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

特許第3630917号

(P3630917)

(45)発行日　平成17年3月23日(2005.3.23)　(24)登録日　平成16年12月24日(2004.12.24)

(51)Int.Cl.[7]	F I
H01L 21/20	H01L 21/20
H01L 21/336	H01L 29/78　627G
H01L 29/786	

請求項の数 6　(全 34 頁)

(21)出願番号	特願平9-123091
(22)出願日	平成9年4月26日(1997.4.26)
(62)分割の表示	特願平6-164643の分割
原出願日	平成6年6月22日(1994.6.22)
(65)公開番号	特開平10-64818
(43)公開日	平成10年3月6日(1998.3.6)
審査請求日	平成13年6月13日(2001.6.13)

(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　竹山　順一
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　張　宏勇
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　高山　徹
神奈川県厚木市長谷３９８番地　株式会社半導体エネルギー研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】半導体装置の作製方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

非晶質珪素膜を形成し、

前記非晶質珪素膜の表面を酸化し、

前記酸化された非晶質珪素膜の表面に、ニッケル、パラジウム、白金のいずれかを含む溶液を塗布し、

前記非晶質珪素膜を加熱し、加熱後レーザー光又は強光を照射して、（１１１）配向比率が０．３３以上の結晶性珪素膜を形成し、

前記結晶性珪素膜の表面を酸化して、酸化珪素膜を形成することを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項２】

非晶質珪素膜を形成し、

前記非晶質珪素膜の表面を酸化し、

前記酸化された非晶質珪素膜の表面に、ニッケル、パラジウム、白金のいずれかを含む溶液を塗布し、

前記非晶質珪素膜を加熱し、加熱後レーザー光又は強光を照射して、（１１１）配向比率が０．３３以上の結晶性珪素膜を形成し、

前記結晶性珪素膜をパターニングして、ソース領域、ドレイン領域およびチャネル形成領域が設けられる島状の領域を形成し、

前記島状の領域の表面を酸化して、酸化珪素膜を形成することを特徴とする半導体装置の

作製方法。
【請求項３】
請求項１又は２において、水蒸気を用いて前記島状の領域の表面を酸化することを特徴とする半導体装置の作製方法。
【請求項４】
非晶質珪素膜を形成し、
前記非晶質珪素膜の表面を酸化し、
前記酸化された非晶質珪素膜表面に、ニッケルを含む溶液を塗布し、
前記非晶質珪素膜を加熱し、加熱後レーザー光または強光を照射して、結晶性珪素膜を形成し、
レーザー光または強光を照射後、前記結晶性珪素膜をパターニングして、ソース領域、ドレイン領域およびチャネル形成領域が設けられる島状の領域を形成し、
前記島状の領域の表面を酸化して、酸化珪素膜を形成する半導体装置の作製方法であって、
前記チャネル形成領域は（１１１）配向比率が０．３３以上の結晶でなることを特徴とする半導体装置の作製方法。
【請求項５】
請求項４において、前記ニッケルを含む溶液は酢酸ニッケル溶液であることを特徴とする半導体装置の作製方法。
【請求項６】
請求項４又は５において、水蒸気を用いて前記島状の領域の表面を酸化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】
【発明の属する技術分野】
本発明は、薄膜半導体を用いた半導体装置の構成およびその作製方法に関する。例えば、ガラス等の絶縁基板上に設けられたＴＦＴ（薄膜トランジスタ）の構成および体装置及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に設けられたスイッチング素子、さらには画素を駆動する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】
これらの装置に用いられるＴＦＴには、薄膜状の珪素半導体を用いるのが一般的である。薄膜状の珪素半導体としては、非晶質珪素半導体（ａ－Ｓｉ）からなるものと結晶性を有する珪素半導体からなるものの２つに大別される。非晶質珪素半導体は作製温度が低く、気相法で比較的容易に作製することが可能で量産性に富むため、最も一般的に用いられているが、導電率等の物性が結晶性を有する珪素半導体に比べて劣るため、今後より高速特性を得る為には、結晶性を有する珪素半導体からなるＴＦＴの作製方法の確立が強く求められていた。尚、結晶性を有する珪素半導体としては、多結晶珪素、微結晶珪素、結晶成分を含む非晶質珪素、結晶性と非晶質性の中間の状態を有するセミアモルファス珪素等が知られている。
【０００４】
これら結晶性を有する薄膜状の珪素半導体を得る方法としては、
（１）　成膜時に結晶性を有する膜を直接成膜する。
（２）　非晶質の半導体膜を成膜しておき、レーザー光のエネルギーにより結晶性を有せしめる。

（３）　非晶質の半導体膜を成膜しておき、熱エネルギーを加えることにより結晶性を有せしめる。
と言った方法が知られている。
【０００５】
しかしながら、（１）の方法は良好な半導体物性を有する膜を基板上に全面に渡って均一に成膜することが技術上困難であり、また成膜温度が６００℃以上と高いので、安価なガラス基板が使用できないというコストの問題がある。また、（２）の方法は、現在最も一般的に使用されているエキシマレーザーを例にとると、レーザー光の照射面積が小さいため、スループットが低いという問題がまずあり、また大面積基板の全面を均一に処理するにはレーザーの安定性が充分ではなく、次世代の技術という感が強い。（３）の方法は、（１）、（２）の方法と比較すると大面積に対応できるという利点はあるが、やはり加熱温度として６００℃以上の高温にすることが必要であり、安価なガラス基板を用いることを考えると、さらに加熱温度を下げる必要がある。特に現在の液晶表示装置の場合には大画面化が進んでおり、その為ガラス基板も同様に大型の物を使用する必要がある。この様に大型のガラス基板を使用する場合には、半導体作製に必要不可欠な加熱工程における縮みや歪みといったものが、マスク合わせ等の精度を下げ、大きな問題点となっている。特に現在最も一般的に使用されているコーニング７０５９ガラスの場合には、歪み点が５９３℃であり、従来の加熱結晶化方法では大きな変形を起こしてしまう。また、温度の問題以外にも現在のプロセスでは結晶化に要する加熱時間が数十時間以上にも及ぶので、さらにその時間を短くすることも必要である。
【０００６】
そして更に大きな問題としてこれらの方法によって作製された結晶性を有するシリコン薄膜は、偶発的な核発生とそこからの結晶成長によっているため、その粒径、配向性等が殆ど制御できないことであった。これらを制御しようとする試みは過去から現在に渡り非常に多く行われており、その例として例えば特公平５―７１９９３に示される様な特許を挙げることができる。しかしこの特許に示される様な方法においても、所詮はある限定された範囲内での偶発的な核を用いたに過ぎず、完全に膜の配向性を制御したわけではなく、また粒径の制御は全く行われていないのが現実である。
【０００７】
【発明が解決しようとする課題】
本発明は、上記の問題を解決する手段を提供するものである。より具体的には非晶質珪素からなる薄膜を加熱により結晶化させる方法を用いた、結晶性を有する珪素半導体からなる薄膜の作製方法において、結晶化に必要な温度の低温化と時間の短縮を両立するプロセスを提供することをその目的とする。勿論、本発明で提供されるプロセスを用いて作製した結晶性を有する珪素半導体は、従来技術で作製されたものと同等以上の物性を有し、ＴＦＴの活性層領域にも使用可能なものであることは言うまでもないことである。
【０００８】
その際に、従来の偶発的な核発生を利用した方法に代わる新しい結晶性珪素薄膜の作製方法を提供するものである。この方法は、比較的低温において十分な生産性を有する結晶性珪素薄膜の作製方法であると同時に、粒径の制御及び配向性についてもかなり高い制御性を有する方法である。
【０００９】
【課題を解決するための手段】
〔発明の背景〕
本発明人らは、上記従来の技術の項で述べた様な非晶質珪素の結晶化に付随する問題点を解決するため、熱結晶化を促進する方法、粒径及び配向性の制御方法を検討すべく、以下のような実験及び考察を行った。
【００１０】
まずは、熱結晶化を促進する方法について述べる。
まず実験事実として、ガラス基板上に非晶質珪素膜を成膜し、この膜を加熱により結晶化

させるメカニズムを調べると、結晶成長はガラス基板と非晶質珪素との界面から始まり、ある程度の膜厚以上までは基板表面に対して垂直な柱状に進行することが認められた。

【００１１】

上記現象は、ガラス基板と非晶質珪素膜との界面に、結晶成長の基となる結晶核（結晶成長の基となる種）が存在しており、その核から結晶が成長していくことに起因すると考察される。このような結晶核は、基板表面に微量に存在している不純物金属元素やガラス表面の結晶成分（結晶化ガラスと呼ばれるように、ガラス基板表面には酸化珪素の結晶成分が存在していると考えられる）あるいは応力に起因するものであると考えられる。

【００１２】

そこで、より積極的に結晶核を導入することによって結晶化温度の低温化が可能ではないかと考え、その効果を確認すべく、他の金属を微量に基板上に成膜し、その上に非晶質珪素からなる薄膜を成膜、その後加熱結晶化を行う実験を試みた。その結果、幾つかの金属を基板上に成膜した場合においては結晶化温度の低下が確認され、異物を結晶核とした結晶成長が起こっていることが示唆された。そこで低温化が可能であった複数の不純物金属について更に詳しくそのメカニズムを調査した。

【００１３】

結晶化は、初期の核生成と、その核からの結晶成長の２段階に分けて考えることができる。ここで、初期の核生成の速度は、一定温度において点状に微細な結晶が発生するまでの時間を測定することによって観測されるが、この時間は上記不純物金属を成膜した薄膜ではいずれの場合も短縮され、結晶核導入の結晶化温度低温化に対する効果が確認された。しかも予想外のことであるのだが、核生成後の結晶粒の成長を加熱時間を変化させて調べたところ、ある種の金属を成膜後、その上に成膜した非晶質珪素薄膜の結晶化においては、核生成後の結晶成長の速度までが飛躍的に増大することが観測された。このメカニズムについては後ほど詳しく述べることにする。

【００１４】

いずれにしろ、上記２つの効果により、ある種の金属を微量に成膜した上に非晶質珪素からなる薄膜を成膜、その後加熱結晶化した場合には、従来考えられなかったような、５８０℃以下の温度で４　時間程度の時間で十分な結晶性が得られることが判明した。この様な効果を有する不純物金属の中で、最も効果が顕著であり、我々が選択した材料がニッケルである。

【００１５】

ニッケルがどの程度の効果を有するのか一例を挙げると、なんら処理を行なわない、即ちニッケルの微量な薄膜を成膜していない基板上（コーニング７０５９）にプラズマＣＶＤ法で形成された非晶質珪素からなる薄膜を窒素雰囲気中での加熱によって、結晶化する場合、その加熱温度として６００℃とした場合、加熱時間として１０時間以上の時間を必要としたが、ニッケルの微量な薄膜を成膜した基板上の非晶質珪素からなる薄膜を用いた場合には、４時間程度の加熱において同様な結晶化状態を得るこができた。尚この際の結晶化の判断はラマン分光スペクトルを利用した。このことだけからも、ニッケルの効果が非常に大きいことが判るであろう。

【００１６】

上記説明から判る様に、ニッケルの微量な薄膜を成膜した上から、非晶質珪素からなる薄膜を成膜した場合、結晶化温度の低温化及び結晶化に要する時間の短縮が可能である。そこで、このプロセスをＴＦＴの製造に用いることを前提に、さらに詳細な説明を加えていくことにする。尚、後ほど詳述するが、ニッケルの薄膜は基板上のみならず非晶質珪素上に成膜しても同様に低温化の効果を有すること、及びイオン注入等でも同様であったことから、今後本明細書ではこれら一連の処理を「ニッケル微量添加」と呼ぶことにする。

【００１７】

まずニッケル微量添加の方法について説明する。ニッケルの微量添加は、基板上に微量なニッケル薄膜を成膜し、その後非晶質珪素を成膜する方法でも、先に非晶質珪素を成膜し、その上から微量なニッケル薄膜を成膜する方法でも、両者同様に低温化の効果が有り、

その成膜方法はスパッタ法でも、蒸着法でもあるいはプラズマ処理でも可能で、成膜方法は問わないことが判明している。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、電極として触媒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触媒元素の添加を行なう方法である。

ただし、基板上に微量なニッケル薄膜を成膜する場合、７０５９ガラス基板の上から直接微量なニッケル薄膜を成膜するよりは、同基板上に酸化珪素の薄膜を成膜し、その上に微量なニッケル薄膜を成膜した場合の方が効果がより顕著である。この理由として考えられることとして、珪素とニッケルが直接接触していることが今回の低温結晶化には重要であり、７０５９ガラスの場合には珪素以外の成分がこの両者の接触あるいは反応を阻害するのではないかということが挙げられる。

【００１８】

また、微量添加の方法としては、非晶質珪素の上または下に接して薄膜を形成する以外に、イオン注入によってニッケルを添加してもほぼ同様の効果が確認されている。

ニッケルの量については、1×10^{15} ａｔｏｍｓ／ｃｍ^3 以上の量の添加において低温化が確認されているが、1×10^{21} ａｔｏｍｓ／ｃｍ^3 以上の添加量においては、ラマン分光スペクトルのピークの形状が珪素単体の物とは明らかに異なることから、実際に使用可能であるのは1×10^{15} ａｔｏｍｓ／ｃｍ^3 ～5×10^{19} ａｔｏｍｓ／ｃｍ^3 の範囲であると思われる。また、半導体物性として、ＴＦＴの活性層に使用することを考えると、この量を1×10^{15} ａｔｏｍｓ／ｃｍ^3 ～1×10^{19} ａｔｏｍｓ／ｃｍ^3 に抑えることが必要である。

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。

【００１９】

即ち、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触媒元素という）は、非晶質珪素を結晶化させる際には必要であるが、結晶化した珪素中には極力含まれないようにすることが望ましい。この目的を達成するには、触媒元素として結晶性珪素中で不活性な傾向が強いものを選ぶと同時に、結晶化に必要な触媒元素の量を極力少なくし、最低限の量で結晶化を行なう必要がある。この量については、活性層中のニッケル濃度が1×10^{19} ａｔｏｍｓ ｃｍ$^{-3}$ 以下でないとデバイス特性に悪影響が生じることが判明している。そしてそのためには、上記触媒元素の添加量を精密に制御して導入する必要がある。

【００２０】

また、ニッケルを触媒元素とした場合、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）プラズマ処理によってニッケルを非晶質珪素膜上に導入した場合、熱処理を行なう以前に既に、ニッケルは非晶質珪素膜中のかなりの深さの部分まで侵入している。

（２）結晶の初期核発生は、ニッケルを導入した表面から発生している。

（３）蒸着法でニッケルを非晶質珪素膜上に成膜した場合であっても、プラズマ処理を行なった場合と同様に結晶化が起こる。

【００２１】

上記事項から、プラズマ処理によって導入されたニッケルが全て効果的に機能していないということが結論される。即ち、多量のニッケルが導入されても十分に機能していないニッケルが存在していると考えられる。このことから、ニッケルと珪素が接している点（面）が低温結晶化の際に機能していると考えられる。そして、可能な限りニッケルは微細に原子状に分散していることが必要であることが結論される。即ち、「必要なのは非晶質珪素膜の表面近傍に低温結晶化が可能な範囲内で可能な限り低濃度のニッケルが原子状で分散して導入されればよい」ということが結論される。

【００２２】

非晶質珪素膜の表面近傍のみに極微量のニッケルを導入する方法、言い換えるならば、非晶質珪素膜の表面近傍のみに結晶化を助長する触媒元素を極微量導入する方法としては、蒸着法を挙げることができるが、蒸着法は制御性が悪く、触媒元素の導入量を厳密に制御することが困難であるという問題がある。

【００２３】

また、触媒元素の導入量は極力少ないことが必要とされるが、この場合、結晶性が不良となる問題が生じ、適切な量の触媒元素の制御が重要である。これらを解決する手段として、溶液を用いた触媒元素の添加方法を本発明人らが発明したが、これについては本明細書中では詳細は割愛する。この方法を用いることにより、1×10^{16} ａｔｏｍｓ ｃｍ$^{-3}$～1×10^{19} ａｔｏｍｓ ｃｍ$^{-3}$の範囲内で触媒元素の濃度を制御可能であることが判明している。また、ニッケル以外にも同様の効果が得られる触媒元素として、Ｐｄ、Ｐｔ、Ｃｕ、Ａｇ、Ａｕ、Ｉｎ、Ｓｎ、Ｐｂ、Ａｓ、Ｓｂ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可能であることが発明者らの研究により判明している。

【００２４】

続いて、ニッケル微量添加を行った場合の結晶成長及び結晶形態の特色について述べ、そこから推測される結晶化機構について説明を加える。

【００２５】

上述の通り、ニッケルを添加しない場合には、基板界面等の結晶核からランダムに核が発生し、その核からの結晶成長も同様にランダムで、作製方法によっては（１１０）或いは（１１１）に比較的配向した結晶が得られることが報告されており、当然ながら薄膜全体に渡ってほぼ均一な結晶成長が観測される。

【００２６】

まずこの機構を確認すべく、ＤＳＣ（示差走査熱量計）による解析を行った。プラズマＣＶＤで基板上に成膜した非晶質珪素薄膜を、基板についたまま試料容器に充填し、一定速度で昇温していった。すると、およそ７００℃前後で明確な発熱ピークが観察され、結晶化が観測された。この温度は、昇温速度を変えると当然シフトするが、例えば１０℃／ｍｉｎの速度で行った場合には７００．９℃から結晶化が開始した。次に昇温速度を３種類変えたものを測定し、それらから小沢法によって初期核生成後の結晶成長の活性化エネルギーを求めた。すると、およそ３．０４ｅＶという値が得られた。また、反応速度式を理論曲線とのフィッティングから求めたところ、無秩序核生成とその成長モデルによって、最も良く説明されることが判明し、基板界面等の結晶核からランダムに核が発生し、その核からの結晶成長というモデルの妥当性が確認された。

【００２７】

前述と全く同様の測定を、ニッケルを微量添加したものについても行ってみた。すると、１０℃／ｍｉｎの速度で昇温を行った場合には６１９．９℃から結晶化が開始し、それら一連の測定から求めた結晶成長の活性化エネルギーはおよそ１．８７ｅＶであって、結晶成長が容易となっていることが数値的にも明らかとなった。また、理論曲線とのフィッティングから求めた反応速度式は、一次元的界面律速のモデルに近く、結晶成長に一定方向の方向性を有することが示唆された。

【００２８】

上記熱分析によって得られたデータを下記表５に示す。

【００２９】

この表５に示す活性化エネルギーは、試料を加熱していく段階で、試料から放出される熱量を計測し、その結果から小沢法と呼ばれる解析手段によって算出したものである。

【００３０】

【表５】

結晶化率	活性化エネルギー（ｅＶ）	
	ニッケル添加	ニッケル無添加
１０％	２．０４	２．６９
３０％	１．８７	２．９０
５０％	１．８２	３．０６
７０％	１．８１	３．２１
９０％	１．８３	３．３４
平均	１．８７	３．０４

【００３１】
上記表５における活性化エネルギーは、結晶化のし易さを示すパラメータであり、その値が大きい程結晶化はしにくく、またその値が小さい程結晶化がし易いことを示す。表５を見ると、ニッケル添加の試料は、結晶化が進むにつれて活性化エネルギーが低下することが見てとれる。即ち、結晶化が進んでいくにつれて、結晶化がより行ない易くなることが示されている。一方、ニッケル無添加の従来の方法による結晶性珪素膜の場合は、結晶化が進行するにつれて、活性化エネルギーが高くなることが示されている。これは、結晶化が進行するにつれて、より結晶化しにくくなることを示している。また、活性化エネルギーの平均値を比較すると、ニッケル添加によって結晶化させた珪素膜の値はニッケル無添加の結晶性珪素膜の場合の約６２％であり、このことからもニッケル添加の非晶質珪素膜の結晶化のし易さが示唆される。

【００３２】
次に、今回のニッケル微量添加したものの結晶形態について、８００Åの非晶質珪素を出発膜として用いた場合のＴＥＭ（透過型電子顕微鏡）で観察した結果を示す。ＴＥＭ観察の結果から判明した特徴的な現象として、ニッケルを添加した領域と、その近傍の部分で結晶成長が異なるということが挙げられる。即ち、ニッケルを添加した領域について、断面から観察すると、モアレあるいは格子像とみられる縞が基板にほぼ垂直に観測され、このことは添加したニッケルあるいはその珪素との化合物が結晶核となり、ニッケルを添加していないものと同様に基板にほぼ垂直に結晶が成長することを示すものと考えられる。また、ニッケルを添加した周辺の領域においては、基板に平行な方向に針状あるいは柱状に結晶成長している様子が観察された。

【００３３】
これらの現象を更に詳細に説明する上で結晶学の基礎ではあるが以下の様な記号を用いて説明をすることにする。まず｛ｈｋｌ｝とは、（ｈｋｌ）面に等価な面の全てを含んだものを示す記号である。また同様に〈ｈｋｌ〉とは、〔ｈｋｌ〕軸に等価な軸を全て含んだものを示す記号である。

【００３４】
ニッケルを添加した領域の近傍の結晶形態の観察結果を示す。まず、ニッケルを直接微量添加していない領域が結晶化すること自体が予想外であったのであるが、ニッケル微量添加部分、その近傍の横方向の結晶成長部分（以後横成長部分と略）、更に遠方の非晶質部分（　かなり離れた部分では低温結晶化は行われず、非晶質部分が残る）　について、ニッケルの濃度をＳＩＭＳ（　二次イオン質量分析法）　により調べた所、図１７に示すよ

うに横成長部分はニッケル微量添加部分から少ない濃度が検出され、非晶質部分は更に約１桁少ない量が観測された。すなわち、ニッケルはかなり広範囲に渡って拡散しており、ニッケルを添加した領域の近傍の領域の結晶化もまたニッケル微量添加の効果であると考えられる。

【００３５】

まず、８００Åの非晶質珪素を用い、ニッケルを添加した領域の近傍の表面ＴＥＭ像を図１３に示す。図より明らかなように、特徴的な、幅の揃った針状または柱状の結晶が基板に概略平行方向に観測される。またその結晶の先端部分には、他の結晶部分とはコントラストの異なる層があることが観測され、その後の高分解能ＴＥＭ及びＴＥＭ－ＥＤＸの結果から、この部分が$NiSi_2$であって、結晶の成長方向に対して垂直に$NiSi_2$層が存在している（これは膜厚によって変わるのであるが、このことについては後ほど詳述する）ことが判明している。この基板に概略平行な横成長は、ニッケルを微量添加した領域から、大きいものでは数百μｍも成長することが観測され、時間の増加及び温度が高くなるに比例して成長量も増大することも判った。例として、５５０℃、４時間においては約２０μｍ程度の成長が観測された。次いで、上記針状あるいは柱状に結晶成長した領域３点についてのＴＥＤパターン（電子線回折像）を図１４に示す。このＴＥＤパターンは、基板に垂直な方向からとったものである。このパターンは、珪素膜の結晶構造を示すものである。このパターンを見ると、非常にパターンがシンプルであり、単結晶或いは多くても双晶のようなものが見られる程度で、結晶方位は非常に揃っていることがわかる。このパターンより上記８００Åの非晶質珪素膜を出発膜として用い、横成長させた結晶はその軸方向が〈１１１〉方向であることがわかる。この関係を、図１６に示す。

【００３６】

以上の実験事実に基づき、発明者らは以下のような機構により結晶化が進行すると考えている。

【００３７】

まず縦成長について考えると、結晶化の初期段階において核発生が起こるが、この際の活性化エネルギーがニッケルの微量添加により低減される。このことはニッケルを添加することにより、より低温から結晶化が発生していることから自明であって、この理由としてはニッケルの異物としての効果以外にも、非晶質珪素が結晶化するよりも低温で生成するニッケルと珪素からなる金属間化合物の内の一つ（$NiSi_2$）が、結晶シリコンと格子定数が近いために結晶核として作用していると考えられる。また、この核発生はニッケルの添加した領域全面についてほぼ同時に発生するため、結果として結晶成長は面のまま成長するような機構となり、この場合反応速度式は一次元的界面律速過程となり、基板に概略垂直方向に結晶成長した結晶が得られる。しかしながら、膜厚に制限されること、及び応力等の影響で、完全に揃った結晶軸を有するとまではいかない。

【００３８】

しかしながら、基板に水平方向は、垂直方向と比較して均質であるため、柱状あるいは針状の結晶がニッケル添加部分を核として横方向に揃って成長し、その成長面の方向は〈１１１〉となり、例えば８００Åの非晶質珪素膜を用いた場合には結晶成長方向も同様に〈１１１〉となる。勿論この場合も反応速度式は一次元界面律速型となることが予想される。結晶成長の活性化エネルギーは、前述の通りニッケルを添加することにより低減されているため、この横方向の成長速度は非常に速いことが期待され、事実そうなっている。

【００３９】

次に、上記ニッケル微量添加部分とその近傍の横成長部分についての電気特性を説明する。ニッケル微量添加部分の電気特性は、導電率に関してはほぼニッケルを添加していない膜、即ち６００℃程度で数十時間結晶化を行ったものと同程度の値であり、また導電率の温度依存性から活性化エネルギーを求めたところ、ニッケルの添加量を前述の様に10^{17}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^3～10^{18}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}程度とした場合には、ニッケルの準位に起因すると思われる様な挙動は観測されなかった。即ち、この実験事実からは、上記の濃度であればＴＦＴの活性層等として使用が可能であることが考察される。

【００４０】
それに対し、横成長部分は、導電率がニッケル微量添加部分と比較して１桁以上高く、結晶性を有する珪素半導体としてはかなり高い値を有していた。このことは、電流のパス方向が結晶の横成長方向と合致したため、電極間で電子が通過する間に存在する粒界が少ないあるいは殆ど無かったことによるものと考えられ、透過電子線顕微鏡写真の結果と矛盾無く一致する。即ち、キャリアの移動が針状または柱状に成長した結晶の粒界に沿ったものとなるので、キャリアは移動しやすい状態が実現されている、と考えることができる。
【００４１】
また、上記図１３に示す針状あるいは柱状に結晶成長した先端部を拡大した珪素の結晶構造を示す写真であるＴＥＭ写真を図１５に示す。図１５には、その端部に黒い部分が現れており、この部分は前述の通り$NiSi_2$であることが判明している。即ち、基板に平行に針状あるいは柱状に結晶成長する結晶の先端部にはニッケルが集中的に存在しており、その中間領域においては、ニッケル濃度が低いことが理解される。
【００４２】
そこで、本明細書で開示する発明の効果の一つとしては、上記結晶粒界に概略沿った方向と半導体装置（例えばＴＦＴ）内のキャリアが移動する方向を概略一致せしめることにより、キャリアの移動度を向上させることが挙げられる。また、基板と平行な方向に結晶成長した領域の先端部を避けて、その中間領域、即ち、横方向に結晶成長した結晶性珪素膜の成長端部とニッケルが添加された領域の中間の領域を利用することにより、キャリアの移動し易い結晶性珪素膜を利用すると同時に、ニッケルの濃度の低い領域を利用する構成を挙げることができる。
【００４３】
この結晶粒界に沿った方向は、針状または柱状に結晶成長した成長方向であり、しかもこの成長方向は、８００Åの膜厚においては（正確には、これ以上の膜厚においては同様であることが判明しているが）〈１１１〉の軸方向に結晶性を有する方向であり、さらにまたこの方向は、前述のように他の方向（例えば結晶成長に垂直な方向）に対して選択的に高い導電率を有する方向である。また現実問題として、結晶成長方向とキャリアの流れる方向とが完全に一致することは困難であり、また結晶も完全に全面に渡って、一様な方向に揃って成長するわけではない。そこで実際問題としては、結晶成長の方向は平均的な方向として定められる。またその方向とキャリアの流れる方向とは±２０°程度の範囲であれば一致しているとみなすこととし、８００Åの非晶質珪素膜を用いた場合には完全にこの範囲に入っていることが判明している。
【００４４】
次に、粒径及び配向性の制御方法について説明する。触媒元素を導入して結晶化を施した試料について、Ｘ線回折を行ったが、その際にパラメータとして以下の内容について検討した。
【００４５】
・触媒元素を非晶質珪素薄膜の表面に導入した場合と、下地との界面に導入した場合の比較
・触媒を添加した領域（縦成長と本明細書中では表記する）と、その周辺の横成長領域の比較
・非晶質珪素膜の膜厚を変化させたときの依存性
・触媒濃度を変化させた時の依存性
・横成長プロセスを使用した場合で、該横成長領域が上下とも酸化珪素ではさまれた構造とするか、上面が酸化珪素が無い構造とするかの比較
【００４６】
そして、上記のパラメータを変化させたときに、得られた傾向を定量的に評価するため下記数１に示すように（１１１）配向比率を定義することにし、（１１１）配向性が高いという目安を上記（１１１）配向比率が０．６７以上（完全にランダムな粉末においては上記定義に従うと（１１１）配向比率が０．３３となり、この比率の倍以上の比率があれば

（１１１）配向と呼んでも問題がないと考えた為である）とすることにした。

【００４７】

【数１】

$$（１１１）配向存在比＝１（一定）$$

$$（２２０）配向存在比＝\frac{試料の（２２０）の（１１１）に対する相対強度}{粉末の（２２０）の（１１１）に対する相対強度}$$

$$（３１１）配向存在比＝\frac{試料の（３１１）の（１１１）に対する相対強度}{粉末の（３１１）の（１１１）に対する相対強度}$$

$$（１１１）配向比率＝\frac{（１１１）配向存在比}{（１１１）配向存在比＋（２２０）配向存在比＋（３１１）配向存在比}$$

【００４８】

そしてこの（１１１）配向比率を基に評価した結果、下記表１、表２、表３、表４及び図１の様な傾向が観察された。

【００４９】

【表１】

触媒添加場所	配向性	粒径
シリコン表面	比較的ランダム	均一
下地界面	強く（１１１）	均一

【００５０】

【表２】

成長方法	配向性	粒径
縦成長	比較的ランダム	均一
横成長	強く（１１１）	均一

【００５１】
【表３】

薄い← 膜厚 →厚い
大← （１１１）配向性 →小

【００５２】
【表４】

上面酸化膜の有無	配向性
酸化膜有り	概略（１１１）
酸化膜無し	膜厚により変化

【００５３】
尚、作製方法は表中に示されたパラメータ以外は全て同一であり、触媒元素としてニッケルを用い、添加方法は溶液からのニッケル添加方法（以後液相法と省略）を用い、特に横成長と示されていないものに関してはシリコン表面に塗布した場合の縦成長を用いた。ただし、横成長プロセスにおいて、上面の酸化珪素膜の有無を比較する実験においては、上面に酸化珪素がない横成長プロセスを実現するためにＯＣＤ等のＳＯＧ用の溶液中にニッケルを添加したものを用い、他の横成長プロセスとは逆に直接添加領域（縦成長領域）のみにＯＣＤを残し、横成長すべき領域上には酸化珪素が無い構造とした。また、固相成長（図中ではＳＰＣとも表記する）を５５０℃８時間、その後のレーザー結晶化（補助的に行うことにより、結晶性を飛躍的に高めることが可能である）を３００ｍＪ／ｃｍ^2　とした。
【００５４】
表１は、表中に示されている通り、触媒添加場所を変化させた場合の結果であり、添加場

所が異なるだけで配向性が全く異なるという特異的な傾向が観測された。粒径においては、添加場所の依存性は殆ど観測されず、任意の場所について粒径分布を測定したところ、分布の幅は触媒元素を添加しなかった場合の半分程度であり、均一な粒径が得られていることが判明した。

【００５５】

表２は、結晶成長方法を変えた場合の結果であり、全面にニッケルを導入した場合（縦成長）と、アモルファスシリコンの上に酸化珪素を成膜し（カバー酸化珪素）、該酸化珪素をパターニングして触媒元素を添加する窓を開け、そこからの横成長をさせた部分との比較である。その結果、縦成長部分は比較的ランダムであり、上面に酸化珪素膜の有る横成長部分は、膜厚にもよるが（膜厚依存性については後述）ほぼ完全に（１１１）配向性を有していた。

【００５６】

表３は膜厚依存性についてであるが、膜厚は３００Åから５０００Åについて実験を行ったところ、横成長部分については膜厚が薄いほど（１１１）配向性が強くでるという傾向がはっきりと確認された。この内、４００Åから８００Åについては図９に示されるようにほぼ誤差範囲内で直線性が見出された。尚、縦成長部分に関しては、元々がランダムであるため明確な傾向は観測されなかった。表４は横成長プロセスにおいて、上面の酸化珪素膜の有無を比較する実験の結果であるが、上面に酸化珪素がない横成長プロセスの試料は膜厚によりその配向性が変化するが何れも（１１１）配向性以外の配向を示すのに対し、上面の酸化珪素が有る場合の横成長プロセスで得られる結晶性珪素の配向性は（１１１）配向性が強く、特に図９からも強く示唆されるように、８００Å以下ではかなり強い（１１１）配向であることは前述の通りである。そしてこのことから、膜厚を８００Å以下とすることによって、（１１１）配向を強くできることが結論される。

【００５７】

図１は、縦成長を用い、ニッケルの添加量を変化させた場合の依存性をプロットしたものであるが、横軸はニッケルの酢酸塩あるいは硝酸塩を用いて液相添加を行った際のドーズ量を、左側の縦軸が（１１１）配向比率を、また右側の縦軸がレーザー結晶化前のシリコン膜の内、固相成長によって結晶化している面積の比率を示したものである。この図より、（１１１）配向比率を、触媒元素の濃度によってランダムから（１１１）配向性まで自由に変化させることが可能であることが理解される。また、これらはレーザー結晶化前に固相成長で成長した割合の変化と完全に一致していることが判り、そのことは濃度変化の代わりに加熱温度及び加熱時間を変えてレーザー結晶化前に固相成長で成長した割合を変えても同様の傾向が見られることにより確認された。

【００５８】

次に、図には示していないが、粒径について示すと、光学顕微鏡から観測された粒径（必ずしもこの中が単結晶であるかは現在までのところ判明していない。）はドーズ量を増やすに連れて、３３μｍから２０μｍまで減少していくことが確認された。

【００５９】

では、上記の実験結果はどの様な機構によるかであるが、配向性についてはシリコン―酸化珪素界面の影響を、固相成長の際にどの程度受けたかで全てを解釈することが可能である。この様な観点から上記の現象を解釈すると以下の様になる。

【００６０】

表１の結果については、下地界面に触媒元素を導入した場合には、核発生する際にすでに下地の影響を受けており、この時点で（１１１）配向性になる可能性が高い。それに比して、表面で核発生する場合には下地の影響を受けずに、ランダムな核発生をすることができる。そして結晶成長の間中、その履歴をもっていると考えられるのである。

【００６１】

表２の結果については、縦成長部分は上述と同様の機構であり、横成長に関しては、成長点が下地及びカバーの酸化珪素と接触しながら成長する為、これらの影響を大きく受けやすいと考えられる。

【００６２】
表３の膜厚依存性については、膜厚が厚くなれば、系全体の自由エネルギーに対する下地酸化珪素との界面のエネルギーの比率が相対的に低下し、（１１１）に配向させる力が弱まる為と考えられる。
【００６３】
表４の２つの横成長（上面に酸化珪素膜が有るものと無いもの）の結果については、上面が酸化珪素で覆われたものは、結果として上下を酸化珪素で囲まれていることとなり、その界面を安定化させるべく（１１１）配向性となるものと考えられる。それに対し、上面に酸化珪素の無い横成長プロセスはこの界面の寄与が半分になるためそれだけ拘束力が弱まり（１１１）以外の配向性を示すものと考えられる。ところで前述の様に、上面に酸化珪素の無い横成長プロセスにおいては、膜厚と配向性の間に明確な相関があった。例えば５００Åの非晶質珪素を用いた場合には（２００）あるいは（３１１）の配向性が強く観察された。これについては、結晶学的な解析、及び図１８に示す様な写真より、図１９の様な機構で結晶成長が起こっていると考えることができる。即ち、結晶の成長面５０１あるいは５０６は（１１１）面であり、これは常に一定であるが、この面が基板に対してどの様な角度を有しているかはその膜厚によりほぼ一義的に決定するというものである。その結果膜厚が変化すれば、例えば８００Åの膜厚においては、見掛け上の結晶成長方向５０４と結晶成長面５０１はほぼ垂直であり、その結果配向性（配向性と言った場合一般的には基板に垂直方向の配向性を言う）としては〈１１１〉軸に垂直な方向が観測されることになる。しかし膜厚５００Åにおいては、結晶成長面５０６と見掛け上の結晶成長方向５０５とは垂直ではなく、その為配向性も変化する。即ち、上面に酸化珪素が無い横成長プロセスにおいては、膜厚を変化させることにより配向性制御が可能である。
図１の結果は、上述の縦成長がランダムな理由に付加して、レーザー結晶化が（１１１）配向であることを認めることによって容易に説明される。その機構を簡単に示したものが図２である。図中のＡは触媒元素のドーズ量が少なく、レーザー結晶化前に固相成長で結晶化しているランダムな部分が少なく、それよりもレーザー結晶化した（１１１）配向性の部分が多い例であり、図中のＢは、殆どが固相成長したもので、レーザー結晶化した（１１１）配向の部分が殆どない例である。これを裏付ける実験として、レーザー結晶化の際のエネルギー密度及び照射時間を変化させた実験を行なってみた。すると、エネルギー密度及び照射時間を増大させるに連れ、（１１１）配向比率が高くなることが判明した。この結果は、レーザーにより結晶化する割合を高めることが（１１１）配向比率を高めることに直結していることを示すものと考えられる。
【００６４】
次に粒径については、前述の現象を説明するためには、触媒元素を用いた場合にはその添加場所等によらず、触媒元素のドーズ量により核発生密度が一義的に決定し、その結果結晶成長できる大きさが決まってきてしまうと考えると説明可能である。
【００６５】
よってこれらをまとめると、低温結晶化及び配向性の制御方法は以下の様になる。
【００６６】
まず前提としてニッケルに代表される触媒元素を表面から液相法で添加する方法を用い、結晶化には固相成長とレーザー結晶化を併用することにする。この様に触媒元素を微量に添加することにより結晶化温度の低温化及び要する時間の飛躍的な短縮が可能となる。
【００６７】
・（１１１）配向性が高い膜を得たい場合
横成長プロセスを用いるか、レーザー結晶化前の結晶化比率を小さくする。この方法を用いることにより、（１１１）配向比率を０．６７～１の間で任意に制御することが可能である。この結晶化比率を下げる方法としては、触媒元素のドーズ量を小さくする、あるいは固相成長条件を変える方法のいずれかを選択すればよい。
【００６８】
・ランダムな膜を得たい場合

縦成長プロセスを用いて、レーザー結晶化前の結晶化比率を大きくする。この結晶化比率を高める方法としては、触媒元素のドーズ量を多くする、あるいは固相成長条件を変える方法のいずれかを選択すればよい。

【００６９】

・上記の中間の配向性を有する膜を得たい場合

縦成長プロセスを用い、レーザー結晶化前の結晶化比率を適当にする。このプロセスを用いることにより、（１１１）配向比率を０．３３～１の間で任意に制御することが可能である。この結晶化比率を適当な値にする方法としては、触媒元素のドーズ量を変える、あるいは固相成長条件を変える方法のいずれかを選択すればよい。

【００７０】

・その他の配向性の膜を得たい場合

上面に酸化珪素の無い横成長プロセスを用い、膜厚を変化させることにより配向性を制御する。この際には、膜厚としては８００Åから３００Å程度の間で変化させることが制御性から言って望ましい。それ以上厚い場合には、膜厚よりも柱状結晶の幅が小さくなり、ランダムな傾向に成りやすく、また３００Å以下では結晶成長が困難であった。

【００７１】

次に、結晶の粒径を変える手段としては以下の様にすれば良い。

・粒径を大きくする場合、添加する触媒元素の濃度を下げる。

【００７２】

・粒径を小さくする場合、添加する触媒元素の濃度を上げる。

【００７３】

尚、上記の触媒元素の添加量を制御するのと同時に、固相成長の温度及び時間を制御することは有効である。しかしながら最大どの程度まで粒径を大きくできるかは前記触媒元素の添加量によって一義的に決定される。

【００７４】

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Ｐｔ、Ｃｕ、Ａｇ、Ａｕ、Ｉｎ、Ｓｎ、Ｐｄ、Ｐ、Ａｓ、Ｓｂを利用することができる。これらの元素は珪素に対して侵入型の元素であり、珪素膜中に拡散していき、結晶化を助長する作用を有する。

【００７５】

また、触媒元素の導入方法は、水溶液やアルコール等の溶液を用いた液相法に限定されるものではなく、触媒元素を含んだ物質を広く用いることができる。例えば、触媒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。

【００７６】

では最後に、上述の各種特性を踏まえた上でＴＦＴに応用する方法について説明する。ここでＴＦＴの応用分野としてはＴＦＴを画素の駆動に用いるアクティブマトリックス型液晶表示装置を想定するものとする。

前述の様に、最近の大画面のアクティブマトリックス型液晶表示装置においては、ガラス基板の縮みを抑えることが重要であるが、本発明のニッケル微量添加プロセスを用いることにより、ガラスの歪み点に比較して十分に低い温度で結晶化が可能であり、特に好適である。本発明を用いれば、従来非晶質珪素を用いていた部分を、ニッケルを微量添加し、５００～５５０℃程度で４時間程度結晶化させることにより、結晶性を有するシリコンに置き換えることが容易に可能である。勿論、デザインルール等をそれ相応に変更する必要はあるが、装置、プロセス共従来の物で十分に対応可能であり、そのメリットは大きいものと考えられる。本明細書中においては、絶縁ゲイト型を有する薄膜トランジスタ（ＴＦＴ）の例を主に示すが、本明細書で開示する発明は、薄膜半導体を用いた素子に広く利用することができる。例えば、薄膜ダイオードや薄膜バイポーラトランジスタ、さらには薄膜半導体を用いた光電変換装置に利用することができる。

【００７７】

【実施例】

〔実施例１〕
本実施例は、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、横成長を行わせ、（１１１）配向性の高いシリコン膜を作製する例である。
【００７８】
図３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１１（コーニング７０５９、１０ｃｍ角）上の非晶質珪素膜１２（プラズマＣＶＤの５００Åの膜）上にマスクとなる酸化珪素膜２１（カバー酸化珪素）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。
【００７９】
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。この酸化珪素膜は、濡れ性を改善し、後に導入されるニッケルを含有した溶液が均一に塗布する目的で形成される。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３（Ａ））
【００８０】
この状態において、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１５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１４を形成させる。さらにこの状態で、１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０～１００ｒｐｍの回転をさせながら行なってもよい。（図３（Ｂ））
【００８１】
そして５５０度（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。今回の条件では横成長量として３０μｍ程度が得られた。そしてその後、カバー酸化珪素をバッファーフッ酸を用いて剥離し、３００ｍＪ／ｃｍ^2　のパワー密度でＫｒＦエキシマレーザ（２４８ｎｍ）によるレーザー結晶化を行った。
【００８２】
この様にして得られたシリコン膜をＸ線回折を行ってみたところ、（１１１）配向比率が０．９１７と、（１１１）配向性が非常に高い膜が得られた。その結果を図４に示す。
【００８３】
〔実施例２〕
本実施例は、実施例１と全く同一のプロセスを用い、非晶質珪素膜の膜厚のみを４００Åと８００Åの２種類で試した例である。
【００８４】
結果としては、Ｘ線回折から求めた（１１１）配向比率については、４００Åの試料は約１．０とほぼ完全に（１１１）配向の膜であり、８００Åの試料は０．７２０と５００Åに比較して若干（１１１）配向性が弱くなっていることが判明した。
【００８５】
〔実施例３〕
本実施例では、結晶化を助長する触媒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、さらにレーザー光の照射により結晶性を高める例である。この構成は前述の記載においては縦成長にあたり、比較的ランダムな配向性を有する膜を得ることができる。
【００８６】
図５を用いて、触媒元素（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１１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。

【００８７】

まず、非晶質珪素膜１２をプラズマＣＶＤ法やＬＰＣＶＤ法によって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５００Åの厚さに成膜する。（図５（Ａ））

【００８８】

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。

【００８９】

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。

【００９０】

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。

【００９１】

つぎに、ニッケルの酢酸塩水溶液を作る。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、水膜１４を形成する。またこの状態を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５（Ｃ）、（Ｄ））

【００９２】

酢酸溶液中におけるニッケルの濃度は、１ｐｐｍ以上であれば実用になるが、所望の配向性と鑑みて、今回は２５ｐｐｍとした。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触媒元素を導入することができる。

【００９３】

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。尚、本実施例においては塗布回数は１回とした。

【００９４】

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。

【００９５】

そして、加熱炉において、窒素雰囲気中において５５０度、８時間の加熱処理を行う。この結果、基板１１上に形成された一部結晶性を有する珪素薄膜１２を得ることができる。この段階での結晶化比率を、コンピュータを用いた画像解析から求めたところ、９８．８４％であった。

【００９６】

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。

【００９７】

本実施例においては、非晶質珪素膜上に触媒元素を導入する方法を示したが、非晶質珪素膜下に触媒元素を導入する方法を採用してもよい。しかしながらその場合には、前述の通り（１１１）配向性が非常に高くなってしまうことに注意する必要がある。

【００９８】

加熱処理により一部結晶性を有する珪素膜１２を得たら、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、本実施例では３００ｍＪ／ｃｍ^2　で１ショット照射し、珪素膜１２を完全に結晶化せしめる。この工程は、赤外光の照射によってもよい。

【００９９】

この様にして得られた結晶性を有する珪素膜を、Ｘ線回折を行って配向性を評価した。その結果を図６に示す。（１１１）（２２０）（３１１）のピークがはっきりと観測され、これについて（１１１）配向比率を計算すると０．４０５となりランダムな膜が希望通り得られていることが判明した。

【０１００】

〔実施例４〕

本実施例は、実施例３において、触媒元素であるニッケル塩の濃度を１ｐｐｍとしたものである。その他の処理は全て実施例３と同様である。この様な構成とすることにより、１つの結晶粒径を大きくすることが可能である。また、本実施例に関しては、固相成長条件を４時間のものと１６時間の物の２つの条件で実験を行った。

熱処理後の薄膜を顕微鏡観察した結果、この様に濃度を下げ、固相成長の時間を４時間とした試料は、実施例３の試料よりも非晶質珪素の部分が多く、また結晶性珪素からなる結晶核の数も低下していた。次にレーザー結晶化後の試料をセコエッチ後ＳＥＭにより観察してみた。その結果、今回の様に溶液濃度を低下することにより、一つの結晶粒の大きさを、実施例２の場合と比較して大きくすることが可能であることが判明した。

【０１０１】

更に、レーザー結晶化後の試料をＸ線回折を行ってみたところ、固相成長が４時間の物は（１１１）配向比率が０．７３０と、（１１１）配向性の膜が得られた。また１６時間固相成長を行った膜は、同配向比率が０．４程度に低下しており、ランダムな膜となっていた。

〔実施例５〕

本実施例は、本明細書で開示する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。

【０１０２】

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１１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。

【０１０３】

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。

【０１０４】

そして２５ｐｐｍのニッケルを含有した酢酸塩溶液を塗布し、１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、８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）

【０１０５】

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。さらにＫｒＦエキシマレーザー光を２００～３００ｍＪ／ｃｍ^2　、本実施例では３００ｍＪ／ｃｍ^2　で照射することにより、珪素膜の結晶性を助長させる。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、更に結晶化を高める。

【０１０６】

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の酸化珪素膜１０５を形成する。この酸化珪素膜はゲイト絶縁膜として機能する。（図７（Ａ））

【０１０７】

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。

【０１０８】

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の結晶化を助長させてもよい。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。

【０１０９】

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７（Ｂ））

【０１１０】

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）を注入する。ドーピングガスとしてはフォスフィン（PH_3　）を用いる。ドーズ量は、１～４×１０^{15} ｃｍ$^{-2}$とする。

【０１１１】

さらに、図７（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／□となる。

【０１１２】

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。ここ

で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の照射を用いてもよい。

【０１１３】

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７（Ｄ））

【０１１４】

そして、層間絶縁物１１０をエッチングして、図７（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。

【０１１５】

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。

【０１１６】

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、3×10^{18} cm^{-3} 程度あるいはそれ以下の、1×10^{16} atoms cm^{-3} ～3×10^{18} atoms cm^{-3} であると考えられる。

【０１１７】

本実施例で作製されたＴＦＴは、移動度がＮチャネルで７５cm^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±５％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、配向性がランダムであるため、デバイスの動作特性に異方性がないためであると考えられる。レーザー光のみを利用した場合には、Ｎチャネル型で１００cm^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。

【０１１８】

〔実施例６〕

本実施例は、実施例５のニッケル濃度を１ｐｐｍとし、結晶粒径を大きくする構成である。それ以外の構成は実施例５と全く同一である。

【０１１９】

結果としては、移動度がＮチャネルで１５０cm^2／Ｖｓ以上のものが得られた。これは結晶粒径が大きくなった効果であると考えられる。しかしながら、移動度のバラツキが±３０％程度存在し、均一性はそれほど高くなかった。この理由は明らかではないが、（１１１）配向性をある程度有しているため、デバイスに異方性が生じてしまった可能性があると推測される。

【０１２０】

〔実施例７〕

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。また、非晶質珪素膜の膜厚を４００Åとすることによって、ほぼ完全に（１１１）配向性の膜を得ることが可能である。

【０１２１】

図８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３００～１５００Å、本実施例では４００Å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。

【０１２２】

そして実施例２に示した方法により結晶化を助長する触媒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１で示したものと同一である。この工程は、実施例５または実施例６に示した方法によるものであってもよい。

【０１２３】

この後、窒素雰囲気下で５００～６２０℃、例えば５５０℃、８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。（図８（Ａ））

【０１２４】

上記加熱処理による結晶化工程の後にさらにレーザー光の照射により珪素膜２０３の結晶性を助長させる。この工程は、実施例１と全く同一であるが、酸化珪素膜２０５を除去せずにレーザー結晶化を施すために、実施例１よりも更に高エネルギー、本実施例中では３５０ｍＪ／ｃｍ^2　で結晶化を行った。

【０１２５】

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８（Ａ）で２０６で示された領域は、ニッケルが直接導入された領域であり、ニッケルが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。

【０１２６】

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８（Ｂ））

【０１２７】

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８（Ｃ））

【０１２８】

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８（Ｄ））
【０１２９】
次に、イオンドーピング法（プラズマドーピング法でもよい）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}～8×10^{15}ｃｍ$^{-2}$、例えば、4×10^{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。
【０１３０】
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８（Ｅ））
【０１３１】
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。
【０１３２】
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８（Ｆ））
【０１３３】
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。具体的には移動度がＮチャネルで２５０ｃｍ^2　／Ｖｓ以上のものが得られた。これは結晶の配向性が非常に高くなったため、粒界におけるポテンシャル障壁が低下したことに起因していると予想される。
【０１３４】
〔実施例８〕
本実施例は、実施例７の横成長の方法をＯＣＤを用いた方法に変更したものである。即ち、５００Åの真性（Ｉ型）の非晶質珪素膜２０３の後に連続的に成膜した厚さ５００～２０００Å、例えば１０００Åの酸化珪素膜２０５を省略し、その代わりにニッケルを含有させたＳＯＧ膜、ここでは東京応化製のＯＣＤ　Ｔｙｐｅ－２　のノンド―プの材料　Ｓｉ－５９０００－ＳＧを用い、この中にニッケル化合物を含有させた物を成膜した。成膜に先立っては、表面をオゾンにさらして非常に薄い酸化膜を形成し、その後にＯＣＤを成膜した。
その後８０℃及び１５０℃のプリベ―クを行い、続いて２５０℃のキュアを行った。このキュアの温度が高すぎるとこの工程において既にニッケルが非晶質珪素中に拡散してしまうため注意が必要である。また、オゾンによって生成した非常に薄い酸化膜はこのキュア工程における拡散のバリヤーとして作用し、これが無い場合には２５０℃でも充分にニッケルが拡散してしまうので注意が必要である。
次に、所定のパターニングを行う。このパターニングは実施例７のマスクを用いて、レジ

ストでポジネガ反転させたものを用いた。パターニング後のエッチングは、ＯＣＤのエッチングレートが非常に早い為、ウェットよりもドレイプロセスが望ましい。
以下の工程は実施例７とほぼ同様であるため省略する。得られたＴＦＴの特性は実施例７の物と殆ど同様であった。
得られたＴＦＴのゲ―ト部分を剥離し、その下の活性層部分の配向性を電子線回折から調べたところ、ほぼ（２００）配向となっていることが観測された。
【０１３５】
〔実施例９〕
本実施例は、ガラス基板上に形成された結晶性珪素膜を用いたＰチャネル型ＴＦＴ（ＰＴＦＴという）とＮチャネル型ＴＦＴ（ＮＴＦＴという）とを相補型に組み合わせた回路を形成する例である。本実施例の構成は、アクティブ型の液晶表示装置の画素電極のスイッチング素子や周辺ドライバー回路、さらにはイメージセンサや集積回路に利用することができる。
図１０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）３０１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３０２を形成する。つぎにメタルマスクまたは酸化珪素膜等によって形成されたマスク３０３を設ける。このマスク３０３は、３００の領域でスリット状に下地膜３０２を露呈させる。即ち、図１０（Ａ）の状態を上面から見ると、スリット状に下地膜３０２は露呈しており、他ぼ部分はマスクされている状態となっている。
【０１３６】
上記マスク３０３を設けた後、スパッタリング法によって、厚さ５～２００Å、例えば２０Åの珪化ニッケル膜（化学式$NiSi_x$　、０．４≦ｘ≦２．５、例えば、ｘ＝２．０）を３００の領域に選択的に成膜する。
【０１３７】
つぎに、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３０４を成膜する。そして、これを水素還元雰囲気下（好ましくは、水素の分圧が０．１～１気圧），５５０℃、または不活性雰囲気化（大気圧），５５０℃、で４時間アニールして結晶化させる。この際、珪化ニッケル膜が選択的に成膜された３００の領域においては、基板３０１に対して垂直方向に非晶質珪素膜３０４の結晶化が起こる。そして、領域３００以外の領域では、矢印３０５で示すように、領域３００から横方向（基板と平行な方向）に結晶成長が行われる。
【０１３８】
上記工程の結果、非晶質珪素膜３０４を結晶化させて、結晶性珪素膜を得ることができる。その後、スパッタリング法によって厚さ１０００Åの酸化珪素膜３０６をゲイト絶縁膜として成膜する。スパッタリングには、ターゲットとして酸化珪素を用い、スパッタリング時の基板温度は２００～４００℃、例えば３５０℃、スパッタリング雰囲気は酸素とアルゴンで、アルゴン／酸素＝０～０．５、例えば０．１以下とする。そして、素子間分離を行ない、ＴＦＴの活性層領域を確定する。この際、チャネル形成領域となる部分に３０５で示す結晶成長の先端部が存在しないようにすることは重要である。こうすることで、ソース／ドレイン間を移動するキャリアがチャネル形成領域において、ニッケル元素の影響を受けないようにすることができる。
【０１３９】
引き続いて、スパッタリング法によって、厚さ６０００～８０００Å、例えば６０００Åのアルミニウム（０．１～２％のシリコンを含む）を成膜する。
【０１４０】
そして、アルミニウム膜をパターニングして、ゲイト電極３０７、３０９を形成する。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３０８、３１０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った。得られた酸化物層３０８、３１０の厚さは２０００Åであった。なお、この酸化物３０８と３１０とは、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。

【０１４１】

次に、イオンド注入によって、活性層領域（ソース／ドレイン、チャネルを構成する）に一導電型を付与する不純物を添加する。このドーピング工程において、ゲイト電極３０７とその周囲の酸化層３０８、ゲイト電極３０９とその周囲の酸化層３１０をマスクとして不純物（燐およびホウ素）を注入する。ドーピングガスとして、フォスフィン（PH_3）およびジボラン（B_2H_6）を用い、前者の場合は、加速電圧を６０～９０ｋＶ、例えば８０ｋＶ、後者の場合は、４０～８０ｋＶ、例えば６５ｋＶとする。ドース量は１×１０^{15}～８×１０^{15}ｃｍ$^{-2}$、例えば、燐を２×１０^{15}ｃｍ$^{-2}$、ホウ素を５×１０^{15}とする。ドーピングに際しては、一方の領域をフォトレジストで覆うことによって、それぞれの元素を選択的にドーピングする。この結果、Ｎ型の不純物領域３１４と３１６、Ｐ型の不純物領域３１１と３１３が形成され、ＰチャネルＴＦＴ（ＰＴＦＴ）の領域とＮチャネルＴＦＴ（ＮＴＦＴ）との領域を形成することができる。

【０１４２】

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は有用である。このレーザアニール工程において、先に結晶化された領域にはニッケルが拡散しているので、このレーザー光の照射によって、再結晶化が容易に進行し、Ｐ型を付与する不純物がドープされた不純物領域３１１と３１３、さらにはＮを付与する不純物がドープされた不純物領域３１４と３１６は、容易に活性化させることができる。

【０１４３】

この工程は、赤外線（例えば１．２μｍ）によるランプアニールによる方法でもよい。赤外線は珪素へは吸収されやすく、１０００度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。

【０１４４】

続いて、厚さ６０００Åの酸化珪素膜３１８を層間絶縁物としてプラズマＣＶＤ法によって形成し、これ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３１７、３２０、３１９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を相補型に構成した半導体回路を完成した。（図１０（Ｄ））

【０１４５】

上記に示す回路は、ＰＴＦＴとＮＴＦＴとを相補型に設けたＣＭＯＳ構造であるが、上記工程において、２つのＴＦＴを同時に作り、中央で切断することにより、独立したＴＦＴを２つ同時に作製することも可能である。

【０１４６】

図１１に、図１０（Ｄ）を上面から見た概要を示す。図１１における符号は図１０の符号に対応する。図１１に示すように結晶化の方向は矢印で示す方向であり、ソース／ドレイン領域の方向（ソース領域とドレイン領域を結んだ線方向）に結晶成長が行われている。この構成のＴＦＴの動作時において、キャリアはソース／ドレイン間を針状あるいは柱状に成長した結晶に沿って移動する。即ちキャリアは針状あるいは柱状の結晶の結晶粒界に沿って移動する。従って、キャリアが移動する際に受ける抵抗を低減することができ、高移動度を有するＴＦＴを得ることができる。

【０１４７】

本実施例においては、Ｎｉを導入する方法として、非晶質珪素膜３０４下の下地膜３０２

上に選択的にＮｉを薄膜（極めて薄いので、膜として観察することは困難である）として形成し、この部分から結晶成長を行わす方法を採用したが、非晶質珪素膜３０４を形成後に、選択的に珪化ニッケル膜を成膜する方法でもよい。即ち、結晶成長は非晶質珪素膜の上面から行ってもよいし、下面から行ってもよい。また、予め非晶質珪素膜を成膜し、さらにイオンドーピング法を用いて、ニッケルイオンをこの非晶質珪素膜３０４中に選択的に注入する方法を採用してもよい。この場合は、ニッケル元素の濃度を制御することができるという特徴を有する。また非晶質珪素膜に対するニッケルの導入手段は、プラズマ処理やＣＶＤ法による方法でもよい。

【０１４８】

〔実施例１０〕

本実施例は、アクティブ型の液晶表示装置において、Ｎチャネル型ＴＦＴをスイッチング素子として各画素に設けた例である。以下においては、一つの画素について説明するが、他に多数（一般には数十万）の画素が同様な構造で形成される。また、Ｎチャネル型ではなくＰチャネル型でもよいことはいうまでもない。また、液晶表示装置の画素部分に設けるのではなく、周辺回路部分にも利用できる。また、イメージセンサや他の装置に利用することができる。即ち薄膜トランジタと利用するのであれば、特にその用途が限定されるものではない。

【０１４９】

本実施例の作製工程の概略を図１２に示す。本実施例において、基板４０１としてはコーニング７０５９ガラス基板（厚さ１．１ｍｍ、３００×４００ｍｍ）を使用した。まず、下地膜４０２（酸化珪素）をスパッタリング法で２０００Åの厚さに形成する。この後選択的にニッケルを導入するために、メタルマスクや酸化珪素膜、またはフォトレジスト等により、マスク４０３を形成する。そして、スパッタリング法により珪化ニッケル膜を成膜する。この珪化ニッケル膜は、スパッタリング法によって、厚さ５～２００Å、例えば２０Åの厚さに形成する。この珪化ニッケル膜は、化学式$NiSi_x$、０．４≦ｘ≦２．５、例えば、ｘ＝２．０で示される。このようにして、選択的に領域４０４に珪化ニッケル膜が形成される。

【０１５０】

この後、ＬＰＣＶＤ法もしくはプラズマＣＶＤ法で非晶質珪素膜４０５を１０００Åの厚さに形成し、４００℃で１時間脱水素化を行った後、加熱アニールによって結晶化を行う。このアニール工程は、水素還元雰囲気下（好ましくは、水素の分圧が０．１～１気圧）、５５０℃で４時間行った。またこの加熱アニール工程を窒素等の不活性雰囲気中で行ってもよい。

【０１５１】

このアニール工程において、非晶質珪素膜４０５下の一部の領域には、珪化ニッケル膜が形成されているので、この部分から結晶化が起こる。この結晶化の際、図１２（Ｂ）の矢印で示すように、珪化ニッケルが成膜されている部分４０４では、基板４０１に垂直方向にシリコンの結晶成長が進行する。また、同様に矢印で示されるように、珪化ニッケルが成膜されいていない領域（領域４０４以外の領域）においては、基板に対し、平行な方向に結晶成長が行われる。

【０１５２】

こうして、結晶性珪素よりなる半導体膜４０５を得ることができる。次に、上記半導体膜４０５をパターニングして島状の半導体領域（ＴＦＴの活性層）を形成する。この際、矢印の如く結晶成長した結晶の先端部が活性層、特にチャネル形成領域に存在しないようにすることが重要である。具体的には、図１２（Ｂ）の矢印の先端部が結晶成長に終点（端部）である場合、ニッケルが導入された４０４の部分とこの矢印の終点（図面左端）の部分の結晶性珪素膜４０５をエッチングで除去し、結晶性珪素膜４０５の基板に平行な方向に結晶成長した中間部分を活性層として利用することが有用である。これは、ニッケルが結晶成長先端部に集中している事実を踏まえ、この先端部に集中したニッケルがＴＦＴの特性に悪影響を及ぼすことを防ぐためである。

【０１５３】
さらにテトラ・エトキシ・シラン（ＴＥＯＳ）を原料として、酸素雰囲気中のプラズマＣＶＤ法によって、酸化珪素のゲイト絶縁膜（厚さ７０～１２０ｎｍ、典型的には１００ｎｍ）４０６を形成する。基板温度はガラスの縮みやソリを防止するために４００℃以下、好ましくは２００～３５０℃とする。
【０１５４】
次に、公知のシリコンを主成分とした膜をＣＶＤ法で形成し、パターニングを行うことによって、ゲイト電極４０７を形成する。その後、Ｎ型の不純物として、リンをイオン注入法で注入し、自己整合的にソース領域４０８、チャネル形成領域４０９、ドレイン領域４１０を形成する。そして、ＫｒＦレーザー光を照射することによって、イオン注入のために結晶性の劣化した珪素膜の結晶性を改善させる。このときにはレーザー光のエネルギー密度は２５０～３００ｍＪ／ｃｍ^2　とする。このレーザー照射によって、このＴＦＴのソース／ドレインのシート抵抗は３００～８００Ω／ｃｍ^2　となる。このアニール工程を、赤外線のランプアニールによって行うのは有用である。
【０１５５】
その後、酸化珪素によって層間絶縁物４１１を形成し、さらに、画素電極４１２をＩＴＯによって形成する。そして、コンタクトホールを形成して、ＴＦＴのソース／ドレイン領域にクロム／アルミニウム多層膜で電極４１３、４１４を形成し、このうち一方の電極４１４はＩＴＯ４１２にも接続するようにする。最後に、水素中で２００～３００℃で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を完成する。この工程は、同時に他の多数の画素領域においても同時に行われる。
【０１５６】
本実施例で作製したＴＦＴは、ソース領域、チャネル形成領域、ドレイン領域を構成する活性層として、キャリアの流れる方向に結晶成長させた結晶性珪素膜を用いているので、結晶粒界をキャリアが横切ることがなく、即ちキャリアが針状あるいは柱状の結晶の結晶粒界に沿って移動することになるから、キャリアの移動度の高いＴＦＴを得ることができた。本実施例で作製したＴＦＴはＮチャネル型であり、その移動度は、９０～１３０（ｃｍ^2　／Ｖｓ）であった。従来の６００℃、４８時間の熱アニールによる結晶化によって得られた結晶シリコン膜を用いたＮチャネル型ＴＦＴに移動が、８０～１００（ｃｍ^2　／Ｖｓ）であったことと比較すると、これはこれは大きな特性の向上である。
【０１５７】
また上記の工程と同様な作製方法によって、Ｐチャネル型ＴＦＴを作製し、その移動度を測定すると、５０～８０（ｃｍ^2　／Ｖｓ）であった。これも従来の６００℃、４８時間の熱アニールによる結晶化によって得られた結晶性珪素膜を用いたＰチャネル型ＴＦＴに移動が、３０～６０（ｃｍ^2　／Ｖｓ）であったことに比較すると大きな特性の向上である。
【０１５８】
〔実施例１１〕
本実施例は、実施例１０に示すＴＦＴにおいて、結晶の成長方向に大して垂直な方向にソース／ドレインを設けた例である。即ち、移動する方向が結晶成長方向とは垂直になっており、針状あるいは柱状の結晶の結晶粒界を横切るようにしてキャリアが移動する構成とした例である。このような構成とすると、ソース／ドレイン間の抵抗を高くすることができる。これは、針状あるいは柱状に結晶成長した結晶の結晶粒界を横切るようにキャリアが移動しなければならないためである。本実施例の構成を実現するには、実施例１０に示す構成において、単にＴＦＴをどのような向きで設けるかを設定すればよい。
【０１５９】
〔実施例１２〕
本実施例は、実施例１０に示す構成において、ＴＦＴを設ける向き（ここではソース／ドレイン領域を結ぶ線で定義する。即ち、キャリアの流れる向きでＴＦＴの方向を決めることとする）を結晶性珪素膜の基板表面に対する結晶成長方向と任意の角度で設定すること

により、ＴＦＴの特性を選択することを要旨とする。

【０１６０】

前述のように、結晶の成長方向にキャリアを移動させる場合、キャリアは結晶粒界に沿って移動するので、その移動度を向上させることができる。一方、結晶の成長方向に対して垂直な方向にキャリアを移動させる場合には、キャリアが多数の粒界を横切らなければならないので、キャリアの移動度は低下する。

【０１６１】

そこで、この２つの状態の間で、即ち結晶成長方向とキャリアの移動する方向との角度を０～９０°の範囲において設定することにより、キャリアの移動度を制御することができる。また別な見方をするならば、上記結晶成長方向とキャリアの移動する方向との角度を設定することにより、ソース／ドレイン領域間の抵抗を制御できることになる。勿論この構成は、図１１に示す構成にも利用することができる。この場合、図１１に示すスリット状のニッケル微量添加領域３００が０～９０°の範囲で回転し、矢印３０５で示す結晶の成長方向と、ソース／ドレイン領域を結ぶ線との角度が０～９０°範囲で選択されることになる。そして、この角度が、０°に近い場合は移動度が大きく、ソース／ドレイン間の電気抵抗が小さい構成とすることができる。またこの角度が９０°に近い場合、移動度が小さく、ソース／ドレイン間の抵抗が大きい構成とすることができる。

【０１６２】

【効果】

基板上に設けられ、しかも基板表面に平行な方向に結晶成長した結晶性を有する非単結晶珪素半導体膜をＴＦＴに利用するに際して、ＴＦＴ内を移動するキャリアの流れの方向を結晶成長が行われた方向と合わせることにより、キャリアの移動が針状または柱状に成長した結晶の結晶粒界に沿って（平行に）移動する構成とすることができ、高移動度を有するＴＦＴを得るこができる。

【０１６３】

また、基板に平行な方向に結晶成長した先端部には、結晶化を助長させるための金属元素が集中して存在しているので、この領域をさけてＴＦＴを形成することにより、ＴＦＴの動作の安定性や信頼性を高めることができる。さらに、触媒元素を導入して低温で短時間で結晶化させ、さらにレーザー光または強光を照射し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。

【図面の簡単な説明】

【図１】結晶性珪素膜における配向性の触媒元素濃度依存性を示す。

【図２】結晶化機構を説明するモデル図である。

【図３】実施例の作製工程を示す。

【図４】結晶性珪素膜のＸ線回折の結果を示す。

【図５】実施例の作製工程を示す。

【図６】結晶性珪素膜のＸ線回折の結果を示す。

【図７】実施例の作製工程を示す。

【図８】実施例の作製工程を示す。

【図９】結晶性珪素膜の膜厚と配向性の関係を示す。

【図１０】実施例の作製工程を示す。

【図１１】実施例の概要を示す。

【図１２】実施例の作製工程を示す。

【図１３】珪素膜の結晶構造を示す写真である。

【図１４】珪素膜の結晶構造を示す写真である。

【図１５】珪素膜の結晶構造を示す写真である。

【図１６】珪素膜の結晶方位を示した模式図である。

【図１７】珪素膜中のニッケルの濃度を示す。

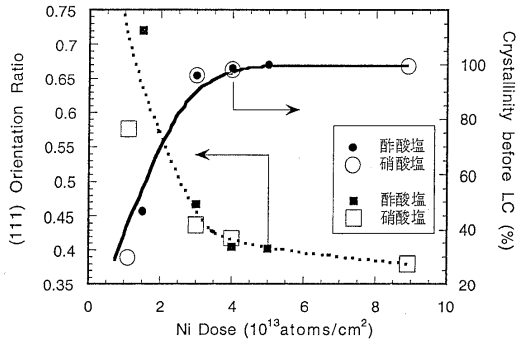
【図１８】珪素薄膜の状態を示す写真である。

【図１９】珪素膜の結晶化機構を示した模式図である。

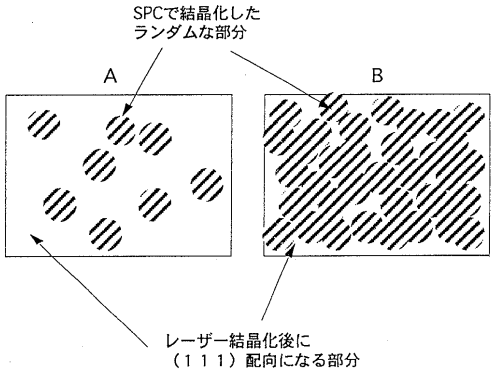
【符号の説明】
１１・・・・ガラス基板
１２・・・・非晶質珪素膜
２０・・・・酸化珪素膜
１４・・・・ニッケルを含有した酢酸溶液膜
１５・・・・ズピナー
２１・・・・マスク用酸化珪素膜
２２・・・・縦成長部分
２３・・・・横成長部分
１３・・・・酸化珪素膜
１０４・・・活性層
１０５・・・酸化珪素膜
１０６・・・ゲイト電極
１０９・・・酸化物層
１０８・・・ソース／ドレイン領域
１０９・・・ドレイン／ソース領域
１１０・・・層間絶縁膜（酸化珪素膜）
１１２・・・電極
１１３・・・電極
１１４・・・チャネル形成領域
２０１・・・ガラス基板
２０２・・・下地膜
２０３・・・珪素膜
２０５・・・マスク用酸化珪素膜
２０６・・・開孔部分
２０７・・・ニッケルを含有した酢酸溶液膜
２０８・・・活性層
２０９・・・酸化珪素膜
２１０・・・ゲイト電極
２１１・・・酸化物
２１２・・・Ｎ型の不純物領域
２１３・・・Ｎ型の不純物領域
２１４・・・酸化珪素膜（層間絶縁物）
２１５・・・層間絶縁物
２１７・・・電極・配線
２１８・・・電極・配線
３０１　ガラス基板
３０２　下地膜（酸化珪素膜）
３０３　マスク
３０４　珪素膜
３０５　結晶化の方向
３０６　ゲイト絶縁膜
３０７　ゲイト電極
３０８　陽極酸化層
３０９　ゲイト電極
３１０　陽極酸化層
３１１　ソース／ドレイン領域
３１２　チャネル形成領域
３１３　ドレイン／ソース領域
３１４　ソース／ドレイン領域

３１５　チャネル形成領域
３１６　ドレイン／ソース領域
３１７　電極
３１８　層間絶縁物
３２０　電極
３１９　電極
４０１　ガラス基板
４０２　下地膜（酸化珪素膜）
４０３　マスク
４０４　ニッケル微量添加領域
４０５　珪素膜
４０６　ゲイト絶縁膜
４０７　ゲイト電極
４０８　ソース／ドレイン領域
４０９　チャネル形成領域
４１０　ドレイン／ソース領域
４１１　層間絶縁物
４１３　電極
４１４　電極
４１２　ＩＴＯ（画素電極）
５０１　結晶成長面
５０２　結晶性珪素
５０３　非晶質珪素
５０４　見掛け上の結晶成長方向
５０５　見掛け上の結晶成長方向
５０６　結晶成長面

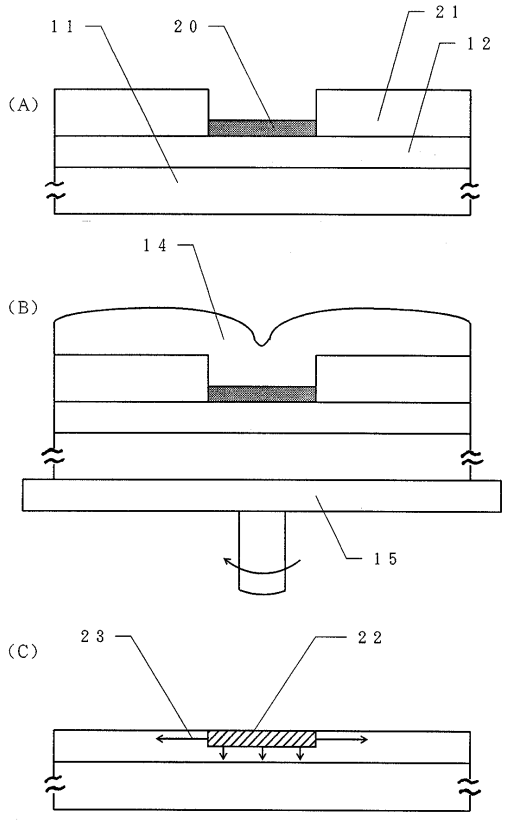
【図１】


(111) Orientation Ratio
Crystallinity before LC (%)
Ni Dose (10^{13}atoms/cm^2)
酢酸塩
硝酸塩
酢酸塩
硝酸塩

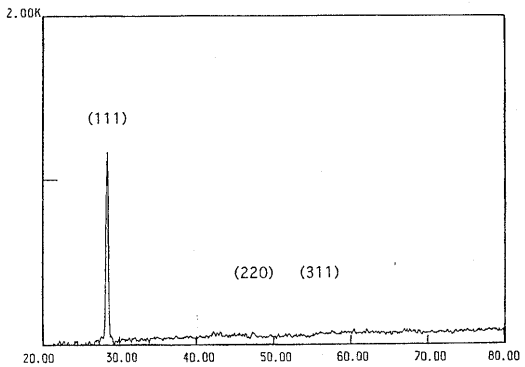
【図２】


SPCで結晶化した
ランダムな部分
A
B
レーザー結晶化後に
（１１１）配向になる部分

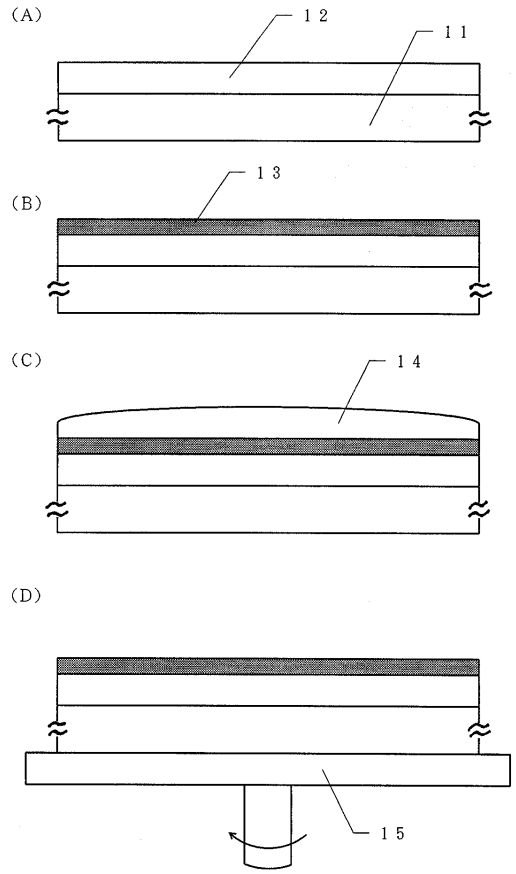
【図３】


11
20
21
12
(A)
14
(B)
15
(C)
23
22

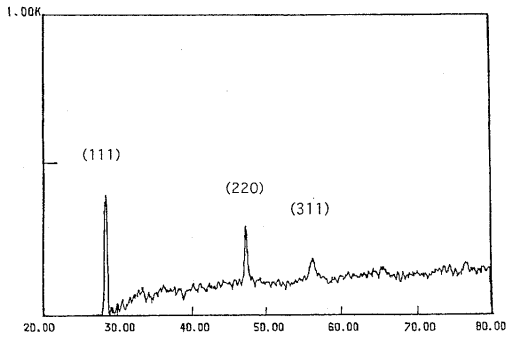
【図４】


2.00K
(111)
(220)
(311)
20.00
30.00
40.00
50.00
60.00
70.00
80.00

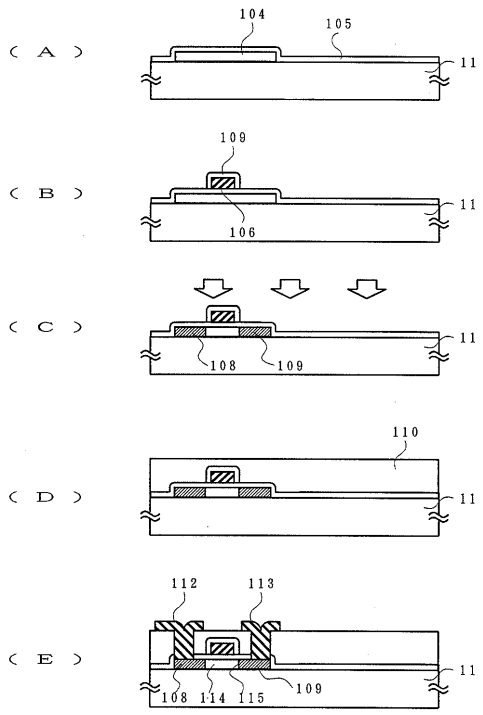
【図５】


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

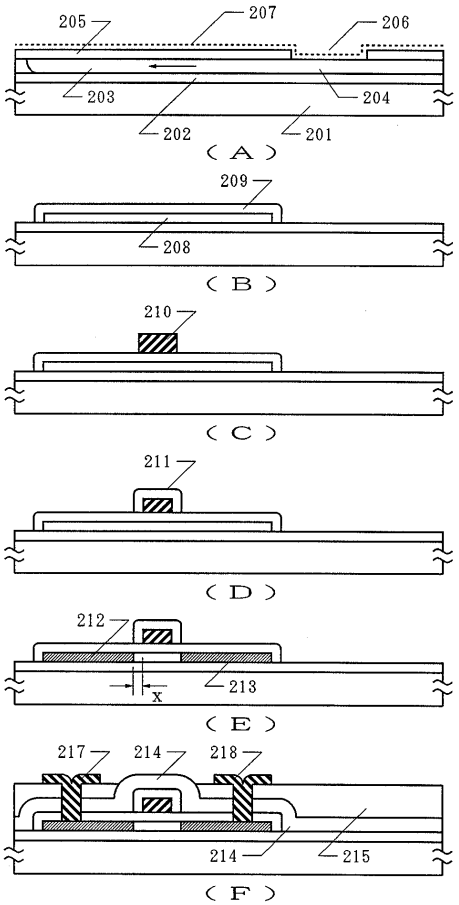
【図６】


1.00K
(111)
(220)
(311)
20.00
30.00
40.00
50.00
60.00
70.00
80.00

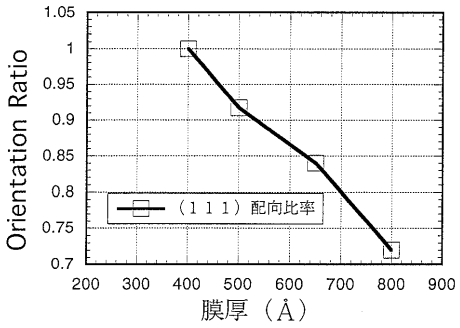
【図７】


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

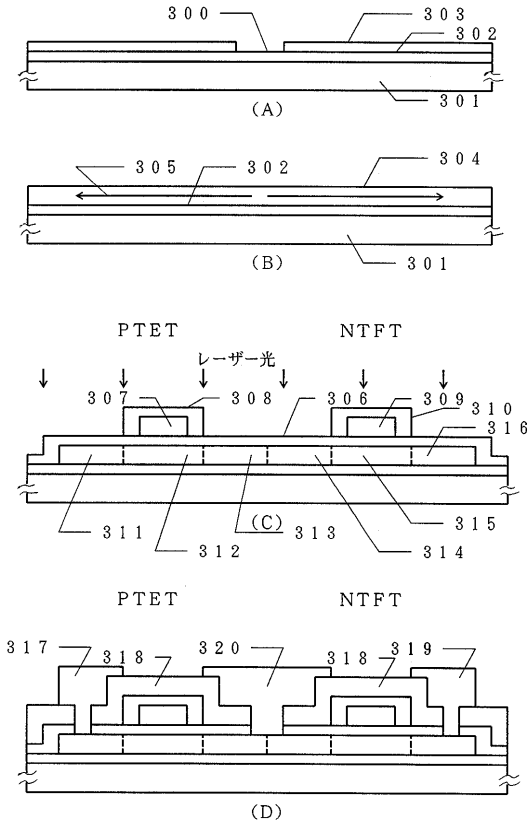
【図８】


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)

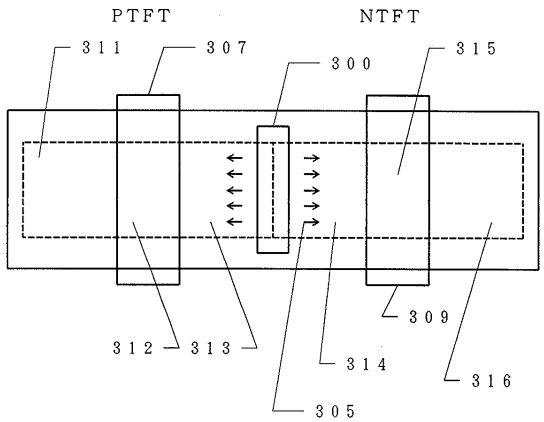
【図９】



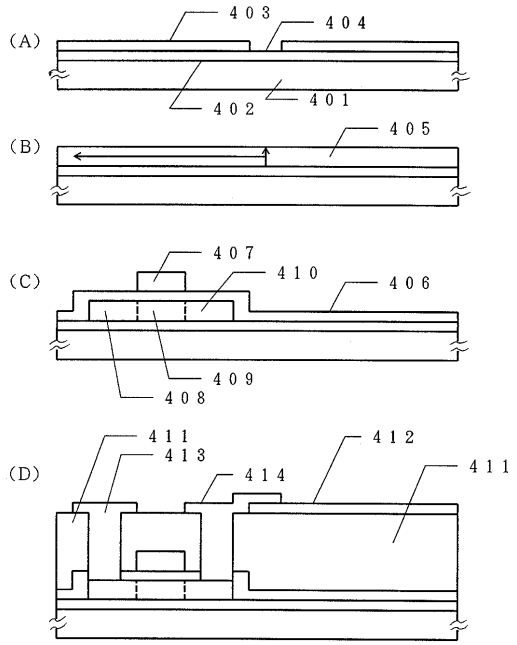
【図１０】



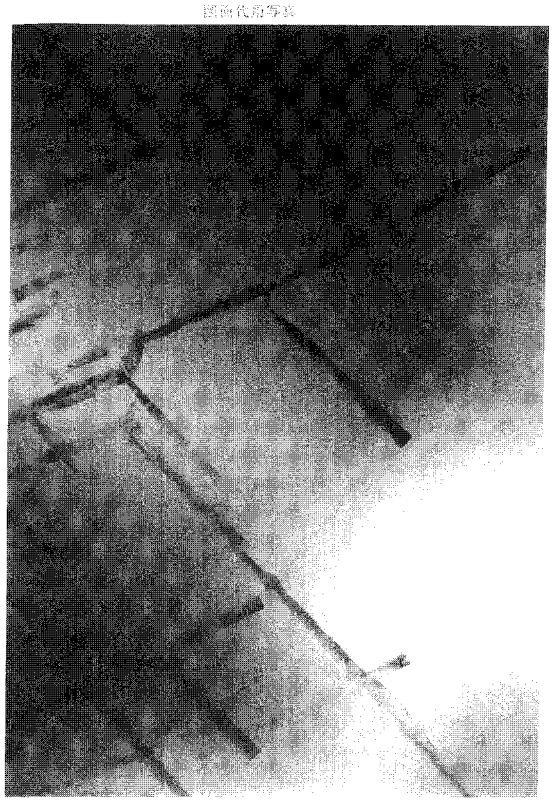
【図１１】



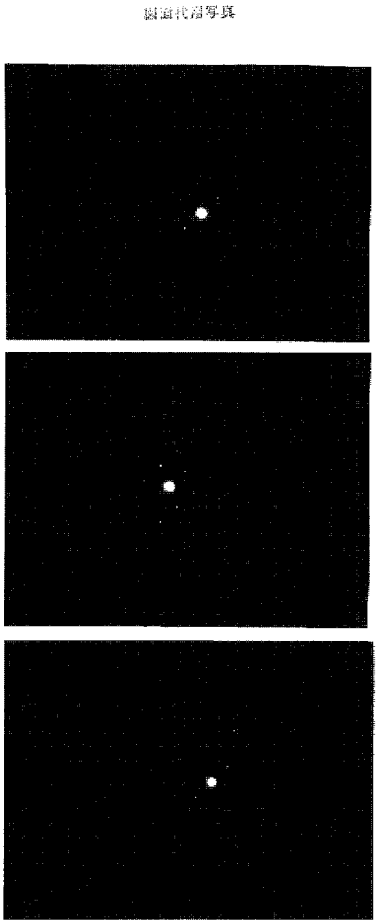
【図１２】



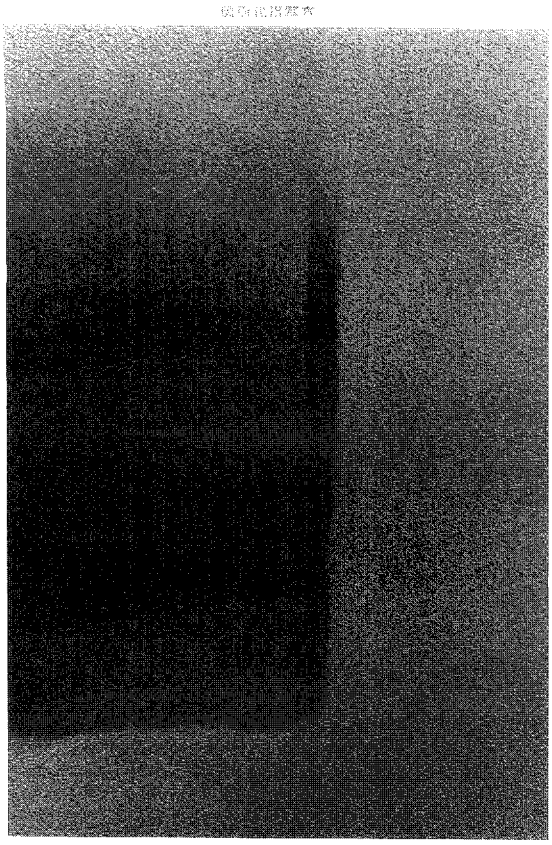
【図１３】



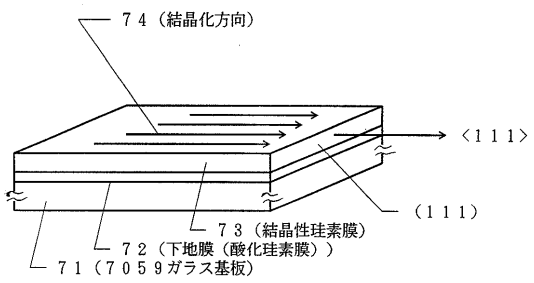
【図１４】



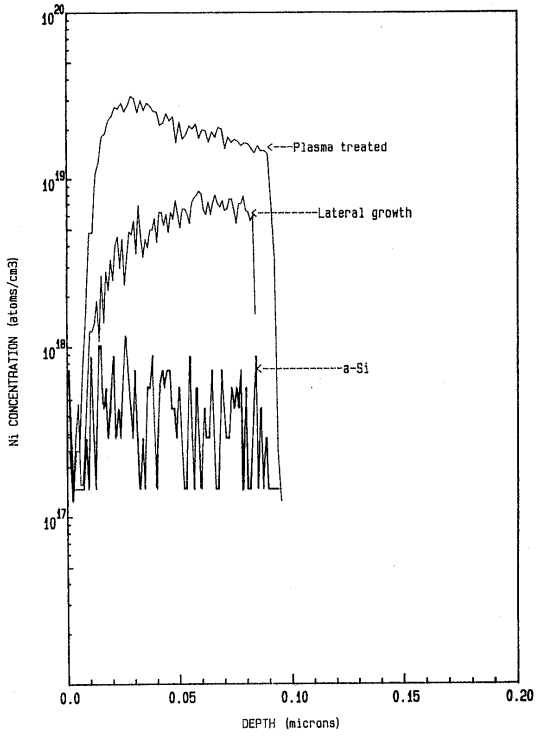
【図１５】



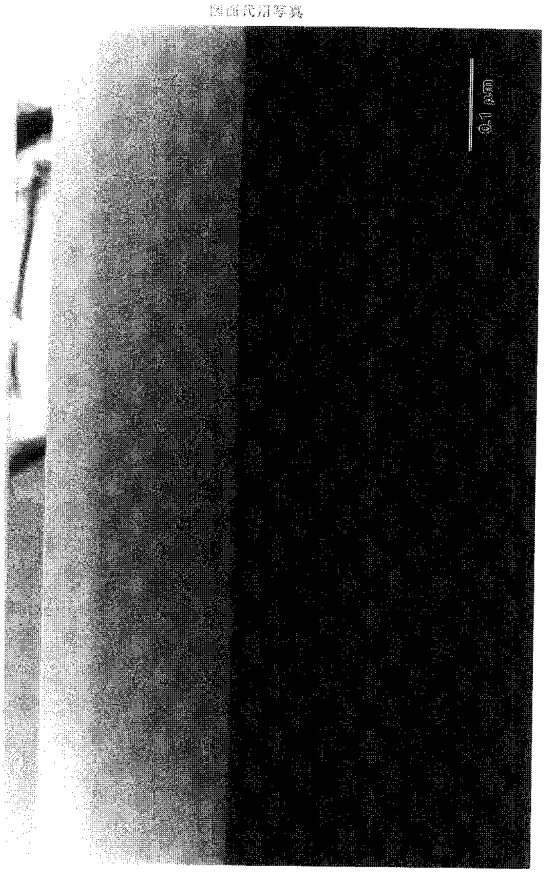
【図１６】



【図１７】

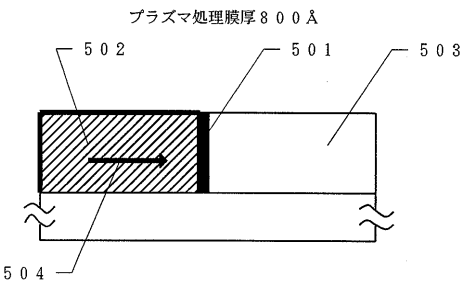


【図１８】

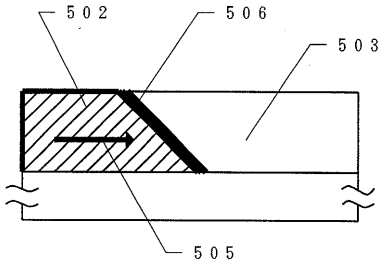


【図１９】

（A）



（B）



フロントページの続き

(72)発明者 竹村 保彦
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 宮崎 園子

(56)参考文献 特開平０３－１８５８７４（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－０２２１２０（ＪＰ，Ａ）
Gang Liu et al., Polycrystalline silicon thin film transistor on Corning 7059 glass substrates using short time, low-, Appl. Phys. Lett., American Institute of Physics, １９９３年 5月１７日, Vol.20 No.20, p.2554-2556
C.Hayzelden et al., Silicide formation and silicide-mediated crystallization of nickel-implanted amorphous silicon thin , J. Appl. Phys., American Institute of Physics, １９９３年 6月１５日, Vol.73 No.12, p.8279-8289

(58)調査した分野(Int.Cl.[7], ＤＢ名)
H01L 21/20
H01L 21/336
H01L 29/786