공정과 동시에 행하는 예, 즉  $C_3H_6$  가스를 공급하는 공정을, TEA 가스의 공급 기간에 행하고, TEA 가스의 공급 정지 기간에는 행하지 않는 예에 대해서 설명한다.
- [0048] 또한, 본 명세서에 있어서 "웨이퍼"라는 용어를 사용한 경우는, "웨이퍼 그 자체"를 의미하는 경우나, "웨이퍼와 그 표면에 형성된 소정의 층이나 막 등과의 적층체(집합체)"를 의미하는 경우(즉, 표면에 형성된 소정의 층이나 막 등을 포함해서 웨이퍼라고 칭하는 경우)가 있다. 또한, 본 명세서에 있어서 "웨이퍼의 표면"이라는 용어를 사용한 경우는, "웨이퍼 그 자체의 표면(노출면)"을 의미하는 경우나, "웨이퍼 상에 형성된 소정의 층이나 막 등의 표면, 즉 적층체로서의 웨이퍼의 최외측 표면"을 의미하는 경우가 있다.
- [0049] 따라서, 본 명세서에 있어서 "웨이퍼에 대하여 소정의 가스를 공급한다"라고 기재한 경우는, "웨이퍼 그 자체의 표면(노출면)에 대하여 소정의 가스를 직접 공급한다"는 것을 의미하는 경우나, "웨이퍼 상에 형성되어 있는 층이나 막 등에 대하여, 즉 적층체로서의 웨이퍼의 최외측 표면에 대하여 소정의 가스를 공급한다"는 것을 의미하는 경우가 있다. 또한, 본 명세서에 있어서 "웨이퍼 상에 소정의 층(또는 막)을 형성한다"라고 기재한 경우는, "웨이퍼 그 자체의 표면(노출면) 상에 소정의 층(또는 막)을 직접 형성한다"는 것을 의미하는 경우나, "웨이퍼 상에 형성되어 있는 층이나 막 등의 위, 즉 적층체로서의 웨이퍼의 최외측 표면 상에 소정의 층(또는 막)을 형성한다"는 것을 의미하는 경우가 있다.
- [0050] 또한, 본 명세서에 있어서 "기판"이라는 용어를 사용한 경우도, "웨이퍼"라는 용어를 사용한 경우와 마찬가지로이며, 그 경우, 상기 설명에 있어서, "웨이퍼"를 "기판"으로 치환해서 생각하면 된다.
- [0051] (웨이퍼 차지 및 보트 로드)
- [0052] 복수매의 웨이퍼(200)가 보트(217)에 장전(웨이퍼 차지)되면, 도 1에 도시되어 있는 바와 같이, 복수매의 웨이퍼(200)를 지지한 보트(217)는 보트 엘리베이터(115)에 의해 들어 올려져 처리실(201) 내에 반입(보트 로드)된다. 이 상태에서, 시일 캡(219)은 O링(220)을 통해서 반응관(203)의 하단을 시일한 상태로 된다.
- [0053] (압력 조정 및 온도 조정)
- [0054] 처리실(201) 내가 원하는 압력(진공도)으로 되도록 진공 펌프(246)에 의해 진공 배기된다. 이때, 처리실(201) 내의 압력은 압력 센서(245)에 의해 측정되고, 이 측정된 압력 정보에 기초하여 APC 밸브(244)가 피드백 제어된다(압력 조정). 또한, 진공 펌프(246)는 적어도 웨이퍼(200)에 대한 처리가 종료될 때까지의 동안에는, 항상 작동시킨 상태를 유지한다. 또한, 처리실(201) 내가 원하는 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 상태가 피드백 제어된다(온도 조정). 또한, 히터(207)에 의한 처리실(201) 내의 가열은, 적어도 웨이퍼(200)에 대한 처리가 종료될 때까지의 동안에는 계속해서 행해진다. 계속해서, 회전 기구(267)에 의해 보트(217) 및 웨이퍼(200)의 회전을 개시한다. 또한, 회전 기구(267)에 의한 보트(217) 및 웨이퍼(200)의 회전은, 적어도, 웨이퍼(200)에 대한 처리가 완료될 때까지의 동안에는 계속해서 행해진다.
- [0055] (실리콘산 탄질화막 또는 실리콘산 탄화막 형성 공정)
- [0056] 그 후, 다음 3개의 스텝, 즉 스텝 1 내지 3을 순차적으로 실행한다.
- [0057] [스텝 1]
- [0058] (HCDS 가스 공급)
- [0059] 제1 가스 공급관(232a)의 밸브(243a)를 개방하여, 제1 가스 공급관(232a) 내에 HCDS 가스를 흘린다. 제1 가스

공급관(232a) 내를 흐른 HCDS 가스는, MFC(241a)에 의해 유량 조정된다. 유량 조정된 HCDS 가스는 제1 노즐(249a)의 가스 공급 구멍(250a)으로부터 처리실(201) 내에 공급되어, 배기관(231)으로부터 배기된다. 이때, 웨이퍼(200)에 대하여 HCDS 가스가 공급되게 된다. 이때, 동시에 밸브(243f)를 개방하여, 제1 불활성 가스 공급관(232f) 내에 불활성 가스로서의  $N_2$  가스를 흘린다. 제1 불활성 가스 공급관(232f) 내를 흐른  $N_2$  가스는, MFC(241f)에 의해 유량 조정된다. 유량 조정된  $N_2$  가스는 HCDS 가스와 함께 처리실(201) 내에 공급되고, 배기관(231)으로부터 배기된다.

[0060] 또한 이때, 제2 노즐(249b), 제3 노즐(249c) 내의 HCDS 가스의 침입을 방지하기 위해서, 밸브(243g, 243h)를 개방하여 제2 불활성 가스 공급관(232g), 제3 불활성 가스 공급관(232h) 내에  $N_2$  가스를 흘린다.  $N_2$  가스는, 제2 가스 공급관(232b), 제3 가스 공급관(232c), 제2 노즐(249b), 제3 노즐(249c)을 통해서 처리실(201) 내에 공급되고, 배기관(231)으로부터 배기된다.

[0061] 이때, APC 밸브(244)를 적정하게 조정하여, 처리실(201) 내의 압력을, 예를 들어 1 내지 13300Pa, 바람직하게는 20 내지 1330Pa의 범위 내의 압력으로 한다. MFC(241a)에 의해 제어되는 HCDS 가스의 공급 유량은, 예를 들어 1 내지 1000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. MFC(241f, 241g, 241h)에 의해 제어되는  $N_2$  가스의 공급 유량은, 각각 예를 들어 100 내지 10000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. HCDS 가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급하는 시간, 즉 가스 공급 시간(조사 시간)은, 예를 들어 1 내지 120초, 바람직하게는 1 내지 60초의 범위 내의 시간으로 한다. 이때, 히터(207)의 온도는 웨이퍼(200)의 온도가, 예를 들어 250 내지 700℃, 바람직하게는 300 내지 650℃, 보다 바람직하게는 350 내지 600℃의 범위 내의 온도가 되는 온도로 설정한다. 또한, 웨이퍼(200)의 온도가 250℃ 미만으로 되면, 웨이퍼(200) 상에 HCDS가 화학 흡착하기 어려워져, 실용적인 성막 속도가 얻어지지 않게 되는 경우가 있다. 웨이퍼(200)의 온도를 250℃ 이상으로 함으로써, 이를 해소하는 것이 가능해진다. 또한, 웨이퍼(200)의 온도를 300℃ 이상, 나아가서는 350℃ 이상으로 함으로써 웨이퍼(200) 상에 HCDS를 보다 충분히 흡착시키는 것이 가능하게 되어, 보다 충분한 성막 속도가 얻어지게 된다. 또한, 웨이퍼(200)의 온도가 700℃를 초과하면 CVD 반응이 강해짐으로써(기상 반응이 지배적으로 됨으로써), 막 두께 균일성이 악화되기 쉬워져, 그 제어가 곤란해져 버린다. 웨이퍼(200)의 온도를 700℃ 이하로 함으로써, 막 두께 균일성의 악화를 억제할 수 있고, 그 제어가 가능하게 된다. 특히, 웨이퍼(200)의 온도를 650℃ 이하, 나아가서는 600℃ 이하로 함으로써, 표면 반응이 지배적으로 되고, 막 두께 균일성을 확보하기 쉬워져 그 제어가 용이하게 된다. 따라서, 웨이퍼(200)의 온도는 250 내지 700℃, 바람직하게는 300 내지 650℃, 보다 바람직하게는 350 내지 600℃의 범위 내의 온도로 하는 것이 좋다.

[0062] 상술한 조건하에서 웨이퍼(200)에 대하여 HCDS 가스를 공급함으로써, 웨이퍼(200)(표면의 하지막) 상에 소정 원소(실리콘)와 할로겐 원소(염소)를 포함하는 초기층으로서, 예를 들어 1원자층 미만으로부터 수원자층 정도의 두께의 염소(Cl)를 포함하는 실리콘 함유층(Si 함유층)이 형성된다. Cl을 포함하는 Si 함유층은 HCDS 가스의 흡착층이어도 되고, Cl을 포함하는 실리콘층(Si층)이어도 되고, 그 양쪽을 포함하여도 된다.

[0063] 여기서, Cl을 포함하는 Si층은, 실리콘(Si)에 의해 구성되고 Cl을 포함하는 연속적인 층 외에, 불연속인 층이나, 이것들이 겹쳐 생기는 Cl을 포함하는 실리콘 박막도 포함하는 층이다. 또한, Si에 의해 구성되고 Cl을 포함하는 연속적인 층을 Cl을 포함하는 실리콘 박막이라고 하는 경우도 있다. 또한, Cl을 포함하는 Si층을 구성하는 Si는, Cl과의 결합이 완전히 끊어져 있지 않은 것 외에, Cl과의 결합이 완전히 끊어져 있는 것도 포함한다.

[0064] 또한, HCDS 가스의 흡착층은 HCDS 가스의 가스 분자가 연속적인 화학 흡착층 외에, 불연속인 화학 흡착층도 포함한다. 즉, HCDS 가스의 흡착층은 HCDS 분자로 구성되는 1분자층 혹은 1분자층 미만의 두께의 화학 흡착층을 포함한다. 또한, HCDS 가스의 흡착층을 구성하는 HCDS( $Si_2Cl_6$ ) 분자는, Si와 Cl의 결합이 일부 끊어진 것( $Si_xCl_y$  분자)도 포함한다. 즉, HCDS의 흡착층은  $Si_2Cl_6$  분자 및  $Si_xCl_y$  분자 중 적어도 하나의 연속적인 화학 흡착층이나 불연속인 화학 흡착층을 포함한다.

[0065] 또한, 1원자층 미만의 두께의 층은 불연속으로 형성되는 원자층을 의미하며, 1원자층의 두께의 층은 연속적으로 형성되는 원자층을 의미한다. 또한, 1분자층 미만의 두께의 층은 불연속으로 형성되는 분자층을 의미하며, 1분자층의 두께의 층은 연속적으로 형성되는 분자층을 의미한다.

[0066] HCDS 가스가 자기 분해(열 분해)하는 조건하, 즉 HCDS의 열 분해 반응이 발생하는 조건 하에서는, 웨이퍼(200) 상에 Si가 퇴적됨으로써 Cl을 포함하는 Si층이 형성된다. HCDS 가스가 자기 분해(열 분해)하지 않는 조건하,



즉 HCDS의 열 분해 반응이 발생하지 않는 조건 하에서는, 웨이퍼(200) 상에 HCDS 가스가 흡착함으로써 HCDS 가스의 흡착층이 형성된다. 또한, 웨이퍼(200) 상에 HCDS 가스의 흡착층을 형성하는 것보다도, 웨이퍼(200) 상에 Cl을 포함하는 Si층을 형성하는 쪽이, 성막 레이트를 높게 할 수 있어, 바람직하다.

[0067] 웨이퍼(200) 상에 형성되는 Cl을 포함하는 Si 함유층의 두께가 수원자층을 초과하면, 후술하는 스텝 2 및 스텝 3에서의 개질의 작용이 Cl을 포함하는 Si 함유층의 전체에 도달하지 않게 된다. 또한, 웨이퍼(200) 상에 형성 가능한 Cl을 포함하는 Si 함유층의 두께의 최소값은 1원자층 미만이다. 따라서, Cl을 포함하는 Si 함유층의 두께는 1원자층 미만으로부터 수원자층 정도로 하는 것이 바람직하다. 또한, Cl을 포함하는 Si 함유층의 두께를 1원자층 이하, 즉 1원자층 또는 1원자층 미만으로 함으로써, 후술하는 스텝 2 및 스텝 3에서의 개질 반응의 작용을 상대적으로 높일 수 있으며, 스텝 2 및 스텝 3의 개질 반응에 필요로 하는 시간을 단축할 수 있다. 스텝 1의 Cl을 포함하는 Si 함유층 형성에 필요로 하는 시간을 단축할 수도 있다. 결과적으로, 1사이클당 처리 시간을 단축할 수 있어, 전체 처리 시간을 단축하는 것도 가능해진다. 즉, 성막 레이트를 높게 하는 것도 가능해진다. 또한, Cl을 포함하는 Si 함유층의 두께를 1원자층 이하로 함으로써, 막 두께 균일성의 제어성을 높이는 것도 가능해진다.

[0068] (잔류 가스 제거)

[0069] 초기층으로서의 Cl을 포함하는 Si 함유층이 형성된 후, 제1 가스 공급관(232a)의 밸브(243a)를 폐쇄하여, HCDS 가스의 공급을 정지한다. 이때, 배기관(231)의 APC 밸브(244)는 개방한 상태로 해서 진공 펌프(246)에 의해 처리실(201) 내를 진공 배기하고, 처리실(201) 내에 잔류하는 미반응 혹은 초기층 형성에 기여한 후의 HCDS 가스를 처리실(201) 내로부터 배제한다. 또한 이때, 밸브(243f, 243g, 243h)는 개방한 상태로 해서, 불활성 가스로서의 N<sub>2</sub> 가스의 처리실(201) 내의 공급을 유지한다. N<sub>2</sub> 가스는 퍼지 가스로서 작용하고, 이에 의해, 처리실(201) 내에 잔류하는 미반응 혹은 초기층 형성에 기여한 후의 HCDS 가스를 처리실(201) 내로부터 배제하는 효과를 높일 수 있다.

[0070] 또한 이때, 처리실(201) 내에 잔류하는 가스를 완전히 배제하지 않아도 되고, 처리실(201) 내를 완전히 퍼지하지 않아도 된다. 처리실(201) 내에 잔류하는 가스가 미량이면, 그 후에 행해지는 스텝 2에 있어서 악영향이 발생하는 일은 없다. 이때, 처리실(201) 내에 공급하는 N<sub>2</sub> 가스의 유량도 대유량으로 할 필요는 없으며, 예를 들어 반응관(203)(처리실(201))의 용적과 동일한 정도의 양을 공급함으로써, 스텝 2에 있어서 악영향이 발생하지 않을 정도의 퍼지를 행할 수 있다. 이와 같이, 처리실(201) 내를 완전히 퍼지하지 않음으로써, 퍼지 시간을 단축하여 스루풋을 향상시킬 수 있다. 또한, N<sub>2</sub> 가스의 소비도 필요 최소한으로 억제하는 것이 가능해진다.

[0071] 클로로실란계 원료 가스로서는, 헥사 클로로디실란(Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>, 약칭: HCDS) 가스 외에, 테트라클로로실란, 즉 실리 콘테트라클로라이드(SiCl<sub>4</sub>, 약칭: STC) 가스, 트리클로로실란(SiHCl<sub>3</sub>, 약칭: TCS) 가스, 디클로로실란(SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 약칭: DCS) 가스, 모노클로로실란(SiH<sub>3</sub>Cl, 약칭: MCS) 가스 등의 무기 원료 가스를 사용해도 된다. 불활성 가스로서는, N<sub>2</sub> 가스 외에, Ar 가스, He 가스, Ne 가스, Xe 가스 등의 희가스를 사용해도 된다.

[0072] [스텝 2]

[0073] (TEA 가스 및 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스 공급)

[0074] 스텝 1이 종료되고 처리실(201) 내의 잔류 가스를 제거한 후, 제2 가스 공급관(232b)의 밸브(243b)를 개방하여, 제2 가스 공급관(232b) 내에 TEA 가스를 흘린다. 제2 가스 공급관(232b) 내를 흐른 TEA 가스는, MFC(241b)에 의해 유량 조정된다. 유량 조정된 TEA 가스는 제2 노즐(249b)의 가스 공급 구멍(250b)으로부터 처리실(201) 내에 공급된다. 이때 동시에, 밸브(243g)를 개방하여, 제2 불활성 가스 공급관(232g) 내에 불활성 가스로서의 N<sub>2</sub> 가스를 흘린다. 제2 불활성 가스 공급관(232g) 내를 흐른 N<sub>2</sub> 가스는, MFC(241g)에 의해 유량 조정된다. 유량 조정된 N<sub>2</sub> 가스는, TEA 가스와 함께 처리실(201) 내에 공급된다.

[0075] 이때 동시에, 제3 가스 공급관(232c)의 밸브(243c)를 개방하여, 제3 가스 공급관(232c) 내에 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 흘린다. 제3 가스 공급관(232c) 내를 흐른 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스는, MFC(241c)에 의해 유량 조정된다. 유량 조정된 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스는 제3 노즐(249c)의 가스 공급 구멍(250c)으로부터 처리실(201) 내에 공급된다. 이때 동시에, 밸브(243h)를 개방하여, 제3 불활성 가스 공급관(232h) 내에 불활성 가스로서의 N<sub>2</sub> 가스를 흘린다. 제3 불활성 가스 공급관

(232h) 내를 흐른  $N_2$  가스는, MFC(241h)에 의해 유량 조정된다. 유량 조정된  $N_2$  가스는  $C_3H_6$  가스와 함께 처리실(201) 내에 공급된다.

[0076] 처리실(201) 내에 공급된 TEA 가스 및  $C_3H_6$  가스는, 각각 열로 활성화(여기)되어, 제2 불활성 가스 공급관(232g) 및 제3 불활성 가스 공급관(232h)으로부터 공급된  $N_2$  가스와 함께, 배기관(231)으로부터 배기된다. 이때, 웨이퍼(200)에 대하여, 열로 활성화된 TEA 가스 및 열로 활성화된  $C_3H_6$  가스가 동시에 공급되게 된다.

[0077] 또한 이때, 제1 노즐(249a) 내의 TEA 가스 및  $C_3H_6$  가스의 침입을 방지하기 위해서, 밸브(243f)를 개방하여, 제1 불활성 가스 공급관(232f) 내에  $N_2$  가스를 흘린다.  $N_2$  가스는 제1 가스 공급관(232a), 제1 노즐(249a)을 통해서 처리실(201) 내에 공급되어, 배기관(231)으로부터 배기된다.

[0078] 이때, APC 밸브(244)를 적정하게 조정하여, 처리실(201) 내의 압력을, 예를 들어 1 내지 13300Pa, 바람직하게는 399 내지 3990Pa의 범위 내의 압력으로 한다. 처리실(201) 내의 압력을 이러한 비교적 높은 압력대로 함으로써, TEA 가스 및  $C_3H_6$  가스를 논플라즈마로 열적으로 활성화시키는 것이 가능해진다. 또한, TEA 가스 및  $C_3H_6$  가스를 열로 활성화시켜서 공급함으로써, 소프트한 반응을 발생시킬 수 있어, 후술하는 개질을 소프트하게 행할 수 있다. MFC(241b)에 의해 제어되는 TEA 가스의 공급 유량은, 예를 들어 100 내지 2000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. MFC(241c)에 의해 제어되는  $C_3H_6$  가스의 공급 유량은, 예를 들어 100 내지 10000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. MFC(241g, 241h, 241f)에 의해 제어되는  $N_2$  가스의 공급 유량은, 각각 예를 들어 100 내지 10000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. 이때, 처리실(201) 내에서의 TEA 가스의 분압은, 0.01 내지 12667Pa의 범위 내의 압력으로 한다. 또한 이때, 처리실(201) 내에서의  $C_3H_6$  가스의 분압은, 0.01 내지 13168Pa의 범위 내의 압력으로 한다. 열로 활성화시킨 TEA 가스 및 열로 활성화시킨  $C_3H_6$  가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급하는 시간, 즉 가스 공급 시간(조사 시간)은, 예를 들어 1 내지 120초, 바람직하게는 1 내지 60초의 범위 내의 시간으로 한다. 이때의 히터(207)의 온도는 스텝 1과 마찬가지로, 웨이퍼(200)의 온도가, 예를 들어 250 내지 700℃, 바람직하게는 300 내지 650℃, 보다 바람직하게는 350 내지 600℃의 범위 내의 온도로 되는 온도로 설정한다.

[0079] 상술한 조건 하에서 웨이퍼(200)에 대하여 TEA 가스를 공급함으로써, 스텝 1에서 웨이퍼(200) 상에 형성된 초기층으로서의 C1을 포함하는 Si 함유층과, TEA 가스를 반응시킬 수 있다. 즉, 초기층으로서의 C1을 포함하는 Si 함유층에 포함되는 할로젠 원소(C1)의 원자(C1 원자)와, TEA 가스에 포함되는 리간드(에틸기)를 반응시킬 수 있다. 그에 의해, 초기층에 포함되는 C1 중 적어도 일부의 C1을 초기층으로부터 뽑아냄(분리시킴)과 더불어, TEA 가스에 포함되는 복수의 에틸기 중 적어도 일부의 에틸기를 TEA 가스로부터 분리시킬 수 있다. 그리고, 적어도 일부의 에틸기가 분리된 TEA 가스의 N과, 초기층에 포함되는 Si를 결합시킬 수 있다. 즉, TEA 가스를 구성하는 N이며 적어도 일부의 에틸기가 빠져서 미결합수(당글링 본드)를 갖게 된 N과, 초기층에 포함되어 미결합수를 갖게 된 Si, 혹은 미결합수를 갖고 있던 Si를 결합시켜서, Si-N 결합을 형성하는 것이 가능해진다. 또한 이때, TEA 가스로부터 분리된 에틸기( $-CH_2CH_3$ )에 포함되는 C와, 초기층에 포함되는 Si를 결합시켜서, Si-C 결합을 형성하는 것도 가능해진다. 그 결과, 초기층 내로부터 C1이 탈리함과 더불어, 초기층 내에, N 성분이 새롭게 취득되게 된다. 또한 이때, 초기층 내에, C 성분도 새롭게 취득되게 된다.

[0080] 또한, 웨이퍼(200)에 대하여  $C_3H_6$  가스를 공급하는 공정을, 웨이퍼(200)에 대하여 TEA 가스를 공급하는 공정과 동시에 행함으로써, 즉  $C_3H_6$  가스를 공급하는 공정을, 적어도 TEA 가스의 공급 기간에 행함으로써, 초기층 내에,  $C_3H_6$  가스에 포함되는 C 성분도 새롭게 취득되게 된다. 즉, 웨이퍼(200)에 대하여  $C_3H_6$  가스를 공급함으로써, 초기층의 표면에  $C_3H_6$  가스가 흡착하고, 이때, 초기층 내에,  $C_3H_6$  가스에 포함되는 C 성분도 새롭게 취득되게 된다. 또한 이때, 예를 들어  $C_3H_6$  가스에 포함되는 C와, 초기층에 포함되는 Si를 결합시켜서, Si-C 결합을 형성하는 것도 가능해진다.

[0081] TEA 가스 및  $C_3H_6$  가스를 상술한 조건 하에서 공급함으로써, 초기층으로서의 C1을 포함하는 Si 함유층과, TEA 가스 및  $C_3H_6$  가스를 적정하게 반응시킬 수 있으며, 상술한 일련의 반응을 발생시키는 것이 가능해진다. 그리고, 이 일련의 반응에 의해, 초기층 내로부터 C1이 탈리함과 더불어, 초기층 내에, N 성분과 C 성분이 새롭게 취득되고, 초기층으로서의 C1을 포함하는 Si 함유층은, 실리콘(Si), 질소(N) 및 탄소(C)를 포함하는 제1층, 즉 실리콘



콘 탄질화층(SiCN층)으로 변화된다(개질된다). 제1층은 1원자층 미만으로부터 수원자층 정도의 두께의 Si, N 및 C를 포함하는 층으로 된다. 또한, 제1층은 Si 성분의 비율과 C 성분의 비율이 비교적 많은 층, 즉 Si 리치이며, 또한 C 리치한 층으로 된다.

[0082]

또한, 상술한 바와 같이, 제1층 내에는, TEA 가스에 포함되어 있던 C 성분뿐만 아니라, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스에 포함되어 있던 C 성분도 새롭게 취득된다. 그로 인해, 제1층은 웨이퍼(200)에 대하여 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하지 않고 초기층을 개질해서 얻은 층(웨이퍼(200)에 대하여 TEA 가스를 단독으로 공급해서 초기층을 개질해서 얻은 층)과 비교하여, 층 내의 C 성분이 더욱 많은 층, 즉 더욱 C 리치한 층으로 된다.

[0083]

또한, 제1층으로서의 Si, N 및 C를 포함하는 층을 형성할 때, Cl을 포함하는 Si 함유층에 포함되어 있던 염소(Cl)나, TEA 가스나 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스에 포함되어 있던 수소(H)는, TEA 가스 및 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스에 의한 Cl을 포함하는 Si 함유층의 개질 반응의 과정에 있어서, 예를 들어 염소(Cl<sub>2</sub>) 가스나 수소(H<sub>2</sub>) 가스나 염화수소(HCl) 가스 등의 가스 상태 물질을 구성하여, 배기관(231)을 통해서 처리실(201) 내로부터 배출된다. 즉, 초기층 내의 Cl 등의 불순물은, 초기층 내에서 뽑아내거나 탈리함으로써, 초기층으로부터 분리하게 된다. 이에 의해, 제1층은 초기층에 비해 Cl 등의 불순물이 적은 층으로 된다.

[0084]

(잔류 가스 제거)

[0085]

제1층이 형성된 후, 제2 가스 공급관(232b)의 밸브(243b) 및 제3 가스 공급관(232c)의 밸브(243c)를 폐쇄하여, TEA 가스 및 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 공급을 정지한다. 이때, 배기관(231)의 APC 밸브(244)는 개방된 상태로 해서, 진공 펌프(246)에 의해 처리실(201) 내를 진공 배기하여, 처리실(201) 내에 잔류하는 미반응 혹은 제1층 형성에 기여한 후의 잔류 가스나 반응 부생성물을 처리실(201) 내로부터 배제한다. 또한 이때, 밸브(243g, 243h, 243f)는 개방된 상태로 해서, 불활성 가스로서의 N<sub>2</sub> 가스의 처리실(201) 내의 공급을 유지한다. N<sub>2</sub> 가스는 퍼지 가스로서 작용하고, 이에 의해, 처리실(201) 내에 잔류하는 미반응 혹은 제1층 형성에 기여한 후의 잔류 가스나 반응 부생성물을 처리실(201) 내로부터 배제하는 효과를 높일 수 있다.

[0086]

또한 이때, 처리실(201) 내에 잔류하는 가스를 완전히 배제하지 않아도 되고, 처리실(201) 내를 완전히 퍼지하지 않아도 된다. 처리실(201) 내에 잔류하는 가스가 미량이면, 그 후에 행해지는 스텝 3에서 악영향이 발생하는 일은 없다. 이때, 처리실(201) 내에 공급하는 N<sub>2</sub> 가스의 유량도 대유량으로 할 필요는 없으며, 예를 들어 반응관(203)(처리실(201))의 용적과 동일한 정도의 양을 공급함으로써, 스텝 3에서 악영향이 발생하지 않을 정도의 퍼지를 행할 수 있다. 이와 같이, 처리실(201) 내를 완전히 퍼지하지 않음으로써, 퍼지 시간을 단축하여, 스루풋을 향상시킬 수 있다. 또한, N<sub>2</sub> 가스의 소비도 필요 최소한으로 억제하는 것이 가능해진다.

[0087]

아민계 가스로서는 트리에틸아민((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N, 약칭: TEA) 외에, 디에틸아민((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH, 약칭: DEA), 모노에틸아민(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>, 약칭: MEA) 등을 기화한 에틸아민계 가스, 트리메틸아민((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N, 약칭: TMA), 디메틸아민((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH, 약칭: DMA), 모노메틸 아민(CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, 약칭: MMA) 등을 기화한 메틸아민계 가스, 트리프로필아민((C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>N, 약칭: TPA), 디프로필아민((C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>NH, 약칭: DPA), 모노프로필아민(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub>, 약칭: MPA) 등을 기화한 프로필아민계 가스, 트리아이소프로필아민([(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH]<sub>3</sub>N, 약칭: TIPA), 디이소프로필아민([(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH]<sub>2</sub>NH, 약칭: DIPA), 모노이소프로필아민((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHNH<sub>2</sub>, 약칭: MIPA) 등을 기화한 이소프로필아민계 가스, 트리부틸아민((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>N, 약칭: TBA), 디부틸아민((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>NH, 약칭: DBA), 모노부틸아민(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NH<sub>2</sub>, 약칭: MBA) 등을 기화한 부틸아민계 가스, 또는 트리아이소부틸아민([(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>N, 약칭: TIBA), 디이소부틸아민([(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>NH, 약칭: DIBA), 모노이소부틸아민((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, 약칭: MIBA) 등을 기화한 이소부틸아민계 가스를 바람직하게 사용할 수 있다. 즉, 아민계 가스로서는, 예를 들어 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>x</sub>NH<sub>3-x</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>NH<sub>3-x</sub>, (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>x</sub>NH<sub>3-x</sub>, [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH]<sub>x</sub>NH<sub>3-x</sub>, (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>x</sub>NH<sub>3-x</sub>, [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>]<sub>x</sub>NH<sub>3-x</sub>(화학식 중 x는 1 내지 3의 정수) 중 적어도 1종류의 가스를 바람직하게 사용할 수 있다.

[0088]

또한, 아민계 가스로서는 탄소(C), 질소(N) 및 수소(H)의 3 원소로 구성되고, 그 조성식 중(1분자 중)에서 N 원자의 수보다도 C 원자의 수 쪽이 많은 가스를 사용하는 것이 바람직하다. 즉, 아민계 가스로서는, TEA, DEA, MEA, TMA, DMA, TPA, DPA, MPA, TIPA, DIPA, MIPA, TBA, DBA, MBA, TIBA, DIBA 및 MIBA로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 아민을 포함하는 가스를 사용하는 것이 바람직하다.

[0089]

제1 처리 가스로서, HCDS 가스 등과 같은, 소정 원소(Si)과 할로젠 원소(Cl)를 포함하는 클로로실란계 원료 가

스를 사용하는 경우에, 제2 처리 가스로서, TEA 가스나 DEA 가스 등과 같은, C, N 및 H의 3 원소로 구성되고, 그 조성식 중(1분자 중)에서 N 원자의 수보다도 C 원자의 수 쪽이 많은 아민계 가스를 사용함으로써, 스텝 2에서 형성되는 제1층 내의 C 농도, 즉 후술하는 소정 횟수 실시 공정에서 형성되는 SiOCN막 또는 SiOC막 내의 C 농도를 높게 할 수 있다.

[0090] 이에 반해, 제1 처리 가스로서, HCDS 가스 등과 같은, Si와 Cl을 포함하는 클로로실란계 원료 가스를 사용하는 경우에, 제2 처리 가스로서, MMA 가스 등의 아민계 가스나, 후술하는 MMH 가스나 DMH 가스 등의 유기 히드라진계 가스 등과 같은, C, N 및 H의 3 원소로 구성되고, 그 조성식 중(1분자 중)에서 N 원자의 수보다도 C 원자의 수 쪽이 많지 않은 가스를 사용하는 경우, 제1층 내의 C 농도, 즉 SiOCN막 또는 SiOC막 내의 C 농도를, 제2 처리 가스로서, C, N 및 H의 3 원소로 구성되고, 그 조성식 중(1분자 중)에서 N 원자의 수보다도 C 원자의 수 쪽이 많은 아민계 가스를 사용하는 경우일수록 높게 할 수 없어, 적절한 C 농도를 실현하는 것은 곤란해진다.

[0091] 또한, 아민계 가스로서는, 그 조성식 중(1분자 중)에서 C 원자를 포함하는 리간드를 복수 갖는 가스, 즉 그 조성식 중(1분자 중)에서 알킬기 등 탄화수소기를 복수 갖는 가스를 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 아민계 가스로서는, 그 조성식 중(1분자 중)에서 C 원자를 포함하는 리간드(알킬기 등 탄화수소기)를 3개, 혹은 2개 갖는 가스를 사용하는 것이 바람직하고, 예를 들어 TEA, DEA, TMA, DMA, TPA, DPA, TIPPA, DIPPA, TBA, DBA, TIBA 및 DIBA로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 아민을 포함하는 가스를 사용하는 것이 바람직하다.

[0092] 제1 처리 가스로서, HCDS 가스와 같은, Si와 Cl을 포함하는 클로로실란계 원료 가스를 사용하는 경우에, 제2 처리 가스로서, TEA 가스나 DEA 가스 등과 같은, C, N 및 H의 3 원소로 구성되고, 그 조성식 중(1분자 중)에서 C 원자를 포함하는 리간드를 복수 갖는 아민계 가스, 즉 그 조성식 중(1분자 중)에서 알킬기 등의 탄화수소기를 복수 갖는 아민계 가스를 사용함으로써, 제1층 내의 C 농도, 즉 SiOCN막 또는 SiOC막 내의 C 농도를 보다 높게 할 수 있다.

[0093] 이에 반해, 제1 처리 가스로서, HCDS 가스 등과 같은, Si와 Cl을 포함하는 클로로실란계 원료 가스를 사용하는 경우에, 제2 처리 가스로서, MMA 가스 등의 아민계 가스나, 후술하는 MMH 가스 등의 유기 히드라진계 가스 등과 같은, 그 조성식 중(1분자 중)에서 C 원자를 포함하는 리간드를 복수 갖고 있지 않은 가스를 사용하는 경우, 제1층 내의 C 농도, 즉 SiOCN막 또는 SiOC막 내의 C 농도를, 제2 처리 가스로서, 그 조성식 중(1분자 중)에서 C 원자를 포함하는 리간드를 복수 갖는 아민계 가스를 사용하는 경우일수록 높게 할 수 없어, 적절한 C 농도를 실현하는 것은 곤란해진다.

[0094] 또한, 제2 처리 가스로서, DEA 가스 등과 같은, 그 조성식 중(1분자 중)에서 C 원자를 포함하는 리간드(알킬기 등 탄화수소기)를 2개 갖는 아민계 가스를 사용함으로써, TEA 가스 등과 같은, 그 조성식 중(1분자 중)에서 C 원자를 포함하는 리간드(알킬기 등 탄화수소기)를 3개 갖는 아민계 가스를 사용하는 경우보다도, 사이클 레이트(단위 사이클당 형성되는 SiOCN층 또는 SiOC층의 두께)를 향상시키는 것이 가능해지고, 또한 제1층 내의 C 농도에 대한 N 농도의 비(N 농도/C 농도비), 즉 SiOCN막 또는 SiOC막 내의 C 농도에 대한 N 농도의 비(N 농도/C 농도비)를 높게 하는 것이 가능해진다.

[0095] 반대로, 제2 처리 가스로서, TEA 가스 등과 같은, 그 조성식 중(1분자 중)에서 C 원자를 포함하는 리간드(알킬기 등 탄화수소기)를 3개 갖는 아민계 가스를 사용함으로써, DEA 가스 등과 같은, 그 조성식 중(1분자 중)에서 C 원자를 포함하는 리간드(알킬기 등 탄화수소기)를 2개 갖는 아민계 가스를 사용하는 경우보다도, 제1층 내의 N 농도에 대한 C 농도의 비(C 농도/N 농도비), 즉 SiOCN막 또는 SiOC막 내의 N 농도에 대한 C 농도의 비(C 농도/N 농도비)를 높게 하는 것이 가능해진다.

[0096] 즉, 제2 처리 가스에 포함되는 C 원자를 포함하는 리간드의 수(알킬기 등 탄화수소기의 수)에 의해, 즉 제2 처리 가스의 가스종을 적절히 바꿈으로써, 사이클 레이트나, 형성하는 SiOCN막 또는 SiOC막 내의 N 농도나 C 농도를 미세 조정하는 것이 가능해진다.

[0097] 또한, 제3 처리 가스로서는, 프로필렌( $C_3H_6$ ) 가스 이외에, 아세틸렌( $C_2H_2$ ) 가스나 에틸렌( $C_2H_4$ ) 가스 등의 탄화수소계의 가스, 즉 질소 비함유의 탄소 함유 가스를 사용할 수 있다.

[0098] 제3 처리 가스로서,  $C_3H_6$  가스와 같은, 그 조성식 중(1분자 중)에서 C 원자를 포함하고, N 원자를 포함하지 않는 탄화수소계 가스를 사용함으로써, 스텝 2에 있어서 제3 처리 가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때에 초기층 내에, 즉 제1층 내에 제3 처리 가스 유래의 N 성분이 첨가되어 버리는 것을 억제할 수 있다. 즉, 제1층 내에 N

성분을 첨가할 때의 질소원을, 제2 처리 가스만으로 할 수 있다. 결과적으로, 후술하는 소정 횟수 실시 공정에서 형성되는 SiOCN막 또는 SiOC막 내의 N 농도의 증가를 억제하면서, 그 C 농도를 높게 하는 것이 가능해진다.

[0099] 이상 서술한 바와 같이, 제2 처리 가스의 가스종(조성)이나, 제3 처리 가스의 가스종(조성)을 각각 적정하게 선택함으로써, SiOCN막 또는 SiOC막 내의 C 농도를 높게 할 수 있다.

[0100] 또한, SiOCN막 또는 SiOC막 내의 C 농도를 더 높이기 위해서는, 예를 들어 TEA 가스 및 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 웨이퍼(200)에 대하여 동시에 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력을, 스텝 1에 있어서, HCDS 가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력보다도 크게 하는 것이 바람직하고, 나아가서는 후술하는 스텝 3에 있어서, O<sub>2</sub> 가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력보다도 크게 하는 것이 바람직하다. 또한, 이 경우, 스텝 3에 있어서, O<sub>2</sub> 가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력은, 스텝 1에 있어서, HCDS 가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력보다도 크게 하는 것이 바람직하다. 즉, HCDS 가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력을 P<sub>1</sub>[Pa]로 하고, TEA 가스 및 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력을 P<sub>2</sub>[Pa]로 하고, O<sub>2</sub> 가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력을 P<sub>3</sub>[Pa]로 했을 때, 압력 P<sub>1</sub> 내지 P<sub>3</sub>을, P<sub>2</sub>>P<sub>1</sub>, P<sub>3</sub>의 관계를 만족하도록 각각 설정하는 것이 바람직하고, 나아가서는, P<sub>2</sub>>P<sub>3</sub>>P<sub>1</sub>의 관계를 만족하도록 각각 설정하는 것이 보다 바람직하다. 즉, TEA 가스 및 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력은, 스텝 1 내지 3 중에서, 가장 높게 하는 것이 바람직하다. C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스 등의 탄화수소계 가스는 초기층에 대하여 비교적 흡착하기 어려운 경향이 있지만, 스텝 1 내지 3에서의 처리실(201) 내의 압력을 상술한 바와 같이 설정함으로써, 초기층에의 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 흡착을 재촉할 수 있게 되고, 또한 초기층과 TEA 가스의 반응을 촉진시킬 수 있게 되며, 결과적으로, 스텝 2에서 형성되는 제1층 내의 C 농도, 즉 SiOCN막 또는 SiOC막 내의 C 농도를 더 높일 수 있게 된다.

[0101] 반대로, SiOCN막 또는 SiOC막 내의 C 농도의 증가량을 적정하게 억제하기 위해서는, TEA 가스 및 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력을, 후술하는 스텝 3에 있어서, O<sub>2</sub> 가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력 이하의 압력으로 설정하거나, 스텝 1에 있어서, HCDS 가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력 이하의 압력으로 설정하는 것이 바람직하다. 즉, 상술한 압력 P<sub>1</sub> 내지 P<sub>3</sub>을, P<sub>3</sub>≥P<sub>2</sub>의 관계를 만족하도록 설정하거나, 나아가서는, P<sub>3</sub>, P<sub>1</sub>≥P<sub>2</sub>의 관계를 만족하도록 설정하는 것이 바람직하다.

[0102] 즉, TEA 가스 및 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력을 적정하게 제어함으로써, 즉 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 공정에서의 처리실(201) 내의 압력이나 TEA 가스를 공급하는 공정에서의 처리실(201) 내의 압력을 적정하게 제어함으로써, 형성하는 SiOCN막 또는 SiOC막 내의 C 농도를 미세 조정하는 것이 가능해진다.

[0103] 또한, 형성하는 SiOCN막 또는 SiOC막 내의 C 농도는, TEA 가스 및 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력을 상술한 바와 같이 제어할뿐만 아니라, TEA 가스 및 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 공급 시간이나 공급 유량 등의 공급 조건을 제어함으로써도 미세 조정하는 것이 가능하다.

[0104] 예를 들어, 스텝 2에 있어서, TEA 가스 및 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급할 때의 가스 공급 시간을 길게 하거나, TEA 가스 및 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 공급 유량을 크게 함으로써, SiOCN막 또는 SiOC막 내의 C 농도를 더 높이는 것이 가능해진다. 또한, 예를 들어 TEA 가스의 공급 유량에 대한 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 공급 유량의 비율을 크게 함으로써, 즉 처리실(201) 내에서의 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 분압을 TEA 가스의 분압보다도 크게 함으로써, SiOCN막 또는 SiOC막 내의 C 농도를 높이는 것이 가능해진다.

[0105] 또한 예를 들어, 스텝 2에 있어서, TEA 가스 및 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급할 때의 가스 공급 시간을 짧게 하거나, TEA 가스 및 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 공급 유량을 작게 함으로써, SiOCN막 또는 SiOC막 내의 C 농도의 증가량을 적정하게 억제하는 것이 가능해진다. 또한, 예를 들어 TEA 가스의 공급 유량에 대한 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 공급 유량의 비율을 작게 함으로써, 즉 처리실(201) 내에서의 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 분압을 TEA 가스의 분압보다도 작게 함으로써, SiOCN막 또는 SiOC막

내의 C 농도의 증가량을 적정하게 억제하는 것이 가능해진다.

[0106] 이와 같이, TEA 가스 및  $C_3H_6$  가스를 공급하는 공정에서의 공급 조건(가스의 공급 시간, 공급 유량, 분압, 처리실(201) 내의 압력 등)을 제어함으로써,  $SiOCN$ 막 또는  $SiOC$ 막 내의 C 농도를 미세 조정할 수 있게 된다.

[0107] 불활성 가스로서는,  $N_2$  가스 외에, Ar 가스, He 가스, Ne 가스, Xe 가스 등의 희가스를 사용해도 된다.

[0108] [스텝 3]

[0109] ( $O_2$  가스 공급)

[0110] 스텝 2가 종료되고 처리실(201) 내의 잔류 가스를 제거한 후, 제4 가스 공급관(232d)의 밸브(243d)를 개방하여, 제4 가스 공급관(232d) 내에  $O_2$  가스를 흘린다. 제4 가스 공급관(232d) 내를 흐른  $O_2$  가스는, MFC(241d)에 의해 유량 조정된다. 유량 조정된  $O_2$  가스는 제3 가스 공급관(232c) 내를 흘러, 제3 노즐(249c)의 가스 공급 구멍(250c)으로부터 처리실(201) 내에 공급된다. 처리실(201) 내에 공급된  $O_2$  가스는 열로 활성화(여기)되어, 배기관(231)으로부터 배기된다. 이때, 웨이퍼(200)에 대하여, 열로 활성화된  $O_2$  가스가 공급되게 된다. 이때 동시에, 밸브(243h)를 개방하여, 제3 불활성 가스 공급관(232h) 내에  $N_2$  가스를 흘린다.  $N_2$  가스는  $O_2$  가스와 함께 처리실(201) 내에 공급되고, 배기관(231)으로부터 배기된다.

[0111] 또한 이때, 제1 노즐(249a), 제2 노즐(249b) 내의  $O_2$  가스의 침입을 방지하기 위해서, 밸브(243f, 243g)를 개방하여, 제1 불활성 가스 공급관(232f), 제2 불활성 가스 공급관(232g) 내에  $N_2$  가스를 흘린다.  $N_2$  가스는 제1 가스 공급관(232a), 제2 가스 공급관(232b), 제1 노즐(249a), 제2 노즐(249b)을 통해서 처리실(201) 내에 공급되고, 배기관(231)으로부터 배기된다.

[0112] 이때, APC 밸브(244)를 적정하게 조정하여, 처리실(201) 내의 압력을, 예를 들어 1 내지 3000Pa의 범위 내의 압력으로 한다. 처리실(201) 내의 압력을 이러한 비교적 높은 압력대로 함으로써,  $O_2$  가스를 논플라즈마로 열적으로 활성화시키는 것이 가능해진다. 또한,  $O_2$  가스를 열로 활성화시켜서 공급함으로써, 소프트한 반응을 발생시킬 수 있어, 후술하는 산화를 소프트하게 행할 수 있다. MFC(241d)에 의해 제어되는  $O_2$  가스의 공급 유량은, 예를 들어 100 내지 10000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. MFC(241h, 241f, 241g)에 의해 제어되는  $N_2$  가스의 공급 유량은, 각각 예를 들어 100 내지 10000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. 이때, 처리실(201) 내에서의  $O_2$  가스의 분압은 0.01 내지 2970Pa의 범위 내의 압력으로 한다. 열로 활성화시킨  $O_2$  가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급하는 시간, 즉 가스 공급 시간(조사 시간)은, 예를 들어 1 내지 120초, 바람직하게는 1 내지 60초의 범위 내의 시간으로 한다. 이때의 히터(207)의 온도는, 스텝 1 내지 2와 마찬가지로, 웨이퍼(200)의 온도가, 예를 들어 250 내지 700℃, 바람직하게는 300 내지 650℃, 보다 바람직하게는 350 내지 600℃의 범위 내의 온도로 되는 온도로 설정한다.

[0113] 이때, 처리실(201) 내에 흐르고 있는 가스는, 처리실(201) 내의 압력을 높게 함으로써 열적으로 활성화된  $O_2$  가스이며, 처리실(201) 내에는 HCDS 가스도 TEA 가스도  $C_3H_6$  가스도 흐르지 않고 있다. 따라서,  $O_2$  가스는 기상 반응을 일으키지 않고, 활성화된  $O_2$  가스는 스텝 2에서 웨이퍼(200) 상에 형성된 Si, N 및 C를 포함하는 제1층 중 적어도 일부와 반응한다. 이에 의해, 제1층은 산화되어, 제2층으로서, Si, O, C 및 N을 포함하는 층, 즉 실리콘 산탄화층( $SiOCN$ 층), 또는 Si, O 및 C를 포함하는 층, 즉 실리콘 산 탄화층( $SiOC$ 층)으로 개질된다.

[0114] 또한,  $O_2$  가스를 열로 활성화시켜서 처리실(201) 내에 흘림으로써, 제1층을 열 산화해서  $SiOCN$ 층 또는  $SiOC$ 층으로 개질(변화)시킬 수 있다. 이때, 제1층에 O 성분을 부가하면서, 제1층을  $SiOCN$ 층 또는  $SiOC$ 층으로 개질하게 된다. 또한 이때,  $O_2$  가스에 의한 열산화의 작용에 의해, 제1층에서의 Si-O 결합이 증가하는 한편, Si-N 결합, Si-C 결합 및 Si-Si 결합은 감소하여, 제1층에서의 N 성분의 비율, C 성분의 비율 및 Si 성분의 비율은 감소하게 된다. 그리고 이때, 열산화 시간을 연장시키거나, 열산화에서의 산화력을 높임으로써, N 성분의 대부분을 탈리시켜서 N 성분을 불순물 레벨로까지 감소시키거나, N 성분을 실질적으로 소멸시키는 것이 가능해진다. 즉, O 농도를 증가시키는 방향으로, 또한 N 농도, C 농도 및 Si 농도를 감소시키는 방향으로 조성비를 변화시키면서 제1층을  $SiOCN$ 층 또는  $SiOC$ 층으로 개질시킬 수 있다. 또한 이때, 가스 공급 시간, 공급 유량, 분압, 처리



실(201) 내의 압력 등의 처리 조건을 제어함으로써, SiOCN층 또는 SiOC층에서의 O 성분의 비율, 즉 O 농도를 미세 조정할 수 있어, SiOCN층 또는 SiOC층의 조성비를 보다 치밀하게 제어할 수 있다.

[0115] 또한, 스텝 1, 2에 의해 형성된 제1층에서의 C 성분은, N 성분에 비해 리치한 상태에 있는 것이 판명되었다. 예를 들어, 어떤 실험에서는, C 농도가 N 농도의 2배 이상으로 되는 경우도 있었다. 즉, O<sub>2</sub> 가스에 의한 열산화의 작용에 의해, 제1층에서의 N 성분이 완전히 탈리하기 전에, 즉 N 성분이 잔류한 상태에서 산화를 멈춤으로써, 제1층에는 C 성분과 N 성분이 남게 되고, 제1층은 SiOCN층으로 개질되게 된다. 또한, O<sub>2</sub> 가스에 의한 열산화의 작용에 의해, 제1층에서의 N 성분의 대부분이 다 탈리된 단계에 있어서도, 제1층에는 C 성분이 남게 되고, 이 상태에서 산화를 멈춤으로써, 제1층은 SiOC층으로 개질되게 된다. 즉, 가스 공급 시간(산화 처리 시간)이나 산화력을 제어함으로써, C 성분의 비율, 즉 C 농도를 제어할 수 있고, SiOCN층 및 SiOC층 중 어느 하나의 층을, 조성비를 제어하면서 형성할 수 있다. 또한 이때, 가스 공급 시간, 공급 유량, 분압, 처리실(201) 내의 압력 등의 처리 조건을 제어함으로써, SiOCN층 또는 SiOC층에서의 O 성분의 비율, 즉 O 농도를 미세 조정할 수 있어, SiOCN층 또는 SiOC층의 조성비를 보다 치밀하게 제어할 수 있다.

[0116] 또한 이때, 제1층의 산화 반응은 포화시키지 않도록 하는 것이 바람직하다. 예를 들어 스텝 1, 2에서 1원자층 미만으로부터 수원자층 정도의 두께의 제1층을 형성한 경우에는, 그 제1층의 일부를 산화시키도록 하는 것이 바람직하다. 이 경우, 1원자층 미만으로부터 수원자층 정도의 두께의 제1층 전체를 산화시키지 않도록, 제1층의 산화 반응이 불포화로 되는 조건 하에서 산화를 행한다.

[0117] 또한, 제1층의 산화 반응을 불포화로 하기 위해서는, 스텝 3에서의 처리 조건을 상술한 처리 조건으로 하면 되지만, 또한 스텝 3에서의 처리 조건을 다음 처리 조건으로 함으로써, 제1층의 산화 반응을 불포화로 하는 것이 용이해진다.

[0118] 웨이퍼 온도 : 500 내지 650℃

[0119] 처리실 내압력 : 133 내지 2666Pa

[0120] O<sub>2</sub> 가스 분압 : 33 내지 2515Pa

[0121] O<sub>2</sub> 가스 공급 유량 : 1000 내지 5000sccm

[0122] N<sub>2</sub> 가스 공급 유량 : 300 내지 3000sccm

[0123] O<sub>2</sub> 가스 공급 시간 : 6 내지 60초

[0124] (잔류 가스 제거)

[0125] 제2층이 형성된 후, 제4 가스 공급관(232d)의 밸브(243d)를 폐쇄하여, O<sub>2</sub> 가스의 공급을 정지한다. 이때, 배기관(231)의 APC 밸브(244)는 개방한 상태로 해서, 진공 펌프(246)에 의해 처리실(201) 내를 진공 배기하고, 처리실(201) 내에 잔류하는 미반응 혹은 제2층의 형성에 기여한 후의 O<sub>2</sub> 가스나 반응 부생성물을 처리실(201) 내로부터 배제한다. 또한 이때, 밸브(243h, 243f, 243g)는 개방한 상태로 해서, N<sub>2</sub> 가스의 처리실(201) 내로의 공급을 유지한다. N<sub>2</sub> 가스는 퍼지 가스로서 작용하고, 이에 의해 처리실(201) 내에 잔류하는 미반응 혹은 제2층의 형성에 기여한 후의 O<sub>2</sub> 가스나 반응 부생성물을 처리실(201) 내로부터 배제하는 효과를 높일 수 있다.

[0126] 또한 이때, 처리실(201) 내에 잔류하는 가스를 완전히 배제하지 않아도 되고, 처리실(201) 내를 완전히 퍼지하지 않아도 된다. 처리실(201) 내에 잔류하는 가스가 미량이면, 그 후에 행해지는 스텝 1에서 악영향이 발생하는 일은 없다. 이때, 처리실(201) 내에 공급하는 N<sub>2</sub> 가스의 유량도 대유량으로 할 필요는 없으며, 예를 들어 반응관(203)(처리실(201))의 용적과 동일한 정도의 양을 공급함으로써, 스텝 1에서 악영향이 발생하지 않을 정도의 퍼지를 행할 수 있다. 이와 같이, 처리실(201) 내를 완전히 퍼지하지 않음으로써, 퍼지 시간을 단축하여, 스루풋을 향상시킬 수 있다. 또한, N<sub>2</sub> 가스의 소비도 필요 최소한으로 억제하는 것이 가능해진다.

[0127] 산소 함유 가스로서는, O<sub>2</sub> 가스 외에, 아산화질소(N<sub>2</sub>O) 가스, 일산화질소(NO) 가스, 이산화질소(NO<sub>2</sub>) 가스, 오존(O<sub>3</sub>) 가스, 수소(H<sub>2</sub>) 가스 + 산소(O<sub>2</sub>) 가스, H<sub>2</sub> 가스 + O<sub>3</sub> 가스, 수증기(H<sub>2</sub>O) 가스, 일산화탄소(CO) 가스, 이산화탄소(CO<sub>2</sub>) 가스 등을 사용해도 된다. 불활성 가스로서는, N<sub>2</sub> 가스 외에, Ar 가스, He 가스, Ne 가스, Xe 가스

등의 회가스를 사용해도 된다.

[0128] (소정 횟수 실시)

[0129] 상술한 스텝 1 내지 3을 1사이클로 하고, 이 사이클을 1회 이상(소정 횟수) 행함으로써, 소정 조성 및 소정 막 두께의 Si, O, C 및 N을 포함하는 막, 즉 실리콘산 탄질화막(SiOCN막), 또는 Si, O 및 C를 포함하는 막, 즉 실리콘산 탄화막(SiOC막)을 웨이퍼(200) 상에 성막할 수 있다. 또한, 상술한 사이클은 복수회 반복하는 것이 바람직하다. 즉, 1사이클당 형성하는 SiOCN층 또는 SiOC층의 두께를 원하는 막 두께보다도 작게 하여, 상술한 사이클을 원하는 막 두께가 될 때까지 복수회 반복하는 것이 바람직하다.

[0130] 또한, 사이클을 복수회 행하는 경우, 적어도 2사이클째 이후의 각 스텝에 있어서, "웨이퍼(200)에 대하여 소정의 가스를 공급한다"라고 기재한 부분은, "웨이퍼(200) 상에 형성되어 있는 층에 대하여, 즉 적층체로서의 웨이퍼(200)의 최외측 표면에 대하여 소정의 가스를 공급한다"는 것을 의미하고, "웨이퍼(200) 상에 소정의 층을 형성한다"라고 기재한 부분은, "웨이퍼(200) 상에 형성되어 있는 층 위, 즉 적층체로서의 웨이퍼(200)의 최외측 표면 상에 소정의 층을 형성한다"는 것을 의미한다. 이 점은 상술한 바와 같다. 또한, 이 점은 후술하는 각 변형예, 다른 실시 형태에 있어서도 마찬가지이다.

[0131] (퍼지 및 대기압 복귀)

[0132] 소정 조성을 갖는 소정 막 두께의 SiOCN막 또는 SiOC막을 형성하는 성막 처리가 이루어지면, 밸브(243f, 243g, 243h)를 개방하여, 제1 불활성 가스 공급관(232f), 제2 불활성 가스 공급관(232g), 제3 불활성 가스 공급관(232h) 각각으로부터 불활성 가스로서의 N<sub>2</sub> 가스를 처리실(201) 내에 공급하고, 배기관(231)으로부터 배기한다. N<sub>2</sub> 가스는 퍼지 가스로서 작용하고, 이에 의해 처리실(201) 내가 불활성 가스로 퍼지되어, 처리실(201) 내에 잔류하는 가스나 반응 부생물이 처리실(201) 내로부터 제거된다(퍼지). 그 후, 처리실(201) 내의 분위기가 불활성 가스로 치환되고(불활성 가스 치환), 처리실(201) 내의 압력이 상압으로 복귀된다(대기압 복귀).

[0133] (보트 언로드 및 웨이퍼 디스차지)

[0134] 그 후, 보트 엘리베이터(115)에 의해 시일 캡(219)이 하강되어, 반응관(203)의 하단이 개구됨과 더불어, 처리 완료된 웨이퍼(200)가 보트(217)에 지지된 상태에서 반응관(203)의 하단으로부터 반응관(203)의 외부로 반출(보트 언로드)된다. 그 후, 처리 완료된 웨이퍼(200)는 보트(217)로부터 꺼내진다(웨이퍼 디스차지).

[0135] (3) 본 실시 형태에 따른 효과

[0136] 본 실시 형태에 따르면, 이하에 나타내는 하나 또는 복수의 효과를 발휘한다.

[0137] (a) 본 실시 형태에 따르면, 웨이퍼(200)에 대하여 제3 처리 가스로서 탄화수소계 가스(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스)를 공급하는 공정을, 웨이퍼(200)에 대하여 제2 처리 가스로서 아민계 가스(TEA 가스)를 공급하는 공정과 동시에 행함으로써, 즉 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 공정을, 적어도 TEA 가스의 공급 기간에 행함으로써, 제1층 내에, 아민계 가스에 포함되어 있던 C 성분뿐만 아니라, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스에 포함되어 있던 C 성분을 새롭게 첨가할 수 있다. 이에 의해, SiOCN막 또는 SiOC막 내의 C 농도를 높게 할 수 있다.

[0138] (b) 본 실시 형태에 따르면, 웨이퍼(200)에 대하여 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 공정과, 웨이퍼(200)에 대하여 TEA 가스를 공급하는 공정을 동시에 행함으로써, 이러한 공정들을 별도로 행하는 경우와 비교하여, 1사이클당 소요 시간을 단축할 수 있다. 이에 의해, SiOCN막 또는 SiOC막을 형성할 때의 스루풋의 저하를 회피할 수 있어, 성막 처리의 생산성의 저하를 회피할 수 있다.

[0139] (c) 본 실시 형태에 따르면, 제3 처리 가스로서, 조성식 중(1분자 중)에서 C 원자를 포함하고, N 원자를 포함하지 않는 탄화수소계 가스(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스)를 사용함으로써, 스텝 2에 있어서 제3 처리 가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때에 제1층 내에 N 성분이 첨가되어 버리는 것을 억제할 수 있게 된다. 이에 의해, SiOCN막 또는 SiOC막 내의 N 농도의 증가를 억제하면서, 그의 C 농도를 높게 하는 것이 용이해진다.

[0140] (d) 본 실시 형태에 따르면, TEA 가스 및 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 공정에서의 공급 조건(가스의 공급 시간, 공급 유량, 처리실(201) 내의 압력, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 분압 등)을 적절하게 제어함으로써, SiOCN막 또는 SiOC막 내의 C 농도를 미세 조정하는 것이 가능해진다.



- [0141] 예를 들어, 스텝 2에 있어서, TEA 가스 및  $C_3H_6$  가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급하는 공정에서의 처리실(201) 내의 압력을, 스텝 1에 있어서, HCDS 가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급하는 공정에서의 처리실(201) 내의 압력보다도 크게 함으로써, SiOCN막 또는 SiOC막 내의 C 농도를 더욱 높게 할 수 있다. 또한, TEA 가스 및  $C_3H_6$  가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급하는 공정에서의 처리실(201) 내의 압력을, 스텝 3에 있어서,  $O_2$  가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급하는 공정에서의 처리실(201) 내의 압력보다도 크게 함으로써, SiOCN막 또는 SiOC막 내의 C 농도를 보다 한층 높게 할 수 있다.
- [0142] 또한, 예를 들어 스텝 2에 있어서, TEA 가스 및  $C_3H_6$  가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급하는 공정에서의 처리실(201) 내의 압력을, 스텝 3에 있어서,  $O_2$  가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급하는 공정에서의 처리실(201) 내의 압력 이하의 압력으로 설정하거나, 스텝 1에 있어서, HCDS 가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급하는 공정에서의 처리실(201) 내의 압력 이하의 압력으로 설정함으로써, SiOCN막 또는 SiOC막 내의 C 농도의 증가량을 적정하게 억제할 수 있다.
- [0143] 또한, 예를 들어 스텝 2에 있어서, TEA 가스 및  $C_3H_6$  가스를 공급하는 공정에서의 TEA 가스 및  $C_3H_6$  가스의 가스 공급 시간을 길게 하거나, TEA 가스 및  $C_3H_6$  가스의 공급 유량을 크게 함으로써, SiOCN막 또는 SiOC막 내의 C 농도를 더욱 높이는 것이 가능해진다. 또한, 예를 들어 TEA 가스 및  $C_3H_6$  가스를 공급하는 공정에서의 TEA 가스의 공급 유량에 대한  $C_3H_6$  가스의 공급 유량의 비율( $C_3H_6$  가스의 공급 유량/TEA 가스의 공급 유량)을 크게 함으로써, 즉 처리실(201) 내에서의  $C_3H_6$  가스의 분압을 TEA 가스의 분압보다도 크게 함으로써, SiOCN막 또는 SiOC막 내의 N 농도의 증가를 억제하면서, C 농도를 효율적으로 높이는 것이 가능해진다.
- [0144] 또한, 예를 들어 스텝 2에 있어서, TEA 가스 및  $C_3H_6$  가스를 공급하는 공정에서의 TEA 가스 및  $C_3H_6$  가스의 가스 공급 시간을 짧게 하거나, TEA 가스 및  $C_3H_6$  가스의 공급 유량을 작게 함으로써, SiOCN막 또는 SiOC막 내의 C 농도의 증가량을 적정하게 억제하는 것이 가능해진다. 또한, 예를 들어 TEA 가스의 공급 유량에 대한  $C_3H_6$  가스의 공급 유량의 비율( $C_3H_6$  가스의 공급 유량/TEA 가스의 공급 유량)을 작게 함으로써, 즉 처리실(201) 내에서의  $C_3H_6$  가스의 분압을 TEA 가스의 분압보다도 작게 함으로써, SiOCN막 또는 SiOC막 내의 C 농도의 증가량을 적정하게 억제하는 것이 가능해진다.
- [0145] (e) 본 실시 형태에 따르면, 제2 처리 가스로서, C, N 및 H의 3원소로 구성되고, Si 및 금속 비함유 아민계 가스인 TEA 가스를 사용함으로써, SiOCN막 또는 SiOC막을 형성할 때의 반응 제어성, 특히 조성 제어성을 향상시키는 것이 가능해진다. 즉, 제2 처리 가스로서, TEA 가스를 사용하는 본 실시 형태의 성막 시퀀스에서는, 제2 처리 가스로서, 예를 들어 하프늄(Hf), C, N 및 H의 4원소로 구성되는 테트라키스에틸메틸아미노하프늄( $Hf[N(C_2H_5)(CH_3)]_4$ , 약칭:TEMAH) 가스 등을 사용하는 성막 시퀀스와 비교하여, 제2 처리 가스와 Cl을 포함하는 Si 함유층을 반응시켜 제1층을 형성할 때의 반응 제어성, 특히 조성 제어성을 향상시킬 수 있게 된다. 이에 의해, SiOCN막 또는 SiOC막의 조성 제어를 용이하게 행할 수 있게 된다.
- [0146] (f) 본 실시 형태에 따르면, 제2 처리 가스로서, C, N 및 H의 3원소로 구성되고, Si 및 금속 비함유 아민계 가스인 TEA 가스를 사용함으로써, 형성하는 SiOCN막 또는 SiOC막 내의 불순물 농도를 저감시키는 것이 가능해진다. 즉, 제2 처리 가스로서, TEA 가스를 사용하는 본 실시 형태의 성막 시퀀스에서는, 제2 처리 가스로서, 예를 들어 Hf, C, N 및 H의 4원소로 구성되는 TEMAH 가스 등을 사용하는 성막 시퀀스와 비교하여, 제2 처리 가스와 Cl을 포함하는 Si 함유층의 반응에 의해 형성되는 제1층 내의 불순물 원소의 혼입 확률을 저감시킬 수 있어, 형성하는 SiOCN막 또는 SiOC막 내의 불순물 농도를 저감시키는 것이 가능해진다.
- [0147] (g) 본 실시 형태에 따르면, 제2 처리 가스로서, C, N 및 H의 3원소로 구성되고, Si 및 금속 비함유 아민계 가스인 TEA 가스를 사용함으로써, SiOCN막 또는 SiOC막의 웨이퍼(200)면 내 및 웨이퍼(200)면 사이에서의 막 두께 균일성을 각각 향상시킬 수 있다. 즉, C, N 및 H의 3원소로 구성되는 TEA 가스는, 예를 들어 Hf, C, N 및 H의 4원소로 구성되는 TEMAH 가스 등과 비교하여, Cl을 포함하는 Si 함유층에 대해 높은 반응성을 갖는 점으로부터, 제2 처리 가스로서 TEA 가스를 사용하는 본 실시 형태의 성막 시퀀스는, 제2 처리 가스와 Cl을 포함하는 Si 함유층의 반응을 웨이퍼(200)면 내 및 웨이퍼(200)면 사이에 걸쳐 확실하게 그리고 균일하게 행할 수 있게 된다. 그 결과, SiOCN막 또는 SiOC막의 웨이퍼(200)면 내 및 웨이퍼(200)면 사이에서의 막 두께 균일성을 각각 향상시키는 것이 가능해진다.

- [0148] (h) 본 실시 형태에 따르면, 스텝 1, 2를 교대로 1회 행함으로써 Si, N 및 C를 포함하는 제1층을 형성한 후, 제 4 처리 가스로서, 산소 함유 가스인 O<sub>2</sub> 가스를 공급하여 제1층을 산화시키고, 제2층으로서의 SiOCN층 또는 SiOC층으로 개질시키는 스텝 3을 행함으로써, 형성하는 SiOCN막 또는 SiOC막 내의 O와 C와 N의 조성비를 조정하는 것이 가능해진다. 또한 이때, O<sub>2</sub> 가스를 열로 활성화시켜 공급함으로써, 열산화의 작용에 의해, SiOCN막 또는 SiOC막 내의 Si-O 결합을 증가시키는 한편, Si-C 결합, Si-N 결합 및 Si-Si 결합을 감소시키는 것이 가능해진다. 즉, O 농도를 증가시키는 방향으로, 또한 N 농도, C 농도 및 Si 농도를 감소시키는 방향으로 조성비를 변화시키는 것이 가능해진다. 또한 이때, 열산화 시간을 연장시키거나, 열산화에 있어서의 산화력을 높임으로써, O 농도를 더욱 증가시키는 방향으로, 또한 N 농도, C 농도 및 Si 농도를 더욱 감소시키는 방향으로 조성비를 변화시키는 것이 가능해진다. 또한 이때, 가스 공급 시간, 공급 유량, 분압, 처리실(201) 내의 압력 등의 처리 조건을 제어함으로써, SiOCN막 또는 SiOC막 내의 O 성분의 비율, 즉 O 농도를 미세 조정할 수 있어, SiOCN막 또는 SiOC막의 조성비를 보다 치밀하게 제어하는 것이 가능해진다. 이것들에 의해, 형성하는 SiOCN막 또는 SiOC막의 유전율을 조정하거나, 에칭 내성을 향상시키거나, 누설 내성을 향상시키는 것이 가능해진다.
- [0149] (변형예)
- [0150] 도 4, 도 5를 사용해서 설명한 상술의 성막 시퀀스에서는, 제3 처리 가스로서 탄화수소계 가스(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스)를 공급하는 공정을, 제2 처리 가스로서 아민계 가스(TEA 가스)를 공급하는 공정과 동시에 행하는 예, 즉 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 공정을, TEA 가스의 공급 기간에 행하고, TEA 가스의 공급 정지 기간에는 행하지 않는 예에 대해서 설명하였지만, 본 실시 형태에 따른 성막 시퀀스는 이러한 형태로 한정되지 않고, 이하와 같이 변경해도 된다.
- [0151] 예를 들어, 도 5에 도시하는 변형예 1과 같이, 스텝 2에 있어서, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 공정을, TEA 가스를 공급하는 공정보다도 선행하여 행하고, 또한 TEA 가스를 공급하는 공정과 동시에 행하게 해도 된다. 즉, 스텝 2에 있어서, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 공정을, TEA 가스의 공급 개시 전의 기간 및 TEA 가스의 공급 기간에 각각 행하고, TEA 가스의 공급 종료 후의 기간에 행하지 않도록 해도 된다.
- [0152] 또한, 예를 들어 도 5에 도시하는 변형예 2와 같이, 스텝 2에 있어서, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 공정을, TEA 가스를 공급하는 공정과 동시에 행하고, 또한 TEA 가스를 공급하는 공정을 종료한 후에 행하도록 해도 된다. 즉, 스텝 2에 있어서, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 공정을, TEA 가스의 공급 개시 전의 기간에 행하지 않고, TEA 가스의 공급 기간 및 TEA 가스의 공급 종료 후의 기간에 각각 행하도록 해도 된다.
- [0153] 또한, 예를 들어 도 5에 도시하는 변형예 3과 같이, 스텝 2에 있어서, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 공정을, TEA 가스를 공급하는 공정보다도 선행하여 행하고, 또한 TEA 가스를 공급하는 공정과 동시에 행하고, 또한 TEA 가스를 공급하는 공정을 종료한 후에 행하도록 해도 된다. 즉, 스텝 2에 있어서, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 공정을, TEA 가스의 공급 개시 전의 기간, TEA 가스의 공급 기간, TEA 가스의 공급 종료 후의 기간에 각각 행하도록 해도 된다.
- [0154] 또한, 예를 들어 도 5에 도시하는 변형예 4와 같이, 스텝 2에 있어서, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 공정을, TEA 가스를 공급하는 공정보다도 선행하여 행하는 것만으로 하고, TEA 가스를 공급하는 공정과 동시에 행하지 않도록 해도 된다. 즉, 스텝 2에 있어서, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 공정을, TEA 가스의 공급 개시 전의 기간에만 행하고, TEA 가스의 공급 기간 및 TEA 가스의 공급 종료 후의 기간에는 행하지 않도록 해도 된다.
- [0155] 또한, 예를 들어 도 5에 도시하는 변형예 5와 같이, 스텝 2에 있어서, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 공정을, TEA 가스를 공급하는 공정과 동시에 행하지 않고, TEA 가스를 공급하는 공정을 종료한 후에만 행하도록 해도 된다. 즉, 스텝 2에 있어서, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 공정을, TEA 가스의 공급 개시 전의 기간 및 TEA 가스의 공급 기간에는 각각 행하지 않고, TEA 가스의 공급 종료 후의 기간에만 행하도록 해도 된다.
- [0156] 또한, 예를 들어 도 5에 도시하는 변형예 6과 같이, 스텝 2에 있어서, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 공정을, TEA 가스를 공급하는 공정보다 선행하여 행하고, TEA 가스를 공급하는 공정과 동시에 행하지 않고, TEA 가스를 공급하는 공정을 종료한 후에 행하도록 해도 된다. 즉, 스텝 2에 있어서, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 공정을, TEA 가스의 공급 기간에 행하지 않고, TEA 가스의 공급 개시 전 및 공급 종료 후에 각각 행하도록 해도 된다.
- [0157] 이것들의 변형예에 있어서도, 도 4, 도 5를 사용해서 설명한 상술의 성막 시퀀스와 마찬가지로 효과를 발휘할

수 있다. 즉,  $C_3H_6$  가스를 공급하는 공정을, TEA 가스의 공급 기간에 행할 뿐만 아니라, TEA 가스의 공급 정지 기간에 행해도, 또한 TEA 가스의 공급 기간에 행하지 않고, TEA 가스의 공급 정지 기간에 행해도, SiOCN막 또는 SiOC막 내의 C 농도를 높이는 것이 가능해진다. 나아가서는, 막 내에서의 Si 성분, N 성분, C 성분, O 성분의 비율을 보다 치밀하게 제어할 수 있게 되어, SiOCN막 또는 SiOC막의 조성비의 제어성을 향상시킬 수 있게 된다.

[0158] 또한, 이것들의 변형예에서는, TEA 가스의 공급 기간 및 공급 정지 기간 중 적어도 하나에 행하는  $C_3H_6$  가스를 공급하는 공정에서의 공급 조건[가스의 공급 시간, 공급 유량, 처리실(201) 내의 압력,  $C_3H_6$  가스의 분압 등]을 적절하게 제어함으로써, SiOCN막 또는 SiOC막 내의 C 농도를 미세 조정하는 것이 가능해진다.

[0159] 예를 들어, 스텝 2에 있어서,  $C_3H_6$  가스를 공급하는 공정을 TEA 가스의 공급 정지 기간에 행하는 공정에서의 처리실(201) 내의 압력을, TEA 가스를 공급하는 공정(TEA 가스의 공급 기간)에서의 처리실(201) 내의 압력보다도 크게 함으로써, SiOCN막 또는 SiOC막 내의 C 농도를 더욱 높게 할 수 있다. 즉,  $C_3H_6$  가스를 공급하는 공정을 TEA 가스를 공급하는 공정보다도 선행하여 행하는 공정에서의 처리실(201) 내의 압력을, TEA 가스를 공급하는 공정에서의 처리실(201) 내의 압력보다도 크게 함으로써, SiOCN막 또는 SiOC막 내의 C 농도를 더욱 높게 할 수 있다. 또한,  $C_3H_6$  가스를 공급하는 공정을 TEA 가스를 공급하는 공정을 종료한 후에 행하는 공정에서의 처리실(201) 내의 압력을, TEA 가스를 공급하는 공정에서의 처리실(201) 내의 압력보다도 크게 함으로써, SiOCN막 또는 SiOC막 내의 C 농도를 더욱 높게 할 수 있다.

[0160] 또한, 예를 들어 스텝 2에 있어서,  $C_3H_6$  가스를 공급하는 공정을 TEA 가스의 공급 정지 기간에 행하는 공정에서의 처리실(201) 내의 압력을, TEA 가스를 공급하는 공정(TEA 가스의 공급 기간)에서의 처리실(201) 내의 압력 이하의 압력으로 설정함으로써, SiOCN막 또는 SiOC막 내의 C 농도의 증가량을 적절하게 억제할 수 있다. 즉,  $C_3H_6$  가스를 공급하는 공정을 TEA 가스를 공급하는 공정보다도 선행하여 행하는 공정에서의 처리실(201) 내의 압력을, TEA 가스를 공급하는 공정에서의 처리실(201) 내의 압력 이하의 압력으로 설정함으로써, SiOCN막 또는 SiOC막 내의 C 농도의 증가량을 적절하게 억제할 수 있다. 또한,  $C_3H_6$  가스를 공급하는 공정을 TEA 가스를 공급하는 공정을 종료한 후에 행하는 공정에서의 처리실(201) 내의 압력을, TEA 가스를 공급하는 공정에서의 처리실(201) 내의 압력 이하의 압력으로 설정함으로써, SiOCN막 또는 SiOC막 내의 C 농도의 증가량을 적절하게 억제할 수 있다.

[0161] 또한, 예를 들어 스텝 2에 있어서,  $C_3H_6$  가스를 공급하는 공정을 TEA 가스의 공급 정지 기간에 행하는 공정에서의  $C_3H_6$  가스의 가스 공급 시간을 길게 하거나,  $C_3H_6$  가스의 공급 유량을 크게 함으로써, SiOCN막 또는 SiOC막 내의 C 농도를 더욱 높이는 것이 가능해진다.

[0162] 또한, 예를 들어 스텝 2에 있어서,  $C_3H_6$  가스를 공급하는 공정을 TEA 가스의 공급 정지 기간에 행하는 공정에서의  $C_3H_6$  가스의 가스 공급 시간을 짧게 하거나,  $C_3H_6$  가스의 공급 유량을 작게 함으로써, SiOCN막 또는 SiOC막 내의 C 농도의 증가량을 적절하게 억제하는 것이 가능해진다.

[0163] 또한, 이것들의 변형예에 따르면, TEA 가스를 공급하는 공정에서의 처리실(201) 내의 압력을 과도하게 크게 하거나, TEA 가스의 공급 시간을 과도하게 길게 하거나, TEA 가스의 공급 유량을 과도하게 크게 하지 않고, SiOCN막 또는 SiOC막 내의 C 농도를 높일 수 있다. 즉, TEA 가스를 공급하는 공정에서의 공급 조건[가스의 공급 시간, 공급 유량, 처리실(201) 내의 압력, TEA 가스의 분압 등]을 적절한 범위로 하면서, TEA 가스의 공급 정지 기간에 행하는  $C_3H_6$  가스를 공급하는 공정에서의 공급 조건[가스의 공급 시간, 공급 유량, 처리실(201) 내의 압력,  $C_3H_6$  가스의 분압 등]을 적절하게 제어함으로써, SiOCN막 또는 SiOC막 내의 C 농도를 높일 수 있다. 또한, 비교적 고가인 TEA 가스의 소비량을 줄일 수 있어, 기관 처리 비용을 저감할 수 있다.

[0164] <본 발명의 제2 실시 형태>

[0165] 다음에, 본 발명의 제2 실시 형태에 대해서 설명한다.

[0166] 상술한 제1 실시 형태에서는, 제4 처리 가스로서 산화 가스( $O_2$  가스)를 사용하고, 소정 조성 및 소정 막 두께의 실리콘산 탄질화막 또는 실리콘산 탄화막을 웨이퍼(200) 상에 형성하는 예에 대해서 설명하였지만, 본 실시 형태에서는, 제4 처리 가스로서 질화 가스( $NH_3$  가스)를 사용하고, 소정 조성 및 소정 막 두께의 실리콘 탄질화막

을 웨이퍼(200) 상에 형성하는 예에 대해서 설명한다.

- [0167] 즉, 본 실시 형태에서는, 웨이퍼(200)에 대하여 제1 처리 가스로서 클로로실란계 원료 가스인 HCDS 가스를 공급하는 공정과, 웨이퍼(200)에 대하여 제2 처리 가스로서 아민계 가스인 TEA 가스를 공급하는 공정과, 웨이퍼(200)에 대하여 제3 처리 가스로서 탄화수소계 가스인  $C_3H_6$  가스를 공급하는 공정과, 웨이퍼(200)에 대하여 제4 처리 가스로서 질화 가스인  $NH_3$  가스를 공급하는 공정을 포함하는 사이클을 소정 횟수(n회) 행함으로써, 적어도 소정 원소 및 탄소를 포함하는 막으로서, 소정 조성 및 소정 막 두께의 실리콘 탄질화막(SiCN막)을 웨이퍼(200) 상에 형성하는 예에 대해서 설명한다. 또한, 여기서는,  $C_3H_6$  가스를 공급하는 공정과, TEA 가스를 공급하는 공정과 동시에 행하는 예, 즉  $C_3H_6$  가스를 공급하는 공정과, TEA 가스의 공급 기간에 행하고, TEA 가스의 공급 정지 기간에는 행하지 않는 예에 대해서 설명한다.
- [0168] 또한, 본 실시 형태가 제1 실시 형태와 다른 것은, 스텝 3에 있어서, 제4 처리 가스로서, 열로 활성화시킨  $NH_3$  가스를 사용하는 점뿐이며, 그 밖에는 제1 실시 형태와 마찬가지로이다. 이하, 본 실시 형태의 스텝 3에 대해서 설명한다.
- [0169] [스텝 3]
- [0170] ( $NH_3$  가스 공급)
- [0171] 스텝 2가 종료되고 처리실(201) 내의 잔류 가스를 제거한 후, 제5 가스 공급관(232e)의 밸브(243e)를 개방하여, 제5 가스 공급관(232e) 내에  $NH_3$  가스를 흘린다. 제5 가스 공급관(232e) 내를 흐른  $NH_3$  가스는, MFC(241e)에 의해 유량 조정된다. 유량 조정된  $NH_3$  가스는 제3 가스 공급관(232c) 내를 흘러, 제3 노즐(249c)의 가스 공급구멍(250c)으로부터 처리실(201) 내에 공급된다. 처리실(201) 내에 공급된  $NH_3$  가스는 열로 활성화(여기)되고, 배기관(231)으로부터 배기된다. 이때 웨이퍼(200)에 대하여, 열로 활성화된  $NH_3$  가스가 공급되게 된다. 이때 동시에, 밸브(243h)를 개방하여, 제3 불활성 가스 공급관(232h) 내에  $N_2$  가스를 흘린다.  $N_2$  가스는  $NH_3$  가스와 함께 처리실(201) 내에 공급되고, 배기관(231)으로부터 배기된다.
- [0172] 또한 이때, 제1 노즐(249a), 제2 노즐(249b) 내의  $NH_3$  가스의 침입을 방지하기 위해, 밸브(243f, 243g)를 개방하여, 제1 불활성 가스 공급관(232f), 제2 불활성 가스 공급관(232g) 내에  $N_2$  가스를 흘린다.  $N_2$  가스는, 제1 가스 공급관(232a), 제2 가스 공급관(232b), 제1 노즐(249a), 제2 노즐(249b)을 통하여 처리실(201) 내에 공급되고, 배기관(231)으로부터 배기된다.
- [0173] 이때, APC 밸브(244)를 적정하게 조정하여, 처리실(201) 내의 압력을, 예를 들어 1 내지 3000Pa의 범위 내의 압력으로 한다. 처리실(201) 내의 압력을 이러한 비교적 높은 압력대로 함으로써,  $NH_3$  가스를 논플라즈마로 열적으로 활성화시키는 것이 가능해진다. 또한,  $NH_3$  가스를 열로 활성화시켜 공급함으로써, 소프트한 반응을 발생시킬 수 있어, 후술하는 질화를 소프트로 행할 수 있다. MFC(241e)에 의해 제어되는  $NH_3$  가스의 공급 유량은, 예를 들어 100 내지 10000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. MFC(241h, 241f, 241g)에 의해 제어되는  $N_2$  가스의 공급 유량은, 각각 예를 들어 100 내지 10000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. 이때, 처리실(201) 내에서의  $NH_3$  가스의 분압은, 0.01 내지 2970Pa의 범위 내의 압력으로 한다. 열로 활성화시킨  $NH_3$  가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급하는 시간, 즉 가스 공급 시간(조사 시간)은, 예를 들어 1 내지 120초, 바람직하게는 1 내지 60초의 범위 내의 시간으로 한다. 이때의 히터(207)의 온도는 스텝 1 내지 2와 마찬가지로, 웨이퍼(200)의 온도가, 예를 들어 250 내지 700℃, 바람직하게는 300 내지 650℃, 보다 바람직하게는 350 내지 600℃의 범위 내의 온도로 되는 온도로 설정한다.
- [0174] 이때, 처리실(201) 내에 흐르는 가스는, 처리실(201) 내의 압력을 높게 함으로써 열적으로 활성화된  $NH_3$  가스이며, 처리실(201) 내에는 HCDS 가스도 TEA 가스도  $C_3H_6$  가스도 흐르지 않고 있다. 따라서,  $NH_3$  가스는 기상 반응을 일으키지 않고, 활성화된  $NH_3$  가스는, 스텝 2에서 웨이퍼(200) 상에 형성된 Si, N 및 C를 포함하는 제1층의 적어도 일부와 반응한다. 이에 의해, 제1층은 질화되어, 제2층으로서, Si, C 및 N을 포함하는 층, 즉 실리콘 탄질화층(SiCN층)으로 개질된다.

- [0175] 또한,  $\text{NH}_3$  가스를 열로 활성화시켜 처리실(201) 내에 흘림으로써, 제1층을 열질화하여 SiCN층으로 개질(변화)시킬 수 있다. 이때, 제1층에 있어서의 N 성분의 비율을 증가시키면서, 제1층을 SiCN층으로 개질시키게 된다. 또한 이때,  $\text{NH}_3$  가스에 의한 열질화의 작용에 의해, 제1층에 있어서의 Si-N 결합이 증가하는 한편, Si-C 결합 및 Si-Si 결합은 감소하여, 제1층에 있어서의 C 성분의 비율 및 Si 성분의 비율은 감소하게 된다. 즉, N 농도를 증가시키는 방향으로, 또한 C 농도 및 Si 농도를 감소시키는 방향으로 조성비를 변화시키면서 제1층을 SiCN층으로 개질시킬 수 있다. 또한 이때, 가스 공급 시간, 공급 유량, 분압, 처리실(201) 내의 압력 등의 처리 조건을 제어함으로써, SiCN층에 있어서의 N 성분의 비율, 즉 N 농도를 미세 조정할 수 있어, SiCN층의 조성비를 보다 치밀하게 제어할 수 있다.
- [0176] 또한 이때, 제1층의 질화 반응은 포화시키지 않도록 하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 스텝 1, 2에서 1원자층 미만으로부터 수원자층 정도의 두께의 제1층을 형성한 경우에는, 그 제1층의 일부를 질화시키도록 하는 것이 바람직하다. 이 경우, 1원자층 미만으로부터 수원자층 정도의 두께의 제1층의 전체를 질화시키지 않도록, 제1층의 질화 반응이 불포화로 되는 조건 하에서 질화를 행한다.
- [0177] 또한, 제1층의 질화 반응을 불포화로 하기 위해서는, 스텝 3에서의 처리 조건을 상술한 처리 조건으로 하면 되지만, 또한 스텝 3에서의 처리 조건을 다음 처리 조건으로 함으로써, 제1층의 질화 반응을 불포화로 하는 것이 용이해진다.
- [0178] 웨이퍼 온도 : 500 내지 650℃
- [0179] 처리실 내 압력 : 133 내지 2666Pa
- [0180]  $\text{NH}_3$  가스 분압 : 33 내지 2515Pa
- [0181]  $\text{NH}_3$  가스 공급 유량 : 1000 내지 5000sccm
- [0182]  $\text{N}_2$  가스 공급 유량 : 300 내지 3000sccm
- [0183]  $\text{NH}_3$  가스 공급 시간 : 6 내지 60초
- [0184] (잔류 가스 제거)
- [0185] 제2층이 형성된 후, 제5 가스 공급관(232e)의 밸브(243e)를 폐쇄하여,  $\text{NH}_3$  가스의 공급을 정지한다. 이때, 배기관(231)의 APC 밸브(244)는 개방한 상태로 해서, 진공 펌프(246)에 의해 처리실(201) 내를 진공 배기하고, 처리실(201) 내에 잔류하는 미반응 혹은 제2층 형성에 기여한 후의  $\text{NH}_3$  가스나 반응 부생성물을 처리실(201) 내로부터 배제한다. 또한 이때, 밸브(243h, 243f, 243g)는 개방한 상태로 해서,  $\text{N}_2$  가스의 처리실(201) 내의 공급을 유지한다.  $\text{N}_2$  가스는 퍼지 가스로서 작용하고, 이에 의해 처리실(201) 내에 잔류하는 미반응 혹은 제2층 형성에 기여한 후의  $\text{NH}_3$  가스나 반응 부생성물을 처리실(201) 내로부터 배제하는 효과를 높일 수 있다.
- [0186] 또한 이때, 처리실(201) 내에 잔류하는 가스를 완전히 배제하지 않아도 되고, 처리실(201) 내를 완전히 퍼지하지 않아도 된다. 처리실(201) 내에 잔류하는 가스가 미량이면, 그 후에 행해지는 스텝 1에서 악영향이 발생하는 일은 없다. 이때, 처리실(201) 내에 공급하는  $\text{N}_2$  가스의 유량도 대유량으로 할 필요는 없으며, 예를 들어 반응관(203)(처리실(201))의 용적과 동일한 정도의 양을 공급함으로써, 스텝 1에서 악영향이 발생하지 않을 정도의 퍼지를 행할 수 있다. 이와 같이, 처리실(201) 내를 완전히 퍼지하지 않음으로써, 퍼지 시간을 단축하여, 스루풋을 향상시킬 수 있다. 또한,  $\text{N}_2$  가스의 소비도 필요 최소한으로 억제하는 것이 가능해진다.
- [0187] 질소 함유 가스로서는,  $\text{NH}_3$  가스 외에, 디아젠( $\text{N}_2\text{H}_2$ ) 가스, 히드라진( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) 가스,  $\text{N}_3\text{H}_8$  가스, 이것들의 화합물을 포함하는 가스 등을 사용해도 된다. 불활성 가스로서는,  $\text{N}_2$  가스 외에, Ar 가스, He 가스, Ne 가스, Xe 가스 등의 희가스를 사용해도 된다.
- [0188] (소정 횟수 실시)
- [0189] 상술한 스텝 1 내지 3을 1사이클로 하고, 이 사이클을 1회 이상(소정 횟수) 행함으로써, 소정 조성 및 소정 막 두께의 Si, C 및 N을 포함하는 막, 즉 실리콘 탄질화막(SiCN막)을 웨이퍼(200) 상에 성막할 수 있다. 또한, 상술한 사이클은, 복수회 반복하는 것이 바람직하다. 즉, 1사이클당 형성하는 SiCN층의 두께를 원하는 막 두께보



다도 작게 하여, 상술한 사이클을 원하는 막 두께가 될 때까지 복수회 반복하는 것이 바람직하다.

- [0190] 본 실시 형태에 따르면, 스텝 1, 2를 교대로 1회 행함으로써 Si, N 및 C를 포함하는 제1층을 형성한 후, 제4 처리 가스로서, 질소 함유 가스인  $\text{NH}_3$  가스를 공급하여 제1층을 질화시켜, 제2층으로서의 SiCN층으로 개질시키는 스텝 3을 행함으로써, 형성하는 SiCN막 내의 C와 N의 조성비를 조정하는 것이 가능해진다. 또한 이때,  $\text{NH}_3$  가스를 열로 활성화시켜 공급함으로써, 열질화의 작용에 의해, SiCN막 내의 Si-N 결합을 증가시키는 한편, Si-C 결합 및 Si-Si 결합을 감소시키는 것이 가능해진다. 즉, N 농도를 증가시키는 방향으로, 또한 C 농도 및 Si 농도를 감소시키는 방향으로 조성비를 변화시키는 것이 가능해진다. 또한 이때, 열질화 시간을 연장시키거나, 열질화에 있어서의 질화력을 높임으로써, N 농도를 더욱 증가시키는 방향으로, 또한 C 농도 및 Si 농도를 더욱 감소시키는 방향으로 조성비를 변화시키는 것이 가능해진다. 또한 이때, 가스 공급 시간, 공급 유량, 분압, 처리실(201) 내의 압력 등의 처리 조건을 제어함으로써, SiCN막 내의 N 성분의 비율, 즉 N 농도를 미세 조정할 수 있어, SiCN막의 조성비를 보다 치밀하게 제어하는 것이 가능해진다. 이것들에 의해, 형성하는 SiCN막의 유전율을 조정하거나, 에칭 내성을 향상시키거나, 누설 내성을 향상시키는 것이 가능해진다.
- [0191] 그 외, 본 실시 형태에 따르면, 상술한 제1 실시 형태와 마찬가지로의 효과를 발휘한다. 즉, 탄화수소계 가스( $\text{C}_3\text{H}_6$  가스)를 공급하는 공정을, 적어도 아민계 가스(TEA 가스)의 공급 기간에 행함으로써, SiCN막 내의 C 농도를 높게 할 수 있다. 또한, TEA 가스 및  $\text{C}_3\text{H}_6$  가스를 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력을 적정하게 제어함으로써, SiCN막 내의 C 농도를 미세 조정하는 것이 가능해진다. 또한, 제2 처리 가스로서, C, N 및 H의 3원소로 구성되고, 조성식 중에서 N 원자의 수보다도 C 원자의 수 쪽이 많고, Si 및 금속 비함유물의 아민계 가스인 TEA 가스를 사용함으로써, SiCN막 내의 C 농도를 높게 하거나, SiCN막을 형성할 때의 반응 제어성, 특히 조성 제어성을 향상시키거나, 막 내의 불순물 농도를 저감시키거나, 웨이퍼(200)면 내 및 웨이퍼(200)면 사이에서의 막 두께 균일성을 각각 향상시키는 것이 가능해진다.
- [0192] (변형예)
- [0193] 본 실시 형태에 있어서도, 상술한 제1 실시 형태와 마찬가지로,  $\text{C}_3\text{H}_6$  가스를 공급하는 공정을, 도 5의 변형예 1 내지 변형예 6에 나타내는 바와 같이 변경할 수 있다. 즉,  $\text{C}_3\text{H}_6$  가스를 공급하는 공정을, TEA 가스의 공급 기간에 행할 뿐만 아니라, TEA 가스의 공급 정지 기간에 행할 수 있다. 또한,  $\text{C}_3\text{H}_6$  가스를 공급하는 공정을, TEA 가스의 공급 기간에 행하지 않고, TEA 가스의 공급 정지 기간에 행할 수 있다.
- [0194] 이것들의 경우에서도, 상술한 제1 실시 형태와 마찬가지로, SiCN막 내의 C 농도를 높이는 것이 가능해진다. 나아가서는, 막 내에서의 Si 성분, N 성분, C 성분의 비율을 보다 치밀하게 제어할 수 있게 되어, SiOCN막 또는 SiOC막의 조성비의 제어성을 향상시킬 수 있게 된다. 또한, TEA 가스의 공급 기간 및 공급 정지 기간 중 적어도 하나에 행하는  $\text{C}_3\text{H}_6$  가스를 공급하는 공정에서의 공급 조건[가스의 공급 시간, 공급 유량, 처리실(201) 내의 압력,  $\text{C}_3\text{H}_6$  가스의 분압 등]을 적정하게 제어함으로써, SiCN막 내의 C 농도를 미세 조정하는 것이 가능해진다.
- [0195] <본 발명의 다른 실시 형태>
- [0196] 이상, 본 발명의 실시 형태를 구체적으로 설명하였지만, 본 발명은 상술한 실시 형태로 한정되는 것이 아니라, 그 요지를 이탈하지 않는 범위에서 다양한 변경 가능하다.
- [0197] 예를 들어, 상술한 실시 형태에서는,  $\text{C}_3\text{H}_6$  가스를 공급하는 공정을, TEA 가스의 공급 기간 및 공급 정지 기간 중 적어도 하나에 행하는 예에 대해서 설명하였지만, 본 발명은 이러한 실시 형태로 한정되지 않는다.
- [0198] 예를 들어, 도 13에 도시하는 바와 같이,  $\text{C}_3\text{H}_6$  가스를 공급하는 공정을, HCDS 가스를 공급하는 공정과 동시에 행하도록 해도 된다. 또한, 도 13에 도시하는 변형예 1 내지 변형예 6과 같이,  $\text{C}_3\text{H}_6$  가스를 공급하는 공정을, HCDS 가스의 공급 기간에 행할 뿐만 아니라, HCDS 가스의 공급 정지 기간에 행하도록 해도, 또한 HCDS 가스의 공급 기간에 행하지 않고, HCDS 가스의 공급 정지 기간에 행하도록 해도 된다. 또한, 예를 들어 도 14에 도시하는 바와 같이,  $\text{C}_3\text{H}_6$  가스를 공급하는 공정을,  $\text{O}_2$  가스를 공급하는 공정과 동시에 행하도록 해도 된다. 또한, 도 14에 도시하는 변형예 1 내지 변형예 6과 같이,  $\text{C}_3\text{H}_6$  가스를 공급하는 공정을,  $\text{O}_2$  가스의 공급 기간에 행할 뿐만 아니라,  $\text{O}_2$  가스의 공급 정지 기간에 행하도록 해도, 또한  $\text{O}_2$  가스의 공급 기간에 행하지 않고,  $\text{O}_2$  가스의 공급 정지 기간에 행하도록 해도 된다.



- [0199] 이것들의 경우에서도, SiOCN막 또는 SiOC막 내의 C 농도를 높이는 것이 가능해져서, SiOCN막 또는 SiOC막의 조성비의 제어성을 향상시킬 수 있게 된다.
- [0200] 또한, 예를 들어 상술한 실시 형태에서는, Si, N 및 C를 포함하는 제1층을 형성할 때에, 웨이퍼(200)에 대하여, 클로로실란계 원료 가스를 공급하고, 그 후, 아민계 가스 및 탄화수소계 가스를 공급하는 예에 대해서 설명하였지만, 이것들 가스의 공급 순서는 반대이어도 된다. 즉, 아민계 가스 및 탄화수소계 가스를 공급하고, 그 후, 클로로실란계 원료 가스를 공급하게 해도 된다. 즉, 클로로실란계 원료 가스와, 아민계 가스 및 탄화수소계 가스 중 어느 한쪽을 먼저 공급하고, 그 후, 다른 쪽을 공급하도록 하면 된다. 이와 같이, 가스의 공급 순서를 바꿈으로써, 형성되는 박막의 막질이나 조성비를 변화시키는 것도 가능하다.
- [0201] 또한, 예를 들어 상술한 실시 형태에서는, 스텝 1에서 소정 원소(Si)와 할로겐 원소(Cl)를 포함하는 초기층을 형성할 때에, 제1 처리 가스(원료 가스)로서, 클로로실란계 원료 가스를 사용하는 예에 대해서 설명하였지만, 클로로실란계 원료 가스 대신에 클로로기 이외의 할로겐계의 리간드를 갖는 실란계 원료 가스를 사용해도 된다. 예를 들어, 클로로실란계 원료 가스 대신에, 플루오로실란계 원료 가스를 사용해도 된다. 여기서, 플루오로실란계 원료 가스는 기체 상태의 플루오로실란계 원료, 예를 들어 상온 상압 하에서 액체 상태인 플루오로실란계 원료를 기화함으로써 얻어지는 가스나, 상온 상압 하에서 기체 상태인 플루오로실란계 원료 등이다. 또한, 플루오로실란계 원료란, 할로겐기로서의 플루오로기를 갖는 실란계 원료이며, 적어도 실리콘(Si) 및 불소(F)를 포함하는 원료이다. 즉, 여기서 말하는 플루오로실란계 원료는, 할로겐화물의 일종이라고도 할 수 있다. 플루오로실란계 원료 가스로서는, 예를 들어 테트라플루오로실란, 즉 실리콘테트라플루오라이드(SiF<sub>4</sub>) 가스나, 헥사플루오로디실란(Si<sub>2</sub>F<sub>6</sub>) 가스 등의 불화 실리콘 가스를 사용할 수 있다. 이 경우, 소정 원소와 할로겐 원소를 포함하는 초기층을 형성할 때에, 웨이퍼(200)에 대하여, 플루오로실란계 원료 가스를 공급하게 된다. 이 경우, 초기층은 Si 및 F를 포함하는 층, 즉 F를 포함하는 Si 함유층이 된다.
- [0202] 또한, 예를 들어 상술한 실시 형태에서는, 초기층으로서의 Cl을 포함하는 Si 함유층을 Si, N 및 C를 포함하는 제1층으로 변화(개질)시킬 때, 제2 처리 가스로서 아민계 가스를 사용하는 예에 대해서 설명하였지만, 아민계 가스 대신에 제2 처리 가스로서, 예를 들어 유기 히드라진 화합물을 포함하는 가스, 즉 유기 히드라진계 가스를 사용해도 된다. 또한, 유기 히드라진 화합물을 포함하는 가스를, 간단히, 유기 히드라진 화합물 가스, 또는 유기 히드라진 가스라고 칭할 수도 있다. 여기서, 유기 히드라진계 가스는 기체 상태의 유기 히드라진, 예를 들어 상온 상압 하에서 액체 상태인 유기 히드라진을 기화함으로써 얻어지는 가스나, 상온 상압 하에서 기체 상태인 유기 히드라진 등의 히드라진기를 포함하는 가스이다. 유기 히드라진계 가스는 탄소(C), 질소(N) 및 수소(H)의 3원소로 구성되는 실리콘(Si) 비함유 가스이며, 나아가서는, Si 및 금속 비함유 가스이다. 유기 히드라진계 가스로서는, 예를 들어 모노메틸히드라진((CH<sub>3</sub>)HNH<sub>2</sub>, 약칭:MMH), 디메틸히드라진((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, 약칭:DMH), 트리메틸히드라진((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, 약칭:TMH) 등을 기화한 메틸히드라진계 가스나, 에틸히드라진((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)HNH<sub>2</sub>, 약칭:EH) 등을 기화한 에틸히드라진계 가스를 바람직하게 사용할 수 있다. 이 경우, 초기층으로서의 Cl을 포함하는 Si 함유층을 Si, N 및 C를 포함하는 제1층으로 변화(개질)시킬 때, 웨이퍼(200)에 대하여, 유기 히드라진계 가스 및 탄화수소계 가스를 공급하게 된다. 또한, 유기 히드라진계 가스로서는, C, N 및 H의 3원소로 구성되고, 그 조성식 중(1분자 중)에서 N 원자의 수보다도 C 원자의 수 쪽이 많은 가스를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 유기 히드라진계 가스로서는, 그 조성식 중(1분자 중)에서 C 원자를 포함하는 리간드를 복수 갖는 가스, 즉 그 조성식 중(1분자 중)에서 알킬기 등의 탄화수소기를 복수 갖는 가스를 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 유기 히드라진계 가스로서는, 그 조성식 중(1분자 중)에서 C 원자를 포함하는 리간드(알킬기 등의 탄화수소기)를 3개, 혹은 2개 갖는 가스를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0203] 또한, 예를 들어 상술한 실시 형태에서는, Si, N 및 C를 포함하는 제1층을 형성할 때에, 웨이퍼(200)에 대하여 클로로실란계 원료 가스를 공급하고, 그 후, 아민계 가스 및 탄화수소계 가스를 공급하는 예에 대해서 설명하였지만, 클로로실란계 원료 가스와, 아민계 가스 및 탄화수소계 가스를 웨이퍼(200)에 대하여 동시에 공급하여 CVD 반응을 발생시키도록 해도 된다. 이와 같이, 웨이퍼(200)에 대하여, 클로로실란계 원료 가스와, 아민계 가스 및 탄화수소계 가스를 순차 공급하는 것이 아니라, 동시에 공급하도록 해도 상술한 실시 형태와 마찬가지로 작용 효과가 얻어진다. 단, 상술한 실시 형태와 같이, 클로로실란계 원료 가스와, 아민계 가스 및 탄화수소계 가스를, 그들 사이에 처리실(201) 내의 퍼지를 사이에 두고 교대로 공급하는 쪽이, 클로로실란계 원료 가스와 아민계 가스를, 표면 반응이 지배적인 조건 하에서 적절하게 반응시킬 수 있어, 막 두께 제어의 제어성을 향상시킬 수 있게 된다.

- [0204] 또한, 예를 들어 상술한 제2 실시 형태에서는, HCDS 가스를 공급하는 공정과, TEA 가스를 공급하는 공정과,  $C_3H_6$  가스를 공급하는 공정과,  $NH_3$  가스를 공급하는 공정을 포함하는 사이클을 소정 횟수 행함으로써, 웨이퍼(200) 상에 SiCN막을 형성하는 예에 대해서 설명하였지만, 본 발명은 이러한 형태로 한정되지 않는다. 예를 들어,  $NH_3$  가스를 공급하는 공정을 생략하고, HCDS 가스를 공급하는 공정과, TEA 가스를 공급하는 공정과,  $C_3H_6$  가스를 공급하는 공정을 포함하는 사이클을 소정 횟수 행함으로써, 웨이퍼(200) 상에 SiCN막을 형성하는 경우에도, 본 발명은 적용할 수 있다.
- [0205] 또한, 상술한 실시 형태에서는, 제3 처리 가스로서, 탄화수소계 가스인  $C_3H_6$  가스를 사용하였지만, 제3 처리 가스로서, 질소 함유 가스인  $NH_3$  가스 등을 사용하도록 해도 된다. 이 경우, 형성하는 박막 내의 N 농도를 높이는 것이 용이해진다.
- [0206] 상술한 각 실시 형태나 각 변형예의 방법에 의해 형성한 실리콘계 절연막을, 사이드 월 스페이스로서 사용함으로써, 누설 전류가 적고, 가공성이 우수한 디바이스 형성 기술을 제공하는 것이 가능해진다.
- [0207] 또한, 상술한 각 실시 형태나 각 변형예의 방법에 의해 형성한 실리콘계 절연막을, 에치 스톱퍼로서 사용함으로써, 가공성이 우수한 디바이스 형성 기술을 제공하는 것이 가능해진다.
- [0208] 상술한 각 실시 형태나 각 변형예에 따르면, 저온 영역에서도 플라즈마를 사용하지 않고, 이상적 양론비의 실리콘계 절연막을 형성할 수 있다. 또한, 플라즈마를 사용하지 않고 실리콘계 절연막을 형성할 수 있으므로, 예를 들어 DPT의 SADP막 등, 플라즈마 데미지를 염려하는 공정에서의 적용도 가능해진다.
- [0209] 또한, 상술한 실시 형태에서는, 산탄질화막, 산탄화막, 탄질화막으로서, 반도체 원소인 Si를 포함하는 실리콘계 절연막(SiOCN막, SiOC막, SiCN막)을 형성하는 예에 대해서 설명하였지만, 본 발명은, 예를 들어 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 하프늄(Hf), 탄탈륨(Ta), 알루미늄(Al), 몰리브덴(Mo) 등의 금속 원소를 포함하는 금속계 박막을 형성하는 경우에도 적용할 수 있다.
- [0210] 즉, 본 발명은, 예를 들어 티타늄산탄질화막(TiOCN막), 지르코늄산탄질화막(ZrOCN막), 하프늄산탄질화막(HfOCN막), 탄탈산탄질화막(TaOCN막), 알루미늄산탄질화막(AlOCN막), 몰리브덴산탄질화막(MoOCN막) 등의 금속산탄질화막을 형성하는 경우에도 적절하게 적용할 수 있다.
- [0211] 또한, 예를 들어 본 발명은 티타늄산탄화막(TiOC막), 지르코늄산탄화막(ZrOC막), 하프늄산탄화막(HfOC막), 탄탈산탄화막(TaOC막), 알루미늄산탄화막(AlOC막), 몰리브덴산탄화막(MoOC막) 등의 금속산탄화막을 형성하는 경우에도 적절하게 적용할 수 있다.
- [0212] 또한, 예를 들어 본 발명은 티타늄탄질화막(TiCN막), 지르코늄탄질화막(ZrCN막), 하프늄탄질화막(HfCN막), 탄탈탄질화막(TaCN막), 알루미늄탄질화막(AlCN막), 몰리브덴탄질화막(MoCN막) 등의 금속탄질화막을 형성하는 경우에도 적절하게 적용할 수 있다.
- [0213] 이 경우, 제1 처리 가스로서, 상술한 실시 형태에 있어서의 클로로실란계 원료 가스 대신에, 금속 원소와 할로젠 원소를 포함하는 원료 가스를 사용하고, 상술한 실시 형태와 마찬가지로 시퀀스에 의해 성막을 행할 수 있다. 즉, 웨이퍼(200)에 대하여 금속 원소와 할로젠 원소를 포함하는 제1 처리 가스를 공급하는 공정과, 웨이퍼(200)에 대하여 탄소 및 질소를 포함하는 제2 처리 가스를 공급하는 공정과, 웨이퍼(200)에 대하여 탄소를 포함하는 제3 처리 가스를 공급하는 공정과, 웨이퍼(200)에 대하여 상술한 제1 내지 제3 처리 가스와는 다른 제4 처리 가스를 공급하는 공정을 포함하는 사이클을 소정 횟수(1회 이상) 행함으로써, 금속계 박막으로서, 적어도 금속 원소 및 탄소를 포함하는 막을 웨이퍼(200) 상에 형성할 수 있다.
- [0214] 예를 들어, Ti를 포함하는 금속계 박막(TiOCN막, TiOC막, TiCN막)을 형성하는 경우에는, 제1 처리 가스로서, 티타늄테트라클로라이드( $TiCl_4$ ) 등의 Ti 및 클로로를 포함하는 원료 가스나, 티타늄테트라플루오라이드( $TiF_4$ ) 등의 Ti 및 플루오로를 포함하는 원료 가스를 사용할 수 있다. 제2 내지 제4 처리 가스로서는, 상술한 실시 형태와 마찬가지로 가스를 사용할 수 있다. 또한, 이때의 처리 조건은, 예를 들어 상술한 실시 형태와 마찬가지로 할 수 있다.
- [0215] 또한, 예를 들어 Zr을 포함하는 금속계 박막(ZrOCN막, ZrOC막, ZrCN막)을 형성하는 경우에는, 제1 처리 가스로서, 지르코늄테트라클로라이드( $ZrCl_4$ ) 등의 Zr 및 클로로를 포함하는 원료 가스나, 지르코늄테트라플루오라이드( $ZrF_4$ ) 등의 Zr 및 플루오로를 포함하는 원료 가스를 사용할 수 있다. 제2 내지 제4 처리 가스로서는, 상

술한 실시 형태와 마찬가지로 가스를 사용할 수 있다. 또한, 이때의 처리 조건은, 예를 들어 상술한 실시 형태와 마찬가지로의 처리 조건으로 할 수 있다.

[0216] 또한 예를 들어, Hf를 포함하는 금속계 박막(HfOCN막, HfOC막, HfCN막)을 형성하는 경우에는, 제1 처리 가스로서, 하프늄테트라클로라이드(HfCl<sub>4</sub>) 등의 Hf 및 클로로기를 포함하는 원료 가스나, 하프늄테트라플루오라이드(HfF<sub>4</sub>) 등의 Hf 및 플루오로기를 포함하는 원료 가스를 사용할 수 있다. 제2 내지 제4 처리 가스로서는, 상술한 실시 형태와 마찬가지로 가스를 사용할 수 있다. 또한, 이때의 처리 조건은, 예를 들어 상술한 실시 형태와 마찬가지로의 처리 조건으로 할 수 있다.

[0217] 또한, 예를 들어 Ta를 포함하는 금속계 박막(TaOCN막, TaOC막, TaCN막)을 형성하는 경우에는, 제1 처리 가스로서, 탄탈펜타클로라이드(TaCl<sub>5</sub>) 등의 Ta 및 클로로기를 포함하는 원료 가스나, 탄탈펜타플루오라이드(TaF<sub>5</sub>) 등의 Ta 및 플루오로기를 포함하는 원료 가스를 사용할 수 있다. 제2 내지 제4 처리 가스로서는, 상술한 실시 형태와 마찬가지로 가스를 사용할 수 있다. 또한, 이때의 처리 조건은, 예를 들어 상술한 실시 형태와 마찬가지로의 처리 조건으로 할 수 있다.

[0218] 또한, 예를 들어 Al을 포함하는 금속계 박막(AlOCN막, AlOC막, AlCN막)을 형성하는 경우에는, 제1 처리 가스로서, 알루미늄트리클로라이드(AlCl<sub>3</sub>) 등의 Al 및 클로로기를 포함하는 원료 가스나, 알루미늄트리플루오라이드(AlF<sub>3</sub>) 등의 Al 및 플루오로기를 포함하는 원료 가스를 사용할 수 있다. 제2 내지 제4 처리 가스로서는, 상술한 실시 형태와 마찬가지로 가스를 사용할 수 있다. 또한, 이때의 처리 조건은, 예를 들어 상술한 실시 형태와 마찬가지로의 처리 조건으로 할 수 있다.

[0219] 또한, 예를 들어 Mo를 포함하는 금속계 박막(MoOCN막, MoOC막, MoCN막)을 형성하는 경우에는, 제1 처리 가스로서, 몰리브덴펜타클로라이드(MoCl<sub>5</sub>) 등의 Mo 및 클로로기를 포함하는 원료 가스나, 몰리브덴펜타플루오라이드(MoF<sub>5</sub>) 등의 Mo 및 플루오로기를 포함하는 원료 가스를 사용할 수 있다. 제2 내지 제4 처리 가스로서는, 상술한 실시 형태와 마찬가지로 가스를 사용할 수 있다. 또한, 이때의 처리 조건은, 예를 들어 상술한 실시 형태와 마찬가지로의 처리 조건으로 할 수 있다.

[0220] 즉, 본 발명은 반도체 원소나 금속 원소 등의 소정 원소를 포함하는 박막을 형성하는 경우에 적절하게 적용할 수 있다.

[0221] 또한, 이것들의 각종 박막의 성막에 사용되는 프로세스 레시피(처리 수순이나 처리 조건이 기재된 프로그램)는, 기관 처리의 내용(형성하는 박막의 막 종류, 조성비, 막질, 막 두께 등)에 따라서, 각각 개별로 준비하는(복수 준비하는) 것이 바람직하다. 그리고, 기관 처리를 개시할 때, 기관 처리의 내용에 따라서, 복수의 프로세스 레시피 중에서 적절한 프로세스 레시피를 적절히 선택하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 기관 처리의 내용에 따라서 개별로 준비된 복수의 프로세스 레시피를, 전기 통신 회선이나 그 프로세스 레시피를 기록한 기록 매체[외부 기억 장치(123)]를 통하여, 기관 처리 장치가 구비하는 기억 장치(121c) 내에 미리 저장(인스톨)해 두는 것이 바람직하다. 그리고, 기관 처리를 개시할 때, 기관 처리 장치가 구비하는 CPU(121a)가, 기억 장치(121c) 내에 저장된 복수의 프로세스 레시피 중에서 기관 처리의 내용에 따라서, 적절한 프로세스 레시피를 적절히 선택하는 것이 바람직하다. 이와 같이 구성함으로써, 1대의 기관 처리 장치에서 다양한 막 종류, 조성비, 막질, 막 두께의 박막을 범용적으로, 또한 재현성 좋게 형성할 수 있게 된다. 또한, 오퍼레이터의 조작 부담(처리 수순이나 처리 조건의 입력 부담 등)을 저감할 수 있어, 조작 미스를 회피하면서, 기관 처리를 신속히 개시할 수 있게 된다.

[0222] 단, 상술한 프로세스 레시피는 새롭게 작성하는 경우에 한정되지 않고, 예를 들어 기관 처리 장치에 이미 인스톨되어 있던 기존의 프로세스 레시피를 변경함으로써 준비해도 된다. 프로세스 레시피를 변경하는 경우에는, 변경 후의 프로세스 레시피를, 전기 통신 회선이나 당해 프로세스 레시피를 기록한 기록 매체를 통하여, 기관 처리 장치에 인스톨해도 된다. 또한, 기존의 기관 처리 장치가 구비하는 입출력 장치(122)를 조작하여, 기관 처리 장치에 이미 인스톨되어 있던 기존의 프로세스 레시피를 직접 변경하게 해도 된다.

[0223] 또한, 상술한 실시 형태에서는, 한번에 복수매의 기관을 처리하는 뱃치식의 기관 처리 장치를 사용해서 박막을 성막하는 예에 대해서 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되지 않고, 한번에 1매 또는 수매의 기관을 처리하는 매엽식의 기관 처리 장치를 사용해서 박막을 성막하는 경우에도, 적절하게 적용할 수 있다. 또한, 상술한 실시 형태에서는, 핫월형의 처리로를 갖는 기관 처리 장치를 사용해서 박막을 성막하는 예에 대해서 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되지 않고, 콜드월형의 처리로를 갖는 기관 처리 장치를 사용해서 박막을 성막하는 경우에

도, 적절하게 적용할 수 있다.

[0224] 또한, 상술한 각 실시 형태나 각 변형예나 각 응용예 등은, 적절히 조합해서 사용할 수 있다.

[0225] <실시예>

[0226] (실시예 1)

[0227] 실시예 1로서, 상술한 제1 실시 형태에 있어서의 기관 처리 장치를 사용하고, 상술한 제1 실시 형태의 성막 시퀀스에 의해, 복수매의 웨이퍼 상에 SiOC막을 형성하였다. 원료 가스로서는 HCDS 가스를, 제2 처리 가스로서는 TEA 가스를, 제3 처리 가스로서는  $C_3H_6$  가스를, 제4 처리 가스로서는  $O_2$  가스를 사용하였다.

[0228] 또한, 스텝 2에 있어서는, 도 5의 변형예 3에 나타내는 가스 공급 타이밍으로  $C_3H_6$  가스를 공급하였다. 즉,  $C_3H_6$  가스를 공급하는 공정을, TEA 가스의 공급 개시 전의 기간(공급 정지 기간), TEA 가스의 공급 기간, TEA 가스의 공급 종료 후의 기간(공급 정지 기간)에 각각 행하도록 하였다.

[0229] 또한, 스텝 2에 있어서는,  $C_3H_6$  가스를 공급하는 공정을 TEA 가스의 공급 정지 기간에 행하는 공정에서의 처리실 내의 압력  $P_{2a}[Pa]$ 를, TEA 가스 및  $C_3H_6$  가스를 웨이퍼에 대하여 동시에 공급하는 공정(TEA 가스의 공급 기간)에서의 처리실 내의 압력  $P_{2b}[Pa]$ 보다도 크게 하였다( $P_{2a} > P_{2b}$ ). 또한,  $C_3H_6$  가스를 공급하는 공정을 TEA 가스의 공급 정지 기간에 행하는 공정에서의 가스 공급 시간  $T_{2a}[sec]$ 를, TEA 가스 및  $C_3H_6$  가스를 동시에 공급하는 공정(TEA 가스의 공급 기간)에서의 가스 공급 시간  $T_{2b}[sec]$ 보다도 길게 하였다. 또한,  $C_3H_6$  가스를 공급하는 공정을 TEA 가스의 공급 정지 기간에 행하는 공정에서의  $C_3H_6$  가스의 공급 유량  $F_{2a}[slm]$ 를, TEA 가스 및  $C_3H_6$  가스를 동시에 공급하는 공정(TEA 가스의 공급 기간)에서의  $C_3H_6$  가스의 공급 유량  $F_{2b}[slm]$ 보다도 크게 하였다. 또한, TEA 가스 및  $C_3H_6$  가스를 웨이퍼에 대하여 동시에 공급하는 공정에서의 TEA 가스의 공급 유량은, 동일 공정에서의  $C_3H_6$  가스의 공급 유량  $F_{2b}[slm]$ 와 동일하게 하였다.

[0230] 또한, 스텝 2에 있어서는,  $C_3H_6$  가스를 공급하는 공정을 TEA 가스의 공급 정지 기간에 행하는 공정에서의 처리실 내의 압력  $P_{2a}[Pa]$ 를, 스텝 1에 있어서의 처리실 내의 압력  $P_1[Pa]$  및 스텝 3에 있어서의 처리실 내의 압력  $P_3[Pa]$ 보다도 각각 크게 하고, 또한 TEA 가스 및  $C_3H_6$  가스를 웨이퍼에 대하여 동시에 공급하는 공정(TEA 가스의 공급 기간)에서의 처리실 내의 압력  $P_{2b}[Pa]$ 를, 스텝 1에 있어서의 처리실 내의 압력  $P_1[Pa]$ 보다도 크게 하였다( $P_{2a} > P_1$ ,  $P_3$ ,  $P_{2b} > P_1$ ). 또한, 스텝 3에 있어서의 처리실 내의 압력  $P_3[Pa]$ 은, 스텝 1에 있어서의 처리실 내의 압력  $P_1[Pa]$ 보다도 크게 하였다( $P_3 > P_1$ ).

[0231] 또한, 성막시의 웨이퍼 온도는 600 내지 650℃로 하였다. 그 밖의 처리 조건은 상술한 일 실시 형태(제1 실시 형태)에 기재된 처리 조건 범위 내의 소정의 값으로 설정하였다.

[0232] 그리고, 본 실시예에 따른 SiOC막의 웨이퍼면 내에서의 막 두께 균일성(이하, WiW라고도 함) 및 웨이퍼면 사이에서의 막 두께 균일성(이하, WtW라고도 함), 굴절률(Refractive Index; 이하, R.I.라고도 함)을 각각 측정하였다. 도 6은 본 실시예에 따른 SiOC막의 WiW, WtW, R.I.의 측정 결과를 나타내는 도면이다. 또한, 도 6에 있어서의 "Top"은 보트의 상부에 배치된 웨이퍼에 있어서의 측정 결과를, "Center"는 보트의 중앙부에 배치된 웨이퍼에 있어서의 측정 결과를, "Lower"는 보트의 하부에 배치된 웨이퍼에 있어서의 측정 결과를 각각 나타내고 있다.

[0233] 도 6에 도시하는 바와 같이, 본 실시예에 따른 SiOC막의 평균 막 두께는, Top의 웨이퍼에서 170.4Å, Center의 웨이퍼에서 167.8Å, Lower의 웨이퍼에서 176.5Å이었다. 또한, WiW는 Top의 웨이퍼에서  $\pm 2.7\%$ , Center의 웨이퍼에서  $\pm 3.6\%$ , Lower의 웨이퍼에서  $\pm 4.3\%$ 이었다. 또한, 실시예에 있어서의 SiOC막의 WtW는  $\pm 2.4\%$ 이었다. 즉, 본 실시예에 따른 SiOC막은, 웨이퍼면 내에서의 막 두께 균일성 및 웨이퍼면 사이에서의 막 두께 균일성이 모두 양호하였다. 또한, 본 실시예에 따른 SiOC막의 R.I.은 평균 1.575이며, 적절한 값이 되는 것을 확인하였다.

[0234] (실시예 2)

[0235] 실시예 2로서, 상술한 제1 실시 형태에 있어서의 기관 처리 장치를 사용하고, 상술한 제1 실시 형태의 성막 시



퀀스에 의해, 복수매의 웨이퍼 상에 SiOC막을 형성하였다. 또한, 성막시의 처리 수순 및 처리 조건은, 실시예 1의 처리 수순 및 처리 조건과 동일하게 하였다. 또한, 웨이퍼로서는, 그 표면(성막의 기초)에, 중황비가 11 정도(깊이 2.8 $\mu\text{m}$ /폭 0.25 $\mu\text{m}$ )의 홈이 복수 형성되어 있는 실리콘 기판을 사용하였다.

[0236] 그리고, 본 실시예에 따른 SiOC막의 홈의 저부, 홈의 측벽, 홈의 외부에 있어서의 막 두께 및 단차 피복성(스텝 커버리지)에 대해서 각각 측정하였다. 도 7은, 본 실시예에 따른 SiOC막의 홈의 저부, 홈의 측벽, 홈의 외부에 있어서의 막 두께 및 단차 피복성의 측정 결과를 나타내는 도면이며, SiOC막이 형성된 후의 웨이퍼 표면의 단면 구조를 전자 현미경 사진으로 나타내는 도면이다.

[0237] 도 7에 의하면, 웨이퍼 표면에 형성된 홈의 저부, 홈의 측벽, 홈의 외부의 어느 영역에서도, 그 표면(하지)이, 본 실시예에 따른 SiOC막에 의해, 절취선 없이, 연속적으로 덮여져 있는 것을 알 수 있다. 또한, 본 실시예에 따른 SiOC막의 막 두께는, 홈의 저부 및 홈의 측벽에서 각각 13.4nm, 홈의 외부에서 13.5nm이며, 단차 피복성은 99% 이상인 것을 알 수 있다. 즉, 본 실시예에 따른 SiOC막은 단차 피복성이 매우 양호한 것을 알 수 있다.

[0238] (실시예 3)

[0239] 실시예 3으로서, 상술한 제1 실시 형태에 있어서의 기판 처리 장치를 사용하고, 상술한 제1 실시 형태의 성막 시퀀스에 의해, 복수매의 웨이퍼 상에 SiOC막을 형성하였다. 또한, 성막시의 처리 수순 및 처리 조건은, 실시예 1의 처리 수순 및 처리 조건과 동일하게 하였다.

[0240] 또한, 참고예 1로서, 상술한 실시 형태에 있어서의 기판 처리 장치를 사용하고, 웨이퍼에 대하여 HCDS 가스를 공급하는 스텝과, 웨이퍼에 대하여 TEA 가스를 공급하는 스텝과, 웨이퍼에 대하여 O<sub>2</sub> 가스를 공급하는 스텝을 이 순서대로 행하는 사이클을 소정 횟수 행하는 성막 시퀀스에 의해, 복수매의 웨이퍼 상에 SiOCN막을 형성하였다. 참고예 1에 있어서는, 웨이퍼에 대하여 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 스텝을 행하지 않았다. 성막시의 웨이퍼 온도는 600 내지 650℃로 하였다. 그 밖의 처리 조건은 상술한 제1 실시 형태에 기재된 처리 조건 범위 내의 소정의 값으로 설정하였다.

[0241] 또한, 참고예 2로서, 상술한 제1 실시 형태에 있어서의 기판 처리 장치를 사용하고, 웨이퍼에 대하여 HCDS 가스를 공급하는 스텝과, 웨이퍼에 대하여 TEA 가스를 공급하는 스텝과, 웨이퍼에 대하여 O<sub>2</sub> 가스를 공급하는 스텝을 이 순서대로 행하는 사이클을 소정 횟수 행하는 성막 시퀀스에 의해, 복수매의 웨이퍼 상에 SiOC막을 형성하였다. 참고예 2에 있어서는, 웨이퍼에 대하여 O<sub>2</sub> 가스를 공급하는 스텝을, 참고예 1보다도 긴 시간 행하였다. 또한, 참고예 2에 있어서는, 참고예 1과 마찬가지로, 웨이퍼에 대하여 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 스텝을 행하지 않았다. 성막시의 웨이퍼 온도는 600 내지 650℃로 하였다. 그 밖의 처리 조건은 상술한 제1 실시 형태에 기재된 처리 조건 범위 내의 소정의 값으로 설정하였다.

[0242] 또한, 비교예로서, 상술한 제1 실시 형태에 있어서의 기판 처리 장치를 사용하고, 웨이퍼에 대하여 HCDS 가스를 공급하는 스텝과, 웨이퍼에 대하여 NH<sub>3</sub> 가스를 공급하는 스텝을 이 순서대로 행하는 사이클을 소정 횟수 행하는 성막 시퀀스에 의해, 복수매의 웨이퍼 상에 SiN막을 형성하였다. 비교예에서는, 웨이퍼에 대하여 TEA 가스를 공급하는 스텝, 웨이퍼에 대하여 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 스텝 및 웨이퍼에 대하여 O<sub>2</sub> 가스를 공급하는 스텝을 행하지 않았다. 성막시의 웨이퍼 온도는 600 내지 650℃로 하였다. 그 밖의 처리 조건은, 상술한 제1 실시 형태에 기재된 처리 조건 범위 내의 소정의 값으로 설정하였다.

[0243] 그리고, 이것들의 막에 대해서, 유전율(이하, k-value라고도 함), 굴절률(R.I.), 불화수소(HF) 내성, 핫인산 내성, XPS 조성, XRF 조성 등을 각각 측정하였다. 이것들의 측정 결과를 도 8 내지 도 12에 각각 나타낸다.

[0244] 도 8은 본 실시예에 따른 SiOC막의 유전율, HF 내성의 측정 결과를 나타내는 도면이다. 도 8의 횡축은 농도 1%의 HF 함유액을 사용해서 막을 에칭하였을 때의 웨트 에칭 레이트(이하, WER이라고도 함)[Å/min], 즉 HF에 대한 막의 내성을 나타내고 있다. 또한, 도 8의 종축은 유전율[a.u.]을 각각 나타내고 있다. 또한, 도면 중의 ▲표시는 본 실시예에 따른 SiOC막의 측정 결과를, □표시는 참고예 1에 따른 SiOCN막의 측정 결과를, ■표시는 참고예 2에 따른 SiOC막의 측정 결과를 각각 나타내고 있다. 도 8에 의하면, 유전율이 동일한 정도이어도, 본 실시예에 따른 SiOC막의 쪽이, 참고예 1에 따른 SiOCN막이나 참고예 2에 따른 SiOC막에 비해, WER이 작은 것을 알 수 있다. 즉, 유전율이 동일한 정도이어도, 본 실시예에 따른 SiOC막의 쪽이, 참고예 1에 따른 SiOCN막이나 참고예 2에 따른 SiOC막과 비교하여, HF 내성이 높은 것을 알 수 있다. 이것은 본 실시예에 따른 SiOC막의 쪽이, 참고예 1에 따른 SiOCN막이나 참고예 2에 따른 SiOC막에 비해, 막 내의 C 농도가 높은 것에 의한 것으로 생

각된다.

- [0245] 도 9는 본 실시예에 따른 SiOC막의 XPS 측정 결과를 나타내는 도면이다. 도 9의 횡축은 비교예, 참고예 1, 참고예 2, 본 실시예에 따른 막을 순서대로 나타내고 있다. 도 9의 종축은 XPS에서 측정된 막 내의 Si, O, C, N, Cl 농도[at%]를 나타내고 있다. 도 9에 의하면, 본 실시예에 따른 SiOC막은, 참고예 1에 따른 SiOCN막이나, 참고예 2에 따른 SiOC막이나, 비교예에 따른 SiN막보다도, 막 내의 C 농도가 높은 것을 알 수 있다. 또한, 본 실시예에 따른 SiOC막은, 참고예 1에 따른 SiOCN막이나, 참고예 2에 따른 SiOC막이나, 비교예에 따른 SiN막보다도, 막 내의 N 농도가 낮고, 불순물 레벨로까지 저하되어 있는 것을 알 수 있다. 이러한 점으로부터, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 공정을, TEA 가스의 공급 개시 전의 기간(공급 정지 기간), TEA 가스의 공급 기간, TEA 가스의 공급 종료 후의 기간(공급 정지 기간)에 각각 행함으로써, SiOC막 내의 C 농도를 높이는 것이 가능한 것을 알 수 있다. 또한, TEA 가스의 공급 기간 및 공급 정지 기간 중 적어도 하나에 행하는 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 공정에서의 공급 조건(가스의 공급 시간, 공급 유량, 처리실 내의 압력, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 분압 등)을 적절하게 제어함으로써, SiOC막 내의 N 농도의 증가를 억제하면서, 또한 C 농도를 미세 조정하면서, 막 내의 C 농도를 높이는 것이 가능한 것을 알 수 있다.
- [0246] 도 10은 본 실시예에 따른 SiOC막의 핫인산 내성의 측정 결과를 나타내는 도면이다. 도 10의 횡축은 비교예, 참고예 1, 참고예 2, 본 실시예에 따른 막을 순서대로 나타내고 있다. 도 10의 종축은 핫인산 함유액을 사용해서 막을 에칭하였을 때의 웨트 에칭 레이트(WER)[Å/min], 즉 핫인산에 대한 막의 내성을 나타내고 있다. 도 10에 의하면, 본 실시예에 따른 SiOC막은, 참고예 1에 따른 SiOCN막이나, 참고예 2에 따른 SiOC막이나, 비교예에 따른 SiN막보다도, WER이 작은 것을 알 수 있다. 즉, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 공정을, TEA 가스의 공급 개시 전의 기간(공급 정지 기간), TEA 가스의 공급 기간, TEA 가스의 공급 종료 후의 기간(공급 정지 기간)에 각각 행함으로써, SiOC막 내의 C 농도를 높이고, 핫인산 내성을 향상시킬 수 있는 것을 알 수 있다. 또한, 본 실시예에 따른 SiOC막에 대해서 HF 내성을 측정한 결과, 핫인산 내성과 마찬가지로, 높은 내성을 얻어지는 것도 더불어 확인하였다.
- [0247] 도 11은 본 실시예에 따른 SiOC막의 XRF, 굴절률의 측정 결과를 나타내는 도면이다. 도 11의 횡축은 굴절률(R.I.)[a.u.]을 나타내고 있다. 도 11의 종축은 XRF에서 측정된 막 내의 C, N 농도[at%]를 나타내고 있다. 또한, 도면 중에 있어서, ■표시는 본 실시예에 따른 SiOC막 내의 C 농도를, □표시는 참고예 2에 따른 SiOC막 내의 C 농도를 나타내고 있다. 또한, 도면 중에 있어서, ▲표시는 본 실시예에 따른 SiOC막 내의 N 농도를, △표시는 참고예 2에 따른 SiOC막 내의 N 농도를 나타내고 있다. 도 11에 의하면, 굴절률이 동일한 정도이어도, 본 실시예에 따른 SiOC막의 쪽이, 참고예 2에 따른 SiOC막에 비해, 막 내의 C 농도가 높고, N 농도가 낮은 것을 알 수 있다. 즉, 굴절률이 동일한 정도이어도, 본 실시예에 따른 SiOC막의 쪽이, 참고예 2에 따른 SiOC막과 비교하여, HF 내성이나 핫인산 내성이 높아지는 것을 알 수 있다.
- [0248] 도 12는 본 실시예에 따른 SiOC막의 HF 내성, 굴절률, 유전율의 측정 결과를 나타내는 도면이다. 도 12의 하부 횡축은 굴절률(R.I.)[a.u.]을 나타내고 있다. 도 12의 상부 횡축은 유전율(k-value)[a.u.]을 나타내고 있다. 도 12의 종축은 농도 1%의 HF 함유액을 사용해서 막을 에칭하였을 때의 웨트 에칭 레이트(WER)[Å/min], 즉 HF에 대한 막의 내성을 나타내고 있다. 도 12에 의하면, 굴절률이나 유전율이 동일한 정도이어도, 본 실시예에 따른 SiOC막의 쪽이, 참고예 2에 따른 SiOC막에 비해, WER이 작은 것을 알 수 있다. 즉, 굴절률이나 유전율이 동일한 정도이어도, 본 실시예에 따른 SiOC막의 쪽이, 참고예 2에 따른 SiOC막과 비교하여, HF 내성이 높은 것을 알 수 있다. 이것은, 도 11에 도시한 측정 결과도 합치하는 결과이다.
- [0249] 또한, 상술한 실시예 1 내지 3에서는, 각각 도 5의 변형예 3에 나타내는 가스 공급 타이밍으로 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하여 SiOC막을 형성하였지만, 도 5에 도시하는 다른 가스 공급 타이밍으로 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하여 SiOC막을 형성해도, 상술한 실시예 1 내지 3과 동일한 경향의 효과가 얻어지는 것을 확인하였다. 또한, 도 13, 도 14에 도시하는 다양한 가스 공급 타이밍으로 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하여 SiOC막을 형성해도, 상술한 실시예 1 내지 3과 동일한 경향의 효과가 얻어지는 것도 확인하였다.
- [0250] <본 발명의 바람직한 형태>
- [0251] 이하, 본 발명의 바람직한 형태에 대해서 부기한다.
- [0252] (부기 1)



- [0253] 본 발명의 일 형태에 따르면, 기판에 대하여 소정 원소와 할로젠 원소를 포함하는 제1 처리 가스를 공급하는 공정과, 상기 기판에 대하여 탄소 및 질소를 포함하는 제2 처리 가스를 공급하는 공정과, 상기 기판에 대하여 탄소를 포함하는 제3 처리 가스를 공급하는 공정과, 상기 기판에 대하여 상기 제1 내지 제3 처리 가스와는 다른 제4 처리 가스를 공급하는 공정을 포함하는 사이클을 소정 횟수 행함으로써, 상기 소정 원소 및 탄소를 포함하는 막을 상기 기판 상에 형성하는 공정을 포함하는 반도체 장치의 제조 방법이 제공된다.
- [0254] (부기 2)
- [0255] 부기 1의 반도체 장치의 제조 방법에 있어서, 바람직하게는, 상기 사이클은, 상기 제3 처리 가스를 공급하는 공정을, 상기 제2 처리 가스의 공급 기간에 행하는 공정을 포함한다.
- [0256] (부기 3)
- [0257] 부기 1 또는 2의 반도체 장치의 제조 방법에 있어서, 바람직하게는, 상기 사이클은, 상기 제3 처리 가스를 공급하는 공정을, 상기 제2 처리 가스의 공급 정지 기간에 행하는 공정을 포함한다.
- [0258] (부기 4)
- [0259] 부기 1 내지 3 중 어느 하나의 반도체 장치의 제조 방법에 있어서, 바람직하게는, 상기 사이클은, 상기 제3 처리 가스를 공급하는 공정을, 상기 제2 처리 가스를 공급하는 공정과 동시에 행하는 공정을 포함한다.
- [0260] (부기 5)
- [0261] 부기 1 내지 4 중 어느 하나의 반도체 장치의 제조 방법에 있어서, 바람직하게는, 상기 사이클은, 상기 제3 처리 가스를 공급하는 공정을, 상기 제2 처리 가스를 공급하는 공정보다도 선행하여 행하는 공정을 포함한다.
- [0262] (부기 6)
- [0263] 부기 1 내지 5 중 어느 하나의 반도체 장치의 제조 방법에 있어서, 바람직하게는, 상기 사이클은, 상기 제3 처리 가스를 공급하는 공정을, 상기 제2 처리 가스를 공급하는 공정을 종료한 후에 행하는 공정을 포함한다.
- [0264] (부기 7)
- [0265] 부기 1 내지 6 중 어느 하나의 반도체 장치의 제조 방법에 있어서, 바람직하게는, 상기 막을 형성하는 공정은, 상기 기판을 처리실 내에 수용한 상태에서 행해지고, 상기 제3 처리 가스를 공급하는 공정을 상기 제2 처리 가스의 공급 정지 기간에 행하는 공정에서의 상기 처리실 내의 압력을, 상기 제2 처리 가스를 공급하는 공정(상기 제2 처리 가스의 공급 기간)에서의 상기 처리실 내의 압력보다도 크게 한다.
- [0266] (부기 8)
- [0267] 부기 1 내지 7 중 어느 하나의 반도체 장치의 제조 방법에 있어서, 바람직하게는, 상기 막을 형성하는 공정은, 상기 기판을 처리실 내에 수용한 상태에서 행해지고, 상기 제3 처리 가스를 공급하는 공정을 상기 제2 처리 가스를 공급하는 공정보다도 선행하여 행하는 공정에서의 상기 처리실 내의 압력을, 상기 제2 처리 가스를 공급하는 공정에서의 상기 처리실 내의 압력보다도 크게 한다.
- [0268] (부기 9)
- [0269] 부기 1 내지 8 중 어느 하나의 반도체 장치의 제조 방법에 있어서, 바람직하게는, 상기 막을 형성하는 공정은, 상기 기판을 처리실 내에 수용한 상태에서 행해지고, 상기 제3 처리 가스를 공급하는 공정을 상기 제2 처리 가스를 공급하는 공정을 종료한 후에 행하는 공정에서의 상기 처리실 내의 압력을, 상기 제2 처리 가스를 공급하는 공정에서의 상기 처리실 내의 압력보다도 크게 한다.
- [0270] (부기 10)
- [0271] 부기 1 내지 9 중 어느 하나의 반도체 장치의 제조 방법에 있어서, 바람직하게는, 상기 제3 처리 가스를 공급하는 공정에서의 공급 조건(제3 처리 가스의 공급 시간, 공급 유량, 분압, 처리실 내 압력)을 제어함으로써, 상기 막 내의 탄소 농도를 제어한다.
- [0272] (부기 11)
- [0273] 부기 1 내지 10 중 어느 하나의 반도체 장치의 제조 방법에 있어서, 바람직하게는, 상기 제2 처리 가스는, 탄소, 질소 및 수소의 3원소로 구성되고, 조성식 중(1분자 중)에서 질소 원자의 수보다도 탄소 원자의 수 쪽이

많은 가스를 포함한다.

[0274] (부기 12)

[0275] 부기 1 내지 11 중 어느 하나의 반도체 장치의 제조 방법에 있어서, 바람직하게는, 상기 제2 처리 가스는, 그 조성식 중(1분자 중)에서 탄소 원자를 포함하는 리간드를 복수 갖는 가스를 포함한다.

[0276] (부기 13)

[0277] 부기 1 내지 12 중 어느 하나의 반도체 장치의 제조 방법에 있어서, 바람직하게는, 상기 제2 처리 가스는, 아민 및 유기 히드라진 중 적어도 어느 하나를 포함한다.

[0278] (부기 14)

[0279] 부기 1 내지 13 중 어느 하나의 반도체 장치의 제조 방법에 있어서, 바람직하게는, 상기 제3 처리 가스는, 탄화 수소계 가스를 포함한다.

[0280] (부기 15)

[0281] 부기 1 내지 14 중 어느 하나의 반도체 장치의 제조 방법에 있어서, 바람직하게는, 상기 제4 처리 가스는, 산화 가스 및 질화 가스 중 적어도 어느 하나를 포함한다.

[0282] (부기 16)

[0283] 부기 1 내지 15 중 어느 하나의 반도체 장치의 제조 방법에 있어서, 바람직하게는, 상기 소정 원소는 실리콘 또는 금속을 포함하고, 상기 할로젠 원소는 염소 또는 불소를 포함한다.

[0284] (부기 17)

[0285] 부기 1 내지 16 중 어느 하나의 반도체 장치의 제조 방법에 있어서, 바람직하게는, 상기 제4 처리 가스를 공급하는 공정에서는, 상기 제4 처리 가스로서 산화 가스를 공급함으로써, 상기 막으로서, 상기 소정 원소, 산소, 탄소 및 질소를 포함하는 막(상기 소정 원소를 포함하는 산탄질화막), 또는 상기 소정 원소, 산소 및 탄소를 포함하는 막(상기 소정 원소를 포함하는 산탄화막)을 형성한다.

[0286] (부기 18)

[0287] 부기 1 내지 16 중 어느 하나의 반도체 장치의 제조 방법에 있어서, 바람직하게는, 상기 제4 처리 가스를 공급하는 공정에서는, 상기 제4 처리 가스로서 질화 가스를 공급함으로써, 상기 막으로서, 상기 소정 원소, 탄소 및 질소를 포함하는 막(상기 소정 원소를 포함하는 탄질화막)을 형성한다.

[0288] (부기 19)

[0289] 본 발명의 다른 형태에 따르면, 기판에 대하여 소정 원소와 할로젠 원소를 포함하는 제1 처리 가스를 공급하는 공정과, 상기 기판에 대하여 탄소 및 질소를 포함하는 제2 처리 가스를 공급하는 공정과, 상기 기판에 대하여 탄소를 포함하는 제3 처리 가스를 공급하는 공정을 포함하는 사이클을 소정 횟수 행함으로써, 상기 소정 원소, 탄소 및 질소를 포함하는 막(상기 소정 원소를 포함하는 탄질화막)을 상기 기판 상에 형성하는 공정을 포함하는 반도체 장치의 제조 방법이 제공된다.

[0290] (부기 20)

[0291] 본 발명의 다른 형태에 따르면, 기판에 대하여 소정 원소와 할로젠 원소를 포함하는 제1 처리 가스를 공급하는 공정과, 상기 기판에 대하여 탄소 및 질소를 포함하는 제2 처리 가스를 공급하는 공정과, 상기 기판에 대하여 탄소를 포함하는 제3 처리 가스를 공급하는 공정과, 상기 기판에 대하여 산소를 포함하는 제4 처리 가스(산화 가스)를 공급하는 공정을 포함하는 사이클을 소정 횟수 행함으로써, 상기 소정 원소, 산소, 탄소 및 질소를 포함하는 막(상기 소정 원소를 포함하는 산탄질화막), 또는 상기 소정 원소, 산소 및 탄소를 포함하는 막(상기 소정 원소를 포함하는 산탄화막)을 상기 기판 상에 형성하는 공정을 포함하는 반도체 장치의 제조 방법이 제공된다.

[0292] (부기 21)

[0293] 본 발명의 다른 형태에 따르면, 기판에 대하여 소정 원소와 할로젠 원소를 포함하는 제1 처리 가스를 공급하는 공정과, 상기 기판에 대하여 탄소 및 질소를 포함하는 제2 처리 가스를 공급하는 공정과, 상기 기판에 대하여

탄소를 포함하는 제3 처리 가스를 공급하는 공정과, 상기 기관에 대하여 질소를 포함하는 제4 처리 가스(질화 가스)를 공급하는 공정을 포함하는 사이클을 소정 횟수 행함으로써, 상기 소정 원소, 탄소 및 질소를 포함하는 막(상기 소정 원소를 포함하는 탄질화막)을 상기 기관 상에 형성하는 공정을 포함하는 반도체 장치의 제조 방법이 제공된다.

[0294] (부기 22)

[0295] 본 발명의 또 다른 형태에 따르면, 기관에 대하여 소정 원소와 할로겐 원소를 포함하는 제1 처리 가스를 공급하는 공정과, 상기 기관에 대하여 탄소 및 질소를 포함하는 제2 처리 가스를 공급하는 공정과, 상기 기관에 대하여 탄소를 포함하는 제3 처리 가스를 공급하는 공정과, 상기 기관에 대하여 상기 제1 내지 제3 처리 가스와는 다른 제4 처리 가스를 공급하는 공정을 포함하는 사이클을 소정 횟수 행함으로써, 상기 소정 원소 및 탄소를 포함하는 막을 상기 기관 상에 형성하는 공정을 포함하는 기관 처리 방법이 제공된다.

[0296] (부기 23)

[0297] 본 발명의 또 다른 형태에 따르면, 기관을 수용하는 처리실과, 상기 처리실 내에 소정 원소와 할로겐 원소를 포함하는 제1 처리 가스를 공급하는 제1 가스 공급계와, 상기 처리실 내에 탄소 및 질소를 포함하는 제2 처리 가스를 공급하는 제2 가스 공급계와, 상기 처리실 내에 탄소를 포함하는 제3 처리 가스를 공급하는 제3 가스 공급계와, 상기 처리실 내에 상기 제1 내지 제3 처리 가스와는 다른 제4 처리 가스를 공급하는 제4 가스 공급계와, 상기 처리실 내의 기관에 대하여 상기 제1 처리 가스를 공급하는 처리와, 상기 처리실 내의 상기 기관에 대하여 상기 제2 처리 가스를 공급하는 처리와, 상기 처리실 내의 상기 기관에 대하여 상기 제3 처리 가스를 공급하는 처리와, 상기 처리실 내의 상기 기관에 대하여 상기 제4 처리 가스를 공급하는 처리를 포함하는 사이클을 소정 횟수 행함으로써, 상기 소정 원소 및 탄소를 포함하는 막을 상기 기관 상에 형성하는 처리를 행하도록, 상기 제1 가스 공급계, 상기 제2 가스 공급계, 상기 제3 가스 공급계 및 상기 제4 가스 공급계를 제어하는 제어부를 포함하는 기관 처리 장치가 제공된다.

[0298] (부기 24)

[0299] 본 발명의 또 다른 형태에 따르면, 기관 처리 장치의 처리실 내의 기관에 대하여 소정 원소와 할로겐 원소를 포함하는 제1 처리 가스를 공급하는 수순과, 상기 기관에 대하여 탄소 및 질소를 포함하는 제2 처리 가스를 공급하는 수순과, 상기 기관에 대하여 탄소를 포함하는 제3 처리 가스를 공급하는 수순과, 상기 기관에 대하여 상기 제1 내지 제3 처리 가스와는 다른 제4 처리 가스를 공급하는 수순을 포함하는 사이클을 소정 횟수 행함으로써, 상기 소정 원소 및 탄소를 포함하는 막을 상기 기관 상에 형성하는 수순을 컴퓨터에 실행시키는 프로그램이 제공된다.

[0300] (부기 25)

[0301] 본 발명의 또 다른 형태에 따르면, 기관 처리 장치의 처리실 내의 기관에 대하여 소정 원소와 할로겐 원소를 포함하는 제1 처리 가스를 공급하는 수순과, 상기 기관에 대하여 탄소 및 질소를 포함하는 제2 처리 가스를 공급하는 수순과, 상기 기관에 대하여 탄소를 포함하는 제3 처리 가스를 공급하는 수순과, 상기 기관에 대하여 상기 제1 내지 제3 처리 가스와는 다른 제4 처리 가스를 공급하는 수순을 포함하는 사이클을 소정 횟수 행함으로써, 상기 소정 원소 및 탄소를 포함하는 막을 상기 기관 상에 형성하는 수순을 컴퓨터에 실행시키는 프로그램을 기록한 컴퓨터 판독 가능한 기록 매체가 제공된다.

## 부호의 설명

[0302] 121 : 컨트롤러(제어부)

200 : 웨이퍼(기관)

201 : 처리실

202 : 처리로

203 : 반응관

207 : 히터

231 : 배기관

232a : 제1 가스 공급관

232b : 제2 가스 공급관

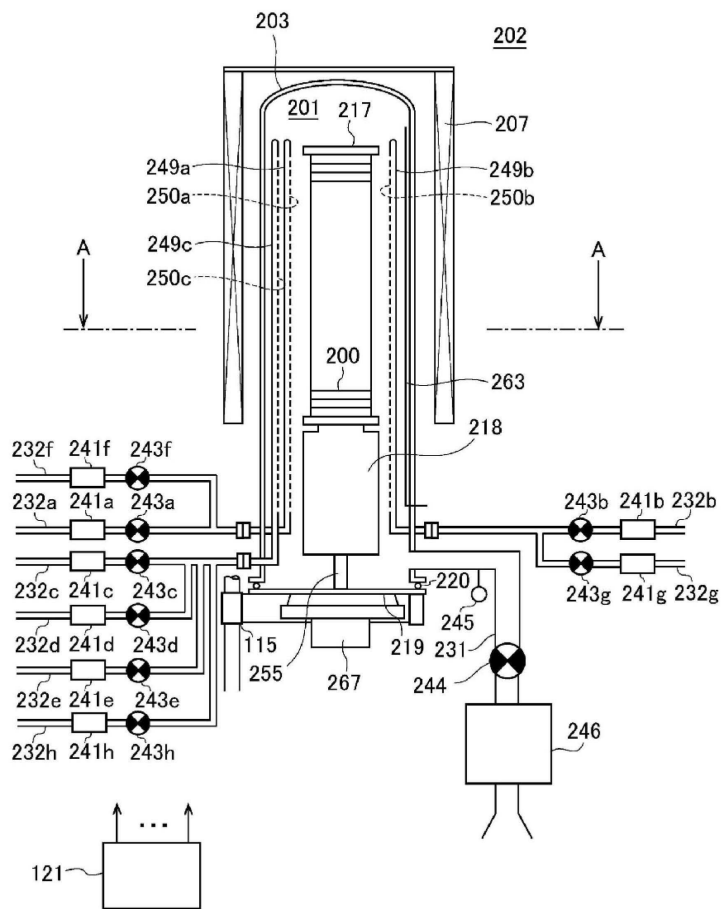
232c : 제3 가스 공급관

232d : 제4 가스 공급관

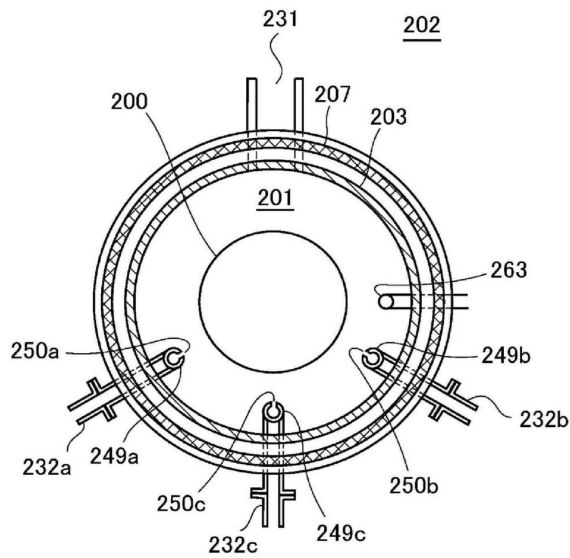
232e : 제5 가스 공급관

도면

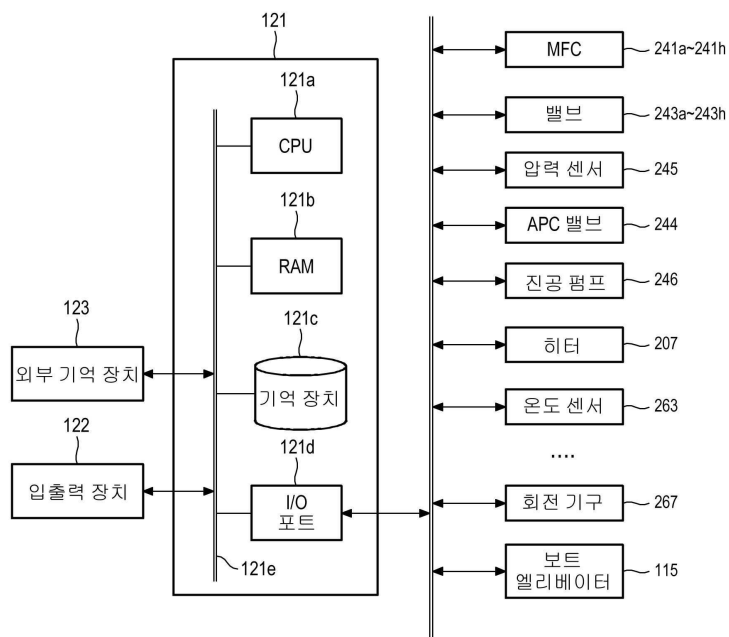
도면1



도면2

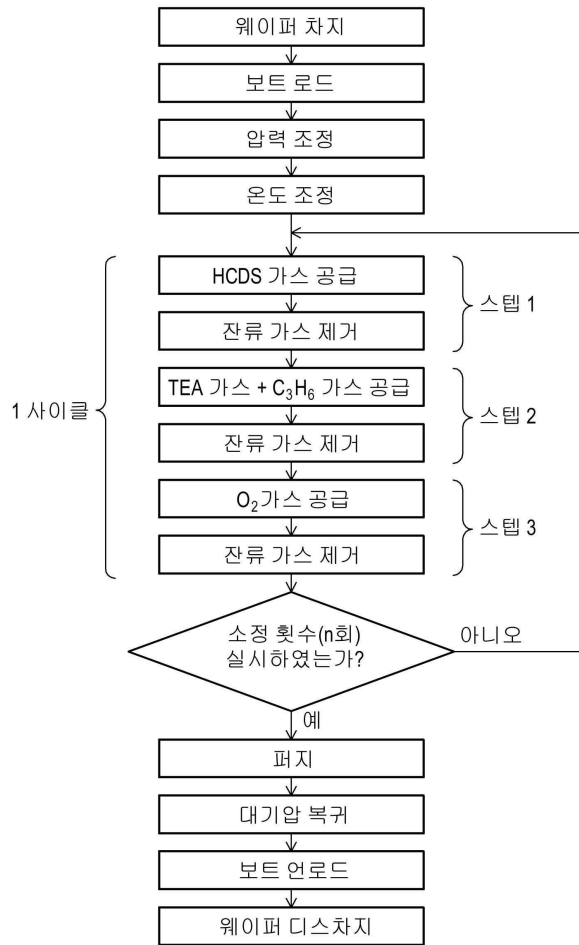


도면3

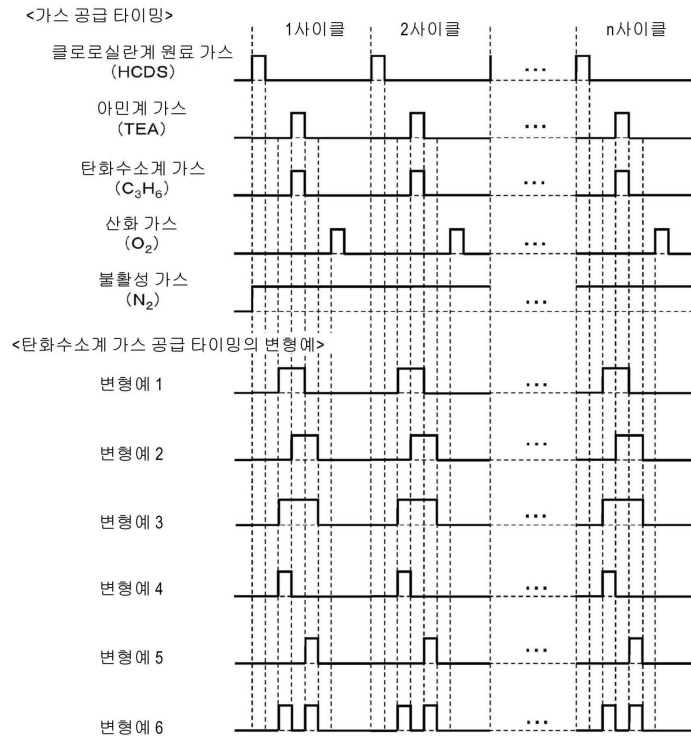






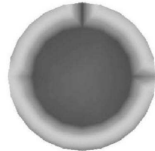
도면4



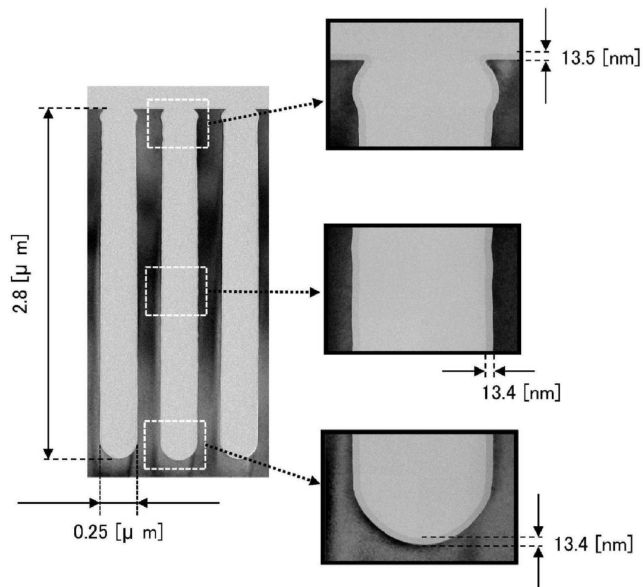
도면5



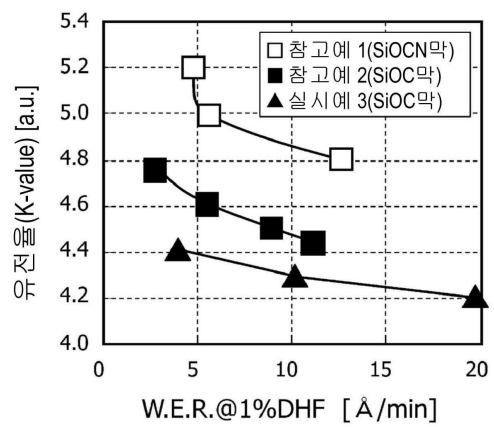
도면6

Thickness Map			
	Top	Center	Lower
Thickness ( $\text{\AA}$ )	170.4	167.8	176.5
WiW ( $\pm\%$ )	2.7	3.6	4.3
WtW ( $\pm\%$ )	2.4		
R.I. (Ave)	1.575		

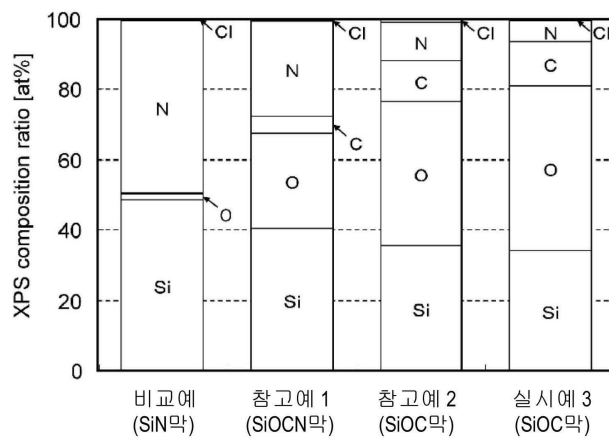
도면7



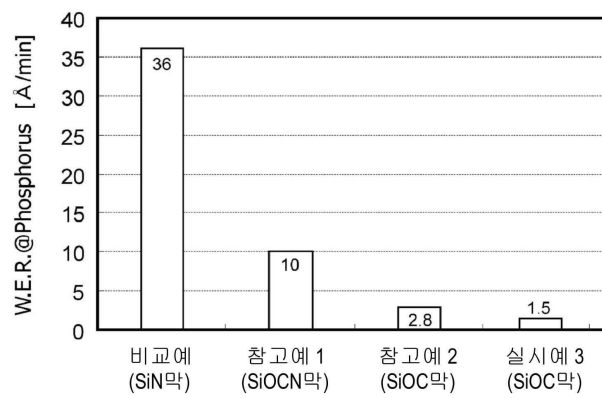
도면8



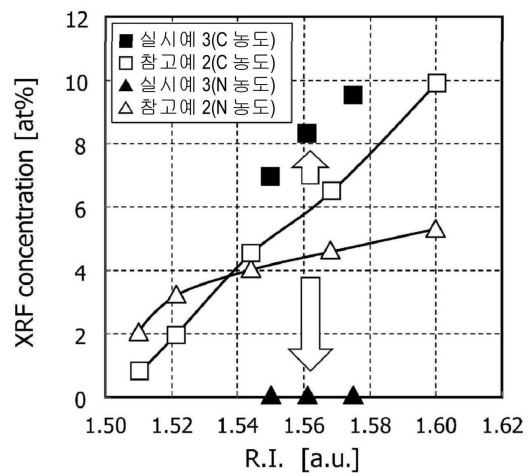
도면9



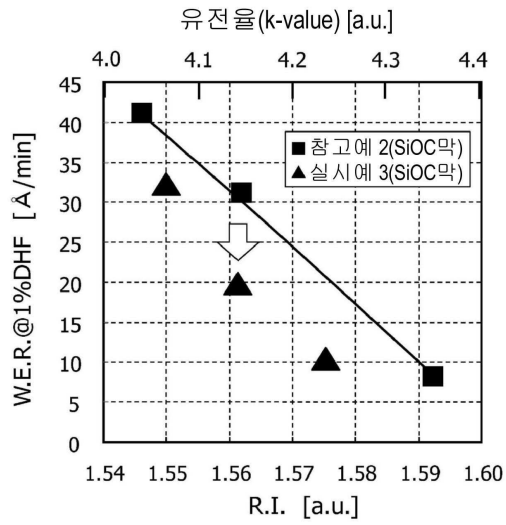
도면10



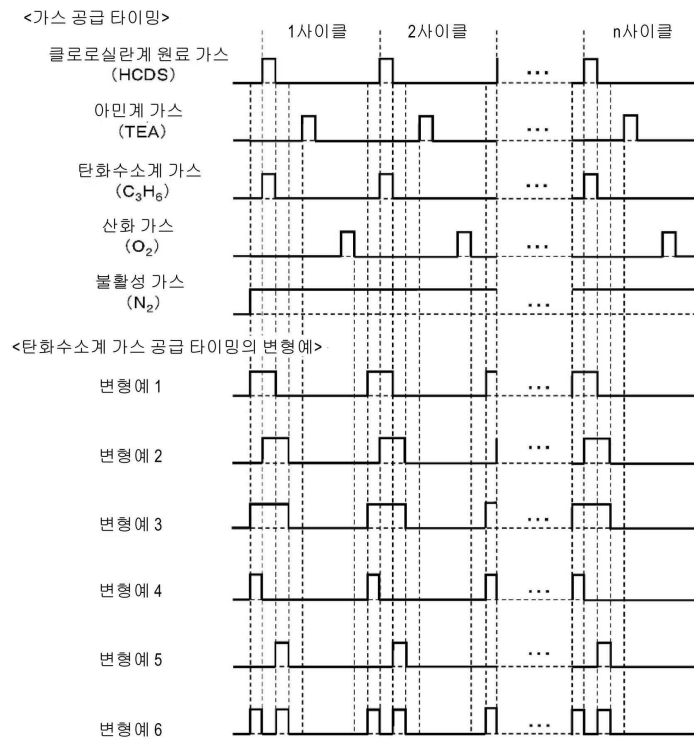
도면11



도면12



도면13





도면14

