

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01L 21/20

H01L 21/336

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95121314.8

[45] 授权公告日 2002 年 9 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1090813C

[22] 申请日 1995.12.9

[21] 申请号 95121314.8

[30] 优先权

[32] 1994.12.9 [33] JP [31] 331608/94

[73] 专利权人 株式会社半导体能源研究所
地址 日本神奈川县

[72] 发明人 山崎舜平 宫永昭治

[56] 参考文献

CN 1090426A 1994. 8. 3 H01L21/324

EP 0612102A2 1994. 8. 24 H01L21/20

审查员 樊晓东

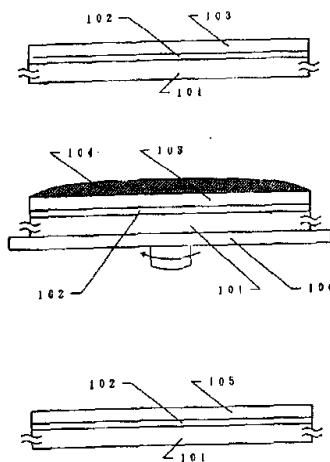
[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 王忠忠 萧掬昌

权利要求书 7 页 说明书 22 页 附图页数 8 页

[54] 发明名称 制造半导体器件的方法

[57] 摘要

本申请公开了在与现有技术温度较低的温度下使无定形硅膜晶化的技术。一种含有能促进硅晶化的金属元素的溶液 104 涂到无定形硅膜 103 的表面上,把经过这样涂敷的膜加热而获得结晶形硅膜 105。溶液 104 中加有表面活性剂。因此,使金属元素扩散而引入硅膜中,同时抑制了由于在硅膜中形成金属硅化物所引起的漏电流的问题。



ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种制造半导体器件的方法, 包括下列步骤:

在一个玻璃衬底之上形成一个无定形硅膜;

5 将含有能促进硅晶化的金属元素的溶液涂到所述无定形硅膜的表面; 以及

对具有所述金属元素的无定形硅膜加热从而使其在从 450℃ 至该衬底变形点的温度范围内晶化,

10 所述方法的特征在于所述溶液包含一种表面活性剂, 该表面活性剂包括脂族羧酸 $C_nH_{2n+1}COOH$ (其中 n 代表由 5 到 11 的整数), 以及所述表面活性剂通过所述加热而蒸发。

2. 一种制造半导体器件的方法, 包括下列步骤

在一个玻璃衬底之上形成一个硅膜;

15 将含有能促进硅晶化的金属元素的溶液涂到所述硅膜的表面, 以及在从 450℃ 至该衬底的变形点的温度范围内, 对具有所述金属元素的硅膜加热,

所述方法的特征在于所述溶液包含一种表面活性剂, 该表面活性剂包括脂族羧酸 $C_nH_{2n+1}COOH$ (其中 n 代表由 5 到 11 的整数), 以及所述表面活性剂通过所述加热而蒸发。

20 3. 一种制造半导体器件的方法, 包括下列步骤:

在一个玻璃衬底之上形成一个包括硅的无定形硅膜;

使所述无定形硅膜的一个选择表面与一种包含能促进硅晶化的金属元素的溶液相接触; 以及

25 对具有所述金属元素的无定形硅膜加热从而使其在从 450℃ 至该衬底变形点的温度范围内晶化,

所述方法的特征在于所述溶液包含一种表面活性剂, 该表面活性剂包括脂族羧酸盐 $C_nH_{2n+1}COONH_3R$ (其中, n 代表由 5 到 11 的整数, 而 R 代表一个氢原子或具有 5 到 10 个碳原子的烷基), 以及

所述表面活性剂通过所述加热而蒸发。

4. 一种制造半导体器件的方法，包括下列步骤：

在一具玻璃衬底之上形成一个硅膜；

使所述硅膜的一个选择表面与一种包含能促进硅晶化的金属元素的溶液相接触；以及

在从 450℃ 至该衬底的变形点的温度范围内，对具有所述金属元素的半导体膜加热；

所述方法的特征在于所述溶液包含一种表面活性剂，该表面活性剂包括脂族羧酸盐 $C_nH_{2n+1}COONH_3R$ （其中， n 代表由 5 到 11 的整数，而 R 代表一个氢原子或具有 5 到 10 个碳原子的烷基），以及

所述表面活性剂通过所述加热而蒸发。

5. 一种制造半导体器件的方法，包括下列步骤：

在一个玻璃衬底之上形成一个无定形硅膜；

使所述无定形硅膜的一个表面与一种能促进硅晶化的金属元素相接触，通过表面活性剂的作用而使所述金属元素分散开来，以及

对具有所述金属元素和所述表面活性剂的无定形硅膜加热从而使其在从 450℃ 至衬底变形点的温度范围内晶化，

所述方法的特征在于所述表面活性剂包括脂族胺 $C_mH_{2m+1}NH_2$ （其中 m 代表由 7 到 14 的一个整数），以及

所述表面活性剂通过所述加热而蒸发。

6. 一种制造半导体器件的方法，包括下列步骤：

在一个玻璃衬底之上形成一个硅膜；

使所述硅膜的一个表面与一种能促进硅晶化的金属元素相接触，利用表面活性剂的作用而使所述金属元素分散开来；以及

在由 450℃ 到该衬底的变形点的温度范围内，对具有所述金属元素和所述表面活性剂的硅膜加热；

所述方法的特征在于所述表面活性剂包括脂族胺 $C_mH_{2m+1}NH_2$ （其中 m 代表由 7 到 14 的一个整数），以及

所述表面活化剂通过所述加热而蒸发。

7. 一种制造半导体器件的方法，包括下列步骤：

在一个玻璃衬底之上形成一个无定形硅膜；

使无定形硅膜表面与能促进硅晶化的金属元素相接触，同时该膜的
5 所述表面通过表面活化剂被活化；以及

对具有所述金属元素和所述表面活化剂的无定形硅膜加热从而使其
在从 450℃ 至衬底变形点的温度范围内晶化，

所述方法的特征在于通过使所述表面活化剂与该金属元素配用而使
所述金属元素分散到硅膜的表面中，以及

10 所述表面活化剂包括脂族醇 $C_nH_{2n+1}OH$ （其中 n 代表由 6 到 12 的一个整数），以及

所述表面活化剂通过所述加热而蒸发。

8. 一种制造半导体器件的方法，包括下列步骤：

在一个玻璃衬底之上形成一个硅膜；

15 使所述硅膜的表面与能促进硅晶化的金属元素相接触，同时该硅膜的
所述表面通过表面活化剂被活化；以及

在由 450℃ 到该衬底底的变形点的温度范围内，对具有所述金属元
素和所述表面活化剂的半导体膜加热；

20 所述方法的特征在于通过使所述表面活化剂与该金属元素配用，使
所述金属元素分散到硅膜的表面中，

所述表面活化剂包括脂族醇 $C_nH_{2n+1}OH$ （其中 n 代表由 6 到 12 的一个
整数），以及

所述表面活化剂通过所述加热而蒸发。

9. 一种制造半导体器件的方法，包括下列步骤：

25 在一个玻璃衬底之上形成一个无定形硅膜；

在有表面活化剂的情况下，将能促进硅晶化的金属元素引入所述无
定形硅膜的表面中；以及

对具有所述金属元素和所述表面活化剂的无定形硅膜加热，从而使

其在从 450℃ 至衬底变形点的温度范围内晶化,

所述方法的特征在于表面活化剂防止金属元素在硅膜表面中局部聚集,

所述表面活化剂主要包括一种高级醇型非离子活性剂, 以及
5 所述表面活化剂通过所述加热而蒸发。

10. 一种制造半导体器件的方法, 包括下列步骤:

在一个玻璃衬底之上形成一个硅膜;

在有表面活化剂的情况下, 将能促进硅晶化的金属元素引入所述硅膜的表面中, 该表面活化剂主要包括高级醇型非离子活性剂; 以及

10 在由 450℃ 到该衬底的变形点的温度范围内, 对具有所述金属元素和所述表面活化剂的半导体膜加热;

所述表面活化剂防止金属元素在硅膜表面中局部聚集,

所述表面活化剂通过所述加热而蒸发。

11. 根据权利要求 1 至 10 中任何一项的制造半导体器件的方法, 其
15 特征在于: 所述能促进硅晶化的金属元素包括从 Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Cu 及 Au 中选出的一种以上。

12. 根据权利要求 1 至 10 中任何一项的制造半导体器件的方法, 其特征
在于: 所述能促进硅晶化的金属元素是 Ni。

13. 根据权利要求 1 至 10 中任何一项的制造半导体器件的方法, 其
20 特征在于: 在加热之后, 所述硅膜所含的能促进硅晶化的金属元素的浓度为 $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 至 $5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 。

14. 根据权利要求 1 至 10 中任何一项的制造半导体器件的方法, 其特征
在于: 在加热之后, 所述硅膜所含的所述金属元素的含量为 $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 至 $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 。

25 15. 根据权利要求 1 至 10 中任何一项的制造半导体器件的方法, 其特征
在于: 所述膜在所述加热之前和之后至少其中之一暴露于激光辐照或强射线中。

16. 根据权利要求 3 至 4 中任何一项的制造半导体器件的方法, 其

特征在于：把能促进硅晶化的金属元素引入所述硅膜的预定区域，且通过所述加热达到沿平行于所述膜的方向从该预定区域向其毗邻外围区域的晶体生长。

5 17. 根据权利要求 1 至 10 中任何一项的制造半导体器件的方法，其特征在于：所述金属元素是 Ni；且利用从溴化镍、乙酸镍、草酸镍、碳酸镍、氯化镍、碘化镍、硝酸镍、硫酸镍、甲酸镍、乙酰丙酮镍、4-环己基丁酸镍、氧化镍、氢氧化镍以及乙酸镍盐选出的一种以上化合物把所述金属引入所述膜。

10 18. 根据权利要求 1 至 10 中任何一项的制造半导体器件的方法，其特征在于：所述金属元素是 Fe，且利用从溴化亚铁($\text{FeBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、溴化铁($\text{FeBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、乙酸铁($\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、氯化亚铁($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、氟化铁($\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、磷酸亚铁($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)和磷酸铁($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)中选出的一种以上化合物把上述金属元素引入该膜。

15 19. 根据权利要求 1 至 10 中任何一项的制造半导体器件的方法，其特征在于：所述金属元素是 Co，且利用从溴化钴($\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、乙酸钴 $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、氟化钴($\text{CoF}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)以及硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)中选出的一种以上化合物把所述金属元素引入所述膜。

20 20. 根据权利要求 1 至 10 中任何一项的制造半导体器件的方法，其特征在于：所述金属元素是 Ru，且利用氯化钌($\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)把所述金属元素引入所述膜。

25 21. 根据权利要求 1 至 10 中任何一项的制造半导体器件的方法，其特征在于：所述金属元素是 Rh，且利用氯化铑($\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)把所述金属元素引入所述膜。

22. 根据权利要求 1 至 10 中任何一项的制造半导体器件的方法，其特征在于：所述金属元素是 Pd，且利用氯化钯($\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)把所述金属元素引入所述膜。

23. 根据权利要求 1 至 10 中任何一项的制造半导体器件的方法, 其特征在于: 所述金属元素是 Os, 且利用氯化锇(OsCl_3)把所述金属元素引入所述膜。

5 24. 根据权利要求 1 至 10 中任何一项的制造半导体器件的方法, 其特征在于: 所述金属元素是 Ir, 且利用从三氯化铱($\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)和四氯化铱(IrCl_3)中选出的一种以上化合物把所述金属元素引入所述膜。

25. 根据权利要求 1 至 10 中任何一项的制造半导体器件的方法, 其特征在于: 所述金属元素是 Pt, 且利用氯化铂($\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)把所述金属元素引入所述膜。

10 26. 根据权利要求 1 至 10 中任何一项的制造半导体器件的方法, 其特征在于: 所述金属元素是 Cu, 且利用从乙酸铜($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)、氯化铜($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)及硝酸铜($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)中选出的一种以上化合物把所述金属元素引入所述膜。

15 27. 根据权利要求 1 至 10 中任何一项的制造半导体器件的方法, 其特征在于: 所述金属元素是 Au, 且利用从三氯化金($\text{AuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)及氯金酸($\text{AuHCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)中选出的一种或以上化合物把所述金属元素引入所述膜。

28. 一种制造半导体器件的方法, 包括下列步骤:

在一个玻璃衬底之上形成一个硅膜;

20 制备一种溶液, 它包括一种用于促进所述硅膜晶化的材料和一种表面活性剂; 以及

将所述溶液涂到所述无定形硅膜的表面,

在从 450°C 至衬底变形点的温度范围内对具有所述材料和所述表面活性剂的所述硅膜加热,

25 所述方法的特征在于所述表面活性剂从包含用 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ 表示的脂族羧酸、用 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COONH}_3\text{R}$ 表示的脂族羧酸盐、用 $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}\text{NH}_2$ 表示的脂族胺和用 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ 表示的脂族醇的组别中挑选, 以及

所述表面活性剂通过所述加热而蒸发。

29. 根据权利要求 28 的制造半导体器件的方法, 其特征在于: 所述表面活性剂包括一个作为疏水基的具有 1 至 20 个碳原子的烃链。

30. 根据权利要求 28 的制造半导体器件的方法, 进一步包括下列步骤:

5 将所述硅膜制成多个的半导体岛的图形; 以及
以栅极置于其间形成与所述半导体岛毗邻的多个栅极。

31. 根据权利要求 28 的制造半导体器件的方法, 其特征在于: 所述溶液的溶剂从极性溶剂中挑选, 极性溶剂包括水、醇、酸和胺。

10 32. 根据权利要求 28 的制造半导体器件的方法, 其特征在于: 所述溶液的溶剂从非极性溶剂中挑选, 非极性溶剂包括苯、甲苯、二甲苯、四氯化碳和氯仿。

33. 根据权利要求 28 的制造半导体器件的方法, 其特征在于: 所述半导体器件是有源矩阵型液晶显示器件。

15 34. 根据权利要求 28 的制造半导体器件的方法, 其特征在于: 所述金属元素 Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Cu 和 Au 中挑选的一种以上。

35. 根据权利要求 28 的制造半导体器件的方法, 其特征在于, 所述表面活性剂以体积的 1% 加入所述溶液。

20 36. 根据权利要求 28 的制造半导体器件的方法, 其特征在于进一步包括这样的步骤: 在所述加热之后, 用激光辐照所述硅膜。

37. 根据权利要求 1 至 10 中任何一面的制造半导体器件的方法进一步包括下列步骤:

将所述硅膜制成多个半导体岛的图形; 以及
以栅极置于其间形成与所述半导体岛毗邻的多个栅极。

25 38. 根据权利要求 1 至 10 中任何一项的制造半导体器件的方法, 其特征在于: 所述半导体器件是有源矩阵型液晶显示器件。

39. 根据权利要求 1 至 8 中任何一项的制造半导体器件的方法, 其特征在于: 表面活性剂防止金属元素局部聚集在表面中。

说明书

制造半导体器件的方法

5 本发明涉及在具有绝缘表面的衬底上形成结晶形硅薄膜的技术。

近年来，采用在玻璃衬底上形成硅薄膜而制造薄膜晶体管的技术已经公知。尤其是，把这些薄膜晶体管用于有源矩阵型液晶显示器件的技术特别引人注目。这些液晶显示器件配置成矩阵，每个图素配置了薄膜晶体管，作为开关元件，借助薄膜晶体管控制各象素中所保持的电荷。
10 这些有源矩阵形液晶显示器件在显示动态图象和彩色图象方面比简单的矩阵型液晶显示器件优越。

目前，要在玻璃衬底上形成薄膜晶体管的主流是采用无定形硅膜。由于依照通常在大约 200℃ 至 300℃ 的温度下所进行的工序就能形成无定形硅膜，所以能在耐热性低的玻璃衬底上形成简易地形成无定形硅膜。
15

然而，采用这种无定形硅膜的薄膜晶体管具有性能差的问题。因此，如果需要优质图象，就需要具有更高性能的薄膜晶体管。

此外，虽然采用无定形硅膜的薄膜晶体管可以用作待配置在有源矩阵型液晶显示器件的象素区中的薄膜晶体管，但是由于其性能差，不能用于构成驱动配置在象素区中的薄膜晶体管的外围驱动电路。因此外围驱动电路有这样的问题，即它们必定有复杂的结构，以致要通过替例如 TAB 等布线而把外部集成电路与驱动电路相连接。
20

作为解决采用无定形硅膜的薄膜晶体管的这些缺陷的一种手段，公知的方法是采用结晶形硅膜。采用结晶形硅膜的薄膜晶体管能比采用无定形硅膜的晶体管更快地驱动，当把结晶形硅膜的晶体管用于有源矩阵型液晶显示器时，能显示优质图象。此外，由于采用结晶形硅膜的薄膜晶体管可用来构成外围驱动电路，因而它不需要任何有驱动器集成电路的复杂的传统结构，其生产过程也就简单得多。
25

作为形成结晶形硅膜的手段，公知的方法是通过加热使无定形硅膜晶化。对于液晶显示器件来说，这些器件必须能发射可见光，因此必须采用透光衬底。鉴于这些必要性及经济的观点，一般采用廉价的玻璃衬底。然而，如果采用玻璃衬底，由于其耐热性差，就会出现在玻璃衬底上不能形成具有必要特性的结晶形硅膜的问题。为了解决这个问题，可以采用石英衬底。然而石英衬底价格昂贵（至少比玻璃衬底贵 10 倍以上），而且鉴于生产成本，这些石英衬底是不实用的。

根据传统的技术，加热使无定形硅膜晶化所需的温度为 600°C 以上。可是，通常用作玻璃衬底的康宁 7059 型衬底的变形点为 593°C 。因此，当这种玻璃在 600° 温度下加热时，就会显著变形或收缩。例如，当在 600°C 温度下进行晶化热处理时，加热时间必须为 24 小时以上。因此，如果在这种条件下对几十 $\times$ 几十 cm^2 的大尺寸玻璃衬底进行热处理时，其变形就显得不可忽略了。

在液晶显示器件中，液晶必须置于一对间隔若干 μm 的玻璃衬底之间。因此在这种器件中，如果玻璃衬底扭曲 μm 的数量级，显示的图象就会不均匀或者出现不希望有的颜色。因此，玻璃衬底的变形必须尽可能减至最低。

为了解决上述这些问题，就需要在尽可能的最低温度下加热使无定形硅膜晶化的技术，上述温度至少不高于其上形成无定形硅膜的玻璃衬底的变形点。在申请人自己的日本专利 No. 6-244103 中已经公开这类技术的其中之一。根据上述文献中所公开技术，能促进硅晶化的微量金属元素（例如 Ni）保持与要晶化的无定形硅膜表面相接触，并且使无定形硅膜在大约 550°C 的温度下加热 10 小时或以下，把无定形硅膜晶化成结晶形硅膜。

然而，上述采用金属元素使无定形硅膜晶化的技术有重大的技术难题。这是因为难以控制要引入的金属元素的量。如果引入的金属元素的量过少，金属元素就不能表现出促进想要的晶化的效果。另一方面，如果引入的金属元素量过多，硅膜就会形成硅化物 (Silicidated)，从而

使半导体的特性变差。

采用含金属元素的溶液可以解决要引入的金属元素的量不能精确控制的问题。例如，如果把含有预定量的 Ni 元素的乙酸镍溶液涂到无定形硅膜的表面，就可以将所需要量的 Ni 元素引入无定形硅膜。这种技术公开于申请人 1994 年 10 月 25 日提交的早先的美国专利申请 No. 08/329, 644。

然而，本发明人的各种实验显示，用金属元素的溶液把金属元素引入无定形硅膜的方法，其有利之处在于能精确控制要引入硅膜的金属元素的量，从而可以获得具有高迁移率及高开关速度的薄膜晶体管；而上述方法的不利之处则在于，流过所获得的薄膜晶体管的截止 (OFF) 电流较高。截止电流是当薄膜晶体管处于截止状态时在晶体管源极和漏极之间所流过的电流。

在要连接到有源液晶显示器件的的象素电极的薄膜晶体管中，截止电流的流动会引起严重的问题。上述问题在于，如果流过配置在象素电极上的薄膜晶体管的截止电流大，象素电极就不能在一段预定时间内输送电荷，从而引起图象平面闪烁，或使图象模糊。

根据本发明人的经验，上述大截止电流是由下列原因所引起的。通常，硅膜的表面是疏水的。因此，如果把含有能促进硅晶化的金属元素的液相涂到无定形硅膜的表面，液相中的金属元素化合物的分子和无定形硅膜表面之间会产生斥力。结果，金属元素的化合物就会微观地聚集在某些地方。这种状态可以与水加到疏水固体表面，导致在固体上形成水滴的一种情况相比拟。

由于聚集的结果，金属元素聚集体保持与无定形硅膜表面相接触。如果将这样表面上有上述聚集体的硅膜加热，促进硅晶化的金属元素就会扩散到无定形硅膜中，同时聚集起来。

因此微观地说，金属元素就会局部地位于晶化的硅膜内。金属元素所在的区域于是局部地形成金属硅化物。通过观察在有金属元素 Ni 的情况下所晶化的硅膜的 TEM (透射式电子显微镜) 照片已经证实了这一

点。

如果把处于这种状态下的结晶形硅膜用来制造薄膜晶体管的有源层，局部地位于源极和漏极之间的硅化物部分就会起着电流通路的作用。结果，电荷就会经过硅化物通路在源极和漏极之间移动。

5 由于引入无定形硅膜的用以促进硅晶化的金属元素已经以上述方式局部地聚集起来，所产生的金属元素聚集体在硅膜热处理后局部地形成了硅化物，从而在源/漏区形成电流通路（少量电荷可通过上述通路移动），产生了流过薄膜晶体管的较大截止电流。

10 本文中所公开的本发明的目的是提供一种精确控制要引入无定形硅膜的金属元素的量的方法，这种金属元素是要促进硅的晶化，并与要晶化的无定形硅膜保持接触。

本发明的另一个目的是提供一种具有结晶形硅膜以及所流过的截止电流最小的薄膜晶体管，其中结晶形硅膜是在有能促进硅晶化的金属元素的情况下晶化而获得的。

15 根据本发明的主要特点，使硅膜表面活化，使得含有能促进晶化的金属元素的溶液可以均匀地配置成与硅膜相接触。因此，能在金属元素均匀地分布在硅膜内而不形成簇群的情况下使硅膜晶化。

根据本发明，一种制造半导体器件的方法，包括下列步骤：

在一个玻璃衬底之上形成一个无定形硅膜；

20 将含有能促进硅晶化的金属元素的溶液涂到所述无定形硅膜的表面；以及

对具有所述金属元素的无定形硅膜加热从而使其在从 450℃ 至该衬底变形点的温度范围内晶化，

25 所述方法的特征在于所述溶液包含一种表面活性剂，该表面活性剂包括脂族羧酸 $C_nH_{2n+1}COOH$ （其中 n 代表由 5 到 11 的整数），以及

所述表面活性剂通过所述加热而蒸发。

根据本发明，一种制造半导体器件的方法，包括下列步骤

在一个玻璃衬底之上形成一个硅膜；

将含有能促进硅晶化的金属元素的溶液涂到所述硅膜的表面, 以及在从 450℃ 至该衬底的变形点的温度范围内, 对具有所述金属元素的硅膜加热,

5 所述方法的特征在于所述溶液包含一种表面活化剂, 该表面活化剂包括脂族羧酸 $C_nH_{2n+1}COOH$ (其中 n 代表由 5 到 11 的整数), 以及所述表面活化剂通过所述加热而蒸发。

根据本发明, 一种制造半导体器件的方法, 包括下列步骤:

在一个玻璃衬底之上形成一个包括硅的无定形硅膜;

10 使所述无定形硅膜的一个选择表面与一种包含能促进硅晶化的金属元素的溶液相接触; 以及

对具有所述金属元素的无定形硅膜加热从而使其在从 450℃ 至该衬底变形点的温度范围内晶化,

15 所述方法的特征在于所述溶液包含一种表面活化剂, 该表面活化剂包括脂族羧酸盐 $C_nH_{2n+1}COONH_3R$ (其中, n 代表由 5 到 11 的整数, 而 R 代表一个氢原子或具有 5 到 10 个碳原子的烷基), 以及

所述表面活化剂通过所述加热而蒸发。

根据本发明, 一种制造半导体器件的方法, 包括下列步骤:

在一具玻璃衬底之上形成一个硅膜;

20 使所述硅膜的一个选择表面与一种包含能促进硅晶化的金属元素的溶液相接触; 以及

在从 450℃ 至该衬底的变形点的温度范围内, 对具有所述金属元素的半导体膜加热;

25 所述方法的特征在于所述溶液包含一种表面活化剂, 该表面活化剂包括脂族羧酸盐 $C_nH_{2n+1}COONH_3R$ (其中, n 代表由 5 到 11 的整数, 而 R 代表一个氢原子或具有 5 到 10 个碳原子的烷基), 以及

所述表面活化剂通过所述加热而蒸发。

根据本发明, 一种制造半导体器件的方法, 包括下列步骤:

在一个玻璃衬底之上形成一个无定形硅膜;

使所述无定形硅膜的一个表面与一种能促进硅晶化的金属元素相接触，通过表面活化剂的作用而使所述金属元素分散开来，以及

对具有所述金属元素和所述表面活化剂的无定形硅膜加热从而使其在从 450℃ 至衬底变形点的温度范围内晶化，

5 所述方法的特征在于所述表面活化剂包括脂族胺 $C_mH_{2m+1}NH_2$ (其中 m 代表由 7 到 14 的一个整数)，以及

所述表面活化剂通过所述加热而蒸发。

根据本发明，一种制造半导体器件的方法，包括下列步骤：

在一个玻璃衬底之上形成一个硅膜；

10 使所述硅膜的一个表面与一种能促进硅晶化的金属元素相接触，利用表面活化剂的作用而使所述金属元素分散开来；以及

在由 450℃ 到该衬底的变形点的温度范围内，对具有所述金属元素和所述表面活化剂的硅膜加热；

15 所述方法的特征在于所述表面活化剂包括脂族胺 $C_mH_{2m+1}NH_2$ (其中 m 代表由 7 到 14 的一个整数)，以及

所述表面活化剂通过所述加热而蒸发。

根据本发明，一种制造半导体器件的方法，包括下列步骤：

在一个玻璃衬底之上形成一个无定形硅膜；

20 使无定形硅膜表面与能促进硅晶化的金属元素相接触，同时该膜的所述表面通过表面活化剂被活化；以及

对具有所述金属元素和所述表面活化剂的无定形硅膜加热从而使其在从 450℃ 至衬底变形点的温度范围内晶化，

所述方法的特征在于通过使所述表面活化剂与该金属元素配用而使所述金属元素分散到硅膜的表面中，以及

25 所述表面活化剂包括脂族醇 $C_nH_{2n+1}OH$ (其中 n 代表由 6 到 12 的一个整数)，以及

所述表面活化剂通过所述加热而蒸发。

根据本发明，一种制造半导体器件的方法，包括下列步骤：

在一个玻璃衬底之上形成一个硅膜；

使所述硅膜的表面与能促进硅晶化的金属元素相接触，同时该硅膜的所述表面通过表面活化剂被活化；以及

5 在由 450℃ 到该衬底底的变形点的温度范围内，对具有所述金属元素和所述表面活化剂的半导体膜加热；

所述方法的特征在于通过使所述表面活化剂与该金属元素配用，使所述金属元素分散到硅膜的表面中，

所述表面活化剂包括脂族醇 $C_nH_{2n+1}OH$ （其中 n 代表由 6 到 12 的一个整数），以及

10 所述表面活化剂通过所述加热而蒸发。

根据本发明，一种制造半导体器件的方法，包括下列步骤：

在一个玻璃衬底之上形成一个无定形硅膜；

在有表面活化剂的情况下，将能促进硅晶化的金属元素引入所述无定形硅膜的表面中；以及

15 对具有所述金属元素和所述表面活化剂的无定形硅膜加热，从而使其在从 450℃ 至衬底变形点的温度范围内晶化，

所述方法的特征在于表面活化剂防止金属元素在硅膜表面中局部聚集，

所述表面活化剂主要包括一种高级醇型非离子活性剂，以及

20 所述表面活化剂通过所述加热而蒸发。

根据本发明，一种制造半导体器件的方法，包括下列步骤：

在一个玻璃衬底之上形成一个硅膜；

在有表面活化剂的情况下，将能促进硅晶化的金属元素引入所述硅膜的表面中，该表面活化剂主要包括高级醇型非离子活性剂；以及

25 在由 450℃ 到该衬底的变形点的温度范围内，对具有所述金属元素和所述表面活化剂的半导体膜加热；

所述表面活化剂防止金属元素在硅膜表面中局部聚集，

所述表面活化剂通过所述加热而蒸发。

根据本发明，一种制造半导体器件的方法，包括下列步骤：

在一个玻璃衬底之上形成一个硅膜；

制备一种溶液，它包括一种用于促进所述硅膜晶化的材料和一种表面活性剂；以及

5 将所述溶液涂到所述无定形硅膜的表面，

在从 450℃ 至衬底变形点的温度范围内对具有所述材料和所述表面活性剂的所述硅膜加热，

所述方法的特征在于所述表面活性剂从包含用 $C_nH_{2n+1}COOH$ 表示的脂族羧酸、用 $C_nH_{2n+1}COONH_3R$ 表示的脂族羧酸盐、用 $C_mH_{2m+1}NH_2$ 表示的脂族
10 胺和用 $C_nH_{2n+1}OH$ 表示的脂族醇的组别中挑选，以及
所述表面活性剂通过所述加热而蒸发。

具体地说，利用含有能促进硅晶化的金属元素的溶液（例如乙酸镍溶液），把金属元素（典型地为 Ni）引入在例如玻璃等的具有绝缘表面的衬底上形成的无定形硅膜的表面，其后将硅膜加热而使之晶化。

15 在这些情况下，把乙酸镍溶液涂到在玻璃衬底上所形成的无定形硅膜表面，从而把金属元素引入无定形硅膜。无需说，在这种状态下，金属元素仅保持与无定形硅膜表面相接触。当加热时，金属元素扩散到无定形硅膜内，从而使无定形硅膜晶化。

根据本发明的基本特点，向含有金属元素的溶液中添加表面活性剂。据此，金属元素能尽可能多地扩散，同时防止金属元素部分地聚集
20 在硅膜的表面。

在上述结构中，也可以用结晶形硅膜代替无定形硅膜。在这种情况下，硅膜的状态可以是硅膜全部是结晶形的、或者局部是结晶形的，或者也可以是硅膜包括结晶形组分和无定形组分的混合物。对于结晶形硅
25 膜，通过向其引入金属元素及对其加热，可以提高其结晶度。如果结晶形硅膜含有无定形组分，仍然保持无定形的区域或组分可以被晶化。

上述发明包括不仅把金属元素引入在具有绝缘表面的衬底上所形成的无定形硅膜中，而且把金属元素引入衬底绝缘表面，然后在衬底上形

成无定形硅膜。在后一种情况下，把含有表面活性剂和含有上述金属元素的溶液涂到具有绝缘表面的衬底上，然后在其上形成无定形硅膜，进行加热，从而可以使硅膜晶化。

在上述发明中，能促进硅晶化的金属元素包括从 Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Cu 以及 Au 中选出的一种以上金属元素。

在上述金属元素中，Ni 的作用特别有效。对于 Ni 元素来说，可以采用其水溶液、含有 Ni 的有机溶剂的溶液等。这里所涉及的词“含有”表示它既含有 Ni 的化合物，也含有仅分散在其中的 Ni。

不仅仅对 Ni 作了限制，含有金属元素的溶剂可以是诸如水、醇、酸及氨的极性溶剂。

当需要把 Ni 加到极性溶剂时，它是作为镍化合物而引入的，这种镍化合物一般是从溴化镍、乙酸镍、草酸镍、碳酸镍、氯化镍、碘化镍、硝酸镍、硫酸镍、甲酸镍、乙酰丙酮镍、4-环己基丁酸镍、氧化镍及氢氧化镍中选取的。

含有催化剂元素的溶剂也可以是从诸如苯、甲苯、二甲苯、四氯化碳、氯仿及醚的非极性溶剂选取的。

在这种情况下，Ni 是作为镍的化合物而引入溶剂的。这种镍的化合物一般是从乙酰丙酮镍及 2-乙基己酸镍中选取的。

在用镍单质作为金属元素的情况下，它必须溶于酸，形成其溶液。也可以采用含用 Ni 的乳浊液或类似的组成，Ni 不完全溶于其中，但 Ni 单质或化合物的粉末均匀地分散于这种分散介质中。

热处理的温度最好为 450℃ 以上。这是因为在不高于 450℃ 的温度下进行热处理，就不能达到实际晶化。在采用玻璃衬底的情况下，希望热处理在不高于玻璃衬底的变形点的温度下进行热处理。这是因为如果在变形点以上的温度下进行热处理，玻璃衬底就显著变形。

在本文所公开的发明中所要采用的表面活性剂可以是基本上包括作为疏水基的具有 10 至 20 个碳原子的烃链的表面活化剂。

例如，可以采用从下述一组表面活性剂选出的至少一种。这组表面

活化剂包括脂族羧酸、脂族羧酸盐、脂族胺、脂族醇，表面活性剂与氢氟酸、氟化铵溶液及水的混合液相混合。

5 作为脂族羧酸，记述了用 $C_nH_{2n+1}COOH$ （其中 n 表示 5 至 11 的整数）表示的羧酸。作为脂族羧酸盐，记述了用 $C_nH_{2n+1}COONH_3R$ （其中 n 表示 5 至 11 的整数， R 表示氢原子或有 5 至 10 碳原子的烷基）表示的羧酸盐。作为脂族胺，记述了用 $C_mH_{2m+1}NH_2$ 通式（式中 m 表示 7 至 14 的整数）表示的脂族胺。作为脂族醇，记述于用 $C_nH_{2n+1}OH$ 通式（式中 n 表示 6 至 12 的整数）表示的脂族醇。

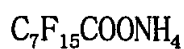
10 作为用于本发明的表面活性剂的具体实例，它们记载了下列表 1 至 3 中。当金属元素粘到无定形硅膜表面上时，下述表面活性剂在很大程度上对上述金属元素起作用，使它分散开去

15

20

25

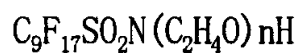
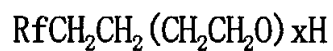
表 1



全氟烷基磺酸铵 A

全氟烷基磺酸铵 B

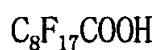
全氟烷基甜菜碱



R

全氟烷基三甲铵

全氟烷基羧酸



全氟烷基聚氨基乙烯乙醇

氟化烷基酯

全氟烷基加合物 A

全氟烷基加合物 B

全氟烷基羧酸铵 A

全氟烷基羧酸铵 B

全氟烷基羧酸铵 C

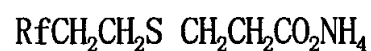
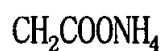
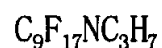


表 2

十二烷基苯磺酸铵	氯化十二烷基三甲铵
软烷基苯磺酸铵	$C_{11}H_{23}CO(CH_2CH_2)_nH$
	聚氧乙烯高级醇
二磺酸烷基二苯醚	单酸甘油酯
二烷基硫代丁二酸铵	聚氧乙烯烷基酯
一硬脂酸聚乙二醇酯	聚氧乙烯羊毛脂
聚羧酸铵	羊毛脂乙醇
油酸聚氧乙烯	$C_5H_{11}NH_2$
聚氧乙烯壬基苯基醚	$C_8H_{13}NH_2$
乙酸十八烷基胺	三正辛基胺
乙酸硬脂酰胺	聚氧乙烯羊毛脂脂肪酸酯
二甲基烷基(椰子)甜菜碱	乙酸椰子胺
聚氧乙烯烷代苯基醚硫酸铵	
十二烷基硫酸三乙醇胺	
$RCOO(CH_2CH_2)_nH$	
C_3H_7COOH	
$C_{13}H_{27}COOH$	
C_4H_9COOH	
聚氧乙烯烷代苯基醚	
聚氧乙烯羊毛脂乙醇醚	

表 3

$C_9H_{17}NH_2$	$C_{14}H_{27}NH_2$
$C_9H_{17}COOH$	$C_{10}H_{21}COOH$
$C_{10}H_{21}NH_2$	$C_{14}H_{27}NH_2$
$C_{10}H_{21}OH$	$C_{10}H_{21}OH$
$C_{14}H_{29}NH_4$	$C_{12}H_{25}NH_2$
$C_{14}H_{29}COOH$	$C_7H_{15}COOH$
$C_{13}H_{37}NH_2$	
$C_{13}H_{37}OH$	
$C_{20}H_{41}NH_2$	
$C_7H_{15}COOH$	
$C_9H_{17}NH_2$	
$C_{10}H_{21}NH_2$	
$C_{14}H_{29}NH_2$	
$C_{18}H_{37}NH_2$	
$C_{20}H_{41}NH_2$	
$(C_{10}H_{21})_2NH$	
$C_{14}H_{27}NH_2$	
$C_8H_{17}COOH$	
$C_8H_{17}NH_2$	
$C_8H_{17}COOH$	
$C_8H_{17}OH$	

5 在希望采用 Ni 以外的金属元素时, 可采用以下的化合物。对于作为催化剂元素 Fe (铁) 的化合物, 例如提到了称为铁盐的材料, 它们例如包括溴化亚铁 ($FeBr_2 \cdot 6H_2O$)、溴化铁 ($FeBr \cdot 6H_2O$)、乙酸铁 ($Fe(CH_3O_2)_3 \cdot xH_2O$)、氯化亚铁 ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$)、氯化铁 ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)、

氟化铁($\text{Fe}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、磷酸亚铁($\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)、磷酸铁($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。

对于作为金属元素 Co (钴) 的化合物, 提到了称为钴盐的材料, 它们例如包括溴化钴($\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、乙酸钴($\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、氟化钴($\text{CoF}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、硝酸钴 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

对于作为金属元素 Ru (钌) 的化合物, 提到了称为钌盐的材料, 它们包括例如氯化钌($\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)。

对于作为金属元素 Rh (铑) 的化合物, 提到了称为铑盐的材料, 它们包括例如氯化铑($\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)。

对于作为金属元素 Pd (钯) 的化合物, 提到了称为钯盐的材料, 它们包括例如氯化钯($\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。

对于作为金属元素 Os (锇) 的化合物, 提到了称为锇盐的材料, 它们包括例如氯化锇(OsCl_3)。

对于作为金属元素 Ir (铱) 的化合物, 提到了称为铱盐的材料, 它们例如包括三氯化铱($\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、四氯化铱(IrCl_4)。

对于作为金属元素 Pt (铂) 的化合物, 提到了称为铂盐的材料, 它们包括例如氯化铂($\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)。

对于作为金属元素的 Cu (铜), 提到了例如乙酸铜($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)、氯化铜($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、硝酸铜($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)。

对于作为金属元素的 Au (金), 提到了例如氯化金($\text{AuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、氯金酸($\text{AuHCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)。

本文中所公开的本发明的另一方面的特征在于加有表面活化剂的、包括如上述能促进硅晶化的金属元素的溶液。这种溶液可以用作促进硅晶化的促进剂。

作为采用促进硅晶化的促进剂的一个实施例; 涉及下述方法。首先, 制备加有表面活化剂的乙酸镍溶液, 作为促进硅晶体生长的晶体生长促进剂。接着, 把晶体生长促进剂涂到在玻璃衬底上所形成的无定形硅膜的表面上。然后将这种涂敷的衬底加热而获得了在其上形成的结晶形

硅。

在希望把能促进硅晶化的金属元素引入硅膜表面时，采用含金属元素的溶液，从而能控制所要引入的金属元素的量。

5 根据本发明，通过把表面活化剂加到含上述金属元素的溶液中，就能使金属元素以原子的形式分散到硅膜的表面内，同时防止所引入的金属元素局部聚集。具体地说，能防止出现所引入金属元素的任何局部高浓度。

10 用这种方式，由于根据本发明引入硅膜表面的金属元素能分散于硅膜内，就能防止金属元素部分地集中起来，在最后的硅膜中形成硅化物。结果，采用由于金属元素的作用而晶化的结晶形硅膜所制成的薄膜晶体管就不存在由金属元素的局部集中所产生的硅化(Silicidation)所引起的任何截止电流。

15 尤其是，当采用液相的金属元素的化合物（例如乙酸镍溶液）时，常常减轻金属元素的聚集。因此，在这种情况下，采用表面活化剂是极其有效的，使金属元素的化合物不会聚集起来，而使它完全分散开去。

图 6(A)表示把不用表面活化剂的乙酸镍溶液涂到无定形硅膜 600 的表面，然后用旋涂器旋于所产生的状态的图形（或模型图）。用显微镜看这种状态，用 601 表示的 Ni 元素已经高浓度局部聚集起来，存在于邻近无定形硅膜表面处。

20 通常，硅膜表面是疏水的。因此，诸如乙酸镍溶液的溶液很大程度上为上述表面所排斥。这就是引起镍元素 601 的局部聚集的原因。具体地说，这样镍元素就会以簇群存在。

25 图 6(B)是表示对图 6(A)的状态加热、进行无定形硅膜的晶化所产生的状态的图形。通过热处理，吸附在无定形硅膜表面上的 Ni 元素就扩散到硅膜中。在这个过程中，如果 Ni 元素作为其聚集体存在于无定形硅膜的表面上，Ni 元素分散到硅膜内就会导致 Ni 元素浓度的不均匀分布，结果，如图 6(B)中所示的那样，Ni 元素就以高浓度局部地存在于晶化后所形成的结晶形硅膜中。

由于 Ni 元素以高浓度局部存在的区域形成了硅化 Ni, 经过多个这样的区域就形成了少量电流流过的通路 602。少量电流流过通路 602 就会引起截止电流。

5 图 8(A) 至 8(B) 表示 Ni 元素以高浓度存在于特定区域(或以簇群存在)的图 6(C) 状态下的能带。确切地说, 图 8(A) 表示具有 N 型源/漏区及 I 型沟道形成区的半导体硅薄膜的能带。图 8(B) 则表示 N 沟道型薄膜晶体管的有源层的能带。

10 如图 6(B) 和 6(C) 中所示, Ni 元素的浓度部分地集中, 局部颇高, 高浓度部分呈硅化物的形式, 以致它在电性能方面对硅膜有重大影响。在这种情况下, 就会形成由硅化物所引起的图 8(A) 中所示的陷阱能级 800。如果这样的话, 电子 801 就会经过陷阱能级与空穴 802 结合。这种现象会使截止电流增大, 还会使迁移率减小。

15 图 8(B) 表示具有硅化镍陷阱能级所引起的 I 型半导体的能带。图 8(B) 表示这种半导体在电场中的状态。此外在这种情况下, 穿过导带移动的电子 801 与穿过价带经过陷阱能级移动的空穴相结合。这也是自由移动的载流子的运动被减缓的现象, 同时也是引起诸如薄膜晶体管等的半导体器件的特性变差的原因。

20 图 7(A) 是表示由于把加有表面活化剂的乙酸镍溶液涂到无定形硅膜 700 的表面、接着用旋涂器旋干所产生的状态的图形。在这种状态下, 由于表面活化剂的作用而使无定形硅膜 700 的表面活化, Ni 元素就吸附到无定形硅膜 700 的表面上, 同时在表面上分散开来。

25 通过在这种状态下对无定形硅膜 700 进行热处理而使之晶化, 就达到了图 7(B) 的状态。确切地说, 图 7(B) 表示由对 Ni 元素已分散到硅膜中的硅膜 700 热处理而使之晶化所获得的状态。在这种状态下, 由于 Ni 元素分散存在, 所以不会如形成电流通路那样的规模局部形成任何硅化物。因此在图 7(B) 的状态下, 不会形成任何例如图 6(C) 中所示的电路通路 602。如果采用图 7(B) 状态下的结晶形硅膜制造薄膜晶体管, 就能减小截止电流。

现在利用下述的实例更详尽地描述本发明，但是，这些实例并不是用来限制本发明的范围。

图 1(A) - 1(C) 表示根据本发明实例 1 的制造方法；

图 2(A) - 2(D) 表示根据本发明实例 2 的制造方法；

5 图 3(A) - 3(D) 表示根据本发明实例 3 的制造方法；

图 4(A) - 4(D) 表示根据本发明实例 4 的制造方法；

图 5(A) - 5(D) 表示根据本发明实例 5 的制造方法；

图 6(A) - 6(C) 各是表示在无表面活性剂的乙酸镍溶液涂到无定形硅膜表面的情况下镍元素的状态的图形；

10 图 7(A) 和 7(B) 各是表示在有表面活性剂的乙酸镍溶液涂到无定形硅膜表面的情况下镍元素的状态的图形。

图 8(A) - 8(B) 各表示镍元素成簇群存在的情况下硅膜能带的状况。

实例 1

15 这个实例是要证明用以在玻璃衬底上制造结晶形硅膜的方法。首先如图 1(A) 中所示，利用溅射或等离子体 CVD 在康宁 (Corning) 7059 型玻璃衬底 (变形点为 593°C) 或康宁 (Corning) 1737 型玻璃衬底 (变形点为 667°C) 101 上形成 $3000\text{ \AA}$ 厚的氧化硅膜 102 的钝化膜。氧化硅膜 102 是要防止来自玻璃衬底的杂质的扩散。

20 其次，用公知的等离子体 CVD 或减压热 CVD 法在氧化硅膜 102 上形成 $500\text{ \AA}$ 厚的无定形硅膜 103。以这种方式获得如图 1(A) 中所示状态。

接着，如图 1(B) 中所示的那样，将样品安装到旋涂器 100 上，把含 10ppm 重量的 Ni 元素的乙酸镍溶液涂到样品上，这种溶液已添加了 1 % 体积的主要由高级醇型非离子活性剂所组成的表面活性剂。

25 用这种方式就形成了这种溶液的液态膜 104。然后，用旋涂器 100 把这样涂敷的样品旋干，从而使 Ni 元素保持与无定形硅膜 103 表面接触。

在上述步骤中，可用溶液中的镍浓度、液态膜 104 保持与硅膜 103

相接触的时间、以及旋干状况控制待引入无定形硅膜 103 中的 Ni 元素的浓度。尤其是，通过改变溶液中镍的浓度就能精确地控制最终保留在硅膜中的 Ni 元素的浓度。保留在硅膜中的 Ni 元素的浓度最好为 $1 \times 10^{16} - 5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ， $1 \times 10^{16} - 5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 则更好。这种元素浓度定义为要由 SIMS(次级离子质谱议)所测定的最低值。

此后，如图 1(C)中所示的那样，将无定形硅膜 103 加热，改性成结晶形硅膜。这种热处理是在扩散炉中进行的。加热条件是在 550°C 温度下进行 4 小时。借助热处理，获得了结晶形硅膜 105。由于 550°C 温度低于康宁 7059 型玻璃衬底的变形点(593°C)，且加热时间短，所以几乎可以忽略衬底的变形。用这种方式在玻璃衬底 101 上形成了结晶形硅膜 105。在热处理过程中，粘在无定形硅膜 103 上的表面活化剂被蒸发，因而不会对所获得结晶形硅膜 105 造成任何负面的影响。

在温度控制误差处在 $+/-1^\circ\text{C}$ 或以下范围内、以大约 $15^\circ\text{C}/\text{分}$ 或以下的速度进行加热或冷却在加热炉中进行上述热处理是颇理想的。这是因为迅速的加热或冷却将会引起从无定形至结晶形的相变，破坏均匀的晶体生长，导致硅膜从衬底显著剥落、以及硅膜龟裂。

根据本发明者的理解，已经知道以 $15^\circ\text{C}/\text{分}$ 以上的速度加热及冷却(尤其是加热)硅膜会频频使硅膜从衬底剥落以及使硅膜龟裂，从而显著地降低了硅膜的实用性。

根据这些观点，希望加热装置不是例如采用灯退火装置(lamp-annealing device)等的快速加热及冷却装置，但可以是能进行精确温度控制的电阻发热装置。

在热处理之前或之后，或者热处理前后，可以将硅膜暴露于激光束下。尤其是在热处理后使结晶形硅膜受到激光束曝光是颇有益的，因为未为热处理所晶化仍然保留在硅膜中的无定形成分可以通过曝光而晶化，这样就可以获得高级结晶形硅膜。

实例 2

这个实例是要证明利用根据实例 1 的方法所获得的结晶型硅膜 105

来制造薄膜晶体管的方法。首先，制备例如图 1(C) 中所示的样品。使晶化膜具有一定的图型，形成薄膜晶体管的有源层 201。如图 2(A) 中所示。

其次如图 2(B) 中所示的那样，利用等离子体 VCD 形成 1000 Å 厚的要作为栅绝缘膜的氧化硅膜 202。接着通过电子束蒸气淀积在其上形成 6000 Å 厚含有钨的铝膜，然后加工成一定的图型，形成栅极 203。栅极 203 在电解液中经受阳极氧化，同时把它作为阳极，从而形成 2000 Å 厚的氧化铝层 204。这个氧化铝层 204 在以后的杂质离子注入工序中起掩模的作用，以形成补偿栅区。

然后，如图 2(C) 中所示，通过等离子体掺杂进行 P⁺(磷) 离子的杂质离子注入。在掺杂工序之后进行 KrF 准分子激光器射线的辐照，从而使已经注入 P⁺ 离子的区域退火。经过这种处理之后，以自定位方式形成源极区 205、补偿栅极区 206、沟道形成区 207 和漏极区 208。

接着，如图 2(D) 中所示，利用等离子体 VCD 形成 7000 Å 厚的氧化硅膜 209 的层间绝缘膜。然后形成接触孔，用铝形成源极 210 和漏极 211。最后，将样品在 350℃ 的氢气气氛中加热一小时，就制成了薄膜晶体管。

实例 3

这个实例是要证明用以在一个衬底上制造薄膜晶体管的方法，这种晶体管要配置在有源矩阵型液晶显示器件的外围驱动电路区或象素电路区。首先如图 1(C) 中所示的那样，在玻璃衬底 101 上形成结晶形硅层 105。形成过程的细节与实例 1 中相同。其次如图 3(A) 中所示，将样品加工成一定的图型，形成有源层 301 和 302。有源层 301 用于构成外围电路区的薄膜晶体管，有源层 302 则用于配置于象素区的薄膜晶体管。接着用等离子体 CVD 形成 1000 Å、起栅绝缘膜作用的氧化硅膜 303。

然后，利用电子束蒸气淀积形成 6000 Å 厚主要是由铝所组成的膜。这种膜加工成一定的图型，形成栅极 304 和 305。这些栅极 304 和 305 在电解液中经过阳极氧化，从而都形成 2000 Å 厚的氧化层 306 和 307。用这种方式，达到图 3(B) 中所示的状态。

再者，如图 3(C) 中所示，用等离子体掺杂进行 P⁺ 离子的杂质离子

注入。然后将样品暴露于激光束和强射线下，以自定位方式形成源极区 308 和 312、补偿栅区 309 和 313、沟道形成区 310 和 314、以及漏极区 311 和 315。

5 然后，利用等离子体 CVD 形成 6000 Å 厚的氧化硅膜 316 的绝缘层间膜。于是形成要作为象素电极的 ITO 电极。形成接触孔，用铝形成源极 318 和 320 以及漏极 319 和 321。在这道工序中，要配置在象素区中的薄膜晶体管的漏极与 ITO 的象素电极 317 相连接。用这种方式，制成有源矩阵型液晶显示器件。

实例 4

10 这个实例是要证明一种选择性地 将 Ni 元素引入一部分无定形硅膜中，然后从已引入 Ni 元素的那部分开始沿平行于硅膜的方向成生晶体的技术。图 4A - 4D 表示这个实例的过程的概况。

15 首先，利用溅射或等离子体 CVD 在玻璃衬底 101 上形成 3000 Å 厚的氧化硅膜 102 的缓冲膜。其次，用等离子体 CVD 或减压热 CVD 在缓冲层上形成 500 Å 厚的无定形硅膜 103。

再者，用抗蚀剂形成掩膜 401。这个抗蚀剂掩膜 401 的图形是要使得无定形硅膜 103 的表面用 402 表示的区域暴露出来。用 402 所表示的无定形硅膜的区域的形状呈沿图中深度方向颇长的狭缝状(见图 4(A))。

20 然后，如图 4(B)中所示的那样，把样品安装在旋涂器 100 上，用含 10ppm 重量 Ni 元素的乙酸镍溶液涂敷，这种溶液中已经添加了 1% 体积的主要由高级醇型非离子活性剂所组成的活化剂。用这种方式，形成液态膜 104。

接下来用旋涂器 100 把样品旋干，据此使 Ni 元素保持与狭缝状暴露区 402 的无定形硅膜 103 的表面直接接触，

25 其后，除去抗蚀剂 401。在这种状况下，如图 4(C)中 403 所示的 Ni 元素有选择地保持与暴露区 402 直接接触。于是将样品加热至 550℃，在这种状态下保持 4 小时。这种热处理引发沿着如用 404 所表示的膜表面的方向(即沿平行于衬底的方向)的晶体生长。如以柱或针状方式所促

进的，晶体生长可以达到 $100\mu\text{m}$ 以上。

在这个实例中，由于表面活性剂已经加入能使 Ni 元素分散的乙酸镍溶液，在晶体生长过程中，Ni 元素实际上分散到硅膜内，从而使柱状或针状晶体生长增浓。结果，能使所要达到的结晶度增浓。

5 因此，如图 4D 中所示，硅膜就有一个沿膜平面方向发生晶体生长的区域。在图 4(D)所示的状况下，Ni 元素已引入沿垂直于衬底 101 方向发生晶体生长的区域 406。在区域 405 中，晶体生长是沿平行于衬底 101 的方向发生的。用 404 表示的晶体生长没有到达区域 407，因此区域 407 仍然保持无定形。

10 根据上述方法沿平行于衬底方向促进晶体生长的区域 405 可以引入较低浓度的金属元素。如果采用载流子沿晶体生长方向移动的这样一种结构，载流子就会晶体生长的边界移动，因而提高了载流子迁移率。

实例 5

15 这个实例是要证明一种利用晶体生长沿平行于如实例 4 的方法所获得的膜的平面方向发生的硅膜区域、形成薄膜晶体管的实施例。首先，根据图 4(A)至 4(D)的方法，形成晶体生长沿平行于衬底方向发生的例如区域 405(见图 5(A))。

20 使处于图 5(A)状况下的样品加工成具有一定图形，从而形成如图 5(B)中所示的用于薄膜晶体管的有源层 501。重要的是，形成有源层 501 的区域是由晶体生长沿平行于硅膜平面的方向发生的区域 405 所构成的。这是因为 Ni 元素直接引入了区域 406，因而其中具有较高的浓度。此外，由于在区域 406 中，沿垂直于衬底 406 方向促进晶体生长，因此，在区域 406 中沿平行于膜平面方向移动的载流子的迁移率低于区域 405 中移动的载流子的迁移率。

25 区域 405 中晶体生长的方向几乎与连接在有源层上形成的源极区和漏极区所要形成的路线的方向相同也是颇重要的。采用这种结构，可以使在源极和漏极之间移动的载流子几乎不受晶体生长边界的影响，从而提高载流子的迁移率。

然后, 用等离子体 CVD 形成 $1000 \text{ \AA}$ 厚的起栅绝缘膜作用的氧化硅膜 502。接着, 用电子束蒸发形成 $6000 \text{ \AA}$ 厚的主要由铝组成的膜。接下来, 将样品加工成具有一定图形, 形成栅极 503。使它在电解液中经受阳极处理, 而把栅极 503 作为阳极, 从而形成 $2000 \text{ \AA}$ 的氧化层 504。

5 其后, 用等离子体掺杂把 P^+ 离子注入样品, 接着用激光束辐照对其进行退火处理。因此, 用自定位方式形成源极区 505、补偿栅极区 506、沟道形成区 507、以及漏极区 508(见图 5(C))。

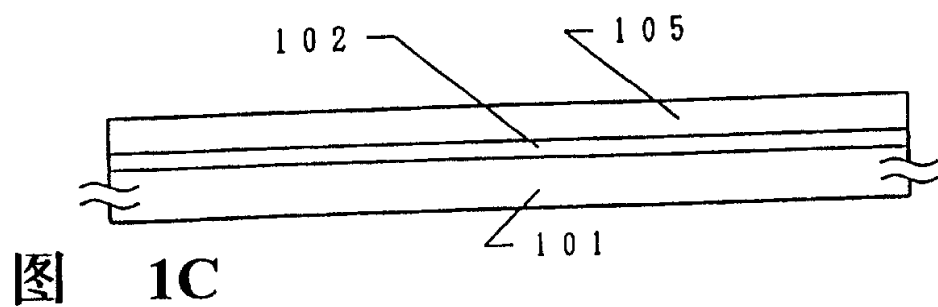
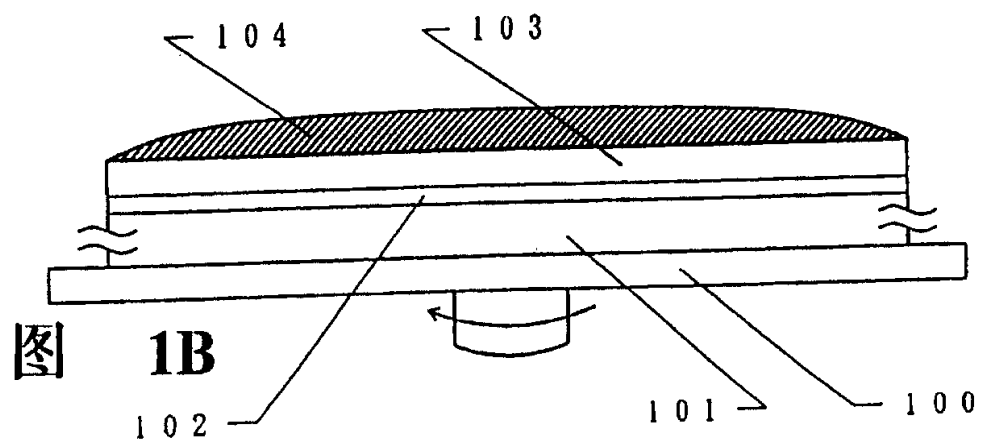
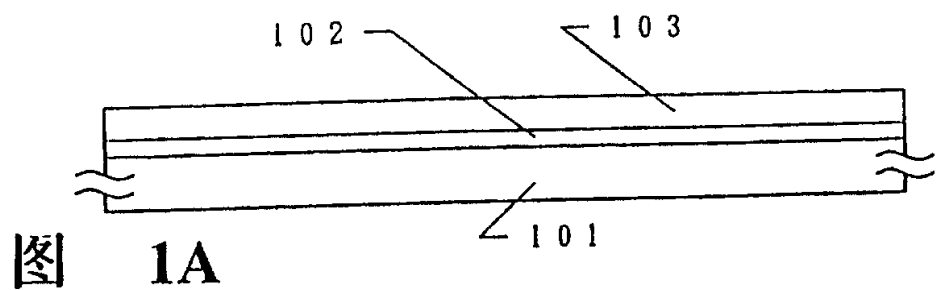
10 下一步, 形成 $7000 \text{ \AA}$ 的氧化硅膜 509 的绝缘层间膜 509。于是在形成接触孔之后, 用铝形成源极 510 和漏极 511。最后, 将样品在 350°C 的氢气气氛中经受氢化热处理, 制成了如图 5(D) 中所示的薄膜晶体管。

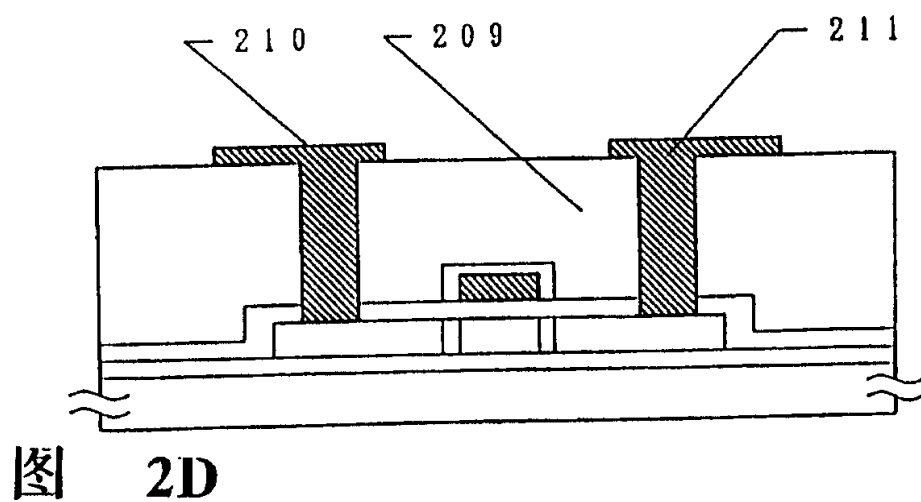
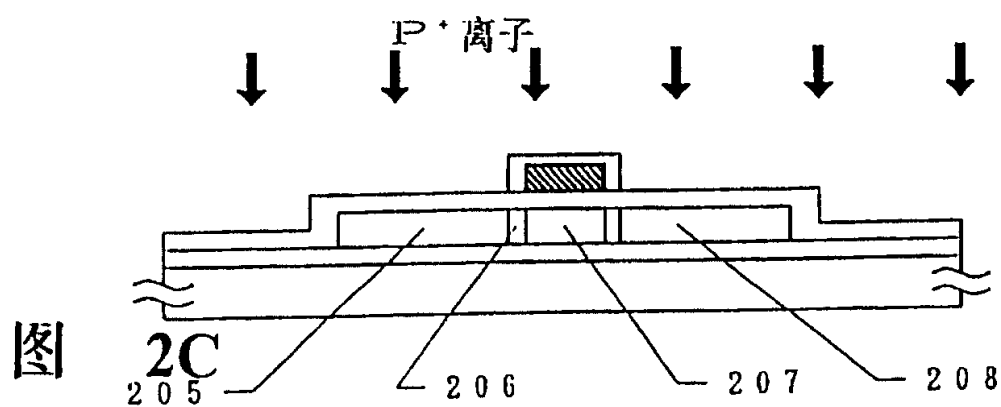
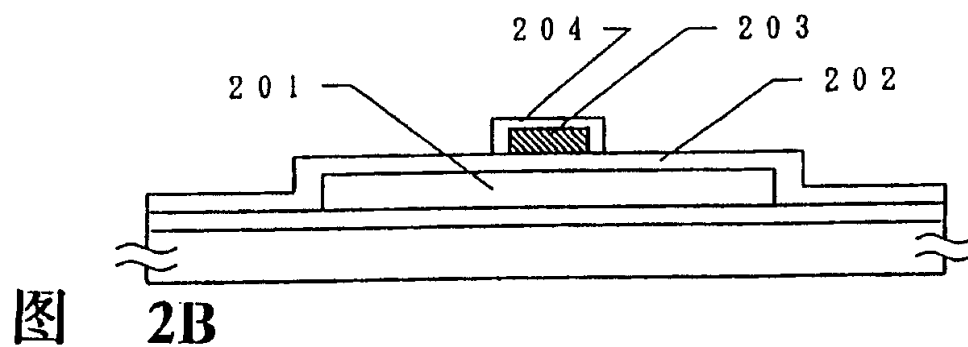
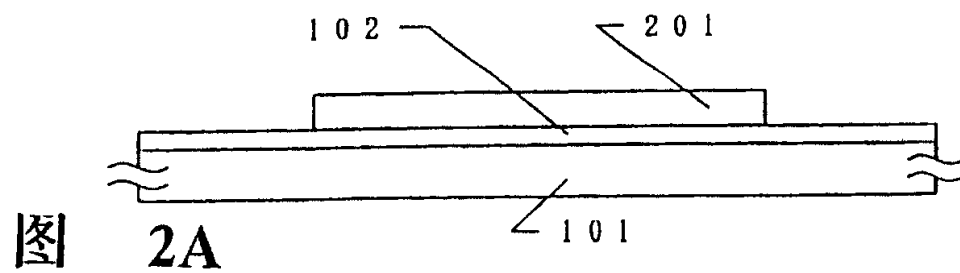
根据以上详细描述的本发明, 采用了把能促进硅晶化的金属元素引入硅膜的溶液。因而可以简易地控制要引入的金属元素的量。此外, 这样晶化的硅膜能具有足够的结晶度, 同时将金属元件引入硅膜可控制到这样的程度, 以致对硅膜的半导体特性没有任何负面的影响。

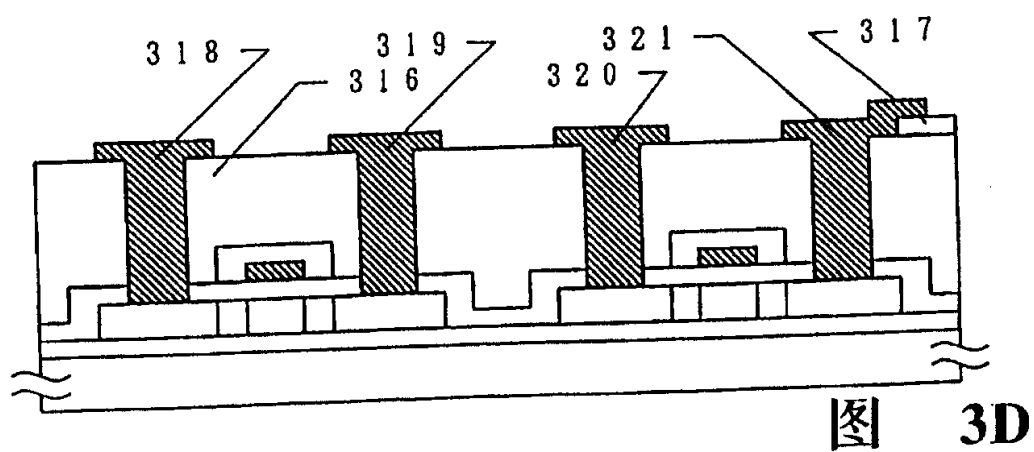
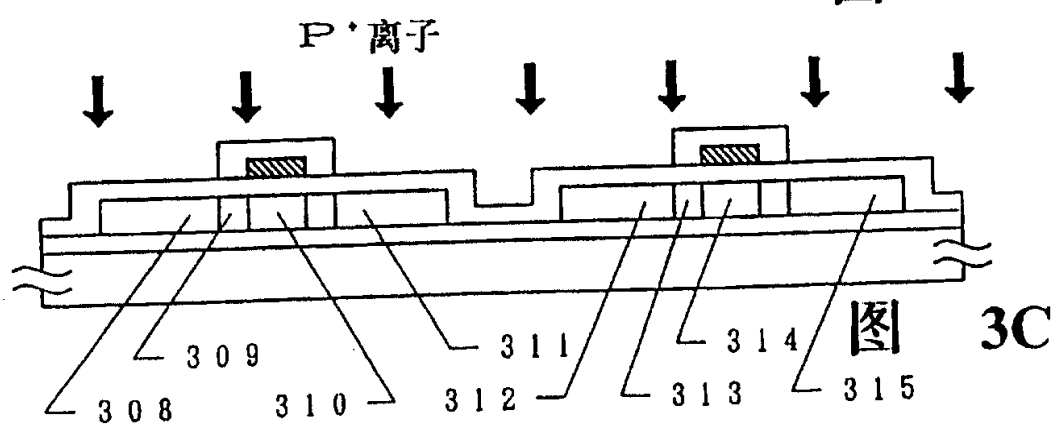
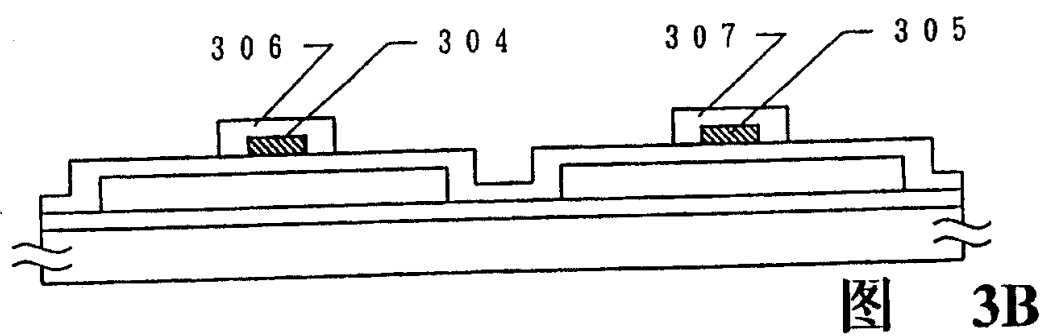
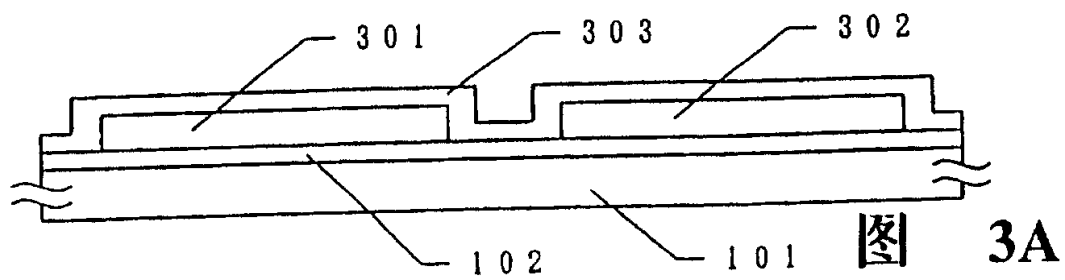
15 根据本发明, 由于能促进硅晶化的金属元素能以分散形式保持与要硅化的无定形硅膜表面接触。分散到硅膜内的金属元素在硅膜热处理过程中不会聚集起来形成硅化物。

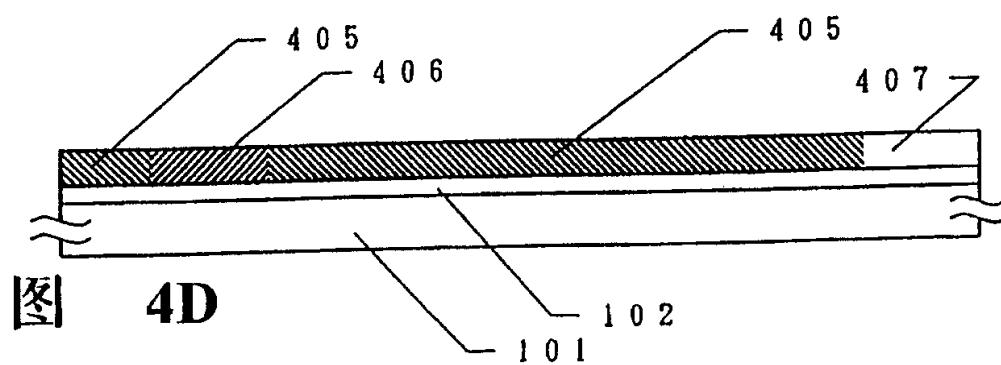
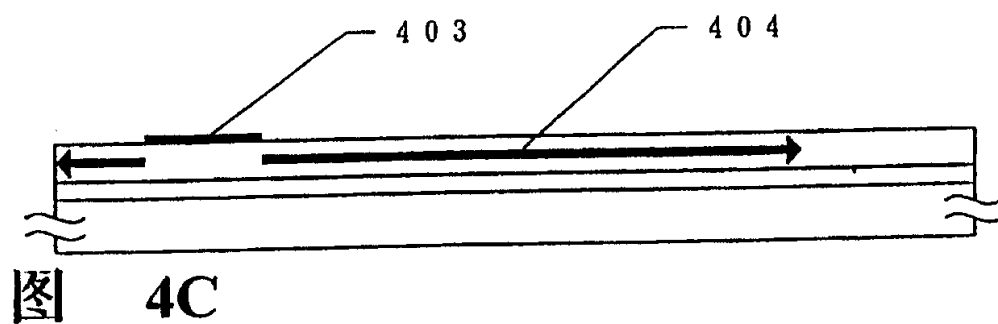
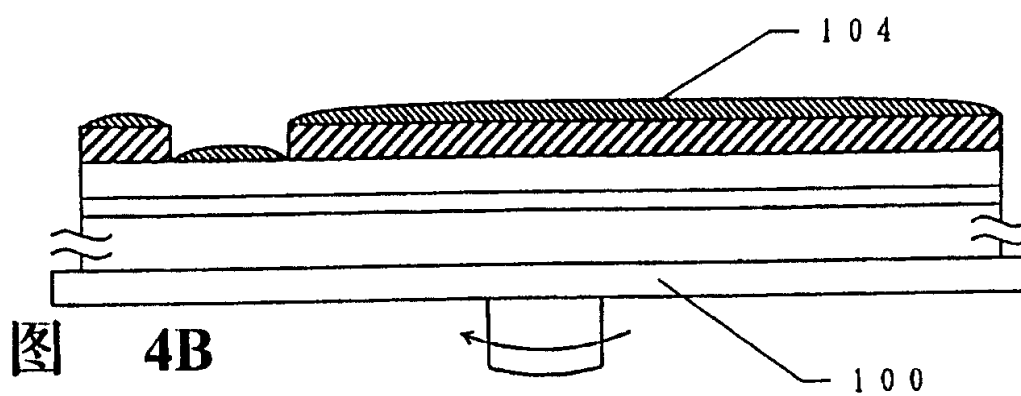
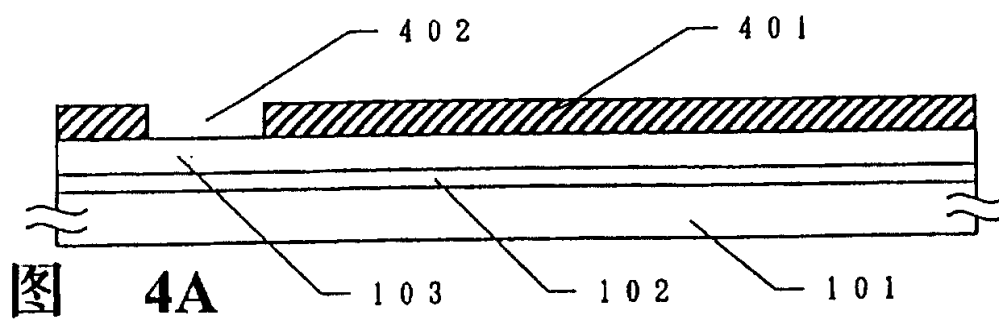
20 在其中金属元素以上述分散形式存在的结晶形硅用来构成薄膜晶体管的情况下, 所获得的晶体管没有多少起着电流局部通路作用的硅化物区, 因而, 可以抑制流过由硅化物区所产生的通路的截止(OFF) 电流。

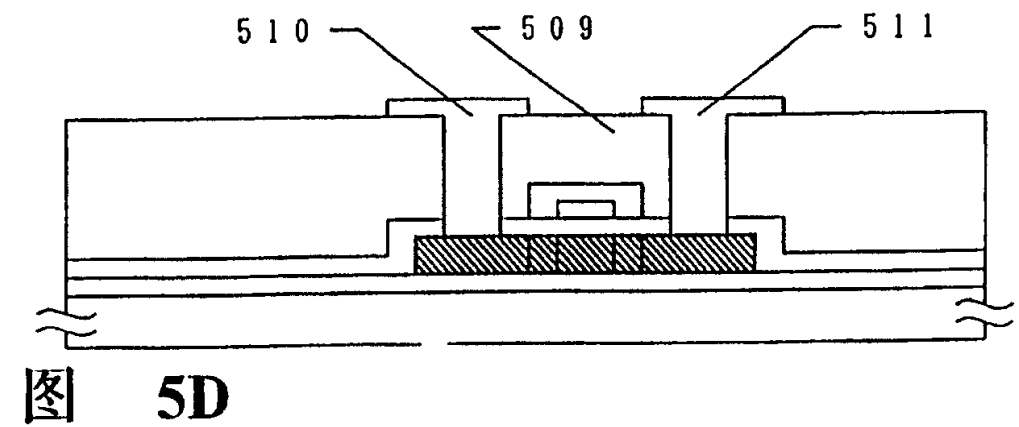
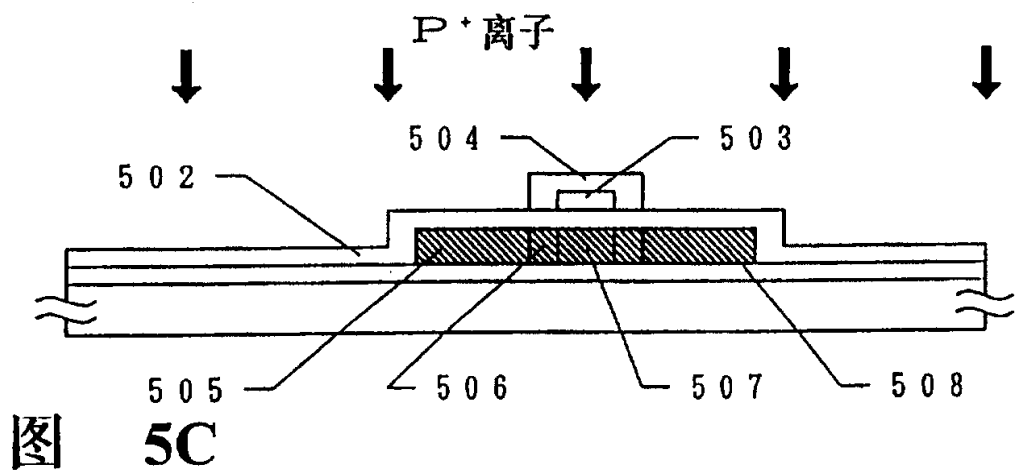
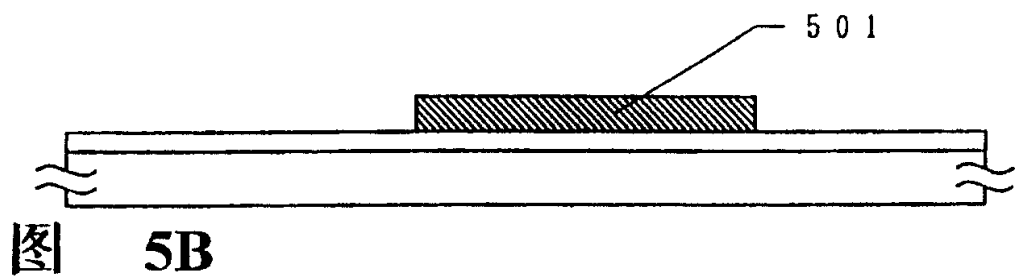
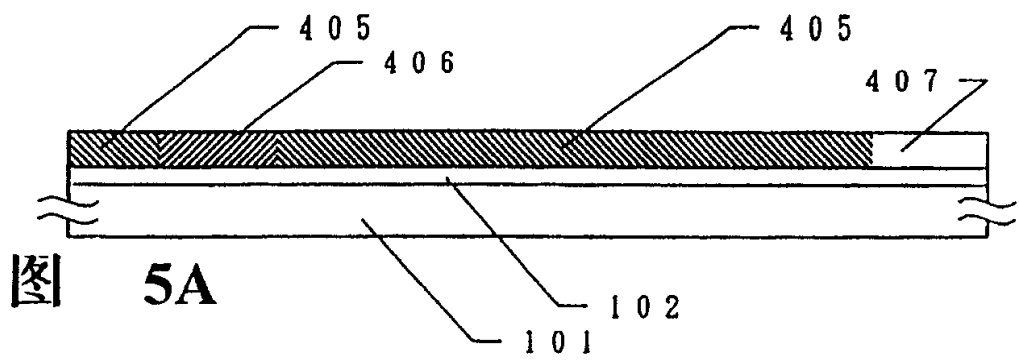
尽管已经参照实施例对本发明作了详细的描述, 但是显然本领域的技术人员在不脱离本发明的精神和范围的前提下是可以作出各种改变和修正的。











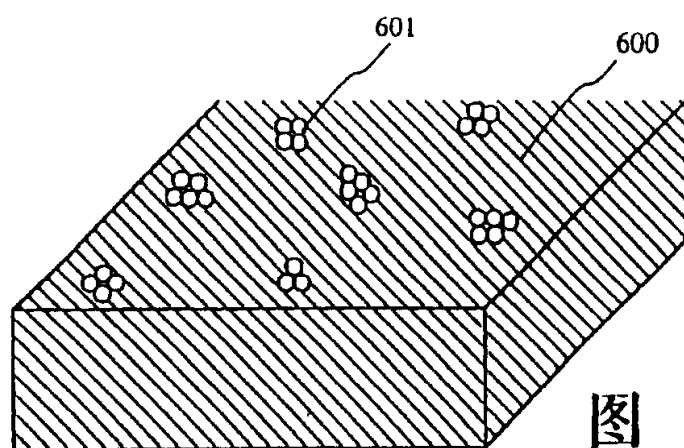


图 6A

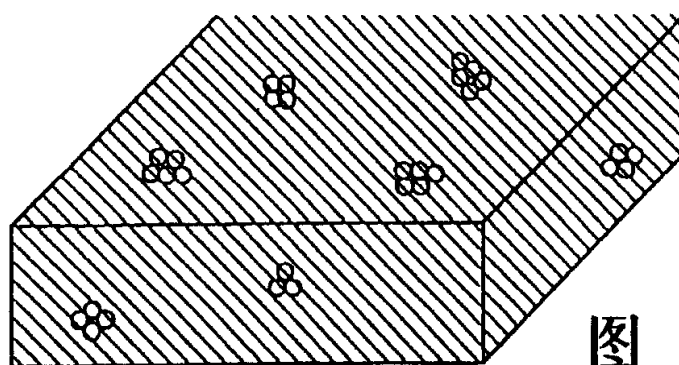


图 6B

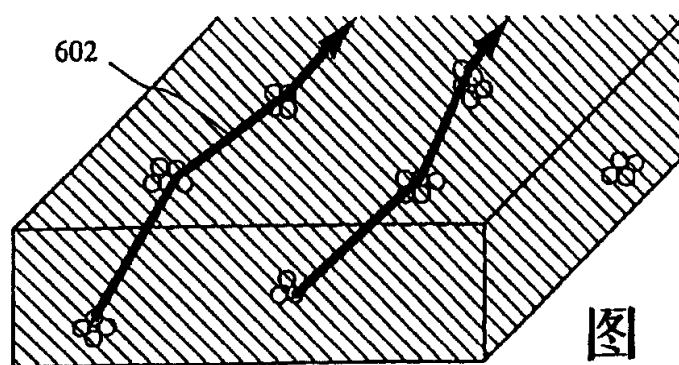


图 6C

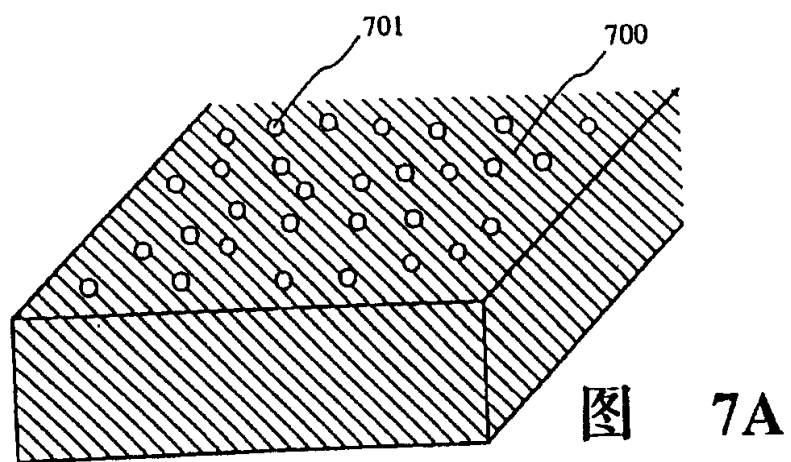


图 7A

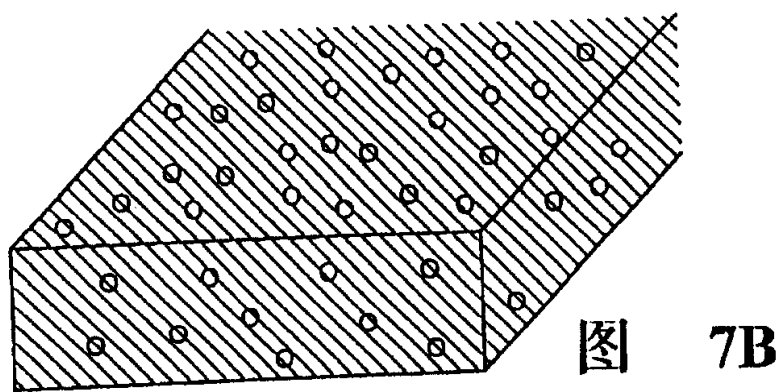


图 7B

