(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2025年1月2日(02.01.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/004615 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 21/316 (2006.01) *C23C 16/455* (2006.01)
C23C 16/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/018692

(22) 国際出願日： 2024年5月21日(21.05.2024)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2023-105853 2023年6月28日(28.06.2023) JP

(71) 出願人: 東京エレクトロン株式会社(**TOKYO ELECTRON LIMITED**) [JP/JP]; 〒1076325 東京都港区赤坂五丁目３番１号 Tokyo (JP).

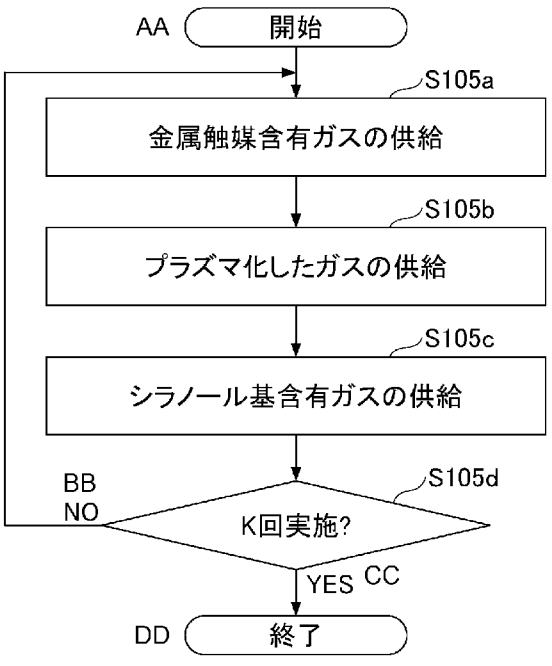
(72) 発明者: 河野 有美子 (**KAWANO, Yumiko**); 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢６５０ 東京エレクトロン テクノロジーソリューションズ株式会社内 Yamanashi (JP). 東雲 秀司 (**AZUMO, Shuji**); 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢６５０ 東京エレクトロン テクノロジーソリューションズ株式会社内 Yamanashi (JP). 中川 智裕(**NAKAGAWA, Tomohiro**); 18449 京畿道華城市三星１路１通り５６ 東京エレクトロンコリア株式会社内 Gyeonggi-do (KR).

(74) 代理人: 伊東 忠重, 外(**ITOH, Tadashige** et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目１番１号 丸の内 ＭＹ ＰＬＡＺＡ （明治安田生命ビル） １６階 Tokyo (JP).

WO 2025/004615 A1

(54) **Title:** FILM FORMING METHOD AND FILM FORMING APPARATUS

(54) 発明の名称： 成膜方法及び成膜装置



S105a Supply metal catalyst-containing gas
S105b Supply plasma-converted gas
S105c Supply silanol group-containing gas
S105d Was it executed K times?
AA Start
BB NO
CC YES
DD End

(57) **Abstract:** This film forming method has the following steps (A) to (C). (A) A substrate is prepared, the substrate having, in different regions of the surface thereof, a first film and a second film that is formed of a different material from the first film. (B) A film formation inhibitory film for inhibiting the formation of an object film is selectively formed on the surface of the second film with respect to the surface of the first film. (C) The object film is selectively formed on the surface of the first film with respect to the surface of the second film by using the film formation inhibitory film. The

［続葉有］

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

object film contains at least silicon (Si) and oxygen (O). The step (C) includes: (Ca) supplying a metal catalyst-containing gas to the surface of the substrate; (Cb) supplying a plasma-converted gas to the surface of the substrate after the (Ca); and (Cc) supplying a silanol group-containing gas to the surface of the substrate after the (Cb).

(57) 要約：成膜方法は、下記（Ａ）～（Ｃ）を有する。（Ａ）第１膜と、前記第１膜とは異なる材料で形成される第２膜とを表面の異なる領域に有する基板を準備する。（Ｂ）対象膜の形成を阻害する成膜阻害膜を、前記第１膜の表面に対して前記第２膜の表面に選択的に形成する。（Ｃ）前記成膜阻害膜を用いて前記第２膜の表面に対して前記第１膜の表面に選択的に前記対象膜を形成する。前記対象膜は、少なくともケイ素（Ｓｉ）と酸素（Ｏ）を含む。前記（Ｃ）は、（Ｃａ）前記基板の表面に対して金属触媒含有ガスを供給することと、（Ｃｂ）前記（Ｃａ）の後に、前記基板の表面に対してプラズマ化したガスを供給することと、（Ｃｃ）前記（Ｃｂ）の後に、前記基板の表面に対してシラノール基含有ガスを供給することと、を有する。

明　細　書

発明の名称 ： 成膜方法及び成膜装置

技術分野

[0001]　本開示は、成膜方法及び成膜装置に関する。

背景技術

[0002]　特許文献１に記載の成膜方法は、誘電体膜の表面に対して金属膜の表面に選択的にポリイミド膜又は自己組織化単分子膜を形成することと、金属膜の表面に対して誘電体膜の表面に選択的にシリコン酸化膜を形成することと、をこの順番で含む。シリコン酸化膜は、金属触媒とシラノールを用いて形成する。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：米国特許出願公開第２０２１／３０１３９２号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004]　本開示の一態様は、金属触媒含有ガスとシラノール基含有ガスを用いて対象膜を形成する際に、対象膜を所望の領域に選択的に形成する、技術を提供する。

課題を解決するための手段

[0005]　本開示の一態様の成膜方法は、下記（Ａ）～（Ｃ）を有する。（Ａ）第１膜と、前記第１膜とは異なる材料で形成される第２膜とを表面の異なる領域に有する基板を準備する。（Ｂ）対象膜の形成を阻害する成膜阻害膜を、前記第１膜の表面に対して前記第２膜の表面に選択的に形成する。（Ｃ）前記成膜阻害膜を用いて前記第２膜の表面に対して前記第１膜の表面に選択的に前記対象膜を形成する。前記対象膜は、少なくともケイ素（Ｓｉ）と酸素（Ｏ）を含む。前記（Ｃ）は、（Ｃａ）前記基板の表面に対して金属触媒含有ガスを供給することで、前記第１膜の表面に金属触媒を吸着することと、（

Ｃｂ）前記（Ｃａ）の後に、前記基板の表面に対してプラズマ化したガスを供給することで、前記（Ｃａ）において前記成膜阻害膜に吸着した前記金属触媒の少なくとも一部を除去することと、（Ｃｃ）前記（Ｃｂ）の後に、前記基板の表面に対してシラノール基含有ガスを供給することと、を有する。

発明の効果

[0006] 本開示の一態様によれば、金属触媒含有ガスとシラノール基含有ガスを用いて対象膜を形成する際に、対象膜を所望の領域に選択的に形成することができる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]図１は、一実施形態に係る成膜方法を示すフローチャートである。

[図2]図２は、Ｓ１０５のサブルーチンの一例を示すフローチャートである。

[図3]図３は、Ｓ１０６のサブルーチンの一例を示すフローチャートである。

[図4A]図４Ａは、Ｓ１０１の第１例を示す断面図である。

[図4B]図４Ｂは、Ｓ１０２及びＳ１０３の第１例を示す断面図である。

[図4C]図４Ｃは、Ｓ１０４の第１例を示す断面図である。

[図4D]図４Ｄは、Ｓ１０５ａの第１例を示す断面図である。

[図4E]図４Ｅは、Ｓ１０５ｂの第１例を示す断面図である。

[図4F]図４Ｆは、Ｓ１０５ｃの第１例を示す断面図である。

[図5A]図５Ａは、Ｓ１０１の第２例を示す断面図である。

[図5B]図５Ｂは、Ｓ１０２及びＳ１０３の第２例を示す断面図である。

[図5C]図５Ｃは、Ｓ１０４の第２例を示す断面図である。

[図5D]図５Ｄは、Ｓ１０５ａの第２例を示す断面図である。

[図5E]図５Ｅは、Ｓ１０５ｂの第２例を示す断面図である。

[図5F]図５Ｆは、Ｓ１０５ｃの第２例を示す断面図である。

[図6A]図６Ａは、Ｓ１０１の第３例を示す断面図である。

[図6B]図６Ｂは、Ｓ１０２及びＳ１０３の第３例を示す断面図である。

[図6C]図６Ｃは、Ｓ１０４の第３例を示す断面図である。

[図6D]図６Ｄは、Ｓ１０５ａの第３例を示す断面図である。

[図6E]図６Ｅは、Ｓ１０５ｂの第３例を示す断面図である。

[図6F]図６Ｆは、Ｓ１０５ｃの第３例を示す断面図である。

[図7]図７は、一実施形態に係る成膜装置を示す平面図である。

[図8]図８は、図７の第１処理部の一例を示す断面図である。

[図9]図９は、例４～例５で得られた基板表面のＸＰＳ（Ｘ線光電子分光法）スペクトルを示す図である。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、本開示の実施形態について図面を参照して説明する。なお、各図面において同一の又は対応する構成には同一の符号を付し、説明を省略することがある。

[0009] 主に図１～図６を参照して、一実施形態に係る成膜方法について説明する。成膜方法は、例えば図１に示すステップＳ１０１～Ｓ１０７を有する。なお、成膜方法は、少なくともステップＳ１０１、Ｓ１０４～Ｓ１０５を有すればよく、ステップＳ１０２～Ｓ１０３及びＳ１０６～Ｓ１０７を有しなくてもよい。また、成膜方法は、図１に示すステップＳ１０１～Ｓ１０７以外のステップを有してもよい。

[0010] ステップＳ１０１は、図４Ａに示すように、基板１を準備することを有する。基板１は、下地基板１０を有する。下地基板１０は、例えば、シリコンウェハ、化合物半導体ウェハ、又はガラス基板である。基板１は、基板表面１ａの異なる領域に、絶縁膜１１と導電膜１２を有する。基板表面１ａは、例えば基板１の上面である。絶縁膜１１と導電膜１２は、下地基板１０の上に形成される。下地基板１０と絶縁膜１１との間、または下地基板１０と導電膜１２との間には、別の機能膜が形成されてもよい。絶縁膜１１は第１膜の一例であり、導電膜１２は第２膜の一例である。なお、第１膜の材質と第２膜の材質は、特に限定されない。

[0011] 絶縁膜１１は、例えば層間絶縁膜である。層間絶縁膜は、好ましくは低誘電率（Ｌｏｗ－ｋ）膜である。絶縁膜１１は、特に限定されないが、例えばＳｉＯ膜、ＳｉＮ膜、ＳｉＯＣ膜、ＳｉＯＮ膜、又はＳｉＯＣＮ膜である。

ここで、ＳｉＯ膜とは、シリコン（Ｓｉ）と酸素（Ｏ）を含む膜という意味である。ＳｉＯ膜におけるＳｉとＯの原子比は、通常１：２であるが、１：２には限定されない。ＳｉＮ膜、ＳｉＯＣ膜、ＳｉＯＮ膜、及びＳｉＯＣＮ膜についても同様に各元素を含むという意味であり、化学量論比には限定されない。絶縁膜１１は、基板表面１ａに、凹部を有する。凹部は、トレンチ、コンタクトホール又はビアホールである。

[0012] 導電膜１２は、例えば絶縁膜１１の凹部に充填される。導電膜１２は、例えば金属膜である。金属膜は、例えば、Ｃｕ膜、Ｃｏ膜、Ｒｕ膜、Ｗ膜、又はＭｏ膜である。なお、導電膜１２は、キャップ膜であってもよい。つまり、図６Ａに示すように、絶縁膜１１の凹部には第２導電膜１５が埋め込まれ、第２導電膜１５を導電膜１２が覆ってもよい。第２導電膜１５は導電膜１２とは異なる金属で形成される。例えば第２導電膜１５がＣｕ膜であって導電膜１２（キャップ膜）がＣｏ膜又はＲｕ膜である。

[0013] 基板１は、基板表面１ａに第３膜をさらに有してもよい。第３膜は、例えばバリア膜１３である。バリア膜１３は、絶縁膜１１と導電膜１２の間に形成され、導電膜１２から絶縁膜１１への金属拡散を抑制する。バリア膜１３は、特に限定されないが、例えば、ＴａＮ膜、又はＴｉＮ膜である。ここで、ＴｉＮ膜とは、チタン（Ｔｉ）と窒素（Ｎ）を含む膜という意味である。ＴｉＮ膜におけるＴｉとＮの原子比は、通常１：１であるが、１：１には限定されない。ＴａＮ膜についても同様に各元素を含むという意味であり、化学量論比には限定されない。

[0014] 基板１は、基板表面１ａに第４膜をさらに有してもよい。第４膜は、例えばライナー膜１４である（図５Ａ及び図６Ａ参照）。ライナー膜１４は、導電膜１２とバリア膜１３の間に形成される。ライナー膜１４は、バリア膜１３の上に形成され、導電膜１２の形成を支援する。導電膜１２は、ライナー膜１４の上に形成される。例えば導電膜１２がＣｕ膜であってライナー膜１４がＣｏ膜又はＲｕ膜である。

[0015] 図４Ａ、図５Ａ及び図６Ａに示すように、基板表面１ａには、汚染物２２

が存在しうる。汚染物２２は、例えば金属酸化物である。金属酸化物は、例えば導電膜１２と大気との反応によって形成される。汚染物２２は、有機物であってもよい。有機物は、例えば炭素を含む堆積物であり、基板１の処理過程で付着する。有機物は、層状であってもよい。

[0016] ステップＳ１０２は、図４Ｂ、図５Ｂ及び図６Ｂに示すように基板表面１ａの汚染物２２を除去する第１前処理を行うことを有する。第１前処理では、洗浄ガスを基板表面１ａに対して供給する。複数の洗浄ガスを順番に供給してもよい。本実施形態では、第１洗浄ガスと第２洗浄ガスと第３洗浄ガスをこの順番で供給する。

[0017] 第１洗浄ガスは、少なくともH_2ガスなどの還元性ガスを含み、還元性ガスに加えてN_2ガスなどの窒素含有ガスを含んでもよい。第１洗浄ガスは、好ましくはプラズマ化したうえで基板表面１ａに対して供給される。

[0018] 第１洗浄ガスの処理条件の一例を下記に示す。

H_2ガスの流量：５０ｓｃｃｍ～５０００ｓｃｃｍ

N_2ガスの流量：５０ｓｃｃｍ～１００００ｓｃｃｍ

Ａｒガスの流量：２０ｓｃｃｍ～１００００ｓｃｃｍ

第１洗浄ガスに占めるH_2ガスの割合：１０体積％～６０体積％

第１洗浄ガスに占めるN_2ガスの割合：１０体積％～８０体積％

プラズマ生成用の電源周波数：１０ＭＨｚ～１００ＭＨｚ

プラズマ生成用の電力：５０Ｗ～４００Ｗ

処理時間：５秒～１２０秒

処理温度（基板温度）：８０℃～３５０℃

処理圧力：５０Ｐａ～２０００Ｐａ。

[0019] 第２洗浄ガスは、酸素含有ガスを含む。酸素含有ガスは、O_2ガス、O_3ガス、H_2Oガス、ＮＯガス、NO_2ガス及びN_2Oガスから選ばれる少なくとも１つを含む。酸素含有ガスは、プラズマ化することなく基板表面１ａに対して供給される。

[0020] 第２洗浄ガスを用いた処理条件の一例を下記に示す。

O_2ガスの流量：１００ｓｃｃｍ～２０００ｓｃｃｍ

処理時間：１０秒～５分

処理温度（基板温度）：８０℃～３５０℃

処理圧力：５０Ｐａ～６６５Ｐａ。

[0021] 第３洗浄ガスは、例えば、カルボン酸系化合物、ホスホン酸系化合物、ニトロ系化合物、およびチオール系化合物から選ばれる少なくとも１つを含む。カルボン酸系化合物は、一般式「Ｒ－ＣＯＯＨ」で表される。ホスホン酸系化合物は、一般式「Ｒ－Ｐ（＝Ｏ）（ＯＨ）$_2$」で表される。ニトロ系化合物は、一般式「Ｒ－NO_2」で表される。チオール系化合物は、一般式「Ｒ－ＳＨ」で表される。

[0022] これらの一般式において、Ｒは、例えば、炭化水素基、又は炭化水素基の水素の少なくとも一部をフッ素に置換したものである。具体的には例えば、Ｒは、「CF_3－（CF_2）$_X$－」、「CF_3－（CF_2）$_X$－CH_2－CH_2－」または「CH_3－（CH_2）$_X$－」である。Ｘは１～１７の整数である。カルボン酸系化合物の具体例として、ＰＦＢＡ（CF_3（CF_2）$_2$ＣＯＯＨ）、ギ酸（ＨＣＯＯＨ）、酢酸（CH_3ＣＯＯＨ）、プロピオン酸（CH_3CH_2ＣＯＯＨ）、オクタン酸（CH_3（CH_2）$_6$ＣＯＯＨ）が挙げられる。ニトロ系化合物の具体例として、ＰＦＮＯ（CF_3（CF_2）$_5CH_2CH_2NO_2$）が挙げられる。

[0023] 第３洗浄ガスの処理条件の一例を下記に示す。

ＰＦＢＡガスの流量：１０ｓｃｃｍ～１００ｓｃｃｍ

処理時間：３０秒～１０分

処理温度（基板温度）：８０℃～３５０℃

処理圧力：１００Ｐａ～３００Ｐａ。

[0024] ステップＳ１０３は、ステップＳ１０２で供給した洗浄ガスの残留物を除去する第２前処理を行うことを有する。洗浄ガスの残留物は、主に有機物である。第２前処理では、プラズマ化したガスを基板表面１ａに対して供給する。ガスは、少なくともH_2ガスなどの還元性ガスを含み、還元性ガスに加え

てN_2ガスなどの窒素含有ガスを含んでもよい。ステップＳ１０３の処理条件は、ステップＳ１０２における第１洗浄ガスを用いた処理条件と同様であるので、省略する。

[0025] ステップＳ１０４は、図４Ｃ、図５Ｃ及び図６Ｃに示すように、絶縁膜１１の表面に対して導電膜１２の表面に選択的に自己組織化単分子膜１７を形成することを有する。以下、自己組織化単分子膜（Self-Assembled Monolayer：ＳＡＭ）１７をＳＡＭ１７と記載することがある。ＳＡＭ１７は、基板表面１ａに対して有機化合物ガスを供給することで形成される。有機化合物ガスは、ＳＡＭ１７の原料ガスである。

[0026] ＳＡＭ１７の原料ガスは、特に限定されないが、例えばチオール系化合物を含む。チオール系化合物の具体例として、$CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2SH$（１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－パーフルオロオクタンチオール：ＰＦＯＴ）、及び$CH_3(CH_2)_5SH$（ヘキサンチオール：ＨＴ）が挙げられる。チオール系化合物は、絶縁膜１１の表面に比べて、導電膜１２の表面に化学吸着しやすい。それゆえ、ＳＡＭ１７は、絶縁膜１１の表面に対して、導電膜１２の表面に選択的に形成される。ＳＡＭ１７は、絶縁膜１１の表面にはほとんど形成されない。ＳＡＭ１７は、図５Ｃ及び図６Ｃに示すように導電膜１２の表面だけではなくライナー膜１４の表面にも形成されてもよい。

[0027] ＳＡＭ１７の原料ガスは、チオール系化合物には限定されない。ＳＡＭ１７の原料ガスは、ホスホン酸系化合物、カルボン酸系化合物、またはニトロ系化合物を含んでもよい。第１洗浄ガスと、ＳＡＭ１７の原料ガスとは、同じ有機化合物を含んでもよいし異なる有機化合物を含んでもよいが、好ましくは同じ有機化合物を含む。同じ有機化合物を使用することで、使用するチャンバ数を少なくできるなど、コストを低下できる。

[0028] なお、ＳＡＭ１７の原料ガスは、オレフィン系化合物または有機シラン系化合物を含んでもよい。オレフィン系化合物は、一般式「$R-CH=CH_2$」で表される。有機シラン系化合物は、例えばトリクロロシラン系、メトキシシラン系、またはエトキシシラン系である。トリクロロシラン系の有機化合

物は、一般式「Ｒ－ＳｉＣｌ$_3$」で表される。メトキシシラン系の有機化合物は、一般式「Ｒ－Ｓｉ（ＯＣＨ$_3$）$_3$」で表される。エトキシシラン系の有機化合物は、一般式「Ｒ－Ｓｉ（ＯＣＨ$_2$ＣＨ$_3$）$_3$」で表される。

[0029] ステップＳ１０４の処理条件の一例を下記に示す。

ＨＴガスの流量：５０ｓｃｃｍ～２００ｓｃｃｍ

処理時間：３秒～１２０秒

処理温度：８０℃～３５０℃

処理圧力：５０Ｐａ～４０００Ｐａ。

[0030] なお、ステップＳ１０４は、対象膜の形成を阻害する成膜阻害膜を、第１膜の表面に対して第２膜の表面に選択的に形成することを含めばよい。絶縁膜１１が第１膜の一例であり、導電膜１２が第２膜の一例であり、ＳＡＭ１７が成膜阻害膜の一例である。成膜阻害膜は、ＳＡＭには限定されず、例えばグラフェン含有膜であってもよい。

[0031] ステップＳ１０５は、図４Ｄ～図４Ｆ、図５Ｄ～図５Ｆ及び図６Ｄ～図６Ｆに示すように、ＳＡＭ１７を用いて導電膜１２の表面に対して絶縁膜１１の表面に選択的に第２絶縁膜１８を形成することを有する。第２絶縁膜１８は、対象膜の一例である。

[0032] 第２絶縁膜１８は、例えば少なくともケイ素（Ｓｉ）と酸素（Ｏ）を含むＳｉＯ膜である。ＳｉＯ膜は、例えば金属触媒含有ガスとシラノール基含有ガスを用いて形成する。金属触媒含有ガスは、金属触媒を含有する。金属触媒は、シラノール基含有ガスに含まれるシラノール基の脱水縮合反応を促進する。シラノール基の脱水縮合反応によってＳｉＯ膜が形成される。ＳｉＯ膜は、ケイ素（Ｓｉ）と酸素（Ｏ）に加えて、金属触媒を含んでもよい。

[0033] 金属触媒含有ガスは、好ましくは有機金属化合物ガスである。具体的には、有機アルミニウム化合物ガスと有機チタン化合物ガスが挙げられる。有機アルミニウム化合物ガスは、例えばトリメチルアルミニウム（ＴＭＡ：Trimethylaluminium）ガス、トリエチルアルミニウム（ＴＥＡ：Triethylaluminium）ガス、ジメチルアルミニウムクロリド（Dimethylaluminumchloride）ガス

、又はジメチルアルミニウムイソプロポキシド（ＤＭＡＩ：Dimethylaluminum isopropoxide）である。有機チタン化合物ガスは、例えばテトラキスジメチルアミノチタン（ＴＤＭＡＴ：Tetrakis(dimethylamino)titanium）ガスである。

[0034] シラノール基含有ガスは、特に限定されないが、例えば、トリス（ｔｅｒｔ－ペントキシ）シラノール（ＴＰＳＯＬ：Tris(tert-pentoxy)silanol）、トリエチルシラノール（Triethylsilanol）、メチルビス（ｔｅｒｔ－ペントキシ）シラノール（Methyl bis(tert-pentoxy)silanol）、又はトリス（ｔｅｒｔ－ブトキシ）シラノール（ＴＢＳＯＬ：Tris(tert-butoxy)silanol）が用いられる。

[0035] ステップＳ１０５は、例えば、図２に示すように、金属触媒含有ガスの供給（ステップＳ１０５ａ）と、プラズマ化したガスの供給（ステップＳ１０５ｂ）と、シラノール基含有ガスの供給（ステップＳ１０５ｃ）とをＫ（Ｋは１以上の整数）回実施することを含む。Ｋは２以上の整数であってもよく、上記ステップＳ１０５ａ～Ｓ１０５ｃが複数回繰り返し実施されてもよい。Ｋは好ましくは１～５である。本実施形態のステップＳ１０５は、ステップＳ１０５ｂを有する点で、特許文献１とは異なる。

[0036] ステップＳ１０５ａは、図４Ｄ、図５Ｄ及び図６Ｄに示すように、基板表面１ａに対して金属触媒含有ガスを供給することで絶縁膜１１の表面に金属触媒１８Ａを吸着することを有する。ＳＡＭ１７は、金属触媒１８Ａが導電膜１２の表面に吸着することを阻害する。但し、絶縁膜１１の表面と比べて吸着量(数)は少ないが、金属触媒１８ＡがＳＡＭ１７の表面に吸着することがある。成膜阻害膜として、例えばグラフェン含有膜を用いた場合にも同様である。

[0037] ステップＳ１０５ａの処理条件の一例を下記に示す。

ＴＭＡガスの流量：１０ｓｃｃｍ～１００ｓｃｃｍ

処理時間：０．０５秒～１００秒

処理温度：８０℃～３５０℃

処理圧力：１３３Ｐａ～１２００Ｐａ。

[0038] ステップＳ１０５ｂは、図４Ｅ、図５Ｅ及び図６Ｅに示すように、基板表面１ａに対してプラズマ化したガスを供給することで、ＳＡＭ１７の表面に吸着した金属触媒１８Ａの少なくとも一部を除去することを有する。プラズマ化したガスは、ＳＡＭ１７の少なくとも一部（好ましくは一部のみ）を除去することで、ＳＡＭ１７の表面に吸着した金属触媒１８Ａの少なくとも一部（好ましくは全部）を除去する。

[0039] プラズマ化するガスは、例えばH_2ガス、希ガス、又はH_2ガスと希ガスの混合ガスである。希ガスは、例えばＡｒガス又はＨｅガスである。プラズマは、ＳＡＭ１７の表面を分解することで、ＳＡＭ１７の表面に吸着した金属触媒１８Ａを脱離させる。この際、絶縁膜１１の表面に吸着した金属触媒１８Ａの一部もプラズマ化したガスとの接触により脱離することがあるが、吸着量（数）が多いため多少脱離してもシラノール基含有ガスに含まれるシラノール基の脱水縮合反応を促進するのに必要な量の金属触媒１８Ａを確保できる。

[0040] 本実施形態によれば、金属触媒含有ガスの供給（ステップＳ１０５ａ）の後、シラノール基含有ガスの供給（ステップＳ１０５ｃ）の前に、ＳＡＭ１７の表面に吸着した金属触媒１８Ａの少なくとも一部（好ましくは全部）を除去する。これにより、導電膜１２の表面に第２絶縁膜１８が堆積するのを抑制でき、第２絶縁膜１８の開口幅を拡大でき、基板１の配線抵抗を低減できる。

[0041] 第２絶縁膜１８の形成を阻害する成膜阻害膜として、ＳＡＭ１７に代えてグラフェン含有膜をステップＳ１０４で形成した場合にも、基板表面１ａに対してプラズマ化したガスを供給することで、グラフェン含有膜の表面に吸着した金属触媒１８Ａの少なくとも一部（好ましくは全部）を除去する。これにより、導電膜１２の表面に第２絶縁膜１８が堆積するのを抑制でき、第２絶縁膜１８の開口幅を拡大でき、基板１の配線抵抗を低減できる。

[0042] ステップＳ１０５ｂの処理条件の一例を下記に示す。

H_2ガスの流量：２００ｓｃｃｍ～３０００ｓｃｃｍ

Ａｒガスの流量：１００ｓｃｃｍ～６０００ｓｃｃｍ

H_2ガスとＡｒガスの混合ガスに占めるH_2ガスの割合：０体積％～９０体積％

プラズマ生成用の電源周波数：１０ＭＨｚ～６０ＭＨｚ

プラズマ生成用の電力：５０Ｗ～６００Ｗ

処理時間：２ｓｅｃ～１２０ｓｅｃ

処理温度：８０℃～３５０℃

処理圧力：５０Ｐａ～１２００Ｐａ。

[0043] ステップＳ１０５ｃは、図４Ｆ、図５Ｆ及び図６Ｆに示すように、基板表面１ａに対してシラノール基含有ガスを供給することを有する。絶縁膜１１の表面に吸着した金属触媒１８Ａが、シラノール基含有ガスに含まれるシラノール基の脱水縮合反応を促進する。その結果、導電膜１２の表面に対して絶縁膜１１の表面に選択的に第２絶縁膜１８が形成される。

[0044] ステップＳ１０５ｃの処理条件の一例を下記に示す。なお、ＴＰＳＯＬガスは、ＴＰＳＯＬの液体を気化して供給する。

ＴＰＳＯＬガスの流量：０．１ｇ／ｍｉｎ～０．５ｇ／ｍｉｎ

処理時間：３秒～１２０秒

処理温度：８０℃～３５０℃

処理圧力：１３３Ｐａ～１２００Ｐａ。

[0045] ステップＳ１０５において、金属触媒含有ガスの供給（ステップＳ１０５ａ）の後、シラノール基含有ガスの供給（ステップＳ１０５ｃ）の前に、導電膜１２の表面にＳＡＭ１７が残っていることが好ましい。残ったＳＡＭ１７が、シラノール基含有ガスの吸着を阻害できる。また、残ったＳＡＭ１７は、ステップＳ１０６においても役に立つ。

[0046] ところで、図示しないが、ＳＡＭ１７のブロック性能は完全ではなく、第２絶縁膜１８は絶縁膜１１の表面から横にはみ出してしまい、導電膜１２の表面の一部を覆ってしまうことがある。そうすると、第２絶縁膜１８の開口

幅が狭くなってしまい、基板１の配線抵抗が高くなってしまう。そこで、基板処理方法は、ステップＳ１０６を有してもよい。

[0047] ステップＳ１０６は、第２絶縁膜１８の一部を第２絶縁膜１８の別の一部に対して優先的にエッチングすることを有する。第２絶縁膜１８の一部は、導電膜１２の表面に堆積した部位を含み、ＳＡＭ１７の一部を含む。それゆえ、第２絶縁膜１８の一部は、第２絶縁膜１８の別の一部に比べて、欠陥が多く、エッチング速度が速い。

[0048] 第２絶縁膜１８の形成を阻害する成膜阻害膜として、ＳＡＭ１７に代えて、グラフェン含有膜などをステップＳ１０４で形成した場合にも、第２絶縁膜１８の一部は、第２絶縁膜１８の別の一部に比べて、エッチング速度が速い。成膜阻害膜の近傍の第２絶縁膜（第２絶縁膜１８の一部）は、成膜阻害膜の影響を受けて成長が阻害され、薄膜化または低密度化するからである。

[0049] ステップＳ１０６は、図３に示すように、例えば、フッ素含有ガスの供給（ステップＳ１０６ａ）と、H_2Oガスの供給（ステップＳ１０６ｂ）と、プラズマ化したガスの供給（ステップＳ１０６ｃ）と、を有する。ステップＳ１０６は、ステップＳ１０６ｂとステップＳ１０６ｃを設定回数（Ｍ回）実施することを有する。Ｍは２以上の整数であってもよく、上記ステップＳ１０６ｂ～Ｓ１０６ｃが複数回繰り返し実施されてもよい。また、ステップＳ１０６は、ステップＳ１０６ａを１回実施することと、ステップＳ１０６ｂとステップＳ１０６ｃをＭ回実施することと、を設定回数（Ｌ回）実施することを有する。Ｌは２以上の整数であってもよく、上記ステップＳ１０６ａ～Ｓ１０６ｃが複数回繰り返し実施されてもよい。

[0050] ステップＳ１０６ａは、図示しないが、第２絶縁膜１８の表面にフッ素含有ガスを供給することで、第２絶縁膜１８の表面にフッ素含有層を形成することを有する。フッ素含有層は、第２絶縁膜１８の表面だけではなく、ＳＡＭ１７の表面にも堆積してもよい。なお、第２絶縁膜１８の表面にフッ素含有層を形成する代わりに、第２絶縁膜１８の表面にフッ素を吸着させてもよい。

[0051] フッ素含有ガスは、例えばＨＦガスとNH_3ガスの混合ガスである。ＨＦガスとNH_3ガスの混合ガスと第２絶縁膜１８との反応により、フッ素含有層が形成される。第２絶縁膜１８がケイ素（Ｓｉ）と酸素（Ｏ）を含む膜である場合、フッ素含有層はケイフッ化アンモニウム（$(NH_4)_2SiF_6$）を含む。

[0052] フッ素含有層は、ステップＳ１０６ｂ～Ｓ１０６ｃにおいて第２絶縁膜１８の不要な部位（導電膜１２の表面に堆積する部位）をエッチングできる程度に形成されればよい。フッ素含有層の形成が進み過ぎないように、ステップＳ１０６ａはステップＳ１０６ｂ～Ｓ１０６ｃに比べて低温で実施されることが好ましい。ステップＳ１０６ａにおける基板１の温度は、例えば５０℃～１００℃である。

[0053] なお、フッ素含有ガスは、本実施形態ではＨＦガスとNH_3ガスの混合ガスであるが、NH_3ガスを含まなくてもよく、ＨＦガスのみを含んでもよい。この場合、第２絶縁膜１８の表面にフッ素含有層を形成する代わりに、第２絶縁膜１８の表面にフッ素を吸着することができる。

[0054] ステップＳ１０６ａの処理条件の一例を下記に示す。

ＨＦガスの流量：１０ｓｃｃｍ～１００ｓｃｃｍ

NH_3ガスの流量：１０ｓｃｃｍ～１００ｓｃｃｍ

処理時間：０．０５秒～１００秒

処理温度：５０℃～１００℃

処理圧力：１３３Ｐａ～１２００Ｐａ。

[0055] ステップＳ１０６ｂは、第２絶縁膜１８の表面にH_2Oガスを供給することでフッ化水素を生成することを有する。フッ化水素は、フッ素含有層とH_2Oガスの反応によって生成する。なお、フッ素含有層の代わりに、第２絶縁膜１８の表面に吸着したフッ素とH_2Oガスの反応によってフッ化水素を生成することも可能である。ステップＳ１０６ｂにおいてH_2Oガスに加えてH_2O_2ガスを使用してもよい。ステップＳ１０６ｂではH_2Oガスをプラズマ化しないことが好ましい。酸素プラズマの発生を防止でき、導電膜１２の酸化を防

止できる。

[0056] ステップＳ１０６ｂの処理条件の一例を下記に示す。

H_2Oガスの流量：１０ｓｃｃｍ～５００ｓｃｃｍ

処理時間：０．１ｓｅｃ～１２０ｓｅｃ

処理温度：８０℃～３５０℃

処理圧力：５０Ｐａ～１２００Ｐａ。

[0057] ステップＳ１０６ｃは、第２絶縁膜１８の表面にプラズマ化したガスを供給することを有する。ステップＳ１０６ｂとステップＳ１０６ｃを順番に実施することで、H_2Oガスのプラズマ化を防止でき、酸素プラズマの発生を防止でき、導電膜１２の酸化を防止できる。

[0058] ステップＳ１０６ｃにおいてプラズマ化するガスは、酸素プラズマの発生を防止すべく、酸素系ガスを含まないことが好ましい。プラズマ化するガスは、例えばH_2ガス、希ガス、又はH_2ガスと希ガスの混合ガスである。希ガスは、例えばＡｒガス又はＨｅガスである。プラズマは、フッ素含有層の分解又はフッ素の脱離を促進し、フッ化水素の生成を促進する。これにより、フッ化水素による第２絶縁膜１８のエッチングを促進できる。

[0059] 本実施形態によれば、第２絶縁膜１８の一部を第２絶縁膜１８の別の一部に対して優先的にエッチングする。第２絶縁膜１８の不要な部位（導電膜１２の表面に堆積する部位）はエッチングされるのに対し、第２絶縁膜１８の必要な部位（絶縁膜１１の表面に堆積する部位）はほとんどエッチングされない。それゆえ、第２絶縁膜１８の不要な部位を選択的に除去できる。

[0060] ステップＳ１０６ｃの処理条件の一例を下記に示す。

H_2ガスの流量：２００ｓｃｃｍ～３０００ｓｃｃｍ

Ａｒガスの流量：１００ｓｃｃｍ～６０００ｓｃｃｍ

H_2ガスとＡｒガスの混合ガスに占めるH_2ガスの割合：０体積％～９０体積％

プラズマ生成用の電源周波数：１０ＭＨｚ～６０ＭＨｚ

プラズマ生成用の電力：５０Ｗ～６００Ｗ

処理時間：２ｓｅｃ～１２０ｓｅｃ

処理温度：８０℃～３５０℃

処理圧力：５０Ｐａ～１２００Ｐａ。

[0061] ステップＳ１０６ｄは、ステップＳ１０６ｂ～Ｓ１０６ｃを設定回数（Ｍ回）実施したか否かをチェックすることを有する。実施回数が設定回数（Ｍ回）に達していない場合、第２絶縁膜１８のエッチングが不足しているので、ステップＳ１０６ｂ～Ｓ１０６ｃが再度実施される。一方、実施回数が設定回数（Ｍ回）に達している場合、第２絶縁膜１８のエッチングが十分であるので、ステップＳ１０６ｅ以降の処理が行われる。

[0062] ステップＳ１０６ｄにおける設定回数（Ｍ回）は、例えば１回～５０回であり、好ましくは２回～５０回である。Ｍが２以上の整数である場合、ステップＳ１０６ｂ～Ｓ１０６ｃが複数回繰り返し行われる。フッ素含有層の分解又はフッ素の脱離を徐々に進めることができ、フッ化水素を長時間に亘って生成できる。その結果、第２絶縁膜１８の開口幅を拡大でき、基板１の配線抵抗を低減できる。

[0063] ステップＳ１０６ｅは、ステップＳ１０６ａを１回実施することと、ステップＳ１０６ｂ～Ｓ１０６ｃをＭ回実施することと、を設定回数（Ｌ回）実施したか否かをチェックすることを有する。実施回数が設定回数（Ｌ回）に達していない場合、第２絶縁膜１８のエッチングが不足しているので、ステップＳ１０６ａ～Ｓ１０６ｃが再度実施される。一方、実施回数が設定回数（Ｌ回）に達している場合、第２絶縁膜１８のエッチングが十分であるので、ステップＳ１０７以降の処理が行われる。

[0064] ステップＳ１０６ｅにおける設定回数（Ｌ回）は、例えば１回～５０回であり、好ましくは２回～５０回である。Ｌが２以上の整数である場合、ステップＳ１０６ａ～Ｓ１０６ｃが複数回繰り返し行われる。フッ素含有層１９を再生でき、フッ化水素を長時間に亘って生成できる。その結果、第２絶縁膜１８の開口幅を拡大でき、基板１の配線抵抗を低減できる。この場合配線抵抗は、層間を貫通するビア配線抵抗を含み、開口幅を拡大することでビア

良品歩留まりも改善できる。

[0065] ステップＳ１０７は、ステップＳ１０４～Ｓ１０６を設定回数（Ｎ回）実施したか否かをチェックすることを有する。実施回数が設定回数に達していない場合、第２絶縁膜１８の膜厚が目標膜厚に達していないので、ステップＳ１０４～Ｓ１０６が再度実施される。一方、実施回数が設定回数に達している場合、第２絶縁膜１８の膜厚が目標膜厚に達しているので、今回の処理が終了する。

[0066] 次に、図７を参照して、上記の成膜方法を実施する成膜装置１００について説明する。図７に示すように、成膜装置１００は、第１処理部２００Ａと、第２処理部２００Ｂと、第３処理部２００Ｃと、第４処理部２００Ｄと、搬送部４００と、制御部５００とを有する。第１処理部２００Ａは、図１のステップＳ１０２～Ｓ１０３を実施する。第２処理部２００Ｂは、図１のステップＳ１０４を実施する。第３処理部２００Ｃは、図１のステップＳ１０５を実施する。第４処理部２００Ｄは、図１のステップＳ１０６を実施する。第１処理部２００Ａと、第２処理部２００Ｂと、第３処理部２００Ｃと、第４処理部２００Ｄとは、同様の構造を有してもよいし、異なる構造を有してもよい。第１処理部２００Ａのみで、図１のステップＳ１０２～Ｓ１０６の全てを実施することも可能である。搬送部４００は、第１処理部２００Ａと第２処理部２００Ｂと第３処理部２００Ｃと第４処理部２００Ｄに対して、基板１を搬送する。制御部５００は、第１処理部２００Ａと第２処理部２００Ｂと第３処理部２００Ｃと第４処理部２００Ｄと搬送部４００を制御する。

[0067] 搬送部４００は、第１搬送室４０１と、第１搬送機構４０２とを有する。第１搬送室４０１の内部雰囲気は、大気雰囲気である。第１搬送室４０１の内部に、第１搬送機構４０２が設けられる。第１搬送機構４０２は、基板１を保持するアーム４０３を含み、レール４０４に沿って走行する。レール４０４は、キャリアＣの配列方向に延びている。

[0068] また、搬送部４００は、第２搬送室４１１と、第２搬送機構４１２とを有

する。第２搬送室４１１の内部雰囲気は、真空雰囲気である。第２搬送室４１１の内部に、第２搬送機構４１２が設けられる。第２搬送機構４１２は、基板１を保持するアーム４１３を含み、アーム４１３は、鉛直方向及び水平方向に移動可能に、且つ鉛直軸周りに回転可能に配置される。第２搬送室４１１には、異なるゲートバルブＧを介して第１処理部２００Ａと第２処理部２００Ｂと第３処理部２００Ｃと第４処理部２００Ｄが接続される。

[0069] 更に、搬送部４００は、第１搬送室４０１と第２搬送室４１１の間に、ロードロック室４２１を有する。ロードロック室４２１の内部雰囲気は、図示しない調圧機構により真空雰囲気と大気雰囲気との間で切り換えられる。これにより、第２搬送室４１１の内部を常に真空雰囲気に維持できる。また、第１搬送室４０１から第２搬送室４１１にガスが流れ込むのを抑制できる。第１搬送室４０１とロードロック室４２１の間、及び第２搬送室４１１とロードロック室４２１の間には、ゲートバルブＧが設けられる。

[0070] 制御部５００は、例えばコンピュータであり、ＣＰＵ（Central Processing Unit）等の演算部５０１と、メモリ等の記憶部５０２とを有する。記憶部５０２には、成膜装置１００において実行される各種の処理を制御するプログラムが格納される。制御部５００は、記憶部５０２に記憶されたプログラムを演算部５０１に実行させることにより、成膜装置１００の動作を制御する。制御部５００は、第１処理部２００Ａと第２処理部２００Ｂと第３処理部２００Ｃと第４処理部２００Ｄと搬送部４００とを制御し、上記の成膜方法を実施する。

[0071] 制御部５００は、ＣＰＵ、ＦＰＧＡ（Field Programmable Gate Array）又はＡＳＩＣ（Application Specific Integrated Circuit）等の電子回路を含み、メモリに格納された命令コードを実行することにより、または特殊用途向けに回路設計されることにより、本願明細書に記載の各種制御動作を実行する。

[0072] 次に、成膜装置１００の動作について説明する。先ず、第１搬送機構４０２が、キャリアＣから基板１を取り出し、取り出した基板１をロードロック

室４２１に搬送し、ロードロック室４２１から退出する。次に、ロードロック室４２１の内部雰囲気が大気雰囲気から真空雰囲気に切り換えられる。その後、第２搬送機構４１２が、ロードロック室４２１から基板１を取り出し、取り出した基板１を第１処理部２００Ａに搬送する。

[0073] 次に、第１処理部２００Ａが、ステップＳ１０２～Ｓ１０３を実施する。その後、第２搬送機構４１２が、第１処理部２００Ａから基板１を取り出し、取り出した基板１を第２処理部２００Ｂに搬送する。この間、基板１の周辺雰囲気を真空雰囲気に維持でき、基板１の意図しない酸化を抑制できる。

[0074] 次に、第２処理部２００Ｂが、ステップＳ１０４を実施する。その後、第２搬送機構４１２が、第２処理部２００Ｂから基板１を取り出し、取り出した基板１を第３処理部２００Ｃに搬送する。この間、基板１の周辺雰囲気を真空雰囲気に維持でき、ＳＡＭ１７のブロック性能の低下を抑制できる。

[0075] 次に、第３処理部２００Ｃが、ステップＳ１０５を実施する。その後、第２搬送機構４１２が、第３処理部２００Ｃから基板１を取り出し、取り出した基板１を第４処理部２００Ｄに搬送する。この間、基板１の周辺雰囲気を真空雰囲気に維持でき、基板１の意図しない酸化を抑制できる。

[0076] 次に、第４処理部２００Ｄが、ステップＳ１０６を実施する。その後、制御部５００は、ステップＳ１０４～Ｓ１０６を設定回数（Ｎ回）実施したか否かをチェックする。実施回数が設定回数に達していない場合、第２搬送機構４１２は、第４処理部２００Ｄから基板１を取り出し、取り出した基板１を第２処理部２００Ｂに搬送する。その後、制御部５００は、第２処理部２００Ｂと第３処理部２００Ｃと第４処理部２００Ｄと搬送部４００とを制御し、ステップＳ１０４～Ｓ１０６を再度実施する。

[0077] 一方、実施回数が設定回数（Ｎ回）に達している場合、第２搬送機構４１２が、第４処理部２００Ｄから基板１を取り出し、取り出した基板１をロードロック室４２１に搬送し、ロードロック室４２１から退出する。続いて、ロードロック室４２１の内部雰囲気が真空雰囲気から大気雰囲気に切り換えられる。その後、第１搬送機構４０２が、ロードロック室４２１から基板１

を取り出し、取り出した基板１をキャリアＣに収容する。そして、基板１の処理が終了する。

[0078] 次に、図８を参照して、第１処理部２００Ａについて説明する。なお、第２処理部２００Ｂと第３処理部２００Ｃと第４処理部２００Ｄは、第１処理部２００Ａと同様に構成されるので、図示及び説明を省略する。

[0079] 第１処理部２００Ａは、略円筒状の気密な処理容器２１０を備える。処理容器２１０の底壁の中央部には、排気室２１１が設けられている。排気室２１１は、下方に向けて突出する例えば略円筒状の形状を備える。排気室２１１には、例えば排気室２１１の側面において、排気配管２１２が接続されている。

[0080] 排気配管２１２には、圧力制御器２７１を介して排気源２７２が接続されている。圧力制御器２７１は、例えばバタフライバルブ等の圧力調整バルブを備える。排気配管２１２は、排気源２７２によって処理容器２１０内を減圧できるように構成されている。圧力制御器２７１と、排気源２７２とで、処理容器２１０内のガスを排出するガス排出機構２７０が構成される。

[0081] 処理容器２１０の側面には、搬送口２１５が設けられている。搬送口２１５は、ゲートバルブＧによって開閉される。処理容器２１０内と第２搬送室４１１（図７参照）との間における基板１の搬入出は、搬送口２１５を介して行われる。

[0082] 処理容器２１０内には、基板１を保持する保持部であるステージ２２０が設けられている。ステージ２２０は、基板表面１ａを上に向けて、基板１を水平に保持する。ステージ２２０は、平面視で略円形状に形成されており、支持部材２２１によって支持されている。ステージ２２０の表面には、例えば直径が３００ｍｍの基板１を載置するための略円形状の凹部２２２が形成されている。凹部２２２は、基板１の直径よりも僅かに大きい内径を有する。凹部２２２の深さは、例えば基板１の厚さと略同一に構成される。ステージ２２０は、例えば窒化アルミニウム（ＡｌＮ）等のセラミックス材料により形成されている。また、ステージ２２０は、ニッケル（Ｎｉ）等の金属材

料により形成されていてもよい。なお、凹部２２２の代わりにステージ２２０の表面の周縁部に基板１をガイドするガイドリングを設けてもよい。

[0083] ステージ２２０には、例えば接地された下部電極２２３が埋設される。下部電極２２３の下方には、加熱機構２２４が埋設される。加熱機構２２４は、制御部５００（図７参照）からの制御信号に基づいて電源部（図示せず）から給電されることによって、ステージ２２０に載置された基板１を設定温度に加熱する。ステージ２２０の全体が金属によって構成されている場合には、ステージ２２０の全体が下部電極として機能するので、下部電極２２３をステージ２２０に埋設しなくてよい。ステージ２２０には、ステージ２２０に載置された基板１を保持して昇降するための複数本（例えば３本）の昇降ピン２３１が設けられている。昇降ピン２３１の材料は、例えばアルミナ（Al_2O_3）等のセラミックスや石英等であってよい。昇降ピン２３１の下端は、支持板２３２に取り付けられている。支持板２３２は、昇降軸２３３を介して処理容器２１０の外部に設けられた昇降機構２３４に接続されている。

[0084] 昇降機構２３４は、例えば排気室２１１の下部に設置されている。ベローズ２３５は、排気室２１１の下面に形成された昇降軸２３３用の開口部２１９と昇降機構２３４との間に設けられている。支持板２３２の形状は、ステージ２２０の支持部材２２１と干渉せずに昇降できる形状であってもよい。昇降ピン２３１は、昇降機構２３４によって、ステージ２２０の表面の上方と、ステージ２２０の表面の下方との間で、昇降自在に構成される。

[0085] 処理容器２１０の天壁２１７には、絶縁部材２１８を介してガス供給部２４０が設けられている。ガス供給部２４０は、上部電極を成しており、下部電極２２３に対向している。ガス供給部２４０には、整合器２５１を介して高周波電源２５２が接続されている。高周波電源２５２から上部電極（ガス供給部２４０）に４５０ｋＨｚ～１００ＭＨｚの高周波電力を供給することによって、上部電極（ガス供給部２４０）と下部電極２２３との間に高周波電界が生成され、容量結合プラズマが生成する。プラズマを生成するプラズ

マ生成部２５０は、整合器２５１と、高周波電源２５２と、を含む。なお、プラズマ生成部２５０は、容量結合プラズマに限らず、誘導結合プラズマなど他のプラズマを生成するものであってもよい。なお、プラズマを生成しない工程（例えばステップＳ１０４）では、ガス供給部２４０が上部電極を成すことは不要であり、下部電極２２３も不要である。

[0086] ガス供給部２４０は、中空状のガス供給室２４１を備える。ガス供給室２４１の下面には、処理容器２１０内へ処理ガスを分散供給するための多数の孔２４２が例えば均等に配置されている。ガス供給部２４０における例えばガス供給室２４１の上方には、加熱機構２４３が埋設されている。加熱機構２４３は、制御部５００からの制御信号に基づいて電源部（図示せず）から給電されることによって、設定温度に加熱される。

[0087] ガス供給室２４１には、ガス供給路２６１を介して、ガス供給機構２６０が接続される。ガス供給機構２６０は、ガス供給路２６１を介してガス供給室２４１に、図１のステップＳ１０２～Ｓ１０６の少なくとも１つで用いられるガスを供給する。ガス供給機構２６０は、図示しないが、ガスの種類毎に、個別配管と、個別配管の途中に設けられる開閉バルブと、個別配管の途中に設けられる流量制御器とを含む。開閉バルブが個別配管を開くと、供給源からガス供給路２６１にガスが供給される。その供給量は流量制御器によって制御される。一方、開閉バルブが個別配管を閉じると、供給源からガス供給路２６１へのガスの供給が停止される。

[0088] ［実施例］

次に、実験データについて説明する。先ず表１を参照して、例１～例３について説明する。例１～例３では、基板表面の異なる領域にＬｏｗ－ｋ膜とＣｕ膜を有する基板を準備し、表１に示す条件で基板の処理を行った。例１～例２が比較例であり、例３が実施例である。

[0089]

[表1]

		例1	例2	例3
条件	S102	plasma(H_2+N_2): 15 s, O_2: 30 s, PFBA		
	S103	plasmaH_2: 30 s		
	S104	HT: 60 s		
	S105a	TMA: 10 s		
	S105b	なし		plasmaH_2: 30 s
	S105c	TPSOL: 15 s		
	S105d	K=1		
	S106a	なし	(HF+NH_3): 7 s	なし
	S106b	H_2O: 10 s		
	S106c	plasmaH_2: 30 s		
	S106d	M=6	M=3	
	S107	N=2	N=3	N=2
SiO膜	膜厚 [nm]	12.7	12.3	–
	開口幅 [nm]	0	12.42	11.18

[0090] 例１～例３において、ステップＳ１０２～Ｓ１０４は同じ条件に設定した。ステップＳ１０２では、H_2ガスとN_2ガスを含むプラズマ化した混合ガスを１５秒間供給し、次にO_2ガスを３０秒間供給し、次にＰＦＢＡガスを供給した。ステップＳ１０３では、プラズマ化したH_2ガスを３０秒間供給した。ステップＳ１０４では、ＨＴガスを６０秒間供給することで、ＳＡＭをＣｕ膜の表面に選択的に形成した。

[0091] 例１では、上記ステップＳ１０２～Ｓ１０４の後に、ステップＳ１０５ａとＳ１０５ｃを行ない、その後、ステップＳ１０６ｂとＳ１０６ｃを６回繰

り返し行った。ステップＳ１０５ａでは、ＴＭＡガスを１０秒間供給した。ステップＳ１０５ｃでは、ＴＰＳＯＬガスを１５秒間供給した。ステップＳ１０６ｂでは、H_2Oガスを１０秒間供給した。ステップＳ１０６ｃでは、プラズマ化したH_2ガスを３０秒間供給した。ステップＳ１０５ｂとステップＳ１０６ａは、行わなかった。例１において、ステップＳ１０６ｄの設定回数（Ｍ回）は６回であって、ステップＳ１０７の設定回数（Ｎ回）は２回であった。なお、ステップＳ１０６ａを行わなかったので、ステップＳ１０６ｅの設定回数（Ｌ回）は０回であった。

[0092] 例２では、上記ステップＳ１０２～Ｓ１０４の後に、ステップＳ１０５ａとＳ１０５ｃを行ない、その後、ＨＦガスとNH_3ガスの混合ガスを用いてステップＳ１０６ａを行い、続いてステップＳ１０６ｂとＳ１０６ｃを３回繰り返し行った。ステップＳ１０６ａでは、ＨＦガスとNH_3ガスの混合ガスを７秒間供給した。ステップＳ１０５ｂは、行わなかった。例２において、ステップＳ１０６ｄの設定回数（Ｍ回）は３回であって、ステップＳ１０６ｅの設定回数（Ｌ回）は１回であって、ステップＳ１０７の設定回数（Ｎ回）は３回であった。

[0093] なお、例２においてステップＳ１０７の設定回数（Ｎ回）を３回に設定したのは、例２で得られるＳｉＯ膜の膜厚を例１及び例３で得られるＳｉＯ膜の膜厚と同程度にするためである。

[0094] 例３では、上記ステップＳ１０２～Ｓ１０４の後に、ステップＳ１０５ａ、Ｓ１０５ｂ及びＳ１０５ｃを行なった。ステップＳ１０５ｂでは、プラズマ化したH_2ガスを３０秒間供給した。ステップＳ１０６ａ、Ｓ１０６ｂ及びＳ１０６ｃは、行わなかった。例３において、ステップＳ１０７の設定回数（Ｎ回）は２回であった。

[0095] 表１において例１と例２と例３で得られたＳｉＯ膜の開口幅を比較すれば明らかなように、ステップＳ１０５ａの後であってＳ１０５ｃの前にＳ１０５ｂを実施すれば、Ｓ１０６を実施しなくても、十分な開口幅を得られることが分かる。

[0096] また、表１において例１と例２で得られたＳｉＯ膜の開口幅を比較すれば明らかなように、ステップＳ１０６ａ、Ｓ１０６ｂ及びＳ１０６ｃを全て実施することで、ＳｉＯ膜の開口幅を広げられることが分かる。

[0097] 次に、例４～例５について説明する。例４～例５では、シリコンウェハの表面全体にＣｕ膜を形成した基板を準備し、表２に示す条件で基板の処理を行った。例４～例５は、参考例である。例４ではステップＳ１０２～Ｓ１０４のみを行なったのに対し、例５ではステップＳ１０２～Ｓ１０４に続いてＳ１０５ａ及びＳ１０５ｂを行った。

[0098] [表2]

		例4	例5
条件	S102	plasma(H_2+N_2): 15 s, O_2: 30 s, PFBA	
	S103	plasmaH_2: 30 s	
	S104	HT: 60 s	
	S105a	なし	TMA: 10 s
	S105b	なし	plasmaH_2: 30 s

[0099] 例４～例５で得られた基板表面のＸＰＳ（Ｘ線光電子分光法）スペクトルを図９に示す。図９から、Ｓ１０５ｂを行った後も、ＳＡＭに含まれるＳ２ｐのピークが観察でき、ＳＡＭが残っていることが分かる。

[0100] 以上、本開示に係る成膜方法及び成膜装置の実施形態について説明したが、本開示は上記実施形態などに限定されない。特許請求の範囲に記載された範疇内において、各種の変更、修正、置換、付加、削除、及び組み合わせが可能である。それらについても当然に本開示の技術的範囲に属する。

[0101] 本出願は、２０２３年６月２８日に日本国特許庁に出願した特願２０２３－１０５８５３号に基づく優先権を主張するものであり、特願２０２３－１０５８５３号の全内容を本出願に援用する。

符号の説明

[0102] １　　基板

１ａ　基板表面

１１　絶縁膜（第１膜）

１２　導電膜（第２膜）

１７　ＳＡＭ（自己組織化単分子膜）

１８　第２絶縁膜（対象膜）

請求の範囲

[請求項1] （Ａ）第１膜と、前記第１膜とは異なる材料で形成される第２膜とを表面の異なる領域に有する基板を準備することと、

（Ｂ）対象膜の形成を阻害する成膜阻害膜を、前記第１膜の表面に対して前記第２膜の表面に選択的に形成することと、

（Ｃ）前記成膜阻害膜を用いて前記第２膜の表面に対して前記第１膜の表面に選択的に前記対象膜を形成することと、

を有し、

前記対象膜は、少なくともケイ素（Ｓｉ）と酸素（Ｏ）を含み、

前記（Ｃ）は、

（Ｃａ）前記基板の表面に対して金属触媒含有ガスを供給することで、前記第１膜の表面に金属触媒を吸着することと、

（Ｃｂ）前記（Ｃａ）の後に、前記基板の表面に対してプラズマ化したガスを供給することで、前記（Ｃａ）において前記成膜阻害膜の表面に吸着した前記金属触媒の少なくとも一部を除去することと、

（Ｃｃ）前記（Ｃｂ）の後に、前記基板の表面に対してシラノール基含有ガスを供給することと、

を有する、成膜方法。

[請求項2] 前記第１膜は絶縁膜であり、前記第２膜は導電膜である、請求項１に記載の成膜方法。

[請求項3] 前記成膜阻害膜は自己組織化単分子膜である、請求項１又は２に記載の成膜方法。

[請求項4] 前記成膜阻害膜はグラフェン含有膜である、請求項１又は２に記載の成膜方法。

[請求項5] 前記（Ｃｂ）の後であって前記（Ｃｃ）の前に、前記第２膜の表面に前記自己組織化単分子膜が残っている、請求項３に記載の成膜方法。

[請求項6] 前記（Ｃａ）と前記（Ｃｂ）と前記（Ｃｃ）を複数回繰り返し行う

、請求項１又は２に記載の成膜方法。

[請求項7] 前記（Ｃｂ）においてプラズマ化するガスは、H_2ガス、希ガス、又はH_2ガスと希ガスの混合ガスを含む、請求項１又は２に記載の成膜方法。

[請求項8] 前記（Ｂ）と前記（Ｃ）を複数回繰り返し行う、請求項１又は２に記載の成膜方法。

[請求項9] （Ｄ）前記（Ｃ）の後に、前記第２膜の表面から横にはみ出した前記対象膜をエッチングすることをさらに有する、請求項１又は２に記載の成膜方法。

[請求項10] 前記（Ｂ）と前記（Ｃ）と前記（Ｄ）を複数回繰り返し行う、請求項９に記載の成膜方法。

[請求項11] 処理容器と、

前記処理容器の内部で前記基板を保持する保持部と、

前記処理容器の内部にガスを供給するガス供給機構と、

前記処理容器の内部に供給するガスをプラズマ化するプラズマ生成部と、

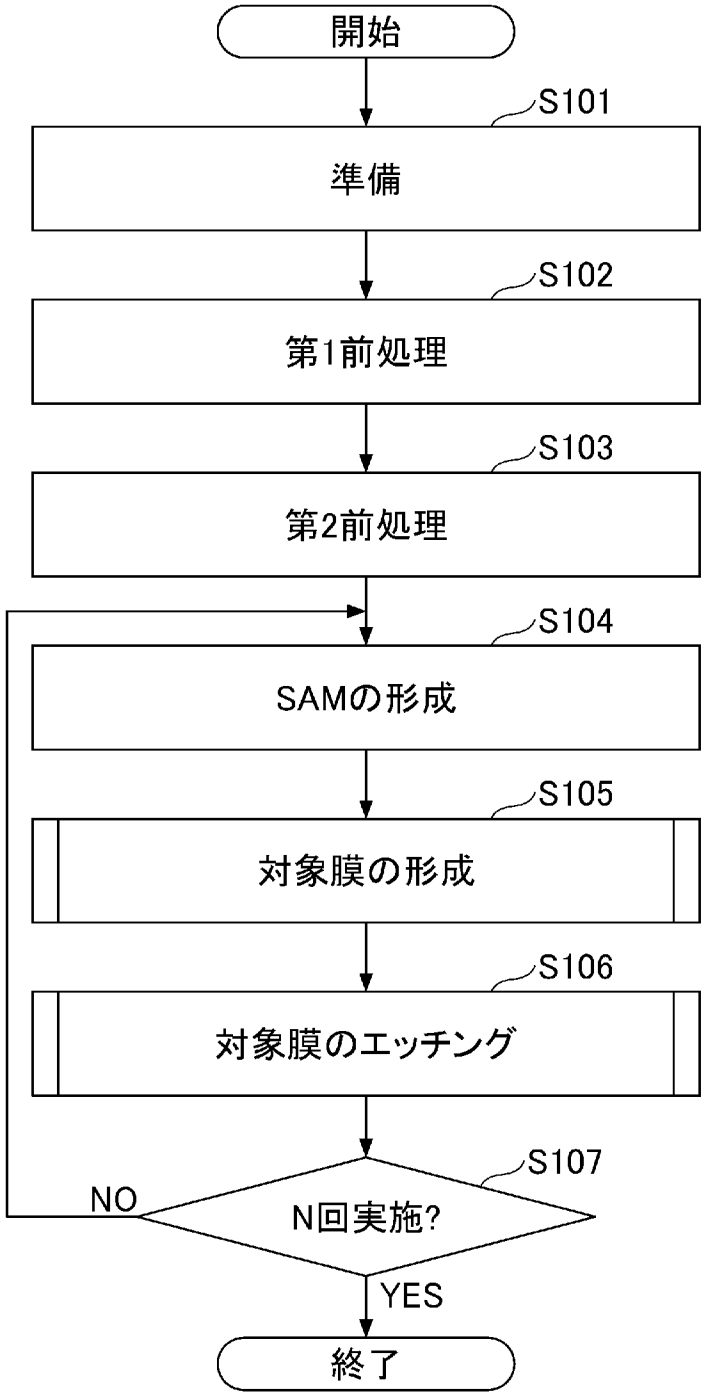
前記処理容器の内部からガスを排出するガス排出機構と、

前記処理容器に対して前記基板を搬入出する搬送機構と、

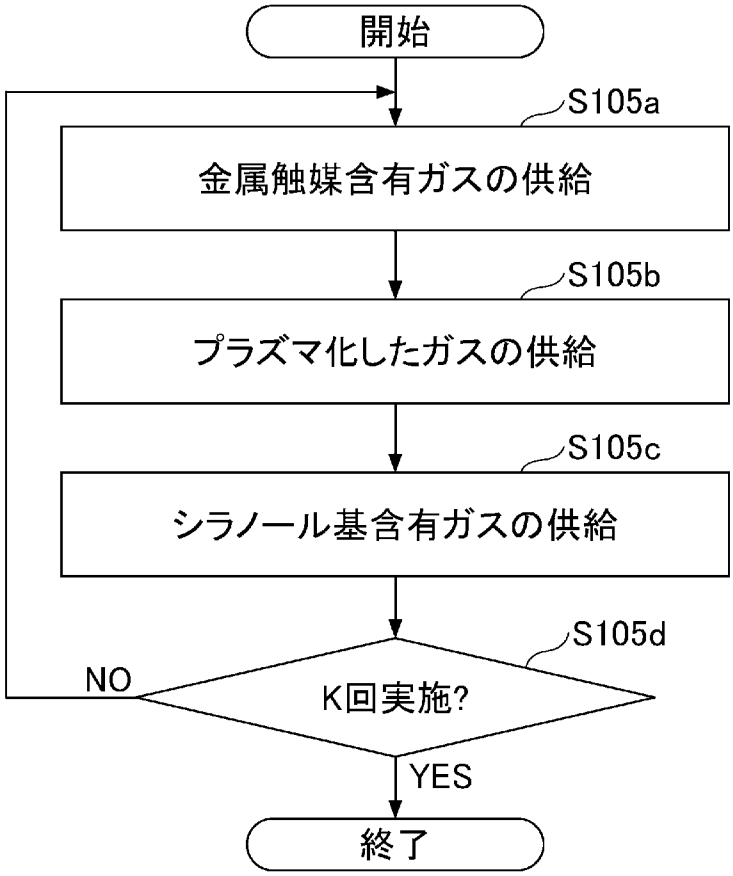
前記ガス供給機構、前記プラズマ生成部、前記ガス排出機構及び前記搬送機構を制御し、請求項１又は２に記載の成膜方法を実施する制御部と、

を備える、成膜装置。

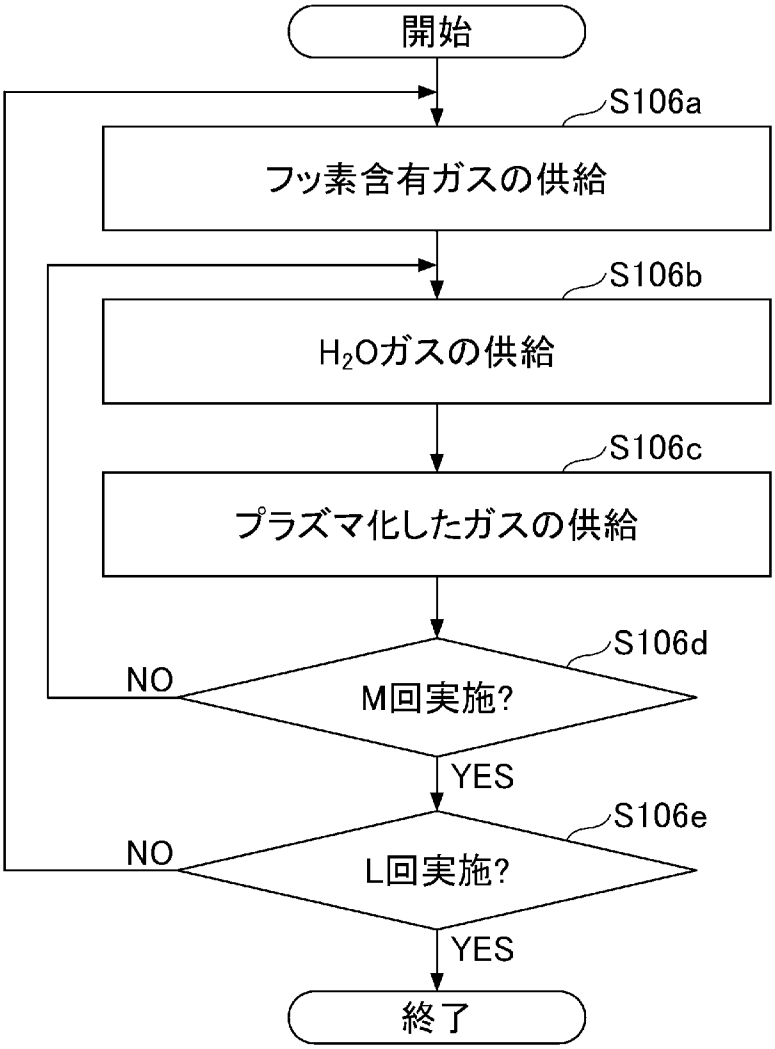
[図1]


開始
S101
準備
S102
第1前処理
S103
第2前処理
S104
SAMの形成
S105
対象膜の形成
S106
対象膜のエッチング
S107
N回実施?
NO
YES
終了

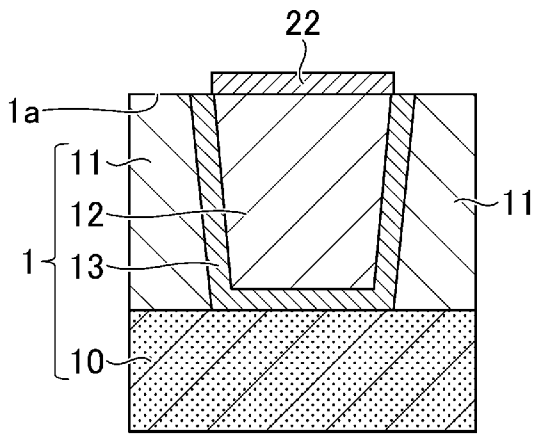
[図2]


開始
S105a
金属触媒含有ガスの供給
S105b
プラズマ化したガスの供給
S105c
シラノール基含有ガスの供給
S105d
K回実施?
NO
YES
終了

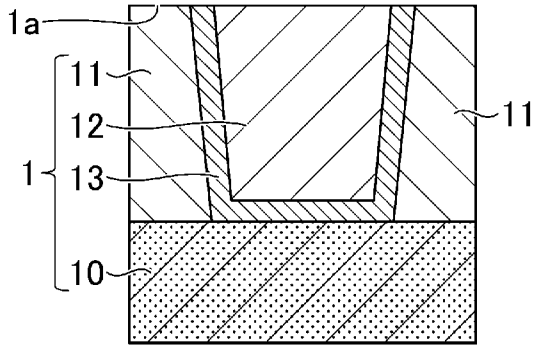
[図3]


開始
S106a
フッ素含有ガスの供給
S106b
H_2Oガスの供給
S106c
プラズマ化したガスの供給
S106d
NO
M回実施?
YES
S106e
NO
L回実施?
YES
終了

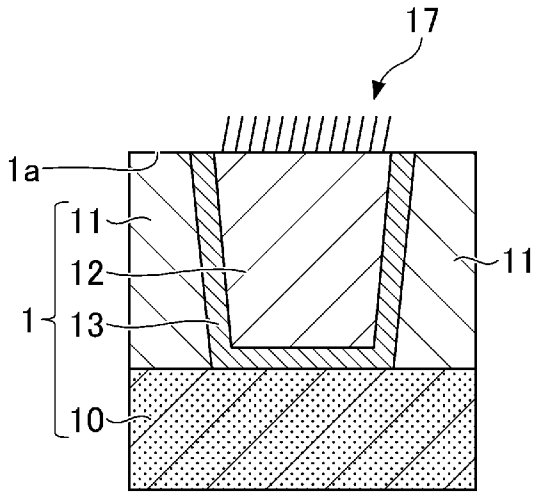
[図4A]


22
1a
11
12
13
1
10
11

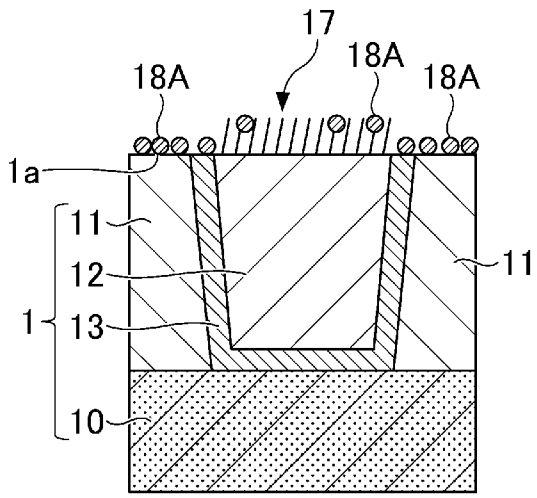
[図4B]


1a
11
12
1
13
10
11

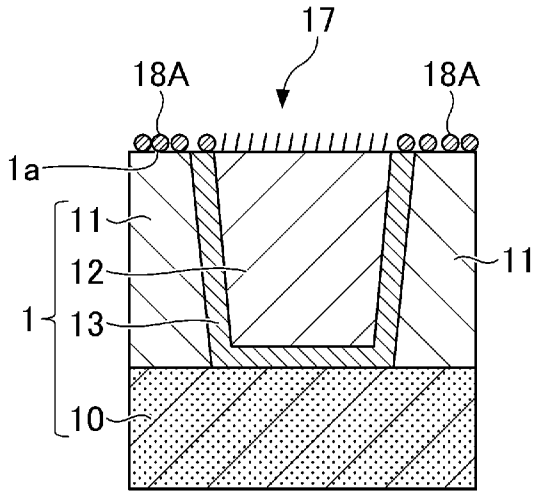
[図4C]


17
1a
11
12
1
13
10
11

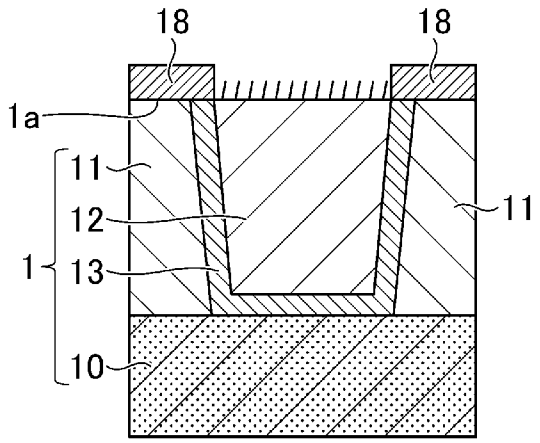
[図4D]


17
18A
18A
18A
1a
11
12
1
13
10
11

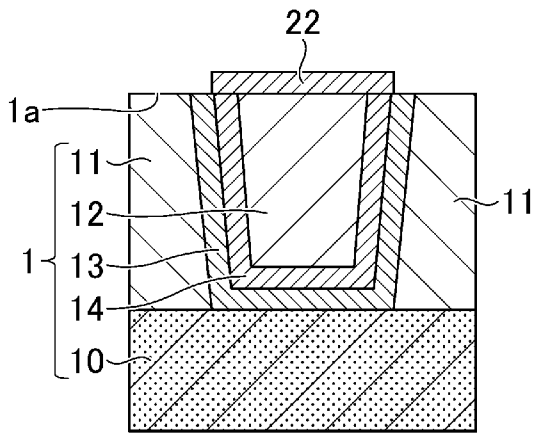
[図4E]


17
18A
18A
1a
11
12
1
13
10
11

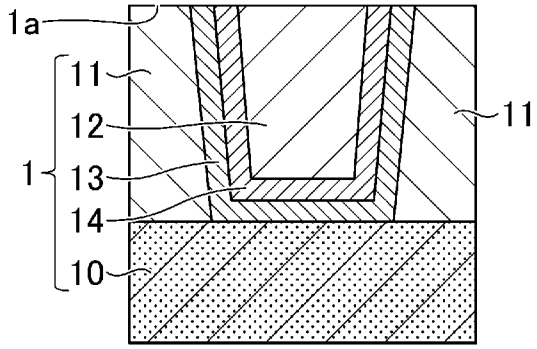
[図4F]


18
18
1a
11
12
1
13
10
11

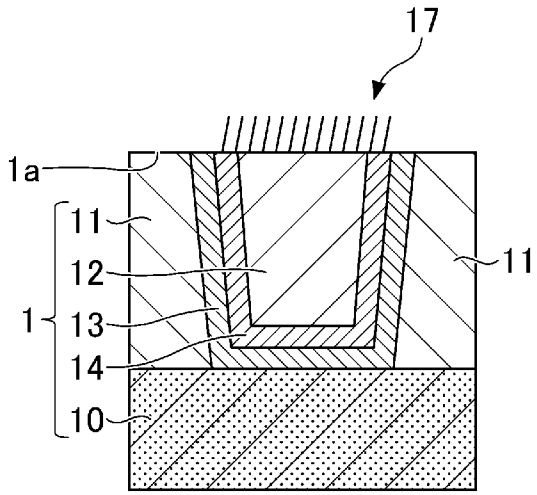
[図5A]


22
1a
11
12
1
13
14
10
11

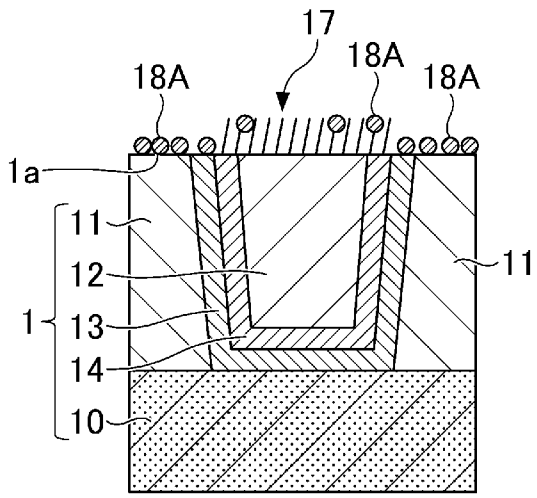
[図5B]


1a
11
12
1
13
14
10
11

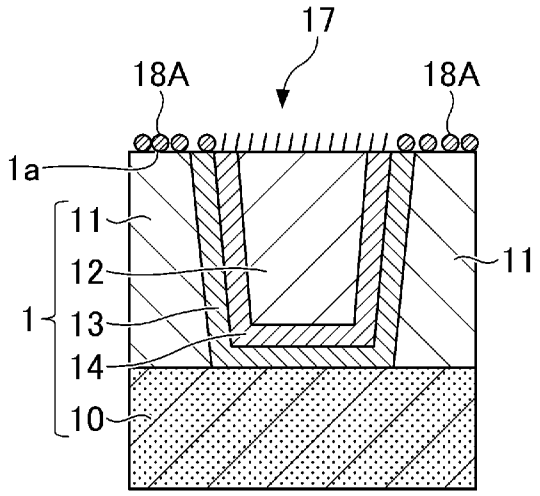
[図5C]


17
1a
11
12
1
13
14
10
11

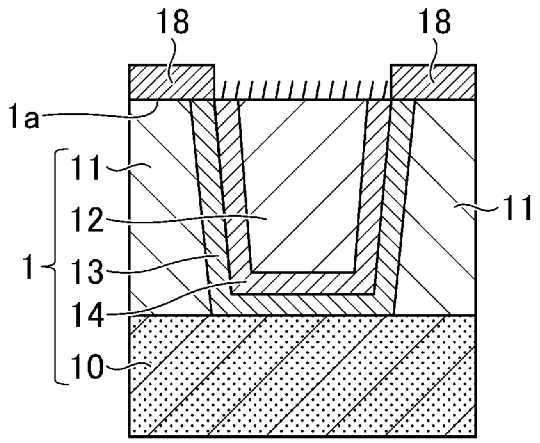
[図5D]


17
18A
18A
18A
1a
11
12
1
13
14
10
11

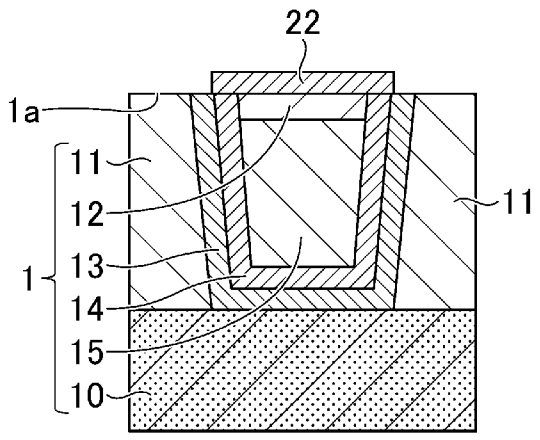
[図5E]


17
18A
18A
1a
11
12
13
14
10
1
11

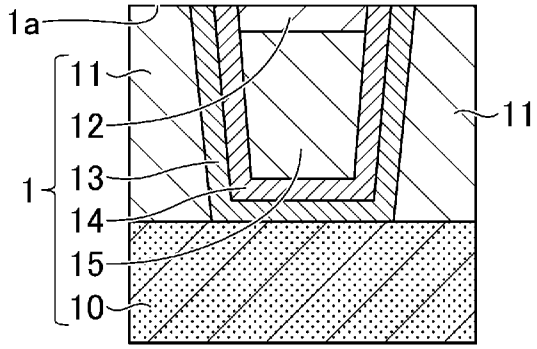
[図5F]


18
18
1a
11
12
13
14
10
1
11

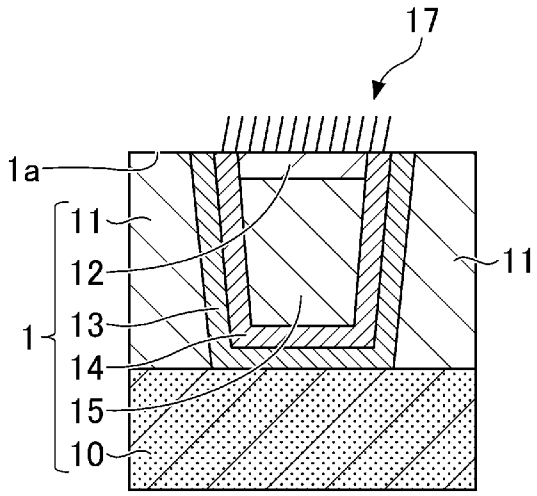
[図6A]


22
1a
11
12
13
14
15
10
1
11

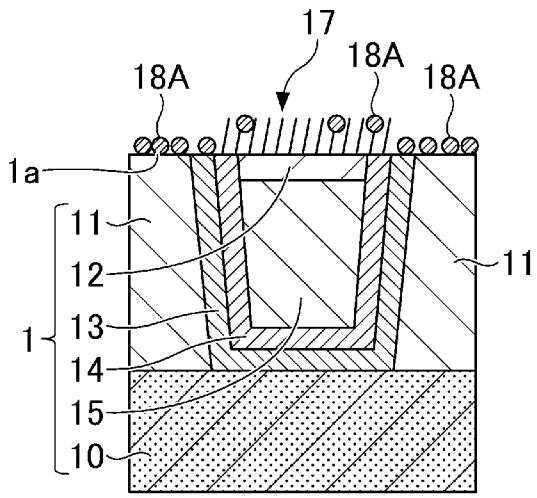
[図6B]


1a
11
12
13
1
14
15
10
11

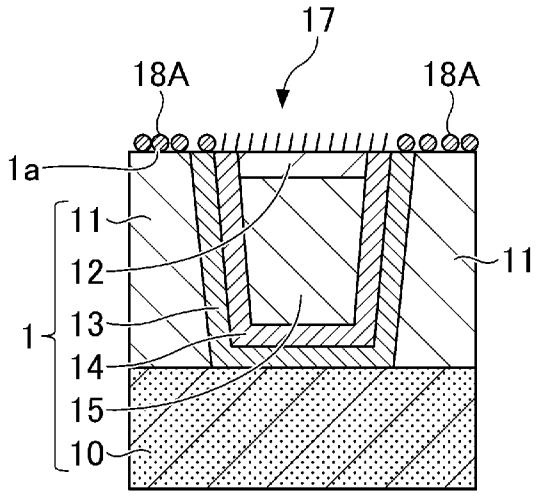
[図6C]


17
1a
11
12
13
1
14
15
10
11

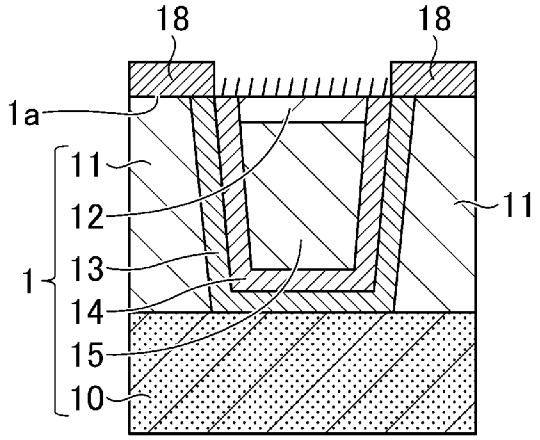
[図6D]


17
18A
18A
18A
1a
11
12
13
1
14
15
10
11

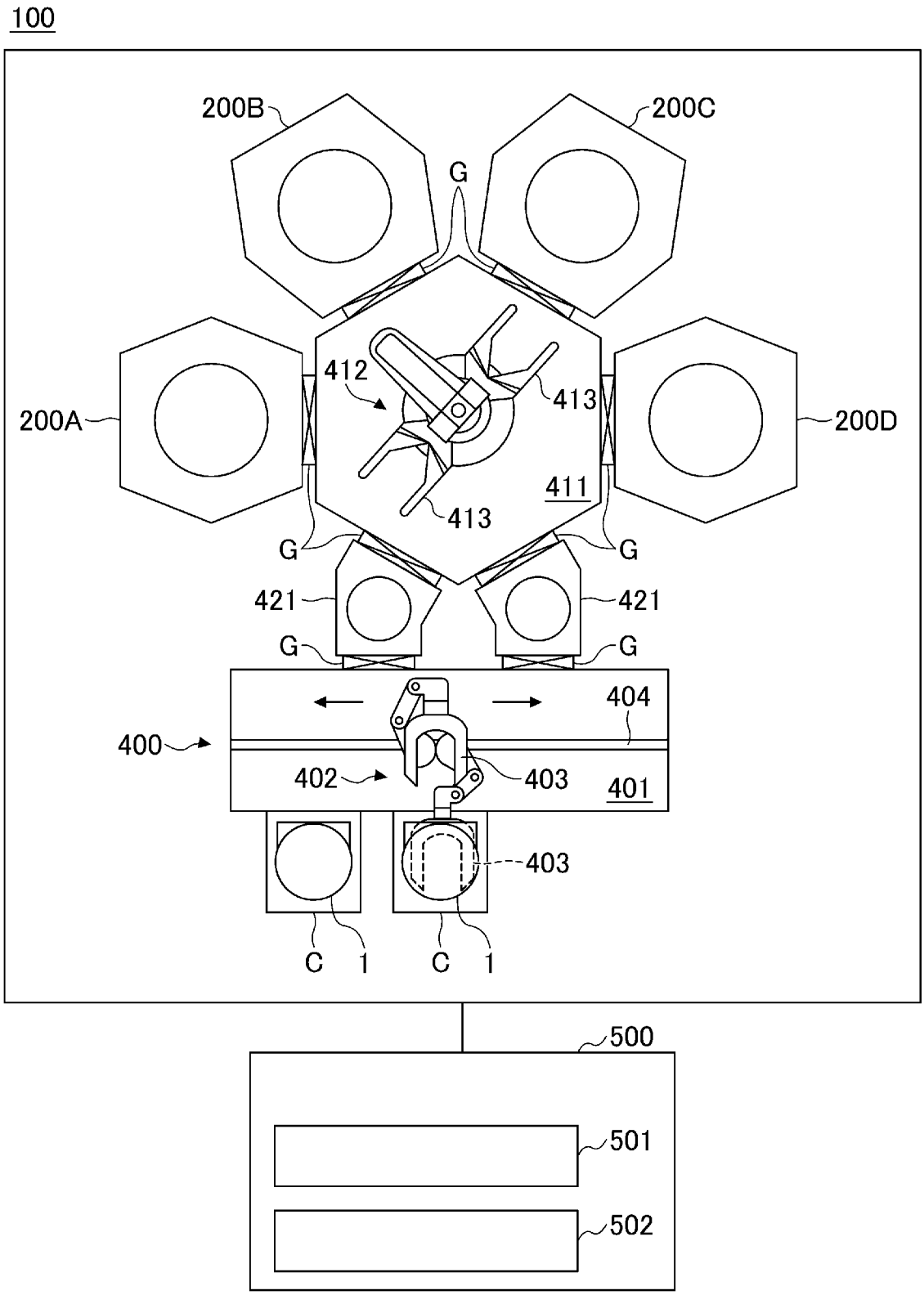
[図6E]



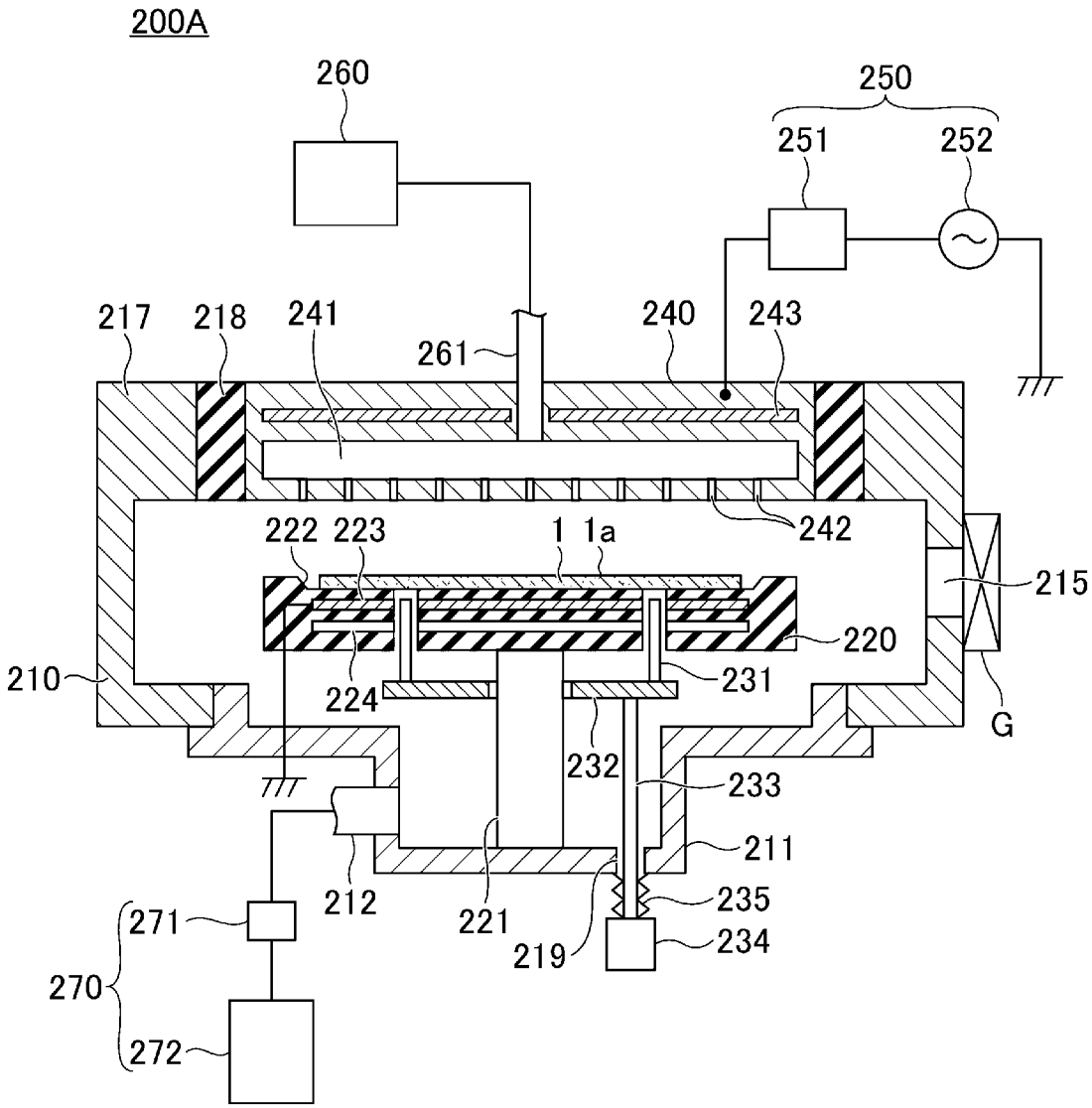
[図6F]



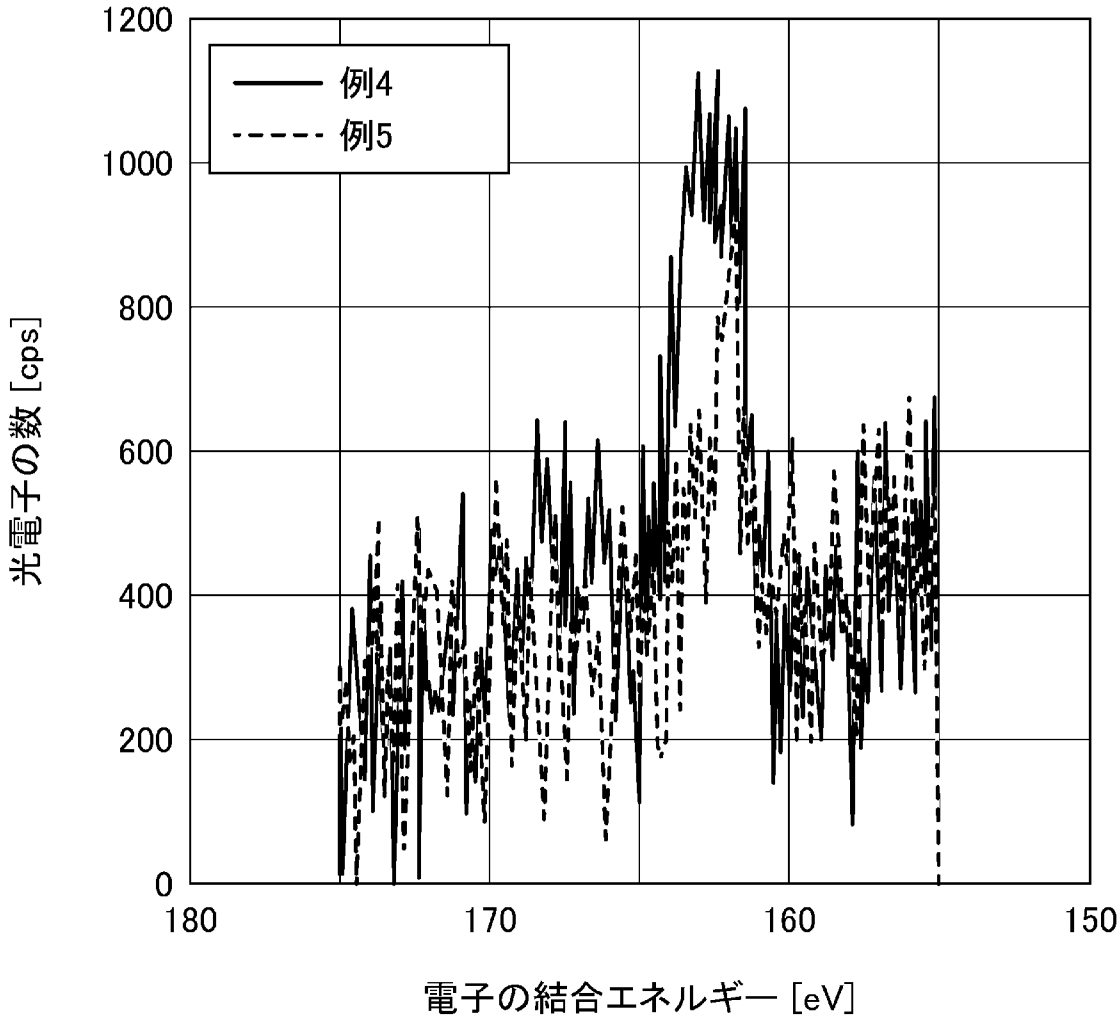
[図7]


100
200B
200C
G
412
413
200A
200D
411
413
G
G
421
421
G
G
404
400
402
403
401
403
C
1
C
1
500
501
502

[図8]


200A
260
250
251
252
217
218
241
261
240
243
242
222
223
1
1a
215
220
210
224
231
G
232
233
211
212
221
219
235
234
271
270
272

[図9]


例4
例5
光電子の数 [cps]
1200
1000
800
600
400
200
0
180
170
160
150
電子の結合エネルギー [eV]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/018692

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 21/316(2006.01)i; ***C23C 16/04***(2006.01)i; ***C23C 16/455***(2006.01)i
FI: H01L21/316 X; C23C16/04; C23C16/455

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/316; C23C16/04; C23C16/455

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2021/0301392 A1 (ASM IP HOLDING BV) 30 September 2021 (2021-09-30) entire text, all drawings	1-11
A	JP 2019-096877 A (TOKYO ELECTRON LIMITED) 20 June 2019 (2019-06-20) entire text, all drawings	1-11
A	US 2022/0238323 A1 (TOKYO ELECTRON LTD.) 28 July 2022 (2022-07-28) entire text, all drawings	1-11
A	US 2020/0328078 A1 (TOKYO ELECTRON LTD.) 15 October 2020 (2020-10-15) entire text, all drawings	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
12 July 2024	**23 July 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/018692

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US 2021/0301392 A1	30 September 2021	CN 113471059 A	
		KR 10-2021-0122693 A	
		TW 202140833 A	
JP 2019-096877 A	20 June 2019	US 2019/0164749 A1	
		entire text, all drawings	
		KR 10-2019-0058342 A	
		TW 201930626 A	
US 2022/0238323 A1	28 July 2022	WO 2022/164730 A1	
		TW 202246557 A	
		KR 10-2023-0136152 A	
		JP 2024-505506 A	
US 2020/0328078 A1	15 October 2020	WO 2020/210742 A1	
		TW 202104635 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/018692

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01L 21/316(2006.01)i; C23C 16/04(2006.01)i; C23C 16/455(2006.01)i
FI: H01L21/316 X; C23C16/04; C23C16/455

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01L21/316; C23C16/04; C23C16/455

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	US 2021/0301392 A1 (ASM IP HOLDING B.V.) 30.09.2021 (2021-09-30) 全文，全図	1-11
A	JP 2019-096877 A (東京エレクトロン株式会社) 20.06.2019 (2019-06-20) 全文，全図	1-11
A	US 2022/0238323 A1 (TOKYO ELECTRON LIMITED) 28.07.2022 (2022-07-28) 全文，全図	1-11
A	US 2020/0328078 A1 (TOKYO ELECTRON LIMITED) 15.10.2020 (2020-10-15) 全文，全図	1-11

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
12.07.2024	23.07.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
長谷川　直也 50 4549
電話番号 03-3581-1101 内線 3514

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/018692

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
US 2021/0301392 A1	30.09.2021	CN 113471059 A	
		KR 10-2021-0122693 A	
		TW 202140833 A	
JP 2019-096877 A	20.06.2019	US 2019/0164749 A1 全文，全図	
		KR 10-2019-0058342 A	
		TW 201930626 A	
US 2022/0238323 A1	28.07.2022	WO 2022/164730 A1	
		TW 202246557 A	
		KR 10-2023-0136152 A	
		JP 2024-505506 A	
US 2020/0328078 A1	15.10.2020	WO 2020/210742 A1	
		TW 202104635 A	