

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6529348号
(P6529348)

(45) 発行日 令和1年6月12日(2019.6.12)

(24) 登録日 令和1年5月24日(2019.5.24)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 L 21/316 (2006.01)	HO 1 L 21/316 X
HO 1 L 21/31 (2006.01)	HO 1 L 21/31 B
HO 1 L 21/318 (2006.01)	HO 1 L 21/31 C
C 2 3 C 16/455 (2006.01)	HO 1 L 21/318 B
	C 2 3 C 16/455

請求項の数 10 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2015-114830 (P2015-114830)	(73) 特許権者	318009126
(22) 出願日	平成27年6月5日(2015.6.5)		株式会社KOKUSAI ELECTRIC
(65) 公開番号	特開2017-5016 (P2017-5016A)		C
(43) 公開日	平成29年1月5日(2017.1.5)		東京都千代田区神田鍛冶町3丁目4番地
審査請求日	平成30年3月22日(2018.3.22)	(74) 代理人	100145872
			弁理士 福岡 昌浩
		(74) 代理人	100091362
			弁理士 阿仁屋 節雄
		(72) 発明者	新田 貴史
			富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株式会社日立国際電気内
		(72) 発明者	島本 聡
			富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株式会社日立国際電気内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体装置の製造方法、基板処理装置およびプログラム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

処理室内の基板に対して、水素およびハロゲン元素を含む原料を、前記原料が単独で存在した場合に前記原料が熱分解するような条件であって、前記処理室内への前記原料の供給流量が前記処理室内からの前記原料の排気流量よりも大きくなるような条件下で供給し、第1層を形成する工程と、

前記処理室内の前記基板に対して反応体を供給し、前記第1層を改質して第2層を形成する工程と、

を非同時に所定回数行うことで、前記基板上に膜を形成する工程を有し、

前記第1層を形成する工程では、前記原料として、1分子中に含まれる水素原子の数よりも、1分子中に含まれる塩素原子の数の方が少ない物質を用い、前記基板に対して前記原料と一緒に塩素含有ガスを供給するか、もしくは、前記原料として、1分子中に含まれる水素原子の数よりも、1分子中に含まれる塩素原子の数の方が多き物質を用い、前記基板に対して前記原料と一緒に水素含有ガスを供給する半導体装置の製造方法。

【請求項2】

前記塩素含有ガスは、水素非含有である請求項1に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項3】

前記原料として、 SiH_3Cl 、 Si_2H_5Cl 、 $Si_2H_4Cl_2$ 、 Si_3H_5Cl 、 $Si_3H_4Cl_2$ からなる群より選択される少なくとも1つを用いる請求項2に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 4】

前記水素含有ガスは、塩素非含有である請求項 1 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 5】

前記原料として、 SiHCl_3 、 $\text{Si}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ からなる群より選択される少なくとも 1 つを用いる請求項 4 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 6】

前記反応体として、水素非含有の酸素含有ガスを用いる請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 7】

前記反応体として、 O_3 ガスまたはプラズマ励起させた酸素含有ガスからなる群より選択される少なくとも 1 つを用いる請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

10

【請求項 8】

前記基板上に膜を形成する工程を実施した後、前記膜が形成された前記基板を前記処理室内から取り出すことなく前記処理室内に収容した状態で、前記膜上にキャップ層を形成する工程を、さらに有する請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 9】

基板を処理する処理室と、
前記処理室内の基板を加熱するヒータと、
前記処理室内の基板に対して水素およびハロゲン元素を含む原料を供給する第 1 供給系と、
前記処理室内の基板に対して反応体を供給する第 2 供給系と、
前記処理室内の基板に対して塩素含有ガスまたは水素含有ガスを供給する第 3 供給系と

20

前記処理室内を排気する排気系と、

前記処理室内の基板に対して、前記原料を、前記原料が単独で存在した場合に前記原料が熱分解するような条件であって、前記処理室内への前記原料の供給流量が前記処理室内からの前記原料の排気流量よりも大きくなるような条件下で供給し、第 1 層を形成する処理と、前記処理室内の前記基板に対して反応体を供給し、前記第 1 層を改質して第 2 層を形成する処理と、を非同時に所定回数行うことで、前記基板上に膜を形成する処理を実施させ、前記第 1 層を形成する処理では、前記原料として、1 分子中に含まれる水素原子の数よりも、1 分子中に含まれる塩素原子の数の方が少ない物質を用い、前記基板に対して前記原料と一緒に前記塩素含有ガスを供給するか、もしくは、前記原料として、1 分子中に含まれる水素原子の数よりも、1 分子中に含まれる塩素原子の数の方が多量物質を用い、前記基板に対して前記原料と一緒に前記水素含有ガスを供給するように、前記ヒータ、前記第 1 供給系、前記第 2 供給系、前記第 3 供給系および前記排気系を制御するよう構成される制御部と、

30

を備える基板処理装置。

【請求項 10】

基板処理装置の処理室内の基板に対して、水素およびハロゲン元素を含む原料を、前記原料が単独で存在した場合に前記原料が熱分解するような条件であって、前記処理室内への前記原料の供給流量が前記処理室内からの前記原料の排気流量よりも大きくなるような条件下で供給し、第 1 層を形成する手順と、

40

前記処理室内の前記基板に対して反応体を供給し、前記第 1 層を改質して第 2 層を形成する手順と、

を非同時に所定回数行うことで、前記基板上に膜を形成する手順と、

前記第 1 層を形成する手順において、前記原料として、1 分子中に含まれる水素原子の数よりも、1 分子中に含まれる塩素原子の数の方が少ない物質を用い、前記基板に対して前記原料と一緒に塩素含有ガスを供給するか、もしくは、前記原料として、1 分子中に含まれる水素原子の数よりも、1 分子中に含まれる塩素原子の数の方が多量物質を用い、前

50

記基板に対して前記原料と一緒に水素含有ガスを供給する手順と、
をコンピュータによって前記基板処理装置に実行させるプログラム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体装置の製造方法、基板処理装置およびプログラムに関する。

【背景技術】

【0002】

半導体装置（デバイス）の製造工程の一工程として、処理室内の基板に対して原料と反応体とを供給して基板上に膜を形成する処理が行われることがある（例えば特許文献1参照）。 10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2013-30752号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、基板上に形成する膜の膜質を向上させることが可能な技術を提供することにある。 20

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の一態様によれば、

処理室内の基板に対して、水素およびハロゲン元素を含む原料を、前記原料が単独で存在した場合に前記原料が熱分解するような条件であって、前記処理室内への前記原料の供給流量が前記処理室内からの前記原料の排気流量よりも大きくなるような条件下で供給し、第1層を形成する工程と、

前記処理室内の前記基板に対して反応体を供給し、前記第1層を改質して第2層を形成する工程と、

を非同時に所定回数行うことで、前記基板上に膜を形成する工程を有する技術が提供される。 30

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、基板上に形成する膜の膜質を向上させることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0007】

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

【図2】本発明の一実施形態で好適に用いられる基板処理装置の縦型処理炉の概略構成図であり、処理炉部分を図1のA-A線断面図で示す図である。 40

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

【図4】本発明の一実施形態の成膜シーケンスを示す図である。

【図5】本発明の一実施形態の成膜シーケンスの変形例を示す図である。

【図6】本発明の一実施形態の成膜シーケンスの他の変形例を示す図である。

【図7】本発明の一実施形態の成膜シーケンスの他の変形例を示す図である。

【図8】本発明の一実施形態の成膜シーケンスの他の変形例を示す図である。

【図9】本発明の一実施形態の成膜シーケンスの他の変形例を示す図である。

【図10】本発明の一実施形態の成膜シーケンスの他の変形例を示す図である。

【図11】本発明の一実施形態の成膜シーケンスの他の変形例を示す図である。 50

【図12】本発明の一実施形態の成膜シーケンスの他の変形例を示す図である。

【図13】SiO膜中の水素濃度の評価結果を示す図である。

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

【図15】本発明の他の実施形態で好適に用いられる基板処理装置の処理炉の概略構成図であり、処理炉部分を縦断面図で示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0008】

<本発明の一実施形態>

以下、本発明の一実施形態について図1～図3を参照しながら説明する。

10

【0009】

(1) 基板処理装置の構成

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

【0010】

ヒータ207の内側には、ヒータ207と同心円状に反応管203が配設されている。反応管203は、例えば石英(SiO₂)または炭化シリコン(SiC)等の耐熱性材料からなり、上端が閉塞し下端が開口した円筒形状に形成されている。反応管203の下方には、反応管203と同心円状に、マニホールド(インレットフランジ)209が配設されている。マニホールド209は、例えばステンレス(SUS)等の金属からなり、上端および下端が開口した円筒形状に形成されている。マニホールド209の上端部は、反応管203の下端部に係合しており、反応管203を支持するように構成されている。マニホールド209と反応管203との間には、シール部材としてのリング220aが設けられている。マニホールド209がヒータベースに支持されることにより、反応管203は垂直に据え付けられた状態となる。主に、反応管203とマニホールド209とにより処理容器(反応容器)が構成されている。処理容器の筒中空部には処理室201が形成されている。処理室201は、複数枚の基板としてのウエハ200を、後述するポート217によって水平姿勢で垂直方向に多段に配列した状態で収容可能に構成されている。

20

30

【0011】

処理室201内には、ノズル249a, 249bが、マニホールド209の側壁を貫通するように設けられている。ノズル249a, 249bには、ガス供給管232a, 232bが、それぞれ接続されている。このように、反応管203には2本のノズル249a, 249bと、2本のガス供給管232a, 232bとが設けられており、処理室201内へ複数種類のガスを供給することが可能となっている。

【0012】

ガス供給管232a, 232bには、上流方向から順に、流量制御器(流量制御部)であるマスフローコントローラ(MFC)241a, 241bおよび開閉弁であるバルブ243a, 243bがそれぞれ設けられている。ガス供給管232a, 232bのバルブ243a, 243bよりも下流側には、不活性ガスを供給するガス供給管232c, 232dがそれぞれ接続されている。ガス供給管232c, 232dには、上流方向から順に、流量制御器(流量制御部)であるMFC241c, 241dおよび開閉弁であるバルブ243c, 243dがそれぞれ設けられている。

40

【0013】

ガス供給管232aの先端部には、ノズル249aが接続されている。ノズル249aは、図2に示すように、反応管203の内壁とウエハ200との間における平面視において円環状の空間に、反応管203の内壁の下部より上部に沿って、ウエハ200の積載方向上方に向かって立ち上がるように設けられている。すなわち、ノズル249aは、ウエハ200が配列されるウエハ配列領域の側方の、ウエハ配列領域を水平に取り囲む領域に

50

、ウエハ配列領域に沿うように設けられている。すなわち、ノズル249aは、処理室201内へ搬入された各ウエハ200の端部（周縁部）の側方にウエハ200の表面（平坦面）と垂直に設けられている。ノズル249aはL字型のロングノズルとして構成されており、その水平部はマニホールド209の側壁を貫通するように設けられており、その垂直部は少なくともウエハ配列領域の一端側から他端側に向かって立ち上がるように設けられている。ノズル249aの側面には、ガスを供給するガス供給孔250aが設けられている。ガス供給孔250aは、反応管203の中心を向くように開口しており、ウエハ200に向けてガスを供給することが可能となっている。ガス供給孔250aは、反応管203の下部から上部にわたって複数設けられ、それぞれが同一の開口面積を有し、更に同じ開口ピッチで設けられている。

10

【0014】

ガス供給管232bの先端部には、ノズル249bが接続されている。ノズル249bは、ガス分散空間であるバッファ室237内に設けられている。バッファ室237は、反応管203の内壁と隔壁237aとの間に形成されている。バッファ室237（隔壁237a）は、図2に示すように、反応管203の内壁とウエハ200との間における平面視において円環状の空間に、また、反応管203の内壁の下部より上部にわたる部分に、ウエハ200の積載方向に沿って設けられている。すなわち、バッファ室237（隔壁237a）は、ウエハ配列領域の側方の、ウエハ配列領域を水平に取り囲む領域に、ウエハ配列領域に沿うように設けられている。隔壁237aのウエハ200と対向（隣接）する面の端部には、ガスを供給するガス供給孔250cが設けられている。ガス供給孔250cは、反応管203の中心を向くように開口しており、ウエハ200に向けてガスを供給することが可能となっている。ガス供給孔250cは、反応管203の下部から上部にわたって複数設けられ、それぞれが同一の開口面積を有し、更に同じ開口ピッチで設けられている。

20

【0015】

ノズル249bは、バッファ室237のガス供給孔250cが設けられた端部と反対側の端部に、反応管203の内壁の下部より上部に沿って、ウエハ200の積載方向上方に向かって立ち上がるように設けられている。すなわち、ノズル249bは、ウエハ200が配列されるウエハ配列領域の側方の、ウエハ配列領域を水平に取り囲む領域に、ウエハ配列領域に沿うように設けられている。すなわち、ノズル249bは、処理室201内へ搬入されたウエハ200の端部の側方にウエハ200の表面と垂直に設けられている。ノズル249bはL字型のロングノズルとして構成されており、その水平部はマニホールド209の側壁を貫通するように設けられており、その垂直部は少なくともウエハ配列領域の一端側から他端側に向かって立ち上がるように設けられている。ノズル249bの側面には、ガスを供給するガス供給孔250bが設けられている。ガス供給孔250bは、バッファ室237の中心を向くように開口している。ガス供給孔250bは、ガス供給孔250cと同様に、反応管203の下部から上部にわたって複数設けられている。バッファ室237内と処理室201内との差圧が小さい場合、複数のガス供給孔250bの開口面積および開口ピッチを、上流側（下部）から下流側（上部）にわたりそれぞれ同一にするとよい。また、バッファ室237内と処理室201内との差圧が大きい場合、ガス供給孔250bの開口面積を上流側から下流側に向かって徐々に大きくしたり、ガス供給孔250bの開口ピッチを上流側から下流側に向かって徐々に小さくしたりするとよい。

30

40

【0016】

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

50

噴出する。複数のガス供給孔 250b のそれぞれよりバッファ室 237 内に噴出したガスは、ガス供給孔 250c のそれぞれより処理室 201 内へ噴出する際には、均一な流量と流速とを有するガスとなる。

【0017】

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

10

【0018】

ガス供給管 232a からは、原料として、例えば、シリコン (Si)、水素 (H) およびハロゲン元素を含むハロシラン原料ガス（水素化ハロシラン原料ガス）が、MFC 241a、バルブ 243a、ノズル 249a を介して処理室 201 内へ供給される。

20

【0019】

原料ガスとは、気体状態の原料、例えば、常温常圧下で液体状態である原料を気化することで得られるガスや、常温常圧下で気体状態である原料等のことである。本明細書において「原料」という言葉を用いた場合は、「液体状態である液体原料」を意味する場合、「気体状態である原料ガス」を意味する場合、または、その両方を意味する場合がある。

【0020】

また、ハロシラン原料とは、塩素 (Cl)、フッ素 (F)、臭素 (Br)、ヨウ素 (I) 等のハロゲン元素を有するシラン原料のことである。すなわち、ハロシラン原料とは、クロロ基、フルオロ基、ブロモ基、ヨード基等のハロゲン基を有するシラン原料のことである。ハロシラン原料は、ハロゲン化物の一種ともいえる。ハロシラン原料の中でもさらに H を含むものを、水素化ハロシラン原料ともいう。

30

【0021】

ハロシラン原料ガスとしては、例えば、Si、H および Cl を含む原料ガス、すなわち、 $Si_xH_yCl_z$ の組成式 (x, y, z はそれぞれ 1 以上の整数) で表されるクロロシラン原料ガス（水素化クロロシラン原料ガス）を用いることができる。水素化クロロシラン原料ガスとしては、モノクロロシラン (SiH_3Cl 、略称: MCS) ガスや、ジクロロシラン (SiH_2Cl_2 、略称: DCS) ガスや、トリクロロシラン ($SiHCl_3$ 、略称: TCS) ガス等を用いることができる。これらのガスは、Si、H および Cl を含み、Si-H 結合、Si-Cl 結合を有する原料ガスであるともいえる。これらのガスは、Si ソースとして作用する。

40

【0022】

ガス供給管 232a からは、原料とは化学構造（分子構造）が異なるガスとして、例えば、H 非含有の Cl 含有ガスや、Cl 非含有の H 含有ガス等が、MFC 241a、バルブ 243a、ノズル 249a を介して処理室 201 内へ供給される。H 非含有の Cl 含有ガスとしては、例えば、塩素 (Cl_2) ガスを用いることができる。Cl 非含有の H 含有ガスとしては、例えば、水素 (H_2) ガスやモノシラン (SiH_4) ガスを用いることができる。これらのガスを上述の原料ガスと一緒に処理室 201 内へ供給する場合、これらのガスを、原料ガスに含めて考えることもできる。

【0023】

ガス供給管 232b からは、原料とは化学構造（分子構造）が異なる反応体（リアクタ

50

ント)として、例えば、酸素(O)含有ガスが、MFC241b、バルブ243b、ノズル249b、バッファ室237を介して処理室201内へ供給される。

【0024】

O含有ガスは、酸化剤(酸化ガス)、すなわち、Oソースとして作用する。O含有ガスとしては、後述する理由からH非含有(水素フリー)のガスを用いることが好ましく、例えば、オゾン(O₃)ガスや酸素(O₂)ガス等を好適に用いることができる。酸化剤としてO₂ガスを用いる場合、例えば、後述するプラズマ源を用いてこのガスをプラズマ励起し、プラズマ励起ガス(O₂*ガス)として供給することで、酸化力を高めることが可能となる。

【0025】

ガス供給管232bからは、原料とは化学構造が異なる反応体(リアクタント)として、例えば、窒素(N)含有ガスが、MFC241b、バルブ243b、ノズル249b、バッファ室237を介して処理室201内へ供給される。

【0026】

N含有ガスは、窒化剤(窒化ガス)、すなわち、Nソースとして作用する。N含有ガスとしては、例えば、アンモニア(NH₃)ガスを用いることができる。窒化剤としてNH₃ガスを用いる場合、例えば、後述するプラズマ源を用いてこのガスをプラズマ励起し、プラズマ励起ガス(NH₃*ガス)として供給することで、窒化力を高めることが可能となる。

【0027】

ガス供給管232c, 232dからは、不活性ガスとして、例えば、窒素(N₂)ガスが、それぞれMFC241c, 241d、バルブ243c, 243d、ガス供給管232a, 232b、ノズル249a, 249b、バッファ室237を介して処理室201内へ供給される。

【0028】

ガス供給管232aから上述の原料を供給する場合、主に、ガス供給管232a、MFC241a、バルブ243aにより、第1供給系としての原料供給系(プリカーサ供給系)が構成される。ノズル249aを原料供給系に含めて考えてもよい。原料供給系を原料ガス供給系と称することもできる。ガス供給管232aからハロシラン原料を供給する場合、原料供給系をハロシラン原料供給系、或いは、ハロシラン原料ガス供給系と称することもできる。

【0029】

また、ガス供給管232bから上述の反応体を供給する場合、主に、ガス供給管232b、MFC241b、バルブ243bにより、第2供給系としての反応体供給系(リアクタント供給系)が構成される。ノズル249b、バッファ室237を反応体供給系に含めて考えてもよい。反応体供給系を反応ガス供給系と称することもできる。ガス供給管232bから酸化剤を供給する場合、反応体供給系を酸化剤供給系、酸化ガス供給系、或いは、O含有ガス供給系と称することもできる。ガス供給管232bから窒化剤を供給する場合、反応体供給系を窒化剤供給系、窒化ガス供給系、或いは、N含有ガス供給系と称することもできる。

【0030】

また、主に、ガス供給管232c, 232d、MFC241c, 241d、バルブ243c, 243dにより、不活性ガス供給系が構成される。

【0031】

バッファ室237内には、図2に示すように、導電体からなり、細長い構造を有する2本の棒状電極269, 270が、反応管203の下部より上部にわたりウエハ200の配列方向に沿って配設されている。棒状電極269, 270のそれぞれは、ノズル249bと平行に設けられている。棒状電極269, 270のそれぞれは、上部より下部にわたって電極保護管275により覆われることで保護されている。棒状電極269, 270のいずれか一方は、整合器272を介して高周波電源273に接続され、他方は、基準電位で

10

20

30

40

50

あるアースに接続されている。高周波電源 273 から棒状電極 269, 270 間に高周波 (RF) 電力を印加することで、棒状電極 269, 270 間のプラズマ生成領域 224 にプラズマが生成される。主に、棒状電極 269, 270、電極保護管 275 によりプラズマ発生器 (プラズマ発生部) としてのプラズマ源が構成される。整合器 272、高周波電源 273 をプラズマ源に含めて考えてもよい。プラズマ源は、後述するように、ガスをプラズマ励起、すなわち、プラズマ状態に励起 (活性化) させるプラズマ励起部 (活性化機構) として機能する。

【0032】

電極保護管 275 は、棒状電極 269, 270 のそれぞれをバッファ室 237 内の雰囲気と隔離した状態でバッファ室 237 内へ挿入できる構造となっている。電極保護管 275 の内部の O 濃度が外気 (大気) の O 濃度と同程度であると、電極保護管 275 内へそれぞれ挿入された棒状電極 269, 270 は、ヒータ 207 による熱で酸化されてしまう。電極保護管 275 の内部に N₂ ガス等の不活性ガスを充填しておくか、不活性ガスパージ機構を用いて電極保護管 275 の内部を N₂ ガス等の不活性ガスでパージすることで、電極保護管 275 の内部の O 濃度を低減させ、棒状電極 269, 270 の酸化を防止することができる。

【0033】

反応管 203 には、処理室 201 内の雰囲気気を排気する排気管 231 が設けられている。排気管 231 には、処理室 201 内の圧力を検出する圧力検出器 (圧力検出部) としての圧力センサ 245 および排気バルブ (圧力調整部) としての APC (Auto Pressure Controller) バルブ 244 を介して、真空排気装置としての真空ポンプ 246 が接続されている。APC バルブ 244 は、真空ポンプ 246 を作動させた状態で弁を開閉することで、処理室 201 内の真空排気および真空排気停止を行うことができ、更に、弁開度を調節することで、処理室 201 内の圧力を調整することができるように構成されているバルブである。真空ポンプ 246 を作動させつつ、圧力センサ 245 により検出された圧力情報に基づいて APC バルブ 244 の弁の開度を調節することで、処理室 201 内の「実際の圧力」を、所定の「設定圧力」に近づけることができる。処理室 201 内の「設定圧力」とは、処理室 201 内の圧力制御を行う際の「目標圧力」と同義と考えることができ、その値に、処理室 201 内の「実際の圧力」が追随することとなる。主に、排気管 231、APC バルブ 244、圧力センサ 245 により、排気系が構成される。真空ポンプ 246 を排気系に含めて考えてもよい。排気管 231 は、反応管 203 に設ける場合に限らず、ノズル 249a, 249b と同様にマニホール 209 に設けてもよい。

【0034】

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

10

20

30

40

50

開口を気密に閉塞可能な炉口蓋体としてのシャッタ 2 1 9 s が設けられている。シャッタ 2 1 9 s は、例えば S U S 等の金属により構成され、円盤状に形成されている。シャッタ 2 1 9 s の上面には、マニホールド 2 0 9 の下端と当接するシール部材としてのリング 2 2 0 c が設けられている。シャッタ 2 1 9 s の開閉動作（昇降動作や回動動作等）は、シャッタ開閉機構 1 1 5 s により制御される。

【 0 0 3 5 】

基板支持具としてのポート 2 1 7 は、複数枚、例えば 2 5 ~ 2 0 0 枚のウエハ 2 0 0 を、水平姿勢で、かつ、互いに中心を揃えた状態で垂直方向に整列させて多段に支持するように、すなわち、間隔を空けて配列させるように構成されている。ポート 2 1 7 は、例えば石英や S i C 等の耐熱性材料からなる。ポート 2 1 7 の下部には、例えば石英や S i C 等の耐熱性材料からなる断熱板 2 1 8 が多段に支持されている。この構成により、ヒータ 2 0 7 からの熱がシールキャップ 2 1 9 側に伝わりにくくなっている。但し、本実施形態はこのような形態に限定されない。例えば、ポート 2 1 7 の下部に断熱板 2 1 8 を設けずに、石英や S i C 等の耐熱性材料からなる筒状の部材として構成された断熱筒を設けてもよい。

10

【 0 0 3 6 】

反応管 2 0 3 内には、温度検出器としての温度センサ 2 6 3 が設置されている。温度センサ 2 6 3 により検出された温度情報に基づきヒータ 2 0 7 への通電具合を調整することで、処理室 2 0 1 内の温度が所望の温度分布となる。温度センサ 2 6 3 は、ノズル 2 4 9 a , 2 4 9 b と同様に L 字型に構成されており、反応管 2 0 3 の内壁に沿って設けられている。

20

【 0 0 3 7 】

図 3 に示すように、制御部（制御手段）であるコントローラ 1 2 1 は、CPU (C e n t r a l P r o c e s s i n g U n i t) 1 2 1 a 、RAM (R a n d o m A c c e s s M e m o r y) 1 2 1 b 、記憶装置 1 2 1 c 、I / O ポート 1 2 1 d を備えたコンピュータとして構成されている。RAM 1 2 1 b 、記憶装置 1 2 1 c 、I / O ポート 1 2 1 d は、内部バス 1 2 1 e を介して、CPU 1 2 1 a とデータ交換可能なように構成されている。コントローラ 1 2 1 には、例えばタッチパネル等として構成された入出力装置 1 2 2 が接続されている。

【 0 0 3 8 】

記憶装置 1 2 1 c は、例えばフラッシュメモリ、HDD (H a r d D i s k D r i v e) 等で構成されている。記憶装置 1 2 1 c 内には、基板処理装置の動作を制御する制御プログラムや、後述する成膜処理の手順や条件等が記載されたプロセスレシピ等が、読み出し可能に格納されている。プロセスレシピは、後述する成膜処理における各手順をコントローラ 1 2 1 に実行させ、所定の結果を得ることが出来るように組み合わせられたものであり、プログラムとして機能する。以下、プロセスレシピや制御プログラム等を総称して、単に、プログラムともいう。また、プロセスレシピを、単に、レシピともいう。本明細書においてプログラムという言葉を用いた場合は、レシピ単体のみを含む場合、制御プログラム単体のみを含む場合、または、その両方を含む場合がある。RAM 1 2 1 b は、CPU 1 2 1 a によって読み出されたプログラムやデータ等が一時的に保持されるメモリ領域（ワークエリア）として構成されている。

30

40

【 0 0 3 9 】

I / O ポート 1 2 1 d は、上述の M F C 2 4 1 a ~ 2 4 1 d 、バルブ 2 4 3 a ~ 2 4 3 d 、圧力センサ 2 4 5 、A P C バルブ 2 4 4 、真空ポンプ 2 4 6 、温度センサ 2 6 3 、ヒータ 2 0 7 、回転機構 2 6 7 、ポートエレベータ 1 1 5 、シャッタ開閉機構 1 1 5 s 、整合器 2 7 2 、高周波電源 2 7 3 等に接続されている。

【 0 0 4 0 】

CPU 1 2 1 a は、記憶装置 1 2 1 c から制御プログラムを読み出して実行すると共に、入出力装置 1 2 2 からの操作コマンドの入力等に応じて記憶装置 1 2 1 c からレシピを読み出すように構成されている。CPU 1 2 1 a は、読み出したレシピの内容に沿うよう

50

に、MFC 241a ~ 241dによる各種ガスの流量調整動作、バルブ243a ~ 243dの開閉動作、APCバルブ244の開閉動作および圧力センサ245に基づくAPCバルブ244による圧力調整動作、真空ポンプ246の起動および停止、温度センサ263に基づくヒータ207の温度調整動作、回転機構267によるポート217の回転および回転速度調節動作、ポートエレベータ115によるポート217の昇降動作、シャッタ開閉機構115sによるシャッタ219sの開閉動作、整合器272によるインピーダンス調整動作、高周波電源273の電力供給等を制御するように構成されている。

【0041】

コントローラ121は、外部記憶装置（例えば、磁気テープ、フレキシブルディスクやハードディスク等の磁気ディスク、CDやDVD等の光ディスク、MO等の光磁気ディスク、USBメモリやメモ리카ード等の半導体メモリ）123に格納された上述のプログラムを、コンピュータにインストールすることにより構成することができる。記憶装置121cや外部記憶装置123は、コンピュータ読み取り可能な記録媒体として構成されている。以下、これらを総称して、単に、記録媒体ともいう。本明細書において記録媒体という言葉を用いた場合は、記憶装置121c単体のみを含む場合、外部記憶装置123単体のみを含む場合、または、その両方を含む場合がある。なお、コンピュータへのプログラムの提供は、外部記憶装置123を用いず、インターネットや専用回線等の通信手段を用いて行ってもよい。

【0042】

(2) 基板処理

上述の基板処理装置を用い、半導体装置（デバイス）の製造工程の一工程として、基板上に膜を形成するシーケンス例について、図4を用いて説明する。以下の説明において、基板処理装置を構成する各部の動作はコントローラ121により制御される。

【0043】

図4に示す成膜シーケンスでは、

処理室201内の基板としてのウエハ200に対して、HおよびClを含む原料としてのTCSガスを、TCSが単独で存在した場合にTCSが熱分解するような条件であって、処理室201内へのTCSガスの供給流量が処理室201内からのTCSガスの排気流量よりも大きくなるような条件下で供給し、第1層としてのシリコン層（Si層）を形成するステップと、

処理室201内のウエハ200に対して反応体としてのO₃ガスを供給し、第1層を改質して第2層としてのシリコン酸化層（SiO層）を形成するステップと、

を非同時に所定回数（n回）行うことで、ウエハ200上にシリコン酸化膜（SiO膜）を形成する。

【0044】

本明細書では、図4に示す成膜処理のシーケンスを、便宜上、以下のように示すこともある。以下の変形例や他の実施形態の説明においても、同様の表記を用いることとする。

【0045】

$(TCS \ O_3) \times n \quad SiO$

【0046】

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

【0047】

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

10

20

30

40

50

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

【 0 0 4 8 】

また、本明細書において「基板」という言葉を用いた場合も、「ウエハ」という言葉を用いた場合と同義である。

【 0 0 4 9 】

（搬入ステップ）

複数枚のウエハ 2 0 0 がポート 2 1 7 に装填（ウエハチャージ）されると、シャッタ開閉機構 1 1 5 s によりシャッタ 2 1 9 s が移動させられて、マニホールド 2 0 9 の下端開口が開放される（シャッタオープン）。その後、図 1 に示すように、複数枚のウエハ 2 0 0 を支持したポート 2 1 7 は、ポートエレベータ 1 1 5 によって持ち上げられて処理室 2 0 1 内へ搬入（ポートロード）される。この状態で、シールキャップ 2 1 9 は、リング 2 2 0 b を介してマニホールド 2 0 9 の下端をシールした状態となる。

【 0 0 5 0 】

（圧力・温度調整ステップ）

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

【 0 0 5 1 】

（成膜ステップ）

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

【 0 0 5 2 】

[ステップ 1]

このステップでは、処理室 2 0 1 内のウエハ 2 0 0 に対して T C S ガスを供給する。このとき、処理室 2 0 1 内への T C S ガスの供給流量が処理室 2 0 1 内からの T C S ガスの排気流量よりも大きくなるような条件下で T C S ガスを処理室 2 0 1 内へ供給する。これにより、排気系を実質的に閉塞した状態（排気系を閉塞した状態と実質的に等しい、もしくは、類似した状態）、すなわち、処理室 2 0 1 内へ T C S ガスを実質的に封じ込めた状態（処理室 2 0 1 内へ T C S ガスを封じ込めた状態と実質的に等しい、もしくは、類似した状態）を形成する。

【 0 0 5 3 】

図 4 は、処理室 2 0 1 内の設定圧力を高くする等して A P C バルブ 2 4 4 を僅かに開くようにする（開度を小さくする）ことで、処理室 2 0 1 内への T C S ガスの供給流量が、処理室 2 0 1 内からの T C S ガスの排気流量よりも大きくなるような条件（状態）を作り出す例を示している。但し、本実施形態はこのような態様に限定されない。例えば、処理室 2 0 1 内へ T C S ガスを供給する際に、A P C バルブ 2 4 4 を全閉とすることで、排気系を閉塞した状態、すなわち、処理室 2 0 1 内へ T C S ガスを封じ込めた状態を形成するようにしてもよい。本明細書では、A P C バルブ 2 4 4 を僅かに開いて排気系を実質的に

10

20

30

40

50

閉塞した状態や、A P Cバルブ244を全閉として排気系を完全に閉塞した状態を、便宜上、単に、排気系を閉塞した状態（排気系による処理室201内の排気を停止した状態）と表現することがある。また、本明細書では、処理室201内へT C Sガスを実質的に封じ込めた状態や、処理室201内へT C Sガスを完全に封じ込めた状態を、便宜上、単に、処理室201内へT C Sガスを封じ込めた状態と表現することがある。

【0054】

この状態、ここでは、A P Cバルブ244を僅かに開いた状態で、バルブ243aを開き、ガス供給管232a内へT C Sガスを流す。T C SガスはM F C 241aにより流量調整され、ノズル249aを介して処理室201内へ供給される。このとき同時にバルブ243cを開き、ガス供給管232c内へN₂ガスを流す。ガス供給管232c内を流れたN₂ガスは、M F C 241cにより流量調整され、T C Sガスと一緒に処理室201内へ供給される。また、バッファ室237、ノズル249b内へのT C Sガスの侵入を防止するため、バルブ243dを開き、ガス供給管232d内へN₂ガスを流す。N₂ガスは、ガス供給管232b、ノズル249b、バッファ室237を介して処理室201内へ供給される。

10

【0055】

以上の処理手順により、処理室201内へT C Sガスを封じ込めることができる。

【0056】

M F C 241aで制御するT C Sガスの供給流量は、例えば1～2000 s c c m、好ましくは10～1000 s c c mの範囲内の流量とする。M F C 241c、241dで制御するN₂ガスの供給流量は、それぞれ、例えば100～10000 s c c mの範囲内の流量とする。

20

【0057】

排気系を閉塞した状態で処理室201内へT C Sガスを供給することにより、処理室201内の圧力が上昇し始める。処理室201内の圧力が所定の処理圧力に到達したら、処理室201内へのT C Sガスの供給を停止し、処理室201内へT C Sガスを封じ込めた状態を維持する。目標とする処理室201内の圧力（処理圧力）は、例えば133～6650 Pa（1～50 Torr）、好ましくは665～5320 Pa（5～40 Torr）、より好ましくは933～2660 Pa（7～20 Torr）の範囲内の圧力とする。この圧力帯は、少なくとも後述する温度帯において処理室201内にT C Sガスが単独で存在した場合にT C Sガスが自己分解（熱分解）し得る圧力である。

30

【0058】

処理圧力が6650 Paを超えると、過剰な気相反応が生じることで、処理室201内において異物が発生する場合がある。また、最終的に形成されるS i O膜の膜厚均一性が低下する場合もある。処理圧力を6650 Pa以下とすることで、過剰な気相反応を抑制し、また、膜厚均一性を高めることが可能となる。処理圧力を5320 Pa以下とすることで、過剰な気相反応をさらに抑制し、また、膜厚均一性をさらに高めることが可能となる。処理圧力を2660 Pa以下とすることで、過剰な気相反応を確実に回避し、膜厚均一性をより一層高めることが可能となる。

【0059】

処理圧力が133 Pa未満となると、処理室201内へ供給されたT C Sガスが熱分解し難くなり、ウエハ200上へ第1層（S i層）が形成されにくくなる。また、後述するHとの反応によるC lの脱離効果が得られ難くなり、ステップ1で形成されるS i層中、すなわち、最終的に形成されるS i O膜中にC lが残留しやすくなる。処理圧力を133 Pa以上とすることで、T C Sガスを十分に熱分解させ、また、C lの脱離効果を十分に高めることが可能となる。処理圧力を665 Pa以上とすることで、T C Sガスの熱分解をさらに促進させ、また、C lの脱離効果をさらに高めることが可能となる。処理圧力を933 Pa以上とすることで、T C Sガスの熱分解を確実に進行させ、また、C lの脱離効果をより一層高めることが可能となる。

40

【0060】

50

ヒータ207の温度は、ウエハ200の温度（処理温度）が、例えば350～1000、好ましくは500～800の範囲内の温度となるような温度に設定する。この温度帯は、少なくとも上述の圧力帯において処理室201内にTCSガスが単独で存在した場合にTCSガスが自己分解（熱分解）し得る温度である。

【0061】

処理温度が1000を超えると、ウエハ200上に吸着したSiが凝集しやすくなり、ステップ1で形成されるSi層、すなわち、最終的に形成されるSiO膜の表面ラフネスが悪化することがある。また、過剰な気相反応が生じることで、処理室201内において異物が発生する場合がある。また、ウエハ200上に形成されるSiO膜の膜厚均一性が低下する場合もある。処理温度を1000以下とすることで、Siの凝集や異物の発生等を十分に回避することが可能となる。処理温度を800以下とすることで、Siの凝集や異物の発生等を確実に回避することが可能となる。ここで「表面ラフネス」とは、ウエハ面内の高低差を意味しており、表面粗さと同様の意味を有している。表面ラフネスが向上するとは、この高低差が小さくなり、表面が平滑になることを意味している。表面ラフネスが悪化するとは、この高低差が大きくなり、表面が粗くなることを意味している。

10

【0062】

処理温度が350未満となると、処理室201内へ供給されたTCSガスが熱分解し難くなり、ウエハ200上へSi層が形成されにくくなる。また、後述するHとの反応によるClの脱離効果が得られ難くなり、Si層中、すなわち、最終的に形成されるSiO膜中にClが残留しやすくなる。また、Si層中、すなわち、最終的に形成されるSiO膜中にHも残留しやすくなる。処理温度を350以上とすることで、TCSガスを十分に熱分解させ、また、ClやHの脱離効果を十分に高めることが可能となる。処理温度を500以上とすることで、TCSガスの熱分解をさらに促進させ、また、ClやHの脱離効果をさらに高めることが可能となる。

20

【0063】

排気系を閉塞した状態でTCSガスをウエハ200に対して供給する時間、すなわち、ガス供給時間（封じ込め状態を維持する時間）は、例えば1～100秒、好ましくは5～60秒の範囲内の時間とする。

【0064】

上述の処理条件（処理圧力、処理温度、封じ込め時間）下でウエハ200に対してTCSガスを供給することにより、TCSを熱分解させることができ、TCSに含まれるSi-H結合やSi-Cl結合を切り離すことができる。HやClは、互いに反応することでHCl等の反応副生成物を生成し、Siから脱離する（引き抜かれる）。HやClとの結合が切り離されることで未結合手（ダングリングボンド）を有することとなったSiは、ウエハ200上に堆積（吸着）してSi-Si結合を形成する。これにより、ウエハ200（表面の下地膜）上に、第1層として、例えば1原子層未満から数原子層程度の厚さのSi層が形成されることとなる。ここで、1原子層未満の厚さの層とは不連続に形成される原子層のことを意味しており、1原子層の厚さの層とは連続的に形成される原子層のことを意味している。

30

40

【0065】

ウエハ200上に形成される第1層の厚さが数原子層を超えると、後述するステップ2での酸化の作用が第1層の全体に届かなくなる。また、ウエハ200上に形成可能な第1層の厚さの最小値は1原子層未満である。よって、第1層の厚さは1原子層未満から数原子層程度とするのが好ましい。

【0066】

ステップ1で形成する第1層の厚さを数原子層とすることで、1サイクルあたりに形成される第2層（SiO層）の厚さ、すなわち、サイクルレートを増やすことができる。結果として、成膜レートを高くすることも可能となる。

【0067】

50

また、ステップ1で形成する第1層の厚さを1原子層以下、すなわち、1原子層または1原子層未満とすることで、後述するステップ2での酸化の作用を相対的に高めることができ、ステップ2での酸化に要する時間を短縮することもできる。ステップ1での第1層の形成に要する時間を短縮することもできる。結果として、1サイクルあたりの処理時間を短縮することができ、トータルでの処理時間を短縮することも可能となる。すなわち、成膜レートを高くすることも可能となる。また、第1層の厚さを1原子層以下とすることで、膜厚均一性の制御性を高めることも可能となる。

【0068】

封じ込め状態を所定時間維持することで第1層(Si層)が形成された後、APCバルブ244を開き、真空ポンプ246により処理室201内を真空排気し、処理室201内に残留する未反応もしくは第1層の形成に寄与した後のTCSガスや反応副生成物等を処理室201内から排除する。また、バルブ243c, 243dは開いたままとして、処理室201内へのN₂ガスの供給を維持する。N₂ガスはパージガスとして作用し、これにより、処理室201内に残留する未反応もしくは第1層の形成に寄与した後のガス等を処理室201内から排除する効果を高めることができる。

10

【0069】

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

20

【0070】

原料ガスとしては、TCSガスの他、MCSガス、DCSガスを用いることができる。また、原料ガスとしては、モノクロロジシラン(Si₂H₅Cl)ガス、ジクロロジシラン(Si₂H₄Cl₂)ガス、トリクロロジシラン(Si₂H₃Cl₃)ガス、テトラクロロジシラン(Si₂H₂Cl₄)ガス、モノクロロトリシラン(Si₃H₅Cl)ガス、ジクロロトリシラン(Si₃H₄Cl₂)ガス等を用いることもできる。

30

【0071】

不活性ガスとしては、N₂ガスの他、Arガス、Heガス、Neガス、Xeガス等の希ガスを用いることができる。

【0072】

[ステップ2]

ウエハ200上に第1層が形成された後、処理室201内のウエハ200に対してO₃ガスを供給する。このとき、排気系を開放した状態でO₃ガスを処理室201内へ供給する。

【0073】

具体的には、APCバルブ244の開度を適正に調整し、排気系による処理室201内の排気を実施する。また、バルブ243b~243dの開閉制御を、ステップ1におけるバルブ243a, 243c, 243dの開閉制御と同様の手順で行う。O₃ガスは、MFC241bにより流量制御され、ノズル249b、バッファ室237を介して処理室201内へ供給され、排気管231から排気される。

40

【0074】

このとき、MFC241bで制御するO₃ガスの供給流量は、例えば10~10000sccm、好ましくは100~1000sccmの範囲内の流量とする。処理室201内の圧力は、例えば1~1330Pa、好ましくは20~665Paの範囲内の圧力とする。処理室201内の圧力をこのような圧力帯とすることで、O₃ガスをノンプラズマで熱的に活性化させることが可能となる。O₃ガスは、熱で活性化させて供給した方が、比較

50

的ソフトな反応を生じさせることができ、後述する酸化を比較的ソフトに行うことができる。O₃ガスをウエハ200に対して供給する時間、すなわち、ガス供給時間（照射時間）は、例えば1～100秒、好ましくは5～60秒の範囲内の時間とする。

【0075】

その他の処理条件は、例えば、ステップ1と同様な処理条件とする。

【0076】

上述の条件下でウエハ200に対してO₃ガスを供給することで、ステップ1でウエハ200上に形成された第1層（Si層）の少なくとも一部が酸化（改質）される。第1層が改質されることで、第2層として、シリコン酸化層（SiO層）が形成されることとなる。ステップ1で形成した第1層中にClやH等の不純物が微量に含まれていたとしても、これらの不純物は、O₃ガスによる改質反応の過程において、少なくともClやHを含むガス状物質を構成し、処理室201内から排出される。すなわち、第1層中のClやH等の不純物は、第1層中から引き抜かれたり、脱離したりすることで、第1層から分離する。これにより、第2層は、第1層に比べてClやH等の不純物がさらに少ない層となる。

10

【0077】

酸化ガスとしては、O₃ガスの他、例えば、プラズマ励起させた酸素（O₂）ガス、プラズマ励起させた一酸化窒素（NO）ガス、プラズマ励起させた亜酸化窒素（N₂O）ガス、プラズマ励起させた二酸化窒素（NO₂）ガス等を好適に用いることが可能である。

【0078】

不活性ガスとしては、N₂ガスの他、例えば、上述の各種希ガスをを用いることができる。

20

【0079】

[所定回数実施]

上述したステップ1, 2を非同時に、すなわち、同期させることなく行うサイクルを所定回数（n回）、すなわち、1回以上実施する。これにより、ウエハ200上に、所定組成および所定厚さのSiO膜を形成することができる。上述のサイクルは、複数回繰り返すのが好ましい。すなわち、1サイクルあたりに形成する第2層（SiO層）の厚さを所望の膜厚よりも小さくし、第2層を積層することで形成されるSiO膜の膜厚が所望の膜厚になるまで、上述のサイクルを複数回繰り返すのが好ましい。

30

【0080】

（大気圧復帰ステップ）

ウエハ200上へのSiO膜の形成が完了したら、バルブ243c, 243dを開き、ガス供給管232c, 232dのそれぞれからN₂ガスを処理室201内へ供給し、排気管231から排気する。N₂ガスはパージガスとして作用する。これにより、処理室201内がパージされ、処理室201内に残留するガスや反応副生成物が処理室201内から除去される（パージ）。その後、処理室201内の雰囲気が大気圧に置換され（不活性ガス置換）、処理室201内の圧力が常圧に復帰される（大気圧復帰）。

【0081】

（搬出ステップ）

その後、ポートエレベータ115によりシールキャップ219が下降されて、マニホール209の下端が開口されるとともに、処理済のウエハ200が、ポート217に支持された状態でマニホール209の下端から反応管203の外部に搬出（ポートアンロード）される。ポートアンロードの後、シャッター219sが移動させられ、マニホール209の下端開口がリング220cを介してシャッター219sによりシールされる（シャッタークローズ）。処理済のウエハ200は、反応管203の外部に搬出された後、ポート217より取り出されることとなる（ウエハディスチャージ）。

40

【0082】

（3）本実施形態による効果

本実施形態によれば、以下に示す1つ又は複数の効果が得られる。

50

【 0 0 8 3 】

(a) ステップ 1 では、処理室 2 0 1 内のウエハ 2 0 0 に対し、H および Cl を含む T C S ガスを、T C S が単独で存在した場合に T C S が熱分解するような条件であって、処理室 2 0 1 内への T C S ガスの供給流量が処理室 2 0 1 内からの T C S ガスの排気流量よりも大きくなるような条件下で供給するようにしている。これにより、ウエハ 2 0 0 上に形成する S i O 膜を、膜中の H 濃度や Cl 濃度が低い良質な膜とすることが可能となる。結果として、ウエハ 2 0 0 上に作製される半導体デバイスの特性や信頼性を向上させることが可能となる。以下、詳しく説明する。

【 0 0 8 4 】

まず、発明者等が明らかにした課題について説明する。発明者等の鋭意研究によれば、原料として例えばヘキサクロロジシラン (S i ₂ C l ₆、略称：H C D S) ガスのような H 非含有のクロロシラン原料ガスを用いると、反応体として O ₃ ガスのような H 非含有の酸化ガスを用いているにも関わらず、S i O 膜中に H 等の不純物が多く混入してしまう場合があることが判明した。すなわち、原料および反応体としてそれぞれ H 非含有の物質を用いているにも関わらず、最終的に形成される膜中に H 等が多く混入してしまう場合があることが判明した。

10

【 0 0 8 5 】

また、発明者等の鋭意研究によれば、原料として、H C D S ガスのような H 非含有のクロロシラン原料ガスを用いると、トリスジメチルアミノシラン (S i [N (C H ₃) ₂] ₃ H、略称：3 D M A S) ガスやモノシラン (S i H ₄、略称：M S) ガスのような H を含むシラン原料ガスを用いる場合よりも、S i O 膜中に H 等の不純物が多く混入してしまう場合があることも判明した。すなわち、原料として H 非含有の物質を用いているにも関わらず、原料として H を含む物質を用いる場合よりも、最終的に形成される膜中に H 等の不純物が多く混入してしまう場合があることが判明した。

20

【 0 0 8 6 】

発明者等の更なる鋭意研究によれば、これらは、膜中に残留することとなったハロゲン元素 (C l) が水分 (H ₂ O) 等を引き寄せるように作用するためであることが判明した。H C D S ガスのようなクロロシラン原料ガスを用いて S i O 膜を形成すると、膜中に C l が微量に残留することがある。C l を含む S i O 膜の表面が大気に晒されると、大気中に含まれる H ₂ O 等が C l に引き寄せられ、膜中に取り込まれる場合がある。結果として、S i O 膜中に H 等の不純物が多く混入することとなるのである。S i O 膜中に混入することとなった H は、ウエハ 2 0 0 上に形成された半導体デバイスの特性や信頼性に影響を及ぼす場合がある。

30

【 0 0 8 7 】

発明者等の鋭意研究により初めて明らかとなったこれらの課題に対し、本実施形態では、原料ガスとして、H および Cl を含む T C S ガスを用いるようにしている。すなわち、S i O 膜中の H 濃度や Cl 濃度を低減させるために、あえて、H および Cl を含む水素化クロロシラン原料ガスを用いるようにしている。そしてステップ 1 において、T C S ガスを、上述の処理手順、処理条件 (処理圧力、処理温度) 下で供給することで、T C S に含まれる H と Cl とを反応させ、T C S に含まれる S i から H や Cl を脱離させるようにしている。これにより、第 1 層中の H 濃度や Cl 濃度を大幅に低減させることができ、結果として、ウエハ 2 0 0 上に形成する S i O 膜を、H 濃度や Cl 濃度が低い良質な膜とすることが可能となるのである。また、本実施形態によれば、ウエハ 2 0 0 上に形成する S i O 膜中の Cl 濃度を十分に低減させておくことで、成膜処理後のウエハ 2 0 0 が大気中に搬出 (炉口が開放) された際等に、大気に晒されることとなった S i O 膜中への H ₂ O の取り込みを抑制することも可能となる。結果として、ウエハ 2 0 0 上に形成された S i O 膜を、H 濃度等の低い良質な状態のまま維持することが可能となる。

40

【 0 0 8 8 】

(b) ステップ 1 では、処理室 2 0 1 内へ T C S ガスを供給して封じ込め、この状態を所定時間維持するようにしている。これにより、第 1 層の形成に寄与する T C S ガスの割合

50

、すなわち、T C S ガスの利用効率を高めることが可能となる。結果として、成膜コスト（ガスコスト）を低減させることが可能となる。また、T C S ガスの封じ込め状態を維持することで、ウエハ 2 0 0 上への第 1 層の形成レート、すなわち、ウエハ 2 0 0 上への S i O 膜の成膜レートを高めることも可能となる。また、T C S ガスの封じ込め状態を維持することで、T C S ガスに含まれる H と C l との反応、すなわち、S i からの H や C l の脱離をさらに促進させることも可能となる。

【 0 0 8 9 】

(c) ステップ 1 では、A P C バルブ 2 4 4 を全閉とせず、僅かに開くようにしている。このようにすることで、処理室 2 0 1 内に T C S ガスを封じ込める際に、処理室 2 0 1 内から排気管 2 3 1 へと向かうガスの流れを僅かに形成することができる。これにより、処理室 2 0 1 内で生成された H C l 等の反応副生成物を処理室 2 0 1 内から除去し、成膜処理の品質を向上させることが可能となる。例えば、H C l 等に含まれる H が S i O 膜中に取り込まれたり、S i O 膜に含まれる S i と反応して S i - H 結合を形成したりすることを回避することが可能となる。また例えば、処理室 2 0 1 内で生成された H C l による S i O 膜や処理室 2 0 1 内の部材等のエッチングダメージを回避することが可能となる。

10

【 0 0 9 0 】

但し、上述したように、ステップ 1 では、A P C バルブ 2 4 4 を全閉とするようにしてもよい。このようにすることで、処理室 2 0 1 内の圧力を短時間で上昇させることができ、ウエハ 2 0 0 上への第 1 層の形成レート、すなわち、ウエハ 2 0 0 上への S i O 膜の成膜レートをさらに高めることが可能となる。また、T C S ガスの利用効率をさらに高め、成膜コストをさらに低下させることも可能となる。

20

【 0 0 9 1 】

(d) ステップ 2 では、酸化ガスとして、H 非含有（水素フリー）の O 含有ガスである O ₃ ガスを用いている。これにより、第 1 層を酸化させる際に、第 1 層中への H の添加を防止することができ、最終的に形成される S i O 膜中の H 濃度の増加を回避することが可能となる。発明者等は、O ₂ ガスと H ₂ ガスとを反応させて得られる酸化種を用いて酸化処理を行う場合や、H ₂ O ガスを用いて酸化処理を行う場合には、第 1 層を酸化させる際に、第 1 層中へ H が添加されてしまう場合があることを確認している。

【 0 0 9 2 】

(e) ステップ 2 では、酸化ガスとして、酸化力の強い O ₃ ガスを用いている。これにより、ステップ 1 で形成した第 1 層の酸化を確実に行うことができる。また、第 1 層中に C l や H 等の不純物が微量に含まれていたとしても、これらを第 1 層中から効率的に脱離させることが可能となる。これにより、最終的に形成される S i O 膜を、不純物濃度の極めて低い良質な膜とすることが可能となる。

30

【 0 0 9 3 】

(f) 上述の効果は、原料として T C S ガス以外の上述の水素化クロロシラン原料ガスを用いる場合や、反応体として O ₃ ガス以外の上述の O 含有ガスを用いる場合にも、同様に得ることができる。

【 0 0 9 4 】

(4) 変形例

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

40

【 0 0 9 5 】

(変形例 1)

ステップ 1 では、排気系を実質的に閉塞した状態、または、排気系を完全に閉塞した状態で、処理室 2 0 1 内への T C S ガスの供給を間欠的に繰り返すようにしてもよい。図 5 は、ステップ 1 において、排気系を実質的に閉塞した状態で、T C S ガスの供給を間欠的に 3 回行う例を示している。本変形例の成膜シーケンスを、便宜上、以下のように示すこともある。

【 0 0 9 6 】

50

(T C S T C S . . . T C S O₃) × n S i O
【 0 0 9 7 】

本変形例においても、図 4 に示す成膜シーケンスと同様の効果が得られる。また、T C S ガスの供給を間欠的に行うことで、第 1 層を形成する過程での C l の脱離を、より効果的に行うことが可能となる。結果として、ウエハ 2 0 0 上に形成する S i O 膜を、膜中の H 濃度や C l 濃度のさらに低い良質な膜とすることが可能となる。

【 0 0 9 8 】

(変形例 2)

ステップ 1 では、排気系を実質的に閉塞した状態、または、排気系を完全に閉塞した状態で、処理室 2 0 1 内への T C S ガスの供給を間欠的に繰り返すとともに、T C S ガスの供給停止期間中における N₂ ガスの供給流量を、T C S ガスの供給期間中における N₂ ガスの供給流量よりも一時的に増加させる（大流量パージを行う）ようにしてもよい。すなわち、ステップ 1 では、排気系を実質的または完全に閉塞した状態で、処理室 2 0 1 内への T C S ガスの供給と、処理室 2 0 1 内の大流量パージと、を交互に繰り返すようにしてもよい。図 6 は、ステップ 1 において、排気系を実質的に閉塞した状態で、T C S ガスの供給と、処理室 2 0 1 内の大流量パージとを交互に 3 回ずつ行う例を示している。

【 0 0 9 9 】

本変形例においても、図 4 に示す成膜シーケンスや変形例 1 と同様の効果が得られる。また、ステップ 1 における N₂ ガスの流量制御を上述のように行うことで、H C l 等の反応副生成物の処理室 2 0 1 内からの除去を促すことができ、成膜処理の品質をさらに向上させることが可能となる。

【 0 1 0 0 】

(変形例 3)

ステップ 1 では、排気系を実質的に閉塞した状態、または、排気系を完全に閉塞した状態で、処理室 2 0 1 内への T C S ガスの供給を間欠的に繰り返すとともに、T C S ガスの供給停止期間中における A P C バルブ 2 4 4 の開度を、T C S ガスの供給期間中における A P C バルブ 2 4 4 の開度よりも一時的に大きくする（排気レートを大きくする）ようにしてもよい。すなわち、ステップ 1 では、処理室 2 0 1 内への T C S ガスの供給と、排気系による排気レートを T C S ガス供給時よりも大きくする動作と、を交互に繰り返すようにしてもよい。図 7 は、ステップ 1 において、排気系を実質的に閉塞した状態で行う T C S ガスの供給と、排気レートを T C S ガス供給時よりも大きくする動作と、を交互に 3 回ずつ行う例を示している。

【 0 1 0 1 】

本変形例においても、図 4 に示す成膜シーケンスや変形例 1 と同様の効果が得られる。また、ステップ 1 における A P C バルブ 2 4 4 の開度制御を上述のように行うことで、変形例 2 と同様に、H C l 等の反応副生成物の処理室 2 0 1 内からの除去を促すことができ、成膜処理の品質をさらに向上させることが可能となる。

【 0 1 0 2 】

(変形例 4)

図 8 に示すように、上述の変形例 2 , 3 を組み合わせるようにしてもよい。すなわち、ステップ 1 では、処理室 2 0 1 内への T C S ガスの供給と、処理室 2 0 1 内の大流量パージおよび排気系による排気レートを T C S ガス供給時よりも大きくする動作と、を交互に繰り返すようにしてもよい。これにより、H C l 等の反応副生成物の処理室 2 0 1 内からの除去をさらに促すことができ、成膜処理の品質を一層向上させることが可能となる。

【 0 1 0 3 】

なお、変形例 1 ~ 4 では、ステップ 1 において排気系を完全に閉塞した状態とするよりも、排気系を実質的に閉塞した状態、すなわち、排気系を僅かに開放し排気系より僅かにガスを排気した状態とする方が、上述の各効果をより高めることができる。

【 0 1 0 4 】

(変形例 5)

図9に示すように、ウエハ200上にSiO膜を形成した後、同一の処理室201内で、SiO膜上にキャップ層をin-situにて形成してもよい。キャップ層は、成膜処理後のウエハ200が大気中に搬出された際、大気中のH₂OがSiO膜に到達（接触）することを防ぐブロック層として機能する。SiO膜を形成する処理を実施した後、成膜処理後のウエハ200を処理室201内から取り出すことなく処理室201内に収容した状態でSiO膜上にキャップ層を形成することで、SiO膜中に僅かにClが残留していた場合であっても、SiO膜中へのH₂Oの取り込みを、より確実に防止することが可能となる。

【0105】

キャップ層は、SiO膜を保護する役割を終えた後、所定のエッチング処理が施されることで除去される。そのため、キャップ層は、SiO膜とはエッチング耐性の異なる材料で形成するのが好ましい。例えば、SiO膜上に、キャップ層として、シリコン層（Si層）あるいはシリコン窒化層（SiN層）を形成するのが好ましい。Si層は、処理室201内のウエハ200に対して原料としてシラン原料ガスを供給するステップを所定回数（1回以上）行うことで形成することができる。SiN層は、処理室201内のウエハ200に対して原料としてシラン原料ガスを供給するステップと、処理室201内のウエハ200に対して反応体としてNH₃ガス等の窒化ガスを供給するステップと、を同時あるいは非同時に所定回数（1回以上）行うことで形成することができる。

【0106】

キャップ層を形成する処理では、図4に示す成膜シーケンスと同様に、原料ガスとしてHおよびClを含むTCSガスを用いるようにしてもよい。そして、図4に示す成膜シーケンスのステップ1と同様に、TCSが単独で存在した場合にTCSが熱分解するような条件であって、処理室201内へのTCSの供給流量が処理室201内からのTCSの排気流量よりも大きくなるような条件下で、TCSガスを供給するようにしてもよい。さらには、TCSガスを処理室201内へ封じ込めた状態を所定時間維持するようにしてもよい。このようにすることで、キャップ層のH濃度やCl濃度を十分に低減させることができ、結果として、キャップ層からSiO膜へのHやClの拡散を抑制することが可能となる。キャップ層のH濃度やCl濃度を低減させる技術的意義は、キャップ層形成後にウエハ200に対してHやClの拡散が生じ得るような高温処理を実施する場合に、特に大きくなる。但し、キャップ層形成後にウエハ200に対して高温処理を実施せず、HやClの拡散が生じないような場合には、キャップ層を形成する際にTCSガスの封じ込めを実施しなくてもよい。

【0107】

キャップ層の厚さは、例えば、数原子層以上数十原子層以下の範囲内の厚さとするのが好ましい。キャップ層の厚さが数原子層未満、例えば1原子層程度となると、上述のブロック層としての機能が不十分となることがある。キャップ層の厚さを数原子層以上とすることで、キャップ層をブロック層として十分に機能させることが可能となる。また、キャップ層の厚さが数十原子層、例えば100原子層を超えると、キャップ層の除去に必要な処理時間が長くなり、半導体デバイスの生産性低下を招くことがある。キャップ層の厚さを数十原子層以下とすることで、半導体デバイスの生産性低下を回避することができる。

【0108】

ウエハ200に対してTCSガスとO₃ガスを交互にm回供給することでSiO膜を形成した後、TCSガスとNH₃ガスを交互にn回供給することでキャップ層（SiN層）を形成する成膜シーケンスを、便宜上、以下のように示すこともある。NH₃ガスを供給するステップの処理手順、処理条件は、図4に示す成膜シーケンスにおけるステップ2の処理手順、処理条件と同様とすることができる。NH₃ガスは、プラズマ励起させて供給するようにしてもよい。

【0109】

(TCS O₃) × m (TCS NH₃) × n SiN/SiO

【0110】

10

20

30

40

50

(変形例6)

上述したように、ステップ2では、プラズマ励起させた O_2 ガス等を供給するようにしてもよい。ウエハ200に対してプラズマ励起させた O_2 ガスを供給する場合には、MFC241bで制御する O_2 ガスの供給流量を、例えば100~10000sccmの範囲内の流量とする。棒状電極269,270間に印加する高周波電力(RF電力)は、例えば50~1000Wの範囲内の電力とする。処理室201内の圧力は、例えば1~1330Pa、好ましくは1~665Pa、より好ましくは1~100Paの範囲内の圧力とする。他の処理手順、処理条件は、上述の処理手順、処理条件と同様とする。本変形例によっても、図4に示す成膜シーケンスと同様の効果が得られる。本変形例の成膜シーケンスを、便宜上、以下のように示すこともある。

【0111】

(TCS O_2^*) × n SiO

【0112】

(変形例7)

図12に示すように、ウエハ200上にSiO膜を形成した後、このSiO膜の表面へ O_3 ガスやプラズマ励起させた O_2 ガス等を供給するステップを行うことで、SiO膜の表面を改質するようにしてもよい。SiO膜の表面を改質するステップにおける O_3 ガス等の供給時間は、例えば、ステップ2における O_3 ガスの供給時間よりも長くすることが好ましく、例えば、120~600秒の範囲内の時間とする。これにより、SiO膜の表面からHやClをさらに脱離させることが可能となり、SiO膜の膜質をさらに向上させることが可能となる。また、SiO膜の表面からClをさらに脱離させることで、大気に晒されることとなったSiO膜中への H_2O の取り込みをより確実に抑制することも可能となる。

【0113】

(変形例8)

上述したように、ステップ1では、原料に含まれるHとClとを反応させ、HとClとを脱離させるようにしている。但し、原料に含まれるHの量と、原料に含まれるClの量と、の比率によっては、第1層中に、HおよびClのうちいずれか一方が多く残留してしまう場合がある。第1層からHおよびClの両方をバランスよく低減させるには、原料と一緒に、 Cl_2 ガス等のH非含有のCl含有ガス、或いは、 H_2 ガスや SiH_4 ガス等のCl非含有のH含有ガスを供給することが有効な場合もある。

【0114】

例えば、原料として、1分子中に含まれるH原子の数よりも、1分子中に含まれるCl原子の数の方が少ない物質(SiH_3Cl 、 Si_2H_5Cl 、 $Si_2H_4Cl_2$ 、 Si_3H_5Cl 、 $Si_3H_4Cl_2$ 等)を用いる場合、第1層中にHが比較的多く残留する場合がある。この場合、図10に示すように、ステップ1において、原料ガスと一緒に Cl_2 ガス等を供給するようにすればよい。例えば、原料ガスとして SiH_3Cl ガスを用いる場合、 SiH_3Cl ガスと Cl_2 ガスを1:1等の流量比率で一緒に供給するようにしてもよい。流量比率を適正に調整することで、第1層からHおよびClの両方をバランスよく低減させることが可能となる。

【0115】

また例えば、原料ガスとして、1分子中に含まれるH原子の数よりも、1分子中に含まれるCl原子の数の方が多い物質($SiHCl_3$ 、 $Si_2H_2Cl_4$ 等)を用いる場合、第1層中にClが比較的多く残留する場合がある。この場合、図11に示すように、ステップ1において、原料ガスと一緒に H_2 ガスや SiH_4 ガス等を供給するようにすればよい。例えば、原料ガスとして $SiHCl_3$ ガスを用いる場合、 $SiHCl_3$ ガスと H_2 ガスを1:1等の流量比率で一緒に供給するようにしてもよい。流量比率を適正に調整することで、第1層からHおよびClの両方をバランスよく低減させることが可能となる。

【0116】

なお、原料ガスとして、1分子中に含まれるH原子の数と、1分子中に含まれるCl原

10

20

30

40

50

子の数と、が等しい物質 (SiH_2Cl_2 、 $\text{Si}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ 等) を用いる場合、第1層からHおよびClの両方をバランスよく低減させることが比較的容易となる。但し、ステップ1における処理圧力や処理温度等の処理条件によっては、第1層中にHおよびClのうちいずれか一方が多く残留してしまう場合もある。この場合、原料ガスと一緒に Cl_2 ガス或いは H_2 ガスのうちいずれか一方のガスを所定の流量で供給することで、第1層からHおよびClの両方をバランスよく低減させることが可能となる。

【0117】

また、原料ガスとして、1分子中に含まれるH原子の数よりも1分子中に含まれるCl原子の数の方が少ない物質と、1分子中に含まれるH原子の数よりも1分子中に含まれるCl原子の数が多い物質と、を所定の比率で混合させて用いるようにしてもよい。例えば、原料ガスとして、 SiH_3Cl ガスと SiHCl_3 ガスを1:1等の比率で混合させて用いるようにしてもよい。ガスの比率を適正に調整することで、第1層からHおよびClの両方をバランスよく低減させることが可能となる。

10

【0118】

また、原料ガスとして、1分子中に含まれるH原子の数と1分子中に含まれるCl原子の数とが等しい物質と、1分子中に含まれるH原子の数と1分子中に含まれるCl原子の数とが異なる物質と、を所定の比率で混合させて用いるようにしてもよい。例えば、原料ガスとして、 SiH_2Cl_2 ガスと SiH_3Cl ガスと SiHCl_3 ガスを2:1:1等の比率で混合させて用いるようにしてもよい。これらによっても、第1層からHおよびClの両方をバランスよく低減させることが可能となる。ガスの比率を適正に調整することで、第1層からHおよびClの両方をバランスよく低減させることが可能となる。

20

【0119】

<本発明の他の実施形態>

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

【0120】

例えば、上述の実施形態では、原料を供給した後に反応体を供給する例について説明した。しかしながら、本発明はこのような態様に限定されず、原料、反応体の供給順序は逆でもよい。すなわち、反応体を供給した後に原料を供給するようにしてもよい。供給順序を変えることにより、形成される膜の膜質や組成比を変化させることが可能となる。

30

【0121】

また、上述の実施形態では、原料ガスとして水素化クロロシラン原料ガスを用いる例について説明した。本発明はこのような態様に限定されず、水素化クロロシラン原料ガス以外の水素化ハロシラン原料ガス、例えば、水素化フルオロシラン原料ガスや水素化プロモシラン原料ガス等を用いてもよい。このときの処理条件は、例えば上述の実施形態と同様な処理条件とすることができる。

【0122】

上述の実施形態の手法により形成したシリコン系絶縁膜を、サイドウォールスペーサとして使用することにより、リーク電流が少なく、加工性に優れたデバイス形成技術を提供することが可能となる。また、上述のシリコン系絶縁膜を、エッチストッパーとして使用することにより、加工性に優れたデバイス形成技術を提供することが可能となる。また、一部の变形例を除き、プラズマを用いずにシリコン系絶縁膜を形成できることから、例えばDPTのSADP膜等、プラズマダメージを懸念する工程への適用も可能となる。

40

【0123】

また、本発明は、ウエハ200上に、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、タンタル(Ta)、ニオブ(Nb)、アルミニウム(Al)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)等の金属元素を含む酸化膜、すなわち、金属系酸化膜を形成する場合においても、好適に適用可能である。すなわち、本発明は、ウエハ200上に、TiO膜、ZrO膜、HfO膜、TaO膜、NbO膜、AlO膜、MoO膜、WO膜を形成する場合にも、好適に適用することが可能となる。

50

【0124】

例えば、原料として、上述の金属元素、HおよびClを含む金属化合物（以下、金属原料）を用い、以下に示す成膜シーケンスにより、ウエハ200上に、上述の金属系酸化膜等を形成する場合においても、本発明は好適に適用可能である。

【0125】

(金属原料 O_3) × n 金属系酸化膜

【0126】

(金属原料 O_2^*) × n 金属系酸化膜

【0127】

(金属原料 金属原料 … 金属原料 O_3) × n 金属系酸化膜

10

【0128】

(金属原料 金属原料 … 金属原料 O_2^*) × n 金属系酸化膜

【0129】

すなわち、本発明は、半導体元素や金属元素を含む酸化膜を形成する場合に、好適に適用することができる。成膜処理の処理手順、処理条件は、上述の実施形態や変形例の処理手順、処理条件と同様とすることができる。これらの場合においても、上述の実施形態や変形例と同様の効果が得られる。

【0130】

基板処理に用いられるレシピ（処理手順や処理条件等が記載されたプログラム）は、処理内容（形成する膜の膜種、組成比、膜質、膜厚、処理手順、処理条件等）に応じて個別に用意し、電気通信回線や外部記憶装置123を介して記憶装置121c内に格納しておくことが好ましい。そして、基板処理を開始する際、CPU121aが、記憶装置121c内に格納された複数のレシピの中から、処理内容に応じて適正なレシピを適宜選択することが好ましい。これにより、1台の基板処理装置で様々な膜種、組成比、膜質、膜厚の膜を、再現性よく形成することができるようになる。また、オペレータの負担（処理手順や処理条件等の入力負担等）を低減でき、操作ミス回避しつつ、基板処理を迅速に開始できるようになる。

20

【0131】

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

30

【0132】

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

40

【0133】

例えば、図14に示す処理炉302を備えた基板処理装置を用いて膜を形成する場合にも、本発明は好適に適用できる。処理炉302は、処理室301を形成する処理容器303と、処理室301内へガスをシャワー状に供給するガス供給部としてのシャワーヘッド303sと、1枚または数枚のウエハ200を水平姿勢で支持する支持台317と、支持台317を下方から支持する回転軸355と、支持台317に設けられたヒータ307と、を備えている。シャワーヘッド303sのインレット（ガス導入口）には、ガス供給ボ

50

ート332a, 332bが接続されている。ガス供給ポート332aには、上述の実施形態の第1供給系と同様の供給系がそれぞれ接続されている。ガス供給ポート332bには、ガスをプラズマ励起させて供給する励起部としてのリモートプラズマユニット(プラズマ生成装置)339bと、上述の実施形態の第2供給系と同様の供給系がそれぞれ接続されている。シャワーヘッド303sのアウトレット(ガス排出口)には、処理室301内へガスをシャワー状に供給するガス分散板が設けられている。シャワーヘッド303sは、処理室301内へ搬入されたウエハ200の表面と対向(対面)する位置に設けられている。処理容器303には、処理室301内を排気する排気ポート331が設けられている。排気ポート331には、上述の実施形態の排気系と同様の排気系が接続されている。

【0134】

また例えば、図15に示す処理炉402を備えた基板処理装置を用いて膜を形成する場合にも、本発明は好適に適用できる。処理炉402は、処理室401を形成する処理容器403と、1枚または数枚のウエハ200を水平姿勢で支持する支持台417と、支持台417を下方から支持する回転軸455と、処理容器403内のウエハ200に向けて光照射を行うランプヒータ407と、ランプヒータ407の光を透過させる石英窓403wと、を備えている。処理容器403には、ガス供給ポート432a, 432bが接続されている。ガス供給ポート432aには、上述の実施形態の第1供給系と同様の供給系がそれぞれ接続されている。ガス供給ポート432bには、上述のリモートプラズマユニット339bと、上述の実施形態の第2供給系と同様の供給系がそれぞれ接続されている。ガス供給ポート432a, 432bは、処理室401内へ搬入されたウエハ200の端部の側方、すなわち、処理室401内へ搬入されたウエハ200の表面と対向しない位置にそれぞれ設けられている。処理容器403には、処理室401内を排気する排気ポート431が設けられている。排気ポート431には、上述の実施形態の排気系と同様の排気系が接続されている。

【0135】

これらの基板処理装置を用いる場合においても、上述の実施形態や変形例と同様な処理手順、処理条件にて成膜処理を行うことができ、上述の実施形態や変形例と同様な効果が得られる。

【0136】

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

【実施例】

【0137】

以下、上述の実施形態や変形例で得られる効果を裏付ける実験結果について説明する。

【0138】

上述の実施形態の基板処理装置を用い、図4に示す成膜シーケンスにより、ウエハ上に、サンプル1としてSiO膜を形成した。原料としてはTCSガスを、反応体としてはO₃ガスを用いた。処理手順、処理条件は上述の実施形態と同様とした。すなわち、TCSガスを供給するステップでは、処理室内へのTCSガスの供給流量を処理室内からのTCSガスの排気流量よりも大きな流量とし、TCSガスの処理室内への実質的な封じ込めを実施した。

【0139】

上述の実施形態の基板処理装置を用い、原料を供給するステップと反応体を供給するステップとを交互に実施する成膜シーケンスにより、ウエハ上に、サンプル2としてSiO膜を形成した。原料としてはTCSガスを、反応体としてはO₃ガスを用いた。TCSガスを供給するステップでは、処理室内へのTCSガスの供給流量を処理室内からのTCSガスの排気流量以下の流量とし、TCSガスの処理室内への封じ込めを不実施とした。他の処理手順、処理条件は、サンプル1を作製する際の処理手順、処理条件と同様とした。

【0140】

成膜処理が終了した後、処理済みのウエハを大気中に搬出し、ウエハ上に形成されたS

10

20

30

40

50

i O 膜をそれぞれ大気に晒した。そして、サンプル 1, 2 の S i O 膜中における H 濃度をそれぞれ測定した。図 1 3 は、サンプル 1, 2 の S i O 膜の膜中不純物の評価結果を示す図である。図 1 3 の縦軸は膜中における H 濃度 (a t o m s / c m ³) を、横軸はサンプル 1, 2 を順に示している。

【 0 1 4 1 】

図 1 3 によれば、サンプル 1 における S i O 膜中の H 濃度は、サンプル 2 における S i O 膜中の H 濃度よりも、1 桁以上少ないことが分かる。すなわち、T C S ガスを供給するステップにおいて T C S ガスの処理室内への実質的な封じ込めを実施することで、H 濃度が低い良質な S i O 膜を形成できることが分かる。

【 0 1 4 2 】

< 本発明の好ましい態様 >

以下、本発明の好ましい態様について付記する。

【 0 1 4 3 】

(付記 1)

本発明の一態様によれば、

処理室内の基板に対して、水素およびハロゲン元素を含む原料を、前記原料が単独で存在した場合に前記原料が熱分解するような条件であって、前記処理室内への前記原料の供給流量が前記処理室内からの前記原料の排気流量よりも大きくなるような条件下で供給し、第 1 層を形成する工程と、

前記処理室内の前記基板に対して反応体を供給し、前記第 1 層を改質して第 2 層を形成する工程と、

を非同時に所定回数 (n 回) 行うことで、前記基板上に膜を形成する工程を有する半導体装置の製造方法、または、基板処理方法が提供される。

【 0 1 4 4 】

(付記 2)

付記 1 に記載の方法であって、好ましくは、

前記第 1 層を形成する工程では、前記原料に含まれる水素とハロゲン元素とを反応させ、ハロゲン元素を脱離させる (引き抜く) 。

【 0 1 4 5 】

(付記 3)

付記 1 又は 2 に記載の方法であって、好ましくは、

前記第 1 層を形成する工程における処理条件 (処理圧力および / または処理温度) を、前記原料に含まれる水素とハロゲン元素とが反応し、ハロゲン元素が脱離する (引き抜かれる) ような条件 (処理圧力および / または処理温度) とする。

【 0 1 4 6 】

(付記 4)

付記 1 乃至 3 のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、

前記第 1 層を形成する工程では、前記処理室内を排気する排気系を (実質的、または、完全に) 閉塞した状態で前記原料を前記処理室内へ供給して (実質的、または、完全に) 封じ込める。

【 0 1 4 7 】

(付記 5)

付記 1 乃至 4 のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、

前記第 1 層を形成する工程では、前記処理室内を排気する排気系を (実質的、または、完全に) 閉塞した状態で前記原料を前記処理室内へ供給して (実質的、または、完全に) 封じ込め、前記原料に含まれる水素とハロゲン元素とが反応し、ハロゲン元素が脱離するような処理条件を作り出す。

【 0 1 4 8 】

(付記 6)

付記 1 乃至 5 のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、

10

20

30

40

50

前記原料として、 $Si_xH_yCl_z$ の組成式（ x 、 y 、 z はそれぞれ1以上の整数）で表される物質（水素化クロロシラン化合物）を用いる。

【0149】

（付記7）

付記1乃至6のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、

前記原料として、 SiH_3Cl 、 SiH_2Cl_2 、 $SiHCl_3$ 、 Si_2H_5Cl 、 $Si_2H_4Cl_2$ 、 $Si_2H_3Cl_3$ 、 $Si_2H_2Cl_4$ 、 Si_3H_5Cl 、 $Si_3H_4Cl_2$ からなる群より選択される少なくとも1つを用いる。

【0150】

（付記8）

付記1乃至7のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、

原料として、1分子中（組成式中）に含まれる水素の数と、1分子中に含まれる塩素の数と、が等しい物質（ SiH_2Cl_2 、 $Si_2H_3Cl_3$ 等）を用いる。

【0151】

（付記9）

付記1乃至7のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、

前記第1層を形成する工程では、前記基板に対して前記原料と一緒に水素非含有の塩素含有ガスを供給する。より好ましくは、前記第1層を形成する工程では、原料として、1分子中に含まれる水素原子の数よりも、1分子中に含まれる塩素原子の数の方が少ない物質を用い、前記基板に対して前記原料と一緒に前記塩素含有ガスを供給する。

【0152】

（付記10）

付記1乃至7のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、

前記第1層を形成する工程では、前記基板に対して前記原料と一緒に塩素非含有の水素含有ガスを供給する。より好ましくは、前記第1層を形成する工程では、原料として、1分子中に含まれる水素原子の数よりも、1分子中に含まれる塩素原子の数の方が多い物質を用い、前記基板に対して前記原料と一緒に前記水素含有ガスを供給する。

【0153】

（付記11）

付記1乃至10のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、

前記反応体として、水素非含有（水素フリー）の酸素含有ガスをを用いる。

【0154】

（付記12）

付記1乃至11のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、

前記反応体として、 O_3 ガスまたはプラズマ励起させた酸素含有ガスからなる群より選択される少なくとも1つを用いる。

【0155】

（付記13）

付記1乃至12のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、

前記反応体として、 O_3 ガス、プラズマ励起させた O_2 ガス、プラズマ励起させた NO ガス、プラズマ励起させた N_2O ガスおよびプラズマ励起させた NO_2 ガスからなる群より選択される少なくとも1つを用いる。

【0156】

（付記14）

付記1乃至13のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、

前記基板の上に膜を形成する工程を実施した後、同一の前記処理室内で、すなわち、前記膜が形成された前記基板を前記処理室内から取り出すことなく前記処理室内に収容した状態で、前記膜上にキャップ層を形成する工程を、さらに有する。

【0157】

（付記15）

10

20

30

40

50

付記 14 に記載の方法であって、好ましくは、

前記キャップ層を、前記膜とはエッチング耐性の異なる材料で形成する。より好ましくは、前記基板上に膜を形成する工程では前記基板上にシリコン酸化膜を形成し、前記キャップ層を形成する工程では前記基板上にシリコン層およびシリコン窒化層のうち少なくともいずれかを形成する。

【0158】

(付記 16)

付記 14 又は 15 に記載の方法であって、好ましくは、

前記キャップ層の厚さを数原子層以上数十原子層以下の厚さとする。

【0159】

(付記 17)

本発明の他の態様によれば、

基板を処理する処理室と、

前記処理室内の基板を加熱するヒータと、

前記処理室内の基板に対して水素およびハロゲン元素を含む原料を供給する第 1 供給系と、

前記処理室内の基板に対して反応体を供給する第 2 供給系と、

前記処理室内を排気する排気系と、

前記処理室内の基板に対して、前記原料を、前記原料が単独で存在した場合に前記原料が熱分解するような条件であって、前記処理室内への前記原料の供給流量が前記処理室内からの前記原料の排気流量よりも大きくなるような条件下で供給し、第 1 層を形成する処理と、前記処理室内の前記基板に対して反応体を供給し、前記第 1 層を改質して第 2 層を形成する処理と、を非同時に所定回数行うことで、前記基板上に膜を形成する処理を実施させるように、前記ヒータ、前記第 1 供給系、前記第 2 供給系および前記排気系を制御するよう構成される制御部と、

を備える基板処理装置が提供される。

【0160】

(付記 18)

本発明のさらに他の態様によれば、

処理室内の基板に対して、水素およびハロゲン元素を含む原料を、前記原料が単独で存在した場合に前記原料が熱分解するような条件であって、前記処理室内への前記原料の供給流量が前記処理室内からの前記原料の排気流量よりも大きくなるような条件下で供給し、第 1 層を形成する手順と、

前記処理室内の前記基板に対して反応体を供給し、前記第 1 層を改質して第 2 層を形成する手順と、

を非同時に所定回数行うことで、前記基板上に膜を形成する手順をコンピュータに実行させるプログラム、または、該プログラムを記録したコンピュータ読み取り可能な記録媒体が提供される。

【符号の説明】

【0161】

200 ウエハ(基板)

201 処理室

202 処理炉

207 ヒータ

231 排気管

232 a ガス供給管

232 b ガス供給管

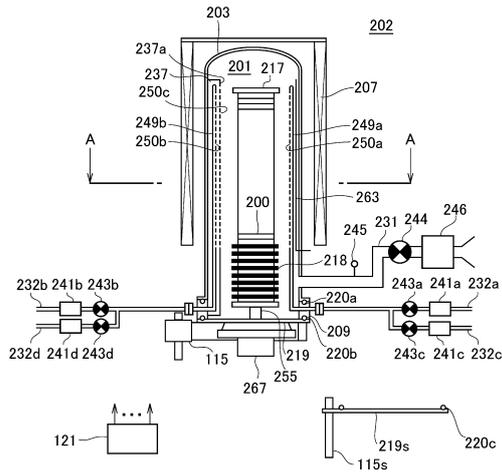
10

20

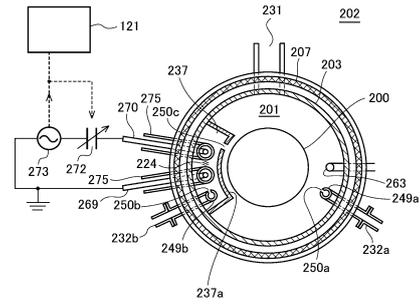
30

40

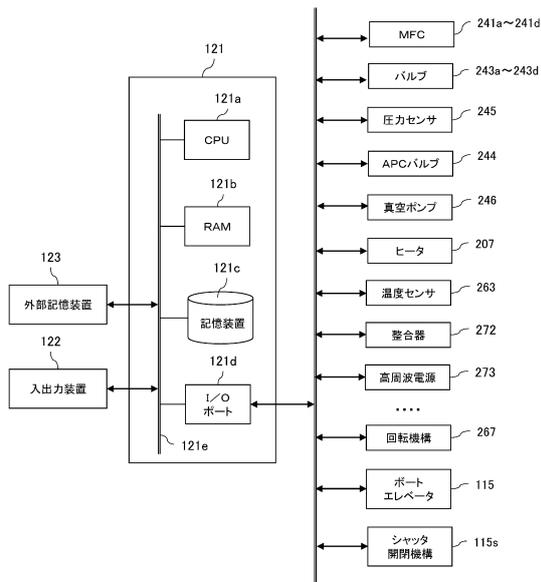
【図1】



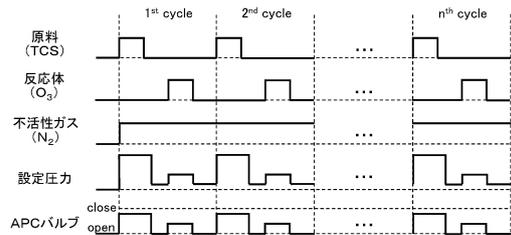
【図2】



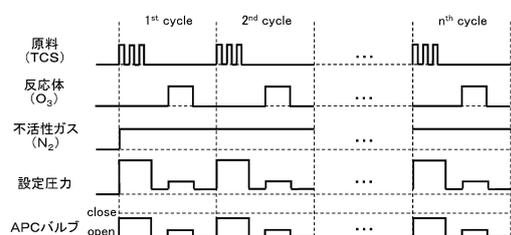
【図3】



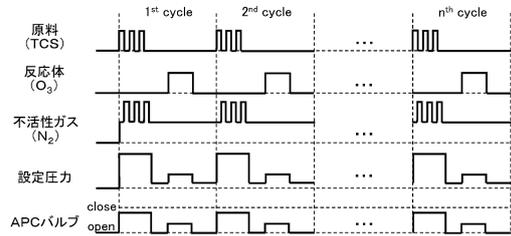
【図4】



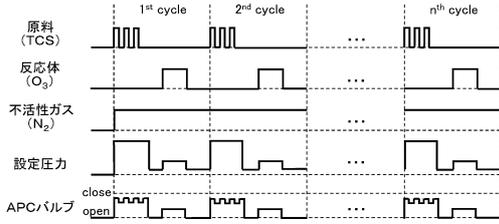
【図5】



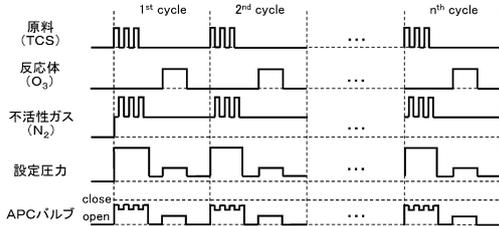
【図6】



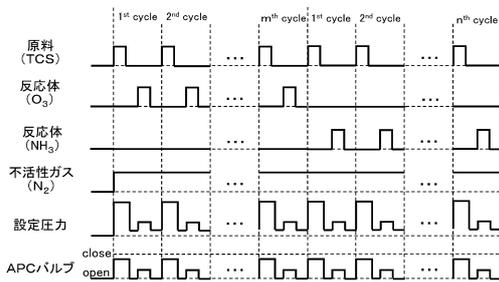
【図7】



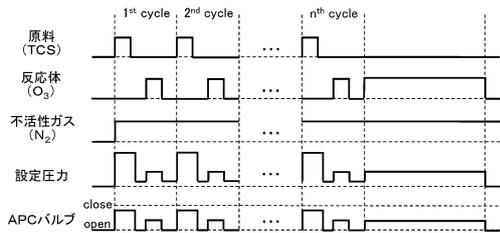
【図8】



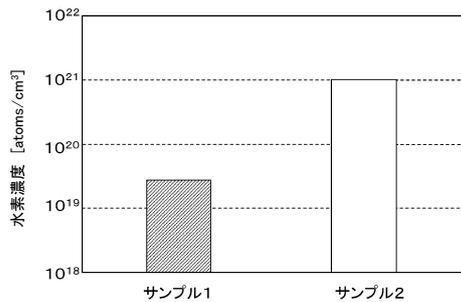
【図9】



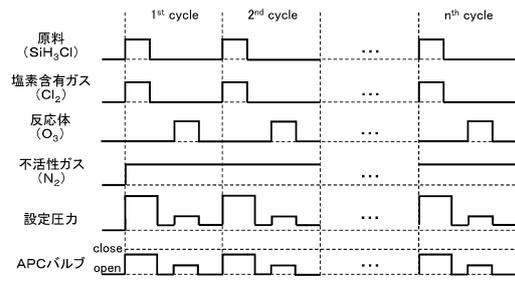
【図12】



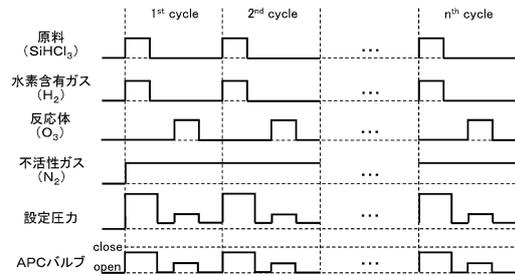
【図13】



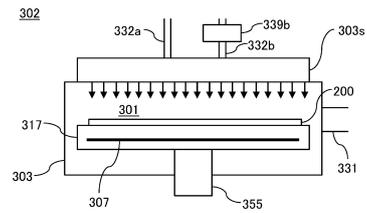
【図10】



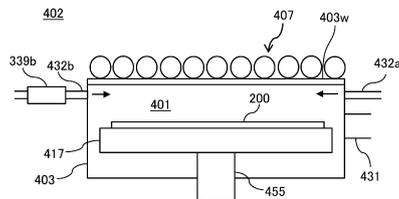
【図11】



【図14】



【図15】



フロントページの続き

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

審査官 長谷川 直也

(56)参考文献 国際公開第2014/080785(WO, A1)
特開2012-195564(JP, A)
特開平02-174225(JP, A)
特開2011-029284(JP, A)
特開2007-042823(JP, A)
特開昭63-041017(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 21/02、21/205、21/31-21/32、
21/365、21/469-21/475、21/86、
C23C 16/00-16/56