

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6484478号  
(P6484478)

(45) 発行日 平成31年3月13日(2019.3.13)

(24) 登録日 平成31年2月22日(2019.2.22)

(51) Int.Cl.		F I			
<b>HO 1 L</b>	<b>21/31</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>HO 1 L</b>	<b>21/31</b>	<b>C</b>
<b>HO 1 L</b>	<b>21/316</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>HO 1 L</b>	<b>21/316</b>	<b>X</b>
<b>C 2 3 C</b>	<b>16/44</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>HO 1 L</b>	<b>21/31</b>	<b>B</b>
			<b>C 2 3 C</b>	<b>16/44</b>	<b>J</b>

請求項の数 14 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2015-63487 (P2015-63487)	(73) 特許権者	318009126 株式会社KOKUSAI ELECTRIC
(22) 出願日	平成27年3月25日(2015.3.25)		C 東京都千代田区神田鍛冶町3丁目4番地
(65) 公開番号	特開2016-184629 (P2016-184629A)	(74) 代理人	100145872 弁理士 福岡 昌浩
(43) 公開日	平成28年10月20日(2016.10.20)	(74) 代理人	100091362 弁理士 阿仁屋 節雄
審査請求日	平成29年9月19日(2017.9.19)	(72) 発明者	野田 孝暁 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	紺野 光太郎 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】

処理室内の基板に対して原料と反応体とをこれらの物質が熱分解しない第1の温度下で供給し、前記基板上に膜を形成する工程と、

前記膜を形成する工程を実施した後の前記処理室内へアルコールおよび還元剤からなる群より選択される少なくとも1つの物質を前記第1の温度以下の第2の温度下で供給し、前記処理室内をパージする工程と、

を有する半導体装置の製造方法。

【請求項2】

前記第1の温度を0 以上150 以下の温度とする請求項1に記載の半導体装置の製造方法。 10

【請求項3】

前記アルコールとして、イソプロピルアルコール、エタノールおよびメタノールからなる群より選択される少なくとも1つの物質を用いる請求項1または2に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項4】

前記還元剤として、水素化ケイ素を用いる請求項1または2に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項5】

前記還元剤として、プラズマ励起させた水素含有ガスを用いる請求項1または2に記載 20

の半導体装置の製造方法。

【請求項 6】

前記処理室内をパージする工程では、前記処理室内の圧力を変動させる請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 7】

前記処理室内をパージする工程を、前記処理室内に基板が存在しない状態で行う請求項 1 ~ 6 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】

前記処理室内をパージする工程を、前記処理室内に基板が存在する状態で行う請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

10

【請求項 9】

前記膜を形成する工程は、前記基板に対して前記原料を供給する工程と、前記基板に対して前記反応体として酸化剤を供給する工程と、を有する請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 10】

前記膜を形成する工程では、前記基板に対して前記原料を供給する工程と、前記基板に対して前記反応体として酸化剤を供給する工程と、を非同時に行うサイクルを所定回数行う請求項 9 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 11】

前記膜を形成する工程では、前記基板に対して前記原料を供給する工程と、前記基板に対して前記酸化剤としてプラズマ励起させた酸素含有ガスを供給する工程と、を非同時に行うサイクルを所定回数行う請求項 9 に記載の半導体装置の製造方法。

20

【請求項 12】

前記膜を形成する工程では、前記基板に対して前記原料および触媒を供給する工程と、前記基板に対して前記酸化剤および触媒を供給する工程と、を非同時に行うサイクルを所定回数行う請求項 9 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 13】

基板を収容する処理室と、  
 前記処理室内の基板に対し原料を供給する第 1 の供給系と、  
 前記処理室内の基板に対し反応体を供給する第 2 の供給系と、  
 前記処理室内へアルコールおよび還元剤からなる群より選択される少なくとも 1 つの物質を供給する第 3 の供給系と、  
 前記処理室内を加熱するヒータと、  
 前記処理室内の基板に対して原料と反応体とをこれらの物質が熱分解しない第 1 の温度下で供給し、前記基板上に膜を形成する処理と、前記膜を形成する処理を実施した後の前記処理室内へアルコールおよび還元剤からなる群より選択される少なくとも 1 つの物質を前記第 1 の温度以下の第 2 の温度下で供給し、前記処理室内をパージする処理と、を行わせるように、前記第 1 の供給系、前記第 2 の供給系、前記第 3 の供給系および前記ヒータを制御するよう構成される制御部と、  
 を備える基板処理装置。

30

40

【請求項 14】

基板処理装置の処理室内の基板に対して原料と反応体とをこれらの物質が熱分解しない第 1 の温度下で供給し、前記基板上に膜を形成する手順と、  
 前記膜を形成する手順を実施した後の前記処理室内へアルコールおよび還元剤からなる群より選択される少なくとも 1 つの物質を前記第 1 の温度以下の第 2 の温度下で供給し、前記処理室内をパージする手順と、  
 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】

50

## 【 0 0 0 1 】

本発明は、半導体装置の製造方法、基板処理装置およびプログラムに関する。

## 【 背景技術 】

## 【 0 0 0 2 】

半導体装置（デバイス）の製造工程の一工程として、処理室内の基板に対して原料と反応体とを供給して基板上に膜を形成する基板処理が行われることがある。

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 3 】

本発明の目的は、基板処理の生産性を向上させ、また、成膜レート等を安定させることが可能な技術を提供することにある。

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 0 4 】

本発明の一態様によれば、

処理室内の基板に対して原料と反応体とをこれらの物質が熱分解しない第1の温度下で供給し、前記基板上に膜を形成する工程と、

前記膜を形成する工程を実施した後の前記処理室内へプラズマ励起ガス、アルコールおよび還元剤からなる群より選択される少なくとも1つの物質を前記第1の温度以下の第2の温度下で供給し、前記処理室内をパージする工程と、

を有する技術が提供される。

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 0 5 】

本発明によれば、基板処理の生産性を向上させ、また、成膜レート等を安定させることが可能となる。

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 0 6 】

【 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基板処理シーケンスを示す図である。

【 図 5 】 ( a ) は本発明の一実施形態の基板処理シーケンスの変形例を、( b ) は本発明の一実施形態の基板処理シーケンスの他の変形例を、( c ) は本発明の一実施形態の基板処理シーケンスの他の変形例をそれぞれ示す図である。

【 図 6 】 B T B A S の化学構造式を示す図である。

【 図 7 】 ( a ) は H C D S の化学構造式を、( b ) は O C T S の化学構造式をそれぞれ示す図である。

【 図 8 】 ( a ) は B T C S M の化学構造式を、( b ) は B T C S E の化学構造式をそれぞれ示す図である。

【 図 9 】 ( a ) は T C D M D S の化学構造式を、( b ) は D C T M D S の化学構造式を、( c ) は M C P M D S の化学構造式をそれぞれ示す図である。

【 図 1 0 】 ( a ) は環状アミンの化学構造式等を、( b ) は鎖状アミンである T E A の化学構造式等を、( c ) は鎖状アミンである D E A の化学構造式等を、( d ) は鎖状アミンである M E A の化学構造式等を、( e ) は鎖状アミンである T M A の化学構造式等を、( f ) は鎖状アミンである M M A の化学構造式等をそれぞれ示す図である。

【 図 1 1 】 成膜処理後の処理室内における残留物の量に関する評価結果を示す図である。

【 図 1 2 】 基板処理の生産性に関する評価結果を示す図である。

【 図 1 3 】 成膜レートの安定性に関する評価結果を示す図である。

10

20

30

40

50

【図14】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。

【図15】本発明の他の実施形態で好適に用いられる基板処理装置の処理炉の概略構成図であり、処理炉部分を縦断面図で示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0007】

<本発明の一実施形態>

以下、本発明の一実施形態について図1～図3を参照しながら説明する。

【0008】

(1) 基板処理装置の構成

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

【0009】

ヒータ207の内側には、ヒータ207と同心円状に反応管203が配設されている。反応管203は、例えば石英( $\text{SiO}_2$ )または炭化シリコン( $\text{SiC}$ )等の耐熱性材料からなり、上端が閉塞し下端が開口した円筒形状に形成されている。反応管203の下方には、反応管203と同心円状に、マニホールド(インレットフランジ)209が配設されている。マニホールド209は、例えばステンレス( $\text{SUS}$ )等の金属からなり、上端および下端が開口した円筒形状に形成されている。マニホールド209の上端部は、反応管203の下端部に係合しており、反応管203を支持するように構成されている。マニホールド209と反応管203との間には、シール部材としてのリング220aが設けられている。マニホールド209がヒータベースに支持されることにより、反応管203は垂直に据え付けられた状態となる。主に、反応管203とマニホールド209とにより処理容器(反応容器)が構成されている。処理容器の筒中空部には処理室201が形成されている。処理室201は、複数枚の基板としてのウエハ200を、後述するポート217によって水平姿勢で垂直方向に多段に配列した状態で収容可能に構成されている。

【0010】

処理室201内には、ノズル249a, 249bが、マニホールド209の側壁を貫通するように設けられている。ノズル249a, 249bには、ガス供給管232a, 232bが、それぞれ接続されている。このように、反応管203には2本のノズル249a, 249bと、2本のガス供給管232a, 232bとが設けられており、処理室201内へ複数種類のガスを供給することが可能となっている。

【0011】

ガス供給管232a, 232bには、上流方向から順に、流量制御器(流量制御部)であるマスフローコントローラ(MFC)241a, 241bおよび開閉弁であるバルブ243a, 243bがそれぞれ設けられている。ガス供給管232a, 232bのバルブ243a, 243bよりも下流側には、不活性ガスを供給するガス供給管232c, 232dがそれぞれ接続されている。ガス供給管232c, 232dには、上流方向から順に、流量制御器(流量制御部)であるMFC241c, 241dおよび開閉弁であるバルブ243c, 243dがそれぞれ設けられている。

【0012】

ガス供給管232aの先端部には、ノズル249aが接続されている。ノズル249aは、図2に示すように、反応管203の内壁とウエハ200との間における平面視において円環状の空間に、反応管203の内壁の下部より上部に沿って、ウエハ200の積載方向上方に向かって立ち上がるように設けられている。すなわち、ノズル249aは、ウエハ200が配列されるウエハ配列領域の側方の、ウエハ配列領域を水平に取り囲む領域に、ウエハ配列領域に沿うように設けられている。すなわち、ノズル249aは、処理室201内へ搬入された各ウエハ200の端部(周縁部)の側方にウエハ200の表面(平坦

10

20

30

40

50

面)と垂直に設けられている。ノズル249aはL字型のロングノズルとして構成されており、その水平部はマニホールド209の側壁を貫通するように設けられており、その垂直部は少なくともウエハ配列領域の一端側から他端側に向かって立ち上がるように設けられている。ノズル249aの側面には、ガスを供給するガス供給孔250aが設けられている。ガス供給孔250aは、反応管203の中心を向くように開口しており、ウエハ200に向けてガスを供給することが可能となっている。ガス供給孔250aは、反応管203の下部から上部にわたって複数設けられ、それぞれが同一の開口面積を有し、更に同じ開口ピッチで設けられている。

#### 【0013】

ガス供給管232bの先端部には、ノズル249bが接続されている。ノズル249bは、ガス分散空間であるバッファ室237内に設けられている。バッファ室237は、図2に示すように、反応管203の内壁とウエハ200との間における平面視において円環状の空間に、また、反応管203の内壁の下部より上部にわたる部分に、ウエハ200の積載方向に沿って設けられている。すなわち、バッファ室237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。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、それぞれが同一の開口面積を有し、更に同じ開口ピッチで設けられている。

#### 【0014】

ノズル249bは、バッファ室237のガス供給孔250cが設けられた端部と反対側の端部に、反応管203の内壁の下部より上部に沿って、ウエハ200の積載方向上方に向かって立ち上がるように設けられている。すなわち、ノズル249bは、ウエハ200が配列されるウエハ配列領域の側方の、ウエハ配列領域を水平に取り囲む領域に、ウエハ配列領域に沿うように設けられている。すなわち、ノズル249bは、処理室201内へ搬入されたウエハ200の端部の側方にウエハ200の表面と垂直に設けられている。ノズル249bはL字型のロングノズルとして構成されており、その水平部はマニホールド209の側壁を貫通するように設けられており、その垂直部は少なくともウエハ配列領域の一端側から他端側に向かって立ち上がるように設けられている。ノズル249bの側面には、ガスを供給するガス供給孔250bが設けられている。ガス供給孔250bは、バッファ室237の中心を向くように開口している。ガス供給孔250bは、ガス供給孔250cと同様に、反応管203の下部から上部にわたって複数設けられている。バッファ室237内と処理室201内との差圧が小さい場合、複数のガス供給孔250bの開口面積および開口ピッチを、上流側(下部)から下流側(上部)にわたりそれぞれ同一にするとよい。また、バッファ室237内と処理室201内との差圧が大きい場合、ガス供給孔250bの開口面積を上流側から下流側に向かって徐々に大きくしたり、ガス供給孔250bの開口ピッチを上流側から下流側に向かって徐々に小さくしたりするとよい。

#### 【0015】

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

#### 【0016】

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

10

## 【0017】

ガス供給管232aからは、所定元素を含む原料として、例えば、所定元素としてのシリコン(Si)を含むシラン原料ガスが、MFC241a、バルブ243a、ノズル249aを介して処理室201内へ供給される。

## 【0018】

シラン原料ガスとは、気体状態のシラン原料、例えば、常温常圧下で液体状態であるシラン原料を気化することで得られるガスや、常温常圧下で気体状態であるシラン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。

20

## 【0019】

シラン原料ガスとしては、例えば、Siおよびアミノ基(アミン基)を含む原料ガス、すなわち、アミノシラン原料ガスを用いることができる。アミノシラン原料とは、アミノ基を有するシラン原料のことであり、また、メチル基やエチル基やブチル基等のアルキル基を有するシラン原料でもあり、少なくともSi、窒素(N)および炭素(C)を含む原料のことである。すなわち、ここでいうアミノシラン原料は、有機系の原料ともいえ、有機アミノシラン原料ともいえる。

## 【0020】

アミノシラン原料ガスとしては、例えば、ビスターシャリーブチルアミノシラン(SiH<sub>2</sub>[NH(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)]<sub>2</sub>、略称:BTBAS)ガスを用いることができる。図6にBTBASの化学構造式を示す。BTBASは、1分子中に1つのSiを含み、Si-N結合、Si-H結合、N-C結合等を有し、Si-C結合を有さない原料ガスであるともいえる。BTBASガスは、後述する成膜処理において、Siソースとして作用する。アミノシラン原料ガスとしては、この他、テトラキスジメチルアミノシラン(Si[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>、略称:4DMAS)ガス、トリスジメチルアミノシラン(Si[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>H、略称:3DMAS)ガス、ビスジエチルアミノシラン(Si[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、略称:BDIAS)ガス等を好適に用いることができる。

30

## 【0021】

また、シラン原料ガスとしては、例えば、Siおよびハロゲン基を含む原料ガス、すなわち、ハロシラン原料ガスを用いることができる。ハロシラン原料とは、ハロゲン基を有するシラン原料のことである。ハロゲン基には、クロロ基、フルオロ基、ブromo基、ヨード基等が含まれる。すなわち、ハロゲン基には、塩素(Cl)、フッ素(F)、臭素(Br)、ヨウ素(I)等のハロゲン元素が含まれる。ハロシラン原料は、ハロゲン化物の一種ともいえる。

40

## 【0022】

ハロシラン原料ガスとしては、例えば、SiおよびClを含むC非含有の原料ガス、すなわち、無機系のクロロシラン原料ガスを用いることができる。無機系のクロロシラン原料ガスとしては、例えば、ヘキサクロロジシラン(Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>、略称:HCDS)ガス

50

や、オクタクロロトリシラン ( $\text{Si}_3\text{Cl}_8$ 、略称：OCT S) ガス等を用いることができる。図7 (a) にH C D Sの化学構造式を、図7 (b) にOCT Sの化学構造式をそれぞれ示す。これらのガスは、1分子中に少なくとも2つのSiを含み、さらにClを含み、Si-Si結合、Si-Cl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、後述する成膜処理において、Siソースとして作用する。

#### 【0023】

また、ハロシラン原料ガスとしては、例えば、Si、Clおよびアルキレン基を含み、Si-C結合を有する原料ガス、すなわち、有機系のクロロシラン原料ガスであるアルキレンクロロシラン原料ガスを用いることもできる。アルキレン基には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が含まれる。アルキレンクロロシラン原料ガスを、アルキレンハロシラン原料ガスと称することもできる。アルキレンクロロシラン原料ガスとしては、例えば、ビス(トリクロロシリル)メタン ( $(\text{SiCl}_3)_2\text{CH}_2$ 、略称：BTC SM) ガス、エチレンビス(トリクロロシラン)ガス、すなわち、1,2-ビス(トリクロロシリル)エタン ( $(\text{SiCl}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4$ 、略称：BTC SE) ガス等を用いることができる。図8 (a) にBTC SMの化学構造式を、図8 (b) にBTC SEの化学構造式をそれぞれ示す。これらのガスは、1分子中に少なくとも2つのSiを含み、さらにCおよびClを含み、Si-C結合、Si-Cl結合等を有する原料ガスであるともいえる。これらのガスは、後述する成膜処理において、Siソースとしても作用し、Cソースとしても作用する。

#### 【0024】

また、ハロシラン原料ガスとしては、例えば、Si、Clおよびアルキル基を含み、Si-C結合を有する原料ガス、すなわち、有機系のクロロシラン原料ガスであるアルキルクロロシラン原料ガスを用いることもできる。アルキル基には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が含まれる。アルキルクロロシラン原料ガスを、アルキルハロシラン原料ガスと称することもできる。アルキルクロロシラン原料ガスとしては、例えば、1,1,2,2-テトラクロロ-1,2-ジメチルジシラン ( $(\text{CH}_3)_2\text{Si}_2\text{Cl}_4$ 、略称：TC D M D S) ガス、1,2-ジクロロ-1,1,2,2-テトラメチルジシラン ( $(\text{CH}_3)_4\text{Si}_2\text{Cl}_2$ 、略称：DC T M D S) ガス、1-モノクロロ-1,1,2,2,2-ペンタメチルジシラン ( $(\text{CH}_3)_5\text{Si}_2\text{Cl}$ 、略称：MC P M D S) ガス等を用いることができる。図9 (a) にTC D M D Sの化学構造式を、図9 (b) にDC T M D Sの化学構造式を、図9 (c) にMC P M D Sの化学構造式をそれぞれ示す。これらのガスは、1分子中に少なくとも2つのSiを含み、さらにCおよびClを含み、Si-C結合を有する原料ガスであるともいえる。なお、これらのガスはさらにSi-Si結合、Si-Cl結合等をも有する。これらのガスは、後述する成膜処理において、Siソースとしても作用し、Cソースとしても作用する。

#### 【0025】

B T B A S、H C D S、B T C S M、T C D M D S等のように常温常圧下で液体状態である液体原料を用いる場合は、液体状態の原料を気化器やバブラ等の気化システムにより気化して、シラン原料ガス (B T B A Sガス、H C D Sガス、B T C S Mガス、T C D M D Sガス等) として供給することとなる。

#### 【0026】

ガス供給管232bからは、原料とは化学構造(分子構造)が異なる反応体(リアクタント)として、例えば、酸素(O)含有ガスが、M F C 2 4 1 b、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。

#### 【0027】

O含有ガスは、後述する成膜処理において、酸化剤(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、酸素( $\text{O}_2$ )ガスや水蒸気( $\text{H}_2\text{O}$ ガス)等を用いることができる。酸化剤として $\text{O}_2$ ガスを用いる場合は、例えば、後述するプラズマ源を用いてこのガスをプラズマ励起し、プラズマ励起ガス( $\text{O}_2^*$ ガス)として供給することとなる。また、酸化剤として $\text{H}_2\text{O}$ ガスを用いる場合は、例えば、逆浸透膜を

10

20

30

40

50

用いて不純物を除去したRO (Reverse Osmosis) 水や、脱イオン処理を施すことで不純物を除去した脱イオン水や、蒸留器を用いて蒸留することで不純物を除去した蒸留水等の純水 (或いは超純水) を、気化器やバブラやボイラ等の気化システムにより気化して、 $H_2O$  ガスとして供給することとなる。

【0028】

また、O含有ガス (酸化剤) は、後述する反応性パージ処理において、処理室201内からの残留物の除去効率を向上させるパージガスとして作用する。パージガスとして $O_2$  ガスを用いる場合は、例えば、後述するプラズマ源を用いてこのガスをプラズマ励起し、プラズマ励起ガス ( $O_2^*$  ガス) として供給することとなる。

【0029】

ガス供給管232bからは、アルコールが、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。アルコールは、後述する反応性パージ処理において、処理室201内からの残留物の除去効率を向上させるパージガスとして作用する。アルコールとしては、例えば、イソプロピルアルコール ( $(CH_3)_2CHOH$ 、略称: IPA) を用いることができる。IPAのように常温常圧下で液体状態であるアルコールを用いる場合は、液体状態のアルコールを気化器やバブラ等の気化システムにより気化して、アルコールガス (IPAガス) として供給することとなる。

【0030】

ガス供給管232bからは、還元剤が、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。還元剤は、後述する反応性パージ処理において、処理室201内からの残留物の除去効率を向上させるパージガスとして作用する。還元剤としては、例えば、シラン ( $SiH_4$ ) ガス等の水素化ケイ素や、水素 ( $H_2$ ) ガス等のH含有ガスを用いることができる。パージガスとして $H_2$  ガスを用いる場合は、後述するプラズマ源を用いてこのガスをプラズマ励起し、プラズマ励起ガス ( $H_2^*$  ガス) として供給することとなる。

【0031】

また、ガス供給管232a, 232bからは、上述の原料や反応体による成膜反応を促進させる触媒が、MFC241a, 241b、バルブ243a, 243b、ノズル249a, 249b、バッファ室237を介して処理室201内へ供給される。触媒としては、例えば、C、NおよびHを含むアミン系ガスを用いることができる。

【0032】

アミン系ガスとは、アンモニア ( $NH_3$ ) のHのうち少なくとも1つをアルキル基等の炭化水素基で置換したアミンを含むガスである。図10(a)~図10(f)に示すように、孤立電子対を有するNを含み、酸解離定数 (以下、 $pK_a$  ともいう) が例えば5~11程度であるアミンを、触媒として好適に用いることができる。酸解離定数 ( $pK_a$ ) とは、酸の強さを定量的に表す指標のひとつであり、酸から $H^+$  が放出される解離反応における平衡定数  $K_a$  を負の常用対数で表したものである。アミン系ガスとしては、炭化水素基が環状となった環状アミン系ガスや、炭化水素基が鎖状となった鎖状アミン系ガスを用いることができる。

【0033】

環状アミン系ガスとしては、図10(a)に示すように、例えば、ピリジン ( $C_5H_5N$ 、 $pK_a = 5.67$ ) ガス、アミノピリジン ( $C_5H_6N_2$ 、 $pK_a = 6.89$ ) ガス、ピコリン ( $C_6H_7N$ 、 $pK_a = 6.07$ ) ガス、ルチジン ( $C_7H_9N$ 、 $pK_a = 6.96$ ) ガス、ピペラジン ( $C_4H_{10}N_2$ 、 $pK_a = 9.80$ ) ガス、ピペリジン ( $C_5H_{11}N$ 、 $pK_a = 11.12$ ) ガス等を用いることができる。環状アミン系ガスは、CとNとの複数種類の元素からその環状構造が構成される複素環化合物 (複素環式化合物)、すなわち、N含有複素環化合物であるともいえる。

【0034】

鎖状アミン系ガスとしては、図10(b)~図10(f)に示すように、例えば、トリ

10

20

30

40

50



エチルアミン ( $(C_2H_5)_3N$ 、略称：TEA、 $pK_a = 10.7$ ) ガス、ジエチルアミン ( $(C_2H_5)_2NH$ 、略称：DEA、 $pK_a = 10.9$ ) ガス、モノエチルアミン ( $(C_2H_5)NH_2$ 、略称：MEA、 $pK_a = 10.6$ ) ガス、トリメチルアミン ( $(CH_3)_3N$ 、略称：TMA、 $pK_a = 9.8$ ) ガス、モノメチルアミン ( $(CH_3)NH_2$ 、略称：MMA、 $pK_a = 10.6$ ) ガス等を用いることができる。

【0035】

触媒として作用するアミン系ガスを、アミン系触媒、或いは、アミン系触媒ガスと称することもできる。触媒ガスとしては、上述のアミン系ガスの他、非アミン系ガス、例えば、アンモニア ( $NH_3$ 、 $pK_a = 9.2$ ) ガス等も用いることができる。

【0036】

なお、ここで例示した触媒は、後述する成膜処理において、分子構造の一部が分解する場合もある。このような、化学反応の前後でその一部が変化する物質は、厳密には「触媒」ではない。しかしながら、本明細書では、化学反応の過程でその一部が分解する場合であっても、大部分は分解せず、また、反応の速度を変化させ、実質的に触媒として作用する物質を、「触媒」と称することとしている。

【0037】

ガス供給管 232c, 232d からは、不活性ガスとして、例えば、窒素 ( $N_2$ ) ガスが、それぞれ MFC 241c, 241d、バルブ 243c, 243d、ガス供給管 232a, 232b、ノズル 249a, 249b、バッファ室 237 を介して処理室 201 内へ供給される。

【0038】

後述する成膜処理において、ガス供給管 232a から上述の原料を供給する場合、主に、ガス供給管 232a、MFC 241a、バルブ 243a により、第1の供給系としての原料供給系が構成される。ノズル 249a を原料供給系に含めて考えてもよい。ガス供給管 232a からアミノシラン原料を供給する場合、原料供給系をアミノシラン原料供給系、或いは、アミノシラン原料ガス供給系と称することもできる。また、ガス供給管 232a からハロシラン原料を供給する場合、原料供給系をハロシラン原料供給系、或いは、ハロシラン原料ガス供給系と称することもできる。

【0039】

また、後述する成膜処理において、ガス供給管 232b から上述の反応体を供給する場合、主に、ガス供給管 232b、MFC 241b、バルブ 243b により、第2の供給系としての反応体供給系 (リアクタント供給系) が構成される。ノズル 249b、バッファ室 237 を反応体供給系に含めて考えてもよい。ガス供給管 232b から酸化剤を供給する場合、反応体供給系を酸化剤供給系、酸化ガス供給系、或いは、O含有ガス供給系と称することもできる。

【0040】

また、後述する成膜処理において、ガス供給管 232a, 232b から上述の触媒を供給する場合、主に、ガス供給管 232a, 232b、MFC 241a, 241b、バルブ 243a, 243b により、触媒供給系が構成される。ノズル 249a, 249b、バッファ室 237 を触媒供給系に含めて考えてもよい。触媒供給系を触媒ガス供給系と称することもできる。ガス供給管 232a, 232b からアミン系ガスを供給する場合、触媒供給系をアミン系触媒供給系、アミン供給系、或いは、アミン系ガス供給系と称することもできる。

【0041】

また、後述する反応性パージ処理において、ガス供給管 232b から酸化剤、アルコール、還元剤からなる群より選択される少なくとも1つの物質を供給する場合、ガス供給管 232b、MFC 241b、バルブ 243b により、第3の供給系としての反応性パージガス供給系が構成される。ノズル 249b、バッファ室 237 を反応性パージガス供給系に含めて考えてもよい。反応性パージガス供給系から供給された酸化剤や還元剤をプラズマ励起してから処理室 201 内へ供給する場合、後述するプラズマ源を反応性パージガス

10

20

30

40

50

供給系に含めて考えてもよい。プラズマ源を含む反応性パージガス供給系を、プラズマ励起ガス供給系と称することもできる。

【 0 0 4 2 】

また、主に、ガス供給管 2 3 2 c , 2 3 2 d、M F C 2 4 1 c , 2 4 1 d、バルブ 2 4 3 c , 2 4 3 d により、不活性ガス供給系が構成される。

【 0 0 4 3 】

バッファ室 2 3 7 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 2 6 9 , 2 7 0 が、反応管 2 0 3 の下部より上部にわたりウエハ 2 0 0 の積層方向に沿って配設されている。棒状電極 2 6 9 , 2 7 0 のそれぞれは、ノズル 2 4 9 b と平行に設けられている。棒状電極 2 6 9 , 2 7 0 のそれぞれは、上部より下部にわたって電極保護管 2 7 5 により覆われることで保護されている。棒状電極 2 6 9 , 2 7 0 のいずれか一方は、整合器 2 7 2 を介して高周波電源 2 7 3 に接続され、他方は、基準電位であるアースに接続されている。高周波電源 2 7 3 から棒状電極 2 6 9 , 2 7 0 間に高周波 ( R F ) 電力を印加することで、棒状電極 2 6 9 , 2 7 0 間のプラズマ生成領域 2 2 4 にプラズマが生成される。主に、棒状電極 2 6 9 , 2 7 0、電極保護管 2 7 5 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 2 7 2、高周波電源 2 7 3 をプラズマ源に含めて考えてもよい。プラズマ源は、後述するように、ガスをプラズマ励起、すなわち、プラズマ状態に励起 ( 活性化 ) させるプラズマ励起部 ( 活性化機構 ) として機能する。

【 0 0 4 4 】

電極保護管 2 7 5 は、棒状電極 2 6 9 , 2 7 0 のそれぞれをバッファ室 2 3 7 内の雰囲気と隔離した状態でバッファ室 2 3 7 内へ挿入できる構造となっている。電極保護管 2 7 5 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 2 7 5 内へそれぞれ挿入された棒状電極 2 6 9 , 2 7 0 は、ヒータ 2 0 7 による熱で酸化されてしまう。電極保護管 2 7 5 の内部に N<sub>2</sub> ガス等の不活性ガスを充填しておくか、不活性ガスパージ機構を用いて電極保護管 2 7 5 の内部を N<sub>2</sub> ガス等の不活性ガスでパージすることで、電極保護管 2 7 5 の内部の O 濃度を低減させ、棒状電極 2 6 9 , 2 7 0 の酸化を防止することができる。

【 0 0 4 5 】

反応管 2 0 3 には、処理室 2 0 1 内の雰囲気を実排気する排気管 2 3 1 が設けられている。排気管 2 3 1 には、処理室 2 0 1 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 2 4 5 および排気バルブ ( 圧力調整部 ) としての A P C ( A u t o P r e s s u r e C o n t r o l l e r ) バルブ 2 4 4 を介して、真空排気装置としての真空ポンプ 2 4 6 が接続されている。A P C バルブ 2 4 4 は、真空ポンプ 2 4 6 を作動させた状態で弁を開閉することで、処理室 2 0 1 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 2 4 6 を作動させた状態で、圧力センサ 2 4 5 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 2 0 1 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 2 3 1、A P C バルブ 2 4 4、圧力センサ 2 4 5 により、排気系が構成される。真空ポンプ 2 4 6 を排気系に含めて考えてもよい。排気管 2 3 1 は、反応管 2 0 3 に設ける場合に限らず、ノズル 2 4 9 a , 2 4 9 b と同様にマニホールド 2 0 9 に設けてもよい。

【 0 0 4 6 】

マニホールド 2 0 9 の下方には、マニホールド 2 0 9 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 2 1 9 が設けられている。シールキャップ 2 1 9 は、マニホールド 2 0 9 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 2 1 9 は、例えば S U S 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 2 1 9 の上面には、マニホールド 2 0 9 の下端と当接するシール部材としての O リング 2 2 0 b が設けられている。シールキャップ 2 1 9 の処理室 2 0 1 と反対側には、後述するポート 2 1 7 を回転させる回転機構 2 6 7 が設置されている。回転機構 2 6 7 の回転軸 2 5 5 は、シールキャップ 2 1 9 を貫通してポート 2 1 7 に接続されている。回転機構 2

10

20

30

40

50

67は、ポート217を回転させることでウエハ200を回転させるように構成されている。シールキャップ219は、反応管203の外部に垂直に設置された昇降機構としてのポートエレベータ115によって垂直方向に昇降されるように構成されている。ポートエレベータ115は、シールキャップ219を昇降させることで、ポート217を処理室201内外に搬入および搬出することが可能なように構成されている。ポートエレベータ115は、ポート217すなわちウエハ200を、処理室201内外に搬送する搬送装置（搬送機構）として構成されている。また、マニホールド209の下方には、ポートエレベータ115によりシールキャップ219を降下させている間、マニホールド209の下端開口を気密に閉塞可能な炉口蓋体としてのシャッタ219sが設けられている。シャッタ219sは、例えばSUS等の金属により構成され、円盤状に形成されている。シャッタ219sの上面には、マニホールド209の下端と当接するシール部材としてのリング220cが設けられている。シャッタ219sの開閉動作（昇降動作や回動動作等）は、シャッタ開閉機構115sにより制御される。

10

#### 【0047】

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

20

#### 【0048】

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。

#### 【0049】

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。

30

#### 【0050】

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

40

50

領域（ワークエリア）として構成されている。

【0051】

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

【0052】

CPU121aは、記憶装置121cから制御プログラムを読み出して実行すると共に、入出力装置122からの操作コマンドの入力等に応じて記憶装置121cからレシピを読み出すように構成されている。CPU121aは、読み出したレシピの内容に沿うように、MFC241a～241dによる各種ガスの流量調整動作、バルブ243a～243dの開閉動作、APCバルブ244の開閉動作および圧力センサ245に基づくAPCバルブ244による圧力調整動作、真空ポンプ246の起動および停止、温度センサ263に基づくヒータ207の温度調整動作、回転機構267によるポート217の回転および回転速度調節動作、ポートエレベータ115によるポート217の昇降動作、シャッタ開閉機構115sによるシャッタ219sの開閉動作、整合器272によるインピーダンス調整動作、高周波電源273の電力供給等を制御するように構成されている。

【0053】

コントローラ121は、外部記憶装置（例えば、磁気テープ、フレキシブルディスクやハードディスク等の磁気ディスク、CDやDVD等の光ディスク、MO等の光磁気ディスク、USBメモリやメモ리카ード等の半導体メモリ）123に格納された上述のプログラムを、コンピュータにインストールすることにより構成することができる。記憶装置121cや外部記憶装置123は、コンピュータ読み取り可能な記録媒体として構成されている。以下、これらを総称して、単に、記録媒体ともいう。本明細書において記録媒体という言葉を用いた場合は、記憶装置121c単体のみを含む場合、外部記憶装置123単体のみを含む場合、または、その両方を含む場合がある。なお、コンピュータへのプログラムの提供は、外部記憶装置123を用いず、インターネットや専用回線等の通信手段を用いて行ってもよい。

【0054】

(2) 基板処理

上述の基板処理装置を用い、半導体装置（デバイス）の製造工程の一工程として、基板上に膜を形成し、その後、処理室201内をパージするシーケンス例について、図4を用いて説明する。以下の説明において、基板処理装置を構成する各部の動作はコントローラ121により制御される。

【0055】

図4に示す基板処理では、

処理室201内の基板としてのウエハ200に対して原料と反応体とをこれらの物質が熱分解しない第1の温度下で供給し、ウエハ200上に膜を形成する処理（成膜処理）と

、  
成膜処理を実施した後の処理室201内へプラズマ励起ガス、アルコールおよび還元剤からなる群より選択される少なくとも1つの物質を第1の温度以下の第2の温度下で供給し、処理室201内をパージする処理（反応性パージ処理）と、を行う。

【0056】

ここで、図4に示す成膜処理では、

処理室201内のウエハ200に対して原料としてBTBASガスを供給するステップと、

処理室201内のウエハ200に対して反応体としてプラズマ励起させたO<sub>2</sub>ガスを供給するステップと、

を非同時に、すなわち、同期させることなく所定回数（1回以上）行うことで、ウエハ200上に、SiおよびOを含む膜として、シリコン酸化膜（SiO膜）を形成する。

## 【 0 0 5 7 】

本明細書では、図 4 に示す成膜処理のシーケンスを、便宜上、以下のように示すこともある。以下の変形例や他の実施形態の説明においても、同様の表記を用いることとする。

## 【 0 0 5 8 】

( B T B A S O<sub>2</sub>\* ) x n S i O

## 【 0 0 5 9 】

また、図 4 に示す反応性パージ処理では、成膜処理を実施した後の処理室 2 0 1 内へプラズマ励起ガスとしてプラズマ励起させた O<sub>2</sub> ガスを供給し、処理室 2 0 1 内に残留する B T B A S 等の物質を処理室 2 0 1 内から除去する。本明細書では、このような反応性パージ処理を、プラズマパージ処理、或いは、活性ガスパージ処理と称することもある。

10

## 【 0 0 6 0 】

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

## 【 0 0 6 1 】

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。

20

## 【 0 0 6 2 】

また、本明細書において「基板」という言葉を用いた場合も、「ウエハ」という言葉を用いた場合と同義である。

## 【 0 0 6 3 】

( 搬入ステップ )

複数枚のウエハ 2 0 0 がポート 2 1 7 に装填（ウエハチャージ）されると、シャッタ開閉機構 1 1 5 s によりシャッタ 2 1 9 s が移動させられて、マニホールド 2 0 9 の下端開口が開放される（シャッタオープン）。その後、図 1 に示すように、複数枚のウエハ 2 0 0 を支持したポート 2 1 7 は、ポートエレベータ 1 1 5 によって持ち上げられて処理室 2 0 1 内へ搬入（ポートロード）される。この状態で、シールキャップ 2 1 9 は、リング 2 2 0 b を介してマニホールド 2 0 9 の下端をシールした状態となる。

30

## 【 0 0 6 4 】

( 圧力・温度調整ステップ )

処理室 2 0 1 内、すなわち、ウエハ 2 0 0 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 2 4 6 によって真空排気（減圧排気）される。この際、処理室 2 0 1 内の圧力は圧力センサ 2 4 5 で測定され、この測定された圧力情報に基づき A P C バルブ 2 4 4 がフィードバック制御される。真空ポンプ 2 4 6 は、少なくとも後述する反応性パージ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。

40

## 【 0 0 6 5 】

また、処理室 2 0 1 内のウエハ 2 0 0 が所望の温度となるようにヒータ 2 0 7 によって加熱される。この際、処理室 2 0 1 内が所望の温度分布となるように、温度センサ 2 6 3 が検出した温度情報に基づきヒータ 2 0 7 への通電具合がフィードバック制御される。ヒータ 2 0 7 による処理室 2 0 1 内の加熱は、少なくとも後述する反応性パージ処理が終了するまでの間は継続して行われる。但し、後述する成膜処理および反応性パージ処理を室

50

温以下の温度条件下で行う場合は、ヒータ207による処理室201内の加熱は行わなくてもよい。なお、このような温度下での処理だけを行う場合、ヒータ207は不要となり、ヒータ207を基板処理装置に設置しなくてもよい。よってこの場合、基板処理装置の構成を簡素化することができる。

【0066】

続いて、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、少なくとも後述する反応性パージ処理が終了するまでの間は継続して行われる。

【0067】

(成膜処理)

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。

【0068】

[ステップ1]

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

【0069】

バルブ243aを開き、ガス供給管232a内へBTBASガスを流す。BTBAS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BTBASガスが供給されることとなる。このとき同時にバルブ243cを開き、ガス供給管232c内へN<sub>2</sub>ガスを流す。N<sub>2</sub>ガスは、MFC241cにより流量調整され、BTBAS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。

【0070】

また、バッファ室237内やノズル249b内へのBTBASガスの侵入を防止するため、バルブ243dを開き、ガス供給管232d内へN<sub>2</sub>ガスを流す。N<sub>2</sub>ガスは、ガス供給管232b、ノズル249b、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。

【0071】

MFC241aで制御するBTBASガスの供給流量は、例えば1~2000sccm、好ましくは10~1000sccmの範囲内の流量とする。MFC241c, 241dで制御するN<sub>2</sub>ガスの供給流量は、それぞれ例えば100~10000sccmの範囲内の流量とする。処理室201内の圧力は、例えば1~2666Pa、好ましくは67~1333Paの範囲内の圧力とする。BTBAS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1~100秒、好ましくは1~50秒の範囲内の時間とする。

【0072】

ヒータ207の温度は、ウエハ200の温度が、例えば0以上150以下、好ましくは室温(25)以上100以下、より好ましくは40以上90以下の範囲内の温度(第1の温度)となるような温度に設定する。BTBASガスは、ウエハ200等へ吸着し易く反応性の高いガスである。このため、例えば室温程度の低温下であっても、ウエハ200上にBTBASガスを化学吸着させることができ、実用的な成膜レートを得ることができる。本実施形態のように、ウエハ200の温度を150以下、さらには100以下、さらには90以下とすることで、ウエハ200に加わる熱量を低減させることができ、ウエハ200が受ける熱履歴の制御を良好に行うことができる。また、0以上の温度であれば、ウエハ200上にBTBASを十分に吸着させることができ、十分な成膜レートが得られることとなる。よって、ウエハ200の温度は0以上150以下、好ましくは室温以上100以下、より好ましくは40以上90以下の範囲内の温度とするのがよい。

【0073】

上述の条件下でウエハ200に対してBTBASガスを供給することにより、ウエハ2

10

20

30

40

50

00 (表面の地下膜)上に、例えば1原子層未満から数原子層程度の厚さのSi含有層が形成される。Si含有層はSi層であってもよいし、BTBASの吸着層であってもよいし、その両方を含んでもよい。

【0074】

Si層とは、Siにより構成される連続的な層の他、不連続な層や、これらが重なってできるSi薄膜をも含む総称である。Siにより構成される連続的な層を、Si薄膜という場合もある。Si層を構成するSiは、アミノ基(N)との結合が完全に切れていないものや、Hとの結合が完全に切れていないものも含む。

【0075】

BTBASの吸着層は、BTBAS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、BTBASの吸着層は、BTBAS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。BTBASの吸着層を構成するBTBAS分子は、図6に化学構造式を示すものだけでなく、Siとアミノ基との結合が一部切れたものや、SiとHとの結合が一部切れたものや、NとC(アルキル基)との結合が一部切れたもの等も含む。すなわち、BTBASの吸着層は、BTBASの物理吸着層であってもよいし、BTBASの化学吸着層であってもよいし、その両方を含んでもよい。

10

【0076】

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。Si含有層は、Si層とBTBASの吸着層との両方を含み得る。但し、上述の通り、Si含有層については「1原子層」、「数原子層」等の表現を用いることとする。

20

【0077】

BTBASが自己分解(熱分解)する条件下、すなわち、BTBAS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Si層が形成される。BTBASが自己分解(熱分解)しない条件下、すなわち、BTBASの熱分解反応が生じない条件下では、ウエハ200上にBTBASが吸着することでBTBASの吸着層が形成される。但し、本実施形態では、ウエハ200の温度を例えば150以下の低温(第1の温度)としているので、BTBASの熱分解は生じにくい。結果として、ウエハ200上へは、Si層ではなく、BTBASの吸着層の方が形成されやすくなる。

30

【0078】

ウエハ200上に形成されるSi含有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Si含有層の全体に届かなくなる。また、ウエハ200上に形成可能なSi含有層の厚さの最小値は1原子層未満である。よって、Si含有層の厚さは1原子層未満から数原子層程度とするのが好ましい。Si含有層の厚さを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での改質の作用を相対的に高めることができ、ステップ2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のSi含有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、Si含有層の厚さを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。

40

【0079】

Si含有層が形成された後、バルブ243aを閉じ、処理室201内へのBTBASガスの供給を停止する。このとき、APCバルブ244を開いたままとし、真空ポンプ246により処理室201内を真空排気し、処理室201内に残留する未反応もしくはSi含有層の形成に寄与した後のBTBASガスや反応副生成物等を処理室201内から排除する。また、バルブ243c, 243dは開いたままとして、処理室201内へのN<sub>2</sub>ガスの供給を維持する。N<sub>2</sub>ガスはパージガスとして作用し、これにより、処理室201内に残留する未反応もしくはSi含有層の形成に寄与した後のBTBASガス等を処理室20

50

1 内から排除する効果を高めることができる。

【0080】

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

10

【0081】

原料としては、BTBASガスのほか、テトラキスジメチルアミノシラン（4DMAS）ガス、トリスジメチルアミノシラン（3DMAS）ガス、ビスジメチルアミノシラン（BDMAS）ガス、ビスジエチルアミノシラン（BDEAS）ガス、ジメチルアミノシラン（DMAS）ガス、ジエチルアミノシラン（DEAS）ガス、ジプロピルアミノシラン（DPAS）ガス、ジイソプロピルアミノシラン（DI PAS）ガス、ブチルアミノシラン（BAS）ガス等の各種アミノシラン原料ガスを好適に用いることができる。

【0082】

不活性ガスとしては、N<sub>2</sub>ガスの他、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。

20

【0083】

[ステップ2]

ステップ1が終了した後、処理室201内のウエハ200に対してプラズマ励起させたO<sub>2</sub>ガスを供給する。

【0084】

このステップでは、バルブ243b～243dの開閉制御を、ステップ1におけるバルブ243a, 243c, 243dの開閉制御と同様の手順で行う。O<sub>2</sub>ガスは、MFC241bにより流量調整され、ノズル249bを介してパuffア室237内へ供給される。このとき、棒状電極269, 270間に高周波電力を供給する。パuffア室237内へ供給されたO<sub>2</sub>ガスはプラズマ励起され、活性種として処理室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、プラズマで活性化（励起）されたO<sub>2</sub>ガスが供給されることとなる。

30

【0085】

MFC241bで制御するO<sub>2</sub>ガスの供給流量は、例えば100～10000sccmの範囲内の流量とする。棒状電極269, 270間に印加する高周波電力は、例えば50～1000Wの範囲内の電力とする。処理室201内の圧力は、例えば1～100Paの範囲内の圧力とする。処理室201内におけるO<sub>2</sub>ガスの分圧は、例えば0.01～100Pa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、O<sub>2</sub>ガスを活性化させることが可能となる。O<sub>2</sub>ガスをプラズマ励起することにより得られた活性種をウエハ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1～100秒、好ましくは1～50秒の範囲内の時間とする。その他の処理条件は、上述のステップ1と同様な処理条件とする。

40

【0086】

上述の条件下でウエハ200に対してO<sub>2</sub>ガスを供給することにより、ウエハ200上に形成されたSi含有層がプラズマ酸化される。この際、プラズマ励起されたO<sub>2</sub>ガスのエネルギーにより、Si含有層が有するSi-N結合、Si-H結合が切断される。Siとの結合を切り離されたN、H、および、Nに結合するCは、Si含有層から脱離することとなる。そして、N等が脱離することで未結合手（ダングリングボンド）を有することとなったSi含有層中のSiが、O<sub>2</sub>ガスに含まれるOと結合し、Si-O結合が形成されることとなる。この反応が進行することにより、Si含有層は、SiおよびOを含む層

50



、すなわち、シリコン酸化層（SiO層）へと変化させられる（改質される）。

【0087】

なお、Si含有層をSiO層へと改質させるには、O<sub>2</sub>ガスをプラズマ励起させて供給する必要がある。O<sub>2</sub>ガスをノンプラズマの雰囲気下で供給しても、上述の第1の温度帯（ステップ1で述べた温度帯と同様の温度帯）では、Si含有層を酸化させるのに必要なエネルギーが不足しており、Si含有層からNやCを十分に脱離させたり、Si含有層を十分に酸化させてSi-O結合を増加させたりすることは、困難なためである。

【0088】

Si含有層をSiO層へ変化させた後、バルブ243bを閉じ、O<sub>2</sub>ガスの供給を停止する。また、棒状電極269, 270間への高周波電力の供給を停止する。そして、ステップ1と同様の処理手順、処理条件により、処理室201内に残留するO<sub>2</sub>ガスや反応副生成物を処理室201内から排除する。このとき、処理室201内に残留するO<sub>2</sub>ガス等を完全に排出しなくてもよい点は、ステップ1と同様である。

10

【0089】

酸化剤、すなわち、プラズマ励起させるO含有ガスとしては、O<sub>2</sub>ガスの他、亜酸化窒素（N<sub>2</sub>O）ガス、一酸化窒素（NO）ガス、二酸化窒素（NO<sub>2</sub>）ガス、オゾン（O<sub>3</sub>）ガス、過酸化水素（H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>）ガス、水蒸気（H<sub>2</sub>Oガス）、一酸化炭素（CO）ガス、二酸化炭素（CO<sub>2</sub>）ガス等を用いてもよい。

【0090】

不活性ガスとしては、N<sub>2</sub>ガスの他、例えば、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。

20

【0091】

〔所定回数実施〕

上述したステップ1, 2を非同時に、すなわち、同期させることなく行うサイクルを所定回数（n回）、すなわち、1回以上行うことにより、ウエハ200上に、所定組成および所定膜厚のSiO膜を形成することができる。上述のサイクルは、複数回繰り返すのが好ましい。すなわち、1サイクルあたりに形成されるSiO層の厚さを所望の膜厚よりも小さくし、SiO層を積層することで形成されるSiO膜の膜厚が所望の膜厚になるまで、上述のサイクルを複数回繰り返すのが好ましい。

【0092】

上述の成膜処理を実施すると、反応管203の内壁、マニホールド209の内壁、ポート217の表面、ポート217に支持されているダミーウエハ（サイドダミーウエハ）の表面、シールキャップ219の上面、排気管231の内壁等（以下、これらを単に、反応管203の内壁等とも称する）に、BTBASを含む残留物（以下、BTMAS等とも称する）が付着（吸着）することがある。そして、次のバッチ処理における成膜処理を行う際に、反応管203の内壁等からBTBAS等が脱離することがある。次の成膜処理、特に、プラズマ励起させたO<sub>2</sub>ガスを供給するステップ2を行っている際に反応管203の内壁等から脱離するBTBAS等は、SiO膜の成膜レートや膜質に影響を与えることがある。

30

【0093】

例えば、上述の成膜シーケンスによりSiO膜を形成するバッチ処理を繰り返す際、反応管203の内壁等から脱離したBTBAS等の影響により、SiO膜の成膜レートが増加したり、膜質が変化したりすることがある。これらの要因の一つとして、反応管203の内壁等から脱離したBTBAS等が、処理室201内でプラズマ励起させたO<sub>2</sub>ガスと混ざり、CVD反応を生じさせることが挙げられる。すなわち、ステップ2において、反応管203の内壁等から脱離したBTBAS等と、処理室201内へ供給されたプラズマ励起されたO<sub>2</sub>ガスと、が気相反応し、これにより、ウエハ200上にSiO層（CVD層）が堆積することがある。このCVD層の厚さは、気相反応を生じさせることなくウエハ200上に形成されるSiO層の厚さよりも大きくなる。これにより、成膜レートが増加するのである。また、気相反応により発生したパーティクルが膜中に取り込まれること

40

50

で、膜質の低下を招いてしまうこともある。

【0094】

成膜処理を実施した後、 $N_2$  ガス等の不活性ガスを処理室201内へ供給し排気するパージ処理（以下、不活性ガスパージ処理、或いは、通常パージ処理ともいう）を実施しても、反応管203の内壁等からBTBAS等を効率的に除去することは困難である。そのため、BTBAS等の除去を不活性ガスパージ処理により行う場合、BTBAS等の除去完了までに長い時間を要し、基板処理の生産性低下を招いてしまうこととなる。

【0095】

ここで述べた課題は、BTBASガスのような吸着性の高いガスを低温条件下で用いる成膜処理において特に顕著となる課題であり、発明者等の鋭意研究により初めて明らかとなった新規課題である。

10

【0096】

（反応性パージ処理）

本実施形態では、上述の課題を解決するため、成膜処理を実施した後の処理室201内へプラズマ励起させた $O_2$  ガスを供給する反応性パージ処理（以下、プラズマパージ処理、 $O_2^*$  パージ処理、或いは、活性ガスパージ処理ともいう）を実施するようにしている。これにより、反応管203の内壁等からBTBASを含む残留物を効率的に除去することができ、上述の課題を解決することが可能となる。

【0097】

このステップでは、成膜処理におけるステップ2と同様の処理手順により、プラズマ励起させた $O_2$  ガスを処理室201内へ供給する。プラズマ励起された $O_2$  ガスは、反応管203の内壁等に吸着しているBTBASを含む残留物に対して供給されることとなる。プラズマ励起された $O_2$  ガスが供給されることで、反応管203の内壁等に吸着しているBTBASを含む残留物は、分解する等して反応管203の内壁等から脱離し、処理室201内から除去されることとなる。

20

【0098】

ヒータ207の温度は、ウエハ200（処理室201内）の温度が、上述の第1の温度以下の第2の温度となるような温度に設定する。例えば、第1の温度を150とした場合、第2の温度を第1の温度と同じ温度とすることができる。また、第1の温度を150とした場合、第2の温度を室温以上150未満の範囲内の温度であって、例えば、室温～100の範囲内の温度とすることができる。ヒータ207の温度をこのような温度に設定することで、プラズマ励起された $O_2$  ガスがウエハ200に対して供給されたとしても、ウエハ200上に形成されたSiO膜の膜質を変化させることなく、維持することが可能となる。すなわち、プラズマ励起された $O_2$  ガスと、ウエハ200上に形成されたSiO膜と、の反応を回避することができ、ウエハ200上に形成されたSiO膜の変質を防止することが可能となる。

30

【0099】

プラズマ励起させた $O_2$  ガスを処理室201内へ供給する時間（パージ時間）は、成膜処理のステップ2におけるそれよりも長くするのがよく、例えば2分以上15分以下、好ましくは3分以上12分以下、より好ましくは5分以上10分以下の範囲内の時間とする。

40

【0100】

パージ時間が2分未満であると、反応管203の内壁等からのBTBASを含む残留物の除去が不十分となり、次のバッチ処理で形成するSiO膜の成膜レートや膜質に影響を与えることがある。パージ時間を2分以上とすることで、これを解決することが可能となる。パージ時間を3分以上とすることで、BTBASを含む残留物を十分に除去することができ、SiO膜の成膜レートや膜質を十分に安定させることが可能となる。パージ時間を5分以上とすることで、これらの効果を確実に得ることが可能となる。

【0101】

パージ時間が15分を超えると、基板処理の生産性低下や、ガスコストの増加、すなわ

50

ち、基板処理コストの増加を招いてしまうことがある。パージ時間を15分以下とすることで、これらを解決することが可能となる。パージ時間を12分以下とすることで、基板処理の生産性を十分に高め、ガスコストの増加を十分に抑制することが可能となる。パージ時間を10分以下とすることで、これらの効果を確実に得ることが可能となる。

**【0102】**

その他の処理条件は、成膜処理におけるステップ2の処理条件と同様とする。

**【0103】**

プラズマ励起させるガスとしては、 $O_2$ ガスの他、成膜処理のステップ2で例示した各種の含有ガスを用いることができる。また、プラズマ励起させるガスとしては、 $O$ 含有ガスの他、 $H_2$ ガスや $NH_3$ ガス等のH含有ガスを用いることもできる。

10

**【0104】**

(大気圧復帰ステップ)

反応管203の内壁等からの残留物の除去が完了したら、バルブ243bを閉じ、 $O_2$ ガスの供給を停止する。また、棒状電極269, 270間への高周波電力の供給を停止する。そして、バルブ243c, 243dを開き、ガス供給管232c, 232dのそれぞれから不活性ガスとしての $N_2$ ガスを処理室201内へ供給し、排気管231から排気する。これにより、処理室201内が不活性ガスでパージされ、処理室201内に残留する $O_2$ ガス等が処理室201内から除去される(不活性ガスパージ)。その後、処理室201内の雰囲気の不活性ガスに置換され(不活性ガス置換)、処理室201内の圧力が常圧に復帰される(大気圧復帰)。

20

**【0105】**

(搬出ステップ)

その後、ポートエレベータ115によりシールキャップ219が下降されて、マニホールド209の下端が開口されるとともに、処理済のウエハ200が、ポート217に支持された状態でマニホールド209の下端から反応管203の外部に搬出(ポートアンロード)される。ポートアンロードの後、シャッタ219sが移動させられ、マニホールド209の下端開口がリング220cを介してシャッタ219sによりシールされる(シャッタクローズ)。処理済のウエハ200は、反応管203の外部に搬出された後、ポート217より取り出されることとなる(ウエハディスチャージ)。なお、ウエハディスチャージの後、処理室201内へ空のポート217を搬入するようにしてもよい。

30

**【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つ又は複数の効果が得られる。

**【0107】**

(a)成膜処理を実施した後の処理室201内へプラズマ励起させた $O_2$ ガスを供給する反応性パージ処理を実施することで、BTBASを含む残留物を反応管203の内壁等から十分に除去することが可能となる。これにより、バッチ処理を繰り返し行った際の成膜レートの低下や膜質の変化を回避することが可能となる。すなわち、BTBASのような残留しやすい物質を低温条件下で原料として用いる場合であっても、成膜レートや膜質を安定させることが可能となる。

40

**【0108】**

(b)成膜処理を実施した後に行うパージ処理をプラズマ励起させた $O_2$ ガスを用いて実施することで、 $N_2$ ガスのような不活性ガスを用いて実施するよりも、反応管203の内壁等からBTBASを含む残留物を効率的に除去することができ、除去に要する時間(パージ時間)を大幅に短縮させることが可能となる。結果として、単位時間あたりに実施することが可能なバッチ処理の回数、すなわち、単位時間あたりに処理することができるウエハ200の枚数を増加させ、基板処理の生産性を向上させることが可能となる。

**【0109】**

(c)成膜処理を、BTBASガスや $O_2$ ガスが熱分解しない第1の温度で実施することで、成膜処理を実施する際においてウエハ200に加わる熱量を低減させ、ウエハ200

50

が受ける熱履歴の制御を良好に行うことが可能となる。

【0110】

(d) 反応性パージ処理を、第1の温度以下の第2の温度で実施することで、反応性パージ処理を実施する際にウエハ200に加わる熱量を低減させ、ウエハ200が受ける熱履歴の制御を良好に行うことが可能となる。また、ウエハ200上に形成されているSiO膜の膜質を変化させることなく維持することが可能となる。

【0111】

(e) 上述の各効果は、成膜処理を行う際に、原料としてBTBASガス以外のガスを用いる場合や、反応体としてO<sub>2</sub>ガス以外のガスをプラズマ励起させて用いる場合にも、同様に得ることができる。また、上述の各効果は、反応性パージ処理を行う際にプラズマ励起ガスとしてO<sub>2</sub>ガス以外のガスをプラズマ励起させて用いる場合にも、同様に得ることができる。

10

【0112】

(4) 変形例

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

【0113】

(変形例1)

成膜処理では、ウエハ200に対して触媒としてのピリジンガスを供給するステップをさらに行うようにしてもよい。例えば、図5(a)に示すように、ウエハ200に対してHCD Sガスおよびピリジンガスを供給するステップと、ウエハ200に対してH<sub>2</sub>Oガスおよびピリジン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(1回以上)行うことで、ウエハ200上にSiO膜を形成することができる。ウエハ200に対してHCD Sガスおよびピリジンガスを供給するステップでは、例えば、ガス供給管232aからHCD Sガスを供給し、ガス供給管232bからピリジンガスを供給する。また、ウエハ200に対してH<sub>2</sub>Oガスおよびピリジンガスを供給するステップでは、例えば、ガス供給管232bからH<sub>2</sub>Oガスを供給し、ガス供給管232aからピリジンガスを供給する。本変形例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

【0114】

(HCD S + ピリジン H<sub>2</sub>O + ピリジン) × n SiO

30

【0115】

図5(a)に示す成膜処理を実施すると、反応管203の内壁等に、水分(H<sub>2</sub>O)を含む残留物が付着(吸着)することがある。そして、次のバッチ処理における成膜処理を行う際に、反応管203の内壁等から、水分や、水分を含む残留物(以下、これらを総称として単に水分とも称する)が脱離することがある。次の成膜処理、特に、HCD Sガスおよびピリジンを供給するステップを行っている際に反応管203の内壁等から脱離する水分は、SiO膜の成膜レートや膜質に影響を与えることがある。

【0116】

例えば、図5(a)に示す成膜シーケンスによりSiO膜を形成するバッチ処理を繰り返す際、反応管203の内壁等から脱離した水分の影響により、SiO膜の成膜レートが増加したり、膜質が変化したりすることがある。これらの要因の一つとして、反応管203の内壁等から脱離した水分が、ステップ1において処理室201内へ供給されたHCD Sガスと混ざり、CVD反応を生じさせることが挙げられる。処理室201内で生じたCVD反応が、成膜レートを増加させたり、膜質の低下を招いたりすることは、上述した通りである。

40

【0117】

成膜処理を実施した後、N<sub>2</sub>ガス等の不活性ガスを処理室201内へ供給する不活性ガスパージ処理を実施しても、反応管203の内壁等から水分を効率的に除去することは困難である。そのため、水分の除去を不活性ガスパージ処理により行う場合、水分の除去完了までに長い時間を要し、基板処理の生産性低下を招いてしまうこととなる。

50

## 【0118】

ここで述べた課題は、 $H_2O$ ガスのようなOH基を含むガスを低温条件下で用いる成膜処理において特に顕著となる課題であり、発明者等の鋭意研究により初めて明らかとなった新規課題である。

## 【0119】

本変形例では、上述の課題を解決するため、成膜処理を実施した後の処理室201内へ、アルコールとして例えばIPAを、ガス供給管232b、MFC241b、バルブ243b、ノズル249b、パuffa室237を介して供給する反応性パージ処理（以下、アルコールパージ処理ともいう）を実施するようにしている。これにより、反応管203の内壁等から水分を効率的に除去することができ、上述の課題を解決することが可能となる。IPAは、ガス供給管232a、MFC241a、バルブ243a、ノズル249aを介して処理室201内へ供給してもよい。

10

## 【0120】

## (変形例2)

図5(b)に示すように、変形例1の成膜処理と同様の処理手順でウエハ200上にSiO膜を形成する成膜処理を実施した後、処理室201内へ、還元剤として例えばSiH<sub>4</sub>ガスを、ガス供給管232b、MFC241b、バルブ243b、ノズル249b、パuffa室237を介して供給する反応性パージ処理（以下、シランパージ処理、或いは、還元剤パージ処理ともいう）を実施するようにしてもよい。本変形例においても、反応管203の内壁等から水分を効率的に除去することができ、変形例1と同様の効果を得ることが可能となる。SiH<sub>4</sub>ガスは、ガス供給管232a、MFC241a、バルブ243a、ノズル249aを介して処理室201内へ供給してもよい。

20

## 【0121】

## (変形例3)

図5(c)に示すように、変形例1の成膜処理と同様の処理手順でウエハ200上にSiO膜を形成する成膜処理を実施した後、処理室201内へ、プラズマ励起ガスとして例えばプラズマ励起させたH<sub>2</sub>ガスを、ガス供給管232b、MFC241b、バルブ243b、ノズル249b、パuffa室237を介して供給する反応性パージ処理（以下、プラズマパージ処理、或いは、活性ガスパージ処理ともいう）を実施するようにしてもよい。本変形例においても、反応管203の内壁等からH<sub>2</sub>Oを効率的に除去することができ、変形例1と同様の効果を得ることが可能となる。H<sub>2</sub>ガス等のH含有ガスは還元剤の一種であり、この処理を、還元剤パージ処理の一種として考えることもできる。

30

## 【0122】

## (変形例4)

図4に示す基板処理シーケンスと、図5(a)~図5(c)に示す各基板処理シーケンスとは、任意に組み合わせて実施することが可能である。すなわち、図4や図5(a)~図5(c)に示す成膜処理を実施した後、図4に示す反応性パージ処理と、図5(a)、図5(b)、図5(c)に示す反応性パージ処理とを、任意に組み合わせて実施することが可能である。

## 【0123】

例えば、図4や図5(a)~図5(c)に示す成膜処理を実施した後の処理室201内へ、プラズマ励起ガス、アルコールおよび還元剤からなる群より選択される複数の物質を任意の順序で順番に供給したり、任意の組み合わせで同時に供給したりすることで、反応性パージ処理を実施するようにしてもよい。例えば、アルコールパージ処理を行った後にプラズマパージ処理を行うようにしてもよいし、還元剤パージ処理を行った後にプラズマパージ処理を行うようにしてもよいし、O<sub>2</sub>プラズマパージ処理とH<sub>2</sub>プラズマパージ処理とを順次もしくは同時に行うようにしてもよい。さらには、これらの供給手順を組み合わせることで、反応性パージ処理を実施するようにしてもよい。

40

## 【0124】

また例えば、図4や図5(a)~図5(c)に示す成膜処理を実施した後の処理室20

50

1内へ、 $\text{SiH}_4$ ガスおよびプラズマ励起させた $\text{H}_2$ ガスを任意の順序で順番に供給したり、組み合わせて同時に供給したり、さらにはこれらの供給手順を組み合わせたこと、反応性パージ処理を実施するようにしてもよい。すなわち、複数種類の還元剤を任意の順序で順番に供給したり、任意の組み合わせで同時に供給したりすることで、反応性パージ処理を実施するようにしてもよい。さらには、これらの供給手順を組み合わせること、反応性パージ処理を実施するようにしてもよい。

**【0125】**

(変形例5)

図4や図5(a)~図5(c)に示す反応性パージ処理を実施する際は、処理室201内の圧力を変動させるようにしてもよい。

10

**【0126】**

例えば、反応性パージ処理を実施する際に、処理室201内を真空排気しつつ、プラズマ励起させた $\text{O}_2$ ガス等を処理室201内へ間欠的に供給するようにしてもよい。また例えば、反応性パージ処理を実施する際に、処理室201内の真空排気と、処理室201内へのプラズマ励起させた $\text{O}_2$ ガス等の供給と、を交互に繰り返すようにしてもよい。

**【0127】**

すなわち、反応性パージ処理を実施する際は、プラズマ励起ガス、アルコール、還元剤からなる群より選択される少なくとも1つの物質を用い、処理室201内をサイクルパージするようにしてもよい。これにより、反応管203の内壁等からのBTBASや水分を含む残留物の除去効率をさらに向上させることが可能となる。なお、特にアルコールパージ処理を行う場合は、アルコール供給時に処理室201内の圧力を高めにし水分を含む残留物にアルコールを吸着させてアルコールと水分とを親和させる処理と、処理室201内を一気に真空引きしてアルコールと一緒に水分を気化させる処理と、を交互に所定回数、好ましくは複数回行うようにしてもよい。これにより、水分を含む残留物の除去効率をいっそう向上させることが可能となる。

20

**【0128】**

(成膜処理の処理条件)

上述の各変形例において、ウエハ200に対してHCDSガスおよびピリジンガスを供給するステップでは、処理室201内の圧力を、例えば1~3000Pa、好ましくは133~2666Paの範囲内の圧力とする。MFC241aで制御するHCDSガスの供給流量は、例えば1~2000sccm、好ましくは10~1000sccmの範囲内の流量とする。MFC241bで制御するピリジンガスの供給流量は、例えば1~2000sccm、好ましくは10~1000sccmの範囲内の流量とする。MFC241c, 241dで制御する $\text{N}_2$ ガスの供給流量は、それぞれ例えば100~10000sccmの範囲内の流量とする。HCDSガスおよびピリジンガスをウエハ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、上述の実施形態と同様、例えば1~100秒、好ましくは1~50秒の範囲内の時間とする。ヒータ207の温度は、上述の実施形態と同様、ウエハ200の温度が、例えば0以上150以下、好ましくは室温(25)以上100以下、より好ましくは40以上90以下の範囲内の温度(第1の温度)となるような温度に設定する。

30

40

**【0129】**

上述の各変形例において、ウエハ200に対して $\text{H}_2\text{O}$ ガスおよびピリジンガスを供給するステップでは、MFC241bで制御する $\text{H}_2\text{O}$ ガスの供給流量は、例えば10~10000sccm、好ましくは100~1000sccmの範囲内の流量とする。MFC241aで制御するピリジンガスの供給流量は、例えば1~2000sccm、好ましくは10~1000sccmの範囲内の流量とする。 $\text{H}_2\text{O}$ ガスおよびピリジンガスをウエハ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1~100秒、好ましくは1~50秒の範囲内の時間とする。その他の処理条件は、例えば、HCDSガスおよびピリジンガスを供給するステップと同様な処理条件とする。

**【0130】**

50

原料ガスとしては、H C D S ガスの他、例えば、O C T S ガス、ジクロロシラン ( S i H<sub>2</sub> C l<sub>2</sub>、略称：D C S ) ガス、モノクロロシラン ( S i H<sub>3</sub> C l、略称：M C S ) ガス、テトラクロロシランすなわちシリコンテトラクロライド ( S i C l<sub>4</sub>、略称：S T C ) ガス、トリクロロシラン ( S i H C l<sub>3</sub>、略称：T C S ) ガス等の無機系のハロシラン原料ガスを用いることができる、また、原料ガスとしては、B T C S E ガス、B T C S M ガス、T C D M D S ガス、D C T M D S ガス、M C P M D S ガス等の有機系のハロシラン原料ガスを用いることができる。原料ガスとして S i - C 結合を有し C ソースとしても作用する有機系のハロシラン原料ガスを用いる場合、ウエハ 2 0 0 上に C を含む S i O 膜、すなわち、シリコン酸炭化膜 ( S i O C 膜 ) を形成することが可能となる。

【 0 1 3 1 】

酸化剤としては、H<sub>2</sub>O ガスの他、例えば、図 4 に示す成膜処理のステップ 2 で例示した各種 O 含有ガスを用いることができる。

【 0 1 3 2 】

触媒ガスとしては、ピリジンガスの他、例えば、アミノピリジンガス、ピコリンガス、ルチジンガス、ピペラジンガス、ピペリジンガス等の環状アミン系ガスや、T E A ガス、D E A ガス、M E A ガス、T M A ガス、M M A ガス等の鎖状アミン系ガスや、N H<sub>3</sub> ガス等の非アミン系ガスを用いることができる。

【 0 1 3 3 】

不活性ガスとしては、N<sub>2</sub> ガスの他、例えば、上述の各種希ガスを用いることができる。

【 0 1 3 4 】

( 反応性パージ処理の処理条件 )

上述の変形例 1 等において、処理室 2 0 1 内へ I P A を供給するステップでは、M F C 2 4 1 b で制御する I P A の供給流量を、例えば 1 0 ~ 1 0 0 0 0 s c c m、好ましくは 1 0 0 ~ 1 0 0 0 s c c m の範囲内の流量とする。ヒータ 2 0 7 の温度は、ウエハ 2 0 0 ( 処理室 2 0 1 内 ) の温度が、第 1 の温度以下の第 2 の温度となるような温度に設定する。他の処理条件は、図 4 に示す基板処理シーケンスにおける反応性パージ処理の処理条件と同様とする。アルコールとしては、I P A の他、エタノール ( C H<sub>3</sub> C H<sub>2</sub> O H ) やメタノール ( C H<sub>3</sub> O H ) 等を用いることができる。すなわち、R - O H ( R : C H<sub>3</sub>, C<sub>2</sub> H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub> H<sub>7</sub> 等 ) の化学式で表され、ヒドロキシ基を有する物質を用いることができる。

【 0 1 3 5 】

上述の変形例 2 等において、処理室 2 0 1 内へ S i H<sub>4</sub> ガスを供給するステップでは、M F C 2 4 1 b で制御する S i H<sub>4</sub> ガスの供給流量を、例えば 1 0 ~ 1 0 0 0 0 s c c m、好ましくは 1 0 0 ~ 1 0 0 0 s c c m の範囲内の流量とする。ヒータ 2 0 7 の温度は、ウエハ 2 0 0 ( 処理室 2 0 1 内 ) の温度が、第 1 の温度以下の第 2 の温度となるような温度に設定する。他の処理条件は、図 4 に示す基板処理シーケンスにおける反応性パージ処理の処理条件と同様とする。還元剤としては、S i H<sub>4</sub> ガスの他、ジシラン ( S i<sub>2</sub> H<sub>6</sub>、略称：D S ) ガスやトリシラン ( S i<sub>3</sub> H<sub>8</sub>、略称：T S ) ガス等の各種水素化ケイ素を用いることができる。

【 0 1 3 6 】

上述の変形例 3 等において、処理室 2 0 1 内へプラズマ励起させた H<sub>2</sub> ガスを供給するステップでは、M F C 2 4 1 b で制御する H<sub>2</sub> ガスの供給流量を、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。ヒータ 2 0 7 の温度は、ウエハ 2 0 0 ( 処理室 2 0 1 内 ) の温度が、第 1 の温度以下の第 2 の温度となるような温度に設定する。他の処理条件は、図 4 に示す基板処理シーケンスにおける反応性パージ処理の処理条件と同様とする。プラズマ励起させるガスとしては、H<sub>2</sub> ガスの他、N H<sub>3</sub> ガス等の H 含有ガスを用いることができる。

【 0 1 3 7 】

< 本発明の他の実施形態 >

10

20

30

40

50

以上、本発明の実施形態について具体的に説明した。しかしながら、本発明は上述の実施形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で種々変更可能である。

【0138】

例えば、上述の実施形態では、ウエハ200が処理室201内に存在する状態でのみ反応性パージ処理を実施する例について説明したが、本発明はこのような態様に限定されない。すなわち、ウエハ200が処理室201内に存在しない状態でのみ反応性パージ処理を実施してもよい。また、ウエハ200が処理室201内に存在する状態と、ウエハ200が処理室201内に存在しない状態と、の両方の状態で反応性パージ処理を実施するようにしてもよい。ウエハ200が処理室201内に存在しない状態、すなわち、成膜処理後のウエハ200を処理室201内から搬出した状態で反応性パージ処理を行えば、ウエハ200上に形成された膜の膜質を維持することがさらに容易となる。

10

【0139】

なお、ウエハ200が処理室201内に存在しない状態で反応性パージ処理を実施するには、ポートアンロードを実施した後、マニホールド209の下端開口をシャッタ219sによりシールした状態、或いは、空のポート217を処理室201内へ搬入した状態で、反応性パージ処理を実施することとなる。反応性パージ処理の処理手順、処理条件は、上述の実施形態や各変形例の反応性パージ処理の処理手順、処理条件と同様とすることができる。ウエハ200が処理室201内に存在しない状態で反応性パージ処理を実施した後は、処理室201内を $N_2$ ガス等の不活性ガスでパージするのが好ましい。なお、ウエハ200が処理室201内に存在しない状態で反応性パージ処理を実施する場合は、処理室201内の温度を上述の第2の温度よりも高い温度、例えば、上述の第1の温度を超える温度（例えば150～300の範囲内の温度）とすることも可能である。この場合、反応管203の内壁等からの残留物の除去を、さらに効率的に行うことが可能となる。なお、反応性パージ処理を、ポートアンロードを実施した後、マニホールド209の下端開口をシャッタ219sによりシールした状態（ウエハ200が処理室201内に存在しない状態）で行う場合、この処理は、ウエハディスチャージ処理や、次のバッチ処理におけるウエハチャージ処理と、並行して行うことが可能となる。これにより、基板処理の生産性に影響を与えることなく、反応性パージ処理の時間を十分に確保することが可能となる。また、BTBASや水分を含む残留物を、処理室201内から十分に除去することが可能となる。

20

30

【0140】

また例えば、上述の実施形態では、原料を供給した後に反応体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、反応体の供給順序は逆でもよい。すなわち、反応体を供給した後に原料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、形成される膜の膜質や組成比を変化させることが可能となる。

【0141】

また、上述の変形例では、原料ガスとしてクロロシラン原料ガスを用いる例について説明した。本発明はこの態様に限定されず、クロロシラン原料ガス以外のハロシラン原料ガス、例えば、フルオロシラン原料ガスやプロモシラン原料ガス等を用いてもよい。このときの処理条件は、例えば上述の変形例と同様な処理条件とすることができる。

40

【0142】

上述の実施形態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、一部の变形例では、プラズマを用いずに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用も可能となる。

【0143】

上述の実施形態等では、ウエハ200上にSiO膜を形成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、ウエハ200上に、シリコン酸炭化膜(SiOC膜

50



)、シリコン酸炭窒化膜(SiOCN膜)、シリコン酸窒化膜(SiON膜)等のSi系酸化膜を形成する場合にも、好適に適用可能である。例えば、以下に示す成膜シーケンスにより、ウエハ200上にSiOC膜を形成する場合においても、本発明は好適に適用可能である。このときの処理条件は、例えば上述の変形例と同様な処理条件とすることができる。

【0144】

(BTCSM + ピリジン H<sub>2</sub>O + ピリジン) × n SiOC

【0145】

また、本発明は、ウエハ200上に、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、タンタル(Ta)、ニオブ(Nb)、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化膜、すなわち、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、ウエハ200上に、TiO膜、TiOC膜、TiOCN膜、TiON膜、ZrO膜、ZrOC膜、ZrOCN膜、ZrON膜、HfO膜、HfOC膜、HfOCN膜、HfON膜、TaO膜、TaOC膜、TaOCN膜、TaON膜、NbO膜、NbOC膜、NbOCN膜、NbON膜、AlO膜、AlOC膜、AlOCN膜、AlON膜、MoO膜、MoOC膜、MoOCN膜、MoON膜、WO膜、WOC膜、WOCN膜、WON膜を形成する場合にも、好適に適用することが可能となる。

【0146】

例えば、原料ガスとして、テトラキス(ジメチルアミノ)チタン(Ti[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>、略称：TDMA T)ガス、テトラキス(エチルメチルアミノ)ハフニウム(Hf[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>3</sub>)]<sub>4</sub>、略称：TEMA H)ガス、テトラキス(エチルメチルアミノ)ジルコニウム(Zr[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>3</sub>)]<sub>4</sub>、略称：TEMA Z)ガス、トリメチルアルミニウム(Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、略称：TMA)ガス、チタニウムテトラクロライド(TiCl<sub>4</sub>)ガス、ハフニウムテトラクロライド(HfCl<sub>4</sub>)ガス等を用い、以下に示す成膜シーケンスにより、ウエハ200上に、チタン酸化膜(TiO膜)、ハフニウム酸化膜(HfO膜)、ジルコニウム酸化膜(ZrO膜)、アルミニウム酸化膜(AlO膜)等を形成する場合においても、本発明は好適に適用可能である。

【0147】

(TDMA T O<sub>2</sub> \*) × n TiO

【0148】

(TEMA H O<sub>2</sub> \*) × n HfO

【0149】

(TEMA Z O<sub>2</sub> \*) × n ZrO

【0150】

(TMA O<sub>2</sub> \*) × n AlO

【0151】

(TiCl<sub>4</sub> H<sub>2</sub>O + ピリジン) × n TiO

【0152】

(HfCl<sub>4</sub> H<sub>2</sub>O + ピリジン) × n HfO

【0153】

すなわち、本発明は、半導体系膜や金属系膜を形成する処理を行った後の処理室201内に対して反応性パージ処理を実施する場合に、好適に適用することができる。これらの成膜処理の処理手順、処理条件は、上述の実施形態や変形例に示す成膜処理と同様な処理手順、処理条件とすることができる。また、成膜処理を行った後に実施する反応性パージ処理の処理手順、処理条件は、上述の実施形態や変形例に示す反応性パージ処理と同様な処理手順、処理条件とすることができる。これらの場合においても、上述の実施形態や変形例と同様の効果が得られる。

【0154】

成膜処理や反応性パージ処理に用いられるレシピ(処理手順や処理条件等が記載された

10

20

30

40

50

プログラム)は、処理内容(形成する薄膜の膜種、組成比、膜質、膜厚、残留物質の種類や量、処理手順、処理条件等)に応じて個別に用意し、電気通信回線や外部記憶装置123を介して記憶装置121c内に格納しておくことが好ましい。そして、各種処理を開始する際、CPU121aが、記憶装置121c内に格納された複数のレシピの中から、処理内容に応じて適正なレシピを適宜選択することが好ましい。これにより、1台の基板処理装置で様々な膜種、組成比、膜質、膜厚の薄膜を汎用的に、かつ、再現性よく形成することができるようになる。また、様々な種類の残留物を反応管203の内壁等から効率的かつ確実に除去することができるようになる。また、オペレータの負担(処理手順や処理条件等の入力負担等)を低減でき、操作ミス回避しつつ、各種処理を迅速に開始できるようになる。

10

## 【0155】

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

## 【0156】

上述の実施形態では、一度に複数枚の基板を処理するバッチ式の基板処理装置を用いて膜を形成する例について説明した。本発明は上述の実施形態に限定されず、例えば、一度に1枚または数枚の基板を処理する枚葉式の基板処理装置を用いて膜を形成する場合にも、好適に適用できる。また、上述の実施形態では、ホットウォール型の処理炉を有する基板処理装置を用いて膜を形成する例について説明した。本発明は上述の実施形態に限定されず、コールドウォール型の処理炉を有する基板処理装置を用いて膜を形成する場合にも、好適に適用できる。これらの場合においても、処理手順、処理条件は、例えば上述の実施形態と同様な処理手順、処理条件とすることができる。

20

## 【0157】

例えば、図14に示す処理炉302を備えた基板処理装置を用いて膜を形成する場合にも、本発明は好適に適用できる。処理炉302は、処理室301を形成する処理容器303と、処理室301内へガスをシャワー状に供給するガス供給部としてのシャワーヘッド303sと、1枚または数枚のウエハ200を水平姿勢で支持する支持台317と、支持台317を下方から支持する回転軸355と、支持台317に設けられたヒータ307と、を備えている。シャワーヘッド303sのインレット(ガス導入口)には、ガス供給ポート332a, 332bが接続されている。ガス供給ポート332aには、上述の実施形態の第1の供給系と同様の供給系が接続されている。ガス供給ポート332bには、ガスをプラズマ励起させて供給する励起部としてのリモートプラズマユニット(プラズマ生成装置)339bと、上述の実施形態の第2の供給系、第3の供給系と同様の供給系が接続されている。シャワーヘッド303sのアウトレット(ガス排出口)には、処理室301内へガスをシャワー状に供給するガス分散板が設けられている。シャワーヘッド303sは、処理室301内へ搬入されたウエハ200の表面と対向(対面)する位置に設けられている。処理容器303には、処理室301内を排気する排気ポート331が設けられている。排気ポート331には、上述の実施形態の排気系と同様の排気系が接続されている。

30

40

## 【0158】

また例えば、図15に示す処理炉402を備えた基板処理装置を用いて膜を形成する場合にも、本発明は好適に適用できる。処理炉402は、処理室401を形成する処理容器403と、1枚または数枚のウエハ200を水平姿勢で支持する支持台417と、支持台417を下方から支持する回転軸455と、処理容器403内のウエハ200に向けて光照射を行うランプヒータ407と、ランプヒータ407の光を透過させる石英窓403wと、を備えている。処理容器403には、ガス供給ポート432a, 432bが接続され

50

ている。ガス供給ポート432aには、上述の実施形態の第1の供給系と同様の供給系が接続されている。ガス供給ポート432bには、上述のリモートプラズマユニット339bと、上述の実施形態の第2の供給系、第3の供給系と同様の供給系が接続されている。ガス供給ポート432a, 432bは、処理室401内へ搬入されたウエハ200の端部の側方、すなわち、処理室401内へ搬入されたウエハ200の表面と対向しない位置にそれぞれ設けられている。処理容器403には、処理室401内を排気する排気ポート431が設けられている。排気ポート431には、上述の実施形態の排気系と同様の排気系が接続されている。

#### 【0159】

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、処理条件にて成膜処理や反応性パージ処理を行うことができ、上述の実施形態や変形例と同様の効果が得られる。

10

#### 【0160】

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】

#### 【0161】

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。

#### 【0162】

(残留物の除去効率)

20

第1の評価として、上述の実施形態における基板処理装置を用い、図4に示す成膜シーケンスにより、複数枚のウエハ上にSiO膜を形成する処理を行った。原料としてはBTBASガスを、反応体としてはプラズマ励起させたO<sub>2</sub>ガスを用いた。成膜処理の処理条件は、上述の実施形態に記載の処理条件範囲内の条件とした。そして、成膜処理を実施した直後、すなわち、パージ処理を実施する前の処理室内における残留物質の量について、RGA(Residual Gas Analyzer)を用いた質量分析を実施した。

#### 【0163】

第2の評価として、上述の実施形態における基板処理装置を用い、第1の評価と同様の処理手順、処理条件により、複数枚のウエハ上にSiO膜を形成する処理を行った。その後、処理室内を真空排気しながら処理室へN<sub>2</sub>ガスを間欠的に供給するパージ処理(通常パージ処理)を20分間実施した。この処理を、ノーマルサイクルパージ処理と称することもできる。N<sub>2</sub>ガスの供給流量は、後述する第3の評価の反応性パージ処理におけるO<sub>2</sub>ガスの供給流量と同様とした。その他の処理条件は、後述する第3の評価の反応性パージ処理における処理条件と同様とした。そして、通常パージ処理を実施した直後の処理室内における残留物質の量について、RGAを用いた質量分析を実施した。

30

#### 【0164】

第3の評価として、上述の実施形態における基板処理装置を用い、第1の評価と同様の処理手順、処理条件により、複数枚のウエハ上にSiO膜を形成する処理を行った。その後、処理室内を真空排気しながら処理室へプラズマ励起させたO<sub>2</sub>ガスを間欠的に供給する反応性パージ処理(プラズマパージ処理)を5分間実施した。すなわち、処理室内へのプラズマ励起させたO<sub>2</sub>ガスの供給と、処理室内の真空排気と、を交互に繰り返し行った。この処理を、プラズマサイクルパージ処理と称することもできる。プラズマパージ処理の処理条件は、上述の実施形態に記載の条件範囲内の条件とした。そして、プラズマパージ処理を実施した直後の処理室内における残留物質の量について、RGAを用いた質量分析を実施した。

40

#### 【0165】

図11は、成膜処理後の処理室内における残留物質の量に関する評価結果を示す図である。図11の横軸は残留物質の質量(Mass Number)を示しており、縦軸は残留物質の検出強度を任意単位で示している。なお、これらの残留物質の中にはBTBASの成分が含まれている。図中における黒塗り、白抜き、網掛けの各柱は、第1~第3の評

50

価に関する評価結果をそれぞれ示している。図 1 1 によれば、通常パージ処理やプラズマパージ処理を実施することで、処理室内における B T B A S を含む残留物質の量を低減できることが分かる。また、通常パージ処理を 2 0 分間実施するよりも、プラズマパージ処理を 5 分間実施する方が、B T B A S を含む残留物質の量を低減できていることが分かる。すなわち、通常パージ処理よりも、プラズマパージ処理の方が、B T B A S を含む残留物の除去効率が高いことが分かる。

【 0 1 6 6 】

(生産性および成膜レート)

第 4 の評価として、上述の実施形態における基板処理装置を用い、図 4 に示す成膜シーケンスにより、複数枚のウエハ上に S i O 膜を形成する処理を複数回行った。原料として B T B A S ガスを、反応体としてはプラズマ励起させた O<sub>2</sub> ガスを用いた。成膜処理の処理条件は、上述の実施形態に記載の処理条件範囲内の条件とした。また、成膜処理を行う度に上述の第 2 の評価と同様の手順で通常パージ処理を実施した。通常パージ処理の処理条件は、上述の第 2 の評価の処理条件と同様とした。

10

【 0 1 6 7 】

第 5 の評価として、上述の実施形態における基板処理装置を用い、第 4 の評価と同様の処理手順、処理条件により、複数枚のウエハ上に S i O 膜を形成する処理を複数回行った。成膜処理を行う度に上述の第 3 の評価と同様の手順でプラズマパージ処理を実施した。プラズマパージ処理の処理条件は、上述の第 3 の評価の処理条件と同様とした(第 5 の評価)。

20

【 0 1 6 8 】

そして、第 4 , 5 の評価のそれぞれにおいて、単位時間あたりに処理することのできたウエハの枚数(WPH)、すなわち、基板処理の生産性を評価した。また、第 4 , 5 の評価のそれぞれにおいて、ウエハ上に形成された S i O 膜について、成膜レートの安定性を評価した。

【 0 1 6 9 】

図 1 2 は、基板処理の生産性に関する評価結果を示す図である。図 1 2 の横軸は第 4 , 第 5 の評価をそれぞれ示しており、縦軸は W P H を示している。なお、縦軸は、第 4 の評価における W P H を基準とした比率で示している。図 1 2 によれば、成膜処理後にプラズマパージ処理を実施した第 5 の評価では、成膜処理後に通常パージ処理を実施した第 4 の評価に比べ、W P H が 1 . 6 倍を超えており、高い生産性を実現できていることが分かる。

30

【 0 1 7 0 】

図 1 3 は、S i O 膜の成膜レートの評価結果を示す図である。図 1 3 の横軸は成膜処理の実施回数を、縦軸は、成膜処理 1 回あたりに形成された S i O 膜の膜厚 [ ] をそれぞれ示している。図 1 3 によれば、成膜処理後に通常パージ処理を実施した第 4 の評価では、成膜処理を繰り返すにつれて成膜レートが徐々に増加していることが分かる。これは、通常パージ処理を実施しても反応管の内壁等から B T B A S を含む残留物質を十分に除去することができず、B T B A S を含む残留物質の累積残留量が増加したためと考えられる。これに対し、成膜処理後にプラズマパージ処理を実施した第 5 の評価では、成膜処理を繰り返しても成膜レートがほぼ一定に維持されていることが分かる。これは、プラズマパージ処理を実施することで反応管の内壁等から B T B A S を含む残留物質を十分に除去することができたためと考えられる。すなわち、成膜処理後に通常パージ処理を実施するよりも、成膜処理後にプラズマパージ処理を実施する方が、成膜レートを安定させることが可能であることが分かる。

40

【 0 1 7 1 】

<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。

【 0 1 7 2 】

(付記 1)

50

本発明の一態様によれば、

処理室内の基板に対して原料と反応体とをこれらの物質が熱分解しない第1の温度下で供給し、前記基板上に膜を形成する工程と、

前記膜を形成する工程を実施した後の前記処理室内へプラズマ励起ガス、アルコールおよび還元剤からなる群より選択される少なくとも1つの物質を前記第1の温度以下の第2の温度下で供給し、前記処理室内をパージする工程と、

を有する半導体装置の製造方法、または、基板処理方法が提供される。

【0173】

(付記2)

付記1に記載の方法であって、好ましくは、

前記第1の温度を0以上150以下の温度とする。

より好ましくは、前記第1の温度を室温以上100以下の温度とする。さらに好ましくは、前記第1の温度を40以上90以下の温度とする。

【0174】

(付記3)

付記1又は2に記載の方法であって、好ましくは、

前記プラズマ励起ガスとして、プラズマ励起させた酸素含有ガスを用いる。

より好ましくは、前記酸素含有ガスとして、 $O_2$ ガス、 $N_2O$ ガス、 $NO$ ガス、 $NO_2$ ガス、 $H_2O_2$ ガスおよび $H_2O$ ガスからなる群より選択される少なくとも1つのガスを用いる。

【0175】

(付記4)

付記1乃至3のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、

前記アルコールとして、イソプロピルアルコール、エタノールおよびメタノールからなる群より選択される少なくとも1つの物質を用いる。

【0176】

(付記5)

付記1乃至4のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、

前記還元剤として、水素化ケイ素を用いる。

より好ましくは、前記水素化ケイ素として、 $SiH_4$ 、 $Si_2H_6$ および $Si_3H_8$ からなる群より選択される少なくとも1つの物質を用いる。

【0177】

(付記6)

付記1乃至5のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、

前記還元剤(前記プラズマ励起ガス)として、プラズマ励起させた水素含有ガスを用いる。

より好ましくは、前記水素含有ガスとして、 $H_2$ ガスおよび $NH_3$ ガスからなる群より選択される少なくとも1つのガスを用いる。

【0178】

(付記7)

付記1乃至6のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、

前記処理室内をパージする工程では、前記処理室内の圧力を変動させる。

より好ましくは、前記処理室内をパージする工程では、前記処理室内を真空排気しつつ、前記物質を間欠的に供給する。

さらに好ましくは、前記処理室内をパージする工程では、前記処理室内の真空排気と前記物質の供給とを交互に繰り返す。

さらに好ましくは、前記処理室内をパージする工程では、前記物質を用いて前記処理室内をサイクルパージする。

【0179】

(付記8)

10

20

30

40

50

付記 1 乃至 7 のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、  
前記処理室内をパージする工程を、前記処理室内に基板が存在しない状態で行う。

## 【 0 1 8 0 】

(付記 9)

付記 1 乃至 8 のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、  
前記処理室内をパージする工程を、前記処理室内に基板が存在する状態で行う。

より好ましくは、前記処理室内をパージする工程を、前記処理室内に基板が存在する状態であって、前記基板上に形成された膜の膜質が維持される（変質しない）条件下で行う。

## 【 0 1 8 1 】

10

(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、

前記基板上に膜を形成する工程は、前記基板に対して前記原料を供給する工程と、前記基板に対して前記反応体として酸化剤を供給する工程と、を有する。

## 【 0 1 8 2 】

(付記 11)

付記 10 に記載の方法であって、好ましくは、

前記基板上に膜を形成する工程では、前記酸化剤としてプラズマ励起させた酸素含有ガスを用いる。

## 【 0 1 8 3 】

20

(付記 12)

付記 11 に記載の方法であって、好ましくは、

前記基板上に膜を形成する工程では、前記基板に対して前記原料を供給する工程と、前記基板に対してプラズマ励起させた前記酸素含有ガスを供給する工程と、を非同時に行うサイクルを所定回数行う。

## 【 0 1 8 4 】

(付記 13)

付記 1 乃至 12 のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、

前記原料としてアミノ基を含む原料を用いる。

## 【 0 1 8 5 】

30

(付記 14)

付記 1 乃至 10 のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、

前記基板上に膜を形成する工程は、前記基板に対して触媒を供給する工程をさらに有する。

## 【 0 1 8 6 】

(付記 15)

付記 14 に記載の方法であって、好ましくは、

前記基板上に膜を形成する工程では、前記基板に対して前記原料および触媒を供給する工程と、前記基板に対して前記酸化剤および触媒を供給する工程と、を非同時に行うサイクルを所定回数行う。

40

## 【 0 1 8 7 】

(付記 16)

付記 1 乃至 15 のいずれかに記載の方法であって、好ましくは、

前記原料としてハロゲン基を含む原料を用いる。

(付記 17)

本発明の他の態様によれば、

基板を収容する処理室と、

前記処理室内の基板に対し原料を供給する第 1 の供給系と、

前記処理室内の基板に対し反応体を供給する第 2 の供給系と、

前記処理室内へプラズマ励起ガス、アルコールおよび還元剤からなる群より選択される

50

少なくとも1つの物質を供給する第3の供給系と、

前記処理室内を加熱するヒータと、

前記処理室内の基板に対して原料と反応体とをこれらの物質が熱分解しない第1の温度下で供給し、前記基板上に膜を形成する処理と、前記膜を形成する処理を実施した後の前記処理室内へプラズマ励起ガス、アルコールおよび還元剤からなる群より選択される少なくとも1つの物質を前記第1の温度以下の第2の温度下で供給し、前記処理室内をパージする処理と、を行わせるように、前記第1の供給系、前記第2の供給系、前記第3の供給系および前記ヒータを制御するよう構成される制御部と、

を備える基板処理装置が提供される。

【0188】

10

(付記18)

本発明のさらに他の態様によれば、

処理室内の基板に対して原料と反応体とをこれらの物質が熱分解しない第1の温度下で供給し、前記基板上に膜を形成する手順と、

前記膜を形成する手順を実施した後の前記処理室内へプラズマ励起ガス、アルコールおよび還元剤からなる群より選択される少なくとも1つの物質を前記第1の温度以下の第2の温度下で供給し、前記処理室内をパージする手順と、

をコンピュータに実行させるプログラム、または、該プログラムを記録したコンピュータ読み取り可能な記録媒体が提供される。

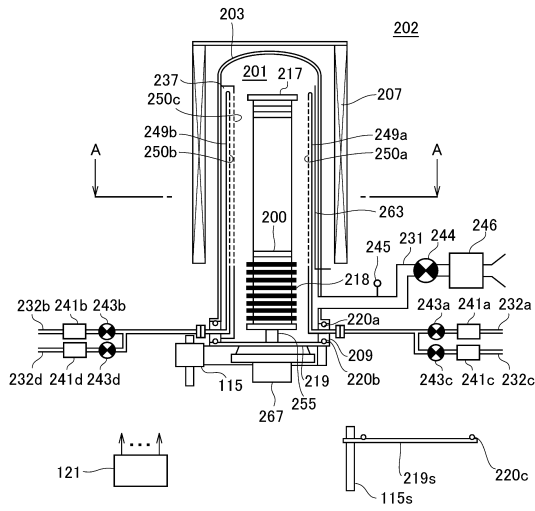
【符号の説明】

20

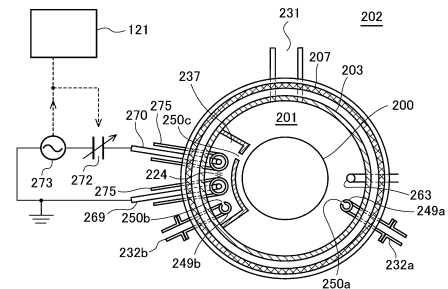
【0189】

- 200 ウエハ(基板)
- 201 処理室
- 202 処理炉
- 207 ヒータ
- 231 排気管
- 232 a ガス供給管
- 232 b ガス供給管

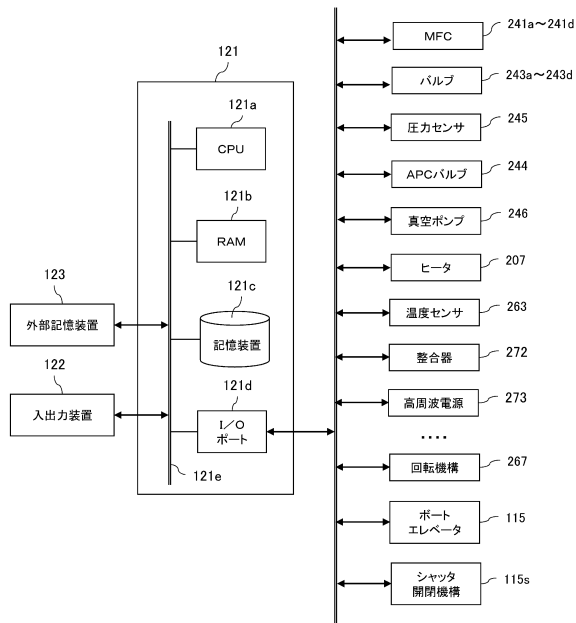
【図1】



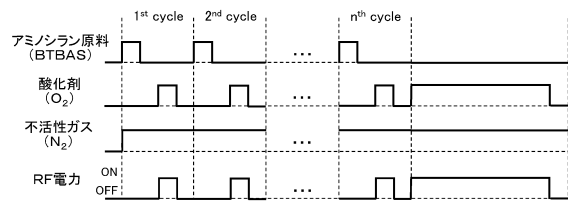
【図2】



【図3】

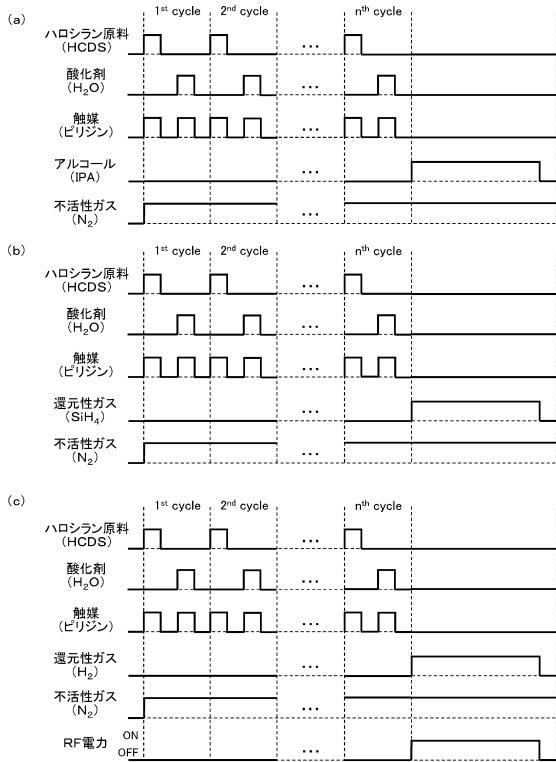


【図4】

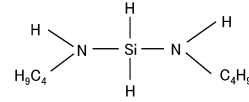




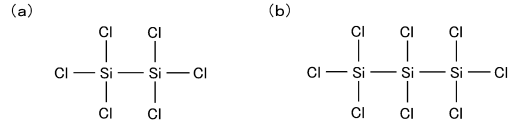
【図5】



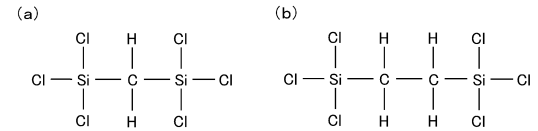
【図6】



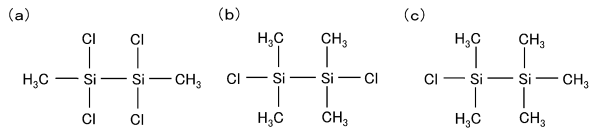
【図7】



【図8】

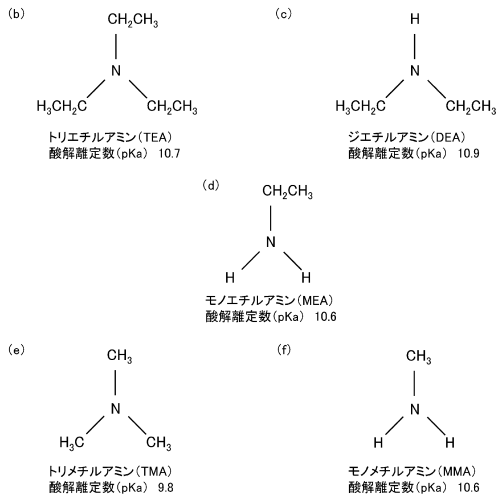


【図9】

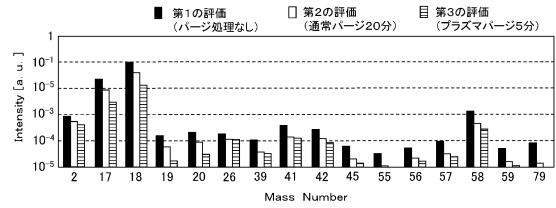


【図10】

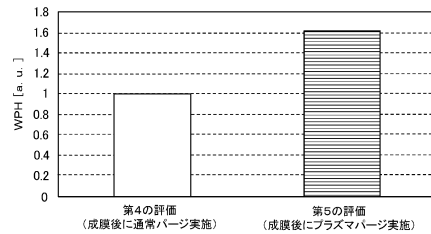
名称	ピリジン	アミノピリジン	ピコリン	ルチジン	ピペラジン	ピペリジン
組成式	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> N
構造式						
酸解離定数 (pKa)	5.67	6.89	6.07	6.96	9.80	11.12



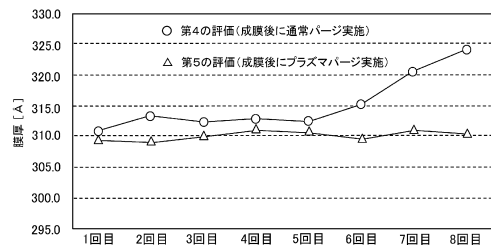
【図11】



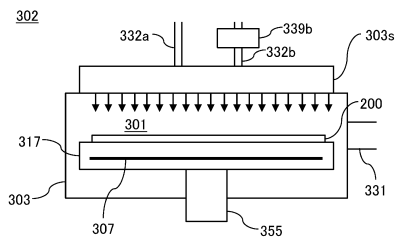
【図12】



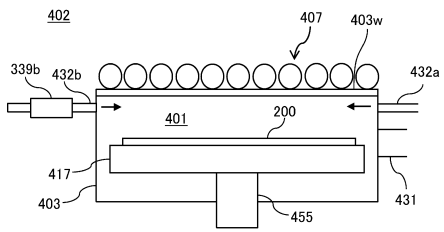
【図13】



【 図 1 4 】



【 図 1 5 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 野原 慎吾

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 花島 建夫

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 佐藤 靖史

(56)参考文献 特開2015-012198(JP,A)

特開2012-209585(JP,A)

国際公開第2013/146632(WO,A1)

国際公開第2013/015017(WO,A1)

特開2014-063860(JP,A)

米国特許出願公開第2006/0090694(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/31

C23C 16/44

H01L 21/316