

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] 本開示は、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] 半導体装置の製造工程の一工程として、加熱された基板に対して酸化ガスを含む処理ガスを供給することで、基板上に、低誘電率膜を形成する工程が行われることがある（例えば特許文献1～4参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2011-238894号公報

特許文献2：特開2014-38923号公報

特許文献3：特開2014-60302号公報

特許文献4：特開2013-140944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を低誘電率膜としつつ、この膜の下地が金属元素含有膜である場合にその酸化を抑制することが可能な技術を提供することを目的とする。

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）表面に導電性の金属元素含有膜が露出した基板を、第1温度下で処理室内へ搬入する工程と、

（b）前記処理室内において、前記基板を前記第1温度よりも高い第2温

度まで昇温させつつ、前記基板に対して還元ガスを供給する工程と、

(c) 前記処理室内において、前記第2温度下で、前記基板に対して酸化ガス非含有の第1処理ガスを供給することで、前記金属元素含有膜上に、シリコンと、窒素および炭素のうち少なくともいずれかと、を含み酸素非含有の第1膜を形成する工程と、

(d) 前記処理室内において、前記第1温度よりも高い第3温度下で、前記基板に対して酸化ガスを含む第2処理ガスを供給することで、前記第1膜上に、シリコン、酸素、炭素、および窒素を含む第2膜を前記第1膜よりも厚く形成する工程と、

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を低誘電率膜としつつ、この膜の下地が金属元素含有膜である場合にその酸化を抑制す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]本開示の一態様で好適に用いられる基板処理装置の縦型処理炉の概略構成図であり、処理炉部分を縦断面図で示す図である。

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

[図3]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]本開示の一態様における基板処理シーケンスを示す図である。

[図5]本開示の一態様における第1成膜でのガス供給シーケンスを示す図である。

[図6]本開示の一態様における第2成膜でのガス供給シーケンスを示す図である。

[図7] (a) は表面にW膜が露出した処理対象のウェハの表面における断面拡大図であり、(b) はランプアップ+H₂プリフローを実施してW膜の表面が

ら自然酸化層を除去した後のウエハの表面における断面拡大図であり、(c)は第1成膜を実施してW膜上にSiN膜を形成した後のウエハの表面における断面拡大図であり、(d)は第2成膜を実施してSiN膜上にSiOCN膜を形成すると共に、第1成膜で形成したSiN膜をSiON膜へ改質させた後のウエハの表面における断面拡大図である。

[図8]第2成膜の前に第1成膜を行うことによるW膜の酸化抑制効果に関する評価結果を示す図である。

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、主に、図1～図7を用いて説明する。

[0009] (1) 基板処理装置の構成

図1に示すように、処理炉202は加熱機構(温度調整部)としてのヒータ207を有する。ヒータ207は円筒形状であり、保持板に支持されることにより垂直に据え付けられている。ヒータ207は、ガスを熱で活性化(励起)させる活性化機構(励起部)としても機能する。

[0010] ヒータ207の内側には、ヒータ207と同心円状に反応管203が配設されている。反応管203は、例えば石英(SiO₂)または炭化シリコン(SiC)等の耐熱性材料により構成され、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。反応管203の下方には、反応管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、例えばステンレス鋼(SUS)等の金属材料により構成され、上端およ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の上端部は、反応管203の下端部に係合しており、反応管203を支持するように構成されている。マニホールド209と反応管203との間には、シール部材としてのリング200aが設けられている。反応管203はヒータ207と同様に垂直に据え付けられている。主に、反応管203とマニホールド209とにより処理容器(反応容器)が構成される。処理容器の筒中空部には処理室201が形成される。処理室201は、基板としてのウエハ200を収容可能

に構成されている。この処理室 201 内でウエハ 200 に対する処理が行われる。

[0011] 処理室 201 内には、第 1 供給部、第 2 供給部としてのノズル 249 a, 249 b が、マニホールド 209 の側壁を貫通するようにそれぞれ設けられている。ノズル 249 a, 249 b を、それぞれ第 1 ノズル、第 2 ノズルとも称する。ノズル 249 a, 249 b は、それぞれ、石英または SiC 等の耐熱性材料である非金属材料により構成されている。ノズル 249 a, 249 b は、それぞれ、複数種のガスの供給に用いられる共用ノズルとして構成されている。

[0012] ノズル 249 a, 249 b には、第 1 配管、第 2 配管としてのガス供給管 232 a, 232 b がそれぞれ接続されている。ガス供給管 232 a, 232 b は、それぞれ、複数種のガスの供給に用いられる共用配管として構成されている。ガス供給管 232 a, 232 b には、ガス流の上流側から順に、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）241 a, 241 b および開閉弁であるバルブ 243 a, 243 b がそれぞれ設けられている。ガス供給管 232 a のバルブ 243 a よりも下流側には、ガス供給管 232 e, 232 g がそれぞれ接続されている。ガス供給管 232 e, 232 g には、ガス流の上流側から順に、MFC 241 e, 241 g、バルブ 243 e, 243 g がそれぞれ設けられている。ガス供給管 232 b のバルブ 243 b よりも下流側には、ガス供給管 232 c, 232 d, 232 f, 232 h がそれぞれ接続されている。ガス供給管 232 c, 232 d, 232 f, 232 h には、ガス流の上流側から順に、MFC 241 c, 241 d, 241 f, 241 h、バルブ 243 c, 243 d, 243 f, 243 h がそれぞれ設けられている。ガス供給管 232 a ~ 232 h は、例えば SUS 等の金属材料により構成されている。

[0013] 図 2 に示すように、ノズル 249 a, 249 b は、反応管 203 の内壁とウエハ 200 との間における平面視において円環状の空間に、反応管 203 の内壁の下部より上部に沿って、ウエハ 200 の配列方向上方に向かって立

ち上がるようにそれぞれ設けられている。すなわち、ノズル249a, 249bは、ウエハ200が配列されるウエハ配列領域の側方の、ウエハ配列領域を水平に取り囲む領域に、ウエハ配列領域に沿うようにそれぞれ設けられている。ノズル249a, 249bの側面には、ガスを供給するガス供給孔250a, 250bがそれぞれ設けられている。ガス供給孔250a, 250bは、それぞれが、平面視においてウエハ200の中心に向かって開口しており、ウエハ200に向けてガスを供給することが可能となっている。ガス供給孔250a, 250bは、反応管203の下部から上部にわたって複数設けられている。

[0014] ガス供給管232aからは、原料ガスとして、例えば、膜を構成する主元素（所定元素）としてのSiおよびハロゲン元素を含むハロシラン系ガスが、MFC241a、バルブ243a、ノズル249aを介して処理室201内へ供給される。原料ガスとは、気体状態の原料、例えば、常温常圧下で液体状態である原料を気化することで得られるガスや、常温常圧下で気体状態である原料等のことである。ハロシランとは、ハロゲノ基（ハロゲン基）を有するシランのことである。ハロゲノ基には、クロロ基、フルオロ基、ブロモ基、ヨード基等が含まれる。すなわち、ハロゲノ基には、塩素（Cl）、フッ素（F）、臭素（Br）、ヨウ素（I）等のハロゲン元素が含まれる。ハロシラン系ガスとしては、例えば、SiおよびClを含む原料ガス、すなわち、クロロシラン系ガスを用いることができる。クロロシラン系ガスとしては、例えば、ヘキサクロロジシラン（ Si_2Cl_6 、略称：HCDS）ガスを用いることができる。HCDSガスは、Si源として作用する。

[0015] ガス供給管232bからは、反応ガスとして、窒素（N）及び水素（H）含有ガスが、MFC241b、バルブ243b、ノズル249bを介して処理室201内へ供給される。N及びH含有ガスとしては、例えば、窒化水素系ガスであるアンモニア（ NH_3 ）ガスを用いることができる。 NH_3 ガスは、窒化ガス、すなわち、N源として作用する。

[0016] ガス供給管232cからは、反応ガスとして、炭素（C）含有ガスが、M

F C 2 4 1 c、バルブ 2 4 3 c、ガス供給管 2 3 2 b、ノズル 2 4 9 b を介して処理室 2 0 1 内へ供給される。C 含有ガスとしては、例えば、炭化水素系ガスであるプロピレン (C_3H_6) ガスを用いることができる。 C_3H_6 ガスは、C 源として作用する。

[0017] ガス供給管 2 3 2 d からは、反応ガスとして、酸素 (O) 含有ガスが、M F C 2 4 1 d、バルブ 2 4 3 d、ガス供給管 2 3 2 b、ノズル 2 4 9 b を介して処理室 2 0 1 内へ供給される。O 含有ガスとしては、例えば、酸素 (O_2) ガスを用いることができる。 O_2 ガスは、酸化ガス、すなわち、O 源として作用する。

[0018] ガス供給管 2 3 2 e、2 3 2 f からは、還元ガスとして、例えば、H 含有ガスである水素 (H_2) ガスが、それぞれ、M F C 2 4 1 e、2 4 1 f、バルブ 2 4 3 e、2 4 3 f、ガス供給管 2 3 2 a、2 3 2 b、ノズル 2 4 9 a、2 4 9 b を介して処理室 2 0 1 内へ供給される。

[0019] ガス供給管 2 3 2 g、2 3 2 h 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、M F C 2 4 1 g、2 4 1 h、バルブ 2 4 3 g、2 4 3 h、ガス供給管 2 3 2 a、2 3 2 b、ノズル 2 4 9 a、2 4 9 b を介して処理室 2 0 1 内へ供給される。 N_2 ガスは、パージガス、キャリアガス、希釈ガス等として作用する。

[0020] 主に、ガス供給管 2 3 2 a、M F C 2 4 1 a、バルブ 2 4 3 a により、原料ガス供給系 (S i 源供給系) が構成される。主に、ガス供給管 2 3 2 b ~ 2 3 2 d、M F C 2 4 1 b ~ 2 4 1 d、バルブ 2 4 3 b ~ 2 4 3 d により、反応ガス供給系 (N 源供給系、C 源供給系、O 源供給系) が構成される。主に、ガス供給管 2 3 2 e、2 3 2 f、M F C 2 4 1 e、2 4 1 f、バルブ 2 4 3 e、2 4 3 f により、還元ガス供給系が構成される。主に、ガス供給管 2 3 2 g、2 3 2 h、M F C 2 4 1 g、2 4 1 h、バルブ 2 4 3 g、2 4 3 h により、不活性ガス供給系が構成される。

[0021] 後述する第 1 成膜で用いる原料ガスおよび反応ガスを総称して、第 1 処理ガスとも称する。また、第 1 成膜で用いる原料ガス供給系および反応ガス供

給系を総称して、第1処理ガス供給系とも称する。また、後述する第2成膜で用いる原料ガスおよび反応ガスを総称して、第2処理ガスとも称する。また、第2成膜で用いる原料ガス供給系および反応ガス供給系を総称して、第2処理ガス供給系とも称する。

[0022] 上述の各種供給系のうち、いずれか、或いは、全ての供給系は、バルブ243a～243hやMFC241a～241h等が集積されてなる集積型供給システム248として構成されていてもよい。集積型供給システム248は、ガス供給管232a～232hのそれぞれに対して接続され、ガス供給管232a～232h内への各種ガスの供給動作、すなわち、バルブ243a～243hの開閉動作やMFC241a～241hによる流量調整動作等が、後述するコントローラ121によって制御されるように構成されている。集積型供給システム248は、一体型、或いは、分割型の集積ユニットとして構成されており、ガス供給管232a～232h等に対して集積ユニット単位で着脱を行うことができ、集積型供給システム248のメンテナンス、交換、増設等を、集積ユニット単位で行うことが可能のように構成されている。

[0023] 反応管203の側壁下方には、処理室201内の雰囲気気を排気する排気口231aが設けられている。排気口231aは、反応管203の側壁の下部より上部に沿って、すなわち、ウエハ配列領域に沿って設けられていてもよい。排気口231aには排気管231が接続されている。排気管231には、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および圧力調整器（圧力調整部）としてのAPC（Auto Pressure Controller）バルブ244を介して、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244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内の真空排気およ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、圧力センサ245により検出された圧力情報に基づいて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

るように構成されている。主に、排気管 231、APCバルブ 244、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。

[0024] 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、例えば SUS 等の金属材料により構成され、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 の下方には、後述するボート 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、反応管 203 の外部に設置された昇降機構としてのボートエレベータ 115 によって垂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、ウエハ 200 を処理室 201 内外に搬入および搬出（搬送）する搬送系（搬送機構）として構成されている。マニホールド 209 の下方には、シールキャップ 219 を降下させボート 217 を処理室 201 内から搬出した状態で、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ャッタ 219s が設けられている。シャッタ 219s は、例えば SUS 等の金属材料により構成され、円盤状に形成されている。シャッタ 219s 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 220c が設けられている。シャッタ 219s の開閉動作（昇降動作や回動動作等）は、シャッタ開閉機構 115s により制御される。

[0025] 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垂直方向に整列させて多段に支持するように、すなわち、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 等の耐熱性材料によ

り構成される。ポート217の下部には、例えば石英やSiC等の耐熱性材料により構成される断熱板218が多段に支持されている。

[0026] 反応管203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。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への通電具合を調整することで、処理室201内の温度が所望の温度分布となる。温度センサ263は、反応管203の内壁に沿って設けられている。

[0027] 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、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121e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。

[0028] 記憶装置121cは、例えばフラッシュメモリ、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や、後述する基板処理の手順や条件等が記載されたプロセスレシピ等が、読み出し可能に格納されている。プロセスレシピは、後述する基板処理における各手順をコントローラ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されたものであり、プログラムとして機能する。以下、制御プログラム、プロセスレシピ等を総称して、単に、プログラムともいう。また、プロセスレシピを、単に、レシピともいう。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、レシピ単体のみを含む場合、制御プログラム単体のみを含む場合、または、それらの両方を含む場合がある。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。

[0029] I/Oポート121dは、上述のMFC241a～241h、バルブ24

3 a ~ 2 4 3 h、圧力センサ 2 4 5、A P C バルブ 2 4 4、真空ポンプ 2 4 6、温度センサ 2 6 3、ヒータ 2 0 7、回転機構 2 6 7、ボートエレベータ 1 1 5、シャッタ開閉機構 1 1 5 s 等に接続されている。

[0030] C P U 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 からレシピを読み出すように構成されている。C P U 1 2 1 a は、読み出したレシピの内容に沿うように、M F C 2 4 1 a ~ 2 4 1 h による各種ガスの流量調整動作、バルブ 2 4 3 a ~ 2 4 3 h の開閉動作、A P C バルブ 2 4 4 の開閉動作および圧力センサ 2 4 5 に基づく A P C バルブ 2 4 4 による圧力調整動作、真空ポンプ 2 4 6 の起動および停止、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、回転機構 2 6 7 によるボート 2 1 7 の回転およ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、シャッタ開閉機構 1 1 5 s によるシャッタ 2 1 9 s の開閉動作等を制御するように構成されている。

[0031] コントローラ 1 2 1 は、外部記憶装置 1 2 3 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。外部記憶装置 1 2 3 は、例えば、H D D 等の磁気ディスク、C D 等の光ディスク、M O 等の光磁気ディスク、U S B メモリ等の半導体メモリ等を含む。記憶装置 1 2 1 c や外部記憶装置 1 2 3 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という言葉を用いた場合は、記憶装置 1 2 1 c 単体のみを含む場合、外部記憶装置 1 2 3 単体のみを含む場合、または、それらの両方を含む場合がある。なお、コンピュータへのプログラムの提供は、外部記憶装置 1 2 3 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。

[0032] (2) 基板処理工程

上述の基板処理装置を用い、半導体装置の製造工程の一工程として、基板としてのウエハ 2 0 0 上に露出した導電性の金属元素含有膜（以下、単に金

属含有膜ともいう)の表面に形成された自然酸化膜を除去し、その後、金属含有膜上に、金属含有膜の酸化を抑制しつつ低誘電率膜を形成する基板処理シーケンス例について、主に、図4～図7を用いて説明する。以下の説明において、基板処理装置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。

[0033] 図4に示す基板処理シーケンスでは、

表面に導電性の金属元素含有膜としてのタングステン(W)膜が露出したウエハ200を、第1温度下で処理室201内へ搬入するステップ(ウエハチャージ、ボートロード)と、

処理室201内において、ウエハ200を第1温度よりも高い第2温度まで昇温させつつ、ウエハ200に対して還元ガスとして H_2 ガスを供給するステップ(ランプアップ+ H_2 プリフロー)と、

処理室201内において、第2温度下で、ウエハ200に対して酸化ガス非含有の第1処理ガスとして、HCD Sガスおよび NH_3 ガスを供給することで、W膜上に、Siと、NおよびCのうち少なくともいずれかと、を含みO非含有の第1膜として、シリコン窒化膜(SiN膜)を形成するステップ(第1成膜)と、

処理室201内において、第1温度よりも高い第3温度下で、ウエハ200に対して酸化ガスを含む第2処理ガスとして、HCD Sガス、 O_2 ガス、 C_3H_6 ガス、および NH_3 ガスを供給することで、SiN膜上に、Si、O、C、およびNを含む第2膜として、シリコン酸炭窒化膜(SiOCN膜)をSiN膜よりも厚く形成するステップ(第2成膜)と、

を行う。

[0034] なお、上述の第1成膜では、ウエハ200に対してHCD Sガスおよび NH_3 ガスを供給するサイクルを所定回数行う。図5に示すガス供給シーケンスは、第1成膜において、ウエハ200に対してHCD Sガスおよび NH_3 ガスを間欠的かつ非同時に供給するサイクルを、m回(mは1以上3以下の整数)行うシーケンス例を示している。

[0035] また、上述の第2成膜では、ウエハ200に対してHCDSガス、O₂ガス、C₃H₆ガス、およびNH₃ガスを供給するサイクルを所定回数行う。図6に示すガス供給シーケンスは、第2成膜において、ウエハ200に対してHCDSガス、O₂ガス、C₃H₆ガス、およびNH₃ガスを間欠的かつ非同時に供給するサイクルを、n回（nは1以上の整数）行うシーケンス例を示している。

[0036] 本明細書では、図5に示す第1成膜のガス供給シーケンス、および、図6に示す第2成膜のガス供給シーケンスを、それぞれ便宜上、以下のように示すこともある。以下の他の態様の説明においても同様の表記を用いることとする。

[0037] $(\text{HCDS} \rightarrow \text{NH}_3) \times m \Rightarrow \text{SiN}$

[0038] $(\text{HCDS} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{O}_2 \rightarrow \text{NH}_3) \times n \Rightarrow \text{SiOCN}$

[0039] 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。

[0040] (ウエハチャージ、ボートロード)

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、シャッタ開閉機構115sによりシャッタ219sが移動させられて、マニホールド209の下端開口が開放される（シャッタオープン）。その後、図1に示すように、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内へ搬入（ボート

ロード)される。この状態で、シールキャップ219は、リング220bを介してマニホールド209の下端をシールした状態となる。

[0041] ウエハ200としては、例えば、単結晶Siにより構成されたSi基板、或いは、表面に単結晶Si膜が形成された基板を用いることができる。図7(a)に示すように、ウエハ200の表面の少なくとも一部には、導電性の金属元素含有膜であるW膜が設けられており、少なくともその一部が露出している。W膜の露出面には、自然酸化層が形成されている場合がある。W膜のうち、自然酸化層が形成されていない(酸化されていない)部分であるW層の厚さと、自然酸化層が形成されている(酸化されている)部分である WO_x の組成を有する層(以下、単にWO層ともいう)の厚さと、の比率(%)は、例えば70:30程度である。

[0042] なお、ボートロードを行う際は、W膜の酸化を抑制するため、すなわち、W膜の表面におけるさらなるWO層の形成や、既に形成されているWO層の厚さの増加等を抑制するため、処理室201内の温度を、所定の第1温度、すなわち、室温(25℃)以上200℃以下、好ましくは、室温以上150℃以下の範囲内の所定の温度とすることが望ましい。処理室201内の温度が200℃超となると、ボートロードを行う際に処理室201内に侵入した水分や、ボートロードを行う前から処理室201内に残留していた水分等の影響により、W膜の酸化が進行する場合がある。処理室201内の温度を200℃以下の温度とすることで、処理室201内に侵入した水分、あるいは、処理室201内に残留していた水分等の影響を受けにくくなり、W膜の酸化を回避することが可能となる。処理室201内の温度を150℃以下の温度とすることで、ボートロードを行った際におけるW膜の酸化を確実に回避することが可能となる。なお、処理室201内の温度を室温未満とする場合、処理室201内を冷却する冷却装置が必要となり、また、その後の昇温時間が長くなる。これらにより、装置コストが増加し、また、生産性が低下する場合がある。処理室201内の温度を室温以上とすることで、処理室201内を冷却する冷却装置が不要となり、また、その後の昇温時間を短くする

ことができる。これらにより、装置コストを低減させ、また、生産性を向上させることが可能となる。

[0043] また、ボートロードを行う際は、バルブ243g, 243hを開き、ノズル249a, 249bを介して処理室201内へN₂ガスを供給し、処理室201内をN₂ガスでパージする。これにより、処理室201内への水分等の侵入防止や、処理室201内からの残留水分等の排出促進等が可能となる。N₂ガスの供給流量（ガス供給管毎）は、例えば0.5～20slmの範囲内の流量とする。

[0044] 不活性ガスとしては、N₂ガスの他、Arガス、Heガス、Neガス、Xeガス等の希ガスを用いることができる。この点は、後述する各ステップにおいても同様である。

[0045] （ランプアップ+H₂プリフロー）

ボートロードが終了した後、処理室201内が所望の圧力となるように、真空ポンプ246によって真空排気（減圧排気）される（圧力調整）。また、処理室201内のウエハ200が、第1温度よりも高い所望の第2温度となるように、ヒータ207によって加熱されて昇温される（ランプアップ）。また、回転機構267によるウエハ200の回転を開始する（回転）。処理室201内の排気、ウエハ200の加熱および回転は、いずれも、少なくともウエハ200に対する処理が終了するまでの間は継続して行われる。

[0046] そして、ウエハ200のランプアップ（昇温）と並行して、H₂プリフローを行う。すなわち、バルブ243e, 243fを開き、ガス供給管232e, 232f内へH₂ガスを流す。H₂ガスは、MFC241e, 241fにより流量調整され、ノズル249a, 249bを介して処理室201内へ供給され、排気口231aより排気される。このとき、ウエハ200に対してH₂ガスが供給される（H₂プリフロー）。このとき、バルブ243g, 243hを開き、ノズル249a, 249bを介して処理室201内へN₂ガスを供給するようにしてもよい。

[0047] 本ステップにおける処理条件としては、

H₂ガス供給流量（ガス供給管毎）：1～10slm

N₂ガス供給流量（ガス供給管毎）：1～10slm

各ガス供給時間：1～120分、好ましくは1～60分

昇温開始温度（第1温度）：室温～200℃、好ましくは室温～150℃

昇温目標温度（第2温度）：500～800℃、好ましくは600～700℃

昇温レート：1～30℃/min、好ましくは1～20℃/min

処理圧力：20～10000Pa、好ましくは1000～5000Pa

が例示される。なお、昇温目標温度は、後述する第1成膜における処理温度でもある。

[0048] 上述の条件下でウエハ200を昇温させつつウエハ200に対してH₂ガスを供給することにより、すなわち、H₂ガス雰囲気下でのウエハ200の昇温により、ウエハ200の表面に露出しているW膜の一部を還元させ、図7（b）に示すように、W膜の表面に形成されていたWO層を除去することが可能となる。WO層に含まれていたO成分は、WO層が除去される際に生じる反応の過程において、少なくともOを含むガス状物質を構成し、処理室201内から排出される。また、本ステップでは、H₂ガス雰囲気下でのウエハ200の昇温により、WO層を除去した後のW膜の表面の酸化を防止することが可能となる。

[0049] なお、第2温度が500℃未満となると、上述した還元反応によるWO層の除去効果や、WO層を除去した後のW膜の表面の酸化防止効果が不十分となる場合がある。第2温度を500℃以上の温度とすることで、これらの効果が十分に得られるようになる。第2温度を600℃以上の温度とすることで、これらの効果が確実に得られるようになる。

[0050] 第2温度が800℃超となると、後述する第1成膜において、処理室201内で過剰な気相反応が生じる可能性があり、ウエハ200上に形成される膜の膜厚均一性が悪化する等し、その品質を低下させてしまう場合がある。第2温度を800℃以下の温度とすることで、この課題を解消することが可

能となる。第2温度を700℃以下の温度とすることで、この課題を確実に解消することが可能となる。

[0051] 還元ガスとしては、 H_2 ガスの他、重水素(D_2)ガスを用いることができる。

[0052] W膜の表面からのWO層の除去が終了した後、バルブ243e, 243fを閉じ、処理室201内への H_2 ガスの供給を停止する。そして、処理室201内を真空排気し、処理室201内に残留するガス等を処理室201内から排除する(パージ)。このとき、バルブ243g, 243hを開き、処理室201内へ N_2 ガスを供給する。 N_2 ガスはパージガスとして作用する。なお、W膜の表面からのWO層の除去が終了した後も、引き続き、処理室201内への H_2 ガスの供給を、第1成膜を開始するまでの所定期間継続(維持)するようにしてもよい。例えば、ウエハ200の第2温度への昇温が終了した後も、引き続き、処理室201内への H_2 ガスの供給を、第1成膜を開始するまでの所定期間継続するようにしてもよい。この場合、WO層を除去した後のW膜の表面の酸化防止効果を、第1成膜を開始するまでの所定期間継続することが可能となる。

[0053] (第1成膜)

その後、次のステップC1, C2を順次実行する。

[0054] [ステップC1]

このステップでは、処理室201内のウエハ200に対してHCDSガスを供給する(HCDSガス供給)。具体的には、バルブ243aを開き、ガス供給管232a内へHCDSガスを流す。HCDSガスは、MFC241aにより流量調整され、ノズル249aを介して処理室201内へ供給され、排気口231aより排気される。このとき、ウエハ200に対してHCDSガスが供給される。このとき、バルブ243g, 243hを開き、ノズル249a, 249bを介して処理室201内へ N_2 ガスを供給するようにしてもよい。

[0055] 本ステップにおける処理条件としては、

H C D S ガス供給流量：0.01～2 s l m、好ましくは0.1～1 s l m

N₂ ガス供給流量（ガス供給管毎）：0～10 s l m

各ガス供給時間：1～120秒、好ましくは1～60秒

処理温度（第2温度）：500～800℃、好ましくは600～700℃

処理圧力：1～2666 P a、好ましくは67～1333 P a

が例示される。

- [0056] 上述の条件下でウエハ200に対してH C D S ガスを供給することにより、ウエハ200の最表面上に、C l を含むS i 含有層が形成される。C l を含むS i 含有層は、ウエハ200の最表面への、H C D S の物理吸着や、H C D S の一部が分解した物質（以下、S i_xC l_y）の化学吸着や、H C D S の熱分解によるS i の堆積等により形成される。C l を含むS i 含有層は、H C D S やS i_xC l_yの吸着層（物理吸着層や化学吸着層）であってもよく、C l を含むS i の堆積層であってもよい。本明細書では、C l を含むS i 含有層を、単に、S i 含有層とも称する。
- [0057] S i 含有層が形成された後、バルブ243 aを閉じ、処理室201内へのH C D S ガスの供給を停止する。そして、処理室201内を真空排気し、処理室201内に残留するガス等を処理室201内から排除する（パージ）。このとき、バルブ243 g, 243 hを開き、処理室201内へN₂ガスを供給する。N₂ガスはパージガスとして作用する。
- [0058] 原料ガスとしては、H C D S ガスの他、モノクロロシラン（S i H₃C l、略称：M C S）ガス、ジクロロシラン（S i H₂C l₂、略称：D C S）ガス、トリクロロシラン（S i H C l₃、略称：T C S）ガス、テトラクロロシラン（S i C l₄、略称：S T C）ガス、オクタクロロトリシラン（S i₃C l₈、略称：O C T S）ガス等のクロロシラン系ガスを用いることができる。この点は、後述するステップD 1においても同様である。

- [0059] [ステップC 2]

ステップC 1が終了した後、処理室201内のウエハ200、すなわち、

ウエハ200上に形成されたSi含有層に対してNH₃ガスを供給する（NH₃ガス供給）。具体的には、バルブ243bを開き、ガス供給管232b内へNH₃ガスを流す。NH₃ガスは、MFC241bにより流量調整され、ノズル249bを介して処理室201内へ供給され、排気口231aより排気される。このとき、ウエハ200に対してNH₃ガスが供給される。このとき、バルブ243g、243hを開き、ノズル249a、249bを介して処理室201内へN₂ガスを供給するようにしてもよい。

[0060] 本ステップにおける処理条件としては、

 NH₃ガス供給流量：0.1～10slm

 NH₃ガス供給時間：1～120秒、好ましくは1～60秒

 処理圧力：1～4000Pa、好ましくは1～3000Pa

 が例示される。他の処理条件は、ステップC1における処理条件と同様な処理条件とする。

[0061] 上述の条件下でウエハ200に対してNH₃ガスを供給することにより、ウエハ200上に形成されたSi含有層の少なくとも一部が窒化（改質）される。Si含有層が改質されることで、ウエハ200上に、SiおよびNを含む層、すなわち、シリコン窒化層（SiN層）が形成される。SiN層を形成する際、Si含有層に含まれていたCl等の不純物は、NH₃ガスによるSi含有層の改質反応の過程において、少なくともClを含むガス状物質を構成し、処理室201内から排出される。これにより、SiN層は、ステップC1で形成されたSi含有層に比べてCl等の不純物が少ない層となる。

[0062] SiN層が形成された後、バルブ243bを閉じ、処理室201内へのNH₃ガスの供給を停止する。そして、ステップC1におけるパージと同様の処理手順により、処理室201内に残留するガス等を処理室201内から排除する（パージ）。

[0063] 反応ガス（N及びH含有ガス）としては、NH₃ガスの他、例えば、ジアゼン（N₂H₂）ガス、ヒドラジン（N₂H₄）ガス、N₃H₈ガス等の窒化水素系ガスを用いることができる。この点は、後述するステップD4においても同

様である。

[0064] [所定回数実施]

上述したステップ1, 2を非同時に、すなわち、同期させることなく行うサイクルを所定回数(m回、mは1以上3以下の整数)行うことにより、図7(c)に示すように、ウエハ200上、すなわち、 H_2 ガス雰囲気下でのウエハ200の昇温によりWO層が除去されたW膜上に、所定組成および所定膜厚のSiN膜を形成することが可能となる。

[0065] SiN膜の厚さは、例えば、0.16nm以上1nm以下、好ましくは0.16nm以上0.48nm以下、より好ましくは0.16nm以上0.32nm以下の範囲内の厚さとする。

[0066] SiN膜の厚さが0.16nm未満となると、後述する酸化ブロック効果が不十分となり、後述する第2成膜においてW膜の一部が酸化されてしまう場合がある。SiN膜の厚さを0.16nm以上の厚さとすることで、酸化ブロック効果が十分に得られるようになり、後述する第2成膜においてW膜の酸化を回避することが可能となる。

[0067] SiN膜の厚さが1nm超となると、後述する積層膜のトータルでの誘電率が増加してしまう場合がある。SiN膜の厚さを1nm以下の厚さとすることで、後述する積層膜のトータルでの誘電率の増加を抑制することが可能となる。SiN膜の厚さを0.48nm以下の厚さとすることで、この効果が確実に得られるようになり、SiN膜の厚さを0.32nm以下の厚さとすることで、この効果がより確実に得られるようになる。

[0068] 上述のサイクルは、複数回繰り返すのが好ましい。すなわち、上述のサイクルを1回行う際に形成されるSiN層の厚さを所望の膜厚よりも薄くし、SiN層を積層することで形成されるSiN膜の膜厚が所望の膜厚になるまで、上述のサイクルを複数回繰り返すのが好ましい。上述のサイクルの実施回数を1回以上3回以下の所定の回数とすることで、SiN膜の厚さを、上述の範囲内の厚さとすることが可能となる。

[0069] (第2成膜)

その後、次のステップD 1～D 4を順次実行する。

[0070] [ステップD 1]

このステップでは、上述のステップC 1における処理手順と同様の処理手順により、処理室201内のウエハ200に対してHCDSガスを供給する（HCDSガス供給）。

[0071] 本ステップにおける処理条件としては、

HCDSガス供給流量：0.01～2slm、好ましくは0.1～1slm

N₂ガス供給流量（ガス供給管毎）：0～10slm

各ガス供給時間：1～120秒、好ましくは1～60秒

処理温度（第3温度）：250～800℃、好ましくは400～700℃

処理圧力：1～2666Pa、好ましくは67～1333Pa

が例示される。なお、第3温度を、上述の第1温度よりも高い温度とするのが好ましい。また、第3温度を、上述の第2温度と同一の温度とするのが好ましい。

[0072] 上述の条件下でウエハ200に対してHCDSガスを供給することにより、ウエハ200上、すなわち、ウエハ200上に形成されたSiN膜上に、Si含有層が形成される。

[0073] Si含有層が形成された後、処理室201内へのHCDSガスの供給を停止し、ステップC 1におけるパージと同様の処理手順により、処理室201内に残留するガス等を処理室201内から排除する（パージ）。

[0074] [ステップD 2]

ステップD 1が終了した後、処理室201内のウエハ200、すなわち、ウエハ200上のSiN膜上に形成されたSi含有層に対してC₃H₆ガスを供給する（C₃H₆ガス供給）。具体的には、バルブ243cを開き、ガス供給管232c内へC₃H₆ガスを流す。C₃H₆ガスは、MFC241cにより流量調整され、ガス供給管232b、ノズル249bを介して処理室201内へ供給され、排気口231aより排気される。このとき、ウエハ200に

対して C_3H_6 ガスが供給される。このとき、バルブ243g, 243hを開き、ノズル249a, 249bを介して処理室201内へ N_2 ガスを供給するようにしてもよい。

[0075] 本ステップにおける処理条件としては、

C_3H_6 ガス供給流量：0.1～10slm

C_3H_6 ガス供給時間：1～120秒、好ましくは1～60秒

処理圧力：1～4000Pa、好ましくは1～3000Pa

が例示される。他の処理条件は、ステップD1における処理条件と同様な処理条件とする。

[0076] 上述の条件下でウエハ200に対して C_3H_6 ガスを供給することにより、Si含有層上にC含有層が形成される。これにより、ウエハ200上、すなわち、ウエハ200上のSiN膜上に、Si含有層上にC含有層が積層されてなるSiおよびCを含む層が形成されることとなる。

[0077] SiおよびCを含む層が形成された後、バルブ243cを閉じ、処理室201内への C_3H_6 ガスの供給を停止する。そして、ステップC1におけるパージと同様の処理手順により、処理室201内に残留するガス等を処理室201内から排除する（パージ）。

[0078] 反応ガス（C含有ガス）としては、 C_3H_6 ガスの他、アセチレン（ C_2H_2 ）ガスやエチレン（ C_2H_4 ）ガス等の炭化水素系ガスを用いることができる。

[0079] [ステップD3]

ステップD2が終了した後、処理室201内のウエハ200、すなわち、ウエハ200上のSiN膜上に形成されたSiおよびCを含む層に対して O_2 ガスを供給する（ O_2 ガス供給）。具体的には、バルブ243dを開き、ガス供給管232d内へ O_2 ガスを流す。 O_2 ガスは、MFC241dにより流量調整され、ガス供給管232b、ノズル249bを介して処理室201内へ供給され、排気口231aより排気される。このとき、ウエハ200に対して O_2 ガスが供給される。このとき、バルブ243g, 243hを開き、ノズ

ル249a, 249bを介して処理室201内へ N_2 ガスを供給するようにしてもよい。

[0080] 本ステップにおける処理条件としては、

O_2 ガス供給流量：0.1～10slm

O_2 ガス供給時間：1～120秒、好ましくは1～60秒

処理圧力：1～4000Pa、好ましくは1～3000Pa

が例示される。他の処理条件は、ステップD1における処理条件と同様な処理条件とする。

[0081] 上述の条件下でウエハ200に対して O_2 ガスを供給することにより、ウエハ200上のSiN膜上に形成されたSiおよびCを含む層の少なくとも一部が酸化（改質）される。SiおよびCを含む層が改質されることで、ウエハ200上、すなわち、ウエハ200上のSiN膜上に、Si、O、およびCを含む層として、シリコン酸炭化層（SiOC層）が形成される。SiOC層を形成する際、SiおよびCを含む層に含まれていたCl等の不純物は、 O_2 ガスによるSiおよびCを含む層の改質反応の過程において、少なくともClを含むガス状物質を構成し、処理室201内から排出される。これにより、SiOC層は、ステップD1で形成されたSi含有層やステップD2で形成されたSiおよびCを含む層に比べて、Cl等の不純物が少ない層となる。

[0082] SiOC層が形成された後、バルブ243dを閉じ、処理室201内への O_2 ガスの供給を停止する。そして、ステップC1におけるパージと同様の処理手順により、処理室201内に残留するガス等を処理室201内から排除する（パージ）。

[0083] 反応ガス（O含有ガス）としては、 O_2 ガスの他、例えば、オゾン（ O_3 ）ガス、水蒸気（ H_2O ガス）、一酸化窒素（NO）ガス、亜酸化窒素（ N_2O ）ガス等を用いることができる。

[0084] [ステップD4]

ステップD3が終了した後、上述のステップC2における処理手順と同様

の処理手順により、処理室201内のウエハ200に対してNH₃ガスを供給する（NH₃ガス供給）。

[0085] 本ステップにおける処理条件としては、

NH₃ガス供給流量：0.1～10slm

NH₃ガス供給時間：1～120秒、好ましくは1～60秒

処理圧力：1～4000Pa、好ましくは1～3000Pa

が例示される。他の処理条件は、ステップD1における処理条件と同様な処理条件とする。

[0086] 上述の条件下でウエハ200に対してNH₃ガスを供給することにより、ウエハ200上のSiN膜上に形成されたSiOC層の少なくとも一部が窒化（改質）される。SiOC層が改質されることで、ウエハ200上、すなわち、ウエハ200上のSiN膜上に、Si、O、C、およびNを含む層として、シリコン酸炭窒化層（SiOCN層）が形成される。SiOCN層を形成する際、SiOC層に含まれていたCl等の不純物は、NH₃ガスによるSiOC層の改質反応の過程において、少なくともClを含むガス状物質を構成し、処理室201内から排出される。これにより、SiOCN層は、ステップD3で形成されたSiOC層に比べてCl等の不純物が少ない層となる。

[0087] SiOCN層が形成された後、処理室201内へのNH₃ガスの供給を停止し、ステップC1におけるパージと同様の処理手順により、処理室201内に残留するガス等を処理室201内から排除する（パージ）。

[0088] [所定回数実施]

上述したステップD1～D4を非同時に、すなわち、同期させることなく行うサイクルを所定回数（n回、nは1以上の整数）行うことにより、ウエハ200上、すなわち、第1成膜を行うことでウエハ200上に形成されたSiN膜上に、所定組成および所定膜厚のSiOCN膜を形成することが可能となる。

[0089] なお、第2成膜では、SiOCN膜を形成する過程において、ウエハ20

Oに対して供給するO成分の一部や、ウエハ200上に形成されるSiOCN層に含まれるO成分の一部を、第2成膜の下地となるSiN膜に対しても供給することが可能となる。これにより、第2成膜の下地となるSiN膜中にO成分を拡散させて添加することができ、このSiN膜を、SiN膜よりも誘電率の低いSiON膜へと改質（酸化）させることが可能となる。この結果、図7（d）に示すように、ウエハ200上、すなわち、ウエハ200上に露出したW膜上に、誘電率がそれぞれ低いSiON膜とSiOCN膜とがこの順に積層されてなる積層膜を形成することが可能となる。この積層膜は、いわゆる低誘電率膜（Low-k膜）となる。

[0090] なお、第2成膜を行う際、SiN膜よりも下方、すなわち、積層膜を形成する際の下地となるW膜側へと拡散しようとするO成分は、SiN膜によって、すなわち、SiN膜自体が酸化されることによってトラップされ、そのW膜側への拡散がブロックされる。このように、W膜へのO成分の拡散をSiN膜によって制限することにより、H₂ガス雰囲気下でのウエハ200の昇温によりWO層が除去されたW膜の再酸化を抑制することが可能となる。本明細書では、SiN膜によって得られるこのO成分のW膜への拡散ブロック効果、すなわち、W膜の酸化抑制効果を、酸化ブロック効果とも称する。

[0091] なお、第2成膜で形成するSiOCN膜の厚さは、第1成膜で形成されたSiN膜の厚さよりも厚くするのが好ましい。すなわち、第1成膜で形成するSiN膜の厚さは、第2成膜で形成するSiOCN膜の厚さよりも薄くするのが好ましい。このようにすることで、第2成膜を行う際に、第1成膜で形成されたSiN膜の全体を酸化させてSiON膜へ改質させることが可能となり、第1成膜で形成されたSiN膜の全体を低誘電率膜に改質させることが可能となる。結果として、第1膜と第2膜とが積層されてなる積層膜のトータルでの誘電率を低下させることが可能となる。また、SiON膜よりも誘電率の低いSiOCN膜の厚さをSiON膜の厚さよりも厚くすることで、すなわち、SiOCN膜よりも誘電率の高いSiON膜の厚さをSiOCN膜の厚さよりも薄くすることで、これらが積層されてなる積層膜の平均

的な誘電率を低下させることも可能となる。

[0092] 上述のサイクルは、複数回繰り返すのが好ましい。すなわち、上述のサイクルを1回行う際に形成されるSiOCN層の厚さを所望の膜厚よりも薄くし、SiOCN層を積層することで形成されるSiOCN膜の膜厚が所望の膜厚になるまで、上述のサイクルを複数回繰り返すのが好ましい。

[0093] (アフターパージおよび大気圧復帰)

第2膜としてのSiOCN膜の形成、および、第1膜として形成されたSiN膜のSiON膜への改質がそれぞれ終了した後、ノズル249a, 249bのそれぞれから、パージガスとしてのN₂ガスを処理室201内へ供給し、排気口231aから排気する。これにより、処理室201内がパージされ、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(アフターパージ)。その後、処理室201内の雰囲気ガスが不活性ガスに置換され(不活性ガス置換)、処理室201内の圧力が常圧に復帰される(大気圧復帰)。

[0094] (ボートアンロード、ウエハディスチャージ)

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、マニホールド209の下端が開口される。そして、処理済のウエハ200が、ボート217に支持された状態でマニホールド209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。ボートアンロードの後、シャッター219sが移動させられ、マニホールド209の下端開口がリング220cを介してシャッター219sによりシールされる(シャッタークローズ)。処理済のウエハ200は、反応管203の外部に搬出された後、ボート217より取り出される(ウエハディスチャージ)。

[0095] (3) 本態様による効果

本態様によれば、以下に示す一つ又は複数の効果が得られる。

[0096] (a) ボートロードを第1温度下で行うことにより、ウエハ200の表面に露出しているW膜の酸化を抑制することが可能となる。これによりW膜の表面におけるさらなるWO層の形成や、既に形成されているWO層の厚さの増

加等を抑制することが可能となる。

- [0097] (b) ランプアップ+H₂プリフローを上述の第1温度よりも高い第2温度まで昇温させつつ行うことにより、W膜の表面に形成されていたWO層を除去することが可能となる。また、WO層を除去した後のW膜の表面の再酸化を防止することも可能となる。
- [0098] (c) 第2成膜を行う前に第1成膜を行うことにより、第2成膜を行う際に、SiN膜よりも下方へと拡散しようとするO成分、すなわち、W膜へ到達しようとするO成分をブロックすることが可能となる。このSiN膜によるO成分の拡散ブロック作用により、ランプアップ+H₂プリフローによってWO層が除去されたW膜の再酸化を防止することが可能となる。
- [0099] (d) 第2成膜では、酸化ガスを含む第2処理ガスを用いることにより、ウエハ200上に、誘電率の低いSiOCN膜を形成することが可能となる。
- [0100] (e) 第2成膜を行うことにより、第1成膜で形成されたSiN膜を酸化させてSiON膜とすることが可能となる。これにより、第1膜と第2膜とが積層されてなる積層膜を、低誘電率膜とすることが可能となる。
- [0101] (f) 第2成膜で形成するSiOCN膜の厚さを第1成膜で形成するSiN膜の厚さよりも厚くすることで、すなわち、第1成膜で形成するSiN層の厚さを第2成膜で形成するSiOCN膜の厚さよりも薄くすることで、SiN膜の酸化を促すことができ、第1膜と第2膜とが積層されてなる積層膜の誘電率をより低下させることが可能となる。また、積層膜のトータルでの膜厚のうち、誘電率が特に低い第2膜が占める厚さの割合を大きくすることにより、すなわち、誘電率が第2膜よりも高い第1膜が占める厚さの割合を小さくすることにより、積層膜の平均的な誘電率をより低下させることが可能となる。
- [0102] (g) 以上述べたように、本態様によれば、W膜上に形成される酸化膜（第1膜と第2膜との積層膜）を低誘電率膜としながらも、その下地であるW膜の酸化を抑制することが可能となる。本態様の手法により形成した積層膜は、例えば、MPU等のロジックデバイスや、DRAMや3DNAND等のメ

モリデバイスにおけるサイドウォールスペーサやハードマスクやエッチストッパ等に好適に適用することができる。

[0103] (h) 第2温度と第3温度とを同一温度とすることにより、第1成膜と第2成膜との間にウエハ200の温度を変更する工程（昇温工程または降温工程）を設ける必要がなくなり、基板処理のスループットを向上させることが可能となる。

[0104] (i) 本態様の効果は、HCDSガス以外の原料ガスを用いる場合や、 C_3H_6 ガス以外のC含有ガスを用いる場合や、 O_2 ガス以外のO含有ガスを用いる場合や、 NH_3 ガス以外のN及びH含有ガスを用いる場合や、 H_2 ガス以外の還元ガスを用いる場合や、 N_2 ガス以外の不活性ガスを用いる場合にも、同様に得ることができる。

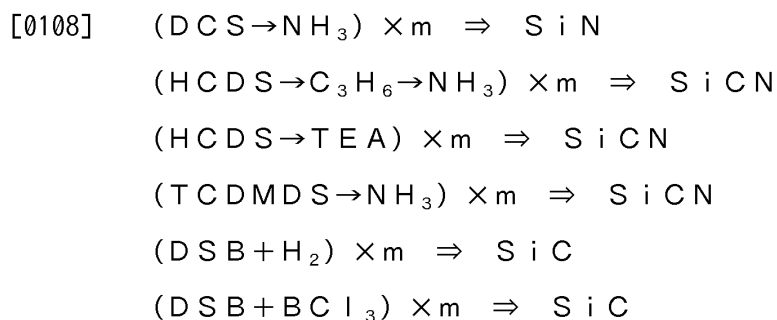
[0105] <本開示の他の態様>

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。

[0106] 上述の態様では、基板の表面に露出している導電性の金属含有膜として金属単体膜であるW膜を例示したが、本開示はこのような態様に限定されない。例えば、基板の表面に露出している導電性の金属含有膜は、チタン窒化膜（TiN膜）、タングステン窒化膜（WN膜）等の金属窒化膜であってもよいし、アルミニウム膜（Al膜）、コバルト膜（Co膜）、ニッケル膜（Ni膜）、プラチナ膜（Pt膜）、銅膜（Cu膜）等の金属単体膜であってもよい。これらの場合においても、上述の態様と同様の効果が得られる。なお、本明細書では、TiN膜やW膜等の導電性の金属含有膜のことを、単に、金属膜とも称する。

[0107] 第1成膜では、第1処理ガス（原料ガス）として、HCDSガス等の上述の各種ハロシラン系ガスの他、1, 1, 2, 2-テトラクロロ-1, 2-ジメチルジシラン（ $(CH_3)_2Si_2Cl_4$ 、略称：TCDMDS）ガス等のアルキルハロシラン系ガスや、ヘキサメチルジシラン（ $(CH_3)_3Si-Si$

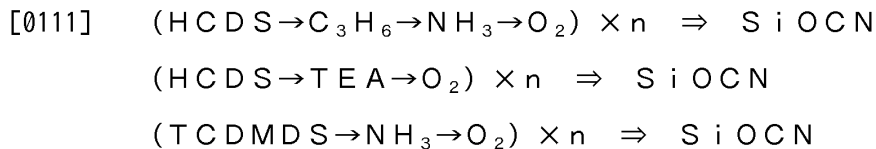
i- (CH₃)₃、略称：HMDS) ガス等のアルキルシラン系ガスや、1,4-ジシラブタン (Si₂C₂H₁₀、略称：DSB) ガス等のアルキレンシラン系ガスを用いてもよい。原料ガスには、その分解を促すガスとして、例えば、H₂ガスやトリクロロボラン (BCl₃) ガス等を添加してもよい。また、第1処理ガス(反応ガス)として、上述の各種反応ガスの他、トリエチルアミン ((C₂H₅)₃N、略称：TEA) ガス等のアミン系ガスを用いてもよい。そして、以下に示すガス供給シーケンスにより、ウエハ200上、すなわち、ウエハ200の表面に露出しており還元処理がなされることで自然酸化膜が除去された金属元素含有膜上に、第1膜として、SiN膜、シリコン炭化膜 (SiC膜)、シリコン炭窒化膜 (SiCN膜) を形成するようにしてもよい。これらの場合においても、上述の態様と同様の効果が得られる。なお、アルキルハロシラン系ガス、アルキルシラン系ガス、およびアルキレンシラン系ガスは、それぞれ、Si源およびC源として作用するガスであり、アミン系ガスは、N源およびC源として作用するガスである。



[0109] なお、第1成膜で第1膜としてSiC膜またはSiCN膜を形成する場合、第2成膜を行うことより、第1成膜で形成されたSiC膜またはSiCN膜を酸化させて、それぞれ、SiOC膜またはSiOCN膜へと改質させることが可能となる。この場合、SiOC膜やSiOCN膜はSiON膜よりも誘電率が低いことから、第1膜と第2膜とが積層されてなる積層膜の誘電率をより低くすることが可能となる。

[0110] 第2成膜では、第2処理ガス(原料ガス)として、HCDSガス等の上述の各種ハロシラン系ガスの他、TCDMSガス等のアルキルハロシラン系

ガスや、HMD S ガス等のアルキルシラン系ガスや、D S B ガス等のアルキレンシラン系ガスを用いてもよい。また、第2処理ガス（反応ガス）として、上述の各種反応ガスの他、T E A ガス等のアミン系ガスを用いてもよい。そして、以下に示すガス供給シーケンスにより、ウエハ200上、すなわち、第1膜上に、第2膜として、S i O C N膜を形成するようにしてもよい。また、第2処理ガスの種類を適宜選択し、第2膜として、シリコン酸化膜（S i O膜）、シリコン酸窒化膜（S i O N膜）、シリコン酸炭化膜（S i O C膜）を形成するようにしてもよい。これらの場合においても、上述の態様と同様の効果が得られる。



[0112] 各処理に用いられるレシピは、処理内容に応じて個別に用意し、電気通信回線や外部記憶装置123を介して記憶装置121c内に格納しておくことが好ましい。そして、各処理を開始する際、CPU121aが、記憶装置121c内に格納された複数のレシピの中から、処理内容に応じて適正なレシピを適宜選択することが好ましい。これにより、1台の基板処理装置で様々な膜種、組成比、膜質、膜厚の膜を、再現性よく形成することができるようになる。また、オペレータの負担を低減でき、操作ミス回避しつつ、各処理を迅速に開始できるようになる。

[0113] 上述のレシピは、新たに作成する場合に限らず、例えば、基板処理装置に既にインストールされていた既存のレシピを変更することで用意してもよい。レシピを変更する場合は、変更後のレシピを、電気通信回線や当該レシピを記録した記録媒体を介して、基板処理装置にインストールしてもよい。また、既存の基板処理装置が備える入出力装置122を操作し、基板処理装置に既にインストールされていた既存のレシピを直接変更してもよい。

[0114] 上述の態様では、一度に複数枚の基板を処理するバッチ式の基板処理装置を用いて膜を形成する例について説明した。本開示は上述の態様に限定され

ず、例えば、一度に1枚または数枚の基板を処理する枚葉式の基板処理装置を用いて膜を形成する場合にも、好適に適用できる。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、好適に適用できる。

[0115] 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処理手順、処理条件にて各処理を行うことができ、上述の態様と同様の効果が得られる。

[0116] また、上述の態様は、適宜組み合わせて用いることができる。このときの処理手順、処理条件は、例えば、上述の態様の処理手順、処理条件と同様とすることができる。

実施例

[0117] サンプル1～5として、上述の基板処理装置を用い、図6に示すガス供給シーケンスにより、表面にW膜が露出しているウエハ上にSiOCN膜を形成した。ウエハチャージ、ボートロードを実施する前に、サンプル1～5のウエハにおける初期状態のW膜の厚さ方向の組成をXPSによりそれぞれ測定したところ、W膜のうち、酸化されていない部分であるW層の厚さと、酸化されている部分であるWO層の厚さと、の比率(%)は、70:30であった。

[0118] サンプル1を作製する際は、第1温度下でのボートロード、ランプアップ+H₂プリフローをこの順に実施し、その後、第1成膜を行うことなく第2成膜を行うことで、W膜上にSiN膜を形成することなく、SiOCN膜を直接形成した。サンプル2～5を作製する際は、第1温度下でのボートロード、ランプアップ+H₂プリフローをこの順に実施し、その後、第1成膜、第2成膜をこの順に実施することで、W膜上にSiN膜、SiOCN膜をこの順に形成した。すなわち、サンプル2～5は、図4に示す基板処理シーケンスにより作製した。各サンプルを作製する際の各ステップにおける処理条件は

、上述の態様に記載した処理条件範囲内の所定の条件とした。なお、第2成膜を行う際の処理条件は、各サンプルで共通の条件とした。各サンプルにおけるSiN膜、および、SiOCN膜の厚さは、それぞれ、図8に示す厚さとした。

[0119] サンプル1～5を作製した後、サンプル1～5におけるW膜の組成をXPSによりそれぞれ測定した。その結果を図8に示す。図8に示すように、SiOCN膜を形成する前にSiN膜を形成したサンプル2～5では、W膜中にWO層の存在は確認できなかった。これは、ランプアップ+H₂プリフローにより、初期状態でW膜の表面に形成されていたWO膜が除去され、SiN膜により、SiOCN膜を形成する際におけるW膜の再酸化を回避できたことが原因と考えられる。これに対し、SiOCN膜を形成する前にSiN膜を形成しなかったサンプル1では、W膜中にWO層の存在が確認された。これは、ランプアップ+H₂プリフローにより、初期状態でW膜の表面に形成されていたWO膜が除去されたものの、SiOCN膜を形成する際にW膜の一部が再酸化されてしまったことが原因と考えられる。

符号の説明

[0120] 200 ウエハ（基板）
201 処理室