

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5847566号
(P5847566)

(45) 発行日 平成28年1月27日(2016.1.27)

(24) 登録日 平成27年12月4日(2015.12.4)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 L 21/318 (2006.01)	HO 1 L 21/318 C
HO 1 L 21/316 (2006.01)	HO 1 L 21/316 X
HO 1 L 21/31 (2006.01)	HO 1 L 21/318 B
C 2 3 C 16/30 (2006.01)	HO 1 L 21/31 B
C 2 3 C 16/455 (2006.01)	C 2 3 C 16/30

請求項の数 16 (全 44 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-268002 (P2011-268002)	(73) 特許権者 000001122 株式会社日立国際電気 東京都千代田区外神田四丁目14番1号
(22) 出願日 平成23年12月7日(2011.12.7)	
(65) 公開番号 特開2012-160704 (P2012-160704A)	(74) 代理人 100145872 弁理士 福岡 昌浩
(43) 公開日 平成24年8月23日(2012.8.23)	
審査請求日 平成26年9月19日(2014.9.19)	(74) 代理人 100091362 弁理士 阿仁屋 節雄
(31) 優先権主張番号 特願2011-5638 (P2011-5638)	(74) 代理人 100105256 弁理士 清野 仁
(32) 優先日 平成23年1月14日(2011.1.14)	(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
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	(72) 発明者 高澤 裕真 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】

処理容器内の加熱された基板に対して、所定元素含有ガスを供給することで第1の所定元素含有層を形成する工程と、炭素含有ガスを供給することで前記第1の所定元素含有層の上に炭素含有層を形成して所定元素および炭素を含む層を形成する工程と、窒素含有ガスを供給することで前記所定元素および炭素を含む層を窒化する工程と、を含む第1のセットを所定回数行うことにより、前記所定元素を含む炭窒化層を形成する工程と、

前記処理容器内の加熱された前記基板に対して、所定元素含有ガスを供給することで第2の所定元素含有層を形成する工程と、酸素含有ガスを供給することで前記第2の所定元素含有層を酸化する工程と、を含む第2のセットを所定回数行うことにより、前記所定元素を含む酸化層を形成する工程と、

を交互に繰り返すことで、前記基板上に、前記炭窒化層と前記酸化層とが交互に積層されてなる所定膜厚の酸炭窒化膜を形成する工程を有し、

前記第2の所定元素含有層を酸化する工程では、前記第2の所定元素含有層の前記酸素含有ガスによる酸化反応が不飽和となる条件下で、前記第2の所定元素含有層を熱的に酸化する半導体装置の製造方法。

【請求項2】

前記第1の所定元素含有層を形成する工程では、前記第1の所定元素含有層として、前記所定元素の連続的な堆積層、前記所定元素の不連続な堆積層、前記所定元素含有ガスの連続的な化学吸着層および前記所定元素含有ガスの不連続な化学吸着層のうち少なくとも

いずれかの層を形成し、

前記第 2 の所定元素含有層を形成する工程では、前記第 2 の所定元素含有層として、前記所定元素の連続的な堆積層、前記所定元素の不連続な堆積層、前記所定元素含有ガスの連続的な化学吸着層および前記所定元素含有ガスの不連続な化学吸着層のうち少なくともいずれかの層を形成する請求項 1 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 3】

前記所定元素および炭素を含む層を形成する工程では、前記第 1 の所定元素含有層の上に前記炭素含有層として前記炭素含有ガスの不連続な化学吸着層を形成する請求項 1 または 2 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 4】

前記所定元素および炭素を含む層を形成する工程では、前記第 1 の所定元素含有層上へ前記炭素含有ガスを化学吸着させ、前記炭素含有ガスの前記第 1 の所定元素含有層上への吸着状態を不飽和状態とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 5】

前記所定元素および炭素を含む層を形成する工程では、前記第 1 の所定元素含有層上への前記炭素含有ガスの化学吸着が不飽和となる条件下で、前記第 1 の所定元素含有層上へ前記炭素含有ガスを化学吸着させる請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 6】

前記炭窒化層を形成する工程では、前記所定元素および炭素を含む層の前記窒素含有ガスによる窒化反応が不飽和となる条件下で、前記所定元素および炭素を含む層を熱的に窒化する請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 7】

前記第 1 の所定元素含有層を形成する工程および前記第 2 の所定元素含有層を形成する工程では、CVD 反応が生じる条件下で、前記基板に対して前記所定元素含有ガスを供給する請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 8】

前記第 1 の所定元素含有層を形成する工程および前記第 2 の所定元素含有層を形成する工程では、前記所定元素含有ガスが熱分解する条件下で、前記基板に対して前記所定元素含有ガスを供給する請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 9】

前記炭窒化層は、数原子層の厚さを有しており、前記酸化層は、1 原子層未満の厚さを有している請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 10】

前記炭窒化層は、1 原子層未満の厚さを有しており、前記酸化層は、数原子層の厚さを有している請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 11】

前記第 1 のセットを数回行い、前記第 2 のセットを 1 回行う請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 12】

前記第 1 のセットを 1 回行い、前記第 2 のセットを数回行う請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 13】

前記所定元素が半導体元素または金属元素である請求項 1 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 14】

処理容器内の加熱された基板に対して、所定元素含有ガスを供給することで第 1 の所定元素含有層を形成する工程と、炭素含有ガスを供給することで前記第 1 の所定元素含有層の上に炭素含有層を形成して所定元素および炭素を含む層を形成する工程と、窒素含有ガスを供給することで前記所定元素および炭素を含む層を窒化する工程と、を含む第 1 のセ

10

20

30

40

50

ットを所定回数行うことにより、前記所定元素を含む炭窒化層を形成する工程と、

前記処理容器内の加熱された前記基板に対して、所定元素含有ガスを供給することで第2の所定元素含有層を形成する工程と、酸素含有ガスを供給することで前記第2の所定元素含有層を酸化する工程と、を含む第2のセットを所定回数行うことにより、前記所定元素を含む酸化層を形成する工程と、

を交互に繰り返すことで、前記基板上に、前記炭窒化層と前記酸化層とが交互に積層されてなる所定膜厚の酸炭窒化膜を形成する工程を有し、

前記第2の所定元素含有層を酸化する工程では、前記第2の所定元素含有層の前記酸素含有ガスによる酸化反応が不飽和となる条件下で、前記第2の所定元素含有層を熱的に酸化する基板処理方法。

10

【請求項15】

基板を収容する処理容器と、

前記処理容器内の基板を加熱するヒータと、

前記処理容器内の基板に対して所定元素含有ガスを供給する所定元素含有ガス供給系と、

前記処理容器内の基板に対して炭素含有ガスを供給する炭素含有ガス供給系と、

前記処理容器内の基板に対して窒素含有ガスを供給する窒素含有ガス供給系と、

前記処理容器内の基板に対して酸素含有ガスを供給する酸素含有ガス供給系と、

前記処理容器内の加熱された基板に対して、前記所定元素含有ガスを供給することで第1の所定元素含有層を形成する処理と、前記炭素含有ガスを供給することで前記第1の所

20

定元素含有層の上に炭素含有層を形成して所定元素および炭素を含む層を形成する処理と、

前記窒素含有ガスを供給することで前記所定元素および炭素を含む層を窒化する処理と、

を含む第1のセットを所定回数行うことにより、前記所定元素を含む炭窒化層を形成する

処理と、前記処理容器内の加熱された前記基板に対して、前記所定元素含有ガスを供給

することで第2の所定元素含有層を形成する処理と、前記酸素含有ガスを供給することで

前記第2の所定元素含有層を酸化する処理と、を含む第2のセットを所定回数行うこと

により、前記所定元素を含む酸化層を形成する処理と、を交互に繰り返すことで、前記基板

上に、前記炭窒化層と前記酸化層とが交互に積層されてなる所定膜厚の酸炭窒化膜を形成

させ、前記第2の所定元素含有層を酸化する処理では、前記第2の所定元素含有層の前記

酸素含有ガスによる酸化反応が不飽和となる条件下で、前記第2の所定元素含有層を熱的

に酸化させるように、前記ヒータ、前記所定元素含有ガス供給系、前記炭素含有ガス供給

30

系、前記窒素含有ガス供給系および前記酸素含有ガス供給系を制御する制御部と、

を有する基板処理装置。

【請求項16】

処理容器内の加熱された基板に対して、所定元素含有ガスを供給することで第1の所定

元素含有層を形成する手順と、炭素含有ガスを供給することで前記第1の所定元素含有層

の上に炭素含有層を形成して所定元素および炭素を含む層を形成する手順と、窒素含有ガ

スを供給することで前記所定元素および炭素を含む層を窒化する手順と、を含む第1のセ

ットを所定回数行うことにより、前記所定元素を含む炭窒化層を形成する手順と、

前記処理容器内の加熱された前記基板に対して、所定元素含有ガスを供給することで第

2の所定元素含有層を形成する手順と、酸素含有ガスを供給することで前記第2の所定元

素含有層を酸化する手順と、を含む第2のセットを所定回数行うことにより、前記所定元

素を含む酸化層を形成する手順と、

を交互に繰り返すことで、前記基板上に、前記炭窒化層と前記酸化層とが交互に積層さ

れてなる所定膜厚の酸炭窒化膜を形成する手順をコンピュータに実行させ、

前記第2の所定元素含有層を酸化する手順では、前記第2の所定元素含有層の前記酸素

含有ガスによる酸化反応が不飽和となる条件下で、前記第2の所定元素含有層を熱的に酸

化させるプログラム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

50

【0001】

この発明は、基板上に薄膜を形成する工程を含む半導体装置の製造方法、基板処理方法および基板処理装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

半導体装置（デバイス）の製造工程の中に、シリコンウエハ等のウエハ上にシリコン酸化膜（ SiO_2 膜、以下、単に SiO 膜ともいう）やシリコン窒化膜（ Si_3N_4 膜、以下、単に SiN 膜ともいう）などのシリコン絶縁膜を形成する工程がある。シリコン酸化膜は、絶縁性、低誘電性などに優れ、絶縁膜や層間膜として広く用いられている。また、シリコン窒化膜は、絶縁性、耐食性、誘電性、膜ストレス制御性などに優れ、絶縁膜やマ
10
スク膜、電荷蓄積膜、ストレス制御膜として広く用いられている。また、これらの絶縁膜にカーボン（C）を添加する技術も知られており（例えば特許文献1参照）、これにより、絶縁膜のエッチング耐性を向上させることが可能となる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2005-268699号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、絶縁膜へのカーボン添加により、絶縁膜のエッチング耐性を向上させることが可能となる一方、誘電率が増加し、リーク耐性が劣化してしまう。すなわち、それぞれの絶縁膜には一長一短があり、従来、低誘電率、低エッチングレート、高絶縁性の特性を備える膜はなかった。
20

【0005】

従って本発明の目的は、低誘電率、低エッチングレート、高絶縁性の特性を備える絶縁膜を形成することができる半導体装置の製造方法、基板処理方法および基板処理装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の一態様によれば、
処理容器内の加熱された基板に対して、所定元素含有ガスと、炭素含有ガスと、窒素含有ガスとを供給することで、前記基板上に所定元素を含む所定厚さの炭窒化層を形成する工程と、
30

前記処理容器内の加熱された前記基板に対して、所定元素含有ガスと、酸素含有ガスとを供給することで、前記基板上に所定元素を含む所定厚さの酸化層を形成する工程と、

を交互に繰り返すことで、前記基板上に、前記炭窒化層と前記酸化層とが交互に積層されてなる所定膜厚の酸炭窒化膜を形成する工程を有する半導体装置の製造方法が提供される。
40

【0007】

本発明の他の態様によれば、
処理容器内の加熱された基板に対して、所定元素含有ガスと、炭素含有ガスと、窒素含有ガスとを供給することで、前記基板上に所定元素を含む所定厚さの炭窒化層を形成する工程と、
40

前記処理容器内の加熱された前記基板に対して、所定元素含有ガスと、酸素含有ガスとを供給することで、前記基板上に所定元素を含む所定厚さの酸化層を形成する工程と、

を交互に繰り返すことで、前記基板上に、前記炭窒化層と前記酸化層とが交互に積層されてなる所定膜厚の酸炭窒化膜を形成する工程を有する基板処理方法が提供される。

【0008】

本発明の更に他の態様によれば、
50

基板を収容する処理容器と、
前記処理容器内の基板を加熱するヒータと、
前記処理容器内の基板に対して所定元素含有ガスを供給する所定元素含有ガス供給系と

、
前記処理容器内の基板に対して炭素含有ガスを供給する炭素含有ガス供給系と、
前記処理容器内の基板に対して窒素含有ガスを供給する窒素含有ガス供給系と、
前記処理容器内の基板に対して酸素含有ガスを供給する酸素含有ガス供給系と、
前記処理容器内の加熱された基板に対して所定元素含有ガスと、炭素含有ガスと、窒素含有ガスとを供給することで、前記基板上に所定元素を含む所定厚さの炭窒化層を形成する処理と、前記処理容器内の加熱された前記基板に対して所定元素含有ガスと、酸素含有ガスとを供給することで、前記基板上に所定元素を含む所定厚さの酸化層を形成する処理と、を交互に繰り返すことで、前記基板上に、前記炭窒化層と前記酸化層とが交互に積層されてなる所定膜厚の酸炭窒化膜を形成するように、前記ヒータ、前記所定元素含有ガス供給系、前記炭素含有ガス供給系、前記窒素含有ガス供給系および前記酸素含有ガス供給系を制御する制御部と、
を有する基板処理装置が提供される。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、低誘電率、低エッチングレート、高絶縁性の特性を備える絶縁膜を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

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

【図3】本実施形態の第1シーケンスにおける成膜フローを示す図である。

【図4】本実施形態の第1シーケンスにおけるガス供給のタイミングを示す図である。

【図5】本実施形態の第2シーケンスにおける成膜フローを示す図である。

【図6】本実施形態の第2シーケンスにおけるガス供給のタイミングを示す図である。

【図7】本実施形態の第1シーケンスの応用例における成膜フローを示す図である。

【図8】本実施形態の第1シーケンスの応用例におけるガス供給のタイミングを示す図である。

【図9】本実施形態の第2シーケンスの応用例における成膜フローを示す図である。

【図10】本実施形態の第2シーケンスの応用例におけるガス供給のタイミングを示す図である。

【図11】本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る。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下に本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。

【0012】

(1) 基板処理装置の構成

図1は、本実施の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202部分を縦断面図で示しており、図2は本実施の形態で好適に用いられる縦型処理炉の概略構成図であり、処理炉202部分を図1のA-A線断面図で示している。

【0013】

図1に示されているように、処理炉202は加熱手段(加熱機構)としてのヒータ207を有する。ヒータ207は円筒形状であり、保持板としてのヒータベース(図示せず)

10

20

30

40

50

に支持されることにより垂直に据え付けられている。なお、ヒータ207は、後述するようにガスを熱で活性化させる活性化機構としても機能する。

【0014】

ヒータ207の内側には、ヒータ207と同心円状に反応容器(処理容器)を構成する反応管203が配設されている。反応管203は、例えば石英(SiO_2)または炭化シリコン(SiC)等の耐熱性材料からなり、上端が閉塞し下端が開口した円筒形状に形成されている。反応管203の筒中空部には処理室201が形成されており、基板としてのウエハ200を後述するポート217によって水平姿勢で垂直方向に多段に整列した状態で収容可能に構成されている。

【0015】

処理室201内には、第1ノズル249a、第2ノズル249b、第3ノズル249c、第4ノズル249dが反応管203の下部を貫通するように設けられている。第1ノズル249a、第2ノズル249b、第3ノズル249c、第4ノズル249dには、第1ガス供給管232a、第2ガス供給管232b、第3ガス供給管232c、第4ガス供給管232dが、それぞれ接続されている。このように、反応管203には4本のノズル249a、249b、249c、249dと、4本のガス供給管232a、232b、232c、232dが設けられており、処理室201内へ複数種類、ここでは4種類のガスを供給することができるように構成されている。

【0016】

なお、反応管203の下方に、反応管203を支持する金属製のマニホールドを設け、各ノズルを、この金属製のマニホールドの側壁を貫通するように設けるようにしてもよい。この場合、この金属製のマニホールドに、さらに後述する排気管231を設けるようにしてもよい。なお、この場合であっても、排気管231を金属製のマニホールドではなく、反応管203の下部に設けるようにしてもよい。このように、処理炉202の炉口部を金属製とし、この金属製の炉口部にノズル等を取り付けるようにしてもよい。

【0017】

第1ガス供給管232a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、及び開閉弁であるバルブ243aが設けられている。また、第1ガス供給管232aのバルブ243aよりも下流側には、第1不活性ガス供給管232eが接続されている。この第1不活性ガス供給管232e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241e、及び開閉弁であるバルブ243eが設けられている。また、第1ガス供給管232aの先端部には、上述の第1ノズル249aが接続されている。第1ノズル249aは、反応管203の内壁とウエハ200との間における円弧状の空間に、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、第1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、ウエハ配列領域に沿うように設けられている。第1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、その水平部は反応管203の下部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。第1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いる。このガス供給孔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。主に、第1ガス供給管232a、マスフローコントローラ241a、バルブ243a、第1ノズル249aにより第1ガス供給系が構成される。また、主に、第1不活性ガス供給管232e、マスフローコントローラ241e、バルブ243eにより、第1不活性ガス供給系が構成される。

【0018】

第2ガス供給管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)241b、及び開閉弁であるバルブ243bが設けられてい

10

20

30

40

50

る。また、第2ガス供給管232bのバルブ243bよりも下流側には、第2不活性ガス供給管232fが接続されている。この第2不活性ガス供給管232f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241f、及び開閉弁であるバルブ243fが設けられている。また、第2ガス供給管232bの先端部には、上述の第2ノズル249bが接続されている。第2ノズル249bは、反応管203の内壁とウエハ200との間における円弧状の空間に、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、第2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。第2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、その水平部は反応管203の下部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。第2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は反応管203の中心を向くように開口している。このガス供給孔250b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。主に、第2ガス供給管232b、マスフローコントローラ241b、バルブ243b、第2ノズル249bにより第2ガス供給系が構成される。また、主に、第2不活性ガス供給管232f、マスフローコントローラ241f、バルブ243fにより第2不活性ガス供給系が構成される。

【0019】

第3ガス供給管232c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）241c、及び開閉弁であるバルブ243cが設けられている。また、第3ガス供給管232cのバルブ243cよりも下流側には、第3不活性ガス供給管232gが接続されている。この第3不活性ガス供給管232g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241g、及び開閉弁であるバルブ243gが設けられている。また、第3ガス供給管232cの先端部には、上述の第3ノズル249cが接続されている。第3ノズル249cは、反応管203の内壁とウエハ200との間における円弧状の空間に、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、第3ノズル249c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。第3ノズル249cはL字型のロングノズルとして構成されており、その水平部は反応管203の下部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。第3ノズル249cの側面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いる。このガス供給孔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。主に、第3ガス供給管232c、マスフローコントローラ241c、バルブ243c、第3ノズル249cにより第3ガス供給系が構成される。また、主に、第3不活性ガス供給管232g、マスフローコントローラ241g、バルブ243gにより第3不活性ガス供給系が構成される。

【0020】

第4ガス供給管232d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）241d、及び開閉弁であるバルブ243dが設けられている。また、第4ガス供給管232dのバルブ243dよりも下流側には、第4不活性ガス供給管232hが接続されている。この第4不活性ガス供給管232h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241h、及び開閉弁であるバルブ243hが設けられている。また、第4ガス供給管232dの先端部には上述の第4ノズル249dが接続されている。第4ノズル249d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。

【 0 0 2 1 】

バッファ室 2 3 7 は反応管 2 0 3 の内壁とウエハ 2 0 0 との間における円弧状の空間に、反応管 2 0 3 内壁の下部より上部にわたる部分に、ウエハ 2 0 0 の積載方向に沿って設けられている。すなわち、バッファ室 2 3 7 は、ウエハ 2 0 0 が配列されるウエハ配列領域の側方の、ウエハ配列領域を水平に取り囲む領域に、ウエハ配列領域に沿うように設けられている。バッファ室 2 3 7 のウエハ 2 0 0 と隣接する壁の端部にはガスを供給するガス供給孔 2 5 0 e が設けられている。ガス供給孔 2 5 0 e は反応管 2 0 3 の中心を向くように開口している。このガス供給孔 2 5 0 e は、反応管 2 0 3 の下部から上部にわたって複数設けられ、それぞれが同一の開口面積を有し、更に同じ開口ピッチで設けられている。

10

【 0 0 2 2 】

第 4 ノズル 2 4 9 d は、バッファ室 2 3 7 のガス供給孔 2 5 0 e が設けられた端部と反対側の端部に、反応管 2 0 3 の内壁の下部より上部に沿って、ウエハ 2 0 0 の積載方向上方に向かって立ち上がるように設けられている。すなわち、第 4 ノズル 2 4 9 d は、ウエハ 2 0 0 が配列されるウエハ配列領域の側方の、ウエハ配列領域を水平に取り囲む領域に、ウエハ配列領域に沿うように設けられている。第 4 ノズル 2 4 9 d は L 字型のロングノズルとして構成されており、その水平部は反応管 2 0 3 の下部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。第 4 ノズル 2 4 9 d の側面にはガスを供給するガス供給孔 2 5 0 d が設けられている。ガス供給孔 2 5 0 d はバッファ室 2 3 7 の中心を向くように開口している。このガス供給孔 2 5 0 d は、バッファ室 2 3 7 のガス供給孔 2 5 0 e と同様に、反応管 2 0 3 の下部から上部にわたって複数設けられている。この複数のガス供給孔 2 5 0 d のそれぞれの開口面積は、バッファ室 2 3 7 内と処理室 2 0 1 内の差圧が小さい場合には、上流側（下部）から下流側（上部）まで、それぞれ同一の開口面積で同一の開口ピッチとするとよいが、差圧が大きい場合には上流側から下流側に向かって、それぞれ開口面積を大きくするか、開口ピッチを小さくするとよい。

20

【 0 0 2 3 】

本実施形態においては、第 4 ノズル 2 4 9 d のガス供給孔 2 5 0 d のそれぞれの開口面積や開口ピッチを、上流側から下流側にかけて上述のように調節することで、まず、ガス供給孔 2 5 0 d のそれぞれから、流速の差はあるものの、流量がほぼ同量であるガスを噴出させる。そしてこのガス供給孔 2 5 0 d のそれぞれから噴出するガスを、一旦、バッファ室 2 3 7 内に導入し、バッファ室 2 3 7 内においてガスの流速差の均一化を行うこととした。

30

【 0 0 2 4 】

すなわち、第 4 ノズル 2 4 9 d のガス供給孔 2 5 0 d のそれぞれよりバッファ室 2 3 7 内に噴出したガスはバッファ室 2 3 7 内で各ガスの粒子速度が緩和された後、バッファ室 2 3 7 のガス供給孔 2 5 0 e より処理室 2 0 1 内に噴出する。これにより、第 4 ノズル 2 4 9 d のガス供給孔 2 5 0 d のそれぞれよりバッファ室 2 3 7 内に噴出したガスは、バッファ室 2 3 7 のガス供給孔 2 5 0 e のそれぞれより処理室 2 0 1 内に噴出する際には、均一な流量と流速とを有するガスとなる。

40

【 0 0 2 5 】

主に、第 4 ガス供給管 2 3 2 d、マスフローコントローラ 2 4 1 d、バルブ 2 4 3 d、第 4 ノズル 2 4 9 d、バッファ室 2 3 7 により第 4 ガス供給系が構成される。なお、第 4 ガス供給系においては、バッファ室 2 3 7 が、ガスをウエハ 2 0 0 に向けて供給するノズルとして機能する。また、主に、第 4 不活性ガス供給管 2 3 2 h、マスフローコントローラ 2 4 1 h、バルブ 2 4 3 h により第 4 不活性ガス供給系が構成される。

【 0 0 2 6 】

このように、本実施形態におけるガス供給の方法は、反応管 2 0 3 の内壁と、積載された複数枚のウエハ 2 0 0 の端部とで定義される円弧状の縦長の空間内に配置したノズル 2 4 9 a , 2 4 9 b , 2 4 9 c , 2 4 9 d およびバッファ室 2 3 7 を経由してガスを搬送し

50

、ノズル249a, 249b, 249c, 249dおよびバッファ室237にそれぞれ開口されたガス供給孔250a, 250b, 250c, 250d, 250eからウエハ200の近傍で初めて反応管203内にガスを噴出させており、反応管203内におけるガスの主たる流れをウエハ200の表面と平行な方向、すなわち水平方向としている。このような構成とすることで、各ウエハ200に均一にガスを供給でき、各ウエハ200に形成される薄膜の膜厚を均一にできる効果がある。なお、反応後の残ガスは、排気口、すなわち、後述する排気管231の方向に向かって流れるが、この残ガスの流れの方向は、排気口の位置によって適宜特定され、垂直方向に限ったものではない。

【0027】

第1ガス供給管232aからは、例えば、シリコン原料ガス、すなわちシリコン(Si)を含むガス(シリコン含有ガス)が、マスフローコントローラ241a、バルブ243a、第1ノズル249aを介して処理室201内に供給される。シリコン含有ガスとしては、例えばヘキサクロロジシラン(Si_2Cl_6 、略称: HCD)ガスを用いることができる。なお、HCDのように常温常圧下で液体状態である液体原料を用いる場合は、液体原料を気化器やバブラ等の気化システムにより気化して、原料ガスとして供給することとなる。

10

【0028】

第2ガス供給管232bからは、例えばカーボン(C)すなわち炭素を含むガス(炭素含有ガス)が、マスフローコントローラ241b、バルブ243b、第2ノズル249bを介して処理室201内に供給される。炭素含有ガスとしては、例えばプロピレン(C_3H_6)ガスを用いることができる。また、第2ガス供給管232bからは、例えば、水素(H)を含むガス(水素含有ガス)が、マスフローコントローラ241b、バルブ243b、第2ノズル249bを介して処理室201内に供給されるようにしてもよい。水素含有ガスとしては、例えば水素(H_2)ガスを用いることができる。

20

【0029】

第3ガス供給管232cからは、例えば窒素(N)を含むガス(窒素含有ガス)が、マスフローコントローラ241c、バルブ243c、第3ノズル249cを介して処理室201内に供給される。窒素含有ガスとしては、例えばアンモニア(NH_3)ガスを用いることができる。

【0030】

30

第4ガス供給管232dからは、例えば酸素(O)を含むガス(酸素含有ガス)が、マスフローコントローラ241d、バルブ243d、第4ノズル249d、バッファ室237を介して処理室201内に供給される。酸素含有ガスとしては、例えば酸素(O_2)ガスを用いることができる。また、第4ガス供給管232dからは、例えば、ボロンすなわち硼素(B)を含むガス(硼素含有ガス)が、マスフローコントローラ241d、バルブ243d、第4ノズル249dを介して処理室201内に供給されるようにしてもよい。硼素含有ガスとしては、例えば三塩化硼素(BCl_3)ガスやジボラン(B_2H_6)ガスを用いることができる。

【0031】

不活性ガス供給管232e、232f、232g、232hからは、例えば窒素(N_2)ガスが、それぞれマスフローコントローラ241e、241f、241g、241h、バルブ243e、243f、243g、243h、ガス供給管232a、232b、232c、232d、ガスノズル249a、249b、249c、249dおよびバッファ室237を介して処理室201内に供給される。

40

【0032】

なお、例えば各ガス供給管から上述のようなガスをそれぞれ流す場合、第1ガス供給系により原料ガス供給系、すなわちシリコン含有ガス供給系(シラン系ガス供給系)が構成される。また、第2ガス供給系により炭素含有ガス供給系または水素含有ガス供給系が構成される。また、第3ガス供給系により窒素含有ガス供給系が構成される。また、第4ガス供給系により酸素含有ガス供給系または硼素含有ガス供給系が構成される。なお、原料

50

ガス供給系を、単に、原料供給系とも称する。また、炭素含有ガス、水素含有ガス、窒素含有ガス、酸素含有ガス、および、硼素含有ガスを総称して反応ガスと称する場合、炭素含有ガス供給系、水素含有ガス供給系、窒素含有ガス供給系、酸素含有ガス供給系、および、硼素含有ガス供給系により反応ガス供給系が構成される。

【0033】

バッファ室237内には、図2に示すように、細長い構造を有する第1の電極である第1の棒状電極269及び第2の電極である第2の棒状電極270が、反応管203の下部より上部にわたりウエハ200の積層方向に沿って配設されている。第1の棒状電極269及び第2の棒状電極270のそれぞれは、第4ノズル249dと平行に設けられている。第1の棒状電極269及び第2の棒状電極270のそれぞれは、上部より下部にわたって各電極を保護する保護管である電極保護管275により覆われることで保護されている。この第1の棒状電極269又は第2の棒状電極270のいずれか一方は整合器272を介して高周波電源273に接続され、他方は基準電位であるアースに接続されている。この結果、第1の棒状電極269及び第2の棒状電極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、第1の棒状電極269、第2の棒状電極270、電極保護管275、整合器272、高周波電源273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。なお、プラズマ源は、後述するようにガスをプラズマで活性化させる活性化機構として機能する。

【0034】

電極保護管275は、第1の棒状電極269及び第2の棒状電極270のそれぞれをバッファ室237の雰囲気と隔離した状態でバッファ室237内に挿入できる構造となっている。ここで、電極保護管275の内部は外気(大気)と同一雰囲気であると、電極保護管275にそれぞれ挿入された第1の棒状電極269及び第2の棒状電極270はヒータ207による熱で酸化されてしまう。そこで、電極保護管275の内部には窒素などの不活性ガスを充填あるいはパージし、酸素濃度を充分低く抑えて第1の棒状電極269又は第2の棒状電極270の酸化を防止するための不活性ガスパージ機構が設けられている。

【0035】

反応管203には、処理室201内の雰囲気を排気する排気管231が設けられている。排気管231には処理室201内の圧力を検出する圧力検出器(圧力検出部)としての圧力センサ245および圧力調整器(圧力調整部)としてのAPC(Auto Pressure Controller)バルブ244を介して真空排気装置としての真空ポンプ246が接続されている。なお、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・真空排気停止を行うことができ、更に、真空ポンプ246を作動させた状態で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開閉弁である。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により、処理室201内の圧力が所定の圧力(真空度)となるよう真空排気し得るように構成されている。主に、排気管231、APCバルブ244、真空ポンプ246、圧力センサ245により排気系が構成される。

【0036】

反応管203の下方には、反応管203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は反応管203の下端に垂直方向下側から当接されるようになっている。シールキャップ219は例えばステンレス等の金属からなり、円盤状に形成されている。シールキャップ219の上面には反応管203の下端と当接するシール部材としてのリング220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、ポート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、後述するポート217に接続されており、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

10

20

30

40

50

成されており、これによりポート217を処理室201内に対し搬入搬出することが可能となっている。

【0037】

基板支持具としてのポート217は、例えば石英や炭化珪素等の耐熱性材料からなり、複数枚のウエハ200を水平姿勢でかつ互いに中心を揃えた状態で整列させて多段に支持するように構成されている。なおポート217の下部には、例えば石英や炭化珪素等の耐熱性材料からなる断熱部材218が設けられており、ヒータ207からの熱がシールキャップ219側に伝わりにくくなるよう構成されている。なお、断熱部材218は、石英や炭化珪素等の耐熱性材料からなる複数枚の断熱板と、これらを水平姿勢で多段に支持する断熱板ホルダとにより構成してもよい。

10

【0038】

反応管203内には温度検出器としての温度センサ263が設置されており、温度センサ263により検出された温度情報に基づきヒータ207への通電具合を調整することで、処理室201内の温度が所望の温度分布となるように構成されている。温度センサ263は、ノズル249a、249b、249c、249dと同様にL字型に構成されており、反応管203の内壁に沿って設けられている。

【0039】

図11に示されているように、制御部(制御手段)であるコントローラ121は、CPU(Central Processing Unit)121a、RAM(Random Access Memory)121b、記憶装置121c、I/Oポート121dを備えたコンピュータとして構成されている。RAM121b、記憶装置121c、I/Oポート121dは、内部バス121eを介して、CPU121aとデータ交換可能なように構成されている。コントローラ121には、例えばタッチパネル等として構成された入出力装置122が接続されている。

20

【0040】

記憶装置121cは、例えばフラッシュメモリ、HDD(Hard Disk Drive)等から構成されている。記憶装置121c内には、基板処理装置の動作を制御する制御プログラムや、後述する基板処理の手順や条件などが記載されたプロセスレシピ等が、読み出し可能に格納されている。なお、プロセスレシピは、後述する基板処理工程における各手順をコントローラ121に実行させ、所定の結果を得ることが出来るように組み合わせられたものであり、プログラムとして機能する。以下、このプロセスレシピや制御プログラム等を総称して、単にプログラムともいう。なお、本明細書においてプログラムという言葉を用いた場合は、プロセスレシピ単体のみを含む場合、制御プログラム単体のみを含む場合、または、その両方を含む場合がある。また、RAM121bは、CPU121aによって読み出されたプログラムやデータ等が一時的に保持されるメモリ領域(ワークエリア)として構成されている。

30

【0041】

I/Oポート121dは、上述のマスフローコントローラ241a、241b、241c、241d、241e、241f、241g、241h、バルブ243a、243b、243c、243d、243e、243f、243g、243h、圧力センサ245、APCバルブ244、真空ポンプ246、ヒータ207、温度センサ263、回転機構267、ポートエレベータ115、高周波電源273、整合器272等に接続されている。

40

【0042】

CPU121aは、記憶装置121cから制御プログラムを読み出して実行すると共に、入出力装置122からの操作コマンドの入力等に応じて記憶装置121cからプロセスレシピを読み出すように構成されている。そして、CPU121aは、読み出したプロセスレシピの内容に沿うように、マスフローコントローラ241a、241b、241c、241d、241e、241f、241g、241hによる各種ガスの流量調整動作、バルブ243a、243b、243c、243d、243e、243f、243g、243hの開閉動作、APCバルブ244の開閉動作及びAPCバルブ244による圧力センサ

50

245に基づく圧力調整動作、温度センサ263に基づくヒータ207の温度調整動作、真空ポンプ246の起動・停止、回転機構267の回転速度調節動作、ポートエレベータ115によるポート217の昇降動作、高周波電源273の電力供給、整合器272によるインピーダンス調整動作等を制御するように構成されている。

【0043】

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

10

【0044】

(2) 基板処理工程

次に、上述の基板処理装置の処理炉を用いて半導体装置（デバイス）の製造工程の一工程として、基板上に絶縁膜としてのシリコン炭窒化膜（SiOCN膜）を成膜するシーケンス例について説明する。尚、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。

20

【0045】

本発明の実施形態では、

処理容器内の加熱されたウエハ200に対して、シリコン含有ガスと、炭素含有ガスと、窒素含有ガスとを供給することで、ウエハ200上に所定厚さのシリコン炭窒化層（SiCN層）を形成する工程と、

30

処理容器内の加熱されたウエハ200に対して、シリコン含有ガスと、酸素含有ガスとを供給することで、ウエハ200上に所定厚さのシリコン酸化層（SiO層）を形成する工程と、

を交互に繰り返すことで、ウエハ200上に、シリコン炭窒化層とシリコン酸化層とが交互に積層されてなる所定膜厚のシリコン炭窒化膜（SiOCN膜）を形成する。

本実施形態では、ウエハ200上に、シリコン炭窒化層とシリコン酸化層とを交互に積層することから、この成膜手法をラミネート法ともいう。

【0046】

なお、従来のCVD（Chemical Vapor Deposition）法やALD（Atomic Layer Deposition）法では、例えば、CVD法の場合、形成する膜を構成する複数の元素を含む複数種類のガスを同時に供給し、また、ALD法の場合、形成する膜を構成する複数の元素を含む複数種類のガスを交互に供給する。そして、ガス供給時のガス供給流量、ガス供給時間、プラズマパワーなどの供給条件を制御することによりSiO₂膜やSi₃N₄膜を形成する。それらの技術では、例えばSiO₂膜を形成する場合、膜の組成比が化学量論組成であるO/Si 2となるように、また例えばSi₃N₄膜を形成する場合、膜の組成比が化学量論組成であるN/Si 1.33となるようにすることを目的として、供給条件を制御する。

40

【0047】

これに対し、本発明の実施形態では、形成する膜の組成比が化学量論組成、または、化学量論組成とは異なる所定の組成比となるように、供給条件を制御する。例えば、形成す

50

る膜を構成する複数の元素のうち少なくとも一つの元素が他の元素よりも化学量論組成に対し過剰となるようにすることを目的として、供給条件を制御する。以下、形成する膜を構成する複数の元素の比率、すなわち、膜の組成比を制御しつつ成膜を行うシーケンス例について説明する。

【0048】

(第1シーケンス)

まず、本実施形態の第1シーケンスについて説明する。図3は、本実施形態の第1シーケンスにおける成膜フローを示す図である。図4は、本実施形態の第1シーケンスにおけるガス供給のタイミングを示す図である。

【0049】

本実施形態の第1シーケンスでは、

処理容器内の加熱されたウエハ200に対してシリコン含有ガスを供給することで、ウエハ200上にシリコン含有層を形成する工程と、処理容器内の加熱されたウエハ200に対して炭素含有ガスを供給することで、シリコン含有層の上に炭素含有層を形成してシリコンおよび炭素を含む層を形成する工程と、処理容器内の加熱されたウエハ200に対して窒素含有ガスを供給することで、シリコンおよび炭素を含む層を窒化してシリコン炭窒化層(SiCN層)を形成する工程と、

処理容器内の加熱されたウエハ200に対してシリコン含有ガスを供給することで、ウエハ200上にシリコン含有層を形成する工程と、処理容器内の加熱されたウエハ200に対して酸素含有ガスを供給することで、シリコン含有層を酸化してシリコン酸化層(SiO層)を形成する工程と、

を1サイクルとして、このサイクルを所定回数(n回)行うことで、ウエハ200上に、シリコン炭窒化層とシリコン酸化層とが交互に積層されてなる所定膜厚のシリコン酸炭窒化膜(SiOCN膜)を形成する。

なお、本実施形態の第1シーケンスでは、シリコン炭窒化層を形成する工程、および、シリコン酸化層を形成する工程のいずれの工程においても、シリコン含有層を形成する工程においては、CVD反応が生じる条件下でウエハ200に対してシリコン含有ガスを供給する。

【0050】

以下、本実施形態の第1シーケンスを具体的に説明する。ここでは、シリコン含有ガスとしてHCDガスを、炭素含有ガスとしてC₃H₆ガスを、窒素含有ガスとしてNH₃ガスを、酸素含有ガスとしてO₂ガスを用い、図3、図4の成膜シーケンスにより、基板としてのウエハ200上に絶縁膜としてシリコン酸炭窒化膜(SiOCN膜)を形成する例について説明する。

【0051】

複数枚のウエハ200がポート217に装填(ウエハチャージ)されると、図1に示されているように、複数枚のウエハ200を支持したポート217は、ポートエレベータ115によって持ち上げられて処理室201内に搬入(ポートロード)される。この状態で、シールキャップ219はリング220を介して反応管203の下端をシールした状態となる。

【0052】

処理室201内が所望の圧力(真空度)となるように真空ポンプ246によって真空排気される。この際、処理室201内の圧力は圧力センサ245で測定され、この測定された圧力情報に基づきAPCバルブ244がフィードバック制御される(圧力調整)。なお、真空ポンプ246は、少なくともウエハ200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201内が所望の温度となるようにヒータ207によって加熱される。この際、処理室201内が所望の温度分布となるように、温度センサ263が検出した温度情報に基づきヒータ207への通電具合がフィードバック制御される(温度調整)。続いて、回転機構267によりポート217及びウエハ200の回転が開始される。なお、回転機構267によるポート217及びウエハ200の回転は、

10

20

30

40

50

少なくとも、ウエハ200に対する処理が完了するまでの間は継続して行われる。その後、後述する5つのステップを順次実行する。

【0053】

< SiCN層形成工程 >

[ステップ1]

第1ガス供給管232aのバルブ243a開き、第1ガス供給管232a内にHCDガスを流す。第1ガス供給管232a内を流れたHCDガスは、マスフローコントローラ241aにより流量調整される。流量調整されたHCDガスは第1ノズル249aのガス供給孔250aから処理室201内に供給され、排気管231から排気される。このとき、同時にバルブ243eを開き、不活性ガス供給管232e内にN₂ガス等の不活性ガスを流す。不活性ガス供給管232e内を流れたN₂ガスは、マスフローコントローラ241eにより流量調整される。流量調整されたN₂ガスはHCDガスと一緒に処理室201内に供給され、排気管231から排気される。

10

【0054】

このとき、APCバルブ244を適正に調整して処理室201内の圧力を、例えば10~1000Paの範囲内の圧力とする。マスフローコントローラ241aで制御するHCDガスの供給流量は、例えば10~1000sccmの範囲内の流量とする。マスフローコントローラ241eで制御するN₂ガスの供給流量は、例えば200~2000sccmの範囲内の流量とする。HCDガスをウエハ200に晒す時間、すなわちガス供給時間（照射時間）は、例えば1~120秒間の範囲内の時間とする。このときヒータ207の温度は、処理室201内でCVD反応が生じる程度の温度、すなわちウエハ200の温度が、例えば300~650の範囲内の温度となるような温度に設定する。なお、ウエハ200の温度が300未満となるとウエハ200上にHCDが吸着しにくくなる。また、ウエハ200の温度が650を超えるとCVD反応が強くなり、均一性が悪化しやすくなる。よって、ウエハ200の温度は300~650の範囲内の温度とするのが好ましい。

20

【0055】

HCDガスの供給により、ウエハ200（表面の下地膜）上に、例えば1原子層未満から数原子層程度のシリコン含有層が形成される。シリコン含有層はHCDガスの吸着層であってもよいし、シリコン層（Si層）であってもよいし、その両方を含んでもよい。ただし、シリコン含有層はシリコン（Si）及び塩素（Cl）を含む層であることが好ましい。ここでシリコン層とは、シリコン（Si）により構成される連続的な層の他、不連続な層や、これらが重なってできるシリコン薄膜をも含む総称である。なお、Siにより構成される連続的な層をシリコン薄膜という場合もある。なお、シリコン層を構成するSiは、Clとの結合が完全に切れていないものも含む。また、HCDガスの吸着層は、HCDガスのガス分子の連続的な化学吸着層の他、不連続な化学吸着層をも含む。すなわち、HCDガスの吸着層は、HCD分子で構成される1分子層もしくは1分子層未満の化学吸着層を含む。なお、HCDガスの吸着層を構成するHCD（Si₂Cl₆）分子は、SiとClとの結合が一部切れたもの（Si_xCl_y分子）も含む。すなわち、HCDの吸着層は、Si₂Cl₆分子および/またはSi_xCl_y分子の連続的な化学吸着層や不連続な化学吸着層を含む。なお、1原子層未満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原子層の層とは連続的に形成される原子層のことを意味している。また、1分子層未満の層とは不連続に形成される分子層のことを意味しており、1分子層の層とは連続的に形成される分子層のことを意味している。HCDガスが自己分解（熱分解）する条件下、すなわち、HCDの熱分解反応が生じる条件下では、ウエハ200上にSiが堆積することでシリコン層が形成される。HCDガスが自己分解（熱分解）しない条件下、すなわち、HCDの熱分解反応が生じない条件下では、ウエハ200上にHCDガスが吸着することでHCDガスの吸着層が形成される。なお、ウエハ200上にHCDガスの吸着層を形成するよりも、ウエハ200上にシリコン層を形成する方が、成膜レートを高くすることができ、好ましい。ウエハ200上に形成されるシリコン含有層の厚さが

30

40

50

数原子層を超えると、後述するステップ3での窒化の作用がシリコン含有層の全体に届かなくなる。また、ウエハ200上に形成可能なシリコン含有層の最小値は1原子層未満である。よって、シリコン含有層の厚さは1原子層未満から数原子層程度とするのが好ましい。なお、シリコン含有層の厚さを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3での窒化反応の作用を相対的に高めることができ、ステップ3の窒化反応に要する時間を短縮することができる。ステップ1のシリコン含有層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、シリコン含有層の厚さを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。

10

【0056】

シリコン含有層が形成された後、バルブ243aを閉じ、HCDガスの供給を停止する。このとき、排気管231のAPCバルブ244は開いたままとして、真空ポンプ246により処理室201内を真空排気し、処理室201内に残留する未反応もしくはシリコン含有層形成に寄与した後のHCDガスを処理室201内から排除する。なお、この時バルブ243eは開いたままとして、N₂ガスの処理室201内への供給を維持する。これにより、処理室201内に残留する未反応もしくはシリコン含有層形成に寄与した後のHCDガスを処理室201内から排除する効果を高める。

【0057】

シリコン含有ガスとしては、ヘキサクロロジシラン(Si₂Cl₆、略称：HCD)ガスの他、テトラクロロシランすなわちシリコンテトラクロライド(SiCl₄、略称：STC)ガス、トリクロロシラン(SiHCl₃、略称：TCS)ガス、ジクロロシラン(SiH₂Cl₂、略称：DCS)ガス、モノクロロシラン(SiH₃Cl、略称：MCS)ガス、モノシラン(SiH₄)ガス等の無機原料だけでなく、アミノシラン系のテトラキスジメチルアミノシラン(Si[N(CH₃)₂]₄、略称：4DMAS)ガス、トリスジメチルアミノシラン(Si[N(CH₃)₂]₃H、略称：3DMAS)ガス、ビスジエチルアミノシラン(Si[N(C₂H₅)₂]₂H₂、略称：2DEAS)ガス、ピスターシャリーブチルアミノシラン(SiH₂[NH(C₄H₉)]₂、略称：BTBAS)ガス、ヘキサメチルジシラザン((CH₃)₃SiNHSi(CH₃)₃、略称：HMDS)ガスなどの有機原料を用いてもよい。不活性ガスとしては、N₂ガスの他、Ar

20

30

【0058】

[ステップ2]

ステップ1が終了し処理室201内の残留ガスを除去した後、第2ガス供給管232bのバルブ243bを開き、第2ガス供給管232b内にC₃H₆ガスを流す。第2ガス供給管232b内を流れたC₃H₆ガスは、マスフローコントローラ241bにより流量調整される。流量調整されたC₃H₆ガスは第2ノズル249bのガス供給孔250bから処理室内へ供給され、排気管231から排気される。なお、処理室201内に供給されたC₃H₆ガスは熱により活性化される。この時同時にバルブ243fを開き、不活性ガス供給管232f内にN₂ガスを流す。N₂ガスはC₃H₆ガスと一緒に処理室201内へ供給され、排気管231から排気される。

40

【0059】

このときAPCバルブ244を適正に調整して処理室201内の圧力を、例えば50~3000Paの範囲内の圧力とする。マスフローコントローラ241bで制御するC₃H₆ガスの供給流量は、例えば100~10000sccmの範囲内の流量とする。マスフローコントローラ241fで制御するN₂ガスの供給流量は、例えば200~2000sccmの範囲内の流量とする。このとき、処理室201内におけるC₃H₆ガスの分圧は、6~2940Paの範囲内の圧力とする。C₃H₆ガスをウエハ200に晒す時間、すなわちガス供給時間(照射時間)は、例えば1~120秒間の範囲内の時間とする。このときのヒータ207の温度は、ステップ1と同様、ウエハ200の温度が300~650

50

の範囲内の温度となるような温度に設定する。なお、 C_3H_6 ガスは熱で活性化させて供給した方が、ソフトな反応を生じさせることができ、後述する炭素含有層の形成が容易となる。

【0060】

このとき、処理室201内に流しているガスは熱的に活性化された C_3H_6 ガスであり、処理室201内にはHCDガスは流していない。したがって、 C_3H_6 ガスは気相反応を起こすことはなく、活性化された状態でウエハ200に対して供給され、このとき、ステップ1でウエハ200上に形成されたシリコン含有層の上に1原子層未満の炭素含有層、すなわち不連続な炭素含有層が形成される。これによりシリコンおよび炭素を含む第2の層が形成される。なお、条件によってはシリコン含有層の一部と C_3H_6 ガスとが反応して、シリコン含有層が改質（炭化）されてシリコンおよび炭素を含む第2の層が形成される場合もある。

10

【0061】

シリコン含有層の上に形成する炭素含有層は、炭素層（C層）であってもよいし、炭素含有ガス（ C_3H_6 ガス）の化学吸着層、すなわち、 C_3H_6 が分解した物質（ C_xH_y ）の化学吸着層であってもよい。ここで、炭素層は炭素により構成される不連続な層とする必要がある。また、 C_xH_y の化学吸着層は C_xH_y 分子の不連続な化学吸着層とする必要がある。なお、シリコン含有層の上に形成する炭素含有層を連続的な層とした場合、例えば C_xH_y のシリコン含有層上への吸着状態を飽和状態として、シリコン含有層上に C_xH_y の連続的な化学吸着層を形成した場合、シリコン含有層の表面が全体的に C_xH_y の化学吸着層により覆われることとなる。この場合、第2の層の表面にシリコンが存在しなくなり、後述するステップ3での第2の層の窒化反応が困難となる。窒素はシリコンとは結合するが、炭素とは結合しないからである。後述するステップ3で所望の窒化反応を生じさせるためには、 C_xH_y のシリコン含有層上への吸着状態を不飽和状態として、第2の層の表面にシリコンが露出した状態とする必要がある。

20

【0062】

なお、 C_xH_y のシリコン含有層上への吸着状態を不飽和状態とするには、ステップ2における処理条件を上述の処理条件とすればよいが、さらにステップ2における処理条件を次の処理条件とすることで、 C_xH_y のシリコン含有層上への吸着状態を不飽和状態とすることが容易となる。

30

【0063】

ウエハ温度：500～630
 処理室内圧力：133～2666 Pa
 C_3H_6 ガス分圧：67～2515 Pa
 C_3H_6 ガス供給流量：1000～5000 sccm
 N_2 ガス供給流量：300～1000 sccm
 C_3H_6 ガス供給時間：6～100秒

【0064】

その後、第2ガス供給管232bのバルブ243bを閉じて、 C_3H_6 ガスの供給を停止する。このとき、排気管231のAPCバルブ244は開いたままとして、真空ポンプ246により処理室201内を真空排気し、処理室201内に残留する未反応もしくは炭素含有層形成に寄与した後の C_3H_6 ガスや反応副生成物を処理室201内から排除する。なお、この時バルブ243fは開いたままとして、 N_2 ガスの処理室201内への供給を維持する。これにより、処理室201内に残留する未反応もしくは炭素含有層形成に寄与した後の C_3H_6 ガスや反応副生成物を処理室201内から排除する効果を高める。

40

【0065】

炭素含有ガスとしては、プロピレン（ C_3H_6 ）ガス以外に、アセチレン（ C_2H_2 ）ガスやエチレン（ C_2H_4 ）ガス等を用いてもよい。

【0066】

[ステップ3]

50

処理室 201 内の残留ガスを除去した後、第 3 ガス供給管 232 c のバルブ 243 c を開き、第 3 ガス供給管 232 c 内に NH_3 ガスを流す。第 3 ガス供給管 232 c 内を流れた NH_3 ガスは、マスフローコントローラ 241 c により流量調整される。流量調整された NH_3 ガスは第 3 ノズル 249 c のガス供給孔 250 c から処理室 201 内に供給され、排気管 231 から排気される。なお、処理室 201 内に供給された NH_3 ガスは熱により活性化される。この時同時にバルブ 243 g を開き不活性ガス供給管 232 g 内に N_2 ガスを流す。 N_2 ガスは NH_3 ガスと一緒に処理室 201 内に供給され、排気管 231 から排気される。

【0067】

NH_3 ガスを熱で活性化して流すときは、APCバルブ 244 を適正に調整して処理室 201 内の圧力を、例えば 50 ~ 3000 Pa の範囲内の圧力とする。マスフローコントローラ 241 c で制御する NH_3 ガスの供給流量は、例えば 100 ~ 10000 sccm の範囲内の流量とする。マスフローコントローラ 241 g で制御する N_2 ガスの供給流量は、例えば 200 ~ 2000 sccm の範囲内の流量とする。このとき、処理室 201 内における NH_3 ガスの分圧は、6 ~ 2940 Pa の範囲内の圧力とする。 NH_3 ガスにウエハ 200 を晒す時間、すなわちガス供給時間（照射時間）は、例えば 1 ~ 120 秒間の範囲内の時間とする。このときのヒータ 207 の温度は、ステップ 1 と同様、ウエハ 200 の温度が 300 ~ 650 の範囲内の温度となるような温度に設定する。 NH_3 ガスは反応温度が高く、上記のようなウエハ温度では反応しづらいので、処理室 201 内の圧力を上記のような比較的高い圧力とすることにより熱的に活性化することを可能としている。なお、 NH_3 ガスは熱で活性化させて供給した方が、ソフトな反応を生じさせることができ、後述する窒化をソフトに行うことができる。

【0068】

このとき、処理室 201 内に流しているガスは熱的に活性化された NH_3 ガスであり、処理室 201 内には HCD ガスも C_3H_6 ガスも流していない。したがって、 NH_3 ガスは気相反応を起こすことはなく、活性化された NH_3 ガスは、ステップ 2 でウエハ 200 上に形成された第 2 の層としてのシリコンおよび炭素を含む層の一部と反応する。これにより第 2 の層はノンプラズマで熱的に窒化されて、シリコン、炭素および窒素を含む第 3 の層、すなわち、シリコン炭窒化層（SiCN 層）へと変化させられる（改質される）。

【0069】

このとき、第 2 の層の窒化反応は飽和させないようにする。例えばステップ 1 で数原子層のシリコン層を形成し、ステップ 2 で 1 原子層未満の炭素含有層を形成した場合は、その表面層（表面の 1 原子層）の一部を窒化させる。すなわち、その表面層のうちの窒化が生じ得る領域（シリコンが露出した領域）の一部もしくは全部を窒化させる。この場合、第 2 の層の全体を窒化させないように、第 2 の層の窒化反応が不飽和となる条件下で窒化を行う。なお、条件によっては第 2 の層の表面層から下の数層を窒化させることもできるが、その表面層だけを窒化させる方が、シリコン酸炭窒化膜の組成比の制御性を向上させることができ好ましい。また、例えばステップ 1 で 1 原子層または 1 原子層未満のシリコン層を形成し、ステップ 2 で 1 原子層未満の炭素含有層を形成した場合も、同様にその表面層の一部を窒化させる。この場合も、第 2 の層の全体を窒化させないように、第 2 の層の窒化反応が不飽和となる条件下で窒化を行う。

【0070】

なお、第 2 の層の窒化反応を不飽和とするには、ステップ 3 における処理条件を上述の処理条件とすればよいが、さらにステップ 3 における処理条件を次の処理条件とすることで、第 2 の層の窒化反応を不飽和とすることが容易となる。

【0071】

ウエハ温度：500 ~ 630

処理室内圧力：133 ~ 2666 Pa

NH_3 ガス分圧：67 ~ 2515 Pa

NH_3 ガス供給流量：1000 ~ 5000 sccm

N_2 ガス供給流量：300～1000 sccm

NH_3 ガス供給時間：6～100秒

【0072】

その後、第3ガス供給管232cのバルブ243cを閉じて、 NH_3 ガスの供給を停止する。このとき、排気管231のAPCバルブ244は開いたままとして、真空ポンプ246により処理室201内を真空排気し、処理室201内に残留する未反応もしくは窒化に寄与した後の NH_3 ガスや反応副生成物を処理室201内から排除する。なお、この時バルブ243gは開いたままとして、 N_2 ガスの処理室201内への供給を維持する。これにより、処理室201内に残留する未反応もしくは窒化に寄与した後の NH_3 ガスや反応副生成物を処理室201内から排除する効果を高める。

10

【0073】

窒素含有ガスとしては、アンモニア(NH_3)ガス以外に、ジアジン(N_2H_2)ガス、ヒドラジン(N_2H_4)ガス、 N_3H_8 ガス等を用いてもよい。

【0074】

<SiO層形成工程>

[ステップ4]

処理室201内の残留ガスを除去した後、ステップ1と同様に、HCDガスを処理室201内に供給し、排気して、ステップ3でウエハ200上に形成されたSiCN層(第3の層)の上に第4の層としてのシリコン含有層を形成する。シリコン含有層が形成された後、ステップ1と同様に、HCDガスの供給を停止し、処理室201内の残留ガスを除去する。なお、ステップ4での各バルブの開閉動作、処理条件、生じさせる反応、形成する層、残留ガス除去方法、使用可能なガス等は、ステップ1でのそれらと同様である。

20

【0075】

[ステップ5]

処理室201内の残留ガスを除去した後、第4ガス供給管232dのバルブ243d、第4不活性ガス供給管232hのバルブ243hを開き、第4ガス供給管232d内に O_2 ガスを流し、第4不活性ガス供給管232h内に N_2 ガスを流す。第4不活性ガス供給管232h内を流れた N_2 ガスは、マスフローコントローラ241hにより流量調整される。第4ガス供給管232d内を流れた O_2 ガスは、マスフローコントローラ241dにより流量調整される。流量調整された O_2 ガスは流量調整された N_2 ガスと第4ガス供給管232d内で混合されて、第4ノズル249dのガス供給孔250dからバッファ室237内に供給される。このとき、第1の棒状電極269及び第2の棒状電極270間には高周波電力を印加しない。これにより、バッファ室237内に供給された O_2 ガスは熱で活性化されて、ガス供給孔250eからウエハ200に向けて処理室201内に供給され、排気管231から排気される。なお、このとき第1の棒状電極269及び第2の棒状電極270間に高周波電力を印加して、バッファ室237内に供給された O_2 ガスをプラズマで活性化させることもできる。

30

【0076】

O_2 ガスを熱で活性化して流すときは、APCバルブ244を適正に調整して処理室201内の圧力を、例えば1～3000Paの範囲内の圧力とする。マスフローコントローラ241dで制御する O_2 ガスの供給流量は、例えば100～5000sccm(0.1～5slm)の範囲内の流量とする。マスフローコントローラ241hで制御する N_2 ガスの供給流量は、例えば200～2000sccm(0.2～2slm)の範囲内の流量とする。このとき、処理室201内における O_2 ガスの分圧は、6～2940Paの範囲内の圧力とする。 O_2 ガスにウエハ200を晒す時間、すなわちガス供給時間(照射時間)は、例えば1～120秒間の範囲内の時間とする。このときのヒータ207の温度は、ステップ1～3と同様、ウエハ200の温度が300～650の範囲内の温度となるような温度に設定する。 O_2 ガスは上記のような条件下で熱的に活性化される。なお、 O_2 ガスは熱で活性化させて供給した方が、ソフトな反応を生じさせることができ、後述する酸化をソフトに行うことができる。

40

50

【 0 0 7 7 】

このとき、処理室 2 0 1 内に流しているガスは熱的に活性化された O_2 ガスであり、処理室 2 0 1 内には HCD ガスも C_3H_6 ガスも NH_3 ガスも流していない。したがって、 O_2 ガスは気相反応を起こすことはなく、活性化された O_2 ガスは、ステップ 4 で $SiCN$ 層（第 3 の層）上に形成されたシリコン含有層（第 4 の層）の少なくとも一部と反応する。これによりシリコン含有層はノンプラズマで熱的に酸化されて、シリコンおよび酸素を含む第 5 の層、すなわち、シリコン酸化層（ SiO_2 層、以下、単に SiO 層ともいう）へと変化させられる（改質される）。これにより、 $SiCN$ 層上に SiO 層が積層されてなるシリコン酸炭窒化層（ $SiOCN$ 層）が形成される。このとき、活性化された O_2 ガスを、シリコン含有層の少なくとも一部と反応させるだけでなく、その下層である $SiCN$ 層の少なくとも一部と反応させるようにしてもよい。すなわち、シリコン含有層の下層である $SiCN$ 層の少なくとも一部をもノンプラズマで熱的に酸化させるようにしてもよい。

10

【 0 0 7 8 】

このとき、シリコン含有層の酸化反応は飽和させないようにする。例えばステップ 4 で数原子層のシリコン層を形成した場合は、その表面層（表面の 1 原子層）の少なくとも一部を酸化させる。この場合、シリコン層の全体を酸化させないように、シリコン層の酸化反応が不飽和となる条件下で酸化を行う。なお、条件によってはシリコン層の表面層からの数層を酸化させることもできるが、その表面層だけを酸化させる方が、 $SiOCN$ 膜の組成比の制御性を向上させることができ好ましい。また、例えばステップ 4 で 1 原子層または 1 原子層未満のシリコン層を形成した場合も、同様にその表面層の一部を酸化させる。この場合も、シリコン層の全体を酸化させないように、シリコン層の酸化反応が不飽和となる条件下で酸化を行う。このとき、シリコン含有層の下層である $SiCN$ 層の少なくとも一部をも酸化させる場合も、 $SiCN$ 層の酸化反応は飽和させないようにする。この場合、 $SiCN$ 層の全体を酸化させないように、 $SiCN$ 層の酸化反応が不飽和となる条件下で酸化を行う。

20

【 0 0 7 9 】

なお、シリコン含有層（第 4 の層）やその下層である $SiCN$ 層（第 3 の層）の酸化反応を不飽和とするには、ステップ 5 における処理条件を上述の処理条件とすればよいが、さらにステップ 5 における処理条件を次の処理条件とすることで、シリコン含有層や $SiCN$ 層の酸化反応を不飽和とすることが容易となる。

30

【 0 0 8 0 】

ウエハ温度：5 0 0 ~ 6 3 0
 処理室内圧力：1 3 3 ~ 2 6 6 6 P a
 O_2 ガス分圧：6 7 ~ 2 5 1 5 P a
 O_2 ガス供給流量：1 0 0 0 ~ 5 0 0 0 s c c m
 N_2 ガス供給流量：3 0 0 ~ 1 0 0 0 s c c m
 O_2 ガス供給時間：6 ~ 1 0 0 秒

【 0 0 8 1 】

その後、第 4 ガス供給管 2 3 2 d のバルブ 2 4 3 d を閉じて、 O_2 ガスの供給を停止する。このとき、排気管 2 3 1 の APC バルブ 2 4 4 は開いたままとして、真空ポンプ 2 4 6 により処理室 2 0 1 内を真空排気し、処理室 2 0 1 内に残留する未反応もしくは酸化に寄与した後の O_2 ガスを処理室 2 0 1 内から排除する。この時バルブ 2 4 3 h は開いたままとして、 N_2 ガスの処理室 2 0 1 内への供給を維持する。これにより、処理室 2 0 1 内に残留する未反応もしくは酸化に寄与した後の O_2 ガスを処理室 2 0 1 内から排除する効果を高める。

40

【 0 0 8 2 】

酸素含有ガスとしては、酸素（ O_2 ）ガス以外に、水蒸気（ H_2O ）ガス、一酸化窒素（ NO ）ガス、亜酸化窒素（ N_2O ）ガス、二酸化窒素（ NO_2 ）ガス、一酸化炭素（ CO ）ガス、二酸化炭素（ CO_2 ）ガス、オゾン（ O_3 ）ガス、 O_2 ガス + H_2 ガス、 O_3

50

ガス + H₂ ガス等を用いてもよい。

【 0 0 8 3 】

上述したステップ 1 ~ 5 を 1 サイクルとして、このサイクルを所定回数 (1 回以上) 行うことにより、ウエハ 2 0 0 上に SiCN 層と SiO 層とが交互に積層され、所定膜厚のシリコン、炭素、窒素および酸素を含む薄膜、すなわち、シリコン酸炭窒化膜 (SiOCN 膜) を成膜することができる。なお、上述のサイクルは、複数回繰り返すのが好ましい。

【 0 0 8 4 】

このとき、各ステップにおける処理室 2 0 1 内の圧力やガス供給時間等の処理条件を制御することで、SiOCN 層における各元素成分、すなわちシリコン成分、酸素成分、炭素成分、窒素成分の割合、すなわち、シリコン濃度、酸素濃度、炭素濃度、窒素濃度を調整することができる、SiOCN 膜の組成比を制御することができる。

10

【 0 0 8 5 】

またこのとき、SiCN 層および SiO 層のうち少なくともいずれかの層の厚さを制御することで、SiOCN 膜の組成比を制御することもできる。例えば、数原子層の厚さの SiCN 層と 1 原子層未満の厚さの SiO 層とを交互に積層するようにすれば、SiOCN 膜の酸素成分に対するシリコン成分、窒素成分、炭素成分の割合をリッチな方向に (酸素成分の割合をプアな方向に) 制御できることとなる。また例えば、1 原子層未満の厚さの SiCN 層と数原子層の厚さの SiO 層とを交互に積層するようにすれば、SiOCN 膜の窒素成分、炭素成分に対するシリコン成分、酸素成分の割合をリッチな方向に (窒素成分、炭素成分の割合をプアな方向に) 制御できることとなる。なお、処理条件によっては、交互に積層する SiCN 層と SiO 層とを相互拡散させることもできる。

20

【 0 0 8 6 】

所定組成を有する所定膜厚の SiOCN 膜を形成する成膜処理がなされると、N₂ 等の不活性ガスが処理室 2 0 1 内へ供給され、排気されることで処理室 2 0 1 内が不活性ガスでパージされる (パージ)。その後、処理室 2 0 1 内の雰囲気の不活性ガスに置換され (不活性ガス置換)、処理室 2 0 1 内の圧力が常圧に復帰される (大気圧復帰)。

【 0 0 8 7 】

その後、ポートエレベータ 1 1 5 によりシールキャップ 2 1 9 が下降されて、反応管 2 0 3 の下端が開口されるとともに、処理済のウエハ 2 0 0 がポート 2 1 7 に支持された状態で反応管 2 0 3 の下端から反応管 2 0 3 の外部に搬出 (ポートアンローディング) される。その後、処理済のウエハ 2 0 0 はポート 2 1 7 より取り出される (ウエハディスチャージ)。

30

【 0 0 8 8 】

(第 2 シーケンス)

次に、本実施形態の第 2 シーケンスについて説明する。図 5 は、本実施形態の第 2 シーケンスにおける成膜フローを示す図である。図 6 は、本実施形態の第 2 シーケンスにおけるガス供給のタイミングを示す図である。

【 0 0 8 9 】

上述の第 1 シーケンスでは、上述したステップ 1 ~ 5 を 1 サイクルとして、このサイクルを 1 回以上行うことにより、ウエハ 2 0 0 上に 1 層の SiCN 層と 1 層の SiO 層とを交互に積層して、所定膜厚の SiOCN 膜を成膜する例について説明した。

40

【 0 0 9 0 】

これに対し、第 2 シーケンスでは、上述したステップ 1 ~ 3 を 1 セットとしてこのセットを所定回数 (1 回以上) 行うことで所定厚さの SiCN 層を形成する工程と、ステップ 4 ~ 5 を 1 セットとしてこのセットを所定回数 (1 回以上) 行うことで所定厚さの SiO 層を形成する工程と、を 1 サイクルとして、このサイクルを所定回数 (1 回以上) 行うことにより、ウエハ 2 0 0 上に、1 層以上の SiCN 層と 1 層以上の SiO 層とが交互に積層されてなる所定膜厚の SiOCN 膜を成膜する。すなわち、第 2 シーケンスでは、ウエハ 2 0 0 上に 1 層以上、例えば数層の SiCN 層と、1 層以上、例えば数層の SiO 層と

50

を交互に積層して、所定膜厚のSiOCN膜を成膜する。

【0091】

より具体的には、本実施形態の第2シーケンスでは、

処理容器内の加熱されたウエハ200に対してシリコン含有ガスを供給することで、ウエハ200上にシリコン含有層を形成する工程と、処理容器内の加熱されたウエハ200に対して炭素含有ガスを供給することで、シリコン含有層の上に炭素含有層を形成してシリコンおよび炭素を含む層を形成する工程と、処理容器内の加熱されたウエハ200に対して窒素含有ガスを供給することで、シリコンおよび炭素を含む層を窒化してシリコン炭窒化層を形成する工程と、を1セットとしてこのセットを所定回数(x回)行うことでウエハ200上に所定厚さのシリコン炭窒化層(SiCN層)を形成する工程と、

10

処理容器内の加熱されたウエハ200に対してシリコン含有ガスを供給することで、ウエハ200上にシリコン含有層を形成する工程と、処理容器内の加熱されたウエハ200に対して酸素含有ガスを供給することで、シリコン含有層を酸化してシリコン酸化層を形成する工程と、を1セットとしてこのセットを所定回数(y回)行うことでウエハ200上に所定厚さのシリコン酸化層(SiO層)を形成する工程と、

を1サイクルとして、このサイクルを所定回数(n回)行うことにより、ウエハ200上にシリコン炭窒化層とシリコン酸化層とが交互に積層されてなる所定膜厚のシリコン炭窒化膜(SiOCN膜)を形成する。

この場合においても、上述のサイクルは、複数回繰り返すのが好ましい。また、本実施形態の第2シーケンスでも、シリコン炭窒化層を形成する工程、および、シリコン酸化層を形成する工程のいずれの工程においても、シリコン含有層を形成する工程においては、CVD反応が生じる条件下でウエハ200に対してシリコン含有ガスを供給する。

20

【0092】

なお、第2シーケンスは第1シーケンスとは、SiCN層形成工程の実施回数(x)およびSiO層形成工程の実施回数(y)が異なるだけであり、その他の動作等は第1シーケンスと同様である。すなわち、第2シーケンスにおけるSiCN層形成工程およびSiO層形成工程における各バルブの開閉動作、処理条件、生じさせる反応、形成する層、残留ガス除去方法、使用可能なガス等は、第1シーケンスでのそれらと同様である。また、第2シーケンスにおけるウエハチャージ、ポートロード、圧力調整、温度調整、ウエハ回転、パーズ、不活性ガス置換、大気圧復帰、ポートアンロード、ウエハディスチャージは、第1シーケンスにおけるそれらと同様に行う。なお、第2シーケンスにおけるSiCN層形成工程の実施回数(x)およびSiO層形成工程の実施回数(y)が、それぞれ1回(x=1、y=1)であるケースが第1シーケンスに相当する。

30

【0093】

図6に、上述したステップ1~3を1セットとしてこのセットを2回行った後、ステップ4~5を1セットとしてこのセットを1回行い、これを1サイクルとして、このサイクルをn回行うことにより、ウエハ200上に2層のSiCN層と1層のSiO層とを交互に積層して、所定膜厚のSiOCN膜を成膜する例を示す。

【0094】

このように、上述したステップ1~3を1セットとしてこのセットを所定回数(x回)行った後、ステップ4~5を1セットとしてこのセットを所定回数(y回)行い、これを1サイクルとして、このサイクルを所定回数(n回)行うようにすることで、SiOCN膜の酸素成分に対するシリコン成分、炭素成分および窒素成分の割合や、炭素成分、窒素成分に対するシリコン成分、酸素成分の割合をより適正に制御できることとなり、SiOCN膜の組成比の制御性をより向上させることができるようになる。例えば、5層のSiCN層と1層のSiO層とを交互に積層するにすれば、SiOCN膜の酸素成分に対するシリコン成分、窒素成分、炭素成分の割合をリッチな方向に(酸素成分の割合をプアな方向に)制御できることとなる。また例えば、1層のSiCN層と5層のSiO層とを交互に積層するにすれば、SiOCN膜の窒素成分、炭素成分に対するシリコン成分、酸素成分の割合をリッチな方向に(窒素成分、炭素成分の割合をプアな方向に

40

50

) 制御できることとなる。すなわち、SiCN層およびSiO層のうち少なくともいずれかの層の層数、すなわち、セット数(x、y)を制御することで、SiOCN膜の組成比をより緻密に制御することが可能となり、更には、セット数(x、y)の組み合わせにより、特定の元素の成分の割合を微量(例えば数%)とする微量組成制御も可能となる。なお、各セット数を増やすことで、1サイクルあたりに形成するSiCN層やSiO層の層数をセット数の数だけ増やすことができ、サイクルレートを向上させることができ、成膜レートを向上させることも可能となる。

【0095】

(3) 本実施形態に係る効果

本実施形態によれば、以下に示す1つ又は複数の効果を奏する。

10

【0096】

本実施形態によれば、第1シーケンスにおいて、ステップ1~5を1サイクルとしてこのサイクルを所定回数行うことにより、所定膜厚のSiOCN膜を成膜するようにしたので、所定組成及び所定膜厚のSiOCN膜を成膜することができる。また、第2シーケンスにおいて、ステップ1~3を1セットとしてこのセットを所定回数行い、ステップ4~5を1セットとしてこのセットを所定回数行い、これを1サイクルとして、このサイクルを所定回数行うことにより、所定膜厚のSiOCN膜を成膜するようにしたので、所定組成及び所定膜厚のSiOCN膜を成膜することができる。

【0097】

また本実施形態によれば、SiCN層を直接酸化させるのではなく、SiCN層とSiO層とを交互に積層して、ラミネート法によりSiOCN層を形成するようにしたので、SiCN層を直接酸化させる場合におけるSiCN層からのCやNの脱離を防止することができる。すなわち、SiCN層中のSi-C結合やSi-N結合の結合力よりも、Si-O結合の結合力の方が強いため、SiCN層を直接酸化させる場合、Si-O結合が形成される過程において、SiCN層中のSi-C結合、Si-N結合が切れて、Siとの結合が切れたC、Nが脱離してしまうことがある。しかしながら、ウエハ上へのSiCN層の堆積と、SiCN層上へのSiO層の堆積と、を交互に行い、SiCN層とSiO層とを交互に積層してSiOCN層を形成するようにすることで、SiCN層を直接酸化させることなくSiOCN層を形成することができるようになり、SiCN層からのCやNの脱離を防止することが可能となる。これにより、SiOCN膜中のC濃度やN濃度の低下を防止することが可能となり、SiOCN膜の組成比制御の制御性を向上させることができ、さらに組成比制御ウインドウを広げることが可能となる。

20

30

【0098】

なお、本実施形態においては、ステップ5において、シリコン含有層とSiCN層との積層膜に対して酸化処理が行われることとなるが、ステップ4においてSiCN層上に形成するシリコン含有層が主体的に酸化され、このシリコン含有層がSiCN層の酸化をブロックする酸化ブロック層として機能することとなる。このとき、シリコン含有層の下層であるSiCN層の少なくとも一部をも酸化させることもできるが、この場合であっても、シリコン含有層の酸化ブロック効果により、SiCN層の酸化が抑制され、SiCN層の酸化反応を不飽和とすることが容易となり、SiCN層からのCやNの脱離を抑制することが可能となる。

40

【0099】

また、SiCN層を直接酸化させる場合、SiCN層からのCやNの脱離を抑制するために、酸素含有ガスによるSiCN層の酸化を不飽和で止める必要があるが、本実施形態においては、ステップ4においてSiCN層上に形成するシリコン含有層がSiCN層の酸化をブロックする酸化ブロック層として機能するので、ステップ5における酸素含有ガスによるシリコン含有層の酸化については、必ずしも不飽和領域を用いる必要はなく、飽和領域を用いることも可能となる。すなわち、SiCN層からのCやNの脱離を抑制しつつ、シリコン含有層の酸化反応を飽和させることも可能となる。このとき、シリコン含有層の下層であるSiCN層の少なくとも一部をも酸化させることもできるが、この場合で

50

あっても、シリコン含有層の酸化ブロック効果により、SiCN層の酸化が抑制され、SiCN層の酸化反応を不飽和とすることが容易となり、SiCN層からのCやNの脱離を抑制することが可能となる。すなわち、本実施形態によれば、SiCN層からのCやNの脱離を抑制しつつ、ステップ5における酸素含有ガスによるシリコン含有層の酸化の酸化力を高めることができ、より均一な酸化処理が可能となる。その結果として、SiOCN膜の成膜レートを向上させつつウエハ面内膜厚均一性を向上させることが可能となる。

【0100】

また、本実施形態によれば、第1シーケンスおよび第2シーケンスのいずれにおいても優れたウエハ面内膜厚均一性を有するSiOCN膜を形成することができる。そして、本実施形態の第1シーケンスまたは第2シーケンスにより形成したSiOCN膜を絶縁膜として用いた場合、SiOCN膜の面内で均質な性能を提供することが可能となり、半導体装置の性能向上や生産歩留りの向上に貢献することが可能となる。

10

【0101】

また、本実施形態によれば、各シーケンスの各ステップにおける処理室内の圧力やガス供給時間等の処理条件を制御することで、SiOCN膜における各元素成分、すなわちシリコン成分、酸素成分、炭素成分、窒素成分の割合、すなわち、シリコン濃度、酸素濃度、炭素濃度、窒素濃度を調整することができ、SiOCN膜の組成比を制御することができる。

【0102】

ところで、従来のCVD法の場合、形成する薄膜を構成する複数の元素を含む複数種類のガスを同時に供給する。この場合、形成する薄膜の組成比を制御するには、例えばガス供給時のガス供給流量比を制御することが考えられる。なお、この場合にガス供給時の基板温度、処理室内圧力、ガス供給時間などの供給条件を制御しても形成する薄膜の組成比を制御することはできない。

20

【0103】

また、ALD法の場合、形成する薄膜を構成する複数の元素を含む複数種類のガスを交互に供給する。この場合、形成する薄膜の組成比を制御するには、例えば各ガス供給時のガス供給流量、ガス供給時間を制御することが考えられる。なお、ALD法の場合、原料ガスの供給は、原料ガスの基板表面上への吸着飽和を目的としているため、処理室内の圧力制御が必要ではない。すなわち原料ガスの吸着飽和は、反応温度に対して原料ガスが吸着する所定圧力以下で生じ、処理室内の圧力をその所定圧力以下とさえすれば、どのような圧力値としても原料ガスの吸着飽和を実現できる。そのため通常、ALD法により成膜する場合、処理室内の圧力はガス供給量に対する基板処理装置の排気能力に任せた圧力となっている。処理室内圧力を変化させるようにする場合、原料ガスの基板表面上への化学吸着を阻害したり、CVD反応に近づくことも考えられ、ALD法による成膜を適切に行うことができなくなる。またALD法により所定の膜厚の薄膜を形成するためにはALD反応(吸着飽和、表面反応)を繰り返し行うため、それぞれのALD反応が飽和するまでそれぞれのALD反応を十分に行わなければ、堆積が不十分となり、十分な堆積速度が得られなくなってしまうことも考えられる。よって、ALD法の場合、処理室内の圧力制御により薄膜の組成比を制御することは考えにくい。

30

40

【0104】

これに対し、本実施形態では、いずれのシーケンスにおいても、各ステップにおける処理室内の圧力やガス供給時間を制御することにより、薄膜組成比を制御するようにしている。なお、好ましくは、処理室内の圧力、または、圧力およびガス供給時間を制御することにより、薄膜組成比を制御するのがよい。

【0105】

各ステップにおける処理室内の圧力を制御することにより、薄膜の組成比を制御する場合、異なる基板処理装置間での機差の影響を少なくすることができる。すなわち、異なる基板処理装置間でも、同様な制御により、同様に薄膜の組成比を制御することが可能となる。この場合に、各ステップにおけるガス供給時間をも制御するようにすれば、薄膜の組

50

成比を微調整でき、薄膜の組成比制御の制御性を上げることができる。また、各ステップにおける処理室内の圧力を制御することにより、成膜レートを上げつつ、薄膜の組成比を制御することも可能となる。すなわち、処理室内の圧力を制御することにより、例えば各シーケンスにおけるステップ1で形成するシリコン含有層の成長レートを上げつつ、薄膜の組成比を制御することも可能となる。このように、本実施形態によれば、異なる基板処理装置間でも、同様な制御により、同様に薄膜の組成比を制御できるだけでなく、薄膜の組成比制御の制御性を上げることができ、さらには成膜レート、すなわち生産性を向上させることもできる。

【0106】

一方、例えばALD法による成膜において、各ステップにおけるガス供給流量やガス供給時間を制御することにより、薄膜の組成比を制御する場合、異なる基板処理装置間での機差の影響が大きくなる。すなわち、異なる基板処理装置間で、同様な制御を行っても、同様に薄膜の組成比を制御することができなくなる。例えば、異なる基板処理装置間で、ガス供給流量、ガス供給時間を同じ流量値、時間に設定した場合であっても、機差により処理室内の圧力は同じ圧力値にはならない。よって、この場合、処理室内の圧力が基板処理装置毎に変わり、所望の組成比制御を異なる基板処理装置間で同様に行うことができなくなる。さらには、処理室内の圧力が基板処理装置毎に変わることによって、原料ガスの基板表面上への化学吸着を阻害したり、CVD反応に近づくことも考えられ、ALD法による成膜を適切に行うことができなくなる場合もある。

【0107】

また、本実施形態によれば、所定組成のシリコン酸窒化膜を成膜することができるので、エッチング耐性、誘電率、絶縁耐性を制御することが可能となり、シリコン窒化膜(SiN膜)よりも誘電率が低く、エッチング耐性に優れ、絶縁耐性に優れたシリコン絶縁膜を形成することが可能となる。

【0108】

また、本実施形態の第1シーケンスおよび第2シーケンスのステップ2、3、5では、処理室201内に供給するC₃H₆ガス、NH₃ガス、O₂ガスをそれぞれ熱で活性化させてウエハ200に対して供給するようにしている。これにより、上述の反応をそれぞれソフトに生じさせることができ、炭素含有層の形成、窒化処理、酸化処理を制御性よく容易に行うことが可能となる。

【0109】

また、本実施形態の手法により形成したシリコン絶縁膜を、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。

【0110】

また、本実施形態の手法により形成したシリコン絶縁膜を、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。

【0111】

また、本実施形態によれば、プラズマを用いず、理想的量論比のシリコン絶縁膜を形成することができる。また、プラズマを用いずシリコン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応も可能となる。

【0112】

<本発明の他の実施形態>

以上、本発明の実施形態を具体的に説明したが、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。

【0113】

例えば、処理室201内にバッファ室237を設けず、第4ノズル249dから処理室201内にO₂ガスを直接に供給するようにしてもよい。この場合、第4ノズル249dのガス供給孔250dを反応管203の中心側に向けることで、第4ノズル249dからO₂ガスがウエハ200に向けて直接に供給されるようにすることも可能である。また、

10

20

30

40

50

第4ノズル249dを設けず、バッファ室237のみを設けるようにしてもよい。

【0114】

また、例えば、処理室201内に供給する C_3H_6 ガス、 NH_3 ガス、 O_2 ガスをそれぞれ熱で活性化させる場合に限らず、例えばプラズマを用いて活性化させるようにしてもよい。この場合、例えば、上述のプラズマ発生器としてのプラズマ源を用いて各ガスをプラズマ励起するようにしてもよい。

【0115】

また、例えば、第1シーケンスおよび第2シーケンスのステップ5においては、酸素含有ガスと一緒に水素含有ガスを供給するようにしてもよい。加熱された大気圧未満の圧力（減圧）雰囲気下にある処理容器内に酸素含有ガスと水素含有ガスを供給することにより、処理容器内で酸素含有ガスと水素含有ガスとが反応することで原子状酸素等（O）等の酸素を含む酸化種が生成され、この酸化種により酸化を行うことができる。この場合、酸素含有ガス単体で酸化を行う場合よりも酸化力、すなわち、酸化レートを上げることができ、酸化時間を短縮することが可能となる。この酸化処理はノンプラズマの減圧雰囲気下で行われる。水素含有ガスとしては、例えば水素（ H_2 ）ガス、アンモニア（ NH_3 ）ガス、メタン（ CH_4 ）ガス等を用いることができる。この場合、水素含有ガスは、上述の水素含有ガス供給系より供給することとなる。

【0116】

また上述の実施形態では、ウエハ上にSiCN層を1層以上堆積させた後に、SiO層を1層以上堆積させ、これを交互に繰り返すことで、その積層によってSiOCN膜を形成する例について説明したが、その積層の順番は逆であってもよい。すなわち、ウエハ上にSiO層を1層以上堆積させた後に、SiCN層を1層以上堆積させ、これを交互に繰り返すことで、その積層によってSiOCN膜を形成するようにしてもよい。

【0117】

また上述の実施形態では、ウエハ上にSiCN層を1層以上堆積させた後に、SiO層を1層以上堆積させ、これを交互に繰り返すことで、その積層によってSiOCN膜を形成する例について説明したが、これらとは異なる層の積層によりSiOCN膜を形成するようにしてもよい。

【0118】

例えば、ウエハ上にSiOC層を1層以上堆積させた後に、SiN層を1層以上堆積させ、これを交互に繰り返すことで、その積層によってSiOCN膜を形成するようにしてもよい。この場合、ウエハを収容した処理容器内にシリコン含有ガスと、炭素含有ガスと、酸素含有ガスを供給することで、ウエハ上に所定厚さのSiOC層を形成する工程と、処理容器内にシリコン含有ガスと、窒素含有ガスを供給することで、ウエハ上に所定厚さのSiN層を形成する工程と、を交互に繰り返すことで、ウエハ上に、SiOC層とSiN層とを交互に積層して、所定膜厚のSiOCN膜を形成することとなる。この場合も、積層の順番は逆であってもよい。すなわち、ウエハ上にSiN層を1層以上堆積させた後に、SiOC層を1層以上堆積させ、これを交互に繰り返すことで、その積層によってSiOCN膜を形成するようにしてもよい。

【0119】

また例えば、ウエハ上にSiON層を1層以上堆積させた後に、SiC層を1層以上堆積させ、これを交互に繰り返すことで、その積層によってSiOCN膜を形成するようにしてもよい。この場合、ウエハを収容した処理容器内にシリコン含有ガスと、窒素含有ガスと、酸素含有ガスを供給することで、ウエハ上に所定厚さのSiON層を形成する工程と、処理容器内にシリコン含有ガスと、炭素含有ガスを供給することで、ウエハ上に所定厚さのSiC層を形成する工程と、を交互に繰り返すことで、ウエハ上に、SiON層とSiC層とを交互に積層して、所定膜厚のSiOCN膜を形成することとなる。この場合も、積層の順番は逆であってもよい。すなわち、ウエハ上にSiC層を1層以上堆積させた後に、SiON層を1層以上堆積させ、これを交互に繰り返すことで、その積層によってSiOCN膜を形成するようにしてもよい。

10

20

30

40

50

【0120】

すなわち、ウエハ上にO、CおよびNのうち少なくとも一つの元素とSiとを含む層を1層以上堆積させた後に、O、CおよびNのうち前記少なくとも一つの元素以外の元素とSiとを含む層を1層以上堆積させ、これを交互に繰り返すことで、その積層によってSiOCN膜を形成することができる。ただし、ウエハ上にSiOC層とSiN層とを交互に積層してSiOCN膜を形成する場合や、ウエハ上にSiON層とSiC層とを交互に積層してSiOCN膜を形成する場合よりも、本実施形態のように、ウエハ上にSiCN層とSiO層とを交互に積層してSiOCN膜を形成する場合の方が、制御性よくSiOCN膜を形成することができる。

【0121】

また上述の実施形態では、ウエハ上にSiCN層を1層以上堆積させた後に、SiO層を1層以上堆積させ、これを交互に繰り返すことで、その積層によってSiOCN膜を形成する例について説明したが、SiO層の代わりにボロンナイトライド層すなわち硼窒化層(BN層)を堆積させ、SiOCN膜の変わりにシリコン硼炭窒化膜(SiBCN膜)を形成することも可能である。すなわち、上述の実施形態におけるSiOCN膜の成膜手法(ラミネート法)を、SiBCN膜の成膜に応用することも可能である。この場合、ウエハ上にSiCN層を1層以上堆積させた後に、BN層を1層以上堆積させ、これを交互に繰り返すことで、その積層によってSiBCN膜を形成することとなる。

【0122】

この場合、具体的には、

処理容器内の加熱されたウエハ200に対して、シリコン含有ガスと、炭素含有ガスと、窒素含有ガスとを供給することで、ウエハ200上に所定厚さのシリコン炭窒化層(SiCN層)を形成する工程と、

処理容器内の加熱されたウエハ200に対して、硼素含有ガスと、窒素含有ガスとを供給することで、ウエハ200上に所定厚さの硼窒化層(BN層)を形成する工程と、

を交互に繰り返すことで、ウエハ200上に、シリコン炭窒化層と硼窒化層とが交互に積層されてなる所定膜厚のシリコン硼炭窒化膜(SiBCN膜)を形成する。

【0123】

図7, 8に、上述の実施形態の第1シーケンスによる成膜をSiBCN膜の成膜に応用したシーケンスの一例(以下、応用例の第1シーケンス)の成膜フロー、ガス供給のタイミングをそれぞれ示す。

【0124】

応用例の第1シーケンスでは、

処理容器内の加熱されたウエハ200に対してシリコン含有ガスを供給することで、ウエハ200上にシリコン含有層を形成する工程(ステップ1)と、処理容器内の加熱されたウエハ200に対して炭素含有ガスを供給することで、シリコン含有層の上に炭素含有層を形成してシリコンおよび炭素を含む層を形成する工程(ステップ2)と、処理容器内の加熱されたウエハ200に対して窒素含有ガスを供給することで、シリコンおよび炭素を含む層を窒化してシリコン炭窒化層(SiCN層)を形成する工程(ステップ3)と、

処理容器内の加熱されたウエハ200に対して硼素含有ガスを供給することで、ウエハ200上に硼素含有層を形成する工程(ステップ4)と、処理容器内の加熱されたウエハ200に対して窒素含有ガスを供給することで、硼素含有層を窒化して硼窒化層(BN層)を形成する工程(ステップ5)と、

を1サイクルとして、このサイクルを所定回数(n回)行うことで、ウエハ200上に、シリコン炭窒化層と硼窒化層とが交互に積層されてなる所定膜厚のシリコン硼炭窒化膜(SiBCN膜)を形成する。

【0125】

また、図9, 10に、上述の実施形態の第2シーケンスによる成膜をSiBCN膜の成膜に応用したシーケンスの一例(以下、応用例の第2シーケンス)の成膜フロー、ガス供給のタイミングをそれぞれ示す。

10

20

30

40

50

【0126】

応用例の第2シーケンスでは、

処理容器内の加熱されたウエハ200に対してシリコン含有ガスを供給することで、ウエハ200上にシリコン含有層を形成する工程(ステップ1)と、処理容器内の加熱されたウエハ200に対して炭素含有ガスを供給することで、シリコン含有層の上に炭素含有層を形成してシリコンおよび炭素を含む層を形成する工程(ステップ2)と、処理容器内の加熱されたウエハ200に対して窒素含有ガスを供給することで、シリコンおよび炭素を含む層を窒化してシリコン炭窒化層を形成する工程(ステップ3)と、を1セットとしてこのセットを所定回数(x回)行うことでウエハ200上に所定厚さのシリコン炭窒化層(SiCN層)を形成する工程と、

10

処理容器内の加熱されたウエハ200に対して硼素含有ガスを供給することで、ウエハ200上に硼素含有層を形成する工程(ステップ4)と、処理容器内の加熱されたウエハ200に対して窒素含有ガスを供給することで、硼素含有層を窒化して硼窒化層を形成する工程(ステップ5)と、を1セットとしてこのセットを所定回数(y回)行うことでウエハ200上に所定厚さの硼窒化層(BN層)を形成する工程と、

を1サイクルとして、このサイクルを所定回数(n回)行うことにより、ウエハ200上にシリコン炭窒化層と硼窒化層とが交互に積層されてなる所定膜厚のシリコン硼炭窒化膜(SiBCN膜)を形成する。

【0127】

応用例の第1シーケンスおよび第2シーケンスのいずれの場合においても、上述のサイクルは、複数回繰り返すのが好ましい。また、応用例の第1シーケンスおよび第2シーケンスのいずれの場合においても、シリコン含有層を形成する工程では、CVD反応が生じる条件下でウエハ200に対してシリコン含有ガスを供給し、硼素含有層を形成する工程では、CVD反応が生じる条件下でウエハ200に対して硼素含有ガスを供給する。

20

【0128】

応用例の第1シーケンスおよび第2シーケンスでは、硼素含有ガスとして、例えば三塩化硼素(BCl_3)ガスやジボラン(B_2H_6)ガス等を用いることができる。図7, 8, 9, 10では、硼素含有ガスとして、 BCl_3 ガスを用いる例を示している。硼素含有ガスは、上述の硼素含有ガス供給系より供給することとなる。シリコン含有ガス、炭素含有ガス、窒素含有ガスを供給する際の処理条件は、上述の実施形態におけるシリコン含有ガス、炭素含有ガス、窒素含有ガスを供給する際の処理条件と同様とすればよく、硼素含有ガスを供給する際の処理条件は、上述の実施形態における炭素含有ガスを供給する際の処理条件と同様とすればよい。なお、硼素含有ガスの供給により、SiCN層上に硼素含有層として硼素層(B層)や硼素含有ガス(例えば BCl_3 ガス)の化学吸着層、すなわち、 BCl_3 ガスが分解した物質(BCl_x)の化学吸着層が形成されるが、この場合も、それらの吸着状態を不飽和状態とするのが好ましい。

30

【0129】

なお、 BCl_x 等のSiCN層上への吸着状態を不飽和状態とするには、硼素含有ガスを供給する際の処理条件を上述のような処理条件とすればよいが、さらに硼素含有ガスを供給する際の処理条件を次の処理条件とすることで、 BCl_x 等のSiCN層上への吸着状態を不飽和状態とすることが容易となる。

40

【0130】

ウエハ温度：500～630

処理室内圧力：133～2666 Pa

BCl_3 ガス分圧：67～2515 Pa

BCl_3 ガス供給流量：1000～5000 sccm

N_2 ガス供給流量：300～1000 sccm

BCl_3 ガス供給時間：6～100秒

【0131】

本応用例によれば、上述の実施形態と同様な作用効果が得られる。

50

例えば、応用例の第1シーケンスまたは第2シーケンスにおいて、各ステップにおける処理容器内の圧力やガス供給時間等の処理条件を制御することで、SiBCN層における各元素成分、すなわちシリコン成分、硼素成分、炭素成分、窒素成分の割合、すなわち、シリコン濃度、硼素濃度、炭素濃度、窒素濃度を調整することができ、SiBCN膜の組成比を制御することができる。

【0132】

また例えば、応用例の第1シーケンスまたは第2シーケンスにおいて、SiCN層およびBN層のうち少なくともいずれかの層の厚さを制御することで、SiBCN膜の組成比を制御することもできる。例えば、数原子層の厚さのSiCN層と1原子層未満の厚さのBN層とを交互に積層するようにすれば、SiBCN膜の硼素成分に対するシリコン成分、窒素成分、炭素成分の割合をリッチな方向に（硼素成分の割合をプアな方向に）制御できることとなる。また例えば、1原子層未満の厚さのSiCN層と数原子層の厚さのBN層とを交互に積層するようにすれば、SiBCN膜の窒素成分、炭素成分に対するシリコン成分、硼素成分の割合をリッチな方向に（窒素成分、炭素成分の割合をプアな方向に）制御できることとなる。なお、処理条件によっては、交互に積層するSiCN層とBN層とを相互拡散させることもできる。

10

【0133】

また例えば、応用例の第2シーケンスにおいて、SiCN層およびBN層のうち少なくともいずれかの層の層数、すなわち、セット数(x、y)を制御することで、SiBCN膜の組成比をより緻密に制御することもできる。例えば、5層のSiCN層と2層のBN層とを交互に積層するようにすれば、SiBCN膜の硼素成分に対するシリコン成分、窒素成分、炭素成分の割合をリッチな方向に（硼素成分の割合をプアな方向に）制御できることとなる。また例えば、2層のSiCN層と5層のBN層とを交互に積層するようにすれば、SiBCN膜の窒素成分、炭素成分に対するシリコン成分、硼素成分の割合をリッチな方向に（窒素成分、炭素成分の割合をプアな方向に）制御できることとなる。更には、セット数(x、y)の組み合わせにより、特定の元素の成分の割合を微量（例えば数%）とする微量組成制御も可能となる。なお、それぞれのセット数を増やすことで、1サイクルあたりに形成するSiCN層やBN層の層数をセット数の数だけ増やすことができ、サイクルレートを向上させることができ、成膜レートを向上させることも可能となる。

20

【0134】

また例えば、上述の実施形態では、酸炭窒化膜として、半導体元素であるシリコンを含むシリコン系絶縁膜(SiOCN膜)を形成する例について説明したが、本発明は、例えばチタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、タンタル(Ta)、アルミニウム(Al)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)、ガリウム(Ga)、ゲルマニウム(Ge)等の金属元素を含む金属系薄膜を形成する場合にも適用することができる。

30

【0135】

すなわち、本発明は、例えば、チタン酸炭窒化膜(TiOCN膜)、ジルコニウム酸炭窒化膜(ZrOCN膜)、ハフニウム酸炭窒化膜(HfOCN膜)、タンタル酸炭窒化膜(TaOCN膜)、アルミニウム酸炭窒化膜(AlOCN膜)、モリブデン酸炭窒化膜(MoOCN膜)、タングステン酸炭窒化膜(WOCN膜)、ガリウム酸炭窒化膜(GaOCN膜)、ゲルマニウム酸炭窒化膜(GeOCN膜)や、これらを組み合わせたり、混合させたりした金属酸炭窒化膜を形成する場合にも適用することができる。

40

【0136】

この場合、上述の実施形態におけるシリコン原料ガスの代わりに、チタン原料ガス、ジルコニウム原料ガス、ハフニウム原料ガス、タンタル原料ガス、アルミニウム原料ガス、モリブデン原料ガス、タングステン原料ガス、ガリウム原料ガス、ゲルマニウム原料ガス等の金属原料ガス（金属元素含有ガス）を用い、上述の実施形態と同様なシーケンス（第1シーケンスおよび第2シーケンス）により成膜を行うことができる。

【0137】

50

すなわち、この場合、例えば、第1シーケンスにおいては、

処理容器内の加熱されたウエハ200に対して金属元素含有ガスを供給することで、ウエハ200上に金属元素含有層を形成する工程(ステップ1)と、処理容器内の加熱されたウエハ200に対して炭素含有ガスを供給することで、金属元素含有層の上に炭素含有層を形成して金属元素および炭素を含む層を形成する工程(ステップ2)と、処理容器内の加熱されたウエハ200に対して窒素含有ガスを供給することで、金属元素および炭素を含む層を窒化して金属炭窒化層を形成する工程(ステップ3)と、

処理容器内の加熱されたウエハ200に対して金属元素含有ガスを供給することで、ウエハ200上に金属元素含有層を形成する工程(ステップ4)と、処理容器内の加熱されたウエハ200に対して酸素含有ガスを供給することで、金属元素含有層を酸化して金属酸化層を形成する工程(ステップ5)と、

を1サイクルとして、このサイクルを所定回数(n回)行うことで、ウエハ200上に、金属炭窒化層と金属酸化層とが交互に積層されてなる所定膜厚の金属酸炭窒化膜を形成する。

【0138】

また、この場合、例えば、第2シーケンスにおいては、

処理容器内の加熱されたウエハ200に対して金属元素含有ガスを供給することで、ウエハ200上に金属元素含有層を形成する工程(ステップ1)と、処理容器内の加熱されたウエハ200に対して炭素含有ガスを供給することで、金属元素含有層の上に炭素含有層を形成して金属元素および炭素を含む層を形成する工程(ステップ2)と、処理容器内の加熱されたウエハ200に対して窒素含有ガスを供給することで、金属元素および炭素を含む層を窒化して金属炭窒化層を形成する工程(ステップ3)と、を1セットとしてこのセットを所定回数(x回)行うことでウエハ200上に所定厚さの金属炭窒化層を形成する工程と、

処理容器内の加熱されたウエハ200に対して金属元素含有ガスを供給することで、ウエハ200上に金属元素含有層を形成する工程(ステップ4)と、処理容器内の加熱されたウエハ200に対して酸素含有ガスを供給することで、金属元素含有層を酸化して金属酸化層を形成する工程(ステップ5)と、を1セットとしてこのセットを所定回数(y回)行うことでウエハ200上に所定厚さの金属酸化層を形成する工程と、

を1サイクルとして、このサイクルを所定回数(n回)行うことにより、ウエハ200上に金属炭窒化層と金属酸化層とが交互に積層されてなる所定膜厚の金属酸炭窒化膜を形成する。

【0139】

第1シーケンスおよび第2シーケンスのいずれの場合においても、上述のサイクルは、複数回繰り返すのが好ましい。また、第1シーケンスおよび第2シーケンスのいずれの場合においても、金属元素含有層を形成する工程においては、CVD反応が生じる条件下でウエハ200に対して金属元素含有ガスを供給する。

【0140】

例えば、金属酸炭窒化膜としてTiOCN膜を形成する場合は、Tiを含む原料として、テトラキスエチルメチルアミノチタニウム(Ti[N(C₂H₅)(CH₃)]₄、略称:TEMAT)、テトラキスジメチルアミノチタニウム(Ti[N(CH₃)₂]₄、略称:TDMAT)、テトラキスジエチルアミノチタニウム(Ti[N(C₂H₅)₂]₄、略称:TDEAT)などの有機原料や、チタニウムテトラクロライド(TiCl₄)などの無機原料を用いることができる。炭素含有ガスや窒素含有ガスや酸素含有ガスとしては、上述の実施形態と同様なガスを用いることができる。なお、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が、ウエハ温度は、例えば100~500の範囲内の温度、処理室内圧力は、例えば1~1000Paの範囲内の圧力とするのがより好ましい。

【0141】

また例えば、金属酸炭窒化膜としてZrOCN膜を形成する場合は、Zrを含む原料と

10

20

30

40

50

して、テトラキスエチルメチルアミノジルコニウム ($Zr [N(C_2H_5)(CH_3)]_4$ 、略称：TEMAZ)、テトラキスジメチルアミノジルコニウム ($Zr [N(CH_3)_2]_4$ 、略称：TDMAZ)、テトラキスジエチルアミノジルコニウム ($Zr [N(C_2H_5)_2]_4$ 、略称：TDEAZ)などの有機原料や、ジルコニウムテトラクロライド ($ZrCl_4$)などの無機原料を用いることができる。炭素含有ガスや窒素含有ガスや酸素含有ガスとしては、上述の実施形態と同様なガスを用いることができる。なお、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が、ウエハ温度は、例えば100～400の範囲内の温度、処理室内圧力は、例えば1～1000Paの範囲内の圧力とするのがより好ましい。

【0142】

また例えば、金属酸炭窒化膜としてHfOCN膜を形成する場合は、Hfを含む原料として、テトラキスエチルメチルアミノハフニウム ($Hf [N(C_2H_5)(CH_3)]_4$ 、略称：TEMAH)、テトラキスジメチルアミノハフニウム ($Hf [N(CH_3)_2]_4$ 、略称：TDMAH)、テトラキスジエチルアミノハフニウム ($Hf [N(C_2H_5)_2]_4$ 、略称：TDEAH)などの有機原料や、ハフニウムテトラクロライド ($HfCl_4$)などの無機原料を用いることができる。炭素含有ガスや窒素含有ガスや酸素含有ガスとしては、上述の実施形態と同様なガスを用いることができる。なお、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が、ウエハ温度は、例えば100～400の範囲内の温度、処理室内圧力は、例えば1～1000Paの範囲内の圧力とするのがより好ましい。

【0143】

また例えば、金属酸炭窒化膜としてTaOCN膜を形成する場合は、Taを含む原料として、ペンタエトキシタンタル ($Ta(OC_2H_5)_5$ 、略称：PET)、トリスジエチルアミノターシャリーブチルイミノタンタル ($Ta(NC(CH_3)_3)(N(C_2H_5)_2)_3$ 、略称：TBTDET)などの有機原料や、タンタルペンタクロライド ($TaCl_5$)、タンタルペンタフルオライド (TaF_5)などの無機原料を用いることができる。炭素含有ガスや窒素含有ガスや酸素含有ガスとしては、上述の実施形態と同様なガスを用いることができる。なお、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が、ウエハ温度は、例えば100～500の範囲内の温度、処理室内圧力は、例えば1～1000Paの範囲内の圧力とするのがより好ましい。

【0144】

また例えば、金属酸炭窒化膜としてAlOCN膜を形成する場合は、Alを含む原料として、トリメチルアルミニウム ($Al(CH_3)_3$ 、略称：TMA)などの有機原料や、トリクロロアルミニウム ($AlCl_3$)などの無機原料を用いることができる。炭素含有ガスや窒素含有ガスや酸素含有ガスとしては、上述の実施形態と同様なガスを用いることができる。なお、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が、ウエハ温度は、例えば100～400の範囲内の温度、処理室内圧力は、例えば1～1000Paの範囲内の圧力とするのがより好ましい。

【0145】

このように、本発明は金属酸炭窒化膜の成膜にも適用することができ、この場合であっても上述の実施形態と同様な作用効果が得られる。すなわち、本発明は、半導体元素や金属元素等の所定元素を含む酸炭窒化膜を形成する場合に適用することができる。

【0146】

また、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成膜する例について説明したが、本発明はこれに限定されず、一度に1枚または数枚の基板を処理する枚葉式の基板処理装置を用いて成膜する場合にも、好適に適用できる。

【0147】

また、上述の各実施形態や各変形例や各応用例等は、適宜組み合わせ用いることができる。

【0148】

また、本発明は、例えば、既存の基板処理装置のプロセスレシピを変更することでも実現できる。プロセスレシピを変更する場合は、本発明に係るプロセスレシピを電気通信回線や当該プロセスレシピを記録した記録媒体を介して既存の基板処理装置にインストールしたり、また、既存の基板処理装置の入出力装置を操作し、そのプロセスレシピ自体を本発明に係るプロセスレシピに変更することも可能である。

【実施例】

【0149】

(第1実施例)

上述の実施形態に係る第1シーケンスにより組成比を制御しつつSiOCN膜を形成し、そのSiOCN膜の組成比とウエハ面内膜厚均一性を測定した。シリコン含有ガスとしてはHCDガスを、炭素含有ガスとしてはC₃H₆ガスを、窒素含有ガスとしてはNH₃ガスを、酸素含有ガスとしてはO₂ガスを用いた。SiOCN膜の組成比制御は、組成比を制御する因子である圧力およびガス供給時間(照射時間)を調整することで行った。

10

【0150】

まず第1シーケンスの第2ステップにおける処理室内圧力及びC₃H₆ガス供給時間を調整して、炭素濃度が約8atoms%のSiOCN膜をウエハ上に形成した。そのときの処理条件は次のように設定した。

【0151】

<第1シーケンス(基準処理条件)>

20

(第1ステップ)

処理室内温度：630

処理室内圧力：133Pa(1Torr)

HCDガス供給流量：0.2slm

HCDガス照射時間：6秒

(第2ステップ)

処理室内温度：630

処理室内圧力：399Pa(3Torr)

C₃H₆ガス供給流量：1slm

C₃H₆ガス照射時間：12秒

30

(第3ステップ)

処理室内温度：630

処理室内圧力：866Pa(6.5Torr)

NH₃ガス供給流量：4.5slm

NH₃ガス照射時間：18秒

(第4ステップ)

処理室内温度：630

処理室内圧力：133Pa(1Torr)

HCDガス供給流量：0.2slm

HCDガス照射時間：6秒

40

(第5ステップ)

処理室内温度：630

処理室内圧力：133Pa(1Torr)

O₂ガス供給流量：1slm

O₂ガス照射時間：18秒

【0152】

この処理条件を基準処理条件として、各処理条件を調整することで炭素濃度が約12atoms%のSiOCN膜の形成を試みた。

【0153】

結果、第2ステップにおける処理室内圧力を399Pa(3Torr)から2394Pa

50

a (1 8 T o r r) とすることで、炭素濃度が約 1 2 a t o m s % の S i O C N 膜が得られ、基準処理条件により形成した S i O C N 膜よりも炭素比率の高い S i O C N 膜の形成が可能となることを確認した。すなわち、第 2 ステップにおける処理室内圧力を基準処理条件における処理室内圧力よりも高くすることで、炭素比率の高い S i O C N 膜の形成が可能となることを確認した。また、炭素濃度が上昇した分、窒素濃度が減少していることも確認した。なお、第 2 ステップにおける処理室内圧力以外の処理条件は、基準処理条件と同一とした。すなわち、そのときの処理条件は次のように設定した。

【 0 1 5 4 】

< 第 1 シーケンス (C ₃ H ₆ ガス供給時圧力変更) >

(第 1 ステップ)

処理室内温度 : 6 3 0

処理室内圧力 : 1 3 3 P a (1 T o r r)

H C D ガス供給流量 : 0 . 2 s l m

H C D ガス照射時間 : 6 秒

(第 2 ステップ)

処理室内温度 : 6 3 0

処理室内圧力 : 2 3 9 4 P a (1 8 T o r r)

C ₃ H ₆ ガス供給流量 : 1 s l m

C ₃ H ₆ ガス照射時間 : 1 2 秒

(第 3 ステップ)

処理室内温度 : 6 3 0

処理室内圧力 : 8 6 6 P a (6 . 5 T o r r)

N H ₃ ガス供給流量 : 4 . 5 s l m

N H ₃ ガス照射時間 : 1 8 秒

(第 4 ステップ)

処理室内温度 : 6 3 0

処理室内圧力 : 1 3 3 P a (1 T o r r)

H C D ガス供給流量 : 0 . 2 s l m

H C D ガス照射時間 : 6 秒

(第 5 ステップ)

処理室内温度 : 6 3 0

処理室内圧力 : 1 3 3 P a (1 T o r r)

O ₂ ガス供給流量 : 1 s l m

O ₂ ガス照射時間 : 1 8 秒

【 0 1 5 5 】

また、第 2 ステップにおける C ₃ H ₆ ガス照射時間を 1 2 秒から 7 2 秒とすることで、炭素濃度が約 1 2 a t o m s % の S i O C N 膜が得られ、基準処理条件により形成した S i O C N 膜よりも炭素比率の高い S i O C N 膜の形成が可能となることを確認した。すなわち、第 2 ステップにおける C ₃ H ₆ ガス照射時間を基準処理条件における C ₃ H ₆ ガス照射時間よりも長くすることで、炭素比率の高い S i O C N 膜の形成が可能となることを確認した。また、炭素濃度が上昇した分、窒素濃度が減少していることも確認した。なお、第 2 ステップにおける C ₃ H ₆ ガス照射時間以外の処理条件は、基準処理条件と同一とした。すなわち、そのときの処理条件は次のように設定した。

【 0 1 5 6 】

< 第 1 シーケンス (C ₃ H ₆ ガス照射時間変更) >

(第 1 ステップ)

処理室内温度 : 6 3 0

処理室内圧力 : 1 3 3 P a (1 T o r r)

H C D ガス供給流量 : 0 . 2 s l m

H C D ガス照射時間 : 6 秒

10

20

30

40

50

(第2ステップ)

処理室内温度：630

処理室内圧力：399 Pa (3 Torr)

C₃H₆ ガス供給流量：1 slm

C₃H₆ ガス照射時間：72 秒

(第3ステップ)

処理室内温度：630

処理室内圧力：866 Pa (6.5 Torr)

NH₃ ガス供給流量：4.5 slm

NH₃ ガス照射時間：18 秒

10

(第4ステップ)

処理室内温度：630

処理室内圧力：133 Pa (1 Torr)

HCD ガス供給流量：0.2 slm

HCD ガス照射時間：6 秒

(第5ステップ)

処理室内温度：630

処理室内圧力：133 Pa (1 Torr)

O₂ ガス供給流量：1 slm

O₂ ガス照射時間：18 秒

20

【0157】

このとき、形成したそれぞれのSiOCN膜のウエ八面内膜厚均一性はいずれも±1.5%以下となり、良好な結果が得られた。なお、ウエ八面内膜厚均一性は、ウエ八面内における膜厚分布のばらつきの度合を示しており、その値が小さいほどウエ八面内における膜厚分布均一性が良好なことを示している。

【0158】

このように、本実施例によれば、優れたウエ八面内膜厚均一性を有するSiOCN膜を形成できることが分かった。そして、実施例に係るSiOCN膜を絶縁膜として用いた場合、SiOCN膜の面内で均質な性能を提供することが可能となり、半導体装置の性能向上や生産歩留りの向上に貢献できることが分かった。

30

【0159】

(第2実施例)

上述の実施形態に係る第2シーケンスにより組成比を制御しつつSiOCN膜を形成し、そのSiOCN膜の組成比とウエ八面内膜厚均一性を測定した。シリコン含有ガスとしてはHCDガスを、炭素含有ガスとしてはC₃H₆ガスを、窒素含有ガスとしてはNH₃ガスを、酸素含有ガスとしてはO₂ガスを用いた。各ステップにおける処理条件は、上述の第1実施例の基準処理条件の各ステップにおける処理条件と同様な処理条件とした。SiOCN膜の組成比制御は、第2シーケンスにおける各セット数、すなわち、SiCN層形成工程のセット数(x)とSiO層形成工程のセット数(y)とを調整することで行った。

40

【0160】

結果、第2シーケンスにおけるSiCN層形成工程のセット数(x)を2回とし、SiO層形成工程のセット数(y)を1回とすることで(x=2、y=1)、炭素濃度が約16atoms%のSiOCN膜が得られ、第1実施例すなわち第1シーケンス(基準処理条件)により形成したSiOCN膜よりも炭素比率の高いSiOCN膜の形成が可能となることを確認した。なお、SiCN層形成工程のセット数(x)を1回とし、SiO層形成工程のセット数(y)を1回とするケース(x=1、y=1)が、第1シーケンスに相当する。すなわち、第2シーケンスにおけるSiCN層形成工程のセット数(x)を、第1シーケンスにおけるSiCN層形成工程の1サイクルあたりの実施回数(1回)よりも多くすることで、炭素比率の高いSiOCN膜の形成が可能となることを確認した。また

50

、炭素濃度が上昇した分、窒素濃度が減少していることも確認した。このとき、形成したSiOCN膜のウエ八面内膜厚均一性は±1.5%以下となり、良好な結果が得られることを確認した。

【0161】

このように、本実施例によれば、優れたウエ八面内膜厚均一性を有するSiOCN膜を形成できることが分かった。そして、実施例に係るSiOCN膜を絶縁膜として用いた場合、SiOCN膜の面内で均質な性能を提供することが可能となり、半導体装置の性能向上や生産歩留りの向上に貢献できることが分かった。

【0162】

<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。

【0163】

(付記1)

本発明の一態様によれば、

処理容器内の加熱された基板に対して、所定元素含有ガスと、炭素含有ガスと、窒素含有ガスとを供給することで、前記基板上に所定元素を含む所定厚さの炭窒化層を形成する工程と、

前記処理容器内の加熱された前記基板に対して、所定元素含有ガスと、酸素含有ガスとを供給することで、前記基板上に所定元素を含む所定厚さの酸化層を形成する工程と、

を交互に繰り返すことで、前記基板上に、前記炭窒化層と前記酸化層とが交互に積層されてなる所定膜厚の酸炭窒化膜を形成する工程を有する半導体装置の製造方法が提供される。

【0164】

(付記2)

付記1の半導体装置の製造方法であって、好ましくは、

前記炭窒化層を形成する工程では、前記基板に対して、所定元素含有ガスを供給する工程と、炭素含有ガスを供給する工程と、窒素含有ガスを供給する工程と、を1セットとしてこのセットを所定回数行い、

前記酸化層を形成する工程では、前記基板に対して、所定元素含有ガスを供給する工程と、酸素含有ガスを供給する工程と、を1セットとしてこのセットを所定回数行う。

【0165】

(付記3)

付記2の半導体装置の製造方法であって、好ましくは、

前記炭窒化層を形成する工程では、前記基板に対して所定元素含有ガスを供給することで、前記基板上に所定元素含有層を形成する工程と、前記基板に対して炭素含有ガスを供給することで、前記所定元素含有層の上に炭素含有層を形成して所定元素および炭素を含む層を形成する工程と、前記基板に対して窒素含有ガスを供給することで、前記所定元素および炭素を含む層を窒化して所定元素を含む炭窒化層を形成する工程と、を1セットとしてこのセットを所定回数行い、

前記酸化層を形成する工程では、前記基板に対して所定元素含有ガスを供給することで、前記基板上に所定元素含有層を形成する工程と、前記基板に対して酸素含有ガスを供給することで、前記所定元素含有層を酸化して所定元素を含む酸化層を形成する工程と、を1セットとしてこのセットを所定回数行う。

【0166】

(付記4)

付記3の半導体装置の製造方法であって、好ましくは、

前記所定元素含有層を形成する工程では、前記基板上に、前記所定元素含有層として、所定元素の連続的な堆積層、所定元素の不連続な堆積層、所定元素含有ガスの連続的な化学吸着層および所定元素含有ガスの不連続な化学吸着層のうち少なくともいずれかの層を形成する。

10

20

30

40

50

【 0 1 6 7 】

(付記 5)

付記 3 の半導体装置の製造方法であって、好ましくは、
前記所定元素含有層を形成する工程では、前記基板上に、前記所定元素含有層として、
所定元素の連続的な堆積層および所定元素の不連続な堆積層のうち少なくともいずれかの
層を形成する。

【 0 1 6 8 】

(付記 6)

付記 3 ~ 5 のいずれかの半導体装置の製造方法であって、好ましくは、
前記所定元素および炭素を含む層を形成する工程では、前記所定元素含有層の上に前記 10
炭素含有層として炭素含有ガスの不連続な化学吸着層を形成する。

【 0 1 6 9 】

(付記 7)

付記 3 ~ 6 のいずれかの半導体装置の製造方法であって、好ましくは、
前記炭窒化層を形成する工程では、前記所定元素および炭素を含む層の窒素含有ガスに
よる窒化反応が不飽和となる条件下で、前記所定元素および炭素を含む層を熱的に窒化す
る。

【 0 1 7 0 】

(付記 8)

付記 3 ~ 7 のいずれかの半導体装置の製造方法であって、好ましくは、 20
前記酸化層を形成する工程では、前記所定元素含有層の酸素含有ガスによる酸化反応が
不飽和となる条件下で、前記所定元素含有層を熱的に酸化する。

【 0 1 7 1 】

(付記 9)

付記 3 ~ 8 のいずれかの半導体装置の製造方法であって、好ましくは、
前記所定元素含有層を形成する工程では、CVD反応が生じる条件下で、前記基板に対
して所定元素含有ガスを供給する。

【 0 1 7 2 】

(付記 10)

付記 1 ~ 9 のいずれかの半導体装置の製造方法であって、好ましくは、前記所定元素が 30
半導体元素または金属元素である。

【 0 1 7 3 】

(付記 11)

付記 1 ~ 10 のいずれかの半導体装置の製造方法であって、好ましくは、前記所定元素
がシリコンである。

【 0 1 7 4 】

(付記 12)

本発明の他の態様によれば、
処理容器内の加熱された基板に対して、所定元素含有ガスを供給する工程と、炭素含有
ガスを供給する工程と、窒素含有ガスを供給する工程と、を 1 セットとしてこのセットを 40
所定回数行うことで、前記基板上に所定元素を含む所定厚さの炭窒化層を形成する工程と、

前記処理容器内の加熱された前記基板に対して、所定元素含有ガスを供給する工程と、
酸素含有ガスを供給する工程と、を 1 セットとしてこのセットを所定回数行うことで、前
記基板上に所定元素を含む所定厚さの酸化層を形成する工程と、

を交互に繰り返すことで、前記基板上に、前記炭窒化層と前記酸化層とが交互に積層さ
れてなる所定膜厚の酸炭窒化膜を形成する工程を有する半導体装置の製造方法が提供され
る。

【 0 1 7 5 】

(付記 13)

50

本発明のさらに他の態様によれば、

処理容器内の加熱された基板に対して、所定元素含有ガスを供給する工程と、炭素含有ガスを供給する工程と、窒素含有ガスを供給する工程と、を行うことで、前記基板上に所定元素を含む所定厚さの炭窒化層を形成する工程と、

前記処理容器内の加熱された前記基板に対して、所定元素含有ガスを供給する工程と、酸素含有ガスを供給する工程と、を行うことで、前記基板上に所定元素を含む所定厚さの酸化層を形成する工程と、

を交互に繰り返すことで、前記基板上に、前記炭窒化層と前記酸化層とが交互に積層されてなる所定膜厚の酸炭窒化膜を形成する工程を有する半導体装置の製造方法が提供される。

10

【0176】

(付記14)

本発明のさらに他の態様によれば、

処理容器内の加熱された基板に対して所定元素含有ガスを供給することで、前記基板上に所定元素含有層を形成する工程と、前記処理容器内の加熱された前記基板に対して炭素含有ガスを供給することで、前記所定元素含有層の上に炭素含有層を形成して所定元素および炭素を含む層を形成する工程と、前記処理容器内の加熱された前記基板に対して窒素含有ガスを供給することで、前記所定元素および炭素を含む層を窒化して所定元素を含む炭窒化層を形成する工程と、を1セットとしてこのセットを所定回数行うことで前記基板上に所定元素を含む所定厚さの炭窒化層を形成する工程と、

20

前記処理容器内の加熱された前記基板に対して所定元素含有ガスを供給することで、前記基板上に所定元素含有層を形成する工程と、前記処理容器内の加熱された前記基板に対して酸素含有ガスを供給することで、前記所定元素含有層を酸化して所定元素を含む酸化層を形成する工程と、を1セットとしてこのセットを所定回数行うことで前記基板上に所定元素を含む所定厚さの酸化層を形成する工程と、

を交互に繰り返すことで、前記基板上に、前記炭窒化層と前記酸化層とが交互に積層されてなる所定膜厚の酸炭窒化膜を形成する工程を有する半導体装置の製造方法が提供される。

【0177】

(付記15)

本発明の他の態様によれば、

処理容器内の加熱された基板に対して所定元素含有ガスを供給することで、前記基板上に所定元素含有層を形成する工程と、前記処理容器内の加熱された前記基板に対して炭素含有ガスを供給することで、前記所定元素含有層の上に炭素含有層を形成して所定元素および炭素を含む層を形成する工程と、前記処理容器内の加熱された前記基板に対して窒素含有ガスを供給することで、前記所定元素および炭素を含む層を窒化して所定元素を含む炭窒化層を形成する工程と、

30

前記処理容器内の加熱された前記基板に対して所定元素含有ガスを供給することで、前記基板上に所定元素含有層を形成する工程と、前記処理容器内の加熱された前記基板に対して酸素含有ガスを供給することで、前記所定元素含有層を酸化して所定元素を含む酸化層を形成する工程と、

40

を交互に繰り返すことで、前記基板上に、前記炭窒化層と前記酸化層とが交互に積層されてなる所定膜厚の酸炭窒化膜を形成する工程を有する半導体装置の製造方法が提供される。

【0178】

(付記16)

本発明のさらに他の態様によれば、

処理容器内の加熱された基板に対して、所定元素含有ガスと、炭素含有ガスと、窒素含有ガスとを供給することで、前記基板上に所定元素を含む所定厚さの炭窒化層を形成する工程と、

50

前記処理容器内の加熱された前記基板に対して、所定元素含有ガスと、酸素含有ガスとを供給することで、前記基板上に所定元素を含む所定厚さの酸化層を形成する工程と、
を交互に繰り返すことで、前記基板上に、前記炭窒化層と前記酸化層とが交互に積層されてなる所定膜厚の酸炭窒化膜を形成する工程を有する基板処理方法が提供される。

【0179】

(付記17)

本発明のさらに他の態様によれば、

基板を収容する処理容器と、

前記処理容器内の基板を加熱するヒータと、

前記処理容器内の基板に対して所定元素含有ガスを供給する所定元素含有ガス供給系と

10

、
前記処理容器内の基板に対して炭素含有ガスを供給する炭素含有ガス供給系と、

前記処理容器内の基板に対して窒素含有ガスを供給する窒素含有ガス供給系と、

前記処理容器内の基板に対して酸素含有ガスを供給する酸素含有ガス供給系と、

前記処理容器内の加熱された基板に対して所定元素含有ガスと、炭素含有ガスと、窒素含有ガスとを供給することで、前記基板上に所定元素を含む所定厚さの炭窒化層を形成する処理と、前記処理容器内の加熱された前記基板に対して所定元素含有ガスと、酸素含有ガスとを供給することで、前記基板上に所定元素を含む所定厚さの酸化層を形成する処理と、を交互に繰り返すことで、前記基板上に、前記炭窒化層と前記酸化層とが交互に積層されてなる所定膜厚の酸炭窒化膜を形成するように、前記ヒータ、前記所定元素含有ガス供給系、前記炭素含有ガス供給系、前記窒素含有ガス供給系および前記酸素含有ガス供給系を制御する制御部と、

20

を有する基板処理装置が提供される。

【0180】

(付記18)

本発明のさらに他の態様によれば、

基板処理装置の処理容器内の加熱された基板に対して、所定元素含有ガスと、炭素含有ガスと、窒素含有ガスとを供給することで、前記基板上に所定元素を含む所定厚さの炭窒化層を形成する手順と、

前記処理容器内の加熱された前記基板に対して、所定元素含有ガスと、酸素含有ガスとを供給することで、前記基板上に所定元素を含む所定厚さの酸化層を形成する手順と、

30

を交互に繰り返すことで、前記基板上に、前記炭窒化層と前記酸化層とが交互に積層されてなる所定膜厚の酸炭窒化膜を形成する手順と、

をコンピュータに実行させるためのプログラムが提供される。

【0181】

(付記19)

本発明のさらに他の態様によれば、

基板処理装置の処理容器内の加熱された基板に対して、所定元素含有ガスと、炭素含有ガスと、窒素含有ガスとを供給することで、前記基板上に所定元素を含む所定厚さの炭窒化層を形成する手順と、

40

前記処理容器内の加熱された前記基板に対して、所定元素含有ガスと、酸素含有ガスとを供給することで、前記基板上に所定元素を含む所定厚さの酸化層を形成する手順と、

を交互に繰り返すことで、前記基板上に、前記炭窒化層と前記酸化層とが交互に積層されてなる所定膜厚の酸炭窒化膜を形成する手順と、

をコンピュータに実行させるための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。

【0182】

(付記20)

本発明のさらに他の態様によれば、

処理容器内の加熱された基板に対して、所定元素含有ガスと、炭素含有ガスと、窒素含

50

有ガスとを供給することで、前記基板上に所定元素を含む所定厚さの炭窒化層を形成する工程と、

前記処理容器内の加熱された前記基板に対して、硼素含有ガスと、窒素含有ガスとを供給することで、前記基板上に所定厚さの硼窒化層を形成する工程と、

を交互に繰り返すことで、前記基板上に、前記炭窒化層と前記硼窒化層とが交互に積層されてなる所定膜厚の硼炭窒化膜を形成する工程を有する半導体装置の製造方法。

【0183】

(付記21)

本発明のさらに他の態様によれば、

処理容器内の加熱された基板に対して、所定元素含有ガスを供給する工程と、炭素含有ガスを供給する工程と、窒素含有ガスを供給する工程と、を1セットとしてこのセットを所定回数行うことで前記基板上に所定元素を含む所定厚さの炭窒化層を形成する工程と、

前記処理容器内の加熱された前記基板に対して、硼素含有ガスを供給する工程と、窒素含有ガスを供給する工程と、を1セットとしてこのセットを所定回数行うことで前記基板上に所定厚さの硼窒化層を形成する工程と、

を交互に繰り返すことで、前記基板上に、前記炭窒化層と前記硼窒化層とが交互に積層されてなる所定膜厚の硼炭窒化膜を形成する工程を有する半導体装置の製造方法が提供される。

【0184】

(付記22)

本発明のさらに他の態様によれば、

処理容器内の加熱された基板に対して、所定元素含有ガスを供給する工程と、炭素含有ガスを供給する工程と、窒素含有ガスを供給する工程と、を行うことで前記基板上に所定元素を含む所定厚さの炭窒化層を形成する工程と、

前記処理容器内の加熱された前記基板に対して、硼素含有ガスを供給する工程と、窒素含有ガスを供給する工程と、を行うことで前記基板上に所定厚さの硼窒化層を形成する工程と、

を交互に繰り返すことで、前記基板上に、前記炭窒化層と前記硼窒化層とが交互に積層されてなる所定膜厚の硼炭窒化膜を形成する工程を有する半導体装置の製造方法が提供される。

【0185】

(付記23)

本発明のさらに他の態様によれば、

処理容器内の加熱された基板に対して所定元素含有ガスを供給することで、前記基板上に所定元素含有層を形成する工程と、前記処理容器内の加熱された前記基板に対して炭素含有ガスを供給することで、前記所定元素含有層の上に炭素含有層を形成して所定元素および炭素を含む層を形成する工程と、前記処理容器内の加熱された前記基板に対して窒素含有ガスを供給することで、前記所定元素および炭素を含む層を窒化して所定元素を含む炭窒化層を形成する工程と、を1セットとしてこのセットを所定回数行うことで前記基板上に所定元素を含む所定厚さの炭窒化層を形成する工程と、

前記処理容器内の加熱された前記基板に対して硼素含有ガスを供給することで、前記基板上に硼素含有層を形成する工程と、前記処理容器内の加熱された前記基板に対して窒素含有ガスを供給することで、前記硼素含有層を窒化して硼窒化層を形成する工程と、を1セットとしてこのセットを所定回数行うことで前記基板上に所定厚さの硼窒化層を形成する工程と、

を交互に繰り返すことで、前記基板上に、前記炭窒化層と前記硼窒化層とが交互に積層されてなる所定膜厚の硼炭窒化膜を形成する工程を有する半導体装置の製造方法が提供される。

【0186】

(付記24)

10

20

30

40

50

本発明の他の態様によれば、

処理容器内の加熱された基板に対して所定元素含有ガスを供給することで、前記基板上に所定元素含有層を形成する工程と、前記処理容器内の加熱された前記基板に対して炭素含有ガスを供給することで、前記所定元素含有層の上に炭素含有層を形成して所定元素および炭素を含む層を形成する工程と、前記処理容器内の加熱された前記基板に対して窒素含有ガスを供給することで、前記所定元素および炭素を含む層を窒化して所定元素を含む炭窒化層を形成する工程と、

前記処理容器内の加熱された前記基板に対して硼素含有ガスを供給することで、前記基板上に硼素含有層を形成する工程と、前記処理容器内の加熱された前記基板に対して窒素含有ガスを供給することで、前記硼素含有層を窒化して硼窒化層を形成する工程と、

を交互に繰り返すことで、前記基板上に、前記炭窒化層と前記硼窒化層とが交互に積層されてなる所定膜厚の硼炭窒化膜を形成する工程を有する半導体装置の製造方法が提供される。

【0187】

(付記25)

本発明のさらに他の態様によれば、

処理容器内の加熱された基板に対して、所定元素含有ガスと、炭素含有ガスと、窒素含有ガスとを供給することで、前記基板上に所定元素を含む所定厚さの炭窒化層を形成する工程と、

前記処理容器内の加熱された前記基板に対して、硼素含有ガスと、窒素含有ガスとを供給することで、前記基板上に所定厚さの硼窒化層を形成する工程と、

を交互に繰り返すことで、前記基板上に、前記炭窒化層と前記硼窒化層とが交互に積層されてなる所定膜厚の硼炭窒化膜を形成する工程を有する基板処理方法が提供される。

【0188】

(付記26)

本発明のさらに他の態様によれば、

基板を収容する処理容器と、

前記処理容器内の基板を加熱するヒータと、

前記処理容器内の基板に対して所定元素含有ガスを供給する所定元素含有ガス供給系と

、前記処理容器内の基板に対して炭素含有ガスを供給する炭素含有ガス供給系と、

前記処理容器内の基板に対して窒素含有ガスを供給する窒素含有ガス供給系と、

前記処理容器内の基板に対して硼素含有ガスを供給する硼素含有ガス供給系と、

前記処理容器内の加熱された基板に対して所定元素含有ガスと、炭素含有ガスと、窒素含有ガスとを供給することで、前記基板上に所定元素を含む所定厚さの炭窒化層を形成する処理と、前記処理容器内の加熱された前記基板に対して硼素含有ガスと、窒素含有ガスとを供給することで、前記基板上に所定厚さの硼窒化層を形成する処理と、を交互に繰り返すことで、前記基板上に、前記炭窒化層と前記硼窒化層とが交互に積層されてなる所定膜厚の硼炭窒化膜を形成するように、前記ヒータ、前記所定元素含有ガス供給系、前記炭素含有ガス供給系、前記窒素含有ガス供給系および前記硼素含有ガス供給系を制御する制御部と、

を有する基板処理装置が提供される。

【0189】

(付記27)

本発明のさらに他の態様によれば、

基板処理装置の処理容器内の加熱された基板に対して、所定元素含有ガスと、炭素含有ガスと、窒素含有ガスとを供給することで、前記基板上に所定元素を含む所定厚さの炭窒化層を形成する手順と、

前記処理容器内の加熱された前記基板に対して、硼素含有ガスと、窒素含有ガスとを供給することで、前記基板上に所定厚さの硼窒化層を形成する手順と、

10

20

30

40

50

を交互に繰り返すことで、前記基板上に、前記炭窒化層と前記硼窒化層とが交互に積層されてなる所定膜厚の硼炭窒化膜を形成する手順と、
をコンピュータに実行させるためのプログラムが提供される。

【0190】

(付記28)

本発明のさらに他の態様によれば、

基板処理装置の処理容器内の加熱された基板に対して、所定元素含有ガスと、炭素含有ガスと、窒素含有ガスを供給することで、前記基板上に所定元素を含む所定厚さの炭窒化層を形成する手順と、

前記処理容器内の加熱された前記基板に対して、硼素含有ガスと、窒素含有ガスを供給することで、前記基板上に所定厚さの硼窒化層を形成する手順と、

を交互に繰り返すことで、前記基板上に、前記炭窒化層と前記硼窒化層とが交互に積層されてなる所定膜厚の硼炭窒化膜を形成する手順と、

をコンピュータに実行させるための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。

10

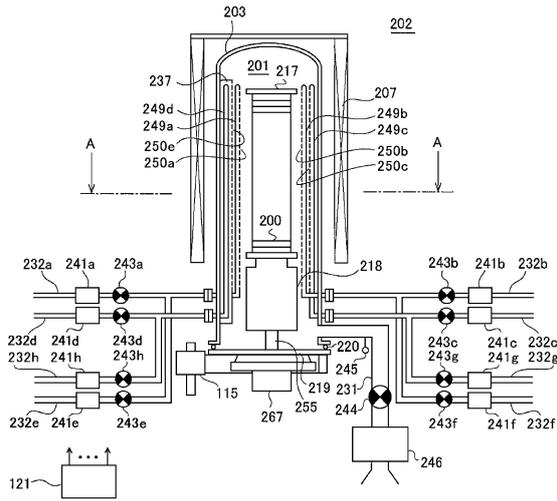
【符号の説明】

【0191】

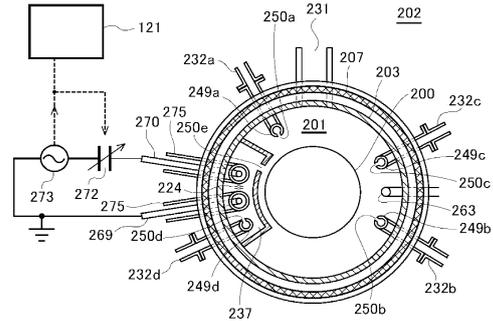
- 121 コントローラ
- 200 ウエハ
- 201 処理室
- 202 処理炉
- 203 反応管
- 207 ヒータ
- 231 排気管
- 232 a 第1ガス供給管
- 232 b 第2ガス供給管
- 232 c 第3ガス供給管
- 232 d 第4ガス供給管

20

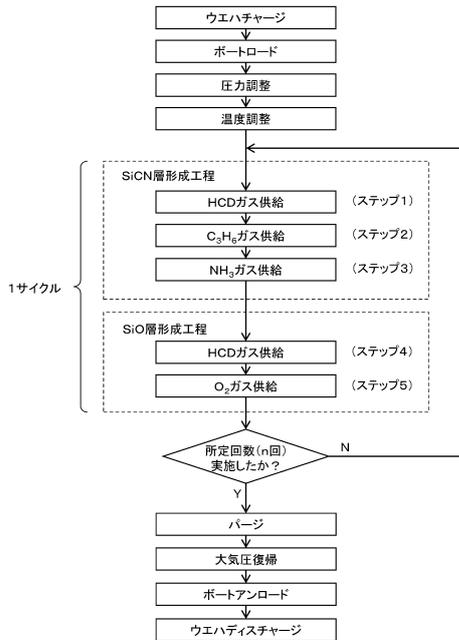
【図1】



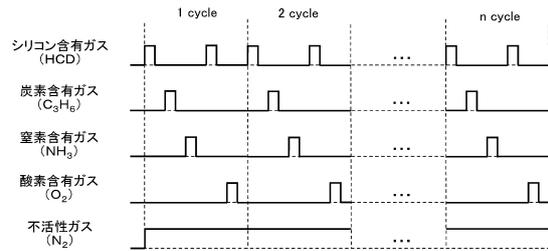
【図2】



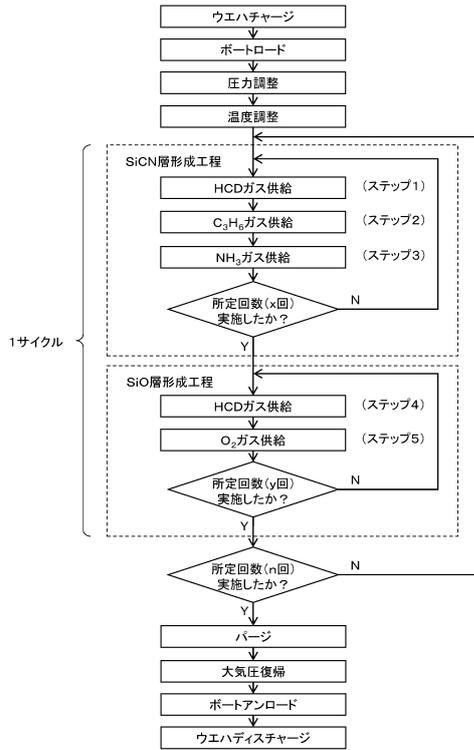
【図3】



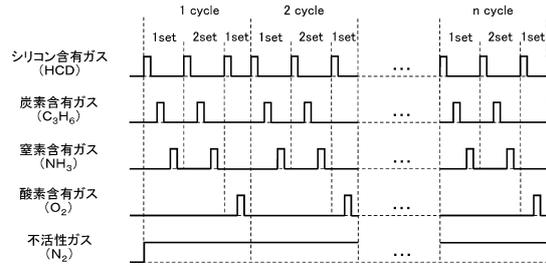
【図4】



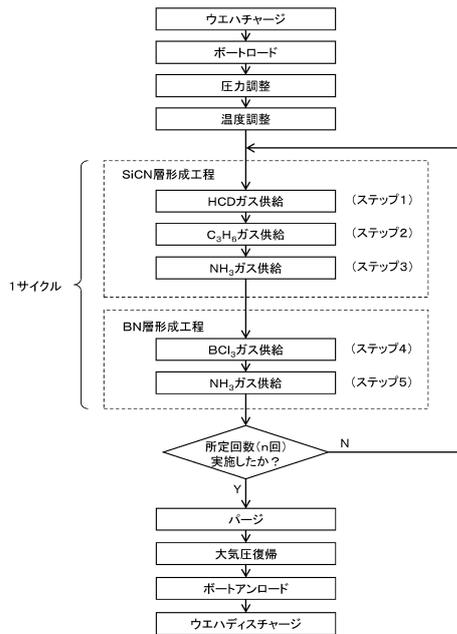
【図5】



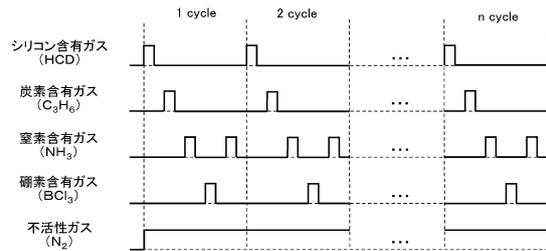
【図6】



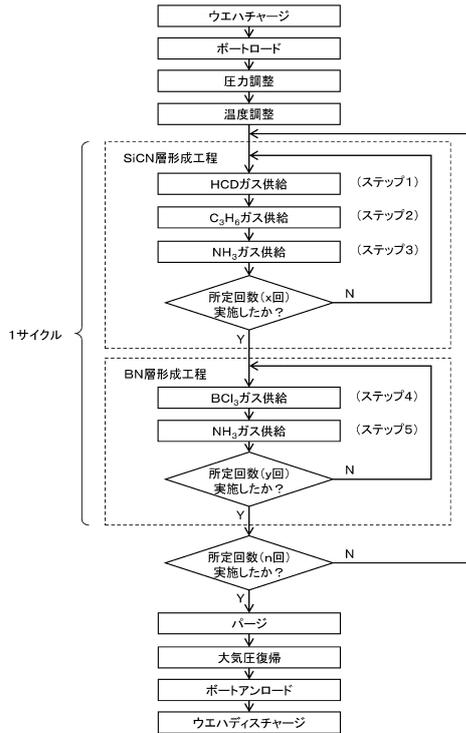
【図7】



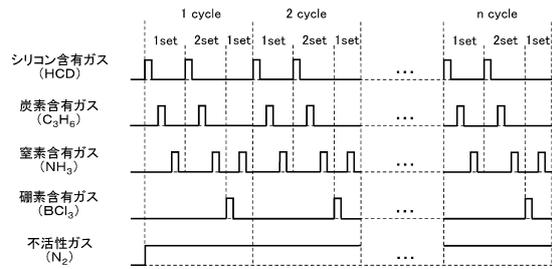
【図8】



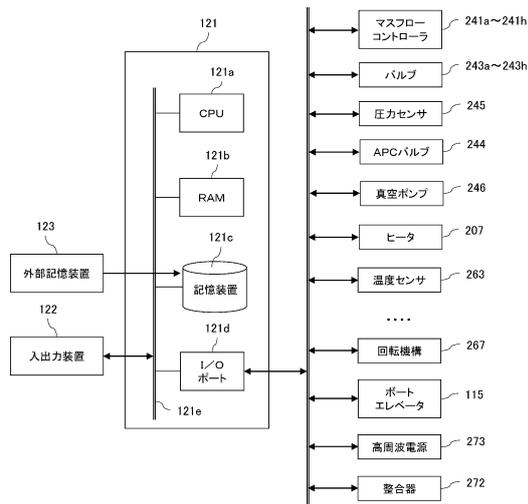
【図9】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 2 3 C 16/455

(72)発明者 鎌倉 司
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 中村 吉延
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 笹島 亮太
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 境 周一

(56)参考文献 特開2010-268007(JP,A)
特開2008-227460(JP,A)
特開2009-065203(JP,A)
特開2010-153795(JP,A)
特開2006-156516(JP,A)
特開2010-166026(JP,A)
特開2003-209110(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 L 2 1 / 0 0 - 2 1 / 9 8
C 2 3 C 1 4 / 0 0 - 1 6 / 5 6