

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4126517号
(P4126517)

(45) 発行日 平成20年7月30日(2008.7.30)

(24) 登録日 平成20年5月23日(2008.5.23)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 21/3065 (2006.01)

H O 1 L 21/302 1 O 1 G

H O 1 L 21/302 1 O 4 H

請求項の数 14 (全 33 頁)

(21) 出願番号 特願平11-100804
 (22) 出願日 平成11年4月8日(1999.4.8)
 (65) 公開番号 特開2000-294542(P2000-294542A)
 (43) 公開日 平成12年10月20日(2000.10.20)
 審査請求日 平成17年12月5日(2005.12.5)

(73) 特許権者 000002185
 ソニー株式会社
 東京都港区港南1丁目7番1号
 (74) 代理人 100076059
 弁理士 逢坂 宏
 (72) 発明者 山中 英雄
 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソ
 ニー株式会社内
 (72) 発明者 貝瀬 喜久夫
 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソ
 ニー株式会社内
 審査官 今井 淳一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 気相加工装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

反応ガス供給手段と、触媒体と、この触媒体の加熱手段と、グロー放電開始電圧以下の電界を印加する電界印加手段と、エッチング又はアッシングされるべき基体又は膜付き基体を支持するサセプタとを有する気相加工装置において、

前記電界印加手段が、グロー放電開始電圧以下であって直流電圧に交流電圧を重畳させた電圧、又は絶対値がグロー放電開始電圧以下の交流電圧を印加する電源を有している

ことを特徴とする気相加工装置。

【請求項2】

グロー放電開始電圧以下であって、直流電圧に、高周波電圧と低周波電圧とを重畳させた電圧が印加される、請求項1に記載した気相加工装置。

【請求項3】

グロー放電開始電圧以下であって、高周波電圧と低周波電圧とを重畳させた電圧が印加される、請求項1に記載した気相加工装置。

【請求項4】

前記高周波電圧の周波数が1～100MHz、前記低周波電圧の周波数が1MHz以下である、請求項2又は3に記載した気相加工装置。

【請求項5】

前記サセプタと前記電界印加用の電極との間に前記触媒体が設置される、請求項1に記

載した気相加工装置。

【請求項 6】

前記サセプタと前記反応ガス供給手段との間に前記触媒体と前記電界印加用の電極とが設置されている、請求項 1 に記載した気相加工装置。

【請求項 7】

前記触媒体又は前記電界印加用の電極がコイル状、メッシュ状、ワイヤー状又は多孔板状に形成されている、請求項 1 に記載した気相加工装置。

【請求項 8】

前記サセプタの近傍に荷電粒子照射手段が設置されている、請求項 1 に記載した気相加工装置。

10

【請求項 9】

所定の電極間に電圧を印加して気相加工室内をクリーニングするためのプラズマ放電形成手段が設けられている、請求項 1 に記載した気相加工装置。

【請求項 10】

前記気相加工が減圧又は常圧下で行なわれる、請求項 1 に記載した気相加工装置。

【請求項 11】

前記触媒体が 800 ~ 2000 の範囲であってその融点未満の温度に加熱され、この加熱された触媒体により前記反応ガスの少なくとも一部を触媒反応又は熱分解反応させて生成した反応種又はラジカルによって、-100 ~ 500 の温度に保持した基板又は基板上の膜が気相エッチング又は気相アッシングされる、請求項 1 に記載した気相加工装置。

20

【請求項 12】

前記反応ガスとして、ハロゲン又はその化合物ガス、又は酸化性ガスが使用される、請求項 1 に記載した気相加工装置。

【請求項 13】

タングステン、トリア含有タングステン、モリブデン、白金、パラジウム、バナジウム、シリコン、アルミナ、金属を付着したセラミックス、及び炭化ケイ素からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の材料によって、前記触媒体が形成されている、請求項 1 に記載した気相加工装置。

【請求項 14】

前記反応ガスを成膜用の原料ガスに変更し、この原料ガスの供給によって前記基体上に所定の膜を成膜するようにも構成された、請求項 1 に記載した気相加工装置。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、多結晶シリコン膜やフォトレジスト膜などを気相エッチング又は気相アッシングする気相加工装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、基板上に形成した多結晶シリコン層をゲート電極に用いた MOSFET (Metal-oxide-semiconductor field effect transistor) である例えば TFT (薄膜トランジスタ) を構成するに際し、上記多結晶シリコン層の気相エッチング法が採用されている。

40

【0003】

こうした気相エッチング法としては、従来、プラズマ放電を利用して反応ガスを励起させ、それを基板又は基板上の膜に照射して反応させ、反応生成物を気体化してエッチングする。このようなプラズマを用いた反応性エッチングでは、通常は、集合電子とイオンは移動度の違いにより、プラズマポテンシャル(陰極降下)が生じ、その電位勾配によって加速される。この電位による電界は基板に垂直であるため、イオン、ラジカルは基板に垂直に照射され、これによりエッチング選択性が得られる。

【0004】

50

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、こうしたエッチングは、プラズマを使用することから、次の如き欠点を有している。

【0005】

(1) プラズマ電界の不均一性、ゆらぎ、プラズマ誘起電荷等による基板上の電界不均一性が生じ、これらによってトランジスタへのダメージ、ショート等(ゲート酸化膜などのチャージアップ又は放電破壊、配線間の放電など)が発生することがある。この現象は、特に、プラズマのオン/オフ時に発生し易い傾向にある。

(2) プラズマからの発光による紫外線損傷の可能性がある。

(3) プラズマによって装置内壁の金属がダメージを受け、金属原子のクロスコンタミネーションが発生することがある。

(4) 大面積でのプラズマ放電が難しく、定在波の発生もあり、均一性が得にくい。

(5) 装置が複雑でかつ高価であり、メンテナンスが繁雑である。

【0006】

こうしたプラズマによる問題点は、プラズマ放電によってフォトレジストのアッシング(灰化)を行う場合にも同様に生じる。

【0007】

そこで、本発明の目的は、イオン、ラジカルなどの反応種の運動エネルギーを十二分にコントロールして、基板にダメージを与えることなしに、エッチング(更にはアッシング)を高選択的に行える装置を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明は、反応ガス供給手段と、触媒体と、この触媒体の加熱手段と、グロー放電開始電圧以下の電界を印加する電界印加手段と、エッチング又はアッシングされるべき基体又は膜付き基体を支持するサセプタとを有する気相加工装置において、

前記電界印加手段が、グロー放電開始電圧以下であって直流電圧に交流電圧を重畳させた電圧、又は絶対値がグロー放電開始電圧以下の交流電圧を印加する電源を有している

ことを特徴とする気相加工装置に係るものである。

【0010】

本発明の装置によれば、反応ガスを加熱された触媒体に接触させ、これによって生成した反応種又はその前駆体に対し、グロー放電開始電圧以下(即ち、パッシェンの法則によるプラズマ発生電圧以下)の、直流電圧に交流電圧を重畳させた電圧、又は絶対値がグロー放電開始電圧以下の交流電圧を印加することによる電界を作用させて運動エネルギーを与えているので、次に示すような顕著な作用効果が得られる。

【0011】

(1) 反応種又はその前駆体に対し、触媒体の触媒作用とその熱エネルギーに加えて上記電圧による指向性の加速電圧を与えるため、運動エネルギーが大きくなって基体上に効率良く導け、化学反応及び基体への衝突等によりエッチング又はアッシングが進行する。このために、あたかも反応性イオンエッチングと同じような異方性エッチングとなるので、低ダメージで紫外線損傷なしに高精細なパターンエッチング又はアッシングを行うことができる。従って、従来の反応性エッチングの欠点をカバーし、垂直に入射してくるイオンの衝撃により、高い異方性エッチングが可能となることから、例えば、多結晶Siの選択エッチング、Si上のSiO₂の選択エッチング、スパッタ効果によるAl合金のエッチング、Al上のAl₂O₃の除去、更には銅や高融点金属のエッチング、高ドーズのイオン注入後のレジスト変質層の除去を容易かつ良好に行える。

(2) 印加する加速電圧〔直流電圧(DC)に低周波電圧重畳(AC/DC)、直流電圧に高周波電圧重畳(RF/DC)等〕の種類とその値、触媒体の加熱温度、触媒体の種類、反応ガスの選択や条件によって、エッチング選択比を自由に設定でき、高異方性エッチング、等方的なエッチング、更にエッジ部分の傾斜角度のコントロール、選択比を1に

10

20

30

40

50

して表面の平坦化を行える等の如く、変化に富んだ微細加工が可能である。

(3) プラズマの発生がないので、プラズマによるダメージやショート、紫外線損傷、金属のクロスコンタミネーション等がない。

(4) 触媒体で生成された反応種(イオン、ラジカル等)を電界で独立してコントロールし、効率良く基体上に導けるので、反応ガスの利用効率が高く、処理速度を早め、これによって生産性向上と反応ガス削減によるコストダウンを図れる。

(5) プラズマによる反応性エッチングに比べ、はるかにシンプルで安価な装置が実現する。この場合、減圧下又は常圧下で操作を行なえるが、減圧タイプよりも常圧タイプの方がよりシンプルで安価な装置が実現する。

(6) 反応種の運動エネルギーが大きいために、大面積での処理が可能になると共に、基体温度を低温化しても処理が可能となり、大型で安価な絶縁基板(ガラス基板、耐熱性樹脂基板等)も使用でき、この点でもコストダウンが可能となる。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明の装置においては、前記電界として、グロー放電開始電圧以下の直流電圧(即ち、パッシェンの法則により決まるプラズマ発生電圧以下、例えば1kV以下、数10V以上)に交流電圧を重畳させた電圧、又は交流電圧(即ち、パッシェンの法則により決まるプラズマ発生電圧以下(交流電圧の場合はその絶対値で)、例えば1kV以下、数10V以上)を印加すると、直流電圧に重畳させた交流電圧、又は交流電圧により微妙な電界変化での運動エネルギーを反応種(イオン、ラジカル等)に与えることができるため、直流電圧によって前記反応種またはその前駆体を前記基体の側へ指向させること等の上記した作用効果に加えて、複雑な形状を有する基体表面(凹凸段差等)に設けられた膜を任意の選択比、任意の傾斜角度等で微細加工することができる。

【0014】

この場合、前記交流電圧を高周波電圧及び/又は低周波電圧としてよく、また例えば、グロー放電開始電圧以下であって、直流電圧に、高周波電圧と低周波電圧とを重複させた電圧を印加したり、或いは、グロー放電開始電圧以下であって、高周波電圧と低周波電圧とを重複させた電圧を印加してよい。この場合、高周波電圧の周波数を1~100MHz、低周波電圧の周波数を1MHz以下とするのがよい。

【0015】

本発明の装置においては、前記基体又は前記サセプタと前記電界印加用の電極との間に前記触媒体を設置することができる。この場合、前記反応ガスを導出するガス供給口を前記電極に形成するのがよい。

【0016】

また、前記基体又は前記サセプタと前記反応ガス供給手段との間に前記触媒体と前記電界印加用の電極とを設置してよい。

【0017】

前記触媒体又は前記電界印加用の電極はコイル状、メッシュ状、ワイヤー状又は多孔板状に形成してよく、またガス流に沿って複数個又は複数枚配設してよい。これによってガス流を効果的に形成しつつ、触媒体とガスとの接触面積を増大させ、触媒反応を促進し、反応ガスの利用効率を高め、エッチング速度を向上させ、生産性の向上、コストダウンを図ることができる。

【0018】

また、エッチング又はアッシングによる加工時又は加工中に前記触媒体の触媒作用で反応ガス中にイオンが発生し、これにより基体がチャージアップしてエッチング又はアッシングの加工ムラが生じることがある。これを防止するために、前記反応種又はその前駆体に荷電粒子(電子ビーム又はプロトンなど、特に電子ビーム)を照射してイオンを中和することが望ましい。即ち、前記サセプタの近傍に荷電粒子照射手段が設置されているのがよい。

【0019】

そして、エッチング等の気相加工後に、前記基体を加工室外に取り出し、所定の電極間（例えば前記のサセプタと対向電極との間）に電圧を印加してプラズマ放電を生じさせ、これによって前記加工室内をクリーニングすること（反応ガスは CF_4 、 C_2F_6 など）によって、気相加工時に室内の内壁面や各構成部材に付着した異物をエッチング除去することができるので、ダストが低減し、歩留及び品質向上によるコストダウンが可能となる。これは、気相加工を行なう装置をそのまま用いて実現することができるので、室外へ構成部材を取り出してクリーニングする必要がなく、このために作業性が向上し、生産性向上によるコストダウンが可能となる。また、前記触媒体も同時にクリーニングできるが、室外へ取り出して別途クリーニングしてもよい。

【0020】

本発明に基づく上記の気相加工は、具体的には、前記触媒体を800～2000の範囲であってその融点未満の温度に加熱し（例えば触媒体に通電してそれ自体の抵抗加熱によって加熱し）、この加熱された触媒体により前記反応ガスの少なくとも一部を触媒反応又は熱分解反応させて生成した前記反応種又はその前駆体（ラジカルなど）によって、-100～500の温度に保持した基板又は基板上の膜を気相エッチング又は気相アッシングするものである。

【0021】

ここで、触媒体の加熱温度が800未満であると、反応ガスの触媒反応又は熱分解反応が不十分となってエッチング等の加工速度が低下し易く、また2000を超えると触媒体の構成材料が膜中に混入して膜の電気的特性を阻害し、膜質低下を生じ、また、触媒体の融点以上の加熱は、その形態安定性が失われるので、回避するのがよい。触媒体の加熱温度は、その構成材料の融点未満であって1100～1800であるのが好ましい。

【0022】

また、基板温度は、-100～500が好ましく、より好ましくは常温～200とすれば、効率的で高品質の加工を行なえる。基板温度が500を超えると、例えば集積回路装置において活性領域の不純物のドーピング濃度分布が熱の影響で変化し易くなる。

【0023】

本発明に基づく気相加工では、プラズマや光励起を必要とせずに、上記のような低温での熱処理が可能となるため、基板、例えばガラス基板として、歪点が470～670と低いガラスを用いることができる。これは、安価で、薄板化が容易であり、大型化（1m2以上）が可能であり、また長尺ロール化されたガラス板を作製できる。例えば、長尺ロール化ガラス板上に、上記手法を用いて、連続して又は非連続に処理することができる。

【0024】

本発明による気相加工に使用する前記反応ガスは、不活性のNe、Ar、He等の希釈ガス（キャリアガス）をベースにした、フロン系、塩素系等のハロゲン又はその化合物ガス、又は酸素等の酸化性ガス（例えば $CF_4 + He$ 希釈 O_2 ）であってよい。

【0025】

上記の如き反応ガスを使用することによって、多結晶シリコン、単結晶シリコン、アモルファスシリコン、シリコン-ゲルマニウム、炭化ケイ素、化合物半導体（ガリウム-ナイトライド、ガリウム-ヒ素、ガリウム-リン等の半導体膜をエッチングし、酸化シリコン、PSG（リンシリケートガラス）、BSG（ボロンシリケートガラス）、BPSG（ボロンリンシリケートガラス）等の不純物含有の酸化シリコン、窒化シリコン、酸窒化シリコン、酸化クロム等の絶縁性膜をエッチングし、タングステン、窒化タングステン、チタン、窒化チタン、モリブデン、窒化モリブデン、タンタル、窒化タンタル等の高融点金属、アルミニウム、アルミニウム合金（1%Si入り、1～2%Cu入りのものを含む。）、シリサイド、銅等の金属膜をエッチングし、又はフォトレジスト等の有機膜をエッチング又はアッシングすることができる。

【0026】

また、タングステン、トリア含有タングステン、モリブデン、白金、パラジウム、バナジウム、シリコン、アルミナ、金属を付着したセラミックス、及び炭化ケイ素からなる群よ

10

20

30

40

50

り選ばれた少なくとも1種の材料によって、前記触媒体を形成することができる。この触媒体は反応ガスによってエッチングされないことが望ましい。なお、触媒反応又は熱分解反応でのエッチングガス、反応性ガスによる触媒体の劣化防止のために、白金、白金コートセラミック、パラジウム、パラジウムコートセラミック等の耐腐食性の材料で触媒体を形成するのがよい。

【0027】

また、本発明に基づく気相加工装置は、前記反応ガスを成膜用の原料ガスに変更し、この原料ガスの供給によって前記基体上に所定の膜を成膜する（即ち、触媒CVD法による気相成膜を行う）ようにもなされるのがよい。例えば、マスクを用いて前記反応ガスによるバイアス触媒エッチングで膜を選択的に除去し、連続して酸化性ガスによるバイアス触媒アッシングでマスクとしてのフォトレジスト膜を除去し、連続して成膜用の原料ガスに変更し、バイアス触媒CVD法により前記基体上に所定の膜を成膜してもよい（即ち、加熱された前記触媒体に原料ガスを接触させ、これによって生成した反応種又はその前駆体にグロー放電開始電圧以下の電界を作用させて運動エネルギーを与え、基体上に所定の膜を成膜してもよい）。この時、バイアスにはAC/DC、RF/DCのいずれを採用してもよい。

10

【0028】

これによって、気相加工を行う装置をそのまま使い、ガスを変更するだけでCVDにより成膜すること等ができるので、作業性が向上し、生産性向上によるコストダウンが可能となる。即ち、薄膜エッチングとフォトレジストアッシング、更にCVD膜形成が、連続して作業できるので、不純物汚染の低減による膜質向上、作業性向上での生産性向上によるコストダウンが可能となる。

20

【0029】

この触媒CVD法による気相成長は、具体的には、前記触媒体を800～2000の範囲であってその融点未満の温度に加熱し（例えば触媒体に通電してそれ自体の抵抗加熱によって加熱し）、この加熱された触媒体により前記原料ガスの少なくとも一部を触媒反応又は熱分解反応させて生成した前記堆積種又はその前駆体を原料種として、室温～550に加熱した基板の上に減圧又は常圧下で熱CVD法によって薄膜を堆積させるものである。

【0030】

この場合、堆積種又はその前駆体に対し、触媒体の触媒作用とその熱エネルギーに加えて上記電圧（特にグロー放電開始電圧以下、即ちパッシェンの法則によるプラズマ発生電圧以下の直流電圧又は直流電圧に交流電圧を重畳した電圧、例えば1kV以下、数10V以上）による加速電圧を与えるため、運動エネルギーが大きくなって基体上に効率良く導けると共に、基体上での泳動及び生成過程の膜中での拡散が十分となる。従って、従来の触媒CVD法に比べて、触媒体で生成された堆積種（イオン、ラジカル等の反応種）の運動エネルギーを電界で独立してコントロールできるため、生成膜の基体との密着性向上、生成膜密度の向上、生成膜均一性又は平滑性の向上、ピアホールなどへの埋め込み性とステップカバレッジの向上、基体温度の更なる低温化、生成膜のストレスコントロール等が可能となり、高品質膜（例えばバルクに近い物性のシリコン膜や金属膜）が実現する。しかも、プラズマの発生がないので、プラズマによるダメージがなく、低ストレスの生成膜が得られる。

30

40

【0031】

ここで、触媒体の加熱温度が800未満であると、原料ガスの触媒反応又は熱分解反応が不十分となって堆積速度が低下し易く、また2000を超えると触媒体の構成材料が堆積膜中に混入して膜の電気的特性を阻害し、膜質低下を生じ、また、触媒体の融点以上の加熱は、その形態安定性が失われるので、回避するのがよい。触媒体の加熱温度は、その構成材料の融点未満であって1100～1800であるのが好ましい。

【0032】

また、基板温度は、室温～550が好ましく、より好ましくは150～400とすれ

50

ば、効率的で高品質の成膜を行なえる。基板温度が550を超えると、安価なガラスが使えず、基板材質に制約が生じ、生産性が悪く（スループットダウンとなり）、膜厚、膜質の均一性も悪くなり易く、また集積回路用のパッシベーション膜を成膜するときには、熱の影響によって不純物のドーピング濃度分布が変化し易くなる。

【0033】

通常の熱CVD法でポリシリコン膜（多結晶シリコン膜）を形成する場合には、基板温度を約600～900とする必要があるが、この触媒CVDに基づく成膜では、プラズマや光励起を必要とせず、上記のような低温での熱CVDが可能となることが極めて有利である。この触媒CVD時の基板温度が上記したように低いため、基板、例えばガラス基板として、歪点が470～670と低いガラスを用いることができる。これは、安価で、薄板化が容易であり、大型化（1m²以上）が可能であり、また長尺ロール化されたガラス板を作製できる。例えば、長尺ロール化ガラス板上に、上記手法を用いて、薄膜を連続して又は非連続に作製することができる。

10

【0034】

この気相成長に使用する前記原料ガスは、水素系キャリアガス（H₂、H₂+Ar、H₂+Ne、H₂+He等）をベースにした、下記の（a）～（o）のいずれかであってよい。

- （a）水素化ケイ素又はその誘導体
- （b）水素化ケイ素又はその誘導体と、水素、酸素、窒素、ゲルマニウム、炭素又はスズを含有するガスとの混合物
- （c）水素化ケイ素又はその誘導体と、周期表第3族又は第5族元素からなる不純物を含有するガスとの混合物
- （d）水素化ケイ素又はその誘導体と、水素、酸素、窒素、ゲルマニウム、炭素又はスズを含有するガスと、周期表第3族又は第5族元素からなる不純物を含有するガスとの混合物
- （e）アルミニウム化合物ガス
- （f）アルミニウム化合物ガスと、水素又は酸素を含有するガスとの混合物
- （g）インジウム化合物ガス
- （h）インジウム化合物ガスと、酸素を含有するガスとの混合物
- （i）高融点金属のフッ化物ガス、塩化物ガス又は有機化合物ガス
- （j）高融点金属のフッ化物ガス、塩化物ガス又は有機化合物ガスと、水素化ケイ素又はその誘導体との混合物
- （k）チタンの塩化物と、窒素及び/又は酸素を含有するガスとの混合物
- （l）銅化合物ガス
- （m）アルミニウム化合物ガスと、水素又は水素化合物ガスと、水素化ケイ素又はその誘導体及び/又は銅化合物ガスとの混合物
- （n）炭化水素又はその誘導体
- （o）炭化水素又はその誘導体と水素ガスとの混合物

20

30

【0035】

上記の如き原料ガスを使用することによって、多結晶シリコン、単結晶シリコン、アモルファスシリコン、微結晶シリコン、シリコン-ゲルマニウム、炭化ケイ素（SiC）、化合物半導体（GaAs、GaP、GaN等）等の半導体薄膜、酸化シリコン、PSG（リンシリケートガラス）、BSG（ボロンシリケートガラス）、BPSG（ボロンリンシリケートガラス）等の不純物含有の酸化シリコン、窒化シリコン、酸窒化シリコン、酸化モリブデン、酸化チタン、酸化タンタル、酸化アルミニウム、酸化インジウム等の絶縁性薄膜、タングステン、チタン、タンタル、モリブデン、窒化タングステン、窒化チタン、窒化タンタル、窒化モリブデン等の高融点金属、シリサイド、銅、アルミニウム、アルミニウム-シリコン又はアルミニウム-シリコン-銅等からなる金属薄膜を気相成長させることができる。

40

【0036】

50

そして、前記原料ガスを供給する前に、前記触媒体を水素系ガス雰囲気中で加熱処理することが望ましい。これは、原料ガスの供給前に触媒体を加熱すると、酸化されて触媒体の構成材料が放出され、これが成膜された膜中に混入することがあるが、触媒体を水素系ガス雰囲気中で加熱することによってそのような混入を解消することができる。従って、成膜室内に所定の水素系キャリアガスを供給した状態で触媒体を加熱し、次いで原料ガスを供給することがよい。

【0037】

本発明は、シリコン半導体装置、シリコン半導体集積回路装置、シリコン - ゲルマニウム半導体装置、シリコン - ゲルマニウム半導体集積回路装置、化合物半導体装置、化合物半導体集積回路装置、炭化ケイ素半導体装置、炭化ケイ素半導体集積回路装置、液晶表示装置、エレクトロルミネセンス表示装置、プラズマディスプレイパネル (P D P) 装置、発光ポリマー表示装置、発光ダイオード表示装置、CCDエリア/リニアセンサ装置、MOSセンサ装置、強誘電体メモリー装置又は太陽電池装置を製造するのに好適である。

10

【0038】

次に、本発明を好ましい実施の形態について更に詳細に説明する。

【0039】

図1～図14について、本発明の実施の形態の参考となる第1の例を説明する(但し、本発明の実施の形態で採用可能な構成を含む：以下の他の参考例も同様)。

【0040】

< DCバイアス触媒エッチング法とその装置 >

20

この例では、 CF_4 ガス等の反応ガスを加熱された触媒体に接触させ、これによって生成した反応種又はその前駆体にグロー放電開始電圧以下の電界を作用させて運動エネルギーを与え、基板上的多結晶シリコン等の所定の膜を気相エッチングするに際し、基板と対向電極との間にグロー放電開始電圧以下の直流電圧(パッシェンの法則で決まる1kV以下の直流電圧)を印加し、前記反応種又はその前駆体を基板の側へ指向させる。以下、この例によるエッチング法をDCバイアス触媒エッチング法と称する。

【0041】

このDCバイアス触媒エッチング法は、図1～図3に示す如き装置を用いて実施される。

【0042】

この装置(DCバイアス触媒エッチング装置)によれば、フッ化炭素(例えば CF_4)等の反応ガス40は、必要に応じてAr、He、Ne、 N_2 等の希釈又はキャリアガスと共に、供給導管41からシャワーヘッド42の供給口43を通して気相エッチング室44へ導入される。室44の内部には、エッチングされるべき多結晶シリコン層等の薄膜56を有するガラス等の基板1を支持するためのサセプタ45と、耐熱性の良い(望ましくは触媒体46と同じか或いはそれ以上の融点を有する材質の)シャワーヘッド42と、コイル状の白金コートセラミックス、タングステン等の触媒体46と、更には開閉可能なシャッター47とがそれぞれ配されている。なお、サセプタ45とエッチング室44の間には磁気シール52が施されている。また、エッチング室44は前工程を行なう前室53に後続され、ターボ分子ポンプ54等でバルブ55を介して排気される。

30

【0043】

40

そして、基板1はサセプタ45内のヒーター線51等の加熱手段で必要あれば加熱され、また触媒体46は例えば抵抗線として融点以下(特に800～2000、白金コートセラミックスの場合は約1200、セラミックスコートタングステンの場合は約1600～1700)に加熱されて活性化される。触媒体46の両端子は直流又は交流の触媒体電源48に接続され、この電源からの通電により所定温度に加熱される。また、シャワーヘッド42は加速電極として、導管41を介して可変の直流電源(1kV以下、例えば500V)49の正極側に接続され、サセプタ45(従って、基板1)との間に1kV以下の直流バイアス電圧が印加されるようになっている。

【0044】

このDCバイアス触媒エッチング法を実施するには、まず、気相エッチング室44を10

50

$10^{-3} \sim 10^{-1}$ Torr に排気してから基板を約 100 ~ 200 に昇温すると共に、図 1 に示す状態から、図 2 に示すように、 CF_4 等の反応ガス 40 をシャワーヘッド 42 の供給口から導入し、800 ~ 2000 (例えば約 1200) に加熱された白金コートセラミックス等の触媒体 46 に接触させ、その後、シャッター 47 を開ける。

【0045】

反応ガス 40 の少なくとも一部は触媒体 46 と接触して触媒的に分解し、触媒分解反応または熱分解反応によって、高エネルギーを与えられたフッ素等の反応種、ラジカル集団(即ち、反応種又はその前駆体)を形成する。こうして生成した反応種 50 (又はその前駆体)にグロー放電開始電圧(約 1 kV)以下、例えば 500 V の直流電源 49 による直流電界を作用させて運動エネルギーを与え、基板 1 の側へ指向させて、エッチングの選択性を発現せしめ、-100 ~ 500 (例えば常温 ~ 100) に保持された基板 1 上の多結晶シリコン等の所定の膜 56 を気相エッチングする。

10

【0046】

こうして、プラズマを発生することなく、反応種(イオン、ラジカル等)に対し、触媒体 46 の触媒作用とその熱エネルギーに直流電界による加速エネルギーを加えた指向性の運動エネルギーを与えるので、反応ガスを効率良く反応種に変えて基体上に効率良く導け、化学反応及び基板への衝突等によりエッチングを進行する。このために、あたかも反応性イオンエッチングと同じような高い異方性エッチングとなるので、低ダメージで紫外線損傷なしに高精細な微細パターンエッチング(又はアッシング)を行うことができる。

20

【0047】

従って、従来の反応性エッチングの欠点をカバーし、垂直に入射してくるイオンの衝撃により、異方性エッチングが可能となることから、例えば、多結晶 Si の選択エッチング、Si 上の SiO_2 の選択エッチング、スパッタ効果による Al 合金のエッチング、Al 上の Al_2O_3 の除去、更には銅や高融点金属のエッチング、高ドーズのイオン注入後のレジスト変質層の除去を容易かつ良好に行える。

【0048】

また、印加する加速電圧 49、触媒体 46 の加熱温度、触媒体 46 の種類、反応ガス 40 の選択や条件によって、エッチング選択比を自由に設定でき、等方的なエッチング、更にエッジ部分の傾斜角度のコントロール、選択比を 1 にして表面の平坦化を行える等の如く、変化に富んだ微細加工が可能である。

30

【0049】

しかも、触媒体 46 で生成された反応種(イオン、ラジカル等)を直流電界で独立してコントロールし、効率良く基体上に導けるので、反応ガスの利用効率が高く、処理速度を早めて生産性向上と反応ガス削減によるコストダウンを図れる。

【0050】

また、基板温度を低温化しても反応種の運動エネルギーが大きいため、大面積でのエッチングが可能であると共に、基板温度の低温化によって、スループット向上による生産性向上でのコストダウン、基板温度ムラの低減による膜厚及び膜質の均一性向上が可能となり、大型で安価な絶縁基板(ガラス基板、耐熱性樹脂基板等)を使用でき、この点でもコストダウンが可能となる。しかも、上記した反応種の加速のための電極として、反応ガス供給用のシャワーヘッド 42 を兼用できるので、構造が簡略となる。シャワーヘッド 42 はまた、均一なガス吹出しが可能であるため、エッチングムラ又はアッシングムラが生じにくい。

40

【0051】

また、勿論のことであるが、エッチング時にプラズマの発生がないので、プラズマによるダメージやショート、紫外線損傷、金属のクロスコンタミネーション等がなく、プラズマエッチング法(反応性エッチング法)に比べ、はるかにシンプルで安価な装置が実現する。

【0052】

この場合、減圧下(例えば 10^{-3} ~ 数 Torr)又は常圧下で操作を行なえるが、減圧タ

50

イブよりも常圧タイプの方がよりシンプルで安価な装置が実現する。そして、常圧タイプでも上記の電界を加えるので、高選択性のエッチングを行える。この場合も、減圧タイプよりも常圧タイプの方がスループットが大であり、生産性が高く、コストダウンが可能である。

【 0 0 5 3 】

減圧タイプの場合は、直流電圧は真空度（反応ガス流量）や反応ガス種類等によって左右されるが、いずれにしても、グロー放電開始電圧以下の任意の電圧に調整する必要がある。常圧タイプの場合は、反応ガス及び反応種の流れが基板上の膜の膜質に悪影響を及ぼさないように、基板上に排ガス流が接しないように排気を調整することが望ましい。

【 0 0 5 4 】

上記のエッチングにおいて、触媒体 4 6 による副射熱のために、基板温度は上昇するが、上記したように、必要に応じて温度調節装置、例えば基板加熱用ヒーター 5 1（又は基板冷却用の冷媒供給手段）を設置してよい。また、触媒体 4 6 はコイル状（これ以外にメッシュ、ワイヤー状、多孔板状もよい。）としているが、更にガス流方向に複数段（例えば 2 ~ 3 段）として、ガスとの接触面積を増やすのが、触媒反応の促進による反応ガスの利用効率の向上、処理速度の向上の点で望ましい。なお、このエッチングにおいて、基板 1 をサセプタ 4 5 の下面においてシャワーヘッド 4 2 の上方に配しているため、室 4 4 内で生じたパーティクルが落下して基板 1 又はその上の膜に付着することがないので、ダスト低減による歩留及び品質向上が可能となる。もちろん、この逆に、基板 1 をサセプタ 4 5 の上面に置いてシャワーヘッド 4 2 の下方に配してもよい（この時は、生産性向上等が可能となる）。

【 0 0 5 5 】

更に、この例において、上記の DC バイアス触媒エッチングを行なった後に、図 4 に示すように、基板 1 をエッチング室 4 4 外に取り出し、 CF_4 、 C_2F_6 等の反応ガス 5 7 を導入し（真空度は 10^{-2} ~ 数 Torr）、基板 1 のサセプタ 4 5 と対向電極であるシャワーヘッド 4 2 との間に高周波電圧 5 8（又は直流電圧）を印加してプラズマ放電を生じさせ、これによって室 4 4 内をクリーニングすることができる。この場合のプラズマ発生電圧は 1 kV 以上、例えば 2 ~ 3 kW で電圧は 1 . 5 ~ 2 . 0 kV とする。

【 0 0 5 6 】

即ち、気相エッチング時に室 4 4 内の内壁面やサセプタ 4 5、シャワーヘッド 4 2、シャッター 4 7、更には触媒体 4 6 等の各構成部材に付着した異物をエッチング除去することができるので、ダストが低減し、歩留及び品質向上によりコストダウンが可能となる。これは、気相加工を行なう装置をそのまま用いて実現することができるので、室 4 4 外へ構成部材を取り出してクリーニングする必要がなく、このために作業性が向上し、生産性向上によるコストダウンが可能となる。なお、触媒体 4 6 も同時にクリーニングできる（但し、触媒体電源 4 8 はオフとする。）が、室 4 4 外へ取り出して別途クリーニングしてもよい。

【 0 0 5 7 】

なお、上記したエッチングされるべき薄膜 5 6 は、図 1 ~ 図 3 の装置において、反応ガス 4 0 の代わりに成膜用の原料ガスを供給し、触媒 CVD 法によって所定の薄膜 5 6 を気相から成膜することができる。即ち、図 5 に示す状態から、図 6 に示すように、シランガス等の原料ガス 1 4 0 をシャワーヘッド 4 2 の供給口から導入し、800 ~ 2000（例えば約 1650）に加熱されたタングステン等の触媒体 4 6 に接触させ、しかる後にシャッター 4 7 を開ける。

【 0 0 5 8 】

原料ガス 1 4 0 の少なくとも一部は触媒体 4 6 と接触して触媒的に分解し、触媒分解反応または熱分解反応によって、高エネルギーをもつシリコン等のイオン、ラジカルの集団（即ち、堆積種又はその前駆体）を形成する。こうして生成したイオン、ラジカル等の堆積種 1 5 0（又はその前駆体）にグロー放電開始電圧（約 1 kV）以下、例えば 500 V の直流電源 4 9 による直流電界を作用させて運動エネルギーを与え、基板 1 の側へ指向させ

10

20

30

40

50

て、室温～550（例えば200）に保持された基板1上に多結晶シリコン等の所定の膜56を気相成長させる。

【0059】

こうして、成膜時もプラズマを発生することなく、反応種（イオン、ラジカル等）に対し、触媒体46の触媒作用とその熱エネルギーに直流電界による加速エネルギーを加えた指向性の運動エネルギーを与えるので、原料ガスを効率良く反応種に変えて、直流電界により基板1上に均一に熱CVDで堆積することができる。この堆積種56は基板1上で泳動し、薄膜中で拡散するので、緻密でステップカバレッジの良い平坦かつ均一な薄膜56を形成できる。

【0060】

従って、このようなDCバイアス触媒CVDは、従来の触媒CVDのコントロールファクタである基板温度、触媒体温度、真空度（原料ガス流量）、原料ガス種類等に比べ、独立した任意の直流電界で薄膜生成をコントロールすることを追加するのが特長である。このため、生成膜の基板との密着性をはじめ、生成膜密度、生成膜均一性又は平滑性、ビアホールなどへの埋め込み性とステップカバレッジを向上させ、基板温度を一層低温化し、生成膜のストレスコントロール等が可能となり、高品質膜（例えばバルクに近い物性のシリコン膜や金属膜）が得られる。しかも、触媒体46で生成された反応種（イオン、ラジカル等）を直流電界で独立してコントロールし、効率良く基板上に堆積できるので、原料ガスの利用効率が高く、生成速度を早めて生産性向上と原料ガス削減によるコストダウンを図れる。

【0061】

そして、上述のDCバイアス触媒エッチングと同様に、基板温度を低温化しても堆積種の運動エネルギーが大きいため、目的とする良質の膜が得られ、基板温度の低温化が可能となり、またプラズマの発生がないので、プラズマによるダメージがなく、低ストレスで密度、均一性、密着性のよい高品質膜が得られる。

【0062】

上記のプロセスをまとめると、図7に概略的に示すように、基体S上の絶縁膜などの膜IL上にフォトレジストPRを所定パターンに形成した後、反応ガスによるバイアス触媒エッチングで膜ILの一部を除去し、連続して反応ガスによるバイアス触媒アッシングでフォトレジスト膜PRを除去し、更に連続して成膜用の原料ガスに変更し、バイアス触媒CVDにより基体S上に所定の膜ULを形成することができる。これによって、薄膜のエッチング、フォトレジストのアッシング、CVD膜の形成を基本的に同一構成の装置で連続して行えるので、不純物汚染の低減による膜質向上、作業性向上での生産性向上によるコストダウンが可能となる。

【0063】

この場合、バイアス触媒エッチングにおいては、希釈ガス又はキャリアガスとして、He、Ne、Ar、N₂、又はそれらの混合した不活性ガスに反応ガスを添加したものを使用してよい。バイアス触媒アッシングにおいては、希釈ガス又はキャリアガスとしてHe、Ne、Ar、N₂、又はそれらの混合した不活性ガスに酸化性ガスを添加したものを使用してよい。そして、フォトレジスト膜は完全に除去することが必要である。また、バイアス触媒CVDにおいては、H₂、H₂+Ar、H₂+Ne、H₂+He、H₂+Ar+Ne+He等のように、H₂ガスをベースとした水素系キャリアガスに各原料ガスを添加したものを使用してよい。

【0064】

上記の薄膜56は、特開昭63-40314号公報等に示されている従来の触媒CVD装置で形成することができる。この触媒CVD装置によれば、図8に示すように、例えば水素化ケイ素（例えばモノシラン）ガス140（及び必要に応じてB₂H₆やPH₃などのドーピングガス）は供給導管から室141へ導入される。堆積室141の内部には、基板1を支持するためのサセプター142と、このサセプターに対向配置されたコイル状の触媒体46とがそれぞれ配されている。そして、基板1は外部加熱手段144（例えば電熱

10

20

30

40

50

手段)で加熱され、また触媒体46は例えば抵抗線として融点以下(特に800~2000、タングステンの場合は約1700)に加熱して活性化される。

【0065】

そして、堆積室141内では、雰囲気を窒素から水素系ガスに換気(約15~20分)してから約200~800に昇温し、シランガスが触媒体46と接触して触媒的に分解し、低温(例えば300)に保持された基板1上に堆積する。堆積時間は成長させる多結晶シリコン層厚から求め、また成長終了後は降温させ、水素系ガスを窒素に換気し、基板1を取出す。このようにして、触媒体46による触媒反応または熱分解反応によって、高エネルギーをもつシリコン原子又は原子の集団を形成し、絶縁性基板1上に堆積させるので、通常の熱CVD法における堆積可能温度より著しく低い低温の領域で多結晶シリコン層を堆積させることができる。

10

【0066】

<MOSTFTの製造>

次に、この例によるDCバイアス触媒エッチング法を用いたMOSTFTの製造例を示す。

【0067】

図8又は図5~図6に示した成膜装置を用い、まず、図9の(1)に示すように、石英ガラス、結晶化ガラスなどの絶縁基板1(歪点800~1400、厚さ0.1mm~数mm)の一主面に、特開昭63-40314号公報等に示されている触媒CVD法(基板温度200~800)又は上述したDCバイアス触媒CVD法(基板温度は室温~550、例えば200~300、真空度は 10^{-1} ~ 10^{-3} Torr、例えば 10^{-2} Torr、バイアス電圧は1kV以下、例えば500V)によって、多結晶シリコン膜7を数 μm ~0.005 μm (例えば0.1 μm)の厚みに成長させる。

20

【0068】

この場合、成膜室内の雰囲気を窒素から水素系ガスに換気(約15~20分)してから基板1を約200~300に昇温し、成膜室内の真空度を 10^{-1} ~ 10^{-3} Torr(例えば 10^{-2} Torr)とし、例えば水素系キャリアガス150SCCM(Standard cc per minute:以下、同様)、モノシラン15~20SCCM(及び必要に応じて B_2H_6 や、 PH_3 などのドーピングガスも含む。)を導入する。

【0069】

基板1は、室温~550(例えば200~300)に加熱し、また触媒体46は例えば抵抗線として融点以下(特に800~2000、例えばタングステン線を約1650)に加熱して活性化する。水素系キャリアガスと原料ガスを加熱されたタングステン等の触媒体46に接触させる。

30

【0070】

水素系キャリアガスと原料ガスの少なくとも一部は触媒体46と接触して触媒的に分解し、触媒分解反応または熱分解反応によって、高エネルギーをもつシリコンイオン、ラジカル、水素イオンの集団(即ち、堆積種又はその前駆体)を形成する。その後、シャッター47を開けて、生成したイオン、ラジカル等の堆積種150(又はその前駆体)を基板1上に堆積させる。或いは、グロー放電開始電圧(約1kV)以下、例えば500Vの直流電源49による直流電界を作用させて運動エネルギーを与え、基板1の側へ指向させて、室温~550(例えば200~300)に保持された基板1上に多結晶シリコン膜7を気相成長させる。

40

【0071】

こうして、厚さが例えば0.1 μm 程度の多結晶シリコン膜7を堆積させる。この堆積時間は成長させる層厚から求め、また成長終了後は降温させ、水素系ガスを窒素に換気し、基板1を取出す。

【0072】

そして次に、多結晶シリコン層7をチャンネル領域とするMOSTランジスタ(TFT)の作製を行なう。

50

【 0 0 7 3 】

即ち、図 9 の (2) に示すように、例えば、熱酸化処理 (9 5 0)、又はヘリウム (H e) ガス希釈の酸素ガス及びモノシランガス供給下での上記と同様の DC バイアス触媒 C V D 法によって多結晶シリコン層 7 の表面に厚さ例えば 3 5 0 のゲート酸化膜 8 を形成する。DC バイアス触媒 C V D 法でゲート酸化膜 8 を形成する場合、基板温度及び触媒体温度等は上記したものと同様であるが、水素系キャリアガス 1 5 0 S C C M、モノシランガス 1 5 ~ 2 0 S C C M、H e 希釈 O₂ ガス 1 ~ 2 S C C M としてよい。

【 0 0 7 4 】

次いで、図 9 の (3) に示すように、N チャンネル MOS トランジスタ用のチャンネル領域の不純物濃度制御のために、P チャンネル MOS トランジスタ部をフォトレジスト 9 でマスクし、P 型不純物イオン (例えば B⁺) 1 0 を例えば 3 0 k V で 2.7×10^{11} a t o m s / c m² のドーズ量で打込み、多結晶シリコン膜 7 の導電性を P 型化した多結晶シリコン層 1 1 とする。

10

【 0 0 7 5 】

次いで、図 9 の (4) に示すように、P チャンネル MOS トランジスタ用のチャンネル領域の不純物濃度制御のために、今度は N チャンネル MOS トランジスタ部をフォトレジスト 1 2 でマスクし、N 型不純物イオン (例えば P⁺) 1 3 を例えば 5 0 k V で 1×10^{11} a t o m s / c m² のドーズ量で打込み、多結晶シリコン膜 7 の P 型を補償した多結晶シリコン層 1 4 とする。

【 0 0 7 6 】

次いで、図 1 0 の (5) に示すように、ゲート電極材料としてのリンドーブド多結晶シリコン膜 1 5 を例えば水素系キャリアガス 1 5 0 S C C M、P H₃ 5 ~ 1 0 S C C M、モノシランガス 1 5 S C C M の供給下での上記と同様の DC バイアス触媒 C V D 法 (基板温度 2 0 0 ~ 3 0 0) 又は通常の減圧 C V D 法 (基板温度 6 2 0) によって厚さ例えば 4 0 0 0 に堆積させる。

20

【 0 0 7 7 】

次いで、図 1 0 の (6) に示すように、フォトレジスト 1 6 を所定パターンに形成し、これをマスクにして、図 1 ~ 図 3 に示した上述の DC バイアス触媒エッチング法 (希釈ガス (キャリアガス) 1 5 0 S C C M、C F₄ + H e 希釈 O₂ 5 ~ 1 0 S C C M、触媒体温度は白金コートセラミックスで 1 2 0 0 、基板温度常温 ~ 1 0 0) によって、多結晶シリコン膜 1 5 をゲート電極形状にパターニングする。

30

【 0 0 7 8 】

更に、希釈ガス (キャリアガス) 1 5 0 S C C M、酸化性ガス (例えば、H e 希釈 O₂) 5 ~ 1 0 S C C M による DC バイアス触媒アッシングでフォトレジスト 1 6 を除去する。しかる後に図 1 0 の (7) に示すように、例えば 9 0 0 で 6 0 分間、O₂ 中での酸化処理でゲート多結晶シリコン膜 1 5 の表面に酸化膜 1 7 を形成する。

【 0 0 7 9 】

次いで、図 1 0 の (8) に示すように、P チャンネル MOS トランジスタ部をフォトレジスト 1 8 でマスクし、N 型不純物である例えば A s⁺ イオン 1 9 を例えば 7 0 k V で 5×10^{15} a t o m s / c m² のドーズ量でイオン注入し、9 5 0 で 4 0 分間、N₂ 中でのアニールによって、N チャンネル MOS トランジスタの N⁺ 型ソース領域 2 0 及びドレイン領域 2 1 をそれぞれ形成する。

40

【 0 0 8 0 】

次いで、図 1 1 の (9) に示すように、N チャンネル MOS トランジスタ部をフォトレジスト 2 2 でマスクし、P 型不純物である例えば B⁺ イオン 2 3 を例えば 3 0 k V で 5×10^{15} a t o m s / c m² のドーズ量でイオン注入し、9 0 0 で 5 分間、N₂ 中でのアニールによって、P チャンネル MOS トランジスタの P⁺ 型ソース領域 2 4 及びドレイン領域 2 5 をそれぞれ形成する。

【 0 0 8 1 】

次いで、図 1 1 の (1 0) に示すように、全面に通常の C V D 法又は上記したと同様の触

50

媒CVD法によって、水素系キャリアガス150SCCMは共通として、1~2SCCMのHe希釈の O_2 、15~20SCCMの SiH_4 供給下で SiO_2 膜26を例えば200~300で500の厚みに、50~60SCCMの NH_3 、15~20SCCMの SiH_4 供給下で SiN 膜27を例えば200~300で2000の厚みに積層し、更に、10~20SCCMのHe希釈の B_2H_6 、10~20SCCMのHe希釈の PH_3 、10~20SCCMのHe希釈の O_2 、15~20SCCMの SiH_4 供給下でボロン及びリンドーブドシリケートガラス(BPSG)膜28をリフロー膜として例えば200~300で6000の厚みに形成し、このBPSG膜28を例えば900で N_2 中でリフローする。

【0082】

次いで、図11の(11)に示すように、上記の絶縁膜の所定位置に上記と同様の条件でDCバイアス触媒エッチング法(但し、希釈ガス又はキャリアガスをベースに反応ガスは $CF_4 + He$ 希釈の O_2)によりコンタクト窓開けを行い、同様に、DCバイアス触媒アッシング法によりフォトレジスト除去を行い、しかる後に各コンタクトホールを含む全面にアルミニウムなどの電極材料をスパッタ法等で150で1 μm の厚みに堆積し、これを上記と同様の条件でDCバイアス触媒エッチング法(但し、希釈ガス又はキャリアガスをベースに反応ガスは $CCl_4 + He$ 希釈の O_2)によりパターニングし、同様に、DCバイアス触媒アッシング法によりフォトレジスト除去を行い、しかる後にPチャンネルMOSTFT及びNチャンネルMOSTFTのそれぞれのソース又はドレイン電極29(S又はD)とゲート取出し電極又は配線30(G)を形成し、トップゲート型の各MOSTランジスタを形成する。

【0083】

なお、上記のアルミニウムをDCバイアス触媒CVDで形成すれば、例えば、DCバイアス触媒エッチング、DCバイアス触媒アッシング、DCバイアス触媒CVDの如き順に連続した作業を同じ装置を用いて行うことができる。

【0084】

<LCDの製造>

次に、この例によるDCバイアス触媒エッチング法を用いた液晶表示装置(LCD)の液晶駆動基板(以後、TFT基板と称する。)の製造例を示す。

【0085】

図8又は図5~図6に示した成膜装置を用い、まず、図12の(1)に示すように、画素部及び周辺回路部において、石英ガラス、結晶化ガラスなどの絶縁基板1(歪点800~1400、厚さ0.1mm~数mm)の一主面に、上述したDCバイアス触媒CVD法(基板温度は室温~550、例えば200~300、真空度は $10^{-1} \sim 10^{-3} Torr$ 、例えば $10^{-2} Torr$ 、バイアス電圧印加の場合は1kV以下、例えば500V)によって、多結晶シリコン膜67を数 $\mu m \sim 0.005 \mu m$ (例えば0.1 μm)の厚みに成長させる。

【0086】

この場合、成膜室内の雰囲気窒素から水素系ガスに換気(約15~20分)してから成膜室内の真空度を $10^{-1} \sim 10^{-3} Torr$ とし、例えば水素系キャリアガス150SCCM、モノシランガス15~20SCCM(及び必要に応じて B_2H_6 や、 PH_3 などのドーピングガスも含む。)を上述したと同様にして導入する。

【0087】

基板1は上述したと同様にして室温~550(例えば200~300)に加熱し、また触媒体46は例えば抵抗線として融点以下(特に800~2000、例えばタングステン線を1700~1800)に加熱して活性化する。そして、原料ガスを加熱されたタングステン等の触媒体46に接触させる。

【0088】

原料ガスの少なくとも一部は触媒体46と接触して触媒的に分解し、触媒分解反応または熱分解反応によって、高エネルギーをもつシリコンイオン、ラジカル、水素イオンの集団

10

20

30

40

50

(即ち、堆積種又はその前駆体)を形成し、基板1上に堆積させる。或いは、生成したイオン、ラジカル等の堆積種150(又はその前駆体)にグロー放電開始電圧(約1kV)以下、例えば500Vの直流電源49による直流電界を作用させて運動エネルギーを与え、基板1の側へ指向させて、室温~550(例えば400)に保持された基板1上に多結晶シリコン膜67を気相成長させる。

【0089】

こうして、厚さが例えば0.1 μ m程度の多結晶シリコン膜67を堆積させる。この堆積時間は成長させる層厚から求め、また成長終了後は降温させ、水素を窒素に換気し、基板1を取出す。

【0090】

次いで、図12の(2)に示すように、フォトレジストマスクを用いて多結晶シリコン膜67をパターニングし、各部のトランジスタ活性層を形成する。

【0091】

次いで、図12の(3)に示すように、例えば、熱酸化処理(950)、又はHe希釈の酸素ガス及びモノシランガス供給下での上記と同様のDCバイアス触媒CVD法によって多結晶シリコン膜67の表面に厚さ例えば350のゲート酸化膜68を形成する。DCバイアス触媒CVD法でゲート酸化膜68を形成する場合、基板温度及び触媒体温度等は上記したものと同様であるが、水素系キャリアガス150SCCM、モノシランガス15~20SCCM、He希釈O₂ガス1~2SCCMとしてよい。

【0092】

次いで、トランジスタ活性層67のチャンネル領域の不純物濃度制御のためにB⁺又はP⁺等の所定の不純物のイオン注入を行なった後、図12の(4)に示すように、ゲート電極材料として、例えばアルミニウムをスパッタリングで厚さ例えば4000に堆積させるか、或いは、多結晶シリコン膜を水素系キャリアガスをベースに15~20SCCMのモノシランガスの供給下での上記と同様のDCバイアス触媒CVD法(基板温度200~300)によって厚さ例えば4000に堆積させる。その後、リン拡散等により高濃度、低抵抗多結晶シリコン膜を形成する。そして、フォトレジストマスク160を用いて、ゲート電極材料層を上記と同様の条件でDCバイアス触媒エッチング法によってゲート電極75の形状にパターニングする。なお、DCバイアス触媒アッシング法によるフォトレジストマスクの除去後に、例えば900で60分間、O₂中での酸化処理でゲート多結晶シリコン膜75の表面に酸化膜を形成してよい。

【0093】

次いで、図13の(5)に示すように、PチャンネルMOSトランジスタ部をフォトレジスト78でマスクし、N型不純物である例えばAs⁺(又はP⁺)イオン79を例えば70kVで1 \times 10¹⁵atoms/cm²のドーズ量でイオン注入し、DCバイアス触媒アッシング法によりフォトレジスト膜を除去し、950で40分間、N₂中でのアニールによって、NチャンネルMOSトランジスタのN⁺型ソース領域80及びドレイン領域81をそれぞれ形成する。

【0094】

次いで、図13の(6)に示すように、NチャンネルMOSトランジスタ部をフォトレジスト82でマスクし、P型不純物である例えばB⁺イオン83を例えば30kVで1 \times 10¹⁵atoms/cm²のドーズ量でイオン注入し、DCバイアス触媒アッシング法によりフォトレジスト膜を除去し、900で5分間、N₂中でのアニールによって、PチャンネルMOSトランジスタのP⁺型ソース領域84及びドレイン領域85をそれぞれ形成する。

【0095】

なお、上記の図13の(5)及び(6)に示したフォトレジスト78、82はそれぞれ溶解除去するが、これを良好に行なうために、上述したDCバイアス触媒エッチング装置においてアッシング用の反応ガス(例えばO₂又はCF₄、C₂F₆など)を供給し、基板温度約200、触媒体温度約1600として1kV以下(例えば500V)の直流バ

10

20

30

40

50

イアス電界を印加する。これによって生成したラジカル等の反応種によってフォトレジスト表面の不溶物をアッシング除去する。しかる後、フォトレジストを溶媒で処理して完全に溶解除去する。なお、このようなアッシングは、前述した図9～図11のMOSTFTの製造においても同様に行なってもよい。反応ガスの種類やDCバイアス条件、及びフォトレジストの状態によっては、アッシング除去のみでフォトレジストを完全に除去できるので、その後の溶媒処理は不要である。

【0096】

次いで、図13の(7)に示すように、全面に上記したと同様のDCバイアス触媒CVD法によって、水素系キャリアガス150SCCMは共通とし、1～2SCCMのHe希釈O₂、15～20SCCMのSiH₄供給下でSiO₂膜を例えば200～300で500の厚みに、50～60SCCMのNH₃、15～20SCCMのSiH₄供給下でSiN膜を例えば200～300で2000の厚みに積層し、更に、10～20SCCMのHe希釈のB₂H₆、10～20SCCMのHe希釈のPH₃、10～20SCCMのHe希釈のO₂、15～20SCCMのSiH₄供給下でボロン及びリンドープシリケートガラス(BPSG)膜をリフロー膜として例えば200～300で6000の厚みに形成し、このBPSG膜を例えば900のN₂中でリフローする。これらの絶縁膜の積層によって層間絶縁膜86を形成する。なお、このような層間絶縁膜は、上記とは別の通常の方法で形成してもよい。

【0097】

次いで、図14の(8)に示すように、上記の絶縁膜86の所定位置に上述したと同様の条件でDCバイアス触媒エッチング法によりコンタクト窓開けを行い、同様に、DCバイアス触媒アッシング法によりフォトレジスト除去を行い、しかる後に各コンタクトホールを含む全面にアルミニウムなどの電極材料をスパッタ法等で150で1μmの厚みに堆積し、これを上述したと同様のDCバイアス触媒エッチング法によりパターンニングし、同様に、DCバイアス触媒アッシング法によりフォトレジスト除去を行い、しかる後に画素部のNチャンネルMOSTFTのソース電極87、周辺回路部のPチャンネルMOSTFT及びNチャンネルMOSTFTのソース電極88、90とドレイン電極89、91をそれぞれ形成する。

【0098】

なお、上記のアルミニウムをDCバイアス触媒CVDで形成すれば、例えば、DCバイアス触媒エッチング、DCバイアス触媒アッシング、DCバイアス触媒CVDの如き順に連続した作業を同じ装置によって行うことができる。

【0099】

次いで、表面上にSiO₂等の層間絶縁膜92をバイアス触媒CVD法又は触媒CVD法で形成した後、図14の(9)に示すように、画素部において層間絶縁膜92及び86にコンタクトホールを開け、例えばITO(Indium tin oxide:インジウム酸化物にスズをドープした透明電極材料)を真空蒸着法等で全面に堆積させ、パターンニングしてドレイン領域81に接続された透明画素電極93を形成する(なお、この時、触媒エッチング及びアッシングでコンタクトホール開けとフォトレジスト膜除去をそれぞれ行ってもよい)。こうして、透過型のLCDのTFT基板を作製することができる。なお、上記した工程は、反射型のLCDのTFT基板の製造にも同様に適用可能である。

【0100】

図15について、本発明の実施の形態の参考となる第2の例を説明する。

【0101】

この例では、上述した第1の参考例のDCバイアス触媒エッチング法及びその装置において、図15に示すように、基板1又はサセプタ45の近傍に荷電粒子又はイオン(例えばエレクトロン)シャワー100を配設していることが特徴的である。従って、上述した第1の参考例による作用効果に加えて、次の優れた作用効果が得られる。

【0102】

即ち、上述した多結晶シリコン膜等のエッチング時又はエッチング中に触媒体46の触媒

10

20

30

40

50

作用で反応ガス中にイオン等の反応種又はその前駆体が発生し、これにより基板 1 がチャージアップしてエッチングムラを生じることがあるが、例えば上記のエレクトロンシャワー 100 から上記イオン等に電子を照射することによって基板 1 上のチャージを中和し、そのチャージアップを十分に防止することができる。特に、基板 1 が絶縁物からなっていると、電荷を蓄積し易いため、エレクトロンシャワー 100 の使用は効果的である。

【0103】

図 16 について、本発明の実施の形態の参考となる第 3 の例を説明する。

【0104】

この例では、上述した第 1 の参考例の DC バイアス触媒エッチング法及びその装置において、図 16 に示すように、反応種を加速するための電極を基板 1 と触媒体 46 との間に配されたメッシュ電極 101 としていることが特徴的である。

10

【0105】

即ち、基板 1 と触媒体 46 との間に、ガス通過孔 101c を有する複数のメッシュ電極 101a と 101b とを配し、これらの間に 1kV 以下の DC 電圧 49 を印加して、上述したと同様に、触媒体 46 による反応ガスの分解で生成した反応種に基板 1 の方向への運動エネルギーを付与している。従って、上述した第 1 の実施の形態と同様の作用効果に加えて、予め設計、加工した加速電極をメッシュ電極 101 として基板 1 と触媒体 46 との間隙内に容易に挿入でき、また、加速電極を加速効率を高める形状に予め加工した後に配設することができる。なお、メッシュ電極 101 とシャワーヘッド 42 は共に、耐熱性の良い（望ましくは触媒体 46 と同じか或いはそれ以上の融点を有する材質）からなっているのがよい。

20

【0106】

図 17 について、本発明の実施の形態の参考となる第 4 の例を説明する。

【0107】

この例では、上述した第 3 の参考例と比べ、加速用の一方のメッシュ電極 101a を触媒体 46 とシャワーヘッド 42 との間に、加速用の他方のメッシュ電極 101b を基板 1 と触媒体 46 との間にそれぞれ配置している点が異なっている。

【0108】

従って、この例では、上記メッシュ電極 101a と 101b とが触媒体 46 の両側に存在していることから、生成した反応種を基板 1 の方へより指向させ易いものと考えられる。メッシュ電極 101a 及び 101b は、シャワーヘッド 42 と共に、触媒体 46 と同じか或いはそれ以上の融点を有する材質の高耐熱性材料で形成されていることが望ましい。

30

【0109】

図 18 について、本発明の実施の形態の参考となる第 5 の例を説明する。

【0110】

この例では、上述した加速電極 101 の形状を図 18 (A) の多孔板状、図 18 (B) のメッシュ状とし、ガス流を妨げることなしに効率良く加速作用を発揮させている。このような形状は、触媒体 46 についても同様に適用できるものである。

【0111】

図 19 について、本発明の実施の形態の参考となる第 6 の例を説明する。

40

【0112】

この例では、上述した第 1 の参考例の DC バイアス触媒エッチング装置を常圧下で操作する場合において、ガス流が基板 1 上の膜に接触しないように、例えばサセプタ 45 に通気孔 102 を形成し、基板 1 の周辺域から排ガス 103 を上方へ導き、排気口（図示せず）へと流動させている。

【0113】

従って、常圧で操作しても、基板 1 上の膜又は基板を汚染することはない。また、常圧タイプであることから、装置構成がシンプルとなり、スループットも向上する。

【0114】

図 20 ~ 図 23 について、本発明の実施の形態の参考となる第 7 の例を説明する。

50

【 0 1 1 5 】

上述した各参考例では、基板 1 をシャワーヘッド 4 2 の上方に配したが、この例では、図 2 0 に示すように、基板 1 をシャワーヘッド 4 2 の下方に配している点のみが異なり、他の構成や、操作方法は同様である。従って、基本的には、上述した第 1 の参考例と同様の作用効果が得られる。

【 0 1 1 6 】

具体的な構成例としては、常圧タイプが挙げられ、まず図 2 1 に示すように、回転式のヒータ付きサセプタ 4 5 上に基板 1 を自転式の台 1 0 4 を介して複数枚配置し、サセプタ中心孔内に導管兼回転軸 1 0 5 を有する回転式のシャワーヘッド 4 2 から反応ガス 4 0 を供給し、触媒体 4 6 (但し、電源は図示省略：以下、同様) による反応種を DC 電源 4 9 による DC 電界中で基板 1 上に導き、その上の膜をエッチングする。排ガスはサセプタ 4 5 の周囲から下方へ導かれる。

10

【 0 1 1 7 】

この例の場合、複数の基板 1 及びシャワーヘッド 4 2 を回転させながら反応種を基板方向へ加速してエッチングするため、量産性が良い上にガスの分布が一様となり、エッチングの均一性が向上する。

【 0 1 1 8 】

また、図 2 2 に示す例では、自転式のヒータ 1 0 6 付きサセプタ 4 5 が円錐形のバッファ 1 0 7 の周りで公転する自公転式とし、各サセプタ 4 5 上に基板 1 を固定し、円錐形のベルジャー 1 0 8 上のシャワーヘッド 4 2 から反応ガス 4 0 を供給し、触媒体 4 6 による反応種をサセプタ 4 5 (基板 1) とメッシュ電極 1 0 1 との間に印加する DC 電圧 4 9 によって加速し、基板 1 上の膜をエッチングする。

20

【 0 1 1 9 】

この例の場合、円錐形のベルジャー内で複数の基板 1 を自公転させながら反応種を基板方向へ加速しているため、量産性が良い上にガスの分布が一様となり、エッチングの均一性が一層向上する。

【 0 1 2 0 】

図 2 3 は、別の連続式常圧エッチング装置の例を示し、搬送ベルト 1 0 9 上に基板 1 を配置し、シャワーヘッド 4 2 から反応ガス 4 0 を供給し、触媒体 4 6 による反応種を搬送ベルト 1 0 9 (基板 1) とメッシュ電極 1 0 1 との間に印加する DC 電圧 4 9 によって加速し、基板 1 上の膜をエッチングする。排ガス 1 0 3 は基板 1 の上方へ導くので、膜への汚染等の問題はない。

30

【 0 1 2 1 】

この例の場合、基板 1 を一方向へ搬送しながら反応種を基板方向へ加速し、かつ排ガスを上方へ排出しているため、エッチングの量産性が良く、常圧タイプであってもエッチングし易い。

【 0 1 2 2 】

図 2 4 について、本発明の実施の形態の参考となる第 8 の例を説明する。

【 0 1 2 3 】

この例による成膜装置は、例えば 5 個のチャンバを選択的に用い、順次膜のエッチングが可能である。基板 1 はサセプタ 4 5 に真空吸着され、ロードステーションのロボット 1 1 0 によりロード部 1 1 1 に装入されてティスパージョンヘッド 1 1 2 により各チャンバに順次送られ、この間に基板面が下方を向く図 1 の如きフェイスダウンの状態で行なわれる。但し、上述した触媒体 4 6 や加速電極は図示省略している。

40

【 0 1 2 4 】

この例の場合、積層膜のエッチングに有利であり、また基板 1 の熱源が上方にあるために対流効果が少なく、また基板 1 がフェイスダウンのためにパーティクルの付着も抑制できる。

【 0 1 2 5 】

第 1 の実施の形態

50

図25～図26について、本発明の第1の実施の形態を説明する。

【0126】

<RF/DCバイアス触媒エッチング法とその装置>

本実施の形態では、 CF_4 ガス等の反応ガスを加熱された触媒体に接触させ、これによって生成した反応種又はその前駆体にグロー放電開始電圧以下の電界を作用させて運動エネルギーを与え、絶縁基板上の多結晶シリコン等の所定の膜を気相エッチングするに際し、基板と対向電極との間にグロー放電開始電圧以下であって直流電圧に高周波電圧を重畳させた電圧（パッシェンの法則で決まる1kV以下の電圧）を印加し、前記反応種又はその前駆体を基板の側へ指向させると共に、微妙な電界変化での運動エネルギーを与える。以下、本実施の形態によるエッチング法をRF/DCバイアス触媒エッチング法と称する。

10

【0127】

このRF/DCバイアス触媒エッチング法は、図25～図26に示す如き装置を用いて実施される。

【0128】

この装置（RF/DCバイアス触媒エッチング装置）によれば、図1～図3で述べたと同様に、フッ化炭素（例えば CF_4 ）等の反応ガス40は、必要に応じてAr等の希釈又はキャリアガスと共に、供給導管41からシャワーヘッド42の供給口を通して気相エッチング室44へ導入される。室44の内部には、エッチングされるべき多結晶シリコン等の薄膜56を有するガラス等の基板1を支持するためのサセプタ45と、耐熱性の良い（望ましくは触媒体46と同じか或いはそれ以上の融点を有する材質の）シャワーヘッド42と、コイル状の白金コートセラミックス、タングステン等の触媒体46と、更には開閉可能なシャッター47とがそれぞれ配されている。なお、サセプタ45とエッチング室44との間には磁気シールが施されている。また、室44は前工程を行なう前室に後続され、ターボ分子ポンプ等でバルブを介して排気される。

20

【0129】

そして、基板1はサセプタ45内のヒーター線等の加熱手段で必要あれば加熱され、また触媒体46は例えば抵抗線として融点以下（特に800～2000、白金コートセラミックスの場合は約1200、白金コートタングステンの場合は約1600～1700）に加熱されて活性化される。触媒体46の両端子は直流又は交流の触媒体電源48に接続され、この電源からの通電により所定温度に加熱される。また、シャワーヘッド42は加速電極として、導管41からロウパス（高周波）フィルタ113を介して可変の直流電源（1kV以下、例えば500V）49の正極側に接続され、また整合回路114を介して高周波電源115（100～200V_{p-p}及び1～100MHz、例えば150V_{p-p}、13.56MHz）に接続され、サセプタ45（従って、基板1）との間に1kV以下の高周波電圧重畳の直流バイアス電圧が印加されるようになっている。

30

【0130】

このRF/DCバイアス触媒エッチング法を実施するには、まず、気相エッチング室44内を 10^{-3} ～ 10^{-2} Torrに排気してから約100～200に昇温すると共に、図25に示す状態から、図26に示すように、 CF_4 ガス等の反応ガス40をシャワーヘッド42の供給口から導入し、800～2000（例えば約1200）に加熱された白金コートセラミックス等の触媒体46に接触させ、その後、シャッター47を開ける。

40

【0131】

反応ガス40の少なくとも一部は触媒体46と接触して触媒的に分解し、触媒分解反応または熱分解反応によって、高エネルギーを与えられたフッ素等の反応種、ラジカルの集団（即ち、反応種又はその前駆体）を形成する。こうして生成した反応種50（又はその前駆体）にグロー放電開始電圧（約1kV）以下、例えば500Vの直流電源49の直流電圧に100～200V_{p-p}、13.56MHzの高周波電源115の高周波電圧が重畳されたRF/DCバイアス電界を作用させて微妙な電界変化での運動エネルギーを与え、基板1の側へ指向させると共に、エッチングの選択性を十分に発現させ、-100～500（例えば常温～100）に保持された基板1上の多結晶シリコン等の所定の膜56

50

をエッチングする。

【0132】

こうして、プラズマを発生することなく、反応種（イオン、ラジカル等）に対し、触媒体46の触媒作用とその熱エネルギーに（直流＋高周波）電界による電界変化を伴う加速エネルギーを加えた指向性の運動エネルギーを与えるので、反応ガスを効率良く反応種に変えて、基板に効率良く導け、（直流＋高周波）電界により化学反応及び基板への衝突等によりエッチングが進行する。このために、あたかも反応性イオンエッチングと同じような高い異方性エッチングとなるので、低ダメージで紫外線損傷なしにパターンエッチング又はアッシングを行うことができると共に、直流電圧に重畳させた高周波電圧により微妙な電界変化での運動エネルギーを反応種（イオン、ラジカル等）に与えることができるため、上述した第1の参考例で述べた作用効果に加えて、複雑な形状を有する基体表面（凹凸段差等）に設けられた膜を任意の選択比、任意の傾斜角度等で微細加工することができる。

10

【0133】

従って、従来の反応性エッチングの欠点をカバーし、（直流＋高周波）電界下で垂直に入射してくるイオンの衝撃により、高い異方性エッチングが可能となることから、高精細な微細加工、例えば、多結晶Siの選択エッチング、Si上のSiO₂の選択エッチング、スパッタ効果によるAl合金のエッチング、Al上のAl₂O₃の除去、更には銅や高融点金属のエッチング、高ドーズのイオン注入後のレジスト変質層の除去を容易かつ良好に行える。

20

【0134】

また、印加する加速電圧49、触媒体46の加熱温度、触媒体46の種類、反応ガス40の選択や条件によって、エッチング選択比を自由に設定でき、等方的なエッチング、更にエッジ部分の傾斜角度のコントロール、選択比を1にして表面の平坦化を行える等の如く、変化に富んだ微細加工が可能である。

【0135】

しかも、触媒体46で生成された反応種（イオン、ラジカル等）を（直流＋高周波）電界で独立してコントロールし、効率良く基板に導けるので、反応ガスの利用効率が高く、処理速度を早め、生産性向上と反応ガス削減によるコストダウンを図れる。

【0136】

また、基板温度を低温化しても反応種の運動エネルギーが大きいために、大面積でのエッチングが可能であると共に、基板温度の低温化によって、スループット向上による生産性向上でのコストダウン、基板温度ムラの低減による膜厚及び膜質の均一性向上が可能となり、また大型で安価な絶縁基板（ガラス基板、耐熱性樹脂基板等）を使用でき、この点でもコストダウンが可能となる。しかも、上記した反応種の加速のための電極として、反応ガス供給用のシャワーヘッド42を兼用できるので、構造が簡略となる。シャワーヘッド42はまた、均一なガス吹出しが可能であるため、エッチングムラ又はアッシングムラが生じにくい。

30

【0137】

また、勿論のことであるが、プラズマの発生がないので、プラズマによるダメージやショート、紫外線損傷、金属のクロスコンタミネーション等がなく、プラズマエッチング法（反応性エッチング法）に比べ、はるかにシンプルで安価な装置が実現する。

40

【0138】

この場合、減圧下（例えば10⁻³～数Torr）又は常圧下で操作を行なえるが、減圧タイプよりも常圧タイプの方がよりシンプルで安価な装置が実現する。そして、常圧タイプでも上記の電界を加えるので、高選択性のエッチングを行える。この場合も、減圧タイプよりも常圧タイプの方がスループットが大であり、生産性が高く、コストダウンが可能である。

【0139】

減圧タイプの場合は、（直流＋高周波）電圧は真空度（反応ガス流量）や反応ガス種類等

50

によって左右されるが、いずれにしても、グロー放電開始電圧以下の任意の電圧に調整する必要がある。常圧タイプの場合は、反応ガス及び反応種の流れが基板上の膜の膜質に悪影響を及ぼさないように、基板上に排ガス流が接しないように排気を調整することが望ましい。

【0140】

上記のエッチングにおいて、触媒体46による副射熱のために、基板温度は上昇するが、上記したように、必要に応じて温度調節装置、例えば基板加熱用ヒーター51（又は基板冷却用の冷媒供給手段）を設置してよい。また、触媒体46はコイル状（これ以外にメッシュ、ワイヤー、多孔板状もよい）としているが、更にガス流方向に複数段（例えば2～3段）として、ガスとの接触面積を増やすのがよい。なお、このエッチングにおいて、基板1をサセプタ45の下面においてシャワーヘッド42の上方に配しているの
10

【0141】

更に、本実施の形態において、上記のRF/DCバイアス触媒エッチングを行なった後に、図4に示したと同様に、基板1を室44外に取り出し、 CF_4 、 C_2F_6 等の反応ガス57を導入し（真空度は 10^{-2} ～数Torr）、基板1のサセプタ45と対向電極であるシャワーヘッド42との間に高周波電圧58（又は直流電圧）を印加してプラズマ放電を生じさせ、これによって室44内をクリーニングすることができる。この場合のプラズマ発生電圧は1kV以上、例えば2～3kWで1.5～2.0kVとする。
20

【0142】

なお、本実施の形態においても、上述した第1の参考例で述べたと同様に、DCバイアス触媒エッチング法の代わりにRF/DCバイアス触媒エッチング法をMOSFTの製造や液晶表示装置（LCD）のFT基板の製造に適用することができる。

【0143】

また、図25において、整合回路114の前位に、一点鎖線で示すようにスイッチ116を設け、これをオンすることにより、上記のRF/DCバイアス触媒エッチング法を実施することができる。また、スイッチ116をオフとすれば、直流電源49のみを作動させる上述の第1の参考例のDCバイアス触媒エッチング法を実施することができる。
30

【0144】

第2の実施の形態

図27について、本発明の第2の実施の形態を説明する。

【0145】

本実施の形態では、上述した第1の実施の形態のRF/DCバイアス触媒エッチング法及びその装置において、図27に示すように、基板1又はサセプタ45の近傍に荷電粒子又はイオン（例えばエレクトロン）シャワー100を配設していることが特徴的である。従って、上述した第1の実施の形態による作用効果に加えて、次の優れた作用効果が得られる。
40

【0146】

即ち、上述した多結晶シリコン膜等のエッチング時又はエッチング中に触媒体46の触媒作用で反応ガス中にイオンが発生し、これにより基板1がチャージアップしてエッチングムラを生じることがあるが、例えば上記のエレクトロンシャワー100から照射される電子によって基板1上にチャージを中和し、そのチャージアップを十分に防止することができる。特に、基板1が絶縁物からなっていると、電荷を蓄積し易いため、エレクトロンシャワー100の使用は効果的である。

【0147】

なお、上記の第1の実施の形態において、第3の参考例～第6の参考例で述べたと同様に、加速用のメッシュ電極101や通気孔102付きサセプタ45を設けると、同様の作用効果が得られる。
50

【 0 1 4 8 】

第 3 の実施の形態

図 2 8 について、本発明の第 3 の実施の形態を説明する。

【 0 1 4 9 】

上述した各実施の形態では、基板 1 をシャワーヘッド 4 2 の上方に配したが、本実施の形態では、基板 1 をシャワーヘッド 4 2 の下方に配している点のみが異なり、他の構成や、操作方法は同様である。従って、基本的には、上述した第 9 の実施の形態と同様の作用効果が得られる。

【 0 1 5 0 】

具体的な構成例としては、常圧タイプが挙げられ、図 2 1 ~ 図 2 4 に示した如き構成のエッチング装置に適用してよい。

【 0 1 5 1 】

第 4 の実施の形態

図 2 9 について、本発明の第 4 の実施の形態を説明する。

【 0 1 5 2 】

< A C / D C バイアス触媒エッチング法とその装置 >

本実施の形態では、 CF_4 ガス等の反応ガスを加熱された触媒体に接触させ、これによって生成した反応種又はその前駆体にグロー放電開始電圧以下の電界を作用させて運動エネルギーを与え、絶縁基板上の多結晶シリコン等の所定の膜を気相エッチングするに際し、基板と対向電極との間にグロー放電開始電圧以下であって直流電圧に低周波電圧を重畳させた電圧（パッシェンの法則で決まる 1 k V 以下の電圧）を印加し、前記反応種又はその前駆体を基板の側へ指向させると共に、電界変化での運動エネルギーを与える。以下、本実施の形態によるエッチング法を A C / D C バイアス触媒エッチング法と称する。

【 0 1 5 3 】

この A C / D C バイアス触媒エッチング法は、上述した第 9 の実施の形態において図 2 9 に示す如く高周波電源 1 1 5 に代えて低周波電源 1 2 5 を用い、他は同様の構成のエッチング装置を用いて実施される。

【 0 1 5 4 】

即ち、シャワーヘッド 4 2 は加速電極として、導管 4 1 を介して（周波数によっては上述のロウパスフィルタ 1 1 3 は省略可）可変の直流電源（1 k V 以下、例えば 5 0 0 V）4 9 の正極側に接続され、また整合回路 1 1 4 を介して低周波電源 1 2 5（1 0 0 ~ 2 0 0 V_{P-P}）及び 1 M H z 以下、例えば 1 5 0 V_{P-P}、2 6 k H z）に接続され、サセプタ 4 5（従って、基板 1）との間に 1 k V 以下の低周波電圧重畳の直流バイアス電圧が印加されるようになっている。

【 0 1 5 5 】

こうして、プラズマを発生することなく、反応種（イオン、ラジカル等）に対し、触媒体 4 6 の触媒作用とその熱エネルギーに（直流 + 低周波）電界による電界変化を伴う加速エネルギーを加えた指向性の運動エネルギーを与えるので、反応ガスを効率良く反応種に変えて、（直流 + 低周波）電界により基板 1 上の膜を均一にエッチングすることができる。その他、上述した第 1 の実施の形態と同様の作用効果が得られる。

【 0 1 5 6 】

なお、本実施の形態において、上記の A C / D C バイアス触媒エッチングを行なった後に、図 4 に示したと同様に、基板 1 を室 4 4 外に取り出し、 CF_4 、 C_2F_6 等の反応ガス 5 7 を導入し（真空度は 10^{-2} ~ 数 T o r r）、基板 1 のサセプタ 4 5 と対向電極であるシャワーヘッド 4 2 との間に高周波電圧 5 8（又は直流電圧）を印加してプラズマ放電を生じさせ、これによって室 4 4 内をクリーニングすることができる。この場合のプラズマ発生電圧は 1 k V 以上、例えば 2 ~ 3 k W で 1 . 5 ~ 2 . 0 k V とする。

【 0 1 5 7 】

なお、本実施の形態においても、上述した第 1 の参考例で述べたと同様に、D C バイアス触媒エッチング法の代わりに A C / D C バイアス触媒エッチング法を M O S T F T の製

10

20

30

40

50

造や液晶表示装置（LCD）の製造に適用することができる。

【0158】

第5の実施の形態

図30について、本発明の第5の実施の形態を説明する。

【0159】

本実施の形態では、上述した各実施の形態において、使用する反応ガスを種々に変えて、対応する各種の薄膜をエッチング又はアッシングするものである。ここでは、上述したRF/DCバイアス、AC/DCバイアスのいずれの触媒エッチング又はアッシング法も適用可能である。この時、反応ガスの希釈ガス又はキャリアガスとしては、He、Ne、Ar、N₂又はこれらの組み合わせ等の不活性ガスを使用する。

10

【0160】

また、図31は、上述したCVDにより成膜する際に用いる原料ガス種と、対応する各種の薄膜を示している。

【0161】

以上に述べた本発明の実施の形態は、本発明の技術的思想に基づいて種々変形が可能である。

【0162】

例えば、上述したエッチング又はアッシング条件や装置構成、使用する反応ガスと被加工材料の種類などは様々に変更してよい。

【0163】

また、上述したチャージアップ防止のためのエレクトロンシャワーに代えて、他の負電荷の粒子も照射でき、或いはチャージアップの極性によってはプロトンなどの正電荷の粒子を照射してもよい。

20

【0164】

また、上述の第1及び第4の実施の形態においても、上述の第3～第8の参考例で述べた電界印加手段を採用することができる。電界印加手段は、高周波又は低周波の交流電界のみを形成するものであってよい（但し、高周波又は低周波の交流電圧の絶対値はグロー放電開始電圧以下とする）。絶対値がグロー放電開始電圧以下であれば、直流に高周波電圧と低周波電圧とを重畳させた電圧を印加してもよく、低周波電圧と高周波電圧とを重畳させた電圧を印加してもよい。なお、本発明によるエッチング又はアッシングの対象は、

30

【0165】

【発明の作用効果】

本発明によれば、反応ガスを加熱された触媒体に接触させ、これによって生成した反応種又はその前駆体にグロー放電開始電圧以下の、直流電圧に交流電圧を重畳させた電圧、又は絶対値がグロー放電開始電圧以下の交流電圧を印加することによる電界を作用させて運動エネルギーを与え、基体又は基体上の所定の膜を気相エッチング又はアッシングしているので、次に示すような顕著な作用効果が得られる。

【0166】

（1）反応種又はその前駆体に対し、触媒体の触媒作用とその熱エネルギーに加えて上記電圧による加速電圧を与えるため、運動エネルギーが大きくなって基体上に効率良く導け、化学反応及び基体への衝突等によりエッチング又はアッシングが進行する。このために、あたかも反応性イオンエッチングと同じような高い異方性エッチングとなるので、低ダメージで紫外線損傷なしにパターンエッチング又はアッシングを行うことができる。従って、従来の反応性エッチングの欠点をカバーし、垂直に入射してくるイオンの衝撃により、高い異方性エッチングが可能となることから、高精細な微細加工、例えば、多結晶Siの選択エッチング、Si上のSiO₂の選択エッチング、スパッタ効果によるAl合金のエッチング、Al上のAl₂O₃の除去、更には銅や高融点金属のエッチング、高ドーズのイオン注入後のレジスト変質層の除去を容易かつ良好に行える。

40

【0167】

50

(2) 印加する加速電圧(AC/DC、RF/DC等)の種類と値、触媒体の加熱温度、触媒体の種類、反応ガスの選択や条件によって、エッチング選択比を自由に設定でき、高選択比又は等方的なエッチング、更にエッジ部分の傾斜角度のコントロール、選択比を1にして表面の平坦化を行える等の如く、変化に富んだ微細加工が可能である。

【0168】

(3) プラズマの発生がないので、プラズマによるダメージやショート、紫外線損傷、金属のクロスコンタミネーション等がない。

【0169】

(4) 触媒体で生成された反応種(イオン、ラジカル等)をRF/DC、AC/DC等の任意の電界で独立してコントロールし、効率良く基体上に導けるので、反応ガスの利用効率が高く、処理速度を早めて生産性向上と反応ガス削減によるコストダウンを図れる。

【0170】

(5) プラズマによる反応性エッチングに比べ、はるかにシンプルで安価な装置が実現する。この場合、減圧下又は常圧下で操作を行なえるが、減圧タイプよりも常圧タイプの方がよりシンプルで安価な装置が実現する。

【0171】

(6) 反応種の運動エネルギーが大きいために、大面積での処理が可能になると共に、基体温度を低温化しても処理が可能となり、大型で安価な絶縁基板(ガラス基板、耐熱性樹脂基板等)を使用でき、この点でもコストダウンが可能となる。そして、更なる基板の低温化により、スループット向上による生産性向上でのコストダウン、基板温度ムラ低減による膜厚及び膜質の均一性向上が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の第1の参考例によるDCバイアス触媒エッチング装置の概略断面図である。

【図2】 同、触媒エッチング装置のエッチング時の概略断面図である。

【図3】 同、触媒エッチング装置のより詳細な概略断面図である。

【図4】 同、触媒エッチング装置のクリーニング時の概略断面図である。

【図5】 同、DCバイアス触媒CVD装置の概略断面図である。

【図6】 同、DCバイアス触媒CVD装置のCVD時の概略断面図である。

【図7】 バイアス触媒エッチング、バイアス触媒アッシング、バイアス触媒CVDを順次行うときの工程を示す概略断面図である。

【図8】 同、触媒CVD装置の概略断面図である。

【図9】 同、触媒エッチング装置を用いたMOSTFTの製造プロセスを工程順に示す断面図である。

【図10】 同、触媒エッチング装置を用いたMOSTFTの製造プロセスを工程順に示す断面図である。

【図11】 同、触媒エッチング装置を用いたMOSTFTの製造プロセスを工程順に示す断面図である。

【図12】 同、触媒エッチング装置を用いたLCDの製造プロセスを工程順に示す断面図である。

【図13】 同、触媒エッチング装置を用いたLCDの製造プロセスを工程順に示す断面図である。

【図14】 同、触媒エッチング装置を用いたLCDの製造プロセスを工程順に示す断面図である。

【図15】 本発明の第2の参考例によるDCバイアス触媒エッチング装置の要部の概略断面図である。

【図16】 本発明の第3の参考例によるDCバイアス触媒エッチング装置の要部の概略断面図である。

【図17】 本発明の第4の参考例によるDCバイアス触媒エッチング装置の要部の概略断面図である。

10

20

30

40

50

【図 18】 本発明の第 5 の参考例による DC バイアス触媒エッチング装置に用いる加速電極の概略斜視図である。

【図 19】 本発明の第 6 の参考例による DC バイアス触媒エッチング装置の要部の概略断面図である。

【図 20】 本発明の第 7 の参考例による DC バイアス触媒エッチング装置の要部の概略断面図である。

【図 21】 同、他の DC バイアス触媒エッチング装置の要部の概略断面図である。

【図 22】 同、他の DC バイアス触媒エッチング装置の概略断面図である。

【図 23】 同、他の DC バイアス触媒エッチング装置の概略断面図である。

【図 24】 本発明の第 8 の参考例による DC バイアス触媒エッチング装置の要部の概略平面図である。

10

【図 25】 本発明の第 1 の実施の形態による RF / DC バイアス触媒エッチング装置の概略断面図である。

【図 26】 同、触媒エッチング装置のエッチング時の概略断面図である。

【図 27】 本発明の第 2 の実施の形態による RF / DC バイアス触媒エッチング装置の要部の概略断面図である。

【図 28】 本発明の第 3 の実施の形態による RF / DC バイアス触媒エッチング装置の要部の概略断面図である。

【図 29】 本発明の第 4 の実施の形態による AC / DC バイアス触媒エッチング装置の概略断面図である。

20

【図 30】 本発明の第 5 の実施の形態による RF / DC 又は AC / DC バイアス触媒エッチング又はアッシングにおける各種反応ガスと被加工膜との組み合わせを示す図である。

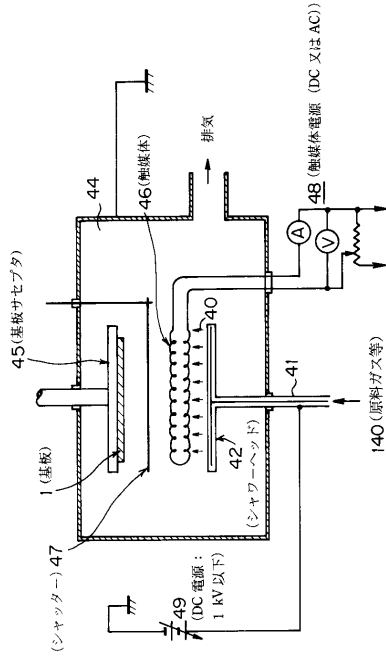
【図 31】 同、CVD による薄膜の成膜に用いる原料ガスと薄膜との組み合わせを示す図である。

【符号の説明】

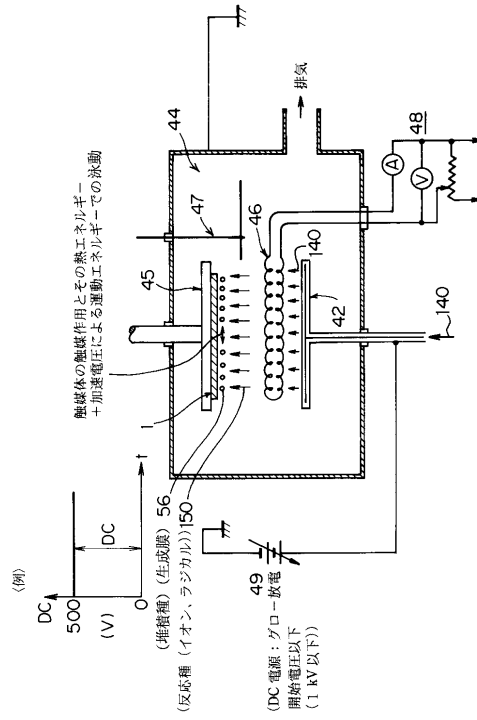
1 ... ガラスなどの基板、40 ... 反応ガス、41 ... 導管、
 42 ... シャワーヘッド、44 ... 気相エッチング室、45 ... サセプタ、
 46 ... 触媒体、47 ... シャッター、48 ... 触媒体電源、49 ... DC 電源、
 56 ... 薄膜、58、115 ... 高周波電源、100 ... エレクトロンシャワー、
 101、101a、101b ... メッシュ電極、113 ... ロウパスフィルタ、
 114 ... 整合回路、125 ... 低周波電源

30

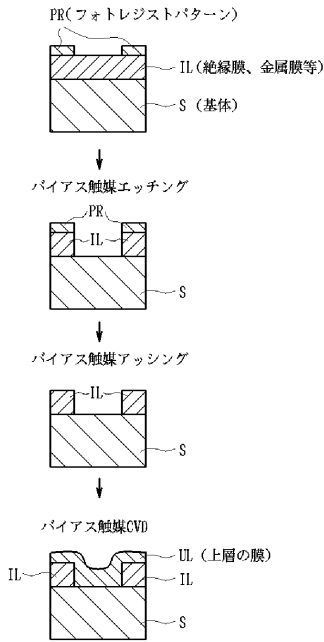
【図5】



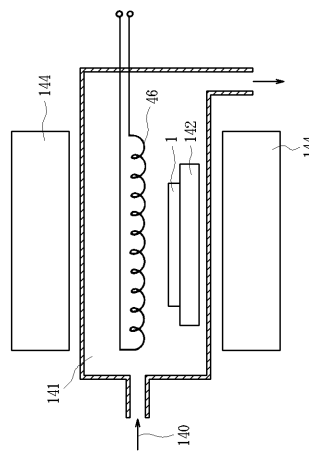
【図6】



【図7】

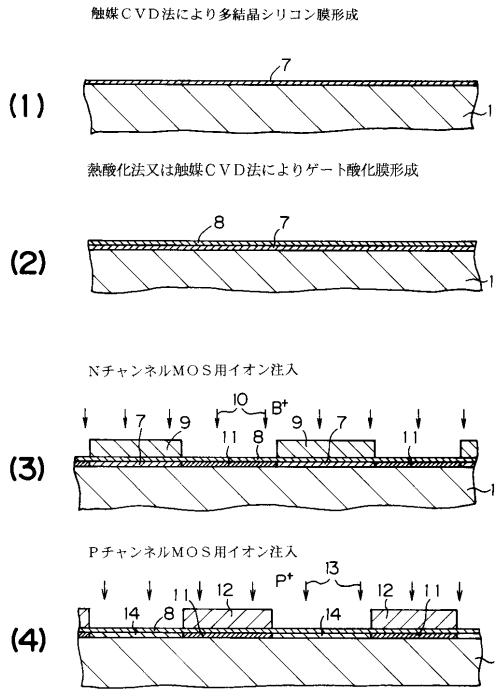


【図8】



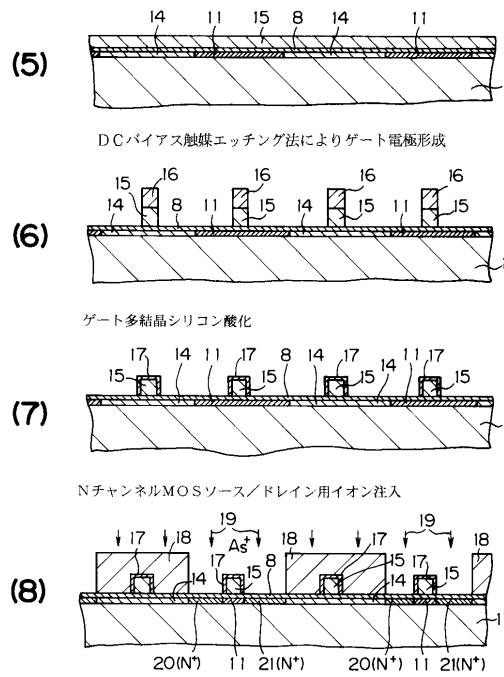
【図9】

MOSFETの製造プロセスフロー

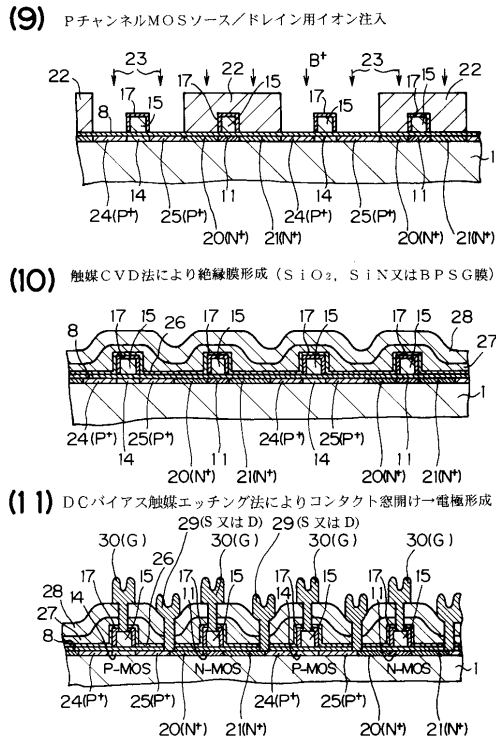


【図10】

触媒CVD法によりゲート電極用多結晶シリコン膜形成

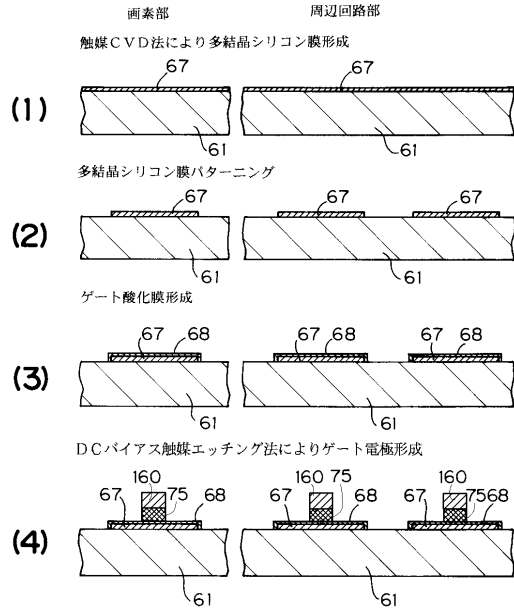


【図11】

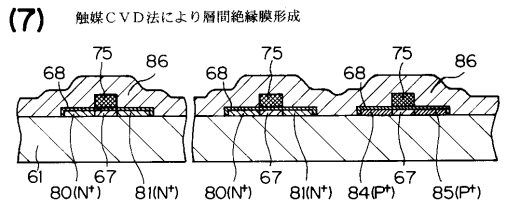
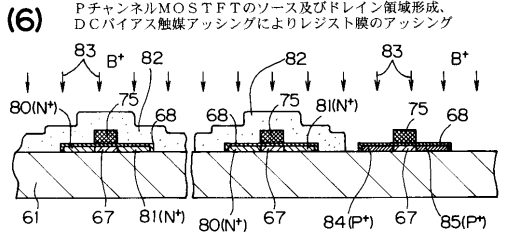
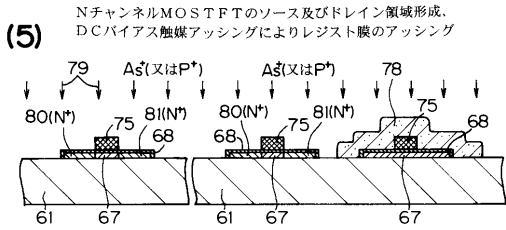


【図12】

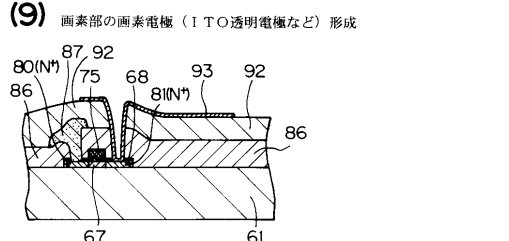
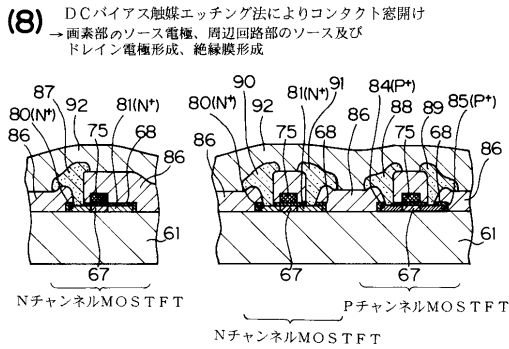
LCDの製造プロセスフロー



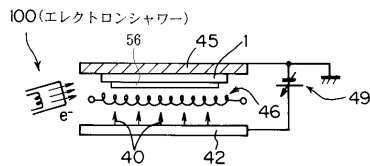
【図13】



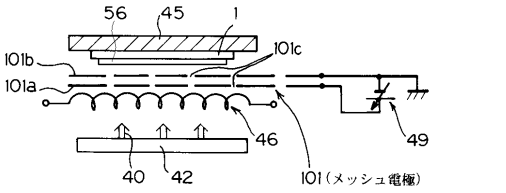
【図14】



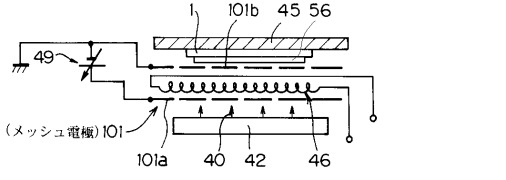
【図15】



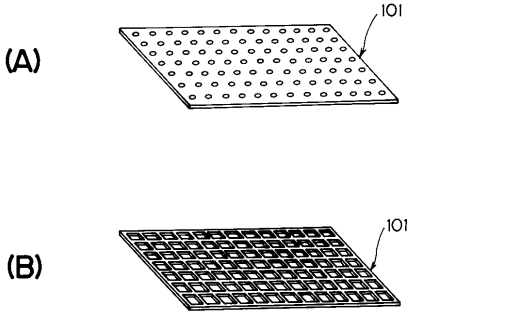
【図16】



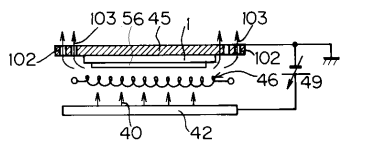
【図17】



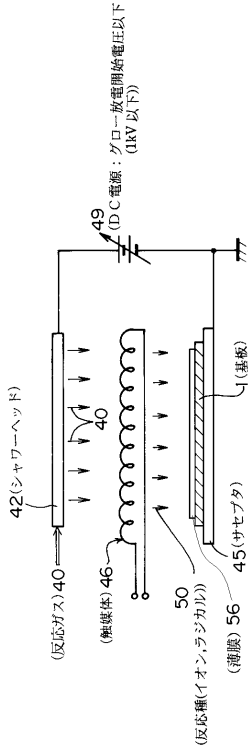
【図18】



【図19】

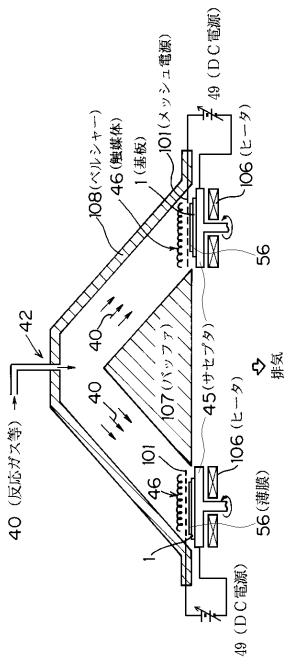


【図20】

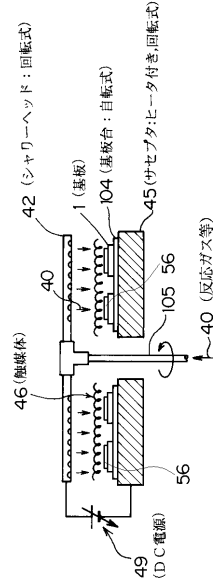


触媒体の触媒作用とその熱エネルギー+加速電圧による運動エネルギーでの高選択比の異方性エッチング

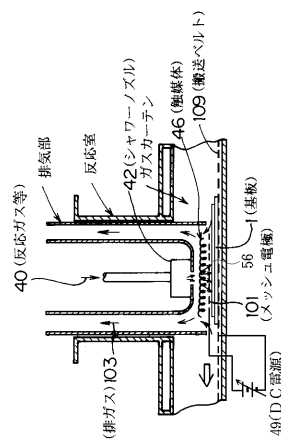
【図22】



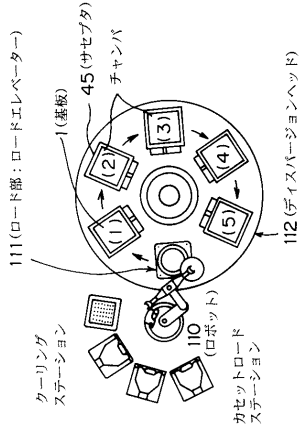
【図21】



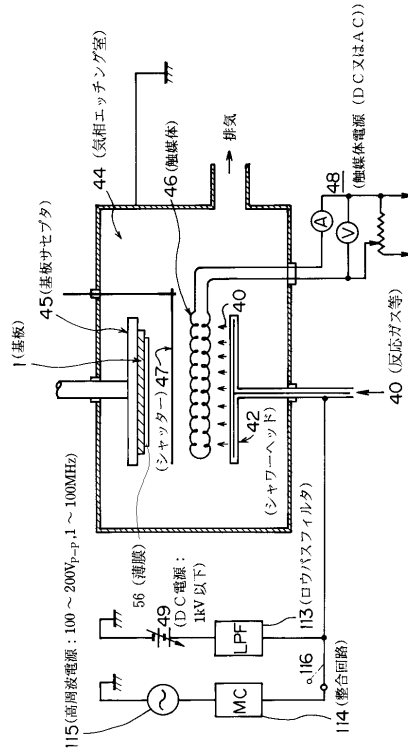
【図23】



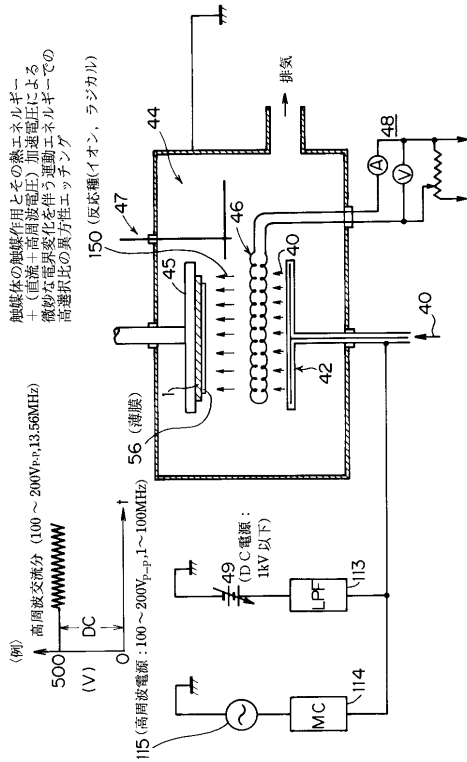
【図24】



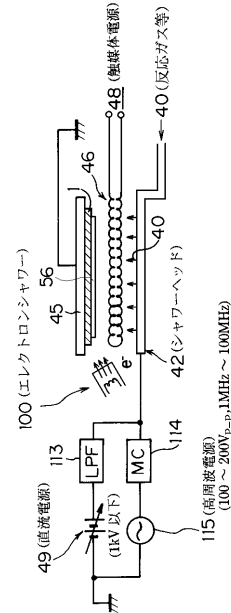
【図25】



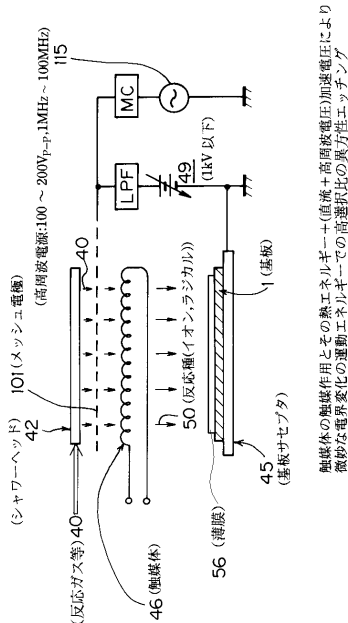
【図26】



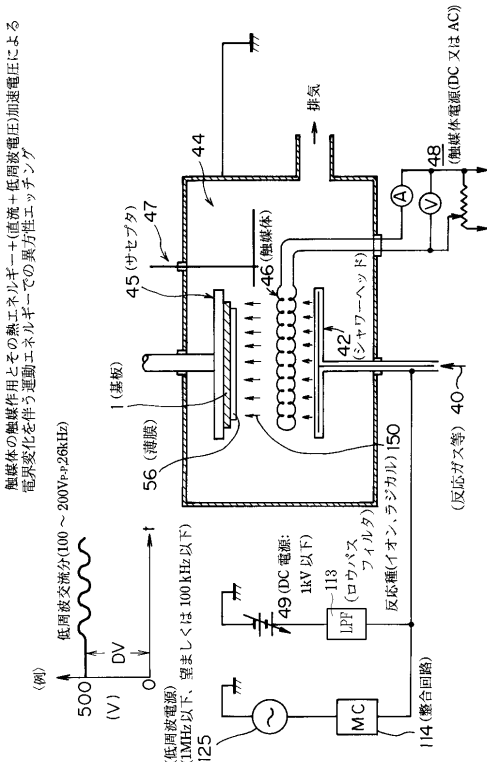
【図27】



【 図 28 】



【 図 29 】



【 図 30 】

反応ガスと被加工材料の組み合わせ

薄膜材料	エッチングガスの種類
① Si 多結晶 Si アモルファス Si	CF ₄ , C ₂ F ₆ , C ₃ F ₈ , CF ₄ +O ₂ , CCl ₂ F ₂ , CCl ₄ , PCl ₃ , CBrF ₃ , SF ₆ , NF ₃ , XeF ₂ , F ₂ , (SiF ₄ PO ₂)ClF ₃ , CF ₃ Cl, CF ₂ Cl ₂ , CCl ₃ , CF ₃ Br, C ₂ F ₅ Cl, C ₂ F ₄ Cl ₂ , (CF ₃ , C ₂ F ₅ , SiF ₄ , CF ₃ Br)+CCl ₂ Br ₂ , Cl ₂ (+H ₂), SiCl ₄ , Br ₂ , Cl ₂ +Ar, HBr, HI.
② Si ₃ N ₄	CF ₄ , CF ₄ +O ₂ , C ₂ F ₆ , C ₃ F ₈ , CHF ₃ (+N ₂ , O ₂), C-C ₂ F ₄ , (CF ₄ , C ₂ F ₆ , C ₃ F ₈)+(H ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ F ₄).
③ Mo	CF ₄ , CF ₄ +O ₂ , CF ₃ Br, CCl ₂ F ₂ , CCl ₄ (+O ₂), SF ₆ .
④ W, Ta	CF ₄ , CF ₄ +O ₂ .
⑤ Ti	CF ₄ (+O ₂), C ₂ F ₆ , CF ₃ Br+O ₂ .
⑥ Cr ₂ O ₃	Cl ₂ +Ar, CCl ₄ +Ar.
⑦ Al	CCl ₄ +O ₂ , CCl ₄ +Ar, BCl ₃ , SiCl ₄ , BBr ₃ , PCl ₃ , Cl ₂ , CHCl ₃ +Cl ₂ +He, (CCl ₄ , BCl ₃ , SiCl ₄)+Cl ₂ , HCl, Br ₂ , CCl ₂ F ₂ .
⑧ GaAs	CCl ₂ F ₂ , CHClF ₂ .
⑨ Cu	CCl ₄ , CCl ₄ +AlCl ₃ , SiCl ₄ , Cl ₂ , N ₂ .
⑩ SiO ₂	CF ₂ Cl, C ₂ F ₅ Cl, C ₂ F ₆ , CF ₄ , CF ₄ +O ₂ , C ₃ F ₈ , CHF ₃ .
⑪ フォトリソ	O ₂ , CF ₄ (又はC ₂ F ₆)+O ₂ , N ₂ +O ₂ .
⑫ ITO (Indium tin oxide)	(CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄)+H ₂

※上記において、希釈用ガス又はキャリアガスとしては、He, Ne, Ar, N₂等の不活性ガスを使用

【 図 31 】

原料ガスと生成膜の組み合わせ

生成膜	原料ガス
① Si 又は 多結晶 Si	SiH ₄ , SiHCl ₃ , SiH ₂ Cl ₂ , SiCl ₄ , Si ₂ H ₆ .
② SiO ₂	SiH ₄ , SiHCl ₃ , SiH ₂ Cl ₂ , SiCl ₄ , SiBr ₄ , SiI ₄ , SiF ₄ , Si(OC ₂ H ₅) ₄ , Si(OC ₂ H ₅) ₃ , (C ₂ H ₅) ₂ Si(OC ₂ H ₅) ₂ , C ₆ H ₅ Si(OC ₂ H ₅) ₃ , (CH ₃) ₂ Si(OC ₂ H ₅) ₂ 及び O ₂ , NO, N ₂ O, NO ₂ , CO ₂ +H ₂ , H ₂ O.
③ BPSG, BSG, PSG 又は AsSG	②の原料ガスに下記のガスを混入。 PH ₃ , B ₂ H ₆ , AsH ₃ , PO(OCH ₃) ₃ , B(OCH ₃) ₃ , B(OCH ₂ H) ₂ .
④ SiN _x	SiH ₄ , SiH ₂ , SiHCl ₃ , SiH ₂ Cl ₂ , SiH ₃ Cl, SiCl ₄ , SiBr ₄ などに NH ₃ , N ₂ H ₄ , N ₂ を混入。 キャリアガスとしては、Ar, He等。
⑤ SiO _x N _y	②, ④の原料ガスと同じ。
⑥ Al	AlCl ₃ , Al(CH ₃) ₃ (TMA), Al(C ₂ H ₅) ₃ (TEA), Al(OC ₂ H ₅) ₃ , 還元ガスとして H ₂ .
⑦ Al ₂ O _{3-x}	⑥の原料ガスに、CO ₂ +H ₂ , O ₂ , H ₂ Oを加える。
⑧ In ₂ O ₃	In(CH ₃) ₃ (TMI), In(C ₂ H ₅) ₃ (TEI)及び O ₂ , H ₂ O, CO ₂ .
⑨ 高融点金属	フッ化物(MoF ₆ , WF ₆), 塩化物(MoCl ₅ , WCl ₆ , TaCl ₅ , TiCl ₄ , ZrCl ₄), 有機化合物(Ta(OC ₂ H ₅) ₅ , (PtCl ₂) ₂ (CO) ₂ , W(CO) ₆ , Mo(CO) ₆).
⑩ シリサイド	⑥の原料ガスにSiH ₄ , Si ₂ H ₆ 等のシリ系ガスを混入。
⑪ TiN	TiCl ₄ +N ₂ (+NH ₃).
⑫ TiON	TiCl ₄ +N ₂ (+NH ₃)に O ₂ , N ₂ Oを加える。
⑬ Cu	4-メチルピロリジン銅(Cu(HFA))及び C(HFA) ₂ +H ₂ O ホロ化合物の材料としては他に、 Cu(DPM) ₂ , Cu(AcAc) ₂ , Cu(FOD) ₂ , Cu(PPM) ₂ , Cu(HFA)TMVS。
⑭ Al-Si 又は Al-Si-Cu	⑥の原料ガスに①又は⑨の原料ガスを加える。

* 触媒CVDの場合は、H₂, H₂+Ar, H₂+Ne, H₂+He等の、
H₂ガスをベースとした水素系キャリアガスに各原料ガスを添加。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平06-021027(JP,A)
特開平06-021025(JP,A)
特開昭62-171993(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 21/3065