(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4145963号
(P4145963)

(45)発行日　平成20年9月3日(2008.9.3)　(24)登録日　平成20年6月27日(2008.6.27)

(51)Int.Cl.		F I		
H01L 21/20	(2006.01)	H01L	21/20	
H01L 21/02	(2006.01)	H01L	27/12	R
H01L 27/12	(2006.01)	H01L	29/78	627G
H01L 21/336	(2006.01)			
H01L 29/786	(2006.01)			

請求項の数 3　(全 13 頁)

(21)出願番号　特願平6-319167
(22)出願日　平成6年11月28日(1994.11.28)
(65)公開番号　特開平7-211635
(43)公開日　平成7年8月11日(1995.8.11)
審査請求日　平成13年11月13日(2001.11.13)
(31)優先権主張番号　特願平5-339399
(32)優先日　平成5年12月2日(1993.12.2)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

前置審査

(73)特許権者　000153878
株式会社半導体エネルギー研究所
神奈川県厚木市長谷３９８番地
(74)代理人　100086368
弁理士　萩原　誠
(72)発明者　大谷　久
神奈川県厚木市長谷３９８番地　株式会社半導体エネルギー研究所内
(72)発明者　安達　広樹
神奈川県厚木市長谷３９８番地　株式会社半導体エネルギー研究所内
(72)発明者　宮永　昭治
神奈川県厚木市長谷３９８番地　株式会社半導体エネルギー研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】半導体装置作製方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
非晶質珪素膜の表面に選択的にレジストマスクを形成し、
前記レジストマスクが形成されない前記非晶質珪素膜表面に１０ｎｍ以下の厚さの酸化膜を形成し、
前記レジストマスクおよび前記酸化膜表面に前記非晶質珪素の結晶化を助長するニッケルを含有する酢酸ニッケルを塗布することにより、前記酸化膜を介して前記非晶質珪素膜に前記ニッケルを導入し、
前記レジストマスクを除去し、
前記非晶質珪素膜を加熱することにより、前記ニッケルを導入した領域から前記ニッケルが導入されなかった領域へと横方向に結晶成長を行うことを特徴とする半導体装置作製方法。
【請求項２】
請求項１において、前記非晶質珪素膜を加熱することにより形成された結晶性珪素膜は＜１１１＞軸方向に結晶成長していることを特徴とする半導体装置作製方法。
【請求項３】
請求項１又は請求項２において、前記酸化膜の厚さは２ｎｍ～５ｎｍであることを特徴とする半導体装置作製方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】

【産業上の利用分野】
本発明は結晶性を有する半導体を用いた半導体装置およびその作製方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
薄膜半導体を用いた薄膜トランジスタ（以下ＴＦＴ等）が知られている。このＴＦＴは、基板上に薄膜半導体を形成し、この薄膜半導体を用いて構成されるものである。このＴＦＴは、各種集積回路に利用されているが、特に電気光学装置特にアクティブマトリックス型の液晶表示装置の各画素の設けられたスイッチング素子、周辺回路部分に形成されるドライバー素子として注目されている。
【０００３】
ＴＦＴに利用される薄膜半導体としては、非晶質珪素膜を用いることが簡便であるが、その電気的特性が低いという問題がある。ＴＦＴの特性向上を得るためには、結晶性を有するシリコン薄膜を利用するばよい。結晶性を有するシリコン膜は、多結晶シリコン、ポリシリコン、微結晶シリコン等と称されている。この結晶性を有するシリコン膜を得るためには、まず非晶質珪素膜を形成し、しかる後に加熱によって結晶化さればよい。
【０００４】
しかしながら、加熱による結晶化は、加熱温度が６００℃以上の温度で１０時間以上の時間を掛けることが必要であり、基板としてガラス基板を用いることが困難であるという問題がある。例えばアクティブ型の液晶表示装置に用いられるコーニング７０５９ガラスはガラス歪点が５９３℃であり、基板の大面積化を考慮した場合、６００℃以上の加熱には問題がある。
【０００５】
〔発明の背景〕
本発明者らの研究によれば、非晶質珪素膜の表面にニッケルやパラジウム、さらには鉛等の元素を微量に堆積させ、しかる後に加熱することで、５５０℃、４時間程度の処理時間で結晶化を行なえることが判明している。
【０００６】
上記のような微量な元素（結晶化を助長する触媒元素）を導入するには、プラズマ処理や蒸着、さらにはイオン注入を利用すればよい。プラズマ処理とは、平行平板型あるいは陽光柱型のプラズマＣＶＤ装置において、電極として触媒元素を含んだ材料を用い、窒素または水素等の雰囲気でプラズマを生じさせることによって非晶質珪素膜に触媒元素の添加を行なう方法である。
【０００７】
しかしながら、上記のような元素が半導体中に多量に存在していることは、これら半導体を用いた装置の信頼性や電気的安定性を阻害するものであり好ましいことではない。
【０００８】
即ち、上記のニッケル等の結晶化を助長する元素（触媒元素）は、非晶質珪素を結晶化させる際には必要であるが、結晶化した珪素中には極力含まれないようにすることが望ましい。この目的を達成するには、触媒元素として結晶性珪素中で不活性な傾向が強いものを選ぶと同時に、結晶化に必要な触媒元素の量を極力少なくし、最低限の量で結晶化を行なう必要がある。そしてそのためには、上記触媒元素の添加量を精密に制御して導入する必要がある。
【０００９】
また、ニッケルを触媒元素とした場合、非晶質珪素膜を成膜し、ニッケル添加をプラズマ処理法によって行ない結晶性珪素膜を作製し、その結晶化過程等を詳細に検討したところ以下の事項が判明した。
（１）プラズマ処理によってニッケルを非晶質珪素膜上に導入した場合、熱処理を行なう以前に既に、ニッケルは非晶質珪素膜中のかなりの深さの部分まで侵入している。
（２）結晶の初期核発生は、ニッケルを導入した表面から発生している。
（３）蒸着法でニッケルを非晶質珪素膜上に成膜した場合であっても、プラズマ処理を行

なった場合と同様に結晶化が起こる。
【００１０】
上記事項から、プラズマ処理によって導入されたニッケルが全て効果的に機能していないということが結論される。即ち、多量のニッケルが導入されても十分に機能していないニッケルが存在していると考えられる。このことから、ニッケルと珪素が接している点（面）が低温結晶化の際に機能していると考えられる。そして、可能な限りニッケルは微細に原子状に分散していることが必要であることが結論される。即ち、「必要なのは非晶質珪素膜の表面近傍に低温結晶化が可能な範囲内で可能な限り低濃度のニッケルが原子状で分散して導入されればよい」ということが結論される。
【００１１】
非晶質珪素膜の表面近傍のみに極微量のニッケルを導入する方法、言い換えるならば、非晶質珪素膜の表面近傍のみ結晶化を助長する触媒元素を極微量導入する方法としては、蒸着法を挙げることができるが、蒸着法は制御性が悪く、触媒元素の導入量を厳密に制御することが困難であるという問題がある。
【００１２】
また、上記のような結晶化を助長する触媒元素を導入した領域から触媒元素を導入しなかった領域に向かって、結晶成長が起こることが確認されている。このようにして結晶成長が行なわれた領域は、触媒元素の濃度が低いので半導体装置の活性層として用いることが極めて有用である。しかし、触媒元素を選択的に導入する方法が工業的に問題となる。
【００１３】
【発明が解決しようとする課題】
本発明は、触媒元素を用いた６００℃以下の熱処理による結晶性を有する薄膜珪素半導体の作製において、
（１）触媒元素の量を制御して導入し、その量を最小限の量とする。
（２）触媒元素を選択的に導入する方法とする。
（２）生産性の高い方法とする。
といった要求を満たすことを目的とする。
【００１４】
【課題を解決するための手段】
本発明は、上記目的を満足するために以下の手段を用いて結晶性を有した珪素膜を得る。その表面にレジストによってマスクパターンが形成された非晶質珪素膜に接して該非晶質珪素膜の結晶化を助長する触媒元素単体または前記触媒元素を含む化合物を保持させ、前記非晶質珪素膜に前記触媒元素単体または前記触媒元素を含む化合物が接した状態において、加熱処理を施し、前記非晶質珪素膜を結晶化させる。
具体的には、触媒元素を含む溶液をレジストによって所望のパターンが形成された非晶質珪素膜表面に塗布し、触媒元素の導入を行なうことによって、上記構成は実現される。
特に本発明においては、レジストによってパターンが形成された非晶質珪素膜の表面に接して触媒元素が導入されることが特徴である。
【００１５】
また本発明は、触媒元素の作用によって結晶化された結晶性珪素膜を用いて半導体装置のＰＮ、ＰＩ、ＮＩその他の電気的接合を少なくとも１つ有する活性領域を構成することを特徴とする。半導体装置としては、薄膜トランジスタ（ＴＦＴ）、ダイオード、光センサを挙げることができる。
【００１６】
本発明の構成を採用することによって以下に示すような基本的な有意性を得ることができる。
（ａ）溶液中における触媒元素濃度は、予め厳密に制御し結晶性をより高めかつその元素の量をより少なくすることが可能である。
（ｂ）溶液と非晶質珪素膜の表面とが接触していれば、触媒元素の非晶質珪素への導入量は、溶液中における触媒元素の濃度によって決まる。

（ｃ）非晶質珪素膜の表面に吸着する触媒元素が主に結晶化に寄与することとなるので、必要最小限度の濃度で触媒元素を導入できる。
（ｄ）レジストパターンを用いることで、触媒元素の選択的な導入を選択的に導入し、触媒元素の導入領域から横方向に結晶成長した領域を用いて半導体装置を形成することが容易となる。

【００１７】
非晶質珪素膜上に結晶化を助長する元素を含有させた溶液を塗布する方法としては、溶液として水溶液、有機溶媒溶液等を用いることができる。ここで含有とは、化合物として含ませるという意味と、単に分散させることにより含ませるという意味との両方を含む。これら溶液は中に添加する触媒元素を含んだ化合物との適合性、及び薄膜表面との接触角を考慮して決定することが望ましい。特にパターンが微細な場合、接触角が小さい材料を用いることにより、パターン内部まで均一な処理が可能となる。

【００１８】
触媒元素を含む溶媒としては、極性溶媒である水、アルコール、酸、アンモニアから選ばれたものを用いることができる。

【００１９】
触媒としてニッケルを用い、このニッケルを極性溶媒に含ませる場合、ニッケルはニッケル化合物として導入される。このニッケル化合物としては、代表的には臭化ニッケル、酢酸ニッケル、蓚酸ニッケル、炭酸ニッケル、塩化ニッケル、沃化ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、蟻酸ニッケル、ニッケルアセチルアセトネート、４－シクロヘキシル酪酸ニッケル、酸化ニッケル、水酸化ニッケルから選ばれたものが用いられる。

【００２０】
また触媒元素を含む溶媒として、無極性溶媒であるベンゼン、トルエン、キシレン、四塩化炭素、クロロホルム、エーテル、トリクロロエチレン、フロンから選ばれたものを用いることができる。尚、ここでいう極性、無極性とは厳密なダイポールモーメントの有無を意味するのではなく一般的な化学的性質に基づいたものである。

【００２１】
この場合はニッケルはニッケル化合物として導入される。このニッケル化合物としては代表的には、ニッケルアセチルアセトネート、２－エチルヘキサン酸ニッケルから選ばれたものを用いることができる。

【００２２】
また触媒元素を含有させた溶液に界面活性剤を添加することも有用である。これは、被塗布面に対する密着性を高め吸着性を制御するためである。この界面活性剤は予め被塗布面上に塗布するのでもよい。

【００２３】
触媒元素としてニッケル単体を用いる場合には、酸に溶かして溶液とする必要がある。

【００２４】
以上述べたのは、触媒元素であるニッケルが完全に溶解した溶液を用いる例であるが、ニッケルが完全に溶解していなくとも、ニッケル単体あるいはニッケルの化合物からなる粉末が分散媒中に均一に分散したエマルジョンの如き材料を用いてもよい。

【００２５】
なおこれらのことは、触媒元素としてニッケル以外の材料を用いた場合であっても同様である。

【００２６】
結晶化を助長する触媒元素としてニッケルを用い、このニッケルを含有させる溶液溶媒として水の如き極性溶媒を用いた場合において、非晶質珪素膜にこれら溶液を直接塗布すると、溶液が弾かれてしまうことがある。この場合は、１００Å以下の薄い酸化膜をまず形成し、その上に触媒元素を含有させた溶液を塗布することで、均一に溶液を塗布することができる。また、界面活性剤の如き材料を溶液中に添加する方法により濡れを改善する方法も有効である。

【００２７】
また、溶液として２－エチルヘキサン酸ニッケルのトルエン溶液の如き無極性溶媒を用いることで、非晶質珪素膜表面に直接塗布することができる。この場合にはレジスト塗布の際に使用されている密着剤の如き材料を予め塗布することは有効である。しかし塗布量が多過ぎる場合には逆に非晶質珪素中への触媒元素の添加を妨害してしまうために注意が必要である。
【００２８】
溶液に含ませる触媒元素の量は、その溶液の種類にも依存するが、概略の傾向としてはニッケル量として溶液に対して２００ｐｐｍ～１ｐｐｍ、好ましくは５０ｐｐｍ～１ｐｐｍ（重量換算）とすることが望ましい。これは、結晶化終了後における膜中のニッケル濃度や耐フッ酸性に鑑みて決められる値である。
【００２９】
非晶質珪素膜表面に形成されたレジストマスクを用いて、触媒元素を含んだ溶液を選択的に塗布することにより、結晶成長を選択的に行なうことができる。特にこの場合、溶液が塗布されなかった領域に向かって、溶液が塗布された領域から珪素膜の面に概略平行な方向に結晶成長を行なわすことができる。この珪素膜の面に概略平行な方向に結晶成長が行なわれた領域を本明細書中においては横方向に結晶成長した領域ということとする。
【００３０】
またこの横方向に結晶成長が行なわれた領域は、触媒元素の濃度が低いことが確かめられている。半導体装置の活性層領域として、結晶性珪素膜を利用することは有用であるが、活性層領域中における不純物の濃度は一般に低い方が好ましい。従って、上記横方向に結晶成長が行なわれた領域を用いて半導体装置の活性層領域を形成することはデバイス作製上有用である。
【００３１】
本発明においては、触媒元素としてニッケルを用いた場合に最も顕著な効果を得ることができるが、その他利用できる触媒元素の種類としては、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ｃｕ、Ａｇ、Ａｕ、Ｉｎ、Ｓｎ、Ｐｄ、Ｓｎ、Ｐｄ、Ｐ、Ａｓ、Ｓｂを利用することができる。また、VIII族元素、IIIb、IVb、Vb元素から選ばれた一種または複数種類の元素を利用することもできる。
【００３２】
触媒元素としてＦｅ（鉄）を用いる場合には、その化合物として鉄塩として知られている材料、例えば臭化第１鉄（$FeBr_2\ 6H_2O$）、臭化第２鉄（$FeBr_3\ 6H_2O$）、酢酸第２鉄（$Fe(C_2H_3O_2)_3xH_2O$）、塩化第１鉄（$FeCl_2\ 4H_2O$）、塩化第２鉄（$FeCl_3\ 6H_2O$）、フッ化第２鉄（$FeF_3\ 3H_2O$）、硝酸第２鉄（$Fe(NO_3)_3\ 9H_2O$）、リン酸第１鉄（$Fe_3(PO_4)_2\ 8H_2O$）、リン酸第２鉄（$FePO_4\ 2H_2O$）から選ばれたものを用いることができる。
【００３３】
触媒元素としてＣｏ（コバルト）を用いる場合には、その化合物としてコバルト塩として知られている材料、例えば臭化コバルト（$CoBr6H_2O$）、酢酸コバルト（$Co(C_2H_3O_2)_2\ 4H_2O$）、塩化コバルト（$CoCl_2\ 6H_2O$）、フッ化コバルト（$CoF_2\ xH_2O$）、硝酸コバルト（$Co(No_3)_2\ 6H_2O$）から選ばれたものを用いることができる。
【００３４】
触媒元素としてＲｕ（ルテニウム）を用いる場合には、その化合物としてルテニウム塩として知られている材料、例えば塩化ルテニウム（$RuCl_3\ H_2O$）を用いることができる。
【００３５】
触媒元素してＲｈ（ロジウム）を用いる場合には、その化合物としてロジウム塩として知られている材料、例えば塩化ロジウム（$RhCl_3\ 3H_2O$）を用いることができる。
【００３６】

触媒元素としてＰｄ（パラジウム）を用いる場合には、その化合物としてパラジウム塩として知られている材料、例えば塩化パラジウム（$PdCl_2$ $2H_2O$）を用いることができる。

【００３７】

触媒元素としてＯｓ（オスニウム）を用いる場合には、その化合物としてオスニウム塩として知られている材料、例えば塩化オスニウム（$OsCl_3$）を用いることができる。

【００３８】

触媒元素としてＩｒ（イリジウム）を用いる場合には、その化合物としてイリジウム塩として知られている材料、例えば三塩化イリジウム（$IrCl_3$ $3H_2O$）、四塩化イリジウム（$IrCl_4$）から選ばれた材料を用いることができる。

【００３９】

触媒元素としてＰｔ（白金）を用いる場合には、その化合物として白金塩として知られている材料、例えば塩化第二白金（$PtCl_4$ $5H_2O$）を用いることができる。

【００４０】

触媒元素としてＣｕ（銅）を用いる場合には、その化合物として酢酸第二銅（$Cu(CH_3COO)_2$）、塩化第二銅（$CuCl_2$ $2H_2O$）、硝酸第二銅（$Cu(NO_3)_2$ $3H_2O$）から選ばれた材料を用いることができる。

【００４１】

触媒元素として金を用いる場合には、その化合物として三塩化金（$AuCl_3$ xH_2O）、塩化金塩（$AuHCl_4$ $4H_2O$）、テトラクロロ金ナトリウム（$AuNaCl_4$ $2H_2O$）から選ばれた材料を用いることができる。

【００４２】

また、触媒元素の導入方法は、水溶液やアルコール等の溶液を用いることに限定されるものではなく、触媒元素を含んだ物質を広く用いることができる。例えば、触媒元素を含んだ金属化合物や酸化物を用いることができる。

【００４３】

【実施例】

〔実施例１〕

本実施例は、レジストマスクを用いて非晶質珪素膜表面上に所望のマスクパターンを形成し、このマスパターン上からニッケルを含んだ溶液を塗布することにより、非晶質珪素膜にニッケルを選択的に導入する例に関する。

【００４４】

図１に本実施例における作製工程の概略を示す。まず、ガラス基板（コーニング７０５９、１０ｃｍ角）上にマスクとなるレジストパターン２１を形成する。レジストはポジ型でもネガ型でもよい。

【００４５】

そして通常のフォトリソパターニング工程によって、必要とするパターンにレジストマスク２１をパーニングする。そして、酸素雰囲気中における紫外線の照射で薄い酸化珪素膜２０を成膜する。この酸化珪素膜２０の作製は、酸素雰囲気中でＵＶ光を５分間照射することによって行なわれる。なおこの酸化珪素膜２０の厚さは２０～５０Å程度と考えられる（図１（Ａ））。

【００４６】

この極薄の酸化珪素膜２０は、後の工程で塗布されるニッケルを含んだ溶液の非晶質珪素膜１２における濡れ性を改善するためのものである。

【００４７】

この状態において、１００ｐｐｍのニッケルを含有した酢酸塩溶液を５ｍｌ滴下（１０ｃｍ角基板の場合）する。またこの酢酸塩溶液には、界面活性剤を添加し、レジストのよって溶液が弾かれないようにする。この溶液の塗布は、スピナーで５０ｒｐｍで１０秒のスピンコートを行い、基板表面全体に均一な水膜を形成させる。さらにこの状態で、５分間保持した後スピナーを用いて２０００ｒｐｍ、６０秒のスピンドライを行う。なおこの保

持は、スピナー上において０～１５０ｒｐｍの回転をさせながら行なってもよい。（図１（Ｂ））

【００４８】

そして、レジストマスク２１を酸素アッシングによって除去し、選択的にニッケル元素が吸着した領域が形成される。なおレジストマスクの除去は、酸素中でのアニールによるものでもよい。

【００４９】

その後５５０度（窒素雰囲気）、４時間の加熱処理を施すことにより、非晶質珪素膜１２の結晶化を行う。この際、ニッケルが導入された部分２２の領域から２３で示されるように、ニッケルが導入されなった領域へと横方向に結晶成長が行われる。図１（Ｃ）において、２４がニッケルが直接導入され結晶化が行われた領域であり、２５が横方向に結晶化が行われた領域である。なお２５の領域は、概略〈１１１〉軸方向に結晶成長が行われていることが確認されている。

【００５０】

上記加熱処理による結晶化の工程の後に、レーザー光や強光の照射にいるアニールを行なうことは有用である。これは、結晶性珪素膜の結晶性をより高める効果がある。レーザー光としては、ＫｒＦエキシマレーザーやＸｅＣｌレーザーを用いればよい、また強光として赤外光を用いるのも有用である。赤外光は、ガラス基板には吸収されにくく、珪素に選択的に吸収されるので、おおきなアニール効果を得ることができる。

【００５１】

本実施例において、溶液濃度、保持時間を変化させることにより、ニッケルが直接導入された領域におけるニッケルの濃度を1×10^{16}atoms cm^{-3}～1×10^{19}atoms cm^{-3}の範囲で制御可能であり、同様に横成長領域の濃度をそれ以下に制御することが可能である。

【００５２】

本実施例で示したような方法によって形成された結晶珪素膜は、耐フッ酸性が良好であるという特徴がある。本発明者らによる知見によれば、ニッケルをプラズマ処理で導入し、結晶化させた結晶性珪素膜は、耐フッ酸性が低い。

【００５３】

例えば、結晶性珪素膜上にゲイト絶縁膜や層間絶縁膜として機能する酸化珪素膜を形成し、しかる後に電極の形成のために穴開け工程を経て、電極を形成をする作業が必要とされる場合がある。このような場合、酸化珪素膜をバッファフッ酸によって除去する工程が普通採用される。しかしながら、結晶性珪素膜の耐フッ酸性が低い場合、酸化珪素膜のみを取り除くことは困難であり、結晶性珪素膜をもエッチングしてしまうという問題がある。

【００５４】

しかしながら、結晶性珪素膜が耐フッ酸性を有している場合、酸化珪素膜と結晶性珪素膜のエンチッングレートの違い（選択比）を大きくとることができるので、酸化珪素膜のみを選択的の除去でき、作製工程上極めて有意なものとなる。

【００５５】

以上述べたように、横方向に結晶が成長した領域は触媒元素の濃度が小さく、しかも結晶性が良好であるので、この領域を半導体装置の活性領域として用いることは有用である。例えば、薄膜トランジスタのチャネル形成領域として利用することは極めて有用である。

【００５６】

〔実施例２〕

本実施例は、触媒元素であるニッケルを非水溶液であるアルコールに含有させ、非晶質珪素膜上に塗布する例である。本実施例では、ニッケルの化合物としてニッケルアセチルアセトネートを用い、該化合物をアルコールに含有させる。ニッケルの濃度は必要とする濃度になるようにすればよい。後の工程は、実施例１に示したのと同様である。

【００５７】

以下具体的な条件を説明する。まず、ニッケル化合物として、ニッケルアセチルアセトネ

ートを用意する。この物質は、アルコールに可溶であり、分解温度が低いため、結晶化工程における加熱の際に容易に分解させることができる。

【００５８】

また、アルコールとしてはエタノールを用いる。まずエタノールに前記のニッケルアセチルアセトネートをニッケルの量に換算して１００ｐｐｍになるように調整し、ニッケルを含有した溶液を作製する。

【００５９】

そしてこの溶液を所望のレジストパターンがフォトニースによって形成された非晶質珪素膜上に塗布する。ここでフォトニースを用いるのは、３００℃でベークしたフォトニースは、アルコールに溶解しないからである。なお、非晶質珪素膜は、酸化珪素の下地膜（２０００Å厚）が形成された１００ｍｍ角のガラス基板上に１０００Åの厚さでプラズマＣＶＤ法で形成したものである。

【００６０】

上記非晶質珪素膜上への溶液の塗布は、実施例１の水溶液を用いた場合より、少なくてすむ。これは、アルコールの接触角が水のそれよりも小さいことに起因する。ここでは、１００ｍｍ角の面積に対し、２ｍｌの滴下とする。

【００６１】

そして、この状態で５分間保持する。その後、スピナーを用い乾燥を行う。この際、スピナーは１５００ｒｐｍで１分間回転させる。この後、３５０℃、６０分の加熱を窒素雰囲気中で行い、ニッケル塩を分解させる。この過程でニッケルが非晶質珪素膜内に拡散し、非晶質珪素膜内に触媒元素であるニッケルが導入される。その後ヒドラジンによるウエットエッチングあるいはアッシングによりフォトニースよりなるマスクを除去する。そして５５０℃、４時間の加熱を行ない結晶化を行う。こうして結晶性を有する珪素膜を得る。

【００６２】

もちろん本実施例においても実施例１と同様に触媒元素が導入された領域から触媒元素が導入されなかった領域へと結晶成長が行なわれ、横方向に結晶成長した結晶性珪素領域が得られる。

【００６３】

〔実施例３〕

本実施例は、触媒元素であるニッケルを含んだ酸化膜をレジストパターンが形成された非晶質珪素膜上に形成することによって、触媒元素であるニッケル元素を選択的に導入する例である。

【００６４】

本実施例では、結晶化を助長する触媒元素を含有させたＯＣＤ溶液を用いて、非晶質珪素膜上に前記触媒元素を含んだ酸化膜を形成し、しかる後に加熱により結晶化させる例である。ＯＣＤ溶液とは、東京応化工業株式会社のOhka Diffusion Source のことであり、珪素化合物および添加物を有機溶剤に溶かした溶液である。この溶液は、塗布しベークすることによって簡単に酸化珪素膜を形成できる有用性がある。また不純物が添加された酸化珪素膜を容易に形成できる有用性がある。

【００６５】

本実施例においては、基板としてコーニング７０５９ガラスを用いる。またその大きさは１００ｍｍ×１００ｍｍとする。

【００６６】

まず、非晶質珪素膜をプラズマＣＶＤ法やＬＰＣＶＤ法によって１００～１５００Å形成する。ここでは、１０００Åの厚さに成膜する。

【００６７】

そして、汚れ及び自然酸化膜を取り除くためにフッ酸処理を行い、所望のレジストパターンを形成する。この際、ＯＣＤ溶液中に含まれる有機溶剤に対して耐性を有するレジスト材料を選択する必要がある。

【００６８】

その後触媒元素としてニッケルを含有する酸化膜を成膜する。この酸化膜は、以下のような原料を用いて作製したものである。この酸化膜は、図１に示す実施例１の場合の塗布された溶液１４の部分に形成される。

【００６９】

まずベースとして、東京応化製のＯＣＤ　Ｔｙｐｅ２　Ｓｉ５９０００を用い、このＯＣＤ溶液とニッケル(II)アセチルアセトネートを酢酸メチルに溶解したものとを混合し、SiO_2が２．０ｗｔ％、ニッケルが２００～２０００ｐｐｍとなるように調整した溶液を作製する。

【００７０】

この溶液を非晶質珪素膜の表面に１０ｍｌ滴下し、スピナーを用い、２０００ｒｐｍで１５秒スピンコートを行なう。そしてプリベークを１５０℃で３０分間行うことによって、ニッケルを含有した酸化珪素膜を約１３００Åの厚さに形成する。このプリベークの温度は、ニッケル化合物の分解温度に鑑みて決定すればよい。

【００７１】

そしてレジストを剥離液によって除去する。その後、加熱炉において、窒素雰囲気中において５５０度、４時間の加熱処理を行う。この結果、基板上に形成された結晶性を有する珪素薄膜を得ることができる。また同時にニッケルが導入された領域からニッケルが導入されなかった領域へと横方向への結晶成長が行なわれる。

【００７２】

上記の加熱処理は４５０度以上の温度で行うことができるが、温度が低いと加熱時間を長くしなけらばならず、生産効率が低下する。また、５５０度以上とすると基板として用いるガラス基板の耐熱性の問題が表面化してしまう。

【００７３】

ＯＣＤ溶液中におけるニッケル元素の濃度は、ＯＣＤ溶液中のSiO_2の濃度との相関で決定されるものであり、一義的に決まるものではない。また、結晶化の際の加熱温度および加熱時間によっても、ＯＣＤから形成された酸化珪素膜から結晶性珪素膜中へ拡散する量が異なるため、これらの因子も考慮した上でニッケル元素の濃度を決定する必要がある。

【００７４】

〔実施例４〕

本実施例においては、ニッケルを選択的に導入し、その部分から横方向（基板に平行な方向）に結晶成長した領域を用いて電子デバイスを形成する例を示す。このような構成を採用した場合、デバイスの活性層領域におけるニッケル濃度をさらに低くすることができ、デバイスの電気的安定性や信頼性の上から極めて好ましい構成とすることができる。

【００７５】

本実施例におけるニッケル元素の導入方法としては、実施例１～実施例３のいずれの方法によるものでもよい。

【００７６】

本実施例は、アクティブマトリクスの画素の制御に用いられるＴＦＴの作製工程に関するものである。図２に本実施例の作製工程を示す。まず、基板２０１を洗浄し、ＴＥＯＳ（テトラ・エトキシ・シラン）と酸素を原料ガスとしてプラズマＣＶＤ法によって厚さ２０００Åの酸化珪素の下地膜２０２を形成する。そして、プラズマＣＶＤ法によって、厚さ５００～１５００Å、例えば１０００Åの真性（Ｉ型）の非晶質珪素膜２０３を成膜する。次にレジストマスク２０５を形成する。こうして、非晶質珪素の露出した領域２０６を形成する。

【００７７】

そして実施例１に示した方法により結晶化を助長する触媒元素であるニッケル元素を含んだ溶液（ここでは酢酸塩溶液）塗布する。酢酸溶液中におけるニッケルの濃度は１００ｐｐｍである。その他、詳細な工程順序や条件は実施例１で示したものと同一である。この工程は、実施例２または実施例３に示した方法によるものであってもよい。

【００７８】
この後、窒素雰囲気下で５００～６２０℃、例えば５５０℃、４時間の加熱アニールを行い、珪素膜３０３の結晶化を行う。結晶化は、ニッケルと珪素膜が接触した領域２０６を出発点として、矢印で示されるように基板に対して平行な方向に結晶成長が進行する。図においては領域２０４はニッケルが直接導入されて結晶化した部分、領域２０３は横方向に結晶化した部分を示す。この２０３で示される横方向への結晶は、２５μｍ程度である。またその結晶成長方向は概略〈１１１〉軸方向であることが確認されている。（図２（Ａ））
【００７９】
次に、酸化珪素膜２０５を除去する。この際、領域２０６の表面に形成される酸化膜も同時に除去する。そして、珪素膜２０４をパターニング後、ドライエッチングして、島状の活性層領域２０８を形成する。この際、図２（Ａ）で２０６で示された領域は、ニッケルが直接導入された領域であり、ニッケルが高濃度に存在する領域である。また、結晶成長の先端にも、やはりニッケルが高濃度に存在することが確認されている。これらの領域では、その中間の領域に比較してニッケルの濃度が高いことが判明している。したがって、本実施例においては、活性層２０８において、これらのニッケル濃度の高い領域がチャネル形成領域と重ならないようにした。
【００８０】
その後、１００体積％の水蒸気を含む１０気圧、５００～６００℃の、代表的には５５０℃の雰囲気中において、１時間放置することによって、活性層（珪素膜）２０８の表面を酸化させ、酸化珪素膜２０９を形成する。酸化珪素膜の厚さは１０００Åとする。熱酸化によって酸化珪素膜２０９を形成したのち、基板を、アンモニア雰囲気（１気圧、１００％）、４００℃に保持させる。そして、この状態で基板に対して、波長０．６～４μｍ、例えば、０．８～１．４μｍにピークをもつ赤外光を３０～１８０秒照射し、酸化珪素膜２０９に対して窒化処理を施す。なおこの際、雰囲気に０．１～１０％のＨＣｌを混入してもよい。
【００８１】
赤外線の光源としてはハロゲンランプを用いる。赤外光の強度は、モニターの単結晶シリコンウェハー上の温度が９００～１２００℃の間にあるように調整する。具体的には、シリコンウェハーに埋め込んだ熱電対の温度をモニターして、これを赤外線の光源にフィードバックさせる。本実施例では、昇温は、一定で速度は５０～２００℃／秒、降温は自然冷却で２０～１００℃とする。この赤外光照射は、珪素膜を選択的に加熱することになるので、ガラス基板への加熱を最小限に抑えることができる。（図２（Ｂ））
【００８２】
引き続いて、スパッタリング法によって、厚さ３０００～８０００Å、例えば６０００Åのアルミニウム（０．０１～０．２％のスカンジウムを含む）を成膜する。そして、アルミニウム膜をパターニングして、ゲイト電極２１０を形成する。（図２（Ｃ））
【００８３】
さらに、このアルミニウムの電極の表面を陽極酸化して、表面に酸化物層２１１を形成する。この陽極酸化は、酒石酸が１～５％含まれたエチレングリコール溶液中で行う。得られる酸化物層２１１の厚さは２０００Åである。なお、この酸化物２１１は、後のイオンドーピング工程において、オフセットゲイト領域を形成する厚さとなるので、オフセットゲイト領域の長さを上記陽極酸化工程で決めることができる。（図２（Ｄ））
【００８４】
次に、イオンドーピング法（プラズマドーピング法とも言う）によって、活性層領域（ソース／ドレイン、チャネルを構成する）にゲイト電極部、すなわちゲイト電極２１０とその周囲の酸化層２１１をマスクとして、自己整合的にＮ導電型を付与する不純物（ここでは燐）を添加する。ドーピングガスとして、フォスフィン（PH_3）を用い、加速電圧を６０～９０ｋＶ、例えば８０ｋＶとする。ドーズ量は1×10^{15}～$8\times10^{15}cm^{-2}$、例えば、$4\times10^{15}cm^{-2}$とする。この結果、Ｎ型の不純物領域２１２と２１３を形成する

ことができる。図からも明らかなように不純物領域とゲイト電極とは距離ｘだけ放れたオフセット状態となる。このようなオフセット状態は、特にゲイト電極に逆電圧（ＮチャネルＴＦＴの場合はマイナス）を印加した際のリーク電流（オフ電流ともいう）を低減する上で有効である。特に、本実施例のようにアクティブマトリクスの画素を制御するＴＦＴにおいては良好な画像を得るために画素電極に蓄積された電荷が逃げないようにリーク電流が低いことが望まれるので、オフセットを設けることは有効である。

【００８５】

その後、レーザー光の照射によってアニールを行った。レーザー光としては、ＫｒＦエキシマレーザー（波長２４８ｎｍ、パルス幅２０ｎｓｅｃ）を用いるが、他のレーザーであってもよい。レーザー光の照射条件は、エネルギー密度が２００～４００ｍＪ／ｃｍ^2、例えば２５０ｍＪ／ｃｍ^{2}とし、一か所につき２～１０ショット、例えば2ショット照射した。このレーザー光の照射時に基板を２００～４５０℃程度に加熱することによって、効果を増大せしめてもよい。（図２（Ｅ））

【００８６】

続いて、厚さ６０００Åの酸化珪素膜２１４を層間絶縁物としてプラズマＣＶＤ法によって形成する。さらに、スピンコーティング法によって透明なポリイミド膜２１５を形成し、表面を平坦化する。このようにして形成された平面上にスパッタ法によって厚さ８００Åの透明導電性膜（ＩＴＯ膜）を成膜し、これをパターニングして画素電極２１６を形成する。

【００８７】

そして、層間絶縁物２１４、２１５にコンタクトホールを形成して、金属材料、例えば、窒化チタンとアルミニウムの多層膜によってＴＦＴの電極・配線２１７、２１８を形成する。最後に、１気圧の水素雰囲気で３５０℃、３０分のアニールを行い、ＴＦＴを有するアクティブマトリクスの画素回路を完成する。（図２（Ｆ））

【００８８】

【効果】

レジストを用いて選択的に触媒元素を導入し、低温で短時間で結晶化させた結晶性珪素膜を用いて、半導体装置を作製することで、生産性が高く、特性のよいデバイスを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

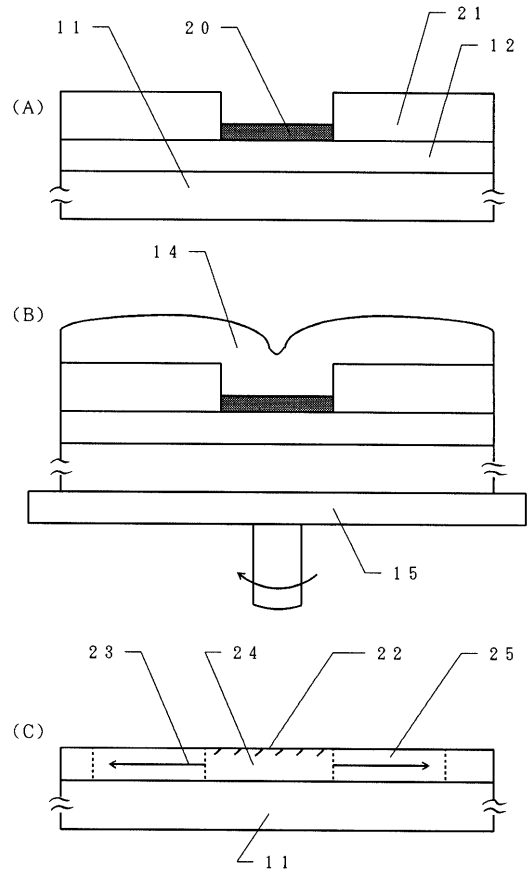
【図１】　実施例の作製工程を示す

【図２】　実施例の作製工程を示す。

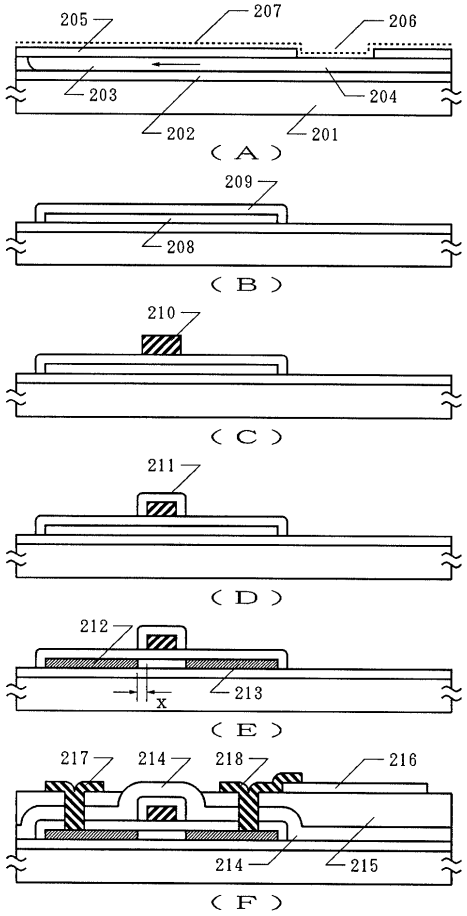
【符号の説明】

１１・・・・ガラス基板
１２・・・・非晶質珪素膜
１３・・・・酸化珪素膜
１４・・・・ニッケルを含有した酢酸溶液膜
１５・・・・ズピナー

【図１】


11
20
21
12
(A)
14
(B)
15
23
24
22
25
(C)
11

【図２】


205
207
206
203
204
202
201
(A)
209
208
(B)
210
(C)
211
(D)
212
213
x
(E)
217
214
218
216
214
215
(F)

フロントページの続き

(72)発明者　高山　徹
神奈川県厚木市長谷３９８番地　株式会社半導体エネルギー研究所内

審査官　加藤　浩一

(56)参考文献　特開平０３－２８０４２０（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－０６０２２０（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－１８２９４５（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－１４０９１５（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－０８５９３４（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－１０２０５３（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１６１６３４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
H01L 21/20
H01L 21/02
H01L 21/336
H01L 27/12
H01L 29/786