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

特許第4130237号
(P4130237)

(45)発行日　平成20年8月6日(2008.8.6)　(24)登録日　平成20年5月30日(2008.5.30)

(51)Int.Cl.　F I
H01L 21/336 (2006.01)　H01L 29/78 618A
H01L 29/786 (2006.01)　H01L 29/78 618F
H01L 29/78 627G

請求項の数 9　(全 20 頁)

(21)出願番号　特願平7-31562
(22)出願日　平成7年1月28日(1995.1.28)
(65)公開番号　特開平8-204206
(43)公開日　平成8年8月9日(1996.8.9)
審査請求日　平成14年1月28日(2002.1.28)

(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　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
(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　河口　雅英

最終頁に続く

(54)【発明の名称】結晶性珪素膜の作製方法及び半導体装置の作製方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
酸化珪素膜上に非晶質珪素膜を形成し、
前記非晶質珪素膜上に珪素の結晶化を助長する金属元素を含む溶液を塗布し、
加熱処理を施し前記非晶質珪素膜中に前記金属元素の拡散を行い、当該非晶質珪素膜を結晶性珪素膜とし、
少なくとも前記結晶性珪素膜にレーザー光または強光を照射し、前記酸化珪素膜と前記結晶性珪素膜との界面およびその近傍に前記金属元素と珪素と酸素を主成分とする層を形成し、
前記溶液には界面活性剤が含まれていることを特徴とする結晶性珪素膜の作製方法。
【請求項２】
請求項１において、
前記金属元素を含む溶液を塗布する前に３００℃～５００℃の温度で加熱処理を行い前記非晶質珪素膜中の水素を離脱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３】
請求項１において、
前記酸化珪素膜はガラス基板上に形成されており、
前記加熱処理は４５０℃以上の温度であって、かつ前記ガラス基板の歪点以下の温度で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４】

請求項１乃至請求項３のいずれか一項において、
前記金属元素として、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が用いられることを特徴とする結晶性珪素膜の作製方法。
【請求項５】
酸化珪素膜上に非晶質珪素膜を形成し、
前記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、
加熱処理を施し前記非晶質珪素膜をその上面から下面に向かって結晶成長させ、当該非晶質珪素膜を結晶性珪素膜とするとともに前記酸化珪素膜と前記結晶性珪素膜との界面及びその近傍に前記金属元素のシリサイド層を形成し、
少なくとも前記結晶性珪素膜にレーザー光または強光を照射し、前記金属元素のシリサイド層と前記酸化珪素膜とを反応させて前記シリサイド層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６】
請求項５において、
珪素の結晶化を助長する前記金属元素を接して保持させる前に３００℃～５００℃の温度で加熱処理を行い、非晶質珪素膜中の水素を離脱させることを特徴とする半導体装置の作製方法。
【請求項７】
酸化珪素膜上に非晶質珪素膜を形成し、
前記非晶質珪素膜上に珪素の結晶化を助長する金属元素を含む溶液を塗布し、
加熱処理を施し前記非晶質珪素膜中を均一に結晶成長した結晶性珪素膜とし、
少なくとも前記結晶性珪素膜にレーザー光または強光を照射し、前記酸化珪素膜と前記結晶性珪素膜との界面およびその近傍に前記金属元素と珪素と酸素を主成分とする層を形成し、
前記溶液には界面活性剤が含まれていることを特徴とする半導体装置の作製方法。
【請求項８】
請求項７において、
前記金属元素と珪素と酸素を主成分とする層は、SiM_xO_y（０＜ｘ＜１、０＜ｙ＜２、Ｍは金属元素）で示されることを特徴とする半導体装置の作製方法。
【請求項９】
請求項５乃至請求項８のいずれか一項において、
前記金属元素として、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が用いられ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】
【従来の技術】
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を有する珪素薄膜を形成する技術に関する。
【０００２】
【従来の技術】
ガラス基板上に形成された珪素膜を用いて薄膜トランジスタを構成する技術が知られている。このガラス基板上に形成された薄膜トランジスタは、アクティブマトリクス型の液晶表示装置に利用される。現状における薄膜トランジスタとしては、プラズマＣＶＤ法でガラス基板上に形成された非晶質珪素膜（アモルファスシリコン膜）を用いたものが実用化されている。
【０００３】
しかし非晶質珪素膜では、得られる薄膜トランジスタの特性が低く、さらに高い特性が求められているのが現状である。また非晶質珪素膜を用いた薄膜トランジスタでは、その特

性の低さからＰチャネル型の薄膜トランジスタを作製することができず（Ｎチャネル型に比較して著しくその特性が低く実用にならない）、ＣＭＯＳ回路を構成することが事実上不可能であった。従って、非晶質珪素膜を用いた場合には、薄膜トランジスタでＣＭＯＳ回路を利用した構成を実現することができず、その応用上の大きな制限となっていた。

【０００４】

単結晶ウエハーや石英基板を用いた場合には、１０００℃以上の熱アニールが可能となるので、非晶質珪素膜を熱アニールにより結晶化させて必要とする特性を有する結晶性珪素膜を得ることが可能である。しかし、可視光線を透過しない単結晶ウエハーは液晶表示装置を構成する基板として利用することができない。また石英基板は高価であり、液晶表示装置の大面積化を計る上でコストの面から都合が悪い。

【０００５】

このような状況において必要とれる技術は、ガラス基板上にプラズマＣＶＤ法や減圧熱ＣＶＤ法で非晶質珪素膜を成膜し、さらに何らかの処理を行うことにより結晶性珪素膜を得る技術である。この何らかの処理としては、加熱による方法、レーザー光の照射による方法等が知られている。

【０００６】

加熱による方法としては、６００℃以上の温度で数十時間以上の熱処理を行うことで、非晶質珪素膜を結晶化させる方法が知られている。しかし一般に液晶表示装置の基板として、多用されるコーニング７０５９ガラス基板の歪点は５９３℃であり、６００℃以上の温度雰囲気化に数十時間も曝すことは、ガラス基板の変形や縮が顕著になり、デバイスの作製に大きな影響がでてしまう。例えば、ガラス基板が変形することでマスク合わせが困難になってしまう。特に大面積化を計る場合にこの問題が顕著になる。このこは、他のガラス基板を用いた場合も同様な問題として認められることである。

【０００７】

一方、レーザー光の照射による方法を採用した場合、ガラス基板に熱的なダメージを与えることなく非晶質珪素膜を結晶化させることができるという優位性がある。しかしながら、高出力で大面積のレーザー光を利用することが技術的な点、及びコストの点から困難であり、実用性が低いという問題がある。

【０００８】

このような問題を解決する技術手段として、本出願人の出願による特開平６―２３２０５９号公報に記載された技術がある。この公報に記載された技術は、珪素の結晶化を助長する金属元素（例えばＮｉ）をプラズマ処理によってガラス基板上に成膜された非晶質珪素膜の表面に接して保持させ、さらに５５０℃程度の加熱処理を数時間施すことにより、結晶性珪素膜を得る技術である。

【０００９】

５５０℃、数時間の加熱処理であれば、コーニング７０５９ガラス基板を利用した場合であっても、基板の変形や縮はそれほど問題とならない。従って、結晶性珪素膜を利用した薄膜トランジスタを得る技術としては、極めて有用な方法といえる。この方法は、コーニング７０５９ガラス基板以外のガラス基板を利用する場合でも非常に有用な方法である。しかしながら、特開平６―２３２０５９号公報に記載された技術では、プラズマ処理の条件が微妙であり、その実施に当たり、必要以上の金属元素を珪素膜中に導入してしまうことが問題となる。

【００１０】

例えば、最終的に珪素膜中に残留するＮｉ元素の濃度が1×10^{19}原子cm^{-3}以上となった場合には、珪素膜中におけるＮｉシリサイド成分の影響が目立ってしまい、半導体としての特性が損なわれてしまう。この問題を解決するには、金属元素の導入量を正確に制御する手段が必要とされるが、先にも述べたように特開昭６―２３２０５９号公報に記載された技術では珪素膜中に導入される金属元素の濃度を制御することは困難である。

【００１１】

〔発明に至る過程〕

上記特開平６－２３２０５９号公報に記載された技術の問題点を解決すべき技術を鋭意研究した結果、本発明者らは以下のような方法を採用するに至った。これは、珪素の結晶化を助長する金属元素（例えばＮｉ）を含んだ溶液（例えば酢酸ニッケル塩溶液）を非晶質珪素膜の表面にスピンコート法等によって塗布し、しかる後に加熱処理を施すことにより結晶性珪素膜を得る方法である。

【００１２】

この方法を採用した場合、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残留する金属元素の濃度を容易に制御することができる。この方法を実施する場合の１例を以下に示す。

【００１３】

まず図２（Ａ）に示すように、基板１０１として、コーニング７０５９ガラス基板またはコーニング１７３７ガラス基板を用意する。そして、その表面にスパッタ法によって下地膜１０２として酸化珪素膜を３０００Åの厚さに成膜する。次に非晶質珪素膜１０３をプラズマＣＶＤ法または減圧熱ＣＶＤ法で５００Åの厚さに成膜する。

【００１４】

さらに酸化性雰囲気中においてＵＶ光を照射し、極薄い酸化膜２０１を形成する。この酸化膜２０１は、後に塗布される溶液の濡れ性を向上させるためのものである。この酸化膜２０１の厚さは数十Å（おそらく５０Å以下）程度であると考えられる。

【００１５】

そして図２（Ｂ）に示すようにスピナー１００の上に基板を配置し、酢酸ニッケル塩溶液を塗布し水膜２０２を形成する。この後スピンドライを行い、非晶質珪素膜１０３の表面にニッケル原子が接して保持された状態を得る。酢酸ニッケル塩溶液中のニッケル原子の濃度は、得られた結晶性珪素膜中のニッケル濃度が1×10^{15}～1×10^{19}原子cm^{-3}となるように調整する必要がある。この調整は、条件出しの為の実験を行って決定すればよい。

【００１６】

非晶質珪素膜１０３の表面にニッケル元素を接して保持させた状態において、加熱処理を行い結晶性珪素膜を得る。この加熱処理は、５５０℃、４時間の条件で行えば必要とする結晶性を有する結晶性珪素膜を得ることができる。こうしてガラス基板１０１上に結晶性珪素膜１０６を得ることができる。（図２（Ｃ））

【００１７】

この結晶性珪素膜１０６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。しかしながら、本発明者らの実験によれば、得られる薄膜トランジスタは、確かに高い特性（非晶質珪素膜を用いたものに比較して数十～数百倍の速度で動作する）を有しているが、その特性に大きなバラツキが存在することが判明している。また、その特性の劣化が激しいことも判明している。さらに作製される薄膜トランジスタのＯＦＦ電流特性が極めて悪いことも判明している。

【００１８】

ＯＦＦ電流とは、トランジスタがＯＦＦの状態において、ソース／ドレイン間に流れてしまう電流のことをいう。液晶表示装置の画素電極に配置される薄膜トランジスタは、画素電極に出入りする電荷を制御するためのもので、所定の時間の間において電荷を画素電極に保持する特性が要求される。しかし、ＯＦＦ電流が大きい（即ちＯＦＦ電流特性が悪い）と、画素電極に保持されるべき電荷が徐々にＯＦＦ電流として流出してしまい、必要とする時間において表示を行うことが困難になってしまう。このような状態では、表示がちらついたり不鮮明になってしまう。従って、画素電極に配置される薄膜トランジスタでは、極力ＯＦＦ電流が小さいことが要求される。

【００１９】

本発明者らは、このようなトランジスタとしての特性のバラツキや劣化の問題、さらにはＯＦＦ電流特性の悪さについて鋭意検討した結果、以下のような知見を得た。上述した図２に示すような工程に従って作製された結晶性珪素膜を透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）で観

察すると、局所的にＮｉシリサイドと認められる部分が観察される。また同時に非晶質成分が残存した様子が観察される。このＮｉシリサイド部分は半導体中ではトラップ準位となるので、その存在によって当然特性の劣化が生じることとなる。また、このＮｉシリサイド部分はその存在を制御できるものではないから、素子毎のバラツキの原因ともなる。加えて、非晶質成分の残存は、その部分の抵抗が高くなるので、抵抗の低いＮｉシリサイド部分に電流が集中することとなり、特性の劣化を促進してしまう。

【００２０】

また、上記局所的なＮｉシリサイドに起因するトラップ準位を経由してのキャリラの移動が顕著になるので、ＯＦＦ電流特性も悪化することになる。例えばＮチャネル型の薄膜トランジスタがＯＦＦの状態においては、チャネルはＰ型となっており、ソース／チャネル／ドレインはＮＰＮ接合となっている。薄膜半導体が完全な単結晶であり、ほとんどトラップ準位の存在が無視できる場合は、ソース／ドレイン間に電流は流れない。しかし、薄膜半導体中にトラップ準位が存在していると、この準位を介してのキャリアの移動が無視できなくなり、ＯＦＦ電流となってしまう。

【００２１】

上述のようなＮｉシリサイド部分が局所的に存在してしまうのは、以下に示すような原因による。図２（Ａ）に示すように極薄い酸化膜２０１を形成するのは、珪素は疎水性であるので、直接溶液を塗布したのでは、非晶質珪素膜１０３の表面において溶液が弾かれてしまい、ニッケルを非晶質珪素膜１０３の表面に均一に存在させることができないからである。

【００２２】

酸化膜２０１を形成することによって、確かに濡れ性が改善され、見た目には、非晶質珪素膜１０３の表面に均一に溶液（例えばニッケル酢酸塩溶液）が塗布された状態が実現される。

【００２３】

しかし、電子顕微鏡写真で観察するとＵＶ酸化法で形成した酸化膜２０１はピンホールや細かい凹凸を有していることが観察される。特にその厚さは均一なものではないことが観察されている。このような酸化膜が形成された状態において、金属元素を含んだ溶液を塗布した場合、ミクロに見て当該金属元素は非連続的に非晶質珪素膜１０３に接して存在することになる。

【００２４】

そして、このような状態で加熱処理を加えると、非晶質珪素膜１０３の表面から一様に当該金属元素が非晶質珪素膜１０３中に拡散していくのではなく、部分的に凝集した形で当該金属元素が非晶質珪素膜中に拡散していくことになってしまう。

【００２５】

上記のような状態で結晶化が進行していく様子を図３に模式的に示す。図３には、非晶質珪素膜１０３の表面に２００で示される極薄い酸化膜が形成され、この酸化膜２００の薄くなった部分にニッケル元素が局所的に集中して２０４に示すように存在している状態が示されている。なお、図３には示されていないが、酸化膜に形成されているピンホールの部分にも局所的にニッケル元素が集中して存在してしまう。

【００２６】

このような状態で加熱処理を施すと、２０５で示される方向にニッケル原子が拡散していき、同時に結晶化が進行していく。このような場合、２０５で示されるような結晶成長の先端部には、高い濃度でニッケル元素が集中して存在している。このことは、結晶化の進行途中の状態をＴＥＭ写真（透過型電子顕微鏡写真）で観察することにより確認されている。

【００２７】

従って、結晶化が進行していくに従って、結晶成長の先端部がぶつかる部分２０６にニッケルが集中して存在してしまうことになる。図３に示す状態においては、ニッケル元素が所定の間隔でもって存在しているように示されているが、実際には、不特定の場所にニッ

ケル元素が集中して存在してしまっている。従って、２０６で示されるようなニッケル元素が集中して存在してしまう部分も不特定の場所に多数形成されることなる。

【００２８】

【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、珪素の結晶化を助長する金属元素を用いた結晶性珪素膜の作製において、珪素膜中に当該金属元素が局所的に集中して存在してまう状態とならない技術を提供することを課題とする。

【００２９】

さらに薄膜トランジスタを構成した場合に特性のバラツキや劣化がなく、またＯＦＦ電流特性の良好なものが得られる結晶性珪素膜、およびその作製技術を提供することを課題とする。

【００３０】

さらには特性のバラツキや劣化がなく、またＯＦＦ電流特性の良好な薄膜トランジスタを提供することを課題とする。

【００３１】

【課題を解決するための手段】

本明細書で開示する発明は、

酸化珪素膜上に形成された結晶性珪素膜であって、

前記結晶性珪素膜中には、珪素の結晶化を助長する金属元素が1×10^{15}原子cm^{-3}～1×10^{19}原子cm^{-3}の濃度で含まれており、

前記酸化珪素膜と前記結晶性珪素膜との界面およびその近傍には、前記金属元素の珪化酸素層が形成されていることを特徴とする。

【００３２】

上記構成において、金属元素として、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が用いるととができる。特にニッケル（Ｎｉ）を用いた場合に高い再現性と効果を得ることができる。

【００３３】

上記構成において、金属元素の珪化酸化層の平均の厚さが１０～２００Åである。この金属元素の珪化酸化層は、珪素の結晶化に利用された金属元素が酸化されることで固定化された層であって、SiM_xO_y（$0<x<1$、$0<y<2$、Mは金属元素）で示される成分を主とする。また、この層は当該金属元素と珪素と酸素とを主成分とする混合層であるということもできる。

【００３４】

いずれにしてもこの層は、絶縁化あるいは許容される範囲で高抵抗化された層であり、電気的に不活性化された層であるということもできる。またこの層は、一様な層であるとは限らない。

【００３５】

また、この層中における当該金属元素の濃度は、半導体としての特性を有している結晶性珪素膜中の当該金属元素濃度より大きい。半導体としての特性を有している結晶性珪素膜は、例えば薄膜トランジスタの活性層を構成するので、その膜中における当該金属元素の濃度は、1×10^{15}原子cm^{-3}～1×10^{19}原子cm^{-3}である必要がある。これは、この濃度範囲以下では、結晶化の作用が得られず、この濃度範囲以上では、半導体としての特性が失われてしまうからである。しかし、金属元素の珪化酸化層は、電気的に不活性化された層であるので、この層中に当該金属元素の濃度は大きくてもよい。勿論これは、許容される範囲において、電気的に不活性化されているという条件においていえることである。なお、本明細書中における濃度というのは、ＳＩＭＳ（２次イオン分析方法）で得られる最大値として定義される。

【００３６】

他の発明の構成は、

酸化珪素膜上に非晶質珪素膜を形成する工程と、

前記酸化珪素膜上に珪素の結晶化を助長する金属元素を含む溶液を塗布する工程と、
加熱処理を施し前記非晶質珪素膜中に前記金属元素を拡散させる工程と、
レーザー光または強光を照射し、前記酸化珪素膜と珪素膜との界面およびその近傍に酸化された前記金属元素の珪化酸化層を形成する工程と、
を有し、
前記溶液には界面活性剤が含まれていることを特徴とする。

【００３７】

上記構成において、金属元素を含む溶液を塗布する前に３００℃～５００℃の温度で加熱処理を行い非晶質珪素膜中の水素を離脱させることは有効である。

【００３８】

この工程によって、非晶質珪素膜中の水素濃度を0.01～５原子％とすることが望ましい。

【００３９】

上記構成において、基板としてガラス基板を用いた場合には、加熱処理の温度を４５０℃以上の温度であって、かつガラス基板の歪点以下の温度で行うことが望ましい。これは、加熱処理に従う結晶化を行う温度の下限が４５０℃程度であり、またガラス基板の変形を防ぐためにその歪点以下の温度で加熱処理を行う必要があるからである。また、一般には、この加熱処理によって、金属元素が拡散し、非晶質珪素膜は結晶化される。しかし、その加熱温度が低く（概ね５００℃以下）、かつ加熱時間が短い場合には、結晶化が行われず、金属元素の拡散が行われることなる。なお、このような場合は、さらに別工程で加熱を行ったり、レーザー光や強光を照射して、非晶質珪素膜の結晶化を行う必要がある。

【００４０】

以下に各種金属元素を導入するために利用される溶液の種類を示す。
触媒元素としてＦｅ（鉄）を用いる場合には、その化合物として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（$FePO_4\ 2H_2O$）から選ばれたものを用いることができる。

【００４１】

触媒元素としてＣｏ（コバルト）を用いる場合には、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。

【００４２】

触媒元素としてＲｕ（ルテニウム）を用いる場合には、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。

【００４３】

触媒元素してＲｈ（ロジウム）を用いる場合には、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。

【００４４】

触媒元素としてＰｄ（パラジウム）を用いる場合には、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。

【００４５】

触媒元素としてＯｓ（オスニウム）を用いる場合には、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。

【００４６】

触媒元素としてＩｒ（イリジウム）を用いる場合には、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。

【００４７】

触媒元素としてＰｔ（白金）を用いる場合には、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。

【００４８】

触媒元素としてＣｕ（銅）を用いる場合には、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。

【００４９】

触媒元素として金を用いる場合には、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。

【００５０】

また、　下記の〔表１〕～〔表３〕に本明細書で開示する発明において利用することができる界面活性剤の一覧を示す。

【００５１】

【表１】

$C_7F_{15}COOCN_4$
パーフルオロアルキルスルホン酸アンモニウムA
パーフルオロアルキルスルホン酸アンモニウムB
パーフルオロアルキルベタイン
$RfCH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_xH$
$C_9F_{17}SO_2N(C_2H_4O)_nH$ $\quad\quad\quad

アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩

オクタデシルアミン酢酸塩

ココナットアミンアセテート

ジアルキルスルホコハク酸アンモニウム

ジメチルアルキル（ヤシ）ベタイン

ステアリルアミンアセテート

ソフトアルキルベンゼンスルホン酸アンモニウム

ドデシルベンゼスルホン酸アンモニウム

ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド

トリｎ－オクチルアミン

ポリエチレングリコールモノステアレート

ポリオキシエチレンアルキルエーテル

ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル

ポリオキシエチレンアルキル
フェニルエーテルサルフェートアンモニウム

ポリオキシエチレンオレイン酸エステル

ポリオキシエチレン高級アルコール

ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル

ポリオキシエチレンラノリンアルコールエーテル

ポリオキシエチレンラノリン酸エステル

ポリオキシエチレンラノリン脂肪酸エステル

ポリカルボン酸アンモニウム

モノグリセリンエステル

ラウリル硫酸トリエタノールアミン

ラノリンアルコール

【００５３】
【表３】

C_3H_7COOH
C_4H_9COOH
$C_5H_{11}NH_2$
$C_6H_{13}NH_2$
$C_7H_{15}COOH$
$C_8H_{17}COOH$
$C_8H_{17}NH_2$
$C_8H_{17}OH$
$C_9H_{17}NH_2$
$C_9H_{17}COOH$
$C_{10}H_{21}NH_2$
$C_{10}H_{21}OH$
$C_{10}H_{21}COOH$
$C_{12}H_{25}NH_2$
$C_{13}H_{27}COOH$
$C_{14}H_{29}NH_2$
$C_{14}H_{29}NH_4$
$C_{14}H_{27}NH_2$
$C_{14}H_{29}COOH$
$C_{18}H_{37}NH_2$
$C_{18}H_{37}OH$
$C_{18}H_{37}NH_2$
$C_{20}H_{41}NH_2$
$(C_{10}H_{21})_2NH$
$RCOO(CH_2CH_2O)_nH$
$C_{11}H_{23}CO(CH_2CH_2)_nH$

【００５４】
他の発明の構成は、

酸化珪素膜上に非晶質珪素膜を形成する工程と、
前記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実質的に接して保持させる工程と、
加熱処理を施し前記非晶質珪素膜をその上面から下面に向かって結晶成長させるとともに前記酸化珪素膜と前記非晶質珪素膜との界面及びその近傍に前記金属元素のシリサイド層を形成する工程と、
レーザー光または強光を照射し、前記金属元素のシリサイド層と前記酸化珪素膜とを反応させて前記シリサイド層を酸化する工程と、
を有することを特徴とする。

【００５５】

上記構成の具体的な例を図１に示す。図１に示す工程では、非晶質珪素膜１０３の表面にニッケル元素を含む層１０９が形成されており、加熱処理工程において、この層１０９からニッケル元素が拡散し（１０４で示されるように、下方向に向けて一様に拡散していく）、この拡散と同時に１０４で示されるような一様な結晶成長が行われる。

【００５６】

また（Ｄ）で示す工程において、ニッケル元素の固定化（凍結化）が行われ、ニッケル元素（当該金属元素）の珪化酸化層１０５が形成される。

【００５７】

他の発明の構成は、
酸化珪素膜上に形成された結晶性珪素膜でなる活性層を有する薄膜トランジスタであって、
前記活性層中には、珪素の結晶化を助長する金属元素が1×10^{15}原子cm^{-3}～1×10^{19}原子cm^{-3}の濃度で含まれており、
前記酸化珪素膜と前記活性層との界面および近傍には、前記金属元素の珪化酸化層が形成されていることを特徴とする。

【００５８】

他の発明の構成は、
珪素の結晶化を助長する金属元素を含む結晶性珪素膜と、
前記結晶性珪素膜に接して存在する電気的に不活性化された前記金属元素を含む層と、
を有することを特徴とする。

【００５９】

他の発明の構成は、
珪素の結晶化を助長する金属元素を含む結晶性珪素膜と、
前記結晶性珪素膜中に電気的に不活性化された前記金属元素を含む層が形成されていることを特徴とする。

【００６０】

上記２つの構成は見方の違いであって、電気的に不活性化された層、即ち当該金属の珪化酸化層を半導体として機能する結晶性珪素膜と分離して捕らえるか、結晶性珪素膜の一部に前記電気的に不活性化された層が存在していると捕らえるかによる。即ち、電気的な特性が異なるのであるから別々に認識すべきであるとするか、そもそもが同じ珪素膜であるから、片方がその一部を構成していると見るか、ということである。

【００６１】

他の発明の構成は、
珪素の結晶化を助長する金属元素を含む結晶性珪素膜と、
前記結晶性珪素膜に接して存在する電気的に不活性化された前記金属元素を含む層と、
を有し、
前記金属元素を含む層は、本質的に金属的な性質を示す成分が存在していないことを特徴とする。

【００６２】

上記構成は、等方的（といっても一方から他方の方向に向かって一様に）に結晶成長した

第１の層と、電気的に凍結された（電気的に不活性化された）第２層と、で少なくとも構成される一つの膜と考えることができる。この膜を用いて薄膜トランジスタの活性層を構成した場合、第１の層をソース／ドレイン領域やチャネル形成領域とすることができる。また、第２の層は、電気的に不活性（許容できる範囲で高抵抗化されている）であるので、デバイスの動作に特に影響を与えるものではい。

【００６３】

上記の構成において、第１の層は、半導体特性を示す結晶性珪素膜として機能するのであるが、その膜中においては、本質的に金属としての特性（電気的な特性）を示す成分を含んでいないことを特徴とする。このような特徴は、結晶成長に結果不要となった（拡散はしていったが最終的には結晶核になれず偏析した）金属元素を第２の層として凍結することによって得られる。

【００６４】

上記のような少なくとも第１の層と第２の層とで構成された膜を等方成長凍結膜（ＴＳＴ）ということができる。

【００６５】

【作用】

珪素の結晶化を助長する金属元素を溶液を用いて非晶質珪素膜の表面に塗布する方法において、まず非晶質珪素膜の表面の酸化膜を除去し、しかる後に界面活性剤の作用によって、当該金属元素を非晶質珪素膜の表面に分散させた状態で保持させることができる。この状態を図４に示す。この場合、非晶質珪素膜１０３の表面に酸化膜が形成されていないので、非晶質珪素膜１０３の表面が均一に露呈しており、また界面活性剤の作用によって、図４の４０２で示されているように、当該金属元素を一様に分散させて非晶質珪素膜の表面に接して保持させることができる。

【００６６】

この状態で加熱処理を施すことで、当該金属元素が４０３で示されるように非晶質珪素膜中に一様に分散していき、その結晶化を助長する。

【００６７】

この加熱処理工程における珪素膜中への当該金属元素の拡散を均一なものとすると、図１の１０４、あるいは図４の４０２に示すような、当該金属元素の拡散に従う結晶成長も均一なものとすることができる。このような結晶成長の結果、一様に結晶成長が進行し、非晶質成分が残存しない結晶性珪素膜１０６（図１（Ｃ））を得ることができる。この結晶性珪素膜においては、結晶成長の進行した先端の領域である、珪素膜１０６の下面の部分と、最初に当該金属元素が接して保持された領域である珪素膜１０６の上面の部分とに当該金属元素が高い濃度で存在することとなる。

【００６８】

即ち、１０５と１０９で示される層状の部分に当該金属元素が高い濃度で存在する状態となる。特に１０５で示される層は、金属シリサイド化した状態となっている。

【００６９】

この状態において、レーザー光の照射を行うことで、金属シリサイド化した層１０５と下地の酸化珪素膜１０２とを反応させ、この層を$SiNi_yO_x$で示される絶縁層とすることができる。このレーザー光の照射は、非晶質珪素膜を結晶化させるのと同程度以上のエネルギーが必要とされる。

【００７０】

また必要に応じて、１０９で示される層をエッチングによって除去する。このようにして得られた結晶性珪素膜１０６においては、その電気的な特性や安定性に大きく影響を与える金属成分が、絶縁化（あるいは高抵抗化）された金属シリサイド層として固定されているので、膜中に当該金属成分の存在に起因するトラップ準位の密度が小さく、高い電気特性を有した結晶性珪素膜とすることができる。また同時に、劣化の少ない結晶性珪素膜を得ることができる。

【００７１】

またこのような結晶性珪素膜を用いて構成された薄膜トランジスタは、活性層中におけるトラップ準位の密度を少ないものとすることができるので、ＯＦＦ電流の小さいものとすることができる。また非晶質成分の残存を抑制することができるので、珪素膜中を流れる電流の集中を防ぐことができ、特性の劣化を抑えることができる。

【００７２】

【実施例】

〔実施例１〕

ここでは本明細書で開示する発明を用いた結晶性珪素膜の作製方法の基本的なものを示す。図４を用いて本実施例の各工程を説明する。まずガラス基板１０１としてコーニング７０５９ガラス基板またはコーニング１７３７ガラス基板を用意する。そしてこのガラス基板１０１上に下地膜１０２として酸化珪素膜をスパッタ法またはＴＥＯＳガスを用いたプラズマＣＶＤ法で３０００Åの厚さに成膜する。この下地の酸化珪素膜１０２は、シランガスと酸素ガスを用いた熱ＣＶＤ法を用いて成膜してもよい。この酸化珪素膜は、後の工程において珪素膜の下面に集中して存在する金属成分を絶縁化するために機能する。また、ガラス基板１０１から不純物が拡散しないようにするためのバリア層としても機能する。またガラス基板１０１と珪素膜との間に働く応力を緩和する機能も有する。

【００７３】

次にプラズマＣＶＤ法または減圧熱ＣＶＤ法により、非晶質珪素膜１０３を必要とする厚さに成膜する。ここでは、５００Åの厚さに成膜する。こうして図１（Ａ）に示す状態を得る。この状態においては、非晶質珪素膜１０３の表面は露出しているので、その表面には自然酸化膜が形成されている。

【００７４】

この自然酸化膜は数十Å程度の極薄い酸化膜であるが、非晶質珪素膜の表面に均一に存在しているわけではなく、その厚さに比較すれば極めて不均一なものである。

【００７５】

次に、後の工程において均一な結晶化を促進させるために、非晶質珪素膜の結晶化が顕著になる温度より、低い温度で加熱処理を加え、膜中の水素を出来うるだけ離脱させる。この温度は、概ね５００℃以下の温度、好ましくは、３００℃～５００℃、さらに好ましくは４５０℃～５００℃の温度とし、加熱時間は１時間程度とすればよい。この加熱処理により、膜中の水素が離脱し、珪素の不対結合手が多量に存在した状態とすることができる。このような状態は、結晶化のためのしきい値エネルギーが低くなった状態であり、また均一な結晶状態が進行し易い状態である。なお、この加熱処理工程は不活性雰囲気中において行うことが望ましい。

【００７６】

さらに非晶質珪素膜の表面に形成された自然酸化膜をバッファーフッ酸によって除去する。

【００７７】

ここでニッケル酢酸塩溶液に界面活性剤を加えたものを用意する。この溶液は、ニッケル元素を重量換算で１０ｐｐｍ含有したニッケル酢酸塩溶液中に界面活性剤を１ｗｔ％添加したものである。

【００７８】

ここで、図１（Ａ）に示す状態の試料をスピナー１００に乗せ、上記溶液を塗布する。この状態で溶液の水膜４０１が形成される。そしてスピナーを回転させ、余分な溶液を飛ばす。この際、界面活性剤の作用により、酸化膜が除去された非晶質珪素膜の表面にニッケル元素が一様に分散される。こうして、ニッケル元素が非晶質珪素膜１０３の表面に一様に分散して接した状態が得られる。

【００７９】

この後、５５０℃、４時間の加熱処理を加えることにより、非晶質珪素膜１０３を結晶化させる。この際、結晶化は図１（Ｂ）の１０４に示すようにその上面から下面に向かって均一に進行していく。こうして、ニッケル元素が一様に分散した状態で存在する結晶性珪

素膜１０６を得ることができる。この結晶性珪素膜１０６は、その膜中においてニッケル元素が局所的に集中して存在しておらず、また一様に結晶化している。また、非晶質成分がほとんど残存していない状態を有している。

【００８０】

この結晶成長は、その成長の先端部が揃っているので、最終的にニッケル濃度の高い領域は層状となって、結晶性珪素膜１０６の酸化珪素膜１０２の界面近傍に存在することとなる。この層状の領域１０５は、その厚さが１０～２００Å程度であり、ニッケルシリサイド化している。

【００８１】

これらの工程において、先の水素出しのための加熱処理工程から、この結晶化のための加熱処理工程までの間は、珪素膜を空気や酸化性雰囲気に触れさせないことが重要である。具体的には、不活性雰囲気中において作業を連続して進行させていくことが望ましい。

【００８２】

次に、図１（Ｄ）に示すように、レーザー光を照射する。すると、ニッケルシリサイド化している層状の領域１０５と下地の酸化珪素膜１０２とが反応して、ニッケルシリサイドが酸化される。即ち、ＳｉとＮｉとＯとが反応して、$NiSi_xO_y$ が層状に形成される。この結果、金属としての性質を示す層状の領域１０５は、絶縁化される。また絶縁化されないまでも実用上絶縁体と見なせる抵抗値まで高抵抗化させる。

【００８３】

さらに、バッファフッ酸を用いたウエットエッチングにより、結晶性珪素膜の表面の層１０４を取り除く。この層１０４は、最初の段階でニッケル元素が接して保持された部分なので、ニッケルシリサイド化した層が形成されている。従って、この層を取り除くことによって、ニッケルシリサイドの影響を極力排除した結晶性珪素膜を得ることができる。

【００８４】

〔実施例２〕

本実施例は、実施例１に示した方法で得られた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作製する例を示す。図５に本実施例で示す薄膜トランジスタの作製工程を示す。まず、図５（Ａ）に示すように、実施例１に示した方法により、ガラス基板１０１上に結晶性珪素膜１０６を形成する。１０２は下地膜として機能する厚さ３０００Åの酸化珪素膜である。

【００８５】

図５（Ａ）に示す状態を得たら、結晶性珪素膜１０６をパターニングして、薄膜トランジスタの活性層５０１を得る。さらにゲイト絶縁膜５０２をスパッタ法により１０００Åの厚さに成膜する。さらにアルミニウムを主成分とする膜を６０００Åの厚さに電子ビーム蒸着法で成膜し、パターニングを施すことにより、ゲイト電極５０３を形成する。ゲイト電極５０３を形成したら、このゲイト電極を陽極として電解溶液中において陽極酸化を行い、酸化物層５０４を形成する。この酸化物層は２０００Å程度の厚さに成長させる。こうして図５（Ｂ）に示す状態を得る。

【００８６】

さらにＰ（リン）イオンをイオン注入法またはプラズマドーピング法で加速注入する。この工程においては、ゲイト電極５０３とその周囲の酸化物層５０４とがマスクとなり、Ｐイオンの注入が行われる。こうして、ソース領域５０５、オフセットゲイト領域５０６、チャネル形成領域５０７、ソース領域５０８が自己整合的に形成される。（図５（Ｃ））

【００８７】

図５（Ｃ）に示す状態を得たら、層間絶縁膜５０９として酸化珪素膜を６０００Åの厚さにプラズマＣＶＤ法で成膜する。さらにコンタクトホールの形成を行った後、チタンとアルミニウムとの積層体でなるソース電極５１０とドレイン電極５１１とを形成する。最後に３５０℃の水素雰囲気中で加熱処理を施すことにより、図５（Ｄ）に示すような薄膜トランジスタを完成させる。

【００８８】

〔実施例３〕
本実施例は、Ｎチャネル型の薄膜トランジスタにおいて、チャネル形成領域にＢ（ボロン）イオンをドーピングし、V_{th}（しきい値電圧）を制御した薄膜トランジスタの構成に関する。Ｎチャネル型の薄膜トランジスタのV_{th}を制御するには、チャネル形成領域にＢイオンをプラズマドーピング法またはイオン注入法により、1×10^{15}～1×10^{18}原子cm^{-3}の濃度となるように加速注入すればよい。
【００８９】
〔実施例４〕
本実施例は、非晶質珪素膜の下面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、結晶化を行わせる構成に関する。図６に本実施例の作製工程を示す。まず、コーニング７０５９または１７３７ガラス基板１０１上にプラズマＣＶＤ法または減圧熱ＣＶＤ法により、酸化珪素膜６０１を３０００Å程度の厚さに成膜する。この酸化珪素膜６０１の成膜は、平坦性の優れた方法で行う必要がある。（図６（Ａ））
【００９０】
次に基板をスピナー１０１上に配置し、実施例１に説明したような酢酸ニッケル塩溶液に界面活性剤を含有させた溶液を塗布し、水膜６０２を形成する。（図６（Ｂ））
【００９１】
そして、スピンドライを行うことにより酸化珪素膜６０１の表面にニッケル元素が接して保持された状態を実現する。この状態では、酸化珪素膜６０１の表面にニッケル元素の層が形成された状態となっている。またここで、２００～４００℃程度の温度で加熱処理を行ってもよい。
【００９２】
次に減圧熱ＣＶＤ法により、非晶質珪素膜６０４を形成する。ここで減圧熱ＣＶＤ法を用いるのは、酸化珪素膜６０１の表面に存在するニッケル元素がプラズマのエネルギーによりチャンバー内に飛び散るのを防ぐためである。次に５５０℃、４時間の加熱処理を行うことにより、結晶化を行う。
【００９３】
この工程において、酸化珪素膜６０１の表面に形成されているニッケルの層３６０３から６０５で示されるようにニッケル元素の拡散が行われ、同時に矢印６０５で示されるような結晶成長が行われる。この結晶成長の結果、結晶成長の先端部にはニッケル元素が集中するので、最終的には結晶化が成された結晶性珪素膜６０４の表面および／または表面近傍にニッケルシリサイドの層６０６が形成される。（図６（Ｄ））
【００９４】
次に基板側からＸｅＦエキシマレーザー（３５１、３５３ｎｍ）を照射する。ＸｅＦエキシマレーザーを用いるのは、ガラス基板１０１をレーザー光を透過させるためである。この工程において、ニッケルの層６０３が酸化珪素膜６０１、さらには結晶性珪素膜６０４と反応して酸化されたニッケルシリサイド層となる。
【００９５】
次に結晶性珪素膜６０４の表面をバッファーフッ酸によってエッチングし、ニッケルシリサイド層６０６を除去する。この状態においては、６０３で示されるニッケルの層は絶縁化または高抵抗化されているので、結晶性珪素膜６０４の電気特性に影響を与えない。従って、高品質な結晶性珪素膜６０４を得ることができる。
【発明の効果】
本明細書に開示する技術を用いることで、珪素の結晶化を助長する金属元素を用いた結晶性珪素膜の作製において、珪素膜中に当該金属元素が局所的に集中して存在してまう問題を解決することができる。
【００９６】
また、薄膜トランジスタを構成した場合に特性のバラツキや劣化がなく、またＯＦＦ電流特性の良好なものが得られる結晶性珪素膜を得ることができる。
【００９７】

また、特性のバラツキや劣化がなく、またＯＦＦ電流特性の良好な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】　結晶化が行われる状態を示す図。

【図２】　ニッケル酢酸塩溶液を用いて非晶質珪素膜を結晶化させる工程を示す図。

【図３】　結晶化の進行状況を示す図

【図４】　結晶化の進行状況を示す図。

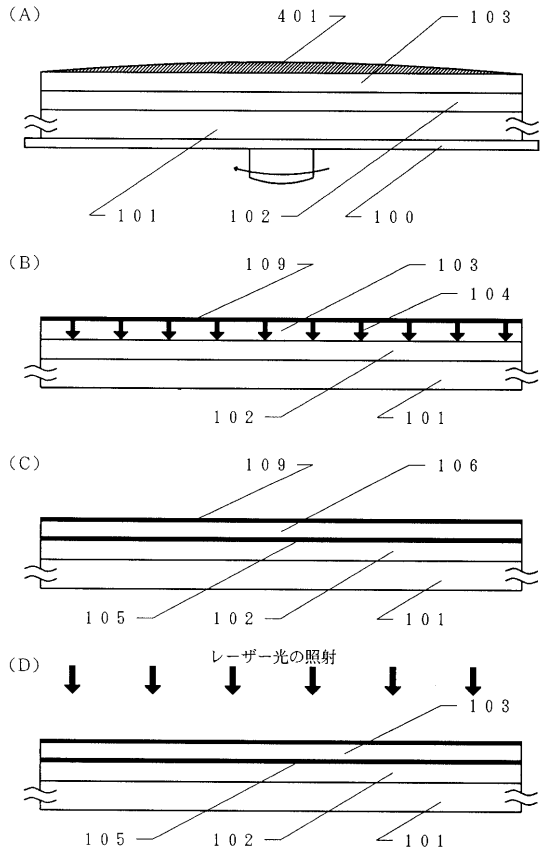
【図５】　実施例の薄膜トランジスタを作製する工程を示す図。

【図６】　ニッケル酢酸塩溶液を用いて非晶質珪素膜を結晶化させる工程を示す図。

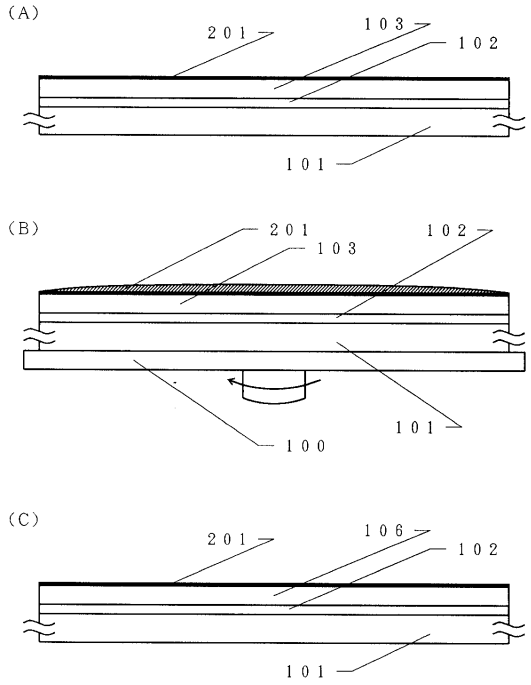
【符号の説明】

１０１	ガラス基板
１０２	酸化珪素膜（下地膜）
１０３	非晶質珪素膜
１０４	Ｎｉ層
１０５	$SiNi_xO_y$ 層
１０６	結晶性珪素膜
１００	スピナー
２０２	ニッケル酢酸塩溶液の水膜
２０４	凝集した金属元素
２０５	金属元素の拡散方向および結晶化進行方向
２０６	金属元素の凝集して存在する領域
４０１	ニッケル酢酸塩溶液の水膜
５０１	活性層
５０２	酸化珪素膜
５０３	アルミニウムを主成分とするゲイト電極
５０４	陽極酸化物層
５０５	ソース領域
５０６	オフセットゲイト領域
５０７	チャネル形成領域
５０８	ドレイン領域
５０９	層間絶縁膜
５１０	ソース領域
５１１	ドレイン電極

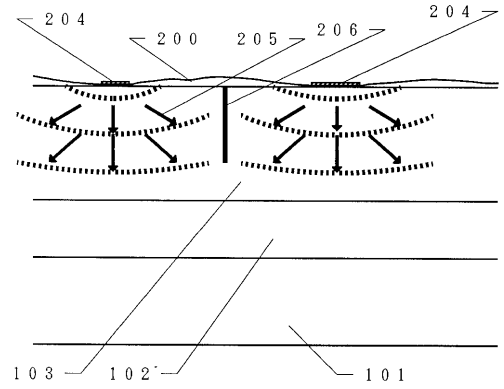
【図１】


(A)
401
103
101
102
100
(B)
109
103
104
102
101
(C)
109
106
105
102
101
(D)
レーザー光の照射
103
105
102
101

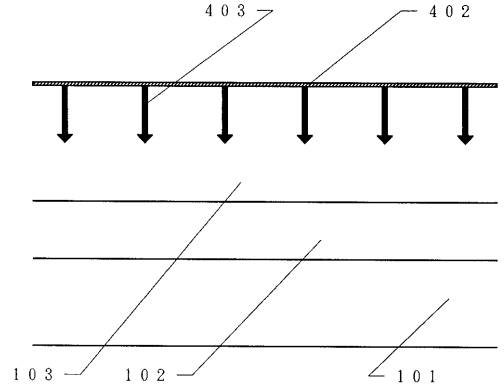
【図２】


(A)
201
103
102
101
(B)
201
102
103
100
101
(C)
201
106
102
101

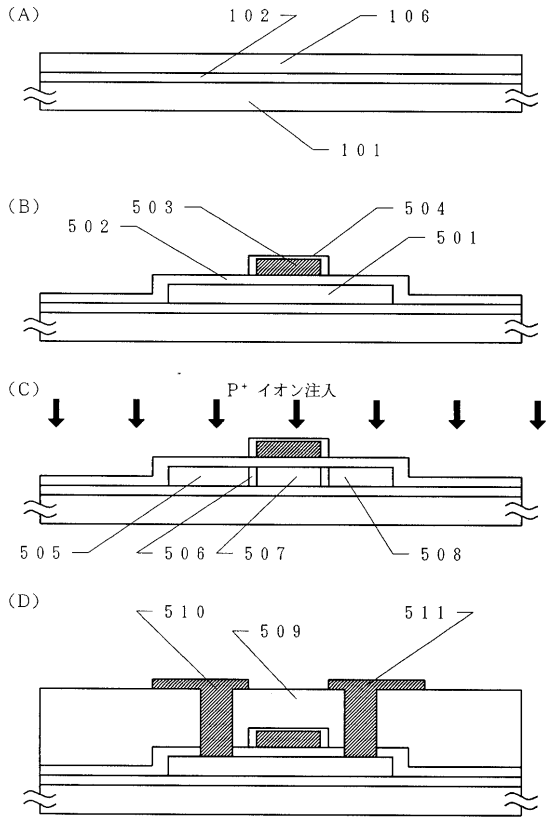
【図３】


204
200
205
206
204
103
102'
101

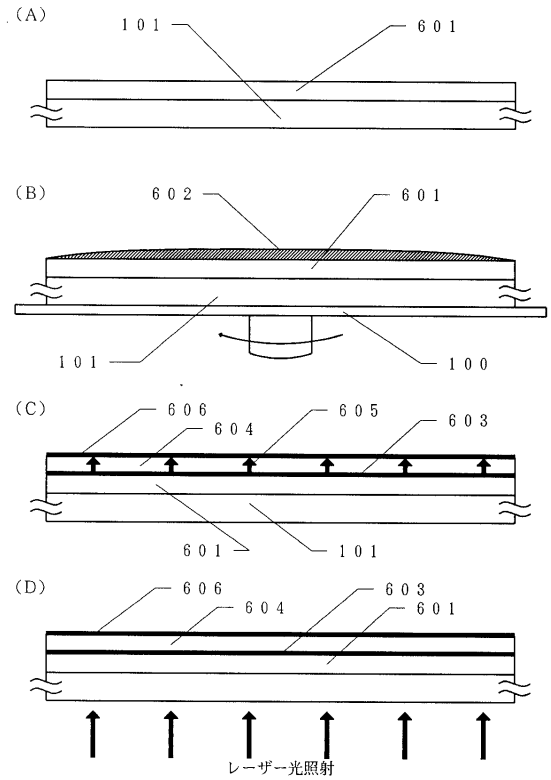
【図４】


403
402
103
102
101

【図５】


(A)
102
106
101
(B)
503
504
502
501
(C)
P+ イオン注入
505
506
507
508
(D)
510
509
511

【図６】


(A)
１０１
６０１
(B)
６０２
６０１
１０１
１００
(C)
６０６
６０４
６０５
６０３
６０１
１０１
(D)
６０６
６０４
６０３
６０１
レーザー光照射

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０６－３３３８２５（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－２４４１０５（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－２９６０２０（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－２６０６５１（ＪＰ，Ａ）

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