明　細　書

発明の名称 ：

半導体装置の製造方法、基板処理装置、およびプログラム

技術分野

[0001]　本開示は、半導体装置の製造方法、基板処理装置、およびプログラムに関する。

背景技術

[0002]　半導体装置の製造工程の一工程として、基板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] 特許文献1：特開２０１３－２４３１９３号公報

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、半導体装置の製造工程を簡素化させ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）第１温度下で、第１下地と第２下地とが表面に露出した基板に対して、吸着抑制剤を供給し、前記第１下地および前記第２下地のうち一方の下地の表面に吸着させる工程と、

（ｂ）前記第１温度よりも高い第２温度下で、前記一方の下地の表面に前記吸着抑制剤を吸着させた後の前記基板を熱アニールする工程と、

（ｃ）前記第２温度よりも低い第３温度下で、前記熱アニール後の前記基

板に対して成膜ガスを供給することで、前記第１下地および前記第２下地のうち前記一方の下地とは異なる他方の下地の表面上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、半導体装置の製造工程を簡素化させることが可能となる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]図１は、本開示の一態様で好適に用いられる基板処理装置の縦型処理炉の概略構成図であり、処理炉２０２部分を縦断面図で示す図である。

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

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

[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、表面に、タングステン膜を含む下地２００ａ、シリコン窒化膜を含む下地２００ｂ、およびシリコン酸化膜を含む下地２００ｃがそれぞれ露出したウエハ２００の表面における断面部分拡大図である。図５（ｂ）は、第１温度下で、下地２００ｂ，２００ｃの表面に吸着抑制剤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（ｃ）は、第１温度よりも高い第２温度下で、下地２００ｂ，２００ｃの表面に吸着抑制剤を吸着させたウエハ２００を熱アニールした後のウエハ２００の表面における断面部分拡大図である。図５（ｄ）は、第２温度よりも低い第３温度下で、下地２００ａの表面上にチタ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6]図６（ａ）～図６（ｄ）は、それぞれ、ウエハの表面に露出した第１～

第３下地の表面上に形成されたチタン窒化膜の厚さの測定結果をそれぞれ示す図である。

発明を実施するための形態

[0008] ＜本開示の一態様＞

以下、本開示の一態様について、主に、図１～図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れている。ヒータ２０７は、ガスを熱で活性化（励起）させる活性化機構（励起部）としても機能する。

[0010] ヒータ２０７の内側には、ヒータ２０７と同心円状に反応管２０３が配設されている。反応管２０３は、例えば石英（SiO_2）または炭化シリコン（ＳｉＣ）等の耐熱性材料により構成され、上端が閉塞し下端が開口した円筒形状に形成されている。反応管２０３の下方には、反応管２０３と同心円状に、マニホールド２０９が配設されている。マニホールド２０９は、例えばステンレス鋼（ＳＵＳ）等の金属材料により構成され、上端および下端が開口した円筒形状に形成されている。マニホールド２０９の上端部は、反応管２０３の下端部に係合しており、反応管２０３を支持するように構成されている。マニホールド２０９と反応管２０３との間には、シール部材としてのＯリング２２０ａが設けられている。反応管２０３はヒータ２０７と同様に垂直に据え付けられている。主に、反応管２０３とマニホールド２０９とにより処理容器（反応容器）が構成される。処理容器の筒中空部には処理室２０１が形成される。処理室２０１は、基板としてのウエハ２００を収容可能に構成されている。この処理室２０１内でウエハ２００に対する処理が行われる。

[0011] 処理室２０１内には、第１～第３供給部としてのノズル２４９ａ～２４９ｃが、マニホールド２０９の側壁を貫通するようにそれぞれ設けられている

。ノズル２４９ａ～２４９ｃを、それぞれ第１～第３ノズルとも称する。ノズル２４９ａ～２４９ｃは、例えば石英またはＳｉＣ等の耐熱性材料により構成されている。ノズル２４９ａ～２４９ｃには、ガス供給管２３２ａ～２３２ｃがそれぞれ接続されている。ノズル２４９ａ～２４９ｃはそれぞれ異なるノズルであり、ノズル２４９ａ，２４９ｃのそれぞれは、ノズル２４９ｂに隣接して設けられている。

[0012] ガス供給管２３２ａ～２３２ｃには、ガス流の上流側から順に、流量制御器（流量制御部）であるマスフローコントローラ（ＭＦＣ）２４１ａ～２４１ｃおよび開閉弁であるバルブ２４３ａ～２４３ｃがそれぞれ設けられている。ガス供給管２３２ａ～２３２ｃのバルブ２４３ａ～２４３ｃよりも下流側には、ガス供給管２３２ｄ～２３２ｆがそれぞれ接続されている。ガス供給管２３２ｄ～２３２ｆには、ガス流の上流側から順に、ＭＦＣ２４１ｄ～２４１ｆおよびバルブ２４３ｄ～２４３ｆがそれぞれ設けられている。ガス供給管２３２ａ～２３２ｆは、例えば，ＳＵＳ等の金属材料により構成されている。

[0013] 図２に示すように、ノズル２４９ａ～２４９ｃは、反応管２０３の内壁とウエハ２００との間における平面視において円環状の空間に、反応管２０３の内壁の下部より上部に沿って、ウエハ２００の配列方向上方に向かって立ち上がるようにそれぞれ設けられている。すなわち、ノズル２４９ａ～２４９ｃは、ウエハ２００が配列されるウエハ配列領域の側方の、ウエハ配列領域を水平に取り囲む領域に、ウエハ配列領域に沿うようにそれぞれ設けられている。平面視において、ノズル２４９ｂは、処理室２０１内に搬入されるウエハ２００の中心を挟んで後述する排気口２３１ａと一直線上に対向するように配置されている。ノズル２４９ａ，２４９ｃは、ノズル２４９ｂと排気口２３１ａの中心とを通る直線Ｌを、反応管２０３の内壁（ウエハ２００の外周部）に沿って両側から挟み込むように配置されている。直線Ｌは、ノズル２４９ｂとウエハ２００の中心とを通る直線でもある。すなわち、ノズル２４９ｃは、直線Ｌを挟んでノズル２４９ａと反対側に設けられていると

いうこともできる。ノズル２４９ａ，２４９ｃは、直線Ｌを対称軸として線対称に配置されている。ノズル２４９ａ～２４９ｃの側面には、ガスを供給するガス供給孔２５０ａ～２５０ｃがそれぞれ設けられている。ガス供給孔２５０ａ～２５０ｃは、それぞれが、平面視において排気口２３１ａと対向（対面）するように開口しており、ウエハ２００に向けてガスを供給することが可能となっている。ガス供給孔２５０ａ～２５０ｃは、反応管２０３の下部から上部にわたって複数設けられている。

[0014] ガス供給管２３２ａからは、原料ガスとして、ウエハ２００上に形成される膜を構成する主元素としてのチタニウム（Ｔｉ）とハロゲン元素とを含むガス、すなわち、ハロゲン化チタニウムガスが、ＭＦＣ２４１ａ、バルブ２４３ａ、ノズル２４９ａを介して処理室２０１内へ供給される。ハロゲン化チタニウムガスは、成膜ガス、すなわち、Ｔｉソース（原料ガス、プリカーサ）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。ハロゲン化チタニウムガスとしては、例えば、塩化チタニウムガスであるテトラクロロチタン（$TiCl_4$）ガスを用いることができる。

[0015] ガス供給管２３２ｂからは、吸着抑制剤（吸着阻害剤）として、有機系シラン化合物等の有機系吸着抑制剤が、ＭＦＣ２４１ｂ、バルブ２４３ｂ、ノズル２４９ｂを介して処理室２０１内へ供給される。有機系吸着抑制剤としては、例えば、アミノシラン化合物であるジメチルアミノトリメチルシラン（$((CH_3)_2NSi(CH_3)_3$、略称：ＤＭＡＴＭＳ）ガスを用いることができる。

[0016] ガス供給管２３２ｃからは、反応ガスとして、窒素（Ｎ）含有ガスである窒化水素系ガスが、ＭＦＣ２４１ｃ、バルブ２４３ｃ、ノズル２４９ｃを介して処理室２０１内へ供給される。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_3）ガスを用いることができる。

[0017] ガス供給管２３２ｄ～２３２ｆからは、不活性ガスとして、例えば、窒素

（N_2）ガスが、それぞれＭＦＣ２４１ｄ～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_2ガスは、パージガス、キャリアガス、希釈ガス等として作用する。

[0018] 主に、ガス供給管２３２ａ，２３２ｃ、ＭＦＣ２４１ａ，２４１ｃ、バルブ２４３ａ，２４３ｃ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２３２ｂ、ＭＦＣ２４１ｂ、バルブ２４３ｂにより、吸着抑制剤供給系が構成される。主に、ガス供給管２３２ｄ～２３２ｆ、ＭＦＣ２４１ｄ～２４１ｆ、バルブ２４３ｄ～２４３ｆにより、不活性ガス供給系が構成される。

[0019] 上述の各種供給系のうち、いずれか、或いは、全ての供給系は、バルブ２４３ａ～２４３ｆやＭＦＣ２４１ａ～２４１ｆ等が集積されてなる集積型供給システム２４８として構成されていてもよい。集積型供給システム２４８は、ガス供給管２３２ａ～２３２ｆのそれぞれに対して接続され、ガス供給管２３２ａ～２３２ｆ内への各種ガスの供給動作、すなわち、バルブ２４３ａ～２４３ｆの開閉動作やＭＦＣ２４１ａ～２４１ｆによる流量調整動作等が、後述するコントローラ１２１によって制御されるように構成されている。集積型供給システム２４８は、一体型、或いは、分割型の集積ユニットとして構成されており、ガス供給管２３２ａ～２３２ｆ等に対して集積ユニット単位で着脱を行うことができ、集積型供給システム２４８のメンテナンス、交換、増設等を、集積ユニット単位で行うことが可能なように構成されている。

[0020] 反応管２０３の側壁下方には、処理室２０１内の雰囲気を排気する排気口２３１ａが設けられている。図２に示すように、排気口２３１ａは、平面視において、ウエハ２００を挟んでノズル２４９ａ～２４９ｃ（ガス供給孔２５０ａ～２５０ｃ）と対向（対面）する位置に設けられている。排気口２３１ａは、反応管２０３の側壁の下部より上部に沿って、すなわち、ウエハ配列領域に沿って設けられていてもよい。排気口２３１ａには排気管２３１が

接続されている。排気管２３１には、処理室２０１内の圧力を検出する圧力検出器（圧力検出部）としての圧力センサ２４５および圧力調整器（圧力調整部）としてのＡＰＣ（Ａｕｔｏ　Ｐｒｅｓｓｕｒｅ　Ｃｏｎｔｒｏｌｌｅｒ）バルブ２４４を介して、真空排気装置としての真空ポンプ２４６が接続されている。ＡＰＣバルブ２４４は、真空ポンプ２４６を作動させた状態で弁を開閉することで、処理室２０１内の真空排気および真空排気停止を行うことができ、更に、真空ポンプ２４６を作動させた状態で、圧力センサ２４５により検出された圧力情報に基づいて弁開度を調節することで、処理室２０１内の圧力を調整することができるように構成されている。主に、排気管２３１、ＡＰＣバルブ２４４、圧力センサ２４５により、排気系が構成される。真空ポンプ２４６を排気系に含めて考えてもよい。

[0021] マニホールド２０９の下方には、マニホールド２０９の下端開口を気密に閉塞可能な炉口蓋体としてのシールキャップ２１９が設けられている。シールキャップ２１９は、例えばＳＵＳ等の金属材料により構成され、円盤状に形成されている。シールキャップ２１９の上面には、マニホールド２０９の下端と当接するシール部材としてのＯリング２２０ｂが設けられている。シールキャップ２１９の下方には、後述するボート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を貫通してボート２１７に接続されている。回転機構２６７は、ボート２１７を回転させることでウエハ２００を回転させるように構成されている。シールキャップ２１９は、反応管２０３の外部に設置された昇降機構としてのボートエレベータ１１５によって垂直方向に昇降されるように構成されている。ボートエレベータ１１５は、シールキャップ２１９を昇降させることで、ウエハ２００を処理室２０１内外に搬入および搬出（搬送）する搬送装置（搬送機構）として構成されている。マニホールド２０９の下方には、シールキャップ２１９を降下させボート２１７を処理室２０１内から搬出した状態で、マニホールド２０９の下端開口を気密に閉塞可能な炉口蓋体としてのシャッタ２１９ｓが設けられている。シャッタ２１９ｓは、例え

ばＳＵＳ等の金属材料により構成され、円盤状に形成されている。シャッタ２１９ｓの上面には、マニホールド２０９の下端と当接するシール部材としてのＯリング２２０ｃが設けられている。シャッタ２１９ｓの開閉動作（昇降動作や回動動作等）は、シャッタ開閉機構１１５ｓにより制御される。

[0022] 基板支持具としてのボート２１７は、複数枚、例えば２５～２００枚のウエハ２００を、水平姿勢で、かつ、互いに中心を揃えた状態で垂直方向に整列させて多段に支持するように、すなわち、間隔を空けて配列させるように構成されている。ボート２１７は、例えば石英やＳｉＣ等の耐熱性材料により構成される。ボート２１７の下部には、例えば石英やＳｉＣ等の耐熱性材料により構成される断熱板２１８が多段に支持されている。

[0023] 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。

[0024] 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。

[0025] 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されたものであり、

プログラムとして機能する。以下、プロセスレシピや制御プログラム等を総称して、単に、プログラムともいう。また、プロセスレシピを、単に、レシピともいう。本明細書においてプログラムという言葉を用いた場合は、レシピ単体のみを含む場合、制御プログラム単体のみを含む場合、または、それらの両方を含む場合がある。ＲＡＭ１２１ｂは、ＣＰＵ１２１ａによって読み出されたプログラムやデータ等が一時的に保持されるメモリ領域（ワークエリア）として構成されている。

[0026] Ｉ／Ｏポート１２１ｄは、上述のＭＦＣ２４１ａ～２４１ｆ、バルブ２４３ａ～２４３ｆ、圧力センサ２４５、ＡＰＣバルブ２４４、真空ポンプ２４６、温度センサ２６３、ヒータ２０７、回転機構２６７、ボートエレベータ１１５、シャッタ開閉機構１１５ｓ等に接続されている。

[0027] 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～２４１ｆによる各種ガスの流量調整動作、バルブ２４３ａ～２４３ｆの開閉動作、ＡＰＣバルブ２４４の開閉動作および圧力センサ２４５に基づくＡＰＣバルブ２４４による圧力調整動作、真空ポンプ２４６の起動および停止、温度センサ２６３に基づくヒータ２０７の温度調整動作、回転機構２６７によるボート２１７の回転および回転速度調節動作、ボートエレベータ１１５によるボート２１７の昇降動作、シャッタ開閉機構１１５ｓによるシャッタ２１９ｓの開閉動作等を制御するように構成されている。

[0028] コントローラ１２１は、外部記憶装置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。外部記憶装置１２３は、例えば、ＨＤＤ等の磁気ディスク、ＣＤ等の光ディスク、ＭＯ等の光磁気ディスク、ＵＳＢメモリ等の半導体メモリ等を含む。記憶装置１２１ｃや外部記憶装置１２３は、コンピュータ読み取り可能な記録媒体として構成されている。以下、これらを総称して、単に、記録媒体と

もいう。本明細書において記録媒体という言葉を用いた場合は、記憶装置１２１ｃ単体のみを含む場合、外部記憶装置１２３単体のみを含む場合、または、それらの両方を含む場合がある。なお、コンピュータへのプログラムの提供は、外部記憶装置１２３を用いず、インターネットや専用回線等の通信手段を用いて行ってもよい。

[0029] （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２００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（ｄ）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１２１により制御される。

[0030] 図４に示す成膜シーケンスでは、

第１温度下で、タングステン膜（W膜）を含む第１下地（下地２００ａ）とシリコン窒化膜（ＳｉＮ膜）を含む第２下地（下地２００ｂ）とが表面に露出したウエハ２００に対して、吸着抑制剤としてＤＭＡＴＭＳガスを供給し、下地２００ａおよび下地２００ｂのうち一方の下地（ここでは下地２００ｂ）の表面に吸着させるステップＡと、

第１温度よりも高い第２温度下で、下地２００ｂの表面にＤＭＡＴＭＳを吸着させた後のウエハ２００を熱アニールするステップＢと、

第２温度よりも低い第３温度下で、熱アニール後のウエハ２００に対して成膜ガスとしてＴｉＣｌ$_4$ガスおよびＮＨ$_3$ガスを供給することにより、下地２００ａおよび下地２００ｂのうち上述の一方の下地とは異なる他方の下地（ここでは下地２００ａ）の表面上に、膜として、ＴｉおよびＮを含む膜であるチタン窒化膜（ＴｉＮ膜）を形成するステップＣと、を行う。

[0031] なお、図４は、ステップＣにおいて、ウエハ２００に対してＴｉＣｌ$_4$ガスを供給するステップＣ１と、ウエハ２００に対してＮＨ$_3$ガスを供給するステップＣ２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

）行う場合を示している。また、図５（ａ）～図５（ｄ）は、ウエハ２００の表面に、下地２００ａ，２００ｂの他、シリコン酸化膜（ＳｉＯ膜）を含む第３下地（下地２００ｃ）が更に露出しており、ステップＡでは、ＤＭＡＴＭＳを下地２００ｃの表面にも吸着させ、ステップＢでは、下地２００ｂ，２００ｃの表面にＤＭＡＴＭＳを吸着させたウエハ２００を熱アニールし、ステップＣでは、下地２００ｂ，２００ｃのそれぞれの表面上にＴｉＮ膜を形成することなく、下地２００ａの表面上にＴｉＮ膜を選択的に形成する場合を示している。

[0032] 本明細書では、図４に示す成膜シーケンスを、便宜上、以下のように示すこともある。以下の変形例等の説明においても、同様の表記を用いる。

[0033] ＤＭＡＴＭＳ→ＡＮＬ→（$TiCl_4$→NH_3）×ｎ ⇒ ＴｉＮ

[0034] 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等の表面を意味する場合がある。本明細書において「ウエハ上に所定の層を形成する」と記載した場合は、ウエハそのものの表面上に所定の層を直接形成することを意味する場合や、ウエハ上に形成されている層等の上に所定の層を形成することを意味する場合がある。本明細書において「基板」という言葉を用いた場合も、「ウエハ」という言葉を用いた場合と同義である。

[0035] （ウエハチャージおよびボートロード）

複数枚のウエハ２００がボート２１７に装填（ウエハチャージ）されると、シャッタ開閉機構１１５ｓによりシャッタ２１９ｓが移動させられて、マニホールド２０９の下端開口が開放される（シャッタオープン）。その後、図１に示すように、複数枚のウエハ２００を支持したボート２１７は、ボートエレベータ１１５によって持ち上げられて処理室２０１内へ搬入（ボートロード）される。この状態で、シールキャップ２１９は、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。

[0036] 図５（ａ）に示すように、ウエハ２００の表面には、複数種類の下地、ここでは一例として、Ｏ非含有の金属元素含有膜（非酸化膜）である遷移金属含有膜としてのW膜を含む下地２００ａと、Ｏ非含有の半金属元素含有膜（非酸化膜）である窒化膜としてのＳｉＮ膜を含む下地２００ｂと、Ｏ含有膜（酸化膜）であるＯ含有の半金属元素含有膜としてのＳｉＯ膜を含む下地２００ｃと、が予め露出した状態となっている。なお、ウエハ２００の表面は、事前に、フッ化水素（ＨＦ）水溶液を用いた洗浄処理が施されており、ウエハ２００の表面に露出した各下地の表面に形成されていた自然酸化膜が除去された状態となっている。下地２００ｃ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，２００ｂ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。なお、下地２００ａの表面におけるＯＨ終端率は、下地２００ｂの表面におけるＯＨ終端率よりも小さくなる傾向がある。下地２００ａを構成するW膜は導電性を有する膜であり、下地２００ｂを構成するＳｉＮ膜、下地２００ｃを構成するＳｉＯ膜は、それぞれ、導電性を有さない膜、すなわち、絶縁性を有する膜である。

[0037]（圧力調整および温度調整）

処理室２０１内、すなわち、ウエハ２００が存在する空間が所望の圧力（真空度）となるように、真空ポンプ２４６によって真空排気（減圧排気）される。この際、処理室２０１内の圧力は圧力センサ２４５で測定され、この測定された圧力情報に基づきＡＰＣバルブ２４４がフィードバック制御される。また、処理室２０１内のウエハ２００が所望の処理温度となるように、ヒータ２０７によって加熱される。この際、処理室２０１内が所望の温度分布となるように、温度センサ２６３が検出した温度情報に基づきヒータ２０７への通電具合がフィードバック制御される。また、回転機構２６７によるウエハ２００の回転を開始する。処理室２０１内の排気、ウエハ２００の加熱および回転は、いずれも、少なくともウエハ２００に対する処理が終了す

るまでの間は継続して行われる。

[0038]（選択成長）

その後、次のステップＡ～Ｃを順次実行する。

[0039] ［ステップＡ］

このステップでは、第１温度下で、処理室２０１内のウエハ２００、すなわち、表面に下地２００ａ～２００ｃがそれぞれ露出したウエハ２００に対してＤＭＡＴＭＳガスを供給する。

[0040] 具体的には、バルブ２４３ｂを開き、ガス供給管２３２ｂ内へＤＭＡＴＭＳガスを流す。ＤＭＡＴＭＳ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ＤＭＡＴＭＳガスが供給される（ＤＭＡＴＭＳ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_2ガスを供給する。N_2ガスの供給は不実施としてもよい。

[0041] 本ステップにおける処理条件としては、

ＤＭＡＴＭＳガス供給流量：５０～１０００ｓｃｃｍ、好ましくは５０～５００ｓｃｃｍ

ＤＭＡＴＭＳガス供給時間：１～６０分、好ましくは１０～３０分

N_2ガス供給流量（ガス供給管毎）：０～１００００ｓｃｃｍ

処理温度（第１温度）：５０～３００℃、好ましくは８０～２００℃

処理圧力：１０～１０００Ｐａ、好ましくは１００～５００Ｐａ

が例示される。ここで述べた条件は、処理室２０１内においてＤＭＡＴＭＳガスが気相分解（熱分解）しない条件である。

[0042] なお、本明細書における「５０～３００℃」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、「５０～３００℃」とは「５０℃以上３００℃以下」を意味する。他の数値範囲についても同様である。

[0043] 上述の条件下でウエハ２００に対してＤＭＡＴＭＳガスを供給することに

より、図５（ｂ）に示すように、下地２００ａの表面へのＤＭＡＴＭＳの吸着を抑制しつつ、下地２００ｂ，２００ｃの表面にＤＭＡＴＭＳを選択的に（優先的に）吸着させることが可能となる。このとき、下地２００ａの表面の一部にＤＭＡＴＭＳが吸着することもあるが、その吸着量は僅かであり、下地２００ｂ，２００ｃの表面へのＤＭＡＴＭＳの吸着量の方が圧倒的に多くなる。なお、下地２００ｂ，２００ｃの表面へのＤＭＡＴＭＳの吸着量を比較すると、下地２００ｃの表面へのＤＭＡＴＭＳの吸着量の方が、下地２００ｂの表面へのＤＭＡＴＭＳの吸着量よりも多くなる傾向がある。

[0044] このような選択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ＤＭＡＴＭＳ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２００ｃ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，２００ｂ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。また、下地２００ａの表面におけるＯＨ終端率の方が、下地２００ｂの表面におけるＯＨ終端率よりも小さくなる傾向があるためである。また、下地２００ａを構成するW膜が導電性を有する膜であるのに対し、下地２００ｂを構成するＳｉＮ膜および下地２００ｃを構成するＳｉＯ膜のそれぞれが、導電性を有さない膜（絶縁性を有する膜）であるためである。

[0045] 具体的に説明すると、下地２００ａの表面においては、ＤＭＡＴＭＳがごく僅かに物理吸着する場合があるものの、この吸着状態は、後述する下地２００ｂの表面における物理吸着とは異なり、極めて不安定な物理吸着となる。その結果、下地２００ａの表面においては、ＤＭＡＴＭＳが全く吸着しないか、たとえ吸着したとしても、その吸着量はごく僅かとなり、また、その吸着は、ごく短時間で解除される一時的な現象となる。下地２００ａの表面におけるＤＭＡＴＭＳの吸着状態が極めて不安定になるのは、下地２００ａを構成するW膜が導電性を有することにより、下地２００ａの表面におけるＤＭＡＴＭＳの吸着状態が帯電を伴わない物理吸着になるため、と推察される。

[0046] また、下地２００ｂの表面においては、主に、ＤＭＡＴＭＳが物理吸着する。この吸着状態は、下地２００ａの表面におけるＤＭＡＴＭＳの物理吸着と比べて安定な物理吸着となる。下地２００ｂの表面におけるＤＭＡＴＭＳの吸着状態が、下地２００ａの表面におけるＤＭＡＴＭＳの吸着状態と比べて安定になるのは、下地２００ｂを構成するＳｉＮ膜が導電性を有さない（絶縁性を有する）ことにより、下地２００ｂの表面におけるＤＭＡＴＭＳの吸着状態が微弱な帯電を伴う物理吸着になるため、と推察される。ただし、ステップＡの終了時点、すなわち、後述するステップＢの実施前の時点においては、下地２００ｂの表面におけるＤＭＡＴＭＳの吸着状態は、後述する下地２００ｃの表面におけるＤＭＡＴＭＳの化学吸着に比べて、不安定な吸着となる。なお、下地２００ｂの表面には、主に、ＤＭＡＴＭＳが物理吸着するが、部分的に、ＤＭＡＴＭＳが化学吸着することもある。しかしながら、その場合であっても、その化学吸着量は、後述する下地２００ｃの表面におけるＤＭＡＴＭＳの化学吸着量に比べて遥かに少量となる。

[0047] また、下地２００ｃの表面においては、主に、ＤＭＡＴＭＳが化学吸着する。具体的には、下地２００ｃの表面の全域に形成されたＯＨ終端とＤＭＡＴＭＳとが反応し、結果、ＤＭＡＴＭＳに含まれるＳｉが、下地２００ｃの表面に化学吸着する。下地２００ｃの表面におけるＤＭＡＴＭＳの吸着状態は、上述の下地２００ｂの表面におけるＤＭＡＴＭＳの物理吸着に比べて安定な吸着となる。なお、ＤＭＡＴＭＳに含まれるＳｉが、下地２００ｃの表面に化学吸着する際、ＤＭＡＴＭＳに含まれるＳｉに結合するリガンドの大部分は維持されるが、リガンドの一部は脱離することとなる。本明細書では、このように、化学吸着する際に、リガンドの一部が脱離したＤＭＡＴＭＳをも、便宜上、ＤＭＡＴＭＳと称することとする。

[0048] なお、第１温度が５０℃未満となると、下地２００ａの表面だけでなく、下地２００ｂ，２００ｃの表面上にもＤＭＡＴＭＳが吸着しにくくなる。第１温度を５０℃以上の温度とすることで、下地２００ｂ，２００ｃの表面上にＤＭＡＴＭＳを吸着させることが可能となる。第１温度を８０℃以上の温

度とすることで、下地２００ｂ，２００ｃの表面上へのＤＭＡＴＭＳの吸着を促すことが可能となる。

[0049] また、第１温度が３００℃を超えると、反応系に与えられる熱エネルギーが、ＤＭＡＴＭＳが表面に化学吸着するための活性化エネルギーを超え、下地２００ｂ，２００ｃの表面だけでなく、下地２００ａの表面上にもＤＭＡＴＭＳが吸着することがある。また、第１温度が３００℃を超えると、ＤＭＡＴＭＳが気相分解することがあり、下地２００ａ，２００ｂ，２００ｃのそれぞれの表面上に、ＤＭＡＴＭＳの構成成分や構成元素（Ｓｉやアミノ基やメチル基やそれらを構成するＮ，Ｃ，Ｈ等の元素）が多重堆積することがある。第１温度を３００℃以下の温度とすることで、下地２００ａの表面上へのＤＭＡＴＭＳの吸着やＤＭＡＴＭＳの構成成分や構成元素の多重堆積を抑制し、下地２００ｂ，２００ｃの表面へのＤＭＡＴＭＳの選択的な吸着を適正に行うことが可能となる。第１温度を２００℃以下の温度とすることで、下地２００ａの表面上へのＤＭＡＴＭＳの吸着やＤＭＡＴＭＳの構成成分や構成元素の多重堆積を確実に抑制し、下地２００ｂ，２００ｃの表面へのＤＭＡＴＭＳの選択的な吸着をより適正に行うことが可能となる。

[0050] 上述の条件下でＤＭＡＴＭＳガスの供給を所定時間継続すると、下地２００ｂ，２００ｃの表面へのＤＭＡＴＭＳの吸着が飽和する。すなわち、下地２００ｂ，２００ｃの表面へのＤＭＡＴＭＳの吸着にはセルフリミットがかかる。結果、下地２００ｂ，２００ｃの表面上に吸着するＤＭＡＴＭＳの量は、下地２００ｂ，２００ｃの表面全域にわたって略均一な量となる。

[0051] 下地２００ｂ，２００ｃの表面にＤＭＡＴＭＳを選択的に吸着させた後、バルブ２４３ａを閉じ、処理室２０１内へのＤＭＡＴＭＳの供給を停止する。そして、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_2ガスを供給する。ノズル２４９ａ～２４９ｃより供給されるN_2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）。

[0052] 吸着抑制剤としては、ＤＭＡＴＭＳガスの他、例えば、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。

[0053] $SiA_x[(NB_2)_{(4-x)}]$ ［１］

[0054] 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いてもよく、２つのＢは同一であっても異なっていてもよい。ｘは１～３の整数である。

[0055] 不活性ガスとしては、N_2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。

[0056] ［ステップＢ］

このステップでは、第１温度よりも高い第２温度下で、下地２００ｂ，２００ｃの表面にＤＭＡＴＭＳを吸着させた後のウエハ２００を熱アニールするように、ヒータ２０７の出力を調整する。このステップは、バルブ２４３ｄ～２４３ｆを開き、処理室２０１内へN_2ガスを供給した状態で行ってもよく、また、バルブ２４３ｄ～２４３ｆを閉じ、処理室２０１へのN_2ガスの供給を停止した状態で行ってもよい。

[0057] 本ステップにおける処理条件としては、

N_2ガス供給流量（ガス供給管毎）：０～１０００ｓｃｃｍ、好ましくは５０～５００ｓｃｃｍ

処理温度（第２温度）：４００～６００℃、好ましくは４５０～５５０℃

処理圧力：１～１０００Ｐａ、好ましくは１００～５００Ｐａ

処理時間：１分～１２時間、好ましくは１～５時間

が例示される。

[0058] 上述の条件下でウエハ２００に対して熱アニールを行うことにより、下地２００ｂの表面に物理吸着していたＤＭＡＴＭＳの吸着状態を、物理吸着から化学吸着へ移行（変化）させることが可能となる。これにより、図５（ｃ）に示すように、下地２００ｂの表面へのＤＭＡＴＭＳの吸着状態を、ステップＡでの下地２００ｂの表面へのＤＭＡＴＭＳの吸着状態よりも安定な吸着状態へと変化させることが可能となる。このように、下地２００ｂの表面は、ステップＡ，Ｂを行うことにより、すなわち、２段階の処理を経て改質される。なお、下地２００ｂの表面に、部分的に、ＤＭＡＴＭＳが化学吸着していた場合は、本ステップを実施しても、その化学吸着成分の吸着状態は、化学吸着のまま、すなわち、安定な吸着状態のまま維持される。また、本ステップを実施しても、下地２００ｃの表面へのＤＭＡＴＭＳの吸着状態は、化学吸着のまま、すなわち、安定な吸着状態のまま維持される。すなわち、下地２００ｃの表面の改質は、ステップＡを行うことにより、すなわち、１段階の処理によって概ね完了する。また、本ステップを実施しても、下地２００ａの表面は、ＤＭＡＴＭＳが吸着していない状態のまま、すなわち、改質されないまま維持される。

[0059] なお、第２温度が４００℃未満となると、下地２００ｂの表面の改質が不充分となり、後述するステップＣにおいて、下地２００ｂの表面からＤＭＡＴＭＳが脱離する場合がある。第２温度を４００℃以上の温度とすることで、下地２００ｂの表面の改質を充分に行うことが可能となり、後述するステップＣにおいて、下地２００ｂの表面からのＤＭＡＴＭＳの脱離を抑制することが可能となる。第２温度を４５０℃以上の温度とすることで、下地２００ｂの表面を確実に改質させることが可能となり、ステップＣにおける下地２００ｂの表面からのＤＭＡＴＭＳの脱離を確実に抑制することが可能とな

る。

[0060] また、第２温度が６００℃を超えると、下地２００ｂ，２００ｃの表面に吸着していたＤＭＡＴＭＳが分解し、ＤＭＡＴＭＳに含まれるＳｉと結合していたリガンドの多くが脱離する場合がある。ＤＭＡＴＭＳに含まれるＳｉと結合していたリガンドの多くが脱離すると、後述するステップＣにおいて、下地２００ｂ，２００ｃの表面への成膜阻害効果が得られなくなることがある。第２温度を６００℃以下の温度とすることで、下地２００ｂ，２００ｃの表面に吸着していたＤＭＡＴＭＳの分解によるリガンドの脱離を抑制することが可能となる。第２温度を５５０℃以下の温度とすることで、下地２００ｂ，２００ｃの表面に吸着していたＤＭＡＴＭＳの分解によるリガンドの脱離を確実に抑制することが可能となる。

[0061] 下地２００ｂの表面の改質が完了した後、ヒータ２０７の出力を調整し、処理室２０１内の温度を、第２温度よりも低い第３温度へ降温させる。この際、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）。

[0062] ［ステップＣ］

このステップでは、ステップＣ１，Ｃ２を順次実行する。

[0063] 〔ステップＣ１〕

このステップでは、処理室２０１内のウエハ２００、すなわち、熱アニール後のウエハ２００に対して$TiCl_4$ガスを供給する。

[0064] 具体的には、バルブ２４３ａを開き、ガス供給管２３２ａ内へ$TiCl_4$ガスを流す。$TiCl_4$ガスは、ＭＦＣ２４１ａにより流量調整され、ノズル２４９ａを介して処理室２０１内へ供給され、排気口２３１ａより排気される。このとき、ウエハ２００に対して$TiCl_4$ガスが供給される（$TiCl_4$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_2ガスを供給するようにしてもよい。

[0065] 本ステップにおける処理条件としては、

ＴｉＣｌ$_4$ガス供給流量：１～１０００ｓｃｃｍ、好ましくは１０～５００ｓｃｃｍ

ＴｉＣｌ$_4$ガス供給時間：１～６０秒、好ましくは２～１０秒

処理温度（第３温度）：５０～２５０℃、好ましくは１５０～２００℃

処理圧力：１～５００Ｐａ、好ましくは１０～１００Ｐａ

が例示される。他の処理条件は、ステップＡにおける処理条件と同様とする。

[0066] 上述の条件下でウエハ２００に対してＴｉＣｌ$_4$ガスを供給することにより、下地２００ａ～２００ｃのうちＤＭＡＴＭＳが吸着していない下地２００ａの表面上に、Ｃｌを含むＴｉ含有層が形成される。Ｃｌを含むＴｉ含有層は、下地２００ａの表面への、ＴｉＣｌ$_4$の化学吸着や物理吸着、ＴｉＣｌ$_4$の一部が分解した物質（ＴｉＣｌ$_x$）の化学吸着、ＴｉＣｌ$_4$の熱分解によるＴｉの堆積等により形成される。Ｃｌを含むＴｉ含有層は、ＴｉＣｌ$_4$やＴｉＣｌ$_x$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Ｔｉの堆積層であってもよい。本明細書では、Ｃｌを含むＴｉ含有層を、単に、Ｔｉ含有層とも称する。

[0067] 本ステップでは、下地２００ｂ，２００ｃの表面上へのＴｉ含有層の形成を抑制しつつ、下地２００ａの表面上にＴｉ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，２００ｃの表面へのＤＭＡＴＭＳの吸着が不充分となる場合等においては、下地２００ｂ，２００ｃの表面上に、ごく僅かにＴｉ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，２００ｃの表面上に形成されるＴｉ含有層の厚さは、下地２００ａの表面上に形成されるＴｉ含有層の厚さに比べて、はるかに薄くなる。このようなＴｉ含有層の選択的な形成が可能となるのは、下地２００ｂ，２００ｃの表面に存在するＤＭＡＴＭＳが、下地２００ｂ，２００ｃの表面上へのＴｉ含有層の形成（Ｔｉ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。下地２００ｂ，２００ｃの表面では、ＤＭＡＴＭＳが奏する上述の作用

により、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り、結果、ウエハ２００の表面に露出した下地２００ａ～２００ｃのうち下地２００ａの表面上にＴｉ含有層を選択的に形成することが可能となる。なお、下地２００ｂ，２００ｃの表面に化学吸着しているＤＭＡＴＭＳは、本ステップを実施する際も、脱離することなく安定的に維持される。

[0068] 下地２００ａの表面上にＴｉ含有層が形成された後、バルブ２４３ａを閉じ、処理室２０１内へのＴｉＣｌ$_4$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）。

[0069] 原料ガス（成膜ガス）としては、ＴｉＣｌ$_4$ガスのようなクロロチタン系ガスの他、テトラブロモチタン（ＴｉＢｒ$_4$）ガス等のブロモチタン系ガスや、テトラヨードチタン（Ｔｉｌ$_4$）ガス等のヨードチタン系ガスを用いることができる。

[0070] 〔ステップＣ２〕

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上に形成されたＴｉ含有層に対してＮＨ$_3$ガスを供給する。

[0071] 具体的には、バルブ２４３ｃを開き、ガス供給管２３２ｃ内へＮＨ$_3$ガスを流す。ＮＨ$_3$ガスは、ＭＦＣ２４１ｃにより流量調整され、ノズル２４９ｃを介して処理室２０１内へ供給され、排気口２３１ａより排気される。このとき、ウエハ２００に対してＮＨ$_3$ガスが供給される（ＮＨ$_3$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$_2$ガスを供給するようにしてもよい。

[0072] 本ステップにおける処理条件としては、

ＮＨ$_3$ガス供給流量：１００～２０００ｓｃｃｍ、５００～１０００ｓｃｃｍ

ＮＨ$_3$ガス供給時間：１０～２００秒、好ましくは２０～１２０秒

処理圧力：１～１０００Ｐａ、好ましくは５０～５００Ｐａ

が例示される。他の処理条件は、ステップＣ１における処理条件と同様とする。

[0073] 上述の条件下でウエハ２００に対してNH_3ガスを供給することにより、下地２００ａの表面上に形成されたＴｉ含有層の少なくとも一部が窒化（改質）される。Ｔｉ含有層が改質されることで、下地２００ａの表面上に、ＴｉおよびＮを含む層、すなわち、チタン窒化層（ＴｉＮ層）が形成される。ＴｉＮ層を形成する際、Ｔｉ含有層に含まれていたＣｌ等の不純物は、NH_3ガスによるＴｉ含有層の改質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２０１内から排出される。これにより、ＴｉＮ層は、ステップＣ１で形成されたＴｉ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２００ｂ，２００ｃの表面に存在するＤＭＡＴＭＳは、本ステップを実施する際も脱離することなく維持される。すなわち、下地２００ｂ，２００ｃの表面は、改質（ＮＨ終端）されることなく、ＤＭＡＴＭＳが吸着した状態のまま安定的に維持される。

[0074] 下地２００ａの表面上にＴｉＮ層が形成された後、バルブ２４３ｃを閉じ、処理室２０１内への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）。

[0075] 反応ガス（成膜ガス）としては、NH_3ガスの他、例えば、ジアゼン（N_2H_2）ガス、ヒドラジン（N_2H_4）ガス、N_3H_8ガス等の窒化水素系ガスを用いることができる。

[0076] 〔所定回数実施〕

上述したステップＣ１，Ｃ２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（ｄ）に示すように、ウエハ２００の表面に露出した下地２００ａ～２００ｃのうち下地２００ａの表面上にＴｉＮ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ＴｉＮ層の厚さを所望の膜厚よりも薄くし、ＴｉＮ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。

[0077] なお、ステップＣ１，Ｃ２を実施する際、下地２００ｂ，２００ｃの表面に吸着しているＤＭＡＴＭＳは、脱離することなく維持されることから、下地２００ｂ，２００ｃの表面には、ＴｉＮ膜は形成されない。ただし、何らかの要因により、下地２００ｂ，２００ｃの表面へのＤＭＡＴＭＳの吸着が不充分となる場合等においては、下地２００ｂ，２００ｃの表面上に、ごく僅かにＴｉＮ膜が形成される場合もあるが、これらの場合であっても、下地２００ｂ，２００ｃの表面上に形成されるＴｉＮ膜の厚さは、下地２００ａの表面上に形成されるＴｉＮ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２００ａ～２００ｃのうち「下地２００ａの表面上に選択的にＴｉＮ膜を形成する」とは、下地２００ｂ，２００ｃの表面上にＴｉＮ膜を全く形成しない場合だけでなく、上述のように、下地２００ｂ，２００ｃの表面上に、ごく薄いＴｉＮ膜を形成する場合を含むものとする。

[0078]（アフターパージおよび大気圧復帰）

下地２００ａの表面上へのＴｉＮ膜の選択的な形成が完了した後、ノズル２４９ａ～２４９ｃのそれぞれからパージガスとしてのN_2ガスを処理室２０１内へ供給し、排気口２３１ａより排気する。これにより、処理室２０１内がパージされ、処理室２０１内に残留するガスや反応副生成物等が処理室２０１内から除去される（アフターパージ）。その後、処理室２０１内の雰囲気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）。

[0079]（ボートアンロードおよびウエハディスチャージ）

処理室２０１内の圧力が常圧に復帰された後、ボートエレベータ１１５によりシールキャップ２１９が下降され、マニホールド２０９の下端が開口される。そして、処理済のウエハ２００が、ボート２１７に支持された状態でマニホールド２０９の下端から反応管２０３の外部に搬出（ボートアンロード）される。ボートアンロードの後は、シャッタ２１９ｓが移動させられ、

マニホールド２０９の下端開口がＯリング２２０ｃを介してシャッタ２１９ｓによりシールされる（シャッタクローズ）。処理済のウエハ２００は、反応管２０３の外部に搬出された後、ボート２１７より取り出される（ウエハディスチャージ）。

[0080] （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。

[0081] （ａ）ステップＡ～Ｃを行うことにより、ウエハ２００の表面に露出している下地２００ａ～２００ｃのうち、下地２００ａの表面上に、ＴｉＮ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。

[0082] （ｂ）ステップＡでは、下地２００ｂ，２００ｃの表面にＤＭＡＴＭＳを吸着させ、下地２００ｃの表面におけるＤＭＡＴＭＳの吸着状態を、安定な化学吸着とすることが可能となる。また、ステップＡを行った後、ステップＢを行うことにより、下地２００ｂの表面におけるＤＭＡＴＭＳの吸着状態を、不安定な物理吸着から安定な化学吸着状態へ移行させることが可能となる。これらにより、本態様によれば、２種類の下地（下地２００ｂ，２００ｃ）の表面上へのＴｉＮ膜の形成を、１種類の吸着抑制剤を用いて抑制することが可能となる。結果として、半導体デバイスの製造工程を簡素化させ、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。

[0083] （ｃ）ステップＡでは、下地２００ｂ，２００ｃ上に選択的に吸着させるＤＭＡＴＭＳの量を、下地２００ｂ，２００ｃ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，２００ｃ上へのＴｉＮ膜の形成を、そ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。

[0084] （ｄ）ステップＡ～Ｃのうち少なくともいずれかを、好ましくは、ステップ

Ａ～Ｃ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。

[0085] （ｅ）上述の効果は、ＤＭＡＴＭＳガス以外の吸着抑制剤を用いる場合や、$TiCl_4$ガス以外の原料ガスを用いる場合や、NH_3ガス以外の反応ガスを用いる場合や、N_2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。

[0086] ＜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。

[0087] 例えば、下地２００ａを構成する金属元素含有膜は、W膜の他、タングステン窒化膜（WN膜）、チタン窒化膜（ＴｉＮ膜）等の導電性の金属元素含有膜であってもよい。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の表面上への成膜を回避しつつ、下地２００ａの表面上に選択的に膜を形成することが可能となる。

[0088] また例えば、ステップＣにおいて、ステップＣ１，Ｃ２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～２００ｃのうち下地２００ｂ，２００ｃの表面上にＤＭＡＴＭＳを選択的に吸着させた後のウエハ２００に対して、NH_3ガスを所定時間供給するステップ（NH_3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、ステップＢの実施後であれば、下地２００ｂ，２００ｃの表面に存在するＤＭＡＴＭＳは脱離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上に形成される膜の品質を向上させることが可能となる。

[0089] また例えば、ステップＣにおいて、原料ガスとして、$TiCl_4$ガス等の上述のハロゲン化金属ガスの他、トリメチルアルミニウム（$Al(CH_3)_3$、

略称：ＴＭＡ）ガス等の有機金属ガスや、ジクロロシラン（SiH_2Cl_2、略称：ＤＣＳ）ガス、テトラクロロシラン（$SiCl_4$、略称：４ＣＳ）ガス、ヘキサクロロジシラン（Si_2Cl_6、略称：ＨＣＤＳ）ガス等のハロシラン系ガスや、トリスジメチルアミノシラン（$Si[N(CH_3)_2]_3H$、略称：３ＤＭＡＳ）ガス等のアミノシラン系ガスを用いるようにしてもよい。

[0090] また例えば、反応ガスとして、NH_3ガス等のＮ含有ガスの他、酸素（O_2）ガスやオゾン（O_3）ガス等のＯ含有ガス、トリエチルアミン（$(C_2H_5)_3N$、略称：ＴＥＡ）ガス等のＮおよびＣ含有ガス、プロピレン（C_3H_6）ガス等のＣ含有ガス、トリクロロボラン（BCl_3）ガス等のホウ素（Ｂ）含有ガスを用いるようにしてもよい。

[0091] そして、以下に示すガス供給シーケンスにより、下地２００ａ～２００ｃのうち下地２００ａの表面上に、チタンアルミニウム窒化膜（ＴｉＡｌＮ膜）、チタン酸窒化膜（ＴｉＯＮ膜）、チタン酸化膜（ＴｉＯ膜）、ＳｉＮ膜、シリコン酸窒化膜（ＳｉＯＮ膜）、シリコン硼窒化膜（ＳｉＢＮ膜）、シリコン硼炭窒化膜（ＳｉＢＣＮ膜）、シリコン炭窒化膜（ＳｉＣＮ膜）、シリコン酸炭窒化膜（ＳｉＯＣＮ膜）、シリコン酸炭化膜（ＳｉＯＣ膜）、ＳｉＯ膜等の膜を形成す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。

[0092] ＤＭＡＴＭＳ→ＡＮＬ→（$TiCl_4$→TMA→NH_3）×ｎ ⇒ ＴｉＡｌＮ

ＤＭＡＴＭＳ→ＡＮＬ→（$TiCl_4$→NH_3→O_2）×ｎ ⇒ ＴｉＯＮ

ＤＭＡＴＭＳ→ＡＮＬ→（$TiCl_4$→O_3）×ｎ ⇒ ＴｉＯ

[0093] ＤＭＡＴＭＳ→ＡＮＬ→（４ＣＳ→NH_3）×ｎ ⇒ ＳｉＮ

ＤＭＡＴＭＳ→ＡＮＬ→（４ＣＳ→NH_3→O_2）×ｎ ⇒ ＳｉＯＮ

ＤＭＡＴＭＳ→ＡＮＬ→（ＤＣＳ→BCl_3→NH_3）×ｎ ⇒ ＳｉＢＮ

ＤＭＡＴＭＳ→ＡＮＬ→（ＤＣＳ→C_3H_6→BCl_3→NH_3）×ｎ ⇒ ＳｉＢＣＮ

ＤＭＡＴＭＳ→ＡＮＬ→（ＨＣＤＳ→C_3H_6→NH_3）×ｎ ⇒ ＳｉＣＮ

ＤＭＡＴＭＳ→ＡＮＬ→（ＨＣＤＳ→C_3H_6→NH_3→O_2）×ｎ ⇒ ＳｉＯＣＮ

ＤＭＡＴＭＳ→ＡＮＬ→（ＨＣＤＳ→ＴＥＡ→O_2）×ｎ ⇒ ＳｉＯＣ（Ｎ）

ＤＭＡＴＭＳ→ＡＮＬ→（３ＤＭＡＳ→O_3）×ｎ ⇒ ＳｉＯ

[0094] 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、操作ミスを回避しつつ、各処理を迅速に開始できるようになる。

[0095] 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。

[0096] 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。

[0097] 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。

[0098] 上述の態様は、適宜組み合わせて用いることができる。このときの処理手順、処理条件は、例えば、上述の態様の処理手順、処理条件と同様とすることができる。

実施例

[0099] Ｗ膜（第１下地）、ＳｉＮ膜（第２下地）、およびＳｉＯ膜（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１％のＨＦ水溶液を用いて１分間洗浄することで、それぞれのウエハにおける各下地の表面に形成されている自然酸化膜を除去し、その後、図１に示す基板処理装置を用い、異なる４通りの方法で、それぞれのウエハに対するＴｉＮ膜の形成処理を実施し、４つの評価サンプル（サンプル１～４）を作製した。

[0100] サンプル１（比較例）を作製する際は、上述の態様におけるステップＡ，Ｂを不実施とし、ステップＣを実施した。ステップＣ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。

[0101] 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を実施し、ステップＢを不実施とし、ステップＣを実施した。ステップＡ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。ステップＣ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Ｃにおける処理条件と共通の条件とした。

[0102] サンプル３（実施例）を作製する際は、上述の態様におけるステップＡ，Ｂ，Ｃをそれぞれ実施した。ステップＡにおける処理条件は、サンプル２を作製する際のステップＡにおける処理条件と共通の条件とした。ステップＢ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。ステップＣ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Ｃにおける処理条件と共通の条件とした。

[0103] サンプル４（比較例）を作製する際は、上述の態様におけるステップＡ，

Ｂ，Ｃをそれぞれ実施した。ステップＡにおける処理温度（第１温度）を、ステップＢにおける処理温度（第２温度）と同程度の温度であって、４００～６００℃の範囲内の所定の温度とした。他の処理条件は、サンプル３を作製する際における処理条件と共通の条件とした。

[0104] そして、サンプル１～４のそれぞれの第１～第３下地の表面上に形成されたＴｉＮ膜の厚さをそれぞれ測定した。図６（ａ）～図６（ｄ）にその結果を示す。これらの図において、縦軸は各下地の表面上に形成されたＴｉＮ膜の膜厚（ｎｍ）を、横軸は下地の種類（左から順に第３下地（ＳｉＯ膜）、第２下地（ＳｉＮ膜）、第１下地（W膜））をそれぞれ示している。

[0105] 図６（ａ）に示すように、ステップＡ，Ｂを不実施としたサンプル１では、第１～第３下地の表面上に、同程度の厚さのＴｉＮ膜がそれぞれ形成されており、充分な選択性が得られていないことを確認できた。

[0106] また、図６（ｂ）に示すように、ステップＡを実施し、ステップＢを不実施としたサンプル２では、第１下地（W膜）の表面上にはＴｉＮ膜が適正に形成されており、第３下地（ＳｉＯ膜）の表面上へのＴｉＮ膜の形成は抑制できているものの、第２下地（ＳｉＮ膜）の表面上には、ある程度の厚さのＴｉＮ膜が形成されており、複数種類の下地に対しては充分な選択性が得られていないことを確認できた。

[0107] また、図６（ｃ）に示すように、ステップＡ，Ｂの両方を実施したサンプル３では、第１下地（W膜）の表面上にはＴｉＮ膜が適正に形成されており、第２下地（ＳｉＮ膜）および第３下地（ＳｉＯ膜）の表面上へのＴｉＮ膜の形成がそれぞれ抑制されており、複数種類の下地に対して充分な選択性が得られていることを確認できた。なお、第２下地（ＳｉＮ膜）の表面上に形成されたＴｉＮ膜の厚さは１ｎｍ程度であり、ステップＣにおけるサイクル数を減らすことで、第２下地（ＳｉＮ膜）の表面上に形成されるＴｉＮ膜の厚さをゼロにすることが可能であることが分かる。

[0108] また、図６（ｄ）に示すように、ステップＡ，Ｂの両方を実施し、その際、ステップＡの処理温度（第１温度）をステップＢの処理温度（第２温度）

と同様の温度としたサンプル４では、第１～第３下地の全ての表面上において、ＴｉＮ膜の形成が抑制されていることが確認できた。これは、ステップＡの処理温度をステップＢの処理温度と同様の温度としたことにより、ステップＡを実施した際、反応系に与えられる熱エネルギーが、ＤＭＡＴＭＳが表面に化学吸着するための活性化エネルギーを超え、ＤＭＡＴＭＳが、第１～第３下地の全ての表面に対して、選択性なく化学吸着したため、もしくは、ＤＭＡＴＭＳが気相分解し、第１～第３下地の全ての表面上に、ＤＭＡＴＭＳの構成成分や構成元素（Ｓｉやアミノ基やメチル基やそれらを構成するＮ，Ｃ，Ｈ等の元素）が多重堆積したためと推察される。

[0109] 以上の結果から、ステップＡにおいて、第２下地（ＳｉＮ膜）および第３下地（ＳｉＯ膜）の表面上にＤＭＡＴＭＳを選択的に吸着させ、第１下地（W膜）の表面上にＤＭＡＴＭＳを吸着させないようにするには、ステップＡの処理温度（第１温度）を、ステップＢの処理温度（第２温度）よりも低くする必要があることが分かる。また、第２下地の表面上におけるＤＭＡＴＭＳの吸着状態を安定な吸着状態へ変化させるには、第１温度でステップＡを実施した後、第１温度よりも高い第２温度でウエハを熱アニールするステップＢの実施が必要であることが分かる。また、第１温度よりも高い第２温度下でステップＢを実施しても、第３下地の表面上におけるＤＭＡＴＭＳの安定な吸着状態は、変化することなく維持されることが分かる。

符号の説明

[0110] ２００ ウエハ（基板）

２００ａ 下地（第１下地）

２００ｂ 下地（第２下地）

２００ｃ 下地（第３下地）

請求の範囲

[請求項1] （ａ）第１温度下で、第１下地と第２下地とが表面に露出した基板に対して、吸着抑制剤を供給し、前記第１下地および前記第２下地のうち一方の下地の表面に吸着させる工程と、

（ｂ）前記第１温度よりも高い第２温度下で、前記一方の下地の表面に前記吸着抑制剤を吸着させた後の前記基板を熱アニールする工程と、

（ｃ）前記第２温度よりも低い第３温度下で、前記熱アニール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下地および前記第２下地のうち前記一方の下地とは異なる他方の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] （ａ）では、前記吸着抑制剤の前記他方の下地の表面への吸着を抑制しつつ、前記吸着抑制剤を前記一方の下地の表面に吸着させる請求項１に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項3] （ａ）を、前記吸着抑制剤が気相分解しない条件下で行う請求項１に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項4] （ａ）での前記一方の下地の表面への前記吸着抑制剤の吸着状態は、物理吸着を含む請求項１に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項5] （ｂ）では、前記一方の下地の表面への前記吸着抑制剤の吸着状態を、化学吸着へ移行させる請求項４に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項6] （ｂ）では、前記一方の下地の表面への前記吸着抑制剤の吸着状態を、（ａ）での前記一方の下地の表面への前記吸着抑制剤の吸着状態よりも安定な吸着状態へ変化させる請求項１に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項7] （ｃ）では、前記一方の下地の表面上に前記膜を形成することなく、前記他方の下地の表面上に前記膜を形成する請求項１に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項8] 前記基板の表面には第３下地が更に露出しており、

（ａ）では、前記吸着抑制剤を、前記第３下地の表面に吸着させる請求項１に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項9] （ａ）での前記第３下地の表面への前記吸着抑制剤の吸着状態は、化学吸着を含む請求項８に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項10] （ａ）での前記第３下地の表面への前記吸着抑制剤の吸着状態は、（ａ）での前記一方の下地の表面への前記吸着抑制剤の吸着状態よりも安定な吸着状態である請求項８に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項11] （ｃ）では、前記一方の下地の表面上、および、前記第３下地の表面上に前記膜を形成することなく、前記他方の下地の表面上に前記膜を形成する請求項８に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項12] 前記第１下地は酸素非含有の金属元素含有膜を含み、前記第２下地は酸素非含有の半金属元素含有膜を含み、前記第３下地は酸素含有膜を含む請求項８に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項13] 前記第１下地は導電性の金属元素含有膜を含み、前記第２下地は窒化膜を含み、前記第３下地は酸化膜を含む請求項８に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項14] 前記第１下地は遷移金属含有膜を含み、前記第２下地はシリコンおよび窒素を含有する膜を含み、前記第３下地はシリコンおよび酸素を含有する膜を含む請求項８に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項15] 前記一方の下地は前記第２下地であり、前記他方の下地は前記第１下地である請求項１２に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項16] 前記第１下地は酸素非含有の金属元素含有膜を含み、前記第２下地は酸素非含有の半金属元素含有膜を含む請求項１に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項17] 前記一方の下地は前記第２下地であり、前記他方の下地は前記第１下地である請求項１６に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項18] （ａ）、（ｂ）、および（ｃ）のうち少なくともいずれかをノンプ

ラズマの雰囲気下で行う請求項１～１７のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

[請求項19] 基板が処理される処理室と、

前記処理室内の基板に対して吸着抑制剤を供給する吸着抑制剤供給系と、

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、

前記処理室内の基板を加熱するヒータと、

前記処理室内において、（ａ）第１温度下で、第１下地と第２下地とが表面に露出した基板に対して、前記吸着抑制剤を供給し、前記第１下地および前記第２下地のうち一方の下地の表面に吸着させる処理と、（ｂ）前記第１温度よりも高い第２温度下で、前記一方の下地の表面に前記吸着抑制剤を吸着させた後の前記基板を熱アニールする処理と、（ｃ）前記第２温度よりも低い第３温度下で、前記熱アニール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下地および前記第２下地のうち前記一方の下地とは異なる他方の下地の表面上に膜を形成する処理と、を行わせるように、前記吸着抑制剤供給系、前記成膜ガス供給系、および前記ヒータを制御することが可能なよう構成される制御部と、

を有する基板処理装置。

[請求項20] 基板処理装置の処理室内において、

（ａ）第１温度下で、第１下地と第２下地とが表面に露出した基板に対して、吸着抑制剤を供給し、前記第１下地および前記第２下地のうち一方の下地の表面に吸着させる手順と、

（ｂ）前記第１温度よりも高い第２温度下で、前記一方の下地の表面に前記吸着抑制剤を吸着させた後の前記基板を熱アニールする手順と、

（ｃ）前記第２温度よりも低い第３温度下で、前記熱アニール後の

前記基板に対して成膜ガスを供給することで、前記第１下地および前記第２下地のうち前記一方の下地とは異なる他方の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前記基板処理装置に実行させるプログラム。