

明 細 書

発明の名称：

半導体装置の製造方法、基板処理方法、基板処理装置、およびプログラム
技術分野

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

背景技術

[0002] 半導体デバイスのスケーリングに伴い、加工寸法の微細化やプロセスの複雑化が進んでいる。微細且つ複雑な加工をするためには、高精度なパターンニング工程を何度も繰り返す必要があり、半導体デバイス製造におけるコスト増加に繋がっている。近年、高精度かつコスト低減が期待できる手法として、選択成長が注目されている。選択成長とは、基板の表面に露出した２種類以上の下地のうち、所望の下地の表面上に選択的に膜を成長させて成膜する技術である（例えば、特開２０２１－２７０６７号公報参照）。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0003] 選択成長において、膜を成長させたくない下地の表面に吸着抑制層を形成することがあるが、特定の下地の表面には、吸着抑制層を形成することが難しいことがある。

[0004] 本開示の目的は、特定の下地の表面に選択的に吸着抑制層を形成し、所望の下地の表面上に選択的に膜を形成す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）表面に第１下地と第２下地とが露出した基板に対して、第１前駆物質を供給することで、前記第１下地の表面に、前記第１前駆物質を構成する分子の分子構造の少なくとも一部を吸着させて第１吸着抑制層を形成する工

程と、

(b) 前記基板に対して、反応物質を供給することで、前記第2下地の表面に吸着促進層を形成する工程と、

(c) 前記基板に対して、前記第1前駆物質とは分子構造が異なる第2前駆物質を供給することで、前記吸着促進層の表面に、前記第2前駆物質を構成する分子の分子構造の少なくとも一部を吸着させて第2吸着抑制層を形成する工程と、

(d) (a)、(b)、(c)を行った後の前記基板に対して、成膜物質を供給することで、前記第1下地の表面上に膜を形成する工程と、

を行う技術が提供される。

発明の効果

[0006] 本開示によれば、特定の下地の表面に選択的に吸着抑制層を形成し、所望の下地の表面上に選択的に膜を形成す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(a)～図4(e)は、本開示の第1態様の選択成長における各ステップでのウエハの表面部分を示す断面模式図である。図4(a)は、第1下地としてのシリコン酸化膜(SiO膜)と第2下地としてのシリコン窒化膜(SiN膜)とが露出したウエハの表面部分を示す断面模式図である。図4(b)は、ステップAを行うことで、SiO膜の表面に第1吸着抑制層を形成した後のウエハの表面部分を示す断面模式図である。図4(c)は、ス

ステップBを行うことで、SiN膜の表面に吸着促進層を形成した後のウエハの表面部分を示す断面模式図である。図4（d）は、ステップCを行うことで、吸着促進層の表面に第2吸着抑制層を形成した後のウエハの表面部分を示す断面模式図である。図4（e）は、図4（d）の状態からステップDを行うことで、SiO膜の表面上に膜を形成した後のウエハの表面部分を示す断面模式図である。

[図5]図5（a）～図5（f）は、本開示の第2態様の選択成長における各ステップでのウエハの表面部分を示す断面模式図である。図5（a）～図5（d）は、図4（a）～図4（d）と同様の図である。図5（e）は、ステップEを行うことで、SiO膜の表面から第1吸着抑制層を除去した後のウエハの表面部分を示す断面模式図である。図5（f）は、図5（e）の状態からステップDを行うことで、SiO膜の表面上に膜を形成した後のウエハの表面部分を示す断面模式図である。

[図6]図6（a）～図6（f）は、本開示の第2態様の選択成長における各ステップでのウエハの表面部分を示す断面模式図である。図6（a）～図6（d）は、図4（a）～図4（d）と同様の図である。図6（e）は、図6（d）の状態からステップEを行うことで、第1吸着抑制層の作用を無効化した後のウエハの表面部分を示す断面模式図である。図6（f）は、図6（e）の状態からステップDを行うことで、SiO膜の表面上に膜を形成した後のウエハの表面部分を示す断面模式図である。

[図7]図7（a）～図7（f）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の表面部分を示す断面模式図である。図7（a）は、第1下地としてのSiO膜と第2下地としてのSiN膜が露出したウエハの表面部分であって、SiO膜の表面における吸着サイトを示した断面模式図である。図7（b）は、図7（a）の状態からステップFを行うことで、SiO膜の表面における吸着サイトを減少させた後のウエハの表面部分を示す断面模式図である。図7（c）は、図7（b）の状態からステップAを行うことで、SiO膜の表面に第1吸着抑制層を形成した後のウエハの表面部分を示す

す断面模式図である。図7(d)～図7(f)は、図4(c)～図4(e)と同様の図である。

[図8]図8(a)～図8(f)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の表面部分を示す断面模式図である。図8(a)～図8(d)は、図4(a)～図4(d)と同様の図である。図8(e)は、図8(d)の状態からステップDを行うことで、SiO膜の表面上に吸着促進層とは材質の異なる膜を形成した後のウエハの表面部分を示す断面模式図である。図8(f)は、図8(e)の状態からステップGを行うことで、SiN膜の表面上の吸着促進層および第2吸着抑制層をSiN膜の表面から除去した後のウエハの表面部分を示す断面模式図である。

[図9]図9(a)～図9(g)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の表面部分を示す断面模式図である。図9(a)～図9(d)は、図4(a)～図4(d)と同様の図である。図9(e)は、図9(d)の状態からステップDを行うことで、SiO膜の表面上に吸着促進層とは材質の異なる膜を形成した後のウエハの表面部分を示す断面模式図である。図9(f)は、図9(e)の状態からステップGを行うことで、SiN膜の表面上の吸着促進層および第2吸着抑制層をSiN膜の表面から除去した後のウエハの表面部分を示す断面模式図である。図9(g)は、図9(f)の状態からステップHを行うことで、SiO膜の表面上に形成した膜を改質させて、かかる膜とは材質が異なる膜(改質後)に変化させた後のウエハの表面部分を示す断面模式図である。

[図10]図10(a)は、ステップFを行った後であって、第1下地としてのSiO膜の表面に、吸着サイトである水酸基(OH)終端が密に存在している場合の模式図である。図10(b)は、図10(a)の状態からステップAを行った後において、SiO膜の表面に吸着サイトが残存している場合の模式図である。図10(c)は、図10(b)の状態からステップB、Cをこの順に行うことで、SiO膜の表面に残存した吸着サイトに、第2吸着抑制層が形成された場合の模式図である。

[図11]図11(a)は、ステップFを行った後であって、第1下地としてのSiO膜の表面に、吸着サイトであるOH末端が疎に存在している場合の模式図である。図11(b)は、図11(a)の状態からステップAを行った後において、SiO膜の表面に形成された第1吸着抑制層同士の間隔が広くあき、SiO膜の表面の一部が広く露出している場合の模式図である。図11(c)は、図11(b)の状態からステップB、Cをこの順に行うことで、SiO膜の表面における第1吸着抑制層が形成されていない領域(SiO膜の表面の一部が広く露出した領域)に、吸着促進層および第2吸着抑制層が形成された場合の模式図である。

[図12]図12(a)は、ステップFを行った後であって、第1下地としてのSiO膜の表面に、吸着サイトであるOH末端が適度に存在している場合の模式図である。図12(b)は、図12(a)の状態からステップAを行った後において、SiO膜の表面に適正に第1吸着抑制層が形成されている場合の模式図である。図12(c)は、図12(b)の状態からステップB、Cをこの順に行うことで、SiO膜の表面への吸着促進層や第2吸着抑制層の形成が抑制され、SiO膜の表面に第1吸着抑制層のみが形成された場合の模式図である。

[図13]図13は、実施例における評価結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0008] <本開示の第1態様>

以下、本開示の第1態様について、主に、図1～図3、図4(a)～図4(e)を参照しつつ説明する。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。

[0009] (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。

[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～24

1 c および開閉弁であるバルブ 2 4 3 a ~ 2 4 3 c がそれぞれ設けられている。ガス供給管 2 3 2 a のバルブ 2 4 3 a よりも下流側には、ガス供給管 2 3 2 d, 2 3 2 e, 2 3 2 h がそれぞれ接続されている。ガス供給管 2 3 2 b, 2 3 2 c のバルブ 2 4 3 b, 2 4 3 c よりも下流側には、ガス供給管 2 3 2 f, 2 3 2 g がそれぞれ接続されている。ガス供給管 2 3 2 d ~ 2 3 2 h には、ガス流の上流側から順に、M F C 2 4 1 d ~ 2 4 1 h およびバルブ 2 4 3 d ~ 2 4 3 h がそれぞれ設けられている。ガス供給管 2 3 2 a ~ 2 3 2 h は、例えば、S U S 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 2 4 9 a ~ 2 4 9 c は、反応管 2 0 3 の内壁とウエハ 2 0 0 との間における平面視において円環状の空間に、反応管 2 0 3 の内壁の下部より上部に沿って、ウエハ 2 0 0 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 2 4 9 a ~ 2 4 9 c は、ウエハ 2 0 0 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 2 4 9 b は、処理室 2 0 1 内に搬入されるウエハ 2 0 0 の中心を挟んで後述する排気口 2 3 1 a と一直線上に対向するように配置されている。ノズル 2 4 9 a, 2 4 9 c は、ノズル 2 4 9 b と排気口 2 3 1 a の中心とを通る直線 L を、反応管 2 0 3 の内壁（ウエハ 2 0 0 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 2 4 9 b とウエハ 2 0 0 の中心とを通る直線でもある。すなわち、ノズル 2 4 9 c は、直線 L を挟んでノズル 2 4 9 a と反対側に設けられているということもできる。ノズル 2 4 9 a, 2 4 9 c 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 2 4 9 a ~ 2 4 9 c の側面には、ガスを供給するガス供給孔 2 5 0 a ~ 2 5 0 c がそれぞれ設けられている。ガス供給孔 2 5 0 a ~ 2 5 0 c は、それぞれが、平面視において排気口 2 3 1 a と対向（対面）するように開口しており、ウエハ 2 0 0 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 2 5 0 a ~ 2 5 0 c は、反応管 2 0 3 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 2 3 2 a からは、第 1 前駆物質が、M F C 2 4 1 a、バルブ 2 4 3 a、ノズル 2 4 9 a を介して処理室 2 0 1 内へ供給される。
- [0015] ガス供給管 2 3 2 h からは、第 2 前駆物質が、M F C 2 4 1 h、バルブ 2 4 3 h、ガス供給管 2 3 2 a、ノズル 2 4 9 a を介して処理室 2 0 1 内へ供給される。
- [0016] ガス供給管 2 3 2 b からは、反応物質が、M F C 2 4 1 b、バルブ 2 4 3 b、ノズル 2 4 9 b を介して処理室 2 0 1 内へ供給される。
- [0017] ガス供給管 2 3 2 c からは、処理物質が、M F C 2 4 1 c、バルブ 2 4 3 c、ノズル 2 4 9 c を介して処理室 2 0 1 内へ供給される。処理物質は、除去および／または無効化物質（以下、便宜上、これらを総称して単に無効化物質とも称する）、エッチング物質、および改質物質のうち少なくともいずれかを含む。
- [0018] ガス供給管 2 3 2 d からは、成膜物質が、M F C 2 4 1 d、バルブ 2 4 3 d、ガス供給管 2 3 2 a、ノズル 2 4 9 a を介して処理室 2 0 1 内へ供給される。
- [0019] ガス供給管 2 3 2 e ～ 2 3 2 g からは、不活性ガスが、それぞれ M F C 2 4 1 e ～ 2 4 1 g、バルブ 2 4 3 e ～ 2 4 3 g、ガス供給管 2 3 2 a ～ 2 3 2 c、ノズル 2 4 9 a ～ 2 4 9 c を介して処理室 2 0 1 内へ供給される。不活性ガスは、パージガス、キャリアガス、希釈ガス等として作用する。
- [0020] 主に、ガス供給管 2 3 2 a、M F C 2 4 1 a、バルブ 2 4 3 a により、第 1 前駆物質供給系が構成される。主に、ガス供給管 2 3 2 h、M F C 2 4 1 h、バルブ 2 4 3 h により、第 2 前駆物質供給系が構成される。第 1 前駆物質供給系および第 2 前駆物質供給系を前駆物質供給系とも称する。主に、ガス供給管 2 3 2 b、M F C 2 4 1 b、バルブ 2 4 3 b により、反応物質供給系が構成される。主に、ガス供給管 2 3 2 c、M F C 2 4 1 c、バルブ 2 4 3 c により、処理物質供給系が構成される。処理物質として、無効化物質、エッチング物質、改質物質を供給する場合は、処理物質供給系を、供給する物質に合わせて、無効化物質供給系、エッチング物質供給系、改質物質供給

系と称することもできる。主に、ガス供給管232d、MFC241d、バルブ243dにより、成膜物質供給系が構成される。主に、ガス供給管232e～232g、MFC241e～241g、バルブ243e～243gにより、不活性ガス供給系が構成される。

[0021] 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～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なように構成されている。

[0022] 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は、例えばSUS等の金属材料により構成されている。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、さらに、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。

[0023] 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、例えばSUS等の金属材料により構成され、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。

- [0024] 基板支持具としてのポート217は、複数枚、例えば25～200枚のウエハ200を、水平姿勢で、かつ、互いに中心を揃えた状態で垂直方向に整列させて多段に支持するように、すなわち、間隔を空けて配列させるように構成されている。ポート217は、例えば石英やSiC等の耐熱性材料により構成される。ポート217の下部には、例えば石英やSiC等の耐熱性材料により構成される断熱板218が多段に支持されている。
- [0025] 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。
- [0026] 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とデータ交換可能の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。また、コントローラ121には、外部記憶装置123を接続することが可能となっている。
- [0027] 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によって基板処理装置に実行させ、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、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る場合は、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。RAM 121bは、CPU 121a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。

[0028] I/Oポート121dは、上述のMFC 241a～241h、バルブ243a～243h、圧力センサ245、APCバルブ244、真空ポンプ246、温度センサ263、ヒータ207、回転機構267、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。

[0029] CPU 121a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。CPU 121aは、読み出したレシピの内容に沿うように、MFC 241a～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。

[0030] 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る場合は、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。

[0031] (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、基板を処理する方法、すなわち、基板としてのウエハ 200 の表面に露出した第 1 下地および第 2 下地のうち、第 1 下地の表面上に選択的に膜を形成するための処理シーケンスの例について、主に、図 4 (a) ~ 図 4 (e) を用いて説明する。以下の説明では、便宜上、代表的な例として、第 1 下地がシリコン酸化膜 (SiO₂ 膜) であり、第 2 下地がシリコン窒化膜 (SiN 膜) である場合について説明する。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。

[0032] 図 4 (a) ~ 図 4 (e) に示すように、第 1 態様における処理シーケンスは、

表面に第 1 下地と第 2 下地とが露出したウエハ 200 に対して、第 1 前駆物質を供給することで、第 1 下地の表面に、第 1 前駆物質を構成する分子の分子構造の少なくとも一部を吸着させて第 1 吸着抑制層を形成するステップ A と、

ウエハ 200 に対して、反応物質を供給することで、第 2 下地の表面に吸着促進層を形成するステップ B と、

ウエハ 200 に対して、第 1 前駆物質とは分子構造が異なる第 2 前駆物質を供給することで、吸着促進層の表面に、第 2 前駆物質を構成する分子の分子構造の少なくとも一部を吸着させて第 2 吸着抑制層を形成するステップ C と、

ステップ A, B, C をこの順に行った後のウエハ 200 に対して、成膜物質を供給することで、第 1 下地の表面上に膜を形成するステップ D と、を含む。

[0033] 第 1 態様におけるステップ D では、成膜物質の作用により、第 1 吸着抑制

層の作用を無効化させることで、第1下地の表面上に膜を形成する。すなわち、ステップDでは、成膜物質の作用により、第1吸着抑制層の吸着抑制作用を解除し、それにより、第1下地の表面上に膜を形成する。

[0034] なお、本明細書において用いる「物質」という用語は、ガス状物質および液体状物質のうち少なくともいずれかを含む。液体状物質はミスト状物質を含む。すなわち、第1前駆物質、反応物質、第2前駆物質、および成膜物質のそれぞれは、ガス状物質を含んでいてもよく、ミスト状物質等の液体状物質を含んでいてもよく、それらの両方を含んでいてもよい。また、本明細書において用いる「層」という用語は、連続層および不連続層のうち少なくともいずれかを含む。例えば、第1吸着抑制層および第2吸着抑制層のそれぞれは、吸着抑制作用を生じさせることが可能であれば、連続層を含んでいてもよく、不連続層を含んでいてもよく、それらの両方を含んでいてもよい。また、吸着促進層も、吸着促進作用を生じさせることが可能であれば、連続層を含んでいてもよく、不連続層を含んでいてもよく、それらの両方を含んでいてもよい。

[0035] また、第1吸着抑制層および第2吸着抑制層のそれぞれは、吸着抑制作用を有することから、インヒビターと呼ばれることもある。なお、本明細書において用いる「インヒビター」という用語は、第1吸着抑制層および第2吸着抑制層を意味する場合のほか、第1前駆物質および第2前駆物質を意味する場合や、第1前駆物質由来の残基および第2前駆物質由来の残基を意味する場合があり、さらには、これら全ての総称として用いる場合もある。

[0036] 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。以下の他の態様や変形例等の説明においても、同様の表記を用いる。

[0037] 第1吸着抑制層形成→吸着促進層形成→第2吸着抑制層形成→成膜

[0038] 本明細書において「ウエハ」という言葉を用いる場合は、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

いる場合は、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」という言葉を用いる場合も、「ウエハ」という言葉を用いる場合と同義である。

[0039] (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。

[0040] なお、ボート217に充填されるウエハ200の表面には、図4(a)に示すように、第1下地としてのSiO膜と第2下地としてのSiN膜とが露出している。ウエハ200において、第1下地であるSiO膜の表面は、全域(全面)にわたり吸着サイトであるOH終端を有しており、一方で、第2下地であるSiN膜の表面は、その多くの領域がOH終端を有していない。

[0041] (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。

[0042] (ステップA)

その後、第1前駆物質供給系におけるバルブの開閉動作を制御し、処理室201内のウエハ200、すなわち、表面に第1下地と第2下地とが露出したウエハ200に対して第1前駆物質を供給する。ウエハ200に対して供給された第1前駆物質は排気口231aより排気される。このとき、不活性ガス供給系より、処理室201内へ不活性ガスを供給するようにしてもよい。

[0043] ステップAにおいて第1前駆物質を供給する際における処理条件としては、第1前駆物質が熱分解（気相分解）しない条件であることが好ましく、

処理温度：25～500℃、好ましくは50～300℃

処理圧力：1～13300Pa、好ましくは50～1330Pa

第1前駆物質供給流量：1～3000sccm、好ましくは50～1000sccm

第1前駆物質供給時間：0.1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。

[0044] なお、本明細書における「25～500℃」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、「25～500℃」とは「25℃以上500℃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。なお、供給流量として「0」との記載がある場合には、その物質を供給しないケースを意味する。これらは、以下の説明においても同様である。

[0045] ステップAでは、ウエハ200に対して第1前駆物質を供給することによ

り、第1前駆物質を構成する分子の分子構造の少なくとも一部を、第1下地であるSiO膜の表面に、選択的に（優先的に）吸着させることが可能となる。その結果、図4（b）に示すように、SiO膜の表面に、選択的に（優先的に）、第1吸着抑制層が形成される。第1吸着抑制層は、第1前駆物質を構成する分子の分子構造の少なくとも一部、例えば、第1前駆物質由来の残基を含むこととなる。第1吸着抑制層に含まれる第1前駆物質由来の残基としては、第1前駆物質が第1下地の表面の吸着サイト（例えば、SiO膜の表面であればOH終端）と化学反応することで生成した基等が挙げられる。このように、第1前駆物質由来の残基を含むことで、第1吸着抑制層は、吸着抑制作用が発現する（インヒビターとして作用する）こととなる。

[0046] ステップAで形成される第1吸着抑制層による吸着抑制作用は、同一条件下では、後述のステップCで形成される第2吸着抑制層による吸着抑制作用よりも弱いことが好ましい。ステップAで形成される第1吸着抑制層は、同一条件下では、後述のステップCで形成される第2吸着抑制層よりも脱離し易いことが好ましい。また、ステップDで用いられる成膜物質とステップAで形成される第1吸着抑制層との反応性は、同一条件下では、ステップDで用いられる成膜物質と後述のステップCで形成される第2吸着抑制層との反応性よりも高いことが好ましい。つまり、ステップAにて形成される第1吸着抑制層は、ステップCで形成される第2吸着抑制層に比べて、分子構造が壊れやすく、また、選択破れが生じやすい、ことが好ましい。これらのようにすることで、ステップDにおいて、第1吸着抑制層の作用の無効化を効率的に行うことが可能となる。その結果、ステップDにおいて、第1下地の表面上に、選択的に、膜を形成しやすくなる。

[0047] 第1下地であるSiO膜の表面に第1吸着抑制層が形成された後、第1前駆物質供給系におけるバルブの開閉動作を制御し、処理室201内への第1前駆物質の供給を停止する。そして、処理室201内を真空排気し、処理室201内に残留する第1前駆物質等を処理室201内から排除する。このとき、不活性ガス供給系より、処理室201内へ不活性ガスを供給するように

してもよい。不活性ガス供給系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）。

- [0048] ステップAにおいてパージを行う際における処理条件としては、
 処理温度：25～500℃、好ましくは50～300℃
 処理圧力：1～1330Pa、好ましくは1～400Pa
 不活性ガス供給流量（ガス供給管毎）：0～10slm、好ましくは1～5slm
 不活性ガス供給時間：1～120秒
 が例示される。

- [0049] なお、ステップAでは、第2下地であるSiN膜の表面のごく一部に、第1前駆物質を構成する分子の分子構造の少なくとも一部が吸着することもある。但し、その場合であっても、SiN膜の表面における第1吸着抑制層の形成量は僅かであり、SiO膜の表面における第1吸着抑制層の形成量の方が圧倒的に多くなる。このように、SiN膜の表面とSiO膜の表面とで第1吸着抑制層の形成量が大きく異なるのは、上述のように、SiO膜の表面が全域にわたりOH終端を有しているのに対し、SiN膜の表面の多くの領域がOH終端を有していないためである。また、ステップAにおける処理条件を処理室201内において第1前駆物質が熱分解（気相分解）しない条件としているためでもある。

- [0050] ー第1前駆物質ー

第1前駆物質としては、第1下地（例えば、SiO膜）および第2下地（例えば、SiN膜）のうち、第1下地の表面に、選択的に（優先的に）、吸着する物質を用いる。第1前駆物質としては、例えば、下記式1で表される化合物を用いることが好ましい。

- [0051] $[R^{11}]_{n^1} - (X^1) - [R^{12}]_{m^1}$: 式1

上記式1中、 R^{11} は X^1 に直接結合する第1置換基を表し、 R^{12} は X^1 に直接結合する第2置換基を表し、 X^1 は、炭素（C）原子、シリコン（Si）原子、ゲルマニウム（Ge）原子、および4価の金属原子からなる群より選択

される4価の原子を表し、 n^1 は1～3の整数を表し、 m^1 は1～3の整数を表し、 $n^1 + m^1 = 4$ である。

[0052] 式1中、第1置換基である R^{11} の数、すなわち、 n^1 は、1～3の整数であり、2または3であることがより好ましい。 n^1 が2または3である場合、第1置換基である R^{11} は、それぞれ、同じであってもよいし、異なってもよい。

[0053] R^{11} で表される第1置換基としては、第1吸着抑制層に含まれることで、第1吸着抑制層に吸着抑制作用を発現させる機能を有する置換基を用いることができる。つまり、 R^{11} で表される第1置換基は、第1吸着抑制層に含まれる第1前駆物質由来の残基に含まれる。 R^{11} で表される第1置換基は、第2前駆物質が第1下地の表面に吸着することを抑制する置換基であることが好ましい。また、 R^{11} で表される第1置換基は、化学的に安定な置換基であることが好ましい。

[0054] R^{11} で表される第1置換基は、ステップCで用いられる第2前駆物質の第1置換基よりも吸着抑制作用が弱い置換基であることが好ましい。また、 R^{11} で表される第1置換基は、ステップCで用いられる第2前駆物質の第1置換基よりも吸着抑制作用を失いやすい置換基であることがより好ましい。このようにすることで、同一条件下において、ステップAで形成される第1吸着抑制層による吸着抑制作用を、後述のステップCで形成される第2吸着抑制層による吸着抑制作用よりも弱くすることが可能となり、ステップDにおいて、第1下地の表面上に、選択的に、膜を形成しやすくなる。

[0055] R^{11} で表される第1置換基としては、フルオロ基、フルオロアルキル基、水素基（-H）、炭化水素基、アルコキシ基などが挙げられる。中でも、 R^{11} で表される第1置換基としては、水素基、炭化水素基が好ましく、特に、水素基が好ましい。炭化水素基は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基等の脂肪族炭化水素基であってもよいし、芳香族炭化水素基であってもよい。なお、本明細書において置換基という言葉を用いる場合は、便宜上、水素基（-H）を含む場合がある。

- [0056] 第1置換基としての炭化水素基およびアルコキシ基における部分構造のアルキル基は、炭素数1～4のアルキル基であることが好ましい。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。炭素数1～4の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。第1置換基としてのアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソプロポキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等が挙げられる。
- [0057] 式1中、第2置換基である R^{12} の数、すなわち、 m^1 は、1～3の整数であり、1または2であることがより好ましい。 m^1 が2または3である場合、第2置換基である R^{12} は、それぞれ、同じであってもよいし、異なってもよい。
- [0058] R^{12} で表される第2置換基は、第1下地の表面における吸着サイト（例えば、OH終端）への第1前駆物質の化学吸着を可能とする置換基であることが好ましい。
- [0059] R^{12} で表される第2置換基としては、アミノ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基、ヒドロキシ基などが挙げられる。中でも、 R^{12} で表される第2置換基としては、アミノ基が好ましく、置換アミノ基がより好ましい。特に、第1前駆物質の第1下地への吸着性の観点から、 R^{12} で表される第2置換基は、全て置換アミノ基であることが好ましい。
- [0060] 置換アミノ基が有する置換基としては、アルキル基が好ましく、炭素数1～5のアルキル基がより好ましく、炭素数1～4のアルキル基が特に好ましい。置換アミノ基が有するアルキル基は、直鎖状であってもよいし、分岐状であってもよい。置換アミノ基が有す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。
- [0061] 置換アミノ基が有する置換基の数は、1または2であるが、2であること

が好ましい。置換アミノ基が有する置換基の数が2である場合、2つの置換基は、それぞれ同じであってもよいし、異なってもよい。

[0062] 式1中、X¹で表される、第1置換基および第2置換基が直接結合した原子は、C原子、Si原子、Ge原子、および4価の金属原子からなる群より選択される4価の原子である。4価の金属原子としては、チタン(Ti)原子、ジルコニウム(Zr)原子、ハフニウム(Hf)原子、モリブデン(Mo)原子、タングステン(W)原子等が挙げられる。

[0063] これらの中でも、X¹で表される第1置換基および第2置換基が直接結合した原子としては、C原子、Si原子、Ge原子が好ましい。これは、X¹が、C原子、Si原子、Ge原子のいずれかである場合、第1下地の表面への第1前駆物質の高い吸着性、および、第1下地の表面への吸着後の第1前駆物質、すなわち、第1前駆物質由来の残基の高い化学的安定性のうち、少なくともいずれかの特性を得ることができるからである。これらの中でも、X¹としては、Si原子がより好ましい。これは、X¹がSi原子である場合、第1下地の表面への第1前駆物質の高い吸着性、および、第1下地の表面への吸着後の第1前駆物質、すなわち、第1前駆物質由来の残基の高い化学的安定性の両方の特性をバランスよく得ることができるからである。

[0064] 以上、式1で表される化合物について説明したが、第1前駆物質は式1で表される化合物に限定されるものではない。例えば、第1前駆物質は、上述の第1置換基と、上述の第2置換基と、第1置換基および第2置換基が直接結合した原子と、を含む分子により構成されることが好ましいが、第1置換基および第2置換基が直接結合した原子は、5つ以上の配位子と結合可能な金属原子であってもよい。第1置換基および第2置換基が直接結合した原子が5つ以上の配位子と結合可能な金属原子である場合、第1前駆物質の分子中の第1置換基および第2置換基の数を式1で表される化合物よりも増やすことができ、第1吸着抑制層の吸着抑制作用を調整することができる。また、第1前駆物質は、上述の第1置換基と、上述の第2置換基と、2つ以上の、第1置換基および第2置換基が直接結合した原子と、を含む分子により構

成されていてもよい。

[0065] 第1前駆物質としては、例えば、(ジメチルアミノ)ジメチルシラン： $(\text{CH}_3)_2\text{NSiH}(\text{CH}_3)_2$ 、(エチルアミノ)ジメチルシラン： $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{HNSiH}(\text{CH}_3)_2$ 、(プロピルアミノ)ジメチルシラン： $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{HNSiH}(\text{CH}_3)_2$ 、(ブチルアミノ)ジメチルシラン： $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{HNSiH}(\text{CH}_3)_2$ 、(ジエチルアミノ)ジメチルシラン： $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NSiH}(\text{CH}_3)_2$ 、(ジプロピルアミノ)ジメチルシラン： $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NSiH}(\text{CH}_3)_2$ 、(ジブチルアミノ)ジメチルシラン： $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NSiH}(\text{CH}_3)_2$ 、(ジメチルアミノ)メチルシラン： $(\text{CH}_3)_2\text{NSiH}_2(\text{CH}_3)$ 、(エチルアミノ)メチルシラン： $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{HNSiH}_2(\text{CH}_3)$ 、(プロピルアミノ)メチルシラン： $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{HNSiH}_2(\text{CH}_3)$ 、(ブチルアミノ)メチルシラン： $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{HNSiH}_2(\text{CH}_3)$ 、(ジエチルアミノ)メチルシラン： $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NSiH}_2(\text{CH}_3)$ 、(ジプロピルアミノ)メチルシラン： $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NSiH}_2(\text{CH}_3)$ 、(ジブチルアミノ)メチルシラン： $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NSiH}_2(\text{CH}_3)$ 、(ジメチルアミノ)ジエチルシラン： $(\text{CH}_3)_2\text{NSiH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、(エチルアミノ)ジエチルシラン： $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{HNSiH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、(プロピルアミノ)ジエチルシラン： $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{HNSiH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、(ブチルアミノ)ジエチルシラン： $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{HNSiH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、(ジエチルアミノ)ジエチルシラン： $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NSiH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、(ジプロピルアミノ)ジエチルシラン： $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NSiH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、(ジブチルアミノ)ジエチルシラン： $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NSiH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、(ジメチルアミノ)エチルシラン： $(\text{CH}_3)_2\text{NSiH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ 、(エチルアミノ)エチルシラン： $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{HNSiH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ 、(プロピルアミノ)エチルシラン： $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{HNSiH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ 、(ブチルアミノ)エチルシラン： $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{HNSiH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ 、(ジエチルアミノ)エチルシラン： $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NSiH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ 、(ジプロピルアミノ)エチルシラン： $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NSiH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ 、(ジブチルアミノ)エチルシラン： $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NSiH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$

、(ジプロピルアミノ) シラン: $[(C_3H_7)_2N]SiH_3$ 、(ジブチルアミノ) シラン: $[(C_4H_9)_2N]SiH_3$ 、(ジペンチルアミノ) シラン: $[(C_5H_{11})_2N]SiH_3$ 、ビス(ジメチルアミノ) ジメチルシラン: $[(CH_3)_2N]_2Si(CH_3)_2$ 、ビス(エチルアミノ) ジメチルシラン: $[(C_2H_5)HN]_2Si(CH_3)_2$ 、ビス(プロピルアミノ) ジメチルシラン: $[(C_3H_7)_2HN]_2Si(CH_3)_2$ 、ビス(ブチルアミノ) ジメチルシラン: $[(C_4H_9)_2HN]_2Si(CH_3)_2$ 、ビス(ジエチルアミノ) ジメチルシラン: $[(C_2H_5)_2N]_2Si(CH_3)_2$ 、ビス(ジプロピルアミノ) ジメチルシラン: $[(C_3H_7)_2N]_2Si(CH_3)_2$ 、ビス(ジブチルアミノ) ジメチルシラン: $[(C_3H_7)_2N]_2Si(CH_3)_2$ 、ビス(ジメチルアミノ) メチルシラン: $[(CH_3)_2N]_2SiH(CH_3)$ 、ビス(エチルアミノ) メチルシラン: $[(C_2H_5)HN]_2SiH(CH_3)$ 、ビス(プロピルアミノ) メチルシラン: $[(C_3H_7)_2HN]_2SiH(CH_3)$ 、ビス(ブチルアミノ) メチルシラン: $[(C_4H_9)_2HN]_2SiH(CH_3)$ 、ビス(ジエチルアミノ) メチルシラン: $[(C_2H_5)_2N]_2SiH(CH_3)$ 、ビス(ジプロピルアミノ) メチルシラン: $[(C_3H_7)_2N]_2SiH(CH_3)$ 、ビス(ジブチルアミノ) メチルシラン: $[(C_3H_7)_2N]_2SiH(CH_3)$ 、ビス(ジメチルアミノ) ジエチルシラン: $[(CH_3)_2N]_2Si(C_2H_5)_2$ 、ビス(エチルアミノ) ジエチルシラン: $[(C_2H_5)HN]_2Si(C_2H_5)_2$ 、ビス(プロピルアミノ) ジエチルシラン: $[(C_3H_7)_2HN]_2Si(C_2H_5)_2$ 、ビス(ブチルアミノ) ジエチルシラン: $[(C_4H_9)_2HN]_2Si(C_2H_5)_2$ 、ビス(ジエチルアミノ) ジエチルシラン: $[(C_2H_5)_2N]_2Si(C_2H_5)_2$ 、ビス(ジプロピルアミノ) ジエチルシラン: $[(C_3H_7)_2N]_2Si(C_2H_5)_2$ 、ビス(ジブチルアミノ) ジエチルシラン: $[(C_3H_7)_2N]_2Si(C_2H_5)_2$ 、ビス(ジメチルアミノ) エチルシラン: $[(CH_3)_2N]_2SiH(C_2H_5)$ 、ビス(エチルアミノ) エチルシラン: $[(C_2H_5)HN]_2SiH(C_2H_5)$ 、ビス(プロピルアミノ) エチルシラン: $[(C_3H_7)_2HN]_2SiH(C_2H_5)$ 、ビス(ブチルアミ

ノ) エチルシラン: $[(C_4H_9)_2HN]_2SiH(C_2H_5)$ 、ビス(ジエチルアミノ) エチルシラン: $[(C_2H_5)_2N]_2SiH(C_2H_5)$ 、ビス(ジプロピルアミノ) エチルシラン: $[(C_3H_7)_2N]_2SiH(C_2H_5)$ 、ビス(ジブチルアミノ) エチルシラン: $[(C_3H_7)_2N]_2SiH(C_2H_5)$ 、ビス(ジエチルアミノ) シラン: $[(C_2H_5)_2N]_2SiH_2$ 、ビス(ジプロピルアミノ) シラン $[(C_3H_7)_2N]_2SiH_2$ 、ビス(ジブチルアミノ) シラン: $[(C_4H_9)_2N]_2SiH_2$ 、ビス(ジペンチルアミノ) シラン: $[(C_5H_{11})_2N]_2SiH_2$ 、(ジメチルアミノ) トリメトキシシラン: $(CH_3)_2NSi(OC_2H_5)_3$ 、(ジメチルアミノ) トリエトキシシラン: $(CH_3)_2NSi(OC_2H_5)_3$ 、(ジメチルアミノ) トリプロトキシシラン: $(CH_3)_2NSi(OC_3H_7)_3$ 、(ジメチルアミノ) トリブトキシシラン: $(CH_3)_2NSi(OC_4H_9)_3$ 等が挙げられる。

[0066] 第1前駆物質としては、これらのうち1以上を用いることができる。なお、同一条件下において、ステップAで形成される第1吸着抑制層による吸着抑制作用が、後述のステップCで形成される第2吸着抑制層による吸着抑制作用よりも弱くなるよう、ステップAで用いる第1前駆物質を選択することが好ましい。第1吸着抑制層による吸着抑制作用は、第1前駆物質に含まれる第1置換基の数や種類にて調整することができることから、ステップCで用いる第2前駆物質に含まれる第1置換基の数や種類に応じて、ステップAで用いる第1前駆物質を、適宜、選択することができる。具体的には、第1前駆物質と第2前駆物質とが同じ数の第1置換基を有し、第2前駆物質が第1置換基としてアルキル基のみを有する場合、第1前駆物質としては、第1置換基として水素基のみを有するか、第1置換基としてアルコキシ基のみを有するか、第2前駆物質における第1置換基よりも少ないアルキル基と水素基またはアルコキシ基とを有するものを選択することが好ましい。これは、アルキル基と水素基とアルコキシ基とを比較した際、吸着抑制作用が最も強いものがアルキル基、次いで強いものが水素基、最も弱いものがアルコキシ基であるためである。また、第1前駆物質と第2前駆物質とが共に同じ第1

置換基（例えば、アルキル基）を有する場合、第1前駆物質として、第1置換基の数が、第2前駆物質における第1置換基の数よりも少ないものを選択することが好ましい。これは、第1置換基の数が少ないほど、形成される吸着抑制層の吸着抑制作用が弱くなるためである。

[0067] また、第1前駆物質としては、1分子中に含まれる第2置換基の数が、ステップCにて用いる第2前駆物質に含まれる第2置換基の数と同じまたは多いものを用いることが好ましい。これは、1分子中に含まれる第2置換基が多いほど、1分子中に含まれる第1置換基が少なくなり、吸着抑制層の吸着抑制作用が弱くなるためである。このようにすることで、同一条件下において、ステップAで形成される第1吸着抑制層による吸着抑制作用を、後述のステップCで形成される第2吸着抑制層による吸着抑制作用よりも弱くすることが可能となり、ステップDにおいて、第1下地の表面上に、選択的に、膜を形成しやすくなる。

[0068] ステップAにおいて、第1置換基として、フルオロ基、フルオロアルキル基、水素基などを持つ第1前駆物質が、単一化合物として安定に存在できない場合、他の第1置換基を持ち、単一化合物として安定に存在することができる第1前駆物質を第1下地に吸着させた後、特定の処理を加えることによって、他の第1置換基を水素基、フルオロ基、フルオロアルキル基に変換させるようにしてもよい。第1置換基の変換方法の例を以下に示す。

[0069] 1つ目の例としては、第1置換基として水素基を持つ第1前駆物質を第1下地に吸着させた後に、ウエハ200をフッ素（ F_2 ）ガス、三フッ化塩素（ CF_3 ）ガス、フッ化塩素（ CF ）ガス、フッ化水素（ HF ）ガス等のフッ素（ F ）含有ガスに暴露させることで、水素基をフルオロ基へと変換させることができる。2つ目の例としては、第1置換基としてアルキル基を持つ第1前駆物質を第1下地に吸着させた後に、ウエハ200を上述のような F 含有ガスに暴露させることで、アルキル基をフルオロアルキル基へと変換させることができる。3つ目の例としては、第1置換基としてクロロ基を持つ第1前駆物質を第1下地に吸着させた後に、ウエハ200を水素（ H_2 ）ガス

等の水素（H）含有ガスをプラズマで励起させて得た雰囲気、例えば、水素プラズマに暴露させることで、クロロ基を水素基へと変換させることができる。

[0070] ー不活性ガスー

不活性ガスとしては、例えば、窒素（N₂）ガスや、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。不活性ガスとしては、これらのうち1以上を用いることができる。この点は、後述する不活性ガスを用いる各ステップにおいても同様である。不活性ガスは、パージガス、キャリアガス、希釈ガス等として作用する。

[0071] （ステップB）

ステップAが終了した後、反応物質供給系におけるバルブの開閉動作を制御し、処理室201内のウエハ200に対して反応物質を供給する。ウエハ200に対して供給された反応物質は排気口231aより排気されるこのとき、不活性ガス供給系より、処理室201内へ不活性ガスを供給するようにしてもよい。

[0072] ステップBでは、ウエハ200に対して反応物質を供給することにより、図4（c）に示すように、第2下地であるSiN膜の表面に、選択的に（優先的に）、吸着促進層が形成される。このとき、第1下地であるSiO膜の表面に形成された第1吸着抑制層の吸着抑制作用により、反応物質の第1下地の表面への吸着が抑制され、第1下地の表面に吸着促進層が形成されることを抑制することができる。

[0073] ステップBで形成される吸着促進層は、ステップCにてウエハ200に対して供給する第2前駆物質が吸着できるものが好ましい。ステップBで形成される吸着促進層の形態としては、吸着促進層を介して第2前駆物質が第2下地上へ吸着できるものであればよく、単分子状のもの、鎖状ポリマー状のもの、膜などが挙げられる。

[0074] 第2下地の表面に第2前駆物質を高密度に吸着させるほど、第2下地上へ

の成膜物質の吸着抑制効果が強くなる。よって、吸着促進層は、第2前駆物質を高密度に吸着できるものが好ましく、吸着促進層の形態としては、膜が好ましい。これは、吸着促進層が膜の形態をとると、吸着促進層の表面に第2前駆物質の吸着サイトを高密度に（多量に）存在させることが可能になるためである。言い換えれば、吸着促進層としては、表面に第2前駆物質の吸着サイトを高密度に（多量に）有する膜が好ましい。

[0075] また、ステップBでは、吸着促進層として、酸素（O）含有層を形成することが好ましい。これは、吸着促進層をO含有層とすることで、表面に吸着サイトとしてOH末端を持たせることができ、吸着促進層に第2前駆物質が吸着しやすくなるためである。つまり、ステップBにて吸着促進層としてO含有層を形成することで、ステップCにおいて、吸着促進層の表面に第2吸着抑制層を、高い選択性をもって、効率的に形成することが可能となる。特に、表面にOH末端を高密度に（多量に）持つ観点から、吸着促進層としては、シリコン酸化層（SiO層）、シリコン酸炭化層（SiOC層）等の少なくともSi及びOを含有する層が好ましい。

[0076] 吸着促進層は、ウエハ200に対して反応物質を供給することにより形成されればよく、その方法には特に制限はない。例えば、ステップBにて、吸着促進層としてO含有層を形成する場合には、反応物質として成膜物質を用いて成膜を行い、第2下地の表面にO含有層を堆積させる方法を用いることができる。この方法としては、例えば、後述のステップDにおける、成膜物質を用いた成膜方法（および成膜条件）と、同様の成膜方法（および成膜条件）を用いることができる。第2下地の表面にO含有層を堆積させることで吸着促進層を形成すると、表面に吸着サイトとしてOH末端を有する吸着促進層が得られることから、ステップCにおいて、吸着促進層の表面に第2吸着抑制層を、高い選択性をもって、効率的に形成することが可能となる。

[0077] また、ステップBにて、吸着促進層としてのO含有層を形成する場合には、反応物質として酸化剤を用い、第2下地の表面を酸化させる方法を用いてもよい。第2下地の表面を酸化させることで吸着促進層を形成する場合も、

表面に吸着サイトとしてOH末端を有する吸着促進層が得られることから、ステップCにおいて、吸着促進層の表面に第2吸着抑制層を、高い選択性をもって、効率的に形成することが可能となる。この方法で用いる酸化剤としては、O含有物質が挙げられる。

[0078] ステップBにおいて、反応物質として酸化剤であるO含有物質を供給する際における処理条件としては、

処理温度：室温～600℃、好ましくは50～400℃

処理圧力：1～101325Pa、好ましくは1～1300Pa

O含有物質供給流量：1～20000sccm、好ましくは1～10000sccm

O含有物質供給時間：1秒～240分、好ましくは30秒～120分

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ことができる。

[0079] ステップBでは、第2下地の表面に形成する吸着促進層の厚さを、0.5nm以上10nm以下、好ましくは1nm以上5nm以下、より好ましくは1.5nm以上3nm以下とすることが望ましい。

[0080] 吸着促進層の厚さを0.5nm未満とすると、ステップCにおいて、吸着促進層の表面に吸着する第2前駆物質を構成する分子の分子構造の少なくとも一部（第2前駆物質由来の残基）の量が不十分となることがある。この場合、吸着促進層の表面に形成される第2吸着抑制層による吸着抑制効果が不十分となることがある。吸着促進層の厚さを0.5nm以上とすることで、この課題を解消することが可能となる。吸着促進層の厚さを1nm以上とすることで、この課題を十分に解消することが可能となり、吸着促進層の厚さを1.5nm以上とすることで、この課題をより十分に解消することが可能となる。

[0081] 吸着促進層の厚さを10nmよりも厚くすると、ステップBにおいて、反応物質の作用により、第1下地の表面に形成されている第1吸着抑制層の少なくとも一部における吸着抑制作用が無効化され、第1吸着抑制層による吸

着抑制効果が不十分となることがある。これにより、第1下地の表面にも吸着促進層が形成され、続くステップCで第2吸着抑制層が第1下地の表面にも形成されてしまう。吸着促進層の厚さを10nm以下とすることで、この課題を解消することが可能となる。吸着促進層の厚さを5nm以下とすることで、この課題を十分に解消することが可能となり、吸着促進層の厚さを3nm以下とすることで、この課題をより十分に解消することが可能となる。

[0082] 吸着促進層の厚さを上記範囲とすることで、ステップCにおいて、吸着促進層の表面に第2吸着抑制層を、高い選択性をもって、効率的に形成することが可能となる。

[0083] 第2下地であるSiN膜の表面に吸着促進層が形成された後、反応物質供給系におけるバルブの開閉動作を制御し、処理室201内への反応物質の供給を停止する。そして、上述のステップ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内に残留する反応物質等を処理室201内から排除する（パージ）。

[0084] −O含有物質−

O含有物質としては、例えば、O含有ガス、O及びH含有ガス、O及びN含有ガス、O及びC含有ガス等を用いることができる。なお、O含有物質は、ノンプラズマの雰囲気下で熱励起させて用いてもよいし、プラズマ励起させて用いてもよい。

[0085] O含有ガスとしては、例えば、酸素（ O_2 ）ガス、オゾン（ O_3 ）ガス等を用いることができる。O及びH含有ガスとしては、例えば、水蒸気（ H_2O ガス）、過酸化水素（ H_2O_2 ）ガス、 O_2 ガス+ H_2 ガス、 O_3 ガス+ H_2 ガス等を用いることができる。O及びN含有ガスとしては、例えば、一酸化窒素（NO）ガス、亜酸化窒素（ N_2O ）ガス、二酸化窒素（ NO_2 ）ガス、 O_2 ガス+ NH_3 ガス、 O_3 ガス+ NH_3 ガス等を用いることができる。O及びC含有ガスとしては、例えば、二酸化炭素（ CO_2 ）ガス、一酸化炭素（CO）ガス等を用いることができる。O含有物質としては、これらのうち1以上を用いることができる。

[0086] なお、本明細書において「 O_2 ガス+ H_2 ガス」というような2つのガスの併記記載は、 O_2 ガスと H_2 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）させた後、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] （ステップC）

ステップBが終了した後、第2前駆物質供給系におけるバルブの開閉動作を制御し、処理室201内のウエハ200に対して第1前駆物質とは分子構造が異なる第2前駆物質を供給する。ウエハ200に対して供給された第2前駆物質は排気口231aより排気される。このとき、不活性ガス供給系より、処理室201内へ不活性ガスを供給するようにしてもよい。

[0088] ステップCにおいて第2前駆物質を供給する際における処理条件としては、第2前駆物質が熱分解（気相分解）しない条件であることが好ましく、

処理温度：25～500℃、好ましくは50～300℃

処理圧力：1～13300Pa、好ましくは50～1330Pa

第2前駆物質供給流量：1～3000sccm、好ましくは50～1000sccm

第2前駆物質供給時間：0.1秒～120分、好ましくは30秒～60分が例示される。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ことができる。

[0089] ステップCでは、ウエハ200に対して第2前駆物質を供給することにより、第2前駆物質を構成する分子の分子構造の少なくとも一部を、第2下地であるSiN膜の表面に形成された吸着促進層の表面に、選択的に（優先的に）吸着させることができる。その結果、図4（d）に示すように、吸着促進層の表面に、選択的に（優先的に）、第2吸着抑制層が形成される。このとき、第1下地であるSiO膜の表面に形成された第1吸着抑制層の作用により、SiO膜の表面に第2吸着抑制層が形成されることを抑制することが

できる。第2吸着抑制層は、第2前駆物質を構成する分子の分子構造の少なくとも一部、例えば、第2前駆物質由来の残基を含むこととなる。第2吸着抑制層に含まれる第2前駆物質由来の残基としては、第2前駆物質が吸着促進層の表面の吸着サイト（例えば、OH末端）と化学反応することで生成した基等が挙げられる。このように、第2前駆物質由来の残基を含むことで、第2吸着抑制層は、吸着抑制作用が発現する（インヒビターとして作用する）こととなる。

[0090] 第2下地であるSiN膜の表面に形成された吸着促進層の表面に第2吸着抑制層が形成された後、第2前駆物質供給系におけるバルブの開閉動作を制御し、処理室201内への第2前駆物質の供給を停止する。そして、上述のステップAにおけるページと同様の処理手順、処理条件により、処理室201内に残留する第2前駆物質等を処理室201内から排除する（ページ）。

[0091] ー第2前駆物質ー

第2前駆物質としては、吸着促進層の表面に、選択的に（優先的に）、吸着する物質を用いる。第2前駆物質としては、例えば、下記式2で表される化合物を用いることが好ましい。

[0092] $[R^{21}]n^2 - (X^2) - [R^{22}]m^2$: 式2

上記式2中、 R^{21} は X^2 に直接結合する第1置換基を表し、 R^{22} は X^2 に直接結合する第2置換基を表し、 X^2 は、C原子、Si原子、Ge原子、および4価の金属原子からなる群より選択される4価の原子を表し、 n^2 は1～3の整数を表し、 m^2 は1～3の整数を表し、 $n^2 + m^2 = 4$ である。

[0093] 式2中、第1置換基である R^{21} の数、すなわち、 n^2 は、1～3の整数であり、2または3であることがより好ましい。 n^2 が2または3である場合、第1置換基である R^{21} は、それぞれ、同じであってもよいし、異なってもよい。

[0094] R^{21} で表される第1置換基としては、第2吸着抑制層に含まれることで、第2吸着抑制層に吸着抑制作用を発現させる機能を有する置換基を用いることができる。つまり、 R^{21} で表される第1置換基は、第2吸着抑制層に含ま

れる第2前駆物質由来の残基に含まれる。 R^{21} で表される第1置換基は、成膜物質が第2下地の表面に吸着することを抑制する置換基であることが好ましい。また、 R^{21} で表される第1置換基は、化学的に安定な置換基であることが好ましい。

[0095] R^{21} で表される第1置換基は、ステップAで用いられる第1前駆物質の第1置換基よりも吸着抑制作用が強い置換基であることが好ましい。また、 R^{21} で表される第1置換基は、ステップAで用いられる第1前駆物質の第1置換基よりも吸着抑制作用を失いにくい置換基であることがより好ましい。このようにすることで、同一条件下において、ステップCで形成される第2吸着抑制層による吸着抑制作用を、ステップAで形成される第1吸着抑制層による吸着抑制作用よりも強くすることが可能となり、ステップDにおいて、第1下地の表面上に、選択的に、膜を形成しやすくなる。

[0096] R^{21} で表される第1置換基は、以下に示す事項を除いて、式1における R^1 と同義であり、好ましい態様も同様である。 R^{21} で表される第1置換基としては、水素基、炭化水素基が好ましく、中でも、炭化水素基が好ましく、アルキル基がより好ましい。

[0097] 式2中、第2置換基である R^{22} の数、すなわち、 m^2 は、1～3の整数であり、1または2であることがより好ましい。 m^2 が2または3である場合、第2置換基である R^{22} は、それぞれ、同じであってもよいし、異なってもよい。

[0098] R^{22} で表される第2置換基は、吸着促進層の表面における吸着サイト（例えば、OH終端）への第2前駆物質の化学吸着を可能とする置換基であることが好ましい。

[0099] R^{22} で表される第2置換基としては、式1における R^{12} と同義であり、好ましい態様も同様である。

[0100] 式2中、 X^2 で表される第1置換基および第2置換基が直接結合した原子としては、式1における X^1 と同義であり、好ましい態様も同様である。 X^2 としては、Si原子が特に好ましい。これは、 X^2 がSi原子である場合、吸着

促進層の表面への第2前駆物質の高い吸着性、および、吸着促進層の表面への吸着後の第2前駆物質、すなわち、第2前駆物質由来の残基の高い化学的安定性の両方の特性をバランスよく得ることができるからである。

[0101] 以上、式2で表される化合物について説明したが、第2前駆物質は式2で表される化合物に限定されるものではない。例えば、第2前駆物質は、上述の第1置換基と、上述の第2置換基と、第1置換基および第2置換基が直接結合した原子と、を含む分子により構成されることが好ましいが、第1置換基および第2置換基が直接結合した原子は、5つ以上の配位子と結合可能な金属原子であってもよい。第1置換基および第2置換基が直接結合した原子が5つ以上の配位子と結合可能な金属原子である場合、第2前駆物質の分子中の第1置換基および第2置換基の数を式2で表される化合物よりも増やすことができ、第2吸着抑制層の吸着抑制作用を調整することができる。また、第2前駆物質は、上述の第1置換基と、上述の第2置換基と、2つ以上の、第1置換基および第2置換基が直接結合した原子と、を含む分子により構成されていてもよい。

[0102] 第2前駆物質としては、例えば、(ジメチルアミノ)メチルシラン： $(\text{CH}_3)_2\text{NSiH}_2(\text{CH}_3)$ 、(エチルアミノ)メチルシラン： $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{HNSiH}_2(\text{CH}_3)$ 、(プロピルアミノ)メチルシラン： $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{HNSiH}_2(\text{CH}_3)$ 、(ブチルアミノ)メチルシラン： $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{HNSiH}_2(\text{CH}_3)$ 、(ジエチルアミノ)メチルシラン： $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NSiH}_2(\text{CH}_3)$ 、(ジプロピルアミノ)メチルシラン： $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NSiH}_2(\text{CH}_3)$ 、(ジブチルアミノ)メチルシラン： $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NSiH}_2(\text{CH}_3)$ 、(ジメチルアミノ)ジメチルシラン： $(\text{CH}_3)_2\text{NSiH}(\text{CH}_3)_2$ 、(エチルアミノ)ジメチルシラン： $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{HNSiH}(\text{CH}_3)_2$ 、(プロピルアミノ)ジメチルシラン： $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{HNSiH}(\text{CH}_3)_2$ 、(ブチルアミノ)ジメチルシラン： $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{HNSiH}(\text{CH}_3)_2$ 、(ジエチルアミノ)ジメチルシラン： $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NSiH}(\text{CH}_3)_2$ 、(ジプロピルアミノ)ジメチルシラン： $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NSiH}(\text{CH}_3)_2$ 、(ジブチルアミノ)ジメチルシラン： $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NSiH}(\text{CH}_3)_2$ 、

ルシラン: $(C_3H_7)_2NSiH(CH_3)_2$ 、(ジメチルアミノ)トリメチル
 シラン: $(CH_3)_2NSi(CH_3)_3$ 、(エチルアミノ)トリメチルシラン
 : $(C_2H_5)HNSi(CH_3)_3$ 、(プロピルアミノ)トリメチルシラン:
 $(C_3H_7)_2HNSi(CH_3)_3$ 、(ブチルアミノ)トリメチルシラン: $(C_4H_9)_2HNSi(CH_3)_3$ 、(ジエチルアミノ)トリメチルシラン: $(C_2H_5)_2NSi(CH_3)_3$ 、(ジプロピルアミノ)トリメチルシラン: $(C_3H_7)_2NSi(CH_3)_3$ 、(ジブチルアミノ)トリメチルシラン: $(C_3H_7)_2NSi(CH_3)_3$ 、(ジメチルアミノ)エチルシラン: $(CH_3)_2NSiH_2(C_2H_5)$ 、(エチルアミノ)エチルシラン: $(C_2H_5)HNSiH_2(C_2H_5)$ 、(プロピルアミノ)エチルシラン: $(C_3H_7)_2HNSiH_2(C_2H_5)$ 、(ブチルアミノ)エチルシラン: $(C_4H_9)_2HNSiH_2(C_2H_5)$ 、(ジエチルアミノ)エチルシラン: $(C_2H_5)_2NSiH_2(C_2H_5)$ 、(ジプロピルアミノ)エチルシラン: $(C_3H_7)_2NSiH_2(C_2H_5)$ 、(ジブチルアミノ)エチルシラン: $(C_3H_7)_2NSiH_2(C_2H_5)$ 、(ジメチルアミノ)ジエチルシラン: $(CH_3)_2NSiH(C_2H_5)_2$ 、(エチルアミノ)ジエチルシラン: $(C_2H_5)HNSiH(C_2H_5)_2$ 、(プロピルアミノ)ジエチルシラン: $(C_3H_7)_2HNSiH(C_2H_5)_2$ 、(ブチルアミノ)ジエチルシラン: $(C_4H_9)_2HNSiH(C_2H_5)_2$ 、(ジエチルアミノ)ジエチルシラン: $(C_2H_5)_2NSiH(C_2H_5)_2$ 、(ジプロピルアミノ)ジエチルシラン: $(C_3H_7)_2NSiH(C_2H_5)_2$ 、(ジブチルアミノ)ジエチルシラン: $(C_3H_7)_2NSiH(C_2H_5)_2$ 、(ジメチルアミノ)トリエチルシラン: $(CH_3)_2NSi(C_2H_5)_3$ 、(エチルアミノ)トリエチルシラン: $(C_2H_5)HNSi(C_2H_5)_3$ 、(プロピルアミノ)トリエチルシラン: $(C_3H_7)_2HNSi(C_2H_5)_3$ 、(ブチルアミノ)トリエチルシラン: $(C_4H_9)_2HNSi(C_2H_5)_3$ 、(ジエチルアミノ)トリエチルシラン: $(C_2H_5)_2NSi(C_2H_5)_3$ 、(ジプロピルアミノ)トリエチルシラン: $(C_3H_7)_2NSi(C_2H_5)_3$ 、(ジブチルアミノ)トリエチルシラン: $(C_3H_7)_2NSi(C_2H_5)_3$ 、(ジプロピルアミノ)シラン: $[(C$

$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N}] \text{SiH}_3$ 、(ジブチルアミノ) シラン: $[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N}] \text{SiH}_3$ 、(ジペンチルアミノ) シラン: $[(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{N}] \text{SiH}_3$ 、ビス(ジメチルアミノ) ジメチルシラン: $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 、ビス(エチルアミノ) ジメチルシラン: $[(\text{C}_2\text{H}_5)\text{HN}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 、ビス(プロピルアミノ) ジメチルシラン: $[(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{HN}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 、ビス(ブチルアミノ) ジメチルシラン: $[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{HN}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 、ビス(ジエチルアミノ) ジメチルシラン: $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 、ビス(ジプロピルアミノ) ジメチルシラン: $[(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 、ビス(ジブチルアミノ) ジメチルシラン: $[(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 、ビス(ジメチルアミノ) メチルシラン: $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SiH}(\text{CH}_3)$ 、ビス(エチルアミノ) メチルシラン: $[(\text{C}_2\text{H}_5)\text{HN}]_2\text{SiH}(\text{CH}_3)$ 、ビス(プロピルアミノ) メチルシラン: $[(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{HN}]_2\text{SiH}(\text{CH}_3)$ 、ビス(ブチルアミノ) メチルシラン: $[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{HN}]_2\text{SiH}(\text{CH}_3)$ 、ビス(ジエチルアミノ) メチルシラン: $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{SiH}(\text{CH}_3)$ 、ビス(ジプロピルアミノ) メチルシラン: $[(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N}]_2\text{SiH}(\text{CH}_3)$ 、ビス(ジブチルアミノ) メチルシラン: $[(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N}]_2\text{SiH}(\text{CH}_3)$ 、ビス(ジメチルアミノ) ジエチルシラン: $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、ビス(エチルアミノ) ジエチルシラン: $[(\text{C}_2\text{H}_5)\text{HN}]_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、ビス(プロピルアミノ) ジエチルシラン: $[(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{HN}]_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、ビス(ブチルアミノ) ジエチルシラン: $[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{HN}]_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、ビス(ジエチルアミノ) ジエチルシラン: $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、ビス(ジプロピルアミノ) ジエチルシラン: $[(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N}]_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、ビス(ジブチルアミノ) ジエチルシラン: $[(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N}]_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、ビス(ジメチルアミノ) エチルシラン: $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SiH}(\text{C}_2\text{H}_5)$ 、ビス(エチルアミノ) エチルシラン: $[(\text{C}_2\text{H}_5)\text{HN}]_2\text{SiH}(\text{C}_2\text{H}_5)$ 、ビス(プロピルアミノ) エチルシラン: $[(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{HN}]_2\text{SiH}(\text{C}_2\text{H}_5)$ 、ビス(ブチルアミノ) エチルシラン: $[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{HN}]_2\text{SiH}(\text{C}_2\text{H}_5)$

$_2\text{SiH}(\text{C}_2\text{H}_5)$ 、ビス(ジエチルアミノ)エチルシラン: $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{SiH}(\text{C}_2\text{H}_5)$ 、ビス(ジプロピルアミノ)エチルシラン: $[(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N}]_2\text{SiH}(\text{C}_2\text{H}_5)$ 、ビス(ジブチルアミノ)エチルシラン: $[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N}]_2\text{SiH}(\text{C}_2\text{H}_5)$ 、ビス(ジペンチルアミノ)エチルシラン: $[(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{N}]_2\text{SiH}(\text{C}_2\text{H}_5)$ 、ビス(ジエチルアミノ)シラン: $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{SiH}_2$ 、ビス(ジプロピルアミノ)シラン: $[(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N}]_2\text{SiH}_2$ 、ビス(ジブチルアミノ)シラン: $[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N}]_2\text{SiH}_2$ 、ビス(ジペンチルアミノ)シラン: $[(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{N}]_2\text{SiH}_2$ 等が挙げられる。

[0103] 第2前駆物質としては、これらのうち1以上を用いることができる。なお、同一条件下において、ステップCで形成される第2吸着抑制層による吸着抑制作用が、ステップAで形成される第1吸着抑制層による吸着抑制作用よりも強くなるよう、ステップCで用いる第2前駆物質を選択することが好ましい。第2吸着抑制層による吸着抑制作用は、第2前駆物質に含まれる第1置換基の数や種類にて調整することができることから、ステップAで用いる第1前駆物質に含まれる第1置換基の数や種類に応じて、ステップCで用いる第2前駆物質を、適宜、選択することができる。具体的には、第1前駆物質と第2前駆物質とが同じ数の第1置換基を有し、第1前駆物質が第1置換基として水素基のみを有する場合、第2前駆物質としては、第1置換基としてアルキル基のみを有するものや、第1置換基としてアルキル基と水素基とを有するものを選択することが好ましい。これは、アルキル基と水素基とを比較した際、アルキル基の方が吸着抑制作用が強いためである。また、第1前駆物質と第2前駆物質とが共に同じ第1置換基(例えば、アルキル基)を有する場合、第2前駆物質として、第1置換基の数が、第1前駆物質における第1置換基の数よりも多いものを選択することが好ましい。これは、第1置換基の数が多きほど、形成される吸着抑制層の吸着抑制作用が強くなるためである。

[0104] また、第2前駆物質としては、1分子中に含まれる第2置換基の数が、ステップAにて用いる第1前駆物質に含まれる第2置換基の数と同じまたは少

ないものを用いることが好ましい。これは、1分子中に含まれる第2置換基の数が少ないほど、1分子中に含まれる第1置換基の数が多くなり、吸着抑制層の吸着抑制作用が強くなるためである。このようにすることで、同一条件下において、ステップCで形成される第2吸着抑制層による吸着抑制作用を、ステップAで形成される第1吸着抑制層による吸着抑制作用よりも強くすることが可能となり、ステップDにおいて、第1下地の表面上に、選択的に、膜を形成しやすくなる。

[0105] ステップCにおいて、第1置換基として、フルオロ基、フルオロアルキル基、水素基などを持つ第2前駆物質が、単一化合物として安定に存在できない場合、他の第1置換基を持ち、単一化合物として安定に存在することができる第2前駆物質を吸着促進層に吸着させた後、特定の処理を加えることによって、他の第1置換基を水素基、フルオロ基、フルオロアルキル基に変換させるようにしてもよい。第2前駆物質における第1置換基の変換方法の例は、上述の第1前駆物質における第1置換基の変換方法の例と同様である。

[0106] (ステップD)

ステップA, B, Cをこの順に行った後、成膜物質供給系におけるバルブの開閉動作を制御し、処理室201内のウエハ200に対して成膜物質を供給する。ウエハ200に対して供給された成膜物質は排気口231aより排気される。このとき、不活性ガス供給系より、処理室201内へ不活性ガスを供給するようにしてもよい。

[0107] ステップDでは、成膜物質の作用により、第2吸着抑制層の作用を無効化させることなく、第1吸着抑制層の作用を無効化させることで、図4(e)に示すように、第1下地であるSiO膜の表面上に、選択的に(優先的に)、膜が形成される。すなわち、ステップDでは、第2吸着抑制層の吸着抑制作用を維持させつつ、第1吸着抑制層の吸着抑制作用を解除させることで、第1下地であるSiO膜の表面上に、選択的に、膜が形成される。なお、成膜物質の作用には、成膜物質の化学的な作用や、成膜物質の物理的な作用が含まれる。また、吸着抑制層の作用の無効化とは、吸着抑制層による吸着抑

制作用の無効化を意味する。吸着抑制層による吸着抑制作用の無効化は、例えば、成膜物質の作用により、吸着抑制層に含まれる分子の分子構造を変質または破壊させて、吸着抑制層が形成されていた下地の表面上に物質が吸着可能な状態にならしめることや、成膜物質の作用により、吸着抑制層に含まれる分子の分子構造を変質または破壊させ、吸着抑制層を除去することで、吸着抑制層が形成されていた下地の表面上に物質が吸着可能な状態にならしめることを含む。

[0108] 上述のように、第1態様では、第1吸着抑制層の吸着抑制作用が、第2吸着抑制層の吸着抑制作用よりも弱いことが好ましい。この第1吸着抑制層と第2吸着抑制層との吸着抑制作用の差を利用することで、第1下地であるSiO膜の表面上に、選択的に、膜を形成することができる。

[0109] ステップDにおいて形成される膜は、ウェハ200に対して成膜物質を供給することにより形成されればよく、その方法には特に制限はない。ここで、成膜物質は、原料ガス、反応ガス、触媒ガス等を含む。例えば、ステップDにおいては、ウェハ200に対して、成膜物質として、原料ガスと反応ガスとを交互に供給するか、もしくは、ウェハ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。ただし、処理条件によっては、触媒ガスの供給は、必ずしも必要ではなく、省略することも可能である。例えば、ステップDでは、以下の処理シーケンスのうちいずれかを行うことができる。なお、以下の処理シーケンスは、ステップDだけを抜き出して示したものである。

[0110] (原料ガス→反応ガス) × n
 (原料ガス→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+触媒ガス→反応ガス+触媒ガス) × n

[0111] 以下では、ステップDにおいて、成膜物質として、原料ガスと反応ガスとを交互に供給し、それぞれのガス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Dとして、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D1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D2と、を非同時に行うサイクルを所定回数（n回、nは1以上の整数）行う例について説明する。

[0112] （ステップD1）

ステップCが終了した後、成膜物質供給系より、処理室201内のウエハ200に対して、成膜物質として、原料ガスおよび触媒ガスを供給する。ウエハ200に対して供給された原料ガスおよび触媒ガスは排気口231aより排気される。このとき、不活性ガス供給系より、処理室201内へ不活性ガスを供給するようにしてもよい。

[0113] ウエハ200に対して原料ガスおよび触媒ガスを所定時間供給した後、処理室201内への原料ガスおよび触媒ガスの供給を停止する。そして、上述のステップ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内に残留する原料ガスや触媒ガス等を処理室201内から排除する（パージ）。

[0114] ステップD1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：25～200℃、好ましくは25～120℃

処理圧力：133～1333Pa

原料ガス供給流量：1～2000sccm

原料ガス供給時間：1～120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。

[0115] ー原料ガスー

原料ガスとしては、例えば、Si含有ガスを用いることができる。Si含有ガスとしては、Si及びハロゲン含有ガスや、Si及びアミノ基含有ガスや、Si及びアルコキシ基含有ガスが挙げられる。ハロゲンには、塩素（C

l)、フッ素(F)、臭素(Br)、ヨウ素(I)等が含まれる。また、アミノ基としては、置換アミノ基が含まれる。置換アミノ基が有する置換基としては、アルキル基が好ましく、炭素数1~5のアルキル基がより好ましく、炭素数1~4のアルキル基が特に好ましい。置換アミノ基が有するアルキル基は、直鎖状であってもよいし、分岐状であってもよい。置換アミノ基が有す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。アルコキシ基には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等が含まれる。

[0116] Si及びハロゲン含有ガス、Si及びアミノ基含有ガス、Si及びアルコキシ基含有ガスは、それぞれ、Siとハロゲンの化学結合、Siとアミノ基の化学結合、Siとアルコキシ基の化学結合を含むことが好ましい。これらのSi含有ガスは、さらに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及びC含有ガスとしては、例えば、アルキレン基を含み、Si-C結合を有するアルキレンシラン系ガスを用いることができる。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。アルキレンシラン系ガスとしては、Siとハロゲン、Siとアミノ基、Siとアルコキシ基等が直接結合の形で含み、CをSi-C結合の形で含むことが好ましい。

[0117] Si及びハロゲン含有ガスとしては、例えば、ジクロロシラン： SiH_2Cl_2 、トリクロロシラン： SiHCl_3 、テトラクロロシラン： SiCl_4 、テトラブロモシラン： SiBr_4 、ヘキサクロロジシラン： $(\text{SiCl}_3)_2$ 、オクタクロロトリシラン： Si_3Cl_8 、ヘキサクロロジシロキサン： $(\text{SiCl}_3)_2\text{O}$ 、オクタクロロトリシロキサン： $(\text{SiCl}_3\text{O})_2\text{SiCl}_2$ 等が挙げられる。Si及びアミノ基含有ガスとしては、例えば、テトラキス(ジメチルアミノ)シラン： $\text{Si}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ 、テトラキス(ジエチルアミノ)シラン： $\text{Si}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ 等が挙げられる。Si及びアルコキシ基含有ガスとしては、例えば、テトラメトキシシラン： $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、テ

トラエトキシシラン： $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、(ジメチルアミノ)トリメトキシシラン： $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、(ジメチルアミノ)トリエトキシシラン： $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 等が挙げられる。 Si 、 C 及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： $(\text{SiCl}_3)_2\text{CH}_2$ 、ビストリクロロシリルエタン： $(\text{SiCl}_3)\text{C}_2\text{H}_5$ 、ビス[(トリクロロシリル)メチル]ジクロロシラン： $[(\text{SiCl}_3)_3\text{CH}_2]_2\text{SiCl}_2$ 、1, 1, 2, 2-テトラクロロ-1, 2-ジメチルジシラン： $(\text{CH}_3)_2\text{Si}_2\text{Cl}_4$ 、1, 2-ジクロロ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン： $(\text{CH}_3)_4\text{Si}_2\text{Cl}_2$ 、1, 1, 3, 3-テトラクロロ-1, 3-ジシラシクロブタン： $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_4\text{Si}_2$ 等が挙げられる。原料ガスとしては、これらのうち1以上を用いることができる。

[0118] 一触媒ガスー

触媒ガスとしては、例えば、 C 、 N 及び 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、ジメチルアミン： $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$ 、ジエチルアミン： $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$ 、ジプロピルアミン： $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$ 、ピリジン： $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 、ピペリジン： $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}$ 、ピロリジン： $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}$ 、アニリン： $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ 、ピコリン： $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ 、アミノピリジン： $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2$ 、ルチジン： $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ 、ピペラジン： $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2$ 等が挙げられる。触媒ガスとしては、これらのうち1以上を用いることができる。

[0119] (ステップD2)

ステップD1が終了した後、成膜物質供給系より、処理室201内のウエハ200に対して、成膜物質として、反応ガスおよび触媒ガスを供給する。ウエハ200に対して供給された反応ガスおよび触媒ガスは排気口231aより排気される。このとき、不活性ガス供給系より、処理室201内へ不活性ガスを供給するようにしてもよい。

[0120] ウエハ200に対して反応ガスおよび触媒ガスを所定時間供給した後、処理室201内への反応ガスおよび触媒ガスの供給を停止する。そして、上述のステップAにおけるページと同様の処理手順、処理条件により、処理室2

01内に残留する反応ガスや触媒ガス等を処理室201内から排除する（パージ）。

[0121] ステップD2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：25℃～200℃、好ましくは25～120℃

処理圧力：133～1333Pa

反応ガス供給流量：1～2000sccm

反応ガス供給時間：1～120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。

[0122] ー反応ガスー

反応ガスとしては、酸化膜系の膜を形成する場合は、例えば、O及びH含有ガスを用いることができる。O及びH含有ガスとしては、例えば、H₂Oガス、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及びH含有ガスとしては、例えば、H₂ガス＋O₂ガス、H₂ガス＋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。

[0123] また、反応ガスとしては、窒化膜系の膜を形成する場合は、例えば、窒化剤（窒化ガス）を用いることができる。窒化剤としては、例えば、N及びH含有ガスを用いることができる。N及びH含有ガスとしては、例えば、アンモニア（NH₃）ガス、ヒドラジン（N₂H₄）ガス、ジアゼン（N₂H₂）ガス、N₃H₈ガス等のN－H結合を含む窒化水素系ガスを用いることができる。反応ガスとしては、これらのうち1以上を用いることができる。

[0124] ー触媒ガスー

触媒ガスとしては、例えば、上述のステップD1で例示した各種触媒ガスと同様の触媒ガスを用いることができる。

[0125] （所定回数実施）

上述のステップD1とステップD2とを非同時に、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4（e）に示すように、第1下地であるSiO膜の表面上に、所望の膜厚の膜を、選択的に、形成することが可能となる。

[0126] なお、上述のサイクルを所定回数行う過程において、第1下地の表面に形成された第1吸着抑制層の吸着抑制作用を無効化（解除）させることができる。第1吸着抑制層の吸着抑制作用が無効化された後は、ステップD1において、第1下地の表面上に第1層が形成され、ステップD2において、第1下地の表面上に形成された第1層が第2層へと変化させられる。これらが所定回数行われることで、第1下地上に、第2層が積層されてなる膜が形成されることとなる。なお、この間、第2下地の表面に形成された第2吸着抑制層の吸着抑制作用を維持させることで、第2下地の表面上への膜の形成を抑制することができる。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、第1下地上に形成される膜の厚さ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。

[0127] なお、上述のサイクルを所定回数行うことで、第2下地の表面に、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、第2下地の表面に形成される膜の膜厚は、第1下地の表面に形成される膜の膜厚に比べて、遥かに薄くなる。本明細書において、「選択成長における選択性が高い」とは、第2下地の表面に膜が全く形成されず、第1下地の表面上のみに膜が形成される場合だけではなく、上述のように、第2下地の表面に、ごく薄い膜が形成されるものの、第1下地の表面にはそれよりも遥かに厚い膜が形成される場合をも含むものとする。

[0128] ステップDでは、原料ガスや反応ガスの種類によって得られる膜の材質（膜種）が異なる。例えば、ステップDにて、原料ガスとしてSi、C及びハロゲン含有ガスを用い、反応ガスとしてO含有ガスを用いることで、膜として、シリコン酸炭化膜（SiOC膜）を形成することができる。また例えば、ステップDにて、原料ガスとしてSi、C及びハロゲン含有ガスを用い、

反応ガスとしてN及びH含有ガスを用いることで、膜として、シリコン炭窒化膜（SiCN膜）を形成することができる。また例えば、ステップDにて、原料ガスとしてSi、C及びハロゲン含有ガスを用い、反応ガスとしてO含有ガス、N及びH含有ガスを用いることで、膜として、シリコン酸炭窒化膜（SiOCN膜）を形成することができる。また例えば、ステップDにて、原料ガスとしてSi及びハロゲン含有ガスを用い、反応ガスとしてO含有ガスを用いることで、膜として、シリコン酸化膜（SiO膜）を形成することができる。また例えば、ステップDにて、原料ガスとしてSi及びハロゲン含有ガスを用い、反応ガスとしてN及びH含有ガスを用いることで、膜として、シリコン窒化膜（SiN膜）を形成することができる。これらのように、ステップDでは、シリコン系酸化膜やシリコン系窒化膜等の各種膜を形成することができる。なお、上述のように、処理条件によっては、触媒ガスは必ずしも必要ではなく、触媒ガスを用いない場合は、ステップDにおける処理温度を、例えば、200～500℃の範囲内の所定の温度とすることができる。

[0129] また、ステップDでは、原料ガスとして、Al、Ti、Hf、Zr、Ta、Mo、W等の金属元素を含む原料ガスを用い、反応ガスとして、O含有ガスやN及びH含有ガスを用いることで、膜として、例えば、アルミニウム酸化膜（AlO膜）、チタン酸化膜（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）、チタン窒化膜（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（TaN膜）、モリブデン窒化膜（MoN）、タングステン窒化膜（WN）等の金属系窒化膜等を形成することができる。なお、上述のように、処理条件によっては、触媒ガスは必ずしも必要ではなく、触媒ガスを用いない場合は、ステップDにおける処理温度を、例えば、200～500℃の範囲内の所定の温度とすることができる。

[0130] (アフターパージおよび大気圧復帰)

ウエハ200の表面における第1下地であるSiO膜の表面上に、選択的に、膜が形成された後、不活性ガス供給系よりパージガスとしての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。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)。

[0131] (ボートアンロードおよびウエハディスチャージ)

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)。

[0132] (第1態様による効果)

第1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。

[0133] 第1下地の表面に第1吸着抑制層を形成することにより、第2下地の表面に、選択的に、吸着促進層を形成することが可能となり、吸着促進層の表面に、選択的に、第2吸着抑制層を形成することが可能となる。すなわち、第2下地(特定の下地)の最表面に、選択的に、第2吸着抑制層を形成することが可能となる。その後、成膜物質を供給することで、第1下地(所望の下地)の表面上に、選択的に、膜を形成することが可能となる。

[0134] 成膜物質の作用により、第1吸着抑制層の吸着抑制作用を解除することができ、それにより、第1下地の表面上に膜を形成することが可能となる。その際、第2下地の表面に形成された第2吸着抑制層の吸着抑制作用を維持さ

せることで、第2下地の表面上への膜の形成を抑制することが可能となる。すなわち、第1吸着抑制層を除去する工程等を、別途行うことなく、第1下地の表面上への選択的な成膜が可能となる。これにより、処理時間を短縮させることができ、スループット、すなわち、生産性を高めることが可能となる。

[0135] 第1下地が酸素含有膜であり、第2下地が酸素非含有膜であるウエハ200に対して、上述の各ステップを行うことで、上述の化学反応等を、より適正に生じさせることが可能となる。その結果、上述の効果が顕著に得られることとなる。第1下地が、例えばSiO膜、SiOC膜、AlO膜のうち少なくともいずれかであり、第2下地が、例えばシリコン膜(Si膜)、SiN膜、金属膜のうち少なくともいずれかであるウエハ200に対して各ステップを行うことで、上述の化学反応等を、さらに適正に生じさせることが可能となる。その結果、上述の効果がより顕著に得られることとなる。

[0136] ステップAで形成される第1吸着抑制層による吸着抑制作用は、同一条件下では、ステップCで形成される第2吸着抑制層による吸着抑制作用よりも弱いことが好ましい。また、ステップAで形成される第1吸着抑制層は、同一条件下では、ステップCで形成される第2吸着抑制層よりも脱離し易いことが好ましい。また、ステップDで用いられる成膜物質とステップAで形成される第1吸着抑制層との反応性は、同一条件下では、ステップDで用いられる成膜物質とステップCで形成される第2吸着抑制層との反応性よりも高いことが好ましい。これらにより、ステップDにおける第1吸着抑制層の吸着抑制作用の無効化を効率的に行うことが可能となる。

[0137] <本開示の第2態様>

続いて、本開示の第2態様について、主に、図5(a)～図5(f)、図6(a)～図6(f)を参照しつつ説明する。

[0138] 図5(a)～図5(f)、図6(a)～図6(f)および以下に示す処理シーケンスのように、第2態様における処理シーケンスは、ステップA、B、Cを行った後、ステップDを行う前に、第1吸着抑制層の除去、および、

第1吸着抑制層の作用の無効化のうち少なくともいずれか（以下、第1吸着抑制層の除去および／または無効化ともいう）を行うステップEを、さらに含む。

[0139] 第1吸着抑制層形成→吸着促進層形成→第2吸着抑制層形成→第1吸着抑制層除去および／または無効化→成膜

[0140] なお、図5（a）～図5（f）および以下に示す処理シーケンスのように、ステップEにおいて、第1吸着抑制層を除去するようにしてもよい。

[0141] 第1吸着抑制層形成→吸着促進層形成→第2吸着抑制層形成→第1吸着抑制層除去→成膜

[0142] また、図6（a）～図6（f）および以下に示す処理シーケンスのように、ステップEにおいて、第1吸着抑制層の作用を無効化させるようにしてもよい。

[0143] 第1吸着抑制層形成→吸着促進層形成→第2吸着抑制層形成→第1吸着抑制層無効化→成膜

[0144] また、以下に示す処理シーケンスのように、ステップEにおいて、第1吸着抑制層の除去、および、第1吸着抑制層の作用の無効化の両方を行うようにしてもよい。この場合、第1下地の表面における一部で第1吸着抑制層を除去し、他の一部で第1吸着抑制層の作用を無効化させることとなる。

[0145] 第1吸着抑制層形成→吸着促進層形成→第2吸着抑制層形成→第1吸着抑制層除去および無効化→成膜

[0146] （ステップA，B，C）

ステップA，B，Cは、第1態様におけるステップA，B，Cと同様の処理手順、処理条件にて行うことができる。

[0147] （ステップE）

ステップA，B，Cを行った後、ステップEを行う。ステップEでは、第1吸着抑制層の除去、および、第1吸着抑制層の作用の無効化のうち少なくともいずれかを行う。

[0148] 第1吸着抑制層の除去および／または無効化の手法には、特に制限はない

。第1吸着抑制層の除去および／または無効化の手法の例としては、アニール処理、酸化処理、変性処理等が挙げられる。これらの処理により、第1吸着抑制層の除去、第1吸着抑制層に含まれる第1置換基の変性、第1吸着抑制層に含まれる第1前駆物質由来の残基と第1下地との結合の切断（解離）、のうち少なくともいずれかを行うことができる。なお、上記の、アニール処理、酸化処理、変性処理では、第2下地の表面に形成された第2吸着抑制層の吸着抑制作用を低下させないことが好ましい。このためには、上記の、アニール処理、酸化処理、変性処理では、第1吸着抑制層と第2吸着抑制層との、熱耐性の差、酸化耐性の差、特定の物質との反応性の差、のうち少なくともいずれかを利用して、第2下地の表面上に形成された第2吸着抑制層の吸着抑制作用を低下させずに、第1吸着抑制層の除去および／または無効化を行うことが好ましい。

[0149] なお、ステップEにて、ウエハ200に対して、無効化物質（上述のように、便宜上、除去および／または無効化物質の総称としてこの言葉を使用）を供給する場合には、処理物質供給系におけるバルブの開閉動作を制御し、処理室201内のウエハ200に対して、無効化物質を供給するようにすればよい。ウエハ200に対して供給された無効化物質は排気口231aより排気される。このとき、不活性ガス供給系より、処理室201内へ不活性ガスを供給するようにしてもよい。

[0150] [アニール処理]

ステップEでは、第1吸着抑制層の除去および／または無効化のために、アニール処理、好ましくは、不活性ガス雰囲気下でのアニール処理を行うことができる。不活性ガスは、不活性ガス供給系より処理室201内へ供給することができる。このとき、ウエハ200に対して不活性ガスが供給され、処理室201内に不活性ガス雰囲気が形成される。

[0151] アニール処理における処理条件としては、

処理温度：100～600℃、好ましくは200～500℃

処理圧力：1～101325Pa、好ましくは1～13300Pa

不活性ガス供給流量（ガス供給管毎）：0～20000 sccm

不活性ガス供給時間：1～240分、好ましくは30～120分
が例示される。

- [0152] ステップEにおけるアニール処理は、例えば、第1吸着抑制層に含まれる第1置換基が水素基またはアルコキシ基であり、第2吸着抑制層に含まれる第1置換基がアルキル基またはフルオロアルキル基である場合に、好適である。また、ステップEにおけるアニール処理は、第1吸着抑制層に含まれる第2置換基の数が2または3であり、第2吸着抑制層に含まれる第2置換基の数が1である場合に、好適である。

[0153] [酸化処理]

ステップEでは、第1吸着抑制層の除去および／または無効化のために、酸化処理を行うことができる。酸化処理としては、ウエハ200を水中へ浸漬させる方法、ウエハ200を大気に暴露させる方法、ウエハ200に対して酸化剤を供給する方法、ウエハ200に対して酸化剤と触媒ガスとを同時に供給する方法等が挙げられる。無効化物質として作用する酸化剤としては、O含有物質を用いることができる。O含有物質としては、例えば、上述のステップBで例示した各種O含有物質と同様のO含有物質を用いることができる。また、触媒ガスとしては、例えば、上述のステップD1で例示した各種触媒ガスと同様の触媒ガスを用いることができる。酸化剤や触媒ガスは、上述の処理物質供給系を用いて供給することができる。

- [0154] 酸化剤としてO含有物質を用いて酸化処理を行う際における処理条件としては、

処理温度：25～800℃、好ましくは25～600℃

処理圧力：1～101325Pa、好ましくは1～1330Pa

O含有物質供給流量：1～2000 sccm

O含有物質供給時間：1～120秒

不活性ガス供給流量（ガス供給管毎）：0～20000 sccm
が例示される。

[0155] 酸化剤としてのO含有物質と触媒ガスとを用いて酸化処理を行う際における処理条件としては、

処理温度：25～200℃、好ましくは25～120℃

処理圧力：1～101325Pa、好ましくは1～13300Pa

O含有物質供給流量：1～20000sccm

O含有物質供給時間：1秒～24時間

触媒ガス供給流量：1～20000sccm

不活性ガス供給流量（ガス供給管毎）：0～20000sccm

が例示される。

[0156] ステップEにおける酸化処理は、例えば、第1吸着抑制層に含まれる第1置換基が水素基またはアルコキシ基であり、第2吸着抑制層に含まれる第1置換基がアルキル基またはフルオロアルキル基である場合に、好適である。

[0157] [変性処理]

ステップEでは、第1吸着抑制層の除去および／または無効化のために、変性処理を行うことができる。この変性処理により、第1吸着抑制層に含まれる第1前駆物質由来の残基の一部を変性させることができる。変性処理は、ウエハ200に対してハロゲン含有ガスを供給することで行うことができる。無効化物質として作用するハロゲン含有ガスとしては、例えば、F₂ガス、HFガス、三フッ化塩素（ClF₃）ガス、三フッ化ホウ素（BCl₃）ガス、塩素（Cl₂）ガス、塩化水素（HCl）ガス、臭素（Br₂）ガス、臭化水素（HBr）ガス、テトラクロロエチレン（C₂Cl₄）ガス等が挙げられる。なお、変性処理では、ウエハ200に対してハロゲン含有ガスと触媒ガスとを同時に供給するようにしてもよい。ハロゲン含有ガスや触媒ガスは、上述の処理物質供給系を用いて供給することができる。

[0158] ハロゲン含有ガスを用いた変性処理における処理条件としては、

処理温度：25～400℃、好ましくは25～200℃

処理圧力：1～13300Pa、好ましくは50～1330Pa

ハロゲン含有ガス供給流量：1～2000sccm

ハロゲン含有ガス供給時間：1～120秒

触媒ガス供給流量：0～20000 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。

[0159] ステップEにおける変性処理は、例えば、第1吸着抑制層に含まれる第1置換基が水素基であり、第2吸着抑制層に含まれる第1置換基がアルキル基またはフルオロアルキル基である場合に、好適である。

[0160] 第2態様では、第1態様とは異なり、第1吸着抑制層の吸着抑制作用と、第2吸着抑制層の吸着抑制作用とに十分な差がなくともよい。但し、ステップEにて、第1吸着抑制層の除去および／または無効化を効率的に行う観点から、第1吸着抑制層の吸着抑制作用の方が、第2吸着抑制層の吸着抑制作用よりも弱いことが好ましい。

[0161] （ステップD）

ステップEを行った後、ステップDを行う。第2態様におけるステップDでは、吸着抑制作用が解除された第1下地の表面上に、選択的に、膜が形成されることとなる。このとき、第2下地の最表面に形成されている第2吸着抑制層の作用により、第2下地の表面に膜が形成されることを抑制することができる。

[0162] ステップDは、第1態様におけるステップDの処理手順、処理条件と、同様の処理手順、処理条件にて行うことができる。ただし、第1態様にて形成する膜と同じ厚みの膜を形成しようとする場合、第2態様におけるステップDの処理時間は、第1態様におけるステップDの処理時間よりも短くすることができる。

[0163] （第2態様による効果）

第2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。

[0164] 第2態様においても、上述の第1態様と同様の効果が得られる。また、第2態様によれば、ステップEを有することで、第1下地の表面上への選択的な成膜を、遅延無く効率的に行うことが可能となる。なお、ステップEにて

、第1吸着抑制層を除去する場合は、第1下地の表面上に形成される膜と、第1下地の表面と、の界面への、第1吸着抑制層の残渣の残留を防止することができる。これにより、第1下地の表面上に形成される膜と、第1下地の表面と、の界面特性を向上させることが可能となる。また、ステップEにて、第1吸着抑制層の作用を無効化させる場合は、第1吸着抑制層を完全に除去する場合よりも、比較的短時間で、その処理を完了させることができる。これにより、処理時間を短縮させることができ、スループット、すなわち、生産性を高めることが可能となる。

[0165] ステップAで形成される第1吸着抑制層による吸着抑制作用は、同一条件下では、ステップCで形成される第2吸着抑制層による吸着抑制作用よりも弱いことが好ましい。また、ステップAで形成される第1吸着抑制層は、同一条件下では、ステップCで形成される第2吸着抑制層よりも脱離し易いことが好ましい。また、ステップDで用いられる成膜物質とステップAで形成される第1吸着抑制層との反応性は、同一条件下では、ステップDで用いられる成膜物質とステップCで形成される第2吸着抑制層との反応性よりも高いことが好ましい。これらにより、ステップEにおける、第1吸着抑制層の除去および／または無効化を、効率的に行うことが可能となる。

[0166] <変形例1>

本開示の変形例1について、主に、図7(a)～図7(f)を参照しつつ説明する。

[0167] 図7(a)～図7(f)および以下に示す処理シーケンスのように、変形例1における処理シーケンスは、ステップAを行う前に、第1下地の表面における吸着サイト（例えば、OH末端）を減少させるステップFを、さらに有する。

[0168] 吸着サイト減少→第1吸着抑制層形成→吸着促進層形成→第2吸着抑制層形成→成膜

[0169] ステップFでは、図7(a)の状態から図7(b)の状態へと、第1下地の表面における吸着サイトを減少させることで、ステップCにおいて、第1

下地の表面への第2吸着抑制層の形成を抑制することができる。すなわち、ステップCにおいて、第2下地の表面に形成された吸着促進層の表面への第2吸着抑制層の形成を、より高い選択性をもって、行うことが可能となる。ステップFにて、第1下地の表面における吸着サイトを減少させる方法としては、アニール処理等が挙げられる。

- [0170] ステップFにおけるアニール処理の処理条件としては、
処理温度：100～500℃、好ましくは200～500℃
処理圧力：1～101325Pa、好ましくは1～13300Pa
不活性ガス供給流量（ガス供給管毎）：0～20000sccm
処理時間：1～240分、好ましくは30～120分

が例示される。

- [0171] ここで、処理温度を100℃未満とすると、第1下地の表面における吸着サイトを減少させる効果が不十分となり、図10（a）に示すように、第1下地の表面に吸着サイト（OH終端）が密な状態で残存することがある。この場合、ステップAが終了した後において、図10（b）に示すように、第1下地の表面に吸着サイト（OH終端）が残存することがある。この状態で、ステップB、Cをこの順に行うと、図10（c）に示すように、第1下地の表面に残存した吸着サイト（OH終端）に、第2前駆物質を構成する分子の分子構造の少なくとも一部（例えば、第2前駆物質由来の残基）が吸着することがある。この場合、第1下地の表面に、第1吸着抑制層だけでなく、第2吸着抑制層も形成されることとなり、選択性が低下することとなる。処理温度を100℃以上とすることで、この課題を解消することが可能となる。処理温度を200℃以上とすることで、この課題を十分に解消することが可能となる。

- [0172] 一方で、処理温度を500℃よりも高い温度とすると、第1下地の表面における吸着サイトを減少させる効果が過剰となり、図11（a）に示すように、第1下地の表面に吸着サイト（OH終端）が疎の状態が存在することとなる。そのため、ステップAが終了した後において、図11（b）に示すよ

うに、第1下地の表面に吸着した第1前駆物質を構成する分子の分子構造の少なくとも一部（例えば、第1前駆物質由来の残基）同士の間隔が広くなり過ぎることがある。すなわち、第1下地の表面に第1吸着抑制層が形成されていない部分が広く形成されることがある。この状態で、ステップB、Cをこの順に行うと、図11(c)に示すように、ステップBにおいて、第1下地の表面における第1吸着抑制層が形成されていない部分に吸着促進層が形成され、ステップCにおいて、吸着促進層の表面に、第2前駆物質を構成する分子の分子構造の少なくとも一部が吸着することがある。この場合、第1下地の表面に、第1吸着抑制層だけでなく、第2吸着抑制層も形成されることとなり、選択性が低下することとなる。処理温度を500℃以下とすることで、この課題を解消することが可能となる。

[0173] これらのことから、アニール処理の処理温度を、100℃以上500℃以下、好ましくは200℃以上500℃以下とすることが望ましい。これにより、図12(a)に示すように、第1下地の表面における吸着サイト（OH終端）を適正に減少させることが可能となり、図12(b)に示すように、ステップAが終了した後において、第1下地の表面に、第1前駆物質を構成する分子の分子構造の少なくとも一部が適正に吸着し、第1吸着抑制層が適正に形成されることとなる。この状態で、ステップB、Cをこの順に行うと、図12(c)に示すように、第1下地の表面への吸着促進層の形成や、第2吸着抑制層の形成を抑制することが可能となり、選択性を高めることが可能となる。

[0174] ステップFを行った後は、上述の処理シーケンスのように、第1態様と同様に、ステップA、B、C、Dを行うことができる。このステップA、B、C、Dは、第1態様におけるステップA、B、C、Dと同様の処理手順、処理条件にて行うことができる。

[0175] また、変形例1では、ステップFを行った後は、下記の処理シーケンスのように、第2態様と同様に、ステップA、B、C、E、Dを行うこともできる。このステップA、B、C、E、Dは、第2態様におけるステップA、B

， C， E， Dと同様の処理手順、処理条件にて行うことができる。

[0176] 吸着サイト減少→第1吸着抑制層形成→吸着促進層形成→第2吸着抑制層形成→第1吸着抑制層除去および／または無効化→成膜

[0177] 変形例1においても、上述の第1態様や第2態様と同様の効果が得られる。さらに変形例1によれば、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。

[0178] <変形例2>

本開示の変形例2について、主に、図8(a)～図8(f)を参照しつつ説明する。

[0179] 図8(a)～図8(f)および以下に示す処理シーケンスのように、変形例2における処理シーケンスは、ステップA，B，Cを行った後のステップDにおいて、第1下地の表面上に、吸着促進層とは材質が異なる膜を形成し、ステップDを行った後、第1下地の表面上の膜と、第2下地の表面上の吸着促進層および第2吸着抑制層とを、エッチング物質に曝露することで、第2下地の表面上の吸着促進層および第2吸着抑制層を除去するステップGを、さらに有する。

[0180] 第1吸着抑制層形成→吸着促進層形成→第2吸着抑制層形成→成膜→第2吸着抑制層および吸着促進層除去

[0181] ステップGでは、図8(f)に示すように、第1下地の表面上の膜を除去することなく、すなわち、第1下地の表面上の膜を残しつつ、第2下地の表面上の吸着促進層および第2吸着抑制層を選択的に除去することが可能となる。ステップGにおいては、第1下地の表面上に形成された膜と、第2下地の表面上に形成された吸着促進層と、の材質（膜種）の違いによる加工耐性（エッチング耐性）の差を利用することができる。第1下地の表面上に形成された膜と、第2下地の表面上に形成された吸着促進層との加工耐性（エッチング耐性）の差により、第1下地の表面上の膜を残しつつ、第2下地の表面上の吸着促進層および第2吸着抑制層を選択的に除去することが可能となる。

- [0182] 以下、ステップGにおいて好適な、第2下地の表面上に形成する吸着促進層の種類（材質）、第1下地の表面上に形成する膜の種類（材質）、およびエッチング処理の組み合わせの例を示す。例えば、第2下地の表面上に吸着促進層としてSiO層を形成する場合、第1下地の表面上に膜としてSiOC膜またはSiN膜を形成し、この場合、ステップGでは、フッ素系エッチング剤を用いてエッチング処理を行うことが好ましい。また、例えば、第2下地の表面上に吸着促進層としてSiOC層を形成する場合、第1下地の表面上に膜としてSiN膜を形成し、この場合、ステップGでは、プラズマ酸化と、フッ素系エッチング剤を用いるエッチング処理と、を併用することが好ましい。プラズマ酸化により吸着促進層をSiOC層からフッ素系エッチング剤によりエッチングしやすいSiO層へと変化させた後に、エッチングすることが可能となる。エッチング物質として用いるフッ素系エッチング剤としては、HF水溶液（DHF）、HFガス、F₂ガス等が挙げられる。フッ素系エッチング剤等のエッチング物質は、上述の処理物質供給系（エッチング物質供給系）を用いて供給することができる。
- [0183] 特に、ステップBにおいて、第2下地の表面に吸着促進層としてSiO層を形成し、ステップDにおいて、第1下地の表面上に、膜として、SiOC膜を形成し、ステップGにおいて、エッチング物質としてHFを用いる場合に、ステップGにおける処理を効率的に行うことが可能となる。
- [0184] ステップGを行う前は、上述の処理シーケンスのように、第1態様と同様に、ステップA, B, C, Dを行うことができる。このステップA, B, C, Dは、第1態様におけるステップA, B, C, Dと同様の処理手順、処理条件にて行うことができる。
- [0185] また、変形例2では、ステップGを行う前は、下記の処理シーケンスのように、第2態様と同様に、ステップA, B, C, E, Dを行うこともできる。このステップA, B, C, E, Dは、第2態様におけるステップA, B, C, E, Dと同様の処理手順、処理条件にて行うことができる。
- [0186] 第1吸着抑制層形成→吸着促進層形成→第2吸着抑制層形成→第1吸着抑

制層除去および／または無効化→成膜→第2吸着抑制層および吸着促進層除去

[0187] 変形例2においても、上述の第1態様や第2態様と同様の効果が得られる。さらに変形例2によれば、第2下地の表面を露出させ、第2下地の表面状態をリセットさせることが可能となる。これにより、この後に行われる各種工程において、第2下地の表面への所望の処理や所望の膜の形成が可能となる。

[0188] <変形例3>

本開示の変形例3について、主に、図9(a)～図9(g)を参照しつつ説明する。

[0189] 図9(a)～図9(g)および以下に示す処理シーケンスのように、変形例3における処理シーケンスは、変形例2におけるステップGを行った後、第1下地の表面上の膜を改質させて、かかる膜とは材質が異なる膜に変化させるステップHを、さらに有する。

[0190] 第1吸着抑制層形成→吸着促進層形成→第2吸着抑制層形成→成膜→第2吸着抑制層および吸着促進層除去→改質

[0191] ステップHでは、図9(g)に示すように、ステップGを行った後において、第1下地の表面上に存在する膜を改質させて、かかる膜とは材質が異なる膜(改質後)へと変化させることが可能となる。例えば、ステップGを行った後において、第1下地の表面上に存在する膜を改質させて、第2下地の表面に一時的に形成されていた吸着促進層と材質が同等の膜へと変化させることが可能となる。ここで、ステップDにおいて、第1下地の表面上に吸着促進層と材質が同等である膜を形成する場合、変形例2におけるステップGにおいて、吸着促進層と第2吸着抑制層だけでなく、吸着促進層と材質が同等である膜も一緒に除去されてしまう。ステップDにおいて、第1下地の表面上に、一旦、吸着促進層とは材質が異なる膜を形成することで、ステップGにおいて、吸着促進層とは材質が異なる膜が除去されることを抑制することができ、その後、第1下地の表面上に残った吸着促進層とは材質が異なる

膜を改質させることで、その膜を、吸着促進層と材質が同等である膜に変化させることができる。これにより、ステップGを行った後においても、第1下地の表面上に、吸着促進層と材質が同等の膜が形成された状態を作り出すことが可能となる。

[0192] ステップHにおいて、第1下地の表面上の膜を改質させる方法としては、酸化処理や窒化処理等が挙げられる。特に、ステップHでは、ステップGを行った後、第1下地の表面上の膜を酸化させて、SiO膜に変化させることが好ましい。この場合、ステップGを行った後において、第1下地の表面上に、SiO膜が形成された状態を作り出すことが可能となる。ここで、ステップDにおいて、第1下地の表面上に吸着促進層（SiO層）と材質が同等であるSiO膜を形成する場合、ステップGにおいて、第2下地の表面上の吸着促進層（SiO層）と第2吸着抑制層だけでなく、第1下地の表面上のSiO膜も一緒に除去されてしまう。ステップDにおいて、第1下地の表面上に、一旦、吸着促進層（SiO層）とは材質が異なるSiOC膜を形成することで、ステップGにおいて、SiOC膜が除去されることを抑制することができ、その後、第1下地の表面上に残ったSiOC膜を酸化させることで、SiOC膜を、吸着促進層（SiO層）と材質が同等であるSiO膜に変化させることができる。これにより、ステップGを行った後においても、第1下地の表面上に、SiO膜が形成された状態を作り出すことが可能となる。

[0193] ステップHでは、第1下地の表面上の膜を改質するために、ウエハ200に対して改質物質を供給し、改質物質雰囲気下でアニール処理を行うことが好ましい。改質物質としては、例えば、酸化剤（O含有物質）、窒化剤（N含有物質）が挙げられる。改質物質は、上述の処理物質供給系（改質物質供給系）を用いて供給することができる。

[0194] ステップHにおいて、酸化剤（O含有物質）を用いて第1下地の表面上の膜を酸化させて、SiO膜に変化させる際の処理条件としては、
処理温度：300～1200℃、好ましくは300～700℃

処理圧力：1～101325 Pa、好ましくは67～101325 Pa

O含有物質供給流量：1～10 slm

O含有物質供給時間：1～240分、好ましくは1～120分

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ことができる。

[0195] ステップHにて用いられるO含有物質としては、ステップBにて用いられるO含有物質と同様のものを用いることができる。また、ステップHによるアニール処理は、プラズマで励起したO含有物質を用いる、プラズマアニールであってもよい。

[0196] また、変形例3では、ステップGを行う前は、下記の処理シーケンスのように、第2態様と同様に、ステップA、B、C、E、Dを行うことができる。このステップA、B、C、E、Dは、第2態様におけるステップA、B、C、E、Dと同様の処理手順、処理条件にて行うことができる。

[0197] 第1吸着抑制層形成→吸着促進層形成→第2吸着抑制層形成→第1吸着抑制層除去および／または無効化→成膜→第2吸着抑制層および吸着促進層除去→改質

[0198] <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。

[0199] 例えば、ウエハ200は、第1下地として材質の異なる複数種類の領域を有していてもよいし、第2下地として材質の異なる複数種類の領域を有していてもよい。第1下地および第2下地を構成する領域としては、上述のSiO膜、SiN膜の他、SiOCN膜、SiON膜、SiOC膜、SiC膜、SiCN膜、SiBN膜、SiBCN膜、SiBC膜、Si膜、Ge膜、SiGe膜等の半導体元素を含む膜、TiN膜、W膜等の金属元素を含む膜、アモルファスカーボン膜(a-C膜)の他、単結晶Si(Siウエハ)等であってもよい。第1改質剤により改質可能な表面(すなわち、吸着サイトを

有する表面)を有する領域であれば、いずれの領域も第1下地として用いることができる。一方で、第1改質剤により改質し難い表面(すなわち、吸着サイトを有さないまたは吸着サイトが少ない表面)を有する領域であれば、いずれの領域も第2下地として用いることができる。その場合においても、上述の態様と同様の効果が得られる。

[0200] 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。

[0201] 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。

[0202] 上述の態様や変形例では、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。

[0203] これらの基板処理装置を用いる場合においても、上述の態様や変形例と同

様な処理手順、処理条件にて各処理を行うことができ、上述の態様や変形例と同様の効果が得られる。

- [0204] 上述の態様や変形例は、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、上述の態様や変形例の処理手順、処理条件と同様とすることができる。

実施例

- [0205] (実施例 1)

実施例 1 として、表面に、第 1 下地としての SiO 膜と、第 2 下地としての SiN 膜と、が露出したウエハを用い、上述の変形例 1 における処理シーケンスにより、SiO 膜の表面上に SiOC 膜の選択成長を行い、第 1 評価サンプルを作製した。第 1 評価サンプル作製の際の各ステップにおける処理条件は、上述の変形例 1 の処理シーケンスの各ステップにおける処理条件範囲内の所定の条件とした。

- [0206] (実施例 2)

実施例 2 として、表面に、第 1 下地としての SiO 膜と、第 2 下地としての SiN 膜と、が露出したウエハを用い、上述の変形例 2 における処理シーケンスにより、SiO 膜の表面上に SiOC 膜の選択成長、SiN 膜の表面上の吸着促進層等の除去（エッチング）を行い、第 2 評価サンプルを作製した。第 2 評価サンプル作製の際の各ステップにおける処理条件は、上述の変形例 2 の処理シーケンスの各ステップにおける処理条件範囲内の所定の条件とした。

- [0207] 第 1, 2 評価サンプルを作製した後、それぞれの評価サンプルにおける、SiO 膜上に形成された膜の厚さ（SiOC 膜の厚さ）と、SiN 膜上に形成された膜の厚さ（吸着促進層と第 2 吸着抑制層と SiOC 膜との合計厚さ）と、を測定した。次いで、それぞれの評価サンプルにおける、SiO 膜上に形成された膜の厚さと、SiN 膜上に形成された膜の厚さと、の膜厚差（以下、単に膜厚差と称する）を算出した。この膜厚差が大きいほど、選択性が良好であることを示している。

- [0208] その結果を図13に示す。図13の横軸は、それぞれ、左から順に、実施例1（第1評価サンプル）、実施例2（第2評価サンプル）を示しており、縦軸は各下地上に形成された膜の厚さ（Å）を示している。なお、棒グラフにおける、左側の棒はSiO膜上に形成された膜の厚さ（SiOC膜の厚さ）を示しており、右側の棒はSiN膜上に形成された膜の厚さ（吸着促進層と第2吸着抑制層とSiOC膜との合計厚さ）を示している。
- [0209] 図13より、実施例1（第1評価サンプル）における膜厚差は7nm程度であり、実施例2（第2評価サンプル）における膜厚差は8.5nm程度であることが分かる。これらのように、実施例1、実施例2によれば、選択成長における選択性を大幅に高めることが可能であることを確認することができた。
- [0210] なお、本件開示者らが行った他の成膜評価では、第1下地がSiO膜であり第2下地がSiN膜である場合だけでなく、第1下地がSiOC膜やAlO膜である場合や、第2下地がSi膜、SiCN膜、TiN膜やW膜等の金属膜である場合であっても、第1下地上にSiOC膜が選択的に形成されることを確認済である。

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、第1前駆物質を供給することで、前記第1下地の表面に、前記第1前駆物質を構成する分子の分子構造の少なくとも一部を吸着させて第1吸着抑制層を形成する工程と、
- (b) 前記基板に対して、反応物質を供給することで、前記第2下地の表面に吸着促進層を形成する工程と、
- (c) 前記基板に対して、前記第1前駆物質とは分子構造が異なる第2前駆物質を供給することで、前記吸着促進層の表面に、前記第2前駆物質を構成する分子の分子構造の少なくとも一部を吸着させて第2吸着抑制層を形成する工程と、
- (d) (a)、(b)、(c)を行った後の前記基板に対して、成膜物質を供給することで、前記第1下地の表面上に膜を形成する工程と、
- を有する半導体装置の製造方法。
- [請求項2] (d) では、前記成膜物質の作用により、前記第1吸着抑制層の作用を無効化させることで、前記第1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3] (e) (a)、(b)、(c)を行った後、(d)を行う前に、前記第1吸着抑制層の除去、および、前記第1吸着抑制層の作用の無効化のうち少なくともいずれかを行う工程を、さらに有する請求項1に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項4] 前記第1吸着抑制層による吸着抑制作用は、同一条件下では、前記第2吸着抑制層による吸着抑制作用よりも弱い請求項1～3のいずれか1項に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項5] 前記第1吸着抑制層は、同一条件下では、前記第2吸着抑制層よりも脱離し易い請求項1～3のいずれか1項に記載の半導体装置の製造方法。

- [請求項6] 前記成膜物質と前記第1吸着抑制層との反応性は、同一条件下では、前記成膜物質と前記第2吸着抑制層との反応性よりも高い請求項1～3のいずれか1項に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項7] (b)では、前記吸着促進層として酸素含有層を形成する請求項1～3のいずれか1項に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項8] (b)では、前記第2下地の表面に前記酸素含有層を堆積させる請求項7に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項9] (b)では、前記第2下地の表面を酸化させる請求項7に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項10] 前記吸着促進層の厚さを0.5nm以上10nm以下とする請求項7に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項11] (f)(a)を行う前に、前記第1下地の表面における吸着サイトを減少させる工程を、さらに有する請求項1～3のいずれか1項に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項12] (f)では、前記第1下地の表面における吸着サイトを減少させることで、(c)において、前記第1下地の表面への第2吸着抑制層の形成を抑制する請求項11に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項13] (f)では、前記基板を200℃以上500℃以下の温度下でアニールする請求項11に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項14] (d)では、前記第1下地の表面上に、前記吸着促進層とは材質が異なる前記膜を形成し、
(g)(d)を行った後、前記第1下地の表面上の前記膜と、前記第2下地の表面上の前記吸着促進層および前記第2吸着抑制層とを、エッチング物質に曝露することで、前記第2下地の表面上の前記吸着促進層および前記第2吸着抑制層を除去する工程を、さらに有する請求項1～3のいずれか1項に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項15] (b)では、前記第2下地の表面に前記吸着促進層としてシリコン酸化層を形成し、

(d) では、前記第 1 下地の表面上に前記膜としてシリコン酸炭化膜を形成し、

(g) では、前記エッチング物質としてフッ化水素を用いる請求項 1 4 に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項16] (h) (g) を行った後、前記第 1 下地の表面上の前記膜を改質させて、前記膜とは材質が異なる膜に変化させる工程を、さらに有する請求項 1 4 に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項17] (h) (g) を行った後、前記第 1 下地の表面上の前記膜を酸化させて、シリコン酸化膜に変化させる工程を、さらに有する請求項 1 5 に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項18] 前記第 1 下地は酸素含有膜であり、前記第 2 下地は酸素非含有膜である請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項19] 前記第 1 下地は、シリコン酸化膜、シリコン酸炭化膜、アルミニウム酸化膜のうち少なくともいずれかであり、前記第 2 下地は、シリコン膜、シリコン窒化膜、金属膜のうち少なくともいずれかである請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項20] (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、第 1 前駆物質を供給することで、前記第 1 下地の表面に、前記第 1 前駆物質を構成する分子の分子構造の少なくとも一部を吸着させて第 1 吸着抑制層を形成する工程と、

(b) 前記基板に対して、反応物質を供給することで、前記第 2 下地の表面に吸着促進層を形成する工程と、

(c) 前記基板に対して、前記第 1 前駆物質とは分子構造が異なる第 2 前駆物質を供給することで、前記吸着促進層の表面に、前記第 2 前駆物質を構成する分子の分子構造の少なくとも一部を吸着させて第 2 吸着抑制層を形成する工程と、

(d) (a)、(b)、(c) を行った後の前記基板に対して、成膜物質を供給することで、前記第 1 下地の表面上に膜を形成する工程

と、

を有する基板処理方法。

[請求項21]

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第1前駆物質を供給する第1前駆物質供給系と、

前記処理室内の基板に対して反応物質を供給する反応物質供給系と

、

前記処理室内の基板に対して前記第1前駆物質とは分子構造が異なる第2前駆物質を供給する第2前駆物質供給系と、

前記処理室内の基板に対して成膜物質を供給する成膜物質供給系と

、

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、前記第1前駆物質を供給することで、前記第1下地の表面に、前記第1前駆物質を構成する分子の分子構造の少なくとも一部を吸着させて第1吸着抑制層を形成する処理と、(b) 前記基板に対して、前記反応物質を供給することで、前記第2下地の表面に吸着促進層を形成する処理と、(c) 前記基板に対して、前記第2前駆物質を供給することで、前記吸着促進層の表面に、前記第2前駆物質を構成する分子の分子構造の少なくとも一部を吸着させて第2吸着抑制層を形成する処理と、(d) (a)、(b)、(c)を行った後の前記基板に対して、前記成膜物質を供給することで、前記第1下地の表面上に膜を形成する処理と、を行わせるように、前記第1前駆物質供給系、前記反応物質供給系、前記第2前駆物質供給系、および前記成膜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22]

(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、第1前駆物質を供給することで、前記第1下地の表面に、前記第1前駆物

質を構成する分子の分子構造の少なくとも一部を吸着させて第1吸着抑制層を形成する手順と、

(b) 前記基板に対して、反応物質を供給することで、前記第2下地の表面に吸着促進層を形成する手順と、

(c) 前記基板に対して、前記第1前駆物質とは分子構造が異なる第2前駆物質を供給することで、前記吸着促進層の表面に、前記第2前駆物質を構成する分子の分子構造の少なくとも一部を吸着させて第2吸着抑制層を形成する手順と、

(d) (a)、(b)、(c)を行った後の前記基板に対して、成膜物質を供給することで、前記第1下地の表面上に膜を形成する手順と、

をコンピュータによって基板処理装置に実行させるプログラム。