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

特許第4321828号
(P4321828)

(45)発行日　平成21年8月26日(2009.8.26)　(24)登録日　平成21年6月12日(2009.6.12)

(51)Int.Cl.		F I		
H01L 21/324	(2006.01)	H01L	21/324	Z
H01L 21/20	(2006.01)	H01L	21/20	
H01L 21/205	(2006.01)	H01L	21/205	
H01L 21/318	(2006.01)	H01L	21/318	C
H01L 21/02	(2006.01)	H01L	27/12	R

請求項の数 11　(全 18 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平7-347821
(22)出願日　平成7年12月15日(1995.12.15)
(65)公開番号　特開平9-167776
(43)公開日　平成9年6月24日(1997.6.24)
審査請求日　平成14年11月15日(2002.11.15)
審判番号　不服2006-24164(P2006-24164/J1)
審判請求日　平成18年10月26日(2006.10.26)

(73)特許権者　000153878
株式会社半導体エネルギー研究所
神奈川県厚木市長谷３９８番地
(74)代理人　100103159
弁理士　加茂　裕邦
(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　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
(72)発明者　小山　潤
神奈川県厚木市長谷３９８番地　株式会社半導体エネルギー研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】半導体装置の作製方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
基板上にハロゲン元素を含有する酸化窒化珪素膜を形成し、
前記酸化窒化珪素膜上に非晶質珪素膜を形成し、
結晶化を助長するために、前記非晶質珪素膜にニッケルを導入し、
４５０～６５０℃の温度で第１の加熱処理を行って、前記非晶質珪素膜を結晶化して、結晶性珪素膜を形成し、
前記結晶性珪素膜に対して、ハロゲン元素を添加した酸素雰囲気中で６００～９８０℃の温度で第２の加熱処理を行って、前記結晶性珪素膜の表面を酸化して、酸化膜を形成し、
前記酸化膜がある状態で、前記結晶性珪素膜にレーザー光を照射する半導体装置の作製方法であって、
前記第２の加熱処理は前記第１の加熱処理と同じ温度またはそれ以上の温度で行われることを特徴とする半導体装置の作製方法。
【請求項２】
基板上にハロゲン元素を含有する酸化窒化珪素膜を形成し、
前記酸化窒化珪素膜上に非晶質珪素膜を形成し、
結晶化を助長するために、前記非晶質珪素膜にニッケルを導入し、
４５０～６５０℃の温度で第１の加熱処理を行い、前記非晶質珪素膜を結晶化して、結晶性珪素膜を形成し、

前記結晶性珪素膜に対して、ハロゲン元素を添加した酸素雰囲気中で６００～９８０℃の温度で第２の加熱処理を行い、前記結晶性珪素膜の表面を酸化して、酸化膜を形成し、
前記酸化膜上にゲート絶縁膜となる絶縁膜を形成し、
前記絶縁膜上に、ゲート電極を形成する半導体装置の作製方法であって、
前記第２の加熱処理は前記第１の加熱処理と同じ温度またはそれ以上の温度で行われることを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項３】
請求項２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４】
請求項２において、前記絶縁膜は、原料ガスとしてシランとN_2Oガスと酸素とを用いたプラズマＣＶＤ法またはＴＥＯＳガスとN_2Oガスとを用いたプラズマＣＶＤ法で成膜することを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項５】
請求項２において、前記絶縁膜は、熱ＣＶＤ法で成膜することを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項６】
請求項１乃至５のいずれか１項において、前記ハロゲン元素を添加した酸素雰囲気は、酸素雰囲気中に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ものであ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乃至６のいずれか１項において、前記非晶質珪素膜へのニッケルの導入は、ニッケル酢酸溶液を塗布することにより行う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７において、スピンコーターを用いて前記ニッケル酢酸溶液を塗布す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１乃至８のいずれか１項において、前記基板は、石英基板又は耐熱性の高いガラス基板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１乃至９のいずれか１項において、前記第１の加熱処理は、ハロゲン元素を含んだ雰囲気中で行う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１乃至１０のいずれか１項において、前記ハロゲン元素を含有する酸化窒化珪素膜は、原料ガスとしてシランとN_2Oガスと酸素とを用いたプラズマＣＶＤ法またはＴＥＯＳガスとN_2Oガスとを用いたプラズマＣＶＤ法で成膜することを特徴とする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】
本明細書で開示する発明は、薄膜トランジスタに代表される半導体装置の作製方法に関する。特に、ガラス基板や石英基板上に形成された結晶性を有する珪素薄膜を用いた半導体装置の作製方法に関する。

【０００２】
【従来の技術】
従来より、珪素膜を用いた薄膜トランジスタが知られている。これは、ガラス基板や石英基板上に形成された珪素膜を用いて、薄膜トランジスタを構成する技術である。

【０００３】
ガラス基板や石英基板が利用されるのは、アクティブマトリクス型の液晶表示に上記薄膜トランジスタを利用するためである。従来は、非晶質珪素膜を用いて薄膜トランジスタが

形成されてきたが、より高性能を求めるために結晶性を有する珪素膜（結晶性珪素膜という）を利用して薄膜トランジスタを作製することが試みられている。

【０００４】

結晶性珪素膜を用いた薄膜トランジスタは、非晶質珪素膜を用いたものに比較して、２桁以上の高速動作を行わすことができる。従って、これまで外付けのＩＣ回路によって構成されていたアクティブマトリクス型の液晶表示装置の周辺駆動回路をガラス基板または石英基板上にアクティブマトリクス回路と同様に作り込むことができる。

【０００５】

このような構成は、装置全体の小型化や作製工程の簡略化に非常に有利なものとなる。また作製コストの低減にもつながる構成となる。

【０００６】

一般に結晶性珪素膜は、非晶質珪素膜をプラズマＣＶＤ法や減圧熱ＣＶＤ法で成膜した後、加熱処理、またはレーザー光の照射を行うことにより、結晶化させることにより得ている。

【０００７】

しかし、加熱処理の場合、結晶化にむらができたりし、なかなか必要とするような結晶性を広い面積にわたって得ることが困難であるのが現状である。

【０００８】

また、レーザー光の照射による方法も部分的には高い結晶性を得ることができるが、広い面積にわたり、良好なアニール効果を得ることが困難である。特に、良好な結晶性を得るような条件でのレーザー光の照射は、不安定になりやすい。

【０００９】

一方、特開平６－２３２０５９号に記載された技術は公知である。この技術は、非晶質珪素膜に珪素の結晶化を助長する金属元素（例えばニッケル）を導入し、従来よりもより低い温度での加熱処理で結晶性珪素膜を得る技術である。

【００１０】

本発明人らの研究によれば、この方法で得られた結晶性珪素膜は、広い面積にわたって実用に耐える結晶性を有していることが判明している。

【００１１】

しかし、局所的に金属元素が集中して存在してしまうため、その導入量の制御が微妙であり、再現席や安定性（得られたデバイスの電気的な安定性）に問題があることが明らかになっている。

【００１２】

【発明が解決しようとする課題】

本明細書で開示する発明は、珪素の結晶化を助長する金属元素を利用して得られた結晶性珪素膜における金属の局所的集中の問題を解決する技術を提供することを課題とする。

【００１３】

【課題を解決するために手段】

本明細書で開示する発明は、

非晶質珪素膜に珪素の結晶化を助長する金属元素を意図的に導入し第１の加熱処理により前記非晶質珪素膜を結晶化させる工程と、

第２の加熱処理を行う工程と、

前記珪素膜上に酸化窒化珪素膜を形成する工程と、

を有し、

前記第２の加熱処理は前記第１の加熱処置と同じまたはそれ以上の温度で行われることを特徴とする。

【００１４】

上記構成において、

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、Ａｕから選ばれた一種

または複数種類のものが用いられる。特にニッケル元素を用いることがその再現性の高さや効果の高さから好ましい。

【００１５】

また第２の加熱処理は５５０℃～１０５０℃の温度で行われる。さらに好ましくは、第２の加熱処理は６００℃～９８０℃の温度で行われる。

【００１６】

またさらに第２の加熱処理の後にさらにレーザー光を照射して、

$３\times１０^{17}ｃｍ^{-3}$以下のスピン密度を有し、

かつ実質的に結晶粒界が存在しない単結晶または実質的に単結晶と見なせる領域を形成する。

【００１７】

【作用】

結晶化のための加熱処理を行った後にさらにそれより高い温度での加熱処理を行うことで、珪素の結晶化を助長するために意図的に導入した金属が膜中において局所的に集中してしまうことを抑制することができる。

【００１８】

【実施例】

〔実施例１〕

本実施例では、ガラス基板上にニッケル元素を利用して結晶性珪素膜を得る技術を示す。

【００１９】

図１に本実施例の作製工程を示す。まず、コーニング１７３７ガラス基板（歪点６６７℃）１０１上に下地膜として酸化窒化珪素膜１０２を３０００Åの厚さに成膜する。酸化窒化珪素膜の成膜は、原料ガスとしてシランと$Ｎ_2Ｏ$ガスと酸素とを用いたプラズマＣＶＤ法またＴＥＯＳガスと$Ｎ_2Ｏ$ガスとを用いたプラズマＣＶＤ法で成膜する。

【００２０】

酸化窒化珪素膜は、後の工程においてガラス基板からの不純物（ガラス基板中には半導体の作製レベルで見て多量の不純物が含まれている）の拡散を強力に防止する機能を有している。

【００２１】

なお、この機能を最大限に得るためには、窒化珪素膜が最適であるが、窒化珪素膜が応力の関係でガラス基板からはがれてしまうので実用的ではない。また、下地膜として酸化珪素膜を用いることもできる。しかし、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。

【００２２】

なおこの下地膜、可能な限りなるべく高い硬度とすることが重要なポイントとなる。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おいて、下地膜の方さが硬い方が（即ち、そのエッチングレートが小さい方が）信頼性が高いことが判明している。

【００２３】

これは、下地膜の硬さがガラス基板からの不純物の進入の防止に関係しているからである。

【００２４】

次に後に結晶性珪素膜となる非晶質珪素膜１０３を５００Åの厚さに減圧熱ＣＶＤ法で成膜する。減圧熱ＣＶＤ法を用いるのは、その方が後に得られる結晶性珪素膜の膜質が優れているからである。なお、減圧熱ＣＶＤ法以外の方法としては、プラズマＣＶＤ法を用いることができる。この非晶質珪素膜１０３の膜厚は２０００Å以下とすることが好ましい。

【００２５】

また、非晶質珪素膜１０３の膜厚の下限は、その成膜において、どれだけ薄い膜が成膜できるかによる。一般に１００Å程度、実用的には２００Å程度がその下限である。

【００２６】

また、この段階においては、膜中に不純物が混入しないように細心の注意を払うことが重要となる。こうして図１（Ａ）に示す状態を得る。

【００２７】

次に１０ｐｐｍ（重量換算）のニッケル元素を含んだニッケル酢酸塩溶液を非晶質珪素膜１０３の表面に塗布する。即ち、図１（Ｂ）に示すようにまず非晶質珪素膜１０３の表面にニッケル酢酸塩溶液の水膜１０４を形成し、それからスピンコーターを利用してよけいな容器を吹き飛ばす。即ち、スピンドライを行う。

【００２８】

このようにすることにより、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を得る。

【００２９】

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硫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。

【００３０】

ニッケル元素の導入量の調整は、溶液中におけるニッケル元素の濃度を調整することにより、行うことができる。

【００３１】

そして、図１（Ｃ）に示す状態において、４５０℃～６５０℃の温度での加熱処理を行い、非晶質珪素膜１０３を結晶化させる。この加熱処理は、ハロゲン元素を含んだ雰囲気中で行う。ここでは、ＨＣｌが３％含まれた窒素雰囲気中で行う。これは、結晶化と同時にニッケル元素を塩素の作用によりゲッタリングするためである。

【００３２】

雰囲気中におけるＨＣｌの濃度は、１～１０％とすることが好ましい。この濃度以上とすると、珪素膜の表面が荒れてしまうので注意が必要である。またこの濃度以下であるとゲッタリング効果が薄れてしまう。

【００３３】

また、上記加熱処理の雰囲気中には、酸化物が極力存在しないようにすることが重要となる。これは、ニッケルと酸素とが反応して、NiO_X が膜の表面や膜中に形成されてしまうからである。具体的には、酸素の含有量がｐｐｍオーダー、好ましくは１ｐｐｍ以下であるような雰囲気とすることがよい。

【００３４】

また、このNiO_X が形成されてしまう現象を抑制するために上記加熱処理の雰囲気を還元雰囲気とすることも有用である。例えば、窒素（アルゴンでもよい）雰囲気中に３％（爆発限界を考慮する必要がある）の水素を混合させ、さらに１～１０％のＨＣｌの混合させた雰囲気とすることは有効である。

【００３５】

また上記の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度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必要である。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を６５０℃とする。

【００３６】

従って、石英基板を用いれば、さらに９００℃程度までさらに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。

【００３７】

また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。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0.3 ～１０％、ＨＢｒであれば１～２０％、Cl_2 であれば0.

３～５％、F_2であれば0.1～３％、Br_2であれば0.3～１０％とすることが好ましい。

【００３８】

図１（Ｃ）に示す加熱処理により、結晶性珪素膜を得たら、再度の加熱処理をハロゲン元素を含んだ溶液中で行う。この加熱処理は、前述の結晶化を行うために行った加熱処理よりも高い温度で行うことが非常に重要である。

【００３９】

この工程は、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（そのた珪素の結晶化を助長する金属元素）を除去するための工程である。

【００４０】

ニッケルに代表される珪素の結晶化を助長する金属元素は、非晶質珪素膜の結晶化のためには非常に有用なもので、結晶化に際しては、重要な役割を果たす。

【００４１】

しかし、結晶性珪素膜が得られた後においては、半導体中で準位を形成したり、不安定要素として作用するので、極力排除することが望まれる。

【００４２】

そこで、ここでは、再度ハロゲン元素を含んだ雰囲気中において、加熱処理を行う。（図１（Ｄ））

【００４３】

この加熱処理は、５５０℃～１０５０℃、好ましくは６００℃～９８０℃の温度で行うことが好ましい。

【００４４】

これは、６００℃以下でがその効果がえられず、１０５０℃を越えることは、石英で形成された治具が歪んでしまったり、装置に負担がかかるからである。（この意味で９８０℃以下が好ましい）

【００４５】

また、この加熱処理温度の上限は、使用するガラス基板の歪点以下の温度で行うことが必要である。使用するガラス基板の歪点以上の温度で加熱処理を行うと、基板が変形するので注意が必要である。

【００４６】

この２度目の加熱処理の雰囲気は、第１の結晶化を行った際のものと同じでよい。この加熱処理においては、加熱温度が６００℃～７５０℃の場合は１０時間～４８時間、代表的には２４時間とする。また加熱温度が７５０℃～９００℃の場合は５時間～２４時間、代表的には１２時間とする。また加熱温度が９００℃～１０５０℃の場合は１時間～１２時間、代表的には６時間とする。

【００４７】

この工程を経ることにより、ニッケル元素の濃度を初期の１／１０以下とすることができる。これは、何らハロゲン元素によるゲッタリングを行わない場合に比較して、ニッケル元素を１／１０以下のできることを意味する。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。

【００４８】

この効果は、第２の加熱処理の時間を長くするか、第２の加熱処理の温度を高くすることにより、より高めることができる。

【００４９】

この２度目の加熱処理を行うことで、ニッケル元素が拡散し、局所的に集中した状態が発生してしまうことを抑制することができる。

【００５０】

なお、実施例１においては、その制御性の良さ、さらに簡便性からニッケル元素の導入を溶液を用いる例を示した。しかし、ＣＶＤ法たスパッタ法によって、ニッケルまたはニッケルを含む膜を成膜する方法を利用してもよい。また、吸着法を用いて、ニッケル元素が

非晶質珪素膜の表面に接して保持される方法を用いてもよい。

【００５１】

またこのことは、他の珪素の結晶化を助長する金属元素を利用する場合でも同様にいえることができる。

【００５２】

〔実施例２〕

本実施例では、実施例１とは異なる形態の結晶成長を行わせる例に関する。本実施例は、珪素の結晶化を助長する金属元素を利用して、横成長と呼ばれる基板に平行な方向に結晶成長を行わす方法に関する。

【００５３】

図２に本実施例の作製工程を示す。まず、コーニング１７３７ガラス基板（石英基板でもよい）上に下地膜として酸化窒化珪素膜２０２を３０００Åの厚さに成膜する。

【００５４】

次に非晶質珪素膜２０３を減圧熱ＣＶＤ法でもって、５００Åの厚さに成膜する。この非晶質珪素膜の厚さは、前述したように２０００Å以下とすることが好ましい。

【００５５】

次に図示しない酸化珪素膜を１５００Åの厚さに成膜し、それをパターニングすることにより、２０４で示されるマスクを形成する。このマスクは２０５で示される領域で開口が形成されており、その領域で下地の非晶質珪素膜２０３が露呈している。

【００５６】

開口２０３は、図面の奥行及び手前方向に長手方向を有する細長い長方形を有している。この開口２０３の幅は２０μｍ以上とすればよい。またその長手方向の長さは任意に決めればよい。

【００５７】

そして実施例１で示した重量換算で１０ｐｐｍのニッケル元素を含んだ酢酸ニッケル溶液を塗布する。こうして、ニッケル元素が点線２０６で示されるように、露呈した非晶質珪素膜の表面と酸化珪素膜でなるマスク２０４の表面に接して保持された状態とする。（図２（Ａ））

【００５８】

次に極力酸素を含まない窒素雰囲気中において、６００℃、４時間の加熱処理を行う。すると、図２（Ｂ）の２０７で示されるような基板に平行な結晶成長が進行する。この結晶成長は、ニッケル元素が導入された開口２０５の領域から周囲に向かって進行する。この基板に平行な方向への結晶成長を横成長またはラテラル成長と称する。

【００５９】

なおこの結晶化のための第１の加熱処理を還元雰囲気中で行うことは非常に有用である。

【００６０】

この横成長は、１００μｍ以上にわたって行わすことができる。こうして横成長した領域を有する珪素膜２０８を得る。なお、開口２０５が形成されている領域においては、珪素膜の表面から下地界面に向かって縦成長とよばる垂直方向への結晶成長が進行する。

【００６１】

そしてニッケル元素を選択的に導入するための酸化珪素膜でなるマスク２０４を除去し、図２（Ｃ）に示す状態を得る。この状態では、縦成長領域、横成長領域、結晶成長が及ばなかった領域（非晶質状態を有している）が珪素膜２０８中には存在している。

【００６２】

そしてこの状態で、ＨＣｌを３％、さらに水素を３％含んだ窒素雰囲気中で６４０℃の温度で１２時間の加熱処理を行う。このようにすることで、実施例１においても述べたように膜中におけるニッケル元素の濃度を減少させることができる。

【００６３】

この第２の加熱処理を行うことで、局所的に集中したニッケル元素を拡散させることができる。そして、局所的にニッケル元素が集中することによる問題を解決することができる

。即ち、高密度のトラップ準位の形成や金属的な電気特性が表れる問題を抑制することができる。

【００６４】

次にパターニングを行うことにより、横成長領域でなるパターン２０９を形成する。ここで、パターン２０９には、縦成長領域と非晶質領域、さらに横成長の先端領域が存在しないようにすることが重要である。

【００６５】

これは、縦成長と横成長の先端領域には、ニッケル元素が比較的高濃度に含まれているからである。また、非晶質領域はその電気的な特性が劣るからである。

【００６６】

このようにして得られた横成長領域でなるパターン２０９中に残留するニッケル元素の濃度は、実施例１で示した場合に比較してさらに低いものとすることができる。

【００６７】

これは、横成長領域中に含まれる金属元素の濃度がそもそも低いことにも起因する。具体的には、横成長領域でなるパターン２０９中のニッケル元素の濃度を$10^{17}cm^{-3}$のオーダーにすることが可能となる。

【００６８】

また横成長領域を利用して薄膜トランジスタを形成した場合、実施例１に示したような縦成長（実施例１の場合は全面が縦成長する）領域を領域を利用した場合に比較して、より高移動度を有するものを得ることができる。

【００６９】

ニッケル濃度を低くすることができるので、デバイスとしてその信頼性を高いものとすることができる。

【００７０】

〔実施例３〕

本実施例は、本明細書に開示する発明を利用して、アクティブマトリクス型の液晶表示装置やアクティブマトリクス型のＥＬ表示装置の画素領域に配置される薄膜トランジスタを作製する例を示す。

【００７１】

図３に本実施例の作製工程を示す。まず、実施例１または実施例２に示した工程によりガラス基板上に結晶性珪素膜を形成する。そしてそれをパターニングすることにより、図３（Ａ）に示す状態を得る。

【００７２】

図３（Ａ）に示す状態において、３０１がガラス基板、３０２が下地膜、３０３が結晶性珪素膜で構成された活性層である。ここで下地膜３０２は酸化窒化珪素膜を用いることが好ましい。また酸化窒化珪素膜中には、ハロゲン元素を含有させておくことが望ましい。これは、ハロゲン元素による金属イオンや可動イオンのゲッタリング作用を利用するためである。

【００７３】

図３（Ａ）に示す状態を得たら、ゲイト絶縁膜を構成する酸化窒化珪素膜３０４を１０００Åの厚さに成膜する。成膜方法は、酸素とシランとN_2Oとの混合ガスを用いたプラズマＣＶＤ法、またはＴＥＯＳとN_2Oとの混合ガスを用いたプラズマＣＶＤ法を用いる。

【００７４】

また酸化窒化珪素膜中にハロゲン元素を含有させることは、活性層中に存在するニッケル元素（その他珪素の結晶化を助長する金属元素）の影響で、ゲイト絶縁膜の絶縁膜としての機能が低下してしまうことを防ぐ意味で有用となる。

【００７５】

酸化窒化珪素膜とすることは、その緻密な膜質から、ゲイト絶縁膜中に金属元素が進入しにくくなるという有意性がある。ゲイト絶縁膜中に金属元素が進入すると、絶縁膜として機能が低下し、薄膜トランシスタの特性の不安定性やバラツキの原因となる。

【００７６】
なおゲイト絶縁膜としては、通常利用されている酸化珪素膜を用いることもできる。
【００７７】
ゲイト絶縁膜として機能する酸化窒化珪素膜３０４を成膜したら、後にゲイト電極として機能する図示しないアルミニウム膜をスパッタ法で成膜する。このアルミニウム膜中には、スカンジウムを0.2 重量％含有させる。
【００７８】
アルミニウム膜中にスカンジウムを含有させるのは、後の工程において、ヒロックやウィスカーが発生することを抑制するためである。ヒロックやウィスカーは、加熱が行われることによって、アルミニウムの異常成長が発生し、針状あるいは刺状の突起部が形成されてしまうことをいう。
【００７９】
アルミニウム膜を成膜したら、図示しない緻密な陽極酸化膜を形成する。この陽極酸化膜は、３％の酒石酸を含んだエチレングルコール溶液を電解溶液として行う。即ち、この電解溶液中において、アルミニウム膜を陽極、白金を陰極として陽極酸化を行うことで、アルミニウム膜の表面に緻密な膜質を有する陽極酸化膜が形成される。
【００８０】
この図示しない緻密な膜質を有する陽極酸化膜の膜厚は１００Å程度とする。この陽極酸化膜が後に形成されるレジストマスクとの密着性を向上させる役割を有している。
【００８１】
なお、この陽極酸化膜の膜厚は、陽極酸化時の印加電圧によって制御することができる。
【００８２】
次にレジストマスク３０６を形成する。そしてアルミニウム膜を３０５で示されるパターンにパターニングする。こうして図３（Ｂ）に示す状態を得る。
【００８３】
ここで再度の陽極酸化を行う。ここでは、３％のシュウ酸水溶液を電解溶液として用いる。この電解溶液中において、アルミニウムのパターン３０５を陽極とした陽極酸化を行うことにより、３０８で示される多孔質状の陽極酸化膜が形成される。
【００８４】
この工程においては、上部に密着性の高いレジストマスク３０６が存在する関係で、アルミニウムパターンの側面に選択的に陽極酸化膜３０８が形成される。
【００８５】
この陽極酸化膜は、その膜厚を数μｍまで成長させることができる。ここでは、その膜厚を６０００Åとする。なお、その成長距離は、陽極酸化時間によって制御することができる。
【００８６】
そして再度の緻密な陽極酸化膜の形成を行う。即ち、前述した３％の酒石酸を含んだエチレングルコール溶液を電解溶液として用いた陽極酸化を再び行う。すると、多孔質状の陽極酸化膜３０８中に電解溶液が進入する関係から、３０９で示されるように緻密な膜質を有する陽極酸化膜が形成される。
【００８７】
この緻密な陽極酸化膜３０９の膜厚は１０００Åとする。
【００８８】
ここで、露呈した酸化窒化珪素膜３０４をエッチングする。このエッチングはドライエッチングを利用するのが有用である。さらに酢酸と硝酸とリン酸とを混合した混酸を用いて多孔質状の陽極酸化膜３０８を除去する。こうして図３（Ｄ）に示す状態を得る。
【００８９】
図３（Ｄ）に示す状態を得たら、不純物イオンの注入を行う。ここでは、Ｎチャネル型の薄膜トランジスタを作製するためにＰ（リン）イオンの注入をプラズマドーピング法でもって行う。

【００９０】
この工程においては、ヘビードープがされる３１１と３１５の領域とライトドープがされる３１２と３１４の領域が形成される。これは、残存した酸化珪素膜３１０の一部が半透過なマスクとして機能し、注入されたイオンの一部がそこで遮蔽されるからである。
【００９１】
そしてレーザー光または強光の照射を行うことにより、不純物イオンが注入された領域の活性化を行う。こうして、ソース領域３１１、チャネル形成領域３１３、ドレイン領域３１５、低濃度不純物領域３１２と３１４が自己整合的に形成される。
【００９２】
ここで、３１４で示されるのが、ＬＤＤ（ライトドープドレイン）領域と称される領域である。（図３（Ｄ））
【００９３】
なお、緻密な陽極酸化膜３０９の膜厚を２０００Å以上というように厚くした場合、その膜厚でもってチャネル形成領域３１３の外側にオフセットゲイト領域を形成することができる。
【００９４】
本実施例においてもオフットゲイト領域は形成されているが、その寸法が小さいのでその存在による寄与が小さく、また図面が煩雑になるので図中には記載していない。
【００９５】
次に層間絶縁膜３１６として酸化珪素膜、または窒化珪素膜、またはその積層膜を形成する。層間絶縁膜としては、酸化珪素膜または窒化珪素膜上に樹脂材料でなる層を形成して構成してもよい。
【００９６】
そしてコンタクトホールの形成を行い、ソース電極３１７とドレイン電極３１８の形成を行う。こうして図３（Ｅ）に示す薄膜トランジスタが完成する。
【００９７】
〔実施例４〕
本実施例は、実施例３に示す構成において、ゲイト絶縁膜３０４の形成方法に関する。基板として石英基板や耐熱性の高いガラス基板を用いた場合、ゲイト絶縁膜の形成方法として、熱酸化法を用いることが好ましい。
【００９８】
熱酸化法で成膜されや酸化膜は、絶縁膜として緻密で内部に可動するような電荷が存在することがないので、ゲイト絶縁膜として最適なものの一つとなる。
【００９９】
熱酸化膜の形成方法としては、９５０℃の温度の酸化性雰囲気中において、処理を行う例を挙げることができる。
【０１００】
この際、酸化性雰囲気中にＨＣｌ等を混合させることは有効となる。このようにすることで、熱酸化膜の形成と同時に活性層中に存在する金属元素を除去することができる。
【０１０１】
また、酸化性雰囲気中にN_2Oガスを混合し、窒素成分を含有した熱酸化膜を形成することも有効である。ここでN_2Oガスの混合比を最適化すれば、熱酸化法による酸化窒化珪素膜を得ることも可能である。
【０１０２】
ここでは熱酸化法によって、ゲイト絶縁膜を形成する例を示した。しかし、他の方法として、熱ＣＶＤ法により、ゲイト絶縁膜を形成することもできる。この場合もN_2Oまたはアンモニアを用いて、窒素成分を含有させることが有効となる。
【０１０３】
〔実施例５〕
本実施例は、図３に示すのとは異なる工程で薄膜トランジスタを作製する例を示す。

【０１０４】
図４に本実施例の作製工程を示す。まず、実施例１または実施例２に示した工程によりガラス基板上に結晶性珪素膜を形成する。そしてそれをパターニングすることにより、図４（Ａ）に示す状態を得る。
【０１０５】
図４（Ａ）に示す状態において、４０１がガラス基板、４０２が下地膜、４０３が結晶性珪素膜で構成された活性層である。ここで下地膜４０２は酸化窒化珪素膜を用いることが好ましい。
【０１０６】
図４（Ａ）に示す状態を得たら、ゲイト絶縁膜を構成する酸化窒化珪素膜４０４を１０００Åの厚さに成膜する。成膜方法は、酸素とシランとN_2Oとの混合ガスを用いたプラズマＣＶＤ法、またはＴＥＯＳとN_2Oとの混合ガスを用いたプラズマＣＶＤ法を用いる。
【０１０７】
なおゲイト絶縁膜としては、通常利用されている酸化珪素膜を用いることもできる。
【０１０８】
ゲイト絶縁膜として機能する酸化窒化珪素膜４０４を成膜したら、後にゲイト電極として機能する図示しないアルミニウム膜をスパッタ法で成膜する。このアルミニウム膜中には、スカンジウムを0.2 重量％含有させる。
【０１０９】
アルミニウム膜を成膜したら、図示しない緻密な陽極酸化膜を形成する。この陽極酸化膜は、３％の酒石酸を含んだエチレングルコール溶液を電解溶液として行う。即ち、この電解溶液中において、アルミニウム膜を陽極、白金を陰極として陽極酸化を行うことで、アルミニウム膜の表面に緻密な膜質を有する陽極酸化膜が形成される。
【０１１０】
この図示しない緻密な膜質を有する陽極酸化膜の膜厚は１００Å程度とする。この陽極酸化膜が後に形成されるレジストマスクとの密着性を向上させる役割を有している。
【０１１１】
なお、この陽極酸化膜の膜厚は、陽極酸化時の印加電圧によって制御することができる。
【０１１２】
次にレジストマスク４０５を形成する。そしてアルミニウム膜を３０６で示されるパターンにパターニングする。
【０１１３】
ここで再度の陽極酸化を行う。ここでは、３％のシュウ酸水溶液を電解溶液として用いる。この電解溶液中において、アルミニウムのパターン４０６を陽極とした陽極酸化を行うことにより、４０７で示される多孔質状の陽極酸化膜が形成される。
【０１１４】
この工程においては、上部に密着性の高いレジストマスク４０５が存在する関係で、アルミニウムパターンの側面に選択的に陽極酸化膜４０７が形成される。
【０１１５】
この陽極酸化膜は、その膜厚を数μｍまで成長させることができる。ここでは、その膜厚を６０００Åとする。なお、その成長距離は、陽極酸化時間によって制御することができる。
【０１１６】
そして再度の緻密な陽極酸化膜の形成を行う。即ち、前述した３％の酒石酸を含んだエチレングルコール溶液を電解溶液として用いた陽極酸化を再び行う。すると、多孔質状の陽極酸化膜４０７中に電解溶液が進入する関係から、４０８で示されるように緻密な膜質を有する陽極酸化膜が形成される。
【０１１７】
ここで、最初の不純物イオンの注入を行う。この工程は、レジストマスク４０５を除去してから行ってもよい。

【０１１８】
この不純物イオンの注入によって、ソース領域４０９とドレイン領域４１１が形成される。また４１０の領域には不純物イオンが注入されない。
【０１１９】
次に酢酸と硝酸とリン酸とを混合した混酸を用いて多孔質状の陽極酸化膜３０７を除去する。こうして図４（Ｄ）に示す状態を得る。
【０１２０】
図４（Ｄ）に示す状態を得たら、再度不純物イオンの注入を行う。この不純物イオンは最初の不純物イオンの注入条件よりライトドーピングの条件で行う。
【０１２１】
この工程において、ライトドープ領域４１２と４１３が形成される。そして４１４で示される領域がチャネル形成領域となる。（図４（Ｄ））
【０１２２】
そしてレーザー光または強光の照射を行うことにより、不純物イオンが注入された領域の活性化を行う。こうして、ソース領域４０９、チャネル形成領域４１４、ドレイン領域４１１、低濃度不純物領域４１２と４１３が自己整合的に形成される。
【０１２３】
ここで、４１３で示されるのが、ＬＤＤ（ライトドープドレイン）領域と称される領域である。（図４（Ｄ））
【０１２４】
次に層間絶縁膜３１４として酸化珪素膜、または窒化珪素膜、またはその積層膜を形成する。層間絶縁膜としては、酸化珪素膜または窒化珪素膜上に樹脂材料でなる層を形成して構成してもよい。
【０１２５】
そしてコンタクトホールの形成を行い、ソース電極４１６とドレイン電極４１７の形成を行う。こうして図４（Ｅ）に示す薄膜トランジスタが完成する。
【０１２６】
〔実施例６〕
本実施例は、Ｎチャネル型の薄膜トランジスタとＰチャネル型の薄膜トランジスタとを相補型に構成した例に関する。
【０１２７】
本実施例に示す構成は、例えば、絶縁表面上に集積化された各種薄膜集積回路に利用することができる。また、例えばアクティブマトリクス型の液晶表示装置の周辺駆動回路に利用することができる。
【０１２８】
まず図５（Ａ）に示すようにガラス基板５０１上に下地膜５０２として酸化珪素膜または酸化窒化珪素膜を成膜する。好ましくは酸化窒化珪素膜を用いることがよい。
【０１２９】
さらに図示しない非晶質珪素膜をプラズマＣＶＤ法または減圧熱ＣＶＤ法でもって成膜する。さらに実施例１または実施例２に示した方法により、この非晶質珪素膜を結晶性珪素膜に変成する。
【０１３０】
そして得られた結晶性珪素膜をパターニングして、活性層５０３と５０４を得る。こうして図５（Ａ）に示す状態を得る。
【０１３１】
なおここでは、活性層の側面を移動するキャリアの影響を抑制するために、図５（Ａ）に示した状態において、ＨＣｌを３％含んだ窒素雰囲気中にて６５０℃、１０時間の加熱処理を行う。
【０１３２】
活性層の側面に金属元素の存在によるトラップ準位が存在すると、ＯＦＦ電流特性の悪化

を招くので、ここで示すような処理を行い、活性層の側面における準位の密度を低下させておくことは有用である。

【０１３３】

さらにゲイト絶縁膜を構成する酸化窒化珪素膜５０５を成膜する。ここで、基板として石英を用いるならば、前述の熱酸化法を用いることが好ましい。

【０１３４】

そして後にゲイト電極を構成するための図示しないアルミニウム膜を４０００Åの厚さに成膜する。アルミニウム膜以外には、陽極酸化可能な金属（例えばタンタル）を利用することができる。

【０１３５】

アルミニウム膜を形成したら、前述した方法により、その表面に極薄い緻密な陽極酸化膜を形成する。

【０１３６】

次にアルミニウム膜上に図示しないレジストマスクを配置し、アルミニウム膜のパターニングを行う。そして、得られたアルミニウムパターンを陽極として陽極酸化を行い、多孔質状の陽極酸化膜５０８と５０９を形成する。この多孔質状の陽極酸化膜の膜厚は例えば５０００Åとする。

【０１３７】

さらに再度緻密な陽極酸化膜を形成する条件で陽極酸化を行い、緻密な陽極酸化膜５１０と５１１を形成する。ここで緻密な陽極酸化膜５１０と５１１の膜厚は８００Åとする。こうして図５（Ｂ）に示す状態を得る。

【０１３８】

さらに露呈した酸化珪素膜５０５をドライエッチングによって除去し、図５（Ｃ）に示す状態を得る。

【０１３９】

図５（Ｃ）に示す状態を得たら、酢酸と硝酸とリン酸を混合した混酸を用いて、多孔質状の陽極酸化膜５０８と５０９を除去する。こうして図５（Ｄ）に示す状態を得る。

【０１４０】

ここで、交互にレジストマスクを配置して、左側の薄膜トランジスタにＰイオンが、右側の薄膜トランジスタにＢイオンが注入されるようにする。

【０１４１】

この不純物イオンの注入によって、高濃度のＮ型を有するソース領域５１４とドレイン領域５１７が自己整合的に形成される。

【０１４２】

また、低濃度にＰイオンがドープされた弱いＮ型を有する領域５１５が同時に形成される。また、チャネル形成領域５１６が同時に形成される。

【０１４３】

５１５で示される弱いＮ型を有する領域が形成されるのは、残存したゲイト絶縁膜５１２が存在するからである。即ち、ゲイト絶縁膜５１２を透過したＰイオンがゲイト絶縁膜５１２によって一部遮蔽されるからである。

【０１４４】

また同様な原理により、強いＰ型を有するソース領域５２１とドレイン領域５１８が自己整合的に形成される。また、低濃度不純物領域５２０が同時に形成される。また、チャネル形成領域５１９が同時に形成される。

【０１４５】

なお、緻密な陽極酸化膜５１０と５１１の膜厚が２０００Åというように厚い場合には、その厚さでチャネル形成領域に接してオフセットゲイト領域を形成することができる。

【０１４６】

本実施例の場合は、緻密な陽極酸化膜５１０と５１１の膜厚が１０００Å以下と薄いので、その存在は無視することができる。

【０１４７】
そして、レーザー光または強光の照射を行い、不純物イオンが注入された領域のアニールを行う。
【０１４８】
そして図５（Ｅ）に示すように層間絶縁膜として窒化珪素膜５２２と酸化珪素膜５２３を成膜する。それぞれの膜厚は１０００Åとする。なお、酸化珪素膜５２３は成膜しなくてもよい。
【０１４９】
ここで、窒化珪素膜によって、薄膜トランジスタが覆われることになる。窒化珪素膜は緻密であり、また界面特性がよいので、このような構成とすることで、薄膜トランジスタの信頼性を高めることができる。
【０１５０】
さらに樹脂材料でなる層間絶縁膜５２４をスピンコート法を用いて形成する。ここでは、層間絶縁膜５２４の厚さは１μｍとする。（図５（Ｅ））
【０１５１】
そしてコンタクトホールの形成を行い、左側のＮチャネル型の薄膜トランジスタのソース電極５２５とドレイン電極５２６を形成する。また同時に右側の薄膜トランジスタのソース電極５２７とドレイン電極５２６を形成する。ここで、５２６は共通に配置されたものとなる。
【０１５２】
こうして、相補型に構成されたＣＭＯＳ構造を有する薄膜トランジスタ回路を構成することができる。
【０１５３】
本実施例に示す構成においては、薄膜トランジスタを窒化膜で覆い、さらに樹脂材料によって覆った構成が得られる。この構成は、可動イオンや水分の侵入しにくい耐久性の高いものとすることができる。
【０１５４】
また、さらに多層配線を形成したような場合に、薄膜トランジスタと配線との間に容量が形成されてしまうことを防ぐことができる。
【０１５５】
〔実施例７〕
本実施例は、実施例１または実施例２で得た結晶性珪素膜に対して、さらにレーザー光の照射を行うことにより、単結晶または実質的に単結晶と見なせる領域を形成する構成に関する。
【０１５６】
まず実施例１に示したようにニッケル元素の作用を利用して結晶性珪素膜を得る。そして、その膜に対してエキシマレーザー（例えばＫｒＦエキシマレーザー）を照射して、さらにその結晶性を助長させる。
【０１５７】
このような方法で結晶化を大きく助長させた膜は、ＥＳＲで計測した電子スピン密度が３×10^{17}個cm^{-3}以下であり、またＳＩＭＳで計測した最低値として当該ニッケル元素濃度を３×$10^{17}$$cm^{-3}$以下で有し、さらに単結晶と見なすことができる領域を有するものとなる。
【０１５８】
この領域には、実質的に結晶粒界が存在しておらず、単結晶珪素ウエハーに匹敵する高い電気的な特性を得ることができる。
【０１５９】
またこの単結晶と見なせる領域は、水素を５原子％以下～１×$10^{15}$$cm^{-3}$程度含んでいる。この値は、ＳＩＭＳ（２次イオン分析方法）による計測より明らかにされる。
【０１６０】

このような単結晶または単結晶と見なせる領域を利用して薄膜トランジスタを作製することで、単結晶ウエハーを利用して作製したＭＯＳ型トランジスタに匹敵するものを得ることができる。

【０１６１】

〔実施例８〕

本実施例は、図３～５で示したような薄膜トランジスタの作製工程において、ゲイト絶縁膜の作製を熱ＣＶＤ法で成膜した場合の例を示す。熱ＣＶＤ法でゲイト絶縁膜を形成する場合は、高温で加熱することが必要とされるので、基板として石英を用いることが望ましい。

【０１６２】

ここでは、ＨＣｌを体積比率で３％含んだ酸素ガスを利用して、減圧熱ＣＶＤ法により、ゲイト絶縁膜を形成する例を示す。このような方法で得られたゲイト絶縁膜は、活性層中に存在する金属元素の進入によって、その電気的な特性が変化しにくいものとすることができる。

【０１６３】

〔実施例９〕

本実施例は、実施例１または実施例２に示す工程において、第２の加熱処理を酸素を主成分とする雰囲気とすることを特徴とする。例えば、酸素雰囲気中にＨＣｌを３％含有させ、その雰囲気中において加熱処理を行うことを特徴とする。

【０１６４】

前述したように、結晶化を行うための第１の加熱処理においては、雰囲気中において酸素が存在していることは、局所的に酸化ニッケルが形成されてしまうので好ましくない。

【０１６５】

しかし、第２の加熱工程においては、表面に存在する金属元素はほとんど無いので、雰囲気を酸素主成分としても特に問題とはならない。

【０１６６】

一方、この第２の加熱処理において雰囲気を酸素を主成分としたものとすると、加熱処理と同時に珪素膜の表面に極薄い酸化膜（熱酸化膜）が形成される。この酸化膜は良好な界面特性を有したものであり、後のゲイト絶縁膜の下地膜（最終的にゲイト絶縁膜と一体化する）として有効に機能する。

【０１６７】

また、珪素膜の保護する保護膜としても機能する。特に、第２の加熱処理の後にさらにレーザー光の照射を併用する場合は、この酸化膜が存在することは非常に有用なものとなる。

【０１６８】

即ち、レーザー光の照射による膜表面の荒れを最小限にするために有効な保護膜となる。

【０１６９】

〔実施例１０〕

本実施例は、実施例１に示す工程において、下地膜の表面に直接ニッケル元素を導入する例を示す。この場合、ニッケル元素は非晶質珪素膜の下面に接して保持されることになる。

【０１７０】

【発明の効果】

本明細書で開示する発明を利用することで、珪素の結晶化を助長する金属元素を利用して得られた結晶性珪素膜における金属の局所的集中の問題を解決することができる。そして信頼性の高い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】

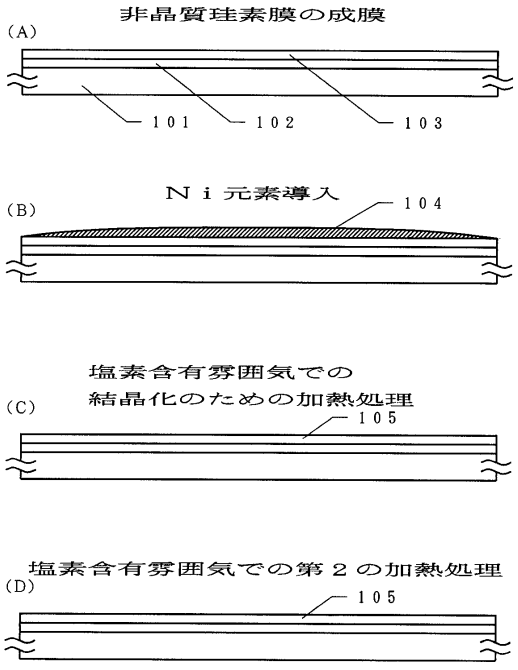
【図１】　結晶性珪素膜を得る工程を示す図。

【図２】　結晶性珪素膜を得る工程を示す図。

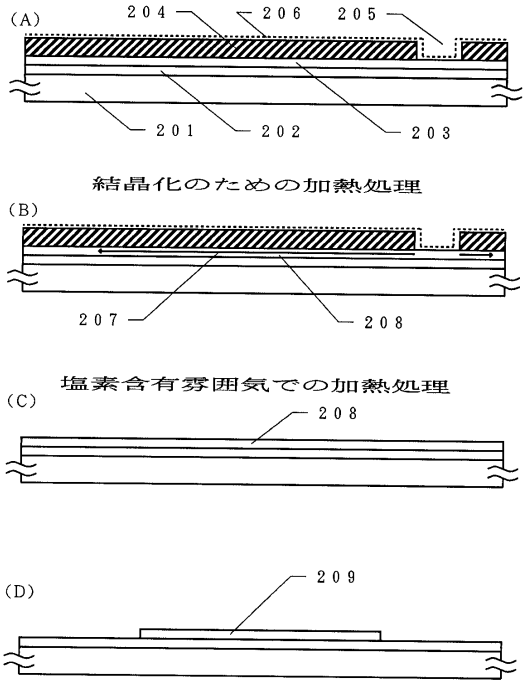
【図３】　薄膜トランジスタを作製する工程を示す図。

【図４】　薄膜トランジスタを作製する工程を示す図。
【図５】　薄膜トランジスタを作製する工程を示す図。
【符号の説明】
１０１　　ガラス基板または石英基板
１０２　　下地膜（酸化珪素膜または酸化窒化珪素膜）
１０３　　非晶質珪素膜
１０４　　ニッケルを含んだ溶液の水膜
１０５　　結晶性珪素膜
２０１　　ガラス基板または石英基板
２０２　　下地膜（酸化珪素膜または酸化窒化珪素膜）
２０３　　非晶質珪素膜
２０４　　酸化珪素膜でなるマスク
２０５　　開口部
２０６　　接して保持されたニッケル
２０７　　基板に平行な方向への結晶成長の方向
２０８　　珪素膜
２０９　　パターニンされた珪素膜

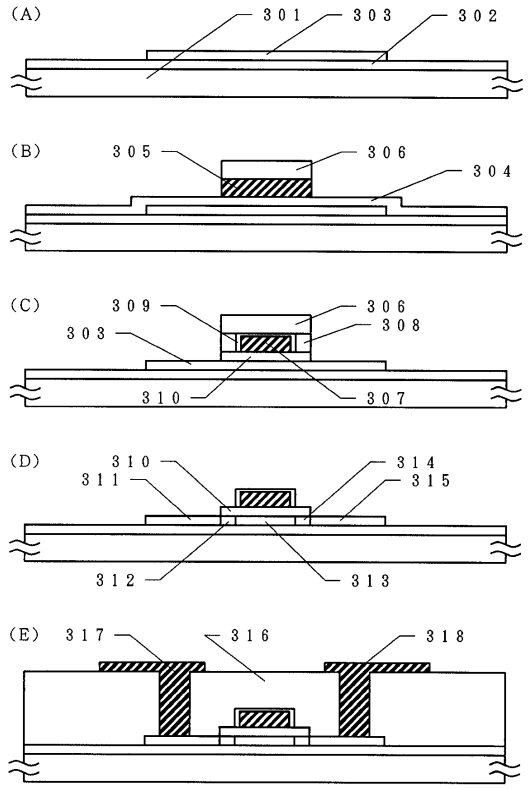
【図１】



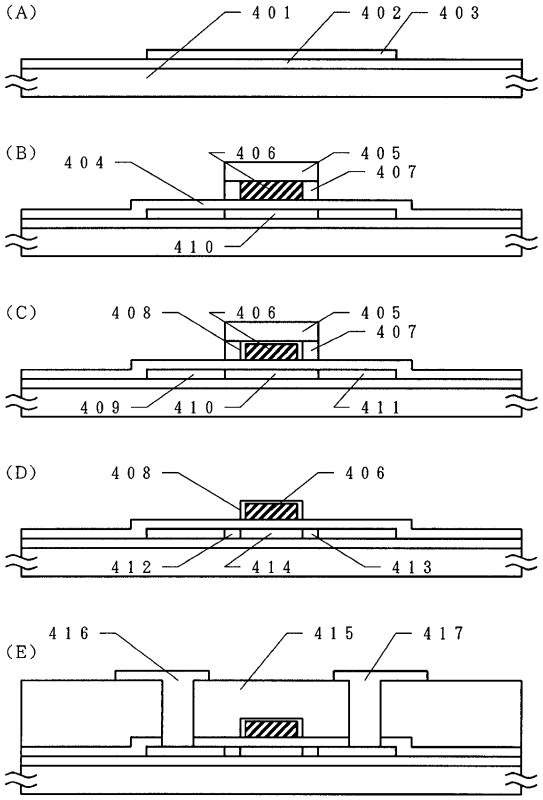
【図２】



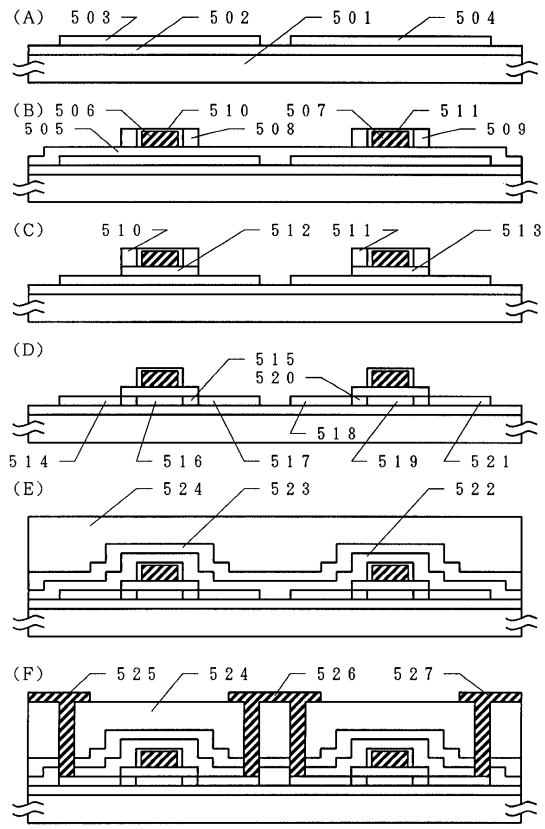
【図３】


(A)
301
303
302
(B)
305
306
304
(C)
309
306
303
308
310
307
(D)
310
314
311
315
312
313
(E)
317
316
318

【図４】


(A)
401
402
403
(B)
404
406
405
407
410
(C)
408
406
405
407
409
410
411
(D)
408
406
412
414
413
(E)
416
415
417

【図５】


(A)
503
502
501
504
(B)
506
510
507
511
505
508
509
(C)
510
512
511
513
(D)
515
520
518
514
516
517
519
521
(E)
524
523
522
(F)
525
524
526
527

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			ＦＩ		
Ｈ０１Ｌ	***27/12***	***(2006.01)***	Ｈ０１Ｌ	29/78	６１６Ａ
Ｈ０１Ｌ	***21/336***	***(2006.01)***	Ｈ０１Ｌ	29/78	６２７Ｇ
Ｈ０１Ｌ	***29/786***	***(2006.01)***			

(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

合議体
審判長　廣瀬　文雄
審判官　安田　雅彦
審判官　河合　章

(56)参考文献　特開平０７－１６１６３５号公報（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１９２９９８号公報（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１８３５３８号公報（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－０５０８７３号公報（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－２２６０３９号公報（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－３３３８２４号公報（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－３３３８２５号公報（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－２４８５６９号公報（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－１８４３７９号公報（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－０４４２７４号公報（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１３１０３４号公報（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２８３１５１号公報（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－３１８７０３号公報（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－３２１３３３号公報（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－０９９３２３号公報（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－０９４７５７号公報（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－０５５５８１号公報（ＪＰ，Ａ）
特開昭５３－０７９３７２号公報（ＪＰ，Ａ）
特許第３４５２８０８（ＪＰ，Ｂ２）

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