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

特許第3844526号

(P3844526)

(45)発行日　平成18年11月15日(2006.11.15)　(24)登録日　平成18年8月25日(2006.8.25)

(51)Int.Cl.　F I

H01L 21/20 (2006.01)　H01L 21/20

H01L 29/786 (2006.01)　H01L 29/78　627G

H01L 21/336 (2006.01)

請求項の数 6　(全 14 頁)

(21)出願番号　特願平7-112394

(22)出願日　平成7年4月12日(1995.4.12)

(65)公開番号　特開平7-335548

(43)公開日　平成7年12月22日(1995.12.22)

審査請求日　平成14年4月12日(2002.4.12)

(31)優先権主張番号　特願平6-100641

(32)優先日　平成6年4月13日(1994.4.13)

(33)優先権主張国　日本国(JP)

(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　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　魚地　秀貴
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　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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】結晶性珪素膜作製方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

非晶質珪素膜が形成された基板をチャンバー内に配置し、

前記チャンバー内に有機ニッケルの蒸気またはガスを導入し、

前記蒸気または前記ガスを熱分解し、前記非晶質珪素膜表面に前記元素または前記元素の化合物の被膜を堆積し、

前記非晶質珪素膜を加熱処理し、結晶質珪素膜を形成することを特徴とする結晶性珪素膜作製方法。

【請求項２】

請求項１において、

前記結晶質珪素膜にレーザーまたはそれと同等な強光を照射することを特徴とする結晶性珪素膜作製方法。

【請求項３】

請求項１または請求項２において、

前記非晶質珪素膜上に１０ｎｍ以下の酸化膜を形成することを特徴とする結晶性珪素膜作製方法。

【請求項４】

基板上に非晶質珪素膜を形成し、

前記非晶質珪素膜上にマスク膜を形成し、

前記マスク膜を選択的にエッチングし、

前記基板をチャンバー内に配置し、
前記チャンバー内に有機ニッケルの蒸気またはガスを導入し、
前記蒸気または前記ガスを熱分解し、前記非晶質珪素膜表面に前記元素または前記元素の化合物の被膜を堆積し、
前記非晶質珪素膜を加熱処理し、結晶質珪素膜を形成することを特徴とする結晶性珪素膜作製方法。
【請求項５】
請求項４において、
前記結晶質珪素膜にレーザーまたはそれと同等な強光を照射することを特徴とする結晶性珪素膜作製方法。
【請求項６】
請求項１乃至請求項５のいずれか１項において、
前記有機ニッケルは、ビスシクロペンタジエニルニッケル、ビスメチルシクロペンタジエニルニッケル又はビス－２，２，６，６－テトラメチル－３，５－ヘプタンジオノニッケルであることを特徴とする結晶性珪素膜作製方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は結晶性を有する珪素半導体被膜、例えば、多結晶珪素膜、単結晶珪素膜、微結晶珪素膜の作製方法に関する。本発明を用いて作製された結晶性珪素膜は各種半導体デバイスに用いられる。
【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。これは、基板上に薄膜半導体、特に珪素半導体膜を形成し、この薄膜半導体を用いて構成されるものである。ＴＦＴは、各種集積回路に利用されているが、特にアクティブマトリックス型の液晶表示装置の各画素の設けられたスイッチング素子、周辺回路部分に形成されるドライバー素子として注目されている。
【０００３】
ＴＦＴに利用される珪素膜としては、非晶質珪素膜を用いることが簡便であるが、その電気的特性は半導体集積回路に用いられる単結晶半導体のものに比較するとはるかに低いという問題がある。このため、アクティブマトリクス回路のスイッチング素子のような限られた用途にしか用いられなかった。ＴＦＴの特性向上のためには、結晶性を有する珪素薄膜を利用するばよい。単結晶珪素以外で、結晶性を有する珪素膜は、多結晶珪素、ポリシリコン、微結晶珪素等と称されている。このような結晶性を有する珪素膜を得るためには、まず非晶質珪素膜を形成し、しかる後に加熱（熱アニール）によって結晶化させればよい。この方法は、固体の状態を保ちつつ非晶質状態が結晶状態に変化するので、固相成長法と呼ばれる。
【０００４】
しかしながら、珪素の固相成長においては、加熱温度が６００℃以上、時間は１０時間以上が必要であり、基板として安価なガラス基板を用いることが困難であるという問題がある。例えばアクティブ型の液晶表示装置に用いられるコーニング７０５９ガラスはガラス歪点が５９３℃であり、基板の大面積化を考慮した場合、６００℃以上の熱アニールをおこなうことには問題がある。
このような問題に対して、本発明者らの研究によれば、非晶質珪素膜の表面にニッケルやパラジウム、さらには鉛等の元素を微量に堆積させ、しかる後に加熱することで、５５０℃、４時間程度の処理時間で結晶化を行なえることが判明している。
【０００５】
上記のような微量な元素（結晶化を助長する触媒元素）を導入するには、スパッタリングによって、触媒元素もしくはその化合物の被膜を堆積すればよい。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。スパッタリングによって成膜をおこなうと、その量、すなわち厚さを精密に制御することは難しく、また、基板内で均一な厚さを得ることはさらに困難であった。このため、得られる半導体デバイスの特性にバラツキが生じた。

【０００６】

また、スパッタリングによる成膜においては、スパッタリングの衝撃によって、非晶質珪素膜が大きなダメージを受けることから、得られる半導体デバイスの特性は必ずしも満足のゆくものではなかった。

スパッタリングの代わりにスピンコーティングのごとき手段によって被膜を形成する方法もある。しかしながら、スピンコーティング法によって均一な被膜を得ることは難しかった。例えば、液晶ディスプレーのごとき、長方形の基板においては、四端に溶液が集まりやすく、膜厚は不均一であった。また、溶媒が乾燥して触媒元素化合物の被膜が生成する際には、乾燥の不均一性や結晶核の発生によって膜の厚さが不均一となり、半導体デバイスのバラツキの要因となった。

【０００７】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、触媒元素を用いた通常の固相成長法に必要な温度よりも低い温度における熱処理によって、結晶性を有する薄膜珪素半導体の作製において、

（１）触媒元素の微量の制御を可能とする。

（２）触媒元素の均一な導入を可能とする。

といった要求を満たすことを目的とする。さらに、

（３）触媒元素の導入に際して生産性を高める

ことも目的とする。

【０００８】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記目的を満足するために、触媒元素を有する有機金属の蒸気もしくはガスに熱、光等のエネルギ―を与え分解せしめることによって、非晶質珪素膜表面に触媒元素もしくはその化合物の被膜を堆積する、という構成を特徴とするものである。

上記構成は以下の基本的な有意性を有する。

（ａ）雰囲気中の触媒元素の濃度は、蒸気圧等によって厳密に制御することが可能であり、さらに、雰囲気への導入をやめれば、それ以上、非晶質珪素膜上には堆積されない。

（ｂ）外部からのエネルギ―印加による分解、堆積の過程では、表面に極めて均一な被膜が形成され、何らのダメージも非晶質珪素膜に与えられない。

（ｃ）外部からのエネルギ―印加による分解によって触媒元素もしくはその化合物の被膜の堆積の工程の後、引き続き加熱処理をおこなえば、連続的に固相成長がおこなわれる。したがって、生産性の向上に寄与できる。

【０００９】

本発明において、触媒元素としてニッケルを用いる場合には、ビスシクロペンタジエニルニッケル（Ｂｉｓ（ｃｙｃｌｏｐｅｍｔａｄｉｅｎｙｌ）ｎｉｃｋｅｌ、Ｎｉ（C_5H_5）$_2$、以下、ＢＣＰニッケル、もしくはＢＣＰ塩という）やビスメチルシクロペンタジエニルニッケル（Ｂｉｓ（ｍｅｔｈｙｌｃｙｃｌｏｐｅｎｔａｄｉｅｎｙｌ）ｎｉｃｋｅｌ、Ｎｉ（CH_3 C_5H_4）$_2$、以下、ＢＭＣＰニッケル、もしくはＢＭＣＰ塩という）、ビス－２，２，６，６－テトラメチル－３，５－ヘプタンジオノニッケル（Ｂｉｓ－（２，２，６，６－ｔｅｔｒａｍｅｔｈｙｌ－３，５－ｈｐｔａｎｅｄｉｏｎｏ）ｎｉｃｋｅｌ、Ｎｉ（$C_{11}H_{19}O_2$）$_2$）を用いればよい。

【００１０】

ＢＣＰニッケルの場合には融点は１７３～１７４℃であり、９０℃、１３０℃における蒸気圧はそれぞれ、０．０４ｔｏｒｒ、０．６ｔｏｒｒである。ＢＭＣＰニッケルの場合には融点は３４℃であり、９０℃、１３０℃における蒸気圧はそれぞれ、１．６ｔｏｒｒ、

１５ｔｏｒｒである。
これらの有機金属の分解によって得られる被膜は、触媒元素が導入されるべき領域の非晶質珪素膜に直接堆積されてもよいし、１００Å以下の薄い酸化膜をまず形成し、その上に形成されてもよい。
【００１１】
また、触媒元素もしくはその化合物の被膜を選択的に堆積することにより、結晶成長を選択的に行なうことができる。例えば、選択的にマスク膜を形成し、特定の部分だけ、非晶質珪素膜の表面が実質的に露出されているようにする。マスク膜に要求される厚さはマスク膜の材質によって異なるが、酸化珪素の場合には５００Å以上で十分である。そして、触媒元素を有する被膜を本発明によって堆積させることにより、非晶質珪素膜の特定の部分だけ触媒元素が導入されるようにする。
この場合には、触媒元素もしくはその化合物の被膜が導入されなかった領域に向かって、被膜が堆積された領域から珪素膜の面に平行な方向に結晶成長をおこなうことができる。このように珪素膜の面に平行な方向に結晶成長が行なわれた領域を本明細書中においては横方向に結晶成長した領域と称する。
【００１２】
このような横方向に結晶成長が行なわれた領域では、触媒元素の濃度が低いことが確かめられている。半導体装置の活性層領域として、結晶性珪素膜を利用することは有用であるが、活性層領域中における不純物の濃度は一般に低い方がより好ましい。従って、上記横方向に結晶成長が行なわれた領域を用いて半導体装置の活性層領域を形成することはデバイス作製上有用である。しかしながら、このような選択的な触媒元素を有する被膜の堆積をおこなうには、その前にフォトリソグラフィー工程を経ねばならず、その後のフォトリソグラフィー工程の前に加熱工程が存在するため、基板の収縮等の障害が生じる可能性もある。したがって、横方向の結晶成長を選択するには、そのような問題を考慮する必要がある。
【００１３】
本発明は、通常は以下の工程によって実施される。すなわち、
▲１▼チャンバー内に基板を配置し、基板を所定の温度に加熱する。
▲２▼チャンバー内に非晶質珪素膜の結晶化を助長する触媒元素を有する有機金属の蒸気もしくはガスを導入する。
▲３▼前記導入された蒸気もしくはガスに、熱、光、プラズマを作用させて分解させ、基板表面に触媒元素もしくはその化合物の被膜を堆積する。
▲４▼前記非晶質珪素膜を加熱処理することにより、結晶化させる。
である。
このうち、▲２▼の工程においては、該有機金属の蒸気もしくはガスは、絶えず流しつづけるのではなく、一定量（例えば、１ｓｃｃｍ）だけチャンバー内に導入するに留めてもよい。またその際の雰囲気は減圧でもよいし、大気圧で行っても良い。減圧で行う場合にはＬＰＣＶＤの如き構成の装置を流用すれば良く、また大気圧の場合にはＡＰＣＶＤ（常圧ＣＶＤ）の如き装置を用いることが可能である。
また▲３▼の工程中あるいは該工程後に堆積した触媒元素と非晶質珪素とを界面において反応させ、反応生成物を形成することは有用である。該生成物を予め形成しておくことにより、その後の熱結晶化工程における結晶化をより容易に行うことが可能である。この理由は明確ではないが、それら生成物が結晶核として作用したものと推測される。
▲４▼の工程に関しては、チャンバーからいったん外部に取り出したのち、別の熱アニール装置においておこなってもよいが、チャンバー内で引き続きおこなってもよい。
【００１４】
なお、▲４▼の工程の後に、レーザー等の強光を照射すると、固相成長によって完全に結晶化しなかった部分まで結晶化させることができ、より特性の良好な結晶性珪素を得ることができる。用いるべきレーザーに関しては、各種エキシマレーザーが利用しやすい。
また、触媒元素もしくはその化合物の被膜を堆積させるチャンバー内に触媒元素が蓄積さ

れると、珪素膜中へ触媒元素が過剰に導入されることとなるので、チャンバーはこまめに洗浄することが望まれる。あるいは、使用の度にプラズマ等によってクリーニングをおこなうとよい。

【００１５】

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Ｐｄ、Ｐｔ、Ｃｕ、Ａｇ、Ａｕ、Ｉｎ、Ｓｎ、Ｐ、Ａｓ、Ｓｂを利用することができる。また、VIII族元素、IIIb、IVｂ、Vb元素から選ばれた一種または複数種類の元素を利用することもできる。

【００１６】

【実施例】

〔実施例１〕

本実施例では、ガラス基板上の結晶性を有する珪素膜を形成する例を示す。図１を用いて、触媒元素（ここではニッケルを用いる）を導入し、結晶化する工程までを説明する。本実施例においては、基板としてコーニング７０５９ガラスを用いた。またその大きさは１００ｍｍ×１００ｍｍとする。

【００１７】

まず、基板１１上に酸化珪素膜１２をスパッタリング法やプラズマＣＶＤ法によって形成した。酸化珪素膜１２の厚さは１０００～５０００Å、例えば、２０００Åとした。（図１（Ａ））

次に、非晶質珪素膜１３をプラズマＣＶＤ法やＬＰＣＶＤ法によってアモルファス状のシリコン膜を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１３を５００Åの厚さに成膜した。（図１（Ｂ））

【００１８】

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、基板を図１（Ｅ）に示されるチャンバー１０１に設置した。ここで、チャンバー１０１について簡単に説明する。チャンバー１０１には外部からガスを導入するチューブと排気するチューブが接続されており、前者は２系統ある。第１は有機ニッケルガス・蒸気を導入する系統であり、第２はそのキャリヤガスである。第１の系統では、ベーパライザーから発生した有機ニッケルガス・蒸気（例えば、ＢＭＣＰニッケル）を適当なガス（例えば、アルゴンや水素）によって搬送する。この際には有機ニッケルが配管内に凝結しないように、配管は適当な温度、好ましくはベーパライザーと同じ温度か、それよりも高い温度に保たれている必要がある。

【００１９】

第１のガス系統からは有機ニッケルガス・蒸気が得られるが、その濃度を必要とする量に制御することは難しい。すなわち、蒸気圧はベーパライザーの温度によって決定されるからであり、温度のわずかの違いによって濃度が著しく変動するからである。そこで、第２のガス系統からキャリヤガス（例えば、アルゴンや水素）を導入して、有機ニッケルガス・蒸気を希釈する。その濃度比はバルブＶ１とＶ２によって制御される。

このようにして有機ニッケルガスもしくは蒸気はチャンバー１０１に導入される。チャンバー内には平行平板型の電極１０６および１０７を設けてあり、さらに、チャンバーの外にＲＦ電源１０５を設けてある。これは、電極間にプラズマを発生させて、チャンバー内に残留するニッケルをクリーニングするためのものである。

【００２０】

チャンバー内にはヒーター１０４およびサセプター１０２を設け、その上に試料１０３を置く。もちろん、チャンバー全体も有機ニッケルが凝結しない程度の温度に保つことが望まれる。そして、基板は、その温度よりも高温に加熱され、有機ニッケルが熱分解する温度に保持されることが必要である。

本構成のチャンバーを用いたニッケル膜の堆積方法について述べる。まず、基板をセットする。そして、Ｖ１、Ｖ２を閉じたまま、Ｖ３を開き、チャンバー内を適当な圧力まで排気する。本工程はそれほどの高真空を必要とされないので、１～５００ｍＴｏｒｒの排気

でも十分である。次にヒーター１０４に通電して、基板を５００～５５０℃に加熱する。
【００２１】
この状態でＶ３を閉じ、Ｖ１およびＶ２を開いて、有機ニッケルガスを導入する。そして、必要な量だけ有機ニッケルガスが導入されたら、Ｖ１とＶ２を閉じる。この結果、チャンバー内には有機ニッケルガスとキャリヤガスが閉じ込められ、有機ニッケルガスは基板上で熱分解して、基板表面にはニッケル化合物膜１４が形成される。（図１（Ｃ））
その後、固相成長の工程に移るわけであるが、その際には以下の２通りの方法が考えられる。第１の方法は、基板を外部に取り出して固相成長工程に移る方法である。その場合には、ヒーター１０４を切り、基板を冷却し、さらに、Ｖ２およびＶ３を開いて、チャンバー内のガスを人体に対して無害なガスに完全に置換する。そして、Ｖ３を閉じて、チャンバーを大気に開放し、基板を取り出す。その後の固相成長工程は従来の場合と同様である。基板を取り出した後は、チャンバー内の圧力を適当なものとして、電極１０６と１０７の間に放電を生じさせることによってチャンバー内のクリーニングをおこなってもよい。
【００２２】
第２の方法は、基板をチャンバー内で引き続き加熱することによって、固相成長をおこなうものである。その場合の手順は以下のようになる。まず、Ｖ２およびＶ３を開き、チャンバー内から有機ニッケルガスを完全に除去する。これはチャンバー内に有機ニッケルガスが残存していると、固相成長工程においても継続的にニッケルが導入されて、珪素膜中のニッケルの濃度が過剰になってしまうからである。チャンバー内にはアルゴンもしくは窒素のごとき、不活性ガスを導入することが望ましい。
【００２３】
ヒーターは基板を５００～５８０℃、例えば、５５０℃に加熱するように設定し、この状態で放置することによって、固相成長が進行する。必要な時間、例えば４時間だけ放置したら、Ｖ３を閉じて、ヒーターを切り、基板を冷却させてから外部に取り出す。このようにして結晶化した珪素膜１５を得ることができた。上記の加熱処理は４５０℃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、５８０℃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。熱アニール温度はこのように生産性と基板の耐熱性とを考慮して決定されなければならない。（図１（Ｄ））
尚本実施例において、有機ニッケルの分解、堆積工程における圧力は減圧でもよいし大気圧でも良い。その理由は堆積ニッケル量は圧力で決定されるのではなく、その分圧で決定されるからであり、例えば大気圧においてもキャリヤガスによる希釈率を高めることにより減圧時と同程度にニッケル量とすることは可能である。また、大気圧の場合には、ＡＰＣＶＤの様にノズルから吹きつけながら堆積せしめる構成とすることにより、チャンバ―クリ―ニングの頻度を減らすことが可能となる。
【００２４】
〔実施例２〕
本実施例では、実施例１と同様の装置を用い、熱の代わりにプラズマによって有機ニッケルを分解する例を示す。図１を用いて、触媒元素（ここではニッケルを用いる）を導入し、結晶化する工程までを説明する。本実施例においても、基板としてコーニング７０５９ガラスを用いた。またその大きさは１００ｍｍ×１００ｍｍとする。
【００２５】
基板１１上に非晶質珪素膜１３を形成し、自然酸化膜除去後にチャンバ―１０１内に導入するまでは実施例１と同様であるため割愛する。
チャンバー１０１内に基板１１を設置後、実施例１と同様の操作により有機ニッケルガスを導入する。本実施例においてはプラズマを用いて有機ニッケルを分解せしめることが目的であるので、チャンバ―内の圧力は減圧であることが必要である。この圧力としては１～１０００Ｐａ程度が適当であるが、本実施例においては２０Ｐａとなるように調節した。
前述の様に、チャンバー内には平行平板型の電極１０６および１０７を設けてあり、さら

に、チャンバーの外にＲＦ電源１０５を設けてある。これは、実施例１においてはチャンバ―クリ―ニングの為であったが、今回は有機ニッケルの分解のために用いることにする。

【００２６】

チャンバー内にヒーター１０４およびサセプター１０２を設け、その上に試料１０３を置く構成は実施例１と同様である。もちろん、チャンバー全体も有機ニッケルが凝結しない程度の温度に保つことが望まれる。そして、本実施例においては、基板もチャンバ―全体と同程度の有機ニッケルが凝結しない程度の温度に保った。これは熱分解ではなくプラズマによる分解のみを用いるためである。

本構成のチャンバーを用いたニッケル膜の堆積方法について述べる。まず、基板をセットする。そして、Ｖ１、Ｖ２を閉じたまま、Ｖ３を開き、チャンバー内を適当な圧力まで排気する。本工程は実施例１においてはそれほどの高真空を必要としなかったが、本実施例においてはある程度の高真空まで引くことが望ましい。

【００２７】

この状態でＶ３を閉じ、Ｖ１およびＶ２を開いて、有機ニッケルガスを導入する。本実施例においては、ガスは常にフローした状態で行い、圧力は排気系のコンダクタンスを調節して２０Ｐａとなるようにした。次に電極間にＲＦ領域の高周波印加を行い、プラズマを形成し、有機ニッケルを分解して基板上に堆積せしめた。高周波出力は２０Ｗで、成膜時間は２分とした。（図１（Ｃ））

その後、固相成長の工程に移るわけであるが、本実施例においてはその基板温度と熱結晶化に必要な基板温度が大きく異なるため、同一チャンバー内で行うことはスループットの点から得策ではない。そこで基板を外部に取り出して固相成長工程に移る方法であるを採用することになる。その場合には、ヒーター１０４を切り、基板を冷却し、さらに、Ｖ２およびＶ３を開いて、チャンバー内のガスを人体に対して無害なガスに完全に置換する。そして、Ｖ３を閉じて、チャンバーを大気に開放し、基板を取り出す。その後の固相成長工程は従来の場合と同様である。基板を取り出した後は、チャンバー内の圧力を適当なものとして、電極１０６と１０７の間に放電を生じさせることによってチャンバー内のクリーニングをおこなってもよい。しかしさらに望ましくは、上記チャンバ―１０１をロ―ド室とアンロ―ド室を備えたマルチチャンバ―の構成とすることで、更なるスル―プットの向上が期待できる。

このようにして結晶化した珪素膜１５を得ることができた。上記の加熱処理は４５０℃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、５８０℃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。熱アニール温度はこのように生産性と基板の耐熱性とを考慮して決定されなければならない。（図１（Ｄ））

〔実施例３〕

本実施例は、実施例２に示す方法でニッケルを非晶質珪素表面に形成後、連続してニッケルシリサイドを表面において形成させ、その後熱結晶化を施した例を示す。

ＲＦプラズマによって有機ニッケルを分解、堆積させるまでは実施例２と同様であるため省略する。

その後、内部の残留ガスを追い出すためにＶ３を開けて、有機ニッケルを完全に排気し、その後キャリヤガスのみをＶ２を開けることにより再び導入する。そしてその圧力は有機ニッケル分解時と同程度の１～１０００Ｐａ程度が望ましいが、本実施例ではその圧力を２５Ｐａとした。

そしてキャリヤガスのみの状態で電極１０６と電極１０７の間にＲＦを印加してプラズマを形成し、該プラズマでニッケルが堆積した非晶質珪素膜を処理することにより、ニッケルと非晶質珪素からニッケルシリサイドが形成される。これは、加速されたイオンあるいはラジカルのエネルギ―によるものであり、これを有効に作用せしめるためには、基板に対してバイアスを印加して加速を高めるか、あるいは平行平板型のプラズマとして両電極間に直流バイアスを印加する等の方法が有効である。また、この際に導入するキャリヤガ

スの種類としては、ＡｒかＸｅが効果が高い、特にＸｅが望ましかった。
上記工程によってシリサイドを形成したものを、実施例２のシリサイド化を行っていないものと比較すると、シリサイド形成を行うことにより熱結晶化時に核発生密度が向上することが電子顕微鏡観察から判明した。
【００２８】
〔実施例４〕
本実施例では、紫外光によって有機ニッケルを分解、堆積し、ガラス基板上の結晶性を有する珪素膜を形成する例を示す。図５に示すチャンバーを用いて、触媒元素（ここではニッケルを用いる）を導入し、結晶化する工程までを説明する。本実施例において、基板をチャンバー内に設置するまでは実施例１と同様の方法で行った為、本実施例においては省略する。
ここで、チャンバー２０１について簡単に説明する。チャンバー２０１には外部からガスを導入するチューブと排気するチューブが接続されており、前者は２系統ある。第１は有機ニッケルガス・蒸気を導入する系統であり、第２はそのキャリヤガスである。第１の系統では、ベーパライザーから発生した有機ニッケルガス・蒸気（例えば、ＢＭＣＰニッケル）を適当なガス（例えば、アルゴンや水素）によって搬送する。この際には有機ニッケルが配管内に凝結しないように、配管は適当な温度、好ましくはベーパライザーと同じ温度か、それよりも高い温度に保たれている必要がある。これらの構成は図１（Ｅ）の構成と同様のものである。
【００２９】
第１のガス系統からは有機ニッケルガス・蒸気が得られるが、その濃度を必要とする量に制御することは難しい。すなわち、蒸気圧はベーパライザーの温度によって決定されるからであり、温度のわずかの違いによって濃度が著しく変動するからである。そこで、第２のガス系統からキャリヤガス（例えば、アルゴンや水素）を導入して、有機ニッケルガス・蒸気を希釈する。その濃度比はバルブＶ１１とＶ１２によって制御される。
このようにして有機ニッケルガスもしくは蒸気はチャバー２０１に導入される。チャンバー上部には、石英窓２０３を挟んで低圧水銀ランプ２０２が設置されている。
【００３０】
チャンバー内にはヒーター２０４およびサセプター２０５を設け、その上に試料２０６を置く。もちろん、チャンバー全体も有機ニッケルが凝結しない程度の温度に保つことが望まれる。そして、基板は、表面における堆積ニッケルと非晶質珪素の反応を制御すべく、加熱される。例えば、両者を反応させたくない場合には、基板温度を室温、あるいはそれ以下の温度に保持することで可能となる。これはイオン損傷や加熱が必須要件ではない光反応故に可能な構成である。
本構成のチャンバーを用いたニッケル膜の堆積方法について述べる。まず、基板をセットする。そして、Ｖ１１、Ｖ１２を閉じたまま、Ｖ１３を開き、チャンバー内を適当な圧力まで排気する。
【００３１】
この状態でＶ１３を閉じ、Ｖ１１およびＶ１２を開いて、有機ニッケルガスを導入する。そして、必要な量だけ有機ニッケルガスが導入されたら、Ｖ１１とＶ１２を閉じる。この結果、チャンバー内には有機ニッケルガスとキャリヤガスが閉じ込められ、次に低圧水銀ランプ２０２に通電して、基板上に有機ニッケルが分解して得られた薄膜を堆積する。一般に光ＣＶＤはデポレートが低いことが欠点とされているが、本発明においては、微量の金属の堆積量を制御することが必要であり、かえって好都合であった。（図１（Ｃ））
その後、基板を取り出し、固相成長の工程を行った。本実施例は、実施例１～３に比較して界面損傷が少なく、高品質な結晶性珪素薄膜を得ることが可能であった。
【００３２】
〔実施例５〕
本実施例は、実施例１に示す作製方法において、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、固相成長をおこなうことに

よって、横方向の結晶化をおこなう例である。図２に本実施例における作製工程の概略を示す。まず、ガラス基板（コーニング７０５９、１０ｃｍ角）２１上に、酸化珪素膜２２を厚さ１０００～５０００Åに形成した。さらに、プラズマＣＶＤ法もしくは減圧ＣＶＤ法によって、非晶質珪素膜２３を厚さ５００～１０００Åに形成した。さらに、マスク膜となる酸化珪素膜２４を１０００Å以上、ここでは１２００Åの厚さに、スパッタ法によって成膜した。この酸化珪素膜２４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いるが、ピンホール等の存在によって、意図しない箇所にニッケルが導入されることを防ぐため、ここでは更に余裕を持たせた。（図２（Ａ））

【００３３】

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２４をパーニングし、ニッケル導入のための窓２５を形成した。このような加工をおこなった基板を、実施例１と同様にチャンバー１０１に設置し、有機ニッケルガスを用いて、その表面に適当な厚さのニッケル化合物膜２６を堆積した。（図２（Ｂ））

【００３４】

そして５５０℃（窒素雰囲気）、８時間の加熱処理を施すことにより、非晶質珪素膜２３の結晶化をおこなった。この際、まず、ニッケル化合物膜が非晶質珪素膜と密着した部分２７の領域において、結晶化が始まった。（図２（Ｃ））

その後、結晶化は図中の矢印に示すようにその周囲へ進行し、マスク膜２４で覆われた領域２８でも結晶化がおこなわれた。（図２（Ｄ））

【００３５】

このようにして、非晶質珪素膜の結晶化がおこなわれた。図２（Ｅ）に示すように、本実施例のごとき、横方向の結晶化をおこなった場合には、大きくわけて３つの性質の異なる領域が得られる。第１はニッケル化合物膜が非晶質珪素膜と密着していた領域で、図２（Ｅ）では２７で示される領域である。この領域は、熱アニール工程の最初の段階で結晶化する。この領域をタテ成長領域と称する。この領域では、比較的ニッケル濃度が高く、また、結晶化の方向のそろっておらず、その結果、珪素の結晶性がそれほど優れないため、フッ酸その他の酸に対するエッチングレートが比較的大きい。

【００３６】

第２は横方向の結晶化のおこなわれた領域で、図２（Ｅ）では２８で示される。この領域をヨコ成長領域と称する。この領域は結晶化の方向がそろっており、ニッケル濃度も比較的低く、デバイスに用いるには好ましい領域である。第３は横方向の結晶化の及ばなかった非晶質領域である。

【００３７】

〔実施例６〕

本実施例は、本発明の方法を利用して作製した結晶性珪素膜を用いて、薄膜トランジスタ（ＴＦＴ）を作製する例を示す。図３に本実施例の作製工程の概要を示す。まずガラス基板３０１上に下地の酸化珪素膜３０２を２０００Åの厚さに成膜した。この酸化珪素膜３０２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。そして、非晶質珪素膜を実施例１と同様な方法で５００Åの厚さに成膜した。（図３（Ａ））

そして，実施例１と同様にニッケル化合物膜３０４を非晶質珪素膜表面に有機ニッケル蒸気の熱分解法によって堆積した。（図３（Ｂ））

【００３８】

その後、５５０℃で４時間の熱アニールをおこなうことによって、非晶質珪素膜３０３を結晶化させ、結晶性珪素膜３０５とした。そして、これにＫｒＦエキシマーレーザー光（波長２４８ｎｍ）を照射し、さらに、結晶化を向上せしめた。レーザーのエネルギー密度は３００～３５０ｍＪ／ｃｍ^2 が好ましかった。このように、固相成長による結晶化に加えて、レーザー光を照射して、さらに結晶性を高めるのは、実施例５においても述べたが、ニッケル化合物膜と非晶質珪素が密着した部分では結晶化の方向がそろっていないので、結晶性が良くないためである。特に、結晶粒界には多くの非晶質の残存物が観察された。そこで、レーザー照射をおこなうことによって、このような結晶粒界の非晶質成分まで

完全に結晶化させてしまうことが望まれるのである。（図３（Ｃ））
【００３９】
次に、結晶化した珪素膜をパターニングして、島状の領域３０６を形成した。この島状の領域３０６はＴＦＴの活性層を構成する。そして、プラズマＣＶＤ法によって厚さ２００～１５００Å、ここでは１０００Åの酸化珪素膜３０７を堆積した。この酸化珪素膜はゲイト絶縁膜としても機能する。（図３（Ｄ））
上記酸化珪素膜３０７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分アニールしてもよい。
【００４０】
その後、厚さ２０００Å～１μｍの燐のドープされた多結晶珪素膜を減圧ＣＶＤ法によって形成して、これをパターニングし、ゲイト電極３０８を形成した。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、ＴＦＴの島状シリコン膜中に、ゲイト電極をマスクとして自己整合的に不純物（燐）を注入した。ドーピングガスとしてはフォスフィン（PH_3）を用いた。ドーズ量は、1×10^{14}～$4\times10^{15}cm^{-2}$とした。こうして、Ｎ型不純物（燐）領域３０９、３１０を形成した。（図３（Ｅ））
【００４１】
その後、全面に層間絶縁物３１１として、ＴＥＯＳを原料として、これと酸素とのプラズマＣＶＤ法、もしくはオゾンとの減圧ＣＶＤ法あるいは常圧ＣＶＤ法によって酸化珪素膜を厚さ３０００～８０００Å形成した。基板温度は２５０～４５０℃、例えば、３５０℃とした。成膜後、表面の平坦性を得るため、この酸化珪素膜を機械的に研磨したり、エッチバック方式による平坦化をおこなってもよい。そして、層間絶縁物３１１をエッチングして、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・電極３１２、３１３を形成した。
最後に、水素中で３００～４００℃で０．１～２時間アニールして、シリコンの水素化を完了する。このようにして、ＴＦＴが完成した。同時に多数のＴＦＴを作製し、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等の集積回路としてもよい。（図３（Ｆ））
【００４２】
〔実施例７〕
本実施例はＴＦＴを作製する工程に関する。図４に本実施例の作製工程の概要を示す。まずガラス基板４０１上に下地の酸化珪素膜４０２を２０００Å、さらにその上に非晶質珪素膜４０３を５００Åとマスク膜となる酸化珪素膜４０４を１０００Åの厚さにそれぞれ成膜した。そして、マスク膜４０４に選択的に窓４０４を開けた。（図４（Ａ））
そして，実施例１と同様にニッケル化合物膜４０６を有機ニッケル蒸気の熱分解法によって堆積した。この工程においては、窓４０５の領域ではニッケル化合物膜４０６は非晶質珪素表面に密着した。（図４（Ｂ））
その後、５５０℃で８時間の熱アニールをおこなうことによって、非晶質珪素膜４０３を図の矢印の示すように横方向に結晶化させ、タテ成長領域４０８とヨコ成長領域４０９を形成した。この工程で結晶化しなかった領域は非晶質領域４１０のままであった。（図４（Ｃ））
【００４３】
本実施例のように横方向の結晶化ではヨコ成長領域の結晶性が良好であるので実施例６のようにその後にレーザー光等を照射して結晶性を高めなくとも、ＴＦＴを作製するとは可能であるため、本実施例ではレーザー光の照射はおこなわなかった。しかし、レーザー光を照射するとより特性の良いＴＦＴが得られる。

次に、結晶化した珪素膜をパターニングして、島状の領域４１１を形成した。この島状の領域４１１はＴＦＴの活性層を構成する。図からも分かるが、この島状領域４１１には、タテ成長の領域４０８とヨコ成長の領域４０９、非晶質の領域４１０が含まれている。そして、本実施例ではＴＦＴのチャネル領域がヨコ成長領域４０９となるようにした。これは、チャネル領域がＴＦＴの特性を左右する重要な部分であるためである。

【００４４】

その後、酸化珪素膜４１２を堆積した。この酸化珪素膜はゲイト絶縁膜としても機能する。引き続き、厚さ２０００Å～１μｍのアルミニウム膜をスパッタ法によって形成して、これをパターニングし、ゲイト電極４１３を形成した。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。そして、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、陽極酸化をおこなった。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た。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。この結果、厚さ１５００～３５００Å、例えば、２０００Åの陽極酸化物４１４がゲイト電極４１３の上面および側面に形成された。（図４（Ｄ））

【００４５】

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）を注入した。ドーピングガスとしてはフォスフィン（PH_3）を用いた。ドーズ量は、1×10^{14}～$4\times10^{15}cm^{-2}$とした。このドーピング工程においては、陽極酸化物４１４が存在するため、不純物領域４１５、４１６とゲート電極が重ならないで、離れている、いわゆるオフセット状態となっている。

【００４６】

その後、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た。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であった。こうして、Ｎ型不純物（燐）領域４１５、４１６を形成した。これらの領域のシート抵抗は２００～８００Ω／□であった。このレーザー照射の工程によって島状珪素領域４１１のうち、非晶質の領域４１０も結晶化された。（図４（Ｅ））

この工程において、レーザーを用いるかわりに、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、いわゆる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）を用いてもよい。

【００４７】

その後、全面に酸化珪素膜４１７を厚さ５０００Å堆積した。その後、酸化珪素膜４１７を緩衝フッ酸溶液にてエッチングして、ＴＦＴのソース／ドレインにコンタクトホールを形成し、窒化チタンとアルミニウムの多層膜の配線・電極４１８、４１９を形成した。なお、コンタクトホールのエッチングの工程においては、島状珪素領域のうち、タテ成長の領域はヨコ成長の領域や非晶質だった領域よりもエッチングレートが高いため、図に示すような深くエッチングされた領域４２０が生じた。このことからも明らかなように、コンタクトホール全体がタテ成長領域に含まれるようになると、コンタクト不良が生じる危険が強いため、コンタクトホールはタテ成長以外の領域にもかかるように設計することが望まれる。このようにして、ＴＦＴが完成した。（図４（Ｆ））

【００４８】

【効果】

非晶質珪素膜の結晶化を促進する触媒元素の導入方法として、該触媒元素の有機化合物の蒸気、ガスを熱分解して、非晶質珪素膜上に堆積させる方法により、上記のように、触媒元素の濃度を精密に制御して、しかも均一に添加できるようになり、結晶性の均一性を高めることができた。その結果、結晶性珪素膜を用いた信頼性の高い電子デバイスを提供で

きる。

【図面の簡単な説明】

【図１】　実施例１～４の工程、および実施例１～３で用いたチャンバーの概要を示す図。

【図２】　実施例５の工程を示す図。

【図３】　実施例６のＴＦＴ作製工程を示す図。

【図４】　実施例７のＴＦＴ作製工程を示す図。

【図５】　実施例４で用いたチャンバーの概要を示す図。

【符号の説明】

１１・・・・ガラス基板

１２・・・・酸化珪素膜

１３・・・・非晶質珪素膜

１４・・・・ニッケル化合物膜

１５・・・・結晶性珪素膜

１０１・・・チャンバー

１０２・・・サセプター

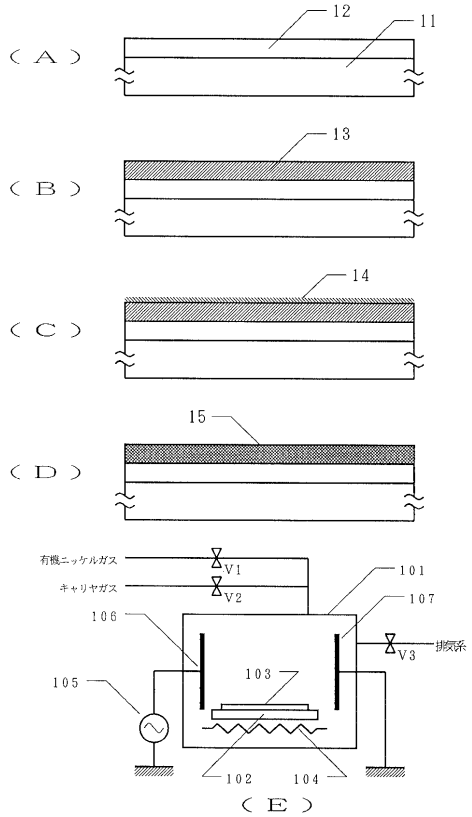
１０３・・・試料基板

１０４・・・ヒーター

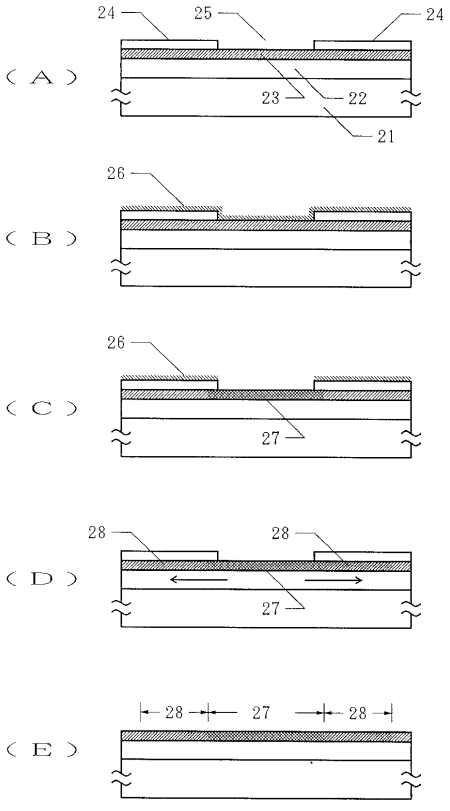
１０５・・・ＲＦ電源

１０６、１０７・・・平行平板電極

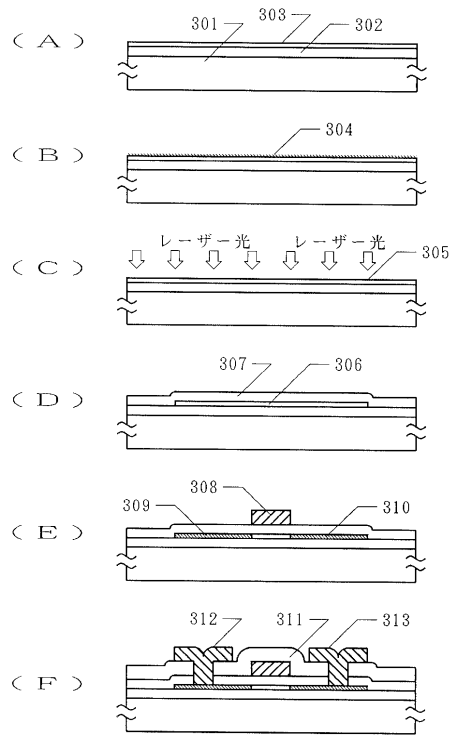
【図１】



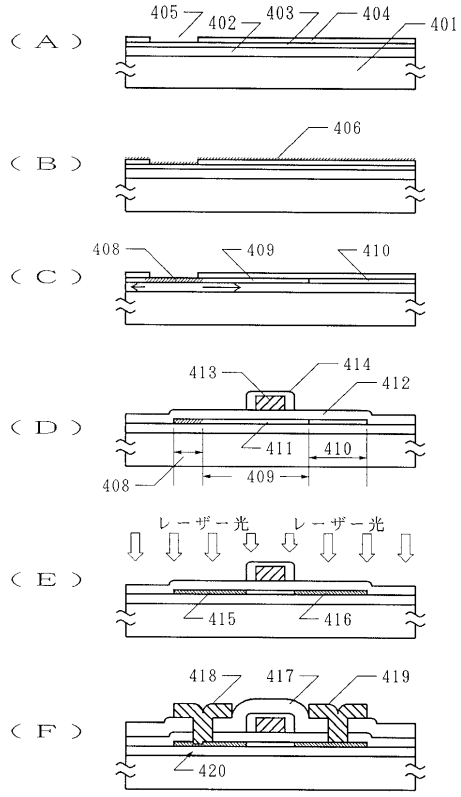
【図２】



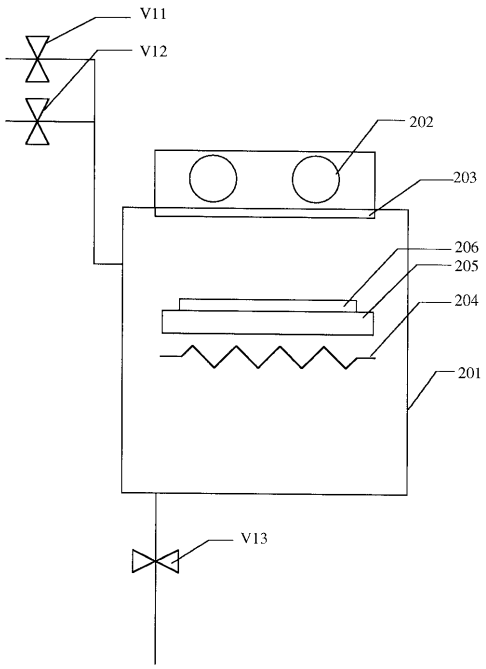
【図３】


（Ａ）
301
303
302
（Ｂ）
304
（Ｃ）
レーザー光
レーザー光
305
（Ｄ）
307
306
（Ｅ）
308
309
310
（Ｆ）
312
311
313

【図４】


（Ａ）
405
402
403
404
401
（Ｂ）
406
（Ｃ）
408
409
410
（Ｄ）
413
414
412
411
410
408
409
（Ｅ）
レーザー光
レーザー光
415
416
（Ｆ）
418
417
419
420

【図５】


V11
V12
202
203
206
205
204
201
V13

フロントページの続き

審査官　松田　成正

(56)参考文献　特開平０７－０５０２５５（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１６１６３４（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１５３６８９（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－０６７６３５（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－２８０４２０（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－０２２５４０（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－１４０９１５（ＪＰ，Ａ）

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