

明 細 書

発明の名称：

基板処理方法、半導体装置の製造方法、プログラムおよび基板処理装置
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、プログラムおよび基板処理装置に関する。

背景技術

[0002] 半導体装置の製造工程の一工程として、基板に対して原料ガスや反応ガスを供給し、基板上に膜を形成する基板処理工程が行われる場合がある（例えば特許文献 1 参照）。

[0003] 特許文献 1：特開 2014-135475 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本開示は、基板上に形成される膜の特性を向上させ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

[0005] 本開示の一態様によれば、
（a）基板に、膜を構成する第 1 元素を含む第 1 材料を供給する工程と、
（b）基板に、膜を構成する第 2 元素を含む第 2 材料を供給する工程と、（
c）膜に添加する元素である第 3 元素を含む第 3 材料を、基板に供給する工程と、（d）（a）、（b）及び（c）を所定回数行い、第 1 元素と第 2 元素と第 3 元素とを含む膜を形成する工程と、を有する技術が提供される。前記第 3 元素の電気陰性度と第 2 元素の電気陰性度との差は、第 1 元素の電気陰性度と前記第 2 元素の電気陰性度との差よりも大きい。

発明の効果

[0006] 本開示によれば、基板上に形成される膜の特性を向上させることが可能な技術を提供することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]図1は、一実施形態における基板処理装置の縦型処理炉の概略を示す縦断面図である。

[図2]図2は、図1におけるA-A線概略横断面図である。

[図3]図3は、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4]図4は、一実施形態における基板処理工程の例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、本開示の一態様について、主に図1～図4を参照しながら説明する。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る。図面に示される、各要素の寸法の関係、及び各要素の比率等は、現実のものとは必ずしも一致していない。複数の図面の相互間においても、各要素の寸法の関係、及び各要素の比率等は必ずしも一致していない。

[0009] (1) 基板処理装置の構成

基板処理装置10は、加熱手段(加熱機構、加熱系)としてのヒータ207が設けられた処理炉202を備える。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。

[0010] ヒータ207の内側には、ヒータ207と同心円状に反応管(すなわち、反応容器、及び処理容器)を構成する外管203が配設されている。外管203は、例えば石英、及び炭化シリコン(SiC)などの耐熱性材料で構成される。外管203は、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。外管203の下方には、外管203と同心円状に、マニホールド209(以下、MF209)が配設されている。MF209は、例えばステンレスなどの金属で構成される。MF209は、上端及び下端が開口した円筒形状に形成されている。MF209の上端部と、外管203との間には、シーリング部材としてのリング220aが設けられている。MF209がヒータベースに支持されることにより、外管203は垂直に据え付けられた状態とな

る。

- [0011] 外管 203 の内側には、反応容器を構成する内管 204 が配設されている。内管 204 は、例えば石英、SiC などの耐熱性材料で構成される。内管 204 は、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。主に、外管 203 と、内管 204 と、MF209 とにより処理容器（すなわち、反応容器）が構成されている。処理容器の筒中空部（すなわち、内管 204 の内側）には処理室 201 が形成されている。
- [0012] 処理室 201 は、基板としてのウエハ 200 を、支持具としてのポート 217 によって水平姿勢で鉛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。
- [0013] 処理室 201 内には、ノズル 410, 420, 430 が MF209 の側壁及び内管 204 を貫通するように設けられている。ノズル 410, 420, 430 には、ガス供給管 310, 320, 330 が、それぞれ接続されている。ただし、本実施形態の処理炉 202 は上述の形態に限定されない。
- [0014] ガス供給管 310, 320, 330 には上流側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）312, 322, 332 がそれぞれ設けられている。ガス供給管 310, 320, 330 には、開閉弁であるバルブ 314, 324, 334 がそれぞれ設けられている。ガス供給管 310, 320, 330 のバルブ 314, 324, 334 の下流側には、不活性ガスを供給するガス供給管 510, 520, 530 がそれぞれ接続されている。ガス供給管 510, 520, 530 には、上流側から順に、流量制御器（流量制御部）である MFC 512, 522, 532 及び開閉弁であるバルブ 514, 524, 534 がそれぞれ設けられている。
- [0015] ガス供給管 310, 320, 330 の先端部にはノズル 410, 420, 430 がそれぞれ連結接続されている。ノズル 410, 420, 430 は、L 字型のノズルとして構成されている。ノズル 410, 420, 430 は、その水平部は MF209 の側壁及び内管 204 を貫通するように設けられている。ノズル 410, 420, 430 の垂直部は、予備室 201a の内部に

設けられている。予備室201aは、内管204の径方向外向きに突出し、かつ鉛直方向に延在するように形成されているチャンネル形状（溝形状）を有する。ノズル410、420、430の垂直部は、予備室201a内にて内管204の内壁に沿って上方（ウエハ200の配列方向上方）に向かって設けられている。

[0016] ノズル410、420、430は、処理室201の下部領域から処理室201の上部領域まで延在するように設けられている。ノズル410、420、430におけるウエハ200と対向する位置には、それぞれ複数のガス供給孔410a、420a、430aが設けられている。これにより、ノズル410、420、430のガス供給孔410a、420a、430aからそれぞれウエハ200に処理ガスが供給される。このガス供給孔410a、420a、430aは、内管204の下部から上部にわたって複数設けられている。ガス供給孔410a、420a、430aは、それぞれ同一の開口面積を有している。さらに、ガス供給孔410a、420a、430aは、同一のピッチで配置されている。ただし、ガス供給孔410a、420a、430aは上述の形態に限定されない。例えば、内管204の下部から上部に向かって、ガス供給孔410a、420a、430aの開口面積を徐々に大きくしてもよい。これにより、ガス供給孔410a、420a、430aからウエハ200に供給されるガスの流量をより均一化することが可能となる。

[0017] ノズル410、420、430のガス供給孔410a、420a、430aは、ボート217の下部から上部に亘って複数設けられている。そのため、ノズル410、420、430のガス供給孔410a、420a、430aから処理室201内に供給された処理ガスは、ボート217の下部から上部までに収容されたウエハ200の全域に供給される。ノズル410、420、430は、処理室201の下部領域から上部領域まで延在するように設けられていればよいが、ボート217の天井付近まで延在するように設けられていることが好ましい。

- [0018] ガス供給管 310 からは、第 1 材料が、MFC 312、バルブ 314、及びノズル 410 を介して処理室 201 内に供給される。なお、本開示において、第 1 材料は、原料、原料剤、又はソースとも呼ぶ。第 1 材料の状態が、ガス状態である場合、ガス状態の第 1 材料は、第 1 ガス、原料ガス、又はソースガス等とも呼ぶ。
- [0019] ガス供給管 320 からは、第 2 材料が、MFC 322、バルブ 324、及びノズル 420 を介して処理室 201 内に供給される。なお、本開示において、第 2 材料は、反応体、反応剤、又はリアクタントとも呼ぶ。第 2 材料の状態が、ガス状態である場合、ガス状態の第 2 材料は、第 2 ガス、反応ガス、又はリアクタントガス等とも呼ぶ。
- [0020] ガス供給管 330 からは、第 3 材料が、MFC 332、バルブ 334、及びノズル 430 を介して処理室 201 内に供給される。なお、本開示において、第 3 材料は、ドーパント、ドーピング剤、又は添加剤等とも呼ぶ。第 3 材料の状態が、ガス状態である場合、第 3 ガス、ドーピングガス、又は添加ガス等とも呼ぶ。
- [0021] 本開示において、本明細書において用いる「剤」という用語は、ガス状物質および液体状物質のうち少なくともいずれかを含む。液体状物質はミスト状物質を含む。すなわち、調整剤は、ガス状物質を含んでいてもよく、ミスト状物質等の液体状物質を含んでいてもよく、それらの両方を含んでいてもよい。
- [0022] ガス供給管 510、520、530 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 512、522、532、バルブ 514、524、534、及びノズル 410、420、430 を介して処理室 201 内に供給される。以下、不活性ガスとして N_2 ガスを用いる例について説明する。本開示では、不活性ガスとしては、 N_2 ガス以外に、例えば、Ar ガス、He ガス、Ne ガス、又は Xe ガス等の希ガスを用いてもよい。
- [0023] ガス供給管 310 から第 1 材料を流す場合、主に、ガス供給管 310、MFC 312、及びバルブ 314 により第 1 材料供給系（第 1 ガス供給系）が

構成されるが、ノズル４１０を第１材料供給系に含めて考えてもよい。ガス供給管３２０から第２材料を流す場合、主に、ガス供給管３２０、ＭＦＣ３２２、及びバルブ３２４により第２材料供給系（第２ガス供給系）が構成されるが、ノズル４２０を第２材料供給系に含めて考えてもよい。ガス供給管３３０から第３材料を流す場合、主に、ガス供給管３３０、ＭＦＣ３３２、及びバルブ３３４により第３材料供給系（第３ガス供給系）が構成されるが、ノズル４３０を調整剤供給系に含めて考えてもよい。第１材料供給系、第２材料供給系、及び第３材料供給系により処理ガス供給系が構成される。ノズル４１０、４２０、４３０を処理ガス供給系に含めて考えてもよい。主に、ガス供給管５１０、５２０、５３０、ＭＦＣ５１２、５２２、５３２、及びバルブ５１４、５２４、５３４により不活性ガス供給系が構成される。

[0024] なお、ガス供給管３１０に、第１材料を貯留する貯留部７０１と、貯留部７０１の後段（すなわち、処理室２０１）側に、バルブ７０２を設けてもよい。

[0025] 本実施形態では、内管２０４の内壁と、複数枚のウエハ２００の端部とは、円環状の縦長の空間を定義する。円環状の縦長の空間内の予備室２０１ａ内に配置したノズル４１０、４２０、４３０を経由して内管２０４内にガスを搬送している。そして、ノズル４１０、４２０、４３０のウエハ２００と対向する位置に設けられた複数のガス供給孔４１０ａ、４２０ａ、４３０ａから内管２０４内にガスを噴出させている。より詳細には、ノズル４１０のガス供給孔４１０ａから、ノズル４２０のガス供給孔４２０ａから、及びノズル４３０のガス供給孔４３０ａから、ウエハ２００の表面と平行方向にガス等を噴出させている。

[0026] 排気孔（排気口）２０４ａは、内管２０４の側壁であってノズル４１０、４２０、４３０に対向した位置に形成された貫通孔である。排気孔２０４ａは、例えば、鉛直方向に細長く開設されたスリット状の貫通孔である。ノズル４１０、４２０、４３０のガス供給孔４１０ａ、４２０ａ、４３０ａから処理室２０１内に供給され、ウエハ２００の表面上を流れたガスは、排気孔

204 aを介して内管204と外管203との間に形成された隙間（すなわち、排気路206内）に流れる。そして、排気路206内へと流れたガスは、排気管231内に流れ、処理炉202外へと排出される。

[0027] 排気孔204 aは、複数枚のウエハ200と対向する位置に設けられている。ガス供給孔410 a, 420 a, 430 aから処理室201内のウエハ200の近傍に供給されたガスは、水平方向に向かって流れた後、排気孔204 aを介して排気路206内へと流れる。排気孔204 aはスリット状の貫通孔として構成される場合に限らず、複数個の孔により構成されてもよい。

[0028] MF209に設けられた排気口231 aには、処理室201内の雰囲気を排気する排気管231が接続されている。排気管231には、上流側から順に、処理室201内の圧力を検出する圧力検出器（圧力検出部）としての圧力センサ245、APC（Auto Pressure Controller）バルブ243、及び真空排気装置としての真空ポンプ246が接続されている。APCバルブ243は、真空ポンプ246を作動させた状態で弁を開閉することで、処理室201内の真空排気及び真空排気停止を行うことができる。更に、APCバルブ243は、真空ポンプ246を作動させた状態で弁開度を調節することで、処理室201内の圧力を調整することができる。主に、排気孔204 a、排気路206、排気管231、APCバルブ243及び圧力センサ245により、排気系が構成される。真空ポンプ246を排気系に含めて考えてもよい。

[0029] MF209の下方には、MF209の下端開口を気密に閉塞可能な炉口蓋体としてのシールキャップ219（以下、SC219ともいう）が設けられている。SC219は、MF209の下端に鉛直方向下側から当接されるように構成されている。SC219は、例えばSUS等の金属で構成され、かつ、円盤状に形成されている。SC219の上面には、MF209の下端と当接するシール部材としてのOリング220 bが設けられている。SC219における処理室201の反対側には、ウエハ200を収容するボート21

7を回転させる回転機構267が設置されている。回転機構267の回転軸255は、SC219を貫通してポート217に接続されている。回転機構267は、ポート217を回転させることでウエハ200を回転させるように構成されている。SC219は、外管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（以下、BE115ともいう）によって鉛直方向に昇降されるように構成されている。BE115は、SC219を昇降させることで、ポート217を処理室201内外に搬入及び搬出することが可能なように構成されている。BE115は、ポート217及びポート217に収容されたウエハ200を、処理室201内外に搬送する搬送装置（すなわち、搬送機構、及び搬送系）として構成されている。

[0030] 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鉛直方向に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等の耐熱性材料で構成される。ポート217の下部には、ダミー基板218が水平姿勢で多段に支持されている。ダミー基板218は、例えば石英やSiC等の耐熱性材料で構成される。この構成により、ヒータ207からの熱がSC219側に伝わりにくくなっている。ただし、本実施形態は上述の形態に限定されない。例えば、ポート217の下部にダミー基板218を設けずに、断熱筒を設けてもよい。断熱筒は、石英やSiC等の耐熱性材料で構成される筒状の部材である。

[0031] 図2に示すように、内管204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。基板処理装置10は、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への通電量を調整することで、処理室201内の温度が所望の温度分布となるように構成されている。温度センサ263は、ノズル410、420、430と同様にL字型に構成されており、内管204の内壁に沿って設けられている。

[0032] 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、RA

M (Random Access Memory) 121b、記憶装置121c、及び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、及びI/Oポート121dは、内部バスを介して、CPU121aとデータ交換可能なように接続されている。コントローラ121には、例えばタッチパネル等の入出力装置122が接続されている。なお、基板処理装置は、制御部を1つ備えるように構成されていてもよく、制御部を複数備えるように構成されていてもよい。すなわち、後述する処理シーケンスを行うための制御を、1つの制御部を用いて行うようにしてもよく、複数の制御部を用いて行うようにしてもよい。複数の制御部は、有線または無線の通信ネットワークにより互いに接続された制御系として構成されていてもよく、後述する処理シーケンスを行うための制御を制御系全体により行うようにしてもよい。本明細書において制御部という言葉を用いた場合は、1つの制御部を含む場合の他、複数の制御部を含む場合や、複数の制御部によって構成される制御系を含む場合がある。

[0033] 記憶装置121cは、例えばフラッシュメモリ、又は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、及び後述する半導体装置の製造方法（基板処理方法）の手順や条件などが記載されたプロセスレシピなどが、読み出し可能に格納されている。プロセスレシピは、後述する半導体装置の製造方法（基板処理方法）における各工程（各ステップ）をコントローラ121に実行させ、所定の結果を得ることができるよう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、及び制御プログラム等を総称して、単に、プログラムともいう。本明細書においてプログラムという言葉を用いた場合は、プロセスレシピ単体のみを含む場合、制御プログラム単体のみを含む場合、または、プロセスレシピ及び制御プログラムの組み合わせを含む場合がある。RAM121bは、CPU121aによって読み出されたプログラムやデータ等が一時的に保持されるメモリ領域として構成されている。

- [0034] I/Oポート121dは、上述のMFC312、322、332、512、522、532、バルブ314、324、334、514、524、534、702、圧力センサ245、APCバルブ243、真空ポンプ246、ヒータ207、温度センサ263、回転機構267、及びBE115等に接続されている。
- [0035] CPU121aは、記憶装置121cから制御プログラムを読み出して実行すると共に、入出力装置122からの操作コマンドの入力等に応じて記憶装置121cからプロセスレシピ等を読み出すように構成されている。CPU121aは、読み出したプロセスレシピの内容に沿うように、特定動作を制御することが可能なように構成されている。特定動作は、MFC312、322、332、512、522、532による各種ガスの流量調整動作、バルブ314、324、334、514、524、534、702の開閉動作、バルブ702による貯留部701へのガス貯留動作、APCバルブ243の開閉動作、APCバルブ243による圧力センサ245に基づく圧力調整動作、温度センサ263に基づくヒータ207の温度調整動作、真空ポンプ246の起動及び停止、回転機構267によるポート217の回転及び回転速度調節動作、BE115によるポート217の昇降動作、及びポート217へのウエハ200の収容動作を含む。
- [0036] コントローラ121は、外部記憶装置（例えば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、又はフラッシュメモリやメモ리카ード等の半導体メモリ等）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、又は記憶装置121c及び外部記憶装置123の両方を含む場合がある。コンピュータへのプログラム（プログラム製品）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。

[0037] (2) 基板処理工程

半導体装置（デバイス）の製造工程の一工程として、ウエハ200上に、例えば3DNAANDのチャージトラップ膜として用いられる窒化シリコン（SiN）膜を形成する工程の一例について、図4を用いて説明する。SiN膜を形成する工程は、上述した基板処理装置10の処理炉202を用いて実行される。なお、本実施形態では、ウエハ200として、その表面にトレンチやホール等の凹部が設けられた基板（ウエハ）を用いる例について説明する。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121により制御することが可能なよう構成される。

[0038] 本実施形態による基板処理工程（半導体装置の製造工程）は、

(a) ウエハ200に、膜を構成する第1元素を含む第1材料を供給する工程と、

(b) ウエハ200に、膜を構成する第2元素を含む第2材料を供給する工程と、

(c) 膜に添加する元素である第3元素を含む第3材料を、ウエハ200に供給する工程と、

(d) (a)、(b) 及び (c) を所定回数行い、ウエハ200に前記第1元素と前記第2元素と前記第3元素とを含む膜を形成する工程とを、有する。

第3元素の電気陰性度と第2元素の電気陰性度との差は、第1元素の電気陰性度と第2元素の電気陰性度との差よりも大きい。

[0039] 本開示では、上述の処理シーケンスは、以下の(A)～(G)に示すシーケンスを含む。他の実施形態の説明においても、以下の表記と同様の表記を用いる。

[0040] (A) (第1材料→第2材料→第3材料)×Xa

(B) (第1材料→第3材料→第2材料)×Xb

(C) (第2材料→第3材料→第1材料)×Xc

(D) (第3材料→第2材料→第1材料) × X d

(E) (第1材料+第2材料+第3材料) × X e

(F) (第1材料+第2材料→第3材料) × X f

(G) (第2材料+第3材料→第1材料) × X g

ここでX a～X gは自然数（1または2以上の整数）である。「→」は順番に異なる種類の材料を供給することを意味し、「+」は同時に異なる種類の材料を供給することを意味する。同時に異なる種類の材料を供給するとは、異なる種類の材料の供給が重複して行われる期間が存在することを意味する。なお、→の間で、ウエハ200上に存在する材料を除去する工程（単にパージ工程とも呼ぶ）を行ってもよい。

[0041] 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」を意味する場合がある。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」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」を意味する場合がある。本明細書において「ウエハ上に所定の層を形成する」と記載した場合は、ウエハ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、ウエハ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「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。

[0042] (第3元素の選択)

第3元素の選択が行われる。ドーピングする元素（すなわち、第3元素）は、例えば、以下のA)～D)の基準で選定することができる。

A) 電気陰性度

B) 原子サイズ

C) 配位数

D) 元素の種類

[0043] (A：電気陰性度による選定)

ここでは、ウエハ200に形成する膜が以下の膜である場合についての電気陰性度による第3元素の選定について説明する。膜に含まれる第1元素が、第14族元素（例えば、シリコン（Si））であり、膜に含まれる第2元素が第15族元素（例えば、窒素（N））である場合について説明する。

[0044] 膜に添加する第3元素は、第3元素の電気陰性度と第2元素の電気陰性度との関係と、第1元素の電気陰性度と第2元素の電気陰性度との関係とに基づいて、選定することができる。例えば、第3元素の電気陰性度と第2元素の電気陰性度との差が、第1元素の電気陰性度と第2元素の電気陰性度との差よりも大きくなる様に、第3元素を選定する。このような関係により第3元素を選定することにより、膜中の第3元素の電子が、第2元素に引っ張られ、第3元素が正の電荷を帯びやすくなることができる。膜が、SiNで構成され、かつ第3元素が正の電荷を帯びる場合に、膜中の第1元素の電子が、第3元素に引っ張られ、第1元素は、僅かに正に電荷が偏る。この結果として、第1元素の周りに電子がトラップ可能となる準位ができる。この効果を利用して、半導体デバイスのチャージトラップ層を形成することにより、半導体デバイスのチャージトラップ能力を向上させることができる。

[0045] 好ましくは、第3元素は、第2元素の電気陰性度よりも低い電気陰性度の元素である。さらに好ましくは、第3元素は、第1元素の電気陰性度よりも低い電気陰性度の元素である。各元素の電気陰性度の高低関係によって、第3元素を選定することにより、上述の効果をより得ることができる。

[0046] （B：原子サイズによる選定）

原子サイズによる第3元素の選定では、第3元素の原子サイズは、第1元素の原子サイズと同程度の原子サイズであることが好ましい。言い換えると、第3元素の原子サイズは、第2元素の原子サイズよりも、第1元素の原子サイズに近いと言える。第3元素の原子サイズが、第1元素の原子サイズに近い程、膜中の原子充填率を低くすることができる。膜中の原子充填率を低くすることにより、電子をトラップ（捕獲）する空間を増やすことができる。

[0047] 好ましくは、第3元素は、第1元素の原子サイズよりも大きく、第1元素の原子サイズに近い元素である。さらに好ましくは、第3元素は、第2元素の原子サイズよりも大きく、第1元素と同じ族であって、第1元素とは異なる元素の原子サイズよりも小さい元素である。例えば、第1元素がSiであり、第2元素がNであり、第3元素が、Nの原子サイズよりも大きく、Siと同じ第14族元素のSnの原子サイズより小さい元素である場合、第3元素は、Siと同じ4つの共有結合を作ることができ、Siを第3元素に置換することができる。これにより、電子をトラップする空間を増やすことができる。言い換えると、電子のトラップ量を多くすることができる。

[0048] (C：配位数による選定)

膜が、SiNで構成される場合について、説明する。第3元素は3配位または4配位をとりえる元素が好ましい。3配位とは、第3元素が3つの配位子を持つことを意味する。4配位とは、第3元素が4つの配位子を持つことを意味する。第3元素は、3配位を取りえることは、第3元素が、3つの配位子を形成することができることを意味する。第3元素は4配位を取りえるとは、第3元素が4つの配位子を形成することができることを意味する。なお、この配位子の結合は、共有結合、配位結合、及びイオン結合の少なくとも1つである。第3元素が3配位または4配位をとりえる元素であることにより、電子をトラップする空間を増やすことができる。言い換えると、電子のトラップ量を多くすることができる。好ましくは、第3元素は、3配位をとりえる元素である。4配位の元素と、3配位の元素を比較した場合、3配位の元素の方が、電子をトラップする空間を増やすことができる場合がある。

[0049] (D：元素の種類による選定)

膜が、SiNで構成される場合について、説明する。好ましくは、第3元素は、金属元素である。第3元素が金属元素であることで上述と同様の効果を得ることができる。好ましくは、第3元素は、周期律表の第3周期、第4周期、及び第5周期の元素のうちの少なくとも1つである。さらに好ましく

は、第3元素は、周期律表の第3周期、第4周期、及び第5周期の元素のうちの少なくとも1つである。好ましくは、第3元素は、遷移金属元素である。好ましくは、第3元素は、非遷移金属の金属元素である。非遷移金属の金属元素は、上述の選定基準である(A)、(B)、及び(C)の選定条件にも合致し、電子のトラップ量を多くすることができる。このような非遷移金属の金属元素として、例えば、亜鉛(Zn)、ガリウム(Ga)、アルミニウム(Al)、及びインジウム(In)がある。より好ましくは、第3元素は、Al、Zn、Ga、及びInの少なくとも1つである。さらに好ましくは、第3元素は、Zn、Ga、Inの少なくともいずれかである。第3元素をこれらの元素にすることで、より多くの電子をトラップすることができる。すなわち、電子のトラップ量を多くすることができる。

[0050] 上述の様な選定基準で選定された第3元素を含む第3材料をウエハ200に供給する様に準備する工程を行う。

[0051] (ウエハ搬入)

複数枚のウエハ200がポート217に装填されると、図1に示されているように、複数枚のウエハ200を支持したポート217は、BE115によって持ち上げられて、処理室201内に搬入される。そして、複数枚のウエハ200を支持したポート217は、処理容器に収容される。この状態で、SC219はリング220を介して外管203の下端開口を閉塞した状態となる。

[0052] (圧力調整及び温度調整)

処理室201内(すなわち、ウエハ200が存在する空間)が所望の圧力となるように真空ポンプ246によって処理室201内が排気される。この際、処理室201内の圧力は、圧力センサ245で測定される。そして、圧力センサ245で測定された圧力情報に基づき、APCバルブ243がフィードバック制御される(圧力調整)。真空ポンプ246は、ウエハ200に対する処理が完了するまでの間は常時作動した状態を維持する。処理室201内が所望の温度となるようにヒータ207によって処理室201が加熱さ

れる。この際、処理室201内が所望の温度分布となるように、温度センサ263が検出した温度情報に基づきヒータ207への通電量がフィードバック制御される（温度調整）。ヒータ207による処理室201内の加熱は、ウエハ200に対する処理が完了するまでの間は継続して行われる。

[0053]（成膜工程）

続いて、成膜工程が行われる。成膜工程では、第1材料の供給工程、パージ工程、第2材料の供給工程、パージ工程、第3材料の供給工程、パージ工程、及びこれらの工程を所定回数（ n 回、 n は1または2以上の整数）実行したかを判定する工程を有する。それぞれの工程について、以下に説明する。

[0054]（第1材料の供給工程：第1工程）

コントローラ121は、バルブ314を開き、ガス供給管310内に第1材料を流す。第1材料は、MFC312により流量調整された後、ノズル410のガス供給孔410aから処理室201内に供給される。処理室201内に供給された第1材料は、排気管231から排気される。これにより、ウエハ200に対して第1材料が供給される。このときコントローラ121は、バルブ514を開き、ガス供給管510内に N_2 ガス等の不活性ガスを流してもよい。ガス供給管510内を流れた N_2 ガスは、MFC512により流量調整された後、第1材料と一緒に処理室201内に供給される。処理室201内に供給された N_2 ガスは、排気管231から排気される。このとき、ノズル420、430内への第1材料の侵入を防止するために、コントローラ121は、バルブ524、534を開き、ガス供給管520、530内に N_2 ガスを流してもよい。 N_2 ガスは、ガス供給管320、330、及びノズル420、430を介して処理室201内に供給された後、排気管231から排気される。

[0055] このときコントローラ121は、APCバルブ243を調整して、処理室201内の圧力を、例えば1～3990Paの範囲内の圧力とする。MFC312で制御する原料の供給流量は、例えば1～2000sccm、好まし

くは10～1000 s c c mとする。ここで、ウエハ200への第1材料の曝露量は、第3材料の曝露量よりも多くなる様に、第1材料の供給条件が設定される。なお、本開示における第1材料の曝露量とは、例えば、処理室201内の原料の分圧と、処理室201内への原料の供給時間との積（分圧×時間）である。MFC512, 522, 532で制御するN₂ガスの供給流量は、それぞれ例えば0.1～5.0 s l mの範囲内の流量とする。このときヒータ207の温度は、ウエハ200の温度が、例えば250～800℃、好ましくは600～700℃の範囲内の温度となるような温定に設定される。なお、本開示における第1材料の曝露量も、処理室201内への第1材料の供給流量と供給時間との積（供給流量×供給時間）、処理室201内の全圧と処理室201内への第1材料の供給時間との積（全圧×供給時間）、又は処理室201内の分圧（全圧）と処理室201内への第1材料の供給流量及び供給時間との積（分圧（全圧）×供給流量×供給時間）であってもよい。処理室201内への第1材料の供給流量は、処理容器の容積や、ウエハ200に形成された凹部のパターン等の影響を受ける。そのため、第1材料の曝露量は、処理室201内の分圧と処理室201内への原料の供給時間との積とすることが好ましい。なお、本開示における「1～3990 P a」のような数値範囲の表記は、下限値及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、「1～3990 P a」とは「1 P a以上3990 P a以下」を意味する。他の数値範囲についても、上記と同様である。

[0056] 本開示におけるウエハ200への第1材料の曝露量は、ウエハ200の表面に吸着するガス分子の吸着量と言い換えることもできる。この吸着量は、前述したように、例えば、処理室201内の第1材料の分圧と、処理室201内への第1材料の供給時間との積（分圧×時間）で調整することができる。

[0057] 本開示における第1材料の曝露量（吸着量）を第3材料の曝露量（吸着量）よりも多くするには、上記の第1材料の曝露量に関する分圧、全圧、供給流量、及び供給時間の少なくとも1つを第3材料の曝露量に関する分圧、全

圧、供給流量、及び時間の少なくとも1つよりも多くすることで調整することができる。

[0058] なお、第1材料を貯留部701に溜めて、貯留部701から処理室201内に第1材料を供給する様にしてもよい。貯留部701に溜めた第1材料を処理室201内に供給する場合には、処理室201内への第1材料の供給時間が、処理室201内への第2材料の供給時間と第3材料の供給時間のいずれかよりも短くなることがある。この場合、例えば、処理室201内の第1材料の分圧（全圧）と処理室201内への第1材料の供給時間との積が、処理室201内の第2材料（第3材料）の分圧（全圧）と処理室201への第2材料（第3材料）の供給時間との積よりも大きくなるように、第1材料、第2材料及び第3材料のそれぞれの曝露量が調整される。なお、第1材料の供給工程において、処理室201内への第1材料の供給は、1回行うだけで無く、複数回行う様にしてもよい。処理室201内への第1材料の供給を複数回行う場合には、所定回とその次回の間で、処理室201内への第1材料の供給を停止する。処理室201内への第1材料の供給を複数回行う場合、少なくとも1回は、貯留部701に溜めた第1材料を処理室201内へ供給してもよい。例えば、処理室201内への第1材料の供給を2回以上行う場合、1回目では、貯留部701に溜めた第1材料を処理室201内へ供給し、2回目では、貯留部701に原料を溜めない状態で第1材料を処理室201内へ供給する。なお、1回目と2回目の間には、処理室201内への第1材料の供給を停止する。処理室201内への第1材料の供給の停止に合わせて、処理室201内を排気（減圧）してもよいし、排気に合わせて処理室201内に不活性ガスを供給してもよい。なお、処理室201内への第1材料の供給と停止は、例えば、バルブ702の開閉で制御される。

[0059] ウエハ200に供給する第1材料（原料）は、例えば、ウエハ200上に形成される膜を構成する主元素を含む。第1材料は、第1元素を含む。好ましくは、第1元素は、第14族元素である。第1材料の主元素は、例えば、Siであってよい。第1材料として、例えば、Siを含むシラン系ガスを用

$C_3H_7)_2]$) ガス等のアミノシランガスを用いることもできる。第1材料としては、これらのうち1以上を用いることができる。

[0064] 本開示では、第1材料として、HCDSガスを用いた例について説明する。第1材料としてHCDSガスを用いた場合、ウエハ200の最表面上に、第1層として、所定の厚さのClを含むSi含有層が形成され得る。Clを含むSi含有層は、ウエハ200の最表面への、第1材料の分子の物理吸着や化学吸着、第1材料の分子の少なくとも一部が分解した物質（分解生成物とも呼ぶ）の分子の物理吸着や化学吸着、第1材料の熱分解によるSiの堆積等により形成され得る。第1材料としてHCDSを用いている場合の分解生成物は、例えば、 $SiCl_x$ である。ここでxは2, 3, 又は4である。なお、Clを含むSi含有層は、クロロシランガスの分子やクロロシランガスの一部が分解した物質の分子の吸着層（物理吸着層や化学吸着層）であってもよく、Clを含むSiの堆積層であってもよい。ウエハ200の最表面に上述の化学吸着層や上述の堆積層が形成される場合、ウエハ200の最表面には、クロロシランガスに含まれるSiが吸着することとなる。本開示では、Clを含むSi含有層を、単に、Si含有層とも称する。

[0065] (パージ工程（残留ガス除去）)

第1材料の供給を開始してから所定時間（例えば、1～60秒）経過後に、コントローラ121は、ガス供給管310のバルブ314（またはバルブ702）を閉じて、第1材料の供給を停止する。つまり、第1材料をウエハ200に対して供給する時間は、例えば1～60秒の範囲内の時間とする。このときコントローラ121は、排気管231のAPCバルブ243を開いたままとして、真空ポンプ246により処理室201内を真空排気させ、処理室201内に残留する未反応の第1材料及び層形成に寄与した後の第1材料を処理室201内から排除する。すなわち、コントローラ121は、処理室201内の雰囲気気を排気する。このときコントローラ121は、バルブ514, 524, 534は開いたままとして、 N_2 ガスの処理室201内への供給を維持してもよい。 N_2 ガスは各ノズル410, 420, 430へのガスの

進入抑制ガスとして作用する他、パージガスとして作用する。パージガスとして N_2 ガスを供給する場合、処理室201内に残留する未反応の第1材料及び層形成に寄与した後の第1材料を処理室201内から排除する効果を高めることができる。

[0066] (第2材料の供給：第2工程)

処理室201内の残留ガスを除去した後、コントローラ121は、バルブ324を開き、ガス供給管320内に、第2材料を流す。第2材料は、MFC322により流量調整された後、ノズル420のガス供給孔420aから処理室201内に供給される。処理室201内に供給された第2材料は、排気管231から排気される。このときウエハ200に対して、第2材料が供給される。このときコントローラ121は、バルブ514、524、534は開いたままとしてガス供給管510、520、530内への N_2 ガスの供給を維持する。ガス供給管510、520、530内を流れた N_2 ガスは、MFC512、522、532によりそれぞれ流量調整される。ガス供給管520内を流れた N_2 ガスは第2材料と一緒にガス供給管320、及びノズル420を介して処理室201内に供給された後、排気管231から排気される。ガス供給管530内を流れた N_2 ガスはガス供給管330、及びノズル430を介して処理室201内に供給された後、排気管231から排気される。ガス供給管510内を流れた N_2 ガスは、ガス供給管310、及びノズル410を介して処理室201内に供給された後、排気管231から排気される。これにより、ノズル410内への第2材料の進入が抑制される。

[0067] このときコントローラ121は、APCバルブ243を調整して、処理室201内の圧力を、例えば1～13300Paの範囲内の圧力（例えば5000Pa）とする。MFC322で制御する第2材料の供給流量は、例えば1～50slm、好ましくは15～40slmの範囲内の流量とする。MFC512、522、532で制御する N_2 ガスの供給流量は、それぞれ例えば0.1～5.0slmの範囲内の流量とする。

[0068] なお、ウエハ200への第2材料の曝露量（吸着量）は、好ましくは、ウ

エハ200への第2材料の分子の吸着が飽和する量とする。換言すると、ウエハ200への第2材料の曝露量（吸着量）は、好ましくは、第2材料の分子が、ウエハ200に飽和吸着する量とする。

[0069] 第2材料は、第2元素を含む。好ましくは、第2元素は、第15元素である。ウエハ200に供給する第2材料としては、例えば、窒化ガス（窒化剤）であるN及びH含有ガスを用いることができる。N及びH含有ガスは、N含有ガスでもあり、H含有ガスでもある。N及びH含有ガスは、N-H結合を有することが好ましい。

[0070] 第2材料としては、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、及び N_3H_8 ガス等の窒化水素系ガスを用いることができる。第2材料としては、これらのうち1以上を用いることができる。

[0071] 第2材料としては、これらの他、例えば、N、炭素（C）及びH含有ガスを用いることもできる。N、C及びH含有ガスとしては、例えば、アミン系ガスや有機ヒドラジン系ガスを用いることができる。N、C及びH含有ガスは、N含有ガスでもあり、C含有ガスでもあり、H含有ガスでもあり、N及びC含有ガスでもある。

[0072] 第2材料としては、例えば、モノエチルアミン（ $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ ）ガス、ジエチルアミン（ $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ ）ガス、及びトリエチルアミン（ $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ ）ガス等のエチルアミン系ガスや、モノメチルアミン（ CH_3NH_2 ）ガス、ジメチルアミン（ $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ）ガス、及びトリメチルアミン（ $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ ）ガス等のメチルアミン系ガスや、並びにモノメチルヒドラジン（ $(\text{CH}_3)\text{HN}_2\text{H}_2$ ）ガス、ジメチルヒドラジン（ $(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{H}_2$ ）ガス、及びトリメチルヒドラジン（ $(\text{CH}_3)_2\text{N}_2(\text{CH}_3)\text{H}$ ）ガス等の有機ヒドラジン系ガス等を用いることができる。第2材料としては、これらのうち1以上を用いることができる。なお、これらのガスは、アミン系ガスとも呼ぶ。

[0073] （パージ工程：残留ガス除去）

第2材料の供給を開始してから所定時間（例えば1～1200秒）経過後

に、コントローラ 121 は、ガス供給管 320 のバルブ 324 を閉じて、第 2 材料の供給を停止する。そして、上述したパージ工程と同様の処理手順により、処理室 201 内に残留する未反応もしくは層の形成に寄与した後の第 2 材料や反応副生成物を処理室 201 内から排除する。すなわち、コントローラ 121 は、処理室 201 内の雰囲気気を排気する。

[0074] (第 3 材料の供給工程：第 3 工程)

コントローラ 121 は、バルブ 334 を開き、ガス供給管 330 内に第 3 材料を流す。第 3 材料は、MFC 332 により流量調整された後、ノズル 430 のガス供給孔 430a から処理室 201 内に供給される。処理室 201 内に供給された第 3 材料は、排気管 231 から排気される。このとき、ウエハ 200 に対して第 3 材料が供給される。なお、このとき、コントローラ 121 はバルブ 534 を開き、ガス供給管 530 内に N_2 ガス等の不活性ガスを流してもよい。ガス供給管 530 内を流れた N_2 ガスは、MFC 532 により流量調整された後、第 3 材料と一緒に処理室 201 内に供給される。処理室 201 内に供給された N_2 ガスは、排気管 231 から排気される。このとき、ノズル 410、420 内へ第 3 材料の進入を防止するために、コントローラ 121 は、バルブ 512、524 を開き、ガス供給管 510、520 内に N_2 ガスを流してもよい。 N_2 ガスは、ガス供給管 310、320、及びノズル 410、420 を介して処理室 201 内に供給され、排気管 231 から排気される。

[0075] このときコントローラ 121 は、APC バルブ 243 を調整して、処理室 201 内の圧力を、例えば、1～3990 Pa の範囲内（例えば、1000 Pa）とする。MFC 332 で制御する第 3 材料の供給流量は、例えば、0.005～3.0 s l m の範囲内の流量とする。ここで、コントローラ 121 は、ウエハ 200 への第 3 材料の曝露量が所定の曝露量となる様に、処理室 201 内の圧力と、処理室 201 内への第 3 材料の供給流量及び供給時間とを調整する。なお、本開示における第 3 材料の曝露量は、例えば、処理室 201 内の第 3 材料の分圧と、処理室 201 内への第 3 材料の供給時間との

積（分圧×時間）で求められる。第3材料の曝露量は、第1材料の暴露量と第2材料の曝露量よりも少ない量である。MFC512, 522で制御する N_2 ガスの供給流量は、各ノズル410, 420への第3材料の進入抑制のため、それぞれ例えば0.1～5.0slmの範囲内の流量とする。このときヒータ207の温度は、ウエハ200の温度が、例えば250～800℃、好ましくは600～700℃の範囲内の温度となるような温度に設定される。

[0076] 第3材料としては、例えば、塩化アルミニウム($AlCl_3$)、塩化ガリウム($GaCl_3$)、塩化インジウム($InCl_3$)、塩化亜鉛($ZnCl_2$)、塩化チタニウム($TiCl_4$)、塩化ジルコニウム($ZrCl_4$)、及び塩化ハフニウム($HfCl_4$)等の塩化物のガス（すなわち、無機材料のガス）を用いることができる。なお、このような塩化物と、他の溶媒を混ぜて気化させたガスを用いることもできる。トリメチルアルミニウム($Al(CH_3)_3$)、トリエチルアルミニウム($Al(C_2H_5)_3$)、トリメチルガリウム($Ga(CH_3)_3$)、トリエチルガリウム($Ga(C_2H_5)_3$)、トリメチルインジウム($Ga(CH_3)_3$)、トリエチルインジウム($In(C_2H_5)_3$)、ジメチル亜鉛($Zn(CH_3)_2$)、ジエチル亜鉛($Zn(C_2H_5)_2$)、トリスジメチルアミドシクロペンタジエニルハフニウム($Hf(C_5H_5)(N(CH_3)_2)_3$)ガス、トリスジメチルアミドシクロペンタジエニルジルコニウム($Zr(C_5H_5)(N(CH_3)_2)_3$)、及びテトラキスジメチルアミドチタン($Ti((CH_3)_2N)_4$)等のアルキル基を含む、有機系のガスを用いることができる。

[0077] (パージ工程：残留ガス除去)

第3材料の供給を開始してから所定時間（例えば1～1200秒）経過後に、コントローラ121は、ガス供給管330のバルブ334を閉じて、第3材料の供給を停止する。そして、上述したパージ工程と同様の処理手順により、処理室201内に残留する未反応もしくは層の形成に寄与した後の第3材料や反応副生成物を処理室201内から排除する。すなわち、コントロ

ーラ 1 2 1 は、処理室 2 0 1 内の雰囲気気を排気する。

[0078] (所定回数実施)

上記した第 1 工程、第 2 工程、及び第 3 工程を順に行うサイクルを所定回数 (n 回、 n は 1 または 2 以上の整数) 行うことにより、ウエハ 2 0 0 上に、所定の厚さの第 1 材料に含まれる元素の膜を形成する。例えば、ウエハ 2 0 0 上に、SiN 膜を形成することができる。上述のサイクルは、複数回繰り返すことが好ましい。

[0079] (パージおよび大気圧復帰)

コントローラ 1 2 1 は、ガス供給管 5 1 0、5 2 0、5 3 0 のそれぞれから N_2 ガスを処理室 2 0 1 内へ供給する。処理室 2 0 1 内へ供給された N_2 ガスは、排気管 2 3 1 から排気される。 N_2 ガスはパージガスとして作用する。これにより処理室 2 0 1 内が不活性ガスでパージされ、処理室 2 0 1 内に残留する材料 (ガス) や反応副生成物が処理室 2 0 1 内から除去される。その後、処理室 2 0 1 内の雰囲気気が不活性ガスに置換され、処理室 2 0 1 内の圧力が常圧 (大気圧) に復帰される。

[0080] (ウエハ搬出)

その後、BE 1 1 5 により SC 2 1 9 が下降されて、外管 2 0 3 の下端が開口される。そして、処理済のウエハ 2 0 0 がポート 2 1 7 に支持された状態で外管 2 0 3 の下端から外管 2 0 3 の外部に搬出される。その後、処理済のウエハ 2 0 0 は、ポート 2 1 7 より取り出される。

[0081] (3) 本実施形態による効果

本実施形態によれば、以下に示す 1 つまたは複数の効果を得ることができる。

[0082] (a) ウエハ 2 0 0 に形成される膜の電荷トラップ性能を向上させることができる。

(b) 第 3 元素の電気陰性度と第 2 元素の電気陰性度との差が、第 1 元素の電気陰性度と第 2 元素の電気陰性度との差よりも大きい。この条件を満たす第 3 元素を含む第 3 材料を用いることにより、膜中の第 3 元素の電子が、

第2元素に引っ張られ、第3元素が正の電荷を帯びやすることができる。膜が、SiNで構成され、かつ第3元素が正の電荷を帯びる場合に、膜中の第1元素の電子が、第3元素に引っ張られ、第1元素は、僅かに正に電荷が偏る。この結果として、第1元素の周りに電子がトラップ可能となる準位ができる。この効果を利用して、半導体デバイスのチャージトラップ層を形成することにより、半導体デバイスのチャージトラップ能力を向上させることができる。

(c) 第3元素は、第2元素の電気陰性度よりも低い電気陰性度の元素であることにより、(b)の効果をより得ることができる。

(d) 第3元素の原子サイズは、第2元素の原子サイズよりも、第1原子の原子サイズに近いことにより、膜中の原子充填率を低くすることができる。膜中の原子充填率を低くすることにより、電子をトラップ（捕獲）する空間を増やすことができる。

(e) 好ましくは、第3元素は、第1元素の原子サイズよりも大きく、第1元素の原子サイズに近い元素である。さらに好ましくは、第3元素は、第2元素の原子サイズよりも大きく、第1元素と同じ族であって、第1元素とは異なる元素の原子サイズよりも小さい元素であることにより、電子をトラップする空間を増やすことができる。言い換えると、電子のトラップ量を多くすることができる。

(f) 膜が、SiNで構成される場合に、第3元素が3配位または4配位をとりえる元素であることにより、SiNの電子をトラップする空間を増やすことができる。言い換えると、電子のトラップ量を多くすることができる。

(g) 膜が、SiNで構成される場合に、好ましくは、第3元素は、金属元素である。第3元素が金属元素であることにより、上述と同様の効果を得ることができる。より好ましくは、金属元素は、亜鉛（Zn）、ガリウム（Ga）、アルミニウム（Al）、及びインジウム（In）の少なくとも1つである。さらに好ましくは、第3元素は、Zn、Ga、及びInの少なくとも

も1つある。更に好ましくは、Inである。Inの場合、3配位結合を形成し、残りの電子の無い軌道に電子が入るメカニズムにより、トラップされる電子の数を増やすことができる。これら、Zn, Ga, Al, Inを比較した場合、トラップ深さは、 $Zn < Ga < Al < In$ の関係に有り、Inが最も、トラップ深さが深くなる。トラップ深さを高くすることで、電子保持性能を高めることができる。また、これらの元素は、他の金属元素（例えば、HfやTi）と比較して、電子が保持される準位の内、シャロートラップ準位を形成され難くすることができる。ここで、シャロートラップ準位とは、伝導帯（Conduction Band）に近い準位であり、シャロートラップ準位で、電子を保持できても、何かしらの影響により、保持した電子が放出されることがあり、デバイス性能悪化の要因となる。一方で、Zn, Ga, Al, Inの様な元素であれば、シャロートラップ準位が形成され難い。更に、Al, Inについては、この元素の近傍に電子をトラップすることができる準位が、SiN材料自体のトラップ準位よりも深い準位に形成される。それ故、これらの元素を用いた膜を形成することにより、デバイスの電子保持性能を向上させることができる。なお深い準位とは、SiN材料自体のトラップ準位よりも、価電子帯（Valence Band）に比較的近い準位を意味する。

[0083] <本開示の他の態様>

以上、本開示の態様を具体的に説明した。しかしながら、本開示は上述の態様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。

[0084] 例えば、上記実施形態では、第1材料として、Si元素を含むガスを用いる場合を例にして説明したが、本開示はこれに限定されるものではない。例えば、第1材料に、第13族元素、第14族元素、第4族元素、第6族元素、及び第8族元素の少なくとも1つの元素を含むガスを用いた処理にも適用できる場合がある。

[0085] 上記実施形態では、第2材料として、窒素元素を含むガスを用いる場合を

例にして説明したが、本開示はこれに限定されるものではない。例えば、第2材料として、酸素元素を含むガスを用いて、酸化膜をウエハ200上に形成してもよい。酸素元素を含むガスとしては、酸素(O_2)ガス、水(H_2O)、過酸化水素(H_2O_2)ガス、亜酸化窒素(酸化二窒素)(N_2O)ガス、一酸化窒素(NO)ガス、及びオゾン(O_3)ガス等がある。第2材料として、これらの一つ以上のガスを活性化又は励起したガスを用いてもよい。

[0086] 第2材料として、水素元素を含むガスを用いて、上記元素を主成分とする膜をウエハ200上に形成してもよい。水素元素を含むガスとしては、例えば、水素(H_2)ガス、重水素ガス等の水素元素から構成されるガスや、シラン系ガス、ボラン系ガス、フォスファン系ガス、及びゲルマン系ガス等の単核母体水素化物のガスがある。反応体としては、これらの少なくとも一つのガスを活性化又は励起したガスを用いてもよい。なお、シラン系ガスとしては、モノシラン(SiH_4)ガス、ジシラン(Si_2H_6)ガス、及びトリシラン(Si_3H_8)ガス等がある。ボラン系ガスとしては、モノボラン(BH_3)ガス、及びジボラン(B_2H_6)ガス等がある。フォスファン系ガスとしては、フォスフィン(PH_3)ガス、及びジフォスフィン(P_2H_6)ガス等がある。ゲルマン系ガスとしては、モノゲルマン(GeH_4)ガス、ジゲルマン(Ge_2H_6)ガス、及びトリゲルマン(Ge_3H_8)ガス等がある。

[0087] 上記実施形態では、一度に複数枚の基板を処理するバッチ式の縦型装置である基板処理装置を用いて成膜する例について説明した。しかし、本開示はこれに限定されず、一度に少なくとも1枚の基板を処理する枚葉式の基板処理装置を用いて成膜する場合にも、好適に適用できる。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。これらの基板処理装置を用いる場合においても、上述の実施形態と同様な処理シーケンス、処理条件にて成膜を行うことができる。

[0088] なお、上述の態様では、上述の処理シーケンスを、同一の処理装置の同一

の処理室内で（*i n - s i t u*にて）行う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、上述の処理シーケンスのいずれかのステップと他のステップとを、それぞれ異なる処理装置の異なる処理室内で（*e x - s i t u*にて）行うようにしてもよく、それぞれ同一の処理装置の異なる処理室内で行う様にしてもよい。

[0089] これらの各種の薄膜の形成に用いられるプロセスレシピ（すなわち、処理手順や処理条件等が記載されたプログラム）は、基板処理の内容（例えば、形成する薄膜の膜種、組成比、膜質、膜厚、処理手順、又は処理条件等）に応じて、それぞれ個別に用意する（すなわち、複数のプロセスレシピを用意する）ことが好ましい。そして、基板処理を開始する際、基板処理の内容に応じて、複数のプロセスレシピの中から、適正なプロセスレシピを適宜選択することが好ましい。具体的には、基板処理の内容に応じて個別に用意された複数のプロセスレシピを、電気通信回線や当該プロセスレシピを記録した記録媒体（例えば、外部記憶装置123）を介して、基板処理装置が備える記憶装置121c内に予め格納（インストール）しておくことが好ましい。そして、基板処理を開始する際、基板処理装置が備えるCPU121aが、記憶装置121c内に格納された複数のプロセスレシピの中から、基板処理の内容に応じて、適正なプロセスレシピを適宜選択することが好ましい。このように構成することで、1台の基板処理装置で様々な膜種、組成比、膜質、及び膜厚の薄膜を汎用的に、かつ、再現性よく形成できるようになる。オペレータの操作負担（例えば、処理手順や処理条件等の入力負担等）を低減できるため、オペレータの操作ミス回避しつつ、基板処理を迅速に開始できるようになる。

[0090] 本開示は、例えば、既存の基板処理装置のプロセスレシピを変更することでも実現できる。プロセスレシピを変更する場合は、本開示に係るプロセスレシピを電気通信回線や当該プロセスレシピを記録した記録媒体を介して既存の基板処理装置にインストールしたり、既存の基板処理装置の入出力装置を操作し、そのプロセスレシピ自体を本開示に係るプロセスレシピに変更し

たりすることも可能である。

[0091] 上記実施態様や変形例は、適宜組み合わせ用いることができる。このときの処理手順、及び処理条件は、例えば、上記実施態様や変形例の処理手順、及び処理条件と同様とすることができる。

[0092] 以上、本開示の実施形態を具体的に説明した。しかしながら、本開示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。

[0093] 2024年3月28日出願された日本国特許出願2024-052683の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] （a）基板に、膜を構成する第1元素を含む第1材料を供給する工程と、
- （b）前記基板に、前記膜を構成する第2元素を含む第2材料を供給する工程と、
- （c）前記膜に添加する元素である第3元素を含む第3材料を、前記基板に供給する工程と、
- （d）（a）、（b）及び（c）を所定回数行い、前記第1元素と前記第2元素と前記第3元素とを含む膜を形成する工程と、
- を有し、
- 前記第3元素の電気陰性度と前記第2元素の電気陰性度との差が、前記第1元素の電気陰性度と前記第2元素の電気陰性度との差よりも大きい、基板処理方法。
- [請求項2] 前記第3元素は、前記第2元素の電気陰性度よりも低い電気陰性度の元素である
- 請求項1に記載の基板処理方法。
- [請求項3] 前記第3元素は、前記第1元素の電気陰性度よりも低い電気陰性度の元素である
- 請求項1に記載の基板処理方法。
- [請求項4] 前記第3元素の原子サイズは、前記第1元素の原子サイズと同程度である
- 請求項1に記載の基板処理方法。
- [請求項5] 前記第3元素の原子サイズは、前記第2元素の原子サイズよりも前記第1元素の原子サイズに近い
- 請求項1に記載の基板処理方法。
- [請求項6] 前記第3元素は、前記第1元素の原子サイズよりも大きく、前記第1元素の原子サイズに近い元素である
- 請求項1に記載の基板処理方法。

- [請求項7] 前記第3元素は、前記第2元素の原子サイズよりも大きく、前記第1元素と同じ族であって、前記第1元素とは異なる元素の原子サイズよりも小さい元素である
請求項1に記載の基板処理方法。
- [請求項8] 前記第3元素は、3配位または4配位をとりえる元素である
請求項1に記載の基板処理方法。
- [請求項9] 前記第3元素は、金属元素である
請求項1乃至8のいずれか一項に記載の基板処理方法。
- [請求項10] 前記第3元素は、遷移金属元素である
請求項1乃至8のいずれか一項に記載の基板処理方法。
- [請求項11] 前記第3元素は、非遷移金属の金属元素である
請求項1乃至8のいずれか一項に記載の基板処理方法。
- [請求項12] 前記第3元素は、周期律表の第3周期、第4周期、及び第5周期の元素のうちの少なくとも1つである
請求項1乃至8のいずれか一項に記載の基板処理方法。
- [請求項13] 前記第3元素は、周期律表の第3周期、及び第4周期の元素のうちの少なくとも1つである
請求項1乃至8のいずれか一項に記載の基板処理方法。
- [請求項14] 前記第3元素は、Al、Zn、Ga、及びInの少なくとも1つである
請求項1乃至8のいずれか一項に記載の基板処理方法。
- [請求項15] 前記第3元素は、Zn、Ga、及びInの少なくとも1つである
請求項1乃至8のいずれか一項に記載の基板処理方法。
- [請求項16] 前記第1元素は、第14族元素である
請求項1に記載の基板処理方法。
- [請求項17] 前記第2元素は、第15族元素である
請求項1に記載の基板処理方法。
- [請求項18] (a) 基板に、膜を構成する第1元素を含む第1材料を供給する工

程と、

(b) 前記基板に、前記膜を構成する第2元素を含む第2材料を供給する工程と、

(c) 前記膜に添加する第3元素を含む第3材料を、前記基板に供給する工程と、

(d) (a)、(b) 及び (c) を所定回数行い、前記第1元素と前記第2元素と前記第3元素とを含む膜を形成する工程と、

を有し、

前記第3元素の電気陰性度と前記第2元素の電気陰性度との差が、前記第1元素の電気陰性度と前記第2元素の電気陰性度との差よりも大きい、半導体装置の製造方法。

[請求項19]

下記 (a)、(b)、(c) 及び (d) 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。

(a) 基板に、膜を構成する第1元素を含む第1材料を供給させる手順

(b) 前記基板に、前記膜を構成する第2元素を含む第2材料を供給させる手順

(c) 前記膜に添加する第3元素を含む第3材料を、前記基板に供給させる手順であって、前記第3元素の電気陰性度と前記第2元素の電気陰性度との差が、前記第1元素の電気陰性度と前記第2元素の電気陰性度との差よりも大きい手順

(d) (a)、(b) 及び (c) を所定回数行い、前記第1元素と前記第2元素と前記第3元素とを含む膜を形成させる手順

[請求項20]

基板に膜を構成する第1元素を含む第1材料を供給する第1供給部と、

前記基板に、前記膜を構成する第2元素を含む第2材料を供給する第2供給部と、

前記膜に添加する元素である第3元素を含む第3材料を供給させる

第3供給部と、

特定処理を行うように前記第1供給部と前記第2供給部と前記第3供給部とを制御することが可能に構成された制御部と、

を有し、

前記第3元素の電気陰性度と前記第2元素の電気陰性度との差が、前記第1元素の電気陰性度と前記第2元素の電気陰性度との差よりも大きく、

前記特定処理が、

(a) 前記基板に、前記第1材料を供給する処理と、

(b) 前記基板に、前記第2材料を供給する処理と、

(c) 前記基板に、前記第3材料を供給する処理と、

(d) (a)、(b)及び(c)を所定回数行い、前記第1元素と前記第2元素と前記第3元素とを含む膜を形成する処理と、を含む、基板処理装置。