

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、基板に対して所定のガスを供給して、基板上に膜を形成する処理が行われることがある（例えば特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2016-18907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、膜中に添加される所定の元素の組成比率の制御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-1）基板に対して第1元素を含有する第1原料ガスを供給する工程と、
（a-2）前記基板に対して第1反応ガスを供給する工程と、
を含むサイクルを第1回数行うことにより、前記第1元素を含む第1層を形成する第1工程と、
（b-1）前記基板に対して前記第1元素及び第1ハロゲン元素を含有する第2原料ガスを供給する工程と、

(b-2) (b-1)において前記第2原料ガスの供給が第1期間行われた後、前記基板に対して、第2ハロゲン元素、及び前記第1層に含まれない第2元素を含有する第3原料ガスを供給する工程と、

(b-3) (b-2)において前記第3原料ガスの供給が第2期間行われた後、前記基板に対して第2反応ガスを供給する工程と、

を含むサイクルを第2回数行うことにより、前記第1元素及び前記第2元素を含む第2層を形成する第2工程と、

を行うことにより、前記基板上に、前記第1元素及び前記第2元素を含む膜を形成する技術が提供される。

発明の効果

[0006] 本開示によれば、膜中に添加される所定の元素の組成比率の制御性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、本開示の一態様で好適に用いられる基板処理装置の縦型処理炉の概略構成図であり、処理炉202部分を縦断面図で示す図である。

[図2]図2は、本開示の一態様で好適に用いられる基板処理装置の縦型処理炉の概略構成図であり、処理炉202部分を図1のA-A線断面図で示す図である。

[図3]図3は、本開示の一態様で好適に用いられる基板処理装置のコントローラ121の概略構成図であり、コントローラ121の制御系をブロック図で示す図である。

[図4]図4は、本開示の一態様における処理シーケンスを示す図である。

[図5]図5は、NANDのメモリセルの断面構造の一例を示す図である。

[図6]図6(a)は、本開示の変形例1における処理シーケンスを示す図である。図6(b)は、本開示の変形例2における処理シーケンスを示す図である。

[図7]図7(a)は、本開示の変形例3における処理シーケンスの一例を示す図である。図7(b)は、本開示の変形例3における処理シーケンスの別の

一例を示す図である。

[図8]図8（a）は、本開示の変形例4における処理シーケンスを示す図である。図8（b）は、本開示の変形例5における処理シーケンスを示す図である。図8（c）は、本開示の変形例6における処理シーケンスを示す図である。

[図9]図9は、本開示の変形例1における処理シーケンスにより形成されるチャージトラップ膜を説明する図である。

発明を実施するための形態

[0008] <本開示の一態様>

以下、本開示の一態様について、主に、図1～図5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

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

[0010] ヒータ207の内側には、ヒータ207と同心円状に反応管203が配設されている。反応管203の下方には、反応管203と同心円状に、マニホールド209が配設されている。マニホールド209の上端部は、反応管203の下端部に係合しており、反応管203を支持するように構成されている。マニホールド209と反応管203との間には、シール部材としてのリング220aが設けられている。主に、反応管203とマニホールド209とにより処理容器（反応容器）が構成される。処理容器の筒中空部には処理室201が形成される。処理室201は、基板としてのウエハ200を収容可能に構成されている。この処理室201内でウエハ200に対する処理

が行われる。

- [0011] 処理室201内には、第1供給部、第2供給部としてのノズル249a, 249bが、マニホールド209の側壁を貫通するようにそれぞれ設けられている。ノズル249a, 249bを、それぞれ第1ノズル、第2ノズルとも称する。ノズル249a, 249bには、ガス供給管232a, 232bがそれぞれ接続されている。ノズル249a, 249bはそれぞれ異なるノズルであり、ノズル249a, 249bは互いに隣接して設けられている。
- [0012] ガス供給管232a, 232bには、ガス流の上流側から順に、流量制御器（流量制御部）であるマスフローコントローラ（MFC）241a, 241bおよび開閉弁であるバルブ243a, 243bがそれぞれ設けられている。ガス供給管232aのバルブ243aよりも下流側には、ガス供給管232c～232e, 232gがそれぞれ接続されている。ガス供給管232bのバルブ243bよりも下流側には、ガス供給管232f, 232hがそれぞれ接続されている。ガス供給管232c～232hには、ガス流の上流側から順に、MFC241c～241hおよびバルブ243c～243hがそれぞれ設けられている。
- [0013] 図2に示すように、ノズル249a, 249bは、反応管203の内壁とウエハ200との間における平面視において円環状の空間に、反応管203の内壁の下部より上部に沿って、ウエハ200の配列方向上方に向かって立ち上がるようにそれぞれ設けられている。すなわち、ノズル249a, 249bは、ウエハ200が配列されるウエハ配列領域の側方の、ウエハ配列領域を水平に取り囲む領域に、ウエハ配列領域に沿うようにそれぞれ設けられている。ノズル249a, 249bの側面には、ガスを供給するガス供給孔250a, 250bがそれぞれ設けられている。ガス供給孔250a, 250bは、それぞれが、平面視においてウエハ200の中心に向かって開口しており、ウエハ200に向けてガスを供給することが可能となっている。ガス供給孔250a, 250bは、反応管203の下部から上部にわたって複数設けられている。

- [0014] ガス供給管 2 3 2 a からは、第 1 元素を含有する第 1 原料ガスが、M F C 2 4 1 a、バルブ 2 4 3 a、ノズル 2 4 9 a を介して処理室 2 0 1 内へ供給される。
- [0015] ガス供給管 2 3 2 b からは、第 1 反応ガスが、M F C 2 4 1 b、バルブ 2 4 3 b、ノズル 2 4 9 b を介して処理室 2 0 1 内へ供給される。
- [0016] ガス供給管 2 3 2 c からは、第 1 元素及び第 1 ハロゲン元素を含有する第 2 原料ガスが、M F C 2 4 1 c、バルブ 2 4 3 c、ガス供給管 2 3 2 a、ノズル 2 4 9 a を介して処理室 2 0 1 内へ供給される。
- [0017] ガス供給管 2 3 2 d からは、第 2 ハロゲン元素、及び所定の第 2 元素を含有する第 3 原料ガスが、M F C 2 4 1 d、バルブ 2 4 3 d、ガス供給管 2 3 2 a、ノズル 2 4 9 a を介して処理室 2 0 1 内へ供給される。
- [0018] ガス供給管 2 3 2 e からは、第 1 元素、第 3 ハロゲン元素及び水素 (H) を含有する第 4 原料ガスが、M F C 2 4 1 e、バルブ 2 4 3 e、ガス供給管 2 3 2 a、ノズル 2 4 9 a を介して処理室 2 0 1 内へ供給される。
- [0019] ガス供給管 2 3 2 f からは、第 2 反応ガスが、M F C 2 4 1 f、バルブ 2 4 3 f、ガス供給管 2 3 2 b、ノズル 2 4 9 b を介して処理室 2 0 1 内へ供給される。
- [0020] ガス供給管 2 3 2 g、2 3 2 h からは、不活性ガスが、それぞれ M F C 2 4 1 g、2 4 1 h、バルブ 2 4 3 g、2 4 3 h、ガス供給管 2 3 2 a、2 3 2 b、ノズル 2 4 9 a、2 4 9 b を介して処理室 2 0 1 内へ供給される。不活性ガスは、パージガス、キャリアガス、希釈ガス等として作用する。
- [0021] 主に、ガス供給管 2 3 2 a、M F C 2 4 1 a、バルブ 2 4 3 a により、第 1 原料ガス供給系が構成される。主に、ガス供給管 2 3 2 b、M F C 2 4 1 b、バルブ 2 4 3 b により、第 1 反応ガス供給系が構成される。主に、ガス供給管 2 3 2 c、M F C 2 4 1 c、バルブ 2 4 3 c により、第 2 原料ガス供給系が構成される。主に、ガス供給管 2 3 2 d、M F C 2 4 1 d、バルブ 2 4 3 d により、第 3 原料ガス供給系が構成される。主に、ガス供給管 2 3 2 e、M F C 2 4 1 e、バルブ 2 4 3 e により、第 4 原料ガス供給系が構成さ

れる。主に、ガス供給管 232 f、MFC 241 f、バルブ 243 f により、第 2 反応ガス供給系が構成される。主に、ガス供給管 232 g、232 h、MFC 241 g、241 h、バルブ 243 g、243 h により、不活性ガス供給系が構成される。上述の各種供給系の全て、または少なくとも何れかによりガス供給系が構成される。上述の各種供給系を構成するガス供給管に接続されるノズルを、その供給系にそれぞれ含めてもよい。

[0022] 上述の各種供給系のうち、いずれか、或いは、全ての供給系は、バルブ 243 a～243 h や MFC 241 a～241 h 等が集積されてなる集積型供給システム 248 として構成されていてもよい。

[0023] 反応管 203 の側壁下方には、処理室 201 内の雰囲気気を排気する排気口 231 a が設けられている。排気口 231 a には排気管 231 が接続されている。排気管 231 には、処理室 201 内の圧力を検出する圧力検出器（圧力検出部）としての圧力センサ 245 および圧力調整器（圧力調整部）としての APC（Auto Pressure Controller）バルブ 244 を介して、真空排気装置としての真空ポンプ 246 が接続されている。APC バルブ 244 は、真空ポンプ 246 を作動させた状態で弁を開閉することで、処理室 201 内の真空排気および真空排気停止を行うことができ、更に、真空ポンプ 246 を作動させた状態で、圧力センサ 245 により検出された圧力情報に基づいて弁開度を調節することで、処理室 201 内の圧力を調整することができるように構成されている。主に、排気管 231、APC バルブ 244、圧力センサ 245 により、排気系が構成される。真空ポンプ 246 を排気系に含めて考えてもよい。

[0024] マニホールド 209 の下方には、マニホールド 209 の下端開口を、リング 220 b を介して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 の下方には、後述するポート 217 を回転させる回転機構 267 が設置されている。回転機構 267 の回転軸 255 は、シールキャップ 219 を貫通してポート 217 に接続されている。回転機構 267 は、ポート 217 を回転させることでウエハ 200 を

回転させるように構成されている。シールキャップ219は、反応管203の外部に設置された昇降機構としてのボートエレベータ115によって垂直方向に昇降されるように構成されている。ボートエレベータ115は、シールキャップ219を昇降させることで、ウエハ200を処理室201内外に搬入および搬出（搬送）する搬送装置（搬送機構）として構成されている。

[0025] マニホールド209の下方には、シールキャップ219を降下させボート217を処理室201内から搬出した状態で、マニホールド209の下端開口を、リング220cを介して気密に閉塞可能な炉口蓋体としてのシャッタ219sが設けられている。シャッタ219sの開閉動作（昇降動作や回動動作等）は、シャッタ開閉機構115sにより制御される。

[0026] 基板支持具としてのボート217は、複数枚、例えば25～200枚のウエハ200を、水平姿勢で、かつ、互いに中心を揃えた状態で垂直方向に整列させて多段に支持するように、すなわち、間隔を空けて配列させるように構成されている。ボート217の下部には、断熱板218が多段に支持されている。

[0027] 反応管203内には、温度検出器としての温度センサ263が設置されている。温度センサ263により検出された温度情報に基づきヒータ207への通電具合を調整することで、処理室201内の温度が所望の温度分布となる。温度センサ263は、反応管203の内壁に沿って設けられている。

[0028] 図3に示すように、制御部（制御手段）であるコントローラ121は、CPU (Central Processing Unit) 121a、RAM (Random Access Memory) 121b、記憶装置121c、I/Oポート121dを備えたコンピュータとして構成されている。RAM121b、記憶装置121c、I/Oポート121dは、内部バス121eを介して、CPU121aとデータ交換可能なように構成されている。コントローラ121には、例えばタッチパネル等として構成された入出力装置122が接続されている。また、コントローラ121には、外部記憶装置123を接続することが可能となっている。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。

[0029] 記憶装置121cは、例えばフラッシュメモリ、HDD(Hard Disk Drive)、SSD(Solid State Drive)等で構成されている。記憶装置121c内には、基板処理装置の動作を制御する制御プログラムや、後述する基板処理の手順や条件等が記載されたプロセスレシピ等が、読み出し可能に記録され、格納されている。プロセスレシピは、後述する基板処理における各手順をコントローラ121によって、基板処理装置に実行させ、所定の結果を得ることができるよう組み合わされたものであり、プログラムとして機能する。以下、プロセスレシピや制御プログラム等を総称して、単に、プログラムともいう。また、プロセスレシピを、単に、レシピともいう。本明細書においてプログラムという言葉を用いた場合は、レシピ単体のみを含む場合、制御プログラム単体のみを含む場合、または、それらの両方を含む場合がある。RAM121bは、CPU121aによって読み出されたプログラムやデータ等が一時的に保持されるメモリ領域(ワークエリア)として構成されている。

[0030] I/Oポート121dは、上述のMFC241a~241h、バルブ243a~243h、圧力センサ245、APCバルブ244、真空ポンプ246、温度センサ263、ヒータ207、回転機構267、ボートエレベータ115、シャッタ開閉機構115s等に接続されている。

[0031] CPU121aは、記憶装置121cから制御プログラムを読み出して実

行すると共に、入出力装置 1 2 2 からの操作コマンドの入力等に応じて記憶装置 1 2 1 c からレシピを読み出すことが可能なように構成されている。C P U 1 2 1 a は、読み出したレシピの内容に沿うように、M F C 2 4 1 a ～ 2 4 1 h による各種物質（各種ガス）の流量調整動作、バルブ 2 4 3 a ～ 2 4 3 h の開閉動作、A P C バルブ 2 4 4 の開閉動作および圧力センサ 2 4 5 に基づく A P C バルブ 2 4 4 による圧力調整動作、真空ポンプ 2 4 6 の起動および停止、温度センサ 2 6 3 に基づくヒータ 2 0 7 の温度調整動作、回転機構 2 6 7 によるポート 2 1 7 の回転および回転速度調節動作、ポートエレベータ 1 1 5 によるポート 2 1 7 の昇降動作、シャッタ開閉機構 1 1 5 s によるシャッタ 2 1 9 s の開閉動作等を制御することが可能なように構成されている。

[0032] コントローラ 1 2 1 は、外部記憶装置 1 2 3 に記録され、格納された上述のプログラムを、コンピュータにインストールすることにより構成することができる。外部記憶装置 1 2 3 は、例えば、H D D 等の磁気ディスク、C D 等の光ディスク、M O 等の光磁気ディスク、U S B メモリや S S D 等の半導体メモリ等を含む。記憶装置 1 2 1 c や外部記憶装置 1 2 3 は、コンピュータ読み取り可能な記録媒体として構成されている。以下、これらを総称して、単に、記録媒体ともいう。本明細書において記録媒体という言葉を用いた場合は、記憶装置 1 2 1 c 単体のみを含む場合、外部記憶装置 1 2 3 単体のみを含む場合、または、それらの両方を含む場合がある。なお、コンピュータへのプログラムの提供は、外部記憶装置 1 2 3 を用いず、インターネットや専用回線等の通信手段を用いて行うようにしてもよい。

[0033] （２）基板処理工程

上述の基板処理装置を用い、半導体装置の製造工程の一工程として、基板としてのウェハ 2 0 0 の表面に膜を形成する処理シーケンス例について、主に、図 4 を用いて説明する。以下の説明において、基板処理装置を構成する各部の動作はコントローラ 1 2 1 により制御される。

[0034] 本態様における処理シーケンスでは、

ウエハ200に対して第1元素を含有する第1原料ガスを供給するステップA1と、

ウエハ200に対して第1反応ガスを供給するステップA2と、
を含むサイクルを第1回数（m回、mは1または2以上の整数）行うこと
により、第1元素を含む第1層を形成する第1工程と、

ウエハ200に対して第1元素及び第1ハロゲン元素を含有する第2原料ガスを供給するステップB1と、

ステップB1において第2原料ガスの供給が第1期間行われた後、ウエハ200に対して、第2ハロゲン元素、及び第1層に含まれない第2元素を含有する第3原料ガスを供給するステップB2と、

ステップB2において第3原料ガスの供給が第2期間行われた後、ウエハ200に対して第2反応ガスを供給するステップB3と、

を含むサイクルを第2回数（n回、nは1または2以上の整数）行うこと
により、第1元素及び第2元素を含む第2層を形成する第2工程と、

を行うことにより、ウエハ200上に、第1元素及び第2元素を含む膜を形成する。

[0035] 本態様では、第1元素及び第2元素を含む膜（以下、単に「膜」と称することもある）として、不揮発性メモリセルのチャージトラップ膜（電荷トラップ膜）を形成する例について説明する。チャージトラップ膜は、例えば、NAND型フラッシュメモリを構成するONO膜、すなわち、SiO膜/SiN膜/SiO膜の3層で構成される絶縁膜のうちのSiN膜である（図5参照）。本態様では、一例として、膜としてSiN膜を形成する場合について説明する。

[0036] 図4では、第1原料ガス、第2原料ガス、第3原料ガスを、それぞれ1, 2, 3と表記し、第1反応ガス、第2反応ガスを、それぞれi, iiと表記している。また、図4に示すPは、処理室201内のパージを行うことを表している。これらの点は、図6（a）～図8（c）においても同様である。

[0037] 本明細書において「ウエハ」という言葉を用いた場合は、ウエハそのもの

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

[0038] 本明細書において用いる「層」という用語は、連続層および不連続層のうち少なくともいずれかを含む。例えば、後述する第1層や第2層は、連続層を含んでいてもよく、不連続層を含んでいてもよく、それらの両方を含んでいてもよい。

[0039] 本明細書において、第1原料ガスや第2原料ガス等がそれぞれウエハ200表面に対して吸着することや反応することについて述べる場合、それらが未分解のままウエハ表面に対して吸着や反応を起こす態様だけではなく、それらが分解することや、その配位子（リガンド）が脱離することにより生成される中間体がウエハ200表面に対して吸着や反応を起こす態様をも含むことがある。

[0040] （ウエハチャージおよびボートロード）

複数枚のウエハ200がボート217に装填されると、シャッタ219sが移動させられて、マニホールド209の下端開口が開放される。その後、複数枚のウエハ200を支持したボート217は、ボートエレベータ115によって持ち上げられて処理室201内へ搬入される。

[0041] （圧力調整および温度調整）

ボートロードが終了した後、処理室201内、すなわち、ウエハ200が存在する処理空間が所望の圧力（真空度）となるように、真空ポンプ246によって真空排気（減圧排気）される。この際、処理室201内の圧力は圧

力センサ245で測定され、この測定された圧力情報に基づきAPCバルブ244がフィードバック制御される（圧力調整）。また、処理室201内のウエハ200が所望の処理温度となるように、ヒータ207によって加熱される。この際、処理室201内が所望の温度分布となるように、温度センサ263が検出した温度情報に基づきヒータ207への通電具合がフィードバック制御される（温度調整）。また、回転機構267によるウエハ200の回転を開始する。処理室201内の排気、ウエハ200の加熱および回転は、いずれも、少なくともウエハ200に対する処理が終了するまでの間は継続して行われる。

[0042] （第1工程（第1処理））

その後、ステップA1、A2を順次実行する。

[0043] [ステップA1]

ステップA1では、処理室201内のウエハ200に対して第1原料ガスを供給する。

[0044] 具体的には、バルブ243aを開き、ガス供給管232a内へ第1原料ガスを流す。第1原料ガスは、MFC241aにより流量調整され、ノズル249aを介して処理室201内へ供給され、排気口231aより排気される。このとき、ウエハ200に対して第1原料ガスが供給される。このとき、バルブ243g、243hを開き、ノズル249a、249bのそれぞれを介して処理室201内へ不活性ガスを供給するようにしてもよい。

[0045] 本ステップにおける処理条件としては、

処理温度：350～800℃、好ましくは500～700℃

処理圧力：10～1333Pa、好ましくは10～133Pa

第1原料ガス供給流量：0.1～3slm、好ましくは0.1～0.5slm

第1原料ガス供給時間：1～180秒、好ましくは10～80秒

不活性ガス供給流量（ガス供給管毎）：0～20slm

が例示される。

- [0046] なお、本明細書における「350～800℃」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、「350～800℃」とは「350℃以上800℃以下」を意味する。他の数値範囲についても同様である。また、本明細書における処理温度とはウエハ200の温度または処理室201内の温度のことを意味し、処理圧力とは処理室201内の圧力、換言すると、ウエハ200が存在する空間の圧力のことを意味する。また、処理時間とは、その処理を継続する時間を意味する。また、供給流量に0slmが含まれる場合、0slmとは、その物質（ガス）を供給しないケースを意味する。これらは、以下の説明においても同様である。
- [0047] 上述の処理条件下でウエハ200に対して、第1原料ガスとして、例えば、クロロシラン系ガスを供給することにより、ウエハ200の表面上に、塩素（Cl）を含むシリコン（Si）含有層が形成される。Clを含むSi含有層は、ウエハ200の最表面への、クロロシラン系ガスの分子の物理吸着や化学吸着、クロロシラン系ガスの一部が分解した物質の分子の物理吸着や化学吸着等により形成される。Clを含むSi含有層は、クロロシラン系ガスの分子やクロロシラン系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）であってもよい。本明細書では、Clを含むSi含有層を、単に、Si含有層とも称する。本ステップにおいて形成されたSi含有層を第1Si含有層とも称する。
- [0048] 第1Si含有層が形成された後、バルブ243aを閉じ、処理室201内への第1原料ガスの供給を停止する。そして、処理室201内を真空排気し、処理室201内に残留するガス等を処理室201内から排除する（パージ）。このとき、バルブ243g、243hを開き、ノズル249a、249bを介して処理室201内へ不活性ガスを供給する。不活性ガスは、パージガスとして作用する。
- [0049] 第1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である第1元素としてのSiを含むシラン系ガスを用いることがで

$C_3H_7)_2]$) ガス等のアミノシラン系ガスを用いることもできる。また、第 1 原料ガスとしては、例えば、テトラエトキシシラン ($Si(O C_2H_5)_4$) ガス等のアミノ基を非含有とする有機系シランガスを用いることもできる。

[0055] 第 1 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。

[0056] 不活性ガスとしては、窒素 (N_2) ガスや、アルゴン (Ar) ガス、ヘリウム (He) ガス、ネオン (Ne) ガス、キセノン (Xe) ガス等の希ガスを用いることができる。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。この点は、後述する各ステップにおいても同様である。

[0057] [ステップ A 2]

ステップ A 1 が終了した後、処理室 201 内のウエハ 200、すなわち、ウエハ 200 上に形成された第 1 Si 含有層に対して、第 1 反応ガスを供給する。

[0058] 具体的には、バルブ 243b を開き、ガス供給管 232b 内へ第 1 反応ガスを流す。第 1 反応ガスは、MFC 241b により流量調整され、ノズル 249b を介して処理室 201 内へ供給され、排気口 231a より排気される。このとき、ウエハ 200 に対して第 1 反応ガスが供給される。このとき、バルブ 243g, 243h を開き、ノズル 249a, 249b のそれぞれを介して処理室 201 内へ不活性ガスを供給するようにしてもよい。

[0059] 本ステップにおける処理条件としては、

処理圧力：10～3750Pa、好ましくは10～1333Pa

第 1 反応ガス供給流量：1～10slm、好ましくは3～6slm

第 1 反応ガス供給時間：1～180秒、好ましくは10～60秒

が例示される。他の処理条件は、ステップ A 1 における処理条件と同様とすることができる。

[0060] 上述の条件下でウエハ 200 に対して第 1 反応ガスを供給することにより、ウエハ 200 上に形成された第 1 Si 含有層の少なくとも一部が改質される。第 1 反応ガスとして、例えば、第 3 元素としての窒素 (N)、及び H を有する窒化水素系ガスを用いた場合、ウエハ 200 上に形成された第 1 Si

含有層の少なくとも一部が窒化され、ウエハ200の最表面上に、Siおよび第3元素としてのNを含むシリコン窒化層（SiN層）が形成される。

[0061] SiN層が形成された後、バルブ243bを閉じ、処理室201内への第1反応ガスの供給を停止する。そして、ステップA1におけるパージと同様の処理手順により、処理室201内に残留するガス等を処理室201内から排除する。

[0062] 第1反応ガスとしては、例えば窒化ガス（窒化剤）を用いることができる。第1反応ガスとしては、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を用いることができる。第1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。

[0063] [所定回数実施]

上述したステップA1、A2を非同時に、すなわち、同期させることなく行うサイクルを第1回数（m回、mは1または2以上の整数、好ましくは1以上10以下の整数）行うことにより、ウエハ200の表面上に第1層としてのSiN層を形成することができる。上述のサイクルは、複数回繰り返すことが好ましい。すなわち、1サイクルあたりに形成されるSiN層の厚さを所望の膜厚よりも薄くし、SiN層を積層することで形成される第1層の膜厚が所望の膜厚になるまで、上述のサイクルを複数回繰り返すことが好ましい。

[0064] （第2工程（第2処理））

その後、ステップB1～B3を順次実行する。

[0065] [ステップB1]

ステップB1では、処理室201内のウエハ200、すなわち、ウエハ200上に形成された第1層に対して、第1元素及び第1ハロゲン元素を含有する第2原料ガスを供給する。

[0066] 具体的には、バルブ243cを開き、ガス供給管232c内へ第2原料ガスを流す。第2原料ガスは、MFC241cにより流量調整され、ノズル2

4 9 a を介して処理室 2 0 1 内へ供給され、排気口 2 3 1 a より排気される。このとき、ウエハ 2 0 0 に対して第 2 原料ガスが供給される。このとき、バルブ 2 4 3 g, 2 4 3 h を開き、ノズル 2 4 9 a, 2 4 9 b のそれぞれを介して処理室 2 0 1 内へ不活性ガスを供給するようにしてもよい。

[0067] 本ステップにおける処理条件としては、

第 2 原料ガス供給流量：0. 1 ～ 3 s l m、好ましくは 0. 1 ～ 0. 5 s l m

第 2 原料ガス供給時間（第 1 期間）：1 ～ 1 8 0 秒、好ましくは 1 0 ～ 3 0 秒

が例示される。他の処理条件は、ステップ A 1 における処理条件と同様とすることができる。ただし、本工程において形成される第 2 層に含まれる（ドープされる）第 2 元素の組成比率を調整するため、本ステップにおける処理条件を、ステップ A 1 における処理条件と異ならせてもよい。例えば、第 2 原料ガスの供給流量を第 1 原料ガスの供給流量よりも小さくすることにより、第 2 元素の組成比率を大きくするように調整してもよい。また、例えば、第 2 原料ガスの供給時間を第 1 原料ガスの供給時間よりも短くすることにより、第 2 元素の組成比率を大きくするように調整してもよい。

[0068] 上述の処理条件下でウエハ 2 0 0 に対して、例えば第 1 元素としての S i 及び第 1 ハロゲン元素を含有する第 2 原料ガスを供給することにより、ウエハ 2 0 0 上に形成された第 1 層としての S i N 層上に、S i を含み、且つ表面が第 1 ハロゲン元素の終端が形成された S i 含有層を形成することができる。本明細書では、第 1 ハロゲン元素の終端を第 1 ハロゲン終端とも称する。また、本ステップにおいて形成された S i 含有層を第 2 S i 含有層とも称する。

[0069] 第 2 原料ガスの供給を第 1 期間行い、第 2 S i 含有層を形成した後、バルブ 2 4 3 c を閉じ、処理室 2 0 1 内への第 2 原料ガスの供給を停止する。そして、ステップ A 1 におけるパージと同様の処理手順により、処理室 2 0 1 内に残留するガス等を処理室 2 0 1 内から排除する。ただし、ステップ B 1

とステップB 2の間における処理室201のパージステップは省略することもできる。すなわち、ステップB 1とステップB 2を連続的に行うこともできる。

[0070] 第2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である第1元素としてのSi及び第1ハロゲン元素を含有するハロシラン系ガスを用いることができる。第1ハロゲン元素には、Cl、F、Br、I等が含まれる。ハロシラン系ガスとしては、例えば、SiおよびClを含むクロロシラン系ガスを用いることができる。

[0071] 第2原料ガスとしては、例えば、第1原料ガスの例として挙げられたハロシラン系ガスを1以上含むガスを用いることができる。第2原料ガスは、第1原料ガスと同じガスであることが好ましいが、第1原料ガスと異なるガスを用いることもできる。ただし、第2原料ガスは、H非含有ガスであることが好ましい。

[0072] [ステップB 2]

ステップB 2では、処理室201内のウエハ200、すなわち、ウエハ200上の第2Si含有層に対して、第2ハロゲン元素、及び第1層に含まれない第2元素を含有する第3原料ガスを供給する。

[0073] 具体的には、バルブ243dを開き、ガス供給管232d内へ第3原料ガスを流す。第3原料ガスは、MFC241dにより流量調整され、ノズル249aを介して処理室201内へ供給され、排気口231aより排気される。このとき、ウエハ200に対して第3原料ガスが供給される。このとき、バルブ243g、243hを開き、ノズル249a、249bのそれぞれを介して処理室201内へ不活性ガスを供給するようにしてもよい。

[0074] 本ステップにおける処理条件としては、

第3原料ガス供給流量：0.05～6slm、好ましくは0.5～2slm

第3原料ガス供給時間（第2期間）：2～60秒、好ましくは4～30秒が例示される。他の処理条件は、ステップA 1における処理条件と同様と

することができる。

[0075] 上述の処理条件下でウエハ200に対して、第2ハロゲン元素及び所定の第2元素を含有する第3原料ガスを供給することにより、第2Si含有層上の第1ハロゲン終端が形成されていない領域（吸着サイト）に、例えば第2元素としてのチタン（Ti）を吸着させ、第2ハロゲン元素の終端を形成することができる。このように、第2Si含有層に、例えばTiを添加（ドーピング）させることができる。これにより、ステップB1においてウエハ200上に形成された第2Si含有層を、Tiがドーピングされた第2Si含有層に変化させることができる。本明細書では、第2ハロゲン元素の終端を第2ハロゲン終端とも称する。

[0076] 第3原料ガスの供給を第2期間行い、Tiがドーピングされた第2Si含有層が形成された後、バルブ243dを閉じ、処理室201内への第3原料ガスの供給を停止する。そして、ステップA1におけるパージと同様の処理手順により、処理室201内に残留するガス等を処理室201内から排除する。

[0077] 第3原料ガスとしては、例えば、第2ハロゲン元素及び第2元素としてのTiを含有するハロゲン化物（ハロゲン化チタン）ガスを用いることができる。第2ハロゲン元素には、Cl、F、Br、I等が含まれる。第2ハロゲン元素は、第1ハロゲン元素と同一の元素であっても異なる元素であってもよい。第2元素は、第1元素と異なる元素である。第3原料ガスは、第1原料ガスおよび第2原料ガスと異なるガスである。

[0078] 第3原料ガスとしては、例えば、テトラクロロチタン（ $TiCl_4$ ）ガス、テトラフルオロチタン（ TiF_4 ）ガス、テトラブロモチタン（ $TiBr_4$ ）ガス、テトラヨードチタン（ TiI_4 ）ガス等のH非含有ハロゲン化チタンガスを用いることができる。

[0079] 第3原料ガスとしては、例えば、モノクロロチタン（ TiH_3Cl ）ガス、ジフルオロチタン（ TiH_2F_2 ）ガス、ジブロモチタン（ TiH_2Br_2 ）ガス、ジヨードチタン（ TiH_2I_2 ）ガス等のH含有ハロゲン化チタンガスを用いることができる。

[0080] 第3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。第3原料ガスは、H非含有ガスであることが好ましい。

[0081] [ステップB3]

ステップB3では、処理室201内のウエハ200、すなわち、ウエハ200上におけるTiがドーピングされた第2Si含有層に対して、第2反応ガスを供給する。

[0082] 具体的には、バルブ243fを開き、ガス供給管232f内へ第2反応ガスを流す。第2反応ガスは、MFC241fにより流量調整され、ノズル249bを介して処理室201内へ供給され、排気口231aより排気される。このとき、ウエハ200に対して第2反応ガスが供給される。このとき、バルブ243g、243hを開き、ノズル249a、249bのそれぞれを介して処理室201内へ不活性ガスを供給するようにしてもよい。

[0083] 本ステップにおける処理条件としては、

処理圧力：10～3750Pa、好ましくは10～1333Pa

第2反応ガス供給流量：1～10slm、好ましくは3～6slm

第2反応ガス供給時間：1～180秒、好ましくは10～60秒

が例示される。他の処理条件は、ステップA1における処理条件と同様とすることができる。

[0084] 上述の条件下でウエハ200に対して、第2反応ガスを供給することにより、ウエハ200上に形成された、Tiがドーピングされた第2Si含有層の少なくとも一部が改質される。第2反応ガスとして、例えば、第1反応ガスと同様に、第3元素としてのN、およびHを含む窒化水素系ガスを用いた場合、ウエハ200上に形成されたTiドーピング第2Si含有層の少なくとも一部が窒化され、Tiがドーピングされた、Siおよび第3元素としてのNを含むSiN層が形成される。

[0085] TiがドーピングされたSiN層が形成された後、バルブ243fを閉じ、処理室201内への第2反応ガスの供給を停止する。そして、ステップA1におけるページと同様の処理手順により、処理室201内に残留するガス等を

処理室201内から排除する。

[0086] 第2反応ガスとしては、例えば、第1反応ガスの例として挙げられたガスのうち1以上を含むガスを用いることができる。第2反応ガスは、第1反応ガスと同じガスであることが好ましいが、第1反応ガスと異なるガスを用いることもできる。第2反応ガスは、第1ハロゲン終端や第2ハロゲン終端と反応するガスであることが好ましい。

[0087] [所定回数実施]

上述したステップB1～B3を非同時に、すなわち、同期させることなく行うサイクルを第2回数（ n 回、 n は1または2以上の整数、好ましくは1以上10以下の整数）行うことにより、例えば、第1層としてのSiN層上に、第2層としてのTiがドーピングされたSiN層を形成することができる。上述のサイクルは、複数回繰り返すことが好ましい。すなわち、1サイクルあたりに形成されるTiがドーピングされたSiN層の厚さを所望の膜厚よりも薄くし、TiがドーピングされたSiN層を積層することで形成される第2層の膜厚が所望の膜厚になるまで、上述のサイクルを複数回繰り返すことが好ましい。

[0088] 上述した第1工程および第2工程を含むサイクルを所定回数（ p 回、 p は1または2以上の整数、好ましくは2以上の整数である第3回数）行うことにより、ウェハ200上に、例えば、第1層としてのSiN層（すなわちTiがドーピングされていないSiN層）と第2層としてのTiがドーピングされたSiN層とにより構成された、TiがドーピングされたSiN膜（以下、単に「SiN膜」とも称する）を形成することができる。TiがドーピングされたSiN膜は、第2元素がドーピングされた第1元素および第3元素を含む膜と言い換えることもできる。本態様では、1サイクルあたりに形成されるSiN膜の厚さを所望の膜厚よりも薄くし、SiN膜を積層することで形成されるSiN膜の厚さが所望の厚さになるまで、上述のサイクルを複数回繰り返すことが好ましい。

[0089] 第1工程における第1回数（ m 回）に対する第2工程における第2回数（

n回)の比率(すなわち n/m)は、SiN膜におけるTiの組成比率が所定の比率となるように設定(すなわち選択)されることが好ましい。

[0090] ステップB1における第2原料ガスの供給量は、TiがドーピングされたSiN層におけるTiの組成比率が所定の比率となるように設定されることが好ましい。具体的には、ステップB1における第2原料ガスの供給流量又は第2原料ガスの供給時間の少なくとも一方は、TiがドーピングされたSiN層におけるTiの組成比率が所定の比率となるように設定されることが好ましい。

[0091] 第1層としてのSiN層の厚さは、第2層としてのTiがドーピングされたSiN層に含まれるTiが、隣接するSiN層の厚さ方向全体に拡散可能な厚さ(厚さ以下)であることが好ましい。

[0092] (アフターパージおよび大気圧復帰)

ステップB3が終了した後、ノズル249a、249bのそれぞれからパージガスとしての不活性ガスを処理室201内へ供給し、排気口231aより排気する。これにより、処理室201内がパージされ、処理室201内に残留するガスや反応副生成物等が処理室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。

[0093] (ボートアンロードおよびウエハディスチャージ)

その後、ボートエレベータ115によりシールキャップ219が下降され、マニホールド209の下端が開口される。そして、処理済のウエハ200が、ボート217に支持された状態でマニホールド209の下端から反応管203の外部に搬出される。ボートアンロードの後、マニホールド209の下端開口がシャッター219sによりシールされる。処理済のウエハ200は、反応管203の外部に搬出された後、ボート217より取り出される。

[0094] (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。

[0095] (a) 第2元素を含有するガスを供給するステップを有しない第1工程と、

第2元素を含有するガスを供給するステップを有する第2工程と、を含むサイクルを行うことにより、膜中にドーピングされる第2元素の組成比率（すなわち、膜を構成する元素全体に対する第2元素の組成比率）の制御性を向上させることができる。特に、ドーピングされる第2元素の組成比率が低い領域（例えば5原子%未満、好ましくは1原子%未満）において、第2元素の組成比率の細かい調整を容易に行うことができる。これにより、所望の膜特性、例えば所望のチャージトラップ特性を得ることを容易にすることができる。

[0096] (b) 第1工程および第2工程を含むサイクルを2回以上行うことにより、膜中に添加される第2元素の組成比率の制御性をより向上させることができる。

[0097] (c) ステップB1において、H非含有ガスである第2原料ガスを供給することにより、第3原料ガス供給前の第2Si含有層の表面に存在する、第3原料ガスが吸着可能なH終端（吸着サイト）を減少させることができる。これにより、第3原料ガスに含有される第2元素が、第2Si含有層に吸着することを抑制できる。結果として、膜中の第2元素の組成比率が低くなるように制御することができる。

[0098] (d) ステップB2において、H非含有ガス、すなわちハロゲン終端と反応しないガスである第3原料ガスを供給することにより、第2原料ガス供給後の第1ハロゲン終端が形成された第2Si含有層から第1ハロゲン元素が脱離することを抑制できる。これにより、第3原料ガスに含有される第2元素が、第2Si含有層に吸着する（ドーピングされる）ことを抑制できる。結果として、膜中の第2元素の組成比率が低くなるように制御することができる。

[0099] (e) ステップB3において、第1ハロゲン終端と第2ハロゲン終端とのいずれにも反応する第2反応ガスを供給することにより、第2元素がドーピングされた第2Si含有層から第1元素に結合する第1ハロゲン元素や第2ハロゲン元素を脱離させることができる。結果として、膜中の第1ハロゲン元素や第2ハロゲン元素などの不純物を低減させることができる。また、第2元素がドーピングされた第2Si含有層から第1元素に結合する第1ハロゲン元素や

第2ハロゲン元素を脱離させ、第1元素の未結合手を形成することにより、次のサイクルにおけるステップB 1において、第2原料ガスの吸着を促進できる。結果として、成膜を促進することができる。

[0100] (f) 第1原料ガスと第2原料ガスが同じガスであることにより、第2元素以外における第1層の組成と第2層の組成を近づけることができる。すなわち、膜の特性を厚さ方向で、第2元素以外において均一に近づけることができる。

[0101] (g) 第1反応ガスと前記第2反応ガスが同じガスであることにより、第2元素以外における第1層の組成と第2層の組成を近づけることができる。すなわち、膜の特性を厚さ方向で、第2元素以外において均一に近づけることができる。

[0102] (h) 第1工程における第1回数に対する第2工程における第2回数の比率は、膜における第2元素の組成比率が所定の比率となるように設定される。これにより、第2元素を含まない第1層と第2元素を含む第2層の積層数の比率を調整することにより、膜中の第2元素の組成比を所望の値に制御することができる。

[0103] (i) ステップB 1における第2原料ガスの供給量は、第2層における第2元素の組成比率が所定の比率となるように設定されている。例えば、ステップB 1における第2原料ガスの供給量を調整することにより、ウエハ200表面における、第3原料ガス（具体的には第2元素）が吸着可能な（すなわち第1ハロゲン終端されていない）吸着サイトの比率を調整することができる。これにより、第2層中の第2元素の組成比率を制御することができる。具体的には、例えば、ステップB 1において、第2原料ガスの供給流量を減らすこと、または第2原料ガスの供給時間を短くすること、の少なくとも何れかを行うことにより、ウエハ200表面における、第2元素の吸着サイトの比率を高くする。これにより、第2元素の吸着量を増やし、膜中の第2元素の組成比率を大きくすることができる。また例えば、ステップB 1において、第2原料ガスの供給流量を増やすこと、または第2原料ガスの供給時間

を長くすること、の少なくとも何れかを行うことにより、ウエハ200表面における、第2元素の吸着サイトの比率を低くする。これにより、第2元素の吸着量を減らし、膜中の第2元素の組成比率を小さくすることができる。

[0104] (j) 第1層の厚さは、第2層に含まれる第2元素が、隣接する第1層の厚さ方向全体に拡散可能な厚さ（厚さ以下）であることにより、第2元素を膜全体（膜の厚さ方向全体）に拡散させることができる。膜の厚さ方向における組成比率の分布を制御することができる。

[0105] (k) 第1回数（m回）および第2回数（n回）を1以上10以下とすることにより、膜の厚さ方向において第2元素を全体的に拡散させ、第2元素の組成比率を実質的に均一にすることができる。第1回数および第2回数が10を超えると、膜の厚さ方向において第2元素の拡散が及ばず、第2元素の組成比率に偏りが生じることがある。

[0106] (4) 変形例

本態様における基板処理シーケンスは、以下に示す変形例のように変更することができる。これらの変形例は、任意に組み合わせることができる。特に説明がない限り、各変形例の各ステップにおける処理手順、処理条件は、上述の基板処理シーケンスの各ステップにおける処理手順、処理条件と同様とすることができる。

[0107] (変形例1)

図6(a)に示すように、第1工程及び第2工程を含む第1サイクルを行う工程に加えて、第1工程及び第2工程を含む第2サイクルを行う工程をさらに有してもよい。このとき、第1サイクルにおける第1回数（m回）に対する第2回数（n回）の比率と、第2サイクルにおける第1回数（m'回）に対する第2回数（n'回）の比率を異ならせてもよい。すなわち、第1工程及び第2工程を含むサイクルの実行回数何回目の実行なのかに応じて、第1回数に対する第2回数の比率を変化させるようにしてもよい。またこのとき、第1サイクルを行う回数（p回）と第2サイクルを行う回数（p'回）は同じでもよいし異なってもよい。m、m'、n、n'、p、p'は

、いずれも 1 または 2 以上の整数である。

- [0108] 具体的には、例えば、第 2 サイクルを行う工程を、第 1 サイクルを行う工程の後に行い、第 1 サイクルにおける第 1 回数に対する第 2 回数の比率 (n/m) を、第 2 サイクルにおける第 1 回数に対する第 2 回数の比率 (n'/m') よりも大きくしてもよい。すなわち、先行サイクル (第 1 サイクル) において形成される膜中の第 2 元素の組成比率を、後行サイクル (第 2 サイクル) において形成される膜中の第 2 元素の組成比率よりも大きくしてもよい。また、例えば、第 2 サイクルを行う回数 (p' 回) を、第 1 サイクルを行う回数 (p 回) よりも大きくしてもよい。
- [0109] また、第 1 サイクル、第 2 サイクルに加えて、第 1 工程及び第 2 工程を含む第 3 サイクルを行う工程を更に有してもよい。このとき、第 1 サイクル、第 2 サイクル、及び第 3 サイクルにおける第 1 回数に対する第 2 回数の比率は互いに異なるようにしてもよい。
- [0110] 本変形例によれば、上述の態様により得られる効果と同様の効果が得られる。本変形例においては、さらに、第 2 元素の組成比率が互いに異なる複数の層を形成することができる。これにより、膜の厚さ方向において、第 2 元素の組成比率を変化させ、組成比率の勾配を付けることができる。
- [0111] また、本変形例においては、さらに、第 1 サイクルにおける第 1 回数に対する第 2 回数の比率 (n/m) を、第 2 サイクルにおける第 1 回数に対する第 2 回数の比率 (n'/m') よりも大きくすることにより、例えば、NAND 型フラッシュメモリ等の不揮発性メモリセルの製造工程の一つとして、ブロッキング膜上にチャージトラップ膜を形成する工程において、ブロッキング膜に近い側に第 2 元素の組成比率が大きく、電荷トラップ密度が大きい層を形成し、遠い側に第 2 元素の組成比率が小さく、電荷トラップ密度が小さい層を形成することができる (図 9 参照)。これにより、チャージトラップ膜としての電気特性を向上させることができる。
- [0112] また、本変形例においては、さらに、第 2 サイクルを行う回数 (p' 回) を、第 1 サイクルを行う回数 (p 回) よりも大きくすることにより、第 2 元

素の組成比率が大きい層の厚さよりも、第2元素の組成比率が小さい層の厚さを大きくできる（図9参照）。

[0113] また、本変形例においては、さらに、第1サイクル、第2サイクル、及び第3サイクルにおける第1回数に対する第2回数の比率を変化させていくことにより、膜の厚さ方向において、第2元素の組成比率を段階的に変化させることができる。

[0114] （変形例2）

図6（b）に示すように、ステップB1は、第1期間の後、第3原料ガスを供給しながら第2原料ガスの供給を継続する期間を更に含むようにしてもよい。すなわち、ステップB1及びステップB2は、第2原料ガスと第3原料ガスを同時に供給する期間を有するようにしてもよい。なお、図6（b）に示す2+3の表記は、第2原料ガスの供給期間（ステップB1の実行期間）と第3原料ガスの供給期間（ステップB2の実行期間）との重複期間を示している。この点は、図7（b）に示す2+4の表記についても同様である。

[0115] 本変形例においては、第1期間における第2原料ガスの供給量（具体的には、ステップB1における第1期間の長さ又は第1期間における第2原料ガスの供給流量の少なくとも一方）を、第2層における第2元素の組成比率が所定の比率となるように設定してもよい。

[0116] 本変形例によれば、上述の態様により得られる効果と同様の効果が得られる。

[0117] （変形例3）

第2原料ガスとしてH非含有ガスを用い、上述のステップB1、B2、B3を含むサイクルが、第3原料ガスを供給する前に、第1元素、第3ハロゲン元素及びHを含有する第4原料ガスを供給するステップB4を更に含むようにしてもよい（図7（a）参照）。なお、図7（a）では、第4原料ガスを4と表記している。この点は、後述する図7（b）、図8（b）においても同様である。

- [0118] 本変形例における第2原料ガスとしては、例えば、上述の態様で列挙したH非含有ハロシラン系ガスのうちの1以上を用いることができる。
- [0119] 第4原料ガスとしては、例えば、第1元素としてのSi、第3ハロゲン元素及びHを含有するH含有ハロシラン系ガスを用いることができる。第3ハロゲン元素には、Cl、F、Br、I等が含まれる。なお、第3ハロゲン元素は、第1ハロゲン元素や第2ハロゲン元素と同一の元素であっても異なる元素であってもよい。第4原料ガスとしては、例えば、上述の態様で列挙したH含有ハロシラン系ガスのうちの1以上を用いることができる。
- [0120] 本変形例では、第2原料ガスの供給量と第4原料ガスの供給量の比率を調整することにより、第2層中に含まれる第2元素の組成比率を調整するようにしてもよい。具体的には、第2原料ガスと第4原料ガスのいずれのガスにおける供給流量又は供給時間の少なくとも一方を調整することにより、第2層中に含まれる第2元素の組成比率を調整してもよい。
- [0121] 本変形例では、第1工程及び第2工程を含むサイクルの実行回数に応じて（すなわち、当該サイクルの実行回数が何回目の実行なのかに応じて）、第2原料ガスの供給量と第4原料ガスの供給量の比率を変化させるようにしてもよい。
- [0122] 本変形例によれば、上述の態様により得られる効果と同様の効果が得られる。本変形例においては、さらに、第3原料ガスの供給前に、ウエハ200表面に、第3原料ガス（具体的には第2元素）の吸着サイトとなるH終端を形成可能な第4原料ガスを供給することにより、膜中の第2元素の組成比率を高くすることができる。
- [0123] また、本変形例でさらに、第2原料ガスの供給量と第4原料ガスの供給量の比率を調整して、第2層中に含まれる第2元素の組成比率を調整することができる。
- [0124] また、本変形例でさらに、サイクルの実行回数に応じて、第2原料ガスの供給量と第4原料ガスの供給量との比率を変化させることにより、膜の厚さ方向において、第2元素の組成比率を変化させることができる。

[0125] また、本変形例では、ステップB 1とステップB 4との間にパージを実行する例について説明したが、図7（b）に示すように、ステップB 1の実行期間及びステップB 4の実行期間の少なくとも一部が重複するようにしてもよい。本態様においても、上述の態様と同様の効果が得られる。

[0126] （変形例4）

図8（a）に示すように、ウェハ200に対して第2原料ガスを供給するステップC 1と、ステップC 1において第2原料ガスの供給が第3期間行われた後、第2反応ガスを供給するステップC 2と、ステップC 2において第2反応ガスの供給が第4期間行われた後、第3原料ガスを供給するステップC 3と、を含むサイクルを第3回数（ r 回）行うことにより、第1元素及び第2元素を含む第3層を形成する第3工程を更に有し、第1工程、第2工程、及び第3工程を含むサイクルを所定回数（ p 回）行うことにより、ウェハ200上に、第1層、第2層、及び第3層により構成された第1元素及び第2元素を含む膜を形成するようにしてもよい。 r および p は1または2以上の整数である。

[0127] 本変形例では、膜における第2元素の組成比率が所定の比率となるように、第1回数（ m 回）、第2回数（ n 回）、及び第3回数（ r 回）の比率を設定してもよい。所望の第2元素の組成比に応じて、第1回数（ m 回）をゼロとしてもよい。

[0128] 本変形例によれば、上述の態様により得られる効果と同様の効果が得られる。本変形例においては、さらに、第3工程において、第2原料ガスの供給によってウェハ200最表面に形成されたハロゲン終端を反応ガスによって脱離させ、第3原料ガスが吸着可能な吸着サイト（例えばN-H終端等）を増加させることができる。このため、第3工程では、第2工程に比べて第3原料ガスの吸着確率を大きくし、第3層中に含まれる第2元素の組成比率を第2層に比べて高めることができる。

[0129] また、本変形例によれば、第2元素を含まない第1層と、互いに異なる組成比率で第2元素を含む第2層及び第3層と、の積層数の比率を調整するこ

とにより、膜中の第2元素の組成比を所望の値に制御することができる。

[0130] (変形例5)

図8(b)に示すように、第1元素、第3ハロゲン元素及びHを含有する第4原料ガスを供給するステップD1と、ステップD1において第4原料ガスの供給が第1期間行われた後、第3原料ガスを供給するステップD2と、ステップD2において第3原料ガスの供給が第2期間行われた後、第2反応ガスを供給するステップD3と、を含むサイクルを第3回数(r 回、 r は1または2以上の整数)行うことにより、第1元素及び第2元素を含む第3層を形成する第3工程を更に有し、第1工程、第2工程、及び第3工程を含むサイクルを行うことにより、ウエハ200上に、第1層、第2層、及び第3層により構成された、第1元素及び第2元素を含む膜を形成するようにしてもよい。第4原料ガスとしては、例えば、上述の態様で列挙したH含有ハロシラン系ガスのうちの1以上を用いることができる。

[0131] 本変形例では、膜における第2元素の組成比率が所定の比率となるように、第1回数(m 回)、第2回数(n 回)、及び第3回数(r 回)の比率を設定してもよい。所望の第2元素の組成比に応じて、第1回数(m 回)をゼロとしてもよい。

[0132] 本変形例によれば、上述の態様により得られる効果と同様の効果が得られる。本変形例においては、さらに、第3工程において、第3原料ガスを供給する前に、ウエハ200表面に、第3原料ガスが吸着可能なH終端を形成することができるので、第2工程に比べて第3原料ガスの吸着率を大きくし、第3層中に含まれる第2元素の組成比率を第2層に比べて高めることができる。

[0133] また、本変形例によれば、第2元素を含まない第1層と、互いに異なる組成比率で第2元素を含む第2層及び第3層と、の積層数の比率を調整することにより、膜中の第2元素の組成比を所望の値に制御することができる。

[0134] (変形例6)

図8(c)に示すように、ステップA1とステップA2を含むサイクルを

第3回数（s回）行うことにより、第1元素を含む第3層を形成する第3工程と、第2原料ガスを供給するステップC1と、ステップC1において前記第2原料ガスの供給が第3期間行われた後、第2反応ガスを供給するステップC2と、ステップC2において第2反応ガスの供給が第4期間行われた後、第3原料ガスを供給するステップC3と、を含むサイクルを第4回数（t回）行うことにより、第1元素及び第2元素を含む第4層を形成する第4工程と、を有し、第1工程及び第2工程を含む第1サイクルを行う工程と、第3工程及び第4工程を含む第2サイクルを行う工程と、を行うことにより、ウエハ200上に、第1層、第2層、第3層、及び第4層により構成された第1元素及び第2元素を含む膜を形成するようにしてもよい。sおよびtは1または2以上の整数である。

[0135] 本変形例によれば、上述の態様により得られる効果と同様の効果が得られる。本変形例においては、さらに、第4工程において、上述の変形例4における第3工程と同様に、第2工程に比べて第3原料ガスの吸着確率を大きくし、第4層中に含まれる第2元素の組成比率を第2層に比べて高めることができる。したがって、第4工程を行う第2サイクルを更に行うことにより、膜の厚さ方向において、第2元素の組成比率を変化させることができる。

[0136] <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。

[0137] 本開示では、例えば、第1反応ガスと第2反応ガスとして、例えば、酸素（ O_2 ）ガス、オゾン（ O_3 ）ガス、水蒸気（ H_2O ガス）、一酸化窒素（ NO ）ガス、亜酸化窒素（ N_2O ）ガス、過酸化水素（ H_2O_2 ）ガス、水素（ H_2 ）ガス+酸素（ O_2 ）ガス、 H_2 ガス+オゾン（ O_3 ）ガス等の酸化ガス（すなわち、第3元素として酸素（ O ）を含有するガス）や、 NH_3 ガス、水素（ H_2 ）ガス、 H_2 ガス+ O_2 ガス等のH含有ガスを用いることができる。H含有ガスは、酸化ガスや窒化水素系ガスと一部重複する場合がある。なお、本明細

書における「 H_2 ガス+ O_2 ガス」のような2つのガスの併記記載は、 H_2 ガスと O_2 ガスとの混合ガスを意味する。本態様においても、上述の態様と同様の効果が得られる。

[0138] 本開示では、例えば、第1元素及び第2元素の少なくとも一方が、金属元素または半金属元素であることが好ましい。本明細書における半金属元素とは、Siの他、ホウ素(B)、ゲルマニウム(Ge)、ヒ素(As)、アンチモン(Sb)、テルル(Te)のことをいう。金属元素としては、例えば、Tiの他、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、タンタル(Ta)、ニオブ(Nb)、アルミニウム(Al)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)を用いることができる。第1原料ガス、第2原料ガスおよび第3原料ガスとして、例えば、上述の金属元素または半金属元素のハロゲン化物を含むガスを用いることができる。第1原料ガス、第2原料ガスおよび第3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。ただし、第1元素と第2元素は、互いに異なる金属元素または半金属元素である。本態様においても、上述の態様と同様の効果が得られる。

[0139] 本開示では、形成される膜として、上述の金属元素がドーピングされた半金属窒化膜（例えば、上述の金属元素がドーピングされたSiN膜）を例示することができる。形成される膜が、半金属元素がドーピングされた金属窒化膜（例えば、上述の半金属元素がドーピングされたチタン窒化膜(TiN膜)）であってもよい。形成される膜が、金属元素がドーピングされた金属窒化膜（例えば、上述の金属元素がドーピングされたTiN膜）であってもよい。形成される膜が、半金属元素がドーピングされた半金属窒化膜（例えば、上述の半金属元素がドーピングされたSiN膜）であってもよい。また、窒化膜にかえて酸化膜が形成されてもよい。本態様においても、上述の態様と同様の効果が得られる。

[0140] 本開示では、例えば、第1回数(m回)および第2回数(n回)は1以上であってもよい。第1回数および第2回数を1以上とすることにより、膜の厚さ方向において第2元素の組成比率に偏りを生じさせ、第2元素の組成比率が異なる層を形成するようにしてもよい。

- [0141] 本開示は、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、本開示は、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。また、本開示は、例えば、処理室201の内部又は外部で生成されるプラズマによってガスを活性化させる場合や、ランプなどによってガスに電磁波を照射することでガスを活性化させる場合にも、好適に適用することができる。
- [0142] これらの基板処理装置を用いる場合においても、上述の態様や変形例と同様な処理手順、処理条件にて各処理を行うことができ、上述の態様や変形例と同様の効果が得られる。
- [0143] 上述の態様や変形例は、適宜組み合わせて用いることができる。このときの処理手順、処理条件は、例えば、上述の態様や変形例の処理手順、処理条件と同様とすることができる。

符号の説明

- [0144] 200 ウエハ（基板）

請求の範囲

- [請求項1] (a-1) 基板に対して第1元素を含有する第1原料ガスを供給する工程と、
- (a-2) 前記基板に対して第1反応ガスを供給する工程と、
- を含むサイクルを第1回数行うことにより、前記第1元素を含む第1層を形成する第1工程と、
- (b-1) 前記基板に対して前記第1元素及び第1ハロゲン元素を含有する第2原料ガスを供給する工程と、
- (b-2) (b-1) において前記第2原料ガスの供給が第1期間行われた後、前記基板に対して、第2ハロゲン元素、及び前記第1層に含まれない第2元素を含有する第3原料ガスを供給する工程と、
- (b-3) (b-2) において前記第3原料ガスの供給が第2期間行われた後、前記基板に対して第2反応ガスを供給する工程と、
- を含むサイクルを第2回数行うことにより、前記第1元素及び前記第2元素を含む第2層を形成する第2工程と、
- を行うことにより、前記基板上に、前記第1元素及び前記第2元素を含む膜を形成する、
- 基板処理方法。
- [請求項2] 前記第3原料ガスは水素を非含有とするガスである、
- 請求項1に記載の基板処理方法。
- [請求項3] 前記第2原料ガスは水素を非含有とするガスである、
- 請求項1に記載の基板処理方法。
- [請求項4] 前記第1原料ガスと前記第2原料ガスは同じガスである、
- 請求項1に記載の基板処理方法。
- [請求項5] 前記第1反応ガスと前記第2反応ガスは同じガスである、
- 請求項1に記載の基板処理方法。
- [請求項6] 前記第1反応ガスおよび前記第2反応ガスは第3元素を含有するガスであり、

- 前記膜は前記第 3 元素を含む膜である、
請求項 1 に記載の基板処理方法。
- [請求項7] 前記第 1 回数に対する前記第 2 回数の比率は、前記膜における前記第 2 元素の組成比率が所定の比率となるように設定される、
請求項 1 に記載の基板処理方法。
- [請求項8] (b-1) における前記第 2 原料ガスの供給流量又は供給時間の少なくとも一方は、前記第 2 層における前記第 2 元素の組成比率が所定の比率となるように設定される、
請求項 1 に記載の基板処理方法。
- [請求項9] 前記第 1 工程および前記第 2 工程を含むサイクルを 2 以上の第 3 回数行うことにより前記膜を形成する、
請求項 1 に記載の基板処理方法。
- [請求項10] 前記膜は、不揮発性メモリセルのチャージトラップ膜である、
請求項 1 に記載の基板処理方法。
- [請求項11] 前記第 1 層の厚さは、前記第 2 層に含まれる前記第 2 元素が、隣接する前記第 1 層の厚さ方向全体に拡散可能な厚さである、
請求項 1 に記載の基板処理方法。
- [請求項12] 前記第 1 工程及び前記第 2 工程を含む第 1 サイクルを行う工程と、
前記第 1 工程及び前記第 2 工程を含む第 2 サイクルを行う工程と、
を有し、
前記第 1 サイクルにおける前記第 1 回数に対する前記第 2 回数の比率は、前記第 2 サイクルにおける前記第 1 回数に対する前記第 2 回数の比率と異なる、
請求項 1 に記載の基板処理方法。
- [請求項13] (b-1) は、前記第 1 期間の後、前記第 3 原料ガスを供給しながら前記第 2 原料ガスの供給を継続する期間を更に含む、
請求項 1 に記載の基板処理方法。
- [請求項14] 前記第 2 原料ガスは水素を非含有とするガスであり、

(b-1) と (b-2) と (b-3) とを含む前記サイクルは、
(b-4) 前記基板に対して前記第3原料ガスを供給する前に、前記基板に対して前記第1元素、第3ハロゲン元素及び水素を含有する第4原料ガスを供給する工程、を更に含む、
請求項1に記載の基板処理方法。

[請求項15] (c-1) 前記基板に対して前記第2原料ガスを供給する工程と、
(c-2) (c-1) において前記第2原料ガスの供給が第3期間行われた後、前記基板に対して、前記第2反応ガスを供給する工程と、
(c-3) (c-2) において前記第2反応ガスの供給が第4期間行われた後、前記基板に対して前記第3原料ガスを供給する工程と、
、
を含むサイクルを第3回数行うことにより、前記第1元素及び前記第2元素を含む第3層を形成する第3工程を更に有し、
前記第1工程、前記第2工程、及び前記第3工程を含むサイクルを行うことにより、前記基板上に、前記第1元素及び前記第2元素を含む膜を形成する、
請求項1に記載の基板処理方法。

[請求項16] (d-1) 前記基板に対して前記第1元素、第3ハロゲン元素及び水素を含有する第4原料ガスを供給する工程と、
(d-2) (d-1) において前記第4原料ガスの供給が第1期間行われた後、前記基板に対して前記第3原料ガスを供給する工程と、
、
(d-3) (d-2) において前記第3原料ガスの供給が第2期間行われた後、前記基板に対して前記第2反応ガスを供給する工程と、
、
を含むサイクルを第3回数行うことにより、前記第1元素及び前記第2元素を含む第3層を形成する第3工程を更に有し、

前記第1工程、前記第2工程、及び前記第3工程を含むサイクルを行うことにより、前記基板上に、前記第1元素及び前記第2元素を含む膜を形成する、

請求項1に記載の基板処理方法。

[請求項17] (a-1)と(a-2)を含むサイクルを第3回数行うことにより、前記第1元素を含む第3層を形成する第3工程と、

(c-1) 前記基板に対して前記第2原料ガスを供給する工程と、

(c-2) (c-1)において前記第2原料ガスの供給が第3期間行われた後、前記基板に対して、前記第2反応ガスを供給する工程と、

(c-3) (c-2)において前記第2反応ガスの供給が第4期間行われた後、前記基板に対して、前記第3原料ガスを供給する工程と、

を含むサイクルを第4回数行うことにより、前記第1元素及び前記第2元素を含む第4層を形成する第4工程と、

を有し、

前記第1工程及び前記第2工程を含む第1サイクルを行う工程と、

前記第3工程及び前記第4工程を含む第2サイクルを行う工程と、

を行うことにより、前記基板上に、前記第1元素及び前記第2元素を含む膜を形成する、

請求項1に記載の基板処理方法。

[請求項18] (a-1) 基板に対して第1元素を含有する第1原料ガスを供給する工程と、

(a-2) 前記基板に対して第1反応ガスを供給する工程と、

を含むサイクルを第1回数行うことにより、前記第1元素を含む第1層を形成する第1工程と、

(b-1) 前記基板に対して前記第1元素及び第1ハロゲン元素を含有する第2原料ガスを供給する工程と、

(b-2) (b-1)において前記第2原料ガスの供給が第1期間行われた後、前記基板に対して、第2ハロゲン元素、及び前記第1層に含まれない第2元素を含有する第3原料ガスを供給する工程と、
(b-3) (b-2)において前記第3原料ガスの供給が第2期間行われた後、前記基板に対して第2反応ガスを供給する工程と、
を含むサイクルを第2回数行うことにより、前記第1元素及び前記第2元素を含む第2層を形成する第2工程と、
を行うことにより、前記基板上に、前記第1元素及び前記第2元素を含む膜を形成する、
半導体装置の製造方法。

[請求項19]

(a-1) 基板に対して第1元素を含有する第1原料ガスを供給する手順と、
(a-2) 前記基板に対して第1反応ガスを供給する手順と、
を含むサイクルを第1回数行うことにより、前記第1元素を含む第1層を形成する第1手順と、
(b-1) 前記基板に対して前記第1元素及び第1ハロゲン元素を含有する第2原料ガスを供給する手順と、
(b-2) (b-1)において前記第2原料ガスの供給が第1期間行われた後、前記基板に対して、第2ハロゲン元素、及び前記第1層に含まれない第2元素を含有する第3原料ガスを供給する手順と、
(b-3) (b-2)において前記第3原料ガスの供給が第2期間行われた後、前記基板に対して第2反応ガスを供給する手順と、
を含むサイクルを第2回数行うことにより、前記第1元素及び前記第2元素を含む第2層を形成する第2手順と、
を行うことにより、前記基板上に、前記第1元素及び前記第2元素を含む膜を形成する手順を、
コンピュータにより基板処理装置に実行させるプログラム。

[請求項20]

第1元素を含有する第1原料ガス、前記第1元素及び第1ハロゲン

元素を含有する第2原料ガス、第2ハロゲン元素及び第2元素を含有する第3原料ガス、第1反応ガス、及び第2反応ガスを基板に対して供給するガス供給系と、

(a-1) 前記基板に対して前記第1原料ガスを供給する処理と、

(a-2) 前記基板に対して前記第1反応ガスを供給する処理と、
を含むサイクルを第1回数行うことにより、前記第1元素を含む第1層を形成する第1処理と、

(b-1) 前記基板に対して前記第2原料ガスを供給する処理と、

(b-2) (b-1)において前記第2原料ガスの供給が第1期間行われた後、前記基板に対して、前記第1層に含まれない前記第2元素を含有する前記第3原料ガスを供給する処理と、

(b-3) (b-2)において前記第3原料ガスの供給が第2期間行われた後、前記基板に対して前記第2反応ガスを供給する処理と、
、

を含むサイクルを第2回数行うことにより、前記第1元素及び前記第2元素を含む第2層を形成する第2処理と、

を行うことにより、前記基板上に、前記第1元素及び前記第2元素を含む膜を形成する処理を実行させるように、前記ガス供給系を制御することが可能なように構成された制御部と、

を備える基板処理装置。