

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（例えば特開2014-135475号公報参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2014-135475号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本開示は、基板上に形成される膜の特性を向上させることが可能な技術を提供する。

課題を解決するための手段

[0005] 本開示の一態様によれば、
（a）基板に原料を供給する工程と、（b）基板に反応体を供給する工程と、（c）前記基板に、基板に吸着する原料の分子と反応体の分子の少なくともいずれかの量を調整する調整剤を供給する工程と、（d）（a）と（b）の少なくともいずれかと（c）とを重複させて行う工程と、（e）（d）に続けて、（d）において（c）と重複させて行った（a）または（b）を、（c）に対して単独で行う工程と、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]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1におけるA－A線概略横断面図である。

[図3]一実施形態における基板処理装置のコントローラの概略構成図であり、コントローラの制御系をブロック図で示す図である。

[図4]一実施形態における基板処理工程の例を示す図である。

[図5]一実施形態における基板処理工程の例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、図1～5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)を構成する外管203が配設されている。外管203は、例えば石英、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。外管203の下方には、外管203と同心円状に、マニホールド209(以下、MF209)が配設されている。MF209は、例えばステンレスなどの金属で構成され、上端及び下端が開いた円筒形状に形成されている。MF209の上端部と、外管20

３との間には、シール部材としてのＯリング２２０aが設けられている。MF 209がヒータベースに支持されることにより、外管２０３は垂直に据え付けられた状態となる。

- [0011] 外管２０３の内側には、反応容器を構成する内管２０４が配設されている。内管２０４は、例えば石英、SiCなどの耐熱性材料で構成され、上端が閉塞し下端が開口した円筒形状に形成されている。主に、外管２０３と、内管２０４と、MF 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（内管２０４の内側）には処理室２０１が形成されている。
- [0012] 処理室２０１は、基板としてのウエハ２００を、支持具としてのポート２１７によって水平姿勢で鉛直方向に多段に配列した状態で収容可能に構成されている。
- [0013] 処理室２０１内には、ノズル４１０，４２０，４３０がMF 209の側壁及び内管２０４を貫通するように設けられている。ノズル４１０，４２０，４３０には、ガス供給管３１０，３２０，３３０が、それぞれ接続されている。ただし、本実施形態の処理炉２０２は上述の形態に限定されない。
- [0014] ガス供給管３１０，３２０，３３０には上流側から順に流量制御器（流量制御部）であるマスフローコントローラ（MFC）３１２，３２２，３３２がそれぞれ設けられている。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MFC 512，522，532及び開閉弁であるバルブ５１４，５２４，５３４がそれぞれ設けられている。
- [0015] ガス供給管３１０，３２０，３３０の先端部にはノズル４１０，４２０，４３０がそれぞれ連結接続されている。ノズル４１０，４２０，４３０は、Ｌ字型のノズルとして構成されており、その水平部はMF 209の側壁及び

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

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

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

れていることが好ましい。

- [0018] ガス供給管310からは、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調整剤が、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、調整剤は、改質剤、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、調整剤は、ガス状物質を含んでいてもよく、ミスト状物質等の液体状物質を含んでいてもよく、それらの両方を含んでいてもよい。また、ガス状物質を含む場合、それぞれ、原料ガス、反応ガス、調整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MFC512、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、Arガス、Heガス、Neガス、又はXeガス等の希ガスを用いてもよい。
- [0023] ガス供給管310から原料を流す場合、主に、ガス供給管310、MFC312、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、MFC322、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から調整剤を流す場合、主に、ガス供給管330、MFC332、及びバルブ334により調整剤供給系（第2ガス供給系）が構成されるが、ノズル430を調整剤供給系に含めて考えてもよい。また、原料供給系、反応体供給系、及び調整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、MFC512、522、532、及びバルブ514、524、534により不活性ガス供給系が構成される。

- [0024] なお、ガス供給管310に、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] 本実施形態では、内管204の内壁と、複数枚のウエハ200の端部と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を経由して内管204内にガスを搬送している。そして、ノズル410、420、430のウエハ200と対向する位置に設けられた複数のガス供給孔410a、420a、430aから内管204内にガスを噴出させている。より詳細には、ノズル410のガス供給孔410a、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、内管204の側壁であってノズル410、420、430に対向した位置に形成された貫通孔であり、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を介して内管204と外管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] MF209に設けられた排気口231aには、処理室201内の雰囲気を排気する排気管231が接続されている。排気管231には、上流側から順に、処理室201内の圧力を検出する圧力検出器（圧力検出部）としての圧力センサ245、APC（Auto Pressure Controller）バルブ243、及び真空排気装置としての真空ポンプ246が接続されている。APCバルブ243は、真空ポンプ246を作動させた状態で弁を開閉することで、処理室201内の真空排気及び真空排気停止を行うことができる。更に、APCバルブ243は、真空ポンプ246を作動させた状態で弁開度を調節することで、処理室201内の圧力を調整することができる。主に、排気孔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] MF209の下方には、MF209の下端開口を気密に閉塞可能な炉口蓋体としてのシールキャップ219（以下、SC219）が設けられている。SC219は、MF209の下端に鉛直方向下側から当接されるように構成されている。SC219は、例えばSUS等の金属で構成され、かつ、円盤状に形成されている。SC219の上面には、MF209の下端と当接するシール部材としてのリング220bが設けられている。SC219における処理室201の反対側には、ウエハ200を収容するポート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、SC219を貫通してポート217に接続されている。回転機構267は、ポート217を回転させることでウエハ200を回転させるように構成されている。SC219は、外管203の外部に垂直に設置された昇降機構と

してのボートエレベータ１１５（以下、ＢＥ１１５）によって鉛直方向に昇降されるように構成されている。ＢＥ１１５は、ＳＣ２１９を昇降させることで、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。ＢＥ１１５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ＳＣ２１９側に伝わりにくくなっている。ただし、本実施形態は上述の形態に限定されない。例えば、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、内管２０４内には温度検出器としての温度センサ２６３が設置されている。基板処理装置１０は、温度センサ２６３により検出された温度情報に基づきヒータ２０７への通電量を調整することで、処理室２０１内の温度が所望の温度分布となるように構成されている。温度センサ２６３は、ノズル４１０、４２０、４３０と同様にＬ字型に構成されており、内管２０４の内壁に沿って設けられている。

[0032] 図３に示すように、制御部（制御手段）であるコントローラ１２１は、ＣＰＵ（Central Processing Unit）１２１ａ、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 1 2 2 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 1 2 1 c 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 1 2 1 c 内には、基板処理装置の動作を制御する制御プログラム、及び後述する半導体装置の製造方法（基板処理方法）の手順や条件などが記載されたプロセスレシピなどが、読み出し可能に格納されている。プロセスレシピは、後述する半導体装置の製造方法（基板処理方法）における各工程（各ステップ）をコントローラ 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せられたものであり、プログラムとして機能する。以下、このプロセスレシピ、及び制御プログラム等を総称して、単に、プログラムともいう。本明細書においてプログラムという言葉を用いた場合は、プロセスレシピ単体のみを含む場合、制御プログラム単体のみを含む場合、または、プロセスレシピ及び制御プログラムの組み合わせを含む場合がある。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 BE 1 1 5 等に接

続されている。

[0035] CPU 121aは、記憶装置121cから制御プログラムを読み出して実行すると共に、入出力装置122からの操作コマンドの入力等に応じて記憶装置121cからプロセスレシピ等を読み出すように構成されている。CPU 121aは、読み出したプロセスレシピの内容に沿うように、MFC 312, 322, 332, 512, 522, 532による各種ガスの流量調整動作、バルブ314, 324, 334, 514, 524, 534、702の開閉動作、バルブ702による貯留部701へのガス貯留動作、APCバルブ243の開閉動作、APCバルブ243による圧力センサ245に基づく圧力調整動作、温度センサ263に基づくヒータ207の温度調整動作、真空ポンプ246の起動及び停止、回転機構267によるボート217の回転及び回転速度調節動作、BE 115によるボート217の昇降動作、並びにボート217へのウエハ200の収容動作等を制御することが可能なように構成されている。

[0036] コントローラ121は、外部記憶装置（例えばハードディスク等の磁気ディスク、CDやDVD等の光ディスク、又はUSBメモリやメモリカード等の半導体メモリ）123に格納された上述のプログラムを、コンピュータにインストールすることにより構成することができる。記憶装置121cや外部記憶装置123は、コンピュータ読み取り可能な記録媒体として構成されている。以下、これらを総称して、単に、記録媒体ともいう。本明細書において記録媒体は、記憶装置121c単体のみを含む場合、外部記憶装置123単体のみを含む場合、又は記憶装置121c及び外部記憶装置123の両方を含む場合がある。コンピュータへのプログラム（プログラム製品）の提供は、外部記憶装置123を用いず、インターネットや専用回線等の通信手段を用いて行ってもよい。

[0037] (2) 基板処理工程

半導体装置（デバイス）の製造工程の一工程として、ウエハ200上に、例えば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（

S i N) 膜を形成する工程の一例について、図 4, 5 を用いて説明する。S i N 膜を形成する工程は、上述した基板処理装置 10 の処理炉 202 を用いて実行される。なお、本実施形態では、ウエハ 200 として、その表面にトレンチやホール等の凹部が設けられた基板（ウエハ）を用いる例について説明する。以下の説明において、基板処理装置 10 を構成する各部の動作はコントローラ 121 により制御することが可能なよう構成される。

- [0038] 本実施形態による基板処理工程（半導体装置の製造工程）では、
- (a) ウエハ 200 に原料を供給する工程と、
 - (b) ウエハ 200 に反応体を供給する工程と、
 - (c) ウエハ 200 に、ウエハ 200 に吸着する原料の分子と反応体の分子の少なくともいずれかの量を調整する調整剤を供給する工程と、
 - (d) (a) と (b) の少なくともいずれかと (c) とを重複させて行う工程と、
 - (e) (d) に続けて、(d) において (c) と重複させて行った (a) または (b) を、(c) に対して単独で行う工程と、
- を所定回数行い、原料に含まれる元素の膜をウエハ 200 に形成する。

- [0039] 本開示では、上述の成膜シーケンスは、以下の (A) ~ (J) に示すシーケンスを含む。他の実施形態の説明においても、以下の表記と同様の表記を用いる。なお、以下 (A) ~ (E) は、図 4 の (A) ~ (E) に対応する。以下 (F) ~ (H) は、図 5 の (F) ~ (H) に対応する。

- [0040] (A) (調整剤→原料+調整剤→原料→反応体) × X a
(B) (調整剤+原料+調整剤→反応体) × X b
(C) (原料→原料+調整剤→原料→反応体) × X c
(D) (原料→原料+調整剤→反応体) × X d
(E) (原料→原料+調整剤→調整剤→反応体) × X e
(F) (原料→調整剤→反応体+調整剤→反応体) × X f
(G) (原料→反応体+調整剤→反応体) × X g
(H) (原料→反応体→反応体+調整剤→反応体) × X h

(I) (原料→反応体+調整剤→反応体) × X_i

(J) (原料→反応体→反応体+調整剤→調整剤) × X_j

ここでX_a～X_jは自然数（1または2以上の整数）である。「→」は順番に供給することを意味し、「+」は同時に供給することを意味する。同時に供給するとは、言い換えると、重複して行う期間を有することを意味する。図4, 5に示すページは、必ずしも必要で無いため、上記の表記では、割愛している。

[0041] 本明細書において「ウエハ」という言葉を用いた場合は、「ウエハそのもの」を意味する場合や、「ウエハとその表面に形成された所定の層や膜等との積層体」を意味する場合がある。本明細書において「ウエハの表面」という言葉を用いた場合は、「ウエハそのものの表面」を意味する場合や、「ウエハ上に形成された所定の層や膜等の表面」を意味する場合がある。本明細書において「基板」という言葉を用いた場合も、「ウエハ」という言葉を用いた場合と同義である。

[0042] (ウエハ搬入)

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

[0043] (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。

[0044] （調整剤の供給工程：第1工程）

コントローラ121は、バルブ334を開き、ガス供給管330内に調整剤を流す。調整剤は、MFC332により流量調整された後、ノズル430のガス供給孔430aから処理室201内に供給される。処理室201内に供給された調整剤は、排気管231から排気される。このとき、ウエハ200に対して調整剤が供給される。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N₂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N₂ガスは、MFC532により流量調整された後、調整剤と一緒に処理室201内に供給される。処理室201内に供給されたN₂ガスは、排気管231から排気される。このとき、ノズル410、420内へ調整剤の進入を防止するために、コントローラ121は、バルブ512、524を開き、ガス供給管510、520内にN₂ガスを流しても良い。N₂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。

[0045] 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、1000Paとする。MFC332で制御する調整剤の供給流量は、例えば、0.005～5.0slmの範囲内の流量とする。ここで、コントローラ121は、ウエハ200への調整剤の曝露量が第1の曝露量となる様に、処理室201内の圧力と、処理室201内への調整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内の調整剤の分圧と、処理室201内への調整剤の供給時間の積（分

圧×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。MFC512, 522, 532で制御するN₂ガスの供給流量は、各ノズル410, 420, 430への第15族元素を含むガスの進入抑制のため、それぞれ例えば0.1~5.0slmの範囲内の流量とする。このときヒータ207の温度は、ウエハ200の温度が、例えば250~800℃、好ましくは600~700℃の範囲内の温度となるような温度に設定される。なお、本開示における「1~3990Pa」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、「1~3990Pa」とは「1Pa以上3990Pa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の曝露量は、処理室201内への調整剤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内への調整剤の供給時間の積(全圧×供給時間)、又は処理室201内の分圧(全圧)と処理室201内への調整剤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内への調整剤の供給流量は、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内への調整剤の供給時間の積とすることが好ましい。

[0046] なお、好ましくは、ウエハ200への調整剤の曝露量(第1の曝露量、吸着量)は、調整剤の分子が、ウエハ200に飽和吸着する量とする。更に好ましくは、ウエハ200への調整剤の曝露量(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、調整剤の分子が、飽和吸着する量とする。換言すると、好ましくは、ウエハ200への調整剤の曝露量は、ウエハ200への調整剤の分子の吸着が飽和する量とする。更に好ましくは、ウエハ200への調整剤の曝露量は、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)への調整剤の分子の吸着が飽和する量とする。

[0047] 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。また、ガス供給時間に対する反応量の特性が、ある供給時間よりも大きい領域において飽和的カーブを有するガス種と膜種の組み合わせにおいて、飽和的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。飽和的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。このような飽和的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。

[0048] ウエハ200に供給する調整剤は、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、調整剤は、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、調整剤は、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。好ましくは、調整剤には、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、調整剤にCl₂の様な物質を用いることができる。このCl₂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。Cl₂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。

[0049] このような調整剤をウエハ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。

[0050] また、調整剤を第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、調整剤の分子や、調整剤分子の一部を吸着させることができる。

[0051] なお、調整剤は、前述したような無機物に限るものではなく、有機物系の調整剤であっても良い。有機物系の調整剤とは、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（Me-）と、原料分子に含まれるハロゲン（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（図４参照）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（図４参照）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。

[0052] 調整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、調整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調整剤を処理室２０１内から排除する。

[0053] なお、図４，５に示す様に第１工程を行うタイミングは適宜調整される。

[0054] （原料の供給工程：第２工程）

コントローラ１２１は、バルブ３１４を開き、ガス供給管３１０内に原料を流す。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 N_2 ガス等の不活性ガスを流す。ガス供給管510内を流れた N_2 ガスは、MFC512により流量調整された後、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 N_2 ガスは、排気管231から排気される。このとき、ノズル420、430内への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 N_2 ガスを流しても良い。 N_2 ガスは、ガス供給管320、330、及びノズル420、430を介して処理室201内に供給された後、排気管231から排気される。

[0055] このときコントローラ121は、APCバルブ243を調整して、処理室201内の圧力を、例えば1～3990Paの範囲内の圧力であって、例えば500Paとする。MFC312で制御する原料の供給流量は、例えば1～2000sccm、好ましくは10～1000sccmとする。ここで、ウエハ200への原料の曝露量は、第1の曝露量よりも多い、第2の曝露量になる様に、原料の供給条件が設定される。なお、本開示における第2の曝露量とは、例えば、処理室201内の原料の分圧と、処理室201内への原料の供給時間の積（分圧×時間）である。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。このときヒータ207の温度は、ウエハ200の温度が、例えば250～800℃、好ましくは600～700℃の範囲内の温度となるような温定に設定される。なお、本開示における第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2

00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。

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

[0057] 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。

[0058] ここで、原料の第2の曝露量（吸着量）は、図7に示されるグラフのように、好ましくは、ウエハ200への原料の分子の吸着が飽和しない量とする。換言すると、原料の第2の曝露量（吸着量）は、好ましくは、原料の分子がウエハ200に飽和吸着しない量とする。

[0059] 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内への調整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内の調整剤の分圧（全圧）と処理室201への調整剤の供給時間の積よりも大きくなるように、原料及び調整剤の曝露量（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。

[0060] 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。

[0061] 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。

[0062] 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。

[0063] 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。

[0064] 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。

[0065] 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。

[0066] また、H C D S ガスの供給前に、調整剤が供給され、ウエハ 2 0 0 の表面上には、調整剤により、吸着阻害物が形成されていることがある。例えば、図 4 のシーケンス (A) の場合である。調整剤として、H C I ガスが用いられている場合、ウエハ 2 0 0 の表面上には、H C I や H C I の一部である C I 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、H C D S ガス分子の吸着や、S i C l 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、S i C l x の内、特定の x の数の S i C l x の吸着を抑制することができる。

[0067] なお、原料を供給する期間 (タイミングとも呼ぶ) と、調整剤を供給する期間は、図 4 の (A) (B) (C) (D) (E) に示す様に、設定することができる。なお、本開示において、『供給する期間』とは、原料 (調整剤、後述の反応体) の供給開始から、供給停止までに要する時間のことを意味する。

[0068] 例えば、図 4 の (A) (B) (C) (D) (E) に示す様に、原料の供給と、調整剤の供給と、が重複して行われる期間を有する。言い換えると、原料と調整剤が同時にウエハ 2 0 0 に供給されている期間を有する。

[0069] また、図 4 の (C) (D) (E) の様に、原料の供給開始後に、調整剤の供給を開始することができる。

[0070] また、図 4 の (A) (B) (C) の様に、調整剤の供給停止後に、原料の供給期間を有することができる。

[0071] また、図 4 の (A) の様に、原料の供給開始前に、調整剤を単独で供給する期間を有することができる。

[0072] また、図 4 の (E) の様に、原料の供給停止後に、調整剤を単独で供給する期間を有することができる。なお、原料の供給を停止した後に、調整剤の供給を継続するとも呼ぶ。

[0073] (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 ~ 6 0 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。

[0074]（反応体供給：第3工程）

処理室201内の残留ガスを除去した後、コントローラ121は、バルブ324を開き、ガス供給管320内に、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N₂ガスの供給を維持する。ガス供給管510、520、530内を流れたN₂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N₂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N₂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。またガス供給管510内を流れたN₂ガスは、ガス供給管310、及びノズル4

10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。

[0075] このときコントローラ121は、APCバルブ243を調整して、処理室201内の圧力を、例えば1～13300Pa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15～40slmの範囲内の流量とする。MFC512, 522, 532で制御するN₂ガスの供給流量は、それぞれ例えば0.1～5.0slmの範囲内の流量とする。

[0076] なお、ウエハ200への反応体の曝露量（吸着量）は、好ましくは、ウエハ200への反応体の分子の吸着が飽和する量とする。換言すると、ウエハ200への反応体の曝露量（吸着量）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。

[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（NH₃）ガス、ジアゼン（N₂H₂）ガス、ヒドラジン（N₂H₄）ガス、及びN₃H₈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（C₂H₅NH₂）ガス、ジエチルアミン（（C₂H₅）₂NH）ガス、トリエチルアミン（（C₂H₅）₃N）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] なお、図5に示す様に、反応体を供給する期間の付近においても、調整剤を供給する様に構成しても良い。

[0082] 例えば、図5の(F)(G)(H)(I)(J)に示す様に、反応体の供給と、調整剤の供給と、が重複して行われる期間を有する様にシーケンスを構成しても良い。言い換えると、反応体と調整剤が同時にウエハ200に供給されている期間を有する。

[0083] また、図5の(F)の様に、反応体の供給前に、調整剤を単独で供給することができる。

[0084] また、図5の(I)(J)の様に、反応体の供給を開始した後に、調整剤の供給を始めることができる。

[0085] また、図5の(J)の様に、反応体の供給を停止した後に、調整剤を単独で、供給することができる。反応体の供給を停止した後に、調整剤の供給を継続するとも呼ぶ。

[0086] (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。

[0087] (所定回数実施)

上記した第1工程、第2工程、第3工程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、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。

[0088] （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内の圧力が常圧に復帰される。

[0089] （ウエハ搬出）

その後、BE115によりSC219が下降されて、外管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外管203の下端から外管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。

[0090] （3）本実施形態による効果

本実施形態によれば、以下に示す1つまたは複数の効果を得ることができる。

[0091] （a）ウエハ200に調整剤を供給することにより、ウエハ200の特定箇所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。

- [0092] (b) 原料として、気相中で分解するガス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。気相中で分解するガスは、例えば、クロロシラン系のガスであり、具体的には、HCD Sガスがある。HCD Sを用いる場合、HCD S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、ウエハ200に対して調整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ー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HCD S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HCD Sガスの供給時間が増えると、 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HCD S供給時間の増加に伴い、処理室201内でのHCD S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HCD S分子の滞在時間が増加すると、HCD S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HCD S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HCD S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HCD S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。

[0093] (c) 調整剤として、無機系の調整剤（例えば、ハロゲン元素を含むガス）を用いることで、ウエハ200に形成される膜中の、調整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、有機系の調整剤の分子サイズは、無機系の調整剤の分子サイズと比較して、大きい。そのため、調整剤として有機系の調整剤を用いる場合、調整剤として無機系の調整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調整剤の効果が大きくなる。

[0094] (d) 図4の(A) (B) (C) (D) (E)の様に、原料の供給と、調整剤の供給と、が重複して行われる期間を有する。このような期間では、調整剤により、ウエハ200上の空間に存在する原料の分子がウエハ200に吸着することを抑制できる。さらに、ウエハ200に完全に吸着していない原料の分子の吸着を抑制できる。これにより、ウエハ200への原料分子の吸着量を調整することができる。また、原料の分子がウエハ200に多重に

吸着することを抑制できる。ここで、多重吸着とは、ウエハ２００の特定箇所原料の分子が複数吸着していることを意味する。

[0095] (e) 図４の（Ｃ）（Ｄ）（Ｅ）の様に、原料の供給開始後に、調整剤の供給を開始することにより、（ｄ）の効果に加えて、原料の供給開始後に生成される原料の中間体が、ウエハ２００に吸着することを抑制できる。原料の中間体のウエハ２００への吸着は、調整剤により阻害される。

[0096] (f) 図４の（Ａ）（Ｂ）（Ｃ）の様に、調整剤の供給停止後に、原料の供給期間を有することにより、ウエハ２００の調整剤が吸着していない箇所への原料の吸着量を増加させることができる。

[0097] (g) 図４の（Ａ）の様に、原料の供給開始前に、調整剤を単独で供給する期間を有することにより、ウエハ２００の表面に調整剤の分子が吸着した層を形成することができる。この層を形成することにより、原料の分子がウエハ２００に吸着する量を減少させることができる。

[0098] (h) 図４の（Ｅ）の様に、原料の供給停止後に、調整剤を供給する期間を有することにより、ウエハ２００上の空間に存在する原料の分子がウエハに吸着することを抑制できる。さらに、ウエハ２００に完全に吸着していない原料の分子の吸着を抑制できる。シーケンス（Ｅ）の原料の供給後の調整剤は、原料を除去（パージ）しているとも呼ぶ。

[0099] (i) 図４の比較例のシーケンスにおいて、ウエハ２００に吸着した調整剤は、原料の分子が、ウエハ２００に吸着することを抑制するという効果を奏する。シーケンス（Ａ）（Ｂ）（Ｃ）（Ｄ）（Ｅ）では、比較例の効果の他に、上述の効果を得るとともに、各シーケンスのサイクルに必要な時間を短縮することができる。すなわち、シーケンス（Ａ）（Ｂ）（Ｃ）（Ｄ）（Ｅ）では、比較例に比べて、ウエハ２００の処理時間を短縮できる。すなわち、半導体装置の製造スループットを向上させることができる。

[0100] (j) 図５の（Ｆ）（Ｇ）（Ｈ）（Ｉ）（Ｊ）の様に、反応体の供給と、調整剤の供給と、が重複して行われる期間を有することにより、調整剤により、ウエハ２００上の空間に存在する反応体の分子がウエハ２００に吸着す

ることを抑制できる。さらに、ウエハ２００に完全に吸着していない反応体の分子の吸着を抑制できる。さらに、ウエハ２００に吸着した反応体の分子、分子の一部を脱離させることができる。また、ウエハ２００への反応体の分子、分子の一部の多重吸着を抑制することができる。

[0101] (k) 図５の（Ｆ）の様に、反応体の供給前に、調整剤を供給することにより、反応体が、ウエハ２００に吸着することを抑制することができる。また、ウエハ２００への反応体の分子、分子の一部の多重吸着を抑制することができる。

[0102] (l) 図５の（Ｉ）（Ｊ）の様に、反応体の供給を開始した後に、調整剤の供給を始めることにより、ウエハ２００に多重吸着した反応体の分子の表面側から反応体の分子を調整剤により除去することができる。なお、原料がＳｉを含む材料で、反応体が、窒素と水素を含む剤であり、調整剤が、ハロゲンを含む剤である場合、ウエハ２００の表面から少なくとも窒素の量を減らすことができ、ウエハ２００に形成される膜の屈折率が低下することを抑制することができる。

[0103] (m) 図５の（Ｊ）の様に、反応体の供給を停止した後に、調整剤の供給を行うことにより、ウエハ２００上の空間に存在する反応体の量が少ないため、ウエハ２００に吸着した反応体の分子の数を減らすことが容易となる。ウエハ２００から脱離させた反応体が、ウエハ２００に再吸着することを抑制できる。ウエハ２００に再吸着する前に、排気することができるためである。調整剤を単独で供給する期間では、調整剤は、反応体を除去（パージ）しているとも呼ぶ。

[0104] (n) 図５の比較例のシーケンスにおいて、ウエハ２００に供給する調整剤は、反応体の分子が、ウエハ２００に吸着することを抑制するという効果を奏する。シーケンス（Ｆ）（Ｇ）（Ｈ）（Ｉ）（Ｊ）では、比較例の効果の他に、上述の効果を得るとともに、各シーケンスのサイクルに必要な時間を短縮することができる。すなわち、シーケンス（Ｆ）（Ｇ）（Ｈ）（Ｉ）（Ｊ）では、比較例に比べて、ウエハ２００の処理時間を短縮できる。すな

わち、半導体装置の製造スループットを向上させることができる。なお、図5の比較例において、反応体を供給する前に、調整剤を供給する例を示したが、これに限るものではない。例えば、反応体の供給後に調整剤を供給する様に構成しても良い。

[0105] (o) 図4の(A)(B)(C)(D)(E)の様に、原料の供給と、調整剤の供給とが一部重複して行われる期間と、それぞれの供給が単独で行われる期間を有する。これにより、それぞれの供給が単独で行われることにより得られる効果と、重複して行われることにより得られる効果の両方を得ることができる。また、比較例と比べて、ウエハ200に吸着する原料の量の制御が容易になる。

[0106] (p) 図5の(F)(G)(H)(I)(J)の様に、反応体の供給と、調整剤の供給とが、一部重複して行われる期間と、それぞれの供給が単独で行われる期間を有する。これにより、それぞれの供給が単独で行われることにより得られる効果と、重複して行われることにより得られる効果の両方を得ることができる。また、比較例と比べて、ウエハ200に吸着する反応体の量の制御が容易になる。

[0107] なお、上述の効果の様に、調整剤は、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、ここで用いる調整剤は、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調整剤についても、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。

[0108] <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。

- [0109] 例えば、上記実施形態では、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。
- [0110] また、上記実施形態では、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。酸素元素を含むガスとしては、酸素(O_2)ガス、水(H_2O)、過酸化水素(H_2O_2)ガス、亜酸化窒素(酸化二窒素)(N_2O)ガス、一酸化窒素(NO)ガス、及びオゾン(O_3)ガス等がある。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。
- [0111] 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。
- [0112] また、上記実施形態では、一度に複数枚の基板を処理するバッチ式の縦型装置である基板処理装置を用いて成膜する例について説明した。しかし、本開示はこれに限定されず、一度に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、上述の実施形態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。

[0113] 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。

[0114] 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。

[0115] 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。

[0116] また、上記実施態様や変形例は、適宜組み合わせ用いることができる。このときの処理手順、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。

[0117] 以上、本開示の実施形態を具体的に説明した。しかしながら、本開示は上述の実施形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で種々変更可能である。

符号の説明

[0118] 10・・・基板処理装置、121・・・コントローラ、200・・・ウエハ（基板）、201・・・処理室

請求の範囲

- [請求項1] (a) 基板に原料を供給する工程と、
 (b) 前記基板に反応体を供給する工程と、
 (c) 前記基板に、前記基板に吸着する前記原料の分子と前記反応体の分子の少なくともいずれかの量を調整する調整剤を供給する工程と、
 (d) (a) と (b) の少なくともいずれかと (c) とを重複させて行う工程と、
 (e) (d) に続けて、(d) において (c) と重複させて行った (a) または (b) を、(c) に対して単独で行う工程と、
 を有する基板処理方法。
- [請求項2] (d) では、(a) と (c) とを重複させて行い、
 (e) では、(a) を単独で行う
 請求項1に記載の基板処理方法。
- [請求項3] (e) は、(d) の後に行われる
 請求項2に記載の基板処理方法。
- [請求項4] (d) の前に、(c) を行う工程を有する
 請求項3に記載の基板処理方法。
- [請求項5] (d) の前に、(a) を行う工程を有する
 請求項3に記載の基板処理方法。
- [請求項6] (e) の後に (d) を行う
 請求項2に記載の基板処理方法。
- [請求項7] (d) の後に、(c) を行う工程を有する
 請求項6に記載の基板処理方法。
- [請求項8] (d) では、(b) と (c) とを重複させて行い、
 (e) では、(b) を行う
 請求項1に記載の基板処理方法。
- [請求項9] (e) は、(d) の後に行われる

- 請求項 8 に記載の基板処理方法。
- [請求項10] (d) の前に、(c) を行う工程を有する
請求項 9 に記載の基板処理方法。
- [請求項11] (d) の前に、(b) を行う工程を有する
請求項 10 に記載の基板処理方法。
- [請求項12] (e) の後に (d) を行う
請求項 8 に記載の基板処理方法。
- [請求項13] (d) の後に、(c) を行う工程を有する
請求項 12 に記載の基板処理方法。
- [請求項14] 前記原料は、ハロゲンを含む
請求項 1 乃至 13 のいずれか一項に記載の基板処理方法。
- [請求項15] 前記反応体は、還元ガスである
請求項 1 乃至 13 のいずれか一項に記載の基板処理方法。
- [請求項16] 前記調整剤は、ハロゲンを含む
請求項 1 乃至 13 のいずれか一項に記載の基板処理方法。
- [請求項17] (a) 基板に原料を供給する工程と、
(b) 前記基板に反応体を供給する工程と、
(c) 前記基板に、前記基板に吸着する前記原料の分子と前記反応体の分子の少なくともいずれかの量を調整する調整剤を供給する工程と、
(d) (a) と (b) の少なくともいずれかと (c) とを重複させて行う工程と、
(e) (d) に続けて、(d) において (c) と重複させて行った (a) または (b) を、(c) に対して単独で行う工程と、
を有する半導体装置の製造方法。
- [請求項18] (a) 基板に原料を供給させる手順と、
(b) 前記基板に反応体を供給させる手順と、
(c) 前記基板に、前記基板に吸着する前記原料の分子と前記反応

体の分子の少なくともいずれかの量を調整する調整剤を供給させる手順と、

(d) (a) と (b) の少なくともいずれかと (c) とを重複させて行わせる手順と、

(e) (d) に続けて、(d) において (c) と重複させて行った (a) または (b) を、(c) に対して単独で行わせる手順と、
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19]

基板に原料を供給する原料供給系と、

前記基板に反応体を供給する反応体供給系と、

前記基板に調整剤を供給する調整剤供給系と、

(a) 基板に前記原料を供給する処理と、

(b) 前記基板に前記反応体を供給する処理と、

(c) 前記基板に、前記基板に吸着する前記原料の分子と前記反応体の分子の少なくともいずれかの量を調整する前記調整剤を供給する処理と、

(d) (a) と (b) の少なくともいずれかと (c) とを重複させて行う処理と、

(e) (d) に続けて、(d) において (c) と重複させて行った (a) または (b) を、(c) に対して単独で行う処理と、

を行わせる様に、前記原料供給系と前記反応体供給系と前記調整剤供給系とを制御することが可能に構成された制御部と、を有する基板処理装置。