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

特許第3621151号

(P3621151)

(45)発行日　平成17年2月16日(2005.2.16)　(24)登録日　平成16年11月26日(2004.11.26)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
H01L 21/20	H01L	21/20	
H01L 21/268	H01L	21/268	Z
H01L 21/324	H01L	21/324	Z
H01L 21/336	H01L	27/12	R
H01L 27/12	H01L	29/78	627G

請求項の数 15　(全 29 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平7-128921
(22)出願日　平成7年4月28日(1995.4.28)
(65)公開番号　特開平8-69968
(43)公開日　平成8年3月12日(1996.3.12)
審査請求日　平成14年4月25日(2002.4.25)
(31)優先権主張番号　特願平6-145575
(32)優先日　平成6年6月2日(1994.6.2)
(33)優先権主張国　日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願平6-165930
(32)優先日　平成6年6月23日(1994.6.23)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(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
(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　福永　健司
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

審査官　松本　貢

最終頁に続く

(54)【発明の名称】半導体装置の作製方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

非晶質珪素膜の表面に酸化膜を形成し、当該酸化膜上に珪素の結晶化を助長する金属元素の化合物を溶解あるいは分散させた溶液を塗布する方法を用いて、珪素の結晶化を助長する金属元素を非晶質珪素膜に導入し、

加熱処理を施し、前記金属元素が導入された非晶質珪素膜を結晶化し、

前記結晶化された珪素膜に対してレーザー光を照射し、

前記レーザー光が照射された珪素膜に対して加熱処理を施した後、前記珪素膜をパターニングして活性層を形成することを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項２】

前記非晶質珪素膜を結晶化した後、前記レーザー光の照射と、前記加熱処理とを２回以上、交互に繰り返して行うことを特徴とする請求項１に記載の半導体装置の作製方法。

【請求項３】

エキシマレーザーを用いて、レーザー光を照射することを特徴とする請求項１または請求項２に記載の半導体装置の作製方法。

【請求項４】

非晶質珪素膜の表面に酸化膜を形成し、当該酸化膜上に珪素の結晶化を助長する金属元素の化合物を溶解あるいは分散させた溶液を塗布する方法を用いて、珪素の結晶化を助長する金属元素を非晶質珪素膜に導入し、

加熱処理を施し、前記金属元素が導入された非晶質珪素膜を結晶化し、

前記結晶化された珪素膜に対して強光を照射し、
前記強光が照射された結晶性珪素膜に対して加熱処理を施した後、前記珪素膜をパターニングして活性層を形成することを特徴とする半導体装置の作製方法。
【請求項５】
前記非晶質珪素膜を結晶化した後、前記強光の照射と、前記加熱処理とを２回以上、交互に繰り返して行うことを特徴とする請求項４に記載の半導体装置の作製方法。
【請求項６】
非晶質珪素膜の表面に酸化膜を形成し、当該酸化膜上に珪素の結晶化を助長する金属元素の化合物を溶解あるいは分散させた溶液を塗布する方法を用いて、珪素の結晶化を助長する金属元素を非晶質珪素膜に導入し、
加熱処理を施し、前記金属元素が導入された非晶質珪素膜を結晶化し、
前記結晶化された珪素膜に対してＲＴＡを施し、
前記ＲＴＡが施された結晶性珪素膜に対して加熱処理を施した後、前記珪素膜をパターニングして活性層を形成することを特徴とする半導体装置の作製方法。
【請求項７】
前記活性層を形成した後、前記活性層を水素化することを特徴とする請求項１ないし６のいずれか一に記載の半導体装置の作製方法。
【請求項８】
前記活性層を形成した後、前記活性層を覆ってゲイト絶縁膜を形成し、
前記ゲイト絶縁膜上にゲイト電極を形成することを特徴とする請求項１ないし６のいずれか一に記載の半導体装置の作製方法。
【請求項９】
前記活性層を熱酸化することによって前記ゲイト絶縁膜を形成することを特徴とする請求項８に記載の半導体装置の作製方法。
【請求項１０】
前記珪素の結晶化を助長する金属元素として、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ｃｕ、Ａｇ、Ａｕから選ばれた一種または複数種類の元素が用いられることを特徴とする請求項１ないし９のいずれか一に記載の半導体装置の作製方法。
【請求項１１】
前記珪素の結晶化を助長する金属元素として、侵入型の原子を用いることを特徴とする請求項１ないし９のいずれか一に記載の半導体装置の作製方法。
【請求項１２】
前記金属元素の化合物を溶解あるいは分散させた溶液の溶媒として、水、アルコール、酸、アンモニア水から選ばれた極性溶媒が用いられることを特徴とする請求項１ないし１１のいずれか一に記載の半導体装置の作製方法。
【請求項１３】
前記金属元素としてニッケルを用い、前記金属元素の化合物として、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少なくとも１種類が用いられることを特徴とする請求項１ないし１１のいずれか一に記載の半導体装置の作製方法。
【請求項１４】
前記結晶化された珪素膜中における前記金属元素の濃度が、1×10^{15}atoms cm^{-3}～1×10^{19}atoms cm^{-3}であることを特徴とする請求項１ないし１３のいずれか一に記載の半導体装置の作製方法。
【請求項１５】
基板として下地膜が形成されたガラス基板が用いられることを特徴とする請求項１ないし１４のいずれか一に記載の半導体装置の作製方法。
【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２０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。即ち、一般に多用されているコーニング７０５９ガラス基板に対して６００℃以上の温度で２０時間以上の加熱処理を行うと、基板の縮みや撓みが顕著になってしまう。
【０００５】
このような問題を解決するには、なるべく低い温度で加熱処理を施すことが必要とされる。また一方で生産性を高める目的で加熱処理工程の時間をできるだけ短縮することが要求される。
【０００６】
また、非晶質珪素膜を加熱により結晶化させた場合、珪素膜の全体が結晶化してしまい、部分的に結晶化を行ったり、特定の領域の結晶性を制御したりすることができないという問題がある。
【０００７】
この問題を解決するための方法として、非晶質珪素膜中に人為的に結晶核となる部分あるいは領域を形成し、しかる後に加熱処理を施すことにより、選択的に結晶化を行わす技術が、特開平２―１４０９１５号や特開平２―２６０５２４号に記載されている。この技術は、非晶質珪素膜中の所定の位置に結晶核を発生させようとするものである。
【０００８】
例えば、特開平２―１４０９１５号公報には、非晶質珪素膜上にアルミニウムの層を形成し、この非晶質珪素とアルミニウムとが接触している部分に結晶核を生成させ、さらに加熱処理を施すことによりこの結晶核から結晶成長を行わす構成が記載されている。また特開平２―２６０５２４号公報には、非晶質珪素膜中にスズ（Ｓｎ）をイオン注入法で添加し、このスズイオンが添加された領域に結晶核を生成させる構成が記載されている。
【０００９】
しかしＡｌやＳｎは置換型の金属元素であり、珪素と合金を形成してしまい珪素膜中に拡散進入してない。そして、結晶化は珪素と合金を形成した部分が結晶核となって、その部分から結晶成長が行われていく形で進行する。このようにＡｌやＳｎを用いた場合には、ＡｌやＳｎを導入した部分（即ちこれら元素と珪素との合金層）から結晶成長が行われることが特徴である。一般に結晶化は初期核の発生とその核からの結晶成長という２段階の過程を経て進行する。ＡｌやＳｎという珪素に対して置換型の金属元素は、初期核の発生を発生させるのには有効であるが、その後の結晶成長にはほとんど効果がない。

従って、ＡｌやＳｎを用いた場合には、単に非晶質珪素膜を加熱によって結晶化させる場合に比較して特にその温度を低く、またその時間を短くできる訳ではい。即ち、従来の単に加熱によって行う非晶質珪素膜の結晶化工程に比較して顕著な優位性を有するものではない。

【００１０】

〔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等の珪素に対す侵入型となる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。この場合、初期核発生の過程のみならず、その後の結晶成長を容易たらしめることができ、従来の加熱のみによる方法に比較して、大きく加熱温度を低くすることができ、また加熱時間を短くすることができる。

【００１１】

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。

【００１２】

上記の結晶化を助長する金属元素としては、進入型の元素であるＦｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ｃｕ、Ａｇ、Ａｕを用いることができる。これら進入型の元素は、加熱処理工程において、珪素膜中に拡散していく。そして、上記の進入型の元素が、拡散していくのと同時に珪素の結晶化が進行していく。即ち、上記進入型の金属は、拡散していった先々でもって触媒的な作用でもって非晶質珪素膜の結晶化を助長する。

【００１３】

従って、結晶核から徐々に結晶化が進行する場合と異なる方法で結晶化を進行させることができる。例えば、非晶質珪素膜の特定の場所に上記金属元素を導入ししかる後に加熱処理を行うと、結晶化がこの金属元素が導入された領域から膜平面に平行な方向に向かって進行する。この長さ数十μｍ以上のもなる。また、非晶質珪素膜の全面に対して上記金属元素を導入すると、膜全体を一様に結晶化させることができる。勿論この場合、膜全体は多結晶あるいは微結晶構造を有しているのであるが、特定の場所に明確な粒界を有しているような構造ではない。従って、膜の任意の場所を利用して特性の揃ったデバイスを形成することができる。

【００１４】

また上記進入型の元素は、珪素膜中に速やかに拡散していってしまうので、その導入量（添加量）が重要となる。即ち、その導入量が少ないと、結晶化を助長する効果が小さく、良好な結晶性を得ることができない。またその導入量が多過ぎると、珪素の半導体特性が損なわれてしまう。

【００１５】

従って、非晶質珪素膜への上記金属元素の最適導入量が存在することになる。例えば、上記結晶化を助長する金属元素としてＮｉを利用する場合、結晶化された珪素膜中における濃度が1×10^{15} ｃｍ$^{-3}$ 以上であれば、結晶化を助長する効果を得ることができ、また結晶化された珪素膜中における濃度が1×10^{19} ｃｍ$^{-3}$ 以下であれば、半導体特性が阻害されることがないことが判明している。ここでいう濃度とは、ＳＩＭＳ（２次イオン分析法）によって得られる最小値によって定義される。

また、上記に列挙したＮｉ以外の金属元素についても、Ｎｉと同様の濃度範囲においてその効果を得ることができる。

【００１６】

結晶化後の結晶性珪素膜中における上記のニッケル等の結晶化を助長する元素（本明細書では、結晶化を助長する元素を触媒元素という）の濃度に最適な範囲にするためには、こ

れら元素を非晶質珪素膜に導入する際にその量を制御する必要がある。
【００１７】
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。
【００１８】
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。
【００１９】
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。
【００２０】
また、触媒元素の導入量は極力少ないことが必要とされるが、この場合、結晶性が不純物となる問題が生じる。
【００２１】
【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）生産性の高い方法とする。
（３）熱処理で得られる結晶性よりさらに高い結晶性を得る。
といった要求を満たすことを目的とする。
【００２２】
【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。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一部または全部を結晶化させる。そして、レーザー光または強光を照射することによりさらに結晶化を助長する。こうして極めて結晶性の良好な結晶性珪素膜を得る。
【００２３】
結晶化を助長する触媒元素の導入方法としては、触媒元素を含む溶液を非晶質珪素膜表面に塗布することによる方法が有用である。
【００２４】
結晶化助長用の金属触媒を用いて固相結晶化を行うためには、いくつかの方法がある。その一つである、金属触媒（Ｎｉ，Ｆｅ，Ｒｕ，Ｒｈ，Ｐｄ，Ｐｄ，Ｏｓ，Ｉｒ，Ｐｔ，Ｃｕ，Ａｕ等）の被膜を、スパッタ法、電子ビーム蒸着法等で成膜する「物理的形成」の場合、金属被膜の平均厚さが５～２００Å、例えば１０～５０Åあっても、その触媒は、

島状に被形成面に形成されやすい。
すなわち、金属触媒が微小粒となり、その平均直径は５０～２００Åとなり、それが点在しやすい。また、そのとき微小粒間の距離も、１００～１０００Å程互いに離れる。すなわち、不均質層（ｄｉｓｃｏｎｔｉｎｕｏｕｓ　ｌａｙｅｒ）を形成してしまい、均一なｃｏｎｔｉｎｕｏｕｓ　ｆｉｌｍ　が極めて形成されにくい。
この金属島が結晶化の核（ｎｕｃｌｉｏｕｓ）　を形成し、ここから絶縁基板上のアモルファスシリコン膜の結晶成長を、４５０～６００℃の熱処理で行わしめる。
【００２５】
しかし、この「物理的形成」技術では、結晶化が、かかる触媒を用いることなしに行う場合に比べて、温度を５０～１００℃は下げることができるが、結晶化された被膜を注意深く観察すると、アモルファス成分が非常に多く残り、かつその部分は金属的性質を有する金属領域であることが判明した。おそらく金属核がそのまま残ってしまっていると推定される。
この金属領域は、結晶化した半導体領域中では、電子およびホールの再結合中心として働き、半導体装置、特に、ＰＩ、ＮＩ接合を有する半導体装置に対し、逆バイアス電圧を加えるとき、ＰＩ、ＮＩ接合を有する半導体装置の領域にほぼ必ず存在する、金属領域により、リーク電流の増加という、極めて悪質な特性を有する。
例えばチャネル長／チャネル幅＝８μｍ／８μｍの薄膜型のＴＦＴを構成させると、オフ電流が本来10^{-12}　Ａ程度であるべきものが、10^{-10}　～10^{-6}Ａと、10^{2}　～10^{6}　倍も大きくなってしまう。
【００２６】
かかる欠点を除去するために、本発明においては、金属触媒被膜の形成方法として、「化学的形成」方法を提供する。
これは、溶液（水、イソプロピルアルコール等）に、１～１０００ｐｐｍ代表的には１０～１００ｐｐｍの濃度で希釈した金属化合物を用いるものである。特に有機金属化合物を用いるものである。
以下に、化学的形成方法に利用できる金属化合物の例を示す。
【００２７】
（１）触媒元素としてＮｉを利用する場合
ニッケル化合物として、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、酸化ニッケル、水酸化ニッケル、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、２－エチルヘキサン酸ニッケルから選ばれた、少なくとも１種類を用いることができる。
また、Ｎｉ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少なくとも１つを用いることができる。
【００２８】
（２）触媒元素としてＦｅ（鉄）を用いる場合
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。
【００２９】
（３）触媒元素としてＣｏ（コバルト）を用いる場合
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。

【００３０】
（４）触媒元素としてＲｕ（ルテニウム）を用いる場合
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（$RuCl_3 \quad H_2 \quad O$）を用いることができる。
【００３１】
（５）触媒元素してＲｈ（ロジウム）を用いる場合
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（$RhCl_3 \quad 3H_2 \quad O$）を用いることができる。
【００３２】
（６）触媒元素としてＰｄ（パラジウム）を用いる場合
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（$PdCl_2 \quad 2H_2 \quad O$）を用いることができる。
【００３３】
（７）触媒元素としてＯｓ（オスニウム）を用いる場合
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。
【００３４】
（８）触媒元素としてＩｒ（イリジウム）を用いる場合
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（$IrCl_3 \quad 3H_2 \quad O$）、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。
【００３５】
（９）触媒元素としてＰｔ（白金）を用いる場合
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（$PtCl_4 \quad 5H_2 \quad O$）を用いることができる。
【００３６】
（１０）触媒元素としてＣｕ（銅）を用いる場合
その化合物として酢酸第二銅（$Cu(CH_3 \quad COO)_2$ ）、塩化第二銅（$CuCl_2 \quad 2H_2 \quad O$）、硝酸第二銅（$Cu(NO_3)_2 \quad 3H_2 \quad O$）から選ばれた材料を用いることができる。
【００３７】
（１１）触媒元素として金を用いる場合
その化合物として三塩化金（$AuCl_3 \quad xH_2 \quad O$）、塩化金塩（$AuHCl_4 \quad 4H_2 \quad O$）、テトラクロロ金ナトリウム（$AuNaCl_4 \quad 2H_2 \quad O$）から選ばれた材料を用いることができる。
【００３８】
これらは、溶液中では十分にそれぞれを単分子に分散させることができる。
この溶液を、触媒が添加される被形成面上に滴下し、５０～５００回転／分（ＲＰＭ）の回転速度で回転させてスピンコートすると、この溶液を被形成面全体に広げることができる。
【００３９】
これらの方法は、金属触媒を酸化膜を通じて半導体中へ原子状に拡散させることができ、特に、結晶核（粒状）を積極的に作らずに拡散させ、結晶化をさせることができ好ましいものである。
【００４０】
また、有機金属化合物を均一にコートし、それに対し、オゾン（酸素中紫外線（ＵＶ））処理をし、金属の酸化膜とし、この金属酸化膜を結晶化の出発状態とするのもよい。かくすると、有機物は酸化して、炭酸ガスとして気化除去できるため、さらに均一な固相成長をさせることができる。
【００４１】

また、低速回転のみでスピンコートをすると、その表面に存在する溶液中の金属成分は、固相成長にとって必要以上の量が半導体膜上に供給されやすい。このため、この低速回転の後、１０００～１００００回転／分、代表的には２０００～５０００回転／分で基板を回転させる。すると、過剰な有機金属はすべて基板表面の外に振り切り除去することができ、かつ表面を十分に乾燥させることができる。また、表面に存在させる有機金属の量の定量化にも有効である。

【００４２】

かかる化学形成方法は、半導体表面上に結晶化のための金属粒子による核を作らずに、均一な層（ｃｏｎｔｉｎｕｏｕｓ　ｌａｙｅｒ）　を形成させることができる。

物理的形成は、ｕｎｈｏｍｏｇｅｎｉｏｕｓ－ｌａｙｅｒ　となるが、本発明の化学的形成は、ｈｏｍｏｇｅｎｅｏｕｓ－ｌａｙｅｒ　となる。

かかる技術思想を用いると、４５０～６５０℃での熱結晶化を行なう際、全表面にわたって極めて均一な結晶成長をさせることができる。

【００４３】

その結果、この化学的形成方法により結晶化をさせた半導体膜を用いて形成した、Ｐ－Ｉ、Ｎ－Ｉ接合を有する半導体に対し、逆バイアス電圧を加えても、そのリークは10^{-12}　Ａのレベルに大部分を成就させることができる。

物理的な形成方法では、リーク電流は、例えばＰ－Ｉ接合１００個中、９０～１００個が10^{-10}　～10^{-5} Ａのリークが多く、Ｎ－Ｉ接合でも１００個中、５０～７０個が10^{-12}　～10^{-6} Ａの大きなリーク電流となる。

他方、「化学的形成方法」では、リーク電流は、Ｐ－Ｉ接合１００個中、５～２０個が10^{-13}　～10^{-8} Ａ、Ｎ－Ｉ接合では１００個中、０～２個が10^{-13}　～10^{-8} Ａとすることができ、オフ電流を下げ、かつリーク大の膜を減少させ、特性の改善はきわめて著しい。

【００４４】

また、絶縁表面上にかかる半導体膜を形成して、ＴＦＴを形成した場合、ＴＦＴがＰチャネルＴＦＴ（ＰＩＰ）、ＮチャネルＴＦＴ（ＮＩＮ）型でも同様の著しい優れた効果を有せしめることができる。

さらに、このオフ電流値を、物理的形成方法に比べて、リークが大きいＴＦＴの存在確率を約１～２桁も下げることができる。

しかし、もしこのＴＦＴを用いて薄膜集積回路とするには、このリーク電流の大のＴＦＴの存在する確率を、さらに$1／10^{3}$　～$1／10^{9}$　とすることが求められる。

【００４５】

また、前述した化学的形成方法により触媒金属を添加した熱結晶化の後、２４８ｎｍまたは３０８ｎｍのレーザ光をその表面に２５０～４００ｍＪ／ｃｍ^{2}　の強さで照射すると、このレーザ光に対し、金属成分の多い領域では特に、結晶化したシリコン膜に比べて、光の吸収が大きい。すなわち、金属等すなわちアモルファス構造として残る領域は、光学的には黒くなるためである。一方結晶成分は透明である。

このため、レーザ光照射でこのわずかに残るアモルファス成分を選択的に溶融させ、金属成分を分散させて再結晶化をさせることができ、その領域に存在する金属を、原子レベル単位に分散させることができる。

すると、この出来上がった被膜中では、金属領域の存在確率をさらに減少させることができ、金属領域が電子・ホールの再結合中心となって生じるリーク電流の増大を解消し、結果としてＴＦＴのＮ－Ｉ接合、Ｐ－Ｉ接合でのオフ電流を、10^{-13}　～10^{-12}　Ａと、約１～２桁も下げ、かつＴＦＴの数が10^{4}　～10^{8}　個中、リーク電流大のＴＦＴを１～３個とすることができる。

【００４６】

このようにして、逆方向リーク電流すなわちＩｏｆｆが２桁下がり、リーク大のＴＦＴの存在確率を最大で２桁も下げることができる、それでも存在するＴＦＴのリーク大の原因は、半導体表面上にゴミが付着しそこに有機金属が集中してしまうためとも推定され、そ

れらの特性の向上は、実験装置の性能向上で、確認できるものである。
また、物理形成方法で、熱結晶化したものに対して、レーザ光を照射する実験を試みると、そもそも出発膜中の金属粒が大きくなりすぎるため、レーザ照射をして半導体を溶融させ、再結晶化しても、Ｐ－Ｉ，Ｎ－Ｉ接合における逆バイアス印加時のオフ電流は、全く減少させることができない。
以上のことから、物理的な金属触媒のｄｉｓｃｏｎｔｉｎｕｏｕｓ　ｌａｙｅｒ　の形成と、それに伴う熱結晶化方法に比較して、化学的な金属触媒、特に有機金属触媒のｃｏｎｔｉｎｕｏｕｓ　ｌａｙｅｒの形成と、それに伴う熱結晶化方法、およびそれを用いて形成された半導体装置は、全くの違いがあり、化学的形成方法は極めて優れている。
【００４７】
化学的方法として、液体を用いるのでなく、金属化合物、特に有機金属化合物の気体をＣＶＤ法で被形成面上に形成する方法もある。
この方法は、流体を用いた場合と同様に、オフ電流の低減、リーク電流の大きなＴＦＴの存在確率の低減に著しい効果がある。
また、物理的形成方法が、金属核を用いた不均一な「非等方結晶成長方法」ということができるが、化学的形成方法は、均一な金属触媒を用いた「等方性成長」の均一な結晶成長ということができる。
また、この化学的方法は、結晶成長を基板表面に対し横方向にさせる方法と、基板表面に垂直に、半導体下側から上方面、また、上側から下方面に成長させて半導体の良好な電気特性を得ることができる。
【００４８】
このような本発明においては、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。このことは、触媒元素の量を制御する上で極めて重要である。
【００４９】
触媒元素が導入されるのは、非晶質珪素膜の上面であっても下面であってもよい。非晶質珪素膜の上面に触媒元素を導入するのであれば、非晶質珪素膜を形成した後に、触媒元素を含有した溶液を非晶質珪素膜上に塗布すればよいし、非晶質珪素膜の下面に触媒元素を導入するのであれば、非晶質珪素膜を形成する前に下地表面に触媒元素を含有した溶液を塗布し、下地表面に接して触媒元素を保持する状態とすればよい。
【００５０】
また発明は、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。また本発明を利用して抵抗耐やキャパシタを形成することもできる。
【００５１】
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）高温プロセスを必要としないで、結晶性の良好な結晶性珪素膜を得ることができる。
【００５２】
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。
【００５３】

触媒元素を含む溶媒としては、他に、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。

【００５４】

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。

【００５５】

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。

【００５６】

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。または酸化膜形成用の溶液を用いるのでもよい。このような溶液としては、東京応化工業株式会社のＯＣＤ（Ｏｈｋａ　Ｄｉｆｆｕｓｉｏｎ　Ｓｏｕｒｃｅ）を用いることができる。このＯＣＤ溶液を用いれば、被形成面上に塗布し、２００℃程度でベークすることで、簡単に酸化珪素膜を形成できる。また不純物を添加することも自由であるので、本発明に利用することができる。この場合、酸化膜に触媒元素を含有させ、この酸化膜を非晶質珪素膜に接して設け、触媒元素を非晶質珪素膜中に拡散させるための加熱（３５０℃～４００℃）を行い、さらに酸化膜の除去を行った後、結晶化のために加熱処理を行えばよい。この結晶化のための加熱処理は、４５０℃～６００℃例えば５５０℃の温度で４時間程度行えばよい。

【００５７】

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。

【００５８】

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、特に水の如き極性溶媒を用いた場合において、シリコン半導体上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、シリコン半導体表面に５～１００Å以下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、液体の表面張力によって、溶液が被形成面上に斑状に点在してしまうことを十分に防ぐことができる。

また、溶液に海面活性剤の如き材料を添加すると、酸化珪素膜のないシリコン半導体上でも均一な濡れのよい状態を呈することができる。

【００５９】

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。

【００６０】

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。

【００６１】

加熱処理の後に行なうレーザー光の照射を行なうことによって、加熱処理によって結晶化された珪素膜の結晶性をさらに高くすることができる。また、加熱処理によって部分的に結晶化を生じせしめた場合には、レーザー光の照射によってその部分からさらに結晶成長を行なわせ、より結晶性の高い状態を実現することができる。

【００６２】

レーザー光としては、パルス発振方式のエキシマレーザー光を用いることができる。例えばＫｒＦエキシマレーザー（波長２４８ｎｍ）、ＸｅＣｌエキシマレーザー（波長３０８ｎｍ）、ＸｅＦエキシマレーザー（波長３５１、３５３ｎｍ）、ＡｒＦエキシマレーザー（波長１９３ｎｍ）、ＸｅＦエキシマレーザー（波長４８３ｎｍ）等を用いることができる。またその励起方式も放電励起方式、Ｘ線励起方式、光励起方式、マイクロ波放電励起方式、電子ビーム励起方式等を用いることができる。またそのパルス間隔は、１０μｓ～１００μｓと長くすることが望ましい。これは、パルス間隔を長くすることによって、珪素膜の溶融時間を長くし、その結晶性を高めるためである。

【００６３】

例えば、触媒元素の導入料が少ない場合、結晶化は微小な点々とした領域において発生する。この状態は、全体として見れば結晶性を有する成分と非晶質の成分とが混在する状態ということもできる。ここでレーザー光を照射することによって、この結晶性を有する成分に存在する結晶核から結晶成長を行なわすことができ、結晶性の高い珪素膜を得ることができる。即ち、小さな結晶粒を大きな結晶粒へと成長させることができる。このように、レーザー光の照射による結晶性の助長の効果は、結晶化が不完全な珪素膜の場合に特に顕著となる。

【００６４】

またレーザー光の照射の代わりに、強光特に赤外光を照射する方法を採用してもよい。赤外光はガラスには吸収されにくく、珪素薄膜に吸収されやすいので、ガラス基板上に形成された珪素薄膜を選択的に加熱することができ有用である。この赤外光を用いる方法は、ラピッド・サーマル・アニール（ＲＴＡ）またはラピッド・サーマル・プロセス（ＲＴＰ）と呼ばれる。

【００６５】

本明細書で開示する発明においては、上記レーザー光の照射による結晶化の助長に加えて、さらなる加熱処理を行うことを特徴とする。この加熱処理は、非晶質珪素膜を結晶化させる際の加熱処理条件と同じでよい。勿論全く同じでなくてもよく、４００℃以上の温度で行えばよい。

【００６６】

このレーザー光または強光の照射後に行われる加熱処理によって、結晶性珪素膜中の欠陥を低減することができる。図８に示すのは、試料条件の項目に記載されている条件で作製された結晶性珪素膜のスピン密度を電子スピン共鳴法（ＥＳＲ）によって測定した結果である。図８の試料条件の項目に記載されているのは、窒素雰囲気中での加熱温度と加熱時間、さらにＬＣと記載されているのは、レーザー光の照射を示す。またＮｉ無しと示された試料以外は、ニッケルを触媒元素として結晶化を行ったものを示す。またｇ値というのは、スペクトルの位置を示す指標であり、ｇ＝２．００５５が不対結合手に起因するスペクトルである。従って、図８に示すスピン密度は、膜中の不対結合手に対応したものと理解することができる。

【００６７】

図８を見ると、試料４の場合が最もスピン密度は小さく、膜中の不対結合手が少ないことが分かる。このことは、膜中における欠陥や準位が最も少ないことを示すものといえる。例えば試料３と試料４とを比較した場合、スピン密度を約１桁さげれることが分かる。即ち、レーザー光の照射後に加熱処理を加えることで、結晶性珪素膜中の欠陥や準位を１桁以上少なくできることが分かる。

【００６８】

また図８の試料２と試料３とを比較すると分かるように、レーザー光を照射してもスピン密度ほとんど変化しない。即ち、レーザー光の照射は、膜中の欠陥を減少させることに全く効果がないことが分かる。しかし、透過型電子顕微鏡写真による解析等によると、レーザー光の照射による結晶性の助長効果が極めて高いものがあることが判明している。従って、一旦加熱により結晶化された結晶性珪素膜の結晶性を助長させるには、レーザー光の照射が極めて有効であり、さらにその結晶性の助長された膜に対して再度加熱処理を施す

ことは、膜中の欠陥を減少させる上で極めて有効であることになる。こうして、結晶性に優れ、しかも膜中の欠陥密度の低い珪素膜を得ることができる。

【００６９】

なお本発明において、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。

【００７０】

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。

【００７１】

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、好ましくはＦｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ｃｕ、Ａｇ、Ａｕを用いることができる。

【００７２】

その他利用できる元素の種類としては、Ｉｎ、Ｓｎ、Ｐ、Ａｓ、Ｓｂを用いることができる。

その他利用できる元素の種類としては、ＶＩＩＩ族、ＩＩＩｂ族、ＩＶｂ族、Ｖｂ族元素を用いることができる。

【００７３】

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。

【００７４】

また本発明において、結晶化率を向上させるためにレーザー光または強光の照射工程と、膜中の欠陥の減少させるための加熱処理工程とを２回以上交互に繰り返して行ってもよい。

【００７５】

【作用】

結晶化を助長する元素である侵入型の元素の作用により、非晶質珪素膜の結晶化を低温で短時間で行うことができる。具体的には、従来では不可能であった５５０℃、４時間程度の加熱処理を行うことによって、結晶性珪素膜を得ることができる。また珪素に対して侵入型の元素は、珪素膜中に拡散していきながら結晶化を助長するので、結晶核からの結晶成長と異なり、明確な結晶粒界のない結晶性珪素膜を得ることができる。

【００７６】

さらにこの触媒元素の作用により加熱によって結晶化された結晶性珪素膜に対して、レーザー光または強光を照射し、さらに加熱処理を加えることによって、膜中の欠陥が少なく結晶性の高い珪素膜を得ることができる。

【００７７】

レーザー光の照射では、膜中に存在する欠陥を減少させてやすことはできない。またレーザー光の照射は、珪素膜の表面を瞬間的な溶融状態とするので、膜中に応力が生じる。そしてこの応力によって膜中に新たな欠陥が生じてしまう。そこで、さらに加熱処理を施しこの応力を緩和させてやることで、欠陥を減少させることができ、電気的に優れた結晶性珪素膜を得ることができる。

【００７８】

【実施例】

〔実施例１〕
本実施例では、結晶化を助長する触媒元素を水溶液に含有させて、非晶質珪素膜上に塗布し、しかる後に加熱により結晶化させ、さらにレーザー光の照射により結晶性を高める例である。
【００７９】
図１を用いて、触媒元素（ここではニッケルを用いる）を導入するところまでを説明する。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。
【００８０】
まず、非晶質珪素膜をプラズマＣＶＤ法やＬＰＣＶＤ法によってアモルファス状のシリコン膜を１００～１５００Å形成する。ここでは、プラズマＣＶＤ法によって非晶質珪素膜１２を１０００Åの厚さに成膜する。（図１（Ａ））
【００８１】
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、その後酸化膜１３を１０～５０Åに成膜する。汚れが無視できる場合には、酸化膜１３の代わりに自然酸化膜をそのまま用いれば良い。
【００８２】
なお、この酸化膜１３は極薄のため正確な膜厚は不明であるが、２０Å程度であると考えられる。ここでは酸素雰囲気中でのＵＶ光の照射により酸化膜１３を成膜する。成膜条件は、酸素雰囲気中においてＵＶを５分間照射することにおって行なった。この酸化膜１３の成膜方法としては、熱酸化法を用いるのでもよい。また過酸化水素による処理によるものでもよい。
【００８３】
この酸化膜１３は、後のニッケルを含んだ酢酸塩溶液を塗布する工程で、非晶質珪素膜の表面全体に酢酸塩溶液を行き渡らせるため、即ち濡れ性の改善の為のものである。例えば、非晶質珪素膜の表面に直接酢酸塩溶液を塗布した場合、非晶質珪素が酢酸塩溶液を弾いてしまうので、非晶質珪素膜の表面全体にニッケルを導入することができない。即ち、均一な結晶化を行うことができない。
【００８４】
つぎに、酢酸塩溶液中にニッケルを添加した酢酸塩溶液を作る。ニッケルの濃度は２５ｐｐｍとする。そしてこの酢酸塩溶液を非晶質珪素膜１２上の酸化膜１３の表面に２ｍｌ滴下し、この状態を５分間保持する。そしてスピナーを用いてスピンドライ（２０００ｒｐｍ、６０秒）を行う。（図１（Ｃ）、（Ｄ））
【００８５】
酢酸溶液中におけるニッケルの濃度は、１ｐｐｍ以上好ましくは１０ｐｐｍ以上であれば実用になる。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場合、酸化膜１３は不要であり、直接非晶質珪素膜上に触媒元素を導入することができる。
【００８６】
このニッケル溶液の塗布工程を、１回～複数回行なうことにより、スピンドライ後の非晶質珪素膜１２の表面に数Å～数百Åの平均の膜厚を有するニッケルを含む層を形成することができる。この場合、この層のニッケルがその後の加熱工程において、非晶質珪素膜に拡散し、結晶化を助長する触媒として作用する。なお、この層というのは、完全な膜になっているとは限らない。
【００８７】
上記溶液の塗布の後、１分間その状態を保持させる。この保持させる時間によっても、最終的に珪素膜１２中に含まれるニッケルの濃度を制御することができるが、最も大きな制御因子は溶液の濃度である。
【００８８】
そして、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１１上に形成された結晶性を有する珪素薄膜１２を得ることができる。

【００８９】

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。

【００９０】

本実施例においては、非晶質珪素膜上に触媒元素を導入する方法を示したが、非晶質珪素膜下に触媒元素を導入する方法を採用してもよい。この場合は、非晶質珪素膜の成膜前に触媒元素を含有した溶液を用いて、下地膜上に触媒元素を導入すればよい。

【００９１】

加熱処理に処理により結晶性を有する珪素膜１２を得たら、ＫｒＦエキシマレーザ（波長２４８ｎｍ、パルス幅３０ｎｓｅｃ）を窒素雰囲気中において２００～３５０ｍＪ／ｃｍ^2　のパワー密度で数ショト照射し、珪素膜１２の結晶性をさらに向上させる。この工程は、前述した赤外光の照射によってもよい。この工程において、エキシマレーザー光のパルス幅を大きくしてやることは有効である。具体的には、そのパルス幅を１０μｓ～１００μｓ程度とすることは極めて有効である。これは、レーザー光の照射によって生じる珪素膜表面の溶融時間を長くし、微小部分での結晶成長を助長させることができるからである。

【００９２】

このレーザー光の照射を行うことによって、珪素膜の結晶性をさらに高めることができる。具体的には、結晶化率を高めることができる。そして上記レーザー光の照射が終了した後、窒素雰囲気中において５５０度、４時間の加熱処理を行う。この加熱処理は、４００℃以上の温度で行うことができる。このレーザー光の照射後の加熱処理を行うことによって、珪素膜中における欠陥を減少させることができる。こうして、結晶性に優れ、同時に欠陥の少ない結晶性珪素膜を得ることができる。

【００９３】

〔実施例２〕

本実施例は、実施例１に示す作製方法において、１２００Åの酸化珪素膜を選択的に設け、この酸化珪素膜をマスクとして選択的にニッケルを導入する例である。

【００９４】

図２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）上にマスクとなる酸化珪素膜２１を１０００Å以上、ここでは１２００Åの厚さに成膜する。この酸化珪素膜２１の膜厚については、発明者等の実験によると５００Åでも問題がないことを確認しており、膜質が緻密であれば更に薄くても良いと思われる。

【００９５】

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酸化珪素膜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２（Ａ））。尚、この濡れ性を改善するための酸化珪素膜については、溶液とパターンのサイズが合致した場合には、マスクの酸化珪素膜の親水性のみによっても丁度よく添加される場合がある。しかしながらこの様な例は特殊であり、一般的には酸化珪素膜２０を使用したほうが安全である。

【００９６】

この状態において、実施例１と同様に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。またこの際、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

２（Ｂ））
【００９７】
そして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２（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。この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。またこの２５で示される領域は、基板に平行な方向の柱状あるいは枝状に結晶成長が進行していることがＴＥＭ写真（透過型電子顕微鏡写真）によって確認されている。
【００９８】
上記加熱処理による結晶化工程の後、ＸｅＣｌレーザー（波長３０８ｎｍ）を用いて珪素膜１２の結晶性をさらに向上させる。この工程において行われるレーザー光の照射によって、先の加熱処理において、基板に平行な方向に柱状あるいは枝状に結晶成長した部分の柱と柱の間あるいは枝と枝の間の結晶化が進行する。即ち、その結晶化率を高めることができる。こうして、この工程によって、横方向に結晶成長した領域２５の結晶性を大きく高めることができる。
【００９９】
また上記レーザー光の照射工程において、基板またはレーザー光の被照射面を加熱することは有効である。加熱の温度は２００℃～４５０℃程度で行なうことが好ましい。
【０１００】
レーザー光の照射が終了したら、５５０度（窒素雰囲気）、４時間の加熱処理を施し、膜中の欠陥をさらに低減させる。
【０１０１】
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。
【０１０２】
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。
【０１０３】
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。
【０１０４】
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に除去でき、作製工程上極めて有意なものとなる。
【０１０５】
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。
【０１０６】
〔実施例３〕
本実施例は、本発明の方法を利用して作製した結晶性珪素膜を用いて、ＴＦＴを得る例である。本実施例のＴＦＴは、アクティブマトリックス型の液晶表示装置のドライバー回路

や画素部分に用いることができる。なお、ＴＦＴの応用範囲としては、液晶表示装置のみではなく、一般に言われる薄膜集積回路に利用できることはいうまでもない。

【０１０７】

図３に本実施例の作製工程の概要を示す。まずガラス基板上に下地の酸化珪素膜（図示せず）を２０００Åの厚さに成膜する。この酸化珪素膜は、ガラス基板からの不純物の拡散を防ぐために設けられる。

【０１０８】

そして、非晶質珪素膜を実施例１と同様な方法で５００Åの厚さに成膜する。そして、自然酸化膜を取り除くためのフッ酸処理の後、薄い酸化膜を２０Å程度の厚さに酸素雰囲気でのＵＶ光の照射によって成膜する。この薄い酸化膜の作製方法は、過水処理や熱酸化による方法でもよい。

【０１０９】

そして１０ｐｐｍのニッケルを含有した酢酸塩溶液を塗布し、５分間保持し、スピナーを用いてスピンドライを行う。その後バッファフッ酸によって酸化珪素膜２０と２１を取り除き、５５０度、４時間の加熱によって、珪素膜を結晶化させる。（ここまでは実施例１に示した作製方法と同じ）

【０１１０】

上記加熱処理を行うことによって、非晶質成分と結晶成分とが混在した珪素膜を得られる。この結晶成分には結晶核が存在している領域である。さらにＫｒＦエキシマレーザー光を２００～３００ｍＪで照射することにより、珪素膜の結晶性を助長させる。このレーザー光の照射工程においては、基板を４００℃程度に加熱する。この工程よって、結晶成分に存在している結晶核を核として結晶成長が行なわれる。

【０１１１】

次に、結晶化した珪素膜をパターニングして、島状の領域１０４を形成する。この島状の領域１０４はＴＦＴの活性層を構成する。そして、厚さ２００～１５００Å、ここでは１０００Åの酸化珪素１０５を形成する。この酸化珪素膜はゲイト絶縁膜としても機能する。（図３（Ａ））

【０１１２】

上記酸化珪素膜１０５の作製には注意が必要である。ここでは、ＴＥＯＳを原料とし、酸素とともに基板温度１５０～６００℃、好ましくは３００～４５０℃で、ＲＦプラズマＣＶＤ法で分解・堆積した。ＴＥＯＳと酸素の圧力比は１：１～１：３、また、圧力は０．０５～０．５ｔｏｒｒ、ＲＦパワーは１００～２５０Ｗとした。あるいはＴＥＯＳを原料としてオゾンガスとともに減圧ＣＶＤ法もしくは常圧ＣＶＤ法によって、基板温度を３５０～６００℃、好ましくは４００～５５０℃として形成した。成膜後、酸素もしくはオゾンの雰囲気で４００～６００℃で３０～６０分アニールした。

【０１１３】

この状態でＫｒＦエキシマーレーザー（波長２４８ｎｍ、パルス幅２０ｎｓｅｃ）あるいはそれと同等な強光を照射することで、シリコン領域１０４の結晶化を助長させてもよい。特に、赤外光を用いたＲＴＡ（ラピットサーマルアニール）は、ガラス基板を加熱せずに、珪素のみを選択的に加熱することができ、しかも珪素と酸化珪素膜との界面における界面準位を減少させることができるので、絶縁ゲイト型電界効果半導体装置の作製においては有用である。

【０１１４】

上記レーザー光の照射が終了した後、窒素雰囲気中において５５０℃、４時間の加熱処理を行う。

【０１１５】

その後、厚さ２０００Å～１μｍのアルミニウム膜を電子ビーム蒸着法によって形成して、これをパターニングし、ゲイト電極１０６を形成する。アルミニウムにはスカンジウム（Ｓｃ）を０．１５～０．２重量％ドーピングしておいてもよい。次に基板をｐＨ　７、１～３％の酒石酸のエチレングリコール溶液に浸し、白金を陰極、このアルミニウムのゲ

イト電極を陽極として、陽極酸化を行う。陽極酸化は、最初一定電流で２２０Ｖまで電圧を上げ、その状態で１時間保持して終了させる。本実施例では定電流状態では、電圧の上昇速度は２～５Ｖ／分が適当である。このようにして、厚さ１５００～３５００Å、例えば、２０００Åの陽極酸化物１０９を形成する。（図３（Ｂ））

【０１１６】

その後、イオンドーピング法（プラズマドーピング法ともいう）によって、各ＴＦＴの島状シリコン膜中に、ゲイト電極部をマスクとして自己整合的に不純物（燐）を注入した。ドーピングガスとしてはフォスフィン（PH_3　）を用いた。ドーズ量は、１～４×10^{15} cm^{-2} とする。

【０１１７】

さらに、図３（Ｃ）に示すようにＫｒＦエキシマーレーザー（波長２４８ｎｍ、パルス幅２０ｎｓｅｃ）を照射して、上記不純物領域の導入によって結晶性の劣化した部分の結晶性を改善させる。レーザーのエネルギー密度は１５０～４００ｍＪ／cm^2　、好ましくは２００～２５０ｍＪ／cm^2　である。こうして、Ｎ型不純物（燐）領域１０８、１０９を形成する。これらの領域のシート抵抗は２００～８００Ω／□であった。

【０１１８】

この工程において、レーザー光を用いる代わりに、フラッシュランプを使用して短時間に１０００～１２００℃（シリコンモニターの温度）まで上昇させ、試料を加熱する、いわゆるＲＴＡ（ラピッド・サーマル・アニール）（ＲＴＰ、ラピット・サーマル・プロセスともいう）等のいわゆるレーザー光と同等の強光を用いてもよい。

【０１１９】

その後、全面に層間絶縁物１１０として、ＴＥＯＳを原料として、これと酸素とのプラズマＣＶＤ法、もしくはオゾンとの減圧ＣＶＤ法あるいは常圧ＣＶＤ法によって酸化珪素膜を厚さ３０００Å形成する。基板温度は２５０～４５０℃、例えば、３５０℃とする。成膜後、表面の平坦性を得るため、この酸化珪素膜を機械的に研磨する。（図３（Ｄ））

【０１２０】

そして、層間絶縁物１１０をエッチングして、図１（Ｅ）に示すようにＴＦＴのソース／ドレインにコンタクトホールを形成し、クロムもしくは窒化チタンの配線１１２、１１３を形成する。

【０１２１】

従来、プラズマ処理を用いてニッケルを導入した結晶性珪素膜は、酸化珪素膜に比較してバッファフッ酸に対する選択性が低いので、上記コンタクトホールの形成工程において、エッチングされてしまうことが多かった。

【０１２２】

しかし、本実施例のように１０ｐｐｍの低濃度で水溶液を用いてニッケルを導入した場合には、耐フッ酸性が高いので、上記コンタクトホールの形成が安定して再現性よく行なうことができる。

【０１２３】

最後に、水素中で３００～４００℃で０．１～２時間アニールして、シリコンの水素化を完了する。このようにして、ＴＦＴが完成する。そして、同時に作製した多数のＴＦＴをマトリクス状に配列せしめてアクティブマトリクス型液晶表示装置として完成する。このＴＦＴは、ソース／ドレイン領域１０８／１０９とチャネル形成領域１１４を有している。また１１５がＮＩの電気的接合部分となる。

【０１２４】

本実施例の構成を採用した場合、活性層中に存在するニッケルの濃度は、３×10^{18} cm^{-3} 程度あるいはそれ以下の、１×10^{16} ａｔｏｍｓ　cm^{-3} ～３×10^{18} ａｔｏｍｓ　cm^{-3} であると考えられる。

【０１２５】

本実施例で作製されたＴＦＴは、移動度がＮチャネルで１５０cm^2　／Ｖｓ以上のものが得られている。またV_{th}も小さく良好な特性を有していることが確認されている。さ

らに、移動度のバラツキも±１０％以内であることが確認されている。このバラツキの少なさは、加熱処理により不完全な結晶化とレーザー光の照射による結晶性の助長とによる工程によるものと考えられる。レーザー光のみを利用した場合には、Ｎチャネル型で１５０ｃｍ^2　／Ｖｓ以上のものを容易に得ることができるが、バラツキが大きく、本実施例のような均一性を得ることができない。

【０１２６】

〔実施例４〕

本実施例においては、実施例２に示すように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。

【０１２７】

図４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。次に連続的に厚さ５００～２０００Å、例えば１０００Åの酸化珪素膜２０５をプラズマＣＶＤ法によって成膜する。そして、酸化珪素膜２０５を選択的にエッチングして、非晶質珪素の露出した領域２０６を形成する。

【０１２８】

そして実施例２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２で示したものと同一である。この工程は、実施例３または実施例４に示した方法によるものであってもよい。

【０１２９】

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２０３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４（Ａ））

【０１３０】

上記加熱処理による結晶化工程の後にさらに赤外光の照射により珪素膜２０３の結晶性を助長させる。この工程は、波長１．２μｍの赤外光を照射することによって行なう。この工程によって、数分間で高温加熱処理したものと同等の効果を得ることができる。

【０１３１】

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。

【０１３２】

さらに窒素雰囲気中において５５０℃、４時間の加熱処理を行い、膜中の欠陥を減少させる。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４（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。

【０１３３】

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。

（図４（Ｂ））

【０１３４】

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４（Ｃ））

【０１３５】

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４（Ｄ））

【０１３６】

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}～8×10^{15}ｃｍ$^{-2}$、例えば、4×10^{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。

【０１３７】

その後、レーザー光の照射によってアニールを行う。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４（Ｅ））

【０１３８】

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。

【０１３９】

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４（Ｆ））

【０１４０】

本実施例で作製したＴＦＴは高移動度を得ることができるので、アクティブマトリックス型の液晶表示装置のドライバー回路に利用することができる。

【０１４１】

〔実施例５〕

図５に本実施例の作製工程の断面図を示す。まず、基板（コーニング７０５９）５０１上にスパッタリング法によって厚さ２０００Åの酸化珪素の下地膜５０２を形成する。基板は、下地膜の成膜の前もしくは後に、歪み温度よりも高い温度でアニールをおこなった後、０．１～１．０℃／分で歪み温度以下まで徐冷すると、その後の温度上昇を伴う工程（本発明の熱酸化工程およびその後の熱アニール工程を含む）での基板の収縮が少なく、マスク合わせが用意となる。コーニング７０５９基板では、６２０～６６０℃で１～４時間アニールした後、０．０３～１．０℃／分、好ましくは、０．１～０．３℃／分で徐冷し、４００～５００℃まで温度が低下した段階で取り出すとよい。

【０１４２】

次に、プラズマＣＶＤ法によって、厚さ５００～１５００Å、例えば１０００Åの真性（Ｉ型）の非晶質珪素膜を成膜する。そして、実施例１で示した方法により非晶質珪素膜の表面に結晶化を助長する触媒元素としてニッケルを導入する。そして窒素雰囲気（大気圧）、５５０℃、４時間アニールして結晶化させる。さらにＫｒＦエキシマレーザーを照射し、さらに結晶化を助長させる。さらに窒素雰囲気中において５５０℃、４時間の加熱処理を行う。そして、珪素膜を１０～１０００μｍ角の大きさにパターニングして、島状の珪素膜（ＴＦＴの活性層）５０３を形成する。（図５（Ａ））

【０１４３】

その後、７０～９０％の水蒸気を含む１気圧、５００～７５０℃、代表的には６００℃の酸素雰囲気を水素／酸素＝１．５～１．９の比率でパイロジェニック反応法を用いて形成する。かかる雰囲気中において、３～５時間放置することによって、珪素膜表面を酸化させ、厚さ５００～１５００Å、例えば１０００Åの酸化珪素膜５０４を形成する。注目すべきは、かかる酸化により、初期の珪素膜は、その表面が５０Å以上減少し、結果として、珪素膜の最表面部分の汚染が、珪素－酸化珪素界面には及ばないようになることである。すなわち、清浄な珪素－酸化珪素界面が得られることである。酸化珪素膜の厚さは酸化される珪素膜の２倍であるので、１０００Åの厚さの珪素膜を酸化して、厚さ１０００Åの酸化珪素膜を得た場合には、残った珪素膜の厚さは５００Åということになる。

【０１４４】

一般に酸化珪素膜（ゲイト絶縁膜）と活性層は薄ければ薄いほど移動度の向上、オフ電流の減少という良好な特性が得られる。一方、初期の非晶質珪素膜の結晶化はその膜厚が大きいほど結晶化させやすい。したがって、従来は、活性層の厚さに関して、特性とプロセスの面で矛盾が存在していた。本発明はこの矛盾を初めて解決したものであり、すなわち、結晶化前には非晶質珪素膜を厚く形成し、良好な結晶性珪素膜を得る。そして、次にはこの珪素膜を酸化することによって珪素膜を薄くし、ＴＦＴとしての特性を向上させるものである。さらに、この熱酸化においては、再結合中心の存在しやすい非晶質成分、結晶粒界が酸化されやすく、結果的に活性層中の再結合中心を減少させるという特徴も有する。このため製品の歩留りが高まる。

【０１４５】

熱酸化によって酸化珪素膜５０４を形成したのち、基板を一酸化二窒素雰囲気（１気圧、１００％）、６００℃で２時間アニールする。（図５（Ｂ））

引き続いて、減圧ＣＶＤ法によって、厚さ３０００～８０００Å、例えば６０００Åの多結晶珪素（０．０１～０．２％の燐を含む）を成膜する。そして、珪素膜をパターニングして、ゲイト電極５０５を形成する。さらに、この珪素膜をマスクとして自己整合的に、

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}～8×10^{15}ｃｍ$^{-2}$、例えば、5×10^{15}ｃｍ$^{-2}$とする。この結果、Ｎ型の不純物領域５０６と５０７が形成される。

【０１４６】

その後、レーザー光の照射によってアニール行う。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）を用いたが、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ショット照射する。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５（Ｃ））

【０１４７】

また、この工程は、近赤外光によるランプアニールによる方法でもよい。近赤外線は非晶質珪素よりも結晶化した珪素へは吸収されやすく、１０００℃以上の熱アニールにも匹敵する効果的なアニールを行うことができる。その反面、ガラス基板（遠赤外光はガラス基板に吸収されるが、可視・近赤外光（波長０．５～４μｍ）は吸収されにくい）へは吸収されにくいので、ガラス基板を高温に加熱することがなく、また短時間の処理ですむので、ガラス基板の縮みが問題となる工程においては最適な方法であるといえる。

【０１４８】

続いて、厚さ６０００Åの酸化珪素膜５０８を層間絶縁物としてプラズマＣＶＤ法によって形成する。この層間絶縁物としてはポリイミドを利用してもよい。さら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５０９、５１０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を完成する。（図５（Ｄ））

【０１４９】

上記に示す方法で得られたＴＦＴの移動度は１１０～１５０ｃｍ^2　／Ｖｓ、Ｓ値は０．２～０．５Ｖ／桁であった。また、同様な方法によってソース／ドレインにホウ素をドーピングしたＰチャネル型ＴＦＴも作製したところ、移動度は９０～１２０ｃｍ^2　／Ｖｓ、Ｓ値は０．４～０．６Ｖ／桁であり、公知のＰＶＤ法やＣＶＤ法によってゲイト絶縁膜を形成した場合に比較して、移動度は2割以上高く、Ｓ値は２０％以上も減少した。

また、信頼性の面からも、本実施例で作製されたＴＦＴは１０００℃の高温熱酸化によって作製されたＴＦＴにひけをとらない良好な結果を示した。

【０１５０】

〔実施例６〕

図６に本実施例の作製工程の断面図を示す。本実施例で示すＴＦＴは、アクティブマトリックス型の液晶表示装置の画素部分に配置されるＴＦＴに関する。

【０１５１】

まず、基板（コーニング７０５９）５１上に厚さ２０００Åの酸化珪素の下地膜５２を形成する。さらにプラズマＣＶＤ法により非晶質珪素膜を２００～１５００Å、ここでは８００Åの真性（Ｉ型）の非晶質珪素膜を形成する。そして実施例１に示した方法により、触媒元素であるニッケルを導入し、さらに５５０℃、４時間の加熱処理を窒素雰囲気中で行なうことにより、結晶性珪素膜に変成する。そしてＫｒＦエキシマレーザー光を照射するこにより、この結晶性珪素膜の結晶性をさらに助長させる。さらに窒素雰囲気中において５５０℃、４時間の加熱処理を加える。

【０１５２】

このようにして得られた結晶性珪素膜は、特定に領域に明確な結晶粒界が存在しない結晶性珪素膜とすることができ、その表面の任意の場所にＴＦＴの活性層を形成することができる。即ち、膜全体が一様に結晶化しているので、マトリクス状に薄膜トランジスタを形成した場合であっても、ＴＦＴの活性層を構成する結晶性珪素膜の物性を全体において一

様にすることができ、結果として特性のバラツキの小さい多数のＴＦＴを形成することができる。

【０１５３】

そしてパターニングを行なうことにより、結晶性シリコンの島状領域５３を形成する。そしてさらに島状シリコン領域を覆って、厚さ１０００Åの酸化珪素膜５４を形成する。以下においては、図６用いて一つのＴＦＴを形成する例を示すが、実際には、マトリクス状に必要とする数のＴＦＴが同時に形成される。

【０１５４】

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のアルミニウム膜（０．１～０．３重量％のスカンジウムを含む）を堆積する。そして、アルミニウム膜の表面に厚さ１００～４００Åの薄い陽極酸化物を形成する。そして、このように処理したアルミニウム膜上に、スピンコート法によって厚さ１μｍ程度のフォトレジストを形成する。そして、公知のフォトリソグラフィー法によって、ゲイト電極５５を形成する。ここでゲイト電極上には、フォトレジストのマスク５６が残存する。（図６（Ａ））

【０１５５】

次に、基板を１０％シュウ酸水溶液に浸漬し、５～５０Ｖ、例えば８Ｖの定電圧で１０～５００分、例えば２００分陽極酸化をおこなうことによって、厚さ約５０００Åの多孔質の陽極酸化物５７をゲイト電極の側面に形成する。ゲイト電極の上面にはマスク材５６が存在していたので、陽極酸化はほとんど進行しない。（図６（Ｂ））

【０１５６】

次に、マスク材を除去して、ゲイト電極上面を露出させ、３％酒石酸のエチレングリコール溶液（アンモニアで中性にｐＨ調整したもの）中に基板を浸漬し、これに電流を流して、１～５Ｖ／分、例えば４Ｖ／分で電圧を１００Ｖまで上昇させて、陽極酸化を行なう。この際には、ゲイト電極上面のみならず、ゲイト電極側面も陽極酸化されて、緻密な無孔質陽極酸化物５８が厚さ１０００Å形成される。この陽極酸化物の耐圧は５０Ｖ以上である。（図６（Ｃ））

【０１５７】

次に、ドライエッチング法によって、酸化珪素膜５４をエッチングする。このエッチングにおいては、陽極酸化物３７および３８はエッチングされず、酸化珪素膜のみがエッチングされる。また、陽極酸化物の下の酸化珪素膜はエッチングされずにゲイト絶縁膜５９として残る。（図６（Ｄ））

【０１５８】

次に、燐酸、燐酸、酢酸、硝酸の混酸を用いて多孔質陽極酸化物５７をエッチングし、無孔質陽極酸化物５８を露出させる。そして、プラズマドーピング法によって、シリコン領域３３にゲイト電極３５および側面の多孔質陽極酸化物３７をマスクとして不純物（燐）を注入する。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５～３０ｋＶ、例えば１０ｋＶとする。ドーズ量は1×10^{14}～8×10^{15} cm^{-2}、例えば、2×10^{15} cm^{-2}とする。

【０１５９】

このドーピング工程においては、ゲイト絶縁膜５９で被覆されていない領域６０には高濃度の燐が注入されるが、ゲイト絶縁膜５９で表面の覆われた領域６１においては、ゲイト絶縁膜が障害となって、ドーピング量は少なく、本実施例では、領域６０の０．１～５％の不純物しか注入されない。この結果、Ｎ型の高濃度不純物領域６０および低濃度不純物領域６１が形成される。（図６（Ｅ））

【０１６０】

その後、上面からレーザー光を照射して、レーザーアニールをおこない、ドーピングされた不純物を活性化する。続いて、厚さ６０００Åの酸化珪素膜６２を層間絶縁物としてプラズマＣＶＤ法によって形成する。そして、画素電極となるＩＴＯ電極６４を形成する。さら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のソース領域、ドレイン領域の電極・配線６３を形成する。最後に、１気圧の水素雰囲気で３５０℃、３０分のアニールをおこなった。以上の工程によって薄膜トランジスタが完成する。（図６（Ｆ））

【０１６１】

本実施例では、いわゆる低濃度ドレイン（ＬＤＤ）構造と同じ構造を得ることができる。ＬＤＤ構造はホットキャリヤによる劣化を抑制するうえで有効であることが示されているが、本実施例で作製したＴＦＴでも同じ効果が得られる。しかしながら、公知のＬＤＤを得るプロセスに比較すると、本実施例では１回のドーピング工程によって、ＬＤＤが得られることに特徴がある。また、本実施例では多孔質陽極酸化物５７によって画定されたゲイト絶縁膜５９を利用することによって高濃度不純物領域６０が画定されていることに特徴がある。すなわち、最終的には多孔質陽極酸化物５７によって、間接的に不純物領域が画定されるのである。そして、本実施例で明らかなように、ＬＤＤ領域の幅ｘは、実質的に多孔質陽極酸化物の幅によって決定される。

【０１６２】

本実施例の作製方法を用いて、より高度な集積化を実行することができる。そして、その際には、ＴＦＴの必要とされる特性に応じてオフセット領域あるいはＬＤＤ領域の幅ｘを変化させるとより都合がよい。特に、本実施例の構成を採用した場合、ＯＦＦ電流の低減を実現することができるので、画素電極における電荷保持を目的としたＴＦＴには最適なものとなる。

【０１６３】

〔実施例７〕

図７には、１枚のガラス基板上にディスプレーから、ＣＰＵ、メモリーまで搭載した集積回路を用いた電気光学システムのブロック図を示す。ここで、入力ポートとは、外部から入力された信号を読み取り、画像用信号に変換し、補正メモリーは、アクティブマトリクスパネルの特性に合わせて入力信号等を補正するためのパネルに固有のメモリーである。特に、この補正メモリーは、各画素固有の情報を不揮発性メモリーとして融資、個別に補正するためのものである。すなわち、電気光学装置の画素に点欠陥のある場合には、その点の周囲の画素にそれに合わせて補正した信号を送り、点欠陥をカバーし、欠陥を目立たなくする。または、画素が周囲の画素に比べて暗い場合には、その画素により大きな信号を送って、周囲の画素同じ明るさとなるようにするものである。

【０１６４】

ＣＰＵとメモリーは通常のコンピュータのものと同様で、特にメモリーは各画素に対応した画像メモリーをＲＡＭとして持っている。また、画像情報に応じて、基板を裏面から照射するバックライトを変化させることもできる。

【０１６５】

そして、これらの回路のそれぞれに適したオフセット領域あるいはＬＤＤ領域の幅を得るために、３～１０系統の配線を形成し、個々に陽極酸化条件を変えられるようにすればよい。典型的には、アクティブマトリクス回路においては、チャネル長が１０μｍで、ＬＤＤ領域の幅は０．４～１μｍ、例えば、０．６μｍ。ドライバーにおいては、Ｎチャネル型ＴＦＴで、チャネル長８μｍ、チャネル幅２００μｍとし、ＬＤＤ領域の幅は０．２～０．３μｍ、例えば、０．２５μｍ。同じくＰチャネル型ＴＦＴにおいては、チャネル長５μｍ、チャネル幅５００μｍとし、ＬＤＤ領域の幅は０～０．２μｍ、例えば、０．１μｍ。デコーダーにおいては、Ｎチャネル型ＴＦＴで、チャネル長８μｍ、チャネル幅１０μｍとし、ＬＤＤ領域の幅は０．３～０．４μｍ、例えば、０．３５μｍ。同じくＰチャネル型ＴＦＴにおいては、チャネル長５μｍ、チャネル幅１０μｍとし、ＬＤＤ領域の幅は０～０．２μｍ、例えば、０．１μｍとすればよい。さらに、図７における、ＣＰＵ、入力ポート、補正メモリー、メモリーのＮＴＦＴ、ＰＴＦＴは高周波動作、低消費電力用のデコーダーと同様にＬＤＤ領域の幅を最適化すればよい。かくして、電気光学装置７４を絶縁表面を有する同一基板上に形成することができた。

【０１６６】

本発明においては、高抵抗領域の幅を２～４種類、またはそれ以上に用途によって可変することを特徴としている。また、この領域はチャネル形成領域と全く同じ材料、同じ導電型であるという必要はない。すなわち、ＮＴＦＴでは、微量にＮ型不純物を、また、ＰＴＦＴでは微量にＰ型不純物を添加し、また、選択的に炭素、酸素、窒素等を添加して高抵抗領域を形成することもホットキャリヤによる劣化と信頼性、周波数特性、オフ電流とのトレードオフを解消する上で有効である。

【０１６７】

また、画素電極に設けられたＴＦＴを駆動するドライバー回路のＴＦＴとしては、図３～図５に示したＴＦＴを用いることが望ましい。

【０１６８】

〔実施例８〕

本実施例は、概略以下の作製工程によって形成されることを特徴とする。

（１）非晶質珪素膜をニッケル元素を用いた加熱処理により結晶化させる。

（２）レーザー光の照射を行うことにより（１）の工程において結晶化された珪素膜の結晶性を助長させる。

（３）ゲイト電極を形成し、このゲイト電極をマスクとして、不純物イオン注入を行い、ソース／ドレイン領域を形成する。

（４）加熱処理を行い、ソース／ドレイン領域の再結晶化と注入された不純物の活性化を行う。

以上のように、本実施例においては、加熱処理－レーザー光照射－加熱処理を行うことを特徴とする。ここで、第１の加熱処理は非晶質珪素膜の結晶化の為であり、レーザー光照射は非晶質珪素膜の結晶化を助長させるためのものであり、第２の加熱処理はソース／ドレイン領域の再結晶化と該領域に注入された不純物の活性化、さらにチャネル形成領域中における欠陥の除去を行う為のものである。

【０１６９】

以下に図９に示す薄膜トランジスタの作製工程を示す。まずガラス基板９０１上に下地の酸化珪素膜９０２を２０００Åの厚さにスパッタ法によって形成する。次に非晶質珪素膜をプラズマＣＶＤ法または減圧熱ＣＶＤ法によって１０００Åの厚さに形成する。そして、ニッケル酢酸塩を用いて非晶質珪素膜の表面にニッケル元素を導入する。そして加熱処理を施すことにより、非晶質珪素膜を結晶化させ、結晶性珪素膜９０３を得る。ここでは、５５０度、４時間の加熱処理を行うことにより結晶性珪素膜を得る。

【０１７０】

上記加熱処理の終了後、ＸｅＣｌエキシマレーザー（波長３０８ｎｍ）、ＸｅＦエキシマレーザーを３００ｍＪ／ｃｍ^2　の照射強度で照射し、結晶性珪素膜９０３の結晶性を助長させる。（図９（Ａ））

【０１７１】

次に結晶性珪素膜９０３に対してパターニングを施すことにより、薄膜トランジスタの活性層を形成する。そしてゲイト絶縁膜となる酸化珪素膜を１０００Åの厚さにプラズマＣＶＤ法で形成する。ゲイト絶縁膜の形成後、アルミニウムを主成分とする膜を５０００Åの厚さに形成し、パターニングを施すことにより、ゲイト電極９０５を形成する。そして、ゲイト電極９０５を陽極として電解溶液中において陽極酸化を行うことによって、ゲイト電極９０５の周囲に酸化物層９０６を形成する。ここではこの酸化物層９０５の厚さは２０００Åとする。

【０１７２】

次にゲイト電極９０５とゲイト電極９０５周囲の酸化物層９０６をマスクとして不純物イオンの注入を行い、自己整合的にソース領域９０７とドレイン領域９１１、チャネル形成領域９０９、オフセットゲイト領域９０８、９１０を形成する。ここではＮチャネル型の薄膜トランジスタを得るために不純物イオンとしてリンのイオンを用いる。なおこの際、ソース／ドレイン領域はイオンの衝撃によって非晶質化される。（図９（Ｂ））

【０１７３】

次に（Ｃ）に示す工程において、５００度、２時間の加熱処理を施すことにより、ソース領域９０７とドレイン領域９１１の再結晶化と注入されたリンイオンの活性化とを行う。この工程においては、結晶性を有しているオフセットゲイト領域９０８と非晶質化しているソース領域９０７との界面から矢印９１２で示すような結晶成長が進行する。この結晶成長は、オフセットゲイト領域９０８を核として進行する。また同様に結晶性を有しているオフセットゲイト領域９１０と非晶質化しているドレイン領域９１１との界面から矢印９１２で示すような結晶成長が進行する。この結晶成長は、ソース／ドレイン領域に注入されているリンイオンの作用により、５００度またはそれ以下の温度において容易に進行する。また、オフセットゲイト領域から連続した結晶構造を得ることができるので、格子不整合に起因する欠陥の集中を防ぐことができる。

【０１７４】

この（Ｃ）の工程で行われる加熱処理工程は、３００度以上の温度で行えばよい。本実施例のような場合は、ゲイト電極にアルミニウムを用いており、またガラス基板の耐熱性の問題もあるので、３００～６００度の温度において行えばよい。

【０１７５】

またこの（Ｃ）で示す加熱処理工程において、加熱処理工程の前または後にレーザー光または強光の照射によるアニールを組み合わせることは有効である。

【０１７６】

次に層間絶縁膜を６０００Åの厚さにプラズマＣＶＤ法で形成し、さらにソース電極９１４とドレイン電極９１５を形成する。そして３５０度の水素雰囲気中において加熱処理を施すことにより、水素化を行い（Ｄ）に示す薄膜トランジスタを完成させる。

【０１７７】

本実施例においては、オフセットゲイト領域９０８と９１０を形成する構成を示したが、オフセットゲイト領域を形成しない場合には、（Ｃ）の加熱工程において、結晶性を有しているチャネル形成領域からソース／ドレイン領域へと結晶化が進行することになる。

【０１７８】

【効果】

触媒元素を導入して低温で短時間で結晶化させ、さらにレーザー光または強光を照射し、さらに加熱処理を加え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。

特にＮｉに代表される侵入型の触媒元素を用いることで、

（１）特定の領域に結晶粒界が存在しない一様な結晶性を有した結晶性珪素膜を得ることができる。そして、この結晶性珪素膜を用いることで例えばアクティブマトリクス型の液晶表示装置に利用されるような多数の特性の揃った薄膜トランジスタを同一平面内に形成することができる。

（２）結晶の成長方向を制御した結晶性珪素膜を得ることができ、必要とする特性を有する薄膜トランジスタを形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】実施例の工程を示す

【図２】実施例の工程を示す。

【図３】実施例の作製工程を示す。

【図４】実施例の作製工程を示す。

【図５】実施例の作製工程を示す。

【図６】実施例の作製工程を示す。

【図７】実施例の構成を示す。

【図８】ＥＳＲ測定の結果を示す。

【図９】実施例の作製工程を示す。

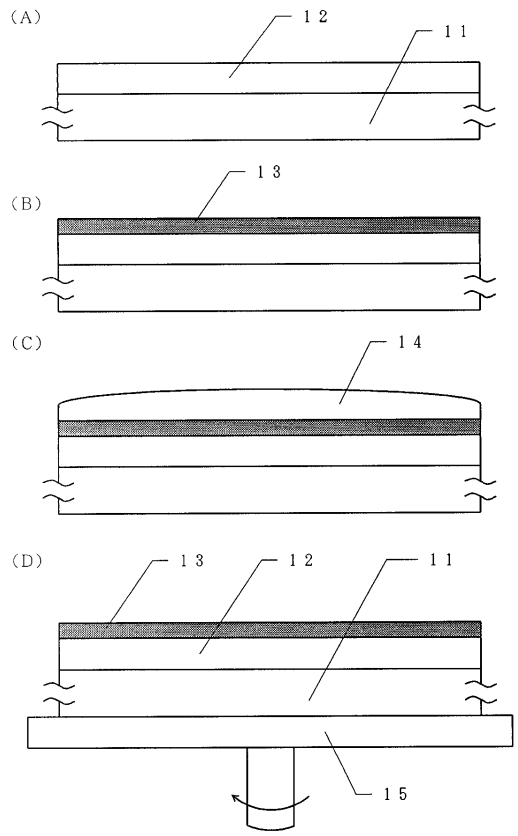
【符号の説明】

１１・・・・ガラス基板

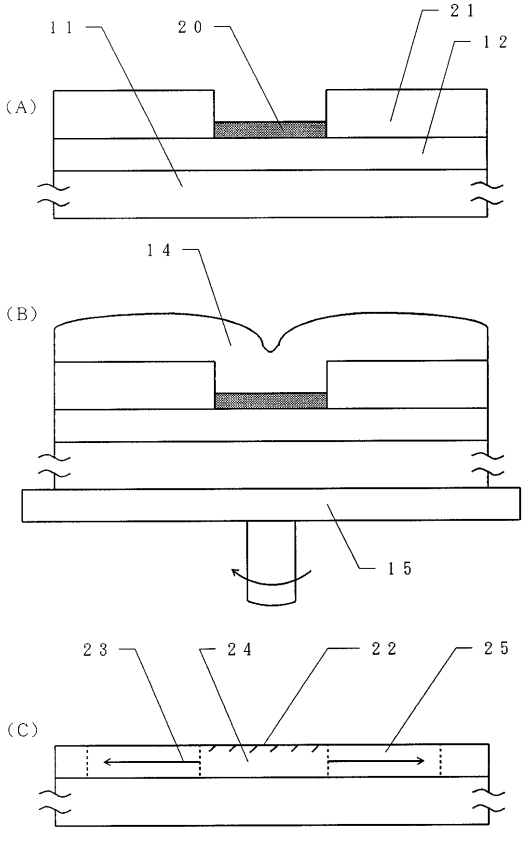
１２・・・・非晶質珪素膜

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
２１・・・・マスク用酸化珪素膜
２０・・・・酸化珪素膜
１１・・・・ガラス基板
１０４・・・活性層
１０５・・・酸化珪素膜
１０６・・・ゲイト電極
１０９・・・酸化物層
１０８・・・ソース／ドレイン領域
１０９・・・ドレイン／ソース領域
１１０・・・層間絶縁膜（酸化珪素膜）
１１２・・・電極
１１３・・・電極

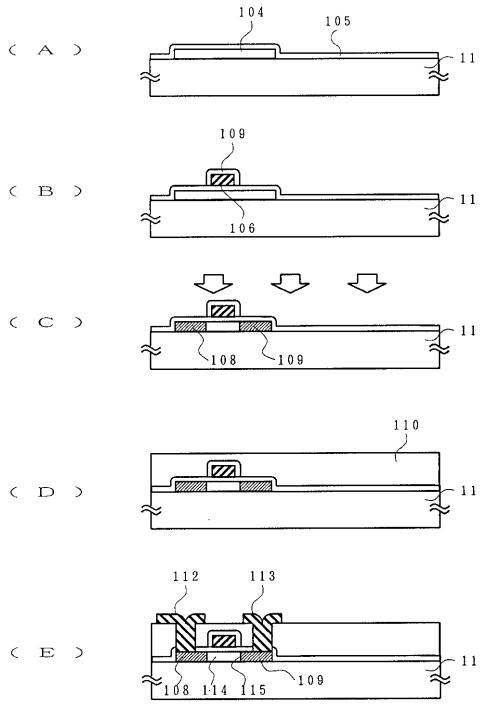
【図１】



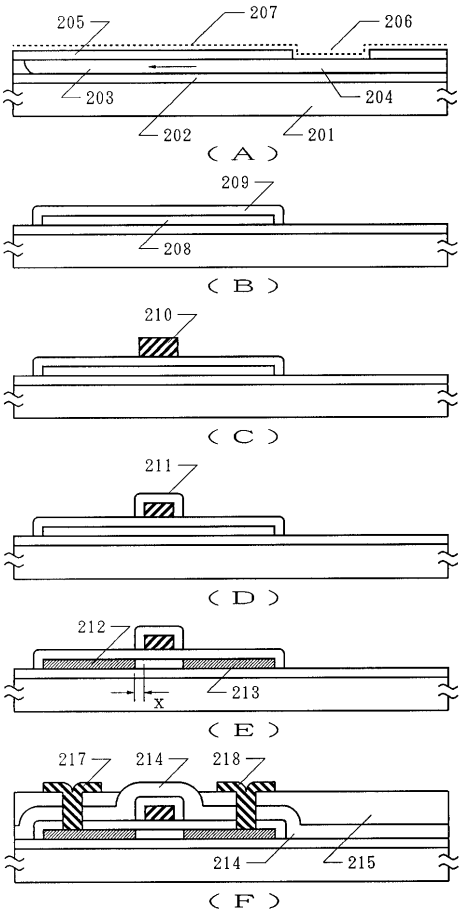
【図２】



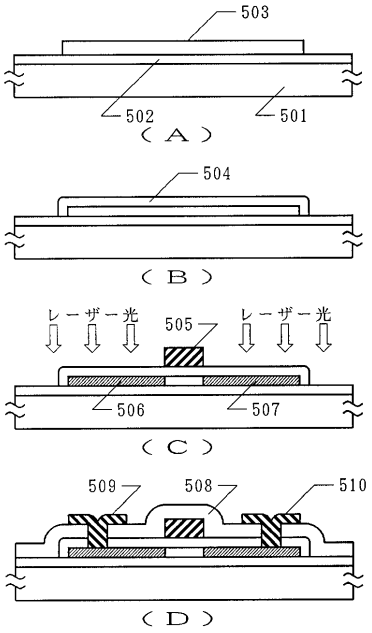
【図３】


（Ａ）
104
105
11
（Ｂ）
109
106
11
（Ｃ）
108
109
11
（Ｄ）
110
11
（Ｅ）
112
113
108
114
115
109
11

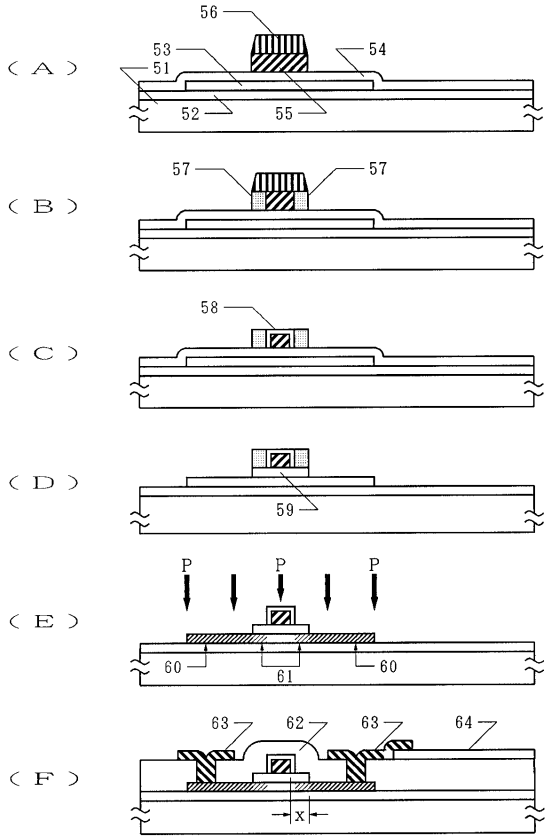
【図４】


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

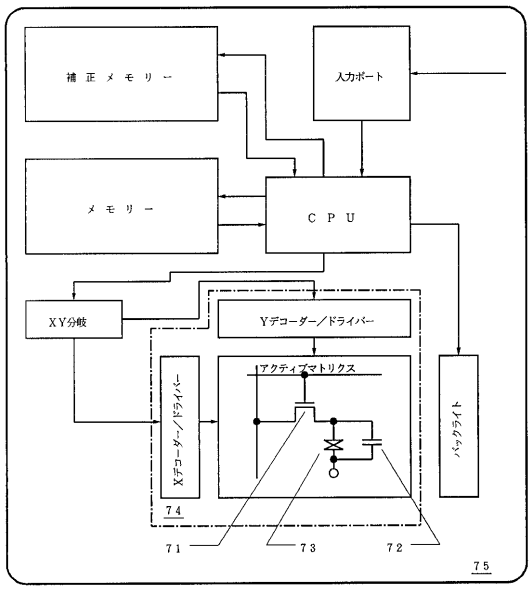
【図５】


503
502
501
（Ａ）
504
（Ｂ）
レーザー光
505
レーザー光
506
507
（Ｃ）
509
508
510
（Ｄ）

【図６】


（Ａ）
56
53
54
51
52
55
（Ｂ）
57
57
（Ｃ）
58
（Ｄ）
59
（Ｅ）
P
P
P
60
61
60
（Ｆ）
63
62
63
64
x

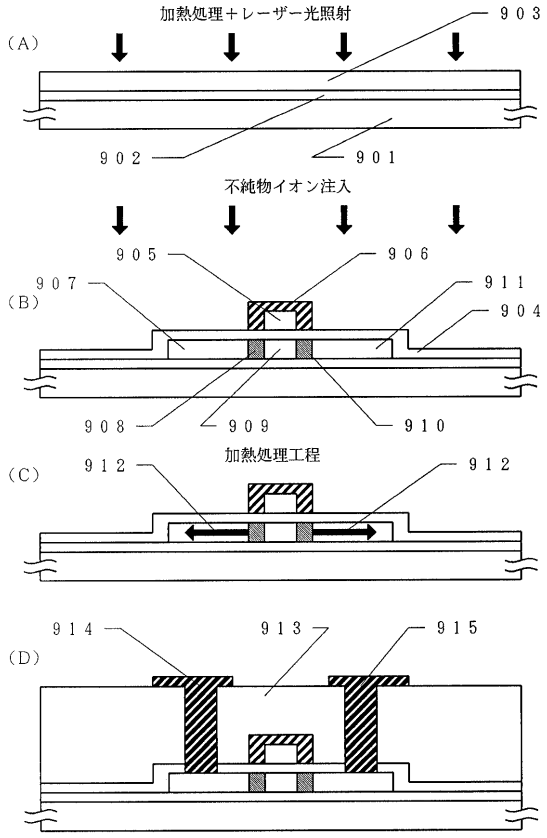
【図７】



【図８】

No	試料作製条件	スピン密度（spins/cm^3）	g値
1	560℃,4h	3.22×10^{18}	2.0055
2	550℃,4h	7.72×10^{18}	2.0055
3	(550℃,4h)＋LC	8.21×10^{18}	2.0057
4	(550℃,4h)＋LC＋(550℃,4h)	7.65×10^{17}	2.0051
5	600℃,24h	1.06×10^{18}	2.0052
6	600℃,24h（Ｎｉ無し）	3.06×10^{18}	2.0049

【図９】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7] F I
H01L 29/786

(56)参考文献 特開平０５－０６７６３５（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－２６０５２４（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－２８０４２０（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－１４０９１５（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－２９９３３９（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－０２２１２０（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－０９７０７３（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－０６０５１８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
H01L 21/20
H01L 21/268
H01L 21/324
H01L 21/336
H01L 27/12
H01L 29/786