

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6914107号
(P6914107)

(45) 発行日 令和3年8月4日(2021.8.4)

(24) 登録日 令和3年7月15日(2021.7.15)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 L 21/306 (2006.01)	HO 1 L 21/306 D
HO 1 L 21/316 (2006.01)	HO 1 L 21/316 C
C 2 3 C 16/01 (2006.01)	C 2 3 C 16/01
C 2 3 C 16/28 (2006.01)	C 2 3 C 16/28
C 2 3 C 16/56 (2006.01)	C 2 3 C 16/56

請求項の数 15 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-111209 (P2017-111209)	(73) 特許権者	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
(22) 出願日	平成29年6月5日(2017.6.5)	(74) 代理人	100099944 弁理士 高山 宏志
(65) 公開番号	特開2018-206976 (P2018-206976A)	(72) 発明者	渡部 佳優 東京都港区赤坂五丁目3番1号 赤坂B i zタワー 東京エレクトロン株式会社内
(43) 公開日	平成30年12月27日(2018.12.27)	(72) 発明者	岡 正浩 東京都港区赤坂五丁目3番1号 赤坂B i zタワー 東京エレクトロン株式会社内
審査請求日	令和2年3月24日(2020.3.24)	(72) 発明者	上田 博一 東京都港区赤坂五丁目3番1号 赤坂B i zタワー 東京エレクトロン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ボロン膜の除去方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

CVDにより基板上に形成されたボロン膜を除去するボロン膜の除去方法であって、
前記ボロン膜を、酸化雰囲気にてレーザー加熱により部分的に熱処理し、熱処理した部分を酸化させる工程と、

前記ボロン膜の酸化された部分を水または電解質イオンを含む水溶液により除去する工程と

を有し、

前記レーザー加熱により部分的に熱処理して酸化させる工程と、前記酸化された部分を除去する工程とにより、フォトリソグラフィ工程を行うことなく、前記ボロン膜を部分的に除去することを特徴とするボロン膜の除去方法。

10

【請求項2】

前記酸化雰囲気は酸素またはオゾンを含むことを特徴とする請求項1に記載のボロン膜の除去方法。

【請求項3】

前記電解質イオンは、 H^+ 、 NH_4^+ 、 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 OH^- のいずれかを含むことを特徴とする請求項1または2に記載のボロン膜の除去方法。

【請求項4】

前記電解質イオンの水溶液は、酸化性を有する酸以外であることを特徴とする請求項3に記載のボロン膜の除去方法。

20

【請求項 5】

前記ボロン膜は、ボロンと水素を含む原料ガスを用いて成膜されたものであることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 のいずれか 1 項に記載のボロン膜の除去方法。

【請求項 6】

前記ボロン膜は、プラズマ CVD により成膜されたものであることを特徴とする請求項 1 から請求項 5 のいずれか 1 項に記載のボロン膜の除去方法。

【請求項 7】

前記熱処理は、400～1000 の範囲の温度で行うことを特徴とする請求項 1 から請求項 6 のいずれか 1 項に記載のボロン膜の除去方法。

【請求項 8】

前記熱処理は、1～60 分の期間行うことを特徴とする請求項 1 から請求項 7 のいずれか 1 項に記載のボロン膜の除去方法。

【請求項 9】

前記熱処理は、酸素ガスまたはオゾンガス濃度が 20～100% の雰囲気で行われることを特徴とする請求項 1 から請求項 8 のいずれか 1 項に記載のボロン膜の除去方法。

【請求項 10】

前記除去する工程は、前記基板を純水または電解質イオンを含む水溶液に浸漬することにより行うことを特徴とする請求項 1 から請求項 9 のいずれか 1 項に記載のボロン膜の除去方法。

【請求項 11】

前記基板が浸漬された純水または電解質イオンを含む水溶液に超音波振動を与えることを特徴とする請求項 10 に記載のボロン膜の除去方法。

【請求項 12】

前記除去する工程は、前記基板に純水または電解質イオンを含む水溶液の流水を供給することにより行うことを特徴とする請求項 1 から請求項 9 のいずれか 1 項に記載のボロン膜の除去方法。

【請求項 13】

前記ボロン膜を部分的に除去することにより、パターンを形成することを特徴とする請求項 1 から請求項 12 のいずれか一項に記載のボロン膜の除去方法。

【請求項 14】

前記ボロン膜の基板の端部に対応する部分を部分的に除去することを特徴とする請求項 1 から請求項 12 のいずれか一項に記載のボロン膜の除去方法。

【請求項 15】

前記ボロンと水素を含むガスは、三塩化ホウ素 (BCl_3) ガスと水素との混合ガス、トリメチルボラン ($\text{B}(\text{CH}_3)_3$) ガス、トリエチルボラン ($\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) ガスから選択されたものであることを特徴とする請求項 5 に記載のボロン膜の除去方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ボロン膜の除去方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近時、半導体製造技術の発展により、半導体装置の微細化が進み、10nm 以下のものが出現している。また、さらなる半導体装置の集積化のために半導体素子を立体的に構築する技術が進められている。このため、半導体ウエハ上に形成する薄膜の積層数が増加し、例えば 3 次元 NAND を用いたフラッシュメモリにおいては、酸化珪素 (SiO_2) 膜や窒化珪素 (SiN) 膜等を含む、厚さが $1\mu\text{m}$ 以上の厚い積層膜をドライエッチングにより微細加工する工程が必要となっている。

【0003】

微細加工を行うためのハードマスクとしては、従来、アモルファスシリコン膜やアモル

10

20

30

40

50

ファスカーボン膜が用いられているが、エッチング耐性が低い。したがって、これらの膜をハードマスクとして用いた場合は膜厚を厚くせざるを得ず、1 μm以上もの厚い膜を形成する必要がある。

【0004】

さらに次世代のハードマスク材料として、アモルファスシリコン膜やアモルファスカーボン膜よりもエッチング耐性が高いタングステン等の金属材料膜が検討されている。しかし、非常にエッチング耐性が高いタングステン膜等の金属材料膜は、ドライエッチング加工後の剥離やメタル汚染等への対策が難しい。

【0005】

このため、アモルファスシリコン膜やアモルファスカーボン膜よりもドライエッチング耐性が高く、SiO₂膜等に対して高い選択比を有する新たなハードマスク材料としてボロン膜が検討されている。特許文献1には、ハードマスクとしてのボロン膜をCVDにより成膜することが記載されている。

【0006】

ところで、ハードマスクとして形成される膜は、被エッチング膜を所定形状にエッチングするために局所的に除去して所定の微細パターンに加工すること、半導体ウエハの端部(エッジ・ベベル)に成膜された膜を局所的に除去すること、ハードマスクとしての機能を果たした後に全体を除去すること等、除去処理が必要であり、従来ハードマスク材料として用いられていたアモルファスシリコン膜やアモルファスカーボン膜ではO₂プラズマによる除去が行われている。

【0007】

しかしながら、ボロン膜は、O₂プラズマに対する耐性が高く、O₂プラズマではほとんど除去することができない。このため、薬液による除去が検討されており、特許文献1には、CVDにより成膜されたホウ素膜を、酸化力を有する酸を含む薬液により除去することが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2013-533376号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、酸化力を有する酸を含む薬液による除去の場合、微細部分を局所的に選択除去することが困難である。

【0010】

したがって、本発明は、ボロン膜を容易に除去することができ、かつ微細部分を局所的に選択除去が可能なボロン膜の除去方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記課題を解決するため、本発明は、CVDにより基板上に形成されたボロン膜を除去するボロン膜の除去方法であって、前記ボロン膜を、酸化雰囲気でレーザー加熱により部分的に熱処理し、熱処理した部分を酸化させる工程と、前記ボロン膜の酸化された部分を水または電解質イオンを含む水溶液により除去する工程とを有し、前記レーザー加熱により部分的に熱処理して酸化させる工程と、前記酸化された部分を除去する工程とにより、フォトリソグラフィ工程を行うことなく、前記ボロン膜を部分的に除去することを特徴とするボロン膜の除去方法を提供する。

【0012】

前記酸化雰囲気は酸素またはオゾンを含むものとすることができる。また、前記電解質イオンは、H⁺、NH₄⁺、F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、OH⁻のいずれかを含むことができる。前記電解質イオンの水溶液は、酸化性を有する酸以外であることが好

10

20

30

40

50

ましい。

【0013】

前記ボロン膜を形成する際に、ボロンと水素を含む原料ガスを用いるものとすることができる。また、前記ボロン膜を形成する際に、プラズマCVDを用いることができる。

【0014】

前記熱処理は、400～1000の範囲の温度で行うことが好ましく、前記熱処理は、1～60分の期間行うことが好ましく、前記熱処理は、酸素ガスまたはオゾンガス濃度が20～100%の雰囲気で行われることが好ましい。

【0015】

前記除去する工程は、前記基板を純水または電解質イオンを含む水溶液に浸漬することにより行うことができ、その場合は、前記基板が浸漬された純水または電解質イオンを含む水溶液に超音波振動を与えることが好ましい。また、前記除去する工程は、前記基板に純水または電解質イオンを含む水溶液の流水を供給することにより行うことができる。

10

【0016】

前記ボロン膜を部分的に除去することにより、パターンを形成してもよい。また、前記ボロン膜の基前記板の端部に対応する部分を部分的に除去してもよい。

【0017】

前記ボロンと水素を含むガスとして、三塩化ホウ素(BCl_3)ガスと水素との混合ガス、トリメチルボラン($\text{B}(\text{CH}_3)_3$)ガス、トリエチルボラン($\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$)ガスから選択されたものを用いることができる。

20

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、CVDにより基板上に形成されたボロン膜を酸化雰囲気中で熱処理することにより、熱処理された部分のボロン膜を局部的にボロン酸化物(加水ボロン酸化物)にすることができる。この加水ボロン酸化物は水溶性に近い性質をもつため、水または電解質イオン(H^+ 、 NH_4^+ 、 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 OH^- 等)を含む水溶液で容易に除去することができる。したがって、ボロン膜を容易に除去ことができ、かつ微細部分を局部的に選択除去が可能である。

【図面の簡単な説明】

【0019】

30

【図1】本発明の一実施形態に係るボロン膜除去方法を示すフローチャートである。

【図2】CVDボロン膜のTDSの結果を示す図である。

【図3】 O_2 熱処理前後のボロン膜の状態を説明するためのSEM写真である。

【図4】 O_2 プラズマ処理前後のボロン膜の状態を説明するためのSEM写真である。

【図5】本発明の一実施形態に係るボロン膜除去方法をボロン膜によるパターン形成に応用した実施形態の第1の例を示す工程断面図である。

【図6】本発明の一実施形態に係るボロン膜除去方法をボロン膜によるパターン形成に応用した実施形態の第2の例を示す工程断面図である。

【図7】本発明の一実施形態に係るボロン膜除去方法をウエハ端部のボロン膜の局部的除去に応用した実施形態の第1の例を示す図である。

40

【図8】本発明の一実施形態に係るボロン膜除去方法をウエハ端部のボロン膜の局部的除去に応用した実施形態の第2の例を示す図である。

【図9】実験1のサンプルにおけるボロン膜除去処理前後のSEM写真である。

【図10】PVDボロン膜を形成したサンプルにおけるボロン膜除去処理前後のSEM写真である。

【図11】実験2の処理前、および各温度で熱処理を行った処理後のSEM写真を示す図である。

【図12】処理前、および熱処理を各温度および各時間で行った処理後のSEM写真を示す図である。

【発明を実施するための形態】

50

【0020】

以下、添付図面を参照して本発明の実施形態について説明する。

【0021】

< ボロン膜の除去方法の概要 >

最初に、本発明に係るボロン膜の除去方法の概要について説明する。

ボロン膜は、従来からハードマスクとして用いられていたアモルファスシリコン膜やアモルファスカーボン膜よりもドライエッチング耐性が高いため、厚い積層膜をエッチングする際のハードマスクに適している。

【0022】

しかし、ボロンは化学的に安定な物質であり、ドライエッチング耐性が高いと同時に、除去することが困難な物質であり、従来のハードマスクであるアモルファスシリコン膜やアモルファスカーボン膜を除去する際に用いられていた O_2 プラズマでは除去できなかった。また、ボロン膜は、酸化薬液処理、例えば硝酸・硫酸の混合薬液処理により除去することは可能であるが、局所的に選択除去することは困難であった。

10

【0023】

そこで、ボロン膜の除去処理について検討した。

ボロンは化学的に安定な物質であるが、酸化ボロン（加水物）は水溶性（水溶性に近い性質）であるため、ボロンを酸化させれば容易に除去することができる。実際、酸化ボロンの薬液処理では、薬液により酸化ボロンが形成され、その後の純水洗浄により酸化ボロンが除去されていると考えられる。

20

【0024】

これに対し、ドライ雰囲気では、 O_2 プラズマのような酸化性の高い処理でも酸化ボロンが形成されず、ほとんどボロンが除去されないことが判明した。

【0025】

さらに検討した結果、プラズマCVD等のCVDで形成されたボロン膜は、成膜原料としてジボラン（ B_2H_6 ）ガス等のボロンと水素を含むガスを用いるので膜中に相当量、例えば10at%程度の水素が含まれており、酸化雰囲気中で熱処理することにより、膜中の水素が脱離し、膜中に酸素が取り込まれて酸化ボロンが生成されることが見出された。酸化ボロンは水に溶解する物質であり、水により容易に除去されることが分かっている。

30

【0026】

そこで、本発明では、成膜原料として水素とボロンを含むガスを成膜原料として用いたCVDボロン膜が形成された基板に対し、最初に、酸素やオゾンを含む酸化雰囲気中で熱処理する工程を実施し、その後、水または電解質イオンを含む水溶液による処理を行う工程を実施する。これにより、ボロン膜を除去することができる。すなわち、熱処理工程により、ボロンが酸化ボロンとなり、水等による処理工程により、酸化ボロンが溶解されて除去される。

【0027】

< ボロン膜除去方法の実施形態 >

次に、本発明の一実施形態に係るボロン膜除去方法について説明する。図1は本発明の一実施形態に係るボロン膜除去方法を示すフローチャートである。

40

【0028】

ボロン膜は、ハードマスクとして、例えば、シリコンウエハ等の基板の上に形成された絶縁膜の上に形成される。ボロン膜としては、CVDにより成膜されたものを用いる。CVDによりボロン膜を成膜する際には、原料ガスとして、ジボラン（ B_2H_6 ）ガス、三塩化ホウ素（ BCl_3 ）ガスと水素との混合ガス、トリメチルボラン（ $B(CH_3)_3$ ）ガス、トリエチルボラン（ $B(C_2H_5)_3$ ）ガスのようなアルキルボランガス等のボロンと水素を含むガスが用いられる。また、原料ガスの他、ArガスやHeガス等の不活性ガスを含んでいてもよい。また、CVDは、熱CVDでもプラズマCVDでもよいが、プラズマCVDのほうが高密度で良好な膜質の膜が得られる。いずれの場合にも、膜中に原料ガス由来の水素が含まれる。CVD成膜の際に膜中に含まれる水素量は、およそ3.9~

50

11.7 at % の範囲であり、実測値で 10 at % 程度である。

【0029】

本実施形態では、最初に、このようなボロン膜を全部または部分的（局所的）に酸素やオゾン等を含む酸化雰囲気中で熱処理してボロン膜を酸化させる（工程1）。この際の加熱手段は特に限定されず、ボロン膜の除去の目的に応じて適宜のものを用いることができる。

【0030】

例えば、ボロン膜全体を除去する場合には、処理容器内にボロン膜が形成された基板を収容し、処理容器内を酸素やオゾン等を含む酸化雰囲気にして基板全体を抵抗加熱等により加熱する。

10

【0031】

また、ボロン膜に微細パターンを形成する場合、基板のベベル部または端部のボロン膜を除去する場合等、局所的に除去する場合は、ボロン膜の除去する部分を局所的に酸素やオゾン等を含む酸化雰囲気中で加熱する。このときの加熱手段としてはレーザーやランプを好適に用いることができる。

【0032】

工程1の熱処理によりボロン膜が酸化されるメカニズムについて、以下に説明する。

上述したように、CVDにより成膜されたボロン膜は、成膜ガスとして B_2H_6 ガスのようなボロンと水素を含有するものを用いるので、膜中には成膜ガス由来の水素が相当量含まれる。この状態のボロン膜を従来のように O_2 プラズマにより処理しても酸素はボロン膜中には入り込めずボロンと酸素との反応はほとんど生じない。

20

【0033】

しかし、熱処理によりボロン膜が加熱されると、膜に含まれる水素が脱離する。図2はCVDボロン膜の昇温脱離ガス分析(TDS)の結果を示す図であるが、温度が上昇することにより H_2 ガスが脱離していき、400 付近で水素の脱離量がピークとなっていることがわかる。

【0034】

そして、雰囲気中の酸素が膜中の水素が脱離した部分に侵入し、熱によりボロンと反応して酸化ボロンとなる。図3は、 O_2 熱処理前後のボロン膜の状態を説明するためのSEM写真である。熱処理は O_2 ガス雰囲気中800 で30分とした。この図に示すように、処理前に膜厚140nmであったボロン膜が、 O_2 熱処理により750nmにも増膜しており、酸化ボロン($BxOy$)が形成されていることがわかる。なお、ボロン膜中には水素以外に水分等他の成分も含まれていることから、酸化後の膜厚は、ボロンの酸化による計算上の膜厚よりも厚くなっている。

30

【0035】

これに対し、 O_2 プラズマ処理(10min)の場合は、図4のSEM写真に示すように、処理前後でボロン膜は変化がなく、酸化ボロンが形成されていないことがわかる。

【0036】

工程1の熱処理の温度は400 以上であることが好ましい。400 より低い温度では水素の脱離およびボロンの酸化が生じ難い。また、熱処理の温度は設備上の観点から1000 以下が好ましく、ボロンの熱拡散の観点から800 以下がより好ましい。

40

【0037】

熱処理の際の酸化雰囲気は O_2 ガスまたは O_3 ガス濃度が20~100%であることが好ましい。 O_2 ガスまたは O_3 ガスの残部は窒素ガスまたはArガスやHeガスのような希ガス等の不活性ガスを用いることができる。酸化雰囲気は空気であってもよい。

【0038】

熱処理時間は、温度にもよるが、1~60min程度が好ましい。1min未満であると十分に水素の脱離およびボロンの酸化が生じ難い。一方、60minを超えると生産性が悪化する。ただし、除去するボロン膜の膜厚が厚く、熱処理温度が低ければ、60min以上必要な場合もある。

50

【0039】

以上の熱処理の後、酸化されたボロン膜を水または電解質イオン (H^+ 、 NH_4^+ 、 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 OH^- 等) を含む水溶液による処理により除去する (工程2)。酸化ボロンは水に溶解するため、水または電解質イオンを含む水溶液による処理により酸化ボロンが除去される。電解質イオンを含む水溶液としては、酸化性を有する酸以外のものが好ましい。

【0040】

この水または電解質イオンを含む水溶液による処理は、基板を純水または電解質イオンを含む水溶液に浸漬してもよいし、基板上の酸化ボロンを純水または電解質イオンを含む水溶液の流水で除去してもよい。流水除去としては、基板をスピンチャックにより回転させながら酸化ボロンに純水または電解質イオンを含む水溶液を供給するスピン処理を用いることができる。また、水蒸気等を供給するドライ処理でも可能性がある。純水または電解質イオンを含む水溶液に浸漬させる場合は、超音波発生器により純水に超音波振動を与えて酸化ボロンの除去を促進させてもよい。水または電解質イオンを含む水溶液による処理の時間は処理方法にもよるが、1~30minの範囲が好ましい。

10

【0041】

以上のような工程1および工程2を含む方法により、基板上に形成されていたボロン膜を全部または局部的に除去することができる。

【0042】

このように、本実施形態によれば、プラズマ処理 (ドライエッチング (RIE) 処理) を用いずに、熱処理および水等の処理といった簡易な工程で容易にボロン膜を除去することができる。また、従来のようにボロン膜を酸化力を有する酸を含む薬液により直接除去するのではなく、ボロン膜を局所的に酸化ボロンに変化させてから酸化ボロンの部分のみを水等で除去するので、ボロン膜を局所的に選択除去することが可能である。

20

【0043】

<ボロン膜によるパターン形成への応用>

次に、上記実施形態のボロン膜除去方法をボロン膜によるパターン形成に応用した実施形態について説明する。

【0044】

[第1の例]

まず、パターン形成への応用の第1の例について説明する。

図5は、本例のパターン形成方法を示す工程断面図である。

30

【0045】

最初に、シリコン基板1上に絶縁膜2を形成したウエハを準備し、その上にハードマスクとなるボロン膜3を形成する (図5(a))。

【0046】

ボロン膜3は、上述したように、原料ガスとしてボロンと水素を含む原料ガスを用いてCVDにより成膜する。CVDは、熱CVDでもプラズマCVDでもよいが、プラズマCVDのほうが高密度で良好な膜質の膜が得られる。プラズマCVDの場合は、温度は60~500が好ましく (より好ましくは200~300)、圧力は0.67~33.3Paが好ましい。このようなCVDボロン膜は、3.9~11.7at%程度の水素が含まれている。

40

【0047】

次に、ボロン膜3に対し、酸素ノズル11から O_2 ガスまたは O_3 ガスを供給して酸化雰囲気形成しつつ熱源としてのレーザー光源12から所定の微細パターンに対応して局所的 (部分的) にレーザー13を照射し、レーザー加熱 (熱処理) を行う (図5(b))。これにより、レーザーが照射されて局所的に加熱された部分に酸化ボロン4が形成される (図5(c))。このときの熱処理条件は、上述した条件と同様である。

【0048】

次に、酸化ボロン4が形成されたウエハを水または電解質イオンを含む水溶液により処

50

理し、酸化ボロン 4 を溶解除去する（図 5（d））。これにより、ボロン膜による微細パターンが形成される。このときの水等による処理も上述したように純水等への浸漬、スピンドル処理等の純水等の流水での処理を用いることができる。

【 0 0 4 9 】

本例では、局所的（部分的）に酸化雰囲気でのレーザー加熱を行って酸化ボロンを形成するので、ボロン膜による微細パターンを容易に形成することができる。また、レーザー加熱を用いることにより、フォトリソグラフィ工程を省略することができ、少ない工程でボロン膜による微細パターンを形成することができる。

【 0 0 5 0 】

[第 2 の例]

次に、パターン形成への応用の第 2 の例について説明する。

図 6 は、本例のパターン形成方法を示す工程断面図である。

【 0 0 5 1 】

最初に、シリコン基板 1 上に絶縁膜 2 を形成したウエハを準備し、その上にハードマスクとなるボロン膜 3 を形成し、フォトリソグラフィおよびエッチング工程を活用し、ボロン膜 3 上にレジストまたはマスク材料（絶縁物、金属など）の膜 5 によるパターンを形成する（図 6（a））。ボロン膜は第 1 の例と同様、原料ガスとしてボロンと水素を含む原料ガスを用いて CVD により成膜する。

【 0 0 5 2 】

次に、ボロン膜 3 に対し、酸素ノズル 11 から O_2 ガスまたは O_3 ガスを供給して酸化雰囲気形成しつつ熱源としてのランプ光源 14 を用いたランプ加熱によりボロン膜 3 のパターンに対応する部分（露出部分）に対し局所的（部分的）に熱処理を行う（図 6（b））。これにより、ボロン膜 3 のパターンに対応する部分に酸化ボロン 4 が形成される（図 6（c））。このときの熱処理条件は、上述した条件と同様である。

【 0 0 5 3 】

次に、酸化ボロン 4 が形成されたウエハを水により処理し、酸化ボロン 4 を溶解除去する（図 6（d））。これにより、ボロン膜による微細パターンを形成することができる。このときの水等による処理も上述したように純水等への浸漬、スピンドル処理等の純水等の流水での処理を用いることができる。

【 0 0 5 4 】

本例では、レジストパターンに対応した部分に局所的に酸化雰囲気でのランプ加熱を行って酸化ボロンを形成するので、ボロン膜による微細パターンを容易に形成することができる。

【 0 0 5 5 】

< ウエハ端部のボロン膜の局所的除去 >

次に、ウエハ端部におけるボロン膜の局所的除去について説明する。

半導体素子の形成において微細加工を行うためにはフォトリソグラフィを用いてパターン形成を行っているが、近年、パターンのさらなる微細化にともなわれて行われている短波長化（ArF、 $\lambda = 193\text{nm}$ ）や、光屈折を利用した液浸露光では、パーティクルや汚染問題の観点からウエハ端部（エッジ・ベベル）での膜の管理が強く求められている。

【 0 0 5 6 】

そこで、本実施形態では上記実施形態のボロン膜除去方法をウエハ端部のボロン膜の局所的除去に応用した例を示す。

【 0 0 5 7 】

[第 1 の例]

まず、ウエハ端部の局所的除去への応用の第 1 の例について説明する。

図 7 は、本例のウエハ端部の局所的除去を示す工程断面図である。

【 0 0 5 8 】

ここでは、ウエハ 21 上に、上述した CVD によりハードマスクとなるボロン膜 23 を形成した際に、そのウエハ 21 の端部（エッジ・ベベル）に対応する部分に、酸素ノズル

10

20

30

40

50

11から O_2 ガスまたは O_3 ガスを供給して酸化雰囲気を形成しつつ熱源としてのレーザー光源12から所定の微細パターンに対応して局部的にレーザー13を照射し、レーザー加熱(熱処理)を行う(図7(a))。これにより上述したように酸化ボロンが形成され、その後、水による処理により、端部(エッジ・ベベル)のボロン膜23が除去される(図7(b))。

【0059】

本例では、端部のみに局所的に酸化雰囲気での加熱を行って酸化ボロンを形成するので、容易にウエハ端部(エッジ・ベベル)のボロン膜を高精度で除去することができる。また、レーザー加熱を用いることにより、フォトリソグラフィ工程を省略することができる。少ない工程で端部のボロン膜を除去することができる。

10

【0060】

[第2の例]

次に、ウエハ端部の局所的除去への応用の第2の例について説明する。

図8は、本例のウエハ端部の局所的除去を示す工程断面図である。

【0061】

ここでは、ウエハ21上に、上述したCVDによりハードマスクとなるボロン膜23を形成した際に、そのウエハ21の端部(エッジ・ベベル)に対応する部分以外の部分にレジストまたはマスク材料(絶縁物、金属など)の膜25を形成し、酸素ノズル11から O_2 ガスまたは O_3 ガスを供給して酸化雰囲気を形成しつつ熱源としてのランプ光源14を用いたランプ加熱により熱処理を行う(図8(a))。これにより、上述したように酸化ボロンが形成され、その後、水による処理により、端部(エッジ・ベベル)のボロン膜23が除去される(図8(b))。

20

【0062】

本例においても、端部のみに局所的に酸化雰囲気での加熱を行って酸化ボロンを形成するので、容易にウエハ端部(エッジ・ベベル)のボロン膜を高精度で除去することができる。

【0063】

<実験結果>

次に、実験結果について説明する。

[実験1]

ここでは、シリコンウエハ上に、成膜原料ガスとしてジボラン(B_2H_6)ガスを用い、温度:300、圧力:50mTorr(6.67Pa)の条件でプラズマCVDにより厚さ140nmのボロン膜を形成したサンプルを準備し、 O_2 ガス雰囲気800で30minの熱処理を行った後、超音波振動させた純水中に30分浸漬するボロン膜除去処理を行った。図9にその際の処理前と処理後のSEM写真を示す。この写真に示すように、熱処理と純水処理によるボロン膜除去処理によって、ボロン膜が完全に除去されていることが確認された。

30

【0064】

比較のため、シリコンウエハ上にPVDにより、厚さ117nmのボロン膜を形成したサンプルを準備し、同様のボロン除去処理を行った。図10にその際の処理前と処理後のSEM写真を示す。この写真に示すように、PVDボロン膜の場合は、800という高い温度で熱処理したにもかかわらず、純水処理後にボロン膜がわずかしか除去されていないことがわかる。これはPVDの場合は、膜中の水素量が少なく、熱処理によって酸化ボロンがほとんど形成されないためであると考えられる。

40

【0065】

[実験2]

ここでは、実験1と同様、シリコンウエハ上に、成膜原料ガスとしてジボラン(B_2H_6)ガスを用い、温度:300、圧力:50mTorr(6.67Pa)の条件でプラズマCVDによりボロン膜を形成したサンプルを複数準備し、温度を400、500、600と変化させて、 O_2 ガス雰囲気30分の熱処理を行った後、超音波振動させ

50

た純水中に30分浸漬するボロン膜除去処理を行った。図11に処理前、および各温度で熱処理を行った処理後のSEM写真を示す。この図に示すように、熱処理温度が500および600のサンプルについては、熱処理と純水処理によるボロン膜除去処理によって、ボロン膜が完全に除去されていることが確認された。また、熱処理温度が400のサンプルについては、ボロン膜除去処理によって多少ボロン膜が除去されたが、完全に除去するには、さらに長時間の処理が必要であると考えられる。

【0066】

[実験3]

ここでは、実験1と同様、シリコンウエハ上に、成膜原料ガスとしてジボラン(B_2H_6)ガスを用い、温度:300、圧力:50mTorr(6.67Pa)の条件でプラズマCVDによりボロン膜を形成したサンプルを複数準備し、温度を400、600、800、時間を1min、10min、20min、30minと変化させて、 O_2 ガス雰囲気での熱処理を行った後、超音波振動させた純水中に30分浸漬するボロン膜除去処理を行った。図12に処理前、および熱処理を各温度および各時間で行った処理後のSEM写真を示す。この図に示すように、熱処理温度が800では、処理時間が1minでボロン膜がほぼ除去されていた。また、熱処理温度が600では、処理時間が1minでボロン膜が厚さ140nmから120nmまで減膜し、処理時間が10minでボロン膜がほぼ除去されていた。さらに、熱処理温度が400では、実験2と同様、処理時間が30minで多少ボロン膜が除去されたが、完全に除去するには、さらに長時間の処理が必要であると考えられる。

【0067】

<他の適用>

以上、本発明の実施の形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されることなく本発明の思想の範囲内で種々変形可能である。

【0068】

例えば、上記実施形態では、ボロン膜の用途としてハードマスクを示したが、これに限らず、薄膜用途では拡散防止用のバリア膜等の他の用途にも適用可能である。

【0069】

また、酸化雰囲気での熱処理をレーザー加熱、ランプ加熱、抵抗加熱で行うことを例示したが、ボロン膜の除去の態様や目的に応じて、種々の方式や装置を採用することができ、加熱方式や装置は限定されない。

【0070】

さらに、上記実施の形態において、ボロン膜によるパターン形成の際に、レーザー加熱およびランプ加熱を用いた例を示したが、所定のパターンに対応して局所(部分的)に酸化雰囲気加熱できればそれらに限るものではない。

【0071】

さらにまた、上記実施の形態では、ウエハ(シリコンウエハ)上、絶縁膜上に形成されたボロン膜の除去およびパターン形成の例を示したが、これに限らず種々の物質の上に形成されたボロン膜の除去やパターン形成に適用可能である。

【符号の説明】

【0072】

- 1 ; シリコン基板
- 2 ; 絶縁膜
- 3 ; CVDボロン膜
- 4 ; 酸化ボロン
- 5, 25 ; レジストまたはマスク材料の膜
- 11 ; 酸素ノズル
- 12 ; レーザー光源
- 13 ; レーザー
- 14 ; ランプ光源

10

20

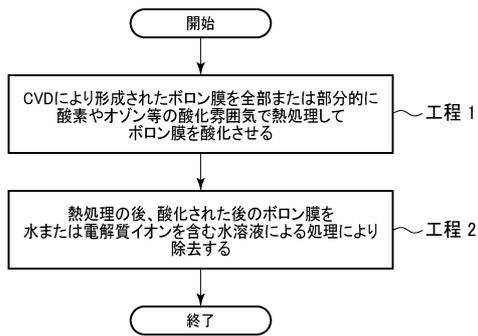
30

40

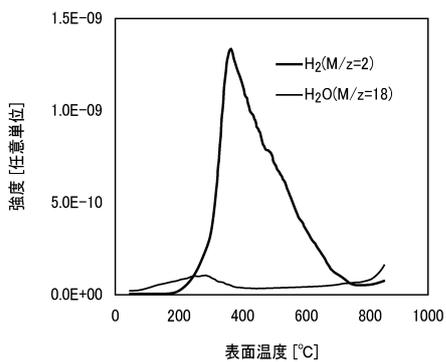
50

- 2 1 ; ウエハ
- 2 3 ; ボロン膜

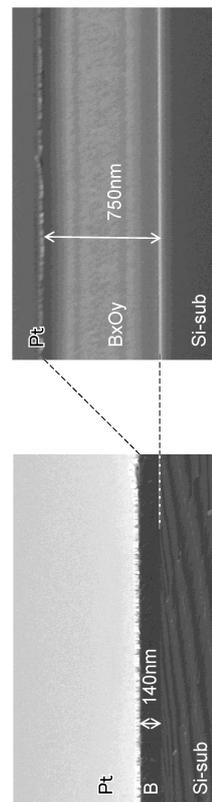
【 図 1 】



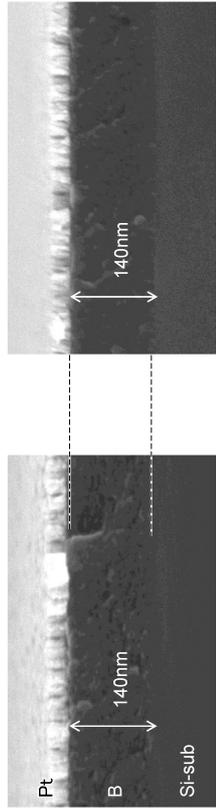
【 図 2 】



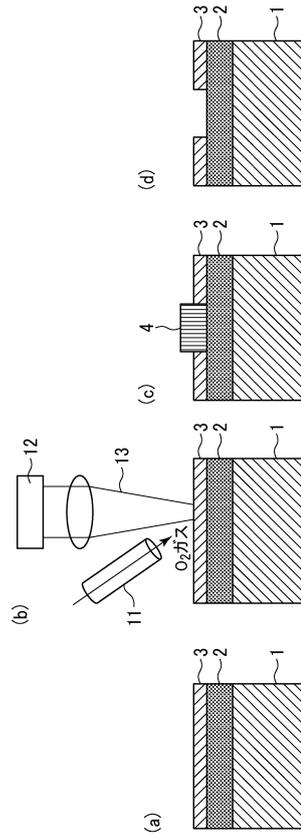
【 図 3 】



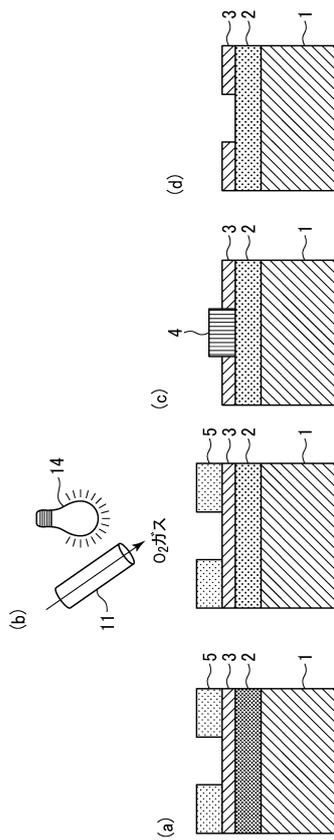
【 図 4 】



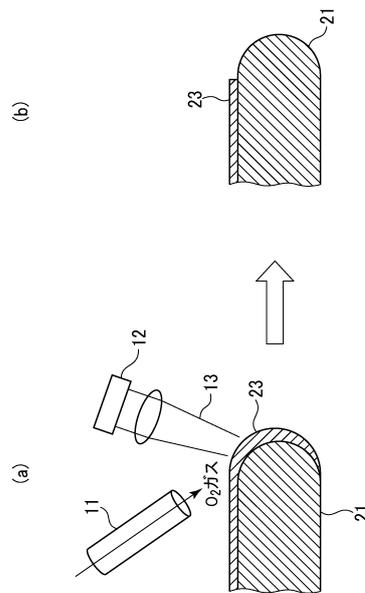
【 図 5 】



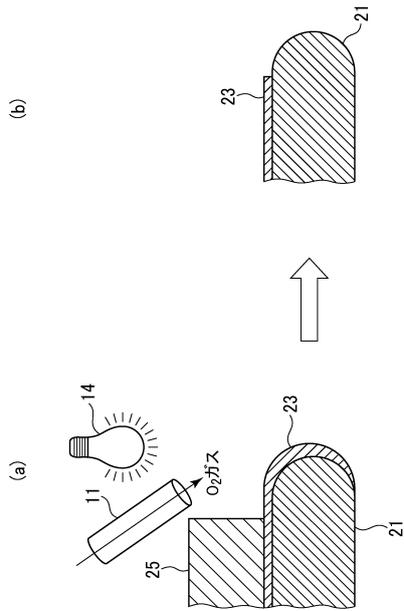
【 図 6 】



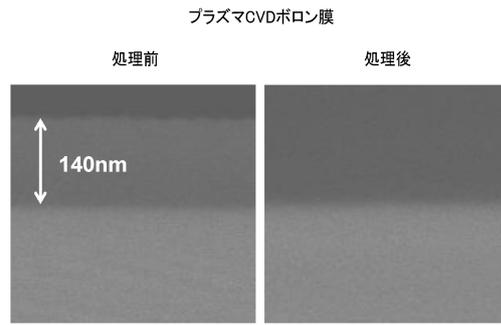
【 図 7 】



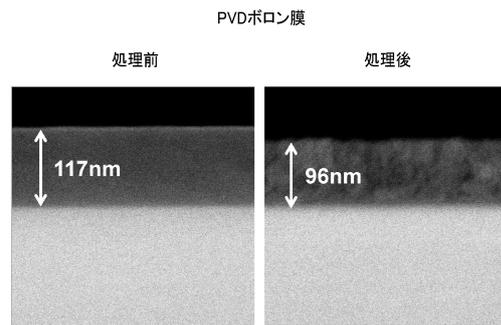
【図 8】



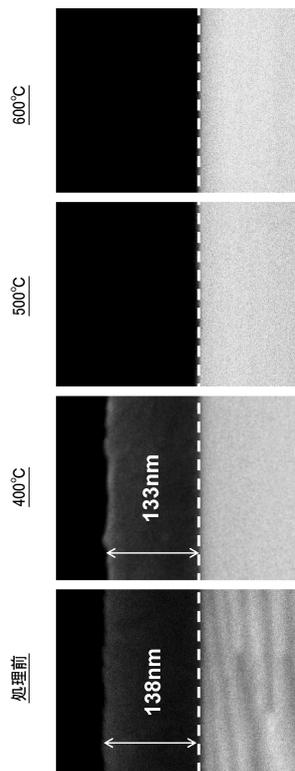
【図 9】



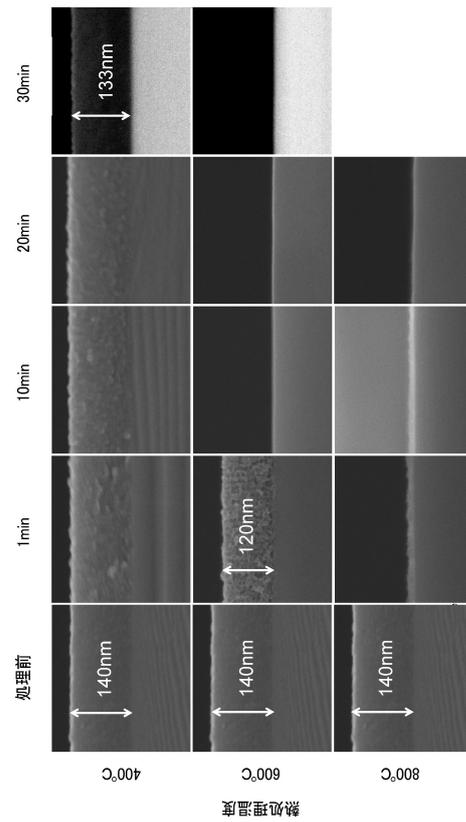
【図 10】



【図 11】



【図 12】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 L 21/31 (2006.01) H 0 1 L 21/31 C

審査官 田中 崇大

(56)参考文献 米国特許出願公開第2012/0187539(US,A1)
特開平11-145131(JP,A)
特開平01-319943(JP,A)
特開2005-123494(JP,A)
特開昭48-095179(JP,A)
特開2003-142469(JP,A)
特表2013-533376(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
H 0 1 L 2 1 / 3 0 6
C 2 3 C 1 6 / 0 1
C 2 3 C 1 6 / 2 8
C 2 3 C 1 6 / 5 6
H 0 1 L 2 1 / 3 1 6
H 0 1 L 2 1 / 3 1