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

特許第4162727号
(P4162727)

(45)発行日　平成20年10月8日(2008.10.8)　(24)登録日　平成20年8月1日(2008.8.1)

(51)Int.Cl.		F I		
H01L 21/20	(2006.01)	H01L	21/20	
H01L 21/268	(2006.01)	H01L	21/268	Z
H01L 21/324	(2006.01)	H01L	21/324	Z
H01L 21/02	(2006.01)	H01L	27/12	R
H01L 27/12	(2006.01)	H01L	29/78	627G

請求項の数 11　(全 31 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平7-182070
(22)出願日　平成7年6月26日(1995.6.26)
(65)公開番号　特開平8-339960
(43)公開日　平成8年12月24日(1996.12.24)
審査請求日　平成14年6月25日(2002.6.25)
(31)優先権主張番号　特願平6-173571
(32)優先日　平成6年7月1日(1994.7.1)
(33)優先権主張国　日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願平7-109985
(32)優先日　平成7年4月10日(1995.4.10)
(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　河口　雅英

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】

非晶質珪素膜に、該非晶質珪素膜の結晶化を助長する金属元素を導入し、

前記金属元素を導入した非晶質珪素膜を加熱して結晶性珪素膜とし、

フッ酸を含んだエッチング溶液を用いて前記結晶性珪素膜をエッチングすることにより、該結晶性珪素膜中の前記金属元素と珪素とのシリサイドを除去した後、前記結晶性珪素膜に対してレーザー光または強光を照射することを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項２】

非晶質珪素膜に、該非晶質珪素膜の結晶化を助長する金属元素を導入し、

前記金属元素を導入した非晶質珪素膜を加熱して結晶性珪素膜とし、

フッ酸を含んだエッチング溶液を用いて前記結晶性珪素膜をエッチングすることにより、該結晶性珪素膜中の前記金属元素と珪素とのシリサイドを除去した後、前記結晶性珪素膜に対してレーザー光または強光を照射し、

前記レーザー光または前記強光が照射された結晶性珪素膜を加熱することを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項３】

非晶質珪素膜に、該非晶質珪素膜の結晶化を助長する金属元素を導入し、

前記金属元素を導入した前記非晶質珪素膜を加熱して結晶性珪素膜とし、

フッ酸を含んだエッチング溶液を用いて前記結晶性珪素膜をエッチングすることにより、該結晶性珪素膜中の前記金属元素と珪素とのシリサイドを除去した後、前記結晶性珪素

膜にレーザー光を複数回照射することを特徴とする半導体装置の作製方法。
【請求項４】
非晶質珪素膜に、該非晶質珪素膜の結晶化を助長する金属元素を導入し、
前記金属元素を導入した前記非晶質珪素膜を加熱して結晶性珪素膜とし、
フッ酸を含んだエッチング溶液を用いて前記結晶性珪素膜をエッチングすることにより、該結晶性珪素膜中の前記金属元素と珪素とのシリサイドを除去した後、前記結晶性珪素膜にレーザー光または強光を複数回照射し、その照射エネルギー密度を段階的に大きくしていくことを特徴とする半導体装置の作製方法。
【請求項５】
非晶質珪素膜に、該非晶質珪素膜の結晶化を助長する金属元素を導入し、
前記金属元素を導入した前記非晶質珪素膜を加熱して結晶性珪素膜とし、
フッ酸を含んだエッチング溶液を用いて前記結晶性珪素膜をエッチングすることにより、該結晶性珪素膜中の前記金属元素と珪素とのシリサイドを除去した後、前記結晶性珪素膜にレーザー光または強光を照射する工程と、前記結晶性珪素膜中の欠陥を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す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４において、前記レーザー光または前記強光を、酸素雰囲気中または空気中において照射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乃至５のいずれか一において、前記レーザー光を、窒素雰囲気中において照射す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乃至７のいずれか一において、前記レーザー光または前記強光の照射により、前記エッチングによって前記結晶性珪素膜に形成された孔を消滅させ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のいずれか一において、前記金属元素として、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のいずれか一において、前記非晶質珪素膜の表面に前記金属元素を含む溶液を塗布することにより、前記非晶質珪素膜に前記金属元素を導入す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１乃至９のいずれか一において、前記非晶質珪素膜の表面に前記金属元素及び界面活性剤を含む溶液を塗布することにより、前記非晶質珪素膜に前記金属元素を導入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侵入してない。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（結晶化を助長する金属元素）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、電極として金属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金属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、侵入型の元素であるＦｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ｃｕ、Ａｇ、Ａｕを用いることができる。これら侵入型の元素は、加熱処理工程において、珪素膜中に拡散していく。そして、上記の侵入型の元素が、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、上記侵入型の金属は、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】
また上記侵入型の元素は、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$1\times10^{15}cm^{-3}$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$1\times10^{19}cm^{-3}$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金属元素という）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】
ニッケルを金属元素とした場合において、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）ニッケルを直接導入した領域のニッケル濃度が高い。
（２）ニッケルを直接導入した領域から基板に平行な方向に結晶成長した領域の先端部分においてニッケル濃度が高い。
（３）フッ酸処理によって、ニッケル濃度が高い領域に無数の孔が開く。
【００１８】
上記事項（３）の事項に関する光学顕微鏡写真を図１０に示す。また図１０を模式的に示

した図面を図１１に示す。図１１は図１０に対応したものである。図１０の写真に示す左側の部分はニッケルが直接導入された部分（図１１の８０１で示される領域に対応する）である。また中央の部分（図１１の８０３で示される領域）は、先にニッケルが直接導入された領域から基板に平行な方向に結晶成長（図１１の矢印８０２で示されるように）した領域である。また図１０の右側の領域（図１１の８０５の領域に対応）は、非晶質のまま残存している領域である。

【００１９】

図１０を見れば明らかなように、結晶成長が基板に平行に行われた領域（図１１の８０３に対応）と非晶質な領域（図１１の８０５に対応）との間に無数の孔が開いたような線状の領域が存在する。この領域は、完全に除去されて孔が開いた状態となっている。そしてこの領域（図１１の８０４で示される）はニッケルが高い濃度で存在する結晶成長の先端部であることが判明している。また、図１０に示す様子をさらに拡大した観察によって、図１１の８０３で示される基板に平行な方向に結晶成長した領域においても無数の小さい孔が開いていることが確認されているい。

【００２０】

本明細書で開示する発明は、上記実験事実に鑑みて行われたものである。即ち、金属元素の作用によって加熱によって結晶化された結晶性珪素膜に対してフッ酸（勿論バッファフッ酸でもよい）処理を行い、膜中に存在している金属元素の濃度の高い部分を除去し、膜中における金属元素の濃度の低い結晶性珪素膜を得るものである。

【００２１】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、金属元素を用いた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）金属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。

（４）結晶性珪素膜中における金属元素の濃度を極力少なくする。

といった要求の少なくとも一つを満足することを課題とする。

【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金属元素単体または前記金属元素を含む化合物を保持させ、前記非晶質珪素膜に前記金属元素単体または前記金属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、適当な濃度に希釈したフッ酸またはバッファフッ酸またはフッ酸を含んだエッチング溶液を用いてフッ酸処理（エッチング処理）を行うことにより、局在化（ニッケルは偏析して局所的に濃度が高くなっている）した金属元素（この金属元素は局所的に金属とシリサイドを形成していると考えられる）を取り除き、結果として膜中における金属元素の濃度を少なくする。そして、レーザー光または強光を照射することにより、前述のエッチング工程で生じた孔（局在化した金属と珪素とのシリサイドが除去されて無数の孔が生じる）を消滅させ、結晶性に優れた珪素膜を得る。またレーザー光の照射の後に加熱処理を加えることにより、膜中における欠陥密度を低下させる。上記フッ酸処理を行うための溶液は、珪化物をエッチングできるものであれば用いることができる。勿論珪素自体をエッチングしてしまうものは利用することができない。

【００２３】

上記構成において、レーザー光または強光の照射を行わずに加熱による処理を施すのでもよい。またはレーザー光または強光の照射のみを行うのでもよい。しかし、レーザー光または強光の照射と加熱によるアニール工程とを併用することは、それらの相乗効果が得られ極めて有用である。即ち、特にレーザー光または強光を照射することによって、前のエッチング工程において形成された開孔部分（特に横成長領域（図１１の８０３で示される

領域）に形成された微小な開孔部分）を消滅させ、良好な結晶性を有する珪素膜を得ることができるという効果と、加熱処理を施すことによって、膜中における欠陥を減少させることができる効果とを得ることで、結晶性に優れ、膜中における欠陥が少ない結晶性珪素膜を得ることができる。

【００２４】

結晶化を助長する金属元素の導入方法としては、金属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。この方法を用いると金属元素の量を制御することが容易となる。

【００２５】

金属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金属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、金属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金属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金属元素を含有した溶液を塗布し、下地表面に接して金属元素を保持する状態とすればよい。

【００２６】

また発明明細書で開示する発明を用いて形成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は有用である。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。

【００２７】

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。

【００２８】

金属元素を含む溶媒としては、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。

【００２９】

触媒としてニッケルを用い、このニッケルを極性溶媒に含ませる場合、ニッケルはニッケル化合物として導入される。このニッケル化合物としては、代表的には臭化ニッケル、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ものが用いられる。

【００３０】

また金属元素を含む溶媒として、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、エーテルから選ばれたものを用いることができる。

【００３１】

この場合はニッケルはニッケル化合物として導入される。このニッケル化合物としては代表的には、ニッケルアセチルアセトネート、２－エチルヘキサン酸ニッケルから選ばれたものを用いることができる。

【００３２】

また金属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。

【００３３】

金属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。

【００３４】

以上述べたのは、金属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、酸化膜に金属元素を含有させ、この酸化膜を非晶質珪素膜に接して設け、金属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。

【００３５】

また結晶化のための温度として、６００℃（非晶質珪素膜の結晶化温度）～１１００℃の高温で行うことは高い結晶性を得るためには有用となる。この高温での加熱の温度は、出発膜である非晶質珪素膜の結晶化温度以上であることが重要となる。この非晶質珪素膜の結晶化温度は、非晶質珪素膜の成膜方法や成膜条件によって異なる。一般的には、５８０℃～６２０℃程度となる。なお、この高温での加熱処理を行う場合には、耐熱性の高いガラス基板か石英基板を用いる必要がある。

【００３６】

なおこれらのことは、金属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。

【００３７】

結晶化を助長する金属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として水の如き極性溶媒を用いた場合において、非晶質珪素膜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、１００Å以下の薄い酸化膜をまず形成し、その上に金属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る。また、界面活性剤の如き材料を溶液中に添加する方法により濡れを改善する方法も有効である。

【００３８】

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金属元素の添加を妨害してしまうために注意が必要である。

【００３９】

溶液に含ませる金属元素の量は、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。

【００４０】

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。

【００４１】

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。

【００４２】

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・サーマス・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。

【００４３】

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ってもよい。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。

【００４４】

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、ニッケルを金属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。

【００４５】

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。

【００４６】

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。

【００４７】

なお本発明において、金属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。

【００４８】

またこの横方向に結晶成長が行なわれた領域は、金属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。

【００４９】

本発明においては、金属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、その他利用できる金属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。

【００５０】
また、金属元素の導入方法は、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、金属元素を含んだ物質を広く用いることができる。例えば、金属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。
【００５１】
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。またレーザー光を複数回に渡って照射することも効果がある。この場合、レーザー光の照射を行う毎に徐々にその照射エネルギー密度を大きくしていくとよい。すなわち、非晶質珪素膜に結晶化を助長する金属元素を導入する第１の工程と、加熱処理を行う第２の工程と、前記金属元素を取り除く第３の工程と、レーザー光または強光を照射する第４の工程と、を有し、前記第４の工程において、レーザー光または強光を複数回照射し、その照射エネルギー密度を段階的に大きくしていくとよい。例えば、レーザー光の照射を２回に分けて行う場合、１回目に弱いレーザー光を照射し、次に強いレーザー光を照射すればよい。こうすることで、残存した金属成分の影響を減少させることができる。また、上記構成において、レーザー光または強光は、酸素雰囲気中または空気中において照射されるようにしてもよい。
【００５２】
また金属元素の作用により得られた結晶性珪素膜の表面を洗浄することにより表面に存在している金属元素や有機物等を除去することは有効である。特に、活性層を構成する島状の半導体領域を形成した後にこの洗浄を行うことは有効である。
【００５３】
このような洗浄の方法としては、オゾン水等の酸化力の強い溶剤を用いた処理工程と、該工程の後に酸化物の除去効果の大きいエッチャント（ＦＰＭのようなフッ酸を含んだエッチャント）を用いたエッチングの工程とでなる工程が非常に有効である。
【００５４】
この工程は、活性層の表面に存在している有機物や金属元素を酸化力の強い溶剤によって酸化物とし、この酸化物をさらにエッチング除去することにより、活性層の露呈した表面を清浄な状態とし、有機物や金属元素によるトラップ準位の発生を抑制することに大きな効果がある。この効果は実際に作製された薄膜トランジスタの特性において顕著なのとして見ることができる。
【００５５】
【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。
【００５６】
さらにこの金属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、フッ酸を用いた処理を行うことによって、局在化したニッケルシリサイド部分を取り除くことができる。即ち、局所的にニッケル濃度が高くなった領域（この領域にニッケルシリサイドが形成されている）を取り除くことができる。そして、膜中における金属元素の濃度を低くすることができる。そして、このフッ酸を用いた処理の後にレーザー光または強光を照射することによって、膜中に形成された微小な開孔を消滅させることができる。そして、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。
【００５７】
上記フッ酸処理を行うことによって、膜中の金属元素の濃度を約１桁～２桁小さくすることができる。例えば、金属元素の導入量が1×10^{15}～$1\times10^{19}cm^{-3}$であっても、上

記フッ酸処理を施すことにより、膜中における金属元素の濃度を$1\times10^{18}cm^{-3}$以下とすることができる。またレーザー光の照射を行った後にさらに加熱処理を施すことにより、膜中の欠陥を減少させることができる。フッ酸処理を行うためのエッチャントとしては、一般的に利用されるバッファーフッ酸でもよいが、フッ酸と過水と水の混合物でなるＦＰＭを用いるとさらに効果的である。なお、本明細書中における金属元素の濃度は、ＳＩＭＳ（２次イオン分析方法）で得られた濃度分布の最小値として定義される。

【００５８】

また、酸化力の強い溶剤を用いて、結晶性珪素膜の表面の金属元素や有機物等の不純物を酸化させておき、これをフッ酸を含んだエッチャントによってエッチング除去することにより、結晶性珪素膜の表面におけるトラップ準位密度を下げることができる。そしてこのことにより、薄膜デバイスの特性を高めることができる。

【００５９】

【実施例】

〔実施例１〕

本実施例では、結晶化を助長する金属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、そしてバッファフッ酸による処理を行い結晶化した珪素膜中に局在化した金属成分を除去する。さらにレーザー光の照射を行うことにり、先に除去された金属成分部分の開孔部（欠陥部）を消滅させ、金属元素の含有濃度が少なく、また結晶性の優れた珪素膜を得るものである。

【００６０】

図１を用いて、金属元素（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。

【００６１】

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））

【００６２】

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。

【００６３】

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。

【００６４】

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。

【００６５】

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））

【００６６】

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金属元素を導入することができる。

【００６７】

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。

【００６８】

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。

【００６９】

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。

【００７０】

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。

【００７１】

本実施例においては、非晶質珪素膜上に金属元素を導入する方法を示したが、非晶質珪素膜下に金属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金属元素を含有した溶液を用いて、下地膜上に金属元素を導入すればよい。

【００７２】

ここでは、全面てニッケル元素を導入しているので、膜全体が基板に対して垂直な方向に結晶成長する。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、１／１００のバッファフッ酸を用いて処理を行う。この工程で、膜中に局在化するニッケル成分（ニッケルシリサイドとして存在する）が除去される。ここでニッケル成分を除去することによって、膜中におけるニッケル濃度を少なくすることができる。そして、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する。このレーザー光の照射を行うことによって、先の工程で除去されたニッケル成分の部分（微細な開孔となっている）を消滅させることができる。

【００７３】

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。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。

【００７４】

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と同時にバッファフッ酸を用いた処理工程において生じた微小な開孔を消滅させることができる。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、膜中におけるニッケル濃度が少なく、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。

【００７５】

〔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。

【００７６】

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。

【００７７】

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。

【００７８】

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））

【００７９】

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。

【００８０】

上記加熱処理による結晶化工程の後、１／１００のバッファフッ酸を用いて局在化した結晶成分の除去を行う。ここでは、１／１００のバッファフッ酸を用いたが、その濃度は適時定めればよい。またここで用いるエッチング溶液としては、フッ酸やフッ酸を含有した溶液を用いることができる。この溶液としては、珪素のシリサイドや酸化珪素をエッチングする溶液を用いることができる。

【００８１】

次に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、先のエッチング工程において形成された開孔部分（局在化したニッケルシリサイドが取り除かれた結果形成される）を消滅させることができる。即ち、レーザー光の照射によって珪素膜の表面が溶融状態とし、この開孔を消滅させることができる。またこの工程において、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。

【００８２】

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。

【００８３】
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。
【００８４】
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^{15}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。
【００８５】
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。これは、一端フッ酸処理を行っていることを考えれ当然のことである。
【００８６】
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。
【００８７】
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の除去でき、作製工程上極めて有意なものとなる。
【００８８】
以上述べたように、横方向に結晶が成長した領域は金属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。
【００８９】
〔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。
【００９０】
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。
【００９１】
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。
【００９２】
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）
【００９３】
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。その後１／１００のバッファフッ酸を用いてフッ酸処理を行う。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、フッ酸処理によって生じた開孔の消滅と珪素膜の結晶性を助長を行う。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。

【００９４】

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））

【００９５】

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。

【００９６】

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の結晶化を助長さえてもよい。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。

【００９７】

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。

【００９８】

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））

【００９９】

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、$1～4\times10^{15}cm^{-2}$とする。

【０１００】

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。

【０１０１】

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。

【０１０２】

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））

【０１０３】

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。

【０１０４】

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。

【０１０５】

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。

【０１０６】

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。

【０１０７】

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、$3\times10^{18}cm^{-3}$程度あるいはそれ以下の、$1\times10^{15}atoms\ cm^{-3}$～$3\times10^{18}atoms\ cm^{-3}$であると考えられる。

【０１０８】

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。

【０１０９】

〔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。

【０１１０】

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。

【０１１１】

そして実施例２に示した方法により結晶化を助長する金属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。

【０１１２】

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））

【０１１３】

上記加熱処理による結晶化工程の後に１／１００のバッファフッ酸を用いてフッ酸処理を行う。さらに赤外光の照射により、先のフッ酸処理において生じた開孔（局在化したニッケル成分（ニッケルシリサイド）が除去された部分）のアニルと珪素膜２０３の結晶性の助長を行う。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。

【０１１４】

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。

【０１１５】

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、ニッケル成分が除去されたとはいえ、ニッケルが直接導入された領域であり、ニッケルが比較的高濃度に存在する領域である。また、結晶成長の先端にも、やはりニッケルが比較的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。こうすることで、ニッケル濃度が少なく、しかも結晶性が高い領域をデバイスの活性層として利用することができる。

【０１１６】

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））

【０１１７】

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２（Ｃ））

【０１１８】

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））

【０１１９】

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\times10^{15}$$cm^{-2}$、例えば、$4\times10^{15}$$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。

【０１２０】

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））

【０１２１】

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。

【０１２２】

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））

【０１２３】

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。

【０１２４】

〔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。

【０１２５】

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金属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。そして１／５０のバッファフッ酸を用いてフッ酸処理を行い、膜中に局在化したニッケル成分（ニッケルシリサイド）を除去する。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））

【０１２６】

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。

【０１２７】

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。

【０１２８】

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。

【０１２９】

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６（Ｃ））

【０１３０】

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。

【０１３１】

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６（Ｄ））

【０１３２】

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。

【０１３３】

〔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。

【０１３４】

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、金属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、１／７０バッファフッ酸を用いてフッ酸処理を行い、膜中に局在化したニッケル成分を除去する。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。

【０１３５】

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。また膜中におけるニッケル成分を極めて少なくすることができるので、デバイスの安定性を高めることができる。

【０１３６】

そしてパターニングを行なうことにより、結晶性珪素で構成された島状領域５３を形成する。そしてさらに島状領域を覆って、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。

【０１３７】

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））

【０１３８】

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））

【０１３９】

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））

【０１４０】

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））

【０１４１】

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}～$8\times10^{15}cm^{-2}$、例えば、$2\times10^{15}cm^{-2}$とする。

【０１４２】

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））

【０１４３】

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））

【０１４４】

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。

【０１４５】

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。

【０１４６】

〔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。

【０１４７】

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。

【０１４８】

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６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。

【０１４９】

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。

【０１５０】

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。

【０１５１】

〔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）上記工程で結晶化された珪素膜に対して１／１００バッファフッ酸を用いてフッ酸処理を行うことにより、珪素膜中に局在化したニッケル成分（ニッケルシリサイド）を除去する。
（３）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。
（４）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。
（５）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－ニッケル除去－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。

【０１５２】
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。

【０１５３】
上記加熱処理の終了後、１／１００バッファフッ酸を用いてフッ酸処理を行い膜中に局在化（偏析）したニッケル成分を除去する。次に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））

【０１５４】
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。

【０１５５】
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））

【０１５６】
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。

【０１５７】

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。

【０１５８】

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。

【０１５９】

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。

【０１６０】

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。

【０１６１】

〔実施例９〕

本実施例は、ニッケルを用いて結晶化させた結晶性珪素膜を用いて薄膜トランジスタの活性層を形成し、その活性層に対して各種の洗浄またはエッチング（金属元素や各種不純物の除去のための洗浄またはエッチングを）を行った場合のその効果について主に示す。

【０１６２】

本実施例における比較は、上記活性層に対する洗浄またはエッチング工程の条件の違いを得られた薄膜トランジスタの各種特性によって見たものである。図１２に上記洗浄またはエッチング工程の条件の違いを示す。薄膜トランジスタの作製工程において異なるのは、図１２に示す活性層に対する洗浄またはエッチング工程の条件のみである。

【０１６３】

図１２に示す条件において、番号１の条件は１／５０のＢＨＦ（バッファーフッ酸）を用いて活性層の表面を洗浄（エッチング処理）する条件である。番号２はＦＰＭ（過水とフッ酸との混合液を水で希釈したもの）によって、活性層の表面を洗浄する条件である。番号３は活性層に対してＦＰＭによる洗浄を行った後にオゾン水による洗浄を行う条件である。番号４は活性層に対してオゾン水による洗浄を行った後にＦＰＭによる洗浄を行う条件である。

【０１６４】

番号５は硫酸過水とアンモニア過水と塩酸過水と１／１００フッ酸との混合液によって、活性層の表面を洗浄する条件である。番号６は活性層に対して硫酸過水による洗浄を行った後ににさらにＦＰＭによる洗浄を行う条件である。番号７は活性層に対してオゾン水による洗浄を行った後にさらに界面活性剤入りのＢＨＦによる洗浄を行う条件である。

【０１６５】

図１２に示すような各条件の洗浄工程の後は、ゲイト絶縁膜を形成する。そしてさらにゲイト電極の形成、ソース／ドレイン領域の形成、層間絶縁膜の形成、ソース／ドレイン電極の形成を行い薄膜トランジスタを完成させる。

【０１６６】

図１３に得られた薄膜トランジスタのV_{th}（しきい値）のデータを示す。図の横軸の基板番号は図１２の実験番号に対応する。図１３から明らかなように、２乃至７の実験条件による薄膜トランジスタは、Ｎチャネル型のV_{th}がプラス２～３Ｖのノーマリーオフ（ゲイト電極に加える電圧が０Ｖ以上の状態でトランジスタがＯＦＦの状態）の特性を有している。

【０１６７】
またＰチャネル型のV_{th}は－１～－２Ｖのノーマリーオフの特性を有している。このような特性は、実際に薄膜トランジスタを利用する場合に好ましいものである。しかし、条件１の場合は、Ｐチャネル型とＮチャネル型のV_{th}特性に違いがあり好ましい特性とはいえない。
【０１６８】
図１４にV_{th}の値のバラツキの度合いを示す標準偏差を示す。この図より、条件１及び条件４及ぶ条件７の場合に最もバラツキのないV_{th}特性が得られていることが分かる。このことは、これらの条件を採用した場合に最もV_{th}特性のそろった薄膜トランジスタを得ることができるということを意味している。
【０１６９】
しかし、図１３に示されるように条件１の特性は好ましいものではい。従って、V_{th}の特性とその値のバラツキに関して総合的に見るならば、条件４及び条件７の場合が好ましいものとなる。
【０１７０】
図１５に各条件に対応するＯＦＦ電流特性を示す。図１５に示すのは、Ｎチャネル型の場合でV_D＝１４Ｖ、V_G＝－４．５Ｖの場合のＯＦＦ電流の値を示すのである。またＰチャネルの場合は、V_D＝１４Ｖ、V_G＝４．５Ｖの場合のＯＦＦ電流の値を示すものである。
【０１７１】
図１５を見れば分かるように条件４及び条件７の場合にＮチャネル型およびＰチャネル型の両方において最も低いＯＦＦ電流値が得られる。
【０１７２】
また図１６に図１５に示すＯＦＦ電流値の標準偏差を示す。図１５を見れば明らかなように条件４の場合に最もバラツキの少ないＯＦＦ電流特性を得ることができる。
【０１７３】
以上示したデータから以下の結論を得ることができる。
「総合的に見て、オゾン水による洗浄を行い、ついでフッ酸を含んだエッチャントによる洗浄（エッチング）を行うことで、特性が良好でしかも特性にバラツキのない薄膜トランジスタを得ることができる。」
【０１７４】
このような処理を行うことで有意な効果が得られるのは以下の理由によるものと考えられる。
【０１７５】
理想的な状態においては、活性層の表面における珪素原子の結合手は水素原子によって終端される必要がある。しかし、実際にはその多くが有機物等の不純物によって実質的に終端されている。
【０１７６】
このような状態はトラップ準位を高密度で生成してしまうことにつながる。
また、結晶化に寄与した金属元素が活性層の表面において露呈した状態にあると、そこにはトラップ準位が形成されてしまう。
【０１７７】
さらにまた、薄膜トランジスタの活性層をパターニングによって形成する際に活性層の表面に不対結合手が形成されてしまう。特にプラズマを用いたドライエッチングを利用した場合には、プラズマダメージによってこの傾向が顕在化してしまう。
【０１７８】
いずれにしてもこのような状態は高い密度でのトラップ準位の形成を招いてしまう。
【０１７９】
このようなトラップ準位はV_{th}のシフトやそのバラツキ、さらにはＯＦＦ電流値の増大やそのバラツキの要因となる。即ち、トラップ準位を経由したキャリアの移動に起因してＶ

$_{th}$のシフトやＯＦＦ電流値の増大が生じてしまう。また、このトラップ準位を経由したキャリアの移動は不安定なものであるので、上記V_{th}のシフトやＯＦＦ電流値にはバラツキが生じてしまう。

【０１８０】

このような状態において、図１２の条件４や条件７に示すような処理を活性層の表面に対して行うと、活性層の表面に存在している有機物等の不純物と金属元素とを除去することができる。

【０１８１】

即ち、まず酸化力の強いオゾン水による処理によって有機物や金属元素を酸化物とし、さらにフッ酸を含んだエッチャント溶液を用いたエッチングによってこの酸化物を除去することで、活性層の表面に存在するトラップ準位を減少させることができる。

【０１８２】

ここで重要なことは、最初に除去せんとする有機物や金属元素を酸化物とするために、酸化力の強いオゾン水による処理を行うことである。そしてその後にこの酸化物を除去することである。

【０１８３】

【効果】

非晶質珪素膜を金属元素を導入することのよって低温で短時間で結晶化させ、さらにフッ酸処理を行うことによって局在化した金属成分を取り除き、さらにレーザー光または強光を照射し、その後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、膜中の金属元素濃度の低い結晶性珪素膜を従来よりも低温度で得ることができ、この結晶性珪素膜を用いることで、特性のバラツキの少ない安定性の高い薄膜トランジスタを得ることができる。

また本明細書で開示する発明を利用することによって得られた結晶性珪素膜を用いて各種半導体装置を作製することは有用である。

【０１８４】

また、結晶性珪素膜に対してまず酸化力の強い溶剤で洗浄を行い、さらに酸化物を除去する機能を有する溶剤で洗浄を行うことで、結晶性珪素膜の表面に存在する金属元素や有機物を除去することができ、得られる半導体デバイスの特性を向上させることができる。また得られる半導体デバイスの特性の安定性を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】　実施例の工程を示す図。

【図２】　実施例の工程を示す図。

【図３】　実施例の作製工程を示す図。

【図４】　実施例の作製工程を示す図。

【図５】　実施例の作製工程を示す図。

【図６】　実施例の作製工程を示す図。

【図７】　実施例の構成を示す図。

【図８】　ＥＳＲ測定の結果を示す図。

【図９】　実施例の作製工程を示す図。

【図１０】フッ酸処理された結晶性珪素膜の薄膜の状態を示す写真。

【図１１】図１０の写真を模式的に示した図。

【図１２】活性層に対する洗浄の条件を示す図。

【図１３】実験条件の違いによるV_{th}の平均値を示す図。

【図１４】実験条件の違いによるV_{th}の標準偏差を示す図。

【図１５】実験条件の違いによるＯＦＦ電流値の平均値を示す図。

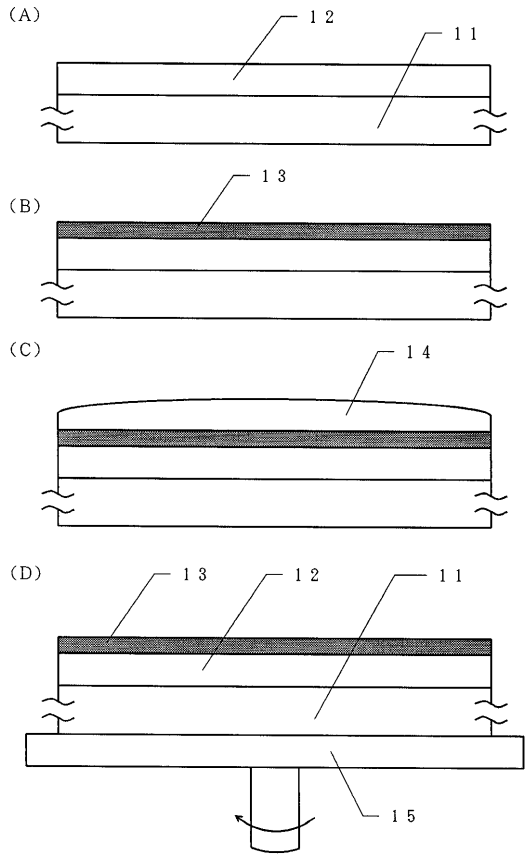
【図１６】実験条件の違いによるＯＦＦ電流値の標準偏差を示す図。

【符号の説明】

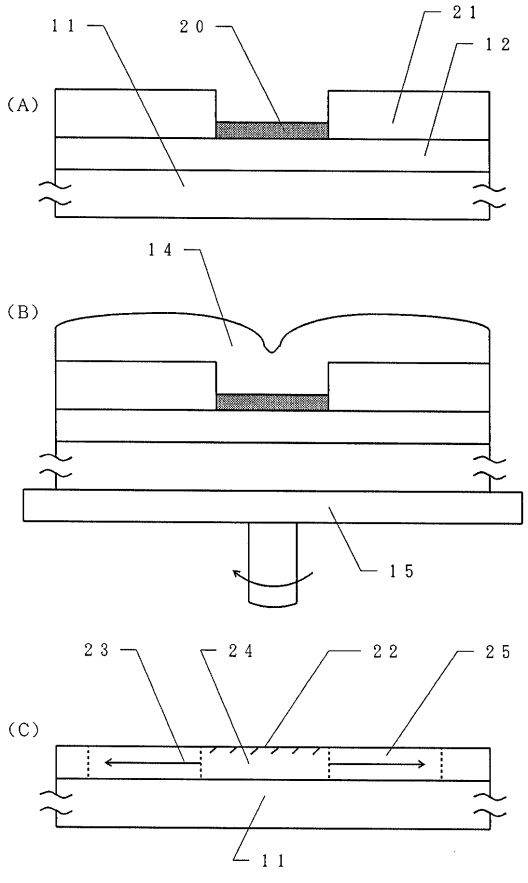
１１・・・・ガラス基板

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

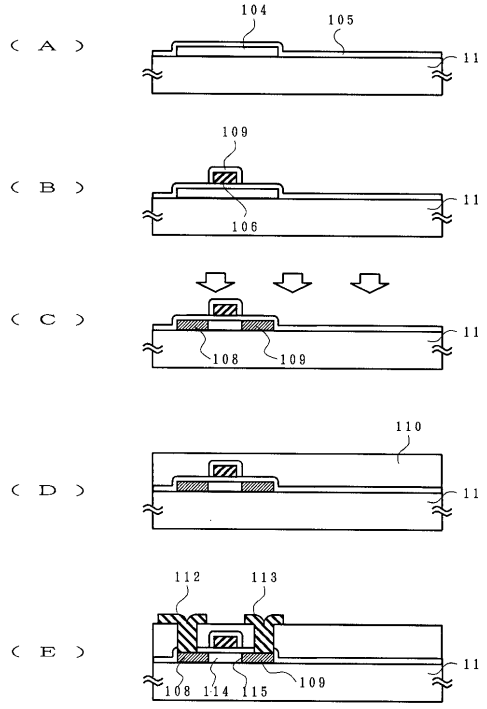
【図１】



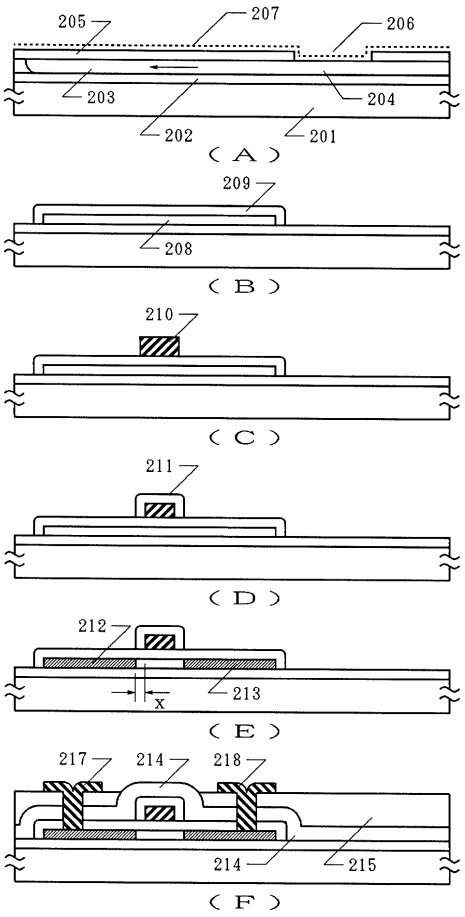
【図２】



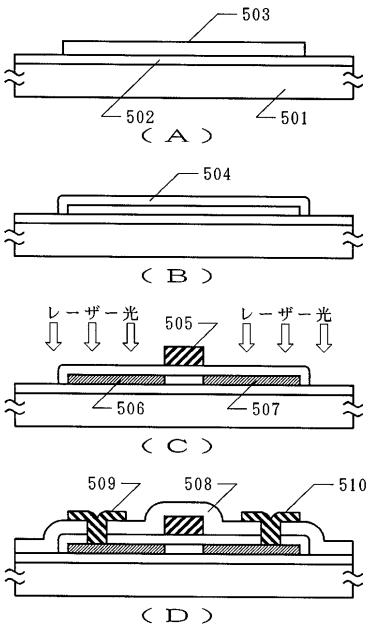
【図３】


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

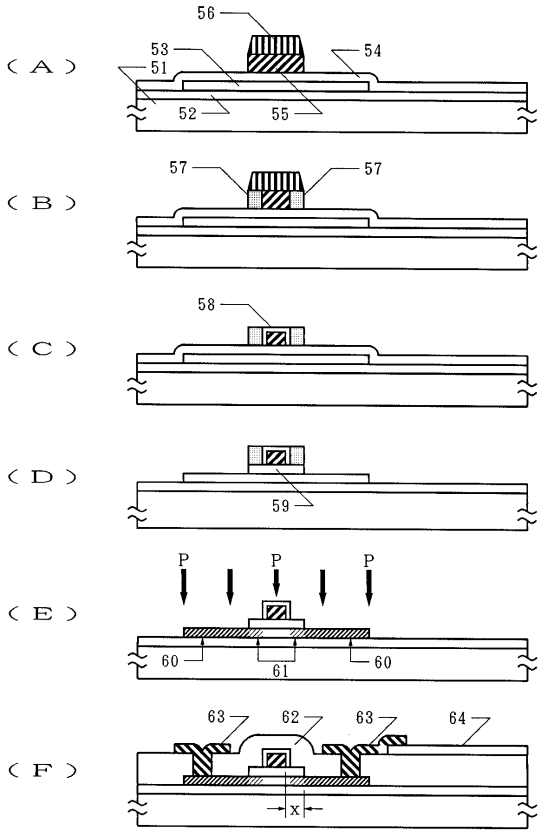
【図４】


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）

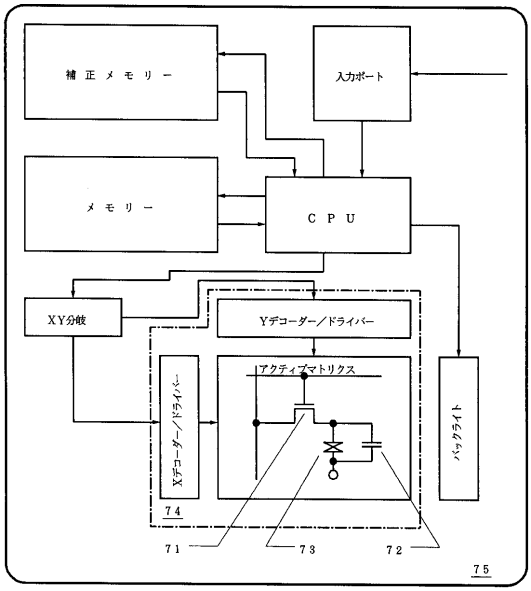
【図５】


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

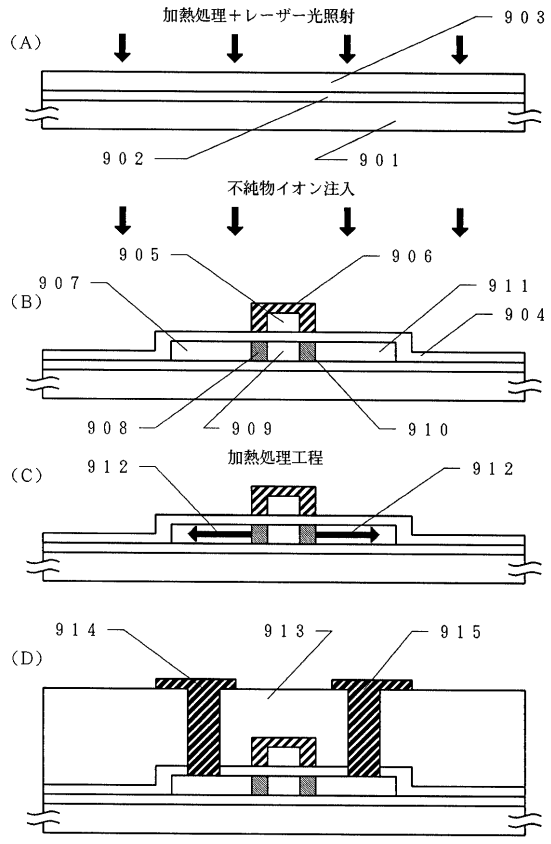
【図７】



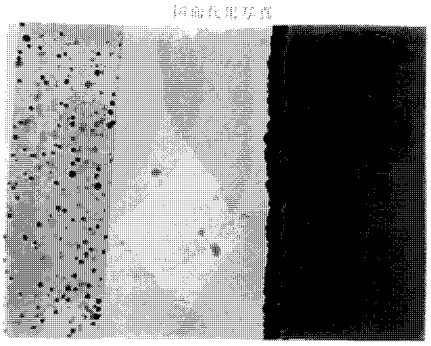
【図８】

No	試料作製条件	スピン密度（spins/cm³）	g値
1	560℃,4h	3．22×10¹⁸	2．0055
2	550℃,4h	7．72×10¹⁸	2．0055
3	(550℃,4h)+LC	8．21×10¹⁸	2．0057
4	(550℃,4h)+LC+(550℃,4h)	7．65×10¹⁷	2．0051
5	600℃,24h	1．06×10¹⁸	2．0052
6	600℃,24h（Ｎｉ無し）	3．06×10¹⁸	2．0049

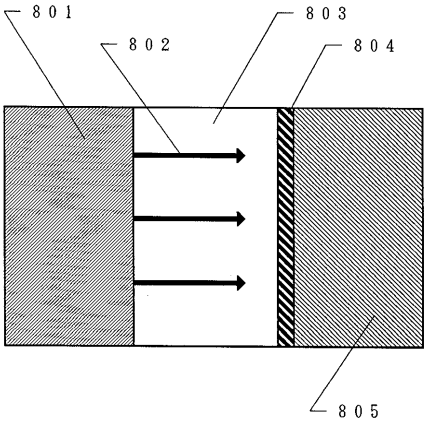
【図９】



【図１０】



【図１１】

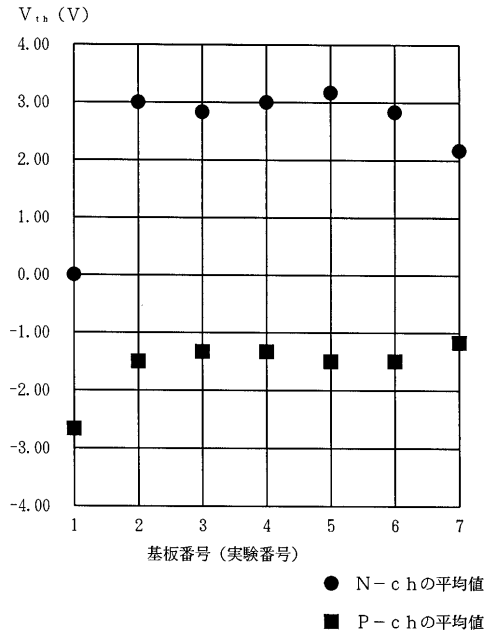


【図１２】

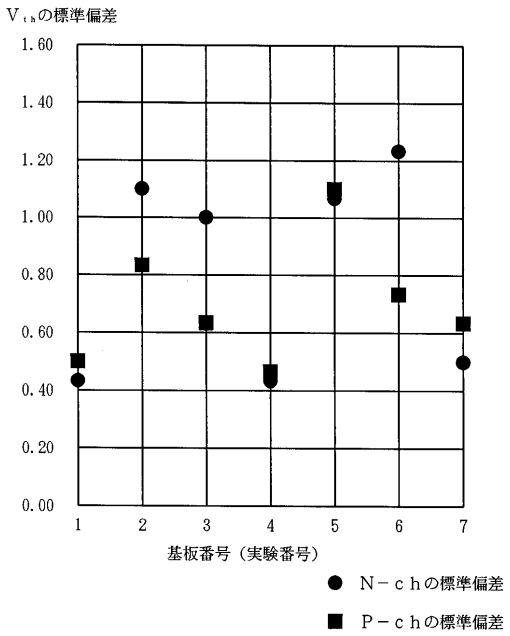
番号	実　験　条　件
１	１／５０　ＢＨＦ
２	ＦＰＭ
３	ＦＰＭ＋オゾン水
４	オゾン水＋ＦＰＭ
５	硫酸過水＋アンモニア過水＋塩酸過水＋１／１００ＨＦ
６	硫酸過水＋ＦＰＭ
７	オゾン水＋界面活性剤入りＢＨＦ

ＦＰＭ　　H_2O_2：HF：H_2O=0.5:0.5:99

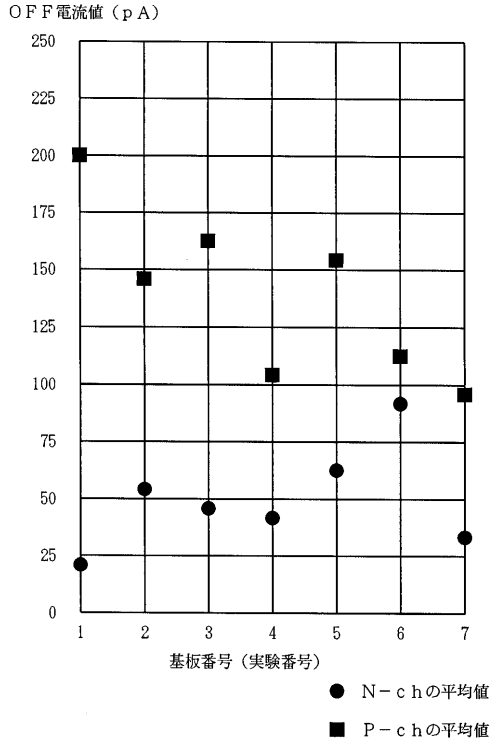
【図１３】



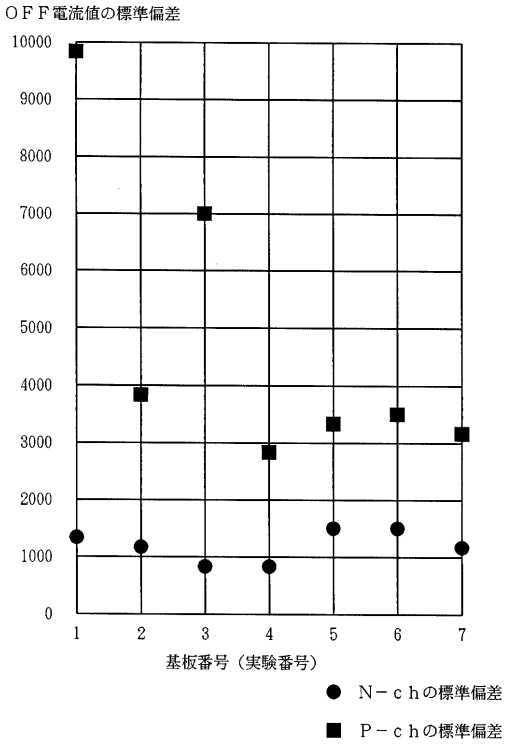
【図１４】



【図１５】


ＯＦＦ電流値（ｐＡ）
250
225
200
175
150
125
100
75
50
25
0
1
2
3
4
5
6
7
基板番号（実験番号）
Ｎ－ｃｈの平均値
Ｐ－ｃｈの平均値

【図１６】


ＯＦＦ電流値の標準偏差
10000
9000
8000
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
1
2
3
4
5
6
7
基板番号（実験番号）
Ｎ－ｃｈの標準偏差
Ｐ－ｃｈの標準偏差

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ＦＩ
Ｈ０１Ｌ 21/336 (2006.01)
Ｈ０１Ｌ 29/786 (2006.01)

(56)参考文献 特開平０２－１４０９１５（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－２６０５２１（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－２６０５２４（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－０２６１２０（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－１２０７１９（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－０９７０７３（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－１３６３２９（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－０８３３４０（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－１４５８１８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
H01L 21/20
H01L 21/02
H01L 21/268
H01L 21/324
H01L 21/336
H01L 27/12
H01L 29/786