

明 細 書

発明の名称：成膜方法及び成膜装置

技術分野

[0001] 本開示は、成膜方法及び成膜装置に関する。

背景技術

[0002] 半導体装置を製造するにあたり、基板である半導体ウエハ（以下、ウエハと記載する）の表面に各種の膜が形成される。この成膜は、A L D（Atomic Layer Deposition）により行われる場合がある。

[0003] 特許文献1には、A L Dの実行中のC V D（Chemical Vapor Deposition）が抑制されるように、1サイクルあたりの成膜速度を設定することが好ましい旨が記載されている。特許文献2ではA L Dでチャンバ内の基板に成膜を行うにあたり、成膜処理の終了直前にチャンバ内にて基板に非吸着となっている膜前駆体の気体にR F放射線を印加することで引き起こされるC V Dも利用することが示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2019-210539号公報

特許文献2：特開2016-66794号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本開示は、基板に成膜するにあたり、基板の表面に対する膜の被覆性を高くすることができる技術を提供する。

課題を解決するための手段

[0006] 本開示の成膜方法は、成膜原料となる原料ガスと、前記原料ガスと反応して反応生成物を生じる反応ガスと、を交互に繰り返し処理容器内に供給し、前記処理容器内の基板に前記反応生成物の膜を形成する成膜工程と、前記原料ガス及び前記反応ガスの一方を前記処理容器内に供給する第1期間

と、次に前記原料ガス及び前記反応ガスの他方を前記処理容器内に供給する第2期間と、の間における各パージ期間で、前記処理容器内にパージガスを供給して当該処理容器内の雰囲気のパージするパージ工程と、前記処理容器内を排気する排気路に設けられ、開度を大きくすることで当該処理容器内の排気量が大きくなるバルブの前記開度について、前記第1期間及び前記第2期間の一方の期間における途中まで第1開度とし、当該途中から次の前記パージ期間にかけて前記第1開度よりも大きい第2開度とする開度変更工程と、を含む。

発明の効果

[0007] 本開示は、基板に成膜するにあたり、基板の表面に対する膜の被覆性を高くすることができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本開示の成膜方法を説明するための比較例の処理を示す模式図である。

[図2]前記比較例の処理の模式図である。

[図3]前記比較例の処理の模式図である。

[図4]前記比較例の処理の模式図である。

[図5]前記比較例の処理によって成膜が完了した状態のウエハを示す模式図である。

[図6]本開示の成膜方法の実施例の処理を示す模式図である。

[図7]前記実施例の処理を示す模式図である。

[図8]前記実施例の処理を示す模式図である。

[図9]前記実施例の処理を示す模式図である。

[図10]前記実施例の処理によって成膜が完了した状態のウエハを示す模式図である。

[図11]本開示の成膜装置の一実施形態を示す成膜装置である。

[図12]前記実施例における成膜装置の動作を示すタイムチャートである。

[図13]前記比較例における成膜装置の動作を示すタイムチャートである。

[図14]評価試験2の試験結果を示すグラフである。

[図15]評価試験3の試験結果を示すグラフである。

[図16]前記評価試験3の補足試験の結果を示すグラフである。

[図17]評価試験4のシミュレーション結果を示すグラフである。

[図18]評価試験4のシミュレーション結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0009] 本開示の成膜方法の一実施例について説明する。この実施例はウエハWを格納した処理容器内へ、各種のガスを供給する。 TiCl_4 （四塩化チタン）ガスの供給（ステップS1）、処理容器内の雰囲気进行パージするためのパージガスの供給（ステップS2）、 NH_3 （アンモニア）ガスの供給（ステップS3）、上記のパージガスの供給（ステップS4）を、この順番で行うことを1サイクルとする。そして、このサイクルを繰り返し行い、成膜原料となる原料ガスである TiCl_4 ガスと、反応ガスである NH_3 ガスとの反応生成物である TiN （窒化チタン）をウエハW表面に堆積させて成膜する。つまり、ALDの態様で TiN 膜を形成する。

[0010] 理解を容易にするために実施例の他に、実施例と同じくステップS1～S4を繰り返すことで TiN 膜を成膜する比較例についても、後述する評価試験の結果から推定される反応機序を踏まえて説明する。各例の説明にあたり、ウエハW表面での反応を概略的に示した、図1～図10の模式図を参照する。図1～図10では各分子を構成する元素について円で示し、異なる種類の元素について円内に異なる模様を付すことで互いに区別している。

[0011] 先ず図1～図5を参照して、比較例について説明する。ステップS1として第1成膜ガスである TiCl_4 ガスが処理容器内に供給され、 TiCl_4 分子11がウエハWの表面に吸着する（図1）。この吸着としては、吸着力が比較的強い化学吸着によってウエハW表面に吸着した TiCl_4 分子11と、吸着力が比較的弱い物理吸着によってウエハW表面に吸着した TiCl_4 分子11と、が併存している。次いで、ステップS2として、パージガスの供給による処理容器内のパージが行われる。このパージによって物理吸着した TiCl_4

TiCl_4 分子11のウエハW表面からの脱離が進行し、パージが比較的長く続けられることで、化学吸着した TiCl_4 分子11がウエハW表面に残る（図2）。

[0012] そしてステップS3として、第2成膜ガスである NH_3 ガスがウエハWに供給され、 NH_3 分子12がウエハWの表面に吸着する（図3）。この NH_3 分子12の吸着についても TiCl_4 分子11の吸着と同様に、化学吸着及び物理吸着が併存する。続いてステップS4として、パージガスの供給による処理容器内のパージが行われる。このパージによって物理吸着した NH_3 分子12のウエハW表面からの脱離が進行し、パージが比較的長く続けられることで、化学吸着した NH_3 分子12がウエハW表面に残る。ウエハWに吸着して残った TiCl_4 分子11及び NH_3 分子12が反応して、 TiN 分子13が生じる（図4）。この反応の副生成物であってウエハWから脱離する NH_4Cl 分子を、図中に14として示している。

[0013] 以上のように1サイクルにおいて、ウエハWの表面に物理吸着した TiCl_4 分子11、 NH_3 分子12が各々パージによって脱離することで、ウエハW表面に残る TiCl_4 分子11、 NH_3 分子12としては疎らになる。従って当該1サイクルで、これらの TiCl_4 分子11及び NH_3 分子12から生じる反応生成物である TiN 分子13としても疎らになる。そのために、このサイクルの繰り返しによってウエハW表面に形成される TiN 膜10については、図5に示すようにウエハWの面内において不連続となるおそれがある。従って、当該 TiN 膜10のウエハW表面に対する被覆性について、十分に高くすることができないおそれがある。

[0014] 続いて図6～図10を参照して、実施例について説明する。ステップS1として TiCl_4 ガスが処理容器内に供給され、 TiCl_4 分子11がウエハWの表面に吸着する（図6）。次いでステップS2として、パージガスの供給による処理容器内のパージが行われる（図7）。このパージは短時間で終了し、ステップS3として NH_3 ガスのウエハWへの供給が行われ、 NH_3 分子12がウエハWの表面に吸着する（図8）。つまり、化学吸着した分子1

1の他に、物理吸着した $TiCl_4$ 分子11がウエハW表面に多数残る状態で、当該ウエハW表面への NH_3 分子12の吸着がなされる。

[0015] そしてステップS4として、パージガスの供給による処理容器内のパージが行われる(図9)。このパージも短時間で終了する。従って次のサイクルのステップS1が行われるにあたっては、化学吸着した NH_3 分子12の他に、物理吸着した NH_3 分子12がウエハW表面に多数残る状態で、当該ウエハW表面への $TiCl_4$ 分子11の供給、吸着がなされ、互いの反応によって TiN 分子13が生成する。

[0016] 以降、処理容器21内のパージを行うステップS2、S4の各実施時間について、パージ時間として記載する場合がある。上記のように実施例ではパージ時間を比較的短く設定する。それにより $TiCl_4$ 分子11、 NH_3 分子12の一方についての物理吸着が保持されることで当該一方の分子がウエハW表面に多数残る状態で、 $TiCl_4$ 分子11、 NH_3 分子12の他方が新たにウエハWに供給されて、ウエハW表面に吸着されるようにする。そのように各分子が吸着して互いに反応することで、1サイクルで TiN 分子13はウエハWの表面に均一性高く、且つ密に生成することになる。

[0017] 従って、このサイクルの繰り返しによる TiN 分子13の堆積でウエハW表面に形成される TiN 膜10については、図10に示すように不連続となる箇所が形成されることが抑えられるため、ウエハW表面に対する被覆性を高くすることができる。また、この実施例ではパージ時間が短いことで、成膜処理に要する時間が短縮化されるという利点がある。

[0018] しかしパージ時間を短くするということは、 $TiCl_4$ ガス及び NH_3 ガスのうち一方のガスが十分に除去されない状態で他方のガスが供給されることにより、処理容器内の気相中でこれらのガス同士が反応する可能性が高まる。仮にこの気相中での反応が起きると、その反応生成物がウエハWに堆積して TiN 膜10を形成する。即ち、ALDによる成膜中に、CVDによる成膜もなされることになる。一般に、CVDによってウエハWに形成される膜はALDによってウエハWに形成される膜に比べて上記の被覆性について低

い。即ち、上記した気相中でのガス同士の反応が起きると、TiN膜10のウエハW表面に対する被覆性を十分に高くすることができないことが懸念される。

[0019] 図11に示す成膜装置2は上記の実施例を行う装置であって、上記のパージ時間を比較的短く設定しても、上記のCVDによる成膜を抑制することができるように動作制御がなされる。そのため、ウエハW表面に対する被覆性が高くなるようにTiN膜10を形成することができる。

[0020] 成膜装置2の構成及び処理に関する概要を述べると、成膜装置2の処理容器21と排気機構29とを接続する排気路28にバルブVが介設されている。バルブVは、APC(Auto Pressure Control)バルブと呼ばれるバルブであり、処理容器21内について、より具体的には処理容器21内においてウエハWの周囲に形成される処理空間40についての圧力が所望の範囲内に収まるように、ウエハWの処理中にその開度を変更される。バルブVの開度が大きいほど排気機構29の作用によって処理空間40の単位時間あたりの排気量が大きくなり、当該処理空間40の圧力が低くなる。

[0021] ステップS1の開始当初はTiCl₄ガスの処理空間40への滞留性を高くすることでTiCl₄の分子11のウエハWへの吸着性を高くするために、バルブVの開度を比較的小さい第1開度とする。そして、このステップS1の実行中にバルブVの開度を比較的大きい第2開度に変更し、その第2開度でステップS2のパージガスの供給を実行する。同様に、ステップS3の開始当初はNH₃ガスの処理空間40への滞留性を高くすることでNH₃の分子12のウエハWへの吸着性を高くするために、バルブVの開度を比較的小さい第1開度とする。そして、このステップS3の実行中にバルブVの開度を比較的大きい第2開度とし、その第2開度でステップS4のパージガスの供給を実行する。即ち、ステップS2、S4の開始前から処理空間40の圧力を低下させておき、処理空間40に供給されたパージガスが、当該処理空間40から速やかに排気されるようにする。

[0022] さらにステップS1、S3では、処理容器21に接続される流路に設けら

れるタンク 5 4 B、5 4 F 内にパージガスを貯留して、タンク 5 4 B、5 4 F 内が比較的高い圧力となるようにし、ステップ S 2、S 4 では当該タンク 5 4 B、5 4 F 内からパージガスを処理空間 4 0 に供給する。それにより、短いパージ時間において大量のパージガスを処理空間 4 0 に供給する。

[0023] 以上のように処理容器 2 1 に対してパージガスを給排気することで、処理空間 4 0 における当該パージガスの通流性が高くなるようにする。それにより、 TiCl_4 ガス及び NH_3 ガスのうちの一方のガスが処理空間 4 0 に供給されてから次に他方のガスが供給されるまでに、当該一方のガスが処理空間 4 0 に残留することを防ぎ、気相中でのこれらのガスの反応を抑制する。

[0024] 以下、成膜装置 2 の構成について、さらに具体的に説明する。成膜装置 2 は、処理容器 2 1 と、載置台 3 1 と、シャワーヘッド 4 と、ガス供給機構 5 と、を備えている。処理容器 2 1 は、平面視で円形の容器本体 2 2、排気ダクト 2 3 及び天井壁 2 4 により構成され、容器本体 2 2 の側壁にはゲートバルブ 2 5 により開閉自在なウエハ W の搬送口 2 6 が形成されている。排気ダクト 2 3 は、縦断面が矩形状をなす円環状に構成されており、容器本体 2 2 上において当該容器本体 2 2 の周縁に沿って設けられ、処理容器 2 1 の側壁をなす。

[0025] 排気ダクト 2 3 の内周面に沿ってスリット状の排気口 2 7 が開口している。そして、排気ダクト 2 3 の外周面には、既述したようにバルブ V が介設される排気路 2 8 の一端が接続されており、当該一端は、排気口 2 7 に連通している。排気路 2 8 の他端が接続される排気機構 2 9 は例えば真空ポンプによって構成され、排気口 2 7 を介しての処理容器 2 1 内の排気を行うことで、当該処理容器 2 1 内が真空雰囲気とされる。排気ダクト 2 3 の上側に、天井壁 2 4 が設けられる。

[0026] 処理容器 2 1 内に載置台 3 1 が設けられ、ウエハ W が水平に載置される。載置台 3 1 にはヒータ 3 2 が埋設され、載置されたウエハ W は所望の温度に加熱される。図中 3 3 はカバーであり、当該載置台 3 1 の上面の周端部から側面に亘って、当該載置台 3 1 を被覆する。図中 3 0 は、載置台 3 1 に設け

られる垂直な貫通孔であり、後述のピン 3 8 が挿通される。載置台 3 1 の底面には支柱 3 4 の上端が接続されており、支柱 3 4 の下端側は処理容器 2 1 の底壁の開口部を介して、処理容器 2 1 の外部に設けられる昇降機構 3 5 に接続されている。昇降機構 3 5 により、載置台 3 1 は実線で示す処理位置と、当該処理位置の下方の二点鎖線で示す下降位置との間で昇降する。

[0027] 処理容器 2 1 の外部において、支柱 3 4 にはフランジ 3 6 が設けられており、フランジ 3 6 と処理容器 2 1 底壁における開口部の縁部とにベローズ 3 7 が接続され、処理容器 2 1 の気密性が担保される。処理容器 2 1 の底面の近傍には、3 本（2 本のみ図示）の垂直なピン 3 8 が設けられており、処理容器 2 1 に設けられる昇降機構 3 9 により昇降することで、既述した下降位置の載置台 3 1 と図示しない搬送機構との間でウエハ W が受け渡される。

[0028] シャワーヘッド 4 については、その縦断面が逆さの凹部形状である本体部 4 1 と、当該凹部の開口を塞ぐように本体部 4 1 の下方に設けられたシャワープレート 4 2 と、を備えており、シャワープレート 4 2 の下面は、載置台 3 1 の上面に対向する。シャワープレート 4 2 と本体部 4 1 とに囲まれてシャワーヘッド 4 内に拡散空間 4 3 が形成され、シャワープレート 4 2 に多数設けられるガス吐出口 4 4 が、当該拡散空間 4 3 に連通している。図中 4 5、4 6 は拡散空間 4 3 にガスを導入する導入孔であり、処理容器 2 1 の天井壁 2 4 及び本体部 4 1 の中央部を貫通して形成されている。

[0029] シャワープレート 4 2 における周縁部（ガス吐出口 4 4 の形成領域の外側）は下方に突出して環状突起 4 7 をなし、処理位置における載置台 3 1 のカバー 3 3 に近接する。環状突起 4 7 に囲まれ、処理位置における載置台 3 1 とシャワープレート 4 2 との間に形成される空間が処理空間 4 0 であり、排気口 2 7 からの排気により、環状突起 4 7 とカバー 3 3 との間に形成される環状の隙間を介して、当該処理空間 4 0 が排気される。

[0030] 処理空間 4 0 の高さを G として示している。処理空間 4 0 に十分且つ確実にパージガスを行き渡らせてパージを行い、パージ時間を短縮化させるにあたり、ガスの通流性が確保できる範囲で当該高さ G は小さくすることが好ま

しい。具体的には当該高さGは、例えば0.5mm～3.0mmとされる。

[0031] ガス供給機構5は、ガスの流路、タンク、流量制御部、バルブ及び各種のガス供給源により構成されている。既述した導入孔45には、流路51Aの下流端が接続されており、流路51Aの上流側は流量制御部52Aを順に介して TiCl_4 ガス供給源53Aに接続されている。流路51Aにおける流量制御部52Aの下流側には流路51Bの下流端が接続され、流路51Bの上流側はバルブV1、タンク54B、流量制御部52Bを順に介して N_2 ガス供給源53Bに接続されている。流路51Bにおけるタンク54Bの上流側且つ流量制御部52Bの下流側には、流路51Cの下流端が接続され、流路51Cの上流側は流量制御部52Cを介して H_2 （水素）ガス供給源53Cに接続されている。流路51BにおけるバルブV1の下流側には流路51Dの下流端が接続され、流路51Dの上流側は流量制御部52Dを介して N_2 ガス供給源53Dに接続されている。

[0032] 既述した導入孔46には、流路51Eの下流端が接続されており、流路51Eの上流側は流量制御部52Eを順に介して NH_3 ガス供給源53Eに接続されている。流路51Eにおける流量制御部52Eの下流側には流路51Fの下流端が接続され、流路51Fの上流側はバルブV2、タンク54F、流量制御部52Fを順に介して N_2 ガス供給源53Fに接続されている。流路51Fにおけるタンク54Fの上流側且つ流量制御部52Fの下流側には、流路51Gの下流端が接続され、流路51Gの上流側は流量制御部52Gを介して H_2 （水素）ガス供給源53Gに接続されている。流路51FにおけるバルブV2の下流側には流路51Hの下流端が接続され、流路51Hの上流側は流量制御部52Hを介して N_2 ガス供給源53Hに接続されている。

[0033] 各ガス供給源53A～53Hは、ガスの貯留部と図示しないバルブとを含み、当該バルブの開閉によって流路51A～51Hの下流側へのガスの給断が行われる。流量調整部は例えばマスフローコントローラにより構成され、流路の下流側へ供給されるガスの流量を調整する。

[0034] N_2 ガス供給源53B、53Fから供給される N_2 ガスはページガスである

。H₂ガス供給源53C、53Gから供給されるH₂ガスは、N₂ガス供給源53B、53FからのN₂ガスと共にパージガスを構成すると共に、TiN膜10中に含まれる塩素と反応することで当該塩素を除去して、膜質を向上させるための改質ガスとして作用する。N₂ガス供給源53D、53Hからは処理空間40からガス供給機構5へとガスが逆流することを防止するために、ウエハWの処理中において常時、処理容器21内にN₂ガスが供給される。このようにN₂ガス供給源53D、53HからのN₂ガスは常時供給されることから、成膜用ガス(TiCl₄ガス及びNH₃ガス)の処理容器21内への非供給時にはパージガスとしての役割も果たす。なお、この成膜装置2では流路毎にガス供給源が設けられているが、同じ種類のガスを供給するガス供給源については共通化されてもよい。

[0035] ガス供給源53B～53D、53F～53H、流量制御部52B～52D、52F～52H、タンク54B、54F及びバルブV1、V2によって、パージガス供給機構が構成される。そのうちのバルブV1、V2は、ガス供給バルブである。また、ガス供給源53A、53E、流量制御部52A、52Eによって、成膜用ガス供給機構が構成される。

[0036] 成膜装置2は、コンピュータにより構成される制御部20を備えている。制御部20に含まれるプログラムには、成膜装置2における後述の一連の動作を実施することができるようにステップ群が組み込まれており、当該プログラムによって制御部20は成膜装置2の各部に制御信号を出力し、当該各部の動作が制御される。具体的には、バルブVの開度調整、バルブV1、V2の開閉、各ガス供給源の動作による各ガスの処理容器21への給断、ヒータ32によるウエハWの温度の調整、昇降機構35、39による載置台31及びピン38の昇降などの各動作が、制御信号によって制御される。上記のプログラムは、例えばコンパクトディスク、ハードディスク、DVD、メモリーカードなどの記憶媒体に格納されて、制御部20にインストールされる。

[0037] 続いて図5～図10で説明した実施例の処理を行うための成膜装置2の動

作シーケンスについて、図12のタイムチャートを参照して説明する。タイムチャートは、バルブVの開度の経時変化と、処理空間40への TiCl_4 ガス、 NH_3 ガス、パージガス(N_2 ガス及び H_2 ガス)の各供給タイミングと、を示している。上記のように制御部20からの制御信号によって、装置の動作が制御されるため、当該タイムチャートは制御部20からの各動作を制御する制御信号の出力タイミングを示しているとも言える。

[0038] なお、上記したように N_2 ガス供給源53D、53HからはウエハWの処理中に常時 N_2 ガスが処理容器21内に供給されるので、この N_2 ガスもパージガスとして作用する。ただし、この実施例のタイミングチャート及び後述する比較例のタイミングチャートでは、タンク54B、54Fを介して供給される N_2 ガス及び H_2 ガスのみをパージガスとして、その給断について表している。以下のタイミングチャートに沿った説明中でも、パージガスの供給を停止するという記載は、タンク54B、54Fからのパージガスの供給停止を指す。

[0039] 先ず、ウエハWが処理容器21内に搬送され、載置台31に載置されて、ゲートバルブ25が閉じられる。ヒータ32によってウエハWが所定の温度になるように加熱されると共に、載置台31が処理位置へ上昇して、既述した高さGが既述した大きさとなるように、処理空間40が形成される。 N_2 ガス供給源53D、53Hから夫々処理容器21に N_2 ガスが供給される一方で、バルブVが所定の開度A1とされて、処理容器21内が所定の真空圧力になるように調整される。

[0040] TiCl_4 ガスが処理空間40に供給され(チャート中、時刻t1)、図6で説明したステップS1が開始される。その一方で、バルブV1、V2が閉じた状態でパージガスである N_2 ガス及び H_2 ガスがタンク54B、54Fに供給されて、当該タンク54B、54F内に貯留され、タンク54B、54F内が処理空間40の圧力よりも高くなるように昇圧する。

[0041] TiCl_4 ガスの処理空間40への供給中にバルブVの開度が変更されて開度A1よりも大きい開度A2となり(時刻t2)、排気量が上昇することで

TiCl₄ガスの供給によって上昇した処理空間40の圧力は低下する。その後、TiCl₄ガスの処理空間40への供給が停止すると共にバルブV1、V2が開かれ（時刻t3）、図7で説明したステップS2が開始される。つまり、大量のパージガスが処理空間40に供給される。そして、そのパージガスが予め処理空間40が低圧とされていることによって、処理空間40から速やかに除去される。このパージガスの流れによって、ウエハWに吸着されていないTiCl₄ガスが、処理空間40から除去される。

[0042] そしてバルブV1、V2が閉じられることによって処理空間40へのパージガスの供給が停止すると共に、処理空間40にNH₃ガスが供給され、図8で説明したステップS3が開始される。また、この処理空間40へ供給されるガスの切り替わりと同時にバルブVの開度を変更され、開度A2よりも小さい開度A3となる（時刻t4）。この開度変更と、NH₃ガスの供給とによって、処理空間40の圧力が上昇する。

[0043] 概要として先に述べたように、ステップS2の実施時間T2（時刻t3から時刻t4までの時間であって、既述したパージ時間）は短く、具体的には例えばステップS1の実施時間T1（時刻t1から時刻t3までの時間）よりも短い。そのためステップS3が開始されるにあたって、ウエハW表面には化学吸着したTiCl₄分子11の他に、物理吸着したTiCl₄分子11が多数存在するので、このステップS3でNH₃ガスが供給されることで、ウエハWの表面全体で均一性高くTiN分子13が生成する。

[0044] このようにウエハW表面で反応が進行する一方で、パージガスであるN₂ガス及びH₂ガスがタンク54B、54Fに供給されて、当該タンク54B、54F内に貯留され、タンク54B、54F内が処理空間40の圧力よりも高くなるように昇圧する。

[0045] そして、NH₃ガスの処理空間40への供給中にバルブVの開度を変更されて開度A3よりも大きい開度A2となり（時刻t5）、排気量が上昇することで、NH₃ガスの供給によって上昇した処理空間40の圧力は低下する。その後、NH₃ガスの処理空間40への供給が停止すると共にバルブV1、V2

が開かれ（時刻 t_6 ）、図9で説明したステップS4が開始され、大量のパージガスが処理空間40に供給される。そして、そのパージガスが予め処理空間40が低圧とされていることによって、処理空間40から速やかに除去される。このパージガスの流れによって、ウエハWに吸着されていない NH_3 ガスが、処理空間40から除去される。

[0046] そしてバルブV1、V2が閉じられることによって処理空間40へのパージガスの供給が停止し、タンク54B、54Fにてパージガスの再度の貯留が開始されると共に、処理空間40に TiCl_4 ガスが供給される。この処理空間40へのガスの切り替わりと同時にバルブVの開度を変更され、開度A2よりも小さい開度A1となり（時刻 t_7 ）、処理空間40の圧力が上昇する。従って、ステップS1が再度開始される。

[0047] 概要として先に述べたように、ステップS4の実施時間T4（時刻 t_6 から時刻 t_7 までの時間であって、既述したパージ時間）は短く、具体的には例えばステップS3の実施時間T3（時刻 t_4 から時刻 t_6 までの時間）よりも短い。そのためステップS1が再開されるにあたって、ウエハWの表面には化学吸着した NH_3 分子12の他に、物理吸着した NH_3 分子12が多数存在するので、このステップS1で TiCl_4 ガスが供給されることで、ウエハWの表面全体で均一性高く TiN 分子13が、さらに生成する。

[0048] 以降、ステップS2～S4についても初回のステップS2～S4と同様に進行する。ステップS1～S4が所定の回数繰り返されることで、図10に示したように TiN 膜10の成膜が完了すると、ウエハWは処理容器21内への搬入手順とは逆の手順で処理容器21内から搬出される。

[0049] 以上のように成膜装置2を用いた実施例による処理においては、ウエハW表面に対して高い被覆性を持つように TiN 膜10を形成することができる。また、パージ時間が短いため、成膜装置のスループットを高くすることができる。

[0050] なお上記の処理において、ステップS1が行われる時刻 t_1 から時刻 t_3 に至るまでの間の途中でバルブVの開度を変更する時刻 t_2 は、第1時点に

相当し、ステップS 3が行われる時刻 t_4 から時刻 t_6 に至るまでの間の途中でバルブVの開度を変更する時刻 t_5 は、第2時点に相当する。そして、ステップS 1において十分な量の $TiCl_4$ ガスがウエハWに対して確実に吸着されるようにするために、時刻 t_1 から時刻 t_2 に至るまでの時間は、時刻 t_2 から時刻 t_3 に至るまでの時間よりも長く設定される。同様に、ステップS 3において、十分な量の NH_3 ガスがウエハWに対して確実に吸着されるようにするために、時刻 t_4 から時刻 t_5 に至るまでの時間は、時刻 t_5 から時刻 t_6 に至るまでの時間よりも長く設定される。

[0051] なお、時刻 t_1 から時刻 t_2 に至るまでの時間のバルブVの開度A 1、時刻 t_4 から時刻 t_5 に至るまでの時間のバルブVの開度A 3が既述した第1開度であり、時刻 t_2 から時刻 t_4 に至るまでの時間及び時刻 t_5 から時刻 t_7 に至るまでの時間におけるバルブVの開度A 2が既述した第2開度である。処理空間40の圧力が所定の範囲に収まるようにするために、そのように時刻 t_1-t_2 間と、時刻 t_2-t_4 間とでバルブVの開度が互いに異なるようにしているが、時刻 t_1-t_2 間のバルブVの開度と、時刻 t_2-t_4 間のバルブVの開度との関係はこのようにすることに限られず、適宜変更してよい。例えば時刻 t_1-t_2 間のバルブVの開度と、時刻 t_2-t_4 間のバルブVの開度とを同じとしてもよい。時刻 t_2-t_4 間におけるバルブVの開度、時刻 t_5-t_7 間におけるバルブVの開度についても、同じとすることに限られず、異なってもよい。

[0052] 後述の評価試験で実施例の成膜処理によって成膜したTiN膜と比較例の成膜処理によって成膜したTiN膜との比較を行う。そのため、比較例の成膜処理における成膜装置2の動作シーケンスについても実施例の成膜処理時との差異点を中心に、図13のタイムチャートを参照して説明しておく。

[0053] $TiCl_4$ ガスが処理空間40に供給され（チャート中、時刻 t_{11} ）、図1で説明したステップS 1が開始される。その一方で、パージガスがタンク54B、54F内に貯留される。その後、 $TiCl_4$ ガスの処理空間40への供給が停止して（時刻 t_{12} ）、図2で説明したステップS 2が開始される。

。時刻 t_{12} から間もなくしてバルブ V_1 、 V_2 が開かれてパージガスが処理空間 40 に供給されると共に、バルブ V の開度が大きくなり、開度 A_2 となる（時刻 t_{13} ）。処理空間 40 の圧力が低下して、当該処理空間 40 におけるパージが進行する。

[0054] そしてバルブ V の開度が低下して開度 A_3 となり（時刻 t_{14} ）、それに続いてバルブ V_1 、 V_2 が閉じられることによって処理空間 40 へのパージガスの供給が停止する（時刻 t_{15} ）。時刻 t_{15} から間もなくして、処理空間 40 に NH_3 ガスが供給され、図 3 で説明したステップ S_3 が開始される（時刻 t_{16} ）。その一方で、パージガスがタンク 54B、54F 内に貯留される。その後、 NH_3 ガスの処理空間 40 への供給が停止し、図 4 で説明したステップ S_4 が開始される（時刻 t_{17} ）。時刻 t_{17} から間もなくしてバルブ V_1 、 V_2 が開かれてパージガスが処理空間 40 に供給されると共にバルブ V の開度が大きくなり、開度 A_2 となる（時刻 t_{18} ）。処理空間 40 の圧力が低下して、当該処理空間 40 におけるパージが進行する。

[0055] そしてバルブ V の開度が低下して開度 A_1 となり（時刻 t_{19} ）、それに続いてバルブ V_1 、 V_2 が閉じられることによって処理空間 40 へのパージガスの供給が停止する（時刻 t_{20} ）。時刻 t_{20} から間もなくして、処理空間 40 に $TiCl_4$ ガスの供給が再開されることで、ステップ S_1 が再度開始される（時刻 t_{21} ）。然る後、ステップ $S_2 \sim S_4$ が行われる。そして、このステップ $S_1 \sim S_4$ が所定の回数繰り返されることで、図 5 に示したように TiN 膜 10 が形成される。

[0056] なお、この比較例では実施例に比べてパージ時間が長い。そのため、パージガスの供給によって処理空間 40 の圧力が許容範囲から外れることが防ぐために、タンク 54B、54F を介してパージガスを供給する時刻 t_{13} から時刻 t_{14} までの期間、及び時刻 t_{18} から時刻 t_{19} での期間の各途中でバルブ V の開度は変更されるが、この変更の詳細な説明は省略する。

[0057] ところでこれまでに述べてきたように、実施例ではバルブ V の開度について、各成膜用ガスを供給するステップの途中までは比較的小さい第 1 開度と

し、当該ステップの途中から次のステップにかけて第1開度よりも大きい第2開度としている。つまりステップS2、S4の両方において、一つ前のステップから先行してバルブVの開度が大きくなるようにしている。しかし、ステップS2、S4のいずれか一方についてのみ、一つ前のステップから先行してバルブVの開度が大きくなるようにしてもよい。そして、ステップS2、S4のうち、先行してバルブVの開度を大きくしないステップについては、比較例のように当該ステップの実行中にバルブVの開度が大きくなるようにすればよい。

[0058] そのようにステップS2、S4のうちの片方のみ先行してバルブVの開度を大きくする場合についても、 TiCl_4 分子11及び NH_3 分子12の一方がウエハWの面内に多数吸着された状態で、他方の分子が供給されるので、形成されるTiN膜10の被覆性を高くすることができると考えられる。ただし、より被覆性を高くするために、ステップS2、S4の両方において、先行して前段のステップからバルブVの開度が大きくなるようにすることが好ましい。

[0059] また、実施例ではステップS2の終了時点（パージガスの供給を停止する時刻t4）で、バルブVの開度の低下を開始して開度A3になるようにしているが、このステップS2の終了時点と、バルブVの変更を開始する時点とは、同じにすることに限られず、若干のずれがあってもよい。同様にステップS4の終了時点（パージガスの供給を停止する時刻t7）と、バルブVの変更を開始する時点との間においても、若干のずれがあってもよい。

[0060] ところで、パージガスについてタンク54B、54Fを介して供給しなくてもよい。ただし、処理空間40の気相での TiCl_4 ガスと NH_3 ガスとの反応が確実に抑制されるようにするために、タンク54B、54Fを介して供給することが好ましい。ところでTiN膜を成膜する場合を例示したが、本技術において成膜する膜としてはTiN膜に限られない。本技術は原料ガスと、反応ガスとの反応によって成膜可能な他の各種の膜についても、TiN膜の成膜と同様の原理をもって、高い被覆性を有するように基板に成膜す

ることができる。成膜対象の基板についてもウエハWに限られず、任意の基板に対して成膜を行うことができる。

[0061] なお、今回開示された実施形態は、全ての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。上記の実施形態は、添付の特許請求の範囲及びその趣旨を逸脱することなく、様々な形態で省略、置換、変更及び組み合わせがなされてもよい。

[0062] [評価試験]

以下、本技術に関連して行われた評価試験について説明する。

・評価試験 1

評価試験 1 として、複数のウエハWに対して、比較例の処理または実施例の処理によって各々T i N膜を形成し、各T i N膜の状態を検証する試験を行った。ウエハW毎にパージ時間（ステップS 2、S 4の各実施時間）の設定を変更しており、比較例の処理による試験については、実施例の処理による試験よりもパージ時間について長く設定した。比較例の処理で行った試験を比較例 1－1、1－2、実施例の処理で行った試験を実施例 1－1～1－4 として表す。下記の表 1 は、この評価試験 1 での各ステップSの実施時間をまとめたものである。

[0063] [表1]

	実施時間（秒）				1サイクルの時間(秒)	1サイクル中の合計パージ時間(秒)
	S 1	S 2	S 3	S 4		
比較例 1-1	0.9	3.1	2.5	3.9	10.4	7.0
比較例 1-2	0.9	1.9	2.5	1.9	7.2	3.8
実施例 1-1	0.9	1.0	2.5	1.0	5.4	2.0
実施例 1-2	0.9	0.6	2.5	0.6	4.6	1.2
実施例 1-3	0.9	0.2	2.5	0.2	3.8	0.4
実施例 1-4	0.9	0.1	2.5	0.1	3.6	0.2

[0064] 試験条件についてさらに述べると、比較例 1－1、1－2 及び実施例 1－1～1－4 間で、実施するサイクル数の設定は同じである。また、ウエハWの処理中の載置台 3 1 の温度（即ち、ウエハWの温度）は、比較例 1－1、

1-2 及び実施例 1-1~1-4 間で同じ温度に設定した。また、ステップ S3 における NH₃ ガスの処理容器 21 への供給量については、比較例 1-1~1-2 及び実施例 1-1~1-4 間で、概ね同じ量に設定した。ステップ S1 における TiCl₄ ガスの処理容器 21 への供給量については、ステップ S2 のパージ時間の長さが短いものほど、少なくなるように設定した。

[0065] 下記の表 2 に、この評価試験 1 の試験結果を示す。TiN 膜のウエハ W 表面对する被覆性については、TEM (Transmission Electron Microscope) 画像から検証した。ラフネスについては、AFM (Atomic Force Microscope) による測定結果であり、膜中の TiN のグレインのサイズについては XRD (X-ray Diffraction) による測定結果である。塩素含有量については XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)、SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) の各々による測定結果である。ラフネス、グレインサイズ、TiN 膜の抵抗性及び SIMS による塩素含有量については、比較例 1-1 の結果を基準とした結果を記載している。

[0066] [表2]

	被覆性	ラフネス	グレイン サイズ	抵抗性	塩素含有量(XPS)	塩素含有量 (SIMS)
比較例 1-1	80%	基準 ↓	基準	基準 ↓	検出下限 以下	基準 ↓
比較例 1-2	—		同程度		検出下限 以下	
実施例 1-1	—		—		検出下限 以下	
実施例 1-2	>90%		同程度		検出下限 以下	
実施例 1-3	—		—		検出下限 以下	
実施例 1-4	>90%	平滑化	小さい	微増	検出下限 以下	微増

[0067] なお表 2 では各例について、下方に向うほどパージ時間が短くなるように順番に記載している。表中の下方に向う矢印は、当該順番に従って見た場合

(即ち、パージ時間が次第に短くなるように順に見た場合)、膜の状態が実施例 1-4 として記載した状態に向かうように次第に変化する結果となったことを示す。具体的にラフネスを例に挙げると、パージ時間が短い例ほど平滑性が高い結果となったことを、矢印によって示している。

[0068] 表中に示すように被覆性について、実施例 1-2、1-4の方が、比較例 1-1 よりも高い。従ってこの評価試験 1 からは、パージ時間を短くすることで当該被覆性を高くすることができると確認された。そのため、上記したように気相中でのガス同士の反応を抑制しつつ、パージ時間を短くすることが可能な実施例の成膜手法が有効であることが推量される結果となった。また、膜のラフネスに関してもパージ時間を短くするほど、良好な結果となった。また、グレインサイズについて、最もパージ時間が短い実施例 1-4 では、他の例よりも小さい。グレインサイズが小さいほど、グレインが密になって T i N 膜を形成することで、当該 T i N 膜としては不連続なものとなりにくい。そのためこのグレインサイズを見ても、パージ時間を短くすることが好ましいという結果になった。

[0069] この被覆性、ラフネス及びグレインサイズについての結果と、実施例 1-2 の設定とから、実施例におけるステップ S 2、S 4 の実施時間(図 1 2 のチャートで示した時間 T 2 または T 4)は 0.6 秒以下とすることが好ましいことが分かる。また、実施例 1-4 の設定を考慮すると、このステップ S 2、S 4 の各実施時間は 0.1 秒以下とすることが、より好ましいことが分かる。

[0070] なお表 2 に示されるように、パージ時間が短くなるほど抵抗値が上昇しているが、最もパージ時間が短い実施例 1-4 でも比較例 1-1 に対して微増に留まっており、実用上影響が無いレベルであった。この抵抗値の上昇は、グレインサイズの縮小化及び膜への塩素含有量が微増したことが影響していると考えられる。

[0071] ・評価試験 2

本評価試験では、比較例 2、実施例 2 についてサイクル数に対する膜厚を

評価する。比較例 2、実施例 2 は、評価試験 1 の比較例 1-1、実施例 1-4 と夫々同一の条件で行った試験である。図 14 は本試験結果を示すグラフであり、比較例 2 の結果と、実施例 2 の結果と、各々の結果から得られた回帰直線と、を示している。グラフから、TiN 膜の膜厚を所望の大きさとするには実施例 2 より、比較例 2 の方が多いサイクル数を必要とすることが確認された。つまりサイクル数が同じであれば、実施例 2 の方が比較例 2 よりも TiN 膜の膜厚は大きい。そして評価試験 1 で示しているように、1 サイクルに要する時間は、比較例 2 よりも実施例 2 の方が短い。従ってこの評価試験 2 の結果から、実施例の成膜方法によれば、成膜レート（単位時間あたりの膜厚の上昇量）を大きくすることができ、成膜装置 2 のスループットを高くすることができることが示された。

[0072] ・評価試験 3

評価試験 3 は、評価試験 2 で実施例の成膜方法の成膜レートが高くなったことが、気相中で TiCl_4 ガスと NH_3 ガスとが反応したことによって CVD による成膜がなされた結果では無いかどうかを検証するために行った試験である。一般に、上記の CVD によって成膜がなされる場合は、ウエハ W の温度が高くなるほど成膜レートが高くなる。そこで、評価試験 3 では、評価試験 1 における比較例 1-1、実施例 1-1、1-2、1-4 と略同様の処理条件で成膜処理を行うにあたり、処理中の載置台 31 の温度（ウエハ W の温度でもある）及びサイクル数の組み合わせをウエハ W 毎に変更した。そして各処理条件で処理されたウエハ W について、TiN 膜の膜厚（単位：Å）をサイクル数で除したサイクルレートを算出し、このサイクルレートと載置台 31 の温度との関係を調べることで、上記の検証を行った。比較例 1-1 と略同様の処理条件で行った試験を比較例 3、実施例 1-1、1-2、1-4 と略同様の処理条件で行った試験を夫々実施例 3-1、3-2、3-3 とする。

[0073] この評価試験 3 では、ステップ S3 の実施時間（即ち、窒化時間）が短いことで TiN 膜の膜厚が影響されることを抑制するために、当該ステップ S

3の実施時間を評価試験1のステップS3の実施時間よりも長く設定した。具体的には、このステップS3の実施時間については、別途行った確認試験の結果から窒化が概ね飽和すると見込まれる15秒とした。そして載置台31の温度については370℃、450℃または500℃に設定し、これらの温度毎にサイクル数を30、40、50に各々設定してウエハWに処理を行った。このようにステップS3の時間、載置台31の温度及びサイクル数を除き、比較例3、実施例3-1、3-2、3-3の処理条件は、比較例1-1、実施例1-1、1-2、1-4の処理条件と夫々同じである。

[0074] 図15は本評価試験結果を示すグラフであって、載置台31の温度に対するサイクルレートの変化を示す。グラフ中に、比較例3、実施例3-1、3-2、3-3の結果から各々得られた回帰直線を示しており、これらの回帰直線の傾きは概ね一致している。つまり同図によれば、充分な長時間パージが行われるためにCVDによる成膜が想定されない比較例3と、実施例3-1、3-2、3-3とにおいて、夫々載置台31の温度の上昇に合わせてサイクルレートが同程度に上昇していることが確認される。従って、実施例3-1～3-3でも比較例3-1と同様にCVDによる成膜は起きていないと推定される。また各温度において、比較例3から実施例3-3に向けてパージ時間が短くなるにつれて、サイクルレートが高くなった。このため、本開示の成膜方法においては、パージ時間が短くなるに従ってサイクルレートが上昇することが確認された。

[0075] ・評価試験3についての補足試験

CVDによってTiN膜をウエハWに成膜する成膜装置によって載置台31の温度と、膜厚との関係を取得する確認試験3を行った。図16のグラフは、確認試験3の結果と、評価試験の実施例3-3との結果とを表している。グラフの縦軸に示す膜厚増加率は、ウエハWに形成されたTiN膜の膜厚（単位：Å）を、成膜ガスを供給した時間（単位：秒）で除した値である。なお、実施例3-3について成膜ガスを供給した時間とは、ステップS1、S3を行った時間であり、仮にサイクルを100回行うことで成膜した場合

、〔ステップS 1の実施時間（0.9秒）＋ステップS 3の実施時間（15秒）〕×100である。

[0076] このグラフに示すように、確認試験3の結果に比べて実施例3-3は載置台31の温度の上昇量に対する膜厚増加率の上昇量は低い。この補足試験の結果からも、実施例3-3ではCVDによる成膜はなされていないと推定される。そのため、図15で実施例3-3の回帰直線に対して、傾きが概ね揃う回帰直線を示した他の各例についてもCVDによる成膜はなされていないことが推定される。なお、図15のグラフにおいて、各例について載置台31の温度の上昇によってサイクルレートが上昇しているのは、窒化が不十分であったところ、熱で窒化が促進されたことに因るものと推察される。以上に述べた評価試験1～3の結果より、本開示の成膜方法によれば、CVDによる成膜を抑制し、かつウエハWからの成膜ガスの脱離を抑制することで、サイクルレートが向上することが分かる。

[0077] ・評価試験4

本評価試験においては、シミュレーションにより比較例の処理時、実施例の処理時の各々について、気相である処理空間40の状態及びウエハW表面のTiを含む分子の状態の推移を検証した。この評価試験4で行う比較例4としては、比較例1-1におけるステップS 2、S 4の実施時間を共に3.5秒に設定したことを除いて、当該比較例1-1と同様に各ガスを供給するように設定した。また、この評価試験4で行う実施例4としては、実施例1-4と同様に各ガスを供給するように設定した。

[0078] シミュレーション上では処理空間40は、直径320mm、高さ7.5mmの円柱空間として設定した。そして、当該処理空間40の温度は370℃、圧力は400Pa（3Torr）に夫々設定した。ステップS 1、S 3の標準状態におけるガスの単位時間当たりの供給流量については、ステップS 3のNH₃ガスを、ステップS 1のTiCl₄ガスの約3倍とし、相互のN₂ガスの流量を同一とした。ステップS 2、S 4の標準状態におけるガスの単位時間当たりの供給流量については、概ね同一とした。そして処理空間40に

供給される各ガスは、供給開始されると同時に流量が所定の流量に達し、供給中はその所定の流量が維持され、供給終了すると同時に流量が0になるように設定した。つまり横軸に時間、縦軸に処理空間40へ供給されるガスの流量を夫々設定したグラフとして表す場合には、矩形の波形が描かれるように設定した。

[0079] 図17は、比較例4のシミュレーション結果を示すグラフであり、図18は、実施例4のシミュレーション結果を示すグラフである。これらの図17、図18のグラフは、気相に含まれる全ての分子に対する TiCl_4 分子、 NH_3 分子の各々のモル分率の推移と、処理空間40の底部に設定したウエハW表面における全ての分子に対する TiCl_2 分子、物理吸着している TiCl_4 分子の各々のモル分率の推移と、を示す。両図において、横軸の時間軸については2秒間隔で目盛りを付している。

[0080] なお、 TiCl_2 分子は、 TiCl_4 分子の物理吸着がなされていない領域に含まれる分子であり、従って、この TiCl_2 分子のモル分率の推移によっても、ウエハW上での TiCl_4 分子の物理吸着量の推移が表されることになる。また、各モル分率の変化を各図のグラフでは異なる線種で示しているが、実際に得られたシミュレーション結果を厳密に図面に表すと各線が重なることでモル分率の変化が分かり難くなるので、そのように本来重なる部分については若干、線同士を離して示している。

[0081] 図17の比較例4の結果によると、ステップS1の実施で気相中の TiCl_4 のモル分率が高くなると、ウエハW上において物理吸着される TiCl_4 分子のモル分率も上昇（ TiCl_2 分子のモル分率としては低下）する。しかし、ステップS1が終了して気相中の TiCl_4 分子のモル分率が低下すると、ウエハW上において物理吸着されている TiCl_4 分子のモル分率は急激に低下（ TiCl_2 分子のモル分率については急激に上昇）する。そして、ステップS3が開始されて NH_3 のモル分率が上昇する際には、物理吸着されている TiCl_4 分子のモル分率がゼロとなっていた。

[0082] 図18の実施例4の結果によると、ステップS1の実施で気相中の TiCl_4

l₄のモル分率が高くなると、比較例4と同様にウエハW上において物理吸着されるT i C l₄分子のモル分率も上昇する。そして、ステップS 1が終了して気相中のT i C l₄分子のモル分率が低下すると、ウエハW上において物理吸着されているT i C l₄分子のモル分率が低下するが、一部のT i C l₄分子の物理吸着が保たれた状態で、ステップS 3のNH₃ガスの供給がなされて、気相中のNH₃ガスのモル分率が上昇するという結果となった。このように実施例4では、比較例4ではなされていない物理吸着を利用した成膜がなされている、という結果となった。

[0083] なお実施例4において、ステップS 1の終了後ステップS 2が開始されて気相中のT i C l₄分子のモル分率が低下して0になった後に、ステップS 3が開始されて気相中のNH₃分子のモル分率が0から上昇している。同様に気相中のNH₃分子のモル分率が低下して0になった後に、ステップS 1が開始されて気相中のT i C l₄分子のモル分率が0から上昇している。従って、この実施例4ではステップS 2、S 4のパーズ時間が各々0. 1秒と短い、気相中でのT i C l₄とNH₃との混合は避けられ、C V D反応による成膜が回避できていることが見込まれる結果となった。

符号の説明

[0084]	V	バルブ
	W	ウエハ
	1 0	T i N膜
	1 3	T i N分子
	2 1	処理容器
	2 8	排気路

請求の範囲

- [請求項1] 成膜原料となる原料ガスと、前記原料ガスと反応して反応生成物を生じる反応ガスと、を交互に繰り返し処理容器内に供給し、前記処理容器内の基板に前記反応生成物の膜を形成する成膜工程と、
前記原料ガス及び前記反応ガス的一方を前記処理容器内に供給する第1期間と、次に前記原料ガス及び前記反応ガスの他方を前記処理容器内に供給する第2期間と、の間における各パージ期間で、前記処理容器内にパージガスを供給して当該処理容器内の雰囲気のパージするパージ工程と、
前記処理容器内を排気する排気路に設けられ、開度を大きくすることで当該処理容器内の排気量が大きくなるバルブの前記開度について、前記第1期間及び前記第2期間の一方の期間における途中まで第1開度とし、当該途中から次の前記パージ期間にかけて前記第1開度よりも大きい第2開度とする開度変更工程と、
を含む成膜方法。
- [請求項2] 前記第1期間は前記原料ガスを、前記第2期間は前記反応ガスを夫々前記処理容器内に供給する期間であり、
前記開度変更工程は、
前記第1期間における途中の第1時点まで前記バルブの開度を前記第1開度とし、当該第1時点から次のパージ期間にかけて前記バルブの開度を前記第2開度とする工程と、
前記第2期間における途中の第2時点まで前記バルブの開度を前記第1開度とし、当該第2時点から次のパージ期間にかけて前記バルブの開度を前記第2開度とする工程と、
を含む請求項1記載の成膜方法。
- [請求項3] 前記パージガスを前記処理容器内に供給するための流路に設けられるガス供給バルブが閉じた状態で、前記流路にて前記ガス供給バルブの上流側に設けられるタンクに当該パージガスを供給して貯留する工程

を含み、

前記パージ工程は、

各パージ期間で、前記ガス供給バルブを開くことで前記パージガスを前記タンクから前記処理容器内に供給する工程を含む請求項2記載の成膜方法。

[請求項4] 前記第1期間よりも当該第1期間の次の前記パージ期間の方が短い請求項2記載の成膜方法。

[請求項5] 前記第1期間の次の前記パージ期間の長さは0.6秒以下である請求項4記載の成膜方法。

[請求項6] 前記第2期間よりも当該第2期間の次の前記パージ期間の方が短い請求項2記載の成膜方法。

[請求項7] 前記第2期間の次の前記パージ期間の長さは0.6秒以下である請求項6記載の成膜方法。

[請求項8] 前記第1期間の開始時点から前記第1時点までの長さは、当該第1時点から前記第1期間の終了時点までの長さよりも大きい請求項2記載の成膜方法。

[請求項9] 前記第2期間の開始時点から前記第2時点までの長さは、当該第2時点から前記第2期間の終了時点までの長さよりも大きい請求項2記載の成膜方法。

[請求項10] 前記原料ガスは四塩化チタンガスであり、前記反応ガスはアンモニアガスであり、前記膜は窒化チタン膜である請求項1記載の成膜方法。

[請求項11] 成膜原料となる原料ガスと、前記原料ガスと反応して反応生成物を生じる反応ガスと、を交互に繰り返し処理容器内に供給し、前記処理容器内の基板に前記反応生成物の膜を形成する成膜工程と、
前記原料ガス及び前記反応ガス的一方を前記処理容器内に供給する第1期間と、次に前記原料ガス及び前記反応ガスの他方を前記処理容器内に供給する第2期間と、の間における各パージ期間で、前記処理容器内にパージガスを供給して当該処理容器内の雰囲気ガスをパージするパ

ージ工程と、

前記成膜工程に含まれ、前記第 1 期間にて前記処理容器内に供給された前記原料ガス及び前記反応ガスの一方が前記基板に物理吸着された状態で、当該第 1 期間の次の前記第 2 期間にて前記原料ガス及び前記反応ガスの他方を前記処理容器内に供給して、当該基板に前記反応生成物を生成させる工程と、

を含む成膜方法。

[請求項12]

基板を格納する処理容器と、

前記基板に反応生成物の膜を形成するために、成膜原料となる原料ガスと、前記原料ガスと反応して反応生成物を生じる反応ガスと、を交互に繰り返し前記処理容器内に供給する成膜用ガス供給機構と、

前記原料ガス及び前記反応ガスの一方を前記処理容器内に供給する第 1 期間と、次に前記原料ガス及び前記反応ガスの他方を前記処理容器内に供給する第 2 期間と、の間における各パージ期間で、当該処理容器内の雰囲気のパージするパージガスを前記処理容器内に供給するパージガス供給機構と、

前記処理容器内を排気する排気路と、

前記排気路に設けられ、開度を大きくすることで前記処理容器内の排気量が大きくなるバルブと、

前記バルブの前記開度について、前記第 1 期間及び前記第 2 期間の一方の期間における途中まで第 1 開度とし、当該途中から次の前記パージ期間にかけて前記第 1 開度よりも大きい第 2 開度とするように制御信号を出力する制御部と、

を備える成膜装置。