(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)公開番号
特開2025-5618
(P2025-5618A)
(43)公開日　令和7年1月17日(2025.1.17)

(51)国際特許分類		FI			テーマコード（参考）
H01L 21/316 (2006.01)		H01L	21/316	X	4K030
C23C 16/04 (2006.01)		C23C	16/04		5F058
C23C 16/455 (2006.01)		C23C	16/455		

審査請求　未請求　請求項の数　11　ＯＬ　（全20頁）

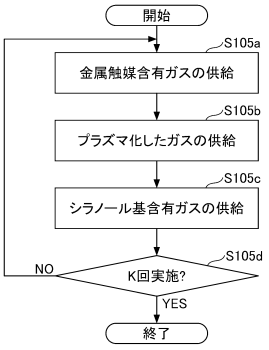
(21)出願番号　特願2023-105853(P2023-105853)
(22)出願日　令和5年6月28日(2023.6.28)

(71)出願人　000219967
東京エレクトロン株式会社
東京都港区赤坂五丁目３番１号
(74)代理人　100107766
弁理士　伊東 忠重
(74)代理人　100070150
弁理士　伊東 忠彦
(72)発明者　河野 有美子
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
(72)発明者　東雲 秀司
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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　成膜方法及び成膜装置

(57)【要約】
【課題】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。
【解決手段】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。
【選択図】図２



【特許請求の範囲】
【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。
【発明の詳細な説明】
【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４】図４（Ａ）はＳ１０１の第１例を示す断面図であり、図４（Ｂ）はＳ１０２及びＳ１０３の第１例を示す断面図であり、図４（Ｃ）はＳ１０４の第１例を示す断面図であり、図４（Ｄ）はＳ１０５ａの第１例を示す断面図であり、図４（Ｅ）はＳ１０５ｂの第１例を示す断面図であり、図４（Ｆ）はＳ１０５ｃの第１例を示す断面図である。
【図５】図５（Ａ）はＳ１０１の第２例を示す断面図であり、図５（Ｂ）はＳ１０２及びＳ１０３の第２例を示す断面図であり、図５（Ｃ）はＳ１０４の第２例を示す断面図であり、図５（Ｄ）はＳ１０５ａの第２例を示す断面図であり、図５（Ｅ）はＳ１０５ｂの第

２例を示す断面図であり、図５（Ｆ）はＳ１０５ｃの第２例を示す断面図である。
【図６】図６（Ａ）はＳ１０１の第３例を示す断面図であり、図６（Ｂ）はＳ１０２及びＳ１０３の第３例を示す断面図であり、図６（Ｃ）はＳ１０４の第３例を示す断面図であり、図６（Ｄ）はＳ１０５ａの第３例を示す断面図であり、図６（Ｅ）はＳ１０５ｂの第３例を示す断面図であり、図６（Ｆ）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４（Ａ）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６（Ａ）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５（Ａ）及び図６（Ａ）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４（Ａ）、図５（Ａ）及び図６（Ａ）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４（Ｂ）、図５（Ｂ）及び図６（Ｂ）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（$CF_3(CF_2)_2COOH$）、ギ酸（ＨＣＯＯＨ）、酢酸（CH_3COOH）、プロピオン酸（CH_3CH_2COOH）、オクタン酸（$CH_3(CH_2)_6COOH$）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４（Ｃ）、図５（Ｃ）及び図６（Ｃ）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５（Ｃ）及び図６（Ｃ）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４（Ｄ）～図４（Ｆ）、図５（Ｄ）～図５（Ｆ）及び図６（Ｄ）～図６（Ｆ）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４（Ｄ）、図５（Ｄ）及び図６（Ｄ）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４（Ｅ）、図５（Ｅ）及び図６（Ｅ）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４（Ｆ）、図５（Ｆ）及び図６（Ｆ）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１８ａは、第２絶縁膜１８の別の一部１８ｂ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１８ａ）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２００

Ｄ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】

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。

【００７２】

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。

【００７３】

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。

【００７４】

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４

１２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。

【００７５】

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。

【００７６】

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。

【００７７】

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。

【００７８】

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。

【００７９】

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。

【００８０】

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。

【００８１】

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。

【００８２】

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。

【００８３】

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。

【００８４】

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。

【００８５】

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。

【００８６】

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。

【００８７】

［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。

【００８８】

【表１】

		例1	例2	例3
条件	S102	plasma(H_2+N_2): 15s, O_2: 30s, PFBA		
	S103	plasmaH_2: 30s		
	S104	HT: 60s		
	S105a	TMA: 10s		
	S105b	なし		plasmaH_2: 30s
	S105c	TPSOL: 15s		
	S105d	K=1		
	S106a	なし	(HF+NH_3): 7s	なし
	S106b	H_2O: 10s		
	S106c	plasmaH_2: 30s		
	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

【００８９】
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。
【００９０】
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。
【００９１】
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。

【００９２】

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。

【００９３】

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。

【００９４】

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。

【００９５】

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。

【００９６】

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。

【００９７】

【表２】

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

【００９８】

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。

【００９９】

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。

【符号の説明】

【０１００】

１　基板

１ａ　基板表面

１１　絶縁膜（第１膜）

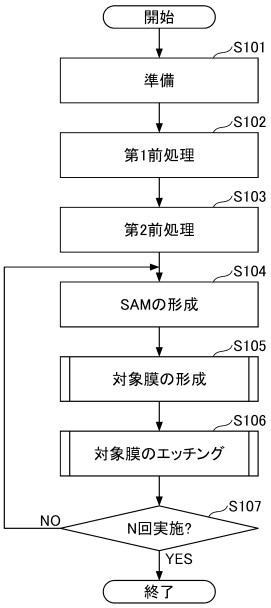
１２　導電膜（第２膜）

１７　ＳＡＭ（自己組織化単分子膜）

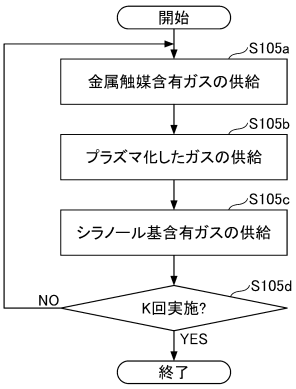
１８　第２絶縁膜（対象膜）

【図面】

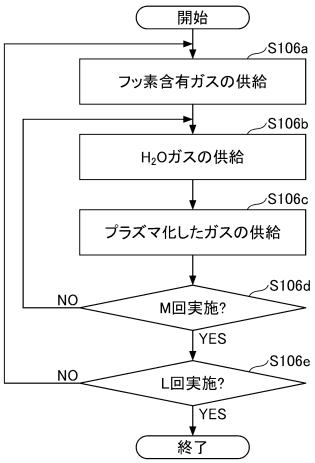
【図１】



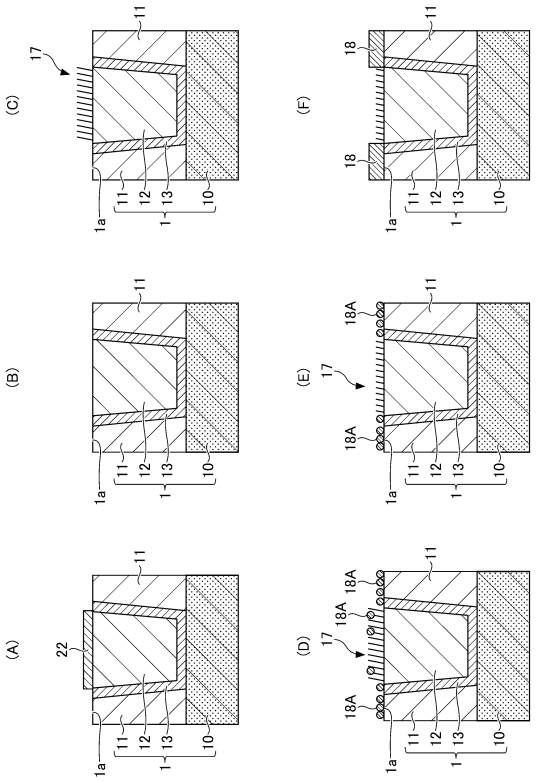
【図２】



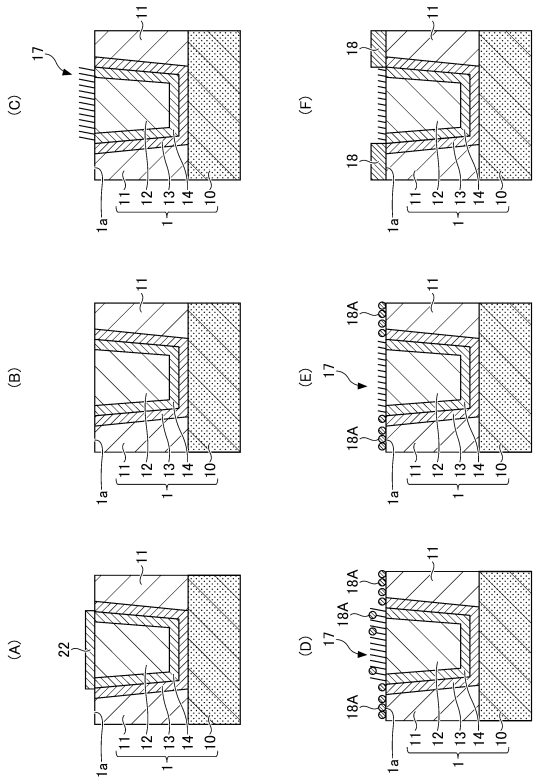
【図３】


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

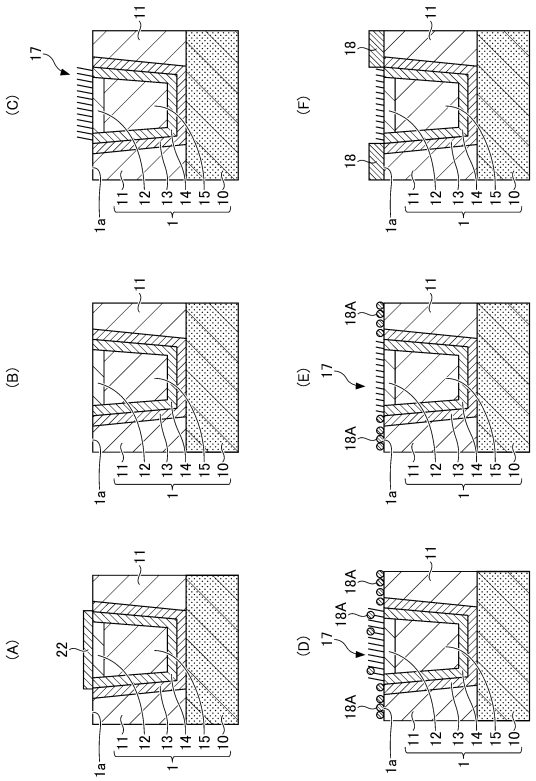
【図４】


(A)
(B)
(C)
(D)
(E)
(F)
11
17
18
18A
22
1a
1
10
12
13

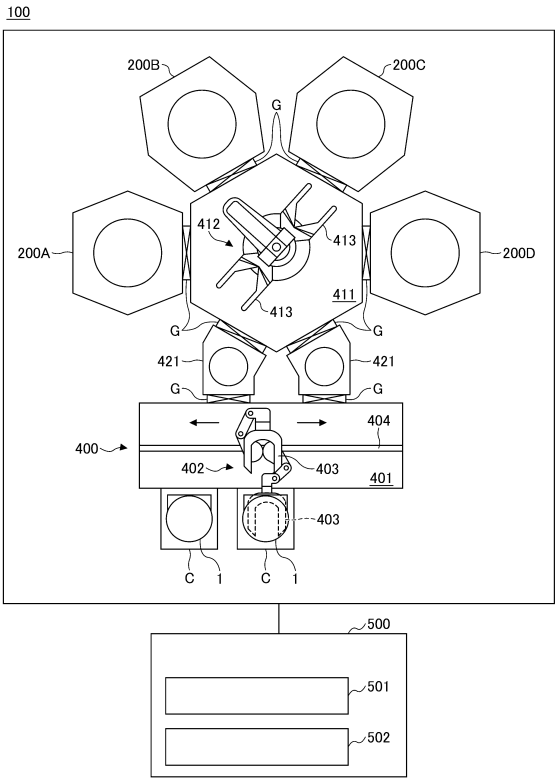
【図５】


(A)
(B)
(C)
(D)
(E)
(F)
11
17
18
18A
22
1a
1
10
12
13
14

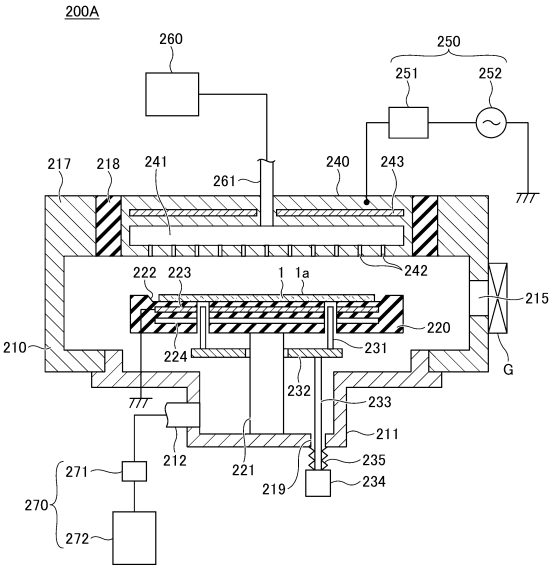
【図６】


(A)
(B)
(C)
(D)
(E)
(F)
11
17
18
18A
22
1a
1
10
12
13
14
15

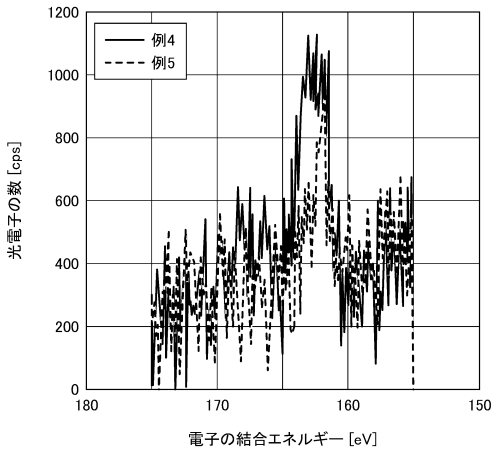
【図７】


100
200B
200C
G
200A
200D
412
413
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
222
223
1
1a
242
215
220
210
231
224
G
232
233
211
212
221
235
219
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]

フロントページの続き

(72)発明者　中川 智裕
大韓民国京畿道華城市三星１路１通り５６ 東京エレクトロンコリア株式会社内

Ｆターム（参考）　4K030　AA06 AA09 AA11 AA13 AA14 AA16 AA17 AA18 BA42 BA44
BB14 CA04 CA06 CA12 CA17 DA03 EA03 FA01 FA03 FA10 GA02
GA12 HA01 KA17 KA18 KA41 KA49 LA02 LA15
5F058　BA20 BC02 BD04 BE04 BE10 BF27 BF31 BJ02