



공개특허 10-2025-0040701



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0040701
(43) 공개일자 2025년03월24일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 16/04 (2006.01) *C23C 16/02* (2006.01)
C23C 16/26 (2006.01) *C23C 16/40* (2006.01)
C23C 16/455 (2006.01) *H01L 21/31* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C23C 16/045 (2013.01)
C23C 16/0245 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2025-7005519
- (22) 출원일자(국제) 2023년07월18일
심사청구일자 2025년02월20일
- (85) 번역문제출일자 2025년02월20일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2023/026200
- (87) 국제공개번호 WO 2024/029320
국제공개일자 2024년02월08일
- (30) 우선권주장
JP-P-2022-122440 2022년08월01일 일본(JP)

(71) 출원인
도쿄엘렉트론가부시키가이샤
일본 도쿄도 미나토구 아카사카 5쵸메 3반 1고

(72) 발명자
스즈키 아유타
미국 12203 뉴욕 올버니 풀러 로드 255 사우쓰
300 나노팹 스위트 214 텔 테크놀로지스 센터 아
메리카 앤젤씨 내
아즈모 슈지
일본 4070192 야마나시쿄 니라사키시 호사카쵸 미
쓰자와 650 도쿄 엘렉트론 테크놀로지 솔루션즈
가부시키가이샤 내
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
장수길, 김성환, 성재동

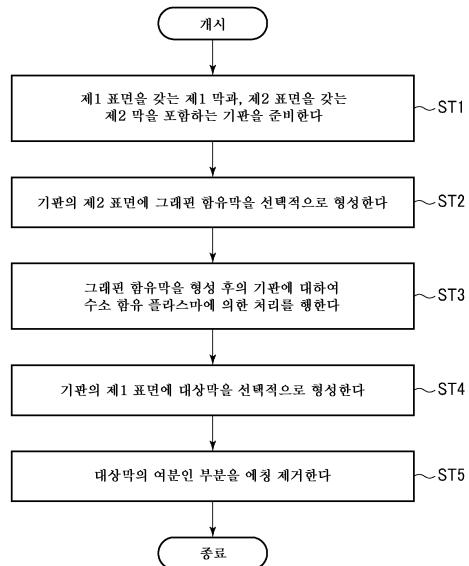
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 성막 방법 및 성막 장치

(57) 요약

성막 방법은, 제1 표면을 갖는 제1 막과, 제2 표면을 갖고, 제1 막과는 다른 제2 막을 갖는 기판을 준비하는 것과, 제2 표면에 그래핀 함유막을 선택적으로 형성하는 것과, 그래핀 함유막을 형성한 후의 기판에 대하여 수소 함유 플라스마에 의한 처리를 행하는 것과, 제1 표면에 대상 막을 선택적으로 형성하는 것을 갖는다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류

C23C 16/26 (2013.01)

C23C 16/40 (2013.01)

C23C 16/45536 (2013.01)

H01L 21/31 (2021.01)

(72) 발명자

마쓰모토 다카시

일본 4070192 야마나시ianne 나라사키시 호사카쵸 미
쓰자와 650 도쿄 엘렉트론 테크놀로지 솔루션즈 가
부시키가이샤 내

이후쿠 료타

일본 4070192 야마나시ianne 나라사키시 호사카쵸 미
쓰자와 650 도쿄 엘렉트론 테크놀로지 솔루션즈 가
부시키가이샤 내

후세 다카시

일본 4070192 야마나시ianne 나라사키시 호사카쵸 미
쓰자와 650 도쿄 엘렉트론 테크놀로지 솔루션즈 가
부시키가이샤 내

우스키 도루

일본 4070192 야마나시ianne 나라사키시 호사카쵸 미
쓰자와 650 도쿄 엘렉트론 테크놀로지 솔루션즈 가
부시키가이샤 내

스기우라 마사히토

일본 4070192 야마나시ianne 나라사키시 호사카쵸 미
쓰자와 650 도쿄 엘렉트론 테크놀로지 솔루션즈 가
부시키가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

제1 표면을 갖는 제1 막과, 제2 표면을 갖고, 상기 제1 막과는 다른 제2 막을 포함하는 기판을 준비하는 것과,
상기 제2 표면에 그래핀 함유막을 선택적으로 형성하는 것과,
상기 그래핀 함유막을 형성한 후의 상기 기판에 대하여 수소 함유 플라스마에 의한 처리를 행하는 것과,
상기 제1 표면에 대상 막을 선택적으로 형성하는 것
을 갖는, 성막 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 제1 막은 절연막이고, 상기 제2 막은 도전막인, 성막 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,
상기 제1 막은, SiO_2 막, SiN 막, SiOC 막, SiON 막, SiOCN 막에서 선택되는 적어도 1종인, 성막 방법.

청구항 4

제2항에 있어서,
상기 제2 막은, Cu 막, Co 막, Ru 막, W 막, Mo 막에서 선택되는 적어도 1종인, 성막 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 대상 막은, SiO_2 막, Al_2O_3 막, SiN 막, ZrO_2 막, HfO_2 막에서 선택되는 적어도 1종인, 성막 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,
상기 대상 막이 SiO_2 막인 경우에, 상기 대상 막을 선택적으로 형성하는 것은, 상기 기판을 금속을 포함하는 가스
에 폭로시켜 금속 함유 촉매층으로 피복하는 것과, 피복 후의 상기 기판을 실라늄 가스를 포함하는 처리 가스에
폭로하는 것을 갖는, 성막 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 그래핀 함유막은, 플라스마 CVD 또는 플라스마 ALD에 의해 형성되는, 성막 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,
상기 플라스마 CVD 또는 상기 플라스마 ALD는, 마이크로파 플라스마를 사용하여 행해지는, 성막 방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 그래핀 함유막을 성막할 때의 온도는, 250 내지 450°C인, 성막 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 그래핀 함유막을 성막할 때의 온도는, 400 내지 450°C인, 성막 방법.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 그래핀 함유막의 막 두께는, 0.5 내지 10nm인, 성막 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 그래핀 함유막의 막 두께는, 4 내지 6nm인, 성막 방법.

청구항 13

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수소 함유 플라스마에 의한 처리는, 상기 그래핀 함유막을 개질하는 처리인, 성막 방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 수소 함유 플라스마에 의한 처리는, 수소 함유 가스로서 H₂ 가스를 사용하는, 성막 방법.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 수소 함유 플라스마에 의한 처리는, 온도를 100 내지 400°C의 범위, 파워를 50 내지 3000W의 범위, 시간을 1 내지 60sec의 범위로 하여 행하는, 성막 방법.

청구항 16

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 대상 막의 여분의 부분을 에칭 제거하는 것을 더 갖는, 성막 방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 기판은, 상기 제1 막과 상기 제2 막 사이에 배리어막을 갖고, 상기 배리어막의 표면에 상기 대상 막의 비어져 나온 부분이 형성되고, 상기 대상 막의 여분의 부분을 에칭 제거하는 것은, 상기 비어져 나온 부분을 상기 여분의 부분으로서 제거하는, 성막 방법.

청구항 18

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 대상 막을 형성한 후에, 상기 그래핀 함유막을 제거하는 것을 더 갖는, 성막 방법.

청구항 19

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기판은, 상기 제2 표면에 자연 산화막이 형성되고, 상기 그레핀 함유막을 형성하기 전에, 상기 자연 산화막을 제거하는 전처리를 행하는 것을 더 갖는, 성막 방법.

청구항 20

그레핀 함유막을 성막하는 그레핀 함유막 성막부와,
수소 함유 플라스마에 의한 처리를 행하는 수소 함유 플라스마 처리부와,
대상 막을 성막하는 대상 막 성막부와,
제어부
를 갖고,
상기 제어부는,
제1 표면을 갖는 제1 막과, 제2 표면을 갖고, 상기 제1 막과는 다른 제2 막을 갖는 기판에 대하여,
상기 제2 표면에 그레핀 함유막이 선택적으로 형성되도록 그레핀 함유막 성막부를 제어하고,
상기 그레핀 함유막을 성막한 후의 상기 기판에 대하여 수소 함유 플라스마에 의한 처리가 행해지도록, 상기 수소 함유 플라스마 처리부를 제어하고,
상기 제1 표면에 대상 막이 선택적으로 형성되도록, 상기 대상 막 성막부를 제어하는, 성막 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 개시는, 성막 방법 및 성막 장치에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

최근 들어, 반도체 디바이스의 미세화 진전에 의해, 포토리소그래피 기술보다도 고정밀도로 선택 성막을 실현할 수 있는 기술이 검토되고 있다. 그러한 기술로서, 막 형성을 요망하지 않는 기판 영역의 표면에 성막 저해제로서 자기 조직화 단분자 막(Self-Assembled Monolayer: SAM)을 형성하여, 기판 표면의 SAM이 형성되어 있지 않은 영역에만 대상 막을 형성하는 기술이 제안되고 있다(예를 들어 특허문헌 1, 2, 비특허문헌 1).

[0003]

한편, 금속 표면에의 대상 막의 성막을 저해하는 재료로서 그레핀을 사용하는 기술도 제안되어 있다(특허문헌 3, 4).

선행기술문헌

특허문헌

[0004]

(특허문헌 0001) 일본 특허 공표 제2010-540773호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 공표 제2013-520028호 공보

(특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2018-182328호 공보

(특허문헌 0004) 미국 특허 출원 공개 제2022/0068704호 명세서

비특허문헌

[0005]

(비특허문헌 0001) Hashemi, F.S.M. et.al ACS Appl. Mater. Interfaces 2016, 8(48), pp33264-33272, November 7, 2016

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006]

본 개시는, 기판이 원하는 영역에 대하여 대미지를 억제하면서 보다 고정밀도로 대상 막의 선택적 성막을 행할 수 있는 성막 방법 및 성막 장치를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0007]

본 개시의 일 양태에 관한 성막 방법은, 제1 표면을 갖는 제1 막과, 제2 표면을 갖고, 상기 제1 막과는 다른 제2 막을 포함하는 기판을 준비하는 것과, 상기 제2 표면에 그래핀 함유막을 선택적으로 형성하는 것과, 상기 그래핀 함유막을 형성한 후의 상기 기판에 대하여 수소 함유 플라스마에 의한 처리를 행하는 것과, 상기 제1 표면에 대상 막을 선택적으로 형성하는 것을 갖는다.

발명의 효과

[0008]

본 개시에 따르면, 기판의 원하는 영역에 대하여 대미지를 억제하면서 보다 고정밀도로 대상 막의 선택적 성막을 행할 수 있는 성막 방법 및 성막 장치가 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0009]

도 1은 제1 실시 형태에 관한 성막 방법을 나타내는 흐름도이다.

도 2는 제1 실시 형태에 관한 성막 방법의 각 공정을 도시하는 공정 단면도이다.

도 3은 제2 실시 형태에 관한 성막 방법을 나타내는 흐름도이다.

도 4는 제2 실시 형태에 관한 성막 방법의 공정의 일부를 도시하는 공정 단면도이다.

도 5는 제3 실시 형태에 관한 성막 방법을 나타내는 흐름도이다.

도 6은 제3 실시 형태에 관한 성막 방법의 공정의 일부를 도시하는 공정 단면도이다.

도 7은 1 실시 형태에 관한 성막 방법을 실시 가능한 성막 장치의 일례의 전체 구성을 도시하는 모식도이다.

도 8은 도 7의 성막 장치에 탑재된 그래핀 함유막 성막 모듈의 일례를 도시하는 단면도이다.

도 9는 도 8의 그래핀 함유막 성막 모듈에 있어서의 마이크로파 방사 기구를 모식적으로 도시하는 단면도이다.

도 10은 도 8의 그래핀 함유막 성막 모듈에 있어서의 처리 용기의 천장 벽부를 모식적으로 도시하는 저면도이다.

도 11은 도 7의 성막 장치에 탑재된 수소 함유 플라스마 처리 모듈의 일례를 도시하는 단면도이다.

도 12는 도 7의 성막 장치에 탑재된 대상 막 성막 모듈의 일례를 도시하는 단면도이다.

도 13은 실험예의 샘플 1 내지 4에 대해서, SiO_2 막의 성막 플로우의 전후에서의 표면의 접촉각을 측정한 결과를 도시하는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010]

이하, 첨부 도면을 참조하여 실시 형태에 대하여 설명한다.

[0011]

<제1 실시 형태>

[0012]

먼저, 제1 실시 형태에 대하여 설명한다.

[0013]

도 1은 제1 실시 형태에 관한 성막 방법을 나타내는 흐름도, 도 2는 제1 실시 형태에 관한 성막 방법의 각 공정을 도시하는 공정 단면도이다.

[0014]

최초에, 도 2의 (a)에 도시하는 바와 같이, 제1 표면(11a)을 갖는 제1 막(11)과, 제2 표면(12a)을 갖는 제2 막(12)을 포함하는 기판(W)을 준비한다(스텝 ST1). 제2 막(12)은, 제1 막(11)과는 다른 막이다.

[0015]

제1 막(11)은, 기체(10) 위에 형성되고, 예를 들어 절연막(유전체막)이다. 제1 막(11)이 절연막인 경우에는, 기체(10)와 제1 막(11) 사이에 도전막이 형성되어 있어도 된다. 제1 막(11)을 구성하는 절연막은 층간 절연막

이어도 된다. 충간 절연막으로서는 저유전율(Low-k)막이 적합하다.

[0016] 제1 막(11)을 구성하는 절연막은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 SiO_2 막, SiN 막, SiOC 막, SiON 막, SiOCN 막을 들 수 있다.

[0017] 제1 막(11)에는, 트렌치나 홀과 같은 오목부가 형성되어 있고, 오목부에 제2 막(12)이 매립되어 있다. 제2 막(12)은, 예를 들어 금속막과 같은 도전막이다. 제2 막(12)을 구성하는 도전막(금속막)은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 Cu 막, Co 막, Ru 막, W 막, Mo 막을 들 수 있다.

[0018] 제1 막(11)과 제2 막(12)과의 조합은 임의인데, 예를 들어 제1 막(11)이 SiO_2 막이고, 제2 막(12)이 Ru 막인 조합을 들 수 있다.

[0019] 기판(W)으로서는, 예를 들어 기체(10)가 실리콘이나 화합물 반도체로 구성된 반도체 웨이퍼를 사용할 수 있다. 화합물 반도체로서는, 예를 들어 GaAs , SiC , GaN , InP 를 들 수 있다.

[0020] 제1 막(11)과 제2 막(12) 사이에 배리어막(13)을 갖고 있어도 된다. 배리어막(13)은, 제1 막(11)이 절연막이고 제2 막(12)이 금속막인 경우에, 금속막으로부터 절연막에의 금속의 확산을 억제하는 기능을 갖는다. 배리어막(13)은, 특별히 한정되지 않지만, TaN 막, TiN 막을 들 수 있다.

[0021] 기판(W)이 배리어막(13)을 갖는 경우에는, 배리어막(13)은, 제1 표면(11a)과 제2 표면(12a) 사이에 형성되는 제3 표면(13a)을 갖는다.

[0022] 또한, 기판(W)은, 노출되는 제1 표면을 갖는 제1 막과, 노출되는 제2 표면을 갖는 제2 막을 갖는 것이면, 도 2의 (a)의 구조에 한정되지 않는다.

[0023] 다음으로, 도 2의 (b)에 도시하는 바와 같이, 기판(W)의 제2 표면(12a)에 그래핀 함유막(14)을 선택적으로 형성한다(스텝 ST2).

[0024] 그래핀 함유막(14)은, 탄소 원자의 공유 결합(sp^2 결합)에 의해 육원환 구조의 집합체로서 구성된 그래핀을 주로 함유하는 카본 재료 막이고, 다음에 형성되는 대상 막의 성막을 저해(블록)하는 막으로서 형성된다.

[0025] 그래핀 함유막(14)은, 그래핀만으로 형성되어 있어도 되고, 그래핀 이외에, 그라파이트, 다이아몬드, 차콜, 카본 나노튜브, 폴리렌 등의 다른 카본 재료나 아몰퍼스 성분을 포함하고 있어도 된다. 적어도 50% 이상의 그래핀으로 구성되어 있으면 되고, 90% 이상 그래핀으로 구성되어 있는 것이 바람직하다. 일반적으로 그래핀의 부착은, 절연체 위보다도 금속 위에 선택적일 수 있다. 따라서, 제2 막(12)이 금속막인 경우에, 그래핀 함유막(14)은 제2 막(12)의 제2 표면(12a)에 선택적으로 형성된다.

[0026] 그래핀 함유막(14)의 형성은, 플라스마 CVD법에 의해 행할 수 있다. 플라스마 ALD법에 의해 행해도 된다. 막 형성 시의 원료 가스로서는 탄소 함유 가스를 사용할 수 있다. 탄소 함유 가스 이외에 H_2 가스나 N_2 가스를 첨가해도 된다. 또한, 플라스마 생성 가스 등으로서, Ar , He , Ne , Kr , Xe 등의 희ガ스를 첨가해도 된다.

[0027] 탄소 함유 가스로서는, 예를 들어 에틸렌(C_2H_4), 메탄(CH_4), 에탄(C_2H_6), 프로판(C_3H_8), 프로필렌(C_3H_6), 아세틸렌(C_2H_2) 등의 탄화수소 가스를 사용할 수 있다.

[0028] 그래핀 함유막(14)의 형성에 사용하는 플라스마로서는, 특별히 한정되지 않고, 용량 결합 플라스마, 유도 결합 플라스마, 마이크로파 플라스마 등, 다양한 것을 사용할 수 있다. 이를 중에서는 마이크로파 플라스마를 적합하게 사용할 수 있다. 마이크로파 플라스마는 고라디칼 밀도 · 저전자 온도의 플라스마이다. 이 때문에, 비교적 저온으로 탄소 함유 가스를 그래핀의 성장에 적합한 상태로 해리시킬 수 있어, 양질인 막을 얻을 수 있다. 또한, 하지인 제2 막(12)이나 성막 중의 막에 대미지를 미치지 않고 제2 막(12)에 그래핀 함유막(14)을 형성할 수 있다.

[0029] 그래핀 함유막(14)을 형성할 때의 압력은, 생성하고자 하는 플라스마에 따라서 적절히 설정할 수 있다. 그래핀 함유막(14)을 형성할 때의 온도는 250 내지 450°C여도 되고, 적합하게는 400 내지 450°C이다. 250°C보다 낮으면 다음 플라스마 처리에 의해서도 대상 막의 성막을 저해하는 효과(블록성)가 낮은 경향이 되고, 450°C를 초과하면, 제2 막(12)이 금속막인 경우에 제2 막(12)의 대미지가 염려된다.

[0030] 그래핀 함유막(14)의 막 두께는, 0.5 내지 10nm의 범위이면 되고, 적합하게는 4 내지 6nm의 범위이다. 0.5nm보다 얇으면, 다음 플라스마 처리에 의해서도 대상 막의 성막을 저해하는 효과가 얻기 어려워지고, 또한 다음의

플라스마 처리에 의한 제2 막(12)의 대미지가 염려된다. 한편, 막 두께가 10nm를 초과하면 카본 나노와이어, 카본 나노월 등이 비교적 많이 형성되어, 의도하지 않은 그래핀 함유막이 형성되는 경우가 있고, 그 결과, 성막을 저해하는 효과가 낮아질 가능성성이 있다.

[0031] 다음으로, 도 2의 (c)에 도시하는 바와 같이, 그래핀 함유막(14)을 형성 후의 기판(W)에 대하여 수소 함유 플라스마에 의한 처리를 행한다(스텝 ST3).

[0032] 수소 함유 플라스마에 의한 처리는, 그래핀 함유막(14)의 대상 막 성막 저해 효과를 높이기 위한 개질 처리이다. 그래핀을 대상 막의 성막 저해제로서 사용하는 것은, 상기 특허문헌 3, 4에 기재되어 있다. 그러나 단순히 그래핀을 형성한 것만으로는, 충분한 대상 막 성막 저해 효과를 얻지 못하는 것이 판명되었다. 이것은, 단순히 그래핀을 형성한 것만으로는, 그래핀의 표면에 존재하는 결함이, 대상 막의 핵생성의 기점이 되어버려, 생성된 대상 막의 핵으로부터 대상 막의 막 형성이 진행되기 때문이라고 생각된다.

[0033] 그래서, 그래핀 함유막(14)을 형성 후에 수소 함유 플라스마에 의해 처리를 행함으로써, 그래핀 함유막(14)의 그래핀에 존재하는 결함을 수복(종단)한다. 수소는 원자 반경이 작기 때문에, 수소 함유 가스의 플라스마를 생성함으로써 수소 이온이나 라디칼이 막 중에 용이하게 들어가고, 결함을 수복하는 것이 가능해진다. 즉, 수소 함유 플라스마 처리에 의해, 그래핀 함유막(14)을, 대상 막에 대한 성막 저해 효과가 높은 막으로 개질되어, 개질 그래핀 함유막(14a)으로 할 수 있다.

[0034] 수소 함유 플라스마는, 수소 함유 가스를 플라스마화함으로써 형성할 수 있다. 수소 함유 가스로서는, 수소 가스(H_2 가스)를 사용할 수 있다. 또한, H_2 가스 이외에, NH_3 가스, H_2O 가스, H_2O_2 가스, HF 가스 등을 사용할 수 있다. 또한, 수소는 중수소도 포함하고, 수소 함유 가스는, 중수소 가스(D_2 가스)나 중수(D_2O)여도 된다. 또한, 이들 수소 함유 가스 이외에, 불활성 가스(예를 들어 Ar 가스 등의 희가스 또는 N_2 가스)를 포함하고 있어도 된다. 일례로서, H_2 가스와 Ar 가스에 의한 H_2 -Ar 플라스마를 들 수 있다.

[0035] 수소 함유 플라스마 처리에 사용하는 플라스마는, 특별히 한정되지 않고 용량 결합 플라스마, 유도 결합 플라스마, 마이크로파 플라스마 등, 다양한 것을 사용할 수 있다. 마이크로파 플라스마는 고라디칼 밀도 · 저전자 온도의 플라스마이기 때문에, 저대미지로 효율적으로 처리를 행할 수 있다.

[0036] 스텝 ST3의 수소 함유 플라스마 처리는, 스텝 ST2의 그래핀 함유막(14)의 성막 처리와 다른 처리 용기에서 행해도, 동일한 처리 용기에서 행해도 된다. 양자가 동일한 플라스마원을 사용하는 경우에는, 스텝 ST3의 수소 함유 플라스마 처리를, 스텝 ST2의 그래핀 함유막(14)의 성막 처리와 동일한 처리 용기에서 행할 수 있다.

[0037] 스텝 ST3의 수소 함유 플라스마 처리는, 예를 들어 온도: 100 내지 400°C, 파워: 50 내지 3000W, 시간: 1 내지 60sec의 조건에서 행할 수 있다. 또한, 수소 함유 플라스마 처리를 행할 때의 압력은, 생성하고자 하는 플라스마에 따라서 적절히 설정할 수 있다.

[0038] 다음으로, 도 2의 (d)에 도시하는 바와 같이, 기판(W)의 제1 표면(11a)에 대상 막(15)을 선택적으로 형성한다(스텝 ST4).

[0039] 대상 막(15)은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 SiO_2 막이어도 된다. SiO_2 막의 형성은, 특허문헌 3에 기재된 바와 같은, 제1 표면(11a)을 금속 함유 촉매층으로 피복하는 공정과, 피복 후의 기판(W)을, 실라놀 가스를 포함하는 처리 가스에 폭로하는 공정을 갖는 처리에 의해 적합하게 행할 수 있다.

[0040] 제1 막(11)에 있어서의 제1 표면(11a)을 금속 함유 촉매층으로 피복하는 공정은, 기판(W)을, 금속을 포함하는 가스에 폭로 시킴으로써 행할 수 있다. 제1 막(11)이 절연막이고 제2 막(12)이 도전막(금속막)인 경우에, 제1 표면(11a)에 선택적으로 금속을 포함하는 가스를 흡착시킬 수 있고, 제1 표면(11a)에 선택적으로 금속 함유 촉매층을 형성할 수 있다. 금속은, 반응에 의해 단층의 두께 미만의 화학 흡착층을 형성한다. 각 가스 펄스는, 각각의 폐지 또는 배기 스텝을 포함하고, 잔류 가스를 처리 용기로부터 제거한다. 개질된 그래핀 함유막은 저 반응성이기 때문에 금속 함유 촉매는 흡착되기 어려워, 제1 막(11)에 있어서의 제1 표면(11a)에 선택적으로 금속 함유 촉매층이 형성되고, 후술하는 바와 같이, 실라놀 가스는, 제1 표면(11a) 위의 금속 함유 촉매층과 선택적으로 반응한다.

[0041] 금속 함유 촉매층을 형성하기 위한 금속으로서는, Al 및 Ti 중 어느 한쪽, 또는 양쪽을 사용할 수 있다. 금속 함유 촉매층으로서는, 예를 들어 금속 Al, Al_2O_3 , AlN, Al 합금, Al 함유 전구체, 금속 Ti, TiO_2 , TiN, Ti

합금, Ti 함유 전구체, TiAlN, TiAlC 등을 들 수 있다. Al 함유 전구체로서는, AlMe₃(TMA)와 같은 유기 Al 화합물 등, 다양한 것을 사용할 수 있다. Ti 함유 전구체로서도, 마찬가지로, Ti(NET₂)₄(TDEAT)와 같은 유기 Ti 화합물 등, 다양한 것을 사용할 수 있다.

[0042] 실라놀 가스로서는, 예를 들어 트리스(tert-펜토시)실라놀(TPSOL), 트리스(tert-부톡시)실라놀, 비스(tert-부톡시)(이소프로록시)실라놀을 사용할 수 있다. 처리 가스로서는, 실라놀 가스 외에, Ar 가스와 같은 불활성 가스를 포함하고 있어도 된다.

[0043] 이때, SiO₂막의 두께는, 금속 함유 촉매층 위로의 실라놀 가스의 자기 제한 흡착에 의해 제어된다. 금속 함유 촉매층의 촉매 작용은 3 내지 5nm 정도의 막 두께가 될 때까지 지속된다. 금속 함유 촉매층을 회복하는 공정과, 실라놀을 함유하는 처리 가스를 폭로하는 공정을 1회 또는 복수회 반복하여, 제1 표면(11a) 위에 선택적으로 원하는 막 두께의 SiO₂막을 형성한다. SiO₂막의 형성은, 플라스마를 사용하지 않고, 150°C 이하, 바람직하게는 120°C 이하, 나아가 100°C의 온도에서 행할 수 있다.

[0044] 또한, SiO₂막은, 선택적인 성막을 할 수 있으면, 일반적인 CVD나 ALD에 의해 형성해도 된다.

[0045] 대상 막(15)은, SiO₂막 이외에, 예를 들어 Al₂O₃막, SiN막, ZrO₂막, HfO₂막 등이어도 된다. 이들에 대해서도, CVD나 ALD 등에 의해, 제1 막(11)에 있어서의 제1 표면(11a)에 선택적으로 성막할 수 있다.

[0046] 다음으로, 도 2의 (e)에 도시하는 바와 같이, 필요에 따라서 대상 막(15)의 여분의 부분을 에칭 제거한다(스텝 ST5).

[0047] 예를 들어, 본 예와 같이 배리어막(13)을 마련한 경우에는, 대상 막(15)이 배리어막(13)에 있어서의 제3 표면(13a)에도 형성되어, 대상 막(15)의 단부가 제1 표면(11a)로부터 비어져 나오는 경우가 있고, 이 비어져 나온 부분(15a)이 여분의 부분이 된다. 또한, 대상 막(15)은 막 두께 방향으로 원하는 두께보다도 두껍게 형성되어 있기 때문에, 두께 방향으로도 여분의 부분이 존재한다. 스텝 ST5에서는, 이와 같이 대상 막(15)의 비어져 나온 부분(15a)이나 원하는 두께보다도 두꺼운 부분을 여분의 부분으로서 에칭에 의해 제거한다.

[0048] 이 때의 에칭은 특별히 한정되지 않고, 다양한 방법으로 행할 수 있다. 예를 들어, 대상 막(15)이 SiO₂막인 경우에, HF 가스와 TMA 가스에 의한 가스 에칭이나, HF 가스와 NH₃ 가스에 의한 가스 에칭을 사용하여 플라즈마리스로 행할 수 있다. HF 가스와 TMA 가스에 의한 가스 에칭은, SiO₂막의 표면에 HF 가스를 공급하여 표면을 불화하는 스텝과, 이어서 TMA 가스를 공급하여 배위자 교환에 의해 불화물을 제거하는 스텝을 반복하는 ALE에 의해 행할 수 있다. 또한, HF 가스와 NH₃ 가스에 의한 가스 에칭은, 화학적 산화물 제거 처리(Chemical Oxide Removal; COR)로서 알려져 있는 것이다. 구체적으로는, SiO₂막의 표면에 HF 가스와 NH₃ 가스를 흡착시키고, 이들을 산화막과 반응시켜 불화암모늄계 화합물인 규불화암모늄(AFS)을 생성시키고, 이것을 가열 제거함으로써 행해진다.

[0049] 또한, 대상 막(15)의 재료에 한하지 않고, 종래부터 일반적으로 행해지고 있는, H₂ 플라스마 처리나, CF계 가스에 의한 플라스마 에칭을 사용할 수도 있다.

[0050] 또한, 스텝 ST5의 에칭은 필수는 아니고, 배리어막을 사용하지 않고 제2 막을 형성하는 경우나 배리어막(13) 위에도 그래핀 함유막(14)이 형성되는 경우와 같이, 대상 막(15)이 제1 표면(11a)으로부터 비어져 나올 우려가 작고, 또한 대상 막(15)의 두께가 원하는 두께인 경우에는 행하지 않아도 된다.

[0051] 이상과 같은 스텝 ST1 내지 스텝 ST5에 의해, 제1 막(11)에 있어서의 제1 표면(11a)에만 선택적으로 대상 막(15)을 형성할 수 있다.

[0052] 또한, 이상은, 스텝 ST1 내지 스텝 ST5를 순서대로 실시하는 경우를 예로 설명했지만, 스텝 ST3과 스텝 ST4를 반복하여 실시해도 된다. 이것은, 스텝 ST4에서 대상 막(15)을 형성하고 있는 동안에 그래핀 함유막의 성막 저해 효과가 약해지는 경우에 있어서 유효하다. 그 경우, 스텝 ST3의 수소 함유 플라스마 처리를 실시하는 조건은, 1회째와 2회째 이후에서 다르게 해도 되고, 동일해도 된다.

[0053] 상기 특허문현 1, 2 및 비특허문현 1에 기재되어 있는 바와 같이, 대상 막의 성막을 저해하는 성막 저해제로서 SAM을 사용하는 경우에는, 산화 처리나 플라스마 처리 등의 복수의 스텝을 갖고 있다. 이 때문에, 제2 막의 금

속 표면에 대하여 가열을 포함하는 복수의 처리가 이루어진다. SAM은 그 자체가 분자 흡착층인 점에서, 겨우 1nm 정도의 막 두께 밖에 없기 때문에, 제2 막의 금속 표면에 대하여 복수의 처리가 이루어짐으로써 금속막에 대미지가 발생하기 쉽다. 또한, SAM은, 이와 같이 1nm 정도의 막 두께이기 때문에, 선택적으로 성막이 이루어진 경우에도, 횡방향의 성장이 억제되지 않는 경우가 있다. 또한, 제2 막이 Ru막인 경우에는, SAM에 의한 성막 저해가 곤란하다.

[0054] 이에 비해, 상기 특허문헌 3, 4에 기재되어 있는 바와 같이, 대상 막의 성막 저해제로서 그래핀을 사용하는 경우에는, 어느 정도 막 두께를 두껍게 할 수 있기 때문에, 하지인 제2 막이 금속 층인 경우에도 대미지를 저감할 수 있고, 또한 대상 막의 횡방향 성장을 억제할 수 있다고 생각된다. 그러나 상술한 바와 같이, 단순히 그래핀을 형성하는 것 만으로는, 그래핀의 표면 결함이 대상 막의 핵생성의 기점이 되어, 충분한 대상 막 성막 저해 효과가 얻어지지 않아, 원하는 선택성을 확보하는 것이 곤란한 것이 판명되었다.

[0055] 이 때문에, 본 실시 형태에서는, 제2 막(12)에 있어서의 제2 표면(12a)에 그래핀 함유막(14)을 형성 후, 수소 함유 플라스마에 의해 처리를 행한다. 이에 의해, 그래핀 함유막(14)의 그래핀에 존재하는 결함을 수복(종단)하여 개질할 수 있어, 제2 막(12)에 대하여 충분한 대상 막 성막 저해 효과를 확보할 수 있다. 이 때문에, 대미지를 억제하면서 보다 고정밀도로 대상 막(15)을 제1 막(11)에 있어서의 제1 표면(11a)에 대하여 선택적으로 성막할 수 있다.

[0056] 또한, 그래핀 함유막(14)을 형성할 때의 막 두께나 온도를 조정함으로써, 더 높은 효과를 얻을 수 있다. 또한, 성막 저해제로서 그래핀 함유막(14)을 사용함으로써, 예를 들어 제1 막(11)으로서 SiO₂막을 사용하고, 제2 막(12)으로서 Ru막을 사용하는 경우에도, 대상 막의 선택적인 성막이 가능해진다.

[0057] <제2 실시 형태>

[0058] 다음으로, 제2 실시 형태에 대하여 설명한다.

[0059] 도 3은 제2 실시 형태에 관한 성막 방법을 나타내는 흐름도, 도 4는 제2 실시 형태에 관한 성막 방법의 공정의 일부를 도시하는 공정 단면도이다.

[0060] 본 실시 형태에서는, 제1 실시 형태에서 설명한 성막 방법에, 전처리 공정을 더한 것이다.

[0061] 도 2의 (a)의 구조의 기판(W)에 있어서 제2 막(12)이 금속의 경우, 기판(W)이 대기 중에 유지됨으로써, 도 4의 (a)에 도시하는 바와 같이, 제2 막(12)의 표면에 자연 산화막(16)이 형성되는 경우가 있다. 이러한 경우에는, 그래핀 함유막(14)을 형성하기 위한 제2 표면(12a)이 노출되어 있지 않기 때문에, 스텝 ST2의 그래핀 함유막(14)의 형성에 앞서, 자연 산화막(16)을 제거할 필요가 있다.

[0062] 즉, 본 실시 형태에서는, 최초에, 도 4의 (a)에 도시하는 바와 같이, 제1 표면(11a)을 갖는 제1 막(11)과, 표면에 자연 산화막(16)이 형성된 제2 막(12)을 포함하는 기판(W)을 준비한다(스텝 ST1').

[0063] 다음으로, 도 4의 (b)에 도시하는 바와 같이, 전처리로서 자연 산화막(16)을 환원 제거하는 처리를 행하여, 제2 막(12)의 제2 표면(12a)을 노출시킨다(스텝 ST6).

[0064] 이 스텝 ST6은, 예를 들어 수소 어닐 또는 수소 플라스마 처리에 의해 행할 수 있다. 이때의 온도는 500°C 이하로 할 수 있다. 수소 플라스마 처리는 수소 어닐보다 낮은 온도에서 행할 수 있다. 수소 어닐은, 처리 용기 내의 기판(W)을 가열하면서, 처리 용기 내에 수소 가스(H₂ 가스)를 도입함으로써 행해진다. 수소 플라스마 처리의 경우에는, 처리 용기 내의 기판(W)에 대하여 수소 플라스마를 작용시킴으로써 행해진다. 이들은 모두, H₂ 가스 단독으로 행해도 되고, H₂ 가스에 Ar 가스 등의 불활성 가스를 첨가하여 행해도 된다.

[0065] 이후는, 제1 실시 형태와 마찬가지로, 스텝 ST2의 그래핀 함유막(14)을 선택적으로 형성하는 공정, 스텝 ST3의 수소 함유 플라스마에 의한 처리를 행하는 공정, 스텝 ST4의 대상 막을 선택적으로 형성하는 공정을 행하고, 필요에 따라서 스텝 ST5의 에칭하는 공정을 행한다.

[0066] <제3 실시 형태>

[0067] 도 5는 제2 실시 형태에 관한 성막 방법을 나타내는 흐름도, 도 6은 도 5의 공정 일부를 도시하는 공정 단면도이다.

[0068] 제3 실시 형태에서는, 제1 실시 형태와 마찬가지로 스텝 ST1 내지 스텝 ST5를 행한 후, 도 6에 도시하는 바와

같이, 그래핀 함유막(14a)을 제거한다(스텝 ST7). 스텝 ST7은 디바이스의 사정상, 필요한 경우에 행해지는 공정이다. 또한, 제2 실시 형태와 마찬가지로 스텝 ST1' 내지 스텝 ST5를 행한 후에 스텝 ST7을 행해도 된다.

[0069] 이 스텝 ST7은, 예를 들어 수소 플라스마 처리에 의해 행할 수 있다. 이때의 온도는 500°C 이하로 할 수 있다. 수소 플라스마 처리는, 처리 용기 내에 배치된 기판(W)에 대하여 수소 플라스마를 작용시킴으로써 행해진다. 수소 플라스마 처리는, H₂ 가스 단독으로 행해도 되고, H₂ 가스에 Ar 가스 등의 불활성 가스를 첨가하여 행해도 된다.

[0070] <성막 장치>

[0071] 다음으로, 이상의 성막 방법을 실시하기 위한 성막 장치에 대하여 설명한다.

[0072] [전체 구성]

[0073] 도 7은, 일 실시 형태에 관한 성막 방법을 실시 가능한 성막 장치의 일례의 전체 구성을 도시하는 모식도이다. 도 7의 성막 장치(100)는, 상기 제1 실시 형태에 관한 성막 방법을 실시 가능한 멀티 챔버 타입의 장치이고, 상기 스텝 ST2 내지 스텝 ST5를 in-situ로 실시 가능한 장치로서 구성된다.

[0074] 도 7에 도시하는 바와 같이, 성막 장치(100)는, 그래핀 함유막 성막 모듈(200), 수소 함유 플라스마 처리 모듈(300), 대상 막 성막 모듈(400), 예칭 모듈(500)을 갖고 있다. 이들 모듈은, 진공 반송실(101)에 각각 게이트 밸브 G를 통해 접속되어 있다. 진공 반송실(101) 내는, 진공 펌프에 의해 배기되어 소정의 진공도로 유지된다.

[0075] 그래핀 함유막 성막 모듈(200)은, 기판(W)의 제2 표면에 플라스마 CVD 또는 플라스마 ALD에 의해 선택적으로 그레핀 함유막을 성막하는 것이다.

[0076] 수소 함유 플라스마 처리 모듈(300)은, 그래핀 함유막을 형성한 후의 기판(W)에 수소 함유 플라스마에 의해 처리를 행하여, 그래핀 함유막을 개질하기 위한 것이다.

[0077] 대상 막 성막 모듈(400)은, 기판(W)의 제1 표면에 선택적으로 대상 막, 예를 들어 SiO₂막을 형성하는 것이다.

[0078] 예칭 모듈(500)은, 대상 막의 여분의 부분을 예칭 제거하기 위한 것이다.

[0079] 진공 반송실(101)의 다른 3개의 벽부에는 3개의 로드 로크 실(102)이 게이트 밸브 G1을 통해 접속되어 있다. 로드 로크 실(102)을 사이에 두고 진공 반송실(101)의 반대측에는 대기 반송실(103)이 마련되어 있다. 3개의 로드 로크 실(102)은, 게이트 밸브 G2를 통해 대기 반송실(103)에 접속되어 있다. 로드 로크 실(102)은, 대기 반송실(103)과 진공 반송실(101) 사이에서 기판(W)을 반송할 때에, 대기압과 진공 사이에서 압력 제어하는 것이다.

[0080] 대기 반송실(103)의 로드 로크 실(102) 설치 벽부와는 반대측의 벽부에는 기판(W)을 수용하는 캐리어(FOUP 등) C를 설치하는 3개의 캐리어 설치 포트(105)를 갖고 있다. 또한, 대기 반송실(103)의 측벽에는, 기판(W)의 얼라인먼트를 행하는 얼라인먼트 챔버(104)가 마련되어 있다. 대기 반송실(103) 내에는 청정 공기의 다운 플로우가 형성되도록 되어 있다.

[0081] 진공 반송실(101) 내에는, 제1 반송 기구(106)가 마련되어 있다. 제1 반송 기구(106)는, 그래핀 함유막 성막 모듈(200), 수소 함유 플라스마 처리 모듈(300), 대상 막 성막 모듈(400), 예칭 모듈(500), 로드 로크 실(102)에 대하여 기판(W)을 반송한다. 제1 반송 기구(106)는, 독립적으로 이동 가능한 2개의 반송 암(107a, 107b)을 갖고 있다.

[0082] 대기 반송실(103) 내에는, 제2 반송 기구(108)가 마련되어 있다. 제2 반송 기구(108)는, 캐리어 C, 로드 로크 실(102), 얼라인먼트 챔버(104)에 대하여 기판(W)을 반송하도록 되어 있다.

[0083] 성막 장치(100)는, 전체 제어부(110)를 갖고 있다. 전체 제어부(110)는, CPU(컴퓨터)를 갖는 주제어부와, 입력 장치와, 출력 장치와, 표시 장치와, 기억 장치를 갖고 있다. 주제어부는, 그래핀 함유막 성막 모듈(200), 수소 함유 플라스마 처리 모듈(300), 대상 막 성막 모듈(400), 예칭 모듈(500), 진공 반송실(101) 및 로드 로크 실(102)의 각 구성부 등을 제어한다. 전체 제어부(110)의 주제어부는, 예를 들어 기억 장치에 내장된 기억 매체, 또는 기억 장치에 세트된 기억 매체에 기억된 처리 레시피에 기초하여, 성막 장치(100)에, 성막을 행하기 위한 동작을 실행시킨다. 또한, 각 모듈에 하위의 제어부를 마련하여, 전체 제어부(110)를 상위의 제어부로서 구성해도 된다.

[0084] 이상과 같이 구성되는 성막 장치(100)에 있어서는, 제2 반송 기구(108)에 의해 대기 반송실(103)에 접속된 캐리-

어 C로부터 기판(W)을 취출하고, 얼라인먼트 챔버(104)를 경유한 후에, 어느 것의 로드 로크 실(102) 내로 반입 한다. 그리고 로드 로크 실(102) 내를 진공 배기한 후, 제1 반송 기구(106)에 의해, 기판(W)을, 그래핀 함유막 성막 모듈(200), 수소 함유 플라스마 처리 모듈(300), 대상 막 성막 모듈(400), 및 에칭 모듈(500)로 반송하여, 상기 스텝 ST2 내지 스텝 ST5의 처리를 행한다.

[0085] 이상의 처리가 종료된 후, 제1 반송 기구(106)에 의해 기판(W)을 어느 것의 로드 로크 실(102)로 반송하고, 제2 반송 기구(108)에 의해 로드 로크 실(102) 내의 기판(W)을 캐리어 C로 복귀시킨다.

[0086] 이상과 같은 처리를, 복수의 기판(W)에 대하여 연속적이면서도 동시 병행적으로 행하여, 소정 매수의 기판(W)의 성막 처리가 완료된다.

[0087] 성막 장치(100)는, 스텝 ST2 내지 스텝 ST5의 처리를, 각각 별개의 매엽식의 모듈에서 행하므로, 각 처리에 최적인 온도로 설정하기 쉽고, 또한 일련의 처리를, 진공을 어그리뜨리지 않고 실시할 수 있으므로, 처리의 과정에서의 산화를 억제할 수 있다.

[0088] 또한, 상기 성막 장치(100)에서는, 스텝 ST2 내지 스텝 ST5를 따로따로의 모듈에서 행하는 경우를 나타냈지만, 2 이상의 스텝을 동일한 모듈에서 행해도 된다. 또한, 스텝 ST6의 전처리 공정, 스텝 ST7의 그래핀 함유막 제거 공정을 실시하는 경우에는, 진공 반송실(101)의 크기를 변경하여, 진공 반송실(101)에 전처리 모듈과 그래핀 함유막 제거 모듈을 접속해도 되고, 또한 이를 처리를 다른 모듈에서 행하도록 해도 된다. 또한, 성막 장치는 도 7과 같은 형태에 한정되는 것은 아니고, 진공 반송실에 대한 각 모듈의 접속 형태는 임의이고, 또한 진공 반송실에 각 모듈을 접속하는 형태에 한하지 않고, 기판을 각 모듈에 대하여 시리얼 반송하는 형태여도 된다.

[0089] [그래핀 함유막 성막 모듈의 예]

[0090] 다음으로, 그래핀 함유막 성막 모듈의 일례에 대하여 설명한다.

[0091] 도 8은 그래핀 함유막 성막 모듈의 일례를 모식적으로 도시하는 단면도, 도 9는 도 8의 그래핀 함유막 성막 모듈에 있어서의 마이크로파 방사 기구를 모식적으로 도시하는 단면도, 도 10은 도 8의 그래핀 함유막 성막 모듈에 있어서의 처리 용기의 천장 벽부를 모식적으로 도시하는 저면도이다.

[0092] 이 그래핀 함유막 성막 모듈(200)은, 마이크로파 플라스마 처리 장치로서 구성되어, 처리 용기(201)와, 적재대(202)와, 가스 공급부(203)와, 배기 장치(204)와, 마이크로파 도입 장치(205)를 구비하고 있다.

[0093] 처리 용기(201)는, 기판(W)을 수용하는 것이고, 예를 들어 알루미늄(Al) 및 그 합금 등의 금속 재료에 의해 형성되고, 대략 원통 형상을 이루고 있고, 판상의 천장 벽부(211) 및 저벽부(213)와, 이들을 연결하는 측벽부(212)를 갖고 있다. 천장 벽부(211)와 측벽부(212)의 내면이 처리 용기(201)의 내벽을 구성한다. 처리 용기(201)의 내벽 표면에 Al_2O_3 이나 Y_2O_3 등의 코팅이 실시되어 있어도 된다.

[0094] 마이크로파 도입 장치(205)는, 처리 용기(201)의 상부에 마련되고, 처리 용기(201) 내에 전자파(마이크로파)를 도입하여 플라스마를 생성하는 플라스마 생성 수단으로서 기능한다. 마이크로파 도입 장치(205)에 대해서는 후에 상세히 설명한다.

[0095] 천장 벽부(211)에는, 마이크로파 도입 장치(205)의 후술하는 마이크로파 방사 기구 및 가스 도입 노즐이 감입되는 복수의 개구부를 갖고 있다. 측벽부(212)는, 처리 용기(201)에 인접하는 진공 반송실(101)과의 사이에서 기판(W)의 반입출을 행하기 위한 반입출구(214)를 갖고 있다. 반입 출구(214)는 케이트 벨브 G에 의해 개폐되도록 되어 있다. 저벽부(213)에는 배기 장치(204)가 마련되어 있다. 배기 장치(204)는 저벽부(213)에 접속된 배기관(216)에 마련되고, 진공 펌프와 압력 제어 밸브를 구비하고 있다. 배기 장치(204)의 진공 펌프에 의해 배기관(216)을 통해 처리 용기(201) 내가 배기된다. 처리 용기(201) 내의 압력은 압력 제어 밸브에 의해 제어된다.

[0096] 적재대(202)는, 처리 용기(201)의 내부에 배치되어, 기판(W)을 적재한다. 적재대(202)는, 원판 형상을 이루고 있고, 예를 들어 AlN 등의 세라믹스로 이루어져 있다. 적재대(202)는, 처리 용기(201)의 저부 중앙으로부터 상방으로 연장되는 원통 형상의 지지 부재(220)에 의해 지지되어 있다. 처리 용기(201)의 저벽부(213)와 지지 부재(220) 사이에는 지지판(221)이 마련되어 있다. 지지 부재(220)와 지지판(221)은, 예를 들어 AlN 등의 세라믹스로 이루어진다. 적재대(202)의 외연부에는 기판(W)을 가이드하기 위한 가이드 링(281)이 마련되어 있다. 또한, 적재대(202)의 내부에는, 기판(W)을 승강하기 위한 승강 펀(도시하지 않음)이 적재대(202)의 상면에 대하여 돌출 함몰 가능하게 마련되어 있다. 또한, 적재대(202)의 내부에는 저항 가열형의 히터(282)가 매립되어 있고,

이 히터(282)는 히터 전원(283)으로부터 급전됨으로써 적재대(202)를 통해 그 위의 기판(W)을 가열한다. 또한, 적재대(202)에는, 열전대(도시하지 않음)가 삽입되어 있어, 열전대로부터의 신호에 기초하여, 기판(W)의 가열 온도를 제어 가능하게 되어 있다. 또한, 적재대(202) 내의 히터(282)의 상방에는, 기판(W)과 동일 정도의 크기의 전극(284)이 매설되어 있고, 이 전극(284)에는, 고주파 바이어스 전원(222)이 전기적으로 접속되어 있다. 이 고주파 바이어스 전원(222)으로부터 적재대(202)에, 이온을 인입하기 위한 고주파 바이어스가 인가된다. 또한, 고주파 바이어스 전원(222)은 플라스마 처리의 특성에 따라서는 마련하지 않아도 된다.

[0097] 가스 공급부(203)는, 플라스마 생성 가스(Ar 가스 등의 희ガ스), 그레핀 막을 형성하기 위한 탄소 함유 가스(예를 들어 에틸렌(C_2H_4), 메탄(CH_4), 에탄(C_2H_6), 프로판(C_3H_8), 프로필렌(C_3H_6), 아세틸렌(C_2H_2) 등의 탄화수소 가스) 등을 처리 용기(201) 내에 공급하기 위한 것이다. 이 밖에 H_2 가스나 N_2 가스를 공급해도 된다. 가스 공급부(203)는, 이를 가스를 공급하기 위한 복수의 가스 공급원, 각 가스 공급원에 접속된 배관, 배관에 마련된 밸브나 유량 제어기 등을 갖는 가스 공급 기구(292)를 갖고 있다. 또한, 가스 공급부(203)는, 가스 공급 기구(292)로부터의 가스를 유도하는 공통의 배관(291), 및 배관(291)에 접속된 복수의 가스 도입 노즐(223)을 더 갖고 있다. 가스 도입 노즐(223)은, 처리 용기(201)의 천장 벽부(211)에 형성된 개구부에 감입되어 있고, 가스 공급 기구(292)로부터의 가스는 배관(291) 및 가스 도입 노즐(223)을 통해 처리 용기(201) 내에 도입된다. 또한, 적당한 수단에 의해 가스의 도입 위치의 기판(W)으로부터의 거리를 조정함으로써 가스의 해리를 조정해도 된다.

[0098] 마이크로파 도입 장치(205)는, 전술한 바와 같이, 처리 용기(201)의 상방에 마련되어, 처리 용기(201) 내에 전자파(마이크로파)를 도입하여 플라스마를 생성하는 플라스마 생성 수단으로서 기능한다. 도 8에 도시하는 바와 같이, 마이크로파 도입 장치(205)는, 천장판으로서 기능하는 천장 벽부(211)와, 마이크로파 출력부(230)와, 안테나 유닛(240)을 갖는다.

[0099] 마이크로파 출력부(230)는, 마이크로파를 생성함과 함께, 마이크로파를 복수의 경로에 분배하여 출력하는 것이고, 마이크로파 전원과, 마이크로파 발진기와, 앰프와, 분배기를 갖고 있다. 마이크로파 발진기는 솔리드 스테이트이고, 예를 들어 860MHz로 마이크로파를 발진(예를 들어, PLL 발진)시킨다. 또한, 마이크로파의 주파수는, 860MHz에 한하지 않고, 2.45GHz, 8.35GHz, 5.8GHz, 1.98GHz 등, 700MHz 내지 10GHz의 범위의 것을 사용할 수 있다. 마이크로파 발진기에 의해 발진된 마이크로파는 앰프에 의해 증폭되고, 분배기에 의해 복수의 경로에 분배된다. 분배기는, 입력 측과 출력 측의 임피던스를 정합시키면서 마이크로파를 분배한다.

[0100] 안테나 유닛(240)은, 마이크로파 출력부(230)로부터 출력된 마이크로파를 처리 용기(201)에 도입하는 것이다. 안테나 유닛(240)은, 복수의 안테나 모듈(241)을 포함하고 있다. 복수의 안테나 모듈(241)은, 각각, 분배기에 의해 분배된 마이크로파를 처리 용기(201) 내에 도입한다. 복수의 안테나 모듈(241)은, 분배된 마이크로파를 주로 증폭하여 출력하는 앰프부(242)와, 앰프부(242)로부터 출력된 마이크로파를 처리 용기(201) 내에 방사하는 마이크로파 방사 기구(243)를 갖는다.

[0101] 앰프부(242)는, 위상기와, 가변 게인 앰프와, 메인 앰프와, 아이솔레이터를 갖고, 이들이 상류 측으로부터 순서대로 배치되어 있다. 위상기에 의해, 마이크로파의 위상이 조정되고, 가변 게인 앰프에 의해 마이크로파의 전력 레벨이 조정된 후, 메인앰프에서 마이크로파가 증폭된다. 메인 앰프는, 솔리드 스테이트 앰프로서 구성된다. 아이솔레이터는, 후술하는 마이크로파 방사 기구(243)의 안테나부에서 반사되어 메인 앰프를 향하는 반사 마이크로파를 분리한다.

[0102] 도 8에 도시하는 바와 같이, 복수의 마이크로파 방사 기구(243)는, 천장 벽부(211)에 마련되어 있다. 또한, 마이크로파 방사 기구(243)는, 도 9에 도시하는 바와 같이, 동축 관(251)과, 급전부(255)와, 튜너(254)와, 안테나부(256)를 갖는다. 동축 관(251)은, 통 형상을 이루는 외측 도체(252) 및 외측 도체(252) 내에 외측 도체(252)와 동축 형상으로 마련된 내측 도체(253)를 갖고, 그들 사이에 마이크로파 전송로를 갖는다.

[0103] 급전부(255)는, 앰프부(242)로부터의 증폭된 마이크로파를 마이크로파 전송로에 급전하는 것이다. 급전부(255)에는, 외측 도체(252)의 상단부의 측방으로부터 동축 케이블에 의해 앰프부(242)에서 증폭된 마이크로파가 도입된다. 마이크로파 전력은, 외측 도체(252)와 내측 도체(253) 사이의 마이크로파 전송로에 급전되어, 마이크로파 전력이 안테나부(256)를 향하여 전파된다.

[0104] 안테나부(256)는, 동축관(251)으로부터의 마이크로파를 처리 용기(201) 내에 방사하는 것이고, 동축관(251)의 하단부에 마련되어 있다. 안테나부(256)는, 내측 도체(253)의 하단부에 접속된 원판 형상을 이루는 평면 안테나(261)와, 평면 안테나(261)의 상면측에 배치된 지파재(262)와, 평면 안테나(261)의 하면측에 배치된 마이크로

파 투과판(263)을 갖고 있다. 마이크로파 투과판(263)은 천장 벽부(211)에 감입되어 있고, 그 하면은 처리 용기(201)의 내부 공간에 노출되어 있다. 평면 안테나(261)는, 관통되도록 형성된 슬롯(261a)을 갖고 있다. 슬롯(261a)의 형상은, 마이크로파가 효율적으로 방사되도록 적절히 설정된다. 슬롯(261a)에는 유전체가 삽입되어 있어도 된다. 지파재(262)는, 진공보다도 큰 유전율을 갖는 재료에 의해 형성되어 있고, 그 두께에 의해 마이크로파의 위상을 조정할 수 있어, 마이크로파의 방사 에너지가 최대가 되도록 할 수 있다. 마이크로파 투과판(263)도 유전체로 구성되어 마이크로파를 TE 모드에서 효율적으로 방사할 수 있는 형상을 이루고 있다. 그리고 마이크로파 투과판(263)을 투과한 마이크로파는, 처리 용기(201) 내의 공간에 플라스마를 생성한다. 지파재(262) 및 마이크로파 투과판(263)을 구성하는 재료로서는, 예를 들어 석영이나 세라믹스, 폴리테트라플루오로에틸렌 수지 등의 불소계 수지, 폴리이미드 수지 등을 사용할 수 있다.

[0105] 튜너(254)는, 부하의 임피던스를, 마이크로파 출력부(230)에 있어서의 마이크로파 전원의 특성 임피던스에 정합시키는 것이다. 튜너(254)는, 슬러그 튜너를 구성하고 있다. 예를 들어 도 9에 도시하는 바와 같이, 튜너(254)는, 2개의 슬러그(271a, 271b)와, 이들 2개의 슬러그를 각각 독립적으로 구동하는 액추에이터(272)와, 이 액추에이터(272)를 제어하는 튜너 컨트롤러(273)를 갖고 있다. 슬러그(271a, 271b)는, 동축관(251)의 안테나부(256)보다도 기단부측(상단부측)의 부분에 배치되어 있다.

[0106] 슬러그(271a, 271b)는, 판상 또한 환상을 이루고, 세라믹스 등의 유전체 재료로 구성되고, 동축관(251)의 외측 도체(252)와 내측 도체(253) 사이에 배치되어 있다. 또한, 액추에이터(272)로서는, 예를 들어 내측 도체(253)의 내부에 마련된, 각각 슬러그(271a, 271b)가 나사 결합하는 2개의 나사와, 이들의 나사를 회전시키는 모터를 갖는 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, 모터에 의해 나사를 회전시킴으로써 슬러그(271a, 271b)를 개별로 구동시킨다. 액추에이터(272)는, 튜너 컨트롤러(273)로부터의 지령에 기초하여, 슬러그(271a, 271b)를 상하 방향으로 이동시켜, 종단부의 임피던스가 50Ω이 되도록, 슬러그(271a, 271b)의 위치를 조정한다.

[0107] 앰프부(242)의 메인 앰프와, 튜너(254)와, 평면 안테나(261)는 근접 배치되어 있다. 그리고 튜너(254)와 평면 안테나(261)는 집중 상수 회로를 구성하고, 또한 공진기로서 기능한다. 평면 안테나(261)의 설치 부분에는, 임피던스 부정합이 존재하지만, 튜너(254)에 의해 플라스마 부하에 대하여 직접 튜닝하므로, 플라스마를 포함하여 고정밀도로 튜닝할 수 있다. 이 때문에, 평면 안테나(261)에 있어서의 반사의 영향을 해소할 수 있다.

[0108] 도 10에 도시하는 바와 같이, 본 예에서는, 마이크로파 방사 기구(243)는 7개 마련되어 있고, 이들에 대응하는 마이크로파 투과판(263)은, 균등하게 육방 최밀 배치가 되도록 배치되어 있다. 즉, 7개의 마이크로파 투과판(263) 중 1개는, 천장 벽부(211)의 중앙에 배치되고, 그 주위에, 다른 6개의 마이크로파 투과판(263)이 배치되어 있다. 이들 7개의 마이크로파 투과판(263)은 인접하는 마이크로파 투과판이 등간격이 되도록 배치되어 있다. 또한, 가스 공급 기구(203)의 복수의 노즐(223)은, 중앙의 마이크로파 투과판의 주위를 둘러싸도록 배치되어 있다. 또한, 마이크로파 방사 기구(243)의 개수는 7개로 한정되는 것은 아니다.

[0109] 이와 같이 구성되는 그래핀 함유막 성막 모듈(200)에 의해 그래핀 함유막을 형성할 때에는, 먼저, 처리 용기(201) 내로 기판(W)을 반입하고, 적재대(202)의 위에 적재한다.

[0110] 이어서, 기판(W)의 온도를 안정시킨 후, 처리 용기(201) 내의 압력을 제어하고, 예를 들어 마이크로파 플라스마 CVD에 의해 그래핀 함유막을 형성한다.

[0111] 구체적으로는, 가스 도입 노즐(223)로부터, 플라스마 생성 가스인 Ar 가스를 처리 용기(201)의 천장 벽부(211)의 바로 아래에 공급한다. 그것과 함께, 마이크로파 도입 장치(205)의 마이크로파 출력부(230)로부터 복수로 분배하여 출력된 마이크로파를, 안테나 유닛(240)의 복수의 안테나 모듈(241)을 거쳐 처리 용기(201) 내에 방사시켜, 플라스마를 착화시킨다.

[0112] 각 안테나 모듈(241)에서는, 마이크로파는 앰프부(242)의 메인앰프에서 개별로 증폭되어, 각 마이크로파 방사 기구(243)에 급전된다. 마이크로파 방사 기구(243)에 급전된 마이크로파는, 동축관(251)에 전송되어 안테나부(256)에 이른다. 그 때, 마이크로파는, 튜너(254)의 슬러그(271a) 및 슬러그(271b)에 의해 임피던스가 자동 정합되어, 전력 반사가 실질적으로 없는 상태에서, 튜너(254)로부터 안테나부(256)의 지파재(262)를 거쳐 평면 안테나(261)의 슬롯(261a)으로부터 방사된다. 그리고 또한 마이크로파 투과판(263)을 투과하고, 플라스마에 접하는 마이크로파 투과판(263)의 표면(하면)에 전송되어 표면파를 형성하여, 천장 벽부(211)의 바로 아래 영역에 Ar 가스에 의한 표면파 플라스마가 생성된다.

[0113] 플라스마가 착화한 타이밍에 가스 도입 노즐(223)로부터 성막 원료 가스인 탄소 함유 가스, 예를 들어 C_2H_4 가스

를 공급한다. 이때, 필요에 따라서 N₂ 가스나 H₂ 가스를 공급해도 된다.

[0114] 이들 가스는 플라스마에 의해 여기되고 해리되어, 적재대(202) 위에 적재된 기판(W)에 공급된다. 기판(W)은, 플라스마 생성 영역과는 이격된 영역에 배치되어 있고, 기판(W)에는, 플라스마 생성 영역으로부터 확산된 플라스마가 공급되기 때문에, 기판(W) 위에서는 저전자 온도의 플라스마가 되어 저대미지이고, 또한 라디칼 주체의 고밀도의 플라스마가 된다. 이 때문에, 핵 형성과 연면 성장이 양호하게 진행되어, 결합이 적은 그래핀 결정이 성장한다. 이에 의해, 대상 막의 성막을 저해하는 막이 될 수 있는 양호한 막질의 그래핀 결정이 형성된다.

[0115] 대상 막의 성막을 저해하는 막으로서 사용하는 관점에서, 그래핀 함유막을 형성할 때의 기판 온도는 250 내지 450°C, 막 두께는 0.5 내지 10nm이어야 된다.

[0116] 또한, 본 예에서는, 탄소 함유 가스로서의 C₂H₄ 가스를 플라스마 생성 영역에 공급하여 해리시켰지만, 적절한 수단에 의해 플라스마 생성 영역으로부터 확산된 플라스마로 해리시켜 해리를 억제시켜야 된다. 또한, 플라스마 생성 가스인 Ar 가스를 사용하지 않고, C₂H₄ 가스 등의 탄소 함유 가스를 플라스마 생성 영역에 공급하여 직접 플라스마를 착화해도 된다.

[0117] 본 예의 그래핀 함유막 성막 모듈(200)에 있어서, 복수로 분배된 마이크로파를, 앰프부(242)에 개별로 증폭하고, 마이크로파 방사 기구(243)로부터 개별로 방사하여 마이크로파 플라스마를 생성하므로, 대형의 아이솔레이터나 합성기가 불필요해져, 콤팩트하다. 또한, 임피던스 부정합이 존재하는 평면 슬롯 안테나 설치 부분에 있어서 튜너(254)에 의해 플라스마를 포함하여 고정밀도로 튜닝할 수 있으므로, 반사의 영향을 확실하게 해소하여 고정밀도의 플라스마 제어가 가능해진다. 또한, 이와 같이 복수의 마이크로파 투과판(263)을 마련함으로써, 마이크로파 플라스마원으로서 단일의 마이크로파 전송 경로와 마이크로파 투과판을 갖는 것보다도, 마이크로파 투과 영역의 토탈 면적을 작게 할 수 있다. 이에 의해, 플라스마를 안정적으로 착화 및 방전시키기 위하여 필요한 마이크로파의 파워를 작게 할 수 있다.

[0118] 또한, 그래핀 함유막 성막 모듈은, 본 예와 같은 마이크로파 플라스마 처리 장치에 한하지 않고, 용량 결합 플라스마 처리 장치나, 유도 결합 플라스마 처리 장치 등, 다른 플라스마를 사용하는 것이어야 된다.

[수소 함유 플라스마 처리 모듈의 예]

[0119] 다음으로, 수소 함유 플라스마 처리 모듈의 일례에 대하여 설명한다.

[0120] 도 11은, 수소 함유 플라스마 처리 모듈의 일례를 모식적으로 도시하는 단면도이다. 이 수소 함유 플라스마 처리 모듈(300)은, 대략 원통 형상을 이루는 금속제의 처리 용기(301)를 갖고 있다. 처리 용기(301)의 저면에는 배기관(311)이 접속되어 있고, 이 배기관(311)에는, 처리 용기(301) 내의 압력을 제어하기 위한 자동 압력 제어 밸브 및 처리 용기(301) 내를 배기하기 위한 진공 펌프를 갖는 배기 기구(312)가 마련되어 있다. 이 배기 기구(312)에 의해 처리 용기(301) 내를 진공 배기하여 원하는 압력으로 제어하는 것이 가능하게 되어 있다.

[0121] 처리 용기(301)의 측벽에는, 처리 용기(301)와 인접하여 마련된 진공 반송실(101)과의 사이에서 기판(W)의 반입 출을 행하기 위한 반입출구(313)와, 이 반입 출구(313)를 개폐하는 게이트 밸브 G가 마련되어 있다.

[0122] 처리 용기(301) 내에는, 기판(W)을 수평하게 지지하기 위한 적재대(302)가 마련되어 있다. 적재대(302)는, 지지 부재(303)를 통해 처리 용기(301)의 저벽 중앙에 지지되어 있다.

[0123] 적재대(302)는 처리 용기(301)를 통해 접지되어 있어 하부 전극으로서 기능한다. 적재대(302)는 금속제라도 세라믹스제여도 되고, 세라믹스제인 경우에는 그 안에 전극판이 마련된다. 적재대(302)의 내부에는, 기판(W)을 가열하기 위한 히터(318)가 마련되어 있다. 적재대(302)에는 기판(W)을 지지하여 승강시키기 위한 복수의 승강 펀(도시하지 않음)이 적재대(302)의 표면에 대하여 돌출 함몰 가능하게 마련되어 있다.

[0124] 처리 용기(301)의 천장벽(301a)에는, 원형의 구멍이 형성되어 있고, 그 구멍에는, 상부 전극으로서 기능하는 원판상을 이루는 샤워 헤드(320)가, 절연 부재(326)를 개재하여 감입되어 있다. 샤워 헤드(320)는, 베이스 부재(321)와 샤워 플레이트(322)를 갖고 있다. 베이스 부재(321)와 샤워 플레이트(322) 사이에는 가스 확산 공간(323)이 형성되어 있다. 샤워 플레이트(322)에는, 가스 확산 공간(323)으로부터 처리 용기(301)의 내부에 판통되는 복수의 가스 토출 구멍(324)이 형성되어 있다. 베이스 부재(321)의 중앙에는, 가스 확산 공간(323) 내에 판통되도록, 가스 도입 구멍(325)이 형성되어 있다. 가스 도입 구멍(325)에는, 가스 공급부(330)로부터 연장되는 배관(331)이 접속되어, 가스 공급부(330)로부터의 가스가 샤워 헤드(320)를 통해 처리 용기(301) 내로 토출 되도록 되어 있다.

- [0126] 가스 공급부(330)는, H₂ 가스와 같은 수소 함유 가스를 공급한다. 수소 함유 가스 이외에 예를 들어 Ar 가스 등의 희가스 또는 N₂ 가스와 같은 불활성 가스를 공급해도 된다. 수소 함유 가스로서는, H₂ 가스 이외에, NH₃ 가스, H₂O 가스, H₂O₂ 가스, HF 가스 등을 사용할 수 있다.
- [0127] 상부 전극으로서 기능하는 샤큐 헤드(320)에는, 급전선(317)에 의해 고주파 전원(316)이 접속되어 있다. 급전선(317)의 도중에는 정합기(315)가 접속되어 있다. 고주파 전원(316)으로부터 샤큐 헤드(320)에 고주파 전력을 인가됨으로써, 샤큐 헤드(320)와 적재대(302) 사이에 고주파 전계가 형성된다. 그리고 가스 공급부(330)로부터 공급된 수소 함유 가스가 고주파 전계에 의해 여기되어, 수소 함유 플라스마가 생성된다.
- [0128] 이와 같이 구성되는 수소 함유 플라스마 처리 모듈에 있어서는, 먼저, 그래핀 함유막을 형성한 후의 기판(W)을 처리 용기(301) 내로 반입하고, 적재대(302)의 위에 적재한다.
- [0129] 이어서, 기판(W)의 온도를 안정시킨 후, 처리 용기(301) 내의 압력을 제어하고, 가스 공급부(330)로부터, H₂ 가스와 같은 수소 함유 가스, 및 필요에 따라서 불활성 가스를 샤큐 헤드(320)를 통해 처리 용기(301) 내에 공급한다. 그리고 가스를 공급한 상태에서, 고주파 전원(316)으로부터 샤큐 헤드(320)에 고주파 전력을 인가하여, 샤큐 헤드(320)와 적재대(302) 사이에 수소 함유 플라스마를 생성한다. 이에 의해, 기판(W)에 대하여 수소 함유 플라스마 처리가 실시된다.
- [0130] 이 수소 함유 플라스마에 의한 처리에 의해, 기판(W) 위에 형성된 그래핀 함유막을, 대상 막 성막 저해 효과가 높은 막으로 개질할 수 있다.
- [0131] 본 예에서는, 수소 함유 플라스마로서 용량 결합 플라스마를 생성하는 예를 나타냈지만, 유도 결합 플라스마나 마이크로파 플라스마 등의 다른 플라스마여도 된다. 마이크로파 플라스마는 고라디칼 밀도·저전자 온도의 플라스마이기 때문에, 저대미지로 효율적으로 처리를 행할 수 있다. 마이크로파 플라스마의 경우에는, 상술한 그래핀 함유막 성막 모듈(200)과 마찬가지의 구성의 것을 사용할 수 있다. 또한, 마이크로파 플라스마를 사용하는 경우에는, 그래핀 함유막 성막 모듈(200)에 수소 함유 플라스마 처리 모듈(300)의 기능을 갖게 하여, 그래핀 함유막의 형성 후, 동일한 처리 용기내에서 연속하여 수소 함유 플라스마 처리를 행해도 된다.
- [0132] [대상 막 성막 모듈의 예]
- [0133] 다음으로, 대상 막 성막 모듈의 일례에 대하여 설명한다.
- [0134] 도 12는, 대상 막 성막 모듈의 일례를 모식적으로 도시하는 단면도이다. 이 대상 막 성막 모듈(400)은, 기밀하게 구성된 대략 원통 형상의 처리 용기(401)를 갖고 있고, 그 안에는 기판(W)을 수평하게 적재하기 위한 적재대(402)가, 처리 용기(401)의 저벽 중앙에 마련된 원통 형상의 지지 부재(403)에 의해 지지되어 배치되어 있다. 적재대(402)에는 기판(W)을 가열하기 위한 히터(405)가 마련되어 있다. 적재대(402)에는, 기판(W)을 지지하여 승강시키기 위한 복수의 승강 핀(도시하지 않음)이 적재대(402)의 표면에 대하여 돌출 함몰 가능하게 마련되어 있다.
- [0135] 처리 용기(401)의 천장벽에는, 대상 막을 형성하기 위한 처리 가스를 처리 용기(401) 내에 샤큐상으로 도입하기 위한 샤큐 헤드(410)가 적재대(402)와 대향하도록 마련되어 있다. 샤큐 헤드(410)는, 후술하는 가스 공급부(430)로부터 공급된 가스를 처리 용기(401) 내로 토출하기 위한 것이고, 그 상부에는 가스를 도입하기 위한 가스 도입구(411)가 형성되어 있다. 또한, 샤큐 헤드(410)의 내부에는 가스 확산 공간(412)이 형성되어 있고, 샤큐 헤드(410)의 저면에는 가스 확산 공간(412)에 연통된 다수의 가스 토출 구멍(413)이 형성되어 있다.
- [0136] 처리 용기(401)의 저벽에는, 하방을 향하여 돌출되는 배기실(421)이 마련되어 있다. 배기실(421)의 측면에는 배기 배관(422)이 접속되어 있고, 이 배기 배관(422)에는 진공 펌프나 압력 제어 밸브 등을 갖는 배기 장치(423)가 접속되어 있다. 그리고 이 배기 장치(423)를 작동시킴으로써 처리 용기(401) 내를 소정의 감압(진공) 상태로 하는 것이 가능하게 되어 있다.
- [0137] 처리 용기(401)의 측벽에는, 진공 반송실(101)과의 사이에서 기판(W)을 반입출하기 위한 반입 출구(427)가 마련되어 있고, 반입 출구(427)는 게이트 밸브 G에 의해 개폐되도록 되어 있다.
- [0138] 가스 공급부(430)는, 대상 막의 형성에 필요한 가스를 공급하는 것이다. 대상 막이 SiO₂막인 경우에는, 예를 들어 금속 함유 촉매층을 형성하기 위한 금속을 포함하는 가스와, 실라놀을 함유하는 처리 가스를 공급한다. 처리 가스로서는, 실라놀 이외에, Ar 가스와 같은 불활성 가스를 공급해도 된다. 금속 함유 촉매층을 형성하기

위한 금속으로서는, Al 및 Ti 중 어느 한쪽, 또는 양쪽을 사용할 수 있다. 금속을 포함하는 가스로서는, Al 전 구체로서, AlMe₃(TMA)와 같은 유기 Al 화합물을 사용할 수 있다. 가스 공급부(430)로부터는 배관(435)이 연장되어 있고, 배관(435)은 가스 도입구(411)에 접속되어 있다.

[0139] 이와 같이 구성되는 대상 막 성막 모듈(400)에 있어서는, 케이트 밸브 G를 개방으로 하여 반입출구(427)로부터 기판(W)을 처리 용기(401) 내에 반입하고, 적재대(402) 위에 적재한다. 적재대(402)는 히터(405)에 의해 소정 온도로 가열되어 있어, 적재대(402)에 적재된 기판(W)이 그 온도로 가열된다. 그리고 배기 장치(423)의 진공 펌프에 의해 처리 용기(401) 내를 배기하여, 처리 용기(401) 내의 압력을 소정 압력으로 조정한다.

[0140] 이어서, 가스 공급부(430)로부터, 예를 들어 금속을 포함하는 가스로서 TMA 가스를 공급하고, 기판(W)의 제1 표면에 선택적으로 금속 함유 촉매층을 형성한다. 그리고 금속 함유 촉매층의 위에 실라놀을 함유하는 처리 가스를 공급한다. 금속 함유 촉매층을 피복하는 공정과, 실라놀을 함유하는 처리 가스를 공급하는 공정을, 1회 또는 복수회 반복하여, 기판(W)의 제1 표면 위에, 선택적으로, 원하는 막 두께의 SiO₂막을 형성한다. SiO₂막의 형성은, 플라스마를 사용하지 않고, 150°C 이하, 바람직하게는 120°C 이하, 나아가 100°C의 온도에서 행할 수 있다.

[0141] 대상 막은, CVD나 ALD에 의해 형성해도 되고, 그 경우에도, 상기 대상 막 성막 모듈(400)과 마찬가지의 구성의 모듈을 사용할 수 있다.

[0142] [예칭 모듈의 예]

[0143] 예칭 모듈(500)은, 상술한 바와 같이, 기판(W)의 제1 표면에 형성된 대상 막의 여분의 부분을 제거하기 위한 것이고, 대상 막(15)이 SiO₂막인 경우에, HF 가스와 TMA 가스에 의한 가스 에칭이나, HF 가스와 NH₃ 가스에 의한 가스 에칭을 사용하여 플라즈마리스로 행할 수 있다. 이 경우에는, 상술한 대상 막 성막 모듈(400)과 마찬가지의 구성을 갖는 모듈을 사용할 수 있다.

[0144] 또한, 예칭은, 종래부터 일반적으로 행해지고 있는, H₂ 플라스마 처리나, CF계 가스에 의한 플라스마 에칭을 사용할 수도 있고, 그 경우에는, 상술한 수소 함유 플라스마 처리 모듈(300)과 마찬가지의 구성을 갖는 플라스마 생성을 행할 수 있는 모듈을 사용할 수 있다. 이 경우에, 고주파 전력은, 적재대에 인가하도록 구성되어 있어도 된다.

[0145] 또한, 상술한 바와 같이 스텝 ST5는 행하지 않아도 되고, 스텝 ST5를 행하지 않는 경우에는, 예칭 모듈(500)은 불필요하다.

[0146] 이상의 성막 장치(100)는 제1 실시 형태의 성막 방법을 실시할 수 있는 것인데, 제2 실시 형태 또는 제3 실시 형태를 행하는 경우에는, 상술한 스텝 ST6의 전처리를 행하는 모듈, 스텝 ST7의 그래핀 함유막 제거 처리를 행하는 모듈 중 적어도 한쪽을 더 갖는 성막 장치를 사용할 수 있다. 전처리 모듈 및 그래핀 함유막 제거 모듈은, 수소 함유 플라스마 처리 모듈(300)과 마찬가지의, 플라스마 생성 기구를 구비한 모듈에 의해 행할 수 있다. 또한, 수소 함유 플라스마 처리 모듈(300)에, 이들 모듈 중 적어도 하나의 기능을 갖게 하도록 할 수도 있다.

[0147] <실험 예>

[0148] 다음으로, 실험 예에 대하여 설명한다.

[0149] 여기에서는, Ru막에 대하여 대상 막의 성막을 저해하는 성막 저해제로서, 그래핀 함유막을 형성하고, 그 유효성을 검증하였다.

[0150] 대상 막으로서는 SiO₂막을 사용하였다. 성막 저해성(블록성)은 막 표면의 접촉각에 의해 평가하였다. 접촉각이 클수록 표면의 활성이 작아, 성막 저해성(블록성)이 높다.

[0151] 그래핀 함유막은, 도 8 내지 10에 도시하는 마이크로파 플라스마 처리 장치로 하여 구성되는 모듈을 사용하고, 탄소 함유 가스로서 C₂H₄ 가스를 사용하고, 기판 온도를 400°C로 하고, 막 두께를 약 2nm 및 약 4nm로 하여 형성했다(샘플 1, 2). 그리고 막 두께 4nm의 그래핀 막에 대해서는, 수소 함유 플라스마 처리를 행하였다(샘플 3). 수소 함유 플라스마 처리는, 도 11의 모듈을 사용하여, H₂ 가스 및 Ar 가스를 공급하고, 기판 온도: 150°C, 마이크로파 파워: 200W, 시간: 10sec에서 행하였다. 또한, 막 두께 4nm의 그래핀 막의 형성 후에, 비교를 위해,

플라스마를 사용하지 않고 150°C에서 H₂ 가스 플로우를 행하였다(샘플 4).

[0152] 이들 샘플 1 내지 4에 대하여, 대상 막인 SiO₂막의 성막 플로우를 행하였다. 성막 플로는, TMA 가스를 공급한 후, 실라놀 가스를 공급하는 것으로 하였다.

[0153] 샘플 1 내지 4에 대하여, SiO₂막의 성막 플로우의 전후에서의 표면의 접촉각을 측정하였다. 그 결과를 도 13에 나타낸다. 도 13에 나타내는 바와 같이, SiO₂막의 성막 플로우의 전에 있어서는, 샘플 1 내지 4의 모두 60 내지 70° 정도의 비교적 높은 접촉각이고, 근소하긴 하지만 막 두께가 두꺼울수록 접촉각이 높고, 또한 수소 함유 플라스마 처리에 의해 접촉각이 상승하는 경향이 보였다. 한편, SiO₂막의 성막 플로우의 후에는, 그래핀 함유막을 형성한 채의 상태의 샘플 1 및 샘플 2, 그리고 H₂ 가스 플로우를 행한 샘플 4에 대해서는, 모두 접촉각이 30° 이하 정도로 저하되어 있다. 이에 비해, 그래핀 함유막을 형성한 후에 수소 함유 플라스마 처리를 행한 샘플 3에 대해서는, SiO₂막의 성막 플로우의 후에도, 접촉각 60° 이상이 유지되어 있어, SiO₂막의 성막을 저해하는 효과가 높은 것이 확인되었다.

[0154] <다른 적용>

[0155] 이상, 실시 형태에 대하여 설명했지만, 금회 개시된 실시 형태는, 모든 점에 있어서 예시이며 제한적인 것은 아니라고 생각되어야 한다. 상기의 실시 형태는, 첨부의 특허 청구의 범위 및 그 주지를 일탈하지 않고, 다양한 형태로 생략, 치환, 변경되어도 된다.

[0156] 예를 들어, 상기 실시 형태에서는, 제1 막에 형성된 오목부에 제2 막이 매립된 상태의 기판을 예로 들어 설명했지만, 제1 막과 제2 막의 배치는 이것에 한정되는 것은 아니다. 또한, 제1 막과, 제1 막과는 다른 제2 막을 갖는 기판에 있어서, 제1 막의 제1 표면에 대상 막을 형성하고, 제2 막의 제2 표면에 그래핀 함유막을 선택적으로 형성할 수 있으면, 제1 막과 제2 막의 재료는 상관 없다.

[0157] 또한, 상기 실시 형태에서는, 기판으로서 반도체 웨이퍼를 사용한 경우를 나타냈지만, 이것에 한정되는 것은 아니고, 유리 기판이나 세라믹 기판 등의 다른 기판이어도 된다.

부호의 설명

[0158] 10: 기체

11: 제1 막

11a: 제1 표면

12: 제2 막

12a: 제2 표면

13: 배리어막

13a: 제3 표면

14: 그래핀 함유막

15: 대상 막

15a: 비어져 나온 부분

16: 자연 산화막

100: 성막 장치

101: 진공 반송실

102: 로드 로크실

106: 제1 반송 기구

200: 그래핀 함유막 성막 모듈

300: 수소 함유 플라스마 처리 모듈

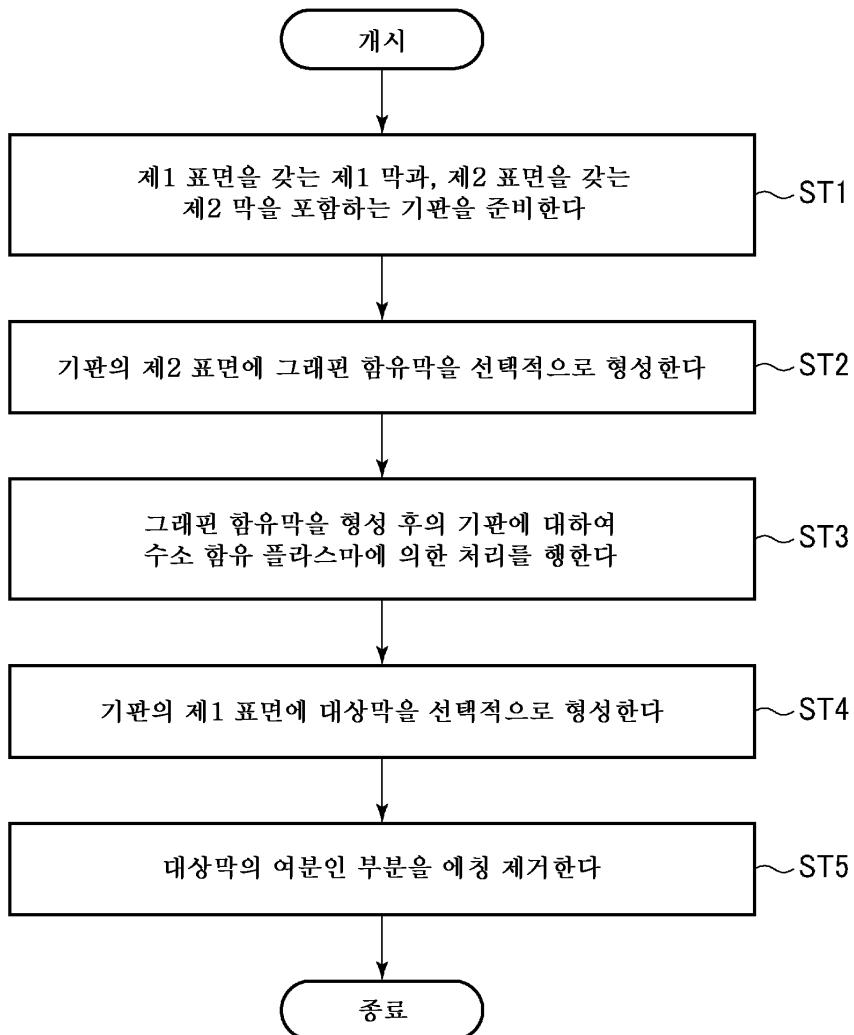
400: 대상 막 성막 모듈

500: 에칭 모듈

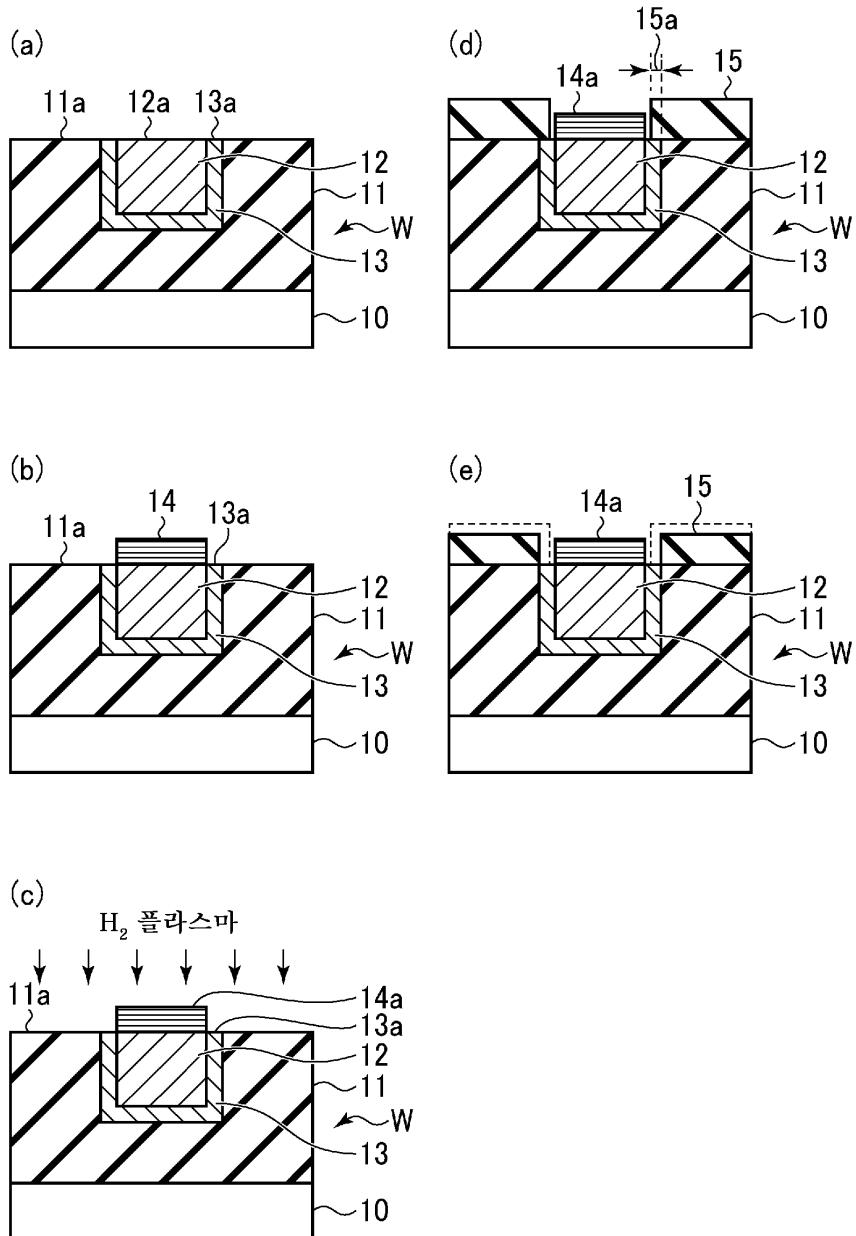
W: 기판

도면

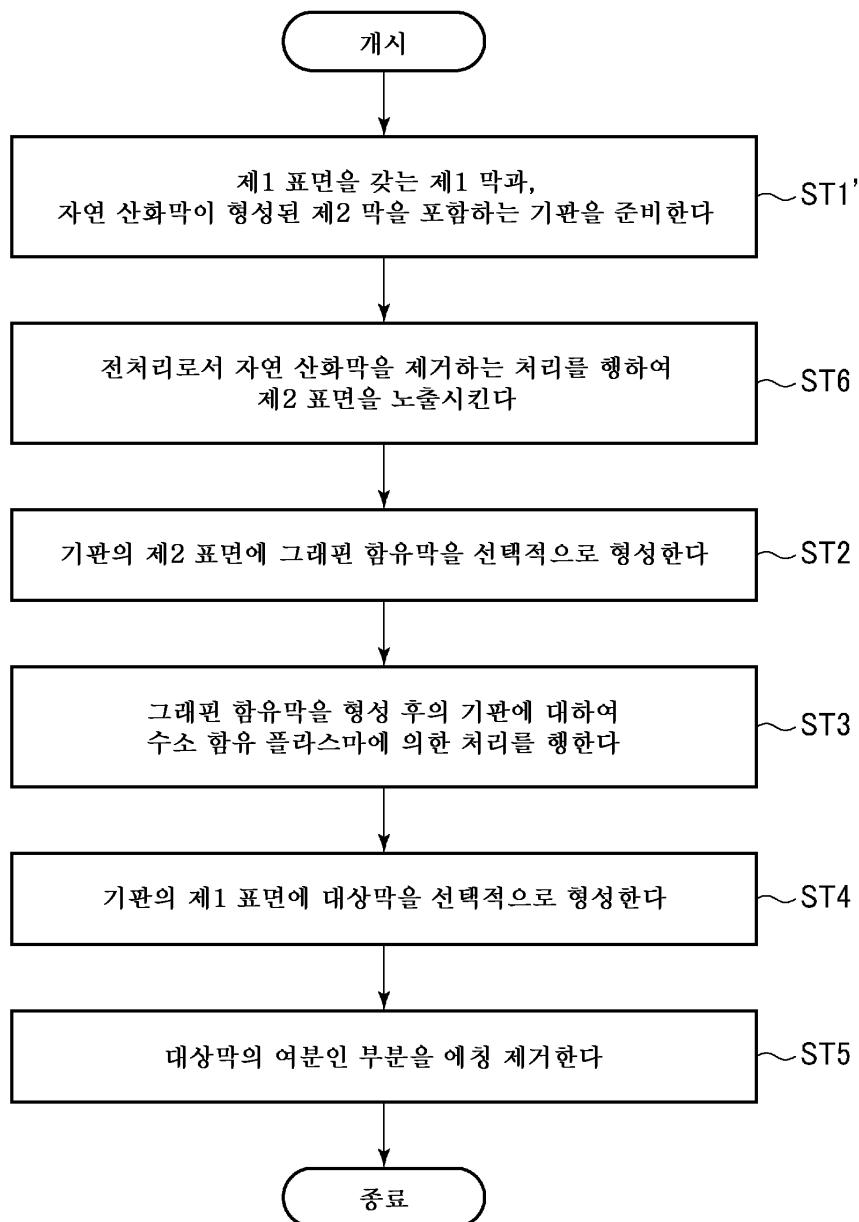
도면1



도면2

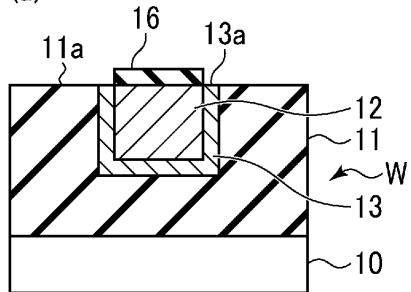


도면3

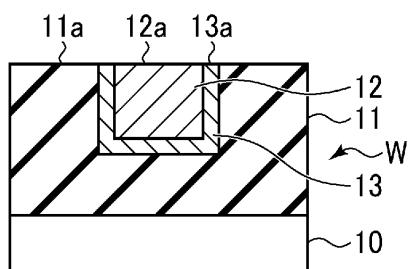


도면4

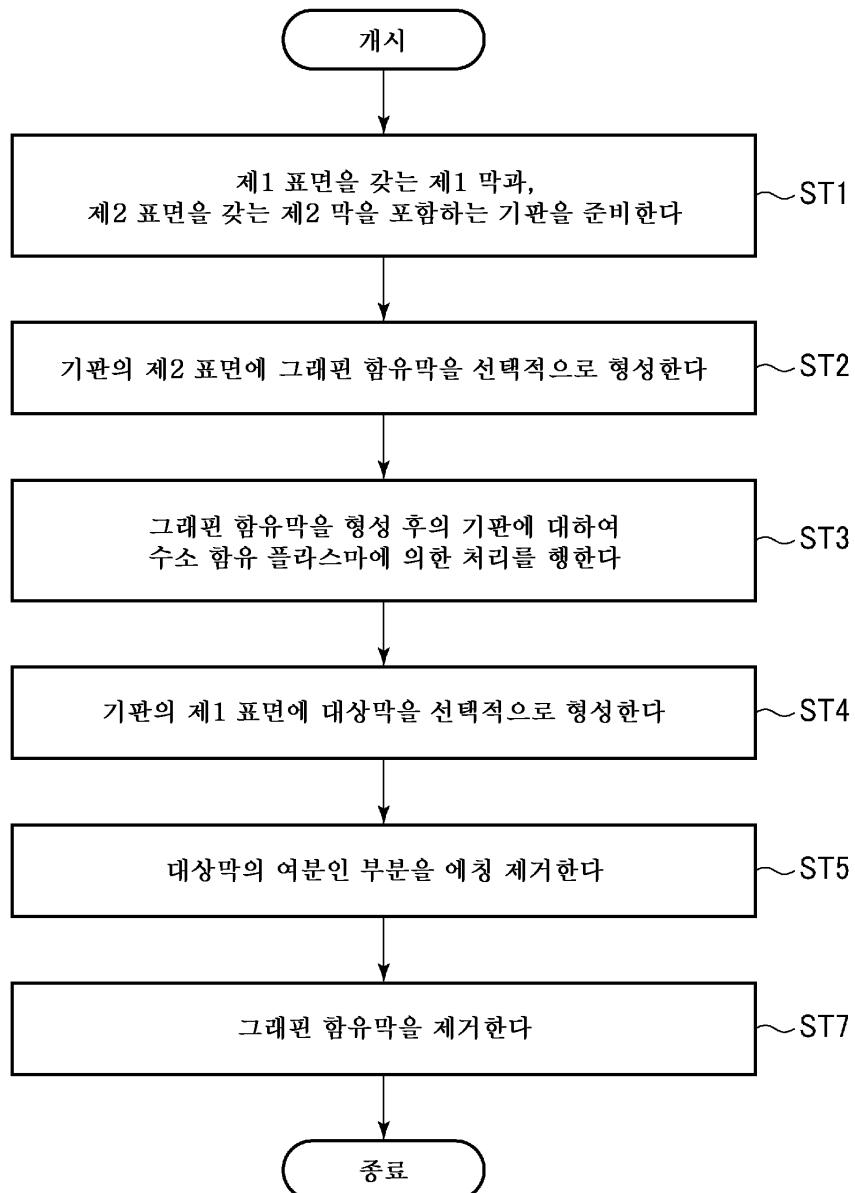
(a)



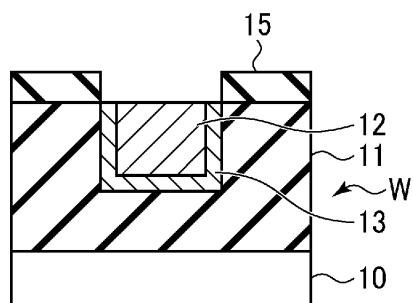
(b)



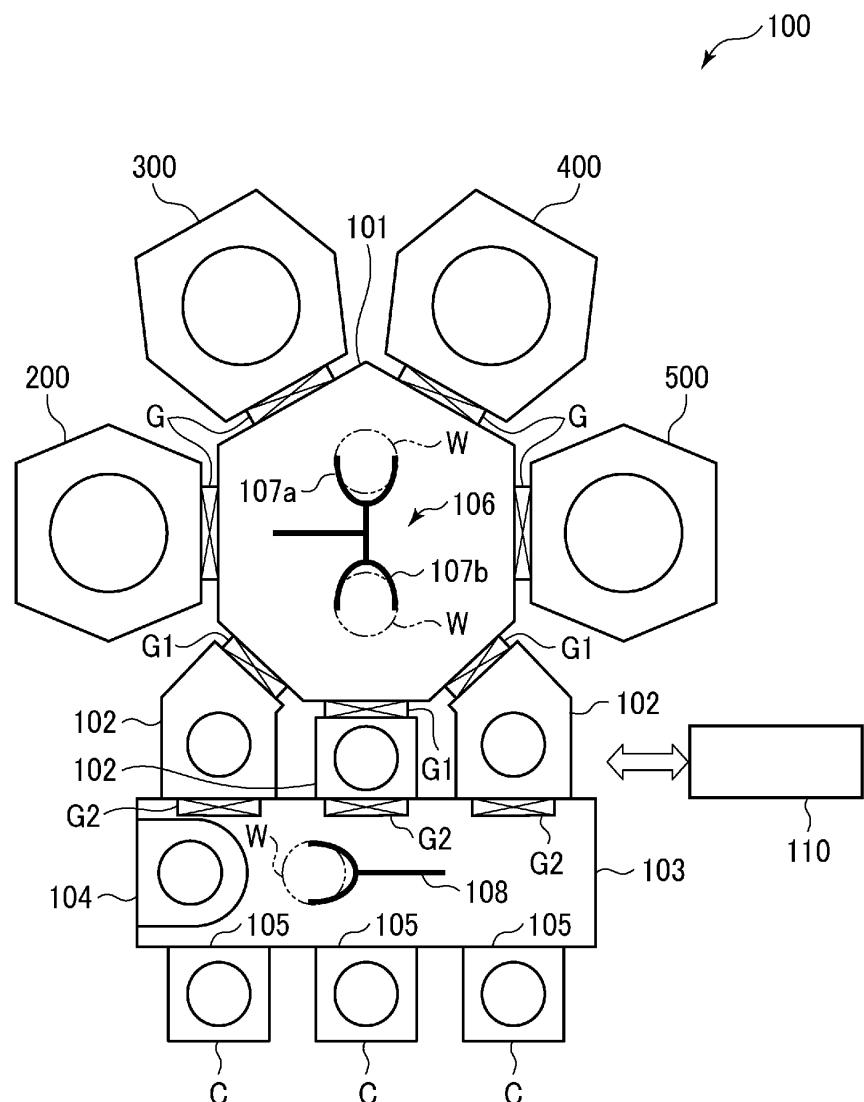
도면5



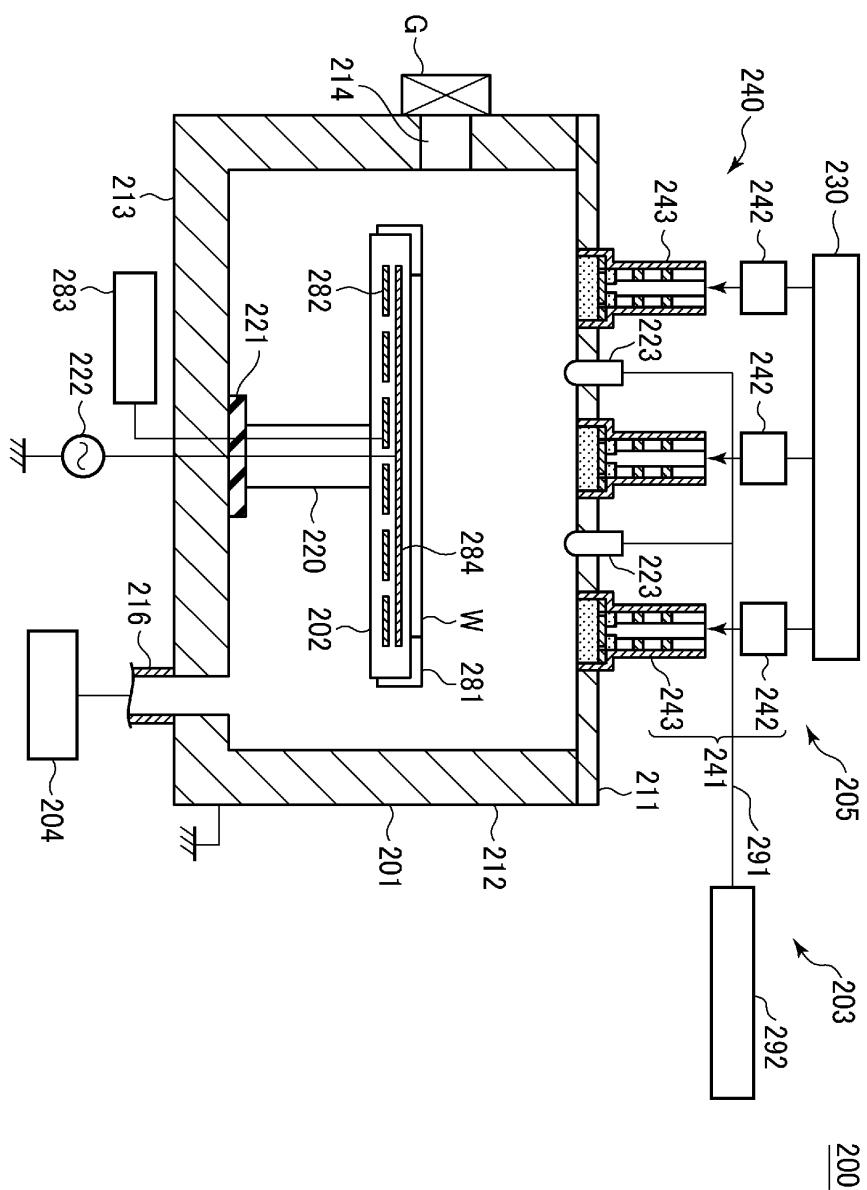
도면6



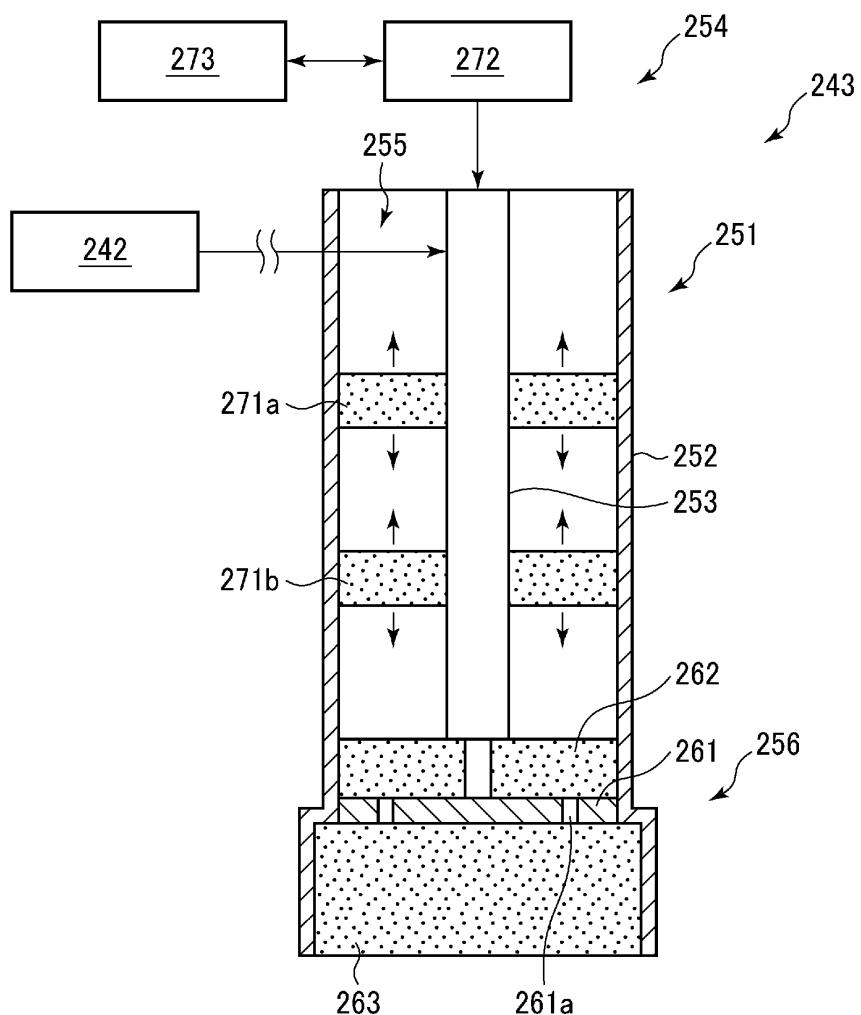
도면7



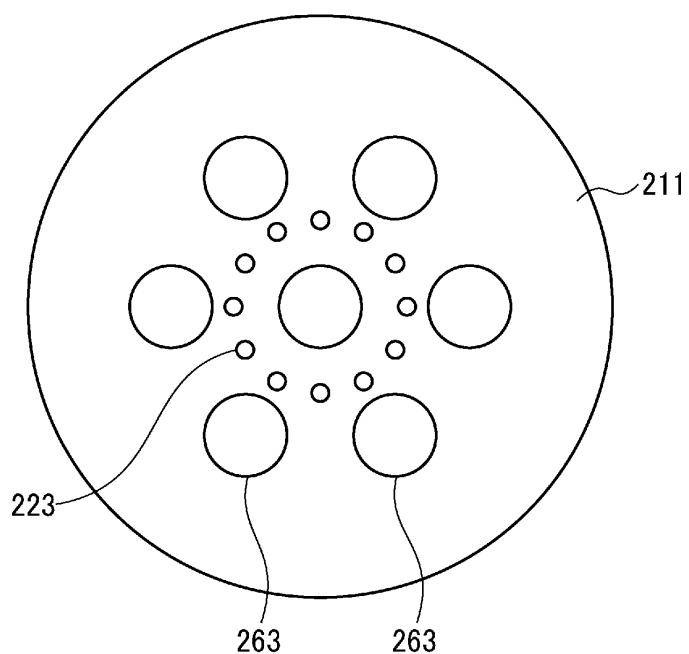
도면8



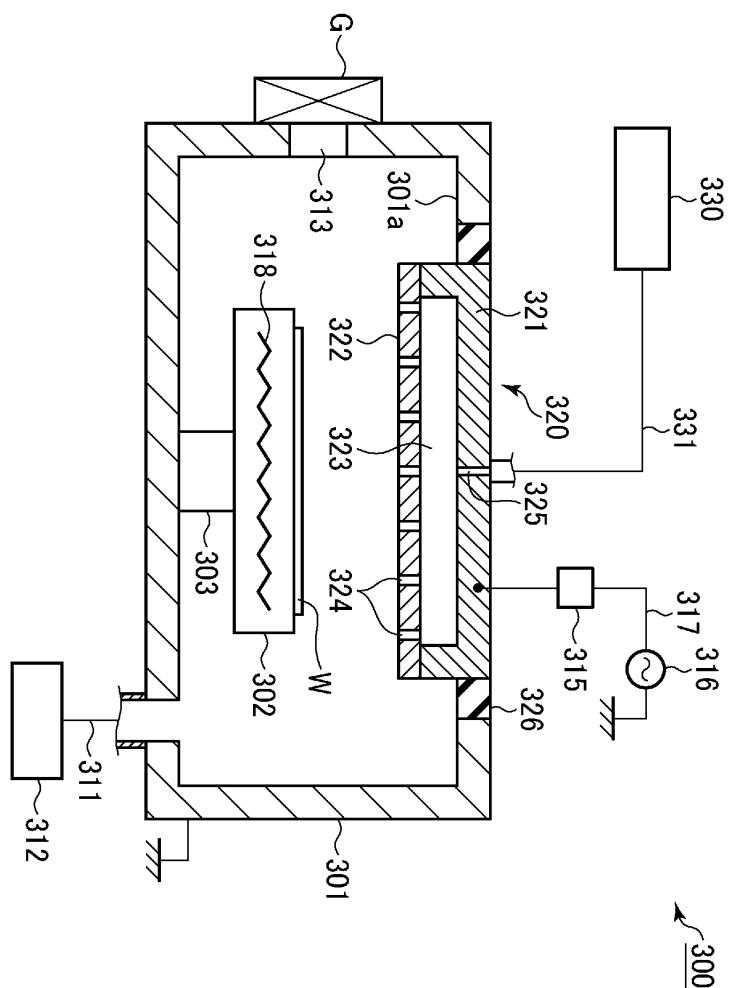
도면9



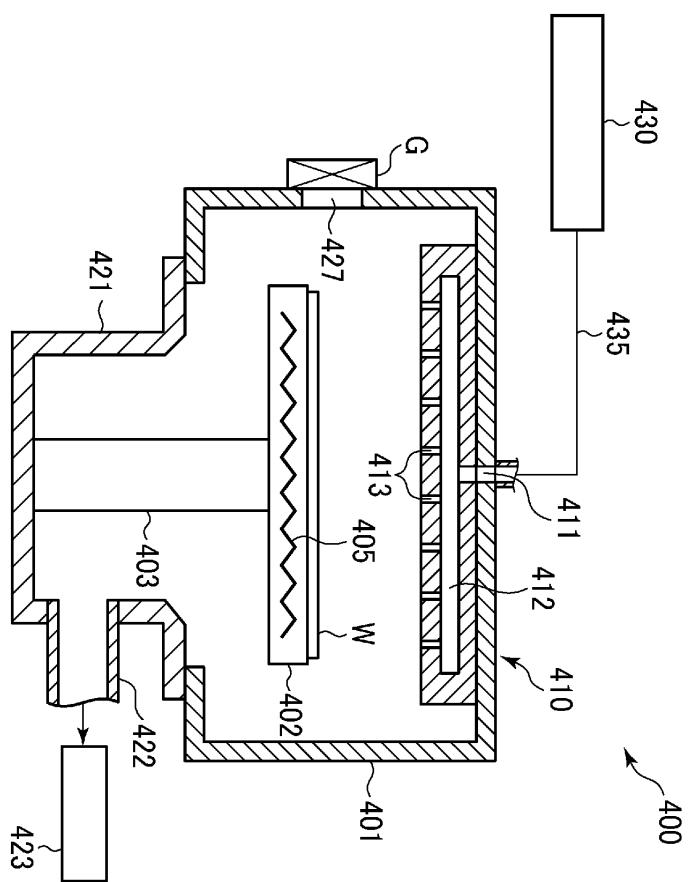
도면10



도면11



도면12



도면13

