



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2015년09월02일  
(11) 등록번호 10-1549777  
(24) 등록일자 2015년08월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*H01L 21/205* (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2014-0023518  
(22) 출원일자 2014년02월27일  
심사청구일자 2014년02월27일  
(65) 공개번호 10-2014-0111954  
(43) 공개일자 2014년09월22일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2013-049179 2013년03월12일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020080007129 A  
KR1020100022472 A  
JP4314650 B2  
US20060097393 A1

(73) 특허권자  
가부시카기이사 히다치 고크사이 덴키  
일본국 도쿄도 치요다쿠 소토칸다 4초메 14반 1고  
(우:101-8980)  
(72) 발명자  
히로세, 요시로  
일본 토야마켄 토야마시 야쓰오마치 야스우치 2초  
메 1  
야마모토, 류지  
일본 도쿄도 고다이라시 미유키쵸 32  
사노, 아츠시  
일본 토야마켄 토야마시 야쓰오마치 야스우치 2초  
메 1  
(74) 대리인  
장수길, 이중희

전체 청구항 수 : 총 16 항

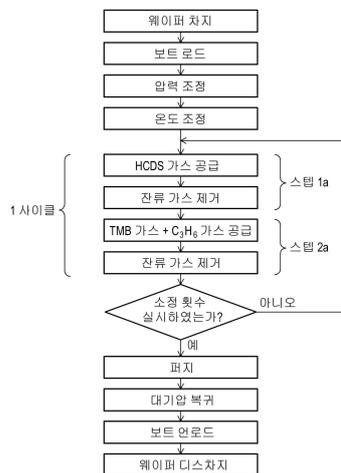
심사관 : 박부식

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

**(57) 요약**

저온 영역에 있어서, HF에 대한 내성이 높고, 유전율이 낮은 박막을, 높은 생산성으로 형성한다. 기관에 대하여 소정 원소 및 할로겐 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 공정과, 기관에 대하여 유기 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스를 공급하는 공정과, 기관에 대하여 탄소 함유 가스를 공급하는 공정을 포함하는 사이클을, 유기 보라진 화합물에 있어서의 보라진 환 골격이 유지되는 조건 하에서, 소정 횟수 행함으로써, 기관 위에, 보라진 환 골격을 갖고, 소정 원소, 붕소, 탄소 및 질소를 포함하는 박막을 형성한다.

**대표도** - 도4



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

기관에 대하여 반도체 원소 또는 금속 원소를 포함하는 소정 원소 및 할로젠 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 공정과,

상기 기관에 대하여 유기 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스를 공급하는 공정과,

상기 기관에 대하여 탄소 함유 가스를 공급하는 공정

을 포함하는 사이클을, 상기 유기 보라진 화합물에 있어서의 보라진 환 골격이 유지되는 조건 하에서, 1회 이상의 제1 횟수 행함으로써, 상기 기관 위에, 상기 보라진 환 골격을 갖고, 상기 소정 원소, 붕소, 탄소 및 질소를 포함하는 박막을 형성하는 공정을 갖는 반도체 장치의 제조 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 탄소 함유 가스를 공급하는 공정을 상기 반응 가스의 공급 기간에 행하는, 반도체 장치의 제조 방법.

### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 탄소 함유 가스를 공급하는 공정을 상기 반응 가스의 공급 정지 기간에 행하는, 반도체 장치의 제조 방법.

### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 원료 가스를 공급하는 공정과, 상기 반응 가스를 공급하는 공정을 교대로 1회 이상의 제2 횟수 행하는, 반도체 장치의 제조 방법.

### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 탄소 함유 가스는 탄화수소계 가스를 포함하는, 반도체 장치의 제조 방법.

### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 사이클은 상기 기관에 대하여 질화 가스를 공급하는 공정을 더 포함하는, 반도체 장치의 제조 방법.

### 청구항 7

제6항에 있어서,

상기 사이클은,

상기 원료 가스를 공급하는 공정과 상기 반응 가스를 공급하는 공정을 교대로 1회 이상의 제2 횟수 행하는 공정과,

상기 질화 가스를 공급하는 공정

을 포함하는 반도체 장치의 제조 방법.

### 청구항 8

제6항에 있어서,

상기 질화 가스를 공급하는 공정에서는 열로 활성화시킨 상기 질화 가스를 상기 기판에 대하여 공급하는, 반도체 장치의 제조 방법.

**청구항 9**

제6항에 있어서,

상기 질화 가스를 공급하는 공정에서는 플라즈마로 활성화시킨 상기 질화 가스를 상기 기판에 대하여 공급하는, 반도체 장치의 제조 방법.

**청구항 10**

제1항에 있어서,

상기 사이클은 상기 기판에 대하여 질소 및 탄소를 포함하는 가스를 공급하는 공정을 더 포함하는, 반도체 장치의 제조 방법.

**청구항 11**

제10항에 있어서,

상기 사이클은,

상기 원료 가스를 공급하는 공정과 상기 반응 가스를 공급하는 공정을 교대로 1회 이상의 제2 횟수 행하는 공정과,

상기 질소 및 탄소를 포함하는 가스를 공급하는 공정

을 포함하는 반도체 장치의 제조 방법.

**청구항 12**

제10항에 있어서,

상기 질소 및 탄소를 포함하는 가스는 아민계 가스 및 유기 히드라진계 가스 중 적어도 어느 하나의 가스를 포함하는, 반도체 장치의 제조 방법.

**청구항 13**

제1항에 있어서,

상기 반도체 원소는 실리콘을 포함하고, 상기 할로겐 원소는 염소 또는 불소를 포함하는, 반도체 장치의 제조 방법.

**청구항 14**

제1항에 있어서,

상기 사이클은 논플라즈마의 조건 하에서 상기 1회 이상의 제1 횟수 행해지는, 반도체 장치의 제조 방법.

**청구항 15**

기판을 수용하는 처리실과,

상기 처리실 내로 반도체 원소 또는 금속 원소를 포함하는 소정 원소 및 할로겐 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 원료 가스 공급계와,

상기 처리실 내로 유기 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스를 공급하는 반응 가스 공급계와,

상기 처리실 내로 탄소 함유 가스를 공급하는 탄소 함유 가스 공급계와,

상기 처리실 내의 기판을 가열하는 히터와,

상기 처리실 내의 압력을 조정하는 압력 조정부와,

상기 처리실 내의 기관에 대하여 상기 원료 가스를 공급하는 처리와, 상기 처리실 내의 상기 기관에 대하여 상기 반응 가스를 공급하는 처리와, 상기 처리실 내의 상기 기관에 대하여 상기 탄소 함유 가스를 공급하는 처리를 포함하는 사이클을, 상기 유기 보라진 화합물에 있어서의 보라진 환 골격이 유지되는 조건 하에서, 1회 이상 행함으로써, 상기 기관 위에, 상기 보라진 환 골격을 갖고, 상기 소정 원소, 붕소, 탄소 및 질소를 포함하는 박막을 형성하는 처리를 행하도록, 상기 원료 가스 공급계, 상기 반응 가스 공급계, 상기 탄소 함유 가스 공급계, 상기 히터 및 상기 압력 조정부를 제어하는 제어부를 갖는 기관 처리 장치.

**청구항 16**

처리실 내의 기관에 대하여 반도체 원소 또는 금속 원소를 포함하는 소정 원소 및 할로겐 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 수순과,

상기 처리실 내의 상기 기관에 대하여 유기 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스를 공급하는 수순과,

상기 처리실 내의 상기 기관에 대하여 탄소 함유 가스를 공급하는 수순

을 포함하는 사이클을, 상기 유기 보라진 화합물에 있어서의 보라진 환 골격이 유지되는 조건 하에서, 1회 이상 행함으로써, 상기 기관 위에, 상기 보라진 환 골격을 갖고, 상기 소정 원소, 붕소, 탄소 및 질소를 포함하는 박막을 형성하는 수순을 컴퓨터에 실행시키는 프로그램을 기록한 컴퓨터 판독 가능한 기록 매체.

**명세서**

**기술분야**

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

**배경 기술**

[0002] 트랜지스터의 미세화와 함께, 게이트 전극의 사이트 월 스페이서(SWS) 등을 구성하는 절연막 등의 박막에는, 성막 온도의 저온화, 불화 수소(HF)에 대한 내성의 향상, 유전율의 저하가 요구된다. 그 때문에, 절연막으로서, 실리콘 질화막(SiN막)에 붕소(B), 탄소(C)를 첨가한 실리콘붕탄질화막(SiBCN막)의 채용이 검토되고 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0003] 상술한 절연막은, 높은 스텝 커버리지 특성(단차 피복성)이 요구되기 때문에, 복수종의 처리 가스를 교대로 공급하는 교대 공급법에 의해 형성되는 경우가 많다. 예를 들어, 원료 가스(실리콘 소스)로서 실리콘(Si) 함유 가스를, 붕소원(붕소 소스)으로서 삼염화붕소(BCl<sub>3</sub>) 가스나 디보란(B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) 가스를, 질소원(질소 소스)으로서 암모니아(NH<sub>3</sub>) 가스를, 탄소원(카본 소스)으로서 에틸렌(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) 가스나 프로필렌(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) 가스를 사용하고, 이들 처리 가스를 기관에 대하여 순서대로 공급하는 사이클을 소정 횟수 행함으로써, 기관 위에 SiBCN막을 형성할 수 있다. 그러나, 실리콘 소스, 붕소 소스, 질소 소스, 카본 소스를 따로따로 공급하는 상술한 방법에서는, 1사이클당 소요 시간이 길어져, 성막 처리의 생산성이 저하되는 경우가 있었다. 또한, 상술한 방법에서는, SiBCN막 내의 C 농도를 증가시키는 것이 곤란하여, HF 내성을 향상시키는 것이 곤란했다.

[0004] 본 발명의 목적은, 저온 영역에 있어서, HF에 대한 내성이 높고, 유전율이 낮은 박막을, 높은 생산성으로 형성하는 데 있다.

**과제의 해결 수단**

[0005] 본 발명의 일 형태에 따르면, 기관에 대하여 소정 원소 및 할로겐 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 공정과, 상기 기관에 대하여 유기 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스를 공급하는 공정과, 상기 기관에 대하여 탄소 함유 가스를 공급하는 공정을 포함하는 사이클을, 상기 유기 보라진 화합물에 있어서의 보라진 환 골격이 유지되는 조건 하에서, 소정 횟수 행함으로써, 상기 기관 위에, 상기 보라진 환 골격을 갖고, 상기 소정 원소, 붕

소, 탄소 및 질소를 포함하는 박막을 형성하는 공정을 갖는 반도체 장치의 제조 방법이 제공된다.

[0006] 본 발명의 다른 형태에 따르면, 기관을 수용하는 처리실과, 상기 처리실 내로 소정 원소 및 할로겐 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 원료 가스 공급계와, 상기 처리실 내로 유기 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스를 공급하는 반응 가스 공급계와, 상기 처리실 내로 탄소 함유 가스를 공급하는 탄소 함유 가스 공급계와, 상기 처리실 내의 기관을 가열하는 히터와, 상기 처리실 내의 압력을 조정하는 압력 조정부와, 상기 처리실 내의 기관에 대하여 상기 원료 가스를 공급하는 처리와, 상기 처리실 내의 상기 기관에 대하여 상기 반응 가스를 공급하는 처리와, 상기 처리실 내의 상기 기관에 대하여 상기 탄소 함유 가스를 공급하는 처리를 포함하는 사이클을, 상기 유기 보라진 화합물에 있어서의 보라진 환 골격이 유지되는 조건 하에서, 소정 횟수 행함으로써, 상기 기관 위에, 상기 보라진 환 골격을 갖고, 상기 소정 원소, 붕소, 탄소 및 질소를 포함하는 박막을 형성하는 처리를 행하도록, 상기 원료 가스 공급계, 상기 반응 가스 공급계, 상기 탄소 함유 가스 공급계, 상기 히터 및 상기 압력 조정부를 제어하는 제어부를 갖는 기관 처리 장치가 제공된다.

[0007] 본 발명의 또 다른 형태에 따르면, 기관 처리 장치의 처리실 내의 기관에 대하여 소정 원소 및 할로겐 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 수순과, 상기 처리실 내의 상기 기관에 대하여 유기 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스를 공급하는 수순과, 상기 처리실 내의 상기 기관에 대하여 탄소 함유 가스를 공급하는 수순을 포함하는 사이클을, 상기 유기 보라진 화합물에 있어서의 보라진 환 골격이 유지되는 조건 하에서, 소정 횟수 행함으로써, 상기 기관 위에, 상기 보라진 환 골격을 갖고, 상기 소정 원소, 붕소, 탄소 및 질소를 포함하는 박막을 형성하는 수순을 컴퓨터에 실행시키는 프로그램을 기록한 컴퓨터 판독 가능한 기록 매체가 제공된다.

**발명의 효과**

[0008] 본 발명에 따르면, 저온 영역에 있어서, HF에 대한 내성이 높고, 유전율이 낮은 박막을, 높은 생산성으로 형성할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0009] 도 1은 본 발명의 실시 형태에서 바람직하게 사용되는 기관 처리 장치의 종형 처리로의 개략 구성도로, 처리로 부분을 중단면도로 도시하는 도면이다.

도 2는 본 발명의 실시 형태에서 바람직하게 사용되는 기관 처리 장치의 종형 처리로의 개략 구성도로, 처리로 부분을 도 1의 A-A선 단면도로 도시하는 도면이다.

도 3은 본 발명의 실시 형태에서 바람직하게 사용되는 기관 처리 장치의 컨트롤러의 개략 구성도로, 컨트롤러의 제어계를 블록도로 도시하는 도면이다.

도 4는 제1 실시 형태의 성막 시퀀스에 있어서의 성막 플로우를 도시하는 도면이다.

도 5의 (a)는 제1 실시 형태의 성막 시퀀스에 있어서의 가스 공급의 타이밍을 도시하는 도면이고, (b) 및 (c)는 그 변형예를 도시하는 도면이다.

도 6은 제2 실시 형태의 제1 시퀀스에 있어서의 성막 플로우를 도시하는 도면이다.

도 7은 제2 실시 형태의 제1 시퀀스에 있어서의 가스 공급 및 플라즈마 파워 공급의 타이밍을 도시하는 도면으로, (a)는 논플라즈마로 성막을 행하는 시퀀스예를 나타내고, (b)는 플라즈마를 사용해서 성막을 행하는 시퀀스예를 나타낸다.

도 8은 제2 실시 형태의 제2 시퀀스에 있어서의 성막 플로우를 도시하는 도면이다.

도 9는 제2 실시 형태의 제2 시퀀스에 있어서의 가스 공급 및 플라즈마 파워 공급의 타이밍을 도시하는 도면으로, (a)는 논플라즈마로 성막을 행하는 시퀀스예를 나타내고, (b)는 플라즈마를 사용해서 성막을 행하는 시퀀스예를 나타낸다.

도 10은 제3 실시 형태의 성막 시퀀스에 있어서의 성막 플로우를 도시하는 도면이다.

도 11은 제3 실시 형태의 성막 시퀀스에 있어서의 가스 공급의 타이밍을 도시하는 도면이다.

도 12는 제4 실시 형태의 제1 시퀀스에 있어서의 성막 플로우를 도시하는 도면이다.

도 13의 (a)는 제4 실시 형태의 제1 시퀀스에 있어서의 가스 공급의 타이밍을 도시하는 도면이고, (b)는 그 변

형예를 도시하는 도면이다.

도 14는 제4 실시 형태의 제2 시퀀스에 있어서의 성막 플로우를 도시하는 도면이다.

도 15의 (a)는 제4 실시 형태의 제2 시퀀스에 있어서의 가스 공급의 타이밍을 도시하는 도면이고, (b)는 그 변형예를 도시하는 도면이다.

도 16의 (a)는 보라진의 화학 구조식을, (b)는 보라진 화합물의 화학 구조식을, (c)는 n,n',n"-트리메틸보라진의 화학 구조식을, (d)는 n,n',n"-트리-n-프로필보라진의 화학 구조식을 도시하는 도면이다.

도 17은 본 발명의 실시 형태의 성막 시퀀스에 있어서의 탄소 함유 가스 공급의 타이밍 및 그 변형예를 도시하는 도면이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0010]

<본 발명의 제1 실시 형태>

[0011]

이하에, 본 발명의 제1 실시 형태에 대하여 도면을 참조하면서 설명한다.

[0012]

(1) 기관 처리 장치의 구성

[0013]

도 1은 본 실시 형태에서 바람직하게 사용되는 기관 처리 장치의 종형 처리로의 개략 구성도이며, 처리로(202) 부분을 종단면도로 나타낸다. 도 2는 본 실시 형태에서 바람직하게 사용되는 종형 처리로의 개략 구성도이며, 처리로(202) 부분을 도 1의 A-A선 단면도로 나타낸다.

[0014]

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

[0015]

히터(207)의 내측에는, 히터(207)와 동심원 형상으로 반응 용기(처리 용기)를 구성하는 반응관(203)이 배치되어 있다. 반응관(203)은, 예를 들어 석영(SiO<sub>2</sub>) 또는 탄화 실리콘(SiC) 등의 내열성 재료로 이루어지고, 상단이 폐색되고 하단이 개구된 원통 형상으로 형성되어 있다. 반응관(203)의 통 중공부에는 처리실(201)이 형성되어 있고, 기관으로서의 웨이퍼(200)를 후술하는 보트(217)에 의해 수평 자세로 수직 방향으로 다단으로 정렬한 상태에서 수용 가능하도록 구성되어 있다.

[0016]

처리실(201) 내에는, 제1 노즐(249a), 제2 노즐(249b), 제3 노즐(249c), 제4 노즐(249d)이 반응관(203)의 하부를 관통하도록 설치되어 있다. 제1 노즐(249a), 제2 노즐(249b), 제3 노즐(249c), 제4 노즐(249d)에는, 제1 가스 공급관(232a), 제2 가스 공급관(232b), 제3 가스 공급관(232c), 제4 가스 공급관(232d)이, 각각 접속되어 있다. 제4 가스 공급관(232d)에는 제5 가스 공급관(232e)이 접속되어 있다. 이와 같이, 반응관(203)에는 4개의 노즐(249a 내지 249d)과, 5개의 가스 공급관(232a 내지 232e)이 설치되어 있고, 처리실(201) 내에 복수 종류, 여기에서는 5종류의 가스를 공급할 수 있게 구성되어 있다.

[0017]

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

[0018]

제1 가스 공급관(232a)에는, 상류 방향으로부터 순서대로, 유량 제어기(유량 제어부)인 매스 플로우 컨트롤러(MFC)(241a) 및 개폐 밸브인 밸브(243a)가 설치되어 있다. 또한, 제1 가스 공급관(232a)의 밸브(243a)보다도 하류측에는, 제1 불활성 가스 공급관(232f)이 접속되어 있다. 이 제1 불활성 가스 공급관(232f)에는, 상류 방향으로부터 순서대로, 유량 제어기(유량 제어부)인 MFC(241f) 및 개폐 밸브인 밸브(243f)가 설치되어 있다. 또한, 제1 가스 공급관(232a)의 선단부에는, 상술한 제1 노즐(249a)이 접속되어 있다. 제1 노즐(249a)은, 반응관(203)의 내벽과 웨이퍼(200) 사이에 있어서의 원호 형상의 공간에, 반응관(203)의 내벽의 하부로부터 상부를 따라, 웨이퍼(200)의 적재 방향 상방을 향해서 상승되도록 설치되어 있다. 즉, 제1 노즐(249a)은, 웨이퍼(200)가 배열되는 웨이퍼 배열 영역의 측방의, 웨이퍼 배열 영역을 수평하게 둘러싸는 영역에, 웨이퍼 배열 영역을 따르도록 설치되어 있다. 제1 노즐(249a)은 L자형 롱 노즐로서 구성되어 있고, 그 수평부는 반응관(203)의 하부 측벽을 관통하도록 설치되어 있고, 그 수직부는 적어도 웨이퍼 배열 영역의 일단측으로부터 타단측을 향해서 상승

되도록 설치되어 있다. 제1 노즐(249a)의 측면에는 가스를 공급하는 가스 공급 구멍(250a)이 형성되어 있다. 가스 공급 구멍(250a)은 반응관(203)의 중심을 향하도록 개구되어 있고, 웨이퍼(200)를 향해서 가스를 공급하는 것이 가능하게 되어 있다. 이 가스 공급 구멍(250a)은, 반응관(203)의 하부로부터 상부에 걸쳐 복수 형성되고, 각각이 동일한 개구 면적을 갖고, 또한 동일한 개구 피치로 형성되어 있다.

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

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

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

[0022] 제3 가스 공급관(232c)에는 상류 방향으로부터 순서대로, 유량 제어기(유량 제어부)인 MFC(241c) 및 개폐 밸브인 밸브(243c)가 설치되어 있다. 또한, 제3 가스 공급관(232c)의 밸브(243c)보다도 하류측에는, 제3 불활성 가스 공급관(232h)이 접속되어 있다. 이 제3 불활성 가스 공급관(232h)에는, 상류 방향으로부터 순서대로, 유량 제어기(유량 제어부)인 MFC(241h) 및 개폐 밸브인 밸브(243h)가 설치되어 있다. 또한, 제3 가스 공급관(232c)의 선단부에는, 상술한 제3 노즐(249c)이 접속되어 있다. 제3 노즐(249c)은 가스 분산 공간인 버퍼실(237) 내에 설치되어 있다.

[0023] 버퍼실(237)은 반응관(203)의 내벽과 웨이퍼(200) 사이에 있어서의 원호 형상의 공간에, 또한, 반응관(203)의 내벽의 하부로부터 상부에 걸치는 부분에, 웨이퍼(200)의 적재 방향을 따라서 설치되어 있다. 즉, 버퍼실(237)은 웨이퍼 배열 영역의 측방의, 웨이퍼 배열 영역을 수평하게 둘러싸는 영역에, 웨이퍼 배열 영역을 따르도록 설치되어 있다. 버퍼실(237)의 웨이퍼(200)와 인접하는 벽의 단부에는, 가스를 공급하는 가스 공급 구멍(250e)이 형성되어 있다. 가스 공급 구멍(250e)은 반응관(203)의 중심을 향하도록 개구되어 있고, 웨이퍼(200)를 향해서 가스를 공급하는 것이 가능하게 되어 있다. 이 가스 공급 구멍(250e)은 반응관(203)의 하부로부터 상부에 걸쳐 복수 형성되고, 각각이 동일한 개구 면적을 갖고, 또한 동일한 개구 피치로 형성되어 있다.

[0024] 제3 노즐(249c)은 버퍼실(237)의 가스 공급 구멍(250e)이 형성된 단부와 반대측 단부에, 반응관(203)의 내벽의 하부로부터 상부를 따라, 웨이퍼(200)의 적재 방향 상방을 향해서 상승되도록 설치되어 있다. 즉, 제3 노즐(249c)은, 웨이퍼(200)가 배열되는 웨이퍼 배열 영역의 측방의, 웨이퍼 배열 영역을 수평하게 둘러싸는 영역에, 웨이퍼 배열 영역을 따르도록 설치되어 있다. 제3 노즐(249c)은 L자형 롱 노즐로서 구성되어 있고, 그 수평부는 반응관(203)의 하부 측벽을 관통하도록 설치되어 있고, 그 수직부는 적어도 웨이퍼 배열 영역의 일단측으로부터 타단측을 향해서 상승되도록 설치되어 있다. 제3 노즐(249c)의 측면에는 가스를 공급하는 가스 공급 구멍(250c)이 형성되어 있다. 가스 공급 구멍(250c)은 버퍼실(237)의 중심을 향하도록 개구되어 있다. 이 가스 공급 구멍(250c)은 버퍼실(237)의 가스 공급 구멍(250e)과 마찬가지로, 반응관(203)의 하부로부터 상부에 걸쳐 복수 형성되어 있다. 이 복수의 가스 공급 구멍(250c)의 각각의 개구 면적은, 버퍼실(237) 내와 처리실(201) 내

의 차압이 작은 경우에는, 상류측(하부)으로부터 하류측(상부)까지, 각각 동일한 개구 면적으로 동일한 개구 피치로 하면 되지만, 차압이 큰 경우에는, 상류측으로부터 하류측을 향해서 각각 개구 면적을 크게 하거나, 개구 피치를 작게 하면 된다.

[0025]

본 실시 형태에 있어서는, 제3 노즐(249c)의 가스 공급 구멍(250c)의 각각의 개구 면적이나 개구 피치를, 상류측으로부터 하류측에 걸쳐서 상술한 바와 같이 조절함으로써, 우선 가스 공급 구멍(250c)의 각각으로부터, 유속의 차는 있지만, 유량이 거의 동량인 가스를 분출시킨다. 그리고 이 가스 공급 구멍(250c)의 각각으로부터 분출하는 가스를, 일단 버퍼실(237) 내에 도입하고, 버퍼실(237) 내에서 가스의 유속차의 균일화를 행하는 것으로 한다. 즉, 제3 노즐(249c)의 가스 공급 구멍(250c)의 각각으로부터 버퍼실(237) 내에 분출된 가스는 버퍼실(237) 내에서 각 가스의 입자 속도가 완화된 후, 버퍼실(237)의 가스 공급 구멍(250e)으로부터 처리실(201) 내에 분출된다. 이에 의해, 제3 노즐(249c)의 가스 공급 구멍(250c)의 각각으로부터 버퍼실(237) 내에 분출된 가스는, 버퍼실(237)의 가스 공급 구멍(250e)의 각각으로부터 처리실(201) 내에 분출될 때에는, 균일한 유량과 유속을 갖는 가스로 된다.

[0026]

주로, 제3 가스 공급관(232c), MFC(241c), 밸브(243c)에 의해 제3 가스 공급계가 구성된다. 또한, 제3 노즐(249c) 및 버퍼실(237)을 제3 가스 공급계에 포함시켜 생각해도 된다. 또한, 주로, 제3 불활성 가스 공급관(232h), MFC(241h), 밸브(243h)에 의해 제3 불활성 가스 공급계가 구성된다. 제3 불활성 가스 공급계는 퍼지 가스 공급계로서도 기능한다.

[0027]

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

[0028]

주로, 제4 가스 공급관(232d), MFC(241d), 밸브(243d)에 의해 제4 가스 공급계가 구성된다. 또한, 제4 노즐(249d)을 제4 가스 공급계에 포함시켜 생각해도 된다. 또한, 주로, 제5 가스 공급관(232e), MFC(241e), 밸브(243e)에 의해 제5 가스 공급계가 구성된다. 또한, 제4 가스 공급관(232d)에 있어서의 제5 가스 공급관(232e)과의 접속부보다 하류측에 위치하는 제4 노즐(249d)을 제5 가스 공급계에 포함시켜 생각해도 된다. 또한, 주로, 제4 불활성 가스 공급관(232i), MFC(241i), 밸브(243i)에 의해, 제4 불활성 가스 공급계가 구성된다. 제4 불활성 가스 공급계는 퍼지 가스 공급계로서도 기능한다.

[0029]

이와 같이, 본 실시 형태에 있어서의 가스 공급의 방법은, 반응관(203)의 내벽과, 적재된 복수매의 웨이퍼(200)의 단부로 정의되는 원호 형상의 세로로 긴 공간 내에 배치한 노즐(249a 내지 249d) 및 버퍼실(237)을 경유하여 가스를 반응하고, 노즐(249a 내지 249d) 및 버퍼실(237)에 각각 개구된 가스 공급 구멍(250a 내지 250e)으로부터 웨이퍼(200)의 근방에서 비로소 반응관(203) 내에 가스를 분출시키고 있고, 반응관(203) 내에 있어서의 가스의 주된 흐름을 웨이퍼(200)의 표면과 평행한 방향, 즉 수평 방향으로 하고 있다. 이러한 구성으로 함으로써, 각 웨이퍼(200)에 균일하게 가스를 공급할 수 있어, 각 웨이퍼(200)에 형성되는 박막의 막 두께를 균일하게 할 수 있는 효과가 있다. 또한, 웨이퍼(200)의 표면 상을 흐른 가스, 즉 반응 후의 잔류 가스는, 배기구, 즉 후술하는 배기관(231)의 방향을 향해서 흐르지만, 이 잔류 가스의 흐름의 방향은, 배기구의 위치에 따라 적절히 특정되며, 수직 방향에 한정된 것은 아니다.

- [0030] 제1 가스 공급관(232a)으로부터는, 소정 원소 및 할로젠 원소를 포함하는 원료 가스로서, 예를 들어 적어도 실리콘(Si)과 염소(Cl)를 포함하는 원료 가스인 클로로실란계 원료 가스가, MFC(241a), 밸브(243a), 제1 노즐(249a)을 통해서 처리실(201) 내에 공급된다. 여기서, 클로로실란계 원료 가스란, 기체 상태의 클로로실란계 원료, 예를 들어 상온 상압 하에서 액체 상태인 클로로실란계 원료를 기화함으로써 얻어지는 가스나, 상온 상압 하에서 기체 상태인 클로로실란계 원료 등이다. 또한, 클로로실란계 원료란, 할로젠기로서의 클로로기를 갖는 실란계 원료이며, 적어도 Si 및 Cl을 포함하는 원료이다. 즉, 여기에서 말하는 클로로실란계 원료는, 할로겐화물의 일종이라고도 할 수 있다. 또한, 본 명세서에 있어서 「원료」라는 말을 사용한 경우에는, 「액체 상태인 액체 원료」를 의미하는 경우, 「기체 상태인 원료 가스」를 의미하는 경우 또는 그 양쪽을 의미하는 경우가 있다. 따라서, 본 명세서에 있어서 「클로로실란계 원료」라는 말을 사용한 경우에는, 「액체 상태인 클로로실란계 원료」를 의미하는 경우, 「기체 상태인 클로로실란계 원료 가스」를 의미하는 경우 또는 그 양쪽을 의미하는 경우가 있다. 클로로실란계 원료로서는, 예를 들어 헥사클로로디실란( $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ , 약칭: HCDS)을 사용할 수 있다. 또한, HCDS와 같이 상온 상압 하에서 액체 상태인 액체 원료를 사용하는 경우에는, 액체 원료를 기화기나 버블러 등의 기화 시스템에 의해 기화하여, 원료 가스(HCDS 가스)로서 공급하게 된다.
- [0031] 제2 가스 공급관(232b)으로부터는, 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스로서, 예를 들어 유기 보라진 화합물인 알킬보라진 화합물을 포함하는 반응 가스, 즉 유기 보라진계 가스(보라진계 가스)가, MFC(241b), 밸브(243b), 제2 노즐(249b)을 통해서 처리실(201) 내에 공급된다.
- [0032] 여기서, 보라진은 붕소(B), 질소(N), 수소(H)로 구성되는 복소환식 화합물이며, 조성식은  $\text{B}_3\text{H}_6\text{N}_3$ 으로 나타낼 수 있고, 도 16의 (a)에 나타내는 화학 구조식으로 나타낼 수 있다. 보라진 화합물은, 3개의 B 원자와 3개의 N 원자로 구성되는 보라진 환을 구성하는 보라진 환 골격(보라진 골격이라고도 함)을 포함하는 화합물이다. 유기 보라진 화합물은, 탄소(C)를 포함하는 보라진 화합물이며, C 함유 리간드를 포함하는 보라진 화합물이라고도 할 수 있다. 알킬보라진 화합물은, 알킬기를 포함하는 보라진 화합물이며, 알킬기를 리간드로서 포함하는 보라진 화합물이라고도 할 수 있다. 알킬보라진 화합물은, 보라진에 포함되는 6개의 H 원자 중 적어도 어느 하나를, 1개 이상의 C 원자를 포함하는 탄화수소로 치환한 것이며, 도 16의 (b)에 나타내는 화학 구조식으로 나타낼 수 있다. 여기서, 도 16의 (b)에 나타내는 화학 구조식 중  $\text{R}_1$  내지  $\text{R}_6$ 은 H 원자이거나 혹은 1 내지 4개의 C 원자를 포함하는 알킬기이다.  $\text{R}_1$  내지  $\text{R}_6$ 은 동일한 알킬기여도 되고, 서로 다른 알킬기여도 된다. 단,  $\text{R}_1$  내지  $\text{R}_6$ 은 그 모두가 H인 경우를 제외한다. 알킬보라진 화합물은 보라진 환을 구성하는 보라진 환 골격을 갖고, B, N, H 및 C를 포함하는 물질이라고도 할 수 있다. 또한, 알킬보라진 화합물은, 보라진 환 골격을 갖고 알킬 리간드를 포함하는 물질이라고도 할 수 있다. 또한,  $\text{R}_1$  내지  $\text{R}_6$ 은 H 원자이거나 혹은 1 내지 4개의 C 원자를 포함하는 알케닐기, 알키닐기여도 된다.  $\text{R}_1$  내지  $\text{R}_6$ 은 동일한 알케닐기, 알키닐기여도 되고, 서로 다른 알케닐기, 알키닐기여도 된다. 단,  $\text{R}_1$  내지  $\text{R}_6$ 은, 그 모두가 H인 경우를 제외한다. 유기 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스는, 붕소 함유 가스(붕소 소스)이기도 하고, 질소 함유 가스(질소 소스)이기도 하고, 탄소 함유 가스(카본 소스)이기도 하다.
- [0033] 유기 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스로서는, 예를 들어 n,n',n"-트리메틸보라진(약칭: TMB) 가스를 사용할 수 있다. TMB는 도 16의 (b)에 나타내는 화학 구조식 중  $\text{R}_1, \text{R}_3, \text{R}_5$ 가 H이며,  $\text{R}_2, \text{R}_4, \text{R}_6$ 이 메틸기( $-\text{CH}_3$ )이며, 도 16의 (c)에 나타내는 화학 구조식으로 나타낼 수 있다. TMB는 보라진 환 골격을 갖고 메틸기를 리간드로서 포함하는 보라진 화합물이라고도 할 수 있다. 또한, TMB와 같이 상온 상압 하에서 액체 상태인 유기 보라진 화합물을 사용하는 경우에는, 액체 상태의 유기 보라진 화합물을 기화기나 버블러 등의 기화 시스템에 의해 기화하여, 유기 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스(TMB 가스)로서 공급하게 된다. 또한, 유기 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스를, 간단히, 유기 보라진 화합물 가스라고 칭할 수도 있다.
- [0034] 제3 가스 공급관(232c)으로부터는, 질화 가스(질소 함유 가스)가, MFC(241c), 밸브(243c), 제3 노즐(249c), 버퍼실(237)을 통해서 처리실(201) 내에 공급된다. 질화 가스로서는, 예를 들어 암모니아( $\text{NH}_3$ ) 가스를 사용할 수 있다.
- [0035] 제4 가스 공급관(232d)으로부터는, 탄소(C)를 포함하는 가스(탄소 함유 가스)로서, 예를 들어 카본 소스인 탄화수소계 가스가, MFC(241d), 밸브(243d), 제4 노즐(249d)을 통해서 처리실(201) 내에 공급된다. 탄소 함유 가스로서는, 예를 들어 프로필렌( $\text{C}_3\text{H}_6$ ) 가스를 사용할 수 있다.

- [0036] 제5 가스 공급관(232e)으로부터는, 질소(N) 및 탄소(C)를 포함하는 가스로서, 예를 들어 아민계 가스가, MFC(241e), 밸브(243e), 제4 가스 공급관(232d), 제4 노즐(249d)을 통해서 처리실(201) 내에 공급된다. 여기서, 아민계 가스는, 기체 상태의 아민, 예를 들어 상온 상압 하에서 액체 상태인 아민을 기화함으로써 얻어지는 가스나, 상온 상압 하에서 기체 상태인 아민 등의 아민기를 포함하는 가스이다. 아민계 가스는, 에틸아민, 메틸아민, 프로필아민, 이소프로필아민, 부틸아민, 이소부틸아민 등의 아민을 포함한다. 여기서, 아민이란, 암모니아(NH<sub>3</sub>)의 수소 원자를 알킬기 등의 탄화수소기로 치환한 형태의 화합물의 총칭이다. 즉, 아민은, C원자를 포함하는 리간드로서, 알킬기 등의 탄화수소기를 포함한다. 아민계 가스는, C, N 및 H의 3 원소를 포함하고 있고, Si를 포함하지 않으므로 Si 비함유 가스라고도 할 수 있고, 나아가서는, Si 및 금속을 포함하지 않으므로 Si 및 금속 비함유 가스라고도 할 수 있다. 또한, 아민계 가스는, 질소 함유 가스(질소 소스)이기도 하고, 탄소 함유 가스(카본 소스)이기도 하고, 수소 함유 가스이기도 하다. 아민계 가스는, 아민기를 구성하는 C, N 및 H의 3 원소만으로 구성되는 가스라고도 할 수 있다. 또한, 본 명세서에 있어서 「아민」이라는 말을 사용한 경우에는, 「액체 상태인 아민」을 의미하는 경우, 「기체 상태인 아민계 가스」를 의미하는 경우 또는 그 양쪽을 의미하는 경우가 있다. 아민계 가스로서는, 예를 들어 트리에틸아민((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N, 약칭: TEA) 가스를 사용할 수 있다. 또한, TEA와 같이 상온 상압 하에서 액체 상태인 아민을 사용하는 경우에는, 액체 상태의 아민을 기화기나 버블러 등의 기화 시스템에 의해 기화하여, N 및 C를 포함하는 가스(TEA 가스)로서 공급하게 된다.
- [0037] 불활성 가스 공급관(232f 내지 232i)으로부터는, 불활성 가스로서, 예를 들어 질소(N<sub>2</sub>) 가스가, 각각 MFC(241f 내지 241i), 밸브(243f 내지 243i), 가스 공급관(232a 내지 232d), 노즐(249a 내지 249d), 버퍼실(237)을 통해서 처리실(201) 내에 공급된다.
- [0038] 각 가스 공급관으로부터 상술한 바와 같은 가스를 각각 흘리는 경우, 제1 가스 공급계에 의해, 소정 원소 및 할로겐 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 원료 가스 공급계, 즉 클로로실란계 원료 가스 공급계가 구성된다. 또한, 클로로실란계 원료 가스 공급계를, 간단히, 클로로실란계 원료 공급계라고도 칭한다. 또한, 제2 가스 공급계에 의해, 유기 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스를 공급하는 반응 가스 공급계, 즉 유기 보라진계 가스(보라진계 가스) 공급계가 구성된다. 또한, 반응 가스 공급계를, 유기 보라진 화합물 가스 공급계라고 칭할 수도 있다. 또한, 제3 가스 공급계에 의해, 질화 가스(질소 함유 가스) 공급계가 구성된다. 또한, 제4 가스 공급계에 의해, 탄소 함유 가스 공급계로서의 탄화수소계 가스 공급계가 구성된다. 또한, 제5 가스 공급계에 의해, 질소 및 탄소 함유 가스 공급계로서의 아민계 가스 공급계가 구성된다.
- [0039] 버퍼실(237) 내에는, 도 2에 도시한 바와 같이, 가늘고 긴 구조를 갖는 제1 전극인 제1 막대 형상 전극(269) 및 제2 전극인 제2 막대 형상 전극(270)이, 반응관(203)의 하부로부터 상부에 걸쳐 웨이퍼(200)의 적층 방향을 따라서 배치되어 있다. 제1 막대 형상 전극(269) 및 제2 막대 형상 전극(270)의 각각은, 제3 노즐(249c)과 평행하게 설치되어 있다. 제1 막대 형상 전극(269) 및 제2 막대 형상 전극(270)의 각각은, 상부로부터 하부에 걸쳐 각 전극을 보호하는 보호관인 전극 보호관(275)에 의해 덮임으로써 보호되어 있다. 이 제1 막대 형상 전극(269) 또는 제2 막대 형상 전극(270) 중 어느 하나는, 정합기(272)를 통해서 고주파 전원(273)에 접속되고, 다른 쪽은, 기준 전위인 접지에 접속되어 있다. 정합기(272)를 통해서 고주파 전원(273)으로부터 제1 막대 형상 전극(269) 및 제2 막대 형상 전극(270) 사이에 고주파 전력을 인가함으로써, 제1 막대 형상 전극(269) 및 제2 막대 형상 전극(270) 사이의 플라즈마 생성 영역(224)에 플라즈마가 생성된다. 주로, 제1 막대 형상 전극(269), 제2 막대 형상 전극(270), 전극 보호관(275)에 의해 플라즈마 발생기(플라즈마 발생부)로서의 플라즈마 원이 구성된다. 또한, 정합기(272), 고주파 전원(273)을 플라즈마원에 포함시켜 생각해도 된다. 또한, 플라즈마원은, 후술하는 바와 같이 가스를 플라즈마로 활성화(여기)시키는 활성화 기구(여기부)로서 기능한다.
- [0040] 전극 보호관(275)은, 제1 막대 형상 전극(269) 및 제2 막대 형상 전극(270)의 각각을 버퍼실(237) 내의 분위기와 격리한 상태에서 버퍼실(237) 내에 삽입할 수 있는 구조로 되어 있다. 여기서, 전극 보호관(275)의 내부의 산소 농도가 외기(대기)의 산소 농도와 동일한 정도이면, 전극 보호관(275) 내에 각각 삽입된 제1 막대 형상 전극(269) 및 제2 막대 형상 전극(270)은, 히터(207)에 의한 열로 산화되어 버린다. 따라서, 전극 보호관(275)의 내부에 질소 가스 등의 불활성 가스를 충전해 두거나, 전극 보호관(275)의 내부를 불활성 가스 퍼지 기구를 사용해서 질소 가스 등의 불활성 가스로 퍼지함으로써, 전극 보호관(275)의 내부의 산소 농도를 저감시켜, 제1 막대 형상 전극(269) 또는 제2 막대 형상 전극(270)의 산화를 방지할 수 있게 구성되어 있다.
- [0041] 반응관(203)에는 처리실(201) 내의 분위기를 배기하는 배기관(231)이 설치되어 있다. 배기관(231)에는 처리실(201) 내의 압력을 검출하는 압력 검출기(압력 검출부)로서의 압력 센서(245) 및 압력 조정기(압력 조정부)로서의 APC(Auto Pressure Controller) 밸브(244)를 통해서, 진공 배기 장치로서의 진공 펌프(246)가 접속되어 있다.

다. 또한, APC 밸브(244)는 진공 펌프(246)를 작동시킨 상태에서 밸브를 개폐함으로써, 처리실(201) 내의 진공 배기 및 진공 배기 정지를 행할 수 있으며, 또한 진공 펌프(246)를 작동시킨 상태에서 밸브 개방도를 조절함으로써, 처리실(201) 내의 압력을 조절할 수 있게 구성되어 있는 밸브이다. 주로, 배기관(231), APC 밸브(244), 압력 센서(245)에 의해 배기계가 구성된다. 또한, 진공 펌프(246)를 배기계에 포함시켜 생각해도 된다. 배기계는, 진공 펌프(246)를 작동시키면서, 압력 센서(245)에 의해 검출된 압력 정보에 기초하여 APC 밸브(244)의 밸브 개방도를 조절함으로써, 처리실(201) 내의 압력이 소정 압력(진공도)으로 되도록 진공 배기할 수 있게 구성되어 있다.

[0042]

반응관(203)의 하방에는, 반응관(203)의 하단 개구를 기밀하게 폐쇄 가능한 노구 덮개로서의 시일 캡(219)이 설치되어 있다. 시일 캡(219)은 반응관(203)의 하단에 수직 방향 하측으로부터 맞닿도록 구성되어 있다. 시일 캡(219)은 예를 들어 스테인리스 등의 금속으로 이루어지고, 원반 형상으로 형성되어 있다. 시일 캡(219)의 상면에는 반응관(203)의 하단과 맞닿는 시일 부재로서의 O링(220)이 설치되어 있다. 시일 캡(219)의 처리실(201)과 반대측에는, 후술하는 기관 유지구로서의 보트(217)를 회전시키는 회전 기구(267)가 설치되어 있다. 회전 기구(267)의 회전축(255)은 시일 캡(219)을 관통하여 보트(217)에 접속되어 있다. 회전 기구(267)는 보트(217)를 회전시킴으로써 웨이퍼(200)를 회전시키도록 구성되어 있다. 시일 캡(219)은 반응관(203)의 외부에 수직으로 설치된 승강 기구로서의 보트 엘리베이터(115)에 의해 수직 방향으로 승강되도록 구성되어 있다. 보트 엘리베이터(115)는 시일 캡(219)을 승강시킴으로써, 보트(217)를 처리실(201) 내외로 반입 및 반출하는 것이 가능하도록 구성되어 있다. 즉, 보트 엘리베이터(115)는, 보트(217) 즉 웨이퍼(200)를, 처리실(201) 내외로 반송하는 반송 장치(반송 기구)로서 구성된다.

[0043]

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

[0044]

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

[0045]

도 3에 도시되어 있는 바와 같이, 제어부(제어 수단)인 컨트롤러(121)는, CPU(Central Processing Unit)(121a), RAM(Random Access Memory)(121b), 기억 장치(121c), I/O 포트(121d)를 구비한 컴퓨터로서 구성되어 있다. RAM(121b), 기억 장치(121c), I/O 포트(121d)는 내부 버스(121e)를 통해서, CPU(121a)와 데이터 교환 가능하도록 구성되어 있다. 컨트롤러(121)에는, 예를 들어 터치 패널 등으로서 구성된 입출력 장치(122)가 접속되어 있다.

[0046]

기억 장치(121c)는, 예를 들어 플래시 메모리, HDD(Hard Disk Drive) 등으로 구성되어 있다. 기억 장치(121c) 내에는, 기관 처리 장치의 동작을 제어하는 제어 프로그램이나, 후술하는 기관 처리의 수순이나 조건 등이 기재된 프로세스 레시피 등이, 판독 가능하게 저장되어 있다. 또한, 프로세스 레시피는, 후술하는 기관 처리 공정에서의 각 수순을 컨트롤러(121)에 실행시켜서, 소정의 결과를 얻을 수 있게 조합된 것으로, 프로그램으로서 가능하다. 이하, 이 프로세스 레시피나 제어 프로그램 등을 총칭하여, 간단히, 프로그램이라고도 한다. 또한, 본 명세서에 있어서 프로그램이라는 말을 사용한 경우에는, 프로세스 레시피 단체만을 포함하는 경우, 제어 프로그램 단체만을 포함하는 경우 또는 그 양쪽을 포함하는 경우가 있다. 또한, RAM(121b)은 CPU(121a)에 의해 판독된 프로그램이나 데이터 등이 일시적으로 유지되는 메모리 영역(워크메모리)으로서 구성되어 있다.

[0047]

I/O 포트(121d)는 상술한 MFC(241a 내지 241i), 밸브(243a 내지 243i), 압력 센서(245), APC 밸브(244), 진공 펌프(246), 히터(207), 온도 센서(263), 고주파 전원(273), 정합기(272), 회전 기구(267), 보트 엘리베이터(115) 등에 접속되어 있다.

[0048]

CPU(121a)는 기억 장치(121c)로부터 제어 프로그램을 판독하여 실행함과 함께, 입출력 장치(122)로부터의 조작 커맨드의 입력 등에 따라서 기억 장치(121c)로부터 프로세스 레시피를 판독하도록 구성되어 있다. 그리고, CPU(121a)는 판독한 프로세스 레시피의 내용을 따르도록, MFC(241a 내지 241i)에 의한 각종 가스의 유량 조정 동작, 밸브(243a 내지 243i)의 개폐 동작, APC 밸브(244)의 개폐 동작 및 압력 센서(245)에 기초하는 APC 밸브

(244)에 의한 압력 조정 동작, 진공 펌프(246)의 기동 및 정지, 온도 센서(263)에 기초하는 히터(207)의 온도 조정 동작, 고주파 전원(273)의 전력 공급, 정합기(272)에 의한 임피던스 조정 동작, 회전 기구(267)에 의한 보트(217)의 회전 및 회전 속도 조절 동작, 보트 엘리베이터(115)에 의한 보트(217)의 승강 동작 등을 제어하도록 구성되어 있다.

[0049] 또한, 컨트롤러(121)는 전용 컴퓨터로서 구성되어 있는 경우에 한정되지 않고, 범용 컴퓨터로서 구성되어 있어도 된다. 예를 들어, 상술한 프로그램을 저장한 외부 기억 장치(예를 들어, 자기 테이프, 플래시 메모리 디스크나 하드 디스크 등의 자기 디스크, CD나 DVD 등의 광 디스크, MO 등의 광자기 디스크, USB 메모리나 메모리 카드 등의 반도체 메모리)(123)를 준비하고, 이러한 외부 기억 장치(123)를 사용해서 범용 컴퓨터에 프로그램을 인스톨하는 것 등에 의해, 본 실시 형태에 관한 컨트롤러(121)를 구성할 수 있다. 또한, 컴퓨터에 프로그램을 공급하기 위한 수단은, 외부 기억 장치(123)를 통해서 공급하는 경우에 한정되지 않는다. 예를 들어, 인터넷이나 전용 회선 등의 통신 수단을 사용해서, 외부 기억 장치(123)를 통하지 않고 프로그램을 공급하도록 해도 된다. 또한, 기억 장치(121c)나 외부 기억 장치(123)는, 컴퓨터 판독 가능한 기록 매체로서 구성된다. 이하, 이들을 총칭하여, 간단히, 기록 매체라고도 한다. 또한, 본 명세서에 있어서 기록 매체라는 말을 사용한 경우에는, 기억 장치(121c) 단체만을 포함하는 경우, 외부 기억 장치(123) 단체만을 포함하는 경우 또는 그 양쪽을 포함하는 경우가 있다.

[0050] (2) 기판 처리 공정

[0051] 이어서, 상술한 기판 처리 장치의 처리로를 사용해서, 반도체 장치(디바이스)의 제조 공정의 일 공정으로서, 기판 위에 박막을 성막하는 시퀀스에 대하여 설명한다. 또한, 이하의 설명에 있어서, 기판 처리 장치를 구성하는 각 부의 동작은 컨트롤러(121)에 의해 제어된다.

[0052] 본 실시 형태의 성막 시퀀스에서는, 기판에 대하여 소정 원소 및 할로겐 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 공정과, 기판에 대하여 유기 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스를 공급하는 공정과, 기판에 대하여 탄소 함유 가스를 공급하는 공정을 포함하는 사이클을, 유기 보라진 화합물에 있어서의 보라진 환 골격이 유지되는 조건 하에서, 소정 횟수 행함으로써, 기판 위에, 보라진 환 골격을 갖고, 소정 원소, B, C 및 N을 포함하는 박막을 형성한다.

[0053] 또한, 여기에서는, 원료 가스를 공급하는 공정과, 반응 가스를 공급하는 공정을 포함하는 사이클을 소정 횟수 행하도록 한다. 그리고 이때, 원료 가스를 공급하는 공정 및 반응 가스를 공급하는 공정 중 적어도 어느 하나의 공정, 예를 들어 반응 가스를 공급하는 공정에서, 기판에 대하여 탄소 함유 가스를 공급하는 공정을 행하도록 한다.

[0054] 또한, 「원료 가스를 공급하는 공정과, 반응 가스를 공급하는 공정을 포함하는 사이클을 소정 횟수 행한다」란, 원료 가스를 공급하는 공정과, 반응 가스를 공급하는 공정을 교대로 또는 동시에 행하는 사이클을 1사이클로 한 경우, 이 사이클을 1회 혹은 복수회 행하는 것을 의미한다. 즉, 이 사이클을 1회 이상 행하는 것을 의미한다. 환언하면, 원료 가스를 공급하는 공정과, 반응 가스를 공급하는 공정을 교대로 또는 동시에 행하는 사이클을, 1회 행하는 것, 혹은 복수회 반복하는 것을 의미한다고도 할 수 있다. 단, 이 사이클은 복수회 반복하는 것이 바람직하다.

[0055] 또한, 「원료 가스를 공급하는 공정 및 반응 가스를 공급하는 공정 중 적어도 어느 하나의 공정에서, 기판에 대하여 탄소 함유 가스를 공급하는 공정을 행한다」란, 원료 가스를 공급하는 공정 및 반응 가스를 공급하는 공정 중 적어도 어느 하나의 공정에서, 탄소 함유 가스의 공급을, 원료 가스 및 반응 가스 중 그 공정에서 사용하는 가스의 공급 기간 중 적어도 일부의 기간에 행하는 것, 원료 가스 및 반응 가스 중 그 공정에서 사용하는 가스의 공급 정지 기간(공급 개시 전의 기간 및/또는 공급 정지 후의 기간)에 행하는 것, 또는 이들 양쪽 기간에 행하는 것을 의미한다.

[0056] 이하에, 본 실시 형태의 성막 시퀀스에 대하여 구체적으로 설명한다. 도 4는 본 실시 형태의 성막 시퀀스에 있어서의 성막 플로우를 도시하는 도면이다. 도 5의 (a)는 본 실시 형태의 성막 시퀀스에 있어서의 가스 공급의 타이밍을 도시하는 도면이다.

[0057] 도 4, 도 5의 (a)에 나타내는 성막 시퀀스에서는, 웨이퍼(200)에 대하여 Si 및 Cl을 포함하는 클로로실란계 원료 가스로서 HCDS 가스를 공급하는 공정과, 웨이퍼(200)에 대하여 유기 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스로서 TMB 가스를 공급하는 공정을 포함하는 사이클을, 유기 보라진 화합물에 있어서의 보라진 환 골격이 유지되는 조건 하에서, 소정 횟수 행함으로써, 웨이퍼(200) 위에 보라진 환 골격을 갖고, Si, B, C 및 N을 포함하는 박막

(이하, 보라진 환 골격을 갖는 SiBCN막이라고도 함)을 형성한다. 또한, 이하의 설명에서는, 편의상, 보라진 환 골격을 갖는 SiBCN막을, 간단히 SiBCN막이라고 칭하는 경우도 있다.

[0058] 또한, 여기에서는, HCDS 가스를 공급하는 공정과, TMB 가스를 공급하는 공정을 교대로 소정 횟수 행하도록 한다. 그리고 이때, 이들 2개의 공정 중 TMB 가스를 공급하는 공정에서, 웨이퍼(200)에 대하여, 탄소 함유 가스로서 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 공정을 행하도록 한다. 또한, TMB 가스를 공급하는 공정에서는, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 공급을, TMB 가스의 공급 기간에 행하도록 한다. 즉, 웨이퍼(200)에 대하여, TMB 가스와 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 동시에 공급하도록 한다.

[0059] 또한, 본 명세서에 있어서 「웨이퍼」라는 말을 사용한 경우에는, 「웨이퍼 그 자체」를 의미하는 경우나, 「웨이퍼와 그 표면에 형성된 소정의 층이나 막 등의 적층체(집합체)」를 의미하는 경우(즉, 표면에 형성된 소정의 층이나 막 등을 포함시켜 웨이퍼라 칭하는 경우)가 있다. 또한, 본 명세서에 있어서 「웨이퍼의 표면」이라는 말을 사용한 경우에는, 「웨이퍼 그 자체의 표면(노출면)」을 의미하는 경우나, 「웨이퍼 위에 형성된 소정의 층이나 막 등의 표면, 즉 적층체로서의 웨이퍼의 최표면」을 의미하는 경우가 있다.

[0060] 따라서, 본 명세서에 있어서 「웨이퍼에 대하여 소정의 가스를 공급한다」라고 기재한 경우에는, 「웨이퍼 그 자체의 표면(노출면)에 대하여 소정의 가스를 직접 공급한다」는 것을 의미하는 경우나, 「웨이퍼 위에 형성되어 있는 층이나 막 등에 대하여, 즉 적층체로서의 웨이퍼의 최표면에 대하여 소정의 가스를 공급한다」는 것을 의미하는 경우가 있다. 또한, 본 명세서에 있어서 「웨이퍼 위에 소정의 층(또는 막)을 형성한다」라고 기재한 경우에는, 「웨이퍼 그 자체의 표면(노출면) 위에 소정의 층(또는 막)을 직접 형성한다」는 것을 의미하는 경우나, 「웨이퍼 위에 형성되어 있는 층이나 막 등의 위, 즉 적층체로서의 웨이퍼의 최표면 위에 소정의 층(또는 막)을 형성한다」는 것을 의미하는 경우가 있다.

[0061] 또한, 본 명세서에 있어서 「기판」이라는 말을 사용한 경우에도, 「웨이퍼」라는 말을 사용한 경우와 마찬가지로, 그 경우, 상기 설명에 있어서, 「웨이퍼」를 「기판」으로 치환해서 생각하면 된다.

[0062] (웨이퍼 차지 및 보트 로드)

[0063] 복수매의 웨이퍼(200)가 보트(217)에 장전(웨이퍼 차지)되면, 도 1에 도시되어 있는 바와 같이, 복수매의 웨이퍼(200)를 지지한 보트(217)는, 보트 엘리베이터(115)에 의해 들어 올려져서 처리실(201) 내로 반입(보트 로드)된다. 이 상태에서, 시일 캡(219)은 O링(220)을 통해서 반응관(203)의 하단을 시일한 상태로 된다.

[0064] (압력 조정 및 온도 조정)

[0065] 처리실(201) 내의 압력, 즉 웨이퍼(200)가 존재하는 공간의 압력이 원하는 압력(진공도)으로 되도록 진공 펌프(246)에 의해 진공 배기된다. 이때, 처리실(201) 내의 압력은 압력 센서(245)로 측정되고, 이 측정된 압력 정보에 기초하여 APC 밸브(244)가 피드백 제어된다(압력 조정). 또한, 진공 펌프(246)는, 적어도 웨이퍼(200)에 대한 처리가 종료될 때까지의 동안에는 항상 작동시킨 상태를 유지한다. 또한, 처리실(201) 내의 웨이퍼(200)가 원하는 온도로 되도록 히터(207)에 의해 가열된다. 이때, 처리실(201) 내가 원하는 온도 분포로 되도록, 온도 센서(263)가 검출한 온도 정보에 기초하여 히터(207)에의 통전 상태가 피드백 제어된다(온도 조정). 또한, 히터(207)에 의한 처리실(201) 내의 가열은, 적어도 웨이퍼(200)에 대한 처리가 종료될 때까지의 동안에는 계속해서 행해진다. 계속해서, 회전 기구(267)에 의한 보트(217) 및 웨이퍼(200)의 회전을 개시한다. 또한, 회전 기구(267)에 의한 보트(217) 및 웨이퍼(200)의 회전은, 적어도, 웨이퍼(200)에 대한 처리가 종료될 때까지의 동안에는 계속해서 행해진다.

[0066] (SiBCN막 형성 공정)

[0067] 그 후, 다음 2개의 스텝, 즉 스텝 1a, 2a를 차례로 실행한다.

[0068] [스텝 1a]

[0069] (HCDS 가스 공급)

[0070] 제1 가스 공급관(232a)의 밸브(243a)를 열어, 제1 가스 공급관(232a) 내에 HCDS 가스를 흘린다. 제1 가스 공급관(232a) 내를 흐른 HCDS 가스는, MFC(241a)에 의해 유량 조정된다. 유량 조정된 HCDS 가스는, 제1 노즐(249a)의 가스 공급 구멍(250a)으로부터 처리실(201) 내에 공급되고, 배기관(231)으로부터 배기된다. 이때, 웨이퍼(200)에 대하여 HCDS 가스가 공급되게 된다(HCDS 가스 공급). 이때 동시에 밸브(243f)를 열어, 제1 불활성 가스 공급관(232f) 내에 N<sub>2</sub> 가스 등의 불활성 가스를 흘린다. 제1 불활성 가스 공급관(232f) 내를 흐른 N<sub>2</sub> 가스

는, MFC(241f)에 의해 유량 조정된다. 유량 조정된 N<sub>2</sub> 가스는, HCDS 가스와 함께 처리실(201) 내에 공급되고, 배기관(231)으로부터 배기된다.

[0071] 또한, 이때, 제2 노즐(249b), 제3 노즐(249c), 제4 노즐(249d), 버퍼실(237) 내의 HCDS 가스의 침입을 방지하기 위해서, 밸브(243g, 243h, 243i)를 열어, 제2 불활성 가스 공급관(232g), 제3 불활성 가스 공급관(232h), 제4 불활성 가스 공급관(232i) 내에 N<sub>2</sub> 가스를 흘린다. N<sub>2</sub> 가스는, 제2 가스 공급관(232b), 제3 가스 공급관(232c), 제4 가스 공급관(232d), 제2 노즐(249b), 제3 노즐(249c), 제4 노즐(249d), 버퍼실(237)을 통해서 처리실(201) 내에 공급되고, 배기관(231)으로부터 배기된다.

[0072] 이때, APC 밸브(244)를 적정하게 조정하여, 처리실(201) 내의 압력을, 예를 들어 1 내지 13300Pa, 바람직하게는 20 내지 1330Pa의 범위 내의 압력으로 한다. MFC(241a)로 제어하는 HCDS 가스의 공급 유량은, 예를 들어 1 내지 1000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. MFC(241f 내지 241i)로 제어하는 N<sub>2</sub> 가스의 공급 유량은, 각각 예를 들어 100 내지 10000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. HCDS 가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급하는 시간, 즉 가스 공급 시간(조사 시간)은, 예를 들어 1 내지 120초, 바람직하게는 1 내지 60초의 범위 내의 시간으로 한다. 이때 히터(207)의 온도는, 웨이퍼(200)의 온도가, 예를 들어 250 내지 700℃, 바람직하게는 300 내지 650℃, 보다 바람직하게는 350 내지 600℃의 범위 내의 온도로 되는 온도로 설정한다. 또한, 웨이퍼(200)의 온도가 250℃ 미만으로 되면 웨이퍼(200) 위에 HCDS가 화학 흡착하기 어려워져, 실용적인 성막 속도를 얻지 못하게 되는 경우가 있다. 웨이퍼(200)의 온도를 250℃ 이상으로 함으로써 이것을 해소하는 것이 가능해진다. 또한, 웨이퍼(200)의 온도를 300℃ 이상, 나아가서는 350℃ 이상으로 함으로써 웨이퍼(200) 위에 HCDS를 보다 충분히 흡착시키는 것이 가능하게 되어, 보다 충분한 성막 속도가 얻어지게 된다. 또한, 웨이퍼(200)의 온도가 700℃를 초과하면 CVD 반응이 강해짐으로써(기상 반응이 지배적이 됨으로써), 막 두께 균일성이 악화되기 쉬워져, 그 제어가 곤란해져 버린다. 웨이퍼(200)의 온도를 700℃ 이하로 함으로써, 막 두께 균일성의 악화를 억제할 수 있어, 그 제어가 가능해진다. 특히 웨이퍼(200)의 온도를 650℃ 이하, 나아가서는 600℃ 이하로 함으로써, 표면 반응이 지배적으로 되어, 막 두께 균일성을 확보하기 쉬워져, 그 제어가 용이해진다. 따라서, 웨이퍼(200)의 온도는 250 내지 700℃, 바람직하게는 300 내지 650℃, 보다 바람직하게는 350 내지 600℃의 범위 내의 온도로 하는 것이 좋다.

[0073] 상술한 조건 하에서 웨이퍼(200)에 대하여 HCDS 가스를 공급함으로써, 웨이퍼(200)(표면의 하지막) 위에 제1 층으로서, 예를 들어 1원자층 미만부터 수원자층 정도의 두께의 C1을 포함하는 Si 함유층이 형성된다. C1을 포함하는 Si 함유층은 HCDS 가스의 흡착층이어도 되고, C1을 포함하는 Si층이어도 되고, 그 양쪽을 포함해도 된다.

[0074] 여기서 C1을 포함하는 Si층이란, Si에 의해 구성되고 C1을 포함하는 연속적인 층 외에, 불연속인 층이나, 이들이 겹쳐서 생기는 C1을 포함하는 Si 박막도 포함하는 총칭이다. 또한, Si에 의해 구성되고 C1을 포함하는 연속적인 층을 C1을 포함하는 Si 박막이라고 하는 경우도 있다. 또한, C1을 포함하는 Si층을 구성하는 Si는, C1과의 결합이 완전히 끊어져 있지 않은 것 외에, C1과의 결합이 완전히 끊어져 있는 것도 포함한다.

[0075] 또한, HCDS 가스의 흡착층은, HCDS 가스의 가스 분자의 연속적인 화학 흡착층 외에, 불연속인 화학 흡착층도 포함한다. 즉, HCDS 가스의 흡착층은, HCDS 분자로 구성되는 1분자층 혹은 1분자층 미만의 두께의 화학 흡착층을 포함한다. 또한, HCDS 가스의 흡착층을 구성하는 HCDS(Si<sub>2</sub>C1<sub>6</sub>) 분자는, Si와 C1의 결합이 일부 끊어진 것도 포함한다.

[0076] 또한, 1원자층 미만의 두께의 층과는 불연속으로 형성되는 원자층을 의미하고, 1원자층의 두께의 층과는 연속적으로 형성되는 원자층을 의미한다. 또한, 1분자층 미만의 두께의 층과는 불연속으로 형성되는 분자층을 의미하고, 1분자층의 두께의 층과는 연속적으로 형성되는 분자층을 의미한다.

[0077] HCDS 가스가 자기 분해(열분해)하는 조건 하에서, 즉 HCDS의 열분해 반응이 발생하는 조건 하에서는, 웨이퍼(200) 위에 Si가 퇴적함으로써 C1을 포함하는 Si층이 형성된다. HCDS 가스가 자기 분해(열분해)하지 않는 조건 하에서, 즉 HCDS의 열분해 반응이 발생하지 않는 조건 하에서는, 웨이퍼(200) 위에 HCDS 가스가 흡착함으로써 HCDS 가스의 흡착층이 형성된다. 또한, 웨이퍼(200) 위에 HCDS 가스의 흡착층을 형성하는 것보다도, 웨이퍼(200) 위에 C1을 포함하는 Si층을 형성하는 쪽이, 성막 레이트를 높게 할 수 있어, 바람직하다.

[0078] 웨이퍼(200) 위에 형성되는 C1을 포함하는 Si 함유층의 두께가 수원자층을 초과하면, 후술하는 스텝 2a에서의 개질의 작용이 C1을 포함하는 Si 함유층 전체에 미치지 않게 된다. 또한, 웨이퍼(200) 위에 형성 가능한 C1을 포함하는 Si 함유층의 두께의 최소값은 1원자층 미만이다. 따라서, C1을 포함하는 Si 함유층의 두께는 1원자층

미만부터 수원자층 정도로 하는 것이 바람직하다. 또한, Cl을 포함하는 Si 함유층의 두께를 1원자층 이하, 즉 1원자층 또는 1원자층 미만으로 함으로써, 후술하는 스텝 2a에서의 개질 반응의 작용을 상대적으로 높일 수 있어, 스텝 2a에서의 개질 반응에 필요로 하는 시간을 단축할 수 있다. 스텝 1a에서의 Cl을 포함하는 Si 함유층 형성에 필요로 하는 시간을 단축할 수도 있다. 그 결과, 1사이클당 처리 시간을 단축할 수 있어, 토탈 처리 시간을 단축하는 것도 가능해진다. 즉, 성막 레이트를 높게 하는 것도 가능해진다. 또한, Cl을 포함하는 Si 함유층의 두께를 1원자층 이하로 함으로써, 막 두께 균일성의 제어성을 높이는 것도 가능해진다.

[0079]

(잔류 가스 제거)

[0080]

제1 층이 형성된 후, 제1 가스 공급관(232a)의 밸브(243a)를 닫아, HCDS 가스의 공급을 정지한다. 이때, 배기관(231)의 APC 밸브(244)는 연 상태로 하여, 진공 펌프(246)에 의해 처리실(201) 내를 진공 배기하고, 처리실(201) 내에 잔류하는 미반응 혹은 제1 층 형성에 기여한 후의 HCDS 가스를 처리실(201) 내로부터 배제한다(잔류 가스 제거). 또한, 이때, 밸브(243f 내지 243i)는 연 상태로 하여, 불활성 가스로서의 N<sub>2</sub> 가스의 처리실(201) 내의 공급을 유지한다. N<sub>2</sub> 가스는 퍼지 가스로서 작용하고, 이에 의해, 처리실(201) 내에 잔류하는 미반응 혹은 제1 층 형성에 기여한 후의 HCDS 가스를 처리실(201) 내로부터 배제하는 효과를 높일 수 있다.

[0081]

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

[0082]

클로로실란계 원료 가스로서는, 헥사클로로디실란(Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>, 약칭: HCDS) 가스 외에, 테트라클로로실란 즉 실리온 테트라클로라이드(SiCl<sub>4</sub>, 약칭: STC) 가스, 트리클로로실란(SiHCl<sub>3</sub>, 약칭: TCS) 가스, 디클로로실란(SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 약칭: DCS) 가스, 모노클로로 실란(SiH<sub>3</sub>Cl, 약칭: MCS) 가스 등의 무기 원료 가스를 사용해도 된다. 불활성 가스로서는, N<sub>2</sub> 가스 외에, Ar 가스, He 가스, Ne 가스, Xe 가스 등의 희가스를 사용해도 된다.

[0083]

[스텝 2a]

[0084]

(TMB 가스 및 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스 공급)

[0085]

스텝 1a가 종료되고 처리실(201) 내의 잔류 가스를 제거한 후, 제2 가스 공급관(232b)의 밸브(243b)를 열어, 제2 가스 공급관(232b) 내에 TMB 가스를 흘린다. 제2 가스 공급관(232b) 내를 흐른 TMB 가스는, MFC(241b)에 의해 유량 조정된다. 유량 조정된 TMB 가스는, 제2 노즐(249b)의 가스 공급 구멍(250b)으로부터 처리실(201) 내에 공급되고, 배기관(231)으로부터 배기된다. 이때 동시에 밸브(243g)를 열어, 제2 불활성 가스 공급관(232g) 내에 불활성 가스로서의 N<sub>2</sub> 가스를 흘린다. 제2 불활성 가스 공급관(232g) 내를 흐른 N<sub>2</sub> 가스는, MFC(241g)에 의해 유량 조정된다. 유량 조정된 N<sub>2</sub> 가스는, TMB 가스와 함께 처리실(201) 내에 공급된다.

[0086]

이때 동시에, 제4 가스 공급관(232d)의 밸브(243d)를 열어, 제4 가스 공급관(232d) 내에 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 흘린다. 제4 가스 공급관(232d) 내를 흐른 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스는, MFC(241d)에 의해 유량 조정된다. 유량 조정된 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스는, 제4 노즐(249d)의 가스 공급 구멍(250d)으로부터 처리실(201) 내로 공급된다. 이때 동시에 밸브(243i)를 열어, 제4 불활성 가스 공급관(232i) 내에 불활성 가스로서의 N<sub>2</sub> 가스를 흘린다. 제4 불활성 가스 공급관(232i) 내를 흐른 N<sub>2</sub> 가스는, MFC(241i)에 의해 유량 조정된다. 유량 조정된 N<sub>2</sub> 가스는, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스와 함께 처리실(201) 내로 공급된다.

[0087]

처리실(201) 내에 공급된 TMB 가스 및 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스는, 각각 열로 활성화(여기)되고, 제2 불활성 가스 공급관(232g) 및 제4 불활성 가스 공급관(232i)으로부터 공급된 N<sub>2</sub> 가스와 함께, 배기관(231)으로부터 배기된다. 이때, 웨이퍼(200)에 대하여, 열로 활성화된 TMB 가스 및 열로 활성화된 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스가 동시에 공급되게 된다.

[0088]

또한, 이때, 제1 노즐(249a), 제3 노즐(249c), 버퍼실(237) 내의 TMB 가스나 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 침입을 방지하기 위

해서, 밸브(243f, 243h)를 열어, 제1 불활성 가스 공급관(232f), 제3 불활성 가스 공급관(232h) 내에 N<sub>2</sub> 가스를 흘린다. N<sub>2</sub> 가스는, 제1 가스 공급관(232a), 제3 가스 공급관(232c), 제1 노즐(249a), 제3 노즐(249c), 버퍼실(237)을 통해서 처리실(201) 내에 공급되고, 배기관(231)으로부터 배기된다.

[0089]

이때, APC 밸브(244)를 적정하게 조정하여, 처리실(201) 내의 압력을, 예를 들어 1 내지 13300Pa, 바람직하게는 500 내지 5000Pa의 범위 내의 압력으로 한다. 처리실(201) 내의 압력을 이러한 비교적 높은 압력대로 함으로써, TMB 가스 및 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 논플라즈마로 열적으로 활성화시키는 것이 가능해진다. 또한, TMB 가스 및 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 열로 활성화시켜서 공급함으로써, 소프트한 반응을 발생시킬 수 있어, 후술하는 개질을 소프트하게 행할 수 있다. MFC(241b)로 제어하는 TMB 가스의 공급 유량은, 예를 들어 1 내지 1000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. MFC(241d)로 제어하는 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 공급 유량은, 예를 들어 100 내지 10000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. MFC(241f 내지 241i)로 제어하는 N<sub>2</sub> 가스의 공급 유량은, 각각 예를 들어 100 내지 10000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. 이때 처리실(201) 내에 있어서의 TMB 가스의 분압은, 0.01 내지 12667Pa의 범위 내의 압력으로 한다. 또한, 이때 처리실(201) 내에 있어서의 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 분압은, 0.01 내지 13168Pa의 범위 내의 압력으로 한다. 열로 활성화시킨 TMB 가스 및 열로 활성화시킨 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급하는 시간, 즉 가스 공급 시간(조사 시간)은, 예를 들어 1 내지 120초, 바람직하게는 1 내지 60초의 범위 내의 시간으로 한다. 이때의 히터(207)의 온도는, 스텝 1a와 마찬가지로, 웨이퍼(200)의 온도가, 예를 들어 250 내지 700℃, 바람직하게는 300 내지 650℃, 보다 바람직하게는 350 내지 600℃의 범위 내의 온도로 되는 온도로 설정한다.

[0090]

상술한 조건 하에서 웨이퍼(200)에 대하여 TMB 가스를 공급함으로써, 스텝 1a에서 웨이퍼(200) 위에 형성된 제1 층으로서의 Cl을 포함하는 Si 함유층과 TMB 가스가 반응한다. 즉, 제1 층에 포함되는 Cl(클로로기)과 TMB에 포함되는 리간드(메틸기)를 반응시킬 수 있다. 그에 의해, TMB의 리간드와 반응시킨 제1 층의 Cl을, 제1 층으로부터 분리시킴(뿜아냄)과 함께, 제1 층의 Cl과 반응시킨 TMB의 리간드를, TMB로부터 분리시킬 수 있다. 그리고, 리간드가 분리한 TMB의 보라진 환의 N과, 제1 층의 Si를 결합시킬 수 있다. 즉, TMB의 보라진 환을 구성하는 B, N 중 메틸 리간드가 떨어져 미결합손(덴글링 본드)을 갖게 된 N과, 제1 층에 포함되어 미결합손을 갖게 된 Si, 혹은, 미결합손을 갖고 있던 Si를 결합시켜서, Si-N 결합을 형성하는 것이 가능해진다. 이때, TMB의 보라진 환을 구성하는 보라진 환 골격은 파괴되지 않고 유지되게 된다.

[0091]

또한, TMB 가스를 공급하는 공정에서 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 공정을 행함으로써, 구체적으로는, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 공급을 TMB 가스의 공급 기간에 행함으로써, 제1 층 내에, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스에 포함되는 C 성분도 새롭게 넣어지게 된다. 즉, 웨이퍼(200)에 대하여 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급함으로써, 제1 층의 표면에 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스가 흡착하고, 이때, 제1 층 내에, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스에 포함되는 C 성분도 새롭게 넣어지게 된다. 또한, 이때, 예를 들어 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스에 포함되는 C와, 제1 층에 포함되는 Si를 결합시켜서, Si-C 결합을 형성하는 것도 가능해진다.

[0092]

TMB 가스 및 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 상술한 조건 하에서 공급함으로써, TMB에 있어서의 보라진 환 골격을 파괴하지 않고 유지하면서, 제1 층과, TMB 가스 및 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 적정하게 반응시킬 수 있어, 상술한 일련의 반응을 발생시키는 것이 가능해진다. 또한, TMB의 보라진 환 골격을 유지한 상태에서, 이 일련의 반응을 발생시키기 위한 가장 중요한 팩터(조건)는, 웨이퍼(200)의 온도와 처리실(201) 내의 압력, 특히 웨이퍼(200)의 온도라고 생각되며, 이들을 적정하게 제어함으로써, 적정한 반응을 발생시키는 것이 가능해진다.

[0093]

이 일련의 반응에 의해, 제1 층 내에 보라진 환이 새롭게 넣어지고, 제1 층은, 보라진 환 골격을 갖고, Si, B, C 및 N을 포함하는 제2 층, 즉 보라진 환 골격을 갖는 SiBCN층(이하, 간단히 SiBCN층이라고도 함)으로 변화된다(개질된다). 제2 층은, 예를 들어 1원자층 미만부터 수원자층 정도의 두께의 층으로 된다. 보라진 환 골격을 갖는 SiBCN층은, Si, C 및 보라진 환 골격을 포함하는 층이라고도 할 수 있다.

[0094]

또한, 제1 층 내에 보라진 환이 새롭게 넣어짐으로써, 제1 층 내에 보라진 환을 구성하는 B 성분이 새롭게 넣어지게 된다. 또한 이때, 제1 층 내에, 보라진 환을 구성하는 N 성분과, TMB의 리간드에 포함되어 있던 C 성분이, 새롭게 넣어지게 된다.

[0095]

또한, 상술한 바와 같이, 제1 층 내에는, TMB 가스에 포함되어 있던 C 성분뿐만 아니라, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스에 포함되어 있던 C 성분도 새롭게 넣어진다. 그 때문에, 제2 층은, 웨이퍼(200)에 대하여 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하지 않고 제1 층을 개질하여 얻은 층(웨이퍼(200)에 대하여 TMB 가스를 단독으로 공급하여 제1 층을 개질하여 얻은 층)과 비

교하여, 층 내의 C 성분이 더욱 많은 층, 즉 더욱 C 리치한 층으로 된다.

[0096] 또한, 제2 층을 형성할 때, 제1 층에 포함되어 있던 C1이나, TMB 가스나 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스에 포함되어 있던 H는, TMB 가스 및 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스에 의한 제1 층의 개질 반응의 과정에 있어서, 예를 들어 염소(Cl<sub>2</sub>) 가스나 수소(H<sub>2</sub>) 가스나 염화수소(HCl) 가스 등의 가스 상태 물질을 구성하고, 배기관(231)을 통해서 처리실(201) 내로부터 배출된다. 즉, 제1 층 내의 C1 등의 불순물은, 제1 층 내로부터 뽑아내어지거나, 탈리하거나 함으로써, 제1 층으로부터 분리되게 된다. 이에 의해, 제2 층은, 제1 층에 비해 C1 등의 불순물이 적은 층으로 된다.

[0097] 또한, 제2 층을 형성할 때, TMB에 포함되는 보라진 환을 구성하는 보라진 환 골격을 파괴하지 않고, 유지함으로써, 보라진 환의 중앙의 공간을 유지할 수 있어, 포러스 형상의 SiBCN층을 형성하는 것이 가능해진다.

[0098] (잔류 가스 제거)

[0099] 제2 층이 형성된 후, 제2 가스 공급관(232b)의 밸브(243b) 및 제4 가스 공급관(232d)의 밸브(243d)를 닫아, TMB 가스 및 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 공급을 정지한다. 이때, 배기관(231)의 APC 밸브(244)는 연 상태로 하여, 진공 펌프(246)에 의해 처리실(201) 내를 진공 배기하여, 처리실(201) 내에 잔류하는 미반응 혹은 제2 층 형성에 기여한 후의 잔류 가스나 반응 부생성물을 처리실(201) 내로부터 배제한다. 또한, 이때, 밸브(243f 내지 243i)는 연 상태로 하여, 불활성 가스로서의 N<sub>2</sub> 가스의 처리실(201) 내의 공급을 유지한다. N<sub>2</sub> 가스는 퍼지 가스로서 작용하고, 이에 의해, 처리실(201) 내에 잔류하는 미반응 혹은 제2 층 형성에 기여한 후의 잔류 가스나 반응 부생성물을 처리실(201) 내로부터 배제하는 효과를 높일 수 있다.

[0100] 또한, 이때, 처리실(201) 내에 잔류하는 가스를 완전히 배제하지 않아도 되고, 처리실(201) 내를 완전히 퍼지하지 않아도 된다. 처리실(201) 내에 잔류하는 가스가 미량이면, 그 후에 행해지는 스텝 1a에 있어서 악영향이 발생하는 일은 없다. 이때 처리실(201) 내에 공급하는 N<sub>2</sub> 가스의 유량도 대유량으로 할 필요는 없고, 예를 들어 반응관(203)(처리실(201))의 용적과 동일한 정도의 양을 공급함으로써, 스텝 1a에 있어서 악영향이 발생하지 않을 정도의 퍼지를 행할 수 있다. 이와 같이, 처리실(201) 내를 완전히 퍼지하지 않음으로써, 퍼지 시간을 단축하여, 스루풋을 향상시킬 수 있다. 또한, N<sub>2</sub> 가스의 소비도 필요 최소한으로 억제하는 것이 가능해진다.

[0101] 유기 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스로서는, TMB 가스 외에, 예를 들어 n,n',n"-트리에틸보라진(약칭: TEB) 가스, n,n',n"-트리-n-프로필보라진(약칭: TPB) 가스, n,n',n"-트리이소프로필보라진(약칭: TIPB) 가스, n,n',n"-트리-n-부틸보라진(약칭: TBB) 가스, n,n',n"-트리이소부틸보라진(약칭: TIBB) 가스 등을 사용해도 된다. 예를 들어, TPB는 도 16의 (b)에 나타내는 화학 구조식 중 R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>5</sub>가 H이며, R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub>이 프로필기(-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)이며, 도 16의 (d)에 나타내는 화학 구조식으로 나타낼 수 있다. 또한, TMB는 보라진 환 골격을 갖고, 메틸기를 리간드로서 포함하는 보라진 화합물이다. TEB는 보라진 환 골격을 갖고, 에틸기를 리간드로서 포함하는 보라진 화합물이다. TPB는 보라진 환 골격을 갖고, 프로필기를 리간드로서 포함하는 보라진 화합물이다. TIPB는 보라진 환 골격을 갖고, 이소프로필기를 리간드로서 포함하는 보라진 화합물이다. TBB는 보라진 환 골격을 갖고, 부틸기를 리간드로서 포함하는 보라진 화합물이다. TIBB는 보라진 환 골격을 갖고, 이소부틸기를 리간드로서 포함하는 보라진 화합물이다.

[0102] 탄소 함유 가스로서는, 프로필렌(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) 가스 이외에, 아세틸렌(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) 가스나 에틸렌(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) 가스 등의 탄화수소계의 가스, 즉 N 비함유의 탄소 함유 가스를 사용할 수 있다. 탄소 함유 가스로서, 그 조성식 중(1분자 중)에 있어서 C원자를 포함하고, N원자를 포함하지 않는 탄화수소계 가스를 사용함으로써 스텝 2a에 있어서 탄소 함유 가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때에 제1 층 내, 즉 제2 층 내 탄소 함유 가스로부터 유래되는 N 성분이 첨가되어 버리는 것을 억제할 수 있다. 즉, 제2 층 내 N 성분을 첨가할 때의 질소원을, TMB 가스만으로 할 수 있다. 그 결과, 후술하는 소정 횟수 실시 공정에 있어서 형성되는 보라진 환 골격을 갖는 SiBCN막 내의 N 농도의 증가를 억제하면서, 그 C 농도를 높게 하는 것이 가능해진다.

[0103] 이상 설명한 바와 같이 반응 가스의 가스종(조성)이나, 탄소 함유 가스의 가스종(조성)을 각각 적절하게 선택함으로써, SiBCN막의 조성비를 적절하게 제어할 수 있다.

[0104] 또한, SiBCN막 내의 C 농도를 더 높이기 위해서는, 스텝 2a에 있어서 TMB 가스 및 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력을, 스텝 1a에 있어서, HCDS 가스를 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력보다도 크게 하는 것이 바람직하다. C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스 등의 탄화수소계 가스는, 제1 층에 대하여 비교적 흡착하기 어려운 경향이 있지만,

처리실(201) 내의 압력을 상술한 바와 같이 설정함으로써, 제1 층에의 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 흡착을 촉진시키고, 또한, 제1 층과 TMB 가스의 반응을 촉진시키고, 결과적으로, 스텝 2a에서 형성되는 제2 층 내의 C 농도, 즉 SiBCN막 내의 C 농도를 더 높일 수 있게 된다. 반대로, SiBCN막 내의 C 농도의 증가량을 적정하게 억제하기 위해서는, TMB 가스 및 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력을, HCDS 가스를 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력 이하의 압력으로 설정하는 것이 바람직하다. 이와 같이, TMB 가스 및 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력을 적정하게 제어함으로써, SiBCN막 내의 C 농도를 미세 조정하는 것이 가능해진다.

[0105] 또한, SiBCN막 내의 C 농도는, TMB 가스 및 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 공급 시간이나 공급 유량 등의 공급 조건을 제어함으로써도 미세 조정하는 것이 가능하다. 예를 들어, 스텝 2a에 있어서, TMB 가스 및 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급할 때의 가스 공급 시간을 길게 하거나, TMB 가스 및 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 공급 유량을 크게 하거나 함으로써, SiBCN막 내의 C 농도를 더 높이는 것이 가능해진다. 또한, 예를 들어 TMB 가스의 공급 유량에 대한 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 공급 유량의 비율을 크게 함으로써, 즉 처리실(201) 내에 있어서의 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 분압을 TMB 가스의 분압보다도 크게 함으로써, SiBCN막 내의 C 농도를 높이는 것이 가능해진다. 또한 예를 들어, 스텝 2a에 있어서, TMB 가스 및 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급할 때의 가스 공급 시간을 짧게 하거나, TMB 가스 및 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 공급 유량을 작게 하거나 함으로써, SiBCN막 내의 C 농도의 증가량을 적정하게 억제하는 것이 가능해진다. 또한, 예를 들어 TMB 가스의 공급 유량에 대한 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 공급 유량의 비율을 작게 함으로써, 즉 처리실(201) 내에 있어서의 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 분압을 TMB 가스의 분압보다도 작게 함으로써, SiBCN막 내의 C 농도의 증가량을 적정하게 억제하는 것이 가능해진다.

[0106] 이와 같이, TMB 가스 및 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 공정에서의 공급 조건(가스의 공급 시간, 공급 유량, 분압, 처리실(201) 내의 압력 등)을 제어함으로써, SiBCN막 내의 C 농도를 미세 조정할 수 있게 된다.

[0107] 불활성 가스로서는, N<sub>2</sub> 가스 외에, Ar 가스, He 가스, Ne 가스, Xe 가스 등의 희가스를 사용해도 된다.

[0108] (소정 횟수 실시)

[0109] 상술한 스텝 1a, 2a를 1사이클로 하고, 이 사이클을 1회 이상(소정 횟수) 행함으로써, 즉 스텝 1a, 2a를 교대로 1회 이상(소정 횟수) 행함으로써, 웨이퍼(200) 위에 소정 조성 및 소정 막 두께의, 보라진 환 골격을 갖고, Si, B, C 및 N을 포함하는 박막(이하, 보라진 환 골격을 갖는 SiBCN막, 혹은 간단히 SiBCN막이라고도 함)을 성막할 수 있다. 또한, 상술한 사이클은, 복수회 반복하는 것이 바람직하다. 즉, 1사이클당 형성하는 SiBCN층의 두께를 원하는 막 두께보다도 작게 하고, 상술한 사이클을 원하는 막 두께가 될 때까지 복수회 반복하는 것이 바람직하다. 보라진 환 골격을 갖는 SiBCN막은, Si, C 및 보라진 환 골격을 포함하는 박막이라고도 할 수 있다.

[0110] 이때, 각 스텝에 있어서의 처리실(201) 내의 압력이나 가스 공급 시간 등의 처리 조건을 제어함으로써, 보라진 환 골격을 갖는 SiBCN층에 있어서의 각 원소 성분, 즉 Si 성분, B 성분, C 성분, N 성분의 비율, 즉 Si 농도, B 농도, C 농도, N 농도를 미세 조정할 수 있으며, 보라진 환 골격을 갖는 SiBCN막의 조성비를 보다 치밀하게 제어할 수 있다.

[0111] 또한, 사이클을 복수회 행하는 경우, 적어도 2사이클째 이후의 각 스텝에 있어서, 「웨이퍼(200)에 대하여 소정의 가스를 공급한다」라고 기재한 부분은, 「웨이퍼(200) 위에 형성되어 있는 층에 대하여, 즉 적층체로서의 웨이퍼(200)의 최표면에 대하여 소정의 가스를 공급한다」는 것을 의미하고, 「웨이퍼(200) 위에 소정의 층을 형성한다」라고 기재한 부분은, 「웨이퍼(200) 위에 형성되어 있는 층 위, 즉 적층체로서의 웨이퍼(200)의 최표면 위에 소정의 층을 형성한다」는 것을 의미한다. 이 점은, 상술한 바와 같다. 또한, 이 점은, 후술하는 각 변형예, 다른 실시 형태에 있어서도 마찬가지이다.

[0112] (퍼지 및 대기압 복귀)

[0113] 소정 조성 및 소정 막 두께의 보라진 환 골격을 갖는 SiBCN막을 형성하는 성막 처리가 이루어지면, 밸브(243f 내지 243i)를 열어, 불활성 가스 공급관(232f 내지 232i)의 각각으로부터 불활성 가스로서의 N<sub>2</sub> 가스를 처리실(201) 내에 공급하고 배기관(231)으로부터 배기한다. N<sub>2</sub> 가스는 퍼지 가스로서 작용하고, 이에 의해, 처리실(201) 내가 불활성 가스로 퍼지되어, 처리실(201) 내에 잔류하는 가스나 반응 부생성물이 처리실(201) 내로부터 제거된다(퍼지). 그 후, 처리실(201) 내의 분위기가 불활성 가스로 치환되어(불활성 가스 치환), 처리실(201)

내의 압력이 상압으로 복귀된다(대기압 복귀).

- [0114] (보트 언로드 및 웨이퍼 디스차지)
- [0115] 그 후, 보트 엘리베이터(115)에 의해 시일 캡(219)이 하강되고, 반응관(203)의 하단이 개구됨과 함께, 처리가 끝난 웨이퍼(200)가 보트(217)에 지지된 상태에서 반응관(203)의 하단으로부터 반응관(203)의 외부로 반출(보트 언로드)된다. 그 후, 처리가 끝난 웨이퍼(200)는 보트(217)로부터 취출된다(웨이퍼 디스차지).
- [0116] (3) 본 실시 형태에 관한 효과
- [0117] 본 실시 형태에 따르면, 이하에 나타내는 1개 또는 복수의 효과를 발휘한다.
- [0118] (a) 본 실시 형태의 성막 시퀀스에 의하면, 스텝 1a, 2a를 포함하는 사이클을 소정 횟수 행함으로써, 웨이퍼(200) 위에 종래의 SiCN막이나 SiOCN막 등에 비하여, HF에 대한 내성이 높고, 유전율이 낮은 SiBCN막을 저온 영역에서 성막하는 것이 가능해진다. 즉, 상반된 관계에 있는 HF에 대한 내성의 향상과 유전율의 저하를 양립시키는 것이 가능한 막막을, 저온 영역에서 성막하는 것이 가능해진다.
- [0119] (b) 본 실시 형태의 성막 시퀀스에 의하면, 스텝 1a에서 HCDS 가스를 공급하고, 웨이퍼(200) 위에 제1 층을 형성한 후, 스텝 2a에서 TMB 가스 및 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하여 제1 층을 개질하고, 제2 층을 더 형성하도록 했으므로, SiBCN막의 조성을 용이하게 제어할 수 있어, 원하는 특성을 갖는 SiBCN막을 형성하는 것이 가능해진다.
- [0120] 특히, 본 실시 형태의 성막 시퀀스에 의하면, 1사이클 중에, 제1 카본 소스인 TMB 가스를 공급하는 공정과, 제2 카본 소스인 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 공정의 2개의 공정을 행함으로써, 즉 1사이클 중에 2종류의 카본 소스(더블 카본 소스)를 사용해서 성막을 행함으로써, SiBCN막 내에, TMB 가스에 포함되어 있던 C 성분뿐만 아니라, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스에 포함되어 있던 C 성분을 새롭게 첨가하는 것이 가능해진다. 즉, SiBCN막 내의 C 농도를 더욱 높게 하는 것이 가능해진다.
- [0121] 또한, 본 실시 형태의 성막 시퀀스에 의하면, 탄소 함유 가스로서, 조성식 중(1분자 중)에 있어서 C원자를 포함하고, N원자를 포함하지 않는 탄화수소계 가스(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스)를 사용함으로써 스텝 2a에 있어서 탄소 함유 가스를 공급할 때에 제2 층 내에 탄소 함유 가스로부터 유래되는 N 성분이 첨가되어 버리는 것을 억제하는 것이 가능해진다. 이에 의해, SiBCN막 내의 N 농도의 증가를 억제하면서, C 농도를 높게 하는 것이 용이해진다.
- [0122] 또한, SiBCN막 내의 B 농도나 C 농도를 조정함으로써, HF나 핫 인산에 대한 SiBCN막의 내성을 제어하는 것이 가능해진다. 예를 들어, SiBCN막 내의 B 농도, C 농도를 증가시킴으로써, HF에 대한 내성을 SiN막보다도 높게 할 수 있고, 막 내의 B 농도, C 농도를 저하시킴으로써, HF에 대한 내성을 SiN막보다도 저하시킬 수 있다. 또한, 막 내의 B 농도를 증감시킨 경우, 핫 인산에 대한 내성의 변화는, HF에 대한 내성의 변화와 상이한 거동을 나타내는 경향이 있고, 막 내의 C 농도를 증감시킨 경우, 핫 인산에 대한 내성의 변화는, HF에 대한 내성의 변화와 마찬가지로의 거동을 나타내는 경향이 있다. 예를 들어, SiBCN막 내의 B 농도를 증가시킴으로써, 핫 인산에 대한 내성을 SiN막보다도 저하시킬 수 있고, 막 내의 B 농도를 저하시킴으로써, 핫 인산에 대한 내성을 SiN막보다도 높게 할 수 있다. 또한, 예를 들어 SiBCN막 내의 C 농도를 증가시킴으로써, 핫 인산에 대한 내성을 SiN막보다도 높게 할 수 있고, 막 내의 C 농도를 저하시킴으로써, 핫 인산에 대한 내성을 SiN막보다도 저하시킬 수 있다.
- [0123] (c) 본 실시 형태의 성막 시퀀스에 의하면, 반응 가스로서, 환원성이 높고, Cl 등의 할로젠 원소의 원자와의 반응성이 높은 유기 보라진 화합물을 포함하는 가스(TMB 가스)를 사용한다. 그 때문에, 스텝 2a에 있어서, 제1 층과 반응 가스를 효율적으로 반응시킬 수 있어, 제2 층을 효율적으로 형성할 수 있다. 이에 의해, SiBCN막의 성막 처리의 생산성을 향상시킬 수 있다.
- [0124] 또한, 본 실시 형태의 성막 시퀀스에 의하면, HCDS 가스, TMB 가스, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 3종류의 가스를 사용함으로써 Si, B, N 및 C의 4개의 원소를 포함하는 SiBCN막을 성막하는 것이 가능해진다. 즉, 성막 시에, 실리콘 소스, 붕소 소스, 질소 소스, 카본 소스의 4종류의 소스를 따로따로 공급할 필요가 없다. 그 때문에, 1사이클당 소요 시간을 단축시킬 수 있어, 성막 처리의 생산성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0125] 또한, 본 실시 형태의 성막 시퀀스에 의하면, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 공정과, TMB 가스를 공급하는 공정을 동시에 행함으로써, 이들 공정을 따로따로 행하는 경우와 비교하여, 1사이클당 소요 시간을 단축하는 것이 가능해진다. 이에 의해, SiBCN막을 형성할 때의 스루풋의 저하를 피할 수 있어, 성막 처리의 생산성의 저하를 피하는 것이 가능해진다.

- [0126] (d) 본 실시 형태의 성막 시퀀스에 의하면, 제2 층을 형성할 때, 유기 보라진 화합물에 포함되는 보라진 환을 구성하는 보라진 환 골격을 파괴하지 않고, 유지함으로써, SiBCN막을 포러스 형상의 막으로 할 수 있어, 막의 유전율을 한층 저하시키는 것이 가능해진다. 즉, 포러스 형상의 구조를 갖는 유전율이 매우 낮은 저유전율막(Low-k막)을 성막하는 것이 가능해진다.
- [0127] 또한, 본 실시 형태의 성막 시퀀스에 의하면, 제2 층을 형성할 때, 예를 들어 상술한 처리 조건보다도 웨이퍼 온도를 높게 하거나, 처리실 내 압력을 높게 하거나 함으로써, 유기 보라진 화합물에 포함되는 보라진 환을 구성하는 보라진 환 골격 중 적어도 그 일부를 유지하지 않고, 파괴함으로써, 보라진 환의 중앙의 공간을 소멸시킬 수도 있다. 이에 의해, SiBCN막 내의 보라진 환 골격의 상태(밀도), 즉 SiBCN막의 포러스의 상태(밀도)를 변화시킬 수 있어, SiBCN막의 유전율을, 미세 조정할 수 있게 된다.
- [0128] 이와 같이, 본 실시 형태의 성막 시퀀스에 의하면, SiBCN막 내의 보라진 환 골격의 상태를 변화시킴으로써, 즉 보라진 환 골격을 유지하거나, 그 적어도 일부를 파괴하거나 함으로써, SiBCN막의 유전율을 제어하는 것이 가능해진다. 또한, 막 내의 보라진 환 골격의 상태를 변화시킴으로써, 막 스트레스를 제어하는 것도 가능해진다.
- [0129] (e) 본 실시 형태의 성막 시퀀스에 의하면, 스텝 2a에서, 제1 층과 TMB 가스를 반응시킴으로써, 제1 층 내로부터, Cl 등의 불순물을 뽑아내거나 탈리시키거나 할 수 있다. 그 결과, SiBCN막 내의 불순물 농도를 저감시킬 수 있어, SiBCN막의 HF에 대한 내성을 한층 향상시키는 것이 가능해진다.
- [0130] (변형예 1)
- [0131] 도 4, 도 5의 (a)에 나타난 상술한 성막 시퀀스에서는, 스텝 1a, 2a를 교대로 행하는 사이클을 1회 이상(소정 횟수) 행하는 예에 대하여 설명했지만, 본 실시 형태는 이러한 형태에 한정되지 않는다. 예를 들어, 스텝 1a, 2a를 동시에 행하는 사이클을 1회 이상(소정 횟수) 행하도록 해도 된다. 즉, HCDS 가스, TMB 가스, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 동시에 공급하도록 해도 된다. 도 5의 (b)는 스텝 1a, 2a를 동시에 행하는 사이클을 복수회(n회) 행하는 예를, 도 5의 (c)는 스텝 1a, 2a를 동시에 행하는 사이클을 1회 행하는 예를 각각 나타낸다. 도 5의 (b)에 나타내는 성막 시퀀스에서는, 주로 사이클의 실시 횟수를 조정함으로써, 또한, 도 5의 (c)에 나타내는 성막 시퀀스에서는, 주로 사이클의 실시 시간(가스 공급 시간)을 조정함으로써, SiBCN막의 막 두께를 제어할 수 있다. 이들 경우에 있어서의 처리 조건도, 도 4, 도 5의 (a)에 나타난 상술한 성막 시퀀스에 있어서의 처리 조건과 마찬가지로 처리 조건으로 하면 된다.
- [0132] 이와 같이, HCDS 가스, TMB 가스, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 동시에 공급하도록 해도, 상술한 실시 형태와 마찬가지로 작용 효과가 얻어진다. 단, 상술한 실시 형태와 같이, HCDS 가스의 공급과, TMB 가스 및 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 공급을, 그들 사이에 처리실(201) 내의 퍼지를 사이에 두고 교대로 행하는 쪽이, HCDS 가스와, TMB 가스 및 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를, 표면 반응이 지배적인 조건 하에서 적절하게 반응시킬 수 있어, 막 두께 제어의 제어성을 높일 수 있어, 바람직하다.
- [0133] (변형예 2)
- [0134] 또한, 도 4, 도 5의 (a)에 나타난 상술한 성막 시퀀스에서는, TMB 가스를 공급하는 스텝 2a에서 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 예에 대하여 설명했지만, 본 실시 형태는 이러한 형태에 한정되지 않는다. 예를 들어, HCDS 가스를 공급하는 스텝 1a에서 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하도록 해도 된다. 또한, 스텝 1a, 2a의 양쪽의 스텝에서 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하도록 해도 된다.
- [0135] 이들 모든 경우에 있어서도, 상술한 실시 형태와 마찬가지로 작용 효과가 얻어진다. 단, 스텝 1a에서 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 것보다도, 스텝 2a에서 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 쪽이, 처리실(201) 내에 있어서의 HCDS 가스와 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 기상 반응을 피할 수 있고, 즉 처리실(201) 내에서의 파티클의 발생을 억제할 수 있어, 바람직하다.
- [0136] <본 발명의 제2 실시 형태>
- [0137] 이어서, 본 발명의 제2 실시 형태에 대하여 설명한다.
- [0138] 상술한 제1 실시 형태에서는, 스텝 1a, 2a를 포함하는 사이클을 소정 횟수 행함으로써, 기판 위에, 보라진 환 골격을 갖는 SiBCN막을 형성하는 예에 대하여 설명했지만, 본 실시 형태에서는, 상술한 스텝 1a, 2a와 마찬가지로 행하는 스텝 1b, 2b에 더하여, 기판에 대하여 질화 가스(NH<sub>3</sub> 가스)를 공급하는 스텝 3b를 더 포함하는 사이클을 소정 횟수 행함으로써, 기판 위에, 보라진 환 골격을 갖는 SiBCN막을 형성하는 예에 대하여 설명한다.

- [0139] (제1 시퀀스)
- [0140] 우선, 본 실시 형태의 제1 시퀀스에 대하여 설명한다. 도 6은 본 실시 형태의 제1 시퀀스에 있어서의 성막 플로우를 도시하는 도면이다. 도 7은 본 실시 형태의 제1 시퀀스에 있어서의 가스 공급 및 플라즈마 파워(고주파 전력) 공급의 타이밍을 도시하는 도면으로, (a)는 논플라즈마로 성막을 행하는 시퀀스예를 나타내고, (b)는 플라즈마를 사용해서 성막을 행하는 시퀀스예를 나타낸다.
- [0141] 본 실시 형태의 제1 시퀀스에서는, 웨이퍼(200)에 대하여 Si 및 Cl을 포함하는 클로로실란계 원료 가스로서 HCDS 가스를 공급하는 공정과, 웨이퍼(200)에 대하여 유기 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스로서 TMB 가스를 공급하는 공정과, 웨이퍼(200)에 대하여 질화 가스로서 NH<sub>3</sub> 가스를 공급하는 공정을 포함하는 사이클을, 유기 보라진 화합물에 있어서의 보라진 환 골격이 유지되는 조건 하에서, 소정 횟수 행함으로써, 웨이퍼(200) 위에 보라진 환 골격을 갖는 SiBCN막을 형성한다.
- [0142] 또한, 여기에서는, HCDS 가스를 공급하는 공정, TMB 가스를 공급하는 공정 및 NH<sub>3</sub> 가스를 공급하는 공정 중, TMB 가스를 공급하는 공정에서, 웨이퍼(200)에 대하여 탄소 함유 가스로서 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 공정을 행하도록 한다. 또한, TMB 가스를 공급하는 공정에서는, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 공급을, TMB 가스의 공급 기간에 행하도록 한다. 즉, 웨이퍼(200)에 대하여, TMB 가스와 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 동시에 공급하도록 한다.
- [0143] 본 시퀀스가 제1 실시 형태의 성막 시퀀스와 다른 것은, 스텝 1a, 2a와 마찬가지로 행하는 스텝 1b, 2b에 대하여 스텝 3b를 더 포함하는 점뿐이며, 그 외에는 제1 실시 형태의 성막 시퀀스와 마찬가지로이다. 이하, 본 실시 형태의 스텝 3b에 대하여 설명한다.
- [0144] [스텝 3b]
- [0145] (NH<sub>3</sub> 가스 공급)
- [0146] 스텝 2b가 종료되고 처리실(201) 내의 잔류 가스를 제거한 후, 제3 가스 공급관(232c)의 밸브(243c)를 열어, 제3 가스 공급관(232c) 내에 NH<sub>3</sub> 가스를 흘린다. 제3 가스 공급관(232c) 내를 흐른 NH<sub>3</sub> 가스는, MFC(241c)에 의해 유량 조정된다. 유량 조정된 NH<sub>3</sub> 가스는, 제3 노즐(249c)의 가스 공급 구멍(250c)으로부터 버퍼실(237) 내에 공급된다. 이때, 제1 막대 형상 전극(269) 및 제2 막대 형상 전극(270) 사이에 고주파 전력을 인가하지 않음으로써, 버퍼실(237) 내에 공급된 NH<sub>3</sub> 가스는 열로 활성화(여기)되어, 가스 공급 구멍(250e)으로부터 처리실(201) 내에 공급되고, 배기관(231)으로부터 배기된다(도 7의 (a) 참조). 또한, 이때, 제1 막대 형상 전극(269) 및 제2 막대 형상 전극(270) 사이에 고주파 전원(273)으로부터 정합기(272)를 통해서 고주파 전력을 인가함으로써, 버퍼실(237) 내에 공급된 NH<sub>3</sub> 가스는 플라즈마 여기되고, 활성화중으로서 가스 공급 구멍(250e)으로부터 처리실(201) 내에 공급되고, 배기관(231)으로부터 배기된다(도 7의 (b) 참조). 이때 웨이퍼(200)에 대하여, 열 또는 플라즈마로 활성화된 NH<sub>3</sub> 가스가 공급되게 된다. 이때 동시에 밸브(243h)를 열어, 제3 불활성 가스 공급관(232h) 내에 N<sub>2</sub> 가스를 흘린다. N<sub>2</sub> 가스는 NH<sub>3</sub> 가스와 함께 처리실(201) 내에 공급되고, 배기관(231)으로부터 배기된다.
- [0147] 또한, 이때, 제1 노즐(249a), 제2 노즐(249b), 제4 노즐(249d) 내의 NH<sub>3</sub> 가스의 침입을 방지하기 위해서, 밸브(243f, 243g, 243i)를 열어, 제1 불활성 가스 공급관(232f), 제2 불활성 가스 공급관(232g), 제4 불활성 가스 공급관(232i) 내에 N<sub>2</sub> 가스를 흘린다. N<sub>2</sub> 가스는 제1 가스 공급관(232a), 제2 가스 공급관(232b), 제4 가스 공급관(232d), 제1 노즐(249a), 제2 노즐(249b), 제4 노즐(249d)을 통해서 처리실(201) 내에 공급되고, 배기관(231)으로부터 배기된다.
- [0148] NH<sub>3</sub> 가스를 플라즈마 여기하지 않고 열로 활성화시켜서 흘릴 때는, APC 밸브(244)를 적정하게 조정하여, 처리실(201) 내의 압력을, 예를 들어 1 내지 3000Pa의 범위 내의 압력으로 한다. 처리실(201) 내의 압력을 이러한 비교적 높은 압력으로 함으로써, NH<sub>3</sub> 가스를 논플라즈마로 열적으로 활성화시키는 것이 가능해진다. 또한, NH<sub>3</sub> 가스는 열로 활성화시켜서 공급한 쪽이, 비교적 소프트한 반응을 발생시킬 수 있어, 후술하는 질화를 비교적 소프트하게 행할 수 있다. 처리실(201) 내에 있어서의 NH<sub>3</sub> 가스의 분압은, 예를 들어 0.01 내지 2970Pa의 범위 내의 압력으로 한다. MFC(241c)로 제어하는 NH<sub>3</sub> 가스의 공급 유량은, 예를 들어 100 내지 10000sccm의 범위 내의

유량으로 한다. MFC(241f 내지 241i)로 제어하는 N<sub>2</sub> 가스의 공급 유량은, 각각 예를 들어 100 내지 10000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. 열로 활성화시킨 NH<sub>3</sub> 가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급하는 시간, 즉 가스 공급 시간(조사 시간)은, 예를 들어 1 내지 120초, 바람직하게는 1 내지 60초의 범위 내의 시간으로 한다. 이때의 히터(207)의 온도는, 스텝 1b, 2b와 마찬가지로, 웨이퍼(200)의 온도가, 예를 들어 250 내지 700℃, 바람직하게는 300 내지 650℃, 보다 바람직하게는 350 내지 600℃의 범위 내의 온도로 되는 온도로 설정한다.

[0149] NH<sub>3</sub> 가스를 플라즈마 여기함으로써 활성중으로서 흘릴 때는, APC 밸브(244)를 적정하게 조정하여, 처리실(201) 내의 압력을, 예를 들어 1 내지 100Pa의 범위 내의 압력으로 한다. 처리실(201) 내에 있어서의 NH<sub>3</sub> 가스의 분압은, 예를 들어 0.01 내지 100Pa의 범위 내의 압력으로 한다. MFC(241c)로 제어하는 NH<sub>3</sub> 가스의 공급 유량은, 예를 들어 100 내지 10000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. MFC(241f 내지 241i)로 제어하는 N<sub>2</sub> 가스의 공급 유량은, 각각 예를 들어 100 내지 10000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. NH<sub>3</sub> 가스를 플라즈마 여기함으로써 얻어진 활성종을 웨이퍼(200)에 대하여 공급하는 시간, 즉 가스 공급 시간(조사 시간)은, 예를 들어 1 내지 120초, 바람직하게는 1 내지 60초의 범위 내의 시간으로 한다. 이때의 히터(207)의 온도는, 스텝 1b, 2b와 마찬가지로, 웨이퍼(200)의 온도가, 예를 들어 250 내지 700℃, 바람직하게는 300 내지 650℃, 보다 바람직하게는 350 내지 600℃의 범위 내의 온도로 되는 온도로 설정한다. 고주파 전원(273)으로부터 제1 막대 형상 전극(269) 및 제2 막대 형상 전극(270) 사이에 인가하는 고주파 전력은, 예를 들어 50 내지 1000W의 범위 내의 전력으로 되도록 설정한다.

[0150] 이때 처리실(201) 내에 흘리고 있는 가스는, 처리실(201) 내의 압력을 높게 함으로써 열적으로 활성화된 NH<sub>3</sub> 가스, 혹은, NH<sub>3</sub> 가스를 플라즈마 여기함으로써 얻어진 활성종이며, 처리실(201) 내에는 HCDS 가스도 TMB 가스도 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스도 흘리지 않는다. 따라서, NH<sub>3</sub> 가스는 기상 반응을 일으키지 않고, 활성화되거나, 혹은 활성종으로 된 NH<sub>3</sub> 가스는, 스텝 2b에서 웨이퍼(200) 위에 형성된 보라진 환 골격을 갖고, Si, B, C 및 N을 포함하는 제2 층 내 중 적어도 일부와 반응한다. 이에 의해 제2 층은 질화되어, 보라진 환 골격을 갖고, Si, B, C 및 N을 포함하는 제3 층(SiBCN층)으로 개질된다. 제3 층은, 예를 들어 1원자층 미만부터 수원자층 정도의 두께의 층으로 된다. 또한, 제3 층은 제2 층보다도 N 농도가 높고, C 농도가 낮은 층으로 된다.

[0151] 제3 층을 형성하는 공정에서는, 질화 가스에 의해, 제2 층에 있어서의 보라진 환 골격이 유지되는 조건 하에서, 제2 층을 질화시킴으로써 제2 층을 개질하게 된다. 즉, 제2 층의 질화에 의해, 제2 층에 N을 더 부여하게 된다. 또한, 제2 층의 질화에 의해, 제2 층에 포함되는 C의 적어도 일부를 제2 층으로부터 분리시키게(뿔아내어지게) 된다. 이때, 제2 층에 포함되는 보라진 환을 구성하는 보라진 환 골격은 파괴되지 않고 유지되게 된다.

[0152] NH<sub>3</sub> 가스를 상술한 조건 하에서 공급함으로써, 제2 층에 있어서의 보라진 환 골격을 파괴하지 않고 유지하면서, 제2 층과 NH<sub>3</sub> 가스를 적정하게 반응시킬 수 있어, 상술한 반응을 발생시키는 것이 가능해진다. 또한, 제2 층의 보라진 환 골격을 유지한 상태에서, 이 반응을 발생시키기 위한 가장 중요한 팩터(조건)는, 웨이퍼(200)의 온도와 처리실(201) 내의 압력, 특히 웨이퍼(200)의 온도라고 생각되며, 이들을 적정하게 제어함으로써, 적정한 반응을 발생시키는 것이 가능해진다.

[0153] 또한, 도 7의 (a)에 도시한 바와 같이, NH<sub>3</sub> 가스를 열로 활성화시켜서 처리실(201) 내에 흘림으로써, 제2 층을 열 질화하여 제3 층으로 개질(변화)시킬 수 있다. 이때, 제2 층에 있어서의 N 성분의 비율을 증가시키면서, 활성화된 NH<sub>3</sub> 가스의 에너지에 의해, 제2 층에 있어서의 C 성분의 적어도 일부를 탈리시킴으로써(뿔아냄으로써), 제3 층의 N 농도와 C 농도가 미세 조정된다. 즉, N 농도를 증가시키는 방향으로, 또한, C 농도를 감소시키는 방향으로, 제3 층의 조성비를 미세 조정할 수 있다. 또한, 이때 처리실(201) 내의 압력이나 가스 공급 시간 등의 처리 조건을 제어함으로써, 제3 층의 조성비를 보다 치밀하게 제어할 수 있다.

[0154] 또한, 도 7의 (b)에 도시한 바와 같이, NH<sub>3</sub> 가스를 플라즈마 여기함으로써 얻어진 활성종을 처리실(201) 내에 흘림으로써, 제2 층을 플라즈마 질화하여 제3 층으로 개질(변화)시킬 수 있다. 이때, 제2 층에 있어서의 N 성분의 비율을 증가시키면서, 활성종의 에너지에 의해, 제2 층에 있어서의 C 성분의 적어도 일부를 탈리시킴으로써(뿔아냄으로써), 제3 층의 N 농도와 C 농도가 미세 조정된다. 즉, N 농도를 증가시키는 방향으로, 또한, C 농도를 감소시키는 방향으로, 제3 층의 조성비를 미세 조정할 수 있다. 또한, 이때 처리실(201) 내의 압력이나

가스 공급 시간 등의 처리 조건을 제어함으로써, 제3 층의 조성비를 보다 치밀하게 제어할 수 있다.

- [0155] 또한, 이때, 제2 층의 질화 반응은 포화시키지 않도록 하는 것이 바람직하다. 예를 들어 스텝 1b, 2b에서 1원자층 미만부터 수원자층의 두께의 제2 층을 형성한 경우에는, 그 제2 층의 일부를 질화시키도록 하는 것이 바람직하다. 이 경우, 1원자층 미만부터 수원자층의 두께의 제2 층의 전체를 질화시키지 않도록, 제2 층의 질화 반응이 불포화로 되는 조건 하에서 질화를 행한다.
- [0156] 또한, 제2 층의 질화 반응을 불포화로 하기 위해서는, 스텝 3b에 있어서의 처리 조건을 상술한 처리 조건으로 하면 되지만, 또한 스텝 3b에 있어서의 처리 조건을 다음 처리 조건으로 함으로써, 제2 층의 질화 반응을 불포화로 하는 것이 용이해진다.
- [0157] [NH<sub>3</sub> 가스를 열로 활성화시켜서 흘릴 때]
- [0158] 웨이퍼 온도 : 500 내지 650℃
- [0159] 처리실 내 압력 : 133 내지 2666Pa
- [0160] NH<sub>3</sub> 가스 분압 : 33 내지 2515Pa
- [0161] NH<sub>3</sub> 가스 공급 유량 : 1000 내지 5000sccm
- [0162] N<sub>2</sub> 가스 공급 유량 : 300 내지 3000sccm
- [0163] NH<sub>3</sub> 가스 공급 시간 : 6 내지 60초
- [0164] [NH<sub>3</sub> 가스를 플라즈마로 활성화시켜서 흘릴 때]
- [0165] 웨이퍼 온도 : 500 내지 650℃
- [0166] 처리실 내 압력 : 33 내지 80Pa
- [0167] NH<sub>3</sub> 가스 분압 : 17 내지 75Pa
- [0168] NH<sub>3</sub> 가스 공급 유량 : 1000 내지 5000sccm
- [0169] N<sub>2</sub> 가스 공급 유량 : 300 내지 1000sccm
- [0170] NH<sub>3</sub> 가스 공급 시간 : 6 내지 60초
- [0171] (잔류 가스 제거)
- [0172] 제3 층이 형성된 후, 제3 가스 공급관(232c)의 밸브(243c)를 닫아, NH<sub>3</sub> 가스의 공급을 정지한다. 이때, 배기관(231)의 APC 밸브(244)는 연 상태로 하여, 진공 펌프(246)에 의해 처리실(201) 내를 진공 배기하고, 처리실(201) 내에 잔류하는 미반응 혹은 제3 층 형성에 기여한 후의 NH<sub>3</sub> 가스나 반응 부생성물을 처리실(201) 내로부터 배제한다(잔류 가스 제거). 또한, 이때, 밸브(243f 내지 243i)는 연 상태로 하여, N<sub>2</sub> 가스의 처리실(201) 내의 공급을 유지한다. N<sub>2</sub> 가스는 퍼지 가스로서 작용하고, 이에 의해, 처리실(201) 내에 잔류하는 미반응 혹은 제3 층 형성에 기여한 후의 NH<sub>3</sub> 가스나 반응 부생성물을 처리실(201) 내로부터 배제하는 효과를 높일 수 있다.
- [0173] 또한, 이때, 처리실(201) 내에 잔류하는 가스를 완전히 배제하지 않아도 되고, 처리실(201) 내를 완전히 퍼지하지 않아도 된다. 처리실(201) 내에 잔류하는 가스가 미량이면, 그 후에 행해지는 스텝 1b에 있어서 악영향이 발생하는 일은 없다. 이때 처리실(201) 내에 공급하는 N<sub>2</sub> 가스의 유량도 대유량으로 할 필요는 없고, 예를 들어 반응관(203)(처리실(201))의 용적과 동일한 정도의 양을 공급함으로써, 스텝 1b에 있어서 악영향이 발생하지 않을 정도의 퍼지를 행할 수 있다. 이와 같이, 처리실(201) 내를 완전히 퍼지하지 않음으로써, 퍼지 시간을 단축하여, 스루풋을 향상시킬 수 있다. 또한, N<sub>2</sub> 가스의 소비도 필요 최소한으로 억제하는 것이 가능해진다.
- [0174] 질소 함유 가스로서는, NH<sub>3</sub> 가스 외에, 디아젠(N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) 가스, 히드라진(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) 가스, N<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 가스, 이들 화합물을 포함

하는 가스 등을 사용해도 된다. 불활성 가스로서는, N<sub>2</sub> 가스 외에, Ar 가스, He 가스, Ne 가스, Xe 가스 등의 희가스를 사용해도 된다.

[0175] (소정 횟수 실시)

[0176] 상술한 스텝 1b 내지 3b를 1사이클로 하고, 이 사이클을 1회 이상(소정 횟수) 행함으로써, 웨이퍼(200) 위에 소정 조성 및 소정 막 두께의 보라진 환 골격을 갖는 SiBCN막을 성막할 수 있다. 또한, 상술한 사이클은, 복수회 반복하는 것이 바람직하다. 즉, 1사이클당 형성하는 SiBCN층의 두께를 원하는 막 두께보다도 작게 하고, 상술한 사이클을 원하는 막 두께로 될 때까지 복수회 반복하는 것이 바람직하다.

[0177] (제2 시퀀스)

[0178] 이어서, 본 실시 형태의 제2 시퀀스에 대하여 설명한다. 도 8은 본 실시 형태의 제2 시퀀스에 있어서의 성막 플로우를 도시하는 도면이다. 도 9는 본 실시 형태의 제2 시퀀스에 있어서의 가스 공급 및 플라즈마 파워 공급의 타이밍을 도시하는 도면으로, (a)는 논플라즈마로 성막을 행하는 시퀀스예를 나타내고, (b)는 플라즈마를 사용해서 성막을 행하는 시퀀스예를 나타낸다.

[0179] 본 실시 형태의 제2 시퀀스에서는, 웨이퍼(200)에 대하여 Si 및 Cl을 포함하는 클로로실란계 원료 가스로서 HCDS 가스를 공급하는 공정과, 웨이퍼(200)에 대하여 유기 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스로서 TMB 가스를 공급하는 공정을 교대로 소정 횟수 행하는 공정과, 웨이퍼(200)에 대하여 질화 가스로서 NH<sub>3</sub> 가스를 공급하는 공정을 포함하는 사이클을, 유기 보라진 화합물에 있어서의 보라진 환 골격이 유지되는 조건 하에서, 소정 횟수 행함으로써, 웨이퍼(200) 위에 보라진 환 골격을 갖고, Si, B, C 및 N을 포함하는 박막을 형성한다.

[0180] 또한, 여기에서는, HCDS 가스를 공급하는 공정, TMB 가스를 공급하는 공정 및 NH<sub>3</sub> 가스를 공급하는 공정 중, TMB 가스를 공급하는 공정에서, 웨이퍼(200)에 대하여 탄소 함유 가스로서 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 공정을 행하도록 한다. 또한, TMB 가스를 공급하는 공정에서는, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 공급을, TMB 가스의 공급 기간에 행하도록 한다. 즉, 웨이퍼(200)에 대하여, TMB 가스와 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 동시에 공급하도록 한다.

[0181] 도 9는 상술한 스텝 1b, 2b를 1세트로 하고 이 세트를 2회 행한 후, 스텝 3b를 행하고, 이것을 1사이클로 하고, 이 사이클을 n회 행함으로써, 웨이퍼(200) 위에 소정 조성 및 소정 막 두께의 보라진 환 골격을 갖는 SiBCN막을 성막하는 예를 나타낸다. 본 시퀀스가 제1 시퀀스와 다른 것은, 상술한 스텝 1b, 2b를 1세트로 하고 이 세트를 복수회 반복한 후, 스텝 3b를 행하는 점뿐이며, 그 외에는 제1 시퀀스와 마찬가지로 행할 수 있다. 또한, 본 시퀀스에 있어서의 처리 조건도, 상술한 제1 시퀀스와 마찬가지로 할 수 있다.

[0182] (본 실시 형태에 관한 효과)

[0183] 본 실시 형태의 성막 시퀀스에 의하면, 상술한 제1 실시 형태와 마찬가지로의 효과를 발휘한다. 또한, 본 실시 형태의 성막 시퀀스에 의하면, 웨이퍼(200)에 대하여 NH<sub>3</sub> 가스를 공급하는 스텝 3b를 행함으로써, SiBCN막의 조성비를 상술한 바와 같이 미세 조정하는 것이 가능해진다.

[0184] (변형예)

[0185] 도 6 내지 도 9에 나타낸 제1, 제2 시퀀스에서는, TMB 가스를 공급하는 스텝 2b에서 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 예에 대하여 설명했지만, 본 실시 형태는 이러한 형태에 한정되지 않는다. 예를 들어, HCDS 가스를 공급하는 스텝 1b에서 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하도록 해도 된다. 또한, NH<sub>3</sub> 가스를 공급하는 스텝 3b에서 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하도록 해도 된다. 또한, 스텝 1b 내지 3b의 모든 스텝에서 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하도록 해도 된다.

[0186] 이들 모든 경우에 있어서도, 상술한 실시 형태와 마찬가지로의 작용 효과가 얻어진다. 단, 스텝 1b에서 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 것보다도, 스텝 2b, 3b에서 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 쪽이, 처리실(201) 내에 있어서의 HCDS 가스와 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 기상 반응을 피할 수 있어, 즉 처리실(201) 내에서의 파티클의 발생을 억제할 수 있어, 바람직하다. 또한, 질소 소스인 NH<sub>3</sub> 가스를 공급하는 스텝 3b에서 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 것보다도, 카본 소스이기도 한 TMB 가스를 공급하는 스텝 2b에서 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 쪽이, SiBCN막의 조성비 제어의 제어성을 높일 수 있어, 바람직하다.

- [0187] <본 발명의 제3 실시 형태>
- [0188] 이어서, 본 발명의 제3 실시 형태에 대하여 설명한다.
- [0189] 상술한 제1 실시 형태에서는, 스텝 1a, 2a를 포함하는 사이클을 소정 횟수 행함으로써, 기판 위에, 보라진 환 골격을 갖는 SiBCN막을 형성하는 예에 대하여 설명했지만, 본 실시 형태에서는, 상술한 스텝 1a, 2a와 마찬가지로 행하는 스텝 1c, 3c 사이에, 기판에 대하여 탄소 함유 가스(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스)를 공급하는 스텝 2c를 행하는 사이클을 소정 횟수 행함으로써, 기판 위에, 보라진 환 골격을 갖는 SiBCN막을 형성하는 예에 대하여 설명한다.
- [0190] 이하, 본 실시 형태의 성막 시퀀스를 구체적으로 설명한다. 도 10은 본 실시 형태의 성막 시퀀스에 있어서의 성막 플로우를 도시하는 도면이다. 도 11은 본 실시 형태의 성막 시퀀스에 있어서의 가스 공급의 타이밍을 도시하는 도면이다.
- [0191] 본 실시 형태의 성막 시퀀스에서는, 웨이퍼(200)에 대하여 Si 및 Cl을 포함하는 클로로실란계 원료 가스로서 HCDS 가스를 공급하는 공정과, 웨이퍼(200)에 대하여 탄소 함유 가스로서 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 공정과, 웨이퍼(200)에 대하여 유기 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스로서 TMB 가스를 공급하는 공정을 포함하는 사이클을, 유기 보라진 화합물에 있어서의 보라진 환 골격이 유지되는 조건 하에서, 소정 횟수 행함으로써, 웨이퍼(200) 위에 보라진 환 골격을 갖는 SiBCN막을 형성한다.
- [0192] 또한, 여기에서는, HCDS 가스를 공급하는 공정 및 TMB 가스를 공급하는 공정 중, TMB 가스를 공급하는 공정에서, 웨이퍼(200)에 대하여 탄소 함유 가스로서 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 공정을 행하도록 한다. 또한, TMB 가스를 공급하는 공정에서는, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 공급을, TMB 가스의 공급 기간에 행하도록 한다. 즉, 웨이퍼(200)에 대하여, TMB 가스와 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 동시에 공급하도록 한다.
- [0193] 또한, 본 실시 형태의 성막 시퀀스가 제1 실시 형태와 다른 것은, 스텝 1a, 2a와 마찬가지로 행하는 스텝 1c, 3c 사이에 스텝 2c를 행하는 점 및, 스텝 2a와 마찬가지로 행하는 스텝 3c에 있어서, 제1 층 위에 C 함유층이 형성된 층과 유기 보라진 화합물을 반응시킴으로써 제1 층 위에 C 함유층이 형성된 층을 개질하는 점뿐이며, 그 외에는 제1 실시 형태의 제1 시퀀스와 마찬가지로 한다. 이하, 본 실시 형태의 스텝 2c, 3c에 대하여 설명한다.
- [0194] [스텝 2c]
- [0195] (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스 공급)
- [0196] 스텝 1c가 종료되고 처리실(201) 내의 잔류 가스를 제거한 후, 제1 실시 형태의 스텝 2a와 마찬가지로 수순에 의해, 처리실(201) 내에 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급한다. 또한, 이때, 제2 가스 공급관(232b)의 밸브(243b)는 닫은 상태로 하여, 처리실(201) 내에 TMB 가스를 공급하지 않는다.
- [0197] 또한, 이때, 제1 노즐(249a), 제2 노즐(249b), 제3 노즐(249c), 버퍼실(237) 내의 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 침입을 방지하기 위해서, 밸브(243f, 243g, 243h)를 열어, 제1 불활성 가스 공급관(232f), 제2 불활성 가스 공급관(232g), 제3 불활성 가스 공급관(232h) 내에 N<sub>2</sub> 가스를 흘린다. N<sub>2</sub> 가스는, 제1 가스 공급관(232a), 제2 가스 공급관(232b), 제3 가스 공급관(232c), 제1 노즐(249a), 제2 노즐(249b), 제3 노즐(249c), 버퍼실(237)을 통해서 처리실(201) 내에 공급되고, 배기관(231)으로부터 배기된다.
- [0198] 이때, APC 밸브(244)를 적정하게 조정하여, 처리실(201) 내의 압력을, 예를 들어 1 내지 6000Pa의 범위 내의 압력으로 한다. MFC(241d)로 제어하는 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 공급 유량은, 예를 들어 100 내지 10000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. MFC(241f 내지 241i)로 제어하는 N<sub>2</sub> 가스의 공급 유량은, 각각 예를 들어 100 내지 10000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. 이때, 처리실(201) 내에 있어서의 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 분압은, 예를 들어 0.01 내지 5941Pa의 범위 내의 압력으로 한다. C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급하는 시간, 즉 가스 공급 시간(조사 시간)은, 예를 들어 1 내지 200초, 바람직하게는 1 내지 120초, 보다 바람직하게는 1 내지 60초의 범위 내의 시간으로 한다. 이때의 히터(207)의 온도는, 스텝 1c와 마찬가지로, 웨이퍼(200)의 온도가 예를 들어 250 내지 700℃, 바람직하게는 300 내지 650℃, 보다 바람직하게는 350 내지 600℃의 범위 내의 온도로 되는 온도로 설정한다. 또한, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스는 열로 활성화시켜서 공급한 쪽이, 소프트한 반응을 발생시킬 수 있어, 후술하는 C 함유층의 형성이 용이해진다.

- [0199] 이때, 처리실(201) 내에 홀리고 있는 가스는 열적으로 활성화된  $C_3H_6$  가스이며, 처리실(201) 내에는 HCDS 가스는 홀리지 않는다. 따라서,  $C_3H_6$  가스는 기상 반응을 일으키지 않고, 활성화된 상태에서 웨이퍼(200)에 대하여 공급되고, 이때, 스텝 1c에서 웨이퍼(200) 위에 형성된 제1 층으로서의 Cl을 포함하는 Si 함유층 위에 1원자층 미만의 두께의 C 함유층, 즉 불연속인 C 함유층이 형성된다. 이에 의해 Si, Cl, C를 포함하는 층, 즉 Cl을 포함하는 Si 함유층 위에 C 함유층이 형성된 층(이하, C 함유층이 형성된 제1 층이라고도 함)이 형성된다. 또한, 조건에 따라서는 Cl을 포함하는 Si 함유층의 일부와  $C_3H_6$  가스가 반응하여, Cl을 포함하는 Si 함유층이 개질(탄화)되고, Si, Cl 및 C를 포함하는 층으로서, Cl을 포함하는 실리콘 탄화층(Cl을 포함하는 SiC층)이 형성되는 경우도 있다.
- [0200] 제1 층(Cl을 포함하는 Si 함유층) 위에 형성하는 C 함유층은, C층이어도 되고, 탄소 함유 가스( $C_3H_6$  가스)의 화학 흡착층, 즉  $C_3H_6$ 이 분해한 물질( $C_xH_y$ )의 화학 흡착층이어도 된다. 여기서, C층은 C에 의해 구성되는 불연속인 층으로 할 필요가 있다. 또한,  $C_xH_y$ 의 화학 흡착층은  $C_xH_y$  분자가 불연속인 화학 흡착층으로 할 필요가 있다. 또한, 제1 층 위에 형성하는 C 함유층을 연속적인 층으로 한 경우, 예를 들어  $C_xH_y$ 의 제1 층 상의 흡착 상태를 불포화 상태로 하고, 제1 층 위에  $C_xH_y$ 의 연속적인 화학 흡착층을 형성한 경우, 제1 층의 표면이 전체적으로  $C_xH_y$ 의 화학 흡착층에 의해 덮이게 된다. 이 경우, C 함유층이 형성된 제1 층의 표면에 Si 및 Cl이 존재하지 않게 되고, 그 결과, C 함유층이 형성된 제1 층의 후술하는 스텝 3c에서의 개질 반응이 곤란해지는 경우가 있다. 상술한 바와 같은 처리 조건 하에서는, 유기 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스는 Cl이나 Si는 반응하거나 결합하거나 하지만, C와는 반응하거나 결합하거나 하기 어렵기 때문이다. 후술하는 스텝 3c에서 원하는 개질 반응을 발생시키기 위해서는,  $C_xH_y$ 의 Cl을 포함하는 Si 함유층 상의 흡착 상태를 불포화 상태로 하고, C 함유층이 형성된 제1 층의 표면에, Si 및 Cl이 노출된 상태로 할 필요가 있다.
- [0201]  $C_xH_y$ 의 제1 층 상의 흡착 상태를 불포화 상태로 하기 위해서는, 스텝 2c에 있어서의 처리 조건을 상술한 처리 조건으로 하면 되지만, 또한 스텝 2c에 있어서의 처리 조건을 다음 처리 조건으로 함으로써,  $C_xH_y$ 의 제1 층 상의 흡착 상태를 불포화 상태로 하는 것이 용이해진다.
- [0202] 웨이퍼 온도 : 500 내지 650℃
- [0203] 처리실 내 압력 : 133 내지 5332Pa
- [0204]  $C_3H_6$  가스 분압 : 33 내지 5177Pa
- [0205]  $C_3H_6$  가스 공급 유량 : 1000 내지 10000sccm
- [0206]  $N_2$  가스 공급 유량 : 300 내지 3000sccm
- [0207]  $C_3H_6$  가스 공급 시간 : 6 내지 200초
- [0208] (잔류 가스 제거)
- [0209] 제1 층 위에 C 함유층이 형성된 후, 제4 가스 공급관(232d)의 밸브(243d)를 닫아,  $C_3H_6$  가스의 공급을 정지한다. 그 후, 제1 실시 형태의 스텝 2a와 마찬가지로 수순에 의해, 처리실(201) 내에 잔류하는 미반응 혹은 C 함유층 형성에 기여한 후의  $C_3H_6$  가스나 반응 부생성물을 처리실(201) 내로부터 배제한다. 또한, 이때, 처리실(201) 내를 완전히 퍼지하지 않아도 되는 점은, 제1 실시 형태의 스텝 2a와 마찬가지로이다.
- [0210] 탄소 함유 가스로서는, 프로필렌( $C_3H_6$ ) 가스 이외에, 아세틸렌( $C_2H_2$ ) 가스나에틸렌( $C_2H_4$ ) 가스 등의 탄화수소계의 가스를 사용해도 된다. 탄소 함유 가스는, 탄소원(카본 소스)으로서 작용한다. 탄소 함유 가스로서 탄화수소계의 가스를 사용함으로써 SiBCN막의 C 성분의 비율을 증가시키는 방향으로 제어하는 것이 용이해진다.
- [0211] [스텝 3c]
- [0212] (TMB 가스 및  $C_3H_6$  가스 공급)
- [0213] 스텝 2c가 종료되고 처리실(201) 내의 잔류 가스를 제거한 후, 웨이퍼(200)에 대하여 TMB 가스 및  $C_3H_6$  가스를

공급하는 스텝 3c를 행한다. 스텝 3c는, 제1 실시 형태의 스텝 2a와 마찬가지로 행한다.

[0214] 스텝 2a와 마찬가지로 수순, 마찬가지로의 조건 하에서 웨이퍼(200)에 대하여 TMB 가스를 공급함으로써, 스텝 2c에서 웨이퍼(200) 위에 형성된 C 함유층이 형성된 제1 층과 TMB 가스가 반응한다. 즉, C 함유층이 형성된 제1 층의 노출면에 존재하는 Cl(클로로기)과 TMB에 포함되는 리간드(메틸기)를 반응시킬 수 있다. 또한, 이 때 발생하는 반응은, 제1 실시 형태의 스텝 2a에 있어서의 제1 층과 TMB 가스의 반응과 마찬가지이다.

[0215] 또한, TMB 가스를 공급하는 공정에서 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 공정을 행함으로써, 구체적으로는, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 공급을 TMB 가스의 공급 기간에 행함으로써, C 함유층이 형성된 제1 층 내에, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스에 포함되는 C 성분도 새롭게 넣어지게 된다. 이 때 발생하는 반응은, 제1 실시 형태의 스텝 2a에 있어서의 제1 층과 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 반응과 마찬가지이다.

[0216] 이 일련의 반응에 의해, C 함유층이 형성된 제1 층 내에 보라진 환이 새롭게 넣어지고, C 함유층이 형성된 제1 층은, 보라진 환 골격을 갖고, Si, B, C 및 N을 포함하는 제2 층, 즉 보라진 환 골격을 갖는 SiBCN층으로 변화된다(개질된다). 제2 층은, 예를 들어 1원자층 미만부터 수원자층 정도의 두께의 층으로 된다. 또한, C 함유층이 형성된 제1 층 내에, 보라진 환을 구성하는 B 성분, N 성분, C 성분이 새롭게 넣어지고, 또한, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스에 포함되어 있던 C 성분도 새롭게 취득되는 점, 즉 제2 층이, 웨이퍼(200)에 대하여 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하지 않고 제1 층을 개질하여 얻은 층과 비교해서, 더욱 C 리치한 층으로 되는 점은, 제1 실시 형태의 스텝 2a와 마찬가지이다. 또한, 제2 층이, Cl 등의 불순물이 적은 층으로 되는 점이나, 포러스 형상의 층으로 되는 점도, 제1 실시 형태의 스텝 2a와 마찬가지이다.

[0217] (잔류 가스 제거)

[0218] 그 후, 제1 실시 형태의 스텝 2a와 마찬가지로 수순, 마찬가지로 조건에 의해, 처리실(201) 내에 잔류하는 미반응 혹은 반응에 기여한 후의 TMB 가스나 반응 부생성물을 처리실(201) 내로부터 배제한다(잔류 가스 제거). 이때, 처리실(201) 내에 잔류하는 가스를 완전히 배제하지 않아도 되고, 처리실(201) 내를 완전히 퍼지하지 않아도 되는 점은, 제1 실시 형태의 스텝 2a와 마찬가지이다.

[0219] (소정 횟수 실시)

[0220] 상술한 스텝 1c 내지 3c를 1사이클로 하고, 이 사이클을 1회 이상(소정 횟수) 행함으로써, 웨이퍼(200) 위에 소정 조성 및 소정 막 두께의 보라진 환 골격을 갖는 SiBCN막을 성막할 수 있다. 또한, 상술한 사이클은, 복수회 반복하는 것이 바람직하다. 즉, 1사이클당 형성하는 SiBCN층의 두께를 원하는 막 두께보다도 작게 하고, 상술한 사이클을 원하는 막 두께로 될 때까지 복수회 반복하는 것이 바람직하다.

[0221] (본 실시 형태에 관한 효과)

[0222] 본 실시 형태의 성막 시퀀스에 의하면, 상술한 제1 실시 형태와 마찬가지로의 효과를 발휘한다. 또한, 본 실시 형태의 성막 시퀀스에 의하면, 스텝 1c를 행하여 웨이퍼(200) 위에 제1 층을 형성한 후, 웨이퍼(200)에 대하여 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 스텝 2c를 행함으로써, SiBCN막의 C 성분의 비율을 증가시키는 방향으로 제어하는 것이 용이해진다.

[0223] <본 발명의 제4 실시 형태>

[0224] 이어서, 본 발명의 제4 실시 형태에 대하여 설명한다.

[0225] 상술한 제1 실시 형태에서는, 스텝 1a, 2a를 포함하는 사이클을 소정 횟수 행함으로써, 기판 위에, 보라진 환 골격을 갖는 SiBCN막을 형성하는 예에 대하여 설명했지만, 본 실시 형태에서는, 상술한 스텝 1a, 2a와 마찬가지로 행하는 스텝 1d, 2d에 더하여, 기판에 대하여 N 및 C를 포함하는 가스(TEA 가스)를 공급하는 스텝 3d를 더 포함하는 사이클을 소정 횟수 행함으로써, 기판 위에, 보라진 환 골격을 갖는 SiBCN막을 형성하는 예에 대하여 설명한다.

[0226] (제1 시퀀스)

[0227] 우선, 본 실시 형태의 제1 시퀀스에 대하여 설명한다. 도 12는 본 실시 형태의 제1 시퀀스에 있어서의 성막 플로우를 도시하는 도면이다. 도 13의 (a)는, 본 실시 형태의 제1 시퀀스에 있어서의 가스 공급의 타이밍을 도시하는 도면이다.

- [0228] 본 실시 형태의 제1 시퀀스에서는, 웨이퍼(200)에 대하여 Si 및 Cl을 포함하는 클로로실란계 원료 가스로서 HCDS 가스를 공급하는 공정과, 웨이퍼(200)에 대하여 유기 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스로서 TMB 가스를 공급하는 공정과, 웨이퍼(200)에 대하여 N 및 C를 포함하는 가스로서 TEA 가스를 공급하는 공정을 포함하는 사이클을, 유기 보라진 화합물에 있어서의 보라진 환 골격이 유지되는 조건 하에서, 소정 횟수 행함으로써, 웨이퍼(200) 위에 보라진 환 골격을 갖는 SiBCN막을 형성한다.
- [0229] 또한, 여기에서는, HCDS 가스를 공급하는 공정, TMB 가스를 공급하는 공정 및 TEA 가스를 공급하는 공정 중, TMB 가스를 공급하는 공정에서, 웨이퍼(200)에 대하여 탄소 함유 가스로서 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 공정을 행하도록 한다. 또한, TMB 가스를 공급하는 공정에서는, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 공급을, TMB 가스의 공급 기간에 행하도록 한다. 즉, 웨이퍼(200)에 대하여, TMB 가스와 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 동시에 공급하도록 한다.
- [0230] 본 실시 형태의 제1 시퀀스가 제1 실시 형태의 성막 시퀀스와 다른 것은, 스텝 1a, 2a와 마찬가지로 행하는 스텝 1d, 2d 외에 스텝 3d를 더 포함하는 점뿐이며, 그 외에는 제1 실시 형태의 성막 시퀀스와 마찬가지로 행한다. 이하, 본 실시 형태의 스텝 3d에 대하여 설명한다.
- [0231] [스텝 3d]
- [0232] (TEA 가스 공급)
- [0233] 스텝 2d가 종료되고 처리실(201) 내의 잔류 가스를 제거한 후, 제5 가스 공급관(232e)의 밸브(243e)를 열어, 제5 가스 공급관(232e) 내에 TEA 가스를 흘린다. 제5 가스 공급관(232e) 내를 흐른 TEA 가스는, MFC(241e)에 의해 유량 조정된다. 유량 조정된 TEA 가스는, 제4 가스 공급관(232d)를 흐르고, 제4 노즐(249d)의 가스 공급 구멍(250d)으로부터 처리실(201) 내에 공급된다. 처리실(201) 내에 공급된 TEA 가스는 열로 활성화(여기)되어, 배기관(231)으로부터 배기된다. 이때 웨이퍼(200)에 대하여, 열로 활성화된 TEA 가스가 공급되게 된다. 이때 동시에 밸브(243i)를 열어, 제4 불활성 가스 공급관(232i) 내에 N<sub>2</sub> 가스를 흘린다. 제4 불활성 가스 공급관(232i) 내를 흐른 N<sub>2</sub> 가스는, TEA 가스와 함께 처리실(201) 내에 공급되고, 배기관(231)으로부터 배기된다.
- [0234] 또한, 이때, 제1 노즐(249a), 제2 노즐(249b), 제3 노즐(249c), 버퍼실(237) 내의 TEA 가스의 침입을 방지하기 위해서, 밸브(243f, 243g, 243h)를 열어, 제1 불활성 가스 공급관(232f), 제2 불활성 가스 공급관(232g), 제3 불활성 가스 공급관(232h) 내에 N<sub>2</sub> 가스를 흘린다. N<sub>2</sub> 가스는, 제1 가스 공급관(232a), 제2 가스 공급관(232b), 제3 가스 공급관(232c), 제1 노즐(249a), 제2 노즐(249b), 제3 노즐(249c), 버퍼실(237)을 통해서 처리실(201) 내에 공급되고, 배기관(231)으로부터 배기된다.
- [0235] 이때, APC 밸브(244)를 적정하게 조정하여, 처리실(201) 내의 압력을, 예를 들어 1 내지 6000Pa의 범위 내의 압력으로 한다. MFC(241e)로 제어하는 TEA 가스의 공급 유량은, 예를 들어 100 내지 10000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. MFC(241f 내지 241i)로 제어하는 N<sub>2</sub> 가스의 공급 유량은, 각각 예를 들어 100 내지 10000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. 이때, 처리실(201) 내에 있어서의 TEA 가스의 분압은, 예를 들어 0.01 내지 5941Pa의 범위 내의 압력으로 한다. TEA 가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급하는 시간, 즉 가스 공급 시간(조사 시간)은, 예를 들어 1 내지 200초, 바람직하게는 1 내지 120초, 보다 바람직하게는 1 내지 60초의 범위 내의 시간으로 한다. 이때의 히터(207)의 온도는, 스텝 1d와 마찬가지로, 웨이퍼(200)의 온도가 예를 들어 250 내지 700℃, 바람직하게는 300 내지 650℃, 보다 바람직하게는 350 내지 600℃의 범위 내의 온도로 되는 온도로 설정한다.
- [0236] 이때, 처리실(201) 내에 흘리고 있는 가스는 열적으로 활성화된 TEA 가스이며, 처리실(201) 내에는 HCDS 가스도 TMB 가스도 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스도 흘리지 않는다. 따라서, TEA 가스는 기상 반응을 일으키지 않고, 활성화된 TEA 가스는, 스텝 2d에서 웨이퍼(200) 위에 형성된 보라진 환 골격을 갖고, Si, B, C 및 N을 포함하는 제2 층 내의 적어도 일부와 반응한다. 이에 의해 제2 층은 개질되어, 보라진 환 골격을 갖고, Si, B, C 및 N을 포함하는 제3 층(SiBCN층)으로 개질된다. 제3 층은, 예를 들어 1원자층 미만부터 수원자층 정도의 두께의 층으로 된다. 또한, 제3 층의 조성비는, 제2 층의 조성비와 다르게 된다. 예를 들어, 제3 층은 제2 층보다도 C 농도가 높은 층으로 된다.
- [0237] 제3 층을 형성하는 공정에서는, 제2 층에 있어서의 보라진 환 골격이 유지되는 조건 하에서, 제2 층과 TEA 가스를 반응시켜서, 제2 층을 개질하게 된다. 즉, TEA 가스에 포함되어 있던 N 및 C를 제2 층에 부가함으로써, 개질 후의 제2 층, 즉 제3 층의 N 성분 및 C 성분은, 각각 증가하게 된다. 이때, 제2 층에 포함되는 보라진 환을 구성하는 보라진 환 골격은 파괴되지 않고 유지되게 된다. 또한, TEA 가스를 열로 활성화시켜서 처리실(201)

내에 흘림으로써, 제2 층으로부터의 C 성분의 탈리(뽑아냄) 작용을 완화시킬 수 있어, 제3 층의 C 성분의 비율을 증가시키는 방향으로 제어하는 것이 용이해진다.

[0238] TEA 가스를 상술한 조건 하에서 공급함으로써, 제2 층에 있어서의 보라진 환 골격을 파괴하지 않고 유지하면서, 제2 층과 TEA 가스를 적정하게 반응시킬 수 있고, 상술한 반응을 발생시키는 것이 가능해진다. 또한, 제2 층의 보라진 환 골격을 유지한 상태에서, 이 반응을 발생시키기 위한 가장 중요한 팩터(조건)는, 웨이퍼(200)의 온도와 처리실(201) 내의 압력, 특히 웨이퍼(200)의 온도라고 생각되며, 이들을 적정하게 제어함으로써, 적정한 반응을 발생시키는 것이 가능해진다.

[0239] (잔류 가스 제거)

[0240] 제3 층이 형성된 후, 제5 가스 공급관(232e)의 밸브(243e)를 닫아, TEA 가스의 공급을 정지한다. 이때, 배기관(231)의 APC 밸브(244)는 연 상태로 하여, 진공 펌프(246)에 의해 처리실(201) 내를 진공 배기하여, 처리실(201) 내에 잔류하는 미반응 혹은 제3 층 형성에 기여한 후의 TEA 가스나 반응 부생성물을 처리실(201) 내로부터 배제한다(잔류 가스 제거). 또한, 이때, 밸브(243f 내지 243i)는 연 상태로 하여, 불활성 가스로서의 N<sub>2</sub> 가스의 처리실(201) 내의 공급을 유지한다. N<sub>2</sub> 가스는 퍼지 가스로서 작용하고, 이에 의해, 처리실(201) 내에 잔류하는 미반응 혹은 제3 층 형성에 기여한 후의 TEA 가스나 반응 부생성물을 처리실(201) 내로부터 배제하는 효과를 높일 수 있다.

[0241] 또한, 이때, 처리실(201) 내에 잔류하는 가스를 완전히 배제하지 않아도 되고, 처리실(201) 내를 완전히 퍼지하지 않아도 된다. 처리실(201) 내에 잔류하는 가스가 미량이면, 그 후에 행해지는 스텝 1d에 있어서 악영향이 발생하는 일은 없다. 이때 처리실(201) 내에 공급하는 N<sub>2</sub> 가스의 유량도 대유량으로 할 필요는 없고, 예를 들어 반응관(203)(처리실(201))의 용적과 동일한 정도의 양을 공급함으로써, 스텝 1d에 있어서 악영향이 발생하지 않을 정도의 퍼지를 행할 수 있다. 이와 같이, 처리실(201) 내를 완전히 퍼지하지 않음으로써, 퍼지 시간을 단축하여, 스루풋을 향상시킬 수 있다. 또한, N<sub>2</sub> 가스의 소비도 필요 최소한으로 억제하는 것이 가능해진다.

[0242] 아민계 가스로서는, 예를 들어 트리에틸아민((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N, 약칭: TEA) 외에, 디에틸아민((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH, 약칭: DEA), 모노에틸아민(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>, 약칭: MEA) 등을 기화한 에틸아민계 가스, 트리메틸아민((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N, 약칭: TMA), 디메틸아민((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH, 약칭: DMA), 모노메틸아민(CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, 약칭: MMA) 등을 기화한 메틸아민계 가스, 트리프로필아민((C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>N, 약칭: TPA), 디프로필아민((C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>NH, 약칭: DPA), 모노프로필아민(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub>, 약칭: MPA) 등을 기화한 프로필아민계 가스, 트리아이소프로필아민([(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH]<sub>3</sub>N, 약칭: TIPA), 디이소프로필아민([(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH]<sub>2</sub>NH, 약칭: DIPA), 모노이소프로필아민((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHNH<sub>2</sub>, 약칭: MIPA) 등을 기화한 이소프로필아민계 가스, 트리부틸아민((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>N, 약칭: TBA), 디부틸아민((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>NH, 약칭: DBA), 모노부틸아민(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NH<sub>2</sub>, 약칭: MBA) 등을 기화한 부틸아민계 가스 또는 트리아이소부틸아민([(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>N, 약칭: TIBA), 디이소부틸아민([(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>NH, 약칭: DIBA), 모노이소부틸아민((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, 약칭: MIBA) 등을 기화한 이소부틸아민계 가스를 바람직하게 사용할 수 있다. 즉, 아민계 가스로서는, 예를 들어 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>x</sub>NH<sub>3-x</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>NH<sub>3-x</sub>, (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>x</sub>NH<sub>3-x</sub>, [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH]<sub>x</sub>NH<sub>3-x</sub>, (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>x</sub>NH<sub>3-x</sub>, [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>]<sub>x</sub>NH<sub>3-x</sub>(화학식 중 x는 1 내지 3의 정수) 중 적어도 1종류의 가스를 바람직하게 사용할 수 있다.

[0243] 아민계 가스는, 질소원(질소 소스)으로서 작용함과 함께 탄소원(카본 소스)으로서도 작용한다. N 및 C를 포함하는 가스로서 아민계 가스를 사용함으로써 SiBCN막의 C 성분 및 N 성분 중 어느 하나의 비율, 특히 C 성분의 비율을 증가시키는 방향으로 제어하는 것이 용이해진다.

[0244] 또한, 아민계 가스 대신에 N 및 C를 포함하는 가스로서, 유기 히드라진 화합물을 포함하는 가스, 즉 유기 히드라진계 가스를 사용해도 된다. 또한, 유기 히드라진계 가스란, 유기 히드라진을 기화한 가스 등의 히드라진기를 갖는 가스이며, C, N 및 H를 포함하는 가스이다. 즉, 유기 히드라진계 가스는, Si 비함유 가스이며, 나아가서는, Si 및 금속 비함유 가스이다. 유기 히드라진계 가스로서는, 예를 들어 모노메틸히드라진((CH<sub>3</sub>)HN<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 약칭: MMH), 디메틸히드라진((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 약칭: DMH), 트리메틸히드라진((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)H, 약칭: TMH) 등을 기화한 메틸히드라진계 가스나, 에틸히드라진((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)HN<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 약칭: EH) 등을 기화한 에틸히드라진계 가스를 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 예를 들어 MMH와 같이 상온 상압 하에서 액체 상태인 유기 히드라진을 사용하는 경우에는, 액체 상태인 유기 히드라진을 기화기나 버블러 등의 기화 시스템에 의해 기화하여, 유기 히드라진계 가스,

즉 N 및 C를 포함하는 가스(MMH 가스)로서 공급하게 된다. 또한, 유기 히드라진 화합물을 포함하는 가스를, 간단히, 유기 히드라진 화합물 가스 또는 유기 히드라진 가스라고 칭할 수도 있다.

[0245] (소정 횟수 실시)

[0246] 상술한 스텝 1d 내지 3d를 1사이클로 하고, 이 사이클을 1회 이상(소정 횟수) 행함으로써, 웨이퍼(200) 위에 소정 조성 및 소정 막 두께의 보라진 환 골격을 갖는 SiBCN막을 성막할 수 있다. 또한, 상술한 사이클은, 복수회 반복하는 것이 바람직하다. 즉, 1사이클당 형성하는 SiBCN층의 두께를 원하는 막 두께보다도 작게 하고, 상술한 사이클을 원하는 막 두께로 될 때까지 복수회 반복하는 것이 바람직하다.

[0247] (제2 시퀀스)

[0248] 이어서, 본 실시 형태의 제2 시퀀스에 대하여 설명한다. 도 14는 본 실시 형태의 제2 시퀀스에 있어서의 성막 플로우를 도시하는 도면이다. 도 15의 (a)는, 본 실시 형태의 제2 시퀀스에 있어서의 가스 공급의 타이밍을 도시하는 도면이다.

[0249] 본 실시 형태의 제2 시퀀스에서는,

[0250] 웨이퍼(200)에 대하여 Si 및 Cl을 포함하는 클로로실란계 원료 가스로서 HCDS 가스를 공급하는 공정과, 웨이퍼(200)에 대하여 유기 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스로서 TMB 가스를 공급하는 공정을 교대로 소정 횟수 행하는 공정과,

[0251] 웨이퍼(200)에 대하여 N 및 C를 포함하는 가스로서 TEA 가스를 공급하는 공정

[0252] 을 포함하는 사이클을, 유기 보라진 화합물에 있어서의 보라진 환 골격이 유지되는 조건 하에서, 소정 횟수 행함으로써, 웨이퍼(200) 위에 보라진 환 골격을 갖는 SiBCN막을 형성한다.

[0253] 또한, 여기에서는, HCDS 가스를 공급하는 공정, TMB 가스를 공급하는 공정 및 TEA 가스를 공급하는 공정 중, TMB 가스를 공급하는 공정에서, 웨이퍼(200)에 대하여 탄소 함유 가스로서 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 공정을 행하도록 한다. 또한, TMB 가스를 공급하는 공정에서는, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 공급을, TMB 가스의 공급 기간에 행하도록 한다. 즉, 웨이퍼(200)에 대하여, TMB 가스와 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 동시에 공급하도록 한다.

[0254] 도 15의 (a)는, 상술한 스텝 1b, 2b를 1세트로 하고 이 세트를 2회 행한 후, 스텝 3b를 행하고, 이것을 1사이클로 하고, 이 사이클을 n회 행함으로써, 웨이퍼(200) 위에 소정 조성 및 소정 막 두께의 보라진 환 골격을 갖는 SiBCN막을 성막하는 예를 나타낸다. 또한, 본 시퀀스가 제1 시퀀스와 다른 것은, 상술한 스텝 1d, 2d를 1세트로 하고 이 세트를 복수회 반복한 후, 스텝 3d를 행하는 점뿐이며, 그 외에는 제1 시퀀스와 마찬가지로 행할 수 있다. 또한, 본 시퀀스에 있어서의 처리 조건도, 상술한 제1 시퀀스와 마찬가지로 할 수 있다.

[0255] (본 실시 형태에 관한 효과)

[0256] 본 실시 형태의 성막 시퀀스에 의하면, 상술한 제1 실시 형태와 마찬가지로의 효과를 발휘한다. 또한, 본 실시 형태의 성막 시퀀스에 의하면, 스텝 3d를 행하여 TEA 가스에 포함되어 있던 N 및 C를 제2 층에 부가함으로써, N 성분 및 C 성분 중 어느 하나의 비율이 증가한 SiBCN막을 형성할 수 있다. 또한, TEA 가스를, 플라즈마 여기하지 않고 열로 활성화시켜서 공급함으로써, 제2 층으로부터의 C 성분의 탈리(뿔아냄) 작용을 비교적 완화시킬 수 있어, SiBCN막의 C 성분의 비율을 증가시키는 방향으로 제어하는 것이 용이해진다.

[0257] (변형예 1)

[0258] 상술한 제1, 제2 시퀀스에서는, TMB 가스를 공급하는 스텝 2d를 행한 후에, TEA 가스를 공급하는 스텝 3d를 행하는 예에 대하여 설명했지만, 본 발명은 이러한 실시 형태에 한정되지 않는다. 즉, 스텝 3d를 스텝 2d보다도 먼저 행하도록 해도 된다. 도 13의 (b)는 스텝 1d, 3d, 2d를 이 순으로 행하는 사이클을 1사이클로 하고, 이 사이클을 1회 이상(소정 횟수) 행하는 예를 나타낸다. 또한, 예를 들어 도 15의 (b)는, 스텝 1d, 3d를 1세트로 하고 이 세트를 복수회 반복한 후, 스텝 2d를 행하고, 이것을 1사이클로 하고, 이 사이클을 소정 횟수 행하는 예를 나타낸다. 또한, 도 15의 (b)에서는, 스텝 2d가 아닌, 스텝 3d에서 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 예, 즉 TEA 가스와 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 동시에 공급하는 예를 나타낸다.

[0259] 또한, 스텝 1d 다음에 스텝 3d를 행함으로써, 스텝 1d에서 형성된 제1 층(Cl을 포함하는 Si 함유층)과 TEA 가스가 반응한다. 이에 의해, 제1 층(Cl을 포함하는 Si 함유층)은, Si, Cl, C 및 N을 포함하는 층(Cl을 포함하는

SiCN층)으로 변화된다(개질된다). 또한, Cl을 포함하는 SiCN층은, 예를 들어 1원자층 미만부터 수원자층 정도의 두께의 Si, Cl, C 및 N을 포함하는 층으로 된다. 또한, Cl을 포함하는 SiCN층은, Si 성분의 비율과 C 성분의 비율이 비교적 많은 층, 즉 Si리치이며, 또한 C 리치한 층으로 된다.

[0260] 또한, 스텝 3d 다음에 스텝 2d를 행함으로써, 스텝 3d에서 형성된 Cl을 포함하는 SiCN층과 TMB 가스가 반응한다. 이에 의해, Cl을 포함하는 SiCN층은, 보라진 환 골격을 갖고, Si, B, C 및 N을 포함하는 제2 층, 즉 보라진 환 골격을 갖는 실리콘붕탄질화층(SiBCN층)으로 변화된다(개질된다).

[0261] 따라서, 스텝 1d, 3d, 2d를 이 순서로 행하는 사이클을 1사이클로 하고, 이 사이클을 소정 횟수 행하거나, 혹은 스텝 1d, 3d를 1세트로 하고 이 세트를 복수회 반복한 후, 스텝 2d를 행하고, 이것을 1사이클로 하고, 이 사이클을 소정 횟수 행함으로써, 웨이퍼(200) 위에 소정 조성 및 소정 막 두께의 보라진 환 골격을 갖는 SiBCN막을 형성할 수 있다.

[0262] (변형예 2)

[0263] 도 12 내지 도 15에 나타난 제1, 제2 시퀀스에서는, TMB 가스를 공급하는 스텝 2d에서 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 예나, TEA 가스를 공급하는 스텝 3d에서 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 예에 대하여 설명했지만, 본 실시 형태는 이러한 형태에 한정되지 않는다. 예를 들어, HCDS 가스를 공급하는 스텝 1b에서 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하도록 해도 된다. 또한, 스텝 1b 내지 3b의 모든 스텝에서 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하도록 해도 된다.

[0264] 이들 모든 경우에 있어서도, 상술한 실시 형태와 마찬가지로 작용 효과가 얻어진다. 단, 스텝 1d에서 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 것보다도, 스텝 2d, 3d에서 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 쪽이, 처리실(201) 내에 있어서의 HCDS 가스와 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 기상 반응을 피할 수 있어, 즉 처리실(201) 내에서의 파티클의 발생을 억제할 수 있어, 바람직하다. 또한, 질소 소스이기도 한 TEA 가스를 공급하는 스텝 3d에서 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 것보다도, 카본 소스이기도 한 TMB 가스를 공급하는 스텝 2d에서 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 쪽이, SiBCN막의 조성비 제어의 제어성을 높일 수 있어, 바람직하다.

[0265] <본 발명의 다른 실시 형태>

[0266] 이상, 본 발명의 실시 형태를 구체적으로 설명했지만, 본 발명은 상술한 실시 형태에 한정되는 것은 아니고, 그 요지를 이탈하지 않는 범위에서 다양한 변경이 가능하다.

[0267] 예를 들어, 상술한 실시 형태의 성막 시퀀스에서는, 주로, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 공급을, TMB 가스의 공급 기간과 동시에 행하고, TMB 가스의 공급 정지 기간에는 행하지 않는 예에 대하여 설명했지만, 본 실시 형태에 관한 성막 시퀀스는 이러한 형태에 한정되지 않고, 도 17에 도시한 바와 같이 변경해도 된다. 또한, 도 17은, 예를 들어 도 7의 (a)의 성막 시퀀스를 베이스로 해서, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 타이밍을 여러가지 변경한 모습을 도시하는 도면이다.

[0268] 예를 들어, TMB 가스를 공급하는 공정에서 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 공정을 행하는 경우에는, 도 17의 (1)란에 나타내는 변형예 1 내지 3과 같이, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 공급을, TMB 가스의 공급 기간에 행할뿐만 아니라, TMB 가스의 공급 개시 전의 기간, 공급 정지 후의 기간, 혹은 그 양쪽 기간에 행하도록 해도 된다. 또한, 변형예 4, 5와 같이, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 공급을, TMB 가스의 공급 기간 중 일부 기간에만 행하도록 해도 된다. 또한, 변형예 6 내지 8과 같이, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 공급을, TMB 가스의 공급 기간에 행하지 않고, TMB 가스의 공급 개시 전의 기간, 공급 정지 후의 기간, 혹은 그 양쪽 기간에 행하도록 해도 된다.

[0269] 또한, 예를 들어 HCDS 가스를 공급하는 공정에서 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 공정을 행하는 경우에는, 도 17의 (2)란에 나타내는 변형예 1 내지 3과 같이, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 공급을, HCDS 가스의 공급 기간에 행할뿐만 아니라, HCDS 가스의 공급 개시 전의 기간, 공급 정지 후의 기간, 혹은 그 양쪽 기간에 행하도록 해도 된다. 또한, 변형예 4, 5와 같이, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 공급을, HCDS 가스의 공급 기간 중 일부 기간에만 행하도록 해도 된다. 또한, 변형예 6 내지 8과 같이, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 공급을, HCDS 가스의 공급 기간에 행하지 않고, HCDS 가스의 공급 개시 전의 기간, 공급 정지 후의 기간, 혹은 그 양쪽 기간에 행하도록 해도 된다.

- [0270] 또한, 예를 들어 NH<sub>3</sub> 가스를 공급하는 공정에서 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 공정을 행하는 경우에는, 도 17의 (3)란에 나타내는 변형예 1 내지 3과 같이, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 공급을, NH<sub>3</sub> 가스의 공급 기간에 행할뿐만 아니라, NH<sub>3</sub> 가스의 공급 개시 전의 기간, 공급 정지 후의 기간, 혹은 그 양쪽 기간에 행하도록 해도 된다. 또한, 변형예 4, 5과 같이, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 공급을, NH<sub>3</sub> 가스의 공급 기간 중 일부의 기간에만 행하도록 해도 된다. 또한, 변형예 6 내지 8과 같이, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 공급을, NH<sub>3</sub> 가스의 공급 기간에 행하지 않고, NH<sub>3</sub> 가스의 공급 개시 전의 기간, 공급 정지 후의 기간, 혹은 그 양쪽 기간에 행하도록 해도 된다. 또한, TEA 가스를 공급하는 공정에서 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급하는 공정을 행하는 경우도 마찬가지이다.
- [0271] 이와 같이, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 공급을, TMB 가스 등의 공급 기간에 행할뿐만 아니라 TMB 가스 등의 공급 정지 기간에 행하더라도, 또한, TMB 가스 등의 공급 기간에 행하지 않고 TMB 가스 등의 공급 정지 기간에 행하더라도, 상술한 실시 형태와 마찬가지로의 효과를 발휘할 수 있다.
- [0272] 또한, 이들 변형예에서는, TMB 가스 등의 공급 기간 및/또는 공급 정지 기간에 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급할 때의 공급 조건(가스의 공급 시간, 공급 유량, 처리실(201) 내의 압력, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 분압 등)을 적정하게 제어함으로써, SiBCN막 내의 C 농도를 미세 조정하는 것이 가능해진다. 예를 들어, TMB 가스의 공급 정지 기간에 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급할 때에 있어서의 처리실(201) 내의 압력(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 공급 유량, 분압)을, TMB 가스의 공급 기간에 있어서의 처리실(201) 내의 압력(TMB 가스의 공급 유량, 분압)보다도 크게 함으로써, SiBCN막 내의 C 농도를 더욱 높게 할 수 있다. 또한, TMB 가스의 공급 정지 기간에 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급할 때에 있어서의 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 공급 시간을, TMB 가스의 공급 기간에 있어서의 TMB 가스의 공급 시간보다도 길게 함으로써, SiBCN막 내의 C 농도를 더욱 높게 할 수 있다. 또한 예를 들어, TMB 가스의 공급 정지 기간에 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급할 때에 있어서의 처리실(201) 내의 압력(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 공급 유량, 분압)을, TMB 가스의 공급 기간에 있어서의 처리실(201) 내의 압력(TMB 가스의 공급 유량, 분압)보다도 작게 함으로써, SiBCN막 내의 C 농도의 증가량을 적정하게 억제할 수 있다. 또한, TMB 가스의 공급 정지 기간에 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급할 때에 있어서의 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 공급 시간을, TMB 가스의 공급 기간에 있어서의 TMB 가스의 공급 시간보다도 짧게 함으로써, SiBCN막 내의 C 농도의 증가량을 적정하게 억제할 수 있다.
- [0273] 또한, 이들 변형예에 따르면, TMB 가스의 공급 기간에 있어서의 처리실(201) 내의 압력을 과도하게 크게 하거나, TMB 가스의 공급 시간을 과도하게 길게 하거나, TMB 가스의 공급 유량을 과도하게 크게 하거나 하지 않고, SiBCN막 내의 C 농도를 높일 수 있다. 즉, TMB 가스의 공급 기간에 있어서의 공급 조건(가스의 공급 시간, 공급 유량, 처리실(201) 내의 압력, TMB 가스의 분압 등)을 적정한 범위로 하면서, TMB 가스의 공급 정지 기간에 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스를 공급할 때에 있어서의 공급 조건(가스의 공급 시간, 공급 유량, 처리실(201) 내의 압력, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 가스의 분압 등)을 적정하게 제어함으로써, SiBCN막 내의 C 농도를 높일 수 있다. 또한, 비교적 고가인 TMB 가스의 소비량을 줄일 수 있어, 기관 처리 비용을 저감할 수 있다.
- [0274] 또한, 예를 들어 상술한 실시 형태에서는, 각 시퀀스에 있어서 제1 층을 형성할 때에, 클로로실란계 원료 가스를 사용하는 예에 대하여 설명했지만, 클로로실란계 원료 가스 대신에, 클로로기 이외의 할로젠계의 리간드를 갖는 실란계 원료 가스를 사용해도 된다. 예를 들어, 클로로실란계 원료 가스 대신에, 플루오로실란계 원료 가스를 사용해도 된다. 여기서, 플루오로실란계 원료 가스란, 기체 상태의 플루오로실란계 원료, 예를 들어 상온 상압 하에서 액체 상태인 플루오로실란계 원료를 기화함으로써 얻어지는 가스나, 상온 상압 하에서 기체 상태인 플루오로실란계 원료 등이다. 또한, 플루오로실란계 원료란, 할로젠기로서의 플루오로를 갖는 실란계 원료이며, 적어도 실리콘(Si) 및 불소(F)를 포함하는 원료이다. 즉, 여기에서 말하는 플루오로실란계 원료는, 할로겐 화물의 일종이라고도 할 수 있다. 플루오로실란계 원료 가스로서는, 예를 들어 테트라플루오로실란 즉 실리콘 테트라플로라이드(SiF<sub>4</sub>) 가스나, 헥사플루오로디실란(Si<sub>2</sub>F<sub>6</sub>) 가스 등의 불화 실리콘가스를 사용할 수 있다. 이 경우, 각 시퀀스에 있어서 제1 층을 형성할 때에, 웨이퍼(200)에 대하여, 플루오로실란계 원료 가스를 공급하게 된다. 이 경우, 제1 층은 Si 및 F를 포함하는 층, 즉 F를 포함하는 Si 함유층으로 된다.
- [0275] 또한, 상술한 실시 형태의 방법에 의해 형성한 SiBCN막을, 사이드 월 스페이서로서 사용함으로써, 누설 전류가 적고, 가공성이 우수한 디바이스 형성 기술을 제공하는 것이 가능해진다.
- [0276] 또한, 상술한 실시 형태의 방법에 의해 형성한 SiBCN막을, 에치 스톱퍼층으로서 사용함으로써, 가공성이 우수한

디바이스 형성 기술을 제공하는 것이 가능해진다.

- [0277] 또한, 상술한 실시 형태에 따르면, 저온 영역에 있어서도 플라즈마를 사용하지 않고, 이상적 양론비의 SiBCN막을 형성할 수 있다. 또한, 플라즈마를 사용하지 않고 SiBCN막을 형성할 수 있기 때문에, 예를 들어 DPT의 SADP막 등, 플라즈마 대미지를 걱정하는 공정에의 적용도 가능해진다.
- [0278] 또한, 상술한 실시 형태에서는, 붕탄질화막으로서, 반도체 원소인 Si를 포함하는 Si계 절연막(SiBCN막)을 형성하는 예에 대하여 설명했지만, 본 발명은, 티타늄붕탄질화막(TiBCN막), 지르코늄붕탄질화막(ZrBCN막), hafnium붕탄질화막(HfBCN막), 탄탈륨붕탄질화막(TaBCN막), 알루미늄붕탄질화막(AlBCN막), 몰리브덴붕탄질화막(MoBCN막) 등의 금속 원소를 포함하는 금속계 박막을 형성하는 경우에도 적용할 수 있다.
- [0279] 이들 경우에, 상술한 실시 형태에 있어서의 클로로실란계 원료 가스 대신에, 금속 원소 및 할로겐 원소를 포함하는 원료 가스를 사용해서, 상술한 실시 형태와 마찬가지로 시퀀스에 의해 성막을 행할 수 있다. 원료 가스로서는, 예를 들어 금속 원소 및 클로로기를 포함하는 원료 가스나, 금속 원소 및 플루오로기를 포함하는 원료 가스를 사용할 수 있다.
- [0280] 즉, 이 경우,
- [0281] 웨이퍼(200)에 대하여 금속 원소 및 할로겐 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 공정과, 웨이퍼(200)에 대하여 유기 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스를 공급하는 공정
- [0282] 을 포함하는 사이클을, 유기 보라진 화합물에 있어서의 보라진 환 골격이 유지되는 조건 하에서, 소정 횟수 행함으로써, 웨이퍼(200) 위에 보라진 환 골격을 갖고, 금속 원소, B, C 및 N을 포함하는 금속계 박막을 형성한다. 그리고 이때, 원료 가스를 공급하는 공정 및 반응 가스를 공급하는 공정 중 적어도 어느 하나의 공정에서, 웨이퍼(200)에 대하여 탄소 함유 가스를 공급하는 공정을 행하도록 한다.
- [0283] 또한, 웨이퍼(200)에 대하여 금속 원소 및 할로겐 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 공정과,
- [0284] 웨이퍼(200)에 대하여 유기 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스를 공급하는 공정과,
- [0285] 웨이퍼(200)에 대하여 질화 가스를 공급하는 공정
- [0286] 을 포함하는 사이클을, 유기 보라진 화합물에 있어서의 보라진 환 골격이 유지되는 조건 하에서, 소정 횟수 행함으로써, 웨이퍼(200) 위에 보라진 환 골격을 갖고 금속 원소, B, C 및 N을 포함하는 금속계 박막을 형성하도록 해도 된다. 그리고 이때, 원료 가스를 공급하는 공정, 반응 가스를 공급하는 공정 및 질화 가스를 공급하는 공정 중 적어도 어느 하나의 공정에서, 기판에 대하여 탄소 함유 가스를 공급하는 공정을 행하도록 한다.
- [0287] 또한, 웨이퍼(200)에 대하여 금속 원소 및 할로겐 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 공정과,
- [0288] 웨이퍼(200)에 대하여 탄소 함유 가스를 공급하는 공정과,
- [0289] 웨이퍼(200)에 대하여 유기 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스를 공급하는 공정
- [0290] 을 포함하는 사이클을, 유기 보라진 화합물에 있어서의 보라진 환 골격이 유지되는 조건 하에서, 소정 횟수 행함으로써, 웨이퍼(200) 위에 보라진 환 골격을 갖고, 금속 원소, B, C 및 N을 포함하는 금속계 박막을 형성하도록 해도 된다. 그리고 이때, 원료 가스를 공급하는 공정, 반응 가스를 공급하는 공정 중 적어도 어느 하나의 공정에서, 기판에 대하여 탄소 함유 가스를 공급하는 공정을 행하도록 한다.
- [0291] 또한, 웨이퍼(200)에 대하여 금속 원소 및 할로겐 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 공정과,
- [0292] 웨이퍼(200)에 대하여 유기 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스를 공급하는 공정과,
- [0293] 웨이퍼(200)에 대하여 N 및 C를 포함하는 가스를 공급하는 공정
- [0294] 을 포함하는 사이클을, 유기 보라진 화합물에 있어서의 보라진 환 골격이 유지되는 조건 하에서, 소정 횟수 행함으로써, 웨이퍼(200) 위에 보라진 환 골격을 갖고, 금속 원소, B, C 및 N을 포함하는 금속계 박막을 형성하도록 해도 된다. 그리고 이때, 원료 가스를 공급하는 공정, 반응 가스를 공급하는 공정 및 N 및 C를 포함하는 가스를 공급하는 공정 중 적어도 어느 하나의 공정에서, 기판에 대하여 탄소 함유 가스를 공급하는 공정을 행하도록 한다.
- [0295] 예를 들어, 금속계 박막으로서, Ti계 박막을 형성하는 경우에는, 원료 가스로서, 티타늄테트라클로라이드(TiCl<sub>4</sub>) 가스 등의 Ti 및 클로로기를 포함하는 원료 가스나, 티타늄테트라플로라이드(TiF<sub>4</sub>) 가스 등의 Ti 및 플

루오로기를 포함하는 원료 가스를 사용할 수 있다. 유기 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스, 질화 가스, 탄소 함유 가스, N 및 C를 포함하는 가스로서는, 상술한 실시 형태와 마찬가지로 가스를 사용할 수 있다. 또한, 이때의 처리 조건은, 예를 들어 상술한 실시 형태와 마찬가지로 할 수 있다.

[0296] 또한 예를 들어, 금속계 박막으로서, Zr계 박막을 형성하는 경우에는, 원료 가스로서, 지르코늄테트라클로라이드( $ZrCl_4$ ) 가스 등의 Zr 및 클로로기를 포함하는 원료 가스나, 지르코늄테트라플로라이드( $ZrF_4$ ) 가스 등의 Zr 및 플루오로기를 포함하는 원료 가스를 사용할 수 있다. 유기 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스, 질화 가스, 탄소 함유 가스, N 및 C를 포함하는 가스로서는, 상술한 실시 형태와 마찬가지로 가스를 사용할 수 있다. 또한, 이때의 처리 조건은, 예를 들어 상술한 실시 형태와 마찬가지로 할 수 있다.

[0297] 또한 예를 들어, 금속계 박막으로서, Hf계 박막을 형성하는 경우에는, 원료 가스로서, hafnium tetrachloride ( $HfCl_4$ ) 가스 등의 Hf 및 클로로기를 포함하는 원료 가스나, hafnium tetrafluoride ( $HfF_4$ ) 등의 Hf 및 플루오로기를 포함하는 원료 가스를 사용할 수 있다. 유기 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스, 질화 가스, 탄소 함유 가스, N 및 C를 포함하는 가스로서는, 상술한 실시 형태와 마찬가지로 가스를 사용할 수 있다. 또한, 이때의 처리 조건은, 예를 들어 상술한 실시 형태와 마찬가지로 할 수 있다.

[0298] 이와 같이, 본 발명은, 반도체계 박막뿐만 아니라, 금속계 박막의 성막에도 적용할 수 있고, 이 경우에도 상술한 실시 형태와 마찬가지로 작용 효과가 얻어진다. 즉, 본 발명은, 반도체 원소나 금속 원소 등의 소정 원소를 포함하는 박막을 형성하는 경우에 적용할 수 있다.

[0299] 또한, 이들 각종 박막의 성막에 사용되는 프로세스 레시피(처리 수순이나 처리 조건이 기재된 프로그램)는, 기관 처리의 내용(형성하는 박막의 막종, 조성비, 막질, 막 두께 등)에 따라서, 각각 개별로 준비하는(복수 준비하는) 것이 바람직하다. 그리고, 기관 처리를 개시할 때, 기관 처리의 내용에 따라서, 복수의 프로세스 레시피 중에서 적절한 프로세스 레시피를 적절히 선택하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 기관 처리의 내용에 따라서 개별로 준비된 복수의 프로세스 레시피를, 전기 통신 회선이나 그 프로세스 레시피를 기록한 기록 매체(외부 기억 장치(123))를 통해서, 기관 처리 장치가 구비하는 기억 장치(121c) 내에 미리 저장(인스톨)해 두는 것이 바람직하다. 그리고, 기관 처리를 개시할 때, 기관 처리 장치가 구비하는 CPU(121a)가, 기억 장치(121c) 내에 저장된 복수의 프로세스 레시피 중에서 기관 처리의 내용에 따라서, 적절한 프로세스 레시피를 적절히 선택하는 것이 바람직하다. 이와 같이 구성함으로써, 1대의 기관 처리 장치로 여러가지 막종, 조성비, 막질, 막 두께의 박막을 범용적으로, 또한, 재현성 좋게 형성할 수 있게 된다. 또한, 오퍼레이터의 조작 부담(처리 수순이나 처리 조건의 입력 부담 등)을 저감할 수 있어, 조작 미스를 피하면서, 기관 처리를 신속하게 개시할 수 있게 된다.

[0300] 단, 상술한 프로세스 레시피는, 새롭게 작성하는 경우에 한정하지 않고, 예를 들어 기관 처리 장치에 이미 인스톨되어 있던 기존의 프로세스 레시피를 변경함으로써 준비해도 된다. 프로세스 레시피를 변경하는 경우에는, 변경 후의 프로세스 레시피를, 전기 통신 회선이나 그 프로세스 레시피를 기록한 기록 매체를 통해서, 기관 처리 장치에 인스톨해도 된다. 또한, 기존의 기관 처리 장치가 구비하는 입출력 장치(122)를 조작하여, 기관 처리 장치에 이미 인스톨되어 있던 기존의 프로세스 레시피를 직접 변경하도록 해도 된다.

[0301] 또한, 상술한 실시 형태에서는, 한번에 복수매의 기관을 처리하는 배치식 기관 처리 장치를 사용해서 박막을 성막하는 예에 대하여 설명했지만, 본 발명은 이것에 한정되지 않고, 한번에 1매 또는 수매의 기관을 처리하는 매엽식 기관 처리 장치를 사용해서 박막을 성막하는 경우에도, 적절하게 적용할 수 있다. 또한, 상술한 실시 형태에서는, 핫월형 처리로를 갖는 기관 처리 장치를 사용해서 박막을 성막하는 예에 대하여 설명했지만, 본 발명은 이것에 한정되지 않고, 콜드월형 처리로를 갖는 기관 처리 장치를 사용해서 박막을 성막하는 경우에도, 적절하게 적용할 수 있다.

[0302] 또한, 상술한 각 실시 형태나 각 변형예나 각 응용예 등은, 적절히 조합하여 사용할 수 있다.

[0303] <본 발명의 바람직한 형태>

[0304] 이하, 본 발명의 바람직한 형태에 대하여 부기한다.

[0305] (부기 1)

[0306] 본 발명의 일 형태에 따르면, 기관에 대하여 소정 원소 및 할로젠 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 공정과, 상기 기관에 대하여 유기 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스를 공급하는 공정과, 상기 기관에 대하여 탄소 함유 가스를 공급하는 공정을 포함하는 사이클을, 상기 유기 보라진 화합물에 있어서의 보라진 환 골격이 유

지되는 조건 하에서, 제1 소정 횟수 행함으로써, 상기 기관 위에, 상기 보라진 환 골격을 갖고, 상기 소정 원소, 붕소, 탄소 및 질소를 포함하는 박막을 형성하는 공정을 갖는 반도체 장치의 제조 방법이 제공된다.

[0307] (부기 2)

[0308] 부기 1의 반도체 장치의 제조 방법으로서, 바람직하게는, 상기 탄소 함유 가스를 공급하는 공정을, 상기 반응 가스의 공급 기간에 행한다.

[0309] (부기 3)

[0310] 부기 1 또는 2의 반도체 장치의 제조 방법으로서, 바람직하게는, 상기 탄소 함유 가스를 공급하는 공정을, 상기 반응 가스의 공급 정지 기간(공급 개시 전의 기간 및/또는 공급 정지 후의 기간)에 행한다.

[0311] (부기 4)

[0312] 부기 1 내지 3 중 어느 하나의 반도체 장치의 제조 방법으로서, 바람직하게는, 상기 원료 가스를 공급하는 공정과, 상기 반응 가스를 공급하는 공정을 교대로 제2 소정 횟수 행한다.

[0313] (부기 5)

[0314] 부기 1 내지 4 중 어느 하나의 반도체 장치의 제조 방법으로서, 바람직하게는, 상기 탄소 함유 가스는 탄화수소계 가스를 포함한다.

[0315] (부기 6)

[0316] 부기 1 내지 5 중 어느 하나의 반도체 장치의 제조 방법으로서, 바람직하게는, 상기 사이클은, 상기 기관에 대하여 질화 가스를 공급하는 공정을 더 포함한다.

[0317] (부기 7)

[0318] 부기 6의 반도체 장치의 제조 방법으로서, 바람직하게는, 상기 사이클은, 상기 원료 가스를 공급하는 공정과, 상기 반응 가스를 공급하는 공정을 교대로 제2 소정 횟수 행하는 공정과, 상기 질화 가스를 공급하는 공정을 포함한다.

[0319] (부기 8)

[0320] 부기 6 또는 7의 반도체 장치의 제조 방법으로서, 바람직하게는, 상기 질화 가스를 공급하는 공정에서는, 열로 활성화시킨 상기 질화 가스를 상기 기관에 대하여 공급한다.

[0321] (부기 9)

[0322] 부기 6 또는 7의 반도체 장치의 제조 방법으로서, 바람직하게는, 상기 질화 가스를 공급하는 공정에서는, 플라즈마로 활성화시킨 상기 질화 가스를 상기 기관에 대하여 공급한다.

[0323] (부기 10)

[0324] 부기 1 내지 5 중 어느 하나의 반도체 장치의 제조 방법으로서, 바람직하게는, 상기 사이클은, 상기 기관에 대하여 질소 및 탄소를 포함하는 가스를 공급하는 공정을 더 포함한다.

[0325] (부기 11)

[0326] 부기 10의 반도체 장치의 제조 방법으로서, 바람직하게는, 상기 사이클은, 상기 원료 가스를 공급하는 공정과, 상기 반응 가스를 공급하는 공정을 교대로 제2 소정 횟수 행하는 공정과, 상기 질소 및 탄소를 포함하는 가스를 공급하는 공정을 포함한다.

[0327] (부기 12)

[0328] 부기 10 또는 11의 반도체 장치의 제조 방법으로서, 바람직하게는, 상기 질소 및 탄소를 포함하는 가스는, 아민계 가스 및 유기 히드라진계 가스 중 적어도 어느 하나의 가스를 포함한다.

[0329] (부기 13)

[0330] 부기 1 내지 12 중 어느 하나의 반도체 장치의 제조 방법으로서, 상기 소정 원소는 실리콘 또는 금속 원소를 포함하고, 상기 할로겐 원소는 염소 또는 불소를 포함한다.

- [0331] (부기 14)
- [0332] 부기 1 내지 8, 10 내지 13 중 어느 하나의 반도체 장치의 제조 방법으로서, 상기 사이클은 논플라즈마의 조건 하에서 상기 제1 소정 횟수 행해진다.
- [0333] (부기 15)
- [0334] 본 발명의 또 다른 형태에 따르면, 기관에 대하여 소정 원소 및 할로겐 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 공정과, 상기 기관에 대하여 유기 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스를 공급하는 공정과, 상기 기관에 대하여 탄소 함유 가스를 공급하는 공정을 포함하는 사이클을, 상기 유기 보라진 화합물에 있어서의 보라진 환 골격이 유지되는 조건 하에서, 소정 횟수 행함으로써, 상기 기관 위에, 상기 보라진 환 골격을 갖고, 상기 소정 원소, 붕소, 탄소 및 질소를 포함하는 박막을 형성하는 공정을 갖는 기관 처리 방법이 제공된다.
- [0335] (부기 16)
- [0336] 본 발명의 또 다른 형태에 따르면, 기관을 수용하는 처리실과, 상기 처리실 내로 소정 원소 및 할로겐 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 원료 가스 공급계와, 상기 처리실 내로 유기 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스를 공급하는 반응 가스 공급계와, 상기 처리실 내로 탄소 함유 가스를 공급하는 탄소 함유 가스 공급계와, 상기 처리실 내의 기관을 가열하는 히터와, 상기 처리실 내의 압력을 조정하는 압력 조정부와, 상기 처리실 내의 기관에 대하여 상기 원료 가스를 공급하는 처리와, 상기 처리실 내의 상기 기관에 대하여 상기 반응 가스를 공급하는 처리와, 상기 처리실 내의 상기 기관에 대하여 상기 탄소 함유 가스를 공급하는 처리를 포함하는 사이클을, 상기 유기 보라진 화합물에 있어서의 보라진 환 골격이 유지되는 조건 하에서, 소정 횟수 행함으로써, 상기 기관 위에, 상기 보라진 환 골격을 갖고, 상기 소정 원소, 붕소, 탄소 및 질소를 포함하는 박막을 형성하는 처리를 행하도록, 상기 원료 가스 공급계, 상기 반응 가스 공급계, 상기 탄소 함유 가스 공급계, 상기 히터 및 상기 압력 조정부를 제어하는 제어부를 갖는 기관 처리 장치가 제공된다.
- [0337] (부기 17)
- [0338] 본 발명의 또 다른 형태에 따르면, 기관 처리 장치의 처리실 내의 기관에 대하여 소정 원소 및 할로겐 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 수순과, 상기 처리실 내의 상기 기관에 대하여 유기 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스를 공급하는 수순과, 상기 처리실 내의 상기 기관에 대하여 탄소 함유 가스를 공급하는 수순을 포함하는 사이클을, 상기 유기 보라진 화합물에 있어서의 보라진 환 골격이 유지되는 조건 하에서, 소정 횟수 행함으로써, 상기 기관 위에, 상기 보라진 환 골격을 갖고, 상기 소정 원소, 붕소, 탄소 및 질소를 포함하는 박막을 형성하는 수순을 컴퓨터에 실행시키는 프로그램이 제공된다.
- [0339] (부기 18)
- [0340] 본 발명의 또 다른 형태에 따르면, 기관 처리 장치의 처리실 내의 기관에 대하여 소정 원소 및 할로겐 원소를 포함하는 원료 가스를 공급하는 수순과, 상기 처리실 내의 상기 기관에 대하여 유기 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스를 공급하는 수순과, 상기 처리실 내의 상기 기관에 대하여 탄소 함유 가스를 공급하는 수순을 포함하는 사이클을, 상기 유기 보라진 화합물에 있어서의 보라진 환 골격이 유지되는 조건 하에서, 소정 횟수 행함으로써, 상기 기관 위에, 상기 보라진 환 골격을 갖고, 상기 소정 원소, 붕소, 탄소 및 질소를 포함하는 박막을 형성하는 수순을 컴퓨터에 실행시키는 프로그램을 기록한 컴퓨터 판독 가능한 기록 매체가 제공된다.

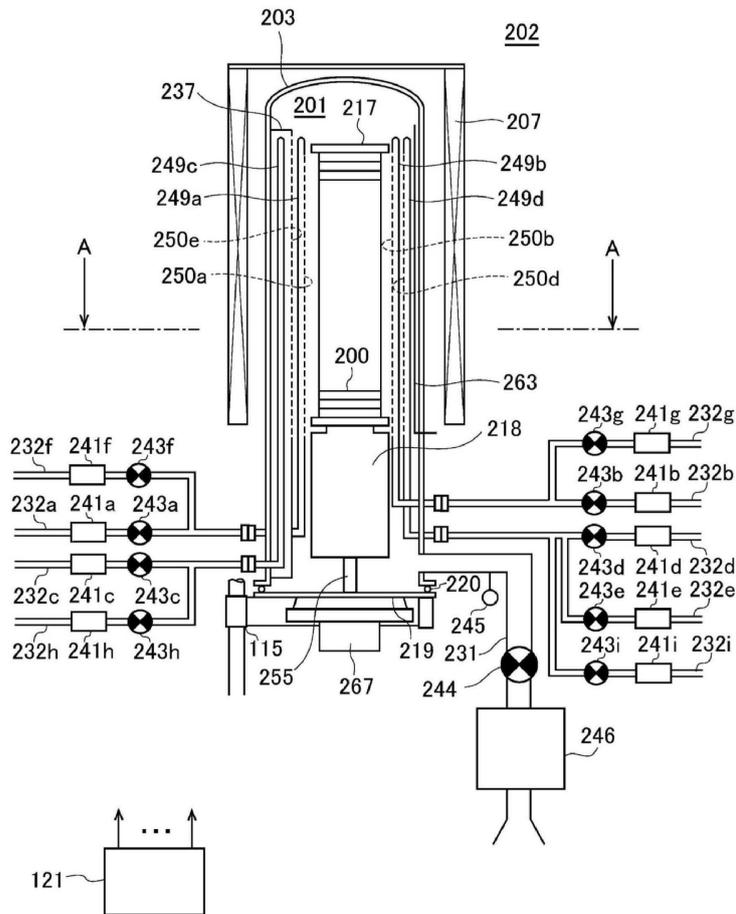
**부호의 설명**

- [0341] 121 : 컨트롤러
- 200 : 웨이퍼
- 201 : 처리실
- 202 : 처리로
- 203 : 반응관
- 207 : 히터
- 231 : 배기관

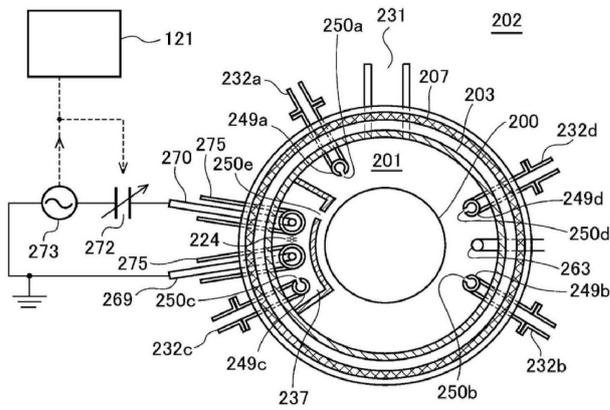
- 232a : 제1 가스 공급관
- 232b : 제2 가스 공급관
- 232c : 제3 가스 공급관
- 232d : 제4 가스 공급관
- 232e : 제5 가스 공급관

도면

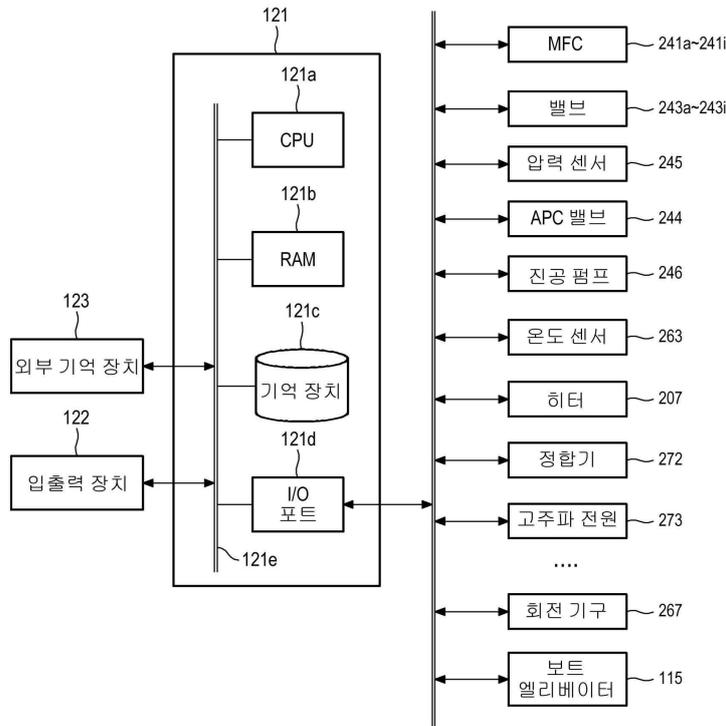
도면1



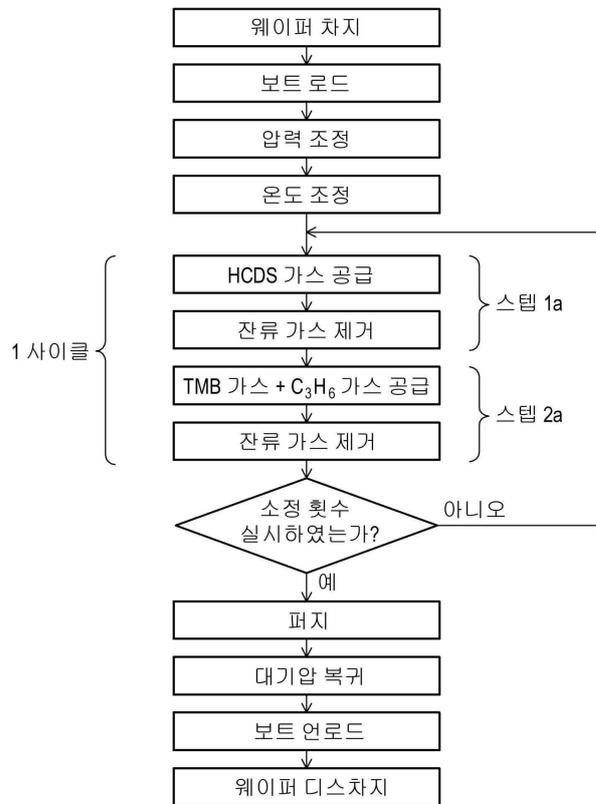
도면2



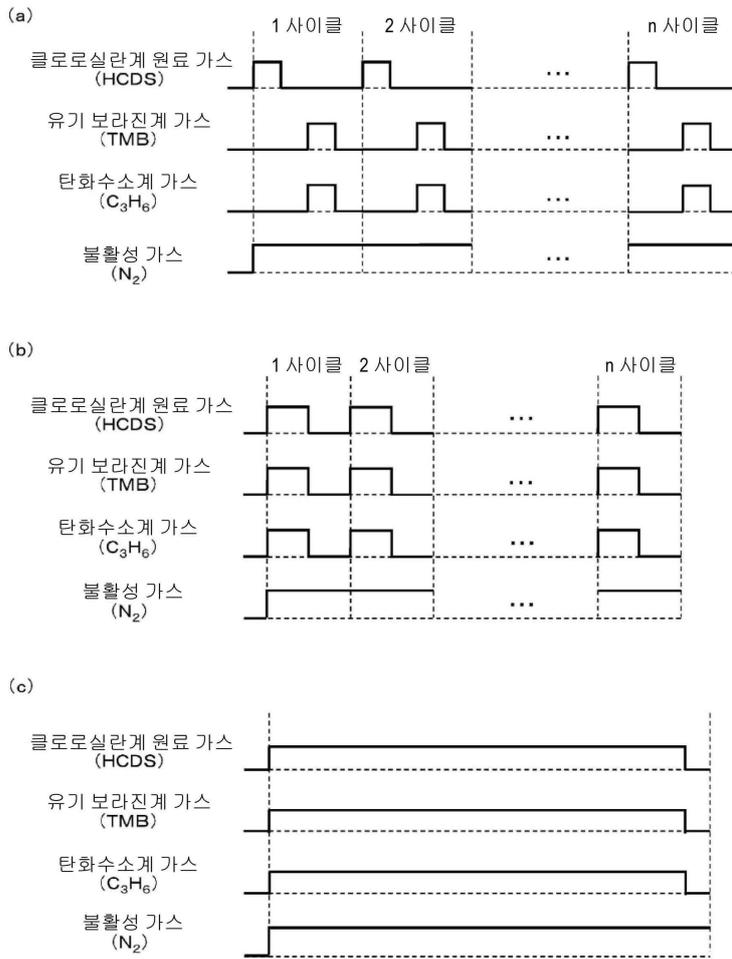
도면3



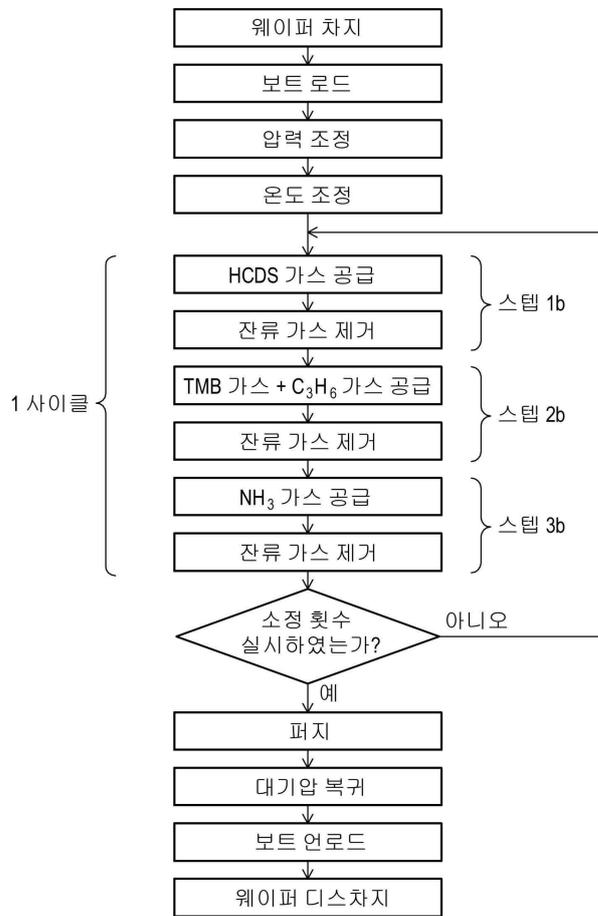
도면4



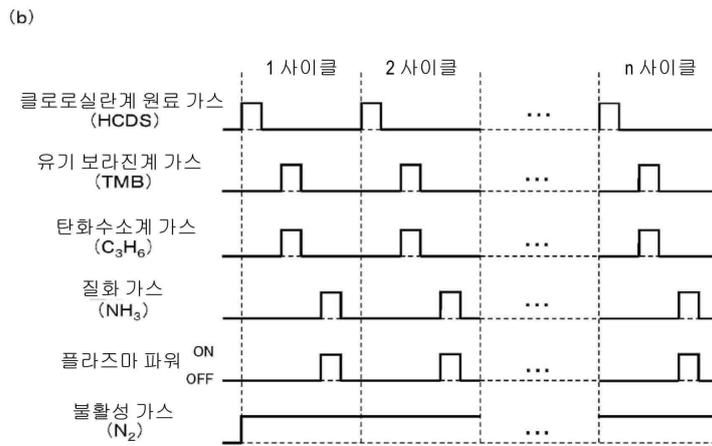
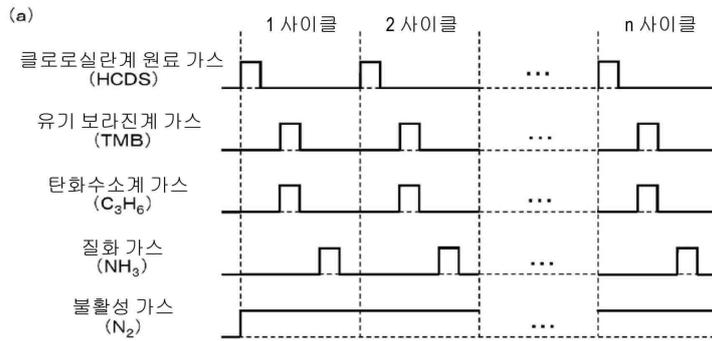
도면5



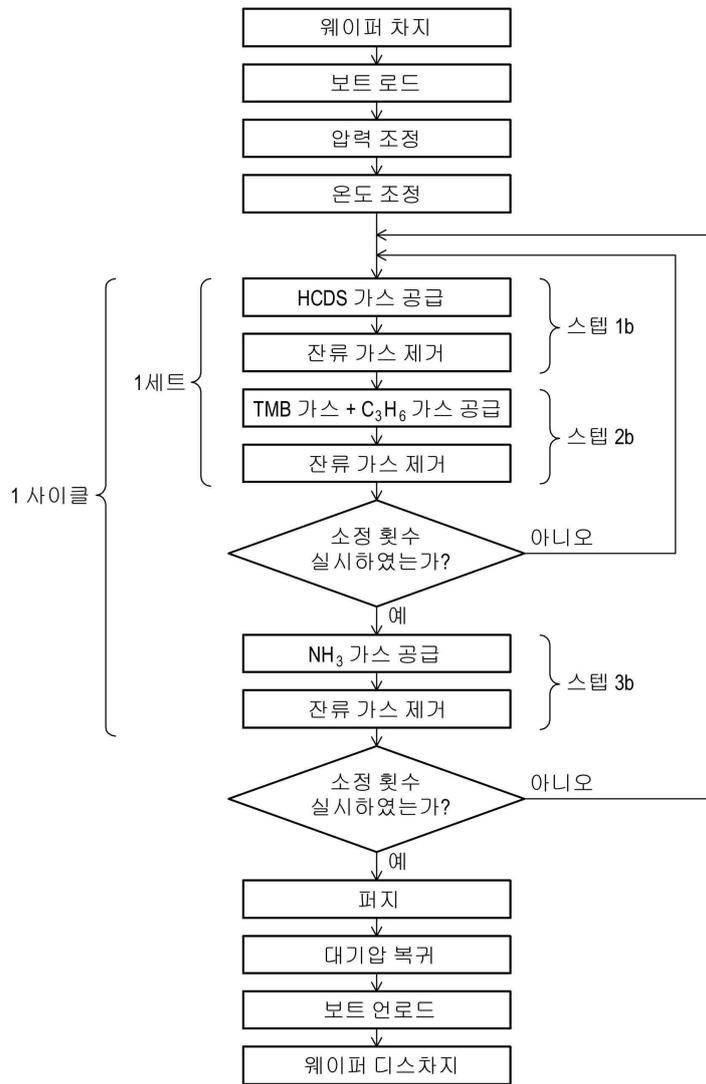
도면6



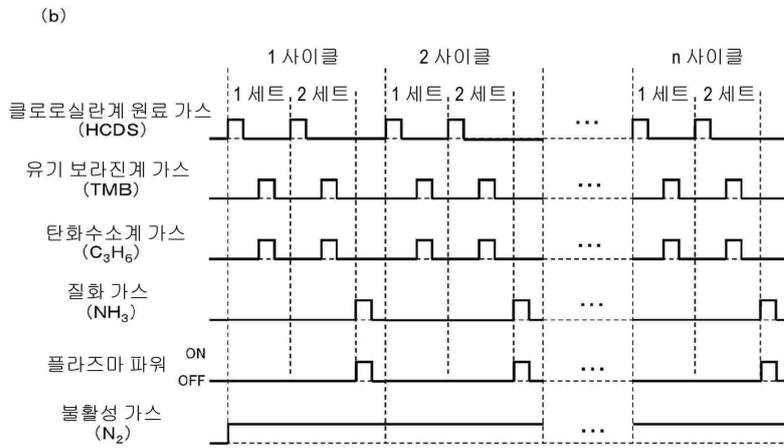
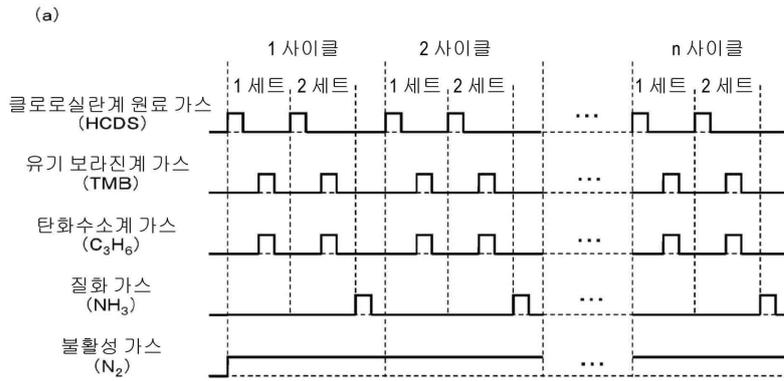
도면7



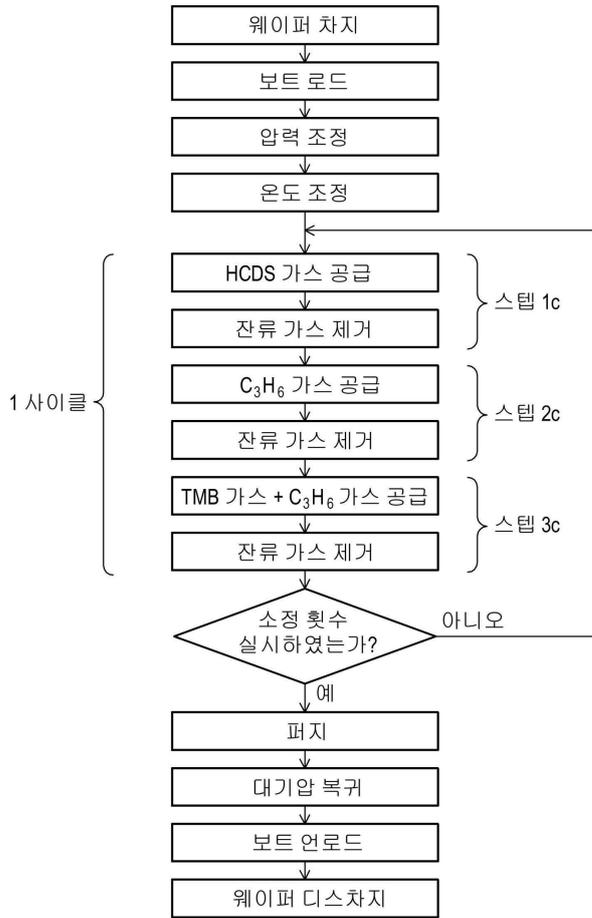
도면8



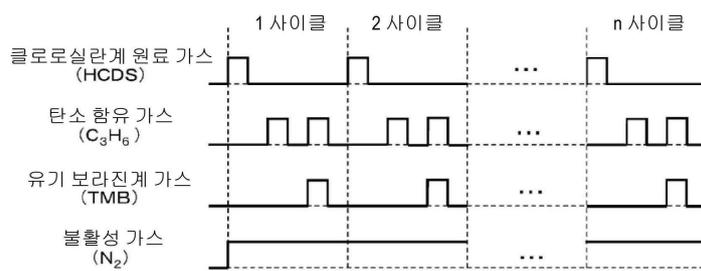
도면9



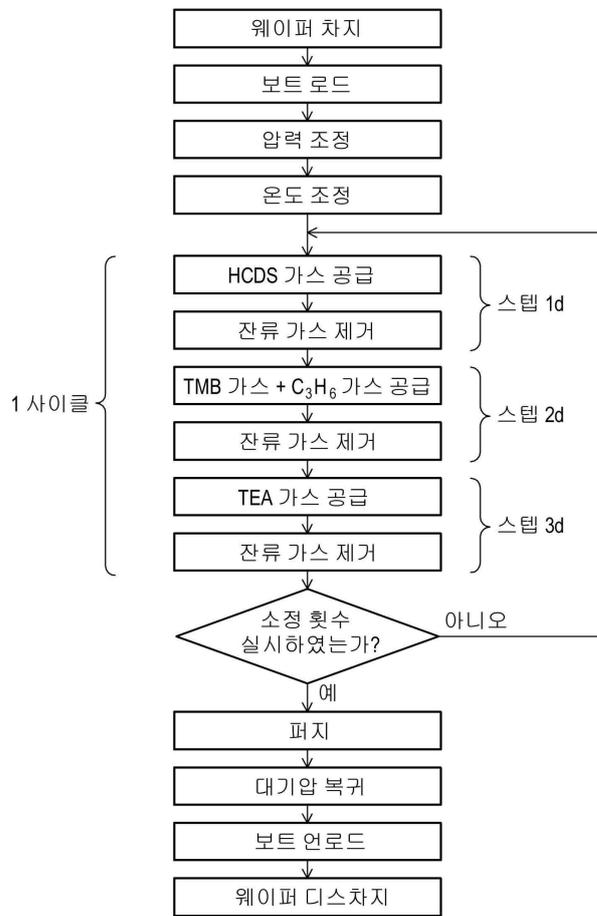
도면10



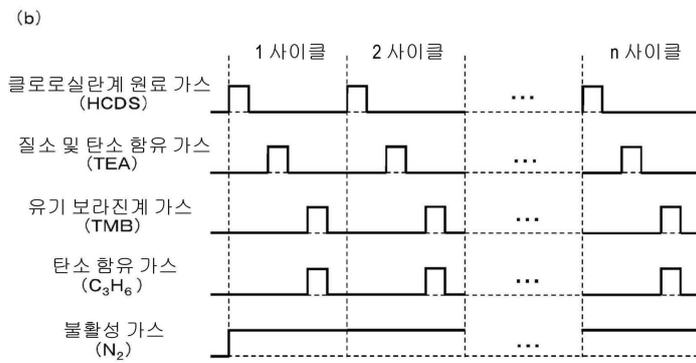
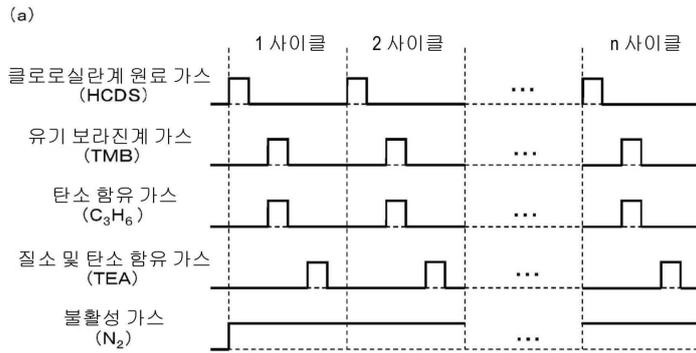
도면11



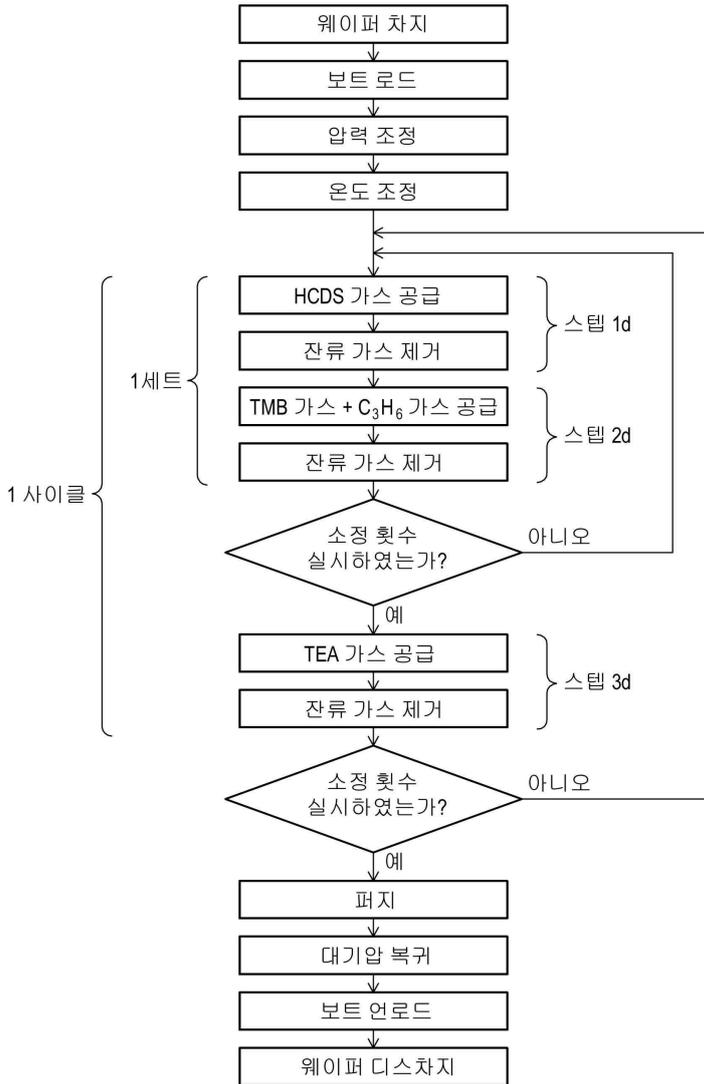
도면12



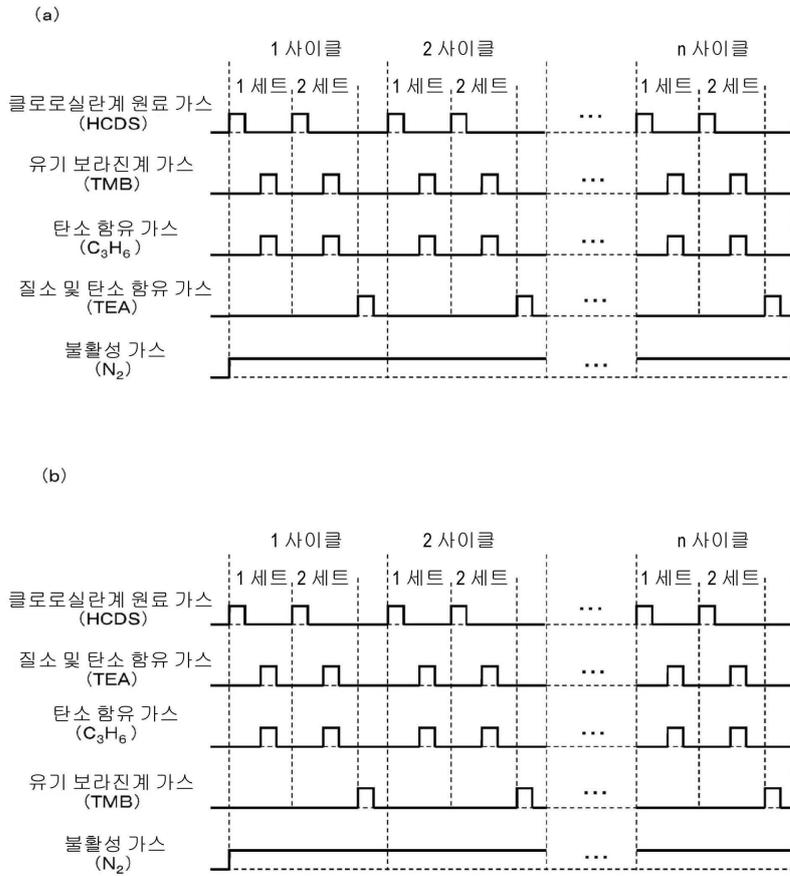
도면13



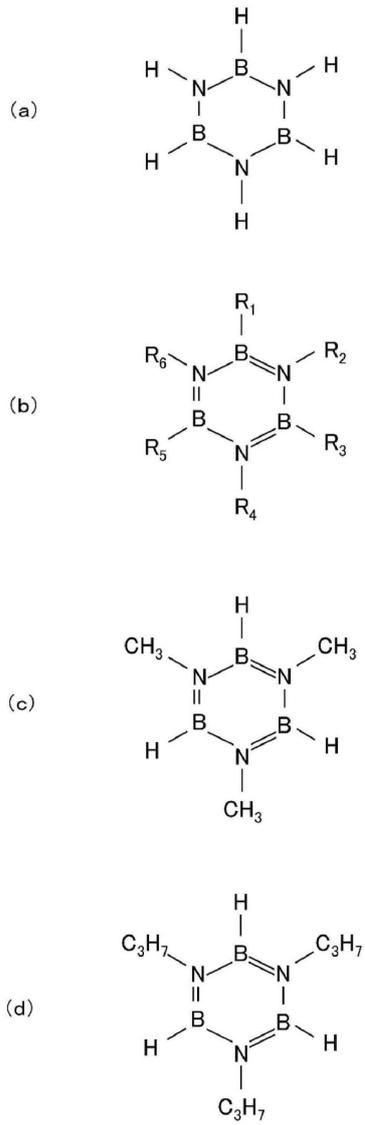
도면14



도면15



도면16



도면17

