

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7135190号  
(P7135190)

(45)発行日 令和4年9月12日(2022.9.12)

(24)登録日 令和4年9月2日(2022.9.2)

(51)国際特許分類	F I			
H 0 1 L 21/316 (2006.01)	H 0 1 L 21/316	S		
H 0 1 L 21/318 (2006.01)	H 0 1 L 21/318	B		
C 2 3 C 16/04 (2006.01)	C 2 3 C 16/04			
H 0 1 L 21/31 (2006.01)	H 0 1 L 21/31	B		
	H 0 1 L 21/31	E		
請求項の数 21 (全31頁)				

(21)出願番号	特願2021-158822(P2021-158822)	(73)特許権者	318009126 株式会社 KOKUSAI ELECTRIC 東京都千代田区神田鍛冶町3丁目4番地
(22)出願日	令和3年9月29日(2021.9.29)	(74)代理人	100145872 弁理士 福岡 昌浩
(62)分割の表示	特願2019-140991(P2019-140991)の分割	(74)代理人	100091362 弁理士 阿仁屋 節雄
原出願日	令和1年7月31日(2019.7.31)	(72)発明者	早稲田 崇之 富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株式会社 KOKUSAI ELECTRIC 内
(65)公開番号	特開2022-23076(P2022-23076A)	(72)発明者	中川 崇 富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株式会社 KOKUSAI ELECTRIC
(43)公開日	令和4年2月7日(2022.2.7)		最終頁に続く
審査請求日	令和3年9月29日(2021.9.29)		

(54)【発明の名称】 半導体装置の製造方法、基板処理方法、基板処理装置、およびプログラム

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 酸素非含有の第1下地と、酸素を含有する第2下地と、酸素及び窒素非含有の第3下地と、を表面に有する基板に対して処理ガスを供給することで、前記第3下地の表面に保護膜を形成する工程と、

(b) 前記第3下地の表面に前記保護膜を形成した後の前記基板に対して、シリコンが存在する雰囲気中で、フッ素含有ガスを供給することで、前記第2下地の表面をフッ素終端させるように改質させる工程と、

(c) 前記第2下地の表面を改質させた後の前記基板に対して成膜ガスを供給することで、前記第1下地の表面上に膜を形成する工程と、

を有する半導体装置の製造方法。

【請求項2】

前記保護膜は酸素を含有する請求項1に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項3】

(a) では、前記処理ガスとして酸素含有ガスを供給し、前記第3下地の表面を酸化させることで、前記保護膜を形成する請求項1または2に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項4】

(a) では、前記第3下地の表面をドライ酸化により酸化させる請求項3に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項5】

( a )では、大気圧未満の圧力下で、前記第 3 下地の表面を酸化させる請求項 3 または 4 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 6】

( a )では、前記第 1 下地の表面が酸化されない条件下で、前記第 3 下地の表面を酸化させる請求項 3 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 7】

( a )では、前記第 1 下地の表面に前記保護膜が形成されない条件下で、前記第 3 下地の表面に前記保護膜を形成する請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 8】

( b )では、前記保護膜の表面もフッ素終端させるように改質させる請求項 2 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 9】

( b )では、前記第 2 下地の表面を、エッチングさせることなくフッ素終端させるように改質させる請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 10】

( b )は、

( b 1 ) 前記第 2 下地の表面にシリコンを吸着させる工程と、

( b 2 ) 前記第 2 下地の表面に吸着させたシリコンと、前記フッ素含有ガスとを反応させて、前記第 2 下地の表面をフッ素終端させる工程と、

を有する請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 11】

( b 1 )では、前記保護膜の表面にもシリコンを吸着させ、

( b 2 )では、前記保護膜の表面に吸着させたシリコンと、前記フッ素含有ガスとを反応させて、前記保護膜の表面をもフッ素終端させる請求項 10 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 12】

( b )は、

( b 1 ) 前記基板に対してアミノシラン系ガスを供給する工程と、

( b 2 ) 前記基板に対して前記フッ素含有ガスを供給する工程と、

を有する請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 13】

( a )を行う前に、( d )前記基板の表面に形成された自然酸化膜を除去する工程を更に有する請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 14】

( d )では、前記第 1 下地の素材を剥き出しにして露出させる請求項 13 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 15】

( d )では、前記第 3 下地の素材を剥き出しにして露出させる請求項 14 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 16】

前記第 1 下地は窒化膜を含み、前記第 2 下地は酸化膜を含み、前記第 3 下地は半導体物質を含む請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 17】

前記第 1 下地はシリコンおよび窒素を含有し、前記第 2 下地はシリコンおよび酸素を含有し、前記第 3 下地はシリコンを含有する請求項 1 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 18】

前記第 1 下地はシリコン窒化膜を含み、前記第 2 下地はシリコン酸化膜を含み、前記第 3 下地は単結晶シリコン、エピタキシャルシリコン膜、多結晶シリコン膜、またはアモル

10

20

30

40

50

ファスシリコン膜を含む請求項 1 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 19】

(a) 酸素非含有の第 1 下地と、酸素を含有する第 2 下地と、酸素及び窒素非含有の第 3 下地と、を表面に有する基板に対して処理ガスを供給することで、前記第 3 下地の表面に保護膜を形成する工程と、

(b) 前記第 3 下地の表面に前記保護膜を形成した後の前記基板に対して、シリコンが存在する雰囲気下で、フッ素含有ガスを供給することで、前記第 2 下地の表面をフッ素終端させるように改質させる工程と、

(c) 前記第 2 下地の表面を改質させた後の前記基板に対して成膜ガスを供給することで、前記第 1 下地の表面上に膜を形成する工程と、

を有する基板処理方法。

10

【請求項 20】

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処理ガスを供給する処理ガス供給系と、

前記処理室内の基板に対してフッ素含有ガスを供給するフッ素含有ガス供給系と、

前記処理室内の基板に対して成膜ガスを供給する成膜ガス供給系と、

前記処理室内において、(a) 酸素非含有の第 1 下地と、酸素を含有する第 2 下地と、酸素及び窒素非含有の第 3 下地と、を表面に有する基板に対して前記処理ガスを供給することで、前記第 3 下地の表面に保護膜を形成する処理と、(b) 前記第 3 下地の表面に前記保護膜を形成した後の前記基板に対して、シリコンが存在する雰囲気下で、前記フッ素含有ガスを供給することで、前記第 2 下地の表面をフッ素終端させるように改質させる処理と、(c) 前記第 2 下地の表面を改質させた後の前記基板に対して前記成膜ガスを供給することで、前記第 1 下地の表面上に膜を形成する処理と、を行わせるように、前記処理

20

ガス供給系、前記フッ素含有ガス供給系、および前記成膜ガス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 21】

(a) 酸素非含有の第 1 下地と、酸素を含有する第 2 下地と、酸素及び窒素非含有の第 3 下地と、を表面に有する基板に対して処理ガスを供給することで、前記第 3 下地の表面に保護膜を形成する手順と、

30

(b) 前記第 3 下地の表面に前記保護膜を形成した後の前記基板に対して、シリコンが存在する雰囲気下で、フッ素含有ガスを供給することで、前記第 2 下地の表面をフッ素終端させるように改質させる手順と、

(c) 前記第 2 下地の表面を改質させた後の前記基板に対して成膜ガスを供給することで、前記第 1 下地の表面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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、半導体装置の製造方法、基板処理方法、基板処理装置、およびプログラムに関する。

40

【背景技術】

【0002】

半導体装置の製造工程の一工程として、基板の表面に露出した複数種類の下地のうち特定の下地の表面上に選択的に膜を成長させて形成する処理（以下、この処理を選択成長または選択成膜ともいう）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】

【文献】特開 2013 - 243193 号公報

50

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

本開示の目的は、下地の表面へのダメージを抑制しつつ、上述した選択成長における選択性を高めることが可能な技術を提供することにある。

## 【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) 酸素非含有の第1下地と、酸素を含有する第2下地と、酸素及び窒素非含有の第3下地と、が表面に露出した基板に対して処理ガスを供給することで、前記第3下地の表面に保護膜を形成する工程と、

(b) 前記第3下地の表面に前記保護膜を形成した後の前記基板に対してフッ素含有ガスを供給することで、前記第2下地の表面をフッ素終端させるように改質させる工程と、

(c) 前記第2下地の表面を改質させた後の前記基板に対して成膜ガスを供給することで、前記第1下地の表面上に選択的に膜を形成する工程と、

を行う技術が提供される。

## 【発明の効果】

## 【0006】

本開示によれば、下地の表面へのダメージを抑制しつつ、上述した選択成長における選択性を高めることが可能となる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0007】

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

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

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

【図4】図4は、本開示の一態様の選択成長における処理シーケンスを示す図である。

【図5】図5(a)は、洗浄処理前のウエハ200の表面における断面部分拡大図である。図5(b)は、表面に、シリコン窒化膜を含む下地200a、シリコン酸化膜を含む下地200b、およびシリコンを含む下地200cがそれぞれ露出した洗浄処理後のウエハ200の表面における断面部分拡大図である。図5(c)は、酸素含有ガスを供給することで、下地200cの表面に保護膜200eを形成した後のウエハ200の表面における断面部分拡大図である。図5(d)は、アミノシラン系ガスを供給することで、下地200bおよび保護膜200eのそれぞれの表面にシリコンを選択的に吸着させた後のウエハ200の表面における断面部分拡大図である。図5(e)は、フッ素含有ガスを供給することで、シリコンを吸着させた下地200bおよび保護膜200eのそれぞれの表面を、選択的に改質させた後のウエハ200の表面における断面部分拡大図である。図5(f)は、下地200aの表面上にシリコン窒化膜を選択的に形成した後のウエハ200の表面における断面部分拡大図である。図5(g)は、図5(f)に示すウエハ200を大気暴露した後のウエハ200の表面における断面部分拡大図である。

## 【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4を参照しながら説明する。

## 【0009】

## (1) 基板処理装置の構成

図1に示すように、処理炉202は加熱機構(温度調整部)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

10

20

30

40

50

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（ $\text{SiO}_2$ ）または炭化シリコン（ $\text{SiC}$ ）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（ $\text{SUS}$ ）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。

10

#### 【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  $\text{SiC}$  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。

20

#### 【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（ $\text{MFC}$ ）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～232c のバルブ 243a～243c よりも下流側には、ガス供給管 232d～232h がそれぞれ接続されている。ガス供給管 232d～232h には、ガス流の上流側から順に、 $\text{MFC}$  241d～241h およびバルブ 243d～243h がそれぞれ設けられている。ガス供給管 232a～232h は、例えば、 $\text{SUS}$  等の金属材料により構成されている。

30

#### 【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。

40

#### 【0014】

50

ガス供給管 232a からは、ウエハ 200 上に形成される膜を構成する主元素としてのシリコン (Si) とハロゲン元素とを含むガス、すなわち、ハロシラン系ガスが、MFC 241a、バルブ 243a、ノズル 249a を介して処理室 201 内へ供給される。ハロシラン系ガスは、成膜ガス、すなわち、Si ソース (原料ガス) として作用する。ハロゲン元素には、塩素 (Cl)、フッ素 (F)、臭素 (Br)、ヨウ素 (I) 等が含まれる。ハロシラン系ガスとしては、例えば、Si および Cl を含むクロロシラン系ガスを用いることができ、例えば、シリコンテトラクロライド (SiCl<sub>4</sub>) ガスを用いることができる。

【0015】

ガス供給管 232b からは、フッ素 (F) 含有ガスが、MFC 241b、バルブ 243b、ノズル 249b を介して処理室 201 内へ供給される。フッ素含有ガスとしては、例えば、フッ素 (F<sub>2</sub>) ガスを用いることができる。

10

【0016】

ガス供給管 232c からは、窒素 (N) 含有ガスである窒化水素系ガスが、MFC 241c、バルブ 243c、ノズル 249c を介して処理室 201 内へ供給される。窒化水素系ガスは、成膜ガス、すなわち、N ソース (窒化ガス、窒化剤) として作用する。窒化水素系ガスとしては、例えば、アンモニア (NH<sub>3</sub>) ガスを用いることができる。

【0017】

ガス供給管 232g からは、Si とアミノ基とを含むガスであるアミノシラン系ガスが、MFC 241g、バルブ 243g、ガス供給管 232c、ノズル 249c を介して処理室 201 内へ供給される。

20

【0018】

アミノシラン系ガスとしては、例えば、組成式中に (1 分子中に) 1 つのアミノ基を含む原料であるモノアミノシラン (SiH<sub>3</sub>R) ガスを用いることができる。ここで、R は、1 つの N 原子に、1 つ以上の C 原子を含む炭化水素基が 1 つまたは 2 つ配位したアミノ基 (NH<sub>2</sub> で表されるアミノ基の H の一方または両方を 1 つ以上の C 原子を含む炭化水素基で置換したもの) を表している。アミノ基の一部を構成する炭化水素基が 1 つの N に 2 つ配位している場合は、その 2 つが同一の炭化水素基であってもよいし、異なる炭化水素基であってもよい。また、炭化水素基は、二重結合や三重結合等の不飽和結合を含んでもよい。また、アミノ基は環状構造を有していてもよい。アミノ基は、SiH<sub>3</sub>R 分子の中心原子である Si に結合していることから、このアミノ基を、リガンド (配位子) またはアミノリガンドともいう。

30

【0019】

SiH<sub>3</sub>R ガスとしては、例えば、エチルメチルアミノシラン (SiH<sub>3</sub>[N(CH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)] ) ガス、ジメチルアミノシラン (SiH<sub>3</sub>[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]) ガス、ジイソプロピルアミノシラン (SiH<sub>3</sub>[N(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>]) ガス、ジセカンダリブチルアミノシラン (SiH<sub>3</sub>[H(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>]) ガス、ジメチルピペリジノシラン (SiH<sub>3</sub>[NC<sub>5</sub>H<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]) ガス、ジエチルピペリジノシラン (SiH<sub>3</sub>[NC<sub>5</sub>H<sub>8</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]) ガスを用いることができる。

【0020】

ガス供給管 232h からは、酸素 (O) 含有ガスが、MFC 241h、バルブ 243h、ガス供給管 232a、ノズル 249a を介して処理室 201 内へ供給される。O 含有ガスは、処理ガス、すなわち、酸化剤として作用する。O 含有ガスとしては、例えば酸素 (O<sub>2</sub>) ガスを用いることができる。

40

【0021】

ガス供給管 232d ~ 232f からは、不活性ガスとして、例えば、窒素 (N<sub>2</sub>) ガスが、それぞれ MFC 241d ~ 241f、バルブ 243d ~ 243f、ガス供給管 232a ~ 232c、ノズル 249a ~ 249c を介して処理室 201 内へ供給される。N<sub>2</sub> 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。

【0022】

50

主に、ガス供給管 2 3 2 a , 2 3 2 c、M F C 2 4 1 a , 2 4 1 c、バルブ 2 4 3 a , 2 4 3 c により、成膜ガス供給系（原料ガス供給系、反応ガス供給系）が構成される。主に、ガス供給管 2 3 2 h、M F C 2 4 1 h、バルブ 2 4 3 h により、処理ガス供給系（酸素含有ガス供給系）が構成される。主に、ガス供給管 2 3 2 g、M F C 2 4 1 g、バルブ 2 4 3 g により、アミノシラン系ガス供給系が構成される。主に、ガス供給管 2 3 2 b、M F C 2 4 1 b、バルブ 2 4 3 b により、フッ素含有ガス供給系が構成される。主に、ガス供給管 2 3 2 d ~ 2 3 2 f、M F C 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。

#### 【 0 0 2 3 】

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 h や M F C 2 4 1 a ~ 2 4 1 h 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 h 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 h 内への各種ガスの供給動作、すなわち、バルブ 2 4 3 a ~ 2 4 3 h の開閉動作や M F C 2 4 1 a ~ 2 4 1 h 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 h 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。

#### 【 0 0 2 4 】

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 2 4 5 および圧力調整器（圧力調整部）としての A P C（A u t o P r e s s u r e C o n t r o l l e r）バルブ 2 4 4 を介して、真空排気装置としての真空ポンプ 2 4 6 が接続されている。A P C バルブ 2 4 4 は、真空ポンプ 2 4 6 を作動させた状態で弁を開閉することで、処理室 2 0 1 内の真空排気および真空排気停止を行うことができ、更に、真空ポンプ 2 4 6 を作動させた状態で、圧力センサ 2 4 5 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 2 0 1 内の圧力を調整することができるように構成されている。主に、排気管 2 3 1、A P C バルブ 2 4 4、圧力センサ 2 4 5 により、排気系が構成される。真空ポンプ 2 4 6 を排気系に含めて考えてもよい。

#### 【 0 0 2 5 】

マニホールド 2 0 9 の下方には、マニホールド 2 0 9 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 2 1 9 が設けられている。シールキャップ 2 1 9 は、例えば S U S 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 2 1 9 の上面には、マニホールド 2 0 9 の下端と当接するシール部材としての O リング 2 2 0 b が設けられている。

#### 【 0 0 2 6 】

シールキャップ 2 1 9 の下方には、後述するポート 2 1 7 を回転させる回転機構 2 6 7 が設置されている。回転機構 2 6 7 の回転軸 2 5 5 は、例えば S U S 等の金属材料により構成され、シールキャップ 2 1 9 を貫通してポート 2 1 7 に接続されている。回転機構 2 6 7 は、ポート 2 1 7 を回転させることでウエハ 2 0 0 を回転させるように構成されている。シールキャップ 2 1 9 は、反応管 2 0 3 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 1 1 5 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 1 1 5 は、シールキャップ 2 1 9 を昇降させることで、ウエハ 2 0 0 を処理室 2 0 1 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。

## 【0027】

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。

## 【0028】

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。

10

## 【0029】

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。

## 【0030】

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

20

## 【0031】

記憶装置121cは、例えばフラッシュメモリ、HDD（Hard Disk Drive）等で構成されている。記憶装置121c内には、基板処理装置の動作を制御する制御プログラムや、後述する基板処理の手順や条件等が記載されたプロセスレシピ等が、読み出し可能に格納されている。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。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。

30

## 【0032】

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

40

## 【0033】

CPU121aは、記憶装置121cから制御プログラムを読み出して実行すると共に、入出力装置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ように構成されている。CPU121aは、読み出したレシピの内容に沿うように、MFC241a～241hによる各種ガスの流量調整動作、バルブ243a～243h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

50



ルブ 2 4 4 による圧力調整動作、真空ポンプ 2 4 6 の起動および停止、温度センサ 2 6 3 に基づくヒータ 2 0 7 の温度調整動作、回転機構 2 6 7 によるポート 2 1 7 の回転および回転速度調節動作、ポートエレベータ 1 1 5 によるポート 2 1 7 の昇降動作、シャッタ開閉機構 1 1 5 s によるシャッタ 2 1 9 s の開閉動作等を制御するように構成されている。

#### 【 0 0 3 4 】

コントローラ 1 2 1 は、外部記憶装置 1 2 3 に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、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ってもよい。

10

#### 【 0 0 3 5 】

##### ( 2 ) 基板処理工程

上述の基板処理装置を用い、半導体装置の製造工程の一工程として、基板としてのウエハ 2 0 0 の表面に露出した複数種類の下地のうち特定の下地の表面上に選択的に膜を成長させて形成する選択成長（選択成膜）の処理シーケンス例について、主に、図 4、図 5 ( a ) ~ 図 5 ( g ) を用いて説明する。以下の説明において、基板処理装置を構成する各部の動作はコントローラ 1 2 1 により制御される。

20

#### 【 0 0 3 6 】

図 4 に示す処理シーケンスでは、

表面に、シリコン窒化膜 ( Si N 膜 ) を含む O 非含有の第 1 下地 ( 下地 2 0 0 a ) と、シリコン酸化膜 ( Si O 膜 ) を含む O を含有する第 2 下地 ( 下地 2 0 0 b ) と、単結晶シリコン ( Si ) を含む O 及び N 非含有の第 3 下地 ( 下地 2 0 0 c ) と、が露出したウエハ 2 0 0 に対して処理ガスとして O<sub>2</sub> ガスを供給することで、下地 2 0 0 c の表面に保護膜 2 0 0 e として Si O 膜を形成するステップ A と、

下地 2 0 0 c の表面に保護膜 2 0 0 e を形成した後のウエハ 2 0 0 に対してアミノシラン系ガスとして Si H<sub>3</sub> R ガスを供給することで、下地 2 0 0 b および保護膜 2 0 0 e のそれぞれの表面に Si H<sub>3</sub> R ガスに含まれる Si を吸着させるステップ B と、

30

下地 2 0 0 b および保護膜 2 0 0 e のそれぞれの表面に Si を吸着させた後のウエハ 2 0 0 に対してフッ素含有ガスとして F<sub>2</sub> ガスを供給することで、下地 2 0 0 b および保護膜 2 0 0 e のそれぞれの表面に吸着させた Si と F<sub>2</sub> ガスとを反応させて、下地 2 0 0 b および保護膜 2 0 0 e の表面を改質させるステップ C と、

下地 2 0 0 b および保護膜 2 0 0 e のそれぞれの表面を改質させた後のウエハ 2 0 0 に対して成膜ガスとして Si Cl<sub>4</sub> ガスおよび NH<sub>3</sub> ガスを供給することで、下地 2 0 0 a の表面上に、膜として、Si および N を含む膜である Si N 膜を選択的に形成するステップ D と、を行う。

#### 【 0 0 3 7 】

なお、図 4 は、ステップ D において、ウエハ 2 0 0 に対して Si Cl<sub>4</sub> ガスを供給するステップ D 1 と、ウエハ 2 0 0 に対して NH<sub>3</sub> ガスを供給するステップ D 2 と、を非同時に行うサイクルを所定回数 ( n 回、 n は 1 以上の整数 ) 行う例を示している。

40

#### 【 0 0 3 8 】

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。以下の他の態様等の説明においても、同様の表記を用いる。

#### 【 0 0 3 9 】

O<sub>2</sub> Si H<sub>3</sub> R F<sub>2</sub> ( Si Cl<sub>4</sub> NH<sub>3</sub> ) × n Si N

#### 【 0 0 4 0 】

本明細書において「ウエハ」という言葉を用いた場合は、ウエハそのものを意味する場

50

合や、ウエ八とその表面に形成された所定の層や膜との積層体を意味する場合がある。本明細書において「ウエ八の表面」という言葉を用いた場合は、ウエ八そのものの表面を意味する場合や、ウエ八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「ウエ八上に所定の層を形成する」と記載した場合は、ウエ八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、ウエ八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、「ウエ八」という言葉を用いた場合と同義である。

#### 【0041】

(ウエ八チャージおよびポートロード)

複数枚のウエ八200がポート217に装填(ウエ八チャージ)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、複数枚のウエ八200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、O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。

#### 【0042】

図5(a)に示すように、ウエ八200の表面には、複数種類の下地、ここでは一例として、O非含有膜すなわち非酸化膜である窒化膜としてのSiN膜を含む下地200aと、O含有膜すなわち酸化膜としてのSiO膜を含む下地200bと、O及びN非含有物質としての単結晶Siを含む下地200cと、が予め露出した状態となっている。すなわち、ここでは、下地200aが絶縁性物質(絶縁体)であるSiN膜により構成され、下地200bが絶縁性物質(絶縁体)であるSiO膜により構成され、下地200cが半導体物質である単結晶Siにより構成される例を示している。なお、図5(a)に示すように、ウエ八200の表面に自然酸化膜200dが形成されている場合は、事前に、すなわち、ポートロード前に、ウエ八200に対して例えば希釈フッ酸(DHF)水溶液、すなわち、フッ化水素(HF)水溶液を用いた洗浄処理(DHF洗浄)を行い、ウエ八200の表面に形成された自然酸化膜200dを除去する(自然酸化膜除去)。具体的には、ウエ八200に対してDHF洗浄を行い、図5(b)に示すように、下地200aの表面に形成された自然酸化膜200dを除去することにより、下地200aの最表面で下地200aの素材すなわちSiN膜を剥き出しにして露出させる。これにより、後述するステップDにおいて下地200aの表面での均一な処理が可能となる。下地200aの表面に形成された自然酸化膜200dを除去する際、ウエ八200の表面に露出した下地200cの表面に形成された自然酸化膜200dも除去され、下地200cの最表面で下地200cの素材すなわち単結晶Siも剥き出しになり露出される。これにより、後述するステップAにおいて下地200cの表面への均一な処理が可能となる。

#### 【0043】

(圧力調整および温度調整)

処理室201内、すなわち、ウエ八200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内のウエ八200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によるウエ八200の回転を開始する。処理室201内の排気、ウエ八200の加熱および回転は、いずれも、少なくともウエ八200に対する処理が終了するまでの間は継続して行われる。

#### 【0044】

(選択成長)

その後、次のステップA~Dを順次行う。

#### 【0045】

10

20

30

40

50

## [ステップA]

このステップでは、処理室201のウエハ200、すなわち、図5(b)に示すように、表面に下地200aと下地200bと下地200cとが露出したウエハ200に対してO<sub>2</sub>ガスを供給する。

## 【0046】

具体的には、バルブ243hを開き、ガス供給管232h内へO<sub>2</sub>ガスを流す。O<sub>2</sub>ガスは、MFC241hにより流量調整され、ガス供給管232a、ノズル249aを介して処理室201内へ供給され、排気口231aより排気される。このとき、ウエハ200に対してO<sub>2</sub>ガスが供給される(O<sub>2</sub>ガス供給)。このとき、バルブ243e, 243fを開き、ノズル249b, 249cのそれぞれを介して処理室201内へN<sub>2</sub>ガスを供給する。N<sub>2</sub>ガスの供給は不実施としてもよい。

10

## 【0047】

本ステップにおける処理条件としては、

O<sub>2</sub>ガス供給流量：10～10000sccm、好ましくは100～10000sccm

O<sub>2</sub>ガス供給時間：1～180分、好ましくは1～60分

N<sub>2</sub>ガス供給流量(ガス供給管毎)：0～10000sccm、好ましくは100～10000sccm

処理温度：室温(25)～600、好ましくは50～550

処理圧力：1～大気圧(101325Pa)、好ましくは10～5000Pa、より好ましくは100～1000Pa

20

が例示される。ここで述べた条件は、下地200aの表面が酸化されることなく下地200cが酸化される条件である。

## 【0048】

なお、本明細書における「1～101325Pa」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、「1～101325Pa」とは「1Pa以上101325Pa以下」を意味する。他の数値範囲についても同様である。

## 【0049】

上述の条件下でウエハ200に対してO<sub>2</sub>ガスを供給することにより、図5(c)に示すように、下地200aの表面の酸化を抑制しつつ、下地200cの表面を選択的(優先的)に酸化させることが可能となる。下地200cの表面が酸化されることで、下地200cの表面に、保護膜200eとして、SiO膜が形成される。このとき、下地200bはSiO膜により構成されることから、下地200bの表面が酸化されることはなく、その表面に保護膜200eが新たに形成されることはない。このような選択的(優先的)な酸化が可能となるのは、本ステップにおける処理条件を、下地200aの表面が酸化されない条件、すなわち下地200aの表面に酸化膜(SiO膜またはSiON膜)が形成されない条件としているためである。本ステップでは、下地200aの表面が酸化されない条件下でドライ酸化を行うことにより、下地200cの表面のみを選択的に酸化させる、すなわち、下地200cの表面にのみ保護膜200eとしてのSiO膜を選択的に形成することが可能となる。また、本ステップでは、大気圧未満の圧力条件下(真空雰囲気下、減圧雰囲気下)で下地200cの表面を酸化させることにより、下地200cの表面に形成される保護膜200eの膜厚制御性、膜厚均一性を向上させることが可能となる。

30

40

## 【0050】

下地200cの表面に形成された保護膜200eは、後述するステップCにおけるF<sub>2</sub>ガス供給時に下地200cを保護する膜として機能する。後述するステップCにおいて下地200cの表面にF<sub>2</sub>ガスが接触すると、下地200cの表面がエッチングされ、エッチングダメージを受けることがある。下地200cの表面に保護膜200eを形成することにより、ステップCにおいて下地200cの表面にF<sub>2</sub>ガスが接触することを防止できることから、下地200cの表面のエッチングを抑制することができ、下地200cの表面へのエッチングダメージを抑制することが可能となる。なお、保護膜200eは、ステ

50

ップB, Cにおけるそれぞれの処理に悪影響を与えることはない。

【0051】

本ステップで形成される保護膜200eの膜厚は10程度であり、この膜厚は、DHF洗浄前に下地200cの表面に形成されていた自然酸化膜200dの膜厚に比べて、薄い。このように保護膜200eの膜厚が薄くても、保護膜200eの膜厚均一性が自然酸化膜の膜厚均一性よりも、はるかに高いことから、後述するステップCのF<sub>2</sub>ガス供給時における下地200cの表面へのF<sub>2</sub>ガスの接触を十分に抑制することが可能となる。

【0052】

下地200cの表面に保護膜200eを形成した後、バルブ243hを閉じ、処理室201内へのO<sub>2</sub>ガスの供給を停止する。そして、処理室201内を真空排気し、処理室201内に残留するガス等を処理室201内から排除する。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N<sub>2</sub>ガスを供給する。ノズル249a~249cより供給されるN<sub>2</sub>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)。

10

【0053】

O含有ガスとしては、O<sub>2</sub>ガスの他、亜酸化窒素(N<sub>2</sub>O)ガス、一酸化窒素(NO)ガス、二酸化窒素(NO<sub>2</sub>)ガス、オゾン(O<sub>3</sub>)ガス、水蒸気(H<sub>2</sub>Oガス)、一酸化炭素(CO)ガス、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)ガス等のO含有ガスを用いることができる。

【0054】

不活性ガスとしては、N<sub>2</sub>ガスの他、Arガス、Heガス、Neガス、Xeガス等の希ガス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。

20

【0055】

[ステップB]

ステップAが終了した後、処理室201内のウエハ200、すなわち、下地200cの表面に保護膜200eを形成した後のウエハ200に対してSiH<sub>3</sub>Rガスを供給する。

【0056】

具体的には、バルブ243gを開き、ガス供給管232g内へSiH<sub>3</sub>Rガスを流す。SiH<sub>3</sub>Rガスは、MFC241gにより流量調整され、ガス供給管232c、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に対してSiH<sub>3</sub>Rガスが供給される(SiH<sub>3</sub>Rガス供給)。このとき、バルブ243d, 243eを開き、ノズル249a, 249bのそれぞれを介して処理室201内へN<sub>2</sub>ガスを供給する。N<sub>2</sub>ガスの供給は不実施としてもよい。

30

【0057】

本ステップにおける処理条件としては、

SiH<sub>3</sub>Rガス供給流量：1~2000sccm、好ましくは1~500sccm

SiH<sub>3</sub>Rガス供給時間：1秒~60分

N<sub>2</sub>ガス供給流量(ガス供給管毎)：0~10000sccm

処理温度：室温(25)~600、好ましくは室温~450

処理圧力：1~2000Pa、好ましくは1~1000Pa

が例示される。ここで述べた条件は、処理室201内においてSiH<sub>3</sub>Rガスが気相分解(熱分解)しない条件である。なお、下地200bおよび保護膜200eは全域(全面)にわたり水酸基(OH)終端された表面を有している。下地200aは多くの領域がOH終端されていない表面、すなわち、一部の領域がOH終端された表面を有している。

40

【0058】

上述の条件下でウエハ200に対してSiH<sub>3</sub>Rガスを供給することにより、図5(d)に示すように、SiH<sub>3</sub>Rガスに含まれるSiの下地200aの表面への吸着を抑制しつつ、SiH<sub>3</sub>Rガスに含まれるSiを、下地200bの表面に選択的(優先的)に吸着させることが可能となる。このとき、保護膜200eの表面にもSiH<sub>3</sub>Rガスに含まれるSiを選択的(優先的)に吸着させることが可能となる。また、このとき、下地200aの表面の一部にSiH<sub>3</sub>Rガスに含まれるSiが吸着することもあるが、その吸着量は

50

、下地 200b および保護膜 200e のそれぞれの表面への Si の吸着量よりも少量となる。このような選択的（優先的）な吸着が可能となるのは、本ステップにおける処理条件を、処理室 201 内において SiH<sub>3</sub>R ガスが気相分解しない条件としているためである。また、下地 200b および保護膜 200e のそれぞれの表面が全域にわたり OH 終端されているのに対し、下地 200a の表面の多くの領域が OH 終端されていない（表面の一部の領域が OH 終端されている）ためである。本ステップでは、処理室 201 内において SiH<sub>3</sub>R ガスが気相分解しないことから、下地 200a、200b および保護膜 200e のそれぞれの表面には、SiH<sub>3</sub>R に含まれる Si が多重堆積しない。本ステップでは、下地 200b および保護膜 200e のそれぞれの表面においては、表面の全域に形成された OH 終端と SiH<sub>3</sub>R とが反応し、SiH<sub>3</sub>R に含まれる Si が下地 200b および保護膜 200e のそれぞれの表面の全域に化学吸着する。これに対し、下地 200a の表面においては、表面の多くの領域に OH 終端が存在しないことから、その多くの領域には、SiH<sub>3</sub>R に含まれる Si が化学吸着しない。ただし、下地 200a の表面の一部の領域に形成された OH 終端と SiH<sub>3</sub>R とが反応し、SiH<sub>3</sub>R に含まれる Si が、その一部の領域に、化学吸着することもある。なお、SiH<sub>3</sub>R に含まれる Si が下地の表面に化学吸着する際、Si に H が結合した状態で化学吸着することとなる。

10

## 【0059】

なお、SiH<sub>3</sub>R ガスの供給を所定時間継続すると、下地 200b および保護膜 200e のそれぞれの表面への Si の化学吸着が飽和する。すなわち、下地 200b および保護膜 200e のそれぞれの表面への Si の化学吸着にはセルフリミットがかかる。つまり、下地 200b および保護膜 200e のそれぞれの表面上に 1 層の Si 層が形成されると、それ以上、下地 200b および保護膜 200e のそれぞれの表面上に Si が化学吸着しなくなる。結果、下地 200b および保護膜 200e のそれぞれの表面上に吸着する Si の量は、下地 200b および保護膜 200e のそれぞれの表面全域にわたって略均一な量となる。

20

## 【0060】

下地 200b および保護膜 200e のそれぞれの表面に Si を選択的に吸着させた後、バルブ 243g を閉じ、処理室 201 内への SiH<sub>3</sub>R ガスの供給を停止する。そして、ステップ A におけるパージと同様の処理手順により、処理室 201 内に残留するガス等を処理室 201 内から排除する。

30

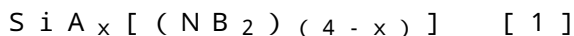
## 【0061】

アミノシラン系ガスとしては、1 分子中にアミノ基を 1 つだけ含む上述のモノアミノシランガスの他、1 分子中にアミノ基を 2 つ含むジアミノシラン (SiH<sub>2</sub>RR') ガスや、1 分子中にアミノ基を 3 つ含むトリアミノシラン (SiHRR'R'') ガスを用いることができる。

## 【0062】

また、アミノシラン系ガスとしては、下記一般式 [1] で表されるアミノシラン化合物を用いることができる。

## 【0063】



40

## 【0064】

式 [1] 中、A は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、または、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基を示す。アルキル基は、直鎖状アルキル基だけでなく、イソプロピル基、イソブチル基、セカンダリブチル基、ターシャリブチル基等の分岐状アルキル基であってもよい。アルコキシ基は、直鎖状アルコキシ基だけでなく、イソプロポキシ基、イソブトキシ基等の分岐状アルコキシ基であってもよい。B は、水素原子、または、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基を示す。アルキル基は、直鎖状アルキル基だけでなく、イソプロピル基、イソブチル基、セカンダリブチル基、ターシャリブチル基等の分岐状アルキル基であってもよい。複数の A は、同一であっても異なってもよく、2 つの B は同一

50

であっても異なってもよい。xは1～3の整数である。

【0065】

[ステップC]

ステップBが終了した後、処理室201内のウエハ200、すなわち、下地200bおよび保護膜200eのそれぞれの表面にSiを選択的に吸着させた後のウエハ200に対してF<sub>2</sub>ガスを供給する。

【0066】

具体的には、バルブ243bを開き、ガス供給管232b内へF<sub>2</sub>ガスを流す。F<sub>2</sub>ガスは、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に対してF<sub>2</sub>ガスが供給される(F<sub>2</sub>ガス供給)。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N<sub>2</sub>ガスを供給する。N<sub>2</sub>ガスの供給は不実施としてもよい。

10

【0067】

本ステップにおける処理条件としては、

F<sub>2</sub>ガス供給流量：1～2000sccm、好ましくは1～500sccm

F<sub>2</sub>ガス供給時間：1秒～60分

処理温度：室温～550、好ましくは室温～450

が例示される。他の条件は、ステップBにおける処理条件と同様とする。ここで述べた条件は、下地200bおよび保護膜200eのそれぞれの表面をエッチングしない条件であり、また、後述するように下地200bおよび保護膜200eのそれぞれの表面が改質(F終端)される条件である。

20

【0068】

上述の条件下でウエハ200に対してF<sub>2</sub>ガスを供給することにより、下地200bおよび保護膜200eのそれぞれの表面に吸着させたSiとF<sub>2</sub>ガスとを反応させて、下地200bおよび保護膜200eのそれぞれの表面を、エッチングすることなく改質させることが可能となる。このとき、下地200cの表面は保護膜200eにより保護されることで、下地200cの表面へのF<sub>2</sub>ガスの接触を防止することができ、これにより、下地200cの表面へのエッチングダメージを回避することが可能となる。改質後の下地200bおよび保護膜200eは、F終端(SiF終端)された表面を有することとなる。なお、改質後の下地200bおよび保護膜200eのそれぞれの最表面に存在する原子に着目した場合、下地200bおよび保護膜200eは、それぞれ、F終端された表面を有することができる。また、改質後の下地200bおよび保護膜200eのそれぞれの最表面に存在する原子と、その原子に結合している原子と、に着目した場合、下地200bおよび保護膜200eは、それぞれ、SiF終端された表面を有することができる。本明細書では、便宜上、主に前者の呼び方を用いることとする。下地200bおよび保護膜200eのそれぞれの表面がF終端されることにより、下地200bおよび保護膜200eのそれぞれの表面では、後述するステップDにおいて成膜反応が進行しなくなる。正確には、成膜反応が生じるまでの時間、すなわち、インキュベーションタイムを長期化することが可能となる。なお、下地200bおよび保護膜200eのそれぞれの表面にSiH<sub>3</sub>Rに含まれていた有機成分が残留していた場合は、下地200bおよび保護膜200eのそれぞれの表面に吸着させたSiとF<sub>2</sub>ガスとが反応する際に、下地200bおよび保護膜200eのそれぞれの表面から、その有機成分が除去されることとなる。

30

40

【0069】

図5(e)に示すように、本ステップでは、下地200aの表面の改質を抑制しつつ、下地200bおよび保護膜200eのそれぞれの表面を選択的(優先的)に改質させることが可能となる。このとき、下地200aの表面の一部が改質されることもあるが、その改質量は、下地200bおよび保護膜200eのそれぞれの表面の改質量よりも少量となる。このような選択的(優先的)な改質が可能となるのは、ステップBを実施した後、下地200aの表面の多くの領域にSiが吸着していないのに対し、下地200bおよび保

50

護膜 200 e のそれぞれの表面の全域に Si が吸着しているためである。下地 200 a の表面の多くの領域では、Si が吸着していないことから Si と F<sub>2</sub> との反応が進行せず、結果として、その多くの領域には F 終端が形成されることはない。ただし、上述のように、下地 200 a の表面の一部の領域に Si が吸着していることもあり、その場合、その一部の領域に F 終端が形成されることもある。これに対し、下地 200 b および保護膜 200 e のそれぞれの表面では、それらの表面の全域において、表面に吸着している Si と F<sub>2</sub> とが反応し、F 含有ラジカルが生成され、このラジカルによって、それらの表面の全域に非常に安定な F 終端 (SiF 終端) が形成される。F 含有ラジカルとしては、F、SiF、SiF<sub>2</sub>、SiF<sub>3</sub>、SiHF、SiH<sub>2</sub>F、SiHF<sub>2</sub> 等が挙げられる。

【0070】

なお、上述したように、ステップ B で下地 200 b 上および保護膜 200 e 上に吸着させる Si の量は、下地 200 b および保護膜 200 e のそれぞれの表面全域にわたって略均一な量となっている。そのため、本ステップでは、下地 200 b および保護膜 200 e のそれぞれの表面で発生する F 含有ラジカルの量が、その面内全域にわたって略均一な量となる。その結果、上述した下地 200 b および保護膜 200 e の改質が、それらの表面全域にわたって略均一に進行する。

【0071】

また、下地 200 a の表面の多くの領域では、上述したように Si が吸着していないことから Si と F<sub>2</sub> との反応が進行せず、F 含有ラジカルが生成されず、その多くの領域は改質されることはない。ただし、下地 200 a の表面の一部の領域に Si が吸着している場合は、その一部の領域において、Si と F<sub>2</sub> とが反応し、F 含有ラジカルが生成され、その一部の領域が改質されることもあるのは上述の通りである。これらの結果、下地 200 a の表面は、エッチングダメージをほとんど受けず、その表面の多くの領域に吸着サイトが維持されることとなる。

【0072】

下地 200 a、200 b および保護膜 200 e のうち下地 200 b および保護膜 200 e のそれぞれの表面を選択的に改質させた後、バルブ 243 b を閉じ、処理室 201 内への F<sub>2</sub> ガスの供給を停止する。そして、ステップ A におけるページと同様の処理手順により、処理室 201 内に残留するガス等を処理室 201 内から排除する。

【0073】

フッ素含有ガスとしては、F<sub>2</sub> ガスの他、三フッ化塩素 (ClF<sub>3</sub>) ガス、フッ化塩素ガス (ClF) ガス、F<sub>2</sub> + 酸化窒素 (NO) ガス、ClF + NO ガス、三フッ化窒素 (NF<sub>3</sub>) ガス、六フッ化タンゲステン (WF<sub>6</sub>) ガス、フッ化ニトロシル (FNO) ガス、或いは、これらの混合ガスを用いることができる。

【0074】

[ステップ D]

ステップ C が終了した後、処理室 201 内のウエハ 200、すなわち、下地 200 b および保護膜 200 e のそれぞれの表面を改質させた後のウエハ 200 に対して SiCl<sub>4</sub> ガスおよび NH<sub>3</sub> ガスを供給する。このステップでは、ステップ D1、D2 を順次行う。

【0075】

[ステップ D1]

このステップでは、処理室 201 内のウエハ 200、すなわち、下地 200 a、200 b および保護膜 200 e のうち下地 200 b および保護膜 200 e のそれぞれの表面を選択的に改質させた後のウエハ 200 に対して SiCl<sub>4</sub> ガスを供給する。

【0076】

具体的には、バルブ 243 a を開き、ガス供給管 232 a 内へ SiCl<sub>4</sub> ガスを流す。SiCl<sub>4</sub> ガスは、MFC 241 a により流量調整され、ノズル 249 a を介して処理室 201 内へ供給され、排気口 231 a より排気される。このとき、ウエハ 200 に対して SiCl<sub>4</sub> ガスが供給される (SiCl<sub>4</sub> ガス供給)。このとき、バルブ 243 e、243 f を開き、ノズル 249 b、249 c のそれぞれを介して処理室 201 内へ N<sub>2</sub> ガスを

10

20

30

40

50

供給するようにしてもよい。

【0077】

本ステップにおける処理条件としては、

SiCl<sub>4</sub>ガス供給流量：1～2000 sccm、好ましくは10～1000 sccm

SiCl<sub>4</sub>ガス供給時間：1～180秒、好ましくは10～120秒

処理温度：350～600、好ましくは400～550

処理圧力：1～2000 Pa、好ましくは10～1333 Pa

が例示される。他の処理条件は、ステップBにおける処理条件と同様とする。

【0078】

上述の条件下でウエハ200に対してSiCl<sub>4</sub>ガスを供給することにより、下地200a, 200bおよび保護膜200eのうち改質されていない領域を含む下地200aの表面上に、Clを含むSi含有層が形成される。すなわち、下地200aのうち改質されていない領域、すなわち、吸着サイトが維持された領域を起点として、Clを含むSi含有層が形成される。Clを含むSi含有層は、下地200aの表面への、SiCl<sub>4</sub>の物理吸着や化学吸着、SiCl<sub>4</sub>の一部が分解した物質(SiCl<sub>x</sub>)の化学吸着、SiCl<sub>4</sub>の熱分解によるSiの堆積等により形成される。Clを含むSi含有層は、SiCl<sub>4</sub>やSiCl<sub>x</sub>の吸着層(物理吸着層や化学吸着層)であってもよく、Clを含むSiの堆積層であってもよい。本明細書では、Clを含むSi含有層を、単に、Si含有層とも称する。

10

【0079】

本ステップでは、下地200bおよび保護膜200eのそれぞれの表面上へのSi含有層の形成を抑制しつつ、下地200aの表面上にSi含有層を選択的に形成することが可能である。なお、何らかの要因により、下地200bおよび保護膜200eのそれぞれの表面の改質が不十分となる場合等においては、下地200bおよび保護膜200eのそれぞれの表面上に、ごく僅かにSi含有層が形成される場合もあるが、この場合であっても、下地200bおよび保護膜200eのそれぞれの表面上に形成されるSi含有層の厚さは、下地200aの表面上に形成されるSi含有層の厚さに比べて、はるかに薄くなる。このようなSi含有層の選択的な形成が可能となるのは、下地200bおよび保護膜200eのそれぞれの表面に存在するF終端が、下地200bおよび保護膜200eのそれぞれの表面上へのSi含有層の形成(Siの吸着)を阻害する要因、すなわち、インヒビター(inhibitor)として作用するためである。なお、下地200bおよび保護膜200eのそれぞれの表面に存在するF終端は、本ステップを実施する際も、消滅することなく安定的に維持される。

20

【0080】

下地200aの表面上にSi含有層が形成された後、バルブ243aを閉じ、処理室201内へのSiCl<sub>4</sub>ガスの供給を停止する。そして、ステップAにおけるパージと同様の処理手順により、処理室201内に残留するガス等を処理室201内から排除する(パージ)。

【0081】

原料ガス(成膜ガス)としては、SiCl<sub>4</sub>ガスの他、モノクロロシラン(SiH<sub>3</sub>Cl、略称：MCS)ガス、ジクロロシラン(SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、略称：DCS)ガス、トリクロロシラン(SiHCl<sub>3</sub>、略称：TCS)ガス、ヘキサクロロジシラン(Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>、略称：HCDS)ガス、オクタクロロトリシラン(Si<sub>3</sub>Cl<sub>8</sub>、略称：OCTS)ガス等のクロロシラン系ガスや、テトラブロモシラン(SiBr<sub>4</sub>)ガス等のプロモシラン系ガスや、テトラヨードシラン(SiI<sub>4</sub>)ガス等のヨードシラン系ガスを用いることができる。

40

【0082】

〔ステップD2〕

このステップでは、処理室201内のウエハ200、すなわち、下地200aの表面上に形成されたSi含有層に対してNH<sub>3</sub>ガスを供給する。

50



## 【 0 0 8 3 】

具体的には、バルブ 2 4 3 c を開き、ガス供給管 2 3 2 c 内へ  $\text{NH}_3$  ガスを流す。 $\text{NH}_3$  ガスは、MFC 2 4 1 c により流量調整され、ノズル 2 4 9 c を介して処理室 2 0 1 内へ供給され、排気口 2 3 1 a より排気される。このとき、ウエハ 2 0 0 に対して  $\text{NH}_3$  ガスが供給される ( $\text{NH}_3$  ガス供給)。このとき、バルブ 2 4 3 d , 2 4 3 e を開き、ノズル 2 4 9 a , 2 4 9 b のそれぞれを介して処理室 2 0 1 内へ  $\text{N}_2$  ガスを供給するようにしてもよい。

## 【 0 0 8 4 】

本ステップにおける処理条件としては、

$\text{NH}_3$  ガス供給流量：1 0 ~ 1 0 0 0 0 s c c m

$\text{NH}_3$  ガス供給時間：1 ~ 6 0 秒、好ましくは 5 ~ 5 0 秒

処理圧力：1 ~ 4 0 0 0 P a、好ましくは 1 ~ 1 3 3 3 P a

が例示される。他の処理条件は、ステップ B における処理条件と同様とする。

## 【 0 0 8 5 】

上述の条件下でウエハ 2 0 0 に対して  $\text{NH}_3$  ガスを供給することにより、下地 2 0 0 a の表面上に形成された Si 含有層の少なくとも一部が窒化される。Si 含有層が窒化されることで、下地 2 0 0 a の表面上に、Si および N を含む層、すなわち、シリコン窒化層 (SiN 層) が形成される。SiN 層を形成する際、Si 含有層に含まれていた Cl 等の不純物は、 $\text{NH}_3$  ガスによる Si 含有層の窒化反応の過程において、少なくとも Cl を含むガス状物質を構成し、処理室 2 0 1 内から排出される。これにより、SiN 層は、ステップ D 1 で形成された Si 含有層に比べて Cl 等の不純物が少ない層となる。なお、下地 2 0 0 b および保護膜 2 0 0 e のそれぞれの表面は、本ステップを実施する際も、窒化されることなく維持される。すなわち、下地 2 0 0 b および保護膜 2 0 0 e のそれぞれの表面は、窒化 ( $\text{NH}$  終端) されることなく、F 終端されたまま安定的に維持される。

## 【 0 0 8 6 】

下地 2 0 0 a の表面上に SiN 層が形成された後、バルブ 2 4 3 c を閉じ、処理室 2 0 1 内への  $\text{NH}_3$  ガスの供給を停止する。そして、ステップ A におけるパージと同様の処理手順により、処理室 2 0 1 内に残留するガス等を処理室 2 0 1 内から排除する (パージ)。

## 【 0 0 8 7 】

反応ガス (成膜ガス) としては、 $\text{NH}_3$  ガスの他、例えば、ジアゼン ( $\text{N}_2\text{H}_2$ ) ガス、ヒドラジン ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) ガス、 $\text{N}_3\text{H}_8$  ガス等の窒化水素系ガスを用いることができる。

## 【 0 0 8 8 】

〔 所定回数実施 〕

上述したステップ D 1 , D 2 を非同時に、すなわち、同期させることなく行うサイクルを所定回数 (n 回、n は 1 以上の整数) 行うことにより、図 5 (f) に示すように、ウエハ 2 0 0 の表面に露出した下地 2 0 0 a , 2 0 0 b および保護膜 2 0 0 e のうち下地 2 0 0 a の表面上に SiN 膜を選択的に形成することができる。上述のサイクルは、複数回繰り返すのが好ましい。すなわち、1 サイクルあたりに形成される SiN 層の厚さを所望の膜厚よりも薄くし、SiN 層を積層することで形成される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のが好ましい。

## 【 0 0 8 9 】

なお、ステップ D 1 , D 2 を実施する際、下地 2 0 0 b および保護膜 2 0 0 e のそれぞれの表面に存在する F 終端は、消滅することなく維持されることから、インヒビターとしての作用が維持され、下地 2 0 0 b および保護膜 2 0 0 e のそれぞれの表面上に、SiN 膜が形成されることはない。ただし、何らかの要因により、下地 2 0 0 b および保護膜 2 0 0 e のそれぞれの表面の改質が不十分となる場合等においては、下地 2 0 0 b および保護膜 2 0 0 e のそれぞれの表面上に、ごく僅かに SiN 膜が形成される場合もあるが、この場合であっても、下地 2 0 0 b および保護膜 2 0 0 e のそれぞれの表面上に形成される SiN 膜の厚さは、下地 2 0 0 a の表面上に形成される SiN 膜の厚さに比べて、はるかに薄くなる。本明細書において、下地 2 0 0 a , 2 0 0 b および保護膜 2 0 0 e のうち「下

10

20

30

40

50

地 2 0 0 a の表面上に選択的に S i N 膜を形成する」とは、下地 2 0 0 b および保護膜 2 0 0 e のそれぞれの表面上に S i N 膜を全く形成しない場合だけでなく、上述のように、下地 2 0 0 b および保護膜 2 0 0 e のそれぞれの表面上に、ごく薄い S i N 膜を形成する場合を含むものとする。

#### 【 0 0 9 0 】

(アフターパージおよび大気圧復帰)

下地 2 0 0 a 上への S i N 膜の選択的な形成が完了した後、ノズル 2 4 9 a ~ 2 4 9 c のそれぞれからパージガスとしての N<sub>2</sub> ガスを処理室 2 0 1 内へ供給し、排気口 2 3 1 a より排気する。これにより、処理室 2 0 1 内がパージされ、処理室 2 0 1 内に残留するガスや反応副生成物が処理室 2 0 1 内から除去される(アフターパージ)。その後、処理室 2 0 1 内の雰囲気が大気圧に置換され(不活性ガス置換)、処理室 2 0 1 内の圧力が常圧に復帰される(大気圧復帰)。

10

#### 【 0 0 9 1 】

(ポートアンロードおよびウエハディスチャージ)

ポートエレベータ 1 1 5 によりシールキャップ 2 1 9 が下降され、マニホールド 2 0 9 の下端が開口される。そして、処理済のウエハ 2 0 0 が、ポート 2 1 7 に支持された状態でマニホールド 2 0 9 の下端から反応管 2 0 3 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、シャッタ 2 1 9 s が移動させられ、マニホールド 2 0 9 の下端開口がリング 2 2 0 c を介してシャッタ 2 1 9 s によりシールされる(シャッタクローズ)。処理済のウエハ 2 0 0 は、反応管 2 0 3 の外部に搬出された後、ポート 2 1 7 より取り出される(ウエハディスチャージ)。

20

#### 【 0 0 9 2 】

なお、図 5 ( g ) に示すように、下地 2 0 0 b および保護膜 2 0 0 e のそれぞれの表面に存在する F 終端は、処理後のウエハ 2 0 0 が大気暴露された際に、所定の反応物、具体的には、大気中の水分 ( H<sub>2</sub>O ) と反応することによって解離する。すなわち、処理後のウエハ 2 0 0 の大気暴露により、下地 2 0 0 b および保護膜 2 0 0 e のそれぞれの表面に存在する F 終端を除去することができる。下地 2 0 0 b および保護膜 2 0 0 e のそれぞれの表面から F 終端を除去することにより、下地 2 0 0 b および保護膜 2 0 0 e のそれぞれの表面状態がリセットされ、以降の工程で、下地 2 0 0 b および保護膜 2 0 0 e のそれぞれの表面上への成膜処理を進行させることが可能となる。

30

#### 【 0 0 9 3 】

( 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。

#### 【 0 0 9 4 】

( a ) ステップ A ~ D を行うことにより、ウエハ 2 0 0 の表面に露出している下地 2 0 0 a , 2 0 0 b , 2 0 0 c のうち下地 2 0 0 a の表面上に S i N 膜を選択的に形成することが可能となる。これにより、例えば半導体デバイスを作製する際、フォトリソグラフィーを含むパターンニング処理を省略する等、それらの工程を簡素化させることが可能となる。結果として、半導体デバイスの生産性を向上させ、製造コストを低減させることが可能となる。

40

#### 【 0 0 9 5 】

( b ) ステップ A で下地 2 0 0 c の表面に保護膜 2 0 0 e として S i O 膜を形成することにより、ステップ C では、下地 2 0 0 c の表面に F<sub>2</sub> ガスが接触しなくなることから、下地 2 0 0 c の表面へのエッチングダメージを抑制することが可能となる。すなわち、ステップ C では、F<sub>2</sub> ガスによる下地 2 0 0 c へのエッチングダメージを抑制しつつ、下地 2 0 0 b および保護膜 2 0 0 e のそれぞれの表面を改質させることが可能となる。

#### 【 0 0 9 6 】

ここで、DHF 洗浄前に下地 2 0 0 c の表面に形成されていた自然酸化膜 ( S i O 膜 ) を保護膜として用いることも考えられる。しかしながら、自然酸化膜は膜厚が不均一であるため、自然酸化膜を保護膜として用いた場合、ステップ C において、自然酸化膜の膜厚

50

が薄い箇所ではF<sub>2</sub>ガスが下地200cに接触し、下地200cの表面がエッチングされ、エッチングダメージを受けることがある。

【0097】

(c)保護膜200eの膜厚は10程度と薄いことから、選択成長が終了した後に、保護膜200eを除去する工程を行う必要がない場合がある。この場合、半導体デバイスの製造工程を簡素化させることができ、半導体デバイスの生産性を向上させ、製造コストを低減させることが可能となる。ただし、保護膜200eとして形成したSiO膜がデバイスの特性等に影響を及ぼす場合は、保護膜200eを除去するのが好ましく、その場合、例えばDHF洗浄等により除去することができる。

【0098】

(d)ステップAを行う前に、DHF洗浄を行い、下地200aの表面に形成された自然酸化膜200dを除去し、下地200aの表面を剥き出しにして露出させることにより、ステップDにおいて、下地200aの表面上に膜厚均一性の高いSiN膜を形成することが可能となる。また、下地200cの表面に形成された自然酸化膜200dを除去し、下地200cの表面を剥き出しにして露出させることにより、ステップAにおいて、下地200cの表面を均一に酸化させ、下地200cの表面に膜厚均一性の高い保護膜200eを形成することが可能となる。

【0099】

(e)ステップBでは、下地200b上および保護膜200e上に選択的に(優先的に)吸着させるSiの量を、下地200bおよび保護膜200eのそれぞれの表面全域にわたって略均一な量とすることが可能となる。これにより、ステップCでは、下地200bおよび保護膜200eのそれぞれの表面全域を略均一に改質させることが可能となる。結果として、ステップDでは、下地200b上および保護膜200e上へのSiN膜の形成を、それらの表面全域にわたって略均一かつ確実に阻害することが可能となる。すなわち、選択成長における選択性を高めることが可能となる。

【0100】

(f)ステップDを行った後、処理後のウエハ200を大気暴露することにより、下地200bおよび保護膜200eのそれぞれの表面に存在するインヒビターとしてのF末端を消滅させることが可能となる。このように、F末端を簡単に除去できることから、インヒビターを除去する工程を別途設ける必要がなく、半導体デバイスの製造工程を簡素化させることができ、半導体デバイスの生産性を向上させ、製造コストを低減させることが可能となる。

【0101】

(g)ステップA～Dのうち少なくともいずれかを、好ましくは、ステップA～Dのそれぞれを、ノンプラズマの雰囲気下で行うことから、ウエハ200へのプラズマダメージを回避することができ、本手法のプラズマダメージを懸念する工程への適用も可能となる。

【0102】

(h)上述の効果は、O<sub>2</sub>ガス以外の酸素含有ガスを用いる場合や、SiHR<sub>3</sub>ガス以外のアミノシラン系ガスを用いる場合や、F<sub>2</sub>ガス以外のフッ素含有ガスを用いる場合や、SiCl<sub>4</sub>ガス以外の原料ガスを用いる場合や、NH<sub>3</sub>ガス以外の反応ガスを用いる場合や、N<sub>2</sub>ガス以外の不活性ガスを用いる場合にも、同様に得ることができる。

【0103】

<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。

【0104】

上述の態様では、ステップBにおいて、ウエハ200に対してアミノシラン系ガスを供給することにより、Siを、下地200bおよび保護膜200eのそれぞれの表面に選択的に吸着させ、ステップCにおいて、ウエハ200に対してF含有ガスを供給することにより、下地200bおよび保護膜200eのそれぞれの表面に吸着させたSiとF含有ガ

10

20

30

40

50

ストを反応させて、下地 200b および保護膜 200e のそれぞれの表面を、エッチングすることなく改質させる例について説明したが、本開示はこのような態様に限定されるものではない。例えば、ステップ C では、疑似触媒が存在する雰囲気下で F 含有ガスを供給することにより、F 含有ラジカルを発生させ、このようにして発生させた F 含有ラジカルを用いて下地 200b および保護膜 200e のそれぞれの表面を、エッチングすることなく改質させるようにしてもよい。すなわち、ステップ C では、疑似触媒を収容した処理室 201 内へ F 含有ガスを供給することで、F 含有ラジカルを発生させ、このようにして発生させたラジカルをウエハ 200 の表面に対して供給することにより、下地 200a、200b および保護膜 200e のうち下地 200b および保護膜 200e のそれぞれの表面を、エッチングすることなく選択的（優先的）に改質させるようにしてもよい。この場合、ステップ B を不実施とすることが可能となる。

10

## 【0105】

ここで、疑似触媒とは、F 含有ガスの分解を促進させ、F 含有ガスからの F 含有ラジカルの発生を促す物質である。F 含有ガスを疑似触媒に接触させることで生じる疑似触媒作用により、F 含有ガスからの F 含有ラジカルの発生を促進させ、F 含有ラジカルを効率的に生じさせることが可能となる。

## 【0106】

疑似触媒としては、例えば、最表面が自然酸化膜（SiO 膜）で覆われていない固体の Si、すなわち、最表面で Si 素材が露出して剥き出しとなった Si 部材を用いることができる。このような部材としては、例えば、DHF 洗浄等により最表面に形成された自然酸化膜が除去された Si 製のウエハ、例えば、ベア Si ウエハ（以下、ベアウエハ）を用いることができる。なお、大気中で保管されるベアウエハの最表面には自然酸化膜が形成されており、その最表面には、Si 素材が剥き出しとなっておらず、そのままの状態では、ベアウエハを疑似触媒として用いることができない。ベアウエハを疑似触媒として作用させるには、ステップ C を行う際に、ベアウエハの最表面に形成された自然酸化膜を除去し、その最表面において、Si 素材が露出した状態とする必要がある。

20

## 【0107】

ベアウエハを疑似触媒として用いる場合、最表面において Si 素材が露出したベアウエハを、処理対象であるウエハ 200 と一緒に、ポート 217 の所定の位置に保持し、その状態でポート 217 を処理室 201 内へ搬入することで、疑似触媒であるベアウエハを処理室 201 内へ収容することが可能となる。なお、この場合、ポート 217 に、疑似触媒であるベアウエハと、処理対象であるウエハ 200 と、を一枚おきに交互に装填し、処理対象であるウエハ 200 の上面と、疑似触媒であるベアウエハの表面と、を対面（対向）させて、下地 200b の直上および保護膜 200e の直上にベアウエハを配置するのが好ましい。この場合、ステップ C において、F 含有ガスを疑似触媒であるベアウエハに接触させることにより、F 含有ラジカルを効率的に発生させることができ、このように効率的に発生させた F 含有ラジカルを下地 200b および保護膜 200e のそれぞれに対して効率的に供給することが可能となる。その結果、下地 200b および保護膜 200e のそれぞれの表面を適正に改質させることが可能となる。

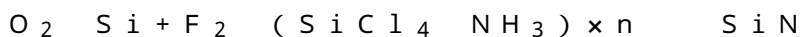
30

## 【0108】

この場合の選択成長における処理手順、処理条件は、以下に示すガス供給シーケンスのように、疑似触媒であるベアウエハをポート 217 にセットすること、および、ステップ B を不実施とすること以外は、上述の態様の処理手順、処理条件と同様とすることができる。

40

## 【0109】



## 【0110】

この場合においても、上述の態様と同様の効果が得られる。また、ステップ C において、疑似触媒が存在する雰囲気下で F 含有ガスを供給することにより、疑似触媒が存在しない雰囲気下で F 含有ガスを供給する場合よりも、処理室 201 内における F 含有ラジカル

50

の発生を促進させ、発生させるF含有ラジカルの量を増大させることが可能となる。結果として、ステップCにおいて、下地200bおよび保護膜200eのそれぞれの表面の改質を促し、下地200aの表面上へのSiN膜の選択的な形成を適正に行うことができるようになる。また、疑似触媒を用いることで、ステップCにおける処理温度の低温化が可能となり、ステップCにおける下地200aの表面のエッチングや、下地200aの表面へのエッチングダメージを効果的に抑制することが可能となる。

【0111】

なお、疑似触媒としては、ベアウエハの代わりに、Si製のプレート(Siプレート)、Si製のチップ(Siチップ)、Si製のピース(Siピース)、Si製のブロック(Siブロック)等を用いるようにしてもよい。これらを疑似触媒として用いる場合も、ベアウエハを疑似触媒として用いる場合と同様、これらの最表面に形成された自然酸化膜を除去し、その最表面において、Si素材が露出した状態を作り出す必要がある。

10

【0112】

また、ステップCを行う前に、処理室201内の部材の表面(反応管203の内壁やポート217の表面等)にSi膜を予め形成(プリコート)し、このSi膜(プリコート膜)を疑似触媒として用いることもできる。プリコート膜としてのSi膜は、例えば、モノシラン(SiH<sub>4</sub>)ガス等のシラン系ガスを用い、CVD法により形成することができる。Si膜はアモルファス(非晶質)状態のSi膜であってもよいし、ポリ(多結晶)状態のSi膜であってもよいし、アモルファスとポリとの混晶状態のSi膜であってもよい。

20

【0113】

Si膜を形成する際の処理条件としては、

SiH<sub>4</sub>ガス供給流量：10～2000sccm

N<sub>2</sub>ガス供給流量(各ガス供給管)：0～10000sccm

ガス供給時間：10～400分

処理温度：450～550、好ましくは450～530

処理圧力：1～900Pa

が例示される。

【0114】

この場合、ステップCにおいて、F含有ガスを疑似触媒であるSi膜(プリコート膜)に接触させることにより、F含有ラジカルを効率的に発生させることができ、このように効率的に発生させたF含有ラジカルを下地200bおよび保護膜200eに対して効率的に供給することが可能となる。その結果、下地200bおよび保護膜200eのそれぞれの表面を適正に改質させることが可能となる。

30

【0115】

なお、プリコート膜としては、Si膜以外に、SiN膜、シリコン炭化膜(SiC膜)、シリコン炭窒化膜(SiCN膜)、シリコンリッチSiN膜(SiRN膜)、シリコンリッチSiC膜(SiRC膜)、シリコンリッチSiCN膜(SiRCN膜)等を用いるようにしてもよい。すなわち、プリコート膜としては、Si以外にCやNを含むSi含有膜を用いるようにしてもよい。プリコート膜としてのSiN膜、SiC膜、SiCN膜、SiRN膜、SiRC膜、SiRCN膜は、例えば、エチルメチルアミノシラン(SiH<sub>3</sub>[N(CH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)] )ガス、ジメチルアミノシラン(SiH<sub>3</sub>[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])ガス、ジイソプロピルアミノシラン(SiH<sub>3</sub>[N(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>])ガス、ジセカンダリブチルアミノシラン(SiH<sub>3</sub>[H(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>])ガス等のアミノシラン系ガスを用い、CVD法により形成することができる。このときの処理条件としては、上述のプリコート膜としてのSi膜を形成する際の処理条件と同様の処理条件とすることができる。なお、アミノシラン系ガスは、Siとアミノ基とを含むガスであり、少なくともSi, N, Cを構成元素として含むガスであるともいえる。

40

【0116】

これらの場合も、ステップCにおいて、F含有ガスを疑似触媒であるSiN膜、SiC膜、SiCN膜、SiRN膜、SiRC膜、SiRCN膜(プリコート膜)に接触させる

50

ことにより、F含有ラジカルを効率的に発生させることができ、このように効率的に発生させたF含有ラジカルを下地200bおよび保護膜200eのそれぞれに対して効率的に供給することが可能となる。その結果、下地200bおよび保護膜200eのそれぞれの表面を適正に改質させることが可能となる。

#### 【0117】

これらのプリコート膜を疑似触媒として用いる場合の選択成長における処理手順、処理条件は、処理室201内の部材の表面にこれらの膜をプリコートすること、および、ステップBを不実施とすること以外は、上述の態様の処理手順、処理条件と同様とすることができる。このように、プリコート膜を疑似触媒として用いる場合においても、ベアウエアを疑似触媒として用いる場合と同様な効果が得られる。なお、この場合のプリコート膜を、疑似触媒膜や疑似触媒プリコート膜と称することもできる。

10

#### 【0118】

また、処理対象であるウエハ200を処理室201内へ収容した後、ステップCを行う前に、ウエハ200の表面上、すなわち、下地200a、200bおよび保護膜200eのそれぞれの表面上に、Si膜を形成し、このSi膜を疑似触媒、すなわち、疑似触媒膜として用いることもできる。疑似触媒膜としては、Si膜以外に、SiN膜、SiC膜、SiCN膜、SiRN膜、SiRC膜、SiRCN膜等を用いるようにしてもよい。すなわち、疑似触媒膜としては、Si以外にCやNを含むSi含有膜を用いるようにしてもよい。疑似触媒膜としてのSi膜、SiN膜、SiC膜、SiCN膜、SiRN膜、SiRC膜、SiRCN膜を形成する際に用いるガス、処理条件は、上述のプリコート膜を形成する際に用いるガス、処理条件とそれぞれ同様とすることができる。

20

#### 【0119】

これらの場合、ステップCにおいて、F含有ガスを疑似触媒膜に接触させることにより、F含有ラジカルを効率的に発生させることができ、このように効率的に発生させたF含有ラジカルを、下地200bおよび保護膜200eのそれぞれに対して供給することが可能となる。すなわち、下地200bおよび保護膜200eのそれぞれの表面をF終端させるよう改質させることが可能となる。なお、このとき、下地200aの表面上に形成された疑似触媒膜はエッチングされ、下地200aの表面上には吸着サイトが露出することとなる。その際、下地200aの表面も僅かにエッチングされることもあるが、その場合であってもエッチング量は少量であり、その表面の吸着サイトは維持される。なお、下地200bおよび保護膜200eはSiO膜により構成されており、強固なSi-O結合を有することから、その表面がエッチングされることはなく、その表面は適正にF終端され、適正な改質がなされることとなる。

30

#### 【0120】

これらの疑似触媒膜を用いる場合の選択成長における処理手順、処理条件は、ウエハ200の表面上に疑似触媒膜を形成すること、および、ステップBを不実施とすること以外は、上述の態様の処理手順、処理条件と同様とすることができる。このように、Si膜、SiN膜、SiC膜、SiCN膜、SiRN膜、SiRC膜、SiRCN膜等を疑似触媒として用いる場合においても、ベアウエアを疑似触媒として用いる場合と同様な効果が得られる。

40

#### 【0121】

また例えば、疑似触媒としては、ベアウエハ、Siプレート、Siチップ、Siピース、Siブロック、Si含有プリコート膜、Si含有疑似触媒膜等の固体状の疑似触媒だけではなく、ガス状の疑似触媒を用いることもできる。ガス状の疑似触媒、すなわち、疑似触媒ガスとしては、F含有ガスと接触することにより、F含有ガスの分解を促進させ、F含有ガスからF含有ラジカルを発生させるガスを用いることができる。疑似触媒ガスとしては、具体的には、例えば、O<sub>2</sub>ガス、N<sub>2</sub>Oガス、NOガス、HFガス、NH<sub>3</sub>ガス、および水素(H<sub>2</sub>)ガスのうち少なくとも1つのガスを用いることができる。これらのガスの供給は、例えば、ノズル249a、249c等を用い、処理室201内へのF含有ガスの供給と同時にを行うことが可能である。

50

## 【 0 1 2 2 】

この場合、ステップCにおいて、F含有ガスと疑似触媒ガスとを同時に処理室201内へ供給することにより、疑似触媒ガスが存在する雰囲気下でF含有ガスが供給されることとなる。このとき、F含有ガスを疑似触媒ガスに接触させることができ、これにより、F含有ラジカルを効率的に発生させることができ、このように効率的に発生させたF含有ラジカルを下地200bおよび保護膜200eのそれぞれに対して効率的に供給することが可能となる。その結果、下地200bおよび保護膜200eのそれぞれの表面を適正に改質させることが可能となる。なお、処理室201内でF含有ガスと疑似触媒ガスとが混合される限りにおいては、F含有ガスと疑似触媒ガスとを、交互に、または、間欠的に、処理室201内へ供給するようにしてもよい。

10

## 【 0 1 2 3 】

この場合の選択成長における処理手順、処理条件は、処理室201内へF含有ガスと疑似触媒ガスとを供給すること、および、ステップBを不実施とすること以外は、上述の態様の処理手順、処理条件と同様とすることができる。このように、F含有ガスと疑似触媒ガスとを供給する場合においても、ベアウエアを疑似触媒として用いる場合と同様な効果が得られる。また、ガス状の疑似触媒を用いる場合も、固体状の疑似触媒を用いる場合と同様、ステップCにおける処理温度の低温化が可能となり、ステップCにおける下地200aの表面のエッチングや、下地200aの表面へのエッチングダメージを効果的に抑制することが可能となる。

20

## 【 0 1 2 4 】

なお、「触媒」とは、化学反応の前後でそれ自身は変化しないが、反応の速度を変化させる物質のことである。疑似触媒として例示した上述の物質は、いずれも、F含有ラジカルの発生を促すという触媒的な作用を有するが、これらの中には、それ自身が化学反応の前後で変化する物質もある。例えば、NOガスは、触媒的な作用を有するが、F含有ガスと反応する際に分子構造の一部が分解し、それ自身が化学反応の前後で変化する場合がある。このように、それ自身が化学反応の前後で変化する物質であっても、反応の速度を変化させる物質のことを、本明細書では「疑似触媒」と称している。

## 【 0 1 2 5 】

また例えば、ステップCでは、F含有ガスのプラズマ、加熱、光照射等による活性化(励起)により、F含有ガスからのF含有ラジカルの発生を促進させるようにしてもよい。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、ステップCにおいて、F含有ガスをプラズマ、加熱、光照射等により活性化させることにより、F含有ガスをこれらにより活性化させない場合よりも、処理室201内におけるF含有ラジカルの発生を促進させ、発生させるF含有ラジカルの量を増大させることが可能となる。結果として、ステップCにおいて、下地200bおよび保護膜200eのそれぞれの表面の改質を促し、下地200aの表面上へのSiN膜の選択的な形成を適正に行うことができるようになる。また、ステップCにおける処理温度の低温化も可能となる。なお、プラズマを用いる場合には、ウエハ200や処理室201内の部材のプラズマダメージを抑制するために、処理室201の外部に設けられたリモートプラズマユニットにおいてF含有ガスをプラズマで活性化させた後、処理室201内へ供給する方式、すなわち、リモートプラズマ方式を採用することが好ましい。

30

40

## 【 0 1 2 6 】

また、上述の態様では、SiN膜を含む下地200a、SiO膜を含む下地200b、単結晶Siを含む下地200cが表面に露出したウエハ200に対して、ステップA、B、C、Dを順次行う例について説明したが、本開示はこのような態様に限定されるものではない。例えば、ウエハ200の表面に、SiN膜を含む下地200aの代わりに、SiCN膜、シリコン硼窒化膜(SiBN膜)、シリコン硼炭窒化膜(SiBCN膜)、シリコン硼炭化膜(SiBC膜)を含む下地が露出しているてもよい。また例えば、SiO膜を含む下地200bの代わりに、シリコン酸炭化膜(SiOC膜)、シリコン酸窒化膜(SiON膜)、シリコン酸炭窒化膜(SiOCN膜)を含む下地が露出しているてもよい。ま

50

たとえば、単結晶Siを含む下地200cの代わりに、エピタキシャルシリコン膜（Epi-Si膜）、ポリシリコン膜（poly-Si膜（多結晶Si膜））、アモルファスシリコン膜（a-Si膜（非晶質Si膜））を含む下地が露出しているてもよい。また例えば、SiN膜を含む下地200a、SiO膜を含む下地200bおよび単結晶Siを含む下地200cに加えて、タングステン膜（W膜）、タングステン窒化膜（WN膜）、チタン窒化膜（TiN膜）等の導電性の金属系薄膜を含む下地が露出しているてもよい。また、SiN膜を含む下地200aの代わりに、上述の金属系薄膜を含む下地が露出しているてもよい。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。すなわち、下地200b, 200c上への成膜を回避しつつ、下地200aの表面上や上述の金属系薄膜の表面上に選択的に膜を形成することが可能となる。

10

## 【0127】

また、上述の態様では、ステップBにおいて、アミノシラン系ガスとしてモノアミノシランガスを用いる例について説明したが、本開示はこのような態様に限定されるものではない。例えば、ステップBにおいて、アミノシラン系ガスとして、モノアミノシランガスの代わりにジアミノシランガスやトリアミノシランガスを用いるようにしてもよい。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。ただし、ステップBにおいて、アミノシラン系ガスとして1分子中に含まれるアミノ基の数が少ないガスを用いるほど、下地200bおよび保護膜200eのそれぞれの表面へのSiの吸着密度が高くなり、ステップCにおいて、下地200bおよび保護膜200eのそれぞれの表面に形成されるSiF終端の密度が高くなる。結果として、ステップDにおいて、下地200bおよび保護膜200eのそれぞれの表面への成膜阻害効果を高くすることが可能となる。この点では、アミノシラン系ガスとして、1分子中に含まれるアミノ基の数が1つであるモノアミノシランを用いるのが特に好ましい。

20

## 【0128】

また、上述の態様では、ステップDにおいて、ステップD1, D2を非同時に行うサイクルを所定回数行う例について説明したが、本開示はこのような態様に限定されるものではない。例えば、ステップDにおいて、ステップD1, D2を非同時に行うサイクルを開始する前に、処理室201内のウエハ200、すなわち、下地200a, 200bおよび保護膜200eのうち下地200bおよび保護膜200eのそれぞれの表面を選択的に改質させた後のウエハ200に対して、NH<sub>3</sub>ガスを所定時間供給するステップ（NH<sub>3</sub>プリフロー）を行うようにしてもよい。この場合においても、下地200bおよび保護膜200eのそれぞれの表面に存在するF終端は消滅することなく安定的に維持されるため、上述の態様と同様の効果が得られる。また、下地200aの表面における吸着サイトを適正化させることができ、下地200a上に形成されるSiN膜の品質を向上させることが可能となる。

30

## 【0129】

また、上述の態様では、ステップDにおいて、原料ガスとしてSiCl<sub>4</sub>ガスを用い、反応ガスとしてNH<sub>3</sub>ガスを用いる例について説明したが、本開示はこのような態様に限定されるものではない。例えば、ステップDにおいて、原料ガスとして、SiCl<sub>4</sub>ガスの他、上述のクロロシラン系ガスや、チタニウムテトラクロライド（TiCl<sub>4</sub>）ガス等のハロゲン化金属ガスを用いるようにしてもよい。また例えば、反応ガスとして、NH<sub>3</sub>ガス等のN含有ガスの他、酸素（O<sub>2</sub>）ガス等のO含有ガス、トリエチルアミン（（C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>）<sub>3</sub>N、略称：TEA）ガス等のNおよびC含有ガス、プロピレン（C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>）ガス等のC含有ガス、トリクロロボラン（BCl<sub>3</sub>）ガス等のホウ素（B）含有ガスを用いるようにしてもよい。そして、以下に示すガス供給シーケンスにより、下地200a, 200bおよび保護膜200eのうち改質されていない下地200aの表面上に、SiON膜、SiCN膜、SiOCN膜、SiOC膜、SiBN膜、SiBCN膜、TiN膜、チタン酸窒化膜（TiON膜）等の膜を形成するようにしてもよい。下地200b, 200cの表面上に形成されるF終端は非常に安定であることから、これらの場合、すなわち、成膜ガスとして水蒸気（H<sub>2</sub>Oガス）等のOH基を含むガスを用いない場合には、上述の態様と

40

50



同様の効果が得られる。

【0130】

$O_2$  SiH<sub>3</sub>R F<sub>2</sub> (SiCl<sub>4</sub> NH<sub>3</sub> O<sub>2</sub>) × n SiON  
 $O_2$  SiH<sub>3</sub>R F<sub>2</sub> (HCDS C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> NH<sub>3</sub>) × n SiCN  
 $O_2$  SiH<sub>3</sub>R F<sub>2</sub> (HCDS C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> NH<sub>3</sub> O<sub>2</sub>) × n SiOCN  
 $O_2$  SiH<sub>3</sub>R F<sub>2</sub> (HCDS TEA O<sub>2</sub>) × n SiOC(N)  
 $O_2$  SiH<sub>3</sub>R F<sub>2</sub> (DCS BCl<sub>3</sub> NH<sub>3</sub>) × n SiBN  
 $O_2$  SiH<sub>3</sub>R F<sub>2</sub> (DCS C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> BCl<sub>3</sub> NH<sub>3</sub>) × n SiBCN  
 $O_2$  SiH<sub>3</sub>R F<sub>2</sub> (TiCl<sub>4</sub> NH<sub>3</sub>) × n TiN  
 $O_2$  SiH<sub>3</sub>R F<sub>2</sub> (TiCl<sub>4</sub> NH<sub>3</sub> O<sub>2</sub>) × n TiON

10

【0131】

また、上述の態様では、選択成長を行う前に、ウエハ200に対してDHF洗浄を行う例について説明したが、本開示はこのような態様に限定されるものではない。例えば、下地200aを成膜した後、下地200a, 200cを大気に曝すことなく、上述の選択成長を行う場合のように、下地200a, 200cの表面に自然酸化膜200dが形成されることがない場合は、DHF洗浄を不実施としてもよい。

【0132】

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。

20

【0133】

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122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してもよい。

30

【0134】

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。

【0135】

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、上述の態様と同様の効果が得られる。

40

【0136】

上述の態様は、適宜組み合わせる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、上述の態様の処理手順、処理条件と同様とすることができる。

【実施例】

【0137】

SiN膜(第1下地)、SiO膜(第2下地)、および単結晶Si(第3下地)が表面にそれぞれ露出しているウエハを複数枚用意し、それぞれのウエハの表面を、DHF水溶液を用いて洗浄することで、それぞれのウエハにおけるSiN膜および単結晶Siの表面に形成されていた自然酸化膜を除去した。その後、図1に示す基板処理装置を用い、それ

50

それぞれのウエハに対してSiN膜を形成する処理を実施し、2つの評価サンプル（サンプル1，2）を作製した。

【0138】

サンプル1（実施例）を作製する際は、上述の態様におけるステップA～Dをそれぞれ実施した。ステップA～Dにおける処理条件は、上述の態様に記載した処理条件範囲内の所定の条件とした。

【0139】

サンプル2（比較例）を作製する際は、上述の態様におけるステップAを不実施とし、ステップB～Dをそれぞれ実施した。ステップB～Dのそれぞれにおける処理条件は、サンプル1を作製する際のステップB～Dのそれぞれにおける処理条件と共通の条件とした。

10

【0140】

サンプル1，2の断面のSEM画像およびTEM画像の両方をそれぞれ観察したところ、ステップAを実施したサンプル1では、第3下地の表面はエッチングダメージを受けていないことを確認できた。これに対し、ステップAを不実施としたサンプル2では、第3下地の表面はエッチングダメージを受けていることを確認した。なお、サンプル1，2のいずれのサンプルにおいても、第1下地の表面にのみSiN膜を選択的に形成することができることを確認できた。

【0141】

<本開示の好ましい態様>

以下、好ましい態様について付記する。

20

【0142】

（付記1）

本開示の一態様によれば、

（a）酸素非含有の第1下地と、酸素を含有する第2下地と、酸素及び窒素非含有の第3下地と、が表面に露出した基板に対して処理ガスを供給することで、前記第3下地の表面に（選択的に）保護膜を形成する工程と、

（b）前記第3下地の表面に前記保護膜を形成した後の前記基板に対してフッ素含有ガスを供給することで、前記第2下地の表面を（選択的に）フッ素末端させるように改質させる工程と、

（c）前記第2下地の表面を改質させた後の前記基板に対して成膜ガスを供給することで、前記第1下地の表面上に選択的に膜を形成する工程と、

30

を有する半導体装置の製造方法、または、基板処理方法が提供される。

【0143】

（付記2）

付記1に記載の方法であって、

前記保護膜は酸素を含有する。

【0144】

（付記3）

付記2に記載の方法であって、

（a）では、前記処理ガスとして酸素含有ガスを供給し、前記第3下地の表面を酸化させることで、前記保護膜を形成する。

40

【0145】

（付記4）

付記3に記載の方法であって、

（a）では、前記第3下地の表面をドライ酸化により酸化させる。

【0146】

（付記5）

付記3または4に記載の方法であって、

（a）では、大気圧未満の圧力下で、前記第3下地の表面を酸化させる。

【0147】

50

(付記6)

付記3～5のいずれか1項に記載の方法であって、

(a)では、前記第1下地の表面が酸化されない条件下で、前記第3下地の表面を酸化させる。すなわち、(a)では、前記第1下地の表面に前記保護膜が形成されない条件下で、前記第3下地の表面に前記保護膜を形成する。

【0148】

(付記7)

付記2～6のいずれか1項に記載の方法であって、

(b)では、前記保護膜の表面もフッ素終端させるように改質させる。

【0149】

10

(付記8)

付記1～7のいずれか1項に記載の方法であって、

(b)では、前記第2下地の表面を、エッチングさせることなくフッ素終端させるように改質させる。また、(b)では、前記保護膜の表面も、エッチングさせることなくフッ素終端させるように改質させる。

【0150】

(付記9)

付記1～8のいずれか1項に記載の方法であって、

(b)では、シリコンが存在する雰囲気下で、前記基板に対して前記フッ素含有ガスを供給する。

20

【0151】

(付記10)

付記1～9のいずれか1項に記載の方法であって、

(b)では、

(b1)前記基板に対してアミノシラン系ガスを供給する工程と、

(b2)前記基板に対して前記フッ素含有ガスを供給する工程と、

を順次行うことで、前記第2下地の表面をフッ素終端させるように改質させる。

【0152】

(付記11)

付記10に記載の方法であって、

(b1)では、前記第2下地の表面に前記アミノシラン系ガスに含まれるシリコンを吸着させ、

30

(b2)では、前記第2下地の表面に吸着させたシリコンと、前記フッ素含有ガスとを反応させて、前記第2下地の表面をフッ素終端させる。

【0153】

(付記12)

付記11に記載の方法であって、

(b1)では、前記保護膜の表面に前記アミノシラン系ガスに含まれるシリコンを吸着させ、

(b2)では、前記保護膜の表面に吸着させたシリコンと、前記フッ素含有ガスとを反応させて、前記第2下地の表面をフッ素終端させる。

40

【0154】

(付記13)

付記1～12のいずれか1項に記載の方法であって、

(a)を行う前に、(d)前記基板の表面に形成された自然酸化膜を除去する工程を更に有する。

【0155】

(付記14)

付記13に記載の方法であって、

(d)では、前記第1下地の素材を剥き出しにして露出させる。

50

## 【 0 1 5 6 】

( 付記 1 5 )

付記 1 4 に記載の方法であって、

( d ) では、前記第 3 下地の素材を剥き出しにして露出させる。

## 【 0 1 5 7 】

( 付記 1 6 )

付記 1 ~ 1 5 のいずれか 1 項に記載の方法であって、

前記第 1 下地は窒化膜を含み、前記第 2 下地は酸化膜を含み、前記第 3 下地は半導体物質を含む。

## 【 0 1 5 8 】

( 付記 1 7 )

付記 1 ~ 1 6 のいずれか 1 項に記載の方法であって、

前記第 1 下地はシリコンおよび窒素を含有し、前記第 2 下地はシリコンおよび酸素を含有し、前記第 3 下地はシリコンを含有する。

## 【 0 1 5 9 】

( 付記 1 8 )

付記 1 ~ 1 7 のいずれか 1 項に記載の方法であって、好ましくは、

前記第 1 下地はシリコン窒化膜を含み、前記第 2 下地はシリコン酸化膜を含み、前記第 3 下地は単結晶シリコン、エピタキシャルシリコン膜、多結晶シリコン膜、またはアモルファスシリコン膜を含む。

## 【 0 1 6 0 】

( 付記 1 9 )

本開示の他の態様によれば、

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処理ガスを供給する処理ガス供給系と、

前記処理室内の基板に対してフッ素含有ガスを供給するフッ素含有ガス供給系と、

前記処理室内の基板に対して成膜ガスを供給する成膜ガス供給系と、

前記処理室内において、付記 1 の各処理 ( 各工程 ) を行わせるように、前記処理ガス供給系、前記フッ素含有ガス供給系、および前記成膜ガス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が提供される。

## 【 0 1 6 1 】

( 付記 2 0 )

本開示のさらに他の態様によれば、

基板処理装置の処理室内において、付記 1 の各手順 ( 各工程 ) をコンピュータによって前記基板処理装置に実行させるプログラム、または、該プログラムを記録したコンピュータ読み取り可能な記録媒体が提供される。

## 【 符号の説明 】

## 【 0 1 6 2 】

2 0 0 ウエハ ( 基板 )

2 0 0 a 第 1 下地

2 0 0 b 第 2 下地

2 0 0 c 第 3 下地

10

20

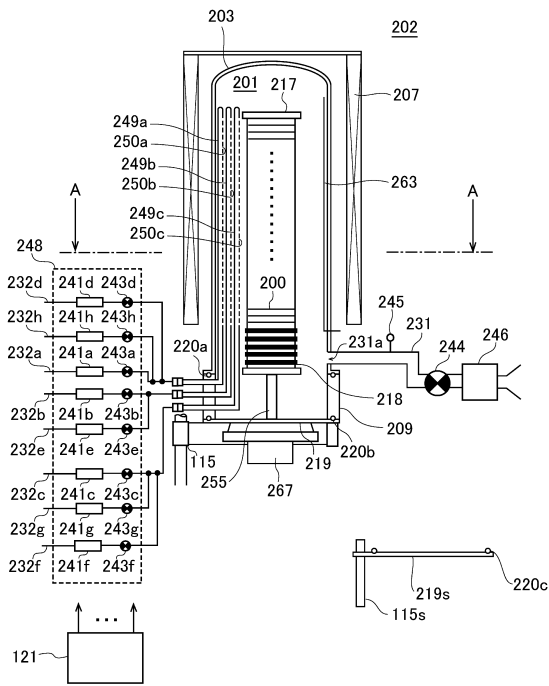
30

40

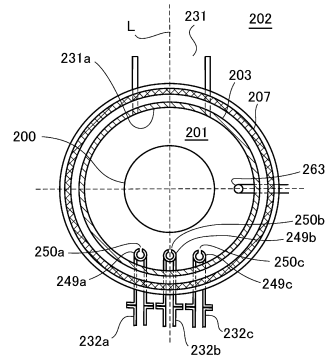
50

【図面】

【図 1】



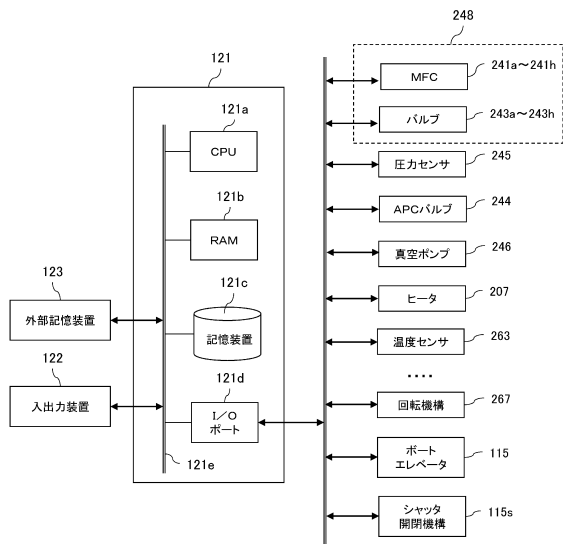
【図 2】



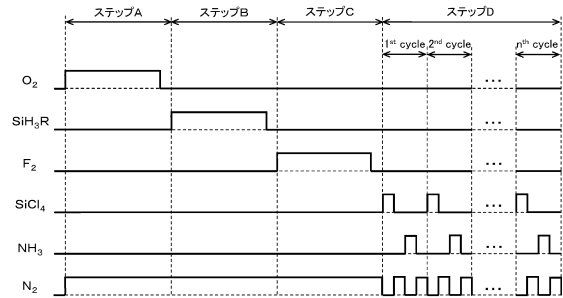
10

20

【図 3】



【図 4】

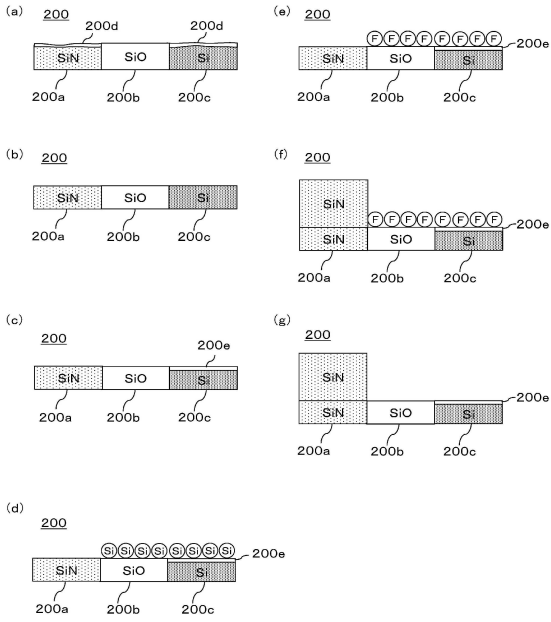


30

40

50

【 図 5 】



10

20

30

40

50

## フロントページの続き

- IC内
- (72)発明者 中谷 公彦  
富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株式会社KOKUSAI ELECTRIC内
- (72)発明者 出貝 求  
富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株式会社KOKUSAI ELECTRIC内
- (72)発明者 橋本 良知  
富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株式会社KOKUSAI ELECTRIC内
- 審査官 長谷川 直也
- (56)参考文献 特開2017-174919(JP,A)  
特開2018-117038(JP,A)  
特開2017-222928(JP,A)  
特開2013-243193(JP,A)  
特開2000-021849(JP,A)  
特開2007-158259(JP,A)  
特開平08-153688(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
H01L 21/316  
H01L 21/318  
C23C 16/04  
H01L 21/31