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

特許第3889071号

(P3889071)

(45)発行日　平成19年3月7日(2007.3.7)　(24)登録日　平成18年12月8日(2006.12.8)

(51)Int.Cl.		F I		
H01L 21/20	(2006.01)	H01L	21/20	
C23C 16/18	(2006.01)	C23C	16/18	
H01L 21/268	(2006.01)	H01L	21/268	Z
H01L 21/02	(2006.01)	H01L	27/12	R
H01L 27/12	(2006.01)	H01L	29/78	627G

請求項の数 8　(全 16 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平7-219531
(22)出願日　平成7年8月4日(1995.8.4)
(65)公開番号　特開平9-50960
(43)公開日　平成9年2月18日(1997.2.18)
審査請求日　平成14年8月2日(2002.8.2)

(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

審査官　加藤　浩一

(56)参考文献　特開平０７－３３５５４８（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－０５０２５５（ＪＰ，Ａ）

最終頁に続く

(54)【発明の名称】結晶性半導体作製方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

非晶質珪素膜の形成された基板をチャンバー内に配置し、

前記基板を加熱し、

前記チャンバー内に有機ニッケルの蒸気もしくはガスを導入して前記非晶質珪素膜表面に前記有機ニッケルの分子を吸着させ、

光又はレーザー光を前記非晶質珪素膜表面の一部に照射することによって、前記非晶質珪素膜表面に吸着した前記有機ニッケルの分子を分解し、前記非晶質珪素膜表面に前記光又は前記レーザー光を照射した領域に選択的にニッケルもしくはその化合物の被膜を堆積させ、

加熱処理により、前記非晶質珪素膜を結晶化して結晶性珪素膜を形成することを特徴とする結晶性半導体作製方法。

【請求項２】

非晶質珪素膜の形成された基板をチャンバー内に配置し、

前記基板を加熱し、

前記チャンバー内に有機ニッケルの蒸気もしくはガスを導入して前記非晶質珪素膜表面に前記有機ニッケルの分子を吸着させ、

前記有機ニッケルの蒸気もしくはガスを導入するのと同時に光又はレーザー光を前記非晶質珪素膜表面の一部に照射することによって、前記非晶質珪素膜表面に吸着した前記有機ニッケルの分子を分解し、前記非晶質珪素膜表面に前記光又は前記レーザー光を照射し

た領域に選択的にニッケルもしくはその化合物の被膜を堆積させ、
加熱処理により、前記非晶質珪素膜を結晶化して結晶性珪素膜を形成することを特徴とする結晶性半導体作製方法。
【請求項３】
基板上に非晶質珪素膜を形成し、
前記非晶質珪素膜上にマスク膜を形成し、
前記マスク膜を選択的にエッチングし、
前記基板をチャンバー内に配置し、
前記基板を加熱し、
前記チャンバー内に有機ニッケルの蒸気もしくはガスを導入して前記非晶質珪素膜表面に前記有機ニッケルの分子を吸着させ、
光又はレーザー光を前記非晶質珪素膜表面の一部に照射することによって、前記非晶質珪素膜表面に吸着した前記有機ニッケルの分子を分解し、前記非晶質珪素膜表面に前記光又は前記レーザー光を照射した領域に選択的にニッケルもしくはその化合物の被膜を堆積させ、
加熱処理により、前記非晶質珪素膜を結晶化して結晶性珪素膜を形成することを特徴とする結晶性半導体作製方法。
【請求項４】
基板上に非晶質珪素膜を形成し、
前記非晶質珪素膜上にマスク膜を形成し、
前記マスク膜を選択的にエッチングし、
前記基板をチャンバー内に配置し、
前記基板を加熱し、
前記チャンバー内に有機ニッケルの蒸気もしくはガスを導入して前記非晶質珪素膜表面に前記有機ニッケルの分子を吸着させ、
前記有機ニッケルの蒸気もしくはガスを導入するのと同時に光又はレーザー光を前記非晶質珪素膜表面の一部に照射することによって、前記非晶質珪素膜表面に吸着した前記有機ニッケルの分子を分解し、前記非晶質珪素膜表面に前記光又は前記レーザー光を照射した領域に選択的にニッケルもしくはその化合物の被膜を堆積させ、
加熱処理により、前記非晶質珪素膜を結晶化して結晶性珪素膜を形成することを特徴とする結晶性半導体作製方法。
【請求項５】
請求項１乃至請求項４のいずれか一において、
前記加熱処理によって、前記選択的にニッケルもしくはその化合物の被膜が堆積された領域から横方向に結晶成長が進行することを特徴とする結晶性半導体作製方法。
【請求項６】
請求項１乃至請求項５のいずれか一において、
前記非晶質珪素膜上に１０ｎｍ以下の酸化膜を形成することを特徴とする結晶性珪素膜作製方法。
【請求項７】
請求項１乃至請求項６のいずれか一において、
前記結晶性珪素膜にレーザーまたはそれと同等な強光を照射することを特徴とする結晶性珪素膜作製方法。
【請求項８】
請求項１乃至請求項７のいずれか一において、
前記有機ニッケルは、ビスシクロペンタジエニルニッケル、ビスメチルシクロペンタジエニルニッケル又はビス－２，２，６，６－テトラメチル－３，５－ヘプタンジオノニッケルであることを特徴とする結晶性珪素膜作製方法。
【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珪素半導体被膜、例えば、多結晶珪素膜、単結晶珪素膜、微結晶珪素膜の作製方法に関する。本発明を用いて作製された結晶性珪素膜は各種半導体デバイスに用いられる。
【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。これは、基板上に薄膜半導体、特に珪素半導体膜を形成し、この薄膜半導体を用いて構成されるものである。ＴＦＴは、各種集積回路に利用されているが、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に利用される珪素膜としては、非晶質珪素膜を用いることが簡便であるが、その電気的特性は半導体集積回路に用いられる単結晶半導体のものに比較するとはるかに低いという問題がある。このため、アクティブマトリクス回路のスイッチング素子のような限られた用途にしか用いられなかった。ＴＦＴの特性向上のためには、結晶性を有する珪素薄膜を利用するばよい。単結晶珪素以外で、結晶性を有する珪素膜は、多結晶珪素、ポリシリコン、微結晶珪素等と称されている。このような結晶性を有する珪素膜を得るためには、まず非晶質珪素膜を形成し、しかる後に加熱（熱アニール）によって結晶化させればよい。この方法は、固体の状態を保ちつつ非晶質状態が結晶状態に変化するので、固相成長法と呼ばれる。
【０００４】
しかしながら、珪素の固相成長においては、加熱温度が６００℃以上、時間は１０時間以上が必要であり、基板として安価な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℃以上の熱アニールをおこなうことには問題がある。
【０００５】
このような問題に対して、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、さらには鉛等の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。
【０００６】
上記のような微量な元素（結晶化を助長する触媒元素）を導入するには、スパッタリングによって、触媒元素もしくはその化合物の被膜を堆積すればよい。しかしながら、上記のような元素が半導体中に多量に存在していることは、これら半導体を用いた装置の信頼性や電気的安定性を阻害するものであり好ましいことではない。スパッタリングによって成膜をおこなうと、その量、すなわち厚さを精密に制御することは難しく、また、基板内で均一な厚さを得ることはさらに困難であった。このため、得られる半導体デバイスの特性にバラツキが生じた。
【０００７】
また、スパッタリングによる成膜においては、スパッタリングの衝撃によって、非晶質珪素膜が大きなダメージを受けることから、得られる半導体デバイスの特性は必ずしも満足のゆくものではなかった。
【０００８】
スパッタリングの代わりにスピンコーティングのごとき手段によって被膜を形成する方法もある。しかしながら、スピンコーティング法によって均一な被膜を得ることは難しかった。例えば、液晶ディスプレーのごとき、長方形の基板においては、四端に溶液が集まりやすく、膜厚は不均一であった。また、溶媒が乾燥して触媒元素化合物の被膜が生成する際には、乾燥の不均一性や結晶核の発生によって膜の厚さが不均一となり、半導体デバイスのバラツキの要因となった。

【０００９】
【発明が解決しようとする課題】
本発明は、触媒元素を用いた通常の固相成長法に必要な温度よりも低い温度における熱処理によって、結晶性を有する薄膜珪素半導体の作製において、
（１）触媒元素の微量の制御を可能とする。
（２）触媒元素の均一な導入を可能とする。
といった要求を満たすことを目的とする。さらに、
（３）触媒元素の導入に際して生産性を高める
ことも目的とする。
【００１０】
【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、触媒元素を有する有機金属の蒸気もしくはガスに熱、光等のエネルギーを与え分解せしめることによって、非晶質珪素膜表面に触媒元素もしくはその化合物の被膜を堆積する、という構成を特徴とするものである。また、上記堆積工程に際しては単純に堆積せしめただけではその膜厚をＡオーダーで制御することは困難であるため、吸着過程と分解過程をシーケンシャルに行う単原子層吸着を用いることが特徴である。
【００１１】
上記構成は以下の基本的な有意性を有する。
（ａ）非晶質珪素膜中の触媒元素の濃度は、表面に堆積する原子層の厚さと非晶質珪素膜の厚さの比で一義的に決定し、基板全体に渡り極めて均一に制御することが可能となる。また、吸着種に立体障害のある様な、側鎖の大きな原料を用いることにより被着率を低下させ、同一の原子層吸着過程においても更に微量元素添加の制御が可能となる。
（ｂ）表面への吸着過程、及び外部からのエネルギー印加による分解過程では、表面に極めて均一な被膜が形成され、何らのダメージも非晶質珪素膜に与えられない。
（ｃ）外部からのエネルギー印加による分解によって触媒元素もしくはその化合物の被膜の堆積の工程の後、引き続き加熱処理をおこなえば、連続的に固相成長がおこなわれる。したがって、生産性の向上に寄与できる。
【００１２】
本発明において、触媒元素としてニッケルを用いる場合には、ビスシクロペンタジエニルニッケル（Ｂｉｓ（ｃｙｃｌｏｐｅｍｔａｄｉｅｎｙｌ）ｎｉｃｋｅｌ、$Ni(C_5H_5)_2$、以下、ＢＣＰニッケル、もしくはＢＣＰ塩という）やビスメチルシクロペンタジエニルニッケル（Ｂｉｓ（ｍｅｔｈｙｌｃｙｃｌｏｐｅｎｔａｄｉｅｎｙｌ）ｎｉｃｋｅｌ、$Ni(CH_3C_5H_4)_2$、以下、ＢＭＣＰニッケル、もしくはＢＭＣＰ塩という）、ビス－２，２，６，６－テトラメチル－３，５－ヘプタンジオノニッケル（Ｂｉｓ－（２，２，６，６－ｔｅｔｒａｍｅｔｈｙｌ－３，５－ｈｐｔａｎｅｄｉｏｎｏ）ｎｉｃｋｅｌ、$Ni(C_{11}H_{19}O_2)_2$）等を用いればよい。
【００１３】
ＢＣＰニッケルの場合には融点は１７３～１７４℃であり、９０℃、１３０℃における蒸気圧はそれぞれ、０．０４ｔｏｒｒ、０．６ｔｏｒｒである。ＢＭＣＰニッケルの場合には融点は３４℃であり、９０℃、１３０℃における蒸気圧はそれぞれ、１．６ｔｏｒｒ、１５ｔｏｒｒである。
【００１４】
これらの有機金属の分解によって得られる被膜は、触媒元素が導入されるべき領域の非晶質珪素膜に直接堆積されてもよいが、非晶質珪素膜表面は非常に活性であって容易に酸化されやすく、その結果表面状態しいては吸着形態にむらが生じやすいという問題がある。その際には、逆に非晶質珪素膜表面に１００Å以下の薄い酸化膜をまず形成し、その上に堆積してもよい。
【００１５】
また、触媒元素もしくはその化合物の被膜を選択的に堆積することにより、結晶成長を選

択的に行なうことができる。例えば、選択的にマスク膜を形成し、特定の部分だけ、非晶質珪素膜の表面が実質的に露出されているようにする。マスク膜に要求される厚さはマスク膜の材質によって異なるが、酸化珪素の場合には５００Å以上で十分である。そして、触媒元素を有する被膜を本発明によって堆積させることにより、非晶質珪素膜の特定の部分だけ触媒元素が導入されるようにする。またこのようにマスクを使用しなくても、単原子層吸着後光を照射した領域のみの分解、堆積を促進させ、それ以外の領域の吸着種を再脱離せしめる、あるいはその後の洗浄工程において洗い流す等の手法を用いることにより、光が照射された領域のみに触媒元素を導入することが可能である。

【００１６】

この場合には、触媒元素もしくはその化合物の被膜が導入されなかった領域に向かって、被膜が堆積された領域から珪素膜の面に平行な方向に結晶成長をおこなうことができる。このように珪素膜の面に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称する。

【００１７】

このような横方向に結晶成長が行なわれた領域では、触媒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触媒元素の濃度は一般に低い方がより好ましい。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。しかしながら、従来の触媒元素の添加方法においては、このような選択的な触媒元素を有する被膜の堆積をおこなうには、その前にフォトリソグラフィー工程を経ねばならず工程が複雑になってしまうという欠点があった。しかしながら、本発明にある光をアシストに用いた単原子層吸着（詳細は後述する）を用いれば、光照射を行った領域のみに触媒金属を含む被膜を形成することが可能であり、工程の簡略化が可能となる。しかしながら、その後のフォトリソグラフィー工程（一般的にはアイランド形成）の前に加熱結晶化工程が存在するため、基板の収縮等の障害が生じる可能性もある。したがって、横方向の結晶成長を選択するには、そのような問題を考慮する必要がある。

【００１８】

本発明は、通常は以下の工程によって実施される。すなわち、

▲１▼チャンバー内に基板を配置し、基板を所定の温度に加熱する。

▲２▼チャンバー内に非晶質珪素膜の結晶化を助長する触媒元素を有する有機金属の蒸気もしくはガスを導入し、非晶質珪素膜表面に吸着させる。

▲３▼前記非晶質珪素膜表面に吸着した触媒元素を有する有機金属あるいはその一部分解物に対し、熱、光、を作用させて分解させ、基板表面に触媒元素もしくはその化合物の被膜を堆積する。

▲４▼前記非晶質珪素膜を加熱処理することにより、結晶化させる。

である。

【００１９】

このうち、▲２▼の工程においては、該有機金属の蒸気もしくはガスは、絶えず流しつづけるのではなく、一定量（例えば、１ｓｃｃｍ）だけチャンバー内に導入するに留めてもよい。これは基本的には温度及び原料ガスによって決定される。即ち、横軸に流量を取り、縦軸に吸着量をとってプロットした場合、吸着量が単原子層に相当し、且つ流量に依存せずプラト―な領域を用いさえすれば良いということになる。この領域を一般的にはＡＬＥウィンドウと呼ぶが、これができるだけ広くなるように条件を設定する。単純に温度を調整するだけでＡＬＥウィンドウが広くとれる場合には、特に光等を用いなくても上記▲１▼から▲３▼の工程が実現される。しかし原料によっては温度制御だけではＡＬＥウィンドウが殆どない場合があり、この際には光を照射する、あるいは原料ガスの流速を非常に高めて、基板表面に単原子層以上吸着できない状況をつくり出す等の工夫が必要である。

【００２０】

また上記吸着及び分解工程における雰囲気は減圧でもよいし、大気圧で行っても良い。減

圧で行う場合にはＬＰＣＶＤの如き構成の装置を流用すれば良く、また大気圧の場合にはＡＰＣＶＤ（常圧ＣＶＤ）の如き装置を用いることが可能である。ただしこれらも温度と原料で決定されるものであり、吸着と再脱離が丁度バランスしてＡＬＥウィンドウが広くとれる領域を用いれば良いということになる。ただ一般的には減圧装置の使用はスループットおよびコストの面から望ましくなく、大気圧に近い領域でＡＬＥウィンドウが広くとれる様に原料及び温度を工夫することが望ましい。

【００２１】

また▲３▼の工程中あるいは該工程後に堆積した触媒元素と非晶質珪素とを界面において反応させ、反応生成物を形成することは有用である。該生成物を予め形成しておくことにより、その後の熱結晶化工程における結晶化をより容易に行うことが可能である。この理由は明確ではないが、それら生成物が結晶核として作用したものと推測される。

【００２２】

▲４▼の工程に関しては、チャンバーからいったん外部に取り出したのち、別の熱アニール装置においておこなってもよいが、チャンバー内で引き続きおこなってもよい。

【００２３】

なお、▲４▼の工程の後に、レーザー等の強光を照射すると、固相成長によって完全に結晶化しなかった部分まで結晶化させることができ、より特性の良好な結晶性珪素を得ることができる。用いるべきレーザーに関しては、各種エキシマレーザーが利用しやすい。

【００２４】

本発明においては、触媒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、その他利用できる触媒元素の種類としては、好ましくはＰｄ、Ｐｔ、Ｃｕ、Ａｇ、Ａｕ、Ｉｎ、Ｓｎ、Ｐ、Ａｓ、Ｓｂを利用することができる。また、VIII族元素、IIIb、IVｂ、Vb元素から選ばれた一種または複数種類の元素を利用することもできる。

【００２５】

【実施例】

〔実施例１〕

本実施例では、ガラス基板上の前面にわたり結晶性を有する珪素膜を形成する例を示す。図１を用いて、触媒元素（ここではニッケルを用いる）を導入し、結晶化する工程までを説明する。本実施例においては、基板としてコーニング７０５９ガラスを用いた。またその大きさは１００ｍｍ×１００ｍｍとする。

【００２６】

まず、基板１１上に酸化珪素膜１２をスパッタリング法やプラズマＣＶＤ法によって形成した。酸化珪素膜１２の厚さは１０００～５０００Å、例えば、２０００Åとした。

【００２７】

次に、非晶質珪素膜１３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１３を５００Åの厚さに成膜した。（図１（Ａ））

【００２８】

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、基板を図２に示されるチャンバー２０１に設置した。ここで、チャンバー２０１について簡単に説明する。チャンバー２０１には外部からガスを導入するチューブと排気するチューブが接続されており、前者は２系統ある。第１は有機ニッケルガス・蒸気を導入する系統であり、第２はそのキャリヤガスである。第１の系統では、ベーパライザーから発生した有機ニッケルガス・蒸気（例えば、ＢＭＣＰニッケル）を適当なガス（例えば、水素）によって搬送する。この際には有機ニッケルが配管内に凝結しないように、配管は適当な温度、好ましくはベーパライザーと同じ温度か、それよりも高い温度に保たれている必要がある。

【００２９】

第１のガス系統からは有機ニッケルガス・蒸気が得られるが、その濃度を必要とする量に制御することは難しい。すなわち、蒸気圧はベーパライザーの温度によって決定されるからであり、温度のわずかの違いによって濃度が著しく変動するからである。そこで、第２

のガス系統からキャリヤガス（例えば、水素）を導入して、有機ニッケルガス・蒸気を希釈する。またこの希釈は、流速をコントロールすることにも用いる。

【００３０】

このようにして有機ニッケルガスもしくは蒸気はチャンバー２０１に導入される。チャンバー内にはヒーター２０４が設けられており、その上に基板を設置する。そして基板は材料に応じてＡＬＥウィンドウが最も大きくなるような温度に加熱される。この温度は一般的には３００℃～５００℃程度であり、今回は３５０℃に加熱を行った。

【００３１】

もちろん、チャンバー全体も有機ニッケルが凝結しない程度の温度に保つことが望まれる。

【００３２】

本構成のチャンバーを用いたニッケル膜の堆積方法について述べる。まず、基板をセットする。そして、チャンバー内を適当な圧力まで排気する。本工程はそれほどの高真空を必要とされないので、１～５００ｍＴｏｒｒの排気でも十分である。次にヒーター２０４に通電して、基板を３５０℃に加熱する。

【００３３】

この状態でＶ１２を開け水素ガスを流し、チャンバー内を所定の圧力にする。水素流量は３ＳＬＭとし、反応圧力は今回は1×10^{4} Ｐａで行った。次に、所定の圧力及び温度で定常状態になったのを確認した後、触媒金属元素を含有する有機金属を導入する。今回は、ＢＭＣＰニッケルを用い、その流量は１００ｓｃｃｍとし、キャリアガスである水素と同時に１秒間だけＶ１１を開けることにより表面に照射して、非晶質珪素膜表面に吸着せしめる。（図１（Ｂ））

【００３４】

そして有機金属ガスの照射と同期して、触媒金属元素を含む有機金属分子が表面に吸着した非晶質珪素膜表面に対し、光源２０２から光を照射する。（図１（Ｃ））この光源はレーザー光等でも良いし、他の光源例えばキセノンランプ、ハロゲンランプ、低圧及び高圧水銀ランプ等でも良い。これはあくまでも非晶質珪素膜表面における有機金属の分解をアシストするだけであり、その為それほど強い強度の光は必要ない。この光照射の意義について、図４を用いて説明する。

【００３５】

非晶質珪素膜表面に有機ニッケル金属ガスを照射した場合、その瞬間においてはまだ前記ガスが吸着していない部分５０１、及び多原子層吸着している分子５０２等が存在する。５０３は有機部分が一部分解し、非晶質珪素膜表面に化学吸着した原子団である。この後、有機ニッケルが供給されなくなると、単に物理吸着あるいはファンデルワールス力で吸着している５０２及び５０４等は脱離してしまい、表面に完全な単原子層吸着を行うことはできない。ここに光照射を同時に行うと、光により表面でのマイグレーションが増速し、被着率を増加させることが可能である（例えば分子５０２の様に）と共に、表面に緩く結合しただけの分子に対し光アシストによる分解を行わしめ、その後脱離できなくすることができる。この結果、ほぼ完全な単原子層を形成することが可能となる。

【００３６】

光源として今回はキセノンランプを用い、シャッター２０３を用いてガスの照射と同期するようにした。すると、上記ガス照射及び光照射の１シーケンス毎に、ほぼ単原子層のＮｉを吸着させることができた。上記条件とほぼ同様の条件を用いて、有機金属としてＢＭＣＰニッケルを用いた場合には、１シーケンスで成膜されるニッケル層が完全な単原子層とはならないことが見出された。これは、立体障害が大きいために被着率が１を下回った結果であると考えられる。この様にして基板表面にはニッケル化合物膜１４が形成される。（図１（Ｄ））

【００３７】

その後、固相成長の工程に移る。固相成長工程は、ニッケル化合物膜を堆積したチャンバーと同一チャンバー内で行っても良い。しかしながら、一般的にはスループットが大きく

低下してしまう（枚葉式であるため）ので、外部に取り出し、拡散炉等で行うことが妥当である。今回も別の縦型炉を用いることにする。ヒーター２０４を切り、基板を冷却し、その後チャンバー内のガスを人体に対して無害なガスに完全に置換する。そして、チャンバーを大気に開放し、基板を取り出す。その後の固相成長工程は従来の場合と同様である。

【００３８】

固相成長時は基板を５００～６５０℃、例えば、コ―ニングの７０５９基板を用いた場合には５５０℃に加熱するように設定し、この状態で放置することによって、固相成長が進行する。基板としてコ―ニング１７３７基板を用いた場合には更に温度を上げることが可能で６００℃程度での結晶化が可能となる。この様に温度を上げた場合にも、従来の触媒金属を添加した場合に比較して非常に短時間で結晶成長が可能（従来法で２４時間程度が２時間程度に短縮される）となるため、十分なアドバンテ―ジを得ることができる。このようにして結晶化した珪素膜１５を得ることができた。前述の通り、上記の加熱処理は４５０℃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、６５０℃程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。熱アニール温度はこのように生産性と基板の耐熱性とを考慮して決定されなければならない。（図１（Ｅ））

【００３９】

〔実施例２〕

本実施例では、実施例１と同様の原料を用い、選択的に光照射を行って、該光照射が行われた領域のみにニッケルを添加する例を示す。図３を用いて、触媒元素（ここではニッケルを用いる）を導入し、結晶化する工程までを説明する。本実施例においても、基板としてコーニング１７３７ガラスを用いた。またその大きさは１００ｍｍ×１００ｍｍとする。

【００４０】

基板１１上に非晶質珪素膜１３を形成し、自然酸化膜除去後にチャンバ―１０１内に導入するまでは実施例１と同様であるため割愛する。

【００４１】

次に選択的に光照射を行う部分について図３を用いながら説明する。チャンバー１０１内に基板１１を設置後、実施例１と同様の操作により有機ニッケルガスを導入する。そして該有機ニッケルガスの導入に同期してアルゴンレ―ザ―１０５を基板表面に照射する。この照射に関しては、アルゴンレ―ザ―がＣＷレ―ザ―であるため、シャッタ―１０６を用いて完全に同期するよう構成した。その後１０秒程度水素のみを流し、次にまたガス及び光照射を行った。この様なシ―ケンスを１０回程度繰り返すことにより、単原子層の厚み×シ―ケンスの回数分の厚さのニッケル層を厳密に形成することが可能であった。今回実施例１と異なり複数回繰り返し成膜したのは、横成長を十分に行わしめるためである。また、光を照射しなかった部分においては、表面での有機ニッケルの分解が殆ど起こらないため、水素のみを流している１０秒程度のインタ―バルの間に殆どが再脱離してしまい、その部分には実質的にニッケルが添加されない。

【００４２】

チャンバー内にヒーター１０４を設け、その上に試料１０７を置く構成は実施例１と同様である。もちろん、チャンバー全体も有機ニッケルが凝結しない程度の温度に保つことが望まれる。そして、本実施例においては、基板もチャンバ―全体と同程度の有機ニッケルが凝結しない程度の温度に保った。これは気相中で熱分解した有機ニッケルが基板表面に堆積することを防ぐ為である。

【００４３】

その後、固相成長の工程に移るわけであるが、本実施例においてはその基板温度と熱結晶化に必要な基板温度が大きく異なるため、同一チャンバー内で行うことはスループットの点から得策ではない。そこで基板を外部に取り出して固相成長工程に移る方法であるを採用することになる。その場合には、ヒーター１０４を切り、基板を冷却し、内部を窒素で

パ―ジ後チャンバーを大気に開放し、基板を取り出す。その後の固相成長工程は実施例１とほぼ同様であるが、今回は横成長を行わせるために実施例１よりも温度を高め６００℃とし（コ―ニング１７３７基板を使用しているため可能である）、その時間を４時間とした。

【００４４】

結果として、光照射を行った領域のみに楕円状に結晶化が発生し、該領域から周囲に１００μm程度の横成長領域が観測された。またそれ以上離れた領域には結晶化は殆ど観測されず、選択的にニッケルが添加できたことが確認された。

【００４５】

〔実施例３〕

本実施例は、実施例１に示す方法でニッケルを非晶質珪素表面に形成後、連続してニッケルシリサイドを表面において形成させ、その後熱結晶化を施した例を示す。

【００４６】

キセノンランプよって有機ニッケルを分解、堆積させるまでは実施例２と同様であるため省略する。

【００４７】

その後、内部の残留ガスを追い出すためにＶ１３を開けて、有機ニッケルを完全に排気し、その後窒素パ―ジを行う。そして窒素を流した状態でヒ―タ―２０４の温度を上げ、約４５０℃程度あるいはそれ以上とする。すると単原子層として吸着したニッケルと非晶質珪素からニッケルシリサイドが形成される。

【００４８】

上記工程によってシリサイドを形成したものを、実施例２のシリサイド化を行っていないものと比較すると、シリサイド形成を行うことにより熱結晶化時に核発生密度が向上することが電子顕微鏡観察から判明した。

【００４９】

〔実施例４〕

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し、固相成長をおこなうことによって、横方向の結晶化をおこなう例である。図５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）２１上に、酸化珪素膜２２を厚さ１０００～５０００Åに形成した。さらに、プラズマＣＶＤ法もしくは減圧ＣＶＤ法によって、非晶質珪素膜２３を厚さ５００～１０００Åに形成した。さらに、マスク膜となる酸化珪素膜２４を１０００Å以上、ここでは１２００Åの厚さに、スパッタ法によって成膜した。この酸化珪素膜２４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いるが、ピンホール等の存在によって、意図しない箇所にニッケルが導入されることを防ぐため、ここでは更に余裕を持たせた。（図５（Ａ））

【００５０】

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２４をパーニングし、ニッケル導入のための窓２５を形成した。このような加工をおこなった基板を、実施例１と同様にチャンバー１０１に設置し、有機ニッケルガスを用いて、その表面に適当な厚さのニッケル化合物膜２６を堆積した。（図５（Ｂ））

【００５１】

そして５５０℃（窒素雰囲気）、８時間の加熱処理を施すことにより、非晶質珪素膜２３の結晶化をおこなった。この際、まず、ニッケル化合物膜が非晶質珪素膜と密着した部分２７の領域において、結晶化が始まった。（図５（Ｃ））

【００５２】

その後、結晶化は図中の矢印に示すようにその周囲へ進行し、マスク膜２４で覆われた領域２８でも結晶化がおこなわれた。（図５（Ｄ））

【００５３】

このようにして、非晶質珪素膜の結晶化がおこなわれた。図５（Ｅ）に示すように、本実

施例のごとき、横方向の結晶化をおこなった場合には、大きくわけて３つの性質の異なる領域が得られる。第１はニッケル化合物膜が非晶質珪素膜と密着していた領域で、図５（Ｅ）では２７で示される領域である。この領域は、熱アニール工程の最初の段階で結晶化する。この領域をタテ成長領域と称する。この領域では、比較的ニッケル濃度が高く、また、結晶化の方向のそろっておらず、その結果、珪素の結晶性がそれほど優れないため、フッ酸その他の酸に対するエッチングレートが比較的大きい。

【００５４】

第２は横方向の結晶化のおこなわれた領域で、図５（Ｅ）では２８で示される。この領域をヨコ成長領域と称する。この領域は結晶化の方向がそろっており、ニッケル濃度も比較的低く、デバイスに用いるには好ましい領域である。第３は横方向の結晶化の及ばなかった非晶質領域である。

【００５５】

〔実施例５〕

本実施例は、実施例２に示された選択的結晶成長方法を実施例４に応用した例である。まず大きく異なるのは酸化珪素膜よりなるマスクを形成する必要が全くないことである。図６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）５１上に、酸化珪素膜５２を厚さ１０００～５０００Åに形成した。さらに、プラズマＣＶＤ法もしくは減圧ＣＶＤ法によって、非晶質珪素膜５３を厚さ５００～１０００Åに形成した。（図５（Ａ））

【００５６】

そして実施例１に用いたのとほぼ同様の構成を持つチャンバー中に前記基板を設置し、実施例１に従い触媒金属元素（今回はニッケル）を含む有機金属５４を非晶質珪素膜表面に吸着（分解を伴わない緩い吸着）せしめる。（図６（Ｂ））次にこれと同期して、ニッケルを添加したい領域のみに光照射を行う。（図６（Ｃ））これは次の様に行う。

【００５７】

チャンバー内に設置された基板の上方に窓を設け、該窓には所定のパターンが形成されたレクチルを設置できるようにしてある。次にこの窓及びレクチルの上方からレーザーを照射し、レクチル上でマスクの無い領域のみに光照射をせしめる。ここでレーザーを用いるのは、通常のパターニングギャップよりもレクチルと基板とが離れているため、コヒーレントな光源を用いないと形成されるパターンが大幅にぼやけてしまうからである。勿論このパターニング精度を上げるためには、前記窓、レクチルと基板間の距離を小さくすることが望ましい。しかしながら基板は加熱された状態にあるため、このギャップをステッパー等と同等にすることは不可能であり、そのためこの方法は比較的大きなパターンを形成するのに適していると言える。結果として、光が照射された領域のみに単原子層のニッケル膜あるいはその化合物膜５５を形成することが可能となった。勿論実施例２と同様に上記シーケンスを複数回繰り返してニッケル添加量を調節することは重要である。（図６（Ｄ））

【００５８】

そして５５０℃（窒素雰囲気）、８時間の加熱処理を施すことにより、非晶質珪素膜５３の結晶化をおこなった。この際、まず、ニッケル化合物膜が非晶質珪素膜と密着した部分５６の領域において、結晶化が始まった。（図６（Ｄ））

【００５９】

その後、結晶化は図中の矢印に示すようにその周囲へ進行し、結果としてニッケルが堆積しなかった領域５７においても横成長による結晶化がおこなわれた。（図６（Ｅ））

【００６０】

このようにして、非晶質珪素膜の結晶化がおこなわれた。図６（Ｅ）に示すように、本実施例のごとき、横方向の結晶化をおこなった場合には、大きくわけて３つの性質の異なる領域が得られる。第１はニッケル化合物膜が非晶質珪素膜と密着していた領域で、図６（Ｅ）では５６で示される領域である。この領域は、熱アニール工程の最初の段階で結晶化する。この領域をタテ成長領域と称する。この領域では、比較的ニッケル濃度が高く、ま

た、結晶化の方向のそろっておらず、その結果、珪素の結晶性がそれほど優れないため、フッ酸その他の酸に対するエッチングレートが比較的大きい。

【００６１】

第２は横方向の結晶化のおこなわれた領域で、図６（Ｅ）では５７で示される。この領域をヨコ成長領域と称する。この領域は結晶化の方向がそろっており、ニッケル濃度も比較的低く、デバイスに用いるには好ましい領域である。第３は横方向の結晶化の及ばなかった非晶質領域５３である。

【００６２】

〔実施例６〕

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、薄膜トランジスタ（ＴＦＴ）を作製する例を示す。図７に本実施例の作製工程の概要を示す。まずガラス基板３０１上に下地の酸化珪素膜３０２を２０００Åの厚さに成膜した。この酸化珪素膜３０２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。そして、非晶質珪素膜を実施例１と同様な方法で５００Åの厚さに成膜した。（図７（Ａ））

【００６３】

そして，実施例１と同様にニッケル化合物膜３０４を非晶質珪素膜表面に有機ニッケル蒸気の分解によって単原子層堆積した。（図７（Ｂ））

【００６４】

その後、５５０℃で４時間の熱アニールをおこなうことによって、非晶質珪素膜３０３を結晶化させ、結晶性珪素膜３０５とした。そして、これにＫｒＦエキシマーレーザー光（波長２４８ｎｍ）を照射し、さらに、結晶化を向上せしめた。レーザーのエネルギー密度は３００～４００ｍＪ／ｃｍ^2 が好ましかった。このように、固相成長による結晶化に加えて、レーザー光を照射して、さらに結晶性を高めるのは、実施例５においても述べたが、ニッケル化合物膜と非晶質珪素が密着した部分では結晶化の方向がそろっておらず、かつ今回のニッケル添加で得られる結晶が針状晶であるために固相成長のみでは十分に結晶化できない領域が形成されてしまうためである。特に、結晶粒界には多くの非晶質の残存物が観察された。そこで、レーザー照射をおこなうことによって、このような結晶粒界の非晶質成分まで完全に結晶化させてしまうことが望まれるのである。（図７（Ｃ））

【００６５】

次に、結晶化した珪素膜をパターニングして、島状の領域３０６を形成した。この島状の領域３０６はＴＦＴの活性層を構成する。そして、プラズマＣＶＤ法によって厚さ２００～１５００Å、ここでは１０００Åの酸化珪素膜３０７を堆積した。この酸化珪素膜はゲイト絶縁膜としても機能する。（図７（Ｄ））

【００６６】

上記酸化珪素膜３０７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分アニールしてもよい。

【００６７】

その後、厚さ２０００Å～１μｍの燐のドープされた多結晶珪素膜を減圧ＣＶＤ法によって形成して、これをパターニングし、ゲイト電極３０８を形成した。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、ＴＦＴの島状シリコン膜中に、ゲイト電極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、1×10^{14}～4×10^{15} ｃｍ$^{-2}$とした。こうして、Ｎ型不純物（燐）領域３０９、３１０を形成した。（図７（Ｅ））

【００６８】

その後、全面に層間絶縁物３１１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３０００～８０００Å形成した。基板温度は２５０～４５０℃、例えば、３５０℃とした。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したり、エッチバック方式による平坦化をおこなってもよい。そして、層間絶縁物３１１をエッチングして、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・電極３１２、３１３を形成した。

【００６９】

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が完成した。同時に多数のＴＦＴを作製し、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等の集積回路としてもよい。（図７（Ｆ））

【００７０】

〔実施例７〕

本実施例はＴＦＴを作製する工程に関する。図８に本実施例の作製工程の概要を示す。まずガラス基板４０１上に下地の酸化珪素膜４０２を２０００Å、さらにその上に非晶質珪素膜４０３を５００Åの厚さにそれぞれ成膜した。そして、マスク膜４０４に選択的に窓４０４を開けた。（図８（Ａ））

【００７１】

そして，実施例５と同様の手法によりニッケル化合物膜４０６を有機ニッケル蒸気の選択的単原子層堆積により形成する。尚、吸着をより容易せしめるべく、非晶質珪素膜表面には薄く酸化膜層をオゾン処理によって形成しておいた（図示せず）。（図８（Ｂ））

【００７２】

その後、５５０℃で８時間の熱アニールをおこなうことによって、非晶質珪素膜４０３を図の矢印の示すように横方向に結晶化させ、タテ成長領域４０８とヨコ成長領域４０９を形成した。この工程で結晶化しなかった領域は非晶質領域４１０のままであった。（図８（Ｃ））

【００７３】

本実施例のように横方向の結晶化ではヨコ成長領域の結晶性が良好であるので実施例６のようにその後にレーザー光等を照射して結晶性を高めなくとも、ＴＦＴを作製するとは可能であるため、本実施例ではレーザー光の照射はおこなわなかった。しかし、レーザー光を照射するとより特性の良いＴＦＴが得られる。

【００７４】

次に、結晶化した珪素膜をパターニングして、島状の領域４１１を形成した。この島状の領域４１１はＴＦＴの活性層を構成する。図からも分かるが、この島状領域４１１には、タテ成長の領域４０８とヨコ成長の領域４０９、非晶質の領域４１０が含まれている。そして、本実施例ではＴＦＴのチャネル領域がヨコ成長領域４０９となるようにした。これは、チャネル領域がＴＦＴの特性を左右する重要な部分であるためである。

【００７５】

その後、酸化珪素膜４１２を堆積した。この酸化珪素膜はゲイト絶縁膜としても機能する。引き続き、厚さ２０００Å～１μｍのアルミニウム膜をスパッタ法によって形成して、これをパターニングし、ゲイト電極４１３を形成した。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。そして、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、陽極酸化をおこなった。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た。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。この結果、厚さ１５００～３５００Å、例えば、２０００Åの陽極酸化物４１４がゲイト電極４１３の上面および側面に形成された。（図８（Ｄ））

【００７６】

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、1×10^{14}～$4\times10^{15}cm^{-2}$とした。このドーピング工程においては、陽極酸化物４１４が存在するため、不純物領域４１５、４１６とゲート電極が重ならないで、離れている、いわゆるオフセット状態となっている。

【００７７】

その後、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た。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}であった。こうして、Ｎ型不純物（燐）領域４１５、４１６を形成した。これらの領域のシート抵抗は２００～８００Ω／□であった。このレーザー照射の工程によって島状珪素領域４１１のうち、非晶質の領域４１０も結晶化された。（図８（Ｅ））

【００７８】

その後、全面に酸化珪素膜４１７を厚さ５０００Å堆積した。その後、酸化珪素膜４１７を緩衝フッ酸溶液にてエッチングして、ＴＦＴのソース／ドレインにコンタクトホールを形成し、窒化チタンとアルミニウムの多層膜の配線・電極４１８、４１９を形成した。なお、コンタクトホールのエッチングの工程においては、島状珪素領域のうち、タテ成長の領域はヨコ成長の領域や非晶質だった領域よりもエッチングレートが高いため、図に示すような深くエッチングされた領域４２０が生じた。このことからも明らかなように、コンタクトホール全体がタテ成長領域に含まれるようになると、コンタクト不良が生じる危険が強いため、コンタクトホールはタテ成長以外の領域にもかかるように設計することが望まれる。このようにして、ＴＦＴが完成した。（図８（Ｆ））

【００７９】

【効果】

非晶質珪素膜の結晶化を促進する触媒元素の導入方法として、該触媒元素の有機化合物の蒸気、ガスを吸着、分解せしめることにより非晶質珪素膜上に単原子層毎に堆積させる方法により、触媒元素の濃度を精密に制御して、しかも均一に添加できるようになり、結晶性の均一性を高めることができた。その結果、結晶性珪素膜を用いた信頼性の高い電子デバイスを提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図１】　本発明による単原子層吸着の工程図

【図２】　本発明の光アシスト単原子層吸着工程に用いる装置図

【図３】　本発明の光アシスト単原子層吸着工程に用いる装置図

【図４】　本発明の光アシスト単原子層吸着工程の原理図

【図５】　本発明を用いた結晶成長法の工程図

【図６】　本発明を用いた結晶成長法の工程図

【図７】　本発明をＴＦＴ製造工程に応用した場合の工程図

【図８】　本発明をＴＦＴ製造工程に応用した場合の工程図

【符号の説明】

１１・・・・ガラス基板

１２・・・・酸化珪素膜

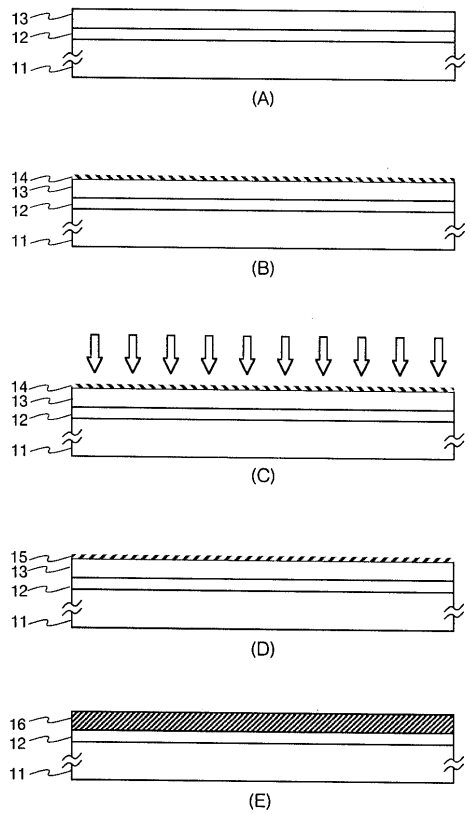
１３・・・・非晶質珪素膜

１４・・・・有機ニッケル吸着層

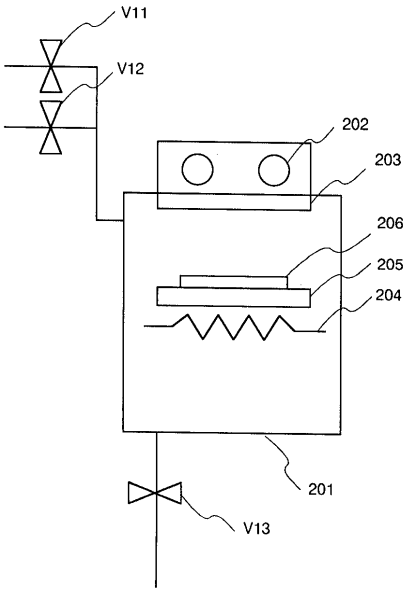
１５・・・・ニッケルあるいはニッケル化合物層

１６・・・・結晶性珪素膜

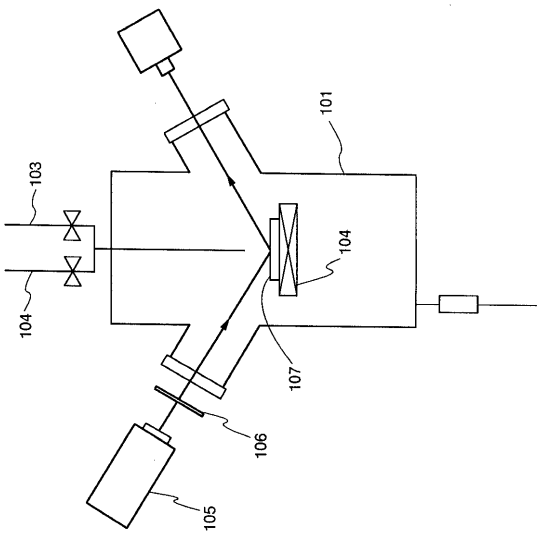
【図１】


13
12
11
(A)
14
13
12
11
(B)
14
13
12
11
(C)
15
13
12
11
(D)
16
12
11
(E)

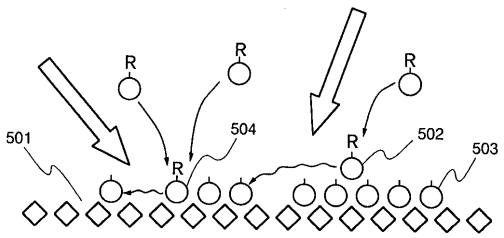
【図２】


V11
V12
202
203
206
205
204
201
V13

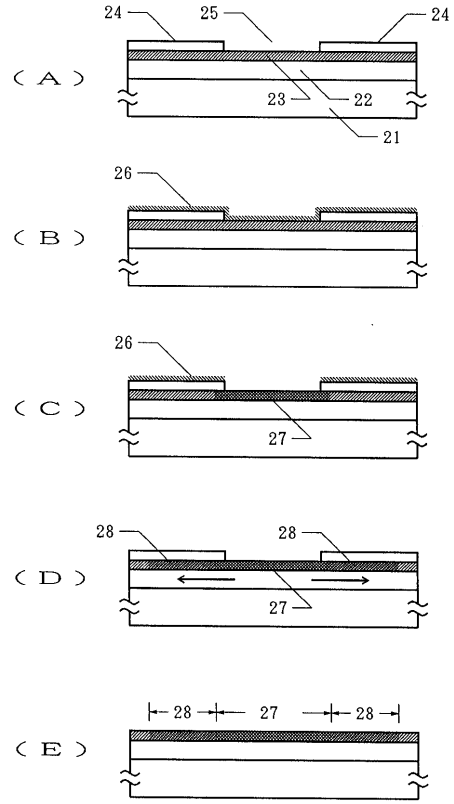
【図３】


101
103
104
104
107
106
105

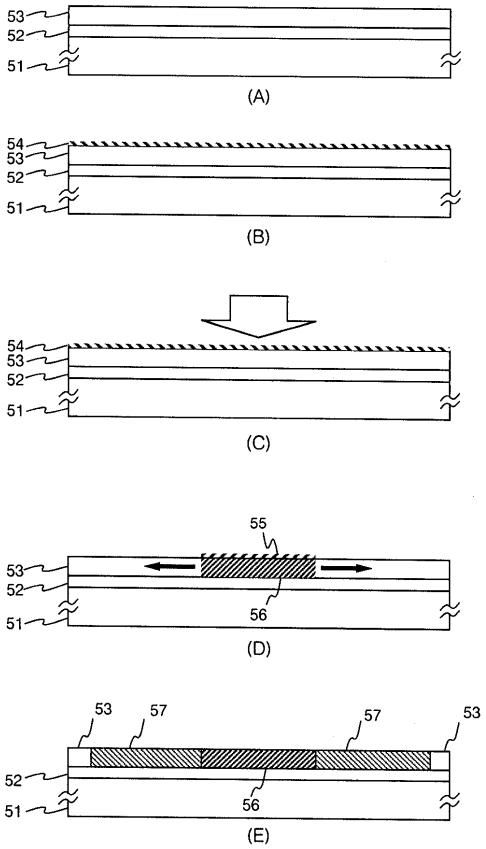
【図４】


R
R
R
R
R
501
504
502
503

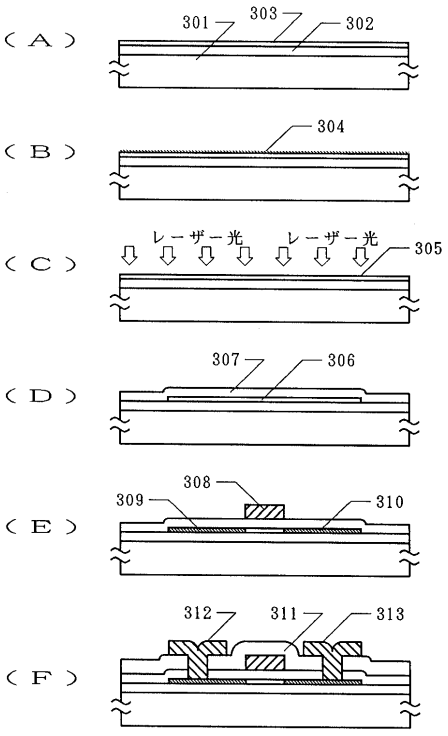
【図５】


（Ａ）
24
25
24
23
22
21
（Ｂ）
26
（Ｃ）
26
27
（Ｄ）
28
28
27
（Ｅ）
28
27
28

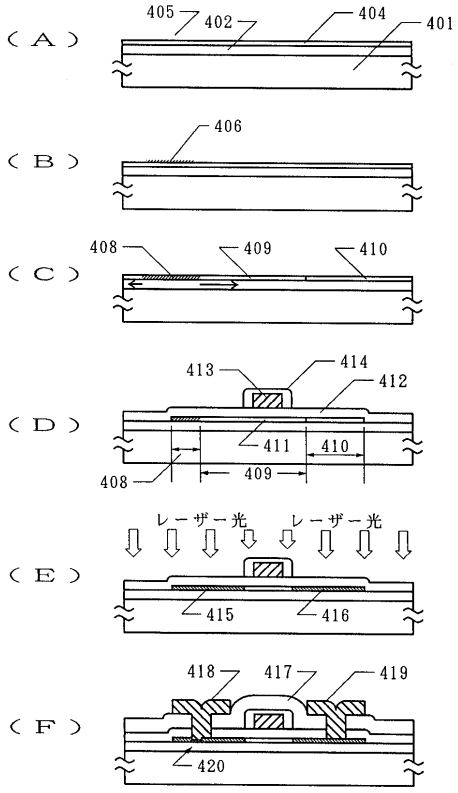
【図６】


53
52
51
(A)
54
53
52
51
(B)
54
53
52
51
(C)
55
53
52
51
56
(D)
53
57
57
53
52
51
56
(E)

【図７】


（Ａ）
301
303
302
（Ｂ）
304
（Ｃ）
レーザー光
レーザー光
305
（Ｄ）
307
306
（Ｅ）
308
309
310
（Ｆ）
312
311
313

【図８】


（Ａ）
405
402
404
401
（Ｂ）
406
（Ｃ）
408
409
410
（Ｄ）
413
414
412
411
410
408
409
（Ｅ）
レーザー光
レーザー光
415
416
（Ｆ）
418
417
419
420

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I

H01L 21/336 (2006.01)
H01L 29/786 (2006.01)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/20
C23C 16/18
H01L 21/02
H01L 21/268
H01L 21/336
H01L 27/12
H01L 29/786