(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3907715号
(P3907715)
(45)発行日　平成19年4月18日(2007.4.18)　(24)登録日　平成19年1月26日(2007.1.26)

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

請求項の数 4　(全 14 頁)

(21)出願番号　特願平7-160002
(22)出願日　平成7年6月1日(1995.6.1)
(65)公開番号　特開平8-330228
(43)公開日　平成8年12月13日(1996.12.13)
審査請求日　平成14年5月21日(2002.5.21)

前置審査

(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　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

審査官　北島　健次

(56)参考文献　特開平０７－０９９３２３（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－２８０４２０（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－２９６０２０（ＪＰ，Ａ）
最終頁に続く

(54)【発明の名称】結晶性珪素膜の作製方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
ガラス基板上に形成された非晶質珪素膜の全表面にニッケル元素を均一に接して保持し、
前記ガラス基板を、表面粗さが３μｍ以下の基体上に配置し、
前記非晶質珪素膜に前記ガラス基板の歪点以上、徐冷点以下の温度にて加熱処理を行って結晶性珪素膜を形成し、
５００℃以下の温度まで１℃／分以下の速度で徐冷することを特徴とする結晶性珪素膜の作製方法。
【請求項２】
ガラス基板上に形成された非晶質珪素膜の全表面にニッケル元素を均一に接して保持し、
前記ガラス基板を、表面粗さが３μｍ以下の基体上に配置し、
前記非晶質珪素膜に、前記非晶質珪素膜の結晶化温度以上であって、前記ガラス基板の歪点以上、徐冷点以下の温度にて加熱処理を行って結晶性珪素膜を形成し、
５００℃以下の温度まで１℃／分以下の速度で徐冷することを特徴とする結晶性珪素膜の作製方法。
【請求項３】
請求項１又は請求項２において、
前記結晶性珪素膜にレーザー光を照射することを特徴とする結晶性珪素膜の作製方法。

【請求項４】
請求項１乃至請求項３のいずれか一項において、
前記ニッケル元素を含んだ溶液を前記非晶質珪素膜の表面に塗布して、前記ニッケル元素を保持することを特徴とする結晶性珪素膜の作製方法。
【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、絶縁表面を有する基板上に結晶性珪素膜を形成する技術に関する。また、絶縁表面を有する基板上に結晶性珪素膜を用いた薄膜トランジスタを形成する技術に関する。
【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に利用されている。また、この薄膜トランジスタは、各種薄膜集積回路に利用されている。
【０００３】
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、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、画像表示を行わせるものである。
【０００４】
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、各画素に薄膜トランジスタを配置し、画素電極に保持される電荷を薄膜トランジスタをスイッチとして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。
【０００５】
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。しかし、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）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（２）の問題は、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、周辺駆動回路を組む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】
上記のような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場合、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。またコストの面かた低価格のガラス基板を使用することが望まれている。しかしガラス基板はその耐熱温度が低いという問題がある。

【０００９】

一般に液晶電気光学装置に利用されるガラス基板として利用されるコーニング７０５９ガラス基板は、その歪点が５９３℃であり、この温度以上の温度で加熱処理を加えた場合、基板の縮みや変形が顕著になってしまう。

【００１０】

一方、比較的高温での加熱が可能なガラス基板としてコーニング１７３７ガラス基板（歪点６６７℃）が知られている。しかし、このガラス基板を用いた場合であっても、その面積を大面積化した場合には、６００℃以上の加熱によって基板の歪みや変形が問題となってしまう。

【００１１】

液晶電気光学装置は、一対のガラス基板間に数μｍの間隔でもって液晶を挟んで保持した構成を有している。従って基板の端と端でμｍオーダーの歪みが生じると、液晶層の厚さが変化してしまうことになる。このことは、表示ムラ等の原因となる。また、ガラス基板上に形成される半導体集積回路の作製において、露光不良や基板搬送不良に従う歩留りの低下を招く要因となる。

【００１２】

このような問題があるのに加え、６００～６５０℃程度の加熱（その加熱時間は一般に２０時間以上必要とれる）によって得られる結晶性珪素膜では、必要とする特性を有する薄膜トランジスタを構成できないという問題もある。即ち、小面積であればガラス基板が何とか耐える温度で結晶化した結晶性珪素膜では、その結晶性が不十分であるという問題がある。なお、小面積のガラス基板であっても、６００～６５０℃程度の加熱を２０時間以上行うと、ガラス基板の歪みや変形が顕在化し、液晶表示装置の完成歩留りを著しく低下させる。

【００１３】

このように、従来の加熱による結晶性珪素膜の作製技術は、

（１）ガラス基板が大面積化すると、その歪みや変形が問題となる。

（２）得られる膜の結晶性が不足している。

といった問題を有している。

【００１４】

上記（１）の問題を解決する方法として、特開平６―２３２０６９号公報に記載された構成が公知である。この方法は、ニッケル等珪素の結晶化を助長する金属元素を利用することによって、５５０℃、４時間というような加熱処理条件でもって結晶性珪素膜を得るものである。

【００１５】

この技術を用いた場合、対角が１０インチ程度の大きさを有するガラス基板であれば、その歪みや変形がほとんど問題とならないレベルとすることができる。即ち、５５０℃、４時間というような加熱処理条件であれば、１０インチ程度の大きさを有するガラス基板の歪みや変形は問題とならないレベルにすることができる。

【００１６】

しかしながら、液晶表示装置の面積が大面積化が要求されており、今後対角２０インチ、さらには３０インチ以上のものが生産されていくことが予想される。このような大面積となると、上記特開平６―２３２０６９号公報に記載された技術を用いても、ガラス基板の歪みや変形が問題となってしまう。

【００１７】

また、得られる結晶性珪素膜の結晶性に不満足な点があり、上記（２）の問題を解決できるものではない。

【００１８】

一方、ガラス基板の歪みや変形を抑制する技術として、非晶質珪素膜に対してレーザー光

を照射し、非晶質珪素膜を結晶性珪素膜に変成する技術が知られている。特に紫外領域の短波長レーザー光は、珪素膜の表面において吸収されるため、ガラス基板を高温に加熱することがなく、ガラス基板の歪みや変形を引き起こすことがないという特徴を有している。

【００１９】

しかし、レーザー光の照射による効果を再現性良く得ることが困難であるという問題がある。また、大面積に渡って、均一に結晶性珪素膜を得ることが困難であるという問題がある。

【００２０】

【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、ガラス基板上に結晶性珪素膜を形成する技術を提供することを課題とする。特にガラス基板の平坦性を保った状態で、当該ガラス基板上に高い結晶性を有する結晶性珪素膜を形成する技術を提供することを課題とする。

【００２１】

【課題を解決するために手段】

本明細書で開示する発明の一つは、

絶縁表面上に形成された非晶質珪素膜の表面に珪素の結晶化を助長する金属元素を接して保持させる工程と、

前記非晶質珪素膜の結晶化温度以上の温度で加熱処理を加え前記非晶質珪素膜を結晶化させる工程と、

を有することを特徴とする。

【００２２】

上記構成において、絶縁表面を有する基板としては、ガラス基板、絶縁膜が成膜されたガラス基板、絶縁膜が形成された半導体基板を挙げることができる。

【００２３】

非晶質珪素膜としては、プラズマＣＶＤ法や減圧熱ＣＶＤ法で成膜されたものを用いることができる。特に減圧熱ＣＶＤ法で成膜された非晶質珪素膜は、含有する水素が少なく、結晶化し易いので好ましい。

【００２４】

珪素の結晶化を助長する金属元素としては、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ｃｕ、Ａｕから選ばれた一種または複数種類の元素を用いることができる。

【００２５】

上記金属元素の中で特にＮｉ（ニッケル）を用いることがその効果の大きさと再現性の高さから好ましい。

【００２６】

非晶質珪素膜の結晶化温度は、珪素膜の成膜方法や成膜条件によって異なる。なお、低い温度でも加熱時間を長くすれば結晶化するので、この結晶化の始まる温度の明確な境界が存在する訳でない。例えば、６００℃、２４時間の加熱によってようやく結晶化する非晶質珪素膜でも、５８０℃、９６時間の加熱処理を行えば、完全な結晶性珪素膜に変成することができる。

【００２７】

そこで、本明細書においては、１２時間の加熱処理において全体が結晶化する温度を結晶化温度と定義するものとする。またここでいう全体が結晶化するとは、全体の８０％以上が結晶成分に変成した状態のことをいう。また、この全体が結晶化した状態として、ラマン分光法による計測で、非晶質成分のスペクトルがほとんど見られなくなり、結晶成分のスペクトルが顕著になった状態を挙げることができる。

【００２８】

他の発明の構成は、

ガラス基板上に形成された非晶質珪素膜の表面に珪素の結晶化を助長する金属元素を接し

て保持させる工程と、
前記ガラス基板の歪点以上であってかつ前記ガラス基板の徐冷点以下の温度で加熱処理を加え前記非晶質珪素膜を結晶化させる工程と、
該加熱処理の後、５００℃以下の温度まで１℃／分以下の速度で徐冷する工程と、
を有することを特徴とする。

【００２９】

上記構成において、ガラス基板の歪点以上であってかつ前記ガラス基板の徐冷点以下の温度で加熱処理を加え非晶質珪素膜を結晶化させるのは、この工程において、ガラス基板中の応力を緩和させ、後に歪みや変形、さらには縮が生じないようにするためである。このための加熱処理をガラス基板の歪点以下で行うことは好ましくない。それはその効果が小さくなってしまうからである。また、徐冷点以上行うことも好ましくない。これは、新たな応力の発生が観察されるためである。

【００３０】

また、１℃／分以下の速度で徐冷を行うのは、冷却にともなって、応力が発生し、基板は歪んだり変形したりすることを防ぐためである。この徐冷温度は低いほど応力の緩和のためには好ましいが、処理時間が長くなるという経済的な問題が生じる。この徐例は、５００℃以下の温度まで行うことが必要である。ただし、部温まで徐冷することは、時間がかかるので、経済的ではない。

【００３１】

上記の加熱処理と徐冷は、その平坦性の確保された基体上で行うと効果的である。これは、ガラス基板の歪点以上であってかつ徐冷点以下の温度で加熱を行った場合、ガラスが置かれている基体の表面の状態の影響をガラス基板が大きく受けるからである。例えば、ガラス基板を湾曲した基体上に配置し、上記の加熱処理を行うと、ガラス基板は基体の湾曲した形状に沿った形状に変形してしまう。逆に、その平坦性が確保された基体において、上記加熱処理を行うと、基体の平坦性にそった形状にガラス基板もまた従い、平坦性の優れたガラス基板を得ることができる。

【００３２】

そしてこのことは徐冷開始時においてもいえることであるから、徐冷工程においても、ガラス基板を平坦性の確保された基体上に配置することは重要となる。

【００３３】

他の発明の構成は、
ガラス基板上に形成された非晶質珪素膜の表面に珪素の結晶化を助長する金属元素を接して保持させる工程と、
前記非晶質珪素膜の結晶化温度以上でかつ前記ガラス基板の歪点以上でかつ前記ガラス基板の徐冷点以下の温度で加熱処理を加え前記非晶質珪素膜を結晶化させる工程と、
該加熱処理の後、５００℃以下の温度まで１℃／分以下の速度で徐冷する工程と、
を有することを特徴とする。

【００３４】

本明細書で開示する発明において、珪素の結晶化を助長する金属元素を非晶質珪素膜に接して保持させる方法としては、この金属元素を含んだ溶液を非晶質珪素膜の表面に塗布する方法が最適である。

【００３５】

この方法を用いると、溶液中における金属元素の濃度を調整することで、最終的に珪素膜中に存在する金属元素の濃度を調整することができる。珪素膜中に存在する金属元素の濃度は、1×10^{15}～5×10^{19}原子cm^{-3}、好ましくは、1×10^{16}～5×10^{17}原子cm^{-3}程度の濃度にすることが必要である。このためには、上記溶液を用いた方法は非常に有用なものとなる。なお、金属元素の濃度は、ＳＩＭＳ（２次イオン分析方法）で計測された最小値として定義される。

【００３６】

また、この溶液を用いた方法を用いると、非晶質珪素膜の表面に均一に金属元素を接して

保持させ得ることが判明している。これは、金属元素の層または金属元素を含んだ層を均一に非晶質珪素膜に接して存在させることができることを意味する。このことは、局部的に金属元素が集中して存在することを防ぐ意味で非常に重要なこととなる。

【００３７】

金属元素としてニッケルを利用する場合は、ニッケル化合物である臭化ニッケル、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、２－エチルヘキサン酸ニッケルからから選ばれた少なくとも１種類のものを主成分とする溶液を用いることができる。

【００３８】

また、ニッケルを無極性溶媒である、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、トリクロロエチレン、フロンに含ませたものを用いることもできる。

【００３９】

また金属元素としてＦｅ（鉄）を用いる場合、鉄塩として知られている材料、例えば臭化第１鉄（$FeBr_2\ 6H_2O$）、臭化第２鉄（$FeBr_3\ 6H_2O$）、酢酸第２鉄（$Fe(C_2H_3O_2)_3xH_2O$）、塩化第１鉄（$FeCl_2\ 4H_2O$）、塩化第２鉄（$FeCl_3\ 6H_2O$）、フッ化第２鉄（$FeF_3\ 3H_2O$）、硝酸第２鉄（$Fe(NO_3)_3\ 9H_2O$）、リン酸第１鉄（$Fe_3(PO_4)_2\ 8H_2O$）、リン酸第２鉄（$FePO_4\ 2H_2O$）から選ばれた少なくとも一種類のものを用いることができる。

【００４０】

また金属元素としてＣｏ（コバルト）を用いる場合、その化合物としてコバルト塩として知られている材料、例えば臭化コバルト（$CoBr6H_2O$）、酢酸コバルト（$Co(C_2H_3O_2)_2\ 4H_2O$）、塩化コバルト（$CoCl_2\ 6H_2O$）、フッ化コバルト（$CoF_2\ xH_2O$）、硝酸コバルト（$Co(No_3)_2\ 6H_2O$）から選ばれたものを用いることができる。

【００４１】

金属元素としてＲｕ（ルテニウム）を用いる場合、その化合物としてルテニウム塩として知られている材料、例えば塩化ルテニウム（$RuCl_3\ H_2O$）を用いることができる。

【００４２】

金属元素してＲｈ（ロジウム）を用いる場合、その化合物としてロジウム塩として知られている材料、例えば塩化ロジウム（$RhCl_3\ 3H_2O$）を用いることができる。

【００４３】

金属元素としてＰｄ（パラジウム）を用いる場合、その化合物としてパラジウム塩として知られている材料、例えば塩化パラジウム（$PdCl_2\ 2H_2O$）を用いることができる。

【００４４】

金属元素としてＯｓ（オスニウム）を用いる場合、その化合物としてオスニウム塩として知られている材料、例えば塩化オスニウム（$OsCl_3$）を用いることができる。

【００４５】

金属元素としてＩｒ（イリジウム）を用いる場合、その化合物としてイリジウム塩として知られている材料、例えば三塩化イリジウム（$IrCl_3\ 3H_2O$）、四塩化イリジウム（$IrCl_4$）から選ばれた材料を用いることができる。

【００４６】

金属元素としてＰｔ（白金）を用いる場合、その化合物として白金塩として知られている材料、例えば塩化第二白金（$PtCl_4\ 5H_2O$）を用いることができる。

【００４７】

金属元素としてＣｕ（銅）を用いる場合、その化合物として酢酸第二銅（$Cu(CH_3COO)_2$）、塩化第二銅（$CuCl_2\ 2H_2O$）、硝酸第二銅（$Cu(NO_3)_2\ 3H_2O$）から選ばれた材料を用いることができる。

【００４８】
金属元素として金を用いる場合、その化合物として三塩化金（$AuCl_3$ xH_2O）、塩化金塩（$AuHCl_4$ $4H_2O$）から選ばれた材料を用いることができる。
【００４９】
またこれら金属元素の濃度を調整するのは、以上示した材料を適当な溶媒で希釈すればよい。また以上のような溶液に界面活性剤を含ませることは有効である。界面活性剤を利用すると非晶質珪素膜の表面に金属元素を分散させて存在させることができる。
【００５０】
【作用】
非晶質珪素膜の表面に珪素の結晶化を助長する金属元素を接して保持させた状態において、非晶質珪素膜の結晶化温度以上の温度で加熱処理を加えることによって、高い結晶性を有する結晶性珪素膜を得ることができる。この結晶性珪素膜は、非晶質珪素膜に対して単なる加熱を与えることによって得た結晶性珪素膜や、非晶質珪素膜の表面に珪素の結晶化を助長する金属元素を接して保持させた状態において、非晶質珪素膜の結晶化温度以下の温度で加熱処理を加えることによって得られた結晶性珪素膜に比較して高い結晶性を有したものとすることができる。
【００５１】
また、ガラス基板上に形成された非晶質珪素膜の表面に珪素の結晶化を助長する金属元素を接して保持させ、さらにガラス基板の歪点以上であってかつ前記ガラス基板の徐冷点以下の温度で加熱処理を加え、さらに５００℃以下の温度まで１℃／分以下の速度で徐冷することによって、ガラス基板中の応力を緩和させた状態で結晶性珪素膜を得ることができる。特に、この工程の加熱と徐冷の工程において、ガラス基板を平坦性の確保された基体の上に配置することで、平坦性の確保されたガラス基板の上に結晶性珪素膜を得ることができる。
【００５２】
また、ガラス基板上に形成された非晶質珪素膜に接して珪素の結晶化を助長する金属元素を接して保持させ、さらに非晶質珪素膜の結晶化温度以上でかつ前記ガラス基板の歪点以上でかつ前記ガラス基板の徐冷点以下の温度で加熱処理を加えることによって、高い結晶性を有する結晶性珪素膜を内部応力の緩和されたガラス基板上に形成することができる。特にこの加熱の工程と、後の徐冷の工程とにおいて、ガラス基板を平坦性の確保された基体の上に配置することで、平坦性の確保されたガラス基板の上に結晶性珪素膜を得ることができる。
【００５３】
【実施例】
〔実施例１〕
図１に本実施例の作製工程を示す。本実施例は、ガラス基板上に結晶性珪素膜を形成するものである。まず、２０ｃｍ角のコーニング１７３７ガラス基板（歪点６６７℃、徐冷点７２１℃）１０１上に下地膜として酸化珪素膜１０２を３０００Åの厚さに成膜する。次に減圧熱ＣＶＤ法により、非晶質珪素膜１０３を５００Åの厚さに成膜する。（図１（Ａ））
【００５４】
次に非晶質珪素膜の表面に所定の濃度に調整したニッケル酢酸塩溶液を塗布する。そしてニッケル酢酸塩溶液の水膜１０５を形成する。（図１（Ｂ））
【００５５】
その後スピナー１０４を用いてスピンコートを行う。また同時に余分なニッケル酢酸塩溶液を吹き飛ばす。こうして、非晶質珪素膜の表面にニッケル元素が接して保持された状態とする。なお、ニッケル酢酸塩溶液中におけるニッケル元素の濃度は、最終的に珪素膜中に存在するニッケル元素の濃度が1×10^{15}～5×10^{19}原子cm^{-3}以下となるようにする必要がある。
【００５６】

次にガラス基板を高精度平面を有する基体である定盤１０６上に配置する。この定盤１０６は、表面の粗さが３μｍ以下となるように研磨されている。またこの定盤は、石英で構成されている。この定磐は、後の加熱処理工程において、極力変形しない材料を用いることが必要である。

【００５７】

こうして図１（Ｃ）に示す状態を得る。この状態において、非晶質珪素膜１０３の表面には、ニッケル元素が接して保持された状態となっている。そして７００℃の温度で４時間の加熱処理を行う。加熱処理の終了後、４００℃の温度まで０．５℃／分の冷却速度で徐冷する。

【００５８】

この加熱処理の温度は、コンーニング１７３７ガラス基板の歪点（６６７℃）よりも高い温度であり、またその徐冷点（７２１℃）よりも低い温度である。

【００５９】

また、この加熱処理温度は、非晶質珪素膜１０３の結晶化温度よりも高い温度である。なお実験によれば、本実施例に示す非晶質珪素膜の結晶化温度は約５９０度であることが判明している。

【００６０】

この加熱処理の結果、非晶質珪素膜を結晶化することができる。上記のようにガラス基板に対して、その歪点以上の温度でかつその徐冷点以下の温度で加熱処理を加えた場合、定磐の平坦性に従って、基板を平坦にすることができる。また、この加熱処理において、基板中の応力が緩和されるので、後の工程において、基板が歪んだり、変形することを抑制することができる。

【００６１】

こうして、図１（Ｄ）に示すような結晶性珪素膜１０７をガラス基板１０１上に形成することができる。本実施例に示す構成を採用すると、大面積のガラス基板上に基板の歪みや変形を抑制した状態で結晶性珪素膜１０７を形成することができる。

【００６２】

また、珪素の結晶化を助長する金属元素であるニッケルを利用することで、単に加熱処理によって結晶化された結晶性珪素膜に比較して、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、単に加熱によって結晶化を行う場合に比較して短い時間で結晶化を行わすことができるので、生産性を高いものとすることができる。

【００６３】

〔実施例２〕

本実施例は、実施例１に示す工程において、ニッケル元素の代わりに銅元素を用いた場合の例である。ここでは、酢酸第二銅（Ｃｕ（CH_3 ＣＯＯ）$_2$ ）を用いて非晶質珪素膜の表面にニッケル元素を接して保持させた状態とする。溶液中における銅元素の濃度は、実施例１のニッケル元素の場合と同様なものとすればよい。またその他は実施例１に示したものと同様である。

【００６４】

〔実施例３〕

本実施例は、実施例１に示す工程において、ガラス基板としてコーニング７０５９ガラス基板を用いた場合の例である。コーニング７０５９ガラス基板の歪点は５９３℃であり、徐冷点は６４０℃である。本実施例においては、図１（Ｃ）の工程で行われる加熱処理を６２０℃、４時間の条件で行うものである。

【００６５】

〔実施例４〕

本実施例では、本明細書に開示する発明を利用してＮチャネル型の薄膜トンジスタを作製する例を示す。本実施例においては、ガラス基板として、コーニング１７３７ガラス基板を用いる。まず実施例１に示す工程に従って、ガラス基板上に結晶性珪素膜を形成する。そして、結晶性珪素膜をパターニングすることにより、図２（Ａ）に示すような状態を得

る。
【００６６】
図２（Ａ）に示す状態においては、ガラス基板２０１上に下地膜２０２として酸化珪素膜が３０００Åの厚さに成膜されており、さらに薄膜トランジスタの活性層を構成する結晶性珪素膜でなる島状の半導体層２０３が形成されている。
【００６７】
図２（Ａ）に示す状態を得たら、ゲイト絶縁膜を構成する酸化珪素膜２０４を１０００Åの厚さに成膜する。成膜方法は、プラズマＣＶＤ法による方法を用いればよい。そして、スカンジウムを微量に含有したアルミニウムを主成分とする膜を５０００Åの厚さにスパッタ法、または電子ビーム蒸着法で成膜する。その後パターニングを行うことにより、アルミニウムを主成分とする材料でなるゲイト電極２０５を形成する。
【００６８】
ゲイト電極２０５を形成したら、電解溶液中において、ゲイト電極２０５を陽極とした陽極酸化を行い、陽極酸化膜２０６を形成する。陽極酸化膜２０６の厚さは２５００Åとする。こうして図２（Ｂ）に示す状態を得る。
【００６９】
次に活性層中にソース領域とドレイン領域とを形成するために、図２（Ｃ）に示すようにＰ（リン）イオンの注入を行う。ここでは、Ｐイオンを注入するが、Ｐチャネル型の薄膜トランジスタを得るのであれば、Ｂ（ボロン）イオンを注入すればよい。
【００７０】
ここでは、Ｐイオンをプラズマドーピング法で注入する。この工程において、ゲイト電極がマスクとなって、２０７と２０９に示される領域にＰイオンが注入される。またチャネル形成領域２０８が自己整合的に形成される。また陽極酸化膜２０６がマスクとなってオフセットゲイト領域２１０が形成される。その後、注入されたイオンの衝撃で非晶質化した２０７と２０９に示される領域の結晶化と注入されたＰイオンの活性化のためにレーザー光の照射を行う。この結果、ソース領域２０７とドレイン領域２０９が形成される。
【００７１】
なおここでは、ソース領域とドレイン領域の形成のためにレーザー光の照射を行う例を示すが、赤外光の照射によって行ってもよい。また、加熱によって行ってもよい。しかし、加熱による方法を利用する場合には、５００℃以上の加熱が必要になるので、ゲイト電極の材料として、アルミニウムの代わりにシリコンや耐熱性の高い金属を利用する必要がある。
【００７２】
次に図２（Ｄ）に示すように、層間絶縁膜として酸化珪素膜２１１をプラズマＣＶＤ法で成膜する。そして、コンタクトホールの形成を行い、ソース電極２１２とドレイン電極２１３を形成する。この電極は、チタン膜とアルミニウム膜との積層膜で構成される。チタン膜はスパッタ法でアルミニウム膜は蒸着法で成膜する。こうして、Ｎチャネル型の薄膜トランジスタが完成される。
【００７３】
図３に示すのは、薄膜トランジスタのゲイト電圧とドレイン電流の関係を示したものである。図３の３１で示されるのが、本実施例で示す工程で得られた薄膜トランジスタの特性である。また図３の３２で示されるのが比較例の薄膜トランジスタの特性を示したものである。
【００７４】
比較例の薄膜トランジスタは、その活性層を構成する結晶性珪素膜の加熱処理工程（この加熱処理は図１（Ｃ）に示される工程で施される）において、加熱温度を５５０℃、４時間としたものである。その他の作製工程の条件は、図１及び図２に示すものと同様である。
【００７５】
図１（Ｃ）に示す工程において、加熱処理の条件を５５０℃、４時間とした場合、ガラス

基板中の応力の緩和が行われず、ガラス基板の歪みや変形が問題となる。しかし、ここでは比較のために、その点を無視する。

【００７６】

従って、図３の３１と３２で示される薄膜トランジスタの違いは、その活性層を構成する結晶性珪素膜を形成条件（正確にはその加熱処理条件）ということになる。

【００７７】

図３を見れば分かるように、３２で示される薄膜トランジスタの特性は、そのＯＦＦ電流が高い。これはＯＦＦ動作時に漏れる電流が多いことを示している。一方、３１で示される薄膜トランジスタの特性は、ＯＦＦ動作時に漏れる電流の少ない、良好な特性を有している。

【００７８】

３２で示される薄膜トランジスタのＯＦＦ電流特性の悪さは、以下のような理由によるものと考えられる。

【００７９】

３２で示される薄膜トランジスタの活性層をＴＥＭ（透過型電子顕微鏡）で観察すると、所々にニッケル元素の固まりが存在することが観察される。このニッケル元素の固まりは、数十Å～数百Å以上の大きさを有している。

【００８０】

一方、３１で示される薄膜トランジスタの活性層をＴＥＭ（透過型電子顕微鏡）で観察すると、ニッケル元素の固まりはほとんど観察されず、観察されてもその大きさは、数十Å以下の大きさであることが確認されている。

【００８１】

薄膜トランジスタにおけるＯＦＦ電流は、薄膜トランジスタのＯＦＦ動作時（ゲイト電極に逆バイアスが加えられた状態）において、ソース／ドレイン間に流れてしまう電流のことをいう。

【００８２】

ＯＦＦ電流が流れてしまう原因は、特公平３－３８７５５号公報に記載されているように、チャネル形成領域とドレイン領域の界面近傍において、トラップ準位を介して、キャリアが移動してしまうことに起因する。従って、３２でその特性が示される薄膜トランジスタは、活性層中に存在するニッケル元素の固まりに起因するトラップ準位が存在（特にチャネル形成領域とドレイン領域の界面近傍に存在）することで、そのＯＦＦ電流が多くなってしまうものと考えることができる。

【００８３】

一方、３１でその特性が示される薄膜トランジスタは、活性層中に存在するニッケル元素の固まりが、少なくまたその大きさが小さいので、トラップ準位の存在密度が小さく、それに従うＯＦＦ電流も小さいものとなると理解することができる。また、３１でその特性が示される薄膜トランジスタの活性層中に存在するニッケル元素の固まりが少なくまたその大きさが小さいのは、結晶化のための加熱処理の温度が３２で示される薄膜トランジスタの場合に比較して高いので、ニッケル元素が分散し、局部的に集中しにくいためであると考えられる。

【００８４】

また、３１でその特性が示される薄膜トランジスタのように、その活性層を７００℃の温度で作製した結晶性珪素膜を利用した場合は、その結晶性が５５０℃程度の加熱処理で形成した結晶性珪素膜に比較して高いことも図３に示す特性の違いの要因であると考えられる。即ち、結晶性が低いとトラップ準位の密度が高く、その結果としてＯＦＦ電流が大きくなる。また結晶性が高いとトラップ準位の密度が小さく、その結果としてＯＦＦ電流が小さくなる。

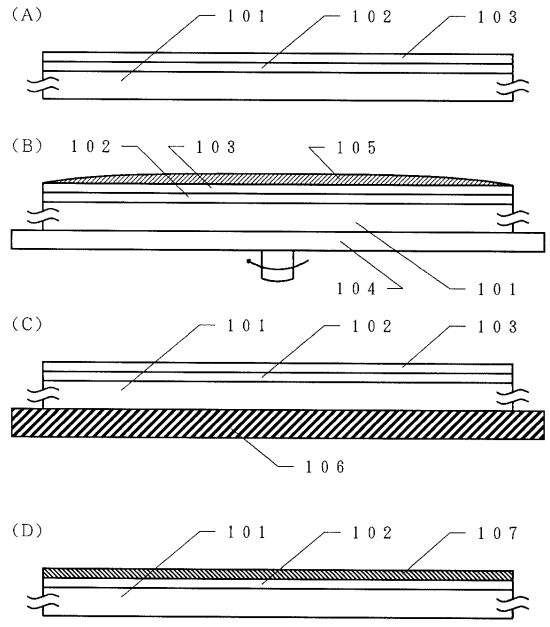
【００８５】

また、本実施例に示す工程で得られる薄膜トランジスタにおいては、その移動度を大きいものとすることができる。

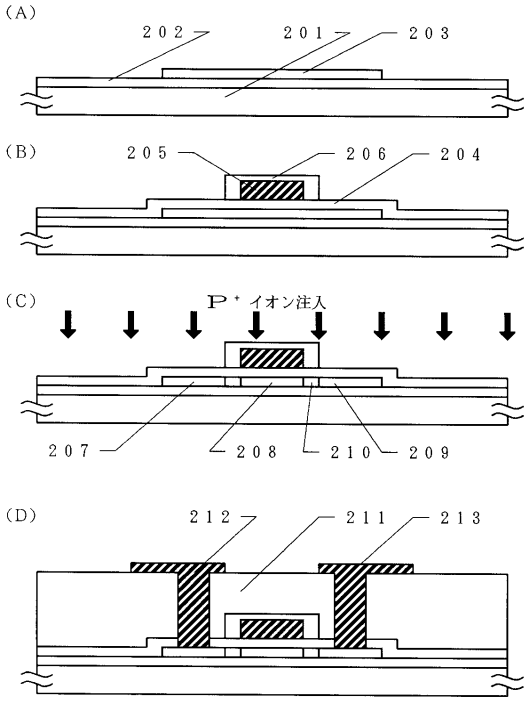
【００８６】
例えば、非晶質珪素膜に対して６２０℃の加熱を２４時間加えることによって結晶性珪素膜に変成し、この結晶性珪素膜を用いてＮチャネル型の薄膜トランジスタを形成した場合、その移動度は一般に２０～５０ｃｍ^2／Ｖｓｅｃとなる。また、珪素の結晶化を助長する金属元素を用いて５５０℃、４時間の加熱処理を加えることによって得た結晶性珪素膜を用いた薄膜トランジスタ（図３の３２にその特性の１例を示す）の移動度は、６０～１００ｃｍ^2／Ｖｓｅｃを得ることができる。それに対して、本実施例に示す作製工程によって得られた薄膜トランジスタは、８０～１５０ｃｍ^2／Ｖｓｅｃの移動度を得ることができる。これは用いた結晶性珪素膜の結晶性が優れているからであるといえる。
【００８７】
〔実施例５〕
本実施例は実施例１に示す工程によって、図１（Ｄ）に示す結晶性珪素膜１０７を得た後に、さらにレーザー光の照射を行い、その結晶性を高める構成に関する。図１（Ｄ）に示す状態における結晶性珪素膜１０７は、その膜中に少しではあるが非晶質成分を含んでいる。
【００８８】
この非晶質成分は、さらに加熱処理を加えることにより消滅させることができる。即ち、さらに加熱処理を加えることで、より結晶性を高めたものとすることができる。しかし、この加熱処理はさらに数時間を要するものでり、生産性を考慮した場合、好ましい手段とはいえない。
【００８９】
そこで本実施例においては、実施例１に示す工程において、図１（Ｄ）に示す状態を得た後、さらにレーザー光の照射を行い、その結晶性を高める。ところで、前述した如く、非晶質珪素膜に対して、レーザー光を照射して結晶性珪素膜に変成することは、その再現性が悪いという問題がある。しかし、本実施例に示すように、一端結晶化した珪素膜に対して、さらに加えてレーザー光を照射する場合、その効果を高い再現性でもって得ることができる。
【００９０】
照射するレーザー光としては、紫外領域の波長を有するエキシマレーザー光を用いることが好ましい。ここでは、波長２４８ｎｍのＫｒＦエキシマレーザーを用いる。また照射エネルギー密度は３００～４００ｍＪ／ｃｍ^{2}とすればよい。
【００９１】
本実施例に示すように、加熱によって一端結晶化された結晶性珪素膜に対して、レーザー光を照射することで、その結晶性を高めることができる。そしてその効果は、高い再現性でもって得ることができる。
【００９２】
【発明の効果】
本明細書で開示する発明を利用することで、ガラス基板上に結晶性の優れた結晶性珪素膜を形成することができる。また、ガラス基板を大面積化してもその表面の平坦性を保った状態で、当該ガラス基板上に高い結晶性を有する結晶性珪素膜を形成することができる。そして、この結晶性珪素膜を用いて薄膜トランジスタを作製することで、高い特性を有する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】　実施例における結晶性珪素膜の作製工程を示す。
【図２】　実施例における薄膜トランジスタの作製工程を示す。
【図３】　薄膜トランジスタの特性例を示す。
【符号の説明】
１０１、２０１　　ガラス基板
１０２、２０２　　下地膜（酸化珪素膜）
１０３　　非晶質珪素膜

１０４　スピナー
１０５　ニッケル酢酸塩溶液の水膜
１０６　定盤（平坦性の確保された基体）
１０７　結晶性珪素膜
２０３　活性層
２０４　ゲイト絶縁膜
２０５　ゲイト電極
２０６　陽極酸化膜
２０７　ソース領域
２０８　チャネル形成領域
２０９　ドレイン領域
２１０　オフセットゲイト領域
２１１　層間絶縁膜
２１２　ソース電極
２１３　ドレイン電極
３１　実施例で作製した薄膜トランジスタの特性
３２　比較例で作製した薄膜トランジスタの特性

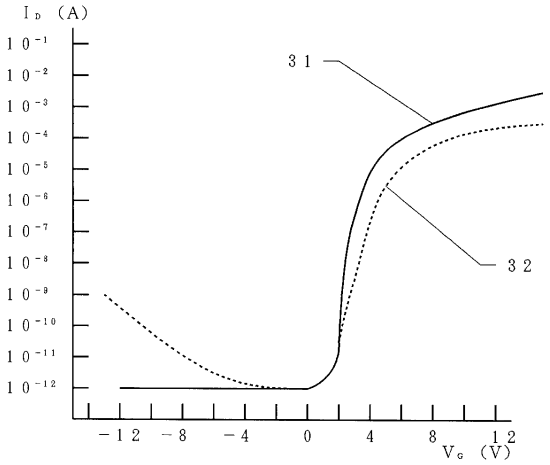
【図１】



【図２】



【図３】


I_D (A)
10^{-1}
10^{-2}
10^{-3}
10^{-4}
10^{-5}
10^{-6}
10^{-7}
10^{-8}
10^{-9}
10^{-10}
10^{-11}
10^{-12}
31
32
−12
−8
−4
0
4
8
12
V_G (V)

フロントページの続き

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