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

特許第3910229号

(P3910229)

(45)発行日　平成19年4月25日(2007.4.25)　(24)登録日　平成19年2月2日(2007.2.2)

(51)Int.Cl.		F I		
H01L 21/20	(2006.01)	H01L	21/20	
H01L 21/322	(2006.01)	H01L	21/322	G
H01L 21/336	(2006.01)	H01L	29/78	627G
H01L 29/786	(2006.01)	H01L	29/78	627Z

請求項の数 13　(全 22 頁)

(21)出願番号　特願平8-32872
(22)出願日　平成8年1月26日(1996.1.26)
(65)公開番号　特開平9-205213
(43)公開日　平成9年8月5日(1997.8.5)
審査請求日　平成14年12月17日(2002.12.17)

(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　山崎　舜平
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　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　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
(72)発明者　寺本　聡
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】半導体薄膜の作製方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

基板上に非晶質珪素膜を形成し、

前記非晶質珪素膜中に珪素の結晶化を助長する金属元素を導入し、

前記非晶質珪素膜を結晶化させて結晶性珪素膜を形成し、

前記結晶性珪素膜上に、保護膜を形成し、

前記保護膜上に、酸素を1×10^{19}～1×10^{21}原子cm^{-3}の濃度で含有する非晶質状態の珪素膜を形成し、

前記基板の歪点以下の温度で加熱して、前記酸素を含有する珪素膜中に前記金属元素を拡散させ、

前記保護膜をエッチングストッパーにして、前記酸素を含有する珪素膜を除去することを特徴とする半導体薄膜の作製方法。

【請求項２】

基板上に非晶質珪素膜を形成し、

前記非晶質珪素膜中に珪素の結晶化を助長する金属元素を導入し、

前記非晶質珪素膜を結晶化させて結晶性珪素膜を形成し、

前記結晶性珪素膜上に、保護膜を形成し、

前記保護膜上に、炭素又は窒素を1×10^{17}～1×10^{20}原子cm^{-3}の濃度で含有する非晶質状態の珪素膜を形成し、

前記基板の歪点以下の温度で加熱して、前記炭素又は窒素を含有する珪素膜中に前記金

属元素を拡散させ、
前記保護膜をエッチングストッパーにして、前記炭素又は窒素を含有する珪素膜を除去することを特徴とする半導体薄膜の作製方法。
【請求項３】
基板上に非晶質珪素膜を形成し、
前記非晶質珪素膜中に珪素の結晶化を助長する金属元素を導入し、
前記非晶質珪素膜を結晶化させて結晶性珪素膜を形成し、
前記結晶性珪素膜上に、保護膜を形成し、
前記保護膜上に、酸素を1×10^{19}～1×10^{21}原子cm^{-3}の濃度で含有する非晶質状態の珪素膜を形成し、
ハロゲン元素を含有する雰囲気において前記基板の歪点以下の温度で加熱して、前記酸素を含有する珪素膜中に前記金属元素を拡散させ、
前記保護膜をエッチングストッパーにして、前記酸素を含有する珪素膜を除去することを特徴とする半導体薄膜の作製方法。
【請求項４】
基板上に非晶質珪素膜を形成し、
前記非晶質珪素膜中に珪素の結晶化を助長する金属元素を導入し、
前記非晶質珪素膜を結晶化させて結晶性珪素膜を形成し、
前記結晶性珪素膜上に、保護膜を形成し、
前記保護膜上に、炭素又は窒素を1×10^{17}～1×10^{20}原子cm^{-3}の濃度で含有する非晶質状態の珪素膜を形成し、
ハロゲン元素を含有する雰囲気において前記基板の歪点以下の温度で加熱して、前記炭素又は窒素を含有する珪素膜中に前記金属元素を拡散させ、
前記保護膜をエッチングストッパーにして、前記炭素又は窒素を含有する珪素膜を除去することを特徴とする半導体薄膜の作製方法。
【請求項５】
基板上に非晶質珪素膜を形成し、
前記非晶質珪素膜中に珪素の結晶化を助長する金属元素を導入し、
前記非晶質珪素膜を結晶化させて結晶性珪素膜を形成し、
前記結晶性珪素膜上に、保護膜を形成し、
前記保護膜上に、酸素を1×10^{19}～1×10^{21}原子cm^{-3}の濃度で含有する非晶質状態のSi_xGe_{1-x}膜（$0<x<1$）を形成し、
前記基板の歪点以下の温度で加熱して、前記酸素を含有するSi_xGe_{1-x}膜中に前記金属元素を拡散させ、
前記保護膜をエッチングストッパーにして、前記酸素を含有するSi_xGe_{1-x}膜を除去することを特徴とする半導体薄膜の作製方法。
【請求項６】
基板上に非晶質珪素膜を形成し、
前記非晶質珪素膜中に珪素の結晶化を助長する金属元素を導入し、
前記非晶質珪素膜を結晶化させて結晶性珪素膜を形成し、
前記結晶性珪素膜上に、保護膜を形成し、
前記保護膜上に、炭素又は窒素を1×10^{17}～1×10^{20}原子cm^{-3}の濃度で含有する非晶質状態のSi_xGe_{1-x}膜（$0<x<1$）を形成し、
前記基板の歪点以下の温度で加熱して、前記炭素又は窒素を含有するSi_xGe_{1-x}膜中に前記金属元素を拡散させ、
前記保護膜をエッチングストッパーにして、前記炭素又は窒素を含有するSi_xGe_{1-x}膜を除去することを特徴とする半導体薄膜の作製方法。
【請求項７】
請求項１乃至請求項６のいずれか一項において、
前記金属元素として、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ｃｕ

、Ａｕから選ばれた一種、又は複数種類の元素が用いられることを特徴とする半導体薄膜の作製方法。

【請求項８】

請求項１乃至請求項７のいずれか一項において、

前記保護膜は、酸化珪素膜、窒化珪素膜又は酸化窒化珪素膜であることを特徴とする半導体薄膜の作製方法。

【請求項９】

請求項１乃至請求項７のいずれか一項において、

前記保護膜は、前記結晶性珪素膜の表面を酸化することによって形成されることを特徴とする半導体薄膜の作製方法。

【請求項１０】

請求項１乃至請求項４のいずれか一項において、

前記結晶性珪素膜上に形成された非晶質状態の珪素膜の膜厚は、前記結晶性珪素膜の膜厚以上であることを特徴とする半導体薄膜の作製方法。

【請求項１１】

請求項５又は請求項６において、

前記結晶性珪素膜上に形成された非晶質状態のSi_xGe_{1-x}膜の膜厚は、前記結晶性珪素膜の膜厚以上であることを特徴とする半導体薄膜の作製方法。

【請求項１２】

請求項３又は請求項４において、

前記ハロゲン元素が含有される雰囲気は、ＨＣｌ、ＨＦ、ＨＢｒ、Cl_2、F_2、Br_2から選ばれた一種または複数種類のガスが添加された酸素雰囲気であることを特徴とする半導体薄膜の作製方法。

【請求項１３】

請求項３又は請求項４において、

前記ハロゲン元素が含有される雰囲気は、ＨＣｌ、ＨＦ、ＨＢｒ、Cl_2、F_2、Br_2から選ばれた一種または複数種類のガスが添加された窒素雰囲気であることを特徴とする半導体薄膜の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】

本明細書で開示する発明は、ガラス基板等の絶縁表面を有する基板上に形成される結晶性を有する珪素半導体薄膜の作製方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】

近年、ガラス基板上に形成された珪素薄膜を用いて薄膜トランジスタを構成する技術が注目されている。この薄膜トランジスタは、主にアクティブマトリクス型の液晶電気光学装置や、その他の薄膜集積回路に利用されている。液晶電気光学装置は一対のガラス基板間に液晶を封入して、液晶に電界を加えることによって、液晶の光学特性を変化させて、画像表示を行わせるものである。

【０００３】

特に、薄膜トランジスタが用いられるアクティブマトリクス型の液晶表示装置は、各画素にスイッチとして薄膜トランジスタを配置して、画素電極に保持される電荷を制御することを特徴とする。アクティブマトリクス型の液晶表示装置は、微細な画像を高速で表示できるため、各種電子機器（例えば携帯型のワードプロセッサーや携帯型のコンピュータ）のディスプレーに利用されている。

【０００４】

アクティブマトリクス型の液晶表示装置に利用される薄膜トランジスタとしては、非晶質珪素薄膜（アモルファスシリコン薄膜）を利用したものが一般的である。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】
しかしながら、非晶質珪素薄膜を用いた薄膜トランジスタでは、
（１）特性が低く、より高品質な画像表示を行うことができない。
（２）また、画素に配置された薄膜トランジスタを駆動するための周辺回路を構成することができない。
といった問題がある。
【０００６】
上記の問題点（２）は、非晶質珪素薄膜を用いた薄膜トランジスタではＰチャネル型の薄膜トランジスタが実用にならないので、ＣＭＯＳ回路が構成できないという問題と、非晶質珪素薄膜を用いた薄膜トランジスタでは高速動作ができず、また大電流を流すことができないので、周辺駆動回路を構成することができないという問題とに分けて考えることができる。
【０００７】
これらの問題を解決する方法としては、結晶性珪素薄膜を用いて薄膜トランジスタを形成する技術を挙げることができる。結晶性珪素薄膜を得る方法としては、非晶質珪素膜に対して加熱処理を加える方法と、非晶質珪素膜に対してレーザー光を照射する方法とを挙げることができる。
【０００８】
加熱処理により非晶質珪素膜を結晶化させる方法は、一般的に以下のような問題がある。普通、液晶電気光学装置に利用される薄膜トランジスタを構成しようとするには、透光性を有する基板上に形成することが要求される。透光性を有する基板としては、石英基板やガラス基板を挙げることができる。しかし、石英基板は高価であり、コストの削減が大きな技術的課題である液晶電気光学装置に利用することはできない。従って、一般的にはガラス基板が利用されることになるが、ガラス基板はその耐熱温度が低いという問題がある。
【０００９】
非晶質珪素膜を加熱により結晶化させるには、６００℃以上の温度が必要とされることが実験的に判明しており、またその加熱時間も数十時間が必要なことが判明している。このような高温でしかも長時間の加熱は、大面積のガラス基板に対して到底行うことができない。
【００１０】
また、レーザー光の照射によって、非晶質珪素膜を結晶化させる技術も知られている。しかし、大面積に渡ってレーザー光を一様に照射することや、一定の照射パワーを維持して照射することは現実問題として困難である。
【００１１】
本明細書で開示する発明の目的は、上述の問題点を解消して、金属元素の触媒作用を利用して得られる結晶性珪素膜の特性を向上することにある。
【００１２】
【課題を解決するための手段】
上述の問題点を解消するために、本発明に係る半導体薄膜の作製方法は、
非晶質珪素膜中に金属元素を導入する工程と、
前記非晶質珪素膜を結晶化させて結晶性珪素膜を得る工程と、
前記結晶性珪素膜上に、保護膜を形成する工程と、
前記保護膜上に、不純物を含有する非晶質状態の珪素膜を形成する工程と、
前記不純物を含有する珪素膜中に前記金属元素を拡散させる工程と、
前記保護膜をエッチングストッパーにして、前記不純物を含有する珪素膜を除去する工程と、
を有することを特徴とする。
【００１３】
上記構成において、結晶化される非晶質珪素膜は、ガラス基板または絶縁膜が形成された

ガラス基板上にプラズマＣＶＤ法や減圧熱ＣＶＤ法で形成された膜を挙げることができる。

【００１４】

また、金属元素としては、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ｃｕ、Ａｕから選ばれた一種、又は複数種類の元素を挙げることができる。これらの金属元素は珪素の結晶化を助長する触媒作用を有し、これら金属元素の中で特に効果があるのがニッケル（Ｎｉ）である。

【００１５】

上記の金属元素の導入方法としては、非晶質珪素膜の表面にこれら金属の層、又は金属を含む層を形成する方法を挙げることができる。具体的には、ＣＶＤ法やスパッタ法さらには蒸着法等によって、金属元素の層又は金属元素を含む層を形成する方法や、金属元素を含んだ溶液を非晶質珪素膜上に塗布する方法を挙げることができる。

【００１６】

しかし、ＣＶＤ法やスパッタ法さらには蒸着法等を用いた場合には、極薄い均一な膜を成膜することが困難であることから、金属元素が非晶質珪素膜上の不均一に存在することになってしまい、結晶成長の際に金属元素が偏在し易いという問題がある。他方、溶液を用いる方法は、金属元素の濃度を容易に制御することができ、かつ、金属元素を均一に非晶質珪素膜の表面に接して保持させることができるので、非常に好ましい。

【００１７】

珪素の結晶化を助長する金属元素が導入された非晶質珪素膜を結晶化させるには、４５０℃以上の温度で加熱を行えばよい。この加熱温度の上限は基板として用いられるガラス基板の耐熱温度で制限される。ガラス基板の場合には、この耐熱温度はガラスの歪点と考えることができる。例えば、コーニング１７３７ガラス基板は歪点が６６７℃であるため、加熱温度を６２０℃程度とすることが、ガラス基板の耐熱性や生産性の観点から見て適当である。

【００１８】

また基板として石英基板等の１０００℃以上の温度にも耐えるような材料を用いた場合には、この加熱における加熱温度もその耐熱温度に従って高くすることができる。また、加熱温度が高い程、結晶性の優れた膜を得ることができる。

【００１９】

上記の構成において、保護膜を形成する工程は、プラズマＣＶＤ等によって、酸化珪素膜、窒化珪素膜、酸化窒化珪素膜を形成する工程を挙げられる。或いは、空気中で、ＵＶ光の照射や加熱等によって結晶性珪素膜の表面を酸化する工程が採用できる。

【００２０】

この保護膜は、エッチングストッパーとして機能するもので、珪素膜に対してエッチングの際の選択性が得られる膜であればよい。また、保護膜の膜厚は数１０Å～１００Å程度とすればよい。このような薄い膜とするのは、この保護膜を介して、結晶性珪素膜から金属元素が移動できるようにする必要があるからである。

【００２１】

更に、上記の構成において、不純物を含有する非晶質状態の珪素膜は金属元素を拡散させるための膜として機能するものであり、一般的なＣＶＤ法で形成される非晶質珪素膜を挙げることができる。例えば加熱により結晶化された結晶性珪素膜の出発膜となった非晶質珪素膜と同じ成膜方法で得られる非晶質珪素膜を用いることができる。

【００２２】

また、非晶質珪素膜に含有されている不純物は、酸素、炭素、窒素のから選ばれた少なくとも１種類以上の元素とする。例えば、非晶質珪素膜中において、不純物の濃度は、酸素であれば1×10^{19}～1×10^{21}原子cm^{-3}となるように、炭素又は窒素の濃度は1×10^{17}～1×10^{20}原子cm^{-3}とすればよい。

【００２３】

この不純物を含有する珪素膜は非晶質という膜質（例えば、ダングリングボンドや欠陥等

を多く有する）のため、それ自身にニッケルのような金属元素をゲッタリングする効果を有するが、本発明では、不純物を含有させることにより、非晶質珪素膜が金属元素をゲッタリングする要素をより多く有するようにする。このような要素として、不純物、Ｓｉと不純物との結合による欠陥や、珪素結合間の酸素等が挙げられる。

【００２４】

前記不純物の濃度を、結晶性珪素膜中の金属元素の濃度よりも高くすることは、より多くの金属元素を珪素膜中に捕獲させるために効果的である。更に、非晶質の珪素膜はその膜厚を結晶性珪素膜の膜厚よりも厚くすることも効果的である。これは、珪素膜の膜厚が厚いほど、結晶性珪素膜に対する体積比を大きくすることができるためである。また、このように、非晶質状態の珪素膜中に酸素等の不純物を高濃度に含有させることは、加熱により珪素膜が結晶化する際に、欠陥を多く含ませることが可能で、その結果前記金属元素をこれらの欠陥の周辺にゲッタリングさせ得る。

【００２５】

また、金属元素を拡散させるための膜として、上記のような不純物を含有する非晶質状態の$Si_X Ge_{1-X}$膜（０＜ｘ＜１）を使用することもできる。非晶質状態の$Si_X Ge_{1-X}$を得るには、例えば、原料ガスにシラン（SiH_4）とゲルマン（GeH_4）を使用して、プラズマＣＶＤ法により形成すればよい。

【００２６】

上記の構成において、不純物を含有する珪素膜中に金属元素を拡散させる（吸い取らせる）工程は、加熱処理により行うことができる。加熱に伴って、不純物元素を含有する珪素膜中に金属元素が拡散される。こうすることで、事実上、珪素膜によって結晶性珪素膜中の金属元素の吸い出しを行うことができるため、金属元素の濃度が低く、かつ結晶性の良好な結晶性珪素膜を得ることができる。

【００２７】

例えば、不純物を含有する珪素膜と結晶性珪素膜とがほぼ同一の膜厚であれば、結晶性珪素膜中の金属元素の濃度は加熱により、平均的には１／２以下とすることができる。

【００２８】

なお、上記の加熱処理工程は、金属元素を結晶性珪素膜外部に拡散させることを目的とするため、加熱温度の下限は金属元素が拡散し得る温度で定義される。加熱温度が高いほど、結晶性珪素膜中の金属元素の濃度を減少する効果が高くなるため、可能な限り高温で加熱することが好ましい。従って、結晶性珪素膜が基板上に形成されることを考慮すると、加熱温度の上限は基板の歪点以下で定義される。

【００２９】

なお、基板の歪点は加熱温度を設定する目安であり、加熱温度は基板の変形や、歪みが許容できる温度とする必要がある。例えば、ＲＴＰに代表されるように、短時間の高温熱処理であれば、基板の歪点以上の温度で加熱することもできる。更に、加熱処理の温度・時間は、処理対象となる膜のパターンや設計ルール等にも依存する。従って、上記の条件を満たした上で、５５０℃～１０５０℃、数分～１０時間程度加熱処理を行えばよい。

【００３０】

このように、加熱温度を可能な限り高くすると、結晶性珪素膜から拡散される金属元素の触媒作用のために、不純物を含有する珪素膜が結晶化してしまい、結晶性珪素膜に変成される場合もある。その場合も、前述の通り不純物を含有する珪素が結晶化しても、その内部に多数の欠陥が形成され、これらが選択的なゲッタリングシンクとして作用する。

【００３１】

この結晶化過程は、金属元素が拡散するのに伴って進行するため、結晶性珪素膜表面から不純物を含有する珪素膜に向かって結晶成長が進行する。ニッケル等の金属元素は結晶成長の先端部に集中する傾向があるため、結晶成長が進行しても、結晶性珪素膜においてニッケル元素の濃度を減少することができると同時に、ニッケル元素が偏析している領域を消滅することができる。

【００３２】

なお、本発明では、金属元素を拡散させるための珪素膜に不純物を含有させているために、加熱処理によって結晶性を呈するようになっても、保護膜を介して２つの珪素膜の膜質を異ならせることができる。

【００３３】

保護膜上の珪素膜を除去するには、ウェットエッチング法、又はドライエッチング法を採用すればよい。この際に、保護膜がエッチングストッパーとして機能するために、金属元素を拡散させた保護膜上の珪素膜を容易に選択的にエッチングすることができる。

【００３４】

即ち、本発明では、結晶性珪素膜上にエッチングストッパーとなる保護膜を形成することによって、金属元素を拡散させる工程において保護膜上の珪素膜が結晶化さているか、否かに拘らず、金属元素が高濃度に存在する保護上の珪素膜を確実に、かつ選択的に除去できるようにしている。

【００３５】

従って、本発明では、金属元素を拡散させる工程における加熱温度は、不純物を含有する珪素膜が結晶化されるか、否かに拘らず、結晶性珪素膜におけるニッケル元素の濃度を所望の値に減少させることができる温度であればよい。

【００３６】

更に、上記の構成において、金属元素を拡散させる加熱工程において、その雰囲気にハロゲン元素が含有されるようにすると、更に、ゲッタリングの効果が向上する。

【００３７】

ハロゲン元素の導入方法として、ＨＣｌ、ＨＦ、ＨＢｒ、Cl_2、F_2、Br_2から選ばれた一種または複数種類のガスを用いることができる。一般にハロゲンの水素化物を用いることができる。

【００３８】

ハロゲン元素を含有する雰囲気中で加熱することにより、ハロゲンとニッケルが反応して、気化しやすい金属元素のハロゲン化物を形成するため、結晶性珪素膜からニッケルを除去する作用がより促進される。また、結晶性珪素膜においても、金属元素のハロゲン化物が形成されることによって、金属元素を電気的に不活性な状態にすることができる。ハロゲン元素を導入することにより、加熱処理においてハロゲン元素を導入しない場合と比較して、金属元素の濃度を最大で１／１０以下とすることができる。

【００３９】

【発明の実施の形態】

図１を用いて、本発明の実施の形態を具体例に説明する。

珪素の結晶化を助長する金属元素であるニッケルを用いて結晶性珪素膜１０５をガラス基板１０１上に形成する。結晶化の方法は加熱処理を利用する。なお、ガラス基板１０１の表面には、下地膜として酸化珪素膜１０２が形成されている。（図１（Ｂ））

【００４０】

次に図１（Ｃ）に示すように、結晶性珪素膜１０５の表面を酸化して酸化珪素膜１０６を形成し、更に金属元素を拡散させる膜として、例えば酸素を含有する非晶質珪素膜１０７を成膜する。

【００４１】

図１（Ｄ）に示すように、加熱処理する。温度は５５０～１０５０℃程度の温度とし、その加熱時間は５分～１０時間程度とすればよい。これにより、非晶質珪素膜１０７中に徐々に結晶性珪素膜１０５中の金属元素が拡散して、また非晶質珪素膜１０７は結晶化される。結晶化された珪素膜１０８が不純物として酸素を含有しているため、内部に欠陥が多量に形成され、これらの欠陥がゲッタリングシンクとして作用する。

【００４２】

そして、図１（Ｅ）に示すように、酸化珪素膜１０６、非晶質珪素膜１０７を順次に除去することにより、非晶質珪素膜１０７中の金属元素の濃度に比較して、結晶性珪素膜１０５中の金属元素の濃度を小さな結晶性珪素膜１０８を得ることができる。

【００４３】
この、図１に示す結晶性半導体薄膜の作製工程はガラス基板の耐え得る温度で行うことができるので、例えば液晶電気光学装置のように、ガラス基板上に形成される薄膜トランジスタの作製工程に極めて有用なものとなる。
【００４４】
【実施例】
〔実施例１〕
本実施例は、ガラス基板上に非晶質珪素膜を形成し、しかる後に珪素の結晶化を助長する金属膜を非晶質珪素膜に導入し、しかる後に加熱により非晶質珪素膜を結晶化させ、さらに結晶化した珪素膜（結晶性珪素膜）上に、非晶質珪素膜を形成し、再び加熱処理を施すことにより、非晶質珪素膜中に結晶性珪素膜中からニッケル元素を拡散させ（ニッケル元素を非晶質珪素膜に吸い出させる）、結果として結晶性珪素膜中におけるニッケル元素濃度を低下させる技術に関する。
【００４５】
図１に本実施例に示す結晶性珪素膜の作製工程を示す。まず、 図１（Ａ）に示すように、コーニング１７３７ガラス基板１０１（歪点６６７℃）上に、下地膜１０２を形成する。この下地膜１０２は、ガラス基板１０１から不純物や、アルカリイオンが後に形成される半導体薄膜中に拡散することを防ぐためのものである。
【００４６】
従って、この機能を最大限に得るためには、下地膜１０２としては窒化珪素膜が最適であるが、窒化珪素膜は応力の関係で、ガラス基板１０１から剥離するおそれがあるため、実用的ではない。また、酸化珪素膜を下地膜１０２として用いることができるが、酸化珪素膜は不純物に対するバリア効果が不十分である。これらのことから、本実施例では、下地膜１０２として、酸化窒化珪素膜を成膜する。下地膜１０２として酸化窒化珪素膜を成膜するには、プラズマＣＶＤ法を採用すればよい。原料ガスとして、シラン、O_2 ガス、N_2Oガスを使用する。或いは、ＴＥＯＳガス、N_2Oガスを使用する。
【００４７】
また、下地膜１０２の硬度を可能な限り高くすることは重要である。これは、最終的に得られた薄膜トランジスタの耐久試験によると、下地膜１０２が硬いほど、即ち、エッチングレートが小さいほど、信頼性が優れていることが判明しており、このことは下地膜１０２の硬度が、ガラス基板１０１からの不純物の侵入の防止に寄与することを示唆している。
【００４８】
次にプラズマＣＶＤ法または減圧熱ＣＶＤ法によって、非晶質珪素膜１０３を６００Åの厚さに成膜する。この非晶質珪素膜１０３は後に結晶化されるものである。なお、減圧熱ＣＶＤ法を採用するのは、得られる結晶性珪素膜の膜質が優れているためである。他の成膜方法として、プラズマＣＶＤ法を採用することもできる。なお、成膜時には、非晶質珪素膜１０３中に不純物が混入しないようにすることが重要になる。
【００４９】
また、非晶質珪素膜１０３の膜厚は２０００Å以下とすることが好ましい。膜厚が２０００Å以上となると、珪素膜中の金属元素を除去することが困難になるからである。さらに、非晶質珪素膜１０３の膜厚の下限は成膜法に依存し、いかに薄い膜を形成することができるかによる。従って、膜厚の下限は一般に、１００Å程度、実用的には２００Å程度である。
【００５０】
非晶質珪素膜１０７を成膜した後に、所定のニッケル濃度に調整したニッケル酢酸塩溶液を非晶質珪素膜１０３上に滴下して、水膜１０４を形成する。そしてスピナーを用いてスピンコートを行い、ニッケル元素が非晶質珪素膜１０３の表面に接して保持された状態とする。（図１（Ａ））
【００５１】

なお、後の加熱工程における不純物の残留を考慮すると、酢酸ニッケル塩溶液を用いる代わりに硝酸ニッケルを用いることが好ましい。これは、酢酸ニッケル塩溶液は炭素を含んでおり、これが後の加熱工程において炭化して膜中に残留することが懸念されるからである。

【００５２】

次に、図１（Ｂ）に示すように、４５０℃～６５０℃温度で加熱処理を行い、非晶質珪素膜１０３を結晶化させて、結晶性珪素膜１０５を得る。本実施例では、６２０℃、４時間加熱処理する。この結晶成長は、非晶質珪素膜１０３の表面から下地膜１０２に向かって基板に略垂直な方向に、かつ無秩序に進行する。このような結晶成長を縦成長と称することにする。

【００５３】

加熱処理温度の下限は、その効果および再現性から見て４５０℃以上とすることが好ましい。またその上限は、使用するガラス基板の歪点以下とすることが好ましい。ここでは、歪点が６６７℃のコーニング１７３７ガラス基板を用いているので、多少の余裕をみてその上限は６５０℃とする。

【００５４】

例えば、基板として石英基板を用いれば、さらに９００℃程度まで加熱温度を高くすることが可能である。この場合、より高い結晶性を有する結晶性珪素膜を得ることができる。またより短時間で結晶性珪素膜を得ることができる。

【００５５】

また、結晶性珪素膜１０５中におけるニッケル濃度は1×10^{16}原子cm^{-3}～5×10^{19}原子cm^{-3}とする必要がある。このため、得られた結晶性珪素膜１０５中におけるニッケル濃度が可能な限り上記範囲となるように、図１（Ａ）の工程において、ニッケル酢酸塩溶液中のニッケル濃度を調整する必要がある。なお、ニッケル濃度はＳＩＭＳ（２次イオン分析方法）を用いて計測した値の最小値として定義される。

【００５６】

結晶性珪素膜１０５が得られたら、図１（Ｃ）に示すように、その表面に酸化珪素膜１０６を形成する。酸化珪素膜１０６の厚さは数１０Å～１００Å程度とすればよい。このような薄い膜とするのは、この酸化珪素膜１０６を介して、結晶性珪素膜１０５中のニッケル元素が移動できるようにする必要があるからである。ここでは、空気中で、ＵＶ光の照射によって極薄い酸化珪素膜１０６を形成する。この酸化珪素膜１０６は自然酸化膜程度の極薄い膜であっても、後の非晶質珪素膜（１０７で示される）のエッチングに際してエッチングストッパーとしての効果があることが判明している。

【００５７】

ここでは、ＵＶ酸化法を用いて酸化珪素膜１０６を形成したが、熱酸化法を用いて形成してもよい。また、酸化珪素膜１０６は、後のエッチング工程におけるエッチングストッパーとして機能するもので、結晶性珪素膜１０５に対してエッチングの際の選択性が得られる膜であればよい。例えば酸化珪素膜１０６の代わりに極薄い窒化珪素膜や、酸化窒化珪素膜を用いることもできる。

【００５８】

次に、プラズマＣＶＤ法又は減圧熱ＣＶＤ法により、不純物として酸素を含有する非晶質珪素膜１０７を６００Åの厚さに形成する。非晶質珪素膜１０７は非晶質という膜質のために有する欠陥等の他に、不純物として酸素を含有することによって、酸素、SiO_Xで示されるような酸化物による欠陥や、珪素結合間の酸素等を有するため、ニッケルをゲッタリングし易い膜質となっている。

【００５９】

非晶質珪素膜１０７を成膜した状態でＳＩＭＳにより、ニッケル元素の濃度分布を測定した結果を図７に示す。図７に示すように、ニッケル元素の濃度は結晶性珪素膜１０５においては、最大で5×10^{18}原子cm^{-3}程度であり、非晶質珪素膜１０７においては、測定限界（1×10^{17}原子cm^{-3}）以下であった。

【００６０】
本実施例では非晶質珪素膜１０７中により多くのニッケル元素を捕獲させるために、上記の結晶性珪素膜１０５中のニッケル元素の濃度を考慮して、非晶質珪素膜１０７中の酸素の濃度が１×１０^{19}～１×１０^{21}原子$ｃｍ^{-3}$となるようにする。
【００６１】
非晶質珪素膜１０７を成膜した後に、図１（Ｄ）に示すように加熱処理を施す。この結果、結晶性珪素膜１０５中のニッケル元素が酸化膜１０６を経て、非晶質珪素膜１０７中に拡散するため、結晶性珪素膜１０５中のニッケル元素の濃度を低くすることができる。
【００６２】
この工程は、ニッケルを結晶性珪素膜１０５外部に拡散させることを目的とするため、加熱温度の下限はニッケルが拡散し得る温度で定義される。また、加熱温度が高いほど、上記のようなゲッタリングの効果を得ることができるため、可能な限り高温で加熱することが好ましい。従って、加熱温度の上限は基板の歪み点以下で定義される。実際の工程では、上記の条件を満たした上で、５５０℃～１０５０℃で加熱処理を行えばよい。ため、本実施例では、ガラス基板の耐熱性を考慮して、６２０℃の温度で、２時間加熱処理する。
【００６３】
本実施例では、加熱温度をできるだけ高くするようにしたため、上記の条件下では、結晶性珪素膜１０５から拡散されるニッケル元素の触媒作用のために、非晶質珪素膜１０７が結晶化してしまい、結晶性珪素膜１０８に変成してしまうが、結晶性珪素膜１０７は１０^{19}～１０^{21}原子$ｃｍ^{-3}$のように、酸素を高濃度に含有するため、その内部には酸素元素によって多くの欠陥が形成され、この欠陥がゲッタリングシンクとして作用することになる。なお、非晶質珪素膜１０７が結晶化しない温度で加熱した場合には、上述したような、不対結合、酸素、$ＳｉＯ_{X}$で示されるような酸化物による欠陥を有し、これらの要素がゲッタリングシンクとして作用することになる。
【００６４】
次に、ニッケル元素を高濃度に含有する結晶性珪素膜１０８を除去する。この工程には、ウェットエッチング又はドライエッチングを採用することができる。本実施例では、非晶質珪素膜１０７を結晶化して、結晶性珪素膜１０８変成させてしまうが、結晶性珪素膜１０８を選択的に除去できるように、予め結晶性珪素膜１０５上に、エッチングストッパーとして機能する酸化膜１０６を形成している。
【００６５】
更に、結晶性珪素膜１０８に１０^{19}～１０^{21}原子$ｃｍ^{-3}$のように、酸素を高濃度に含有するため、酸化珪素膜１０６を介して、結晶性珪素膜１０５と結晶性珪素膜１０８との膜質は異なっている。
【００６６】
結晶性珪素膜１０８を除去する際には、エッチング液、エッチングガスとして、珪素膜と酸化膜とのエッチング選択比が高いものを使用する。例えば、エッチャント液としてヒドラジン（$Ｎ_{2}Ｈ_{6}$）を用いることにより、結晶性珪素膜１０８のみを除去することができる。なお、エッチングガスとしては$ＣｌＦ_{3}$ガスを使用することができる。
【００６７】
次に、酸化珪素膜１０６をバッファーフッ酸やフッ硝酸によって取り除き、図１（Ｅ）に示すようなニッケル元素の含有濃度を低くすることができた結晶性珪素膜１０９を得る。なお、ニッケルを拡散させるための非晶質珪素膜１０７の膜厚を厚くするほど、最終的に得られる結晶性珪素膜１０９中のニッケル元素の濃度をより減少することができる。即ち、結晶性珪素膜１０９の体積に比較して、非晶質珪素膜１０７の体積を大きくすることによって、より多量のニッケルを非晶質珪素膜１０７或いは結晶性珪素膜１０８へと拡散させることができる。
【００６８】
本実施例では、結晶性珪素膜１０５と非晶質珪素膜１０７の膜厚が略同一であったが、この結晶性珪素膜１０９中のニッケル元素の濃度分布をＳＩＭＳにより計測した結果による

と、その濃度の最大値は３×１０^{18}原子ｃｍ$^{-3}$であった。即ち、結晶化後には、図７に示すように結晶性珪素膜１０５内には最大で５×１０^{18}原子ｃｍ$^{-3}$程度のニッケルが存在しているが、結晶性珪素膜１０８中にニッケル元素を拡散させることよって、結晶性珪素膜１０５中のニッケル元素の平均の濃度を１／２以下とすることができる。

【００６９】

なお、非晶質珪素膜１０７中に不純物として酸素が含有されるようにしたが、酸素の代わりに、炭素、或いは窒素を含有させても、同様の効果を得ることができる。非晶質珪素膜１０７において、例えば、炭素又は窒素の濃度は１×１０^{17}～１×１０^{20}原子ｃｍ$^{-3}$とすればよい。また、１種類の元素のみでなく、酸素、炭素、窒素のなかの複数の元素を含有するようにしてもよい。

【００７０】

また、本実施例では、図１（Ｄ）に示すニッケルを拡散させる工程において、非晶質珪素膜１０７を結晶化してしまう温度で加熱するようにしたが、非晶質珪素膜１０７が結晶化されるか、否かに拘らず、結晶性珪素膜１０５におけるニッケル元素の濃度を所望の値に減少できる温度であればよい。

【００７１】

〔実施例２〕

本実施例は、珪素の結晶化を助長する金属元素であるニッケルの導入を選択的に行うことにより、基板に平行な方向に結晶成長した結晶性珪素膜を得ると同時に、この結晶性珪素膜中のニッケル濃度を低下させる技術に関する。

【００７２】

図２（Ａ）に示すように、ガラス基板（コーニング１７３７）２０１上に、下地膜２０２として酸化窒化珪素膜を３０００Åの厚さにスパッタ法によって成膜する。次に非晶質珪素膜２０３を５００Åの厚さにプラズマＣＶＤ法または減圧熱ＣＶＤ法によって成膜する。次に酸素雰囲気中においてＵＶ光を照射し、非晶質珪素膜２０３の表面に極薄い酸化膜（図示せず）を形成する。この酸化膜は後の溶液塗布工程で溶液の濡れ性を改善するためのものである。

【００７３】

そして、酸化珪素膜を１５００Åの厚さに形成し、更に、紙面に垂直な方向に長手方向を有するスリット状の開孔部２０５を有するマスク２０４を形成する。開口部２０５の幅は２０μｍ以上とするのが適当である。またその長手方向の長さは任意に決めればよい。

【００７４】

次に所定の濃度でニッケルを含有したニッケル酢酸塩溶液を滴下し、水膜２０６を形成する。次にスピナーを用いてスピンコートを行い、開孔部２０５において露出された非晶質珪素膜２０３上に、図示しない酸化膜を介してニッケル元素が接して保持された状態とする。

【００７５】

次に、図２（Ｂ）に示すように、４時間の加熱処理を加えて、非晶質珪素膜２０３の結晶化を行う。非晶質珪素膜２０３において、開孔部２０５で露出された領域から、ニッケル元素が図示しない酸化膜を通して非晶質珪素膜２０３中に拡散していく。ニッケル元素の拡散に伴って、非晶質珪素膜２０３において、矢印２０７で示されるように基板に平行な方向に結晶成長が進行して、結晶性珪素膜２０８が形成される。

【００７６】

この結晶成長は柱状あるいは針状に進行する。本実施例では、結晶化の起点となる領域は、開孔部２０５によってスリット状とされているため、矢印２０７で示されるように、結晶成長は略１方向に沿って基板に平行に進行する。この基板に平行な結晶成長をここでは横成長、或いはラテラル成長と称する。この横成長は数１０μｍ～１００μｍ以上に渡って行わすことができる。

【００７７】

なお、非晶質珪素膜２０３において、開孔部２０５によって露出されている領域では、結

晶成長は上記したような縦成長となっている。従って、結晶性珪素膜２０８には、横成長領域、縦成長領域、及び結晶化が進行しなかった非晶質領域が存在する。

【００７８】

ニッケル等の触媒元素は結晶成長の先端部に集中する傾向があるため、結晶性珪素膜２０８において、横成長の終端部、即ち、横成長領域と非晶質領域との界面、縦成長領域にはニッケル元素の濃度が高くなっている。従って、横成長領域におけるニッケル元素の濃度は縦成長領域よりも低くなっており、更に、実施例１の縦成長された結晶性珪素膜１０５と比較しても、ニッケル元素の濃度は低くなっている。

【００７９】

結晶性珪素膜２０８が得られたら、酸化珪素膜からなるマスク２０４を取り除いた後に、図２（Ｃ）に示すように、結晶性珪素膜２０８の表面に、酸化珪素膜２０９を数１０Å～１００Å程度の厚さに、熱酸化法によって成膜する。或いは、ＵＶ酸化法によって酸化珪素膜２０９を形成してもよい。また、酸化珪素膜２０９は後のエッチング工程におけるエッチングストッパーとして機能するもので、珪素膜に対してエッチングの際の選択性が得られる膜であればよい。例えば酸化珪素膜２０９の代わりに極薄い窒化珪素膜や、酸化窒化珪素膜を用いることもできる。

【００８０】

次に、プラズマＣＶＤ法又は減圧熱ＣＶＤ法により、不純物として酸素を含有する非晶質珪素膜２１０を６００Åの厚さに形成する。

【００８１】

非晶質珪素膜２１０を成膜した後に、図２（Ｄ）に示すように加熱処理を施す。この工程はニッケル元素を結晶性珪素膜２０８外部に拡散させることを目的とするため、加熱温度の下限はニッケルが拡散し得る温度で定義される。他方、加熱温度の上限はかつ基板の歪み点以下で定義され、実際の工程では、上記の条件を満たした上で、５５０℃～１０５０℃で加熱処理を行えばよい。加熱温度が高いほど、上記のようなゲッタリングが高くなるので、本実施例では、実施例１と同様に、ガラス基板の耐熱性を考慮して、６２０℃の温度で、２時間加熱処理する。

【００８２】

加熱処理により、本実施例では、６２０℃で加熱したため、ニッケル元素が非晶質珪素膜２１０中に拡散するに伴って、非晶質珪素膜２１０は結晶化されて、結晶性珪素膜２１１に変成されるが、結晶性珪素膜２１１には10^{19}～10^{21}原子cm^{-3}のように酸素が高濃度に存在し、この酸素によって多数の欠陥が形成される。従って、これらの欠陥がケッタリングシンクとして作用するため、ニッケル元素が酸化珪素膜２０９を経て、非晶質珪素膜２１０中に拡散して、結晶性珪素膜２０８中のニッケル元素の濃度を低くすることができる。

【００８３】

次に、ニッケル元素を高濃度に含有する結晶性珪素膜２１１を除去する。この工程には、ウェットエッチング又はドライエッチングを採用する。この際に、結晶性珪素膜２０８表面の酸化珪素膜２０９がエッチングストッパーとして機能するように、エッチングガスとして、珪素膜と酸化膜とのエッチング選択比が高いものを使用する。例えば、エッチャント液としてヒドラジン（N_2H_6）を用いることにより、結晶性珪素膜２１１のみを除去することができる。なお、エッチングガスとしてはClF_3ガスを使用することもできる。

【００８４】

次に、結晶性珪素膜２１１を除去した後に、酸化珪素膜２０９をバッファーフッ酸やフッ硝酸によって取り除き、ニッケル元素の含有濃度を低くすることができた結晶性珪素膜を得る。この結晶性珪素膜を成形して、島状領域２１２を形成する。この島状領域２１２は横成長領域のみで構成されるようにし、ニッケルが高濃度に存在する横成長の終端部、縦成長領域や、電気的な特性の異なる非晶質領域が含まれないようにする。

【００８５】

横成長領域は結晶化において、ニッケル元素の濃度が他の領域よりも相対的に低くなっているが、本実施例ではまた図２（Ｄ）に示すゲッタリング工程によって更にその濃度を低下するため、横成長領域のみからなる島状領域２１２のニッケル濃度は１０^{17}原子$ｃｍ^{-3}$程度のオーダーにすることが可能になる。また、このような島状領域２１２を使用した薄膜トランジスタは、実施例１の縦成長された結晶性珪素膜１０９を使用した薄膜トランジスタと比較して、移動度がより高くなる。

【００８６】

なお、図２（Ｃ）に示す工程において、非晶質珪素膜２１０中に不純物として酸素が含有されるようにしたが、酸素の代わりに、炭素、或いは窒素を含有させても、同様の効果を得ることができる。非晶質珪素膜２１０において、例えば、炭素又は窒素の濃度は$１×１０^{17}$～$１×１０^{20}$原子$ｃｍ^{-3}$とすればよい。また、１種類の元素のみでなく、酸素、炭素、窒素のなかの複数の元素を含有するようにしてもよい。

【００８７】

また、本実施例では、図２（Ｄ）に示すニッケルを拡散させる工程において、非晶質珪素膜２１０を結晶化してしまう温度で加熱するようにしたが、非晶質珪素膜２１０が結晶化されるか、否かに拘らず、結晶性珪素膜２０８におけるニッケル元素の濃度を所望の値に減少させることができる温度であればよい。

【００８８】

〔実施例３〕

本実施例は、実施例１や実施例２で示す作製方法によって得られた結晶性珪素膜を用いて、薄膜トランジスタを作製する例を示す。図３に本実施例に示す薄膜トランジスタの作製工程を示す。先ず、下地膜３０２が形成されたガラス基板３０１上に、実施例１または実施例２に示した方法を用いて、結晶性珪素膜３０３を形成する。（図３（Ａ））

【００８９】

次に得られた結晶性珪素膜３０３をパターニングして、３０４で示されるような薄膜トランジスタの活性層を形成する。実施例２においては島状領域２１２がこの活性層３０４に対応する。

【００９０】

次に、そしてプラズマＣＶＤ法または減圧熱ＣＶＤ法で、ゲイト絶縁膜として機能する酸化珪素膜３０５を１０００Åの厚さに形成する。（図３（Ｂ））

【００９１】

次に、スカンジウムを含有したアルミニウム膜を６０００Åの厚さに成膜して、パターニングを施すことにより、３０６で示すゲイト電極を形成する。そして電解溶液中において、ゲイト電極３０６を陽極とした陽極酸化を行うことによって、酸化物層３０７を形成する。この酸化物層３０７の厚さは２０００Åとする。この酸化物層３０７の厚さで、後の工程においてオフセットゲイト領域を形成することができる。

【００９２】

さらに活性層３０４に対して不純物イオンの注入を行う。ここでは、不純物イオンとしてリンイオンを注入する。この工程で、３０８と３１１で示される領域にリンイオンが注入される。この３０８と３１１で示される領域がソース／ドレイン領域となる。また３０９の領域はオフセットゲイト領域となる。また３１０の領域はチャネル形成領域となる。

【００９３】

不純物イオンの注入終了後、レーザー光を照射して、注入されたイオンの活性化とイオンの注入時において損傷を受けたソース／ドレイン領域３０８、３１１のアニールとを行う。（図３（Ｃ））

【００９４】

次に層間絶縁膜として酸化珪素膜３１２を形成し、さらにコンタクトホールの形成を行い、ソース電極３１３とドレイン電極３１４の形成をアルミニウムを用いて行う。さらに最後に３５０℃の水素雰囲気中において加熱処理を行って、薄膜トランジスタを完成させる。（図３（Ｄ））

〔実施例４〕
本実施例は、図１に示す実施例１の結晶性珪素膜の作製工程の後に、再び加熱処理を行うことを特徴とする。即ち、縦成長された結晶性珪素膜の特性を改善することを特徴とする。
【００９５】
図１（Ｃ）に示す工程において加熱処理を施すと、徐々に結晶性珪素膜１０５中のニッケル（金属元素）が非晶質珪素膜１０７に吸い出されていく。この際、結晶性珪素膜１０５の表面付近のニッケル濃度が、結晶性珪素膜１０５の下層の酸化珪素膜１０２の界面付近のニッケル濃度と比較して高くなってしまう。これは、結晶性珪素膜１０５中のニッケルが非晶質珪素膜１０７の吸い出されていってしまう結果、結晶性珪素膜１０５の表面側にニッケル元素が偏析してしまっていることを意味している。
【００９６】
このため、図１（Ｄ）に示すようなガラス基板１０１上に形成された結晶性珪素膜１０９を用いて薄膜トランジスタを作製した場合には、この結晶性珪素膜１０９の表面をキャリアが伝導することになる。キャリアが伝導する領域にニッケルが高濃度に存在していることは好ましくない。
【００９７】
そこで、本実施例においては、図１（Ｄ）に示す状態を得た後、加熱処理を行い、ニッケルを結晶性珪素膜１０９中に再び拡散させる。ここで行う加熱処理はニッケルを拡散させることができればよいので、４００℃以上の温度であればよい。またその上限は、ガラス基板１０１の耐熱性によって制限される。従って、ここで行う加熱の温度は、４００℃以上であって、ガラス基板の歪点以下の温度であればよい。
【００９８】
以下に本実施例の詳細を図４を用いて説明する。
図１に示すような作製工程を経て、図１（Ｄ）に示す状態を得る。この状態を図４（Ａ）に示す。図４（Ａ）には、ニッケルが偏析し、ニッケルが高濃度に含まれている層４０２（表面側）と、ニッケル濃度が４０２で示される層側よりも低濃度に含まれている層４０１が示されている。この層４０１と４０２とで、下地膜１０２を介してガラス基板１０１上に形成された結晶性珪素膜１０９（図１（Ｄ）参照）が構成されている。
【００９９】
この図４（Ａ）に示す状態で図４（Ｂ）に示すように加熱処理を施す。ここでは、５００℃、２時間の加熱処理を施す。この結果、４０２で示される領域のニッケル元素は、より低濃度でニッケルが存在する４０１で示される領域に拡散する。こうして、この領域４０２はニッケルの偏析の無い状態とすることができる。そして、その表面におけるニッケル濃度を低くすることができた結晶性珪素膜４０３を得ることができる。（図４（Ｃ））
【０１００】
〔実施例５〕
本実施例は、実施例４に示す構成において、結晶化工程において、加熱処理の代わりにレーザー光の照射を行った場合の例である。本実施例の工程を図５に示す。
【０１０１】
まず図１に示す工程を経て、４０２で示されるその表面にニッケル元素が高濃度に存在した結晶性珪素膜から成る層と、ニッケル元素が低濃度に存在する結晶性珪素膜から成る層４０１とを得る。（図５（Ａ））
【０１０２】
次にレーザー光を照射することにより、ニッケル元素を層４０２から層４０１に拡散させる。（図５（Ｂ））
【０１０３】
これにより、膜中に均一にニッケルが拡散した状態を有する結晶性珪素膜５００を得る。（図５（Ｃ））
【０１０４】

〔実施例６〕
本実施例は、ニッケル元素を拡散させる（ニッケル元素を吸い出させる）膜に、非晶質状態の$Si_X Ge_{1-X}$膜（０＜ｘ＜１）を使用するようにしたものである。図１に従って、本実施例に示す結晶性珪素膜の作製工程を説明する。
【０１０５】
図１（Ａ）に示すように、コーニング１７３７ガラス基板１０１（歪点６６７℃）上に下地膜１０２として酸化窒化珪素膜を３０００Åの厚さに成膜する。次に、プラズマＣＶＤ法または減圧熱ＣＶＤ法によって、非晶質珪素膜１０３を６００Åの厚さに成膜する。そして、所定のニッケル濃度に調整したニッケル酢酸塩溶液を非晶質珪素膜１０３上に滴下して、スピナー１００を用いてスピンコートを行い、水膜１０４を形成する。これにより、ニッケル元素が非晶質珪素膜１０３の表面に接して保持された状態となる。
【０１０６】
次に、図１（Ｂ）に示すように、加熱処理して、非晶質珪素膜１０３を結晶化させて、結晶性珪素膜１０５を形成する。ここでは、６２０℃、４時間加熱処理する。
【０１０７】
図１（Ｃ）に示すように、結晶性珪素膜１０５が得られたら、その表面に酸化珪素膜１０６を形成する。酸化珪素膜１０６の厚さは数１０Å～１００Å程度とすればよい。このような薄い膜とするのは、この酸化珪素膜１０６を介して、結晶性珪素膜１０５中のニッケル元素が移動できるようにする必要があるからである。ここでは、空気中で、ＵＶ光の照射によって極薄い酸化珪素膜１０６を形成する。この酸化珪素膜１０６は自然酸化膜程度の極薄い膜であっても、後の非晶質珪素膜（１０７で示される）のエッチングに際してエッチングストッパーとしての効果があることが判明している。
【０１０８】
酸化珪素膜１０６の形成方法は、ＵＶ酸化法又は熱酸化法を採用することもできる。また、酸化珪素膜１０６は、後のエッチング工程におけるエッチングストッパーとして機能するもので、結晶性珪素膜１０５に対してエッチングの際の選択性が得られる膜であればよい。例えば酸化珪素膜１０６の代わりに極薄い窒化珪素膜や、酸化窒化珪素膜を用いることもできる。
【０１０９】
次に、プラズマＣＶＤ法により非晶質状態の$Si_X Ge_{1-X}$膜１０７を６００Åの厚さに形成する。なお、非晶質状態の$Si_X Ge_{1-X}$膜１０７において、酸素の濃度が、例えば1×10^{19}～1×10^{21}原子cm^{-3}となるようにする。$Si_X Ge_{1-X}$膜１０７は非晶質という膜質のために有する欠陥等の他に、不純物として酸素を含有することによって、酸素、SiO_Xで示されるような酸化物による欠陥や、珪素結合間の酸素等を有するため、ニッケルをゲッタリングし易い膜質となっている。
【０１１０】
次に、図１（Ｄ）に示すように、加熱処理を施すことにより、非晶質状態の$Si_X Ge_{1-X}$膜１０７中に、結晶性珪素膜１０５中のニッケル元素を酸化珪素膜１０６を介して拡散させる。
【０１１１】
この加熱温度の下限はニッケルが拡散しうる温度で定義され、上限は基板の歪み点で定義される。例えば、加熱処理は６００～１０５０℃の温度で行えばよい。本実施例ではガラス基板１０１として歪点６６７℃のコーニング１７３７を使用しているため加熱温度を６２０℃とし、加熱時間を４時間とする。加熱処理により、結晶性珪素膜１０５中のニッケル元素が$Si_X Ge_{1-X}$膜１０７中に拡散し、結晶性珪素膜１０５中のニッケル元素の濃度を低くすることができる。
【０１１２】
また、この工程では、$Si_X Ge_{1-X}$膜１０７が結晶化してしまう温度で加熱しているため、$Si_X Ge_{1-X}$膜１０７は結晶性$Si_X Ge_{1-X}$膜１０８に変成されている。しかしながら、結晶性$Si_X Ge_{1-X}$膜１０８には高い濃度で酸素を含有しているため、この酸

素によってその内部に多数の欠陥が形成されることになる。従って、これらの欠陥がゲッタリングシンクとして機能するため、結晶性珪素膜１０５におけるニッケル元素の濃度を低下させることができる。

【０１１３】

そして、図１（Ｅ）に示すように、$Si_X Ge_{1-X}$ 膜１０８、酸化珪素膜１０９を順次にエッチングによって、除去する。$Si_X Ge_{1-X}$ 膜１０８をエッチングするには、$Si_X Ge_{1-X}$ 膜１０８と酸化珪素膜１０６とのエッチング選択比の高いエッチング溶液、エッチングガスを使用する。これにより、ニッケルを吸い出した$Si_X Ge_{1-X}$ 膜１０８のみを選択的に取り除くことができる。

【０１１４】

上記のエッチング工程を経て、図１（Ｅ）に示すようなニッケル元素の含有濃度を低くすることができた結晶性珪素膜１０９を得る。例えば、結晶性珪素膜１０５と$Si_X Ge_{1-X}$ 膜１０７の膜厚が同程度であれば、本実施例のゲッタリング工程を経ることにより、結晶性珪素膜１０９中のニッケル濃度を平均的には１／２以下にすることができる。

【０１１５】

〔実施例７〕

本実施例では、金属元素を結晶性珪素膜外部に拡散させる際に、ハロゲン雰囲気中で加熱処理するようにしたものである。本実施例を図６に従って説明する。

【０１１６】

図６（Ａ）に示すように、コーニング１７３７ガラス基板６０１（歪点６６７℃）上に、下地膜６０２を形成する。この下地膜６０２は、ガラス基板６０１から不純物や、アルカリイオンが後に形成される半導体薄膜中に拡散することを防ぐためのものである。

【０１１７】

本実施例では、下地膜６０２として、酸化窒化珪素膜を成膜する。下地膜６０２として酸化窒化珪素膜を成膜するには、プラズマＣＶＤ法を採用すればよい。原料ガスとして、シラン、O_2 ガス、N_2 Ｏガスを使用する。或いは、ＴＥＯＳガス、N_2 Ｏガスを使用する。

【０１１８】

次にプラズマＣＶＤ法または減圧熱ＣＶＤ法によって、非晶質珪素膜６０３を６００Åの厚さに成膜する。この非晶質珪素膜６０３は後に結晶化されるものである。なお、減圧熱ＣＶＤ法を採用するのは、得られる結晶性珪素膜の膜質が優れているためである。他の成膜方法として、プラズマＣＶＤ法を採用することもできる。なお、成膜時には、非晶質珪素膜６０３中に不純物が混入しないようにすることが重要になる。

【０１１９】

そして、所定のニッケル濃度に調整したニッケル酢酸塩溶液を非晶質珪素膜６０３上に滴下して、水膜６０４を形成する。そしてスピナー等を用いてスピンコートを行い、ニッケル元素が非晶質珪素膜６０３の表面に接して保持された状態とする。

【０１２０】

次に、図６（Ｂ）に示すように、還元雰囲気中で４５０℃～６５０℃温度で加熱処理を行い、非晶質珪素膜６０３を結晶化させて、結晶性珪素膜６０５を得る。本実施例では、６２０℃、４時間加熱処理する。

【０１２１】

図６（Ｃ）に示すように、結晶性珪素膜６０５が得られたら、熱酸化法によって酸化珪素膜６０６を１０Å～１００Åの厚さに形成し、次にプラズマＣＶＤ法または減圧熱ＣＶＤ法により、不純物として酸素を含有する非晶質珪素膜６０７を６００Åの厚さに形成する。非晶質珪素膜６０７中の酸素の濃度は1×10^{19}～1×10^{21}原子cm^{-3}となるようにする。このため、非晶質珪素膜６０７にはニッケルをゲッタリングする要素として、非晶質という膜質のために有する欠陥等の他に、不純物として酸素を含有するために、酸素、SiO_X で示されるような酸化物による欠陥や、珪素結合間の酸素等を有する。

【０１２２】

次に、結晶化のために初期の段階で意図的に混入させたニッケル元素を結晶性珪素膜６０５中から除去するために、ハロゲン元素を含んだ雰囲気中で加熱処理を行う。本実施例では酸素にＨＣｌを０．５％～１０％（体積％）、例えば５％含有させた雰囲気中で加熱処理を行う。

【０１２３】

また、この加熱処理工程は、ニッケルを結晶性珪素膜１０５外部に拡散させることを目的とするため、加熱温度の下限はニッケルが拡散し得る温度で定義される。また、加熱温度が高いほど、上記のようなゲッタリングの効果を得ることができるため、可能な限り高温で加熱することが好ましい。従って、加熱温度の上限は基板の歪み点以下で定義される。実際の工程では、上記の条件を満たした上で、５５０℃～１０５０℃で加熱処理を行えばよい。本実施例では、ガラス基板の耐熱性を考慮して、６２０℃の温度で、２時間加熱処理する。

【０１２４】

加熱により、結晶性珪素膜６０５中から非晶質珪素膜６０７中にニッケルが拡散して、結晶珪素膜６０５からニッケルが除去される。また、上記の条件下では、結晶性珪素膜６０５から拡散されるニッケル元素の触媒作用のために、非晶質珪素膜６０７が結晶化してしまうが、不純物として酸素を含有してるため、欠陥を多数有する結晶性珪素膜６０８に変成されている。この欠陥がゲッタリングシンクとして作用して、結晶性珪素膜６０５からニッケル元素を除去することができる。

【０１２５】

更に、本実施例では、塩素（ハロゲン）含有する酸素雰囲気中で加熱処理をするため、塩素とニッケルが反応して、気化しやすい不純物金属（ニッケル）の塩化物を形成するので、結晶性珪素膜６０５からニッケルが除去する作用がより促進される。このため、実施例１のように、加熱処理において塩素を供給しない場合と比較して、ニッケル元素の濃度を最大で初期の１／１０以下とすることができる。この効果は、他の金属元素を用いた場合でも同様に得られる。

【０１２６】

また、ニッケルを拡散させるための非晶質珪素膜６０７の膜厚を厚くするほど、結晶性珪素膜６０５中のニッケル元素の濃度をより減少することができる。即ち、結晶性珪素膜６０５の体積に比較して、非晶質珪素膜６０７の体積を大きくすることによって、より多量のニッケルが非晶質珪素膜６０７に拡散させることができるためである。

【０１２７】

本実施例では、ハロゲン元素としてＣｌを選択し、またその導入方法としてＨＣｌを用いる例を示した。ＨＣｌ以外のガスとしては、ＨＦ、ＨＢｒ、Cl_2、F_2、Br_2から選ばれた一種または複数種類のものを用いることができる。また一般にハロゲンの水素化物を用いることができる。

【０１２８】

これらのガスは、雰囲気中での含有量（体積含有量）をＨＦであれば０．２５～５％、ＨＢｒであれば１～１５％、Cl_2であれば０．２５～５％、F_2であれば０．１２５～２．５％、Br_2であれば０．５～１０％とすることが好ましい。上記の範囲以下の濃度とすると、有意な効果が得られるなくなる。また、上記の範囲以上の濃度とすると、ハロゲンのエッチング効果を顕著になってしまうためである。。

【０１２９】

次に、ニッケル元素を高濃度に含有する結晶性珪素膜６０８を除去する。この工程には、ウェットエッチング又はドライエッチングを採用することができる。本実施例では、結晶性珪素膜６０５上に結晶性珪素膜６０８を形成してしまうので、結晶性珪素膜６０８を選択的に除去できるように、予め結晶性珪素膜６０５上に、エッチングストッパーとして機能する酸化珪素膜６０６を形成している。

【０１３０】

従って、結晶性珪素膜６０８を除去する際には、エッチング液、エッチングガスとして、

珪素膜と酸化膜とのエッチング選択比が高いものを使用ればよい。例えば、エッチャント液としてヒドラジン（N_2H_6）を用いることができ、ヒドラジンにより、結晶性珪素膜６０８のみを除去することができる。なお、エッチングガスとしてはClF_3ガスを使用することができる。

【０１３１】

次に、酸化珪素膜６０６をバッファーフッ酸やフッ硝酸によって取り除き、図６（Ｅ）に示すようなニッケル元素の含有濃度を低くすることができた結晶性珪素膜６０９を得る。

【０１３２】

なお、図６（Ｄ）に示す加熱処理をＨＣｌを含有させた酸素雰囲気中で行っているため、結晶性珪素膜６０８表面に熱酸化膜が形成される場合もあるため、この場合には、結晶性珪素膜６０８のエッチングの前に、バッファードフッ酸等によるウエットエッチングや、ドライエッチングにより、先ず結晶性珪素膜６０８表面の酸化膜を除去する。

【０１３３】

〔実施例８〕

実施例７では、結晶化のために意図的に混入させたニッケル元素を結晶性珪素膜から除去するために、ハロゲン元素を含んだ雰囲気中で加熱処理を行うに際して、雰囲気を酸素にＨＣｌを１～１０％、例えば５％含有させた雰囲気としたが、本実施例では、窒素にＨＣｌを１～１０％含有させた雰囲気とする。

【０１３４】

また、他の条件は実施例７と同様にすればよい。この結果、実施例１のように、加熱処理において塩素を供給しない場合と比較して、ニッケル元素の濃度を最大で初期の１／１０以下とすることができる。この効果は、他の金属元素を用いた場合でも同様に得られる。

【０１３５】

本実施例では、ハロゲン元素としてＣｌを選択し、またその導入方法としてＨＣｌを用いる例を示した。ＨＣｌ以外のガスとしては、ＨＦ、ＨＢｒ、Cl_2、F_2、Br_2から選ばれた一種または複数種類のものを用いることができる。また一般にハロゲンの水素化物を用いることもできる。

【０１３６】

〔実施例９〕

本実施例は、実施例７に示す結晶性珪素膜の作製方法において、基板として、石英基板を使用する。石英基板は１０００程度の加熱温度に耐えうるため、本実施例では、図６（Ｂ）に示す、結晶化のための加熱処理において、９５０℃で４時間加熱する。これによって、実施例７の結晶性珪素膜６０５よりも結晶性に優れた結晶性珪素膜を得ることかできる。

【０１３７】

また、図６（Ｄ）に示すゲッタリングのための加熱処理において、酸素にＨＣｌを５％含有させた雰囲気中で９５０℃、２時間加熱する。他の工程は実施例７と同じ条件で行う。

【０１３８】

ＳＩＭＳによる測定では結晶性珪素膜６０５におけるニッケル元素の濃度は、ゲッタリング工程を実施する前はそのオーダが10^{18}原子cm^{-3}程度であったが、本実施例ではハロゲン雰囲気中で、且つ高い温度で加熱してゲッタリングを実施したため、その濃度をＳＩＭＳの測定限界（1×10^{17}原子cm^{-3}）以下とすることができる。

【０１３９】

【発明の効果】

金属元素の作用によって、低温で結晶性珪素膜作製することができる。従って、ガラス基板上に結晶性珪素膜を形成することができる。

【０１４０】

また、金属元素の作用によって結晶化した珪素膜中の金属元素を不純物を含有する珪素膜中に拡散させることによって、結晶性珪素膜における金属元素の濃度を低くすることができる。また、結晶性珪素膜上にエッチングストッパーとして機能する保護膜を形成する

ようにしたため、金属元素が拡散された珪素膜が結晶化されているか否かに拘らず、この珪素膜のみを選択的に除去することができる。このため、金属元素の濃度の低い結晶性珪素膜を得ることができる。

【０１４１】

本発明により得られる結晶性珪素膜を用いて、金属元素の悪影響のないデバイス、例えば薄膜トランジスタを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】　実施例の結晶性珪素膜の作製工程を示す図。

【図２】　実施例の結晶性珪素膜の作製工程を示す図。

【図３】　実施例の薄膜トランジスタの作製工程を示す図。

【図４】　実施例の結晶性珪素膜の作製工程を示す図。

【図５】　実施例の結晶性珪素膜の作製工程を示す図。

【図６】　実施例の結晶性珪素膜の作製工程を示す図。

【図７】　実施例のニッケルの濃度分布を示す図。

【符号の説明】

１０１・・・・・・・・・・ガラス基板

１０２・・・・・・・・・・下地膜（酸化珪素膜）

１０３・・・・・・・・・・非晶質珪素膜

１０４・・・・・・・・・・水膜

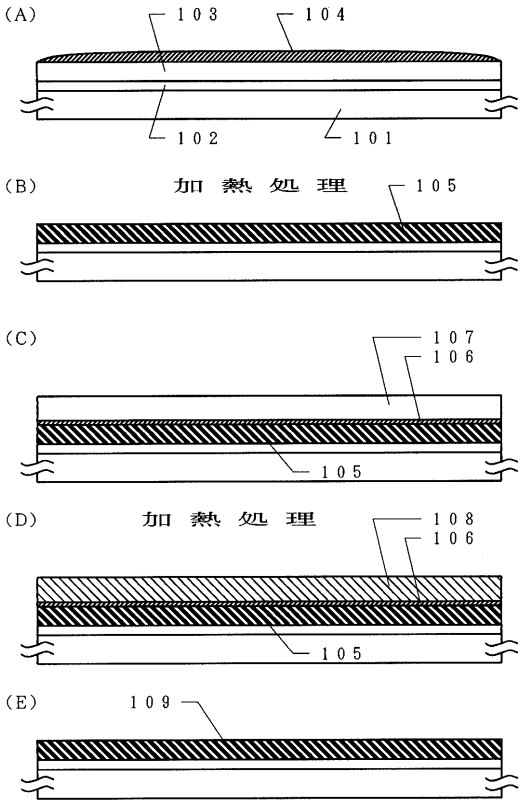
１０５・・・・・・・・・・結晶性珪素膜

１０６・・・・・・・・・・酸化珪素膜

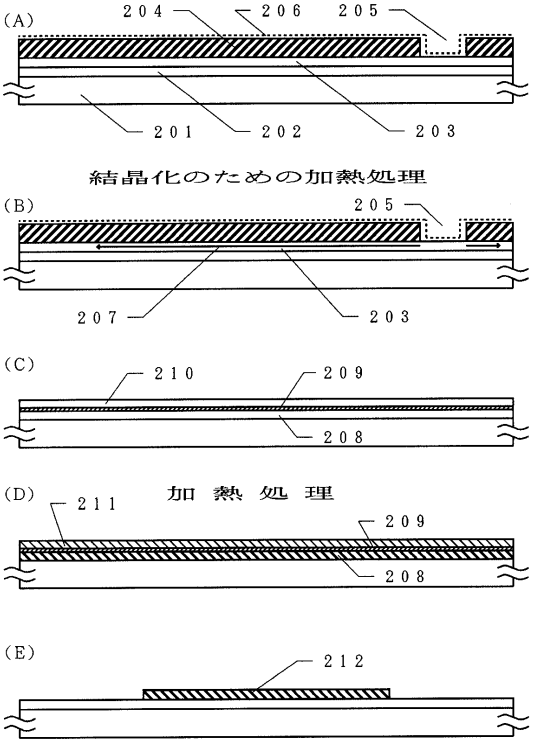
１０７・・・・・・・・・・金属元素を拡散させる膜

１０８・・・・・・・・・・結晶性珪素膜

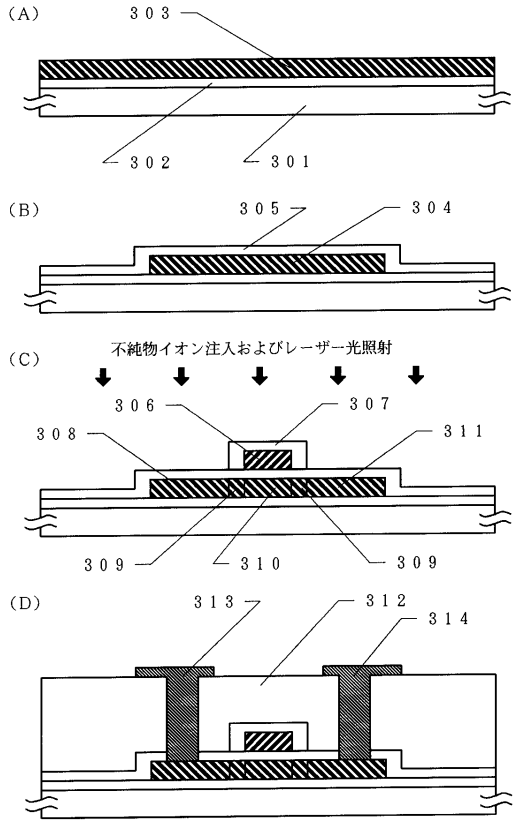
【図１】



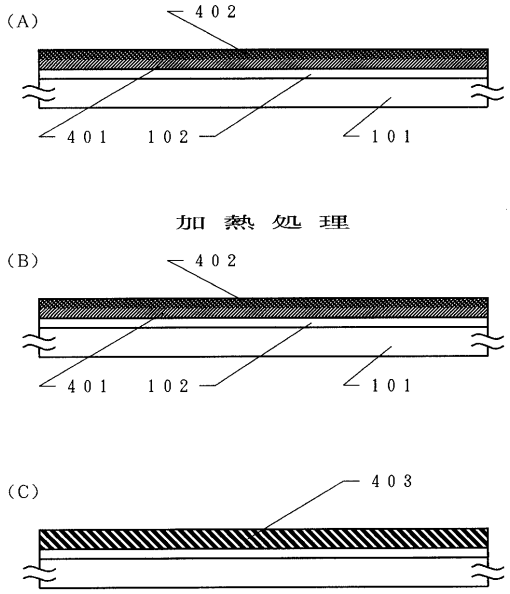
【図２】



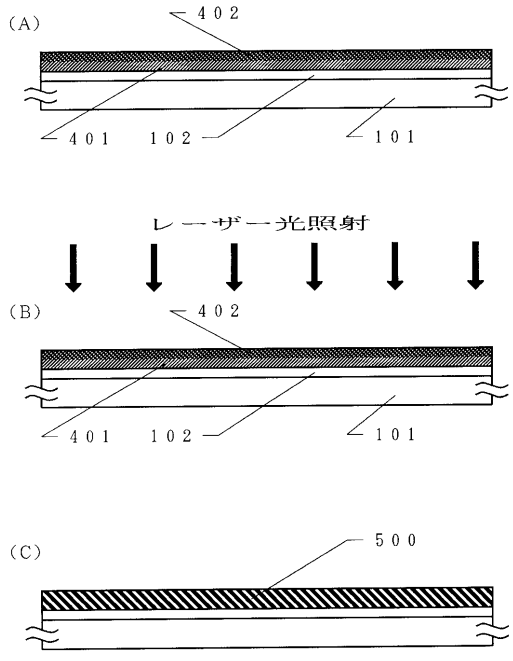
【図３】


(A)
303
302
301
(B)
305
304
(C)
不純物イオン注入およびレーザー光照射
306
307
308
311
309
310
309
(D)
313
312
314

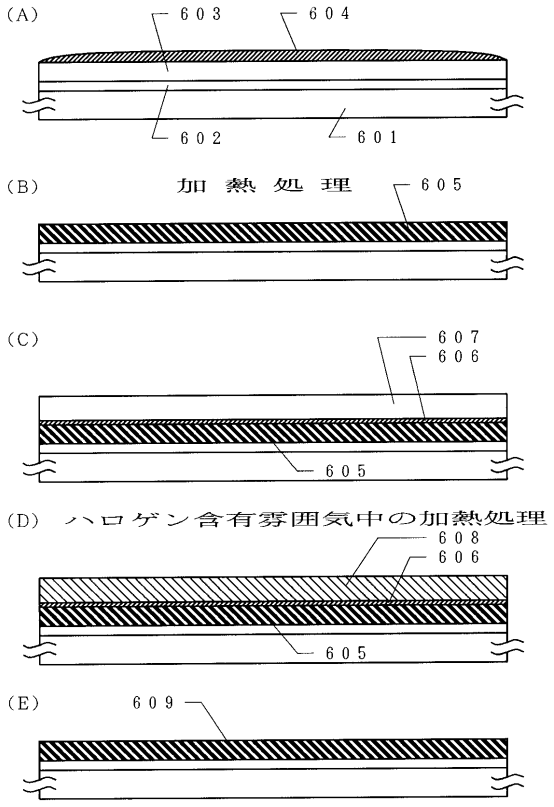
【図４】


(A)
402
401
102
101
加熱処理
(B)
402
401
102
101
(C)
403

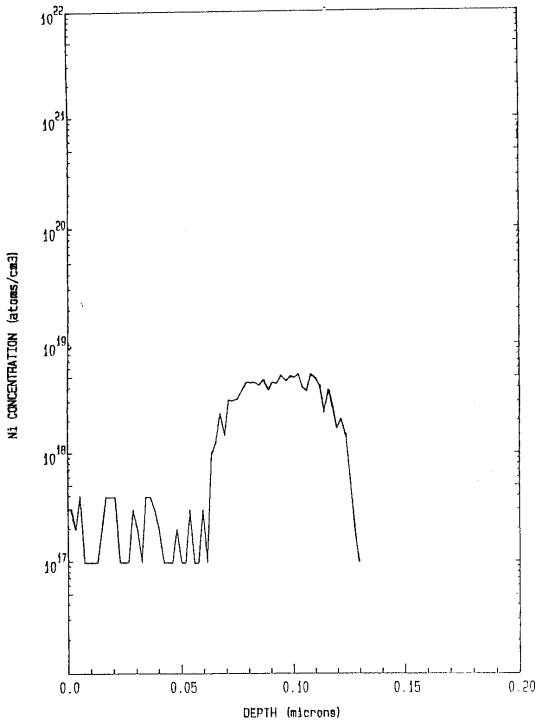
【図５】


(A)
402
401
102
101
レーザー光照射
(B)
402
401
102
101
(C)
500

【図６】


(A)
603
604
602
601
(B)
加熱処理
605
(C)
607
606
605
(D) ハロゲン含有雰囲気中の加熱処理
608
606
605
(E)
609

【図７】


Ni CONCENTRATION (atoms/cm3)
10^22
10^21
10^20
10^19
10^18
10^17
0.0
0.05
0.10
0.15
0.20
DEPTH (microns)

フロントページの続き

審査官　河本　充雄

(56)参考文献　特開平０９－１９９４２０（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－３３３８２５（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－０９４７５７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
H01L 21/20
H01L 21/322
H01L 21/336