

明 細 書

発明の名称：

基板処理方法、半導体装置の製造方法、基板処理装置及びプログラム

技術分野

[0001] 本開示は、基板処理方法、半導体装置の製造方法、基板処理装置及びプログラムに関する。

背景技術

[0002] 特許文献1には、半導体装置の製造工程の一工程として、基板上に形成される副生成物の基板面内における濃度分布に応じた供給時間でそれぞれ原料ガスおよび／または反応ガスを供給する技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2014-208883号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかし、基板に膜を形成する際に、処理ガスの分解率が高いとステップカバレッジが悪化し、処理ガスの分解率が低いと成膜レートが低下する場合がある。

[0005] 本開示は、基板に供給される処理ガスの分解率を制御することが可能な技術を提供する。

課題を解決するための手段

[0006] 本開示の一態様によれば、

(a) 処理空間内に供給される処理ガスの分解率と滞在時間との所定の関係に基づいて前記分解率を制御することで、前記処理空間内に配される基板を処理する技術が提供される。

発明の効果

[0007] 本開示によれば、基板に供給される処理ガスの分解率を制御することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]図1は、本開示の一実施形態における基板処理装置の概略を示す縦断面図である。

[図2]図2は、図1における基板支持部の詳細を示す縦断面図である。

[図3]図3（A）は、本開示の一実施形態における第一ガス供給系を示す図であり、図3（B）は、本開示の一実施形態における第二ガス供給系を示す図であり、図3（C）は、本開示の一実施形態における第三ガス供給系を示す図である。

[図4]図4（A）は、本開示の一実施形態における処理室排気系を示す図であり、図4（B）は、本開示の一実施形態における移載室排気系を示す図である。

[図5]図5は、本開示の一実施形態におけ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6]図6は、本開示の一実施形態における基板処理シーケンスを示す図である。

[図7]図7は、第一ガスの滞在時間と分解率の関係を示す図である。

[図8]図8は、第一ガスの流速と分解率の関係を示す図である。

[図9]図9（A）は、経過時間と第一ガスの供給量との関係を示す図である。

図9（B）は、経過時間と第一ガスの滞在時間との関係を示す図である。図

9（C）は、経過時間と第一ガスの流速との関係を示す図である。

[図10]図10（A）～図10（C）は、本開示の一実施形態における第一ガスの化学構造式の一例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本開示の一態様について、主に図1～図10を参照しつつ説明する。なお、以下の説明において用いられる図面は、いずれも模式的なものであり、図面に示される、各要素の寸法の関係、各要素の比率等は、現実のもの

とは必ずしも一致していない。また、複数の図面の相互間においても、各要素の寸法の関係、各要素の比率等は必ずしも一致していない。

[0010] (1) 基板処理装置の構成

基板処理装置 10 の構成について、図 1 を用いて説明する。

[0011] 基板処理装置 10 は、反応管格納室 206 b を備え、反応管格納室 206 b 内に、鉛直方向に延びた円筒形状の反応管 210 と、反応管 210 の外周に設置された加熱部（炉体）としてのヒータ 211 と、ガス供給部としてのガス供給構造 212 と、ガス排気部としてのガス排気構造 213 とを備える。ガス供給部には、後述する上流側整流部 214 やノズル 223, 224 を含めてもよい。また、ガス排気部には、後述する下流側整流部 215 を含めてもよい。反応管 210 のうち、基板 S を処理する区画を処理室 201 と呼ぶ。また、処理室 201 は、内部に基板 S が配される処理空間と呼ぶこともできる。

[0012] ガス供給構造 212 は反応管 210 のガス流れ方向上流に設けられ、ガス供給構造 212 から反応管 210 内にガスが供給され、基板 S に対して水平方向からガスが供給される。ガス排気構造 213 は反応管 210 のガス流れ方向下流に設けられ、反応管 210 内のガスはガス排気構造 213 から排出される。ガス供給構造 212 と反応管 210 内とガス排気構造 213 とは水平方向に連通している。

[0013] 反応管 210 とガス供給構造 212 との間の反応管 210 の上流側には、ガス供給構造 212 から供給されたガスの流れを整える上流側整流部 214 が設けられる。また、反応管 210 とガス排気構造 213 との間の反応管 210 の下流側には、反応管 210 から排出されるガスの流れを整える下流側整流部 215 が設けられる。反応管 210 の下端は、マニホールド 216 で支持される。

[0014] 反応管 210、上流側整流部 214、下流側整流部 215 は連続した構造であり、例えば石英や SiC 等の材料で形成される。これらはヒータ 211 から放射される熱を透過する熱透過性部材で構成される。ヒータ 211 の熱

は、基板Sやガスを加熱する。

- [0015] ガス供給構造212は、ガス供給管251、ガス供給管261が接続されると共に、各ガス供給管から供給されたガスを分配する分配部225を有する。分配部225の下流側には複数のノズル223、ノズル224が設けられる。ガス供給管251とガス供給管261は、後述するように異なる種類のガスを供給する。ノズル223、ノズル224は上下の関係や横並びの関係で配される。本態様においては、ガス供給管251とガス供給管261をまとめてガス供給管221とも呼ぶ。各ノズルはガス吐出部とも呼ぶ。分配部225は、ガス供給管251からノズル223に、ガス供給管261からノズル224に、それぞれのガスが供給されるよう構成されている。
- [0016] 上流側整流部214は、筐体227と区画板226を有する。区画板226は水平方向に延伸され、且つ孔の無い連続した構造である。ここでいう水平方向とは、筐体227の側壁方向を示す。区画板226は鉛直方向に複数配される。区画板226は筐体227の側壁に固定され、ガスが区画板226を超えて下方、もしくは上方の隣接領域に移動しないように構成される。
- [0017] それぞれの区画板226は、それぞれの基板Sに対応した位置に設けられる。区画板226の間や区画板226と筐体227との間には、ノズル223、ノズル224が設けられる。ノズル223、ノズル224から吐出されたガスは、区画板226によってガス流れが整えられ、基板Sの表面に供給される。すなわち、基板Sからみれば、基板Sの横方向からガスが供給される。
- [0018] 下流側整流部215は、後述する基板支持具300に基板Sが支持された状態において、最上位に配された基板Sよりも天井が高くなるよう構成され、基板支持具300の最下位に配された基板Sよりも底部が低くなるよう構成される。
- [0019] 下流側整流部215は、筐体231と区画板232を有する。区画板232は水平方向に延伸され、且つ孔の無い連続した構造である。ここでいう水平方向とは、筐体231の側壁方向を示す。更には、区画板232は鉛直方

向に複数配される。区画板 2 3 2 は筐体 2 3 1 の側壁に固定され、ガスが区画板 2 3 2 を超えて下方、もしくは上方の隣接領域に移動しないように構成される。筐体 2 3 1 のうち、ガス排気構造 2 1 3 と接触する側には、フランジ 2 3 3 が設けられる。

[0020] 区画板 2 3 2 は、それぞれ基板 S に対応した位置であって、それぞれ区画板 2 2 6 に対応した位置に設けられる。対応する区画板 2 2 6 と区画板 2 3 2 は、同等の高さにすることが望ましい。更には、基板 S を処理する際、基板 S の高さと同区画板 2 2 6、区画板 2 3 2 の高さをそろえることが望ましい。

[0021] 上述のような位置関係となるように区画板 2 2 6 と区画板 2 3 2 を設けることで、それぞれの基板 S の上流、下流で、鉛直方向において圧力損失を均一にできる。すなわち、図中の矢印のような、区画板 2 2 6、基板 S 上、区画板 2 3 2 にかけて鉛直方向への流れが抑制された水平なガス流れを確実に形成できる。従って、各基板 S 上におけるガスの圧力の差を減少させることができる。これにより、各基板 S に対して処理を均一に行うことができる。また、各基板 S 上において、後述する第一ガスの滞在時間 τ 及び／又は流速 v の差を減少させることができる。これにより、各基板 S に供給される第一ガスの分解率 X の差を減少させることができる。

[0022] ガス排気構造 2 1 3 は下流側整流部 2 1 5 の下流に設けられる。ガス排気構造 2 1 3 は主に筐体 2 4 1 と排気管接続部 2 4 2 とで構成される。筐体 2 4 1 のうち、下流側整流部 2 1 5 側には、フランジ 2 4 3 が設けられる。筐体 2 3 1 と筐体 2 4 1 は、それぞれの天井部及び底部の高さが連続した構造である。筐体 2 4 1 の下流側であって下側もしくは水平方向には、下流側整流部 2 1 5 を通過したガスを排気する排気孔 2 4 4 が形成されている。ガス排気構造 2 1 3 は、反応管 2 1 0 の横方向に設けられ、基板 S の横方向からガスを排気する横排気構造である。

[0023] 移載室 2 1 7 は、反応管 2 1 0 の下部にマニホールド 2 1 6 を介して設置される。移載室 2 1 7 には、基板搬入口を介して真空搬送ロボットにより基

板Sを基板支持具（以下、単にボートと記す場合もある）300に載置（搭載）したり、真空搬送ロボットにより基板Sを基板支持具300から取り出したりすることが行われる。

[0024] 移載室217の内部には、基板支持具300、仕切板支持部310、及び基板支持具300と仕切板支持部310と（これらを合わせて基板保持具と呼ぶ）を上下方向と回転方向に駆動する上下方向駆動機構部400を格納可能である。図1においては、基板支持具300は上下方向駆動機構部400によって上昇され、反応管210内に格納された状態を示す。

[0025] 上下方向駆動機構部400は、基板支持具300と仕切板支持部310とを一緒に回転させる回転駆動機構430と、仕切板支持部310に対して基板支持具300を相対的に上下方向に駆動させるボート上下機構420を備えている。回転駆動機構430とボート上下機構420は、ベースプレート402に側板403で支持されている蓋体としてのベースフランジ401に固定されている。ベースフランジ401の上面には真空シール用のOリング446が設置されており、図1に示すように上下駆動用モータ410で駆動されてベースフランジ401の上面が移載室217に押し当てられる位置まで上昇させることにより、反応管210の内部を気密に保つことができる。仕切板支持部310に固定された支持具440と基板支持具300に固定された支持部441との間は、真空ベローズ443で接続されている。

[0026] 次に、図1、図2を用いて基板支持部の詳細を説明する。

基板支持部は、少なくとも基板Sを支持する基板支持具300で構成され、反応管210内に格納される。反応管210の天板内壁直下に基板Sが配置される。また、基板支持部は、移載室217の内部で図示しない基板搬入口を介して真空搬送ロボットにより基板Sの移し替えを行ったり、移し替えた基板Sを反応管210の内部に搬送して基板Sの表面に薄膜を形成する処理を行ったりする。基板搬入口は、例えば移載室217の側壁に設けられる。なお、基板支持部に、仕切板支持部310を含めて考えても良い。

[0027] 基板支持具300には、基部311に支持された複数の支持ロッド315

により複数の基板Sが、鉛直方向（垂直方向）に、所定の間隔で載置されている。この支持ロッド315により支持された複数の基板Sの間は、仕切板支持部310に支持された支柱313に所定に間隔で固定（支持）された円板状の仕切板314によって仕切られている。ここで、仕切板314は、基板Sの直下に配置され、基板Sの上部と下部のいずれか又は両方に配置される。仕切板314は、各基板Sの空間を遮断する。基板支持具300に載置されている複数の基板Sの所定の間隔は、仕切板支持部310に固定された仕切板314の上下の間隔と同じである。また、仕切板314の直径は、基板Sの直径よりも大きく形成されている。

[0028] 基部311、仕切板314及び複数の支持ロッド315は、例えば石英やSiC等の材料で形成される。なお、ここでは、基板支持具300に5枚の基板Sを支持した例を示すが、これに限るものではない。例えば、基板Sを5～50枚程度、支持可能に基板支持具300を構成しても良い。なお、仕切板314は、セパレータとも呼ぶ。

[0029] なお、本明細書における「5～50枚」のような数値範囲の表記は、下限値および上限値がその範囲に含まれることを意味する。よって、例えば、「5～50枚」とは「5枚以上50枚以下」を意味する。他の数値範囲についても同様である。

[0030] 基板S上に薄膜を形成する工程において、仕切板314は、区画板226及び／又は区画板232に対応した高さに位置することが好ましい。さらに好ましくは、仕切板314と、区画板226及び区画板232の高さを揃えることが望ましい。

[0031] このような基板支持部を用いることで、区画板226、基板S上、区画板232にかけて鉛直方向への流れが抑制された水平なガス流れを形成しやすくなる。これにより、各基板S上のガスの圧力の差が均一になるため、各基板Sに対して処理を均一に行うことができる。また、各基板S上において、後述する第一ガスの滞在時間 τ 及び／又は流速 v の差を減少させることができる。これにより、各基板Sに供給される第一ガスの分解率 X の差を減少さ

せることができる。

[0032] 仕切板支持部 310 と基板支持具 300 とは、上下方向駆動機構部 400 により、反応管 210 と移載室 217 との間の上下方向、及び基板支持具 300 で支持された基板 S の中心周りの回転方向に駆動される。

[0033] 続いて図 3 (A) ～図 3 (C) を用いてガス供給系の詳細を説明する。

図 3 (A) に記載のように、ガス供給管 251 には、上流方向から順に、第一ガス源 252、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）253、開閉弁であるバルブ 275、ガスを貯留する貯留部であるタンク 259 及び開閉弁であるバルブ 254 が設けられている。

[0034] 第一ガス源 252 は、第一元素を含有する第一ガス（「第一元素含有ガス」とも呼ぶ。）源である。第一ガスは、原料ガス、すなわち、処理ガスの一つである。

[0035] 主に、ガス供給管 251、MFC 253、バルブ 275、タンク 259、バルブ 254 により、第一ガス供給系 250（原料ガス供給系、処理ガス供給系ともいう）が構成される。第一ガス源 252 を第一ガス供給系 250 に含めてもよい。

[0036] ガス供給管 251 のうち、バルブ 275 とタンク 259 との間には、ガス供給管 255 が接続される。ガス供給管 255 には、上流方向から順に、不活性ガス源 256、MFC 257、及び開閉弁であるバルブ 258 が設けられている。不活性ガス源 256 からは不活性ガスが供給される。

[0037] 主に、ガス供給管 255、MFC 257、バルブ 258 により、第一不活性ガス供給系が構成される。不活性ガス源 256 から供給される不活性ガスは、基板処理工程では、反応管 210 内に留まったガスをパージするパージガスとして作用する。不活性ガス源 256 を第一不活性ガス供給系に含めてもよい。第一不活性ガス供給系を第一ガス供給系 250 に加えてもよい。

[0038] 図 3 (B) に記載のように、ガス供給管 261 には、上流方向から順に、第二ガス源 262、MFC 263、バルブ 276、タンク 269 及びバルブ 264 が設けられている。

- [0039] 第二ガス源 262 は第二元素を含有する第二ガス（以下、「第二元素含有ガス」とも呼ぶ。）源である。第二ガスは、第一ガスとは異なるガスであり、処理ガスの一つとしてもよい。なお、第二ガスは、原料ガスである第一ガスの前駆体と反応する反応ガスまたは基板 S の表面を改質する改質ガスとして考えてもよい。
- [0040] 主に、ガス供給管 261、MFC 263、バルブ 276、タンク 269、バルブ 264 により、第二ガス供給系 260（反応ガス供給系、処理ガス供給系ともいう）が構成される。第二ガス源 262 を第二ガス供給系 260 に含めてもよい。
- [0041] ガス供給管 261 のうち、バルブ 276 とタンク 269 との間には、ガス供給管 265 が接続される。ガス供給管 265 には、上流方向から順に、不活性ガス源 266、MFC 267、及び開閉弁であるバルブ 268 が設けられている。不活性ガス源 266 からは不活性ガスが供給される。
- [0042] 主に、ガス供給管 265、MFC 267、バルブ 268 により、第二不活性ガス供給系が構成される。不活性ガス源 266 から供給される不活性ガスは、基板処理工程では、反応管 210 内に留まったガスをパージするパージガスとして作用する。不活性ガス源 266 を第二不活性ガス供給系に含めてもよい。第二不活性ガス供給系を第二ガス供給系 260 に加えてもよい。
- [0043] 図 3（C）に記載のように、ガス供給管 271 には、上流方向から順に、第三ガス源 272、MFC 273、及びバルブ 274 が設けられている。ガス供給管 271 は移載室 217 に接続される。移載室 217 を不活性ガス雰囲気としたり、移載室 217 を真空状態にしたりする際、不活性ガスを供給する。
- [0044] 第三ガス源 272 は不活性ガス源である。主に、ガス供給管 271、MFC 273、バルブ 274 により、第三ガス供給系 270 が構成される。第三ガス源 272 を第三ガス供給系 270 に含めてもよい。第三ガス供給系 270 は、移載室供給系とも呼ぶ。
- [0045] 続いて図 4（A）及び図 4（B）を用いて排気系を説明する。

反応管 210 の雰囲気気を排気する排気系 280 は、反応管 210 と連通する排気管 281 を有し、排気管接続部 242 を介して筐体 241 に接続される。

[0046] 図 4 (A) に記載のように、排気管 281 には、バルブ 282、圧力調整器 (圧力調整部) としての APC (Auto Pressure Controller) バルブ 283 を介して、真空排気装置としての真空ポンプ 284 が接続されており、反応管 210 内の圧力が所定の圧力 (真空度) となるよう真空排気し得るように構成されている。排気管 281、バルブ 282、APC バルブ 283 をまとめて排気系 280 と呼ぶ。排気系 280 は処理室排気系とも呼ぶ。なお、排気系 280 に真空ポンプ 284 を含めてもよい。移載室 217 の雰囲気気を排気する排気系 290 は、移載室 217 に接続されると共に、その内部と連通する排気管 291 を有する。

[0047] 図 4 (B) に記載のように、排気管 291 には、バルブ 292、APC バルブ 293 を介して、真空ポンプ 294 が接続されており、移載室 217 内の圧力が所定の圧力となるよう真空排気し得るように構成されている。排気管 291、バルブ 292、APC バルブ 293 をまとめて排気系 290 と呼ぶ。排気系 290 は移載室排気系とも呼ぶ。なお、排気系 290 に真空ポンプ 294 を含めてもよい。

[0048] 続いて図 5 を用いて制御部 (制御手段) であるコントローラを説明する。基板処理装置 10 は、基板処理装置 10 の各部の動作を制御するコントローラ 600 を有している。

[0049] コントローラ 600 の概略を図 5 に示す。コントローラ 600 は、CPU (Central Processing Unit) 601、RAM (Random Access Memory) 602、記憶部としての記憶装置 603、I/O ポート 604 を備えたコンピュータとして構成されている。RAM 602、記憶装置 603、I/O ポート 604 は、内部バス 605 を介して、CPU 601 とデータ交換可能なように構成されている。

[0050] 記憶装置 603 は、例えばフラッシュメモリ、HDD (Hard Dis

k Drive)等で構成されている。記憶装置603内には、基板処理装置10の動作を制御する制御プログラムや、基板処理の手順や条件などが記載されたプロセスレシピ等が読み出し可能に格納されている。

[0051] なお、プロセスレシピは、後述する基板処理工程における各手順をコントローラ600に実行させ、所定の結果を得ることが出来るように組み合わせられたものであり、プログラムとして機能する。以下、このプロセスレシピや制御プログラム等を総称して、単にプログラムともいう。なお、本明細書においてプログラムという言葉を用いた場合は、プロセスレシピ単体のみを含む場合、制御プログラム単体のみを含む場合、または、その両方を含む場合がある。また、RAM602は、CPU601によって読み出されたプログラムやデータ等が一時的に保持されるメモリ領域（ワークエリア）として構成されている。

[0052] I/Oポート604は、上述の上下方向駆動機構部400、ヒータ211、APCバルブ283、293、真空ポンプ284、294、MFC253、257、263、267、273、バルブ254、258、264、268、274、275、276、回転駆動機構430等に接続されている。

[0053] CPU601は、記憶装置603からの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681からの操作コマンドの入力等に応じて記憶装置603からプロセスレシピを読み出すように構成されている。そして、CPU601は、読み出されたプロセスレシピの内容に沿うように、上下方向駆動機構部400による基板支持具300の昇降動作、ヒータ211による加熱動作、APCバルブ283、293の開閉動作、真空ポンプ284、294の起動及び停止、MFC253、257、263、267、273による各種ガスの流量調整動作、バルブ254、258、264、268、274、275、276の開閉動作、回転駆動機構430による基板支持具300の回転及び回転速度調節動作等を制御するように構成されている。

[0054] コントローラ600は、上述のプログラムを格納した外部記憶装置（例えば、ハードディスク等の磁気ディスク、DVD等の光ディスク、MOなどの

光磁気ディスク、USBメモリ等の半導体メモリ) 682を用いてコンピュータにプログラムをインストールすること等により、本態様に係るコントローラ600を構成することができる。なお、コンピュータにプログラムを供給するための手段は、外部記憶装置682を介して供給する場合に限らない。例えば、インターネットや専用回線等の通信手段を用い、外部記憶装置682を介さずにプログラムを供給するようにしても良い。なお、記憶装置603や外部記憶装置682は、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として構成される。以下、これらを総称して、単に記録媒体ともいう。なお、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603単体のみを含む場合、外部記憶装置682単体のみを含む場合、または、その両方を含む場合がある。

[0055] 次に、半導体製造工程の一工程として、上述した構成の基板処理装置10を用いて基板S上に薄膜を形成する工程について、図6～図10を用いて説明する。なお、以下の説明において、基板処理装置10を構成する各部の動作はコントローラ600により制御される。

[0056] ここでは、第一ガスと第二ガスを用いて、基板Sの、トレンチやホール等の凹部に膜を形成する成膜処理について説明する。第一ガスとして、例えば、図10(A)に記載の六塩化二ケイ素(Si_2Cl_6 、ヘキサクロロジシラン、略称:HCDS)ガスを用いることができる。

[0057] 本明細書において用いる「基板」という用語は、基板そのものを意味する場合や、基板とその表面上に形成された所定の層や膜との積層体を意味する場合がある。本明細書において用いる「基板の表面」という言葉は、基板そのものの表面を意味する場合や、基板上に形成された所定の層等の表面を意味する場合がある。本明細書において「基板上に所定の層を形成する」と記載した場合は、基板そのものの表面上に所定の層を直接形成することを意味する場合や、基板上に形成されている層等の上に所定の層を形成することを意味する場合がある。本明細書において「ウエハ」という言葉を用いた場合も、「基板」という言葉を用いた場合と同義である。

[0058] (S 1 0 2)

移載室圧力調整工程 S 1 0 2 を説明する。ここでは、移載室 2 1 7 内の圧力を移載室 2 1 7 に隣接する図示しない真空搬送室と同レベルの圧力とする。具体的には、排気系 2 9 0 を作動させ、移載室 2 1 7 の雰囲気気真空レベルとなるよう、移載室 2 1 7 の雰囲気気を排気する。

[0059] (S 1 0 4)

続いて基板搬入工程 S 1 0 4 を説明する。

移載室 2 1 7 が真空レベルになったら、基板 S の搬送を開始する。基板 S が真空搬送室に到着したらゲートバルブを解放し、真空搬送ロボットは基板 S を移載室 2 1 7 に搬入する。

[0060] このとき基板支持具 3 0 0 は移載室 2 1 7 中に待機され、基板 S は基板支持具 3 0 0 に移載される。所定枚数の基板 S が基板支持具 3 0 0 に移載されたら真空搬送ロボットを退避させると共に、上下方向駆動機構部 4 0 0 により基板支持具 3 0 0 を上昇させ基板 S を反応管 2 1 0 内に移動させる。このとき、基板 S の表面が区画板 2 2 6、区画板 2 3 2 の高さとなろうよう、位置決めされる。

[0061] (S 1 0 6)

続いて加熱工程 S 1 0 6 を説明する。反応管 2 1 0 内に基板 S を搬入したら、反応管 2 1 0 内を所定の圧力となるように制御するとともに、基板 S の表面温度が所定の温度となるように制御する。第一ガスとして、例えば H C D S ガスを用いる場合、ヒータ 2 1 1 の温度は、基板 S の温度が、例えば 1 0 0 °C ~ 1 5 0 0 °C であり、好ましくは 2 0 0 °C ~ 1 0 0 0 °C であって、さらに好ましくは 4 0 0 °C ~ 8 0 0 °C となるよう制御する。また、反応管 2 1 0 内の圧力は、例えば 5 P a ~ 1 0 0 k P a とすることが考えられる。

[0062] (S 1 0 8)

続いて膜処理工程 S 1 0 8 について説明する。膜処理工程 S 1 0 8 では、プロセスレシピに応じて、基板 S の凹部に対して、後述する第一ガスを基板 S にフラッシュ供給する第一ガス供給工程と、第二ガスを基板 S にフラッシュ

ユ供給する第二ガス供給工程と、を1回以上行って、表面に凹部を有する基板S上に所定の膜を形成する。

[0063] <第一ガス供給工程、ステップS1>

本ステップでは、内部に基板Sが配される処理室201に対して、第一ガスをフラッシュ供給する。ここで、フラッシュ供給とは、短時間で大流量のガスを反応管210内に供給することをいう。

[0064] 具体的には、本ステップでは、ガス供給管251に設けられたタンク259に予め第一ガスを溜めておく。第一ガスとして、例えばHCD Sガスを用いる場合、このときのタンク259内の圧力は、例えば $100 \sim 100 \times 10^3 \text{ Pa}$ 、好ましくは $1.0 \times 10^3 \sim 80 \times 10^3 \text{ Pa}$ 、さらに好ましくは $5.0 \times 10^3 \text{ Pa} \sim 60 \times 10^3 \text{ Pa}$ とする。

[0065] そして、第一ガスを供給する際に、タンク259とノズル223の間の、タンク259の下流側に設けられたバルブ254を開き、予め第一ガスが貯留されたタンク259から、ガス供給管251内に第一ガスを供給する。このとき処理室201内の圧力（全圧）を例えば、 $10 \sim 1.0 \times 10^3 \text{ Pa}$ とする。そして、第一ガスの供給を開始してから所定時間経過後にバルブ254を閉じてガス供給管251内への第一ガスの供給を停止する。第一ガスとして、例えばHCD Sガスを用いる場合、例えば0.1～10秒の範囲内の時間が経過後にバルブ254を閉じてガス供給管251内への第一ガスの供給を停止する。

[0066] 第一ガスは、ガス供給構造212から、上流側整流部214を介して、反応管210内に短時間で大量に供給された後、曝露されて、基板S上の空間、下流側整流部215、ガス排気構造213、排気管281を介して排気される。このときバルブ282とAPCバルブ283は開放された状態である。ここでは、第一ガスを処理室201内に供給する間、バルブ275は開いた状態でも閉じた状態でもよい。

[0067] このとき、処理室201内の第一ガスの分解率は、第一ガスの滞在時間 τ の変化に伴って0%～100%の範囲内で変化する。ここで、分解率に0%

が含まれる場合、分解率0%とは、第一ガスの分解率の経時変化がないことを意味する。つまり、処理室201内に供給された第一ガスが、第一ガスのまま処理室201から排気される状態を分解率0%とする。また、処理室201内に供給された第一ガスの全てが、第一ガスでない状態で処理室201から排気される状態を分解率100%とする。このことは、以下の説明においても同様である。

[0068] ここで、ガスの滞在時間とは、処理室201内に供給されたガスが、処理室201から排気されるまでの時間の指標となる数のことをいう。以下の説明では、第一ガスの滞在時間を、処理室201内に供給された第一ガスが、処理室201から排気されるまでの時間とする。また、処理室201内に供給されたガスが、処理室201から排気されるまでの時間の指標となる数としてもよい。また、処理空間内に到達したガスが、処理空間外に離脱するまでの時間の指標となる数としてもよい。

[0069] 以下の説明では、第一ガスの滞在時間を、基板S上に到達した第一ガスが、基板S上から離脱するまでの時間とする。その他、第一ガスの滞在時間として、例えば、処理空間内に到達した第一ガスが、処理空間から脱出するまでの時間としても良い。また、ノズル223等のガス供給部から第一ガスが吐出されてから、排気孔244に到達するまでの時間を用いても良い。また、第一ガスの供給開始から供給終了までの時間であって、例えば、タンク259の下流側のバルブ254を開としてからバルブ254を閉とするまでの時間等、基板処理装置10の所定の構成要素が、所定の操作を開始もしくは終了した時刻から、所定の操作を開始もしくは終了した時刻までの時間を用いても良い。また、基板Sの直径を、基板S上における第一ガスの流速で除した値としてもよい。また、処理室201の容積を、単位時間あたりに処理室201から排気されるガスの体積で除した値としてもよい。また、ある時点における処理室内の第一ガスの分子の個数が、所定の値まで減少するまでの時間としても良い。

[0070] 本ステップでは、処理室201内での第一ガスの滞在時間 τ と、処理室2

01内の第一ガスの分解率 X と、の所定の関係に基づいて、第一ガスの分解率 X に応じた第一ガスの滞在時間 τ を設定する。すなわち、第一ガスの滞在時間 τ を制御することにより、基板 S に供給される第一ガスの分解率 X を制御する。

[0071] ここで、 $1.0 \sim 1.0 \times 10^3 \text{ Pa}$ の範囲内の所定の圧力の処理室201内における、第一ガスの滞在時間 τ （秒）と分解率 X （％）との関係について、図7を用いて説明する。図7は、対数表示した片対数グラフであり、横軸は、第一ガスの滞在時間 τ （秒）を対数で示し、縦軸は、第一ガスの分解率 X （％）を示している。

[0072] 図7に示すように、第一ガスの分解率 X は、処理室201内における滞在時間 τ が長くなるほど、対数的に高くなる、という関係を有する。ここで、図7によると、例えば、第一ガスの滞在時間 τ を τ_a にすることにより、分解率 X が50％の第一ガスを基板 S に供給することができる。また、第一ガスの滞在時間 τ を τ_a 以下にすることにより、分解率 X が50％以下の第一ガスを基板 S に供給することができる。また、第一ガスの滞在時間 τ を τ_b 以下にすることにより、分解率 X が0％付近の第一ガスを基板 S に供給することができる。すなわち、処理空間内の第一ガスの分解率と滞在時間との所定の関係に基づいて分解率を制御することができる。言い換えると、ある条件下における処理空間内の第一ガスの分解率と滞在時間との所定の関係に基づいて分解率を予測することができる。

[0073] つまり、第一ガスの滞在時間 τ の値を、分解率 X の値が第1分解率 X_1 になる第1時間である τ_1 以下にすることで、分解率 X の値を第1分解率 X_1 以下の範囲（第1範囲）内で制御することができる。すなわち、第一ガスの滞在時間 τ を所定値よりも短くすることにより、第一ガスの分解率を、第一ガスの滞在時間 τ が所定値における第一ガスの分解率よりも低くすることができる。また、第一ガスの滞在時間 τ の値を、分解率の値が第1分解率 X_1 より高い第2分解率 X_2 になり、第1時間 τ_1 より長い第2時間 τ_2 以下の範囲内にすることで、分解率 X の値を第2分解率 X_2 以下の範囲（第2範囲

）内で制御することができる。すなわち、第一ガスの滞在時間 τ を所定値よりも長くすることにより、第一ガスの分解率を、第一ガスの滞在時間 τ が所定値における第一ガスの分解率よりも高くすることができる。

[0074] ここで、処理室201内における第一ガスの滞在時間 τ は、処理室201内における第一ガスの流速 v を制御することで制御することができる。すなわち、第一ガスの流速 v を上げる（速くするともいう）ことにより、処理室201内の第一ガスの滞在時間を短くすることができる。また、第一ガスの流速 v を下げる（遅くするともいう）ことにより、処理室201内の第一ガスの滞在時間を長くすることができる。

[0075] ここで、ガスの流速とは、処理室201内に供給されたガスが単位時間あたりに移動する距離の指標となる数のことをいう。また、処理室201内において、ガスが単位時間あたりに移動する距離の指標となる数としてもよい。また、処理空間内において、ガスが指標単位時間あたりに移動する距離の指標となる数としてもよい。

[0076] 以下の説明では、第一ガスの流速 v として、基板S上における第一ガスの平均流速とする。その他、第一ガスの流速 v として、例えば、ノズル223等のガス供給部から処理室201内に第一ガスが吐出されてから、排気孔244に到達するまでの平均流速など、ある箇所（あるいは領域）から別の箇所（あるいは領域）に到達するまでの間における平均流速を用いても良い。また、処理空間内における第一ガスの平均流速を用いてもよい。また、処理室201内における第一ガスの平均流速を用いてもよい。また、上述の例における第一ガスの平均流速の代わりとして、基板S上、または処理空間内、処理室201内の、ある一点における第一ガスの流速を用いてもよい。

[0077] また、上述の第一ガスの滞在時間もしくは流速として、例えば、何らかの手段を用いて計測もしくは算出、概算した値を用いてもよく、シミュレーションによって得られる値を用いてもよい。

[0078] ここで、 $1.0 \sim 1.0 \times 10^3 \text{ Pa}$ の範囲内の所定の圧力の処理室201内における、第一ガスの流速 v （m／秒）と分解率 X （％）との関係について

、図8を用いて説明する。図8の横軸は第一ガスの流速 v (m/秒)を、縦軸は第一ガスの分解率 X (%)を示している。

[0079] 図8に示すように、第一ガスの分解率 X は、処理室201内における流速 v が上がるほど緩やかに減少する、という関係を有する。ここで、図8によると、例えば、第一ガスの流速 v を v_a にすることにより、分解率 X が50%の第一ガスを基板Sに供給することができる。また、第一ガスの流速 v を v_a 以上にすることにより、分解率 X が50%以下の第一ガスを基板Sに供給することができる。すなわち、処理空間内の第一ガスの分解率と流速との所定の関係に基づいて分解率を制御することができる。言い換えると、ある条件下における処理空間内の第一ガスの分解率と流速との所定の関係に基づいて分解率を予測することができる。

[0080] つまり、第一ガスの流速 v を第1流速である v_1 以上にするこて、分解率 X が第1分解率 X_1 以下の第一ガスを基板Sに供給することができる。すなわち、第一ガスの流速 v を所定値よりも大きくすることにより、第一ガスの分解率を、第一ガスの流速 v が所定値における第一ガスの分解率よりも低くすることができる。また、第一ガスの流速 v を、第1流速 v_1 より小さい第2流速 v_2 以上にするこて、分解率 X が、第1分解率 X_1 より高い第2分解率 X_2 以下の第一ガスを基板Sに供給することができる。すなわち、第一ガスの流速 v を所定値よりも小さくすることにより、第一ガスの分解率を、第一ガスの流速 v が所定値における第一ガスの分解率よりも高くすることができる。

[0081] 第一ガスとして、例えば、HCDSガスを用いる場合、本ステップにおける第一ガスの滞在時間 τ を1.00~0.01秒の範囲内で制御することで、第一ガスの分解率 X を0%~100%の範囲内とすることができる。また、1.00~0.10秒の範囲内で制御することで、分解率 X を50%~100%の範囲内とすることができる。また、0.10~0.01秒の範囲内で制御することで、分解率 X を0%~50%の範囲内とすることができる。また、0.01秒以上に制御することで、分解率 X を0%、すなわち第一ガ

スを未分解とすることができる。また、1.00秒より大きくすることで、分解率 X を100%とすることができる。

[0082] 第一ガスとして、例えば、HCDSガスを用いる場合、本ステップにおける第一ガスの流速 v を5.0m/秒以上に制御することで、第一ガスの分解率 X を0%~50%の範囲内とすることができる。また、第一ガスの流速 v を例えば10m/秒以上とすることで、分解率 X を0%~25%の範囲内とすることができる。また、第一ガスの流速 v を例えば15m/秒以上とすることで、分解率 X を0%~15%の範囲内とすることができる。また、20.0m/秒以上に制御することで、分解率 X を0%、すなわち第一ガスを未分解とすることができる。また、5.0m/秒より小さくすることで、分解率 X を50~100%とすることができる。

[0083] ここで、本ステップの処理室201内における第一ガスの供給量、滞在時間 τ 、流速 v の経時変化の模式図を、それぞれ図9(A)、図9(B)、図9(C)に示す。

[0084] 以下の説明では、本ステップにおいて、第一ガスの供給開始から t_1 秒までを突入域 a_1 とし、 t_1 秒から t_2 秒までを曝露域 a_2 とする。突入域 a_1 の終了時刻 t_1 と、曝露域 a_2 の終了時刻 t_2 は、処理対象や、処理内容に応じて適宜設定される。図9(A)に示されているように、第一ガスの供給開始時に、第一ガスの供給量が最大となり、突入域 a_1 において第一ガスの供給量が急激に少なくなる。そして、これに連続して、曝露域 a_2 において第一ガスの供給量が緩やかに少なくなる。また、図9(B)に示されているように、突入域 a_1 において第一ガスの滞在時間は急激に長くなり、これに連続して、曝露域 a_2 において第一ガスの滞在時間は緩やかに長くなる。また、図9(C)に示されているように、第一ガスの供給開始時に、第一ガスの流速は最速(高流速)となり、突入域 a_1 において急激に下がる。そして、これに連続して、曝露域 a_2 において第一ガスの流速は緩やかに下がる。

[0085] 突入域 a_1 においては、第一ガスが比較的高い流速となり、処理室201

内における第一ガスの滞在時間を短くすることができる。すなわち、図7に示すように第一ガスの滞在時間と第一ガスの分解率 X との関係に基づいて、分解率が、低分解率であり第1範囲内である例えば0～50%、好ましくは0～15%、さらに好ましくは0%の第一ガスを基板Sに対して供給することができる。

[0086] また、突入域a1においては、第一ガスの流速が比較的高いかつ、第一ガスの供給量が比較的高い。つまり、第一ガスの供給開始から短時間のうちに、大流量の第一ガスが供給される。このようにする場合、後述する反応副生成物が生成されてから基板Sの表面に吸着するまでの間に、基板Sの表面に吸着する処理ガスと後述する第一元素含有物とのうち一方または両方が吸着する量が増加する。よって、成膜レートを向上させることができる。また、第一ガスの供給開始から短時間のうちに凹部の深部側へと到達する第一ガスの量が増加する。これにより、反応副生成物が生成されてから基板Sに吸着するまでの間に、処理ガスと第一元素含有物とのうち一方または両方が吸着する量が増加する。従って、ステップカバレッジを向上させることができる。

[0087] また、基板S上に形成された凹部（または、溝部、トレンチ、ホール）内に膜を形成する場合、ガスの反応性が高いほど、凹部の開口側への吸着しやすさが高くなり、凹部の深部側には吸着しづらくなる。そのため、分解することにより反応性が高い物質が生成するようなガス（例えば、HCDガス）を、第一ガスとして凹部への成膜を行う場合、上述した第一ガスの滞在時間 τ を短くする、または／及び、第一ガスの流速 v を上げるほど、分解率 X が低くなり、ステップカバレッジを向上させることができる。なお、第一ガスの分解率 X が0%となるように、第一ガスの滞在時間 τ 、または／及び、第一ガスの流速 v を制御すると、ステップカバレッジの改善にとって好ましい。また、突入域a1の少なくとも一部において、第一ガスの分解率 X が0%となるように、第一ガスの滞在時間 τ 、または／及び、第一ガスの流速 v を制御すると、ステップカバレッジの改善にとって好ましい。

- [0088] 第一ガスとして、例えばHCD S ガスを用いる場合、突入域 a 1 においては、第一ガスの流速を例えば10 m/秒以上とすることで、分解率Xを0%~25%と比較的低い値にすることができ、ステップカバレッジの改善に有利である。また、第一ガスの流速を例えば15 m/秒以上とすることで、分解率を0%~15%の範囲内とさらに低い値にすることができ、ステップカバレッジの改善にとって好ましい。また、20.0 m/秒以上に制御することで、分解率を0%、すなわち第一ガスを未分解とすることができ、ステップカバレッジの改善にとってさらに好ましい。また、突入域 a 1 において、第一ガスの流速を例えば5~10 m/秒として、分解率Xを25%~50%とすることで、成膜レートを制御してもよい。
- [0089] また、曝露域 a 2 においては、第一ガスが低流速となり、処理室201内における第一ガスの滞在時間を長くすることができる。すなわち、図7に示すように第一ガスの滞在時間と第一ガスの分解率Xとの関係に基づいて、分解率が、高分解率であり第2範囲内である例えば15~100%、好ましくは25~100%、さらに好ましくは50~100%の第一ガスを基板Sに対して供給することができる。よって、分解率Xによって成膜レートを制御することができる。
- [0090] 第一ガスとして、例えばHCD S ガスを用いる場合、第一ガスの分解率は、曝露域 a 2 においては、第一ガスの流速を、例えば、5.0 m/秒以下とすると50%以上、10 m/秒以下とすると25%以上、15 m/秒以下とすると15%以上にすることができる。よって、分解率Xによって成膜レートを制御することができる。
- [0091] すなわち、本ステップでは、第一ガスをフラッシュ供給することにより、基板Sに供給される第一ガスの分解率Xを変化させることができる。また、本ステップでは、第一ガスをフラッシュ供給することにより、第一ガスの流速が制御され、これにより、第一ガスの処理室201内における滞在時間が制御され、第一ガスの分解率Xを制御することが可能となる。
- [0092] また、本ステップでは、第一ガスをフラッシュ供給することにより、第一

ガスの供給量を、第一ガスの供給開始時に大きくすることができる。第一ガスとして、例えばHCD S ガスを用いる場合、基板S 1枚当たりにおける、単位時間当たりの第一ガスの供給量を例えば0.001~15slm、好ましくは0.05~10slm、さらに好ましくは0.010~5slmとしてもよい。0.001slmより小さくすると、処理室201内の第一ガスの分圧が低くなり、成膜レートが低下する場合がある。15slmより大きくすると、処理室201内での第一ガスの分圧上昇により、第一ガスの分解が過剰に進行する場合がある。0.001~15slmとすると、成膜レートの低下と第一ガスの過剰な分解を抑制しつつ、第一ガスの流量の制御によって流速を変化させることができる。また、0.05~10slmとすると、成膜レートの低下と第一ガスの分解をさらに抑制しつつ、第一ガスの流量の制御によって流速を変化させることができる。0.010~5slmとすると、成膜レートの低下と第一ガスの過剰な分解を十分に抑制しつつ、第一ガスの流量の制御によって流速を変化させることができる。

[0093] また、第一ガスをフラッシュ供給することにより、タンク259内で圧力を高められた（昇圧された）第一ガスを処理室201内に供給することができる。これにより、供給開始時の第一ガスの流速を上げることができる。

[0094] すなわち、本ステップは、第一ガスの分解率Xを、第1範囲内である例えば0~25%で制御する工程と、第2範囲内である例えば25~100%で制御する工程を有する。また、本ステップは、第一ガスをフラッシュ供給することにより、第一ガスの滞在時間の短い低分解率供給の後に、連続して滞在時間の長い高分解率供給を行うこととなる。これにより、分解率の異なる第一ガスを連続して供給することが可能となり、処理室201内のページや排気を行う際に反応副生成物等が吸着サイトに吸着することを抑制することができる。また、短時間で大量に供給する低分解率供給の後に、高分解率供給を行うことにより、後述する反応副生成物が吸着サイトに吸着することを抑制することができる。

[0095] このようにして、第一ガスの分解率Xを第1範囲内で制御する工程におい

ては、ステップカバレッジ性能を向上させることができ、第1範囲と少なくとも一部が異なる第2範囲内で制御する工程においては、成膜レートを向上させることができる。すなわち、ステップカバレッジ性能の向上と成膜レートの向上とを両立できる。

[0096] また、上述したように、本ステップでは、バルブ282及びAPCバルブ283は開放された状態であり、処理室201内に第一ガスを供給する間、真空ポンプ284により反応管210内を真空排気する。これにより、処理室201内の圧力は低くなり、第一ガスの流速が上がり、処理室201内における第一ガスの滞在時間 τ を短くすることができる。

[0097] また、第一ガスを処理室201内に供給する間、バルブ258を開き、ガス供給管255を介してガス供給管251内に、第一ガスよりも分子量が小さいガスを低分子量ガスとして流してもよい。すなわち、低分子量ガスと、第一ガスと、が混合された混合処理ガスを処理室201に供給してもよい。ここで、低分子量ガスは、第一ガスとの反応性が低いガスであることが好ましい。また、低分子量ガスとして、不活性ガスを用いてもよい。また、ガス供給管261内への第一ガスの侵入を防止するために、バルブ268、264を開き、ガス供給管261内に不活性ガスを流してもよい。この場合、ガス供給管261から供給される不活性ガスも混合処理ガスに含めて考えてもよい。

[0098] ここでは、低分子量ガスとして、例えば、窒素(N_2)、ヘリウム(He)、アルゴン(Ar)等を用いることができる。

[0099] 混合処理ガスを用いることにより、本ステップにおいて供給されるガスの平均の分子量を小さくすることができる。運動エネルギーが等しい混合処理ガスと、第一ガスと、を同じ条件下で供給する場合に、ガスの平均の分子量が小さい混合処理ガスの方が、第一ガスよりも流速が大きくなる。これにより、混合処理ガスの流速を、第一ガスの流速よりも速くすることができる。

[0100] ここで、混合処理ガスにおける低分子量ガスの量は、例えば50倍以下とするとよい。第一ガスの量の50倍より大きくすると、混合処理ガス中の低

分子量ガスの割合の増加に伴い、処理室201内における第一ガスの分圧が低下し、成膜レートやステップカバレッジの低下につながる場合がある。混合処理ガスにおける低分子量ガスの量を、混合処理ガスにおける第一ガスの量の50倍以下の範囲内とすると、第一ガスの分圧の低下の影響を抑制しつつ、第一ガスの流速を制御することができる。また、混合処理ガスにおける低分子量ガスの量を、例えば40倍以下とすると、第一ガスの分圧の低下の影響はさらに抑制される。また、例えば30倍以下とすると、第一ガスの分圧の低下の影響がさらに大きく抑制されるため、分解率を制御しつつ、アスペクト比の高い凹部に対してもステップカバレッジが低下しにくくなる。

[0101] また、本ステップの少なくとも一部において、単位時間あたりに処理室201内へと供給される第一ガスの体積を、処理室201の容積の0.0005～6倍、好ましくは0.0015～3倍、さらに好ましくは0.0030～1倍にするようにしてもよい。0.0005倍より小さくすると、処理室201内の第一ガスの分圧が低くなり、成膜レートが低下する場合がある。6倍より大きくすると、処理室201内での第一ガスの分圧上昇により、第一ガスの分解が過剰に進行する場合がある。0.0005～6倍とすると、成膜レートの低下と第一ガスの過剰な分解を抑制しつつ、第一ガスの流量の制御によって流速を変化させることができる。また、0.0015～3倍とすると、成膜レートの低下と第一ガスの分解をさらに抑制しつつ、第一ガスの流量の制御によって流速を変化させることができる。0.0030～1倍とすると、成膜レートの低下と第一ガスの過剰な分解を十分に抑制しつつ、第一ガスの流量の制御によって流速を変化させることができる。

[0102] また、本ステップの少なくとも一部において、単位時間あたりに処理室201内から排気されるガスの体積を、処理室201の容積の50～4000倍、好ましくは100～2000倍、さらに好ましくは300～1000倍にするようにしてもよい。50倍より小さくすると、第一ガス供給してから処理室201内の圧力が上昇するまでの時間が短くなり、第一ガスの流速を高い状態にすることが難しくなる場合がある。そのため、第一ガスの分解率

を低い状態（例えば、第一ガスの分解率が25%以下や15%以下、0%以下の状態）を一定時間保つ、といった制御が難しくなる場合がある。4000倍より大きくすると、処理室201内の第一ガスの分圧が低くなり、成膜レートが低下する場合がある。50～4000倍とすると、第一ガスの成膜レートの低下を抑制しつつ、第一ガスの分解率を低い状態を一定時間保つ制御を行いやすくなる。また、100～2000倍とすると、第一ガスの成膜レートの低下をさらに抑制しつつ、第一ガスの分解率を低い状態を一定時間保つ制御をさらにに行いやすくなる。また、300～1000倍にすると、第一ガスの成膜レートの低下を十分に抑制しつつ、第一ガスの分解率を低い状態を一定時間保つ制御を十分にに行いやすくなる。

[0103] また、本ステップの前であって、処理室201内へ第一ガスの供給を開始する前に、APCバルブ283を調整して、真空ポンプ284により反応管210内を真空排気するようにしてもよい。これにより、第一ガスの流速、特に供給開始時における流速、言い換えると、上述の突入域における流速が上がり、処理室201内における第一ガスの滞在時間 τ を短くすることができる。

[0104] また、本ステップにおける処理室201内の温度は、第一ガスの分解温度よりも高く設定されてもよい。これにより、第一ガスの反応性が増大することで成膜レートが改善される、かつ、処理室201内における第一ガスの滞在時間を短くすることにより第一ガスの分解率が高くなってしまふことを抑制できる。

[0105] 本ステップは、基板S表面の吸着サイトの少なくとも一部が、第一ガスに含まれる第一元素を含む物質である第一元素含有物が化学吸着した第一元素サイトとなるように行われてもよい。

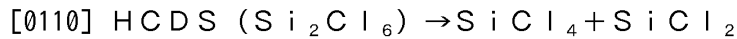
[0106] 上述の実施形態において、例えば、第14族元素であるシリコン（Si）、ゲルマニウム（Ge）や、第13族元素であるアルミニウム（Al）、ガリウム（Ga）、インジウム（In）を、第1元素としてもよい。また、例えば、遷移金属元素を第1元素としてもよい。遷移金属元素としては、例え

ば、第4族元素であるチタン (T i)、ジルコニウム (Z r)、H f (ハフニウム) や、第5族元素であるニオブ (N b)、タンタル (T a)、第6族元素であるモリブデン (M o)、タングステン (W)、第7族元素であるマンガン (M n)、第8族元素であるルテニウム (R u)、第9族元素であるコバルト (C o)、第10族元素であるニッケル (N i)などを、第1元素としてもよい。

[0107] 第一ガスとしては、例えば、第一元素としてのS iを含有するS i含有ガスを用いることができる。S i含有ガスとしては、例えばS i及び塩素 (C l) 含有ガスを用いることができる。S i及びC l含有ガスとして、例えば図10 (A) に記載のH C D Sガス等のS i-S i結合を含む原料ガス等を用いることができる。図10 (A) に示されているように、H C D Sガスは、その化学構造式中 (1分子中) にS iおよびクロロ基 (塩化物) を含む。また、S i及びC l含有ガスとして、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: T C D M D S) や、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: D C T M D S) を用いてもよい。T C D M D Sは、図10 (B) に記載のように、S i-S i結合を有し、さらにはクロロ基、アルキレン基を含む。また、D C T M D Sは、図10 (C) に記載のように、S i-S i結合を有し、さらにはクロロ基、アルキレン基を含む。第一ガスとしては、これらのうち1以上を用いることができる。

[0108] 不活性ガスとしては、例えば、N₂ガスや、A rガス、H eガス、ネオン (N e) ガス、キセノン (X e) ガス等の希ガスを用いることができる。不活性ガスとしては、これらのうち1以上を用いることができる。この点は、後述する各ステップにおいても同様である。

[0109] 第一ガスとして例えばH C D Sガスを用いる場合、H C D Sガスが分解され、S i結合間の結合手が切断されると、H C D Sガスに比べて反応性が高いS i C l₄とS i C l₂が生成される。すなわち、H C D Sガスは、以下に示すように分解する。



[0111] SiCl_4 と SiCl_2 は、HCDSに比べて反応性が高いため、HCDSの分解率が高く、HCDSの分解が進むほど反応が進む。そして、後述する第二ガスとして例えばアンモニア(NH_3)ガスを用いる場合、 SiCl_2 と SiCl_4 がそれぞれ後述するNH基と反応して、SiN層を形成することとなるが、このとき塩化水素(HCl)等の反応副生成物が生成される。

[0112] 基板S表面の吸着サイトの少なくとも一部は、Siを含む物質であるSi含有物が化学吸着したSiサイトとなるが、HCl等の反応副生成物は、基板S上の吸着サイトに吸着され、Si含有物の吸着を阻害する。本ステップでは、第一ガスをフラッシュ供給することにより、供給開始から短時間で、第一ガスが基板Sに対して大量に供給されるため、HCl等の反応副生成物の基板S上への吸着サイトを減少させ、Si含有物の吸着量を増加させることができる。これにより、成膜レートを向上させつつ、ステップカバレッジ性能を向上させることができる。

[0113] <ページ、ステップS2>

本ステップでは、内部に基板Sが配される処理室201に対して、ページガスを供給する。すなわち、ステップS1の第一ガスのフラッシュ供給後に、吸着サイトに吸着されなかったSi含有物や、基板S表面に再吸着した反応副生成物を脱離し、反応管210内から除去する。

[0114] 具体的には、バルブ254を開いた状態で、バルブ275を閉じ、バルブ258、268、264を開いて、ガス供給管255、265を介してガス供給管251、261内に、ページガスとしての不活性ガスを供給すると共に、排気管281のバルブ282、APCバルブ283は開いたままとして、真空ポンプ284により反応管210内を真空排気する。

[0115] <第二ガス供給工程、ステップS3>

次に、内部に基板Sが配される処理室201に対して、第一ガスと反応する第二ガスを供給する。具体的には、本ステップでは、ガス供給管261に設けられたタンク269に予め第二ガスを溜めておく。そして、第二ガスを

供給する際に、タンク 269 とノズル 224 の間の、タンク 269 の下流側に設けられたバルブ 264 を開き、予め第二ガスが貯留されたタンク 269 から、ガス供給管 261 内に第二ガスを供給する。そして、第二ガスの供給を開始してから所定時間経過後にバルブ 264 を閉じてガス供給管 261 内への第二ガスの供給を停止する。

[0116] 第二ガスは、ガス供給構造 212 から、上流側整流部 214 を介して、反応管 210 内に短時間で大量に供給された後、曝露されて、基板 S 上の空間、下流側整流部 215、ガス排気構造 213、排気管 281 を介して排気される。このときバルブ 282 と APC バルブ 283 は開放された状態である。ここでは、第二ガスを処理室 201 内に供給する間、バルブ 276 は開いた状態でも閉じた状態でもよい。また、バルブ 268 を開き、ガス供給管 265 を介してガス供給管 261 内に N_2 ガス等の不活性ガスを流してもよい。また、ガス供給管 251 内への第二ガスの侵入を防止するために、バルブ 258、254 を開き、ガス供給管 251 内に不活性ガスを流してもよい。このとき、反応管 210 内に連通されるガス供給構造 212 を介して、基板 S の側方から、基板 S に対して水平方向に第二ガスが一度に大量に供給されることとなる。

[0117] なお、このときの処理室 201 内の温度を、第二ガスの分解温度よりも高く設定するようにしてもよい。また、本ステップにおいて、上述したステップ S1 と同様に、処理室 201 内の第二ガスの分解率 X と、処理室 201 内の第二ガスの滞在時間 τ との所定の関係に基づいて、第二ガスの滞在時間 τ を設定することにより、第二ガスの分解率 X を制御するようにしてもよい。

[0118] 第二ガスとしては、例えば、第一ガスとは異なる第二元素を含有するガスを用いてもよい。第二元素は、例えば、N、酸素 (O)、炭素 (C) のいずれか一つである。第二ガスとしては、例えば水素 (H) 及び N 含有ガスを用いることができる。H 及び N 含有ガスとしては、例えば、アンモニア (NH_3) ガス、ジアゼン (N_2H_2) ガス、ヒドラジン (N_2H_4) ガス、 N_3H_8 ガス

等のN－H結合を含む窒化水素系ガスを用いることができる。第二ガスとしては、これらのうち1以上を用いることができる。

[0119] <パージ、ステップS4>

本ステップでは、内部に基板Sが配される処理室201に対して、ステップS2と同様の処理手順によりパージガスを供給する。すなわち、ステップS3の第二ガスのフラッシュ供給後に、吸着サイトに吸着されなかった第二ガスや、第二ガスとの反応により生成され、基板S表面に再吸着した反応副生成物を脱離し、反応管210内から除去する。

[0120] 具体的には、バルブ264を開いた状態で、バルブ276を閉じ、バルブ268、258、254を開いて、ガス供給管255、265を介してガス供給管251、261内に、パージガスとしての不活性ガスを供給すると共に、排気管281のバルブ282、APCバルブ283は開いたままとして、真空ポンプ284により反応管210内を真空排気する。これにより、反応管210内に存在する、気相中の第一ガスと第二ガスの反応を抑制することができる。

[0121] (所定回数実施)

上述した第一ガス供給工程と、第二ガス供給工程と、を順に非同時に行うサイクルを所定回数(n回、nは1以上の整数)行うことにより、凹部を有する基板S上に、所定の厚さの膜を形成する。例えば、第一ガスとしてHCDガス、第二ガスとしてH及びN含有ガスを用いる場合、SiN膜が形成される。これにより、凹部を有する基板S上に、ステップカバレッジ性能が改善され、成膜レートが向上された膜を形成することができる。

[0122] (S110)

続いて基板搬出工程S110を説明する。S110では、上述した基板搬入工程S104と逆の手順にて、処理済みの基板Sを移載室217の外へ搬出する。

[0123] (S112)

続いて判定S112を説明する。ここでは所定回数基板を処理したか否か

を判定する。所定回数処理していないと判断されたら、基板搬入工程 S 1 0 4 に戻り、次の基板 S を処理する。所定回数処理したと判断されたら、処理を終了する。

[0124] なお、上記ではガス流れの形成において水平と表現したが、全体的に水平方向にガスの主流が形成されればよく、複数の基板の均一処理に影響しない範囲であれば、垂直方向に拡散したガス流れであってもよい。

[0125] また、上記では同程度、同等、等しい等の表現があるが、これらは実質同じものを含むことは言うまでもない。

[0126] (他の実施形態)

以上に、本態様の実施形態を具体的に説明したが、それ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。

[0127] 上述の態様では、上述した第一ガス供給系 2 5 0 において、タンク 2 5 9 を備えた場合を用いて説明したが、本態様がこれに限定されることはない。すなわち、第一ガス供給系 2 5 0 において、タンク 2 5 9 を備えず、第一ガスを、フラッシュ供給でない方法で供給するようにしてもよい。この場合であっても、上述の態様と同様の効果が得られる。

[0128] 同様に、上述の第二ガス供給系 2 6 0 において、タンク 2 6 9 を備えた場合を用いて説明したが、本態様がこれに限定されることはない。すなわち、第二ガス供給系 2 6 0 において、タンク 2 6 9 を備えず、第二ガスを、フラッシュ供給でない方法で供給するようにしてもよい。この場合であっても、上述の態様と同様の効果が得られる。

[0129] また、上述の態様では、基板処理装置が行う成膜処理において、基板 S 上に第一ガスと第二ガスとを用いて膜を形成する場合を例に挙げたが、本態様がこれに限定されることはない。すなわち、成膜処理に用いる処理ガスとして他の種類のガスをを用いて他の種類の薄膜を形成しても構わない。さらには、3種類以上の処理ガスをを用いる場合であっても、本態様を適用することが可能である。

[0130] また、上述の態様では、基板処理装置が行う処理として成膜処理を例に挙

げたが、本態様がこれに限定されることはない。すなわち、本態様は、上述の態様で例に挙げた成膜処理以外の成膜処理にも適用できる。

[0131] また、上述の態様では、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。本開示は上述の態様に限定されず、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、好適に適用することができる。また、上述の態様では、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。本開示は上述の態様に限定されず、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、好適に適用することができる。

[0132] これらの基板処理装置を用いる場合においても、上述の態様や変形例と同様な処理手順、処理条件にて各処理を行うことができ、上述の態様や変形例と同様の効果が得られる。

[0133] 上述の態様や変形例は、適宜組み合わせて用いることができる。このときの処理手順、処理条件は、例えば、上述の態様や変形例の処理手順、処理条件と同様とすることができる。

符号の説明

[0134] S 基板
201 処理室

請求の範囲

- [請求項1] (a) 処理空間内に供給される処理ガスの分解率と滞在時間との所定の関係に基づいて前記分解率を制御することで、前記処理空間内に配される基板を処理する工程、
 を有する基板処理方法。
- [請求項2] (a) では、
 (a 1) 前記分解率の値を第 1 範囲内で制御する工程と、
 (a 2) 前記分解率の値を、前記第 1 範囲と少なくとも一部が異なる第 2 範囲内で制御する工程と、
 を行う、請求項 1 に記載の基板処理方法。
- [請求項3] (a) では、
 前記滞在時間の値を、前記分解率の値が第 1 分解率になる第 1 時間以下の範囲内にすることで、前記分解率の値を前記第 1 分解率以下の範囲内で制御する、
 請求項 1 に記載の基板処理方法。
- [請求項4] (a) では、
 (a 1) 前記滞在時間の値を、前記分解率の値が第 1 分解率になる第 1 時間以下の範囲内にすることで、前記分解率の値を前記第 1 分解率以下の範囲内で制御する工程と、
 (a 2) 前記滞在時間の値を、前記分解率の値が前記第 1 分解率より高い第 2 分解率になり、前記第 1 時間より長い第 2 時間以下の範囲内にすることで、前記分解率の値を前記第 2 分解率以下の範囲内で制御する工程と、
 を行う、請求項 1 に記載の基板処理方法。
- [請求項5] (a) では、前記処理空間内における前記処理ガスの流速を制御することで前記滞在時間を制御する、請求項 1 に記載の基板処理方法。
- [請求項6] (a) では、前記処理空間への前記処理ガスの供給を開始する前に、前記処理空間を排気する、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の

基板処理方法。

- [請求項7] (a) では、前記処理空間に前記処理ガスを供給する間、前記処理空間を排気する、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の基板処理方法。
- [請求項8] (a) の少なくとも一部において、単位時間あたりに前記処理空間から排気されるガスの体積を、前記処理空間の容積の 50～4000 倍にする、請求項 7 に記載の基板処理方法。
- [請求項9] (a) では、前記処理ガスの供給量を、前記処理ガスの供給開始時に最大とする、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の基板処理方法。
- [請求項10] (a) では、昇圧された前記処理ガスを前記処理空間に供給する、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の基板処理方法。
- [請求項11] (a) の少なくとも一部において、単位時間あたりに前記処理空間へと供給される前記処理ガスの体積を、前記処理空間の容積の 0.0005～6 倍にする、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の基板処理方法。
- [請求項12] (a) では、前記処理ガスを、前記処理ガスよりも分子量が小さい低分子量ガスと混合して前記処理空間に供給する、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の基板処理方法。
- [請求項13] (a) では、前記処理空間内の温度は、前記処理ガスの分解温度よりも高い、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の基板処理方法。
- [請求項14] 前記処理ガスは第一元素を含み、
(a) では、前記基板表面の吸着サイトの少なくとも一部は、前記第一元素を含む物質である第一元素含有物が化学吸着した第一元素サイトとなる、
請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の基板処理方法。
- [請求項15] 前記処理ガスは、ヘキサクロロジシランガスである、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の基板処理方法。

- [請求項16] (b) 前記処理空間に、前記処理ガスと反応する反応ガスを供給する工程をさらに有する、請求項1から5のいずれか一項に記載の基板処理方法。
- [請求項17] (a) 処理空間内に供給される処理ガスの分解率と滞在時間との所定の関係に基づいて前記分解率を制御することで、前記処理空間内に配される基板を処理する工程、
を有する半導体装置の製造方法。
- [請求項18] 内部に基板が配される処理空間と、
前記処理空間に処理ガスを供給する処理ガス供給系と、
前記処理ガス供給系を制御可能であり、前記処理空間内の前記処理ガスの分解率と滞在時間との所定の関係に基づいて前記分解率を制御することが可能なように構成される制御部と、
を有する基板処理装置。
- [請求項19] (a) 処理空間内に供給される処理ガスの分解率と滞在時間との所定の関係に基づいて前記分解率を制御することで、前記処理空間内に配される基板を処理する手順、
を有する手順をコンピュータによって基板処理装置に実行させるプログラム。