

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2016年3月17日(17.03.2016)



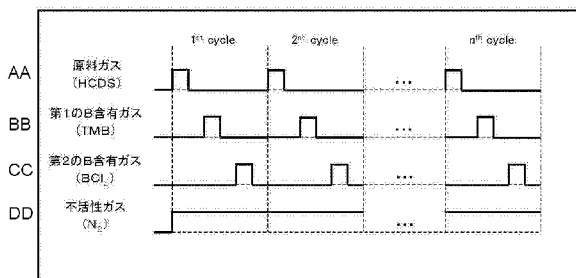
(10) 国際公開番号  
WO 2016/038744 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01L 21/318 (2006.01) H01L 21/31 (2006.01)  
C23C 16/455 (2006.01)
  - (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/074314
  - (22) 国際出願日: 2014年9月12日(12.09.2014)
  - (25) 国際出願の言語: 日本語
  - (26) 国際公開の言語: 日本語
  - (71) 出願人: 株式会社日立国際電気(HITACHI KOKU-SAI ELECTRIC INC.) [JP/JP]; 〒1018980 東京都千代田区外神田四丁目1番1号 Tokyo (JP).
  - (72) 発明者: 佐野 敦(SANO Atsushi); 〒9392393 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 Toyama (JP). ▲ひろせ▼ 義朗(HIROSE Yoshiro); 〒9392393 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 Toyama (JP).
  - (74) 代理人: 福岡 昌浩, 外(FUKUOKA Masahiro et al.); 〒1020072 東京都千代田区飯田橋四丁目6番1号 21東和ビル3F Tokyo (JP).
  - (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
  - (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE, SUBSTRATE PROCESSING APPARATUS AND RECORDING MEDIUM

(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記録媒体

[図4]



AA... STARTING MATERIAL GAS  
 BB... FIRST B-CONTAINING GAS  
 CC... SECOND B-CONTAINING GAS  
 DD... INERT GAS

(57) Abstract: This method for manufacturing a semiconductor device comprises a step for forming a film, which has a borazine ring skeleton and contains a specific element, boron and nitrogen, on a substrate by performing a cycle, which comprises a step for supplying a starting material gas containing the specific element and a halogen element to the substrate, a step for supplying a first boron-containing gas that contains a borazine ring skeleton to the substrate and a step for supplying a second boron-containing gas that does not contain a borazine ring skeleton to the substrate, several times under such conditions where the borazine ring skeleton in the first boron-containing gas is maintained.

(57) 要約: 基板に対して所定元素およびハロゲン元素を含む原料ガスを供給する工程と、基板に対してボラジン環骨格を含む第1の硼素含有ガスを供給する工程と、基板に対してボラジン環骨格非含有の第2の硼素含有ガスを供給する工程と、を含むサイクルを、第1の硼素含有ガスにおけるボラジン環骨格が保持される条件下で、所定回数行うことで、基板上に、ボラジン環骨格を有し、所定元素、硼素、および窒素を含む膜を形成する工程を有する。



WO 2016/038744 A1

## 明 細 書

発明の名称：

半導体装置の製造方法、基板処理装置および記録媒体

### 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記録媒体に関する。

### 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、基板上に、ボラジン環骨格を有し、シリコン（Si）等の所定元素、硼素（B）、および窒素（N）を含む膜（以下、ボラジン環骨格を含む硼窒化膜ともいう）を形成する工程が行われることがある。

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0003] 本発明の目的は、ボラジン環骨格を含む硼窒化膜の組成比の制御性を向上させることが可能な技術を提供することにある。

#### 課題を解決するための手段

[0004] 本発明の一態様によれば、  
基板に対して所定元素およびハロゲン元素を含む原料ガスを供給する工程と、  
前記基板に対してボラジン環骨格を含む第1の硼素含有ガスを供給する工程と、  
前記基板に対してボラジン環骨格非含有の第2の硼素含有ガスを供給する工程と、  
を含むサイクルを、前記第1の硼素含有ガスにおけるボラジン環骨格が保持される条件下で、所定回数行うことで、前記基板上に、ボラジン環骨格を有し、前記所定元素、硼素、および窒素を含む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。

## 発明の効果

[0005] 本発明によれば、ボラジン環骨格を含む硼窒化膜の組成比の制御性を向上させることが可能となる。

## 図面の簡単な説明

[0006] [図1]本発明の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一部の概略構成図であり、処理炉の一部を図1のA-A線断面図で示す図である。

[図3]本発明の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におけるガス供給のタイミングを示す図である。

[図5]本発明の一実施形態の成膜シーケンスの変形例4におけるガス供給のタイミングを示す図である。

[図6]本発明の一実施形態の成膜シーケンスの変形例8におけるガス供給のタイミングを示す図である。

[図7]本発明の一実施形態の成膜シーケンスの変形例9におけるガス供給のタイミングを示す図である。

[図8] (a) はHCDSの化学構造式を、(b) はOCTSの化学構造式を示す図である。

[図9] (a) はBTCSMの化学構造式を、(b) はBTCSEの化学構造式を示す図である。

[図10] (a) はTCMDMSの化学構造式を、(b) はDCTMDMSの化学構造式を、(c) はMCPMDMSの化学構造式を示す図である。

[図11] (a) はボラジンの化学構造式を、(b) はボラジン化合物の化学構造式を、(c) は $n$ 、 $n'$ 、 $n''$  -トリメチルボラジンの化学構造式を、(d) は $n$ 、 $n'$ 、 $n''$  -トリ- $n$ -プロピルボラジンの化学構造式を示す図

である。

[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り、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り、処理炉部分を縦断面図で示す図である。

### 発明を実施するための形態

[0007] <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を用いて説明する。

[0008] (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)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。

[0009] 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( $\text{SiO}_2$ )または炭化シリコン( $\text{SiC}$ )等の耐熱性材料からなり、上端が閉塞し下端が開い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が形成されている。処理室201は、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。

[0010] 処理室201内には、ノズル249a, 249bが、反応管203の下部側壁を貫通するように設けられている。ノズル249a, 249bは、例えば石英または $\text{SiC}$ 等の耐熱性材料からなる。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。

- [0011] 但し、本実施形態の処理炉 202 は上述の形態に限定されない。例えば、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、マニホールドの側壁を貫通するように設けてもよい。この場合、マニホールドに、後述する排気管 231 をさらに設けてもよい。この場合であっても、排気管 231 を、マニホールドではなく、反応管 203 の下部に設けてもよい。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てもよい。
- [0012] ガス供給管 232 a, 232 b 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）241 a, 241 b および開閉弁であるバルブ 243 a, 243 b がそれぞれ設けられている。ガス供給管 232 a, 232 b のバルブ 243 a, 243 b よりも下流側には、不活性ガスを供給するガス供給管 232 c, 232 d がそれぞれ接続されている。ガス供給管 232 c, 232 d には、上流方向から順に、流量制御器（流量制御部）である MFC 241 c, 241 d および開閉弁であるバルブ 243 c, 243 d がそれぞれ設けられている。
- [0013] ガス供給管 232 a の先端部には、ノズル 249 a が接続されている。ノズル 249 a 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 の配列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 249 a 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 249 a は、処理室 201 内に搬入されたウエハ 200 の端部（周縁部）の側方にウエハ 200 の表面（平坦面）と垂直に設けられている。ノズル 249 a 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。ノズル 249 a の側面には、ガスを供給するガス供給孔 250 a が設けられている。ガス供給孔 25

0 a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250 a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232 bの先端部には、ノズル249 bが接続されている。ノズル249 bは、バッファ室237内に設けられている。バッファ室237は、ガス分散空間としても機能する。バッファ室237は、反応管203の内壁とウエハ200との間における円環状の空間に、また、反応管203内壁の下部より上部にわたる部分に、ウエハ200の配列方向に沿って設けられている。すなわち、バッファ室237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。すなわち、バッファ室237は、処理室201内に搬入されたウエハ200の端部の側方に設けられている。バッファ室237のウエハ200と隣接する壁の端部には、ガスを供給するガス供給孔250 cが設けられている。ガス供給孔250 c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250 c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249 bは、バッファ室237のガス供給孔250 c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の配列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249 b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249 bは、処理室201内に搬入されたウエハ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249 b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。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内で各ガスの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内に噴出する。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。

[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に形成される薄膜の膜厚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。

[0018] ガス供給管232aからは、所定元素を有する原料ガスとして、例えば、所定元素としてのSiおよびハロゲン元素を含むハロシラン原料ガスが、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] ハロシラン原料ガスとは、気体状態のハロシラン原料、例えば、常温常圧下で液体状態であるハロシラン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ハロシラン原料等のことである。ハロシラン原料とは、ハロゲン基を有するシラン原料のことである。ハロゲン基には、クロロ基、フルオロ基、ブromo基、ヨード基等が含まれる。すなわち、ハロゲン基には、塩素(Cl)、フッ素(F)、臭素(Br)、ヨウ素(I)等のハロゲン元素が含まれる。ハロシラン原料は、ハロゲン化物の一種ともいえる。本明細書において「原料」という言葉を用いた場合は、「液体状態である液体原料」を意味する場合、「気体状態である原料ガス」を意味する場合、または、その両方を意味する場合がある。

[0020] ハロシラン原料ガスとしては、例えば、SiおよびClを含みC非含有の原料ガス、すなわち、無機系のクロロシラン原料ガスを用いることができる。無機系のクロロシラン原料ガスとしては、例えば、ヘキサクロロジシラン( $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ 、略称：HCDS)ガスや、オクタクロロトリシラン( $\text{Si}_3\text{Cl}_8$ 、略称：OCTS)ガス等を用いることができる。図8(a)にHCDSの化学構造式を、図8(b)にOCTSの化学構造式をそれぞれ示す。これ



らのガスは、1分子中に少なくとも2つのSiを含み、さらにClを含み、Si-Si結合を有する原料ガスであるともいえる。これらのガスは、後述する基板処理工程において、Siソースとして作用する。

[0021] また、ハロシラン原料ガスとしては、例えば、Si、Clおよびアルキレン基を含み、Si-C結合を有する原料ガス、すなわち、有機系のクロロシラン原料ガスであるアルキレンクロロシラン原料ガスを用いることもできる。アルキレン基には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が含まれる。アルキレンクロロシラン原料ガスを、アルキレンハロシラン原料ガスと称することもできる。アルキレンクロロシラン原料ガスとしては、例えば、ビス(トリクロロシリル)メタン( $(\text{SiCl}_3)_2\text{CH}_2$ 、略称:BTCSM)ガス、エチレンビス(トリクロロシラン)ガス、すなわち、1,2-ビス(トリクロロシリル)エタン( $(\text{SiCl}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4$ 、略称:BTCSE)ガス等を用いることができる。図9(a)にBTCSMガスの化学構造式を、図9(b)にBTCSEの化学構造式をそれぞれ示す。これらのガスは、1分子中に少なくとも2つのSiを含み、さらにCおよびClを含み、Si-C結合を有する原料ガスであるともいえる。これらのガスは、後述する基板処理工程において、Siソースとしても作用し、Cソースとしても作用する。

[0022] また、ハロシラン原料ガスとしては、例えば、Si、Clおよびアルキル基を含み、Si-C結合を有する原料ガス、すなわち、有機系のクロロシラン原料ガスであるアルキルクロロシラン原料ガスを用いることもできる。アルキル基には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が含まれる。アルキルクロロシラン原料ガスを、アルキルハロシラン原料ガスと称することもできる。アルキルクロロシラン原料ガスとしては、例えば、1,1,2,2-テトラクロロ-1,2-ジメチルジシラン( $(\text{CH}_3)_2\text{Si}_2\text{Cl}_4$ 、略称:TCDMDS)ガス、1,2-ジクロロ-1,1,2,2-テトラメチルジシラン( $(\text{CH}_3)_4\text{Si}_2\text{Cl}_2$ 、略称:DCTMDS)ガス、1-モノクロロ-1,1,2,2,2-ペンタメチルジシラン( $(\text{CH}_3)_5\text{Si}_2\text{C}$

1、略称：MCPMDS) ガス等を用いることができる。図10(a)にTCDMDSの化学構造式を、図10(b)にDCTMDSの化学構造式を、図10(c)にMCPMDSの化学構造式をそれぞれ示す。これらのガスは、1分子中に少なくとも2つのSiを含み、さらにCおよびClを含み、Si-C結合を有する原料ガスであるともいえる。これらのガスは、後述する基板処理工程において、Siソースとしても作用し、Cソースとしても作用する。

[0023] HCDSやBTCSMやTCDMDS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などの気化システムにより気化して、原料ガス(HCDSガス、BTCSMガス、TCDMDSガス)として供給することとなる。

[0024] また、ガス供給管232bからは、原料ガスとは化学構造(分子構造)が異なる反応ガスとして、例えば、第1の硼素(B)含有ガスとしてのボラジン環骨格を含むガスが、MFC241b、バルブ243b、ノズル249b、バッファ室237を介して処理室201内へ供給される。ボラジン環骨格を含むガスとしては、例えば、ボラジン環骨格および有機リガンドを含むガス、すなわち、有機ボラジン系ガスを用いることができる。

[0025] 有機ボラジン系ガスとしては、例えば、有機ボラジン化合物であるアルキルボラジン化合物を気化したガスを用いることができる。有機ボラジン系ガスを、ボラジン化合物ガス、或いは、ボラジン系ガスと称することもできる。

[0026] ここで、ボラジンとは、B、NおよびHの3元素で構成される複素環式化合物であり、組成式は $B_3H_6N_3$ で表すことができ、図11(a)に示す化学構造式で表すことができる。ボラジン化合物は、3つのBと3つのNとで構成されるボラジン環を構成するボラジン環骨格(ボラジン骨格ともいう)を含む化合物である。有機ボラジン化合物は、Cを含むボラジン化合物であり、Cを含むリガンド、すなわち、有機リガンドを含むボラジン化合物ともいえる。アルキルボラジン化合物は、アルキル基を含むボラジン化合物であり

、アルキル基を有機リガンドとして含むボラジン化合物ともいえる。アルキルボラジン化合物は、ボラジンに含まれる6つのHのうち少なくともいずれかを、1つ以上のCを含む炭化水素で置換したものであり、図11(b)に示す化学構造式で表すことができる。ここで、図11(b)に示す化学構造式中の $R_1 \sim R_6$ は、Hであるか、あるいは1~4つのCを含むアルキル基である。 $R_1 \sim R_6$ は同じ種類のアルキル基であってもよいし、異なる種類のアルキル基であってもよい。但し、 $R_1 \sim R_6$ は、その全てがHである場合を除く。アルキルボラジン化合物は、ボラジン環を構成するボラジン環骨格を有し、B、N、HおよびCを含む物質ともいえる。また、アルキルボラジン化合物は、ボラジン環骨格を有しアルキルリガンドを含む物質ともいえる。なお、 $R_1 \sim R_6$ は、Hであるか、あるいは1~4つのCを含むアルケニル基、アルキニル基であってもよい。 $R_1 \sim R_6$ は同じ種類のアルケニル基、アルキニル基であってもよいし、異なる種類のアルケニル基、アルキニル基であってもよい。但し、 $R_1 \sim R_6$ は、その全てがHである場合を除く。

[0027] ボラジン系ガスは、後述する基板処理工程において、Bソースとしても作用し、Nソースとしても作用し、Cソースとしても作用する。

[0028] ボラジン系ガスとしては、例えば、 $n, n', n''$ -トリメチルボラジン（略称：TMB）ガス、 $n, n', n''$ -トリエチルボラジン（略称：TEB）ガス、 $n, n', n''$ -トリー $n$ -プロピルボラジン（略称：TPB）ガス、 $n, n', n''$ -トリー $n$ -ブチルボラジン（略称：TBB）ガス、 $n, n', n''$ -トリー $n$ -ペンチルボラジン（略称：TIBB）ガス等を用いることができる。TMBは、図11(b)に示す化学構造式中の $R_1, R_3, R_5$ がHであり、 $R_2, R_4, R_6$ がメチル基であり、図11(c)に示す化学構造式で表すことができるボラジン化合物である。TEBは、図11(b)に示す化学構造式中の $R_1, R_3, R_5$ がHであり、 $R_2, R_4, R_6$ がエチル基であるボラジン化合物である。TPBは、図11(b)に示す化学構造式中の $R_1, R_3, R_5$ がHであり、 $R_2, R_4, R_6$ がプロピル基であり、図11(d)に示

す化学構造式で表すことができるボラジン化合物である。TIPBは、図11(b)に示す化学構造式中の $R_1$ 、 $R_3$ 、 $R_5$ がHであり、 $R_2$ 、 $R_4$ 、 $R_6$ がイソプロピル基であるボラジン化合物である。TBBは、図11(b)に示す化学構造式中の $R_1$ 、 $R_3$ 、 $R_5$ がHであり、 $R_2$ 、 $R_4$ 、 $R_6$ がブチル基であるボラジン化合物である。TIBBは、図11(b)に示す化学構造式中の $R_1$ 、 $R_3$ 、 $R_5$ がHであり、 $R_2$ 、 $R_4$ 、 $R_6$ がイソブチル基であるボラジン化合物である。

[0029] TMB等のように常温常圧下で液体状態であるボラジン化合物を用いる場合は、液体状態のボラジン化合物を気化器やバブラ等の気化システムにより気化して、ボラジン系ガス(TMBガス等)として供給することとなる。

[0030] また、ガス供給管232bからは、原料ガスとは化学構造が異なる反応ガスとして、例えば、第2の硼素(B)含有ガスとしてのボラジン環骨格非含有のB含有ガスが、MFC241b、バルブ243b、ノズル249b、バッファ室237を介して処理室201内へ供給される。ボラジン環骨格非含有のB含有ガスとしては、例えば、ボラン系ガスを用いることができる。

[0031] ボラン系ガスとは、気体状態のボラン化合物、例えば、常温常圧下で液体状態であるボラン化合物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ボラン化合物等のことである。ボラン化合物には、Bとハロゲン元素とを含むハロボラン化合物、例えば、BおよびClを含むクロロボラン化合物が含まれる。また、ボラン化合物には、モノボラン( $BH_3$ )やジボラン( $B_2H_6$ )のようなボラン(硼化水素)や、ボランのHを他の元素等で置換した形のボラン化合物(ボラン誘導体)が含まれる。ボラン系ガスは、後述する基板処理工程においてBソースとして作用する。ボラン系ガスとしては、例えば、トリクロロボラン( $BCl_3$ )ガスを用いることができる。 $BCl_3$ ガスは、後述するボラジン化合物を含まないB含有ガス、すなわち、非ボラジン系のB含有ガスである。

[0032] また、ガス供給管232bからは、原料ガスとは化学構造が異なる反応ガスとして、例えば、窒素(N)含有ガスが、MFC241b、バルブ243

b、ノズル249b、バッファ室237を介して処理室201内へ供給される。N含有ガスとしては、例えば、窒化水素系ガスを用いることができる。窒化水素系ガスは、NおよびHの2元素のみで構成される物質ともいえ、後述する基板処理工程において、窒化ガス、すなわち、Nソースとして作用する。窒化水素系ガスとしては、例えば、アンモニア ( $\text{NH}_3$ ) ガスを用いることができる。

[0033] また、ガス供給管232bからは、原料ガスとは化学構造が異なる反応ガスとして、例えば、炭素 (C) 含有ガスが、MFC241b、バルブ243b、ノズル249b、バッファ室237を介して処理室201内へ供給される。C含有ガスとしては、例えば、炭化水素系ガスを用いることができる。炭化水素系ガスは、CおよびHの2元素のみで構成される物質ともいえ、後述する基板処理工程においてCソースとして作用する。炭化水素系ガスとしては、例えば、プロピレン ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ) ガスを用いることができる。

[0034] ガス供給管232c, 232dからは、不活性ガスとして、例えば、窒素 ( $\text{N}_2$ ) 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。

[0035] ガス供給管232aから原料ガスを供給する場合、主に、ガス供給管232a、MFC241a、バルブ243aにより、原料ガス供給系が構成される。ノズル249aを原料ガス供給系に含めて考えてもよい。原料ガス供給系を原料供給系と称することもできる。ガス供給管232aからハロシラン原料ガスを供給する場合、原料ガス供給系を、ハロシラン原料ガス供給系、或いは、ハロシラン原料供給系と称することもできる。

[0036] ガス供給管232bから第1のB含有ガスを供給する場合、主に、ガス供給管232b、MFC241b、バルブ243bにより、第1のB含有ガス供給系が構成される。ノズル249b、バッファ室237を第1のB含有ガス供給系に含めて考えてもよい。ガス供給管232bから第1のB含有ガスとしてボラジン系ガスを供給する場合、第1のB含有ガス供給系を、ボラジ

ン系ガス供給系、有機ボラジン系ガス供給系、或いは、ボラジン化合物供給系と称することもできる。ボラジン系ガスは、NおよびCを含むガスでもあり、N含有ガスでもあり、C含有ガスでもあることから、ボラジン系ガス供給系を、後述するN含有ガス供給系およびC含有ガス供給系にそれぞれ含めて考えることもできる。

[0037] ガス供給管232bから第2のB含有ガスを供給する場合、主に、ガス供給管232b、MFC241b、バルブ243bにより、第2のB含有ガス供給系が構成される。ノズル249b、バッファ室237を第2のB含有ガス供給系に含めて考えてもよい。ガス供給管232bから第2のB含有ガスとしてボラン系ガスを供給する場合、第2のB含有ガス供給系を、ボラン系ガス供給系、或いは、ボラン化合物供給系と称することもできる。

[0038] ガス供給管232bからN含有ガスを供給する場合、主に、ガス供給管232b、MFC241b、バルブ243bにより、N含有ガス供給系が構成される。ノズル249b、バッファ室237をN含有ガス供給系に含めて考えてもよい。N含有ガス供給系を、窒化ガス供給系、或いは、窒化剤供給系と称することもできる。ガス供給管232bから窒化水素系ガスを供給する場合、N含有ガス供給系を、窒化水素系ガス供給系、或いは、窒化水素供給系と称することもできる。

[0039] ガス供給系232bからC含有ガスを供給する場合、主に、ガス供給管232b、MFC241b、バルブ243bにより、C含有ガス供給系が構成される。ノズル249b、バッファ室237をC含有ガス供給系に含めて考えてもよい。ガス供給管232bから炭化水素系ガスを供給する場合、C含有ガス供給系を、炭化水素系ガス供給系、或いは、炭化水素供給系と称することもできる。

[0040] 上述の第1のB含有ガス供給系、第2のB含有ガス供給系のうち、いずれか、或いは、両方のガス供給系を、B含有ガス供給系と称することもできる。また、上述のB含有ガス供給系、N含有ガス供給系、C含有ガス供給系のうち、いずれか、或いは、全てのガス供給系を、反応ガス供給系、或いは、

リアクタント供給系と称することもできる。

[0041] また、主に、ガス供給管 232c, 232d、MFC 241c, 241d、バルブ 243c, 243d により、不活性ガス供給系が構成される。不活性ガス供給系を、パージガス供給系、希釈ガス供給系、或いは、キャリアガス供給系と称することもできる。

[0042] 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 の積層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。整合器 272 を介して高周波電源 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) させる励起部 (活性化機構) として機能する。

[0043] 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 内に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 内に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 N<sub>2</sub> 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 N<sub>2</sub> 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。

[0044] 反応管203には、処理室201内の雰囲気気を排気する排気管231が設けられている。排気管231には、処理室201内の圧力を検出する圧力検出器（圧力検出部）としての圧力センサ245および圧力調整器（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。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。

[0045] 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、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、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。すなわち、ポートエレベータ



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。

[0046] 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が水平姿勢で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、本実施形態は上述の形態に限定されない。例えば、ポート217の下部に断熱板218を設けずに、石英やSiC等の耐熱性材料からなる筒状の部材として構成された断熱筒を設けてもよい。

[0047] 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。

[0048] 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（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。

[0049] 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、後述する基板処理の手順や条件

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。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。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。

[0050] 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、ヒータ207、温度センサ263、高周波電源273、整合器272、回転機構267、ポートエレベータ115等に接続されている。

[0051] 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。CPU121aは、読み出したプロセス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、高周波電源273による電力供給、整合器272によるインピーダンス調整動作、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の昇降動作等を制御するように構成されている。

[0052] 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、この外部記憶装置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、本実施形態のコントローラ121を構成することができる。但し、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。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。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。

[0053] (2) 基板処理工程

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

[0054] 図4に示す成膜シーケンスでは、

基板としてのウエハ200に対して所定元素およびハロゲン元素を含む原料ガスとしてHCDSガスを供給するステップと、

ウエハ200に対してボラジン環骨格を含む第1のB含有ガスとしてTMBガスを供給するステップと、

ウエハ200に対してボラジン環骨格非含有の第2のB含有ガスとしてBCI<sub>3</sub>ガスを供給するステップと、

を含むサイクルを、TMBガスにおけるボラジン環骨格が保持(維持)される条件下で、所定回数行うことで、ウエハ200上に、ボラジン環骨格を有し、Si、B、CおよびNを含む膜として、ボラジン環骨格を含むシリコ

ン硼炭窒化膜（SiBCN膜）を形成する。

[0055] なお、上述のサイクルでは、HCDSガスを供給するステップ、TMBガスを供給するステップ、BCl<sub>3</sub>ガスを供給するステップを、非同時に、すなわち、同期させることなくこの順に行う。すなわち、HCDSガスを供給するステップとTMBガスを供給するステップとを非同時にこの順に行い、TMBガスを供給するステップとBCl<sub>3</sub>ガスを供給するステップとを非同時にこの順に行う。

[0056] 本明細書では、上述の成膜シーケンスを、便宜上、以下のように示すこともある。

[0057] (HCDS→TMB→BCl<sub>3</sub>) × n ⇒ SiBCN膜

[0058] 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。

[0059] 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。

[0060] 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様であり、その場合、上記説明において、「ウエハ」を「基板」に置き換えて考えればよい。

[0061] (ウエハチャージおよびポートロード)

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。その後、図1に示すように、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内へ搬入(ポートロード)される。この状態で、シールキャップ219は、O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。

[0062] (圧力調整および温度調整)

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。

[0063] (SiBCN膜形成工程)

その後、次の3つのステップ、すなわち、ステップ1~3を順次実行する。

[0064] [ステップ1]

(HCDSガス供給)

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

[0065] ここでは、バルブ243aを開き、ガス供給管232a内にHCDSガスを流す。HCDS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HCDS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N<sub>2</sub>ガスを流す。N<sub>2</sub>ガスは、MFC241cにより流量調整され、HCDS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。

[0066] また、ノズル249b内へのHCDS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N<sub>2</sub>ガスを流す。N<sub>2</sub>ガスは、ガス供給管232b、ノズル249b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。

[0067] MFC241aで制御するHCDSガスの供給流量は、例えば1~2000sccm、好ましくは10~1000sccmの範囲内の流量とする。MFC241c, 241dで制御するN<sub>2</sub>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。処理室201内の圧力は、例えば1~2666Pa、好ましくは67~1333Paの範囲内の圧力とする。HCDS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1~120秒、好ましくは1~60秒の範囲内の時間とする。ヒータ207の温度は、ウエハ200の温度が、例えば250~700℃、好ましくは300~650℃、より好ましくは350~600℃の範囲内の温度となるような温度に設定する。

[0068] ウエハ200の温度が250℃未満となると、ウエハ200上にHCDSが化学吸着しにくくなり、実用的な成膜速度が得られなくなることがある。ウエハ200の温度を250℃以上とすることで、これを解消することが可能となる。ウエハ200の温度を300℃以上、さらには350℃以上とすることで、ウエハ200上にHCDSをより十分に吸着させることが可能と

なり、より十分な成膜速度が得られるようになる。

[0069] ウエハ200の温度が700℃を超えると、CVD反応が強くなり過ぎる（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。ウエハ200の温度を700℃以下とすることで、適正な気相反応を生じさせることができることにより、膜厚均一性の悪化を抑制でき、その制御が可能となる。特に、ウエハ200の温度を650℃以下、さらには600℃以下とすることで、気相反応よりも表面反応が優勢になり、膜厚均一性を確保しやすくなり、その制御が容易となる。

[0070] よって、ウエハ200の温度は250～700℃、好ましくは300～650℃、より好ましくは350～600℃の範囲内の温度とするのがよい。

[0071] 上述の条件下でウエハ200に対してHCDSガスを供給することにより、ウエハ200の最表面上に、第1の層として、例えば1原子層未満から数原子層の厚さのC1を含むSi含有層が形成される。C1を含むSi含有層は、C1を含むSi層であってもよいし、HCDSの吸着層であってもよいし、その両方を含んでもよい。

[0072] C1を含むSi層とは、Siにより構成されC1を含む連続的な層の他、不連続な層や、これらが重なってできるC1を含むSi薄膜をも含む総称である。Siにより構成されC1を含む連続的な層を、C1を含むSi薄膜という場合もある。C1を含むSi層を構成するSiは、C1との結合が完全に切れていないものの他、C1との結合が完全に切れているものも含む。

[0073] HCDSの吸着層は、HCDS分子で構成される連続的な吸着層の他、不連続な吸着層をも含む。すなわち、HCDSの吸着層は、HCDS分子で構成される1分子層もしくは1分子層未満の厚さの吸着層を含む。HCDSの吸着層を構成するHCDS分子は、SiとC1との結合が一部切れたものも含む。すなわち、HCDSの吸着層は、HCDSの物理吸着層であってもよいし、HCDSの化学吸着層であってもよいし、その両方を含んでもよい。

[0074] 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。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。C Iを含むS i含有層は、C Iを含むS i層とHCDSの吸着層との両方を含み得る。但し、上述の通り、C Iを含むS i含有層については「1原子層」、「数原子層」等の表現を用いて表すこととする。

[0075] HCDSガスが自己分解（熱分解）する条件下、すなわち、HCDSガスの熱分解反応が生じる条件下では、ウエハ200上にS iが堆積することでC Iを含むS i層が形成される。HCDSガスが自己分解（熱分解）しない条件下、すなわち、HCDSガスの熱分解反応が生じない条件下では、ウエハ200上にHCDSが吸着することでHCDSの吸着層が形成される。ウエハ200上にHCDSの吸着層を形成するよりも、ウエハ200上にC Iを含むS i層を形成する方が、成膜レートを高くすることができる点では、好ましい。

[0076] 第1の層の厚さが数原子層を超えると、後述するステップ2, 3での改質の作用が第1の層の全体に届かなくなる。また、第1の層の厚さの最小値は1原子層未満である。よって、第1の層の厚さは1原子層未満から数原子層とするのが好ましい。第1の層の厚さを1原子層以下、すなわち、1原子層または1原子層未満とすることで、後述するステップ2, 3での改質反応の作用を相対的に高めることができ、ステップ2, 3での改質反応に要する時間を短縮することができる。ステップ1での第1の層の形成に要する時間を短縮することもできる。結果として、1サイクルあたりの処理時間を短縮することができ、トータルでの処理時間を短縮することも可能となる。すなわち、成膜レートを高くすることも可能となる。また、第1の層の厚さを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。

[0077] なお、HCDSガスは、ノンプラズマで熱的に活性化させて供給した方が、上述の反応をソフトに進行させることができ、第1の層の形成が容易となる点で、好ましい。すなわち、HCDSガスは、ノンプラズマで熱的に活性



化させて供給した方が、プラズマ励起させて供給するよりも、処理室201内における過剰な気相反応を防ぐことができ、処理室201内におけるパーティクルの発生を抑制することが可能となる点で、好ましい。また、第1の層、すなわち、最終的に形成されるSiBCN膜の段差被覆性、膜厚制御性をそれぞれ向上させることが可能となる点で、好ましい。

[0078] (残留ガス除去)

第1の層が形成された後、バルブ243aを閉じ、HCDSガスの供給を停止する。このとき、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第1の層の形成に寄与した後のHCDSガスを処理室201内から排除する。このとき、バルブ243c, 243dは開いたままとして、N<sub>2</sub>ガスの処理室201内への供給を維持する。N<sub>2</sub>ガスはパージガスとして作用し、これにより、処理室201内に残留するガスを処理室201内から排除する効果を高めることができる。

[0079] 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。処理室201内へ供給するN<sub>2</sub>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のN<sub>2</sub>ガスを供給することで、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。N<sub>2</sub>ガスの消費も必要最小限に抑えることが可能となる。

[0080] 原料ガスとしては、HCDSガスの他、例えば、OCTSガス、ジクロロシラン(SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、略称:DCS)ガス、モノクロロシラン(SiH<sub>3</sub>Cl、略称:MCS)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(SiCl<sub>4</sub>、略称:STC)ガス、トリクロロシラン(SiHCl<sub>3</sub>、略称:TCS)ガス等の無機系のハロシラン原料ガスを用いることができ

る、また、原料ガスとしては、BTCSEガス、BTCSMガス、TCDDMSガス、DC TMDSガス、MCPMDSガス等の有機系のハロシラン原料ガスを用いることができる。原料ガスとしてCソースとしても作用する有機系のハロシラン原料ガスを用いる場合、第1の層として、CおよびClを含むSi含有層が形成されることとなり、結果として、最終的に形成されるSiBCN膜中のC濃度を、原料ガスとして無機系のハロシラン原料ガスを用いる場合よりも高めることが可能となる。

[0081] 不活性ガスとしては、N<sub>2</sub>ガスの他、例えば、Arガス、Heガス、Neガス、Xeガス等の希ガスを用いることができる。

[0082] [ステップ2]

(TMBガス供給)

ステップ1が終了した後、処理室201内のウエハ200に対してTMBガスを供給する。

[0083] このステップでは、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。MFC241bで制御するTMBガスの供給流量は、例えば1~1000sccmの範囲内の流量とする。処理室201内の圧力は、例えば1~2666Pa、好ましくは67~1333Paの範囲内の圧力とする。処理室201内におけるTMBガスの分圧は、例えば0.0001~2424Paの範囲内の圧力とする。TMB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1~120秒、好ましくは1~60秒の範囲内の時間とする。その他の処理手順、処理条件は、例えば、ステップ1の処理手順、処理条件と同様とする。

[0084] 上述の条件下でウエハ200に対してTMBガスを供給することにより、ステップ1で形成された第1の層とTMBガスとが反応する。すなわち、第1の層に含まれるCl（クロロ基）と、TMBに含まれるリガンド（メチル基。以下、「有機リガンド」、或いは、「メチルリガンド」ともいう）と、が反応する。それにより、TMBのメチルリガンドと反応させた第1の層の

C I を、第 1 の層から分離させる（引き抜く）と共に、第 1 の層の C I と反応させた TMB のメチルリガンドを、TMB から分離させることができる。そして、メチルリガンドが分離した TMB のボラジン環を構成する N と、第 1 の層の S i と、を結合させることができる。すなわち、TMB のボラジン環を構成する B、N のうちメチルリガンドが外れ未結合手（ダングリングボンド）を有することとなった N と、第 1 の層に含まれ未結合手を有することとなった S i、もしくは、未結合手を有していた S i と、を結合させて、S i - N 結合を形成することが可能となる。このとき、TMB のボラジン環を構成するボラジン環骨格は、壊れることなく保持されることとなる。また、ボラジン環とメチルリガンドとの結合、すなわち、TMB が有する N - C 結合も、一部は切断されることなく保持されることとなる。なお、メチル基はアルキル基の 1 つであり、メチルリガンドをアルキルリガンドと称することもできる。

[0085] TMB ガスを上述の条件下で供給することで、TMB におけるボラジン環骨格や一部の N - C 結合を破壊等することなく保持しつつ、第 1 の層と TMB とを適正に反応させることができ、上述の一連の反応を生じさせることが可能となる。TMB のボラジン環骨格等を保持した状態で、この一連の反応を生じさせるための最も重要なファクター（条件）は、ウエハ 200 の温度と処理室 201 内の圧力、特にウエハ 200 の温度と考えられ、これらを適正に制御することで、適正な反応を生じさせることが可能となる。

[0086] この一連の反応により、第 1 の層中にボラジン環が新たに取り込まれることとなる。また、TMB の一部のメチルリガンド、すなわち、TMB が有する一部の N - C 結合も、第 1 の層中に新たに取り込まれることとなる。これにより、第 1 の層は、ボラジン環骨格を有し S i、B、C および N を含む第 2 の層、すなわち、ボラジン環骨格を含むシリコン硼炭窒化層（S i B C N 層）へと変化する（改質される）。第 2 の層は、例えば 1 原子層未満から数原子層程度の厚さの層となる。ボラジン環骨格を含む S i B C N 層は、S i、C およびボラジン環骨格を含む層ともいえる。

[0087] 第1の層中にボラジン環が新たに取り込まれることにより、第1の層中に、ボラジン環を構成するB成分、N成分が新たに取り込まれることとなる。さらにこのとき、第1の層中に、TMBのリガンドに含まれていたC成分も取り込まれることとなる。このように、第1の層とTMBとを反応させて、第1の層中に、ボラジン環やメチルリガンドに含まれていたC成分を取り込むことにより、第1の層中に、B成分、C成分およびN成分を新たに添加することができる。

[0088] 第2の層を形成する際、第1の層に含まれていたC Iは、TMBガスによる第1の層の改質反応の過程において、少なくともC Iを含むガス状物質を構成し、処理室201内から排出される。すなわち、第1の層中のC I等の不純物は、第1の層中から引き抜かれたり、脱離したりすることで、第1の層から分離することとなる。これにより、第2の層は、第1の層に比べてC I等の不純物が少ない層となる。

[0089] 第2の層を形成する際、TMBに含まれるボラジン環を構成するボラジン環骨格を破壊することなく維持（保持）することにより、ボラジン環の中央の空間を維持（保持）することができ、ポーラス状のSiBCN層を形成することが可能となる。

[0090] なお、TMBガスは、ノンプラズマで熱的に活性化させて供給した方が、上述の反応をソフトに進行させることができ、第2の層の形成が容易となる点で、好ましい。すなわち、TMBガスは、ノンプラズマで熱的に活性化させて供給した方が、プラズマ励起させて供給するよりも、TMBにおけるボラジン環骨格や一部のN-C結合を破壊等することなく保持し、第2の層中に取り込ませることが容易となる点で、好ましい。

[0091] (残留ガス除去)

第2の層が形成された後、バルブ243bを閉じ、TMBガスの供給を停止する。そして、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第2の層の形成に寄与した後のTMB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。

[0092] ボラジン環骨格を含むガスとしては、TMBガスその他、例えば、TEBガス、TPBガス、TIPBガス、TBBガス、TIBBガス等を用いることができる。不活性ガスとしては、N<sub>2</sub>ガスその他、例えば、Arガス、Heガス、Neガス、Xeガス等の希ガスを用いることができる。

[0093] [ステップ3]

(BCl<sub>3</sub>ガス供給)

ステップ1が終了した後、処理室201内のウエハ200に対してBCl<sub>3</sub>ガスを供給する。

[0094] このステップでは、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。MFC241bで制御するBCl<sub>3</sub>ガスの供給流量は、例えば100~10000sccmの範囲内の流量とする。処理室201内の圧力は、例えば1~2666Pa、好ましくは67~1333Paの範囲内の圧力とする。処理室201内におけるBCl<sub>3</sub>ガスの分圧は、例えば0.01~2640Paの範囲内の圧力とする。BCl<sub>3</sub>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1~120秒、好ましくは1~60秒の範囲内の時間とする。その他の処理手順、処理条件は、例えば、ステップ1の処理手順、処理条件と同様とする。

[0095] 上述の条件下でウエハ200に対してBCl<sub>3</sub>ガスを供給することにより、ステップ2で形成された第2の層とBCl<sub>3</sub>ガスとが反応する。すなわち、第2の層に含まれるボラジン環骨格を構成するNに結合しているリガンド（メチル基）と、BCl<sub>3</sub>に含まれるCl（クロロ基）と、が反応する。それにより、BCl<sub>3</sub>のClと反応させた第2の層のメチルリガンドを、第2の層から分離させる（引き抜く）と共に、第2の層のメチルリガンドと反応させたBCl<sub>3</sub>のClを、BCl<sub>3</sub>から分離させることができる。そして、Clが分離したBCl<sub>3</sub>のBと、メチルリガンドが分離した第2の層に含まれるボラジン環を構成するNと、を結合させることができる。すなわち、Clが外れるこ

とで未結合手を有することとなった $BCI_3$ のBと、第2の層に含まれるボラジン環骨格を構成するB、Nのうち、メチルリガンドが外れ未結合手を有することとなったNや、未結合手を有していたNと、を結合させて、B-N結合を形成することが可能となる。また、C1が外れることで未結合手を有することとなった $BCI_3$ のBと、第2の層に含まれるSi、B、Cのうち、未結合手を有していた、或いは、未結合手を有することとなったSi、B、Cと、を結合させて、Si-B結合、B-B結合、B-C結合を形成することも可能となる。このとき、第2の層に含まれるボラジン環を構成するボラジン環骨格は、壊れることなく保持されることとなる。また、第2の層に含まれる一部のメチルリガンドも、第2の層から脱離することなく層中に保持されることとなる。すなわち、第2の層中に含まれるN-C結合も、一部は切断されることなく保持されることとなる。

[0096]  $BCI_3$ ガスを上述の条件下で供給することで、第2の層に含まれるボラジン環骨格や一部のN-C結合を破壊等することなく保持しつつ、第2の層と $BCI_3$ とを適正に反応させることができ、上述の一連の反応を生じさせることが可能となる。第2の層に含まれるボラジン環骨格等を保持した状態で、この一連の反応を生じさせるための最も重要なファクター（条件）は、ウエハ200の温度と処理室201内の圧力、特にウエハ200の温度と考えられ、これらを適正に制御することで、適正な反応を生じさせることが可能となる。

[0097] この一連の反応により、第2の層中にBがさらに取り込まれ、第2の層は、ボラジン環骨格を有しSi、B、CおよびNを含むBリッチな第3の層、すなわち、ボラジン環骨格を含むBリッチなSiBCN層へと変化する（改質される）。第3の層は、例えば1原子層未満から数原子層程度の厚さの層となる。ボラジン環骨格を含むBリッチなSiBCN層は、Si、B、Cおよびボラジン環骨格を含む層ともいえる。

[0098] 第3の層中に、 $BCI_3$ に含まれていたB成分が取り込まれることにより、第3の層は、第2の層よりも層中のB濃度の高い層、すなわち、Bリッチな

層となる。また、第3の層を形成する際、第2の層に含まれるメチルリガンドの一部は第2の層から分離し、残りは第2の層中に取り込まれたまま保持されることとなる。これにより、第3の層は、第2の層よりも層中のC濃度が低い層、すなわち、カーボンプアな層となる。なお、第3の層を形成する際、第2の層に含まれるボラジン環を構成するボラジン環骨格を破壊することなく維持（保持）することにより、ポーラス状のSiBCN層を形成することが可能となる点は、ステップ2と同様である。

[0099] なお、BCI<sub>3</sub>ガスは、ノンプラズマで熱的に活性化させて供給した方が、上述の反応をソフトに進行させることができ、第3の層の形成が容易となる点で、好ましい。すなわち、BCI<sub>3</sub>ガスは、ノンプラズマで熱的に活性化させて供給した方が、プラズマ励起させて供給するよりも、BCI<sub>3</sub>ガスが過剰に活性化されてしまうことを防ぐことができ、第2の層におけるボラジン環骨格や一部のN-C結合を破壊等することなく維持することが容易となる点で、好ましい。

[0100] （残留ガス除去）

第3の層が形成された後、バルブ243bを閉じ、BCI<sub>3</sub>ガスの供給を停止する。そして、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第3の層の形成に寄与した後のBCI<sub>3</sub>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。

[0101] ボラジン環骨格非含有のB含有ガスとしては、BCI<sub>3</sub>ガス以外のハロゲン化ボロン系ガス（ハロボラン系ガス）、例えば、BCI<sub>3</sub>ガス以外のクロロボラン系ガスや、トリフルオロボラン（BF<sub>3</sub>）ガス等のフルオロボラン系ガスや、トリブロモボラン（BBr<sub>3</sub>）ガス等のブロモボラン系ガスを用いることができる。また、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>ガス等のCl非含有のボラン系ガスを用いることもできる。また、これらの無機ボラン系ガスの他、有機ボラン系ガスを用いることもできる。不活性ガスとしては、N<sub>2</sub>ガスの他、例えば、Arガス、Heガス、Neガス、Xeガス等の希ガスを用いることができる。

## [0102] (所定回数実施)

上述したステップ1～3を非同時に行うサイクルを1回以上(所定回数)行うことにより、ウエハ200上に、所定組成および所定膜厚のボラジン環骨格を含むSiBCN膜を形成することができる。上述のサイクルは、複数回繰り返すのが好ましい。すなわち、1サイクルあたりに形成されるSiBCN層の厚さを所望の膜厚よりも小さくし、上述のサイクルを所望の膜厚になるまで複数回繰り返すのが好ましい。

## [0103] (パージおよび大気圧復帰)

バルブ243c, 243dを開き、ガス供給管232c, 232dのそれぞれからN<sub>2</sub>ガスを処理室201内へ供給し、排気管231から排気する。N<sub>2</sub>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内の雰囲気の不活性ガスに置換され(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)。

## [0104] (ボートアンロードおよびウエハディスチャージ)

ボートエレベータ115によりシールキャップ219が下降され、反応管203の下端が開口される。そして、処理済のウエハ200が、ボート217に支持された状態で、反応管203の下端から反応管203の外部に搬出される(ボートアンロード)。処理済のウエハ200は、ボート217より取出される(ウエハディスチャージ)。

## [0105] (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。

[0106] (a) HCD Sガスを供給するステップ1と、TMBガスを供給するステップ2と、BCI<sub>3</sub>ガスを供給するステップ3と、を含むサイクルを所定回数行うことで、最終的に形成されるSiBCN膜の組成比の制御性を向上させることが可能となる。すなわち、B含有ガスとして、BおよびNを含むTMBガスだけでなく、Bを含みN非含有のBCI<sub>3</sub>ガスを更に用いて成膜処理を行



うことで、最終的に形成されるSiBCN膜の組成比を緻密に制御することが可能となる。

[0107] というのも、BCI<sub>3</sub>ガスを用いず、HCDSガス、TMBガスを用いて形成したSiBCN膜では、膜中に含まれるB成分とN成分との比率（以下、B/N比とも呼ぶ）が、TMBガスの1分子中に含まれるBの数とNの数との比率（TMBガスでは1/1）、すなわち、ボラジン環骨格を含むガスの種類により決定されることとなる。つまり、BCI<sub>3</sub>ガスを用いず、HCDSガス、TMBガスを用いて形成したSiBCN膜では、上述のB/N比を1/1から大きく離れた値とすることは困難である。

[0108] これに対し、本実施形態のように、B含有ガスとして、BおよびNを含むTMBガスと、Bを含みN非含有のBCI<sub>3</sub>ガスと、の2種類のガス（ダブルBソース）を用いて成膜処理を行う場合、これらのガスの供給条件をそれぞれ適正に調整することで、最終的に形成するSiBCN膜のB/N比を自在に制御することが可能となる。

[0109] 例えば、「ステップ2におけるTMBガスの供給流量」に対する「ステップ3におけるBCI<sub>3</sub>ガスの供給流量」の比率（以下、「BCI<sub>3</sub>ガス供給流量/TMBガス供給流量」ともいう）を大きくすることで、ステップ3において第3の層中に添加するB成分の量を増加させ、最終的に形成されるSiBCN膜のB/N比を高める（1/1よりも大きくする）ことが可能となる。また、上述の「BCI<sub>3</sub>ガス供給流量/TMBガス供給流量」を小さくすることで、ステップ3において第3の層中に添加するB成分の量を適正に抑制し、最終的に形成されるSiBCN膜のB/N比を低下させる（1/1に近づける）ことが可能となる。

[0110] また例えば、「ステップ2におけるTMBガスの供給時間」に対する「ステップ3におけるBCI<sub>3</sub>ガスの供給時間」の比率（以下、「BCI<sub>3</sub>ガス供給時間/TMBガス供給時間」ともいう）を大きくすることで、ステップ3において第3の層中に添加するB成分の量を増加させ、最終的に形成されるSiBCN膜のB/N比を高める（1/1よりも大きくする）ことが可能と

なる。また、上述の「BCI<sub>3</sub>ガス供給時間/TMBガス供給時間」を小さくすることで、ステップ3において第3の層中に添加するB成分の量を適正に抑制し、最終的に形成されるSiBCN膜のB/N比を低下させる（1/1に近づける）ことが可能となる。

[0111] また例えば、「ステップ2における処理室201内の圧力」に対する「ステップ3における処理室201内の圧力」の比率（以下、「ステップ3での処理圧力/ステップ2での処理圧力」ともいう）を大きくすることで、ステップ3において第3の層中に添加するB成分の量を増加させ、最終的に形成されるSiBCN膜のB/N比を高める（1/1よりも大きくする）ことが可能となる。また、上述の「ステップ3での処理圧力/ステップ2での処理圧力」を小さくすることで、ステップ3において第3の層中に添加するB成分の量を適正に抑制し、最終的に形成されるSiBCN膜のB/N比を低下させる（1/1に近づける）ことが可能となる。

[0112] また例えば、「ステップ2における処理室201内でのTMBガスの分圧」に対する「ステップ3における処理室201内でのBCI<sub>3</sub>ガスの分圧」の比率（以下、「BCI<sub>3</sub>ガス分圧/TMBガス分圧」ともいう）を大きくすることで、ステップ3において第3の層中に添加するB成分の量を増加させ、最終的に形成されるSiBCN膜のB/N比を高める（1/1よりも大きくする）ことが可能となる。また、上述の「BCI<sub>3</sub>ガス分圧/TMBガス分圧」を小さくすることで、ステップ3において第3の層中に添加するB成分の量を適正に抑制し、最終的に形成されるSiBCN膜のB/N比を低下させる（1/1に近づける）ことが可能となる。

[0113] また、本実施形態のように、B含有ガスとして、Cを含むTMBガスと、C非含有のBCI<sub>3</sub>ガスと、の2種類のガスを用いて成膜処理を行うことで、最終的に形成されるSiBCN膜中のC濃度を微調整することが可能となる。すなわち、ステップ1, 2に加えてC非含有のBCI<sub>3</sub>ガスを供給するステップ3を更に行うことで、最終的に形成されるSiBCN膜中のC濃度を、ステップ1, 2を交互に行うことで形成されるSiBCN膜中のC濃度より

も低い任意の濃度とするように制御することが可能となる。

[0114] (b) B含有ガスとして、ボラジン環骨格を含むTMBガスと、ボラジン環骨格非含有のBCl<sub>3</sub>ガスと、の2種類のガスを用いて成膜処理を行うことで、最終的に形成されるSiBCN膜の酸化耐性を向上させることが可能となる。

[0115] というのも、ボラジン環骨格を含むSiBCN膜は、Bを、膜を構成するボラジン環骨格の一構成要素として含むこととなる。ボラジン環骨格を構成するB-N結合は、共有電子の偏りが少なく（極性が小さく）、強固な結合を有している。そのため、ボラジン環骨格を含むSiBCN膜は、ボラジン環骨格非含有のSiBCN膜よりも、酸化による膜中からのBの脱離確率が少なく、酸化耐性、例えば、酸素プラズマ等に対する耐性の高い膜、すなわち、アッシング耐性の高い膜となる。

[0116] 本実施形態のように、B含有ガスとして、ボラジン環骨格を含むTMBガスと、ボラジン環骨格非含有のBCl<sub>3</sub>ガスと、の2種類のガスを用いて成膜処理を行うことで、最終的に形成されるSiBCN膜の酸化耐性を、ボラジン環骨格非含有のSiBCN膜の酸化耐性よりも高くすることができる。すなわち、ステップ1, 3の間に、ボラジン環骨格を含むTMBガスを供給するステップ2を行い、最終的に形成するSiBCN膜中にボラジン環骨格を含ませることにより、例えば、HCDSガス、BCl<sub>3</sub>ガス、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>ガス、NH<sub>3</sub>ガス等を用いて形成したボラジン環骨格非含有のSiBCN膜よりも、酸化による膜中からのBの脱離確率を低減させることが可能となる。つまり、膜の酸化耐性、すなわち、アッシング耐性を向上させることが可能となる。

[0117] なお、発明者等は、ボラジン環骨格を構成するBだけでなく、ステップ3を行うことで第3の層中に添加されることとなったB、すなわち、膜中に含まれるもののボラジン環骨格の構成要素とはなっていないBについても、膜中からの脱離確率を小さくすることができることを確認している。これは、SiBCN膜中に含まれるボラジン環骨格が、膜に対して供給された酸素プラズマ等に対し、ステップ3を行うことで第3の層中に添加されることとな

ったB、例えば、ボラジン環を構成するN等と結合することとなったBの脱離を抑制する保護（ガード）要素として作用することが、1つの理由と考えられる。なお、発明者等は、ボラジン環骨格非含有のSiBCN膜に対して酸素プラズマ等を供給すると、膜中からの脱離が、B、C、Nの順に生じやすいこと、すなわち、B、C、NのうちBが最も脱離しやすく、次いでCが脱離しやすいことを確認している。

[0118] (c) B含有ガスとして、ボラジン環骨格を含むTMBガスと、ボラジン環骨格非含有のBCI<sub>3</sub>ガスと、の2種類のガスを用いて成膜処理を行うことで、最終的に形成されるSiBCN膜の膜密度、すなわち、膜の原子密度を適正に低下させることが可能となる。結果として、最終的に形成されるSiBCN膜の誘電率を適正に高めることが可能となる。

[0119] というのも、ボラジン環骨格を含む膜（ポーラス状の膜）は、ボラジン環骨格非含有の膜（非ポーラス状の膜）よりも、膜中の原子密度が低く、誘電率の低い膜となる。そのため、B含有ガスとして、ボラジン環骨格を含むTMBガスと、ボラジン環骨格非含有のBCI<sub>3</sub>ガスと、の2種類のガスを用いて成膜処理を行い、最終的に形成されるSiBCN膜中にボラジン環骨格を含ませることで、この膜の膜密度を適正に低下させ、誘電率を高めることが可能となる。さらには、ステップ2、3における処理条件を上述のように制御し、この膜中に含ませるボラジン環骨格の量を調整することで、この膜の誘電率を、例えば、HCDSガス、BCI<sub>3</sub>ガス、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>ガス、NH<sub>3</sub>ガス等を用いて形成したボラジン環骨格非含有のSiBCN膜の誘電率と、HCDSガス、TMBガスを用いて形成したボラジン環骨格を含むSiBCN膜の誘電率と、の間の任意の値とするように制御することが可能となる。

[0120] すなわち、本実施形態によれば、最終的に形成されるSiBCN膜の誘電率を、ボラジン環骨格非含有のSiBCN膜の誘電率よりも高めることが可能となる。さらには、最終的に形成されるSiBCN膜の誘電率を、ボラジン環骨格非含有のSiBCN膜を形成する場合や、HCDSガス、TMBガスを用いてボラジン環骨格を含むSiBCN膜を形成する場合等には実現不

可能な値とすることができる。すなわち、誘電率制御のウィンドウを広げることが可能となる。また、ステップ2, 3におけるTMBガス、BCI<sub>3</sub>ガスの供給条件を例えば上述のように制御することで、最終的に形成されるSiBCN膜の誘電率を微調整することが可能となる。

[0121] (d) B含有ガスとして、ボラジン環骨格を含むTMBガスと、ボラジン環骨格非含有のBCI<sub>3</sub>ガスと、の2種類のガスを用いて成膜処理を行うことで、最終的に形成されるSiBCN膜の表面ラフネスを向上させることが可能となる。

[0122] ここで、「表面ラフネス」とは、ウエハ面内あるいは任意の対象面内の高低差を意味しており、表面粗さと同様の意味を有している。表面ラフネスが向上する（良好）とは、この高低差が小さくなる（小さい）こと、すなわち、表面が平滑となる（平滑である）ことを意味している。表面ラフネスが悪化する（悪い）とは、この高低差が大きくなる（大きい）こと、すなわち、表面が粗くなる（粗い）ことを意味している。

[0123] ボラジン環骨格非含有の膜は、ボラジン環骨格を含む膜よりも、表面ラフネスが良好となる傾向がある。そのため、ステップ1, 2に加えてC非含有のB含有ガスを供給するステップ3を更に行うことで、最終的に形成されるSiBCN膜の表面ラフネスを向上させることが可能となる。すなわち、B含有ガスとして、ボラジン環骨格を含むTMBガスと、ボラジン環骨格非含有のBCI<sub>3</sub>ガスと、の2種類のガスを用いて成膜処理を行い、最終的に形成されるSiBCN膜中に含まれるボラジン環骨格の量を適正に調整することで、この膜の表面ラフネスを、BCI<sub>3</sub>ガスを用いず、HCDSガス、TMBガスを用いて形成したボラジン環骨格を含むSiBCN膜よりも、向上させることが可能となる。

[0124] (e) ステップ2において有機ボラジン化合物を気化したTMBガスを用いることで、最終的に形成する膜中に適量のCを含有させることが可能となる。すなわち、ステップ2において、TMBガスのような1分子中に有機リガンドを含みCソースとしても作用するB含有ガスを用いることで、例えばC<sub>3</sub>

H<sub>2</sub>ガス等のC含有ガスを供給するステップを新たに追加することなく、ウエハ200上に、Cを含むSiBN膜、すなわち、SiBCN膜を形成することが可能となる。このように、膜中に適正な量のCを含有させることにより、この膜のフッ化水素(HF)に対する耐性、すなわち、エッチング耐性等を高めることが可能となる。

[0125] (f) ステップ1ではハロシラン原料ガス(ハロゲン元素を含むシラン原料ガス)を、ステップ2では有機ボラジン系ガス(有機リガンドを含むボラジン化合物ガス)を、ステップ3ではハロボラン系ガス(ハロゲン元素を含むボラン化合物ガス)をそれぞれ用い、ステップ1~3をこの順に非同時に行うサイクルを所定回数行うことで、第1~第3の層の形成処理、すなわち、SiBCN膜の形成を効率的に行うことが可能となる。

[0126] というのも、ステップ1においてウエハ200に対してClを含むHCD Sガス、すなわち、下地への吸着性の高いハロシラン原料ガスを供給することで、ウエハ200上への第1の層の形成処理を効率的に進行させることが可能となる。

[0127] また、ステップ1において第1の層としてClを含むSi含有層を形成した後、ステップ2において第1の層に対して有機リガンドを含むTMBガスを供給することで、第2の層の形成を効率的に行うことが可能となる。すなわち、ステップ2において、第1の層に含まれるClと、TMBガスに含まれる有機リガンドと、の反応を利用することで、第1の層とTMBガスとの反応効率を高めることが可能となる。結果として、第2の層の形成処理を効率的に進行させることが可能となる。

[0128] また、ステップ2において第2の層として有機リガンドを含むSiBCN層を形成した後、ステップ3において第2の層に対してClを含むBCl<sub>3</sub>ガスを供給することで、第3の層の形成を効率的に行うことが可能となる。すなわち、ステップ3において、第2の層に含まれる有機リガンドと、BCl<sub>3</sub>ガスに含まれるClと、の反応を利用することで、第2の層とBCl<sub>3</sub>ガスとの反応効率を高めることが可能となる。結果として、第3の層の形成処理を

効率的に進行させることが可能となる。

[0129] このように、上述のサイクルを行う際、ハロゲン元素を含むガスを供給した後は有機リガンドを含むガスを供給し、有機リガンドを含むガスを供給した後はハロゲン元素を含むガスを供給することで、ウエハ200上に形成された層と、この層に供給されるガスと、を効率的に反応させることが可能となる。結果として、第1～第3の層の形成レートを高め、最終的に形成するSiBCN膜の成膜レートを向上させることが可能となる。また、成膜処理に寄与することなく処理室201内から排出されてしまうガス（原料ガス、反応ガス）の量を減少させ、成膜コストを低減させることも可能となる。

[0130] (g) ステップ1～3を非同時に行うことで、すなわち、原料ガスおよび反応ガス（第1のB含有ガス、第2のB含有ガス）の供給を同期させることなく非同時に行うことで、これらのガスを、気相反応や表面反応が適正に生じる条件下で、適正に反応に寄与させることができる。結果として、最終的に形成されるSiBCN膜の段差被覆性、膜厚制御性をそれぞれ向上させることが可能となる。また、処理室201内における過剰な気相反応を回避することができ、パーティクルの発生を抑制することも可能となる。

[0131] (h) 上述の効果は、原料ガスとしてHCDSガス以外の原料ガスを用いる場合や、第1のB含有ガスとしてTMBガス以外のボラジン環骨格を含むB含有ガスを用いる場合や、第2のB含有ガスとしてBCI<sub>3</sub>ガス以外のボラジン環骨格非含有のB含有ガスを用いる場合にも、同様に得ることができる。

[0132] (4) 変形例

本実施形態における成膜シーケンスは、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。

[0133] (変形例1～3)

例えば、以下に示す成膜シーケンス（順に変形例1～3）により、ウエハ200上に、ボラジン環骨格を含む膜を形成するようにしてもよい。本変形例によっても、図4に示す成膜シーケンスと同様の効果を得ることができる。

[0134] (HCDS→BCI<sub>3</sub>→TMB) × n ⇒ SiBCN膜

[0135] (BCI<sub>3</sub>→HCDS→TMB) × n ⇒ SiBCN膜

[0136] (BCI<sub>3</sub>→TMB→HCDS) × n ⇒ SiBCN膜

[0137] (変形例4～7)

また例えば、以下に示す成膜シーケンス（順に変形例4～7）のように、上述のサイクルを行う際に、ウエハ200に対してNH<sub>3</sub>ガスを供給するステップをさらに行うようにしてもよい。図5は、変形例4におけるガス供給のタイミングを示す図である。

[0138] (HCDS→TMB→BCI<sub>3</sub>→NH<sub>3</sub>) × n ⇒ SiBCN膜 or  
SiBN膜

[0139] (HCDS→BCI<sub>3</sub>→TMB→NH<sub>3</sub>) × n ⇒ SiBCN膜 or  
SiBN膜

[0140] (BCI<sub>3</sub>→HCDS→TMB→NH<sub>3</sub>) × n ⇒ SiBCN膜 or  
SiBN膜

[0141] (BCI<sub>3</sub>→TMB→HCDS→NH<sub>3</sub>) × n ⇒ SiBCN膜 or  
SiBN膜

[0142] これらの変形例によっても、図4に示す成膜シーケンスと同様の効果を得ることができる。また、NH<sub>3</sub>ガスを供給するステップを行うことで、NH<sub>3</sub>ガスに含まれていたN成分を、それまでに形成された層（SiBCN層）に付加することができ、この層を、N濃度の高い層（NリッチなSiBCN層）に改質（窒化）させることができる。結果として、最終的に形成されるSiBCN膜中のN濃度を高めることが可能となる。また、SiBCN層に含まれるCの大部分を脱離させて不純物レベルとしたり、SiBCN層に含まれるCを実質的に消滅させたりすることもでき、この層を、C非含有のシリコン窒化層（SiBN層）に改質することもできる。この場合、ウエハ200上に、ボラジン環骨格を含むC非含有のシリコン窒化膜（SiBN膜）を形成することもできる。

[0143] なお、NH<sub>3</sub>ガスを供給するステップは、他のガスを供給する各ステップと



非同時に行うことができる。また、 $\text{NH}_3$ ガスは、熱で活性化させて供給することもでき、プラズマ励起させて供給することもできる。

[0144] (変形例 8, 9)

また例えば、以下に示す成膜シーケンス（順に変形例 8, 9）のように、上述のサイクルを行う際に、 $\text{TMB}$ ガスを供給するステップと、 $\text{BCl}_3$ ガスを供給するステップと、を同時に行うようにしてもよい。図 6 は、変形例 8 におけるガス供給のタイミングを示す図であり、図 7 は、変形例 9 におけるガス供給のタイミングを示す図である。これらの変形例によっても、図 4 に示す成膜シーケンスと同様の効果を得ることができる。

[0145]  $(\text{HCDS} \rightarrow [\text{TMB} + \text{BCl}_3]) \times n \Rightarrow \text{SiBCN膜}$

[0146]  $(\text{HCDS} \rightarrow [\text{TMB} + \text{BCl}_3] \rightarrow \text{NH}_3) \times n \Rightarrow \text{SiBCN膜}$   
or  $\text{SiBN膜}$

[0147] (変形例 10)

図 4 に示す成膜シーケンスや上述の各変形例では、ウエハ 200 に対して  $\text{C}_3\text{H}_6$  ガス等の C 含有ガスを供給するステップをさらに含んでもよい。 $\text{C}_3\text{H}_6$  ガスを供給するステップは、 $\text{HCDS}$  ガスを供給するステップ、 $\text{TMB}$  ガスを供給するステップ、 $\text{BCl}_3$  ガスを供給するステップと、非同時に行うこともできるし、これらのステップのうち少なくともいずれかのステップと同時に進行することもできる。例えば、 $\text{C}_3\text{H}_6$  ガスを供給するステップを、 $\text{TMB}$  ガスを供給するステップと同時に進行するようにしてもよい。

[0148] 本変形例によっても、図 4 に示す成膜シーケンスや上述の各変形例と同様の効果を得ることができる。また、本変形例によれば、最終的に形成される膜中に、 $\text{C}_3\text{H}_6$  ガスに含まれていた C 成分を添加することが可能となり、最終的に形成される膜中の C 濃度をさらに高めることが可能となる。但し、 $\text{C}_3\text{H}_6$  ガスを、原料ガスと同時に供給するのではなく、反応ガスと同時に供給する方が、処理室 201 内における過剰な気相反応を回避することができ、処理室 201 内でのパーティクルの発生を抑制することが可能となる点で、好ましい。

## [0149] (処理条件)

上述の変形例において、ウエハ200に対してNH<sub>3</sub>ガスを熱で活性化させて供給するステップでは、MFC241bで制御するNH<sub>3</sub>ガスの供給流量を、例えば100~10000sccmの範囲内の流量とする。処理室201内の圧力を、例えば1~4000Pa、好ましくは1~3000Paの範囲内の圧力とする。また、処理室201内におけるNH<sub>3</sub>ガスの分圧は、例えば0.01~3960Paの範囲内の圧力とする。NH<sub>3</sub>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1~120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、例えば、図4に示す成膜シーケンスのステップ2と同様の処理条件とする。N含有ガスとしては、NH<sub>3</sub>ガスの他、例えば、ジアゼン（N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>）ガス、ヒドラジン（N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>）ガス、N<sub>3</sub>H<sub>8</sub>ガス等の窒化水素系ガスや、これらの化合物を含むガス等を用いることができる。

[0150] また、ウエハ200に対してNH<sub>3</sub>ガスをプラズマ励起させて供給するステップでは、MFC241bで制御するNH<sub>3</sub>ガスの供給流量を、例えば100~10000sccmの範囲内の流量とする。棒状電極269, 270間に印加するRF電力は、例えば50~1000Wの範囲内の電力とする。処理室201内の圧力は、例えば1~500Pa、好ましくは1~100Paの範囲内の圧力とする。処理室201内におけるNH<sub>3</sub>ガスの分圧は、例えば0.01~495Pa、好ましくは0.01~99Paの範囲内の圧力とする。プラズマを用いることで、処理室201内の圧力をこのような比較的低い圧力帯としても、NH<sub>3</sub>ガスを活性化させることが可能となる。その他の処理条件は、例えば、図4に示す成膜シーケンスのステップ2と同様の処理条件とする。N含有ガスとしては、NH<sub>3</sub>ガスの他、上述の各種窒化水素系ガスや、これらの化合物を含むガス等を用いることができる。

[0151] また、ウエハ200に対してC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>ガスを供給するステップでは、MFC241bで制御するC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>ガスの供給流量を、例えば100~10000sccmの範囲内の流量とする。処理室201内の圧力を、例えば1~500

0 Pa、好ましくは1～4000 Paの範囲内の圧力とする。また、処理室201内における $C_3H_6$ ガスの分圧は、例えば0.01～4950 Paの範囲内の圧力とする。 $C_3H_6$ 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1～200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。その他の処理条件は、例えば、図4に示す成膜シーケンスのステップ2と同様の処理条件とする。C含有ガスとしては、 $C_3H_6$ ガスの他、例えば、アセチレン（ $C_2H_2$ ）ガス、エチレン（ $C_2H_4$ ）ガス等の炭化水素系ガスを用いることができる。

[0152] その他のステップにおける処理手順、処理条件は、例えば、図4に示す成膜シーケンスにおける各ステップの処理手順、処理条件と同様とすることができる。

[0153] <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。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。

[0154] 例えば、上述の実施形態では、原料ガスを供給した後、反応ガス（B含有ガス、N含有ガス、C含有ガス）を供給する例について説明した。本発明はこのような形態に限定されず、原料ガス、反応ガスの供給順序は逆でもよい。すなわち、反応ガスを供給した後、原料ガスを供給するようにしてもよい。供給順序を変えることにより、形成される薄膜の膜質や組成比を変化させることが可能となる。また、複数種の反応ガスの供給順序は任意に変更することが可能である。反応ガスの供給順序を変えることにより、形成される薄膜の膜質や組成比を変化させることが可能となる。

[0155] また例えば、上述の実施形態では、第1のB含有ガスとして有機ボラジン系ガスであるTMBガスを用いる例について説明した。本発明はこのような形態に限定されず、第1のB含有ガスとして、例えばボラジン（ $B_3H_6N_3$ ）ガスのようなC非含有のボラジン系ガス、すなわち、無機ボラジン系ガスを

用いるようにしてもよい。図4に示す成膜シーケンスにおいて、第2のB含有ガスとして無機ボラジン系ガスを用いた場合、ウエハ200上には、ボラジン環骨格を有しSi、BおよびNを含むC非含有の膜、すなわち、ボラジン環骨格を含むC非含有のSiBN膜が形成されることとなる。

[0156] 図4に示す成膜シーケンスや各変形例の手法により形成したシリコン系絶縁膜を、サイドウォールスペーサとして使用することにより、リーク電流が少なく、加工性に優れたデバイス形成技術を提供することが可能となる。また、上述のシリコン系絶縁膜を、エッチストッパーとして使用することにより、加工性に優れたデバイス形成技術を提供することが可能となる。また、図4に示す成膜シーケンスや各変形例によれば、プラズマを用いず、理想的量論比のシリコン系絶縁膜を形成することができる。プラズマを用いずシリコン系絶縁膜を形成できることから、例えばDPTのSADP膜等、プラズマダメージを懸念する工程への適応も可能となる。

[0157] 上述の成膜シーケンスは、ウエハ200上に、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、タンタル(Ta)、ニオブ(Nb)、アルミニウム(Al)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)等のボラジン環骨格を有し金属元素を含む硼窒化膜、すなわち、ボラジン環骨格を含む金属系の硼窒化膜を形成する場合においても、好適に適用可能である。

[0158] すなわち、本発明は、例えば、TiBN膜、TiBCN膜、ZrBN膜、ZrBCN膜、HfBN膜、HfBCN膜、TaBN膜、TaBCN膜、NbBN膜、NbBCN膜、AlBN膜、AlBCN膜、MoBN膜、MoBCN膜、WBN膜、WBCN膜等のボラジン環骨格を含む金属系の硼窒化膜を形成する場合にも、好適に適用することができる。

[0159] これらの場合、原料ガスとして、上述の実施形態におけるSi等の半導体元素を含む原料ガスの代わりに、金属元素を含む原料ガスを用いることができる。反応ガスとしては、上述の実施形態と同様のガスを用いることができる。このときの処理手順、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。

[0160] すなわち、本発明は、ボラジン環骨格を有し半導体元素や金属元素等の所定元素を含む硼窒化膜を形成する場合に好適に適用することができる。

[0161] これらの各種薄膜の形成に用いられるプロセスレシピ（基板処理の処理手順や処理条件等が記載されたプログラム）は、基板処理の内容（形成する薄膜の膜種、組成比、膜質、膜厚、処理手順、処理条件等）に応じて、それぞれ個別に用意する（複数用意する）ことが好ましい。そして、基板処理を開始する際、基板処理の内容に応じて、複数のレシピの中から、適正なレシピを適宜選択することが好ましい。具体的には、基板処理の内容に応じて個別に用意された複数のレシピを、電気通信回線や当該レシピを記録した記録媒体（外部記憶装置 1 2 3）を介して、基板処理装置が備える記憶装置 1 2 1 c 内に予め格納（インストール）しておくことが好ましい。そして、基板処理を開始する際、基板処理装置が備える CPU 1 2 1 a が、記憶装置 1 2 1 c 内に格納された複数のレシピの中から、基板処理の内容に応じて、適正なレシピを適宜選択することが好ましい。このように構成することで、1 台の基板処理装置で様々な膜種、組成比、膜質、膜厚の薄膜を汎用的に、かつ、再現性よく形成することができるようになる。また、オペレータの操作負担（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。

[0162] 上述のプロセスレシピは、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 1 2 2 を操作し、基板処理装置に既にインストールされていた既存のレシピを直接変更するようにしてもよい。

[0163] 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薄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薄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薄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薄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。

[0164] 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内に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、上述の原料ガスを供給するガス供給ポート332aと、上述の反応ガスを供給するガス供給ポート332bと、が接続されている。ガス供給ポート332aには、上述の実施形態の原料ガス供給系と同様のガス供給系が接続されている。ガス供給ポート332bには、上述の反応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、上述の実施形態の反応ガス供給系と同様のガス供給系が接続されている。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内に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内に搬入されたウエハ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。

[0165] 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、上述の原料ガスを供給するガス供給ポート432aと、上述の反応ガスを供給するガス供給部としてのガス供給ポート432bと、が接続されている。ガス供給ポート432aには、上述の実施形態の原料ガス供給系と同様のガス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、上述の実施形態の反応ガス供給系と同様のガス供給系が接続されている。ガス供給ポート432a、432bは、処理室401内に搬入されたウエハ200の端部の側方、すなわち、処理室401内に搬入されたウエハ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。

[0166] 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シーケンス、処理条件にて成膜を行うことができる。

[0167] また、上述の実施形態や変形例等は、適宜組み合わせて用いることができる。また、このときの処理条件は、例えば上述の実施形態と同様な処理条件とすることができる。

[0168] <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。

[0169] (付記1)

本発明の一態様によれば、

基板に対して所定元素およびハロゲン元素を含む原料ガスを供給する工程と、

前記基板に対してボラジン環骨格を含む第1の硼素含有ガスを供給する工程と、

前記基板に対してボラジン環骨格非含有の第2の硼素含有ガスを供給する工程と、

を含むサイクルを、前記第1の硼素含有ガスにおけるボラジン環骨格が保持される条件下で、所定回数行うことで、前記基板上に、ボラジン環骨格を有し、前記所定元素、硼素、および窒素を含む膜を形成する工程を有する半導体装置の製造方法、または、基板処理方法が提供される。

[0170] (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の硼素含有ガスを供給する工程と、前記第2の硼素含有ガスを供給する工程と、を非同時に行う。

[0171] (付記3)

付記1に記載の方法であって、好ましくは、

前記原料ガスを供給する工程と、前記第1の硼素含有ガスを供給する工程と、前記第2の硼素含有ガスを供給する工程と、を非同時に行う。

[0172] (付記4)

付記1に記載の方法であって、好ましくは、

前記第1の硼素含有ガスを供給する工程と、前記第2の硼素含有ガスを供給する工程と、を同時に行う。

[0173] (付記5)

付記1に記載の方法であって、好ましくは、

前記原料ガスを供給する工程と、前記第1の硼素含有ガスを供給する工程と、を非同時に行い、

前記第1の硼素含有ガスを供給する工程と、前記第2の硼素含有ガスを供給する工程と、を同時に行う。

[0174] (付記6)

付記1乃至5のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、

前記第1の硼素含有ガスはボラジン化合物を含み、前記第2の硼素含有ガスはボラン化合物を含む。



## [0175] (付記 7)

付記 1 乃至 6 のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、

前記第 1 の硼素含有ガスは有機ボラジン化合物を含み、前記第 2 の硼素含有ガスは無機ボラン化合物を含む。すなわち、前記第 1 の硼素含有ガスは有機リガンドを含むボラジン化合物を含み、前記第 2 の硼素含有ガスは有機リガンド非含有のボラン化合物を含む。有機ボラジン化合物を用いることで、前記膜に炭素を含ませることが可能となる。

## [0176] (付記 8)

付記 1 乃至 7 のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、

前記第 1 の硼素含有ガスは有機リガンドを含むボラジン化合物を含み、前記第 2 の硼素含有ガスはハロゲン元素を含むボラン化合物を含む。すなわち、前記第 2 の硼素含有ガスは、ハロゲン化ボラン化合物を含む。有機リガンドを含むボラジン化合物を用いることで、前記膜に炭素を含ませることが可能となる。有機リガンドを含むボラジン化合物と、ハロゲン元素を含むボラン化合物と、を用いることで、反応効率を高めることが可能となる。

## [0177] (付記 9)

付記 1 乃至 8 のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、

前記サイクルは、さらに、前記基板に対して窒素含有ガスを供給する工程を含む。前記窒素含有ガスを供給する工程は、前記各工程と、非同時に行うことができる。

## [0178] (付記 10)

付記 1 乃至 9 のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、

前記サイクルは、さらに、前記基板に対して炭素含有ガスを供給する工程を含む。前記炭素含有ガスを供給する工程は、前記各工程と、非同時に行うこともできるし、各工程のうち少なくともいずれかの工程と同時に行うこともできる。例えば、前記炭素含有ガスを供給する工程と、前記第 1 の硼素含有ガスを供給する工程と、を同時に行うことができる。

## [0179] (付記 11)

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およびハロゲン元素を含む原料ガスを供給する原料ガス供給系と、  
前記処理室内の基板に対してボラジン環骨格を含む第1の硼素含有ガスを供給する第1硼素含有ガス供給系と、  
前記処理室内の基板に対してボラジン環骨格非含有の第2の硼素含有ガスを供給する第2硼素含有ガス供給系と、  
前記処理室内の基板を加熱するヒータと、  
前記処理室内の圧力を調整する圧力調整部と、  
前記処理室内の基板に対して前記原料ガスを供給する処理と、前記処理室内の前記基板に対して前記第1の硼素含有ガスを供給する処理と、前記処理室内の前記基板に対して前記第2の硼素含有ガスを供給する処理と、を含むサイクルを、前記第1の硼素含有ガスにおけるボラジン環骨格が保持される条件下で、所定回数行うことで、前記基板上に、ボラジン環骨格を有し、前記所定元素、硼素、および窒素を含む膜を形成する処理を行わせるように、前記原料ガス供給系、前記第1硼素含有ガス供給系、前記第2硼素含有ガス供給系、前記ヒータ、および前記圧力調整部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。

[0180] (付記12)

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およびハロゲン元素を含む原料ガスを供給する手順と、  
前記基板に対してボラジン環骨格を含む第1の硼素含有ガスを供給する手順と、  
前記基板に対してボラジン環骨格非含有の第2の硼素含有ガスを供給する手順と、

を含むサイクルを、前記第1の硼素含有ガスにおけるボラジン環骨格が保持される条件下で、所定回数行うことで、前記基板上に、ボラジン環骨格を有し、前記所定元素、硼素、および窒素を含む膜を形成する手順をコンピュータに実行させるプログラム、または、該プログラムを記録したコンピュータ読み取り可能な記録媒体が提供される。

### 符号の説明

- [0181] 1 2 1      コントローラ (制御部)  
2 0 0      ウエハ (基板)  
2 0 1      処理室  
2 0 2      処理炉  
2 0 3      反応管  
2 0 7      ヒータ  
2 3 1      排気管  
2 3 2 a ~ 2 3 2 d      ガス供給管

## 請求の範囲

- [請求項1] 基板に対して所定元素およびハロゲン元素を含む原料ガスを供給する工程と、  
前記基板に対してボラジン環骨格を含む第1の硼素含有ガスを供給する工程と、  
前記基板に対してボラジン環骨格非含有の第2の硼素含有ガスを供給する工程と、  
を含むサイクルを、前記第1の硼素含有ガスにおけるボラジン環骨格が保持される条件下で、所定回数行うことで、前記基板上に、ボラジン環骨格を有し、前記所定元素、硼素、および窒素を含む膜を形成する工程を有する半導体装置の製造方法。
- [請求項2] 前記第1の硼素含有ガスを供給する工程と、前記第2の硼素含有ガスを供給する工程と、を非同時に行う請求項1に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項3] 前記原料ガスを供給する工程と、前記第1の硼素含有ガスを供給する工程と、前記第2の硼素含有ガスを供給する工程と、を非同時に行う請求項1に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項4] 前記第1の硼素含有ガスを供給する工程と、前記第2の硼素含有ガスを供給する工程と、を同時に行う請求項1に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項5] 前記原料ガスを供給する工程と、前記第1の硼素含有ガスを供給する工程と、を非同時に行い、  
前記第1の硼素含有ガスを供給する工程と、前記第2の硼素含有ガスを供給する工程と、を同時に行う請求項1に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項6] 前記第1の硼素含有ガスはボラジン化合物を含み、前記第2の硼素含有ガスはボラン化合物を含む請求項1に記載の半導体装置の製造方法。

- [請求項7] 前記第1の硼素含有ガスは有機ボラジン化合物を含み、前記第2の硼素含有ガスは無機ボラン化合物を含む請求項1に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項8] 前記第1の硼素含有ガスは有機リガンドを含むボラジン化合物を含み、前記第2の硼素含有ガスはハロゲン元素を含むボラン化合物を含む請求項1に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項9] 前記サイクルは、さらに、前記基板に対して窒素含有ガスを供給する工程を含む請求項1に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項10] 前記サイクルは、さらに、前記基板に対して炭素含有ガスを供給する工程を含む請求項1に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項11] 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およびハロゲン元素を含む原料ガスを供給する原料ガス供給系と、  
前記処理室内の基板に対してボラジン環骨格を含む第1の硼素含有ガスを供給する第1硼素含有ガス供給系と、  
前記処理室内の基板に対してボラジン環骨格非含有の第2の硼素含有ガスを供給する第2硼素含有ガス供給系と、  
前記処理室内の基板を加熱するヒータと、  
前記処理室内の圧力を調整する圧力調整部と、  
前記処理室内の基板に対して前記原料ガスを供給する処理と、前記処理室内の前記基板に対して前記第1の硼素含有ガスを供給する処理と、前記処理室内の前記基板に対して前記第2の硼素含有ガスを供給する処理と、を含むサイクルを、前記第1の硼素含有ガスにおけるボラジン環骨格が保持される条件下で、所定回数行うことで、前記基板上に、ボラジン環骨格を有し、前記所定元素、硼素、および窒素を含む膜を形成する処理を行わせるように、前記原料ガス供給系、前記第1硼素含有ガス供給系、前記第2硼素含有ガス供給系、前記ヒータ、および前記圧力調整部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12]

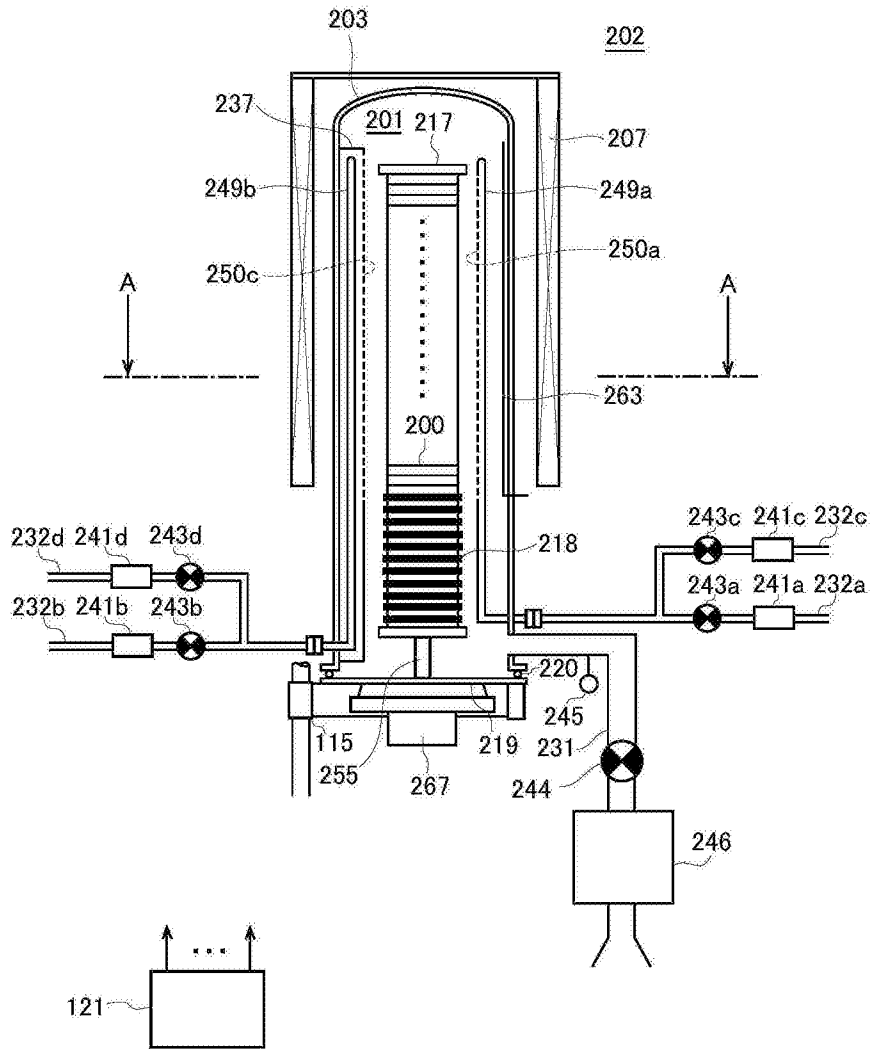
基板に対して所定元素およびハロゲン元素を含む原料ガスを供給する手順と、

前記基板に対してボラジン環骨格を含む第1の硼素含有ガスを供給する手順と、

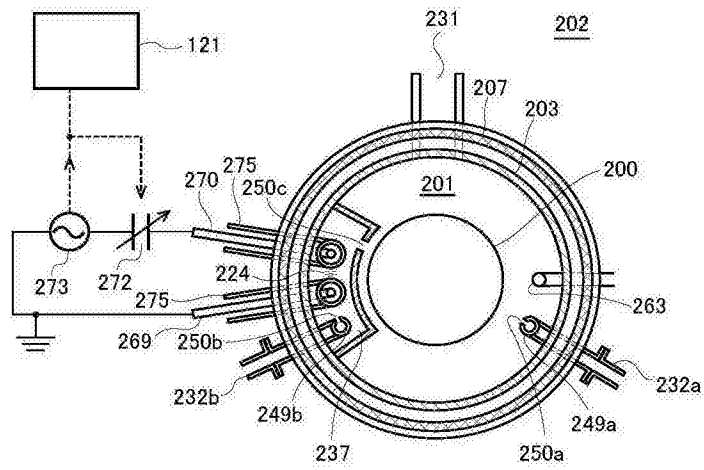
前記基板に対してボラジン環骨格非含有の第2の硼素含有ガスを供給する手順と、

を含むサイクルを、前記第1の硼素含有ガスにおけるボラジン環骨格が保持される条件下で、所定回数行うことで、前記基板上に、ボラジン環骨格を有し、前記所定元素、硼素、および窒素を含む膜を形成する手順をコンピュータに実行させるプログラムを記録したコンピュータ読み取り可能な記録媒体。

[図1]

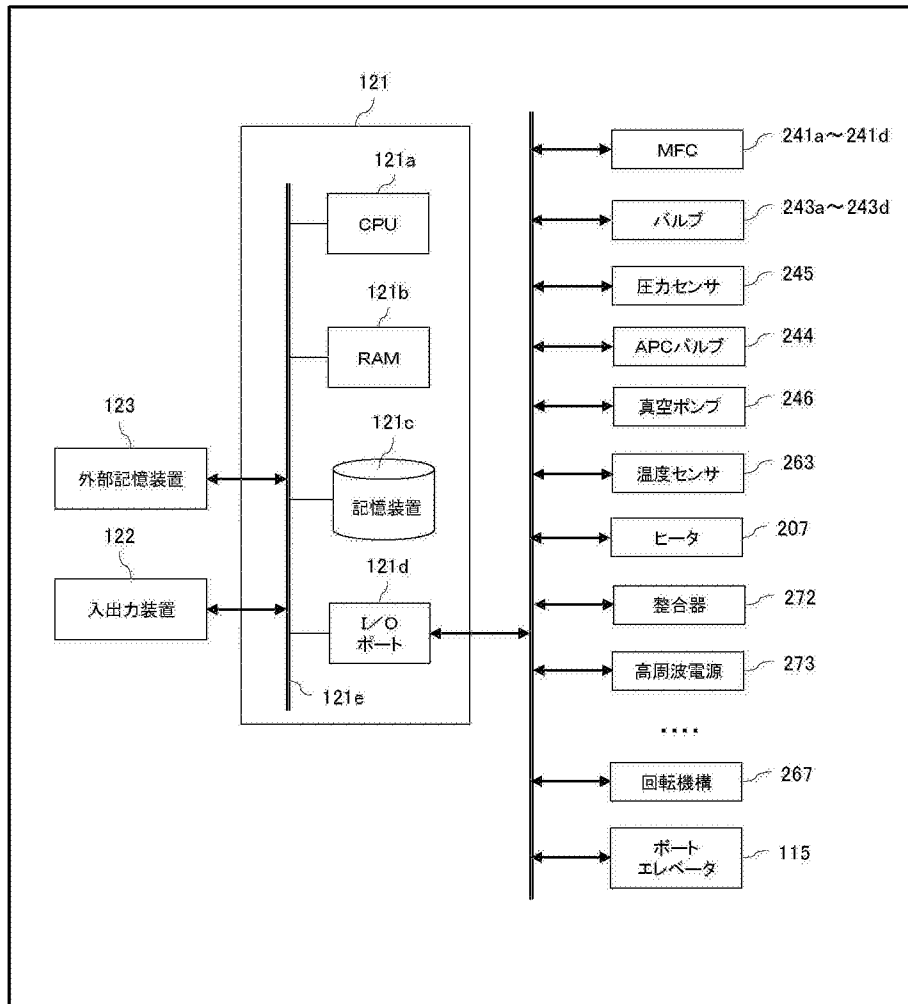


[図2]

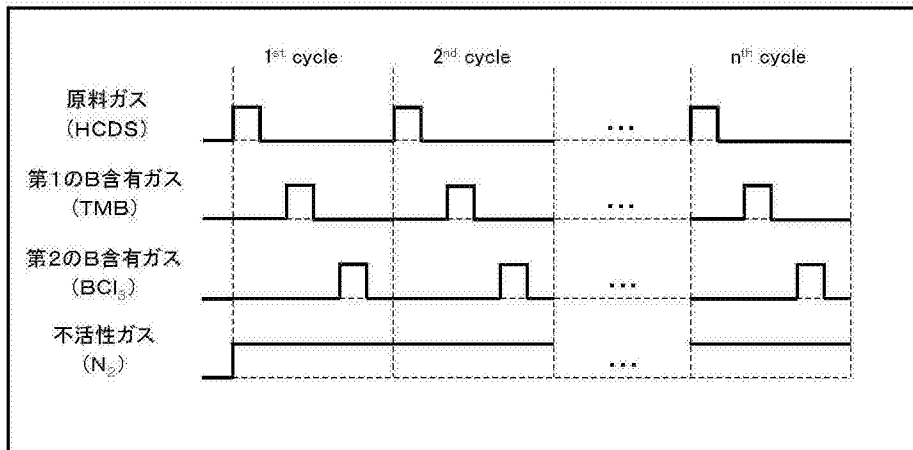




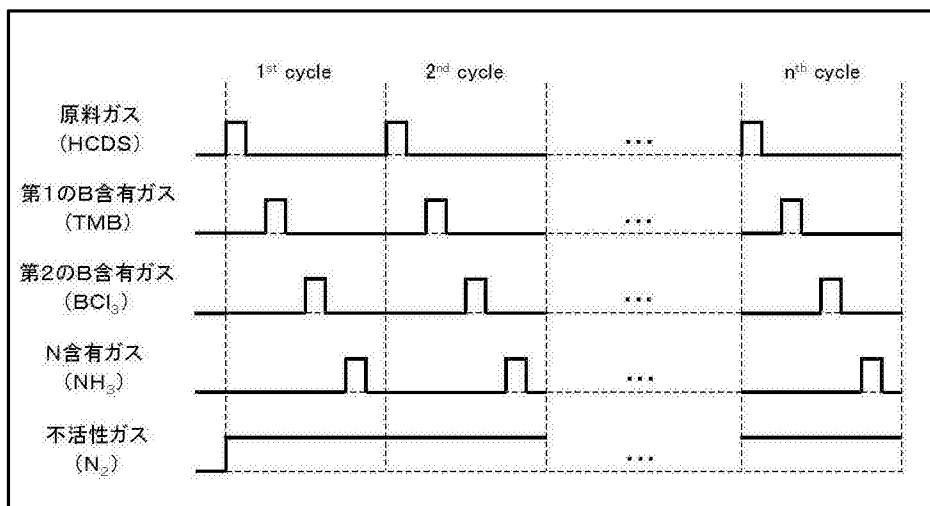
[図3]



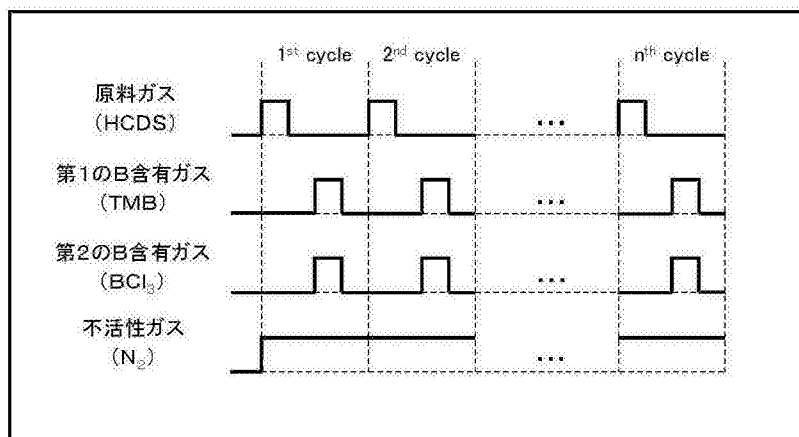
[図4]



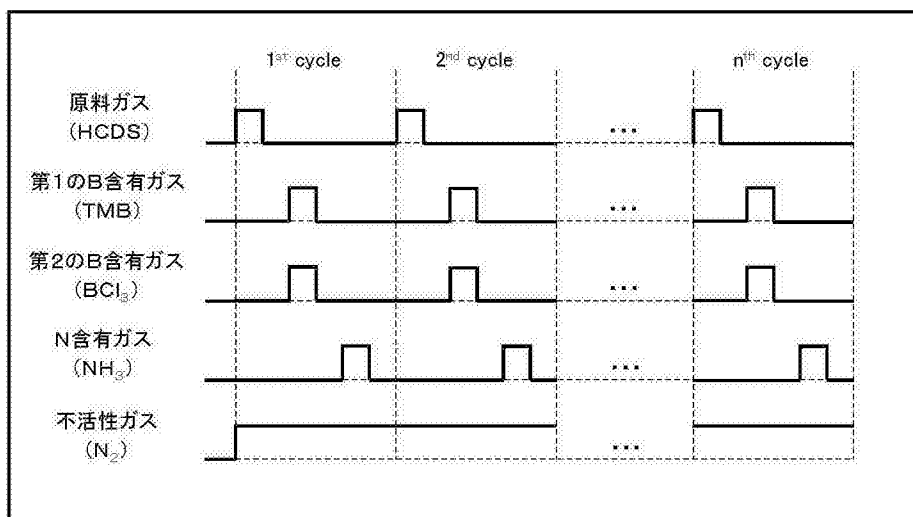
[図5]



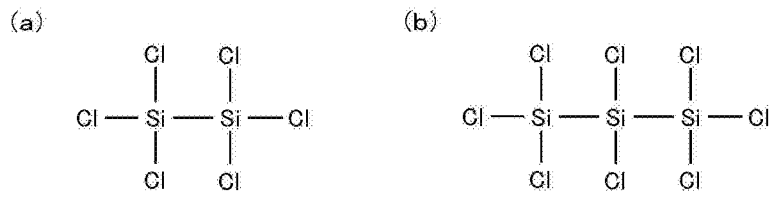
[図6]



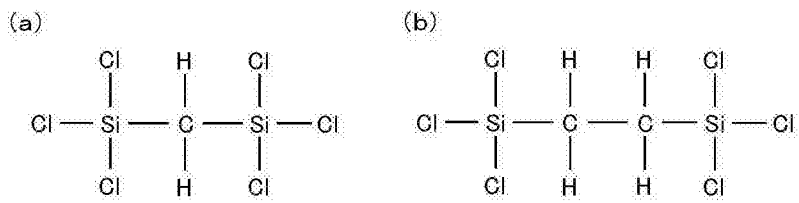
[図7]



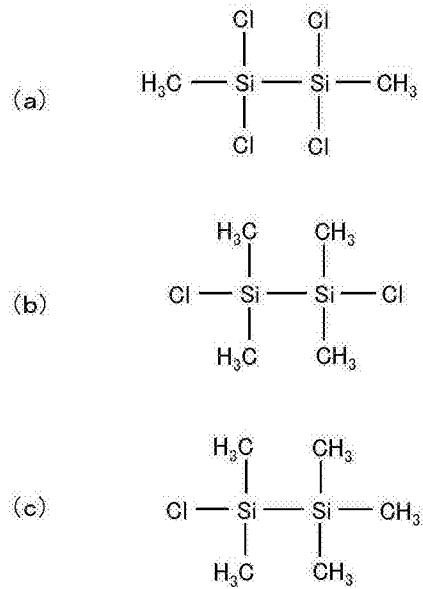
[図8]



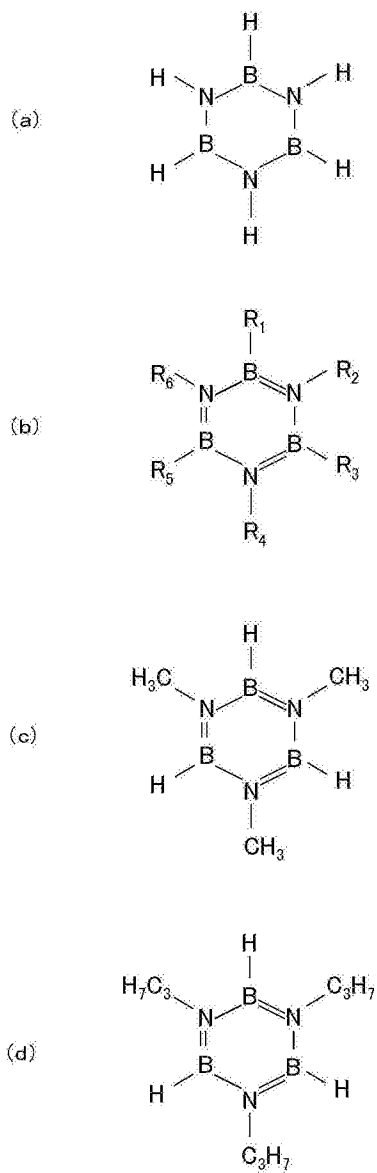
[図9]



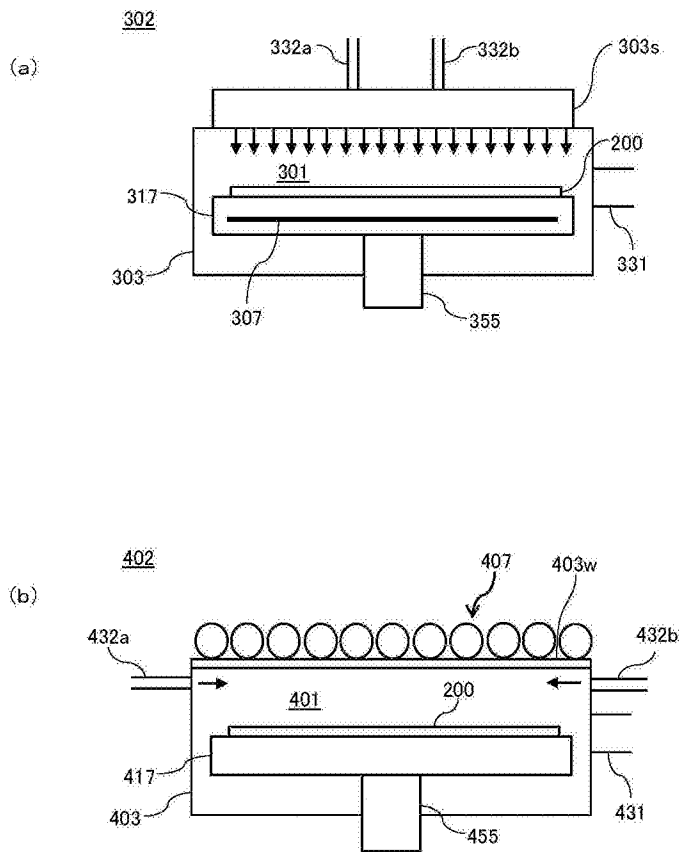
[図10]



[図11]



[図12]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2014/074314

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
H01L21/318(2006.01)i, C23C16/455(2006.01)i, H01L21/31(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
H01L21/318, C23C16/00-16/56, H01L21/31, H01L21/02, H01L21/768

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2014-135475 A (Hitachi Kokusai Electric Inc.), 24 July 2014 (24.07.2014), paragraphs [0037], [0042], [0053], [0056], [0113] to [0114], [0117]; fig. 8 & US 2014/0170858 A1	1-12
Y	JP 05-082474 B2 (Toshiba Tungaloy Co., Ltd.), 19 November 1993 (19.11.1993), column 7, line 22 to column 8, line 8 (Family: none)	1-12
Y	JP 64-062472 A (Hitachi, Ltd.), 08 March 1989 (08.03.1989), claim 3 (Family: none)	1-12

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 05 December, 2014 (05.12.14)	Date of mailing of the international search report 16 December, 2014 (16.12.14)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/074314

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2920203 B2 (Director General of National Institute for Research in Inorganic Materials of Science and Technology Agency), 19 July 1999 (19.07.1999), paragraph [0011] (Family: none)	1-12
A	JP 2011-171730 A (Air Products and Chemicals, Inc.), 01 September 2011 (01.09.2011), paragraph [0031] & US 2011/0215445 A1 & EP 2363512 A1 & CN 102191479 A & KR 10-2011-0090838 A & TW 201137157 A	1-12
A	WO 2013/027549 A1 (Hitachi Kokusai Electric Inc.), 28 February 2013 (28.02.2013), paragraph [0172] & KR 10-2014-0000716 A & CN 103620745 A & TW 201316411 A	1-12
A	US 2012/0248617 A1 (APPLIED MATERIALS, INC.), 04 October 2012 (04.10.2012), abstract; paragraphs [0049], [0053] & US 2013/0005146 A1	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））  
 Int.Cl. H01L21/318(2006.01)i, C23C16/455(2006.01)i, H01L21/31(2006.01)i

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））  
 Int.Cl. H01L21/318, C23C16/00-16/56, H01L21/31, H01L21/02, H01L21/768

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  
 日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2014年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2014年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2014年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2014-135475 A（株式会社日立国際電気）2014.07.24, 【0037】、【0042】、【0053】、【0056】、【0113】－【0114】、【0117】、図8 & US 2014/0170858 A1	1-12
Y	JP 05-082474 B2（東芝タンガロイ株式会社）1993.11.19, 第7欄第22行－第8欄第8行（ファミリーなし）	1-12
Y	JP 64-062472 A（株式会社日立製作所）1989.03.08, 特許請求の範囲3（ファミリーなし）	1-12

C欄の続きにも文献が列挙されている。  パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 05.12.2014	国際調査報告の発送日 16.12.2014
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 豊田 直樹 電話番号 03-3581-1101 内線 3559



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2920203 B2 (科学技術庁無機材質研究所長) 1999. 07. 19, 【0011】 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2011-171730 A (エア プロダクツ アンド ケミカルズ インコーポレイテッド) 2011. 09. 01, 【0031】 & US 2011/0215445 A1 & EP 2363512 A1 & CN 102191479 A & KR 10-2011-0090838 A & TW 201137157 A	1-12
A	WO 2013/027549 A1 (株式会社日立国際電気) 2013. 02. 28, [0172] & KR 10-2014-0000716 A & CN 103620745 A & TW 201316411 A	1-12
A	US 2012/0248617 A1 (APPLIED MATERIALS, INC.) 2012. 10. 04, ABSTRACT, [0049], [0053] & US 2013/0005146 A1	1-12