

明 細 書

発明の名称：

基板処理方法、半導体装置の製造方法、基板処理装置およびプログラム
技術分野

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

背景技術

[0002] 近年のLSI製造工程におけるデバイス形状の微細化や複雑化に伴い、成膜において、より高い段差被覆性（ステップカバレッジ）および高い埋め込み特性が要求されている（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2017-69407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、膜の形成において、膜厚の均一性や埋め込み特性を改善できる技術を提供する。

[0005] その他の課題と新規な特徴は、本明細書の記述および添付図面から明らかになるであろう。

課題を解決するための手段

[0006] 本開示の一形態によれば、基板に対して、（a）無機系のハロゲン元素含有ガスである第1改質ガスを供給する工程と、（b）原料ガスを供給する工程と、（c）無機系のハロゲン元素含有ガスである第2改質ガスを供給する工程と、（d）反応ガスを供給する工程と、を当該順（この順番で）に実行するサイクルを所定回数行う、技術が提供される。

発明の効果

[0007] 本開示によれば、膜の形成において、膜厚の均一性や埋め込み特性を改善できる。

図面の簡単な説明

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

[図2]図2は、本開示の一実施形態における基板処理装置のコントローラの概略構成図であり、コントローラの制御系をブロック図で示す図である。

[図3]図3は、本開示の一実施形態における基板処理方法を説明する図である。

[図4]図4は、本開示の一実施形態における成膜シーケンスでの、それぞれのガスの供給量を示す図である。

[図5]図5は、図3の基板処理方法の進行を説明する図である。

[図6]図6は、本開示の一実施形態における成膜シーケンスでの、それぞれのガスの分圧を示す図である。

[図7]図7は、第1変形例にかかる成膜シーケンスを示す図である。

[図8]図8は、第2変形例にかかる成膜シーケンスを示す図である。

[図9]図9は、第3変形例にかかる成膜シーケンスを示す図である。

[図10]図10は、第4変形例にかかる成膜シーケンスを示す図である。

[図11]図11は、第5変形例にかかる成膜シーケンスを示す図である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、図面を用いて説明する。ただし、以下の説明において、同一構成要素には同一符号を付し繰り返しの説明を省略することがある。なお、図面は説明をより明確にするため、実際の態様に比べ、模式的に表される場合があるが、あくまで一例であって、本発明の解釈を限定するものではない。また、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場合がある。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場合がある

。

[0010] 以下、本開示の好適な実施形態について図を用いて説明する。基板処理装置10は、半導体装置（デバイス）の製造工程の一工程である基板処理工程において使用される装置の一例として構成されている。まず、実施形態で使用される基板処理装置について説明する。この基板処理装置は、具体的には半導体装置の製造装置であり、半導体装置の製造工程の一工程で使用される。下記の説明では、基板処理装置の一例として、一度に複数枚の基板（ウエハ）に対し成膜処理等を行う基板処理装置を使用した構成について述べる。

[0011] （１）基板処理装置の構成

図1は、本開示に係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ある。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。

[0012] 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（ SiO_2 ）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（ 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220a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。

[0013] 処理室201内には、第1～第5供給部としてのノズル249a～249e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。図1には、ノズル249a～249cの3本のノズルが描かれており、ノズル249d～249eの2本は、図面が複雑となるので、その図示が省略されている。ノズル249a～249eを第1～第5ノズルとも称する。ノズル249a～249eは、例えば石英またはSiC等の耐熱性材料により構成されている。ノズル249a～249eには、ガス供給管232a～232eがそれぞれ接続されている。ノズル249a～249eはそれぞれ異なるノズルである。

[0014] ガス供給管232a～232e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）241a～241eおよび開閉弁であるバルブ243a～243eがそれぞれ設けられている。ガス供給管232a～232eのバルブ243a～243eよりも下流側には、ガス供給管232f～232jがそれぞれ接続されている。ガス供給管ガス供給管232f～232jには、ガス流の上流側から順に、MFC241f～241jおよびバルブ243f～243jがそれぞれ設けられている。ガス供給管232a～232jは、例えば、SUS等の金属材料により構成されている。

[0015] ノズル249a～249e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～249e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～249eの側面には、ガスを供給するガス供給孔250a～250dがそれぞれ設けられている。ガス供給孔250a～250dは、それぞれが

、平面視において排気口 231a と対向（対面）するように開口しており、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～250d 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。

[0016] ガス供給管 232a からは、処理ガスとして、原料ガスが、MFC 241a、バルブ 243a、ノズル 249a を介して処理室 201 内へ供給される。原料ガスとしては、例えば、ハロゲン元素を含むハロゲン元素含有ガス（ハロゲン系ガス）であって、例えば金属元素を含むガス（金属含有ガス）を用いることができる。ここで、ハロゲン元素とは、例えば、フッ素（F）、塩素（Cl）、臭素（Br）、ヨウ素（I）である。ハロゲン元素含有ガスとしては、例えば、Cl を含む塩化物ガスが用いられる。本明細書において「原料」という言葉を用いた場合は、「液体状態である液体原料」を意味する場合、「気体状態である原料ガス」を意味する場合、または、それらの両方を意味する場合がある。

[0017] ガス供給管 232b からは、無機系のハロゲン元素含有ガスである第 1 改質ガス（第 1 成膜阻害ガス、第 1 インヒビターとも言う）が、MFC 241b、バルブ 243b、ノズル 249b を介して処理室 201 内へ供給される。第 1 改質ガスとしては、例えば、ハロゲン元素含有ガスであって、例えばハロゲン化水素ガスを用いることができる。

[0018] ガス供給管 232c からは、処理ガスとして、反応ガスが、MFC 241c、バルブ 243c、ノズル 249c を介して処理室 201 内へ供給される。反応ガスとしては、例えば、窒素（N）含有ガス（窒化ガス、窒化剤）を用いることができる。

[0019] ガス供給管 232d からは、無機系のハロゲン元素含有ガスである第 2 改質ガス（第 2 成膜阻害ガス、第 2 インヒビターとも言う）が、MFC 241d、バルブ 243d、ノズル 249d を介して処理室 201 内へ供給される。第 2 の改質ガスとしては、例えば、ハロゲン元素含有ガスであって、例えばハロゲン化水素ガスを用いることができる。

- [0020] ガス供給管 232 e からは、エッチングガスが、MFC 241 e、バルブ 243 e、ノズル 249 e を介して処理室 201 内へ供給される。
- [0021] ガス供給管 232 f ~ 232 j 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 241 f ~ 241 j、バルブ 243 f ~ 243 j、ノズル 249 a ~ 249 e を介して処理室 201 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。
- [0022] 主に、ガス供給管 232 a、MFC 241 a、バルブ 243 a により、原料ガ) 供給系が構成される。主に、ガス供給管 232 b、MFC 241 b、バルブ 243 b により、第 1 改質ガス供給系が構成される。主に、ガス供給管 232 c、MFC 241 c、バルブ 243 c により、反応ガス供給系が構成される。主に、ガス供給管 232 d、MFC 241 d、バルブ 243 d により、第 2 改質ガス供給系が構成される。主に、ガス供給管 232 e、MFC 241 e、バルブ 243 e により、エッチングガス供給系が構成される。主に、ガス供給管 232 f ~ 232 j、MFC 241 f ~ 241 j、バルブ 243 f ~ 243 j により、不活性ガス供給系が構成される。
- [0023] なお、第 1 改質ガスと第 2 改質ガスとを、同一の改質ガスとすることもできる。この場合、第 2 改質ガス供給系のノズル 249 d を不使用として、第 1 改質ガス供給系のノズル 249 b のみを使用して、第 1 改質ガスと第 2 改質ガスとを処理室 201 内へ供給することができる。この構成を採用する場合、第 2 改質ガス供給系 (ガス供給管 232 d、MFC 241 d、バルブ 243 d) およびガス供給管 232 i、MFC 241 i、バルブ 243 i による不活性ガス供給系を図 1 に示す基板処理装置から削除して、基板処理装置の構成を簡素化できる。
- [0024] 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 243 a ~ 243 j や MFC 241 a ~ 241 j 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 232 a ~ 232 j のそれぞれに対して接続され、ガス供給管 232 a ~ 232 j 内への各種ガスの供給動作、すなわち、バルブ 243

a～243jの開閉動作やMFC241a～241j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。

[0025] 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、ウエハ200を挟んでノズル249a～249e（ガス供給孔250a～250e）と対向（対面）する位置に設けられている。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。

[0026] 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、後述するポート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を貫通してポート217に接続されている。回転機構267は、

ポート217を回転させることでウエハ200を回転させるように構成されている。

[0027] 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ポートエレベータ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。ポートエレベータ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）する搬送装置（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を降下させポート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。

[0028] 基板支持具としてのポート217は、複数枚、例えば25～200枚のウエハ200を、水平姿勢で、かつ、互いに中心を揃えた状態で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。ポート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。なお、本明細書では、数値の範囲として、例えば25～200枚と記載した場合は、25枚以上200枚以下を意味する。すなわち、数値の範囲内には25枚および200枚が含まれる。物体の個数のみならず、圧力、流量、時間、温度等、本明細書に記載される全ての数値について同様である。

[0029] 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。

[0030] 図2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。

[0031] 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せられたものであり、プログラムとして機能する。以下、プロセスレシピや制御プログラム等を総称して、単に、プログラムともいう。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。

[0032] I/Oポート121dは、上述のMFC241a～241j、バルブ243a～243j、圧力センサ245、APCバルブ244、真空ポンプ246、温度センサ263、ヒータ207、回転機構267、ボートエレベータ115、シャッタ開閉機構115s等に接続されている。

[0033] 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からレシピを読み出すように構成されている。CPU121a

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 j による各種ガスの流量調整動作、バルブ 2 4 3 a ~ 2 4 3 j 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 によるポート 2 1 7 の回転および回転速度調節動作、ポートエレベータ 1 1 5 によるポート 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。

[0034] 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。

[0035] (2) 基板処理工程

図 3 は、本開示の一実施形態における基板処理方法を説明する図である。図 4、図 6 は、本開示の一実施形態における成膜シーケンスを示す図である。図 5 は、基板処理方法の進行を説明する図である。

[0036] 半導体装置（デバイス）の製造方法（基板処理方法）の一工程として、表面にトレンチ（溝、凹部、または、樽型の凹部）の形成された基板（ウエハ）に対して、膜を形成する工程の一例について図 3 - 図 6 を用いて説明する。膜を形成する工程は、図 1 の基板処理装置の処理室 2 0 1 内において実行される。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、図 2

のコントローラ 121 により制御される。

[0037] 本実施形態の好適な成膜シーケンス（単にシーケンスとも称する）は、ウエハ 200 に対して、

（a）無機系のハロゲン元素含有ガスである第 1 改質ガスを供給する工程と、

（b）原料ガスを供給する工程と、

（c）無機系のハロゲン元素含有ガスである第 2 改質ガスを供給する工程と、

（d）反応ガスを供給する工程と、

を当該順に実行するサイクルを所定回数行う。当該順とは、（a）→（b）→（c）→（d）の記載の順番でということである。

[0038] 本実施形態では、例えば、次のようなガスを用いて行われる。第 1 改質ガスおよび第 2 改質ガスは、無機系のハロゲン元素含有ガスであり、例えば、水素化ハロゲンガスをを用いる。原料ガスは、第 1 元素として金属元素を含むガスである。反応ガスは、例えば、N 含有ガスである。

[0039] 成膜シーケンスは、具体的には図 4 に示すように、第 1 改質ガスと、第 1 元素を含む原料ガスと、第 2 改質ガスと、反応ガスと、を時分割して流すサイクルを所定回数（n 回）行うことで、第 1 元素を含む膜（単に、膜、ともいう）を形成する。

[0040] ここで、図 5 に示すように、基板（ウエハ）200 の表面には、薄膜を生成するためのガスが到達し易い箇所や到達しにくい箇所がある。ガスが到達し易い箇所は、例えば、アスペクト比の高い凹部（または、樽型の凹部、トレランチ）300 の上部 301 である。ガスが到達しにくい箇所は、例えば、アスペクト比の高い凹部 300 の底部（深部）302 である。

[0041] 図 3 に示すように、基板処理方法は、成膜シーケンスとして、下記の（a）、（b）、（P1）、（c）、（d）、（P2）のステップを有する。

（a）第 1 改質ガス供給ステップ（第 1 反応阻害ガス供給ステップ）

（b）原料ガス供給ステップ（ハロゲン系原料ガス供給）

(P 1) 第1 残留ガス除去ステップ

(c) 第2 改質ガス供給ステップ (第2 反応阻害ガス供給ステップ)

(d) 反応ガス供給ステップ (N 含有ガス供給ステップ)

(P 2) 残留ガス除去ステップ

この (a)、(b)、(P 1)、(c)、(d)、(P 2) をこの記載順で実行するサイクルを所定回数行う。例えば、所定回数は、n 回 (n は、1 以上の整数) とする。

[0042] 図3 に示すように、その後、エッチングシーケンスとして、形成された膜をエッチングする (e) エッチングステップが実行されてもよいその後、再度、成膜シーケンスとエッチングシーケンスとを実行するサイクルを所定回数行うことで、膜が形成される。このとき、所定回数はL 回であり、L は0 以上の整数である。ここで、L = 0 の場合は、(e) エッチングステップを行わないことを意味する。すなわち、図3 に示す基板処理方法においては、(e) を実行せずに、(a)、(b)、(P 1)、(c)、(d)、(P 2) をこの記載順で実行するサイクルを所定回数行うようにしてもよい。

[0043] 図5 は、基板処理方法の進行を説明する図である。ここでは、基板(ウエハ) 200 の表面に形成される樽型の凹部300 の内部に膜400 を埋め込み形成する例を説明する。凹部300 の上部301 はガスが到達し易い箇所であり、凹部300 の底部302 はガスが到達しにくい箇所である、とみなすことができる。

[0044] 成膜の初期のサイクルにおいて、成膜シーケンスをn 回実行することで、樽型の凹部300 の内壁に、膜400 を薄く形成していく。その後エッチングシーケンスを実行して、凹部300 の上部301 の膜400 をエッチングにより除去する。これにより、凹部300 の上部301 の開口を広くして、ガスが凹部300 の内部に到達しやすいようにする。

[0045] 成膜シーケンスとエッチングシーケンスとを実行するサイクルを複数回実行していくと、図5 に、状態A として示すように、徐々に、凹部300 の内部が膜400 によって埋められていく。最終的には、状態B として示すよう

に、凹部300の内部が膜400によって完全に埋められる。

[0046] 本明細書において、「処理（もしくは工程、サイクル、ステップ等と称する）を所定回数行う」とは、この処理等を1回もしくは複数回行うことを意味する。すなわち、処理を1回以上行うことを意味する。図5は、成膜シーケンスの各処理をnサイクルずつ繰り返す例と、成膜シーケンスとエッチングシーケンスとの各処理をLサイクルずつ繰り返す例と示している。nの値やLの値は、最終的に形成される膜において必要とされる膜厚に応じて適宜選択される。すなわち、上述の各処理を行う回数は、目標とする膜厚に応じて決定される。

[0047] 本明細書において「時分割」とは時間的に分割（セパレート）されていることを意味している。例えば、本明細書において、各処理を時分割して行うとは、各処理を非同期、すなわち同期させることなく行うことを意味している。言い換えると、各処理を間欠的に（パルス的に）行うことを意味している。つまり、各処理で供給される処理ガスは、互いに混合しないように供給されることを意味している。各処理を時分割して複数回行う場合は、各処理で供給される処理ガスは、互いに混合しないよう交互に供給される。

[0048] 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（集合体）」を意味する場合（すなわち、表面に形成された所定の層や膜等を含めてウエハと称する場合）がある。また、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（露出面）」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、すなわち、積層体としてのウエハの最表面」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様である。

[0049] 従って、本明細書において「ウエハに対して所定のガスを供給する」と記載した場合は、「ウエハそのものの表面（露出面）に対して所定のガスを直接供給する」ことを意味する場合や、「ウエハ上に形成されている層や膜等

に対して、すなわち、積層体としてのウエハの最表面に対して所定のガスを供給する」ことを意味する場合がある。また、本明細書において「ウエハ上に所定の層（又は膜）を形成する」と記載した場合は、「ウエハそのものの表面（露出面）上に所定の層（又は膜）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や膜等の上、すなわち、積層体としてのウエハの最表面の上に所定の層（又は膜）を形成する」ことを意味する場合がある。

[0050] 本明細書における処理温度とはウエハ200の温度または処理室201内の温度のことを意味し、処理圧力とは処理室201内の圧力のことを意味する。また、処理時間とは、その処理を継続する時間を意味する。これらは、以下の説明においても同様である。

[0051] 以下、図3の基板処理方法について詳しく説明していく。

[0052] （基板搬入工程）

基板搬入工程では、（ウエハチャージおよびポートロード）と（圧力調整および温度調整）が実施される。

[0053] （ウエハチャージおよびポートロード）

複数枚のウエハ200がポート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を支持したポート217は、ポートエレベータ115によって持ち上げられて処理室201内へ搬入（ポートロード）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。

[0054] （圧力調整および温度調整）

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によって真空排気（減圧排気）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、この測定された圧力情報に基づきAPCバルブ244がフィードバック制御され

る。また、処理室201内のウエハ200が所望の処理温度となるように、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への通電具合がフィードバック制御される。また、回転機構267によるウエハ200の回転を開始する。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。

[0055] (膜形成ステップ)

続いて、膜を形成するステップを実行する。膜形成ステップは、以下に説明する(a)第1改質ガス供給ステップ(第1反応阻害ガス供給ステップ)、(b)原料ガス供給ステップ(ハロゲン系原料ガス供給)、(P1)第1残留ガス除去ステップ、(c)第2改質ガス供給ステップ(第2反応阻害ガス供給ステップ)、(d)反応ガス供給ステップ(N含有ガス供給ステップ)、(P2)残留ガス除去ステップを含む。ここで、(a)～(P2)工程が所定回数行われる。また、この例では、(a)～(P2)工程が所定回数行われた後、(e)エッチング工程が行われる構成とされている。

[0056] (a)第1改質ガス供給ステップ(第1反応阻害ガス供給ステップ)

まず、バルブ243bを開き、ガス供給管232b内に第1改質ガス(第1の無機系のハロゲン元素含有ガス、第1反応阻害ガス)を流す。ガス供給管232b内を流れた第1改質ガスは、MFC241bにより流量調整される。流量調整された第1改質ガスは、ノズル249bから処理室201内へ供給され、排気管231から排気される。このときウエハ200に対して第1改質ガスが供給されることとなる。すなわち、ウエハ200の表面は第1改質ガスに暴露されることとなる。このとき同時にバルブ243gを開き、ガス供給管232g内にN₂ガスを流す。ガス供給管232g内を流れたN₂ガスは、MFC241gにより流量調整される。流量調整されたN₂ガスは第1改質ガスと一緒に処理室201内へ供給され、排気管231から排気される。

- [0057] このとき、図6に示すように、(a)における処理室201内での第1改質ガスの分圧（以下、第1改質ガスの分圧とする）が、後述する(c)における処理室201内での第2改質ガスの分圧（以下、第2改質ガスの分圧とする）よりも大きくなるような条件で行っても良い。以下、第1改質ガスの分圧が、第2改質ガスの分圧よりも大きくなるような場合を例に説明する。
- [0058] ここで、第1改質ガスの分圧と第2改質ガスの分圧は、例えば、処理室201内に存在する全てのガスの量（例えば、質量、体積、物質質量など）に対する第1改質ガスおよび第2改質ガスの量の割合（以下、第1改質ガスの濃度、第2改質ガスの濃度、とする）、または、(a)及び(c)における処理室201内の圧力（以下、(a)における全圧、(c)における全圧、とする）のうち、少なくとも一方によって増減させることができる。従って、第1改質ガスの分圧が、第2改質ガスの分圧よりも大きくする場合において、好ましくは、第1改質ガスの濃度が第2改質ガスの濃度よりも高くなる条件、または、(c)における全圧が(a)における全圧よりも高くなる条件、のうち少なくとも一方が満たされるように(a)及び(c)が行われる条件を設定する。さらに好ましくは、両方の条件が満たされるように、(a)及び(c)が行われる条件を設定する。
- [0059] 第1改質ガスの濃度は、例えば、(a)における、単位時間あたりに処理室201内へと供給される、第1改質ガスの流量と不活性ガスの流量との比率を制御することによって変化させることができる。また、(a)における全圧は、例えば、(a)における、単位時間あたりに処理室201内へと供給されるガスの流量と、単位時間あたりに処理室201内から排気されるガスの流量と、の比率を制御することによって変化させることができる。
- [0060] 同様に、第2改質ガスの濃度は、例えば、(c)における、単位時間あたりに処理室201内へと供給される、第2改質ガスの流量と不活性ガスの流量との比率を制御することによって変化させることができる。また、(c)における全圧は、例えば、(c)における、単位時間あたりに処理室201内へと供給されるガスの流量と、単位時間あたりに処理室201内から排気

されるガスの流量と、の比率を制御することによって変化させることができる。

[0061] このとき真空ポンプ264およびAPCバルブ244を適正に調整して、処理室201内の圧力を、例えば1～13300Paの範囲内の（所定の）圧力、好ましくは1～1330Paの範囲内の（所定の）圧力、より好ましくは1～133Paの範囲内の（所定の）圧力とする。処理室201内の圧力が13300Paより高いと第1改質ガスが過剰にウエハ200と反応（もしくは吸着）してしまい、後述する原料ガスのウエハ200の表面（トレンチを含む）への吸着を所定量以上に阻害してしまう場合がある。処理室201内の圧力が1Paより低いと、第1改質ガスによる原料ガスの吸着阻害効果を十分に得られない可能性がある。

[0062] MFC241bで制御する第1改質ガスの供給流量は、ウエハ200の表面をすべて覆う為に必要な量以下の流量であり、例えば1～3000sccmの範囲内の（所定の）流量、好ましくは10～1000sccmの範囲内の（所定の）流量、より好ましくは10～500sccmの範囲内の（所定の）流量とする。第1改質ガスの供給流量が3000sccmより多いと、第1改質ガスがトレンチ下部まで顕著に入り込んでしまい、トレンチ下部における膜形成に影響を与えてしまう可能性がある。第1改質ガスの供給流量が1sccmより少ないと、第1改質ガスによる原料ガスの吸着阻害効果を得られにくくなる可能性がある。

[0063] MFC241gで制御する不活性ガスの供給流量は、例えば1～20000sccmの範囲内の（所定の）流量、好ましくは10～15000sccmの範囲内の（所定の）流量、より好ましくは100～10000sccmの範囲内の（所定の）流量とする。不活性ガスの供給流量が20000sccmより多いと、第1改質ガスによる原料ガスの吸着阻害効果を得られにくくなる可能性がある。不活性ガスの供給流量が1sccmより少ないと、後述する残留ガス除去が十分に行われない場合がある。

[0064] 第1改質ガスをウエハ200に対して供給する時間、すなわちガス供給時

間（照射時間）は、例えば0.01～120秒の範囲内の（所定の）時間、好ましくは0.1～60秒の範囲内の（所定の）時間、より好ましくは1～10秒の範囲内の（所定の）時間とする。ガス供給時間が120秒より長くなると、第1改質ガスが過剰にウエハ200と反応（吸着）してしまい、所定量以上に原料ガスとウエハ200の表面との反応を阻害してしまう場合がある。ガス供給時間が1秒より短くなると、第1改質ガスによる原料ガスの吸着阻害効果を十分に得られない可能性がある。

[0065] ヒータ207の温度は、ウエハ200の温度が、例えば200～600℃の範囲内の（所定の）温度、好ましくは200～550℃の範囲内の（所定の）温度、より好ましくは300～500℃の範囲内の（所定の）温度となるよう設定する。この温度は、次の（b）原料ガス供給ステップと同様の温度に設定するのが良い。

[0066] （b）原料ガス供給ステップ（ハロゲン系原料ガス供給）

その後、バルブ243bを閉じて、第1改質ガスの供給を停止する。また、バルブ243cを閉じて、不活性ガスの供給を停止する。

[0067] 次に、バルブ243aを開き、ガス供給管232a内に第1元素を含む原料ガス（例えば、ハロゲン元素を含むガス）を流す。ガス供給管232a内を流れた原料ガスは、MFC241aにより流量調整される。流量調整された原料ガスは、ノズル249aから処理室201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に対して原料ガスが供給されることとなる。すなわちウエハ200の表面（トレンチを含む）は原料ガスに暴露されることとなる。このとき同時にバルブ24fを開き、ガス供給管232f内にN₂ガス等の不活性ガスを流す。ガス供給管232f内を流れたN₂ガスは、MFC241fにより流量調整される。流量調整されたN₂ガスは原料ガスと一緒に処理室201内に供給され、排気口231aから排気される。

[0068] （b）において、原料ガスは、（a）において第1改質ガスが吸着した箇所への吸着が阻害され、第1改質ガスが吸着していない箇所には吸着する。

つまり、(b)では、ウエハ200に対して原料ガスを供給し、第1改質ガスにより改質されていない領域に優先的に原料ガスを吸着させる。

[0069] このとき真空ポンプ264およびAPCバルブ244を適正に調整して、処理室201内の圧力を、例えば1～70000Paの範囲内の(所定の)圧力、好ましくは1～1333Paの範囲内の(所定の)圧力、より好ましくは20～50Paの範囲内の(所定の)圧力とする。処理室201内の圧力が70000Paより高いと後述する残留ガス除去が十分に行われない場合がある。処理室201内の圧力が0.01Paより低いと、原料ガスとウエハ200表面との反応速度を十分に得られない可能性がある。

[0070] MFC241aで制御する原料ガスの供給流量は、ウエハ200の表面(トレンチ内表面を含む)をすべて覆う為に十分な量であり、例えば1～10000sccmの範囲内の(所定の)流量、好ましくは10～5000sccmの範囲内の(所定の)流量、より好ましくは100～3000sccmの範囲内の(所定の)流量とする。原料ガスの供給流量が10000sccmより多いと、ハロゲン元素等の不純物が膜中に多量に取り込まれる可能性があるとともに、後述する残留ガス除去が十分に行われない場合がある。原料ガスの供給流量が1sccmより少ないと、原料ガスとウエハ200表面との反応速度を十分に得られない可能性がある。

[0071] MFC241fで制御するN₂ガスの供給流量は、例えば1～20000sccmの範囲内の(所定の)流量、好ましくは500～15000sccmの範囲内の(所定の)流量、より好ましくは600～800sccmの範囲内の(所定の)流量とする。N₂ガスの供給流量が20000sccmより多いと、原料ガスとウエハ200表面との反応速度を十分に得られない可能性がある。N₂ガスの供給流量が1sccmより少ないと後述する残留ガス除去が十分に行われない場合がある。

[0072] 原料ガスをウエハ200に対して供給する時間、すなわち原料ガス供給時間(照射時間)は、例えば0.1～500秒の範囲内の(所定の)、好ましくは1～300秒の範囲内の(所定の)、より好ましくは3～200秒の範

囲内の（所定の）時間とする。原料ガス供給時間が500秒より長くなると、原料ガスが多量に吸着することにより膜厚の均一性が低下しまう可能性がある。原料ガス供給時間が0.1秒より少なくなると、原料ガスとウエハ200表面との反応が十分に起こらない可能性がある。

[0073] ヒータ207の温度は、ウエハ200の温度が、例えば200～600℃の範囲内の（所定の）温度、好ましくは200～550℃の範囲内の（所定の）温度、より好ましくは300～500℃の範囲内の（所定の）温度となるよう設定する。ヒータ207の温度が600℃より高いと、原料ガスの熱分解が促進されてしまうことにより、膜厚の均一性の低下や、不純物が多量に取り込まれることによる抵抗率の増加につながる場合がある。一方、ヒータ207の温度が200℃より低くなると、ウエハ200表面との反応性が低くなり膜形成が困難となる可能性がある。

[0074] 処理室201内に流れているガスは、原料ガスとN₂ガスのみであり、原料ガスの供給により、ウエハ200（表面の下地膜）上に第1元素含有層が形成される。

[0075] 第1元素含有層は、第1元素により構成される第1元素層であってもよいし、例えば、ハロゲン元素など、第1元素以外の元素を含む第1元素層であってもよいし、原料ガスの分子の吸着層（以下、単に原料分子の吸着層ともいう）であってもよいし、それらのすべてを含んでいてもよい。第1元素以外の元素を含む第1元素層とは、第1元素により構成される、第1元素以外の元素を含む連続的な層の他、不連続な層や、これらが重なってできる、第1元素以外の元素を含む第1元素を含む膜をも含む総称である。第1元素により構成され、第1元素以外の元素を含む連続的な層を、第1元素以外の元素を含む第1元素を含む膜という場合もある。第1元素以外の元素を含む第1元素層を構成する第1元素は、第1元素以外の元素との結合が完全に切れていないものの他、第1元素以外の元素との結合が完全に切れているものも含む。

[0076] 原料分子の吸着層は、原料ガスの分子で構成される連続的な吸着層の他、

不連続な吸着層をも含む。すなわち、原料分子の吸着層は、原料ガスの分子で構成される1分子層もしくは1分子層未満の厚さの吸着層を含む。原料分子の吸着層を構成する原料ガスの分子は、第1元素と第1元素以外の元素との結合が一部切れたものも含む。すなわち、原料分子の吸着層は、原料ガスの分子の物理吸着層であってもよいし、原料ガスの分子の化学吸着層であってもよいし、それらの両方を含んでいてもよい。

[0077] ここで、1原子層未満の厚さの層とは不連続に形成される原子層のことを意味しており、1原子層の厚さの層とは連続的に形成される原子層のことを意味している。1分子層未満の厚さの層とは不連続に形成される分子層のことを意味しており、1分子層の厚さの層とは連続的に形成される分子層のことを意味している。第1元素以外の元素を含む第1元素含有層は、第1元素以外の元素を含む第1元素層と原料分子の吸着層との両方を含み得る。但し、上述の通り、第1元素以外の元素を含む第1元素含有層については「1原子層」、「数原子層」等の表現を用いて表すこととする。

[0078] 原料ガスが自己分解（熱分解）する条件下では、ウエハ200上に第1元素が堆積することで第1元素層が形成される。原料ガスが自己分解（熱分解）しない条件下では、ウエハ200上に原料ガスの分子が吸着することで原料分子の吸着層が形成される。ウエハ200上に原料分子の吸着層を形成するよりも、ウエハ200上に第1元素層を形成する方が、成膜レートを高くすることができる点では、好ましい。

[0079] 1回の（b）原料ガス供給ステップで形成される第1元素含有層（以下、第1層と称する場合もある）の厚さが数原子層を超えると、後述する（d）反応ガス供給ステップ（N含有ガス供給ステップ）での改質の作用が第1層の全体に届かなくなる。また、第1層の厚さの最小値は1原子層未満である。よって、第1層の厚さは1原子層未満から数原子層程度とするのが好ましい。第1層の厚さを1原子層以下、すなわち、1原子層または1原子層未満とすることで、後述する（d）反応ガス供給ステップでの反応の効率を相対的に高めることができ、（d）反応ガス供給ステップでの反応に要する時間

を短縮することができる。(b)原料ガス供給ステップでの第1層の形成に要する時間を短縮することもできる。結果として、1サイクルあたりの処理時間を短縮することができ、トータルでの処理時間を短縮することも可能となる。すなわち、成膜レートを高くすることも可能となる。また、第1層の厚さを1原子層以下とすることで、膜厚均一性の制御性を高めることも可能となる。

[0080] (P1) 第1残留ガス除去ステップ

その後、バルブ243aを閉じて原料ガスの供給を停止する。このとき、排気管231のAPCバルブ244は開いたままとして、真空ポンプ264により処理室201内を真空排気し、処理室201内に残留する、未反応もしくは反応阻害ガスとしての役割を果たした第1改質ガス、反応副生成物を処理室201内から排除する。このとき、処理室201内に残留するガス等を完全に排除しなくてもよい点は、(b)原料ガス供給ステップと同様である。

[0081] (c) 第2改質ガス供給ステップ(第2反応阻害ガス供給ステップ)

次に、バルブ243dを開き、ガス供給管232d内に第2改質ガスを流す。ガス供給管232d内を流れた第2改質ガスは、MFC241dにより流量調整される。流量調整された第2改質ガスは、ノズル249dから処理室201内へ供給され、排気管231から排気される。このときウエハ200に対して第2改質ガスが供給されることとなる。すなわち、ウエハ200の表面は第2改質ガスに暴露されることとなる。このとき同時にバルブ243iを開き、ガス供給管232i内にN₂ガスを流す。ガス供給管232i内を流れたN₂ガスは、MFC241iにより流量調整される。流量調整されたN₂ガスは第2改質ガスと一緒に処理室201内へ供給され、排気管231から排気される。

[0082] 真空ポンプ264およびAPCバルブ244を適正に調整して、処理室201内の圧力を、例えば1~13300Paの範囲内の(所定の)圧力、好ましくは1~1330Paの範囲内の(所定の)圧力、より好ましくは1~

133 Paの範囲内の（所定の）圧力とする。処理室201内の圧力が13300 Paより高いと第2改質ガスが過剰にウエハ200と反応（もしくは吸着）してしまい、後述する第1元素含有層と反応ガスとの反応を所定量以上に阻害してしまう場合がある。処理室201内の圧力が1 Paより低いと、第2改質ガスと第1元素含有層との反応速度を十分に得られない可能性がある。

[0083] MFC241dで制御する第2改質ガスの供給流量は、ウエハ200の表面をすべて覆う為に必要な量以下の流量であり、例えば1～3000 sccmの範囲内の（所定の）流量、好ましくは10～1000 sccmの範囲内の（所定の）流量、より好ましくは10～500 sccmの範囲内の（所定の）流量とする。第2改質ガスの供給流量が3000 sccmより多いと、第2改質ガスが、トレンチ下部まで顕著に入り込んでしまい、トレンチ下部における膜形成に影響を与えてしまう可能性がある。第2改質ガスの供給流量が1 sccmより少ないと、第2改質ガスによる第1元素含有層と反応ガスとの反応阻害効果を十分に得られない可能性がある。

[0084] MFC241gで制御するN₂ガスの供給流量は、例えば1～20000 sccmの範囲内の（所定の）流量、好ましくは10～15000 sccmの範囲内の（所定の）流量、より好ましくは100～10000 sccmの範囲内の（所定の）流量とする。N₂ガスの供給流量が20000 sccmより多いと第2改質ガスと第1元素含有層との反応速度を十分に得られない可能性がある。N₂ガスの供給流量が1 sccmより少ないと後述する残留ガス除去が十分に行われない場合がある。

[0085] 第2改質ガスをウエハ200に対して供給する時間、すなわちガス供給時間（照射時間）は、例えば0.01～120秒の範囲内の（所定の）時間、好ましくは0.1～60秒の範囲内の（所定の）時間、より好ましくは1～10秒の範囲内の（所定の）時間とする。ガス供給時間が120秒より長くなると、第2改質ガスが過剰にウエハ200と反応（吸着）してしまい、所定量以上に第1元素含有層と反応ガスとの反応を阻害してしまう場合がある。

。ガス供給時間が1秒より短くなると第1元素含有層と反応ガスとの反応阻害効果を十分に得られない可能性がある。

[0086] ヒータ207の温度は、ウエハ200の温度が、例えば200～600℃の範囲内の（所定の）温度、好ましくは200～550℃の範囲内の（所定の）温度、より好ましくは300～500℃の範囲内の（所定の）温度となるよう設定する。この温度は、次の（b）原料ガス供給ステップと同様の温度に設定するのが良い。

[0087] （d）反応ガス供給ステップ

つぎに、バルブ243cを開き、ガス供給管232c内に、反応ガスを流す。反応ガスは、例えば、N含有ガス、還元性ガスである。ガス供給管232c内を流れた反応ガスは、MFC241cにより流量調整される。流量調整された反応ガスは、ノズル249cから処理室201内に供給され、排気管231から排気される。このとき同時にバルブ243hを開き、ガス供給管232h内にN₂ガスを流す。ガス供給管232h内を流れたN₂ガスは、MFC241hにより流量調整される。N₂ガスは反応ガスと一緒に処理室201内に供給され、排気管231から排気される。

[0088] 反応ガスを流すときは、圧力調整器244を適正に調整して、処理室201内の圧力を、例えば0.01～13300Paの範囲内の（所定の）圧力、好ましくは1～1330Paの範囲内の（所定の）圧力、より好ましくは10～133Paの範囲内の（所定の）圧力とする。処理室201内の圧力が13300Paより高いと後述する残留ガス除去が十分に行われない場合がある。処理室201内の圧力が0.01Paより低いと、十分な成膜レートが得られない可能性がある。

[0089] MFC241cで制御する反応ガスの供給流量は、ウエハ200の表面をすべて覆う為に十分な量であり、例えば10～50000sccmの範囲内の（所定の）流量、好ましくは300～10000sccmの範囲内の（所定の）流量、より好ましくは1000～8000sccmの範囲内の（所定の）流量とする。反応ガスの供給流量が多いほど、原料ガスに由来する不純

物の膜中への取り込みを減らすことができるため、好ましい。50000 sccmより多いと、後述する残留ガス除去ステップで十分に残留ガスを除去することができない可能性がある。反応ガスの供給流量が10 sccmより少ないと十分に第1元素含有層と反応が出来ない可能性がある。

[0090] MFC 241hで制御するN₂ガスの供給流量は、例えば10～20000 sccmの範囲内の（所定の）流量、好ましくは400～15000 sccmの範囲内の（所定の）流量、より好ましくは400～7500 sccmの範囲内の（所定の）流量とする。N₂ガスの供給流量が20000 sccmより多いと成膜レートが低くなりすぎる可能性がある。N₂ガスの供給流量が10 sccmより少ないと反応ガスが十分にウエハ200へ供給されない可能性がある。

[0091] 反応ガスをウエハ200に対して供給する時間、すなわちガス供給時間（照射時間）は、例えば0.001～300秒の範囲内の（所定の）時間、好ましくは0.1～200秒の範囲内の（所定の）時間、より好ましくは5～60秒の範囲内の（所定の）時間とする。ガス供給時間は長いほど原料ガスに由来する不純物の膜中への取り込みを減らすことができるため好ましいが、300秒より長いとスループットが悪化する可能性がある。ガス供給時間が0.001秒より短いと、第1元素含有層との反応速度が十分に得られない可能性がある。

[0092] ヒータ207の温度は、原料ガス供給ステップと同様の温度に設定する。

[0093] このとき処理室201内に流しているガスは、反応ガスとN₂ガスのみである。反応ガスは、原料ガス供給ステップでウエハ200上に形成された第1元素含有層のうち、第2改質ガス供給ステップで第2改質ガスと反応しなかった部分の少なくとも一部と置換反応する。置換反応により、ウエハ200上に第1元素と反応ガスに含まれる元素とを含む層が形成される。第1元素と反応ガスに含まれる元素とを含むには、置換反応しなかった第1元素含有層、第1元素含有層に含まれる各原料由来のその他の元素が含まれる場合がある。

[0094] (P2) 残留ガス除去ステップ

第1元素と反応ガスに含まれる元素とを含む層を形成した後、バルブ243eを閉じて反応ガスの供給を停止する。このとき、排気管231のAPCバルブ244は開いたままとして、真空ポンプ264により処理室201内を真空排気し、処理室201内に残留する未反応の反応ガス、反応副生成物、第1元素と反応ガスに含まれる元素とを含む層の形成に寄与した後の反応ガス等を処理室201から排除する。

[0095] (所定回数実施)

上記した成膜シーケンス((a)第1改質ガス供給ステップ、(b)原料ガス供給ステップ、(P1)第1残留ガス除去ステップ、(c)第2改質ガス供給ステップ、(d)反応ガス供給ステップ、(P2)残留ガス除去ステップ)の処理を1サイクルとして、これらの処理をnサイクル(nは、1以上の整数)だけ実行する。これにより、ウエハ200上に、所定の厚さ(例えば0.1~10nm)の膜を形成する。上述のサイクルは、複数回繰り返すのが好ましい。

[0096] サイクルを複数回行う場合、少なくとも2サイクル目以降の各ステップにおいて、「ウエハ200に対してガスを供給する」と記載した部分は、「ウエハ200上に形成されている層に対して、すなわち、積層体としてのウエハ200の最表面に対して所定のガスを供給する」ことを意味し、「ウエハ200上に所定の層を形成する」と記載した部分は、「ウエハ200上に形成されている層の上、すなわち、積層体としてのウエハ200の最表面の上に所定の層を形成する」ことを意味している。

[0097] (e) エッチングステップ(エッチング工程)

その後、バルブ243eを開き、ガス供給管232e内にエッチングガスを流す。ガス供給管232e内を流れたエッチングガスは、MFC241eにより流量調整される。流量調整されたエッチングガスは、ノズル249eから処理室201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に対してエッチングガスが供給されることとなる。これにより

、ウエハ200の表面に形成された膜の一部がエッチングされる。エッチングステップが終了すると、バルブ243eを閉じて、エッチングガスの供給を停止する。

[0098] 真空ポンプ264およびAPCバルブ244を適正に調整して、処理室201内の圧力を、例えば1～13300Paの範囲内の（所定の）圧力、好ましくは1～1330Paの範囲内の（所定の）圧力、より好ましくは1～133Paの範囲内の（所定の）圧力とする。

[0099] MFC241eで制御するエッチングガスの供給流量は、ウエハ200の表面をすべて覆う為に必要な量以下の流量であり、例えば1～3000sccmの範囲内の（所定の）流量、好ましくは10～1000sccmの範囲内の（所定の）流量、より好ましくは10～500sccmの範囲内の（所定の）流量とする。

[0100] MFC241hで制御するN₂ガスの供給流量は、例えば1～40000sccmの範囲内の（所定の）流量、好ましくは10～3000sccmの範囲内の（所定の）流量、より好ましくは100～20000sccmの範囲内の（所定の）流量とする。

[0101] エッチングガスをウエハ200に対して供給する時間、すなわちガス供給時間（照射時間）は、例えば0.1～300秒の範囲内の（所定の）時間、好ましくは1～200秒の範囲内の（所定の）時間、より好ましくは5～100秒の範囲内の（所定の）時間とする。

[0102] なお、上述の（e）エッチングステップの後に、排気管231のAPCバルブ244は開いたままとして、真空ポンプ264により処理室201内を真空排気してもよい。また、上述の（e）エッチングステップと、上述した（e）エッチングステップの後に行われる処理室201内の真空排気と、を当該順に行うサイクルを所定の回数（1回以上）行うことを、（e）エッチングステップ（エッチング工程）とみなしてもよい。

[0103] （所定回数実施）

上記した「n回の成膜シーケンスとエッチングシーケンス（（e）エッチ

ングステップ)」の処理を1サイクルとして、これらの処理をLサイクル(Lは0以上の整数)だけ実行する。これにより、ウエハ200上に、所定の厚さ(例えば0.1~10nm)の膜を形成する。なお、このサイクルは、複数回繰り返すのが好ましい。

[0104] 成膜シーケンスとエッチングシーケンスとを実行するサイクルを複数回実行していくと、図5に、状態Aとして示すように、徐々に、凹部300の内部が膜400によって埋められていく。そして、最終的には、状態Bとして示すように、凹部300の内部が膜400によって完全に埋められる。

[0105] (基板搬出工程)

(アフターパージステップ・大気圧復帰ステップ)

バルブ243f-243jを開き、ガス供給管232f-232jのそれぞれからN₂ガスを処理室201内へ供給し、排気管231から排気する。N₂ガスはパージガスとして作用し、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内の雰囲気の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)。

[0106] 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(ポートアンロード)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(ウエハディスチャージ)。

[0107] 本実施形態によれば、以下に示す1つまたは複数の効果が得られる。

[0108] 図3に示すように、(a)→(b)→(c)→(d)の記載の順番でサイクルを所定回数行う。(a)および(c)において、第1改質ガスおよび第2改質ガスは、ガスが到達し易い箇所(凹部300の上部301など)を優先的に改質し、ガスが到達しにくい箇所(凹部300の底部302など)を

改質しづらい。このため、(b)において、ガスが到達し易い箇所への原料ガスの吸着は阻害され、ガスが到達しにくい箇所への原料ガスの吸着は阻害されづらい。また、(d)において、ガスが到達し易い箇所における反応ガスと原料ガスとの反応は阻害され、ガスが到達しにくい箇所における反応ガスと原料ガスとの反応は阻害されづらい。そのため、ガスが到達し易い箇所からガスが到達しにくい箇所（凹部300の底部302など）にかけて、均一な厚さの膜を形成することができる。ハロゲン元素は膜中に不純物として残存しにくいいため、電気特性の悪化を抑制できる。

[0109] (c)において第2改質ガスが基板200に吸着する領域を、(a)において第1改質ガスが前記基板に吸着する領域よりも小さくするように構成してもよい。例えば、(c)において第2改質ガスが凹部300の底部302を改質する領域を、(a)において第1改質ガスが凹部300の底部302を改質する領域よりも小さくするように構成してもよい。これにより、(d)において、ガスが到達しにくい箇所での原料ガスと反応ガスの反応が阻害されない領域が大きくなる。従って、ガスが到達しにくい箇所での未反応の原料ガスが減少し、膜の電気特性の悪化を抑制することができる。このため、ガスが到達し易い箇所での膜厚の増加（増膜）が抑制され、ステップカバレッジが改善またはボイドの発生が抑制される。また、ガスが到達し易い箇所での反応ガスの消費が減少するため、底部まで到達しやすくなる。そのため、ガスが到達し易い箇所での未反応の原料ガスが減少する。

[0110] (c)において、第2改質ガスが、ガスが到達しにくい箇所（例えば、凹部300の底部302）に吸着する量を、(a)において第1改質ガスが、ガスが到達しにくい箇所に吸着する量よりも少なくするように構成してもよい。これにより、(d)において、ガスが到達しにくい箇所での原料ガスと反応ガスの反応が阻害されづらくなる。これにより、ガスが到達しにくい箇所での原料ガスと反応ガスの反応が阻害されづらくなるため、ステップカバレッジが改善またはボイドの発生が抑制される。また、ガスが到達しにくい箇所での未反応の原料ガスが減少するため、膜中の不純物が減少し、膜の電気

特性を改善することができる。

- [0111] (c)において第2改質ガスが、ガスが到達し易い箇所（例えば、凹部300の上方301）に吸着する量を、(a)においてガスが到達し易い箇所に吸着する量よりも多くするように構成してもよい。これにより、(d)において、ガスが到達し易い箇所での原料ガスと反応ガスの反応が阻害されやすくなる。これにより、ガスが到達し易い箇所での増膜が抑制され、ステップカバレッジが改善またはボイドの発生が抑制される。また、ガスが到達し易い箇所での反応ガスの消費が減少するため、ガスが到達しにくい箇所まで到達しやすくなる。そのため、ガスが到達しにくい箇所での未反応の原料ガスが減少するため、膜中の不純物が減少し、膜の電気特性を改善できる。
- [0112] 図6に示すように、(c)における基板200が存在する空間（処理室201）内の第2改質ガスの分圧は、(a)における空間（処理室201）内の第1改質ガスの分圧よりも低くなるように行われている。ガスの分圧を低下させた場合、ガス分子の衝突の起こりやすさは、ガスが到達しにくい箇所（例えば、凹部300の底部302）の方が、ガスが到達し易い箇所（例えば、凹部300の上方301）よりも大きく減少する。そのため、ガスが到達しにくい箇所において、第2改質ガスの吸着量を第1改質ガスよりも少なくすることができる。また、ガスが到達し易い箇所において、第2改質ガスの吸着量を第1改質ガスよりも多くすることができる。これにより、ガスが到達しにくい箇所において、原料ガスと反応ガスとの反応が阻害されづらくすることができる。
- [0113] エッチングシーケンスにおいて、エッチングガスが到達し易い箇所（例えば、凹部300の上方301）の方が、ガスが到達しにくい箇所（例えば、凹部300の底部302）よりも進行しやすい。そのため、増膜が起こりやすい箇所、すなわちガスが到達し易い箇所において、膜厚を減少させることができる。これにより、ステップカバレッジが改善またはボイドの発生が抑制される。
- [0114] 原料ガスは、第1元素とハロゲン元素を含むガスであり、反応ガスは還元

性ガスとしてもよい。原料ガスとして膜中に不純物として残存しにくいハロゲン元素を含むガスを用いることで、金属膜の電気抵抗の増加を抑制する。また、反応ガスとして還元性ガスを用いることで、金属膜の酸化を抑制することができる。

[0115] (変形例)

次に、いくつかの変形例を説明する。それぞれの変形例において、上述の態様と同様の効果に加え、さらに後述するような効果が得られる。

[0116] (第1変形例)

図7は、第1変形例にかかる成膜シーケンスを示す図である。図7に示す通り、第1変形例では、(c)における第2改質ガスの単位時間あたりの流量が、(a)における単位時間あたりの前記第1改質ガスの流量よりも少なくなっている。このようにすることで、(a)における第1改質ガスの分圧が、(c)における第2改質ガスの分圧よりも大きくなるような条件とすることができる。

[0117] (第2変形例)

図8は、第2変形例にかかる成膜シーケンスを示す図である。図8に示す通り、第2変形例では、第2改質ガスの分圧が第1改質ガスの分圧よりも低い状態において、(c)における第2改質ガスの供給時間を、(a)における第1改質ガスの供給時間よりも長くしている。これにより、凹部300の底部302への第2改質ガスの吸着を最小限にしつつ、凹部300の上部301への第2改質ガスの吸着を促進することができる。従って、底部302において、反応ガスが到達し易くなり、未反応の原料ガスが減少する。また、成膜される膜のステップカバレッジが改善され、ボイド発生を抑制できる。

[0118] (第3変形例)

図9は、第3変形例にかかる成膜シーケンスを示す図である。図9に示す通り、第3変形例では、(c)における第2改質ガスの供給時間を、(a)における第1改質ガスの供給時間よりも短くしてもよい。この場合、第2改質ガスの吸着量は、ガスが到達しにくい箇所よりもガスが到達し易い箇所の

方が大きく減少する。このため、ガスが到達しにくい箇所に反応ガスが到達し易くなり、未反応の原料ガスが減少する。また、成膜される膜のステップカバレッジが改善され、ボイド発生も抑制できる。なお、このことは、実施形態のように、第1改質ガスの分圧が第2改質ガスの分圧よりも小さい場合にも成立し、第1改質ガスの分圧が第2改質ガスの分圧よりも大きい場合にも成立する。なお、第1改質ガスの分圧が第2改質ガスの分圧よりも大きい場合において、第2改質ガスの供給時間を第1改質ガスの供給時間よりも短くすることで、未反応の原料ガスを減少させ、ステップカバレッジを改善することができる。

[0119] (第4変形例)

図10は、第4変形例にかかる成膜シーケンスを示す図である。図10に示す通り、第4変形例では、 n_1 回目以降(n_1 は2以上であって n 以下の整数、 $2 \leq n_1 \leq n$)の成膜サイクルで、(a)における空間(処理室201)内の第1改質ガスの分圧を $n_1 - 1$ 回目以前の成膜サイクルよりも小さくしている。なお、第1改質ガスの分圧を小さくする代わりに、(a)を不実施としてもよい。サイクルの進行とともに凹部300が浅くなり、第1改質ガスの吸着量を減少させる、もしくは吸着させなくても、ボイドのない膜を形成することができるようになる。従って、第1改質ガスの分圧を小さくする、または、(a)を不実施とすることで、第1改質ガスによる原料ガスの吸着抑制が減少するため、生産性を上げることができる。

[0120] 同様に、 n_2 回目(n_2 は2以上であって n 以下の整数、 $2 \leq n_2 \leq n$)以降の成膜サイクルにおいて、(c)における空間(処理室201)内の第2改質ガスの分圧を $n_2 - 1$ 回目以前の成膜サイクルよりも小さくする、または、(c)を不実施としてもよい。

[0121] なお、図10では、 n_2 が n_1 より大きい数とした($n_1 < n_2$)場合を例に示しているが、第4変形例はこれに限定されない。例えば、 n_1 が n_2 よりも大きい数として($n_2 < n_1$)、第4変形例にかかる成膜シーケンスを行ってもよい。また、例えば、 n_1 と n_2 を等しい数として($n_1 = n_2$)

）、第4変形例にかかる成膜シーケンスを行ってもよい。ここで、 n_2 が n_1 より大きい数とした($n_1 < n_2$)場合、第2改質ガスによる反応ガスと原料ガスとの反応が、第1改質ガスによる原料ガスの吸着よりも抑制されづらくなるため、未反応の原料ガスを減少させることができ、好ましい。

[0122] (第5変形例)

図11は、第5変形例にかかる成膜シーケンスを示す図である。図11に示す通り、第5変形例では、 m_1 回目(m_1 は2以上であって n 以下の整数、 $2 \leq m_1 \leq n$)以降の成膜サイクルにおいて、(a)において基板200に第1改質ガスの供給時間を $m_1 - 1$ 回目以前の成膜サイクルよりも短くしている。なお、第1改質ガスの供給時間を小さくする代わりに、(a)を不実施としてもよい。サイクルの進行とともに凹部300が浅くなり、第1改質ガスの吸着量を減少させる、もしくは吸着させなくても、ボイドのない膜を形成することができるようになる。従って、凹部300への第1改質ガスによる原料ガスの吸着抑制が減少もしくは無くなるため、ステップカバレッジを改善またはボイドの発生を抑制しつつ、生産性を上げることができる。

[0123] 同様に、 m_2 回目(m_2 は2以上であって n 以下の整数、 $2 \leq m_2 \leq n$)以降の成膜サイクルにおいて、(c)において基板200に第2改質ガスの供給時間を $m_2 - 1$ 回目以前の成膜サイクルよりも短くする、または、(c)を不実施としてもよい。

[0124] なお、図11では、 m_2 が m_1 より大きい数とした($m_1 < m_2$)場合を例に、第5変形例にかかる成膜シーケンスを示しているが、これに限定されない。すなわち、 m_1 が m_2 よりも大きい数として($m_2 < m_1$)、第5変形例にかかる成膜シーケンスを行ってもよい。また、 m_1 と m_2 を等しい数として($m_1 = m_2$)、第5変形例にかかる成膜シーケンスを行ってもよい。ここで、 m_2 が m_1 より大きい数とした($m_1 < m_2$)場合、第2改質ガスによる反応ガスと原料ガスとの反応が、第1改質ガスによる原料ガスの吸着よりも抑制されづらくなるため、未反応の原料ガスを減少させることができ、好ましい。

- [0125] 上述の実施形態において、原料ガスとしては、例えば、金属元素を含むガスを用いることができる。金属元素としては、例えば、タンタル（Ta）、タングステン（W）、チタン（Ti）、コバルト（Co）、イットリウム（Y）、ルテニウム（Ru）、アルミニウム（Al）、ハフニウム（Hf）、ジルコニウム（Zr）、モリブデン（Mo）、ニオブ（Nb）、マンガン（Mn）、ニッケル（Ni）、シリコン（Si）等を用いることができる。の元素を含む窒化膜、酸化膜、炭化膜、ホウ化膜のいずれかの膜、もしくはこれらの複合膜を形成する場合にも好適に適用可能である。
- [0126] 上述の金属元素を含む膜を形成する場合、原料ガスとして、Ta含有ガス、W含有ガス、Ti含有ガス、Co含有ガス、Y含有ガス、Ru含有ガス、Al含有ガス、Hf含有ガス、Zr含有ガス、Mo含有ガス、Nb含有ガス、Mn含有ガス、Ni含有ガス、Si含有ガス等を用いることが可能である。
- [0127] 上述の金属元素を含む膜を形成する場合、金属元素とハロゲン元素を含むガスを用いることができる。金属元素とハロゲン元素を含むガスとしては、例えば、五塩化タンタル（ $TaCl_5$ ）、五フッ化タンタル（ TaF_5 ）、六塩化タングステン（ WCl_6 ）、六フッ化タングステン（ WF_6 ）、四塩化チタニウム（ $TiCl_4$ ）四フッ化チタニウム（ TiF_4 ）、二塩化コバルト（ $CoCl_2$ ）、二塩化コバルト（ CoF_2 ）、三塩化イットリウム（ YCl_3 ）、三フッ化イットリウム（ YF_3 ）、三塩化ルテニウム（ $RuCl_3$ ）、三フッ化ルテニウム（ RuF_3 ）、三塩化アルミニウム（ $AlCl_3$ ）、三フッ化アルミニウム（ AlF_3 ）、四塩化ハフニウム（ $HfCl_4$ ）、四フッ化ハフニウム（ HfF_4 ）、四塩化ジルコニウム（ $ZrCl_4$ ）、四フッ化ジルコニウム（ ZrF_4 ）、五フッ化モリブデン（ MoF_5 ）、五塩化モリブデン（ $MoCl_5$ ）、三フッ化ニオブ（ NbF_3 ）、三塩化ニオブ（ $NbCl_3$ ）、二フッ化マンガン（ MnF_2 ）、二塩化マンガン（ $MnCl_2$ ）、二フッ化ニッケル（ NiF_2 ）、二塩化ニッケル（ $NiCl_2$ ）、テトラクロロシランすなわちシリコンテトラクロライドもしくは四塩化ケイ素（ $SiCl_4$ 、略称：STC）、ジクロロシ

ラン (SiH_2Cl_2 、略称: DCS)、モノクロロシラン (SiH_3Cl 、略称: MCS)、ヘキサクロロジシランすなわち六塩化二ケイ素 (Si_2Cl_6 、略称: HCDS) 等を用いることも可能である。

[0128] 上述の元素を含む膜を形成する場合、反応ガスとしては、例えば、還元ガスを用いることができる。反応ガスとして還元ガスを用いた場合、基板表面や形成された膜の酸化を抑制できるため、膜の電気抵抗の増加を抑制できる。還元ガスとしては、例えば、 H_2 ガス、重水素 (D_2) ガス、ボラン (BH_3) ガス、ジボラン (B_2H_6) ガス、一酸化炭素 (CO) ガス、アンモニア (NH_3) ガス、モノシラン (SiH_4) ガス、ジシラン (Si_2H_6) ガス、トリシラン (Si_3H_8) ガス、モノゲルマン (GeH_4) ガス、ジゲルマン (Ge_2H_6)、エタノール ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、ギ酸 (HCOOH) を用いてもよい。また、これらのガスをプラズマ励起したガス等を用いてもよい。

[0129] また、上述の元素を含む膜を形成する場合、反応ガスとしては、例えば、窒素 (N) 含有ガスを用いることができる。N含有ガスとしては、例えば、窒素 (N_2) ガス、亜酸化窒素 (N_2O) ガスや、アンモニア (NH_3)、ジアゼン (N_2H_2) ガス、ヒドラジン (N_2H_4) ガス、 N_3H_8 ガス等のN-H結合を含むガスを用いることができる。また、N-H結合を含むガスとしては、上述のガスの他にも、有機ヒドラジン系ガス、例えば、モノメチルヒドラジン ($(\text{CH}_3)\text{HN}_2\text{H}_2$ 、略称: MMH) ガス、ジメチルヒドラジン ($(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{H}_2$ 、略称: DMH) ガス、トリメチルヒドラジン ($(\text{CH}_3)_2\text{N}_2(\text{CH}_3)\text{H}$ 、略称: TMH) ガス等のメチルヒドラジン系ガスや、エチルヒドラジン ($(\text{C}_2\text{H}_5)\text{HN}_2\text{H}_2$ 、略称: EH) ガス等のエチルヒドラジン系ガスを用いることができる。また、トリエチルアミン ($(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ 、略称: TEA) ガス、ジエチルアミン ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ 、略称: DEA) ガス、モノエチルアミン ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 、略称: MEA) ガス等のエチルアミン系ガス、トリメチルアミン ($(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 、略称: TMA) ガス、ジメチルアミン ($(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ 、略称: DMA) ガス、モノメチルアミン (CH_3NH_2 、略称: MMA) ガス等のメチルアミン系ガス、トリプロピルアミン ($(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{N}$ 、略称: TPA)

ガス、ジプロピルアミン ($(C_3H_7)_2NH$ 、略称：DPA) ガス、モノプロピルアミン ($C_3H_7NH_2$ 、略称：MPA) ガス等のプロピルアミン系ガス、トリイソプロピルアミン ($[(CH_3)_2CH]_3N$ 、略称：TIPA) ガス、ジイソプロピルアミン ($[(CH_3)_2CH]_2NH$ 、略称：DIPA) ガス、モノイソプロピルアミン ($(CH_3)_2CHNH_2$ 、略称：MIPA) ガス等のイソプロピルアミン系ガス、トリブチルアミン ($(C_4H_9)_3N$ 、略称：TBA) ガス、ジブチルアミン ($(C_4H_9)_2NH$ 、略称：DBA) ガス、モノブチルアミン ($C_4H_9NH_2$ 、略称：MBA) ガス等のブチルアミン系ガス、または、トリイソブチルアミン ($[(CH_3)_2CHCH_2]_3N$ 、略称：TIBA) ガス、ジイソブチルアミン ($[(CH_3)_2CHCH_2]_2NH$ 、略称：DIBA) ガス、モノイソブチルアミン ($(CH_3)_2CHCH_2NH_2$ 、略称：MIBA) ガス等のイソブチルアミン系ガスを用いることができる。また、これらのガスをプラズマ励起したガス等を用いてもよい。すなわち、アミン系ガスとしては、例えば、 $(C_2H_5)_xNH_{3-x}$ 、 $(CH_3)_xNH_{3-x}$ 、 $(C_3H_7)_xNH_{3-x}$ 、 $[(CH_3)_2CH]_xNH_{3-x}$ 、 $(C_4H_9)_xNH_{3-x}$ 、 $[(CH_3)_2CHCH_2]_xNH_{3-x}$ (式中、 x は 1～3 の整数) の組成式で表されるガスのうち、少なくとも 1 種類のガスを用いることが可能である。有機ヒドラジン系ガスやアミン系ガスを用いると、反応性を高めることができるとともに、炭素 (C) を膜中に取り込むことができるため C 濃度の制御により膜の仕事関数を調整することができる。

[0130] 第 1 の改質ガス及び第 2 改質ガスとしては、例えば、無機系のハロゲン元素含有ガス (ハロゲン系ガス) を用いることができる。無機系のハロゲン元素含有ガスは、膜中に取り込まれやすい C を含まず、膜中から脱離しやすいハロゲン元素から構成されるため、電気特性への影響を抑制することができる。無機系のハロゲン元素含有ガスとしては、例えば、ハロゲン化水素ガス (ハロゲン化水素) を用いることができる。ハロゲン化水素としては、例えば、フッ化水素 (HF)、塩化水素 (HCl)、臭化水素 (HBr)、ヨウ化水素 (HI) 等を用いてもよい。また、第 1 の改質ガスまたは第 2 の改質

ガスとして、ハロゲン化水素ガス以外の無機系のハロゲン元素含有ガス、例えば、塩素 (Cl_2) ガス、フッ素 (F_2) ガス、 NF_3 ガス、六フッ化タングステン (WF_6) ガスなどを用いてもよい。また、第1改質ガスと第2改質ガスとは、異なるガスを用いてもよい。

[0131] エッチングガスとしては、例えば、ハロゲン元素を含むガスを用いることができる。ハロゲン元素を含むガスとしては、例えば、塩素 (Cl_2) ガス、フッ素 (F_2) ガス、 NF_3 ガス、 HF ガス、 HCl ガス等のハロゲン元素を含むガスを用いることができる。

[0132] 上述の実施形態では、不活性ガスとして、 N_2 ガスを用いる例について説明したが、これに限らず、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。

[0133] 以上、実施例に基づき具体的に説明したが、上記実施形態および実施例に限定されるものではなく、種々変更可能であることはいうまでもない。また、上述の態様や変形例は、適宜組み合わせて用いることができる。このときの処理手順、処理条件は、例えば、上述の態様や変形例の処理手順、処理条件と同様とすることができる。

符号の説明

- [0134] 200 : ウエハ (基板)
201 : 処理室
248 : 集積型供給システム
121 : コントローラ (制御部)

請求の範囲

- [請求項1] 基板に対して、
- (a) 無機系のハロゲン元素含有ガスである第1改質ガスを供給する工程と、
 - (b) 原料ガスを供給する工程と、
 - (c) 無機系のハロゲン元素含有ガスである第2改質ガスを供給する工程と、
 - (d) 反応ガスを供給する工程と、
- を当該順に実行するサイクルを所定回数行う、基板処理方法。
- [請求項2] (c) において前記第2改質ガスが前記基板に吸着する領域を、(a) において前記第1改質ガスが前記基板に吸着する領域よりも小さくする、請求項1に記載の基板処理方法。
- [請求項3] 前記基板は凹部を有する、請求項1に記載の基板処理方法。
- [請求項4] (c) において前記第2改質ガスが前記凹部の底部に吸着する量を、(a) において前記第1改質ガスが前記凹部の底部に吸着する量よりも少なくする、請求項3に記載の基板処理方法。
- [請求項5] (c) において前記第2改質ガスが前記凹部の上方に吸着する量を、(a) において前記第1改質ガスが前記凹部の上方に吸着する量よりも多くする、請求項3に記載の基板処理方法。
- [請求項6] (c) における前記基板が存在する空間内の第2改質ガスの分圧は、(a) における前記空間内の第1改質ガスの分圧よりも低い、請求項2、4、5のいずれか一項に記載の基板処理方法。
- [請求項7] (c) において単位時間あたりに前記基板に対して供給される第2改質ガスの流量は、(a) において単位時間あたりに前記基板に対して供給される前記第1改質ガスの流量よりも少ない、請求項6に記載の基板処理方法。
- [請求項8] (c) において第2改質ガスを前記基板に対して供給する時間を、(a) において第1改質ガスを前記基板に対して供給する時間よりも

長くする、請求項 6 に記載の基板処理方法。

[請求項 9] (c) において第 2 改質ガスを前記基板に対して供給する時間を、
(a) において第 1 改質ガスを前記基板に対して供給する時間よりも
短くする、請求項 2、4、5 のいずれか一項に記載の基板処理方法。

[請求項 10] $n1$ 回目 ($n1$ は 2 以上の整数) 以降の前記サイクルにおいて、
(a) における空間内の前記第 1 改質ガスの分圧を $n1 - 1$ 回目以
前の前記サイクルよりも小さくする、または、(a) を不実施とする
、
請求項 1 に記載の基板処理方法。

[請求項 11] $n2$ 回目 ($n2$ は 2 以上の整数) 以降の前記サイクルにおいて、
(c) における空間内の前記第 2 改質ガスの分圧を $n2 - 1$ 回目以
前の前記サイクルよりも小さくする、または、(c) を不実施とする
、
請求項 1 に記載の基板処理方法。

[請求項 12] $m1$ 回目 ($m1$ は 2 以上の整数) 以降の前記サイクルにおいて、
(a) において前記基板に前記第 1 改質ガスを供給する時間を $m1 -$
1 回目以前の前記サイクルよりも短くする、または、(a) を不実施
とする、
請求項 1 に記載の基板処理方法。

[請求項 13] $m2$ 回目 ($m2$ は 2 以上の整数) 以降の前記サイクルにおいて、
(c) において前記基板に前記第 2 改質ガスを供給する時間を $m2$
- 1 回目以前の前記サイクルよりも短くする、または、(c) を不実
施とする、
請求項 1 に記載の基板処理方法。

[請求項 14] 前記サイクルのうち少なくとも 1 回は、(d) を実行した後に、
(e) 前記基板に対してエッチングガスを供給する工程、
をさらに有する、請求項 1 に記載の基板処理方法。

[請求項 15] 前記エッチングガスはハロゲン元素を含むガスである、請求項 14

に記載の基板処理方法。

[請求項16] 前記原料ガスは金属元素とハロゲン元素を含むガスであり、反応ガスは還元ガスである、請求項1に記載の基板処理方法。

[請求項17] 前記第1改質ガスと前記第2改質ガスは同じガスである、請求項1に記載の基板処理方法。

[請求項18] 基板に対して、
(a) 無機系のハロゲン元素含有ガスである第1改質ガスを供給する工程と、
(b) 原料ガスを供給する工程と、
(c) 無機系のハロゲン元素含有ガスである第2改質ガスを供給する工程と、
(d) 反応ガスを供給する工程と、
を当該順に実行するサイクルを所定回数行う半導体装置の製造方法。

[請求項19] 基板を処理する処理室と、
無機系のハロゲン元素含有ガスである第1改質ガスを前記基板に供給する第1改質ガス供給系と、
無機系のハロゲン元素含有ガスである第2改質ガスを前記基板に供給する第2改質ガス供給系と、
原料ガスを前記基板に供給する原料ガス供給系と、
反応ガスを前記基板に供給する反応ガス供給系と、
前記基板に対して、(a) 前記第1改質ガスを供給する処理と、(b) 前記原料ガスを供給する処理と、(c) 前記第2改質ガスを供給する処理と、(d) 前記反応ガスを供給する処理と、を当該順に実行するサイクルが所定回数行われるように、前記第1改質ガス供給系と前記第2改質ガス供給系と前記原料ガス供給系と前記反応ガス供給系とを制御可能に構成される制御部と、
を備える基板処理装置。

[請求項20]

基板に対して、

(a) 無機系のハロゲン元素含有ガスである第1改質ガスを供給する手順と、

(b) 原料ガスを供給する手順と、

(c) 無機系のハロゲン元素含有ガスである第2改質ガスを供給する手順と、

(d) 反応ガスを供給する手順と、

を当該順に実行するサイクルを所定回数行う手順をコンピュータによって基板処理装置に実行させるプログラム。