

明 細 書

発明の名称：

半導体装置の製造方法、基板処理装置及びプログラム

技術分野

[0001] 本発明は、半導体装置の製造方法、基板処理装置及びプログラムに関する。

背景技術

[0002] 大規模集積回路（Large Scale Integrated Circuit：以下LSI）の微細化に伴って、パターニング技術の微細化も進んでいる。パターニング技術として、例えばハードマスク等が用いられるが、パターニング技術の微細化により、レジストを露光してエッチング領域と非エッチング領域を区分けする方法が適用しにくくなる。このため、シリコン（Si）ウエハなどの基板上に、シリコン（Si）、シリコンゲルマニウム（SiGe）などのエピタキシャル膜を、選択的に成長させて形成することが行われている（例えば、特許文献1、特許文献2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2003-100746号公報

特許文献2：特開2015-122481号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は、基板上に膜を選択的に形成することができる技術を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明の一態様によれば、

第1の領域と、前記第1の領域とは異なる第2の領域を表面に有する基板

の温度を前記第 1 の領域の組成に応じて調整しつつ、前記基板に対して、有機配位子を有する吸着制御剤を供給し、前記第 1 の領域を有機終端させる工程と、

前記基板に対して、堆積ガスを供給し、前記第 2 の領域に膜を選択成長させる工程と、

を有する技術が提供される。

発明の効果

[0006] 本発明によれば、基板上に膜を選択的に形成することができる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]本発明の一実施形態に係る基板処理装置の処理炉の概略を示す縦断面図である。

[図2]図 1 に示す処理炉の A - A 線概略横断面図である。

[図3]本発明の一実施形態における基板処理装置のコントローラの概略構成図であり、コントローラの制御系をブロック図で示す図である。

[図4]本発明の一実施形態におけるガス供給のタイミングを示す図である。

[図5] (A) は、HMDSN ガスによる暴露前の Si 層、SiN 層及び SiO₂ 層が形成されたウエハ表面の様子を示すモデル図であり、(B) は、ウエハ表面を HMDSN ガスにより暴露した直後の状態を示すモデル図であり、(C) は、HMDSN ガスによる暴露後のウエハ表面の様子を示すモデル図である。

[図6] (A) は、TiCl₄ ガスが供給された直後のウエハ表面の状態を示すモデル図であり、(B) は、TiCl₄ ガスによる暴露後のウエハ表面の状態を示すモデル図であり、(C) は、NH₃ ガスが供給された直後のウエハ表面の状態を示すモデル図である。

[図7] (A) は、NH₃ ガスによる暴露後のウエハ表面の状態を示すモデル図であり、(B) は、本発明の一実施形態に係る基板処理工程を行った後のウエハ表面を示す図である。

[図8] (A) は、ウエハ表面を HMDSN ガスにより暴露した直後の状態を示

すモデル図であり、(B)は、ウエハ表面をHMD S Nガスにより暴露した後のウエハ表面の様子を示すモデル図であり、(C)は、ウエハ表面をHMD S Nガスにより暴露した(B)の後のウエハ表面の様子を示すモデル図である。

[図9](A)は、処理温度200℃でSi層、SiN層及びSiO₂層上にそれぞれ形成されるTiN膜の成膜サイクル数と膜厚の関係を示す図であり、(B)は、処理温度200℃でSi層、SiN層及びSiO₂層上に形成されるTiN膜の100サイクル後のウエハ表面の状態を示すモデル図である。

[図10](A)は、処理温度350℃でSi層、SiN層及びSiO₂層上にそれぞれ形成されるTiN膜の成膜サイクル数と膜厚の関係を示す図であり、(B)は、処理温度350℃でSi層、SiN層及びSiO₂層上に形成されるTiN膜の100サイクル後のウエハ表面の状態を示すモデル図である。

発明を実施するための形態

[0008] 次に、本発明の好ましい実施形態について説明する。

[0009] 図1は半導体デバイスの製造方法を実施するための基板処理装置（以下単に、基板処理装置10という）の縦断面図である。

以下、図1～4を参照しながら説明する。基板処理装置10は半導体装置の製造工程において使用される装置の一例として構成されている。なお、以下の説明においては、下地膜としてシリコン(Si)層、シリコン窒化(SiN)層及びシリコン酸化(SiO₂)層が表面に形成されたウエハ200上に薄膜として窒化チタン(TiN)膜を形成する場合を用いて説明する。

[0010] (1) 基板処理装置の構成

基板処理装置10は、加熱手段（加熱機構、加熱系）としてのヒータ207が設けられた処理炉202を備える。ヒータ207は円筒形状であり、保持板としてのヒータベース（図示せず）に支持されることにより垂直に据え付けられている。

[0011] ヒータ207の内側には、ヒータ207と同心円状に反応容器（処理容器）を構成するアウトチューブ203が配設されている。アウトチューブ20

3は、例えば石英（ SiO_2 ）、炭化シリコン（ SiC ）などの耐熱性材料からなり、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。アウトチューブ203の下方には、アウトチューブ203と同心円状に、マニホールド（インレットフランジ）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（ SUS ）などの金属からなり、上端及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の上端部と、アウトチューブ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。マニホールド209がヒータベースに支持されることにより、アウトチューブ203は垂直に据え付けられた状態となる。

[0012] アウトチューブ203の内側には、反応容器を構成するインナチューブ204が配設されている。インナチューブ204は、例えば石英（ SiO_2 ）、炭化シリコン（ SiC ）などの耐熱性材料からなり、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。主に、アウトチューブ203と、インナチューブ204と、マニホールド209とにより処理容器（反応容器）が構成されている。処理容器の筒中空部（インナチューブ204の内側）には処理室201が形成されている。

[0013] 処理室201は、基板としてのウエハ200を後述するボート217によって水平姿勢で鉛直方向に多段に配列した状態で収容可能に構成されている。

[0014] 処理室201内には、ノズル410、420、430がマニホールド209の側壁及びインナチューブ204を貫通するように設けられている。ノズル410、420、430には、ガス供給管310、320、330が、それぞれ接続されている。ただし、本実施形態の処理炉202は上述の形態に限定されない。

[0015] ガス供給管310、320、330には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 ）312、322、332がそれぞれ設けられている。また、ガス供給管310、320、330には、開閉弁であるバルブ314、324、334がそれぞれ設けられている。

ガス供給管310, 320, 330のバルブ314, 324, 334の下流側には、不活性ガスを供給するガス供給管510, 520, 530がそれぞれ接続されている。ガス供給管510, 520, 530には、上流側から順に、流量制御器（流量制御部）であるMFC512, 522, 532及び開閉弁であるバルブ514, 524, 534がそれぞれ設けられている。

[0016] ガス供給管310, 320, 330の先端部にはノズル410, 420, 430がそれぞれ連結接続されている。ノズル410, 420, 430は、L字型のノズルとして構成されており、その水平部はマニホールド209の側壁及びインナチューブ204を貫通するように設けられている。ノズル410, 420, 430の垂直部は、インナチューブ204の径方向外向きに突出し、かつ鉛直方向に延在するように形成されているチャンネル形状（溝形状）の予備室201aの内部に設けられており、予備室201a内にてインナチューブ204の内壁に沿って上方（ウエハ200の配列方向上方）に向かって設けられている。

[0017] ノズル410, 420, 430は、処理室201の下部領域から処理室201の上部領域まで延在するように設けられており、ウエハ200と対向する位置にそれぞれ複数のガス供給孔410a, 420a, 430aが設けられている。これにより、ノズル410, 420, 430のガス供給孔410a, 420a, 430aからそれぞれウエハ200に処理ガスを供給する。このガス供給孔410a, 420a, 430aは、インナチューブ204の下部から上部にわたって複数設けられ、それぞれ同一の開口面積を有し、さらに同一の開口ピッチで設けられている。ただし、ガス供給孔410a, 420a, 430aは上述の形態に限定されない。例えば、インナチューブ204の下部から上部に向かって開口面積を徐々に大きくしてもよい。これにより、ガス供給孔410a, 420a, 430aから供給されるガスの流量をより均一化することが可能となる。

[0018] ノズル410, 420, 430のガス供給孔410a, 420a, 430aは、後述するボート217の下部から上部までの高さの位置に複数設けら

れている。そのため、ノズル410、420、430のガス供給孔410a、420a、430aから処理室201内に供給された処理ガスは、ポート217の下部から上部までに収容されたウエハ200の全域に供給される。ノズル410、420、430は、処理室201の下部領域から上部領域まで延在するように設けられていればよいが、ポート217の天井付近まで延在するように設けられていることが好ましい。

[0019] ガス供給管310からは、前処理ガスとして、有機配位子を有する処理ガスが、MFC312、バルブ314、ノズル410を介して処理室201内に供給される。有機配位子を有する処理ガスとしては、ジアルキルアミン等のアルキル基を含み、アルキルアミンをリガンドに有する（アルキルリガンドを有する）処理ガスが用いられ、その一例としてメチル基を含むヘキサメチルジシラザン（HMDSN）ガスを用いることができる。有機配位子を有する処理ガスは、その後に供給される堆積ガスの成膜を制御する吸着制御剤（吸着阻害剤）として用いられる。

[0020] ガス供給管320からは、処理ガスとして、堆積ガスとしての原料ガスが、MFC322、バルブ324、ノズル420を介して処理室201内に供給される。原料ガスとしては、アルキルリガンドに吸着しない原料分子であって、例えばハロゲン等の電氣的に陰性である配位子を有する塩素（Cl）を含むCl含有ガス等が用いられ、その一例として四塩化チタン（TiCl₄）ガスを用いることができる。

[0021] ガス供給管330からは、処理ガスとして、堆積ガスとしての原料ガスと反応する反応ガスが、MFC332、バルブ334、ノズル430を介して処理室201内に供給される。反応ガスとしては、例えば窒素（N）を含むN含有ガスが用いられ、その一例としてアンモニア（NH₃）ガスを用いることができる。

[0022] ガス供給管510、520、530からは、不活性ガスとして、例えば窒素（N₂）ガスが、それぞれMFC512、522、532、バルブ514、524、534、ノズル410、420、430を介して処理室201内に

供給される。以下、不活性ガスとして N_2 ガスを用いる例について説明するが、不活性ガスとしては、 N_2 ガス以外に、例えば、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てもよい。

[0023] 主に、ガス供給管310、320、330、MFC312、322、332、バルブ314、324、334、ノズル410、420、430により処理ガス供給系が構成されるが、ノズル410、420、430のみを処理ガス供給系と考えるてもよい。処理ガス供給系は単にガス供給系と称してもよい。ガス供給管310から吸着制御剤を流す場合、主に、ガス供給管310、MFC312、バルブ314により有機配位子を有する吸着制御剤を供給する第1のガス供給系が構成されるが、ノズル410を第1のガス供給系に含めて考えるてもよい。また、ガス供給管320、330、MFC322、332、バルブ324、334、ノズル420、430により堆積ガスを供給する第2のガス供給系が構成されるが、ノズル420、430のみを第2のガス供給系と考えるてもよい。また、ガス供給管320から原料ガスを流す場合、主に、ガス供給管320、MFC322、バルブ324により原料ガス供給系が構成されるが、ノズル420を原料ガス供給系に含めて考えるてもよい。また、ガス供給管330から反応ガスを流す場合、主に、ガス供給管330、MFC332、バルブ334により反応ガス供給系が構成されるが、ノズル430を反応ガス供給系に含めて考えるてもよい。ガス供給管330から反応ガスとして窒素含有ガスを供給する場合、反応ガス供給系を窒素含有ガス供給系と称することもできる。また、主に、ガス供給管510、520、530、MFC512、522、532、バルブ514、524、534により不活性ガス供給系が構成される。

[0024] 本実施形態におけるガス供給の方法は、インナチューブ204の内壁と、複数枚のウエハ200の端部とで定義される円環状の縦長の空間内の予備室201a内に配置したノズル410、420、430を経由してガスを搬送している。そして、ノズル410、420、430のウエハと対向する位置

に設けられた複数のガス供給孔410a、420a、430aからインナチューブ204内にガスを噴出させている。より詳細には、ノズル410のガス供給孔410a、ノズル420のガス供給孔420a及びノズル430のガス供給孔430aにより、ウエハ200の表面と平行方向に向かって原料ガス等を噴出させている。

[0025] 排気孔（排気口）204aは、インナチューブ204の側壁であってノズル410、420、430に対向した位置に形成された貫通孔であり、例えば、鉛直方向に細長く開設されたスリット状の貫通孔である。ノズル410、420、430のガス供給孔410a、420a、430aから処理室201内に供給され、ウエハ200の表面上を流れたガスは、排気孔204aを介してインナチューブ204とアウトチューブ203との間に形成された隙間からなる排気路206内に流れる。そして、排気路206内へと流れたガスは、排気管231内に流れ、処理炉202外へと排出される。

[0026] 排気孔204aは、複数のウエハ200に対向する位置に設けられており、ガス供給孔410a、420a、430aから処理室201内のウエハ200の近傍に供給されたガスは、水平方向に向かって流れた後、排気孔204aを介して排気路206内へと流れる。排気孔204aはスリット状の貫通孔として構成される場合に限らず、複数個の孔により構成されていてもよい。

[0027] マニホールド209には、処理室201内の雰囲気気を排気する排気管231が設けられている。排気管231には、上流側から順に、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、APC（Auto Pressure Controller）バルブ243、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243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内の真空排気及び真空排気停止を行うことができ、更に、真空ポンプ246を作動させた状態で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。主に、排気孔204a、排気路206、排気管

231, APCバルブ243及び圧力センサ245により、排気系が構成される。真空ポンプ246を排気系に含めて考えてもよい。

[0028] 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、マニホールド209の下端に鉛直方向下側から当接されるように構成されている。シールキャップ219は、例えばSUS等の金属からなり、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リング220bが設けられている。シールキャップ219における処理室201の反対側には、ウエハ200を収容するポート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、アウタチューブ203の外部に垂直に設置された昇降機構としてのポートエレベータ115によって鉛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、ポート217を処理室201内外に搬入及び搬出することが可能なように構成されている。ポートエレベータ115は、ポート217及びポート217に収容されたウエハ200を、処理室201内外に搬送する搬送装置（搬送機構）として構成されている。

[0029] 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鉛直方向に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等の耐熱性材料からなる。ポート217の下部には、例えば石英やSiC等の耐熱性材料からなる断熱板218が水平姿勢で多段（図示せず）に支持されている。この構成により、ヒータ207からの熱がシールキャップ219側に伝わりにくくなっている。ただし、本実施形態は上述の形態に限定されない。例えば、ポート217の下部に断熱板218を設けずに、石

英やSiC等の耐熱性材料からなる筒状の部材として構成された断熱筒を設けてもよい。

[0030] 図2に示すように、インナチューブ204内には温度検出器としての温度センサ263が設置されており、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への通電量を調整することで、処理室201内の温度が所望の温度分布となるように構成されている。温度センサ263は、ノズル410、420及び430と同様にL字型に構成されており、インナチューブ204の内壁に沿って設けられている。

[0031] 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。

[0032] 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、後述する半導体装置の製造方法の手順や条件などが記載されたプロセスレシピなどが、読み出し可能に格納されている。プロセスレシピは、後述する半導体装置の製造方法における各工程（各ステップ）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、このプロセスレシピ、制御プログラム等を総称して、単に、プログラムともいう。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、プロセス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、プロセスレシピ及び制御プログラムの組み合わせを含む場合がある。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。

[0033] I/Oポート121dは、上述のMFC312、322、332、512、522、532、バルブ314、324、334、514、524、534、圧力センサ245、APCバルブ243、真空ポンプ246、ヒータ207、温度センサ263、回転機構267、ボートエレベータ115等に接続されている。

[0034] 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からレシピ等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、MFC312、322、332、512、522、532による各種ガスの流量調整動作、バルブ314、324、334、514、524、534の開閉動作、APCバルブ243の開閉動作及びAPCバルブ243による圧力センサ245に基づく圧力調整動作、温度センサ263に基づくヒータ207の温度調整動作、真空ポンプ246の起動及び停止、回転機構267によるボート217の回転及び回転速度調節動作、ボートエレベータ115によるボート217の昇降動作、ボート217へのウエハ200の収容動作等を制御するように構成されている。

[0035] コントローラ121は、外部記憶装置（例えば、磁気テープ、フレキシブルディスクやハードディスク等の磁気ディスク、CDやDVD等の光ディスク、MO等の光磁気ディスク、USBメモリやメモリカード等の半導体メモリ）123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。記憶装置121cや外部記憶装置123は、コンピュータ読み取り可能な記録媒体として構成されている。以下、これらを総称して、単に、記録媒体ともいう。本明細書において記録媒体は、記憶装置121c単体のみを含む場合、外部記憶装置123単体のみを含む場合、または、その両方を含む場合がある。コンピュータへのプログラムの提供は、外部記憶装置123を用いず、インターネットや専用回線等の

通信手段を用いて行ってもよい。

[0036] (2) 基板処理工程

半導体装置（デバイス）の製造工程の一工程として、下地膜として複数の領域であって、たとえば、第1の領域としてのSi層とSiO₂層及び第2の領域としてのSiN層を表面に有するウエハ200上のSiN層上に、TiN膜を選択成長させる例について、図4を用いて説明する。本工程は、上述した基板処理装置10の処理炉202を用いて実行される。以下の説明において、基板処理装置10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。

[0037] 本実施形態による基板処理工程（半導体装置の製造工程）では、

Si層、SiN層及びSiO₂層を表面に有するウエハ200の温度を、Si層及びSiO₂層の組成に応じて調整しつつ、ウエハ200に対して、有機配位子を有する吸着制御剤としてのHMDSNガスを供給し、Si層及びSiO₂層上に有機終端させる工程と、

ウエハ200に対して、堆積ガスとして、原料ガスとしてのTiCl₄ガスと、反応ガスとしてのNH₃ガスを供給し、SiN層上にTiN膜を選択成長させる工程と、を有する。

[0038] なお、Si層及びSiO₂層上に有機終端させる工程は、それぞれ複数回実行するようにしてもよい。なお、このSi層及びSiO₂層上に有機終端させる工程を前処理と呼ぶ。そして、SiN層上にTiN膜を選択成長させる工程を成膜処理と呼ぶ。

[0039] 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」を意味する場合や、「ウエハとその表面に形成された所定の層や膜等との積層体」を意味する場合がある。本明細書において「ウエハの表面」という言葉を用いた場合は、「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や膜等の表面」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。

[0040] (ウエハ搬入)

複数枚のウエハ200がポート217に装填(ウエハチャージ)されると、図1に示されているように、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内に搬入(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220を介して反応管203の下端開口を閉塞した状態となる。

[0041] (圧力調整及び温度調整)

処理室201内が所望の圧力(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243がフィードバック制御される(圧力調整)。真空ポンプ246は、少なくともウエハ200に対する処理が完了するまでの間は常時作動させた状態を維持する。また、処理室201内が所望の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への通電量がフィードバック制御される(温度調整)。ヒータ207による処理室201内の加熱は、少なくともウエハ200に対する処理が完了するまでの間は継続して行われる。

[0042] A. 有機終端工程(前処理)

先ず、前処理として、ウエハ200のSi層及びSiO₂層上に有機終端を生成する。

[0043] A-1: [吸着制御剤供給工程]

(HMDSNガス供給)

バルブ314を開き、ガス供給管310内に吸着制御剤としてのHMDSNガスを流す。HMDSNガスは、MFC312により流量調整され、ノズル410のガス供給孔410aから処理室201内に供給され、排気管231から排気される。このとき、ウエハ200に対してHMDSNガスが供給される。これと並行してバルブ514を開き、ガス供給管510内にN₂ガス

等の不活性ガスを流す。ガス供給管 510 内を流れた N_2 ガスは、MFC 512 により流量調整され、HMDSN ガスと一緒に処理室 201 内に供給され、排気管 231 から排気される。このとき、ノズル 420, 430 内への HMDSN ガスの侵入を防止するために、バルブ 524, 534 を開き、ガス供給管 520, 530 内に N_2 ガスを流す。 N_2 ガスは、ガス供給管 320, 330、ノズル 420, 430 を介して処理室 201 内に供給され、排気管 231 から排気される。

[0044] このとき APC バルブ 243 を調整して、処理室 201 内の圧力を、例えば $10 \sim 1000 \text{ Pa}$ の範囲内の圧力とする。MFC 312 で制御する HMDSN ガスの供給流量は、例えば $10 \sim 1000 \text{ sccm}$ の範囲内の流量とする。MFC 512, 522, 532 で制御する N_2 ガスの供給流量は、それぞれ例えば $20 \sim 2000 \text{ sccm}$ の範囲内の流量とする。このときヒータ 207 の温度は、ウエハ 200 の温度が、例えば $100 \sim 250^\circ\text{C}$ の範囲内の温度であって、好ましくは $150 \sim 250^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $180 \sim 220^\circ\text{C}$ となるような温度に設定する。なお、本明細書における「 $100 \sim 250^\circ\text{C}$ 」のような数値範囲の表記は、下限値及び上限値がその範囲に含まれることを意味する。よって、「 $100 \sim 250^\circ\text{C}$ 」とは「 100°C 以上 250°C 以下」を意味する。他の数値範囲についても同様である。

[0045] つまりこのときのヒータ 207 の温度は、HMDSN ガスに含まれる有機配位子が Si 層及び SiO_2 層上に吸着し、SiN 層上には吸着しないで、Si 層及び SiO_2 層の表面を有機終端させる温度である。

[0046] このとき処理室 201 内に流しているガスは HMDSN ガスと N_2 ガスである。HMDSN ガスの供給により、HMDSN ガスに含まれる有機配位子をウエハ 200 の Si 層及び SiO_2 層の表面に結合させて有機終端する。

[0047] ここで、ウエハ表面の Si 層、 SiO_2 層及び SiN 層等の種類（組成）によって、吸着制御剤の吸着や脱離や分解が起こり始める温度が異なる。具体的には、Si 層上では、 SiO_2 層及び SiN 層上と比較すると、吸着制御剤が吸着しやすく、吸着制御剤の脱離や分解が起こり始める温度が高い。また

、 SiO_2 層上では、 80°C までは吸着制御剤が吸着しないが、 100°C 辺りから吸着し始める。そして、温度が上がるにつれて吸着レートは速くなり、 200°C 辺りで最も速くなる。しかし、 250°C 辺りまで上がると自己分解をし始める。すなわち、 100°C より低い温度では Si 層及び SiO_2 層のどちらにも吸着制御剤が吸着しない場合があり、 250°C より高い温度では吸着制御剤が自己分解してしまい、少なくとも SiO_2 層上から有機配位子（メチル基等）が分離・脱離してしまう場合がある。つまり、 Si 層及び SiO_2 層表面を有機終端させるには、ヒータ207の温度を、ウエハ200の温度が、例えば $100\sim 250^\circ\text{C}$ 、好ましくは $180\sim 220^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $190\sim 210^\circ\text{C}$ となるよう調整する。

[0048] つまり、この吸着制御剤を暴露する際のウエハ200の温度を制御することにより、吸着制御剤に含まれる有機配位子が吸着するウエハ200表面の種類を異なるようにすることができ、ウエハ表面の種類に応じた成膜を行うことが可能となる。すなわち、選択成長させるウエハ200表面の種類を制御することが可能となる。

[0049] なお、HMDSNガスに含まれる有機配位子が Si 層上に吸着し、 Si 層の表面を有機終端させる温度は、 $100\sim 500^\circ\text{C}$ の範囲内の温度であって、好ましくは $150\sim 400^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $180\sim 350^\circ\text{C}$ である。また、HMDSNガスに含まれる有機配位子が SiO_2 層上に吸着し、 SiO_2 層の表面を有機終端させる温度は、 $150\sim 250^\circ\text{C}$ の範囲内の温度であって、好ましくは $180\sim 220^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $190\sim 210^\circ\text{C}$ である。

[0050] そして、HMDSNガスの供給を開始してから所定時間経過後に、ガス供給管310のバルブ314を閉じて、HMDSNガスの供給を停止する。

[0051] このような Si 層及び SiO_2 層の表面が有機終端される様子を図5に示す。図5(A)は、HMDSNガスによる暴露前の Si 層、 SiN 層及び SiO_2 層が形成されたウエハ200表面の様子を示すモデル図であり、図5(B)は、ウエハ200表面をHMDSNガスにより暴露した直後の状態を示すモデ

ル図であり、図5(C)は、HMDSNガスによる暴露後のウエハ200表面の様子を示すモデル図である。図5(B)、図5(C)及び以降に示す図において、Meは、メチル基(CH_3)を示している。

[0052] 図5(B)及び図5(C)を参照すると、HMDSNガスによる暴露後のウエハ200表面では、HMDSNガスにより表面に吸着したSi層上、SiO₂層上のH分子がHMDSNガスのN分子と結合し、NH₃が生成されて脱離する。そして、有機配位子であるメチル基を含むSi(Me)₃は、H分子が脱離したところに吸着し、Si層及びSiO₂層表面が有機終端される。

[0053] A-2: [パージ工程]

(残留ガス除去)

次に、HMDSNガスの供給が停止されると、処理室201内のガスを排気するパージ処理が行われる。このとき排気管231のAPCバルブ243は開いたままとして、真空ポンプ246により処理室201内を真空排気し、処理室201内に残留する未反応のHMDSNガスもしくはSi層及びSiO₂層表面を有機終端した後のHMDSNガスを処理室201内から排除する。このときバルブ514, 524, 534は開いたままとして、N₂ガスの処理室201内への供給を維持する。N₂ガスはパージガスとして作用し、処理室201内に残留する未反応のHMDSNガスもしくはHMDSNガスを処理室201内から排除する効果を高めることができる。

[0054] (所定回数実施)

上記した吸着制御剤供給工程及びパージ工程を順に行うサイクルを1回以上(所定回数(n回))行うことにより、ウエハ200上に形成されたSi層及びSiO₂層の表面は有機終端される。

[0055] なお、上述した前処理工程では、HMDSNガスの供給と排気とが交互に行われる。HMDSNガスと下地膜であるSi層及びSiO₂層とが反応して発生した副生成物(例えばHMDSN)がウエハ200上に滞留すると、これらの副生成物により原料ガスに含まれるCl含有ガスがウエハ200のSiN層上に到達することを邪魔する可能性がある。そのため、このような副

生成物を排気する。これにより副生成物による弊害の発生を防ぐ。

[0056] B. 選択成長工程（成膜処理）

次に、前処理によりSi層及びSiO₂層の表面が有機終端化されたウエハ200上のSiN層の表面上にTiN膜を生成する。

[0057] B-1: [第1の工程]

(TiCl₄ガス供給)

バルブ324を開き、ガス供給管320内に原料ガスであるTiCl₄ガスを流す。TiCl₄ガスは、MFC322により流量調整され、ノズル420のガス供給孔420aから処理室201内に供給され、排気管231から排気される。このとき、ウエハ200に対してTiCl₄ガスが供給される。これと並行してバルブ524を開き、ガス供給管520内にN₂ガス等の不活性ガスを流す。ガス供給管520内を流れたN₂ガスは、MFC522により流量調整され、TiCl₄ガスと一緒に処理室201内に供給され、排気管231から排気される。このとき、ノズル410、430内へのTiCl₄ガスの侵入を防止するために、バルブ514、534を開き、ガス供給管510、530内にN₂ガスを流す。N₂ガスは、ガス供給管310、330、ノズル410、430を介して処理室201内に供給され、排気管231から排気される。

[0058] このときAPCバルブ243を調整して、処理室201内の圧力を、例えば10～1000Paの範囲内の圧力、例えば50Paとする。MFC322で制御するTiCl₄ガスの供給流量は、例えば0.01～1slmの範囲内の流量とする。MFC512、522、532で制御するN₂ガスの供給流量は、それぞれ例えば0.1～2slmの範囲内の流量とする。TiCl₄ガスをウエハ200に対して供給する時間は、例えば0.1～100秒の範囲内の時間とする。このときヒータ207の温度は、ウエハ200の温度が、例えば150～500℃の範囲内の温度であって、好ましくは200～400℃、より好ましくは200～350℃となるような温度に設定する。

[0059] このとき処理室201内に流しているガスは、TiCl₄ガスとN₂ガスであ

る。T i C l₄ガスは、上述した前処理において表面が有機終端されたS i 層及びS i O₂層上には吸着せず、S i N層上に吸着する。これは、T i C l₄ガスに含まれるハロゲン（C l）と、S i 層及びS i O₂層上の有機配位子が、それぞれ電氣的に陰性の配位子であるために反発因子となり、吸着しにくい状態となっているためである。

[0060] ここで、薄膜を、特定のウエハ表面に対して選択的に成膜する場合、成膜したくないウエハ表面に対して原料ガスが吸着して、意図しない成膜が生じることがある。これが選択性の破れである。この選択性の破れは、ウエハに対する原料ガス分子の吸着確率が高い場合に生じ易い。すなわち、成膜したくないウエハに対する原料ガス分子の吸着確率を下げることで、選択性の向上に直結する。

[0061] ウエハ表面の原料ガスの吸着は、原料分子とウエハ表面の電氣的相互作用によって、原料ガスがある時間、ウエハ表面に留まることによってもたらされる。つまり、吸着確率は、原料ガスまたはその分解物のウエハに対する暴露密度と、ウエハ自体のもつ電氣化学的な因子の双方に依存する。ここで、ウエハ自体のもつ電氣化学的な因子とは、例えば、原子レベルの表面欠陥や、分極や電界等による帯電を差すことが多い。つまり、ウエハ表面上の電氣化学的な因子と、原料ガスが相互に引き付けやすい関係であれば、吸着が起りやすいと言える。

[0062] 従来の半導体の成膜プロセスにおいては、原料ガス側においては、原料ガスの圧力を下げたり、ガス流速を上げる等によって、ウエハの吸着しやすい場所への滞在を極力抑える方法によって、選択的な成膜プロセスを実現してきた。しかしながら、半導体デバイスの表面積が、微細化や三次元化の進化によって増えるに伴い、原料ガスのウエハに対する暴露量を増やす方向に技術進化を遂げてきた。近年は、ガスを交互的に供給する方法によって、微細で、表面積の多いパターンに対しても、高い段差被覆性を得る方法が、主流となっている。即ち、原料ガス側での対策によって、選択的に成膜する目的を達しにくい状況にある。

[0063] また、半導体デバイスにおいては、 Si や SiO_2 膜、 SiN 膜、金属膜などの様々な薄膜が用いられており、特に、最も広範に用いられる材料の一つである SiO 膜における選択成長性の制御は、デバイス加工のマージンや自由度を上げることへの寄与が大きい。

[0064] 本実施形態における吸着制御剤である HMDSN ガスに含まれるアルキルリガンドとしてのメチル基は、電氣的に陰性のため、原料分子が陰性だと反発し合って結合し難い。例えば Si 層及び SiO_2 層上に吸着したメチル基(Me-)と TiCl_4 ガスに含まれるハロゲン(Cl-)は互いに陰性なので、結合し難い。すなわち、アルキルリガンドを有する材料は、ハロゲンに対する選択制御性があると言える。よって、 Si 層及び SiO_2 層上ではインキュベーションタイムが長くなり、 Si 層及び SiO_2 層以外の SiN 層の表面上に TiN 膜を選択成長させることが可能となる。ここで、インキュベーションタイムとは、ウエハ表面上に膜が成長し始めるまでの時間である。

[0065] つまり、ウエハ200表面に対して堆積ガスを供給する前に吸着制御剤を供給することで、成膜したくないウエハ200の薄膜の成長を抑制することができる。言い換えれば、吸着制御剤をウエハ200表面に吸着させることにより、原料ガスに含まれる原料分子の表面吸着を阻害することができる。

[0066] B-2: [第2の工程]

(残留ガス除去)

Ti 含有層を形成した後、バルブ324を閉じて、 TiCl_4 ガスの供給を停止する。

そして、処理室201内に残留する未反応もしくは Ti 含有層の形成に寄与した後の TiCl_4 ガスや反応副生成物を処理室201内から排除する。

[0067] B-3: [第3の工程]

(NH_3 ガス供給)

処理室201内の残留ガスを除去した後、バルブ334を開き、ガス供給管330内に、反応ガスとして NH_3 ガスを流す。 NH_3 ガスは、MFC332により流量調整され、ノズル430のガス供給孔430aから処理室201

内に供給され、排気管 231 から排気される。このときウエハ 200 に対して、 NH_3 ガスが供給される。これと並行してバルブ 534 を開き、ガス供給管 530 内に N_2 ガスを流す。ガス供給管 530 内を流れた N_2 ガスは、MFC 532 により流量調整される。 N_2 ガスは NH_3 ガスと一緒に処理室 201 内に供給され、排気管 231 から排気される。このとき、ノズル 410、420 内への NH_3 ガスの侵入を防止するために、バルブ 514、524 を開き、ガス供給管 510、520 内に N_2 ガスを流す。 N_2 ガスは、ガス供給管 310、320、ノズル 410、420 を介して処理室 201 内に供給され、排気管 231 から排気される。

[0068] このとき APC バルブ 243 を調整して、処理室 201 内の圧力を、例えば 10～2000 Pa の範囲内の圧力、例えば 100 Pa とする。MFC 332 で制御する NH_3 ガスの供給流量は、例えば 0.1～2 slm の範囲内の流量とする。MFC 512、522、532 で制御する N_2 ガスの供給流量は、それぞれ例えば 0.2～3 slm の範囲内の流量とする。 NH_3 ガスをウエハ 200 に対して供給する時間は、例えば 1～200 秒の範囲内の時間とする。このときのヒータ 207 の温度は、 TiCl_4 ガス供給ステップと同様の温度に設定する。

[0069] このとき処理室 201 内に流しているガスは、 NH_3 ガスと N_2 ガスのみである。 NH_3 ガスは、上述の第 1 の工程でウエハ 200 の SiN 層上に形成された Ti 含有層の少なくとも一部と置換反応する。置換反応の際には、Ti 含有層に含まれる Ti と NH_3 ガスに含まれる N とが結合して、ウエハ 200 上の SiN 層上に Ti と N とを含む TiN 膜が形成される。すなわち、ウエハ 200 上の Si 層及び SiO_2 層上には TiN 膜が形成されない。

[0070] B-4 : [第 4 の工程]

(残留ガス除去)

TiN 膜を形成した後、バルブ 334 を閉じて、 NH_3 ガスの供給を停止する。

そして、上述した第 1 の工程と同様の処理手順により、処理室 201 内に

残留する未反応もしくはTiN膜の形成に寄与した後のNH₃ガスや反応副生成物を処理室201内から排除する。

[0071] このようなSiN層上にTiN膜が形成される様子を図6(A)～図6(C)及び図7(A)に示す。図6(A)は、TiCl₄ガスが供給された直後のウエハ表面の状態を示すモデル図であり、図6(B)は、TiCl₄ガスによる暴露後のウエハ表面の状態を示すモデル図であり、図6(C)は、NH₃ガスが供給された直後のウエハ表面の状態を示すモデル図である。図7(A)は、NH₃ガスによる暴露後のウエハ表面の状態を示すモデル図である。

[0072] 図7(A)を参照すると、ウエハ200表面では、ウエハ200上のSi層及びSiO₂層表面が有機配位子により終端(有機終端)されているのが分かる。また、ウエハ200上のSiN層表面にはTiとNを含むTiN膜が形成されているのが分かる。つまり、Si層とSiO₂層表面は、有機終端されてTiN膜が形成されていないことが分かる。

[0073] (所定回数実施)

そして、原料ガスとしてのTiCl₄ガスと反応ガスとしてのNH₃ガスとを互いに混合しないよう交互に供給し、上記した第1の工程～第4の工程を順に行うサイクルを1回以上(所定回数(n回))行うことにより、図7(B)に示されるように、ウエハ200のSiN層上に、所定の厚さ(例えば～nm)のTiN膜を形成する。上述のサイクルは、複数回繰り返すのが好ましい。

[0074] なお、上述した前処理では、吸着制御剤供給工程(HMDSNガス供給)とパージ工程(残留ガス除去)とを交互に複数回行うパルス供給を行う構成について説明したが、処理室201内において吸着制御剤供給工程(HMDSNガス供給)とパージ工程(残留ガス除去)とを順に1回ずつ連続して行った後に、処理室201内において上述した成膜処理を実行するようにしてもよい。

[0075] (アフターパージ及び大気圧復帰)

ガス供給管510, 520, 530のそれぞれからN₂ガスを処理室201

内へ供給し、排気管 231 から排気する。N₂ガスはパージガスとして作用し、これにより処理室 201 内が不活性ガスでパージされ、処理室 201 内に残留するガスや副生成物が処理室 201 内から除去される（アフターパージ）。その後、処理室 201 内の雰囲気ガスが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）。

[0076] （ウエハ搬出）

その後、ボートエレベータ 115 によりシールキャップ 219 が下降されて、反応管 203 の下端が開口される。そして、処理済ウエハ 200 がポート 217 に支持された状態で反応管 203 の下端から反応管 203 の外部に搬出（ポートアンロード）される。その後、処理済のウエハ 200 は、ポート 217 より取り出される（ウエハディスチャージ）。

[0077] （3）本発明の一実施形態による効果

本実施形態では、先ず HMDSN ガスをウエハ 200 表面に対して暴露して Si 層及び SiO₂ 層上に有機終端化している。これにより、有機終端化されていない SiN 層上にのみ原料分子を吸着させる。つまり、HMDSN ガスに含まれる有機配位子が吸着した Si 層及び SiO₂ 層上には、原料分子の吸着がし難くなり、TiN 膜を成膜させないことが可能となる。また、HMDSN ガスに含まれる有機配位子が吸着しなかった SiN 層上には、原料分子が吸着し、TiN 膜を選択成長させることが可能となる。

[0078] つまり、この吸着制御剤を暴露する際のウエハ 200 の温度を制御することにより、吸着制御剤に含まれる有機配位子が吸着するウエハ 200 表面の種類を異なるようにすることができ、ウエハ表面の種類に応じた成膜を行うことが可能となる。すなわち、選択成長させるウエハ 200 表面の種類を制御することが可能となる。

[0079] その結果、本実施形態によれば、ウエハ 200 上に膜を選択的に形成した半導体装置を形成可能な技術を提供することができる。

[0080] （4）他の実施形態

次に、吸着制御剤を暴露する際のウエハ 200 の温度を制御することによ

り、ウエハ表面の種類に応じた成膜を行う他の実施形態について説明する。
ここでは、下地膜として第1の領域としてのSi層及び第2の領域としてのSiO₂層とSiN層を表面に有するウエハ200上のSiO₂層及びSiN層上に、TiN膜を選択成長させる例について説明する。

[0081] 本実施形態における基板処理工程（半導体装置の製造工程）は、

Si層、SiN層及びSiO₂層を表面に有するウエハ200の温度を、Si層の組成に応じて調整しつつ、ウエハ200に対して、有機配位子を有する吸着制御剤としてのHMDSNガスを供給し、Si層上に有機終端させる工程と、

ウエハ200に対して、堆積ガスとして、原料ガスとしてのTiCl₄ガスと、反応ガスとしてのNH₃ガスを供給し、SiO₂層及びSiN層上にTiN膜を選択成長させる工程と、を有する。

[0082] このようなSi層の表面が有機終端される様子を図8に示す。図8(A)は、Si層、SiN層及びSiO₂層が形成されたウエハ200表面をHMDSNガスにより暴露した直後の状態を示すモデル図であり、図8(B)は、HMDSNガスによる暴露後のウエハ200表面の様子を示すモデル図であり、図8(C)は、HMDSNガスによる暴露後の図8(B)の後のウエハ200表面の様子を示すモデル図である。

[0083] 図8(A)及び図8(B)を参照すると、HMDSNガスによる暴露後のウエハ200表面では、HMDSNガスにより表面に吸着したSi層上、SiO₂層上のH分子がHMDSNガスのN分子と結合し、NH₃が生成されて脱離する。そして、有機配位子であるメチル基を含むSi(Me)₃は、H分子が脱離したところに吸着し、Si層及びSiO₂層表面が有機終端される。しかし、300～500℃の範囲内の温度では、SiO₂層上に吸着したSi(Me)₃は、図8(C)に示されているように表面から分離・脱離してしまう。もしくは、HMDSNガスに含まれる有機配位子は最初からSiN層及びSiO₂層に吸着しない。これにより、有機終端化されていないSiO₂層及びSiN層上にのみ原料分子を吸着させる。つまり、HMDSNガスに含まれる

有機配位子が吸着したSi層上には、原料分子の吸着がし難くなり、TiN膜を成膜させないことが可能となる。また、HMDSNガスに含まれる有機配位子が吸着しなかったSiO₂層及びSiN層上には、原料分子が吸着し、TiN膜を選択成長させることが可能となる。

[0084] つまり、本実施形態におけるHMDSNガスを暴露する際のウエハ200の温度は、HMDSNガスに含まれる有機配位子がSi層のみに吸着し、SiO₂層及びSiN層上には吸着しないで、Si層の表面のみを有機終端させる温度であって、例えば300～500℃の範囲内の温度であって、好ましくは300～400℃、さらに好ましくは330～350℃である。300℃より低い温度では、HMDSNガスに含まれる有機配位子（メチル基等）がSiO₂層にも吸着したまま残ってしまいSiO₂層に原料分子が吸着し難くなる場合がある。500℃より高い温度では、HMDSNガスに含まれる有機配位子がSiO₂層のみならずSi層にも吸着しない、もしくは吸着しても表面から分離・脱離する場合がある。

[0085] すなわち、吸着制御剤を暴露する際のウエハの温度を変えることにより、吸着制御剤の吸着の基板選択性を変え、それにより成膜の選択性を変えることが可能である。例えば、吸着制御剤としてHMDSNガスを用い、HMDSNガスに含まれるメチル基がSi層とSiO₂層上には吸着し、SiN層には吸着しない低いウエハ温度（100～250℃）では、Si層、SiO₂層及びSiN層のうちSiN層上のみに成膜し、HMDSNガスに含まれるメチル基がSiだけに吸着し、SiO₂層及びSiNには吸着しない高いウエハ温度（300～500℃）では、Si層、SiO₂層及びSiN層のうちSiO₂層とSiN層上に成膜させることが可能となる。

[0086] すなわち、前処理として吸着制御剤をウエハ200表面に対して暴露して特定の種類のウエハ200表面を有機終端化する。これにより、有機終端化されていない特定の種類のウエハ200表面にのみ原料分子を吸着させる。これは、吸着制御剤が吸着した特定の種類のウエハ200表面上には、原料分子の吸着がし難くなり、この吸着制御剤が吸着した特定の種類のウエハ2

00表面上に成膜させないことが可能となる。また、吸着制御剤が吸着しなかった特定の種類のウエハ200表面上には、原料分子が吸着し、この吸着制御剤が吸着しなかった特定の種類のウエハ200の表面上に選択成長させることが可能となる。

[0087] なお、上記実施形態では、吸着制御剤として、HMDSNガスに含まれるメチル基を用いる場合について説明したが、本発明はこのような場合に限定されるものではない。吸着制御剤として、アルキルアミンをリガンドに有するガスであればよく、アルキルアミンを緻密に敷き詰めたい場合には他のエチル基等と比較してリガンドが小さいメチル基が、より耐熱性を高めたい場合には、エチル基等のリガンドが大きいものの方が揮発し難いためより有効である。また、吸着制御剤として、ウエハ200表面への吸着確率がSi層、SiO₂層及びSiN層等のウエハの種類に依存する特徴を有する分子を含むガスを用いる。

[0088] つまり、吸着制御剤の基板選択性を持つリガンドを変えることにより、吸着制御剤の吸着する基板選択性を変え、それにより成膜の選択性を変えることが可能である。例えば、吸着制御剤の基板選択性を持つリガンドをジアルキルアミンにすることにより、吸着制御剤をSiO₂層及びSi層に選択的に吸着させ、それによりSiO₂層とSi層上に成膜させないようにすることが可能である。

[0089] 同様に、上記実施形態では、堆積ガスによりTiN膜を選択成長させる場合について説明したが、本発明はこのような場合に限定されるものではない。低温で成膜する膜種であって、例えば超低温SiO膜を選択成長させる場合でも同様に本発明を適用可能である。

[0090] なお、上記実施形態では、有機終端工程である前処理と、選択成長工程である成膜処理とを、1つの処理室201内で行う場合について説明したが、本発明はこのような場合に限定されるものではない。例えば、複数の処理室を有するクラスタ型装置を用いて、各工程を異なる処理室内でそれぞれ行う場合でも同様に本発明を適用可能である。この場合、搬送系や制御部を共有

してもよい。また、複数の基板処理装置を有する基板処理システムを用いて、各工程を異なる基板処理装置でそれぞれ行う場合でも同様に本発明を適用可能である。

[0091] また、上述の実施形態では、一度に複数枚のウエハを処理するバッチ式の処理炉を用いて膜を形成する場合について説明したが、本発明はこのような場合に限定されるものではない。例えば、一度に1枚または数枚のウエハを処理する枚葉式の処理炉を用いて膜を形成する場合にも同様に本発明を適用可能である。また、上述のクラスタ型装置及び基板処理システムは、それぞれに含まれる処理室が、全てバッチ式の処理炉であってもよいし、枚葉式の処理炉であってもよいし、それらの組み合わせである場合にも同様に本発明を適用可能である。

[0092] 以上、本発明の種々の典型的な実施形態を説明してきたが、本発明はそれらの実施形態に限定されず、適宜組み合わせて用いることもできる。

[0093] (5) 実施例

次に、下地膜としてSi層、SiO₂層及びSiN層がそれぞれ形成されたウエハ上に、上記で説明した基板処理装置10と、図4で説明した基板処理工程を用いてTiN膜を形成した場合に、ウエハ温度によって生成されるTiN膜の膜厚にどのような差があるかについて図9及び図10に基づいて説明する。図9(A)及び図9(B)は、ウエハ温度200℃でTiN膜の選択成膜を行った結果を示し、図10(A)及び図10(B)は、ウエハ温度350℃でTiN膜の選択成膜を行った結果を示す。

[0094] 図9(A)に示されるように、ウエハ温度200℃では、SiN層上には、上述した成膜処理を開始後すぐにサイクル数に応じてTiN膜が形成されることが確認された。一方で、SiO₂層上とSi層上には、上述した成膜処理を100サイクル以上繰り返さないと図9(B)に示されるようなTiN膜が形成されないことが確認された。これは、ウエハ温度200℃では、100サイクル未満まではSiO₂層表面とSi層表面が有機終端され、SiN層上が有機終端されていないためであると考えられる。すなわち、SiO₂層表

面とS i 層表面上で成膜が始まる前（S i O₂層表面とS i 層表面上の吸着制御剤の脱離や分解が起こる前）に成膜処理を中止すればS i N層上に選択的にT i N膜を形成できることとなる。

[0095] また図10(A)に示されるように、ウエハ温度350℃では、S i N層上とS i O₂層上には、上述した成膜処理を開始後すぐにサイクル数に応じてT i N膜が形成されることが確認された。一方で、S i 層上には、上述した成膜処理を100サイクル以上繰り返さないと図10(B)に示されるようなT i N膜が形成されないことが確認された。これは、ウエハ温度350℃では、100サイクル程度まではS i 層表面が有機終端されているためであると考えられる。すなわち、S i 層表面上で成膜が始まる前（S i 層表面上の吸着制御剤の脱離や分解が起こる前）に成膜処理を中止すればS i N層上及びS i O₂層上に選択的にT i N膜を形成できることとなる。

[0096] 以上の結果から、堆積ガスを供給する前に吸着制御剤を供給して下地膜表面の有機終端化を行うことにより成膜温度に応じて選択性を変えることができることが分かる。

符号の説明

[0097] 10 基板処理装置
 121 コントローラ
 200 ウエハ（基板）
 201 処理室

請求の範囲

- [請求項1] 第1の領域と、前記第1の領域とは異なる第2の領域を表面に有する基板の温度を前記第1の領域の組成に応じて調整しつつ、前記基板に対して、有機配位子を有する吸着制御剤を供給し、前記第1の領域を有機終端させる工程と、
- 前記基板に対して、堆積ガスを供給し、前記第2の領域に膜を選択成長させる工程と、
- を有する半導体装置の製造方法。
- [請求項2] 前記有機配位子はアルキル基を含む請求項1記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項3] 前記有機配位子はアルキルアミンである請求項1記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項4] 前記第1の領域はシリコン層及びシリコン酸化層であり、前記第1の領域を有機終端させる工程では、前記基板の温度を100℃以上250℃以下となるよう調整する請求項1記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項5] 前記第1の領域はシリコン層であって、前記第2の領域はシリコン酸化層及びシリコン窒化層であり、前記第1の領域を有機終端させる工程では、前記基板の温度を300℃以上500℃以下となるよう調整する請求項1記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項6] 前記堆積ガスに含まれる配位子と、前記有機配位子は、それぞれ電氣的に陰性である配位子から選択される請求項1記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項7] 第1の領域と、前記第1の領域とは異なる第2の領域を表面に有する基板の温度を前記第1の領域の組成に応じて調整しつつ、前記基板に対して、前記堆積ガスが吸着せず、かつ前記第1の領域に吸着する配位子を有する前処理ガスを供給して、前記第1の領域に前記配位子を吸着させる工程と、

前記基板に対して、前記堆積ガスを供給して前記第2の領域のみに膜を選択成長させる工程と、

を有する半導体装置の製造方法。

[請求項8]

第1の領域と、前記第1の領域とは異なる第2の領域を表面に有する基板に対して、有機配位子を有する吸着制御剤を供給し、前記第1の領域を有機終端させる工程と、

前記基板に対して、堆積ガスを供給し、前記第2の領域に膜を選択成長させる工程と、

を有し、

前記第1の領域を有機終端させる工程では、前記第1の領域の組成に応じて前記有機配位子の種類を選択する半導体装置の製造方法。

[請求項9]

基板を収容する処理室と、

前記処理室を加熱する加熱系と、

前記処理室に、有機配位子を有する吸着制御剤を供給する第1のガス供給系と、

前記処理室に、堆積ガスを供給する第2のガス供給系と、

第1の領域の組成に応じて前記処理室の温度を調整しつつ、前記第1の領域と、前記第1の領域とは異なる第2の領域を表面に有する基板を収容した前記処理室に、前記吸着制御剤を供給して、前記第1の領域を有機終端させる処理と、前記処理室に、前記堆積ガスを供給して、前記第2の領域に膜を選択成長させる処理と、を行うよう、前記第1のガス供給系、前記第2のガス供給系及び前記加熱系を制御するように構成される制御部と、

を有する基板処理装置。

[請求項10]

基板処理装置の処理室に収容され、第1の領域と、前記第1の領域とは異なる第2の領域を表面に有する基板の温度を前記第1の領域の組成に応じて調整しつつ、有機配位子を有する吸着制御剤を供給し、前記第1の領域を有機終端させる手順と、

前記基板に対して、堆積ガスを供給し、前記第2の領域に膜を選択成長させる手順と、

をコンピュータにより前記基板処理装置に実行させるプログラム。