

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6086942号
(P6086942)

(45) 発行日 平成29年3月1日(2017.3.1)

(24) 登録日 平成29年2月10日(2017.2.10)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 21/205 (2006.01)

H O 1 L 21/205

請求項の数 22 (全 34 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2015-117206 (P2015-117206) (22) 出願日 平成27年6月10日 (2015.6.10) (65) 公開番号 特開2017-5095 (P2017-5095A) (43) 公開日 平成29年1月5日 (2017.1.5) 審査請求日 平成27年9月17日 (2015.9.17)</p>	<p>(73) 特許権者 000001122 株式会社日立国際電気 東京都港区西新橋二丁目15番12号 (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 山本 隆治 東京都小平市御幸町32番地 株式会社日立国際電気内 (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</p>
--	---

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】

基板に対して、所定元素と、該所定元素に配位し炭素および窒素のうち少なくともいずれかを含有するリガンドと、を含む第1原料を供給し、前記リガンドの少なくとも一部が残留した前記第1原料の吸着層を形成する工程と、前記基板に対して、プラズマ励起状態の不活性ガスと、非プラズマ励起状態の還元性ガスと、を含むリガンド脱離物質を供給し、前記第1原料の吸着層から前記リガンドを脱離させる工程と、を交互に所定回数行うことで、前記基板上に、前記所定元素を含むシード層を形成する工程と、

前記基板に対して、前記所定元素を含み前記リガンド非含有の第2原料を供給し、前記シード層の上に、前記所定元素を含む膜を形成する工程と、
 を有し、

前記リガンド脱離物質を供給する工程では、前記プラズマ励起状態の不活性ガスと、前記非プラズマ励起状態の還元性ガスとを、前記基板が存在する空間で混合させて、前記基板に対して供給する半導体装置の製造方法。

【請求項2】

前記リガンド脱離物質を供給する工程では、前記プラズマ励起状態の不活性ガスを第1供給孔より前記基板が存在する空間へ供給し、前記非プラズマ励起状態の還元性ガスを前記第1供給孔とは異なる第2供給孔より前記基板が存在する空間へ供給する請求項1に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項3】

前記リガンド脱離物質を供給する工程では、前記プラズマ励起状態の不活性ガスにより、前記非プラズマ励起状態の還元性ガスを励起する請求項 1 または 2 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 4】

前記リガンド脱離物質を供給する工程では、前記非プラズマ励起状態の還元性ガスを間欠的に供給する請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 5】

前記リガンド脱離物質を供給する工程では、前記プラズマ励起状態の不活性ガスを連続的に供給する請求項 4 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 6】

前記リガンド脱離物質を供給する工程では、前記プラズマ励起状態の不活性ガスを間欠的に供給する請求項 1 ~ 4 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】

前記リガンド脱離物質を供給する工程では、プラズマを発生させるための電力を連続的に印加する請求項 6 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 8】

前記リガンド脱離物質を供給する工程では、プラズマを発生させるための電力を間欠的に印加する請求項 1 ~ 4 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】

前記リガンド脱離物質を供給する工程では、前記プラズマ励起状態の不活性ガスにより、前記非プラズマ励起状態の還元性ガスを間欠的に励起する請求項 4 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 10】

前記第 1 原料を供給する工程における前記基板が存在する空間の圧力を、前記リガンド脱離物質を供給する工程における前記基板が存在する空間の圧力よりも大きくする請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 11】

前記第 1 原料を供給する工程における前記基板が存在する空間の圧力を、前記第 2 原料を供給する工程における前記基板が存在する空間の圧力よりも大きくする請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 12】

前記第 1 原料を供給する工程における前記基板が存在する空間の圧力を、前記リガンド脱離物質を供給する工程における前記基板が存在する空間の圧力、および、前記第 2 原料を供給する工程における前記基板が存在する空間の圧力のそれぞれよりも大きくする請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 13】

前記第 1 原料を供給する工程における前記基板が存在する空間の圧力を、前記第 2 原料を供給する工程における前記基板が存在する空間の圧力よりも大きくし、前記第 2 原料を供給する工程における前記基板が存在する空間の圧力を、前記リガンド脱離物質を供給する工程における前記基板が存在する空間の圧力よりも大きくする請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 14】

前記第 1 原料を供給する工程における前記第 1 原料の供給流量を、前記第 1 原料を供給する工程における前記基板が存在する空間からの前記第 1 原料の排気流量よりも大きくする請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 15】

前記第 1 原料を供給する工程では、前記第 1 原料を、前記基板が存在する空間へ供給しつつ前記空間から排気し、その際、前記第 1 原料の前記空間への供給流量を前記第 1 原料の前記空間からの排気流量よりも大きくする請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

10

20

30

40

50

【請求項 16】

前記第1原料を供給する工程では、前記基板が存在する空間から前記第1原料を排気する排気系の排気流路の開度を全閉とすることで、前記排気流路を密閉し、前記排気系を閉塞する請求項1～13のいずれか1項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 17】

前記還元性ガスは、水素ガス、重水素ガス、水素化ケイ素ガスおよび水素化ホウ素ガスからなる群より選択される少なくとも1つを含む請求項1～16のいずれか1項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 18】

前記還元性ガスは、水素化ケイ素ガスおよび水素化ホウ素ガスからなる群より選択される少なくとも1つを含み、

前記リガンド脱離物質を供給する工程では、前記プラズマ励起状態の不活性ガスにより、前記非プラズマ励起状態の還元性ガスを励起する請求項1～17のいずれか1項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 19】

前記第1原料を供給する工程は、前記第1原料が熱分解しない条件下で行われ、
前記第2原料を供給する工程は、前記第2原料が熱分解する条件下で行われる請求項1～18のいずれか1項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 20】

前記基板の表面には絶縁膜が形成されており、前記シード層は前記絶縁膜上に形成される請求項1～19のいずれか1項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 21】

基板を収容する処理室と、
前記処理室内の基板に対して、所定元素と、該所定元素に配位し炭素および窒素のうち少なくともいずれかを含有するリガンドと、を含む第1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、前記所定元素を含み前記リガンド非含有の第2原料を供給する第2供給系と、

前記処理室内の基板に対してプラズマ励起状態の不活性ガスと、非プラズマ励起状態の還元性ガスと、を含むリガンド脱離物質を供給する第3供給系と、

前記処理室内において、基板に対して前記第1原料を供給し、前記リガンドの少なくとも一部が残留した前記第1原料の吸着層を形成する処理と、前記基板に対して前記リガンド脱離物質を供給し、前記第1原料の吸着層から前記リガンドを脱離させる処理と、を交互に所定回数行うことで、前記基板上に、前記所定元素を含むシード層を形成する処理と、前記基板に対して前記第2原料を供給し、前記シード層の上に、前記所定元素を含む膜を形成する処理と、を行わせ、前記リガンド脱離物質を供給する処理では、前記プラズマ励起状態の不活性ガスと、前記非プラズマ励起状態の還元性ガスとを、前記基板が存在する空間で混合させて、前記基板に対して供給するように、前記第1供給系、前記第2供給系、および前記第3供給系を制御するよう構成される制御部と、

を有する基板処理装置。

【請求項 22】

基板処理装置の処理室内において、
基板に対して、所定元素と、該所定元素に配位し炭素および窒素のうち少なくともいずれかを含有するリガンドと、を含む第1原料を供給し、前記リガンドの少なくとも一部が残留した前記第1原料の吸着層を形成する手順と、前記基板に対して、プラズマ励起状態の不活性ガスと、非プラズマ励起状態の還元性ガスと、を含むリガンド脱離物質を供給し、前記第1原料の吸着層から前記リガンドを脱離させる手順と、を交互に所定回数行うことで、前記基板上に、前記所定元素を含むシード層を形成する手順と、

前記基板に対して、前記所定元素を含み前記リガンド非含有の第2原料を供給し、前記シード層の上に、前記所定元素を含む膜を形成する手順と、

前記リガンド脱離物質を供給する手順において、前記プラズマ励起状態の不活性ガスと

10

20

30

40

50

、前記非プラズマ励起状態の還元性ガスとを、前記基板が存在する空間で混合させて、前記基板に対して供給する手順と、

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2014-127524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、

基板に対して、所定元素と、該所定元素に配位し炭素および窒素のうち少なくともいずれかを含有するリガンドと、を含む第1原料を供給し、前記第1原料の吸着層を形成する工程と、前記基板に対してリガンド脱離物質を供給し、前記第1原料の吸着層から前記リガンドを脱離させる工程と、を交互に所定回数行うことで、前記基板上に、前記所定元素を含むシード層を形成する工程と、

前記基板に対して、前記所定元素を含み前記リガンド非含有の第2原料を供給し、前記シード層の上に、前記所定元素を含む膜を形成する工程と、 30

を有する技術が提供される。

【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】(a)は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って処理炉部分を縦断面図で示す図であり、(b)は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って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。

【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(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。

【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。

【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、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

10

20

30

40

50

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。

【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。

【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。

【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

10

20

30

40

50

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を經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、所定元素としてのシリコン(Si)と、このSiに配位し炭素(C)および窒素(N)のうち少なくともいずれかを含有するリガンドと、を含む第1原料として、例えば、アミノシラン原料ガスが、MFC241a、バルブ243a、ノズル249aを介して処理室201内へ供給される。

【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。また、アミノシラン原料とは、アミノ基を有するシラン原料のことであり、また、メチル基やエチル基やブチル基等のアルキル基を有するシラン原料でもあり、少なくともSi、CおよびNを含む原料のことである。すなわち、ここでいうアミノシラン原料は、有機系の原料ともいえ、有機アミノシラン原料ともいえる。アミノシラン原料ガスとしては、例えば、ジイソプロピルアミノシラン($\text{SiH}_3\text{N}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$ 、略称: DI PAS)ガスを用いることができる。DI PASガスは、1分子中に1つのSiを含み、Si-N結合、Si-H結合、N-C結合等を有し、Si-C結合を有さない原料ガスであるともいえる。DI PASガスは、後述するシード層形成ステップにおいて、Siソースとして作用する。DI PAS等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、液体状態の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、シラン原料ガス(DI PASガス等)として供給することとなる。

20

30

【0020】

ガス供給管232aからは、所定元素としてのSiを含み上述のリガンド非含有の第2原料として、例えば、水素化シラン原料ガス(水素化ケイ素ガス)が、MFC241a、バルブ243a、ノズル249aを介して処理室201内へ供給される。水素化ケイ素ガスとは、Hを含み、CおよびN非含有のシラン原料ガスである。水素化ケイ素ガスとしては、 Si_xH_y (式中、 x, y は1以上の整数)の式で表される物質を用いることができ、例えば、モノシラン(SiH_4)ガスを用いることができる。 SiH_4 ガスは、1分子中に1つのSiを含み、S-H結合を有し、Si-C結合、Si-N結合およびN-C結合を有さない原料ガスであるともいえる。 SiH_4 ガスは、後述するCVD成膜ステップにおいて、Siソースとして作用する。

40

【0021】

ガス供給管232a, 232bからは、リガンド脱離物質が、MFC241a, 241b、バルブ243a, 243b、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。

【0022】

50

リガンド脱離物質としては、プラズマ励起状態の還元性ガスや、非プラズマ励起状態の還元性ガスを用いることができる。

【0023】

還元性ガスとしては、水素 (H_2) ガスおよび重水素 (D_2) ガスからなる群より選択される少なくとも1つのH含有ガスを用いることができる。また、還元性ガスとしては、例えば、上述の水素化ケイ素ガス、および、ホウ素すなわちボロン (B) を含む水素化ホウ素ガスからなる群より選択される少なくとも1つのH含有ガスを用いることができる。水素化ケイ素ガスとしては、上述の SiH_4 ガスの他、例えば、ジシラン (Si_2H_6) ガス、トリシラン (Si_3H_8) ガスおよびテトラシラン (Si_4H_{10}) ガスからなる群より選択される少なくとも1つを用いることができる。水素化ホウ素ガスとしては、 B_xH_y (式中、 x, y は1以上の整数) の式で表される物質を用いることができ、例えば、ボラン (BH_3) ガス、ジボラン (B_2H_6) ガス、トリボラン (B_3H_8 や B_3H_9) ガスおよびテトラボラン (B_4H_{10} や B_4H_{12}) ガスからなる群より選択される少なくとも1つを用いることができる。

10

【0024】

また、リガンド脱離物質としては、プラズマ励起状態の不活性ガスを用いることもできる。不活性ガスとしては、窒素 (N_2) ガスおよび希ガスからなる群より選択される少なくとも1つを用いることができる。希ガスとしては、アルゴン (Ar) ガス、ヘリウム (He) ガス、ネオン (Ne) ガスおよびキセノン (Xe) ガスからなる群より選択される少なくとも1つを用いることもできる。

20

【0025】

また、リガンド脱離物質としては、プラズマ励起状態の不活性ガスと、非プラズマ励起状態の還元性ガスと、を一緒に、すなわち、混合させて用いることもできる。この場合、プラズマ励起状態の不活性ガスにより非プラズマ励起状態の還元性ガスが間接的に励起されて用いられることとなる。非プラズマ励起状態の還元性ガスとしては、熱励起状態の還元性ガスを用いるのが好ましい。

【0026】

また、リガンド脱離物質としては、ハロゲン元素含有ガスを用いることもできる。ハロゲン元素含有ガスとしては、例えば、塩素 (Cl) 含有ガスおよびフッ素 (F) 含有ガスからなる群より選択される少なくとも1つを用いることができる。

30

【0027】

Cl含有ガスとしては、塩素 (Cl_2) ガスや塩化水素 (HCl) ガスの他、例えば、クロロシランガスのような Si と Cl とを含むガスを用いることができる。クロロシランガスとしては、例えば、ジクロロシラン (SiH_2Cl_2 、略称: DCS) ガスやヘキサクロロジシラン (Si_2Cl_6 、略称: $HCDs$) ガスを用いることができる。

【0028】

F含有ガスとしては、フッ素 (F_2) ガス、フッ化窒素 (NF_3) ガス、フッ化塩素 (ClF_3) ガス、フッ化水素 (HF) ガスの他、例えば、フルオロシランガスのような Si と F とを含むガスを用いることができる。フルオロシランガスとしては、例えば、テトラフルオロシラン (SiF_4) ガスやヘキサフルオロジシラン (Si_2F_6) ガスを用いることができる。

40

【0029】

ガス供給管 232c, 232d からは、不活性ガスとして、例えば、 N_2 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。

【0030】

ガス供給管 232a から上述の第1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供給系としての第1原料供給系 (第1プリカーサ供給系) が構成される。ノズル 249a を第1原料供給系に含めて考えてもよい。

50

第1原料供給系を第1原料ガス供給系と称することもできる。第1原料としてアミノシラン原料ガスを供給する場合、第1供給系を、アミノシラン原料ガス供給系、或いは、アミノシラン原料供給系と称することもできる。

【0031】

ガス供給管232aから上述の第2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2供給系としての第2原料供給系（第2プリカーサ供給系）が構成される。ノズル249aを第2原料供給系に含めて考えてもよい。第2原料供給系を第2原料ガス供給系と称することもできる。第2原料として水素化ケイ素ガスを供給する場合、第2供給系を、水素化ケイ素ガス供給系、或いは、水素化ケイ素原料供給系と称することもできる。

10

【0032】

ガス供給管232aから上述のリガンド脱離物質を供給する場合、主に、ガス供給管232a、MFC241a、バルブ243aにより、第3供給系としてのリガンド脱離物質供給系が構成される。ノズル249aをリガンド脱離物質供給系に含めて考えてもよい。また、ガス供給管232bから上述のリガンド脱離物質を供給する場合、主に、ガス供給管232b、MFC241b、バルブ243bにより、第3供給系としてのリガンド脱離物質供給系が構成される。ノズル249b、バッファ室237をリガンド脱離物質供給系に含めて考えてもよい。リガンド脱離物質供給系をリガンド脱離ガス供給系と称することもできる。

【0033】

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。

20

【0034】

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。バッファ室237内には、ガスの活性化機構として、例えば1000～1500程度の超高温に加熱することが可能な電熱線（ホットワイヤ）237hを設けるようにしてもよい。

30

【0035】

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。

40

【0036】

反応管203には、処理室201内の雰囲気と排気する排気流路としての排気管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

50

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、真空ポンプ246を作動させた状態で、圧力センサ245により検出された圧力情報に基づいて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。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ド209に設けてもよい。

10

【0037】

マニホールド209の下方には、マニホールド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、マニホールド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、マニホールド209の下端と当接するシール部材としてのリング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、マニホールド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、マニホールド209の下端開口を気密に閉塞可能な炉口蓋体としてのシャッタ219sが設けられている。シャッタ219sは、例えばSUS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219sの上面には、マニホールド209の下端と当接するシール部材としてのリング220cが設けられている。シャッタ219sの開閉動作(昇降動作や回動動作等)は、シャッタ開閉機構115sにより制御される。

20

30

【0038】

基板支持具としてのポート217は、複数枚、例えば25~200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217は、例えば石英やSiC等の耐熱性材料からなる。ポート217の下部には、例えば石英やSiC等の耐熱性材料からなる断熱板218が多段に支持されている。この構成により、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217の下部に断熱板218を設けず

40

【0039】

反応管203内には、温度検出器としての温度センサ263が設置されている。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。温度センサ263は、ノズル249a, 249b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。

【0040】

図3に示すように、制御部(制御手段)であるコントローラ121は、CPU(Cen

50

tral 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。

【0041】

記憶装置121cは、例えばフラッシュメモリ、HDD(Hard Disk Drive)等で構成されている。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、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。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。

【0042】

I/Oポート121dは、上述のMFC241a~241d、バルブ243a~243d、圧力センサ245、APCバルブ244、真空ポンプ246、温度センサ263、ヒータ207、回転機構267、ポートエレベータ115、シャッタ開閉機構115s、整合器272、高周波電源273、ホットワイヤ237h等に接続されている。

【0043】

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からレシピを読み出すように構成されている。CPU121aは、読み出したレシピの内容に沿うように、MFC241a~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およびホットワイヤ237hへの電力供給、等を制御するように構成されている。

【0044】

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メモリやメモリカ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。

【0045】

(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、

10

20

30

40

50

基板処理装置を構成する各部の動作はコントローラ 1 2 1 により制御される。

【 0 0 4 6 】

図 4 に示す成膜シーケンスでは、

基板としてのウエハ 2 0 0 に対して第 1 原料としての D I P A S ガスを供給し、D I P A S の吸着層を形成するステップと、ウエハ 2 0 0 に対してリガンド脱離物質としてのプラズマ励起させた H_2 ガス（以下、 H_2^* ガスとも称する）を供給し、D I P A S の吸着層からアミノリガンドを脱離させるステップと、を交互に所定回数（n 回）行うことで、ウエハ 2 0 0 上に、S i を含むシード層（S i シード層）を形成するシード層形成ステップと、

ウエハ 2 0 0 に対して第 2 原料としての $S i H_4$ ガスを供給し、シード層の上に、S i を含む膜としてのシリコン膜（C V D - S i 膜）を形成する C V D 成膜ステップと、
を行う。

10

【 0 0 4 7 】

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。

【 0 0 4 8 】

(D I P A S H_2^*) × n S i H ₄ S i

【 0 0 4 9 】

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。

20

【 0 0 5 0 】

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。

30

【 0 0 5 1 】

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 5 2 】

（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。

40

【 0 0 5 3 】

ウエハ 2 0 0 の表面の少なくとも一部には、絶縁膜として、酸化膜である S i O 膜が予め形成されている。この膜は、後述するシード層形成ステップにおいて、シード層の下地膜の少なくとも一部となる。この膜は、ウエハ 2 0 0 の表面全域を覆うように形成されていてもよく、その一部のみを覆うように形成されていてもよい。絶縁膜としては、酸化膜の他、窒化膜、酸窒化膜、酸炭窒化膜、酸炭化膜、炭窒化膜、硼炭窒化膜、硼窒化膜等が

50

形成されていてもよい。すなわち、絶縁膜としては、SiO膜の他、例えば、シリコン窒化膜(SiN膜)、シリコン酸窒化膜(SiON膜)、シリコン酸炭窒化膜(SiOCN膜)、シリコン酸炭化膜(SiOC膜)、シリコン炭窒化膜(SiCN膜)、シリコン硼炭窒化膜(SiBCN膜)、シリコン硼窒化膜(SiBN膜)等のSi含有膜が形成されていてもよい。また、絶縁膜としては、アルミニウム酸化膜(AlO膜)、ハフニウム酸化膜(HfO膜)、ジルコニウム酸化膜(ZrO膜)、チタン酸化膜(TiO膜)等の金属酸化膜、すなわち、高誘電率絶縁膜(High-k膜)が形成されていてもよい。すなわち、絶縁膜は、HfO膜やZrO膜のようなHigh-k膜であってもよく、SiOCN膜、SiOC膜、SiBN膜、SiBCN膜のようなLow-k膜であってもよい。ここでいう絶縁膜には、例えば、CVD処理、プラズマCVD処理、熱酸化処理、熱窒化処理、プラズマ酸化処理、プラズマ窒化処理等の所定の処理を施すことで意図的に形成された膜の他、搬送中等にウエハ200の表面が大気に晒されること等で自然に形成された自然酸化膜等が含まれる。ウエハ200の表面の少なくとも一部には、上述の絶縁膜の他、アルミニウム膜(Al膜)、タングステン膜(W膜)、チタン窒化膜(TiN膜)等の導電体膜(金属膜)や、ポリシリコン(Poly-Si)膜等の半導体膜等が形成されていてもよい。

10

【0054】

(圧力・温度調整ステップ)

処理室201内、すなわち、ウエハ200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246によって真空排気(減圧排気)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。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内のウエハ200が所望の温度(後述する第1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。ヒータ207による処理室201内の加熱は、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継続して行われる。また、回転機構267によるポート217およびウエハ200の回転を開始する。回転機構267によるポート217およびウエハ200の回転は、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継続して行われる。

20

30

【0055】

(シード層形成ステップ)

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。

【0056】

[ステップ1]

このステップでは、処理室201内のウエハ200に対してDIPASガスを供給する。

【0057】

具体的には、バルブ243aを開き、ガス供給管232a内へDIPASガスを流す。DIPASガスはMFC241a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、排気管231から排気される。このとき、ウエハ200に対してDIPASガスが供給されることとなる。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。N₂ガスは、MFC241cにより流量調整され、DIPAS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。また、パuffa室237、ノズル249b内へのDIPAS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、パuffa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

【0058】

MFC241aで制御するDIPASガスの供給流量は、例えば10~1000scc

50

m、好ましくは10～500 s c c mの範囲内の流量とする。M F C 2 4 1 c , 2 4 1 d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。処理室201内の圧力は、例えば1～2666 Pa、好ましくは67～1333 Paの範囲内の圧力とする。D I P A S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1～180秒、好ましくは1～120秒、より好ましくは1～60秒の範囲内の時間とする。

【0059】

ヒータ207の温度は、ウエハ200の温度（第1温度）が、例えば室温（25）～500、好ましくは200～450、より好ましくは300～400の範囲内の温度となるような温度に設定する。

10

【0060】

第1温度が室温未満となると、シード層形成ステップの後に後述するC V D成膜ステップを実施する際に、処理室201内の温度を所定の処理温度（第2温度）へ昇温させて安定させるまでの待機時間が長くなり、基板処理の生産性が低下してしまう場合がある。第1温度を室温以上とすることで、上述の待機時間を十分に短縮させ、基板処理の生産性を十分に高めることが可能となる。第1温度を200以上とすることで、上述の待機時間をさらに短縮させ、基板処理の生産性をさらに高めることが可能となる。第2温度を300以上とすることで、上述の待機時間をより一層短縮させ、基板処理の生産性をより一層高めることが可能となる。

【0061】

第1温度が500を超えると、処理室201内に供給されたD I P A Sが熱分解しやすくなり、ウエハ200上にD I P A Sの吸着層が形成されにくくなる。また、処理室201内で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もある。第1温度を500以下とすることで、D I P A Sの熱分解や異物の発生を抑制することが可能となる。第1温度を450以下とすることで、D I P A Sの熱分解や異物の発生等を十分に回避することが可能となる。第1温度を400以下とすることで、D I P A Sの熱分解や異物の発生等を確実に回避することが可能となる。

20

【0062】

よって、ウエハ200の温度（第1温度）は、例えば室温（25）～500、好ましくは200～450、より好ましくは300～400の範囲内の温度とするのがよい。

30

【0063】

上述の条件は、処理室201内にD I P A Sが単独で存在した場合に、D I P A Sが熱分解（自己分解）しないような条件である。この条件下でウエハ200に対してD I P A Sガスを供給することにより、D I P A Sの熱分解を適正に抑制し、ウエハ200表面にD I P A Sを物理吸着させたり、化学吸着させたりすることが可能となる。その結果、ウエハ200上に、D I P A Sの吸着層（分子層）が形成されることとなる。この際、ウエハ200表面に吸着したD I P A SにおけるS i - N結合の少なくとも一部は切断されずに保持（維持）され、D I P A Sの吸着層中にそのまま取り込まれる。すなわち、D I P A Sの吸着層中には、D I P A Sが有するアミノリガンドの少なくとも一部が残留する。

40

【0064】

ウエハ200上に形成されるD I P A Sの吸着層の厚さが数分子層を超えると、後述するステップ2での改質作用（アミノリガンドの脱離作用）がこの層の全体に届かなくなることがある。また、ウエハ200上に形成可能なD I P A Sの吸着層の厚さの最小値は1分子層未満である。よって、D I P A Sの吸着層の厚さは1分子層未満から数分子層程度とするのが好ましい。ここで、1分子層未満の厚さの層とは、不連続に形成される分子層のことを意味しており、1分子層の厚さの層とは、連続的に形成される分子層のことを意味している。D I P A Sの吸着層の厚さを1分子層以下、すなわち、1分子層または1分子層未満とすることで、後述するステップ2での改質作用を相対的に高めることができ、ステップ2での改質に要する時間を短縮することもできる。また、ステップ1でのD I P

50

A Sの吸着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、シード層形成ステップに必要な処理時間を短縮させることも可能となる。また、D I P A Sの吸着層の厚さを1分子層以下とすることで、シード層の厚さ均一性の制御性を高めることも可能となる。

【0065】

D I P A Sの吸着層が形成された後、バルブ243aを閉じ、処理室201内へのD I P A Sガスの供給を停止する。このとき、A P Cバルブ244は開いたままとし、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D I P A Sの吸着層の形成に寄与した後のD I P A S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D I P A Sの吸着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

【0066】

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

【0067】

第1原料としては、D I P A Sガスの他、ビスジエチルアミノシラン(SiH₂[N(C₂H₅)₂]₂、略称：B D E A S)ガス、ビスターシャリーブチルアミノシラン(SiH₂[NH(C₄H₉)]₂、略称：B T B A S)ガス、ビスジエチルピペリジノシラン(SiH₂[NC₅H₈(C₂H₅)₂]₂、略称：B D E P S)ガス、トリスジエチルアミノシラン(SiH[N(C₂H₅)₂]₃、略称：3 D E A S)ガス、トリスジメチルアミノシラン(SiH[N(CH₃)₂]₃、略称：3 D M A S)ガス、テトラキスジメチルアミノシラン(Si[N(CH₃)₂]₄、略称：4 D M A S)ガス、テトラキスジエチルアミノシラン(Si[N(C₂H₅)₂]₄、略称：4 D E A S)ガス、テトラエトキシシラン(Si(OC₂H₅)₄、略称：T E O S)ガス、ヘキサメチルジシラザン((CH₃)₃Si-NH-Si(CH₃)₃、略称：H M D S)ガス等の各種アミノシラン原料ガスを用いることができる。

30

【0068】

不活性ガスとしては、N₂ガスの他、A rガス、H eガス、N eガス、X eガス等の希ガスを用いることができる。

【0069】

[ステップ2]

ウエハ200上にD I P A Sの吸着層が形成された後、処理室201内のウエハ200に対してプラズマ励起状態のH₂ガスを供給する。

40

【0070】

具体的には、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。また、棒状電極269, 270間に高周波電力(RF電力、以下、単に電力ともいう)を供給し、バッファ室237内に供給されたH₂ガスを、プラズマによって活性化(プラズマ励起)させる。プラズマ励起状態のH₂ガス(H₂^{*}ガス)は、バッファ室237から処理室201内へ供給され、排気管231から排気される。このとき、ウエハ200に対してH₂^{*}ガスが供給されることとなる。

【0071】

50

MFC241bで制御する H_2 ガスの供給流量は、例えば100~10000sccmの範囲内の流量とする。MFC241c, 241dで制御する N_2 ガスの供給流量は、それぞれ、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、以下、単に電力ともいう)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1~100Paの範囲内の圧力とする。処理室201内における H_2 ガスの分圧は、例えば0.01~100Paの範囲内の圧力とする。 H_2 ガスをプラズマ励起することにより得られた活性種(H_2^* 、 H^*)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1~120秒、好ましくは1~60秒の範囲内の時間とする。その他の処理条件は、上述のステップ1と同様な処理条件とする。

10

【0072】

上述の条件下でウエハ200に対して H_2^* ガスを供給することにより、 H_2^* ガスが有する高いエネルギーにより、ウエハ200の表面上に吸着しているDIPASに含まれるSi-N結合を切断することが可能となる。すなわち、 H_2^* ガスの作用により、DIPASの吸着層に含まれるSiと、このSiに結合しているアミノリガンドと、の結合を切断することが可能となる。これにより、DIPASの吸着層からアミノリガンドを脱離させることが可能となる。アミノリガンドが外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の少なくとも一部は、Si-Si結合を形成することとなる。結果として、ウエハ200上に形成されたDIPASの吸着層は、1原子層未満から数原子層の厚さのシリコン層(Si層)へと改質されることとなる。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。ステップ2で形成されるSi層は、ステップ1で形成したDIPASの吸着層に比べ、層中におけるN濃度やC濃度の低い層となる。

20

【0073】

DIPASの吸着層をSi層へ変化させた後、バルブ243bを閉じ、 H_2 ガスの供給を停止する。また、棒状電極269, 270間への電力供給を停止する。そして、ステップ1と同様の処理手順、処理条件により、処理室201内に残留する H_2 ガスや反応副生成物を処理室201内から排除する。このとき、処理室201内に残留する H_2 ガス等を完全に排出しなくてもよい点は、ステップ1と同様である。

30

【0074】

リガンド脱離物質としては、 H_2 ガスの他、 D_2 ガスをプラズマ励起させて用いることもでき、また、 N_2 ガスや上述した各種希ガスをプラズマ励起させて用いることも可能である。

【0075】

不活性ガスとしては、 N_2 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。

【0076】

[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、所定厚さのシード層(Siシード層)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Si層の厚さを所望の厚さよりも小さくし、Si層を積層することで形成されるシード層の厚さが所望の厚さになるまで、上述のサイクルを複数回繰り返すのが好ましい。例えば、1サイクルあたりに1原子層未満の厚さのSi層を形成することとし、このサイクルを複数回行うことで、1原子層以上数原子層以下の厚さのシード層を形成するのが好ましい。後述するCVD成膜ステップにおける成長遅れ時間(インキュベーションタイム)をウエハ200面内全域にわたって均等に短縮させるには、シード層を連続的な層とすること、すなわち、この層の厚さを1原子層以上の厚さとすることが好ましい。シード層の厚さは、例えば1~50 (0.

40

50

1 ~ 5 nm)、好ましくは1 ~ 20 (0.1 ~ 2 nm)、より好ましくは1 ~ 10 (0.1 ~ 1 nm)の範囲内の厚さとするのがよい。

【0077】

(CVD成膜ステップ)

シード層が形成された後、処理室201内のウエハ200に対してSiH₄ガスを供給する。

【0078】

具体的には、バルブ243a, 243c, 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。ガス供給管232a内を流れたSiH₄ガスは、MFC241aにより流量制御され、ノズル249a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。このとき、ウエハ200に対してSiH₄ガスが供給されることとなる。

10

【0079】

MFC241aで制御するSiH₄ガスの供給流量は、例えば10 ~ 2000 sccm、好ましくは500 ~ 1000 sccmの範囲内の流量とする。MFC241c, 241dで制御するN₂ガスの供給流量は、それぞれ、例えば100 ~ 10000 sccmの範囲内の流量とする。処理室201内の圧力は、例えば1 ~ 1333 Pa、好ましくは1 ~ 133 Paの範囲内の圧力とする。SiH₄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、シード層上に形成するSi膜の膜厚等によって適宜決定することができる。

20

【0080】

ヒータ207の温度は、ウエハ200の温度が、上述の第1温度と同等もしくはそれよりも高い温度(第2温度)となるような温度に設定する。第2温度は、上述の第1温度以上の温度であって、例えば450 ~ 650、好ましくは500 ~ 550の範囲内の温度とする。

【0081】

第2温度が450未満となると、SiH₄が熱分解しにくくなり(気相反応が生じにくくなり)、Si膜の形成処理(CVD成膜処理)を進行させることが困難となる場合がある。第2温度を450以上とすることで、気相反応を適正に生じさせ、CVD成膜処理を確実に進行させることが可能となる。第2温度を500以上とすることで、気相反応をより適正に生じさせ、CVD成膜処理をより確実に進行させることが可能となる。

30

【0082】

第2温度が650を超えると、過剰な気相反応が生じることで、膜厚均一性が悪化しやすくなり、その制御が困難となってしまう。また、処理室201内において異物が発生し、基板処理の品質低下を招いてしまう場合もある。第2温度を650以下とすることで、適正な気相反応を生じさせつつ、膜厚均一性の悪化を抑制でき、また、処理室201内における異物の発生も抑制することが可能となる。第2温度を550以下とすることで、Si膜の膜厚均一性をさらに確保しやすくなり、処理室201内における異物の発生もより確実に抑制することが可能となる。

【0083】

よって、ウエハ200の温度(第2温度)は、例えば450 ~ 650、好ましくは500 ~ 550の範囲内の温度とするのがよい。

40

【0084】

上述の条件は、処理室201内にSiH₄が単独で存在した場合に、SiH₄が熱分解(自己分解)するような条件である。この条件下でウエハ200に対してSiH₄ガスを供給することで、シード層上に、SiH₄に含まれていたSiが堆積し、所定膜厚のSi膜(CVD-Si膜)が形成されることとなる。これにより、ウエハ200上に、シード層とCVD-Si膜とが積層されてなる積層膜(Si膜)が形成されることとなる。CVD成膜ステップで成長させるCVD-Si膜の膜厚は、ウエハ200上に形成するデバイスの仕様などによって適宜決定されるが、例えば1 ~ 5000とすることができる。な

50

お、ウエハ200の温度を450～520の範囲内の温度とした場合、CVD-Si膜はアモルファス(非晶質)Si膜となる傾向が強くなる。また、ウエハ200の温度を520～530の範囲内の温度とした場合、CVD-Si膜は、アモルファスとポリ(多結晶)との混晶Si膜となる傾向が強くなる。また、ウエハ200の温度を530～650の範囲内の温度とした場合、CVD-Si膜は、ポリSi膜となる傾向が強くなる。

【0085】

第2原料としては、SiH₄ガスその他、Si₂H₆ガス、Si₃H₈ガス等のハロゲン元素非含有の水素化ケイ素ガスを好適に用いることができる。また、第2原料としては、モノクロロシラン(SiH₃Cl、略称：MCS)ガス、ジクロロシラン(SiH₂Cl₂、略称：DCS)ガス、トリクロロシラン(SiHCl₃、略称：TCS)ガス、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、ヘキサクロロジシラン(Si₂Cl₆、略称：HCDS)ガス等のハロゲン元素を含むシラン原料ガス(ハロシラン原料ガス)を好適に用いることもできる。CVD-Si膜中へのハロゲン元素の混入を防止する観点からは、第2原料として、ハロゲン元素非含有の水素化ケイ素ガスを好適に用いることが好ましい。また、Si膜の成膜レートを向上させる観点からは、第2原料として、水素化ケイ素ガスよりも反応性の高いハロシラン原料ガスを好適に用いることが好ましい。

【0086】

不活性ガスとしては、N₂ガスその他、例えば、上述した各種希ガスを好適に用いることができる。

【0087】

所望厚さのCVD-Si膜が形成された後、バルブ243aを閉じ、処理室201内へのSiH₄ガスの供給を停止する。そして、上述したステップ1と同様の処理手順により、処理室201内に残留する未反応もしくは上述の反応に寄与した後のガスや反応副生成物を処理室201内から排除する。このとき、処理室201内に残留するガス等を完全に排除しなくてもよい点は、ステップ1と同様である。

【0088】

(大気圧復帰ステップ)

CVD-Si膜の形成が完了したら、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)。

【0089】

(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、マニホールド209の下端が開閉されるとともに、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ド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、マニホールド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)。

【0090】

(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。

【0091】

(a) ウエハ200上にシード層を予め形成することで、その上に形成するCVD-Si膜のインキュベーション時間を短縮させることが可能となる。また、シード層を連続的な層とすることで、CVD-Si膜の成長開始のタイミングを、ウエハ200面内全域に

10

20

30

40

50

わたり均一に揃えることが可能となる。これにより、CVD-Si膜のウエハ200面内における膜厚均一性を向上させることが可能となる。

【0092】

(b) シード層の形成を上述の処理条件、すなわち、処理室201内にDIPASが単独で存在した場合に、DIPASが熱分解しないような条件(温度、圧力)下で実施すると、DIPASのアミノリガンドに含まれるNやC等の不純物が、シード層中に取り込まれることがある。これに対し、本実施形態のシード層形成ステップでは、ウエハ200上に形成されたDIPASの吸着層に対してプラズマ励起状態のH₂ガスを供給するようにしている。これにより、DIPASの吸着層からアミノリガンドを脱離させることができ、シード層中におけるN濃度やC濃度を大幅に低減させることが可能となる。結果として、シード層とCVD-Si膜とが積層されてなるSi膜を、NやC等の不純物濃度が低い良質な膜とすることが可能となる。

10

【0093】

(c) シード層形成ステップでは、リガンド脱離物質として、NおよびC非含有の物質であるH₂ガスを用いるようにしている。これにより、ステップ2を行うことによるシード層中へのN成分やC成分の添加を防止することが可能となる。結果として、シード層とCVD-Si膜とが積層されてなるSi膜を、NやC等の不純物濃度が極めて低い良質な膜とすることが可能となる。

【0094】

(d) シード層形成ステップでは、ウエハ200に対してDIPASガスを供給するステップ1と、ウエハ200に対してプラズマ励起させたH₂ガスを供給するステップ2とを、同時ではなく、交互に行うようにしている。すなわち、H₂ガスを供給するステップ2を、DIPASの吸着層を形成した後(DIPASをウエハ200表面へ吸着させた後)に行うようにしている。これにより、処理室201内における過剰な気相反応の発生を防止することができ、処理室201内における異物の発生を抑制し、基板処理の品質を向上させることが可能となる。

20

【0095】

(e) CVD成膜ステップでは、第2原料として、アミノリガンド非含有のSiH₄ガスを用いるようにしている。これにより、CVD-Si膜中へN成分やC成分が添加されてしまうことを防止することが可能となる。結果として、シード層とCVD-Si膜とが積層されてなるSi膜を、NやC等の不純物濃度が極めて低い良質な膜とすることが可能となる。

30

【0096】

(f) 上述の効果は、第1原料としてDIPASガス以外のアミノシラン原料ガスを用いる場合や、リガンド脱離物質としてプラズマ励起させたH₂ガス以外の還元性ガスを用いる場合や、第2原料としてSiH₄ガス以外のシラン原料ガスを用いる場合にも、同様に得ることができる。

【0097】

(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

【0098】

(変形例1)

シード層形成ステップのステップ1では、DIPASガスを、処理室201内へ供給しつつ処理室201内から排気し、その際、DIPASガスの処理室201内への供給流量(供給レート)を、DIPASガスの処理室201内からの排気流量(排気レート)よりも大きくしてもよい。例えば、処理室201内へDIPASガスを供給する際に、APCバルブ244を僅かに開くようにする(開度を小さくする)ことで、排気系を実質的に閉塞した状態、すなわち、処理室201内へDIPASガスを実質的に封じ込めた状態を形成するようにしてもよい。さらには、この状態を所定時間維持するようにしてもよい。

50

【 0 0 9 9 】

また、シード層形成ステップのステップ1では、DIPASガスを処理室201内へ供給する際に、処理室201内からのDIPASガスの排気を停止し、処理室201内にDIPASガスを封じ込めるようにしてもよい。例えば、処理室201内へDIPASガスを供給する際に、APCバルブ244を全閉とすることで、排気系を完全に閉塞した状態、すなわち、処理室201内へDIPASガスを完全に封じ込めた状態を形成するようにしてもよい。さらには、この状態を所定時間維持するようにしてもよい。

【 0 1 0 0 】

本明細書では、APCバルブ244を僅かに開いて排気系を実質的に閉塞した状態や、APC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DIPASガスを実質的に封じ込めた状態や、処理室201内へDIPAS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DIPASガスを封じ込めた状態と表現することがある。

【 0 1 0 1 】

これらの変形例においても、図4に示す成膜シーケンスと同様の効果が得られる。

【 0 1 0 2 】

また、これらの変形例によれば、ステップ1における処理室201内の圧力を、ステップ2における処理室201内の圧力よりも大きくしたり、CVD成膜ステップにおける処理室201内の圧力よりも大きくしたりすることが可能となる。例えば、ステップ1における処理室201内の圧力を1000～2000Paの範囲内の圧力とし、ステップ2における処理室201内の圧力を1～100Paの範囲内の圧力とし、CVD成膜ステップにおける処理室201内の圧力を1～500Paの範囲内の圧力とすることが可能となる。これらの場合、ステップ1におけるウエハ200上へのDIPASの吸着反応のうち、主に化学吸着反応を促し（化学吸着量を増やし）、DIPASの吸着層に含まれるSiの量を増加させることが可能となる。これにより、ステップ2で供給されたH₂*ガス作用によりDIPASの吸着層から一部のSiが脱離したとしても、ウエハ200上に十分な量のSiを残すことが可能となる。結果として、シード層形成ステップにおけるサイクルレート（シード層の形成レート）の低下を回避することが可能となり、また、シード層を連続的な層とすることが確実にできるようになる。また、シード層の形成に寄与するDIPASガスの割合、すなわち、DIPASガスの利用効率を高めることも可能となり、成膜コスト（ガスコスト）を低減させることも可能となる。

【 0 1 0 3 】

これらの効果および上述の実施形態による効果を効率よく得るには、ステップ1における処理室201内の圧力をP₁、ステップ2における処理室201内の圧力をP₂、CVD成膜ステップにおける処理室201内の圧力をP₃とした場合、P₁ > P₃ > P₂、好ましくは、P₁ > P₃ > P₂の関係を満たすように、各ステップ間での処理室201内の圧力バランスを制御するのが望ましい。

【 0 1 0 4 】

なお、APCバルブ244を全閉とする場合、処理室201内の圧力をより短時間で上昇させることができ、シード層の形成レートをより高めることが可能となる。また、DIPASガスの利用効率をより高め、成膜コストをより低下させることも可能となる。また、APCバルブ244を僅かに開く場合、処理室201内から排気管231へと向かうガスの流れを僅かに形成することができ、処理室201内で生成された反応副生成物を処理室201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。

【 0 1 0 5 】

ステップ1において、処理室201内からのDIPASガスの排気を停止する場合は、ステップ2を行う前にAPCバルブ244を開き、処理室201内からDIPASガスを排気するのが好ましい。このようにすることで、処理室201内における過剰な気相反応の発生を防止することができ、処理室201内における異物の発生を抑制し、基板処理の

10

20

30

40

50

品質を向上させることが可能となる。

【0106】

(変形例2)

シード層形成ステップのステップ1におけるウエハ200の温度(第1温度)を上述の条件範囲内で低温化させ、例えば、CVD成膜ステップにおけるウエハ200の温度(第2温度)よりも低い温度としてもよい。例えば、シード層形成ステップのステップ1におけるウエハ200の温度を、25~300とするようにしてもよい。この場合、シード層形成ステップのステップ2におけるウエハ200の温度もステップ1におけるウエハ200の温度と同様な温度(25~300)とするのが好ましい。

【0107】

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、本変形例によれば、第1温度を低温化させることで、ステップ1におけるウエハ200上へのDIPASの吸着反応のうち、主に物理吸着反応を促し(物理吸着量を増やし)、DIPASの吸着層に含まれるSiの量を増加させることが可能となる。その結果、変形例1と同様に、ステップ2で供給されたH₂*ガスの作用によりDIPASの吸着層から一部のSiが脱離したとしても、ウエハ200上に十分な量のSiを残すことが可能となる。結果として、シード層形成ステップにおけるサイクルレートの低下を回避することが可能となり、また、シード層を連続的な層とすることが確実にできるようになる。

【0108】

(変形例3)

上述の変形例1,2を組み合わせるようにしてもよい。すなわち、シード層形成ステップのステップ1では、処理室201内へDIPASガスを実質的、または、完全に封じ込めた状態とし、さらに、ウエハ200の温度(第1温度)を上述の条件範囲内で低温化させ、例えば、CVD成膜ステップにおけるウエハ200の温度(第2温度)よりも低い温度としてもよい。これにより、ステップ1におけるウエハ200上へのDIPASの吸着をさらに促すことができ、変形例1,2に記載した効果を、より確実に得ることが可能となる。

【0109】

(変形例4)

ステップ2では、ウエハ200上に形成されたDIPASの吸着層に対し、プラズマ励起状態のH₂ガスを間欠供給するようにしてもよいし、H₂ガスを間欠的にプラズマ励起させて供給するようにしてもよい。

【0110】

例えば、図5に示すように、ステップ2では、H₂ガスをプラズマ励起させるための電力を棒状電極269,270間に連続的に印加しつつ、ノズル249bからバッファ室237内へH₂ガスを間欠的に(パルス状に)供給するようにしてもよい。また例えば、図6に示すように、ステップ2では、ノズル249bからバッファ室237内へH₂ガスを連続的に供給しつつ、H₂ガスをプラズマ励起させるための電力を棒状電極269,270間に間欠的に(パルス状に)印加するようにしてもよい。

【0111】

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、本変形例によれば、ウエハ200に対して供給されるH₂*ガスの量、すなわち、DIPASの吸着層に対して与えるエネルギー量を適正に低減させることが可能となり、DIPASの吸着層からのSiの脱離を抑制することが可能となる。これにより、ステップ2を行った際に、DIPASの吸着層からアミノリガンドを十分に脱離させつつウエハ200上に十分な量のSiを残すことができるようになり、シード層形成ステップにおけるサイクルレートの低下を回避することが可能となる。また、シード層を連続的な層とすることが確実にできるようになる。

【0112】

(変形例5)

10

20

30

40

50

図7に示すように、ステップ2では、処理室201内で、非プラズマ励起状態のH₂ガスを、プラズマ励起状態のArガス(Ar*ガス)と混合(post-mix)させるようにしてもよい。Arガスは、非プラズマ励起状態のH₂ガスをプラズマにより間接的に励起させる間接励起用ガスとして作用することとなる。この場合、ノズル249aを介してH₂ガスを処理室201内へ供給し、ノズル249bを介してArガスをバッファ室237内へ供給し、バッファ室237内でArガスをプラズマ励起させてから処理室201内へ供給するようにすればよい。MFC241bで制御するArガスの供給流量は、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は、例えば50~1000Wの範囲内の電力とする。間接励起用ガスとしては、Arガスの他、N₂ガスや、Arガス以外の希ガスを用いることができる。本変形例の成膜シーケンスは、以下のように示すこともできる。

【0113】

(DIPAS H₂ + Ar*) × n SiH₄ Si

【0114】

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、本変形例によれば、ウエハ200、すなわち、DIPASの吸着層に対して供給されるAr*ガスにより間接励起させたH₂ガスのエネルギー量を適正に低減させることが可能となり、DIPASの吸着層からのSiの脱離を抑制することが可能となる。これにより、ステップ2を行った際に、DIPASの吸着層からアミノリガンドを十分に脱離させつつウエハ200上に十分な量のSiを残すことができるようになり、シード層形成ステップにおけるサイクルレートの低下を回避することが可能となる。また、シード層を連続的な層とすることが確実にできるようになる。

【0115】

なお、上述の効果は、間接励起用ガスとしてプラズマ励起状態のN₂ガス(N₂*ガス)を用いる場合にも、同様に行うことができる。但し、間接励起用ガスとしてN₂ガスを用いると、シード層中へNが添加されてしまう場合がある。間接励起用ガスとしては、Arガス等の希ガスを用いる方が、シード層中へのNの添加を確実に回避することが可能となる点で、好ましい。

【0116】

(変形例6)

変形例5におけるステップ2では、ウエハ200上に形成されたDIPASの吸着層に対し、非プラズマ励起状態のH₂ガスを間欠供給するにせよ、プラズマ励起状態のArガスを間欠供給するにせよ、また、ステップ2では、Arガスを間欠的にプラズマ励起させて供給するにせよ、すなわち、Arガスをプラズマ励起させるための電力を間欠的に印加するにせよ、

【0117】

例えば、図8~図11に示すように、ステップ2では、ノズル249aを介した処理室201内へのH₂ガスの供給と、ノズル249bを介したバッファ室237内へのArガスの供給と、棒状電極269, 270間への電力の印加と、を行う際に、これらのうち少なくともいずれか1つの処理を、連続的に行うのではなく、間欠的に行うようにしてもよい。

【0118】

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、本変形例によれば、ウエハ200、すなわち、DIPASの吸着層に対して供給されるAr*ガスにより間接励起させたH₂ガスのエネルギー量をさらに適正に低減させることが可能となり、DIPASの吸着層からのSiの脱離をさらに抑制することが可能となる。これにより、ステップ2を行った際に、DIPASの吸着層からアミノリガンドを十分に脱離させつつウエハ200上に十分な量のSiを残すことができるようになり、シード層形成ステップにおけるサイクルレートの低下をより確実に回避することが可能となる。また、シード層を連続的な層とすることがより確実にできるようになる。

【 0 1 1 9 】

(変形例 7)

ステップ 2 では、ウエハ 2 0 0 上に形成された D I P A S の吸着層に対して H₂ ガスを供給する際に、処理室 2 0 1 の外部に設けられたリモートプラズマユニットを用いて H₂ ガスをプラズマ励起させてもよい。また、ステップ 2 では、ウエハ 2 0 0 上に形成された D I P A S の吸着層に対して H₂ ガスを供給する際に、H₂ ガスの供給経路上に設けられた超高温のホットワイヤ 2 3 7 h 等に H₂ ガスを接触させることで H₂ ガスを熱励起させてもよい。

【 0 1 2 0 】

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、本変形例によれば、ウエハ 2 0 0、すなわち、D I P A S の吸着層に対して供給される H₂^{*} ガスのエネルギー量を適正に低減させることが可能となり、変形例 4 ~ 6 と同様の効果が得られる。

10

【 0 1 2 1 】

(変形例 8)

リガンド脱離物質としては、上述したように、H₂ ガスや D₂ ガスの他、水素化ケイ素ガスや水素化ホウ素ガス等の還元性ガスを好適に用いることができる。リガンド脱離物質として水素化ケイ素ガスや水素化ホウ素ガスを用いる場合は、これらのガスを、非プラズマ励起状態で供給するか、間接励起させて供給することが好ましい。これにより、ステップ 2 を行った際に、D I P A S の吸着層からアミノリガンドを十分に脱離させつつ、ウエハ 2 0 0 上により充分な量の S i を残すことができるようになる。また、水素化ケイ素ガスや水素化ホウ素ガスの過剰な分解を抑制することができ、それによる膜質への影響を低減することも可能となる。

20

【 0 1 2 2 】

また、リガンド脱離物質としては、不活性ガス、例えば N₂ ガスや A r ガス等の希ガスを好適に用いることができる。リガンド脱離物質として不活性ガスを用いる場合は、不活性ガスをプラズマ励起状態として供給することが好ましい。なお、これは、H₂ ガスを間接励起させて供給する変形例 5、6 等のステップ 2 において、H₂ ガスの供給を行わない状態に等しい。これにより、変形例 5、6 で述べた効果を、より確実に得られるようになる。すなわち、ステップ 2 を行った際に、D I P A S の吸着層からアミノリガンドを十分に脱離させつつ、ウエハ 2 0 0 上に、より充分な量の S i を残すことができるようになる。なお、上述したように、リガンド脱離物質として、プラズマ励起状態の N₂ ガスを用いるよりも、プラズマ励起状態の希ガスをを用いる方が、シード層中への N の添加を確実に回避することが可能となる点で、好ましい。

30

【 0 1 2 3 】

本変形例においても、上述の実施形態と同様の効果が得られる。以下に、本変形例の成膜シーケンスをいくつか例示する。

【 0 1 2 4 】

(D I P A S S i H₄) × n S i H₄ S i

【 0 1 2 5 】

(D I P A S B₂ H₆) × n S i H₄ S i

40

【 0 1 2 6 】

(D I P A S A r^{*}) × n S i H₄ S i

【 0 1 2 7 】

(変形例 9)

リガンド脱離物質としては、還元性ガスや不活性ガスの他、ハロゲン元素含有ガスを用いることもできる。この場合、ハロゲン元素含有ガスは、C l 含有ガスおよび F 含有ガスからなる群より選択される少なくとも 1 つを含むのが好ましい。

【 0 1 2 8 】

例えば、C l 含有ガスとしては、C l₂ ガス、H C l ガス、および、D C S ガスや H C

50

D S ガスのようなクロロシランガスからなる群より選択される少なくとも1つを含むのが好ましい。C l 含有ガスは、C および N 非含有の C l 含有ガスを含むのが好ましい。

【0129】

また例えば、F 含有ガスとしては、F₂ ガス、NF₃ ガス、ClF₃ ガス、HF ガス、および、SiF₄ ガスやSi₂F₆ ガスのようなフルオロシランガスからなる群より選択される少なくとも1つを含むのが好ましい。F 含有ガスは、C および N 非含有のフッ素含有ガスを含むのが好ましい。

【0130】

MFC241c 等で制御するハロゲン元素含有ガスの供給流量は、例えば100~10000 sccm の範囲内の流量とする。

10

【0131】

以下に、本変形例の成膜シーケンスをいくつか例示する。

【0132】

(DIPAS HCl) × n SiH₄ Si

【0133】

(DIPAS DCS) × n SiH₄ Si

【0134】

(DIPAS SiF₄) × n SiH₄ Si

【0135】

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。なお、ハロゲン元素含有ガスの中でも、特に、DCS ガス等のハロシランガス(特にクロロシランガス)をリガンド脱離物質として用いることにより、シード層形成ステップにおけるサイクルレートを向上させることが可能となる。すなわち、ステップ2においてSiを含むハロシランガスを供給することにより、DIPASの吸着層からアミノリガンドを脱離させるだけでなく、その際に形成されるSi層等へハロシランガスに含まれるSiを与えることもでき、1サイクルあたりに形成されるSi層をより厚くすることもできる。また、ハロゲン元素含有ガスの活性化作用を利用する本変形例によれば、プラズマ生成機構等を設ける必要がないことから、基板処理装置の構造を簡素化させ、その製造コストやメンテナンスコストを低減させることが可能となる。

20

【0136】

上述の各種変形例における処理手順、処理条件は、図4に示す成膜シーケンスの処理手順、処理条件と同様とすることができる。

30

【0137】

<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。

【0138】

例えば、本発明は、シード層上に、SiN膜、SiO膜、SiCN膜、SiON膜、SiOC膜、SiOCN膜、SiBCN膜、SiBN膜等の各種Si含有膜を形成する場合においても、好適に適用可能である。

40

【0139】

この場合、例えば、第1原料の供給とリガンド脱離物質の供給とを交互に所定回数(m回)行うことでシード層を形成した後、第2原料の供給と反応体の供給とを非同時に所定回数(n回)行うことで上述の各種Si系絶縁膜を形成するようにすればよい。

【0140】

反応体としては、例えば、アンモニア(NH₃)ガス等のN含有ガス(Nソース)や、プロピレン(C₃H₆)ガス等のC含有ガス(Cソース)や、酸素(O₂)ガス等のO含有ガス(Oソース)や、トリエチルアミン((C₂H₅)₃N、略称:TEA)ガス等のNおよびC含有ガス(NおよびCソース)や、トリクロロボラン(BCl₃)ガス等のB含有ガス(Bソース)を好適に用いることができる。これらのガスは、熱やプラズマで活

50

性化させて供給することができる。以下に、これらの成膜シーケンスをいくつか例示する。

【0141】

(DIPAS H₂^{*}) × m (HCDS NH₃) × n SiN

【0142】

(DIPAS H₂^{*}) × m (BDEAS O₂^{*}) × n SiO

【0143】

(DIPAS H₂^{*}) × m (HCDS C₃H₆ NH₃) × n SiCN

【0144】

(DIPAS H₂^{*}) × m (HCDS NH₃ O₂) × n SiON 10

【0145】

(DIPAS H₂^{*}) × m (HCDS TEA O₂) × n SiOC(N)

【0146】

(DIPAS H₂^{*}) × m (HCDS C₃H₆ NH₃ O₂) × n SiOCN

【0147】

(DIPAS H₂^{*}) × m (HCDS C₃H₆ BCl₃ NH₃) × n SiBCN

【0148】

(DIPAS H₂^{*}) × m (HCDS BCl₃ NH₃) × n SiBN 20

【0149】

上記において、ウエハ200上にSiO膜やSiON膜等の酸化膜を形成する際は、リガンド脱離物質として、O₂ガス等のO含有ガスをプラズマ励起状態として供給するようにしてもよい。例えば、シード層としてSiO層を形成し、その上にSiO膜やSiON膜を形成するようにしてもよい。また、ウエハ200上にSiN膜やSiCN膜等の窒化膜を形成する際は、リガンド脱離物質として、NH₃ガス等のN含有ガスをプラズマ励起状態として供給するようにしてもよい。例えば、シード層としてSiN層を形成し、その上にSiN膜やSiCN膜を形成するようにしてもよい。このように、シード層とその上に形成する膜とで、組成を完全に一致させたり、組成の一部を一致させたりするようにしてもよい。 30

【0150】

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)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)、イットリウム(Y)、ストロンチウム(Sr)、アルミニウム(Al)等の金属元素を含む膜、すなわち、金属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、例えば、Ti膜、Zr膜、Hf膜、Ta膜、Nb膜、Mo膜、W膜、Y膜、Sr膜、Al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。

【0151】

この場合、第1原料として、例えば、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)ガス、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)ガス、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)ガス等のTiおよびアミノ基を含むアミノチタン原料ガスや、テトラキスジメチルアミノハフニウム(Hf[N(CH₃)₂]₄、略称：TDMAH)ガス等のHfおよびアミノ基を含むアミノハフニウム原料ガスを用いることが可能である。 40

【0152】

また、リガンド脱離物質として、上述の実施形態と同様のガスを用いることが可能である。

【0153】

50

また、第2原料として、例えば、チタニウムテトラクロライド ($TiCl_4$) ガス等の Ti およびクロロ基を含むクロロチタン原料ガスや、ハフニウムテトラクロライド ($HfCl_4$) 等の Hf およびクロロ基を含むクロロハフニウム原料ガスや、トリメチルアルミニウム ($Al(CH_3)_3$ 、略称: TMA) 等の Al およびメチル基を含むガスを用いることが可能である。

【0154】

そして、例えば、以下に示す成膜シーケンスにより、ウエハ200上に、チタン膜 (Ti 膜)、チタンアルミニウム炭化膜 ($TiAlC$ 膜)、チタンアルミニウム窒化膜 ($TiAlN$ 膜)、チタン酸化膜 (TiO 膜)、チタンシリコン窒化膜 ($TiSiN$ 膜)、ハフニウムシリコン酸化膜 ($HfSiO$ 膜)、ハフニウムアルミニウム酸化膜 ($HfAlO$ 膜) 等を形成することが可能である。

10

【0155】

(TDMAT H_2^*) $\times n$ $TiCl_4$ Ti

【0156】

(TDMAT H_2^*) $\times m$ ($TiCl_4$ TMA) $\times n$ $TiAlC$

【0157】

(TDMAT H_2^*) $\times m$ ($TiCl_4$ TMA NH_3) $\times n$ $TiAlN$

【0158】

(TDMAT H_2^*) $\times m$ ($TiCl_4$ O_2) $\times n$ TiO

【0159】

(TDMAT H_2^*) $\times m$ ($TiCl_4$ 3DMAS NH_3) $\times n$ $TiSiN$

20

【0160】

(TDMAT H_2^*) $\times m$ ($HfCl_4$ 3DMAS O_2) $\times n$ $HfSiO$

【0161】

(TDMAT H_2^*) $\times m$ ($HfCl_4$ TMA O_2) $\times n$ $HfAlO$

【0162】

このように、第1原料、リガンド脱離物質、第2原料の種類を適宜選択することにより、ウエハ200上に、金属膜、金属炭化膜、金属窒化膜、金属酸化膜などの各種金属含有膜を形成することができる。

30

【0163】

すなわち、本発明は、半導体元素や金属元素を含む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。

【0164】

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。

40

【0165】

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

50

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。

【0166】

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。

10

【0167】

例えば、図12(a)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、ガス供給ポート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、第2供給系と同様の供給系が接続されている。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3供給系と同様の供給系と、が接続されている。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。

20

【0168】

また例えば、図12(b)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、第2供給系と同様の供給系が接続されている。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3供給系と同様の供給系と、が接続されている。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。

30

40

【0169】

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。

【0170】

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、このときの処理手順、処理条件は、例えば、図4に示す成膜シーケンスの処理手順、処理条

50

件と同様とすることができる。

【0171】

<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。

【0172】

(付記1)

本発明の一態様によれば、

基板に対して、所定元素と、該所定元素に配位し炭素および窒素のうち少なくともいずれかを含有するリガンドと、を含む第1原料を供給し、前記第1原料の吸着層を形成する工程と、前記基板に対してリガンド脱離物質を供給し、前記第1原料の吸着層から前記リガンドを脱離させる工程と、を交互に所定回数行うことで、前記基板上に、前記所定元素を含むシード層を形成する工程と、

10

前記基板に対して、前記所定元素を含み前記リガンド非含有の第2原料を供給し、前記シード層の上に、前記所定元素を含む膜を形成する工程と、

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。

【0173】

(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原料を供給する工程における前記基板が存在する空間の圧力を、前記リガンド脱離物質を供給する工程における前記基板が存在する空間の圧力よりも大きくする。

20

【0174】

(付記3)

付記1または2に記載の方法であって、好ましくは、

前記第1原料を供給する工程における前記基板が存在する空間の圧力を、前記第2原料を供給する工程における前記基板が存在する空間の圧力よりも大きくする。

【0175】

(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原料を供給する工程における前記第1原料の供給流量を、前記第1原料を供給する工程における前記基板が存在する空間からの前記第1原料の排気流量よりも大きくする。

30

【0176】

(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原料を供給する工程では、前記第1原料を、前記基板が存在する空間へ供給しつつ前記空間から排気し、その際、前記第1原料の前記空間への供給流量(供給レート)を前記第1原料の前記空間からの排気流量(排気レート)よりも大きく(した状態を維持)する。

【0177】

(付記6)

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原料を供給する工程では、前記基板が存在する空間からの前記第1原料の排気を停止(した状態を維持)する。

40

【0178】

すなわち、前記空間から前記第1原料を排気する排気系の排気流路(に設けられた排気バルブ)の開度を全閉とすることで、前記排気流路を密閉し、前記排気系を閉塞する。この場合、前記リガンド脱離物質を供給する工程を行う前に、前記空間から前記第1原料を排気するのが好ましい。

【0179】

(付記7)

50

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、
前記リガンド脱離物質は、還元性ガスを含む。

【 0 1 8 0 】

(付記 8)

付記 7 に記載の方法であって、好ましくは、
前記リガンド脱離物質は、プラズマ励起状態の還元性ガスを含む。

【 0 1 8 1 】

この場合、前記還元性ガスは、水素ガスおよび重水素ガスからなる群より選択される少なくとも 1 つを含むのが好ましい。

【 0 1 8 2 】

また、この場合、前記リガンド脱離物質を供給する工程では、プラズマ励起状態の還元性ガスを間欠供給（パルス状に供給）するようにしてもよい。もしくは、還元性ガスを間欠的にプラズマ励起させて供給するようにしてもよい。すなわち、還元性ガスをプラズマ励起させるための電力を間欠的に印加するようにしてもよい。

【 0 1 8 3 】

(付記 9)

付記 7 に記載の方法であって、好ましくは、
前記リガンド脱離物質は、非プラズマ励起状態の還元性ガスを含む。

【 0 1 8 4 】

この場合、前記還元性ガスは、水素化ケイ素ガスおよび水素化ホウ素ガスからなる群より選択される少なくとも 1 つを含むのが好ましい。

【 0 1 8 5 】

前記水素化ケイ素ガスは、 $Si_x H_y$ （式中、 x, y は 1 以上の整数）の式で表される物質を含むのが好ましく、例えば、モノシランガス、ジシランガス、トリシランガス、およびテトラシランガスからなる群より選択される少なくとも 1 つを含むのが好ましい。

【 0 1 8 6 】

前記水素化ホウ素ガスは、 $B_x H_y$ （式中、 x, y は 1 以上の整数）の式で表される物質を含むのが好ましく、例えば、ボランガス、ジボランガス、トリボランガス、およびテトラボランガスからなる群より選択される少なくとも 1 つを含むのが好ましい。

【 0 1 8 7 】

(付記 10)

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、
前記リガンド脱離物質は、プラズマ励起状態のガスを含む。

【 0 1 8 8 】

この場合、前記リガンド脱離物質を供給する工程では、プラズマ励起状態のガスを間欠供給するようにしてもよい。もしくは、ガスを間欠的にプラズマ励起させて供給するようにしてもよい。すなわち、ガスをプラズマ励起させるための電力を間欠的に印加するようにしてもよい。

【 0 1 8 9 】

(付記 11)

付記 10 に記載の方法であって、好ましくは、
前記リガンド脱離物質は、プラズマ励起状態の水素含有ガスを含む。

【 0 1 9 0 】

(付記 12)

付記 10 に記載の方法であって、好ましくは、
前記リガンド脱離物質は、プラズマ励起状態の不活性ガスを含む。

【 0 1 9 1 】

この場合、前記不活性ガスは、窒素ガスおよび希ガスからなる群より選択される少なくとも 1 つを含むのが好ましい。

【 0 1 9 2 】

10

20

30

40

50

(付記13)

付記10に記載の方法であって、好ましくは、

前記リガンド脱離物質は、プラズマ励起状態の不活性ガスと、非プラズマ励起状態の還元性ガスと、を含む。

【0193】

この場合、前記不活性ガスは、窒素ガスおよび希ガスからなる群より選択される少なくとも1つを含むのが好ましい。

【0194】

また、この場合、前記還元性ガスは、水素含有ガス、水素化ケイ素ガス、および水素化ホウ素ガスからなる群より選択される少なくとも1つを含むのが好ましい。なお、この場合、前記還元性ガスとしては、水素ガスおよび重水素ガスからなる群より選択される少なくとも1つを用いるのがより好ましい。また、この場合、前記還元性ガスとしては、非熱励起状態の還元性ガスを用いることもできるが、熱励起状態の還元性ガスを用いるのがより好ましい。

10

【0195】

また、この場合、前記リガンド脱離物質を供給する工程では、前記基板が存在する空間で、非プラズマ励起状態の還元性ガスを、プラズマ励起状態の不活性ガスと混合(post-mix)させ、(非プラズマ励起状態の還元性ガスをプラズマにより)間接励起させるのが好ましい。

【0196】

この場合、前記リガンド脱離物質を供給する工程では、非プラズマ励起状態の還元性ガスを間欠供給するようにしてもよいし、プラズマ励起状態の不活性ガスを間欠供給するようにしてもよい。また、前記リガンド脱離物質を供給する工程では、不活性ガスを間欠的にプラズマ励起させて供給するようにしてもよい。すなわち、不活性ガスをプラズマ励起させるための電力を間欠的に印加するようにしてもよい。

20

【0197】

(付記14)

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、

前記リガンド脱離物質は、ハロゲン元素含有ガスを含む。

【0198】

この場合、前記ハロゲン元素含有ガスは、塩素含有ガスおよびフッ素含有ガスからなる群より選択される少なくとも1つを含むのが好ましい。前記塩素含有ガスは、クロロシランガスのような前記所定元素と塩素とを含むガスであってもよい。前記フッ素含有ガスは、フルオロシランガスのような前記所定元素とフッ素とを含むガスであってもよい。

30

【0199】

前記塩素含有ガスは、塩素ガス、塩化水素ガス、およびクロロシランガスからなる群より選択される少なくとも1つを含むのが好ましい。前記塩素含有ガスは、炭素および窒素非含有の塩素含有ガスを含むのがより好ましい。

【0200】

前記フッ素含有ガスは、フッ素ガス、フッ化窒素ガス、フッ化塩素ガス、フッ化水素ガス、およびフルオロシランガスからなる群より選択される少なくとも1つを含むのが好ましい。前記フッ素含有ガスは、炭素および窒素非含有のフッ素含有ガスを含むのがより好ましい。

40

【0201】

(付記15)

付記1乃至14のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、

前記第1原料を供給する工程は、前記第1原料が熱分解しない条件下で行われ、

前記第2原料を供給する工程は、前記第2原料が熱分解する条件下で行われる。

【0202】

(付記16)

50

付記 1 乃至 15 のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、
前記基板の表面には絶縁膜が形成されており、前記シード層は前記絶縁膜上に形成される。

【0203】

前記絶縁膜は、窒化膜、酸化膜、および酸窒化膜からなる群より選択される少なくとも1つを含むのが好ましい。

【0204】

(付記 17)

本発明の他の態様によれば、

基板を収容する処理室と、

前記処理室内の基板に対して、所定元素と、該所定元素に配位し炭素および窒素のうち少なくともいずれかを含有するリガンドと、を含む第1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、前記所定元素を含み前記リガンド非含有の第2原料を供給する第2供給系と、

前記処理室内の基板に対してリガンド脱離物質を供給する第3供給系と、

前記処理室内において、基板に対して前記第1原料を供給し、前記第1原料の吸着層を形成する処理と、前記基板に対して前記リガンド脱離物質を供給し、前記第1原料の吸着層から前記リガンドを脱離させる処理と、を交互に所定回数行うことで、前記基板上に、

前記所定元素を含むシード層を形成する処理と、前記基板に対して前記第2原料を供給し、

前記シード層の上に、前記所定元素を含む膜を形成する処理と、を行わせるように、前記第1供給系、前記第2供給系、および前記第3供給系を制御するよう構成される制御部と、

を有する基板処理装置が提供される。

【0205】

(付記 18)

本発明のさらに他の態様によれば、

基板に対して、所定元素と、該所定元素に配位し炭素および窒素のうち少なくともいずれかを含有するリガンドと、を含む第1原料を供給し、前記第1原料の吸着層を形成する手順と、前記基板に対してリガンド脱離物質を供給し、前記第1原料の吸着層から前記リガンドを脱離させる手順と、を交互に所定回数行うことで、前記基板上に、前記所定元素

を含むシード層を形成する手順と、

前記基板に対して、前記所定元素を含み前記リガンド非含有の第2原料を供給し、前記シード層の上に、前記所定元素を含む膜を形成する手順と、

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】

【0206】

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

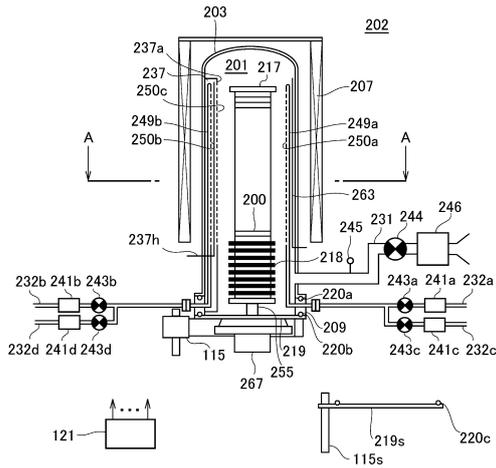
10

20

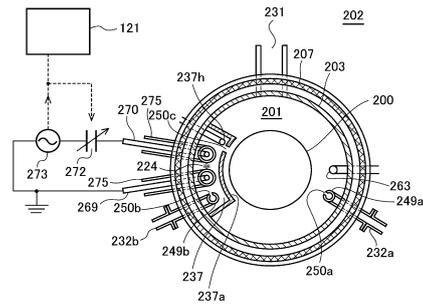
30

40

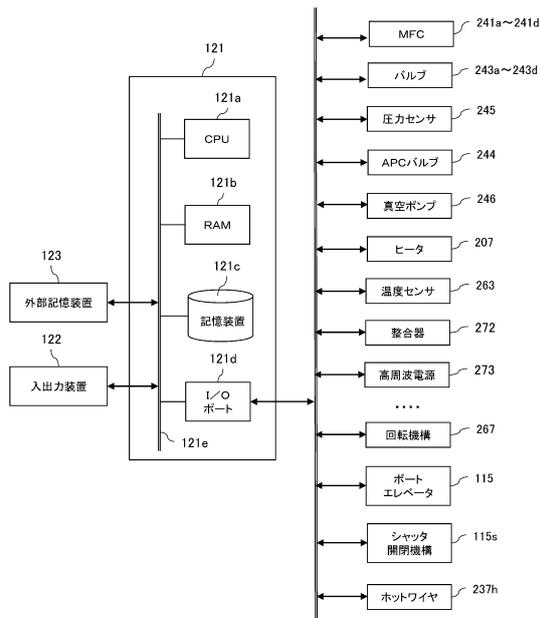
【図1】



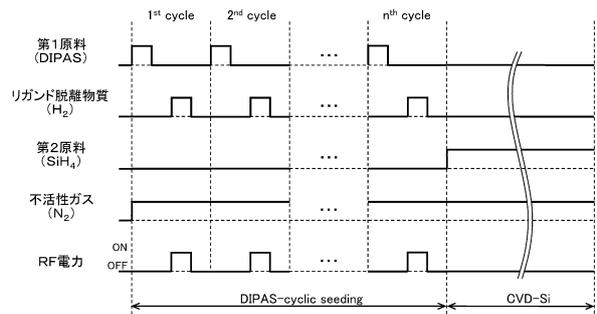
【図2】



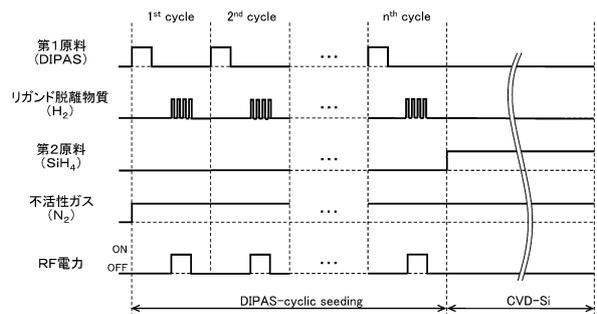
【図3】



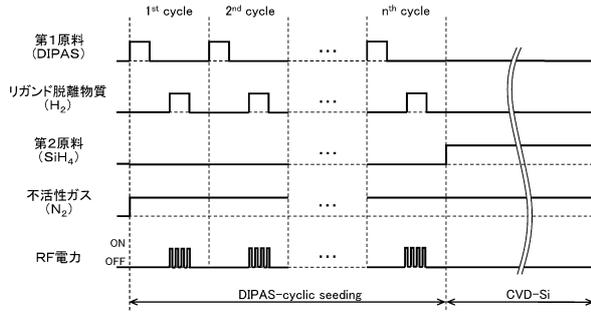
【図4】



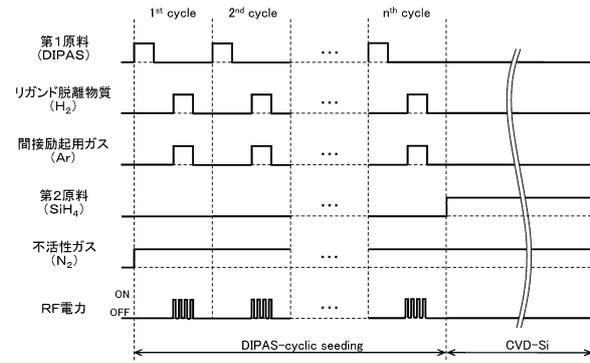
【図5】



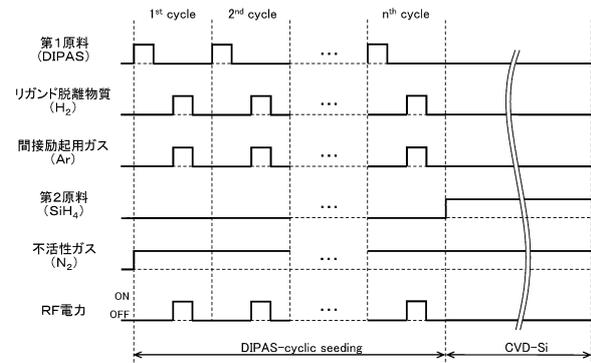
【図6】



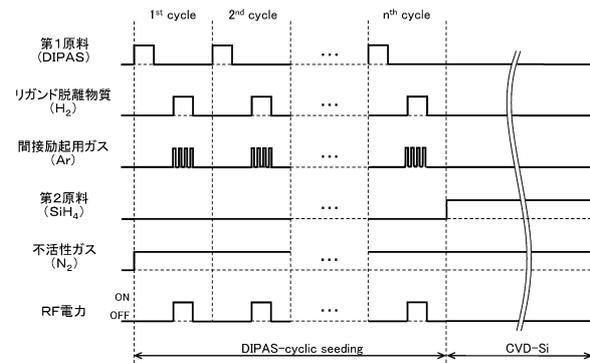
【図8】



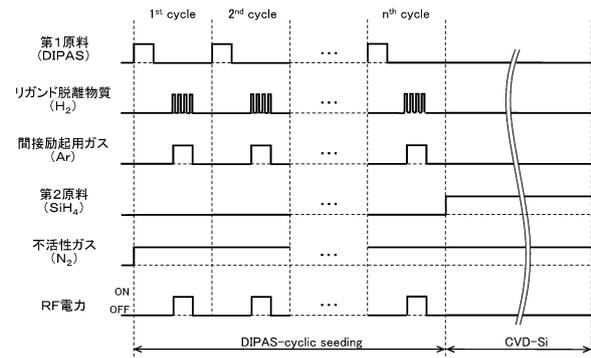
【図7】



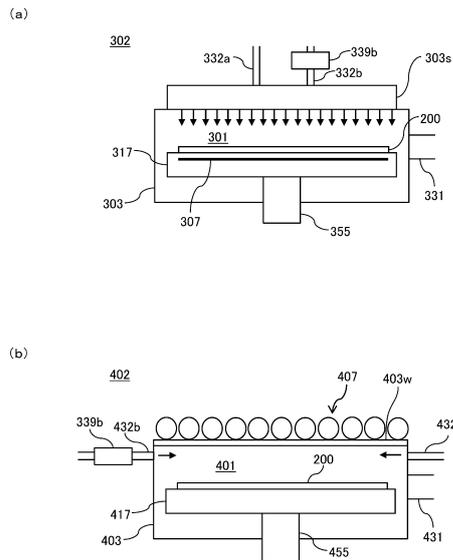
【図9】



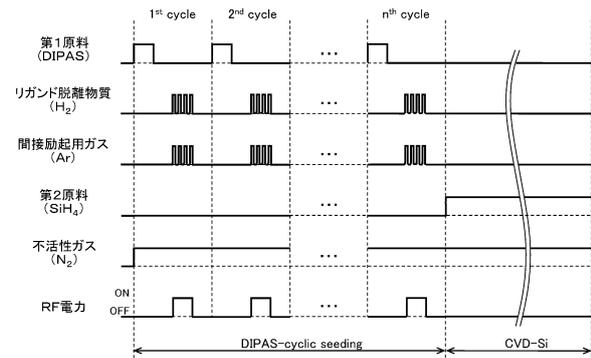
【図10】



【図12】



【図11】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2014-127524(JP,A)
特開2014-060227(JP,A)
国際公開第2014/080785(WO,A1)
特開2014-013888(JP,A)
特開2015-015465(JP,A)
特表2006-515955(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/205 - 21/31、21/365、21/469、
21/86、
C23C 16/00 - 16/56