

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、特開2013-243193号公報参照）。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0003] 選択成長では、特定の下地の表面上に選択的に膜を成長させる前に、膜を成長させたくない下地の表面に成膜阻害剤を用いて成膜阻害層を形成する処理を行う場合がある。

[0004] しかしながら、上記の成膜阻害層を形成する処理を行った後、膜を選択成長させる際に、成膜阻害層の脱離を抑制するために、選択成長時における処理温度（成膜温度）を高くすることができず、形成される膜の膜質が劣化することがある。また、選択成長後に、成膜阻害層を除去する工程が必要となる場合があり、生産性が悪化することがある。

[0005] 本開示の目的は、選択成長により形成する膜の膜質を改善させつつ生産性を向上させることができる技術を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本開示の一態様によれば、

（a）表面に第1下地と第2下地とが露出した基板に対して、成膜阻害ガスを供給し、前記第1下地の表面に成膜阻害層を形成する工程と、

(b) 前記第1下地の表面に前記成膜阻害層を形成した後の前記基板に対して、成膜ガスを供給し、前記第2下地の表面上に膜を形成する工程と、

(c) 前記第2下地の表面上に前記膜を形成した後の前記基板に対して、ノンプラズマの雰囲気下で、前記成膜阻害層および前記膜と化学反応するハロゲン非含有物質を供給する工程と、

を行う技術が提供される。

発明の効果

[0007] 本開示によれば、選択成長により形成する膜の膜質を改善させつつ生産性を向上させることが可能となる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]図1は、本開示の一態様で好適に用いられる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)～図5(d)は、本開示の一態様の選択成長における各ステップでのウエハ200の表面における断面部分拡大図である。図5(a)は、表面に下地200aと下地200bとが露出したウエハ200の表面における断面部分拡大図である。図5(b)は、ウエハ200に対して成膜阻害ガスを供給することで、下地200aの表面に成膜阻害層310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(c)は、ウエハ200に対して成膜ガスを供給することで、下地200bの表面上に膜320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、ウエハ200に対してハロゲン非含有物質を供給することで、下地200aの表面に形成された成膜阻害層310を下地200aの表面から除去し、かつ、下地200bの表面上に形成された膜320を、膜320よりも膜質が改善されてなる膜330へ変化させた後のウエハ200の表面における断面部分拡大図である。

[図6]図6（a）～図6（d）は、本開示の変形例1の選択成長における各ステップでのウエハ200の表面における断面部分拡大図である。図6（a）～図6（c）は、それぞれ、図5（a）～図5（c）と同様の断面部分拡大図である。図6（d）は、ウエハ200に対してハロゲン非含有物質を供給することで、下地200aの表面に形成された成膜阻害層310を下地200aの表面から除去し、かつ、下地200bの表面上に形成された膜320の組成比を変化させて、膜320を、膜320とは組成比が異なる膜340へ変化させた後のウエハ200の表面における断面部分拡大図である。

[図7]図7（a）～図7（d）は、本開示の変形例2の選択成長における各ステップでのウエハ200の表面における断面部分拡大図である。図7（a）～図7（c）は、それぞれ、図5（a）～図5（c）と同様の断面部分拡大図である。図7（d）は、ウエハ200に対してハロゲン非含有物質を供給することで、下地200aの表面に形成された成膜阻害層310を下地200aの表面から除去し、かつ、下地200bの表面上に形成された膜320中に、膜320に含まれていない他元素を添加して、膜320を、膜320に他元素が添加されてなる膜350へ変化させた後のウエハ200の表面における断面部分拡大図である。

[図8]図8（a）～図8（d）は、本開示の変形例3の選択成長における各ステップでのウエハ200の表面における断面部分拡大図である。図8（a）～図8（c）は、それぞれ、図5（a）～図5（c）と同様の断面部分拡大図である。図8（d）は、ウエハ200に対してハロゲン非含有物質を供給することで、下地200aの表面に形成された成膜阻害層310を下地200aの表面から除去し、かつ、下地200bの表面上に形成された膜320

を、膜320とは化学構造が異なる膜360へ変化させた後のウエハ200の表面における断面部分拡大図である。

[図9]図9(a)～図9(d)は、本開示の変形例4の選択成長における各ステップでのウエハ200の表面における断面部分拡大図である。図9(a)～図9(c)は、それぞれ、図5(a)～図5(c)と同様の断面部分拡大図である。図9(d)は、ウエハ200に対してハロゲン非含有物質を供給することで、下地200aの表面に形成された成膜阻害層310を下地200aの表面から除去し、かつ、下地200bの表面上に形成された膜320の一部である表層を、膜320とは化学構造が異なる膜370へ変化させた後のウエハ200の表面における断面部分拡大図である。

発明を実施するための形態

[0009] <本開示の一態様>

以下、本開示の一態様について、主に、図1～図4、図5(a)～図5(d)を参照しながら説明する。なお、以下の説明において用いられる図面は、いずれも模式的なものであり、図面に示される、各要素の寸法の関係、各要素の比率等は、現実のものとは必ずしも一致していない。また、複数の図面の相互間においても、各要素の寸法の関係、各要素の比率等は必ずしも一致していない。

[0010] (1) 基板処理装置の構成

図1に示すように、処理炉202は温度調整器(加熱部)としてのヒータ207を有する。ヒータ207は円筒形状であり、保持板に支持されることにより垂直に据え付けられている。ヒータ207は、ガスを熱で活性化(励起)させる活性化機構(励起部)としても機能する。

[0011] ヒータ207の内側には、ヒータ207と同心円状に反応管203が配設されている。反応管203は、例えば石英(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リング220aが設けられている。反応管203はヒータ207と同様に垂直に据え付けられている。主に、反応管203とマニホールド209とにより処理容器（反応容器）が構成される。処理容器の筒中空部には処理室201が形成される。処理室201は、基板としてのウエハ200を収容可能に構成されている。この処理室201内でウエハ200に対する処理が行われる。

[0012] 処理室201内には、第1～第3供給部としてのノズル249a～249cが、マニホールド209の側壁を貫通するようにそれぞれ設けられている。ノズル249a～249cを、それぞれ第1～第3ノズルとも称する。ノズル249a～249cは、例えば石英またはSiC等の耐熱性材料により構成されている。ノズル249a～249cには、ガス供給管232a～232cがそれぞれ接続されている。ノズル249a～249cはそれぞれ異なるノズルであり、ノズル249a、249cのそれぞれは、ノズル249bに隣接して設けられている。

[0013] ガス供給管232a～232cには、ガス流の上流側から順に、流量制御器（流量制御部）であるマスフローコントローラ（MFC）241a～241cおよび開閉弁であるバルブ243a～243cがそれぞれ設けられている。ガス供給管232aのバルブ243aよりも下流側には、ガス供給管232d、232eがそれぞれ接続されている。ガス供給管232bのバルブ243bよりも下流側には、ガス供給管232f、232hがそれぞれ接続されている。ガス供給管232cのバルブ243cよりも下流側には、ガス供給管232gが接続されている。ガス供給管232d～232hには、ガス流の上流側から順に、MFC241d～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、SUS等の金属材料により構成されている。

[0014] 図2に示すように、ノズル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。

[0015] ガス供給管232aからは、成膜障害ガスが、MFC241a、バルブ243a、ノズル249aを介して処理室201内へ供給される。

[0016] ガス供給管232bからは、原料ガスが、MFC241b、バルブ243b、ノズル249bを介して処理室201内へ供給される。

[0017] ガス供給管232cからは、反応ガスが、MFC241c、バルブ243c、ノズル249cを介して処理室201内へ供給される。反応ガスは、後述するハロゲン非含有物質として作用する物質を含む場合もあることから、

ハロゲン非含有物質が、MFC 241 c、バルブ 243 c、ノズル 249 c を介して処理室 201 内へ供給されるようにしてもよい。

[0018] ガス供給管 232 d からは、触媒ガスが、MFC 241 d、バルブ 243 d、ガス供給管 232 a、ノズル 249 a を介して処理室 201 内へ供給される。

[0019] ガス供給管 232 e～232 g からは、不活性ガスが、それぞれ MFC 241 e～241 g、バルブ 243 e～243 g、ガス供給管 232 a～232 c、ノズル 249 a～249 c を介して処理室 201 内へ供給される。

[0020] ガス供給管 232 h からは、ハロゲン非含有物質が、MFC 241 h、バルブ 243 h、ガス供給管 232 b、ノズル 249 b を介して処理室 201 内へ供給される。

[0021] 主に、ガス供給管 232 a、MFC 241 a、バルブ 243 a により、成膜阻害ガス供給系が構成される。主に、ガス供給管 232 b、MFC 241 b、バルブ 243 b により、原料ガス供給系が構成される。主に、ガス供給管 232 c、MFC 241 c、バルブ 243 c により、反応ガス供給系が構成される。主に、ガス供給管 232 d、MFC 241 d、バルブ 243 d により、触媒ガス供給系が構成される。主に、ガス供給管 232 e～232 g、MFC 241 e～241 g、バルブ 243 e～243 g により、不活性ガス供給系が構成される。主に、ガス供給管 232 h、MFC 241 h、バルブ 243 h により、ハロゲン非含有物質供給系が構成される。

[0022] ここで、原料ガス、反応ガス、および触媒ガスは、成膜ガスとして作用することから、原料ガス供給系、反応ガス供給系、および触媒ガス供給系を、成膜ガス供給系と称することもできる。また、反応ガスは、ハロゲン非含有物質として作用する場合もあることから、反応ガス供給系をハロゲン非含有物質供給系と称することもできる。すなわち、ガス供給管 232 c、MFC 241 c、バルブ 243 c により、ハロゲン非含有物質供給系が構成されるようにしてもよい。

[0023] 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

43a～243hやMFC241a～241h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～232hのそれぞれに対して接続され、ガス供給管232a～232h内への各種ガスの供給動作、すなわち、バルブ243a～243hの開閉動作やMFC241a～241h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～232h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のように構成されている。

[0024] 反応管203の側壁下方には、処理室201内の雰囲気気を排気する排気口231aが設けられている。図2に示すように、排気口231aは、平面視において、ウエハ200を挟んでノズル249a～249c（ガス供給孔250a～250c）と対向（対面）する位置に設けられている。排気口231aは、反応管203の側壁の下部より上部に沿って、すなわち、ウエハ配列領域に沿って設けられていてもよい。排気口231aには排気管231が接続されている。排気管231には、処理室201内の圧力を検出する圧力検出器（圧力検出部）としての圧力センサ245および圧力調整器（圧力調整部）としてのAPC（Auto Pressure Controller）バルブ244を介して、真空排気装置としての真空ポンプ246が接続されている。APCバルブ244は、真空ポンプ246を作動させた状態で弁を開閉することで、処理室201内の真空排気および真空排気停止を行うことができ、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。

- [0025] 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。
- [0026] 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（昇降動作や回転動作等）は、シャッタ開閉機構115sにより制御される。
- [0027] 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。

- [0028] 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。
- [0029] 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。
- [0030] 記憶装置121cは、例えば、フラッシュメモリ、HDD (Hard Disk Drive)、SSD (Solid State Drive) 等で構成されている。記憶装置121c内には、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。
- [0031] 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24

6、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。

[0032] 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ことが可能な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ことが可能なように構成されている。

[0033] 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、SSD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。

[0034] (2) 基板処理工程

上述の基板処理装置を用い、半導体装置（デバイス）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。

[0035] 図4に示す処理シーケンスでは、

表面に第1下地としての下地200aと第2下地としての下地200bとが露出したウエハ200に対して、成膜阻害ガスを供給し、下地200aの表面に成膜阻害層310を形成するステップAと、

下地200aの表面に成膜阻害層310を形成した後のウエハ200に対して、成膜ガス(原料ガス、反応ガス、触媒ガス)を供給し、下地200bの表面上に膜320を形成するステップBと、

下地200bの表面上に膜320を形成した後のウエハ200に対して、ノンプラズマの雰囲気下で、成膜阻害層310および膜320と化学反応するハロゲン非含有物質を供給するステップCと、

を行う。

[0036] ここで、ステップAを成膜阻害層形成とも称する。ステップBを選択成長とも称する。ステップCをポストトリートメントとも称する。ステップBにて用いる成膜ガスは、上述のように、原料ガス、反応ガス、触媒ガスを含む。

[0037] なお、図4に示す処理シーケンスでは、ステップBにて、ウエハ200に対して、成膜ガスとして、原料ガスと、反応ガスと、触媒ガスと、をそれぞれ供給する。具体的には、ステップBでは、ウエハ200に対して原料ガスと触媒ガスとを供給するステップと、ウエハ200に対して反応ガスと触媒ガスとを供給するステップと、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)行い、下地200bの表面上に膜を形成する。

[0038] また、図4に示す処理シーケンスでは、ステップBにおけるウエハ200の温度を、ステップAにおけるウエハ200の温度以下とした状態、好ましくは、ステップAにおけるウエハ200の温度よりも低くした状態としている。更に、図4に示す処理シーケンスでは、ステップCにおけるウエハ200

0の温度を、ステップBにおけるウエハ200の温度以上とした状態、好ましくは、ステップBにおけるウエハ200の温度よりも高くした状態としている。なお、図4に示す処理シーケンスでは、ステップCにおけるウエハ200の温度を、ステップAにおけるウエハ200の温度以上とした状態、好ましくは、ステップAにおけるウエハ200の温度よりも高くした状態としている。

[0039] 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、変形例等の説明においても、同様の表記を用いる。

[0040] 成膜障害ガス→(原料ガス+触媒ガス→反応ガス+触媒ガス)×n→ハロゲン非含有物質

[0041] 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。

[0042] (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。

[0043] ボート217に装填されるウエハ200の表面には、図5(a)に示すように、複数種類の下地、ここでは一例として、酸素(O)含有膜すなわち酸化膜としてのシリコン酸化膜(SiO膜)を含む下地200aと、O非含有膜すなわち非酸化膜である窒化膜としてのシリコン窒化膜(SiN膜)を含む下地200bと、が予め露出した状態となっている。下地200aは全域(全面)にわたり水酸基(OH基)で終端された表面を有している。すなわち、下地200aは、全域(全面)にわたりOH終端を有している。一方で、下地200bは多くの領域がOH基で終端されていない表面、すなわち、一部の領域がOH基で終端された表面を有している。

[0044] (圧力調整および温度調整)

その後、処理室201内、すなわち、ウエハ200が存在する空間が所望の圧力(真空度)となるように、真空ポンプ246によって真空排気(減圧排気)される。この際、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。

[0045] その後、ステップA、ステップB、ステップCをこの順に実行する。以下、これらの各ステップについて説明する。

[0046] [ステップA(成膜阻害層形成)]

ステップAでは、処理室201内のウエハ200、すなわち、表面に下地200aと下地200bとが露出したウエハ200に対して、成膜阻害ガスを供給し、下地200aの表面に、成膜阻害層310を形成する。

- [0047] 具体的には、バルブ243aを開き、ガス供給管232a内へ成膜障害ガスを供給する。成膜障害ガスは、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に対して成膜障害ガスが供給される。このとき、バルブ243e～243gを開き、ノズル249a～249cのそれぞれを介して処理室201内へ不活性ガスを供給するようにしてもよい。
- [0048] 後述する処理条件下でウエハ200に対して成膜障害ガスを供給することにより、図5(b)に示すように、下地200a、200bのうち下地200aの表面に、選択的に（優先的に）、成膜障害ガスを化学吸着させることができ、下地200aの表面に、選択的に（優先的に）、成膜障害層310を形成することが可能となる。形成された成膜障害層310は、例えば、炭化水素基終端を含む。成膜障害層310は、後述するステップBにおいて、下地200aの表面への成膜ガス（原料ガス、反応ガス等）の吸着や、下地200aの表面と成膜ガス（原料ガス、反応ガス等）との反応を抑制し、下地200aの表面上での成膜反応の進行を抑制する成膜抑制剤（吸着抑制剤）、すなわち、インヒビターとして作用する。成膜障害層310を、その作用から、吸着障害層、または、反応障害層と称することもできる。
- [0049] なお、下地200aの表面に形成した成膜障害層310をインヒビターと称することもでき、また、成膜障害層310を形成するためにウエハ200に対して供給する成膜障害ガスそのものをインヒビターと称することもできる。本明細書において、インヒビターという言葉を用いた場合は、成膜障害層310のみを含む場合、成膜障害ガスのみを含む場合、または、それらの両方を含む場合がある。
- [0050] 下地200aの表面に成膜障害層310を形成した後、成膜障害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、ノズル249a～249cを介して処理室201内へ不活性ガスを供給する。ノズル249a～249cより供給される不活性ガスは、パージガスとして作用し、これに

より、処理室201内がパージされる（パージ）。

- [0051] ステップAにおいて成膜阻害ガスを供給する際の処理条件としては、
処理温度：室温（25℃）～500℃、好ましくは室温～250℃
処理圧力：1～2000Pa、好ましくは5～1000Pa
成膜阻害ガス供給流量：1～3000sccm、好ましくは1～500sccm
成膜阻害ガス供給時間：1秒～120分、好ましくは30秒～60分
不活性ガス供給流量（ガス供給管毎）：0～20000sccm
が例示される。
- [0052] ステップAにおいてパージを行う際の処理条件としては、
処理温度：室温（25℃）～500℃、好ましくは室温～250℃
処理圧力：1～30Pa、好ましくは1～20Pa
不活性ガス供給流量（ガス供給管毎）：500～20000sccm
不活性ガス供給時間：10～30秒
が例示される。
- [0053] なお、本明細書における「1～2000Pa」のような数値範囲の表記は、下限値および上限値がその範囲に含まれることを意味する。よって、例えば、「1～2000Pa」とは「1Pa以上2000Pa以下」を意味する。他の数値範囲についても同様である。なお、処理温度とはウエハ200の温度のことを意味し、処理圧力とは処理室201内の圧力のことを意味する。以下の説明においても同様である。
- [0054] ステップAは、ノンプラズマの雰囲気下で行うことが好ましい。ノンプラズマの雰囲気下でステップAを行うことにより、ウエハ200、ウエハ200の表面の下地200a、200b、ステップAにて下地200aの表面に形成される成膜阻害層310へのプラズマダメージを回避することが可能となる。
- [0055] なお、ステップAでは、下地200bの表面の一部に、成膜阻害ガスが化学吸着することもある。ただし、下地200bの表面の多くの領域がOH終

端を有していないため、下地200bの表面に対する成膜阻害ガスの化学吸着量は僅かであり、下地200aの表面への成膜阻害ガスの化学吸着量の方が圧倒的に多くなる。

[0056] 成膜阻害ガスとしては、例えば、炭化水素基含有ガスを用いることができる。成膜阻害ガスとして、炭化水素基含有ガスを用いることで、炭化水素基終端を含む成膜阻害層310を形成することが可能となる。炭化水素基終端を含む成膜阻害層310を炭化水素基終端層とも称する。

[0057] 炭化水素基含有ガスにおける炭化水素基は、アルキル基のように単結合のみを含んでいてもよく、二重結合や三重結合等の不飽和結合を含んでいてもよい。炭化水素基含有ガスとしては、例えば、アルキル基を含むガスを用いることができる。アルキル基を含むガスとしては、例えば、Siにアルキル基が配位したアルキルシリル基を含むガス、すなわち、アルキルシラン系ガスを用いることができる。アルキル基とは、アルカン（一般式 C_nH_{2n+2} であらわされる鎖式飽和炭化水素）から水素（H）原子を1個除いた残りの原子団の総称であり、一般式 C_nH_{2n+1} であらわされる官能基のことである。アルキル基としては、炭素数1～5のアルキル基が好ましく、炭素数1～4のアルキル基がより好ましい。アルキル基は、直鎖状であってもよいし、分岐状であってもよい。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられる。アルキル基は、アルキルシラン分子の中心原子であるSiに結合していることから、アルキルシランにおけるアルキル基を、リガンド（配位子）またはアルキルリガンドと称することもできる。

[0058] 炭化水素基含有ガスは、更に、アミノ基を含んでいてもよい。すなわち、炭化水素基含有ガスは、炭化水素基と、アミノ基と、を含んでいてもよい。炭化水素基およびアミノ基含有ガスとしては、例えば、中心原子であるSiに直接結合したアルキル基と、中心原子であるSiに直接結合したアミノ基と、を含むアルキルアミノシラン系ガスを用いることができる。アミノ基と

は、1つの窒素（N）原子に、炭化水素基が1つまたは2つ配位した官能基（ $-NH_2$ で表されるアミノ基の水素（H）原子の一方または両方を炭化水素基で置換した官能基）のことである。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。アミノ基の一部を構成する炭化水素基は、上述の炭化水素基と同様である。また、アミノ基は環状構造を有していてもよい。アルキルアミノシランにおける中心原子であるSiに直接結合するアミノ基を、リガンドまたはアミノリガンドと称することもできる。また、アルキルアミノシランにおける中心原子であるSiに直接結合するアルキル基を、リガンドまたはアルキルリガンドと称することもできる。

[0059] アルキルアミノシラン系ガスとしては、例えば、下記式〔1〕で表されるアミノシラン化合物のガスを用いることができる。



[0061] 式〔1〕中、Aは、水素（H）原子、アルキル基、またはアルコキシ基を表し、Bは、H原子、またはアルキル基を表し、xは1～3の整数を表す。ただし、xが1の場合、Aはアルキル基を表し、xが2または3の場合、Aの少なくとも一方はアルキル基を表す。

[0062] 式〔1〕において、Aで表されるアルキル基は、炭素数1～5のアルキル基が好ましく、炭素数1～4のアルキル基がより好ましい。Aで表されるアルキル基は、直鎖状であってもよいし、分岐状であってもよい。Aで表されるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられる。Aで表されるアルコキシ基は、炭素数1～5のアルコキシ基が好ましく、炭素数1～4のアルコキシ基がより好ましい。Aで表されるアルコキシ基中のアルキル基は、上記Aで表されるアルキル基と同様である。xが2または3の場合、2つまたは3つのAは、同一であってもよいし、異なってもよい。Bで表されるアルキル基は、上記Aで表され

るアルキル基と同様である。また、2つのBは同一であってもよいし、異なってもよく、 x が1または2の場合、複数の (NB_2) は同一であってもよいし、異なってもよい。更に、2つのBが結合して環構造を形成していてもよいし、形成された環構造は更にアルキル基等の置換基を有していてもよい。

[0063] アルキルアミノシラン系ガスとしては、例えば、1分子中に1つのアミノ基と3つのアルキル基とを含む化合物のガスを用いることができる。すなわち、式[1]中のAがアルキル基であり、 x が3である化合物のガスを用いることができる。アルキルアミノシラン系ガスとしては、(アルキルアミノ)アルキルシラン系ガスを用いることができ、具体的には、例えば、(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、(ジエチルアミノ)トリメチルシラン $((C_2H_5)_2NSi(CH_3)_3)$ 、略称:DEATMS)ガス、(ジエチルアミノ)トリエチルシラン $((C_2H_5)_2NSi(C_2H_5)_3)$ 、略称:DEATES)ガス、(ジメチルアミノ)トリエチルシラン $((CH_3)_2NSi(C_2H_5)_3)$ 、略称:DMATES)ガス等の(ジアルキルアミノ)トリアルキルシラン系ガスを用いることができる。なお、DMATMS, DEATMS, DEATES, DMATES等の中心原子であるSiには、1つのアミノ基(ジメチルアミノ基やジエチルアミノ基)が結合している他、3つのアルキル基(メチル基やエチル基)が結合している。すなわち、DMATMS, DEATMS, DEATES, DMATES等は、1つのアミノリガンドと、3つのアルキルリガンドと、を含んでいる。

[0064] 不活性ガスとしては、例えば、窒素(N_2)ガスを用いることができ、この他、アルゴン(Ar)ガス、ヘリウム(He)ガス、ネオン(Ne)ガス、キセノン(Xe)ガス等の希ガスを用いることができる。この点は、後述する各ステップにおいても同様である。

[0065] [ステップB(選択成長)]

ステップAが終了した後、ステップBを行う。ステップBでは、処理室2

01内のウエハ200、すなわち、下地200aの表面に成膜阻害層310が形成された後のウエハ200に対して、成膜ガス（原料ガス、反応ガス、触媒ガス）を供給し、下地200bの表面上に膜を形成する。

[0066] なお、ステップBでは、ウエハ200の温度を、ステップAにおけるウエハ200の温度以下とするように、好ましくは、ステップAにおけるウエハ200の温度よりも低くするように、ヒータ207の出力を調整する。

[0067] ステップBでは、ウエハ200に対して、成膜ガスとして、原料ガスと反応ガスとを交互に供給するか、もしくは、ウエハ200に対して、成膜ガスとして、原料ガスと反応ガスとを交互に供給し、原料ガスおよび反応ガスのうち少なくともいずれかと一緒に触媒ガスを供給することが好ましい。以下では、ステップBにおいて、成膜ガスとして、原料ガスと反応ガスとを交互に供給し、原料ガスおよび反応ガスのそれぞれと一緒に触媒ガスを供給する例について説明する。具体的には、ステップBでは、次のステップB1、B2を順次実行する。

[0068] [ステップB1]

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の表面に成膜阻害層310が形成された後のウエハ200に対して、原料ガスおよび触媒ガスを供給する。

[0069] 具体的には、バルブ243b、243dを開き、ガス供給管232b内へ原料ガスを、ガス供給管232d内へ触媒ガスを、それぞれ供給する。原料ガス、触媒ガスは、それぞれ、MFC241b、241dにより流量調整され、ノズル249b、249aを介して処理室201内へ供給され、処理室201内に供給された後に混合されて、排気口231aより排気される。このとき、ウエハ200に対して原料ガスおよび触媒ガスが供給される（原料ガス+触媒ガス供給）。このとき、バルブ243e~243gを開き、ノズル249a~249cのそれぞれを介して処理室201内へ不活性ガスを供給するようにしてもよい。

[0070] 後述する処理条件下でウエハ200に対して原料ガスおよび触媒ガスを供

給することにより、原料ガスの下地200aの表面への化学吸着を抑制しつつ、原料ガスを下地200bの表面に、選択的（優先的）に、化学吸着させることが可能となる。これにより、下地200bの表面上に、第1層が形成される。

[0071] 本ステップでは、触媒ガスを原料ガスとともに供給することにより、上述の反応を、ノンプラズマの雰囲気下で、また、後述するような低い温度条件下で進行させることが可能となる。このように、第1層の形成を、ノンプラズマの雰囲気下で、また、後述するような低い温度条件下で行うことにより、下地200aの表面に形成された成膜阻害層310を構成する分子や原子を、下地200aの表面から消滅（脱離）させることなく維持することが可能となる。

[0072] また、第1層の形成を、ノンプラズマの雰囲気下で、また、後述するような低い温度条件下で行うことにより、処理室201内において原料ガスが熱分解（気相分解）、すなわち、自己分解しないようにすることができ、下地200a、200bの表面に、原料ガスの構造の一部が多重堆積することを抑制することができ、原料ガスを下地200bの表面に選択的に吸着させることが可能となる。

[0073] 下地200bの表面に第1層を選択的に形成した後、処理室201内への原料ガス、触媒ガスの供給をそれぞれ停止する。そして、ステップAにおけるパージと同様の処理手順、処理条件により、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）。なお、本ステップにおいて、パージを行う際の処理温度は、原料ガスおよび触媒ガスを供給する際の処理温度と同様とすることが好ましい。

[0074] ステップB1において原料ガスおよび触媒ガスを供給する際の処理条件としては、

処理温度：室温～200℃、好ましくは室温～120℃

処理圧力：133～1333Pa

原料ガス供給流量：1～2000sccm

原料ガス供給時間：1～60秒

触媒ガス供給流量：1～2000 sccm

不活性ガス供給流量（ガス供給管毎）：0～20000 sccm

が例示される。

[0075] なお、本ステップでは、第1層を形成する際、下地200aの表面の一部に原料ガスが吸着することもあるが、その吸着量は、ごく僅かであり、下地200bの表面への原料ガスの吸着量よりも遥かに少量となる。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、上記のように低い温度条件であって、処理室201内において原料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200aの表面の全域にわたり成膜阻害層310が形成されているのに対し、下地200bの表面の多くの領域に成膜阻害層310が形成されていないためである。

[0076] 原料ガスとしては、例えば、Siおよびハロゲン含有ガスを用いることができる。ハロゲンには、塩素（Cl）、フッ素（F）、臭素（Br）、ヨウ素（I）等が含まれる。Siおよびハロゲン含有ガスは、ハロゲンを、Siとハロゲンとの化学結合の形で含むことが好ましい。Siおよびハロゲン含有ガスは、更に、Cを含んでいてもよく、その場合、CをSi-C結合の形で含むことが好ましい。Siおよびハロゲン含有ガスとしては、例えば、Si、Clおよびアルキレン基を含み、Si-C結合を有するシラン系ガス、すなわち、アルキレンクロロシラン系ガスを用いることができる。ここで、アルキレン基には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が含まれる。また、Siおよびハロゲン含有ガスとしては、例えば、Si、Clおよびアルキル基を含み、Si-C結合を有するシラン系ガス、すなわち、アルキルクロロシラン系ガスを用いることができる。アルキレンクロロシラン系ガスやアルキルクロロシラン系ガスは、ClをSi-Cl結合の形で含み、CをSi-C結合の形で含むことが好ましい。

[0077] Siおよびハロゲン含有ガスとしては、例えば、ビス（トリクロロシリル）メタン（ $(SiCl_3)_2CH_2$ 、略称：BTCSM）ガス、1，2-ビス（

トリクロロシリル) エタン ($(\text{SiCl}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4$ 、略称: BTCSE) ガス等のアルキレンクロロシラン系ガスや、1, 1, 2, 2-テトラクロロ-1, 2-ジメチルジシラン ($(\text{CH}_3)_2\text{Si}_2\text{Cl}_4$ 、略称: TCDMDS) ガス、1, 2-ジクロロ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン ($(\text{CH}_3)_4\text{Si}_2\text{Cl}_2$ 、略称: DCTMDS) ガス等のアルキルクロロシラン系ガスや、1, 1, 3, 3-テトラクロロ-1, 3-ジシラシクロブタン ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_4\text{Si}_2$ 、略称: TCDSCB) ガス等のSiとCとで構成される環状構造およびハロゲンを含むガス等を用いることができる。また、Siおよびハロゲン含有ガスとしては、テトラクロロシラン (SiCl_4 、略称: STC) ガス、ヘキサクロロジシラン (Si_2Cl_6 、略称: HCDS) ガス、オクタクロロトリシラン (Si_3Cl_8 、略称: OCTS) ガス等の無機クロロシラン系ガスを用いることもできる。

[0078] また、原料ガスとしては、Siおよびハロゲン含有ガスの代わりに、テトラキス(ジメチルアミノ)シラン ($\text{Si}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ 、略称: 4DMA S) ガス、トリス(ジメチルアミノ)シラン ($\text{Si}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\text{H}$ 、略称: 3DMAS) ガス、ビス(ジエチルアミノ)シラン ($\text{Si}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{H}_2$ 、略称: BDEAS) ガス、ビス(ターシャリーブチルアミノ)シラン ($\text{SiH}_2[\text{NH}(\text{C}_4\text{H}_9)]_2$ 、略称: BTBAS) ガス、(ジイソプロピルアミノ)シラン ($\text{SiH}_3[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2]$ 、略称: DIPAS) ガス等のアミノシラン系ガスを用いることもできる。なお、アミノシラン系ガスは、後述する他の態様における成膜阻害ガスの1つとして用いることもできる。この場合、上述の原料ガス供給系は、成膜阻害ガスを供給することが可能なように構成されることから、成膜阻害ガス供給系としても機能することとなる。

[0079] 触媒ガスとしては、例えば、C、NおよびHを含むアミン系ガスを用いることができる。アミン系ガスとしては、例えば、ピリジンガス ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 、略称: py) ガス、アミノピリジン ($\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2$) ガス、ピコリン ($\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$) ガス、ルチジン ($\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$) ガス、ピペラジン ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2$) ガス、ピペ

リジン ($C_5H_{11}N$) ガス等の環状アミン系ガスや、トリエチルアミン ($(C_2H_5)_3N$ 、略称：TEA) ガス、ジエチルアミン ($(C_2H_5)_2NH$ 、略称：DEA) ガス等の鎖状アミン系ガス等を用いることができる。中でも、触媒ガスとしては、py ガスを用いることが好ましい。この点は、後述するステップB2においても同様である。

[0080] [ステップB2]

第1層が形成された後、処理室201内のウエハ200、すなわち、下地200bの表面に形成された第1層に対して、酸化剤等の反応ガスおよび触媒ガスを供給する。

[0081] 具体的には、バルブ243c, 243dを開き、ガス供給管232c内へ反応ガスを、ガス供給管232d内へ触媒ガスを、それぞれ供給する。反応ガス、触媒ガスは、それぞれ、MFC241c, 241dにより流量調整され、ノズル249c, 249aを介して処理室201内へ供給され、処理室201内に供給された後に混合されて、排気口231aより排気される。このとき、ウエハ200に対して反応ガスおよび触媒ガスが供給される（反応ガス+触媒ガス供給）。このとき、バルブ243e~243gを開き、ノズル249a~249cのそれぞれを介して処理室201内へ不活性ガスを供給するようにしてもよい。

[0082] 後述する処理条件下でウエハ200に対して酸化剤等の反応ガスおよび触媒ガスを供給することにより、ステップB1で下地200bの表面上に形成された第1層の少なくとも一部を酸化させることが可能となる。これにより、下地200bの表面に、第1層が酸化されてなる第2層が形成される。

[0083] 本ステップでは、触媒ガスを反応ガスとともに供給することにより、上述の酸化反応を、ノンプラズマの雰囲気下で、また、後述するような低い温度条件下で進行させることが可能となる。このように、第2層の形成を、ノンプラズマの雰囲気下で、また、後述するような低い温度条件下で行うことにより、下地200aの表面に形成された成膜阻害層310を構成する分子や原子を、下地200aの表面から消滅（脱離）させることなく維持すること

が可能となる。

[0084] 下地200bの表面に形成された第1層を酸化させて第2層へ変化(変換)させた後、処理室201内への反応ガス、触媒ガスの供給をそれぞれ停止する。そして、ステップAにおけるパージと同様の処理手順、処理条件により、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)。なお、本ステップにおいてパージを行う際の処理温度は、反応ガスおよび触媒ガスを供給する際の処理温度と同様とすることが好ましい。

[0085] ステップB2において反応ガスおよび触媒ガスを供給する際の処理条件としては、

処理温度：室温～200℃、好ましくは室温～120℃

処理圧力：133～1333Pa

反応ガス供給流量：1～2000sccm

反応ガス供給時間：1～60秒

触媒ガス供給流量：1～2000sccm

不活性ガス供給流量(ガス供給管毎)：0～20000sccm

が例示される。

[0086] 反応ガスとしては、酸化膜系の膜を形成する場合は、OおよびH含有ガスを用いることができる。OおよびH含有ガスとしては、例えば、水蒸気(H₂Oガス)、過酸化水素(H₂O₂)ガス等のO-H結合を含むO含有ガスを用いることができる。また、OおよびH含有ガスとしては、水素(H₂)ガス+酸素(O₂)ガス、H₂ガス+オゾン(O₃)ガス等のO-H結合非含有のO含有ガスを用いることもできる。本明細書において「H₂ガス+O₂ガス」というような2つのガスの併記記載は、H₂ガスとO₂ガスとの混合ガスを意味している。混合ガスを供給する場合は、2つのガスを供給管内で混合(プリミックス)した後、処理室201内へ供給するようにしてもよいし、2つのガスを異なる供給管より別々に処理室201内へ供給し、処理室201内で混合(ポストミックス)させるようにしてもよい。

[0087] なお、反応ガスとしては、窒化膜系の膜を形成する場合は、NおよびH含

有ガスを用いることができる。NおよびH含有ガスとしては、例えば、アンモニア (NH_3) ガス、ヒドラジン (N_2H_4) ガス、ジアゼン (N_2H_2) ガス、 N_3H_8 ガス等のN-H結合を含むNおよびH含有ガスを用いることができる。なお、窒化膜系の膜を形成する場合は、上述の酸化剤、酸化、酸化反応を、それぞれ、窒化剤、窒化、窒化反応に置き換えて考えればよい。

[0088] [所定回数実施]

上述したステップB 1, B 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 (c) に示すように、ウエハ200の表面に露出した下地200a, 200bのうち下地200bの表面に、膜320を選択的に形成することが可能となる。上述のサイクルは、複数回繰り返すことが好ましい。すなわち、1サイクルあたりに形成される第2層の厚さを所望の膜厚よりも薄くし、第2層を積層することで、膜320の膜厚が所望の膜厚になるまで、上述のサイクルを複数回繰り返すことが好ましい。

[0089] なお、ステップB 1, B 2を実施する際、下地200aの表面に形成された成膜阻害層310は、上述したように下地200aの表面から消滅することなく維持されることから、下地200aの表面には膜は形成されない。ただし、何らかの要因により、下地200aの表面への成膜阻害層310の形成が不十分となる場合等においては、下地200aの表面に、ごく僅かに膜が形成される場合もある。ただし、この場合であっても、下地200aの表面に形成される膜の厚さは、下地200bの表面に形成される膜の厚さに比べて、遥かに薄くなる。本明細書において、下地200a, 200bのうち「下地200bの表面上に選択的に膜を形成する」とは、下地200aの表面上に膜を全く生成しない場合だけでなく、上述のように、下地200aの表面に、ごく薄い膜を形成する場合を含むものとする。

[0090] [ステップC (ポストトリートメント)]

ステップBが終了した後、ステップCを行う。ステップCでは、処理室201内のウエハ200、すなわち、下地200bの表面上に膜320が形成

された後のウエハ200に対して、ノンプラズマの雰囲気下で、成膜阻害層310および膜320と化学反応するハロゲン非含有物質を供給する。

[0091] なお、ステップCでは、ウエハ200の温度を、ステップBにおけるウエハ200の温度以上とするように、好ましくは、ステップBにおけるウエハ200の温度よりも高くするように、ヒータ207の出力を調整する。なお、ステップCでは、ウエハ200の温度を、ステップAにおけるウエハ200の温度以上とするように、好ましくは、ステップAにおけるウエハ200の温度よりも高くするように、ヒータ207の出力を調整することが望ましい。

[0092] 本ステップでは、具体的には、バルブ243hを開き、ガス供給管232h内へハロゲン非含有物質の一部または全部を供給する。ハロゲン非含有物質は、MFC241h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に対してハロゲン非含有物質が供給される（ハロゲン非含有物質供給）。このとき、バルブ243e～243gを開き、ノズル249a～249cのそれぞれを介して処理室201内へ不活性ガスを供給するようにしてもよい。

[0093] このとき、更に、バルブ243cを開き、ガス供給管232c内へハロゲン非含有物質の一部または全部を供給するようにしてもよい。この場合、ハロゲン非含有物質は、それぞれ、MFC241h、241cにより流量調整され、ノズル249b、249cを介して処理室201内へ供給され、処理室201内に供給された後に混合され、排気口231aより排気される。このとき、ウエハ200に対してハロゲン非含有物質が供給される（ハロゲン非含有物質供給）。このときも、バルブ243e～243gを開き、ノズル249a～249cのそれぞれを介して処理室201内へ不活性ガスを供給するようにしてもよい。

[0094] 後述する処理条件下でウエハ200に対してハロゲン非含有物質を供給することにより、図5（d）に示すように、下地200aの表面に形成された

成膜阻害層 310 を構成する分子や原子を、ハロゲン非含有物質との化学反応により、下地 200a の表面から脱離させて除去するか、もしくは、この成膜阻害層 310 におけるインヒビターとしての機能を無効化することが可能となる。成膜阻害層 310 のインヒビターとしての機能の無効化を、単に、成膜阻害層 310 の無効化とも称する。なお、成膜阻害層 310 の一部が除去され、他の一部が無効化される場合もある。すなわち、成膜阻害層 310 の除去および無効化が同時に行われる場合もある。つまり、本ステップでは、成膜阻害層 310 の除去および無効化のうち少なくともいずれかの処理が行われることとなる。これらにより、下地 200a の表面状態をリセットさせ、その後の工程で、下地 200a の表面上への成膜処理等を進行させることが可能となる。

[0095] なお、成膜阻害層 310 のインヒビターとしての機能の無効化とは、下地 200a の表面に形成されている成膜阻害層 310 の分子構造や成膜阻害層 310 の表面における原子の配列構造等を化学的に変化させ、下地 200a の表面への成膜ガス（原料ガス、反応ガス等）の吸着や、下地 200a の表面と成膜ガス（原料ガス、反応ガス等）との反応を可能とすることを意味する。

[0096] また、本ステップでは、下地 200b の表面上に形成された膜 320 とハロゲン非含有物質との化学反応により、膜 320 中の C、H、炭化水素化合物、水分等の不純物を除去し、膜 320 を構成する原子の配列を整え、原子同士の結合の距離を短くし、それらの結合を強固なものにすることができる。すなわち、本ステップでは、膜 320 中の不純物を除去し、膜 320 を緻密化させて、膜質を向上させることが可能となる。このように、本ステップでは、図 5（d）に示すように、ステップ B にて下地 200b の表面上に形成された膜 320 を、膜 320 よりも膜質が改善されてなる膜 330、すなわち、膜 320 よりも膜質が向上した膜 330 へ変化させることが可能となる。

[0097] このように、本ステップでは、ハロゲン非含有物質の作用により、下地 2

00aの表面に形成された成膜阻害層310の除去および無効化のうち少なくともいずれかの処理と、下地200bの表面上に形成された膜320の改質処理と、を同時に並行して行う。つまり、このステップでは、ハロゲン非含有物質の作用により、下地200aの表面に形成された成膜阻害層310に対するトリートメントと、下地200bの表面に形成された膜320に対するトリートメントと、を同時かつ並行（パラレル）に、行うことが可能となる。このことから、本ステップによるポストトリートメントを、パラレルポストトリートメントとも称する。

[0098] 下地200aの表面に形成された成膜阻害層310の除去および無効化のうち少なくともいずれかの処理、および、下地200bの表面上に形成された膜320の改質処理を行った後、処理室201内へのハロゲン非含有物質の供給を停止する。そして、ステップAにおけるパージと同様の処理手順、処理条件により、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）。なお、本ステップにおいてパージを行う際の処理温度は、ハロゲン非含有物質を供給する際の処理温度と同様とすることが好ましい。

[0099] 本ステップは、下地200aの表面に形成された成膜阻害層310の除去および無効化のうち少なくともいずれかの処理が可能であって、かつ、下地200bの表面上に形成された膜320の改質処理が可能な処理条件下で行うことが好ましい。

[0100] ステップCにおいてハロゲン非含有物質を供給する際の処理条件としては、

処理温度：200～1000℃、好ましくは400～700℃

処理圧力：1～120000Pa、好ましくは1～13300Pa

ハロゲン非含有物質供給流量：1～30000sccm、好ましくは1～20000sccm

ハロゲン非含有物質供給時間：1～18000秒、好ましくは120～10800秒

不活性ガス供給流量（ガス供給管毎）：0～20000 s c c m

が例示される。

- [0101] ハロゲン非含有物質としては、例えば、酸化ガス（酸化剤）を用いることができる。ハロゲン非含有物質として酸化ガスを用いることで、下地200aの表面に形成された成膜阻害層310の除去および無効化のうち少なくともいずれかの処理、および、下地200bの表面上に形成された膜320の改質処理を、効率的に、同時に並行して行うことが可能となる。
- [0102] ハロゲン非含有物質の一例である酸化ガスは、例えば、OおよびH含有ガス、O含有ガス、および、O含有ガス+H含有ガスのうち1以上を含むことが好ましい。ここで、OおよびH含有ガスとしては、例えば、 H_2O ガス、 H_2O_2 ガス等を用いることができる。O含有ガスとしては、例えば、 O_2 ガス、 O_3 ガス等を用いることができる。H含有ガスとしては、 H_2 ガス、 NH_3 ガス等を用いることができる。
- [0103] ハロゲン非含有物質の一例である酸化ガスは、具体的には、例えば、 H_2O ガス、 H_2O_2 ガス、 O_2 ガス、 O_3 ガス、 O_2 ガス+ H_2 ガス、 O_3 ガス+ H_2 ガス、 O_2 ガス+ NH_3 ガス、および、 O_3 ガス+ NH_3 ガスのうち1以上を含むことが好ましい。
- [0104] また、ハロゲン非含有物質としては、例えば、窒化ガス（窒化剤）を用いることができる。ハロゲン非含有物質として窒化ガスを用いることで、下地200aの表面に形成された成膜阻害層310の除去および無効化のうち少なくともいずれかの処理、および、下地200bの表面上に形成された膜320の改質処理を、効率的に、同時に並行して行うことが可能となる。
- [0105] ハロゲン非含有物質の一例である窒化ガスは、例えば、NおよびH含有ガスを含むことが好ましい。ハロゲン非含有物質の一例である窒化ガスは、具体的には、例えば、 NH_3 ガス、 N_2H_4 ガス、 N_2H_2 ガス、および、 N_3H_8 ガスのうち1以上を含むことが好ましい。
- [0106] 本ステップにおいて、下地200bの表面上に形成された膜320の組成比を実質的に変化させることなく、膜320中に含まれる不純物を効率よく

除去するためには、膜320が、例えば、シリコン酸化膜（SiO膜）である場合は、ハロゲン非含有物質として、例えば、O含有ガスや、O含有ガス+H含有ガス等の酸化ガスを用いることが好ましい。この場合、下地200bの表面上に形成された膜320（SiO膜）の組成比を、本ステップを行った後においても実質的に維持することが可能となる。

[0107] 同様の理由から、膜320が、例えば、シリコン酸炭化膜（SiOC膜）である場合は、ハロゲン非含有物質として、例えば、O含有ガスや、O含有ガス+H含有ガス等の酸化ガスを用いることが好ましい。この場合、下地200bの表面上に形成された膜320（SiOC膜）の組成比を、本ステップを行った後においても実質的に維持することが可能となる。ただし、この場合、膜320（SiOC膜）からCが脱離しないよう、膜320（SiOC膜）に含まれるSi-C結合を切断することなく保持することが可能となる処理条件下（酸化力が弱くなる処理条件下）で、ウエハ200に対してハロゲン非含有物質として酸化ガスを供給することが好ましい。このような処理条件は、例えば、上述のように膜320（SiO膜）に対してハロゲン非含有物質として酸化ガスを供給する場合よりも、処理温度、処理圧力、酸化ガス供給流量のうち少なくともいずれかを低下させることで、または、酸化ガス供給時間を短くすることで、実現することができる。

[0108] 同様の理由から、膜320が、例えばシリコン窒化膜（SiN膜）である場合は、ハロゲン非含有物質として、例えば、NおよびH含有ガス等の窒化ガスを用いることが好ましい。この場合、下地200bの表面上に形成された膜320（SiN膜）の組成比を、本ステップを行った後においても実質的に維持することが可能となる。

[0109] 同様の理由から、膜320が、例えばシリコン炭窒化膜（SiCN膜）である場合は、ハロゲン非含有物質として、例えば、NおよびH含有ガス等の窒化ガスを用いることが好ましい。この場合、下地200bの表面上に形成された膜320（SiCN膜）の組成比を、本ステップを行った後においても実質的に維持することが可能となる。ただし、この場合、膜320（Si

CN膜)からCが脱離しないよう、膜320(SiCN膜)に含まれるSi-C結合を切断することなく保持することが可能となる処理条件下(窒化力が弱くなる処理条件下)で、ウェハ200に対してハロゲン非含有物質として窒化ガスを供給することが好ましい。このような処理条件は、例えば、上述のように膜320(SiN膜)に対してハロゲン非含有物質として窒化ガスを供給する場合よりも、処理温度、処理圧力、窒化ガス供給流量のうち少なくともいずれかを低下させることで、または、窒化ガス供給時間を短くすることで、実現することができる。

[0110] (アフターパージおよび大気圧復帰)

パラレルポストトリートメントが完了した後、ノズル249a~249cのそれぞれから不活性ガスを処理室201内へ供給し、排気口231aより排気する。ノズル249a~249cより供給される不活性ガスは、パージガスとして作用し、これにより、処理室201内がパージされ、処理室201内に残留するガスや反応副生成物等が処理室201内から除去される(アフターパージ)。その後、処理室201内の雰囲気の不活性ガスに置換され(不活性ガス置換)、処理室201内の圧力が常圧に復帰される(大気圧復帰)。

[0111] (ボートアンロードおよびウェハディスチャージ)

その後、ボートエレベータ115によりシールキャップ219が下降され、マニホールド209の下端が開口される。そして、処理済のウェハ200が、ボート217に支持された状態でマニホールド209の下端から反応管203の外部に搬出(ボートアンロード)される。ボートアンロードの後には、シャッタ219sが移動させられ、マニホールド209の下端開口がリング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)。処理済のウェハ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(ウェハディスチャージ)。

[0112] (3) 本態様による効果

本態様によれば、以下に示す1つまたは複数の効果が得られる。

- [0113] (a) 選択成長の後、ポストトリートメントにおいて、ウエハ200に対して、ハロゲン非含有物質を供給することにより、下地200aの表面に形成された成膜阻害層310の除去および無効化のうち少なくともいずれかの処理を行いつつ、下地200bの表面上に形成された膜320の改質処理を行うことが可能となる。これにより、その後の工程において、下地200aの表面上への膜の形成等が可能となり、更に、下地200bの表面上に形成された膜320の膜中不純物を除去し、膜を緻密化させ、膜質を向上させることが可能となる。また、下地200aの表面に形成された成膜阻害層310に対するトリートメントと、下地200bの表面に形成された膜320に対するトリートメントと、を同時かつ平行に、行うことから、つまり、2つの異なるトリートメント工程を、同時に行うことができることから、基板処理の生産性を高めることが可能となる。
- [0114] (b) 選択成長の後のポストトリートメントにおけるウエハ200の温度を、選択成長におけるウエハ200の温度以上とすることにより、下地200aの表面に形成された成膜阻害層310の除去および無効化のうち少なくともいずれかの処理の効率と、下地200bの表面に形成された膜320の改質処理の効率と、を高めることが可能となる。これにより、基板処理の生産性をより高めることが可能となる。
- [0115] (c) 選択成長の後、ポストトリートメントにおいて、ウエハ200に対して、ノンプラズマの雰囲気下で、ハロゲン非含有物質を供給することにより、ウエハ200やウエハ200の表面の下地200a、200bや、下地200bの表面上に形成された膜320等へのプラズマダメージを回避しつつ、下地200aの表面に形成された成膜阻害層310の除去および無効化のうち少なくともいずれかの処理と、下地200bの表面に形成された膜320の改質処理と、を同時かつ平行に行うことが可能となる。
- [0116] (d) 成膜阻害層形成、選択成長、およびポストトリートメントを、それぞれノンプラズマの雰囲気下で行うことにより、ウエハ200、ウエハ200の表面の下地200a、200b、下地200aの表面に形成された成膜阻

害層 310、下地 200b の表面上に形成された膜 320、330 等へのプラズマダメージを回避することが可能となり、本手法のプラズマダメージを懸念する工程への適用が可能となる。

[0117] (e) 選択成長の後、ポストトリートメントにおいて、ウエハ 200 に対して、ハロゲン非含有物質を供給することにより、ウエハ 200 やウエハ 200 の表面の下地 200a、200b や、下地 200b の表面上に形成された膜 320 等へのハロゲンによるダメージ、ハロゲンの混入、残留等を回避しつつ、下地 200a の表面に形成された成膜阻害層 310 の除去および無効化のうち少なくともいずれかの処理と、下地 200b の表面に形成された膜 320 の改質処理と、を同時かつパラレルに行うことが可能となる。

[0118] (4) 変形例

本態様におけるステップ C は、以下に示す変形例のように変更することができる。特に説明がない限り、各変形例の各ステップにおける処理手順、処理条件は、上述の基板処理シーケンスの各ステップにおける処理手順、処理条件と同様とすることができる。なお、以下に示す変形例は、上述の基板処理シーケンスとは、ステップ C だけが異なり、変形例におけるステップ A およびステップ B は、上述の基板処理シーケンスにおけるそれらと同様である。よって、以下に示す変形例の説明では、ステップ A およびステップ B の説明を省略する。

[0119] (変形例 1)

ステップ C では、下地 200b の表面上に形成された膜 320 の改質処理により、膜 320 の組成比を変化させるようにしてもよい。

[0120] すなわち、ステップ C では、ハロゲン非含有物質の作用により、下地 200a の表面に形成された成膜阻害層 310 の除去および無効化のうち少なくともいずれかの処理と、下地 200b の表面上に形成された膜 320 の組成比を変化させる改質処理と、を同時に並行して行うようにしてもよい。

[0121] 図 6 (d) に、一例として、ステップ C において、ウエハ 200 に対してハロゲン非含有物質を供給することで、下地 200a の表面に形成された成

膜阻害層 310 を下地 200 a の表面から除去し、かつ、下地 200 b の表面上に形成された膜 320 の組成比を変化させて、膜 320 を、膜 320 とは組成比が異なる膜 340 へ変化させた後のウエハ 200 の表面状態を示す。

[0122] 本変形例では、具体的には、例えば、膜 320 が SiOC 膜である場合に、ステップ C において、ハロゲン非含有物質として、例えば、O 含有ガス等の酸化ガスを用いることで、膜 340 (SiOC 膜) の O 濃度に対する C 濃度の割合 (C/O 比) を、ステップ C を行う前の膜 320 (SiOC 膜) の C/O 比よりも低くすることが可能となる。同様に、膜 320 が SiOC 膜である場合に、ステップ C において、ハロゲン非含有物質として、O 含有ガス + H 含有ガス等の酸化ガスを用いることで、膜 340 (SiOC 膜) の C/O 比を、ステップ C において、ハロゲン非含有物質として、O 含有ガス等の酸化ガスを用いて改質処理を行った後の膜 340 (SiOC 膜) の C/O 比よりも、更に、低くすることが可能となる。

[0123] また、具体的には、例えば、膜 320 が SiCN 膜である場合に、ステップ C において、ハロゲン非含有物質として、例えば、N および H 含有ガス等の窒化ガスを用いることで、膜 340 (SiCN 膜) の N 濃度に対する C 濃度の割合 (C/N 比) を、ステップ C を行う前の膜 320 (SiCN 膜) の C/N 比よりも低くすることが可能となる。

[0124] また、具体的には、例えば、膜 320 がシリコン酸窒化膜 (SiON 膜) である場合に、ステップ C において、ハロゲン非含有物質として、例えば、N および H 含有ガス等の窒化ガスを用いることで、膜 340 (SiON 膜) の O 濃度に対する N 濃度の割合 (N/O 比) を、ステップ C を行う前の膜 320 (SiON 膜) の N/O 比よりも高くすることが可能となる。同様に、膜 320 が SiON 膜である場合に、ステップ C において、ハロゲン非含有物質として、O 含有ガス等の酸化ガスを用いることで、膜 340 (SiON 膜) の N/O 比を、ステップ C を行う前の膜 320 (SiON 膜) の N/O 比よりも低くすることが可能となる。

[0125] 本変形例においても上述の態様と同様な効果が得られる。更に、本変形例によれば、下地200aの表面に形成された成膜阻害層310の除去および無効化のうち少なくともいずれかの処理を行いつつ、下地200bの表面に形成された膜320の組成比の制御を行うことが可能となる。これにより、所望の組成比に制御された膜340を得ることが可能となるとともに、基板処理の生産性を高めることが可能となる。

[0126] (変形例2)

ステップCでは、下地200bの表面上に形成された膜320の改質処理により、膜320中へ、膜320中に含まれていない元素（以下、他元素とも称する）であってハロゲン非含有物質に含まれる元素を添加（ドーピング）するようにしてもよい。すなわち、ステップCでは、ステップBにより形成された膜320中に、他元素をドーピングするようにしてもよい。このように、膜320中に、他元素をドーピングする処理を、他元素添加、他元素ドーピング、または、他元素ドーブとも称する。

[0127] すなわち、ステップCでは、ハロゲン非含有物質の作用により、下地200aの表面に形成された成膜阻害層310の除去および無効化のうち少なくともいずれかの処理と、下地200bの表面上に形成された膜320中へ他元素をドーピングする改質処理と、を同時に並行して行うようにしてもよい。

[0128] 図7(d)に、一例として、ステップCにおいて、ウエハ200に対してハロゲン非含有物質を供給することで、下地200aの表面に形成された成膜阻害層310を下地200aの表面から除去し、かつ、下地200bの表面上に形成された膜320中に、膜320に含まれていない他元素を添加（ドーピング）して、膜320を、膜320に他元素が添加されてなる膜350へ変化させた後のウエハ200の表面状態を示す。

[0129] 本変形例では、具体的には、例えば、膜320がSiOC膜である場合に、ステップCにおいて、ハロゲン非含有物質として、例えば、NおよびH含有ガス等の窒化ガスを用いることで、膜320（SiOC膜）にNを添加（

ドーピング)して、膜320(SiOC膜)を、膜350(NがドーピングされたSiOC膜)へ変化させることが可能となる。

[0130] また、具体的には、例えば、膜320がSiO膜である場合に、ステップCにおいて、ハロゲン非含有物質として、NおよびH含有ガス等の窒化ガスを用いることで、膜320(SiO膜)にNを添加(ドーピング)して、膜320(SiO膜)を、膜350(NがドーピングされたSiO膜)へ変化させることが可能となる。

[0131] また、具体的には、例えば、膜320がSiCN膜である場合に、ステップCにおいて、ハロゲン非含有物質として、O含有ガス等の酸化ガスを用いることで、膜320(SiCN膜)にOを添加(ドーピング)して、膜320(SiCN膜)を、膜350(OがドーピングされたSiCN膜)へ変化させることが可能となる。

[0132] 本変形例においても上述の態様と同様な効果が得られる。更に、本変形例によれば、下地200aの表面に形成された成膜阻害層310の除去および無効化のうち少なくともいずれかの処理を行いつつ、下地200bの表面に形成された膜320中に他元素を添加することが可能となる。これにより、所望の他元素がドーピングされた膜350を得ることが可能となるとともに、基板処理の生産性を高めることが可能となる。

[0133] (変形例3)

ステップCでは、下地200bの表面上に形成された膜320の改質処理により、膜320を、膜320とは化学構造(例えば、化学成分、化学組成、分子構造等)が異なる膜へ変化させるようにしてもよい。

[0134] すなわち、ステップCでは、ハロゲン非含有物質の作用により、下地200aの表面に形成された成膜阻害層310の除去および無効化のうち少なくともいずれかの処理と、下地200bの表面上に形成された膜320を、膜320とは化学構造が異なる膜へ変化させる改質処理と、を同時に並行して行うようにしてもよい。

[0135] 図8(d)に、一例として、ステップCにおいて、ウエハ200に対して

ハロゲン非含有物質を供給することで、下地200aの表面に形成された成膜阻害層310を下地200aの表面から除去し、かつ、下地200bの表面上に形成された膜320を、膜320とは化学構造が異なる膜360へ変化させた後のウエハ200の表面状態を示す。

- [0136] 本変形例では、具体的には、例えば、膜320がSiOC膜である場合に、ステップCにおいて、ハロゲン非含有物質として、例えば、NおよびH含有ガス等の窒化ガスを用いることで、膜320（SiOC膜）を膜360（SiOCN膜）へ変化させることが可能となる。
- [0137] また、具体的には、例えば、膜320がSiO膜である場合に、ステップCにおいて、ハロゲン非含有物質として、例えば、NおよびH含有ガス等の窒化ガスを用いることで、膜320（SiO膜）を膜360（SiON膜）へ変化させることが可能となる。
- [0138] また、具体的には、例えば、膜320がSiN膜である場合に、ステップCにおいて、ハロゲン非含有物質として、例えば、O含有ガス等の酸化ガスを用いることで、膜320（SiN膜）を膜360（SiON膜）へ変化させることが可能となる。
- [0139] また、具体的には、例えば、膜320がSiN膜である場合に、ステップCにおいて、ハロゲン非含有物質として、例えば、O含有ガスや、O含有ガス+H含有ガス等の酸化ガスを用いることで、膜320（SiN膜）を膜360（SiO膜）へ変化させることが可能となる。なお、膜320（SiN膜）を膜360（SiO膜）へ変化させる場合は、膜320（SiN膜）を膜360（SiON膜）へ変化させる場合よりも、ステップCにおいて、酸化力が強くなる処理条件下で、ウエハ200に対して酸化ガスを供給する必要がある。
- [0140] また、具体的には、例えば、膜320がSiCN膜である場合に、ステップCにおいて、ハロゲン非含有物質として、例えば、O含有ガス等の酸化ガスを用いることで、膜320（SiCN膜）を膜360（SiOCN膜）へ変化させることが可能となる。

[0141] 本変形例においても上述の態様と同様な効果が得られる。更に、本変形例によれば、下地200aの表面に形成された成膜阻害層310の除去および無効化のうち少なくともいずれかの処理を行いつつ、下地200bの表面に形成された膜320の化学構造を変化させることが可能となる。これにより、所望の化学構造を有する膜360を得ることが可能となるとともに、基板処理の生産性を高めることが可能となる。

[0142] (変形例4)

ステップCでは、下地200bの表面上に形成された膜320の改質処理により、膜320の表面の一部（例えば、表層）を、膜320とは化学構造（例えば、化学成分、化学組成、分子構造等）が異なる材料へ変化させるようにしてもよい。

[0143] すなわち、ステップCでは、ハロゲン非含有物質の作用により、下地200aの表面に形成された成膜阻害層310の除去および無効化のうち少なくともいずれかの処理と、下地200bの表面上に形成された膜320の表面の一部を、膜320とは化学構造が異なる材料へ変化させる改質処理と、を同時に並行して行うようにしてもよい。

[0144] 図9(d)に、一例として、ステップCにおいて、ウエハ200に対してハロゲン非含有物質を供給することで、下地200aの表面に形成された成膜阻害層310を下地200aの表面から除去し、かつ、下地200bの表面上に形成された膜320の一部である表層を、膜320とは化学構造が異なる膜370へ変化させた後のウエハ200の表面状態を示す。

[0145] 本変形例では、具体的には、例えば、膜320がSiOC膜である場合に、ステップCにおいて、ハロゲン非含有物質として、例えば、NおよびH含有ガス等の窒化ガスを用いることで、膜320（SiOC膜）の表面の一部を膜370（SiOCN膜）に変化させることが可能となる。なお、この場合、膜320（SiOC膜）の表面の一部は膜370（SiOCN膜）となるが、表面の一部以外の部分は、膜320（SiOC膜）のまま維持される。すなわち、この場合、膜320（SiOC膜）上に膜370（SiOCN

膜)が積層されてなる積層膜が形成されることとなる。

[0146] また、具体的には、例えば、膜320がSiO膜である場合に、ステップCにおいて、ハロゲン非含有物質として、例えば、NおよびH含有ガス等の窒化ガスを用いることで、膜320(SiO膜)の表面の一部を膜370(SiON膜)に変化させることが可能となる。なお、この場合、膜320(SiO膜)の表面の一部は膜370(SiON膜)となるが、表面の一部以外の部分は、膜320(SiO膜)のまま維持される。すなわち、この場合、膜320(SiO膜)上に膜370(SiON膜)が積層されてなる積層膜が形成されることとなる。

[0147] また、具体的には、例えば、膜320がSiN膜である場合に、ステップCにおいて、ハロゲン非含有物質として、例えば、O含有ガス等の酸化ガスを用いることで、膜320(SiN膜)の表面の一部を膜370(SiON膜またはSiO膜)に変化させることが可能となる。なお、この場合、膜320(SiN膜)の表面の一部は膜370(SiON膜またはSiO膜)となるが、表面の一部以外の部分は、膜320(SiN膜)のまま維持される。すなわち、この場合、膜320(SiN膜)上に膜370(SiON膜またはSiO膜)が積層されてなる積層膜が形成されることとなる。

[0148] 本変形例においても上述の態様と同様な効果が得られる。更に、本変形例によれば、下地200aの表面に形成された成膜阻害層310の除去および無効化のうち少なくともいずれかの処理を行いつつ、下地200bの表面に形成された膜320の表面の一部の化学構造を変化させることが可能となる。これにより、所望の化学構造を有する膜370を表層として有する膜320、すなわち、膜320上に膜370が積層されてなる積層膜を得ることが可能となるとともに、基板処理の生産性を高めることが可能となる。

[0149] <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。

- [0150] 例えば、ステップAにて用いる成膜阻害ガスとしては、F含有ガスを用いることもできる。F含有ガスを用いることで、下地200aの表面をF終端させて、下地200aの表面にF終端を含む成膜阻害層310を形成することが可能となる。F終端を含む成膜阻害層310をF終端層とも称する。この態様の場合、F含有ガスは、上述の態様における成膜阻害ガス供給系より供給することができる。
- [0151] なお、下地200aの表面にF終端を含む成膜阻害層310を効率よく形成するためには、表面に下地200aと下地200bとが露出したウエハ200に対してF含有ガスを供給する前に、かかるウエハ200に対してアミノシラン系ガス等のSi含有ガスを供給するようにしてもよい。この場合、ウエハ200に対してアミノシラン系ガスを供給した後、ステップAにおけるパージと同様の処理手順、処理条件により、処理室201内のパージを行い、その後、ウエハ200に対してF含有ガスを供給することが好ましい。この場合、F含有ガスやアミノシラン系ガスは、上述の態様における成膜阻害ガス供給系や原料ガス供給系より供給することができる。以下、アミノシラン系ガス、F含有ガスを、それぞれ、第1成膜阻害ガス、第2成膜阻害ガスとも称する。
- [0152] ステップAにて、下地200aの表面にF終端を含む成膜阻害層310を形成した後、上述の態様におけるステップBの各処理と、ステップCの処理と、をこの順に行うことで、上述の態様と同様の選択成長およびパラレルボストリートメントを行うことができる。この態様の処理シーケンスは、以下のように示すことができる。
- [0153] 第1成膜阻害ガス→第2成膜阻害ガス→（原料ガス+触媒ガス→反応ガス+触媒ガス）×n→ハロゲン非含有物質
- [0154] 本態様においても、選択成長の後、ステップCにおいて、ウエハ200に対して、ハロゲン非含有物質を供給することから、下地200aの表面に形成された成膜阻害層310の除去および無効化のうち少なくともいずれかの処理を行いつつ、下地200bの表面に形成された膜320の改質処理を行

うことが可能となる。これにより、膜320よりも膜質が向上した膜330を得ることが可能となるとともに、基板処理の生産性を高めることが可能となる。

- [0155] 第1成膜阻害ガス、すなわち、アミノシラン系ガス等のSi含有ガスとしては、例えば、上記式[1]で表されるアミノシラン化合物中、例えば、式[1]中のAがH原子であり、xが3である（すなわち、1分子中に1つのアミノ基を含む化合物である）モノアミノシラン（ $\text{SiH}_3(\text{NR}_2)$ 、略称：MAS）ガス、式[1]中のAがH原子であり、xが2である（すなわち、1分子中にアミノ基を2つ含む化合物である）ビスアミノシラン（ $\text{SiH}_2(\text{NR}_2)_2$ 、略称：BAS）ガス、および、式[1]中のAがH原子であり、xが1である（1分子中にアミノ基を3つ含む化合物である）トリスアミノシラン（ $\text{SiH}(\text{NR}_2)_3$ 、略称：TAS）ガスのうち1以上のアミノシラン化合物を用いることが好ましい。中でも、ASガスとしては、MASガスを用いることが好ましい。第1成膜阻害ガスとしてMASガスを用いることで、ステップAにおいて、下地200aの表面を、より均一に且つ十分にF終端させることが可能となる。
- [0156] MASガスとしては、例えば、（エチルメチルアミノ）シラン（ $\text{SiH}_3[\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)]$ ）ガス、（ジメチルアミノ）シラン（ $\text{SiH}_3[\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ ）ガス、（ジイソプロピルアミノ）シラン（ $\text{SiH}_3[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2]$ ）ガス、（ジセカンダリブチルアミノ）シラン（ $\text{SiH}_3[\text{H}(\text{C}_4\text{H}_9)_2]$ ）ガス、（ジメチルピペリジノ）シラン（ $\text{SiH}_3[\text{NC}_5\text{H}_8(\text{CH}_3)_2]$ ）ガス、（ジエチルピペリジノ）シラン（ $\text{SiH}_3[\text{NC}_5\text{H}_8(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ ）ガス等を用いることができる。
- [0157] 第2成膜阻害ガス、すなわち、F含有ガスとしては、例えば、フッ素（ F_2 ）ガス、三フッ化塩素（ ClF_3 ）ガス、フッ化塩素ガス（ ClF ）ガス、三フッ化窒素（ NF_3 ）ガス、 ClF_3 ガス+酸化窒素（ NO ）ガス、 ClF ガス+ NO ガス、 F_2 ガス+ NO ガス、 NF_3 ガス+ NO ガス、六フッ化タンゲステン（ WF_6 ）ガス、フッ化ニトロシル（ FNO ）ガスが挙げられる。

- [0158] また例えば、ステップAでは、ウエハ200への成膜阻害ガスの供給と、パージと、を交互に複数回繰り返すようにしてもよい。すなわち、ウエハ200への成膜阻害ガスの供給を、パージを間に挟んで間欠的に行うようにしてもよい。なお、この場合のパージは、ステップAにおけるパージと同様の処理手順、処理条件により行うことができる。この場合、パージにより、ウエハ200の表面に吸着した成膜阻害ガスの不要な物理吸着成分、ウエハ200の表面に吸着していない成膜阻害ガス等を除去しつつ、下地200aの表面に成膜阻害層310を形成することが可能となる。また、この場合、下地200aの表面における炭化水素基終端またはF終端の密度が高い成膜阻害層310を形成することが可能となる。結果として、ステップBでの選択成長における選択性をより高めることが可能となる。また、成膜阻害ガスの使用量を低減することも可能となる。
- [0159] また例えば、ステップAでは、排気系を閉塞した状態で、すなわち、APCバルブ244を全閉とした状態で、ウエハ200への成膜阻害ガスの供給を行うようにしてもよい。すなわち、ステップAでは、成膜阻害ガスを処理室201内に封じ込めるようにしてもよい。この場合、成膜阻害ガスを処理室201内の全域に、かつ、ウエハ200の面内の全域に行き渡らせることが可能となり、各ウエハ200における下地200aの表面を炭化水素基またはFにより、均一に、終端させることが可能となる。結果として、ステップBでの選択成長における選択性をより高めることが可能となる。また、成膜阻害ガスの使用量を大幅に低減することも可能となる。
- [0160] なお、ステップAでは、成膜阻害ガスの処理室201内への封じ込めと、パージと、を交互に複数回繰り返すようにしてもよい。すなわち、成膜阻害ガスの処理室201内への封じ込めを、パージを間に挟んで間欠的に行うようにしてもよい。なお、この場合のパージは、ステップAにおけるパージと同様の処理手順、処理条件により行うことができる。この場合、パージにより、ウエハ200の表面に吸着した不要な物理吸着成分、ウエハ200の表面に吸着していない成膜阻害ガス等を除去しつつ、下地200aの表面に成

膜阻害層 310 を形成することが可能となる。また、この場合、下地 200 a の表面における炭化水素基終端または F 終端の密度が高い成膜阻害層 310 を形成することが可能となる。結果として、ステップ B での選択成長における選択性をより高めることが可能となる。

[0161] また例えば、選択成長では、原料ガス、反応ガス等のガス種や処理温度等の処理条件によっては、以下に示す処理シーケンスのように、ステップ B 1, B 2 のうち少なくともいずれかのステップにおいて、触媒ガスの供給を省略することも可能である。勿論、ステップ B 1, B 2 の両方のステップにおいて、触媒ガスの供給を省略することも可能である。なお、以下に示す処理シーケンスは、便宜上、ステップ B 1, B 2 だけを抜き出して示したものであり、更に、上述の態様におけるステップ B 1, B 2 も含めて示したものである。

[0162] (原料ガス+触媒ガス→反応ガス+触媒ガス) × n
(原料ガス+触媒ガス→反応ガス) × n
(原料ガス→反応ガス+触媒ガス) × n
(原料ガス→反応ガス) × n

[0163] これらの場合、ステップ B 1, B 2 における処理温度を、上述の態様のステップ B 1, B 2 における処理温度よりも高くすることが好ましい。例えば、ステップ B 1, B 2 における処理温度を、200～700℃、好ましくは350～650℃、より好ましくは400～600℃の範囲内の温度とすることができる。他の処理条件は、上述の態様における処理条件と同様の処理条件とすることができる。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。

[0164] また例えば、選択成長では、SiOC膜、SiO膜、SiON膜、SiOCN膜等のシリコン系酸化膜（シリコン酸化膜系の膜）や、SiN膜、SiCN膜等のシリコン系窒化膜（シリコン窒化膜系の膜）だけでなく、例えば、アルミニウム酸化膜（AlO膜）、チタニウム酸化膜（TiO膜）、ハフニウム酸化膜（HfO膜）、ジルコニウム酸化膜（ZrO膜）、タンタル酸

化膜（TaO膜）、モリブデン酸化膜（MoO）、タングステン酸化膜（WO）等の金属系酸化膜や、アルミニウム窒化膜（AlN膜）、チタニウム窒化膜（TiN膜）、ハフニウム窒化膜（HfN膜）、ジルコニウム窒化膜（ZrN膜）、タンタル窒化膜（Ta₂N膜）、モリブデン窒化膜（Mo₂N）、タングステン窒化膜（WN）等の金属系窒化膜を形成するようにしてもよい。これらの場合、上述の成膜阻害ガスと、成膜ガスとしてのAl、Ti、Hf、Zr、Ta、Mo、W等の金属元素を含む原料ガスと、上述の反応ガスと、上述のハロゲン非含有物質等を用い、上述の態様や他の態様における処理手順、処理条件と同様の処理手順、処理条件により、成膜阻害層形成、選択成長、ポストトリートメントを行うことができる。これらの場合も、上述の他の態様と同様、処理条件によっては、触媒ガスの供給を省略することができる。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。

[0165] 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。

[0166] 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。

[0167] 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。

[0168] 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。

[0169] 上述の各種態様や変形例は、適宜組み合わせ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。

請求の範囲

- [請求項1] (a) 表面に第1下地と第2下地とが露出した基板に対して、成膜阻害ガスを供給し、前記第1下地の表面に成膜阻害層を形成する工程と、
- (b) 前記第1下地の表面に前記成膜阻害層を形成した後の前記基板に対して、成膜ガスを供給し、前記第2下地の表面上に膜を形成する工程と、
- (c) 前記第2下地の表面上に前記膜を形成した後の前記基板に対して、ノンプラズマの雰囲気下で、前記成膜阻害層および前記膜と化学反応するハロゲン非含有物質を供給する工程と、
- を有する半導体装置の製造方法。
- [請求項2] (c) を、前記第1下地の表面に形成された前記成膜阻害層の除去および無効化のうち少なくともいずれかの処理が可能であって、かつ、前記第2下地の表面上に形成された前記膜の改質処理が可能な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3] (c) では、前記ハロゲン非含有物質の作用により、前記第1下地の表面に形成された前記成膜阻害層の除去および無効化のうち少なくともいずれかの処理と、前記第2下地の表面上に形成された前記膜の改質処理と、を同時に並行して行う請求項1に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項4] 前記ハロゲン非含有物質は、酸化ガスを含む請求項1に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項5] 前記ハロゲン非含有物質は、酸素および水素含有ガス、酸素含有ガス、並びに、酸素含有ガス+水素含有ガスのうち1以上を含む請求項1に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項6] 前記ハロゲン非含有物質は、 H_2O 、 H_2O_2 、 O_2 、 O_3 、 $\text{O}_2 + \text{H}_2$ 、 $\text{O}_3 + \text{H}_2$ 、 $\text{O}_2 + \text{NH}_3$ 、及び、 $\text{O}_3 + \text{NH}_3$ のうち1以上を含む請求項1に記載の半導体装置の製造方法。

- [請求項7] 前記ハロゲン非含有物質は、窒化ガスを含む請求項1に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項8] 前記ハロゲン非含有物質は、窒素および水素含有ガスを含む請求項1に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項9] 前記ハロゲン非含有物質は、 NH_3 、 N_2H_4 、 N_2H_2 、 N_3H_8 のうち1以上を含む請求項1に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項10] (c)では、前記改質処理により、前記膜中に含まれる不純物を除去する請求項2または3に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項11] (c)では、前記改質処理により、前記膜の組成比を変化させる請求項2または3に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項12] (c)では、前記改質処理により、前記膜中へ、前記膜中に含まれていない元素であって前記ハロゲン非含有物質に含まれる元素を添加する請求項2または3に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項13] (c)では、前記改質処理により、前記膜を、前記膜とは化学構造が異なる膜へ変化させる請求項2または3に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項14] (c)では、前記改質処理により、前記膜の表面の一部を、前記膜とは化学構造が異なる材料へ変化させる請求項2または3に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項15] (c)における前記基板の温度を、(b)における前記基板の温度以上とする請求項1に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項16] 前記成膜阻害ガスは炭化水素基含有ガスを含み、前記成膜阻害層の表面には炭化水素基終端が形成される請求項1に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項17] 前記成膜阻害ガスはフッ素含有ガスを含み、前記成膜阻害層の表面にはフッ素終端が形成される請求項1に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項18] (b)では、前記基板に対して、前記成膜ガスとして、原料ガスと

、反応ガスと、を交互に供給するか、もしくは、前記基板に対して、前記成膜ガスとして、原料ガスと、反応ガスと、を交互に供給し、前記原料ガスおよび前記反応ガスのうち少なくともいずれかと一緒に触媒ガスを供給する請求項1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成膜阻害ガスを供給する成膜阻害ガス供給系と、

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

、

前記処理室内の基板に対してハロゲン非含有物質を供給するハロゲン非含有物質供給系と、

前記処理室内において、（a）表面に第1下地と第2下地とが露出した基板に対して、前記成膜阻害ガスを供給し、前記第1下地の表面に成膜阻害層を形成する処理と、（b）前記第1下地の表面に前記成膜阻害層を形成した後の前記基板に対して、前記成膜ガスを供給し、前記第2下地の表面上に膜を形成する処理と、（c）前記第2下地の表面上に前記膜を形成した後の前記基板に対して、ノンプラズマの雰囲気下で、前記成膜阻害層および前記膜と化学反応する前記ハロゲン非含有物質を供給する処理と、を行わせるように、前記成膜阻害ガス供給系、前記成膜ガス供給系、および前記ハロゲン非含有物質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20]

基板処理装置の処理室内において、

（a）表面に第1下地と第2下地とが露出した基板に対して、成膜阻害ガスを供給し、前記第1下地の表面に成膜阻害層を形成する手順と、

（b）前記第1下地の表面に前記成膜阻害層を形成した後の前記基板に対して、成膜ガスを供給し、前記第2下地の表面上に膜を形成す

る手順と、

(c) 前記第2下地の表面上に前記膜を形成した後の前記基板に対して、ノンプラズマの雰囲気下で、前記成膜阻害層および前記膜と化学反応するハロゲン非含有物質を供給する手順と、

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

。