

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5028033号
(P5028033)

(45) 発行日 平成24年9月19日(2012.9.19)

(24) 登録日 平成24年6月29日(2012.6.29)

(51) Int.Cl. F I
 HO 1 L 21/461 (2006.01) HO 1 L 21/461
 HO 1 L 21/3065 (2006.01) HO 1 L 21/302 I O 5 A

請求項の数 8 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2006-163464 (P2006-163464)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成18年6月13日(2006.6.13)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2007-335505 (P2007-335505A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成19年12月27日(2007.12.27)	(74) 代理人	100094112
審査請求日	平成21年6月15日(2009.6.15)		弁理士 岡部 譲
		(74) 代理人	100096943
			弁理士 臼井 伸一
		(74) 代理人	100101498
			弁理士 越智 隆夫
		(74) 代理人	100096688
			弁理士 本宮 照久
		(74) 代理人	100102808
			弁理士 高梨 憲通
		(74) 代理人	100104352
			弁理士 朝日 伸光

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化物半導体膜のドライエッチング方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくともInと、Gaと、Znと、を含む酸化物半導体膜のエッチング方法において、炭化水素を含むガスでエッチングすることを特徴とする酸化物半導体膜のドライエッチング方法。

【請求項2】

前記エッチング時の前記炭化水素を含むガスの圧力は、0.6Pa以上3.5Pa以下の範囲であることを特徴とする請求項1記載の酸化物半導体膜のドライエッチング方法。

【請求項3】

前記エッチング時のRFパワー密度は、0.1W/cm²以上20W/cm²以下の範囲であることを特徴とする請求項1記載の酸化物半導体膜のドライエッチング方法。

10

【請求項4】

前記酸化物半導体膜は、電子キャリア濃度が10¹⁸/cm³未満である透明アモルファス酸化膜であることを特徴とする請求項1記載の酸化物半導体膜のドライエッチング方法。

【請求項5】

前記酸化物半導体膜の膜厚は、1nm以上2mm以下の範囲であることを特徴とする請求項1記載の酸化物半導体膜のドライエッチング方法。

【請求項6】

前記エッチング時の、前記酸化物半導体膜の表面温度は、-20 以上200 以下の

20

範囲であることを特徴とする請求項 1 記載の酸化半導体膜のドライエッチング方法。

【請求項 7】

前記エッチングプロセスに使用するガスは、炭化水素と Ar の混合ガスであることを特徴とする請求項 1 記載の酸化半導体膜のドライエッチング方法。

【請求項 8】

前記炭化水素と Ar の混合ガス中で、Ar の割合は 5 mol % 以上 80 mol % 以下の範囲であることを特徴とする請求項 7 記載の酸化半導体膜のドライエッチング方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、In と、Ga と、Zn と、を含む酸化物（以後 In - Ga - Zn - O と記す）のドライエッチング方法に関する。更に詳しくは、半導体素子、半導体集積回路、電極等の微細電子部品等の作製における酸化半導体 In - Ga - Zn - O のドライエッチング方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

近年、In - Ga - Zn - O から構成される半導体膜及び当該膜の成長条件についての研究開発が行われている（特許文献 1）。

【0003】

従来、製作した In - Ga - Zn - O から構成される膜や、Ga - Zn - O から構成される膜のパターニングはリフトオフ法で行なわれていた（非特許文献 1、非特許文献 2）。

20

【0004】

ドライエッチングに関して、従来の透明酸化物導電性膜、例えば酸化亜鉛（ZnO）のドライエッチング処理にメタンを含むプロセスガスを用いたことが知られている（特許文献 2）。

【0005】

また、ガラス製基板上に成膜された $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$ (ITO) から成る透明導電性膜にドライエッチング加工を施す際に、ITO 膜を加熱しながら、水素及び炭化水素の混合ガスを用いた反応性ドライエッチングを用いることが知られている（特許文献 3）。また、ヨウ化水素を用いて、 SnO_2 、 In_2O_3 、ZnO を主成分とした導電膜をドライエッチングすることも知られている（特許文献 4）。

30

【0006】

また、従来の半導体ドライエッチングでは、エッチング媒体としてフッ素系ガスがよく用いられている。

【特許文献 1】特開 2004 - 103957 号公報

【特許文献 2】特開平 11 - 335874 号公報

【特許文献 3】特開平 3 - 77209 号公報

【特許文献 4】特開平 10 - 87301 号公報

【非特許文献 1】K. Nomura et al, Nature, vol 432, 25 Nov 2004, p. 488 - 492

40

【非特許文献 2】E. M. C. Fortunato et al, Advanced Materials, 2005, 17, No. 5, p. 590 - 594

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかし、前述したリフトオフ法には、高温でフォトレジストが融けて変形してしまうという課題がある。また、フォトレジストを除去する際に、被蒸着膜のパターン端が捲れ上がり、その後パターン端を渡る配線が断線しやすい、及び歩留まりが低いという課題もある。

50

【0008】

また、フォトリソグラフィ法でパターンニングされたフォトレジストはR I Eのエッチングマスクとして使われる。この場合、エッチング後にレジスト表面に不揮発性物が堆積され、超音波で洗浄しても除去されにくいという課題がある。

【0009】

そのため、In - Ga - Zn - Oから構成される膜を加工することが必要であり、再現性が高く所望の形状を得るためにエッチング法が種々検討されている。エッチング法は化学薬品に試料を浸漬させるウェットエッチングと気相のエッチング媒体を利用するドライエッチングに大別される。原理的にウェットエッチング法は等方的に進行するためにマスク下部の食い込み（アンダーカット）や、マスクと被加工膜の密着不良から生ずるパターンの欠落、エッチング液のしみ込み等の現象が発生するという問題点を有する。また、エッチング残渣が浮遊し、デバイス上に残ってしまうという問題もある。そこで、エッチング液を高頻度で交換する必要がある。そのことがエッチング液を大量消費することにつながる場合がある。

10

【0010】

一方、ドライエッチング法は、プラズマ中に生成される化学的に活性なイオンが直進性を有するため、被加工物表面に対し垂直に入射して、加工形状がマスクパターンに忠実な加工特性を持つという利点を有する。

【0011】

一般的なドライエッチング法としては、反応性イオンエッチング（R I E : R e a c t i v e I o n E t c h i n g）法が用いられている。R I Eの原理を簡単に述べると、平行平板電極を持った真空容器内にエッチングガスを導入し、高周波電力を電極に印加する。高周波電界で高速に加速された電子がエッチングガスを電離イオン化してプラズマ状態となる。プラズマ中で発生した中性活性種（ラジカル）やイオンが基板表面にて反応を起しエッチングが進む。主な反応メカニズムを挙げる。ひとつは活性種が吸着し二次生成物ができ、脱離することによってエッチングが進む化学反応が支配的なエッチングである。もうひとつは加速された正イオンが基板に衝突して物理的に掘られていくスパッタ効果が支配的なエッチングである。

20

【0012】

しかし、前記の文献には、In - Ga - Zn - Oに対する明確なドライエッチングの開示、実施例はない。また、CF₄を用いてIn - Ga - Zn - Oから構成される膜をドライエッチングすると、エッチングレートが20オングストロム/分と低く、量産には不利である。更には、一般に用いられる絶縁膜（例えば、SiNもしくはSiO）とのエッチング選択比が低い。

30

【0013】

また、前記特許文献3に記載されたドライエッチング法では、ITOを加熱しない場合、ITO膜上にInとカーボン系の堆積物が発生して、所定形状のパターンが得られにくいという問題点がある。更に、In - Ga - Zn - Oから構成される膜に使用の可能性、かつエッチング速度などについては記述が一切ない。

【0014】

従来のシリコンなどの半導体ドライエッチングでは、エッチング媒体としてフッ素系ガスをよく用いている。CF₄を用いたIn - Ga - Zn - Oから構成される膜のドライエッチングは、実験結果によると、エッチングレートが20オングストロム/分と低く、量産に不利である。更には、一般に絶縁膜使われるSiNもしくはSiO等とのエッチング選択比が低い。

40

【0015】

一方、ハロゲン系ガスでは、In - Ga - Zn - O膜との反応生成物はIn、Ga、Znのハロゲン化物、GaF₃、GaCl₂、GaCl₃、GaBr₃、InF₃、InCl、InCl₂、InCl₃、InBr₂、ZnF₂、ZnCl₂などが考える。これらのハロゲン化合物の沸点は、それぞれ1000、535、201、279、12

50

00、608、560、600、632、1243、428である。このように前記ハロゲン化合物は、反応生成物の沸点が高く、揮発性が低く、蒸気圧が低い。従ってエッチング中の基板温度を高くしないと、反応生成物が脱離できず、再堆積してしまって、エッチング室の汚染問題になる。更に、プラスチックフィルム樹脂基板を使用する場合、一般に当該樹脂基板は耐熱性が弱く、ハロゲンガスでエッチングすることは好ましくない。特にプラスチック樹脂基板はハロゲンガスのプラズマに対するエッチング耐性が小さいので、基板表面が荒れ、凹凸が形成される場合がある。このように基板表面に凹凸が形成されると、凹凸の段差によって配線が断線する場合があります、歩留まりが低下する。

【0016】

10

そこで、本発明の目的は、以上の課題を解決し、加工精度が高いIn-Ga-Zn-Oから構成される膜の加工方法を提供することにある。即ち本発明は、加工精度やエッチングレートが高く、炭化水素を含むエッチングガスを用いてIn-Ga-Zn-Oから構成される膜のドライエッチング方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明は上記の課題を解決することを目的として、In-Ga-Zn-Oから構成される膜及びこれに関する膜の成長条件、エッチング条件に関する鋭意研究した結果完成に至ったものである。

【0018】

20

本発明は、少なくともInと、Gaと、Znと、を含む酸化物半導体膜のエッチング方法において、炭化水素を含むガス雰囲気中でエッチングすることを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0019】

本発明によって、反応堆積物による悪影響を回避できる。その結果、In-Ga-Zn-Oから構成される膜のドライエッチングには確実な高エッチングレート、均一性、及びプラズマ反応室のクリーニングを得ることが出来る。

【0020】

例えば基板上にIn-Ga-Zn-Oから構成される透明半導体酸化膜を薄膜トランジスタのチャネル層に用いるトランジスタ素子の製造工程において、再現性の良い実用的なエッチングを行なうことが出来る。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

本発明者らの知見によれば、炭化水素ガスでのエッチングではIn-Ga-Zn-O膜との反応性生成物は、次のものが考えられる。それは、In、Ga、Znとメチル基の化合物、 $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ などである。これらの有機金属化合物の沸点は、それぞれ134.0、184.0、55.7、143.0、44.0、117.6と低く揮発性が高く、蒸気圧が高い。エッチング中の基板温度は200以上の程度になっており、 $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ などといった二次生成物は即座に基板から脱離するものと考えられる。つまり、前記化学反応効果が支配的なエッチングメカニズムであることが推定される。

40

【0022】

炭化水素を含むドライエッチングガスを用いる場合、同ガスの好適な圧力条件は、0.6 Pa以上3.5 Pa以下の範囲である。この圧力よりも低い場合には、ガス自体の排気が主であり、放電を形成するのに十分な量のガス量を装置内に保つことができない。一方、この圧力範囲よりも高い圧力条件にては、プラズマによって解離されない中性ガスが主となり、解離されたイオンと衝突し、エッチング速度を低下させてしまう結果となる。更に、問題とする不揮発性物質を多く発生しやすい状態にもなってしまう。

50

【0023】

また、高周波プラズマを利用してIn-Ga-Zn-Oから構成される膜のドライエッチングを行なう際に、室温でも不揮発性の堆積物を発生させることなく高速でドライエッチングを行なうことが可能である。

【0024】

また、高いRFパワーで印加された電極はより高い運動エネルギーを持つ正イオンに衝撃され、物理的なスパッタ及び温度を高める効果がある。炭化水素を含むドライエッチングガスを用いることにより、好適なRFパワー密度条件は、 0.1 W/cm^2 以上 20 W/cm^2 以下の範囲である。更に好ましくは、 0.6 W/cm^2 以上 10 W/cm^2 以下の範囲である。最も好ましくは、 1.9 W/cm^2 以上 6 W/cm^2 以下の範囲である。このRFパワー密度よりも低い場合には、エッチング効果が小さく、問題とする不揮発性炭化物を多く発生しやすい状態になる。RFパワー密度 2 W/cm^2 以上の場合、不揮発物は良好に除去できる。

10

【0025】

一方、このRFパワー密度範囲よりも高いRFパワー密度条件にては、プラズマの電子温度が高く、フォトレジストの耐プラズマ性が弱くなり、In-Ga-Zn-Oから構成される膜を十分にエッチングするまで保つことができない。更に、プラスチック等の樹脂基板を使用する場合、プラズマ温度が高く、耐熱性が弱い樹脂基板は軟化して形状が変化する、或いは溶ける場合がある。

【0026】

また、前記In-Ga-Zn-Oから構成される膜をエッチング時間が長いと、プラズマ温度が上昇するとともにプラズマ解離度を高め不揮発物の生成速度が急増する。炭化水素を含むドライエッチングガスを用いること、および対フォトレジストのエッチング選択比により、好適な前記酸化物半導体の膜厚条件は、 1 nm 以上 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲である。不揮発生成物の堆積を回避するため、更に好ましくは、 5 nm 以上 200 nm 以下の範囲である。この膜厚よりも低い場合には、エッチング装置のガス供給システム、プラズマ電源などにより、短時間にうまく正確にガスを供給して、かつマッチングしてプラズマを励起することは難しい。エッチング誤差が生じると、下地の基板はエッチングされる恐れがあるため、特にプラスチック樹脂基板を使用する際に注意を要する。前記酸化物半導体膜の膜厚は 200 nm 以下である限り、大量の不揮発物を発生させることなく効率的に除去

20

30

【0027】

前記In-Ga-Zn-Oから構成される酸化物半導体膜の伝導度は温度に強く依存する。伝導度を安定させるため、低温でエッチングすることが好ましい。エッチング時間が長いと、基板温度が上昇すると共に伝導度が高くなって、前記透明半伝導性酸化物アモルファス薄膜をチャネル層に用いたTFTをオフ状態にすることが出来なくなる場合がある。そのため、エッチングされる基板を冷媒で冷却することが必要である。ただし、過度な冷却によって前記二次生成物が蒸発出来ずに、再び堆積することを防ぐため、上記のドライエッチングプロセスにおいては、最適な温度範囲が存在する。以上の関係から、炭化水素を含むドライエッチングガスを用いるときにおける、好適な基板表面温度の条件は、 20 以上 200 以下の範囲である。更に、安定なTFT動特性が得るため、更に好ましくは、 10 以上 160 以下の範囲である。反応生成物の沸点を超えることが望ましいが、耐熱性および耐プラズマ性が弱いプラスチック高分子樹脂基板に対しては、最も好ましくは、 20 以上 85 以下の範囲である。このような温度範囲に設定することにより、プラズマ中にのイオン物理的な衝撃で十分なエッチングをすることができる。

40

【0028】

また、公知のフォトリソグラフィ法によりパターンニングされたレジストをエッチングマスクとしてエッチングすることについて、そのパターンニングされたレジストのハードベーク処理が非常に重要である。このハードベーク処理は、後に行なう反応性ドライエッチング時のレジストのプラズマ耐性を向上させるためのものである。しかし、過度なベークを

50

するとレジストが硬くなる。更にエッチング後にレジスト表面に不揮発性物が堆積され、超音波で洗浄しても除去されにくいという問題が生じる。普段のポジレジストを用いる場合、そのハードベークはベーク炉を用い90～140程度の温度、かつ10～30分程度の時間であることが好ましい。

【0029】

また、本発明において、プロセスガスすなわちエッチングガスは炭化水素と希釈用ガスとの混合物が使用され、希釈用ガスとしてはヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、水素等があるが、特にアルゴン(Ar)を使用することが好ましい。これらの希釈用ガスはプラズマ安定作用、及びIn、Ga、Zn、O、C等が重合して堆積するのを防止する作用を有している。特に、異方性エッチング性能を向上させることが期待される。炭化水素にアルゴンを混ぜるドライエッチングガスを用いることにより、好適なアルゴン割合の条件は、5mol%以上80mol%以下の範囲である。更に好ましくは、20mol%以上75mol%以下の範囲である。

10

【0030】

このアルゴン割合範囲よりも低い場合には、問題とする不揮発性炭化物を多く発生しやすい状態にもなってしまう。一方、このアルゴン割合範囲よりも高い条件にては、炭化水素ガスを希釈し、エッチングマスクとするフォトリジストとのエッチング選択比が大幅に低下して、厚いIn-Ga-Zn-Oから構成される膜を十分にエッチングすることができない場合がある。更に、プラスチック等の樹脂基板を使用する場合、正のイオンが樹脂基板に衝突するため、耐熱性および耐プラズマ性が弱い樹脂基板はエッチングされやすい状態にもなってしまう。本発明者らの知見では、前記炭化水素とArの混合ガス中でArの割合は20mol%から75mol%の範囲とすることにより、前記TFTの製造歩留まりが良好であることが分かった。

20

【0031】

また、水素ガスを混入させることも可能である。しかし、大量の水素ガスを混合させる場合には炭化水素ガスの希釈率が大きくなるため、炭化水素ガスの持つドライエッチング性能を低下させる場合がある。好適な量としては、炭化水素ガス当量以下である。更に好ましくは、水素の割合が25%～45%である。当該の範囲では、エッチング速度はあまり低下せず、前記不揮発性生成物の堆積を低減出来る。これは、水素の還元効果でエッチングされる原子の再堆積確率がより低いからであると考えられる。なお、本発明を前記In-Ga-Zn-Oから構成される酸化物半導体膜を活性層として用いる半導体素子の加工工程に採用することによって生産歩留まりを著しく向上させることができる。特に大面積な基板の場合では有効である。

30

【0032】

なお、前記半導体素子の活性層はスパッタ法、蒸着法、CVD法、エピタキシャル成長法、光励起堆積法、パルスレーザー蒸着法、イオンプレーディング法から選ばれる薄膜形成法にて作製することができる。量産性の観点からは、スパッタ法が最も適している。

【0033】

なお、前記アモルファス透明酸化膜薄膜の材料については、Sn、Al、Sb、Cd、Ge、P、As、N、Mgなどの不純物のうち一種以上を、In-Ga-Zn-Oから構成される化合物に添加することが可能である。

40

【0034】

また、前記アモルファス透明酸化膜薄膜の電気抵抗を高めるための不純物イオンを意図的に添加せず、酸素ガスを含む雰囲気中で成膜することが好ましい形態である。

【0035】

また、In-Ga-Zn-Oから構成されるアモルファス透明酸化膜薄膜を活性層に用いたTFTを作製することを目的として、前記酸化物半導体膜はIn-Ga-Zn-Oから構成され、電子キャリア濃度は $1.0 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 未満であることが好ましい。更に、同じ理由で前記透明アモルファス酸化膜の電子キャリア濃度が $1.0 \times 10^9 / \text{cm}^3$ 以上であることが好ましい。

50

【0036】

なお、パルスレーザー堆積法 (PLD: Pulsed Laser Deposition)、反応性固層エピタキシャル成長法 (R-SPE: Reactive Solid-Phase Epitaxy) などの製法で作製される In-Ga-Zn-O もある。そしてそれから構成される単結晶性、多結晶性 (Polycrystalline) 膜もある。それら結晶性膜のエッチング速度は非晶質 (アモルファス) 膜の速度より著しく低く、エッチングされた表面の粗さが大きい。本発明は、結晶性膜のエッチングに効果がある。

【0037】

また、本発明において好適な炭化水素は、プラズマによってアルキル基のラジカル及びイオンを生成し透明酸化半導体膜中の金属をガス化出来るものであれば、他のものでも良い。例えば、エタン (C_2H_6)、プロパン (C_3H_8)、ブタン (C_4H_{10})、エチレン (C_2H_4)、プロピレン (C_3H_6)、又は、アセチレン (C_2H_2) などを用いても同様な効果を期待できる。

10

【0038】

また、プラズマによってハロゲン元素のラジカル及びイオンを生成し酸化半導体膜中の金属をガス化出来るものであれば、様々のプラズマ発生源は本発明に適用できる。例えば、平行平板型 (容量結合型) の反応性イオンエッチング装置 (RIE, Reactive Ion Etching)、高周波誘導結合プラズマ (ICP, Inductively Coupled Plasma) エッチング装置がある。他にも、マイクロ波プラズマエッチング装置 (ECR, Electron Cyclotron Resonance)、マグネトロン (Magnetron) プラズマエッチング装置、バレル型 (Barrel) プラズマエッチング装置もある。又はダウンフロー型 (Down Flow) エッチング装置などを用いても同様な効果を期待できる。

20

【実施例】

【0039】

以下では、本発明の In-Ga-Zn-O から構成される膜のドライエッチング方法の具体的実施例を説明する。なお、以下の実施例は本発明の範囲内の好ましい条件により説明している。しかし、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。

【0040】

まず、実験用試料を以下に説明するような手順により作製した。膜厚 100 nm の熱 Si 酸化膜が付く Si 基板 (厚さ 525 mm) を下地として使用する。下記の表 1 に示すような条件で、反応スパッタ法を用い 900 nm の In-Ga-Zn-O 膜を形成した。

30

【0041】

【表 1】

表 1

ターゲット	In·Ga·Zn·O ₄
基板温度	室温
Ar 流量	50 sccm
O ₂ 流量	0.6 sccm
圧力	0.326 Pa
RF パワー	150 W
時間	40 min
膜厚	900 nm

10

20

【 0 0 4 2 】

なお、前記の膜厚は 900 nm であったが、実際エッチングされた深さは 350 nm 以下であった。特に、不揮発性物の堆積を回避するため、出来るだけ、エッチングされる膜厚は 200 nm 以下であることが好ましい。なお、このスパッタ製膜法により、In - Ga - Zn - O₄ 組成を有する多結晶焼結体をターゲットとして、基板上に微結晶を含む In - Ga - Zn - O 系アモルファス酸化物半導体薄膜を堆積させた。更に、前記 In - Ga - Zn - O 系薄膜の入射 X 線回折（入射角 0.5 度）を行なったところ、明瞭な回折ピークは認められなかったことから、作製した In - Ga - Zn - O 系薄膜はアモルファスであるといえる。

【 0 0 4 3 】

次に、この In - Ga - Zn - O 膜上に公知のフォトリソグラフィ法によりライ幅及びスペース幅が各々 3 μm であるライン・アンド・スペースのレジストパターンを形成した。使用したレジストは Clariant 社のポジレジスト AZ 1500 (20 cp) である。このレジスト付き Si 基板を、ベーク炉を用い 120 程度の温度で 10 ~ 30 分程度ハードベークして、実験用試料を作製した。なお、このハードベーク処理は、後に行なう反応性ドライエッチング時のレジストのプラズマ耐性を向上させるためのものである。

【 0 0 4 4 】

次に、このような試料上にレジストパターンから露出している In - Ga - Zn - O 膜を、炭化水素を含むエッチングガスでドライエッチングした。使用したドライエッチング装置はアネルバ社（現キャノンアネルバ社）の L - 201D - L エッチング装置である。それは一般的な容量結合型の 13.56 MHz の高周波電源を用いて、カソード電極に基板を設置することにより行なう RIE (Reactive Ion Etching) 方式である。試料をチャンパーに入れ、真空引きを行なった。2 × 10⁻⁴ Pa 以下の十分な真空度が得られた後に、各ガスを流してプラズマを励起し、様々な条件にてエッチングを行なった。

40

【 0 0 4 5 】

エッチングを終了して各試料のレジストをアセトンで剥離し、In - Ga - Zn - O 膜のパターンを測定、観察した。エッチングされた段差は Tencor 社の段差計で測定して、ドライエッチング速度を正確に算出した。以下は各々の実験条件により、適切なエッチング条件が分かった。

50

【 0 0 4 6 】

実験 1 には圧力依存性について調べた。実験条件は室温、純 CH_4 流量 38.7 sccm 、RF パワー 100 W (2.2 W/cm^2) である。検討を行なった結果について、図 1 に示す。横軸はチャンパー圧力で、縦軸はエッチング速度である。図 1 にエッチング速度の負値は堆積物の生成速度である。この実験結果により、圧力 3.5 Pa 以下の場合、不揮発性の堆積物を発生させることなく良好にドライエッチング出来ることが分かった。ただし、本実験のエッチング装置では、圧力 0.6 Pa 以下の場合、プラズマが励起されにくくなることが分かった。反応圧力が低いほど、前記堆積物の生成が抑制されるので、より低い圧力でプラズマさえ励起できれば、他の真空能力がいいエッチング装置でも良い。

10

【 0 0 4 7 】

圧力 3.5 Pa 以上の場合、不揮発性の堆積物が発生してしまっていて、アセトンで除去しにくくなる。というのも、圧力が高いほど堆積速度が高くなるからである。堆積物の成分は EDX で分析し、 In-Ga-Zn-O 膜と近い成分を確認した。そのため、実際にエッチング進行しながら、飛ばされた原子が再堆積と考える。以上の実験結果により、最も好ましい圧力条件は 0.6 Pa から 3.5 Pa の範囲であることがわかった。

【 0 0 4 8 】

実験 2 には RF パワーについて調べた。実験条件は室温、純 CH_4 流量 38.7 sccm 、チャンパー圧力 2.6 Pa である。検討を行なった結果について、図 2 に示す。横軸は RF パワーで、縦軸はエッチング速度である。図 2 のエッチング速度の負値は堆積物の生成速度である。図 2 により RF パワー 90 W 以上の場合、不揮発性の堆積物を発生させることなく確実にドライエッチングがされることが分かった。RF パワー 90 W 以下の場合、不揮発性の堆積物が発生してしまう。RF パワーが高い場合、プラズマ中のイオンがより高い運動エネルギーを持ち、再堆積効果により物理的な衝撃の効果が大きいと考えられる。ちなみに、本実験のエッチング装置は、印加された電極の直径が 3 インチであって、RF パワー 90 W は約 2 W/cm^2 の RF パワー密度である。以上の実験結果により、最も好ましい RF パワー密度条件は 2 W/cm^2 以上範囲であることがわかった。

20

【 0 0 4 9 】

実験 3 では純 CH_4 流量について調べた。実験条件は室温、RF パワー 100 W (2.2 W/cm^2)、チャンパー圧力 1.6 Pa である。検討を行なった結果について、図 3 に示す。横軸は CH_4 流量で、縦軸はエッチング速度である。図 3 により CH_4 流量 23 sccm 以下の場合、プラズマが励起されにくいので、データが得られない。 CH_4 流量 23 sccm 以上なら、不揮発性の堆積物を発生させることなく確実にドライエッチングがされることが分かった。図 3 により CH_4 流量 28 sccm 以上の場合、表面反応律速の範囲で、 CH_4 流量 28 sccm 以下の場合、供給律速の範囲と考えられる。前記の堆積物を回避するため、出来るだけ供給律速の範囲内でエッチングを行なうことが好ましい。本エッチング装置の場合、 CH_4 流量 28 sccm 以下が好ましい状態である。その値もエッチング装置の真空能力により変わる。

30

【 0 0 5 0 】

実験 4 には水素ガス添加効果について調べた。実験条件は室温、RF パワー 100 W (2.2 W/cm^2)、チャンパー圧力 1.6 Pa 、全ガス流量 38.7 sccm である。 CH_4 に水素ガスを添加してエッチングを行なった結果について、図 4 に示す。横軸は水素ガスの割合 (H_2 流量 / (CH_4 流量 + H_2 流量)) で、縦軸はエッチング速度である。その混合ガスにおける H_2 の割合が約 45% 超えると、プラズマが励起されにくいので、データが得られなかった。従って、 H_2 が 45% 以上の場合、 H_2 の濃度が増えると共にエッチング速度が落ちていくと考えられる。全体を見ると、 CH_4 に水素ガスを添加することにより、エッチング速度は純 CH_4 でのエッチング速度より遅くなる。ただし、その混合ガスの水素の割合が $25\% \sim 45\%$ の範囲では、エッチング速度はあまり低下せず、前記不揮発性物の堆積を低減出来、実際の生産では好ましい範囲である。それは、水素の還元効果、かつエッチングされる原子の再堆積確率がより低いからであると考えられる

40

50

【0051】

以上の実験結果により、次のことが分かった。即ち、本実施例において、チャンパー圧力を 3.5 Pa 以下及びRFパワーを 90 W 以上(約 2 W/cm^2)にすることは、不揮発性の堆積物を発生させることなく確実にドライエッチングするための、二つの必須条件であることである。

【0052】

実験5ではArガス添加効果について調べた。実験条件は室温、RFパワー 150 W (3.3 W/cm^2)、チャンパー圧力 1.6 Pa 、全ガス流量 28 sccm である。検討を行なった結果を図5に示す。横軸はArガスの割合(Ar流量/(CH₄流量+Ar流量))で、縦軸はエッチング速度である。図5で分かるように、Arの割合が50%以下の場合、エッチング速度は大体一定となる。Arの割合が60%の場合、最大のエッチング速度が得られた。Arの割合が60%以上の場合、エッチング速度はAr割合が増えると共に落ちる。Arの割合が80%以上の場合、純CH₄でエッチングするより速度が低く、かつ対レジストの選択比が急減することより、それは好ましくない状態であると考えられる。

【0053】

更に、上記実験5のデータに従い、前記透明半伝導性酸化物アモルファス薄膜をチャンネル層に用いたTFETを作製した。前記炭化水素とArの混合ガス中でのArの割合が5mol%以上であれば、前記TFETの製造歩留まりがほぼ100%であることが分かった。

【0054】

実験5では、不揮発性の堆積物が発生することは一切なかった。なお、Arを添加することにより、プラズマは安定し、エッチングの後にレジストを剥離させやすくなることも分かった。

【0055】

また、上記全てのプロセスでは、基板を意図的に加温せず、加熱機構の温度を室温(約 $20\sim 24$)に設定した。具体的には、基板ホルダー内部は室温の冷却水を流せて、できるだけ室温に近いエッチングを行なった。そこで、テスト用の基板表面にサーモラベル(日油技研工業)を用いて温度測定を行った所、RFパワー 100 W でエッチング時間18分間後に温度は約 85 まで上昇することが分かった。これは本発明のエッチングプロセスにおける最高温度であったことが確認された。本実施例においては、エッチング過程は全て室温から 85 の範囲に行なった。

【0056】

なお、上記の実験にエッチングマスクとして使われたレジストのエッチング状況も調べた。純CH₄プラズマに長い時間に暴露されても、レジストの膜厚はほぼ変わらないで、非常に高い対レジストの選択比(約100程度)が得られることが分かった。ただし、アルゴンを混ぜる場合、対レジストの選択比は急激に低下する。

【産業上の利用可能性】

【0057】

本発明によれば、基板上に成膜されたIn-Ga-Zn-Oから構成される酸化物半導体膜のドライエッチングプロセスができ、基板上に安定かつ均一な電気特性を持つ半導体素子を提供が可能となる。

【0058】

例えば、柔らかいプラスチックフィルム上に透明酸化物膜をTFETの活性層に用いるTFETを始めとして、フレキシブル・ディスプレイの画素ドライバや、認証用のICカードや商品IDタグなどの分野にも応用できる。

【図面の簡単な説明】

【0059】

【図1】本発明方法の実施例における圧力とエッチング速度との関係を示す特性値グラフである。

10

20

30

40

50

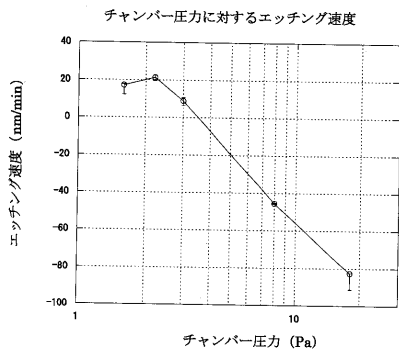
【図2】本発明方法の実施例におけるRFパワーとエッチング速度との関係を示す特性値グラフである。

【図3】本発明方法の実施例におけるCH₄流量とエッチング速度との関係を示す特性値グラフである。

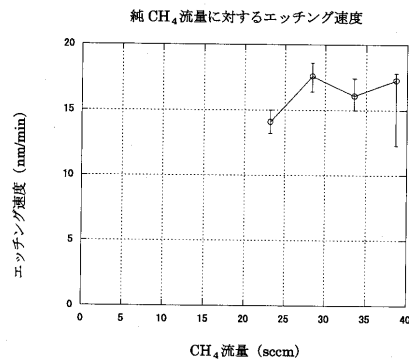
【図4】本発明方法の実施例における水素ガス割合とエッチング速度との関係を示す特性値グラフである。

【図5】本発明方法の実施例におけるArガス割合とエッチング速度との関係を示す特性値グラフである。

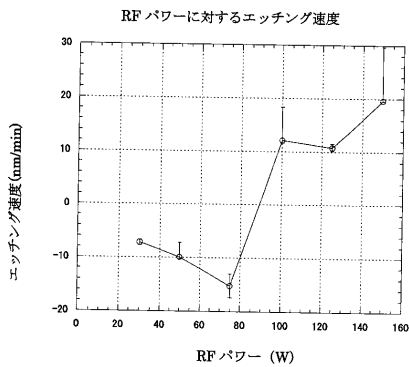
【図1】



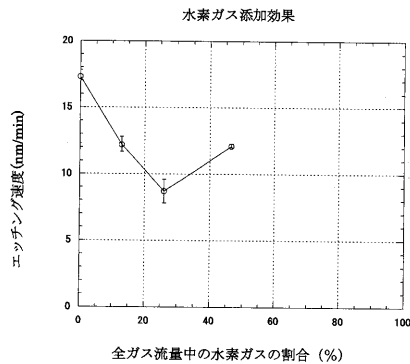
【図3】



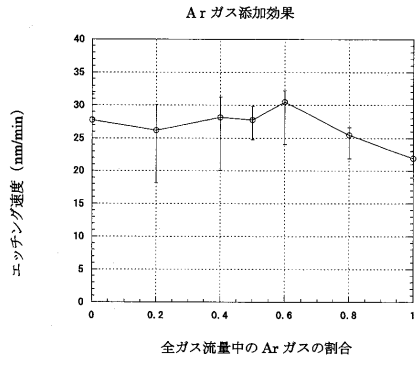
【図2】



【図4】



【 図 5 】



フロントページの続き

- (74)代理人 100107401
弁理士 高橋 誠一郎
- (74)代理人 100106183
弁理士 吉澤 弘司
- (74)代理人 100120064
弁理士 松井 孝夫
- (74)代理人 100128646
弁理士 小林 恒夫
- (74)代理人 100128668
弁理士 齋藤 正巳
- (74)代理人 100128657
弁理士 三山 勝巳
- (72)発明者 張 建六
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 今井 淳一

- (56)参考文献 特開平09-326298(JP,A)
特開2005-354036(JP,A)
特開2006-054447(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|---------|
| H01L | 21/461 |
| H01L | 21/3065 |