明　細　書

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

技術分野

[0001] 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

[0002] 大規模集積回路（Ｌａｒｇｅ　Ｓｃａｌｅ　Ｉｎｔｅｇｒａｔｅｄ　Ｃｉｒｃｕｉｔ：以下ＬＳＩ）の微細化に伴って、パターニング技術の微細化も進んでいる。パターニング技術として、例えばハードマスク等が用いられるが、パターニング技術の微細化により、レジストを露光してエッチング領域と非エッチング領域を区分けする方法が適用しにくくなる。このため、シリコン（Ｓｉ）ウエハなどの基板上に、シリコン（Ｓｉ）、シリコンゲルマニウム（ＳｉＧｅ）などのエピタキシャル膜を、選択的に成長させて形成することが行われている（例えば、特許文献１、特許文献２参照）。

[0003] また、ＬＳＩの微細化に伴って、トランジスタ素子の機能を制御する方法は複雑さを増している。ゲートと呼ばれる電極へ電圧を加えて、電界によってチャネルと呼ばれる通電部の電流を制御する方式のトランジスタは、電界効果トランジスタ（Ｆｉｅｌｄ　Ｅｆｆｅｃｔ　Ｔｒａｎｓｉｓｔｏｒ：以下ＦＥＴ）と呼ばれている。ＦＥＴにおいて、Ｆｉｎの形成をする際に、シリコン窒化膜（ＳｉＮ膜）などの通電部を加工する方法が広く用いられている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２００３－１００７４６号公報

特許文献2：特開２０１５－１２２４８１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ここで、Ｆｉｎの形成は高い加工精度が求められており、ドライエッチングでできるだけ垂直に加工することが電流を流す経路を広く確保する観点において望ましい。しかしながら、ＳｉＮ膜をハードマスクとした場合、ＳｉＮ膜の上面だけでなく、側面にも僅かにエッチングが進行するためマスクしきれず、理想的な垂直なＳｉの加工形状を得るのは難しい。また、Ｆｉｎの幅に対する高さの比、すなわちアスペクト比が大きくなる傾向にあり、ＳｉＮ膜が不足して所定の深さに加工することが難しくなっている。

[0006] 本発明は、薄膜を形成しない膜の損傷を抑制しつつ、基板上に薄膜を選択的に形成することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の一態様によれば、

少なくとも、第１の膜と、前記第１の膜とは異なる第２の膜とが表面に露出した基板に対して、第１の無機系材料を供給し、前記基板の表面から自然酸化膜を除去する工程と、

前記基板に対して、酸化剤を供給し、前記第１の膜を酸化して表面に酸化膜を再形成する工程と、

前記基板に対して、第２の無機系材料を供給し、前記第１の膜の表面を改質する工程と、

前記基板に対して、堆積ガスを供給し、前記第２の膜の表面に薄膜を選択成長させる工程と、

を順に行う技術が提供される。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、薄膜を形成しない膜の損傷を抑制しつつ、基板上に薄膜を選択的に形成することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の一実施形態に係る基板処理装置１０を説明するための上面断面

図である。

[図2]本発明の一実施形態に係る基板処理装置１０の処理炉２０２ａの構成を説明するための図である。

[図3]図２に示す処理炉２０２ａの構成を説明するための縦断面図である。

[図4]本発明の一実施形態に係る基板処理装置１０の処理炉２０２ｂ，２０２ｄの構成を説明するための縦断面図である。

[図5]図４に示す処理炉２０２ｂ，２０２ｄの上面断面図である。

[図6]本発明の一実施形態に係る基板処理装置１０の処理炉２０２ｃの構成を説明するための図である。

[図7]図６に示す処理炉２０２ｃの上面断面図である。

[図8]本発明の一実施形態に係る基板処理装置１０の制御構成を示すブロック図である。

[図9]本発明の一実施形態に係る基板処理装置１０のコントローラによる制御フローを示すフローチャートである。

[図10]（Ａ）は、自然酸化膜除去工程後のＳｉ層、SiO_2層、ＳｉＮ層が形成されたウエハ表面の状態を示すモデル図であり、（Ｂ）は、酸化膜再形成工程後のウエハ表面の状態を示すモデル図であり、（Ｃ）は、ClF_3ガスが供給された直後のウエハ表面の状態を示すモデル図である。

[図11]（Ａ）は、$SiCl_4$ガスが供給された直後のＳｉ層、SiO_2層、ＳｉＮ層が形成されたウエハ表面の状態を示すモデル図であり、（Ｂ）は、NH_3ガスが供給された直後のウエハ表面の状態を示すモデル図であり、（Ｃ）は、成膜処理直後のウエハ表面の状態を示すモデル図である。

[図12]（Ａ）は、エッチング処理前のＳｉ層、SiO_2層、ＳｉＮ層が形成されたウエハ表面の状態を示すモデル図であり、（Ｂ）は、ClF_3ガスが供給された直後のウエハ表面の状態を示すモデル図であり、（Ｃ）は、N_2ガスが供給された直後のウエハ表面の状態を示すモデル図であり、（Ｄ）は、本発明の一実施形態に係る基板処理工程を行った後のウエハ表面を示す図である。

[図13]（Ａ）は、本発明の基板処理装置及び基板処理工程によりＳｉＮ膜を選択成長させた場合のＳｉ層、SiO_2層、ＳｉＮ層が形成されたウエハの断面図であって、（Ｂ）は、（Ａ）のＳｉＮ層の表面状態を示す拡大図であって、（Ｃ）は、（Ａ）のＳｉ層の表面状態を示す拡大図である。

[図14]（Ａ）は、本発明の基板処理工程のうちＡＰＭ洗浄を行わなかった場合のＳｉ層、SiO_2層、ＳｉＮ層が形成されたウエハの断面図であって、（Ｂ）は、（Ａ）のＳｉＮ層の表面状態を示す拡大図であって、（Ｃ）は、（Ａ）のＳｉ層の表面状態を示す拡大図である。（Ｄ）は、本発明の基板処理工程のうちＤＨＦ洗浄を行わなかった場合のＳｉ層、SiO_2層、ＳｉＮ層が形成されたウエハの断面図であって、（Ｅ）は、（Ｄ）のＳｉＮ層の表面状態を示す拡大図であって、（Ｆ）は、（Ｄ）のＳｉ層の表面状態を示す拡大図である。

[図15]（Ａ）は、下地膜がＳｉＮ層の場合のＤＨＦ洗浄とＡＰＭ洗浄と選択的に形成されるＳｉＮ膜の膜厚の関係を示す図であって、（Ｂ）は、下地膜がＳｉ層の場合のＤＨＦ洗浄とＡＰＭ洗浄と選択的に形成されるＳｉＮ膜の膜厚の関係を示す図である。

[図16]本発明の他の実施形態に係る基板処理装置３００の処理炉２０２ｅの構成を説明するための縦断面図である。

[図17]図１６に示す処理炉２０２ｅの上面断面図である。

発明を実施するための形態

[0010] 次に、本発明の好ましい実施形態について説明する。以下に、本発明の好ましい実施形態について図面を参照してより詳細に説明する。

[0011] （１）基板処理装置の構成

図１は半導体デバイスの製造方法を実施するための基板処理装置（以下単に、基板処理装置１０という）の上面断面図である。本実施形態にかかるクラスタ型の基板処理装置１０の搬送装置は、真空側と大気側とに分かれている。また、基板処理装置１０では、基板としてのウエハ２００を搬送するキャリヤとして、ＦＯＵＰ（Ｆｒｏｎｔ　Ｏｐｅｎｉｎｇ　Ｕｎｉｆｉｅｄ

Ｐｏｄ：以下、ポッドという。）１００が使用されている。

[0012]（真空側の構成）

図１に示されているように、基板処理装置１０は、真空状態などの大気圧未満の圧力（負圧）に耐え得る第１搬送室１０３を備えている。第１搬送室１０３の筐体１０１は平面視が例えば五角形であり、上下両端が閉塞した箱形状に形成されている。

[0013] 第１搬送室１０３内には、ウエハ２００を移載する第１基板移載機１１２が設けられている。第１基板移載機１１２は、後述する処理炉２０２ａ～２０２ｄ内にウエハ２００を搬入出させる搬送系として用いられる。

[0014] 筐体１０１の五枚の側壁のうち前側に位置する側壁には、予備室（ロードロック室）１２２，１２３がそれぞれゲートバルブ１２６，１２７を介して連結されている。予備室１２２，１２３は、ウエハ２００を搬入する機能とウエハ２００を搬出する機能とを併用可能に構成され、それぞれ負圧に耐え得る構造で構成されている。

[0015] 第１搬送室１０３の筐体１０１の五枚の側壁のうち後ろ側（背面側）に位置する四枚の側壁には、基板を収容し、収容された基板に所望の処理を行う第１プロセスユニットとしての処理炉２０２ａと、第２プロセスユニットとしての処理炉２０２ｂ、第３プロセスユニットとしての処理炉２０２ｃ、第４プロセスユニットとしての処理炉２０２ｄがゲートバルブ７０ａ，７０ｂ，７０ｃ，７０ｄを介してそれぞれ隣接して連結されている。

[0016]（大気側の構成）

予備室１２２，１２３の前側には、大気圧下の状態でウエハ２００を搬送することができる第２搬送室１２１がゲートバルブ１２８、１２９を介して連結されている。第２搬送室１２１には、ウエハ２００を移載する第２基板移載機１２４が設けられている。

[0017] 第２搬送室１２１の左側にはノッチ合わせ装置１０６が設けられている。なお、ノッチ合わせ装置１０６は、オリエンテーションフラット合わせ装置であってもよい。また、第２搬送室１２１の上部にはクリーンエアを供給す

るクリーンユニットが設けられている。

[0018] 第２搬送室１２１の筐体１２５の前側には、ウエハ２００を第２搬送室１２１に対して搬入搬出するための基板搬入搬出口１３４と、ポッドオープナ１０８と、が設けられている。基板搬入搬出口１３４を挟んでポッドオープナ１０８と反対側、すなわち筐体１２５の外側には、ロードポート（ＩＯステージ）１０５が設けられている。ポッドオープナ１０８は、ポッド１００のキャップ１００ａを開閉すると共に基板搬入搬出口１３４を閉塞可能なクロージャを備えている。ロードポート１０５に載置されたポッド１００のキャップ１００ａを開閉することにより、ポッド１００に対するウエハ２００の出し入れを可能にする。また、ポッド１００は図示しない工程内搬送装置（ＯＨＴなど）によって、ロードポート１０５に対して、供給および排出されるようになっている。

[0019] （処理炉２０２ａの構成）

図２は基板処理装置１０が備える第１プロセスユニットとしての処理炉２０２ａの概略構成図であって、図３は処理炉２０２ａの縦断面図である。

[0020] 本実施形態では、処理炉２０２ａは、自然酸化膜を除去し、Ｓｉ層表面に酸化膜を再形成する洗浄ユニット（基板洗浄装置）として用いられる。

[0021] 処理炉２０２ａは、一度に１枚または数枚のウエハを処理する枚葉式の処理炉である。処理炉２０２ａには、ＤＨＦ供給部１４と、ＳＣ１液供給部１７と、ＤＩＷ供給部１８と、クリーニング液供給部２２が接続されている。

[0022] ＤＨＦ供給部１４は、第１の無機系材料としてのハロゲン元素を含む第１のハロゲン系材料（ハロゲン化物）であって、希フッ酸（ＤＨＦ）等の薬液を処理炉２０２ａ内に供給する。

[0023] ＳＣ１液供給部１７は、酸化剤であって、アンモニア（NH_3）水と過酸化水素（H_2O_2）水の混合溶液（以下、ＳＣ１液と記す）等の薬液を処理炉２０２ａ内に供給する。

[0024] ＤＩＷ供給部２０は、脱イオン水（ＤＩＷ）等のリンス液を処理炉２０２ａ内に供給する。

[0025] クリーニング液供給部２２は、配管洗浄液であるクリーニング液を処理炉２０２ａ内に供給する。クリーニング液として、例えば過酸化水素水やオゾン水、次亜塩素酸、硝酸、クロラミン、ジメチルスルホキシドのいずれか１種類以上を混合した酸化性の液体や、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ｎ－プロピルアルコール、エチレングリコール、２-メチル-２-プロパノールのいずれか１種類以上を混合した有機溶媒等を用いることができる。

[0026] ＤＨＦ供給部１４は、配管１４ａ、切替部１５ａ及び配管１６ａを介して処理炉２０２ａに接続されている。また、ＳＣ１液供給部１７は、配管１７ａ、切替部１５ｂ及び配管１６ｂを介して処理炉２０２ａに接続されている。また、ＤＩＷ供給部１８は、配管１８ａ、切替部１５ｃ及び配管２１を介して処理炉２０２ａに接続されている。クリーニング液供給部２２は、配管２２ａ，２２ｂ，２２ｃを介して切替部１５ａ、切替部１５ｂ、切替部１５ｃにそれぞれ接続されている。

[0027] したがって、ＤＨＦ供給部１４は、配管１４ａ、切替部１５ａ及び配管１６ａを介して処理炉２０２ａ内にＤＨＦを供給し、切替部１５ａがクリーニング液供給部２２側に切替えられることで、処理炉２０２ａ内へのＤＨＦの供給は停止され、クリーニング液供給部２２に備えられたクリーニング液が配管２２ａ、切替部１５ａ及び配管１６ａを介して処理炉２０２ａ内に供給される。

[0028] また、ＳＣ１液供給部１７は、配管１７ａ、切替部１５ｂ及び配管１６ｂを介して処理炉２０２ａ内にＳＣ１液を供給し、切替部１５ｂがクリーニング液供給部２２側に切替えられることで、処理炉２０２ａ内へのＳＣ１液の供給は停止され、クリーニング液供給部２２に備えられたクリーニング液が配管２２ｂ、切替部１５ｂ及び配管１６ｂを介して処理炉２０２ａ内に供給される。

[0029] また、ＤＩＷ供給部１８は、配管１８ａ、切替部１５ｃ及び配管２１を介して処理炉２０２ａ内にＤＩＷを供給し、切替部１５ｃがクリーニング液供

給部２２側に切替えられることで、処理炉２０２ａ内へのＤＩＷの供給は停止され、クリーニング液供給部２２に備えられたクリーニング液が配管２２ｃ、切替部１５ｃ及び配管２１を介して処理炉２０２ａ内に供給される。

[0030] 図３は、処理炉２０２ａの構成を説明するための縦断面図である。

処理炉２０２ａ内には、第１の処理室としての洗浄室３０が形成されている。この洗浄室３０には、ウエハ２００を水平に支持する支持具３４が備えられている。この支持具３４は、モータ等からなる回転機構３６に回転軸３７を介して接続され、この回転機構３６により、水平に支持された状態のウエハ２００を回転させるように構成されている。

[0031] 支持具３４の周囲はカバー３８により囲まれている。このカバー３８は、後述するように、支持具３４によりウエハ２００が回転する際にウエハ２００から飛ぶ薬液を受け止めるようになっている。

[0032] 処理炉２０２ａの側面には、基板搬入搬出口３３（図２参照）が形成されている。この基板搬入搬出口３３にはゲートバルブ７０ａ（図１、２参照）が設けられており、このゲートバルブ７０ａにより基板搬入搬出口３３が開閉される。また、第１基板移載機１１２は、この基板搬入搬出口３３を介してウエハ２００を支持具３４に移載するように構成されている。

[0033] 前述した洗浄室３０には、ノズル４０とノズル４２が挿入されている。ノズル４０には、洗浄室３０内にＤＨＦを供給する配管１６ａと、ＳＣ１液を供給する配管１６ｂが接続されている。また、ノズル４２には、洗浄室３０内にＤＩＷを供給する配管２１が接続されている。ノズル４０とノズル４２とは、それぞれの先端が支持具３４に支持されたウエハ２００の中心付近手前まで延びるように略水平に配置されている。したがって、ノズル４０からは配管１６ａ，１６ｂを介してＤＨＦ、ＳＣ１液がそれぞれウエハ２００の中心に供給される。また、ノズル４２からは配管２１を介してＤＩＷがウエハ２００の中心に供給される。また、切替部１５ａ、切替部１５ｂ又は切替部１５ｃがクリーニング液供給部２２側に切替えられることで、クリーニング液が配管１６ａ、配管１６ｂ又は配管２１内に供給され、ノズル４０及び

ノズル４２の両方又は少なくとも一方から洗浄室３０内に供給される。

[0034] 給水部５０は、前述したカバー３８の内側上部の周囲に開口し、カバー３８の内面に純水（脱イオン水）を供給できるようになっている。

[0035] カバー３８の下面には、カバー３８に供給された純水を排出するための排水管５４が接続されており、この排水管５４は、処理炉２０２ａの外部へ延び、この排水管５４を介してカバー３８内の純水が排出される。なお、ウエハ２００に対して供給された薬液やリンス液も排水管５４を介して排出される。

[0036] また、処理炉２０２ａの上部には、乾燥用ガス供給管５６が接続されている。乾燥用ガスとしては、例えば窒素（N_2）が用いられる。さらに、処理炉２０２ａの下部には乾燥用ガスを排出するための排気管６０が接続されている。

[0037] 主に、ＤＨＦ供給部１４、配管１４ａ、切替部１５ａ、配管１６ａ、ノズル４０により第１の無機系材料としてのＤＨＦを供給する第１のガス供給系が構成される。また、ＳＣ１液供給部１７、配管１７ａ、切替部１５ｂ、配管１６ｂ、ノズル４０により酸化剤を供給する第２のガス供給系が構成される。ＤＩW供給部１８、配管１８ａ、切替部１５ｃ、配管２１、ノズル４２によりＤＩWを供給するＤＩW供給系が構成される。このＤＩW供給系は、第１のガス供給系又は第２のガス供給系に含めて考えてもよい。また、クリーニング液供給部２２、配管２２ａ～２２ｃ、切替部１５ａ～１５ｃ、配管１６ａ，１６ｂ，２１、ノズル４０，４２によりクリーニング液を供給するクリーニング液供給系が構成される。

[0038]（処理炉２０２ｂの構成）

図４は基板処理装置１０が備える第２プロセスユニットとしての処理炉２０２ｂの概略構成図であって、図５は処理炉２０２ｂの縦断面図である。

[0039] 処理炉２０２ｂは、成膜処理を行う前に改質処理（前処理）を行う改質（前処理）ユニットとして用いられる。処理炉２０２ｂは、一度に複数枚のウエハを処理するバッチ式の処理炉である。

[0040] 処理炉２０２ｂは、加熱手段（加熱機構、加熱系）としてのヒータ２０７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。

[0041] ヒータ２０７の内側には、ヒータ２０７と同心円状に反応容器（処理容器）を構成するアウタチューブ２０３が配設されている。アウタチューブ２０３は、例えば石英（SiO_2）、炭化シリコン（ＳｉＣ）など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。アウタチューブ２０３の下方には、アウタチューブ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（ＳＵＳ）などの金属からなり、上端及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の上端部と、アウタチューブ２０３との間には、シール部材としてのＯ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、アウタチューブ２０３は垂直に据え付けられた状態となる。

[0042] アウタチューブ２０３の内側には、反応容器を構成するインナチューブ２０４が配設されている。インナチューブ２０４は、例えば石英（SiO_2）、炭化シリコン（ＳｉＣ）など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。主に、アウタチューブ２０３と、インナチューブ２０４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（インナチューブ２０４の内側）には第２の処理室としての処理室２０１ｂが形成されている。

[0043] 処理室２０１ｂは、基板としてのウエハ２００を後述するボート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。

[0044] 処理室２０１ｂ内には、ノズル４１０がマニホールド２０９の側壁及びインナチューブ２０４を貫通するように設けられている。ノズル４１０には、ガス供給管３１０が接続されている。ただし、本実施形態の処理炉２０２ｂは上述の形態に限定されない。

[0045] ガス供給管３１０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、開閉弁であるバルブ３１４が設けられている。ガス供給管３１０のバルブ３１４の下流側には、不活性ガスを供給するガス供給管５１０が接続されている。ガス供給管５１０には、上流側から順に、ＭＦＣ５１２及びバルブ５１４が設けられている。

[0046] ガス供給管３１０の先端部にはノズル４１０が連結接続されている。ノズル４１０は、Ｌ字型の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の側壁及びインナチューブ２０４を貫通するように設けられている。ノズル４１０の垂直部は、インナチューブ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）の予備室２０５ｂの内部に設けられており、予備室２０５ｂ内にてインナチューブ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。

[0047] ノズル４１０は、処理室２０１ｂの下部領域から処理室２０１ｂの上部領域まで延在するように設けられており、ウエハ２００と対向する位置に複数のガス供給孔４１０ａが設けられている。これにより、ノズル４１０のガス供給孔４１０ａからウエハ２００に処理ガスを供給する。このガス供給孔４１０ａは、インナチューブ２０４の下部から上部にわたって複数設けられ、それぞれ同一の開口面積を有し、さらに同一の開口ピッチで設けられている。ただし、ガス供給孔４１０ａは上述の形態に限定されない。例えば、インナチューブ２０４の下部から上部に向かって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から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。

[0048] ノズル４１０のガス供給孔４１０ａは、後述するボート２１７の下部から上部までの高さの位置に複数設けられている。そのため、ノズル４１０のガス供給孔４１０ａから処理室２０１ｂ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は、処理室２０１ｂ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。

[0049] ガス供給管３１０からは、改質ガスとして、第２の無機系材料としての第２のハロゲン系材料（ハロゲン化物）が、ＭＦＣ３１２、バルブ３１４、ノズル４１０を介して処理室２０１ｂ内に供給される。改質ガスとしては、例えば電気的に陰性である配位子を有するフッ素（Ｆ）含有ガス等が用いられ、その一例として三フッ化塩素（ClF_3）を用いることができる。この改質ガスは、後の堆積ガスの吸着を制御する吸着制御剤として用いられる。

[0050] ガス供給管５１０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ＭＦＣ５１２、バルブ５１４、ノズル４１０を介して処理室２０１ｂ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が、不活性ガスとしては、N_2ガス以外に、例えば、アルゴン（Ａｒ）ガス、ヘリウム（Ｈｅ）ガス、ネオン（Ｎｅ）ガス、キセノン（Ｘｅ）ガス等の希ガスを用いてもよい。

[0051] 主に、ガス供給管３１０、ＭＦＣ３１２、バルブ３１４、ノズル４１０により第２の無機系材料としての改質ガスを供給する第３のガス供給系（改質ガス供給系）が構成されるが、ノズル４１０のみを第３のガス供給系と考えてもよい。また、主に、ガス供給管５１０、ＭＦＣ５１２、バルブ５１４により不活性ガス供給系が構成される。この不活性ガス供給系を第３のガス供給系に含めて考えてもよい。

[0052] 本実施形態におけるガス供給の方法は、インナチューブ２０４の内壁と、複数枚のウエハ２００の端部とで定義される円環状の縦長の空間内の予備室２０５ｂ内に配置したノズル４１０を経由してガスを搬送している。そして、ノズル４１０のウエハと対向する位置に設けられた複数のガス供給孔４１０ａからインナチューブ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により、ウエハ２００の表面と平行方向に向かって改質ガス等を噴出させている。

[0053] 排気孔（排気口）２０４ａは、インナチューブ２０４の側壁であってノズ

ル４１０に対向した位置に形成された貫通孔であり、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のガス供給孔４１０ａから処理室２０１ｂ内に供給され、ウエハ２００の表面上を流れたガスは、排気孔２０４ａを介してインナチューブ２０４とアウタチューブ２０３との間に形成された隙間からなる排気路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２０２ｂ外へと排出される。

[0054] 排気孔２０４ａは、複数のウエハ２００と対向する位置に設けられており、ガス供給孔４１０ａから処理室２０１ｂ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２０４ａを介して排気路２０６内へと流れる。排気孔２０４ａ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いてもよい。

[0055] マニホールド２０９には、処理室２０１ｂ内の雰囲気を排気する排気管２３１が設けられている。排気管２３１には、上流側から順に、処理室２０１ｂ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，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２０１ｂ内の真空排気及び真空排気停止を行うことができ、更に、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２０１ｂ内の圧力を調整することができる。主に、排気孔２０４ａ、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。

[0056] マニホールド２０９の下方には、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ールキャップ２１９が設けられている。シールキャップ２１９は、マニホールド２０９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。シールキャップ２１９は、例えばＳＵＳ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２１９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Ｏリング２２０ｂが設けられている。シールキャップ２１９における処理室２０１ｂの反対側には、ウエハ２００を収容するボート２１７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、シールキャップ２１９を貫通してボート２１７に接続されている。回転機構２６７は、ボート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、アウタチューブ２０３の外部に垂直に設置された昇降機構としてのボートエレベータ１１５によって鉛直方向に昇降されるように構成されている。ボートエレベータ１１５は、シールキャップ２１９を昇降させることで、ボート２１７を処理室２０１ｂ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。ボートエレベータ１１５は、ボート２１７及びボート２１７に収容されたウエハ２００を、処理室２０１ｂ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。

[0057] 基板支持具としてのボート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。ボート２１７は、例えば石英やＳｉＣ等の耐熱性材料からなる。ボート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が水平姿勢で多段（図示せず）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。ただし、本実施形態は上述の形態に限定されない。例えば、ボート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。

[0058] 図５に示すように、インナチューブ２０４内には温度検出器としての温度センサ２６３が設置されており、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２０１ｂ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と同様にＬ字型に構成されており、インナチューブ２０４の内

壁に沿って設けられている。

[0059]（処理炉２０２ｃの構成）

図６は基板処理装置１０が備える第３プロセスユニットとしての処理炉２０２ｃの縦断面図であって、図７は処理炉２０２ｃの上面断面図である。処理炉２０２ｃは、第３の処理室としての処理室２０１ｃを備えている。本実施形態における処理炉２０２ｃは、上述した処理炉２０２ｂと処理室２０１内の構成が異なっている。処理炉２０２ｃにおいて、上述した処理炉２０２ｂと異なる部分のみ以下に説明し、同じ部分は説明を省略する。

[0060] 処理炉２０２ｃは、成膜処理を行う成膜ユニットとして用いられる。

[0061] 処理室２０１ｃ内には、ノズル４２０，４３０がマニホールド２０９の側壁及びインナチューブ２０４を貫通するように設けられている。ノズル４２０，４３０には、ガス供給管３２０，３３０が、それぞれ接続されている。

[0062] ガス供給管３２０，３３０には、上流側から順に、ＭＦＣ３２２，３３２及びバルブ３２４，３３４がそれぞれ設けられている。ガス供給管３２０，３３０のバルブ３２４，３３４の下流側には、不活性ガスを供給するガス供給管５２０，５３０がそれぞれ接続されている。ガス供給管５２０，５３０には、上流側から順に、ＭＦＣ５２２，５３２及びバルブ５２４，５３４がそれぞれ設けられている。

[0063] ガス供給管３２０，３３０の先端部にはノズル４２０，４３０がそれぞれ連結接続されている。ノズル４２０，４３０は、Ｌ字型の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の側壁及びインナチューブ２０４を貫通するように設けられている。ノズル４２０，４３０の垂直部は、インナチューブ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）の予備室２０５ｃの内部に設けられており、予備室２０５ｃ内にてインナチューブ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。

[0064] ノズル４２０，４３０は、処理室２０１ｃの下部領域から処理室２０１ｃの上部領域まで延在するように設けられており、ウエハ２００と対向する位

置にそれぞれ複数のガス供給孔４２０ａ，４３０ａが設けられている。

[0065] ノズル４２０，４３０のガス供給孔４２０ａ，４３０ａは、後述するボート２１７の下部から上部までの高さの位置に複数設けられている。そのため、ノズル４２０，４３０のガス供給孔４２０ａ，４３０ａから処理室２０１ｃ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。

[0066] ガス供給管３２０からは、処理ガスとして、堆積ガスとしての原料ガスが、ＭＦＣ３２２、バルブ３２４、ノズル４２０を介して処理室２０１ｃ内に供給される。原料ガスとしては、例えば第３のハロゲン系材料であって、電気的に陰性である配位子を有する塩素（Ｃｌ）を含むＣｌ含有ガス等が用いられ、その一例として四塩化ケイ素（$SiCl_4$）ガスを用いることができる。

[0067] ガス供給管３３０からは、処理ガスとして、堆積ガスとしての原料ガスと反応する反応ガスが、ＭＦＣ３３２、バルブ３３４、ノズル４３０を介して処理室２０１ｃ内に供給される。反応ガスとしては、例えば窒素（Ｎ）を含むＮ含有ガスが用いられ、その一例としてアンモニア（NH_3）ガスを用いることができる。

[0068] ガス供給管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ＭＦＣ５２２，５３２、バルブ５２４，５３４、ノズル４２０，４３０を介して処理室２０１ｃ内に供給される。

[0069] 主に、ガス供給管３２０，３３０、ＭＦＣ３２２，３３２、バルブ３２４，３３４、ノズル４２０，４３０により堆積ガスを供給する第４のガス供給系（堆積ガス供給系）が構成されるが、ノズル４２０，４３０のみを第４のガス供給系と考えてもよい。ガス供給管３２０から原料ガスを流す場合、主に、ガス供給管３２０、ＭＦＣ３２２、バルブ３２４により原料ガス供給系が構成されるが、ノズル４２０を原料ガス供給系に含めて考えてもよい。また、ガス供給管３３０から反応ガスを流す場合、主に、ガス供給管３３０、ＭＦＣ３３２、バルブ３３４により反応ガス供給系が構成されるが、ノズル

４３０を反応ガス供給系に含めて考えてもよい。ガス供給管３３０から反応ガスとして窒素含有ガスを供給する場合、反応ガス供給系を窒素含有ガス供給系と称することもできる。また、主に、ガス供給管５２０，５３０、ＭＦＣ５２２，５３２、バルブ５２４，５３４により不活性ガス供給系が構成される。この不活性ガス供給系を第４のガス供給系に含めて考えてもよい。

[0070]（処理炉２０２ｄの構成）

本実施形態における処理炉２０２ｄは、上述した図４に示されている処理炉２０２ｂと同様の構成である。処理炉２０２ｄは、第４の処理室としての処理室２０１ｄを備えている。

[0071] 処理炉２０２ｄは、エッチング処理を行うエッチングユニットとして用いられる。

[0072] 処理室２０１ｄ内には、ノズル４４０がマニホールド２０９の側壁及びインナチューブ２０４を貫通するように設けられている。ノズル４４０には、ガス供給管３４０が接続されている。

[0073] ガス供給管３４０には上流側から順にＭＦＣ３４２、バルブ３４４が設けられている。ガス供給管３４０のバルブ３４４の下流側には、不活性ガスを供給するガス供給管５４０が接続されている。ガス供給管５４０には、上流側から順に、ＭＦＣ５４２及びバルブ５４４が設けられている。

[0074] ガス供給管３４０の先端部にはノズル４４０が連結接続されている。ノズル４４０は、Ｌ字型の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の側壁及びインナチューブ２０４を貫通するように設けられている。ノズル４４０の垂直部は、インナチューブ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）の予備室２０５ｄの内部に設けられており、予備室２０５ｄ内にてインナチューブ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。

[0075] ノズル４４０は、処理室２０１ｄの下部領域から処理室２０１ｄの上部領域まで延在するように設けられており、ウエハ２００と対向する位置にそれ

ぞれ複数のガス供給孔４４０ａが設けられている。

[0076] ノズル４４０のガス供給孔４４０ａは、後述するボート２１７の下部から上部までの高さの位置に複数設けられている。そのため、ノズル４４０のガス供給孔４４０ａから処理室２０１ｄ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。

[0077] ガス供給管３４０からは、エッチングガスが、ＭＦＣ３４２、バルブ３４４、ノズル４４０を介して処理室２０１ｄ内に供給される。エッチングガスとしては、例えば三フッ化塩素（ClF_3）を用いることができる。

[0078] ガス供給管５４０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ＭＦＣ５４２、バルブ５４４、ノズル４４０を介して処理室２０１ｄ内に供給される。

[0079] 主に、ガス供給管３４０、ＭＦＣ３４２、バルブ３４４、ノズル４４０により第５のガス供給系（エッチングガス供給系）が構成されるが、ノズル４４０のみを第５のガス供給系と考えてもよい。第５のガス供給系は、処理ガス供給系と称してもよく、単にガス供給系と称してもよい。また、主に、ガス供給管５４０、ＭＦＣ５４２、バルブ５４４により不活性ガス供給系が構成される。この不活性ガス供給系を第５のガス供給系に含めて考えてもよい。

[0080] （制御部の構成）

図８に示されているように、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。

[0081] 記憶装置１２１ｃは、例えばフラッシュメモリ、ＨＤＤ（Ｈａｒｄ Ｄｉ

ｓｋ　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、後述する半導体装置の製造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に組み合わされたものであり、プログラムとして機能する。以下、このプロセスレシピ、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（ワークエリア）として構成されている。

[0082] Ｉ／Ｏポート１２１ｄは、第１基板移載機１１２、ゲートバルブ７０ａ～７０ｄ、回転機構３６、切替部１５ａ～１５ｃ、ＭＦＣ３１２，３２２，３３２，３４２，５１２，５２２，５３２，５４２、バルブ３１４，３２４，３３４，３４４，５１４，５２４，５３４，５４４、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、ボートエレベータ１１５等に接続されている。

[0083] 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からレシピ等を読み出すように構成されている。

[0084] ＣＰＵ１２１ａは、読み出したレシピの内容に沿うように、回転機構３６による支持具３４の回転、ゲートバルブ７０ａ～７０ｄの開閉、第１基板移載機１１２によるウエハ２００の搬入及び搬出、ノズル４０によるＤＨＦ、ＳＣ１液の供給、ノズル４２によるＤＩＷの供給、配管１６ａ，１６ｂ，２１内へのクリーニング液の供給、切替部１５ａ，１５ｂ，１５ｃの各切替え作業、給水部５０からの純水の供給、乾燥用ガス供給管５６からの窒素（N_2）の供給等を制御するように構成されている。

[0085] また、ＣＰＵ１２１ａは、読み出したレシピの内容に沿うように、ＭＦＣ３１２，３２２，３３２，３４２，５１２，５２２，５３２，５４２による各種ガスの流量調整動作、バルブ３１４，３２４，３３４，３４４，５１４，５２４，５３４，５４４の開閉動作、ＡＰＣバルブ２４３の開閉動作及び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によるボート２１７の回転及び回転速度調節動作、ボートエレベータ１１５によるボート２１７の昇降動作、ボート２１７へのウエハ２００の収容動作等を制御するように構成されている。

[0086] すなわち、コントローラ１２１は、第１基板移載機１２１等の搬送系、処理炉２０２ａの第１のガス供給系、第２のガス供給系等、処理炉２０２ｂの第３のガス供給系等、処理炉２０２ｃの第４のガス供給系等、処理炉２０２ｄの第５のガス供給系等を制御するように構成されている。

[0087] 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メモリやメモリカ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。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。

[0088] （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、シリコン（Ｓｉ）層と、シリコン酸化（SiO_2）層と、シリコン窒化（ＳｉＮ）層を表面に有するウエハ２００上のＳｉＮ層上に、ＳｉＮ膜を形成する工程の一例について

、図９～図１２を用いて説明する。本工程では、処理炉２０２ａにおいてウエハ２００の表面から自然酸化膜を除去し、ウエハ２００のＳｉ層上に酸化膜を再形成する処理を行う。そして、処理炉２０２ｂにおいてウエハ２００のＳｉ層表面とSiO_2層表面を改質する処理を行う。そして、処理炉２０２ｃにおいてウエハ２００のＳｉＮ層上にＳｉＮ膜を選択成長させる処理を行う。そして、処理炉２０２ｄにおいてウエハ２００のＳｉ層表面とSiO_2層表面に微形成されたＳｉＮ膜をエッチングする処理を行う。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により制御される。

[0089] 本実施形態による基板処理工程（半導体装置の製造工程）では、

少なくとも、第１の膜としてのＳｉ膜と、前記第１の膜とは異なる第２の膜としてのＳｉＮ膜とが表面に露出したウエハ２００に対して、第１の無機系材料としてのＤＨＦを供給し、ウエハ２００の表面から自然酸化膜を除去する工程と、

ウエハ２００に対して、酸化剤としてのＳＣ１液を供給し、前記Ｓｉ膜を酸化して表面に酸化膜を再形成する工程と、

ウエハ２００に対して、第２の無機系材料としてのClF_3ガスを供給し、前記Ｓｉ膜の表面を改質する工程と、

ウエハ２００に対して、堆積ガスとしての$SiCl_4$ガスとNH_3ガスを供給し、前記ＳｉＮ膜の表面に薄膜としてのＳｉＮ膜を選択成長させる工程と、

を順に行う。

[0090] さらに、ウエハ２００に対して、エッチングガスを供給し、前記Ｓｉ層表面に微形成されたＳｉＮ膜をエッチングする工程を行う。

[0091] 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「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。

[0092] Ａ．洗浄処理（洗浄工程）

先ず、第１プロセスユニットとしての処理炉２０２ａ内に、Ｓｉ層とＳｉO_2層とＳｉＮ層を表面に有するウエハ２００を搬入し、自然酸化膜を除去する処理と、Ｓｉ層表面に酸化膜を再形成する処理を行う。

[0093]（ウエハ搬入）

ゲートバルブ７０ａにより基板搬入搬出口３３を開き、パターンが形成されたＳｉ層とＳｉO_2層とＳｉＮ層を表面に有するウエハ２００を第１基板移載機１１２により洗浄室３０内に搬入する。

[0094] そして、さらに第１基板移載機１１２を制御してウエハ２００を支持具３４に支持（セット）し、ゲートバルブ７０ａにより基板搬入搬出口３３を閉じる。

[0095] そして、回転機構３６により回転軸３７を介して支持具３４を回転させることによりウエハ２００の回転を開始する。

[0096] Ａ－１：［自然酸化膜除去工程］

まず、処理炉２０２ａにおいて、ウエハ２００表面から自然酸化膜を除去する処理を行う。

[0097]（ＤＨＦ洗浄：ステップＳ１０）

ウエハ２００の回転を維持しつつ、切替部１５ａをＤＨＦ供給部１４側に切替え、配管１６ａを介してノズル４０からＤＨＦを供給し、ウエハ２００の表面を洗浄する。

[0098]（ＤＩＷリンス：ステップＳ１１）

そして、ウエハ２００の回転を維持しつつ、ノズル４０からのＤＨＦの供給を停止し、切替部１５ｃをＤＩＷ供給部１８側に切替え、配管２１を介してノズル４２からリンス液としてのＤＩＷをウエハ２００の中心に向けて供給し、ウエハ表面に残留するＤＨＦを洗い流し、リンスを行う。

[0099] そして、ウエハ２００の回転を維持しつつ、ノズル４２からのＤＩＷの供

給を停止し、ウエハ上のＤＩＷ等を回転による遠心力でふるい落とす。

[0100] （乾燥：ステップＳ１２）

そして、洗浄室３０に、乾燥用ガス供給管５６を介して乾燥用ガスとしてのN_2を供給しつつ排気管５４より排気して洗浄室３０をN_2雰囲気とし、このN_2雰囲気中でウエハ２００を乾燥させる。なお、給水部５０からカバー３８の内面への水の供給は、安全性を高めるため、ステップＳ１０のＤＨＦ洗浄または、ステップＳ１１のＤＩＷリンス、ステップＳ１２の乾燥にかけて連続的に行うのが好ましい。即ち、少なくともウエハ２００からＤＨＦやＤＩＷ等がカバー３８へ飛ぶ間はカバー３８の内面に純水を供給するようにするのがよい。なお、後述する酸化膜再形成工程においてもカバー３８の内面に純水を供給するようにするのがよい。

[0101] そして、ウエハ２００の表面が乾燥したら、洗浄室３０内へのN_2の供給を停止する。

[0102] 以上の工程により、図１０（Ａ）に示されるように、ウエハのＳｉ層、SiO_2層、ＳｉＮ層表面に形成された自然酸化膜や有機物の付着物等が除去される。つまり、このときＳｉ層上の自然酸化膜も除去される。

[0103] Ａ－２：［酸化膜再形成工程］

次に、ウエハ２００上のＳｉ層を酸化させて表面に酸化膜を再形成する処理を行う。

[0104] （ＡＰＭ（Ａｍｍｏｎｉａ　Ｐｅｒｏｘｉｄｅ　Ｍｉｘｔｕｒｅ）洗浄（ＳＣ１洗浄）：Ｓ１３）

ウエハ２００の回転を維持しつつ、切替部１５ｂをＳＣ１液供給部１７側に切替え、配管１６ｂを介してノズル４０からＳＣ１液を供給し、ウエハ２００の表面を洗浄する。ＳＣ１液が供給されることにより、図１０（Ｂ）に示されているように、化学的作用によって優先的にＳｉ層表面が酸化され、１ｎｍ程度の薄い酸化膜（SiO_2膜）が形成される。そして、Ｓｉ層表面上のSiO_2膜表面と、SiO_2層表面には、ＯＨ終端が形成される。このとき、ＳｉＮ層表面は酸化されにくいのでＨ分子が残る。また、ＳＣ１液に含まれ

るそれぞれの濃度や供給時間を調整することにより、Ｓｉ層表面上に形成される酸化膜の膜厚を制御することができる。この際、ＳｉＮ層表面はほとんど酸化されずに酸化膜が形成されない。化学的作用によってＳｉ層表面が薄い酸化膜で被覆されることにより、その後の工程で行うＦ含有ガスによる改質処理によって、Ｓｉ層表面が直接ダメージを受けることを防止することができる。

[0105] （ＤＩＷリンス：Ｓ１４）

そして、ウエハ２００の回転を維持しつつ、ノズル４０からのＳＣ１液の供給を停止し、切替部１５ｃをＤＩＷ供給部１８側に切替え、配管２１を介してノズル４２からリンス液としてのＤＩＷをウエハ２００の中心に向けて供給し、ウエハ表面に残留するＳＣ１液を洗い流し、リンスを行う。

[0106] そして、ウエハ２００の回転を維持しつつ、ノズル４２からのＤＩＷの供給を停止し、ウエハ上のＤＩＷ等を回転による遠心力でふるい落とす。

[0107] （乾燥：Ｓ１５）

そして、洗浄室３０に、乾燥用ガス供給管５６を介して乾燥用ガスとしてのN_2を供給しつつ排気管５４より排気して洗浄室３０をN_2雰囲気とし、このN_2雰囲気中でウエハ２００を乾燥させる。

[0108] そして、回転機構３６による支持具３４の回転を停止することによりウエハ２００の回転を停止する。また、洗浄室３０内へのN_2の供給を停止する。

[0109] そして、ゲートバルブ７０ａにより基板搬入搬出口３３を開き、第１基板移載機１１２によりウエハ２００を洗浄室３０内から搬出する。

[0110] 以上の工程によりＳｉ層表面に形成された酸化膜は、Ｓｉ層の保護膜として機能し、次の改質工程において曝されるClF_3ガスに含まれるＦ成分によるＳｉ層のエッチングが抑制される。

[0111] Ｂ．改質（前）処理（改質（前）工程）

次に、第２プロセスユニットとしての処理炉２０２ｂ内に、ウエハ２００を搬入し、上述の洗浄処理において形成されたＳｉ層上のSiO_2膜表面及びSiO_2層表面に対して、原料ガスの吸着を抑制する吸着制御剤としての改質

ガスを供給する改質処理を行う。

[0112]（ウエハ搬入）

複数枚のウエハ２００がボート２１７に装填（ウエハチャージ）されると、図４に示されているように、複数枚のウエハ２００を支持したボート２１７は、ボートエレベータ１１５によって持ち上げられて処理室２０１ｂ内に搬入（ボートロード）される。この状態で、シールキャップ２１９はＯリング２２０を介して反応管２０３の下端開口を閉塞した状態となる。

[0113]（圧力調整および温度調整）

処理室２０１ｂ内が所望の圧力（真空度）となるように真空ポンプ２４６によって真空排気される。この際、処理室２０１ｂ内の圧力は、圧力センサ２４５で測定され、この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、少なくともウエハ２００に対する処理が完了するまでの間は常時作動させた状態を維持する。また、処理室２０１ｂ内が所望の温度となるようにヒータ２０７によって加熱される。この際、処理室２０１ｂ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２０１ｂ内の加熱は、少なくともウエハ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。

[0114] Ｂ－１：［改質ガス供給工程］

（ClF_3ガス供給：ステップＳ１６）

バルブ３１４を開き、ガス供給管３１０内に改質ガスであるClF_3ガスを流す。ClF_3ガスは、ＭＦＣ３１２により流量調整され、ノズル４１０のガス供給孔４１０ａから処理室２０１ｂ内に供給され、排気管２３１から排気される。このとき、ウエハ２００に対してClF_3ガスが供給される。これと並行してバルブ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す。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、ClF_3ガスと一緒に処理室２０１ｂ内に供給され、排気管２３１か

ら排気される。

[0115] このときＡＰＣバルブ２４３を調整して、処理室２０１ｂ内の圧力を、例えば１～１０００Ｐａの範囲内の圧力とする。ＭＦＣ３１２で制御するClF_3ガスの供給流量は、例えば１～１０００ｓｃｃｍの範囲内の流量とする。ＭＦＣ５１２で制御するN_2ガスの供給流量は、例えば１００～１００００ｓｃｃｍの範囲内の流量とする。ClF_3ガスをウエハ２００に対して供給する時間は、例えば１～３６００秒の範囲内の時間とする。このときヒータ２０７の温度は、ウエハ２００の温度が、例えば３０～３００℃であって、好ましくは３０～２５０℃、より好ましくは３０～２００℃の温度となるように設定する。なお、例えば３０～２００℃は３０℃以上２００℃以下を意味する。以下、他の数値範囲についても同様である。

[0116] このとき処理室２０１ｂ内に流しているガスはClF_3ガスとN_2ガスである。図１０（Ｃ）に示されているように、ClF_3ガスの供給により、ウエハ２００のＳｉ層上のSiO_2膜表面とSiO_2層表面のＯＨ終端のＨ分子をＦ分子に置換してＦ終端を形成し、酸化膜上にＦ分子を吸着させる。このとき、ウエハ２００のＳｉＮ層上にはＦ分子はほとんど吸着されない。また、このときウエハ２００表面上のClF_x、ＨＦ等が反応脱離する。

[0117] そして、ClF_3ガスの供給を開始してから所定時間経過後に、ガス供給管３１０のバルブ３１４を閉じて、ClF_3ガスの供給を停止する。

[0118] Ｂ－２：［パージ工程］

（残留ガス除去：ステップＳ１７）

次に、ClF_3ガスの供給が停止されると、処理室２０１ｂ内のガスを排気するパージ処理が行われる。このとき排気管２３１のＡＰＣバルブ２４３は開いたままとして、真空ポンプ２４６により処理室２０１ｂ内を真空排気し、処理室２０１ｂ内に残留する未反応のClF_3ガスもしくは酸化膜上にＦ分子が吸着した後のClF_3ガス、ClF_xガス、ＨＦガス等を処理室２０１ｂ内から排除する。このときバルブ５１４は開いたままとして、N_2ガスの処理室２０１ｂ内への供給を維持する。N_2ガスはパージガスとして作用し、処理室

２０１ｂ内に残留する未反応のＣｌＦ$_3$ガスもしくは酸化膜上にＦ分子が吸着した後のＣｌＦ$_3$ガスを処理室２０１ｂ内から排除する効果を高めることができる。

[0119]（所定回数実施：ステップＳ１８）

上記したステップＳ１６およびステップＳ１７を順に行うサイクルを１回以上（所定回数（ｍ回））行うことにより、ウエハ２００のＳｉ層表面に形成された酸化膜上にはＦ分子が吸着される。また、ウエハ２００のＳｉＮ層表面にはＦ分子は吸着されない。

[0120]（アフターパージおよび大気圧復帰）

ガス供給管５１０からN_2ガスを処理室２０１ｂ内へ供給し、排気管２３１から排気する。N_2ガスはパージガスとして作用し、これにより処理室２０１ｂ内が不活性ガスでパージされ、処理室２０１ｂ内に残留するガスや副生成物が処理室２０１ｂ内から除去される（アフターパージ）。その後、処理室２０１ｂ内の雰囲気が不活性ガスに置換され（不活性ガス置換）、処理室２０１ｂ内の圧力が常圧に復帰される（大気圧復帰）。

[0121]（ウエハ搬出）

その後、ボートエレベータ１１５によりシールキャップ２１９が下降されて、反応管２０３の下端が開口される。そして、改質処理済のウエハ２００がボート２１７に支持された状態で反応管２０３の下端から反応管２０３の外部に搬出（ボートアンロード）される。その後、改質処理済のウエハ２００は、ボート２１７より取り出される（ウエハディスチャージ）。

[0122] Ｃ．成膜処理（成膜（選択成長）工程）

次に、第３プロセスユニットとしての処理炉２０２ｃ内に、ウエハ２００を搬入し、ＳｉＮ層の表面に薄膜としての窒化膜を選択成長させる処理を行う。

[0123] 処理炉２０２ｃ内では、処理室２０１ｃ内が所望の圧力、所望の温度分布に圧力調整および温度調整がなされ、成膜処理が実行される。なお、本工程は、上述した処理炉２０２ｂにおける工程とガス供給工程のみ異なる。以下

、上述した処理炉２０２ｂにおける工程と異なる部分のみ以下に説明し、同じ部分は説明を省略する。

[0124] Ｃ－１：［第１の工程］

（原料ガス供給：ステップＳ１９）

バルブ３２４を開き、ガス供給管３２０内に原料ガスである$SiCl_4$ガスを流す。$SiCl_4$ガスは、ＭＦＣ３２２により流量調整され、ノズル４２０のガス供給孔４２０ａから処理室２０１ｃ内に供給され、排気管２３１から排気される。このとき、ウエハ２００に対して$SiCl_4$ガスが供給される。これと並行してバルブ５２４を開き、ガス供給管５２０内にN_2ガス等の不活性ガスを流す。ガス供給管５２０内を流れたN_2ガスは、ＭＦＣ５２２により流量調整され、$SiCl_4$ガスと一緒に処理室２０１ｃ内に供給され、排気管２３１から排気される。このとき、ノズル４３０内への$SiCl_4$ガスの侵入を防止するために、バルブ５３４を開き、ガス供給管５３０内にN_2ガスを流す。N_2ガスは、ガス供給管３３０、ノズル４３０を介して処理室２０１ｃ内に供給され、排気管２３１から排気される。

[0125] このときＡＰＣバルブ２４３を調整して、処理室２０１ｃ内の圧力を、例えば１～１０００Ｐａの範囲内の圧力、例えば１００Ｐａとする。ＭＦＣ３２２で制御する$SiCl_4$ガスの供給流量は、例えば０．０５～５ｓｌｍの範囲内の流量とする。ＭＦＣ５２２，５３２で制御するN_2ガスの供給流量は、それぞれ例えば０．１～１０ｓｌｍの範囲内の流量とする。$SiCl_4$ガスをウエハ２００に対して供給する時間は、例えば０．１～１０００秒の範囲内の時間とする。このときヒータ２０７の温度は、ウエハ２００の温度が、例えば３００～７００℃の範囲内の温度であって、好ましくは３００～６００℃、より好ましくは３００～５５０℃となるような温度に設定する。

[0126] このとき処理室２０１ｃ内に流しているガスは、$SiCl_4$ガスとN_2ガスである。図１１（Ａ）に示されているように、$SiCl_4$ガスは、上述した改質処理において表面にＦ分子が吸着された酸化膜上には吸着しにくく、$SiCl_4$のＣｌが外れて、ＳｉＮ層上に$SiCl_x$の形で化学吸着し、ＨＣｌガスと

して反応脱離する。これは、ＳｉＣｌ$_4$ガスに含まれるハロゲン（Ｃｌ）と、酸化膜上のハロゲン（Ｆ）が、それぞれ電気的に陰性の配位子であるために反発因子となり、吸着しにくい状態となっているためである。つまり、酸化膜上ではインキュベーションタイムが長くなり、酸化膜以外のＳｉＮ層表面にＳｉＮ膜を選択成長させることが可能となる。ここで、インキュベーションタイムとは、ウエハ表面上に膜が成長し始めるまでの時間である。

[0127] ここで、薄膜を、特定のウエハ表面に対して選択的に成膜する場合、成膜したくないウエハ表面に対して原料ガスが吸着して、意図しない成膜が生じることがある。これが選択性の破れである。この選択性の破れは、ウエハに対する原料ガス分子の吸着確率が高い場合に生じ易い。すなわち、成膜したくないウエハに対する原料ガス分子の吸着確率を下げることが、選択性の向上に直結する。

[0128] ウエハ表面の原料ガスの吸着は、原料分子とウエハ表面の電気的相互作用によって、原料ガスがある時間、ウエハ表面に留まることによってもたらされる。つまり、吸着確率は、原料ガスまたはその分解物のウエハに対する暴露密度と、ウエハ自体のもつ電気化学的な因子の双方に依存する。ここで、ウエハ自体のもつ電気化学的な因子とは、例えば、原子レベルの表面欠陥や、分極や電界等による帯電を差すことが多い。つまり、ウエハ表面上の電気化学的な因子と、原料ガスが相互に引き付けやすい関係であれば、吸着が起りやすいと言える。

[0129] つまり、ウエハ２００上の酸化膜表面を改質する改質ガスとして、酸化膜に対して強固な吸着性を持つ分子を含む材料を用いることが好ましい。また、改質ガスとして、酸化膜に対して低温で暴露したとしも酸化膜をエッチングしない材料を用いることが好ましい。

[0130] また、ウエハ２００上の酸化膜表面を改質する改質ガスとして、有機物と無機物が考えられる。有機物による表面改質は耐熱性が低く、成膜温度が５００℃以上になると壊れてしまい、Ｓｉとの吸着も外れてしまう。つまり、５００℃以上の高温成膜を行う場合には、選択性が破れてしまう。一方、無

機物による表面改質は耐熱性が高く、成膜温度が５００℃以上になってもＳｉとの吸着が外れない。例えば、フッ素（Ｆ）は強力なパッシベーション剤であり、強固な吸着力を有する。

[0131] よって、改質ガスとして、無機系材料であって、例えばフッ素（Ｆ）、塩素（Ｃｌ）、ヨウ素（Ｉ）、臭素（Ｂｒ）等を含むハロゲン化物を用いることにより、５００℃以上の高温成膜を行う膜であっても、改質ガスを用いて選択成長を行うことが可能となる。例えば、高温成膜を行う場合は、改質処理を２５０℃以下の低温で行い、選択成長である成膜処理を５００℃以上の高温で行うことができる。なお、ハロゲン化物のうち、特に結合エネルギーが高いものが好ましい。なお、Ｆ含有ガスは、ハロゲン化物の中でも最も結合エネルギーが高く、強い吸着力を有する。

[0132] そして、選択成長に用いる原料ガスとして、電気的に陰性の分子を有する原料ガスを用いる。これにより、ウエハ２００上の酸化膜の表面を改質する改質ガスが、電気的に陰性のハロゲン化物であるため、反発し合って結合し難くなる。なお、原料ガスとして、金属元素、シリコン元素等の原料分子を１つだけ含むものが好ましい。原料分子を２つ以上含む場合に、例えばＳｉが２つ含まれるときは、Ｓｉ－Ｓｉ結合が切れて、ＳｉとＦが結合してしまい、選択性が破れる可能性があるためである。

[0133] Ｃ－２：［第２の工程］

（残留ガス除去：ステップＳ２０）

ＳｉＮ層上にＳｉ含有層を形成した後、バルブ３２４を閉じて、$SiCl_4$ガスの供給を停止する。

そして、処理室２０１ｃ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$SiCl_4$ガスや反応副生成物を処理室２０１ｃ内から排除する。

[0134] Ｃ－３：［第３の工程］

（反応ガス供給：ステップＳ２１）

処理室２０１ｃ内の残留ガスを除去した後、バルブ３３４を開き、ガス供

給管３３０内に、反応ガスとしてNH_3ガスを流す。NH_3ガスは、ＭＦＣ３３２により流量調整され、ノズル４３０のガス供給孔４３０ａから処理室２０１ｃ内に供給され、排気管２３１から排気される。このときウエハ２００に対して、NH_3ガスが供給される。これと並行してバルブ５３４を開き、ガス供給管５３０内にN_2ガスを流す。ガス供給管５３０内を流れたN_2ガスは、ＭＦＣ５３２により流量調整される。N_2ガスはNH_3ガスと一緒に処理室２０１ｃ内に供給され、排気管２３１から排気される。このとき、ノズル４２０内へのNH_3ガスの侵入を防止するために、バルブ５２４を開き、ガス供給管５２０内にN_2ガスを流す。N_2ガスは、ガス供給管３２０、ノズル４２０を介して処理室２０１ｃ内に供給され、排気管２３１から排気される。

[0135] このときＡＰＣバルブ２４３を調整して、処理室２０１ｃ内の圧力を、例えば１００～２０００Ｐａの範囲内の圧力、例えば８００Ｐａとする。ＭＦＣ３３２で制御するNH_3ガスの供給流量は、例えば０．５～５ｓｌｍの範囲内の流量とする。ＭＦＣ５２２，５３２で制御するN_2ガスの供給流量は、それぞれ例えば１～１０ｓｌｍの範囲内の流量とする。NH_3ガスをウエハ２００に対して供給する時間は、例えば１～３００秒の範囲内の時間とする。このときのヒータ２０７の温度は、$SiCl_4$ガス供給ステップと同様の温度に設定する。

[0136] このとき処理室２０１ｃ内に流しているガスは、NH_3ガスとN_2ガスのみである。図１１（Ｂ）に示されているように、NH_3ガスは、上述の第１の工程でウエハ２００のＳｉＮ層上に形成されたＳｉ含有層の少なくとも一部と置換反応する。置換反応の際には、Ｓｉ含有層に含まれるＳｉとNH_3ガスに含まれるＮとが結合して、ウエハ２００上のＳｉＮ層上にＳｉとＮとを含むＳｉＮ膜が形成される。つまり、$SiCl_x$にNH_3が反応して、Ｓｉ－Ｎ結合を形成し、ＳｉＮ膜が形成される。そして、Ｎ－Ｈ結合が新たに$SiCl_4$ガスの吸着点となる。そして、$SiCl_x$のない場所にはNH_3が反応できない。すなわち、ウエハ２００の酸化膜上にはＳｉＮ膜が形成されない。

[0137] Ｃ－４：［第４の工程］

（残留ガス除去：ステップＳ２２）

ＳｉＮ層上にＳｉＮ膜を形成した後、バルブ３３４を閉じて、NH_3ガスの供給を停止する。

そして、上述した第１の工程と同様の処理手順により、処理室２０１ｃ内に残留する未反応もしくはＳｉＮ膜の形成に寄与した後のNH_3ガスや反応副生成物を処理室２０１ｃ内から排除する。

[0138]（所定回数実施：ステップＳ２３）

そして、原料ガスとしての$SiCl_4$ガスと反応ガスとしてのNH_3ガスとを互いに混合しないよう交互に供給し、上述のステップＳ１９～ステップＳ２２を順に行うサイクルを１回以上（所定回数（ｎ回））行うことにより、ウエハ２００のＳｉＮ層上に、所定の厚さ（例えば０．１～１０ｎｍ）のＳｉＮ膜を形成する。上述のサイクルは、複数回繰り返すのが好ましい。

[0139]（所定回数実施：ステップＳ２４）

以上、上述のステップ１６～ステップＳ２３を順に行うサイクルを１回以上（所定回数（ｏ回））行うことにより、ウエハ２００のＳｉＮ層上に、所定の厚さ（例えば１～１００ｎｍ）のＳｉＮ膜（選択ＳｉＮ膜）を形成する。このとき図１１（Ｃ）に示されているように、SiO_2層上やＳｉ層上のSiO_2膜上には、不完全性によって島状にＳｉＮ膜が微形成されてしまう。

[0140] Ｄ．エッチング処理（エッチング工程）

次に、第４プロセスユニットとしての処理炉２０２ｄ内に、図１２（Ａ）に示されているように、ＳｉＮ層以外の表面に島状にＳｉＮ膜が微形成されたウエハ２００を搬入し、ＳｉＮ層以外の表面に微形成されたＳｉＮ膜をエッチングする処理を行う。

[0141] 処理炉２０２ｄ内では、処理室２０１ｄ内が所望の圧力、所望の温度分布に圧力調整および温度調整がなされ、エッチング処理が行われる。なお、本工程は、上述した処理炉２０２ｂにおける工程と異なる部分のみ以下に説明し、同じ部分は説明を省略する。

[0142] Ｄ－１：［エッチングガス供給工程］

（エッチングガス供給：ステップＳ２５）

バルブ３４４を開き、ガス供給管３４０内にエッチングガスであるClF_3ガスを流す。ClF_3ガスは、ＭＦＣ３４２により流量調整され、ノズル４４０のガス供給孔４４０ａから処理室２０１ｄ内に供給され、排気管２３１から排気される。このとき図１２（Ｂ）に示されているように、ウエハ２００に対してClF_3ガスが供給される。これと並行してバルブ５４４を開き、ガス供給管５４０内にN_2ガス等の不活性ガスを流す。ガス供給管５４０内を流れたN_2ガスは、ＭＦＣ５４２により流量調整され、ClF_3ガスと一緒に処理室２０１ｄ内に供給され、排気管２３１から排気される。

[0143] このときＡＰＣバルブ２４３を調整して、処理室２０１ｄ内の圧力を、例えば１～１０００Ｐａの範囲内の圧力とする。ＭＦＣ３４２で制御するClF_3ガスの供給流量は、例えば１～１０００ｓｃｃｍの範囲内の流量とする。ＭＦＣ５４２で制御するN_2ガスの供給流量は、例えば１００～１００００ｓｃｃｍの範囲内の流量とする。ClF_3ガスをウエハ２００に対して供給する時間は、例えば１～３６００秒の範囲内の時間とする。このときヒータ２０７の温度は、ウエハ２００の温度が、例えば３０～５００℃であって、好ましくは３０～４５０℃、より好ましくは３０～４００℃の温度となるように設定する。

[0144] そして、ClF_3ガスの供給を開始してから所定時間経過後に、ガス供給管３４０のバルブ３４４を閉じて、ClF_3ガスの供給を停止する。これにより、酸化膜上に微形成された島状のＳｉＮ膜がエッチング除去される。

[0145] Ｄ－２：［パージ工程］

（残留ガス除去：ステップＳ２６）

次に、ClF_3ガスの供給が停止されると、処理室２０１ｄ内のガスを排気するパージ処理が行われる。このとき排気管２３１のＡＰＣバルブ２４３は開いたままとして、真空ポンプ２４６により処理室２０１ｄ内を真空排気し、処理室２０１ｄ内に残留する未反応のClF_3ガスもしくはＳｉＮ層以外の表面に微形成されたＳｉＮ膜をエッチングした後のClF_3ガスを処理室２０

１ｄ内から排除する。このときバルブ５４４は開いたままとして、N_2ガスの処理室２０１ｄ内への供給を維持する。N_2ガスはパージガスとして作用し、図１２（Ｃ）に示されているように、処理室２０１ｄ内に残留する未反応のＣｌＦ$_3$ガスもしくはＳｉＮ層以外の表面に微形成されたＳｉＮ膜をエッチングした後のＣｌＦ$_3$ガス、エッチングして発生した副生成物を処理室２０１ｄ内から排除する効果を高めることができる。

[0146]（所定回数実施：ステップＳ２７）

上述のステップＳ２５とステップＳ２６を順に行うサイクルを１回以上（所定回数（ｐ回））行うことにより、ウエハ２００のＳｉＮ層以外の表面に微形成されたＳｉＮ膜はライトエッチングされる。

[0147]（所定回数実施：ステップＳ２８）

上述のステップＳ１６～ステップＳ２７を順に行うサイクルを１回以上（所定回数（ｑ回））行うことにより、図１２（Ｄ）に示されているように、Ｓｉ層とSiO_2層とＳｉＮ層を表面に有するウエハ２００のＳｉ層表面の損傷を抑制しつつ、ＳｉＮ層表面上にＳｉＮ膜が選択成長される。

[0148]（３）本発明の一実施形態による効果

[0149] 発明者らの精査によれば、Ｓｉ層、SiO_2層、ＳｉＮ層等が表面に形成されたウエハのＳｉＮ層上に優先的にＳｉＮ膜やＴｉＮ膜を形成する（選択成長させる）方法を見出した。これは、成膜処理を行う前にＣｌＦ$_3$ガス等の吸着制御剤を暴露し、この吸着制御剤を暴露する際の温度や圧力、時間を適切に制御してＳｉ層、SiO_2層上にＦ分子を吸着させることで、ＳｉＮ層上においてはＳｉＮ膜やＴｉＮ膜が選択成長しやすく、Ｓｉ層、SiO_2層上では選択成長しにくくするものである。しかし、Ｆ含有の吸着制御剤を暴露すると、Ｓｉ層の表面はＦ分子によってエッチングされる等の損傷を受ける場合があった。

[0150] 本実施形態では、少なくともＳｉ層とＳｉＮ層を表面に有するウエハにＦ含有の吸着制御剤をウエハに暴露する前に、ＤＨＦ洗浄を行ってハロゲン化物を供給することによりウエハ表面上の自然酸化膜を除去する。そして、自

然酸化膜が除去された後、吸着制御剤の暴露前に、ウエハ表面に対してＡＰＭ洗浄を行うことにより、ＳｉＮ層表面上にほとんど酸化膜を形成させずに、Ｓｉ層表面上に酸化膜を形成させる。言い換えれば、Ｓｉ層表面上に酸化膜を再形成する。

[0151] Ｓｉ層表面に再形成された酸化膜は、Ｓｉ層の保護膜として機能し、次の改質処理において曝される吸着制御剤としてのClF_3ガスに含まれるＦ成分によるＳｉ層のエッチング等による損傷が抑制される。

[0152] また、酸化膜上にはハロゲン（Ｆ分子）が吸着されているため、原料ガスとしての$SiCl_4$ガスに含まれるハロゲン（Ｃｌ分子）は、酸化膜上のＦ分子とそれぞれ電気的に陰性の配位子であるために反発因子となり、表面がＦ分子が吸着された酸化膜上には吸着しない。また無機物による表面改質は耐熱性が高いため、５００℃以上の高温成膜を行う場合であっても、酸化膜上のＦ分子の吸着が外れずに、ＳｉＮ層の表面にＳｉＮ膜を選択成長させることができる。

[0153] すなわち、本実施形態によれば、薄膜を形成しない膜の損傷を抑制しつつ、基板上に薄膜を選択的に形成することができる。

[0154] （４）実験例

[0155] （実験例１）

図１３（Ａ）～図１３（Ｃ）は、上記で説明した基板処理装置１０を用いて、Ｓｉ層、SiO_2層、ＳｉＮ層が表面に形成されたウエハに対して、上記で説明した基板処理工程を行ってＳｉＮ層上にＳｉＮ膜を選択成長させたウエハの縦断面図である。本実験例においては、上記基板処理工程のステップＳ１３のＡＰＭ洗浄を７０℃で行った。

[0156] 図１３（Ｂ）に示されているように、ＳｉＮ層上には５ｎｍ程度のＳｉＮ膜が選択成長されている様子が確認された。また、図１３（Ｃ）に示されているように、Ｓｉ層上はエッチングによる損傷がなく、かつＳｉＮ膜の付着も微小であることが確認された。

[0157] （実験例２）

図１４（Ａ）～図１４（Ｃ）は、上記で説明した基板処理装置１０を用いて、Ｓｉ層、SiO_2層、ＳｉＮ層が表面に形成されたウエハに対して、上記で説明した基板処理工程のうちステップＳ１３～Ｓ１５のＡＰＭ洗浄を行わないでＳｉＮ層上にＳｉＮ膜を選択成長させたウエハの縦断面図である。つまり、ステップＳ１０～Ｓ１２のＤＨＦ洗浄を行った後、化学的作用によってＳｉ層表面上に酸化膜を再形成しないで、ステップＳ１６～Ｓ１８の改質処理を行って、ＳｉＮ層上にＳｉＮ膜を選択成長させたウエハの縦断面図である。

[0158] 図１４（Ｂ）に示されているように、ＳｉＮ層上にはＳｉＮ膜が選択成長されている様子が確認された。しかし、図１４（Ｃ）に示されているように、Ｓｉ層上はエッチングされていることが確認された。

[0159] （実験例３）

図１４（Ｄ）～図１４（Ｆ）は、上記で説明した基板処理装置１０を用いて、Ｓｉ層、SiO_2層、ＳｉＮ層が表面に形成されたウエハに対して、上記で説明した基板処理工程のうちステップＳ１０～Ｓ１２のＤＨＦ洗浄を行わないでＳｉＮ層上にＳｉＮ膜を選択成長させたウエハの縦断面図である。つまり、ウエハ上に形成された自然酸化膜を除去しないで、ステップＳ１３～Ｓ１５のＡＰＭ洗浄を行って、ステップＳ１６～Ｓ１８の改質処理を行い、ＳｉＮ層上にＳｉＮ膜を選択成長させたウエハの縦断面図である。

[0160] 図１４（Ｅ）及び図１４（Ｆ）に示されているように、ＳｉＮ層上にもＳｉ層上にもＳｉＮ膜が選択成長されていないことが確認された。また、図１４（Ｆ）に示されているように、Ｓｉ層上はエッチングされていないことが確認された。つまり、Ｓｉ層上には自然酸化膜が残っているためエッチングを防止することができるが、ＳｉＮ層上に選択成長されなくなってしまう。これは、ＳｉＮ層表面はパターン加工中のアッシング処理等により酸化されているために成膜が抑制されているものと考えられる。

[0161] すなわち、ＤＨＦ洗浄は、ＳｉＮ層上に優先的にＳｉＮ膜を選択成長させる場合に有効であるが、Ｓｉ層上のエッチングが促進されてしまうことが確

認された。しかし、その後にＡＰＭ洗浄を行うことにより、エッチングが抑制されることが確認された。

[0162]（実験例４）

次に、上記で説明した基板処理装置１０を用いて、上記で説明した基板処理工程において、比較例１として成膜直後のＳｉＮ層上に上述したＤＨＦ洗浄とＡＰＭ洗浄を行わないでＳｉＮ膜を選択成長させた場合と、比較例２として成膜してから時間が経過したＳｉＮ層上にＤＨＦ洗浄とＡＰＭ洗浄を行わないでＳｉＮ膜を選択成長させた場合と、比較例３として成膜してから時間が経過したＳｉＮ層上にＤＨＦ洗浄のみを行って（ＡＰＭ洗浄を行わないで）ＳｉＮ膜を選択成長させた場合と、本実施例としてＳｉＮ層上に上述の基板処理工程を行って（ＤＨＦ洗浄とＡＰＭ洗浄を行って）ＳｉＮ膜を選択成長させた場合と、で形成されるＳｉＮ膜の膜厚にどのような差があるかについて図１５（Ａ）に基づいて説明する。

[0163] 図１５（Ａ）の比較例１と比較例２に示されているように、成膜してから時間が経過してしまうと、成膜直後にＳｉＮ膜を形成する場合と比較して、選択成長されるＳｉＮ膜の膜厚が薄くなることが確認された。これは、成膜してから時間が経過したことによりＳｉＮ層上に自然酸化膜が形成され、この自然酸化膜がＳｉＮ膜を選択成長させにくくしているものと考えられる。また、比較例２と比較例３に示されているように、成膜してから時間が経過してもＤＨＦ洗浄を行うことにより選択成長されるＳｉＮ膜の膜厚が厚くなることが確認された。これは、ＤＨＦ洗浄により自然酸化膜が除去されたためであると考えられる。また、比較例１に示されているように、成膜直後のＳｉＮ層上についてはＤＨＦ洗浄を行わなくても、ＳｉＮ膜が選択成長されていることが確認された。また、比較例３と本実施例に示されているように、ＤＨＦ洗浄の後にＡＰＭ洗浄を行っても、ＳｉＮ層上に選択成長されるＳｉＮ膜の膜厚はほぼ変化がないことが確認された。つまり、下地膜であるＳｉＮ層の表面の酸化状態がＳｉＮ膜を選択成長される際の阻害要因となり、ＡＰＭ洗浄は選択成長される際の阻害要因にならないものと考えられる。

[0164]（実験例５）

次に、上記で説明した基板処理装置１０を用いて、上記で説明した基板処理工程において、比較例１としてＳｉ層上に上述したＤＨＦ洗浄とＡＰＭ洗浄を行わないでＳｉＮ膜を選択成長させた場合と、比較例２としてＳｉ層上にＤＨＦ洗浄のみを行って（ＡＰＭ洗浄を行わないで）ＳｉＮ膜を選択成長させた場合と、本実施例としてＳｉ層上に上述の基板処理工程を行って（ＤＨＦ洗浄とＡＰＭ洗浄を行って）ＳｉＮ膜を選択成長させた場合と、で形成されるＳｉＮ膜の膜厚にどのような差があるかについて図１５（Ｂ）に基づいて説明する。

[0165] 図１５（Ｂ）の比較例１と比較例２に示されているように、ＤＨＦ洗浄を行わないと、Ｓｉ層上に選択成長されるＳｉＮ膜の膜厚は薄くなることが確認された。これは、ＤＨＦ洗浄を行わないＳｉ層上には、１．５ｎｍ程度の自然酸化膜が付着しており、この自然酸化膜がＳｉＮ膜の選択成長を阻害しているものと考えられる。一方、ＤＨＦ洗浄を行うことにより自然酸化膜が除去されて、その後の原料ガスの吸着を抑制する改質ガスの吸着が少なくなる。つまり、自然酸化膜が除去されることにより、Ｓｉ層上にＳｉＮ膜が成膜されてしまい、ＳｉＮ層上に選択成長させることができなくなる。また、本実施例に示されているように、ＤＨＦ洗浄を行って自然酸化膜を除去した後であっても、ＡＰＭ洗浄により化学的作用によりＳｉ層上に酸化膜を形成することにより、ＤＨＦ洗浄のみを行った比較例２と比較してもＳｉＮ膜の選択成長は抑制される。

[0166] すなわち、本基板処理工程に示したように、ＤＨＦ洗浄の後にＡＰＭ洗浄を行うことによりＳｉＮ層上にはＳｉＮ膜が選択成長され、Ｓｉ層上にはＳｉＮ膜の選択成長が抑制されることが確認された。

[0167]（５）他の実施形態

上述の実施形態では、第１のガス供給系と第２のガス供給系を備え、洗浄処理を行う処理炉２０２ａと、第３のガス供給系を備え、改質処理を行う処理炉２０２ｂと、第４のガス供給系を備え、成膜処理を行う処理炉２０２ｃ

と、第５のガス供給系を備え、エッチング処理を行う処理炉２０２ｄとを備えたクラスタ型の基板処理装置１０を用いて、それぞれの処理を別の処理炉で行う構成について説明したが、本発明はこのような場合に限定されるものではない。洗浄処理を行う処理炉２０２ａを備えた基板処理装置と、図１６及び図１７に示されているような第３のガス供給系～第５のガス供給系を同一の処理炉２０２ｅ（処理室２０１ｅ）内に備えた基板処理装置３００を用いて、改質処理と成膜処理とエッチング処理を同一処理炉２０２ａ（処理室２０１ｅ）内で行う構成においても同様に適用可能である。すなわち、インサイチュで基板処理を行う構成においても同様に適用可能である。

[0168] また、上述の実施形態では、処理炉２０２ａは、枚葉式の処理炉で行う構成について説明したが、本発明はこのような場合に限定されるものではなく、バッチ式の処理炉で行う構成においても同様に適用可能である。

[0169] また、処理炉２０２ｂ～２０２ｄは、バッチ式の処理炉で行う構成について説明したが、本発明はこのような場合に限定されるものではなく、枚葉式の処理炉で行う構成においても同様に適用可能である。

[0170] また、上述の第１のガス供給系～第５のガス供給系を同一の処理炉内に備えた基板処理装置を用いて、上述した全ての処理を同一処理炉内で行う構成においても同様に適用可能である。その際、第１のガス供給系と第２のガス供給系は、上述した薬液、リンス液等を用いたウェット洗浄ではなく、ガスを用いたドライ洗浄で行う。

[0171] なお、上記実施形態では、自然酸化膜を除去するガスとして、ＤＨＦを用いる場合について説明したが、本発明はこのような場合に限定されるものではない。自然酸化膜を除去するガスとして、フッ化水素（フッ化水素酸、フッ酸、ＨＦ）、イソプロピルエーテル（ＩＰＥ）等の他の薬液を用いる場合でも同様に本発明を適用可能である。なお、これらに水（H_2O）やアルコールやフッ化アンモニウム（NH_4F）等を混合した混合液を用いてもよい。

[0172] また、上記実施形態では、酸化剤として、アンモニア（NH_3）と過酸化水素水（H_2O_2）の混合溶液（ＳＣ１液）を用いる場合について説明したが、本

発明はこのような場合に限定されるものではない。酸化剤として、アンモニア、過酸化水素水、過酸化水素ガス（ＨＣＡ：Ｈｙｐｅｒ　Ｃｕｒｅ　Ａｎｎｅａｌ）、酸素の活性種と水素の活性種からなる混合ガス、酸素ガスのうち少なくとも１つから構成されるものを用いる場合でも同様に本発明を適用可能である。

[0173] また、上記実施形態では、改質ガスとして、ＣｌＦ$_3$ガスを用いる場合について説明したが、本発明はこのような場合に限定されるものではない。改質ガスとして、六フッ化タングステン（ＷＦ$_6$）ガス、三フッ化窒素（ＮＦ$_3$）ガス、フッ化水素（ＨＦ）ガス、フッ素（Ｆ$_2$）ガス等の他のガスを用いる場合でも同様に本発明を適用可能である。

[0174] また、上記実施形態では、選択成長に用いる原料ガスとして、Ｓｉ原料ガスであるＳｉＣｌ$_4$ガスを用いる場合について説明したが、本発明はこのような場合に限定されるものではない。原料ガスとして、四塩化チタン（ＴｉＣｌ$_4$）、四塩化アルミニウム（ＡｌＣｌ$_4$）、四塩化ジルコニウム（ＺｒＣｌ$_4$）、四塩化ハフニウム（ＨｆＣｌ$_4$）、五塩化タンタル（ＴａＣｌ$_5$）、五塩化タングステン（ＷＣｌ$_5$）、五塩化モリブデン（ＭｏＣｌ$_5$）、六塩化タングステン（ＷＣｌ$_6$）ガス等の金属原料ガス等の他のガスを用いる場合でも同様に本発明を適用可能である。

[0175] なお、改質ガスとしてＣｌＦ$_3$ガスを用いる場合には、選択成長に用いる原料ガスとしての四塩化ケイ素（ＳｉＣｌ$_4$）とＮＨ$_3$ガスを用いて、５５０℃程度の高温でＳｉＮ膜を選択成長させることが可能となる。また、選択成長に用いる原料ガスとしての四塩化チタン（ＴｉＣｌ$_4$）とＮＨ$_3$ガスを用いて、３００℃程度の低温でＴｉＮ膜を選択成長させることが可能となる。

[0176] また、上記実施形態では、エッチングガスとして、ＣｌＦ$_3$ガスを用いる場合について説明したが、本発明はこのような場合に限定されるものではない。エッチングガスとして、ＮＦ$_3$、ＣＦ$_4$、ＣＨＦ$_3$、ＣＨ$_2$Ｆ、ＣｌＦ、Ｆ$_2$、ＨＦ等の他のガスを用いる場合でも同様に本発明を適用可能である。

[0177] また、上記実施形態では、改質処理とエッチング処理とを別の処理炉で実

行する場合について説明したが、同じ処理炉内で実行してもよいし、エッチング処理が改質処理を兼ねてもよい。これらの場合では、改質処理における温度を１００℃程度、エッチング処理における温度を１５０℃程度にする等、各処理工程においてそれぞれの処理条件で実行する。

[0178] 以上、本発明の種々の典型的な実施形態を説明してきたが、本発明はそれらの実施形態に限定されず、適宜組み合わせて用いることもできる。

符号の説明

[0179] １０，３００　基板処理装置

１２１　コントローラ

２００　ウエハ（基板）

２０２ａ，２０２ｂ，２０２ｃ，２０２ｄ，２０２ｅ　処理炉