

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01L 29/78

H01L 27/12



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00101058.1

[45] 授权公告日 2004 年 7 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1156918C

[22] 申请日 1994.12.2 [21] 申请号 00101058.1
分案原申请号 94119364.0

[30] 优先权

[32] 1993.12.2 [33] JP [31] 339399/1993

[71] 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 大谷久 安达广树 宫永昭治
高山彻

审查员 高 伟

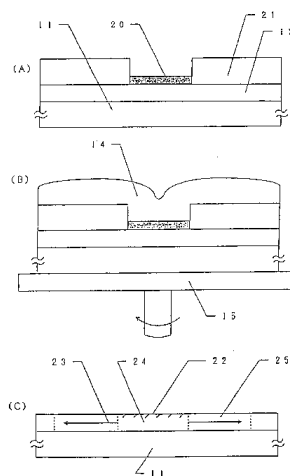
[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 杨丽琴

权利要求书 2 页 说明书 18 页 附图 2 页

[54] 发明名称 半导体器件

[57] 摘要

一种半导体器件，它包括：半导体层，它有至少第一杂质区、第二杂质区以及绝缘表面上的沟道形成区；栅极绝缘膜，它与半导体层相邻；栅电极，它与栅极绝缘膜相邻；第一绝缘膜，它形成于整个绝缘表面、半导体层、栅极绝缘膜和栅电极上面；第二绝缘膜，它包括一种有机树脂，并形成于第一绝缘膜上面；电极，它形成于第二绝缘膜上，并与第一杂质和第二杂质区中的一个杂质区相接；以及，像素电极，它形成于第二绝缘膜上面。



ISSN 1008-4274

1. 一种半导体器件，它包括：

5 半导体层，它有至少第一杂质区、第二杂质区以及形成于绝缘表面上的沟道形成区，其中所述的半导体层包含催化剂元素，所述催化剂元素的浓度在 $1 \times 10^{16} - 1 \times 10^{19}$ 原子/厘米³之间；

栅极绝缘膜，它与所述半导体层相邻；

栅电极，它与所述栅极绝缘膜相邻；

10 第一绝缘膜，它形成于所述绝缘表面、半导体层、栅极绝缘膜和栅电极的上方；

第二绝缘膜，它包括一种有机树脂，并形成于第一绝缘膜上面；

电极，它形成于第二绝缘膜上，并与第一杂质区和第二杂质区中的一个杂质区相接；以及，

象素电极，它形成于第二绝缘膜上面。

15 2. 根据权利要求 1 所述的半导体器件，其中，所述半导体层包含结晶硅。

3. 根据权利要求 1 所述的半导体器件，其中，所述第一绝缘膜包含二氧化硅。

20 4. 根据权利要求 1 所述的半导体器件，其中，所述第二绝缘膜包含聚酰亚胺。

5. 根据权利要求 1 所述的半导体器件，其中，所述电极具有迭层结构，该迭层结构包括含铝的第一导电膜和含氮化钛的第二导电膜。

25 6. 根据权利要求 1 所述的半导体器件，其中，所述象素电极与第一和第二杂质区之一区呈电接触。

7. 根据权利要求 1 所述的半导体器件，其中，所述象素电极的一部分是在所述电极下面。

8. 根据权利要求 1 所述的半导体器件，其中，所述催化剂元素

是选自 Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、In、Sn、P、As 和 Sb 中的一种。

9. 根据权利要求 1 所述的半导体器件，其中，所述的栅电极形成于所述半导体层的上方。

5 10. 根据权利要求 1 所述的半导体器件，其中，所述的象素电极包括一个透明象素电极。

11. 根据权利要求 10 所述的半导体器件，其中，所述的透明象素电极含有铟锡的氧化物。

10 12. 根据权利要求 1 所述的半导体器件，其中，所述的电极有迭层结构，它包括含铝的第一导电膜，以及含不同于所述第一导电膜的物质的第二导电膜，且其中所述的象素电极通过所述电极与所述第一、第二杂质区中的一个杂质区呈电接触。

13. 根据权利要求 1 所述的半导体器件，它还包括导电层，它形成于第二绝缘膜上，而且，与第一、第二杂质区中的另一个杂质区相连，其中，所述导电层包括与所述电极相同的物质。

半导体器件

5 本申请是分案申请。原申请号为 94119364.0, 原申请日为 1994 年 12 月 2 日, 其发明名称为“半导体器件的制造方法”。

技术领域

本发明涉及利用有结晶性的半导体器件。

背景技术

10 使用薄膜半导体形成的薄膜晶体管(下称 TFT 等)是已公知的。这种 TFT 是在衬底上形成薄膜半导体、使用该薄膜半导体构成的。这种 TFT 被用于各种集成电路, 特别是电光学装置、尤其作为设置于有源矩阵型液晶显示装置的各像素的开关元件、作为在外围电路部分形成的驱动元件引起了人们的普遍关注。

15 用于 TFT 的薄膜半导体, 虽然使用无定形硅膜很简便, 但问题是其电特性低。为了提高 TFT 的特性, 可以使用具有结晶性的硅薄膜。具有结晶性的硅膜, 被称作多晶硅、聚硅、微晶硅等。为了制得这种具有结晶性的硅膜, 可以首先形成无定形硅膜, 然后通过加热使之结晶化而得到。

20 但是, 通过加热进行结晶化, 加热温度需 600℃以上, 加热时间为 10 小时以上, 这对于用玻璃作为衬底是有困难的。例如, 在有源型液晶显示装置中使用的康宁 7059 玻璃的变形温度是 593℃, 在大面积的衬底情况, 对于加热 600℃以上是有问题的。

25 根据本发明人的研究, 在无定形硅膜表面上沉积微量镍或钨以及铅等元素, 然后加热, 在 550℃处理 4 小时, 可以使之结晶化。

30 为了引进上述微量元素(促进结晶化的催化剂元素), 可以进行等离子体处理或蒸镀, 而且可利用离子注入。所谓等离子体处理, 是在平行片型或阳极光柱型的等离子体 CVD 装置中, 使用含催化剂元素的材料作为电极, 在氮或氢等气氛中使之产生等离子体, 从而在

无定形硅膜上掺入催化剂元素的方法。

但是，上述元素在半导体中大量存在对于由这些半导体制作的器件的可靠性和电稳定性会产生不利影响。这是不能令人满意的。

5 也就是说，上述镍等促进结晶化的元素(催化剂元素)，虽然在使无定形硅进行结晶化时是必要的，但是，希望尽量地不包含在已结晶化了的硅中，为了实现这一目的，作为催化剂元素要选择结晶性硅中惰性倾向强的，同时要使对于结晶化是必要的催化剂元素的量要尽量地少，必须用最低限量进行结晶化。因此，必须精密地控制引入上述催化剂元素的量。

10 另外，以镍作为催化剂元素时，对于形成无定形硅膜、通过等离子体处理方法加入镍，制造结晶性硅膜、以及其结晶化过程等，已通过详细研究搞清楚了下述事项：

(1) 在用等离子体处理法将镍引入无定形硅膜中时、在进行热处理之前，镍已经侵入到无定形硅膜内的相当深度。

15 (2) 结晶的起始晶核是从引入了镍的表面处生成的。

(3) 在使用蒸镀法将镍在无定形硅膜上成膜的场合，也与进行等离子体处理时同样地发生结晶化。

从上述事项可以得出结论：通过等离子处理而导入的镍并不是全部有效地起作用，亦即，可以认为，即使大量的镍被引入，也存在有未充分作用的镍。因此，可认为硅与镍连接点(面)在低温结晶化时起作用。而且可以得出需要将镍尽可能分散成微细的原子状的结论，亦即结论是：‘需要在无定形硅膜的表面附近，在低温结晶化可能的范围内，将浓度尽量低的镍以原子状分散地引入为最好’。

25 作为仅仅在无定形硅膜表面附近引入极微量镍的方法，换言之，作为仅仅在无定形硅膜表面附近引入极微量促进结晶化的催化剂元素的方法，虽然可以举出蒸镀法，但是，问题是蒸镀法不好控制，严密地控制催化剂元素的加入量是有困难的。

另外，已证实晶体生长是从引入上述促进结晶化的催化剂元素

的区域向未引入催化剂元素的区域进行的。这样进行晶体生长的区域，由于催化剂元素的浓度低，因此，作为半导体器件的活性层使用是非常有用的，但是，有选择地引入催化剂元素的方法，在工业上还是有问题的。

5 发明内容

本发明的目的是，在使用催化剂元素、于 600℃以下热处理而制造具有结晶性的薄膜硅半导体的过程中，达到下列要求：

(1) 控制引入催化剂元素的量，并且将其控制在最低限度的量；

10 (2) 成为有选择地引入催化剂元素的方法；

(3) 成为高生产率的方法。

本发明为满足上述要求，采用下述手段得到了有结晶性的硅膜。

与表面上利用光刻形成了掩膜图案的无定形硅膜相接触，使促进该无定形硅膜结晶化的催化剂元素单质或含有该催化剂元素的化合物保持，在上述催化剂元素单质或含该催化剂元素的化合物与上述无定形硅膜处于相接触的状态下进行加热处理，使上述无定形硅膜结晶化。

具体地说，是将含催化剂元素的溶液涂敷在利用光刻形成所希望的图案的无定形硅膜表面上，通过进行催化剂元素的引入实现上述的构成。

20 本发明的一个突出特征是，在与利用光刻形成掩膜图案的无定形硅膜的表面相接触的情况下导入催化剂元素。

另外，本发明的特征是，使用通过催化剂元素的作用而被结晶化的结晶性硅膜构成具有半导体器件的 PN、PI、NI 等的至少一种电学结的活性区为特征。作为半导体器件，可以举出薄膜晶体管(TFT)、二极管、光敏感元件。

25 本发明提供一种半导体器件，它包括：

半导体层，它有至少第一杂质区、第二杂质区以及形成于绝缘

表面上的沟道形成区，其中形成所述沟道形成区以排除引入催化剂元素的区域；

栅极绝缘膜，它与所述半导体层相邻；

栅电极，它与所述栅极绝缘膜相邻；

5 第一绝缘膜，它形成于所述绝缘表面、半导体层、栅极绝缘膜和栅电极的上方；

第二绝缘膜，它包括一种有机树脂，并形成于第一绝缘膜上面；

电极，它形成于第二绝缘膜上，并与第一杂质区和第二杂质区中的一个杂质区相接；以及，

10 象素电极，它形成于第二绝缘膜上面。

本发明另外提供一种半导体器件，它包括：

半导体层，它有至少第一杂质区、第二杂质区以及形成于绝缘表面上的沟道形成区，其中形成所述沟道形成区以排除引入催化剂元素的区域；

15 栅极绝缘膜，它形成于所述半导体层上；

栅电极，它形成于所述栅极绝缘膜上面；

第一绝缘膜，它形成于所述绝缘表面、半导体层、栅极绝缘膜和栅电极之上；

第二绝缘膜，它包括有机树脂，并形成于第一绝缘膜上面；

20 电极，它形成于第二绝缘膜上，并与第一杂质区和第二杂质区中的一个杂质区相接；以及，

象素电极，它形成于第二绝缘膜上面。

本发明另外提供一种半导体器件，它包括：

25 半导体层，它有至少第一杂质区、第二杂质区以及形成于绝缘表面上的沟道形成区，其中形成所述沟道形成区以排除引入催化剂元素的区域；

栅极绝缘膜，它与所述半导体层相邻；

栅电极，它与所述栅极绝缘膜相邻；

第一绝缘膜，它形成于所述绝缘表面、半导体层、栅极绝缘膜和栅电极之上；

第二绝缘膜，它包括有机树脂，并形成于第一绝缘膜上面；

5 电极，它形成于第二绝缘膜上，并与第一杂质区和第二杂质区中的一个杂质区相接；以及，

透明的象素电极，它形成于第二绝缘膜上面。

本发明另外提供一种半导体器件，它包括：

10 半导体层，它有至少第一杂质区、第二杂质区以及形成于绝缘表面上的沟道形成区，其中形成所述沟道形成区以排除引入催化剂元素的区域；

栅极绝缘膜，它形成于所述半导体层上；

栅电极，它形成于所述栅极绝缘膜上面；

15 第一绝缘膜，它形成于所述绝缘表面、半导体层、栅极绝缘膜和栅电极之上；

第二绝缘膜，它包括有机树脂，并形成于第一绝缘膜上；

20 电极，它形成于第二绝缘膜上，并与第一杂质区和第二杂质区中的一个杂质区相接；以及，

透明象素电极，它形成于第二绝缘膜上面。

本发明另外提供一种半导体器件，它包括：

25 半导体层，它有至少第一杂质区、第二杂质区以及形成于绝缘表面上的沟道形成区，其中形成所述沟道形成区以排除引入催化剂元素的区域；

栅极绝缘膜，它与所述半导体层相邻；

栅电极，它与所述栅极绝缘膜相邻；

第一绝缘膜，它形成于所述绝缘表面、半导体层、栅极绝缘膜和栅电极之上；

第二绝缘膜，它包括一种有机树脂，并形成于第一绝缘膜上面；

电极，它形成于第二绝缘膜上，并与第一杂质区和第二杂质区

中的一个杂质区相接，其中，所述电极有迭层结构，它包括含铝的第一导电膜，和

含不同于第一导电膜的物质的第二导电膜；

5 象素电极，它形成于第二绝缘膜上，而且通过所述电极与第一、第二杂质区中的一个杂质区呈电接触；以及，

导电层，它形成于第二绝缘膜上面，而且，与第一、第二杂质区的另一个杂质区相连。

本发明另外提供一种半导体器件，它包括：

10 半导体层，它有至少第一杂质区、第二杂质区以及形成于绝缘表面上的沟道形成区，其中形成所述沟道形成区以排除引入催化剂元素的区域；

栅极绝缘膜，它与所述半导体层相邻；

栅电极，它与所述栅极绝缘膜相邻；

15 第一绝缘膜，它形成于所述绝缘表面、半导体层、栅极绝缘膜和栅电极之上；

第二绝缘膜，它包括有机树脂，并形成于第一绝缘膜上面；

电极，它形成于第二绝缘膜上，并与第一杂质区和第二杂质区中的一个杂质区相接，其中，所述电极有迭层结构，它包括含铝的第一导电膜和含不同于第一导电膜的物质的第二导电膜；

20 透明象素电极，它形成于第二绝缘膜上，而且，通过所述电极与第一、第二杂质区中的一个杂质区呈电接触；以及，

导电层，它形成于第二绝缘膜上，而且，与第一、第二杂质区的另一个杂质区相连。

本发明另外提供一种半导体器件，它包括：

25 半导体层，它有至少第一杂质区、第二杂质区以及形成于绝缘表面上的沟道形成区，其中形成所述沟道形成区是以排除引入催化剂元素的区域；

栅极绝缘膜，它与所述半导体层相邻；

栅电极，它与所述栅极绝缘膜相邻；

第一绝缘膜，它形成于所述绝缘表面、半导体层、栅极绝缘膜和栅电极之上；

第二绝缘膜，它包括有机树脂，并形成于第一绝缘膜上面；

5 电极，它形成于第二绝缘膜上，并与第一杂质区和第二杂质区中的一个杂质区相接，其中，所述电极有迭层结构，它包括含铝的第一导电膜，以及含不同于第一导电膜的物质的第二导电膜；

透明的象素电极，它形成于第二绝缘膜上面，而且，通过所述电极与第一、第二杂质区中的一个杂质区呈电接触；以及，

10 导电层，它形成于第二绝缘膜上，而且，与第一、第二杂质区中的另一个杂质区相连，其中，所述金属电极包括与所述导电层相同的物质。

采用本发明的构成方案，可得到如下基本结果：

15 (a) 溶液中的催化剂元素浓度经预先严格控制，能够达到有更高的结晶性而且所含该元素的量更少。

(b) 只要是使溶液与无定形硅膜表面相接触，则被引入无定形硅膜中的催化剂元素的量就由溶液中的催化剂元素的浓度决定。

(c) 吸附在无定形硅膜表面上的催化剂元素，主要用于促进结晶化，因此可以以必要的最小浓度引入催化剂元素。

20 (d) 利用光刻图有选择地引入催化剂元素，利用从催化剂元素的引入区域横向生长结晶的区域可容易地形成半导体器件。

具体实施方式

25 作为在无定形硅膜上涂敷含有促进结晶化的元素的溶液的方法，涂敷溶液可以使用水溶液、有机溶剂溶液等。这里所说的“含有”包括下述二种含义，即作为化合物含有和只通过分散含有的意思。这些溶液需要考虑与加入的含催化剂元素的化合物的适宜性，以及与薄膜表面的接触角来进行决定。特别是图案微细的情况下，由于使用接触角小的材料，因此，连图案内部都可以均匀处理。

含有催化剂元素的溶剂，可以从极性溶剂例如水、醇、酸、氨中选择使用。

5 使用镍作为催化剂，在镍溶于极性溶剂中的场合，镍是以镍的化合物被引入的。作为这种镍化合物可以从具有代表性的溴化镍、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、氢氧化镍中选择使用。

10 含催化剂元素的溶剂是非极性溶剂时，可以从苯、甲苯、二甲苯、四氯化碳、氯仿、醚类、三氯乙烯、氢氟烃中选择使用。再有，这里所说的极性、非极性并不是严格的指有无偶极矩，而是基于一般的化学性质而说的。

这时，镍是以镍的化合物的形式被引入的。这种镍化合物有代表性的，可从乙酰丙酮镍、2-乙基己酸镍中选择使用。

15 另外，在含催化剂元素的溶液中加入表面活性剂也是有用的。这是为了提高对于被涂敷表面的粘合性，控制吸附性。这种表面活性剂也可以预先涂敷在被涂敷的表面上。

在镍单质被用作催化剂元素的场合，需要将其溶于酸配制成溶

液。

以上描述的虽然是使用将催化剂元素镍完全溶解的溶液例子，但是，也可以使用镍未完全溶解，由镍单质或镍化合物组成的粉末均匀地分散在分散剂中的乳浊液。

5 以上所述，对于使用镍以外的材料作为催化剂元素也同样适用。

使用镍作为促进结晶化的催化剂元素，在使用水之类的极性溶剂作为含镍溶液的溶剂的场合，如果在无定形硅膜上直接涂敷这些溶液，往往会有不沾溶液的情况出现。这时，首先形成 100 Å 以下的薄氧化膜，在其上涂敷含催化剂元素的溶液，这样就能够均匀地涂敷溶液。另外在溶液中添加表面活性剂之类的物质，对于改善润湿性也是有效的。

另外，作为溶液，使用象 2-乙基己酸镍的甲苯溶液这样的非极性溶剂，可以在无定形硅膜表面上直接涂敷。这时，预先涂敷像在保护膜涂敷时使用的粘着剂这样的物质是有效的。但是，必须注意，涂敷量过多时，相反会妨碍向无定形硅中添加催化剂元素。

溶液中所含催化剂元素的量，也与溶液的种类有关，大致而言，镍量相对于溶液可为 200ppm ~ 1ppm，最好是 50ppm - 1ppm(按重量换算)。这是根据在结晶化结束后的膜中的镍浓度和耐氢氟酸性而决定的值。

20 利用在无定形硅膜表面上形成的保护性掩膜，选择性地涂敷含催化剂元素的溶液，可以有选择的进行晶体生长。特别是，这时在硅膜表面上从涂敷了溶液的区域向未涂敷溶液的区域，能够在大致平行的方向上进行晶体生长。本说明书中把在该硅膜表面上以大致平行的方向进行晶体生长的区域称为按横向进行晶体生长的区域。

25 另外，已确知在该横向进行晶体生长的区域，催化剂元素的浓度低。作为半导体器件的活性层区域，利用结晶性硅膜是有益的，在活性层区域中杂质浓度低是所希望的。因此，利用上述横向进行晶体生长的区域形成半导体器件的活性层区域，在器件制造上是有

用的。

本发明中使用镍作为催化剂元素可以得到最显著的效果，其它可利用的催化剂元素的种类，理想的有 Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、In、Sn、P、As、Sb。另外，还可以使用从VIII族元素、III b、IV b、
5 V b 元素中选择的一种或几种元素。

用 Fe(铁)作为催化剂元素时，作为铁的化合物可以使用下列已知的铁盐，例如，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($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)、磷酸铁($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。
10

用 Co(钴)作为催化剂元素时，作为它的化合物可以使用下列钴盐，例如，溴化钴($\text{CoBr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、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($\text{CoF}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)。

用 Ru(钌)作为催化剂元素时，作为其化合物可以使用下列已知的钌盐，例如氯化钌($\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)。
15

用 Rh(铑)作为催化剂元素时，作为它的化合物可以使用已知的铑盐，例如，氯化铑($\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)。

用 Pd(钯)作为催化剂元素时，作为它的化合物可以使用已知的钯盐，例如氯化钯($\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。

用 Os(锇)作为催化剂元素时，作为它的化合物可以使用已知的锇盐，例如氯化锇(OsCl_3)。
20

用 Ir(铱)作为催化剂元素时，作为它的化合物可以使用已知的铱盐，例如三氯化铱($\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、四氯化铱(IrCl_4)。

用 Pt(铂)作为催化剂元素时，作为它的化合物可以使用已知的铂盐，例如氯化铂($\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)。
25

用 Cu(铜)作为催化剂元素时，作为它的化合物，可从乙酸铜($\text{Cu}(\text{CH}_3 \cdot \text{COO})_2$)、氯化铜($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、硝酸铜($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)中选用。

用 Au(金)作为催化剂元素时, 作为它的化合物, 可从三氯化金 ($\text{AuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、氯化金盐 ($\text{AuHCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、四氯化金钠 ($\text{AuNaCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 中选用。

5 另外, 催化剂元素的引入方法, 并不限于使用水溶液和醇等溶液, 可以广泛地利用含有催化剂元素的物质, 例如, 可以使用含有催化剂元素的金属化合物或氧化物。

图 1 表示实施例的制造工序。

图 2 表示实施例的制造工序。

符号的说明

- 10 11……玻璃衬底
12……无定形硅膜
13……氧化硅膜
14……含有镍的乙酸溶液膜
15 15……旋转器

15 [实施例 1]

本实施例是有关利用光刻掩膜在无定形硅膜表面上形成所希望的掩膜图案, 通过从该掩膜图案上涂敷含镍溶液, 在无定形硅膜上有选择的引入镍的例子。

20 图 1 表示本实施例中的制造工序的示意图。首先, 在玻璃衬底(康宁 7059, 10cm 四方形)上形成起遮蔽作用的抗蚀图 21。掩膜可以是正型, 也可以是负型。

25 采用通常的光致蚀刻图案形成工序, 形成必要的光致蚀刻掩膜 21 的图案。然后, 在氧气氛中用紫外线照射, 形成薄的氧化硅膜 20。这种氧化硅膜 20 的制作是通过在氧气氛中用 UV 光照射 5 分钟进行的。该氧化硅膜 20 的厚度为 $20 \sim 50 \text{ \AA}$ (图 1(A))。

这种极薄的氧化硅膜 20 是为了改善在后续的工序中涂敷的含镍溶液在无定形硅膜 12 上的润湿性。另外, 代替使用 UV 光, 用加热至 70°C 的过氧化氢水浸渍 5 分钟而得到氧化膜也是可以的。此外利

用加热形成氧化膜也是可以的。

在这种状态下，滴下(10cm 见方衬底の場合)5ml 含有 100ppm 镍的乙酸盐溶液，在该乙酸盐溶液中加入表面活性剂，通过刻蚀剂使溶液不再被排拒。这种溶液的涂敷是用旋涂器以 50rpm 的转速旋转涂敷 10 秒钟，使整个衬底表面上形成均匀的水膜。进而在这种状态下，保持 5 分钟后，用旋转器以 2000rpm 的转速，进行 60 秒的转动干燥。另外，这种“保持”操作也可以在旋涂器上一边以 0~150rpm 的转速转动一边同时进行(图 1(B))。

然后，通过氧抛光将光刻掩膜 21 除去，形成有选择性的吸附镍元素的区域，光刻掩膜的除去也可以通过在氧中进行退火来实现。

然后，通过在 550 度(氮气气氛)、4 小时的加热处理，使无定形硅膜 12 结晶化。这时，从引入镍的区域 22、按 23 所示的方向，向未引入镍的区域在横向上进行晶体生长。在图 1(C)中，24 是直接引入镍进行结晶化的区域，25 是在横向上进行结晶化的区域。业已证实区域 25 在大致<111>轴方向上进行晶体生长。

在经过上述加热处理结晶化的工序之后，进行激光或强光照退火是有效的。这可使结晶性硅膜的结晶性效果进一步提高。作为激光可以用 KrF 准分子激光或 XeCl 激光，作为强光使用红外光也是有效的。因为红外光难以被玻璃基片吸收，而可被硅选择性地吸收，因而可得到大的退火效果。

在本实施例中，通过改变溶液浓度和保持时间，在镍被直接引入的区域中，可以将镍的浓度控制在 1×10^{16} 原子·厘米⁻³ ~ 1×10^{19} 原子·厘米⁻³ 的范围。同样可将横向生长区域的浓度控制在低于上述浓度范围。

按本实施例所述方法形成的结晶硅膜具有良好的耐氢氟酸性，根据本发明人的知识，用等离子体处理引入镍，经结晶化得到的结晶性硅膜其耐氢氟酸性是低的。

例如，在结晶性硅膜上形成作为栅极绝缘膜或层间绝缘膜而起

作用的氧化硅膜，然后为了形成电极经过开孔工序，形成电极的操作有时是必要的。这时，普通采取用缓冲氢氟酸除去氧化硅膜的工序。但是，在结晶性硅膜的耐氢氟酸性低时，只除去氧化硅膜是困难的，有可能产生腐蚀结晶性硅膜的问题。

5 但是，对于结晶性硅膜具有耐氢氟酸性的情况来说，氧化硅膜和结晶性硅膜的腐蚀速度的差异(选择比)增大，因此，能够选择性地仅仅除去氧化硅膜，这在制造工序上具有非常大的意义。

如上述，在横向上结晶成长的区域，催化剂元素的浓度小而且结晶性好，所以把这个区用作半导体器件的活性区是有用的。例如，用作薄膜晶体管的沟道形成区是极其有用的。

[实施例 2]

本实施例是使催化剂元素镍含在非水溶液的醇中，涂敷在无定形硅膜上的例子。本实施例中作为镍的化合物使用的是乙酰丙酮镍，使该化合物含在醇中，只要使镍的浓度成为所需要的浓度即可。之后的工序与实施例 1 的相同。

下面对具体条件进行说明。首先，作为镍化合物，准备好乙酰丙酮镍。该物质在醇中是可溶的，由于分解温度低，所以在结晶化工序中加热时可能容易分解。

20 作为醇使用乙醇，为了调制成含镍量为 100ppm，首先将乙醇中的乙酰丙酮镍的量换算成镍的量，制备好含镍的溶液。

将该溶液涂敷在利用光刻漆形成所希望的光刻图的无定形硅膜上。这里之所以使用光刻清漆，是因为在 300℃ 烘烤了的光刻清漆，在醇中是不溶解的。另外，无定形硅膜，在形成氧化硅的基底膜(2000 Å 厚)的 100mm 见方的玻璃衬底上，厚度为 1000 Å，是用等离子体 CVD 法形成的。

25 在上述无定形硅膜上涂敷的溶液，比实施例 1 使用水溶液的场合少就可以达到目的。这是由于醇的接触角比水的更小。这里，相对于 100mm 见方的面积，滴 2ml 就可以。

在该状态保持 5 分钟。然后，用旋转器进行干燥，这时旋转器以 1500rpm 的转速转动 1 分钟。接着在 350℃、在氮气气氛中加热 60 分钟，使镍盐分解。在这过程中镍向无定形硅膜内扩散，催化剂元素镍被引入到无定形硅膜内。然后，利用胂进行湿腐蚀或通过抛光除去由光刻清漆形成的掩膜。接着在 550℃ 加热 4 小时进行结晶化。这样就得到了具有结晶性的硅膜。

当然，在本实施例中也与实施例 1 同样地从引入催化剂元素的区域向未引入催化剂元素的区域进行晶体生长，从而得到在横向上晶体生长的结晶性硅区域。

10 [实施例 3]

本实施例是通过在形成光刻图的无定形硅膜上形成含催化剂元素镍的氧化膜，有选择性地引入催化剂元素镍的例子。

本实施例是使用含有促进结晶化的催化剂元素的 OCD 溶液，在无定形硅膜上形成含上述催化剂元素的氧化膜，然后通过加热使之结晶化的例子。所谓 OCD 溶液是“东京应化工业公司的 Ohka Diffusion Source”，是将硅化合物和添加物溶于有机溶剂中形成的溶液。该溶液涂敷后通过烘烤可以简便地形成氧化硅膜。另外，还可以容易形成添加杂质的氧化硅膜。

本实施例中使用康宁 7059 玻璃作为衬底。其大小为 100mm × 20 100mm。

首先，通过等离子 CVD 法或 LPCVD 法形成 100~1500 Å 的无定形硅膜。这里成膜厚度为 1000 Å。

为了除掉污染和天然氧化膜，进行氢氟酸处理，形成所希望的光刻图。这时需要选择对于 OCD 溶液中所含的有机溶剂具有耐受性的光刻胶材料。

然后形成含催化剂元素镍的氧化膜。该氧化膜是用以下原料制作的。该氧化膜由图 1 所示实施例 1 中被涂敷溶液 14 的部分所形成。

首先，作为基础使用东京应化工业公司制造的 OCD Type2

Si59000, 将乙酰丙酮镍(II)溶于醋酸甲酯中, 然后与上述 OCD 溶液混合, 调整制备含 SiO_2 为 2.0 重量%、镍为 200 ~ 2000ppm 的溶液。

5 将该溶液 10ml 向无定形硅膜表面滴下, 用旋涂器以 2000rpm 的转速进行旋转涂敷。随后在 150℃ 预烘烤 30 分钟, 形成含镍的氧化硅膜, 厚度约为 1300 Å。预烘烤温度可以根据镍化合物的分解温度决定。

用剥离液将光刻胶除去。然后在加热炉, 在 550℃ 和氮气氛中进行 4 小时加热处理。结果可得到在衬底上形成的有结晶性的硅薄膜。同时从引入镍的区域向未引入镍的区域在横向上进行结晶生长。

10 上述加热处理可以在 450℃ 以上的温度进行, 如果温度低, 加热时间就必须延长, 生产效率下降。如果加热温度超过 550℃, 作为衬底使用的玻璃衬底的耐热性就将发生问题。

OCD 溶液中镍元素的浓度是由与 OCD 溶液中 SiO_2 浓度的相互关系决定的, 但并不是由单一因素决定的。而且, 还取决于结晶化时的加热温度和加热时间, 由于从由 OCD 形成的氧化硅膜向结晶性硅膜中的扩散量有所不同, 因而, 必须在也考虑这些因素的基础上决定镍元素的浓度。

[实施例 4]

20 本实施例中表示选择性地引入镍, 利用从该部分在横向(与衬底平行方向)上进行结晶生长的区域形成电子器件的例子。采用这种构成时, 可以进一步降低在器件活性层区的镍浓度, 从器件的电稳定性和可靠性方面, 可认为这是很理想的构成。

作为本实施例中的镍元素引入方法, 采用实施例 1 ~ 实施例 3 中的哪一种方法都可以。

25 本实施例是关于用来控制有源矩阵的像素的 TFT 的制造工序。图 2 表示本实施例的制作工序。首先, 将衬底 201 洗净、用 TEOS(四乙氧基硅烷)和氧作为原料气体, 采用等离子体 CVD 法形成厚度为 2000 Å 的氧化硅底膜 202。然后, 通过等离子体 CVD 法形成厚度为

500~1500 Å (例如 1000 Å) 的本征(I型)无定形硅膜 203。接下来形成掩膜 205。这样就形成无定形硅的曝露区域 206。

用实施例 1 所示的方法, 涂敷含有促进结晶化的催化剂镍元素的溶液(这里是乙酸盐溶液)。乙酸溶液中镍的浓度是 100ppm。其详细工序和条件与实施例 1 相同。该工序用实施例 2 或实施例 3 所示的方法也是可以的。

然后, 在氮气氛中和 500~620°C(例如 550°C)下进行 4 小时的加热退火, 使硅膜 203 结晶化。结晶化是以镍和硅膜的接触区 206 作为出发点, 按照箭头所示与衬底平行的方向进行结晶生长。图中区域 204 表示镍被直接引入而结晶化的部分, 区域 203 表示在横向上进行结晶化的部分。该 203 区表示的在横向上的结晶, 约为 25 μm。业已证实其结晶生长方向大致是<111>轴向(图 2(A))。

接着, 除去氧化硅膜 205。这时也同时除去在 206 区表面形成的氧化膜。然后, 将硅膜 204 形成布线图案后、经干腐蚀、形成岛状的活性层区 208。这时, 图 2(A)中 206 表示的区域, 是镍直接被引入的区域, 是镍的高浓度区域。另外已确认: 结晶生长的顶端, 也同样存在镍的高浓度。业已证实。这些区域与其中间的区域相比, 镍的浓度是高的。因此, 本实施例中, 在活性层 208 中可使这些镍的高浓度区与沟道形成区不重叠。

然后, 在含 100 体积%水蒸气的 10 个大气压、500~600°C(有代表性的是 550°C)的气氛中, 放置 1 小时, 使活性层(硅膜)208 的表面氧化, 形成氧化硅膜 209。氧化硅膜的厚度为 1000 Å。经热氧化形成氧化硅膜 209 之后, 使衬底保持在氮气氛(1 个大气压、100%)、400°C 的条件下。在该状态下, 用波长在 0.6~4 μm(例如 0.8~1.4 μm)有峰值的红外光对衬底照射 30~180 秒, 对氧化硅膜 209 施行氯化处理。另外, 这时, 也可以将 0.1~10% 的 HCl 混入上述气氛中。

用卤灯作为红外线的来源。红外光的强度, 用监控器调节单晶硅晶片上的温度为 900~1200°C。具体地说, 就是监控埋入硅片的热

电偶的温度并将其反馈到红外线光源。本实施例中，升温按一定的速度，即 $50 \sim 200^\circ\text{C}/\text{秒}$ ，降温是自然冷却到 $20 \sim 100^\circ\text{C}$ 。由于这种红外光照射就是选择性地加热硅膜，所以能够把对玻璃衬底的加热控制到最小限度(图 2(B))。

5 接着，用溅射法形成厚度 $3000 \sim 8000 \text{ \AA}$ (例如 6000 \AA) 的铝膜(含铟 $0.01 \sim 0.2\%$)。然后，将铝膜形成图案，成为栅电极 210。(图 2(C))。

10 进而，将该铝电极的表面进行阳极氧化、在表面形成氧化物层 211。该阳极氧化在含有 $1 \sim 5\%$ 酒石酸的乙二醇溶液中进行。得到的氧化物层 211 的厚度是 2000 \AA 。再有，因为该氧化物 211，在后续的离子掺杂工序中成为形成补偿栅区的厚度，所以补偿栅区的长度可以在上述阳极氧化工序中决定。(图 2(D))。

15 接着，采用离子掺杂法(也称作等离子体掺杂法)，以栅电极部分即栅电极 210 和其周围的氧化层 211 作为掩膜，向活性层区(构成源极/漏极、沟道)中添加赋予自(身)匹配的 N 导电型和杂质(这里是磷)。掺杂气体使用磷化氢(PH_3)，加速电压为 $60 \sim 90\text{KV}$ ，例如 80KV 。剂量为 $1 \times 10^{15} \sim 8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ，例如为 $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 。结果，可形成 N 型杂质区 212 和 213。从图中也可看到杂质区与栅电极只以距离 X 互相脱开成为偏置状态。这样的偏置状态，特别是在减小对栅电极加反向电压(N 沟道 TFT 场合是负值)时的漏电流(也称断态电流)方面是有效的。尤其是，在控制像本实施例的有源矩阵象素的 TFT 上，为了得到良好的图面，希望在象素电极上累积的电荷不逃逸，减少漏电流，因此设置偏置是有效的。

20 然后，通过激光照射进行退火。激光使用的是 KrF 准分子激光(波长 248nm ，脉冲宽度 20nsec)，也可以使用其他激光。激光照射条件是，能量密度为 $200 \sim 400 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ ，例如 $250 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ ，一处进行 $2 \sim 10$ 次照射，例如一个地方照射 2 次。由于这种激光照射时将衬底加热到 $200 \sim 450^\circ\text{C}$ ，因此也可使效果增大。(图 2(E))。

接着，通过等离子体 CVD 法形成厚度 6000 \AA 的氧化硅膜 214

作为层间绝缘物。进而，通过旋转涂敷法形成透明的聚酰亚胺膜 215，将表面平整化。在这样形成的平面上采用溅射法形成厚度 800 Å 的透明导电性膜(ITO 膜)，对它进行图案布线，形成象素电极 216。

5 然后，在层间绝缘物 214、215 上形成接触孔，利用金属材料，例如氮化钛和铝的多层膜形成 TFT 的电极·布线 217、218。最后，在 1 个气压的氢气中和 350℃ 下进行 30 分钟的退火，完成了具有 TFT 的有源矩阵的象素电路。(图 2(F))。

10 利用光刻胶保护膜选择性地引入催化剂元素，在低温、短时间使之结晶化，用得到的结晶性硅膜制造半导体器件，可得到生产率高、特性好的器件。

另外，在实施例 1 中是在衬底上涂敷含催化剂元素的溶液，不过预先在衬底表面上涂敷这种溶液，在其上形成无定形的硅膜也未偏离本发明的主题。

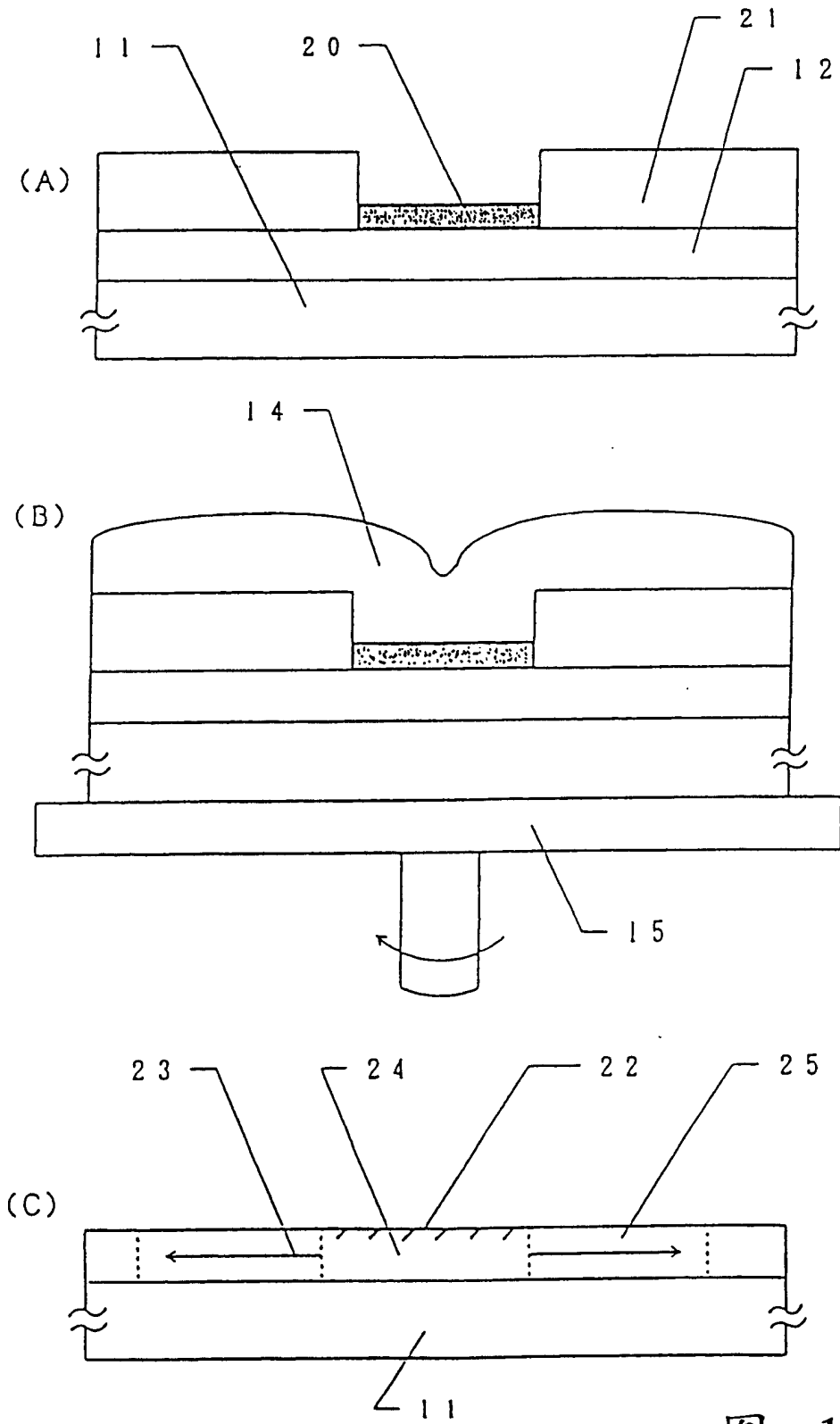


图 1

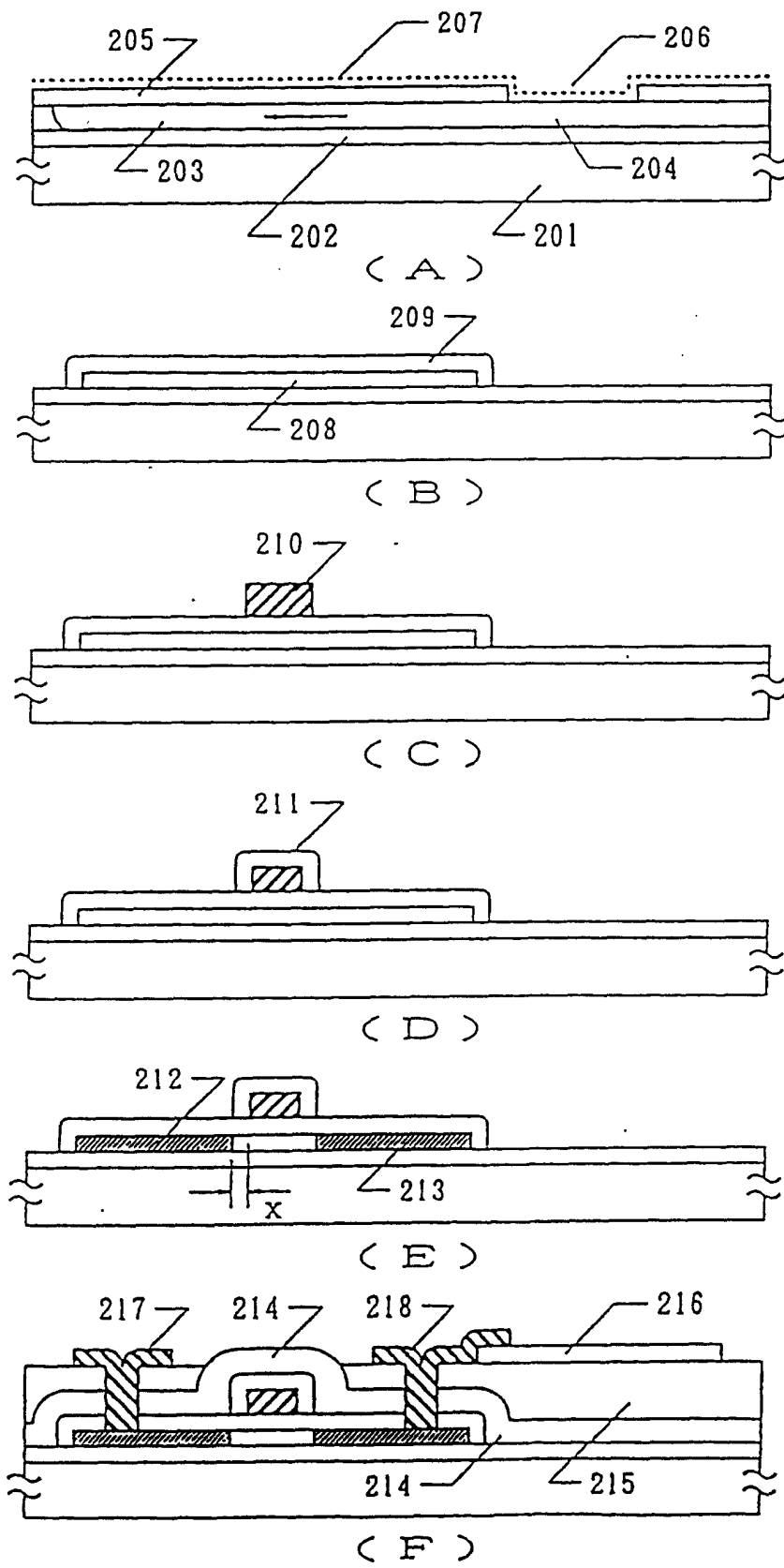


图 2