

明 細 書

発明の名称：

処理方法、半導体装置の製造方法、処理装置、およびプログラム

技術分野

[0001] 本開示は、処理方法、半導体装置の製造方法、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、基板の表面に設けられたトレンチやホール等の凹部内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2017-069407号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 半導体装置の微細化に伴い、凹部内に形成される膜のステップカバレッジ等の特性の改善が強く要求されている。

[0005] 本開示は、凹部内に形成される膜の特性を向上させることが可能な技術を提供する。

課題を解決するための手段

[0006] 本開示の一態様によれば、

（a）表面に凹部を有する基板に対して第1元素を含有する塩素フリーの第1物質を供給することで、前記凹部内の上部に前記第1物質を構成する分子の分子構造の少なくとも一部Xを吸着させる工程と、

（b）前記基板に対して前記第1元素を含有する塩素フリーの第2物質を供給することで、前記凹部内の前記Xの非吸着部に前記第2物質を構成する

分子の分子構造の少なくとも一部 Y を吸着させて第 1 層を形成する工程と、

(c) 前記基板に対して前記第 1 元素とは異なる第 2 元素を含有する第 3 物質を供給することで、前記第 1 層を第 2 層へ改質させる工程と、

を含むサイクルを n 回 (n は 1 または 2 以上の整数) 行うことで、前記凹部内に前記第 1 元素と前記第 2 元素とを含む膜を形成する工程を有し、

(c) を、前記第 2 物質と前記第 3 物質とを交互に供給した場合に第 1 成膜レートで前記膜が形成される処理条件下であって、前記第 1 物質と前記第 3 物質とを交互に供給した場合に前記第 1 成膜レートよりも低い第 2 成膜レートで前記膜が形成されるか、もしくは、前記膜が実質的に形成されない処理条件下で行う技術が提供される。

発明の効果

[0007] 本開示によれば、凹部内に形成される膜の特性を向上させることが可能となる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]図 1 は、本開示の一態様で好適に用いられる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 (a) は、表面に凹部を有するウエハに対して第 1 物質を供給した後のウエハの表面部分を示す断面模式図である。図 5 (b) は、図 5 (a) の状態から、ウエハに対して第 2 物質を供給した後のウエハの表面部分を示す断面模式図である。図 5 (c) は、図 5 (b) の状態から、第 2 物質と第 3 物質とを交互に供給した場合に第 1 成膜レートで膜が形成される処理条件

下であって、第1物質と第3物質とを交互に供給した場合に膜が実質的に形成されない処理条件下でウエハに対して第3物質を供給した後のウエハの表面部分を示す断面模式図である。図5（d）は、図5（c）の状態から、ウエハに対して成膜ステップの第nサイクルまでを実施した後のウエハの表面部分を示す断面模式図である。図5（e）は、図5（d）の状態から、ウエハに対して改質剤を供給した後のウエハの表面部分を示す断面模式図である。

[図6]図6（a）は、表面に凹部を有するウエハに対して第1物質を供給した後のウエハの表面部分を示す断面模式図である。図6（b）は、図6（a）の状態から、ウエハに対して第2物質を供給した後のウエハの表面部分を示す断面模式図である。図6（c）は、図6（b）の状態から、第2物質と第3物質とを交互に供給した場合に第1成膜レートで膜が形成される処理条件下であって、第1物質と第3物質とを交互に供給した場合に第1成膜レートよりも低い第2成膜レートで膜が形成される処理条件下でウエハに対して第3物質を供給した後のウエハの表面部分を示す断面模式図である。図6（d）は、図6（c）の状態から、ウエハに対して成膜ステップの第nサイクルまでを実施した後のウエハの表面部分を示す断面模式図である。

発明を実施するための形態

[0009] <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4、図5（a）～図5（d）を参照しつつ説明する。なお、以下の説明において用いられる図面は、いずれも模式的なものであり、図面に示される、各要素の寸法の関係、各要素の比率等は、現実のものとは必ずしも一致していない。また、複数の図面の相互間においても、各要素の寸法の関係、各要素の比率等は必ずしも一致していない。

[0010] （1）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。

[0011] 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Ｏ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。

[0012] 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。

[0013] 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２

3 2 d が接続されている。ガス供給管 2 3 2 b のバルブ 2 4 3 b よりも下流側には、ガス供給管 2 3 2 e が接続されている。ガス供給管 2 3 2 c のバルブ 2 4 3 c よりも下流側には、ガス供給管 2 3 2 f が接続されている。ガス供給管 2 3 2 d ~ 2 3 2 f には、ガス流の上流側から順に、M F C 2 4 1 d ~ 2 4 1 f およびバルブ 2 4 3 d ~ 2 4 3 h がそれぞれ設けられている。ガス供給管 2 3 2 a ~ 2 3 2 f は、例えば S U S 等の金属材料により構成されている。

[0014] 図 2 に示すように、ノズル 2 4 9 a ~ 2 4 9 c は、反応管 2 0 3 の内壁とウエハ 2 0 0 との間における平面視において円環状の空間に、反応管 2 0 3 の内壁の下部より上部に沿って、ウエハ 2 0 0 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 2 4 9 a ~ 2 4 9 c は、ウエハ 2 0 0 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 2 4 9 b は、処理室 2 0 1 内に搬入されるウエハ 2 0 0 の中心を挟んで後述する排気口 2 3 1 a と一直線上に対向するように配置されている。ノズル 2 4 9 a, 2 4 9 c は、ノズル 2 4 9 b と排気口 2 3 1 a の中心とを通る直線 L を、反応管 2 0 3 の内壁（ウエハ 2 0 0 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 2 4 9 b とウエハ 2 0 0 の中心とを通る直線でもある。すなわち、ノズル 2 4 9 c は、直線 L を挟んでノズル 2 4 9 a と反対側に設けられているということもできる。ノズル 2 4 9 a, 2 4 9 c 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 2 4 9 a ~ 2 4 9 c の側面には、ガスを供給するガス供給孔 2 5 0 a ~ 2 5 0 c がそれぞれ設けられている。ガス供給孔 2 5 0 a ~ 2 5 0 c は、それぞれが、平面視において排気口 2 3 1 a と対向（対面）するように開口しており、ウエハ 2 0 0 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 2 5 0 a ~ 2 5 0 c は、反応管 2 0 3 の下部から上部にわたって複数設けられている。

[0015] ガス供給管 2 3 2 a からは、第 1 元素を含有する塩素フリーの第 1 物質が

、MFC 241 a、バルブ 243 a、ノズル 249 aを介して処理室 201 内へ供給される。

[0016] ガス供給管 232 bからは、第1元素を含有する塩素フリーの第2物質が、MFC 241 b、バルブ 243 b、ノズル 249 bを介して処理室 201 内へ供給される。

[0017] ガス供給管 232 cからは、第1元素とは異なる第2元素を含有する第3物質が、MFC 241 c、バルブ 243 c、ノズル 249 cを介して処理室 201 内へ供給される。

[0018] ガス供給管 232 d～232 fからは、不活性ガスが、それぞれMFC 241 d～241 f、バルブ 243 d～243 f、ガス供給管 232 a～232 c、ノズル 249 a～249 cを介して処理室 201 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。

[0019] 主に、ガス供給管 232 a、MFC 241 a、バルブ 243 aにより、第1物質供給系が構成される。主に、ガス供給管 232 b、MFC 241 b、バルブ 243 bにより、第2物質供給系が構成される。主に、ガス供給管 232 c、MFC 241 c、バルブ 243 cにより、第3物質供給系が構成される。主に、ガス供給管 232 d～232 f、MFC 241 d～241 f、バルブ 243 d～243 fにより、不活性ガス供給系が構成される。

[0020] 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 fやMFC 241 a～241 f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。集積型供給システム 248は、ガス供給管 232 a～232 fのそれぞれに対して接続され、ガス供給管 232 a～232 f内への各種物質（各種ガス）の供給動作、すなわち、バルブ 243 a～243 fの開閉動作やMFC 241 a～241 fによる流量調整動作等が、後述するコントローラ 121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 248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 232 a～232 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 248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。

[0021] 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231aが設けられている。図2に示すように、排気口231aは、平面視において、ウエハ200を挟んでノズル249a~249c（ガス供給孔250a~250c）と対向（対面）する位置に設けられている。排気口231aは、反応管203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231a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、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。

[0022] 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。

[0023] 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219s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220c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。

[0024] 基板支持具としてのポート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。ポート217は、例えば石英やSiC等の耐熱性材料により構成される。ポート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。

[0025] 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。

[0026] 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。RAM 121b、記憶装置121c、I/Oポート121dは、内部バス1

21e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、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、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。

[0027] 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、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、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。

[0028] I/Oポート121dは、上述のMFC241a～241f、バルブ24

3 a～2 4 3 f、圧力センサ2 4 5、A P Cバルブ2 4 4、真空ポンプ2 4 6、温度センサ2 6 3、ヒータ2 0 7、回転機構2 6 7、ボートエレベータ1 1 5、シャッタ開閉機構1 1 5 s等に接続されている。

[0029] C P U 1 2 1 aは、記憶装置1 2 1 c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 f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 f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によるボート2 1 7の回転および回転速度調節動作、ボートエレベータ1 1 5によるボート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。

[0030] 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。

[0031] (2) 処理工程

上述の処理装置を用い、半導体装置の製造工程の一工程として、基板を処

理する方法、すなわち、基板としてのウエハ200の表面に設けられたトレンチやホール等の凹部内に膜を形成する処理シーケンスの例について、主に、図4、図5(a)～図5(d)を用いて説明する。以下の説明において、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。なお、処理装置を、基板処理装置、成膜処理装置、または成膜装置とも称する。また、処理方法を、基板処理方法、成膜処理方法、または成膜方法とも称する。

[0032] 本態様における処理シーケンスでは、

(a) 表面に凹部を有するウエハ200に対して第1元素を含有する塩素フリーの第1物質を供給することで、凹部内の上部に第1物質を構成する分子の分子構造の少なくとも一部Xを吸着させるステップ(第1物質供給ステップ)と、

(b) ウエハ200に対して上述の第1元素を含有する塩素フリーの第2物質を供給することで、凹部内のXの非吸着部に第2物質を構成する分子の分子構造の少なくとも一部Yを吸着させて第1層を形成するステップ(第2物質供給ステップ)と、

(c) ウエハ200に対して上述の第1元素とは異なる第2元素を含有する第3物質を供給することで、第1層を第2層へ改質させるステップ(第3物質供給ステップ)と、

を含むサイクルをn回(nは1または2以上の整数)行うことで、凹部内に第1元素と第2元素とを含む膜を形成するステップ(成膜ステップ)を行い、

第3物質供給ステップを、第2物質と第3物質とを交互に供給した場合に第1成膜レートで膜が形成される処理条件下であって、第1物質と第3物質とを交互に供給した場合に上述の第1成膜レートよりも低い第2成膜レートで膜が形成されるか、もしくは、膜が実質的に形成されない処理条件下で行う。

[0033] 以下では、第3物質供給ステップを、第2物質と第3物質とを交互に供給

した場合に第1成膜レートで膜が形成される処理条件下であって、第1物質と第3物質とを交互に供給した場合に膜が実質的に形成されない処理条件下で行う場合について説明する。

[0034] 本明細書では、上述の処理シーケンスを、便宜上、以下のように示すこともある。以下の変形例や他の態様等の説明においても、同様の表記を用いる。

[0035] (第1物質→第2物質→第3物質) × n

[0036] 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。

[0037] 本明細書において用いる「物質」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、第1物質、第2物質、第3物質のそれぞれは、ガス状物質を含んでいてもよく、ミスト状物質等の液体状物質を含んでいてもよく、それらの両方を含んでいてもよい。

[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、第1層および第2層は、それぞれ、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] (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 を支持したポート 217 は、ポートエレベータ 115 によって持ち上げられて処理室 201 内へ搬入（ポートロード）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（提供）されることとなる。

[0040] （圧力調整および温度調整）

ポ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。このとき、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。このとき、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。

[0041] （成膜ステップ）

その後、次の第 1 物質供給ステップ、第 2 物質供給ステップ、第 3 物質供給ステップを順次実行する。

[0042] [第 1 物質供給ステップ]

本ステップでは、表面に凹部を有するウエハ 200 に対して、第 1 元素を含有する塩素（Cl）フリーの第 1 物質を供給する。

[0043] 具体的には、バルブ 243a を開き、ガス供給管 232a 内へ第 1 物質を流す。第 1 物質は、MFC 241a 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 の側方から、ウエハ 200 に対して第 1 物質が供給される

(第1物質供給)。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。

[0044] 以下に示す処理条件下でウエハ200に対して第1物質を供給することにより、図5(a)に示すように、ウエハ200の表面の凹部内の上部に、第1物質を構成する分子の分子構造の少なくとも一部であるXを吸着させることが可能となる。このとき、凹部内へのXの吸着が非飽和となる条件下で、すなわち、凹部内へのXの吸着にセルフリミットが生じない条件下で、ウエハ200に対して第1物質を不足気味に供給することが好ましい。例えば、第1物質供給時間を第2物質供給時間よりも短くすることで、ウエハ200に対する第1物質の不足気味の供給を実現することができる。なお、以下に示す処理条件は、凹部内へのXの吸着が非飽和となる条件を含んでいる。

[0045] 第1物質供給ステップにて第1物質を供給する際における処理条件としては、

処理温度：室温(25℃)～800℃、好ましくは400～650℃

処理圧力：1～2000Pa、好ましくは1～1000Pa

第1物質供給流量：0.001～3slm、好ましくは0.001～0.5slm

第1物質供給時間：0.1～60秒、好ましくは0.1～30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「1～2000Pa」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、「1～2000Pa」とは「1Pa以上2000Pa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0slmが含まれる場合

、O s i 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。

[0047] 第1物質としては、例えば、第1元素にアミノ基とアルキル基とが結合した部分構造、もしくは、第1元素にアミノ基と水素とが結合した部分構造を含む物質を用いることができる。第1物質として、これらのような物質を用いる場合、凹部内の上部に吸着させるXは、第1元素とアルキル基との化学結合、第1元素と水素との化学結合、および第1元素とアミノ基との化学結合のうち少なくともいずれかを含み得る。すなわち、Xは、アルキル基、水素、およびアミノ基のうち少なくともいずれかと、第1元素と、を含み得る。

[0048] 第1元素は、例えば、シリコン（S i）を含む。この場合、第1物質としては、例えば、1分子中に1つ以上の第1元素とアルキル基との化学結合と、3つ以下の第1元素とアミノ基との化学結合と、を含むか、もしくは、1分子中に1つ以上の第1元素と水素との化学結合と、3つ以下の第1元素とアミノ基との化学結合と、を含む物質を用いることができる。ここでいう「1つ以上」、「3つ以下」とは、第1元素の数ではなく、化学結合の数を意味する。なお、本開示において、第1元素とアルキル基との化学結合とは、第1元素とアルキル基を構成する炭素（C）との結合のことをいう。また、第1元素とアミノ基との化学結合とは、第1元素とアミノ基を構成する窒素（N）との結合のことをいう。

[0049] 第1物質としては、例えば、1分子中に3つの第1元素とアルキル基との化学結合と、1つの第1元素とアミノ基との化学結合と、を含む、（ジメチルアミノ）トリメチルシラン（ $(\text{CH}_3)_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ ）などの、（ジアルキルアミノ）トリアルキルシランを用いることができる。

[0050] また、第1物質としては、例えば、1分子中に2つの第1元素とアルキル基との化学結合と、2つの第1元素とアミノ基との化学結合と、を含む、ビス（ジメチルアミノ）ジメチルシラン（ $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ）などの、ビス（ジアルキルアミノ）ジアルキルシランを用いることができる。

。

[0051] また、第1物質としては、例えば、1分子中に1つの第1元素とアルキル基との化学結合と、3つの第1元素とアミノ基との化学結合と、を含む、トリス（ジメチルアミノ）メチルシラン（ $[(CH_3)_2N]_3SiCH_3$ ）などの、トリス（ジアルキルアミノ）アルキルシランを用いることができる。

[0052] また、第1物質としては、例えば、1分子中に3つの第1元素と水素との化学結合と、1つの第1元素とアミノ基との化学結合と、を含む、（ジイソブチルアミノ）シラン（ $(C_4H_9)_2NSiH_3$ ）、（ジイソプロピルアミノ）シラン（ $(C_3H_7)_2NSiH_3$ ）などの、モノ（ジアルキルアミノ）シランを用いることができる。

[0053] また、第1物質としては、例えば、1分子中に2つの第1元素と水素との化学結合と、2つの第1元素とアミノ基との化学結合と、を含む、ビス（ジエチルアミノ）シラン（ $[(C_2H_5)_2N]_2SiH_2$ ）などの、ビス（ジアルキルアミノ）シランや、ビス（ターシャリーブチルアミノ）シラン（ $[(C_4H_9)NH]_2SiH_2$ ）などの、ビス（モノアルキルアミノ）シランを用いることができる。

[0054] また、第1物質としては、例えば、1分子中に1つの第1元素と水素との化学結合と、3つの第1元素とアミノ基との化学結合と、を含む、トリス（ジメチルアミノ）シラン（ $[(CH_3)_2N]_3SiH$ ）などの、トリス（ジアルキルアミノ）シランを用いることができる。

[0055] 第1物質としては、これらのうち1以上を用いることができる。なお、上述における「1つ」、「2つ」、「3つ」とは、第1元素の数ではなく、化学結合の数を意味する。

[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] ウエハ200の表面の凹部内の上部にXを吸着させた後、バルブ243a

を閉じ、処理室201内への第1物質の供給を停止する。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）。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物質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。

[0058] 〔第2物質供給ステップ〕

第1物質供給ステップが終了した後、ウエハ200、すなわち、表面の凹部内の上部にXを吸着させた後のウエハ200に対して、第1元素を含有する塩素（Cl）フリーの第2物質を供給する。

[0059] 具体的には、バルブ243bを開き、ガス供給管232b内へ第2物質を流す。第2物質は、MFC241b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の側方から、ウエハ200に対して第2物質が供給される（第2物質供給）。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。

[0060] 以下に示す処理条件下でウエハ200に対して第2物質を供給することにより、図5（b）に示すように、ウエハ200の表面の凹部内におけるXの非吸着部に、第2物質を構成する分子の分子構造の少なくとも一部であるYを吸着させて、第1層を形成することが可能となる。第1層は、第1元素を含む層となる。なお、凹部内におけるXの非吸着部は、凹部内の底部、下部、および中央部を含む。

[0061] 第2物質供給ステップにて第2物質を供給する際における処理条件としては、

処理温度：室温（25℃）～800℃、好ましくは400～650℃

処理圧力：1～2000Pa、好ましくは1～1000Pa

第2物質供給流量：0.001～3slm、好ましくは0.001～0.5slm

第2物質供給時間：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）：0～20slm

が例示される。

[0062] 第2物質としては、例えば、第1元素にアミノ基とアルコキシ基とが結合した部分構造を含む物質を用いることができる。第2物質として、このような物質を用いる場合、凹部内におけるXの非吸着部に吸着させるYは、第1元素とアルコキシ基との化学結合および第1元素とアミノ基との化学結合のうち少なくともいずれかを含み得る。すなわち、Xは、アルコキシ基およびアミノ基のうち少なくともいずれかと、第1元素と、を含み得る。

[0063] 第1元素は、上述のように、例えば、Siを含む。この場合、第2物質としては、例えば、1分子中に1つ以上の第1元素とアルコキシ基との化学結合と、3つ以下の第1元素とアミノ基との化学結合と、を含む物質を用いることができる。ここでいう「1つ以上」、「3つ以下」とは、第1元素の数ではなく、化学結合の数を意味する。なお、本開示において、第1元素とアルコキシ基との化学結合とは、第1元素とアルコキシ基を構成する酸素（O）との結合のことをいう。また、第1元素とアミノ基との化学結合とは、上述のように、第1元素とアミノ基を構成するNとの結合のことをいう。

[0064] 第2物質としては、例えば、1分子中に3つの第1元素とアルコキシ基との化学結合と、1つの第1元素とアミノ基との化学結合と、を含む、（ジメチルアミノ）トリメトキシシラン（ $(\text{CH}_3)_2\text{NSi}(\text{OCH}_3)_3$ ）などの、（ジアルキルアミノ）トリアルコキシシランを用いることができる。

[0065] また、第2物質としては、例えば、1分子中に2つの第1元素とアルコキシ基との化学結合と、2つの第1元素とアミノ基との化学結合と、を含む、ビス（ジメチルアミノ）ジメトキシシラン（ $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ ）などの、ビス（ジアルキルアミノ）ジアルコキシシランを用いること

ができる。

[0066] また、第2物質としては、例えば、1分子中に1つの第1元素とアルコキシ基との化学結合と、3つの第1元素とアミノ基との化学結合と、を含む、トリス（ジメチルアミノ）メトキシシラン（ $[(CH_3)_2N]_3SiOCH_3$ ）などの、トリス（ジアルキルアミノ）アルコキシシランを用いることができる。

[0067] 第2物質としては、これらのうち1以上を用いることができる。なお、上述における「1つ」、「2つ」、「3つ」とは、第1元素の数ではなく、化学結合の数を意味する。

[0068] なお、第2物質として、第1物質の反応性（吸着性）よりも高い反応性（吸着性）を有する物質を用いることで、すなわち、第1物質として、第2物質の反応性（吸着性）よりも低い反応性（吸着性）を有する物質を用いることで、成膜の制御性を高めることができる。

[0069] ウエハ200の表面の凹部内に第1層を形成した後、バルブ243bを閉じ、処理室201内への第2物質の供給を停止する。そして、第1物質供給ステップ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）。本ステップにてパージを行う際における処理温度は、第2物質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。

[0070] [第3物質供給ステップ]

第2物質供給ステップが終了した後、ウエハ200、すなわち、凹部内に第1層を形成した後のウエハ200に対して、第1元素とは異なる第2元素として例えば酸素（O）を含む第3物質、すなわち、酸化剤（酸化ガス）を供給する。

[0071] 具体的には、バルブ243cを開き、ガス供給管232c内へ第3物質を流す。第3物質は、MFC241c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、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3物質が供給される

(第3物質供給)。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。

[0072] 以下に示す処理条件下でウエハ200に対して第3物質を供給することにより、図5(c)に示すように、第1層の少なくとも一部を酸化させ、第2層へ変換(改質)させることが可能となる。このとき、第1元素を含む第1層に第2元素が添加されることとなり、第2層は、第1元素と第2元素とを含む層、すなわち、第1元素を含む酸化層となる。

[0073] 第3物質供給ステップにて第3物質を供給する際における処理条件としては、

処理温度：400～800℃、好ましくは500～800℃

処理圧力：1～4000Pa、好ましくは1～1000Pa

第3物質供給流量：0.1～10slm、好ましくは1～10slm

第3物質供給時間：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)：0～20slm

が例示される。

[0074] 第3物質(酸化剤)としては、例えば、酸素(O_2)、水(H_2O)等の含有ガスを用いることができる。第3物質としては、これらのうち1以上を用いることができる。

[0075] 第1層を酸化させて第2層へ改質させた後、バルブ243cを閉じ、処理室201内への第3物質の供給を停止する。そして、第1物質供給ステップ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)。本ステップにてパージを行う際における処理温度は、第3物質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。

[0076] [所定回数実施]

上述の第1物質供給ステップ、第2物質供給ステップ、第3物質供給ステップを非同時に行うサイクルを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の表面の凹部内に、第1元素と第2元素とを含む膜を形成することが可能となる。上述のように、第1物質および第2物質が第1元素としてSiを含み、第3物質が第2元素としてOを含む場合、ウエハ200の表面の凹部内に、第1元素と第2元素とを含む膜として、シリコン酸化膜(SiO膜)を形成することが可能となる。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層の厚さを所望の膜厚よりも薄くし、第2層を積層することで形成される膜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。

[0077] なお、第3物質供給ステップにて第3物質を供給する際における上述の処理条件は、上述のように、第2物質と第3物質とを交互に供給した場合に第1成膜レートで膜が形成される処理条件であって、第1物質と第3物質とを交互に供給した場合に膜が実質的に形成されない処理条件である。すなわち、上述の処理条件は、第1物質と第3物質との反応性に比べて、第2物質と第3物質との反応性が極めて高くなる処理条件でもある。

[0078] また、第3物質供給ステップにて第3物質を供給する際における上述の処理条件は、第2物質と第3物質とを交互に供給した場合に1サイクルあたりに第1厚さの膜が形成される処理条件であって、第1物質と第3物質とを交互に供給した場合に1サイクルあたりに形成される膜の厚さ(第2厚さ)が実質的にゼロとなる処理条件も含んでいる。

[0079] また、第3物質供給ステップにて第3物質を供給する際における上述の処理条件は、第2物質と第3物質とを交互に供給した場合に連続的な膜が形成される処理条件であって、第1物質と第3物質とを交互に供給した場合に膜が形成されない処理条件も含んでいる。

[0080] これらのことから、成膜ステップの進行中は、図5(c)に示すように、ウエハ200の表面の凹部内の上部、および、凹部内を除くウエハ200の表面のいずれにおいても、膜の形成を効果的に抑制することができ、実質的に膜が形成されない状態が続くこととなる。また、成膜ステップをさらに継

続して行くと、図5（d）に示すように、凹部内を除くウエハ200の表面に実質的に膜が形成されておらず、ウエハ200の表面の凹部内が膜によって埋め込まれた状態が出現することとなる。

[0081] （アフターパージおよび大気圧復帰）

成膜ステップが完了した後、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）。

[0082] （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（ボートアンロード）される。ボ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の下端開口がオリング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、ボート217より取り出される（ウエハディスチャージ）。

[0083] （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。

[0084] （a）成膜ステップでは、表面に凹部を有するウエハ200に対して、第1物質供給ステップと、第2物質供給ステップと、第3物質供給ステップと、を含むサイクルをn回行うことにより、凹部内に、塩素フリーの高品質でコンフォーマルな膜を、高いステップカバレッジで形成することが可能となる。また、塩素フリーな高品質な膜による凹部内へのボイドフリーかつシームレスな埋め込みを、精度よく行うことが可能となる。

[0085] （b）第3物質供給ステップを、第2物質と第3物質とを交互に供給した場

合に第1成膜レートで膜が形成される処理条件下であって、第1物質と第3物質とを交互に供給した場合に膜が実質的に形成されない処理条件下で行うことにより、凹部内の上部への膜の形成を抑制することが可能となる。結果として、凹部内に形成される膜のステップカバレッジを、より効果的に高めることが可能となる。また、凹部内へのボイドフリーかつシームレスな膜の埋め込みを、より効果的に精度よく行うことが可能となる。

[0086] (c) 第1物質および第2物質として上述の各種物質を用いることにより、成膜ステップの進行中は、ウエハ200の表面の凹部内の上部への膜の形成を、より効果的に抑制することが可能となる。結果として、凹部内に形成される膜のステップカバレッジを、より効果的に高めることが可能となる。また、凹部内へのボイドフリーかつシームレスな膜の埋め込みを、より効果的に精度よく行うことが可能となる。

[0087] (d) 第3物質として上述の酸化剤を用いることにより、ウエハ200の表面の凹部に対して、塩素フリーの高品質でコンフォーマルな酸化膜を、高いステップカバレッジで形成することが可能となる。また、塩素フリーの高品質な酸化膜により、ボイドフリーかつシームレスな埋め込みを、精度よく行うことが可能となる。

[0088] (e) 上述の効果は、上述の各種第1物質、各種第2物質、各種第3物質、各種不活性ガスから、所定の物質を任意に選択して用いる場合においても同様に得ることができる。

[0089] なお、第2物質と第3物質とを交互に供給した場合に第1成膜レートで膜が形成される処理条件下であって、第1物質と第3物質とを交互に供給した場合に膜が実質的に形成されない処理条件下で行うステップは、第3物質供給ステップに限ったことではない。また、第2物質と第3物質とを交互に供給した場合に1サイクルあたりに第1厚さの膜が形成される処理条件下であって、第1物質と第3物質とを交互に供給した場合に1サイクルあたりに形成される膜の厚さ(第2厚さ)が実質的にゼロとなる処理条件下で行うステップは、第3物質供給ステップに限ったことではない。また、第2物質と第

3 物質とを交互に供給した場合に連続的な膜が形成される処理条件下であって、第1 物質と第3 物質とを交互に供給した場合に膜が形成されない処理条件下で行うステップは、第3 物質供給ステップに限ったことではない。例えば、これらのような処理条件下で、第1 物質供給ステップを行うようにしてもよく、第2 物質供給ステップを行うようにしてもよい。すなわち、第1 物質供給ステップ、第2 物質供給ステップ、第3 物質供給ステップのうち少なくともいずれかを、これらのような処理条件下で行うようにしてもよく、各ステップ、すなわち、成膜ステップを、これらのような処理条件下で行うようにしてもよい。なお、上述の各ステップにおいて例示した処理条件はこれらの処理条件を含んでいる。これらの場合であっても上述の効果と同様の効果が得られる。

[0090] (4) 変形例

本態様における処理シーケンスは、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。

[0091] (変形例1)

第3 物質供給ステップを、第2 物質と第3 物質とを交互に供給した場合に第1 成膜レートで膜が形成される処理条件下であって、第1 物質と第3 物質とを交互に供給した場合に上述の第1 成膜レートよりも低い第2 成膜レートで膜が形成される処理条件下で行うようにしてもよい。

[0092] 本変形例の第1 物質供給ステップでは、上述の態様の第1 物質供給ステップにおける処理手順、処理条件と同様の処理手順、処理条件により、表面に凹部を有するウエハ200に対して、第1 元素を含む塩素フリーの第1 物質を供給する。これにより、図6 (a) に示すように、ウエハ200の表面の凹部内の上部に、第1 物質を構成する分子の分子構造の少なくとも一部であるXを吸着させることが可能となる。

[0093] また、本変形例の第2物質供給ステップでは、上述の態様の第2物質供給ステップにおける処理手順、処理条件と同様の処理手順、処理条件により、表面の凹部内の上部にXを吸着させた後のウエハ200に対して、第1元素を含有する塩素フリーの第2物質を供給する。これにより、図6(b)に示すように、ウエハ200の表面の凹部内における上述のXの非吸着部に、第2物質を構成する分子の分子構造の少なくとも一部であるYを吸着させて、第1層を形成することが可能となる。第1層は、第1元素を含む層となる。なお、凹部内におけるXの非吸着部は、凹部の底部、下部、および中央部を含む。

[0094] なお、本変形例では、第1物質および第2物質として、例えば、第1元素にアミノ基とアルコキシ基とが結合した部分構造、第1元素にアミノ基とアルキル基とが結合した部分構造、もしくは、第1元素にアミノ基と水素とが結合した部分構造を含む物質を用いることができる。第1物質および第2物質として、これらのような物質を用いる場合、凹部内の上部に吸着させる第1物質を構成する分子の分子構造の少なくとも一部であるXは、第1元素とアルコキシ基との化学結合、第1元素とアルキル基との化学結合、第1元素と水素との化学結合、および第1元素とアミノ基との化学結合のうち少なくともいずれかを含み得る。すなわち、Xは、アルコキシ基、アルキル基、水素、およびアミノ基のうち少なくともいずれかと、第1元素と、を含み得る。また、凹部内におけるXの非吸着部に吸着させる第2物質を構成する分子の分子構造の少なくとも一部であるYは、第1元素とアルコキシ基との化学結合、第1元素とアルキル基との化学結合、第1元素と水素との化学結合、および第1元素とアミノ基との化学結合のうち少なくともいずれかを含み得る。すなわち、Yは、アルコキシ基、アルキル基、水素、およびアミノ基のうち少なくともいずれかと、第1元素と、を含み得る。

[0095] ここで、第1物質の1分子中に含まれる第1元素とアミノ基との化学結合の数は、第2物質の1分子中に含まれる第1元素とアミノ基との化学結合の数よりも多いことが好ましい。すなわち、第1物質の1分子中に含まれるア

ミノ基の数は、第2物質の1分子中に含まれるアミノ基の数よりも多いことが好ましい。

- [0096] 第1元素は、例えば、Siを含む。この場合、本変形例では、第1物質として、例えば、1分子中に2つ以上の第1元素とアミノ基との化学結合と、2つ以下の第1元素とアルコキシ基との化学結合、2つ以下の第1元素とアルキル基との化学結合、もしくは、2つ以下の第1元素と水素との化学結合と、を含む物質を用いることができる。また、本変形例では、第2物質として、例えば、1分子中に1つの第1元素とアミノ基との化学結合と、3つの第1元素とアルコキシ基との化学結合、3つの第1元素とアルキル基との化学結合、もしくは、3つの第1元素と水素との化学結合と、を含む物質を用いることができる。ここでいう「2つ以上」、「2つ以下」、「1つ」、「3つ」とは、第1元素の数ではなく、化学結合の数を意味する。
- [0097] すなわち、本変形例では、第1物質として、例えば、1分子中に2つの第1元素とアミノ基との化学結合と、2つの第1元素とアルコキシ基との化学結合と、を含む、ビス(ジメチルアミノ)ジメトキシシラン($[(CH_3)_2N]_2Si(OCH_3)_2$)などの、ビス(ジアルキルアミノ)ジアルコキシシランを用いることができる。
- [0098] また、本変形例では、第1物質として、例えば、1分子中に3つの第1元素とアミノ基との化学結合と、1つの第1元素とアルコキシ基との化学結合と、を含む、トリス(ジメチルアミノ)メトキシシラン($[(CH_3)_2N]_3SiOCH_3$)などの、トリス(ジアルキルアミノ)アルコキシシランを用いることができる。
- [0099] また、本変形例では、第1物質として、例えば、1分子中に2つの第1元素とアミノ基との化学結合と、2つの第1元素とアルキル基との化学結合と、を含む、ビス(ジメチルアミノ)ジメチルシラン($[(CH_3)_2N]_2Si(CH_3)_2$)などの、ビス(ジアルキルアミノ)ジアルキルシランを用いることができる。
- [0100] また、本変形例では、第1物質として、例えば、1分子中に3つの第1元

素とアミノ基との化学結合と、1つの第1元素とアルキル基との化学結合と、を含む、トリス（ジメチルアミノ）メチルシラン（ $[(CH_3)_2N]_3SiCH_3$ ）などの、トリス（ジアルキルアミノ）アルキルシランを用いることができる。

[0101] また、本変形例では、第1物質として、例えば、1分子中に2つの第1元素とアミノ基との化学結合と、2つの第1元素と水素との化学結合と、を含む、ビス（ジエチルアミノ）シラン（ $[(C_2H_5)_2N]_2SiH_2$ ）などの、ビス（ジアルキルアミノ）シランや、ビス（ターシャリーブチルアミノ）シラン（ $[(C_4H_9)NH]_2SiH_2$ ）などの、ビス（モノアルキルアミノ）シランを用いることができる。

[0102] また、本変形例では、第1物質として、1分子中に3つの第1元素とアミノ基との化学結合と、1つの第1元素と水素との化学結合と、を含む、トリス（ジメチルアミノ）シラン（ $[(CH_3)_2N]_3SiH$ ）などの、トリス（ジアルキルアミノ）シランを用いることができる。

[0103] 本変形例では、第1物質として、これらのうち1以上を用いることができる。なお、上述における「1つ」、「2つ」、「3つ」とは、第1元素の数ではなく、化学結合の数を意味する。

[0104] また、本変形例では、第2物質として、例えば、1分子中に1つの第1元素とアミノ基との化学結合と、3つの第1元素とアルコキシ基との化学結合と、を含む、（ジメチルアミノ）トリメトキシシラン（ $(CH_3)_2NSi(OCCH_3)_3$ ）などの、（ジアルキルアミノ）トリアルコキシシランを用いることができる。

[0105] また、本変形例では、第2物質として、例えば、1分子中に1つの第1元素とアミノ基との化学結合と、3つの第1元素とアルキル基との化学結合と、を含む、（ジメチルアミノ）トリメチルシラン（ $(CH_3)_2NSi(CH_3)_3$ ）などの、（ジアルキルアミノ）トリアルキルシランを用いることができる。

[0106] また、本変形例では、第2物質として、例えば、1分子中に1つの第1元

素とアミノ基との化学結合と、3つの第1元素と水素との化学結合と、を含む、(ジイソブチルアミノ)シラン($(C_4H_9)_2NSiH_3$)、(ジイソプロピルアミノ)シラン($(C_3H_7)_2NSiH_3$)などの、モノ(ジアルキルアミノ)シランを用いることができる。

[0107] 本変形例では、第2物質として、これらのうち1以上を用いることができる。なお、上述における「1つ」、「3つ」とは、第1元素の数ではなく、化学結合の数を意味する。

[0108] なお、第2物質として、第1物質の反応性(吸着性)よりも高い反応性(吸着性)を有する物質を用いることで、すなわち、第1物質として、第2物質の反応性(吸着性)よりも低い反応性(吸着性)を有する物質を用いることで、成膜の制御性を高めることができる。

[0109] また、第2物質として、第1物質よりも1分子中に含まれるアミノ基の数が少ない物質を用いることで、凹部内におけるYの吸着量(吸着密度)を、凹部内におけるXの吸着量(吸着密度)よりも多く(高く)することができ、凹部内における第2物質に由来する第1元素の吸着量(吸着密度)を、凹部内における第1物質に由来する第1元素の吸着量(吸着密度)よりも多く(高く)することができる。すなわち、凹部内の底部や下部や中央部における第1元素の吸着量(吸着密度)を、凹部内の上部における第1元素の吸着量(吸着密度)よりも多く(高く)することができる。そしてこのことは、1サイクルあたりに凹部内の底部や下部や中央部に形成される第1元素と第2元素とを含む層の厚さを、1サイクルあたりに凹部内の上部に形成される第1元素と第2元素とを含む層の厚さよりも厚くする一要因となる。

[0110] 本変形例の第3物質供給ステップでは、上述の態様の第3物質供給ステップにおける処理手順と同様の処理手順により、凹部内に第1層を形成した後のウエハ200に対して、第2元素として例えばOを含む第3物質、すなわち、酸化剤(酸化ガス)を供給する。これにより、図6(c)に示すように、第1層の少なくとも一部を酸化させ、第2層へ変換(改質)させることが可能となる。このとき、第1元素を含む第1層に第2元素が添加されること

となり、第2層は、第1元素と第2元素とを含む層、すなわち、第1元素を含む酸化層となる。

[0111] 第1物質および第2物質として上述の各種物質を用いる場合、本変形例では、第3物質（酸化剤）として、例えば、オゾン（ O_3 ）、酸素（ O_2 ）+水素（ H_2 ）、酸素（ O ）ラジカル、水酸基（ OH ）ラジカル等の O 含有ガス（+ H 含有ガス）や O 含有ラジカルを用いることができる。第3物質としては、これらのうち1以上を用いることができる。

[0112] なお、本明細書における「 $O_2 + H_2$ 」のような2つの物質の併記記載は、 O_2 と H_2 との混合物を意味する。混合物を供給する場合は、2つの物質を供給管内で混合（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つの物質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。

[0113] 第3物質として O_3 、 $O_2 + H_2$ 、 O ラジカル、 OH ラジカルのうち少なくともいずれかを用いる場合、第3物質供給ステップにて第3物質を供給する際における処理条件としては、

処理温度：室温（25℃）～800℃、好ましくは200～800℃

処理圧力：1～4000Pa、好ましくは1～1000Pa

第3物質供給流量：0.01～10slm、好ましくは1～10slm

第3物質供給時間：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）：0～20slm

が例示される。

[0114] また、第1物質として、上述のビス（ジアルキルアミノ）ジアルコキシシランおよび上述のトリス（ジアルキルアミノ）アルコキシシランのうち少なくともいずれかを用い、第2物質として、上述の（ジアルキルアミノ）トリアルコキシシランを用いる場合、本変形例では、第3物質（酸化剤）として、上述の各種物質の他、例えば、 O_2 、 H_2O 等の O 含有ガスを用いることもできる。第3物質としては、これらのうち1以上を用いることができる。

[0115] 第3物質として O_2 および H_2O のうち少なくともいずれかを用いる場合、

第3物質供給ステップにて第3物質を供給する際における処理条件は、上述の態様の第3物質供給ステップにおける処理条件と同様とすることができる。

[0116] 本変形例においても、上述の第1物質供給ステップ、第2物質供給ステップ、第3物質供給ステップを非同時に行うサイクルを n 回（ n は1または2以上の整数）行うことにより、図6（d）に示すように、ウエハ200の表面の凹部内に、第1元素と第2元素とを含む膜を形成することが可能となる。上述のように、第1物質および第2物質が第1元素としてSiを含み、第3物質が第2元素としてOを含む場合、ウエハ200の表面の凹部内に、SiO膜を形成することが可能となる。

[0117] なお、第3物質供給ステップにて第3物質を供給する際における上述の処理条件は、上述のように、第2物質と第3物質とを交互に供給した場合に第1成膜レートで膜が形成される処理条件であって、第1物質と第3物質とを交互に供給した場合に第1成膜レートよりも低い第2成膜レートで膜が形成される処理条件である。

[0118] また、第3物質供給ステップにて第3物質を供給する際における上述の処理条件は、第2物質と第3物質とを交互に供給した場合に1サイクルあたりに第1厚さの膜が形成される処理条件であって、第1物質と第3物質とを交互に供給した場合に1サイクルあたりに第1厚さよりも薄い第2厚さの膜が形成される処理条件でもある。第2厚さは、例えば、1原子層未満の厚さである。

[0119] また、第3物質供給ステップにて第3物質を供給する際における上述の処理条件は、第2物質と第3物質とを交互に供給した場合に連続的な膜が形成される処理条件であって、第1物質と第3物質とを交互に供給した場合に不連続なアイランド状の膜が形成される処理条件も含んでいる。

[0120] また、第3物質供給ステップにて第3物質を供給する際における上述の処理条件は、第2物質と第3物質とを交互に所定回数供給した場合に厚さ T_1 の連続的な膜が形成される処理条件であって、第1物質と第3物質とを交互に

所定回数供給した場合に厚さ T_1 よりも薄い厚さ T_2 の膜が形成される処理条件でもある。

[0121] これらのことから、成膜ステップの進行中は、図6(c)に示すように、ウエハ200の表面の凹部内の上部、および、凹部内を除くウエハ200の表面のいずれにおいても、サイクルを行うたびに、凹部内の底部や下部や中央部に形成される第1元素と第2元素とを含む層(膜)よりも薄い厚さの第1元素と第2元素とを含む層(膜)が形成されることとなる。また、成膜ステップをさらに継続して行くと、図6(d)に示すように、ウエハ200の表面の凹部内が膜によって埋め込まれるとともに、凹部内を除くウエハ200の表面にも所定の厚さの膜が形成された状態が出現することとなる。

[0122] 本変形例においても、上述の態様と略同様の効果が得られる。

[0123] すなわち、ウエハ200の表面の凹部内に、塩素フリーの高品質でコンフォーマルな膜を、高いステップカバレッジで形成することが可能となる。また、塩素フリーな高品質な膜による凹部内へのボイドフリーかつシームレスな埋め込みを、精度よく行うことが可能となる。

[0124] また、第3物質供給ステップを、第2物質と第3物質とを交互に供給した場合に第1成膜レートで膜が形成される処理条件下であって、第1物質と第3物質とを交互に供給した場合に上述の第1成膜レートよりも低い第2成膜レートで膜が形成される処理条件下で行うことにより、ウエハ200の表面の凹部内の上部への膜の形成を抑制しつつも、凹部内の上部へ適正な厚さの膜を形成することが可能となり、基板処理のスループット、すなわち、基板処理の生産性を向上させることが可能となる。

[0125] また、第1物質および第2物質として上述の各種物質を用いることにより、ウエハ200の表面の凹部内の上部への膜の形成を抑制しつつも、凹部内の上部へ適正な厚さの膜を形成することを効果的に行うことが可能となり、基板処理のスループット、すなわち、基板処理の生産性を、より効果的に向上させることが可能となる。

[0126] また、第3物質として上述の酸化剤を用いることにより、ウエハ200の

表面の凹部に対して、塩素フリーの高品質でコンフォーマルな酸化膜を、高いステップカバレッジで形成することが可能となる。また、塩素フリーの高品質な酸化膜により、ボイドフリーかつシームレスな埋め込みを、精度よく行うことが可能となる。

[0127] 上述の効果は、上述の各種第1物質、各種第2物質、各種第3物質、各種不活性ガスから、所定の物質を任意に選択して用いる場合においても同様に得ることができる。

[0128] なお、第2物質と第3物質とを交互に供給した場合に第1成膜レートで膜が形成される処理条件下であって、第1物質と第3物質とを交互に供給した場合に第1成膜レートよりも低い第2成膜レートで膜が形成される処理条件下で行うステップは、第3物質供給ステップに限ったことではない。また、第2物質と第3物質とを交互に供給した場合に1サイクルあたりに第1厚さの膜が形成される処理条件下であって、第1物質と第3物質とを交互に供給した場合に1サイクルあたりに第1厚さよりも薄い第2厚さの膜が形成される処理条件下で行うステップは、第3物質供給ステップに限ったことではない。また、第2物質と第3物質とを交互に所定回数供給した場合に厚さ T_1 の連続的な膜が形成される処理条件下であって、第1物質と第3物質とを交互に所定回数供給した場合に厚さ T_1 よりも薄い厚さ T_2 の膜が形成される処理条件下で行うステップは、第3物質供給ステップに限ったことではない。例えば、これらのような処理条件下で、第1物質供給ステップを行うようにしてもよく、第2物質供給ステップを行うようにしてもよい。なお、上述のように、第2物質として、第1物質よりも1分子中に含まれるアミノ基の数が少ない物質を用いること、すなわち、第1物質として、第2物質よりも1分子中に含まれるアミノ基の数が多き物質を用いることも、これらのような処理条件に含まれるともいえる。すなわち

、第1物質供給ステップ、第2物質供給ステップ、第3物質供給ステップのうち少なくともいずれかを、これらのような処理条件下で行うようにしてもよく、各ステップ、すなわち、成膜ステップを、これらのような処理条件下で行うようにしてもよい。なお、上述の各ステップにおいて例示した処理条件はこれらの処理条件を含んでいる。これらの場合であっても上述の効果と同様の効果が得られる。

[0129] (変形例2)

以下に示す処理シーケンスのように、成膜ステップでは、第1物質供給ステップを行うことと、第2物質供給ステップと第3物質供給ステップとを交互に m 回 (m は1または2以上の整数) 行うことと、を含むサイクルを n 回 (n は1または2以上の整数) 行うようにしてもよい。

[0130] [第1物質→(第2物質→第3物質)× m]× n

[0131] 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、凹部内に形成される膜の組成比の制御性を高めることが可能となる。

[0132] なお、本変形例においては、サイクルの実施回数の増加に合わせて、 m の値を変化させるようにしてもよい。例えば、成膜ステップの初期段階では m の値を小さく設定しておき、凹部内への膜の埋め込み処理の進行に合わせて、 m の値を徐々に増加させるようにしてもよい。これにより、凹部内への膜の埋め込み処理の進行に伴って、その生産性が徐々に低下することを抑制することが可能となる。

[0133] (変形例3)

上述の第1物質供給ステップ、第2物質供給ステップ、第3物質供給ステップを、非同時に行うサイクルを所定回数行う際、サイクルの実施回数の増加に合わせて、第1物質供給ステップにて第1物質を供給する際における処理条件を変更するようにしてもよい。

[0134] 例えば、成膜ステップの初期段階では、第1物質供給ステップにおける第1物質の供給時間を比較的長く設定しておき、凹部内への膜の埋め込み処理

の進行に合わせて、その値（供給時間）を徐々に短くするようにしてもよい。また例えば、成膜ステップの初期段階では、第1物質供給ステップにおける第1物質の供給流量を比較的大きく設定しておき、凹部内への膜の埋め込み処理の進行に合わせて、その値（供給流量）を徐々に小さくするようにしてもよい。また例えば、成膜ステップの初期段階では、第1物質供給ステップにて第1物質を供給する際における処理圧力を比較的高く設定しておき、凹部内への膜の埋め込み処理の進行に合わせて、その値（処理圧力）を徐々に低くするようにしてもよい。また例えば、成膜ステップの初期段階では、第1物質供給ステップにて第1物質を供給する際における処理室201内における第1物質の分圧を比較的高く設定しておき、凹部内への膜の埋め込み処理の進行に合わせて、その値（分圧）を徐々に低くするようにしてもよい。

[0135] 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、凹部内への膜の埋め込み処理の進行に伴って、その生産性が徐々に低下することを抑制することが可能となる。

[0136] （変形例4）

図5（d）に示すように、成膜ステップを実施した後のウエハ200の表面には、第1物質を構成する分子の分子構造の少なくとも一部であるXが吸着したまま残留している場合がある。また、Xは、膜と凹部との界面に残留している場合もあり、膜中に残留している場合もある。そこで、以下に示す処理シーケンスのように、成膜ステップを行った後、ウエハ200に対して改質剤を供給し、凹部内に形成された膜やウエハ200の表面を改質するステップ（改質ステップ）を、さらに行うようにしてもよい（n, mはそれぞれ1または2以上の整数）。改質剤としては、例えば、第3物質として例示した O_3 、 $O_2 + H_2$ 、Oラジカル、OHラジカル等のO含有ガス（+H含有ガス）やO含有ラジカルを用いることができる。

[0137] （第1物質→第2物質→第3物質）×n→改質剤

[第1物質→（第2物質→第3物質）×m] ×n→改質剤

- [0138] 改質ステップにおける処理手順は、上述の態様の第3物質供給ステップにおける処理手順と同様とすることができる。
- [0139] 改質ステップにて改質剤を供給する際における処理条件としては、
処理温度：室温（25℃）～1000℃、好ましくは200～800℃
処理圧力：1～4000Pa、好ましくは1～1000Pa
改質剤供給流量：0.01～10slm、好ましくは1～10slm
改質剤供給時間：1～18000秒、好ましくは120～10800秒
不活性ガス供給流量（ガス供給管毎）：0～20slm
が例示される。
- [0140] 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、改質ステップを行うことにより、膜と凹部との界面に残留しているXを、界面から除去することが可能となる。また、膜中に残留しているXを、膜中から除去することが可能となる。これらの結果、凹部内に形成される膜の膜質を向上させることが可能となる。また、図5（e）に示すように、ウエハ200の表面に吸着しているXを、ウエハ200の表面から除去することも可能となる。
- [0141] なお、改質ステップは、以下に示すように、成膜終了のタイミングだけでなく、成膜途中における任意のタイミングで実施することも可能である（n，m，pはそれぞれ1または2以上の整数）。
- [（第1物質→第2物質→第3物質）×n→改質]×p
[[第1物質→（第2物質→第3物質）×m]×n→改質]×p
- [0142] これらの場合においても、上述の態様と同様の効果が得られる。また、成膜終了のタイミングおよび成膜途中における任意のタイミングで改質ステップを行うことにより、凹部内に形成される膜の膜質をさらに向上させることが可能となる。また、図5（e）に示すように、ウエハ200の表面に吸着しているXを、ウエハ200の表面から除去することも可能となる。
- [0143] なお、成膜ステップ、改質ステップは、同一処理室内にて（*in-situ*にて）行うことが好ましい。これにより、ウエハ200を大気に曝すこと

なく、すなわち、ウエハ200の表面を清浄な状態に保持したまま、成膜ステップ、改質ステップを行うことが可能となる。

[0144] <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。

[0145] 例えば、本開示は、基板の表面の凹部内に、SiO膜の他、シリコン酸窒化膜(SiON膜)、シリコン酸炭窒化膜(SiOCN膜)、シリコン酸炭化膜(SiOC膜)等の半導体元素を含む酸化膜、ハフニウム酸化膜(HfO膜)、ジルコニウム酸化膜(ZrO膜)、アルミニウム酸化膜(AlO膜)等の金属元素を含む酸化膜を形成する場合にも、好適に適用可能である。本態様においても、上述の態様と同様の効果が得られる。

[0146] 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123を介して記憶装置121c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、CPU121aが、記憶装置121c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、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、操作ミスを回避しつつ、各処理を迅速に開始できるようになる。

[0147] 上述のレシピは、新たに作成する場合に限らず、例えば、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、処理装置にインストールするようにしてもよい。また、既存の処理装置が備える入出力装置122を操作し、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。

[0148] 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処理装置を用いて膜を形成する場合にも、好適に適用することができる。また、上述の態様では、ホットウォール型の処理炉を有する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。

[0149] また、上述の態様では、上述の処理シーケンスを、同一の処理装置の同一の処理室内にて（*i n - s i t u*にて）行う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、上述の処理シーケンスのいずれかのステップと他のいずれかのステップとを、それぞれ異なる処理装置の異なる処理室内にて（*e x - s i t u*にて）行うようにしてもよく、それぞれ同一の処理装置の異なる処理室内にて行うようにしてもよい。

[0150] これらの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。

[0151] 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

[0152] 200 ウエハ（基板）

請求の範囲

- [請求項1] (a) 表面に凹部を有する基板に対して第1元素を含有する塩素フリーの第1物質を供給することで、前記凹部内の上部に前記第1物質を構成する分子の分子構造の少なくとも一部Xを吸着させる工程と、
- (b) 前記基板に対して前記第1元素を含有する塩素フリーの第2物質を供給することで、前記凹部内の前記Xの非吸着部に前記第2物質を構成する分子の分子構造の少なくとも一部Yを吸着させて第1層を形成する工程と、
- (c) 前記基板に対して前記第1元素とは異なる第2元素を含有する第3物質を供給することで、前記第1層を第2層へ改質させる工程と、
- を含むサイクルをn回（nは1または2以上の整数）行うことで、前記凹部内に前記第1元素と前記第2元素とを含む膜を形成する工程を有し、
- (c) を、前記第2物質と前記第3物質とを交互に供給した場合に第1成膜レートで前記膜が形成される処理条件下であって、前記第1物質と前記第3物質とを交互に供給した場合に前記第1成膜レートよりも低い第2成膜レートで前記膜が形成されるか、もしくは、前記膜が実質的に形成されない処理条件下で行う処理方法。
- [請求項2] (c) を、前記第2物質と前記第3物質とを交互に供給した場合に1サイクルあたりに第1厚さの前記膜が形成される処理条件下であって、前記第1物質と前記第3物質とを交互に供給した場合に1サイクルあたりに前記第1厚さよりも薄い第2厚さの前記膜が形成される処理条件下で行う請求項1に記載の処理方法。
- [請求項3] 前記第2厚さは実質的にゼロである請求項2に記載の処理方法。
- [請求項4] 前記第2厚さは1原子層未満の厚さである請求項2に記載の処理方法。
- [請求項5] (c) を、前記第2物質と前記第3物質とを交互に供給した場合に

連続的な前記膜が形成される処理条件下であって、前記第1物質と前記第3物質とを交互に供給した場合に不連続なアイランド状の膜が形成されるか、もしくは、前記膜が形成されない処理条件下で行う請求項1に記載の処理方法。

[請求項6] (c) を、前記第2物質と前記第3物質とを交互に所定回数供給した場合に厚さ T_1 の連続的な前記膜が形成される処理条件下であって、前記第1物質と前記第3物質とを交互に前記所定回数供給した場合に前記厚さ T_1 よりも薄い厚さ T_2 の前記膜が形成される処理条件下で行う請求項1に記載の処理方法。

[請求項7] 前記サイクルは、(a)を行うことと、(b)と(c)とを交互に m 回(m は1または2以上の整数)行うことと、を含む請求項1に記載の処理方法。

[請求項8] 前記第1物質は、前記第1元素にアミノ基とアルキル基とが結合した部分構造、もしくは、前記第1元素にアミノ基と水素とが結合した部分構造を含み、前記第2物質は、前記第1元素にアミノ基とアルコキシ基とが結合した部分構造を含む請求項1～7のいずれか1項に記載の処理方法。

[請求項9] 前記第1物質は、1分子中に1つ以上の前記第1元素とアルキル基との化学結合と、3つ以下の前記第1元素とアミノ基との化学結合と、を含むか、もしくは、1分子中に1つ以上の前記第1元素と水素との化学結合と、3つ以下の前記第1元素とアミノ基との化学結合と、を含み、

前記第2物質は、1分子中に1つ以上の前記第1元素とアルコキシ基との化学結合と、3つ以下の前記第1元素とアミノ基との化学結合と、を含む請求項1～7のいずれか1項に記載の処理方法。

[請求項10] 前記第1物質は、(ジアルキルアミノ)トリアルキルシラン、ビス(ジアルキルアミノ)ジアルキルシラン、トリス(ジアルキルアミノ)アルキルシラン、モノ(ジアルキルアミノ)シラン、ビス(ジアル

キルアミノ) シラン、トリス (ジアルキルアミノ) シランのうち少なくともいずれかを含み、

前記第2物質は、(ジアルキルアミノ) トリアルコキシシラン、ビス (ジアルキルアミノ) ジアルコキシシラン、トリス (ジアルキルアミノ) アルコキシシランのうち少なくともいずれかを含む請求項1～7のいずれか1項に記載の処理方法。

[請求項11] 前記第1物質および前記第2物質は、前記第1元素にアミノ基とアルコキシ基とが結合した部分構造、前記第1元素にアミノ基とアルキル基とが結合した部分構造、もしくは、前記第1元素にアミノ基と水素とが結合した部分構造を含む請求項1～7のいずれか1項に記載の処理方法。

[請求項12] 前記第1物質の1分子中に含まれる前記第1元素とアミノ基との化学結合の数は、前記第2物質の1分子中に含まれる前記第1元素とアミノ基との化学結合の数よりも多い請求項11に記載の処理方法。

[請求項13] 前記第1物質は、
1分子中に2つ以上の前記第1元素とアミノ基との化学結合と、
2つ以下の前記第1元素とアルコキシ基との化学結合、2つ以下の前記第1元素とアルキル基との化学結合、もしくは、2つ以下の前記第1元素と水素との化学結合と、
を含み、
前記第2物質は、
1分子中に1つの前記第1元素とアミノ基との化学結合と、
3つの前記第1元素とアルコキシ基との化学結合、3つの前記第1元素とアルキル基との化学結合、もしくは、3つの前記第1元素と水素との化学結合と、
を含む請求項1～7のいずれか1項に記載の処理方法。

[請求項14] 前記第1物質は、ビス (ジアルキルアミノ) ジアルコキシシラン、トリス (ジアルキルアミノ) アルコキシシラン、ビス (ジアルキルア

ミノ) ジアルキルシラン、トリス (ジアルキルアミノ) アルキルシラン、ビス (ジアルキルアミノ) シラン、トリス (ジアルキルアミノ) シランのうち少なくともいずれかを含み、

前記第2物質は、(ジアルキルアミノ) トリアルコキシシラン、(ジアルキルアミノ) トリアルキルシラン、モノ (ジアルキルアミノ) シランのうち少なくともいずれかを含む請求項1～7のいずれか1項に記載の処理方法。

[請求項15] 前記第3物質は酸化剤である請求項1～7のいずれか1項に記載の処理方法。

[請求項16] 前記第3物質は O_2 および H_2O のうち少なくともいずれかを含む請求項10に記載の処理方法。

[請求項17] 前記第3物質は、 O_3 、 $O_2 + H_2$ 、 O ラジカル、 OH ラジカルのうち少なくともいずれかを含む請求項14に記載の処理方法。

[請求項18] 前記第1物質は、ビス (ジアルキルアミノ) ジアルコキシシラン、トリス (ジアルキルアミノ) アルコキシシランのうち少なくともいずれかを含み、

前記第2物質は、(ジアルキルアミノ) トリアルキルシランを含み、

前記第3物質は、 O_2 および H_2O のうち少なくともいずれかを含む請求項1～7のいずれか1項に記載の処理方法。

[請求項19] (a) 表面に凹部を有する基板に対して第1元素を含有する塩素フリーの第1物質を供給することで、前記凹部内の上部に前記第1物質を構成する分子の分子構造の少なくとも一部Xを吸着させる工程と、

(b) 前記基板に対して前記第1元素を含有する塩素フリーの第2物質を供給することで、前記凹部内の前記Xの非吸着部に前記第2物質を構成する分子の分子構造の少なくとも一部Yを吸着させて第1層を形成する工程と、

(c) 前記基板に対して前記第1元素とは異なる第2元素を含有す

る第3物質を供給することで、前記第1層を第2層へ改質させる工程と、

を含むサイクルを n 回（ n は1または2以上の整数）行うことで、前記凹部内に前記第1元素と前記第2元素とを含む膜を形成する工程を有し、

（c）を、前記第2物質と前記第3物質とを交互に供給した場合に第1成膜レートで前記膜が形成される処理条件下であって、前記第1物質と前記第3物質とを交互に供給した場合に前記第1成膜レートよりも低い第2成膜レートで前記膜が形成されるか、もしくは、前記膜が実質的に形成されない処理条件下で行う半導体装置の製造方法。

[請求項20]

基板に対して第1元素を含有する塩素フリーの第1物質を供給する第1物質供給系と、

基板に対して前記第1元素を含有する塩素フリーの第2物質を供給する第2物質供給系と、

基板に対して前記第1元素とは異なる第2元素を含有する第3物質を供給する第3物質供給系と、

基板を加熱するヒータと、

（a）表面に凹部を有する基板に対して前記第1物質を供給することで、前記凹部内の上部に前記第1物質を構成する分子の分子構造の少なくとも一部 X を吸着させる処理と、（b）前記基板に対して前記第2物質を供給することで、前記凹部内の前記 X の非吸着部に前記第2物質を構成する分子の分子構造の少なくとも一部 Y を吸着させて第1層を形成する処理と、（c）前記基板に対して前記第3物質を供給することで、前記第1層を第2層へ改質させる処理と、を含むサイクルを n 回（ n は1または2以上の整数）行うことで、前記凹部内に前記第1元素と前記第2元素とを含む膜を形成する処理を行わせ、（c）を、前記第2物質と前記第3物質とを交互に供給した場合に第1成膜レートで前記膜が形成される処理条件下であって、前記第1物質

と前記第3物質とを交互に供給した場合に前記第1成膜レートよりも低い第2成膜レートで前記膜が形成されるか、もしくは、前記膜が実質的に形成されない処理条件下で行わせるように、前記第1物質供給系、前記第2物質供給系、前記第3物質供給系、および前記ヒータを制御することが可能なよう構成される制御部と、

を有する処理装置。

[請求項21]

(a) 表面に凹部を有する基板に対して第1元素を含有する塩素フリーの第1物質を供給することで、前記凹部内の上部に前記第1物質を構成する分子の分子構造の少なくとも一部Xを吸着させる手順と、

(b) 前記基板に対して前記第1元素を含有する塩素フリーの第2物質を供給することで、前記凹部内の前記Xの非吸着部に前記第2物質を構成する分子の分子構造の少なくとも一部Yを吸着させて第1層を形成する手順と、

(c) 前記基板に対して前記第1元素とは異なる第2元素を含有する第3物質を供給することで、前記第1層を第2層へ改質させる手順と、

を含むサイクルをn回(nは1または2以上の整数)行うことで、前記凹部内に前記第1元素と前記第2元素とを含む膜を形成する手順と、

(c)を、前記第2物質と前記第3物質とを交互に供給した場合に第1成膜レートで前記膜が形成される処理条件下であって、前記第1物質と前記第3物質とを交互に供給した場合に前記第1成膜レートよりも低い第2成膜レートで前記膜が形成されるか、もしくは、前記膜が実質的に形成されない処理条件下で行わせる手順と、

をコンピュータによって処理装置に実行させるプログラム。