

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）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開 2 0 1 4 － 1 3 5 4 7 5 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）改質剤の供給量と基板に対する原料の飽和吸着特性との関係に基づいて、前記改質剤の供給量を設定する工程と、
（b）設定した供給量に基づいて、前記改質剤を前記基板に供給する工程と、
を有する技術が提供される。

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、本開示の一態様で好適に用いられる基板処理装置10の縦型処理炉の概略を示す縦断面図である。

[図2]図2は、本開示の一態様で好適に用いられる基板処理装置10の縦型処理炉の概略構成図であり、処理炉202部分を図1のA-A線断面図で示す図である。

[図3]図3は、本開示の一態様で好適に用いられる基板処理装置のコントローラ121の概略構成図であり、コントローラ121の制御系をブロック図で示す図である。

[図4]図4は、本開示の一態様における処理シーケンスの例を示す図である。

[図5]図5は、本開示の一態様における改質剤の供給量と原料の吸着特性との関係を示した図である。

[図6]図6は、本開示の一態様における改質剤の供給量と原料の飽和吸着量との関係を示した図である。

発明を実施するための形態

[0008] <本開示の一態様>

以下、本開示の一態様について、図1～6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。

[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（反応容器、

処理容器)を構成するアウトチューブ203が配設されている。アウトチューブ203は、例えば石、炭化シリコン(SiC)などの耐熱性材料で構成され、上端が閉塞し下端が開いた円筒形状に形成されている。アウトチューブ203の下方には、アウトチューブ203と同心円状に、マニホールド209が配設されている。マニホールド209は、例えばステンレスなどの金属で構成され、上端及び下端が開い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、アウトチューブ203との間には、シール部材としてのリング220aが設けられている。マニホールド209がヒータベースに支持されることにより、アウトチューブ203は垂直に据え付けられた状態となる。

[0011] アウトチューブ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、SiCなどの耐熱性材料で構成され、上端が閉塞し下端が開いた円筒形状に形成されている。主に、アウトチューブ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。

[0013] 処理室201内には、ノズル410, 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、本態様の処理炉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。また、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MFC512, 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, 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201aの内部に設けられている。また、ノズル410, 420, 430の垂直部は、予備室201a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。

[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、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ている。また、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、インナチューブ204の下部から上部に向かって、ガス供給孔410a, 420a, 4

30a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、処理ガスとして、原料が、MFC312、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、原料は、原料剤、ソース、前駆体とも呼ぶ。
- [0019] ガス供給管320からは、処理ガスとして、反応体が、MFC322、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、反応体は、反応剤、リアクタントとも呼ぶ。
- [0020] ガス供給管330からは、処理ガスとして、反応体とは異なり、原料に含まれる元素の吸着を阻害する改質剤が、MFC332、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、改質剤を、調整剤、吸着抑制剤、反応阻害剤、又は表面調整剤とも呼ぶ。
- [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、改質剤は、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。また、ガス状物質を含む場合、それぞれ、原料ガス、反応ガス、改質ガスと呼ぶことができる。
- [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、ヘリウムガス、ネオンガス、又はキセノンガス等の希ガスを用いてもよい。

[0023] ガス供給管310から原料を流す場合、主に、ガス供給管310、MFC 312、及びバルブ314により原料供給系（第1ガス供給系）が構成されるが、ノズル410を原料供給系に含めて考えてもよい。また、ガス供給管320から反応体を流す場合、主に、ガス供給管320、MFC 322、及びバルブ324により反応体供給系（第3ガス供給系）が構成されるが、ノズル420を反応体供給系に含めて考えてもよい。また、ガス供給管330から改質剤を流す場合、主に、ガス供給管330、MFC 332、及びバルブ334により改質剤供給系（第2ガス供給系）が構成されるが、ノズル430を改質剤供給系に含めて考えてもよい。また、原料供給系、反応体供給系、及び改質剤供給系を処理ガス供給系と称することもできる。また、ノズル410, 420, 430を処理ガス供給系に含めて考えてもよい。また、主に、ガス供給管510, 520, 530、MFC 512, 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、処理ガスを貯留する貯留部701と、貯留部701の後段（処理室201）側に、バルブ702を設けても良い。

[0025] 本態様では、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201a内に配置したノズル410, 420, 430を経由してインナチューブ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41

0のガス供給孔410a、ノズル420のガス供給孔420a、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原料等を噴出させている。

[0026] 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、420、430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、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204aを介してインナチューブ204とアウトチューブ203との間に形成された隙間（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204a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410a、420a、430a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もよい。

[0028] マニホールド209に設けられた排気口231aには、処理室201内の雰囲気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。

[0029] 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等の金属で構成され、かつ、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201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、アウトチューブ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。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201内外に搬送する搬送装置（搬送機構、搬送系）として構成されている。

[0030] 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等の耐熱性材料で構成される。ボート217の下部には、例えば石英やSiC等の耐熱性材料で構成されるダミー基板218が水平姿勢で多段に支持されている。この構成により、ヒータ207からの熱がシールキャップ219側に伝わりにくくなっている。ただし、本態様は上述の形態に限定されない。例えば、ボート217の下部にダミー基板218を設けずに、石英やSiC等の耐熱性材料で構成される筒状の部材として構成された断熱筒を設けてもよい。

[0031] 図2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、インナチューブ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、RAM（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として構成された入出力装置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。また、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、読み出し可能に記録され、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 1 2 1 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、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。RAM 1 2 1 b は、CPU 1 2 1 a 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 1 2 1 d は、上述のMFC 3 1 2, 3 2 2, 3 3 2, 5 1 2, 5 2 2, 5 3 2、バルブ 3 1 4, 3 2 4, 3 3 4, 5 1 4, 5 2 4, 5 3 4、7 0 2、圧力センサ 2 4 5、APCバルブ 2 4 3、真空ポンプ 2 4 6、ヒータ 2 0 7、温度センサ 2 6 3、回転機構 2 6 7、及びボートエレベータ 1 1 5 等に接続されている。

[0035] CPU 1 2 1 a は、記憶装置 1 2 1 c 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 1 2 2 からの操作コマンドの入力等に応じて記憶装置 1 2 1 c 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。CPU 1 2 1 a は、読み出したプロセスレシピの内容に沿うように、MFC 3 1 2, 3 2 2, 3 3 2, 5 1 2, 5 2 2, 5 3 2 による各種ガスの流量調整動作、バルブ 3 1 4, 3 2 4, 3 3 4, 5 1 4, 5 2 4, 5 3 4、7 0 2 の開閉動作、バルブ 7 0 2 による貯留部 7 0 1 へのガス貯留動作、APCバルブ 2 4 3 の開閉動作、APCバルブ 2 4 3 による圧力センサ 2 4 5 に基づく圧力調整動作、温度センサ 2 6 3 に基づくヒータ 2 0 7 の温度調整動作、真空ポンプ 2 4 6 の起動及び停止、回転機構 2 6 7 によるボート 2 1 7 の回転及び回転速度調節動作、ボートエレベータ 1 1 5 によるボート 2 1 7 の昇降動作、並びにボート 2 1 7 へのウェハ 2 0 0 の収容動作等を制御することが可能のように構成されている。

[0036] コントローラ 1 2 1 は、外部記憶装置（例えばハードディスク等の磁気デ

ディスク、CDやDVD等の光ディスク、又はUSBメモリやメモリカード等の半導体メモリ) 123に記録され、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、基板としてのウエハ200上に、例えば3DNAND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)膜を形成する処理シーケンス例について、主に、図4, 5を用いて説明する。上述の処理シーケンス例は、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、本態様では、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シリコン基板(シリコンウエハ)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により制御される。

[0038] 本態様における処理シーケンスでは、

- (a) 改質剤の供給量とウエハ200に対する原料の飽和吸着特性との関係に基づいて、改質剤の供給量を設定するステップAと、
 - (b) 設定した供給量に基づいて、改質剤をウエハ200に供給するステップBと、
- が行われる。

[0039] 本態様では、ステップBを行った後に、

- (c) 原料をウエハ200に供給するステップCを更に有し、

ステップCを行った後に、

(d) 反応体をウエハ200に供給するステップDを更に有する例について説明する。

[0040] 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。

[0041] (ウエハ搬入)

複数枚のウエハ200がボート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201内に搬入される。そして、複数枚のウエハ200を支持したボート217は、処理容器に収容される。この状態で、シールキャップ219はリング220を介してアウトチューブ203の下端開口を閉塞した状態となる。

[0042] (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（真空度）となるように真空ポンプ246によって処理室201内が真空排気される。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、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した状態を維持する。また、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、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。

[0043] (改質剤の供給量の設定工程：ステップA)

次に、改質剤の供給量（暴露量）の設定が行われる。ここでは、まず、コントローラ121が、記憶装置121cから、改質剤の供給量とウエハ200に対する原料の飽和吸着特性との関係に関するデータを読み出す。当該データに基づいて、後述するステップBでウエハ200に供給する改質剤の供給量が設定する。なお、改質剤の供給量は、事前に設定されている所望の原料のサイクルレートに基づき設定される。この設定は、処理装置のオペレータが行っても良いし、ネットワークを介して、上位装置（HOST）や他の装置、他の端末から設定されても良い。なお、原料の飽和吸着特性とは、原料のウエハ200への吸着量の変化に関する特性をいう。具体的には、ウエハ200に対して原料を供給する場合、原料の吸着量が所定の臨界値に達するまでは、原料の供給量を増加させるにつれて原料の吸着量も増加し、原料の吸着量が所定の臨界値に達した後は、原料の供給量を増加させても原料の吸着量は変化（増加）しない性質をいう。以下、この臨界値を飽和吸着量とも称する。なお、原料を供給する前に改質剤を供給すると、ウエハ200の表面に改質剤の分子の一部が吸着し、原料の吸着サイトが減少するので、原料の飽和吸着量は少なくなる。

[0044] 上述のデータとは、図5に示す様なデータである。図5は、改質剤の供給量と原料の吸着特性との関係を示したものである。図5の横軸は1サイクルあたりの原料の供給量を示しており、縦軸はサイクルレート（1サイクルあたりに形成される層の厚さ）、実質的には1サイクルあたりにウエハ200に吸着する原料の量を示している。また、図5中のM0、M1、M2、M3は、原料を供給する前に、改質剤を供給するか否か、また改質剤を供給する場合のその供給量を示している。M0は、改質剤の供給量が0（ゼロ）の場合、すなわち、改質剤を供給しない場合を示している。M1、M2、M3は、改質剤を供給した場合における改質剤の供給量を示しており、改質剤の供

給量は、 $M1 < M2 < M3$ の関係にある。 $M0$ 、 $M1$ 、 $M2$ 、 $M3$ の近傍に示す曲線（カーブ）は、原料の吸着特性を示している。具体的には、 $M0$ に対応するカーブは、原料の供給量の増加に伴い、ウエハ200に吸着する原料の量が増加し続けること、すなわち、原料の吸着量は飽和せず、不飽和であることを示している。 $M1$ 、 $M2$ 、 $M3$ に対応するカーブは、それぞれ、原料の吸着量が点 $t1$ 、 $t2$ 、 $t3$ に到達するまでは、原料の供給量の増加に伴い、ウエハ200に吸着する原料の量が増加することを示している。さらに、 $M1$ 、 $M2$ 、 $M3$ に対応するカーブは、それぞれ、原料の吸着量が点 $t1$ 、 $t2$ 、 $t3$ に到達すると、原料の吸着量が飽和し、原料の供給量を増加させても原料の吸着量は変化しないことを示している。すなわち、 $M1$ 、 $M2$ 、 $M3$ に対応するカーブは、原料の飽和吸着特性を示している。

[0045] また、 $M1 \sim M3$ に対応するカーブは、改質剤の供給量を増加させることにより、原料の吸着量が飽和する点 $t1 \sim t3$ に到達するまでに供給する原料の量を少なくできることを示している。具体的には、 $M3$ に対応するカーブにおいて、原料の吸着量が飽和する点 $t3$ に到達するまでに供給する原料の量は、 $M2$ に対応するカーブにおいて、原料の吸着量が飽和する点 $t2$ に到達するまでに供給する原料の量よりも少なくなっている。また、 $M1 \sim M3$ に対応するカーブは、改質剤の供給量を増加（減少）させることにより、1 サイクルあたりにウエハ200に吸着する原料の量が少なく（多く）なることを示している。

なお、以下では、原料の吸着量が飽和する点 $t1 \sim t3$ を、飽和点 $t1 \sim t3$ と称することがある。

[0046] また、図6は、改質剤の供給量と原料の飽和吸着量との関係を示したものである。図6は、図6の横軸は改質剤の供給量を示しており、縦軸は飽和サイクルレート、実質的には1サイクルあたりの原料の飽和吸着量を示している。図6に示す様に、改質剤の供給量を増加させるに伴い、1サイクルあたりの原料の飽和吸着量を少なくすることができる。

[0047] 以上から、「改質剤の供給量とウエハ200に対する原料の飽和吸着特性と

の関係に基づいて、改質剤の供給量を設定する」とは、例えば、飽和点 t_2 で原料の吸着量が飽和する特性をステップCにおいて発揮させたい場合には、図5で示すような関係に基づいて、改質剤の供給量をM2に設定する。

[0048] 本ステップにおいて設定される改質剤の供給量は、原料が飽和吸着特性を発揮することが可能となる量、すなわち、ウエハ200に対して原料の吸着量が飽和可能となる量とすることが好ましい。なお、この特性を確実に発揮させるには、後述するステップCにおいて、原料が分解しないような条件で原料を供給するか、原料として、物理吸着による原料の堆積が生じないような物質を用いることが好ましい。

[0049] 改質剤の供給量（暴露量）は、改質剤の供給流量、改質剤の供給時間、および改質剤供給時の処理圧力（分圧）の少なくともいずれかにより設定することができる。改質剤の供給量は、好ましくは、改質剤の供給流量と改質剤供給時の処理圧力とにより設定する。また、好ましくは、改質剤の供給流量と改質剤の供給時間とにより設定する。

[0050] （改質剤の供給工程：ステップB）

コントローラ121は、バルブ334を開き、ガス供給管330内に改質剤を流す。改質剤は、MFC332により、ステップAで設定された流量設定に基づいて、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内に供給された改質剤は、排気管231から排気される。このとき、ウエハ200に対して改質剤が供給される。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良い。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た後、改質剤と一緒に処理室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内へ改質剤の進入を防止するために、コントローラ121は、バルブ514、524を開き、ガス供給管510、520内に N_2 ガスを流しても良い。 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。

[0051] このときコントローラ 121 は、ステップ A で設定した改質剤の供給量の設定に基づいて、APC バルブ 243 を調整して、処理室 201 内の圧力（処理圧力）を、例えば、 $1 \sim 3990 \text{ Pa}$ の範囲内の圧力であって、例えば、 1000 Pa とする。MFC 332 で制御する改質剤の供給流量は、例えば、 $0.005 \sim 5.0 \text{ slm}$ の範囲内の流量とする。改質剤の供給時間は、例えば $10 \sim 120$ 秒とする。ここで、コントローラ 121 は、ウエハ 200 への改質剤の曝露量が第 1 の曝露量となる様に、処理室 201 内の圧力と、処理室 201 内への改質剤の供給流量及び供給時間を調整する。なお、本開示における第 1 の曝露量は、例えば、処理室 201 内の改質剤の分圧と、処理室 201 内への改質剤の供給時間の積（分圧 $\times$ 時間）で求められる。また、第 1 の曝露量は、後述の第 2 の曝露量よりも少ない量である。MFC 512, 522, 532 で制御する N_2 ガスの供給流量は、それぞれ例えば $0.1 \sim 5.0 \text{ slm}$ 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 $250 \sim 800^\circ\text{C}$ 、好ましくは $600 \sim 700^\circ\text{C}$ の範囲内の温度となるような温度に設定される。なお、本開示における「 $1 \sim 3990 \text{ Pa}$ 」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、「 $1 \sim 3990 \text{ Pa}$ 」とは「 1 Pa 以上 3990 Pa 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。なお、第 1 の供給量（曝露量）は、処理室 201 内への改質剤の供給流量と供給時間の積（供給流量 $\times$ 供給時間）、処理室 201 内の全圧と処理室 201 内への改質剤の供給時間の積（全圧 $\times$ 供給時間）、又は処理室 201 内の分圧（全圧）と処理室 201 内への改質剤の供給流量及び供給時間との積（分圧（全圧） $\times$ 供給流量 $\times$ 供給時間）であっても良い。処理室 201 内への改質剤の供給流量は、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 の曝露量は、処理室 201 内の分圧と処理室 201 内への改質剤の供給時間の積とすることが好ましい。

[0052] なお、好ましくは、ウエハ200への改質剤の曝露量（第1の曝露量）は、表面に凹部が形成されているウエハ200に対して、凹部の開口側（凹部の上部側）に、改質剤の分子が、飽和吸着する量とする。換言すると、好ましくは、ウエハ200への改質剤の曝露量は、表面に凹部が形成されているウエハ200に対して、凹部の開口側（凹部の上部側）への改質剤の分子の吸着量が飽和する量とする。

[0053] なお、本開示における飽和とは、ウエハ200の吸着可能なサイトが全部埋まってなくてもよく、実質的に飽和していればよい。つまり、生産性向上のため、完全に飽和していない状態であってもよく、言い換えると、反応が完全に収束していない状態であってもよい。例えば、上述のM1、M2、M3に対応するカーブ上の完全に飽和していない状態を用いる物も、本開示における飽和吸着と称しても良い。上述のカーブ上の一つの供給時間であれば、本開示の少なくとも1つの効果を得ることができる。このようなカーブが得られる供給時間の領域で供給時間を設定する場合は、飽和吸着特性を利用した供給と呼ぶこともできる。

[0054] ウエハ200に供給する改質剤は、例えば、ハロゲン元素含有剤である。ハロゲン元素含有剤は、第17族元素の少なくとも1つ以上を含む物質である。このような物質としては、例えば、フッ化水素（HF）、塩化水素（HCl）、臭化水素（HBr）、及びヨウ化水素（HI）等の様なハロゲン化水素物剤がある。また、改質剤は、ハロゲン元素で構成される物質であっても良く、例えば、フッ素（F₂）、塩素（Cl₂）、臭素（Br₂）、及びヨウ素（I₂）であっても良い。また、改質剤は、三フッ化窒素（NF₃）、及び三フッ化塩素（ClF₃）の様な、二種類のハロゲン元素を含む物質であっても良い。なお、ハロゲン元素は、好ましくは、原料に含まれるハロゲン元素と同種の元素を含む。好ましくは、改質剤には、分極性が高い物質が用いられる。このような分極性が高い物質とは、例えば、ハロゲン化水素物であり、具体的には、HClである。このような分極性の高い物質の分子は、ウエハ200に吸着し易い。また、分極性の高い物質は、後述の原料自体の吸着の

他、原料の分解によって生じる分解物（分解生成物）の吸着を抑制することができる。ウエハ２００への吸着性を考慮しない場合には、改質剤に Cl_2 の様な物質を用いることができる。この Cl_2 は、ハロゲン化水素物と比較して、分極性は小さいが、ハロゲン化水素物の分子サイズよりも大きい。 Cl_2 は、分子サイズが大きいことで、原料の分子や、原料の分解によって生じる分解物の吸着を妨げる効果を奏する。即ち、吸着阻害物が、立体障害となる。なお、原料の分解物は、ウエハ２００の表面で生じる場合と、ウエハ２００上の空間で生じる場合がある。

[0055] このような改質剤をウエハ２００に供給することで、ウエハ２００の表面に吸着阻害物を形成する。吸着阻害物は、ハロゲン元素を含む分子やハロゲン元素そのものである。

[0056] また、改質剤を第１の曝露量でウエハ２００に曝露（供給）することにより、ウエハ２００の表面に形成された凹部の上部側に、改質剤の分子や、改質剤分子の一部を吸着させることができる。

[0057] なお、改質剤は、前述したような無機物に限るものではなく、有機物系の改質剤であっても良い。有機物系の改質剤とは、例えば、アルキル基（アルキルリガンド）を含む物質である。アルキル基は、例えば、メチル基である。メチル基は、電氣的に陰性であり、陰性の原料分子と反発するため、当該原料分子と結合し難い。例えば、メチル基（ $\text{Me}-$ ）と、原料分子に含まれるハロゲン（ $\text{Cl}-$ ）は、互いに陰性であるため、結合し難い。ここで Me はメチルを意味する。即ち、アルキル基を含む物質を、ウエハ２００の特定箇所（凹部）に吸着させておくことで、その後に供給される原料がウエハ２００の特定箇所（凹部）に吸着されることを抑制することができる。なお、アルキル基を含む物質としては、例えば、ヘキサメチルジシラザン、ジメチルアミノトリメチルシラン、トリメチルシラノール、及びトリエチルシラノール等がある。

[0058] 改質剤の供給開始から所定時間経過後、例えば１～６００秒後に、コントローラ１２１は、ガス供給管３３０のバルブ３３４を閉じて、改質剤の供給を停止する。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もしくは吸着阻害物の形成に寄与した後の改質剤を処理室201内から排除する。

[0059] (原料の供給工程：ステップC)

コントローラ121は、バルブ314を開き、ガス供給管310内に原料を流す。原料は、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内に供給された原料は、排気管231から排気される。これにより、ウエハ200に対して原料が供給される。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N₂ガス等の不活性ガスを流す。ガス供給管510内を流れたN₂ガスは、MFC512により流量調整された後、原料と一緒に処理室201内に供給される。処理室201内に供給されたN₂ガスは、排気管231から排気される。このとき、ノズル420、430内への原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N₂ガスを流しても良い。N₂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。

[0060] 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の範囲内の圧力であって、例えば500Paとする。MFC312で制御する原料の供給流量は、例えば0.1～5000sccm、好ましくは10～1000sccmとする。原料の供給時間は、例えば0.1～20秒とする。ここで、ウエハ200への原料の供給は、ウエハ200への原料の吸着が、セルフリミットとなる条件で行ってもよいし、ノンセルフリミットとなる条件で行ってもよい。ウエハ200への原料の吸着がセルフリミットとなる条件で行うとは、ウエハ200への原料の吸着量が飽和する条件で行うことであり、具体的には、ウエハ200に対して、原料の飽和吸着量以上の量の原料を供給することをいう。また、ウエハ200への原料の吸着がノンセルフリミットとなる条件で行うと

は、ウエハ200への原料の吸着量が不飽和となる条件で行うことであり、具体的には、ウエハ200に対して、原料の飽和吸着量よりも少ない量の原料を供給することをいう。原料の供給量は、事前に改質剤を供給しない場合の原料の供給量よりも少なく設定される。上述したように、ステップBにおいて事前に改質剤を供給していることにより、事前に改質剤を供給しない場合に比べて、吸着量を飽和させるために必要な原料の量を少なくすることができる。なお、本開示における原料の供給量とは、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0.1～20.0slm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250～850℃、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2の曝露量も、処理室201内への原料の供給流量と供給時間の積（供給流量×供給時間）、処理室201内の全圧と処理室201内への原料の供給時間の積（全圧×供給時間）、又は処理室201内の分圧（全圧）と処理室201内への原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）であっても良い。処理室201内への原料の供給流量は、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2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の積とすることが好ましい。

[0061] なお、本ステップにおいて、ウエハ200に対して原料とともに供給するN₂ガス等の不活性ガスの供給量を調整することにより、本ステップを行うことでウエハ200上に形成される層の厚さを調整することができる。本ステップにおいて供給される不活性ガスは、原料の希釈ガスとして作用するので、不活性ガスの供給量を減少させることにより、ウエハ200上に形成される前記層の厚さを増加させることができる。また、不活性ガスの供給量を増加させることにより、ウエハ200上に形成される層の厚さを減少させることができる。

- [0062] また、本開示におけるウエハ２００へのガスの曝露量（供給量）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内のガス（改質剤又は原料）の分圧と、処理室２０１内へのガス（改質剤は原料）の供給時間の積（分圧×時間）で調整することができる。
- [0063] 本開示における第２の曝露量（吸着量）を第１の曝露量（吸着量）よりも多くするには、上記の第２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１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。
- [0064] なお、原料を貯留部７０１に溜めて、貯留部７０１から処理室２０１内に原料を供給する様にしても良い。貯留部７０１に溜めた原料を処理室２０１内に供給する場合には、処理室２０１内への原料の供給時間が、処理室２０１内への改質剤の供給時間よりも短くなることがある。この場合、例えば、処理室２０１内の原料の分圧（全圧）と処理室２０１内への原料の供給時間の積が、処理室２０１内の改質剤の分圧（全圧）と処理室２０１への改質剤の供給時間の積よりも大きくなるように、原料及び改質剤の曝露量（第１の曝露量及び第２の曝露量）が調整される。なお、原料の供給工程（第３の工程）において、処理室２０１内への原料の供給は、１回行うだけで無く、複数回行う様にしても良い。処理室２０１内への原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内への原料の供給を停止する。また、処理室２０１内への原料の供給を複数回行う場合、少なくとも１回は、貯留部７０１に溜めた原料を処理室２０１内へ供給しても良い。例えば、処理室２０１内への原料の供給を２回以上行う場合、１回目は、貯留部７０１に溜めた原料を処理室２０１内へ供給し、２回目は、貯留部７０１に原料を溜めない状態で原料を処理室２０１内へ供給する。なお、１回目と２回目の間には、処理室２０１内への原料の供給を停止する。また、処理室２０１内への原料の供給の停止に合わせて、処理室２０１内を排気（減圧）しても良いし、排気に合わせて処理室２０１内に不活性ガスを供給しても良い。

。なお、処理室201内への原料の供給と停止は、例えば、バルブ702の開閉で制御される。

- [0065] ウエハ200に供給する原料としては、例えば、ウエハ200上に形成される膜を構成する（膜に含まれる）主元素を含む。主元素は、例えば、Siである。原料として、例えば、Siを含むシラン系ガスを用いることができる。シラン系ガスとしては、例えば、Siおよびハロゲン元素を含むガス、すなわち、ハロシランガスを用いることができる。ハロゲン元素には、塩素（Cl）、フッ素（F）、臭素（Br）、ヨウ素（I）等が含まれる。ハロシランガスとしては、例えば、SiおよびClを含むクロロシランガスを用いることができる。
- [0066] 原料としては、例えば、モノクロロシラン（ SiH_3Cl ）ガス、ジクロロシラン（ SiH_2Cl_2 ）ガス、トリクロロシラン（ SiHCl_3 ）ガス、テトラクロロシラン（ SiCl_4 ）ガス、ヘキサクロロジシランガス（ Si_2Cl_6 、略称：HCDS）ガス、及びオクタクロロトリシラン（ Si_3Cl_8 ）ガス等のクロロシランガスを用いることができる。原料としては、これらのうち1以上を用いることができる。好ましくは、 Si_2Cl_6 や Si_3Cl_8 等の第14族元素の原子を二つ以上含む材料が用いられる。第14族元素の原子を二つ以上含む材料とは、言い換えると、A-A結合を含む材料である。ここでAは、第14族元素である。A-A結合は、その結合が切れやすい。そのため、容易に分解しやすい。
- [0067] 原料としては、クロロシランガスの他、例えば、テトラフルオロシラン（ SiF_4 ）ガス、ジフルオロシラン（ SiH_2F_2 ）ガス等のフルオロシランガスや、テトラブロモシラン（ SiBr_4 ）ガス、ジブロモシラン（ SiH_2Br_2 ）ガス等のブロモシランガスや、テトラヨードシラン（ SiI_4 ）ガス、ジヨードシラン（ SiH_2I_2 ）ガス等のヨードシランガスを用いることもできる。原料としては、これらのうち1以上を用いることができる。
- [0068] 原料としては、これらの他、例えば、Siおよびアミノ基を含むガス、すなわち、アミノシランガスを用いることもできる。アミノ基とは、アンモニ

ア、第一級アミン又は第二級アミンから水素（H）を除去した1価の官能基のことであり、 $-NH_2$ 、 $-NHR$ 、 $-NR_2$ のように表すことができる。なお、Rはアルキル基を示し、 $-NR_2$ の2つのRは、同一であってもよいし、異なってもよい。

[0069] 原料としては、例えば、テトラキス（ジメチルアミノ）シラン（ $Si[(N(CH_3)_2)]_4$ ）ガス、トリス（ジメチルアミノ）シラン（ $Si[(N(CH_3)_2)]_3H$ ）ガス、ビス（ジエチルアミノ）シラン（ $Si[(N(C_2H_5)_2)]_2H_2$ ）ガス、ビス（ターシャリーブチルアミノ）シラン（ $SiH_2[NH(C_4H_9)]_2$ ）ガス、及び（ジイソプロピルアミノ）シラン（ $SiH_3[N(C_3H_7)_2]$ ）ガス等のアミノシランガスを用いることもできる。原料としては、これらのうち1以上を用いることができる。

[0070] 本開示では、原料として、HCDSガスを用いた例について説明する。原料として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、所定の厚さの塩素（Cl）を含むシリコン（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、原料の分子の物理吸着や化学吸着、原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、原料の熱分解によるSiの堆積等により形成され得る。なお、本開示において、分解生成物とは、原料のリガンド、又は原料のリガンドの一部とも呼ぶ。原料として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, 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。

[0071] また、HCDSガスの供給前に、改質剤が供給され、ウエハ200の表面上には、改質剤により、吸着阻害物が形成されている。改質剤として、HC

l ガスが用いられている場合、ウエハ200の表面には、HClやHClの一部であるClの様な吸着阻害物が形成されている。このような吸着阻害物は、HCDsガス分子の吸着や、SiCl_xの吸着を抑制する。つまり、吸着阻害物があることで、原料のリガンドの一部の吸着を抑制することができる。なお、吸着阻害物を構成する分子（原子）の構成により、SiCl_xの内、特定のxの数のSiCl_xの吸着を抑制することができる。

[0072]（残留ガス除去）

原料の供給を開始してから所定時間経過後であって例えば1～60秒後に、コントローラ121は、ガス供給管310のバルブ314を閉じて、原料の供給を停止する。つまり、原料をウエハ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もしくは層形成に寄与した後の原料を処理室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、N₂ガスの処理室201内への供給を維持してもよい。N₂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N₂ガスを供給する場合、処理室201内に残留する未反応もしくは層形成に寄与した後の原料を処理室201内から排除する効果を高めることができる。

[0073]（反応体供給：ステップD）

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、反応体を流す。反応体は、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内に供給された反応体は、排気管231から排気される。このときウエハ200に対して、反応体が供給される。また、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内は流れた N_2 ガスは反応体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。またガス供給管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。これにより、ノズル430内への反応体の進入が抑制される。またガス供給管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内への反応体の進入が抑制される。

[0074] 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の範囲内の圧力であって、例えば5000Paとする。MFC322で制御する反応体の供給流量は、例えば1～50slm、好ましくは1～10slmの範囲内の流量とする。反応体の供給時間は、例えば1～120秒とする。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。なお、本開示における反応体の供給量とは、例えば、処理室201内の反応体の分圧と、処理室201内への反応体の供給時間の積（分圧×時間）である。このときヒータ207の温度は、ウエハ200の温度が、例えば250～850℃、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、本開示における反応体の供給量も、処理室201内への反応体の供給流量と供給時間の積（供給流量×供給時間）、処理室201内の全圧と処理室201内への反応体の供給時間の積（全圧×供給時間）、又は処理室201内の分圧（全圧）と処理室201内への反応体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）であっても良い。処理室201内への反応体の供給流量は、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、反応体の供給量は、処理室201内の分圧と処理室201内への反応体の供給時間の積とすることが好ましい。

[0075] なお、ウエハ200への反応体の供給量（暴露量、吸着量）は、好ましくは、ウエハ200への反応体の分子の吸着量が飽和する量とする。換言すると、ウエハ200への反応体の供給量は、好ましくは、反応体の分子が、ウエハ200に飽和吸着する量とする。

[0076] なお、本ステップでは、反応体の供給量を調整することにより、本ステップを行うことでウエハ200上に形成される層の厚さを調整することができる。例えば、本ステップにおいて反応体の供給量を増加させることにより、本ステップを行うことでウエハ200上に形成される層の厚さを増加させることができる。また、本ステップにおいて反応体の供給量を減少させることにより、本ステップを行うことでウエハ200上に形成される層の厚さを減少させることができる。

[0077] ウエハ200に供給する反応体としては、例えば、窒化ガス（窒化剤）である窒素（N）及び水素（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。

[0078] 反応体としては、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。反応体としては、これらのうち1以上を用いることができる。なお、反応体が水素を含む場合、反応体を還元剤と呼ぶことができる。また、還元剤が、ガスの場合、還元ガスとも呼ぶ。

[0079] 反応体としては、これらの他、例えば、窒素（N）、炭素（C）及び水素（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。

[0080] 反応体としては、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、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、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、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、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。反応体としては、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。

[0081] (残留ガス除去)

反応体の供給を開始してから所定時間経過後であって例えば1～1200秒後に、コントローラ121は、ガス供給管320のバルブ324を閉じて、反応体の供給を停止する。そして、上述した第2の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反応体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。

[0082] (所定回数実施)

上記したステップA、ステップB、ステップC、ステップDを順に行うサイクルを少なくとも1回以上(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200上に、所定の厚さの原料に含まれる元素の膜を形成する。例えば、ウエハ200上に、シリコン窒化膜(SiN膜)を形成することができる。上述のサイクルは、複数回繰り返すのが好ましい。

[0083] (パージおよび大気圧復帰)

コントローラ121は、ガス供給管510、520、530のそれぞれから N_2 ガスを処理室201内へ供給する。処理室201内へ供給された N_2 ガスは、排気管231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201内が不活性ガスでパージされ、処理室201内に残留するガスや反応副生成物が処理室201内から除去される。その後、処理

室 201 内の雰囲気の不活性ガスに置換され、処理室 201 内の圧力が常圧（大気圧）に復帰される。

[0084] （ウエハ搬出）

その後、ポートエレベータ 115 によりシールキャップ 219 が下降されて、アウトチューブ 203 の下端が開口される。そして、処理済のウエハ 200 がポート 217 に支持された状態でアウトチューブ 203 の下端からアウトチューブ 203 の外部に搬出される。その後、処理済のウエハ 200 は、ポート 217 より取り出される。

[0085] （3）本態様による効果

本態様によれば、以下に示す 1 つまたは複数の効果を得ることができる。

[0086] （a）ステップ C を行う前にステップ A、B を行うことにより、ステップ C において、原料をウエハ 200 に飽和吸着しやすくなる。これにより、原料の吸着量がウエハ面内で均一になるので、ウエハ面内膜厚均一性を向上させることができる。また、これにより、膜密度などの膜質をウエハ面内において均一することができるので、膜のウエハ面内屈折率を一定にすることができる。

[0087] ステップ A、B を行うことにより、次に行うステップ C において、所望のサイクルレート（実質的には 1 サイクルあたりにウエハ 200 に吸着する原料の量）を得ることができる。例えば、ステップ B において改質剤を供給することにより、ステップ C におけるサイクルレートを小さくすることができるので、ステップカバレッジおよび埋め込み特性を向上させることができる。

[0088] ステップ B においてウエハ 200 に改質剤を供給することにより、ウエハ 200 の特定箇所に原料が多量に吸着することを抑制することができる。そのため、ウエハ 200 の特定箇所の膜厚が厚くなることを抑制し、他の箇所の膜厚を増加させることができる。また、ウエハ 200 の特定箇所に吸着する原料の分子を他の箇所に到達させることができる。言い換えると、ウエハ 200 の特定箇所での原料の消費量を低減させ、ウエハ 200 の他の箇所で

の原料の消費量を増加させることができる。ここで、特定の箇所とは、例えば、次の箇所である。ウエハ200のノズルに近接する箇所、又はウエハ200に凹部が形成されている場合、凹部の上部側等である。特定箇所がウエハ200のノズルに近接する箇所である場合、膜の特性としてのウエハ200の面内の膜厚均一性を向上させることができる。特定箇所が凹部の上部側の場合、凹部の上部側での原料の吸着量（消費量）を低減させ、凹部の底側での原料の吸着量（消費量）を増加させることができる。これにより、凹部内の壁や底に形成される膜の、凹部の深さ方向の膜厚均一性を向上させることができる。即ち、膜の特性としてのステップカバレッジを向上させることができる。ここで、凹部とは、トレンチやホールである。また、ホールとは、ブラインドホールや、スルーホールを含みえる。

[0089] (b) 事前にステップA, Bを行うことにより、ステップCにおいて、気相中で分解しやすい原料、例えば第14族元素を二つ以上含む原料を用いている場合であっても、ウエハ200に形成される膜の均一性、特に、凹部のステップカバレッジを向上させることができる。気相中で分解しやすい原料は、例えば、クロロシラン系のガスであり、具体的には、HCDSガスがある。HCDSを用いる場合、HCDSの分解により、分解生成物として、例えば、 SiCl_2 と SiCl_4 が生じる。このうち、 SiCl_2 については、CVD反応を生じさせる。CVD反応が生じることにより、ウエハ200に対する原料の供給時間とウエハ200の膜厚（1サイクル当たりの膜厚）の増加の関係が、飽和関係にならない。即ち、不飽和の特性が得られる。なお、不飽和の特性とは、ウエハ200に対する原料の供給時間が増加しても、ウエハ200の膜厚（1サイクル当たりの膜厚）が所定の値に収束しない特性を意味する。この不飽和の特性が得られる条件で、ウエハ200に膜を形成した場合、ウエハ200の特定箇所の膜厚が増加するため、ウエハ200の膜厚均一性が悪化する可能性がある。凹部に形成される膜の特性についてはステップカバレッジが悪化する可能性がある。本開示の技術によれば、ステップBにおいて、ウエハ200に対して改質剤を供給することにより、この

SiCl_2 の様な不飽和の特性を生じさせる中間体が、ウエハ200に吸着することを抑制することができる。この結果として、ウエハ200の膜厚均一性を向上させることができる。また、凹部を有するウエハ200を処理した場合には、凹部内に形成される膜のステップカバレッジを向上することができる。この様な分解生成物の内、 SiCl_2 の生成量は、ウエハ200に対するHCDSガスの供給時間と比例関係にある。即ち、ウエハ200に対するHCDSガスの供給時間が増え、 SiCl_2 の生成量が増加する。この SiCl_2 の生成量の増加は、ウエハ200に対するHCDS供給時間の増加に伴い、処理室201内でのHCDS分子の滞在時間が増加することによる。すなわち、処理室201内でのHCDS分子の滞在時間が増加すると、HCDS分子が、処理室201内で加熱される時間が長くなり、熱分解される分子の数が増えるためと考えられる。 SiCl_2 の生成量やウエハ200への SiCl_2 の吸着量を減らすためには、ウエハ200に対するHCDSガスの供給時間を減らすことが好ましい。ウエハ200に対するHCDSガスの供給時間を減らすには、貯留部701を用いて、ウエハ200に対するHCDSガスを瞬間的に供給（フラッシュ供給とも呼ぶ）することが好ましい。

- [0090] (c) ステップAで設定する改質剤の供給量を、ウエハ200に対して原料が飽和吸着特性を発揮することが可能となる量とすることにより、上述の効果を確実に得ることができる。
- [0091] (d) 改質剤の供給量を調整することにより、改質剤の供給量に対応するカーブ（原料の飽和吸着特性を示すカーブ、図5参照）を調整することができる。例えば、改質剤の供給量を増加（減少）させることにより、上述のカーブを変化させ、原料の吸着量が飽和に至るまでの原料の供給量を減少（増加）させることができる。原料の供給時間を短くすることができる。すなわち、ウエハ200の処理時間を短縮することができ、半導体デバイスの製造スループットを向上させることができる。
- [0092] (e) ステップAでは、改質剤の供給流量、改質剤の供給時間、および改質剤供給時の処理圧力の少なくともいずれかにより、改質剤の供給量が設定

される。具体的には、例えば、改質剤の供給流量と改質剤供給時の処理圧力とにより、または改質剤の供給流量と改質剤の供給時間とにより、改質剤の供給量が設定される。このように改質剤の供給量を設定することにより、上述の効果を確実に得ることができる。

[0093] (f) ハロゲン元素を含む無機系の改質剤を用いることにより、ウエハ200に形成される膜中の、改質剤に起因する不純物の量の増加を低減することができる。ここで、不純物とは、ウエハ200に形成する膜を構成する主な元素以外の元素である。一方で、有機系の改質剤の分子サイズは、無機系の改質剤の分子サイズと比較して、大きい。そのため、改質剤として有機系の改質剤を用いる場合、改質剤として無機系の改質剤を用いた場合に比べて、ウエハ200への原料の吸着を阻害する立体障害として作用する改質剤の効果が大きくなる。

[0094] (g) ステップCでは、ウエハ200への原料の吸着がセルフリミットとなる条件で行われることにより、上述の効果を確実に得ることができる。また、本開示では、ステップCを行う前に、ステップA、Bを行うので、ステップA、Bを行わない場合よりも吸着量を飽和させるために必要な原料の量を少なくすることができる。

[0095] (h) ステップCでは、ウエハ200への原料の吸着がノンセルフリミットとなる条件で行う場合であっても、上述の効果の少なくとも一部を得ることができる。また、ウエハ200への原料の吸着がセルフリミットとなる条件で行うことにより、ウエハ200上に形成される層の厚さを小さく（薄く）することができるので、ステップカバレッジおよび埋め込み特性をさらに向上させることができる。

[0096] (i) ステップCでは、原料とともに不活性ガスを供給し、不活性ガスの供給量を調整することにより、ステップCを行うことでウエハ200上に形成される層の厚さを調整することができる。このように、ステップCでは、（原料の供給量だけでなく）原料とともに供給する不活性ガスの供給量によっても、ウエハ200上に形成される層の厚さを調整することができる。本

ステップにおいて供給される不活性ガスは、原料の希釈ガスとして作用するので、不活性ガスの供給量を減少させることにより、ステップCを行うことでウエハ200上に形成される層の厚さを増加させることができる。また、不活性ガスの供給量を増加させることにより、ステップCを行うことでウエハ200上に形成される層の厚さを減少させることができる。

[0097] (j) 原料が、ウエハ200に形成される膜に含まれる主元素と、ハロゲン元素と、を含む場合にも上述の効果をを得ることができる。

[0098] (k) 改質剤がハロゲン元素を含む場合、また、原料と改質剤が、いずれもハロゲン元素を含む場合にも上述の効果をを得ることができる。

[0099] (l) ステップDでは、反応体の供給量を調整することにより、ステップDを行うことでウエハ200上に形成される層の厚さを調整することができる。例えば、反応体の供給量を増加させることにより、ステップDを行うことでウエハ200上に形成される層の厚さを増加させることができる。また、反応体の供給量を減少させることにより、ステップDを行うことでウエハ200上に形成される層の厚さを減少させることができる。

[0100] なお、上述の効果の様に、改質剤は、原料の分子が、ウエハ200に吸着を抑制する他に、反応体をウエハ200から脱離することを促進する。言い換えると、ウエハ200の表面状態を改質している。それ故、ここで用いる改質剤は、後処理ガス、ポストトリートメントガス、トリートメントガス、改質ガス、脱離促進ガス、とも呼ぶ。また、本開示の原料の供給時の改質剤についても、ウエハ200の表面状態（表面特性、吸着特性）を変えていることから、前処理、プリトリートメントガス、トリートメントガス、改質ガスとも呼ぶことができる。

[0101] <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。

[0102] 例えば、上記態様では、原料として、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、原料に、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つ以上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。本態様においても、上述の態様と同様の効果が得られる。

[0103] また、上記態様では、反応体として、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、反応体として、酸素元素を含むガスを用いて、酸化膜をウエハ200上に形成しても良い。酸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。また、反応体として、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良い。本態様においても、上述の態様と同様の効果が得られる。

[0104] また、反応体として、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上に形成しても良い。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、ゲルマン系ガス等の単核母体水素化物のガスがある。また、反応体としては、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良い。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。本態様においても、上述の態様と同様の効果が得られる。

[0105] また、上記態様では、反応体をガス供給管320、ノズル420から供給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、ガス供給管320、ノズル420に加えて、ガス供給管330、ノズル430からも反

応体を供給する様に構成しても良い。この様に供給するには、例えば、ガス供給管320とガス供給管330とを接続する接続管703と、接続管703にバルブ704を設ける構成がある。反応体をガス供給管330とガス供給管320の両方から供給する場合、バルブ334を閉じ、バルブ704を開ける。なお、この構成は、原料を供給するガス供給管310、ノズル410の両サイドから反応体を供給する構成となる。この様に構成することにより、ウエハ200の面内への反応体の供給量を均一化させることができる。この結果として、ウエハ200に形成される膜の、ウエハ200面内の膜厚均一性を向上させることができる。また、ウエハ200に形成された複数の凹部内の膜厚均一性も向上させることができる。

[0106] また、上記態様では、改質剤をガス供給管330、ノズル430から供給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、ガス供給管330、ノズル430に加えて、ガス供給管320、ノズル420からも改質剤を供給する様に構成しても良い。この様に供給するには、例えば、ガス供給管320とガス供給管330とを接続する接続管703と、接続管703にバルブ704を設ける構成がある。改質剤をガス供給管330とガス供給管320の両方から供給する場合、バルブ324を閉じ、バルブ704を開ける。なお、この構成は、原料を供給するガス供給管310、ノズル410の両サイドから改質剤を供給する構成となる。この様に構成することにより、ウエハ200の面内への改質剤の供給量を均一化させることができる。この結果として、ウエハ200に形成される膜の、ウエハ200面内の膜厚均一性を向上させることができる。また、ウエハ200に形成された複数の凹部内の膜厚均一性も向上させることができる。

[0107] また、上記態様では、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成膜する場合にも、好適に適用できる。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。これらの基板処理装置を用いる場合においても、上述の態様と同様なシーケンス、処理条件にて成膜を行うことができる。

[0108] 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）行うようにしても良く、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良い。

[0109] 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（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（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（複数用意する）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（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内に記録され、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。また、オペレータの操作負担（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。

[0110] また、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。

[0111] また、上記態様や変形例は、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、処理条件は、例えば、上記実施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。

[0112] 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。

符号の説明

[0113] 200・・・ウエハ（基板）

請求の範囲

- [請求項1] （a）改質剤の供給量と基板に対する原料の飽和吸着特性との関係に基づいて、前記改質剤の供給量を設定する工程と、
 （b）設定した供給量に基づいて、前記改質剤を前記基板に供給する工程と、
 を有する基板処理方法。
- [請求項2] （a）で設定する供給量は、前記基板に対して前記原料が前記飽和吸着特性を発揮することが可能となる量である
 請求項1に記載の基板処理方法。
- [請求項3] （a）では、前記改質剤の供給流量、前記改質剤の供給時間、および前記改質剤供給時の処理圧力の少なくともいずれかにより、前記供給量が設定される
 請求項2に記載の基板処理方法。
- [請求項4] （a）では、前記改質剤の供給流量と前記改質剤供給時の処理圧力とにより、前記供給量が設定される
 請求項2に記載の基板処理方法。
- [請求項5] （a）では、前記改質剤の供給流量と前記改質剤の供給時間とにより、前記供給量が設定される
 請求項1に記載の基板処理方法。
- [請求項6] （c）前記原料を前記基板に供給する工程を更に有する
 請求項1に記載の基板処理方法。
- [請求項7] （c）は、前記基板への前記原料の吸着がセルフリミットとなる条件で行われる
 請求項6に記載の基板処理方法。
- [請求項8] （c）は、前記基板への前記原料の吸着がノンセルフリミットとなる条件で行われる
 請求項6に記載の基板処理方法。
- [請求項9] （c）では、前記原料とともに不活性ガスを供給し、前記不活性ガ

スの供給量を調整することにより、（c）を行うことで前記基板上に形成される層の厚さを調整する

請求項 6 に記載の基板処理方法。

[請求項10] （c）では、前記不活性ガスの供給量を減少させることにより、（c）を行うことで前記基板上に形成される前記層の厚さを増加させる請求項 9 に記載の基板処理方法。

[請求項11] （c）では、前記不活性ガスの供給量を増加させることにより、（c）を行うことで前記基板上に形成される前記層の厚さを減少させる請求項 9 に記載の基板処理方法。

[請求項12] （d）反応体を前記基板に供給する工程を更に有し、
（d）では、前記反応体の供給量を増加させることにより、（d）を行うことで前記基板上に形成される層の厚さを増加させる請求項 6 に記載の基板処理方法。

[請求項13] （d）反応体を前記基板に供給する工程を更に有し、
（d）では、前記反応体の供給量を減少させることにより、（d）を行うことで前記基板上に形成される層の厚さを減少させる請求項 6 に記載の基板処理方法。

[請求項14] 前記原料は、前記基板に形成される膜に含まれる主元素と、ハロゲン元素と、を含む
請求項 1 に記載の基板処理方法。

[請求項15] 前記原料は、各分子中に第 1 4 族元素の原子を二つ以上含む
請求項 1 に記載の基板処理方法。

[請求項16] 前記改質剤は、ハロゲン元素を含む
請求項 1 に記載の基板処理方法。

[請求項17] 前記原料と前記改質剤は、いずれもハロゲン元素を含む
請求項 1 に記載の基板処理方法。

[請求項18] （a）改質剤の供給量と基板に対する原料の飽和吸着特性との関係に基づいて、前記改質剤の供給量を設定する工程と、

(b) 設定した供給量に基づいて、前記改質剤を前記基板に供給する工程と、

を有する半導体装置の製造方法。

[請求項19]

(a) 改質剤の供給量と基板に対する原料の飽和吸着特性との関係に基づいて、前記改質剤の供給量を設定する手順と、

(b) 設定した供給量に基づいて、前記改質剤を前記基板に供給する手順と、

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。

[請求項20]

基板に改質剤を供給する改質剤供給系と、

(a) 改質剤の供給量と基板に対する原料の飽和吸着特性との関係に基づいて、前記改質剤の供給量を設定する処理と、(b) 設定した供給量に基づいて、前記改質剤を前記基板に供給する処理と、

を行わせる様に前記改質剤供給系を制御することが可能なように構成された制御部と、

を有する基板処理装置。