(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
2021年6月17日(17.06.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/117534 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 21/3065 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/044535

(22) 国際出願日： 2020年11月30日(30.11.2020)

(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 2019-224476 2019年12月12日(12.12.2019) 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: 浅子 竜一(**ASAKO, Ryuichi**); 〒9813629 宮城県黒川郡大和町テクノヒルズ１番 東京エレクトロン宮城株式会社内 Miyagi (JP).

(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).

(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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

(54) Title: SUBSTRATE PROCESSING METHOD AND SUBSTRATE PROCESSING APPARATUS

(54) 発明の名称： 基板処理方法および基板処理装置

(57) Abstract: A substrate processing method which comprises: (a) a step for providing a substrate that has a first region in the surface; (b) a step for supplying a precursor to the substrate surface, said precursor containing at least a halogen and carbon, while forming a first chemical bond in the first region; and (c) a step for exposing the substrate surface to a plasma of an inert gas.

(57) 要約： ａ）表面に第１領域を有する基板を提供するステップと、 ｂ）少なくともハロゲンと炭素を含有し且つ前記第１領域に第１化学結合を形成するプリカーサを、前記基板表面に供給するステップと、 ｃ）前記基板表面を不活性ガスのプラズマに晒すステップと、を含む、基板処理方法。

WO 2021/117534 A1

［続葉有］

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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

明　細　書

発明の名称 ： 基板処理方法および基板処理装置

技術分野

[0001]　本開示は、基板処理方法および基板処理装置に関する。

背景技術

[0002]　特許文献１には、酸化シリコンから構成された領域をエッチングする方法が開示されている。この方法は、該領域を有する被処理体を、フルオロカーボンガスを含む処理ガスのプラズマに晒し、該領域上にフルオロカーボンを含む堆積物を形成する。そして、堆積物に含まれるフルオロカーボンのラジカルにより該領域をエッチングする。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２０１５－１７３２４０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004]　本開示は、選択的なエッチング処理を行うことができる基板処理方法および基板処理装置を提供する。

課題を解決するための手段

[0005]　本開示の一態様による基板処理方法は、ａ）表面に第１領域を有する基板を提供するステップと、ｂ）少なくともハロゲンと炭素を含有し且つ前記第１領域に第１化学結合を形成するプリカーサを、前記基板表面に供給するステップと、ｃ）前記基板表面を不活性ガスのプラズマに晒すステップと、を含む。

発明の効果

[0006]　本開示の一態様によれば、選択的なエッチング処理を行うことができる基板処理方法および基板処理装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]第１実施形態に係る基板処理方法の一例を示すフローチャート。

[図2]プリカーサが供給される前の基板のイメージ図。

[図3]プリカーサが供給されている基板のイメージ図。

[図4]プリカーサが供給された後の基板のイメージ図。

[図5]プリカーサが基板表面と化学結合を形成する化学反応を表す反応式。

[図6]不活性ガスのプラズマに晒されている基板のイメージ図。

[図7]不活性ガスのプラズマに晒された後の基板のイメージ図。

[図8]第２実施形態に係る基板処理方法の一例を示すフローチャート。

[図9]第３実施形態に係る基板処理方法の一例を示すフローチャート。

[図10]プリカーサがパージされている基板のイメージ図。

[図11]基板表面のエッチング深さを示すグラフ。

[図12]第４実施形態に係る基板処理方法の一例を示すフローチャート。

[図13]第５実施形態に係る基板処理方法の一例を示すフローチャート。

[図14]一実施形態に係る基板処理装置の一例を示す断面模式図。

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、各図において共通する部分については、同一のまたは対応する符号を付して説明を省略する場合がある。

[0009] ＜基板処理方法＞

第１実施形態に係る基板処理方法について、図１を用いて説明する。図１は、第１実施形態に係る基板処理方法の一例を示すフローチャートである。ここでは、基板処理方法の一例として、プラズマ処理（例えば、プラズマエッチング）の方法を挙げて説明する。

[0010] 第１実施形態の基板処理方法は、ａ）表面に第１領域を有する基板を提供するステップと、ｂ）少なくともハロゲンと炭素を含有し且つ前記第１領域に第１化学結合を形成するプリカーサを、前記基板表面に供給するステップと、ｃ）前記基板表面を不活性ガスのプラズマに晒すステップと、を含む。

本開示では、図１に示すように、ステップＳ１１～Ｓ１３が実行される。

[0011] ステップＳ１１では、表面に第１領域を有する基板を提供する。なお、ステップＳ１１は、本開示の基板処理方法において、表面に第１領域を有する基板を提供するステップの一例である。

[0012] ここで、基板は、図２に示すように、符号Ｗで示される。基板Ｗは、半導体ウエハ（以下ウエハという）で構成することができる。なお、基板Ｗは、ウエハに限定されず、フラットパネルディスプレイ製造用のガラス基板などで構成してもよい。本明細書において、基板は、本開示の基板処理方法において提供される基板の一例である。

[0013] 基板Ｗは、表面に第１領域Ｒ１と第２領域Ｒ２とを有する。第１領域Ｒ１および第２領域Ｒ２は、図２に示すように、基板Ｗの上方から見て平面上に並んで配置されている。平面上に並んだ領域は、同一平面上に並んでいるものでも、基板の厚み方向に段差を持った異なる平面上に並んでいるものでもよい。

[0014] なお、第１領域Ｒ１および第２領域Ｒ２は、図２に示す構成に限定されず、基板の表面に上下方向に積層されていてもよい。また、基板の表面に積層される第１領域Ｒ１および第２領域Ｒ２は、その積層方向が基板の厚み方向と直交する方向となるように、基板の表面に配置されていてもよい。

[0015] 第１領域Ｒ１は、窒化シリコン（ＳｉＮ）で形成され、第２領域Ｒ２は、酸化シリコン（SiO_2）で形成されている。窒化シリコンで形成された第１領域の表面（末端）は、該末端の余った結合手に水素（Ｈ）が結合され易く、Ｓｉ－NH_2基で構成されている（図２参照）。また、酸化シリコンで形成された第２領域の表面（末端）は、該末端の余った結合手に水酸基（ＯＨ基）が結合され易く、Ｓｉ－ＯＨ基で構成されている（図２参照）。

[0016] ステップＳ１２では、基板の表面（以下、基板表面という）にプリカーサを供給する（図１、図３参照）。ここで、プリカーサは、基板の処理に用いられる前駆体を示す。本開示において、プリカーサは、少なくともハロゲンと炭素を含有する。プリカーサに含まれるハロゲンは、限定されないが、好

ましくはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、またはこれらのうち２種以上の混合物であり、より好ましくはフッ素または塩素である。

[0017] プリカーサの成分は、限定されず、例えば、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アリール等を含有することができ、これらの中でも、ハロゲン化アルキルが好ましい。プリカーサがハロゲン化アルキルの場合、ハロゲン化アルキルの炭素数は、好ましくは５以上２０以下であり、より好ましくは５以上１５以下である。また、ハロゲン化アルキルは、少なくとも１つの不飽和結合を有するものであることが好ましい。不飽和結合は、原子間の二重結合に限定されず、三重結合等の多重結合でもよい。

[0018] また、ハロゲン化アルキルは、不飽和結合を末端の少なくとも１つに有するものであることが好ましい。ここで、末端の少なくとも１つとは、末端が複数ある場合に、いずれか１つ以上の末端を示す。末端の少なくとも１つに不飽和結合を有するハロゲン化アルキルは、例えば、ハロゲン化アルキルが直鎖構造を有する場合に、直鎖の両末端に不飽和結合を有し、または両末端のうちいずれか一方の末端に不飽和結合を有する。

[0019] さらに、ハロゲン化アルキルは、分子に含まれる炭素原子１個あたりのハロゲン原子が０．５個以上２個以下であることが好ましい。本開示において、ハロゲン化アルキルに含まれるハロゲン原子をハロゲン化アルキルに含まれる炭素原子１個あたり０．５個以上２個以下とすることで、炭素数が５以上２０以下のハロゲン化アルキルに含まれるハロゲン数は３以上４０以下となる。

[0020] なお、ハロゲン化アルキルに含まれる炭素原子１個あたりのハロゲン化アルキルに含まれるハロゲン原子は、より好ましくは０．７個以上１．８個以下、さらに好ましくは１個以上１．５個以下である。また、炭素数が５以上２０以下のハロゲン化アルキルに含まれるハロゲン数としては、より好ましくは４以上３５以下、さらに好ましくは５以上３０以下である。

[0021] 本開示において、プリカーサは、さらに、第１領域Ｒ１に第１化学結合を形成する。具体的には、プリカーサが、第１領域Ｒ１を構成する窒化シリコ

ン（ＳｉＮ）に化学的に吸着（以下、化学吸着という）される（図４参照）。ここで、化学結合の態様は、好ましくは共有結合であるが、共有結合と共有結合以外の化学結合（イオン結合等）が混在していてもよい。また、第１領域Ｒ１に対して、プリカーサの一部が共有結合で結合され、他の一部が分子間力等により物理的に吸着（以下、物理吸着という）されていてもよい。

[0022] なお、本開示において、プリカーサは、第２領域Ｒ２とは化学結合を形成しない。具体的には、プリカーサは、第２領域Ｒ２を構成する酸化シリコン（SiO_2）に化学吸着しないか、またはプリカーサの全部または一部が分子間力等により第２領域Ｒ２に物理吸着する（図４参照）。

[0023] 図５は、プリカーサが基板表面と化学結合を形成する化学反応を表す反応式を示す。本開示では、プリカーサは、含有する炭素の一部が、第１領域Ｒ１（窒化シリコン）の表面に存在する窒素と結合して、炭素－窒素結合を形成することができる（図４、図５参照）。一方、第２領域Ｒ２（酸化シリコン）の表面に存在する酸素とは結合しないまたは結合しにくい（図４参照）。

[0024] 本開示において、炭素数が５以上２０以下であり、炭素原子１個あたりのハロゲン原子が０．５個以上２個以下であり、かつ窒化シリコンと炭素－窒素結合を形成するハロゲン化アルキルの成分は、限定されない。

[0025] このようなハロゲン化アルキルは、例えば、１，６－ジビニルパーフルオロヘキサン等のアルケニル化合物；クロロジメチル（３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，８－トリデカフルオロ－ｎ－オクチル）シラン、クロロ（３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，９，９，１０，１０，１０－ヘプタデカフルオロデシル）ジメチルシラン、トリエトキシ－１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－トリデカフルオロ－ｎ－オクチルシラン、トリクロロ（１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－トリデカフルオロ－ｎ－オクチル）シラン等のシランカップリング化合物；ウンデカフルオロヘキサン酸等のカルボン酸；ヘプタデカフルオロオクタンスルホン酸等のスルホン酸；（１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－ヘプタデカフルオロデシル）ホスホン酸等のホスホン

酸；等が挙げられる。これらの中でも、末端に不飽和結合を有する、１，６－ジビニルパーフルオロヘキサンが好ましい。

[0026] ステップＳ１３では、基板表面を不活性ガスのプラズマに晒す（図６参照）。ここで、不活性ガスは、化学反応を起こしにくい気体であり、好ましくは希ガスであり、より好ましくはアルゴン（Ａｒ）ガスである。基板表面をプラズマに晒すとは、基板表面にプラズマがプラズマシースを介在して接触することを示す。

[0027] このステップでは、基板表面に供給された不活性ガスを、ＲＦ（Ｒａｄｉｏ　Ｆｒｅｑｕｅｎｃｙ）電力等によって励起させることによって、不活性ガスのプラズマが生成される。不活性ガスのプラズマは、不活性ガスを構成する分子から電離した陽イオンを生成する。例えば、Ａｒガスのプラズマは、Ａｒイオン（$Ａｒ^{+}$）を生成する。このような状態で、基板表面をプラズマに晒すことにより、介在するプラズマシースによってプラズマ中の陽イオン（$Ａｒ^{+}$）が加速され基板表面に照射される。

[0028] 本開示では、図６に示すように、基板W表面が不活性ガス（Ａｒ）のプラズマに晒され陽イオン（$Ａｒ^{+}$）が照射されると、プリカーサが化学吸着した第１領域Ｒ１では、照射された陽イオン（$Ａｒ^{+}$）からのエネルギーによって図６の破線で示す部分が励起される。これにより、第１領域Ｒ１の一部と第１領域Ｒ１に化学吸着しているプリカーサとが混合され、四フッ化ケイ素等のシリコンフッ化物や窒化炭化水素（ＣＮＨ）等の窒化炭素物の活性種が生じ、基板W表面の第１領域Ｒ１がエッチングされる（図６、図７参照）。一方、プリカーサが化学吸着していない第２領域Ｒ２は、エッチングされない（図７参照）。

[0029] 本開示では、第１領域Ｒ１（窒化シリコン）を有する基板W表面に、ハロゲンと炭素を含有し且つ第１領域Ｒ１に第１化学結合（炭素－窒素結合）を形成するプリカーサ（１，６－ジビニルパーフルオロヘキサン等）を供給することで（図１、図２、図３参照）、プリカーサをエッチャントとして基板Wの第１領域Ｒ１に選択的に化学吸着させることができる（図４、図５参照

）。また、第１領域Ｒ１にエッチャントとしてプリカーサが化学吸着した基板W表面が不活性ガスのプラズマに晒されＡｒイオン（Ａｒ$^{+}$）が照射されることで、基板W表面の第１領域Ｒ１に対して選択的にエッチング処理を施すことができる（図６、図７参照）。

[0030] また、本開示では、基板W表面と化学結合を形成するプリカーサ（１，６－ジビニルパーフルオロヘキサン等）を供給することで、基板W表面に化学吸着できるプリカーサだけを基板W表面に堆積させることができる（図３、図４、図５参照）。そのため、エッチャントを基板W表面に物理吸着させる場合（例えば、エッチャントのプラズマによって生成されたイオンを基板表面に照射する場合等）とは異なり、エッチング処理のプロセス制御が容易で、安定的なエッチング処理を行うことができる（図６、図７図参照）。

[0031] また、本開示では、基板W表面と化学結合を形成するプリカーサ（１，６－ジビニルパーフルオロヘキサン等）が該基板W表面に化学吸着することで、基板W表面の処理対象となる領域だけにエッチャントとしてのプリカーサを堆積させることができる（図４、図５参照）。これにより、基板W表面の処理対象とならない領域（第２領域Ｒ２）や基板以外の部分（例えば、処理チャンバ内の側壁等）にプリカーサが堆積しにくいため、パーティクルの発生を抑制することができる（図４、図５、図６、図７参照）。

[0032] また、本開示では、炭素数が５以上２０以下のハロゲン化アルキル（１，６－ジビニルパーフルオロヘキサン等）を含有するプリカーサを基板W表面に供給することで、エッチャントとして嵩高いプリカーサを基板W表面に化学吸着させることができる（図３、図４、図５参照）。そのため、プラズマ化したエッチャントを物理吸着させる等によってエッチャントを基板表面に強制的に堆積させたり、堆積させるエッチャントの量を増やしたりすることなく、基板W表面に十分なエッチャントを堆積させることができる。

[0033] 本開示では、プリカーサに含まれるハロゲン化アルキルが不飽和結合を有する場合（例えば、プリカーサに１，６－ジビニルパーフルオロヘキサン等が含まれる場合）、ハロゲン化アルキルの不飽和結合と基板W表面の第１領

域Ｒ１との間で付加反応が起こり得る（図５参照）。そのため、このようなハロゲン化アルキルを含有するプリカーサは、不飽和結合を介して基板W表面の第１領域Ｒ１に化学吸着することができる。

[0034] 本開示では、プリカーサに含まれるハロゲン化アルキルが末端の少なくとも１つに不飽和結合を有することで（例えば、プリカーサに１，６－ジビニルパーフルオロヘキサン等が含まれる場合）、ハロゲン化アルキルの末端の不飽和結合と基板W表面の第１領域Ｒ１との間で付加反応が起こる際に立体障害が生じにくい。そのため、このようなハロゲン化アルキルを含有するプリカーサは、末端の不飽和結合を介して基板W表面の第１領域Ｒ１に化学吸着しやすい（図４、図５参照）。

[0035] また、ハロゲン化アルキルにおいて、炭素原子１個あたりのハロゲン原子を０．５個以上２個以下にすることで（例えば、プリカーサに１，６－ジビニルパーフルオロヘキサン等が含まれる場合）、炭素数が５以上２０以下のハロゲン化アルキルに含まれるハロゲン数は３以上４０以下となる。これにより、プリカーサに含まれるハロゲン化アルキルが嵩高い場合でも、エッチャントとして基板W表面に供給されるプリカーサに含まれるハロゲン（フッ素）の量を確保することができる。

[0036] 第２実施形態に係る基板処理方法について、図８を用いて説明する。図８は、第２実施形態に係る基板処理方法の一例を示すフローチャートである。なお、図８では、図１と共通する部分に、図１に対応する符号を付して説明を省略する。

[0037] 第２実施形態の基板処理方法は、前記ｂ）及び前記ｃ）を繰り返す。本開示では、ステップＳ２３の後にステップＳ２２に戻って、ステップＳ２２及びステップＳ２３を繰り返す（図８のステップＳ２４）。

[0038] 具体的には、第１領域Ｒ１にプリカーサが化学吸着した基板W表面に、さらにプリカーサを供給し、第１領域Ｒ１に化学吸着しているプリカーサに対して、供給したプリカーサを化学吸着させる。この場合、第１領域Ｒ１に化学吸着しているプリカーサを改質して、供給したプリカーサと化学結合（重

合）させるのが好ましい。なお、プリカーサを改質する態様は、任意である。

[0039] 本開示では、ｂ）及びｃ）の各ステップを繰り返すことで、基板表面に化学吸着するプリカーサをさらに嵩高くすることができる。これにより、基板表面が不活性ガスのプラズマに晒された際に、安定的なエッチング処理を高い精度で行うことができる。

[0040] 第３実施形態に係る基板処理方法について、図９を用いて説明する。図９は、第３実施形態に係る基板処理方法の一例を示すフローチャートである。なお、図９では、図８と共通する部分に、図８に対応する符号を付して説明を省略する。

[0041] 第３実施形態の基板処理方法は、ｅ）前記ｂ）と前記ｃ）の間に、前記基板表面をパージするステップを含む。本開示では、ステップＳ３２の後、ステップＳ３４の前に、基板W表面をパージする（図９のステップＳ３３）。

[0042] ここで、基板表面のパージは、例えば、基板表面にパージガスを供給して、基板表面を浄化することを示す。本開示では、基板W表面の第２領域Ｒ２上で化学吸着されていないプリカーサが除去される（図４、図１０参照）。なお、パージガスの成分は、限定されないが、好ましくは化学反応を起こさない気体または起こしにくい気体であり、より好ましくは希ガスであり、さらに好ましくはアルゴン（Ａｒ）ガスである。また、基板W表面のパージは、ガスの供給を停止し、真空引きにより化学吸着されていないプリカーサが除去されることによって基板W表面を浄化してもよい。

[0043] 本開示では、プリカーサ（１，６－ジビニルパーフルオロヘキサン等）を供給した基板W表面を不活性ガスのプラズマに晒す前にパージすることで、パーティクル等の不純物や基板W表面に残存する余剰のプリカーサを除去することができる（図４、図１０参照）。これにより、ステップＳ３４で基板W表面が不活性ガスのプラズマに晒された際に、供給した不活性ガスにプリカーサの残留物は含まれることはなく、プリカーサの残留物に由来するイオンやラジカルが生成されないため、基板W表面の第１領域Ｒ１（窒化シリコ

ン）に対して選択的なエッチング処理を行うことができる。

[0044] なお、第３実施形態に係る基板処理方法により、基板W表面をエッチング処理した場合の効果について、図１１を用いて説明する。図１１は、第３実施形態に係る基板処理方法により、基板W表面にプリカーサとしてフロンガス（１，６－ジビニルパーフルオロヘキサン）を約２０秒（ｓｅｃ）供給し、不活性ガス（Ａｒガス）で約２０秒（ｓｅｃ）パージしたときの、サイクル（Ｃｙｃｌｅ）数とエッチングの深さＥ／Ａ（ｎｍ）との関係を示す。

[0045] 図１１によれば、第２領域Ｒ２（SiO_2）では、サイクル数が１００サイクルに至ってもエッチングの深さＥ／Ａ（ｎｍ）は２ｎｍに満たない。これに対して、第１領域Ｒ１（ＳｉＮ）では、サイクル数が５０サイクルのときエッチングの深さＥ／Ａ（ｎｍ）は約４ｎｍに上昇し、サイクル数が１００サイクルのときエッチングの深さＥ／Ａ（ｎｍ）は１２ｎｍを超えている。このように、図１１は、本開示の基板処理方法によって、基板W表面の第１領域Ｒ１に対して選択的なエッチング処理が行われていることを示している。

[0046] 第４実施形態に係る基板処理方法について、図１２を用いて説明する。図１２は、第４実施形態に係る基板処理方法の一例を示すフローチャートである。なお、図１２では、図９と共通する部分に、図９に対応する符号を付して説明を省略する。

[0047] 第４実施形態の基板処理方法は、ｄ）前記ｂ）の前に、前記基板表面に紫外線を照射するステップを含む。本開示では、ステップＳ４３の前に、紫外線（ＵＶ）を照射する（図１２のステップＳ４２）。ここで、紫外線（ＵＶ）は、波長が１～３８０ｎｍ程度で、可視光線より短く、Ｘ線より長い電磁波である。ＵＶを照射する態様は、限定されず、例えば、ＵＶランプ、ＵＶ照射装置等の光源を用いることができる。また、紫外線（ＵＶ）の波長を有する光を発光するＨｅガスなどのプラズマを基板W上で生成してもよい。

[0048] 本開示において、ＵＶが照射される基板W表面は、プリカーサが供給される前の基板表面（図１２のステップＳ４１、ステップＳ４２）、及び、すで

にプリカーサが化学吸着されている基板表面（図１２のステップＳ４６、ステップＳ４２）である。

[0049] 本開示では、プリカーサ（１，６－ジビニルパーフルオロヘキサン等）を供給する前の基板W表面に紫外線（ＵＶ）を照射することで、基板W表面から不純物（図示せず）が除去される等により基板W表面を浄化することができる。これにより、浄化された基板W表面に対してプリカーサが化学吸着しやすくなる。

[0050] また、すでにプリカーサ（１，６－ジビニルパーフルオロヘキサン等）が基板W表面に化学吸着されている場合に、基板W表面に紫外線（ＵＶ）が照射されると、基板W表面に化学吸着するプリカーサが改質され、別のプリカーサと化学結合（重合）しやすくなる。ここへ、さらにプリカーサを供給するとプリカーサ同士が化学結合（重合）され、基板表面にさらに嵩高いプリカーサが堆積される。これにより、プリカーサが基板W表面に化学吸着する場合に、基板W表面に堆積するプリカーサの量を調整することができる。

[0051] 第５実施形態に係る基板処理方法について、図１３を用いて説明する。図１３は、第５実施形態に係る基板処理方法の一例を示すフローチャートである。なお、図１３では、図８と共通する部分に、図８に対応する符号を付して説明を省略する。

[0052] 第５実施形態の基板処理方法は、前記基板は、表面に第２領域をさらに有し、前記プリカーサは、前記第２領域に前記第１化学結合より結合エネルギーが低い第２化学結合を形成し、ｆ）前記ｂ）の後に、前記第１化学結合の結合エネルギーより低く前記第２化学結合の結合エネルギーより高いエネルギーを、前記基板表面に供給するステップを含む。

[0053] ここで、結合エネルギーとは、２個以上の原子が結合しているとき、結合を切る（結合する原子を解離させる）ために必要なエネルギー（解離エネルギー）を示す。供給されるエネルギーの態様は、限定されず、熱エネルギー、電気エネルギー、振動エネルギー、光エネルギー等の種々のエネルギーを用いることができる。

[0054] 本開示では、ステップＳ５１で、表面に第１領域と第２領域を有する基板を提供する。具体的には、第１実施形態と同様に、窒化シリコン（ＳｉＮ）で形成された第１領域Ｒ１と酸化シリコン（SiO_2）で形成された第２領域Ｒ２とを表面に有する基板Ｗを準備する（図２参照）。

[0055] 次いで、ステップＳ５２で、第２領域に第１化学結合より結合エネルギーが低い第２化学結合を形成するプリカーサを基板表面に供給する。これにより、プリカーサは、基板Ｗ表面の第１領域Ｒ１と第２領域Ｒ２のいずれにも化学吸着する。

[0056] 本開示において、プリカーサは、限定されず、例えば、ハロゲンと炭素を含有する窒素含有カルボニル化合物であり、好ましくはハロゲンと炭素を含有するイソシアネート（ハロゲン化イソシアネート）である。なお、イソシアネートは、－Ｎ＝Ｃ＝Ｏという部分構造を持つ化合物である。なお、イソシアネートは、－Ｎ＝Ｃ＝Ｏの部分構造を複数有するもの（例えば、ジイソシアネート等）でもよい。また、イソシアネートは、他の置換基で置換されていてもよい。イソシアネートとしては、芳香族イソシアネートおよび脂肪族イソシアネートが挙げられる。

[0057] 本開示では、プリカーサとしてこのようなイソシアネートを用いた場合、窒化シリコンで形成された第１領域Ｒ１に第１化学結合としてウレア結合が形成され、酸化シリコンで形成された第２領域Ｒ２には第２化学結合としてウレタン結合が形成される。

[0058] その後、ステップＳ５３で、第１化学結合の結合エネルギーより低く第２化学結合の結合エネルギーより高いエネルギーを、基板表面に供給する。ステップＳ５３では、基板Ｗ表面の第２領域Ｒ２では、第２化学結合が解離され、第２領域Ｒ２からプリカーサが脱離する。一方、基板Ｗ表面の第１領域Ｒ１では、第１化学結合は解離されず、第１領域Ｒ１にプリカーサが化学吸着したままとなる。

[0059] 本開示では、このようなエネルギーを基板表面に供給する場合、前記ｆ）で、前記基板表面の温度を、前記第１化学結合が切断される温度より低く前

記第２化学結合が切断される温度以上の温度にするのが好ましい。ここで、第１化学結合が切断される温度とは、第１化学結合の結合エネルギー（または解離エネルギー）に相当する温度である。また、第２化学結合が切断される温度とは、第２化学結合の結合エネルギー（または解離エネルギー）に相当する温度である。

[0060] 本開示では、プリカーサとしてイソシアネートを用いた場合、上述のように第１領域Ｒ１にウレア結合が形成され、第２領域Ｒ２にウレタン結合が形成されるが、ウレア結合およびウレタン結合は、いずれもカルボニル基を含んでいるため、電子の非局在化によりエネルギー的に安定化する。しかし、カルボニル基と隣り合う原子の電気陰性度は酸素原子の方が窒素原子よりも大きいため、アミドを含むウレア結合よりもエステルを含むウレタン結合の方が非局在化の効果が小さい。そのため、ウレタン結合の結合エネルギーは、ウレア結合の結合エネルギーよりも小さくなる。

[0061] 本開示では、このような第１化学結合（ウレア結合）と第２化学結合（ウレタン結合）の性質の違いを利用して、第１領域Ｒ１（窒化シリコン）に第１化学結合（ウレア結合）を形成しかつ第２領域Ｒ２（酸化シリコン）に第１化学結合（ウレア結合）より結合エネルギーが低い第２化学結合（ウレタン結合）を形成するプリカーサ（イソシアネート）を、第１領域Ｒ１（窒化シリコン）と第２領域Ｒ２（酸化シリコン）を有する基板W表面に供給する。そうすると、プリカーサ（イソシアネート）は、基板W表面の第１領域Ｒ１（窒化シリコン）と第２領域Ｒ２（酸化シリコン）のいずれにも化学吸着する。

[0062] このプリカーサ（イソシアネート）が化学吸着した基板W表面に、その後、第１化学結合（ウレア結合）の結合エネルギーより低く第２化学結合（ウレタン結合）の結合エネルギーより高いエネルギーを供給する。そうすると、基板W表面の第２領域Ｒ２（酸化シリコン）では、第２化学結合（ウレタン結合）が解離され（または切られ）、第２領域Ｒ２（酸化シリコン）からプリカーサ（イソシアネート）が脱離する。一方、基板W表面の第１領域Ｒ

１（窒化シリコン）では、第１化学結合（ウレア結合）は解離されず（または切られず）、第１領域Ｒ１（窒化シリコン）にプリカーサ（イソシアネート）が化学吸着したままとなる。

[0063] 本開示では、上述のように、第１領域Ｒ１（窒化シリコン）と第２領域Ｒ２（酸化シリコン）を有する基板Ｗを用いた場合、第１化学結合（ウレア結合）を第１領域Ｒ１（窒化シリコン）に形成し、かつ第１化学結合（ウレア結合）より結合エネルギーが低い第２化学結合（ウレタン結合）を第２領域Ｒ２（酸化シリコン）に形成するプリカーサ（イソシアネート）を供給した後に、該基板Ｗ表面に第１化学結合（ウレア結合）の結合エネルギーより低く第２化学結合（ウレタン結合）の結合エネルギーより高いエネルギーが供給される。

[0064] これにより、使用できるプリカーサは、基板Ｗ表面の処理対象となる第１領域Ｒ１（窒化シリコン）だけに化学吸着する材料に制限されない。すなわち、基板Ｗ表面の処理対象とならない領域（酸化シリコン）にも化学吸着するプリカーサを使用することができる。そのため、本実施形態では、エッチャント等の処理材料として使用できるプリカーサの選択の幅が拡がる。

[0065] また、本開示では、プリカーサ（イソシアネート）が化学吸着する基板Ｗ表面の温度を、第１化学結合が切断される温度より低く第２化学結合が切断される温度以上の温度に調整することで、第１領域Ｒ１の第１化学結合（ウレア結合）は切断されず、第２領域Ｒ２の第２化学結合（ウレタン結合）は切断される。これにより、基板Ｗ表面では、処理対象とならない領域（第２領域Ｒ２）に化学吸着するプリカーサ（イソシアネート）は高い精度で除去され、処理対象となる領域（第１領域Ｒ１）に化学吸着するプリカーサ（イソシアネート）を高い精度で残すことができる。

[0066] ＜基板処理装置＞

一実施形態に係る基板処理装置について、図１４を用いて説明する。図１４は、本開示に係る基板処理装置の一例を示す断面模式図である。ここでは、基板処理装置１の一例としてプラズマ処理装置（例えば、プラズマエッチ

ング装置）を挙げて説明する。本開示において、基板処理装置１は、チャンバ１０、ガス供給部２０、ＲＦ電力供給部３０、排気システム４０、及び制御部５０を含む。

[0067] チャンバ１０は、処理空間１０ｓ内に支持部１１及び上部電極シャワーヘッド１２を含み、基板Ｗのエッチングを行う。支持部１１は、チャンバ１０内の処理空間１０ｓの下部領域に配置される。上部電極シャワーヘッド１２は、支持部１１の上方に配置され、チャンバ１０の天部（ｃｅｉｌｉｎｇ）の一部として機能し得る。なお、チャンバ１０は、本開示の基板処理装置を構成する、基板のエッチングを行うチャンバの一例である。

[0068] 支持部１１は、処理空間１０ｓにおいて基板を支持するように構成される。本開示において、基板には、窒化シリコン（ＳｉＮ）で形成された第１領域Ｒ１と酸化シリコン（SiO_2）で形成された第２領域Ｒ２）とを表面に有する基板Ｗが用いられる（図２参照）。

[0069] 本開示において、支持部１１は、下部電極１１１、静電チャック１１２、及びエッジリング１１３を含む。静電チャック１１２は、下部電極１１１上に配置され、静電チャック１１２の上面で基板Ｗを支持するように構成される。エッジリング１１３は、下部電極１１１の周縁部上面において基板Ｗを囲むように配置される（図１４参照）。

[0070] なお、支持部１１は、静電チャック１１２及び基板Ｗのうち少なくとも１つをターゲット温度に調節するように構成される温調モジュール（図示せず）を含んでもよい。温調モジュールは、ヒータ、流路、またはこれらの組み合わせを含んでもよい。流路には、冷媒、伝熱ガスのような温調流体が流れる。なお、支持部１１は、本開示に係る基板処理装置の一部を構成する載置部の一例である。

[0071] 上部電極シャワーヘッド１２は、ガス供給部２０からの１または２以上の処理ガスを処理空間１０ｓに供給するように構成される。上部電極シャワーヘッド１２は、ガス入口１２ａ、ガス拡散室１２ｂ、及び複数のガス出口１２ｃを有する。

[0072] ガス入口１２ａは、ガス供給部２０及びガス拡散室１２ｂと流体連通している。複数のガス出口１２ｃは、ガス拡散室１２ｂ及び処理空間１０ｓと流体連通している。本開示において、上部電極シャワーヘッド１２は、処理ガスをガス入口１２ａからガス拡散室１２ｂ及び複数のガス出口１２ｃを介して処理空間１０ｓに供給するように構成される。

[0073] ガス供給部２０は、１または２以上のガスソース２１及び１または２以上の流量制御器２２を含んでもよい。本開示において、ガス供給部２０は、処理ガスを、それぞれに対応するガスソース２１からそれぞれに対応する流量制御器２２を介してガス入口１２ａに供給するように構成される。各流量制御器２２は、例えばマスフローコントローラまたは圧力制御式の流量制御器を含んでもよい。さらに、ガス供給部２０は、処理ガスの流量を変調またはパルス化する１または２以上の流量変調デバイスを含んでもよい。

[0074] 本開示において、ガス供給部２０により、チャンバ１０の処理空間１０ｓに供給される処理ガスには、上述のプリカーサ（１，６－ジビニルパーフルオロヘキサン）、及び不活性ガス（アルゴン等）が用いられる（図３、図６参照）。

[0075] なお、不活性ガス（アルゴン等）は、プリカーサが処理空間１０ｓに供給される際に、プリカーサのキャリアガスとして、プリカーサと混合されて処理空間１０ｓに供給される（図１のステップＳ１２、図８のステップＳ２２、図９のステップＳ３２、図１２のステップＳ４３、図１３のステップＳ５２参照）。

[0076] また、不活性ガス（アルゴン等）は、プリカーサが処理空間１０ｓに供給された後、基板Ｗをプラズマに晒す前に、プリカーサの供給が停止され、基板Ｗ表面をパージするパージガスとして処理空間１０ｓに供給される（図９のステップＳ３３、図１２のステップＳ４４参照）。具体的には、既述した本実施形態の基板処理方法における上記ｅ）のステップ（基板表面をパージするステップ）が実行される（図９、図１０、図１２参照）。

[0077] さらに、不活性ガス（アルゴン等）は、基板Ｗが不活性ガスのプラズマに

晒される際に、プラズマ（プラズマ化されたイオン）を生成する単一の原料ガスとして、処理空間１０ｓに供給される（図１のステップＳ１３、図８のステップＳ２３、図９のステップＳ３４、図１２のステップＳ４５、図１３のステップＳ５４参照）。

[0078] ＲＦ電力供給部３０は、ＲＦ（Ｒａｄｉｏ　Ｆｒｅｑｕｅｎｃｙ）電力、例えば１または２以上のＲＦ電力（またはＲＦ信号）を、下部電極１１１、上部電極シャワーヘッド１２、または、下部電極１１１及び上部電極シャワーヘッド１２の双方のような、１または２以上の電極に供給するように構成される。ここで、ＲＦ電力は、高周波（Ｒａｄｉｏ　Ｆｒｅｑｕｅｎｃｙ）の電力を示す。

[0079] これにより、処理空間１０ｓに供給された処理ガス（不活性ガス）からプラズマが生成される。したがって、ＲＦ電力供給部３０は、チャンバ１０において処理ガス（不活性ガス）からプラズマを生成するように構成されるプラズマ生成部の少なくとも一部として機能し得る。本開示において、ＲＦ電力供給部３０は、第１のＲＦ電力供給部３０ａ及び第２のＲＦ電力供給部３０ｂを含む。

[0080] 第１のＲＦ電力供給部３０ａは、第１のＲＦ生成部３１ａ及び第１の整合回路３２ａを含む。本開示において、第１のＲＦ電力供給部３０ａは、第１のＲＦ信号を第１のＲＦ生成部３１ａから第１の整合回路３２ａを介して上部電極シャワーヘッド１２に供給するように構成される。例えば、第１のＲＦ信号は、２７ＭＨｚ～１００ＭＨｚの範囲内の周波数を有してもよい。

[0081] 第２のＲＦ電力供給部３０ｂは、第２のＲＦ生成部３１ｂ及び第２の整合回路３２ｂを含む。本開示において、第２のＲＦ電力供給部３０ｂは、第２のＲＦ信号を第２のＲＦ生成部３１ｂから第２の整合回路３２ｂを介して下部電極１１１に供給するように構成される。例えば、第２のＲＦ信号は、４００ｋＨｚ～１３．５６ＭＨｚの範囲内の周波数を有してもよい。なお、第２のＲＦ電力供給部３０ｂでは、第２のＲＦ生成部３１ｂの代わりに、ＤＣ（Ｄｉｒｅｃｔ　Ｃｕｒｒｅｎｔ）パルス生成部を用いてもよい。

[0082] なお、図示は省略するが、本開示においては、他の実施形態が考えられる。例えば、ＲＦ電力供給部３０は、第１のＲＦ信号をＲＦ生成部から下部電極１１１に供給し、第２のＲＦ信号を他のＲＦ生成部から下部電極１１１に供給するように構成されてもよい。また、ＲＦ電力供給部３０は、第１のＲＦ信号をＲＦ生成部から下部電極１１１に供給し、第２のＲＦ信号を他のＲＦ生成部から下部電極１１１に供給し、第３のＲＦ信号をさらに他のＲＦ生成部から上部電極シャワーヘッド１２に供給するように構成されてもよい。さらに、ＲＦ電力供給部３０は、ＤＣ電圧が上部電極シャワーヘッド１２に印加されてもよい。

[0083] また、種々の実施形態において、１または２以上のＲＦ信号（即ち、第１のＲＦ信号、第２のＲＦ信号等）の振幅がパルス化または変調されてもよい。振幅変調は、オン状態とオフ状態との間、あるいは、２またはそれ以上の異なるオン状態の間でＲＦ信号振幅をパルス化することを含んでもよい。

[0084] 排気システム４０は、例えばチャンバ１０の底部に設けられた排気口１０ｅに接続され得る。排気システム４０は、圧力弁及び真空ポンプを含んでもよい。真空ポンプは、ターボ分子ポンプ、粗引きポンプまたはこれらの組み合わせを含んでもよい。

[0085] なお、本開示において、基板処理装置１は、ＵＶ照射部６０を有していてもよい。ＵＶ照射部６０は、基板W表面に紫外線（ＵＶ）を照射する機能を有する。ＵＶ照射部６０の態様は、限定されず、例えば、ＵＶランプ、ＵＶ照射装置等の光源を用いることができる。

[0086] ＵＶ照射部６０は、例えば、チャンバ１０の周辺で、チャンバ１０の側壁（もしくは天部）に設けられた紫外線（ＵＶ）を透過可能な透過窓１３を介して、基板W表面に紫外線（ＵＶ）を照射可能な位置に設けられる（図１４参照）。また、チャンバ１０内にＵＶ照射部６０を設けてもよい。

[0087] なお、ＵＶ照射部６０を設ける位置は、チャンバ１０の周辺やチャンバ１０内に限定されず、チャンバ１０の外側に設けられた別のチャンバ内に設けて、該別のチャンバに基板Wを搬入してＵＶ照射してもよい。また、ＵＶ照

射部６０の代わりに、紫外線（ＵＶ）の波長を有する光を発光するＨｅガスなどのプラズマをチャンバ１０内で生成して基板W表面に紫外線（ＵＶ）を照射してもよい。

[0088] 本開示において、制御部５０は、本開示において後述する種々の工程（ステップ）を基板処理装置１に実行させるコンピュータ実行可能な命令を処理する。制御部５０は、基板処理装置１の各要素を制御するように構成され得る。本開示では、制御部５０の全てが基板処理装置１の一部として構成されているが、この構成に限定されず、制御部５０の一部または全てが基板処理装置１と別個に設けられていてもよい。

[0089] 制御部５０は、例えばコンピュータ５１を含んでもよい。コンピュータ５１は、例えば、処理部（ＣＰＵ：Ｃｅｎｔｒａｌ　Ｐｒｏｃｅｓｓｉｎｇ　Ｕｎｉｔ）５１１、記憶部５１２、及び通信インターフェース５１３を含んでもよい。なお、制御部５０は、本開示に係る基板処理装置の一部を構成する制御部の一例である。

[0090] 処理部５１１は、記憶部５１２に格納されたプログラムに基づいて種々の制御動作を行うように構成され得る。記憶部５１２は、ＲＡＭ（Ｒａｎｄｏｍ　Ａｃｃｅｓｓ　Ｍｅｍｏｒｙ）、ＲＯＭ（Ｒｅａｄ　Ｏｎｌｙ　Ｍｅｍｏｒｙ）、ＨＤＤ（Ｈａｒｄ　Ｄｉｓｋ　Ｄｒｉｖｅ）、ＳＳＤ（Ｓｏｌｉｄ　Ｓｔａｔｅ　Ｄｒｉｖｅ）、またはこれらの組み合わせを含んでもよい。通信インターフェース５１３は、ＬＡＮ（Ｌｏｃａｌ　Ａｒｅａ　Ｎｅｔｗｏｒｋ）等の通信回線を介して基板処理装置１の各要素との間で通信してもよい。

[0091] 本開示において、制御部は、表面に第１領域を有する基板を前記チャンバに提供し、少なくともハロゲンと炭素を含有し且つ前記第１領域に第１化学結合を形成するプリカーサを、前記基板表面に供給し、かつ前記基板表面を不活性ガスのプラズマに晒すように制御を行う。

[0092] 具体的には、制御部５０によりチャンバ１０が制御され、上述のステップＳ１１、ステップＳ２１、ステップＳ３１、ステップＳ４１、ステップＳ５

１が実行される（図１、図２、図８、図９、図１２、図１３参照）。具体的には、既述した本実施形態の基板処理方法における上記ａ）のステップ（表面に第１領域を有する基板を提供するステップ）が実行される（図１、図２、図８、図９、図１２、図１３参照）。

[0093] また、制御部５０によりガス供給部２０及び排気システム４０が制御され、上述のステップＳ１２、ステップＳ２２、ステップＳ２４、ステップＳ３２、ステップＳ３３、ステップＳ３５、ステップＳ４３、ステップＳ４４、ステップＳ４６、ステップＳ５２、ステップＳ５５が実行される（図１、図３、図４、図５、図８、図９、図１０、図１２、図１３参照）。具体的には、既述した本実施形態の基板処理方法における上記ｂ）のステップ（基板表面にプリカーサを供給するステップ）が実行される（図１、図３、図４、図５、図８、図９、図１０、図１２、図１３参照）。

[0094] さらに、制御部５０によりガス供給部２０及びＲＦ電力供給部３０が制御され、上述のステップＳ１３、ステップＳ２３、ステップＳ２４、ステップＳ３４、ステップＳ３５、ステップＳ４５、ステップＳ４６、ステップＳ５４、ステップＳ５５が実行される（図１、図６、図７、図８、図９、図１２、図１３参照）。具体的には、既述した本実施形態の基板処理方法における上記ｃ）のステップ（基板表面を不活性ガスのプラズマに晒すステップ）が実行される（図１、図６、図７、図８、図９、図１２、図１３参照）。

[0095] また、制御部５０によりＵＶ照射部６０が制御され、ステップＳ４２、ステップＳ４６が実行される（図１２参照）。具体的には、既述した本実施形態の基板処理方法における上記ｄ）のステップ（基板表面に紫外線を照射するステップ）が実行される（図１２参照）。

[0096] 本開示の基板処理装置は、前記チャンバ内に設けられ、前記基板を載置する載置部を有し、前記制御部は、前記載置部にＲＦ電力を供給するように、制御を行う。具体的には、制御部５０によりＲＦ電力供給部３０が制御され、下部電極１１１及び上部電極シャワーヘッド１２のいずれか一方または両方にＲＦ電力が供給されてプラズマが生成される（図１４参照）。

[0097] これにより、処理空間１０ｓに処理ガスとして供給された不活性ガス（アルゴンガス）からプラズマ（イオン）が生成され、上述のステップＳ１３、ステップ２３、ステップ２４、ステップＳ３４、ステップＳ３５、ステップＳ４５、ステップＳ４６、ステップＳ５４、ステップＳ５５が実行される（図１、図６、図７、図８、図９、図１２、図１３、図１４参照）。

[0098] 本開示の基板処理装置１では、第１領域Ｒ１（窒化シリコン）を有する基板Ｗ表面に、ハロゲンと炭素を含有し且つ第１領域Ｒ１に第１化学結合（炭素－窒素結合）を形成するプリカーサ（１，６－ジビニルパーフルオロヘキサン等）が供給されることで（図１のステップＳ１１～１３等）、プリカーサをエッチャントとして基板Ｗの第１領域Ｒ１に選択的に化学吸着させることができる。また、第１領域Ｒ１にエッチャントとしてプリカーサが化学吸着した基板Ｗ表面が不活性ガスのプラズマ（Ａｒイオン）に晒されることで、基板Ｗ表面の第１領域Ｒ１に対して選択的にエッチング処理を施すことができる（図６、図７、図１４参照）。

[0099] また、本開示の基板処理装置１では、基板Ｗ表面と化学結合を形成するプリカーサ（１，６－ジビニルパーフルオロヘキサン等）を供給することで、基板Ｗ表面に化学吸着できるプリカーサだけを基板Ｗ表面に堆積させることができる（図３、図４、図５、図１４参照）。そのため、エッチャントを基板Ｗ表面に物理吸着させる場合（例えば、エッチャントのプラズマによって生成されたイオンを基板Ｗ表面に照射する場合等）とは異なり、エッチング処理のプロセス制御が容易で、安定的なエッチング処理を行うことができる（図６、図７、図１１、図１４参照）。

[0100] また、本実施形態の基板処理装置１では、基板Ｗ表面と化学結合を形成するプリカーサ（１，６－ジビニルパーフルオロヘキサン等）が該基板Ｗ表面に化学吸着することで、基板Ｗ表面の処理対象となる領域だけにエッチャントとしてのプリカーサを堆積させることができる（図４、図５、図１４参照）。これにより、基板Ｗ表面の処理対象とならない領域（第２領域Ｒ２）や基板以外の部分（例えば、処理チャンバ内の側壁等）にプリカーサが堆積し

にくいため、パーティクルの発生を抑制することができる（図４、図５、図６、図７、図１４参照）。

[0101] 本開示の基板処理装置１では、基板Ｗを載置するためにチャンバ１０内に設けられた載置部（支持部１１）にＲＦ電力が供給されるように制御部５０が基板処理装置１を制御することで、ＲＦ電力が供給される載置部（支持部１１）にバイアス電極を構成することができる。これにより、不活性ガスのプラズマによって生成された不活性ガス（アルゴンガス）のイオン（アルゴンイオン）が、載置部（支持部１１）に載置された基板Ｗ表面に引き込まれ、基板Ｗ表面の第１領域に化学吸着したプリカーサが励起される。このように、基板Ｗ表面の第１領域でエッチングが促進され、効率的なエッチング処理を施すことができる（図６、図７、図１１、図１４参照）。

[0102] また、本実施形態の基板処理装置１では、チャンバ１０内の載置部（支持部１１）にＲＦ電力が供給されるため、チャンバ１０内では載置部（支持部１１）に載置された基板Ｗ以外の部分（例えば、側壁等）はエッチングされにくい（図６、図７、図１４参照）。そのため、チャンバ１０内の浸食やそれに伴うパーティクルの発生を抑制することができる。これにより、安定的なエッチング処理を施すことができ、しかも基板処理装置のメンテナンスが容易になる。

[0103] なお、上記実施形態では、上記ｂ）のステップ（基板表面にプリカーサを供給するステップ）と、上記ｃ）のステップ（基板表面を不活性ガスのプラズマに晒すステップ）とが、大気に暴露されることなく実行されるのが好ましい。本実施形態では、真空を維持したまま（真空が破られずに）上記ｂ）及びｃ）の各ステップが実行される。

[0104] 本実施形態では、このように上記ｂ）及びｃ）の各ステップが大気に暴露されることなく実行されることで、大気中に含まれる水分によるプロセス特性への影響を抑えることができる。

[0105] また、上記実施形態では、上記ｂ）及びｃ）の各ステップが、１つの基板処理装置１で連続的に実行されるが、これに限定されない。例えば、上記ｂ

）及びｃ）の各ステップは、既述のように、同一のチャンバで実行してもよいし、同一の処理システムで（ｉｎ－Ｓｉｔｕで）実行してもよい。また、上記ｂ）及びｃ）の各ステップは、別々のチャンバで実行してもよい。

[0106] 上記ｂ）及びｃ）の各ステップを別々のチャンバで実行する場合、ｂ）及びｃ）の各ステップは、それぞれ別々の基板処理装置１を用いて実行してもよい。その際、別々の基板処理装置１が真空搬送機構を共有して、基板Ｗを大気に暴露することなく搬送してもよい。

[0107] また、上記ｂ）及びｃ）のうち、ｃ）のステップは基板処理装置１を用いて実行し、ｂ）のステップは熱ＣＶＤ（Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｖａｐｏｒ Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ）装置のような温度調整可能な載置台とプリカーサガスのガス供給部を有する構成であるチャンバを用いて実行してもよい。その際、基板処理装置１と熱ＣＶＤ装置とが真空搬送機構を共有して、基板Ｗを大気に暴露することなく搬送してもよい。

[0108] なお、本実施形態のように、上記ｂ）及びｃ）の各ステップを、大気に暴露されることなく（真空を維持したまま）、同一のチャンバ、または同一の処理システムで実行することによって、生産性を向上させることができる。

[0109] 以上、本開示の実施形態について説明したが、本開示はこれらの実施形態に限定されることなく、特許請求の範囲に記載された開示の範囲内において、種々の変形、変更が可能である。

[0110] 本出願は、２０１９年１２月１２日に出願された日本国特許出願２０１９－２２４４７６号に基づく優先権を主張するものであり、その全内容をここに援用する。

符号の説明

[0111] １　基板処理装置

１０　チャンバ

１０ｓ　処理空間

１０ｅ　排気口

１１　支持部

１１１　下部電極

１１２　静電チャック

１１３　エッジリング

１２　上部電極シャワーヘッド

１２ａ　ガス入口

１２ｂ　ガス拡散室

１２ｃ　ガス出口

１３　透過窓

２０　ガス供給部

２１　ガスソース

２２　流量制御器

３０　ＲＦ電力供給部

３０ａ　第１のＲＦ電力供給部

３１ａ　第１のＲＦ生成部

３２ａ　第１の整合回路

３０ｂ　第２のＲＦ電力供給部

３１ｂ　第２のＲＦ生成部

３２ｂ　第２の整合回路

４０　排気システム

５０　制御部

５１　コンピュータ

５１１　処理部

５１２　記憶部

５１３　通信インターフェース

６０　ＵＶ照射部

Ｗ　基板

Ｒ１　第１領域

Ｒ２　第２領域

請求の範囲

[請求項1] ａ）表面に第１領域を有する基板を提供するステップと、

ｂ）少なくともハロゲンと炭素を含有し且つ前記第１領域に第１化学結合を形成するプリカーサを、前記基板表面に供給するステップと、

ｃ）前記基板表面を不活性ガスのプラズマに晒すステップと、を含む、

基板処理方法。

[請求項2] 前記プリカーサは、炭素数が５以上２０以下のハロゲン化アルキルを含有する、

請求項１に記載の基板処理方法。

[請求項3] 前記ハロゲン化アルキルは、少なくとも１つの不飽和結合を有する、

請求項２に記載の基板処理方法。

[請求項4] 前記ハロゲン化アルキルは、末端の少なくとも１つに前記不飽和結合を有する、

請求項３に記載の基板処理方法。

[請求項5] 前記ハロゲン化アルキルに含まれるハロゲン原子が、前記ハロゲン化アルキルに含まれる炭素原子１個あたり０．５個以上２個以下である、

請求項２乃至４のいずれか１項に記載の基板処理方法。

[請求項6] ｄ）前記ｂ）の前に、前記基板表面に紫外線を照射するステップを含む、

請求項１乃至５のいずれか１項に記載の基板処理方法。

[請求項7] ｅ）前記ｂ）と前記ｃ）の間に、前記基板表面をパージするステップを含む、

請求項１乃至６のいずれか１項に記載の基板処理方法。

[請求項8] 前記基板は、表面に第２領域をさらに有し、

前記プリカーサは、前記第２領域に前記第１化学結合より結合エネルギーが低い第２化学結合を形成し、

ｆ）前記ｂ）の後に、前記第１化学結合の結合エネルギーより低く前記第２化学結合の結合エネルギーより高いエネルギーを、前記基板表面に供給するステップを含む、

請求項１乃至７のいずれか１項に記載の基板処理方法。

[請求項9] 前記ｆ）で、前記基板表面の温度を、前記第１化学結合が切断される温度より低く前記第２化学結合が切断される温度以上の温度にする、

請求項８に記載の基板処理方法。

[請求項10] 前記第１領域は、窒化シリコンで形成され、

前記第２領域は、酸化シリコンで形成されている、

請求項８または９に記載の基板処理方法。

[請求項11] 前記ｂ）及び前記ｃ）を繰り返す、

請求項１乃至１０のいずれか１項に記載の基板処理方法。

[請求項12] 前記ｂ）及び前記ｃ）は、真空で実行される、

請求項１乃至１１のいずれか１項に記載の基板処理方法。

[請求項13] 前記ｂ）及び前記ｃ）は、同一のチャンバまたは同一の処理システムで実行される、

請求項１２に記載の基板処理方法。

[請求項14] 基板のエッチングを行うチャンバと、

制御部とを有し、

前記制御部は、

表面に第１領域を有する基板を前記チャンバに提供し、

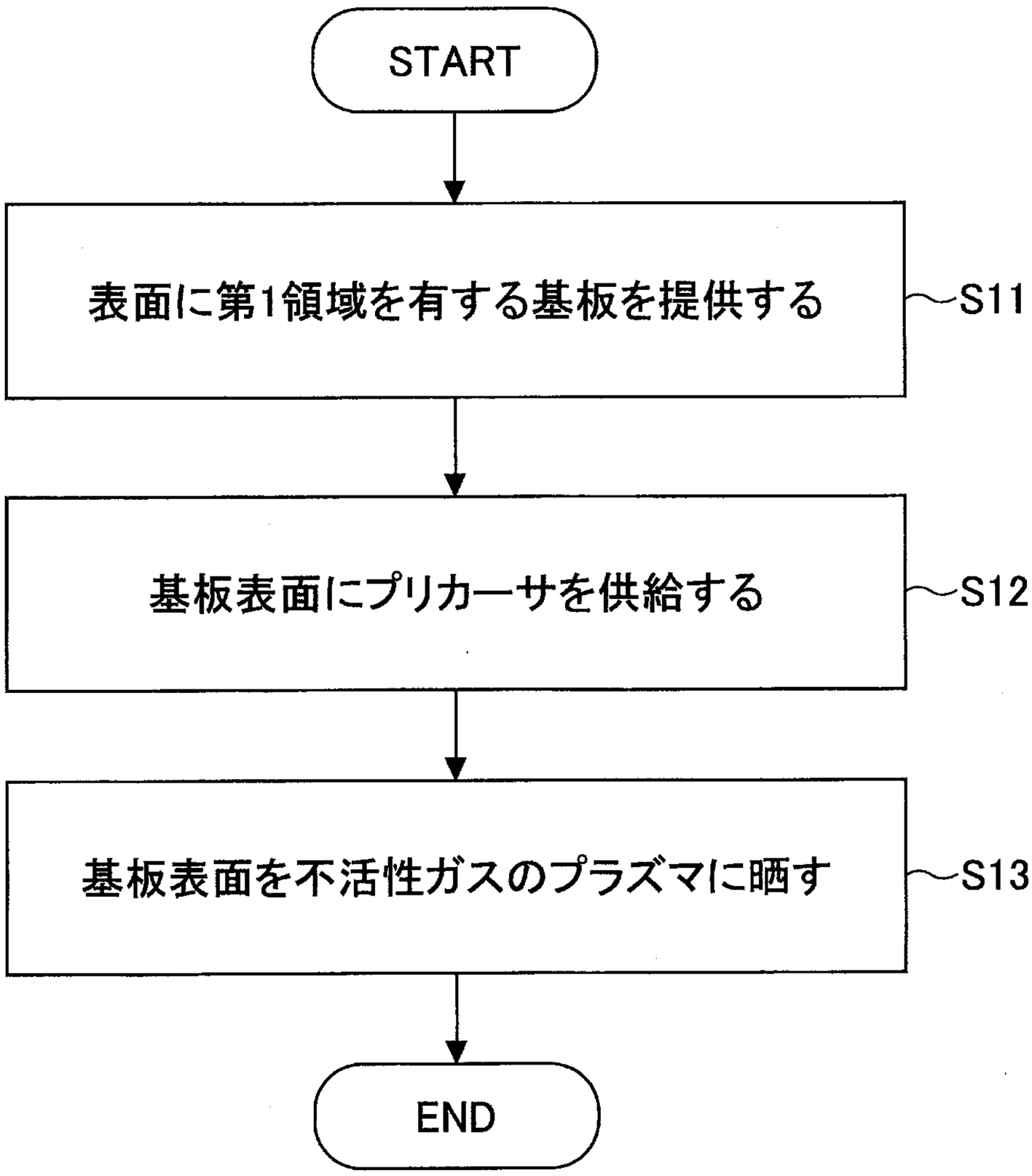
少なくともハロゲンと炭素を含有し且つ前記第１領域に第１化学結合を形成するプリカーサを、前記基板表面に供給し、かつ

前記基板表面を不活性ガスのプラズマに晒すように、制御を行う、

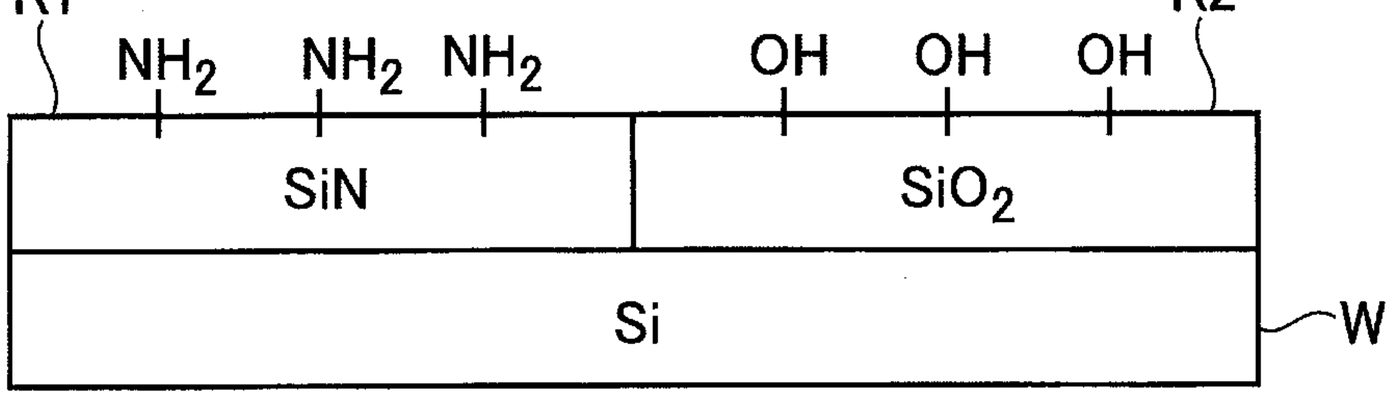
基板処理装置。

[請求項15] 前記チャンバ内に設けられ、前記基板を載置する載置部を有し、
前記制御部は、
前記載置部にＲＦ電力を供給するように、制御を行う、
請求項１４に記載の基板処理装置。

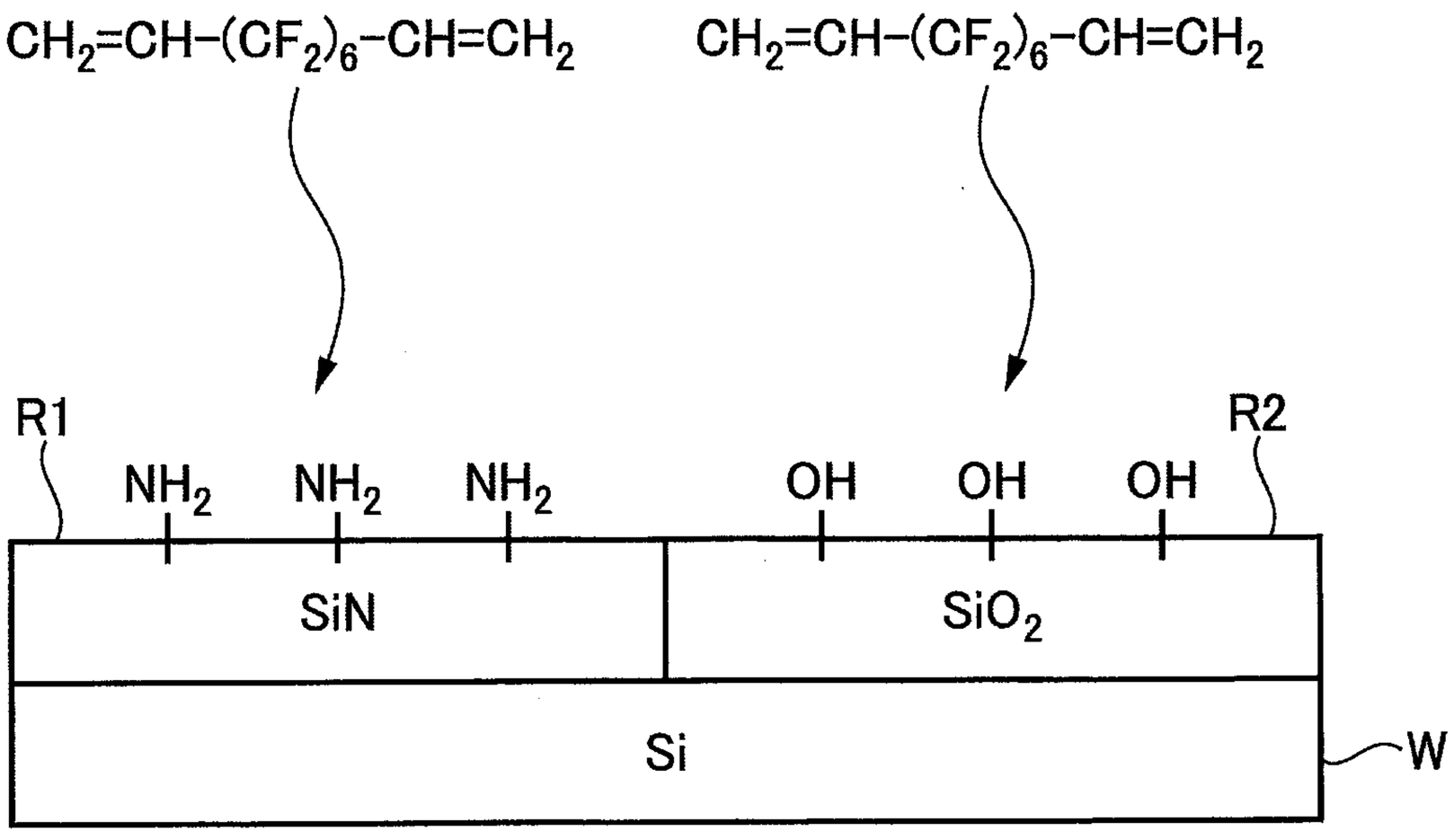
[図1]


START
表面に第1領域を有する基板を提供する
S11
基板表面にプリカーサを供給する
S12
基板表面を不活性ガスのプラズマに晒す
S13
END

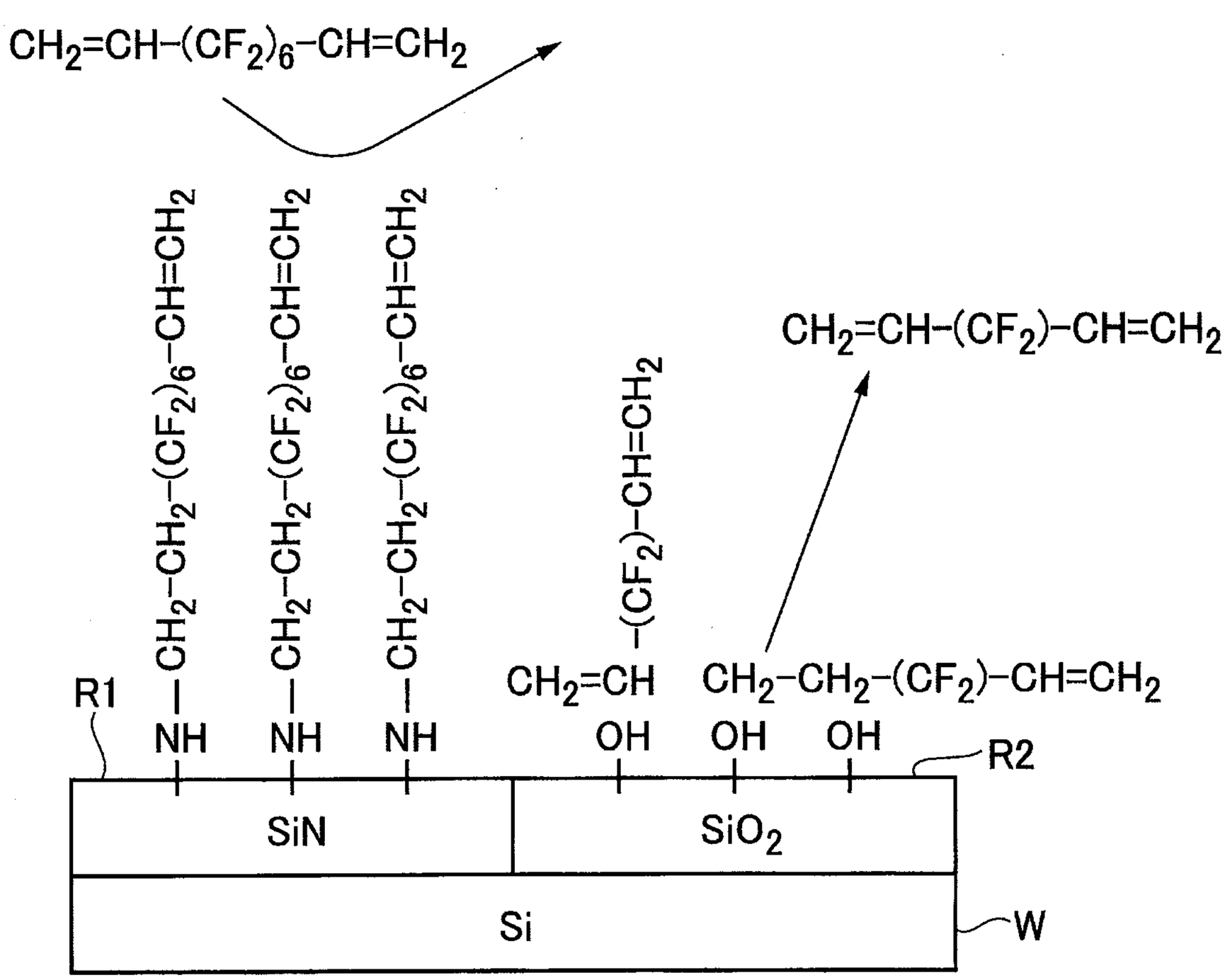
[図2]


R1
R2
NH2
NH2
NH2
OH
OH
OH
SiN
SiO2
Si
W

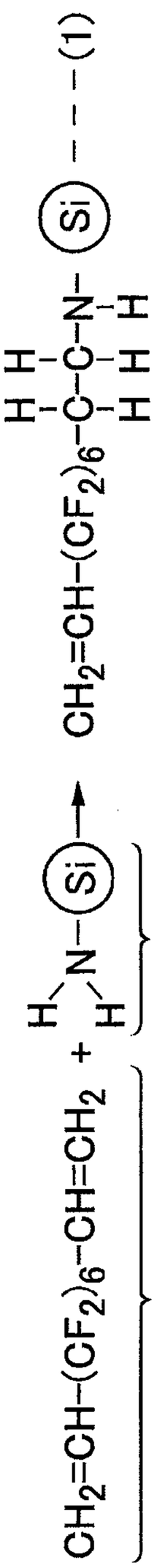
[図3]


CH2=CH-(CF2)6-CH=CH2
CH2=CH-(CF2)6-CH=CH2
R1
NH2
NH2
NH2
OH
OH
OH
R2
SiN
SiO2
Si
W

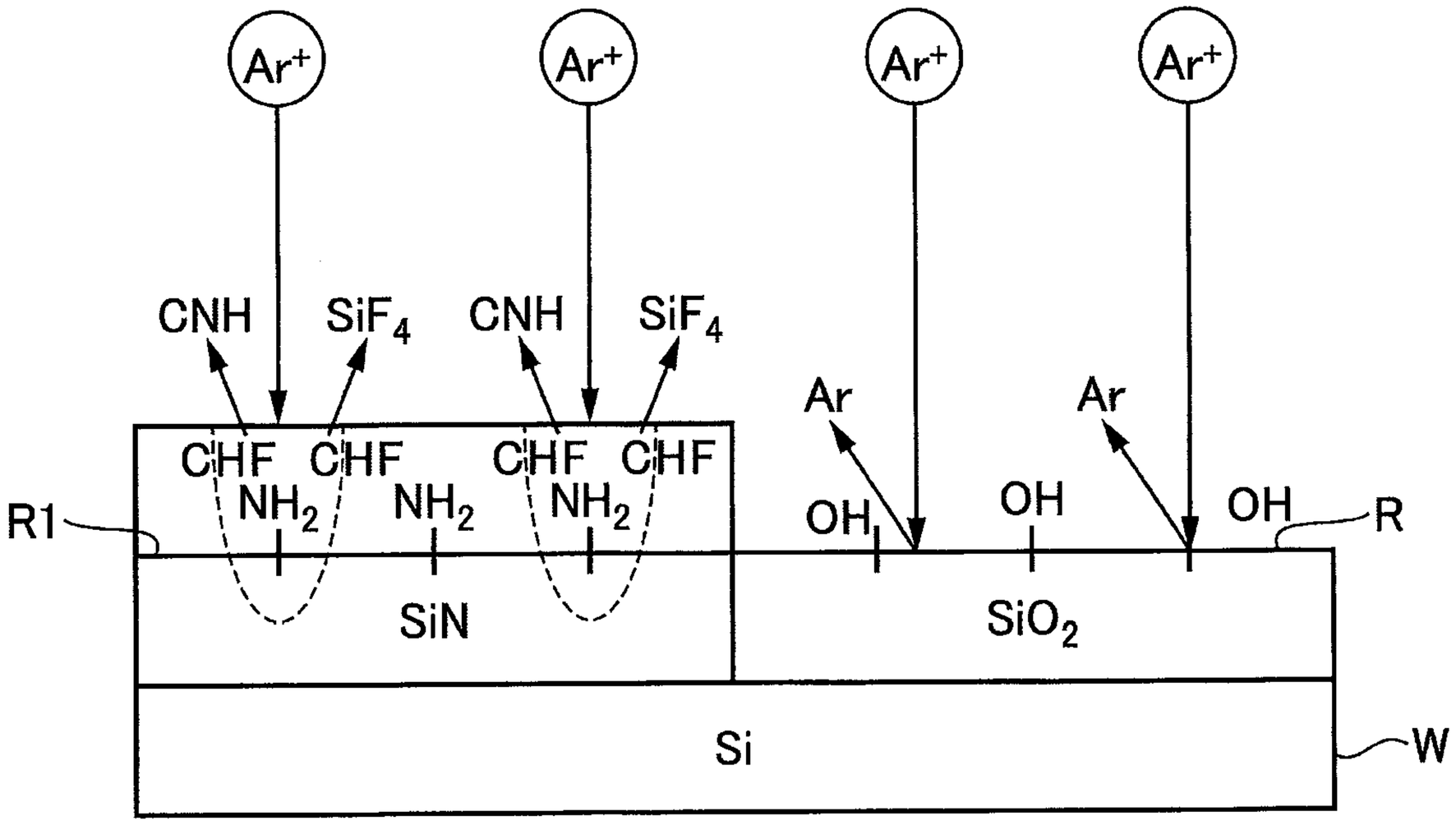
[図4]


CH2=CH-(CF2)6-CH=CH2
R1
CH2-CH2-(CF2)-CH=CH2
CH2=CH-(CF2)-CH=CH2
CH2=CH-(CF2)-CH=CH2
NH
NH
NH
OH
OH
OH
R2
SiN
SiO2
Si
W

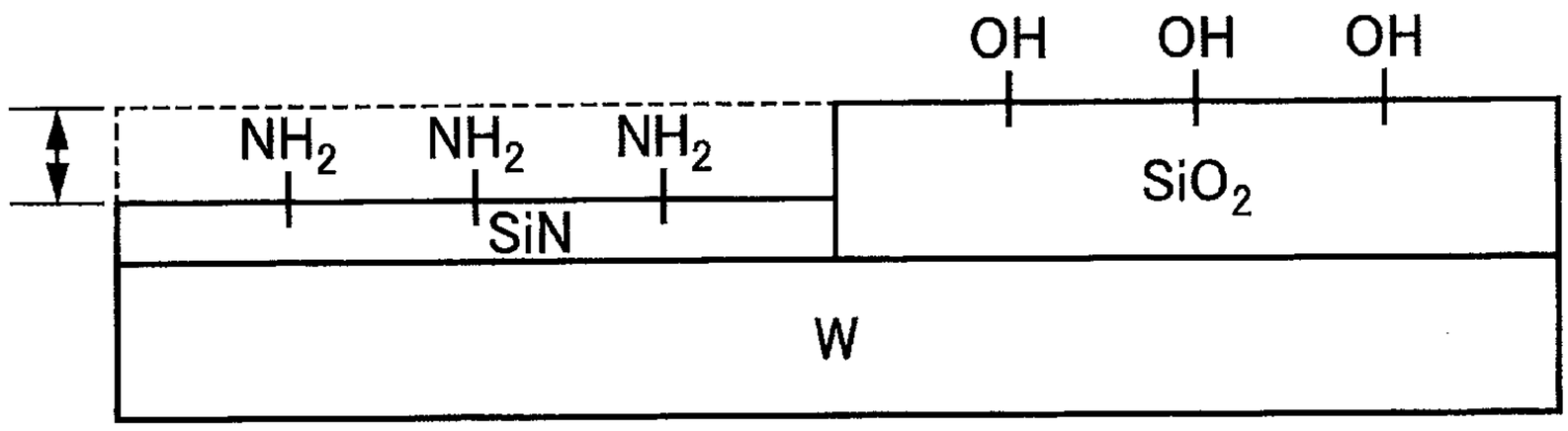
[図5]



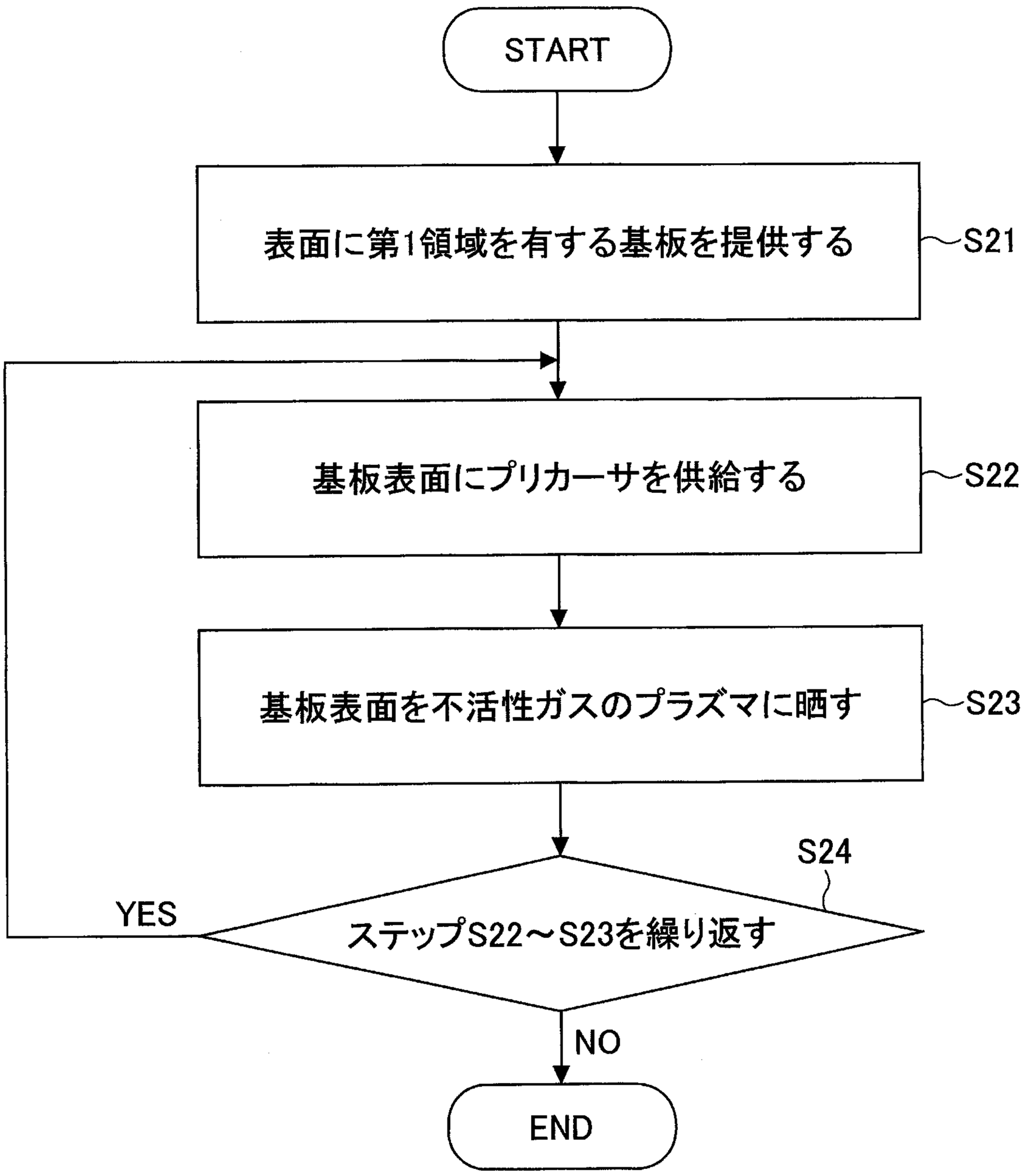
[図6]


Ar+
Ar+
Ar+
Ar+
CNH
SiF4
CNH
SiF4
Ar
Ar
CHF
CHF
CHF
CHF
NH2
NH2
NH2
OH
OH
OH
R1
R
SiN
SiO2
Si
W

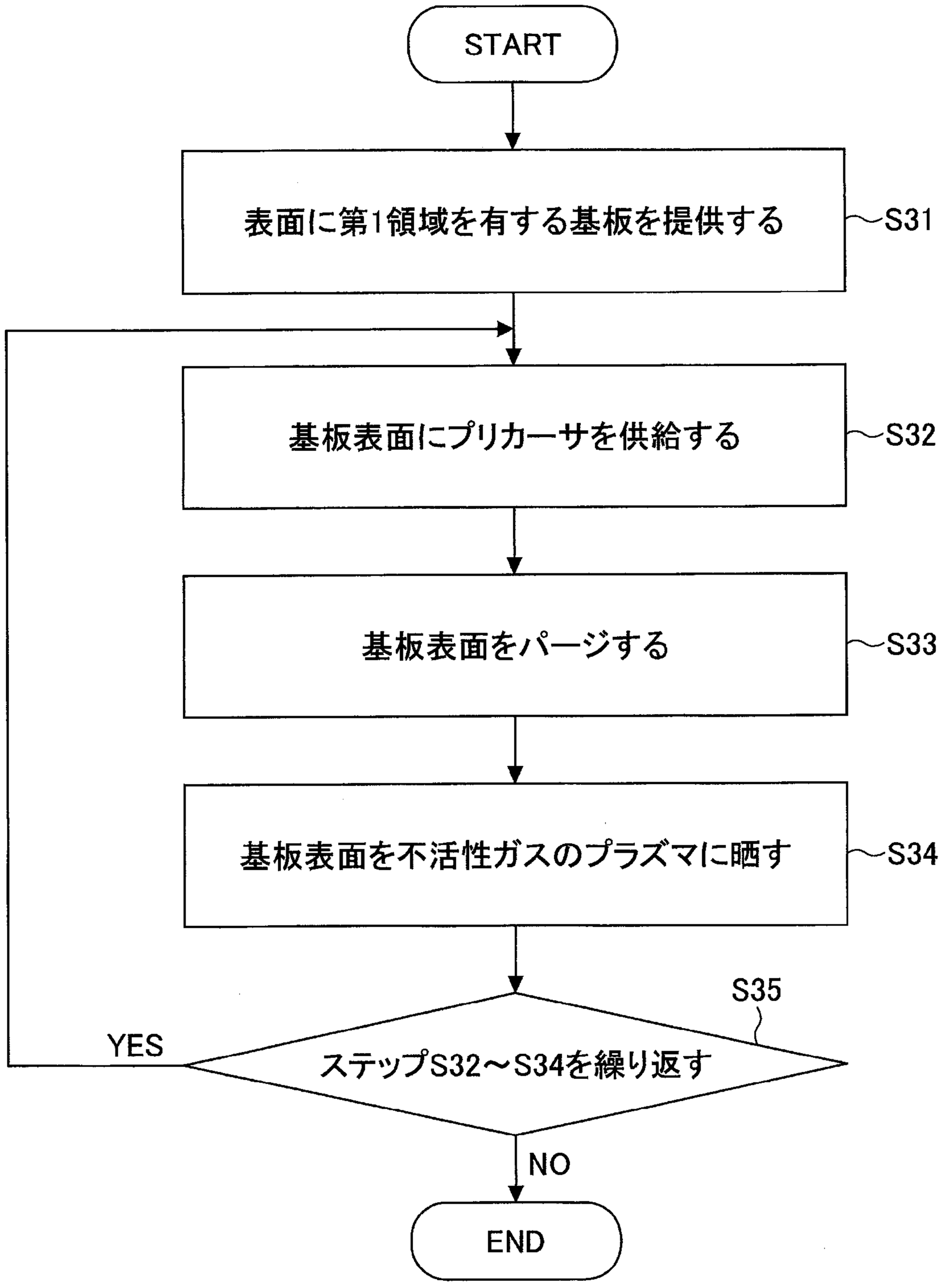
[図7]


OH
OH
OH
NH2
NH2
NH2
SiO2
SiN
W

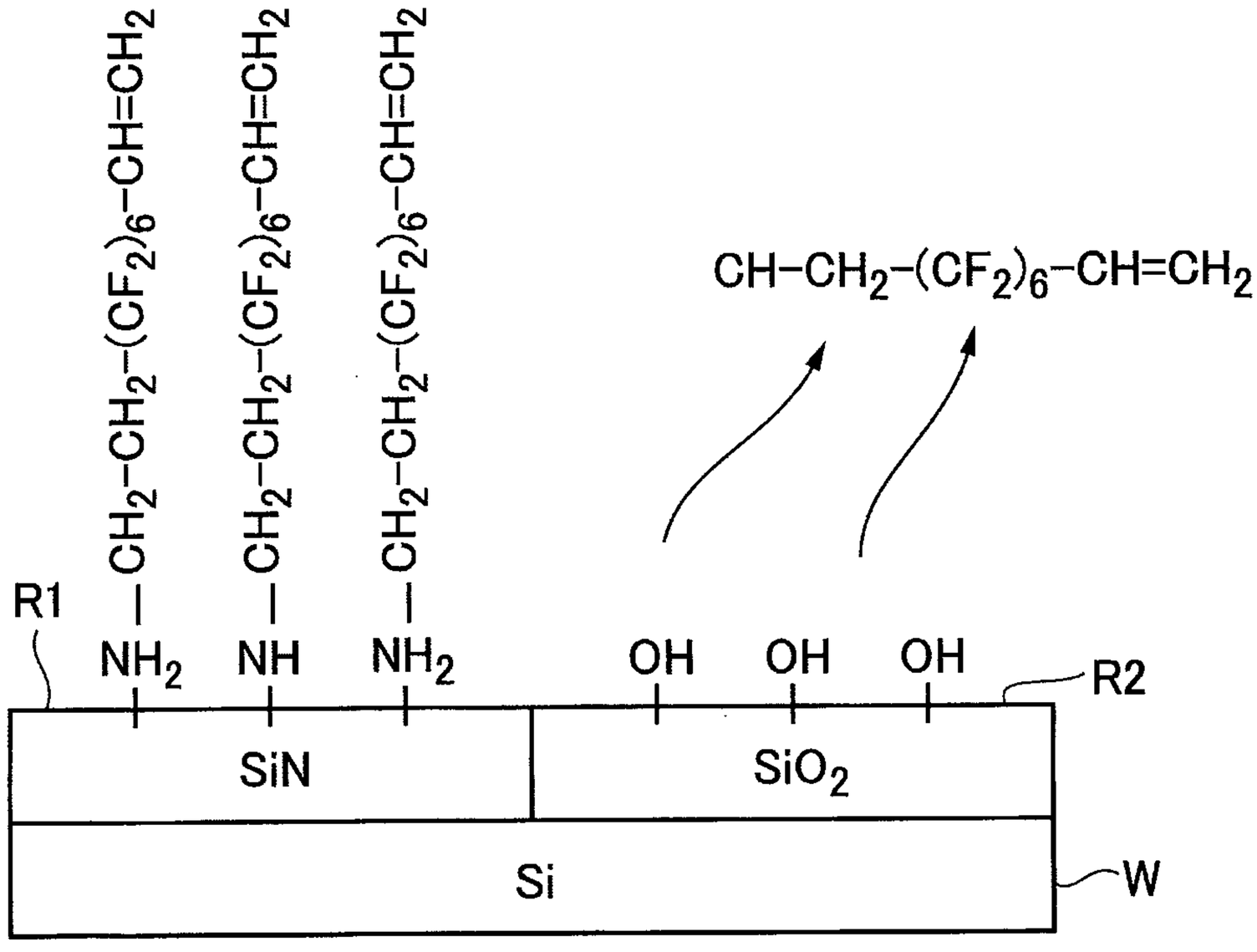
[図8]


START
表面に第1領域を有する基板を提供する
S21
基板表面にプリカーサを供給する
S22
基板表面を不活性ガスのプラズマに晒す
S23
S24
ステップS22～S23を繰り返す
YES
NO
END

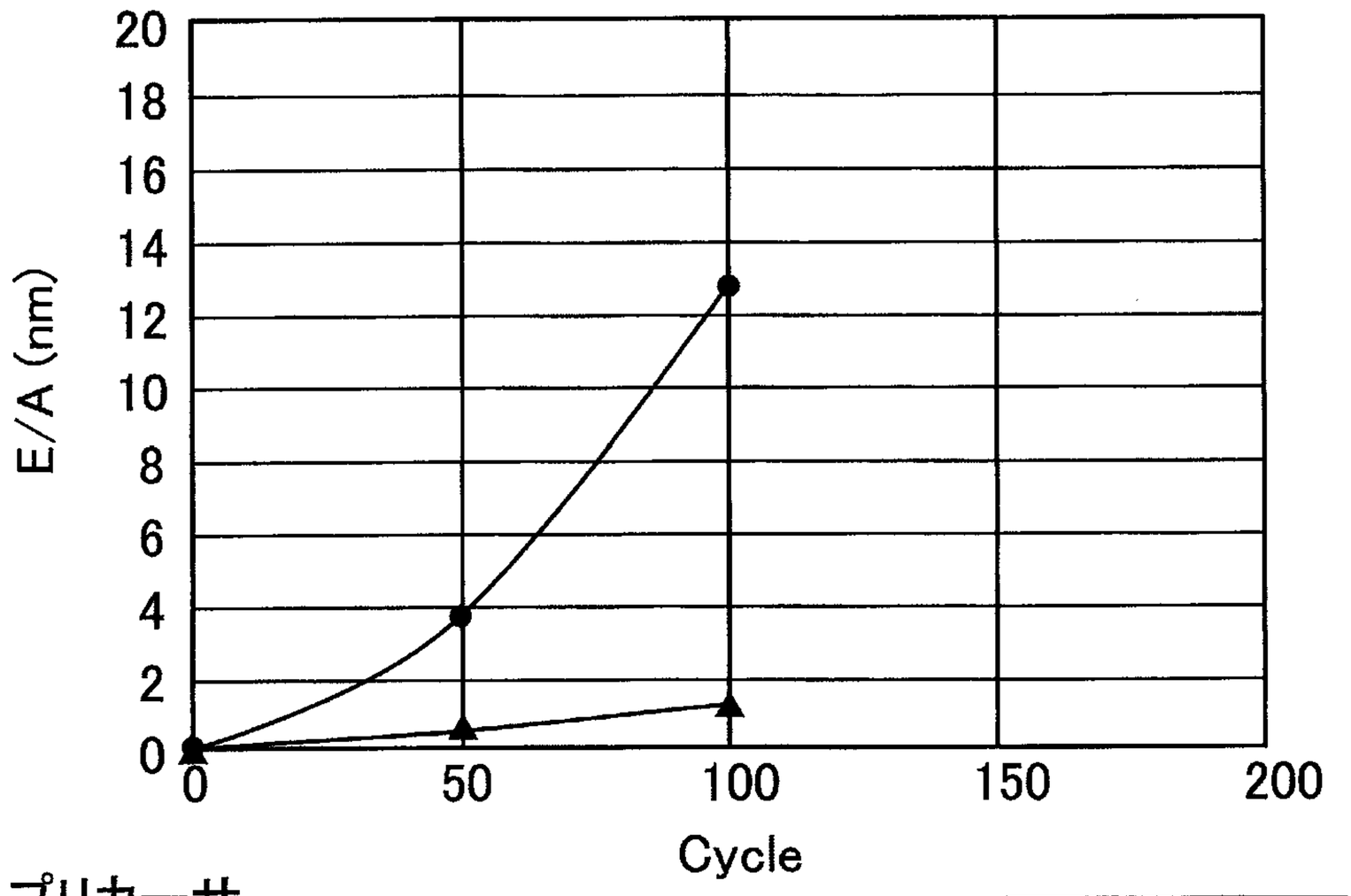
[図9]


START
表面に第1領域を有する基板を提供する
S31
基板表面にプリカーサを供給する
S32
基板表面をパージする
S33
基板表面を不活性ガスのプラズマに晒す
S34
S35
ステップS32～S34を繰り返す
YES
NO
END

[図10]

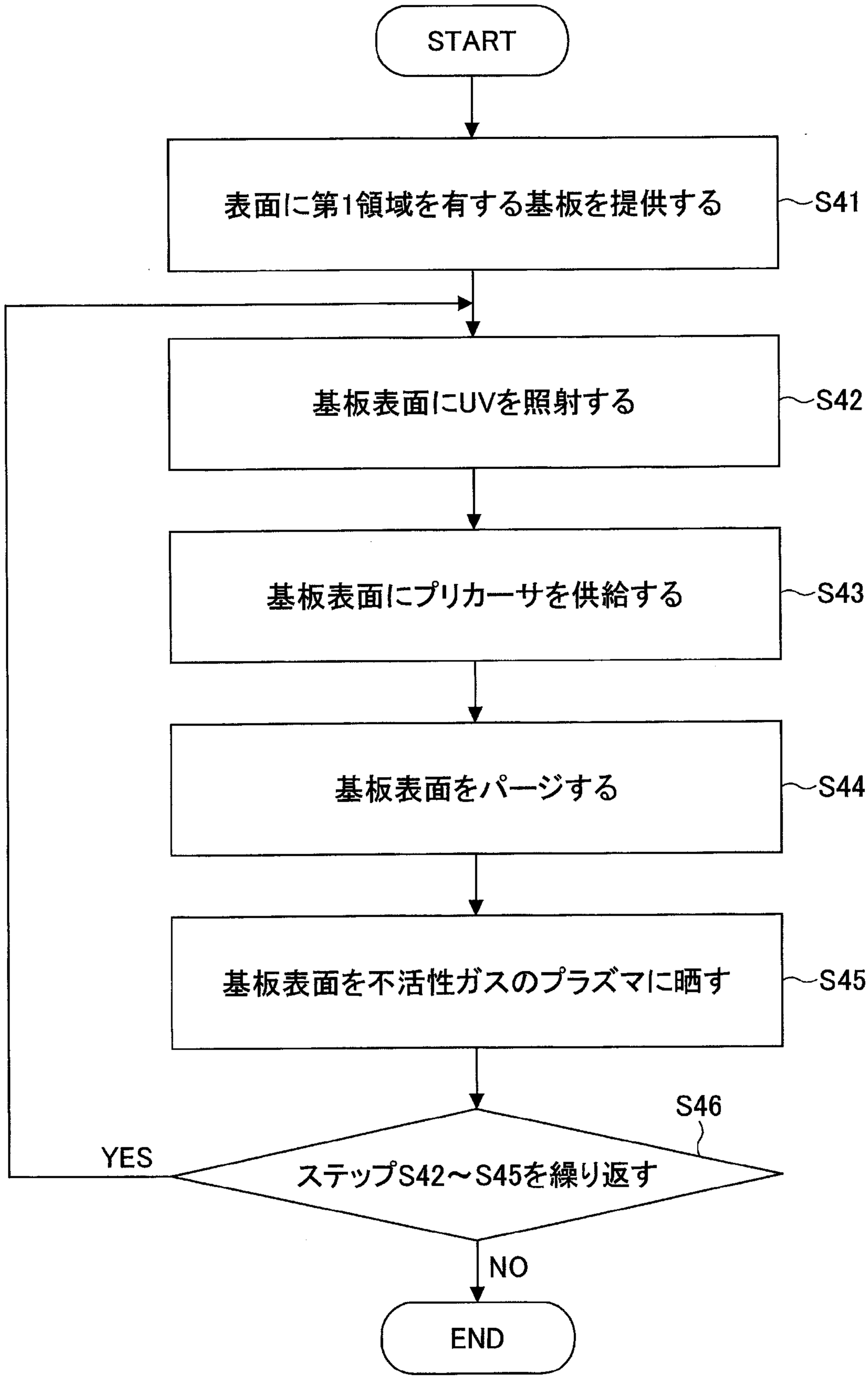


[図11]

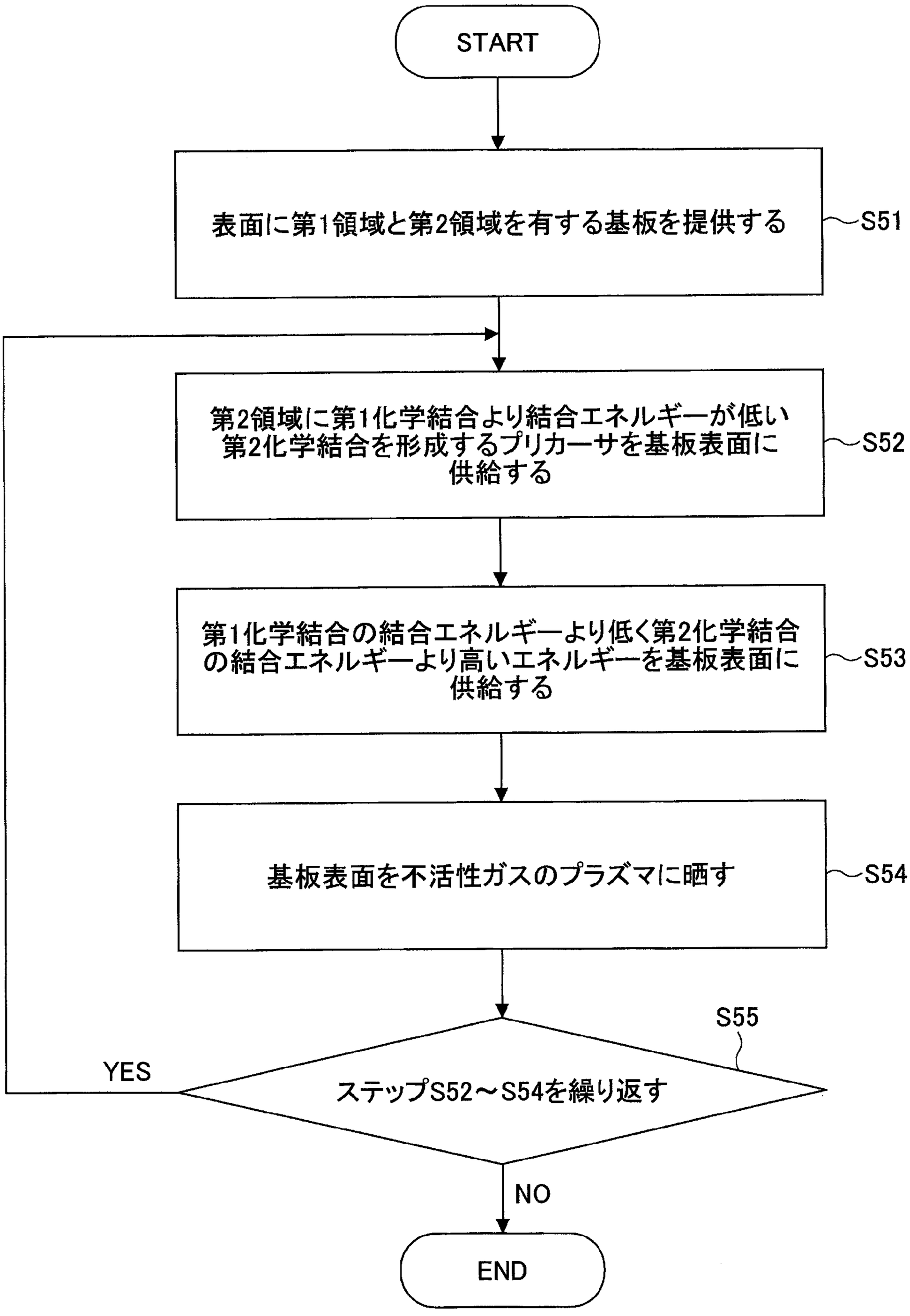


プリカーサ
導入時間: 20 sec
パージ: 20 sec

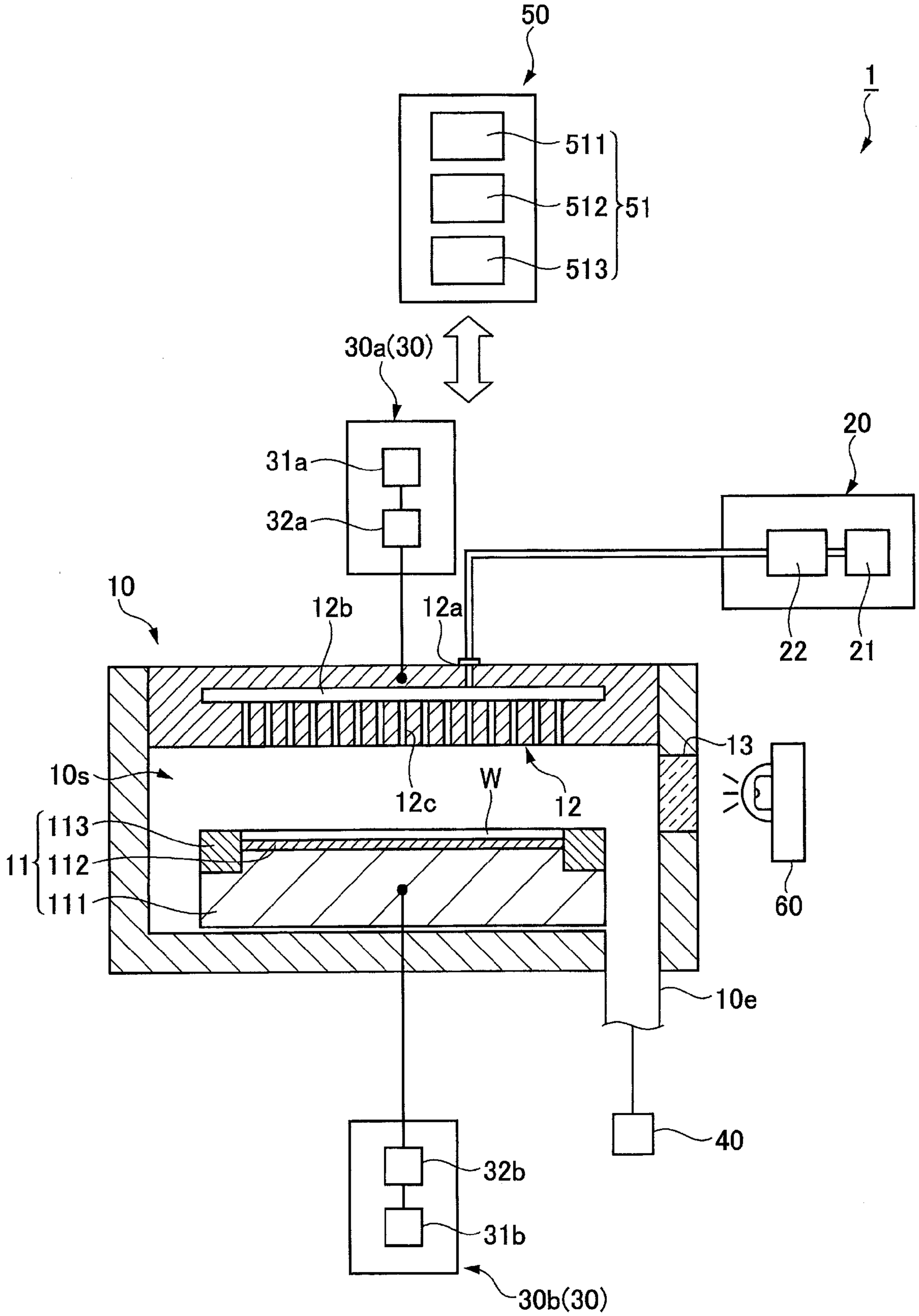
[図12]


START
表面に第1領域を有する基板を提供する
S41
基板表面にUVを照射する
S42
基板表面にプリカーサを供給する
S43
基板表面をパージする
S44
基板表面を不活性ガスのプラズマに晒す
S45
S46
ステップS42～S45を繰り返す
YES
NO
END

[図13]


START
表面に第1領域と第2領域を有する基板を提供する
S51
第2領域に第1化学結合より結合エネルギーが低い第2化学結合を形成するプリカーサを基板表面に供給する
S52
第1化学結合の結合エネルギーより低く第2化学結合の結合エネルギーより高いエネルギーを基板表面に供給する
S53
基板表面を不活性ガスのプラズマに晒す
S54
S55
YES
ステップS52～S54を繰り返す
NO
END

[図14]


50
1
511
512
51
513
30a(30)
20
31a
32a
10
12b
12a
22
21
13
10s
W
12c
12
113
11
112
111
60
10e
40
32b
31b
30b(30)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/044535

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L 21/3065(2006.01)i
FI: H01L21/302 104Z; H01L21/302 105A; H01L21/302 101B
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)
H01L21/3065

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	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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.
X	WO 2019/054490 A1 (KANTO DENKA KOGYO CO., LTD.) 21 March 2019 (2019-03-21) paragraphs [0017]-[0047], fig. 1-6, table 1	1, 7, 11-15
Y	paragraphs [0017]-[0047], fig. 1-6, table 1	6
A	paragraphs [0017]-[0047], fig. 1-6, table 1	2-5, 8-10
X	JP 2013-235912 A (TOKYO ELECTRON LTD.) 21 November 2013 (2013-11-21) paragraphs [0020]-[0048], [0080], fig. 1-4	1, 7, 11-15
Y	paragraphs [0020]-[0048], [0080], fig. 1-4	6
A	paragraphs [0020]-[0048], [0080], fig. 1-4	2-5, 8-10
Y	JP 9-190993 A (HITACHI, LTD.) 22 July 1997 (1997-07-22) paragraphs [0026]-[0033], fig. 1-3	6

☐ 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
"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
10 February 2021 (10.02.2021)	02 March 2021 (02.03.2021)

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/044535

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2019/054490 A1	21 Mar. 2019	EP 3503167 A1 paragraphs [0018]-[0052], fig. 1-6, table 1 CN 109791888 A KR 10-2019-0046914 A TW 201920732 A	
JP 2013-235912 A	21 Nov. 2013	US 2015/0118858 A1 paragraphs [0030]-[0059], [0128], fig. 1-4 WO 2013/168509 A1 KR 10-2015-0018499 A	
JP 9-190993 A	22 Jul. 1997	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/044535

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01L 21/3065(2006.01)i
FI: H01L21/302 104Z; H01L21/302 105A; H01L21/302 101B

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））

H01L21/3065

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	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１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
X	WO 2019/054490 A1 (関東電化工業株式会社) 21.03.2019 (2019-03-21) 段落[0017]-[0047], 図1-6, 表1	1, 7, 11-15
Y	段落[0017]-[0047], 図1-6, 表1	6
A	段落[0017]-[0047], 図1-6, 表1	2-5, 8-10
X	JP 2013-235912 A (東京エレクトロン株式会社) 21.11.2013 (2013-11-21) 段落[0020]-[0048], [0080], 図1-4	1, 7, 11-15
Y	段落[0020]-[0048], [0080], 図1-4	6
A	段落[0020]-[0048], [0080], 図1-4	2-5, 8-10
Y	JP 9-190993 A (株式会社日立製作所) 22.07.1997 (1997-07-22) 段落[0026]-[0033], 図1-3	6

☐ 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
“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
10.02.2021	02.03.2021

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）
早川　朋一　50 9733

電話番号 03-3581-1101 内線 3559

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/JP2020/044535

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2019/054490 A1	21.03.2019	EP 3503167 A1 段落[0018]-[0052]，図1-6，表1 CN 109791888 A KR 10-2019-0046914 A TW 201920732 A	
JP 2013-235912 A	21.11.2013	US 2015/0118858 A1 段落[0030]-[0059]，[0128]，図1-4 WO 2013/168509 A1 KR 10-2015-0018499 A	
JP 9-190993 A	22.07.1997	（ファミリーなし）	