

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008年7月24日 (24.07.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/087775 A1

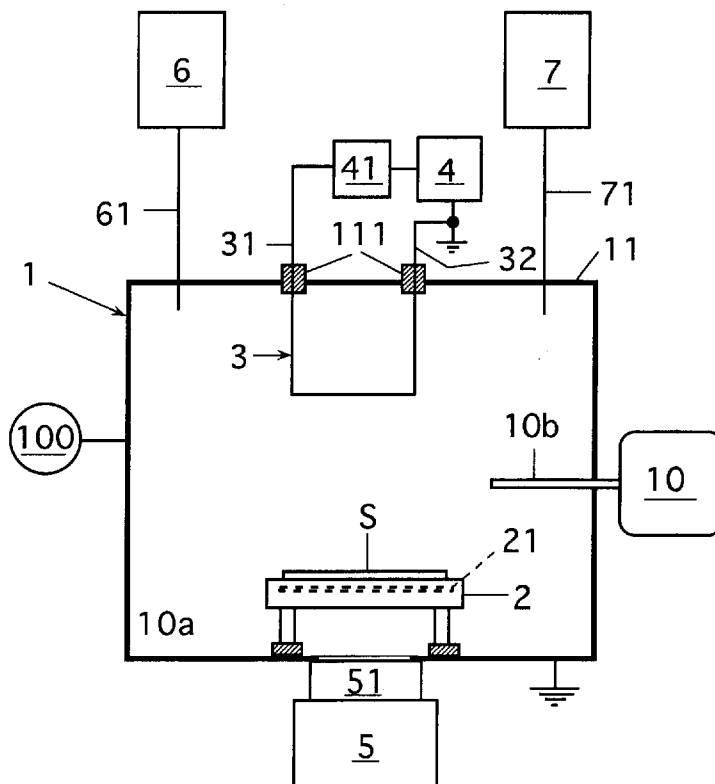
- (51) 国際特許分類:
H01L 21/205 (2006.01) H01L 29/786 (2006.01)
H01L 21/336 (2006.01) H05H 1/46 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/070995
- (22) 国際出願日: 2007年10月29日 (29.10.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2007-010476 2007年1月19日 (19.01.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日新電機株式会社 (NISSIN ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6158686 京都府京都市右京区梅津高畝町4-7番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高橋 英治 (TAKAHASHI, Eiji) [JP/JP]; 〒6158686 京都府京都市右京区梅津高畝町4-7番地 日新電機株式会社内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 谷川 昌夫 (TANIGAWA, Masao); 〒5300054 大阪府大阪市北区南森町2丁目2番7号 シティコーポ南森町604 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR SILICON THIN FILM FORMATION

(54) 発明の名称: シリコン薄膜形成方法

第1図



(57) Abstract: This invention provides a method for silicon thin film formation, which can form a crystalline silicon thin film at low cost with high productivity under a relatively low temperature, and a method for silicon thin film formation, which can provide a substrate for a thin film transistor with no significant leak current. The method for silicon thin film formation comprises exposing a substrate (S) to plasma of hydrogen-containing gas for hydrogen bond treatment and then forming a crystalline silicon thin film on the substrate (S). A substrate, which can provide a thin film transistor with high electron transfer and a small off-state current, can be provided by adopting, as a substrate (S), a substrate which is a nitrogen-containing gate insulating film comprising a substrate body having a target surface onto which a film is to be formed.

(57) 要約: 比較的低温下で安価に、生産性よく結晶性シリコン薄膜を形成できるシリコン薄膜形成方法を提供する。リーク電流が低く抑制された薄膜トランジスタ用の基板を得ることができるシリコン薄膜形成方法を提供する。基板Sを水素を含む水素結合処理用ガスのプラズマに曝してのち、該基板に結晶性シリコン薄膜を形成するシリコン薄膜形成方法。基板Sとして膜形成対象面が基板本体上に形成され

た窒素含有ゲート絶縁膜である基板を採用して、電子移動が高く、オフ電流が小さい薄膜トランジスタを提供できる基板を得ることができる。

WO 2008/087775 A1



SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 補正書

明 細 書

シリコン薄膜形成方法

技術分野

[0001] 本発明はプラズマCVD法によるシリコン薄膜の形成方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、液晶表示装置における画素に設けられるTFT(薄膜トランジスタ)スイッチの材料として、或いは各種集積回路、太陽電池等の作製にシリコン薄膜が採用されている。

[0003] シリコン薄膜は、多くの場合、シラン系反応ガスを用いたプラズマCVD法により形成され、その場合、該膜のほとんどはアモルファスシリコン薄膜である。

[0004] アモルファスシリコン薄膜は、被成膜基板の温度を比較的低温にして形成することができ、平行平板型の電極を用いた高周波放電(周波数 13.56MHz)による材料ガスのプラズマのもとに容易に大面積に形成できる。それ故アモルファスシリコン薄膜は、これまで液晶表示装置の画素用スイッチングデバイス、太陽電池等に広く利用されている。

[0005] しかし、シリコン膜利用の太陽電池における発電効率のさらなる向上、シリコン膜利用の半導体デバイスにおける応答速度等の特性のさらなる向上はかかるアモルファスシリコン膜に求めることはできない。そのため結晶性シリコン薄膜(例えば多結晶シリコン薄膜)の利用が検討されている(例えば特開2001-313257号公報参照)。

[0006] 多結晶シリコン薄膜のような結晶性シリコン薄膜の形成方法としては、被成膜基板の温度を600℃～700℃以上の温度に維持して低圧プラズマCVD、熱CVD等のCVD法や、真空蒸着法、スパッタ蒸着法等のPVD法により膜形成する方法(例えば特開平5-234919号公報、特開平11-54432号公報参照)、各種CVD法やPVD法により比較的低温下でアモルファスシリコン薄膜を形成した後、後処理として、800℃程度以上の熱処理若しくは600℃程度で長時間にわたる熱処理を施す方法(例えば特開平5-218368号公報参照)が知られている。

[0007] アモルファスシリコン膜にレーザアニール処理を施して該膜を結晶化させる方法も

知られている(例えば特開平8-124852号公報、特開2005-197656号公報、特開2004-253646号公報参照)。

。

[0008] 以上のほか、触媒CVD法による比較的低温下での多結晶シリコン薄膜の形成も提案されている(Jpn.J.Appl.Phys.Vol.37(1998)pp.3175-3187 Part 1, No.6A, June 1998)。

[0009] 特許文献1:特開2001-313257号公報

特許文献2:特開平5-234919号公報

特許文献3:特開平11-54432号公報

特許文献4:特開平5-218368号公報

特許文献5:特開平8-124852号公報

特許文献6:特開2005-197656号公報

特許文献7:特開2004-253646号公報

非特許文献1:Jpn.J.Appl.Phys.Vol.37(1998)pp.3175-3187 Part 1, No.6A, June 1998

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0010] しかしながら、結晶性シリコン薄膜の形成において、基板を高温に曝す方法では、基板として高温に耐え得る高価な基板を採用しなければならず、例えば安価な低融点ガラス基板(耐熱温度500℃以下)への結晶性シリコン薄膜の形成は困難であり、そのため、多結晶シリコン薄膜のような結晶性シリコン薄膜の製造コストが高くなるという問題がある。

[0011] レーザアニール法によるときには、低温下で結晶性シリコン薄膜を得ることができるものの、レーザ照射工程を必要とすることや、非常に高いエネルギー密度のレーザ光を照射しなければならないこと等から、この場合も結晶性シリコン薄膜の製造コストが高くなってしまう。

[0012] 触媒CVD法によると比較的低温下で多結晶シリコン薄膜を形成することができる。ところで、CVD法等による被成膜基板への膜形成においては、成膜室壁にも形成

されることがある膜を次の基板への膜形成に先立って、或いは定期的にクリーニング用ガスプラズマで簡易にエッチングクリーニングして、成膜室壁上の膜の影響が抑制された良質の膜を被成膜基板に形成することが好ましい。そのため、触媒CVD法による多結晶性シリコン薄膜の形成においても、成膜室壁上の膜をプラズマエッチングによるクリーニング(代表例として NF_3 ガスプラズマによるエッチングクリーニング)により簡易に除去することが好ましい。

しかし、触媒CVD法による多結晶性シリコン薄膜の形成においては、成膜室壁上の膜をプラズマクリーニングすることは、該クリーニング用ガスプラズマによる触媒のダメージを招くので難しい。そのため、触媒CVD装置のメンテナンス費用がそれだけ高価となり、ひいては多結晶性シリコン薄膜の製造コストが高くなってしまう。

[0013] また、例えば薄膜トランジスタの製造に供するために、この触媒CVD法によりゲート絶縁膜上に半導体層として多結晶シリコン膜を形成すると、ゲート絶縁膜と多結晶シリコン膜との界面にシリコンの未結合手(ダングリングボンド)のような多数の欠陥が生じ、その欠陥のためにリーク電流が高くなる。

[0014] そこで本発明は、比較的低温下で安価に、生産性よく結晶性シリコン薄膜を形成できるプラズマCVD法によるシリコン薄膜の形成方法を提供することを第1の課題とする。

[0015] また本発明は、上記第1の課題を解決できるとともにリーク電流が低く抑制された薄膜トランジスタ用の基板を得ることができるシリコン薄膜の形成方法を提供することを第2の課題とする。

課題を解決するための手段

[0016] 本発明は前記第1の課題を解決するため次の第1のシリコン薄膜形成方法を提供する。

(1) 第1のシリコン薄膜形成方法

成膜室内に配置した基板上にプラズマCVD法により結晶性シリコン薄膜を形成するシリコン薄膜形成方法であり、

該基板上に結晶性シリコン薄膜を形成するに先立ち該成膜室内に水素を含む水素結合処理用ガスのプラズマを形成し、該プラズマに該基板の膜形成対象面を曝し

て該基板面に水素を結合させる水素結合工程と、

該水素結合工程後に前記成膜室内にシラン系ガスを含む結晶性シリコン薄膜形成用ガスのプラズマを形成し、該プラズマのもとで前記水素結合処理された基板面に結晶性シリコン薄膜を形成するシリコン薄膜形成工程とを含むシリコン薄膜形成方法。

[0017] 本発明は前記第2の課題を解決するため次の第2のシリコン薄膜形成方法を提供する。

(2) 第2のシリコン薄膜形成方法

前記第1のシリコン薄膜形成方法において、前記基板として前記膜形成対象面が基板本体上に形成された薄膜トランジスタ用ゲート絶縁膜の面である基板を採用するシリコン薄膜形成方法。

[0018] 本発明に係る第1、第2のシリコン薄膜形成方法によると、基板上に結晶性シリコン薄膜を形成するに先立ち該基板の膜形成対象面に水素を結合させる水素結合工程を実施し、該基板面に水素を存在させるので、その後のシリコン薄膜形成工程では容易に、且つ、結晶性シリコン薄膜と基板との界面における非晶質（アモルファス）シリコンの生成を抑制して結晶性シリコン薄膜を形成することができる。

[0019] 本発明に係る第1、第2のシリコン薄膜形成方法はプラズマCVD法によるシリコン薄膜形成方法であり、比較的低温下で膜形成でき、比較的低温下で膜形成できるので比較的安価な基板、例えば低融点ガラス基板（耐熱温度500℃以下）にも結晶性シリコン薄膜を形成でき、それだけ安価に結晶性シリコン薄膜を形成することができる。

[0020] また、高価なレーザ照射装置によるレーザ照射や、触媒とその加熱手段といったものが要求されないので、その点でも安価に結晶性シリコン薄膜を形成することができる。要すれば、成膜室壁に形成される膜を例えば NF_3 ガスプラズマによるエッチングクリーニングにより簡易に除去することができるので、膜形成装置のメンテナンス費用をそれだけ低く抑えて安価に良質の結晶性シリコン薄膜を形成することができる。

[0021] これらにより、本発明に係る第1、第2のシリコン薄膜形成方法によると、比較的低温

下で安価に、生産性よく結晶性シリコン薄膜を形成できる。

[0022] 本発明に係る第2のシリコン薄膜形成方法によると、前記基板として前記膜形成対象面が基板本体上に形成された薄膜トランジスタ用ゲート絶縁膜の面である基板を採用し、結晶性シリコン薄膜を形成するに先立ち該ゲート絶縁膜面に水素を結合させる水素結合工程を実施し、該面に水素を存在させるので、その後のシリコン薄膜形成工程では容易に、且つ、ゲート絶縁膜と結晶性シリコン薄膜との界面のシリコンの未結合手(ダングリングボンド)のような欠陥が抑制され、非晶質(アモルファス)シリコンの生成が抑制された状態で結晶性シリコン薄膜を形成でき、それだけ電子移動度が高く、リーク電流が低く抑えられた薄膜トランジスタを得るに適する薄膜トランジスタ用基板を得ることができる。

[0023] 第2のシリコン薄膜形成方法では、水素結合工程を実施し、該基板面に水素を存在させるので、その後のシリコン薄膜形成工程では結晶性シリコン薄膜と基板との界面における非晶質(アモルファス)シリコンの生成が抑制される状態で結晶性シリコン薄膜が形成されるのであるが、前記ゲート絶縁膜として窒素含有ゲート絶縁膜を採用してもよく、そうすることで、最終的に得られる結晶性シリコン薄膜形成基板を薄膜トランジスタの製造に供した場合、該トランジスタにおけるオフ電流に関する特性を向上させ得る適度の非晶質(アモルファス)シリコンの生成を許しつつ結晶性シリコン薄膜を形成することができる。

[0024] 前記薄膜トランジスタ用ゲート絶縁膜としては、酸化シリコン(SiO_2)膜、窒素含有ゲート絶縁膜等を例示できる。

窒素含有ゲート絶縁膜としては SiON 膜、 SiN_x 膜を例示できる。

[0025] いずれにしても、第2の結晶性シリコン薄膜の形成方法においては、水素結合工程における水素結合処理の時間は60秒以内であることが望ましい。60秒を超えてくると、基板面への水素結合量が多くなり、アモルファスシリコン層が薄くなりすぎるか、形成されなくなり、トランジスタにおけるオフ電流に関する特性向上を達成し難くなる。水素結合処理時間があまり短すぎると水素結合処理が不十分となり、アモルファスシリコン層が厚くなりすぎ、トランジスタの電子移動度が低下してくる。水素結合処理時間の下限については、用いるガス等の条件にもよるが、概ね30秒程度以上とすれば

よい。

- [0026] トランジスタにおけるオフ電流に関する特性を向上させるためのアモルファスシリコン層の厚さとしては1nm～10nm、より好ましくは1nm～5nmを例示できる。
- [0027] 本発明に係る第1、第2の結晶性シリコン薄膜の形成方法のいずれについても以下のことが言える。まず、前記結晶性シリコン薄膜としては、代表例として多結晶シリコン薄膜を挙げることができる。
- [0028] 前記水素結合工程において用いる水素結合処理用ガスとしては、水素ガス、水素ガスと不活性ガス(Arガス等)との混合ガス、水素ガスとシラン系ガス[例えばモノシラン(SiH_4)ガス]と不活性ガスとの混合ガスなどを例示できる。
- [0029] 水素結合処理用ガスとして水素ガスのほか SiH_4 ガス等のシラン系ガスを含むガスを採用する場合には、該シラン系ガスの水素結合処理用ガス中に占める量を、その後のシリコン薄膜形成工程において結晶性シリコンが成長するための核を形成することができる程度の量とすることができる。しかし、いずれにしても、シラン系ガスを含むガスを採用する場合には、シラン系ガス量は基板上にシリコン膜が形成されない程度の量とする。
- [0030] シリコン薄膜形成工程は、水素結合工程の後、成膜室内を一旦排気処理してから開始してもよいが、そうすることなく水素結合工程に引き続いて成膜室内へシラン系ガスを含む結晶性シリコン膜形成用のガスを導入して実施してもよい。
- シリコン薄膜形成工程で用いるシラン系ガスを含む結晶性シリコン膜形成用のガスとしては、例えばシラン系ガス、シラン系ガスと水素ガスの混合ガスを挙げることができるが、いずれにしても、結晶性シリコン膜形成用のガスに占めるシラン系ガスの量を結晶性シリコン薄膜を形成できる量とする。
- 水素結合工程で用いてもよいシラン系ガスとして、また、シリコン薄膜形成工程で用いるシラン系ガスには、モノシラン(SiH_4)ガス、ジシラン(Si_2H_6)ガス等を採用できるが、代表例として SiH_4 ガスを挙げることができる。
- [0031] 前記水素結合工程はプラズマポテンシャル30V以下で実施することが好ましい。水素結合工程におけるプラズマポテンシャルはイオンエネルギーに関係しており、30Vを超えてくると、イオン衝撃によりシリコンの結晶成長が困難になってくる。プラズマポ

テンシャルの下限については、プラズマ維持の上で概ね10V程度以上を例示できる。

- [0032] 前記水素結合工程は前記水素結合処理用ガスプラズマにおける電子密度を 1×10^{10} 個/cm³以上として実施することが望ましい。

水素結合工程におけるプラズマの電子密度は被成膜基板の膜形成対象面における水素結合量に関係しており、電子密度が 1×10^{10} 個/cm³より小さくなってくると、シリコンの結晶成長が困難になってくる。

- [0033] 該電子密度の上限については、基板や形成される膜のイオンによるダメージを抑制するうえで、また、一般的に言ってそれ以上電子密度を高くすることは、それ自体困難となってくることから、概ね 1×10^{12} 個/cm³程度以下を例示できる。

- [0034] 前記水素結合工程は前記水素結合処理用ガスプラズマの電子温度を2.5eV以下として実施することが好ましい。

水素結合工程におけるプラズマの電子温度はプラズマ中に生成される水素イオン数に関係しており、電子温度が2.5eVを超えてくると、水素イオン量が過剰になってきて、その後形成されるシリコン膜と被成膜基板との界面に於けるダメージが増し、シリコン膜の結晶性が悪くなる。電子温度の下限については、プラズマを維持するうえで概ね1eV程度以上を例示できる。

- [0035] 水素結合工程において、

前記プラズマポテンシャルは例えば成膜内ガス圧力を調整することで制御可能である。前記プラズマにおける電子密度は例えばプラズマ生成のために投入する電力の大きさを調整することで制御可能である。

前記プラズマの電子温度は例えば該圧力及び電力の大きさを調整することで制御可能である。

- [0036] これら調整可能な要素の中で、成膜室内のガス圧については水素結合処理を可能にする範囲になければならず、概ね1mTorr～10mTorr(約0.13Pa～1.33Pa)程度を例示できる。

10mTorr(約1.33Pa)を超えてくると水素イオンが水素イオンを含むプラズマ中の他の粒子に衝突して基板へ到達し難くなってくる。1mTorr(約0.13Pa)より低くなっ

てくると、プラズマの維持が困難になってくる。

[0037] 前記シリコン薄膜形成工程においては、成膜室内のガス圧を結晶性シリコン薄膜の形成を可能にする範囲とすればよく、概ね0.13Pa～6.65Pa程度を例示できる。

6.65Paを超えてくると、プラズマ密度の低下によりシリコンの結晶性が低下する。

0.13Paより低くなってくると、プラズマの維持が困難になってくる。

シリコン薄膜形成工程における成膜室内のガス圧は前記水素結合工程における成膜室内ガス圧と同程度でもよい。

[0038] 水素結合工程、シリコン薄膜形成工程におけるガスプラズマの形成は、平行平板型電極を成膜室内に設置して該電極に高周波電力を印加する、誘導結合型アンテナを成膜室の内又は外に配置して該アンテナに高周波電力を印加する等の各種方法で形成できるが、投入電力を効率よく利用して、比較的大きな面積の基板にも膜形成できる点から、前記水素結合工程及び前記シリコン薄膜形成工程におけるプラズマは前記成膜室内に設置した誘導結合型アンテナに高周波電力を印加して形成してもよい。

発明の効果

[0039] 以上説明したように本発明によると、比較的低温下で安価に、生産性よく結晶性シリコン薄膜を形成できるプラズマCVD法によるシリコン薄膜の形成方法を提供することができる。

[0040] また本発明によると、かかる利点を有するシリコン薄膜の形成方法であって、リーク電流が低く抑制された薄膜トランジスタ用の基板を得ることができるシリコン薄膜の形成方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0041] [図1]第1図は多結晶シリコン薄膜の形成に用いることができる薄膜形成装置の1例を示す図である。

[図2]第2図は実施例1、比較実施例1により形成されるシリコン膜のレーザラマン分光分析結果を示す図である。

[図3A]第3A図は実施例2で得られたゲート絶縁膜上のアモルファスシリコン層及び多結晶シリコン膜の断面の模式図である。

[図3B]第3B図は実施例1で得られたゲート絶縁膜上の多結晶シリコン膜の断面の模式図である。

符号の説明

- [0042] 1 成膜室
- 11 成膜室1の天井壁
- 111 天井壁11に設けた電気絶縁性部材
- 2 基板ホルダ
- 21 ヒータ
- 3 誘導結合型アンテナ
- 31、32 アンテナ3の端部
- 4 高周波電源
- 41 マグボックス
- 5 排気ポンプ
- 51 コンダクタンスバルブ
- 6 水素ガス供給部
- 7 モノシランガス供給部
- 10 プラズマ診断装置
- 10a ラングミュアプローブ
- 10b プラズマ診断部
- 100 圧力計

発明を実施するための最良の形態

[0043] 以下本発明の実施形態について図面を参照して説明する。

第1図は本発明に係る結晶性シリコン薄膜(本例では多結晶シリコン薄膜)の形成に使用できる薄膜形成装置の1例の構成の概略を示している。

[0044] 第1図の薄膜形成装置は、成膜室1を備えており、成膜室1内の下部には被成膜基板Sを保持するホルダ2が設置されている。ホルダ2にはこれに保持される基板Sを加熱できるヒータ21が内蔵されている。

[0045] 成膜室1内上部の、ホルダ2に対向する領域に誘導結合型アンテナ3が配置されて

いる。アンテナ3は倒立門形状のもので、その両端部31、32は成膜室1の天井壁11に設けた絶縁性部材111を貫通して成膜室外まで延びている。

[0046] 成膜室外まで出たアンテナ端部31にはマッチングボックス41を介して出力可変の高周波電源4が接続されている。他方のアンテナ端部32は接地されている。それには限定されないが、ここでの電源4の高周波電力周波数は13.56MHzである。

[0047] また、成膜室1には排気量調整弁(本例ではコンダクタンスバルブ)51を介して排気ポンプ5が接続されている。さらに、ガス導入管61を介して水素ガス供給部6が、ガス導入管71を介してモノシラン(SiH_4)ガス供給部7がそれぞれ接続されている。ガス供給部6、7のそれぞれには成膜室内へのガス導入量を調整するためのマスフローコントローラやガス源等が含まれている。

[0048] ホルダ2は成膜室1を介して接地電位とされる。

[0049] また、成膜室1に対しラングミュアプローブ利用のプラズマ診断装置10及び圧力計100が設けられている。プラズマ診断装置10は成膜室1内へ挿入されたラングミュアプローブ10aを含んでおり、該プローブで得られるプラズマ情報に基づいてプラズマポテンシャル、プラズマ中の電子密度及びプラズマの電子温度を求めることができる。成膜室内圧力は圧力計100で計測できる。

[0050] 以上説明した薄膜形成装置によると、例えば次のようにして基板S上に多結晶シリコン薄膜を形成できる。多結晶シリコン薄膜形成にあたっては基板Sの膜形成対象面に水素結合させる水素結合工程を実施、ひき続き水素結合処理された基板面に多結晶シリコン薄膜を形成するシリコン薄膜形成工程を実施する。これら工程について以下述べる。

[0051] <水素結合工程>

成膜室1内のホルダ2上に被成膜基板Sを保持させ、必要に応じヒータ21で該基板を加熱し、排気ポンプ5を運転して成膜室内圧力を水素結合処理時の圧力より低い圧力まで排気する。次いで、成膜室1内へガス供給部6から水素ガスを、ガス供給部7から SiH_4 ガスを所定の割合で導入し、コンダクタンスバルブ51にて成膜室内圧力を水素結合処理時圧力に調整しつつ出力可変高周波電源4からマッチングボックス41を介してアンテナ3へ高周波電力を供給する。

[0052] すると、該アンテナから成膜室内の水素ガスを含む水素結合処理用ガスに高周波電力が印加され、それにより該ガスが高周波励起されて誘導結合プラズマが発生し、該プラズマ照射により基板Sの膜形成対象面に水素が結合する。

[0053] この水素結合処理においては、基板温度を $150^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ の範囲から、成膜室内圧を $1\text{mTorr} \sim 10\text{mTorr}$ (約 $0.13\text{Pa} \sim 1.33\text{Pa}$)の範囲から、成膜室内へ導入するガスの導入流量の割合を(水素ガス量[sccm]/ SiH_4 ガス量[sccm])を $1 \sim 500$ の範囲から、成膜室内の高周波電力密度を $5\text{mW}/\text{cm}^3 \sim 50\text{mW}/\text{cm}^3$ の範囲からそれぞれ選択決定し、さらに、水素結合処理時のプラズマポテンシャルを 30V 以下 10V 以上に、プラズマ中の電子密度を 1×10^{10} 個/ cm^3 以上 1×10^{12} 個/ cm^3 以下の範囲に、プラズマの電子温度を 2.5eV 以下 1eV 以上にそれぞれ維持して、 30 秒以上で、上限については例えば 60 秒以下で水素結合処理を実施する。

[0054] <シリコン薄膜形成工程>

このようにして水素結合処理を終了すると、ひき続き成膜室内へガス供給部6、7から水素ガス及び SiH_4 ガスを導入し、且つ、それらガスの導入量の割合(水素ガス量[sccm]/ SiH_4 ガス量[sccm])を $1 \sim 100$ の範囲から選択して(但し、水素結合処理時よりも SiH_4 ガスの導入量は多くして)水素結合処理された基板面に多結晶シリコン膜を形成する。

水素ガス及び SiH_4 ガスの導入量の割合についてさらに言えば、(水素ガス量[sccm]/ SiH_4 ガス量[sccm])の数値それ自体は水素結合処理時と同じでもよいが、 SiH_4 ガスの導入量は水素結合処理時よりも多くする。

[0055] シリコン薄膜形成工程における基板温度、成膜室内圧力、成膜室内の高周波電力密度の範囲は本例では水素結合工程時のそれらと同程度の範囲から選択する。また、シリコン薄膜形成工程においては、プラズマポテンシャルを 50V 以下 10V 以上に、プラズマ中の電子密度を 1×10^9 個/ cm^3 以上 1×10^{12} 個/ cm^3 以下の範囲に、プラズマの電子温を 5eV 以下 1eV 以上にそれぞれ維持する。

[0056] このように基板Sに対し水素結合処理を行ったうえで結晶シリコン薄膜形成工程を実施することで、シリコン薄膜形成工程では容易に、且つ、シリコン薄膜と基板との界面における欠陥を抑制し、非晶質(アモルファス)シリコンの生成を抑制して結晶性シ

リコン薄膜を形成することができる。

[0057] また、プラズマCVD法によるシリコン薄膜形成方法であり、比較的低温下で膜形成でき、比較的低温下で膜形成できるので比較的安価な基板、例えば低融点ガラス基板(耐熱温度500℃以下)にも結晶性シリコン薄膜を形成でき、それだけ安価に結晶性シリコン薄膜を形成することができる。

[0058] また、高価なレーザ照射装置によるレーザ照射や、触媒とその加熱手段といったものが要求されないので、その点でも安価に結晶性シリコン薄膜を形成することができる。要すれば、成膜室壁に形成される膜を例えば NF_3 ガスプラズマによるエッチングクリーニングにより簡易に除去することができるので、膜形成装置のメンテナンス費用をそれだけ低く抑えて安価に良質の結晶性シリコン薄膜を形成することができる。

これらにより、比較的低温下で安価に、生産性よく結晶性シリコン薄膜を形成できる。

[0059] 次に第1図の装置による多結晶シリコン薄膜の形成、換言すれば図1の装置による多結晶シリコン薄膜を有する基板の提供についての実施例を比較実施例とともにも示す。

[0060] <実施例1>

基板:酸化シリコン(SiO_2)膜を形成した無アルカリガラス基板(耐熱温度450℃以下)

a)水素結合工程:

基板温度:400℃

成膜室内圧:5mTorr(0.67Pa)

成膜室へのガス導入量: H_2 [sccm]/ SiH_4 [sccm]
 $=150$ [sccm]/ 1 [sccm]

成膜室内高周波電力密度:20mW/cm³

プラズマポテンシャル:25V

電子密度: 3×10^{10} 個/cm³

電子温度:2.4eV

処理時間:30秒

[0061] b)シリコン薄膜形成工程

基板温度、成膜室内圧及び成膜室内高周波電力密度は水素結合工程時と同じとした。

$$\begin{aligned}\text{成膜室へのガス導入量: } & \text{H}_2 \text{ [sccm]} / \text{SiH}_4 \text{ [sccm]} \\ & = 150 \text{ [sccm]} / 20 \text{ [sccm]}\end{aligned}$$

プラズマポテンシャル:25V

電子密度: 5×10^{10} 個/cm³

電子温度:2.0eV

[0062] <比較実施例1>

基板は実験例1と同じである。

水素結合工程は実施しなかった。

[0063] シリコン薄膜形成工程

基板温度、成膜室内圧及び成膜室内高周波電力密度は実施例1と同じとした。

$$\begin{aligned}\text{成膜室へのガス導入量: } & \text{H}_2 \text{ [sccm]} / \text{SiH}_4 \text{ [sccm]} \\ & = 150 \text{ [sccm]} / 20 \text{ [sccm]}\end{aligned}$$

プラズマポテンシャル:60V

電子密度: 8×10^9 個/cm³

電子温度:2.8eV

[0064] 実施例1、比較実施例1のそれぞれで形成された結晶性シリコン薄膜についてHe-Neレーザによるレーザラマン分光分析を行った。

第2図のラインAに示すように、実施例1の膜ではラマンシフト520⁻¹cm付近にシャープなスペクトルが出現する一方、ラマンシフト480⁻¹cm付近に現れる非晶質シリコンのラマン信号(スペクトル強度)が小さく、全体として該膜が高い結晶性を有していることがわかる。

[0065] 第2図のラインBに示すように、比較実施例1の膜ではラマンシフト520⁻¹cm付近に出現するスペクトルは実施例1の膜と比べると幅が広く、ラマンシフト480⁻¹cm付近に現れる非晶質シリコンのラマン信号(スペクトル強度)が実施例1の膜より大きく、全体

として該膜はアモルファスシリコンが多く、結晶化の程度が実施例1の膜より低いことがわかる。

[0066] <実施例2>

基板:薄膜トランジスタ用ゲート絶縁膜として窒素含有ゲート絶縁膜(本例では窒化シリコン(Si₃N₄)膜)を有する無アルカリガラス基板(耐熱温度450℃以下)

a) 水素結合工程

基板温度: 300℃

成膜室内圧: 5mTorr (0. 67Pa)

成膜室へのガス導入量: H_2 [sccm] / SiH_4 [sccm]
 $= 150$ [sccm] / 1 [sccm]

成膜室内高周波電力密度: $20\text{mW} / \text{cm}^3$

プラズマポテンシャル: 25V

電子密度: 2×10^{10} 個 / cm^3

電子温度: 2. 4eV

処理時間: 30秒

[0067] b) シリコン薄膜形成工程

基板温度、成膜室内圧及び成膜室内高周波電力密度は水素結合工程時と同じとした。

成膜室へのガス導入量: H_2 [sccm] / SiH_4 [sccm]
 $= 150$ [sccm] / 20 [sccm]

プラズマポテンシャル: 25V

電子密度: 5×10^{10} 個 / cm^3

電子温度: 2. 0eV

[0068] 第3A図は実施例2で得られたゲート絶縁膜(SiN)上のアモルファスシリコン(a-Si)層及び多結晶シリコン(p-Si)膜の断面を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察した状態を模式的に示す図であり、第3B図は実施例1で得られたゲート絶縁膜(SiO₂)上の多結晶シリコン膜(p-Si)の断面を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察した状態を模式的に示す図である。

[0069] 実施例2で得られたゲート絶縁膜(SiN)上のアモルファスシリコン(a-Si)層の厚さは5nm～7nm程度であり、多結晶シリコン(p-Si)膜の平均的厚さは50nm程度である。

実施例1で得られたゲート絶縁膜(SiO_2)上の多結晶シリコン(p-Si)膜の平均的厚さは50nm程度である。

[0070] 実施例2で形成された結晶性シリコン薄膜についてHe-Neレーザによるレーザラマン分光分析を行ったところ、実施例1の膜と同様に全体として高い結晶性を有していることがわかった。

[0071] 実施例2、実施例1のそれぞれにより提供されるゲート絶縁膜上に結晶性シリコン薄膜を有する基板を用いて薄膜トランジスタを形成し、各薄膜トランジスタについて電子移動度及びオフ電流を測定したところ、以下の結果を得た。

	電子移動度	オフ電流
--	-------	------

実施例2の基板によるもの:	$5\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec.}$	$1 \times 10^{-12}\text{ A}$
---------------	---	------------------------------

実施例1の基板によるもの:	$5\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec.}$	$1 \times 10^{-10}\text{ A}$
---------------	---	------------------------------

[0072] このように、実施例2、1によるいずれの結晶性シリコン薄膜の形成によっても、半導体層として非晶質シリコン膜を用いた薄膜トランジスタと比べると電子移動度が一桁高い薄膜トランジスタを得ることができる基板を提供することができる。

[0073] また、基板として窒素を含有するゲート絶縁膜を有する基板を採用した実施例2では、窒素を含有しないゲート絶縁膜を有する基板を採用した実施例1と比べると、オフ電流が二桁小さく、リーク電流が抑制された薄膜トランジスタを得ることができる基板を提供することができる。

産業上の利用可能性

[0074] 本発明は、被成膜基板上にTFT(薄膜トランジスタ)スイッチの材料として、或いは各種集積回路、太陽電池等の作製に半導体膜として利用できる多結晶シリコン薄膜を形成することに利用できる。

請求の範囲

- [1] 成膜室内に配置した基板上にプラズマCVD法により結晶性シリコン薄膜を形成するシリコン薄膜形成方法であり、
- 該基板上に結晶性シリコン薄膜を形成するに先立ち該成膜室内に水素を含む水素結合処理用ガスのプラズマを形成し、該プラズマに該基板の膜形成対象面を曝して該基板面に水素を結合させる水素結合工程と、
- 該水素結合工程後に前記成膜室内にシラン系ガスを含む結晶性シリコン薄膜形成用ガスのプラズマを形成し、該プラズマのもとで前記水素結合処理された基板面に結晶性シリコン薄膜を形成するシリコン薄膜形成工程と
- を含むことを特徴とするシリコン薄膜形成方法。
- [2] 前記基板として前記膜形成対象面が基板本体上に形成された薄膜トランジスタ用ゲート絶縁膜の面である基板を採用する請求の範囲第1項記載のシリコン薄膜形成方法。
- [3] 前記ゲート絶縁膜が窒素含有ゲート絶縁膜である請求の範囲第2項記載のシリコン薄膜形成方法。
- [4] 前記水素結合工程は60秒以下の時間内で実施する請求の範囲第2項又は第3項記載のシリコン薄膜形成方法。
- [5] 前記シリコン薄膜形成工程では多結晶シリコン薄膜を形成する請求の範囲第1項から第4項のいずれかに記載のシリコン薄膜形成方法。
- [6] 前記シラン系ガスはモノシラン(SiH_4)ガスである請求の範囲第1項から第5項のいずれかに記載のシリコン薄膜形成方法。
- [7] 前記水素結合工程はプラズマポテンシャル30V以下で実施する請求の範囲第1項から第6項のいずれかに記載のシリコン薄膜形成方法。
- [8] 前記水素結合工程は前記水素結合処理用ガスプラズマにおける電子密度を 1×10^{10} 個/cm³以上として実施する請求の範囲第1項から第7項のいずれかに記載のシリコン薄膜形成方法。
- [9] 前記水素結合工程は前記水素結合処理用ガスプラズマの電子温度を2.5eV以下として実施する請求の範囲第1項から第8項のいずれかに記載のシリコン薄膜形成

方法。

- [10] 前記水素結合工程及び前記シリコン薄膜形成工程におけるプラズマは前記成膜室内に設置した誘導結合型アンテナに高周波電力を印加して形成する請求の範囲第1項から第9項のいずれかに記載のシリコン薄膜形成方法。

補正された請求の範囲

[2008年4月7日 (07. 04. 2008) 国際事務局受理]

- [1] (補正後) 成膜室内に配置した基板上にプラズマCVD法により結晶性シリコン薄膜を形成するシリコン薄膜形成方法であり、
- 該基板上に結晶性シリコン薄膜を形成するに先立ち該成膜室内に水素を含む水素結合処理用ガスのプラズマを形成し、該プラズマに該基板の膜形成対象面を曝して該基板面に水素を結合させる水素結合工程と、
- 該水素結合工程後に前記成膜室内にシラン系ガスを含む結晶性シリコン薄膜形成用ガスのプラズマを形成し、該プラズマのもとで前記水素結合処理された基板面に結晶性シリコン薄膜を形成するシリコン薄膜形成工程とを含み、
- 該水素結合工程における水素結合処理用ガスのプラズマの形成及び該シリコン薄膜形成工程における結晶性シリコン薄膜形成用ガスのプラズマの形成は、それぞれ前記成膜室内に設置した誘導結合型アンテナに高周波電力を印加して形成し、
- 該水素結合工程はプラズマポテンシャル30V以下、前記水素結合処理用ガスプラズマにおける電子密度を 1×10^{10} 個/cm³以上、前記水素結合処理用ガスプラズマの電子温度を2.5eV以下として実施することを特徴とするシリコン薄膜形成方法。
- [2] 前記基板として前記膜形成対象面が基板本体上に形成された薄膜トランジスタ用ゲート絶縁膜の面である基板を採用する請求の範囲第1項記載のシリコン薄膜形成方法
- [3] 前記ゲート絶縁膜が窒素含有ゲート絶縁膜である請求の範囲第2項記載のシリコン薄膜形成方法。
- [4] 前記水素結合工程は60秒以下の時間内で実施する請求の範囲第2項又は第3項記載のシリコン薄膜形成方法。
- [5] 前記シリコン薄膜形成工程では多結晶シリコン薄膜を形成する請求の範囲第1項から第4項のいずれかに記載のシリコン薄膜形成方法。
- [6] 前記シラン系ガスはモノシラン(SiH₄)ガスである請求の範囲第1項から第5項のいずれかに記載のシリコン薄膜形成方法。
- [7] (削除)

[8] (削除)

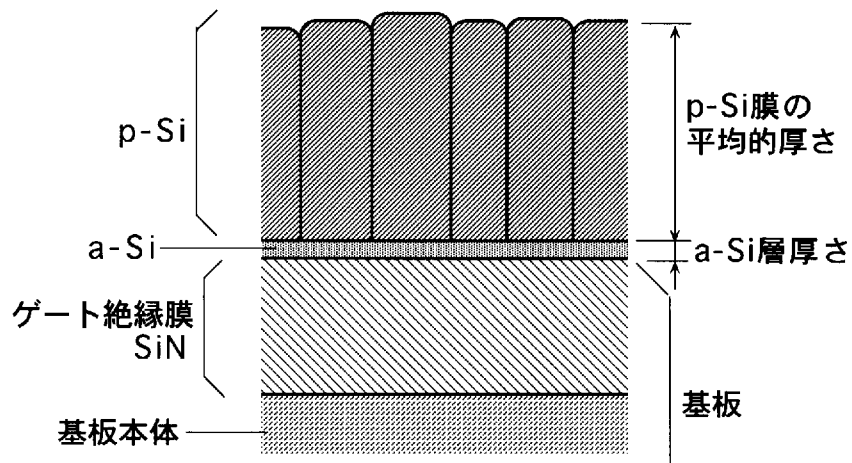
[9] (削除)

[10] (削除)



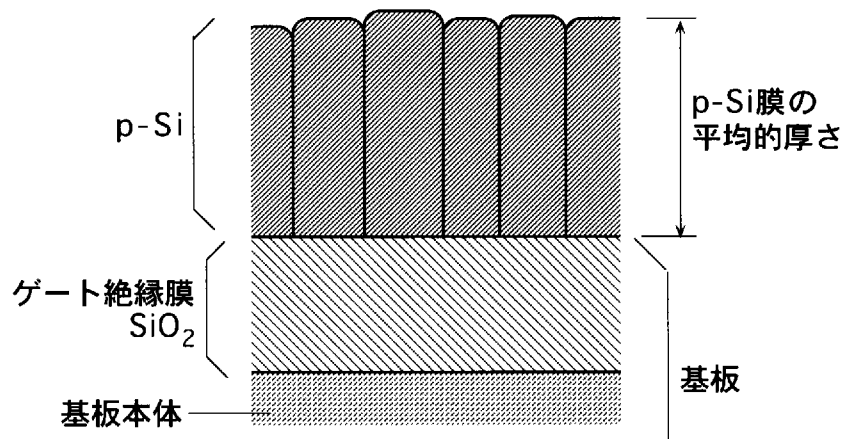
[図3A]

第3A図



[図3B]

第3B図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/070995

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/205(2006.01)i, H01L21/336(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i, H05H1/46(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/205, H01L21/336, H01L29/786, H05H1/46

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 1995/034916 A1 (Seiko Epson Corp.), 21 December, 1995 (21.12.95), Page 70, line 18 to page 72, line 5 & EP 0714140 A1 & US 5858819 A	1, 5-6
X Y	JP 08-051214 A (Casio Computer Co., Ltd.), 20 February, 1996 (20.02.96), Par. Nos. [0006] to [0013] (Family: none)	1-9 10
Y	JP 2002-164290 A (Tokuyama Corp.), 07 June, 2002 (07.06.02), Par. Nos. [0020] to [0049]; Fig. 1 (Family: none)	10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 November, 2007 (19.11.07)

Date of mailing of the international search report
27 November, 2007 (27.11.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01L21/205(2006.01)i, H01L21/336(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i, H05H1/46(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01L21/205, H01L21/336, H01L29/786, H05H1/46			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 0 7 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 0 7 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 0 7 年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X	W0 1995/034916 A1（セイコーエプソン株式会社）1995.12.21, 第70頁第18行-第72頁第5行 & EP 0714140 A1 & US 5858819 A	1, 5-6	
X Y	JP 08-051214 A（カシオ計算機株式会社）1996.02.20, 段落【0006】-【0013】（ファミリーなし）	1-9 10	
Y	JP 2002-164290 A（株式会社トクヤマ）2002.06.07, 段落【0020】-【0049】，第1図（ファミリーなし）	10	
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 1 9 . 1 1 . 2 0 0 7		国際調査報告の発送日 2 7 . 1 1 . 2 0 0 7	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 山本 雄一 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 1	4 R 3 1 2 3