



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년06월08일
(11) 등록번호 10-1628211
(24) 등록일자 2016년06월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/318 (2006.01) C23C 16/42 (2006.01)
C23C 16/56 (2006.01) H01L 21/316 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7008979
(22) 출원일자(국제) 2012년09월24일
심사청구일자 2014년04월04일
(85) 번역문제출일자 2014년04월04일
(65) 공개번호 10-2014-0066216
(43) 공개일자 2014년05월30일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/074408
(87) 국제공개번호 WO 2013/054655
국제공개일자 2013년04월18일
(30) 우선권주장
JP-P-2011-226852 2011년10월14일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
WO2011125395 A1*
JP2008244490 A*
JP2009065203 A
KR1020080076828 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
가부시킴가이샤 히다치 고쿠사이 덴키
일본국 도쿄도 치요다쿠 소토칸다 4초메 14반 1코
(우:101-8980)
(72) 발명자
시마모토 사토시
일본국 토야마켄 토야마시 야즈오마치 야스우치
2초메 1, 가부시킴가이샤 히다치 고쿠사이덴키 내
히로세 요시로
일본국 토야마켄 토야마시 야즈오마치 야스우치
2초메 1, 가부시킴가이샤 히다치 고쿠사이덴키 내
사노 아츠시
일본국 토야마켄 토야마시 야즈오마치 야스우치
2초메 1, 가부시킴가이샤 히다치 고쿠사이덴키 내
(74) 대리인
이창범, 박준용

전체 청구항 수 : 총 8 항

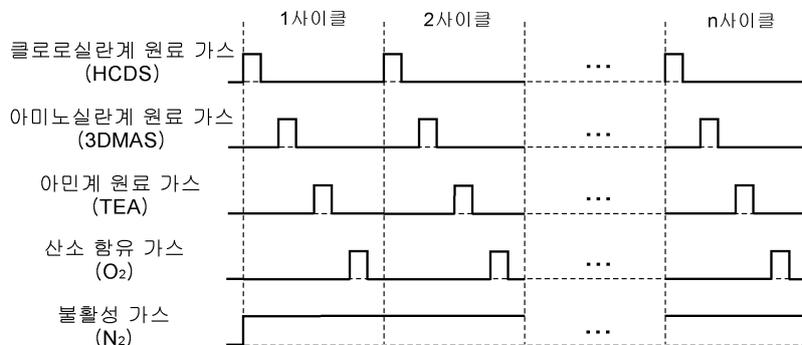
심사관 : 조성수

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

(57) 요약

처리실 내의 기판에 소정 원소 및 할로젠기를 포함하는 제1 원료 가스를 공급하는 공정과, 처리실 내의 기판에 소정 원소 및 아미노기를 포함하는 제2 원료 가스를 공급하는 공정을 교호적으로 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 기판 상에 소정 원소, 질소 및 탄소를 포함하는 제1층을 형성하는 공정; 처리실 내의 압력을 제1 원료 가스, 제2 원료 가스 및 반응 가스를 공급할 때의 처리실 내의 압력보다 크게 하고, 처리실 내의 기판에 탄소, 질소 및 수소를 포함하는 아민계 원료 가스를 공급하는 것에 의해 제1층을 개질하여 제2층을 형성하는 공정; 및 처리실 내의 기판에 각각의 원료 가스들과는 다른 반응 가스를 공급하는 것에 의해 제2층을 개질하여 제3층을 형성하는 공정;을 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해 기판 상에 소정 원소를 포함하는 소정 조성의 박막을 형성한다.

대표도 - 도8



명세서

청구범위

청구항 1

처리실 내의 기관에 소정 원소 및 할로젠기를 포함하는 제1 원료 가스를 공급하는 공정과, 상기 처리실 내의 상기 기관에 상기 소정 원소 및 아미노기를 포함하는 제2 원료 가스를 공급하는 공정을 교호적으로 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 상기 기관 상에 상기 소정 원소, 질소 및 탄소를 포함하는 제1층을 형성하는 공정;

상기 처리실 내의 압력을 상기 제1 원료 가스, 상기 제2 원료 가스 및 반응 가스를 공급할 때의 상기 처리실 내의 압력보다 크게 하고, 상기 처리실 내의 상기 기관에 탄소, 질소 및 수소를 포함하는 아민계 원료 가스를 공급하는 것에 의해 상기 제1층을 개질하여 상기 제1층에 포함되는 질소의 비율보다 높은 비율의 질소 및 상기 제1층에 포함되는 탄소의 비율보다 높은 비율의 탄소를 포함하는 제2층을 형성하는 공정; 및

상기 처리실 내의 상기 기관에 각각의 상기 원료 가스들과는 다른 상기 반응 가스를 공급하는 것에 의해 상기 제2층을 개질하여 제3층을 형성하는 공정;

을 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해 상기 기관 상에 상기 소정 원소를 포함하는 소정 조성의 박막을 형성하는 공정을 포함하는 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 아민계 원료 가스를 공급할 때의 상기 처리실 내의 압력이 상기 반응 가스를 공급할 때의 상기 처리실 내의 압력보다 크고, 상기 반응 가스를 공급할 때의 상기 처리실 내의 압력이 상기 제1 원료 가스 및 상기 제2 원료 가스를 공급할 때의 상기 처리실 내의 압력보다 큰 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 제3층을 형성하는 공정에서는 상기 기관에 상기 반응 가스로서 산화 가스를 공급하는 것에 의해 상기 제3층으로서 산탄질화층 및 산탄화층 중 하나를 형성하고,

상기 박막을 형성하는 공정에서는 상기 박막으로서 산탄질화막 및 산탄화막 중 하나를 형성하는 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 5

제3항에 있어서, 상기 제3층을 형성하는 공정에서는 상기 기관에 상기 반응 가스로서 질화 가스를 공급하는 것에 의해 상기 제3층으로서 탄질화층을 형성하고,

상기 박막을 형성하는 공정에서는 상기 박막으로서 탄질화막을 형성하는 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 6

처리실 내의 기관에 소정 원소 및 할로젠기를 포함하는 제1 원료 가스를 공급하는 공정과, 상기 처리실 내의 상기 기관에 상기 소정 원소 및 아미노기를 포함하는 제2 원료 가스를 공급하는 공정을 교호적으로 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 상기 기관 상에 상기 소정 원소, 질소 및 탄소를 포함하는 제1층을 형성하는 공정;

상기 처리실 내의 압력을 상기 제1 원료 가스, 상기 제2 원료 가스 및 반응 가스를 공급할 때의 상기 처리실 내의 압력보다 크게 하고, 상기 처리실 내의 상기 기관에 탄소, 질소 및 수소를 포함하는 아민계 원료 가스를 공급하는 것에 의해 상기 제1층을 개질하여 상기 제1층에 포함되는 질소의 비율보다 높은 비율의 질소 및 상기 제1층에 포함되는 탄소의 비율보다 높은 비율의 탄소를 포함하는 제2층을 형성하는 공정; 및

상기 처리실 내의 상기 기관에 각각의 상기 원료 가스들과는 다른 상기 반응 가스를 공급하는 것에 의해 상기

제2층을 개질하여 제3층을 형성하는 공정;

을 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해 상기 기관 상에 상기 소정 원소를 포함하는 소정 조성의 박막을 형성하는 공정을 포함하는 기관 처리 방법.

청구항 7

기관을 수용하는 처리실;

상기 처리실 내의 상기 기관에 소정 원소 및 할로젠기를 포함하는 제1 원료 가스를 공급하는 제1 원료 가스 공급계;

상기 처리실 내의 상기 기관에 상기 소정 원소 및 아미노기를 포함하는 제2 원료 가스를 공급하는 제2 원료 가스 공급계;

상기 처리실 내의 상기 기관에 탄소, 질소 및 수소를 포함하는 아민계 원료 가스를 공급하는 제3 원료 가스 공급계;

상기 처리실 내의 상기 기관에 각각의 상기 원료 가스들과는 다른 반응 가스를 공급하는 반응 가스 공급계; 및

상기 처리실 내의 상기 기관에 상기 제1 원료 가스를 공급하는 처리와 상기 처리실 내의 상기 기관에 상기 제2 원료 가스를 공급하는 처리를 교호적으로 소정 횟수 수행하는 것에 의해 상기 기관 상에 상기 소정 원소, 질소 및 탄소를 포함하는 제1층을 형성하는 처리와, 상기 처리실 내의 압력을 상기 제1 원료 가스, 상기 제2 원료 가스 및 상기 반응 가스를 공급할 때의 상기 처리실 내의 압력보다 크게 하고 상기 처리실 내의 상기 기관에 상기 아민계 원료 가스를 공급하는 것에 의해 상기 제1층을 개질하여 상기 제1층에 포함되는 질소의 비율보다 높은 비율의 질소 및 상기 제1층에 포함되는 탄소의 비율보다 높은 비율의 탄소를 포함하는 제2층을 형성하는 처리와, 상기 처리실 내의 상기 기관에 상기 반응 가스를 공급하는 것에 의해 상기 제2층을 개질하여 제3층을 형성하는 처리를 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 상기 기관 상에 상기 소정 원소를 포함하는 소정 조성의 박막을 형성하도록 상기 제1 원료 가스 공급계, 상기 제2 원료 가스 공급계, 상기 제3 원료 가스 공급계 및 상기 반응 가스 공급계를 제어하는 제어부;

를 포함하는 기관 처리 장치.

청구항 8

기관 처리 장치의 처리실 내의 기관에 소정 원소 및 할로젠기를 포함하는 제1 원료 가스를 공급하는 순서와, 상기 처리실 내의 상기 기관에 상기 소정 원소 및 아미노기를 포함하는 제2 원료 가스를 공급하는 순서를 교호적으로 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 상기 기관 상에 상기 소정 원소, 질소 및 탄소를 포함하는 제1층을 형성하는 순서;

상기 처리실 내의 압력을 상기 제1 원료 가스, 상기 제2 원료 가스 및 반응 가스를 공급할 때의 상기 처리실 내의 압력보다 크게 하고, 상기 처리실 내의 상기 기관에 탄소, 질소 및 수소를 포함하는 아민계 원료 가스를 공급하는 것에 의해 상기 제1층을 개질하여 상기 제1층에 포함되는 질소의 비율보다 높은 비율의 질소 및 상기 제1층에 포함되는 탄소의 비율보다 높은 비율의 탄소를 포함하는 제2층을 형성하는 순서; 및

상기 처리실 내의 상기 기관에 각각의 상기 원료 가스들과는 다른 상기 반응 가스를 공급하는 것에 의해 상기 제2층을 개질하여 제3층을 형성하는 순서;

를 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해 상기 기관 상에 상기 소정 원소를 포함하는 소정 조성의 박막을 형성하는 순서를 컴퓨터에 실행시키는 프로그램을 기록한 컴퓨터 판독 가능한 기록 매체.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 제2층은 상기 소정 원소, 상기 질소 및 상기 탄소를 포함하고, 상기 탄소의 비율이 상기 질소의 비율보다 큰 반도체 장치의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

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

배경 기술

[0002] 트랜지스터의 미세화와 함께, 게이트 전극의 사이드 월 스페이서(SWS) 등을 구성하는 절연막 등의 박막에 대하여 저온 성막, 저유전율, 저HF 웨트 에칭 레이트의 요구가 높아지고 있다. 이들의 요구를 만족시키기 위해서 실리콘 질화막(SiN막)에 탄소(C)를 첨가한 실리콘 탄질화막(SiCN막)이나, 또한 산소(O)를 첨가한 실리콘 산탄질화막(SiOCN막) 등이 절연막으로서 이용되고 있다. 이들의 절연막은 높은 스텝 커버리지 특성이 요구되기 때문에 처리 가스를 교호(交互)적으로 공급하는 교호 공급법에 의해 형성되는 경우가 많다(예컨대 특허문헌 1 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 1. 일본 특개 2011-192875공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 전술의 SiCN막이나 SiOCN막 등의 절연막에 대하여 불산(HF)에 대한 내성을 더 향상시키거나 유전율을 더 저하시키기 위해서는 막 중의 질소 농도를 감소시키고 탄소 농도를 증가시키거나, 산소 농도를 증가시키는 것이 유효하다. 하지만 종래의 교호 공급법으로는 예컨대 탄소 농도가 질소 농도를 초과할 수 있는 박막을 형성하는 것은 용이하지 않았다. 또한 박막 중의 탄소 농도, 질소 농도를 적절하게 제어하는 것은 용이하지 않았다. 또한 사이드 월 스페이서 등을 구성하는 절연막을 형성할 때에는 성막 온도의 저온화가 요구되지만, 종래의 교호 공급법에서의 성막 온도는 600℃ 전후이며, 예컨대 550℃ 이하의 저온 영역에서 전술한 절연막 등의 박막을 형성하는 것은 용이하지 않았다.

[0005] 따라서 본 발명의 목적은 저온 영역에서 막 중 조성을 제어하여 양질의 박막을 형성할 수 있는 반도체 장치의 제조 방법, 기판 처리 방법, 기판 처리 장치 및 기록 매체를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 일 형태에 의하면,

[0007] 처리실 내의 기판에 소정 원소 및 할로젠기(基)를 포함하는 제1 원료 가스를 공급하는 공정과, 상기 처리실 내의 상기 기판에 상기 소정 원소 및 아미노기를 포함하는 제2 원료 가스를 공급하는 공정을 교호적으로 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 상기 기판 상에 상기 소정 원소, 질소 및 탄소를 포함하는 제1층을 형성하는 공정;

[0008] 상기 처리실 내의 압력을 상기 제1 원료 가스, 상기 제2 원료 가스 및 반응 가스를 공급할 때의 상기 처리실 내의 압력보다 크게 하고, 상기 처리실 내의 상기 기판에 탄소, 질소 및 수소를 포함하는 아민계 원료 가스를 공급하는 것에 의해 상기 제1층을 개질하여 상기 제1층에 포함되는 질소의 비율보다 높은 비율의 질소 및 상기 제1층에 포함되는 탄소의 비율보다 높은 비율의 탄소를 포함하는 제2층을 형성하는 공정; 및

[0009] 상기 처리실 내의 상기 기판에 상기 각 원료 가스와는 다른 상기 반응 가스를 공급하는 것에 의해 상기 제2층을 개질하여 제3층을 형성하는 공정;

[0010] 을 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해 상기 기판 상에 상기 소정 원소를 포함하는 소정 조성의 박막을 형성하는 공정을 포함하는 반도체 장치의 제조 방법이 제공된다.

[0011] 본 발명의 다른 형태에 의하면,

[0012] 처리실 내의 기판에 소정 원소 및 할로젠기를 포함하는 제1 원료 가스를 공급하는 공정과, 상기 처리실 내의 상기 기판에 상기 소정 원소 및 아미노기를 포함하는 제2 원료 가스를 공급하는 공정을 교호적으로 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 상기 기판 상에 상기 소정 원소, 질소 및 탄소를 포함하는 제1층을 형성하는 공정;

- [0013] 상기 처리실 내의 압력을 상기 제1 원료 가스, 상기 제2 원료 가스 및 반응 가스를 공급할 때의 상기 처리실 내의 압력보다 크게 하고, 상기 처리실 내의 상기 기관에 탄소, 질소 및 수소를 포함하는 아민계 원료 가스를 공급하는 것에 의해 상기 제1층을 개질하여 상기 제1층에 포함되는 질소의 비율보다 높은 비율의 질소 및 상기 제1층에 포함되는 탄소의 비율보다 높은 비율의 탄소를 포함하는 제2층을 형성하는 공정; 및
- [0014] 상기 처리실 내의 상기 기관에 상기 각 원료 가스와는 다른 상기 반응 가스를 공급하는 것에 의해 상기 제2층을 개질하여 제3층을 형성하는 공정;
- [0015] 을 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해 상기 기관 상에 상기 소정 원소를 포함하는 소정 조성의 박막을 형성하는 공정을 포함하는 기관 처리 방법이 제공된다.
- [0016] 본 발명의 또 다른 형태에 의하면,
- [0017] 기관을 수용하는 처리실;
- [0018] 상기 처리실 내의 기관에 소정 원소 및 할로젠기를 포함하는 제1 원료 가스를 공급하는 제1 원료 가스 공급계;
- [0019] 상기 처리실 내의 기관에 상기 소정 원소 및 아미노기를 포함하는 제2 원료 가스를 공급하는 제2 원료 가스 공급계;
- [0020] 상기 처리실 내의 기관에 탄소, 질소 및 수소를 포함하는 아민계 원료 가스를 공급하는 제3 원료 가스 공급계;
- [0021] 상기 처리실 내의 기관에 상기 각 원료 가스와는 다른 반응 가스를 공급하는 반응 가스 공급계; 및
- [0022] 상기 처리실 내의 상기 기관에 상기 제1 원료 가스를 공급하는 처리와 상기 처리실 내의 상기 기관에 상기 제2 원료 가스를 공급하는 처리를 교호적으로 소정 횟수 수행하는 것에 의해 상기 기관 상에 상기 소정 원소, 질소 및 탄소를 포함하는 제1층을 형성하는 처리와, 상기 처리실 내의 압력을 상기 제1 원료 가스, 상기 제2 원료 가스 및 상기 반응 가스를 공급할 때의 상기 처리실 내의 압력보다 크게 하고 상기 처리실 내의 상기 기관에 상기 아민계 원료 가스를 공급하는 것에 의해 상기 제1층을 개질하여 상기 제1층에 포함되는 질소의 비율보다 높은 비율의 질소 및 상기 제1층에 포함되는 탄소의 비율보다 높은 비율의 탄소를 포함하는 제2층을 형성하는 처리와, 상기 처리실 내의 상기 기관에 상기 반응 가스를 공급하는 것에 의해 상기 제2층을 개질하여 제3층을 형성하는 처리를 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 상기 기관 상에 상기 소정 원소를 포함하는 소정 조성의 박막을 형성하도록 상기 제1 원료 가스 공급계, 상기 제2 원료 가스 공급계, 상기 제3 원료 가스 공급계 및 상기 반응 가스 공급계를 제어하는 제어부;
- [0023] 를 포함하는 기관 처리 장치가 제공된다.
- [0024] 본 발명의 또 다른 형태에 의하면,
- [0025] 기관 처리 장치의 처리실 내의 기관에 소정 원소 및 할로젠기를 포함하는 제1 원료 가스를 공급하는 순서와, 상기 처리실 내의 상기 기관에 상기 소정 원소 및 아미노기를 포함하는 제2 원료 가스를 공급하는 순서를 교호적으로 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 상기 기관 상에 상기 소정 원소, 질소 및 탄소를 포함하는 제1층을 형성하는 순서;
- [0026] 상기 처리실 내의 압력을 상기 제1 원료 가스, 상기 제2 원료 가스 및 반응 가스를 공급할 때의 상기 처리실 내의 압력보다 크게 하고, 상기 처리실 내의 상기 기관에 탄소, 질소 및 수소를 포함하는 아민계 원료 가스를 공급하는 것에 의해 상기 제1층을 개질하여 상기 제1층에 포함되는 질소의 비율보다 높은 비율의 질소 및 상기 제1층에 포함되는 탄소의 비율보다 높은 비율의 탄소를 포함하는 제2층을 형성하는 순서; 및
- [0027] 상기 처리실 내의 상기 기관에 상기 각 원료 가스와는 다른 상기 반응 가스를 공급하는 것에 의해 상기 제2층을 개질하여 제3층을 형성하는 순서;
- [0028] 를 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해 상기 기관 상에 상기 소정 원소를 포함하는 소정 조성의 박막을 형성하는 순서를 컴퓨터에 실행시키는 프로그램을 기록한 컴퓨터 판독 가능한 기록 매체가 제공된다.

발명의 효과

- [0029] 본 발명에 의하면, 저온 영역에서 막 중 조성을 제어하여 양질의 박막을 형성할 수 있는 반도체 장치의 제조 방법, 기관 처리 방법, 기관 처리 장치 및 기록 매체를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1은 본 실시 형태에서 바람직하게 이용되는 기관 처리 장치의 종형(縱型) 처리로의 개략 구성도이며, 처리로 부분을 중(縱)단면도로 도시하는 도면.
- 도 2는 본 실시 형태에서 바람직하게 이용되는 기관 처리 장치의 종형 처리로의 개략 구성도이며, 처리로 부분을 도 1의 A-A선 단면도로 도시하는 도면.
- 도 3은 본 실시 형태에서 바람직하게 이용되는 기관 처리 장치의 컨트롤러의 개략 구성도.
- 도 4는 본 실시 형태의 제1 시퀀스에서의 성막 플로우의 예를 도시하는 도면.
- 도 5는 본 실시 형태의 제2 시퀀스에서의 성막 플로우의 예를 도시하는 도면.
- 도 6은 본 실시 형태의 제3 시퀀스에서의 성막 플로우의 예를 도시하는 도면.
- 도 7은 본 실시 형태의 제1 시퀀스에서의 가스 공급의 타이밍의 예를 도시하는 도면.
- 도 8은 본 실시 형태의 제2 시퀀스에서의 가스 공급의 타이밍의 예를 도시하는 도면.
- 도 9는 본 실시 형태의 제3 시퀀스에서의 가스 공급의 타이밍의 예를 도시하는 도면이며, 도 9의 (a)는 플라즈마를 이용하지 않고(논 플라즈마로) 성막을 수행하는 시퀀스예를 도시하고, 도 9의 (b)는 플라즈마를 이용하여 성막을 수행하는 시퀀스예를 도시하는 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 이하에 본 발명의 실시 형태를 도면에 기초하여 설명한다.
- [0032] 도 1은 본 실시 형태에서 바람직하게 이용되는 기관 처리 장치의 종형 처리로의 개략 구성도이며, 처리로(202) 부분을 중단면도로 도시한다. 또한 도 2는 본 실시 형태에서 바람직하게 이용되는 종형 처리로의 개략 구성도이며, 처리로(202) 부분을 도 1의 A-A선 단면도로 도시한다. 또한 본 발명은 본 실시 형태에 따른 기관 처리 장치에 한정되지 않고, 매엽식(枚葉式), Hot Wall형, Cold Wall형의 처리로를 포함하는 기관 처리 장치에도 바람직하게 적용할 수 있다.
- [0033] 도 1에 도시되는 바와 같이 처리로(202)는 가열 수단(가열 기구)으로서의 히터(207)를 포함한다. 히터(207)는 원통 형상이며, 보지판(保持板)으로서의 히터 베이스(도시되지 않음)에 지지되는 것에 의해 수직으로 설치된다. 또한 히터(207)는 후술하는 바와 같이 가스를 열로 활성화(여기)시키는 활성화 기구(여기부)로서도 기능한다.
- [0034] 히터(207)의 내측에는 히터(207)와 동심원 형상으로 반응 용기(처리 용기)를 구성하는 반응관(203)이 배설(配設)된다. 반응관(203)은 예컨대 석영(SiO₂) 또는 탄화실리콘(SiC) 등의 내열성 재료로 이루어지고, 상단이 폐쇄되고 하단이 개구(開口)된 원통 형상으로 형성된다. 반응관(203)의 통중공부(筒中空部)에는 처리실(201)이 형성되고, 기관으로서의 웨이퍼(200)를 후술하는 보트(217)에 의해 수평 자세로 수직 방향에 다단으로 정렬한 상태에서 수용 가능하도록 구성된다.
- [0035] 처리실(201) 내에는 제1 노즐(249a), 제2 노즐(249b), 제3 노즐(249c), 제4 노즐(249d)이 반응관(203)의 하부를 관통하도록 설치된다. 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 접속된다. 또한 제4 가스 공급관(232d)에는 제5 가스 공급관(232j)이 접속된다. 이와 같이 반응관(203)에는 4개의 노즐(249a, 249b, 249c, 249d)과 5개의 가스 공급관(232a, 232b, 232c, 232d, 232j)이 설치되고, 처리실(201) 내에 복수 종류, 여기서는 5종류의 가스를 공급할 수 있도록 구성된다.
- [0036] 또한 반응관(203)의 하방에 반응관(203)을 지지하는 금속제의 매니폴드를 설치하고, 각 노즐을 이 금속제의 매니폴드의 측벽을 관통하도록 설치해도 좋다. 이 경우, 이 금속제의 매니폴드에 후술하는 배기관(231)을 더 설치해도 좋다. 또한 이 경우에서도 배기관(231)을 금속제의 매니폴드가 아닌 반응관(203)의 하부에 설치해도 좋다. 이와 같이 처리로(202)의 노구부(爐口部)를 금속제로 하고, 이 금속제의 노구부에 노즐 등을 설치해도 좋다.
- [0037] 제1 가스 공급관(232a)에는 상류 방향부터 순서대로 유량 제어기(유량 제어부)인 매스 플로우 컨트롤러(241a)(MFC) 및 개폐 밸브인 밸브(243a)가 설치된다. 또한 제1 가스 공급관(232a)의 밸브(243a)보다 하류측에는 제1 불활성 가스 공급관(232e)이 접속된다. 이 제1 불활성 가스 공급관(232e)에는 상류 방향부터 순서대로 유량

제어기(유량 제어부)인 매스 플로우 컨트롤러(241e) 및 개폐 밸브인 밸브(243e)가 설치된다. 또한 제1 가스 공급관(232a)의 선단부(先端部)에는 전술한 제1 노즐(249a)이 접속된다. 제1 노즐(249a)은 반응관(203)의 내벽과 웨이퍼(200) 사이에서의 원호 형상의 공간에 반응관(203)의 내벽의 하부로부터 상부를 따라 웨이퍼(200)의 적재 방향 상방을 향하여 상승[立上]하도록 설치된다. 즉 제1 노즐(249a)은 웨이퍼(200)가 배열되는 웨이퍼 배열 영역의 측방의 웨이퍼 배열 영역을 수평하게 둘러싸는 영역에 웨이퍼 배열 영역을 따르도록 설치된다. 제1 노즐(249a)은 L자형의 롱 노즐로서 구성되고, 그 수평부는 반응관(203)의 하부 측벽을 관통하도록 설치되고, 그 수직부는 적어도 웨이퍼 배열 영역의 일단측(一端側)으로부터 타단측(他端側)을 향하여 상승하도록 설치된다. 제1 노즐(249a)의 측면에는 가스를 공급하는 가스 공급공(250a)이 설치된다. 가스 공급공(250a)은 반응관(203)의 중심을 향하도록 개구되고, 웨이퍼(200)를 향하여 가스를 공급하는 것이 가능하도록 이루어진다. 이 가스 공급공(250a)은 반응관(203)의 하부로부터 상부에 걸쳐서 복수 설치되고, 각각이 동일한 개구 면적을 가지고, 또한 같은 개구 피치로 설치된다.

[0038] 주로 제1 가스 공급관(232a), 매스 플로우 컨트롤러(241a), 밸브(243a)에 의해 제1 가스 공급계가 구성된다. 또한 제1 노즐(249a)을 제1 가스 공급계에 포함시켜서 생각해도 좋다. 또한 주로 제1 불활성 가스 공급관(232e), 매스 플로우 컨트롤러(241e), 밸브(243e)에 의해 제1 불활성 가스 공급계가 구성된다. 제1 불활성 가스 공급계는 퍼지 가스 공급계로서도 기능한다.

[0039] 제2 가스 공급관(232b)에는 상류 방향부터 순서대로 유량 제어기(유량 제어부)인 매스 플로우 컨트롤러(241b)(MFC) 및 개폐 밸브인 밸브(243b)가 설치된다. 또한 제2 가스 공급관(232b)의 밸브(243b)보다 하류측에는 제2 불활성 가스 공급관(232f)이 접속된다. 이 제2 불활성 가스 공급관(232f)에는 상류 방향부터 순서대로 유량 제어기(유량 제어부)인 매스 플로우 컨트롤러(241f) 및 개폐 밸브인 밸브(243f)가 설치된다. 또한 제2 가스 공급관(232b)의 선단부에는 전술한 제2 노즐(249b)이 접속된다. 제2 노즐(249b)은 반응관(203)의 내벽과 웨이퍼(200) 사이에서의 원호 형상의 공간에 반응관(203)의 내벽의 하부로부터 상부를 따라 웨이퍼(200)의 적재 방향 상방을 향하여 상승하도록 설치된다. 즉 제2 노즐(249b)은 웨이퍼(200)가 배열되는 웨이퍼 배열 영역의 측방의 웨이퍼 배열 영역을 수평하게 둘러싸는 영역에 웨이퍼 배열 영역을 따르도록 설치된다. 제2 노즐(249b)은 L자형의 롱 노즐로서 구성되고, 그 수평부는 반응관(203)의 하부 측벽을 관통하도록 설치되고, 그 수직부는 적어도 웨이퍼 배열 영역의 일단측으로부터 타단측을 향하여 상승하도록 설치된다. 제2 노즐(249b)의 측면에는 가스를 공급하는 가스 공급공(250b)이 설치된다. 가스 공급공(250b)은 반응관(203)의 중심을 향하도록 개구되고, 웨이퍼(200)를 향하여 가스를 공급하는 것이 가능하도록 이루어진다. 이 가스 공급공(250b)은 반응관(203)의 하부로부터 상부에 걸쳐서 복수 설치되고, 각각이 동일한 개구 면적을 가지고, 또한 같은 개구 피치로 설치된다.

[0040] 주로 제2 가스 공급관(232b), 매스 플로우 컨트롤러(241b), 밸브(243b)에 의해 제2 가스 공급계가 구성된다. 또한 제2 노즐(249b)을 제2 가스 공급계에 포함시켜서 생각해도 좋다. 또한 주로 제2 불활성 가스 공급관(232f), 매스 플로우 컨트롤러(241f), 밸브(243f)에 의해 제2 불활성 가스 공급계가 구성된다. 제2 불활성 가스 공급계는 퍼지 가스 공급계로서도 기능한다.

[0041] 제3 가스 공급관(232c)에는 상류 방향부터 순서대로 유량 제어기(유량 제어부)인 매스 플로우 컨트롤러(241c)(MFC) 및 개폐 밸브인 밸브(243c)가 설치된다. 또한 제3 가스 공급관(232c)의 밸브(243c)보다 하류측에는 제3 불활성 가스 공급관(232g)이 접속된다. 이 제3 불활성 가스 공급관(232g)에는 상류 방향부터 순서대로 유량 제어기(유량 제어부)인 매스 플로우 컨트롤러(241g) 및 개폐 밸브인 밸브(243g)가 설치된다. 또한 제3 가스 공급관(232c)의 선단부에는 전술한 제3 노즐(249c)이 접속된다. 제3 노즐(249c)은 반응관(203)의 내벽과 웨이퍼(200) 사이에서의 원호 형상의 공간에 반응관(203)의 내벽의 하부로부터 상부를 따라 웨이퍼(200)의 적재 방향 상방을 향하여 상승하도록 설치된다. 즉 제3 노즐(249c)은 웨이퍼(200)가 배열되는 웨이퍼 배열 영역의 측방의 웨이퍼 배열 영역을 수평하게 둘러싸는 영역에 웨이퍼 배열 영역을 따르도록 설치된다. 제3 노즐(249c)은 L자형의 롱 노즐로서 구성되고, 그 수평부는 반응관(203)의 하부 측벽을 관통하도록 설치되고, 그 수직부는 적어도 웨이퍼 배열 영역의 일단측으로부터 타단측을 향하여 상승하도록 설치된다. 제3 노즐(249c)의 측면에는 가스를 공급하는 가스 공급공(250c)이 설치된다. 가스 공급공(250c)은 반응관(203)의 중심을 향하도록 개구되고, 웨이퍼(200)를 향하여 가스를 공급하는 것이 가능하도록 이루어진다. 이 가스 공급공(250c)은 반응관(203)의 하부로부터 상부에 걸쳐서 복수 설치되고, 각각이 동일한 개구 면적을 가지고, 또한 같은 개구 피치로 설치된다.

[0042] 주로 제3 가스 공급관(232c), 매스 플로우 컨트롤러(241c), 밸브(243c)에 의해 제3 가스 공급계가 구성된다. 또한 제3 노즐(249c)을 제3 가스 공급계에 포함시켜서 생각해도 좋다. 또한 주로 제3 불활성 가스 공급관(232g), 매스 플로우 컨트롤러(241g), 밸브(243g)에 의해 제3 불활성 가스 공급계가 구성된다. 제3 불활성 가스 공급계

는 퍼지 가스 공급계로서도 기능한다.

- [0043] 제4 가스 공급관(232d)에는 상류 방향부터 순서대로 유량 제어기(유량 제어부)인 매스 플로우 컨트롤러(241d)(MFC) 및 개폐 밸브인 밸브(243d)가 설치된다. 또한 제4 가스 공급관(232d)의 밸브(243d)보다 하류측에는 제5 가스 공급관(232j)이 접속된다. 이 제5 가스 공급관(232j)에는 상류 방향부터 순서대로 유량 제어기(유량 제어부)인 매스 플로우 컨트롤러(241j) 및 개폐 밸브인 밸브(243j)가 설치된다. 또한 제4 가스 공급관(232d)에서의 제5 가스 공급관(232j)과의 접속 개소(箇所)보다 하류측에는 제4 불활성 가스 공급관(232h)이 접속된다. 이 제4 불활성 가스 공급관(232h)에는 상류 방향부터 순서대로 유량 제어기(유량 제어부)인 매스 플로우 컨트롤러(241h) 및 개폐 밸브인 밸브(243h)가 설치된다. 또한 제4 가스 공급관(232d)의 선단부에는 전술한 제4 노즐(249d)이 접속된다. 제4 노즐(249d)은 가스 분산 공간인 버퍼실(237) 내에 설치된다.
- [0044] 버퍼실(237)은 반응관(203)의 내벽과 웨이퍼(200) 사이에서의 원호 형상의 공간에 반응관(203) 내벽의 하부로부터 상부에 걸치는 부분에 웨이퍼(200)의 적재 방향을 따라 설치된다. 즉 버퍼실(237)은 웨이퍼 배열 영역의 측방의 웨이퍼 배열 영역을 수평하게 둘러싸는 영역에 웨이퍼 배열 영역을 따르도록 설치된다. 버퍼실(237)의 웨이퍼(200)와 인접하는 벽의 단부(端部)에는 가스를 공급하는 가스 공급공(250e)이 설치된다. 가스 공급공(250e)은 반응관(203)의 중심을 향하도록 개구되고, 웨이퍼(200)를 향하여 가스를 공급하는 것이 가능하도록 이루어진다. 이 가스 공급공(250e)은 반응관(203)의 하부로부터 상부에 걸쳐서 복수 설치되고, 각각이 동일한 개구 면적을 가지고, 또한 같은 개구 피치로 설치된다.
- [0045] 제4 노즐(249d)은 버퍼실(237)의 가스 공급공(250e)이 설치된 단부와 반대측의 단부에 반응관(203)의 내벽의 하부로부터 상부를 따라 웨이퍼(200)의 적재 방향 상방을 향하여 상승하도록 설치된다. 즉 제4 노즐(249d)은 웨이퍼 배열 영역의 측방의 웨이퍼 배열 영역을 수평하게 둘러싸는 영역에 웨이퍼 배열 영역을 따르도록 설치된다. 제4 노즐(249d)은 L자형의 링 노즐로서 구성되고, 그 수평부는 반응관(203)의 하부 측벽을 관통하도록 설치되고, 그 수직부는 적어도 웨이퍼 배열 영역의 일단측으로부터 타단측을 향하여 상승하도록 설치된다. 제4 노즐(249d)의 측면에는 가스를 공급하는 가스 공급공(250d)이 설치된다. 가스 공급공(250d)은 버퍼실(237)의 중심을 향하도록 개구된다. 이 가스 공급공(250d)은 버퍼실(237)의 가스 공급공(250e)과 마찬가지로 반응관(203)의 하부로부터 상부에 걸쳐서 복수 설치된다. 이 복수의 가스 공급공(250d)의 각각의 개구 면적은 버퍼실(237) 내와 처리실(201) 내의 차압이 작은 경우에는 상류측(하부)으로부터 하류측(상부)까지 각각 동일한 개구 면적으로 동일한 개구 피치로 하면 좋지만, 차압이 큰 경우에는 상류측으로부터 하류측을 향하여 각각 개구 면적을 크게 하거나 개구 피치를 작게 하면 좋다.
- [0046] 본 실시 형태에서는 제4 노즐(249d)의 가스 공급공(250d)의 각각의 개구 면적이나 개구 피치를 상류측으로부터 하류측에 걸쳐서 전술과 같이 조절하는 것에 의해 우선 가스 공급공(250d)의 각각으로부터 유속의 차이는 있지만, 유량이 거의 같은 양의 가스를 분출시킨다. 그리고 이 가스 공급공(250d)의 각각으로부터 분출하는 가스를 일단 버퍼실(237) 내에 도입하고, 버퍼실(237) 내에서 가스의 유속 차이의 균일화를 수행한다.
- [0047] 즉 제4 노즐(249d)의 가스 공급공(250d)의 각각으로부터 버퍼실(237) 내에 분출한 가스는 버퍼실(237) 내에서 각 가스의 입자 속도가 완화된 후, 버퍼실(237)의 가스 공급공(250e)으로부터 처리실(201) 내에 분출한다. 이에 의해 제4 노즐(249d)의 가스 공급공(250d)의 각각으로부터 버퍼실(237) 내에 분출한 가스는 버퍼실(237)의 가스 공급공(250e)의 각각으로부터 처리실(201) 내에 분출할 때에는 균일한 유량과 유속을 가지는 가스가 된다.
- [0048] 주로 제4 가스 공급관(232d), 매스 플로우 컨트롤러(241d), 밸브(243d)에 의해 제4 가스 공급계가 구성된다. 또한 제4 노즐(249d) 및 버퍼실(237)을 제4 가스 공급계에 포함시켜서 생각해도 좋다. 또한 주로 제5 가스 공급관(232j), 매스 플로우 컨트롤러(241j), 밸브(243j)에 의해 제5 가스 공급계가 구성된다. 또한 제4 노즐(249d) 및 버퍼실(237)을 제5 가스 공급계에 포함시켜서 생각해도 좋다. 또한 주로 제4 불활성 가스 공급관(232h), 매스 플로우 컨트롤러(241h), 밸브(243h)에 의해 제4 불활성 가스 공급계가 구성된다. 제4 불활성 가스 공급계는 퍼지 가스 공급계로서도 기능한다.
- [0049] 이와 같이 본 실시 형태에서의 가스 공급의 방법은 반응관(203)의 내벽과, 적재된 복수 매의 웨이퍼(200)의 단부로 정의되는 원호 형상의 세로로 긴 공간 내에 배치한 노즐(249a, 249b, 249c, 249d) 및 버퍼실(237)을 경유하여 가스를 반응하고, 노즐(249a, 249b, 249c, 249d) 및 버퍼실(237)에 각각 개구된 가스 공급공(250a, 250b, 250c, 250d, 250e)으로부터 웨이퍼(200)의 근방에서 처음 반응관(203) 내에 가스를 분출시키고, 반응관(203) 내에서의 가스의 주된 흐름을 웨이퍼(200)의 표면과 평행한 방향, 즉 수평 방향으로 한다. 이와 같은 구성으로 하는 것에 의해 각 웨이퍼(200)에 균일하게 가스를 공급할 수 있고, 각 웨이퍼(200)에 형성되는 박막의 막 두께를 균일하게 할 수 있는 효과가 있다. 또한 반응 후의 잔류 가스는 배기구, 즉 후술하는 배기관(231)의 방향을 향

하여 흐르지만, 이 잔류 가스가 흐르는 방향은 배기구의 위치에 의해 적절히 특정되고, 수직 방향으로 한정되지 않는다.

[0050] 제1 가스 공급관(232a)으로부터는 제1 실리콘 원료 가스(제1 실리콘 함유 가스)로서 예컨대 소정 원소 및 할로젠기를 포함하는 제1 원료, 즉 실리콘(Si) 원소와 클로로기를 포함하는 제1 원료 가스인 클로로실란계 원료 가스가 매스 플로우 컨트롤러(241a), 밸브(243a), 제1 노즐(249a)을 개재하여 처리실(201) 내에 공급된다. 여기서 클로로실란계 원료 가스란 상온 상압 하에서 액체 상태인 클로로실란계 원료를 기화하는 것에 의해 얻어지는 가스다. 또한 클로로실란계 원료란 클로로기를 포함하는 실란계 원료이며, 적어도 실리콘(Si) 및 염소(Cl)를 포함하는 원료다. 즉 여기서 말하는 클로로실란계 원료는 할로겐화물의 일종이라고도 할 수 있다. 또한 본 명세서에서 「원료」라는 단어를 이용한 경우는 「액체 상태인 액체 원료」를 의미하는 경우, 「액체 원료를 기화한 원료 가스」를 의미하는 경우, 또는 그 양방(兩方)을 의미하는 경우가 있다. 따라서 본 명세서에서 「클로로실란계 원료」라는 단어를 이용한 경우는 「액체 상태인 클로로실란계 원료」를 의미하는 경우, 「클로로실란계 원료 가스」를 의미하는 경우, 또는 그 양방을 의미하는 경우가 있다. 클로로실란계 원료 가스로서는 예컨대 헥사클로로디실란(Si_2Cl_6 , 약칭: HCDS) 가스를 이용할 수 있다. 또한 HCDS와 같이 상온 상압 하에서 액체 상태인 액체 원료를 이용하는 경우에는 액체 원료를 기화기나 버블러 등의 기화 시스템에 의해 기화하여 원료 가스(HCDS 가스)로서 공급한다.

[0051] 제2 가스 공급관(232b)으로부터는 제2 실리콘 원료 가스(제2 실리콘 함유 가스)로서 예컨대 소정 원소 및 아민기(아민기)를 포함하는 제2 원료, 즉 실리콘(Si) 원소와 아미노기를 포함하는 제2 원료 가스인 아미노실란계 원료 가스가 매스 플로우 컨트롤러(241b), 밸브(243b), 제2 노즐(249b)을 개재하여 처리실(201) 내에 공급된다. 여기서 아미노실란계 원료 가스란 상온 상압 하에서 액체 상태인 아미노실란계 원료를 기화하는 것에 의해 얻어지는 가스다. 또한 아미노실란계 원료란 아미노기를 포함하는 실란계 원료(메틸기나 에틸기나 부틸기 등의 알킬기도 함유하는 실란계 원료이기도 하다)이며, 적어도 실리콘(Si), 질소(N) 및 탄소(C)를 포함하는 원료다. 즉 여기서 말하는 아미노실란계 원료는 유기계의 원료라고도 할 수 있고, 유기 아미노실란계 원료라고도 할 수 있다. 또한 본 명세서에서 「아미노실란계 원료」라는 단어를 이용한 경우는 「액체 상태인 아미노실란계 원료」를 의미하는 경우, 「아미노실란계 원료 가스」를 의미하는 경우, 또는 그 양방을 의미하는 경우가 있다. 아미노실란계 원료 가스로서는 예컨대 트리메틸아미노실란($\text{Si}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\text{H}$, 약칭: 3DMAS) 가스를 이용할 수 있다. 또한 3DMAS와 같이 상온 상압 하에서 액체 상태인 액체 원료를 이용하는 경우에는 액체 원료를 기화기나 버블러 등의 기화 시스템에 의해 기화하여 원료 가스(3DMAS가스)로서 공급한다.

[0052] 제3 가스 공급관(232c)으로부터는 아민, 즉 아민계 원료 가스가 매스 플로우 컨트롤러(241c), 밸브(243c), 제3 노즐(249c)을 개재하여 처리실(201) 내에 공급된다. 여기서 아민계 원료 가스란 아민을 기화한 가스 등의 아민기를 포함하는 원료 가스이며, 적어도 탄소(C), 질소(N) 및 수소(H)를 포함하는 원료 가스다. 아민계 원료 가스는 에틸아민, 메틸아민, 프로필아민, 이소프로필아민, 부틸아민, 이소부틸아민 등의 아민을 포함한다. 여기서 아민이란 암모니아(NH_3)의 수소 원자를 알킬기 등의 탄화수소기로 치환한 형태의 화합물의 총칭이다. 즉 아민은 알킬기 등의 탄화수소기를 포함한다. 아민계 원료 가스는 실리콘(Si)을 포함하지 않기 때문에 실리콘 비함유의 가스라고도 할 수 있고, 또한 실리콘 및 금속을 포함하지 않기 때문에 실리콘 및 금속 비함유의 가스라고도 할 수 있다. 또한 아민계 원료 가스는 질소 함유 가스이며, 탄소 함유 가스이며, 수소 함유 가스이기도 하다. 또한 아민계 원료 가스는 탄소 원소(C), 질소 원소(N) 및 수소 원소(H)의 3원소만으로 구성되는 물질이라고도 할 수 있다. 또한 본 명세서에서 「아민계 원료」라는 단어를 이용한 경우는 「액체 상태인 아민계 원료」를 의미하는 경우, 「아민계 원료 가스」를 의미하는 경우, 또는 그 양방을 의미하는 경우가 있다. 아민계 원료 가스로서는 예컨대 트리에틸아민[(C_2H_5)₃N, 약칭: TEA] 가스를 이용할 수 있다. 또한 TEA와 같이 상온 상압 하에서 액체 상태인 액체 원료를 이용하는 경우에는 액체 원료를 기화기나 버블러 등의 기화 시스템에 의해 기화하여 원료 가스(TEA가스)로서 공급한다.

[0053] 제4 가스 공급관(232d)으로부터는 질화 가스로서 예컨대 질소(N)를 포함하는 가스(질소 함유 가스)가 매스 플로우 컨트롤러(241d), 밸브(243d), 제4 노즐(249d), 버퍼실(237)을 개재하여 처리실(201) 내에 공급된다. 질소 함유 가스로서는 예컨대 암모니아(NH_3) 가스를 이용할 수 있다.

[0054] 제5 가스 공급관(232j)으로부터는 산화 가스로서 예컨대 산소(O)를 포함하는 가스(산소 함유 가스)가 매스 플로우 컨트롤러(241j), 밸브(243j), 제4 가스 공급관(232d), 제4 노즐(249d), 버퍼실(237)을 개재하여 처리실(201) 내에 공급된다. 산소 함유 가스로서는 예컨대 산소(O_2) 가스를 이용할 수 있다.

- [0055] 불활성 가스 공급관(232e, 232f, 232g, 232h)으로부터는 예컨대 질소(N₂) 가스가 각각 매스 플로우 컨트롤러(241e, 241f, 241g, 241h), 밸브(243e, 243f, 243g, 243h), 가스 공급관(232a, 232b, 232c, 232d), 가스 노즐(249a, 249b, 249c, 249d) 및 버퍼실(237)을 개재하여 처리실(201) 내에 공급된다.
- [0056] 또한 예컨대 각 가스 공급관으로부터 전술과 같은 가스를 각각 흘리는 경우, 제1 가스 공급계에 의해 소정 원소 및 할로젠기를 포함하는 제1 원료 가스를 공급하는 제1 원료 가스 공급계로서의 제1 실리콘 원료 가스 공급계, 즉 클로로실란계 원료 가스 공급계가 구성된다. 또한 클로로실란계 원료 가스 공급계를 단순히 클로로실란계 원료 공급계라고도 칭한다. 또한 제2 가스 공급계에 의해 소정 원소 및 아미노기를 포함하는 제2 원료 가스를 공급하는 제2 원료 가스 공급계로서의 제2 실리콘 원료 가스 공급계, 즉 아미노실란계 원료 가스 공급계가 구성된다. 또한 아미노실란계 원료 가스 공급계를 단순히 아미노실란계 원료 공급계라고도 칭한다. 또한 제3 가스 공급계에 의해 아민계 원료 가스를 공급하는 제3 원료 가스 공급계로서의 아민 공급계, 즉 아민계 원료 가스 공급계가 구성된다. 또한 아민계 원료 가스 공급계를 단순히 아민계 원료 공급계라고도 칭한다. 또한 제4 가스 공급계에 의해 질화 가스 공급계로서의 질소 함유 가스 공급계가 구성된다. 또한 제5 가스 공급계에 의해 산화 가스 공급계로서의 산소 함유 가스 공급계가 구성된다.
- [0057] 또한 클로로실란계 원료 가스와 아미노실란계 원료 가스와 아민계 원료 가스를 총칭하여 원료 가스라고 칭하는 경우, 클로로실란계 원료 가스 공급계와 아미노실란계 원료 가스 공급계와 아민계 원료 가스 공급계에 의해 원료 가스 공급계가 구성된다. 또한 원료 가스 공급계를 단순히 원료 공급계라고도 칭한다. 또한 질소 함유 가스(질화 가스) 및, 산소 함유 가스(산화 가스)를 총칭하여 반응 가스라고 칭하는 경우, 질소 함유 가스 공급계 및, 산소 함유 가스 공급계에 의해 반응 가스 공급계가 구성된다. 또한 전술과 같이 아민계 원료 가스는 질소 함유 가스이기도 하고, 탄소 함유 가스이기도 하고, 수소 함유 가스이기도 하기 때문에 반응 가스라고 칭하는 경우도 있다.
- [0058] 버퍼실(237) 내에는 도 2에 도시하는 바와 같이 가늘고 긴 구조를 가지는 제1 전극인 제1 봉 형상 전극(269) 및 제2 전극인 제2 봉 형상 전극(270)이 반응관(203)의 하부로부터 상부에 걸쳐 웨이퍼(200)의 적층 방향을 따라 배설된다. 제1 봉 형상 전극(269) 및 제2 봉 형상 전극(270)의 각각은 제4 노즐(249d)과 평행으로 설치된다. 제1 봉 형상 전극(269) 및 제2 봉 형상 전극(270)의 각각은 상부로부터 하부에 걸쳐 각 전극을 보호하는 보호관인 전극 보호관(275)에 의해 피복되는 것에 의해 보호된다. 이 제1 봉 형상 전극(269) 또는 제2 봉 형상 전극(270) 중 어느 일방(一方)은 정합기(272)를 개재하여 고주파 전원(273)에 접속되고, 타방(他方)은 기준 전위인 어스에 접속된다. 정합기(272)를 개재하여 고주파 전원(273)으로부터 제1 봉 형상 전극(269) 및 제2 봉 형상 전극(270) 사이에 고주파 전력을 인가하는 것에 의해 제1 봉 형상 전극(269) 및 제2 봉 형상 전극(270) 사이의 플라즈마 생성 영역(224)에 플라즈마가 생성된다. 주로 제1 봉 형상 전극(269), 제2 봉 형상 전극(270), 전극 보호관(275)에 의해 플라즈마 발생기(플라즈마 발생부)로서의 플라즈마원(源)이 구성된다. 또한 정합기(272), 고주파 전원(273)을 플라즈마원에 포함시켜서 생각해도 좋다. 또한 플라즈마원은 후술하는 바와 같이 가스를 플라즈마로 활성화(여기)시키는 활성화 기구(여기부)로서 기능한다.
- [0059] 전극 보호관(275)은 제1 봉 형상 전극(269) 및 제2 봉 형상 전극(270)의 각각을 버퍼실(237)의 분위기와 격리한 상태에서 버퍼실(237) 내에 삽입할 수 있는 구조로 이루어진다. 여기서 전극 보호관(275)의 내부의 산소 농도가 외기(外氣)[대기(大氣)]의 산소 농도와 같은 정도이면, 전극 보호관(275)에 각각 삽입된 제1 봉 형상 전극(269) 및 제2 봉 형상 전극(270)은 히터(207)에 의한 열로 산화된다. 그렇기 때문에 전극 보호관(275)의 내부에 질소 가스 등의 불활성 가스를 미리 충전하거나, 전극 보호관(275)의 내부를 불활성 가스 퍼지 기구를 이용하여 질소 가스 등의 불활성 가스로 퍼지하는 것에 의해, 전극 보호관(275)의 내부의 산소 농도를 저감시켜 제1 봉 형상 전극(269) 또는 제2 봉 형상 전극(270)의 산화를 방지할 수 있도록 구성된다.
- [0060] 반응관(203)에는 처리실(201) 내의 분위기를 배기하는 배기관(231)이 설치된다. 배기관(231)에는 처리실(201) 내의 압력을 검출하는 압력 검출기(압력 검출부)로서의 압력 센서(245) 및 압력 조절기(압력 조정부)로서의 APC(Auto Pressure Controller)밸브(244)를 개재하여 진공 배기 장치로서의 진공 펌프(246)가 접속된다. 또한 APC밸브(244)는 진공 펌프(246)를 작동시킨 상태에서 밸브를 개폐하는 것에 의해 처리실(201) 내의 진공 배기 및 진공 배기 정지를 수행할 수 있고, 또한 진공 펌프(246)를 작동시킨 상태에서 밸브의 개도(開度)를 조절하는 것에 의해 처리실(201) 내의 압력을 조절할 수 있도록 구성된 밸브다. 주로 배기관(231), APC밸브(244), 압력 센서(245)에 의해 배기계가 구성된다. 또한 진공 펌프(246)를 배기계에 포함시켜서 생각해도 좋다. 배기계는 진공 펌프(246)를 작동시키면서 압력 센서(245)에 의해 검출된 압력 정보에 기초하여 APC밸브(244)의 밸브의 개도를 조절하는 것에 의해 처리실(201) 내의 압력이 소정의 압력(진공도)이 되도록 진공 배기할 수 있도록 구성된

다.

- [0061] 반응관(203)의 하방에는 반응관(203)의 하단 개구를 기밀하게 폐쇄 가능한 노구 개체(蓋體)로서의 쉘 캡(219)이 설치된다. 쉘 캡(219)은 반응관(203)의 하단에 수직 방향 하측으로부터 당접(當接)되도록 구성된다. 쉘 캡(219)은 예컨대 스텐레스 등의 금속으로 이루어지고, 원반 형상으로 형성된다. 쉘 캡(219)의 상면에는 반응관(203)의 하단과 당접하는 쉘 부재로서의 0링(220)이 설치된다. 쉘 캡(219)의 처리실(201)과 반대측에는 후술하는 기관 보지구조로서의 보트(217)를 회전시키는 회전 기구(267)가 설치된다. 회전 기구(267)의 회전축(255)은 쉘 캡(219)을 관통해서 보트(217)에 접속된다. 회전 기구(267)는 보트(217)를 회전시키는 것에 의해 웨이퍼(200)를 회전시키도록 구성된다. 쉘 캡(219)은 반응관(203)의 외부에 수직으로 설치된 승강 기구로서의 보트 엘리베이터(115)에 의해 수직 방향으로 승강되도록 구성된다. 보트 엘리베이터(115)는 쉘 캡(219)을 승강시키는 것에 의해 보트(217)를 처리실(201) 내외로 반입 및 반출하는 것이 가능하도록 구성된다. 즉 보트 엘리베이터(115)는 보트(217), 즉 웨이퍼(200)를 처리실(201) 내외로 반송하는 반송 장치(반송 기구)로서 구성된다.
- [0062] 기관 지지구조로서의 보트(217)는 예컨대 석영이나 탄화규소 등의 내열성 재료로 이루어지고, 복수 매의 웨이퍼(200)를 수평 자세로, 또한 서로 중심을 맞춘 상태로 정렬시켜서 다단으로 지지하도록 구성된다. 또한 보트(217)의 하부에는 예컨대 석영이나 탄화규소 등의 내열성 재료로 이루어지는 단열 부재(218)가 설치되고, 히터(207)로부터의 열이 쉘 캡(219)측에 전달되기 어렵도록 구성된다. 또한 단열 부재(218)는 석영이나 탄화규소 등의 내열성 재료로 이루어지는 복수 매의 단열판과, 이들 단열판을 수평 자세로 다단으로 지지하는 단열판 홀더에 의해 구성해도 좋다.
- [0063] 반응관(203) 내에는 온도 검출기로서의 온도 센서(263)가 설치되고, 온도 센서(263)에 의해 검출된 온도 정보에 기초하여 히터(207)로의 통전 상태를 조정하는 것에 의해 처리실(201) 내의 온도가 원하는 온도 분포가 되도록 구성된다. 온도 센서(263)는 노즐(249a, 249b, 249c, 249d)과 마찬가지로 L자형으로 구성되고, 반응관(203)의 내벽을 따라 설치된다.
- [0064] 도 3에 도시되는 바와 같이 제어부(제어 수단)인 컨트롤러(121)는 CPU(121a)(Central Processing Unit), RAM(121b)(Random Access Memory), 기억 장치(121c), I/O 포트(121d)를 구비한 컴퓨터로서 구성된다. RAM(121b), 기억 장치(121c), I/O 포트(121d)는 내부 버스(121e)를 개재하여 CPU(121a)와 데이터 교환 가능하도록 구성된다. 컨트롤러(121)에는 예컨대 터치패널 등으로서 구성된 입출력 장치(122)가 접속된다.
- [0065] 기억 장치(121c)는 예컨대 플래시 메모리, HDD(Hard Disk Drive) 등으로 구성된다. 기억 장치(121c) 내에는 기관 처리 장치의 동작을 제어하는 제어 프로그램이나, 후술하는 기관 처리의 순서나 조건 등이 기재된 프로세스 레시피 등이 판독 가능하도록 격납된다. 또한 프로세스 레시피는 후술하는 기관 처리 공정에서의 각 순서를 컨트롤러(121)에 실행시켜 소정의 결과를 얻을 수 있도록 조합된 것이며, 프로그램으로서 기능한다. 이하, 이 프로세스 레시피나 제어 프로그램 등을 총칭하여 단순히 프로그램이라고도 부른다. 또한 본 명세서에서 프로그램이라는 단어를 이용한 경우는 프로세스 레시피 단체(單體)만을 포함하는 경우, 제어 프로그램 단체만을 포함하는 경우, 또는 그 양방을 포함하는 경우가 있다. 또한 RAM(121b)은 CPU(121a)에 의해 판독된 프로그램이나 데이터 등이 일시적으로 보지되는 메모리 영역(work area)으로서 구성된다.
- [0066] I/O 포트(121d)는 전술한 매스 플로우 컨트롤러(241a, 241b, 241c, 241d, 241e, 241f, 241g, 241h, 241j), 밸브(243a, 243b, 243c, 243d, 243e, 243f, 243g, 243h, 243j), 압력 센서(245), APC밸브(244), 진공 펌프(246), 히터(207), 온도 센서(263), 회전 기구(267), 보트 엘리베이터(115), 고주파 전원(273), 정합기(272) 등에 접속된다.
- [0067] CPU(121a)는 기억 장치(121c)로부터 제어 프로그램을 판독하여 실행하는 것과 함께, 입출력 장치(122)로부터의 조작 커맨드의 입력 등에 따라 기억 장치(121c)로부터 프로세스 레시피를 판독하도록 구성된다. 그리고 CPU(121a)는 판독한 프로세스 레시피의 내용을 따르도록 매스 플로우 컨트롤러(241a, 241b, 241c, 241d, 241e, 241f, 241g, 241h, 241j)에 의한 각종 가스의 유량 조정 동작, 밸브(243a, 243b, 243c, 243d, 243e, 243f, 243g, 243h, 243j)의 개폐 동작, APC밸브(244)의 개폐 동작 및 APC밸브(244)에 의한 압력 센서(245)에 기초하는 압력 조정 동작, 온도 센서(263)에 기초하는 히터(207)의 온도 조정 동작, 진공 펌프(246)의 기동 및 정지, 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 구성된다.
- [0068] 또한 컨트롤러(121)는 전용의 컴퓨터로서 구성되는 경우에 한정되지 않고, 범용의 컴퓨터로서 구성되어도 좋다. 예컨대 전술한 프로그램을 격납한 외부 기억 장치(123)[예컨대 자기(磁氣) 테이프, 플렉시블 디스크나 하드 디

스크 등의 자기 디스크, CD나 DVD 등의 광(光)디스크, MO 등의 광자기 디스크, USB메모리나 메모리 카드 등의 반도체 메모리]를 준비하고, 이와 같은 외부 기억 장치(123)를 이용하여 범용의 컴퓨터에 프로그램을 인스톨하는 것 등에 의해 본 실시 형태에 따른 컨트롤러(121)를 구성할 수 있다. 또한 컴퓨터에 프로그램을 공급하기 위한 수단은 외부 기억 장치(123)를 개재하여 공급하는 경우에 한정되지 않는다. 예컨대 인터넷이나 전용 회선 등의 통신 수단을 이용하여 외부 기억 장치(123)를 개재하지 않고 프로그램을 공급해도 좋다. 또한 기억 장치(121c)나 외부 기억 장치(123)는 컴퓨터 판독 가능한 기록 매체로서 구성된다. 이하, 이들을 총칭하여 단순히 기록 매체라고도 부른다. 또한 본 명세서에서 기록 매체라는 단어를 이용한 경우는 기억 장치(121c) 단체만을 포함하는 경우, 외부 기억 장치(123) 단체만을 포함하는 경우, 또는 그 양방을 포함하는 경우가 있다.

[0069] 다음으로 전술한 기관 처리 장치의 처리로를 이용하여 반도체 장치(디바이스)의 제조 공정의 일 공정으로서 기관 상에 박막을 성막하는 시퀀스에 대하여 설명한다. 또한 이하의 설명에서 기관 처리 장치를 구성하는 각(各) 부(部)의 동작은 컨트롤러(121)에 의해 제어된다.

[0070] 본 발명의 실시 형태에서는 형성하는 막의 조성비가 화학량론 조성, 또는 화학량론 조성과는 다른 소정의 조성비가 되도록 하는 것을 목적으로 하여, 형성하는 박막을 구성하는 복수의 원소를 포함하는 복수 종류의 가스의 공급 조건을 제어한다. 예컨대 형성하는 막을 구성하는 복수의 원소 중 적어도 하나의 원소가 다른 원소보다 화학량론 조성에 대하여 과잉이 되도록 하는 것을 목적으로 하여 공급 조건을 제어한다. 이하, 형성하는 박막을 구성하는 복수의 원소의 비율, 즉 박막의 조성비를 제어하면서 성막을 수행하는 3개의 시퀀스(제1 시퀀스 내지 제3 시퀀스)에 대하여 설명한다.

[0071] 본 실시 형태의 제1 시퀀스에서는,

[0072] 처리실 내의 기관에 소정 원소 및 할로젠기를 포함하는 제1 원료 가스를 공급하는 공정과, 처리실 내의 기관에 소정 원소 및 아미노기를 포함하는 제2 원료 가스를 공급하는 공정을 교호적으로 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 기관 상에 소정 원소, 질소 및 탄소를 포함하는 제1층을 형성하는 공정; 및

[0073] 처리실 내의 기관에 아민계 원료 가스를 공급하는 것에 의해 제1층을 개질하여 제2층을 형성하는 공정;

[0074] 을 교호적으로 소정 횟수 수행하는 것에 의해 기관 상에 소정 원소를 포함하는 소정 조성의 박막을 형성한다.

[0075] 본 실시 형태의 제2 시퀀스 및 제3 시퀀스에서는,

[0076] 처리실 내의 기관에 소정 원소 및 할로젠기를 포함하는 제1 원료 가스를 공급하는 공정과, 처리실 내의 기관에 소정 원소 및 아미노기를 포함하는 제2 원료 가스를 공급하는 공정을 교호적으로 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 기관 상에 소정 원소, 질소 및 탄소를 포함하는 제1층을 형성하는 공정;

[0077] 처리실 내의 기관에 아민계 원료 가스를 공급하는 것에 의해 제1층을 개질하여 제2층을 형성하는 공정; 및

[0078] 처리실 내의 기관에 각 원료 가스와는 다른 반응 가스를 공급하는 것에 의해 제2층을 개질하여 제3층을 형성하는 공정;

[0079] 을 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해 기관 상에 소정 원소를 포함하는 소정 조성의 박막을 형성한다.

[0080] (제1 시퀀스)

[0081] 우선 본 실시 형태의 제1 시퀀스에 대하여 설명한다. 도 4는 본 실시 형태의 제1 시퀀스에서의 성막 플로우의 예를 도시하는 도면이다. 도 7은 본 실시 형태의 제1 시퀀스에서의 가스 공급의 타이밍의 예를 도시하는 도면이다.

[0082] 본 실시 형태의 제1 시퀀스에서는,

[0083] 처리실(201) 내의 웨이퍼(200)에 대하여 클로로실란계 원료와 아미노실란계 원료를 교호적으로 공급하는 것에 의해 웨이퍼(200) 상에 실리콘, 질소 및 탄소를 포함하는 제1층을 형성하는 공정; 및

[0084] 처리실(201) 내의 웨이퍼(200)에 대하여 아민계 원료를 공급하는 것에 의해 제1층을 개질하여 제2층으로서 실리콘 탄질화층을 형성하는 공정;

[0085] 을 교호적으로 수행하는 것에 의해 웨이퍼(200) 상에 소정 조성 및 소정 막 두께의 실리콘 탄질화막을 형성한다.

- [0086] 여기서 「클로로실란계 원료와 아미노실란계 원료를 교호적으로 공급한다」란 클로로실란계 원료 및 아미노실란계 원료 중 일방의 원료를 공급하고, 그 후, 타방의 원료를 공급하고, 이를 1세트로 한 경우, 이 세트를 1회 수행하는 경우와, 이 세트를 복수 회 반복하는 경우의 양방을 포함한다. 즉 이 세트를 1회 이상(소정 횟수) 수행하는 것을 의미한다.
- [0087] 또한 「제1층을 형성하는 공정과, 제2층을 형성하는 공정을 교호적으로 수행한다」란 제1층을 형성하는 공정과, 제2층을 형성하는 공정을 1사이클로 한 경우, 이 사이클을 1회 수행하는 경우와, 이 사이클을 복수 회 반복하는 경우의 양방을 포함한다. 즉 이 사이클을 1회 이상(소정 횟수) 수행하는 것을 의미한다.
- [0088] 도 4 및 도 7은 전술한 세트, 즉 클로로실란계 원료 및 아미노실란계 원료 중 일방의 원료를 공급하는 공정과, 그 후, 타방의 원료를 공급하는 공정으로 구성되는 세트를 1회 수행하고, 전술한 사이클, 즉 제1층을 형성하는 공정과, 제2층을 형성하는 공정으로 구성되는 사이클을 소정 횟수 수행하는 시퀀스의 예를 도시한다.
- [0089] 즉 도 4 및 도 7의 성막 시퀀스에서는 처리실(201) 내의 웨이퍼(200)에 대하여 클로로실란계 원료를 공급하고, 그 후, 아미노실란계 원료를 공급하는 것에 의해, 웨이퍼(200) 상에 실리콘, 질소 및 탄소를 포함하는 제1층을 형성하는 공정; 및
- [0090] 처리실(201) 내의 웨이퍼(200)에 대하여 아민계 원료를 공급하는 것에 의해 제1층을 개질하여 제2층으로서 실리콘 탄질화층을 형성하는 공정;
- [0091] 을 교호적으로 소정 횟수 수행하는 것에 의해 웨이퍼(200) 상에 소정 조성 및 소정 막 두께의 실리콘 탄질화막을 형성한다.
- [0092] 이하, 본 실시 형태의 제1 시퀀스를 구체적으로 설명한다. 여기서는 클로로실란계 원료 가스로서 HCDS가스를 아미노실란계 원료 가스로서 3DMAS가스를 아민계 원료 가스로서 TEA가스를 이용하여, 도 4 및 도 7의 성막 시퀀스에 의해 기판 상에 절연막으로서 실리콘 탄질화막(SiCN막)을 형성하는 예에 대하여 설명한다.
- [0093] 또한 본 명세서에서 「웨이퍼」라는 단어를 이용한 경우는 「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 포함시켜서 웨이퍼라고 칭하는 경우)가 있다. 또한 본 명세서에서 「웨이퍼의 표면」이라는 단어를 이용한 경우는 「웨이퍼 그 자체의 표면(노출면)」을 의미하는 경우나, 「웨이퍼 상에 형성된 소정의 층이나 막 등의 표면, 즉 적층체로서의 웨이퍼의 최표면(最表面)」을 의미하는 경우가 있다.
- [0094] 따라서 본 명세서에서 「웨이퍼에 대하여 소정의 가스를 공급한다」고 기재한 경우는 「웨이퍼 그 자체의 표면(노출면)에 대하여 소정의 가스를 직접 공급한다」는 것을 의미하는 경우나, 「웨이퍼 상에 형성되는 층이나 막 등에 대하여, 즉 적층체로서의 웨이퍼의 최표면에 대하여 소정의 가스를 공급한다」는 것을 의미하는 경우가 있다. 또한 본 명세서에서 「웨이퍼 상에 소정의 층(또는 막)을 형성한다」고 기재한 경우는 「웨이퍼 그 자체의 표면(노출면) 상에 소정의 층(또는 막)을 직접 형성한다」는 것을 의미하는 경우나, 「웨이퍼 상에 형성되는 층이나 막 등의 상, 즉 적층체로서의 웨이퍼의 최표면 상에 소정의 층(또는 막)을 형성한다」는 것을 의미하는 경우가 있다.
- [0095] 또한 본 명세서에서 「기판」이라는 단어를 이용한 경우에도 「웨이퍼」라는 단어를 이용한 경우와 마찬가지로이며, 그 경우, 상기 설명에서 「웨이퍼」를 「기판」으로 치환해서 생각하면 좋다.
- [0096] (웨이퍼 차지 및 보트 로드)
- [0097] 복수 매의 웨이퍼(200)가 보트(217)에 장전(웨이퍼 차지)되면, 도 1에 도시되는 바와 같이 복수 매의 웨이퍼(200)를 지지한 보트(217)는 보트 엘리베이터(115)에 의해 들어올려져 처리실(201) 내에 반입(보트 로드)된다. 이 상태에서 쉘 캡(219)은 0링(220)을 개재하여 반응관(203)의 하단을 밀봉한 상태가 된다.
- [0098] (압력 조정 및 온도 조정)
- [0099] 처리실(201) 내가 원하는 압력(진공도)이 되도록 진공 펌프(246)에 의해 진공 배기된다. 이 때 처리실(201) 내의 압력은 압력 센서(245)로 측정되어, 이 측정된 압력 정보에 기초하여 APC밸브(244)가 피드백 제어된다(압력 조정). 또한 진공 펌프(246)는 적어도 웨이퍼(200)에 대한 처리가 완료할 때까지의 사이는 상시 작동시킨 상태를 유지한다. 또한 처리실(201) 내가 원하는 온도가 되도록 히터(207)에 의해 가열된다. 이 때 처리실(201) 내가 원하는 온도 분포가 되도록 온도 센서(263)가 검출한 온도 정보에 기초하여 히터(207)로의 통전 상태가 피드백 제어된다(온도 조정). 또한 히터(207)에 의한 처리실(201) 내의 가열은 적어도 웨이퍼(200)에 대한 처리가

완료할 때까지의 사이는 계속해서 수행된다. 계속해서 회전 기구(267)에 의해 보트(217)가 회전되는 것에 의해 웨이퍼(200)가 회전된다(웨이퍼 회전). 또한 회전 기구(267)에 의한 보트(217) 및 웨이퍼(200)의 회전은 적어도 웨이퍼(200)에 대한 처리가 완료할 때까지의 사이는 계속해서 수행된다.

[0100] (실리콘 탄질화막 형성 공정)

[0101] 그 후, 다음 3개의 스텝, 즉 스텝1 내지 스텝3을 순차 실행한다.

[0102] [스텝1](HCDS가스 공급)

[0103] 제1 가스 공급관(232a)의 밸브(243a)를 열고, 제1 가스 공급관(232a) 내에 HCDS가스를 흘린다. 제1 가스 공급관(232a) 내를 흐른 HCDS가스는 매스 플로우 컨트롤러(241a)에 의해 유량 조정된다. 유량 조정된 HCDS가스는 제1 노즐(249a)의 가스 공급공(250a)으로부터 처리실(201) 내에 공급되고, 배기관(231)으로부터 배기된다. 이 때 웨이퍼(200)에 대하여 HCDS가스가 공급된다. 이 때 동시에 밸브(243e)를 열고, 불활성 가스 공급관(232e) 내에 N₂ 가스 등의 불활성 가스를 흘린다. 불활성 가스 공급관(232e) 내를 흐른 N₂가스는 매스 플로우 컨트롤러(241e)에 의해 유량 조정된다. 유량 조정된 N₂가스는 HCDS가스와 함께 처리실(201) 내에 공급되고, 배기관(231)으로부터 배기된다.

[0104] 이 때 제2 노즐(249b), 제3 노즐(249c), 제4 노즐(249d), 버퍼실(237) 내로의 HCDS가스의 침입을 방지하기 위해서 밸브(243f, 243g, 243h)를 열고, 제2 불활성 가스 공급관(232f), 제3 불활성 가스 공급관(232g), 제4 불활성 가스 공급관(232h) 내에 N₂가스를 흘린다. N₂가스는 제2 가스 공급관(232b), 제3 가스 공급관(232c), 제4 가스 공급관(232d), 제2 노즐(249b), 제3 노즐(249c), 제4 노즐(249d), 버퍼실(237)을 개재하여 처리실(201) 내에 공급되고, 배기관(231)으로부터 배기된다.

[0105] 이 때, APC밸브(244)를 적절히 조정하여 처리실(201) 내의 압력을 예컨대 1Pa 내지 13,300Pa, 바람직하게는 20Pa 내지 1,330Pa의 범위 내의 압력으로 한다. 매스 플로우 컨트롤러(241a)로 제어하는 HCDS가스의 공급 유량은 예컨대 1sccm 내지 1,000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. 매스 플로우 컨트롤러(241e, 241f, 241g, 241h)로 제어하는 N₂가스의 공급 유량은 각각 예컨대 100sccm 내지 10,000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. HCDS가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급하는 시간, 즉 가스 공급 시간[조사(照射) 시간]은 예컨대 1초 내지 120초, 바람직하게는 1초 내지 60초의 범위 내의 시간으로 한다. 이 때 히터(207)의 온도는 웨이퍼(200)의 온도가 예컨대 250℃ 내지 700℃, 바람직하게는 300℃ 내지 650℃, 보다 바람직하게는 350℃ 내지 600℃의 범위 내의 온도가 될 수 있는 온도로 설정한다. 또한 웨이퍼(200)의 온도가 250℃ 미만이면 웨이퍼(200) 상에 HCDS가 화학 흡착하기 어려워져 실용적인 성막 속도를 얻지 못하는 경우가 있다. 웨이퍼(200)의 온도를 250℃ 이상으로 하는 것에 의해 이를 해소하는 것이 가능해진다. 또한 웨이퍼(200)의 온도를 300℃ 이상, 또한 350℃ 이상으로 하는 것에 의해 웨이퍼(200) 상에 HCDS를 보다 충분히 흡착시키는 것이 가능해지고, 보다 충분한 성막 속도를 얻을 수 있게 된다. 또한 웨이퍼(200)의 온도가 700℃를 초과하면 CVD반응이 강해지는[기상(氣相) 반응이 지배적이게 되는] 것에 의해 막 두께 균일성이 악화하기 쉬워져, 그 제어가 곤란해진다. 웨이퍼(200)의 온도를 700℃ 이하로 하는 것에 의해 막 두께 균일성의 악화를 억제할 수 있어 그 제어가 가능해진다. 특히 웨이퍼(200)의 온도를 650℃ 이하, 또한 600℃ 이하로 하는 것에 의해 표면 반응이 지배적이게 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.

[0106] 전술의 조건 하에서 HCDS가스를 처리실(201) 내에 공급하는 것에 의해 웨이퍼(200)[표면의 하지막(下地膜)] 상에 예컨대 1원자층 미만으로부터 수원자층 정도의 두께의 실리콘 함유층이 형성된다. 실리콘 함유층은 HCDS가스의 흡착층이어도 좋고, 실리콘층(Si층)이어도 좋고, 그 양방을 포함해도 좋다. 단, 실리콘 함유층은 실리콘(Si) 및 염소(Cl)를 포함하는 층인 것이 바람직하다.

[0107] 여기서 실리콘층이란 실리콘(Si)에 의해 구성되는 연속적인 층 외에 불연속적인 층이나, 이들이 중첩되어 이루어지는 실리콘 박막도 포함하는 총칭이다. 또한 Si에 의해 구성되는 연속적인 층을 실리콘 박막이라고 부르는 경우도 있다. 또한 실리콘층을 구성하는 Si는 Cl과의 결합이 완전히 끊이지 않은 것도 포함한다.

[0108] 또한 HCDS가스의 흡착층은 HCDS가스의 가스 분자가 연속적인 화학 흡착층 외에 불연속적인 화학 흡착층도 포함한다. 즉 HCDS가스의 흡착층은 HCDS분자로 구성되는 1분자층 또는 1분자층 미만의 두께의 화학 흡착층을 포함한다. 또한 HCDS가스의 흡착층을 구성하는 HCDS(Si₂Cl₆)분자는 Si와 Cl의 결합이 일부 끊긴 것(Si_xCl_y분자)도 포함

한다. 즉 HCDS의 흡착층은 Si_2Cl_6 분자 및/또는 Si_xCl_y 분자가 연속적인 화학 흡착층이나 불연속적인 화학 흡착층을 포함한다. 또한 1원자층 미만의 두께의 층이란 불연속적으로 형성되는 원자층을 의미하고, 1원자층의 두께의 층이란 연속적으로 형성되는 원자층을 의미한다. 또한 1분자층 미만의 두께의 층이란 불연속적으로 형성되는 분자층을 의미하고, 1분자층의 두께의 층이란 연속적으로 형성되는 분자층을 의미한다.

[0109] HCDS가스가 자기분해(自己分解)(열분해)하는 조건 하, 즉 HCDS의 열분해 반응이 발생하는 조건 하에서는 웨이퍼(200) 상에 Si가 퇴적하는 것에 의해 실리콘층이 형성된다. HCDS가스가 자기분해(열분해)하지 않는 조건 하, 즉 HCDS의 열분해 반응이 발생하지 않는 조건 하에서는 웨이퍼(200) 상에 HCDS가스가 흡착하는 것에 의해 HCDS가스의 흡착층이 형성된다. 또한 웨이퍼(200) 상에 HCDS가스의 흡착층을 형성하는 것보다 웨이퍼(200) 상에 실리콘층을 형성하는 것이 성막 레이트를 더 높게 할 수 있어 바람직하다.

[0110] 웨이퍼(200) 상에 형성되는 실리콘 함유층의 두께가 수원자층을 초과하면, 후술하는 스텝3에서의 개질의 작용이 실리콘 함유층 전체에 전달되지 않는다. 또한 웨이퍼(200) 상에 형성 가능한 실리콘 함유층의 두께의 최소값은 1원자층 미만이다. 따라서 실리콘 함유층의 두께는 1원자층 미만으로부터 수원자층으로 하는 것이 바람직하다. 또한 실리콘 함유층의 두께를 1원자층 이하, 즉 1원자층 또는 1원자층 미만으로 하는 것에 의해, 후술하는 스텝3에서의 개질 반응의 작용을 상대적으로 높일 수 있어 스텝3의 개질 반응에 요하는 시간을 단축할 수 있다. 스텝1의 실리콘 함유층 형성에 요하는 시간도 단축할 수 있다. 결과적으로 1사이클당의 처리 시간을 단축할 수 있고, 토탈에서의 처리 시간을 단축하는 것도 가능해진다. 즉 성막 레이트를 높게 하는 것도 가능해진다. 또한 실리콘 함유층의 두께를 1원자층 이하로 하는 것에 의해 막 두께 균일성의 제어성을 높이는 것도 가능해진다.

[0111] (잔류 가스 제거)

[0112] 웨이퍼(200) 상에 실리콘 함유층이 형성된 후, 제1 가스 공급관(232a)의 밸브(243a)를 닫고, HCDS가스의 공급을 정지한다. 이 때 배기관(231)의 APC밸브(244)는 연 상태로 하여 진공 펌프(246)에 의해 처리실(201) 내를 진공 배기하여 처리실(201) 내에 잔류하는 미반응 또는 실리콘 함유층 형성에 기여한 후의 HCDS가스를 처리실(201) 내로부터 배제한다. 또한 밸브(243e, 243f, 243g, 243h)는 연 상태로 하여 불활성 가스로서의 N_2 가스의 처리실(201) 내로의 공급을 유지한다. N_2 가스는 퍼지 가스로서 작용하고, 이에 의해 처리실(201) 내에 잔류하는 미반응 또는 실리콘 함유층 형성에 기여한 후의 HCDS가스를 처리실(201) 내로부터 배제하는 효과를 더욱 높일 수 있다.

[0113] 또한 이 때 처리실(201) 내에 잔류하는 가스를 완전히 배제하지 않아도 좋고, 처리실(201) 내를 완전히 퍼지하지 않아도 좋다. 처리실(201) 내에 잔류하는 가스가 미량이면, 그 후에 수행되는 스텝2에서 악영향이 발생하지 않는다. 이 때 처리실(201) 내에 공급하는 N_2 가스의 유량도 대유량으로 할 필요는 없고, 예컨대 반응관(203)[처리실(201)]의 용적과 같은 정도의 양을 공급하는 것에 의해 스텝2에서 악영향이 발생하지 않을 정도의 퍼지를 수행할 수 있다. 이와 같이 처리실(201) 내를 완전히 퍼지하지 않는 것에 의해 퍼지 시간을 단축하여 스루풋을 향상시킬 수 있다. 또한 N_2 가스의 소비도 필요 최소한으로 억제하는 것이 가능해진다.

[0114] 클로로실란계 원료 가스로서는 HCDS가스 외에 테트라클로로실란, 즉 실리콘테트라클로라이드(SiCl_4 , 약칭: STC) 가스, 트리클로로실란(SiHCl_3 , 약칭: TCS) 가스, 디클로로실란(SiH_2Cl_2 , 약칭: DCS) 가스, 모노클로로실란(SiH_3Cl , 약칭: MCS) 가스 등의 무기 원료를 이용해도 좋다. 불활성 가스로서는 N_2 가스 외에 Ar가스, He가스, Ne가스, Xe가스 등의 희가스를 이용해도 좋다.

[0115] [스텝2](3DMAS가스 공급)

[0116] 스텝1이 종료되고 처리실(201) 내의 잔류 가스를 제거한 후, 제2 가스 공급관(232b)의 밸브(243b)를 열고, 제2 가스 공급관(232b) 내에 3DMAS가스를 흘린다. 제2 가스 공급관(232b) 내를 흐른 3DMAS가스는 매스 플로우 컨트롤러(241b)에 의해 유량 조정된다. 유량 조정된 3DMAS가스는 제2 노즐(249b)의 가스 공급공(250b)으로부터 처리실(201) 내에 공급되고, 배기관(231)으로부터 배기된다. 이 때 웨이퍼(200)에 대하여 3DMAS가스가 공급된다. 이 때 동시에 밸브(243f)를 열고, 불활성 가스 공급관(232f) 내에 N_2 가스를 흘린다. N_2 가스는 3DMAS가스와 함께 처리실(201) 내에 공급되고, 배기관(231)으로부터 배기된다.

[0117] 이 때 제1 노즐(249a), 제3 노즐(249c), 제4 노즐(249d), 버퍼실(237) 내로의 3DMAS가스의 침입을 방지하기 위해서 밸브(243e, 243g, 243h)를 열고, 제1 불활성 가스 공급관(232e), 제3 불활성 가스 공급관(232g), 제4 불

활성 가스 공급관(232h) 내에 N₂가스를 흘린다. N₂가스는 제1 가스 공급관(232a), 제3 가스 공급관(232c), 제4 가스 공급관(232d), 제1 노즐(249a), 제3 노즐(249c), 제4 노즐(249d), 버퍼실(237)을 개재하여 처리실(201) 내에 공급되고, 배기관(231)으로부터 배기된다.

[0118] 이 때, APC밸브(244)를 적절히 조정하여 처리실(201) 내의 압력을 스텝1과 마찬가지로 예컨대 1Pa 내지 13,300Pa, 바람직하게는 20Pa 내지 1,330Pa의 범위 내의 압력으로 한다. 매스 플로우 컨트롤러(241b)로 제어하는 3DMAS가스의 공급 유량은 예컨대 1sccm 내지 1,000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. 매스 플로우 컨트롤러(241f, 241e, 241g, 241h)로 제어하는 N₂가스의 공급 유량은 각각 예컨대 100sccm 내지 10,000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. 3DMAS가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급하는 시간, 즉 가스 공급 시간(조사 시간)은 예컨대 1초 내지 120초, 바람직하게는 1초 내지 60초의 범위 내의 시간으로 한다. 이 때의 히터(207)의 온도는 스텝1과 마찬가지로 웨이퍼(200)의 온도가 예컨대 250℃ 내지 700℃, 바람직하게는 300℃ 내지 650℃, 보다 바람직하게는 350℃ 내지 600℃의 범위 내의 온도가 될 수 있는 온도로 설정한다.

[0119] 3DMAS가스의 공급에 의해 스텝1에서 웨이퍼(200) 상에 형성된 실리콘 함유층과 3DMAS가스가 반응한다. 이에 의해 실리콘 함유층은 실리콘(Si), 질소(N) 및 탄소(C)를 포함하는 제1층으로 개질된다. 제1층은 1원자층 미만으로부터 수원자층 정도의 두께의 Si, N 및 C를 포함하는 층이 된다. 또한 제1층은 Si성분의 비율과 C성분의 비율이 비교적 많은 층, 즉 Si리치(rich)이며, 또한 C리치의 층이 된다.

[0120] (잔류 가스 제거)

[0121] 웨이퍼(200) 상에 제1층이 형성된 후, 제2 가스 공급관(232b)의 밸브(243b)를 닫고, 3DMAS가스의 공급을 정지한다. 이 때 배기관(231)의 APC밸브(244)는 연 상태로 하여 진공 펌프(246)에 의해 처리실(201) 내를 진공 배기하여 처리실(201) 내에 잔류하는 미반응 또는 제1층 형성에 기여한 후의 3DMAS가스나 반응 부생성물을 처리실(201) 내로부터 배제한다. 또한 밸브(243f, 243e, 243g, 243h)는 연 상태로 하여 불활성 가스로서의 N₂가스의 처리실(201) 내로의 공급을 유지한다. N₂가스는 퍼지 가스로서 작용하고, 이에 의해 처리실(201) 내에 잔류하는 미반응 또는 제1층 형성에 기여한 후의 3DMAS가스나 반응 부생성물을 처리실(201) 내로부터 배제하는 효과를 더욱 높일 수 있다.

[0122] 또한 이 때 처리실(201) 내에 잔류하는 가스를 완전히 배제하지 않아도 좋고, 처리실(201) 내를 완전히 퍼지하지 않아도 좋다. 처리실(201) 내에 잔류하는 가스가 미량이면, 그 후에 수행되는 스텝3에서 악영향이 발생하지 않는다. 이 때 처리실(201) 내에 공급하는 N₂가스의 유량도 대유량으로 할 필요는 없고, 예컨대 반응관(203)[처리실(201)]의 용적과 같은 정도의 양을 공급하는 것에 의해 스텝3에서 악영향이 발생하지 않을 정도의 퍼지를 수행할 수 있다. 이와 같이 처리실(201) 내를 완전히 퍼지하지 않는 것에 의해 퍼지 시간을 단축하여 스루풋을 향상시킬 수 있다. 또한 N₂가스의 소비도 필요 최소한으로 억제하는 것이 가능해진다.

[0123] 아미노실란계 원료 가스로서는 3DMAS가스 외에 테트라키스디메틸아미노실란(Si[N(CH₃)₂]₄, 약칭: 4DMAS) 가스, 비스디에틸아미노실란(Si[N(C₂H₅)₂]₂H₂, 약칭: 2DEAS) 가스, 비스터셔리부틸아미노실란(SiH₂[NH(C₄H₉)₂]₂, 약칭: BTBAS) 가스, 헥사메틸디실라잔[(CH₃)₃Si-NH-Si(CH₃)₃, 약칭: HMSD] 가스 등의 유기 원료를 이용해도 좋다. 불활성 가스로서는 N₂가스 외에 Ar가스, He가스, Ne가스, Xe가스 등의 희가스를 이용해도 좋다.

[0124] [스텝3](TEA가스 공급)

[0125] 스텝2가 종료되고 처리실(201) 내의 잔류 가스나 반응 부생성물을 제거한 후, 제3 가스 공급관(232c)의 밸브(243c)를 열고, 제3 가스 공급관(232c) 내에 TEA가스를 흘린다. 제3 가스 공급관(232c) 내를 흐른 TEA가스는 매스 플로우 컨트롤러(241c)에 의해 유량 조정된다. 유량 조정된 TEA가스는 제3 노즐(249c)의 가스 공급공(250c)으로부터 처리실(201) 내에 공급되고, 배기관(231)으로부터 배기된다. 이 때 웨이퍼(200)에 대하여 TEA가스가 공급된다. 이 때 동시에 밸브(243g)를 열고, 불활성 가스 공급관(232g) 내에 N₂가스를 흘린다. N₂가스는 TEA가스와 함께 처리실(201) 내에 공급되고, 배기관(231)으로부터 배기된다.

[0126] 이 때 제1 노즐(249a), 제2 노즐(249b), 제4 노즐(249d), 버퍼실(237) 내로의 TEA가스의 침입을 방지하기 위해서 밸브(243e, 243f, 243h)를 열고, 제1 불활성 가스 공급관(232e), 제2 불활성 가스 공급관(232f), 제4 불활성 가스 공급관(232h) 내에 N₂가스를 흘린다. N₂가스는 제1 가스 공급관(232a), 제2 가스 공급관(232b), 제4 가스 공급관(232d), 제1 노즐(249a), 제2 노즐(249b), 제4 노즐(249d), 버퍼실(237)을 개재하여 처리실(201) 내

에 공급되고, 배기관(231)으로부터 배기된다.

- [0127] 이 때, APC밸브(244)를 적절히 조정하여 처리실(201) 내의 압력을 예컨대 1Pa 내지 13,300Pa, 바람직하게는 500Pa 내지 6,000Pa의 범위 내의 압력으로 한다. 매스 플로우 컨트롤러(241c)로 제어하는 TEA가스의 공급 유량은 예컨대 1sccm 내지 10,000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. 매스 플로우 컨트롤러(241g, 241e, 241f, 241h)로 제어하는 N₂가스의 공급 유량은 각각 예컨대 100sccm 내지 10,000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. TEA가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급하는 시간, 즉 가스 공급 시간(조사 시간)은 예컨대 1초 내지 120초, 바람직하게는 1초 내지 60초의 범위 내의 시간으로 한다. 이 때의 히터(207)의 온도는 스텝1 및 스텝2와 마찬가지로 웨이퍼(200)의 온도가 예컨대 250℃ 내지 700℃, 바람직하게는 300℃ 내지 650℃, 보다 바람직하게는 350℃ 내지 600℃의 범위 내의 온도가 될 수 있는 온도로 설정한다. TEA가스는 제3 노즐(249c) 내나 처리실(201) 내에서 열로 활성화(여기)되어 웨이퍼(200)에 대하여 공급된다. 또한 TEA가스는 열로 활성화시켜서 공급하는 것이 소프트한 반응을 발생시킬 수 있어 후술하는 개질 처리를 소프트하게 수행할 수 있다.
- [0128] TEA가스의 공급에 의해 스텝2에서 웨이퍼(200) 상에 형성된 Si성분의 비율과 C성분의 비율이 비교적 많은 Si, N 및 C를 포함하는 제1층의 적어도 일부와 TEA가스가 반응한다. 이에 의해 제1층은 제2층으로 개질된다. 이 때 제1층과 TEA가스와의 반응에 의해 제1층의 Si성분의 비율이 감소하고, C성분의 비율이 증가하고, 또한 N성분의 비율이 증가한다. 또한 이 반응에 의해 제1층 중에 포함되는 Cl 등의 불순물 성분이 층 내로부터 제거된다.
- [0129] 즉 열적으로 활성화된 TEA가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급하는 것에 의해 제1층에서의 C성분의 비율 및 N성분의 비율을 증가시키는 것과 함께 제1층에서의 Cl 등의 불순물 성분을 탈리(脫離)시키면서 제1층을 제2층으로 개질시킬 수 있다. 제2층은 1원자층 미만으로부터 수원자층 정도의 두께의 실리콘 탄질화층(SiCN층)이 된다. 또한 제2층은 제1층보다 C리치의 층이 되고, 제1층보다 Cl 등의 불순물이 적은 층이 된다. 이와 같이 하여 TEA가스에 의해 제1층에 대한 개질 처리가 수행된다.
- [0130] 또한 TEA가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력은 스텝1 및 스텝2에서 HCDS가스, 3DMAS가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력보다 크게 하는 것이 바람직하다. 즉 HCDS가스, 3DMAS가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력을 각각 P₁, P₂[Pa]이라고 하고, TEA가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력을 P₃[Pa]로 하였을 때, 압력P₁ 내지 압력P₃을 P₃>P₁, P₂의 관계를 만족시키도록 각각 설정하는 것이 바람직하다. 즉 TEA가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력은 스텝1 내지 스텝3 중에서 가장 높게 하는 것이 바람직하다. TEA가스 공급시의 처리실(201) 내의 압력을 이와 같은 압력으로 설정하는 것에 의해 SiCN층 중의 C성분의 비율을 N성분의 비율보다 더 크게 하는 것이 가능해지고, 보다 C리치의 SiCN층을 형성하는 것이 가능해진다.
- [0131] (잔류 가스 제거)
- [0132] 그 후, 제3 가스 공급관(232c)의 밸브(243c)를 닫고, TEA가스의 공급을 정지한다. 이 때 배기관(231)의 APC밸브(244)는 연 상태로 하여 진공 펌프(246)에 의해 처리실(201) 내를 진공 배기하여 처리실(201) 내에 잔류하는 미반응 또는 제2층 형성에 기여한 후의 TEA가스나 반응 부생성물을 처리실(201) 내로부터 배제한다. 또한 밸브(243g, 243e, 243f, 243h)는 연 상태로 하여 불활성 가스로서의 N₂가스의 처리실(201) 내로의 공급을 유지한다. N₂가스는 퍼지 가스로서 작용하고, 이에 의해 처리실(201) 내에 잔류하는 미반응 또는 제2층 형성에 기여한 후의 TEA가스나 반응 부생성물을 처리실(201) 내로부터 배제하는 효과를 더욱 높일 수 있다.
- [0133] 또한 이 때 처리실(201) 내에 잔류하는 가스를 완전히 배제하지 않아도 좋고, 처리실(201) 내를 완전히 퍼지하지 않아도 좋다. 처리실(201) 내에 잔류하는 가스가 미량이면, 그 후에 수행되는 스텝1에서 악영향이 발생하지 않는다. 이 때 처리실(201) 내에 공급하는 N₂가스의 유량도 대유량으로 할 필요는 없고, 예컨대 반응관(203)[처리실(201)]의 용적과 같은 정도의 양을 공급하는 것에 의해 스텝1에서 악영향이 발생하지 않을 정도의 퍼지를 수행할 수 있다. 이와 같이 처리실(201) 내를 완전히 퍼지하지 않는 것에 의해 퍼지 시간을 단축하여 스루풋을 향상시킬 수 있다. 또한 N₂가스의 소비도 필요 최소한으로 억제하는 것이 가능해진다.
- [0134] 아민계 원료 가스로서는 트리에틸아민[(C₂H₅)₃N, 약칭: TEA] 외에 디에틸아민[(C₂H₅)₂NH, 약칭: DEA], 모노에틸아민(C₂H₅NH₂, 약칭: MEA) 등을 기화한 에틸아민계 원료 가스, 트리메틸아민[(CH₃)₃N, 약칭: TMA], 디메틸아민[(CH₃)₂NH, 약칭: DMA], 모노메틸아민(CH₃NH₂, 약칭: MMA) 등을 기화한 메틸아민계 원료 가스, 트리프로필아민

$[(C_3H_7)_3N]$, 약칭: TPA], 디프로필아민 $[(C_3H_7)_2NH]$, 약칭: DPA], 모노프로필아민 $(C_3H_7NH_2)$, 약칭: MPA) 등을 기화한 프로필아민계 원료 가스, 트리이소프로필아민 $[(CH_3)_2CH]_3N$, 약칭: TIPA), 디이소프로필아민 $[(CH_3)_2CH]_2NH$, 약칭: DIPA), 모노이소프로필아민 $[(CH_3)_2CHNH_2]$, 약칭: MIPA) 등을 기화한 이소프로필아민계 원료 가스, 트리부틸아민 $(C_4H_9)_3N$, 약칭: TBA], 디부틸아민 $[(C_4H_9)_2NH]$, 약칭: DBA], 모노부틸아민 $(C_4H_9NH_2)$, 약칭: MBA) 등을 기화한 부틸아민계 원료 가스, 또는 트리이소부틸아민 $[(CH_3)_2CHCH_2]_3N$, 약칭: TIBA), 디이소부틸아민 $[(CH_3)_2CHCH_2]_2NH$, 약칭: DIBA), 모노이소부틸아민 $[(CH_3)_2CHCH_2NH_2]$, 약칭: MIBA) 등을 기화한 이소부틸아민계 원료 가스를 바람직하게 이용할 수 있다. 즉 아민계 원료 가스로서는 예컨대 $(C_2H_5)_xNH_{3-x}$, $(CH_3)_xNH_{3-x}$, $(C_3H_7)_xNH_{3-x}$, $[(CH_3)_2CH]_xNH_{3-x}$, $(C_4H_9)_xNH_{3-x}$, $[(CH_3)_2CHCH_2]_xNH_{3-x}$ (식중, x는 1 내지 3의 정수) 중 적어도 1종류의 가스를 바람직하게 이용할 수 있다. 불활성 가스로서는 N_2 가스 외에 Ar가스, He가스, Ne가스, Xe가스 등의 희가스를 이용해도 좋다.

[0135] 또한 아민계 원료 가스 대신에 탄소 및 질소를 포함하는 원료 가스로서 유기 히드라진 화합물을 포함하는 가스, 즉 유기 히드라진계 가스를 이용해도 좋다. 또한 유기 히드라진계 가스란 유기 히드라진을 기화한 가스 등의 히드라진기를 포함하는 가스이며, 탄소(C), 질소(N) 및 수소(H)를 포함하는 가스다. 즉 유기 히드라진계 가스는 실리콘 비함유의 가스이며, 또한 실리콘 및 금속 비함유의 가스다. 유기 히드라진계 가스로서는 예컨대 모노메틸히드라진 $[(CH_3)HN_2H_2]$, 약칭: MMH], 디메틸히드라진 $[(CH_3)_2N_2H_2]$, 약칭: DMH], 트리메틸히드라진 $[(CH_3)_3N_2(CH_3)H]$, 약칭: TMH) 등을 기화한 메틸히드라진계 가스나, 에틸히드라진 $[(C_2H_5)HN_2H_2]$, 약칭: EH) 등을 기화한 에틸히드라진계 가스를 바람직하게 이용할 수 있다. 또한 예컨대 MMH와 같이 상온 상압 하에서 액체 상태인 유기 히드라진을 이용하는 경우에는 액체 상태인 유기 히드라진을 기화하거나 버블러 등의 기화 시스템에 의해 기화하여, 유기 히드라진계 가스, 즉 탄소 및 질소를 포함하는 가스(MMH가스)로서 공급한다. 또한 유기 히드라진 화합물을 포함하는 가스를 단순히 유기 히드라진 화합물 가스, 또는 유기 히드라진 가스라고도 부를 수 있다.

[0136] (소정 횟수 실시)

[0137] 전술한 스텝1 내지 스텝3을 1사이클로 하여 이 사이클을 1회 이상(소정 횟수) 수행하는 것에 의해 웨이퍼(200) 상에 소정 조성 및 소정 막 두께의 실리콘 탄질화막(SiCN막)을 성막할 수 있다. 또한 전술한 사이클은 복수 회 반복하는 것이 바람직하다. 즉 1사이클당 형성하는 SiCN층의 두께를 원하는 막 두께보다 작게 하여 전술한 사이클을 원하는 막 두께가 될 때까지 복수 회 반복하는 것이 바람직하다. 또한 SiCN막은 실리콘(Si), 탄소(C) 및 질소(N)를 포함하는 박막이라고도 할 수 있다.

[0138] 또한 사이클을 복수 회 수행하는 경우, 적어도 2사이클째 이후의 각 스텝에서 「웨이퍼(200)에 대하여 소정의 가스를 공급한다」고 기재한 부분은 「웨이퍼(200) 상에 형성되는 층에 대하여, 즉 적층체로서의 웨이퍼(200)의 최표면에 대하여 소정의 가스를 공급한다」는 것을 의미하고, 「웨이퍼(200) 상에 소정의 층을 형성한다」고 기재한 부분은 「웨이퍼(200) 상에 형성되는 층 상, 즉 적층체로서의 웨이퍼(200)의 최표면 상에 소정의 층을 형성한다」는 것을 의미한다. 이 점은 전술한 바와 같다. 또한 이 점은 후술하는 각 변형예, 각 응용예, 다른 성막 시퀀스, 다른 실시 형태에서도 마찬가지이다.

[0139] 또한 전술한 스텝1과 스텝2를 교호적으로 소정 횟수 수행하는 공정과, 스텝3을 수행하는 공정을 교호적으로 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 웨이퍼(200) 상에 소정 조성 및 소정 막 두께의 SiCN막을 성막해도 좋다. 즉 전술한 스텝1 및 스텝2를 1세트로 하여 이 세트를 소정 횟수 수행하는 공정과, 스텝3을 수행하는 공정을 1사이클로 하여 이 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 웨이퍼(200) 상에 소정 막 두께의 SiCN막을 성막해도 좋다.

[0140] 전술한 스텝1 및 스텝2를 1세트로 하여 이 세트를 소정 횟수 수행하는 공정과, 스텝3을 수행하는 공정을 1사이클로 하여 이 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해, SiCN막의 조성비의 제어성을 향상시킬 수 있다. 즉 스텝1 및 스텝2에서 구성되는 세트 수를 증감하는 것에 의해 제1층의 실리콘 성분, 질소 성분, 탄소 성분의 절대량을 증감시킬 수 있고, 이와 같이 하여 각 성분의 절대량을 증감시킨 제1층을 스텝3에서 개질하는 것에 의해, SiCN층의 각 성분의 비율을 세트 수에 의해 조정할 수 있어, 최종적으로 형성하는 SiCN막의 각 성분의 비율을 세트 수에 의해 제어할 수 있다.

[0141] 또한 스텝1 및 스텝2에서 구성되는 세트 수를 늘리는 것에 의해 1사이클당 형성하는 제1층의 층수, 즉 1사이클당 형성하는 제1층의 두께를 세트 수의 수만큼 증가시킬 수 있고, 사이클 레이트(단위 사이클당 형성되는 SiCN층의 두께)를 향상시키는 것이 가능해진다. 또한 이에 의해 성막 레이트(단위 시간당 형성되는 SiCN막의 막 두께)도 향상시킬 수 있다.

- [0142] (퍼지 및 대기압 복귀)
- [0143] 소정 조성을 가지는 소정 막 두께의 SiCN막을 형성하는 성막 처리가 이루어지면, N₂ 등의 불활성 가스가 처리실(201) 내에 공급되고, 배기관(231)으로부터 배기되는 것에 의해, 처리실(201) 내가 불활성 가스로 퍼지되어 처리실(201) 내에 잔류하는 가스나 반응 부생성물이 처리실(201) 내로부터 제거된다(가스 퍼지). 그 후, 처리실(201) 내의 분위기가 불활성 가스로 치환되어(불활성 가스 치환) 처리실(201) 내의 압력이 상압으로 복귀된다(대기압 복귀).
- [0144] (보트 언로드 및 웨이퍼 디스차지)
- [0145] 그 후, 보트 엘리베이터(115)에 의해 쉘 캡(219)이 하강되어 반응관(203)의 하단이 개구되는 것과 함께, 처리 완료된 웨이퍼(200)가 보트(217)에 지지된 상태에서 반응관(203)의 하단으로부터 반응관(203)의 외부로 반출(보트 언로드)된다. 그 후, 처리 완료된 웨이퍼(200)는 보트(217)로부터 취출(取出)된다(웨이퍼 디스차지).
- [0146] (제2 시퀀스)
- [0147] 다음으로 본 실시 형태의 제2 시퀀스에 대하여 설명한다. 도 5는 본 실시 형태의 제2 시퀀스에서의 성막 플로우의 예를 도시하는 도면이다. 도 8은 본 실시 형태의 제2 시퀀스에서의 가스 공급의 타이밍의 예를 도시하는 도면이다.
- [0148] 본 실시 형태의 제2 시퀀스에서는,
- [0149] 처리실(201) 내의 웨이퍼(200)에 대하여 클로로실란계 원료와 아미노실란계 원료를 교호적으로 공급하는 것에 의해 웨이퍼(200) 상에 실리콘, 질소 및 탄소를 포함하는 제1층을 형성하는 공정;
- [0150] 처리실(201) 내의 웨이퍼(200)에 대하여 아민계 원료를 공급하는 것에 의해 제1층을 개질하여 제2층으로서 실리콘 탄질화층을 형성하는 공정; 및
- [0151] 처리실(201) 내의 웨이퍼(200)에 대하여 열로 활성화시킨 산소 함유 가스(산화 가스)를 공급하는 것에 의해 제2층을 산화하여 제3층으로서 실리콘 산탄질화층 또는 실리콘 산탄화층을 형성하는 공정;
- [0152] 을 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해 웨이퍼(200) 상에 소정 조성 및 소정 막 두께의 실리콘 산탄질화막 또는 실리콘 산탄화막을 형성한다.
- [0153] 여기서 「클로로실란계 원료와 아미노실란계 원료를 교호적으로 공급한다」란 클로로실란계 원료 및 아미노실란계 원료 중 일방의 원료를 공급하고, 그 후, 타방의 원료를 공급하고, 이를 1세트로 한 경우, 이 세트를 1회 수행하는 경우와, 이 세트를 복수 회 반복하는 경우의 양방을 포함한다. 즉 이 세트를 1회 이상(소정 횟수) 수행하는 것을 의미한다.
- [0154] 또한 「제1층을 형성하는 공정과, 제2층을 형성하는 공정과, 제3층을 형성하는 공정을 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행한다」란 제1층을 형성하는 공정과, 제2층을 형성하는 공정과, 제3층을 형성하는 공정을 1사이클로 한 경우, 이 사이클을 1회 수행하는 경우와, 이 사이클을 복수 회 반복하는 경우의 양방을 포함한다. 즉 이 사이클을 1회 이상(소정 횟수) 수행하는 것을 의미한다.
- [0155] 도 5 및 도 8은 전술한 세트, 즉 클로로실란계 원료 및 아미노실란계 원료 중 일방의 원료를 공급하는 공정과, 그 후, 타방의 원료를 공급하는 공정으로 구성되는 세트를 1회 수행하고, 전술한 사이클, 즉 제1층을 형성하는 공정과, 제2층을 형성하는 공정과, 제3층을 형성하는 공정으로 구성되는 사이클을 소정 횟수 수행하는 시퀀스의 예를 도시한다.
- [0156] 즉 도 5 및 도 8의 성막 시퀀스에서는,
- [0157] 처리실(201) 내의 웨이퍼(200)에 대하여 클로로실란계 원료를 공급하고, 그 후, 아미노실란계 원료를 공급하는 것에 의해 웨이퍼(200) 상에 실리콘, 질소 및 탄소를 포함하는 제1층을 형성하는 공정;
- [0158] 처리실(201) 내의 웨이퍼(200)에 대하여 아민계 원료 가스를 공급하는 것에 의해 제1층을 개질하여 제2층으로서 실리콘 탄질화층을 형성하는 공정; 및
- [0159] 처리실(201) 내의 웨이퍼(200)에 대하여 열로 활성화시킨 산소 함유 가스를 공급하는 것에 의해 제2층을 산화하여 제3층으로서 실리콘 산탄질화층 또는 실리콘 산탄화층을 형성하는 공정;
- [0160] 을 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해 웨이퍼(200) 상에 소정 조성 및 소정 막 두께의 실리콘 산

탄질화막 또는 실리콘 산탄화막을 형성한다.

- [0161] 이하, 본 실시 형태의 제2 시퀀스를 구체적으로 설명한다. 여기서는 클로로실란계 원료 가스로서 HCDS가스를, 아미노실란계 원료 가스로서 3DMAS가스를, 아민계 원료 가스로서 TEA가스를, 산소 함유 가스로서 O₂가스를 이용하여, 도 5 및 도 8의 성막 시퀀스에 의해 기판 상에 절연막으로서 실리콘 산탄질화막(SiOCN막) 또는 실리콘 산탄화층(SiOC막)을 형성하는 예에 대하여 설명한다.
- [0162] 웨이퍼 차지, 보트 로드, 압력 조정, 온도 조정, 웨이퍼 회전까지는 제1 시퀀스와 마찬가지로 수행한다. 그 후, 후술하는 4개의 스텝을 순차 실행한다.
- [0163] [스텝1]
- [0164] 스텝1은 제1 시퀀스의 스텝1과 마찬가지로 수행한다. 즉 스텝1에서의 처리 조건, 발생하는 반응, 형성하는 층 등은 제1 시퀀스에서의 스텝1들과 마찬가지로이다. 즉 이 스텝에서는 처리실(201) 내로의 HCDS가스의 공급에 의해 웨이퍼(200) 상에 실리콘 함유층을 형성한다.
- [0165] [스텝2]
- [0166] 스텝2는 제1 시퀀스의 스텝2와 마찬가지로 수행한다. 즉 스텝2에서의 처리 조건, 발생하는 반응, 형성하는 층 등은 제1 시퀀스에서의 스텝2와 마찬가지로이다. 즉 이 스텝에서는 처리실(201) 내로의 3DMAS가스의 공급에 의해 실리콘 함유층과 3DMAS가스를 반응시켜서 Si, N 및 C를 포함하는 제1층을 형성한다.
- [0167] [스텝3]
- [0168] 스텝3은 제1 시퀀스의 스텝3과 마찬가지로 수행한다. 즉 스텝3에서의 처리 조건, 발생하는 반응, 형성하는 층 등은 제1 시퀀스에서의 스텝3과 마찬가지로이다. 즉 이 스텝에서는 처리실(201) 내로의 TEA가스의 공급에 의해 Si, N 및 C를 포함하는 제1층과 TEA가스를 반응시켜서 제1층보다 C성분의 비율이 더 많고 제1층보다 C1 등의 불순물 성분이 더 적은 제2층(SiCN층)을 형성한다.
- [0169] 또한 TEA가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력은 스텝1 및 스텝2에서 HCDS가스, 3DMAS가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력보다 크게 하는 것이 바람직하고, 또한 후술하는 스텝4에서 O₂가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력보다 크게 하는 것이 바람직하다. 또한 스텝4에서 O₂가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력은 스텝1 및 스텝2에서 HCDS가스, 3DMAS가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력보다 크게 하는 것이 바람직하고, TEA가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력은 스텝4에서 O₂가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력보다 크게 하는 것이 바람직하다. 즉 HCDS가스, 3DMAS가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력을 각각 P₁, P₂[Pa]라고 하고, TEA가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력을 P₃[Pa]이라고 하고, O₂가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력을 P₄[Pa]로 하였을 때, 압력P₁ 내지 압력P₄를 P₃>P₁,P₂의 관계를 만족시키도록 각각 설정하는 것이 바람직하고, 또한 P₃>P₄의 관계를 만족시키도록 각각 설정하는 것이 보다 바람직하고, 또한 P₃>P₄>P₁,P₂의 관계를 만족시키도록 각각 설정하는 것이 가장 바람직하다. 즉 TEA가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력은 스텝1 내지 스텝4 중에서 가장 높게 하는 것이 바람직하다.
- [0170] TEA가스 공급 시의 처리실(201) 내의 압력을 이와 같은 압력으로 설정하는 것에 의해 제2층(SiCN층) 중의 C성분의 비율을 N성분의 비율보다 더 크게 하는 것이 가능해지고, 보다 C리치의 SiCN층을 형성하는 것이 가능해진다. 이에 의해 스텝4에서 제2층(SiCN층)을 산화한 후에도 C성분의 비율이 N성분의 비율보다 큰 상태를 유지하는 것이 가능해지고, C농도가 높은 SiOCN층 또는 SiOC층을 형성하는 것이 가능해진다. 즉 C농도가 높은 SiOCN막 또는 SiOC막을 형성하는 것이 가능해진다. 또한 스텝4에서 제2층(SiCN층)을 산화한 후에 C성분의 비율이 O성분의 비율보다 큰 상태를 만들어 낼 수 있고, O농도보다 C농도가 더 높은 SiOCN층 또는 SiOC층을 형성하는 것이 가능해진다. 즉 O농도보다 C농도가 더 높은 SiOCN막 또는 SiOC막을 형성하는 것이 가능해진다.
- [0171] [스텝4](O₂가스 공급)
- [0172] 스텝3이 종료되고 처리실(201) 내의 잔류 가스를 제거한 후, 제5 가스 공급관(232j)의 밸브(243j)를 열고, 제5 가스 공급관(232j) 내에 O₂가스를 흘린다. 제5 가스 공급관(232j) 내를 흐른 O₂가스는 매스 플로우 컨트롤러

(241j)에 의해 유량 조정된다. 유량 조정된 O₂가스는 제4 노즐(249d)의 가스 공급공(250d)으로부터 버퍼실(237)을 개재하여 처리실(201) 내에 공급되고, 배기관(231)으로부터 배기된다. 이 때 웨이퍼(200)에 대하여 O₂가스가 공급된다. 이 때 동시에 밸브(243h)를 열고, 불활성 가스 공급관(232h) 내에 N₂가스를 흘린다. N₂가스는 O₂가스와 함께 처리실(201) 내에 공급되고, 배기관(231)으로부터 배기된다.

[0173] 이 때 제1 노즐(249a), 제2 노즐(249b), 제3 노즐(249c) 내로의 O₂가스의 침입을 방지하기 위해서 밸브(243e, 243f, 243g)를 열고, 제1 불활성 가스 공급관(232e), 제2 불활성 가스 공급관(232f), 제3 불활성 가스 공급관(232g) 내에 N₂가스를 흘린다. N₂가스는 제1 가스 공급관(232a), 제2 가스 공급관(232b), 제3 가스 공급관(232c), 제1 노즐(249a), 제2 노즐(249b), 제3 노즐(249c)을 개재하여 처리실(201) 내에 공급되고, 배기관(231)으로부터 배기된다.

[0174] 이 때 APC밸브(244)를 적절히 조정하여 처리실(201) 내의 압력을 예컨대 1Pa 내지 3,000Pa의 범위 내의 압력으로 한다. 처리실(201) 내의 압력을 이와 같은 비교적 높은 압력대로 하는 것에 의해 O₂가스를 제4 노즐(249d) 내나 버퍼실(237) 내나 처리실(201) 내에서 비(非)플라즈마로 열적으로 활성화(여기)시키는 것이 가능해진다. 또한 O₂가스는 열로 활성화시켜서 공급하는 것이 소프트한 반응을 발생시킬 수 있어 후술하는 산화를 소프트하게 수행할 수 있다. 매스 플로우 컨트롤러(241j)로 제어하는 O₂가스의 공급 유량은 예컨대 100sccm 내지 10,000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. 매스 플로우 컨트롤러(241h, 241e, 241f, 241g)로 제어하는 N₂가스의 공급 유량은 각각 예컨대 100sccm 내지 10,000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. 이 때 처리실(201) 내에서의 O₂가스의 분압은 0.01Pa 내지 2,970Pa의 범위 내의 압력으로 한다. 열로 활성화시킨 O₂가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급하는 시간, 즉 가스 공급 시간(조사 시간)은 예컨대 1초 내지 120초, 바람직하게는 1초 내지 60초의 범위 내의 시간으로 한다. 이 때의 히터(207)의 온도는 스텝1 내지 스텝3과 마찬가지로 웨이퍼(200)의 온도가 예컨대 250℃ 내지 700℃, 바람직하게는 300℃ 내지 650℃, 보다 바람직하게는 350℃ 내지 600℃의 범위 내의 온도가 될 수 있는 온도로 설정한다.

[0175] 이 때, 처리실(201) 내에 흘리는 가스는 처리실(201) 내의 압력을 높게 하는 것에 의해 열적으로 활성화된 O₂가스이며, 처리실(201) 내에는 HCDS가스도 3DMAS가스도 TEA가스도 흘리지 않는다. 따라서 O₂가스는 기상 반응을 일으키지 않고, 활성화된 O₂가스는 스텝3에서 웨이퍼(200) 상에 형성된 제2층(SiCN층)의 적어도 일부와 반응한다. 이에 의해 제2층은 산화되어 제3층으로 개질된다. 제3층은 실리콘 산탄질화층(SiOCN층) 또는 실리콘 산탄화층(SiOC층)이 된다.

[0176] 또한 O₂가스를 열로 활성화시켜서 처리실(201) 내에 흘리는 것에 의해 제2층을 열 산화하여 SiOCN층 또는 SiOC층으로 개질(변화)시킬 수 있다. 이 때 제2층에 O성분을 부가하면서 제2층을 SiOCN층 또는 SiOC층으로 개질시킨다. 또한 이 때 O₂가스에 의한 열 산화의 작용에 의해 제2층에서의 Si-O결합이 증가하는 한편, Si-N결합, Si-C결합 및 Si-Si결합은 감소하고, 제2층에서의 N성분의 비율, C성분의 비율 및 Si성분의 비율은 감소한다. 그리고 이 때 열 산화 시간을 연장하거나, O₂가스에 의한 열 산화의 산화력을 높이는 것에 의해 N성분의 대부분을 탈리시켜서 N성분을 불순물 수준으로까지 감소시키거나 N성분을 실질적으로 소멸시키는 것이 가능해진다. 즉 산소 농도를 증가시키는 방향에 또한 질소 농도, 탄소 농도 및 실리콘 농도를 감소시키는 방향으로 조성비를 변화시키면서 제2층을 SiOCN층 또는 SiOC층으로 개질시킬 수 있다. 또한 이 때 처리실(201) 내의 압력이나 가스 공급 시간 등의 처리 조건을 제어하는 것에 의해 SiOCN층 또는 SiOC층에서의 O성분의 비율, 즉 산소 농도를 미조정(微調整)할 수 있고, SiOCN층 또는 SiOC층의 조성비를 보다 엄밀하게 제어할 수 있다.

[0177] 또한 스텝1 및 스텝2에 의해 형성된 제1층에서의 C성분은 N성분에 비해 리치 상태에 있다는 것이 판명되었다. 또한 스텝3에 의해 형성된 제2층은 제1층보다 C성분이 더 리치의 상태가 된다. 어떤 실험에서는 탄소 농도가 질소 농도의 2배 정도 이상이 되는 경우도 있었다. 즉 산화종의 에너지(O₂가스에 의한 열 산화의 작용)에 의해 제2층에서의 C성분과 N성분을 탈리시킬 때, 제2층에서의 N성분이 완전히 탈리하기 전에, 즉 N성분이 잔류한 상태에서 산화를 멈추는 것에 의해, 제2층에는 C성분과 N성분이 잔류하고, 제2층은 SiOCN층으로 개질된다. 또한 산화종의 에너지에 의해 제2층에서의 C성분과 N성분을 탈리시킬 때, N성분의 대부분이 탈리가 끝난 단계에서도 제2층에는 C성분이 잔류하고, 이 상태에서 산화를 멈추는 것에 의해 제2층은 SiOC층으로 개질된다. 즉 가스 공급 시간(산화 처리 시간)을 제어하는 것에 의해 C성분의 비율 및 N성분의 비율, 즉 탄소 농도 및 질소 농도를 제어

할 수 있어, SiOCN층 및 SiOC층 중 어느 하나의 층을 조성비를 제어하면서 형성할 수 있다. 또한 제2층을 열 산화할 때의 산화력을 제어하는 것에 의해서도 C성분의 비율 및 N성분의 비율, 즉 탄소 농도 및 질소 농도를 제어할 수 있다. 또한 이 때 처리실(201) 내의 압력 등의 처리 조건을 제어하는 것에 의해 SiOCN층 또는 SiOC층에서의 C성분의 비율 및 N성분의 비율, 즉 탄소 농도 및 질소 농도를 미조정할 수 있다.

- [0178] 또한 이 때 제2층의 산화 반응은 포화시키지 않는 것이 바람직하다. 예컨대 스텝1 내지 스텝3에서 수원자층의 두께의 제2층을 형성한 경우에는 그 제2층의 일부를 산화시키는 것이 바람직하다. 이 경우, 수원자층의 두께의 제2층 전체를 산화시키지 않도록 제2층의 산화 반응이 불포화가 되는 조건 하에서 산화를 수행한다.
- [0179] 또한 제2층의 산화 반응을 불포화로 하기 위해서는 스텝4에서의 처리 조건을 전술한 처리 조건으로 하면 좋지만, 또한 스텝4에서의 처리 조건을 다음 처리 조건으로 하는 것에 의해 제2층의 산화 반응을 불포화로 하는 것이 용이해진다.
- [0180] 웨이퍼 온도: 500℃ 내지 600℃
- [0181] 처리실 내 압력: 133Pa 내지 2,666Pa
- [0182] O₂가스 분압: 33Pa 내지 2,515Pa
- [0183] O₂가스 공급 유량: 1,000sccm 내지 5,000sccm
- [0184] N₂가스 공급 유량: 300sccm 내지 3,000sccm
- [0185] O₂가스 공급 시간: 6초 내지 60초
- [0186] (잔류 가스 제거)
- [0187] 웨이퍼(200) 상에 제3층이 형성된 후, 제5 가스 공급관(232j)의 밸브(243j)를 닫고, O₂가스의 공급을 정지한다. 이 때 배기관(231)의 APC밸브(244)는 연 상태로 하여 진공 펌프(246)에 의해 처리실(201) 내를 진공 배기하여 처리실(201) 내에 잔류하는 미반응 또는 제3층 형성에 기여한 후의 O₂가스나 반응 부생성물을 처리실(201) 내로부터 배제한다. 또한 밸브(243h, 243e, 243f, 243g)는 연 상태로 하여 불활성 가스로서의 N₂가스의 처리실(201) 내로의 공급을 유지한다. N₂가스는 퍼지 가스로서 작용하고, 이에 의해 처리실(201) 내에 잔류하는 미반응 또는 제3층 형성에 기여한 후의 O₂가스나 반응 부생성물을 처리실(201) 내로부터 배제하는 효과를 더욱 높일 수 있다.
- [0188] 또한 이 때 처리실(201) 내에 잔류하는 가스를 완전히 배제하지 않아도 좋고, 처리실(201) 내를 완전히 퍼지하지 않아도 좋다. 처리실(201) 내에 잔류하는 가스가 미량이면, 그 후에 수행되는 스텝1에서 악영향이 발생하지 않는다. 이 때 처리실(201) 내에 공급하는 N₂가스의 유량도 대유량으로 할 필요는 없고, 예컨대 반응관(203)[처리실(201)]의 용적과 같은 정도의 양을 공급하는 것에 의해 스텝1에서 악영향이 발생하지 않을 정도의 퍼지를 수행할 수 있다. 이와 같이 처리실(201) 내를 완전히 퍼지하지 않는 것에 의해 퍼지 시간을 단축하여 스루풋을 향상시킬 수 있다. 또한 N₂가스의 소비도 필요 최소한으로 억제하는 것이 가능해진다.
- [0189] 산소 함유 가스로서는 O₂가스를 열로 활성화한 가스 외에 아산화질소(N₂O) 가스, 일산화질소(NO) 가스, 이산화질소(NO₂) 가스, 오존(O₃) 가스, 수소(H₂) 가스+산소(O₂) 가스, H₂가스+O₃가스, 수증기(H₂O) 가스, 일산화탄소(CO) 가스, 이산화탄소(CO₂) 가스 등을 열로 활성화한 가스를 이용해도 좋고, 이들의 가스를 Ar가스, He가스, Ne가스, Xe가스 등의 희가스에서 희석한 가스를 열로 활성화하여 이용해도 좋다.
- [0190] (소정 횟수 실시)
- [0191] 전술한 스텝1 내지 스텝4를 1사이클로 하여 이 사이클을 1회 이상(소정 횟수) 수행하는 것에 의해 웨이퍼(200) 상에 소정 조성 및 소정 막 두께의 실리콘 산탄질화막(SiOCN막), 또는 실리콘 산탄화막(SiOC막)을 성막할 수 있다. 또한 전술한 사이클은 복수 회 반복하는 것이 바람직하다. 즉 1사이클당 형성하는 SiOCN층 또는 SiOC층의 두께를 원하는 막 두께보다 작게 하여 전술한 사이클을 원하는 막 두께가 될 때까지 복수 회 반복하는 것이 바람직하다. 또한 SiOCN막은 실리콘(Si), 산소(O), 탄소(C) 및 질소(N)를 포함하는 박막이라고도 할 수 있다. 또한 SiOC막은 실리콘(Si), 산소(O) 및 탄소(C)를 포함하는 박막이라고도 할 수 있다.

- [0192] 또한 전술한 스텝1과 스텝2를 교호적으로 소정 횟수 수행하는 공정과, 스텝3을 수행하는 공정과, 스텝4를 수행하는 공정을 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 웨이퍼(200) 상에 소정 조성 및 소정 막 두께의 SiOCN막 또는 SiOC막을 성막해도 좋다. 즉 전술한 스텝1 및 스텝2를 1세트로 하여 이 세트를 소정 횟수 수행하는 공정과, 스텝3을 수행하는 공정과, 스텝4를 수행하는 공정을 1사이클로 하여 이 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 웨이퍼(200) 상에 소정 막 두께의 SiOCN막 또는 SiOC막을 성막해도 좋다.
- [0193] 전술한 스텝1 및 스텝2를 1세트로 하여 이 세트를 소정 횟수 수행하는 공정과, 스텝3을 수행하는 공정과, 스텝4를 수행하는 공정을 1사이클로 하여 이 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해, SiOCN막 또는 SiOC막의 조성비의 제어성을 향상시킬 수 있다. 즉 스텝1 및 스텝2에서 구성되는 세트 수를 증감하는 것에 의해 제1층의 실리콘 성분, 질소 성분, 탄소 성분의 절대량을 증감시킬 수 있고, 이와 같이 하여 각 성분의 절대량을 증감시킨 제1층을 스텝3 및 스텝4에서 개질하는 것에 의해 SiOCN층 또는 SiOC층의 각 성분의 비율을 세트 수에 의해 조정할 수 있어, 최종적으로 형성하는 SiOCN막 또는 SiOC막의 각 성분의 비율을 세트 수에 의해 제어할 수 있다.
- [0194] 또한 스텝1 및 스텝2에서 구성되는 세트 수를 늘리는 것에 의해 1사이클당 형성하는 제1층의 층수, 즉 1사이클당 형성하는 제1층의 두께를 세트 수만큼 증가시킬 수 있어, 사이클 레이트(단위 사이클당 형성되는 SiOCN층 또는 SiOC층의 두께)를 향상시키는 것이 가능해진다. 또한 이에 의해 성막 레이트(단위 시간당 형성되는 SiOCN막 또는 SiOC막의 막 두께)도 향상시킬 수 있다.
- [0195] 또한 전술한 스텝1 내지 스텝3을 1세트로 하여 이 세트를 소정 횟수 수행하는 공정과, 스텝4를 수행하는 공정을 1사이클로 하여 이 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 웨이퍼(200) 상에 소정 막 두께의 SiOCN막 또는 SiOC막을 성막해도 좋다.
- [0196] 전술한 스텝1 내지 스텝3을 1세트로 하여 이 세트를 소정 횟수 수행하는 공정과, 스텝4를 수행하는 공정을 1사이클로 하여 이 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해, SiOCN막 또는 SiOC막의 조성비의 제어성을 향상시킬 수 있다. 즉 스텝1 내지 스텝3에서 구성되는 세트 수를 증감하는 것에 의해 제2층의 실리콘 성분, 질소 성분, 탄소 성분의 절대량을 증감시킬 수 있고, 이와 같이 하여 각 성분의 절대량을 증감시킨 제2층을 스텝4에서 개질하는 것에 의해 SiOCN층 또는 SiOC층의 각 성분의 비율을 세트 수에 의해 조정할 수 있어, 최종적으로 형성하는 SiOCN막 또는 SiOC막의 각 성분의 비율을 세트 수에 의해 제어할 수 있다.
- [0197] 또한 스텝1 내지 스텝3에서 구성되는 세트 수를 늘리는 것에 의해 1사이클당 형성하는 제2층의 층수, 즉 1사이클당 형성하는 제2층의 두께를 세트 수만큼 증가시킬 수 있고, 사이클 레이트(단위 사이클당 형성되는 SiOCN층 또는 SiOC층의 두께)를 향상시키는 것이 가능해진다. 또한 이에 의해 성막 레이트(단위 시간당 형성되는 SiOCN막 또는 SiOC막의 막 두께)도 향상시킬 수 있다.
- [0198] 소정 조성을 가지는 소정 막 두께의 SiOCN막, 또는 SiOC막을 형성하는 성막 처리가 이루어지면, 가스 퍼지, 불활성 가스 치환, 대기압 복귀, 보트 언로드, 웨이퍼 디스차지가 제1 시퀀스와 마찬가지로 수행된다.
- [0199] (제3 시퀀스)
- [0200] 다음으로 본 실시 형태의 제3 시퀀스에 대하여 설명한다. 도 6은 본 실시 형태의 제3 시퀀스에서의 성막 플로우의 예를 도시하는 도면이다. 도 9는 본 실시 형태의 제3 시퀀스에서의 가스 공급의 타이밍의 예를 도시하는 도면이며, 도 9의 (a)는 플라즈마를 이용하지 않고(비(非)플라즈마로) 성막을 수행하는 시퀀스예를 도시하고, 도 9의 (b)는 플라즈마를 이용하여 성막을 수행하는 시퀀스예를 도시한다.
- [0201] 본 실시 형태의 제3 시퀀스에서는,
- [0202] 처리실(201) 내의 웨이퍼(200)에 대하여 클로로실란계 원료와 아미노실란계 원료를 교호적으로 공급하는 것에 의해 웨이퍼(200) 상에 실리콘, 질소 및 탄소를 포함하는 제1층을 형성하는 공정;
- [0203] 처리실(201) 내의 웨이퍼(200)에 대하여 아민계 원료를 공급하는 것에 의해 제1층을 개질하여 제2층으로서 실리콘 탄질화층을 형성하는 공정; 및
- [0204] 처리실(201) 내의 웨이퍼(200)에 대하여 열 또는 플라즈마로 활성화시킨 질소 함유 가스(질화 가스)를 공급하는 것에 의해 제2층을 질화하여 제3층으로서 실리콘 탄질화층을 형성하는 공정;
- [0205] 을 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해 웨이퍼(200) 상에 소정 조성 및 소정 막 두께의 실리콘 탄질화막을 형성한다.
- [0206] 여기서 「클로로실란계 원료와 아미노실란계 원료를 교호적으로 공급한다」란 클로로실란계 원료 및 아미노실란

계 원료 중 일방의 원료를 공급하고, 그 후, 타방의 원료를 공급하고, 이를 1세트로 한 경우, 이 세트를 1회 수행하는 경우와, 이 세트를 복수 회 반복하는 경우의 양방을 포함한다. 즉 이 세트를 1회 이상(소정 횟수) 수행하는 것을 의미한다.

- [0207] 또한 「제1층을 형성하는 공정과, 제2층을 형성하는 공정과, 제3층을 형성하는 공정을 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행한다」란 제1층을 형성하는 공정과, 제2층을 형성하는 공정과, 제3층을 형성하는 공정을 1사이클로 한 경우, 이 사이클을 1회 수행하는 경우와, 이 사이클을 복수 회 반복하는 경우의 양방을 포함한다. 즉 이 사이클을 1회 이상(소정 횟수) 수행하는 것을 의미한다.
- [0208] 도 6 및 도 9는 전술한 세트, 즉 클로로실란계 원료 및 아미노실란계 원료 중 일방의 원료를 공급하는 공정과, 그 후, 타방의 원료를 공급하는 공정으로 구성되는 세트를 1회 수행하여, 전술한 사이클, 즉 제1층을 형성하는 공정과, 제2층을 형성하는 공정과, 제3층을 형성하는 공정으로 구성되는 사이클을 소정 횟수 수행하는 시퀀스의 예를 도시한다.
- [0209] 즉 도 6 및 도 8의 성막 시퀀스에서는,
- [0210] 처리실(201) 내의 웨이퍼(200)에 대하여 클로로실란계 원료를 공급하고, 그 후, 아미노실란계 원료를 공급하는 것에 의해 웨이퍼(200) 상에 실리콘, 질소 및 탄소를 포함하는 제1층을 형성하는 공정;
- [0211] 처리실(201) 내의 웨이퍼(200)에 대하여 아민계 원료를 공급하는 것에 의해 제1층을 개질하여 제2층으로서 실리콘 탄질화층을 형성하는 공정; 및
- [0212] 처리실(201) 내의 웨이퍼(200)에 대하여 열 또는 플라즈마로 활성화시킨 질소 함유 가스를 공급하는 것에 의해 제2층을 개질하여 제3층으로서 실리콘 탄질화층을 형성하는 공정;
- [0213] 을 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해 웨이퍼(200) 상에 소정 조성 및 소정 막 두께의 실리콘 탄질화막을 형성한다.
- [0214] 이하, 본 실시 형태의 제3 시퀀스를 구체적으로 설명한다. 여기서는 클로로실란계 원료 가스로서 HCDS가스를, 아미노실란계 원료 가스로서 3DMAS가스를, 아민계 원료 가스로서 TEA가스를, 질소 함유 가스로서 NH₃가스를 이용하여, 도 6 및 도 8의 시퀀스에 의해 기판 상에 절연막으로서 실리콘 탄질화막(SiCN막)을 형성하는 예에 대하여 설명한다.
- [0215] 웨이퍼 차지, 보트 로드, 압력 조정, 온도 조정, 웨이퍼 회전까지는 제1 시퀀스와 마찬가지로 수행한다. 그 후, 후술하는 4개의 스텝을 순차 실행한다.
- [0216] [스텝1]
- [0217] 스텝1은 제1 시퀀스의 스텝1과 마찬가지로 수행한다. 즉 스텝1에서의 처리 조건, 발생하는 반응, 형성하는 층 등은 제1 시퀀스에서의 스텝1과 마찬가지로이다. 즉 이 스텝에서는 처리실(201) 내로의 HCDS가스의 공급에 의해 웨이퍼(200) 상에 실리콘 함유층을 형성한다.
- [0218] [스텝2]
- [0219] 스텝2는 제1 시퀀스의 스텝2와 마찬가지로 수행한다. 즉 스텝2에서의 처리 조건, 발생하는 반응, 형성하는 층 등은 제1 시퀀스에서의 스텝2와 마찬가지로이다. 즉 이 스텝에서는 처리실(201) 내로의 3DMAS가스의 공급에 의해 실리콘 함유층과 3DMAS가스를 반응시켜서 Si, N 및 C를 포함하는 제1층을 형성한다.
- [0220] [스텝3]
- [0221] 스텝3은 제1 시퀀스의 스텝3과 마찬가지로 수행한다. 즉 스텝3에서의 처리 조건, 발생하는 반응, 형성하는 층 등은 제1 시퀀스에서의 스텝3과 마찬가지로이다. 즉 이 스텝에서는 처리실(201) 내로의 TEA가스의 공급에 의해 Si, N 및 C를 포함하는 제1층과 TEA가스를 반응시켜서 제1층보다 C성분의 비율이 더 많고 제1층보다 Cl 등의 불순물 성분이 더 적은 제2층(SiCN층)을 형성한다.
- [0222] 또한 TEA가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력은 스텝1 및 스텝2에서 HCDS가스, 3DMAS가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력보다 크게 하는 것이 바람직하고, 또한 후술하는 스텝4에서 NH₃가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력보다 크게 하는 것이 바람직하다. 또한 스텝4에서 NH₃가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력은 스텝1 및

스텝2에서 HCDS가스, 3DMAS가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력보다 크게 하는 것이 바람직하고, TEAgas를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력은 스텝4에서 NH₃가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력보다 크게 하는 것이 바람직하다. 즉 HCDS가스, 3DMAS가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력을 각각 P₁, P₂[Pa]이라고 하고, TEAgas를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력을 P₃[Pa]이라고 하고, NH₃가스를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력을 P₄[Pa]로 하였을 때, 압력P₁ 내지 압력P₄를 P₃>P₁,P₂의 관계를 만족시키도록 각각 설정하는 것이 바람직하고, 또한 P₃>P₄의 관계를 만족시키도록 각각 설정하는 것이 보다 바람직하고, 또한 P₃>P₄>P₁,P₂의 관계를 만족시키도록 각각 설정하는 것이 가장 바람직하다. 즉 TEAgas를 웨이퍼(200)에 대하여 공급할 때의 처리실(201) 내의 압력은 스텝1 내지 스텝4 중에서 가장 높게 하는 것이 바람직하다.

[0223] TEAgas 공급 시의 처리실(201) 내의 압력을 이와 같은 압력으로 설정하는 것에 의해 제2층(SiCN층) 중의 C성분의 비율을 N성분의 비율보다 더 크게 하는 것이 가능해지고, 보다 C리치의 SiCN층을 형성하는 것이 가능해진다. 이에 의해 스텝4에서 제2층(SiCN층)을 질화한 후에도 C성분의 비율이 N성분의 비율보다 큰 상태를 유지하는 것이 가능해지고, C농도가 높은 SiCN층을 형성하는 것이 가능해진다. 즉 C농도가 높은 SiCN막을 형성하는 것이 가능해진다.

[0224] [스텝4](NH₃가스 공급)

[0225] 스텝3이 종료되고 처리실(201) 내의 잔류 가스를 제거한 후, 제4 가스 공급관(232d)의 밸브(243d)를 열고, 제4 가스 공급관(232d) 내에 NH₃가스를 흘린다. 제4 가스 공급관(232d) 내를 흐른 NH₃가스는 매스 플로우 컨트롤러(241d)에 의해 유량 조정된다. 유량 조정된 NH₃가스는 제4 노즐(249d)의 가스 공급공(250d)으로부터 버퍼실(237) 내에 공급된다. 이 때 제1 봉 형상 전극(269) 및 제2 봉 형상 전극(270) 사이에 고주파 전력을 인가하지 않는 것에 의해 버퍼실(237) 내에 공급된 NH₃가스는 열로 활성화(여기)되어 가스 공급공(250e)으로부터 처리실(201) 내에 공급되고, 배기관(231)으로부터 배기된다[도 9의 (a) 참조]. 또한 이 때 제1 봉 형상 전극(269) 및 제2 봉 형상 전극(270) 사이에 고주파 전원(273)으로부터 정합기(272)를 개재하여 고주파 전력을 인가하는 것에 의해, 버퍼실(237) 내에 공급된 NH₃가스는 플라즈마로 활성화(여기)되어, 활성화중으로서 가스 공급공(250e)으로부터 처리실(201) 내에 공급되고, 배기관(231)으로부터 배기된다[도 9의 (b) 참조]. 이 때 웨이퍼(200)에 대하여 열 또는 플라즈마로 활성화된 NH₃가스가 공급된다. 이 때 동시에 밸브(243h)를 열고, 불활성 가스 공급관(232h) 내에 N₂가스를 흘린다. N₂가스는 NH₃가스와 함께 처리실(201) 내에 공급되고, 배기관(231)으로부터 배기된다.

[0226] 이 때 제1 노즐(249a), 제2 노즐(249b), 제3 노즐(249c) 내로의 O₂가스의 침입을 방지하기 위해서 밸브(243e, 243f, 243g)를 열고, 제1 불활성 가스 공급관(232e), 제2 불활성 가스 공급관(232f), 제3 불활성 가스 공급관(232g) 내에 N₂가스를 흘린다. N₂가스는 제1 가스 공급관(232a), 제2 가스 공급관(232b), 제3 가스 공급관(232c), 제1 노즐(249a), 제2 노즐(249b), 제3 노즐(249c)을 개재하여 처리실(201) 내에 공급되고, 배기관(231)으로부터 배기된다.

[0227] NH₃가스를 플라즈마로 활성화하지 않고 열로 활성화시켜서 흘릴 때에는 APC밸브(244)를 적절히 조정하여 처리실(201) 내의 압력을 예컨대 1Pa 내지 3,000Pa의 범위 내의 압력으로 한다. 처리실(201) 내의 압력을 이와 같은 비교적 높은 압력대로 하는 것에 의해 NH₃가스를 제4 노즐(249d) 내나 버퍼실(237) 내나 처리실(201) 내에서 비(非)플라즈마로 열적으로 활성화시키는 것이 가능해진다. 또한 NH₃가스는 열로 활성화시켜서 공급하는 것이 소프트한 반응을 발생시킬 수 있어 후술하는 질화를 소프트하게 수행할 수 있다. 또한 NH₃가스를 플라즈마로 활성화하는 것에 의해 활성화중(NH₃*) 즉 플라즈마 여기중으로서 흘릴 때에는 APC밸브(244)를 적절히 조정하여 처리실(201) 내의 압력을 예컨대 1Pa 내지 100Pa의 범위 내의 압력으로 한다. 매스 플로우 컨트롤러(241d)로 제어하는 NH₃가스의 공급 유량은 예컨대 100sccm 내지 10,000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. 매스 플로우 컨트롤러(241h, 241e, 241f, 241g)로 제어하는 N₂가스의 공급 유량은 각각 예컨대 100sccm 내지 10,000sccm의 범위 내의 유량으로 한다. 이 때 NH₃가스를 열로 활성화시켜서 흘릴 때에는 처리실(201) 내에서의 NH₃가스의 분압을 예컨대

0.01Pa 내지 2,970Pa의 범위 내의 압력으로 한다. 또한 NH₃가스를 플라즈마로 활성화시켜서 흘릴 때에는 처리실(201) 내에서의 NH₃가스의 분압을 예컨대 0.01 내지 99Pa의 범위 내의 압력으로 한다. 열로 활성화시킨 NH₃가스, 또는 NH₃가스를 플라즈마로 활성화하는 것에 의해 얻어진 활성종에 웨이퍼(200)에 대하여 공급하는 시간, 즉 가스 공급 시간(조사 시간)은 예컨대 1초 내지 120초, 바람직하게는 1초 내지 60초의 범위 내의 시간으로 한다. 이 때의 히터(207)의 온도는 스텝1 내지 스텝3과 마찬가지로 웨이퍼(200)의 온도가 예컨대 250℃ 내지 700℃, 바람직하게는 300℃ 내지 650℃, 보다 바람직하게는 350℃ 내지 600℃의 범위 내의 온도가 될 수 있는 온도로 설정한다. NH₃가스를 플라즈마로 활성화하는 경우에 고주파 전원(273)으로부터 제1 봉 형상 전극(269) 및 제2 봉 형상 전극(270) 사이에 인가하는 고주파 전력은 예컨대 50W 내지 1,000W의 범위 내의 전력이 되도록 설정한다.

[0228] 이 때, 처리실(201) 내에 흘리는 가스는 처리실(201) 내의 압력을 높게 하는 것에 의해 열적으로 활성화된 NH₃ 가스, 또는 NH₃가스를 플라즈마로 활성화하는 것에 의해 얻어진 활성종이며, 처리실(201) 내에는 HCDS가스도 3DMAS가스도 TEA가스도 흘리지 않는다. 따라서 NH₃가스는 기상 반응을 일으키지 않고 활성화된, 또는 활성종이 된 NH₃가스는 스텝3에서 웨이퍼(200) 상에 형성된 제2층(SiCN층)의 적어도 일부와 반응한다. 이에 의해 제2층은 질화되어 제3층으로 개질된다. 제3층은 제2층보다 N리치의 불순물이 적은 실리콘 탄질화층(SiCN층)이 된다.

[0229] 또한 도 9의 (a)에 도시하는 바와 같이 NH₃가스를 열로 활성화시켜서 처리실(201) 내에 흘리는 것에 의해 제2층을 열 질화하여 불순물이 적은 SiCN층으로 개질(변화)시킬 수 있다. 이 때 제2층에서의 N성분의 비율을 증가시키면서 제2층을 불순물이 적은 SiCN층으로 개질시킨다. 또한 이 때 질화종의 에너지(NH₃가스에 의한 열 질화의 작용)에 의해 제2층에서의 Si-N결합이 증가하는 한편, Si-C결합 및 Si-Si결합은 감소하고, 제2층에서의 C성분의 비율 및 Si성분의 비율이 감소한다. 또한 질화종의 에너지에 의해 제2층 중에 잔존하는 Cl 등의 불순물은 탈리되고, HCl 또는 NH₄Cl 등으로서 배제된다. 즉 질소 농도를 증가시키는 방향으로, 또한 탄소 농도 및 실리콘 농도를 감소시키는 방향으로 조성비를 변화시키면서, 제2층을 불순물이 적은 SiCN층으로 개질시킬 수 있다. 또한 이 때 처리실(201) 내의 압력이나 가스 공급 시간 등의 처리 조건을 제어하는 것에 의해, SiCN층에서의 N성분의 비율, 즉 질소 농도를 미조정할 수 있어, SiCN층의 조성비를 보다 엄밀하게 제어할 수 있다.

[0230] 또한 도 9의 (b)에 도시하는 바와 같이 NH₃가스를 플라즈마로 활성화하는 것에 의해 얻어진 활성종을 처리실(201) 내에 흘리는 것에 의해 제2층을 플라즈마 질화하여 불순물이 적은 SiCN층으로 개질(변화)시킬 수 있다. 이 때 제2층에서의 N성분의 비율을 증가시키면서 제2층을 불순물이 적은 SiCN층으로 개질시킨다. 또한 이 때 질화종, 즉 플라즈마 여기종의 에너지(NH₃가스에 의한 플라즈마 질화의 작용)에 의해 제2층에서의 Si-N결합이 증가하는 한편, Si-C결합 및 Si-Si결합은 감소하고, 제2층에서의 C성분의 비율 및 Si성분의 비율이 감소한다. 또한 플라즈마 여기종의 에너지에 의해 제2층 중에 잔존하는 Cl 등의 불순물은 탈리되고, HCl 또는 NH₄Cl 등으로서 배제된다. 즉 질소 농도를 증가시키는 방향으로, 또한 탄소 농도 및 실리콘 농도를 감소시키는 방향으로 조성비를 변화시키면서, 제2층을 불순물이 적은 SiCN층으로 개질시킬 수 있다. 또한 이 때 처리실(201) 내의 압력이나 가스 공급 시간 등의 처리 조건을 제어하는 것에 의해, SiCN층에서의 N성분의 비율, 즉 질소 농도를 미조정할 수 있어, SiCN층의 조성비를 보다 엄밀하게 제어할 수 있다.

[0231] 또한 이 때 제2층의 질화 반응은 포화시키지 않는 것이 바람직하다. 예컨대 스텝1 내지 스텝3에서 수원자층의 두께의 제2층을 형성한 경우에는 그 제2층의 일부를 질화시키는 것이 바람직하다. 이 경우, 수원자층의 두께의 제2층 전체를 질화시키지 않도록 제2층의 질화 반응이 불포화가 되는 조건 하에서 질화를 수행한다.

[0232] 또한 제2층의 질화 반응을 불포화로 하기 위해서는 스텝4에서의 처리 조건을 전술한 처리 조건으로 하면 좋지만, 또한 스텝4에서의 처리 조건을 다음 처리 조건으로 하는 것에 의해 제2층의 질화 반응을 불포화로 하는 것이 용이해진다.

[0233] [NH₃가스를 열로 활성화시켜서 흘릴 때]

[0234] 웨이퍼 온도: 500℃ 내지 600℃

[0235] 처리실 내 압력: 133Pa 내지 2,666Pa

- [0236] NH₃가스 분압: 33Pa 내지 2,515Pa
- [0237] NH₃가스 공급 유량: 1,000sccm 내지 5,000sccm
- [0238] N₂가스 공급 유량: 300sccm 내지 3,000sccm
- [0239] NH₃가스 공급 시간: 6초 내지 60초
- [0240] [NH₃가스를 플라즈마로 활성화시켜서 흘릴 때]
- [0241] 웨이퍼 온도: 500℃ 내지 600℃
- [0242] 처리실 내 압력: 33Pa 내지 80Pa
- [0243] NH₃가스 분압: 8Pa 내지 75Pa
- [0244] NH₃가스 공급 유량: 1,000sccm 내지 5,000sccm
- [0245] N₂가스 공급 유량: 300sccm 내지 3,000sccm
- [0246] NH₃가스 공급 시간: 6초 내지 60초
- [0247] (잔류 가스 제거)
- [0248] 웨이퍼(200) 상에 제3층이 형성된 후, 제4 가스 공급관(232d)의 밸브(243d)를 닫고, NH₃가스의 공급을 정지한다. 이 때 배기관(231)의 APC밸브(244)는 연 상태로 하여 진공 펌프(246)에 의해 처리실(201) 내를 진공 배기하여 처리실(201) 내에 잔류하는 미반응 또는 제3층 형성에 기여한 후의 NH₃가스나 반응 부생성물을 처리실(201) 내로부터 배제한다. 또한 밸브(243h, 243e, 243f, 243g)는 연 상태로 하여 불활성 가스로서의 N₂가스의 처리실(201) 내로의 공급을 유지한다. N₂가스는 퍼지 가스로서 작용하고, 이에 의해 처리실(201) 내에 잔류하는 미반응 또는 제3층 형성으로 기여한 후의 NH₃가스나 반응 부생성물을 처리실(201) 내로부터 배제하는 효과를 높일 수 있다.
- [0249] 또한 이 때 처리실(201) 내에 잔류하는 가스를 완전히 배제하지 않아도 좋고, 처리실(201) 내를 완전히 퍼지하지 않아도 좋다. 처리실(201) 내에 잔류하는 가스가 미량이면, 그 후에 수행되는 스텝1에서 악영향이 발생하지 않는다. 이 때 처리실(201) 내에 공급하는 N₂가스의 유량도 대유량으로 할 필요는 없고, 예컨대 반응관(203)[처리실(201)]의 용적과 같은 정도의 양을 공급하는 것에 의해 스텝1에서 악영향이 발생하지 않을 정도의 퍼지를 수행할 수 있다. 이와 같이 처리실(201) 내를 완전히 퍼지하지 않는 것에 의해 퍼지 시간을 단축하여 스루풋을 향상시킬 수 있다. 또한 N₂가스의 소비도 필요 최소한으로 억제하는 것이 가능해진다.
- [0250] 질소 함유 가스로서는 NH₃가스를 열이나 플라즈마로 활성화한 가스 외에 디아젠(N₂H₂) 가스, 히드라진(N₂H₄) 가스, N₃H₅가스 등을 열이나 플라즈마로 활성화한 가스를 이용해도 좋고, 이들의 가스를 Ar가스, He가스, Ne가스, Xe가스 등의 희가스로 희석한 가스를 열이나 플라즈마로 활성화하여 이용해도 좋다.
- [0251] (소정 횟수 실시)
- [0252] 전술한 스텝1 내지 스텝4를 1사이클로 하여 이 사이클을 1회 이상(소정 횟수) 수행하는 것에 의해 웨이퍼(200) 상에 소정 조성 및 소정 막 두께의 실리콘 탄질화막(SiCN막)을 성막할 수 있다. 또한 전술한 사이클은 복수 회 반복하는 것이 바람직하다. 즉 1사이클당 형성하는 SiCN층의 두께를 원하는 막 두께보다 작게 하여 전술한 사이클을 원하는 막 두께가 될 때까지 복수 회 반복하는 것이 바람직하다. 또한 SiCN막은 실리콘(Si), 탄소(C) 및 질소(N)를 포함하는 박막이라고도 할 수 있다.
- [0253] 또한 전술한 스텝1과 스텝2를 교호적으로 소정 횟수 수행하는 공정과, 스텝3을 수행하는 공정과, 스텝4를 수행하는 공정을 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 웨이퍼(200) 상에 소정 조성 및 소정 막 두께의 SiCN막을 성막해도 좋다. 즉 전술한 스텝1 및 스텝2를 1세트로 하여 이 세트를 소정 횟수 수행하는 공정과, 스텝3을 수행하는 공정과, 스텝4를 수행하는 공정을 1사이클로 하여 이 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해,

웨이퍼(200) 상에 소정 막 두께의 SiCN막을 성막해도 좋다.

- [0254] 전술한 스텝1 및 스텝2를 1세트로 하여 이 세트를 소정 횟수 수행하는 공정과, 스텝3을 수행하는 공정과, 스텝4를 수행하는 공정을 1사이클로 하여 이 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해, SiCN막의 조성비의 제어성을 향상시킬 수 있다. 즉 스텝1 및 스텝2에서 구성되는 세트 수를 증감하는 것에 의해 제1층의 실리콘 성분, 질소 성분, 탄소 성분의 절대량을 증감시킬 수 있고, 이와 같이 하여 각 성분의 절대량을 증감시킨 제1층을 스텝3 및 스텝4에서 개질하는 것에 의해, SiCN층의 각 성분의 비율을 세트 수에 의해 조정할 수 있어, 최종적으로 형성하는 SiCN막의 각 성분의 비율을 세트 수에 의해 제어할 수 있다.
- [0255] 또한 스텝1 및 스텝2에서 구성되는 세트 수를 늘리는 것에 의해 1사이클당 형성하는 제1층의 층수, 즉 1사이클당 형성하는 제1층의 두께를 세트 수만큼 증가시킬 수 있고, 사이클 레이트(단위 사이클당 형성되는 SiCN층의 두께)를 향상시키는 것이 가능해진다. 또한 이에 의해 성막 레이트(단위 시간당 형성되는 SiCN막의 막 두께)도 향상시킬 수 있다.
- [0256] 또한 전술한 스텝1 내지 스텝3을 1세트로 하여 이 세트를 소정 횟수 수행하는 공정과, 스텝4를 수행하는 공정을 1사이클로 하여 이 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 웨이퍼(200) 상에 소정 막 두께의 SiCN막을 성막해도 좋다.
- [0257] 전술한 스텝1 내지 스텝3을 1세트로 하여 이 세트를 소정 횟수 수행하는 공정과, 스텝4를 수행하는 공정을 1사이클로 하여 이 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해, SiCN막의 조성비의 제어성을 향상시킬 수 있다. 즉 스텝1 내지 스텝3에서 구성되는 세트 수를 증감하는 것에 의해 제2층의 실리콘 성분, 질소 성분, 탄소 성분의 절대량을 증감시킬 수 있고, 이와 같이 하여 각 성분의 절대량을 증감시킨 제2층을 스텝4에서 개질하는 것에 의해 SiCN층의 각 성분의 비율을 세트 수에 의해 조정할 수 있어, 최종적으로 형성하는 SiCN막의 각 성분의 비율을 세트 수에 의해 제어할 수 있다.
- [0258] 또한 스텝1 내지 스텝3에서 구성되는 세트 수를 늘리는 것에 의해, 1사이클당 형성하는 제2층의 층수, 즉 1사이클당 형성하는 제2층의 두께를 세트 수만큼 증가시킬 수 있고, 사이클 레이트(단위 사이클당 형성되는 SiCN층의 두께)를 향상시키는 것이 가능해진다. 또한 이에 의해 성막 레이트(단위 시간당 형성되는 SiCN막의 막 두께)도 향상시킬 수 있다.
- [0259] 소정 조성을 가지는 소정 막 두께의 SiCN막을 형성하는 성막 처리가 이루어지면, 가스 퍼지, 불활성 가스 치환, 대기압 복귀, 보트 언로드, 웨이퍼 디스차지가 제1 시퀀스와 마찬가지로 수행된다.
- [0260] 본 실시 형태에 의하면, 클로로실란계 원료나 아미노실란계 원료를 이용하여 절연막을 형성하는 경우에 저온 영역에서 실리콘 밀도가 높은 소망 조성의 실리콘 절연막을 형성할 수 있다. 또한 이상적 양론비의 실리콘 절연막도 형성할 수 있다. 또한 발명자들의 실험에 의하면, 클로로실란계 원료 단체를 이용하는 경우, 500℃ 이하의 온도대에서는 생산 효율을 만족시키는 성막 레이트로 웨이퍼 상에 실리콘을 퇴적시키는 것은 곤란하였다. 또한 아미노실란계 원료 단체를 이용하는 경우, 500℃ 이하의 온도대에서는 웨이퍼 상으로의 실리콘의 퇴적도 확인되지 않았다. 하지만 본 실시 형태의 기법에 의하면, 500℃ 이하의 저온 영역에서도 생산 효율을 만족시키는 성막 레이트로 양질의 실리콘 절연막을 형성하는 것이 가능해진다.
- [0261] 또한 성막 온도를 저온화시키면, 통상적으로 분자의 운동 에너지가 저하하여, 클로로실란계 원료에 포함되는 염소나 아미노실란계 원료에 포함되는 아민의 반응·탈리가 발생하기 어려워져, 이들의 리간드가 웨이퍼 표면에 잔류한다. 그리고 이들의 잔류한 리간드가 입체 장애(障害)가 되는 것에 의해 웨이퍼 표면 상으로의 실리콘의 흡착이 저해되어, 실리콘 밀도가 저하하고 막의 열화가 야기된다. 하지만 그와 같은 반응·탈리가 진행되기 어려운 조건 하에서도 2개의 실란 소스, 즉 클로로실란계 원료와 아미노실란계 원료를 적절하게 반응시키는 것에 의해, 그들의 잔류 리간드를 탈리시키는 것이 가능해진다. 그리고 그들 잔류 리간드의 탈리에 의해 입체 장애가 해소되어, 이에 의해 개방된 사이트에 실리콘을 흡착시키는 것이 가능해지고 실리콘 밀도를 높이는 것이 가능해진다. 이와 같이 하여 500℃ 이하의 저온 영역에서도 실리콘 밀도가 높은 막을 형성할 수 있게 될 것으로 생각된다.
- [0262] 또한 본 실시 형태에 의하면, 클로로실란계 원료를 공급하고, 그 후, 아미노실란계 원료를 공급하여 웨이퍼 상에 Si, N 및 C를 포함하는 제1층, 즉 실리콘 절연층을 형성한 후, 또한 아민계 원료를 공급하였기 때문에, 실리콘 절연층의 질소 농도 또는 탄소 농도를 적절히 조정할 수 있고, 조성비를 제어하면서 원하는 특성을 가지는 실리콘 절연막을 형성할 수 있다.
- [0263] 또한 본 실시 형태에 의하면, 클로로실란계 원료를 공급하고, 그 후, 아미노실란계 원료를 공급하여 웨이퍼 상

에 Si, N 및 C를 포함하는 제1층, 즉 실리콘 절연층을 형성한 후, 아민계 원료를 공급하고, 그 후, 또한 산화 가스, 또는 질화 가스를 공급하였기 때문에, 실리콘 절연층의 질소 농도, 탄소 농도, 또는 산소 농도를 적절히 조정할 수 있고, 조성비를 제어하면서 원하는 특성을 가지는 실리콘 절연막을 형성할 수 있다.

[0264] 또한 본 실시 형태에 의하면, 아민계 원료를 공급할 때의 처리실 내의 압력을 클로로실란계 원료, 아미노실란계 원료, 반응 가스를 공급할 때의 처리실 내의 압력보다 크게 할 수 있다. 또한 반응 가스를 공급할 때의 처리실 내의 압력을 클로로실란계 원료, 아미노실란계 원료를 공급할 때의 처리실 내의 압력보다 크게 하고, 아민계 원료를 공급할 때의 처리실 내의 압력을 반응 가스를 공급할 때의 처리실 내의 압력보다 크게 할 수 있다. 이와 같이 처리실 내의 압력을 조정하는 것에 의해 보다 C리치의 제2층(SiCN층)을 형성하는 것이 가능해진다. 이에 의해 제2층(SiCN층)을 산화 또는 질화한 후에도 C성분의 비율이 N성분의 비율보다 큰 상태를 유지하는 것이 가능해지고, C농도가 높은 SiOCN막, SiOC막 또는 SiCN막을 형성하는 것이 가능해진다.

[0265] 또한 본 실시 형태에 의하면, 스텝1 및 스텝2를 1세트로 하여 이 세트를 소정 횟수 수행하는 공정과, 스텝3을 수행하는 공정을 1사이클로 하여, 이 사이클을 소정 횟수 수행하는 것도 가능하다(제1 시퀀스). 또한 스텝1 및 스텝2를 1세트로 하여 이 세트를 소정 횟수 수행하는 공정과, 스텝3을 수행하는 공정과, 스텝4를 수행하는 공정을 1사이클로 하여 이 사이클을 소정 횟수 수행하는 것도 가능하다(제2, 3시퀀스). 또한 스텝1 내지 스텝3을 1세트로 하여 이 세트를 소정 횟수 수행하는 공정과, 스텝4를 수행하는 공정을 1사이클로 하여 이 사이클을 소정 횟수 수행하는 것도 가능하다(제2 및 제3 시퀀스). 이와 같은 시퀀스로 성막을 수행하는 것에 의해 실리콘 절연막(SiOCN막, SiOC막 또는 SiCN막)의 질소 농도, 탄소 농도, 또는 산소 농도를 적절하게 조정할 수 있고, 실리콘 절연막의 조성비의 제어성을 향상시킬 수 있다. 또한 사이클 레이트를 향상시킬 수 있고, 성막 레이트를 향상시키는 것도 가능해진다. 또한 사이클마다 세트 수를 변화시키는 것에 의해 막 두께 방향에서 조성비가 다른 실리콘 절연막을 형성하는 것도 가능해진다. 예컨대 막 두께 방향(깊이 방향)에서 질소 농도, 탄소 농도, 또는 산소 농도가 서서히 높아질 수 있는 조성을 가지는 실리콘 절연막이나, 막 두께 방향(깊이 방향)에서 질소 농도, 탄소 농도, 또는 산소 농도가 서서히 낮아질 수 있는 조성을 가지는 실리콘 절연막을 형성하는 것도 가능하다.

[0266] 또한 본 실시 형태의 기법에 의해 형성한 실리콘 절연막을 사이드 월 스페이서로서 사용하는 것에 의해 리크 전류가 적고 가공성이 뛰어난 디바이스 형성 기술을 제공하는 것이 가능해진다.

[0267] 또한 본 실시 형태의 기법에 의해 형성한 실리콘 절연막을 에칭 스톱퍼로서 사용하는 것에 의해 가공성이 뛰어난 디바이스 형성 기술을 제공하는 것이 가능해진다.

[0268] 본 실시 형태에 의하면, 저온 영역에서도 플라즈마를 이용하지 않고, 이상적 양론비의 실리콘 절연막을 형성할 수 있다. 또한 플라즈마를 이용하지 않고 실리콘 절연막을 형성할 수 있기 때문에, 예컨대 DPT의 SADP막 등, 플라즈마 데미지를 염려하는 공정에 대한 적용도 가능해진다.

[0269] 또한 전술한 실시 형태에서는 각 시퀀스에서 Si, N 및 C를 포함하는 제1층을 형성할 때에 처리실(201) 내의 웨이퍼(200)에 대하여 클로로실란계 원료를 공급하고, 그 후, 아미노실란계 원료를 공급하는 예에 대하여 설명하였지만, 원료의 흘리는 방법은 반대이어도 좋다. 즉 아미노실란계 원료를 공급하고, 그 후, 클로로실란계 원료를 공급해도 좋다. 즉 클로로실란계 원료 및 아미노실란계 원료 중 일방의 원료를 공급하고, 그 후, 타방의 원료를 공급하면 좋다. 또한 클로로실란계 원료 및 아미노실란계 원료 중 일방의 원료를 공급하는 공정과, 그 후, 타방의 원료를 공급하는 공정을 교호적으로 소정 횟수 수행하면 좋다. 이와 같이 원료를 흘리는 순서를 바꾸는 것에 의해 각 시퀀스에서 형성되는 박막의 막질이나 조성비를 변화시키는 것도 가능하다.

[0270] 또한 클로로실란계 원료와 아미노실란계 원료를 흘리는 순서뿐만 아니라 클로로실란계 원료 및 아미노실란계 원료를 포함하는 모든 가스를 흘리는 순서를 바꾸는 것에 의해 각 시퀀스에서 형성되는 박막의 막질이나 조성비를 변화시키는 것도 가능하다.

[0271] 또한 전술한 실시 형태에서는 각 시퀀스에서 Si, N 및 C를 포함하는 제1층을 형성할 때에 클로로실란계 원료와 아미노실란계 원료를 이용하는 예에 대하여 설명하였지만, 클로로실란계 원료 대신에 클로로실란계 원료 이외의 할로젠계의 리간드를 가지는 실란계 원료를 이용해도 좋다. 예컨대 클로로실란계 원료 대신에 플루오로실란계 원료를 이용해도 좋다. 여기서 플루오로실란계 원료란 플루오로기를 포함하는 실란계 원료이며, 적어도 실리콘(Si) 및 불소(F)를 포함하는 원료다. 플루오로실란계 원료 가스로서는 예컨대 4불화규소(SiF₄) 가스나 6불화2규소(Si₂F₆) 가스 등의 불화규소 가스를 이용할 수 있다. 이 경우, 각 시퀀스에서 Si, N 및 C를 포함하는 제1층을 형성할 때에 처리실(201) 내의 웨이퍼(200)에 대하여 플루오로실란계 원료를 공급하고, 그 후, 아미노실란계 원료를 공급하거나 아미노실란계 원료를 공급하고, 그 후, 플루오로실란계 원료를 공급하거나 이들을 교호적으로

소정 횟수 수행한다.

- [0272] 또한 전술한 실시 형태에서는 제3 시퀀스의 스텝4에서 플라즈마를 이용하는 예에 대하여 설명하였지만, 다른 시퀀스의 각 스텝에서 플라즈마를 이용해도 좋다. 예컨대 각 시퀀스의 각 스텝에서 각 가스를 플라즈마로 활성화하여 공급하는 것에 의해 플라즈마 질화(질소 도핑), 플라즈마 탄화(탄소 도핑), 플라즈마 산화(산소 도핑)에 의해 각 층의 개질을 수행해도 좋다. 단, 플라즈마의 사용은 플라즈마 데미지가 우려되는 공정에는 적합하지 않고, 그 외의 플라즈마 데미지의 우려가 없는 공정에 적용하는 것이 바람직하다.
- [0273] 또한 산소 함유 가스를 공급하는 스텝에서는 산소 함유 가스와 함께 수소 함유 가스(환원성 가스)를 공급해도 좋다. 대기압 미만의 압력(감압) 분위기 하에 있는 처리실(201) 내에 산소 함유 가스와 수소 함유 가스를 공급하면, 처리실(201) 내에서 산소 함유 가스와 수소 함유 가스가 반응해 원자상(原子狀) 산소(atomicoxygen, O) 등의 H₂O 비함유 산소를 포함하는 산화종이 생성되고, 이 산화종에 의해 각 층을 산화할 수 있다. 이 경우, 산소 함유 가스 단체로 산화하는 것보다 높은 산화력으로 산화를 수행할 수 있다. 이 산화 처리는 비(非)플라즈마의 감압 분위기 하에서 수행된다. 수소 함유 가스(환원성 가스)로서는 예컨대 수소(H₂) 가스나 중수소(D₂) 가스를 이용할 수 있다.
- [0274] 또한 전술한 실시 형태에서는 각 시퀀스에서 Si, N 및 C를 포함하는 제1층을 형성할 때에 처리실(201) 내의 웨이퍼(200)에 대하여 클로로실란계 원료를 공급하고, 그 후, 아미노실란계 원료를 공급하는 예에 대하여 설명하였지만, 클로로실란계 원료와 아미노실란계 원료를 동시에 처리실(201) 내의 웨이퍼(200)에 대하여 공급하여 CVD반응을 발생시켜도 좋다. 이 경우에서의 처리 조건도 전술한 실시 형태의 각 시퀀스에서의 처리 조건과 마찬가지로 처리 조건으로 하면 좋다. 처리실(201) 내의 웨이퍼(200)에 대하여 클로로실란계 원료와 아미노실란계 원료를 순차 공급하지 않고 동시에 공급해도 전술한 실시 형태와 마찬가지로의 작용 효과를 얻을 수 있다. 단, 전술한 실시 형태와 같이 각 원료를 순차 공급하는 것이, 즉 클로로실란계 원료와 아미노실란계 원료를 그들 사이에 처리실(201) 내의 퍼지를 개재하여 교호적으로 공급하는 것이 클로로실란계 원료와 아미노실란계 원료를 표면 반응이 지배적인 조건 하에서 적절하게 반응시킬 수 있고, 막 두께 제어의 제어성을 향상시킬 수 있다.
- [0275] 또한 전술한 실시 형태에서는 각 시퀀스에서 처리실 내에서 웨이퍼 상에 한 번에 1종류의 박막(단막)을 형성하는 예에 대하여 설명하였지만, 전술한 각 시퀀스를 적절히 조합하는 것에 의해 처리실 내에서 웨이퍼 상에 한 번에 2종류 이상의 박막의 적층막도 형성할 수 있다. 예컨대 처리실 내에서 도 4의 시퀀스와 도 5의 시퀀스를 인시츄(in-situ)로 교호적으로 수행하는 것에 의해, SiCN막과, SiOCN막 또는 SiOC막이 교호적으로 적층된 적층막을 형성할 수 있다. 또한 예컨대 처리실 내에서 도 5의 시퀀스와 도 6의 시퀀스를 인시츄로 교호적으로 수행하는 것에 의해 SiOCN막 또는 SiOC막과 SiCN막이 교호적으로 적층된 적층막을 형성할 수 있다.
- [0276] 이와 같이 본 발명은 단막뿐만 아니라 적층막을 형성하는 경우에도 바람직하게 적용할 수 있고, 이 경우에도 전술한 실시 형태와 마찬가지로의 작용 효과를 얻을 수 있다.
- [0277] 또한 전술한 실시 형태에서는 박막으로서 반도체 원소인 실리콘을 포함하는 실리콘계 절연막을 형성하는 예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 하프늄(Hf), 탄탈(Ta), 알루미늄(Al), 몰리브덴(Mo) 등의 금속 원소를 포함하는 금속계 박막을 형성하는 경우에도 적용할 수 있다.
- [0278] 예컨대 본 발명은 티타늄 탄질화막(TiCN막), 티탄산탄질화막(TiOCN막), 티탄산탄화막(TiOC막)이나, 이들을 조합하거나 혼합시킨 Ti계 박막이나, 이들의 적층막을 형성하는 경우에도 적용할 수 있다.
- [0279] 또한 예컨대 본 발명은 지르코늄 탄질화막(ZrCN막), 지르코늄 산탄질화막(ZrOCN막), 지르코늄 산탄화막(ZrOC막)이나, 이들을 조합하거나 혼합시킨 Zr계 박막이나, 이들의 적층막을 형성하는 경우에도 적용할 수 있다.
- [0280] 또한 예컨대 본 발명은 하프늄 탄질화막(HfCN막), 하프늄 산탄질화막(HfOCN막), 하프늄 산탄화막(HfOC막)이나, 이들을 조합하거나 혼합시킨 Hf계 박막이나, 이들의 적층막을 형성하는 경우에도 적용할 수 있다.
- [0281] 또한 예컨대 본 발명은 탄탈 탄질화막(TaCN막), 탄탈 산탄질화막(TaOCN막), 탄탈 산탄화막(TaOC막)이나, 이들을 조합하거나 혼합시킨 Ta계 박막이나, 이들의 적층막을 형성하는 경우에도 적용할 수 있다.
- [0282] 또한 예컨대 본 발명은 알루미늄 탄질화막(AlCN막), 알루미늄 산탄질화막(AlOCN막), 알루미늄 산탄화막(AlOC막)이나, 이들을 조합하거나 혼합시킨 Al계 박막이나, 이들의 적층막을 형성하는 경우에도 적용할 수 있다.
- [0283] 또한 예컨대 본 발명은 몰리브덴 탄질화막(MoCN막), 몰리브덴 산탄질화막(MoOCN막), 몰리브덴 산탄화막(MoOC막)이나, 이들을 조합하거나 혼합시킨 Mo계 박막이나, 이들의 적층막을 형성하는 경우에도 적용할 수 있다.

- [0284] 이 경우, 전술한 실시 형태에서의 클로로실란계 원료 대신에 금속 원소 및 클로로기를 포함하는 원료(제1 원료)를 이용하고, 아미노실란계 원료 대신에 금속 원소 및 아미노기를 포함하는 원료(제2 원료)를 이용하여, 전술한 실시 형태와 마찬가지로의 시퀀스에 의해 성막을 수행할 수 있다.
- [0285] 예컨대 전술한 실시 형태의 제1 시퀀스를 금속계 박막의 성막에 적용하는 경우,
- [0286] 처리실(201) 내의 웨이퍼(200)에 대하여 금속 원소 및 클로로기를 포함하는 제1 원료와, 금속 원소 및 아미노기를 포함하는 제2 원료를 교호적으로 공급하는 것에 의해, 웨이퍼(200) 상에 금속 원소, 질소 및 탄소를 포함하는 제1층을 형성하는 공정; 및
- [0287] 처리실(201) 내의 웨이퍼(200)에 대하여 아민계 원료를 공급하는 것에 의해 제1층을 개질하여 제2층으로서 금속 탄질화층을 형성하는 공정;
- [0288] 을 교호적으로 소정 횟수 수행하는 것에 의해 웨이퍼(200) 상에 소정 조성 및 소정 막 두께의 금속 탄질화막을 형성한다.
- [0289] 또한 전술한 실시 형태의 제2 시퀀스를 금속계 박막의 성막에 적용하는 경우,
- [0290] 처리실(201) 내의 웨이퍼(200)에 대하여 금속 원소 및 클로로기를 포함하는 제1 원료와, 금속 원소 및 아미노기를 포함하는 제2 원료를 교호적으로 공급하는 것에 의해, 웨이퍼(200) 상에 금속 원소, 질소 및 탄소를 포함하는 제1층을 형성하는 공정;
- [0291] 처리실(201) 내의 웨이퍼(200)에 대하여 아민계 원료를 공급하는 것에 의해 제1층을 개질하여 제2층으로서 금속 탄질화층을 형성하는 공정; 및
- [0292] 처리실(201) 내의 웨이퍼(200)에 대하여 열로 활성화시킨 산소 함유 가스(산화 가스)를 공급하는 것에 의해 제2층을 산화하여 제3층으로서 금속 산탄질화층 또는 금속 산탄화층을 형성하는 공정;
- [0293] 을 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해 웨이퍼(200) 상에 소정 조성 및 소정 막 두께의 금속 산탄질화막 또는 금속 산탄화막을 형성한다.
- [0294] 또한 전술한 실시 형태의 제3 시퀀스를 금속계 박막의 성막에 적용하는 경우,
- [0295] 처리실(201) 내의 웨이퍼(200)에 대하여 금속 원소 및 클로로기를 포함하는 제1 원료와, 금속 원소 및 아미노기를 포함하는 제2 원료를 교호적으로 공급하는 것에 의해, 웨이퍼(200) 상에 금속 원소, 질소 및 탄소를 포함하는 제1층을 형성하는 공정;
- [0296] 처리실(201) 내의 웨이퍼(200)에 대하여 아민계 원료를 공급하는 것에 의해 제1층을 개질하여 제2층으로서 금속 탄질화층을 형성하는 공정; 및
- [0297] 처리실(201) 내의 웨이퍼(200)에 대하여 열 또는 플라즈마로 활성화시킨 질소 함유 가스(질화 가스)를 공급하는 것에 의해 제2층을 질화하여 제3층으로서 금속 탄질화층을 형성하는 공정;
- [0298] 을 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해 웨이퍼(200) 상에 소정 조성 및 소정 막 두께의 금속 탄질화막을 형성한다.
- [0299] 또한 어떠한 경우에도 「금속 원소 및 클로로기를 포함하는 제1 원료와, 금속 원소 및 아미노기를 포함하는 제2 원료를 교호적으로 공급한다」란 금속 원소 및 클로로기를 포함하는 제1 원료 및 금속 원소 및 아미노기를 포함하는 제2 원료 중 일방의 원료를 처리실(201) 내의 웨이퍼(200)에 대하여 공급하고, 그 후, 제1 원료 및 제2 원료 중 일방의 원료와는 다른 타방의 원료를 처리실(201) 내의 웨이퍼(200)에 대하여 공급하고, 이를 1세트로 한 경우, 이 세트를 1회 수행하는 경우와, 이 세트를 복수 회 반복하는 경우의 양방을 포함한다. 즉 이 세트를 1회 이상(소정 횟수) 수행하는 것을 의미한다.
- [0300] 예컨대 금속계 박막으로서 Ti계 박막을 형성하는 경우에는 제1 원료로서 티타늄테트라클로라이드($TiCl_4$) 등의 Ti 및 클로로기를 포함하는 원료를 이용하고, 제2 원료로서 테트라키스에틸메틸아미노티타늄($Ti[N(C_2H_5)(CH_3)]_4$, 약칭: TEMAT), 테트라키스디메틸아미노티타늄($Ti[N(CH_3)_2]_4$, 약칭: TDMAT), 테트라키스디에틸아미노티타늄($Ti[N(C_2H_5)_2]_4$, 약칭: TDEAT) 등의 Ti 및 아미노기를 포함하는 원료를 이용할 수 있다. 아민계 원료나 산소 함유 가스나 질소 함유 가스로서는 전술한 실시 형태와 마찬가지로의 가스를 이용할 수 있다. 또한 이 때의 처리 조건은 예컨대 전술한 실시 형태와 마찬가지로의 처리 조건으로 할 수 있다.

- [0301] 또한 예컨대 금속계 박막으로서 Zr계 박막을 형성하는 경우에는 제1 원료로서 지르코늄테트라클로라이드($ZrCl_4$) 등의 Zr 및 클로로기를 포함하는 원료를 이용하고, 제2 원료로서 테트라키스에틸메틸아미노지르코늄($Zr[N(C_2H_5)(CH_3)]_4$, 약칭: TEMAZ), 테트라키스디메틸아미노지르코늄($Zr[N(CH_3)_2]_4$, 약칭: TDMAZ), 테트라키스디에틸아미노지르코늄($Zr[N(C_2H_5)_2]_4$, 약칭: TDEAZ) 등의 Zr 및 아미노기를 포함하는 원료를 이용할 수 있다. 아민계 원료나 산소 함유 가스나 질소 함유 가스로서는 전술한 실시 형태와 마찬가지로의 가스를 이용할 수 있다. 또한 이 때의 처리 조건은 예컨대 전술한 실시 형태와 마찬가지로의 처리 조건으로 할 수 있다.
- [0302] 또한 예컨대 금속계 박막으로서 Hf계 박막을 형성하는 경우는 제1 원료로서 하프늄테트라클로라이드($HfCl_4$) 등의 Hf 및 클로로기를 포함하는 원료를 이용하고, 제2 원료로서 테트라키스에틸메틸아미노하프늄($Hf[N(C_2H_5)(CH_3)]_4$, 약칭: TEMAH), 테트라키스디메틸아미노하프늄($Hf[N(CH_3)_2]_4$, 약칭: TDMAH), 테트라키스디에틸아미노하프늄($Hf[N(C_2H_5)_2]_4$, 약칭: TDEAH) 등의 Hf 및 아미노기를 포함하는 원료를 이용할 수 있다. 아민계 원료나 산소 함유 가스나 질소 함유 가스로서는 전술한 실시 형태와 마찬가지로의 가스를 이용할 수 있다. 또한 이 때의 처리 조건은 예컨대 전술한 실시 형태와 마찬가지로의 처리 조건으로 할 수 있다.
- [0303] 이와 같이 본 발명은 실리콘계 박막뿐만 아니라 금속계 박막의 성막에도 적용할 수 있고, 이 경우에도 전술한 실시 형태와 마찬가지로의 작용 효과를 얻을 수 있다.
- [0304] 즉 본 발명은 반도체 원소나 금속 원소 등의 소정 원소를 포함하는 박막을 형성하는 경우에 적용할 수 있다.
- [0305] 또한 전술한 실시 형태에서는 한 번에 복수 개의 기판을 처리하는 배치(batch)식의 기판 처리 장치를 이용하여 성막하는 예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되지 않고, 한 번에 1매 또는 수 개의 기판을 처리하는 매엽식의 기판 처리 장치를 이용하여 성막하는 경우에도 바람직하게 적용할 수 있다.
- [0306] 또한 전술한 각 실시 형태, 각 성막 시퀀스, 각 변형예, 각 응용예 등은 적절히 조합하여 이용할 수 있다.
- [0307] 또한 본 발명은 예컨대 기존의 기판 처리 장치의 프로세스 레시피를 변경하는 것에 의해서도 실현할 수 있다. 프로세스 레시피를 변경하는 경우에는 본 발명에 따른 프로세스 레시피를 전기 통신 회선이나 상기 프로세스 레시피를 기록한 기록 매체를 개재하여 기존의 기판 처리 장치에 인스톨하거나, 또한 기존의 기판 처리 장치의 입출력 장치를 조작하여, 그 프로세스 레시피 자체를 본 발명에 따른 프로세스 레시피로 변경하는 것도 가능하다.
- [0308] 이하, 본 발명의 바람직한 형태에 대하여 부기(附記)한다.
- [0309] (부기1)
- [0310] 본 발명의 일 형태에 의하면,
- [0311] 처리실 내의 기판에 소정 원소 및 할로젠기를 포함하는 제1 원료 가스를 공급하는 공정과, 상기 처리실 내의 상기 기판에 상기 소정 원소 및 아미노기를 포함하는 제2 원료 가스를 공급하는 공정을 교호적으로 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 상기 기판 상에 상기 소정 원소, 질소 및 탄소를 포함하는 제1층을 형성하는 공정;
- [0312] 상기 처리실 내의 상기 기판에 아민계 원료 가스를 공급하는 것에 의해 상기 제1층을 개질하여 제2층을 형성하는 공정; 및
- [0313] 상기 처리실 내의 상기 기판에 상기 각 원료 가스와는 다른 반응 가스를 공급하는 것에 의해 상기 제2층을 개질하여 제3층을 형성하는 공정;
- [0314] 을 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해 상기 기판 상에 상기 소정 원소를 포함하는 소정 조성의 박막을 형성하는 공정을 포함하는 반도체 장치의 제조 방법이 제공된다.
- [0315] 여기서 「제1 원료 가스를 공급하는 공정과, 제2 원료 가스를 공급하는 공정을 교호적으로 소정 횟수 수행한다」란 제1 원료 가스 및 제2 원료 가스 중 일방의 원료 가스를 공급하는 공정과, 그 후, 제1 원료 가스 및 제2 원료 가스 중의 상기 뿐인 원료 가스와는 다른 타방의 원료 가스를 공급하는 공정을 1세트로 한 경우, 이 세트를 1회 수행하는 경우와, 이 세트를 복수 회 반복하는 경우의 양방을 포함한다. 즉 이 세트를 1회 이상(소정 횟수) 수행하는 것을 의미한다.
- [0316] 또한 「제1층을 형성하는 공정과, 제2층을 형성하는 공정과, 제3층을 형성하는 공정을 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행한다」란 이 사이클을 1회 수행하는 경우와, 이 사이클을 복수 회 반복하는 경우의 양방을 포함한다.

즉 이 사이클을 1회 이상(소정 횟수) 수행하는 것을 의미한다.

- [0317] 또한 본 명세서에서 이와 마찬가지로의 표현들은 이와 마찬가지로의 의미로서 이용된다.
- [0318] (부기2)
- [0319] 부기1의 반도체 장치의 제조 방법으로서, 바람직하게는,
- [0320] 상기 아민계 원료 가스를 공급할 때의 상기 처리실 내의 압력을 상기 제1 원료 가스, 상기 제2 원료 가스 및 상기 반응 가스를 공급할 때의 상기 처리실 내의 압력보다 크게 한다.
- [0321] (부기3)
- [0322] 부기2의 반도체 장치의 제조 방법으로서, 바람직하게는,
- [0323] 상기 아민계 원료 가스를 공급할 때의 상기 처리실 내의 압력을 상기 반응 가스를 공급할 때의 상기 처리실 내의 압력보다 크게 하고, 상기 반응 가스를 공급할 때의 상기 처리실 내의 압력을 상기 제1 원료 가스 및 상기 제2 원료 가스를 공급할 때의 상기 처리실 내의 압력보다 크게 한다.
- [0324] (부기4)
- [0325] 부기3의 반도체 장치의 제조 방법으로서, 바람직하게는,
- [0326] 상기 제3층을 형성하는 공정에서는 상기 기관에 상기 반응 가스로서 산화 가스를 공급하는 것에 의해 상기 제3층으로서 산탄질화층 또는 산탄화층을 형성하고,
- [0327] 상기 박막을 형성하는 공정에서는 상기 박막으로서 산탄질화막 또는 산탄화막을 형성한다.
- [0328] (부기5)
- [0329] 부기3의 반도체 장치의 제조 방법으로서, 바람직하게는,
- [0330] 상기 제3층을 형성하는 공정에서는 상기 기관에 상기 반응 가스로서 질화 가스를 공급하는 것에 의해 상기 제3층으로서 탄질화층을 형성하고,
- [0331] 상기 박막을 형성하는 공정에서는 상기 박막으로서 탄질화막을 형성한다.
- [0332] (부기6)
- [0333] 본 발명의 다른 형태에 의하면,
- [0334] 처리실 내의 기관에 소정 원소 및 할로젠기를 포함하는 제1 원료 가스를 공급하는 공정과, 상기 처리실 내의 상기 기관에 상기 소정 원소 및 아미노기를 포함하는 제2 원료 가스를 공급하는 공정을 교호적으로 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 상기 기관 상에 상기 소정 원소, 질소 및 탄소를 포함하는 제1층을 형성하는 공정;
- [0335] 상기 처리실 내의 상기 기관에 아민계 원료 가스를 공급하는 것에 의해 상기 제1층을 개질하여 제2층을 형성하는 공정; 및
- [0336] 상기 처리실 내의 상기 기관에 상기 각 원료 가스와는 다른 반응 가스를 공급하는 것에 의해 상기 제2층을 개질하여 제3층을 형성하는 공정;
- [0337] 을 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해 상기 기관 상에 상기 소정 원소를 포함하는 소정 조성의 박막을 형성하는 공정을 포함하는 기관 처리 방법이 제공된다.
- [0338] (부기7)
- [0339] 본 발명의 또 다른 형태에 의하면,
- [0340] 기관을 수용하는 처리실;
- [0341] 상기 처리실 내의 기관에 소정 원소 및 할로젠기를 포함하는 제1 원료 가스를 공급하는 제1 원료 가스 공급계;
- [0342] 상기 처리실 내의 기관에 상기 소정 원소 및 아미노기를 포함하는 제2 원료 가스를 공급하는 제2 원료 가스 공급계;
- [0343] 상기 처리실 내의 기관에 아민계 원료 가스를 공급하는 제3 원료 가스 공급계;

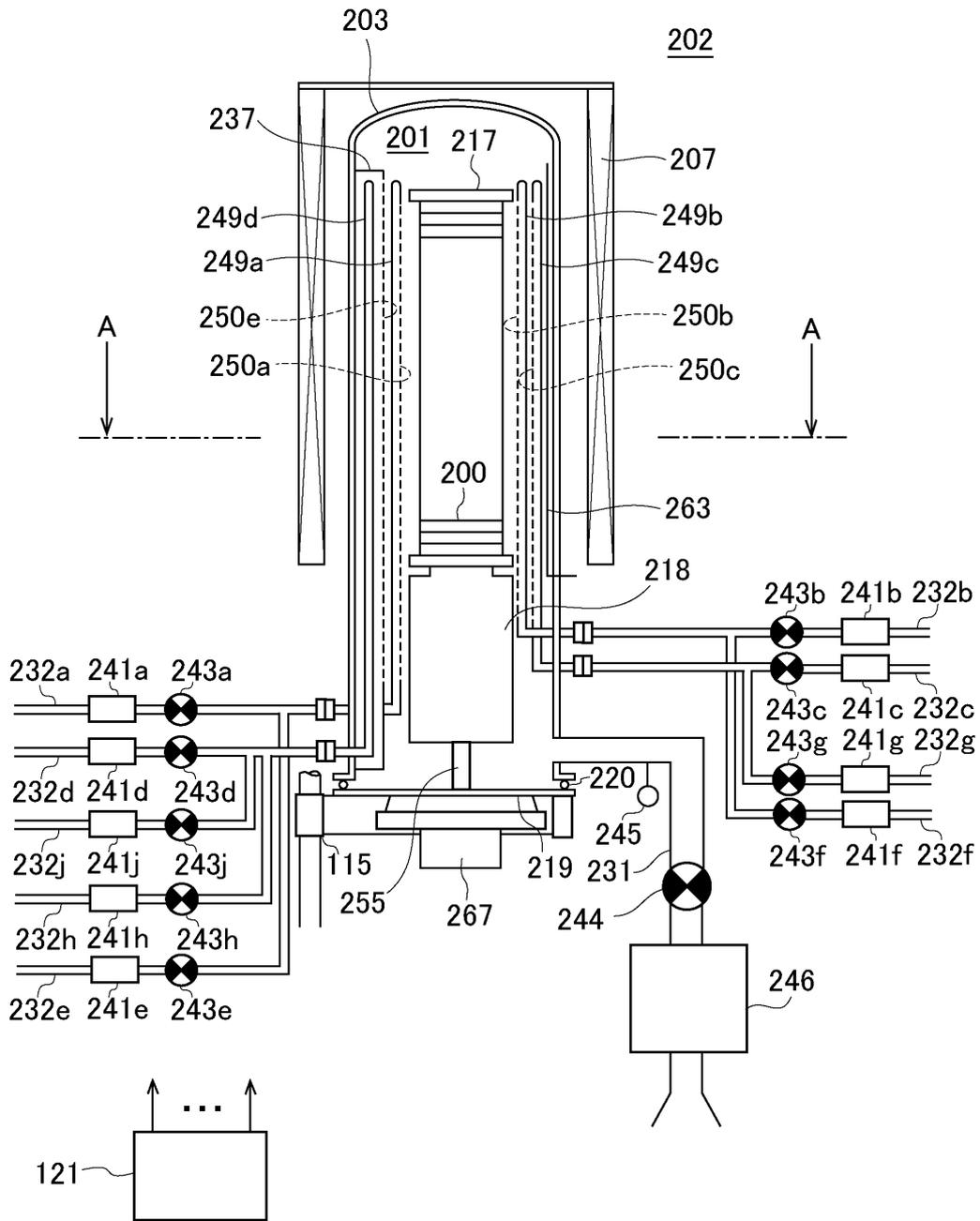
- [0344] 상기 처리실 내의 기관에 상기 각 원료 가스와는 다른 반응 가스를 공급하는 반응 가스 공급계; 및
- [0345] 상기 처리실 내의 기관에 상기 제1 원료 가스를 공급하는 처리와, 상기 처리실 내의 상기 기관에 상기 제2 원료 가스를 공급하는 처리를 교호적으로 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 상기 기관 상에 상기 소정 원소, 질소 및 탄소를 포함하는 제1층을 형성하는 처리와, 상기 처리실 내의 상기 기관에 상기 아민계 원료 가스를 공급하는 것에 의해 상기 제1층을 개질하여 제2층을 형성하는 처리와, 상기 처리실 내의 상기 기관에 상기 반응 가스를 공급하는 것에 의해 상기 제2층을 개질하여 제3층을 형성하는 처리를 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 상기 기관 상에 상기 소정 원소를 포함하는 소정 조성의 박막을 형성하도록 상기 제1 원료 가스 공급계, 상기 제2 원료 가스 공급계, 상기 제3 원료 가스 공급계 및 상기 반응 가스 공급계를 제어하는 제어부;
- [0346] 를 포함하는 기관 처리 장치가 제공된다.
- [0347] (부기8)
- [0348] 본 발명의 또 다른 형태에 의하면,
- [0349] 기관 처리 장치의 처리실 내의 기관에 소정 원소 및 할로젠기를 포함하는 제1 원료 가스를 공급하는 순서와, 상기 처리실 내의 상기 기관에 상기 소정 원소 및 아미노기를 포함하는 제2 원료 가스를 공급하는 순서를 교호적으로 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 상기 기관 상에 상기 소정 원소, 질소 및 탄소를 포함하는 제1층을 형성하는 순서;
- [0350] 상기 처리실 내의 상기 기관에 아민계 원료 가스를 공급하는 것에 의해 상기 제1층을 개질하여 제2층을 형성하는 순서; 및
- [0351] 상기 처리실 내의 상기 기관에 상기 각 원료 가스와는 다른 반응 가스를 공급하는 것에 의해 상기 제2층을 개질하여 제3층을 형성하는 순서;
- [0352] 를 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해 상기 기관 상에 상기 소정 원소를 포함하는 소정 조성의 박막을 형성하는 순서를 컴퓨터에 실행시키는 프로그램이 제공된다.
- [0353] (부기9)
- [0354] 본 발명의 또 다른 형태에 의하면,
- [0355] 기관 처리 장치의 처리실 내의 기관에 소정 원소 및 할로젠기를 포함하는 제1 원료 가스를 공급하는 순서와, 상기 처리실 내의 상기 기관에 상기 소정 원소 및 아미노기를 포함하는 제2 원료 가스를 공급하는 순서를 교호적으로 소정 횟수 수행하는 것에 의해, 상기 기관 상에 상기 소정 원소, 질소 및 탄소를 포함하는 제1층을 형성하는 순서;
- [0356] 상기 처리실 내의 상기 기관에 아민계 원료 가스를 공급하는 것에 의해 상기 제1층을 개질하여 제2층을 형성하는 순서; 및
- [0357] 상기 처리실 내의 상기 기관에 상기 각 원료 가스와는 다른 반응 가스를 공급하는 것에 의해 상기 제2층을 개질하여 제3층을 형성하는 순서;
- [0358] 를 포함하는 사이클을 소정 횟수 수행하는 것에 의해 상기 기관 상에 상기 소정 원소를 포함하는 소정 조성의 박막을 형성하는 순서를 컴퓨터에 실행시키는 프로그램을 기록한 컴퓨터 판독 가능한 기록 매체가 제공된다.

부호의 설명

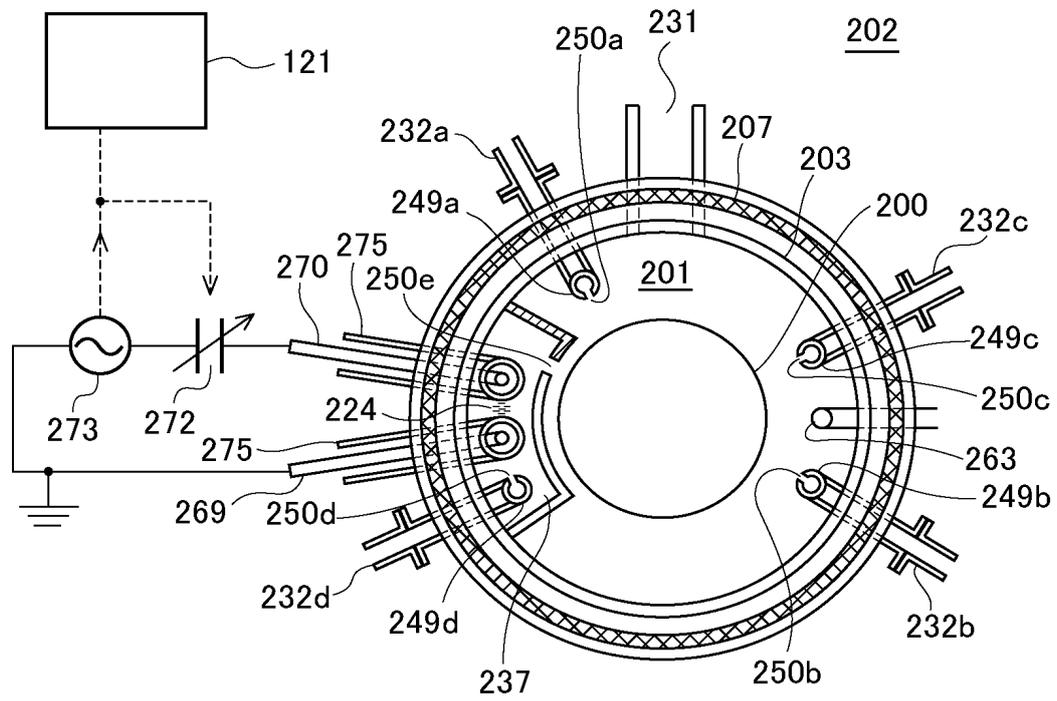
- [0359] 121: 컨트롤러 200: 웨이퍼
- 201: 처리실 202: 처리로
- 203: 반응관 207: 히터
- 231: 배기관 232a: 제1 가스 공급관
- 232b: 제2 가스 공급관 232c: 제3 가스 공급관
- 232d: 제4 가스 공급관 232j: 제5 가스 공급관

도면

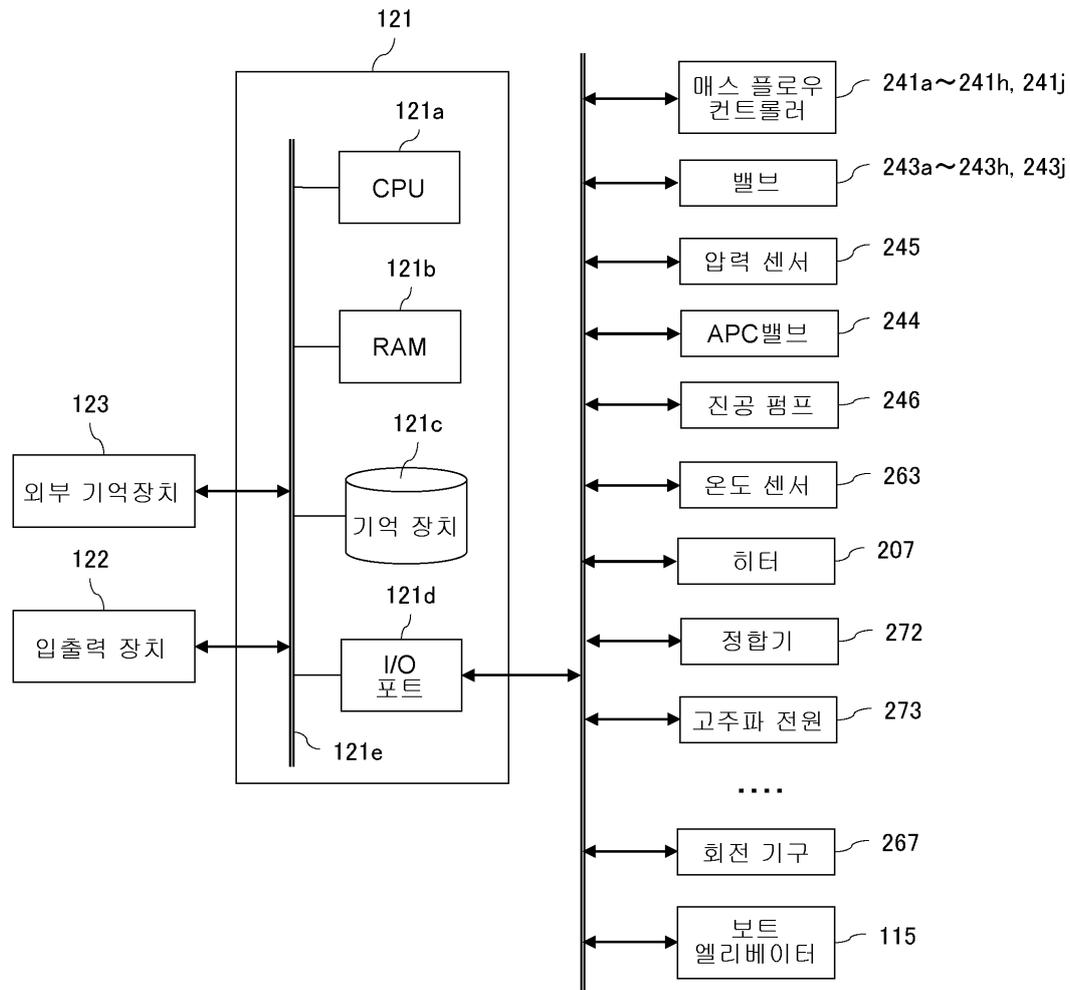
도면1



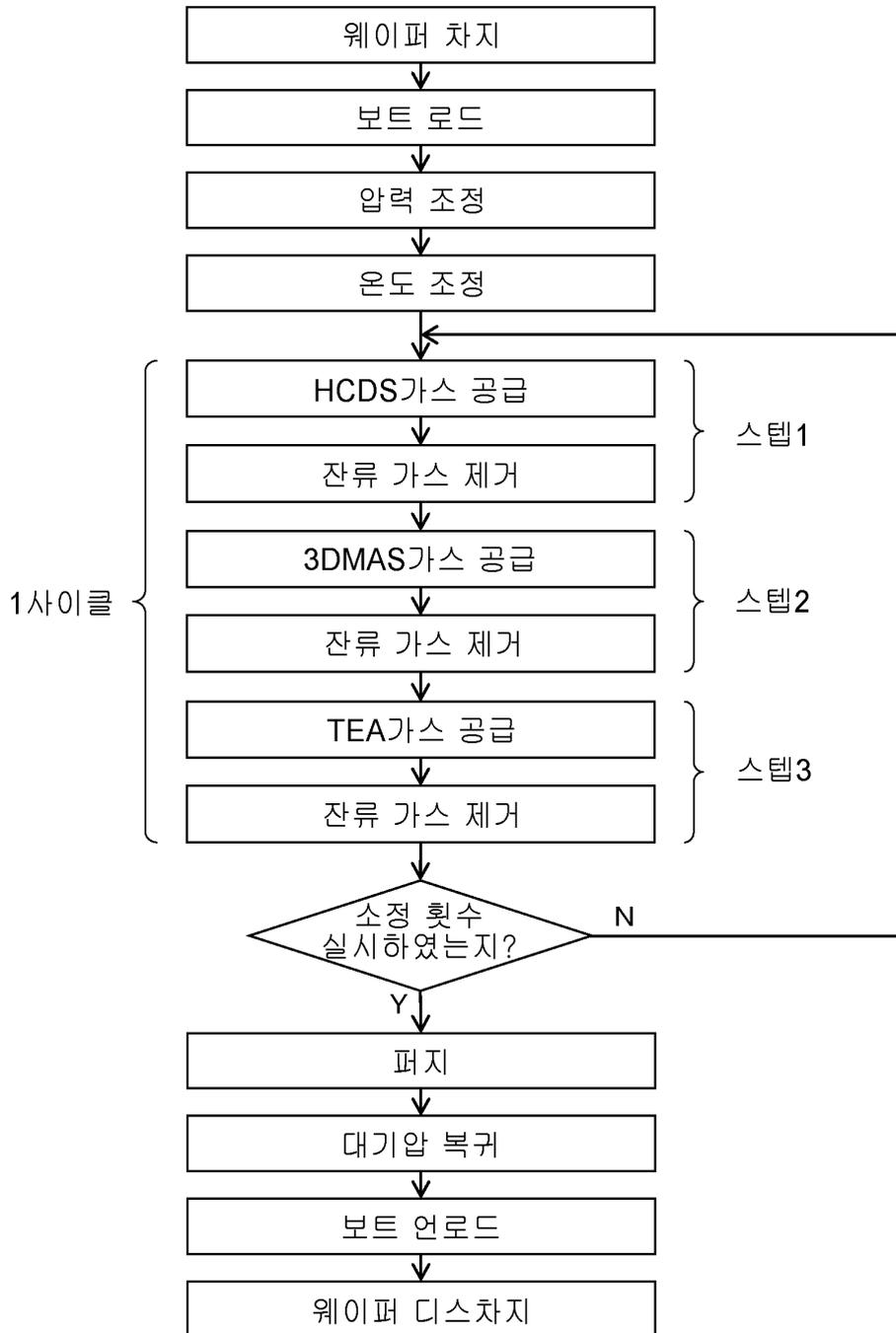
도면2



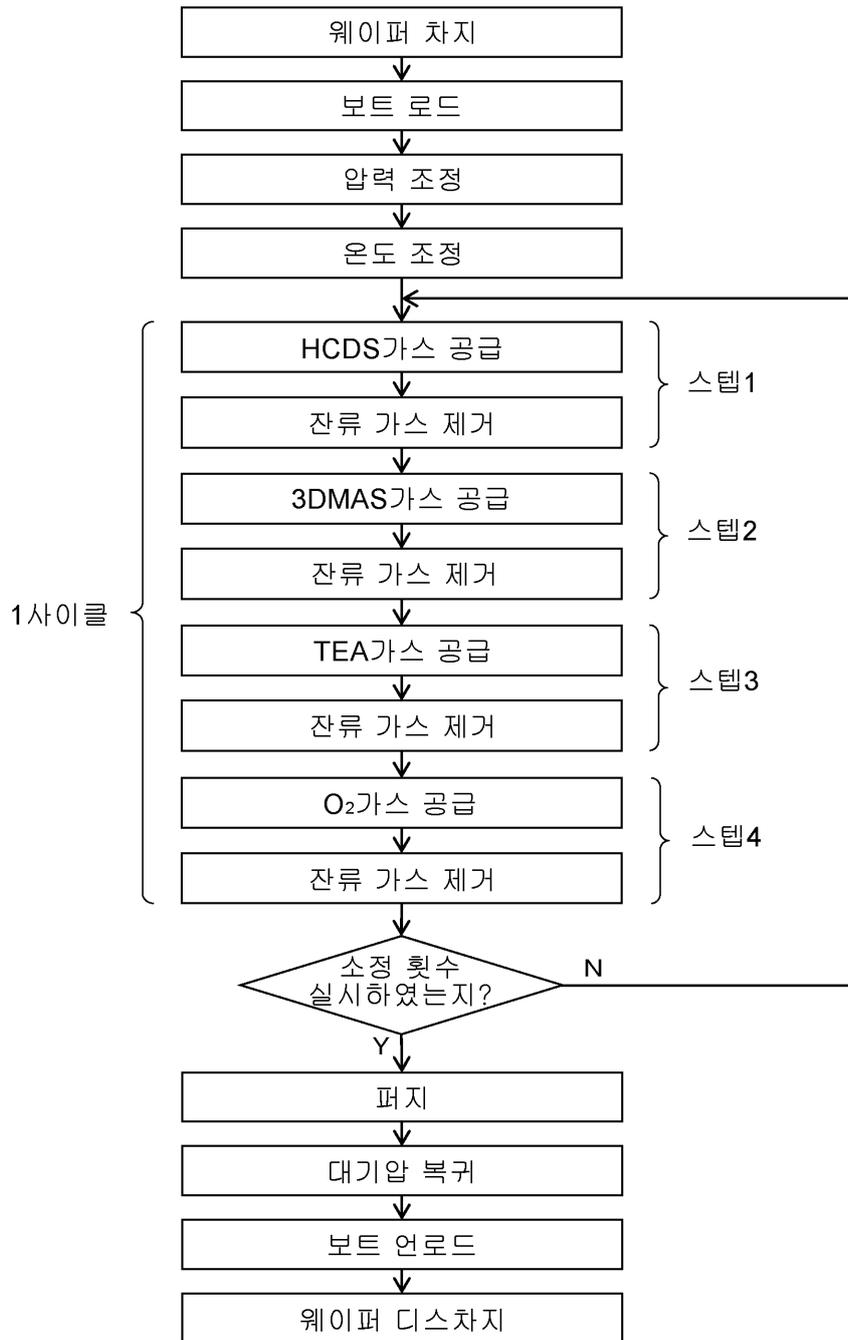
도면3



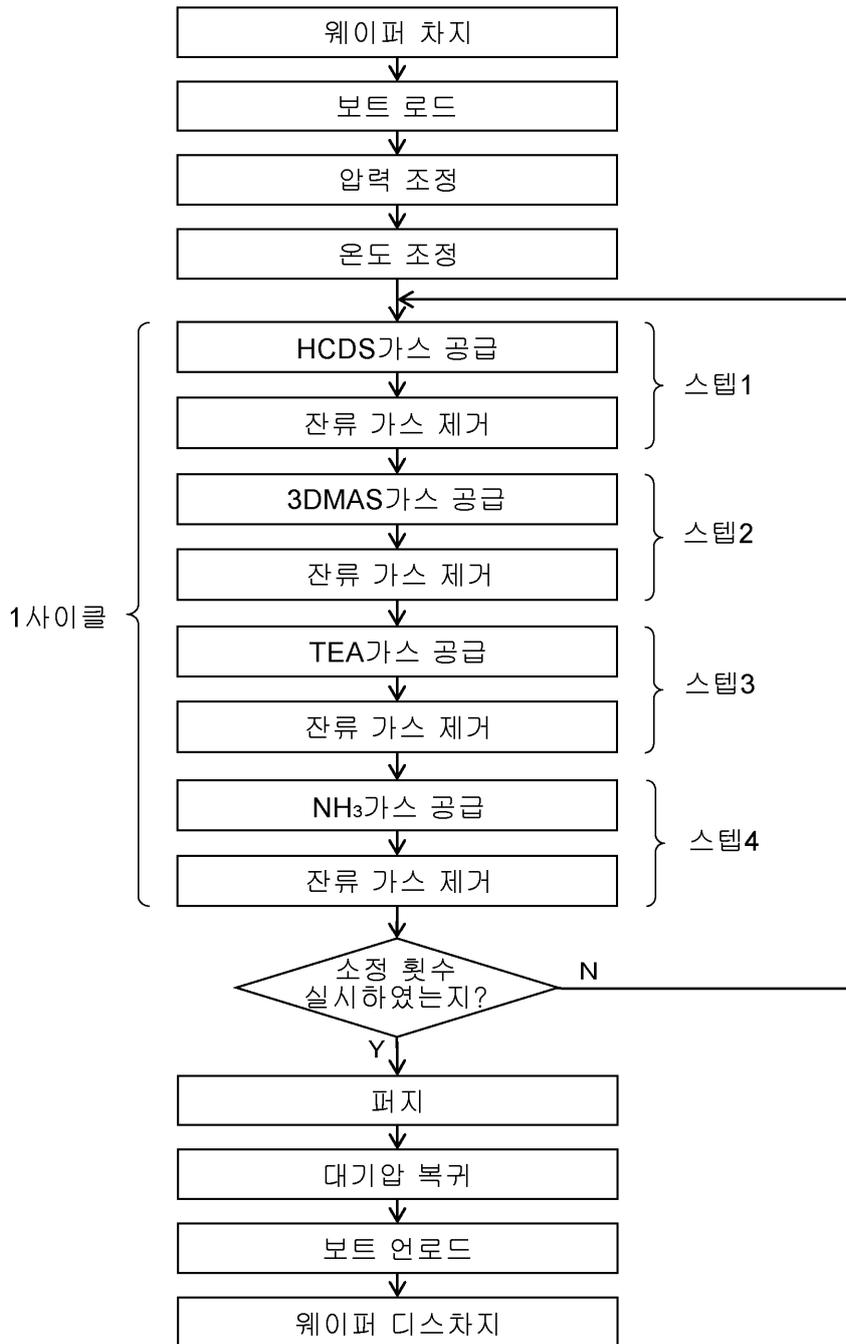
도면4



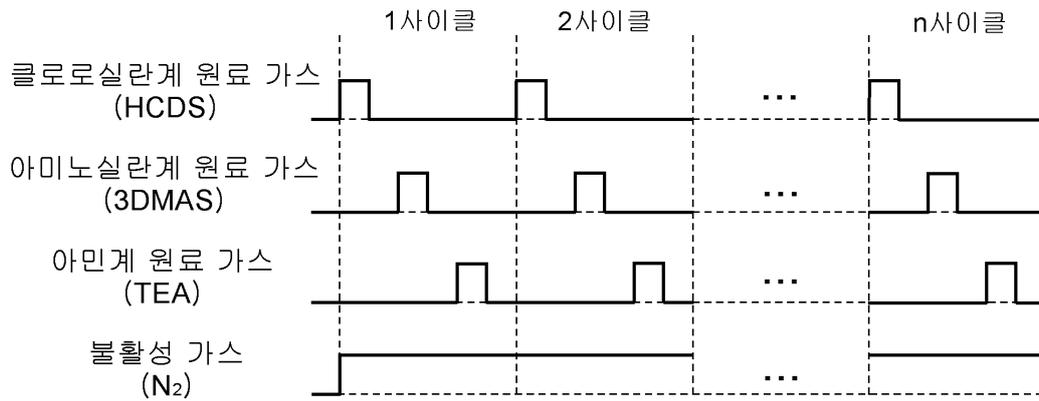
도면5



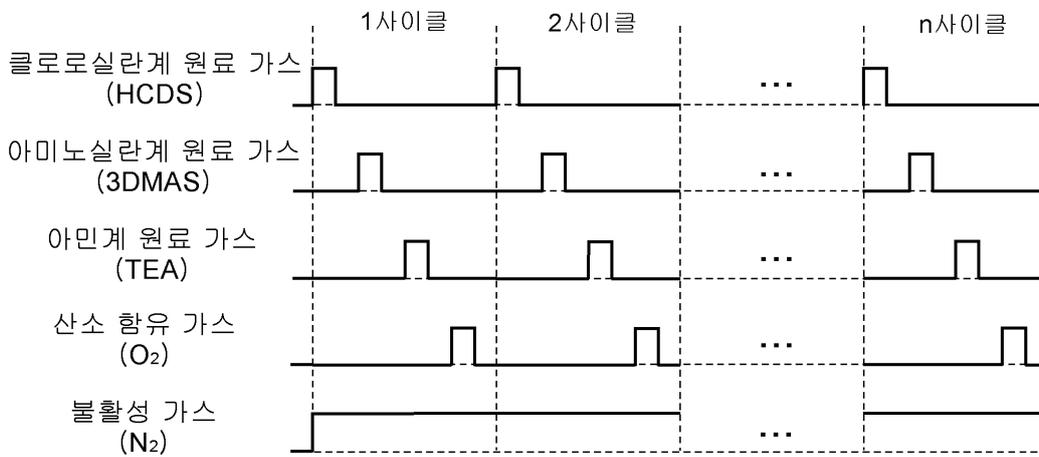
도면6



도면7



도면8



도면9

