

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）。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0003] 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

[0004] 本開示の一態様によれば、
a) 基板に対して、吸着阻害ガスを供給する工程と、
b) 基板に対して、原料ガスを供給する工程と、
c) 基板に対して、反応ガスを供給する工程と、
d) b) で供給する原料ガスの基板への曝露量を、a) で供給する吸着阻害ガスの基板への曝露量よりも多くした状態で、a) b) c) を所定回数行い原料ガスに含まれる元素の膜を基板に形成する工程と、を有する技術が提供される。

発明の効果

[0005] 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

[0006] [図1]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1におけるA－A線概略横断面図である。

[図3]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4]本開示の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]本開示の一実施形態において、ウエハへの吸着阻害ガスの曝露量とステップカバレッジの改善量との関係を概念的に示すグラフである。

[図6]本開示の一実施形態において、ウエハへの吸着阻害ガスの曝露量とウエハへの吸着阻害ガスの分子の吸着量との関係を概念的に示すグラフである。

[図7]本開示の一実施形態において、ウエハへの原料ガスの曝露量とウエハへの原料ガスの分子の吸着量との関係を概念的に示すグラフである。

[図8]本開示の一実施形態において、ウエハへの反応ガスの曝露量とウエハへの反応ガスの分子の吸着量との関係を概念的に示すグラフである。

[図9]本開示の一実施形態の変形例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。

発明を実施するための形態

[0007] 以下、図1～9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。

[0008] (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。

- [0009] ヒータ207の内側には、ヒータ207と同心円状に反応管（反応容器、処理容器）を構成するアウトチューブ203が配設されている。アウトチューブ203は、例えば石英（ SiO_2 ）、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口した円筒形状に形成されている。アウトチューブ203の下方には、アウトチューブ203と同心円状に、マニホールド（インレットフランジ）209が配設されている。マニホールド209は、例えばステンレス（ SUS ）などの金属で構成され、上端及び下端が開口した円筒形状に形成されている。マニホールド209の上端部と、アウトチューブ203との間には、シール部材としてのＯリング220aが設けられている。マニホールド209がヒータベースに支持されることにより、アウトチューブ203は垂直に据え付けられた状態となる。
- [0010] アウトチューブ203の内側には、反応容器を構成するインナチューブ204が配設されている。インナチューブ204は、例えば石英、 SiC などの耐熱性材料で構成され、上端が閉塞し下端が開口した円筒形状に形成されている。主に、アウトチューブ203と、インナチューブ204と、マニホールド209とにより処理容器（反応容器）が構成されている。処理容器の筒中空部（インナチューブ204の内側）には処理室201が形成されている。
- [0011] 処理室201は、基板としてのウエハ200を、支持具としてのボート217によって水平姿勢で鉛直方向に多段に配列した状態で収容可能に構成されている。
- [0012] 処理室201内には、ノズル410、420、430がマニホールド209の側壁及びインナチューブ204を貫通するように設けられている。ノズル410、420、430には、ガス供給管310、320、330が、それぞれ接続されている。ただし、本実施形態の処理炉202は上述の形態に限定されない。
- [0013] ガス供給管310、320、330には上流側から順に流量制御器（流量制御部）であるマスフローコントローラ（ MFC ）312、322、332

がそれぞれ設けられている。また、ガス供給管310, 320, 330には、開閉弁であるバルブ314, 324, 334がそれぞれ設けられている。ガス供給管310, 320, 330のバルブ314, 324, 334の下流側には、不活性ガスを供給するガス供給管510, 520, 530がそれぞれ接続されている。ガス供給管510, 520, 530には、上流側から順に、流量制御器（流量制御部）であるMFC512, 522, 532及び開閉弁であるバルブ514, 524, 534がそれぞれ設けられている。

[0014] ガス供給管310, 320, 330の先端部にはノズル410, 420, 430がそれぞれ連結接続されている。ノズル410, 420, 430は、L字型のノズルとして構成されており、その水平部はマニホールド209の側壁及びインナチューブ204を貫通するように設けられている。ノズル410, 420, 430の垂直部は、インナチューブ204の径方向外向きに突出し、かつ鉛直方向に延在するように形成されているチャンネル形状（溝形状）の予備室201aの内部に設けられている。また、ノズル410, 420, 430の垂直部は、予備室201a内にてインナチューブ204の内壁に沿って上方（ウエハ200の配列方向上方）に向かって設けられている。

[0015] ノズル410, 420, 430は、処理室201の下部領域から処理室201の上部領域まで延在するように設けられている。ノズル410, 420, 430におけるウエハ200と対向する位置には、それぞれ複数のガス供給孔410a, 420a, 430aが設けられている。これにより、ノズル410, 420, 430のガス供給孔410a, 420a, 430aからそれぞれウエハ200に処理ガスが供給される。このガス供給孔410a, 420a, 430aは、インナチューブ204の下部から上部にわたって複数設けられている。また、ガス供給孔410a, 420a, 430aは、それぞれ同一の開口面積を有している。さらに、ガス供給孔410a, 420a, 430aは、同一のピッチで配置されている。ただし、ガス供給孔410a, 420a, 430aは上述の形態に限定されない。例えば、インナチュ

ーブ204の下部から上部に向かって、ガス供給孔410a、420a、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。

[0016] ノズル410、420、430のガス供給孔410a、420a、430aは、ポート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、ポート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、ポート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。

[0017] ガス供給管310からは、処理ガスとして、原料ガスが、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。

[0018] ガス供給管320からは、処理ガスとして、反応ガスが、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。

[0019] ガス供給管330からは、処理ガスとして、反応ガスとは異なり、第14族元素の吸着を阻害する吸着阻害ガスが、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、吸着阻害ガスは、吸着抑制ガス、反応阻害ガス、又は表面改質ガスとも呼ぶ。

[0020] 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、アルゴン(Ar)ガス、ヘリウム(He)ガス、ネオン(Ne)ガス、又はキセノン(Xe)ガス等の希ガスを用いてもよい。

- [0021] ガス供給管 310 から原料ガスを流す場合、主に、ガス供給管 310、MFC 312、及びバルブ 314 により原料ガス供給系（第 1 ガス供給系）が構成されるが、ノズル 410 を原料ガス供給系に含めて考えてもよい。また、ガス供給管 320 から反応ガスを流す場合、主に、ガス供給管 320、MFC 322、及びバルブ 324 により反応ガス供給系（第 3 ガス供給系）が構成されるが、ノズル 420 を反応ガス供給系に含めて考えてもよい。また、ガス供給管 330 から吸着阻害ガスを流す場合、主に、ガス供給管 330、MFC 332、及びバルブ 334 により吸着阻害ガス供給系（第 2 ガス供給系）が構成されるが、ノズル 430 を吸着阻害ガス供給系に含めて考えてもよい。また、原料ガス供給系、反応ガス供給系、及び吸着阻害ガス供給系を処理ガス供給系と称することもできる。また、ノズル 410、420、430 を処理ガス供給系に含めて考えてもよい。また、主に、ガス供給管 510、520、530、MFC 512、522、532、及びバルブ 514、524、534 により不活性ガス供給系が構成される。
- [0022] 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。
- [0023] 本実施形態では、インナチューブ 204 の内壁と、複数枚のウエハ 200 の端部とで定義される円環状の縦長の空間内の予備室 201a 内に配置したノズル 410、420、430 を経由してインナチューブ 204 内にガスを搬送している。そして、ノズル 410、420、430 のウエハ 200 と対向する位置に設けられた複数のガス供給孔 410a、420a、430a からインナチューブ 204 内にガスを噴出させている。より詳細には、ノズル 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ガス等を噴出させている。
- [0024] 排気孔（排気口）204a は、インナチューブ 204 の側壁であってノズル 410、420、430 に対向した位置に形成された貫通孔であり、例えば、鉛直方向に細長く開設されたスリット状の貫通孔である。ノズル 410

、420、430のガス供給孔410a、420a、430aから処理室201内に供給され、ウエハ200の表面上を流れたガスは、排気孔204aを介してインナチューブ204とアウトチューブ203との間に形成された隙間（排気路206内）に流れる。そして、排気路206内へと流れたガスは、排気管231内に流れ、処理炉202外へと排出される。

[0025] 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。

[0026] マニホールド209に設けられた排気口231aには、処理室201内の雰囲気気を排気する排気管231が接続されている。排気管231には、上流側から順に、処理室201内の圧力を検出する圧力検出器（圧力検出部）としての圧力センサ245、APC（Auto Pressure Controller）バルブ243、及び真空排気装置としての真空ポンプ246が接続されている。APCバルブ243は、真空ポンプ246を作動させた状態で弁を開閉することで、処理室201内の真空排気及び真空排気停止を行うことができる。更に、APCバルブ243は、真空ポンプ246を作動させた状態で弁開度を調節することで、処理室201内の圧力を調整することができる。主に、排気孔204a、排気路206、排気管231、APCバルブ243及び圧力センサ245により、排気系が構成される。真空ポンプ246を排気系に含めて考えてもよい。

[0027] マニホールド209の下方には、マニホールド209の下端開口を気密に閉塞可能な炉口蓋体としてのシールキャップ219が設けられている。シールキャップ219は、マニホールド209の下端に鉛直方向下側から当接されるように構成されている。シールキャップ219は、例えばSUS等の金属で構成され、かつ、円盤状に形成されている。シールキャップ219の上

面には、マニホールド209の下端と当接するシール部材としてのＯリング220bが設けられている。シールキャップ219における処理室201の反対側には、ウエハ200を収容するボート217を回転させる回転機構267が設置されている。回転機構267の回転軸255は、シールキャップ219を貫通してボート217に接続されている。回転機構267は、ボート217を回転させることでウエハ200を回転させるように構成されている。シールキャップ219は、アウトチューブ203の外部に垂直に設置された昇降機構としてのボートエレベータ115によって鉛直方向に昇降されるように構成されている。ボートエレベータ115は、シールキャップ219を昇降させることで、ボート217を処理室201内外に搬入及び搬出することが可能なように構成されている。ボートエレベータ115は、ボート217及びボート217に収容されたウエハ200を、処理室201内外に搬送する搬送装置（搬送機構、搬送系）として構成されている。

[0028] ボート217は、複数枚、例えば25～200枚のウエハ200を、水平姿勢で、かつ、互いに中心を揃えた状態で鉛直方向に間隔を空けて配列させるように構成されている。ボート217は、例えば石英やSiC等の耐熱性材料で構成される。ボート217の下部には、例えば石英やSiC等の耐熱性材料で構成されるダミー基板218が水平姿勢で多段に支持されている。この構成により、ヒータ207からの熱がシールキャップ219側に伝わりにくくなっている。ただし、本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。

[0029] 図2に示すように、インナチューブ204内には温度検出器としての温度センサ263が設置されている。基板処理装置10は、温度センサ263により検出された温度情報に基づきヒータ207への通電量を調整することで、処理室201内の温度が所望の温度分布となるように構成されている。温度センサ263は、ノズル410、420、430と同様にL字型に構成さ

れており、インナチューブ204の内壁に沿って設けられている。

[0030] 図3に示すように、制御部（制御手段）であるコントローラ121は、CPU（Central Processing Unit）121a、RAM（Random Access Memory）121b、記憶装置121c、及びI/Oポート121dを備えたコンピュータとして構成されている。RAM121b、記憶装置121c、及びI/Oポート121dは、内部バスを介して、CPU121aとデータ交換可能なように接続されている。コントローラ121には、例えばタッチパネル等として構成された入出力装置122が接続されている。

[0031] 記憶装置121cは、例えばフラッシュメモリ、又はHDD（Hard Disk Drive）等で構成されている。記憶装置121c内には、基板処理装置の動作を制御する制御プログラム、及び後述する半導体装置の製造方法（基板処理方法）の手順や条件などが記載されたプロセスレシピなどが、読み出し可能に格納されている。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121に実行させ、所定の結果を得ることができるように組み合わ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。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MFC312、322、332、512、522、532、バルブ314、324、334、514、524、534、702、圧力センサ245、APCバルブ243、真空ポンプ246、ヒータ207、温度センサ263、回転機構267、及びボートエレベータ115等に接続されている。

[0033] 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、ボートエレベータ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。

[0034] コントローラ121は、外部記憶装置（例えば、磁気テープ、フレキシブルディスクやハードディスク等の磁気ディスク、CDやDVD等の光ディスク、MO等の光磁気ディスク、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。

[0035] (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（SiN）膜を形成する工程の一例について、図4を用いて説明する。窒化シ

リコン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シリコン基板（シリコンウエハ）を用いる例について説明する。以下の説明において、基板処理装置 10 を構成する各部の動作はコントローラ 121 により制御することが可能なよう構成される。

- [0036] 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) 表面に凹部が設けられたウエハ 200 が収容された処理室 201 内へ吸着阻害ガスを供給する工程と、
 - b) ウエハ 200 が収容された処理室 201 内へ原料ガスを供給する工程と、
 - c) ウエハ 200 が収容された処理室 201 内に反応ガスを供給する工程と、
 - d) b) で供給する原料ガスのウエハ 200 への曝露量が、a) で供給する吸着阻害ガスのウエハ 200 への曝露量よりも多くなる状態で、a) b) c) を所定回数行い、原料ガスに含まれる元素の膜をウエハ 200 に形成する。
- [0037] 本開示では、上述の成膜シーケンスを、便宜上、以下の様に示すこともある。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。
- [0038] (吸着阻害ガス→原料ガス→反応ガス) × n
- ここで n は自然数（1 または 2 以上の整数）である。
- [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。

[0040] (ウエハ搬入)

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、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、ポートエレベータ１１５によって持ち上げられて、処理室２０１内に搬入（ポートロード）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、シールキャップ２１９はリング２２０を介してアウトチューブ２０３の下端開口を閉塞した状態となる。

[0041] (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。

[0042] [第１の工程]

(吸着阻害ガスの供給工程)

コントローラ１２１は、バルブ３３４を開き、ガス供給管３３０内に吸着阻害ガスを流す。吸着阻害ガスは、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内に供給された吸着阻害ガスは、排気管２３１から排気される。このとき、ウエハ２００に対して吸着阻害ガスが供給される。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、吸着阻害ガスと一緒に処理室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内へ吸着阻害ガス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ガスを流す。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。

[0043] 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で制御する吸着阻害ガスの供給流量は、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への吸着阻害ガスの曝露量が第1の曝露量となる様に、処理室201内の圧力と、処理室201内への吸着阻害ガス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内の吸着阻害ガスの分圧と、処理室201内への吸着阻害ガスの供給時間の積（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内への吸着阻害ガスの供

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内への吸着阻害ガスの供給時間の積（全圧×供給時間）、又は処理室201内の分圧（全圧）と処理室201内への吸着阻害ガス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内への吸着阻害ガスの供給流量は、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内への吸着阻害ガスの供給時間の積とすることが好ましい。

[0044] なお、好ましくは、ウエハ200への吸着阻害ガスの曝露量（第1の曝露量、吸着量）は、図5に示されるグラフのように、ウエハ200に形成される膜の段差被覆性（ステップカバレッジ）の改善量が飽和する量とする。

[0045] 更に、好ましくは、図6に示されるグラフのように、ウエハ200への吸着阻害ガスの曝露量（第1の曝露量、吸着量）は、吸着阻害ガスの分子が、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への吸着阻害ガスの曝露量（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、吸着阻害ガスの分子が、飽和吸着する量とする。換言すると、好ましくは、ウエハ200への吸着阻害ガスの曝露量は、ウエハ200への吸着阻害ガス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への吸着阻害ガスの曝露量は、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）への吸着阻害ガスの分子の吸着が飽和する量とする。

[0046] 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。飽和的力

ープ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。

[0047] ウエハ200に供給する吸着阻害ガスは、例えば、ハロゲン元素含有ガスである。ハロゲン元素含有ガスは、第17族元素の少なくとも1つ以上を含むガスである。このようなガスとしては、例えば、フッ化水素(HF)ガス、塩化水素(HCl)ガス、臭化水素(HBr)ガス、及びヨウ化水素(HI)ガス等の様なハロゲン化水素物ガスがある。また、吸着阻害ガスは、ハロゲン元素で構成されるガスであっても良く、例えば、フッ素(F₂)ガス、塩素(Cl₂)ガス、臭素(Br₂)ガス、及びヨウ素(I₂)ガスであっても良い。また、吸着阻害ガスは、三フッ化窒素(NF₃)ガス、及び三フッ化塩素(ClF₃)ガスの様な、二種類のハロゲン元素を含むガスであっても良い。好ましくは、吸着阻害ガスには、分極性が高いガスが用いられる。このような分極性が高いガスとは、例えば、ハロゲン化水素物ガスであり、具体的には、HClガスである。このような分極性の高いガスの分子は、ウエハ200に吸着し易い。また、分極性の高いガスは、後述の原料ガス自体の吸着の他、原料ガスの分解によって生じる分解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、吸着阻害ガスにCl₂の様なガス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、原料ガスの分子や、原料ガス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。

[0048] このようなガスをウエハ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。

[0049] また、吸着阻害ガスを第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、吸着阻害ガス

の分子や、吸着阻害ガス分子の一部を吸着させることができる。

[0050] なお、吸着阻害ガスは、前述したような無機物に限るものではなく、有機物系の吸着阻害ガスであっても良い。有機物系の吸着阻害ガスとは、例えば、アルキル基（アルキルリガンド）を含むガスである。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の特定箇所に吸着させておくことで、その後に供給される原料ガスがウエハ200の特定箇所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（略称：HMDSN）、ジメチルアミノトリメチルシラン（略称：DMATMS）、トリメチルシラノール（略称：TMS）、及びトリエチルシラノール（略称：TES）等がある。

[0051] [第2の工程]

（残留ガス除去）

吸着阻害ガス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、吸着阻害ガスの供給を停止する。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吸着阻害ガスを処理室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。処理室201内の圧力を下げることにより、ガス供給管330やノズル430内に残留する第15元素を含むガスを排気することができる。ガス供給管330やノズル430内に残留する吸着阻害ガスを排気することで、膜の形成工程で、ガス供給管330やノズル430内に残留した吸着阻害ガスが処理室201内に供給されることを抑制できる。なお、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ガスを処理室201内へ供給する場合、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吸着阻害ガスを含むガスを処理室201内から排除する効果を高めることができる。

[0052] [第3の工程]

(原料ガスの供給工程)

次に、コントローラ121は、バルブ314を開き、ガス供給管310内に原料ガスを流す。原料ガスは、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ガスは、排気管231から排気される。これにより、ウエハ200に対して原料ガスが供給される。このときコントローラ121は、バルブ514を開き、ガス供給管510内にN₂ガス等の不活性ガスを流す。ガス供給管510内を流れたN₂ガスは、MFC512により流量調整された後、原料ガスと一緒に処理室201内に供給される。処理室201内に供給されたN₂ガスは、排気管231から排気される。このとき、ノズル420, 430内への原料ガスの侵入を防止するために、コントローラ121は、バルブ524, 534を開き、ガス供給管520, 530内にN₂ガスを流す。N₂ガスは、ガス供給管320, 330、及びノズル420, 430を介して処理室201内に供給された後、排気管231から排気される。

[0053] 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で制御する原料ガスの供給流量は、例えば1~2000sccm、好ましくは10~1000sccmとする。ここで、ウエハ200への原料ガスの曝露量は、第1の曝露量よりも多い、第2の曝露量になる様に、原料ガス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内の原料ガスの分圧と、処理

室 201 内への原料ガスの供給時間の積（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 ~ 5.0 s l m 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 内への原料ガス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 内への原料ガスの供給時間の積（全圧×供給時間）、又は処理室 201 内の分圧（全圧）と処理室 201 内への原料ガス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 内への原料ガスの供給流量は、処理容器の容積や、ウエハ 200 に形成された凹部のパターン等の影響を受ける。そのため、第 2 の曝露量は、処理室 201 内の分圧と処理室 201 内への原料ガスの供給時間の積とすることが好ましい。

[0054] 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（吸着阻害ガス又は原料ガス）の分圧と、処理室 201 内へのガス（吸着阻害ガス又は原料ガス）の供給時間の積（分圧×時間）で調整することができる。

[0055] 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。

[0056] ここで、原料ガスの第 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 への原料ガスの分子の吸着が飽和しない量とする。換言すると、原料ガスの第 2 の曝露量（吸着量）は、好ましくは、原料ガスの分子がウエハ 200 に飽和吸着しない量とする。

[0057] なお、原料ガスを貯留部 701 に溜めて、貯留部 701 から処理室 201 内に原料ガスを供給する様にしても良い。貯留部 701 に溜めた原料ガスを

処理室 201 内に供給する場合には、処理室 201 内への原料ガスの供給時間が、処理室 201 内への吸着阻害ガス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 内の原料ガスの分圧（全圧）と処理室 201 内への原料ガスの供給時間の積が、処理室 201 内の吸着阻害ガスの分圧（全圧）と処理室 201 への吸着阻害ガスの供給時間の積よりも大きくなるように、原料ガス及び吸着阻害ガスの曝露量（第 1 の曝露量及び第 2 の曝露量）が調整される。なお、原料ガスの供給工程（第 3 の工程）において、処理室 201 内への原料ガスの供給は、1 回行うだけで無く、複数回行うようにしても良い。処理室 201 内への原料ガスの供給を複数回行う場合には、所定回とその次の間で、処理室 201 内への原料ガスの供給を停止する。また、処理室 201 内への原料ガスの供給を複数回行う場合、少なくとも 1 回は、貯留部 701 に溜めた原料ガスを処理室 201 内へ供給しても良い。例えば、処理室 201 内への原料ガスの供給を 2 回以上行う場合、1 回目は、貯留部 701 に溜めた原料ガスを処理室 201 内へ供給し、2 回目は、貯留部 701 に原料ガスを溜めない状態で原料ガスを処理室 201 内へ供給する。なお、1 回目と 2 回目の間には、処理室 201 内への原料ガスの供給を停止する。また、処理室 201 内への原料ガス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 内への原料ガスの供給と停止は、例えば、バルブ 702 の開閉で制御される。

[0058] ウエハ 200 に供給する原料ガスとしては、例えば、ウエハ 200 上に形成される膜を構成する主元素としての 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。

[0059] 原料ガスとしては、例えば、モノクロロシラン（ SiH_3Cl 、略称：MC

S) ガス、ジクロロシラン (SiH_2Cl_2 、略称: DCS) ガス、トリクロロシラン (SiHCl_3 、略称: TCS) ガス、テトラクロロシラン (SiCl_4 、略称: STC) 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 、略称: OCTS) ガス等のクロロシランガスを用いることができる。原料ガスとしては、これらのうち1以上を用いることができる。

[0060] 原料ガスとしては、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。原料ガスとしては、これらのうち1以上を用いることができる。

[0061] 原料ガスとしては、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、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{NR}_2$ のように表すことができる。なお、Rはアルキル基を示し、 $-\text{NR}_2$ の2つのRは、同一であってもよいし、異なってもよい。

[0062] 原料ガスとしては、例えば、テトラキス(ジメチルアミノ)シラン ($\text{Si}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ 、略称: 4DMAS) ガス、トリス(ジメチルアミノ)シラン ($\text{Si}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\text{H}$ 、略称: 3DMAS) ガス、ビス(ジエチルアミノ)シラン ($\text{Si}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{H}_2$ 、略称: BDEAS) ガス、ビス(ターシャリーブチルアミノ)シラン ($\text{SiH}_2[\text{NH}(\text{C}_4\text{H}_9)]_2$ 、略称: BTBAS) ガス、及び(ジイソプロピルアミノ)シラン ($\text{SiH}_3[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2]$ 、略称: DIPAS) ガス等のアミノシランガスを用いることもできる。原料ガスとしては、これらのうち1以上を用いることができる。

[0063] 本開示では、原料ガスとして、HCDSガスをを用いた例について説明する。原料ガスとしてHCDSガスをを用いた場合、ウエハ200の最表面上に、

第1層として、所定の厚さの塩素（C l）を含むシリコン（S i）含有層が形成され得る。C lを含むS i含有層は、ウエハ200の最表面への、原料ガスの分子の物理吸着や化学吸着、原料ガス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、原料ガスの熱分解によるS i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、原料ガスのリガンド、又は原料ガス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、S i C l_xである。ここでxは2, 3, 4である。なお、C lを含むS i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、C lを含むS i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S iが吸着することとなる。本開示では、C lを含むS i含有層を、単に、S i含有層とも称する。

[0064] また、本開示では、HCDSガスの供給前に、吸着阻害ガスが供給され、ウエハ200の表面上には、吸着阻害ガスにより、吸着阻害物が形成されている。吸着阻害ガスとして、HC lガスが用いられている場合、ウエハ200の表面には、HC lやHC lの一部であるC lの様な吸着阻害物が形成されている。このような吸着阻害物は、HCDSガス分子の吸着や、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、原料ガス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。

[0065] [第4の工程]

（残留ガス除去）

原料ガスの供給を開始してから所定時間経過後であって例えば1～60秒後に、コントローラ121は、ガス供給管310のバルブ314を閉じて、原料ガスの供給を停止する。つまり、原料ガスをウエハ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ガスを処理室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ガスを処理室201内から排除する効果を高めることができる。

[0066] [第5の工程]

(反応ガス供給)

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、反応ガスを流す。反応ガスは、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ガスは、排気管231から排気される。このときウエハ200に対して、反応ガスが供給される。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内を流れたN₂ガスは反応ガス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410を介して処理室201内に供給された後、排気管231から

排気される。これにより、ノズル410内への反応ガスの進入が抑制される。

- [0067] 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で制御する反応ガスの供給流量は、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。
- [0068] なお、ウエハ200への反応ガスの曝露量（吸着量）は、好ましくは、図8に示されるグラフのように、ウエハ200への反応ガスの分子の吸着が飽和する量とする。換言すると、ウエハ200への反応ガスの曝露量（吸着量）は、好ましくは、反応ガスの分子が、ウエハ200に飽和吸着する量とする。
- [0069] ウエハ200に供給する反応ガスとしては、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。
- [0070] なお、本開示において用いる「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、成膜剤、改質剤、エッチング剤は、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。
- [0071] 反応ガスとしては、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。反応ガスとしては、これらのうち1以上を用いることができる。
- [0072] 反応ガスとしては、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。

[0073] 反応ガスとしては、例えば、モノエチルアミン ($C_2H_5NH_2$ 、略称：MEA) ガス、ジエチルアミン ($(C_2H_5)_2NH$ 、略称：DEA) ガス、トリエチルアミン ($(C_2H_5)_3N$ 、略称：TEA) 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 、略称：MMA) ガス、ジメチルアミン ($(CH_3)_2NH$ 、略称：DMA) ガス、トリメチルアミン ($(CH_3)_3N$ 、略称：TMA) ガス等のメチルアミン系ガスや、モノメチルヒドラジン ($(CH_3)HN_2H_2$ 、略称：MMH) ガス、ジメチルヒドラジン ($(CH_3)_2N_2H_2$ 、略称：DMH) ガス、トリメチルヒドラジン ($(CH_3)_2N_2(CH_3)H$ 、略称：TMH) 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。反応ガスとしては、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。

[0074] [第6の工程]

(残留ガス除去)

反応ガス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、反応ガスの供給を停止する。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ガス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。

[0075] (所定回数実施)

上記した第1の工程～第6の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、所定の厚さの原料ガスに含まれる元素の膜を形成する。例えば、ウエハ200上に、シリコン窒化膜(SiN膜)を形成することができる。上述のサイクルは、複数回繰り返すのが好ましい。

[0076] (アフター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 (アフターパージ)。その後、処理室 201 内の雰囲気 gas 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)。

[0077] (ウエハ搬出)

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

[0078] (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。

[0079] (a) ウエハ 200 に吸着阻害ガスを供給することにより、ウエハ 200 の特定箇所原料ガス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ガス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ガスの消費量を低減させ、ウエハ 200 の他の箇所での原料ガス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ガスの吸着量（消費量）を低減させ、凹部の底側での原料ガスの吸着量（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。

[0080] （ｂ）原料ガスの曝露量（吸着量）を吸着阻害ガスの曝露量（吸着量）よりも多くする（言い換えると、吸着阻害ガスの曝露量（吸着量）を原料ガスの曝露量（吸着量）よりも少なくする）ことにより、主に、ウエハ２００の特定箇所に吸着阻害ガスの分子を吸着させることができる。そのため、ウエハ２００の特定箇所への原料ガスの吸着量を、ウエハ２００の他の箇所への原料ガスの吸着量を減らすことができる。また、ウエハ２００の他の箇所への原料ガスの吸着量を増加させることができる。結果として、ウエハ２００の特定箇所の膜厚とウエハ２００の他の箇所の膜厚の差を低減することができる。即ち、膜厚均一性を向上させることができる。ウエハ２００に凹部が形成されている場合は、凹部内の膜厚均一性を向上させることができる。つまり、ステップカバレッジを向上させることができる。

[0081] （ｃ）吸着阻害ガスの曝露量を増やすことで、ウエハ２００の膜厚均一性を向上させることができる。特に、ウエハ２００に凹部が形成されている場合は、凹部内に形成される膜のステップカバレッジを向上させることができる。一方で、吸着阻害ガスの曝露量を増加させていくと、例えば、図５に示されるグラフのように、ステップカバレッジの改善量がある値から、増加しなくなる現象がある。言い換えると、ステップカバレッジの改善量が飽和する。そのため、吸着阻害ガスの曝露量は、ステップカバレッジの改善量が飽和する量とすることが好ましい。

[0082] この様なステップカバレッジの改善量の飽和は、ウエハ２００の特定箇所に対する吸着阻害ガスの吸着量が飽和していることが考えられる。それ故、吸着阻害ガスの曝露量は、例えば、図６に示されるグラフのように、吸着阻

害ガスの分子がウエハ200に飽和吸着する量とすることが好ましい。吸着阻害ガスの曝露量を、吸着阻害ガスの分子がウエハ200に飽和吸着する量とすることにより、ステップカバレッジの改善量を最大量得ることが可能となる。なお、吸着阻害ガスの分子がウエハ200に飽和吸着する量とは、少なくとも、ウエハ200の特定箇所に吸着阻害ガスの分子が飽和吸着する量とする。特定箇所が、凹部の場合、少なくとも、凹部の上部側の吸着阻害ガスの分子の吸着量が飽和する量とする。これにより、凹部の上部側での原料ガスの吸着量を減少させ、凹部の底側での原料ガスの吸着量を増加させることができるため、凹部内の膜厚均一性を向上させることができる。

[0083] (d) 原料ガスとして、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に対する原料ガス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に対する原料ガス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。この場合、例えば、図7に示されるグラフのように、ウエハ200への原料ガスの曝露量は、ウエハ200への原料ガスの分子の吸着量が飽和しない量となる。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に対して吸着阻害ガスを供給することにより、この SiCl_2 の様な不飽和の特性を生じさせる中間体が、ウエハ200に吸着することを抑制するこ

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

- [0084] (e) 図８に示されるグラフのように、ウエハ２００への反応ガスの曝露量をウエハ２００への反応ガスの分子が飽和吸着する量とすることで、ウエハ２００の膜厚均一性を向上させることができる。また、ウエハ２００の凹部に形成される膜のステップカバレッジを向上させることができる。さらに、吸着阻害ガスによってウエハ２００への吸着が抑制された原料ガスの分子に、十分な量の反応ガスの分子を供給することができる。そのため、ウエハ２００に対して吸着阻害ガスを供給することにより得られる、ウエハ２００の膜厚均一性の改善効果を向上させることができる。一方、ウエハ２００への反応ガスの曝露量が十分で無い場合、ウエハ２００に吸着された原料ガスの分子が反応ガスと反応せずに、ウエハ２００に残留してしまう。例えば、ウエハ２００に残留した原料ガス分子が、HCDSそのものの場合、分解生成物である、 SiCl_2 が生成される可能性がある。 SiCl_2 が生成された場合、上述の様に、ウエハ２００の膜厚均一性が悪化する要因となる。また

、ウエハ２００に残留した原料ガスの分子がそのままウエハ２００から脱離する可能性がある。また、ウエハ２００に残留した原料ガスの分子により、次のサイクルにおいて、ウエハ２００への吸着阻害ガスの吸着が抑制され、又はウエハ２００への原料ガスの吸着が阻害される可能性がある。

[0085] (f) ウエハ２００への吸着阻害ガスの曝露量をウエハ２００への原料ガスの曝露量よりも少なくすることにより、ウエハ２００の凹部内に形成される膜のステップカバレッジを７０％以上とすることができる。

[0086] (g) ウエハ２００への吸着阻害ガスの曝露量をウエハ２００への原料ガスの曝露量よりも少なくすることにより、ウエハ２００の凹部内に形成される膜の深さ方向のステップカバレッジの差を２０％以内にすることができる。

[0087] (h) 吸着阻害ガスとして、無機系の吸着阻害ガス（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、吸着阻害ガス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、有機系の吸着阻害ガスの分子サイズは、無機系の吸着阻害ガスの分子サイズと比較して、大きい。そのため、吸着阻害ガスとして有機系の吸着阻害ガスを用いる場合、吸着阻害ガスとして無機系の吸着阻害ガスを用いた場合に比べて、ウエハ２００への原料ガスの吸着を阻害する立体障害として作用する吸着阻害ガスの効果が大きくなる。

[0088] 吸着阻害ガスとして、分極性の高い物質のガスを用いることが好ましい。なお、本開示の分極性とは、分子極性を意味する。吸着阻害ガスとして、分極性の高い物質のガスを用いることで、ウエハ２００への吸着阻害ガスの吸着量を増加させることができる。吸着阻害ガスとして、分極性の低い物質のガスを用いる場合、ウエハ２００への吸着阻害ガスの吸着量を十分に得ることができない可能性が有るが、分極性の低い物質の分子サイズは、大きいことが有る。そして、分極性の低い物質の分子サイズが大きい場合、分子そのものが立体障害として作用するため、ウエハ２００への原料ガスの吸着量を

低減することができる。ここで、分極性が高いハロゲン元素を含む物質は、例えば、ハロゲン元素と他の元素を含む物質である。この他の元素とは、例えば、周期律表の第17族以外の元素であって、好ましくは第1族元素である。具体的には、 HCl 、 HBr 、 HI 、及び HF がある。分極性が低いハロゲン元素を含む物質は、例えば、ハロゲン元素で構成される物質である。具体的には、 Cl_2 、 F_2 、 Br_2 、及び I_2 がある。なお、分極性の高いガス（具体的には HCl ガス）は、 NH -終端に吸着し易い特性が有る。それ故、ウエハ200に対する吸着阻害ガスの供給前に、ウエハ200に対して NH -基を含むガスを供給することが好ましい。 NH -基を含むガスは、例えば、無機系の NH -基含有ガスと、有機系の NH -基含有ガスがある。無機系の NH -基含有ガスとしては、具体的には、アンモニア（ NH_3 ）ガス、及びヒドラジン（ N_2H_4 ）ガスがある。有機系の NH -基含有ガスとしては、アミン基を含むガスがある。アミン基を含むガスとしては、上述の様なアミン系ガスがある。反応ガスとして、上記の NH -基を含むガスを用いている場合、ウエハ200に膜を形成するサイクルの1サイクル目に、ウエハ200に対して供給した反応ガスにより、ウエハ200の表面に NH -終端が形成される。この NH -終端が形成されたウエハ200に、2サイクル目の吸着阻害ガスが供給されるため、2サイクル目以降についてもウエハ200への吸着阻害ガスの吸着特性を維持または向上させることが可能になる。また、ウエハ200への最初の吸着阻害ガスの供給前に、ウエハ200に対して NH -基を含むガスを供給して、ウエハ200の表面に NH -終端を形成しても良い。この場合、 NH -基を含むガスが、ウエハ200の特定箇所に供給される様に NH -基を含むガスの供給条件が設定することが好ましい。ウエハ200の全面、特に、ウエハ200の凹部の底側まで NH -終端を形成した場合、当該凹部の底側に、吸着阻害ガスが吸着してしまい、上述の様な効果が得られ難くなる可能性があるためである。

[0089] <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。

- [0090] 上記実施形態では、図1に示されるように、1本のガス供給管310のノズル410から、処理室201内に原料ガスが供給される。しかし、例えば、図9に示される変形例のように、2本のガス供給管310のノズル410から、処理室201内に原料ガスをそれぞれ供給してもよい。なお、図9において、図1で説明した要素と実質的に同一の要素には、同一の符号を付している。
- [0091] 図9に示される変形例では、上記実施形態のように、1本のガス供給管310のノズル410から処理室201内に原料ガスが供給する場合と比較して、各ガス供給管310のノズル410から処理室201内に供給する原料ガスの供給量を減らすことができる。これにより、各ノズル410内の内圧の上昇が抑制されるため、原料ガスの温度上昇が抑制される。この結果、温度上昇に伴う原料ガス（例えばHCDS）の分解が抑制される。したがって、原料ガス（HCDS）の分解生成物であるSiCl₂の生成を抑制することができる。また、本変形例では、上記実施形態と同様の効果が得られる。
- [0092] また、上記実施形態の成膜シーケンスは、前述したように、以下のとおりである。

（吸着阻害ガス→原料ガス→反応ガス）×n

しかし、上記実施形態の成膜シーケンスは、適宜変更可能であり、例えば、以下の変形例（S1～S5）のように、ウエハ200に対して反応ガスを供給した後に、ウエハ200に対して吸着阻害ガスを供給してもよい。つまり、吸着阻害ガスによって、ウエハ200を後処理（ポストトリートメント）してもよい。なお、吸着阻害ガスは、ハロゲン元素含有ガスの一例である。

S1：（原料ガス→反応ガス→P＋吸着阻害ガス→V）×n

S2：（原料ガス→反応ガス→（P＋吸着阻害ガス→V→吸着阻害ガス）×c）×n

S 3 : (原料ガス→反応ガス→P→V+吸着阻害ガス) × n

S 4 : (原料ガス→反応ガス→(P/V) × c→吸着阻害ガス→(P/V) × d) × n

S 5 : (原料ガス→反応ガス→吸着阻害ガス→(P/V) × c) × n

ただし、n、c、dは、自然数（1または2以上の整数）である。また、n、c、dは、同じ自然数でもよいし、異なる自然数でもよい。なお、これらの成膜シーケンスでは、上記実施形態の曝露量の制御を適用しなくても良い。また、これらの成膜シーケンスでは、原料ガスの供給前に、吸着阻害ガスの供給を行わなくても良い。これらを行わなくても、後述の効果の少なくとも1つを奏することができる。

[0093] なお、「P」は、パージを意味する。すなわち、コントローラ121は、バルブ512、524、534を開き、ガス供給管310、320、330、及びノズル410、420、430を介して処理室201内にN₂ガス等の不活性ガスを供給する。処理室201内に供給されたN₂ガス等の不活性ガスは、排気管231から排気される。また、「P+吸着阻害ガス」は、処理室201内への吸着阻害ガスの供給（第1の工程）と、パージとを同時に行うことを意味する。

[0094] 「V」は、前述した残留ガス除去（第2の工程）を意味する。また、「V+吸着阻害ガス」は、残留ガス除去（第2の工程）と、処理室201内への吸着阻害ガスの供給とを同時に行うことを意味する。また、「(P/V) × c」は、パージと残留ガス除去（第2の工程）とをc回繰り返すことを意味する。なお、「原料ガス」の供給工程、及び「反応ガス」の供給工程の後には、残留ガス除去（第4の工程、第6の工程）をそれぞれ行ってもよい。

[0095] ここで、ウエハ200の特定箇所に反応ガスが吸着している場合、次のサイクルにおいて、ウエハ200の特定箇所に吸着した反応ガスに原料ガスが吸着し、CVD的反応が発生し易くなる。この結果、ウエハ200の特定箇所の膜厚が増加し、ウエハ200のステップカバレッジが悪化する可能性がある。特に、ウエハ200の特定箇所に反応ガスの分子が多重に吸着してい

る場合に、このような課題を生じ易い。

[0096] この対策として本変形例では、前述した成膜シーケンス（S1～S5）のように、処理室201内に反応ガスを供給した後に、処理室201内に吸着阻害ガスを供給する。これにより、ウエハ200の特定箇所に吸着した反応ガスと吸着阻害ガスとが反応し、反応生成物が生成される。つまり、ウエハ200の特定箇所に吸着した反応ガスを、反応生成物としてウエハ200の特定箇所から脱離させることができる。したがって、ウエハ200の特定箇所に吸着した反応ガスの吸着量が低減されるため、ウエハ200上でのCVD的反応（気相的反応）を抑制することができる。この結果、ウエハ200のステップカバレッジの悪化を抑制することができる。即ち、ステップカバレッジを向上させることができる。また、反応ガスが脱離したウエハ200の特定箇所には、吸着阻害ガスが吸着されるため、次のサイクルにおいて、当該特定箇所への原料ガスの吸着が抑制される。したがって、ウエハ200のステップカバレッジを更に向上させることができる。

[0097] また、前述した成膜シーケンス（S1，S2）のように、処理室201内への吸着阻害ガスの供給とパージ（P）とを同時に行うことにより、処理室201内に残留する反応ガスや、生成された反応生成物を含むガスを処理室201内から排除する効果を高めることができる。

[0098] さらに、前述した成膜シーケンス（S1，S2）では、処理室201内へ吸着阻害ガスを供給した後、残留ガス除去（第2の工程）を行い、処理室201内から吸着阻害ガス等を排除する。これにより、処理室201内に残留する反応ガスや、生成された反応生成物を含むガスを処理室201内から排除することができる。その後、前述した成膜シーケンス（S2）のように、処理室201内へ吸着阻害ガスを供給してもよい。これにより、反応ガスが脱離したウエハ200の特定箇所に吸着阻害ガスが吸着されるため、次のサイクルにおいて、当該特定箇所への原料ガスの吸着がさらに抑制される。言い換えると、原料ガスの分子がウエハ200に吸着するサイトを、吸着阻害ガスで埋める効果も得ることができる。

- [0099] また、前述した成膜シーケンス（S 2）のように、（P + 吸着阻害ガス→ V → 吸着阻害ガス）を所定回数（c 回、c は 1 または 2 以上の整数）繰り返すことにより、ウエハ 200 の特定箇所に吸着した反応ガスの吸着量をさらに低減することができるとともに、反応ガスが脱離したウエハ 200 の特定箇所に吸着阻害ガスをさらに吸着させることができる。
- [0100] また、前述した成膜シーケンス（S 3）のように、処理室 201 内へ吸着阻害ガスを供給した後、残留ガス除去（第 2 の工程）を行う際に、吸着阻害ガスを処理室 201 内に供給してもよい。つまり、第 2 の工程（残留ガス除去）と、処理室 201 内への吸着阻害ガスの供給とを同時に行い、処理室 201 内の圧力を下げた状態で、処理室 201 に吸着阻害ガスを供給してもよい。これにより、ウエハ 200 に吸着阻害ガスをより均一に吸着させることができる。
- [0101] また、前述した成膜シーケンス（S 4，S 5）のように、処理室 201 内へ吸着阻害ガスを供給する工程の前後において、パージと残留ガス除去（第 2 の工程）とを所定回数（1 回以上）繰り返すことにより、ウエハ 200 の特定箇所に吸着した反応ガスの吸着量をさらに低減することができる。したがって、ウエハ 200 のステップカバレージを向上させることができる。
- [0102] なお、成膜シーケンス（S 1，S 2，S 3，S 4，S 5，等）において、反応ガスとして例えば、 NH_3 ガスを用い、吸着阻害ガスとして例えば、 HCl ガスを用いた場合、反応生成物としては、例えば塩化アンモニウム（ NH_4Cl ）， N_2 ， H_2 ，等の少なくとも 1 つ以上が生成されることとなる。しかしながら、本開示はこれに限るものではない。例えば、それぞれのガスとしては、本開示に記載したガスを用いることができる。反応生成物は、用いるガスの反応により生成される物質となる。
- [0103] 成膜シーケンス（S 1，S 2，S 3，S 4，S 5，等）で、吸着阻害ガスを供給することにより、ウエハ 200 に多重吸着している反応ガスの分子の数を減らすことができる。この様に、吸着阻害ガスは、原料ガスの分子が、ウエハ 200 に吸着することを抑制する他に、反応ガスがウエハ 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、ここで用いる吸着阻害ガス、すなわちポストトリートメントで用いるガス（吸着阻害ガス）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、本開示の原料ガスの供給前の吸着阻害ガスについても、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。

[0104] また、例えば、上記実施形態では、原料ガスとして、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、原料ガスに、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。

[0105] また、上記実施形態では、反応ガスとして、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、反応ガスとして、酸素元素を含むガスを用いて、酸化膜をウエハ200上に形成しても良い。酸素を含むガスとしては、酸素（ O_2 ）ガス、水（ H_2O ）、過酸化水素（ H_2O_2 ）ガス、亜酸化窒素（酸化二窒素）（ N_2O ）ガス、一酸化窒素（ NO ）ガス、及びオゾン（ O_3 ）ガス等がある。また、反応ガスとして、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。

[0106] また、反応ガスとして、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、反応ガスとしては、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（B

H₃) ガス、及びジボラン (B₂H₆) 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 (P H₃) ガス、及びジフォスフィン (P₂H₆) ガス等がある。ゲルマン系ガスとしては、モノゲルマン (G e H₄) ガス、ジゲルマン (G e₂H₆) ガス、及びトリゲルマン (G e₃H₈) ガス等がある。

[0107] 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。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。

[0108] 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。

[0109] 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。

[0110] 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。

[0111] 例えば、図6、図7、図8等に示す様に、ウエハへの曝露量に対する、吸着量が、飽和していない領域がある。原料ガス、反応ガス、吸着阻害ガスの少なくとも1つ以上で、この領域を用いる様にしても良い。また、例えば、原料ガスの供給前に吸着阻害ガスを供給せずに、反応ガスの供給の後に吸着阻害ガス（改質ガス）を供給する様にしても良い。この様に構成しても、本開示に示す効果の一つ以上を得ることができる。

[0112] 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

[0113] 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) 基板に対して、吸着阻害ガスを供給する工程と、
b) 前記基板に対して、原料ガスを供給する工程と、
c) 前記基板に対して、反応ガスを供給する工程と、
d) b) で供給する前記原料ガスの前記基板への曝露量を、a) で供給する前記吸着阻害ガスの前記基板への曝露量よりも多くした状態で、a) b) c) を所定回数行い前記原料ガスに含まれる元素の膜を前記基板に形成する工程と、
を有する基板処理方法。
- [請求項2] d) では、b) で供給する前記原料ガスの前記基板への吸着量を、a) で供給する前記吸着阻害ガスの前記基板への吸着量よりも多くする
請求項1に記載の基板処理方法。
- [請求項3] d) では、b) で供給する前記原料ガスの流量を、a) で供給する前記吸着阻害ガスの流量よりも多くする
請求項1に記載の基板処理方法。
- [請求項4] d) では、b) における前記基板が存在する空間の前記原料ガスの分圧を、a) における前記基板が存在する空間の前記吸着阻害ガスの分圧よりも高くする
請求項1に記載の基板処理方法。
- [請求項5] d) では、b) で供給する前記原料ガスの供給時間を、a) で供給する前記吸着阻害ガスの供給時間よりも長くする
請求項1に記載の基板処理方法。
- [請求項6] 前記吸着阻害ガスの曝露量は、d) で前記基板に形成される膜のカバレッジの改善量が飽和する量とする
請求項1に記載の基板処理方法。
- [請求項7] 前記吸着阻害ガスの曝露量は、前記吸着阻害ガスの分子が、前記基板に飽和吸着する量とする
請求項1に記載の基板処理方法。

- [請求項8] 前記基板は、凹部を有し、
前記吸着阻害ガスの曝露量は、前記吸着阻害ガスの分子が、前記凹部の開口側に飽和吸着する量とする
請求項1に記載の基板処理方法。
- [請求項9] 前記原料ガスの曝露量は、前記基板への前記原料ガスの分子の吸着が飽和しない量とする
請求項1に記載の基板処理方法。
- [請求項10] 前記反応ガスの曝露量は、前記基板への前記反応ガスの分子の吸着が飽和する量とする
請求項1に記載の基板処理方法。
- [請求項11] 前記基板は凹部を有し、
前記吸着阻害ガスの曝露量は、前記凹部内に形成される前記膜のステップカバレッジが70%以上となる量とする
請求項1に記載の基板処理方法。
- [請求項12] 前記基板は凹部を有し、
前記吸着阻害ガスの曝露量は、前記凹部内に形成される前記膜の深さ方向のステップカバレッジの差が20%以内となる量とする
請求項1に記載の基板処理方法。
- [請求項13] a) は、前記原料ガスのリガンドの一部が前記基板に吸着することを抑制する様にハロゲン元素含有ガスの少なくとも一部を前記基板に吸着させる
請求項1に記載の基板処理方法。
- [請求項14] a) は、前記原料ガスの分解生成物が前記基板に吸着することを抑制する様に前記吸着阻害ガスの少なくとも一部を前記基板に吸着させる
請求項1に記載の基板処理方法。
- [請求項15] b) は貯留部に溜めた前記原料ガスを供給する
請求項1に記載の基板処理方法。
- [請求項16] b) は、

b 1) 貯留部に溜めた前記原料ガスを供給する工程と、
b 2) b 1) の後であって、前記原料ガスの供給を停止する工程と、
b 3) b 2) の後であって、前記貯留部に溜めていない前記原料ガスを供給する工程と、
を有する請求項 1 に記載の基板処理方法。

[請求項17] b) は、前記原料ガスを二つのノズルから供給する
請求項 1 に記載の基板処理方法。

[請求項18] a) を b) の前に行う
請求項 1 に記載の基板処理方法。

[請求項19] a) を c) の後に行う
請求項 1 に記載の基板処理方法。

[請求項20] c) の後、前記基板が存在する空間をパージするとともに、a) を行う
請求項 19 に記載の基板処理方法。

[請求項21] c) の後の a) を行った後、前記空間を排気する
請求項 20 に記載の基板処理方法。

[請求項22] c) の後の前記空間の排気の後、更に a) を行う
請求項 21 に記載の基板処理方法。

[請求項23] c) の後、
前記空間をパージするとともに a) を行う工程と、当該 a) の後に、
前記空間を排気する工程と、当該空間の排気の後、更に a) を行う
工程と、を所定回数行う
請求項 22 に記載の基板処理方法。

[請求項24] c) の後、前記基板が存在する空間をパージした後、前記空間を排気
するとともに、a) を行う
請求項 19 に記載の基板処理方法。

[請求項25] c) の後の a) を行った後、前記基板が存在する空間のパージと排気
を繰り返す

請求項 19 に記載の基板処理方法。

- [請求項26] c) と a) の間で、前記基板が存在する空間のパージと排気を繰り返す

請求項 25 に記載の基板処理方法。

- [請求項27] a) 基板に対して、吸着阻害ガスを供給する工程と、
b) 前記基板に対して、原料ガスを供給する工程と、
c) 前記基板に対して、反応ガスを供給する工程と、
d) b) で供給する前記原料ガスの前記基板への曝露量を、a) で供給する前記吸着阻害ガスの前記基板への曝露量よりも多くした状態で、a) b) c) を所定回数行い前記原料ガスに含まれる元素の膜を前記基板に形成する工程と、
を有する半導体装置の製造方法。

- [請求項28] a) 基板に対して、吸着阻害ガスを供給させる手順と、
b) 前記基板に対して、原料ガスを供給させる手順と、
c) 前記基板に対して、反応ガスを供給させる手順と、
d) b) で供給する前記原料ガスの前記基板への曝露量を、a) で供給する前記吸着阻害ガスの前記基板への曝露量よりも多くさせて、
a) b) c) を所定回数行い前記原料ガスに含まれる元素の膜を前記基板に形成させる手順と、
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29] 基板を収容する処理容器と、
前記処理容器に原料ガスを供給する第 1 ガス供給系と、
前記処理容器に吸着阻害ガスを供給する第 2 ガス供給系と、
前記処理容器に反応ガスを供給する第 3 ガス供給系と、
請求項 1 に記載の基板処理方法を実行するように前記第 1 ガス供給系と前記第 2 ガス供給系と前記第 3 ガス供給系とを制御することが可能な制御部と、
を有する基板処理装置。