

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6347548号
(P6347548)

(45) 発行日 平成30年6月27日 (2018. 6. 27)

(24) 登録日 平成30年6月8日 (2018. 6. 8)

(51) Int. Cl.	F I		
HO 1 L 21/316 (2006. 01)	HO 1 L 21/316	M	
HO 1 L 21/31 (2006. 01)	HO 1 L 21/316	X	
C 2 3 C 16/42 (2006. 01)	HO 1 L 21/31	C	
	C 2 3 C 16/42		

請求項の数 16 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2014-182437 (P2014-182437)	(73) 特許権者	000001122
(22) 出願日	平成26年9月8日 (2014. 9. 8)		株式会社日立国際電気
(65) 公開番号	特開2016-58489 (P2016-58489A)		東京都港区西新橋二丁目15番12号
(43) 公開日	平成28年4月21日 (2016. 4. 21)	(74) 代理人	100145872
審査請求日	平成29年5月30日 (2017. 5. 30)		弁理士 福岡 昌浩
		(74) 代理人	100091362
			弁理士 阿仁屋 節雄
		(72) 発明者	新田 貴史
			富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株
			式会社日立国際電気内
		(72) 発明者	島本 聡
			富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株
			式会社日立国際電気内

最終頁に続く

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

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板に対してシリコンおよび炭素を含みシリコンと炭素との化学結合を有する原料ガスを供給する工程と、前記基板に対して第1の酸化条件下で酸化ガスを供給する工程と、を含む第1のセットを所定回数行うことで、少なくともシリコンおよび酸素を含む第1の膜を形成する工程と、

前記基板に対してシリコンおよび炭素を含みシリコンと炭素との化学結合を有する原料ガスを供給する工程と、前記基板に対して前記第1の酸化条件とは異なる第2の酸化条件下で酸化ガスを供給する工程と、を含む第2のセットを所定回数行うことで、少なくともシリコン、酸素および炭素を含む第2の膜を形成する工程と、

を交互に複数回行うことで、基板上に、前記第1の膜と前記第2の膜とが交互に積層されてなる積層膜を形成する工程を有し、

前記第1の膜は、炭素非含有であるか、もしくは、さらに炭素を含み、膜中における炭素濃度が前記第2の膜中における炭素濃度よりも低く、

前記積層膜を形成する工程では、最初に、前記第1の膜を形成する工程を行う半導体装置の製造方法。

【請求項2】

前記第1の膜と前記第2の膜とが交互に積層されてなる積層膜の最下部を、前記第1の膜により構成する請求項1に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項3】

前記積層膜を形成する工程では、最後に、前記第 1 の膜を形成する工程を行う請求項 1 または 2 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 4】

前記第 1 の膜と前記第 2 の膜とが交互に積層されてなる積層膜の最上部を、前記第 1 の膜により構成する請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 5】

前記第 1 の膜および前記第 2 の膜の膜厚を、それぞれ 0.1 nm 以上 5 nm 以下とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 6】

前記第 1 の膜および前記第 2 の膜の膜厚を、それぞれ 0.1 nm 以上 3 nm 以下とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

10

【請求項 7】

前記第 1 の膜および前記第 2 の膜の膜厚を、それぞれ 0.1 nm 以上 1 nm 以下とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 8】

前記第 2 の酸化条件下で供給する酸化ガスの供給流量を、前記第 1 の酸化条件下で供給する酸化ガスの供給流量よりも少なくする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 9】

前記第 2 の酸化条件下で供給する酸化ガスの濃度を、前記第 1 の酸化条件下で供給する酸化ガスの濃度よりも低くする請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

20

【請求項 10】

前記第 2 の酸化条件下で供給する酸化ガスの供給時間を、前記第 1 の酸化条件下で供給する酸化ガスの供給時間よりも短くする請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 11】

前記第 2 の酸化条件下で酸化ガスを供給する際の前記基板が存在する空間の圧力を、前記第 1 の酸化条件下で酸化ガスを供給する際の前記基板が存在する空間の圧力よりも低くする請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

30

【請求項 12】

前記第 1 の酸化条件下で供給する酸化ガスの種類と、前記第 2 の酸化条件下で供給する酸化ガスの種類と、を異ならせる請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 13】

前記原料ガスとして、シリコンと炭素との化学結合を有し、アルキル基、アルキレン基、およびアミノ基のうち少なくともいずれかを含有するガスを用いる請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 14】

前記第 1 の膜を形成する工程では、前記第 2 の膜を形成する工程で供給する原料ガスとは分子構造が異なる原料ガスを供給する請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

40

【請求項 15】

基板を収容する処理室と、
前記処理室内の基板に対して原料ガスを供給する原料ガス供給系と、
前記処理室内の基板に対して酸化ガスを供給する酸化ガス供給系と、
前記処理室内の基板に対してシリコンおよび炭素を含みシリコンと炭素との化学結合を有する原料ガスを供給する処理と、前記処理室内の前記基板に対して第 1 の酸化条件下で酸化ガスを供給する処理と、を含む第 1 のセットを所定回数行うことで、少なくともシリコンおよび酸素を含む第 1 の膜を形成する処理と、前記処理室内の前記基板に対してシリ

50

コンおよび炭素を含みシリコンと炭素との化学結合を有する原料ガスを供給する処理と、前記処理室内の前記基板に対して前記第 1 の酸化条件とは異なる第 2 の酸化条件下で酸化ガスを供給する処理と、を含む第 2 のセットを所定回数行うことで、少なくともシリコン、酸素および炭素を含む第 2 の膜を形成する処理と、を交互に複数回行うことで、前記処理室内の前記基板の上に、前記第 1 の膜と前記第 2 の膜とが交互に積層されてなる積層膜を形成する処理を行わせ、前記第 1 の膜を形成する処理において、前記第 1 の膜が、炭素非含有であるようにするか、もしくは、さらに炭素を含み、膜中における炭素濃度が前記第 2 の膜中における炭素濃度よりも低くなるようにし、前記積層膜を形成する処理において、最初に、前記第 1 の膜を形成する処理を行わせるように、前記原料ガス供給系および前記酸化ガス供給系を制御するよう構成される制御部と、

10

を有する基板処理装置。

【請求項 16】

基板処理装置の処理室内において、

基板に対してシリコンおよび炭素を含みシリコンと炭素との化学結合を有する原料ガスを供給する手順と、前記基板に対して第 1 の酸化条件下で酸化ガスを供給する手順と、を含む第 1 のセットを所定回数行うことで、少なくともシリコンおよび酸素を含む第 1 の膜を形成する手順と、

前記基板に対してシリコンおよび炭素を含みシリコンと炭素との化学結合を有する原料ガスを供給する手順と、前記基板に対して前記第 1 の酸化条件とは異なる第 2 の酸化条件下で酸化ガスを供給する手順と、を含む第 2 のセットを所定回数行うことで、少なくともシリコン、酸素および炭素を含む第 2 の膜を形成する手順と、

20

を交互に複数回行うことで、基板上に、前記第 1 の膜と前記第 2 の膜とが交互に積層されてなる積層膜を形成する手順と、

前記第 1 の膜を形成する手順において、前記第 1 の膜が、炭素非含有であるようにするか、もしくは、さらに炭素を含み、膜中における炭素濃度が前記第 2 の膜中における炭素濃度よりも低くなるようにする手順と、

前記積層膜を形成する手順において、最初に、前記第 1 の膜を形成する手順と、

をコンピュータによって前記基板処理装置に実行させるプログラム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

この発明は、半導体装置の製造方法、基板処理装置およびプログラムに関する。

【背景技術】

【0002】

半導体装置（デバイス）の製造工程の一工程として、基板上に炭素（C）を含む酸化膜を形成する工程が行われることがある。酸化膜中にCを含有させることで、膜のエッチング耐性等を向上させることが可能となる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

40

しかしながら、発明者等の鋭意研究によれば、酸化膜中にCを含有させると、膜の表面ラフネスが低下する場合があることが判明した。本発明の目的は、エッチング耐性および表面ラフネスの良好な膜を形成することが可能な技術を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明の一態様によれば、

少なくとも所定元素および酸素を含む第 1 の膜を形成する工程と、

少なくとも前記所定元素、酸素および炭素を含む第 2 の膜を形成する工程と、

を含むサイクルを所定回数行うことで、基板上に、前記第 1 の膜と前記第 2 の膜とが積層されてなる積層膜を形成する工程を有する半導体装置の製造方法が提供される。

50

【発明の効果】

【0005】

本発明によれば、エッチング耐性および表面ラフネスの良好な膜を形成することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0006】

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

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

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

【図4】本発明の一実施形態の成膜シーケンスにおけるガス供給のタイミングを示す図であり、酸化ガスの供給流量を変化させることで酸化条件を異ならせる様子を示している。

【図5】本発明の一実施形態の成膜シーケンスにおけるガス供給のタイミングを示す図であり、酸化ガスのガス供給時間を変化させることで酸化条件を異ならせる様子を示している。

【図6】本発明の一実施形態の成膜シーケンスの変形例1におけるガス供給のタイミングを示す図である。

【図7】本発明の一実施形態の成膜シーケンスの変形例2におけるガス供給のタイミングを示す図である。

【図8】本発明の一実施形態の成膜シーケンスの変形例3におけるガス供給のタイミングを示す図である。

【図9】Cを含む酸化膜のエッチング耐性の評価結果を示す図である。

【図10】Cを含む酸化膜の表面ラフネスの評価結果を示す図である。

【図11】(a)はBTCSMの化学構造式を、(b)はBTCSEの化学構造式を、(c)はTCDDMSの化学構造式を、(d)はDCTMDSの化学構造式を、(e)はMCPMDSの化学構造式を示す図である。

【図12】(a)は本発明の他の実施形態で好適に用いられる基板処理装置の処理炉の概略構成図であり、処理炉部分を縦断面図で示す図であり、(b)は本発明の他の実施形態で好適に用いられる基板処理装置の処理炉の概略構成図であり、処理炉部分を縦断面図で示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0007】

<本発明の一実施形態>

以下、本発明の一実施形態について、主に図1～図3を用いて説明する。

【0008】

(1) 基板処理装置の構成

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

【0009】

ヒータ207の内側には、ヒータ207と同心円状に反応容器(処理容器)を構成する反応管203が配設されている。反応管203は、例えば石英(SiO₂)または炭化シリコン(SiC)等の耐熱性材料からなり、上端が閉塞し下端が開口した円筒形状に形成されている。反応管203の筒中空部には、処理室201が形成されている。処理室201は、基板としてのウエハ200を後述するポート217によって水平姿勢で垂直方向に多段に整列した状態で収容可能に構成されている。

【0010】

10

20

30

40

50

処理室 201 内には、ノズル 249a, 249b が、反応管 203 の下部を貫通するように設けられている。ノズル 249a, 249b は、例えば石英または SiC 等の耐熱性材料からなる。ノズル 249a, 249b には、ガス供給管 232a, 232b がそれぞれ接続されている。ガス供給管 232b にはガス供給管 232c が接続されている。このように、反応管 203 には、2本のノズル 249a, 249b と、3本のガス供給管 232a ~ 232c とが設けられており、処理室 201 内へ複数種類のガスを供給することが可能となっている。

【0011】

但し、本実施形態の処理炉 202 は上述の形態に限定されない。例えば、反応管 203 の下方に、反応管 203 を支持する金属製のマニホールドを設け、各ノズルを、マニホールドの側壁を貫通するように設けてもよい。この場合、マニホールドに、後述する排気管 231 をさらに設けてもよい。この場合であっても、排気管 231 を、マニホールドではなく、反応管 203 の下部に設けてもよい。このように、処理炉 202 の炉口部を金属製とし、この金属製の炉口部にノズル等を取り付けてもよい。

10

【0012】

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

20

【0013】

ガス供給管 232a の先端部には、ノズル 249a が接続されている。ノズル 249a は、図 2 に示すように、反応管 203 の内壁とウエハ 200 との間における円環状の空間に、反応管 203 の内壁の下部より上部に沿って、ウエハ 200 の配列方向上方に向かって立ち上がるように設けられている。すなわち、ノズル 249a は、ウエハ 200 が配列されるウエハ配列領域の側方の、ウエハ配列領域を水平に取り囲む領域に、ウエハ配列領域に沿うように設けられている。すなわち、ノズル 249a は、処理室 201 内に搬入されたウエハ 200 の端部（周縁部）の側方にウエハ 200 の表面（平坦面）と垂直に設けられている。ノズル 249a は、L 字型のロングノズルとして構成されており、その水平部は反応管 203 の下部側壁を貫通するように設けられており、その垂直部は少なくともウエハ配列領域の一端側から他端側に向かって立ち上がるように設けられている。ノズル 249a の側面には、ガスを供給するガス供給孔 250a が設けられている。ガス供給孔 250a は、反応管 203 の中心を向くように開口しており、ウエハ 200 に向けてガスを供給することが可能となっている。ガス供給孔 250a は、反応管 203 の下部から上部にわたって複数設けられ、それぞれが同一の開口面積を有し、更に同じ開口ピッチで設けられている。

30

【0014】

ガス供給管 232b の先端部には、ノズル 249b が接続されている。ノズル 249b は、バッファ室 237 内に設けられている。バッファ室 237 は、ガス分散空間としても機能する。バッファ室 237 は、反応管 203 の内壁とウエハ 200 との間における円環状の空間に、また、反応管 203 内壁の下部より上部にわたる部分に、ウエハ 200 の配列方向に沿って設けられている。すなわち、バッファ室 237 は、ウエハ配列領域の側方の、ウエハ配列領域を水平に取り囲む領域に、ウエハ配列領域に沿うように設けられている。すなわち、バッファ室 237 は、処理室 201 内に搬入されたウエハ 200 の端部の側方に設けられている。バッファ室 237 のウエハ 200 と隣接する壁の端部には、ガスを供給するガス供給孔 250c が設けられている。ガス供給孔 250c は、反応管 203 の中心を向くように開口しており、ウエハ 200 に向けてガスを供給することが可能となっている。ガス供給孔 250c は、反応管 203 の下部から上部にわたって複数設けられ

40

50

、それぞれが同一の開口面積を有し、更に同じ開口ピッチで設けられている。

【0015】

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

10

【0016】

ガス供給孔250bのそれぞれの開口面積や開口ピッチを、上流側から下流側にかけて上述のように調節することで、ガス供給孔250bのそれぞれから、流速の差はあるものの、流量がほぼ同量であるガスを噴出させることが可能となる。そして、これら複数のガス供給孔250bのそれぞれから噴出するガスを、一旦、バッファ室237内に導入することで、バッファ室237内においてガスの流速差の均一化を行うことが可能となる。複数のガス供給孔250bのそれぞれよりバッファ室237内に噴出したガスは、バッファ室237内で各ガスの粒子速度が緩和された後、複数のガス供給孔250cより処理室201内に噴出する。複数のガス供給孔250bのそれぞれよりバッファ室237内に噴出したガスは、ガス供給孔250cのそれぞれより処理室201内に噴出する際には、均一な流量と流速とを有するガスとなる。

20

30

【0017】

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

40

【0018】

ガス供給管232aからは、所定元素と炭素(C)との化学結合を有する原料として、例えば、所定元素としてのSi、アルキレン基およびハロゲン基を含み、SiとCとの化学結合(Si-C結合)を有するアルキレンハロシラン原料ガス、或いは、Si、アルキル基およびハロゲン基を含み、Si-C結合を有するアルキルハロシラン原料ガスが、MFC241a、バルブ243a、ノズル249aを介して処理室201内へ供給される。

【0019】

50

ここで、アルキレン基とは、一般式 $C_n H_{2n+2}$ で表される鎖状飽和炭化水素（アルカン）から水素（H）を2つ取り除いた官能基であり、一般式 $C_n H_{2n}$ で表される原子の集合体である。アルキレン基には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が含まれる。また、アルキル基とは、一般式 $C_n H_{2n+2}$ で表される鎖状飽和炭化水素からHを1つ取り除いた官能基であり、一般式 $C_n H_{2n+1}$ で表される原子の集合体である。アルキル基には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が含まれる。また、ハロゲン基には、クロロ基、フルオロ基、プロモ基、ヨード基等が含まれる。すなわち、ハロゲン基には、塩素（Cl）、フッ素（F）、臭素（Br）、ヨウ素（I）等のハロゲン元素が含まれる。

【0020】

アルキレンハロシラン原料ガスとしては、例えば、Si、アルキレン基としてのメチレン基（ $-CH_2-$ ）およびハロゲン基としてのクロロ基（Cl）を含む原料ガス、すなわち、メチレン基を含むクロロシラン原料ガスや、Si、アルキレン基としてのエチレン基（ $-C_2H_4-$ ）およびハロゲン基としてのクロロ基（Cl）を含む原料ガス、すなわち、エチレン基を含むクロロシラン原料ガスを用いることができる。メチレン基を含むクロロシラン原料ガスとしては、例えば、メチレンビス（トリクロロシラン）ガス、すなわち、ビス（トリクロロシリル）メタン（ $(SiCl_3)_2CH_2$ 、略称：BTCSM）ガス等を用いることができる。エチレン基を含むクロロシラン原料ガスとしては、例えば、エチレンビス（トリクロロシラン）ガス、すなわち、1,2-ビス（トリクロロシリル）エタン（ $(SiCl_3)_2C_2H_4$ 、略称：BTCSE）ガス等を用いることができる。

【0021】

図11(a)に示すように、BTCSMは、その化学構造式中（1分子中）にアルキレン基としてのメチレン基を1つ含んでいる。メチレン基が有する2つの結合手は、それぞれSiと結合しており、Si-C-Si結合を構成している。

【0022】

図11(b)に示すように、BTCSEは、1分子中にアルキレン基としてのエチレン基を1つ含んでいる。エチレン基が有する2つの結合手は、それぞれSiと結合しており、Si-C-C-Si結合を構成している。

【0023】

アルキルハロシラン原料ガスとしては、例えば、Si、アルキル基としてのメチル基（ $-CH_3$ ）およびハロゲン基としてのクロロ基（Cl）を含む原料ガス、すなわち、メチル基を含むクロロシラン原料ガスを用いることができる。メチル基を含むクロロシラン原料ガスとしては、例えば、1,1,2,2-テトラクロロ-1,2-ジメチルジシラン（ $(CH_3)_2Si_2Cl_4$ 、略称：TCDMDS）ガス、1,2-ジクロロ-1,1,2,2-テトラメチルジシラン（ $(CH_3)_4Si_2Cl_2$ 、略称：DCTMDS）ガス、1-モノクロロ-1,1,2,2,2-ペンタメチルジシラン（ $(CH_3)_5Si_2Cl$ 、略称：MCPMDS）ガス等を用いることができる。TCDMDSガス、DCTMDSガス、MCPMDSガス等のアルキルハロシラン原料ガスは、BTCSEガス、BTCSMガス等のアルキレンハロシラン原料ガスとは異なり、Si-Si結合を有するガス、すなわち、所定元素およびハロゲン元素を含み、所定元素同士の化学結合を有する原料ガスでもある。

【0024】

図11(c)に示すように、TCDMDSは、1分子中にアルキル基としてのメチル基を2つ含んでいる。2つのメチル基が有する各結合手は、それぞれSiと結合しており、Si-C結合を構成している。TCDMDSはジシランの誘導体であり、Si-Si結合を有している。すなわち、TCDMDSは、Si同士が結合し、且つ、SiとCとが結合したSi-Si-C結合を有している。

【0025】

図11(d)に示すように、DCTMDSは、1分子中にアルキル基としてのメチル基を4つ含んでいる。4つのメチル基が有する各結合手は、それぞれSiと結合しており、

10

20

30

40

50

Si - C結合を構成している。DCTMDSはジシランの誘導体であり、Si - Si結合を有している。すなわち、DCTMDSは、Si同士が結合し、且つ、SiとCとが結合したSi - Si - C結合を有している。

【0026】

図11(e)に示すように、MCPMDSは、1分子中にアルキル基としてのメチル基を5つ含んでいる。5つのメチル基が有する各結合手は、それぞれSiと結合しており、Si - C結合を構成している。MCPMDSはジシランの誘導体であり、Si - Si結合を有している。すなわち、MCPMDSは、Si同士が結合し、且つ、SiとCとが結合したSi - Si - C結合を有している。MCPMDSは、BTC SM、BTC SE、TCDMDS、DCTMDS等とは異なり、1分子中のメチル基およびクロロ基のSiを囲む配置が、非対称となったアсимメトリ(asy mmetry)な構造を有している。このように、本実施形態では、図11(a)~図11(d)のようなシンメトリ(symmetry)な化学構造式を有する原料だけでなく、アсимメトリな化学構造式を有する原料も用いることができる。

10

【0027】

BTC SMガスやBTC SEガス等のアルキレンハロシラン原料ガスや、TCDMDSガス、DCTMDSガス、MCPMDSガス等のアルキルハロシラン原料ガスは、1分子中に少なくとも2つのSiを含み、さらにCおよびClを含み、Si - C結合を有する原料ガスであるともいえる。これらのガスは、後述する基板処理工程において、Siソースとしても作用し、Cソースとしても作用する。BTC SMガスやBTC SEガスを、アルキレンクロロシラン原料ガスと称することもできる。TCDMDSガスやDCTMDSガスやMCPMDSガスを、アルキルクロロシラン原料ガスと称することもできる。

20

【0028】

本明細書において、原料ガスとは、気体状態の原料、例えば、常温常圧下で液体状態である原料を気化することで得られるガスや、常温常圧下で気体状態である原料等のことである。本明細書において「原料」という言葉を用いた場合は、「液体状態である液体原料」を意味する場合、「気体状態である原料ガス」を意味する場合、または、その両方を意味する場合がある。TCDMDS等のように、常温常圧下で液体状態である液体原料を用いる場合は、液体原料を気化器やバブラ等の気化システムにより気化して、原料ガス(TCDMDSガス等)として供給することとなる。

30

【0029】

ガス供給管232bからは、上述の原料ガスとは化学構造(分子構造)の異なる反応ガスとして、例えば、酸素(O)を含むガス(O含有ガス)が、MFC241b、バルブ243b、ノズル249b、バッファ室237を介して処理室201内へ供給される。O含有ガスは、後述する基板処理工程において、酸化ガス、すなわち、Oソースとして作用する。O含有ガスとしては、例えば、オゾン(O₃)ガスを用いることができる。

【0030】

ガス供給管232bからは、上述の原料ガスとは化学構造の異なる反応ガスとして、例えば、炭素(C)を含むガス(C含有ガス)が、MFC241b、バルブ243b、ノズル249b、バッファ室237を介して処理室201内へ供給される。C含有ガスとしては、例えば、炭化水素系ガスを用いることができる。炭化水素系ガスは、CおよびHの2元素のみで構成される物質ともいえ、後述する基板処理工程においてCソースとして作用する。炭化水素系ガスとしては、例えば、プロピレン(C₃H₆)ガスを用いることができる。

40

【0031】

ガス供給管232cからは、原料ガスとは化学構造の異なる反応ガスとして、例えば、水素(H)を含むガス(H含有ガス)が、MFC241c、バルブ243c、ガス供給管232b、ノズル249b、バッファ室237を介して処理室201内へ供給される。H含有ガスは、それ単体では酸化作用は得られないが、後述する基板処理工程において、特定の条件下でO含有ガスと反応することで原子状酸素(atomic oxygen、O

50

)等の酸化種を生成し、酸化処理の効率を向上させるように作用する。そのため、H含有ガスは、O含有ガスと同様に酸化ガスに含めて考えることができる。H含有ガスとしては、例えば、水素(H₂)ガスを用いることができる。

【0032】

ガス供給管232d, 232eからは、不活性ガスとして、例えば、窒素(N₂)ガスが、それぞれMFC241d, 241e、バルブ243d, 243e、ガス供給管232a, 232b、ノズル249a, 249b、バッファ室237を介して処理室201内へ供給される。ガス供給管232d, 232eから供給する不活性ガスは、パージガス、希釈ガス、或いは、キャリアガスとして作用する。

【0033】

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

【0034】

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

【0035】

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

【0036】

ガス供給管232cからH含有ガスを供給する場合、主に、ガス供給管232c、MFC241c、バルブ243cにより、H含有ガス供給系が構成される。ガス供給管232bのガス供給管232cとの接続部よりも下流側、ノズル249b、バッファ室237をH含有ガス供給系に含めて考えてもよい。なお、ガス供給管232cからのH含有ガスの供給を、ガス供給管232bからのO含有ガスの供給と同時にを行う場合、H含有ガス供給系を、上述の酸化ガス供給系に含めて考えることができる。

【0037】

上述のガス供給系のうち、反応ガスを供給するガス供給系のいずれか、或いは、全てのガス供給系を、反応ガス供給系、或いは、リアクタント供給系と称することもできる。

【0038】

また、主に、ガス供給管232d, 232e、MFC241d, 241e、バルブ243d, 243eにより、不活性ガス供給系が構成される。不活性ガス供給系を、パージガス供給系、希釈ガス供給系、或いは、キャリアガス供給系と称することもできる。

【0039】

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

10

20

30

40

50

ズマ生成領域 224 にプラズマが生成される。主に、棒状電極 269, 270、電極保護管 275 によりプラズマ発生器（プラズマ発生部）としてのプラズマ源が構成される。整合器 272、高周波電源 273 をプラズマ源に含めて考えてもよい。プラズマ源は、後述するように、ガスをプラズマ励起、すなわち、プラズマ状態に励起（活性化）させる励起部（活性化機構）として機能する。

【0040】

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

10

【0041】

反応管 203 には、処理室 201 内の雰囲気気を排気する排気管 231 が接続されている。排気管 231 には、処理室 201 内の圧力を検出する圧力検出器（圧力検出部）としての圧力センサ 245 および圧力調整器（圧力調整部）としての APC（Auto Pressure Controller）バルブ 244 を介して、真空排気装置としての真空ポンプ 246 が接続されている。APC バルブ 244 は、真空ポンプ 246 を作動させた状態で弁を開閉することで、処理室 201 内の真空排気および真空排気停止を行うことができ、更に、真空ポンプ 246 を作動させた状態で、圧力センサ 245 により検出された圧力情報に基づいて弁開度を調節することで、処理室 201 内の圧力を調整することができるように構成されているバルブである。主に、排気管 231、APC バルブ 244、圧力センサ 245 により、排気系が構成される。真空ポンプ 246 を排気系に含めて考えてもよい。

20

【0042】

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

30

40

【0043】

基板支持具としてのポート 217 は、複数枚、例えば 25 ~ 200 枚のウエハ 200 を、水平姿勢で、かつ、互いに中心を揃えた状態で垂直方向に整列させて多段に支持するように、すなわち、間隔を空けて配列させるように構成されている。ポート 217 は、例えば石英や SiC 等の耐熱性材料からなる。ポート 217 の下部には、例えば石英や SiC 等の耐熱性材料からなる断熱板 218 が水平姿勢で多段に支持されている。この構成により、ヒータ 207 からの熱がシールキャップ 219 側に伝わりにくくなっている。但し、本実施形態は上述の形態に限定されない。例えば、ポート 217 の下部に断熱板 218 を

50

設けずに、石英やSiC等の耐熱性材料からなる筒状の部材として構成された断熱筒を設けてもよい。

【0044】

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

【0045】

図3に示すように、制御部(制御手段)であるコントローラ121は、CPU(Central Processing Unit)121a、RAM(Random Access Memory)121b、記憶装置121c、I/Oポート121dを備えたコンピュータとして構成されている。RAM121b、記憶装置121c、I/Oポート121dは、内部バス121eを介して、CPU121aとデータ交換可能なように構成されている。コントローラ121には、例えばタッチパネル等として構成された入出力装置122が接続されている。

10

【0046】

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

20

【0047】

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

30

【0048】

CPU121aは、記憶装置121cから制御プログラムを読み出して実行すると共に、入出力装置122からの操作コマンドの入力等に応じて記憶装置121cからプロセスレシピを読み出すように構成されている。CPU121aは、読み出したプロセスレシピの内容に沿うように、MFC241a~241eによる各種ガスの流量調整動作、バルブ243a~243eの開閉動作、APCバルブ244の開閉動作および圧力センサ245に基づくAPCバルブ244による圧力調整動作、真空ポンプ246の起動および停止、温度センサ263に基づくヒータ207の温度調整動作、高周波電源273の電力供給、整合器272によるインピーダンス調整動作、回転機構267によるポート217の回転および回転速度調節動作、ポートエレベータ115によるポート217の昇降動作等を制御するように構成されている。

40

【0049】

コントローラ121は、専用のコンピュータとして構成されている場合に限らず、汎用のコンピュータとして構成されていてもよい。例えば、上述のプログラムを格納した外部記憶装置(例えば、磁気テープ、フレキシブルディスクやハードディスク等の磁気ディスク、CDやDVD等の光ディスク、MO等の光磁気ディスク、USBメモリやメモリカード等の半導体メモリ)123を用意し、この外部記憶装置123を用いて汎用のコンピュ

50

ータにプログラムをインストールすること等により、本実施形態のコントローラ 121 を構成することができる。但し、コンピュータにプログラムを供給するための手段は、外部記憶装置 123 を介して供給する場合に限らない。例えば、インターネットや専用回線等の通信手段を用い、外部記憶装置 123 を介さずにプログラムを供給するようにしてもよい。記憶装置 121c や外部記憶装置 123 は、コンピュータ読み取り可能な記録媒体として構成される。以下、これらを総称して、単に、記録媒体ともいう。本明細書において記録媒体という言葉を用いた場合は、記憶装置 121c 単体のみを含む場合、外部記憶装置 123 単体のみを含む場合、または、その両方を含む場合がある。

【0050】

(2) 基板処理工程

上述の基板処理装置を用い、半導体装置(デバイス)の製造工程の一工程として、基板上に膜を形成するシーケンス例について、図4、図5を用いて説明する。以下の説明において、基板処理装置を構成する各部の動作はコントローラ 121 により制御される。

【0051】

図4、図5に示す成膜シーケンスでは、

少なくとも所定元素としてのSiおよびOを含む第1の膜を形成するステップと、
 少なくとも所定元素としてのSi、OおよびCを含む第2の膜を形成するステップと、
 を含むサイクルを所定回数(n回)行うことで、基板としてのウエハ200上に、第1の膜と第2の膜とが積層されてなる積層膜として、Cを含むシリコン酸化膜(SiO膜)を形成する。Cを含むSiO膜を、Cが添加(ドーピング)されたSiO膜、C-doped SiO膜、C含有SiO膜、或いは、単にSiOC膜ともいう。

【0052】

ここで、第1の膜を形成するステップでは、

ウエハ200に対して原料ガスとしてTCDMDSガスを供給するステップ1と、ウエハ200に対して第1の酸化条件下で酸化ガスとしてO₃ガスを供給するステップ2と、を含む第1のセットを所定回数(m₁回)行うことで、第1の膜として、C非含有のシリコン酸化膜(SiO膜)、或いは、Cを含むSiO膜(SiOC膜)を形成する。なお、第1の膜としてCを含むSiO膜を形成する場合には、第1の膜中におけるC濃度が、後述する第2の膜中におけるC濃度よりも低くなるようにする。

【0053】

また、第2の膜を形成するステップでは、

ウエハ200に対して原料ガスとしてTCDMDSガスを供給するステップ3と、ウエハ200に対して第1の酸化条件とは異なる第2の酸化条件下で酸化ガスとしてO₃ガスを供給するステップ4と、を含む第2のセットを所定回数(m₂回以上)行うことで、第2の膜として、Cを含むSiO膜(SiOC膜)を形成する。

【0054】

ここで、第1のセット、第2のセット、サイクルを所定回数行うとは、それぞれ、これらのセットやサイクルを、1回もしくは複数回行うことを意味する。すなわち、これらのセットやサイクルを、それぞれ、1回以上行うことを意味する。図4、図5は、第1のセットおよび第2のセットをそれぞれ2回ずつ行い、上述のサイクルをn回繰り返す例を示している。

【0055】

本明細書では、上述の成膜シーケンスを、便宜上、以下のように示すこともある。

【0056】

$$\{ (TCDMDS \ 1^{st} O_3) \times m_1 \ (TCDMDS \ 2^{nd} O_3) \times m_2 \} \times n$$

$$SiO(SiOC) / SiOC$$

【0057】

本明細書において「ウエハ」という言葉を用いた場合は、「ウエハそのもの」を意味する場合や、「ウエハとその表面に形成された所定の層や膜等との積層体(集合体)」を意味する場合、すなわち、表面に形成された所定の層や膜等を含めてウエハと称する場合が

10

20

30

40

50

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

【0058】

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

10

【0059】

また、本明細書において「基板」という言葉を用いた場合も、「ウエハ」という言葉を用いた場合と同様であり、その場合、上記説明において、「ウエハ」を「基板」に置き換えて考えればよい。

【0060】

（ウエハチャージおよびポートロード）

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

20

【0061】

（圧力調整および温度調整）

処理室201内、すなわち、ウエハ200が存在する空間が所望の圧力（真空度）となるように、真空ポンプ246によって真空排気（減圧排気）される。この際、処理室201内の圧力は圧力センサ245で測定され、この測定された圧力情報に基づきAPCバルブ244がフィードバック制御される。真空ポンプ246は、少なくともウエハ200に対する処理が終了するまでの間は常時作動させた状態を維持する。また、処理室201内のウエハ200が所望の温度となるようにヒータ207によって加熱される。この際、処理室201内が所望の温度分布となるように、温度センサ263が検出した温度情報に基づきヒータ207への通電具合がフィードバック制御される。ヒータ207による処理室201内の加熱は、少なくともウエハ200に対する処理が終了するまでの間は継続して行われる。また、回転機構267によるポート217およびウエハ200の回転を開始する。回転機構267によるポート217およびウエハ200の回転は、少なくとも、ウエハ200に対する処理が終了するまでの間は継続して行われる。

30

【0062】

（第1の膜を形成するステップ）

その後、次の2つのステップ、すなわち、ステップ1, 2を順次実行する。

40

【0063】

[ステップ1]

（TCDMDSガス供給）

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

【0064】

ここでは、バルブ243aを開き、ガス供給管232a内にTCDMDSガスを流す。TCDMDSガスは、MFC241aにより流量調整され、ノズル249aを介して処理室201内へ供給され、排気管231から排気される。このとき、ウエハ200に対してTCDMDSガスが供給されることとなる。このとき同時にバルブ243dを開き、ガス

50

供給管 232 d 内へ N_2 ガスを流す。 N_2 ガスは、MFC 241 d により流量調整され、TCDMDS ガスと一緒に処理室 201 内へ供給され、排気管 231 から排気される。

【0065】

また、ノズル 249 b、バッファ室 237 内への TCDMDS ガスの侵入を防止するため、バルブ 243 e を開き、ガス供給管 232 e 内へ N_2 ガスを流す。 N_2 ガスは、ガス供給管 232 b、ノズル 249 b、バッファ室 237 を介して処理室 201 内へ供給され、排気管 231 から排気される。

【0066】

MFC 241 a で制御する TCDMDS ガスの供給流量は、例えば 1 ~ 2000 sccm、好ましくは 10 ~ 1000 sccm の範囲内の流量とする。MFC 241 d, 241 e で制御する N_2 ガスの供給流量は、それぞれ例えば 100 ~ 10000 sccm の範囲内の流量とする。処理室 201 内の圧力は、例えば 1 ~ 2666 Pa、好ましくは 67 ~ 1333 Pa の範囲内の圧力とする。TCDMDS ガスをウエハ 200 に対して供給する時間、すなわち、ガス供給時間（照射時間）は、例えば 1 ~ 120 秒、好ましくは 1 ~ 60 秒の範囲内の時間とする。ヒータ 207 の温度は、ウエハ 200 の温度が、例えば 250 ~ 700、好ましくは 300 ~ 650、より好ましくは 350 ~ 600 の範囲内の温度となるような温度に設定する。

【0067】

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

【0068】

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

【0069】

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

【0070】

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

【0071】

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

【0072】

TCDMDS の吸着層は、TCDMDS 分子で構成される連続的な吸着層の他、不連続な吸着層をも含む。すなわち、TCDMDS の吸着層は、TCDMDS 分子で構成される 1 分子層もしくは 1 分子層未満の厚さの吸着層を含む。TCDMDS の吸着層を構成する TCDMDS 分子は、Si と C や Cl との結合が一部切れたものも含む。すなわち、TC

10

20

30

40

50

D M D Sの吸着層は、T C D M D Sの物理吸着層であってもよいし、T C D M D Sの化学吸着層であってもよいし、その両方を含んでいてもよい。

【 0 0 7 3 】

ここで、1原子層未満の厚さの層とは不連続に形成される原子層のことを意味しており、1原子層の厚さの層とは連続的に形成される原子層のことを意味している。1分子層未満の厚さの層とは不連続に形成される分子層のことを意味しており、1分子層の厚さの層とは連続的に形成される分子層のことを意味している。CおよびClを含むSi含有層は、CおよびClを含むSi層とT C D M D Sの吸着層との両方を含み得る。但し、上述の通り、CおよびClを含むSi含有層については「1原子層」、「数原子層」等の表現を用いて表すこととする。

10

【 0 0 7 4 】

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

【 0 0 7 5 】

第1の層の厚さが数原子層を超えると、後述するステップ2での改質の作用が第1の層の全体に届かなくなる。また、第1の層の厚さの最小値は1原子層未満である。よって、第1の層の厚さは1原子層未満から数原子層とするのが好ましい。第1の層の厚さを1原子層以下、すなわち、1原子層または1原子層未満とすることで、後述するステップ2での改質反応の作用を相対的に高めることができ、ステップ2での改質反応に要する時間を短縮することができる。ステップ1での第1の層の形成に要する時間を短縮することもできる。結果として、1サイクルあたりの処理時間を短縮することができ、トータルでの処理時間を短縮することも可能となる。すなわち、成膜レートを高くすることも可能となる。また、第1の層の厚さを1原子層以下とすることで、膜厚均一性の制御性を高めることも可能となる。

20

【 0 0 7 6 】

（残留ガス除去）

第1の層が形成された後、バルブ243aを閉じ、T C D M D Sガスの供給を停止する。このとき、A P Cバルブ244は開いたままとして、真空ポンプ246により処理室201内を真空排気し、処理室201内に残留する未反応もしくは第1の層の形成に寄与した後のT C D M D Sガスを処理室201内から排除する。このとき、バルブ243d, 243eは開いたままとして、N₂ガスの処理室201内への供給を維持する。N₂ガスはパージガスとして作用し、これにより、処理室201内に残留するガスを処理室201内から排除する効果を高めることができる。

30

【 0 0 7 7 】

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

40

【 0 0 7 8 】

原料ガスとしては、T C D M D Sガスの他、例えば、D C T M D Sガス、M C P M D Sガス等の化学構造式中にアルキル基を含む八口シラン原料ガスや、B T C S Mガス、B T

50

C S E ガス等の化学構造式中にアルキレン基を含むハロシラン原料ガスを用いることができる。また、原料ガスとしては、化学構造式中にアミノ基を含むハロシラン原料ガスを用いることもできる。すなわち、原料ガスとしては、S i - C 結合を有し、化学構造式中にアルキル基、アルキレン基、およびアミノ基のうち少なくともいずれかを含むシラン原料ガスを用いることができる。

【 0 0 7 9 】

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

【 0 0 8 0 】

[ステップ 2]

(O₃ ガス供給)

ステップ 1 が終了した後、処理室 2 0 1 内のウエハ 2 0 0、すなわち、ウエハ 2 0 0 上に形成された第 1 の層に対し、熱で活性化させた O₃ ガスを第 1 の酸化条件下で供給する。

【 0 0 8 1 】

このステップでは、バルブ 2 4 3 b、2 4 3 d、2 4 3 e の開閉制御を、ステップ 1 におけるバルブ 2 4 3 a、2 4 3 d、2 4 3 e の開閉制御と同様の手順で行う。O₃ ガスは、ガス供給管 2 3 2 b、ノズル 2 4 9 b、バッファ室 2 3 7 を介して処理室 2 0 1 内へ供給され、排気管 2 3 1 から排気される。このとき、ウエハ 2 0 0 に対して O₃ ガスが供給されることとなる。

【 0 0 8 2 】

M F C 2 4 1 b で制御する O₃ ガスの供給流量は、例えば 1 0 0 ~ 1 0 0 0 0 s c c m の範囲内の流量とする。処理室 2 0 1 内の圧力は、例えば 1 ~ 4 0 0 0 P a、好ましくは 1 ~ 3 0 0 0 P a の範囲内の圧力とする。処理室 2 0 1 内における O₃ ガスの分圧は、例えば 0 . 0 1 ~ 3 9 6 0 P a の範囲内の圧力とする。処理室 2 0 1 内の圧力をこのような比較的高い圧力帯とすることで、O₃ ガスをノンプラズマで熱的に活性化させることが可能となる。O₃ ガスは熱で活性化させて供給した方が、比較的ソフトな反応を生じさせることができ、後述する改質を比較的ソフトに行うことができる。熱で活性化させた O₃ ガスをウエハ 2 0 0 に対して供給する時間、すなわち、ガス供給時間 (照射時間) は、例えば 1 ~ 1 2 0 秒、より好ましくは 1 ~ 6 0 秒の範囲内の時間とする。その他の処理条件は、例えば、ステップ 1 の処理条件と同様とする。

【 0 0 8 3 】

上述の条件 (第 1 の酸化条件) 下でウエハ 2 0 0 に対して O₃ ガスを供給することにより、ウエハ 2 0 0 上に形成された第 1 の層と O₃ ガスとを反応させ、第 1 の層を改質 (酸化) させることができる。このとき、O₃ ガスに含まれていた O 成分を第 1 の層に付加するとともに、第 1 の層に含まれる C の大部分を脱離させて不純物レベルとしたり、第 1 の層に含まれる C を実質的に消滅させたりすることで、ウエハ 2 0 0 上に、第 2 の層として、S i および O を含む C 非含有の層、すなわち、S i O 層 (O を含む S i 層) を形成することができる。またこのとき、第 1 の層に含まれる S i - C 結合の一部を切断することなく保持することにより、ウエハ 2 0 0 上に、第 2 の層として、S i、O および C を含む層、すなわち、C を含む S i O 層 (O および C を含む S i 層) を形成することもできる。なお、この膜中における C 濃度は、後述するステップ 4 で形成する C を含む S i O 層中における C 濃度よりも低くする。C を含む S i O 層を、以下、S i O C 層と称することもある。

【 0 0 8 4 】

第 2 の層を形成する際、第 1 の層に含まれていた C l は、O₃ ガスによる第 1 の層の改質反応の過程において、少なくとも C l を含むガス状物質を構成し、処理室 2 0 1 内から排出される。すなわち、第 1 の層中の C l 等の不純物は、第 1 の層中から引き抜かれたり、脱離したりすることで、第 1 の層から分離することとなる。これにより、第 2 の層は、第 1 の層に比べて C l 等の不純物が少ない層となる。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 5 】

(残留ガス除去)

第 2 の層が形成された後、バルブ 2 4 3 b を閉じ、 O_3 ガスの供給を停止する。そして、ステップ 1 と同様の処理手順により、処理室 2 0 1 内に残留する未反応もしくは第 2 の層の形成に寄与した後の O_3 ガスや反応副生成物を処理室 2 0 1 内から排除する。このとき、処理室 2 0 1 内に残留するガス等を完全に排除しなくてもよい点は、ステップ 1 と同様である。

【 0 0 8 6 】

酸化ガスとしては、 O_3 ガスの他、例えば、酸素 (O_2) ガス、水蒸気 (H_2O ガス)、一酸化窒素 (NO) ガス、亜酸化窒素 (N_2O) ガス、二酸化窒素 (NO_2) ガス、一酸化炭素 (CO) ガス、二酸化炭素 (CO_2) ガス、 H_2 ガス + O_2 ガス、 H_2 ガス + O_3 ガス等の O 含有ガスを用いることができる。

10

【 0 0 8 7 】

不活性ガスとしては、 N_2 ガスの他、例えば、 Ar ガス、 He ガス、 Ne ガス、 Xe ガス等の希ガスを用いることができる。

【 0 0 8 8 】

(第 1 のセットの所定回数実施)

上述したステップ 1 , 2 を 1 セット (第 1 のセット) として、このセットを所定回数 (m_1 回) 行うことにより、すなわち、ステップ 1 , 2 を交互に 1 回以上行うことにより、ウエハ 2 0 0 上に、第 1 の膜として、所定組成および所定膜厚の C 非含有の SiO 膜、或いは、 C を含む SiO 膜を形成することができる。なお、第 1 の膜として C を含む SiO 膜を形成する場合、この膜中における C 濃度を、後述する第 2 の膜中における C 濃度よりも低くする。このとき、第 1 の膜の膜厚が、例えば 0.1 nm 以上 5 nm 以下、好ましくは 0.1 nm 以上 3 nm 以下、より好ましくは 0.1 nm 以上 1 nm 以下の膜厚となるように、第 1 のセットの実施回数を制御する。第 1 のセットは、例えば 1 回以上 5 0 回以下、好ましくは 1 回以上 3 0 回以下、より好ましくは 1 回以上 1 0 回以下の範囲内で、複数回繰り返すのが好ましい。すなわち、第 1 のセットを 1 回行う際に形成される第 2 の層 (SiO 層、或いは、 C を含む SiO 層) の厚さを所望の膜厚よりも小さくし、第 1 の膜の膜厚が所望の膜厚になるまで、第 1 のセットを複数回繰り返すのが好ましい。

20

【 0 0 8 9 】

(第 2 の膜を形成するステップ)

その後、次の 2 つのステップ、すなわち、ステップ 3 , 4 を順次実行する。

30

【 0 0 9 0 】

[ステップ 3]

($TCDMDS$ ガス供給)

このステップでは、処理室 2 0 1 内のウエハ 2 0 0、すなわち、ウエハ 2 0 0 上に形成された第 1 の膜に対し、 $TCDMDS$ ガスを供給する。

【 0 0 9 1 】

このステップにおける処理手順、処理条件は、上述したステップ 1 における処理手順、処理条件と同様とする。これにより、ウエハ 2 0 0 上に形成された第 1 の膜 (SiO 膜、或いは、 C を含む SiO 膜) 上に、第 3 の層として、例えば、1 原子層未満から数原子層程度の厚さの C および Cl を含む Si 含有層が形成される。

40

【 0 0 9 2 】

(残留ガス除去)

第 3 の層が形成された後、ステップ 1 と同様の処理手順により、 $TCDMDS$ ガスの供給を停止し、また、処理室 2 0 1 内に残留する未反応もしくは第 3 の層の形成に寄与した後の $TCDMDS$ ガスを処理室 2 0 1 内から排除する。このとき、処理室 2 0 1 内に残留するガスを完全に排除しなくてもよい点は、ステップ 1 と同様である。

【 0 0 9 3 】

原料ガスとしては、 $TCDMDS$ ガスの他、ステップ 1 で例示した各種シラン原料ガス

50

を用いることができる。不活性ガスとしては、 N_2 ガスの他、ステップ 1 で例示した各種希ガスを用いることができる。

【0094】

[ステップ 4]

(O_3 ガス供給)

ステップ 3 が終了した後、処理室 201 内のウエハ 200、すなわち、第 1 の膜上に形成された第 3 の層に対し、熱で活性化させた O_3 ガスを第 2 の酸化条件下で供給する。

【0095】

このステップにおける処理手順は、上述したステップ 2 における処理手順と同様とする。また、このステップにおける処理条件（第 2 の酸化条件）は、ステップ 2 に示した処理条件（第 1 の酸化条件）範囲内の条件から、適宜選択することができる。但し、第 2 の酸化条件は、第 1 の酸化条件とは異なる条件とする。すなわち、第 2 の酸化条件は、ステップ 3 で形成した第 3 の層に含まれる Si-C 結合の少なくとも一部が保持される条件であって、かつ、第 3 の層が改質されてなる後述する第 4 の層中の C 濃度が、第 1 の層が改質されてなる第 2 の層中の C 濃度よりも高くなるような条件とする。すなわち、第 2 の酸化条件は、上述の第 1 の酸化条件よりも、 O_3 ガスによる酸化力が弱くなるような条件とする。

【0096】

例えば、図 4 に示すように、第 2 の酸化条件下で供給する O_3 ガスの供給流量を、第 1 の酸化条件下で供給する O_3 ガスの供給流量よりも少なくする。また例えば、図 5 に示すように、第 2 の酸化条件下で供給する O_3 ガスの供給時間を、第 1 の酸化条件下で供給する O_3 ガスの供給時間よりも短くする。また例えば、第 2 の酸化条件下で供給する O_3 ガスの濃度を、第 1 の酸化条件下で供給する O_3 ガスの濃度よりも低くする。また例えば、第 2 の酸化条件下で O_3 ガスを供給する際の処理室 201 内の圧力を、第 1 の酸化条件下で O_3 ガスを供給する際の処理室 201 内の圧力よりも低くする。また例えば、第 2 の酸化条件下で O_3 ガスを供給する際の処理室 201 内における O_3 ガスの分圧を、第 1 の酸化条件下で O_3 ガスを供給する際の処理室 201 内における O_3 ガスの分圧よりも低くする。なお、上述の各種条件は、任意に組み合わせることができる。

【0097】

上述の条件（第 2 の酸化条件）下でウエハ 200 に対して O_3 ガスを供給することにより、ウエハ 200 上に形成された第 3 の層と O_3 ガスとを反応させ、第 3 の層を改質（酸化）させることができる。このとき、 O_3 ガスに含まれていた O 成分を第 3 の層に付加するとともに、第 3 の層に含まれる Si-C 結合の一部を切断することなく保持することで、ウエハ 200 上に、第 4 の層として、Si、O および C を含む層、すなわち、C を含む SiO 層（C および O を含む Si 層）を形成することができる。上述した第 2 の酸化条件下で酸化処理を行うことで、第 1 の酸化条件下で酸化処理を行うよりも、第 3 の層に含まれる Si-C 結合は保持されやすくなり、第 3 の層からの C の脱離は生じにくくなる。結果として、第 4 の層中における C 濃度は、第 2 の層中における C 濃度よりも高くなる。

【0098】

第 4 の層を形成する際、第 3 の層中の Cl 等の不純物が第 3 の層から分離することとなる点は、ステップ 2 と同様である。これにより、第 4 の層は、第 3 の層に比べて Cl 等の不純物が少ない層となる。

【0099】

(残留ガス除去)

第 4 の層が形成された後、ステップ 2 と同様の処理手順により、 O_3 ガスの供給を停止し、また、処理室 201 内に残留する未反応もしくは第 4 の層の形成に寄与した後の O_3 ガスを処理室 201 内から排除する。このとき、処理室 201 内に残留するガスを完全に排除しなくてもよい点は、ステップ 1 と同様である。

【0100】

酸化ガスとしては、 O_3 ガスの他、ステップ 2 で例示した各種 O 含有ガスを用いること

10

20

30

40

50

ができる。不活性ガスとしては、 N_2 ガスの他、ステップ 2 で例示した各種希ガスを用いることができる。

【0101】

(第2のセットの所定回数実施)

上述したステップ 3, 4 を 1 セット (第2のセット) として、このセットを所定回数 (m_2 回) 行うことにより、すなわち、ステップ 3, 4 を交互に 1 回以上行うことにより、第1の膜 (SiO膜、或いは、Cを含むSiO膜) 上に、第2の膜として、所定組成および所定膜厚のCを含むSiO膜を形成することができる。第2の膜中におけるC濃度は、第1の膜中におけるC濃度よりも高く (大きく) なる。このとき、第2の膜の膜厚が、例えば 0.1 nm 以上 5 nm 以下、好ましくは 0.1 nm 以上 3 nm 以下、より好ましくは 0.1 nm 以上 1 nm 以下の膜厚となるように、第2のセットの実施回数を制御する。第2のセットは、例えば 1 回以上 50 回以下、好ましくは 1 回以上 30 回以下、より好ましくは 1 回以上 10 回以下の範囲内で、複数回繰り返すのが好ましい点は、第1の膜を形成するステップと同様である。

10

【0102】

(サイクルの所定回数実施)

そして、第1の膜を形成するステップと、第2の膜を形成するステップと、を 1 サイクルとし、このサイクルを所定回数 (n 回) 行うことで、すなわち、第1の膜を形成するステップと、第2の膜を形成するステップと、を交互に 1 回以上行うことで、ウエハ 200 上に、第1の膜 (SiO膜、或いは、Cを含むSiO膜) と第2の膜 (Cを含むSiO膜) とがナノレベルで交互に積層されてなる積層膜 (以下、ナノラミネート膜ともいう) を形成することが可能となる。

20

【0103】

第1の膜を形成するステップと、第2の膜を形成するステップと、を交互に行う毎に、 O_3 ガスの供給条件を、第1の酸化条件と、第1の酸化条件とは異なる第2の酸化条件との間で交互に切り替えることで、膜中のC濃度が相対的に低い膜 (第1の膜) と、膜中のC濃度が相対的に高い膜 (第2の膜) と、が交互に積層された積層膜を形成することができる。なお、膜中のC濃度が相対的に低い膜 (第1の膜) には、Cを含むSiO膜の他、C非含有のSiO膜も含まれる。すなわち、膜中のC濃度が相対的に低い膜 (第1の膜) には、C濃度が第2の膜中のC濃度よりも低い膜の他、C濃度が不純物レベルである膜や、C濃度が実質的にゼロである膜も含まれる。これは、以下の説明においても同様である。この積層膜は、膜全体としてはSi、OおよびCを含む膜、すなわち、Cを含むSiO膜となる。

30

【0104】

(パーズおよび大気圧復帰)

積層膜の形成が完了した後、バルブ 243d, 243e を開き、ガス供給管 232d, 232e のそれぞれから N_2 ガスを処理室 201 内へ供給し、排気管 231 から排気する。 N_2 ガスはパーズガスとして作用する。これにより、処理室 201 内がパーズされ、処理室 201 内に残留するガスや反応副生成物が処理室 201 内から除去される (パーズ)。その後、処理室 201 内の雰囲気が大気圧に置換され (不活性ガス置換)、処理室 201 内の圧力が常圧に復帰される (大気圧復帰)。

40

【0105】

(ポートアンロードおよびウエハディスチャージ)

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

【0106】

(3) 本実施形態による効果

本実施形態によれば、以下に示す 1 つまたは複数の効果を得ることができる。

50

【 0 1 0 7 】

(a) 膜中の C 濃度が相対的に低い第 1 の膜と、膜中の C 濃度が相対的に高い第 2 の膜と、を交互に積層することで、最終的に形成される積層膜 (C を含む S i O 膜) の表面ラフネスを向上させることが可能となる。

【 0 1 0 8 】

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

10

【 0 1 0 9 】

膜中の C 濃度が相対的に低い第 1 の膜は、膜中の C 濃度が相対的に高い第 2 の膜よりも、表面ラフネスが良好となる傾向がある。そのため、第 1 の膜と第 2 の膜とを交互に積層することで、最終的に形成される積層膜の表面ラフネスを向上させることが可能となる。すなわち、第 1 の膜と第 2 の膜とを交互に積層することで、第 2 の膜のみを積層して S i O C 単膜を形成するよりも、最終的に形成される積層膜の表面ラフネスを向上させることが可能となる。

【 0 1 1 0 】

この際、膜中の C 濃度が相対的に低い第 1 の膜の形成を、膜中の C 濃度が相対的に高い第 2 の膜の形成よりも先に行うことで、最終的に形成される積層膜の表面ラフネスを、さらに向上させることが可能となる。つまり、第 2 の膜を形成する前に、その形成の下地として表面ラフネスの良好な第 1 の膜を形成し、この第 1 の膜の上に第 2 の膜を形成することで、第 2 の膜が下地の影響を受けることとなり、第 2 の膜の表面ラフネスを向上させることができる。結果として、最終的に形成される積層膜の表面ラフネスをさらに向上させることが可能となる。

20

【 0 1 1 1 】

また、この際、最後に形成する膜を膜中の C 濃度が相対的に低い第 1 の膜とすることで、最終的に形成される積層膜の表面ラフネスを、さらに向上させることも可能となる。つまり、最終的に形成される積層膜の最上部を、表面ラフネスの良好な第 1 の膜により構成することで、最終的に形成される積層膜の表面ラフネスをさらに向上させることが可能となる。

30

【 0 1 1 2 】

(b) 膜中の C 濃度が相対的に低い第 1 の膜と、膜中の C 濃度が相対的に高い第 2 の膜と、を交互に積層することで、最終的に形成される積層膜のフッ化水素 (H F) に対する耐性、すなわち、エッチング耐性を向上させることが可能となる。

【 0 1 1 3 】

というのも、膜中の C 濃度が相対的に高い第 2 の膜は、C 非含有の S i O 膜や、膜中の C 濃度が低い S i O 膜に比べ、高いエッチング耐性を有している。そのため、第 1 の膜と第 2 の膜とを交互に積層することで、最終的に形成される積層膜のエッチング耐性を、例えば、第 1 の膜と第 2 の膜との間の任意の特性とするように制御することが可能となる。すなわち、第 1 の膜と第 2 の膜とを交互に積層することで、最終的に形成される積層膜のエッチング耐性を、第 1 の膜 (第 2 の層) のみを積層して単膜を形成する場合や、第 2 の膜 (第 4 の層) のみを積層して単膜を形成する場合等には実現不可能な特性とすることが可能となる。すなわち、エッチング耐性制御のウインドウを広げることが可能となる。

40

【 0 1 1 4 】

(c) このように、第 1 の膜と第 2 の膜とを交互に積層することで、最終的に形成される積層膜を、第 1 の膜および第 2 の膜のいずれか或いは両方の特性を併せ持つ膜としたり、第 1 の膜と第 2 の膜との中間的な特性を有する膜としたり、第 1 の膜とも第 2 の膜とも異なる別の特性を有する膜としたりすることが可能となる。これらの場合、上述したように、第 1 の膜および第 2 の膜の膜厚を、それぞれ例えば 0 . 1 n m 以上 5 n m 以下、好まし

50

くは0.1nm以上3nm以下、より好ましくは0.1nm以上1nm以下の膜厚とすることが好ましい。

【0115】

第1の膜および第2の膜の膜厚をそれぞれ0.1nm未満の膜厚とすることは困難である。また、第1の膜および第2の膜のいずれかの膜の膜厚が5nmを超える膜厚となると、最終的に形成される積層膜が、積層方向に非統一（不統一）な特性を有する膜、すなわち、第1の膜と第2の膜とが単に積層され、積層方向に特性が分離した膜となることがある。第1の膜および第2の膜の膜厚をそれぞれ0.1nm以上5nm以下、好ましくは0.1nm以上3nm以下、より好ましくは0.1nm以上1nm以下の膜厚とすることで、最終的に形成される積層膜を、積層方向において統一された特性を有する膜、すなわち、第1の膜および第2の膜のそれぞれの特性、性質が適正に融合した膜とすることが可能となる。なお、第1の膜および第2の膜の膜厚をそれぞれ3nm以下とすることで、これらの膜のそれぞれの特性、性質がより十分に融合した積層膜を得ることができる。また、第1の膜および第2の膜の膜厚をそれぞれ1nm以下とすることで、これらの膜のそれぞれの特性、性質が確実に融合した積層膜を得ることができる。つまり、第1の膜および第2の膜の膜厚を上述の範囲内の膜厚とすることで、最終的に形成される積層膜を、膜全体として一体不可分の特性を有するナノラミネート膜とすることが可能となる。なお、上述のセットの実施回数（ m_1 回、 m_2 回）をそれぞれ1回以上50回以下、好ましくは1回以上30回以下、より好ましくは1回以上10回以下とすることで、第1の膜および第2の膜の膜厚をそれぞれ上述の範囲内の膜厚とすることができる。また、第1の膜および第2の膜の膜厚をそれぞれ薄くするほど、すなわち、上述の各セットの実施回数（ m_1 回、 m_2 回）をそれぞれ少なくするほど、最終的に形成される積層膜の表面ラフネスを向上させることも可能となる。

【0116】

(d) 第1の膜、第2の膜を形成する際に、各種ガスの供給を同期させることなく非同時に行うことで、これらのガスを、気相反応や表面反応が適正に生じる条件下で、適正に反応に寄与させることができる。結果として、最終的に形成される積層膜の段差被覆性、膜厚制御性をそれぞれ向上させることが可能となる。また、処理室201内における過剰な気相反応を回避することができ、パーティクルの発生を抑制することも可能となる。

【0117】

(e) 上述の効果は、原料ガスとしてTCMDMSガス以外のガスを用いる場合や、酸化ガスとして O_3 ガス以外の O 含有ガスを用いる場合にも、同様に得ることができる。

【0118】

(4) 変形例

本実施形態における成膜シーケンスは、図4、図5に示す態様に限定されず、以下に示す変形例のように変更することができる。

【0119】

(変形例1)

図6に示すように、ステップ2では酸化ガスとしての O_2 ガスをプラズマ励起させてウエハ200に対して供給し、ステップ4では酸化ガスとしての O_3 ガスをプラズマ励起させることなくウエハ200に対して供給するようにしてもよい。このように、ステップ2、4で用いる酸化ガスの種類を異ならせることで、ステップ2の処理条件（第1の酸化条件）と、ステップ4の処理条件（第2の酸化条件）と、を異ならせることができる。なお、図6は、第1のセットおよび第2のセットをそれぞれ2回ずつ行い、第1の膜を形成するステップと第2の膜を形成するステップとを含むサイクルをn回繰り返す例を示している。

【0120】

変形例1によっても、図4、図5に示す上述の成膜シーケンスと同様の効果が得られる。なお、本明細書では、変形例1の成膜シーケンスを、便宜上、以下のように示すこともある。

【0121】

$$\left[\left(\text{TCDMDS } \text{O}_2 \text{ plasma} \right) \times m_1 \quad \left(\text{TCDMDS } \text{O}_3 \right) \times m_2 \right] \times n$$

$$\text{SiO}(\text{SiOC}) / \text{SiOC}$$

【0122】

(変形例2)

図7に示すように、ステップ2, 4では、それぞれ、酸化ガスとしての O_2 ガスをプラズマ励起させてウエハ200に対して供給するようにしてもよい。この際、ステップ2における O_2 ガスの供給流量を、ステップ4における O_2 ガスの供給流量よりも多くすることで、ステップ2の処理条件(第1の酸化条件)と、ステップ4の処理条件(第2の酸化条件)と、を異ならせることができる。また、ステップ2とステップ4とで、 O_2 ガスの供給流量を異ならせるのではなく、 O_2 ガスの供給時間、 O_2 ガスの濃度、処理室201内の圧力、処理室201内における O_2 ガスの分圧を、図4、図5に示す上述の成膜シーケンスと同様に異ならせるようにしてもよい。また、ステップ2における棒状電極269, 270間に印加するRF電力の供給量を、ステップ4におけるそれよりも大きくすることで、ステップ2の処理条件(第1の酸化条件)と、ステップ4の処理条件(第2の酸化条件)と、を異ならせるようにしてもよい。また、これらの手法を任意に組み合わせるようにしてもよい。なお、図7は、第1のセットおよび第2のセットをそれぞれ2回ずつ行い、第1の膜を形成するステップと第2の膜を形成するステップとを含むサイクルをn回繰り返す例を示している。

10

【0123】

変形例2によっても、図4、図5に示す上述の成膜シーケンスと同様の効果が得られる。なお、本明細書では、変形例2の成膜シーケンスを、便宜上、以下のように示すこともある。

20

【0124】

$$\left[\left(\text{TCDMDS } 1^{\text{st}} \text{O}_2 \text{ plasma} \right) \times m_1 \quad \left(\text{TCDMDS } 2^{\text{nd}} \text{O}_2 \text{ plasma} \right) \times m_2 \right] \times n$$

$$\text{SiO}(\text{SiOC}) / \text{SiOC}$$

【0125】

(変形例3)

図8に示すように、ステップ2, 4では、酸化ガスとして O_2 ガスと H_2 ガスを供給するようにしてもよい。この場合、第1、第2の酸化条件下で O_2 ガスと H_2 ガスを反応させて原子状酸素(O)を含む水分(H_2O)非含有の酸化種(反応種ともいう)を生成させ、この原子状酸素を含む酸化種をウエハ200に対して供給し、第1の層、第3の層の酸化処理をそれぞれ進行させることができる。なお、図8は、第1のセットおよび第2のセットをそれぞれ2回ずつ行い、第1の膜を形成するステップと第2の膜を形成するステップとを含むサイクルをn回繰り返す例を示している。

30

【0126】

この際、ステップ2における O_2 ガスおよび H_2 ガスのそれぞれの供給流量を、ステップ4における O_2 ガスおよび H_2 ガスのそれぞれの供給流量よりも多くすることで、ステップ2の処理条件(第1の酸化条件)と、ステップ4の処理条件(第2の酸化条件)と、を異ならせることができる。また、ステップ2とステップ4とで、 O_2 ガスおよび H_2 ガスの供給流量をそれぞれ異ならせるのではなく、 O_2 ガスおよび H_2 ガスの供給時間、 O_2 ガスおよび H_2 ガスの濃度、処理室201内の圧力、処理室201内における O_2 ガスおよび H_2 ガスの分圧を、それぞれ、図4、図5に示す上述の成膜シーケンスと同様に異ならせるようにしてもよい。また、 O_2 ガスおよび H_2 ガスのうちいずれか一方のガスについてのみ、上述のように供給条件を異ならせるようにしてもよい。また、これらの手法を任意に組み合わせるようにしてもよい。

40

【0127】

変形例3によっても、図4、図5に示す上述の成膜シーケンスと同様の効果が得られる。なお、本明細書では、変形例3の成膜シーケンスを、便宜上、以下のように示すこともある。

50

【0128】

$$\{ (\text{TCDMDS } 1^{\text{s t}} \text{O}_2 + \text{H}_2) \times m_1 \quad (\text{TCDMDS } 2^{\text{n d}} \text{O}_2 + \text{H}_2) \times m_2 \} \times n \quad \text{SiO}(\text{SiOC}) / \text{SiOC}$$

【0129】

(変形例4~8)

また例えば、以下に示す成膜シーケンス(順に、変形例4~8)により、ウエハ200上に、第1の膜と第2の膜とが交互に積層されてなる積層膜を形成するようにしてもよい。この際、図4、図5に示す成膜シーケンスや上述の変形例で述べたいずれかの手法を任意に組み合わせ、ステップ2の処理条件(第1の酸化条件)と、ステップ4の処理条件(第2の酸化条件)とを、異ならせればよい。これらの変形例によっても、図4、図5に示す上述の成膜シーケンスと同様の効果が得られる。

10

【0130】

$$\{ (\text{TCDMDS } 1^{\text{s t}} \text{O}_2) \times m_1 \quad (\text{TCDMDS } 2^{\text{n d}} \text{O}_2) \times m_2 \} \times n \quad \text{SiO}(\text{SiOC}) / \text{SiOC}$$

【0131】

$$\{ (\text{TCDMDS } \text{O}_2 \text{ plasma}) \times m_1 \quad (\text{TCDMDS } \text{O}_2 + \text{H}_2) \times m_2 \} \times n \quad \text{SiO}(\text{SiOC}) / \text{SiOC}$$

【0132】

$$\{ (\text{TCDMDS } \text{O}_2 + \text{H}_2) \times m_1 \quad (\text{TCDMDS } \text{O}_3) \times m_2 \} \times n \quad \text{SiO}(\text{SiOC}) / \text{SiOC}$$

20

【0133】

$$\{ (\text{TCDMDS } \text{O}_2 + \text{H}_2) \times m_1 \quad (\text{TCDMDS } \text{O}_2) \times m_2 \} \times n \quad \text{SiO}(\text{SiOC}) / \text{SiOC}$$

【0134】

$$\{ (\text{TCDMDS } \text{O}_3) \times m_1 \quad (\text{TCDMDS } \text{O}_2) \times m_2 \} \times n \quad \text{SiO}(\text{SiOC}) / \text{SiOC}$$

【0135】

(変形例9)

図4、図5に示す成膜シーケンスや上述の各変形例では、例えば第2の膜を形成するステップにおいて、 C_3H_6 ガス等のC含有ガスを、TCDMDSガス等の原料ガスや、 O_3 ガス等の酸化ガスと同時に供給するようにしてもよい。すなわち、 C_3H_6 ガスを供給するステップを、原料ガスを供給するステップ、および、酸化ガスを供給するステップのうち少なくともいずれかのステップと同時に進行するようにしてもよい。

30

【0136】

本変形例によっても、図4に示す成膜シーケンスや上述の各変形例と同様の効果を得ることができる。また、本変形例によれば、最終的に形成される膜中に、 C_3H_6 ガスに含まれていたC成分を添加することが可能となり、最終的に形成される膜中のC濃度をさらに高めることが可能となる。但し、 C_3H_6 ガスを、原料ガスと同時に供給するのではなく、酸化ガスと同時に供給する方が、処理室201内における過剰な気相反応を回避することができ、処理室201内でのパーティクルの発生を抑制することが可能となる点で、好ましい。なお、C含有ガスの供給は、第2の膜を形成するステップだけでなく、第1の膜を形成するステップで行ってもよい。

40

【0137】

(変形例10)

第1の膜を形成するステップで供給する原料ガスの種類と、第2の膜を形成するステップで供給する原料ガスの種類と、を異ならせるようにしてもよい。すなわち、第1の膜を形成するステップでは、第2の膜を形成するステップで供給する原料ガスとは、分子構造が異なる原料ガスを供給するようにしてもよい。

【0138】

例えば、第1の膜を形成するステップでは、原料ガスとして、例えば、ヘキサクロロジ

50

シラン (Si_2Cl_6 、略称：HCDS) ガス、ジクロロシラン (SiH_2Cl_2 、略称：DCS) ガス等のC非含有の無機シラン原料ガスを用い、第2の膜を形成するステップでは、原料ガスとして、TCMDMSガス等のSiおよびCを含みSi-C結合を有する原料ガスを用いるようにしてもよい。

【0139】

また例えば、第2の膜を形成するステップでは、原料ガスとして、1分子中に含まれるSi-C結合の数が、第1の膜を形成するステップで供給する原料ガスの1分子中に含まれるSi-C結合の数よりも多いガスを用いるようにしてもよい。例えば、第2の膜を形成するステップでは、原料ガスとして、1分子中に含まれるSi-C結合の数が5個であるMCPMDSガスを用い、第1の膜を形成するステップでは、原料ガスとして、1分子中に含まれるSi-C結合の数が2個であるTCMDMSガスを用いるようにしてもよい。

10

【0140】

本変形例によっても、図4、図5に示す成膜シーケンスや上述の各変形例と同様の効果を得ることができる。なお、本変形例によれば、ステップ2の処理条件(第1の酸化条件)と、ステップ4の処理条件(第2の酸化条件)と、を異ならせなくとも、図4に示す成膜シーケンスや上述の各変形例と同様の効果を得ることができる。

【0141】

(処理手順、処理条件)

ウエハ200に対して酸化ガスをプラズマで活性化して供給するステップでは、MFC241bで制御する酸化ガスの供給流量を、例えば100~10000sccmの範囲内の流量とする。棒状電極269, 270間に印加するRF電力は、例えば50~1000Wの範囲内の電力とする。処理室201内の圧力は、例えば1~500Pa、好ましくは1~100Paの範囲内の圧力とする。処理室201内における酸化ガスの分圧は、例えば0.01~495Pa、好ましくは0.01~99Paの範囲内の圧力とする。プラズマを用いることで、処理室201内の圧力をこのような比較的低い圧力帯としても、酸化ガスを活性化させることが可能となる。その他の処理条件は、例えば、図4、図5に示す成膜シーケンスのステップ2、或いは、ステップ4と同様の処理条件とする。

20

【0142】

また、ウエハ200に対して O_2 ガスと H_2 ガスとを供給するステップでは、MFC241bで制御する O_2 ガスの供給流量、および、MFC241cで制御する H_2 ガスの供給流量を、それぞれ、例えば100~10000sccmの範囲内の流量とする。処理室201内の圧力は、大気圧未満、例えば1~1330Paの範囲内の圧力とする。 O_2 ガスおよび H_2 ガスをウエハ200に対して供給する時間、すなわち、ガス供給時間(照射時間)は、例えば1~120秒、好ましくは1~60秒の範囲内の時間とする。その他の処理条件は、例えば、図4、図5に示す成膜シーケンスのステップ2、或いは、ステップ4と同様の処理条件とする。O含有ガスとしては、 O_2 ガス、 N_2O ガス、 NO ガス、 NO_2 ガス、 O_3 ガス、 H_2O ガス、 CO ガス、 CO_2 ガス等を用いることができる。H含有ガスとしては、 H_2 ガス、重水素(D_2)ガス等を用いることができる。

30

【0143】

また、ウエハ200に対して C_3H_6 ガスを供給するステップでは、MFC241bで制御する C_3H_6 ガスの供給流量を、例えば100~10000sccmの範囲内の流量とする。処理室201内における C_3H_6 ガスの分圧は、例えば0.01~3960Paの範囲内の圧力とする。その他の処理条件は、例えば、図4、図5に示す成膜シーケンスのステップ2、或いは、ステップ4と同様の処理条件とする。C含有ガスとしては、 C_3H_6 ガスの他、例えば、アセチレン(C_2H_2)ガス、エチレン(C_2H_4)ガス等の炭化水素系ガスを用いることができる。

40

【0144】

<本発明の他の実施形態>

以上、本発明の実施形態を具体的に説明した。しかしながら、本発明は上述の実施形態

50

に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で種々変更可能である。

【0145】

例えば、上述の実施形態では、膜中のC濃度が相対的に低い第1の膜を形成するステップと、膜中のC濃度が相対的に高い第2の膜を形成するステップと、をこの順に非同時に行うサイクルを所定回数実施する例について説明した。本発明はこのような態様に限定されず、第1の膜、第2の膜の形成順序は逆でもよい。すなわち、第2の膜を形成するステップと、第1の膜を形成するステップと、をこの順に非同時に行うサイクルを所定回数実施するようにしてもよい。但し、上述したように、最初に形成する膜を第1の膜とする方が、最終的に形成される積層膜の表面ラフネスを向上させることが可能となる点で、好ましい。また、最後に形成する膜を第1の膜とする方が、最終的に形成される積層膜の表面ラフネスを向上させることも可能となる点で、好ましい。

10

【0146】

また例えば、上述の実施形態では、第1の膜および第2の膜を形成する際に、原料ガスを供給した後、酸化ガスを供給する例について説明した。本発明はこのような態様に限定されず、原料ガス、酸化ガスの供給順序は逆でもよい。すなわち、第1の膜および第2の膜のうち少なくともいずれかの膜を形成する際に、酸化ガスを供給した後、原料ガスを供給するようにしてもよい。供給順序を変えることにより、形成される薄膜の膜質や組成比を変化させることが可能となる。

【0147】

また例えば、上述の実施形態では、第1の膜および第2の膜を形成する際に、原料ガスの供給と酸化ガスの供給とを交互に行う例について説明した。本発明はこのような態様に限定されず、これらのガスの供給を同時に行うようにしてもよい。すなわち、第1の膜および第2の膜のうち少なくともいずれかの膜を形成する際に、ウエハ200に対して原料ガスを供給するステップと、ウエハ200に対して酸化ガスを供給するステップと、を同時に行うようにしてもよい。但し、これらのガスの供給を交互に行う方が、処理室201内におけるパーティクルの発生を抑制することが可能となる点で、また、形成する膜の段差被覆性や膜厚制御性を向上させることが可能となる点で、好ましい。

20

【0148】

図4、図5に示す成膜シーケンスや各変形例の手法により形成したシリコン系絶縁膜を、サイドウォールスペーサとして使用することにより、リーク電流が少なく、加工性に優れたデバイス形成技術を提供することが可能となる。また、上述のシリコン系絶縁膜を、エッチストッパーとして使用することにより、加工性に優れたデバイス形成技術を提供することが可能となる。また、図4に示す成膜シーケンスや一部の变形例によれば、プラズマを用いず、理想的量論比のシリコン系絶縁膜を形成することができる。プラズマを用いずシリコン系絶縁膜を形成できることから、例えばDPTのSADP膜等、プラズマダメージを懸念する工程への適応も可能となる。

30

【0149】

上述の成膜シーケンスは、ウエハ200上に、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、タンタル(Ta)、ニオブ(Nb)、アルミニウム(Al)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)等の金属元素を含む酸炭化膜、すなわち、Cを含む金属系酸化膜を形成する場合においても、好適に適用可能である。すなわち、本発明は、例えば、TiOC膜、ZrOC膜、HfOC膜、TaOC膜、NbOC膜、AlOC膜、MoOC膜、WOC膜等のCを含む金属系酸化膜を形成する場合にも、好適に適用することができる。

40

【0150】

これらの場合、原料ガスとして、上述の実施形態におけるSi等の半導体元素を含む原料ガスの代わりに、金属元素を含む原料ガスを用いることができる。酸化ガスとしては、上述の実施形態と同様のガスを用いることができる。このときの処理手順、処理条件は、例えば上述の実施形態と同様な処理手順、処理条件とすることができる。

【0151】

50

すなわち、本発明は、半導体元素や金属元素等の所定元素と、Cと、を含む酸化膜を形成する場合に、好適に適用することができる。

【0152】

これらの各種薄膜の形成に用いられるプロセスレシピ（基板処理の処理手順や処理条件等が記載されたプログラム）は、基板処理の内容（形成する薄膜の膜種、組成比、膜質、膜厚、処理手順、処理条件等）に応じて、それぞれ個別に用意する（複数用意する）ことが好ましい。そして、基板処理を開始する際、基板処理の内容に応じて、複数のレシピの中から、適正なレシピを適宜選択することが好ましい。具体的には、基板処理の内容に応じて個別に用意された複数のレシピを、電気通信回線や当該レシピを記録した記録媒体（外部記憶装置123）を介して、基板処理装置が備える記憶装置121c内に予め格納（インストール）しておくことが好ましい。そして、基板処理を開始する際、基板処理装置が備えるCPU121aが、記憶装置121c内に格納された複数のレシピの中から、基板処理の内容に応じて、適正なレシピを適宜選択することが好ましい。このように構成することで、1台の基板処理装置で様々な膜種、組成比、膜質、膜厚の薄膜を汎用的に、かつ、再現性よく形成することができるようになる。また、オペレータの操作負担（処理手順や処理条件等の入力負担等）を低減でき、操作ミス回避しつつ、基板処理を迅速に開始できるようになる。

10

【0153】

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

20

【0154】

上述の実施形態では、一度に複数枚の基板を処理するバッチ式の基板処理装置を用いて薄膜を形成する例について説明した。本発明は上述の実施形態に限定されず、例えば、一度に1枚または数枚の基板を処理する枚葉式の基板処理装置を用いて薄膜を形成する場合にも、好適に適用できる。また、上述の実施形態では、ホットウォール型の処理炉を有する基板処理装置を用いて薄膜を形成する例について説明した。本発明は上述の実施形態に

30

【0155】

例えば、図12(a)に示す処理炉302を備えた基板処理装置を用いて膜を形成する場合にも、本発明は好適に適用できる。処理炉302は、処理室301を形成する処理容器303と、処理室301内にガスをシャワー状に供給するガス供給部としてのシャワーヘッド303sと、1枚または数枚のウエハ200を水平姿勢で支持する支持台317と、支持台317を下方から支持する回転軸355と、支持台317に設けられたヒータ307と、を備えている。シャワーヘッド303sのインレット（ガス導入口）には、上述の原料ガスを供給するガス供給ポート332aと、上述の酸化ガスを供給するガス供給ポート332bと、が接続されている。ガス供給ポート332aには、上述の実施形態の原料ガス供給系と同様のガス供給系が接続されている。ガス供給ポート332bには、上述の酸化ガスをプラズマ励起させて供給する励起部としてのリモートプラズマユニット（プラズマ生成装置）339bと、上述の実施形態の酸化ガス供給系と同様のガス供給系と、が接続されている。シャワーヘッド303sのアウトレット（ガス排出口）には、処理室301内にガスをシャワー状に供給するガス分散板が設けられている。シャワーヘッド303sは、処理室301内に搬入されたウエハ200の表面と対向（対面）する位置に設けられている。処理容器303には、処理室301内を排気する排気ポート331が設けられている。排気ポート331には、上述の実施形態の排気系と同様の排気系が接続され

40

50

ている。

【0156】

また例えば、図12(b)に示す処理炉402を備えた基板処理装置を用いて膜を形成する場合にも、本発明は好適に適用できる。処理炉402は、処理室401を形成する処理容器403と、1枚または数枚のウエハ200を水平姿勢で支持する支持台417と、支持台417を下方から支持する回転軸455と、処理容器403内のウエハ200に向けて光照射を行うランプヒータ407と、ランプヒータ407の光を透過させる石英窓403wと、を備えている。処理容器403には、上述の原料ガスを供給するガス供給ポート432aと、上述の酸化ガスを供給するガス供給ポート432bと、が接続されている。ガス供給ポート432aには、上述の実施形態の原料ガス供給系と同様のガス供給系が接続されている。ガス供給ポート432bには、上述のリモートプラズマユニット339bと、上述の実施形態の酸化ガス供給系と同様のガス供給系と、が接続されている。ガス供給ポート432a, 432bは、処理室401内に搬入されたウエハ200の端部の側方、すなわち、処理室401内に搬入されたウエハ200の表面と対向しない位置にそれぞれ設けられている。処理容器403には、処理室401内を排気する排気ポート431が設けられている。排気ポート431には、上述の実施形態の排気系と同様の排気系が接続されている。

10

【0157】

これらの基板処理装置を用いる場合においても、上述の実施形態や変形例と同様なシーケンス、処理条件にて成膜を行うことができる。

20

【0158】

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

【実施例】

【0159】

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

【0160】

(エッチング耐性に関する評価)

この評価では、サンプル1として、上述の実施形態における基板処理装置を用い、処理室内のウエハに対してTCDMDSガスを供給するステップと、処理室内のウエハに対して熱で活性化させた O_3 ガスを供給するステップと、を非同時に行うサイクルを所定回数行うことにより、ウエハ上にCを含むSiO膜を形成した。処理条件は、上述の実施形態に記載の処理条件範囲内の条件とした。なお、 O_3 ガスの濃度は、後述するサンプル2を作成する際に用いた O_3 ガスの濃度よりも、高濃度とした。

30

【0161】

また、サンプル2として、上述の実施形態における基板処理装置を用い、サンプル1の処理手順と同様の処理手順により、ウエハ上にCを含むSiO膜を形成した。 O_3 ガスの濃度は、サンプル1の作成で用いた O_3 ガスの濃度よりも、低濃度とした。その他の処理条件は、サンプル1を形成する際の処理条件と同様の処理条件とした。

【0162】

O_3 ガスの濃度、すなわち、酸化ガスを供給する際の処理条件(酸化条件)を、サンプル1とサンプル2とで上述のように異ならせたことで、サンプル2として形成したCを含むSiO膜は、サンプル1として形成したCを含むSiO膜よりも、膜中のC濃度が高い膜となった。その後、サンプル1, 2で形成したCを含むSiO膜のエッチング耐性を測定した。

40

【0163】

図9は、サンプル1, 2で形成したCを含むSiO膜を濃度1%のHF水溶液を用いてエッチングした際のエッチングレート(ウエットエッチングレート)を示すグラフ図である。図9の縦軸はエッチングレート[/min]を示している。図9によれば、サンプル2におけるCを含むSiO膜のエッチングレート(34.9[/min])は、サン

50

プル1におけるCを含むSiO膜のエッチングレート(480.8 [/min])の1/13未満であることが分かる。すなわち、膜中のC濃度が比較的高いサンプル2のCを含むSiO膜は、膜中のC濃度が比較的低いサンプル1のCを含むSiO膜よりも、HFに対する耐性が高いことが分かる。発明者等は、膜中のC濃度が相対的に低いSiO膜と、膜中のC濃度が相対的に高いSiO膜と、を交互に積層することで、最終的に形成される積層膜のエッチング耐性が向上することを確認した。

【0164】

(表面ラフネスに関する評価)

この評価では、サンプル3として、上述の実施形態における基板処理装置を用い、サンプル1の処理手順と同様の処理手順により、ウエハ上にCを含むSiO膜を形成した。処理条件は、上述の実施形態に記載の処理条件範囲内の条件とした。

10

【0165】

また、サンプル4として、上述の実施形態における基板処理装置を用い、処理室内のウエハに対してTCDDMSガスを供給するステップと、処理室内のウエハに対してプラズマ励起させたO₂ガスを供給するステップと、を非同時に行うサイクルを所定回数行うことにより、ウエハ上にCを含むSiO膜を形成した。処理条件は、上述の実施形態に記載の処理条件範囲内の条件とした。

【0166】

酸化ガスを供給する際の処理条件(酸化条件)を、サンプル3とサンプル4とで上述のように異ならせたことで、サンプル4として形成したCを含むSiO膜は、サンプル3として形成したCを含むSiO膜よりも、膜中のC濃度が低い膜となった。その後、サンプル3, 4で形成したCを含むSiO膜の表面ラフネスを測定した。

20

【0167】

図10は、サンプル3, 4で形成したSiOC膜の表面ラフネスを示すグラフ図である。図10の縦軸は表面ラフネス[nm]を示している。図10によれば、サンプル4におけるCを含むSiO膜の表面ラフネス(0.09 [nm])は、サンプル3におけるCを含むSiO膜の表面ラフネス(0.67 [nm])の1/7未満であることが分かる。すなわち、膜中のC濃度が比較的低いサンプル4のCを含むSiO膜は、膜中のC濃度が比較的高いサンプル3のCを含むSiO膜よりも、表面ラフネスが良好であることが分かる。発明者等は、膜中のC濃度が相対的に低いSiO膜と、膜中のC濃度が相対的に高いSiO膜と、を交互に積層することで、最終的に形成される積層膜の表面ラフネスが向上することを確認した。

30

【0168】

<本発明の好ましい態様>

以下、本発明の好ましい態様について付記する。

【0169】

(付記1)

少なくとも所定元素および酸素を含む第1の膜を形成する工程と、
 少なくとも前記所定元素、酸素および炭素を含む第2の膜を形成する工程と、
 を含むサイクルを所定回数(n回)行うことで、基板上に、前記第1の膜と前記第2の膜とが積層されてなる積層膜を形成する工程を有する半導体装置の製造方法、または、基板処理方法が提供される。

40

【0170】

(付記2)

付記1に記載の方法であって、好ましくは、
 前記第1の膜は、炭素非含有であるか、もしくは、さらに炭素を含み、前記第1の膜中における炭素濃度が前記第2の膜中における炭素濃度よりも低い。

【0171】

(付記3)

付記1又は2に記載の方法であって、好ましくは、

50

前記第 1 の膜を形成する工程では、

前記基板に対して前記所定元素および炭素を含み前記所定元素と炭素との化学結合を有する原料ガスを供給する工程と、前記基板に対して第 1 の酸化条件下で酸化ガスを供給する工程と、を含む第 1 のセットを所定回数 (m_1 回) 行い、

前記第 2 の膜を形成する工程では、

前記基板に対して前記所定元素および炭素を含み前記所定元素と炭素との化学結合を有する原料ガスを供給する工程と、前記基板に対して前記第 1 の酸化条件とは異なる第 2 の酸化条件下で酸化ガスを供給する工程と、を含む第 2 のセットを所定回数 (m_2 回以上) 行う。

【 0 1 7 2 】

10

すなわち、付記 1 又は 2 に記載の方法であって、好ましくは、

前記基板に対して前記所定元素および炭素を含み前記所定元素と炭素との化学結合を有する原料ガスを供給する工程と、前記基板に対して酸化ガスを供給する工程と、を含むサイクルを所定回数 (複数回、すなわち 2 回以上) 行い、

前記サイクルを所定回数行う毎に、酸化ガスの供給条件を、第 1 の酸化条件と、前記第 1 の酸化条件とは異なる第 2 の酸化条件と、の間で交互に切り替えることで、前記積層膜を形成する。

【 0 1 7 3 】

(付記 4)

付記 3 に記載の方法であって、好ましくは、

前記第 2 の酸化条件下で供給する酸化ガスの供給流量を、前記第 1 の酸化条件下で供給する酸化ガスの供給流量よりも少なくする。

【 0 1 7 4 】

(付記 5)

付記 3 又は 4 に記載の方法であって、好ましくは、

前記第 2 の酸化条件下で供給する酸化ガスの濃度を、前記第 1 の酸化条件下で供給する酸化ガスの濃度よりも低くする。

【 0 1 7 5 】

(付記 6)

付記 3 乃至 5 のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、

前記第 2 の酸化条件下で供給する酸化ガスの供給時間を、前記第 1 の酸化条件下で供給する酸化ガスの供給時間よりも短くする。

【 0 1 7 6 】

(付記 7)

付記 3 乃至 6 のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、

前記第 2 の酸化条件下で酸化ガスを供給する際の前記基板が存在する空間の圧力を、前記第 1 の酸化条件下で酸化ガスを供給する際の前記基板が存在する空間の圧力よりも低くする。

【 0 1 7 7 】

(付記 8)

付記 3 乃至 7 のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、

前記第 1 の酸化条件下で供給する酸化ガスの種類と、前記第 2 の酸化条件下で供給する酸化ガスの種類と、を異ならせる。

【 0 1 7 8 】

例えば、前記第 1 の酸化条件下では、前記第 2 の酸化条件下で供給する酸化ガスよりも酸化力の大きな酸化ガスを供給する。

【 0 1 7 9 】

また例えば、前記第 1 の酸化条件下では酸化ガスをプラズマ励起させて前記基板に対して供給し、前記第 2 の酸化条件下では酸化ガスをプラズマ励起させることなく前記基板に対して供給する。

50

【 0 1 8 0 】

また例えば、前記第 1 の酸化条件下では酸化ガスとして酸素含有ガスと水素含有ガスとを供給し、前記第 2 の酸化条件下では酸化ガスとして酸素含有ガスを供給する。この場合、前記第 1 の酸化条件下で酸素含有ガスと水素含有ガスとを反応させて原子状酸素を含む酸化種を生成させ、この原子状酸素を含む酸化種を前記基板に対して供給することができる。

【 0 1 8 1 】

(付記 9)

付記 1 乃至 8 のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、原料ガスとして、前記所定元素と炭素との化学結合を有し、アルキル基、アルキレン基、およびアミノ基のうち少なくともいずれかを含むガスを用いる。

10

【 0 1 8 2 】

(付記 10)

付記 1 乃至 9 のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、前記第 1 の膜を形成する工程で供給する原料ガスの種類と、前記第 2 の膜を形成する工程で供給する原料ガスの種類と、を異ならせる。すなわち、前記第 1 の膜を形成する工程では、前記第 2 の膜を形成する工程で供給する原料ガスとは分子構造が異なる原料ガスを供給する。

【 0 1 8 3 】

例えば、前記第 1 の膜を形成する工程では、原料ガスとして、前記所定元素を含む炭素非含有のガスを用い、前記第 2 の膜を形成する工程では、原料ガスとして、前記所定元素および炭素を含み前記所定元素と炭素との化学結合を有するガスを用いる。

20

【 0 1 8 4 】

また例えば、前記第 2 の膜を形成する工程では、原料ガスとして、1 分子中（化学構造式中）に含まれる前記所定元素と炭素との化学結合の数が、前記第 1 の膜を形成する工程で供給する原料ガスの 1 分子中（化学構造式中）に含まれる前記所定元素と炭素との化学結合の数よりも多いガスを用いる。

【 0 1 8 5 】

(付記 11)

付記 1 又は 2 に記載の方法であって、好ましくは、前記第 1 の膜を形成する工程では、前記基板に対して前記所定元素を含む原料ガスを供給する工程と、前記基板に対して酸化ガスを供給する工程と、を含む第 1 のセットを所定回数 (m_1 回) 行い、前記第 2 の膜を形成する工程では、前記基板に対して前記所定元素および炭素を含み前記所定元素と炭素との化学結合を有する原料ガスを供給する工程と、前記基板に対して酸化ガスを供給する工程と、を含む第 2 のセットを所定回数 (m_2 回以上) 行う。

30

【 0 1 8 6 】

(付記 12)

付記 1 乃至 11 のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、前記第 1 の膜および前記第 2 の膜の膜厚を、それぞれ 0.1 nm 以上 5 nm 以下、好ましくは 0.1 nm 以上 3 nm 以下、より好ましくは 0.1 nm 以上 1 nm 以下の膜厚とする。

40

【 0 1 8 7 】

(付記 13)

付記 3 乃至 12 のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、前記第 1 のセットおよび前記第 2 のセットの実施回数を、それぞれ 1 回以上 50 回以下、好ましくは 1 回以上 30 回以下、より好ましくは 1 回以上 10 回以下の回数とする。

【 0 1 8 8 】

(付記 14)

50

付記 1 乃至 1 3 のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、
前記積層膜は、前記第 1 の膜と前記第 2 の膜とがナノレベルで交互に積層されてなる積層膜（ナノラミネート膜）である。

【 0 1 8 9 】

（付記 1 5）

付記 1 乃至 1 4 のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、
前記サイクルを所定回数行う際、前記第 1 の膜の形成を最初に行う。すなわち、前記第 1 の膜の形成を前記第 2 の膜の形成よりも先に行う。つまり、前記第 2 の膜を形成する前に、その形成の下地として前記第 1 の膜を先に形成する。そして、先に形成した前記第 1 の膜の上に、前記第 2 の膜を形成する。すなわち、前記第 1 の膜と前記第 2 の膜とが積層されてなる積層膜の最下部を、前記第 1 の膜により構成する。

10

【 0 1 9 0 】

（付記 1 6）

付記 1 乃至 1 5 のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、
前記サイクルを所定回数行う際、前記第 1 の膜の形成を最後に行う。つまり、最終サイクルで第 2 の膜を形成したら、その表面を第 1 の膜で覆う。すなわち、前記第 1 の膜と前記第 2 の膜とが積層されてなる積層膜の最上部を、前記第 1 の膜により構成する。

【 0 1 9 1 】

（付記 1 7）

本発明の他の態様によれば、
基板を収容する処理室と、
前記処理室内の基板に対して所定元素および炭素を含み前記所定元素と炭素との化学結合を有する原料ガスを供給する原料ガス供給系と、
前記処理室内の基板に対して酸化ガスを供給する酸化ガス供給系と、
少なくとも前記所定元素および酸素を含む第 1 の膜を形成する処理と、少なくとも前記所定元素、酸素および炭素を含む第 2 の膜を形成する処理と、を含むサイクルを所定回数（ n 回）行うことで、前記処理室内の基板の上に、前記第 1 の膜と前記第 2 の膜とが積層されてなる積層膜を形成する処理を行わせるように、前記原料ガス供給系および前記酸化ガス供給系を制御するよう構成される制御部と、
を有する基板処理装置が提供される。

20

30

【 0 1 9 2 】

（付記 1 8）

本発明の更に他の態様によれば、
少なくとも所定元素および酸素を含む第 1 の膜を形成する手順と、
少なくとも前記所定元素、酸素および炭素を含む第 2 の膜を形成する手順と、
を含むサイクルを所定回数（ n 回）行うことで、基板上に、前記第 1 の膜と前記第 2 の膜とが積層されてなる積層膜を形成する手順をコンピュータに実行させるプログラム、または、該プログラムを記録したコンピュータ読み取り可能な記録媒体が提供される。

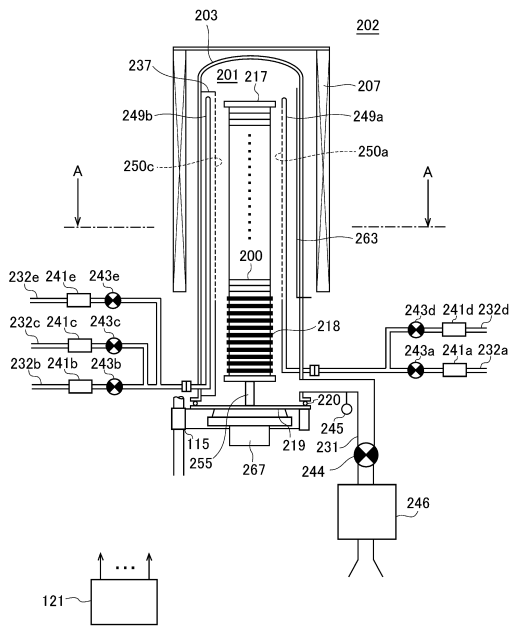
【符号の説明】

【 0 1 9 3 】

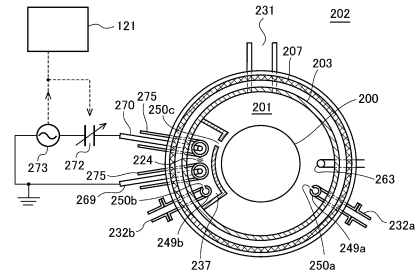
1 2 1 コントローラ
2 0 0 ウエハ
2 0 1 処理室
2 0 2 処理炉
2 0 3 反応管
2 0 7 ヒータ
2 3 1 排気管
2 3 2 a ~ 2 3 2 e ガス供給管

40

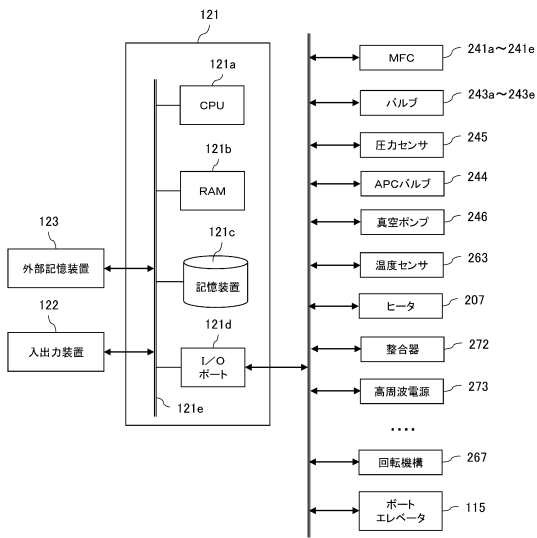
【図1】



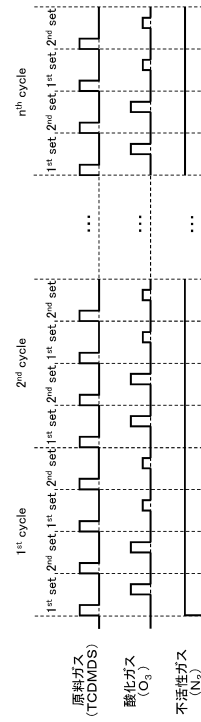
【図2】



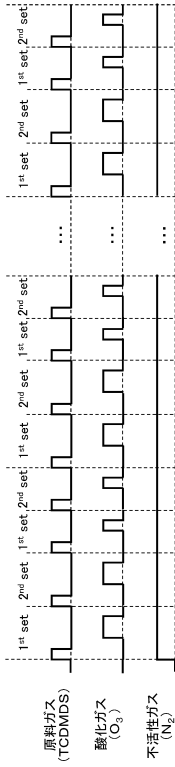
【図3】



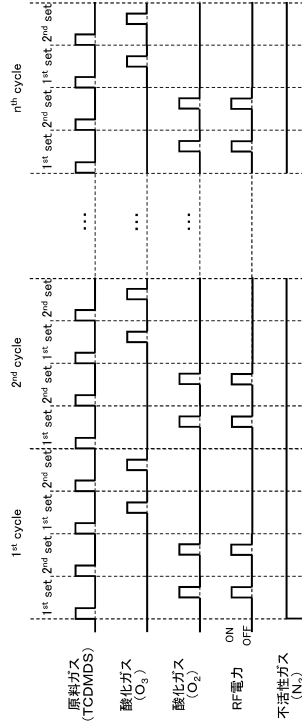
【図4】



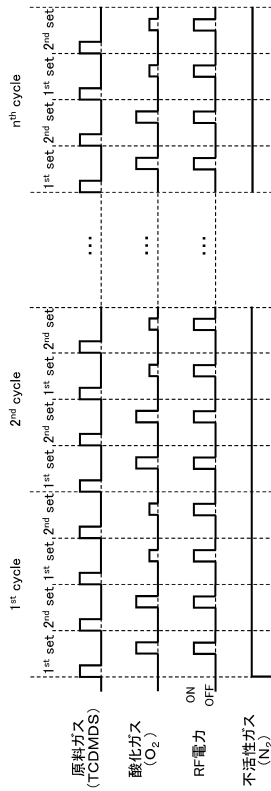
【 図 5 】



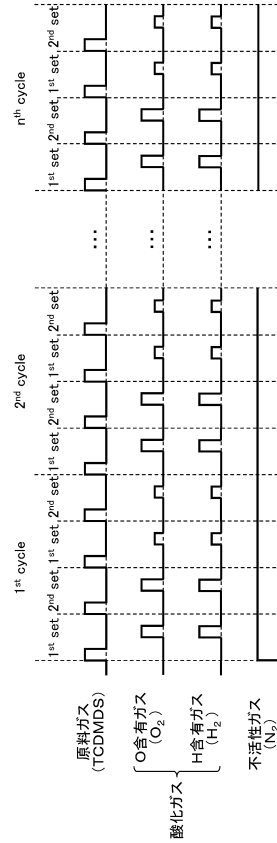
【 図 6 】



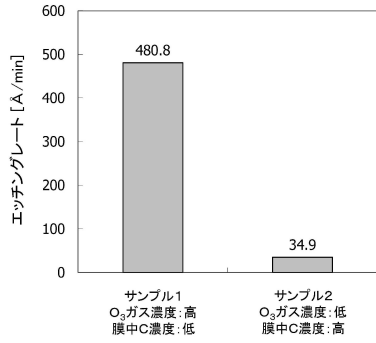
【 図 7 】



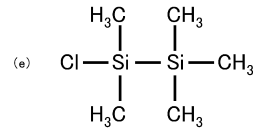
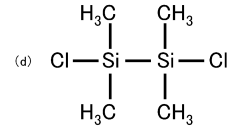
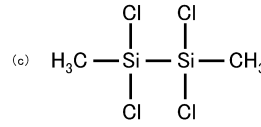
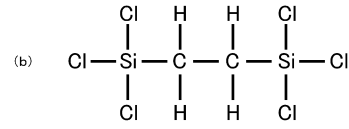
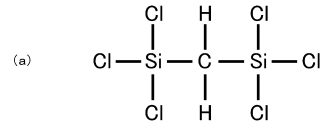
【 図 8 】



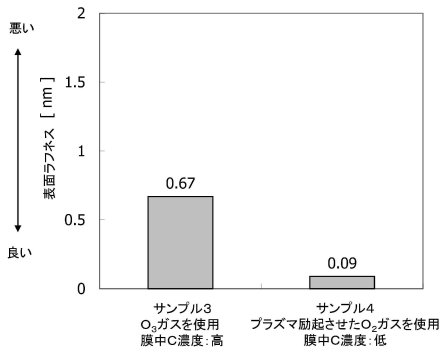
【図9】



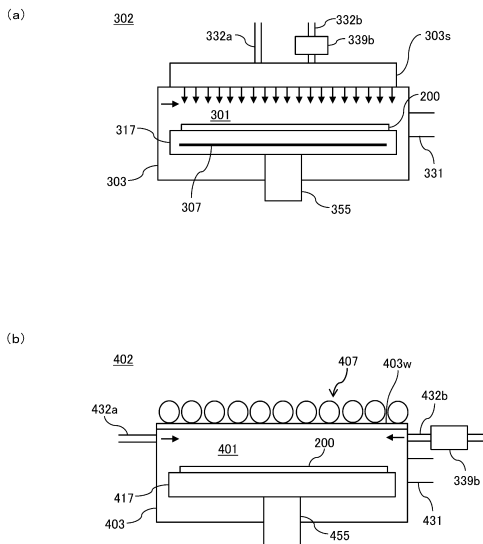
【図11】



【図10】



【図12】



フロントページの続き

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

審査官 正山 旭

(56)参考文献 国際公開第2013/027549(WO, A1)
特開2008-028249(JP, A)
国際公開第2012/128044(WO, A1)
米国特許出願公開第2014/0342573(US, A1)
米国特許出願公開第2015/0325427(US, A1)
特開2013-225695(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 21/316
C23C 16/42
H01L 21/31