



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202038335 A

(43) 公開日：中華民國 109 (2020) 年 10 月 16 日

(21) 申請案號：108142697

(22) 申請日：中華民國 108 (2019) 年 11 月 25 日

(51) Int. Cl. : *H01L21/318 (2006.01)*
 C23C16/42 (2006.01)
 C23C16/56 (2006.01)

H01L21/31 (2006.01)
C23C16/455 (2006.01)

(30) 優先權：2018/11/30 日本

2018-226048

(71) 申請人：日商國際電氣股份有限公司 (日本) KOKUSAI ELECTRIC CORPORATION (JP)
日本

(72) 發明人：中谷公彦 NAKATANI, KIMIHIKO (JP)；橋本良知 HASHIMOTO, YOSHITOMO (JP)

(74) 代理人：賴經臣；宿希成

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：21 項 圖式數：11 共 54 頁

(54) 名稱

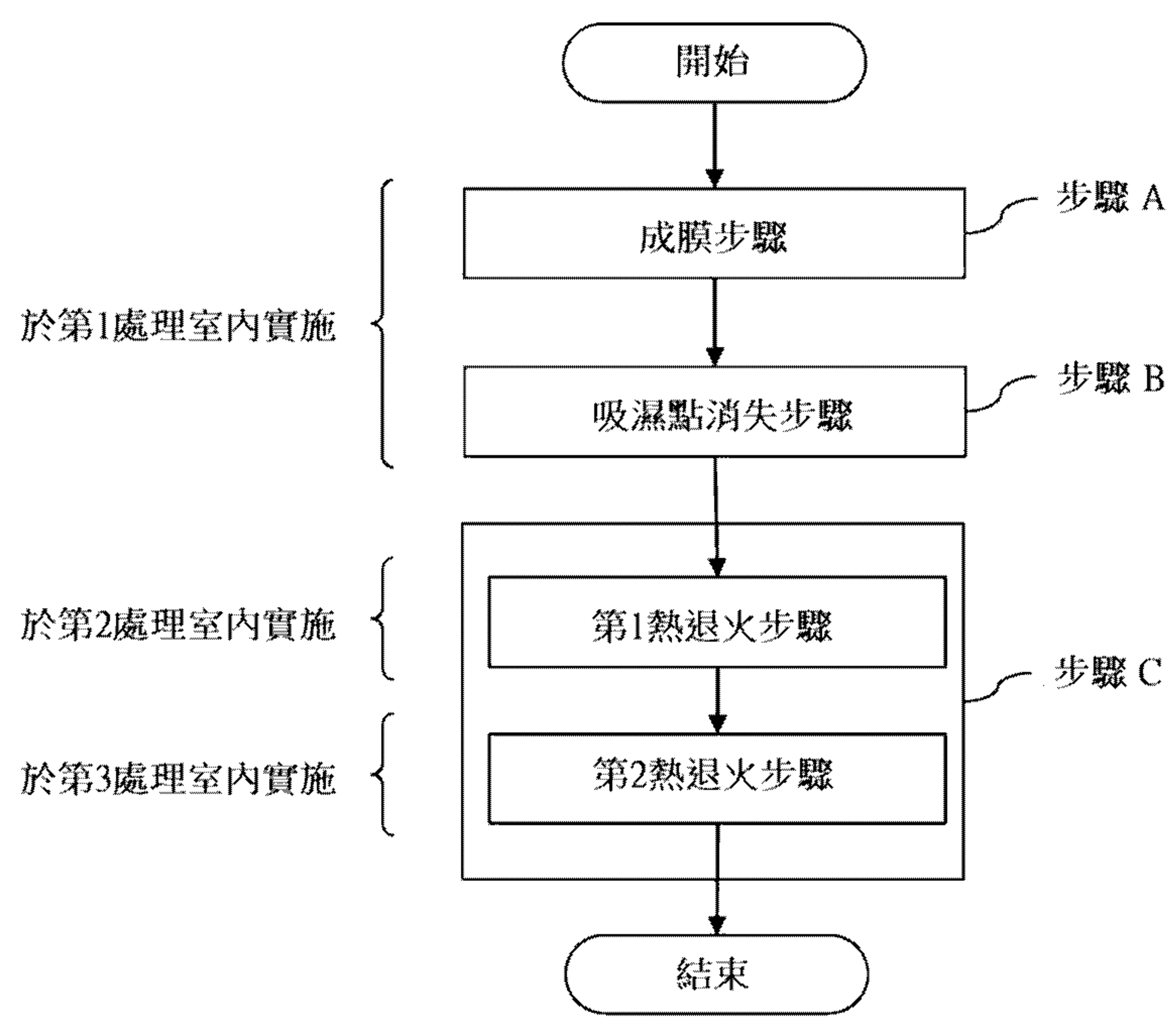
半導體裝置之製造方法、基板處理裝置及記錄媒體

(57) 摘要

本發明之課題在於提升基板上所形成之膜的膜質。

本發明係進行：(a)藉由進行既定次數之非同時地進行對基板供給含硼類觸媒氣體之步驟、與對基板供給含有 Si-C 鍵及 Si-N 鍵中至少一者之第 1 原料氣體之步驟的周期，而於基板上，形成含有 Si-C 鍵及 Si-N 鍵中至少一者及硼的第 1 膜的步驟；(b)藉由對基板供給含有氫及氧之氣體，使第 1 膜中之吸濕點與含有氫及氧之氣體反應而消失，將第 1 膜改質為第 2 膜的步驟；與(c)藉由對第 2 膜進行熱退火處理，使第 2 膜中之水分脫離，將第 2 膜改質為第 3 膜的步驟。

指定代表圖：



【圖 4】



202038335

【發明摘要】

【中文發明名稱】 半導體裝置之製造方法、基板處理裝置及記錄媒體

【中文】

本發明之課題在於提升基板上所形成之膜的膜質。

本發明係進行：(a)藉由進行既定次數之非同時地進行對基板供給含硼類觸媒氣體之步驟、與對基板供給含有Si-C鍵及Si-N鍵中至少一者之第1原料氣體之步驟的周期，而於基板上，形成含有Si-C鍵及Si-N鍵中至少一者及硼的第1膜的步驟；(b)藉由對基板供給含有氫及氧之氣體，使第1膜中之吸濕點與含有氫及氧之氣體反應而消失，將第1膜改質為第2膜的步驟；與(c)藉由對第2膜進行熱退火處理，使第2膜中之水分脫離，將第2膜改質為第3膜的步驟。

【指定代表圖】 圖 4

【代表圖之符號簡單說明】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 半導體裝置之製造方法、基板處理裝置及記錄媒體

【技術領域】

【0001】 本發明係關於半導體裝置之製造方法、基板處理裝置及記錄媒體。

【先前技術】

【0002】 作為半導體裝置之製造步驟的一步驟，有例如於基板上進行形成膜之處理(參照例如專利文獻1)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】 [專利文獻1]日本專利特開2014-127524號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0004】 本發明之目的在於提升形成於基板上之膜的膜質。

(解決問題之技術手段)

【0005】 根據本發明之一態樣，提供一種技術，係進行：

(a)藉由進行既定次數之非同時地進行對基板供給含硼類觸媒氣體之步驟、與對上述基板供給含有Si-C鍵及Si-N鍵中之至少一者之第1原料氣體之步驟的周期，而於上述基板上，形成含有Si-C鍵及Si-N鍵中上述至少一者及硼的第1膜的步驟；

(b)藉由對上述基板供給含有氫及氧之氣體，使上述第1膜中之吸濕點

與上述含有氫及氧之氣體反應而消失，將上述第1膜改質為第2膜的步驟；
與

(c)藉由對上述第2膜進行熱退火處理，使上述第2膜中之水分脫離，將上述第2膜改質為第3膜的步驟。

(對照先前技術之功效)

【0006】 根據本發明，可提升形成於基板上之膜的膜質。

【圖式簡單說明】

【0007】

圖1係本發明一態樣中適合使用之基板處理裝置之縱型處理爐的概略構成圖，以縱剖面圖顯示處理爐部分的圖。

圖2係本發明一態樣中適合使用之基板處理裝置之縱型處理爐的概略構成圖，以圖1之A-A線剖面圖顯示處理爐部分的圖。

圖3係本發明一態樣中適合使用之基板處理裝置之控制器的概略構成圖，以方塊圖顯示控制器之控制系統的圖。

圖4係表示本發明一態樣之基板處理時序的圖。

圖5係表示本發明一態樣之成膜步驟之氣體供給時序的圖。

圖6(a)為表示1,3-二矽丙烷之化學構造式的圖，(b)為表示1,4-二矽丁烷之化學構造式的圖，(c)為表示1,3-二矽丁烷之化學構造式的圖，(d)為表示1,3,5-三矽戊烷之化學構造式的圖，(e)為表示1,3,5-三矽環己烷之化學構造式的圖，(f)為表示1,3-二矽環丁烷之化學構造式的圖。

圖7(a)為表示三矽基胺之化學構造式的圖，(b)為表示單氯三矽基胺之化學構造式的圖。

圖8(a)為表示剛成膜後(as-deposition)狀態之膜的剖面放大概略圖，(b)為表示對剛成膜後狀態之膜施行了吸濕點消失處理後之膜的剖面放大概略圖，(c)為表示對施行了吸濕點消失處理之膜施行了熱退火處理後之膜的剖面放大概略圖，(d)為表示使施行了吸濕點消失處理、退火處理之膜經大氣曝露後之膜的剖面放大概略圖。

圖9(a)為表示剛成膜後狀態之膜的剖面放大概略圖，(b)為表示對剛成膜後狀態之膜施行了大氣曝露(短時間)後之膜的剖面放大概略圖，(c)為表示對經大氣曝露之膜施行了熱退火處理後之膜的剖面放大概略圖，(d)為表示使施行了熱退火處理之膜再次經大氣曝露後之膜的剖面放大概略圖。

圖10(a)為表示剛成膜後狀態之膜的剖面放大概略圖，(b)為表示對剛成膜後狀態之膜施行了大氣曝露(長時間)後之膜的剖面放大概略圖，(c)為表示對經大氣曝露之膜施行了熱退火處理後之膜的剖面放大概略圖，(d)為表示使施行了熱退火處理之膜再次經大氣曝露後之膜的剖面放大概略圖。

圖11係分別表示形成於基板上之膜之介電常數、及灰化處理後之濕式蝕刻速率的圖。

【實施方式】

【0008】

<本發明一態樣>

以下針對本發明之一態樣，主要使用圖1至圖6來進行說明。

【0009】

(1)基板處理裝置之構成

如圖1所示，處理爐202係具有作為加熱機構(溫度調整部)之加熱器207

。加熱器207為圓筒形狀，由保持板所支撐而垂直豎立。加熱器207亦具有作為藉由熱使氣體活性化(激發)之活性化機構(激發部)的機能。

【0010】於加熱器207內側，與加熱器207呈同心圓狀地配設反應管203。反應管203由例如石英(SiO_2)或碳化矽(SiC)等耐熱性材料所構成，形成為上端閉塞、下端開口的圓筒形狀。於反應管203之筒中空部形成作為第1處理室之處理室201。處理室201係構成為可收容作為基板之晶圓200。於此處理室201內進行對晶圓200之處理。

【0011】於處理室201內，噴嘴249a、249b係設置成貫通反應管203之下部側壁。於噴嘴249a、249b分別連接氣體供給管232a、232b。

【0012】於氣體供給管232a、232b，係由上游側起依序分別設置屬於流量控制器(流量控制部)之質量流量控制器(MFC)241a、241b及屬於開關閥之閥243a、243b。在氣體供給管232a、232b之較閥243a、243b更下游側，分別連接氣體供給管232c、232d。於氣體供給管232c、232d，由上游側起依序分別設置MFC241c、241d及閥243c、243d。氣體供給管232a~232d由例如SUS(不鏽鋼)等金屬材料所構成。

【0013】如圖2所示般，噴嘴249a、249b係在反應管203之內壁與晶圓200之間於俯視時呈圓環狀之空間中，分別設置成由反應管203之內壁下部起沿著上部、朝晶圓200之配列方向上方立起。亦即，噴嘴249a、249b係在晶圓200所配列之晶圓配列區域之側方中、水平包圍晶圓配列區域之區域，沿著晶圓配列區域而分別設置。於噴嘴249a、249b之側面，分別設置供給氣體之氣體供給孔250a、250b。氣體供給孔250a、250b係分別朝反應管203之中心呈開口，可朝晶圓200供給氣體。氣體供給孔250a、250b係由反應管

203之下部起涵括至上部而複數設置。噴嘴249a、249b係由例如石英或SiC等耐熱性材料所構成。

【0014】 由氣體供給管232a，使含有屬於構成於晶圓200上形成之膜之主元素的矽(Si)與碳(C)之化學鍵(Si-C鍵)、且不含有氯(Cl)、氟(F)、溴(Br)、碘(I)等鹵素的第1原料(第1原料氣體)，經由MFC241a、閥243a、噴嘴249a供給至處理室201內。所謂原料氣體係指氣體狀態的原料，例如藉由將常溫常壓下呈液體狀態之原料氣化而得的氣體，或常溫常壓下呈氣體狀態之原料等。作為第1原料氣體，可使用例如1,4-二矽丁烷($\text{SiH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiH}_3$ ，簡稱：1,4-DSB)氣體。如圖6(b)之化學構造式所示，1,4-DSB係含有Si-C鍵、Si與氫(H)之化學鍵(Si-H鍵)、及C與H之化學鍵(C-H鍵)等的物質，於1分子中含有2個Si-C鍵、6個Si-H鍵、與4個C-H鍵。1,4-DSB係含有伸乙基(C_2H_4)作為伸烷基，亦為後述不含烷基之原料。1,4-DSB中C所具有之四個鍵結基中，1個構成Si-C鍵，2個構成C-H鍵。本說明書中，亦將1,4-DSB簡稱為DSB。DSB係於後述基板處理步驟中作用為Si源、C源。

【0015】 由氣體供給管232a，使含有屬於上述主元素的矽(Si)與氮(N)之化學鍵(Si-N鍵)、且不含有甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基等之不含烷基的第2原料(第2原料氣體)，經由MFC241a、閥243a、噴嘴249a供給至處理室201內。作為第2原料氣體，可使用例如三矽基胺($\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ ，簡稱：TSA)氣體。如圖7(a)之化學構造式所示，TSA係含有Si-N鍵及Si-H鍵的物質，於1分子中含有3個Si-N鍵與9個Si-H鍵。TSA係不含鹵素之原料。TSA中1個N(中心元素)鍵結著3個Si。TSA係於後述基板處理

步驟中作用為Si源、N源。

【0016】 由氣體供給管232b，將作為反應體(反應氣體)之例如含氧(O)氣體，經由MFC241b、閥243b、噴嘴249b供給至處理室201內。作為含O氣體，可使用氧化劑(氧化氣體)，亦即作用為O源。作為含O氣體，可使用例如氧(O₂)氣。

【0017】 由氣體供給管232b，將作為含硼類觸媒氣體之例如含有硼(B)及氯(Cl)之屬於鹵化硼烷一種的三氯硼烷(BCl₃)氣體，經由MFC241b、閥243b、噴嘴249b供給至處理室201內。BCl₃氣體係於後述基板處理步驟中，發揮促進膜於晶圓200上之形成的觸媒性作用。於此，所謂「觸媒」係指雖然其本身於化學反應前後並無改變，但使反應速度改變的物質。本態樣之反應系統中的BCl₃氣體，係具有使反應速度等改變之觸媒性作用，但有時其本身於化學反應前後發生改變。例如，在BCl₃氣體與DSB氣體進行反應時，分子構造之一部分分解，而有其本身於化學反應前後發生改變的情形。亦即，本態樣之反應系統中之BCl₃氣體，雖然具觸媒性作用，但嚴格而言並非「觸媒」。如此，本說明書中將發揮如「觸媒」般之作用、但其本身於化學反應前後發生改變的物質，稱為「類觸媒」。

【0018】 由氣體供給管232b，將作為改質氣體之含有H及O的氣體，經由MFC241b、閥243b、噴嘴249b供給至處理室201內。作為含有H及O之氣體，可使用例如水蒸氣(H₂O氣體)。H₂O氣體係與後述第1膜中所含之吸濕點進行反應，作用在於使第1膜中之吸濕點消失。

【0019】 由氣體供給管232c、232d，使作為惰性氣體之氮(N₂)氣分別經由MFC241c、241d、閥243c、243d、氣體供給管232a、232b、噴嘴249a

、249b供給至處理室201內。N₂氣體之作用為沖洗氣體、載體氣體、稀釋氣體等。

【0020】 主要由氣體供給管232a、MFC241a、閥243a構成第1原料氣體供給系統、第2原料氣體供給系統。主要由氣體供給管232b、MFC241b、閥243b構成反應體供給系統(氧化劑供給系統、氧化氣體供給系統)、類觸媒氣體供給系統、改質氣體供給系統(含有H及O之氣體供給系統)。主要由氣體供給管232c、232d、MFC241c、241d、閥243c、243d構成惰性氣體供給系統。

【0021】 上述各種供給系統中，任一者或所有之供給系統亦可構成為使閥243a~243d或MFC241a~241d等積集而成的積集型供給系統248。積集型供給系統248係對氣體供給管232a~232d分別連接，對氣體供給管232a~232d內之各種氣體的供給動作、亦即閥243a~243d之開關動作或MFC241a~241d進行之流量調整動作等，係構成為由後述控制器121所控制。積集型供給系統248係構成為一體型、或分割型之積集單元，可對氣體供給管232a~232d等依積集單元單位進行裝卸，構成為可依積集單元單位進行積集型供給系統248之維修、交換、增設等。

【0022】 於反應管203之側壁下方，連接對處理室201內之環境進行排氣的排氣管231。於排氣管231，經由檢測處理室201內壓力之作為壓力檢測器(壓力檢測部)的壓力感應器245及作為壓力調整器(壓力調整部)之APC(Auto Pressure Controller，自動壓力控制器)閥244，連接作為真空排氣裝置的真空泵246。APC閥244係構成為藉由依使真空泵246作動之狀態開關閥，而可進行處理室201內之真空排氣或停止真空排氣，進而依使真空

泵246作動之狀態，根據藉由壓力感應器245所檢測出之壓力資訊進行閥開度調節，而可調整處理室201內之壓力。主要由排氣管231、壓力感應器245、APC閥244構成排氣系統。真空泵246亦可認為涵括於排氣系統中。

【0023】 於反應管203下方，設有可將反應管203之下端開口氣密地閉塞之作為爐口蓋體的密封蓋219。密封蓋219係例如由SUS等金屬材料所構成，形成為圓盤狀。於密封蓋219之上表面，設有與反應管203下端抵接之作為密封構件的O型環220。於密封蓋219下方，設置使後述晶舟217旋轉的旋轉機構267。旋轉機構267之旋轉軸255係貫通密封蓋219而連接至晶舟217。旋轉機構267係構成為藉由使晶舟217旋轉而使晶圓200旋轉。密封蓋219係構成為藉由設置於反應管203外部之作為升降機構的晶舟升降器115而於垂直方向升降。晶舟升降器115係構成藉由使密封蓋219升降，而將晶圓200於處理室201內外進行搬入及搬出(搬送)的搬送裝置(搬送機構)。

【0024】 作為基板支撐具之晶舟217係構成為使複數片、例如25~200片晶圓200以水平姿勢、且以彼此的中心對齊之狀態，於垂直方向上整齊排列而多段地支撐，亦即，隔著間隔而配列。晶舟217係由例如石英或SiC等耐熱性材料所構成。於晶舟217之下部係由例如以石英或SiC等耐熱性材料所構成之隔熱板218依水平姿勢多段地支撐。

【0025】 於反應管203內，設置有作為溫度檢測器之溫度感測器263。根據藉由溫度感測器263檢測出之溫度資訊而調整對加熱器207之通電狀況，使處理室201內之溫度成為所需之溫度分布。溫度感測器263係沿著反應管203的內壁設置。

【0026】 如圖3所示般，屬於控制部(控制手段)之控制器121係構成為

具備CPU(Central Processing Unit)121a、RAM(Random Access Memory)121b、記憶裝置121c、I/O埠121d的電腦。RAM 121b、記憶裝置121c、I/O埠121d係構成為經由內部匯流排121e而可與CPU 121a進行資料交換。控制器121係連接有例如構成為觸控面板等之輸入輸出裝置122。

【0027】 記憶裝置121c係由例如快閃記憶體、HDD(Hard Disk Drive)等所構成。於記憶裝置121c內可讀取地儲存有控制基板處理裝置之動作的控制程式，或記載有後述成膜處理之手續或條件等的製程配方(Process recipe)等。製程配方係以將後述成膜處理中之各手續藉控制器121執行，而可獲得既定之結果之方式組合者，作為程式而執行。以下，作為製程配方或控制程式等的總稱，亦僅稱為程式。又，製程配方亦僅稱為配方。本說明書中於使用程式一詞的情況，係指僅含配方單體的情況、僅含控制程式單體的情況、或含有此二者之情況。RAM 121b係構成為使藉由CPU 121a讀出之程式或數據等暫時地保存之記憶區域(工作區域)。

【0028】 I/O埠121d係連接於上述MFC 241a~241d、閥243a~243d、壓力感測器245、APC閥244、真空幫浦246、溫度感測器263、加熱器207、旋轉機構267、晶舟升降器115等。

【0029】 CPU 121a係構成為自記憶裝置121c讀取控制程式並執行，且配合自輸入輸出裝置122之操作指令之輸入等由記憶裝置121c讀取配方。CPU 121a係構成為依照讀取之配方的內容，控制利用MFC 241a~241d之各種氣體之流量調整動作、閥243a~243d的開關動作、APC閥244之開關動作及基於壓力感測器245而利用APC閥244之壓力調整動作、真空幫浦246的啟動及停止、基於溫度感測器263之加熱器207的溫度調整動作、由旋轉

機構267進行之晶舟217之旋轉及調節旋轉速度之動作、利用晶舟升降機115之晶舟217的升降動作等。

【0030】 控制器121係可藉由將由外部記憶裝置123所儲存之上述程式安裝到電腦中而構成。外部記憶裝置123係包括例如HDD等磁碟、CD等光碟、MO等磁光碟、USB記憶體等半導體記憶體等。記憶裝置121c或外部記憶裝置123係由可被電腦讀取之記錄媒體所構成。以下，作為此等之總稱，僅稱為記錄媒體。本說明書中於使用記錄媒體一詞的情況，係指僅含記憶裝置121c單體的情況、僅含外部記憶裝置123單體的情況、或含有此二者之情況。尚且，對電腦之程式提供，亦可不使用外部記憶裝置123，而使用網路或專用線路等通訊手段來進行。

【0031】

(2)基板處理步驟

作為使用上述基板處理裝置、半導體裝置之製造步驟的一步驟，針對於作為基板之晶圓200上形成膜、使形成於晶圓200之膜改質、對經改質之膜進行退火的基板處理時序例，主要使用圖4、圖5進行說明。以下的說明中，構成基板處理裝置之各部的動作係藉由控制器121所控制。

【0032】 圖4所示基板處理時序中，係進行：

藉由進行既定次數之非同時地進行對晶圓200供給含B類觸媒氣體之步驟、與對晶圓200供給含有Si-C鍵及Si-N鍵中至少一者之第1原料氣體之步驟的周期，而於晶圓200上，形成含有Si-C鍵及Si-N鍵中上述至少一者及B的第1膜的步驟A(成膜步驟)；

藉由對晶圓200供給含有H及O之氣體，使第1膜中之吸濕點與含有H及

O之氣體反應而消失，將第1膜改質為第2膜的步驟B(吸濕點消失步驟)；與藉由對第2膜進行熱退火處理，使第2膜中之水分脫離，將第2膜改質為第3膜的步驟C(熱退火步驟)。

【0033】 尚且，上述成膜步驟(步驟A)中，如圖5中氣體供給時序所示般，係在使DSB氣體中之Si-C鍵之至少一部分及TSA氣體中之Si-N鍵之至少一部分未切斷而保持的條件下，將非同時地進行

(a)對晶圓200供給 BCl_3 氣體作為含B類觸媒氣體的步驟、

(b)對晶圓200供給DSB氣體作為含有Si-C鍵且不含鹵素的第1原料氣體、與

(c)對晶圓200供給TSA氣體作為含有Si-N鍵且不含烷基的第2原料氣體的步驟

的周期進行既定次數，藉此於晶圓200上，形成作為第1膜之含有Si-C鍵、Si-N鍵及B的膜，亦即含有Si、C、N及B的膜。

【0034】 尚且，上述周期係進一步包含：分別與上述(a)、(b)及(c)分別非同時地進行(d)對晶圓200供給 O_2 氣體作為氧化劑的步驟。此時，形成於晶圓200上之第1膜係進一步含有O，為含有Si-C鍵、Si-N鍵、O及B的膜，亦即含有Si、O、C、N及B的膜；亦即，成為含有B之氧碳氮化矽膜(SiOCN膜)。又，由於此膜中所含B為雜質程度，故亦將此膜簡稱為SiOCN膜。此SiOCN膜係除了B之外，亦可能含有Cl或H等作為雜質。

【0035】 又，於上述吸濕點消失步驟(步驟B)中，係藉由對晶圓200供給 H_2O 氣體作為含H及O之氣體，可在使第1膜中之Si-C鍵及Si-N鍵分別未被切斷之下，使第1膜中之以B、Cl、Si-H鍵等為起因之吸濕點與 H_2O 氣體

反應而消失。

【0036】 又，上述熱退火步驟(步驟C)，係具有：

於第1溫度下，對第2膜進行第1熱退火處理之步驟(第1熱退火步驟)；及於與第1溫度不同之第2溫度下，對第2膜進行第2熱退火處理之步驟(第2熱退火步驟)。本態樣中，係藉由正常熱退火處理進行上述第1熱退火處理，依RTA處理(急速熱退火處理)進行第2熱退火處理。

【0037】 本說明書中，為了方便有時將圖5所示氣體供給時序表示如下。以下其他態樣之說明中亦使用相同表記。

【0038】 $(\text{BCl}_3 \rightarrow \text{DSB} \rightarrow \text{TSA} \rightarrow \text{O}_2) \times n \rightarrow \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ANL} \rightarrow \text{RTA} \Rightarrow \text{SiOCN}$

【0039】 本說明書中於使用「晶圓」一詞的情況，係有意指晶圓本身的情況、或意指晶圓與其表面所形成之既定之層或膜等之積層體的情況。本說明書中於使用「晶圓表面」一詞的情況，係有意指晶圓本身之表面的情況、或指晶圓上所形成之既定之層等之表面的情況。本說明書中於記載了「於晶圓上形成既定之層」的情況，係代表於晶圓本身之表面上直接形成既定之層的情況、或代表對晶圓上所形成之層等之上形成既定之層的情況。本說明書中使用「基板」一詞的情況，亦與使用「晶圓」一詞的情況具有相同意義。

【0040】

(晶圓充填及晶舟裝載)

將複數片之晶圓200裝填(晶圓充填)於晶舟217。其後，如圖1所示般，支持著複數片之晶圓200的晶舟217，係藉由晶舟升降機115被上舉並搬入至處理室201內(晶舟裝載)。於此狀態下，密封蓋219係經由O型環220使反

應管203之下端成為密封之狀態。

【0041】

(壓力調整及溫度調整)

以使處理室201內、亦即晶圓200存在之空間成為所需之處理壓力(真空度)之方式，藉由真空幫浦246進行真空排氣(減壓排氣)。此時，處理室201內之壓力係由壓力感測器245測定，根據此測定出之壓力資訊對APC閥244進行回饋控制。又，以使處理室201內之晶圓200成為所需之成膜溫度之方式，藉由加熱器207加熱。此時，以使處理室201內成為所需之溫度分布之方式，根據由溫度感測器263檢測出之溫度資訊對加熱器207之通電狀態進行回饋控制。又，藉由旋轉機構267開始晶圓200之旋轉。真空泵246之作動、晶圓200之加熱及旋轉之任一者，係至少在對晶圓200之處理結束前之期間持續進行。

【0042】

(成膜步驟)

其後，依序實施以下之步驟1~4。

【0043】

[步驟1]

此步驟係對處理室201內之晶圓200供給 BCl_3 氣體。具體而言，打開閥243b，使 BCl_3 氣體流入氣體供給管232b內。 BCl_3 氣體係藉由MFC 241b調整流量，經由噴嘴249b供給至處理室201內，並由排氣管231排氣。此時，對晶圓200供給 BCl_3 氣體。此時，亦可開啟閥243c、243d，使 N_2 氣體流入氣體供給管232c、232d內。

【0044】 作為本步驟中之處理條件，可例示：

BCl₃氣體供給流量：1~2000sccm

N₂氣體供給流量(各氣體供給管)：0~10000sccm

各氣體供給時間：1~120秒

處理溫度(成膜溫度)：380~500℃、較佳400~450℃

處理壓力(成膜壓力)：1~2000Pa。

【0045】 又，本說明書中之「380~500℃」般之數值範圍的表記，係意指其範圍包括下限值及上限值。因此，所謂「380~500℃」係意指「380℃以上且500℃以下」。關於其他數值範圍亦相同。

【0046】 藉由於上述條件下對晶圓200供給BCl₃氣體，可於抑制處理室201內BCl₃氣體於氣相中之分解(氣相分解)、亦即抑制熱分解之下，使BCl₃吸附於晶圓200最表面。藉此，可於晶圓200上形成含有B及Cl之層作為第1層(初期層)。第1層係成為含有物理吸附於晶圓200上之BCl₃、或因BCl₃化學吸附於晶圓200上所產生之物質的層。吸附於晶圓200表面之此等物質，係於後述步驟2、3中，發揮於晶圓200表面上使成膜反應(後述之第2層、第3層之形成反應)進行的類觸媒的作用。以下，為了方便，亦將發揮類觸媒作用的此等物質稱為BCl_x(x為1~3)。又，亦將作用為類觸媒的第1層稱為類觸媒層。

【0047】 於晶圓200上形成第1層後，關閉閥243b，停止BCl₃氣體對處理室201內的供給。然後，對處理室201內進行真空排氣，自處理室201內排除殘留於處理室201內之氣體等。此時，將閥243c、243d開啟，將N₂氣體供給至處理室201內。N₂氣體係作用為沖洗氣體。藉此，可將處理室201內浮

遊之 BCl_3 氣體去除。然後，藉此可依於處理室201內未浮遊 BCl_3 氣體之狀態(非浮遊狀態)，進行後述之步驟2。

【0048】 作為含B之類觸媒氣體，除了 BCl_3 氣體之外，可使用單氯硼烷(BClH_2)氣體、二氯硼烷(BCl_2H)氣體、三氟硼烷(BF_3)氣體、三溴硼烷(BBr_3)氣體、二硼烷(B_2H_6)氣體等。

【0049】 作為惰性氣體，除 N_2 氣體之外可使用Ar氣體、He氣體、Ne氣體、Xe氣體等稀有氣體。此點係於後述之步驟2~4、步驟B、C等中亦相同。

【0050】

[步驟2]

於此步驟2，依處理室201內未浮遊 BCl_3 氣體之狀態，對處理室201內之晶圓200、亦即晶圓200表面上所形成之第1層供給DSB氣體。具體而言，閥243a、243c、243d之開關控制，係以與步驟1中閥243b~243d之開關控制相同之手續進行。DSB氣體係藉由MFC241a控制流量，經由噴嘴249a供給至處理室201內，並自排氣管231排氣。此時，對晶圓200供給DSB氣體。

【0051】 作為本步驟中之處理條件，可例示：

DSB氣體供給流量：1~2000sccm

DSB氣體供給時間：1~300秒

處理壓力：1~4000Pa。

其他處理條件係設為與步驟1之處理條件相同。

【0052】 藉由於上述條件下對晶圓200供給DSB氣體，利用第1層所含之 BCl_x 之類觸媒作用而產生類觸媒反應，藉此，可使DSB之分子構造之一

部分分解。然後，可使因DSB之分子構造之一部分分解而生成的物質、例如含有Si-C鍵等之第1中間體，吸附(化學吸附)於晶圓200之表面。如此，使第1層改質，可於晶圓200上形成作為第2層含有Si及C之層的碳化矽層(SiC層)。尚且，DSB氣體由於利用Si-H鍵、C-H鍵終端，故具有不易吸附於晶圓200表面的特性，但藉由利用 BCl_x 之類觸媒作用，可使其有效率地吸附於晶圓200表面。如此，第2層之形成反應係藉由事先吸附於晶圓200表面的 BCl_x 之類觸媒作用而進行者，其非氣相反應，而以表面反應為主體。又，此時，由於於處理室201內並未浮游著 BCl_3 氣體，故可使第2層之形成反應不為氣相反應，而使其更確實地藉由表面反應進行。

【0053】 尚且，於上述條件下，DSB氣體之Si-C鍵之至少一部分未被切斷而保持著。因此，第2層成為依Si-C鍵之形式含有Si及C的層。又，於上述條件下，可使第1層所含之 BCl_x 之一部分未被消滅而殘留於第2層中。藉此，第2層成為亦含有 BCl_x 的層。第2層所含之 BCl_x 係於後述步驟3中，作用為使成膜反應(第3層之形成反應)進行的類觸媒。亦可將第2層稱為含有 BCl_x 之SiC層。

【0054】 於晶圓200上形成第2層後，關閉閥243a，停止DSB氣體對處理室201內的供給。然後，依與步驟1相同的處理手續，自處理室201內排除殘留於處理室201內之氣體等。

【0055】 作為第1原料，除了DSB氣體之外，可使用1,3-二矽丙烷($\text{SiH}_3\text{CH}_2\text{SiH}_3$ ，簡稱：1,3-DSP)氣體、1,3-二矽丁烷($\text{SiH}_3\text{CH}_2\text{SiH}_2\text{CH}_3$ ，簡稱：1,3-DSB)氣體、1,3,5-三矽戊烷($\text{SiH}_3\text{CH}_2\text{SiH}_2\text{CH}_2\text{SiH}_3$ ，簡稱：1,3,5-TSP)氣體、1,3,5-三矽環己烷($\text{SiH}_2\text{CH}_2\text{SiH}_2\text{CH}_2\text{SiH}_2\text{CH}_2$ ，簡稱：1,3,5-

TSCH)氣體、1,3-二矽環丁烷($\text{SiH}_2\text{CH}_2\text{SiH}_2\text{CH}_2$ ，簡稱：1,3-DSCB)氣體等。圖6(a)表示1,3-DSP之化學構造式，圖6(c)表示1,3-DSB之化學構造式，圖6(d)表示1,3,5-TSP之化學構造式，圖6(e)表示1,3,5-TSCH之化學構造式，圖6(f)表示1,3-DSCB之化學構造式。此等氣體係含有Si-C鍵、且不含鹵素之物質。圖6(a)~圖6(f)所示物質係幾乎或完全不含有可能成為使形成於晶圓200上之SiOCN膜之加工耐性降低之要因的以下鍵結：例如，於2個以上、較佳3個以上、更佳全部(4個)鍵結基鍵結了C的C彼此的鍵結(以下，將此鍵結簡稱為C-C鍵)，C與O之化學鍵結(C-O鍵)，Si與烷基(R)之化學鍵結(Si-R鍵)，N與H之化學鍵結(N-H鍵)，N與O之化學鍵結(N-O鍵)。尚且，所謂加工耐性，係濕式蝕刻耐性、乾式蝕刻耐性、灰化耐性(灰化處理後之濕式蝕刻耐性)的總稱。

【0056】

[步驟3]

於此步驟，對處理室201內之晶圓200、亦即晶圓200表面上所形成之第2層供給TSA氣體。具體而言，閥243a、243c、243d之開關控制，係以與步驟1中閥243b~243d之開關控制相同之手續進行。TSA氣體係藉由MFC241a控制流量，經由噴嘴249a供給至處理室201內，並自排氣管231排氣。此時，對晶圓200供給TSA氣體。

【0057】 作為本步驟中之處理條件，可例示：

TSA氣體供給流量：1~2000sccm

TSA氣體供給時間：1~300秒

處理壓力：1~2000Pa。

其他處理條件係設為與步驟1之處理條件相同。

【0058】 藉由於上述條件下對晶圓200供給TSA氣體，利用第2層所含之 BCl_x 之類觸媒作用而產生類觸媒反應，藉此，可使TSA之分子構造之一部分分解。然後，可使因TSA之分子構造之一部分分解而生成的物質、例如含有Si-N鍵等之第2中間體，吸附(化學吸附)於晶圓200之表面。如此，使第2層改質，可於晶圓200上形成屬於含有Si、C及N之層的碳氮化矽層(SiCN層)作為第3層。尚且，TSA氣體由於利用Si-H鍵終端，故具有不易吸附於晶圓200表面的特性，但藉由利用 BCl_x 之類觸媒作用，可使其有效率地吸附於晶圓200表面。如此，第3層之形成反應係殘留於第2層中的 BCl_x 之類觸媒作用而進行者，其非氣相反應，而以表面反應為主體。

【0059】 尚且，於上述條件下，TSA氣體之Si-N鍵之至少一部分未被切斷而保持著。因此，第3層成為依Si-N鍵之形式含有Si及N的層。又，於上述條件下，可使第2層所含之Si-C鍵之至少一部分未被切斷而保持著。因此，第3層成為依Si-C鍵之形式含有Si及C的層。尚且，於上述條件下，第2層所含之 BCl_x 係在與TSA氣體反應時，其大部分被消耗，而由第2層被去除。第3層所含之 BCl_x 之量降低至雜質程度。第3層由於含有雜質程度之B，故亦可將第3層稱為含有B之SiCN層。第3層係除了B之外，亦可含有Cl或H等雜質。

【0060】 於晶圓200上形成第3層後，關閉閥243a，停止TSA氣體對處理室201內的供給。然後，依與步驟1相同的處理手續，自處理室201內排除殘留於處理室201內之氣體等。

【0061】 作為第2原料，除了TSA氣體之外，可使用單氯矽基胺

($\text{N}(\text{SiH}_3)_2\text{SiH}_2\text{Cl}$)氣體等。圖6(b)表示單氯矽基胺之化學構造式。單氯矽基胺係於1分子中含有3個Si-N鍵、且不含烷基的物質。如圖6(a)、圖6(b)所示，此等物質係完全不含有可能成為使形成於晶圓200上之SiOCN膜之加工耐性降低之要因的上述鍵結：例如C-C鍵、C-O鍵、Si-R(R為烷基)鍵、N-H鍵、N-O鍵。

【0062】

[步驟4]

於此步驟，對處理室201內之晶圓200、亦即晶圓200表面上所形成之第3層供給 O_2 氣體。具體而言，閥243b~243d之開關控制，係以與步驟1中閥243b~243d之開關控制相同之手續進行。 O_2 氣體係藉由MFC241b控制流量，經由噴嘴249b供給至處理室201內，並自排氣管231排氣。此時，對晶圓200供給 O_2 氣體。

【0063】 作為本步驟中之處理條件，可例示：

O_2 氣體供給流量：1~10000sccm

O_2 氣體供給時間：1~300秒

處理壓力：1~4000Pa。

其他處理條件係設為與步驟1之處理條件相同。

【0064】 藉由於上述條件下對晶圓200供給 O_2 氣體，可使晶圓200上所形成之第3層之至少一部分改質(氧化)。藉此，由第3層中使B、Cl、H等雜質脫離，同時可使 O_2 氣體所含之O成分被吸收至第3層中。藉由使第3層氧化，可於晶圓200上形成屬於含有Si、O、C及N之層的氧碳氮化矽層(SiOCN層)作為第4層。

【0065】 尚且，於上述條件下，第3層所含之Si-C鍵及Si-N鍵之分別至少一部分未被切斷而保持著。因此，第4層成為分別含有Si-C鍵及Si-N鍵的層。尚且，於上述條件下，使第3層氧化時，亦有第3層所含之B等雜質殘留的情形，第4層可能含有B等雜質。因此，亦可將第4層稱為含有B之SiOCN層。第4層係除了B之外，亦可含有Cl或H等雜質。

【0066】 於晶圓200上形成第4層後，關閉閥243b，停止O₂氣體對處理室201內的供給。然後，依與步驟1相同的處理手續，自處理室201內排除殘留於處理室201內之氣體等。

【0067】 作為氧化劑，除了O₂氣體之外，可使用一氧化二氮(N₂O)氣體、一氧化氮(NO)氣體、二氧化氮(NO₂)氣體、一氧化碳(CO)氣體、二氧化碳(CO₂)氣體、臭氧(O₃)氣體、過氧化氫(H₂O₂)氣體、水蒸氣(H₂O氣體)、O₂氣體+氫(H₂)氣體等。

【0068】

[實施既定次數]

藉由將非同時、亦即未同期地進行上述步驟1~4的周期進行既定次數(n次，n為1以上之整數)，可於晶圓200上形成既定膜厚、既定組成之SiOCN膜作為第1膜。作為第1膜之SiOCN膜，係分別含有Si-C鍵及Si-N鍵，進而含有雜質程度的B、Cl、H等。上述周期較佳係重複複數次。亦即，較佳係使進行1次上述周期時所形成之第4層的厚度較所需膜厚小，且重複上述周期複數次，直到藉積層第4層而形成之SiOCN膜之膜厚成為所需膜厚為止。

【0069】 尚且，成膜步驟所示的處理條件，係於步驟2中，在處理室201內單獨存在DSB氣體的情況，DSB氣體之Si-C鍵之至少一部分未被切斷

而保持著的條件。又，上述處理條件係於步驟3中在處理室201內單獨存在TSA氣體的情況下，TSA氣體之Si-N鍵之至少一部分未被切斷而保持著的條件。藉由於此種條件下進行成膜步驟，可使DSB氣體及TSA氣體所分別含有之Si-C鍵及Si-N鍵分別依原樣被吸至晶圓200上所形成之SiOCN膜中。

【0070】 又，成膜步驟所示之處理條件，亦為於步驟1中，在處理室201內單獨存在 BCl_3 氣體的情況， BCl_3 氣體不熱分解(氣相分解)而於晶圓200表面上依 BCl_x 之形式進行吸附的條件。藉由於此種條件下進行成膜步驟，可使晶圓200上所形成之第1層中含有作用為類觸媒的 BCl_x 。又，可提高晶圓200上所形成之第1層之厚度的晶圓面內均勻性(以下亦簡稱為面內均勻性)，或可提升段差被覆性(以下亦稱為階梯被覆性)。此等之結果，可有效率地、且涵括晶圓200面內全域依均等速率進行第2層、第3層之形成反應。而且，可提高晶圓200上所形成之SiOCN膜之成膜速率，同時可作成面內膜厚均勻性高、階梯被覆特性優越的膜。

【0071】 尚且，若處理溫度未滿 380°C ，於步驟1中， BCl_3 難以化學吸附於晶圓200表面，有於晶圓200上難以形成第1層的情形。又，於步驟2、3中，難以獲得 BCl_x 之類觸媒作用，而有難以於晶圓200上形成第2層、第3層的情形。結果，有難以依實用之成膜速率進行晶圓200上之SiOCN膜之形成的情形。藉由將處理溫度設為 380°C 以上之溫度，可解決此等課題，可依實用之成膜速率進行晶圓200上之SiOCN膜之形成。藉由將處理溫度設為 400°C 以上之溫度，可更加提高形成於晶圓200上之SiOCN膜之成膜速率。

【0072】 又，處理溫度若超過 500°C ，於步驟2、3中，原料之熱分解

等過剩地進行，有難以使第2層、第3層之形成於不為氣相反應而以表面反應為主體的狀況下進行的情形。又，步驟2、3中，亦有難以保持DSB氣體之Si-C鍵之至少一部分、或難以保持TSA氣體之Si-N鍵之至少一部分的情形。藉由將處理溫度設為500°C以下之溫度，可解決此等課題。結果，可使形成於晶圓200上之SiOCN膜之面內膜厚均勻性或階梯被覆特性分別提升。又，容易使Si-C鍵及Si-N鍵分別被吸收至晶圓200上所形成之SiOCN膜中。藉由將處理溫度設為450°C以下之溫度，可更有效果地解決此等課題。

【0073】 從而，成膜步驟中之處理溫度較佳係設為例如380°C~500°C之範圍內的溫度、更佳係設為400°C~450°C之範圍內的溫度。

【0074】 尚且，如上述，藉成膜步驟所形成之第1膜中殘留有BCl₃氣體所含之B。進而，於第1膜中，有殘留著BCl₃氣體所含之Cl、或DSB氣體或TSA氣體所含之Si-H鍵的情形。殘留於第1膜中之B、Cl、Si-H鍵等，有時成為於膜中構成吸濕點之要因。於此，所謂吸濕點係指吸收水分或使水分吸附的點，亦可稱為吸收點、吸附點。於圖8(a)、圖9(a)、圖10(a)，分別表示剛成膜後(as-deposition)狀態的含有吸濕點之第1膜的剖面放大概略圖。膜中存在之吸濕點係在膜曝露於大氣中時與大氣中之水分反應，將水分吸收至膜中等，因此成為使膜之介電常數上升的要因。因此，本態樣中，係對形成於晶圓200上之第1膜，依序實施吸濕點消失步驟、熱退火步驟。

【0075】

(吸濕點消失步驟)

依於處理室201內收容了於表面形成有第1膜之晶圓200的狀態，且處

理室201內成為所需壓力(改質壓力)的方式，藉真空泵246進行真空排氣(減壓排氣)。又，依處理室201內之晶圓200成為既定之處理溫度(改質溫度)之方式，藉加熱器207進行加熱。然後，對處理室201內之晶圓200、亦即形成於晶圓200上之第1膜，供給H₂O氣體。具體而言，閥243b~243d之開關控制，係以與步驟1中閥243b~243d之開關控制相同之手續進行。H₂O氣體係藉由MFC241b控制流量，經由噴嘴249b供給至處理室201內，並自排氣管231排氣。此時，對晶圓200供給H₂O氣體。

【0076】 作為本步驟中之處理條件，可例示：

處理溫度(改質溫度)：200~700℃、較佳250~600℃

處理壓力(改質壓力)：1~101325Pa、較佳53329~101325Pa

H₂O氣體供給流量：1~10000sccm、較佳10~2000sccm

H₂O氣體供給時間：10~360分鐘、較佳60~360分鐘。

其他處理條件係設為與步驟1之處理條件相同。

【0077】 藉由於上述條件下對晶圓200供給H₂O氣體，可使第1膜中以B為起因的吸濕點與H₂O氣體反應而消失。進而，可使第1膜中以Cl為起因之吸濕點與H₂O氣體反應而消失。再者，可使第1膜中以Si-H鍵為起因之吸濕點與H₂O氣體反應而消失。第1膜中之吸濕點係藉由與對晶圓200所供給之H₂O氣體進行反應，而全部或幾乎消失。第1膜改變為不含吸濕點、或幾乎不含吸濕點、並含有經與吸濕點反應之H₂O或未用於吸濕點反應之H₂O的第2膜。亦即，第2膜係(幾乎)不含吸濕點，且含有經與吸濕點反應的H₂O、或經化學吸附之H₂O、或經物理吸附之H₂O。又，經與吸濕點反應之H₂O或經化學吸附之H₂O，係因其反應或化學吸附而分子構造改變，但本說明

書中，為了方便，有時亦將因與吸濕點之反應或化學吸附而分子構造改變的 H_2O 稱為 H_2O 。圖8(b)表示實施了吸濕點消失處理後之第1膜、亦即第2膜的剖面放大概略圖。尚且，藉由於上述條件下進行此步驟，可使第1膜中之Si-C鍵及Si-N鍵分別不被切斷、使吸濕點由第1膜中消失。

【0078】 為供參考，圖9(b)表示將剛成膜後狀態之第1膜短時間曝露於大氣中後的膜的剖面放大概略圖，圖10(b)表示將剛成膜後狀態之第1膜長時間曝露於大氣中後的膜的剖面放大概略圖。如此等圖所示般，在將剛成膜狀態之第1膜曝露於大氣中時，存在於第1膜中之吸濕點與大氣中之 H_2O 反應， H_2O 被吸收入膜中(膜進行吸濕)。存在於第1膜中之吸濕點之一部分，因與大氣中之 H_2O 反應而部分消失。然而，在如本態樣般實施了吸濕點消失處理的情況則不同，僅單純將剛成膜後狀態之第1膜曝露於大氣中係難以使存在於膜中之吸濕點之全部消失或幾乎消失。如圖9(b)、圖10(b)所示，未進行吸濕點消失處理、僅將剛成膜後狀態之第1膜曝露於大氣中時，膜中成為吸濕點之大部分、或一部分未消失而殘存的狀態。

【0079】 尚且，本步驟中，可使因吸濕點與 H_2O 氣體間之反應所生成之副生成物的至少一部分由膜中脫離。

【0080】 例如，可使第1膜中以Cl為起因之吸濕點與 H_2O 氣體反應，生成HCl等含有Cl的副生成物，使此含有Cl之副生成物由膜中脫離。又，例如，可使第1膜中以B或Si-H為起因之吸濕點與 H_2O 氣體反應，生成 H_2 或 H_2O 等含有H、O、B等的副生成物，使此等之中至少一部分由膜中脫離。HCl等含有Cl之副生成物，係藉由進行此步驟，而其全部、或幾乎全部由膜中脫離。含有H、O、B等之副生成物具有即使進行此步驟仍無法由第1膜中脫離

，而部分殘留於膜中的傾向。然而，藉由進行後述熱退火步驟，可使殘留於第1膜中之含有H、O、B等之副生成物由膜中脫離。藉由將本步驟之處理溫度(改質溫度)設為成膜步驟中之處理溫度(成膜溫度)以上的處理溫度，可促進於此所述之副生成物自膜中的脫離。

【0081】 尚且，在改質溫度未滿 200°C 時，有難以使第1膜中以B為起因之吸濕點與 H_2O 氣體反應而消失的情形。藉由將改質溫度設為 200°C 以上之溫度，可與第1膜中以B等雜質為起因的吸濕點與 H_2O 氣體反應而消失。藉由將改質溫度設為 250°C 以上之溫度，可促進第1膜中以B等雜質為起因之吸附點與 H_2O 氣體間的反應、由此所造成之吸濕點的消失。

【0082】 又，在改質溫度超過 700°C 時， H_2O 氣體之氧化力變得過剩，第1膜之基底氧化的影響變大。又，由於第1膜中之Si-C鍵或Si-N鍵被切斷，第1膜中之C或N被取代為O，故有加工耐性惡化的情形。藉由將改質溫度設為 700°C 以下之溫度，可解決此等課題。藉由將改質溫度設為 600°C 以下之溫度，可更有效地解決此等課題。

【0083】 作為含有H及O之氣體，除了 H_2O 氣體之外，可使用 H_2O_2 氣體等含有OH基的氣體。

【0084】 使第1膜中之吸濕點消失後，關閉閥243b，停止 H_2O 氣體對處理室201內的供給。然後，依與步驟1相同的處理手續，自處理室201內排除殘留於處理室201內之氣體等。

【0085】

(後沖洗及大氣壓恢復)

結束吸濕點消失步驟後，分別由氣體供給管232c、232d將 N_2 氣體供給

至處理室201內，並由排氣管231排氣。藉此，沖洗處理室201內，將殘留於處理室201內之氣體或反應副產物自處理室201去除(後沖洗)。其後，將處理室201內之環境置換為惰性氣體(惰性氣體置換)，處理室201內之壓力恢復為常壓(大氣壓恢復)。

【0086】

(晶舟卸載及晶圓卸除)

其後，藉由晶舟升降機115使密封蓋219下降，使反應管203之下端開口。然後，將處理完畢之晶圓200依被晶舟217支持之狀態從反應管203之下端搬出至反應管203的外部(晶舟卸載)。實施吸濕點消失步驟後之晶圓200係由晶舟217取出(晶圓卸除)。

【0087】

(熱退火步驟)

結束吸濕點消失步驟後，實施熱退火步驟。此步驟中，係改變處理條件而依多階段(本態樣中，一例子為2階段)進行熱退火處理。具體而言，係依序進行：於第1溫度下，對第2膜進行第1熱退火處理的步驟(第1熱退火步驟)；及於與第1溫度不同之第2溫度下，對第2膜進行第2熱退火處理的步驟(第2熱退火步驟)。

【0088】 於第1熱退火步驟中，係將實施吸濕點消失步驟後之晶圓200搬入至與上述第1處理室(處理室201)相異的第2處理室內。其後，將第2處理室內之壓力調整為既定之處理壓力(第1壓力)，並將第2處理室內之晶圓200加熱為既定之處理溫度(第1溫度)。然後，將使第2處理室內之壓力成為第1壓力、晶圓200之溫度成為第1溫度的狀態，維持既定之處理時間(第1熱

退火處理時間)。此步驟中之退火處理例如可設為於使用電阻加熱加熱器對晶圓200進行加熱之下而進行的熱退火處理、所謂正常熱退火處理。又，於進行本步驟時，較佳係對第2處理室內供給N₂氣體等惰性氣體以進行排氣，使第2處理室內成為惰性氣體環境。

【0089】 作為第1熱退火步驟中之處理條件，可例示：

處理溫度(第1溫度)：550~850℃、較佳600~800℃

處理壓力(第1壓力)：1~101325Pa

N₂氣體供給流量：1~5000sccm

第1熱退火處理時間：1~240分鐘。

【0090】 藉由於上述條件下進行第1熱退火步驟，如圖8(c)所示，可使第2膜中所含水分由膜中脫離。此時，由於在第2膜中保持著水分脫離的空間(空孔)，故使其空孔化，可使此膜多孔質化(多孔化)。第2膜被改質為於膜中具有複數空孔的多孔質狀(多孔化)之第3膜。第3膜之膜密度成為較上述第1膜及第2膜之各別的膜密度低。又，為了使於此所述作用有效率且確實地進行，較佳係將第1溫度設為較上述吸濕點消失步驟中之處理溫度(改質溫度)高的溫度。尚且，藉由於上述步驟下進行此步驟，可使第2膜中之Si-C鍵及Si-N鍵分別不被切斷，使第2膜中所含水分由膜中脫離，而使此膜多孔化。

【0091】 尚且，吸濕點消失步驟中，視處理條件亦可使膜多孔化。亦即，若依水分脫離般之條件(溫度)下進行吸濕點消失步驟，則可使吸濕點與H₂O氣體反應而消失，並使膜中所吸收之水分由膜中脫離，可使此膜多孔化。此時，藉由實施吸濕點消失步驟所形成的第2膜之膜密度係較上述第1

膜之膜密度低。

【0092】 此步驟、亦即第1熱退火步驟中，亦可使藉由吸濕點與H₂O氣體間之反應所生成的副生成物由膜中脫離。亦即，可使第2膜中所殘留之含有H、O、B等之副生成物自膜中脫離。又，即使是在第2膜中殘留著含Cl之副生成物的情況，仍可使此副生成物自膜中脫離。尚且，藉由將此步驟之處理溫度(第1溫度)設為較吸濕點消失步驟中之處理溫度(改質溫度)高的溫度，可促進於此所述之副生成物自膜中的脫離。

【0093】 第1熱退火步驟結束後，將實施了第1熱退火步驟後之晶圓200由第2處理室搬出。

【0094】 接著，進行第2熱退火步驟。於此步驟中，將實施了第1熱退火步驟後之晶圓200搬入至與第1處理室(處理室201)及第2處理室均不同的第3處理室內。其後，將第3處理室內之壓力調整為既定之處理壓力(第2壓力)，並將第3處理室內之晶圓200加熱為既定之處理溫度(第2溫度)。然後，將使第3處理室內之壓力成為第2壓力、使晶圓200之溫度成為第2溫度的狀態，維持與上述第1熱退火處理時間不同的既定處理時間(第2熱退火處理時間)。此步驟中之熱退火處理，可設為例如使用燈加熱器對晶圓200進行加熱而進行的熱退火處理、即所謂的RTA處理(急速熱退火處理)。藉此，可使第2熱退火處理時間較上述第1熱退火處理時間短，可良好地管理晶圓200之熱履歷。又，於進行本步驟時，較佳係對第3處理室內供給N₂氣體等惰性氣體以進行排氣，使第3處理室內成為惰性氣體環境。

【0095】 作為第2熱退火步驟中之處理條件，可例示：

處理溫度(第2溫度)：800~1200℃

處理壓力(第2壓力)：1~101325Pa

N₂氣體供給流量：1~5000sccm

第2熱退火處理時間：1.0×10⁻⁶秒~240秒。

【0096】 藉由於上述條件下進行第2熱退火步驟，可使於第1熱退火步驟中未完全脫離之、含於第3膜中的水分自膜中確實地脫離。又，此時，於第3膜中進一步形成上述空孔，可使此膜更加多孔化、提高此膜之多孔程度。藉由進行第2熱退火步驟所形成之第3膜的膜密度，係較上述第1膜及第2膜分別之膜密度低。又，雖視第1熱退火步驟中未完全脫離之第3膜中所含水分之殘留程度，但亦可使藉由進行第2熱退火步驟所形成之第3膜之膜密度低於藉由進行第1熱退火步驟所形成之第3膜之膜密度。尚且，為了更有效率且確實地發揮於此所述作用，較佳係將第2溫度設為較上述第1溫度高的溫度。尚且，藉由於上述條件下進行此步驟，可使第3膜中之Si-C鍵及Si-N鍵分別不被切斷，而使第3膜中所含水分由膜中確實脫離，可提高此膜之多孔程度。

【0097】 尚且，此步驟、亦即第2熱退火步驟中，亦可使藉由吸濕點與H₂O氣體間之反應所生成的副生成物自膜中脫離。亦即，可使第3膜中殘留之含有H、O、B等之副生成物自膜中脫離。又，即使在第3膜中殘留著含有Cl之副生成物的情況，亦可使此副生成物自膜中脫離。第2熱退火步驟中，尤其使膜中之H脫離，作成構成膜之原子彼此之鍵結狀態牢固者，而可使膜硬化。藉此，使此膜曝露於大氣中時，可確實抑制H₂O氣體吸收(吸濕)至膜中的情形。又，藉由將此步驟中之處理溫度(第2溫度)設為較吸濕點消失步驟中之處理溫度(改質溫度)高，並進一步設為較第1熱退火步驟中之處理

溫度(第1溫度)高之溫度，可促進於此所述之副生成物由膜中的脫離或膜之硬化。

【0098】 結束熱退火步驟後，將處理完畢之晶圓200由第3處理室內搬出，結束本態樣之基板處理時序。又，由第3處理室將處理完畢之晶圓200搬出時，形成於晶圓200上之第3膜曝露於大氣中。如上述，第3膜係於其形成過程中被改質為不含吸濕點的膜，如圖8(d)所示般，即使曝露於大氣中仍抑制第3膜對H₂O的吸收(吸濕)。尚且，本態樣中，若為實施了吸濕點消失步驟後的膜，則即使曝露於大氣中仍抑制膜對H₂O的吸收(吸濕)。

【0099】

(3)本態樣之效果

根據本態樣，可獲得以下所示之一種或複數種效果。

【0100】 (a)進行成膜步驟後，藉由進行吸濕點消失步驟及熱退火步驟，可使晶圓200上最終形成之SiOCN膜(第3膜)成為不含吸濕點、即使曝露於大氣中仍不易吸濕的膜。藉此，可使晶圓200上最終形成之SiOCN膜成為介電常數低之膜(Low-k膜)，並可維持介電常數低之膜。

【0101】 尚且，如圖9(b)、圖10(b)所示，在基板處理之過程中使未實施吸濕點消失處理的膜曝露於大氣中時，膜中所存在之吸濕點之一部分雖然與H₂O進行反應而消失，但其成為大部分、或一部分之吸濕點未消失而殘存的狀態。即使對於在膜中殘存著吸濕點之此種膜，如圖9(c)、圖10(c)所示般，進行熱退火處理而欲使水分由膜中脫離，由於膜中仍殘存吸濕點，故維持著容易吸濕的狀態。於此種狀態下，如圖9(d)、圖10(d)所示般，在將熱退火處理後之膜再次曝露於大氣中時，以膜中殘存之吸濕點為起因

而再次發生吸濕。亦即，不同於本態樣，在基板處理過程中未實施吸濕點消失處理的情況下，將難以使晶圓200上最終形成之SiOCN膜成為低介電常數之膜，假設即使於剛成膜後狀態下可形成低介電常數之膜，仍難以維持其低介電常數。

【0102】 (b)進行成膜步驟後，藉由進行吸濕點消失步驟及熱退火步驟，可使晶圓200上最終形成之SiOCN膜成為B、Cl、H等雜質濃度低的膜。藉此，可去除晶圓200上最終形成之SiOCN膜中之吸濕點之要因，不僅可獲得與上述相同之效果，進而可使此膜成為加工耐性優越的膜。

【0103】 (c)進行成膜步驟後，藉由進行吸濕點消失步驟及熱退火步驟，可使晶圓200上最終形成之SiOCN膜成為於膜中含有複數空孔的多孔狀之膜，又，可作成具有低膜密度的膜。藉此，可使晶圓200上最終形成之SiOCN膜成為介電常數更低的膜。又，如上述般，視吸濕點消失步驟之處理條件，亦可於吸濕點消失步驟中使膜多孔化、使膜密度降低。

【0104】 (d)於成膜步驟中，藉由依使DSB氣體中之Si-C鍵之至少一部分、及TSA氣體中之Si-N鍵之至少一部分分別不被切斷而保持著的條件下，使用DSB氣體及TSA氣體，則可使DSB氣體及TSA氣體中之Si-C鍵及Si-N鍵分別依其原樣被吸收至晶圓200上所形成之SiOCN膜中。又，藉由於使SiOCN膜中之Si-C鍵及Si-N鍵分別不被切斷而保持著的條件下，進行吸濕點消失步驟及熱退火步驟，則可於晶圓200上最終形成之SiOCN膜中分別依原樣保持DSB氣體及TSA氣體所含之Si-C鍵及Si-N鍵。藉此，可使晶圓200上最終形成之SiOCN膜成為加工耐性優越的膜。

【0105】 (e)藉由於非電漿之環境下進行成膜步驟，可使Si-C鍵及Si-

N鍵分別容易被吸收至晶圓200上最終形成之SiOCN膜中。又，藉由於非電漿之環境下進行吸濕點消失步驟、熱退火步驟，可容易使被吸收至SiOCN膜中之Si-C鍵及Si-N鍵分別不被切斷而維持著。又，亦可避免對晶圓200上最終形成之SiOCN膜造成電漿損傷。藉此，可使晶圓200上最終形成之SiOCN膜成為加工耐性優越的膜。

【0106】 (f)藉由使用幾乎或完全不含可能成為使膜之加工耐性降低之要因的C-C鍵、C-O鍵、Si-R(R為烷基)鍵、N-H鍵等的物質作為第1原料氣體、第2原料氣體，可使晶圓200上最終形成之SiOCN膜中不含此等各種鍵。藉此，可使晶圓200上最終形成之SiOCN膜成為加工耐性優越的膜。

【0107】 (g)根據以上所述各種效果，本態樣中，即使將對晶圓200上最終形成之SiOCN膜中之C成分或N成分的添加量減少，仍可充分提高膜之加工耐性。而且，藉由減少可能成為介電常數增加要因之C成分或N成分對SiOCN膜中的添加量，可使此膜成為加工耐性優越的膜，並可作成介電常數低的膜。亦即，根據本態樣，可兼顧容易成為取捨關係之加工耐性提升與低介電常數化。

【0108】 (h)成膜步驟中，係於進行步驟2前、亦即於各周期之最初，藉由對晶圓200表面進行使 BCl_x 吸附的步驟1，利用 BCl_x 之類觸媒作用，可使步驟2中第2層之形成有效率地進行。又，藉由於進行步驟2時，使第1層所含 BCl_x 之一部分殘留於第2層中，可利用 BCl_x 之類觸媒作用，使步驟3中之第3層之形成有效率地進行。此等結果，可於上述低溫條件下、且非電漿之環境下，依高成膜速率有效地進行晶圓200上的SiOCN膜之形成。尚且，藉由於步驟2前進行步驟1，並於步驟2後及步驟3前設為不實施，可使晶圓

200上形成之SiOCN膜中對Si-C鍵之吸收較Si-N鍵之吸收更加促進。

【0109】 (i)進行步驟2時，藉由利用吸附於晶圓200表面之 BCl_x 之類觸媒作用，使第2層之形成依表面反應進行，而可提升第2層之面內均勻性或階梯被覆特性。又，於進行步驟3時，藉由利用第2層中殘留之 BCl_x 之類觸媒作用，使第3層之形成依表面反應進行，可提升第3層之面內均勻性或階梯被覆特性。此等之結果，可分別提升晶圓200上形成之SiOCN膜的面內膜厚均勻性及階梯被覆特性。

【0110】 (j)藉由非同時進行步驟1~4，亦即夾帶著處理室201內之沖洗處理而依序進行對晶圓200供給 BCl_3 氣體、DSB氣體、TSA氣體、 O_2 氣體，可使晶圓200上之SiOCN膜的形成不為氣相反應、而藉表面反應進行。又，於進行了步驟1後、在進行步驟2前，藉由進行將處理室201內浮遊之 BCl_3 氣體去除的步驟，亦即依處理室201內未浮遊 BCl_3 氣體的狀態進行步驟2，可確實地使晶圓200上之SiOCN膜的形成不為氣相反應、而藉表面反應進行。此等之結果，可分別提升晶圓200上形成之SiOCN膜的面內膜厚均勻性及階梯被覆特性。

【0111】 (k)藉由使用不具有N源作用而具有C源作用的DSB氣體作為第1原料氣體，並使用不具C源作用而具有N源作用的TSA氣體作為第2原料氣體，可獨立控制被吸收至晶圓200上所形成之SiOCN膜中的C分量或N分量。亦即，提高晶圓200上形成之SiOCN膜的組成的控制性，可廣範圍且精密地控制其組成。

【0112】 (l)上述效果係於使用 BCl_3 氣體以外之含B類觸媒氣體的情況、使用DSB氣體以外之上述第1原料氣體的情況、使用TSA氣體以外之上

述第2原料氣體的情況、使用O₂氣體以外之上述氧化劑的情況、或使用N₂氣體以外之上述惰性氣體的情況，亦可同樣地獲得。又，於使用H₂O氣體以外之具有OH基之氣體作為改質氣體時，亦可同樣獲得上述效果。

【0113】

(4)變形例

本態樣之基板處理時序，並不限定於圖4所示態樣，可如以下變形例般進行變更。或可將此等變形例任意組合。又，在未特別說明之前提下，各變形例之各步驟中的處理手續、處理條件係與上述基板處理時序之各步驟中的處理手續、處理條件相同。

【0114】

(變形例1)

於熱退火步驟，亦可僅實施第1熱退火步驟，或者僅實施第2熱退火步驟。藉由此變形例，可獲得與使用圖4所說明之上述態樣相同的效果。然而，實施第1熱退火步驟及第2熱退火步驟之雙方時，將更確實地獲得上述效果。例如，藉由實施第1熱退火步驟及第2熱退火步驟之雙方，將互補性地獲得僅實施第1熱退火步驟時之效果、及僅實施第2熱退火步驟時之效果。

【0115】

(變形例2)

於熱退火步驟中，亦可依第2熱退火步驟→第1熱退火步驟之順序實施。藉由此變形例，可獲得與使用圖4所說明之上述態樣相同的效果。然而，依第1熱退火步驟→第2熱退火步驟之順序實施時，容易自膜中之深部使H₂O或雜質脫離，可確實地涵括膜之全域而獲得上述效果。

【0116】

(變形例3)

圖4所示基板處理時序中，係說明了於同一處理室201內(依in-situ)進行成膜步驟與吸濕點消失步驟，並分別於不同之處理室內(依ex-situ)進行此等之步驟、第1熱退火步驟、與第2熱退火步驟的例子，但亦可於同一處理室201內進行成膜步驟~第1熱退火步驟，並於與處理室201不同之處理室內進行第2熱退火步驟。若於同一處理室201內進行成膜步驟~第1熱退火步驟，可縮短總合之處理時間，進而提升產率。此時，較佳係依相同之處理溫度下、或接近之處理溫度下進行吸濕點消失步驟與第1熱退火步驟，更佳係於相同之處理溫度下、或接近之處理溫度下進行成膜步驟與吸濕點消失步驟。又，亦可於同一處理室201內進行成膜步驟~第2熱退火步驟。若於同一處理室201內進行成膜步驟~第2熱退火步驟，則視處理條件，有可縮短總合之處理時間的情形。此時，較佳係於儘可能接近之處理溫度下進行第1熱退火步驟與第2熱退火步驟。又，較佳係於相同之處理溫度下、或接近之處理溫度下進行吸濕點消失步驟與第1熱退火步驟，更佳係於相同之處理溫度下、或接近之處理溫度下進行成膜步驟與吸濕點消失步驟。藉由此等變形例，可獲得與使用圖4所說明之上述態樣相同的效果。尚且，亦可於相同之處理溫度下進行吸濕點消失步驟與第1熱退火步驟，此時，可將處理溫度(改質溫度及第1溫度)設為例如550~700°C。又，亦可於相同之處理溫度下進行成膜步驟與吸濕點消失步驟，此時可將處理溫度(成膜溫度及改質溫度)設為例如380~500°C。

【0117】

第35頁，共 40 頁(發明說明書)

<本發明之其他態樣>

以上具體說明了本發明之態樣。然而，本發明並不限定於上述態樣，在不脫離其要旨之範圍內可進行各種變更。

【0118】 藉由以下所示成膜時序，亦可於晶圓200上形成膜。本變形例中亦可獲得與使用圖4、圖5所說明之上述態樣相同的效果。

【0119】

$(\text{BCl}_3 \rightarrow \text{TSA} \rightarrow \text{DSB} \rightarrow \text{O}_2) \times n \rightarrow \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ANL} \rightarrow \text{RTA} \Rightarrow \text{SiOCN}$

$(\text{BCl}_3 \rightarrow \text{DSB} \rightarrow \text{BCl}_3 \rightarrow \text{TSA} \rightarrow \text{O}_2) \times n \rightarrow \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ANL} \rightarrow \text{RTA} \Rightarrow \text{SiOCN}$

$(\text{BCl}_3 \rightarrow \text{TSA} \rightarrow \text{BCl}_3 \rightarrow \text{DSB} \rightarrow \text{O}_2) \times n \rightarrow \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ANL} \rightarrow \text{RTA} \Rightarrow \text{SiOCN}$

$(\text{BCl}_3 \rightarrow \text{DSB} \rightarrow \text{O}_2) \times n \rightarrow \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ANL} \rightarrow \text{RTA} \Rightarrow \text{SiOC}$

$(\text{BCl}_3 \rightarrow \text{TSA} \rightarrow \text{O}_2) \times n \rightarrow \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ANL} \rightarrow \text{RTA} \Rightarrow \text{SiON}$

$(\text{BCl}_3 \rightarrow \text{DSB} \rightarrow \text{TSA}) \times n \rightarrow \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ANL} \rightarrow \text{RTA} \Rightarrow \text{SiOCN}$

$(\text{BCl}_3 \rightarrow \text{TSA} \rightarrow \text{DSB}) \times n \rightarrow \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ANL} \rightarrow \text{RTA} \Rightarrow \text{SiOCN}$

$(\text{BCl}_3 \rightarrow +\text{DSB} + \text{TSA} \rightarrow \text{O}_2) \times n \rightarrow \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ANL} \rightarrow \text{RTA} \Rightarrow \text{SiOCN}$

$(\text{BCl}_3 \rightarrow \text{DSB} \rightarrow \text{BCl}_3 \rightarrow \text{TSA}) \times n \rightarrow \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ANL} \rightarrow \text{RTA} \Rightarrow \text{SiOCN}$

$(\text{BCl}_3 \rightarrow \text{TSA} \rightarrow \text{BCl}_3 \rightarrow \text{DSB}) \times n \rightarrow \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ANL} \rightarrow \text{RTA} \Rightarrow \text{SiOCN}$

$(\text{BCl}_3 \rightarrow \text{DSB}) \times n \rightarrow \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ANL} \rightarrow \text{RTA} \Rightarrow \text{SiOC}$

$(\text{BCl}_3 \rightarrow \text{TSA}) \times n \rightarrow \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ANL} \rightarrow \text{RTA} \Rightarrow \text{SiON}$

【0120】 基板處理所使用之配方，較佳係配合處理內容而個別準備，經由電信通路或外部記憶裝置123事先儲存於記憶裝置121c內。然後，較佳係於開始基板處理時，CPU121a由儲存於記憶裝置121c內之複數配方中，配合處理內容適當選擇適合的配方。藉此，可藉由1台基板處理裝置而再現性佳地形成各種膜種類、組成比、膜質、膜厚的膜。又，可減低操作員的

負擔、避免操作錯誤，並可迅速地開始基板處理。

【0121】 上述配方並不限定於新作成的情況，例如亦可藉由將已安裝於基板處理裝置之既存配方變更而準備。於變更配方的情況，可將變更後之配方經由電信通路或記錄有該配方之記錄媒體，安裝至基板處理裝置。又，亦可操作既存基板處理裝置所具備之輸入輸出裝置122，對基板處理裝置中已安裝之既存配方進行直接變更。

【0122】 上述態樣中，係針對一次處理複數片基板之批次式基板處理裝置形成膜的例子進行了說明。本發明並不限定於上述態樣，例如亦可適合應用於使用一次處理1片或數片基板之單片式基板處理裝置而形成膜的情況。又，上述態樣中，針對使用具有熱壁型處理爐之基板處理裝置形成膜的例子進行了說明。本發明並不限定於上述態樣，亦適合應用於使用具有冷壁型處理爐之基板處理裝置形成膜的情況。

【0123】 於使用此等基板處理裝置之情況，亦可依與上述態樣或變形例相同之處理程序、處理條件進行成膜處理，可獲得與上述態樣或變形例相同之效果。

【0124】 又，上述態樣或變形例等可適當組合使用。此時之處理手續、處理條件可設為例如與上述態樣之處理手續、處理條件相同。

[實施例]

【0125】 作為樣本1，使用圖1所示之基板處理裝置，藉由圖4所示基板處理時序，於晶圓上形成SiOCN膜。成膜步驟中，藉由圖5所示成膜時序形成膜。製作樣本1時之處理條件，係設為上述態樣記載之處理條件範圍內的既定條件。

【0126】 作為樣本2，使用圖1所示之基板處理裝置，於晶圓上形成SiOCN膜。製作樣本2時之處理手續及處理條件，係除了不實施第2熱退火步驟之外，其餘設為與製作樣本1時之處理手續及處理條件相同。

【0127】 作為樣本3，使用圖1所示基板處理裝置，於晶圓上形成SiOCN膜。製作樣本3時之處理手續及處理條件，係除了分別不實施吸濕點消失步驟及第2熱退火步驟之外，其餘設為與製作樣本1時之處理手續及處理條件相同。

【0128】 然後，將樣本1~3之SiOCN膜曝露於大氣中既定時間後，分別測定此膜之介電常數(k-value)及灰化處理後之濕式蝕刻速率(WER)。其結果示於圖11。圖11之縱軸為k-value，橫軸為灰化處理後之WER($\text{\AA}/\text{min}$)。圖中之●、▲、◆係依序表示樣本1~3。

【0129】 根據圖11，可知實施了吸濕點消失步驟及第1熱退火步驟之雙方的樣本1、2的SiOCN膜，係較未實施吸濕點消失步驟之樣本3之SiOCN膜，其大氣曝露後之k-value較低。可認為此係由於在基板處理之過程中，實施吸濕點消失步驟及第1熱退火步驟之雙方，故可使晶圓上最終形成之膜成為不含吸濕點之膜，藉此可抑制大氣曝露後之吸濕所致。又，可認為此係由於實施了吸濕點消失步驟及第1熱退火步驟之雙方時，可提高晶圓上最終形成之膜之多孔程度所致。尚且，可知實施了第2熱退火步驟之樣本1的SiOCN膜，係較未實施第2熱退火步驟之樣本2之SiOCN膜，其k-value變得較低。可認為此係由於藉由實施第1熱退火步驟，可使大部分之水分或雜質由SiOCN膜中脫離，但藉由實施第2熱退火步驟，可使於第1熱退火步驟中未完全脫離之水分或雜質進一步由膜中脫離，進而可使膜硬化所致。又，

根據圖11可知，樣本1~3之SiOCN膜均於灰化處理後之WER良好，均具有良好的灰化耐性。

【符號說明】

【0130】

115:晶舟升降器

121:控制器

121a:CPU

121b:RAM

121c:記憶裝置

121d:I/O埠

121e:內部匯流排

122:輸入輸出裝置

123:外部記憶裝置

200:晶圓(基板)

201:處理室

202:處理爐

203:反應管

207:加熱器

217:晶舟

218:隔熱板

219:密封蓋

220:O型環

231:排氣管

232a、232b、232c、232d:氣體供給管

241a、241b、241c、241d:MFC

243a、243b、243c、243d:閥

244:APC閥

245:壓力感應器

246:真空泵

248:積集型供給系統

249a、249b:噴嘴

250a、250b:氣體供給孔

255:旋轉軸

263:溫度感應器

267:旋轉機構

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種半導體裝置之製造方法，係具有：

(a) 藉由進行既定次數之非同時地進行對基板供給含硼類觸媒氣體之步驟、與對上述基板供給含有Si-C鍵及Si-N鍵中至少一者之第1原料氣體之步驟的周期，而於上述基板上，形成含有Si-C鍵及Si-N鍵中上述至少一者及硼的第1膜的步驟；

(b) 藉由對上述基板供給含有氫及氧之氣體，使上述第1膜中之吸濕點與上述含有氫及氧之氣體反應而消失，將上述第1膜改質為第2膜的步驟；
與

(c) 藉由對上述第2膜進行熱退火處理，使上述第2膜中之水分脫離，將上述第2膜改質為第3膜的步驟。

【請求項2】 如請求項1之半導體裝置之製造方法，其中，於(b)中，係至少使上述第1膜中以硼為起因之吸濕點與上述含有氫及氧之氣體反應而消失。

【請求項3】 如請求項2之半導體裝置之製造方法，其中，上述類觸媒氣體及上述第1原料氣體中至少一者係進一步含有氯，上述第1膜進一步含有氯；

於(b)中，係進一步使上述第1膜中以氯為起因之吸濕點與上述含有氫及氧之氣體反應而消失。

【請求項4】 如請求項2之半導體裝置之製造方法，其中，上述類觸媒氣體及上述第1原料氣體中至少一者係進一步含有氫，上述第1膜進一步含有Si-H鍵；

於(b)中，係進一步使上述第1膜中以Si-H鍵為起因之吸濕點與上述含有氫及氧之氣體反應而消失。

【請求項5】 如請求項1之半導體裝置之製造方法，其中，於(b)中，係不切斷上述第1膜中之Si-C鍵及Si-N鍵中之上述至少一者，而使上述吸濕點消失。

【請求項6】 如請求項1之半導體裝置之製造方法，其中，於(b)及(c)中至少任一者中，使藉由吸濕點與上述含有氫及氧之氣體間之反應所生成的副生成物脫離。

【請求項7】 如請求項1之半導體裝置之製造方法，其中，於(c)中，藉由保持上述第2膜中經脫離水分之空間使其空孔化，而將上述第3膜作成為多孔狀。

【請求項8】 如請求項1之半導體裝置之製造方法，其中，於(c)中，使上述第3膜之膜密度分別較上述第1膜及上述第2膜之膜密度降低。

【請求項9】 如請求項1之半導體裝置之製造方法，其中，(a)中之上述周期，係進一步包含與上述供給類觸媒氣體之步驟及上述供給第1原料氣體之步驟非同時地進行：對上述基板供給含有與Si-C鍵及Si-N鍵中上述一者不同之另一者的第2原料氣體的步驟。

【請求項10】 如請求項9之半導體裝置之製造方法，其中，(a)中之上述周期，係進一步包含與上述供給類觸媒氣體之步驟、上述供給第1原料氣體之步驟及上述供給第2原料氣體之步驟非同時地進行：對上述基板供給氧化劑的步驟。

【請求項11】 如請求項1之半導體裝置之製造方法，其中，(a)中之上述

周期，係進一步包含與上述供給類觸媒氣體之步驟及上述供給第1原料氣體之步驟非同時地進行：對上述基板供給氧化劑的步驟。

【請求項12】 如請求項1之半導體裝置之製造方法，其中，於(c)中，係改變處理條件而依多階段進行上述熱退火處理。

【請求項13】 如請求項1之半導體裝置之製造方法，其中，(c)係具有：於第1溫度下，對上述第2膜進行第1熱退火處理的步驟；以及於與上述第1溫度不同之第2溫度下，對上述第2膜進行第2熱退火處理的步驟。

【請求項14】 如請求項13之半導體裝置之製造方法，其中，將上述第2溫度設為較上述第1溫度高；

將上述第2熱退火處理時間設為較上述第1熱退火處理時間短。

【請求項15】 如請求項13之半導體裝置之製造方法，其中，依正常熱退火處理進行上述第1熱退火處理，並依RTA(急速熱退火)處理進行上述第2熱退火處理。

【請求項16】 如請求項13之半導體裝置之製造方法，其中，使用電阻加熱加熱器進行上述第1熱退火處理，並使用燈加熱器進行上述第2熱退火處理。

【請求項17】 如請求項13之半導體裝置之製造方法，其中，於第1處理室內連續地進行(a)、(b)及上述第1熱退火處理；於與上述第1處理室不同之第2處理室內進行上述第2熱退火處理。

【請求項18】 如請求項13之半導體裝置之製造方法，其中，於第1處理室內連續地進行(a)、(b)；於與上述第1處理室不同之第2處理室內進行上述第1熱退火處理；並於與上述第1處理室及上述第2處理室均不同之第3處理

室內進行上述第2熱退火處理。

【請求項19】 如請求項1之半導體裝置之製造方法，其中，於非電漿之環境下進行(a)、(b)及(c)。

【請求項20】 一種基板處理裝置，其具有：

處理室，係對基板進行處理；

類觸媒氣體供給系統，係對上述處理室內之基板供給含硼類觸媒氣體；

第1原料氣體供給系統，係對上述處理室內之基板，供給含有Si-C鍵及Si-N鍵中至少一者的第1原料氣體；

含氫及氧之氣體供給系統，係對上述處理室內之基板供給含有氫及氧之氣體；

加熱器，係對上述處理室內之基板進行加熱；與

控制部，係構成為以使其進行下述處理之方式，控制上述類觸媒氣體供給系統、上述第1原料氣體供給系統、上述含氫及氧之氣體供給系統以及上述加熱器，即，(a)藉由進行既定次數之非同時地進行對基板供給上述類觸媒氣體之處理、與對上述基板供給上述第1原料氣體之處理的周期，而於上述基板上，形成含有Si-C鍵及Si-N鍵中上述至少一者及硼的第1膜的處理；(b)藉由對上述基板供給上述含有氫及氧之氣體，使上述第1膜中之吸濕點與上述含有氫及氧之氣體反應而消失，將上述第1膜改質為第2膜的處理；與(c)藉由對上述第2膜進行熱退火處理，使上述第2膜中之水分脫離，將上述第2膜改質為第3膜的處理。

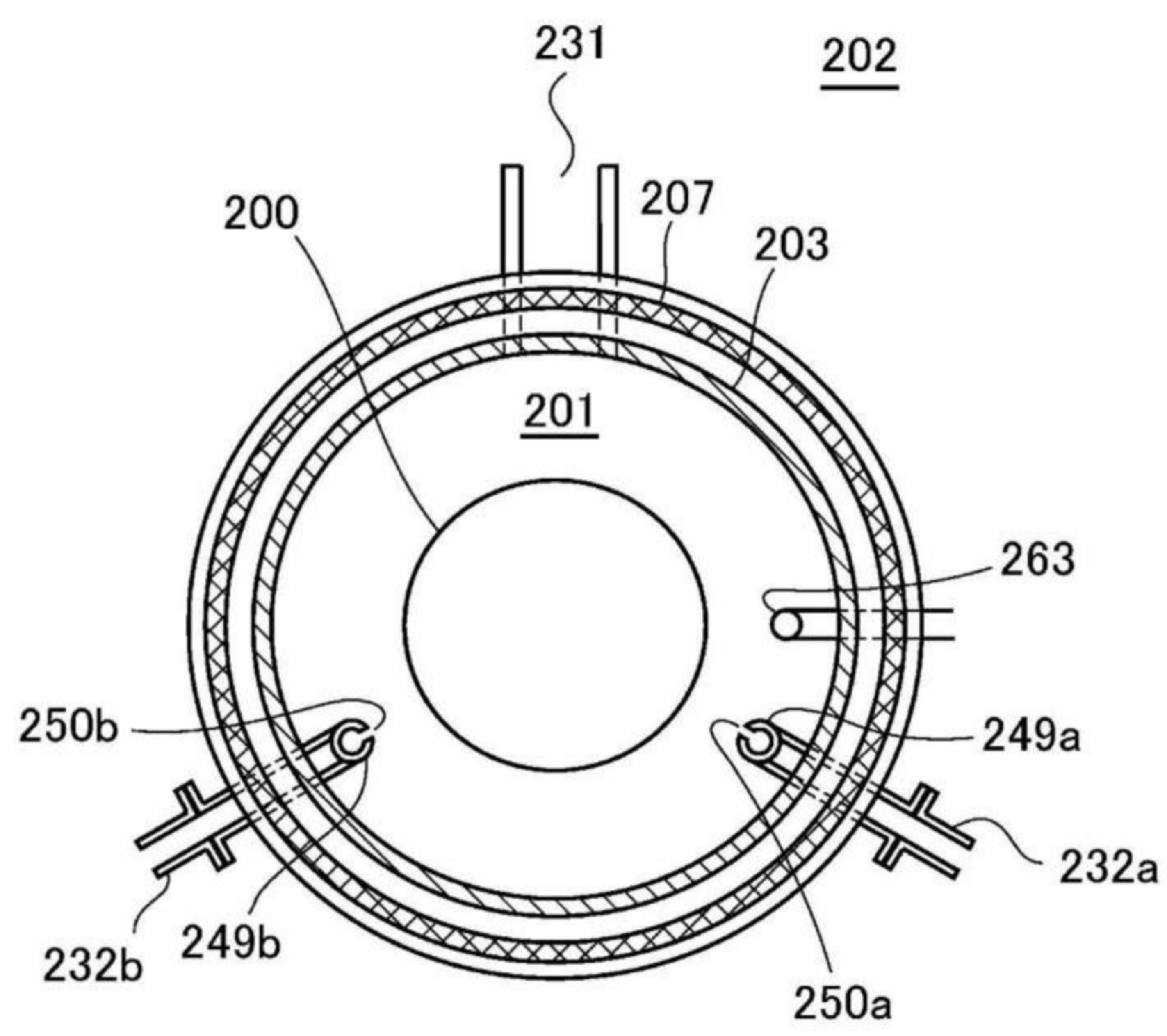
【請求項21】 一種記錄媒體，係電腦可讀取者，上述記錄媒體記錄了可藉由電腦使基板處理裝置於上述基板處理裝置之處理室內實行下列手續

之程式：

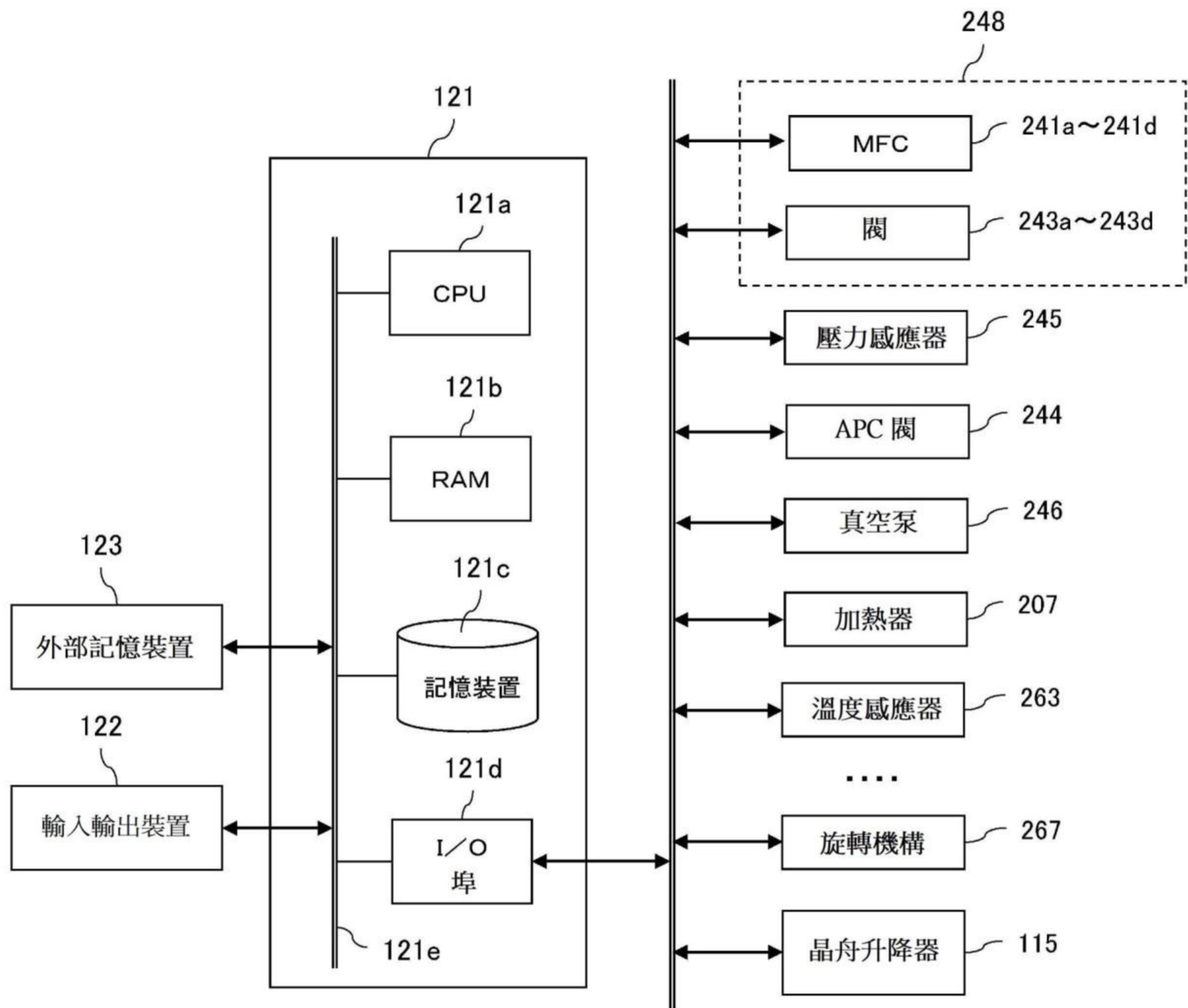
(a) 藉由進行既定次數之非同時地進行對基板供給含硼類觸媒氣體之手續、與對上述基板供給含有Si-C鍵及Si-N鍵中之至少一者之第1原料氣體之手續的周期，而於上述基板上，形成含有Si-C鍵及Si-N鍵中上述至少一者及硼的第1膜的手續；

(b) 藉由對上述基板供給含有氫及氧之氣體，使上述第1膜中之吸濕點與上述含有氫及氧之氣體反應而消失，將上述第1膜改質為第2膜的手續；
與

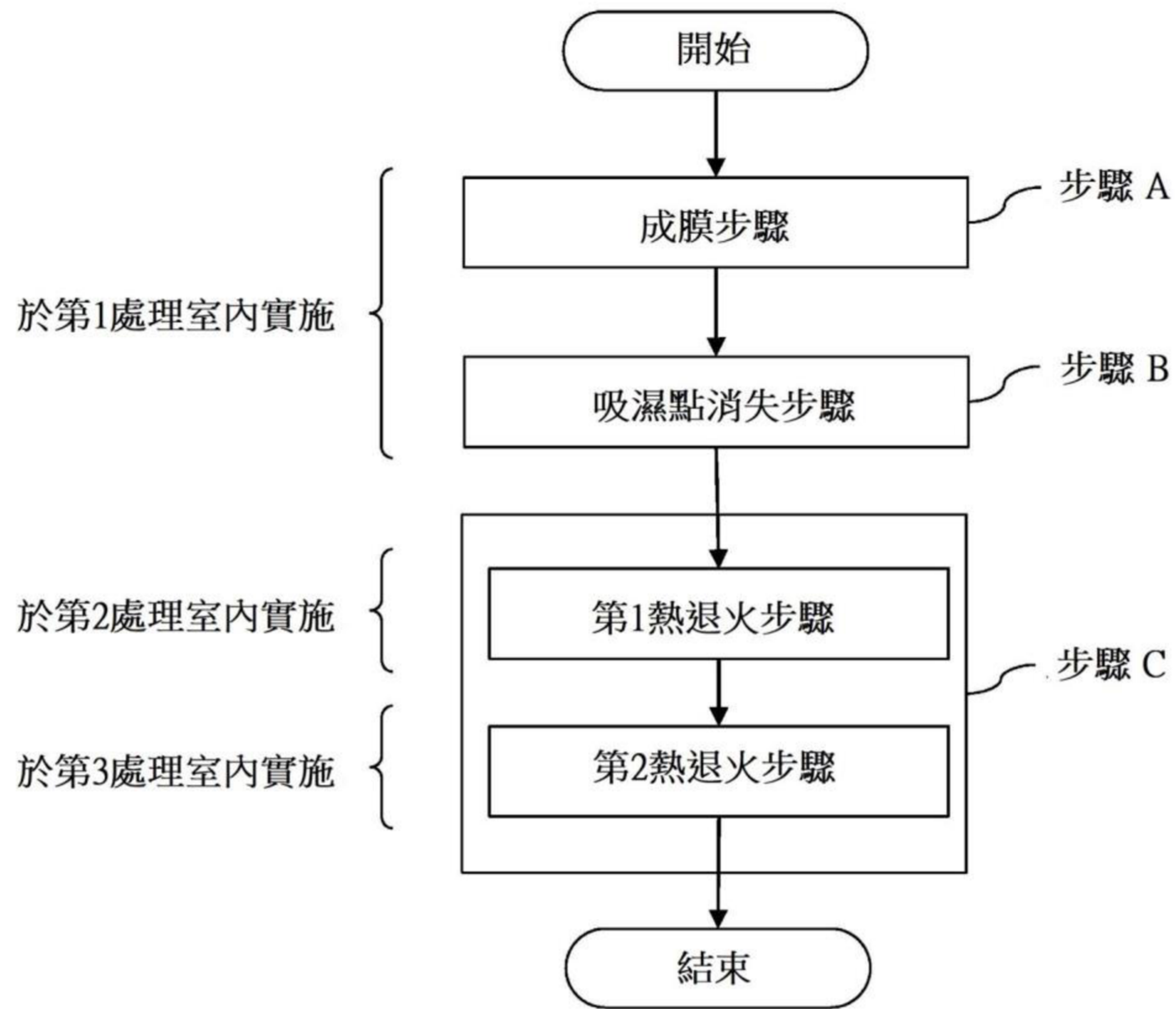
(c) 藉由對上述第2膜進行熱退火處理，使上述第2膜中之水分脫離，將上述第2膜改質為第3膜的手續。



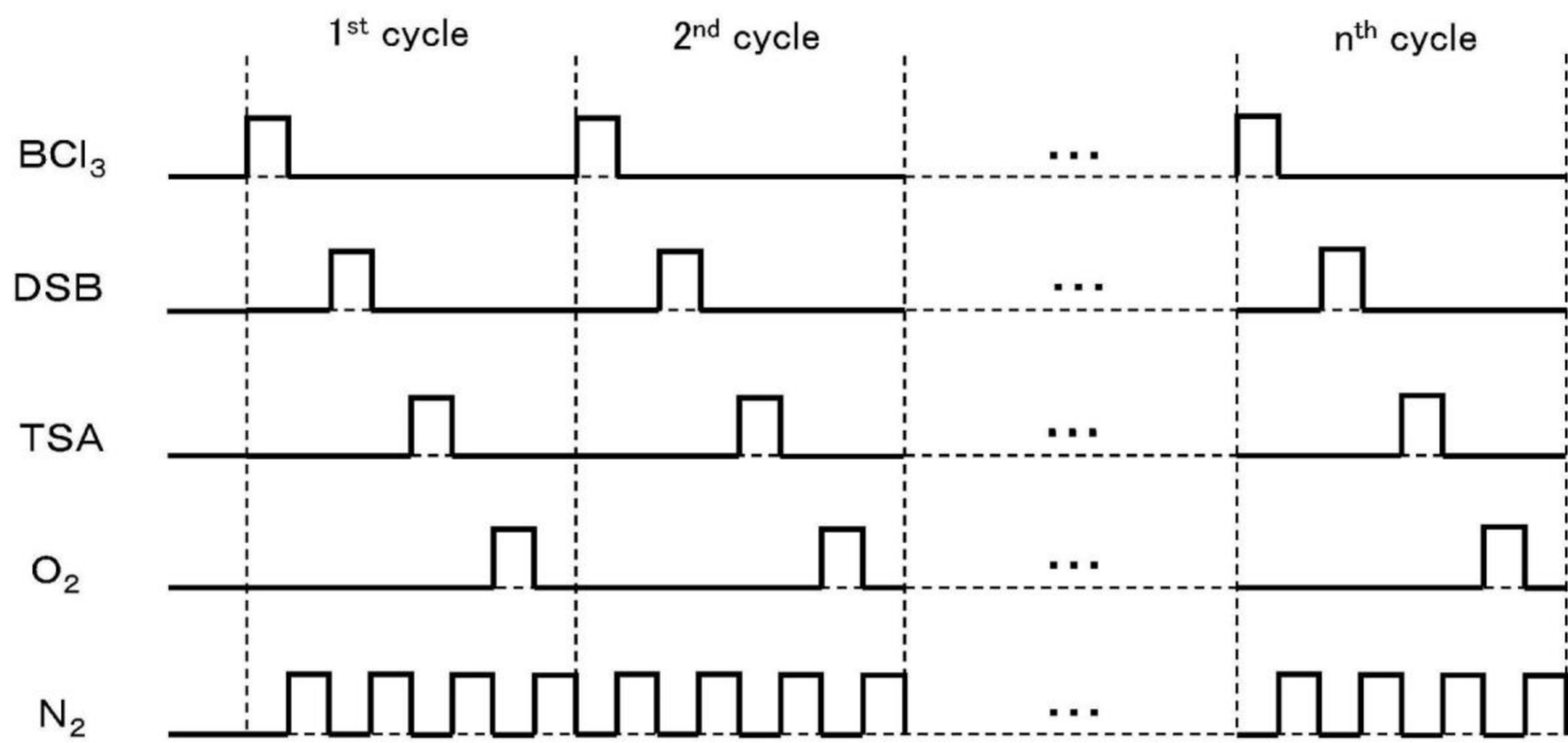
【圖 2】



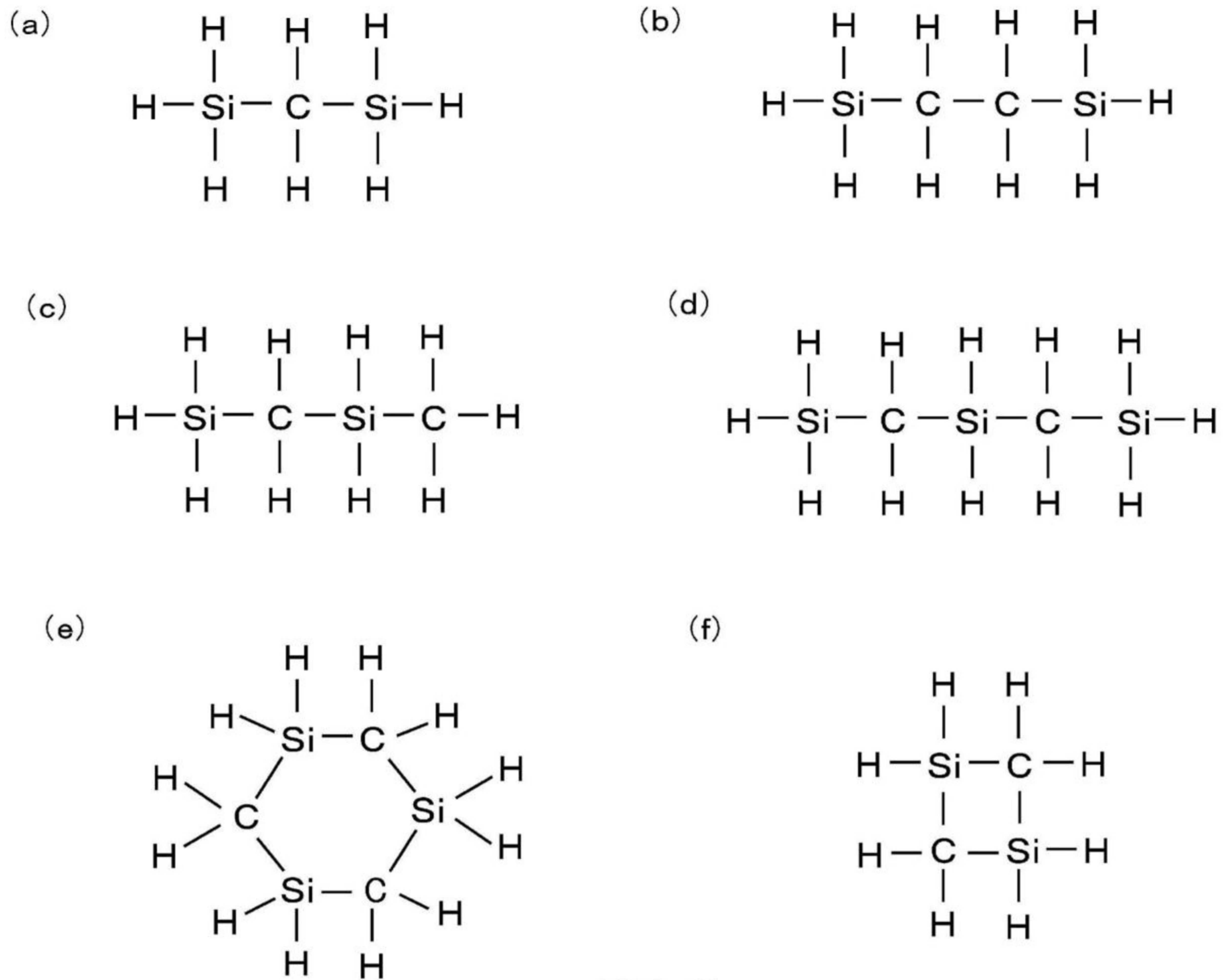
【圖 3】



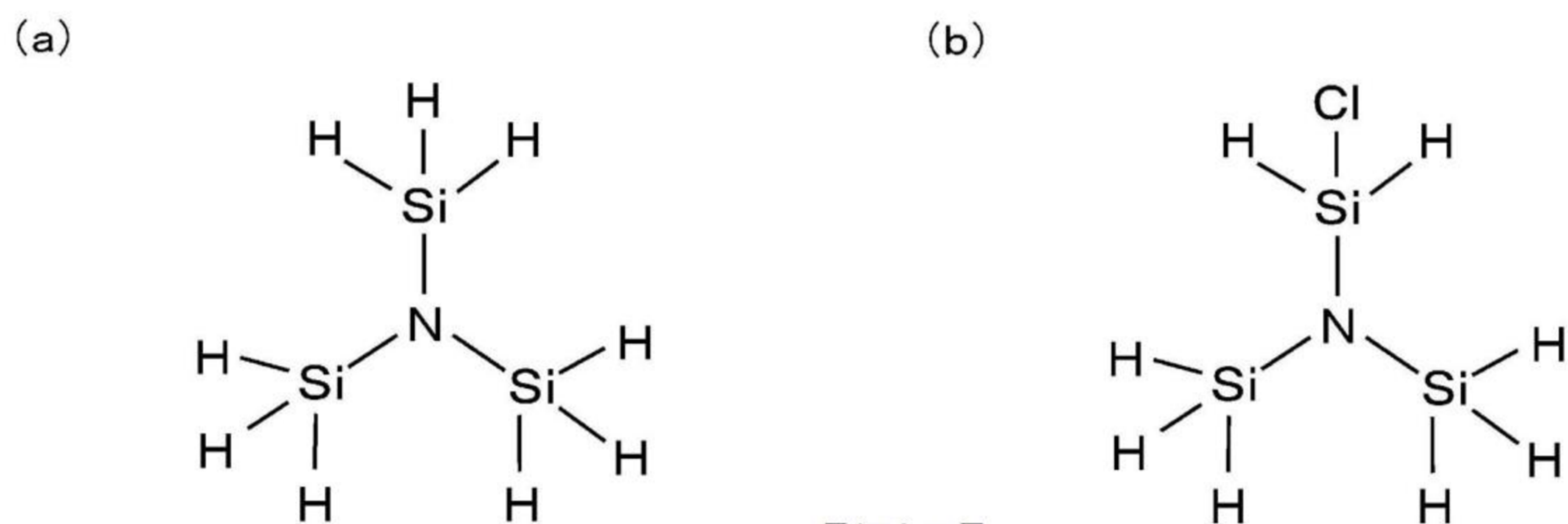
【圖 4】



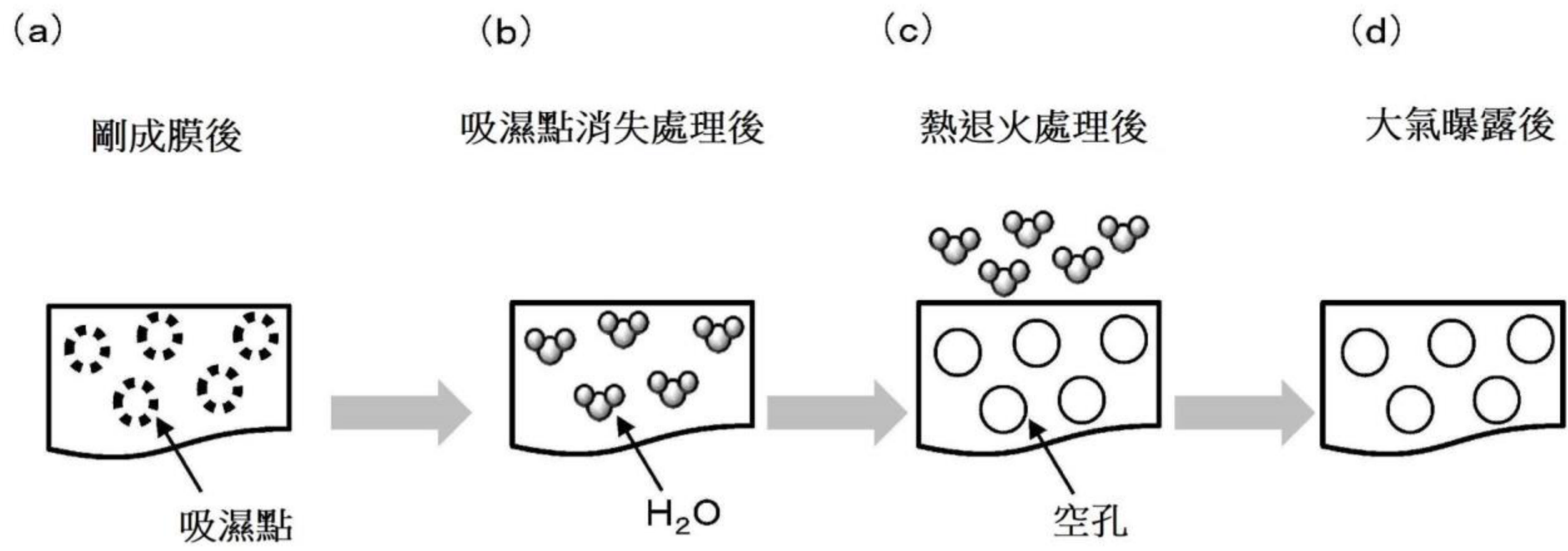
【圖 5】



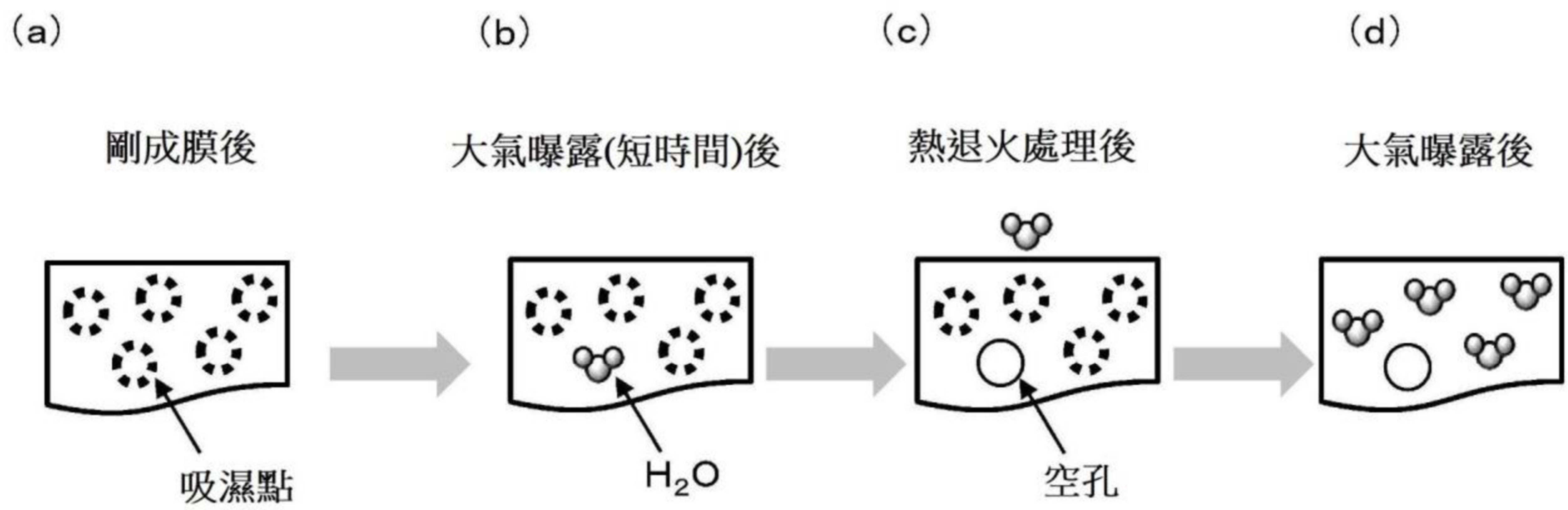
【圖 6】



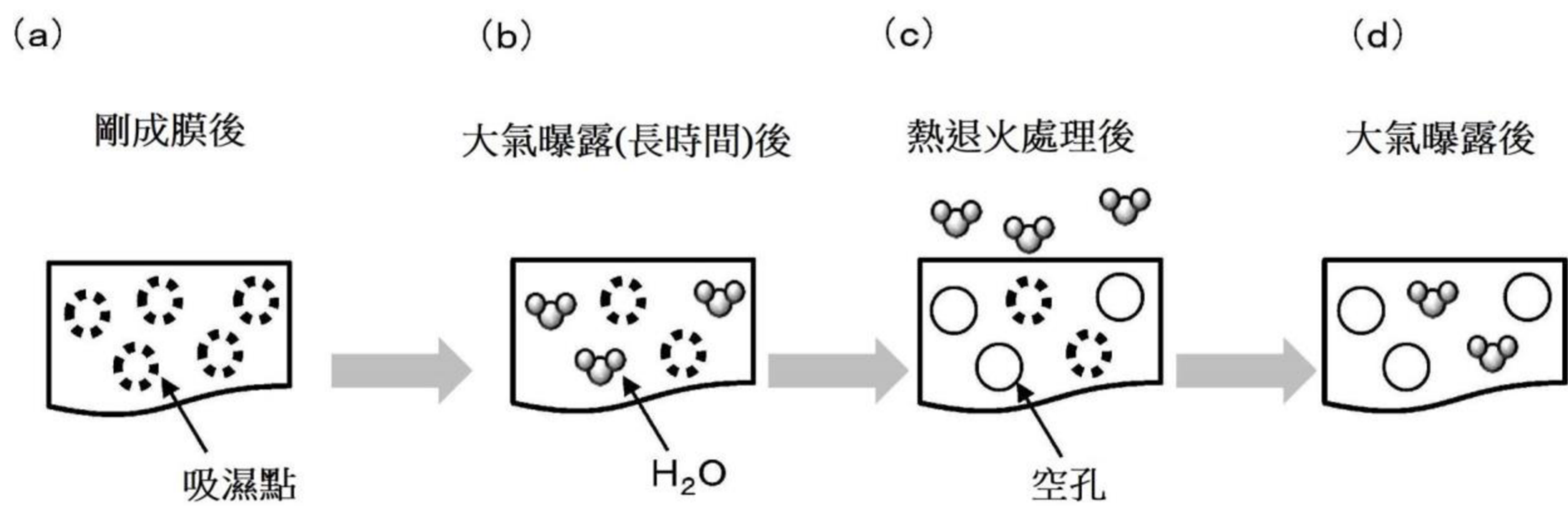
【圖 7】



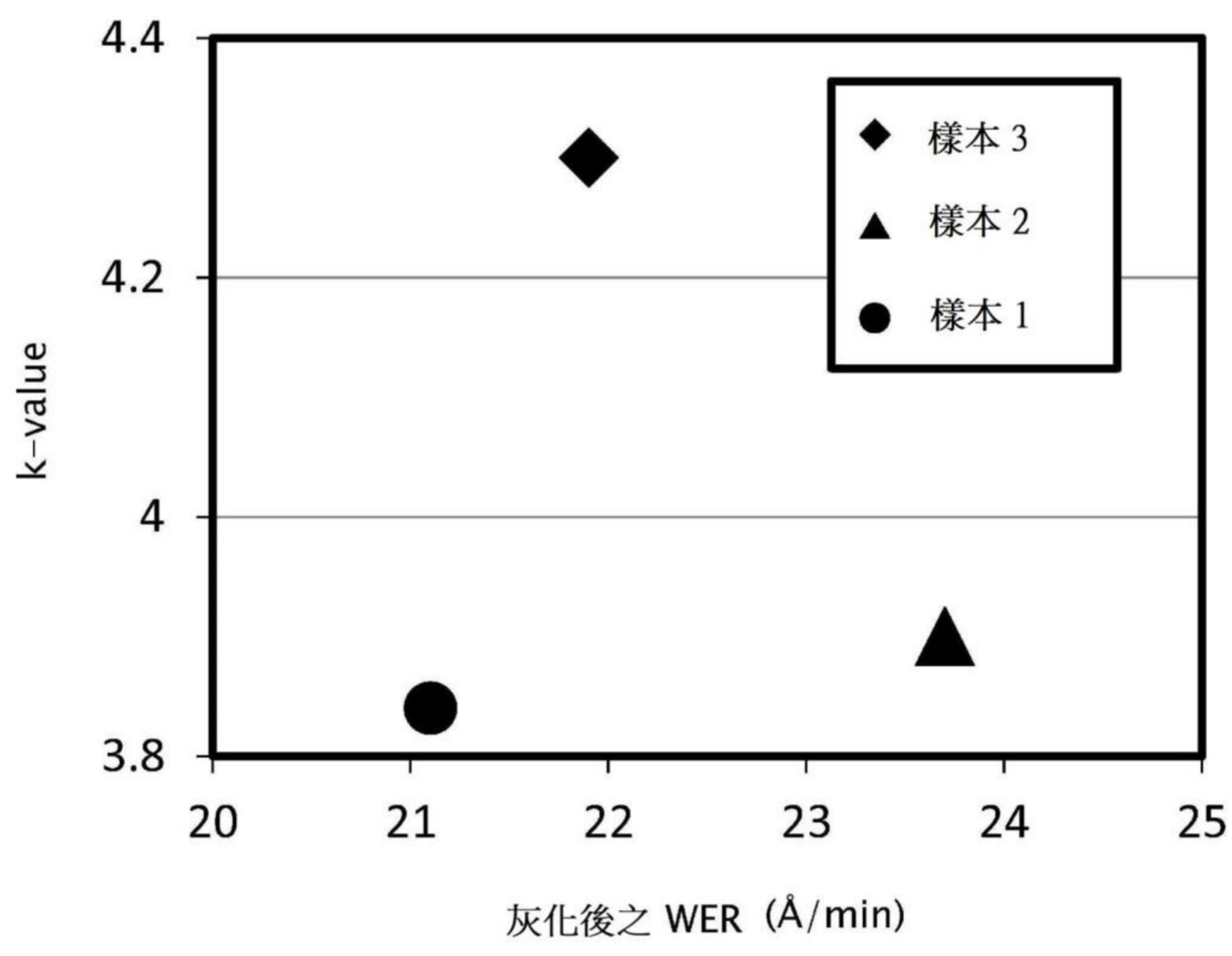
【圖 8】



【圖 9】



【圖 10】



【圖 11】