

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4439943号
(P4439943)

(45) 発行日 平成22年3月24日 (2010. 3. 24)

(24) 登録日 平成22年1月15日 (2010.1.15)

(51) Int. Cl.	F I
C 2 3 C 16/36 (2006.01)	C 2 3 C 16/36
B 6 5 D 23/02 (2006.01)	B 6 5 D 23/02 Z
C O 1 B 21/087 (2006.01)	C O 1 B 21/087
H O 1 L 21/312 (2006.01)	H O 1 L 21/312 A
H O 1 L 21/336 (2006.01)	H O 1 L 29/78 6 1 7 S
請求項の数 6 (全 23 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願2004-48985 (P2004-48985)
 (22) 出願日 平成16年2月25日 (2004. 2. 25)
 (65) 公開番号 特開2004-277882 (P2004-277882A)
 (43) 公開日 平成16年10月7日 (2004. 10. 7)
 審査請求日 平成18年12月26日 (2006. 12. 26)
 (31) 優先権主張番号 特願2003-54179 (P2003-54179)
 (32) 優先日 平成15年2月28日 (2003. 2. 28)
 (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 前川 慎志
 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 田中 則充

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】

下地絶縁膜を形成し、
 前記下地絶縁膜上に接して結晶性珪素膜を形成し、
 前記結晶性珪素膜上に接してゲート絶縁膜を形成し、
 前記ゲート絶縁膜上にゲート電極を形成し、
 前記ゲート電極をマスクとして前記結晶性珪素膜に不純物元素をドーピングして不純物領域を形成し、

前記ゲート電極を覆って第1の層間絶縁膜を形成し、
 前記第1の層間絶縁膜上に第2の層間絶縁膜を形成し、
 前記下地絶縁膜、前記ゲート絶縁膜及び前記第1の層間絶縁膜は窒化炭素組成物を有し、
 前記窒化炭素組成物を炭化物気体と、窒素又は窒化物気体とを有する混合ガスを用いた気相成長法により、100以下で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】

請求項1において、
 前記窒化炭素組成物は水素を30～45 atomic %有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、
 前記窒化炭素組成物は、20～30で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 4】

請求項 1 乃至 3 のいずれか一において、
前記炭化水素気体は C_2H_2 又は C_2H_4 であ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 1 乃至 4 のいずれか一において、
前記窒化水素気体は NH_3 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 1 乃至 5 のいずれか一において、
前記気相成長法は高周波放電プラズマ CVD 法、マイクロ波プラズマ CVD 法及び ECR
プラズマ CVD 法のいずれかのプラズマ CVD 法を用いることを特徴とする半導体装置の
作製方法。 10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、低温で形成することが可能であって安定な窒化炭素組成物、及びその作製方法に関する。

【0002】

更に本発明の窒化炭素組成物がコーティングされた食料或いは飲料品容器物、又は電子
用部品といった物品に関する。また当該窒化炭素組成物を層間絶縁膜、下地膜、ゲート絶
縁膜、その他の絶縁膜として有する薄膜トランジスタ (TFT)、当該薄膜トランジスタ
や発光素子を有する表示装置、液晶表示装置、並びにその他の表示装置及びそれらの作製
方法に関する。 20

【背景技術】

【0003】

従来、窒化炭素組成物の特徴を生かし、広範囲の分野において研究が行われてきた。代
表的には、様々な物品を外的損傷から保護したり、摩擦抵抗を低減する保護膜をコーティ
ングする技術に関する分野がある。例えば第 2 級又は第 3 級アミンを用いてプラズマ C
VD 法により室温で、水素含有量を少なくし、窒素と炭素の単結合を多くした CN 膜を形成
したり (特許文献 1 参照)、スパッタリング法で CN 膜を形成している (特許文献 2 参照)
)。 30

【0004】

更に半導体分野に関しても研究が行われている。近年の半導体分野では微細化に伴い絶
縁膜の高い比誘電率が回路遅延の原因とされ、低い比誘電率が期待される窒化炭素組成物
を絶縁膜として利用する試みが行われている。例えば半導体素子に用いられる絶縁膜とし
て、シリコン基板上に反応性スパッタリングと水素プラズマ処理とを施し、アモルファス
窒化炭素膜組成物を形成している (特許文献 3 参照)。

【特許文献 1】特開平 9 - 255314 号公報

【特許文献 2】特表平 11 - 504753 号公報 40

【特許文献 3】特開平 11 - 238684 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし従来の窒化炭素組成物は、成膜方法や特性に制約があった。例えば保護膜として
利用する場合、被成膜基体 (物品) の材質と、窒化炭素組成物の形成温度とは相反する条
件を満たす必要があった。つまり被成膜基体の耐熱温度に伴って成膜温度を低下させるに
つれて、窒化炭素組成物の安定性が落ちてしまった。その結果、被成膜基体の材質により
、窒化炭素組成物の成膜方法の自由度が制限されていた。特に、軟化点が低いペットボ
トル等の樹脂材料の場合、材質から高い成膜温度を避けたいが、成膜温度を低く設定するこ
 50

とは難しかった。そして更に成膜温度を高める結果、温度をある一定の高温に設定したり、冷却したりする時間がかかってしまった。

【0006】

そこで本発明は、低温で成膜するにもかかわらず、ガスバリア性が高く、安定性を有し、被覆性及び密着性の高い窒化炭素組成物を効率よく形成することを課題とする。具体的に本発明の窒化炭素組成物を有するペットボトル、その他の食料又は飲料品容器や、耐久性の高く、摩擦抵抗の低いCD-ROM、磁気ヘッド、感光体ドラム、その他の電子用部材(部品)、及びそれらの作製方法を提供することを課題とする。

【0007】

また従来薄膜トランジスタを代表とする半導体装置における絶縁膜は、膜中の水素濃度が低いため応力緩和性が低く、段差被覆性が低かった。特に、絶縁膜の形成温度が低くなるにつれ、膜中の水素が離脱しやすくなり、後の加熱工程により水素が脱離し、膜剥がれが生じ、密着性が落ちてしまった。そのため、半導体素子の材質や、半導体素子上に設ける表示素子の材質により、絶縁膜の形成方法の自由度が制限されていた。

【0008】

例えば、有機発光層(有機化合物を有する発光層)を形成し、有機発光層上に電極を形成し、有機発光層が劣化しないように電極上に保護膜として絶縁膜を形成する場合、形成温度が高くなるにつれ、有機発光層が劣化する恐れがあった。また特に有機発光層は、水分や酸素による劣化が問題とされており、保護膜や層間絶縁膜等からの水素や酸素の放出が問題となっていた。

【0009】

更に近年、フレキシブルな基板上に半導体素子を形成し、軽くて薄い表示装置を形成する方法が研究されている。フレキシブルな基板には、有機樹脂材料が使用されることが多く、このような基板上に層間絶縁膜、保護膜、更には下地絶縁膜やゲート絶縁膜を高温で形成することは避けたかった。

【0010】

そこで本発明の被覆性及び密着性の高く、低温で成膜できる窒化炭素組成物を、あらゆる半導体装置及び表示装置の絶縁膜として利用することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記課題を鑑み本発明の窒化炭素組成物は、水素を30~45atomic%含ませることが可能である成膜温度、例えば100以下、好ましくは50以下、更に好ましくは20~30で形成しながら、且つ安定性、密着性を維持することを特徴とする。

【0012】

また本発明の窒化炭素組成物は、水素、窒素及び炭素を含み、水素の組成比は30~45atomic%、好ましくは35~40atomic%有することを特徴とする。すると、水素以外の窒素及び炭素の合計組成比は55~70atomic%の範囲となる。当該範囲のうち窒素と炭素との組成比は、反応ガスに窒素等の安定したガスを使用した場合、窒素が10~20atomic%、炭素が40~50atomic%である。また、窒化物気体等の分解しやすいガスを使用した場合、組成比は窒素が35~45atomic%、炭素が15~20atomic%となる。なお、組成比の値は合計100atomic%となる前提で、上記範囲を取りうることは言うまでもない。

【0013】

本発明は、窒化炭素組成物に多くの水素を含ませるため、プラズマで容易に解離しやすい炭化物気体と、窒素又は窒化物気体との混合物を用いて気相成長法により窒化炭素組成物を形成することを特徴とする。気相成長法としては、プラズマ発生手段により炭化物気体を解離又は分離する方法であればよく、例えば高周波放電プラズマCVD法、マイクロ波プラズマCVD法、電子サイクロトン共鳴(ECR)プラズマCVD法等のプラズマCVD法のいずれかを用いることができる。炭化物気体としては、 C_xH_y で表せる物質であればよく、例えば C_2H_2 や C_2H_4 を用い、窒化物気体とは N_xH_y で表せる物質であれ

10

20

30

40

50

ばよく、例えばNH₃を用いればよい。

【0014】

また本発明は、水素を多く含む窒化炭素組成物を形成することができるスパッタリング法、例えば、窒素又はアンモニアガス、水素等をスパッタガスに混入させ、グラファイトカーボンターゲットとしたスパッタリング法を採用することができる。すなわち本発明は、窒化炭素組成物の水素濃度が特徴であり、作製手段には限定されない。

【0015】

このような水素濃度の高い窒化炭素組成物は、応力緩和性が高まり、曲面やその他の形状の被成膜基体に対しても被覆性がよい。

【0016】

また窒化炭素組成物の安定性判断の一つとして、水素の放出量を評価する。その結果、本発明の窒化炭素組成物は、100 以下の低温で成膜し、水素を多く含むにもかかわらず、450 ~ 500 以上、更には600 付近(450 ~ 600 程度)で加熱したときでさえ、水素の放出量が極端に少ないことを特徴とする。

【0017】

このように加熱しても水素を放出しない本発明の窒化炭素組成物は、安定性が高く、接する物質と反応性が低く、保護膜として適する。また原子半径が最も小さい水素を放出しないとは、窒化炭素組成物を通過するガスが極めて少ないと考えられ、ガスバリア性が非常に高いことがわかる。

【0018】

以上のような本発明により、窒化炭素組成物を保護膜として利用する場合、被成膜基体の自由度が高まり、特にプラスチックを代表とする有機樹脂材料に対して成膜することができる。そして本発明の窒化炭素組成物をコーティングした物品は、耐摩耗・摩擦特性に優れ、その結果、物品の寿命を向上することができる。

【0019】

特にガスバリア性が高いため、食品や飲料水の容器の保護膜として利用すると好ましい。特に、ペットボトルや食料品の包装容器や包装袋の保護膜に、本発明の窒化炭素組成物を用いるとよい。現状の食料品の包装容器や包装袋は、ガスバリア性を高めるためにアルミニウム材料を用いてコーティングするため、購入時に食料品を確認することができなかった。それに対して、本発明の窒化炭素組成物は透光性を有するため、購入時に食料品を確認したり、消費者の購買意欲を高めることが期待できる。

【0020】

なお本発明の窒化炭素組成物は、目的に応じて非晶質状態としたり、多結晶状態とするとよい。

【0021】

また本発明は、以上のような窒化炭素組成物を有する層間絶縁膜、下地膜、保護膜、その他の絶縁膜のうち少なくとも1つを備える薄膜トランジスタ、並びに薄膜トランジスタを有する表示装置(表示モジュールを含む)を特徴とする。

【0022】

上述したように本発明の窒化炭素組成物は、成膜温度を100 以下、好ましくは50 以下、更に好ましくは20 ~ 30 とできるため、フィルム基板上に形成される薄膜トランジスタの絶縁膜に適している。

【0023】

また発光素子を有する表示装置の場合、層間絶縁膜、ゲート絶縁膜、又は下地膜に本発明の窒化炭素組成物を用いることができ、有機発光層への水分の影響を低減することができる。また特に発光素子を有する表示装置の陰極上の保護膜として適している。

【発明の効果】

【0024】

本発明の窒化炭素組成物は、水素を30 ~ 45 atomic % 含ませることが可能である成膜温度、例えば100 以下、好ましくは50 以下、更に好ましくは20 ~ 30

10

20

30

40

50

で形成することができる。そのため、被成膜基体の性質を考慮することなく成膜することができ、更に成膜温度をある一定の高温したり、冷却したりする必要がないため、窒化炭素組成物の形成の効率が向上する。

【0025】

また本発明の窒化炭素組成物の水素比は、30～45 atomic %、好ましくは35～40 atomic %程度あり応力緩和性が高い。そのため、被成膜基体の形状が平面状のみでなく、曲面を有していても均一に、膜剥がれなく窒化炭素組成物を形成することができる。

【0026】

更に本発明の窒化炭素組成物は水素放出量が極めて低く、安定性が高い。その結果、剥がれにくい密着性の高い膜が得られる。そして特に、窒化炭素組成物を保護膜として用いる場合、バッファ層を介することなく、被成膜基体に窒化炭素組成物を形成することができる。

10

【0027】

また上述した本発明の窒化炭素組成物を備えた薄膜トランジスタ及び表示装置を提供することができる。

【0028】

以上のような本発明により、安定した耐久性を有し且つ量産に適した安価な窒化炭素組成物を提供することができる。また本発明により形成される窒化炭素組成物はあらゆる分野に適用することが可能となる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0029】

以下に、本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。但し、本発明は多くの異なる態様で実施することが可能であり、本発明の趣旨及びその範囲から逸脱することなくその形態及び詳細を様々に変更し得ることは当業者であれば容易に理解される。従って、本実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。なお、実施の形態を説明するための全図において、同一部分又は同様な機能を有する部分には同一の符号を付し、その繰り返しの説明は省略する。

【0030】

(実施の形態1)

本実施の形態では窒化炭素組成物の形成方法を、図1を用いて説明する。

30

【0031】

図1に示すプラズマCVD装置は、成膜室100に、被成膜基体101を固定する接地されたステージ102と、ステージを上下させる上下機構103とが備えられている。なおステージは電極の機能を備えるため、金属を有する材料で形成するとよい。もちろん、ステージと電極とをそれぞれ配置しても構わない。なお被成膜基体とは、窒化炭素組成物を成膜する物品や、薄膜トランジスタを代表とする半導体素子が形成される基板である。

【0032】

被成膜基体に対向する位置に対向電極104が、ガス噴出穴(孔)が設けられた電極(シャワーヘッド)105を介して配置されている。例えば対向電極はステンレス材料を有し、シャワーヘッドはアルミニウム材料を有する。なお噴出穴の数は適宜設定すればよい。また複数のシャワーヘッドを重ねて配置してもよく、基板側と対向電極側とで穴の数を異ならせたり、穴の直径を基板側(つまり被成膜基体側)へ向けて小さくし、反応ガスが均一に拡散できるようにするとよい。更に中空を有する導電体に噴出穴を設けた、シャワーヘッド機能と電極とを兼ねる電極を設けても良い。

40

【0033】

また温度を制御するため、加熱手段や冷却手段(冷媒)等の温度を制御する手段110が対向電極104に設けられている。冷却手段としては、例えば引き回した配管に流れる冷却水を用い、対向電極の温度を急冷、徐冷させることができる。

【0034】

50

そして対向電極 104 には、高周波電源 109 が接続され、プラズマを発生させるための高周波（例えば、13.56 MHz）を印加する。更に周波数や位相を調整し、制御するためのマッチングボックスを備えていてもよい。

【0035】

成膜室 100 の所定の位置（好ましくは上面）に原料ガスが供給される穴（供給穴）が設けられており、複数の原料ガス供給手段（例えば、第 1 から第 3 のガス供給手段 106 から 108）から混合された状態の原料ガスが供給される。またガス供給手段のいずれかから、クリーニング用のガス、例えば NF_3 や O_2 等を供給して、成膜とクリーニングを交互に行ってもよい。

【0036】

また対向電極 104 の一部にもガスが供給される穴が設けられ、更にシャワーヘッドの穴を介して原料ガスが被成膜基体付近へ供給される。このとき、上下機構により対向電極 104 と被成膜基体 101 との距離：d を数 cm（好ましくは 3 ~ 5 cm）に固定する。その結果、発生するプラズマを限られた範囲に留めることができ、効率よく成膜を行うことができる。

【0037】

本実施の形態の原料ガスとしては、アセチレン（ C_2H_2 ）又はエチレン（ C_2H_4 ）等の炭化水素ガスと、窒素（ N_2 ）又はアンモニア（ NH_3 ）等の窒化物ガスとを用いる。特に、アセチレンは炭素が 3 重結合しているため、メタン（ CH_4 ）より反応が高いことが期待できる。原料ガスの流量は、炭化水素ガスは 20 ~ 50 sccm、窒素又は窒化物ガスは 150 ~ 350 sccm の範囲で適宜設定すればよい。

【0038】

また成膜室 100 の所定の位置（好ましくは下面）には、ガスを排気する排気手段として、ロータリーポンプ 120 とドライポンプ（ターボポンプでも構わない）121 とが設けられている。本実施の形態では、排気手段を複数設けているが、一つでも構わない。排気手段により成膜室の圧力を制御し、0.1 ~ 1 Torr の範囲で適宜設定する。

【0039】

さらに成膜室 100 のステージ 102 の周辺に整流板 122 を設けると好ましい。整流板により、効率的に発生したプラズマを限られた反応領域に留めることが可能である。更には整流板を排気手段へ流れ込むガスの流量や方向を制御するために利用することもできる。

【0040】

このような成膜室において、ステージ上に被成膜基体を配置し、窒化炭素組成物形成する。接地されるステージ上に配置される基板に窒化炭素組成物を形成すると、プラズマチャージが小さいため好ましい。しかし、本発明の窒化炭素組成物は、高周波電源が接続されるステージに被成膜基体を配置した状態でも形成することは可能である。この場合、基板へ自己バイアスを印加することができ、窒化炭素組成物の硬度を更に制御することができる。

【0041】

なお、接地されるステージ上に配置される基板や高周波電源が接続される基板のいずれかに窒化炭素組成物を形成する場合であっても、ガス流量、圧力、印加電圧の大きさを制御することにより、窒化炭素組成物の硬度を徐々に（連続的又は段階的）に高めたり、低めたりすることができる。その結果、密着性を向上させることが可能となる。

【0042】

上述のような気相反応成膜装置を用い、100 以下、好ましくは 50 以下、更に好ましくは 20 ~ 30 で窒化炭素組成物を形成する。より具体的には、成膜室を加熱することなく窒化炭素組成物を作製することができる。但し、高周波が印加される電極はある程度加熱されていることも考えられる。

【0043】

そして本発明の窒化炭素組成物は、低温で成膜することができるため、被成膜基体の性

10

20

30

40

50

質を考慮することなく様々な基体に窒化炭素組成物をコーティングしたり、半導体素子の絶縁膜として形成することができる。また成膜温度をある一定の高温したり、冷却したりする必要がないため、成膜効率が向上する。

【0044】

以上のように形成された窒化炭素組成物は、水素を30～45 atomic%、好ましくは35～40 atomic%有するため応力緩和性が高い。その結果、被成膜基体の形状が平面状のみでなく、曲面を有していても均一に、膜剥がれなく窒化炭素組成物を形成することができる。

【0045】

なお本発明の窒化炭素組成物を保護膜や半導体素子の絶縁膜として利用する場合、当該窒化炭素組成物と、その他の膜（例えば、窒化膜や酸化膜）とが積層した構成であってもよい。また本発明の窒化炭素組成物は密着性が高いため、バッファ層を介することなく、被成膜基体に成膜することが可能となる。

【0046】

このような本発明により、安定した耐久性を有し、且つ量産に適した安価な窒化炭素組成物を100以下、好ましくは50以下、更に好ましくは20～30の低温で成膜することができる。

【0047】

（実施の形態2）

本実施の形態では、具体的な商品の保護膜として、ペットボトルに窒化炭素組成物を成膜する場合を説明する。

【0048】

図2（A）に示すように、被成膜基体となるペットボトル201をチャンバー203に固定する。具体的には、上部と下部に分かれるチャンバー203を用意し、ペットボトルと接触する面には外部電極202が設けられている。そして下部のチャンバーにペットボトルを設置し、その後上部のチャンバーをかぶせて、チャンバー203にペットボトルを固定する。

【0049】

ペットボトル201は、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリメチルペンテン、塩化ビニル樹脂、ポリエチレンテレフタレートを代表とする熱可塑性樹脂や、フェノール樹脂を代表とする熱硬化性樹脂等から選ばれた材料から形成される。

【0050】

その後ペットボトルの上方から、原料ガスが供給されるパイプ（管）を挿入する。なお、ガスを供給するパイプは、内部電極204を兼ねるため金属を有する材料で形成するとよい。本実施の形態においてパイプには第1及び第2のガス供給手段206、207が接続されており、混合された原料ガスがパイプを通過してペットボトル内へ供給される。なお、ガス供給手段は実施者が適宜設置すればよく、単数でも、3つ以上設けてもよい。更にペットボトルの内面に均一にガスを供給するために、パイプの側面には複数のガス供給穴210が設けられていると好ましい。また実施の形態1と同様に、ガスを排気する排気手段として、ロータリーポンプ211、及びドライポンプ212が設けられている。

【0051】

外部電極202はチャンバー203内のペットボトル201に接する側面に配置されており、内部電極204には高周波電源209が接続されている。高周波電源209から周波数13.56MHzの高周波を印加し、プラズマを発生させる。そして炭素イオン、窒素イオン、水素イオンが外部電極に近接したペットボトル内面に引き寄せられ、窒化炭素組成物が10nm～100nm程度コーティングされる。

【0052】

図2（B）、（C）には、図2（A）の内部電極（パイプ）の形状が異なる場合を示し、その他外部電極等は図2（A）と同様である。図2（B）は、軸となる内部電極と、当該内部電極に設けられたペットボトルの底辺（底面）に向かって広がっている電極が設け

10

20

30

40

50

られている。軸となる内部電極と、当該内部電極に設けられ広がっている電極とは、それらの角度が10度～30度程度有するように固定したり、原料ガスが吹き出すときの圧力により広がるように設計すればよい。また図2(C)に示す内部電極のように、軸となる内部電極と、当該内部電極に設けられたペットボトルの下面へ向かうにつれて広がった複数の電極を、複数箇所に設けてもよい。このような内部電極の形状によりペットボトルへのコーティングがより均一に行うことができる。

【0053】

なお内部電極の形状は棒状(円柱状)でなくともよく、湾曲したペットボトルの表面形状に沿うように形成してもよい。さらに図2(A)～(C)に示すCVD装置において、内部電極を回転させ、均一な保護膜を形成してもよい。

10

【0054】

以上、本実施の形態では、単数のペットボトルについて説明したが、量産性を高めるためには複数のペットボトルに対して同時にコーティングすることが考えられる。

【0055】

また本実施の形態では、ペットボトルの開口部を上方に向けた状態でコーティングを行っているが、開口部を下方に向けた状態でコーティングしても構わない。

【0056】

以上、本発明の窒化炭素組成物とペットボトル表面とは十分に密着し、更に水素を比較的多く含み、応力緩和性が高いため、基体であるプラスチックの変形によるコーティング不良(クラック等)を低減できる。

20

【0057】

このようにコーティングされたペットボトルは、酸素や炭素に対するガスバリア性が高い。そして、化学的にも安定であるため、ペットボトル内の飲料水に悪い影響を及ぼすことがない。

【0058】

(実施の形態3)

本実施の形態では、窒化炭素組成物を複数の被成膜基体に保護膜として成膜する場合を説明する。

【0059】

まず、平面を有する形状の被成膜基体に成膜する場合を説明する。図3に示すCVD装置は、図1のCVD装置においてステージが回転できる以外は同様である。すなわち、成膜室100にステージ102が配置され、ステージ上に複数の被成膜基体はホルダー(図示せず)により固定されている。ステージは円形を有し、中心には回転軸401が設けられ、固定された被成膜基体が回転できるようになっている。回転軸の中心には空間が設けられており、ステージ102が空間を通過して接地されている。

30

【0060】

このように複数の被成膜基体を回転しながら保護膜をコーティングすることにより、均一な保護膜を形成することができ、量産に適する。

【0061】

また図3とは異なり、円柱状の被成膜基体を垂直に固定した状態で、両面(上面と側面)に保護膜をコーティングするCVD装置を図4に示す。

40

【0062】

図4(A)断面図に示すように、ステージ102上には、円柱状の被成膜基体101が、ホルダー(図示せず)によりステージに対して垂直となるように固定されている。この場合、高周波が電源より印加される一対の電極301、302は、ステージに対して垂直となるよう配置されている。もちろん一対の電極301、302はステージに対して平行となるように配置しても構わない。また一対の電極301、302の温度を制御するために加熱手段や冷却手段を設けてもよい。そして一対の電極301、302の一方に高周波電源を接続し、他方を接地する。図4では電極301に高周波電源109を接続し、電極302を接地する。

50

【0063】

また図4(B)上面図に示すように、一对の電極301、302は被成膜基体と垂直となるように配置し、全体に反応ガスが行き渡るようにする。

【0064】

図4に示すCVD装置の場合、被成膜基体、つまりステージとガス供給穴(シャワーヘッド)との距離を被成膜基体の高さ分以上とする必要があるが、プラズマを閉じ込めるように、一对の電極301、302の配置や形状を工夫するとよい。例えば、一对の電極301、302の形状を湾曲させて半円としたり、2以上の電極を配置して、被成膜基体を囲んでもよい。また、回転軸を配置してステージを回転させながら窒化炭素組成物を形成してもよい。

10

【0065】

以上のように、様々なCVD装置を用いて本発明の窒化炭素組成物を作製することができる。効率よく大量生産することができる。

【0066】

(実施の形態4)

本実施の形態では、窒化炭素組成物を層間絶縁膜等の絶縁膜に用いたアクティブマトリクス基板の作製方法を、図6を用いて説明する。なお、アクティブマトリクス基板には複数のTFEが形成されているが、nチャネル型TFE及びpチャネル型TFEを有する駆動回路部と、nチャネル型TFEを有する画素部とを説明する。

20

【0067】

図6(A)に示すように、絶縁表面を有する基板(以下、絶縁基板と表記する)600上に酸化シリコン膜、窒化シリコン膜又は酸化窒化シリコン膜などの絶縁膜の単層膜又は積層膜からなる下地絶縁膜を形成する。この下地絶縁膜は絶縁基板に含まれるアルカリ金属が半導体膜中に拡散しないために設けている。下地絶縁膜の一層目601aとしては、プラズマCVD法を用い、 SiH_4 、 NH_3 、 N_2O 及び H_2 を反応ガスとして成膜される酸化窒化シリコン膜を10~200nm(好ましくは50~100nm)形成する。ここでは、膜厚50nmの酸化窒化シリコン膜を形成する。次いで、下地絶縁膜の二層目601bとしては、プラズマCVD法を用い、 SiH_4 及び N_2O を反応ガスとして成膜される酸化窒化シリコン膜を50~200nm(好ましくは100~150nm)の厚さに積層形成する。ここでは、膜厚100nmの酸化窒化シリコン膜を形成する。もちろん下地絶縁膜に本発明の窒化炭素組成物を形成してもよい。

30

【0068】

次いで、下地絶縁膜上に第1の半導体膜を形成する。第1の半導体膜は、非晶質構造を有する半導体膜を、スパッタ法、LPCVD法、又はプラズマCVD法等により成膜する。良好な結晶構造を得るために、第1の半導体膜中の酸素、窒素等の不純物元素濃度を $5 \times 10^{18} \text{ atomic/cm}^3$ 以下に低減させておくとよい。そのために、高純度の材料ガス(原料ガス)を使用し、更に成膜室の内壁を鏡面処理(電界研磨処理)やオイルフリーの真空排気系を備えた超高真空対応のCVD装置を用いるとよい。また大気に曝さず下地絶縁膜と第1の半導体膜とを連続成膜すると、界面汚染を防ぐことができ好ましい。本実施の形態ではシリコンを主成分とする半導体材料を用いて第1の非晶質珪素膜602を10~100nmの厚さにプラズマCVD法により形成する。

40

【0069】

その後、Niを代表とする金属元素を有する物質(膜の状態や液層の状態を含む)603を、第1の半導体膜上にスピンコーティング法、ディップコーティング法、プラズマCVD法、スパッタ法、及び蒸着法のいずれかの方法により形成する。本実施の形態ではスピンコート法により、重量換算で1~100ppmのNiを含む酢酸ニッケル塩溶液を塗布する。このとき、第1の半導体膜と酢酸ニッケル塩溶液との濡れ性を高めるために、オゾン含有水溶液を用いて極めて薄い酸化膜を形成すると好ましい。更にこの薄い酸化膜を一旦除去し、再度オゾン含有水溶液で薄い酸化膜を形成するとよい。このように薄い酸化膜を形成することにより、金属元素を含む水溶液(液層)を均一に第1の半導体膜上に形

50

成することができる。

【0070】

次に、第1の半導体膜を結晶化するための加熱処理を行い、結晶性半導体膜（本実施の形態では結晶性珪素膜となる）を形成する。加熱処理の方法としては、電熱炉を用いたファーネスアニール法や、ハロゲンランプ、メタルハライドランプ、キセノンアークランプ、カーボンアークランプ、高圧ナトリウムランプ、高圧水銀ランプ等を用いた瞬間熱アニール法（LRTA法）や、ガス加熱方式の瞬間熱アニール法（GRTA法）を採用すればよい。

【0071】

そして更に、第1の半導体膜の結晶性を向上させ結晶粒内に残される欠陥を補修するために、第1の半導体膜にレーザー光を照射するとよい。レーザーは、連続発振又はパルス発振の気体レーザー、もしくは固体レーザーを用いる。気体レーザーとして、エキシマレーザー、Arレーザー、Krレーザーなどがあり、固体レーザーとして、YAGレーザー、YVO₄レーザー、YLFレーザー、YAlO₃レーザー、ガラスレーザー、ルビーレーザー、アレキサンドライドレーザー、Ti：サファイアレーザーなどが挙げられる。

10

【0072】

第1の半導体膜の結晶化に際し、大粒径に結晶を得るためには、連続発振が可能な固体レーザーを用い、基本波の第2高調波から第4高調波を適用すると特に好ましい。代表的には、Nd：YVO₄レーザー（基本波1064nm）の第2高調波（532nm）や第3高調波（355nm）を適用するとよい。

20

【0073】

本実施の形態では、出力10Wの連続発振のYVO₄レーザーから射出されたレーザー光を非線形光学素子により高調波に変換する。また、共振器の中にYVO₄結晶と非線形光学素子を入れて、高調波を射出する方法もある。そして、照射面におけるレーザー光の断面形状を、光学系により矩形状又は楕円形状と成形して、第1の半導体膜に照射する。このときのエネルギー密度は0.01～100MW/cm²程度（好ましくは0.1～10MW/cm²）が必要である。そして、0.5～2000cm/s程度の速度で相対的にレーザー光と第1の半導体膜とを移動させて走査を行う。

【0074】

以上のように形成される結晶性半導体膜には、金属元素（本実施の形態ではNi）が残存している。そこで、次に説明するゲッタリングにより第1の半導体膜、すなわち結晶性珪素膜中の金属元素濃度を低減させる。

30

【0075】

まず、結晶化を行った第1の半導体膜上にバリア膜となる絶縁膜を形成する。バリア膜は、オゾン水や、硫酸、塩酸又は硝酸と過酸化水素水とを混合させた水溶液で処理を行って酸化膜（ケミカルオキシド）を形成すればよい。また、酸化雰囲気中でのプラズマ処理や、酸素含有雰囲気中での紫外線照射によって酸化膜を形成したり、プラズマCVD法、スパッタリング法及び蒸着法のいずれかにより酸化珪素膜を含む絶縁膜を成膜してもよい。

【0076】

そしてバリア膜上にゲッタリングシンクとなる第2の半導体膜を25～250nmの厚さで形成する。また第2の半導体膜は後に除去するため、密度の低い膜としておくとよい。

40

【0077】

その後、加熱処理を行うことにより、第1の半導体膜中の金属元素であるNiをゲッタリングシンクとなる第2の半導体膜に拡散しながら移動し、ゲッタリング処理が行われる。加熱処理は、ファーネスアニール法、LRTA法及びGRTA法のいずれかを用いて行えばよい。ファーネスアニール法で行う場合には、窒素雰囲気中にて450～600で0.5～12時間の加熱処理を行う。また、LRTA法を用いる場合には、加熱用のランプ光源を1～60秒、好ましくは30～60秒点灯させ、それを1～10回、好ましくは

50

2～6回繰り返す。ランプ光源の発光強度は半導体膜が瞬間的に、600～1000、好ましくは700～750程度にまで加熱されるようにする。

【0078】

なお、ゲッタリングを行う加熱処理により、第1の半導体膜の結晶化を同時に行ってもよい。すなわち、一度の加熱処理により第1の半導体膜の結晶化と、ゲッタリングとを達成することができ、プロセス数を低減することができる。

【0079】

その後、第2の半導体膜をウェットエッチングにより除去する。ウェットエッチングの方法としては、ヒドラジンや、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)を含む水溶液などアルカリ溶液により行うことができる。このとき、バリア膜はエッチングストッパーとして機能する。また第2の半導体膜をエッチング後、バリア膜はフッ酸により除去すればよい。

10

【0080】

このように形成された結晶化された第1の半導体膜、すなわち結晶性半導体膜は、金属元素の作用により細長い棒状、又は細長い扁平状の結晶として形成され、各結晶は巨視的にみればある特定の方向性を持って成長している。

【0081】

そして、半導体特性であるしきい値を制御するため、好ましくは結晶性半導体膜にボロンを添加する(チャンネルドープという)。その後図6(B)に示すように、所望の活性層の形状となるようにパターンニングし、島状の結晶性半導体膜を得る(605a～605d)。

20

【0082】

次いで、フッ酸を含むエッチャントで活性層の表面を洗浄し、活性層を覆うゲート絶縁膜606を形成する。ゲート絶縁膜はプラズマCVD法又はスパッタ法を用い、厚さを40～150nmとしてシリコンを含む絶縁膜で形成する。本実施の形態では、プラズマCVD法により115nmの厚さで酸化窒化シリコン膜(組成比Si=32%、O=59%、N=7%、H=2%)で形成する。勿論、ゲート絶縁膜は酸化窒化シリコン膜に限定されるものでなく、本発明の窒化炭素組成物を使用してもよい。下地絶縁膜とゲート絶縁膜とを同一の材料で、同一の方法により形成することにより、熱膨張係数が等しくなり、活性化等の加熱処理による半導体膜が膨張しても、界面からの膜剥がれ(ピーリング)を防止することができる。

30

【0083】

次いで図6(C)に示すように、ゲート絶縁膜上に膜厚20～100nmの第1の導電膜608aと、膜厚100～400nmの第2の導電膜608bとを積層してゲート電極608を形成する。本実施の形態では、ゲート絶縁膜606上に膜厚50nmの窒化タンタル膜、膜厚370nmのタングステン膜を順次積層してゲート電極を形成する。

【0084】

なお、第1の導電膜及び第2の導電膜はTa、W、Ti、Mo、Al、Cuから選ばれた元素、又は前記元素を主成分とする合金材料もしくは化合物材料で形成すればよい。また、第1の導電膜及び第2の導電膜としてリン等の不純物元素をドーピングした多結晶シリコン膜に代表される半導体膜や、AgPdCu合金を用いてもよい。また、2層構造に限定されず、例えば、膜厚50nmのタングステン膜、膜厚500nmのアルミニウムとシリコンの合金(Al-Si)膜、膜厚30nmの窒化チタン膜を順次積層した3層構造としてもよい。また、3層構造とする場合、第1の導電膜のタングステンに代えて窒化タングステンを用いてもよいし、第2の導電膜のアルミニウムとシリコンの合金(Al-Si)膜に代えてアルミニウムとチタンの合金膜(Al-Ti)を用いてもよいし、第3の導電膜の窒化チタン膜に代えてチタン膜を用いてもよい。また、単層構造であってもよい。なお本実施の形態では、第1の導電膜はTaN膜、第2の導電膜はW膜を用いる。

40

【0085】

その後、以下に示す手順でパターンニングを行って各ゲート電極及び各配線を形成する。

50

ICP (Inductively Coupled Plasma: 誘導結合型プラズマ) エッチング法を用い、エッチング条件(コイル型の電極に印加される電力量、基板側の電極に印加される電力量、基板側の電極温度等)を適宜調節することにより、TaN膜及びW膜を所望のテーパ形状にエッチングすることができる。なお、エッチング用ガスとしては、 Cl_2 、 BCl_3 、 $SiCl_4$ もしくは CCl_4 などを代表とする塩素系ガス、 CF_4 、 SF_6 もしくは NF_3 などを代表とするフッ素系ガス又は O_2 を適宜用いることができる。

【0086】

まずW膜上に所望の形状のレジスト(図示せず)からなるマスクを形成する。第1のエッチングの条件として、エッチング用ガスに CF_4 と Cl_2 と O_2 とを用い、それぞれのガス流量比を25/25/10 sccmとし、1Paの圧力で700WのRF(13.56MHz)電力を電極に投入し、基板側(試料ステージ)に150WのRF(13.56MHz)電力を電極に投入し、実質的に負の自己バイアスを印加する。このエッチング条件によりW膜のみをエッチングして端部の角度が15~45°のテーパ形状とする。

10

【0087】

この後、レジストからなるマスクを除去せずに第2のエッチングを行う。第2のエッチングの条件は、エッチング用ガスに CF_4 と Cl_2 とを用い、それぞれのガス流量比を30/30 sccmとし、1Paの圧力でコイル型の電極に500WのRF(13.56MHz)電力を電極に投入し、基板側(試料ステージ)にも20WのRF(13.56MHz)電力を電極に投入し、実質的に負の自己バイアスを印加する。第2のエッチングの条件では第1の導電膜のTaN膜及び第2の導電膜のW膜が同程度にエッチングされる。

20

【0088】

次いで、レジストからなるマスクを除去せずに、ゲート電極をマスクとして半導体膜に導電型を付与する不純物元素を添加する第1のドーピング処理を行う。第1のドーピング処理はイオンドープ法又はイオン注入法で行えばよい。n型を付与する不純物元素として、典型的にはリン(P)又は砒素(As)を用いる。自己整合的に第1の不純物領域609が形成される。第1の不純物領域には $1 \times 10^{20} \sim 1 \times 10^{21}/cm^3$ の濃度範囲でn型を付与する不純物元素が添加される。

【0089】

次いで、レジストからなるマスクを除去せずに第3のエッチングを行う。ここでは、第3のエッチングの条件は、エッチング用ガスに CF_4 と Cl_2 とを用い、それぞれのガス流量比を30/30 sccmとし、1Paの圧力でコイル型の電極に500WのRF(13.56MHz)電力を投入し、基板側(試料ステージ)にも20WのRF(13.56MHz)電力を投入し、実質的に負の自己バイアスを印加する。

30

【0090】

この後、レジストからなるマスクを除去せずに第4のエッチングを行う。第4のエッチング条件は、エッチング用ガスに CF_4 と Cl_2 と O_2 とを用い、それぞれのガス流量比を20/20/20 sccmとし、1Paの圧力でコイル型の電極に500WのRF(13.56MHz)電力を電極に投入し、基板側(試料ステージ)にも20WのRF(13.56MHz)電力を電極に投入し、実質的に負の自己バイアスを印加する。この第3のエッチング及び第4のエッチングにより、W膜及びTaN膜を異方性エッチングする。また、エッチングガスに酸素を含ませることにより、W膜とTaN膜とのエッチング速度に差をつけ、W膜のエッチング速度をTaN膜のエッチング速度よりも速くする。また図示しないが、第1の導電層で覆われていないゲート絶縁膜はエッチングされ薄くなる。この段階で第1の導電層608aとしてTaN膜を下層とし、第2の導電層608bとしてW膜を上層とするゲート電極や配線等が形成される。

40

【0091】

次いで、レジストからなるマスクを除去した後、新たにレジストからなるマスクをnチャンネル型TFT上に形成して第2のドーピング処理を行う。第2のドーピング処理により、pチャンネル型TFTを形成する半導体膜を形成する半導体膜にp型の導電型を付与する不純物元素(ボロンなど)が添加された第2の不純物領域610を形成する。なお、第2

50

の不純物領域 610 には $1 \times 10^{20} \sim 1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ の濃度範囲で p 型を付与する不純物元素が添加されるようにする。なお、第 2 の不純物領域には先の工程でリン (P) が添加された領域 (n⁺領域) であるが、p 型を付与する不純物元素の濃度がその 1.5 ~ 3 倍添加されているため導電型は p 型となっている。

【0092】

なお、本実施の形態において、低濃度不純物領域 (LDD 領域) やゲート電極 608 と重なる低濃度不純物領域 (GOLD 領域) を適宜形成してもよい。

【0093】

以上までの工程で、それぞれの半導体膜に n 型又は p 型の導電型を有する不純物領域が形成される。そして不純物領域を形成した後、不純物元素を活性化するために加熱処理、強光の照射、又はレーザー光の照射し、活性化を行う。また、活性化と同時にゲート絶縁膜へのプラズマダメージやゲート絶縁膜と半導体膜との界面へのプラズマダメージを回復することができる。特に、室温 ~ 300 の雰囲気中において、表面側又は裏面側からエキシマレーザーを照射して不純物元素を活性化させる。また YAG レーザーの第 2 高調波を照射して活性化させてもよく、YAG レーザーはメンテナンスが少ないため好ましい活性化手段である。

【0094】

次いで図 6 (D) に示すように、プラズマ CVD 法により、第 1 の層間絶縁膜となる窒化炭素組成物 612 を反応温度 20 ~ 30 で 100 nm 成膜する。窒化炭素組成物は水素を多く含み、応力緩和性が高いため、段差被覆性よく成膜することができる。その後、縦型ファーネスアニール炉による水素アニールや水素プラズマ処理により、半導体膜のダングリングボンド終端化を行うことができる。このとき、メタルシタリングの効果や、エッチングによるプラズマダメージの回復効果も期待できる。

【0095】

その後図 6 (E) に示すように、第 1 の層間絶縁膜上に珪素を有する無機絶縁物材料又は有機絶縁物材料からなる第 2 の層間絶縁膜 613 を形成する。有機絶縁物材料としては、ポジ型感光性有機樹脂又はネガ型感光性有機樹脂を用いることができる。なお感光性有機樹脂を用いる場合、フォトリソグラフィ工程による露光処理により感光性有機樹脂をエッチングすると、曲率を有する第 1 の開口部を形成することができる。但し、第 2 の層間絶縁膜にポジ型の感光性有機樹脂を用いる場合、ポジ型の感光性樹脂は茶色に着色しているため、エッチング後に感光性有機樹脂の脱色処理を行う必要がある。なお感光性有機樹脂を用いて第 2 の層間絶縁膜を形成する場合、層間絶縁膜からの水分放出を防ぐため、窒素を有する絶縁膜を層間絶縁膜上に形成するとよく、本発明の窒化炭素組成物を形成してもよい。なお本実施の形態では第 2 の層間絶縁膜として、プラズマ CVD 法を用いて酸化珪素膜を 1 μm の厚さで形成する。

【0096】

次に、第 2 の層間絶縁膜 613、第 1 の層間絶縁膜 612、ゲート絶縁膜 606 を順次エッチングし、開口部を形成する。このときの、エッチング処理は、ドライエッチング処理でもウェットエッチング処理でもよい。本実施の形態では、ドライエッチングによりなめらかなテーパ (角度) を有する開口部 (コンタクト) を形成する。そして開口部を形成した後、第 2 の層間絶縁膜膜上及び開口部に金属膜を形成し、金属膜をエッチングしてソース電極及びドレイン電極 615、配線 (第 2 の配線) 等を形成する。金属膜は、アルミニウム (Al)、チタン (Ti)、モリブデン (Mo)、タングステン (W) もしくはシリコン (Si) の元素からなる膜又はこれらの元素を用いた合金膜を用いればよい。

【0097】

本実施の形態では、チタン膜 (Ti) / シリコン-アルミニウム合金膜 (Al-Si) / チタン膜 (Ti) をそれぞれ 100 / 350 / 100 nm に積層したのち、所望の形状にパターニング及びエッチングしてソース電極、ドレイン電極及び第 2 の配線を形成する。その後、電極 (発光素子の陽極又は陰極となる電極) 616 を形成する。電極には、ITO、SnO₂ 等の透明導電膜を用いることができる。本実施の形態では、ITO を 11

10

20

30

40

50

0 nm成膜し、所望の形状にエッチングすることで電極616を形成する。

【0098】

以上のような工程により、本発明の窒化炭素組成物を備えたアクティブマトリクス基板が完成する。なお窒化炭素組成物は、アクティブマトリクス基板上に形成される下地絶縁膜、層間絶縁膜、保護膜、パッシベーション膜といった絶縁膜のいずれに使用してもよい。特に層間絶縁膜に窒化炭素組成物を使用する場合、窒素含有量を高め、比誘電率を低下させることができ、回路動作の遅延防止が期待できる。

【0099】

本実施の形態では半導体膜上にゲート電極が設けられたトップゲート型の薄膜トランジスタの例を説明したが、半導体膜下にゲート電極が設けられたボトムゲート型の薄膜トランジスタでも構わない。

10

【0100】

また、半導体膜を結晶化して多結晶半導体膜を形成し、薄膜トランジスタのチャネル形成領域等にする場合を説明したが、石英基板上に多結晶半導体膜を形成する場合でも窒化炭素組成物を使用できることは言うまでもない。更に、非晶質半導体膜を使用するアモルファス薄膜トランジスタの層間絶縁膜等にも窒化炭素組成物を使用することができる。

【0101】

更に本発明の窒化炭素組成物は、好ましくは20～30で形成することができるため、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエーテルスルホン、ポリテトラフルオロエチレン等のプラスチック(樹脂)基板上に形成された薄膜トランジスタの層間絶縁膜等にも使用することができる。プラスチック基板上に薄膜トランジスタを形成すると、デバイスが軽くなり、且つ壊れにくくなる。プラスチック基板以外に、ガラス基板やセラミック基板等を薄くし、可撓性を高めた基板を使用してもよい。以下、このような薄く、可撓性のあるプラスチック基板やセラミック基板等をフィルム基板とも表記する。

20

【0102】

(実施の形態5)

本実施の形態では、実施の形態4のように形成されるアクティブマトリクス基板に備えた液晶表示装置について、図7を用いて説明する。

【0103】

図7(A)は液晶表示装置の上面図を示し、第1の絶縁基板1310上に信号線側駆動回路1301、走査線側駆動回路1303、画素部1302が設けられている。

30

【0104】

図7(B)は液晶表示装置のA-A'の断面図を示し、第1の絶縁基板1310上にnチャネル型TFT1323とpチャネル型TFT1324とを有するCMOS回路を備えた信号線駆動回路1301が設けられている。なお信号線駆動回路や走査線駆動回路を形成する薄膜トランジスタ(TFT)は、CMOS回路、PMOS回路又はNMOS回路で形成してもよい。また本実施の形態では、基板上に信号線駆動回路及び走査線駆動回路を形成したドライバー体型を示すが、必ずしもその必要はなく、基板の外部に形成することができる。

【0105】

40

また、画素電極に接続されるスイッチング用TFT1311及び保持容量1312を有し、スイッチング用TFT及び保持容量を覆い、所定の位置に開口部を有する層間絶縁膜と、有する画素部1302が示されている。

【0106】

ゲート電極が形成された半導体膜を覆って、本発明の窒化炭素組成物からなる第1の層間絶縁膜1313(一部のみ図示)が設けられている。第1の層間絶縁膜上には第2の層間絶縁膜1314が設けられ、第2の層間絶縁膜1314上には配向膜1317が設けられ、配向膜にはラビング処理が施されている。

【0107】

対向基板として第2の絶縁基板1304を用意する。第2の絶縁基板1304はRGB

50

のカラーフィルタ1330と、対向電極1316と、ラビング処理が施された配向膜1317が設けられている。

【0108】

また第1及び第2の絶縁基板には偏光板1331が設けられ、シール剤1305により第1及び第2の絶縁基板は接着されている。シール剤は熱硬化樹脂、紫外線硬化樹脂、又は両機能を有する硬化樹脂を用いればよい。

【0109】

第1及び第2の絶縁基板の間には、液晶材料1318を有している。液晶材料は、真空注入法や滴下法により第1及び第2の絶縁基板間に形成する。

【0110】

図示はしないが、第1及び第2の絶縁基板間を保持するためスペーサが適宜設けられている。スペーサは球状スペーサを散布したり、柱状スペーサを配置すればよい。

【0111】

そして、異方性導電樹脂(ACF)により配線と、フレキシブルプリント基板(FPC)とが接続され、ビデオ信号やクロック信号を受け取る。なおFPCの接続には、クラックが生じないように注意が必要である。

【0112】

このようにして、本発明の窒化炭素組成物を有するTFTを備えた液晶表示装置が完成する。なお、本発明の窒化炭素組成物は、TFTが有するいずれの絶縁膜に用いることができる。

【0113】

なお本実施の形態において、絶縁基板にフィルム基板を用いることができる。この場合、より薄くて軽量の液晶表示装置を提供することができる。

【0114】

(実施の形態6)

本実施の形態では、フィルム基板上に作製されるTFTを備えた発光素子を有する表示装置において、陰極又は陽極上の保護膜に本発明の窒化炭素組成物を使用する場合について、図8を用いて説明する。

【0115】

図8(A)は発光素子を有する表示装置の上面図を示し、第1のフィルム基板1210上に信号線側駆動回路1201、走査線側駆動回路1203、画素部1202が設けられている。

【0116】

図8(B)は発光素子を有する表示装置のA-A'の断面図を示し、第1のフィルム基板1210上に、nチャネル型TFT1223とpチャネル型TFT1224とを有するCMOS回路を備えた信号線駆動回路1201が示されている。また、信号線駆動回路や走査線駆動回路を形成するTFTは、CMOS回路、PMOS回路又はNMOS回路で形成しても良い。また本実施の形態では、基板上に信号線駆動回路及び走査線駆動回路を形成したドライバー体型を示すが、必ずしもその必要はなく、基板の外部に形成することもできる。

【0117】

また、スイッチング用TFT1211及び電流制御用TFT1212を有し、スイッチング用TFT及び電流制御用TFTを覆い、所定の位置に開口部を有する絶縁膜1214と、電流制御用TFT1212の一方の配線と接続された第1の電極1213と、第1の電極上に設けられた有機材料を有する発光層(以下、有機発光層と表記する)1215と、対向して設けられた第2の電極1216を有する発光素子1218と、水分や酸素等による発光素子の劣化を防止するために設けられた保護膜1217を有する画素部1202が示されている。なお発光素子が有する発光層は、無機材料を有したり、有機材料と無機材料との混合材料を有してもよい。

【0118】

10

20

30

40

50

本実施の形態では保護膜1217に窒化炭素組成物を使用する。すなわち、耐熱性の低い有機発光層を形成後に成膜する保護膜に、好ましくは20~30で本発明の窒化炭素組成物を形成し、熱による劣化を防止する。また本実施の形態のように、フィルム基板に形成された半導体素子に保護膜を形成する場合、本発明の窒化炭素組成物を使用することはフィルム基板の変形を防止することができる。

【0119】

第1の電極1213が電流制御用TFT1212のドレインと接続している構成となっているため、第1の電極1213の少なくとも下面は、半導体膜のドレイン領域とオーミックコンタクトのとれる材料とし、有機発光層と接する表面に仕事関数の大きい材料を用いて形成することが望ましい。例えば、窒化チタン膜とアルミニウムを主成分とする膜と窒化チタン膜との3層構造とすると、配線としての抵抗も低く、且つ、良好なオーミックコンタクトがとれるよう機能させることができる。また、第1の電極1213は、窒化チタン膜の単層としてもよいし、3層以上の積層を用いてもよい。また更に、第1の電極1213として透明導電膜を用いれば両面発光型の発光素子を有する表示装置を作製することができる。

10

【0120】

絶縁膜1214は有機樹脂膜又は珪素を含む絶縁膜で形成すればよい。ここでは、絶縁膜1214として、ポジ型の感光性アクリル樹脂膜を用いて形成する。

【0121】

なお、後に形成する電極や有機発光層の段差被覆性を良好なものとするため、絶縁膜1214の上端部又は下端部に曲率を有する曲面が形成されるようにすると好ましい。例えば、絶縁膜1214の材料としてポジ型の感光性アクリルを用いた場合、絶縁膜1214の上端部のみに曲率半径(0.2 μ m~3 μ m)を有する曲面を持たせるとよい。また、絶縁膜1214として、光によってエッチャントに不溶解性となるネガ型感光性樹脂、又は光によってエッチャントに溶解性となるポジ型感光性樹脂のいずれも使用することができる。

20

【0122】

また絶縁膜1214を、窒素を有する絶縁膜で覆ってもよい。この絶縁膜に本発明の窒化炭素組成物を使用したり、スパッタリング法(DC方式やRF方式)やリモートプラズマを用いた成膜装置により得られる窒化アルミニウム膜、窒化酸化アルミニウム膜、又は窒化珪素膜といった窒化珪素或いは窒化酸化珪素を主成分とする絶縁膜、又は炭素を主成分とする薄膜を使用することができる。

30

【0123】

第1の電極1213上には、蒸着マスクを用いた蒸着法、又はインクジェット法によってRGBの発光が得られる有機発光層1215を選択的に形成する。そして有機発光層1215上には、第2の電極1216が形成される。

【0124】

また発光素子1218を白色発光とする場合、着色層とBM(ブラックマトリクス)からなるカラーフィルタを設ける必要がある。

【0125】

そして、第2の電極1216は、接続領域の絶縁膜1214に設けられた開口部(コンタクト)を介して接続配線1208と接続され、接続配線1208は異方性導電樹脂(ACF)によりフレキシブルプリント基板(FPC)1209に接続されている。そして、外部入力端子となるFPC1209からビデオ信号やクロック信号を受け取る。ここではFPCしか図示されていないが、このFPCにはプリント配線基板(PWB)が取り付けられていてもよい。

40

【0126】

また加圧や加熱によりACFを接着するときに、フィルム基板のフレキシブル性や加熱による軟化のため、クラックが生じないように注意する。例えば、接着領域に硬性の高い基板を補助として配置したりすればよい。

50

【 0 1 2 7 】

また第1のフィルム基板の周縁部にはシール材1205が設けられ、第2のフィルム基板1204と張り合わせられ、封止されている。シール材1205はエポキシ系樹脂を用いるのが好ましい。

【 0 1 2 8 】

本実施の形態では第2のフィルム基板1204を構成する材料としてガラス基板や石英基板の他、FRP (Fiberglass-Reinforced Plastics)、PVF (ポリビニルフロライド)、マイラー、ポリエステル又はアクリル等からなるプラスチック基板を用いることができる。

【 0 1 2 9 】

図示していないが、水や酸素が侵入しないようにフィルム基板を、ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコール共重合体等の有機材料或いはポリシラザン、酸化アルミニウム、酸化珪素、窒化珪素等の無機材料、又はそれらの積層でなるバリア膜で覆うとよい。

【 0 1 3 0 】

また作製工程における薬品から保護するために、フィルム基板に保護層を設けてもよい。保護層としては、紫外線硬化性樹脂又は熱硬化性樹脂を用いることができる。

【 0 1 3 1 】

以上のようにして、フィルム基板上に設けられた窒化炭素組成物を備えた発光素子を有する表示装置が完成する。

【 0 1 3 2 】

(実施の形態7)

本発明の窒化炭素組成物を備えたアクティブマトリクス基板は、様々な電子機器に適用することができる。電子機器としては、携帯情報端末(携帯電話機、モバイルコンピュータ、携帯型ゲーム機又は電子書籍等)、ビデオカメラ、デジタルカメラ、ゴーグル型ディスプレイ、表示ディスプレイ、ナビゲーションシステム等が挙げられる。これら電子機器の具体例を図9に示す。

【 0 1 3 3 】

図9(A)はディスプレイ(表示装置)であり、筐体4001、音声出力部4002、表示部4003等を含む。窒化炭素組成物を備えたアクティブマトリクス基板上に形成された発光素子や液晶材料を有する表示部4003を完成することができる。表示装置は、パソコン用、TV放送受信用、広告表示用など全ての情報表示装置が含まれる。

【 0 1 3 4 】

図9(B)はモバイルコンピュータであり、本体4101、スタイラス4102、表示部4103、操作ボタン4104、外部インターフェイス4105等を含む。窒化炭素組成物を備えたアクティブマトリクス基板上に形成された発光素子や液晶材料を有する表示部4103を完成することができる。

【 0 1 3 5 】

図9(C)はゲーム機であり、本体4201、表示部4202、操作ボタン4203等を含む。窒化炭素組成物を備えたアクティブマトリクス基板上に形成された発光素子や液晶材料を有する表示部4202を完成することができる。図9(D)は携帯電話機であり、本体4301、音声出力部4302、音声入力部4303、表示部4304、操作スイッチ4305、アンテナ4306等を含む。窒化炭素組成物を備えたアクティブマトリクス基板上に形成された発光素子や液晶材料を有する表示部4304を完成することができる。

【 0 1 3 6 】

図9(E)は電子ブックリーダー(電子書籍)であり、表示部4401等を含む。窒化炭素組成物を備えたアクティブマトリクス基板上に形成された発光素子や液晶材料を有する表示部4401を完成することができる。

【 0 1 3 7 】

10

20

30

40

50

以上のように、本発明の適用範囲は極めて広く、あらゆる分野の電子機器に用いることが可能である。特に、アクティブマトリクス基板の絶縁基板をフレキシブル基板とすることで薄型や軽量が実現する場合、図9(A)～(E)の電子機器に大変有効である。

【実施例】

【0138】

(実施例1)

本実施例では、 C_2H_2/N_2 、 C_2H_4/N_2 及び C_2H_4/NH_3 のガスを用い、プラズマCVD法により形成した窒化炭素組成物の組成分析を行った結果を示す。

【0139】

表1には、作製条件の異なる試料A～Cの窒化炭素組成物における組成分析(NRA/HFS)の結果を示す。なお試料A及びBの膜厚は100nm程度、試料Cの膜厚は10nm程度であった。

【0140】

【表1】

試料名	作製条件				分析結果		
	ガス	流量(sccm)	圧力(Pa)	RFパワー(W)	水素(%)	炭素(%)	窒素(%)
A	C_2H_2/N_2	40/200	66	300	40.4	39.9	19.7
B	C_2H_4/N_2	30/150	66	300	35.8	50.8	13.4
C	C_2H_4/NH_3	30/300	133	200	35.9	21.4	42.7

【0141】

本実施例より、窒化炭素組成物の水素濃度の比率(水素比)は、35～40atomic%程度(厳密には35.8～40.4atomic%)であることがわかる。なお一般的なSiN膜の水素比は25atomic%程度であり、本発明の窒化炭素組成物の水素比はかなり高いことがわかる。また窒化炭素組成物の炭素濃度の比率(炭素比)は、40～50atomic%程度(厳密には21.4～50.8atomic%であるが、21.4atomic%は測定誤差が過剰と思われる)、窒素濃度の比率(窒素比)は、10～20atomic%程度(厳密には13.4～42.7atomic%であるが、42.7atomic%は測定誤差が過剰と思われる)であることがわかる。

【0142】

なお試料Aの引っ張り応力の結果は $1.5 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ であった。

【0143】

またシリコンウェハ上に形成された試料Bに対して、励起光に514.5nmを用いたラマンスペクトル測定を行った結果を図10に示す。図10より、結晶構造に起因するピークは確認することができず、蛍光が確認された。なお、 $900 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 付近のピークはシリコンウェハに起因するピークである(リファレンス参照)。以上より、試料Bの窒化炭素組成物は、非晶質状態を有することがわかる。なお一般的な結晶性を有するDLCでは、 1600 cm^{-1} 付近にピークを観測することができる。

また蛍光は、網目状構造から直鎖状構造に変化した際にみられることから、試料Bの窒化炭素組成物では網目状構造が減少している可能性が考えられる。

【0144】

次に、同試料Bに対して、ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)分析を行った結果を図11に示す。図11は、結合エネルギー(Binding Energy)280～295eVの範囲で波形分離したグラフである。波形C1はC-C、C=C、C-H等、波形C2はC-N、C-O、波形C3はC=N、C=O、波形C4はO=C-O、波形C5は^{*}遷移に伴うシェクアップピークに起因するものである。各波形をArea%で見ると、C1:75.37%、C2:17.01%、C3:7.60%、C4:0.02%、C5:0%である。以上より、試料Bは、C-N、又はC=Nに起因する結合を有していることがわかる。

【0145】

10

20

30

40

50

このように形成された本発明の窒化炭素組成物は応力緩和性が高いため、様々な形状の基体や半導体素子へ成膜することが可能となる。

【0146】

(実施例2)

本実施例では、本発明の窒化炭素組成物をTDS (Thermal Desorption Spectroscopy : 昇温脱離ガス分光法) 分析により水素の脱離温度を測定した。

【0147】

TDS分析とは、高真空中で試料を赤外線加熱しながら放出されるガス分子を質量分析することにより温度毎に試料からの脱離成分の質量スペクトルを得るものである。測定装置のバックグラウンド真空度は 10^{-9} Torrであり極微量成分についての感度が期待できる。本実施例ではESCO社のEMD-WA1000Sを使用した。

10

【0148】

本実施例では、表1に示す本発明の窒化炭素組成物である試料A及びBと、プラズマCVD法で形成した窒化珪素(SiN)膜及び窒化酸化珪素(SiNO)膜とを比較した結果を図5に示す。

【0149】

図5に示す結果から、窒化珪素膜及び窒化酸化珪素膜は、450 付近をピークに水素の放出量が高い。一方、本発明の窒化炭素組成物である試料AやBは、400 から550 にかけて水素の強度は高まるが、全体的に水素の強度が低い。すなわち450 ~ 500 以上、更には600 付近(450 ~ 600 程度)で加熱したときでさえ、水素の放出量が極端に少ない。よって窒化炭素組成物は、水素の結合強度が高く、膜が安定していると思われる。

20

【0150】

このように本発明の窒化炭素組成物は、熱処理を施したにもかかわらず、水素が放出されにくい。その結果、膜剥がれしにくく、密着性を有する保護膜や絶縁膜として有用である。

【図面の簡単な説明】

【0151】

【図1】本発明の窒化炭素組成物を形成するCVD装置を示す図。

【図2】本発明の窒化炭素組成物をコーティングするCVD装置を示す図。

30

【図3】本発明の窒化炭素組成物を形成するCVD装置を示す図。

【図4】本発明の窒化炭素組成物を形成するCVD装置を示す図。

【図5】本発明の窒化炭素組成物に対するTDS測定の結果を示す図。

【図6】本発明の窒化炭素組成物を用いた薄膜トランジスタの作製工程を示す図。

【図7】本発明の薄膜トランジスタを備えた液晶表示装置を示す図。

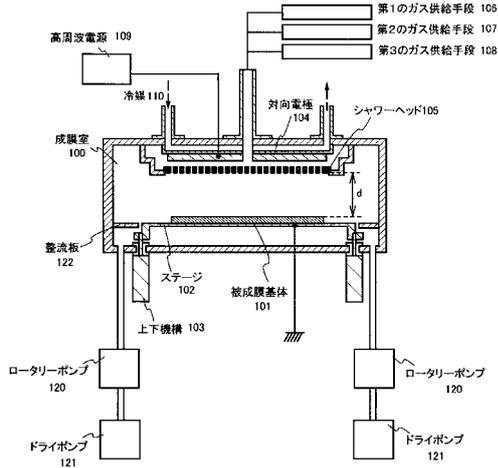
【図8】本発明の薄膜トランジスタを備えた発光素子を有する表示装置を示す図。

【図9】本発明の電子機器の例を示す図。

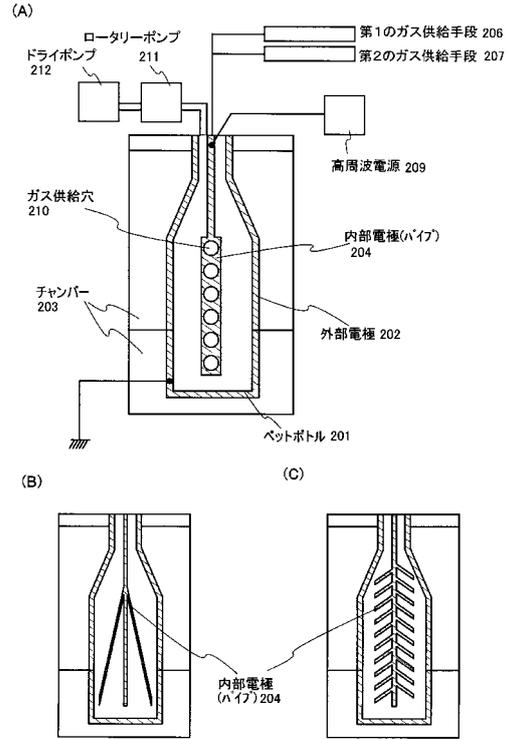
【図10】本発明の窒化炭素組成物に対するラマン分光法による測定結果を示す図。

【図11】本発明の窒化炭素組成物に対するESCA分析による測定結果を示す図。

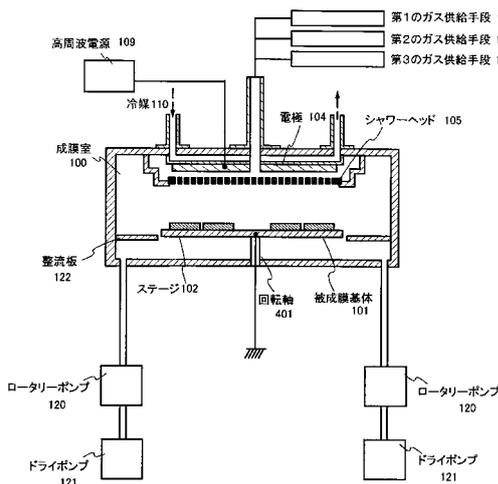
【図1】



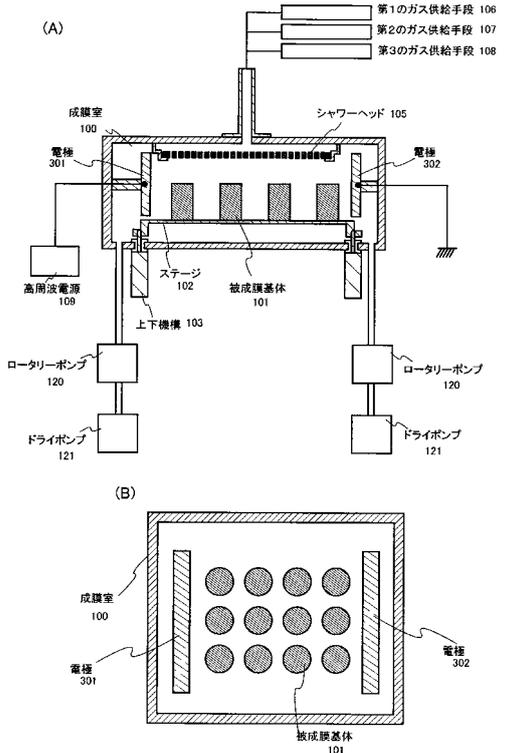
【図2】



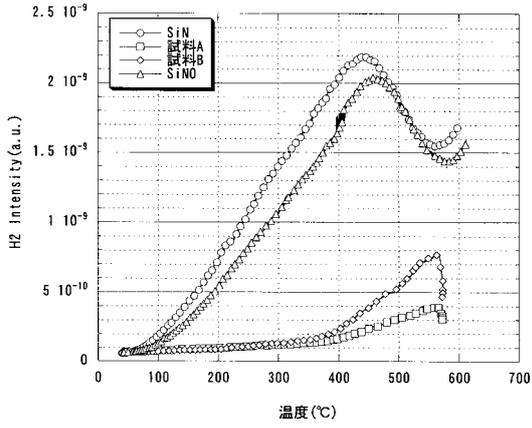
【図3】



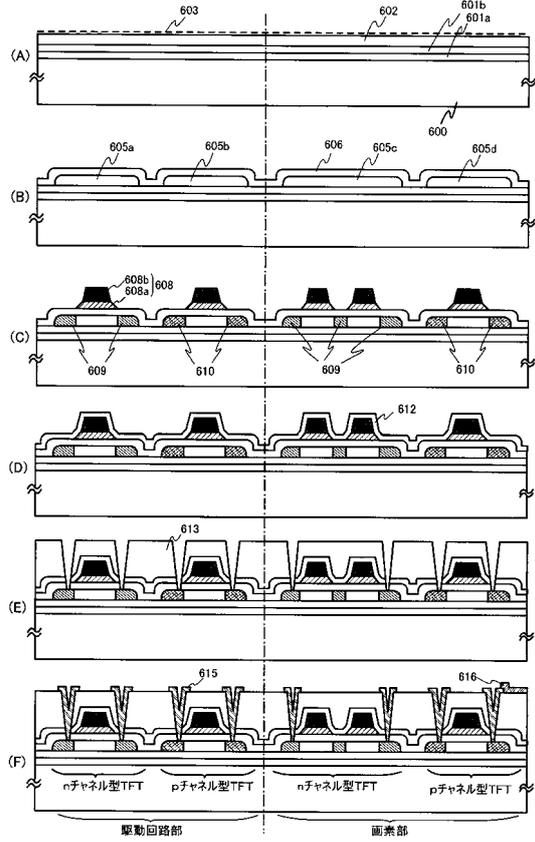
【図4】



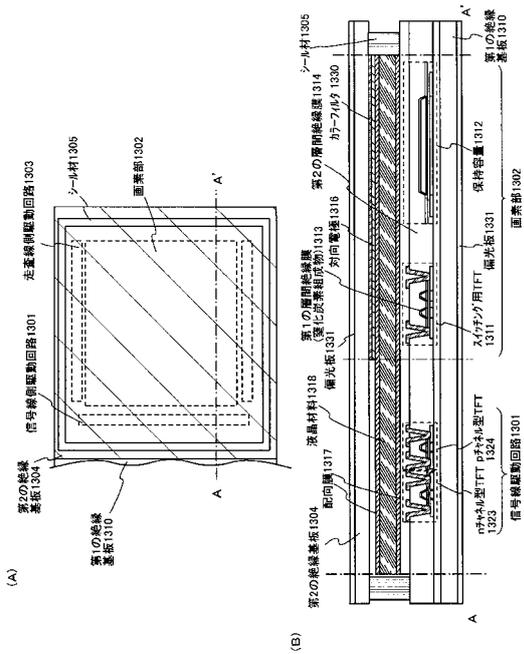
【図5】



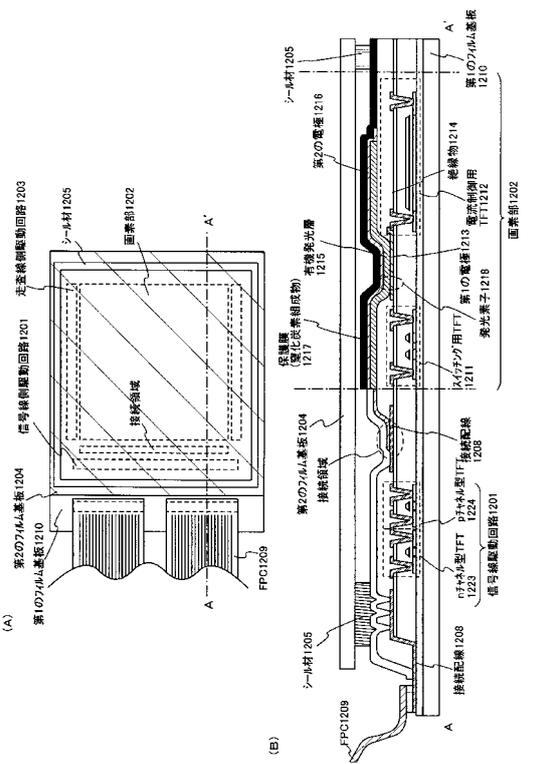
【図6】



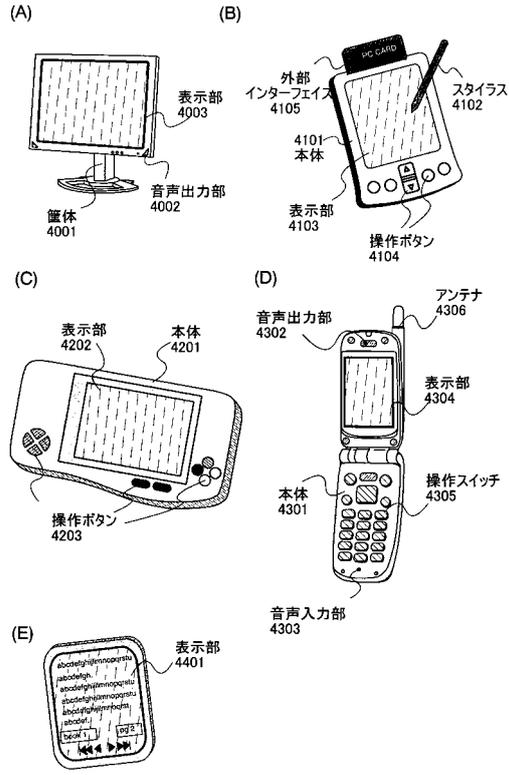
【図7】



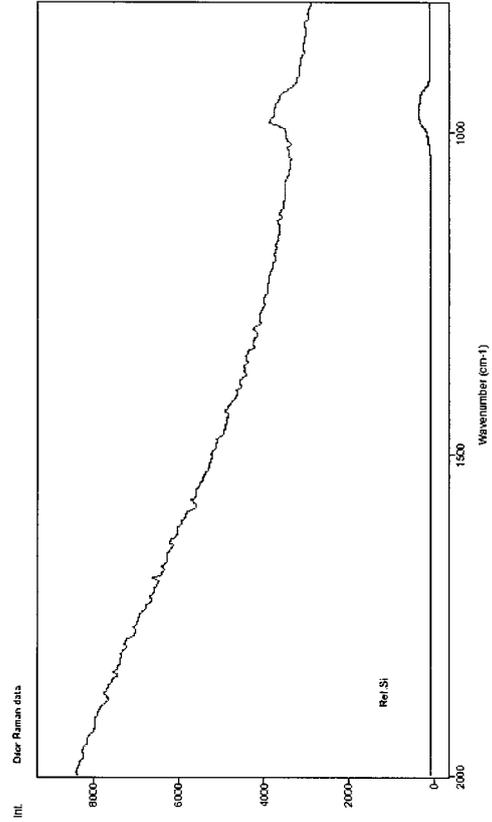
【図8】



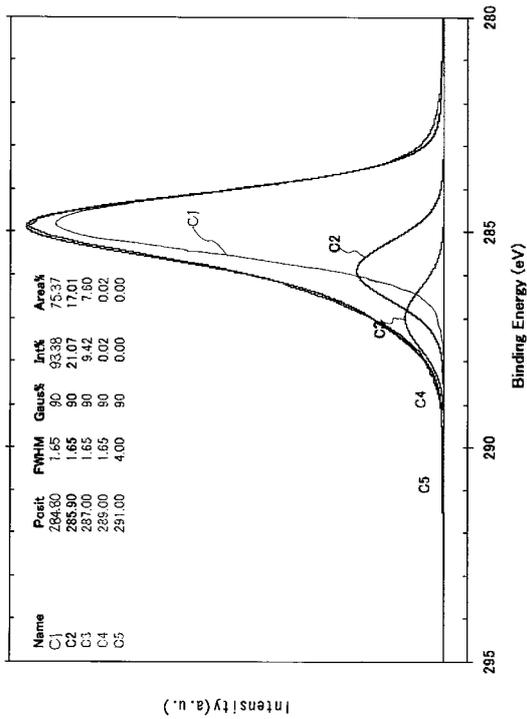
【図9】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I

H 0 1 L 29/786 (2006.01)

(56)参考文献 特開2002-270834(JP,A)

特開2000-349299(JP,A)

特開平10-018040(JP,A)

特開平10-008257(JP,A)

特表2002-502081(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 2 3 C 1 6 / 0 0 - 1 6 / 5 6

C 0 1 B 2 1 / 0 8 7

H 0 1 L 2 1 / 3 1 2

H 0 1 L 2 1 / 3 3 6

H 0 1 L 2 9 / 7 8 6