

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3976828号
(P3976828)

(45) 発行日 平成19年9月19日(2007.9.19)

(24) 登録日 平成19年6月29日(2007.6.29)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 21/20 (2006.01)

H O 1 L 21/20

H O 1 L 29/786 (2006.01)

H O 1 L 29/78 6 2 7 G

H O 1 L 21/336 (2006.01)

請求項の数 15 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願平9-48488	(73) 特許権者	000153878
(22) 出願日	平成9年2月17日(1997.2.17)		株式会社半導体エネルギー研究所
(65) 公開番号	特開平10-229048		神奈川県厚木市長谷398番地
(43) 公開日	平成10年8月25日(1998.8.25)	(72) 発明者	山崎 舜平
審査請求日	平成15年12月22日(2003.12.22)		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	北島 健次
		(58) 調査した分野(Int.Cl., DB名)	
			H01L 21/20
			H01L 21/336
			H01L 29/786

(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】

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上に選択的にマスクを形成し、

該結晶性珪素膜のうち、マスクされなかった領域に燐を加速注入し、

前記マスクおよび結晶性珪素膜を覆って、非晶質珪素膜を形成し、

前記結晶性珪素膜をR T A法により加熱し、前記金属元素を前記マスクされた領域から他部に移動させることを特徴とする結晶性珪素膜の作製方法。

【請求項2】

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上に選択的にマスクを形成し、

該結晶性珪素膜のうち、マスクされなかった領域に燐を加速注入し、

前記マスクおよび結晶性珪素膜を覆って、非晶質珪素膜を形成し、

前記結晶性珪素膜をR T A法により加熱し、前記金属元素を前記マスクされた領域から他部に移動させ、

前記非晶質珪素膜を除去し、

前記マスクを除去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】

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上にマスクを形成し、

、

前記マスクおよび結晶性珪素膜を覆って、非晶質珪素膜を形成し、
前記非晶質珪素膜および前記マスクで覆われていない領域の結晶性珪素膜に燐を加速注入し、

前記結晶性珪素膜を R T A 法により加熱し、前記金属元素を前記マスクされた領域から他部に移動させることを特徴とする結晶性珪素膜の作製方法。

【請求項 4】

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上にマスクを形成し

、
前記マスクおよび結晶性珪素膜を覆って、非晶質珪素膜を形成し、
前記非晶質珪素膜および前記マスクで覆われていない領域の結晶性珪素膜に燐を加速注入し、

前記結晶性珪素膜を R T A 法により加熱し、前記金属元素を前記マスクされた領域から他部に移動させ、

前記非晶質珪素膜を除去し、

前記マスクを除去することを特徴とする結晶性珪素膜の作製方法。

【請求項 5】

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上にマスクを形成し

、
前記マスクおよび結晶性珪素膜を覆って、燐を含んだ非晶質珪素膜を形成し、
前記結晶性珪素膜を R T A 法により加熱し、前記金属元素を前記マスクされた領域から他部に移動させることを特徴とする結晶性珪素膜の作製方法。

【請求項 6】

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上にマスクを形成し

、
前記マスクおよび結晶性珪素膜を覆って、燐を含んだ非晶質珪素膜を形成し、
前記結晶性珪素膜を R T A 法により加熱し、前記金属元素を前記マスクされた領域から他部に移動させ、

前記非晶質珪素膜を除去し、

前記マスクを除去することを特徴とする結晶性珪素膜の作製方法。

【請求項 7】

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上にマスクを形成し

、
前記マスクを用いて前記結晶性珪素膜を島状の結晶性珪素膜にし、
前記マスクおよび島状の結晶性珪素膜を覆って、非晶質珪素膜を形成し、
前記非晶質珪素膜に燐を加速注入し、
前記島状の結晶性珪素膜を R T A 法により加熱し、前記金属元素を前記マスクされた領域から他部に移動させることを特徴とする結晶性珪素膜の作製方法。

【請求項 8】

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上にマスクを形成し

、
前記マスクを用いて前記結晶性珪素膜を島状の結晶性珪素膜にし、
前記マスクおよび島状の結晶性珪素膜を覆って、非晶質珪素膜を形成し、
前記非晶質珪素膜に燐を加速注入し、
前記島状の結晶性珪素膜を R T A 法により加熱し、前記金属元素を前記マスクされた領域から他部に移動させ、

前記非晶質珪素膜を除去し、

前記マスクを除去することを特徴とする結晶性珪素膜の作製方法。

【請求項 9】

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上にマスクを形成し

、

10

20

30

40

50

前記マスクを用いて前記結晶性珪素膜を島状の結晶性珪素膜にし、
前記マスクおよび島状の結晶性珪素膜を覆って、燐を含んだ非晶質珪素膜を形成し、
前記島状の結晶性珪素膜をR T A法により加熱し、前記金属元素を前記マスクされた領域から他部に移動させることを特徴とする結晶性珪素膜の作製方法。

【請求項 1 0】

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上にマスクを形成し、

前記マスクを用いて前記結晶性珪素膜を島状の結晶性珪素膜にし、
前記マスクおよび島状の結晶性珪素膜を覆って、燐を含んだ非晶質珪素膜を形成し、
前記島状の結晶性珪素膜をR T A法により加熱し、前記金属元素を前記マスクされた領域から他部に移動させ、

前記非晶質珪素膜を除去し、

前記マスクを除去することを特徴とする結晶性珪素膜の作製方法。

【請求項 1 1】

請求項 1 乃至請求項 1 0 のいずれか一項において、前記金属元素は、F e、C o、N i、R u、R h、P d、O s、I r、P t、C u、A uから選ばれた一種または複数種類の元素であることを特徴とする結晶性珪素膜の作製方法。

【請求項 1 2】

請求項 1 乃至請求項 1 0 のいずれか一項において、前記金属元素は、N iであることを特徴とする結晶性珪素膜の作製方法。

【請求項 1 3】

請求項 1 乃至請求項 1 2 のいずれか一項において、前記マスクは窒化珪素を主成分とすることを特徴とする結晶性珪素膜の作製方法。

【請求項 1 4】

請求項 1 乃至請求項 1 3 のいずれか一項において、前記R T A法を行う際の光の照射は、基板側から行われることを特徴とする結晶性珪素膜の作製方法。

【請求項 1 5】

請求項 1 乃至請求項 1 4 のいずれか一項において、前記結晶性珪素膜は、前記R T A法を行う前にパルス幅1 μ s e c以下のパルスレーザーによりアニール処理され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】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本明細書で開示する発明は、結晶性を有する珪素膜または結晶性を有する珪素化合物膜（例えば、S i G e半導体）の作製方法に関する。本明細書で開示する発明は、例えば、薄膜トランジスタの作製に利用することができる。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

薄膜半導体を用いた薄膜トランジスタ（以下T F T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。T F T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素子として注目されている。また、多層構造集積回路（立体I C）にも不可欠の技術として注目されている。

【0 0 0 3】

T F T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。T F T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ればよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 4 】

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。

【 0 0 0 5 】

しかしながら、珪素の固相成長においては、加熱温度が 6 0 0 以上、時間は 1 0 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 7 0 5 9 ガラスはガラス歪点が 5 9 3 であり、基板の大面积化を考慮した場合、6 0 0 以上の熱アニールを長時間おこなうことには問題がある。

10

【 0 0 0 6 】

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等のある種の金属元素を微量に堆積させ、しかる後に加熱することで、5 5 0、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。もちろん、6 0 0、4 時間のアニールであれば、より結晶性の優れた珪素膜が得られる。（特開平 6 - 2 4 4 1 0 3）

【 0 0 0 7 】

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、スパッタリング法によって、金属元素もしくはその化合物の被膜を堆積する方法（特開平 6 - 2 4 4 1 0 4）、スピンコーティングのごとき手段によって金属元素もしくはその化合物の被膜を形成する方法（特開平 7 - 1 3 0 6 5 2）、金属元素を含有する気体を熱分解、プラズマ分解等の手段で分解して、被膜を形成する方法（特開平 7 - 3 3 5 5 4 8）等の方法があり、それぞれの特徴に応じて使い分ければよい。

20

【 0 0 0 8 】

また、金属元素の導入を特定の部分に選択的におこない、その後、加熱することにより、金属元素の導入された部分から周囲へ、結晶成長を広げること（ラテラル成長法もしくは横成長法）もできる。このような方法で得られた結晶珪素は、結晶化の方向性があるので、方向性に応じて極めて優れた特性を示す。

【 0 0 0 9 】

さらに、金属元素を用いた結晶化工程の後、レーザー光等の強光の照射により、さらに結晶性の改善をおこなうことも有効である（特開平 7 - 3 0 7 2 8 6）。また、上記の横成長法においては、それに続いて熱酸化をおこなうことも有効である（特開平 7 - 6 6 4 2 5）。

30

【 0 0 1 0 】

このように金属元素を用いて結晶化をおこなうと、より低い温度で、より短時間で、より質のよい結晶性珪素膜が得られた。加熱処理の温度は、非晶質珪素膜の種類にも強く依存するが、4 5 0 ~ 6 5 0 が好ましく、特に、5 5 0 ~ 6 0 0 が好ましかった。

【 0 0 1 1 】

しかしながら、この方法における最大の問題は、金属元素の除去であった。珪素膜中に導入された金属元素は電気特性・信頼性に悪影響を及ぼすことが無視できない。特に、金属元素を用いた結晶化の工程においては、その機構において、金属元素は主として導電性の珪化物として、被膜中に残存するため、欠陥の大きな原因となる。

40

【 0 0 1 2 】

【発明が解決しようとする課題】

一般に金属元素（特に、ニッケルやパラジウム、白金、銅、銀、金）は、結晶欠陥や燐等により捕獲できることが知られている。例えば、特開平 8 - 3 3 0 6 0 2 には、珪素膜にゲイト電極をマスクとして燐イオンを注入し、その後、熱アニール（炉アニール）もしくは光アニール（レーザーアニール等）することにより、珪素膜に含まれる金属元素をソース、ドレイン領域に移動させた後、固定化（ゲッターリング）し、チャンネル形成領域の金属

50

元素の濃度を低減せしめる技術が開示されている。

【0013】

特開平8-330602では、燐はソース、ドレインに注入され、その際、珪素膜は非晶質化し、結晶欠陥が増大するので、燐と結晶欠陥により、金属元素がゲッタリングできる。ここで、燐を注入する領域としては、ソース、ドレインに限らずに、少なくともチャネル形成領域を設ける部分以外であれば、いかなる場所においても可能であり、燐の注入された部分からの距離による程度の差はあれ金属元素が除去できることは当業者には自明である。

【0014】

ゲッタリングをおこなうには、金属元素が、燐の注入された領域まで移動できるだけの十分な時間のアニールが必要である。したがって、その目的には熱アニールが好ましい。しかしながら、ゲッタリングに有効なアニール温度は（金属元素の種類にも依存するが）、一般に600以上であり、かような温度の処理を長時間おこなうことは、基板の変形の可能性を高め、以後のフォトリソグラフィ工程でマスクズレを生じる要因となる。

【0015】

したがって、光アニールが好ましいのであるが、特開平8-330602では、光アニールの光源については特に議論されておらず、実施例ではエキシマレーザーが用いられる記述がある。しかしながら、エキシマレーザーのパルス幅は100ns以下であり、かような短時間の光照射では、ゲッタリングが十分におこなえないことが実験的に判明している。

【0016】

本明細書で開示する発明は、上記の問題点に鑑みてなされたもので、光アニールの好適な条件を提示し、よって、触媒元素を除去するのに有効な方法を提供するものである。

【0017】

【課題を解決するための手段】

本発明は、金属元素を除去しようとする領域を光アニールにより、十分な時間十分な温度に加熱することを基本的な思想とする。十分な時間の加熱に関しては、公知のラピッド・サーマル・アニール（RTA）法が好ましい。

【0018】

RTAを利用した場合、温度にも依存するが、1秒から10分の加熱により高いゲッタリング効率を得ることができる。しかも、この方法によれば、基板を直接、加熱することなく、特定の材料のみを加熱できる。

さらに、この加熱工程は、ゲッタリング作用だけでなく、結晶性の改善という効果も有する。

【0019】

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は、多結晶状態となっている。RTAを行うと、粒界に存在する不対結合手の数が減少し、粒界が不活性化される。これは、デバイスを作製した場合における素子特性を向上させる上で有用なこととなる。

【0020】

しかしながら、燐の注入された領域は、非晶質であり、また、燐が存在するため吸光性が高く、光アニール（レーザーアニール）により十分に加熱されるのに対し、肝心の触媒元素を除去する領域は、結晶性のため透光性が高いので十分に加熱されないという問題がある。

【0021】

燐の注入された領域は非晶質であるので、結晶性である金属元素を除去すべき領域よりも吸光性が高い。よって、燐の注入された部分の温度が、金属元素を除去すべき領域の温度よりも高くなってしまふ。この結果、前者から後者に移動する金属元素の量が、後者から前者へ移動する金属元素の量に比較して無視できず、ゲッタリングの効率が低下してしまふ。

10

20

30

40

50

【0022】

もちろん、前者は金属元素を捕獲する燐や欠陥が多量に存在するので、金属元素の多くはそれらに固定化されるが、それでも、上述のような状態では、いくらかのものは移動可能となってしまう。結論としては、金属元素を除去すべき領域の温度は、燐の注入された領域の温度と同程度でないと十分な効果がない。

【0023】

本明細書で開示する発明では、珪素膜全面を吸光性の高い非晶質珪素膜で覆うことにより R T A が行われる工程において、効果的にエネルギーを吸収させ、珪素膜全体を十分に高い温度にする。即ち、ゲッターリングがされるべき領域も燐がドーピングされた領域も均一に加熱した状態とする。このようにすることにより、燐がドーピングされた領域へと高い効率でもってニッケルを移動させることができる。即ち、ニッケルのゲッターリングを高い効率でもって行うことができる。特に、非晶質珪素膜には燐等の 15 族の元素を含有せしめると、より吸光性が高くなり、さらに好ましい。また、特開平 8 - 213316 にも開示されているように、非晶質珪素膜自体にも、その欠陥によりゲッターリング能力があるので、その効果も重ねて得ることができる。

10

【0024】

上記の思想を実現するために、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上に選択的にマスクを形成する工程と、結晶性珪素膜のうち、該工程においてマスクされなかった領域に 15 族の元素を加速注入する工程と、前記マスクおよび結晶性珪素膜を覆って、非晶質珪素膜を形成する工程と、強光を照射し、前記結晶性珪素膜を高温に加熱し、前記金属元素を前記マスクされた膜の領域から他部に移動させる (R T A) 工程と、を有する。

20

【0025】

また、本明細書で開示する他の発明は、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上にマスクを形成する工程と、前記マスクおよび結晶性珪素膜を覆って、非晶質珪素膜を形成する工程と、15 族の元素を加速注入する工程と、強光を照射し、前記珪素膜を高温に加熱し、前記金属元素を前記マスクされた膜の領域から他部に移動させる (R T A) 工程と、を有する。

30

【0026】

本明細書で開示する発明で重要なものは、非晶質珪素膜の厚さである。非晶質珪素膜の厚さとしては、1000 以上が好ましい。あまりに薄いと、吸光性が不十分である。さらに、R T A 工程において、光の照射が基板上方より行われるのであれば、あまりに厚いと熱の伝導が不十分であるので、5000 以下とするといよい。

【0027】

同様に、非晶質珪素膜と結晶性珪素膜の間に設けるマスクもあまりに厚いと熱伝導が良くないので 2000 以下とすることが好ましい。マスクと結晶性珪素膜の間には、密着性を向上させる目的で酸化珪素等の薄い (10 ~ 100) 膜を設けてもよい。

40

【0028】

なお、マスクの材料は、結晶性珪素膜の下地と異なる材料とすることが好ましい。これは、ゲッターリングが終了した後、既に、燐の注入された部分の珪素膜は存在せず、マスクと下地が同じ材料であると、マスクをエッチングする際に下地もエッチングされるからである。

R T A の際の光の照射方向は、基板下方 (裏面) からでもよい。

【0029】

50

本発明においては、金属元素を除去すべき部分の珪素膜が600～1200、好ましくは700～1000となるようにする。RTA法では、光を吸収する部分が集中的に加熱されるので、基板自身の温度は、上記よりもはるかに低いものとなる。従って、RTAによる基板への影響は無視できる。

【0030】

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利用することができる。特にNiを利用することが、再現性や効果の点で最も好ましい。

また、燐以外には、N、As、Sb、Bi等の15族の元素を利用することができる。しかし、最も高い効果を得ることができるのはP(燐)を用いた場合である。特に結晶化を助長する金属元素として、ニッケルを利用した場合には、燐を利用することが最も好ましい。これは、ニッケルと燐との化合物が、 Ni_3P 、 Ni_5P_2 、 Ni_2P 、 Ni_3P_2 、 Ni_2P_3 、 NiP_2 、 NiP_3 で示されるように多様な状態で、しかも非常に安定な状態で存在するからである。即ち、ニッケルと燐とは、結合し易く、しかもその結合状態は非常に安定であるからである。

【0031】

なお、ゲッタリングの際には、珪素膜中の粒界が、金属元素の移動の障害となる。一般に、固相成長直後の珪素膜においては、粒界に金属元素が、珪化物として析出し、結果的に粒界が成長するが、このような珪化物においては熱力学的に安定であるので(そもそも、粒界に金属元素が析出するのは、その方が熱力学的に安定なためである)、この部分から金属元素が移動しにくい。さらに、他の部分から移動してきた金属元素を捕獲して固定化するという問題を起こす。

【0032】

これに対し、固相成長により結晶化した珪素膜にパルスレーザー光を照射してレーザーアニール処理をおこなうと、粒界に金属元素が析出する傾向は大幅に低下する。これは、(特にパルス幅1μsec以下の)パルスレーザーアニールが熱力学的に安定化するのには余りにも短時間の処理であるため、粒界の成長も不十分である。すなわち、パルスレーザーアニール後の珪素膜においては、多くの金属元素は珪素膜に分散して存在している。そのため、これらの金属元素は非常に動きやすく、かつ、金属元素を捕獲する大きな粒界も少ないので、ゲッタリングが効率的におこなえる。

【0033】

本発明においては、15族の濃度は、金属元素の濃度より1桁以上高くすることが好ましい。好ましくは、 $5 \times 10^{19} \sim 2 \times 10^{21}$ 原子/cm³という高濃度となるようにする。また、15族の注入の際に、同時に水素や酸素、窒素、炭素を $1 \times 10^{19} \sim 1 \times 10^{21}$ 原子/cm³注入してもよい。これらの元素が多量に存在するとRTAの際の結晶化を阻害するため、15族の注入された部分の欠陥の量を維持できる。また、炭素、窒素、酸素の濃度が高いと珪素膜の透明度を高め、燐の注入された部分の吸光を低下させ、該部分の加熱を抑制できる。

【0034】

非晶質珪素膜の成膜時に、予め15族元素を添加してもよいが、その場合にも、その濃度は上記の範囲とすることが好ましい。

本発明においては、ゲッタリングは珪素膜のエッチングによるトランジスタの活性層の画定工程の前もしくは同時におこなわれる点に特徴を有する。

【0035】

【実施例】

〔実施例1〕

本実施例では、ガラス基板上の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、金属元素(ここではニッケルを用いる)を導入し、結晶化した後、該金属元素をゲッタリングし、活性層を画定する工程までを説明する。

【0036】

まず、厚さ1000～5000、例えば、2000の酸化珪素膜（図示せず）がスパッタリング法やプラズマCVD法によって形成された基板11上に、非晶質珪素膜12をプラズマCVD法やLPCVD法によって形成する。ここでは、プラズマCVD法によって非晶質珪素膜12を500の厚さに成膜した。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おこなった。

【0037】

非晶質珪素膜以外には、珪素化合物の非晶質半導体膜、例えば $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ で示されるような化合物半導体を利用することもできる。

次にニッケルの超薄膜を形成した。本実施例では、スピンドロイング法による方法を採用した。詳細な条件は、特開平7-130652の実施例1に示してある。すなわち、厚さ10～50の酸化珪素膜（図示せず）を酸素雰囲気中で紫外光（低圧水銀ランプ）を5分照射して得た。

【0038】

そして、ニッケル濃度が100ppmである酢酸ニッケル溶液2mlを、基板上に滴下し、この状態を保持し、さらに、スピナーを用いてスピンドライ（2000rpm、60秒）をおこなった。かくして、酢酸ニッケルの超薄膜13が形成された。酢酸ニッケル薄膜は、極めて薄いので、連続的な膜でない可能性もあるが、結果には何ら問題はない。（図1（A））

【0039】

その後、固相成長（結晶化）の工程に移る。すなわち、基板を窒素雰囲気中の550～600、例えば、600に加熱するように設定し、この状態で放置した。酢酸ニッケルは300程度で熱分解して、ニッケルとなり、さらに450以上で、触媒としての機能を呈し、非晶質珪素膜の結晶化が進行した。必要な時間、例えば4時間だけ放置して結晶化した珪素膜14を得ることができた。（図1（B））

【0040】

次に、フッ酸処理により先に形成した表面の酸化珪素膜を除去した。そして、珪素膜上に、窒化珪素膜（厚さ1000）をプラズマCVD法により成膜した。なお、窒化珪素膜は組成によっては応力が非常に強いため、剥離しやすい。この問題を解決するためには、組成（特に水素の濃度）を変更するか、結晶性珪素膜14と窒化珪素膜の間に、厚さ10～100の酸化珪素膜を形成するとよい。

【0041】

その後、窒化珪素膜をエッチングして、マスク15を形成した。次に、このマスク15を用いて、マスクで被覆されていない領域に燐イオンを注入した。この工程にはイオンドーピング法（プラズマドーピング法）を用いた。これは、低圧（ 10^{-5}Torr 程度）の電離したドーピングガス（この場合は、水素で希釈したフォスフィン（ PH_3 ））に高い電圧を印加して加速するものである。

【0042】

加速電圧は5～25kVとし、ドーズ量は、 $1 \times 10^{13} \sim 8 \times 10^{15}$ 原子/cm²、例えば、 1×10^{15} 原子/cm²とする。燐が珪素膜に均一に分布していると仮定すれば、その濃度は、約 7×10^{19} 原子/cm³となる。かくして、燐の注入された領域16が得られた。（図1（C））

【0043】

次に、プラズマCVD法により、厚さ2000の非晶質珪素膜17を成膜した。本実施例では、意図的に不純物の添加されていない非晶質珪素膜を用いたが、原料ガス中にフォスフィン等を混入することにより、適量の燐を添加してもよい。（図1（D））

【0044】

その後、RTA法により結晶性珪素膜14、非晶質珪素膜17およびマスク15を加熱した。本実施例では、最高温度を800、その加熱時間を1分とした。光は基板上方より照射した。この工程によって、マスクの下方の珪素膜領域18（該領域は真性である）に存在していた金属元素は、水平方向に移動し、燐の注入された領域16にゲッタリングさ

10

20

30

40

50

れる。(図1(E))

【0045】

次に、非晶質珪素膜17および結晶性珪素膜14のうち、燐の注入された領域16を除去した。このエッチングに際しては、窒化珪素のマスク15がエッチングストッパーになるようにエッチング条件を選択する。この結果、結晶性珪素膜14のうちマスクの下の部分18は残存する。(図1(F))

【0046】

最後に、マスク15を除去し、さらに、マスクの下の部分の結晶性珪素膜18の一部をエッチングしてトランジスタの活性層19を形成した。マスク15の除去に際しては、マスク(窒化珪素)と下地(酸化珪素)の材料が異なるので、マスクのみをエッチングするエッチング条件でおこなうことにより、下地には大してダメージが与えられない。

10

【0047】

なお、活性層19の画定の際には、燐の注入された領域16から距離xだけ離れた部分までもエッチングした。これは、RTA工程等における燐の拡散の影響が活性層に及ぶことを防止するためである。(図1(G))

上記の工程により、結晶化し、かつ、ニッケル濃度の低下した活性層19を得た。

【0048】

〔実施例2〕

本実施例は、実施例1に示す作製方法において、金属元素の被膜形成前に、窒化珪素膜のマスクを設け、この窒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い、さらに、燐の注入をおこなってニッケルを除去する例である。図2に本実施例における作製工程の概略を示す。

20

【0049】

まず、厚さ1000~5000の酸化珪素膜(図示せず)を形成したガラス基板21上に、プラズマCVD法もしくは減圧CVD法によって、非晶質珪素膜22を厚さ500~1000に形成した。

【0050】

さらに、マスク膜となる窒化珪素膜23を1000以上、ここでは1200の厚さに、プラズマCVD法によって成膜した。この窒化珪素膜23の膜厚については、発明者等の実験によると500でも問題がないことを確認している。しかし、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、窒化珪素膜23の厚さはここでは更に余裕を持たせた。なお、窒化珪素膜の応力緩和のために、その下に酸化珪素膜を設けてもよい。

30

【0051】

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窒化珪素膜23をエッチングし、ニッケル導入のための窓24を形成した。(図2(A))

このような加工をおこなった基板の上に、実施例1と同様に、スピンコーティング法により、目的とする厚さの酢酸ニッケル超薄膜25を堆積した。(図2(B))

【0052】

引き続き、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22の結晶化をおこなった。この際、まず、酢酸ニッケル膜が非晶質珪素膜と密着した部分26において、結晶化が始まった。

40

その後、結晶化はその周囲へ進行し、マスク膜23で覆われた領域27でも結晶化がおこなわれた。

【0053】

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はニッケル膜が非晶質珪素膜と密着していた領域で、図2(C)では26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

50

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2(C)では27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 low、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】

次に、窒化珪素膜23を、さらにエッチングして、マスク28を形成した。窒化珪素のマスク23をエッチングする際には、ウェットエッチングを採用した場合には、エッチャントによっては開孔部24の珪素膜26が激しくエッチングされる場合もある。

10

【0056】

これは、該部分のニッケルの濃度が高いためである。このことは、珪素膜中から、積極的にニッケルを排除するという意味で好ましいが、下地膜や基板にも影響が及ぶという問題点もある。もし、後者がさして問題とならないのなら、積極的にニッケル(この場合、ニッケルは主として珪化ニッケルという形態で存在する)をエッチングする工程を採用してもよい。

【0057】

次に、プラズマCVD法により、厚さ2000 の非晶質珪素膜29を成膜した。本実施例では、非晶質珪素膜29には、意図的に導電性を付与するような元素は添加しなかった。(図2(D))

20

【0058】

次に、イオンドーピング法を用いて燐イオンを注入した。ドーピングガスは、水素で5%に希釈したフォスフィン(PH₃)を用い、加速電圧は10kVとし、ドーズ量は 8×10^{14} 原子/cm²とした。燐が珪素膜に均一に分布していると仮定すれば、その濃度は、約 1×10^{20} 原子/cm³となる。かくして、非晶質珪素膜29、および、マスク28で覆われていない部分の結晶性珪素膜が燐の注入された領域30となった。マスク下の結晶性珪素膜31には燐は注入されない。(図2(E))

【0059】

その後、RTA法により結晶性珪素膜27、非晶質珪素膜29およびマスク28を加熱した。RTAの装置としては図3(A)にその断面が示されるものを用いた。これは、線状の主ランプ3および5が基板1の上下に設けられ、凹面鏡4、6により、基板1の上下を照射する構造を有する。基板は、この主ランプの間を図の矢印のように移動する。また、RTA装置には、予備加熱(Pre-Heat)のための複数の線状のランプ2が設けられている。(図3(A))

30

【0060】

基板は左から右に移動する間に、予備加熱ランプ2によって徐々に加熱され、温度が上昇する。その後、主ランプによって加熱されることにより、急激に温度が上昇する(Lamp-Heat)。その後は、徐々に温度が低下する。予備加熱ランプは、主ランプに近づくに連れ温度が高くなるように、投入電力を調整してもよい。(図3(B))

【0061】

本実施例では、最高温度を700、その加熱時間を10分とした。光は基板上方および下方の2方向より照射される。この工程によって、マスクの下方の珪素膜領域31に存在していたニッケルは、燐の注入された領域30にゲッタリングされる。(図2(F))

40

【0062】

次に、非晶質珪素膜29を含む燐の注入された部分30、およびマスク28を除去し、さらに、マスク下の結晶性珪素膜31の一部をエッチングしてトランジスタの活性層32を形成した。(図2(G))

上記の工程により、結晶化し、かつ、ニッケル濃度の低下した活性層32を得た。

【0063】

〔実施例3〕

50

本実施例は、実施例 2 で示したようなヨコ成長をおこなう際に金属元素を選択的に導入するマスクと、金属元素のゲッタリングのための燐を注入するマスクを同じものとする事により、作製工程の簡略化を図るものである。図 4 に本実施例における作製工程の概略を示す。

【0064】

まず、厚さ 1000 ~ 5000 の酸化珪素膜（図示せず）を形成したガラス基板（コーニング 7059、10cm 角）41 上に、プラズマ CVD 法もしくは減圧 CVD 法によって、非晶質珪素膜 42 を厚さ 500 ~ 1000 に形成した。

【0065】

さらに、マスク膜となる窒化珪素膜 43 を 1000 以上、ここでは 1200 の厚さに、プラズマ CVD 法によって成膜した。そして公知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窒化珪素膜 43 をエッチングし、ニッケル導入のための窓 44 を形成した。窓 44 は後の工程で燐の注入にも用いられる。（図 4（A））

【0066】

このような加工をおこなった基板の上に、実施例 1 と同様に、スピンコーティング法により、目的とする厚さの酢酸ニッケル超薄膜 45 を堆積し、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 42 を結晶化させ、結晶性珪素膜 46 を得た。

【0067】

次に、この窓 44 を通して、イオンドーピング法を用いて燐イオンを注入した。ドーピング条件は実施例 2 と同じとした。かくして、燐の注入された領域 47 が得られた。この領域は、タテ成長領域とほぼ一致する。（図 4（B））

【0068】

さらに、プラズマ CVD 法により、燐がドーピングされた厚さ 2000 の非晶質珪素膜 48 を堆積した。（図 4（C））

その後、他の実施例と同様に、RTA 処理をおこなうことによりニッケルのゲッタリングをおこない、結晶化し、かつ、ニッケル濃度の低下した珪素膜を得た。

【0069】

〔実施例 4〕

図 5 には、本発明によって作製した結晶性珪素膜を用いて、薄膜トランジスタ（TFET）を作製する工程の概要を示す。本実施例では、金属元素を除去すべき領域を画定するマスクを用いて、結晶性珪素膜をエッチングしたのち、燐のドーピングされた非晶質珪素膜を、結晶性珪素膜の側面に密着するように形成し、これを用いてゲッタリングをおこなうものである。

【0070】

実施例 2 で説明した工程によって、図 2（C）に示される状態まで処理をおこなう。この状態を図 5（A）に示すが、番号は図 2 と同じものを示す。すなわち、マスク 28、その下のヨコ成長領域の結晶性珪素膜 27 である。また、タテ成長領域の結晶性珪素膜 26 にはニッケルが選択的に導入された部分 24 が存在する。（図 5（A））

【0071】

次に、珪素膜をエッチングする。その際には異方性ドライエッチングを採用することにより、マスク 28 に沿って、垂直にエッチング端面を形成する。かくして、マスク下の結晶性珪素膜 31 が画定される。（図 5（B））

【0072】

その後、プラズマ CVD 法によって厚さ 2000 ~ 5000、ここでは 3000 の非晶質珪素膜 33 を堆積した。そして、イオンドーピング法により、非晶質珪素膜 33 に燐を注入した。燐の濃度は $1 \times 10^{20} \sim 5 \times 10^{21}$ 原子 / cm^3 となるようにするとよい。（図 5（C））

【0073】

その後、他の実施例と同様に非晶質珪素膜 33 をエッチングしたが、その際には、等方性

10

20

30

40

50

のエッチングをおこなった。この結果、珪素膜 31 の側面の一部もその際にエッチングされ、活性層 32 が画定した。(図 5 (D))

最後に、マスク 28 をエッチングして、活性層 32 を得た。

【0074】

次に、プラズマ CVD 法により、厚さ 1000 ~ 1500 (例えば、1200) の酸化珪素膜 34 を堆積した。この酸化珪素膜はゲイト絶縁膜として機能する。次に、厚さ 2000 ~ 1 μm の燐のドーピングされた多結晶珪素膜を減圧 CVD 法によって形成して、これをパターンニングし、ゲイト電極 35 を形成した。ゲイト電極の材料としては、各種シリサイド材料やアルミニウムを利用することもできる。(図 5 (E))

【0075】

その後、イオンドーピング法によって、TFET の島状シリコン膜中に、ゲイト電極 36 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(PH₃)を用いた。ゲイト絶縁膜を通してドーピングする必要から、加速電圧は 50 ~ 80 kV とした。また、ドーズ量は、 $1 \times 10^{13} \sim 4 \times 10^{14}$ 原子/cm²、例えば、 5×10^{13} 原子/cm² とした。こうして、ソース 36、ドレイン 37 を形成した。該領域の燐の濃度は 1×10^{19} 原子/cm³ と推定される。(図 5 (F))

【0076】

その後、全面に層間絶縁物 38 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 ~ 8000 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。

【0077】

そして、層間絶縁物 38 をエッチングして、TFET のソース/ドレインにコンタクトホールを形成し、アルミニウムの配線・電極 39、40 を形成した。

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、TFET が完成した。(図 5 (G))

ここでは、トップゲイト型の TFET を作製する例を示したが、ボトムゲイト型の TFET を作製する際に本明細書で開示する発明を利用することもできる。

【0078】

【発明の効果】

非晶質珪素膜の結晶化を促進する金属元素を用いて、これを結晶化せしめた珪素膜より、効率的に、金属元素を除去することができた。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多量に提供できる。このように本発明は産業上有益である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例 1 の工程を示す図。

【図 2】 実施例 2 の工程を示す図。

【図 3】 実施例 2 で用いた RTA 装置の概要・特性を示す図。

【図 4】 実施例 3 の工程を示す図。

【図 5】 実施例 4 の TFET 作製工程を示す図。

【符号の説明】

- 1・・・基板
- 2・・・予備加熱ランプ
- 3・・・主ランプ(下側)
- 4・・・凹面鏡(下側)
- 5・・・主ランプ(上側)
- 6・・・凹面鏡(上側)
- 11・・・ガラス基板
- 12・・・非晶質珪素膜
- 13・・・酢酸ニッケル膜

10

20

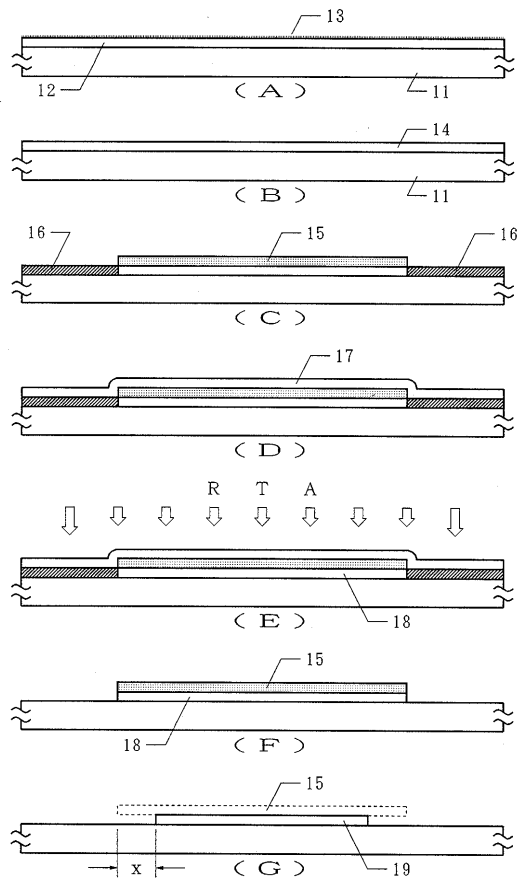
30

40

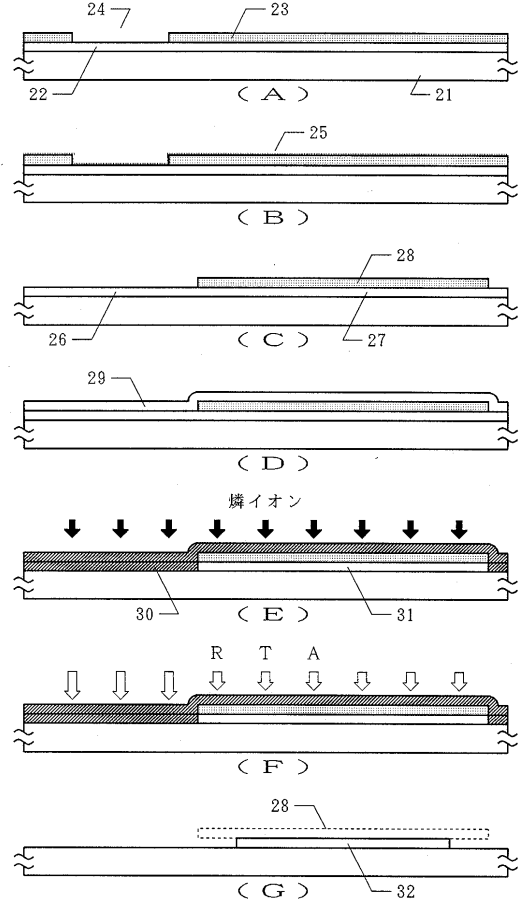
50

1 4	結晶性珪素膜	
1 5	マスク（窒化珪素）	
1 6	燐の注入された領域	
1 7	非晶質珪素膜	
1 8	マスク下の珪素膜（真性）	
1 9	活性層	
2 1	ガラス基板	
2 2	非晶質珪素膜	
2 3	窒化珪素膜	
2 4	ニッケルを導入するための開孔部	10
2 5	酢酸ニッケル膜	
2 6	結晶性珪素膜（タテ成長領域）	
2 7	結晶性珪素膜（ヨコ成長領域）	
2 8	燐を注入するためのマスク	
2 9	非晶質珪素膜	
3 0	燐の注入された領域	
3 1	マスク下の珪素膜（真性）	
3 2	活性層	
3 3	非晶質珪素膜	
3 4	ゲイト絶縁膜（酸化珪素）	20
3 5	ゲイト電極（珪素）	
3 6	ソース	
3 7	ドレイン	
3 8	層間絶縁物	
3 9	ソース電極・配線	
4 0	ドレイン電極・配線	
4 1	ガラス基板	
4 2	非晶質珪素膜	
4 3	窒化珪素膜	
4 4	ニッケルおよび燐を導入するための開孔部	30
4 5	酢酸ニッケル膜	
4 6	結晶性珪素膜	
4 7	燐の注入された領域	
4 8	非晶質珪素膜	

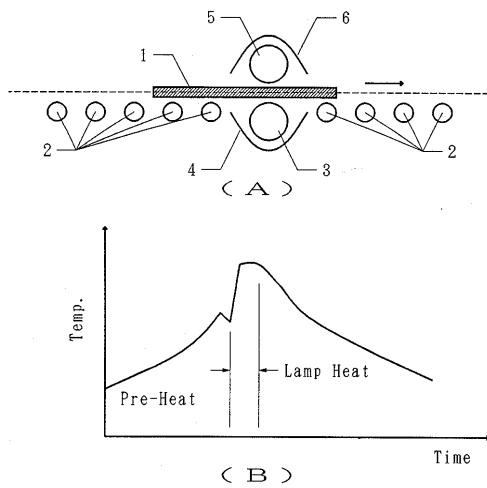
【図 1】



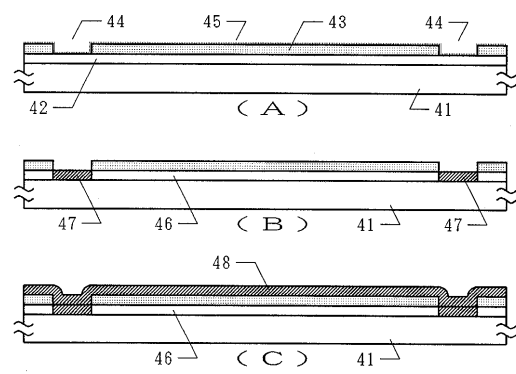
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【図 5】

