

明 細 書

発明の名称：基板処理方法、半導体装置の製造方法、基板処理装置及びプログラム

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、基板処理装置及びプログラムに関する。

背景技術

[0002] 基板にガスを供給する際に、基板の温度をガスの分解温度以上にして、基板を処理することがある（例えば、特許文献1を参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2020-136301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、膜の特性及びステップカバレッジのうち少なくとも一方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)

(a1) 所定条件下で表面に凹部を有する基板に対して第1ガスを供給し、第1元素を含む第1物質を前記基板の表面に形成する工程、

を含むサイクルを所定回数行い、前記第1元素を含む所定物質の膜を前記基板上に形成する工程を有し、

前記所定条件は、

前記基板の温度を前記第1ガスの分解温度以上にする、という温度条件と、

前記第 1 ガスの供給が開始された後の第 1 期間において、前記凹部の開口部における前記第 1 物質の吸着量である開口部吸着量が増加し、

前記第 1 期間の後の第 2 期間において、前記開口部吸着量が所定の値に漸近し、

前記第 2 期間の後の第 3 期間において、前記開口部吸着量が増加する、
という第 1 条件とを満たし、

(a 1) は、前記第 2 期間中に終了される技術が提供される。

発明の効果

[0006] 本開示によれば、膜の特性及びステップカバレッジのうち少なくとも一方を向上させることが可能となる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]図 1 は、本開示の一実施形態における基板処理装置の概略を示す縦断面図である。

[図2]図 2 (A) は、本開示の一実施形態における第 1 ガス供給系を示す図である。図 2 (B) は、本開示の一実施形態における第 2 ガス供給系を示す図である。図 2 (C) は、本開示の一実施形態における排気系を示す図である。

[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]図 4 は、本開示の一実施形態における基板上に形成された凹部の縦断面の模式図である。

[図5]図 5 (A) は、本開示の一実施形態における開口部吸着量 $A_{t.o.p}$ の時間変化の模式図である。図 5 (B) は、本開示の一実施形態における深部吸着量 $A_{b.t.m}$ の時間変化の模式図である。

[図6]図 6 (A) は、本開示の一実施形態における第 1 ガスの供給開始からの経過時間に対する、処理室内における第 1 ガスの分解率の変化を模式的に示した図である。図 6 (B) は、本開示の一実施形態における第 1 ガスの供給開始からの経過時間に対する、処理室内における第 1 ガスの流速の変化を模

規則 91,
28.10.2024

式的に示した図である。図6（C）は、本開示の一実施形態における第1ガスの供給開始からの経過時間に対する、処理室内の圧力の変化を模式的に示した図である。

[図7]図7（A）は、本開示の一実施形態における基板処理工程のフローチャートである。図7（B）は、本開示の一実施形態における処理工程のフローチャートである。図7（C）は、本開示の一実施形態における第1ガス供給工程のフローチャートである。図7（D）は、本開示の一実施形態における準備工程のフローチャートである。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、本開示の一態様について、主に図1、2（A）～2（C）、3、4、5（A）、5（B）、6（A）～6（C）、7（A）～7（D）を参照しつつ説明する。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の構成について、図1を用いて説明する。

[0010] 基板処理装置10は、反応管格納室206bを備えている。反応管格納室206b内には、反応管210と、反応管210の外周に設置された加熱部（炉体、温度制御部）としてのヒータ211と、ガス供給部としてのガス供給構造212と、ガス排気部としてのガス排気構造213と、が設けられている。ガス供給部には、後述する上流側整流部214やノズル223、224を含めてもよい。また、ガス排気部には、後述する下流側整流部215を含めてもよい。反応管210のうち、基板Sを処理する区画を処理室201と呼ぶ。また、処理室201は、内部に基板Sが配される処理空間と呼ぶこともできる。

[0011] ガス供給構造212から反応管210内に供給されたガスは、基板Sに対して水平方向に移動し、ガス排気構造213から排出される。反応管21

0とガス供給構造212との間には、上流側整流部214が設けられる。また、反応管210とガス排気構造213との間には、下流側整流部215が設けられる。反応管210の下端は、マニホールド216で支持される。ヒータ211の熱は、基板Sや処理室201内のガスを加熱する。

[0012] ガス供給構造212は、ガス供給管251、ガス供給管261が接続されると共に、各ガス供給管から供給されたガスを分配する分配部225を有する。分配部225の下流側には複数のノズル223、ノズル224が設けられる。本態様においては、ガス供給管251とガス供給管261をまとめてガス供給管221とも呼ぶ。各ノズルはガス吐出部とも呼ぶ。分配部225は、ガス供給管251からノズル223に、ガス供給管261からノズル224に、それぞれのガスが供給されるよう構成されている。上流側整流部214は、筐体227と区画板226を有する。区画板226の間や区画板226と筐体227との間には、ノズル223、ノズル224が設けられる。下流側整流部215は、筐体231と区画板232を有する。ガス排気構造213は主に筐体241と排気管接続部242と排気孔244とで構成される。

[0013] 反応管210の下部には、移載室217が形成されている。移載室217の内部では、図示されない搬送ロボットによる移載室217内部と外部の間における図示されない基板搬入口を介した基板Sの搬送と、移載室217内の基板支持具300（以下、単にボートと記す場合もある）に対する基板Sの装填及び取り出しと、が行われる。

[0014] 上下方向駆動機構部400は、反応管210内と移載室217内との間において、基板支持具300及び仕切板支持部310を上下に移動させる。ここで、図1は、基板支持具300及び仕切板支持部310が上下方向駆動機構部400によって上昇され、反応管210内に格納された状態を示している。上下方向駆動機構部400は、基板支持具300と仕切板支持部310とを一緒に回転させる回転駆動機構430と、仕切板支持部310に対して基板支持具300を相対的に上下方向に駆動させるボート上下機構420を

備えている。回転駆動機構430とボート上下機構420は、ベースプレート402に側板403で支持されている蓋体としてのベースフランジ401に固定されている。ベースフランジ401の上面には真空シール用のリング446が設置されている。仕切板支持部310に固定された支持具440と基板支持具300に固定された支持部441との間は、真空ベローズ443で接続されている。

[0015] 基板支持具300には、複数の基板Sが、鉛直方向（垂直方向）に、所定の間隔で載置される。仕切板支持部310には、複数の仕切板314が、基板Sの直下であって基板Sの上部と下部のいずれか又は両方に配置される。後述する基板処理工程において、仕切板314と、区画板226及び区画板232の高さを揃えることが望ましい。これにより、区画板226、基板S上、区画板232にかけて鉛直方向への流れが抑制された水平なガス流れを形成しやすくなるため、各基板Sに対して処理を均一に行うことができる。

[0016] なお、図1では、基板支持具300に5枚の基板Sを支持した例を示している。しかし本開示はこれに限定されない。基板支持具300は、例えば、5～50枚程度の基板Sを支持するように構成されていても良い。なお、本明細書における「5～50枚」のような数値範囲の表記は、下限値およ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、「5～50枚」とは「5枚以上50枚以下」を意味する。他の数値範囲についても同様である。

[0017] 図2（A）に記載のように、ガス供給管251には、上流方向から順に、第1ガス源252、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）253、開閉弁であるバルブ275、内部にガスを貯留する貯留部であるタンク259、タンク259内の圧力を測定する圧力測定器（圧力測定部）であるセンサ301及びバルブ254が設けられている。

[0018] タンク259には、タンク259及び／又はタンク259内に貯留されるガスの温度を測定する温度測定器（温度測定部）であるセンサ448が設けられている。また、タンク259には、タンク259及び／又はタンク25

9内に貯留されるガスの温度を調節する温度制御器（温度制御部）であるヒータ447が設けられている。ここで、タンク259を設けず、タンク259の上流側のバルブ275と下流側のバルブ254との間のガス供給管251の径を太くしたり、螺旋状にしたりして容量を増やし、これらを貯留部として用いてもよい。タンク259の上流側のバルブ275、および、下流側のバルブ254を開閉することにより、ガス供給管251から供給されるガスを、タンク259内に一時的に貯留（充填）することや、タンク259内に貯留されたガスを処理室201内へ供給することができる。

[0019] 第1ガス源252は、第1ガス（原料ガスともいう）を供給するためのガス源である。また、第1ガス源252として、液体又は固体を気化させて第1ガスを発生させる気化器等を用いてもよい。以下、第1ガスとして、液体又は固体を気化させて得られるガスをを用いる場合を例にして説明する。

[0020] 主に、ガス供給管251、MFC253、バルブ275、タンク259、センサ301、バルブ254により、第1ガス供給系250（原料ガス供給系ともいう）が構成される。第1ガス源252を第1ガス供給系250に含めてもよい。また、センサ448、ヒータ447を第1ガス供給系250に含めてもよい。また、第1ガス供給系250にはヒータ447以外にも図示されないヒータを各部に設けて、第1ガス供給系250の温度を調整してもよい。第1ガス供給系250は、タンク259への第1ガスの貯留、及び、基板Sに対するタンク259内に貯留された第1ガスの供給を行うガス供給系の一例である。

[0021] ガス供給管251のうち、センサ301とバルブ254の間には、タンク259内のガスを、処理室201へ供給しないで、処理室201外へ排出するためのガス排気管302が接続されている。ガス排気管302には、バルブ303が設けられている。主に、ガス排気管302、バルブ303により、第1ガス排気系（原料ガス排気系ともいう）が構成される。第1ガス排気系を第1ガス供給系250に含めてもよい。

- [0022] ガス供給管 251 のうち、バルブ 275 とタンク 259 との間には、ガス供給管 255 が接続される。ガス供給管 255 には、上流方向から順に、不活性ガス源 256、MFC 257、及びバルブ 258 が設けられている。不活性ガス源 256 からは不活性ガスが供給される。主に、ガス供給管 255、MFC 257、バルブ 258 により、第 1 不活性ガス供給系が構成される。不活性ガス源 256 を第 1 不活性ガス供給系に含めてもよい。第 1 不活性ガス供給系を第 1 ガス供給系 250 に含めてもよい。
- [0023] 図 2 (B) に記載のように、ガス供給管 261 には、上流方向から順に、第 2 ガス源 262、MFC 263 及びバルブ 264 が設けられている。第 2 ガス源 262 は、第 2 ガス（反応ガスともいう）を供給するためのガス源である。主に、ガス供給管 261、MFC 263、バルブ 264 により、第 2 ガス供給系 260（反応ガス供給系ともいう）が構成される。第 2 ガス源 262 を第 2 ガス供給系 260 に含めてもよい。
- [0024] ガス供給管 261 のうち、バルブ 264 の下流側には、ガス供給管 265 が接続される。ガス供給管 265 には、上流方向から順に、不活性ガス源 266、MFC 267、及びバルブ 268 が設けられている。不活性ガス源 266 からは不活性ガスが供給される。主に、ガス供給管 265、MFC 267、バルブ 268 により、第 2 不活性ガス供給系が構成される。不活性ガス源 266 を第 2 不活性ガス供給系に含めてもよい。第 2 不活性ガス供給系を第 2 ガス供給系 260 に含めてもよい。
- [0025] 図 2 (C) に記載のように、排気管 281 には、バルブ 282、圧力調整器（圧力調整部）としての APC (Auto Pressure Controller) バルブ 283 を介して、真空排気装置としての真空ポンプ 284 が接続されており、反応管 210 内の圧力が所定の圧力（真空度）となるよう真空排気し得るように構成されている。排気管 281 は排気管接続部 242 に接続されている。排気管 281、バルブ 282、APC バルブ 283 をまとめて排気系 280 と呼ぶ。排気系 280 は処理室排気系とも呼ぶ。なお、排気系 280 に真空ポンプ 284 を含めてもよい。

- [0026] 続いて図3を用いて制御部（制御手段）であるコントローラを説明する。
基板処理装置10は、基板処理装置10の各部の動作を制御するコントローラ600を有している。
- [0027] コントローラ600の概略を図3に示す。コントローラ600は、CPU（Central Processing Unit）601、RAM（Random Access Memory）602、記憶部としての記憶装置603、I/Oポート604を備えたコンピュータとして構成されている。RAM602、記憶装置603、I/Oポート604は、内部バス605を介して、CPU601とデータ交換可能なように構成されている。
- [0028] 記憶装置603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603内には、基板処理装置10の動作を制御する制御プログラムや、基板処理の手順や条件などが記載されたプロセスレシピ等が読み出し可能に記録され、格納されている。なお、プロセスレシピは、後述する基板処理工程における各手順をコントローラ600に実行させ、所定の結果を得ることが出来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や制御プログラム等を総称して、単にプログラム（プログラム製品）ともいう。なお、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、その両方を含む場合がある。また、RAM602は、CPU601によって読み出されたプログラムやデータ等が一時的に保持されるメモリ領域（ワークエリア）として構成されている。
- [0029] I/Oポート604は、上述の上下方向駆動機構部400、ヒータ211、447、APCバルブ283、真空ポンプ284、MFC253、257、263、267、バルブ254、258、264、268、275、282、303、センサ301、448、回転駆動機構430等に接続されている。

[0030] CPU 601は、記憶装置603からの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681からの操作コマンドの入力等に応じて記憶装置603からプロセスレシピを読み出すように構成されている。そして、CPU 601は、読み出されたプロセスレシピの内容に沿うように、上下方向駆動機構部400による基板支持具300の昇降動作、ヒータ211による加熱動作、APCバルブ283の開度調整動作、真空ポンプ284の起動及び停止、MFC 253, 257, 263, 267による各種ガスの流量調整動作、バルブ254, 258, 264, 268, 275, 282, 303の開閉動作、センサ301によるタンク259内の圧力測定動作、センサ448によるタンク259及び／又はタンク259内に貯留されるガスの温度測定動作、ヒータ447によるタンク259及び／又はタンク259内に貯留されるガスの温度制御動作、回転駆動機構430による基板支持具300の回転及び回転速度調節動作等を制御するように構成されている。MFC 253, 257, 263, 267、バルブ254, 258, 264, 268, 275, 282, 303、APCバルブ283及び真空ポンプ284は、処理室201内へのガスの供給及び排気を制御することが可能なように構成されるガス制御部として用いることができる。

[0031] コントローラ600は、上述のプログラムを記録し、格納した外部記憶装置（例えば、ハードディスク等の磁気ディスク、DVD等の光ディスク、MOなどの光磁気ディスク、USBメモリ等の半導体メモリ）682を用いてコンピュータにプログラムをインストールすること等により、本態様に係るコントローラ600を構成することができる。なお、コンピュータにプログラムを供給するための手段は、外部記憶装置682を介して供給する場合に限らない。例えば、インターネットや専用回線等の通信手段を用い、外部記憶装置682を介さずにプログラムを供給するようにしても良い。なお、記憶装置603や外部記憶装置682は、プログラムを記録したコンピュータ読み取り可能な記録媒体として構成される。以下、これらを総称して、単に記録媒体ともいう。なお、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 6 0 3 単体のみを含む場合、外部記憶装置 6 8 2 単体のみを含む場合、または、その両方を含む場合がある。

[0032] (2) 基板処理工程

次に、半導体装置（デバイス）の製造工程の一工程として、上述した構成の基板処理装置 1 0 を用いて、基板 S 上に薄膜を形成する基板処理工程について、図 4 と図 7（A）～7（D）を用いて説明する。

[0033] 基板 S の表面上には、図 4 に示されるように、トレンチやホール等の凹部 7 0 0 が形成されている。以下の説明では、凹部 7 0 0 の開口部 7 0 1 を、単に開口部 7 0 1、凹部 7 0 0 の深部 7 0 2 を、単に深部 7 0 2 とも呼称する。

[0034] 基板処理工程では、図 7（A）に示されるように、準備工程 S 0、基板搬入工程 S 1、圧力・温度調整工程 S 2、処理工程 S 3、圧力・温度調整工程 S 4 及び基板搬出工程 S 5 が、それぞれ行われる。なお、以下の説明において、基板処理装置 1 0 を構成する各部の動作はコントローラ 6 0 0 により制御される。なお、準備工程 S 0 を省略することもできるため、以下では、基板搬入工程 S 1 の説明から始め、準備工程 S 0 の説明は後述することとする。

[0035] 本明細書において用いる「基板」という用語は、基板そのものを意味する場合や、基板とその表面上に形成された所定の層や膜との積層体を意味する場合がある。本明細書において用いる「基板の表面」という言葉は、基板そのものの表面を意味する場合や、基板上に形成された所定の層等の表面を意味する場合がある。本明細書において「基板上に所定の層を形成する」と記載した場合は、基板そのものの表面上に所定の層を直接形成することを意味する場合や、基板上に形成されている層等の上に所定の層を形成することを意味する場合がある。本明細書において「ウエハ」という言葉を用いた場合も、「基板」という言葉を用いた場合と同義である。

[0036] (基板搬入工程 S 1)

移載室 217 にて、複数の基板 S が基板支持具 300 に装填（ウエハチャージ）される。その後、基板支持具 300 を上下方向駆動機構部 400 によって上昇させることで、反応管 210 内、すなわち処理室 201 内に基板 S を搬入（ポートロード）する。

[0037] （圧力・温度調整工程 S2）

処理室 201 内が所望の圧力となるように、APCバルブ 283 の開度調整と真空ポンプ 284 による処理室 201 内の排気が行われる（圧力調整）。また、処理室 201 内又は基板 S が所望の温度となるように、ヒータ 211 の出力が制御される（温度調整）。すなわち、圧力・温度調整工程 S2 は、処理室 201 内の温度及び圧力のうち少なくとも 1 つを調整する工程である。また、回転駆動機構 430 によって基板支持具 300（及び基板 S）と、仕切板支持部 310 と、を回転させる。また、タンク 259 又はタンク 259 内のガスが所望の温度となるように、タンク 259 がヒータ 447 によって加熱される（タンク温度調整）。

[0038] このとき、第 1 ガス源 252 からタンク 259 内に供給される第 1 ガスの温度がタンク 259 又はタンク 259 内の第 1 ガスの温度よりも低くなるように、第 1 ガス供給系 250 の温度が制御される。これにより、タンク 259 内において第 1 ガスの一部が液化又は固化することによるパーティクルの発生を抑制することができる。これらの動作は、少なくとも基板 S に対する処理が完了するまでの間は、継続して行われる。

[0039] （処理工程 S3）

続いて、図 7（B）に示されるように、第 1 ガス供給工程 S31、パージガス供給工程 S32、第 2 ガス供給工程 S33 及びパージガス供給工程 S34 を含む処理サイクルを所定回数（ n 回、 n は 1 又は 2 以上の整数）行う。以下の説明では、基板 S（及び処理室 201 内）の温度を、第 1 ガスの分解温度以上にする温度条件と、後述する第 1～第 3 条件と、を満たす所定条件下で、処理工程 S3 を行う場合を例に説明する。処理工程 S3 では、図

7 (B) に示すように、第1 ガス供給工程 S 3 1、パージガス供給工程 S 3 2、第2 ガス供給工程 S 3 3、パージガス供給工程 S 3 4 を行う。

[0040] [第1 ガス供給工程 S 3 1]

図7 (C) に示されるように、第1 ガス供給工程 S 3 1 では、貯留工程 S 3 1 1 においてタンク 2 5 9 内に第1 ガスを貯留し、供給工程 S 3 1 2 においてタンク 2 5 9 内に貯留された第1 ガスを処理室 2 0 1 内（もしくは基板 S）に供給する。これにより、第1 元素を含む第1 物質の層（第1 層）を基板 S の表面に形成する。第1 ガス供給工程 S 3 1 では、図7 (C) に示すように、貯留工程 S 3 1 1、供給工程 S 3 1 2 を行う。

[0041] <貯留工程 S 3 1 1>

貯留工程 S 3 1 1 は、タンク 2 5 9 に第1 ガスを貯留する工程である。バルブ 2 5 4、2 5 8、3 0 3、2 6 4、2 6 8 が閉じられた状態においてバルブ 2 7 5 を開くことで、タンク 2 5 9 内への第1 ガスの貯留が開始される。その後、所定時間が経過した時点でバルブ 2 7 5 を閉じることで、貯留工程 S 3 1 1 を終了する。

[0042] なお、1 回目に行われる処理サイクルにおける貯留工程 S 3 1 1 は、基板搬入工程 S 1 や圧力・温度調整工程 S 2 と一部同時に行ってもよい。また、処理サイクルを複数回行う場合、2 回目以降の処理サイクルにおける貯留工程 S 3 1 1 は、パージガス供給工程 S 3 2、第2 ガス供給工程 S 3 3 及びパージガス供給工程 S 3 4 のうち少なくとも1 つと、貯留工程 S 3 1 1 と、を一部同時に行ってもよい。これにより、スループットを改善することができる。

[0043] <供給工程 S 3 1 2>

供給工程 S 3 1 2 では、所定条件下で、基板 S に対して第1 ガスを供給する。具体的には、バルブ 2 5 8、2 7 5、3 0 3、2 6 4、2 6 8 を閉じた状態でバルブ 2 5 4 を開き、タンク 2 5 9 内に貯留（充填）された第1 ガスの少なくとも一部を供給する（流す）。これにより、処理室 2 0 1 内の基板 S に対して、第1 ガスの少なくとも一部が一気に供給される。基板 S に対し

て第1ガスを供給することにより、基板Sの表面に、第1元素を含む第1物質の層（第1層）を形成することができる。第1ガスの供給開始時点から所定時間が経過した時点でバルブ254を閉じることで、供給工程S312を終了する。

[0044] ここで、供給工程S312は、供給工程S312の終了時点において、タンク259内に所定の量Xの第1ガスを残留させるように行われることが好ましい。所定の量Xは、例えば、供給工程S312の開始時においてタンク259内に貯留されている第1ガスの量（所定の量Y）の0.1～99%の任意の値に設定され得る。このとき、センサ301により測定されるタンク259内の圧力が所定の圧力まで低下した時点で供給工程S312を終了してもよい。また、所定の圧力を調整することで、供給工程S312の終了時点におけるタンク259内の第1ガスの残留量を制御するようにしてもよい。

[0045] なお、供給工程S312において、バルブ258が開かれ、ガス供給管255を介してガス供給管251内に、不活性ガスを供給するようにしてもよい。また、ガス供給管261内への第1ガスの侵入を防止するために、バルブ268、264を開き、ガス供給管261内に不活性ガスが供給されるようにしてもよい。また、後述する理由から、供給工程S312において、バルブ282とAPCバルブ283は開放した状態としることが好ましい。これにより、処理室201内における第1ガスの流速を高くできるため、第1ガスの分解を抑制できる。従って、第2期間 T_2 を長くすることができる。

[0046] [パージガス供給工程S32]

パージガス供給工程S32では、処理室201のパージが行われる。具体的には、バルブ275、303、264を閉じた状態でバルブ254、258、268を開いて処理室201内にパージガスとしての不活性ガスを供給し、真空ポンプ284により排気する。

[0047] [第2ガス供給工程S33]

第2ガス供給工程S33では、バルブ254, 258, 275, 303, 268が閉じられた状態でバルブ264を開き、所定時間が経過した時点でバルブ264を閉じる。これにより、MFC263により流量調整された第2ガスが処理室201内の基板Sに供給された後、排気される。第2ガスが基板Sに供給されることで、基板S上の第1層を第2層に改質することができる。このときバルブ282とAPCバルブ283は開放された状態である。ここでは、バルブ268を開き、ガス供給管265を介してガス供給管261内に不活性ガスを流してもよい。また、バルブ258, 254を開き、ガス供給管251内に不活性ガスを流してもよい。

[0048] [パージガス供給工程S34]

パージガス供給工程S34では、上述したパージガス供給工程S32と同様の手順で、処理室201内がパージされる。

[0049] [所定回数実施]

第1ガス供給工程S31と、パージガス供給工程S32と、第2ガス供給工程S33と、パージガス供給工程S34とを行う処理サイクルを所定回数(n回、nは1又は2以上の整数)行う。これにより、表面に凹部700を有する基板S上に、例えば、第1ガス由来の第1元素と、第2ガス由来の元素と、を含む所定の厚さの所定物質の膜が形成される。

[0050] (圧力・温度調整工程S4)

パージガスとしての不活性ガスが処理室201内へ供給され、排気管281から排気される。これにより処理室201内に残留するガスや反応副生成物が処理室201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(大気圧復帰)。また、処理室201内が所望の温度となるように、ヒータ211の出力が制御される(温度調整)。

[0051] (基板搬出工程S5)

上下方向駆動機構部400によりベースフランジ401が下降され、反応管210の下端が開口される。そして、処理済みの基板Sが、基板支持具3

00に支持された状態で移載室217に搬出（ボートアンロード）される。
処理済みの基板Sは、移載室217にて基板支持具300より取出される
（ウエハディスチャージ）。

[0052] 以下、図5（A）について詳しく説明する。

[0053] 図5（A）に示す曲線は、後述する第1条件を満たす所定条件下で、基板Sに対して第1ガスを供給した場合における、開口部701に形成される第1物質の量（開口部吸着量 $A_{t.op}$ ）の時間変化を模式的に示している。図5（A）の横軸は、第1ガス供給開始時点 t_0 からの経過時間 t を示す。図5（A）の縦軸は、1サイクルあたりの開口部701に形成される第1物質の量 $A_{t.op}$ を示す。以下に、図5（A）に示す第1期間 T_1 、第2期間 T_2 、第3期間 T_3 について説明する。

[0054] 第1期間 T_1 は、第1ガスの供給が開始された後の期間である。第1期間 T_1 では、基板Sの表面上に第1ガスの分子が吸着可能な吸着サイト（以下、単に吸着サイトとする）が多数存在する。従って、第1期間 T_1 では、時間の経過とともに、 $A_{t.op}$ は増加する。また、第1期間 T_1 では、処理室201内における第1ガスの分解率は低い（例えば、0%等を含む低い分解率である）ので、基板S上に吸着する第1ガスの大部分は未分解のものである。ここで、第1ガスの分解率とは、処理室201内に供給された第1ガスの総量に対する、処理室201で分解した第1ガスの量をいう。

[0055] 第2期間 T_2 は、第1期間 T_1 の後の期間である。第2期間 T_2 では、基板S上の吸着サイトの大多数に第1ガスが吸着する。また、第2期間 T_2 では、処理室201内に供給された第1ガスや基板S上に吸着している第1ガスは未分解なので、基板S上への第1ガスの吸着が阻害される。これにより、第2期間 T_2 では、 $A_{t.op}$ を特定の値（所定の値A）に漸近させることができる。

[0056] 第3期間 T_3 は、第2期間 T_2 の後の期間である。第3期間 T_3 では、第1ガスの分解（熱分解）が進む。第1ガスが分解することで生成する物質（第1ガスの分解生成物）は、未分解の第1ガスよりも反応性が高い。そのため、

基板S上への第1ガスの分解生成物の吸着は、基板S上に吸着した第1ガスによって阻害されにくい。従って、第3期間 T_3 では、時間の経過とともに、 $A_{t \circ p}$ は増加する。

[0057] 上述したように、第1期間 T_1 では、 $A_{t \circ p}$ が増加し、第2期間 T_2 では、 $A_{t \circ p}$ が所定の値に漸近し、第3期間 T_3 では、 $A_{t \circ p}$ が増加する。本明細書では、これらの現象を生じさせることが可能な処理条件を、第1条件と称する。

[0058] 供給工程S312では、上述した温度条件と、第1条件と、を満たす所定条件下で第1ガスを基板Sに対して供給する。そして、供給工程S312では、第2期間 T_2 中に（具体的には、第1ガスの供給を開始してから所定時間経過後 t_1 の時点で）第1ガスの供給を終了する。図5（A）に示す実線 $A_{t \circ p2}$ は、供給工程S312における $A_{t \circ p}$ を示している。これに対して、図5（A）に示す破線 $A_{t \circ p1}$ は、第2期間 T_2 中に第1ガスの供給を終了せず、第3期間 T_3 も継続して第1ガスを供給した場合の $A_{t \circ p}$ を示している。なお、図5（A）の時刻 t_0 から時刻 t_1 までの期間において、破線 $A_{t \circ p1}$ は、実線 $A_{t \circ p2}$ に重複している。

[0059] 次に、図5（B）について詳しく説明する。

[0060] 図5（B）に示す曲線は、後述する第2条件と第3条件とを満たす所定条件下で、基板Sに対して第1ガスを供給した場合における、深部702に形成される第1物質の量（深部吸着量 $A_{b \circ t \circ m}$ ）の時間変化を模式的示している。図5（B）の横軸は、第1ガス供給開始時点 t_0 からの経過時間 t である。図5（B）の縦軸は、1サイクルあたりの深部702に形成される第1物質の量 $A_{b \circ t \circ m}$ である。なお、図5（A）の $A_{t \circ p}$ 及び図5（B）の $A_{b \circ t \circ m}$ のタイムスケールは一致するものとする。また、図5（B）には、図5（A）における第1期間 T_1 、第2期間 T_2 及び第3期間 T_3 をそれぞれ示している。以下に、図5（B）に示す第4期間 T_4 、第5期間 T_5 について説明する。

- [0061] 第4期間 T_4 は、第1ガスの供給が開始された後の期間である。第4期間 T_4 では、基板Sの表面上に、第1ガスの吸着サイトが多数存在する。したがって、第4期間 T_4 では、時間の経過とともに、 $A_{b\ t\ m}$ は増加する。なお、第4期間 T_4 においては、第1ガスは、深部702よりも開口部701の方に到達しやすい。そのため、第4期間 T_4 における $A_{b\ t\ m}$ は、第1期間 T_1 における $A_{t\ o\ p}$ よりも増加のカーブが緩やかとなる。これにより、第4期間 T_4 は、第1期間 T_1 期間の終了よりも後に終了する。
- [0062] 第5期間 T_5 は、第4期間 T_4 の後の期間である。第5期間 T_5 では、基板S上の吸着サイトの大多数に第1ガスが吸着する。また、第5期間 T_5 では、処理室201内に供給された第1ガスや基板S上に吸着している第1ガスは未分解なので、基板S上への第1ガスの吸着が阻害される。これにより、第5期間 T_5 では、 $A_{b\ t\ m}$ を特定の値（所定の値A）に漸近させることができる。図5（B）に示すように、第5期間 T_5 は、第2期間 T_2 の開始よりも後に、第2期間 T_2 の終了よりも前に開始される。つまり、第2期間 T_2 と第5期間 T_5 との少なくとも一部は重複する。図5（B）に示すように、第2期間 T_2 と第5期間 T_5 とが重複する期間である第6期間 T_6 、すなわち、 $A_{t\ o\ p}$ 及び $A_{b\ t\ m}$ のいずれもが所定の値Aに漸近する第6期間 T_6 を設けることにより、 $A_{t\ o\ p}$ と $A_{b\ t\ m}$ との差を小さくすることができる。これにより、開口部701と深部702と形成される膜の厚さの差を小さくすることができるので、ステップカバレージを向上させることができる。
- [0063] 上述したように、第4期間 T_4 では、 $A_{b\ t\ m}$ が増加し、第5期間 T_5 では、 $A_{b\ t\ m}$ が所定の値に漸近する。さらに、第2期間 T_2 の開始よりも後に、第5期間 T_5 が開始される。本明細書では、これらの現象を生じさせる処理条件を、第2条件と称する。
- [0064] また、上述したように、第2期間 T_2 の終了よりも前に、第5期間 T_5 が開始される。本明細書では、この現象を生じさせる処理条件を、第3条件と称する。

[0065] 供給工程 S 3 1 2 では、上述した温度条件と第 1 条件と、に加えて、第 2 条件や第 3 条件を満たす所定条件下で第 1 ガスを基板 S に対して供給することが好ましい。さらに、供給工程 S 3 1 2 では、第 2 期間 T_2 と第 5 期間 T_5 とが重複する期間である第 6 期間 T_6 中に、基板 S への第 1 ガスの供給を終了することがより好ましい。図 5 (B) に示す実線 A_{btm2} は、供給工程 S 3 1 2 における A_{btm} 、すなわち、第 6 期間 T_6 中に第 1 ガスの供給を終了したときの A_{btm} を示している。これに対して、図 5 (B) に示す破線 A_{btm1} は、第 6 期間 T_6 中に第 1 ガスの供給を終了せず、継続して第 1 ガスを供給した場合の A_{btm} を示している。なお、図 5 (B) の時刻 t_0 から時刻 t_1 までの期間において、破線 A_{btm1} は、実線 A_{btm2} に重複している。

[0066] なお、凹部 7 0 0 の幅に対する凹部 7 0 0 の深さの比（アスペクト比）が大きくなるほど、第 1 ガスは深部 7 0 2 に到達しにくくなる。そのため、第 2 期間 T_2 中の開始と第 5 期間 T_5 の開始との時間差が大きくなりやすくなり、第 2 条件は満たされにくくなる。例えば、凹部 7 0 0 のアスペクト比が 4 0 0 以上の場合、第 2 期間 T_2 中の開始と第 5 期間 T_5 の開始との時間差が大きくなりやすい。

[0067] ここで、高いアスペクト比の凹部 7 0 0 を表面に有する基板 S に対して基板 S の温度を第 1 ガスの分解温度以上にして処理工程 S 3 を行う場合を考える。このような場合、ステップカバレッジが 1 0 0 % に近い膜が凹部 7 0 0 内に形成されるように、処理工程 S 3 における処理条件及び供給時間 t_1 を設定することが好ましい。この場合、開口部 7 0 1 と深部 7 0 2 との膜の厚さの差がほぼ無いと言える。そのため、その処理条件が第 1 条件又は第 2 条件を満たされていること、及び、第 2 期間 T_2 又は第 6 期間 T_6 中に基板 S への第 1 ガスの供給が終了されるような供給時間 t_1 を把握することができる。従って、良好な特性とステップカバレッジを有する膜を形成することができる。

- [0068] また、第6期間 T_6 中は、 A_{top} 及び A_{btm} が所定の値 A に漸近しているため、開口部701と深部702とに形成される膜の厚さの差を小さくすることができる。従って、第6期間 T_6 中に第1ガスの供給を終了させることで、ステップカバレッジをさらに向上させることができる。
- [0069] 以下、図6(A)、6(B)、6(C)を用いて、供給工程S312における処理条件等について説明する。
- [0070] 図6(A)は、第1ガスの供給後の処理室201内における第1ガスの分解率の変化を示した図である。図6(A)の横軸は、第1ガス供給開始からの経過時間 t を示す。図6(A)の縦軸は、処理室201内における第1ガスの分解率 D を示す。図6(B)は、第1ガスの供給後の処理室201内における第1ガスの流速の変化を示した図である。図6(B)の横軸は、第1ガス供給開始からの経過時間 t を示す。図6(B)の縦軸は、処理室201内における第1ガスの流速 V を示す。図6(C)は、第1ガスの供給後の処理室201内の圧力の変化を示した図である。図6(C)の横軸は、第1ガス供給開始からの経過時間 t を示す。図6(C)の縦軸は、処理室201内の圧力(第1ガスの分圧) P を示す。
- [0071] 供給工程S312では、タンク259に貯留されたガスを処理室201内に供給することで、タンク259内の第1ガスのうち少なくとも一部を供給している。これにより、最大供給量を、最大排気量よりも大きくできる。
- [0072] 上述したように、供給工程S312は、基板S(及び処理室201内)の温度を、第1ガスの分解温度以上にする温度条件下で行われる。そのため、図6(A)に示すように、処理室201内における第1ガスの分解率は、時間とともに増加する。このとき、図6(A)に示すように、第1ガスの供給の開始から所定時間が経過するまでの間に、処理室201内において、第1ガスの分解率が低い状態を十分な時間(所定時間)維持することが好ましい。これにより、第2期間 T_2 と第5期間 T_5 を長くすることができ、その結果、第6期間 T_6 を長くすることができる。これにより、ステップカバレッジを向上させることができる。

- [0073] 供給工程 S 3 1 2 では、基板 S への第 1 ガスの供給の開始から終了までの間の少なくとも一部において、図 6 (A) に示すように、分解率 D を 0 % にすることが好ましい。これにより、第 2 期間 T_2 と第 5 期間 T_5 をさらに長くすることができ、その結果、第 6 期間 T_6 をさらに長くすることができる。これにより、ステップカバレッジをさらに向上させることができる。
- [0074] 図 6 (B) に示すように、供給工程 S 3 1 2 では、第 1 ガスの供給開始から時間の経過とともに、流速 V が低下する。流速 V が低いほど、ある時刻に処理室内に供給された第 1 ガスが処理室 2 0 1 内に滞在する時間（以下、滞在時間とする）が長くなるため、分解率 D は高くなりやすい。このため、図 (B) に示すように、流速 V が高い状態を十分な時間（所定時間）維持し、滞在時間が短い期間を十分な時間維持することが好ましい。これにより、第 2 期間 T_2 と第 5 期間 T_5 をさらに長くすることができ、その結果、第 6 期間 T_6 をさらに長くすることができる。これにより、ステップカバレッジをさらに向上させることができる。
- [0075] 供給工程 S 3 1 2 では、処理室 2 0 1 内を排気し、第 1 ガスの滞在時間を短くすることが好ましい。また、A P C バルブ 2 8 3 の開度は高い状態であることが好ましく、全開状態であることがさらに好ましい。これにより、処理室 2 0 1 内における第 1 ガスの流速を高くできるため、第 1 ガスの分解をさらに抑制できる。
- [0076] また、処理室 2 0 1 内において、第 1 ガスの分圧が高い場合には、第 1 ガスが深部 7 0 2 に到達しやすくなる。図 5 (C) に示すように、供給工程 S 3 1 2 では、第 1 ガスの供給開始から所定期間は、第 1 ガスの分圧が高い状態を維持することが好ましい。これにより、第 1 ガスの供給開始から第 5 期間 T_5 の開始までの時間を短縮することができるので、第 6 期間 T_6 を十分に維持することができる。その結果、ステップカバレッジをさらに向上させることができる。
- [0077] 供給工程 S 3 1 2 では、単位時間あたりに処理室 2 0 1 内へ供給される第 1 ガスの量の最大値（以下、最大供給量とする）を、単位時間あたりに処理

室201内から排気されるガスの量の最大値（以下、最大排気量とする）よりも大きくすることが好ましい。これにより、処理室201内における第1ガスの分圧が高い状態を維持しやすくなる。

[0078] 図6（C）に示すように、供給工程S312では、第1ガスの供給の開始から終了までの間に、圧力Pが極大値をとるようにすることが好ましい。さらに、第1ガスの供給が終了された時点における圧力Pを、極大値の半分以上であって極大値未満にすることが好ましい。これにより、処理室201内において、第1ガスの分解率が低い状態を維持することができるので、ステップカバレッジをさらに向上させることができる。

[0079] 上述の基板処理工程において開口部701に形成される膜の厚さ THK_{top-n} は、1回の処理サイクルで開口部701に形成される膜の厚さ THK_{top} に比例する。また、 THK_{top} は、上述した A_{top} に比例する。このことから、ある条件Xの下で作成された経過時間tと THK_{top-n} とのグラフ（以下、第1グラフとする）は、図5（A）の A_{top1} のグラフと同じ形状となることが分かる。従って、経過時間tの増加に伴って、第1グラフが、 THK_{top-n} が増加する期間、 THK_{top-n} が所定の値に漸近する期間、 THK_{top-n} が増加する期間、を順に経ている場合、条件Xが第1条件を満たしていることを確認することができる。また、第1グラフを基にして、第2期間 T_2 中に供給工程S312を終了することができる。

[0080] 経過時間tと、上述の基板処理工程において深部702に形成される膜の厚さ THK_{btm-n} と、のグラフ（以下、第2グラフとする）についても、第1グラフと同様のことが言える。すなわち、第2グラフの形状を確認することで、条件Xが第2条件を、又は、第2条件及び第3条件を満たしていることを確認することができる。また、第1グラフ及び第2グラフを基にして、第6期間 T_6 中に供給工程S312を終了することができる。

[0081] 以上から、図7（A）と図7（D）に示すように、準備工程S0として、第1グラフを作成するグラフ作成工程S01と、第1グラフを基にして所定条件を満たすような供給工程S312の処理条件と、供給工程S312を開

始してから終了するまでの時間を設定する条件設定工程S 0 2と、を行った後に、供給工程S 3 1 2を行うようにしてもよい。また、グラフ作成工程S 0 1において第1 グラフ及び第2 グラフを作成し、条件設定工程S 0 2において第1 グラフ及び第2 グラフを基に所定条件を満たすような供給工程S 3 1 2の処理条件、及び、供給工程S 3 1 2を開始してから終了するまでの時間を設定するようにしてもよい。

[0082] 具体的には、グラフ作成工程S 0 1として、ステップS 0 1 1：試験条件下で、表面にテスト用の凹部（以下、試験凹部とする）を有するテスト用の基板（以下、試験基板とする）に対して第1 ガスを供給し、試験凹部上に膜を形成する工程と、ステップS 0 1 2：ステップS 0 1 1の開始から経過した時間である第1 経過時間と、試験凹部の開口部に形成された膜の厚さと、のグラフである第1 グラフを作成する工程と、ステップS 0 1 3：第1 グラフに基づいて、試験条件が第1 条件を満たすことを確認する工程と、を含む工程を行い、所定条件として試験条件を用いるようにしてもよい。そして、条件設定工程S 0 2として、ステップS 0 2 1：第1 グラフに基づいて、供給工程S 3 1 2が前記第2 期間中に終了されるように、供給工程S 3 1 2を開始してから終了するまでの時間を設定する工程を行ってもよい。

[0083] また、グラフ作成工程S 0 1では、ステップS 0 1 4：第1 経過時間と、試験凹部の深部に形成された膜の厚さと、の関係である第2 グラフを作成する工程と、ステップS 0 1 5：第1 グラフ及び第2 グラフに基づいて、試験条件が第2 条件をさらに満たすことを確認する工程と、をさらに行うようにしてもよい。また、グラフ作成工程S 0 1では、ステップS 0 1 6：第1 グラフ及び第2 グラフに基づいて、試験条件が第3 条件をさらに満たすことを確認する工程をさらに行うようにしてもよい。そして、条件設定工程S 0 2として、ステップS 0 2 2：第1 グラフ及び第2 グラフに基づいて、供給工程S 3 1 2が第6 期間中に終了されるように、（a 1）を開始してから終了するまでの時間を設定する工程を行ってもよい。

- [0084] ここで、供給工程 S 3 1 2 では、開口部 7 0 1 に表面に対して、凹部が形成されていない基板（以下、平坦な基板とする）の表面上と略同一の量の第 1 ガスが供給される、とみなすことができる。そのため、準備工程 S 0 において、試験基板として平坦な基板を用いる場合であっても、同様の効果を得ることができる。平坦な基板は、表面に凹部が形成された基板よりも安価であるため、平坦な基板を用いることで準備工程 S 0 に掛かるコストを低減することができる。
- [0085] 試験基板の表面に形成される試験凹部と、基板 S の表面に形成される凹部 7 0 0 と、の形状や開口の向きは、互いに異なってもよい。例えば、試験凹部と凹部 7 0 0 のアスペクト比が異なってもよい。また、例えば、試験凹部は水平方向に向けて開口し、凹部 7 0 0 は鉛直方向に向けて開口していてもよい。これらの場合であっても、上述の効果のうち少なくとも一部を得ることができる。
- [0086] 1 枚の試験基板に形成される試験凹部の数を、1 枚の基板 S に形成される凹部 7 0 0 の数よりも少なくしてもよい。この場合、試験基板のコストを低減できるため、準備工程 S 0 に掛かるコストを低減することができる。また、試験凹部のアスペクト比は、凹部 7 0 0 のアスペクト比以上であることが好ましい。この場合、準備工程 S 0 において実際の $A_{t.o.p}$ 及び $A_{b.t.m}$ の時間変化をさらに正確に把握しやすくなる。
- [0087] (3) 本態様による効果
- 本態様によれば、以下に示す 1 つ又は複数の効果が得られる。
- (a) 上述した第 1 条件と、基板 S の温度を第 1 ガスの分解温度以上にする温度条件と、を満たす所定条件下で供給工程 S 3 1 2 を行い、第 2 期間 T_2 中に供給工程 S 3 1 2 を終了する。これにより、膜の特性及びステップカバレッジのうち少なくとも一方を向上させることができる。以下、これについて説明する。
- [0088] 上述の温度条件下で、供給工程 S 3 1 2 を行うことにより、膜の特性を向上させることができる。第 1 ガスの分子構造における第 1 元素のリガンドに

由来する不純物を基板S上から脱離させることができる。これにより、基板S上に形成される膜の特性を向上させることができる。さらに、これらの不純物によって生じる、基板Sの表面と各種のガスとの反応の阻害を抑制できる。これにより、生産性を向上させることができる。

[0089] また、上述の第1条件下で、供給工程S312を行い、第2期間 T_2 中に供給工程S312を終了（具体的には、第1ガスの供給を終了）することにより、ステップカバレッジ向上させることができる。というのも、第2期間 T_2 においては、 $A_{t.op}$ を所定の値Aに漸近させることができるので、開口部701の膜厚の増加を抑制しつつ、深部702の膜厚の増加を促進することができる。従って、第1ガスの供給を第2期間 T_2 中に終了することにより、ステップカバレッジを向上させることができる。なお、第1期間 T_1 中は、深部702には開口部701よりも第1ガスが到達しにくいので、深部702の膜厚の増加は開口部701の膜厚よりも遅れて進行する。また、第3期間 T_3 中は、第1ガスの分解が進むので、開口部701の膜厚の増加が促進される。このため、第1ガスの供給を第1期間 T_1 中または第3期間 T_3 中に終了する場合には、ステップカバレッジを向上させるのは困難となる。

[0090] 一般に、基板Sの温度を第1ガスの熱分解温度以上にする場合、開口部701において第1ガスの分解生成物が供給されやすくなる。これにより、 $A_{t.op}$ が増加しやすくなるため、ステップカバレッジを向上させにくくなる。本開示の技術によれば、基板Sの温度を第1ガスの熱分解温度以上にした場合であっても、ステップカバレッジを向上させることができる。すなわち、膜の特性及び／又は生産性の向上と、ステップカバレッジの向上と、を同時に実現できる。

[0091] (b) さらに、上述した第2条件を満たす所定条件下で供給工程S312を行うことにより、開口部701の膜厚と深部702の膜厚の差を小さくすることができるので、ステップカバレッジをさらに向上させることができる。

[0092] (c) またさらに、上述した第3条件を満たす所定条件下で供給工程S312を行うことにより、開口部701の膜厚と深部702の膜厚の差をさらに

小さくすることができるので、ステップカバレッジをさらに向上させることができる。

[0093] (d) 第2期間 T_2 と第5期間 T_5 とが重複している第6期間 T_6 中に、基板Sに対する第1ガスの供給を終了することにより、開口部701の膜厚と深部702の膜厚の差が小さい状態を維持したまま供給工程S312を終了することができる。これにより、ステップカバレッジをさらに向上させることができる。

[0094] (e) 基板Sへの第1ガスの供給の開始から終了までの時間である供給時間の少なくとも一部において、処理室201内における第1ガスの分解率を0%にすることにより、第2期間 T_2 を長くすることができるので、第6期間 T_6 を十分確保することができる。その結果、ステップカバレッジをさらに向上させることができる。

[0095] なお、第6期間が存在しない条件下で供給工程S312を行う場合、第1ガスの供給が終了される時刻に関わらず、常に $A_{btm} < A_{top}$ の関係となってしまう。また、第6期間の開始よりも前に第1ガスの供給が終了される場合、 $A_{btm} < A \div A_{top}$ の関係となり、第6期間の終了より後に第1ガスの供給が終了される場合、 $A_{btm} = A < A_{top}$ の関係になる。すなわち、これらの場合、ステップカバレッジが低下しやすい。

[0096] (f) 上述のサイクルは、タンク259内に第1ガスを貯留する第1ガス供給工程S31を含み、供給工程S312では、第1ガス供給工程S31においてタンク259内に貯留された第1ガスのうち少なくとも一部を基板Sに供給する。これにより、ステップカバレッジをさらに向上させることができる。

[0097] (g) 供給工程S312において、第1ガスの供給の開始から終了までの間に、処理室201の圧力が極大値をとるようにすることにより、処理室201内において、第1ガスの分解率が低い状態を維持することができる。これにより、ステップカバレッジをさらに向上させることができる。

[0098] (h) 供給工程 S 3 1 2 において、第 1 ガスの供給が終了された時点における処理室 2 0 1 内の圧力を、極大値の半分以上であって極大値以下とすることにより、処理室 2 0 1 内において、第 1 ガスの分解率が低い状態を維持することができる。これにより、ステップカバレッジをさらに向上させることができる。

[0099] 以上に、本態様の実施形態を具体的に説明したが、それ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。

[0100] 第 1 ガスとしては、例えば、タングステン (W)、チタン (Ti)、モリブデン (Mo)、タンタル (Ta)、コバルト (Co)、イットリウム (Y)、ルテニウム (Ru)、ハフニウム (Hf)、ジルコニウム (Zr)、アルミニウム (Al)、シリコン (Si) 等の所定元素 (第 1 元素) を含む所定元素含有ガスを用いることができる。第 1 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。第 1 ガスとして、これらのガスをプラズマ等によって活性化させたガスを用いてもよい。

[0101] 所定元素含有ガスとしては、例えば、所定元素とハロゲン元素を含むハロゲン系所定元素含有ガスを用いることができる。ハロゲン系所定元素含有ガスとしては、例えば、ヘキサクロロタングステン (WCl_6)、ヘキサフルオロタングステン (WF_6)、チタニウムテトラクロライド ($TiCl_4$)、チタニウムテトラフルオライド (TiF_4)、モリブデンペンタクロライド ($MoCl_5$)、モリブデンペンタフルオライド (MoF_5)、二塩化二酸化モリブデン (MoO_2Cl_2)、四塩化酸化モリブデン ($MoOCl_4$)、五塩化タンタル ($TaCl_5$)、五フッ化タンタル (TaF_5)、ニフッ化コバルト (CoF_2)、二塩化コバルト ($CoCl_2$)、三フッ化イットリウム (YF_3)、三塩化イットリウム (YCl_3)、ルテニウムトリクロライド ($RuCl_3$)、ルテニウムトリフルオライド (RuF_3)、ハフニウムテトラクロライド ($HfCl_4$)、ハフニウムテトラフルオライド (HfF_4)、ジルコニウムテトラクロライド ($ZrCl_4$)、ジルコニウムテトラフルオライド (ZrF_4)、

F_4)、アルミニウムトリクロライド ($AlCl_3$)、アルミニウムトリフルオライド (AlF_3)、ジクロロシラン (SiH_2Cl_2)、1, 2-ジクロロジシラン ($Si_2H_4Cl_2$)、1, 1, 1-トリクロロジシラン ($Si_2H_3Cl_3$)、1, 1, 2-トリクロロジシラン ($Si_2H_3Cl_3$)、ペンタクロロジシラン (Si_2HCl_5)、ヘキサクロロジシラン (Si_2Cl_6)、テトラフルオロシラン (SiF_4) 等を含むガスを用いることができる。また、所定元素含有ガスとしては、例えば、モノシラン (SiH_4)、ジシラン (Si_2H_6)、トリシラン (Si_3H_8)、テトラシラン (Si_4H_{10}) 等を含むガスを用いることができる。所定元素含有ガスとしては、これらのうち1以上を用いることができる。

[0102] また、所定元素含有ガスとしては、例えば、所定元素と有機リガンドを有する有機系所定元素含有ガスを用いることができる。有機系所定元素含有ガスとしては、例えば、ヘキサジメチルアミノジタングステン ($W_2[N(CH_3)_2]_6$)、ビスターシャリブチルイミドビスジメチルアミドタングステン ($(t-C_4H_9NH)_2W = (Nt-C_4H_9)_2$)、テトラキスエチルメチルアミノチタニウム ($Ti[N(C_2H_5)(CH_3)]_4$)、ビスエチルシクロペンタジエニルルテニウム ($Ru(EtCp)_2$)、ビスシクロペンタジエニルルテニウム ($Ru(Cp)_2$)、テトラキスエチルメチルアミノハフニウム ($Hf[N(Me)Et]_4$)、テトラキスジエチルアミノハフニウム ($Hf[N(Et)_2]_4$)、テトラキスジメチルアミノハフニウム ($Hf[N(Me)_2]_4$)、トリスジメチルアミノシクロペンタジエニルハフニウム ($(Cp)Hf[N(Me)_2]_3$)、テトラキスエチルメチルアミノジルコニウム ($Zr[N(Me)Cp]_4$)、テトラキスジエチルアミノジルコニウム ($Zr[N(Et)_2]_4$)、テトラキスジメチルアミノジルコニウム ($Zr[N(Me)_2]_4$)、トリスジメチルアミノシクロペンタジエニルジルコニウム ($(Cp)Zr[N(Me)_2]_3$)、トリメチルアルミニウム ($Al(CH_3)_3$)、トリスジメチルアミノシラン ($Si[N(CH_3)_2]_3H$) 等を含む

ガスを用いることができる。所定元素含有ガスとしては、これらのうち1以上を用いることができる。

[0103] 分子構造中に所定元素の原子を2つ以上含むガスを第1ガスとして用いる場合、第1ガスの熱分解によって、所定元素を含み、反応性が高い生成物が発生しやすくなる。これにより開口部701付近の膜厚が増加しやすくなるため、ステップカバレッジが低下しやすい場合がある。本開示の技術によれば、このような場合であってもステップカバレッジを向上させることができる。所定元素の原子を2つ以上含むガスとしては、例えば、 $\text{Si}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ 、 Si_2HCl_5 、 Si_2Cl_6 、 Si_2H_6 、 Si_3H_8 、 Si_4H_{10} 、 $\text{W}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_6$ 等を含むガスのうち1以上を用いることができる。

[0104] 第2ガスとしては、例えば、還元ガス、酸化ガス、窒化ガス、硫化ガス、セレン化ガス、テルル化ガス等を含むガスを用いることができる。第2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。第2ガスとして、これらのガスをプラズマ等によって活性化させたガスを用いてもよい。例えば、第1ガスを所定元素含有ガスとして、第2ガスを還元ガスとした場合、単体の所定元素から構成される膜を基板S上に形成することができる。また、例えば、第1ガスを所定元素含有ガスとして、第2ガスを酸化ガス、窒化ガス、硫化ガス、セレン化ガス、テルル化ガスのうちいずれか1つとした場合、所定元素の酸化膜、所定元素の窒化膜、所定元素の硫化膜、所定元素のセレン化膜、所定元素のテルル化膜を基板S上に形成することができる。

[0105] 還元ガスとしては、例えば、水素(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)等を含むガスのうち1以上を用いることができる。酸化ガスとしては、例えば、酸素(O_2)、オゾン(O_3)、水蒸気(H_2O)、 H_2 及び O_2 の混合ガス、過酸化水素(H_2O_2)、亜酸化窒素(N_2O)、等を含

むガスのうち1以上を用いることができる。窒化ガスとしては、例えば、アンモニア (NH_3) ガス、ジアゼン (N_2H_2) ガス、ヒドラジン (N_2H_4) ガス、 N_3H_8 ガス等の窒化水素系ガスのうち1以上を用いることができる。硫化ガスとしては、例えば、スルファン (H_2S)、ジスルファン (H_2S_2)、ジアンモニウムスルフィド ($(\text{NH}_4)_2\text{S}$)、ジメチルスルフィド ($(\text{CH}_3)_2\text{S}$) 等を含むガスを用いることができる。硫化ガスとしては、これらのうち1以上を用いることができる。セレン化ガスとしては、例えば、セラン (H_2Se)、ジセラン (H_2Se_2)、ジメチルセレン ($(\text{CH}_3)_2\text{Se}$) 等を含むガスを用いることができる。セレン化ガスとしては、これらのうち1以上を用いることができる。テルル化ガスとしては、例えば、テラン (H_2Te)、ジテラン (H_2Te_2)、ジメチルセレン ($(\text{CH}_3)_2\text{Te}$) 等を含むガスを用いることができる。テルル化ガスとしては、これらのうち1以上を用いることができる。

[0106] 不活性ガスとしては、例えば、ヘリウム (He)、アルゴン (Ar)、ネオン (Ne) ガス、キセノン (Xe) ガス等の希ガスや、窒素 (N_2) 等を用いることができる。不活性ガスとしては、これらのうち1以上を用いることができる。

[0107] 上述の態様では、処理工程S3において、基板S上に第1ガスと第2ガスをを用いて膜を形成する場合を例に挙げた。しかし、本開示の技術はこれに限定されない。例えば、3種類以上のガスを用いる場合であっても、本開示の技術を適用することが可能である。また、例えば、第2ガス供給工程S33及びパージガス供給工程S34を省略した場合であっても、本開示の技術を適用することが可能である。

[0108] 上述の態様では、一度に複数枚の基板を処理するバッチ式の基板処理装置を用いて膜を形成する例について説明した。本開示は上述の態様に限定されず、例えば、一度に1枚または数枚の基板を処理する枚葉式の基板処理装置を用いて膜を形成する場合にも、好適に適用することができる。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、上述の態様や変形例と同様の効果が得られる。

[0109] 上述の態様、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、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

[0110] S : 基板、700 : 凹部、701 : 開口部

請求の範囲

[請求項1]

(a)

(a 1) 所定条件下で表面に凹部を有する基板に対して第1ガスを供給し、第1元素を含む第1物質を前記基板の表面に形成する工程、

を含むサイクルを所定回数行い、前記第1元素を含む所定物質の膜を前記基板上に形成する工程を有し、

前記所定条件は、

前記基板の温度を前記第1ガスの分解温度以上にする、という温度条件と、

前記第1ガスの供給が開始された後の第1期間において、前記凹部の開口部における前記第1物質の吸着量である開口部吸着量が増加し、

前記第1期間の後の第2期間において、前記開口部吸着量が所定の値に漸近し、

前記第2期間の後の第3期間において、前記開口部吸着量が増加する、

という第1条件とを満たし、

(a 1) は、前記第2期間中に終了される、
基板処理方法。

[請求項2]

前記所定条件は、

前記第1ガスの供給が開始された後の第4期間において、前記凹部の深部における前記第1物質の吸着量である深部吸着量が増加し、

前記第4期間の後の第5期間において、前記深部吸着量が前記所定の値に漸近し、

前記第2期間の開始よりも後に、前記第5期間が開始される、

という第2条件をさらに満たす、
請求項1に記載の基板処理方法。

[請求項3]

前記所定条件は、
前記第2期間の終了よりも前に、前記第5期間が開始される、

という第3条件をさらに満たす、
請求項2に記載の基板処理方法。

[請求項4]

(a1)では、前記第2期間と前記第5期間とが重複している第6期間中に、前記基板への前記第1ガスの供給が終了される、
請求項3に記載の基板処理方法。

[請求項5]

(a1)では、前記基板への前記第1ガスの供給の開始から終了までの時間である供給時間の少なくとも一部において、前記基板が存在する空間内における前記第1ガスの分解率を0%にする、
請求項1～4のいずれか一項に記載の基板処理方法。

[請求項6]

前記サイクルは、
(a0)貯留部内に前記第1ガスを貯留する工程をさらに含み、

(a1)では、(a0)において前記貯留部内に貯留された前記第1ガスのうち少なくとも一部を前記基板に供給する、
請求項1～4のいずれか一項に記載の基板処理方法。

[請求項7]

(a1)では、前記第1ガスの供給の開始から終了までの間に、前記基板が存在する空間内の圧力が極大値をとる、
請求項1～4のいずれか一項に記載の基板処理方法。

[請求項8]

(a1)では、前記第1ガスの供給が終了された時点における前記空間内の圧力を、前記極大値の半分以上であって前記極大値以下にする、
請求項7に記載の基板処理方法。

[請求項9]

前記サイクルは、

(b) 前記基板に対して、前記第 1 物質を改質させる第 2 ガスを供給する工程をさらに含む、

請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の基板処理方法。

[請求項10] 前記第 1 ガスは分子構造中に所定元素の原子を 2 つ以上含むガスである、

請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の基板処理方法。

[請求項11] (c)

(c 1) 試験条件下で、表面に試験凹部を有する試験基板に対して前記第 1 ガスを供給し、前記試験凹部上に前記膜を形成する工程と、

(c 2) (c 1) の開始から経過した時間である第 1 経過時間と、前記試験凹部の開口部に形成された前記膜の厚さと、のグラフである第 1 グラフを作成する工程と、

(c 3) 前記第 1 グラフに基づいて、前記試験条件が前記第 1 条件を満たすことを確認する工程と、

を含む工程をさらに有し、

前記所定条件として前記試験条件を用いる、

請求項 4 に記載の基板処理方法。

[請求項12] (d 1) 前記第 1 グラフに基づいて、(a 1) が前記第 2 期間中に終了されるように、(a 1) を開始してから終了するまでの時間を設定する工程、

をさらに有する、請求項 11 に記載の基板処理方法。

[請求項13] (c) は、

(c 4) 前記第 1 経過時間と、前記試験凹部の深部に形成された前記膜の厚さと、の関係である第 2 グラフを作成する工程と、

(c 5) 前記第 1 グラフ及び前記第 2 グラフに基づいて、前記試験条件が前記第 2 条件をさらに満たすことを確認する工程と、

をさらに含む、請求項 11 に記載の基板処理方法。

- [請求項14] (c) は、
(c 6) 前記第1 グラフ及び前記第2 グラフに基づいて、前記試験条件が前記第3 条件をさらに満たすことを確認する工程と、
をさらに含む、請求項1 3 に記載の基板処理方法。
- [請求項15] (d 2) 前記第1 グラフ及び前記第2 グラフに基づいて、(a 1) が前記第6 期間中に終了されるように、(a 1) を開始してから終了するまでの時間を設定する工程、
をさらに含む、請求項1 4 に記載の基板処理方法。
- [請求項16] (e)
(e 1) 試験条件下で、試験基板に対して前記第1 ガスを供給し、前記試験基板上に前記膜を形成する工程と、
(e 2) (e 1) の開始から経過した時間である第1 経過時間と、前記試験基板上に形成された前記膜の厚さと、の関係である第1 グラフを求める工程と、
(e 3) 前記第1 グラフに基づいて、前記試験条件が前記第1 条件を満たすことを確認する工程と、
を含む工程をさらに有し、
前記所定条件として前記試験条件を用いる、
請求項1 ～4 のいずれか一項に記載の基板処理方法。
- [請求項17] (f) 前記第1 グラフに基づいて、(a 1) が前記第2 期間中に終了されるように、(a 1) を開始してから終了するまでの時間を設定する工程、
をさらに含む、請求項1 6 に記載の基板処理方法。
- [請求項18] (a)
(a 1) 所定条件下で表面に凹部を有する基板に対して第1 ガスを供給し、第1 元素を含む第1 物質を前記基板の表面に形成する工程、

を含むサイクルを所定回数行い、前記第 1 元素を含む所定物質の膜を前記基板上に形成する工程を有し、

前記所定条件は、

前記基板の温度を前記第 1 ガスの分解温度以上にする、という温度条件と、

前記第 1 ガスの供給が開始された後の第 1 期間において、前記凹部の開口部における前記第 1 物質の吸着量である開口部吸着量が増加し、

前記第 1 期間の後の第 2 期間において、前記開口部吸着量が所定の値に漸近し、

前記第 2 期間の後の第 3 期間において、前記開口部吸着量が増加する、

という第 1 条件とを満たし、

(a 1) は、前記第 2 期間中に終了される、

半導体装置の製造方法。

[請求項19]

表面に凹部を有する基板に対して第 1 ガスを供給する第 1 ガス供給系と、

前記基板の温度を制御する温度制御部と、

(a 1) 所定条件下で前記基板に対して第 1 ガスを供給し、第 1 元素を含む第 1 物質を前記基板の表面に形成する処理、

を含むサイクルを所定回数行い、前記第 1 元素を含む所定物質の膜を前記基板上に形成する処理を有し、

前記所定条件は、

前記基板の温度を前記第 1 ガスの分解温度以上にする、という温度条件と、

前記第 1 ガスの供給が開始された後の第 1 期間において、前記凹部の開口部における前記第 1 物質の吸着量である開口部吸着量が増加し、

前記第 1 期間の後の第 2 期間において、前記開口部吸着量が所定の値に漸近し、

前記第 2 期間の後の第 3 期間において、前記開口部吸着量が増加する、

という第 1 条件とを満たし、

(a 1) は、前記第 2 期間中に終了される処理、
が行われるように、前記第 1 ガス供給系及び前記温度制御部を制御することが可能に構成される制御部と、
を有する基板処理装置。

[請求項20]

(a)

(a 1) 所定条件下で表面に凹部を有する基板に対して第 1 ガスを供給し、第 1 元素を含む第 1 物質を前記基板の表面に形成する手順、

を含むサイクルを所定回数行い、前記第 1 元素を含む所定物質の膜を前記基板上に形成する手順を有し、

前記所定条件は、

前記基板の温度を前記第 1 ガスの分解温度以上にする、という温度条件と、

前記第 1 ガスの供給が開始された後の第 1 期間において、前記凹部の開口部における前記第 1 物質の吸着量である開口部吸着量が増加し、

前記第 1 期間の後の第 2 期間において、前記開口部吸着量が所定の値に漸近し、

前記第 2 期間の後の第 3 期間において、前記開口部吸着量が増加する、

という第 1 条件とを満たし、

(a 1) は、前記第 2 期間中に終了される手順を、
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。