

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第2区分

【発行日】平成20年1月31日(2008.1.31)

【公開番号】特開2001-291872(P2001-291872A)

【公開日】平成13年10月19日(2001.10.19)

【出願番号】特願2001-20139(P2001-20139)

【国際特許分類】

H 01 L	29/786	(2006.01)
G 02 F	1/1368	(2006.01)
G 09 F	9/30	(2006.01)
H 01 L	21/318	(2006.01)
H 01 L	27/08	(2006.01)
H 01 L	21/336	(2006.01)

【F I】

H 01 L	29/78	6 2 6 C
G 02 F	1/1368	
G 09 F	9/30	3 3 8
H 01 L	21/318	C
H 01 L	27/08	3 3 1 E
H 01 L	29/78	6 1 7 V
H 01 L	29/78	6 1 9 A

【手続補正書】

【提出日】平成19年12月6日(2007.12.6)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

薄膜表面を亜酸化窒素を含む第1の雰囲気中でプラズマ処理した後、亜酸化窒素を含む第2の雰囲気中で前記薄膜上に絶縁膜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】

半導体膜表面を亜酸化窒素を含む第1の雰囲気中でプラズマ処理した後、亜酸化窒素を含む第2の雰囲気中で前記半導体膜上に絶縁膜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3】

第1の絶縁膜表面を亜酸化窒素を含む第1の雰囲気中でプラズマ処理した後、亜酸化窒素を含む第2の雰囲気中で前記第1の絶縁膜上に第2の絶縁膜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4】

薄膜表面を亜酸化窒素を含む第1の雰囲気中でプラズマ処理し、前記プラズマ処理後、連続して、亜酸化窒素を含む第2の雰囲気中で前記薄膜上に絶縁膜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】

半導体膜表面を亜酸化窒素を含む第1の雰囲気中でプラズマ処理し、前記プラズマ処理後、連続して、亜酸化窒素を含む第2の雰囲気中で前記半導体膜上に

絶縁膜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 6】

第1の絶縁膜表面を亜酸化窒素を含む第1の雰囲気中でプラズマ処理し、前記プラズマ処理後、連続して、亜酸化窒素を含む第2の雰囲気中で前記第1の絶縁膜上に第2の絶縁膜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】

請求項1または請求項4において、前記プラズマ処理により、前記薄膜表面の炭素またはリンが低減されることを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項 8】

請求項1、請求項2、請求項4、請求項5または請求項7において、前記絶縁膜は酸化窒化珪素膜であることを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項 9】

請求項3または請求項6において、前記第2の絶縁膜は酸化窒化珪素膜であることを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項 10】

請求項8または請求項9において、前記酸化窒化珪素膜は、水素濃度が0.1~2 atomic%、窒素濃度が0.1~2 atomic%、酸素濃度が60~65 atomic%の酸化窒化珪素膜であることを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項 11】

請求項8または請求項9において、前記酸化窒化珪素膜は、珪素に対する酸素の組成比が1.7~2、珪素に対する窒素の組成比が0.002~0.06であることを特徴とする半導体装置の作製方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0021】

表2で値が記載されていない欄はバックグラウンドレベルであったことを示している。このときの炭素、リンのバックグラウンドレベルはそれぞれ $2 E + 18 \text{ atoms/cm}^3$ 、 $8 E + 14 \text{ atoms/cm}^3$ であり、また、界面以外の膜中の炭素、リン濃度はバックグラウンドレベル以下であった。表2から O_2 及び N_2O プラズマ処理を行った界面中の炭素濃度はバックグラウンドレベルにまで低減されており、炭素の除去には O_2 及び N_2O プラズマ処理が有効であることが分かった。リンについては除去効果が高いものは $N_2 + O_2$ 、 O_2 、 N_2O プラズマ処理と考えられる。以上のことから、炭素及びリンの除去には O_2 及び N_2O プラズマ処理が有効であるといえる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0025】

以上の結果、酸化窒化珪素膜成膜前のプラズマ表面処理として N_2O プラズマ処理を適用することにより薄膜表面の炭素及びリンを効果的に除去することができ良好な界面が形成されることが分かった。適用される N_2O プラズマ処理条件は表1に示した条件に限らず次の範囲での適用が可能である。つまり、 N_2O ガス流量； $300~1000$ [SCCM]、RFパワー； $50~300$ [W]、圧力； $0.3~1.5$ [Torr]、基板温度； $300~450$ [°C]、処理時間； $5~60$ [sec.]、RF電極と基板までの距離； $10~60$ [mm]の範囲で適用が可能である。そのため、プラズマ処理後、前記範囲内の条件下で SiH_4 を加えることにより、プラズマ処理と連続してその時々に適した良

質な酸化窒化珪素膜を様々に作製することができる。この様にして作製される酸化膜は、水素濃度が 0.1 ~ 2 atomic % で、窒素濃度が 0.1 ~ 2 atomic % で、酸素濃度が 60 ~ 65 atomic % 、また、珪素に対する酸素の組成比が 1.7 ~ 2 で、珪素に対する窒素の組成比が 0.002 ~ 0.06 となる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0030】

図1に示した構成をもつ TFT 作製時に、酸化窒化珪素膜2表面に N₂O プラズマ処理を行った場合と行わなかった場合の酸化窒化珪素膜2と3界面中の炭素及びリン濃度変化を図2に表2の結果をもとに模式的に示した。このように、図1に示した下地膜は、酸化窒化珪素膜2の表面に N₂O プラズマ処理を行い連続して酸化窒化珪素膜3を形成することによって界面中の炭素及びリン濃度は減少し、図2に示したような濃度分布を示す構成となる。また、ここでは一例として積層下地膜に適用しているが、ゲート絶縁膜、層間絶縁膜にも類似した炭素及びリン濃度の減少を伴う膜中濃度構成として適用する。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0037】

これらの膜は従来の平行平板型のプラズマ CVD 法を用いて形成する。酸化窒化珪素膜202aは、SiH₄を10SCCM、NH₃を100SCCM、N₂Oを20SCCMとして反応室に導入し、基板温度325°C、反応圧力0.3Torr、放電電力密度0.41W/cm²、放電周波数13.56MHzという条件で成膜した。この酸化窒化珪素膜202aを成膜したあと、ゴミ対策など膜を安定して供給するためにチャンバーをクリーニングしてもよい。その間、酸化窒化珪素膜202aを成膜した基板はチャンバー外に出されるため、クリーンルーム環境の影響を受け汚染元素である炭素やリンなどが膜表面に吸着する。そこで、酸化窒化珪素膜202bを成膜する前に汚染元素を除去するため N₂O を 900 SCCM 導入し、基板温度を 325°C 、反応圧力を 1.2 Torr 、放電電力密度 0.10 W/cm² 、放電周波数 13.56 MHz という条件でプラズマ処理を 60 seconds 行った。その間、不安定であったチャンバー中の基板温度、反応圧力、放電電力密度などが安定する。そしてそのままプラズマ処理と連続して SiH₄ を 27 SCCM 導入し、酸化窒化珪素膜202bを成膜した。酸化窒化珪素膜202bの基板温度、反応圧力、放電電力密度、放電周波数は N₂O プラズマ処理と同条件となる。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0041】

結晶化をレーザーアニール法にて行う場合には、パルス発振型または連続発光型のエキシマレーザーやアルゴンレーザーをその光源とする。パルス発振型のエキシマレーザーを用いる場合には、レーザー光を線状に加工してレーザーアニールを行う。レーザーアニール条件は実施者が適宜選択するものであるが、例えば、レーザーパルス発振周波数 30 Hz とし、レーザーエネルギー密度を 100 ~ 500 mJ/cm² (代表的には 300 ~ 400 mJ/cm²) とする。そして線状ビームを基板全面に渡って照射し、この時の線状ビームの重ね合わせ率 (オーバーラップ率) を 80 ~ 98 % として行う。このようにして

結晶質半導体層を形成することができる。また、別な方法としてパルス発振型のYAGレーザーを使用する方法がある。第2高調波(532nm)～第3高調波を使用し、例えばレーザーパルス発振周波数1～20000Hz(好ましくは10～1000Hz)、レーザーエネルギー密度を200～600mJ/cm²(代表的には300～500mJ/cm²)とする。そして、線状ビームを基板全面に渡って照射し、この時の線状ビームの重ね合わせ率(オーバーラップ率)を80～90%として行う。第2高調を使うと、半導体層の内部にも均一に熱が伝わり、照射エネルギー範囲が多少ばらついても結晶化が可能となる。それにより、加工マージンがとれるため、結晶化のバラツキが少なくなる。また、パルス周波数が高いのでスループットが向上する。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0044】

そしてフォトトレジストマスク207を設け、nチャネル型TFTを形成する島状半導体層205aにVthを制御する目的で $1 \times 10^{16} \sim 5 \times 10^{17}$ atoms/cm³程度の濃度でp型を付与する不純物元素を添加する。半導体に対してp型を付与する不純物元素には、ホウ素(B)、アルミニウム(Al)、ガリウム(Ga)など周期律表第13族の元素が知られている。ここではイオンドープ法でジボラン(B₂H₆)を用いホウ素(B)を添加した。ホウ素(B)添加は必ずしも必要でなく省略しても差し支えないが、ホウ素(B)を添加した半導体層205bはnチャネル型TFTのしきい値電圧を所定の範囲内に収めるために形成することができた。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0059

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0059】

上記の工程を経て、CMOS回路を形成するのに必要なnチャネル型TFTとpチャネル型TFTを同一基板上に作製することができる。本実施例では本発明を適用可能なTFTの下地膜、ゲート絶縁膜、および層間絶縁膜全てに応用したが、下地膜のみ、ゲート絶縁膜のみ、層間絶縁膜のみに適用しても良いし、それぞれ多様に組み合わせて適用しても良い。また、本実施例では、ゲート絶縁膜を半導体膜全面を覆うように形成しているが、半導体膜の一部に重なるようにゲート絶縁膜が形成され、このゲート絶縁膜の一部に重なるようにゲート電極が形成されるTFTの構成において、ゲート電極形成後の絶縁膜形成に本発明を適用しても良く、この時、N₂Oプラズマ処理は半導体膜とゲート絶縁膜の双方に対して一度に行われる。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0061

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0061】

図6(A)で示すように、実施例1と同様にして、基板201上に酸化窒化珪素膜202a、また、別な組成の酸化窒化珪素膜202bを形成する。酸化窒化珪素膜202bは、成膜前にN₂Oプラズマ処理をしこのプラズマ処理と連続して成膜する本発明を適用しても良い。そしてプラズマCVD法やスパッタ法などで非晶質半導体膜203aを25～80nmの厚さで形成する。例えば、非晶質珪素膜を55nmの厚さで形成する。そして、重量換算で10ppmの触媒元素を含む水溶液をスピンドル法で塗布して触媒元素を

含有する層 2_5_0 を形成する。触媒元素にはニッケル (Ni)、ゲルマニウム (Ge)、鉄 (Fe)、パラジウム (Pd)、スズ (Sn)、鉛 (Pb)、コバルト (Co)、白金 (Pt)、銅 (Cu)、金 (Au) などである。この触媒元素を含有する層 2_5_0 は、スピンドロップ法の他にスパッタ法や真空蒸着法によって上記触媒元素の層を 1 ~ 5 nm の厚さに形成しても良い。

【手続補正 1 0】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 6 3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 6 3】

このような結晶質半導体膜 2_0_3_c の結晶性をより高めるために、レーザーアニール法をこの段階で実施すると有効である。レーザーアニール法では結晶質半導体膜 2_0_3_c を一旦溶融状態にしてから再結晶化させるため、上記目的を達成することができる。例えば、XeCl エキシマレーザー（波長 308 nm）を用い、光学系で線状ビームを形成して、発振周波数 5 ~ 50 Hz、エネルギー密度 100 ~ 500 mJ/cm² として線状ビームのオーバーラップ割合を 80 ~ 98 % として照射する。このようにして、結晶質半導体膜 2_0_3_c の結晶性をより高めることができる。しかし、この状態で結晶質半導体膜 2_0_3_c の表面に残存する触媒元素の濃度は $3 \times 10^{10} \sim 2 \times 10^{11}$ atoms/cm² であった。

【手続補正 1 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 6 4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 6 4】

そこで、特開平 10 - 247735 号公報で開示されているゲッタリングの工程を繰り行なうことは有効な手段の一つである。このゲッタリングの工程により結晶質半導体膜 2_0_3_c の触媒元素の濃度を 1×10^{17} atoms/cm³ 以下、好ましくは 1×10^{16} atoms/cm³ にまで低減させることができる。まず、図 6 (C) に示すように、結晶質半導体膜 2_0_3_c の表面にマスク絶縁膜 2_5_1 を 150 nm の厚さに形成し、パターニングにより開口部 2_5_2 を形成し、結晶質半導体膜の一部を露出させる。そして、リンを添加する工程を実施して、結晶質半導体膜 2_0_3_c にリン含有領域 2_5_3 を設ける。この状態で、図 6 (D) に示すように、窒素雰囲気中で 500 ~ 800 (好ましくは 500 ~ 550)、5 ~ 24 時間、例えば 525、12 時間の熱処理を行うと、リン含有領域 2_5_3 がゲッタリングサイトとして働き、結晶質珪素膜 2_0_3_c に残存している触媒元素をリン含有領域 2_5_3 に偏析させることができる。そして、マスク絶縁膜 2_5_1 とリン含有領域 2_5_3 を除去し、図 6 (E) に示すように島状半導体層 2_0_4'、2_0_5' を形成することにより、結晶化の工程で使用した触媒元素の濃度を 1×10^{17} atoms/cm³ 以下にまで低減された結晶質珪素膜を得ることができる。

【手続補正 1 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 7 0

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 7 0】

次に、こうして形成された結晶質半導体層 5_0_5 に密接してチャネル保護絶縁膜をする酸化窒化珪素膜 5_0_6 を 200 nm 形成した。成膜条件は実施例 1 の酸化窒化珪素膜 2_0_2_b と同条件で行った。この酸化窒化珪素膜 5_0_6 の成膜前にプラズマ CVD 装置の反応室内で実施例 1 に記載した N₂O 处理を行うことにより、結晶質半導体層 5_0_5 表面の炭

素、リン汚染物が除去され、良質な界面が得られた。その後、裏面からの露光を用いたパターニング法により、酸化窒化珪素 506 に接したレジストマスク 507 を形成する。ここでは、ゲート電極 502 がマスクとなり、自己整合的にレジストマスク 507 を形成することができる。これは図示したようにレジストマスクの大きさは、光の回り込みによって、わずかにゲート電極の幅より小さくなつた（図 7（D））。

【手続補正 13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0072

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0072】

次いで、フォトマスクを用いたパターニングによって、nチャネル型 TFT の一部と pチャネル型 TFT の領域を覆うレジストマスク 509 を形成し、結晶質半導体層 505 の表面が露呈している領域に n 型を付与する不純物元素を添加する工程を行つた。そして、n⁺ 領域 510a を形成した。ここではイオンドープ法でフォスфин（PH₃）を用い、ドーズ量 5×10^{14} atoms/cm²、加速電圧 10 kV としてリン（P）を添加した。また、上記レジストマスク 509 のパターンは実施者が適宣設定することにより n⁺ 領域の幅が決定され、所望の幅を有する n⁻ 型領域、およびチャネル形成領域を形成することを可能としている（図 8（A））。

【手続補正 14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0073

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0073】

レジストマスク 509 を除去した後、保護絶縁膜 511 を形成した。この膜も良好な界面状態を持たせるべく酸化窒化珪素膜 506 と同様 N₂O プラズマ前処理を行つた後 50 nm の厚さに形成した（図 8（B））。次いで、保護絶縁膜 511 が表面に設けられた結晶質半導体層に n 型を付与する不純物元素を添加する工程を行い、n⁻ 型領域 512 を形成した。但し、保護絶縁膜 511 を介してその下の結晶質半導体層に不純物を添加するために、保護絶縁膜 511 の厚さを考慮に入れ、適宣条件を設定する必要があった。ここでは、ドーズ量 3×10^{13} atoms/cm²、加速電圧 60 kV とした。こうして形成される n⁻ 領域 512 は LDD 領域として機能させる（図 8（C））。

【手続補正 15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0074

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0074】

次いで、nチャネル型 TFT を覆うレジストマスク 514 を形成し、pチャネル型 TFT が形成される領域に p 型を付与する不純物元素を添加する工程を行つた。ここでは、イオンドープ法でジボラン（B₂H₆）を用い、ボロン（B）を添加した。ドーズ量は 4×10^{15} atoms/cm²、加速電圧 30 kV として p⁺ 領域を形成した（図 8（D））。そして、レーザーアニールまたは熱アニールによる不純物元素の活性化の工程を行つた。（図 8（E））。その後、チャネル保護絶縁膜 508 と保護絶縁膜 511 をそのまま残し、公知のパターニング技術により結晶性半導体層を所望の形状にエッチングした（図 9（A））。

【手続補正 16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0075

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0075】

以上の工程を経て、nチャネル型TFTのソース領域515、ドレイン領域516、LD領域517、518、チャネル形成領域519が形成され、pチャネル型TFTのソース領域521、ドレイン領域522、チャネル形成領域520が形成された。次いで、nチャネル型TFTおよびpチャネル型TFTを覆って第1の層間絶縁膜523を100~500nmの厚さに形成した(図9(B))。第1の層間絶縁膜523も良好な界面状態を持たせるべく酸化窒化珪素膜506と同様N₂Oプラズマ前処理を伴って作製される酸化窒化珪素膜を用いても良い。そして、さらに第2の層間絶縁膜524を100~500nmの厚さに形成した(図9(C))。第2の層間絶縁膜524も良好な界面状態を持たせるべく酸化窒化珪素膜506と同様N₂Oプラズマ前処理を伴って作製される酸化窒化珪素膜を用いても良い。

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0081

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0081】

図10(A)において、基板801にはバリウムホウケイ酸ガラス基板やアルミニノホウケイ酸ガラス基板を用いる。本実施例ではアルミニノホウケイ酸ガラス基板を用いた。この基板801のTFTを形成する表面に下地膜802を形成する。下地膜802は、基板801からのアルカリ金属元素をはじめとする不純物拡散を防ぐために、プラズマCVD法でSiH₄、N₂O、NH₃から作製される酸化窒化珪素膜802aを50nmの厚さに形成した。さらにその上に、本発明のN₂Oプラズマ前処理を有するSiH₄、N₂Oから形成される酸化窒化珪素膜を100nm成膜して下地膜802とした。成膜条件は実施例1の酸化窒化珪素膜202bと同条件で行った。

【手続補正18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0101

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0101】

第1の層間絶縁膜850は500~1500nmの厚さで形成した。ここでは、本発明のN₂Oプラズマ前処理を有する酸化窒化珪素膜を実施例1の酸化窒化珪素膜202bと同じ条件で成膜して形成し、良好な界面状態を保有させた。その後、それぞれの島状半導体層に形成されたソース領域またはドレイン領域に達するコンタクトホールを形成し、ソース配線851~854と、ドレイン配線855~858を形成する。図示していないが、本実施例ではこの電極を、Ti膜を100nm、Tiを含むアルミニウム膜300nm、Ti膜150nmをスパッタ法で連続して形成した3層構造の積層膜とした。