

明 細 書

発明の名称：成膜後処理方法および基板処理装置

技術分野

[0001] 本開示は、成膜後処理方法および基板処理装置に関する。

背景技術

[0002] 例えば、半導体装置としてのロジックICでは、ソースやドレインのコンタクト材としてチタン（Ti）のシリサイドやニッケル（Ni）のシリサイドが用いられる。しかしながら、近年のデバイスの微細化に伴い、コンタクト部も縮小するためにコンタクト部の抵抗が高くなる傾向にある。そこで、コンタクト部の抵抗を下げるために、低抵抗金属であるジルコニウム（Zr）のシリサイドをコンタクト材として用いることが検討されている。

[0003] このようなジルコニウムのシリサイドは、シリコン系の半導体基板であるウエハにおいて、スパッタ法、蒸着法やイオンプレーティング法によって形成されたジルコニウム膜に熱処理を施すことによって形成される（例えば、特許文献1参照）。このジルコニウム膜は、例えば、ジルコニウム膜の原料となる原料ガスを、アルミニウムからなるチャンバの内部に供給し、チャンバの内部で原料ガスからプラズマを発生させることによってウエハ上に形成される。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2007/063908号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本開示に係る技術は、基板上に形成されるジルコニウム膜に対するメタルコンタミネーションの発生およびパーティクルの付着を抑制する。

課題を解決するための手段

[0006] 本開示に係る技術の一態様は、基板が収納された状態で塩化ジルコニウム

を含む処理ガスが供給されて、前記基板上にジルコニウムで構成された膜を形成する成膜処理が行われる処理空間を有し、該処理空間に露出する少なくとも一部がアルミニウムを含む材料で構成されたチャンバに対して処理を行う成膜後処理方法であって、前記成膜処理後に前記処理ガスの供給を停止して、該処理ガスを前記処理空間内から排出する処理ガス排出工程と、前記処理ガス排出工程後に窒化水素系ガスを前記処理空間内に供給する窒化水素系ガス供給工程と、を有する、成膜後処理方法である。

発明の効果

- [0007] 本開示によれば、基板上に形成されるジルコニウム膜に対するメタルコンタミネーションの発生およびパーティクルの付着を抑制することができる。

図面の簡単な説明

- [0008] [図1]本開示に係る基板処理装置の一例を示す概略垂直断面図である。
- [図2]図1に示す基板処理装置のハードウェア構成の一例を示すブロック図である。
- [図3]図1に示す基板処理装置と従来の基板処理装置におけるメタルコンタミネーションの発生状況の比較の一例を示すグラフである。
- [図4]図1に示す基板処理装置と従来の基板処理装置とでウエハに付着するパーティクルの数の比較の一例を示すグラフである。
- [図5]図1に示す基板処理装置における窒化水素系ガスの分圧と窒化水素系ガスの供給時間との積と、メタルコンタミネーションの発生状況の指標であるアルミニウム原子分布との関係の一例を示すグラフである。
- [図6A]図1に示す基板処理装置で実行される工程の一例を示すフローチャートである。
- [図6B]図1に示す基板処理装置で実行される工程の一例を示すフローチャートである。
- [図6C]図1に示す基板処理装置で実行される工程の一例を示すフローチャートである。
- [図6D]図1に示す基板処理装置で実行される工程の一例を示すフローチャートである。

トである。

発明を実施するための形態

[0009] 上述したように、特許文献1の技術では、複数のウエハ上にそれぞれジルコニウム膜を順に形成する。しかしながら、成膜ガスとして塩化ジルコニウムガスを用いた場合、各ウエハに対するジルコニウム膜の形成を繰り返すと、チャンバの内部に塩素が残留することがある。この塩素はチャンバのアルミニウムと反応してアルミニウム塩化物を生成し、当該アルミニウム塩化物が金属系異物としてウエハのジルコニウム膜に付着するというメタルコンタミネーションを発生させるという問題がある。また、各ウエハに対するジルコニウム膜の形成を繰り返す際、チャンバの内壁にもジルコニウム膜や塩化ジルコニウム膜が形成されることがある。これらの膜がチャンバの内壁から細かく砕けて剥がれるとパーティクルとしてウエハのジルコニウム膜に付着するという問題もある。

[0010] これに対して、本開示に係る技術では、ジルコニウム膜の形成後にチャンバの内部へ窒化水素系ガスを供給してウエハのジルコニウム膜に対するメタルコンタミネーションの発生およびパーティクルの付着を抑制する。

[0011] 以下、図面を参照して本開示に係る技術の一実施の形態を説明する。しかしながら、以下の実施形態に記載されている構成はあくまで例示に過ぎず、この構成によって限定されることはない。例えば、この構成に含まれる各部は、同様の機能を発揮し得る任意のものと置換することができる。また、任意の構成物が付加されていてもよい。

[0012] 図1は、本開示に係る基板処理装置の一例を示す概略垂直断面図である。図1に示す基板処理装置1は、ウエハ（基板）W上にZr（ジルコニウム）で構成された膜を形成する成膜処理を実行する装置である。基板処理装置1は、Zr成膜室（チャンバ）2、載置台3、シャワーヘッド4、処理ガス供給部5、高周波電源6、排気系7を備える。Zr成膜室2は、略円筒状をなすものであり、その内部空間である処理空間Uが減圧される。また、処理空間Uには、ウエハWが収納される。そして、ウエハWが収納された状態の処

理空間U内では、プラズマCVDによるZrの成膜処理が行われる。なお、処理空間Uの容積は、例えば、15L以上30L以下であるのが好ましく、20L以上25L以下がより好ましい。これにより、例えば載置台3等の設置スペースや、処理空間Uに対してウエハWを搬入出するアーム（不図示）の進入スペースを過不足なく確保することができる。また、Zr成膜室2は、処理空間Uに露出する少なくとも一部（例えば図1中のクロスハッチングが施された部分）がAl（アルミニウム）を含む材料で構成されている。以下、このAlを含む材料で構成された部分を「アルミニウム構成部23」と言う。なお、成膜処理時のアルミニウム構成部23の温度は、プラズマ等からの入熱があった場合であっても200度以下になることが好ましい。これにより、成膜処理時にアルミニウム構成部23が軟化するのを防止することができる。

[0013] 処理空間Uの下方には、載置台3が配置されている。載置台3は、ウエハWが載置される載置面31を有する。載置台3には、ヒータ32が埋め込まれる。このヒータ32により、成膜処理時の載置面31の表面温度を、例えば、300度以上500度以下に調整するのが好ましく、420度以上480度以下に調整するのがより好ましい。これにより、例えば成膜処理に際して、ウエハWを過不足なく加熱することができ、よって、ウエハW上にZr膜を確実に形成することができる。また、載置台3は、駆動機構（不図示）によって上下方向に移動可能に構成されてもよい。Zr成膜室2の天井部には、例えばアルミニウム等の金属材料からなるシャワーヘッド4が配置されている。載置台3とシャワーヘッド4の間の処理空間Uでは、後述するように、処理ガスとしての塩化ジルコニウム（IV）（ $ZrCl_4$ ）ガスから塩化ジルコニウム（ $ZrCl_x$ ）プラズマが生成される。

[0014] なお、載置台3、シャワーヘッド4等の処理空間Uに少なくとも一部が露出する部品の表面は、例えば窒化アルミ（AlN）等のように酸素を含まない材料からなる下地層で覆われるのが好ましい。これにより、これらの部品の酸化を防止したり、後述する塩素（ Cl_2 ）ガス等による腐食を防止したり

することができる。また、下地層やアルミニウム構成部23は酸素を含まないため、例えば、下地層やアルミニウム構成部23がプラズマによってエッチングされるようなことがあっても、酸素を放出することがなく、Zr膜の酸化を抑制することができる。

[0015] また、Zr成膜室2の側壁には、処理空間Uに対してウエハWを搬入出すための搬入出口21と、搬入出口21を開閉するゲートバルブ22とが設けられている。Zr成膜室2の底部には、排気系7が配置される。排気系7は、処理空間U内を排気する例えばターボ分子ポンプやドライポンプ等のポンプ（不図示）と、処理空間U内の圧力を制御する例えばAPC（Auto Pressure Controller）バルブ等の排気弁（不図示）とを有する。

[0016] シャワーヘッド4は、載置台3に載置されたウエハWと対向して配置されている。シャワーヘッド4は、内部に形成されたガス拡散室41と、ガス拡散室41と処理空間Uとを連通させる多数のガス穴42とを有する。また、シャワーヘッド4には、配管51を介して、処理ガス供給部5が接続されている。処理ガス供給部5は、処理ガスとしてのZrCl₄ガスをガス拡散室41に供給する。ガス拡散室41に供給されたZrCl₄ガスは、各ガス穴42を介して処理空間Uに導入される。なお、処理ガスは、ZrCl₄ガスを含んでいればよく、例えば希釈ガスが含まれていてもよい。希釈ガスとしては、例えばArガス等が挙げられる。

[0017] シャワーヘッド4には、高周波電源6が接続される。高周波電源6は、例えば、450kHzのプラズマ生成用の高周波電力をシャワーヘッド4に供給することができる。これにより、シャワーヘッド4が上部電極として機能して、処理空間Uに電界が生じる。処理空間Uに生じた電界は、処理空間Uに導入されたZrCl₄ガスを励起・分解して、ZrCl₄プラズマを生成する。このZrCl₄プラズマがウエハWに付着し、付着したZrCl₄に対して、還元ガスとしてH₂ガスを同時に供給することで、励起されて生成されたHラジカルが還元反応を起こし、ZrCl₄から塩素（Cl）が除去されるこ

とにより、ウエハWにZr膜が形成される。なお、還元ガスには、 H_2 ガスの他にHCl等のハロゲン化水素や SiH_4 等を使用してもよい。

[0018] 図2は、図1に示す基板処理装置のハードウェア構成の一例を示すブロック図である。図2に示すように、基板処理装置1は、処理ガス供給部5等と通信可能に接続された制御部10を備える。制御部10は、少なくともCPU11とメモリ12とを有するコンピュータからなり、メモリ12には、成膜処理や、後述する成膜後処理等を実行するための各種のレシピ（プログラム）が予め記録されている。

[0019] 前述したように、基板処理装置1は、Zr成膜室2内でウエハW上にZr膜を形成する装置である。また、Zr成膜室2は、処理空間Uに露出する少なくとも一部に、アルミニウムで構成されたアルミニウム構成部23を有する。基板処理装置1での成膜処理に $ZrCl_4$ ガスを処理ガスとして用いた場合、ウエハWに対するZr膜の形成を繰り返していくと、Zr成膜室2の内部に Cl_2 ガスが残留することがある。この Cl_2 ガスは、Zr成膜室2のアルミニウム構成部23と反応して $AlCl_x$ （アルミニウム塩化物）を生成する。そして、 $AlCl_x$ が金属系異物としてウエハWのZr膜に付着するというメタルコンタミネーションを発生させるおそれがある。また、ウエハWに対するZr膜の形成を繰り返す際、Zr成膜室2の内壁にはZr膜や $ZrCl_x$ （塩化ジルコニウム）膜が形成されることがある。これらの膜は、経時的にZr成膜室2の内壁から細かく碎けて剥がれてくることがある。そして、この剥離物は、パーティクルとしてウエハWのZr膜に付着するおそれがある。

[0020] そこで、基板処理装置1は、成膜後のZr成膜室2に対して処理を行う成膜後処理方法により、ウエハW上のZr膜に対するメタルコンタミネーションの発生とパーティクルの付着とを抑制可能に構成されている。以下、この構成および作用について説明する。

[0021] 図1に示すように、基板処理装置1は、 NH_3 ガス供給部（窒化水素系ガス供給手段）8、 N_2 ガス供給部9を備える。この基板処理装置1では、成膜後

処理方法を実行する際、 NH_3 ガス供給工程（窒化水素系ガス供給工程）と、 N_2 ガス供給工程（窒素ガス供給工程）とが個別に行われる。 NH_3 ガス供給工程は、 NH_3 ガス供給部8で NH_3 （アンモニア）ガスを処理空間U内に供給する工程である。 N_2 ガス供給工程は、 N_2 ガス供給部9で N_2 （窒素）ガスを処理空間U内に供給する工程である。

[0022] また、基板処理装置1では、 NH_3 ガス供給工程に先立って、ウエハ搬入工程と、成膜工程と、 ZrCl_4 ガス排出工程（処理ガス排出工程）と、搬出工程とが順に行われる。ウエハ搬入工程は、処理空間U内に成膜前のウエハWを搬入する工程である。成膜工程は、処理ガスである ZrCl_4 ガスを処理空間U内に供給して、ウエハWにZr膜を形成する工程である。 ZrCl_4 ガス排出工程は、処理ガスである ZrCl_4 ガスを処理空間U内から排出する工程である。搬出工程は、成膜後のウエハWを処理空間U内から搬出する工程である。

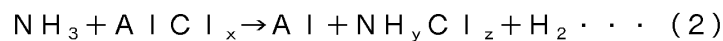
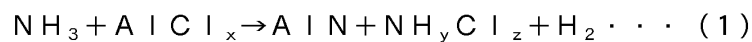
[0023] ウエハ搬入工程では、まず、ゲートバルブ22を開状態とする。次いで、ウエハWを搬入出する前記アームによって、ウエハWが処理空間Uに搬入されて、載置台3に載置される。次いで、前記アームが処理空間Uから退避して、ゲートバルブ22を閉状態とする。これにより、次工程の成膜工程での成膜が可能な状態となる。

[0024] 成膜工程では、前述したように、 ZrCl_4 ガスを処理空間U内に供給して、当該 ZrCl_4 ガスからプラズマを発生させ、ウエハWにZr膜を形成する。また、前述したようにこのときの成膜条件としては、載置面31の表面温度を、例えば400度以上450度以下に調整するのが好ましい。また、処理空間Uの圧力を、例えば数10mTorrまで下降させるのが好ましい。さらに、シャワーヘッド4に対する供給電力を、例えば450kHzのプラズマ生成用の高周波電力とするのが好ましい。そして、予め定められた時間だけ成膜処理を継続した後、 ZrCl_4 ガスの供給を停止するとともに、高周波電力の供給、すなわち、プラズマの発生も停止する。この停止状態は、 ZrCl_4 ガス排出工程および N_2 ガス供給工程でも維持される。

- [0025] $ZrCl_4$ ガス排出工程では、排気系 7 を作動させることにより、処理空間 U 内に残留している $ZrCl_4$ ガス等のガスを処理空間 U 内から排出する。このように本実施形態では、排気系 7 は、プラズマ生成時に処理空間 U の圧力を調整する圧力調整手段として機能を有することの他に、 $ZrCl_4$ ガスを処理空間 U 内から排出する処理ガス排出手段としても機能する。そして、 $ZrCl_4$ ガス排出工程では、 $ZrCl_4$ ガスの排出により、処理空間 U の圧力を、ゲートバルブ 22 の外側の圧力と同程度とするのが好ましい。これにより、次工程の搬出工程でゲートバルブ 22 を開状態とした際に、処理空間 U とゲートバルブ 22 の外側との間で気流が発生して、例えば塵や埃等が処理空間 U 内で飛散するのを抑制または防止することができる。
- [0026] 搬出工程では、まず、ゲートバルブ 22 を開状態とする。次いで、前記アームによって、載置台 3 上のウエハ W が処理空間 U から搬出される。次いで、ゲートバルブ 22 を閉状態とする。
- [0027] NH_3 ガス供給工程では、 NH_3 ガス供給部 8 によって NH_3 ガスが処理空間 U 内に供給される。 NH_3 ガス供給部 8 は、配管 80 を介して、 Zr 成膜室 2 に接続されている。また、配管 80 の途中には、配管 80 を開閉する切換弁 81 が配置されている。そして、切換弁 81 を開状態とするとともに、後述する切換弁 91 を閉状態とすることにより、配管 80 を介して NH_3 ガス供給部 8 から Zr 成膜室 2（処理空間 U）に NH_3 ガスを供給することができる。切換弁 81 を閉状態に切り換えることにより、 NH_3 ガス供給部 8 から Zr 成膜室 2 への NH_3 ガスの供給を停止することができる。
- [0028] N_2 ガス供給工程では、 N_2 ガス供給部 9 によって N_2 ガスが処理空間 U 内に供給される。 N_2 ガス供給部 9 は、配管 90 を介して、配管 80 の切換弁 81 よりも下流側の部分に接続されている。配管 90 の途中には、配管 90 を開閉する切換弁 91 が配置されている。そして、前述した切換弁 81 を閉状態とするとともに、切換弁 91 を開状態とすることにより、配管 90 および配管 80 を順に介して、 N_2 ガス供給部 9 から Zr 成膜室 2 に N_2 ガスを供給することができる。供給された N_2 ガスは、 NH_3 ガス供給工程で生じる後述の

分解物を巻き込み、これらとともに排気系 7 によって Z r 成膜室 2 の内部から排出される。このように本実施形態では、N₂ガスもしくはArガスはパージガスとして機能し、NH₃ガス供給工程で生じる分解物がウエハWやZ r 成膜室 2 の構造物に付着するのを防止する。なお、切換弁 8 1 の閉状態に切り換えることにより、N₂ガス供給部 9 からZ r 成膜室 2 へのN₂ガスの供給を停止することができる。

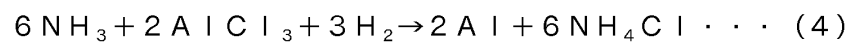
[0029] ところで、前述したように、ウエハWに対するZ r膜の形成を繰り返した場合、Z r 成膜室 2 の内部、すなわち、処理空間UにCl₂ガスが残留することがある。残留したCl₂ガスは、Z r 成膜室 2 のアルミニウム構成部 2 3 と反応して、メタルコンタミネーションの発生原因となるAlCl_xを、例えば、アルミニウム構成部 2 3 の表面に生成する。これに対して、NH₃ガス供給工程により、NH₃ガスが処理空間U内に供給される。このとき処理空間U内では、下記の化学反応式 (1) および化学反応式 (2) のうちの少なくとも一方の反応が発生する。



[0030] 化学反応式 (1) の具体例としては、下記の化学反応式 (3) が挙げられる。



[0031] 化学反応式 (2) の具体例としては、下記の化学反応式 (4) が挙げられる。



[0032] これらの化学反応式 (1) ~ 化学反応式 (4) に示すように、アルミニウム構成部 2 3 の表面にAlCl_xが生成されたとしても、NH₃ガスの供給により、当該AlCl_xは、アルミ (Al)、窒化アルミ (AlN)、塩化アンモニウム (NH₄Cl) や水素 (H₂) ガスへ分解される。すなわち、AlCl_xがZ r 成膜室 2 の内部に存在しなくなるため、AlCl_xがアルミニウム構成部 2 3 の表面から剥離して金属系異物としてウエハWのZ r膜に付着し

て、メタルコンタミネーションが発生するのを抑制することができる。なお、化学反応式（３）の右辺には、化学反応式（１）の右辺の「 H_2 」に対応する「 H_2 」が欠損しているが、これについては特に問題はない。これと同様に、化学反応式（４）の右辺には、化学反応式（２）の右辺の「 H_2 」に対応する「 H_2 」が欠損しているが、これについても特に問題はない。

[0033] また、 $AlCl_x$ と NH_3 の反応によって生じる Al や AlN は化学的に安定しているため、アルミニウム構成部２３の表面に留まり、剥離することがない。さらに、上記反応によって生じる NH_4Cl は蒸気圧が高く容易に気化し、 H_2 ガスと同様に、排気系７によって Zr 成膜室２の内部から排出される。したがって、 $AlCl_x$ と NH_3 の反応によって生じる分解物もウエハＷの Zr 膜に付着することがないため、これらの分解物によるコンタミネーションの発生も抑制することができる。

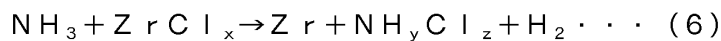
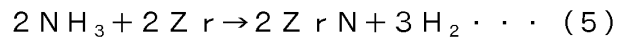
[0034] 図３は、図１に示す基板処理装置と従来の基板処理装置におけるメタルコンタミネーションの発生状況の比較の一例を示すグラフである。このグラフでは、 $AlCl_x$ に起因するメタルコンタミネーションの発生状況の指標としてウエハＷの単位面積あたりに付着する Al 原子（アルミニウム原子）の数である「アルミニウム原子分布」が用いられる。また、 NH_3 ガス供給工程を実施する基板処理装置１におけるアルミニウム原子分布を「 NH_3 後処理あり」として示し、 NH_3 ガス供給工程を実施しない従来の基板処理装置におけるアルミニウム原子分布を「従来」として示す。

[0035] 図３のグラフに示すように、「 NH_3 後処理あり」と「従来」のいずれでも、ウエハＷの処理枚数が増加すれば増加するほど、 Al 原子（アルミニウム原子）の分布密度は減少する傾向にある。しかしながら、「 NH_3 後処理あり」の方が「従来」よりも、アルミニウム原子分布が大幅に低下している。これにより、基板処理装置１では、 NH_3 ガス供給工程によって、 Al のメタルコンタミネーションの発生抑制効果が発揮されていると言える。

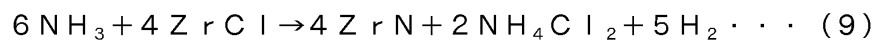
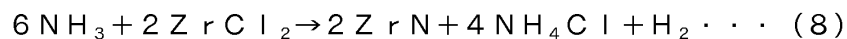
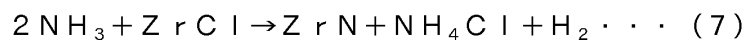
[0036] また、 Zr 成膜室２の内部には、アルミニウム構成部２３と反応しきれなかった Cl_2 ガスが存在することも考えられるが、 NH_3 ガス供給工程では、

Cl_2 ガスが NH_3 ガスと反応して NH_4Cl ガスと H_2 ガスに変換される。これらの NH_4Cl ガスと H_2 ガスは排気系7によってZr成膜室2の内部から排出されるため、 NH_3 ガスを供給することにより、 Cl_2 ガスも除去することができる。

[0037] また、前述したように、ウエハWに対するZr膜の形成を繰り返した場合、Zr成膜室2の内壁には、パーティクルとなり得るZr膜や ZrCl_x 膜が形成されることがある。これに対して、 NH_3 ガス供給工程により、 NH_3 ガスが処理空間U内に供給される。このとき処理空間U内では、下記の化学反応式(5)および化学反応式(6)のうちの少なくとも一つの反応が発生する。



[0038] 化学反応式(5)の具体例としては、下記の化学反応式(7)～化学反応式(9)が挙げられる。



[0039] これらの化学反応式(5)～化学反応式(9)に示すように、Zr成膜室2の内壁にZr膜や ZrCl_x 膜が形成されたとしても、 NH_3 ガスの供給により、当該 AlCl_x は、ジルコニウム(Zr)、窒化ジルコニウム(ZrN)、 NH_4Cl ガスや H_2 ガスへ分解される。すなわち、Zr膜や ZrCl_x 膜が形成されたまま残留することがないため、当該膜が細かく碎けて剥がれて、パーティクルとしてウエハWのZr膜に付着するのを抑制することができる。

[0040] また、Zr、 ZrCl_x と NH_3 の反応によって生じるZrや ZrN は化学的に安定しているため、Zr成膜室2の内壁に留まり、剥離することがない。また、上述したように、上記反応によって生じる NH_4Cl は容易に気化し、 H_2 ガスと同様に、排気系7によってZr成膜室2の内部から排出される。

したがって、 Zr 、 $ZrCl_x$ と NH_3 の反応によって生じる分解物が Zr 成膜室2の内壁から剥がれてウエハWの Zr 膜に付着することがないため、これらの分解物に起因するパーティクルの付着も抑制することができる。なお、 ZrN は、安定した無機化合物であるため、アルミニウム構成部23を保護する保護膜として機能することもできる。

[0041] 図4は、図1に示す基板処理装置と従来の基板処理装置とでウエハに付着するパーティクルの数の比較の一例を示すグラフである。このグラフでは、 NH_3 ガス供給工程を実施する基板処理装置1におけるウエハW1枚当たりのパーティクルの数を「 NH_3 後処理あり」として示し、 NH_3 ガス供給工程を実施しない従来の基板処理装置におけるウエハW1枚当たりのパーティクルの数を「従来」として示す。

[0042] 図4のグラフに示すように、「 NH_3 後処理あり」の方が「従来」よりも、ウエハW1枚当たりのパーティクルの数が大幅に減少している。具体的には、「 NH_3 後処理あり」でのウエハW1枚当たりのパーティクルの数は、5個以下に抑えられている。これにより、基板処理装置1では、 NH_3 ガス供給工程によって、パーティクルの付着抑制効果が発揮されていると言える。

[0043] NH_3 ガス供給工程では、 NH_3 ガスの分圧と NH_3 ガスの供給時間とを調整するのが好ましい。図5は図1に示す基板処理装置における窒化水素系ガスの分圧と窒化水素系ガスの供給時間との積と、メタルコンタミネーションの発生状況の指標であるアルミニウム原子分布との関係の一例を示すグラフである。図5のグラフに示すように、 NH_3 ガスの分圧と NH_3 ガスの供給時間との積が増加するに従ってアルミニウム原子分布は低下する。しかしながら、 NH_3 ガスの分圧と NH_3 ガスの供給時間の積が $25\text{ Torr} \cdot \text{sec}$ 以上となるとアルミニウム原子分布の低下がサチュレートする。したがって、Alのメタルコンタミネーションの発生の抑制の観点からは、 NH_3 ガスの分圧と NH_3 ガスの供給時間の積を $25\text{ Torr} \cdot \text{sec}$ 以上とするのが好ましい。これにより、Alのメタルコンタミネーションの発生の抑制可能となる。なお、 NH_3 ガスの使用量低減やスループット向上の観点からは、 NH_3 ガス

の分圧と NH_3 ガスの供給時間の積が小さい方が好ましい。したがって、当該積を $25 \text{ Torr} \cdot \text{sec}$ 以上且つ $40 \text{ Torr} \cdot \text{sec}$ 以下とするのが好ましい。これにより、 NH_3 ガスの使用量低減やスループット向上と Al のメタルコンタミネーションの発生の抑制を両立することができる。

[0044] また、図5に示す関係を取得する際、 NH_3 ガス供給工程では、 NH_3 ガスの流量を 800 sccm 以上且つ 10000 sccm 以下とし、 NH_3 ガスの供給時間を 10 sec 以上且つ 60 sec 以下とし、処理空間U内の圧力を 1 Torr 以上且つ 9 Torr 以下とした。しかしながら、 NH_3 ガスの使用量低減の観点からは、 NH_3 ガスの流量を 800 sccm 以上且つ 4000 sccm 以下とするのが好ましい。また、スループット向上の観点からは、 NH_3 ガスの供給時間を 10 sec 以上且つ 40 sec 以下とするのが好ましい。さらに、 NH_4Cl の気化促進の観点からは、処理空間U内の圧力を 1 Torr 以上且つ 9 Torr 以下とするのが好ましい。

[0045] また、 NH_3 ガス供給工程では、Zr成膜室2のアルミニウム構成部23の温度を、成膜処理時のアルミニウム構成部23の温度以上としてもよい。これにより、アルミニウム構成部23に塵や埃が付着している場合、例えばこれらを熱収縮させて、アルミニウム構成部23から剥離させ、 NH_4Cl ガスや H_2 ガスとともに、Zr成膜室2の内部から迅速に除去することができる。なお、この場合もアルミニウム構成部23が軟化を防ぐために 200 度以下であることが好ましい。

[0046] NH_3 ガス供給工程は、本実施形態ではプラズマの発生を停止した状態で行われるが、これに限定されず、プラズマを発生させた状態で行われてもよい。プラズマの密度はシャワーヘッド4およびその周辺で高く、また、 NH_3 ガスから生じた NH_3 プラズマは上述した化学反応式(5)～(9)の反応を促進するため、シャワーヘッド4およびその周辺に付着するZr膜や ZrCl_x 膜を集中して除去することができる。

[0047] なお、 NH_3 ガス供給工程で供給されるガスは、本実施形態では NH_3 ガスであるが、これに限定されず、窒化水素系ガスであればよい。 NH_3 ガス以外

の他の窒化水素系ガスとしては、例えば、 N_2H_4 （ヒドラジン）ガス等が挙げられる。

- [0048] 次に、基板処理装置 1 で実行される工程の順番の変形例について、図 6 A～図 6 D を参照して説明する。図 6 A～図 6 D は、図 1 に示す基板処理装置で実行される工程の一例を示すフローチャートである。図 6 A に示す変形例では、ウエハ搬入工程、成膜工程、 $ZrCl_4$ ガス排出工程、搬出工程、 NH_3 ガス供給工程、 N_2 ガス供給工程が順に実行されるが、 NH_3 ガス供給工程と N_2 ガス供給工程とが繰り返されている。なお、 N_2 ガスに代えて、 Ar ガスであってもよい。ここで、上述したように、 NH_3 ガスの分圧と NH_3 ガスの供給時間の積を $25\text{ Torr} \cdot \text{sec}$ 以上とするのが好ましいことから、 NH_3 ガス供給工程を繰り返す際、 NH_3 ガスの分圧と、 NH_3 ガスを供給した総供給時間との累積も、 $25\text{ Torr} \cdot \text{sec}$ 以上とするのが好ましい。
- [0049] 図 6 B に示す変形例では、ウエハ搬入工程、成膜工程、 $ZrCl_4$ ガス排出工程、搬出工程、 NH_3 ガス供給工程が順に実行されるが、 N_2 ガス供給工程（ Ar ガス供給工程）が省略されている。 N_2 ガス供給工程を省略することにより、スループットをより向上することができる。
- [0050] 図 6 C に示す変形例は、複数の成膜工程を繰り返す場合に該当するが、この場合、搬出工程を実行する度に NH_3 ガス供給工程や N_2 ガス供給工程を実行しない。すなわち、ウエハ搬入工程、成膜工程、 $ZrCl_4$ ガス排出工程、搬出工程を繰り返すが、予め定められた枚数のウエハ W に Zr 膜を形成した後、初めて NH_3 ガス供給工程と N_2 ガス供給工程を繰り返して実行する。これにより、全体での NH_3 ガス供給工程や N_2 ガス供給工程の実行回数を削減することができ、スループットをさらに向上することができる。
- [0051] 図 6 D に示す変形例は、図 6 C に示す変形例に比して、 NH_3 ガス供給工程と N_2 ガス供給工程の実行を繰り返さず、さらに N_2 ガス供給工程を省く場合に該当する。これにより、さらに全体での NH_3 ガス供給工程や N_2 ガス供給工程の実行回数を削減することができ、スループットを著しく向上させることができる。

[0052] 以上、本開示の好ましい実施の形態について説明したが、本開示は上述した実施の形態に限定されず、その要旨の範囲内で種々の変形及び変更が可能である。

[0053] 本願は、2024年1月19日に出願された日本国特許出願特願2024-006671を基礎として優先権を主張するものであり、その記載内容の全てをここに援用する。

符号の説明

- [0054] 1 基板処理装置
2 Zr成膜室
7 排気系
8 NH₃ガス供給部
23 アルミニウム構成部
U 処理空間
W ウエハ

請求の範囲

- [請求項1] 基板が収納された状態で塩化ジルコニウムを含む処理ガスが供給されて、前記基板上にジルコニウムで構成された膜を形成する成膜処理が行われる処理空間を有し、該処理空間に露出する少なくとも一部がアルミニウムを含む材料で構成されたチャンバに対して処理を行う成膜後処理方法であって、
- 前記成膜処理後に前記処理ガスの供給を停止して、該処理ガスを前記処理空間内から排出する処理ガス排出工程と、
- 前記処理ガス排出工程後に窒化水素系ガスを前記処理空間内に供給する窒化水素系ガス供給工程と、を有する、成膜後処理方法。
- [請求項2] 前記窒化水素系ガス供給工程では、前記窒化水素系ガスの分圧と、前記窒化水素系ガスを供給する供給時間とを調整する、請求項1に記載の成膜後処理方法。
- [請求項3] 前記窒化水素系ガスの分圧と、前記窒化水素系ガスを供給する供給時間との積は、 $25\text{ Torr} \cdot \text{sec}$ 以上である、請求項2に記載の成膜後処理方法。
- [請求項4] 前記窒化水素系ガス供給工程では、前記窒化水素系ガスの流量を 800 sccm 以上 10000 sccm 以下とする、請求項1に記載の成膜後処理方法。
- [請求項5] 前記窒化水素系ガス供給工程では、前記チャンバの前記アルミニウムを含む材料で構成された部分に、該部分を覆う、ジルコニウムで構成された膜が形成される、請求項1に記載の成膜後処理方法。
- [請求項6] 前記処理空間内には、前記基板が載置される載置面を有する載置台が設けられており、
- 前記成膜処理時の前記載置面の表面温度は、 400 度以上 450 度以下である、請求項1に記載の成膜後処理方法。
- [請求項7] 前記成膜処理時の前記チャンバの前記アルミニウムを含む材料で構成された部分の温度は、 200 度以下である、請求項1に記載の成膜

後処理方法。

- [請求項8] 前記窒化水素系ガスは、アンモニアガスまたはヒドラジンガスである、請求項1に記載の成膜後処理方法。
- [請求項9] 前記窒化水素系ガス供給工程後に窒素ガスを前記処理空間内に供給する窒素ガス供給工程を有する、請求項1に記載の成膜後処理方法。
- [請求項10] 前記窒化水素系ガス供給工程と、前記窒素ガス供給工程とを繰り返す、請求項9に記載の成膜後処理方法。
- [請求項11] 前記窒化水素系ガス供給工程では、前記窒化水素系ガスの分圧と、前記窒化水素系ガスを供給する供給時間とを調整し、
前記窒化水素系ガス供給工程を繰り返す際、前記窒化水素系ガスの分圧と、前記窒化水素系ガスを供給した総供給時間との累積は、 $25 \text{ Torr} \cdot \text{sec}$ 以上である、請求項10に記載の成膜後処理方法。
- [請求項12] 前記処理ガス排出工程後に前記基板を前記処理空間内から搬出する搬出工程を有する、請求項1に記載の成膜後処理方法。
- [請求項13] 前記成膜処理は、前記処理空間内で前記処理ガスからプラズマを発生させることによって行われる処理であり、
前記処理ガス排出工程および前記窒化水素系ガス供給工程では、前記プラズマの発生を停止する、請求項1に記載の成膜後処理方法。
- [請求項14] 前記チャンバは、前記処理空間の容積が 15 L 以上 30 L 以下である、請求項1に記載の成膜後処理方法。
- [請求項15] 基板が収納された状態で塩化ジルコニウムを含む処理ガスが供給されて、前記基板上にジルコニウムで構成された膜を形成する成膜処理が行われる処理空間を有し、該処理空間に露出する少なくとも一部がアルミニウムを含む材料で構成されたチャンバを備える基板処理装置であって、
前記成膜処理後に前記処理ガスの供給を停止して、該処理ガスを前記処理空間内から排出する処理ガス排出手段と、
前記処理ガス排出手段によって前記処理ガスを前記処理空間内から

排出した後に、窒化水素系ガスを前記処理空間内に供給する窒化水素系ガス供給手段と、を備える、基板処理装置。