

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、およびプログラム
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、およびプログラムに関する。

背景技術

[0002] 半導体装置の製造工程の一工程として、基板上に膜を形成する処理が行われることがある（例えば、特開 2013-077805 号公報、特開 2018-137356 号公報参照）。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0003] 半導体装置の微細化に伴い、基板上に形成される膜のステップカバレッジの改善が強く要求されている。

[0004] 本開示は、基板上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可能な技術を提供する。

課題を解決するための手段

[0005] 本開示の一態様によれば、

（a）基板に対して、第 1 原料と添加剤とを供給することで、前記第 1 原料よりも化学的に安定な第 2 原料を生成させ、前記第 1 原料と前記第 2 原料とを前記基板の表面に曝露させて吸着させることにより第 1 層を形成する工程と、

（b）前記基板に対して反応体を供給することで、前記第 1 層を第 2 層へ変化させる工程と、

を含むサイクルを所定回数行うことで、前記基板上に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、基板上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。

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3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は、例えば石英（ SiO_2 ）または炭化シリコン（ SiC ）等の耐熱性材料により構成され、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。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は、例えば

ステンレス鋼（SUS）等の金属材料により構成され、上端およ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。反応管203はヒータ207と同様に垂直に据え付けられている。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～第3供給部としてのノズル249a～249c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～249cを、それぞれ第1～第3ノズルとも称する。ノズル249a～249cは、例えば石英またはSiC等の耐熱性材料により構成されている。ノズル249a～249cには、ガス供給管232a～232cがそれぞれ接続されている。ノズル249a～249cはそれぞれ異なるノズルであり、ノズル249a、249cのそれぞれは、ノズル249bに隣接して設けられている。

[0012] ガス供給管232a～232c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～241cおよび開閉弁であるバルブ243a～243c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232dが接続されている。ガス供給管232bのバルブ243bよりも下流側には、ガス供給管232eが接続されている。ガス供給管232cのバルブ243cよりも下流側には、ガス供給管232fが接続されている。ガス供給管232d～232fには、ガス流の上流側から順に、MFC241d～241fおよびバルブ243d～243fがそれぞれ設けられている。ガス供給管232a～232fは、例えば、SUS等の金属材料により構成さ

れている。

[0013] 図2に示すように、ノズル249a～249c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～249c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。平面視において、ノズル249bは、処理室201内に搬入されるウエハ200の中心を挟んで後述する排気口231aと一直線上に対向するように配置されている。ノズル249a、249cは、ノズル249bと排気口231aの中心とを通る直線Lを、反応管203の内壁（ウエハ200の外周部）に沿って両側から挟み込むように配置されている。直線Lは、ノズル249bとウエハ200の中心とを通る直線でもある。すなわち、ノズル249cは、直線Lを挟んでノズル249aと反対側に設けられているということもできる。ノズル249a、249cは、直線Lを対称軸として線対称に配置されている。ノズル249a～249cの側面には、ガスを供給するガス供給孔250a～250cがそれぞれ設けられている。ガス供給孔250a～250cは、それぞれが、平面視において排気口231aと対向（対面）するように開口しており、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～250c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232aからは、第1原料が、MFC241a、バルブ243a、ノズル249aを介して処理室201内へ供給される。

[0015] ガス供給管232bからは、添加剤が、MFC241b、バルブ243b、ノズル249bを介して処理室201内へ供給される。

[0016] ガス供給管232cからは、反応体が、MFC241c、バルブ243c、ノズル249cを介して処理室201内へ供給される。

[0017] ガス供給管232d～232fからは、不活性ガスが、それぞれMFC2

4 1 d ~ 2 4 1 f、バルブ 2 4 3 d ~ 2 4 3 f、ガス供給管 2 3 2 a ~ 2 3 2 c、ノズル 2 4 9 a ~ 2 4 9 c 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。

[0018] 主に、ガス供給管 2 3 2 a、MFC 2 4 1 a、バルブ 2 4 3 a により、第 1 原料供給系が構成される。主に、ガス供給管 2 3 2 b、MFC 2 4 1 b、バルブ 2 4 3 b により、添加剤供給系が構成される。主に、ガス供給管 2 3 2 c、MFC 2 4 1 c、バルブ 2 4 3 c により、反応体供給系が構成される。主に、ガス供給管 2 3 2 d ~ 2 3 2 f、MFC 2 4 1 d ~ 2 4 1 f、バルブ 2 4 3 d ~ 2 4 3 f により、不活性ガス供給系が構成される。

[0019] 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 2 4 3 a ~ 2 4 3 f や MFC 2 4 1 a ~ 2 4 1 f 等が集積されてなる集積型供給システム 2 4 8 として構成されていてもよい。集積型供給システム 2 4 8 は、ガス供給管 2 3 2 a ~ 2 3 2 f のそれぞれに対して接続され、ガス供給管 2 3 2 a ~ 2 3 2 f 内への各種物質（各種ガス）の供給動作、すなわち、バルブ 2 4 3 a ~ 2 4 3 f の開閉動作や MFC 2 4 1 a ~ 2 4 1 f による流量調整動作等が、後述するコントローラ 1 2 1 によって制御されるように構成されている。集積型供給システム 2 4 8 は、一体型、或いは、分割型の集積ユニットとして構成されており、ガス供給管 2 3 2 a ~ 2 3 2 f 等に対して集積ユニット単位で着脱を行うことができ、集積型供給システム 2 4 8 のメンテナンス、交換、増設等を、集積ユニット単位で行うことが可能なように構成されている。

[0020] 反応管 2 0 3 の側壁下方には、処理室 2 0 1 内の雰囲気気を排気する排気口 2 3 1 a が設けられている。図 2 に示すように、排気口 2 3 1 a は、平面視において、ウエハ 2 0 0 を挟んでノズル 2 4 9 a ~ 2 4 9 c（ガス供給孔 2 5 0 a ~ 2 5 0 c）と対向（対面）する位置に設けられている。排気口 2 3 1 a は、反応管 2 0 3 の側壁の下部より上部に沿って、すなわち、ウエハ配列領域に沿って設けられていてもよい。排気口 2 3 1 a には排気管 2 3 1 が接続されている。排気管 2 3 1 には、処理室 2 0 1 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、さらに、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を排気系に含めてもよい。

[0021] 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、例えばSUS等の金属材料により構成され、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ポートエレベータ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。ポートエレベータ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。

[0022] マニホールド209の下方には、シールキャップ219を降下させポート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は、例えばSUS等の金属材料により構成され、円盤状

に形成されている。シャッタ 219 s 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リング 220 c が設けられている。シャッタ 219 s の開閉動作（昇降動作や回転動作等）は、シャッタ開閉機構 115 s により制御される。

[0023] 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 は、例えば石英や SiC 等の耐熱性材料により構成される。ボート 217 の下部には、例えば石英や SiC 等の耐熱性材料により構成される断熱板 218 が多段に支持されている。

[0024] 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。

[0025] 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) 121 a、RAM (Random Access Memory) 121 b、記憶装置 121 c、I/Oポート 121 d を備えたコンピュータとして構成されている。RAM 121 b、記憶装置 121 c、I/Oポート 121 d は、内部バス 121 e を介して、CPU 121 a とデータ交換可能の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。

[0026] 記憶装置 121 c 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 121 c 内には、基板処理装置の動作を制御する制御プログラムや、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、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。RAM 121b は、CPU 121a 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。

[0027] I/Oポート 121d は、上述のMFC 241a～241f、バルブ 243a～243f、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。

[0028] 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 からレシピを読み出すことが可能なように構成されている。CPU 121a は、読み出したレシピの内容に沿うように、MFC 241a～241f による各種物質（各種ガス）の流量調整動作、バルブ 243a～243f の開閉動作、APCバルブ 244 の開閉動作および圧力センサ 245 に基づく APCバルブ 244 による圧力調整動作、真空ポンプ 246 の起動および停止、温度センサ 263 に基づくヒータ 207 の温度調整動作、回転機構 267 によるボート 217 の回転およ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、シャッタ開閉機構 115s によるシャッタ 219s 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。

[0029] コントローラ 121 は、外部記憶装置 123 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 123 は、例えば、HDD等の磁気ディスク、CD

等の光ディスク、MO等の光磁気ディスク、USBメモリやSSD等の半導体メモリ等を含む。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という言葉を用いた場合は、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、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うようにしてもよい。

[0030] (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（製造方法）の一工程として、基板を処理する方法、すなわち、基板としてのウエハ200上に膜を形成するための処理シーケンスの例について説明する。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121により制御される。

[0031] 本態様における基板処理シーケンスでは、

(a) ウエハ200に対して、第1原料と添加剤とを供給することで、第1原料よりも化学的に安定な第2原料を生成させ、第1原料と第2原料とをウエハ200の表面に曝露させて吸着させることにより第1層を形成するステップAと、

(b) ウエハ200に対して反応体を供給することで、第1層を第2層へ変化させるステップBと、

を含むサイクルを所定回数（ n 回、 n は1または2以上の整数）行うことで、ウエハ200上に膜を形成する。

[0032] 本明細書では、上述の基板処理シーケンスを、便宜上、以下のように示すことがある。なお、以下の変形例等の説明においても、これらと同様の表記を用いる場合がある。

(第1原料+添加剤→反応体) $\times n$

[0033] 本明細書において用いる「ウエハ」という用語は、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。本明細書において用いる「ウエハの表面」という言葉は、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。

[0034] 本明細書において用いる「剤」という用語は、ガス状物質および液体状物質のうち少なくともいずれかを含む。液体状物質はミスト状物質を含む。すなわち、添加剤、酸化剤、および窒化剤のそれぞれは、ガス状物質を含んでもよく、ミスト状物質等の液体状物質を含んでもよく、それらの両方を含んでもよい。

[0035] 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、第1層、第2層は、いずれも、連続層を含んでもよく、不連続層を含んでもよく、それらの両方を含んでもよい。

[0036] (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(ウエハチャージ)されると、シャッタ開閉機構115sによりシャッタ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(シャッタオープン)。その後、図1に示すように、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(ボートロード)される。この状態で、シールキャップ219は、リング220bを介してマニホールド209の下端をシールした状態となる。このようにして、ウエハ200は、処理室201内に準備されることとなる。

[0037] なお、ボート217に装填されるウエハ200は、三次元的な表面、すなわち、平面ではない表面、例えば、トレンチ、ホール、あるいはそれらの両

者による凹部や段差が形成された表面を有する。

[0038] (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。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。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。

[0039] (ステップA)

その後、ウエハ200に対して、第1原料と添加剤とを供給する。

[0040] 具体的には、バルブ243a, 243bを開き、ガス供給管232a, 232b内へ第1原料、添加剤をそれぞれ流す。第1原料、添加剤は、それぞれ、MFC241a, 241bにより流量調整され、ノズル249a, 249bを介して処理室201内へ供給され、処理室201内で混合されて、排気口231aより排気される。このとき、ウエハ200の側方から、ウエハ200に対して第1原料および添加剤が供給される（第1原料+添加剤供給）。このとき、バルブ243d~243fを開き、ノズル249a~249c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。

[0041] ステップAにて第1原料および添加剤を供給する際における処理条件としては、

処理温度：350~800℃、好ましくは350~650℃

処理圧力：1~1333Pa、好ましくは1~931Pa

第1原料供給流量：0.01～5 s l m、0.1～2 s l m

添加剤供給流量：0.01～10 s l m、0.1～5 s l m

不活性ガス供給流量（ガス供給管毎）：0～10 s l m

各物質供給時間：1～120秒、好ましくは1～60秒

が例示される。

[0042] 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0 s l mが含まれる場合、0 s l m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。

[0043] 上述の処理条件下でウエハ200に対して第1原料と添加剤とを供給することにより、第1原料よりも化学的に安定な第2原料を生成させ、第1原料と第2原料とをウエハ200の表面に曝露させることができる。ウエハ200の表面に曝露された第1原料と第2原料とは、ウエハ200の表面に吸着して、ウエハ200の表面に第1層が形成される。

[0044] 本ステップで生成される第2原料は、第1原料よりも化学的に安定であることから、第1原料に比べ、分解しにくく、気相反応（CVD反応ともいう）が生じにくい化合物であるともいえる。そのため、第1原料と第2原料とをウエハ200の表面に曝露させると、同じ処理条件下にて、第1原料のみをウエハ200の表面に曝露させる場合と比較して、分解しておらず（未分解で）、気相反応が生じていない状態の原料（第1原料、第2原料）が第1層の形成に寄与する割合が高くなる。未分解で、気相反応が生じていない状態の原料（第1原料、第2原料）は、ウエハ200の凹部内の各所へと供給されやすいことから、凹部の底部の厚さと上部の厚さとに差が少ない第1層

が形成される。ステップAにてこのような第1層が形成されることから、ステップAとステップBとを含むサイクルを所定回数行うことにより、ウエハ200の表面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可能となる。以下、「ウエハ200の表面に形成される膜のステップカバレッジを向上させる」ことを、単に、「ステップカバレッジを向上させる」ともいう。

[0045] 本ステップでは、第1原料の一部と添加剤とを反応させて、第1原料の一部に含まれる第1結合を、それよりも結合エネルギーが高い第2結合へ変化させることで、第1原料の一部を第2原料へ変化させることが好ましい。このようにすることで、第1原料から、第1原料よりも化学的に安定な第2原料を生成させることが可能となり、ステップカバレッジを向上させるといった効果が十分に得られるようになる。

[0046] また、第2原料を生成させる際、第2原料に含まれる結合エネルギーが最も低い結合が、第1原料に含まれる結合エネルギーが最も低い結合よりも、高い結合エネルギーを有するようにすることも好ましい。これにより、第2原料の化学的な安定性を、第1原料の化学的な安定性よりも高くすることが可能となり、ステップカバレッジを向上させるといった効果が十分に得られるようになる。

[0047] また、本ステップでは、第1原料の一部を分解させて中間体を生成させ、中間体と添加剤とを反応させて、第1原料よりも、もしくは、中間体および第1原料のそれぞれよりも、化学的に安定な第2原料を生成させることも好ましい。このときも、第1原料の一部に含まれる第1結合を、それよりも結合エネルギーが高い第2結合へ変化させることで、第1原料の一部を第2原料へ変化させるようにしてもよい。また、生成させた第2原料に含まれる結合エネルギーが最も低い結合が、第1原料に含まれる結合エネルギーが最も低い結合よりも、高い結合エネルギーを有するようにしてもよい。このように、ステップAにおいて、第1原料よりも、もしくは、第1原料を分解させて生成させた中間体および第1原料のそれぞれよりも、化学的に安定な第2

原料を生成させることで、ステップカバレッジを向上させるといった効果が十分に得られるようになる。

[0048] また、本ステップでは、生成させた第2原料における後述する第2層との反応に必要な活性化エネルギーが、第1原料における第2層との反応に必要な活性化エネルギー以上であり、第1原料における第2層との反応に必要な活性化エネルギーが、第1原料を分解させて生成させた中間体における第2層との反応に必要な活性化エネルギーよりも高くなるようにすることが好ましい。これにより、第2原料の第2層との反応性を、第1原料と第2層との反応性以下とすることができ、第1原料の第2層との反応性を、第1原料を分解させて生成させた中間体の第2層との反応性よりも低くすることができる。また、これにより、生成させた第2原料の第2層に対する吸着性を、第1原料の第2層に対する吸着性以下とすることができ、第1原料の第2層に対する吸着性を、第1原料を分解させて生成させた中間体の第2層に対する吸着性よりも低くすることができる。そのため、第1原料のみを用いた場合と比較して、分解した第1原料がウエハ200の凹部内の上部に多重吸着することを抑制することができ、その結果、ステップカバレッジを向上させるといった効果が十分に得られるようになる。また、原料（第1原料、第2原料）がウエハ200の各所へと供給されやすくなり、例えば、ウエハ200の凹部内の底部に届きやすくなり、その点からもステップカバレッジを向上させるといった効果が十分に得られるようになる。

[0049] 本ステップでは、第1原料と第1原料の一部から生成した第2原料とをウエハ200の表面に曝露させて吸着させることにより第1層を形成する。このとき、本ステップでは、ウエハ200の表面への第1原料の曝露量と第2原料の曝露量との合計を、ウエハ200の表面への分解した第1原料の曝露量以上とすることが好ましく、ウエハ200の表面への第1原料の曝露量と第2原料の曝露量との合計を、ウエハ200の表面への分解した第1原料の曝露量よりも多くすることがより好ましい。第1原料および第2原料のウエハ200の表面への曝露量をこのようにすることで、ステップカバレッジを

向上させるといった効果が顕著に得られるようになる。なお、本明細書において、物質を表す用語として、単に「第1原料」、「第2原料」等の用語を用いた場合は、その物質が未分解の状態であることを意味する。一方、物質を表す用語として、「分解した第1原料」等の用語を用いた場合は、その物質が分解した状態であることを意味する。よって、「分解した第1原料」は、上述の第1原料を分解させて生成させた中間体を含むこととなる。

[0050] 本ステップでは、ウエハ200の表面への第1原料の吸着量と第2原料の吸着量との合計を、ウエハ200の表面への分解した第1原料の吸着量以上とすることが好ましく、ウエハ200の表面への第1原料の吸着量と第2原料の吸着量との合計を、ウエハ200の表面への分解した第1原料の吸着量よりも多くすることがより好ましい。第1原料および第2原料のウエハ200への吸着量をこのようにすることで、ステップカバレッジを向上させるといった効果が顕著に得られるようになる。

[0051] 本ステップでは、ウエハ200の表面への、第1原料の吸着量と第2原料の吸着量と分解した第1原料の吸着量との合計に対する第1原料の吸着量と第2原料の吸着量との合計の割合を50%以上とすることが好ましく、その割合を60%以上とすることがより好ましく、その割合を70%以上とすることがさらに好ましい。また、ウエハ200の表面への、第1原料の吸着量と第2原料の吸着量と分解した第1原料の吸着量との合計に対する第1原料の吸着量と第2原料の吸着量との合計の割合を95%以下とすることが好ましく、その割合を90%以下とすることがより好ましく、その割合を80%以下とすることがさらに好ましい。

[0052] 本ステップにおいて、ウエハ200の表面への、第1原料の吸着量と第2原料の吸着量と分解した第1原料の吸着量との合計に対する第1原料の吸着量と第2原料の吸着量との合計の割合を50%未満とすると、第1原料の分解量が過剰となり、ステップカバレッジが悪化することがある。この割合を50%以上とすることで、第1原料の分解を抑制し、第1原料の分解量を低減することができ、ステップカバレッジを高めることが可能となる。この割

合を60%以上とすることで、第1原料の分解をより抑制し、第1原料の分解量をより低減することができ、ステップカバレッジをより高めることが可能となる。この割合を70%以上とすることで、第1原料の分解をさらに抑制し、第1原料の分解量をさらに低減することができ、ステップカバレッジをさらに高めることが可能となる。これらのことから、ステップAでは、ウエハ200の表面への、第1原料の吸着量と第2原料の吸着量と分解した第1原料の吸着量との合計に対する第1原料の吸着量と第2原料の吸着量との合計の割合を、50%以上とすることが好ましく、この割合を60%以上とすることがより好ましく、この割合を70%以上とすることがさらに好ましい。

[0053] また、本ステップにおいて、ウエハ200の表面への、第1原料の吸着量と第2原料の吸着量と分解した第1原料の吸着量との合計に対する第1原料の吸着量と第2原料の吸着量との合計の割合を95%よりも高くすると、成膜レートが低下し、生産性が悪化することがある。この割合を95%以下とすることで、成膜レートの低下を抑制することができ、生産性を高めることが可能となる。この割合を90%以下とすることで、成膜レートの低下をより抑制することができ、生産性をより高めることが可能となる。この割合を80%以下とすることで、成膜レートの低下をさらに抑制することができ、生産性をさらに高めることが可能となる。これらのことから、ステップAでは、ウエハ200の表面への、第1原料の吸着量と第2原料の吸着量と分解した第1原料の吸着量との合計に対する第1原料の吸着量の割合を、95%以下とすることが好ましく、この割合を90%以下とすることがより好ましく、この割合を80%以下とすることがさらに好ましい。

[0054] なお、本ステップにおいては、ウエハ200の表面への第2原料の曝露量（吸着量）を、ウエハ200の表面への第1原料の曝露量（吸着量）と分解した第1原料の曝露量（吸着量）との合計以上とするようにしてもよく、ウエハ200の表面への第2原料の曝露量（吸着量）を、ウエハ200の表面への第1原料の曝露量（吸着量）と分解した第1原料の曝露量（吸着量）と

の合計よりも多くするようにしてもよい。また、本ステップにおいては、ウエハ200の表面への第1原料の曝露量（吸着量）を、ウエハ200の表面への第2原料の曝露量（吸着量）と分解した第1原料の曝露量（吸着量）との合計以上とするようにしてもよく、ウエハ200の表面への第1原料の曝露量を、ウエハ200の表面への第2原料の曝露量と分解した第1原料の曝露量との合計よりも多くするようにしてもよい。第1原料および第2原料のウエハ200の表面への曝露量をこのようにすることで、上述と同様に、ステップカバレッジを向上させるといった効果が顕著に得られるようになる。

[0055] ウエハ200の表面に第1層を形成した後、バルブ243a, 243bを閉じ、処理室201内への第1原料、添加剤の供給をそれぞれ停止する。そして、処理室201内を真空排気し、処理室201内に残留するガス状物質等を処理室201内から排除する。このとき、バルブ243d~243fを開き、ノズル249a~249cを介して処理室201内へ不活性ガスを供給する。ノズル249a~249cより供給される不活性ガスは、パージガスとして作用し、これにより、処理室201内がパージされる（パージ）。

[0056] ステップAにてパージを行う際における処理条件としては、
処理圧力：1~30Pa
処理時間：1~120秒、好ましくは1~60秒
不活性ガス供給流量（ガス供給管毎）：0.5~20slm
が例示される。なお、本ステップにてパージを行う際における処理温度は、第1原料および添加剤を供給する際における処理温度と同様の温度とすることが好ましい。

[0057] ー第1原料ー

第1原料としては、例えば、ウエハ200上に形成される膜を構成する主元素（主成分）とハロゲンとを含有する化合物を用いることができる。膜を構成する主元素とハロゲンとを含有する化合物としては、例えば、シリコン（Si）とハロゲンとを含有するハロシランを用いることができる。ここで、ハロシランとは、ハロゲン元素を置換基として有するシランを意味する。

ハロシランに含まれるハロゲン元素としては、例えば、塩素 (C l)、フッ素 (F)、臭素 (B r)、ヨウ素 (I) 等が挙げられ、C l、B r、I が好ましく、C l がより好ましい。すなわち、ハロシランの中でも、クロロシランを用いることがより好ましい。第1原料としては、1分子内に1つのS iを含有するハロシランを用いてもよいし、1分子内に2つ以上（好ましくは2つ）のS iを含有するハロシランを用いてもよい。第1原料としては、1分子内に、S i-S i結合およびS i-水素 (H) 結合のうち少なくともいずれかを含有するハロシランを用いることが好ましい。

[0058] 第1原料としては、例えば、モノクロロシラン (S i H₃ C l) ガス、ジクロロシラン (S i H₂ C l₂) ガス、トリクロロシラン (S i H C l₃) ガス等のS i-H結合を有するクロロシラン系ガスや、ヘキサクロロジシラン (S i₂ C l₆) ガス等のS i-S i結合を有するクロロシラン系ガスを用いることができる。また、第1原料としては、例えば、モノブロモシラン (S i H₃ B r) ガス、ジブロモシラン (S i H₂ B r₂) ガス、トリブロモシラン (S i H B r₃) ガス等のS i-H結合を有するブロモシラン系ガスや、モノヨードモシラン (S i H₃ I) ガス、ジヨードシラン (S i H₂ I₂) ガス、トリヨードモシラン (S i H I₃) ガス等のS i-H結合を有するヨードシラン系ガスを用いることができる。第1原料としては、これらのうち1以上を用いることができる。

[0059] 第1原料としては、例えば、S iとハロゲンとアルキル基とを含有するアルキルハロシランを用いることもできる。アルキルハロシラン系ガスとしては、例えば、1, 1, 2, 2-テトラクロロ-1, 2-ジメチルジシラン ((C H₃)₂ S i₂ C l₄) ガス、1, 2-ジクロロ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン ((C H₃)₄ S i₂ C l₂) ガス等のS i-S i結合を有するアルキルクロロシラン系ガスを用いることができる。また、第1原料としては、例えば、ジメチルクロロシラン ((C H₃)₂ S i H C l) 等のS i-H結合を有するアルキルクロロシラン系ガスを用いることができる。第1原料としては、これらのうち1以上を用いることができる。

- [0060] 第1原料としては、例えば、ウエハ200上に形成される膜を構成する主元素とアミノ基とを含有する化合物を用いることもできる。膜を構成する主元素とアミノ基とを含有する化合物としては、例えば、Siとアミノ基とを含有するアミノシランを用いることができる。アミノシランとは、アミノ基を置換基として有するシランを意味する。アミノシランが含有するアミノ基は、無置換アミノ基、置換アミノ基のどちらでもよい。置換アミノ基としては、例えば、炭素数1～4のアルキル基により置換された置換アミノ基、 SiH_3 により置換された置換アミノ基を用いることができる。置換アミノ基が有する2つの置換基は、同じであってもよいし、異なってもよい。
- [0061] アミノシランとしては、Siとアミノ基を構成する窒素(N)とが結合したSi-N結合の他、SiとHとが結合したSi-H結合、および、Siと酸素(O)とが結合したSi-O結合のうち少なくともいずれかをさらに含有することが好ましい。また、アミノシランは、Si-N結合と、Si-H結合およびSi-O結合のうち少なくともいずれかと、Siと炭素(C)とが結合したSi-C結合と、を含有することも好ましい。
- [0062] アミノシランとしては、例えば、ジイソプロピルアミノシラン($\text{SiH}_3[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2]$)ガス、ジセカンダリブチルアミノシラン($\text{SiH}_3[\text{H}(\text{C}_4\text{H}_9)_2]$)ガス等のSi-H結合を分子内に3つ有するアミノシラン系ガスを用いることができる。また、アミノシランとしては、例えば、ビス(ジエチルアミノ)シラン($\text{SiH}_2[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2]_2$)ガス、ビス(ジプロピルアミノ)シラン($\text{SiH}_2[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2]_2$)ガス等のSi-H結合を分子内に2つ有するアミノシラン系ガスを用いることができる。また、アミノシランとしては、例えば、トリス(ジメチルアミノ)シラン($\text{SiH}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$)等のSi-H結合を分子内に1つ有するアミノシラン系ガスを用いることができる。第1原料としては、これらのうち1以上を用いることができる。
- [0063] 第1原料としては、例えば、ウエハ200上に形成される膜を構成する主元素とアルコキシ基とを含有する化合物を用いることもできる。膜を構成す

る主元素とアルコキシ基とを含有する化合物としては、例えば、Siとアルコキシ基とを含有するアルコキシシランを用いることができる。アルコキシシランとは、アルコキシ基を置換基として有するシランを意味する。アルコキシシランは、化学的に安定であり、熱的に安定であるという性質を有し、この化合物を用いることで、ステップカバレッジをより向上させることが可能である。アルコキシ基としては、例えば、炭素数1～4のアルコキシ基を用いることができる。アルコキシシランは、さらにアミノ基を置換基として含有するアルコキシアミノシランであることが好ましい。すなわち、アルコキシシランは、Siとアルコキシ基を構成するOとが結合したSi-O結合の他、Siとアルコキシ基を構成するNとが結合したSi-N結合を含有するアルコキシアミノシランであることが好ましい。

[0064] アルコキシアミノシランは、例えば、ウエハ200への吸着性と、化学的および熱的な安定性と、を両立させることができる化合物であり、この化合物を用いることで、ステップカバレッジをさらに向上させることが可能である。1分子中におけるアルコキシ基の数は、アミノ基の数以上、好ましくは、アミノ基の数よりも多くすることが好ましい。Siとアルコキシ基との化学結合の数（すなわち、Si-O結合の数）は、Siとアミノ基との化学結合の数（すなわち、Si-N結合の数）以上、好ましくは、Siとアミノ基との化学結合の数よりも多くすることが好ましい。

[0065] アルコキシアミノシランとしては、例えば、（ジメチルアミノ）トリメトキシシラン（ $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3[\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ ）ガス等のSi-O結合を分子内に3つ有するアルコキシアミノシラン系ガスを用いることができる。アルコキシアミノシランとしては、例えば、ビス（ジメチルアミノ）ジメトキシシラン（ $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ ）ガス等のSi-O結合を分子内に2つ有するアルコキシアミノシラン系ガスを用いることができる。アルコキシアミノシランとしては、例えば、トリス（ジメチルアミノ）メトキシシラン（ $\text{Si}(\text{OCH}_3)[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ ）ガス等のSi-O結合を分子内に1つ有するアルコキシアミノシラン系ガスを用いることができる。

第1原料としては、これらのうち1以上を用いることができる。

[0066] 第1原料としては、例えば、シリルアミンを用いることもできる。シリルアミンとしては、例えば、トリシリルアミン ($\text{N}(\text{SiH}_3)_3$) ガス等の $\text{Si}-\text{N}$ 結合を分子内に3つ有するシリルアミン系ガスを用いることができる。

[0067] ー添加剤ー

添加剤としては、例えば、ハロゲン単体、ハロゲン化水素、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、ハロゲン化炭素、水素 (H_2)、窒化水素、アルコールを用いることができる。

[0068] ハロゲン単体としては、例えば、フッ素 (F_2)、塩素 (Cl_2)、臭素 (Br_2) を用いることができる。ハロゲン化水素としては、例えば、フッ化水素 (HF)、塩化水素 (HCl)、臭化水素 (HBr)、ヨウ化水素 (HI) を用いることができる。炭化水素としては、例えば、メタン (CH_4)、エタン (C_2H_6)、プロパン (C_3H_8)、ブタン (C_4H_{10}) 等の飽和炭化水素、エチレン (C_2H_4)、プロピレン (C_3H_6)、ブテン (C_4H_8) 等の不飽和炭化水素を用いることができる。ハロゲン化炭化水素としては、例えば、トリフルオロメタン (CHF_3)、ジフルオロメタン (CH_2F_2)、フルオロメタン (CH_3F)、トリクロロメタン (CHCl_3)、ジクロロメタン (CH_2Cl_2)、クロロメタン (CH_3Cl) を用いることができる。ハロゲン化炭素としては、例えば、四フッ化炭素 (CF_4)、四塩化炭素 (CCl_4) を用いることができる。窒化水素としては、例えば、アンモニア (NH_3) を用いることができる。アルコールとしては、例えば、メタノール (CH_3OH)、エタノール ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、プロパノール ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) を用いることができる。添加剤としては、これらのうち1以上を用いることができる。

[0069] ー不活性ガスー

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、後述するステップBにおいても同様である。

[0070] ー第2原料を生成させる反応過程ー

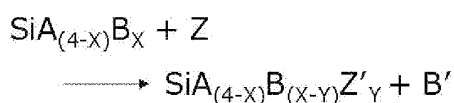
以下、スキーム(1)～(4)を用いて、本ステップにおいて、ウエハ200に対して第1原料と添加剤とを供給することで、第1原料よりも化学的に安定な第2原料を生成させる反応過程の例を説明する。以下の例では、第1原料として、膜を構成する主元素としてSiを含む化合物を用いる場合を例にとって説明する。

[0071] ・スキーム(1)および(2)ー

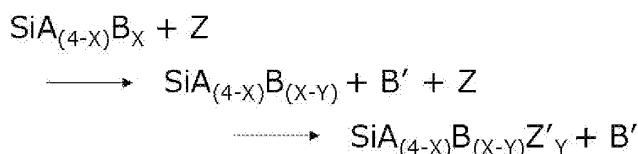
上述の処理条件(特に、処理温度)下で、特定の第1原料と特定の添加剤とを用いることにより、例えば、下記に示すスキーム(1)に例示するような、第1原料と添加剤との反応を生じさせ、第1原料よりも化学的に安定な第2原料を生成させることが可能となる。また、上述の処理条件(特に、処理温度)下で、特定の第1原料と特定の添加剤とを用いることにより、例えば、下記に示すスキーム(2)に例示するような、第1原料の一部を分解させて生成させた中間体と添加剤との反応を生じさせ、第1原料よりも、もしくは、中間体および第1原料のそれぞれよりも、化学的に安定な第2原料を生成させることが可能となる。なお、本ステップでは、スキーム(1)に示す反応と、スキーム(2)に示す反応とが、同時に発生することもある。

[0072] [化1]

スキーム(1)



スキーム(2)



[0073] スキーム(1)中、「 $\text{SiA}_{(4-X)}\text{B}_X$ 」は第1原料を表し、「Z」は添加剤を表し、「 $\text{SiA}_{(4-X)}\text{B}_{(X-Y)}\text{Z}'_Y$ 」は第2原料を表し、Xは1～3の

整数を表し、 Y は $1 \leq Y \leq X$ を満たす整数を表す。また、スキーム(2)中、「 $\text{Si A}_{(4-X)} \text{B}_X$ 」は第1原料を表し、「 Z 」は添加剤を表し、「 $\text{Si A}_{(4-X)} \text{B}_{(X-Y)} \text{Z}'_Y$ 」は第2原料を表し、 X は1～3の整数を表し、 Y は $1 \leq Y \leq X$ を満たす整数を表す。

[0074] スキーム(1)および(2)は、それぞれ、 Si とハロゲンとを含有する化合物(例えば、ハロシラン、アルキルハロシラン)である第1原料を用いる第1態様と、 Si とアミノ基とを含有する化合物(例えば、アミノシラン、アルコキシアミノシラン、シリルアミン)である第1原料を用いる第2態様と、に分けられる。また、第2態様は、さらに、 Si とアミノ基とを含有し、且つ、 $\text{Si}-\text{H}$ 結合を有する化合物である第1原料を用いる態様(第2-1態様)と、 Si とアミノ基とを含有し、且つ、 $\text{Si}-\text{H}$ 結合を有しない化合物である第1原料を用いる態様(第2-2態様)と、に分けられる。

[0075] ・ ・ 第1態様

まず、第1態様の場合について説明する。第1態様の場合、スキーム(1)および(2)中、 A は、ハロゲン原子、またはアルキル基を表し、 B は水素原子(H)を表し、 Z は、ハロゲン単体、ハロゲン化水素、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、またはハロゲン化炭素を表し、 Z' は Z の分子の一部を含む基を表し、 B' は $\text{Si}-\text{B}$ 結合が切断されて生成した生成物、または、 B の分子の一部と Z の分子の一部とが結合して生成した生成物を表す。但し、 A の少なくとも1つはハロゲン原子を表す。なお、 X が1または2であり、第1原料および第2原料が複数の A を有する場合、複数の A はそれぞれ異なってもよいし、全て同じであってもよい。 Y が2または3であり、第2原料が複数の Z' を有する場合、複数の Z' はそれぞれ異なってもよいし、全て同じであってもよい。

[0076] 第1態様に用いる第1原料は、 $\text{Si}-\text{B}$ 結合として $\text{Si}-\text{H}$ 結合を有する。 $\text{Si}-\text{H}$ 結合は、他の化学結合(例えば、 $\text{Si}-\text{ハロゲン}$ 結合等)よりも結合エネルギーが低い。つまり、 $\text{Si}-\text{H}$ 結合は、上述の処理条件下において、他の化学結合(例えば、 $\text{Si}-\text{ハロゲン}$ 結合等)よりも切断されやすい。

特性を有しているともいえる。

[0077] スキーム（１）の場合、上述の処理条件下において、第１原料と添加剤Ｚとが反応し、より結合エネルギーが低いＳｉ－Ｈ結合部分が、添加剤Ｚと反応し、ＳｉにＺの分子の一部が結合したＳｉ－Ｚ' 結合を有する第２原料が生成する。

[0078] また、スキーム（２）の場合、上述の処理条件下において、第１原料が有するＳｉ－Ｈ結合からＨが切断され、これによりＹ個の未結合手（ダングリングボンド）を有するＳｉを含有する中間体「 $\text{SiA}_{(4-X)}\text{B}_{(X-Y)}$ 」が生成する。生成した中間体は、第１原料のＳｉ－Ｈ結合部分がラジカル化した不安定な物質である。そのため、中間体の未結合手は、添加剤であるＺの分子の一部と結合し、Ｓｉ－Ｚ' 結合を有する第２原料が生成する。

[0079] 上述のようにして生成した第２原料におけるＳｉ－Ｚ' 結合（例えば、Ｓｉ－Ｎ結合、Ｓｉ－ハロゲン結合、Ｓｉ－Ｃ結合等）は、第１原料におけるＳｉ－Ｈ結合よりも、結合エネルギーが高いものとなる。このように、第１態様では、第１原料の一部と添加剤とを反応させて、第１原料の一部に含まれる第１結合（ここでは、Ｓｉ－Ｈ結合）を、それよりも結合エネルギーが高い第２結合（ここでは、Ｓｉ－Ｚ' 結合としてのＳｉ－Ｎ結合、Ｓｉ－ハロゲン結合、Ｓｉ－Ｃ結合等）へ変化させることで、第１原料の一部を第２原料へ変化させる。これにより、第１原料よりも化学的に安定な第２原料を生成させることが可能となる。

[0080] なお、第１原料が有するＳｉ－Ｈ結合は、一部がＳｉ－Ｚ' 結合へと変化してもよいし、全てがＳｉ－Ｚ' 結合へと変化してもよい。つまり、第２原料は、Ｓｉ－Ｈ結合を有していてもよいし（Ｓｉ－Ｈ結合が残存していてもよいし）、Ｓｉ－Ｈ結合を有していなくともよい。

[0081] 第１態様の場合、上述の処理条件のうち、処理温度を４００～８００℃とすることが好ましい。このような処理温度を選択することで、上述のスキーム（１）および（２）に示す反応をより効率的に行うことができる。

[0082] ・ ・ 第２－１態様

次に、第2-1態様の場合について説明する。第2-1態様の場合、スキーム(1)および(2)中、Aは、アミノ基、アルキル基、またはアルコキシ基を表し、Bは水素原子を表し、Zは、水素、窒化水素、アルコール、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、またはハロゲン化炭素を表し、Z'はZの分子の一部を含む基を表し、B'はSi-B結合が切断されて生成した生成物、または、Bの分子の一部とZの分子の一部とが結合して生成した生成物を表す。但し、Aの少なくとも1つはアミノ基を表す。Aで表されるアミノ基は、無置換アミノ基、置換アミノ基のどちらでもよく、特に、置換アミノ基が好ましい。置換アミノ基としては、例えば、炭素数1~4のアルキル基により置換された置換アミノ基、SiH₃により置換された置換アミノ基を用いることができる。なお、Xが1または2であり、第1原料および第2原料が複数のAを有する場合、複数のAはそれぞれ異なってもよいし、全て同じであってもよい。Yが2または3であり、第2原料が複数のZ'を有する場合、複数のZ'はそれぞれ異なってもよいし、全て同じであってもよい。

[0083] 第2-1態様に用いる第1原料は、Si-B結合としてSi-H結合を有する。Si-H結合は、他の化学結合(例えば、Si-N結合、Si-O結合等)よりも結合エネルギーが低い。つまり、Si-H結合は、上述の処理条件下において、他の化学結合(例えば、Si-N結合、Si-O結合等)よりも切断されやすい特性を有しているともいえる。

[0084] スキーム(1)の場合、上述の処理条件下において、第1原料のより結合エネルギーが低いSi-H結合部分が、添加剤Zと反応し、SiにZの分子の一部が結合したSi-Z'結合を有する第2原料が生成する。

[0085] また、スキーム(2)の場合、上述の処理条件下において、第1原料が有するSi-H結合からHが切断され、Y個の未結合手を持ったSiを含有する中間体「SiA_(4-X)B_(X-Y)」が生成する。生成した中間体は、第1原料のSi-H結合部分がラジカル化した不安定な物質である。不安定な物質である中間体は、添加剤Zとすみやかに反応し、未結合手部分に添加剤Zの分

子の一部が結合して、 $\text{Si}-\text{Z}'$ 結合を有する第2原料が生成する。

[0086] 上述のようにして生成した第2原料における $\text{Si}-\text{Z}'$ 結合（例えば、 $\text{Si}-\text{N}$ 結合、 $\text{Si}-\text{ハロゲン}$ 結合、 $\text{Si}-\text{C}$ 結合等）は、第1原料における $\text{Si}-\text{H}$ 結合よりも、結合エネルギーが高いものとなる。このように、第2-1態様においても、第1原料の一部と添加剤とを反応させて、第1原料の一部に含まれる第1結合（ここでは、 $\text{Si}-\text{H}$ 結合）を、それよりも結合エネルギーが高い第2結合（ここでは、 $\text{Si}-\text{Z}'$ 結合としての $\text{Si}-\text{N}$ 結合、 $\text{Si}-\text{ハロゲン}$ 結合、 $\text{Si}-\text{C}$ 結合等）へ変化させることで、第1原料の一部を第2原料へ変化させる。これにより、第2-1態様では、第1原料よりも化学的に安定な第2原料を生成させることが可能となる。

[0087] なお、第2-1態様においても、第1原料が有する $\text{Si}-\text{H}$ 結合は、一部が $\text{Si}-\text{Z}'$ 結合へと変化してもよいし、全てが $\text{Si}-\text{Z}'$ 結合へと変化してもよい。つまり、第2原料は、 $\text{Si}-\text{H}$ 結合を有していてもよいし（ $\text{Si}-\text{H}$ 結合が残存していてもよいし）、 $\text{Si}-\text{H}$ 結合を有していなくともよい。

[0088] また、第2-1態様に用いる第1原料において、Aが、アルキル基で置換された置換アミノ基である場合（例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基等である場合）がある。この場合、処理条件や添加剤によっては、アルキル基で置換された置換アミノ基であるAは、添加剤Z（例えば、 NH_3 ）と反応して、無置換のアミノ基（ $-\text{NH}_2$ ）へと変化することもある。つまり、この場合、第1原料において、アルキル基で置換された置換アミノ基であったAは、第2原料において、無置換アミノ基（ $-\text{NH}_2$ ）となる。無置換アミノ基が有する $\text{N}-\text{H}$ 結合は、アルキル基で置換されたアミノ基が有する $\text{N}-\text{C}$ 結合よりも、結合エネルギーが高いものである。このため、Aにおいて上記の変化があった場合、この変化がなかった場合に比べて、第1原料よりも化学的により安定な第2原料を生成させることが可能となる。

[0089] 第2-1態様の場合、上述の処理条件のうち、処理温度を $400\sim700$

℃とすることが好ましい。このような処理温度を選択することで、上述のスキーム（１）および（２）に示す反応をより効率的に行うことができる。

[0090] ・ ・ 第２－２態様

次に、第２－２態様の場合について説明する。第２－２態様の場合、スキーム（１）に及び（２）中、Aは、アルキル基、またはアルコキシ基を表し、Bはアミノ基を表し、Zは、窒化水素、アルコール、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、またはハロゲン化炭素を表し、Z'はZの分子の一部を含む基を表し、B'はSi-B結合が切断されて生成した生成物、または、Bの分子の一部とZの分子の一部とが結合して生成した生成物を表す。但し、Bの少なくとも１つはアルキル基で置換された置換アミノ基（例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基等）である。第２原料が、複数のZ'を有する場合、複数のZ'はそれぞれ異なってもよいし、全て同じであってもよい。

[0091] 第２－２態様に用いる第１原料は、Bにアルキル基で置換された置換アミノ基を有する。アルキル基で置換された置換アミノ基が有するN-C結合は、他の化学結合（例えば、Si-O結合、Si-C結合、O-C結合、C-H結合等）よりも結合エネルギーが低い。

[0092] スキーム（１）の場合、上述の処理条件下において、第１原料のより結合エネルギーが低いN-C結合を有するBと、添加剤Zとが反応し、N-C結合よりも結合エネルギーが高い結合（例えば、N-H結合等）を含有するZ'を有する第２原料が生成する。

[0093] また、スキーム（２）の場合、上述の処理条件下において、第１原料の、N-C結合を有するBが切断され、Y個の未結合手を持ったSiを含有する中間体「 $\text{SiA}_{(4-X)}\text{B}_{(X-Y)}$ 」が生成する。生成した中間体は、第１原料のSi-B結合部分がラジカル化した不安定な物質である。不安定な物質である中間体は、添加剤Zとすみやかに反応し、Siの未結合手部分に添加剤Zの分子の一部が結合して、Si-Z'結合を有する第２原料が生成する。

[0094] 上述のようにして生成した第２原料におけるZ'に含まれる結合（例えば

、N－H結合等）は、第1原料におけるBに含まれる結合（例えば、N－C結合）よりも、結合エネルギーが高いものとなる。このように、第2－2態様においても、第1原料の一部と添加剤とを反応させて、第1原料の一部に含まれる第1結合（ここでは、N－C結合）を、それよりも結合エネルギーが高い第2結合（ここでは、N－H結合等）へ変化させることで、第1原料の一部を第2原料へ変化させる。これにより、第2－2態様では、第1原料よりも化学的に安定な第2原料を生成させることが可能となる。

[0095] 第2－2態様の場合、上述の処理条件のうち、処理温度を450～800℃とすることが好ましい。このような処理温度を選択することで、上述のスキーム（1）および（2）に示す反応をより効率的に行うことができる。

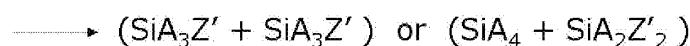
[0096] スキーム（3）および（4）－

また、上述の処理条件（特に、処理温度）下で、特定の第1原料と特定の添加剤とを用いることにより、例えば、下記に示すスキーム（3）に例示するような、第1原料と添加剤との反応を生じさせ、第1原料よりも化学的に安定な第2原料を生成させることが可能となる。また、上述の処理条件（特に、処理温度）下で、特定の第1原料と特定の添加剤とを用いることにより、例えば、下記に示すスキーム（4）に例示するような、第1原料の一部を分解させて生成させた中間体と添加剤との反応を生じさせ、第1原料よりも、もしくは、中間体および第1原料のそれぞれよりも、化学的に安定な第2原料を生成させることが可能となる。なお、本ステップでは、スキーム（3）に示す反応と、スキーム（4）に示す反応とが、同時に発生することもある。

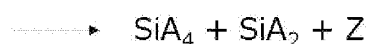
[0097]

[化2]

スキーム(3)



スキーム(4)



[0098] スキーム(3)中、「 $A_3Si-SiA_3$ 」は第1原料を表し、「Z」は添加剤を表し、「 $(SiA_3Z' + SiA_3Z')$ 」または「 $(SiA_4 + SiA_2Z'_2)$ 」は第2原料を表す。また、スキーム(4)中、「 $A_3Si-SiA_3$ 」は第1原料を表し、「Z」は添加剤を表し、「 SiA_2 」は中間体を表し、「 SiA_4 」および「 $SiA_4 + SiA_2Z'_2$ 」は第2原料を表す。

[0099] スキーム(3)に及び(4)中、Aは、ハロゲン原子、またはアルキル基を表し、Zは、ハロゲン単体、ハロゲン化水素、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、またはハロゲン化炭素を表し、Z'はZの分子の一部を含む基を表す。第2原料が、複数のZ'を有する場合、複数のZ'はそれぞれ異なってもよいし、全て同じであってもよい。

[0100] 「 $A_3Si-SiA_3$ 」で表される第1原料におけるSi-Si結合は、Si-A結合(例えば、Si-ハロゲン結合、Si-C結合)よりも結合エネルギーが低い。

[0101] スキーム(3)の場合、上述の処理条件下において、第1原料と添加剤Zとが反応し、第2原料として、「 SiA_3Z' 」の2分子か、または、「 SiA_4 」と「 $SiA_2Z'_2$ 」との2分子が生成する。

[0102] また、スキーム(4)の場合、上述の処理条件下において、第1原料が有するSi-Si結合が切断され、2個の未結合手(ダングリングボンド)を持ったSiを含有する中間体「 SiA_2 」が1分子生成する。このとき、 SiA_4 で表される第2原料も生成する。生成した中間体は、第1原料のSi-Si

i 結合部分がラジカル化した不安定な物質である。不安定な物質である中間体は、添加剤 Z とすみやかに反応し、S i の未結合手部分に添加剤 Z の分子の一部が結合して、第 2 原料として「S i A₂ Z' ₂」が生成する。

[0103] 上述のようにして生成した第 2 原料における S i - Z' 結合（例えば、S i - ハロゲン結合、S i - H 結合、S i - C 結合等）は、第 1 原料における S i - S i 結合よりも、結合エネルギーが高いものとなる。このように、第 1 原料の一部と添加剤とを反応させて、第 1 原料の一部に含まれる第 1 結合（ここでは、S i - S i 結合）を、それよりも結合エネルギーが高い第 2 結合（ここでは、S i - ハロゲン結合、S i - H 結合、S i - C 結合等）へ変化させることで、第 1 原料の一部を第 2 原料へ変化させる。これにより、この例では、第 1 原料よりも化学的に安定な第 2 原料を生成させることが可能となる。

[0104] 上述のスキーム（3）および（4）に示す反応の場合、上述の処理条件のうち、処理温度を 350～800℃とすることが好ましい。このような処理温度を選択することで、上述のスキーム（3）および（4）に示す反応をより効率的に行うことができる。

[0105] [ステップ B]

ステップ A が終了した後、ウエハ 200、すなわち、第 1 層が形成された後のウエハ 200 に対して、反応体を供給する。

[0106] 具体的には、バルブ 243c を開き、ガス供給管 232c 内へ反応体を流す。反応体は、MFC 241c により流量調整され、ノズル 249c を介して処理室 201 内へ供給され、処理室 201 内で混合されて、排気口 231a より排気される。このとき、ウエハ 200 の側方から、ウエハ 200 に対して反応体が供給される（反応体供給）。このとき、バルブ 243d～243f を開き、ノズル 249a～249c 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。

[0107] ステップ B にて反応体を供給する際における処理条件としては、
処理温度：350～800℃、好ましくは 350～650℃

処理圧力：1～4000Pa、好ましくは1～931Pa

反応体供給流量：1～20slm、好ましくは1～10slm

不活性ガス供給流量（ガス供給管毎）：0～10slm

各物質供給時間：1～120秒、好ましくは1～60秒

が例示される。

[0108] 上述の処理条件下でウエハ200に対して反応体を供給することにより、第1層を第2層へ変化させることが可能となる。具体的には、本ステップでは、上述の処理条件下でウエハ200に対して反応体を供給することにより、第1層に、反応体に含まれる元素を付加（添加）し、第1層の組成を変化させることが可能となる。これにより、第1層を、第1層とは異なる組成を有する第2層へと変化（変換）させることが可能となる。

[0109] 第1層を第2層へと変化（変換）させた後、バルブ243cを閉じ、処理室201内への反応体の供給を停止する。そして、ステップAにおけるパージと同様の処理手順、処理条件により、処理室201内に残留するガス状物質等を処理室201内から排除する（パージ）。なお、本ステップにてパージを行う際における処理温度は、反応体を供給する際における処理温度と同様の温度とすることが好ましい。

[0110] ー反応体ー

反応体としては、例えば、酸化剤を用いることができる。酸化剤としては、例えば、O含有ガス、H及びO含有ガスを用いることができる。O含有ガスとしては、例えば、酸素（O₂）ガス、オゾン（O₃）ガス等を用いることができる。H及びO含有ガスとしては、例えば、水蒸気（H₂Oガス）、過酸化水素（H₂O₂）ガス、H₂ガス+O₂ガス、H₂ガス+O₃ガス等を用いることができる。すなわち、H及びO含有ガスとしては、H含有ガス+O含有ガス（還元ガス+酸化ガス）を用いることもできる。この場合において、H含有ガス、すなわち、還元ガスとして、H₂ガスの代わりに重水素（D₂）ガスを用いることもできる。反応体としては、これらのうち1以上を用いることができる。

- [0111] 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。混合ガスを供給する場合は、2つのガスを供給管内で混合（プリミックス）させた後、処理室201内へ供給するようにしてもよいし、2つのガスを異なる供給管より別々に処理室201内へ供給し、処理室201内で混合（ポストミックス）させるようにしてもよい。
- [0112] 反応体としては、例えば、窒化剤を用いることもできる。窒化剤としては、N及びH含有ガスを用いることができる。N及びH含有ガスとしては、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。また、N及びH含有ガスとしては、例えば、C、N及びH含有ガスを用いることができる。C、N及びH含有ガスとしては、例えば、モノエチルアミン（ $C_2H_5NH_2$ ）ガス、ジエチルアミン（ $(C_2H_5)_2NH$ ）ガス、トリエチルアミン（ $(C_2H_5)_3N$ ）ガス等のエチルアミン系ガスや、モノメチルアミン（ CH_3NH_2 ）ガス、ジメチルアミン（ $(CH_3)_2NH$ ）ガス、トリメチルアミン（ $(CH_3)_3N$ ）ガス等のメチルアミン系ガスや、モノメチルヒドラジン（ $(CH_3)HN_2H_2$ ）ガス、ジメチルヒドラジン（ $(CH_3)_2N_2H_2$ ）ガス、トリメチルヒドラジン（ $(CH_3)_2N_2(CH_3)H$ ）ガス等の有機ヒドラジン系ガス等を用いることができる。反応体としては、これらのうち1以上を用いることができる。
- [0113] 反応体としては、例えば、C及びH含有ガス、ホウ素（B）含有ガスを用いることもできる。C及びH含有ガスとしては、例えば、エチレン（ C_2H_4 ）ガス、アセチレン（ C_2H_2 ）ガス、プロピレン（ C_3H_6 ）ガス等の炭化水素系ガスを用いることができる。B含有ガスとしては、例えば、トリクロロボラン（ BCl_3 ）ガス、ジボラン（ B_2H_6 ）ガス、トリエチルボラン（ $(C_2H_5)_3B$ ）ガス等を用いることができる。反応体としては、これらのうち1以上を用いることができる。
- [0114] [所定回数実施]

上述のステップAとステップBとを非同時に、すなわち、同期させることなく交互に行うサイクルを所定回数（ 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の表面に、所望の厚さの膜を形成する（成長させる）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第2層の厚さを所望の厚さよりも薄くし、第2層を積層することで形成される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。

[0115] なお、上述の各種第1原料、各種添加剤、および各種反応体を用いることで、ウエハ200の表面に、例えば、シリコン酸化膜（SiO膜）、シリコン窒化膜（SiN膜）、シリコン酸炭窒化膜（SiOCN膜）、シリコン酸炭化膜（SiOC膜）、シリコン酸窒化膜（SiON膜）、シリコン炭窒化膜（SiCN膜）、シリコン炭化膜（SiC膜）、シリコン硼炭窒化膜（SiBCN膜）、シリコン硼窒化膜（SiBN膜）、シリコン硼炭化膜（SiBC膜）、シリコン硼酸炭窒化膜（SiBOCN膜）、シリコン硼酸窒化膜（SiBON膜）、シリコン硼酸炭化膜（SiBOC膜）等のSi含有膜を形成することができる。

[0116] （アフターパージおよび大気圧復帰）

ウエハ200上への膜の形成が完了した後、ノズル249a～249c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（アフターパージ）。その後、処理室201内の雰囲気の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）。

[0117] （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（ポートアンロード）される。ポートアンロードの後には、シャッタ219sが移動させられ、マニホールド209の下端開口がリング220cを介してシャッタ219sによりシールされる（シャッタクローズ）。処理済のウエハ200は、反応管203の外部に搬出された後、ポート217より取り出される（ウエハディスチャージ）。

[0118] （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。

[0119] ステップAにおいては、第1原料よりも化学的に安定な第2原料を生成させ、第1原料と第2原料とをウエハ200の表面に曝露させて吸着させることにより、第1層を形成する。第2原料は第1原料よりも化学的に安定であるため、第1原料のみを用いた場合と比較して、分解しておらず（未分解で）、気相反応が生じていない状態の原料（第1原料、第2原料）が第1層の形成に寄与する割合が高くなる。未分解で、気相反応が生じていない状態の原料（第1原料、第2原料）は、ウエハ200の凹部内の各所へと供給され、凹部の底部の厚さと上部の厚さとに差が少ない第1層が形成される。このような第1層が形成された結果、ウエハ200上に形成される膜（第1層を変化させてなる第2層を積層することで形成される膜）のステップカバレッジを向上させることが可能となる。

[0120] ステップAにおいては、第1原料が、膜を構成する主元素とハロゲンとを含有する化合物を含み、添加剤が、ハロゲン単体、ハロゲン化水素、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、ハロゲン化炭素のうち少なくともいずれかを含む、といった組み合わせが好ましい。この組み合わせにて第1原料と添加剤とを用いる場合に、第1原料よりも化学的に安定な第2原料を効率的に生成させることが可能となる。その結果、ウエハ200上に形成される膜のステップカバレッジを向上させるといった効果がより顕著に得られるようになる。

[0121] ステップAにおいては、第1原料が、膜を構成する主元素とアミノ基とを含有する化合物、膜を構成する主元素とアルコキシ基を含有する化合物、およびシリルアミンのうち少なくともいずれかを含み、添加剤が、水素、窒化

水素、アルコール、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、およびハロゲン化炭素のうち少なくともいずれかを含む、といった組み合わせが好ましい。この組み合わせにて第1原料と添加剤とを用いる場合に、第1原料よりも化学的に安定な第2原料を効率的に生成させることが可能となる。その結果、ウエハ200上に形成される膜のステップカバレッジを向上させるといった効果がより顕著に得られるようになる。

[0122] ステップAにおいては、第1原料として、アルコキシシラン等の、膜を構成する主元素とアルコキシ基とを含有する化合物を用いることが好ましく、かかる化合物は、さらにアミノ基を含有することが好ましい。つまり、第1原料としては、アルコシアミノシラン等の、膜を構成する主元素とアルコキシ基とアミノ基とを含有する化合物を用いることが好ましい。第1原料がこのような構造を有する化合物である場合、ウエハ200上に形成される膜のステップカバレッジを向上させるといった効果がより顕著に得られるようになる。

[0123] 特に、第1原料として用いる、膜を構成する主元素とアルコキシ基とアミノ基とを含有する化合物においては、1分子中におけるアルコキシ基の数は、アミノ基の数以上であることが好ましく、アミノ基の数よりも多いことがより好ましい。また、主元素の原子とアルコキシ基との化学結合の数は、主元素の原子とアミノ基との化学結合の数以上であることが好ましく、主元素の原子とアミノ基との化学結合の数よりも多いことがより好ましい。第1原料がこのような構造を有する化合物である場合、ウエハ200上に形成される膜のステップカバレッジを向上させるといった効果がより顕著に得られるようになる。

[0124] (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。特に説明がない限り、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。

[0125] (変形例 1)

下記に示す処理シーケンスのように、ステップBは、種類の異なる反応体（例えば、以下に示す第1反応体、第2反応体、第3反応体）を非同時に供給するステップであってもよい。ここで、 n は1以上の整数または2以上の整数であり、 m は1以上の整数または2以上の整数である。また、以下に示す、第1反応体、第2反応体、および第3反応体は、それぞれ分子構造が異なる反応体である。第1反応体、第2反応体、および第3反応体としては、上述の各種反応体のいずれかを用いることができる。

- [0126] (第1原料+添加剤→第1反応体→第2反応体) $\times n$
 (第1原料+添加剤→第1反応体→第2反応体→第3反応体) $\times n$
 [(第1原料+添加剤→第1反応体) $\times m$ →第2反応体] $\times n$
 [(第1原料+添加剤→第1反応体) $\times m$ →第2反応体→第3反応体] $\times n$
 [(第1原料+添加剤→第1反応体→第2反応体) $\times m$ →第3反応体] $\times n$

- [0127] 本変形例においても、上述の態様と同様の効果が得られる。また、本変形例によれば、第1層に、種類の異なる反応体のそれぞれに含まれる元素を付加（添加）し、第1層の組成を段階的に制御性良く変化させることができる。これにより、第1層を、所望の組成を有する第2層へと変化（変換）させることができ、結果として、制御性良く所望の組成を有する膜を形成することが可能となる。なお、本変形例においても、上述の各種膜を形成することが可能となる。

[0128] <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。

- [0129] 上述の態様では、第1原料として、膜を構成する主元素としてSiを含有する化合物を用いる例について説明したが、膜を構成する主元素はSiに限

定されない。例えば、膜を構成する主元素としては、S i 以外に、ゲルマニウム (G e) 等の半導体元素や、チタン (T i)、タンタル (T a)、モリブデン (M o)、タングステン (W)、ルテニウム (R u)、アルミニウム (A l)、ジルコニウム (Z r)、ハフニウム (H f) 等の金属元素を例示することができる。膜を構成する主元素として S i 以外の元素を含有する化合物を第 1 原料として用いる場合であっても、上述の態様と同様の効果が得られる。なお、これらの場合、S i 含有膜以外に、G e 等の半導体元素を含有する膜や、T i、T a、M o、W、R u、A l、Z r、H f 等の金属元素を含有する膜を形成することが可能となる。

[0130] 各処理に用いられるレシピは、処理内容に応じて個別に用意し、電気通信回線や外部記憶装置 1 2 3 を介して記憶装置 1 2 1 c 内に記録し、格納しておくことが好ましい。そして、各処理を開始する際、C P U 1 2 1 a が、記憶装置 1 2 1 c 内に記録され、格納された複数のレシピの中から、処理内容に応じて適正なレシピを適宜選択することが好ましい。これにより、1 台の基板処理装置で様々な膜種、組成比、膜質、膜厚の膜を、再現性よく形成することができるようになる。また、オペレータの負担を低減でき、操作ミス回避しつつ、各処理を迅速に開始できるようになる。

[0131] 上述のレシピは、新たに作成する場合に限らず、例えば、基板処理装置に既にインストールされていた既存のレシピを変更することで用意するようにしてもよい。レシピを変更する場合は、変更後のレシピを、電気通信回線や当該レシピを記録した記録媒体を介して、基板処理装置にインストールするようにしてもよい。また、既存の基板処理装置が備える入出力装置 1 2 2 を操作し、基板処理装置に既にインストールされていた既存のレシピを直接変更するようにしてもよい。

[0132] 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、好適に適用できる。

[0133] 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。

[0134] 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。

[0135] 200 ウエハ（基板）

請求の範囲

- [請求項1] (a) 基板に対して、第1原料と添加剤とを供給することで、前記第1原料よりも化学的に安定な第2原料を生成させ、前記第1原料と前記第2原料とを前記基板の表面に曝露させて吸着させることにより第1層を形成する工程と、
- (b) 前記基板に対して反応体を供給することで、前記第1層を第2層へ変化させる工程と、
- を含むサイクルを所定回数行うことで、前記基板上に膜を形成する基板処理方法。
- [請求項2] (a) では、前記第1原料の一部と前記添加剤とを反応させて、前記第1原料の一部に含まれる第1結合を、それよりも結合エネルギーが高い第2結合へ変化させることで、前記第1原料の一部を前記第2原料へ変化させる請求項1に記載の基板処理方法。
- [請求項3] 前記第2原料に含まれる結合エネルギーが最も低い結合は、前記第1原料に含まれる結合エネルギーが最も低い結合よりも、高い結合エネルギーを有する請求項1に記載の基板処理方法。
- [請求項4] (a) では、前記第1原料の一部を分解させて中間体を生成させ、該中間体と前記添加剤とを反応させて、前記第1原料よりも、もしくは、前記中間体および前記第1原料のそれぞれよりも、化学的に安定な前記第2原料を生成させる請求項1に記載の基板処理方法。
- [請求項5] 前記第2原料における前記第2層との反応に必要な活性化エネルギーは、前記第1原料における前記第2層との反応に必要な活性化エネルギー以上であり、前記第1原料における前記第2層との反応に必要な活性化エネルギーは、前記中間体における前記第2層との反応に必要な活性化エネルギーよりも高い請求項4に記載の基板処理方法。
- [請求項6] (a) では、前記基板の表面への前記第1原料の曝露量と前記第2原料の曝露量との合計を、前記基板の表面への分解した前記第1原料の曝露量以上とするか、前記基板の表面への前記第2原料の曝露量を

、前記基板の表面への記第1原料の曝露量と分解した前記第1原料の曝露量との合計以上とするか、もしくは、前記基板の表面への前記第1原料の曝露量を、前記基板の表面への記第2原料の曝露量と分解した前記第1原料の曝露量との合計以上とする請求項1に記載の基板処理方法。

[請求項7] (a)では、前記基板の表面への前記第1原料の吸着量と前記第2原料の吸着量との合計を、前記基板の表面への分解した前記第1原料の吸着量以上とするか、前記基板の表面への前記第2原料の吸着量を、前記基板の表面への前記第1原料の吸着量と分解した前記第1原料の吸着量との合計以上とするか、もしくは、前記基板の表面への前記第1原料の吸着量を、前記基板の表面への前記第2原料の吸着量と分解した前記第1原料の吸着量との合計以上とする請求項1に記載の基板処理方法。

[請求項8] (a)では、前記基板の表面への、前記第1原料の吸着量と前記第2原料の吸着量と分解した前記第1原料の吸着量との合計に対する前記第1原料の吸着量と前記第2原料の吸着量との合計の割合を50%以上とする請求項1に記載の基板処理方法。

[請求項9] (a)では、前記基板の表面への、前記第1原料の吸着量と前記第2原料の吸着量と分解した前記第1原料の吸着量との合計に対する前記第1原料の吸着量と前記第2原料の吸着量との合計の割合を95%以下とする請求項1に記載の基板処理方法。

[請求項10] 前記第1原料は、前記膜を構成する主元素とハロゲンとを含有する化合物を含み、前記添加剤は、ハロゲン単体、ハロゲン化水素、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、ハロゲン化炭素のうち少なくともいずれかを含む請求項1～9のいずれか1項に記載の基板処理方法。

[請求項11] 前記第1原料は、前記膜を構成する主元素とアミノ基とを含有する化合物、前記主元素とアルコキシ基とを含有する化合物、およびシリルアミンのうち少なくともいずれかを含み、前記添加剤は、水素、窒

化水素、アルコール、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、およびハロゲン化炭素のうち少なくともいずれかを含む請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の基板処理方法。

[請求項12] 前記第 1 原料は、前記膜を構成する主元素とアルコキシ基とを含有する化合物を含む請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の基板処理方法。

[請求項13] 前記化合物は、さらにアミノ基を含む請求項 1 2 に記載の基板処理方法。

[請求項14] 前記化合物の 1 分子中におけるアルコキシ基の数はアミノ基の数以上である請求項 1 3 に記載の基板処理方法。

[請求項15] 前記化合物における前記主元素の原子とアルコキシ基との化学結合の数は、前記主元素の原子とアミノ基との化学結合の数以上である請求項 1 3 に記載の基板処理方法。

[請求項16] 前記化合物はアルコキシシランである請求項 1 2 に記載の基板処理方法。

[請求項17] 前記化合物はアルコシミアミノシランである請求項 1 3 に記載の基板処理方法。

[請求項18] (a) 基板に対して、第 1 原料と添加剤とを供給することで、前記第 1 原料よりも化学的に安定な第 2 原料を生成させ、前記第 1 原料と前記第 2 原料とを前記基板の表面に曝露させて吸着させることにより第 1 層を形成する工程と、

(b) 前記基板に対して反応体を供給することで、前記第 1 層を第 2 層へ変化させる工程と、

を含むサイクルを所定回数行うことで、前記基板上に膜を形成する工程を有する半導体装置の製造方法。

[請求項19] 基板が処理される処理室と、
前記処理室内の基板に対して第 1 原料を供給する第 1 原料供給系と、

前記処理室内の基板に対して添加剤を供給する添加剤供給系と、
前記処理室内の基板に対して反応体を供給する反応体供給系と、
前記処理室内において、（a）基板に対して、前記第1原料と前記添加剤とを供給することで、前記第1原料よりも化学的に安定な第2原料を生成させ、前記第1原料と前記第2原料とを前記基板の表面に曝露させて吸着させることにより第1層を形成する処理と、（b）前記基板に対して前記反応体を供給することで、前記第1層を第2層へ変化させる処理と、を含むサイクルを所定回数行うことで、前記基板上に膜を形成するように、前記第1原料供給系、前記添加剤供給系、および前記反応体供給系を制御することが可能なよう構成される制御部と、
を有する基板処理装置。

[請求項20]

（a）基板に対して、第1原料と添加剤とを供給することで、前記第1原料よりも化学的に安定な第2原料を生成させ、前記第1原料と前記第2原料とを前記基板の表面に曝露させて吸着させることにより第1層を形成する手順と、
（b）前記基板に対して反応体を供給することで、前記第1層を第2層へ変化させる手順と、
を含むサイクルを所定回数行うことで、前記基板上に膜を形成する手順と、
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。