

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-97438

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月9日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
H 0 1 L 21/316		H 0 1 L 21/316 P
29/78		29/78 3 0 1 G
29/786		6 1 7 V
21/336		6 1 9 A
31/04		6 2 7 F

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-253448

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月18日

特許法第30条第1項適用申請有り 1997年3月28日 社団法人応用物理学会発行の「1997年(平成9年)春季第44回応用物理学関係連合講演会予稿集 第2分冊」に発表

(71) 出願人 591006346

東京農工大学長

東京都府中市晴見町3-8-1

(72) 発明者 鮫島 俊之

東京都国分寺市西町3-5-1-103

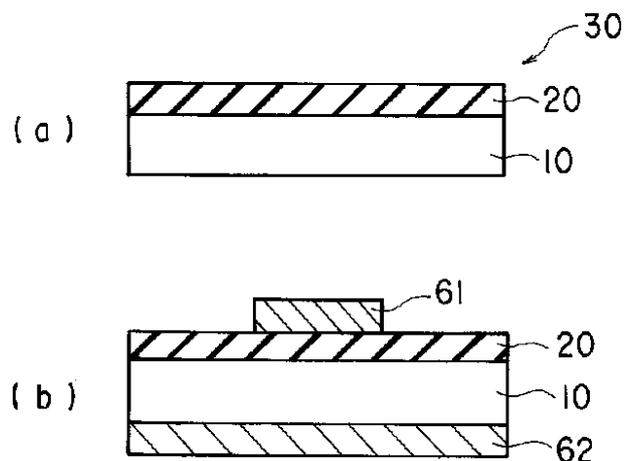
(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外5名)

(54) 【発明の名称】 シリコン酸化物の改質方法

(57) 【要約】

【目的】 低温且つ簡単な熱処理工程でシリコン酸化物及びその界面の性質を向上させる。

【構成】 水蒸気或いは水を含む雰囲気中において、雰囲気の圧力が2気圧以上200気圧の条件下において、処理温度が150以上600以下で加熱処理を行うことにより、シリコン酸化物及びその界面の性質を改善する。このとき好適な雰囲気中の水の分子の数密度は 2×10^{19} 個/cm³以上 3.4×10^{22} 個/cm³以下である。MOS型トランジスタ、太陽電池等電子デバイス作製或いはシリコン酸化物基体改質に適用できる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 シリコン酸化物を、2 ないし 2 0 0 気圧の圧力の、水蒸気または水を含む雰囲気中において、加熱処理する工程を具備することを特徴とするシリコン酸化膜の改質方法。

【請求項 2】 前記加熱処理温度が 1 5 0 ないし 6 0 0 であることを特徴とする請求項 1 に記載のシリコン酸化物の改質方法。

【請求項 3】 前記雰囲気中の水の分子の数密度が $2 \times 1 0^{19}$ 個 / cm^3 ないし $3 . 4 \times 1 0^{22}$ 個 / cm^3 であることを特徴とする請求項 1 に記載のシリコン酸化物の改質方法。

【請求項 4】 シリコン基板の上にシリコン酸化膜からなるゲート絶縁膜を形成する工程、および前記ゲート絶縁膜を、2 ないし 2 0 0 気圧の圧力の、水蒸気または水を含む雰囲気中において、加熱処理する工程を具備することを特徴とする MOS 型半導体装置の製造方法。

【請求項 5】 絶縁基板上にシリコン酸化膜からなるゲート絶縁膜を形成する工程、および前記ゲート絶縁膜を、2 ないし 2 0 0 気圧の圧力の、水蒸気または水を含む雰囲気中において、加熱処理する工程を具備することを特徴とする薄膜半導体装置の製造方法。

【請求項 6】 シリコン基板に MOS 型トランジスタを形成する工程、および前記 MOS 型トランジスタを、2 ないし 2 0 0 気圧の圧力の、水蒸気または水を含む雰囲気中において、加熱処理する工程を具備することを特徴とする MOS 型半導体装置の製造方法。

【請求項 7】 絶縁基板上に薄膜トランジスタを形成する工程、および前記薄膜トランジスタを、2 ないし 2 0 0 気圧の圧力の、水蒸気または水を含む雰囲気中において、加熱処理する工程を具備することを特徴とする薄膜半導体装置の製造方法。

【請求項 8】 太陽電池素子の周囲にパッシベーション絶縁膜を形成する工程、および前記パッシベーション絶縁膜を、2 ないし 2 0 0 気圧の圧力の、水蒸気または水を含む雰囲気中において、加熱処理する工程を具備することを特徴とする太陽電池の製造方法。

【請求項 9】 シリコン酸化物基板を、2 ないし 2 0 0 気圧の圧力の、水蒸気または水を含む雰囲気中において、加熱処理する工程、および前記シリコン酸化物基板上に薄膜トランジスタを形成する工程を具備することを特徴とする薄膜半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】本発明は、シリコン酸化物の改質方法およびこの改質方法の半導体装置の製造への適用に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】単結晶 MOS 型トランジスタは、良好な特性を有するため、広く電子デバイスを構成する素子と

して用いられている。また、多結晶シリコン薄膜トランジスタ (poly-Si TFT) 或いはアモルファスシリコン薄膜トランジスタ (a-Si:H TFT) のような MOS 型トランジスタが開発され、種々の電子デバイスに応用されるようになった。

【0 0 0 3】さらに、半導体の p/n 接合を用いる太陽電池は、クリーンエネルギー源として注目され、現在、開発が盛んに行われている。

【0 0 0 4】

【発明が解決しようとする課題】上述の MOS 型トランジスタの作製には、シリコン酸化物からなるゲート絶縁膜の形成が必ず必要である。この場合、良好なゲート絶縁膜を形成することが、良好なトランジスタ特性の MOS 型トランジスタを得るために必要な条件である。最近、製造コストの低減、ガラス等の耐熱性の低い基板上への回路形成の要請から、トランジスタ作製プロセスの低温化が重要視されている。

【0 0 0 5】絶縁膜形成を低温プロセスで行うために、プラズマ CVD、スパッタリング等の成膜技術が開発されてきた。しかし、低温で絶縁膜を作製すると、堆積された膜中や下地の半導体にプラズマ等のダメージが与えられ、絶縁膜/半導体界面に欠陥が生じ、電気的特性が劣化するという問題があった。さらに、低温で形成された絶縁膜及び絶縁基体は、一般に膜中に欠陥が多く、トランジスタの特性の劣化の一因となっていた。

【0 0 0 6】本発明の目的は、かかる問題を解決し、良好な特性の半導体装置を、低温でかつ容易な方法で製造することを可能とする、シリコン酸化物の改質方法を提供することにある。

【0 0 0 7】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明 (請求項 1) は、シリコン酸化物を、2 ないし 2 0 0 気圧の圧力の、水蒸気または水を含む雰囲気中において、加熱処理する工程を具備することを特徴とするシリコン酸化膜の改質方法を提供する。

【0 0 0 8】本発明 (請求項 2) は、上述のシリコン酸化膜の改質方法 (請求項 1) において、前記加熱処理温度が 1 5 0 ないし 6 0 0 であることを特徴とする。

【0 0 0 9】本発明 (請求項 3) は、上述のシリコン酸化膜の改質方法 (請求項 1) において、前記雰囲気中の水の分子の数密度が $2 \times 1 0^{19}$ 個 / cm^3 ないし $3 . 4 \times 1 0^{22}$ 個 / cm^3 であることを特徴とする。

【0 0 1 0】本発明 (請求項 4) は、シリコン基板の上にシリコン酸化膜からなるゲート絶縁膜を形成する工程、および前記ゲート絶縁膜を、2 ないし 2 0 0 気圧の圧力の、水蒸気または水を含む雰囲気中において、加熱処理する工程を具備することを特徴とする MOS 型半導体装置の製造方法を提供する。

【0 0 1 1】本発明 (請求項 5) は、絶縁基板上にシリコン酸化膜からなるゲート絶縁膜を形成する工程、およ

び前記ゲート絶縁膜を、2ないし200気圧の圧力の、水蒸気または水を含む雰囲気中において、加熱処理する工程を具備することを特徴とする薄膜半導体装置の製造方法を提供する。

【0012】本発明（請求項6）は、シリコン基板にMOS型トランジスタを形成する工程、および前記MOS型トランジスタを、2ないし200気圧の圧力の、水蒸気または水を含む雰囲気中において、加熱処理する工程を具備することを特徴とするMOS型半導体装置の製造方法を提供する。

【0013】本発明（請求項7）は、絶縁基板上に薄膜トランジスタを形成する工程、および前記薄膜トランジスタを、2ないし200気圧の圧力の、水蒸気または水を含む雰囲気中において、加熱処理する工程を具備することを特徴とする薄膜半導体装置の製造方法を提供する。

【0014】本発明（請求項8）は、太陽電池素子の周囲にパッシベーション絶縁膜を形成する工程、および前記パッシベーション絶縁膜を、2ないし200気圧の圧力の、水蒸気または水を含む雰囲気中において、加熱処理する工程を具備することを特徴とする太陽電池の製造方法を提供する。

【0015】本発明（請求項9）は、シリコン酸化物基板を、2ないし200気圧の圧力の、水蒸気または水を含む雰囲気中において、加熱処理する工程、および前記シリコン酸化物基板上に薄膜トランジスタを形成する工程を具備することを特徴とする薄膜半導体装置の製造方法を提供する。

【0016】以上のように構成される本発明のシリコン酸化物の改質法および各種半導体装置の製造方法においては、水蒸気或いは水を含む雰囲気中において、雰囲気圧力を2気圧ないし200気圧で加熱処理をおこなうことにより、水とシリコン酸化物との反応性を高めることができ、それによって、加熱処理温度が150ないし600という低温プロセス条件で、シリコン酸化物の加熱処理を実現することができる。

【0017】本発明に係る熱処理は、薄膜トランジスタを含むMOS型トランジスタのゲート絶縁膜形成後に行うことにより、絶縁膜の特性及び絶縁膜/半導体界面の特性を向上させることができる。また、熱処理をトランジスタ素子の形成後に行うことによっても、良好なトランジスタ回路を形成することが出来る。更に、熱処理を太陽電池のパッシベーション絶縁膜の形成後に行うことにより、太陽電池の絶縁膜/半導体界面の特性を向上させ、効率の高い太陽電池回路を製造することが可能である。

【0018】本発明に係る熱処理は、ガラス等のシリコン酸化物基板内に含まれる欠陥をも減少することができ、電子デバイスの作製に適した絶縁物基板を実現することが可能である。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について、図面を参照しながら説明する。

【0020】最初に、本発明の効果を確認する実験を図1に示す手順で行った。即ち、シリコン基板10上に、リモートプラズマCVD法を用いて、SiO₂層20を形成した（図1（a））。この場合、プラズマCVDの条件を調整して2種類の特性のSiO₂層を形成した。即ち、シリコン基板10には負バイアスを印加して、イオンダメージを積極的に生じせしめ、界面準位密度（D_{it}）及びSiO₂層中の固定電荷密度（N_f）が非常に大きいSiO₂層を形成し、試料A1, A2を得た。他のシリコン基板10には正バイアスを印加して、界面準位密度及びSiO₂層中の固定電荷密度が小さいSiO₂層を形成し、試料A3, A4を得た。

【0021】次いで、このようにして得られた4つのSiO₂層/Si基板試料30（A1～A4）のうち、試料A1, A3に、以下に示すように、加圧水分熱処理法を施した。この加水熱処理法を実施するための装置の概念図を図2に示す。

【0022】図2に示すように、密閉容器（容積65cc）40内に、試料30（A1, A3）と共に純水60を0.5cc入れ、ホットプレート50を用いて容器40を250で3時間加熱した。この熱処理により、容器40内の水分は気化して圧力が増加し、加圧水分加熱条件が実現される。

【0023】比較のため、他の試料30（A2, A4）をドライ雰囲気中300で3時間加熱する熱処理も行った。

【0024】熱処理後、図1（b）に示すように、それぞれの試料30の両面に、MOSキャパシタ形成のためにA1を蒸着し、A1層61, 62を形成した。

【0025】更に、Si/A1界面のオーミックコンタクトを形成するために、ドライ雰囲気中300、1時間加熱した後、C-V特性を測定し、MOSキャパシタの特性を求めた。

【0026】即ち、C-V特性から求めた界面準位密度及びSiO₂層中の固定電荷密度の結果を図3及び図4に示す。図3から明らかなように、界面準位密度及び固定電荷密度の大きい試料の界面準位密度及び固定電荷密度の値は、本発明に係る加圧水分熱処理により、大幅に低減され、電気的特性が改善されている。また、界面準位密度及び固定電荷密度の小さい試料の場合は、図4に示すように、本発明に係る加圧水分中熱処理後も、界面準位密度及び固定電荷密度の値は殆ど変化しなかった。

【0027】図3, 4の結果は、本発明に係る加圧水分中熱処理法により、加圧下で水分子がシリコン酸化膜及びその界面に作用して欠陥を低減し、電気特性を向上させることを示している。従って、もともと欠陥の少ない試料は、本発明に係る加圧水分中熱処理を施しても、特

性は変化しない。

【0028】このように、本発明に係る加圧水分中熱処理法は、シリコン酸化膜及びその界面の電気的特性のばらつきを低減して、理想的な状態を実現する作用を有することがわかる。

【0029】本発明のシリコン酸化物の改質法は、水蒸気或いは水を含む雰囲気中の圧力を高め、且つ加熱することにより、水とシリコン酸化物との反応性を高めることを原理とする。

【0030】本発明のシリコン酸化物改質法として、効果が顕著となる処理条件を検討した結果、その好ましい条件は以下の通りであることが見出された。

【0031】即ち、熱処理雰囲気中の圧力は、2気圧～200気圧が好ましく、5気圧～100気圧がより好ましい。熱処理雰囲気中の圧力が2気圧未満では、圧力による反応促進効果が小さくなり、一方、200気圧を越えると、加熱機能の装置化が困難となる。

【0032】加熱処理温度は、150以上が好ましく、150～600がより好ましい。150未満では、反応にかかる熱エネルギーを与えることが出来なくなり、一方、600を越えると、熱反応効果が顕著となり、本発明の有効性が少なくなる。

【0033】雰囲気中の水の量は分子数密度として 2×10^{19} 個/cm³～ 3.4×10^{22} 個/cm³の範囲が効果的である。分子数密度が 2×10^{19} 個/cm³未満では、反応にかかる水分子の数が少なすぎ、本発明の効果が顕著とならない。これに対して、 3.4×10^{22} 個/cm³を越える条件では、本発明を実現するための装置構成が困難となる。

【0034】次に、MOS型トランジスタのゲート絶縁膜に対し、本発明による熱処理法を適用した場合のMOS型トランジスタの製造工程を図5に示す。

【0035】まず、シリコン基板80上に、シリコン酸化膜からなるゲート絶縁膜90をプラズマCVD、スパッタリング等により形成する(図5(a))。しかる後に、本発明に係る熱処理を施して、シリコン酸化膜及びその界面を改質する。その結果、水分が直接シリコン酸化膜に作用して、速やかにシリコン酸化膜及びその界面の特性が向上する。

【0036】次いで、シリコン基板80に不純物をドーピングして、ソース領域100およびドレイン領域102を形成する。次に、ゲート電極110、ソース電極112、およびドレイン電極114を形成し、さらに層間絶縁膜120、122、及びパッシベーション膜124を形成し、トランジスタ間或いは外部回路との金属配線130、132を形成することにより、MOS型トランジスタを完成する(図5(b))。

【0037】MOS型トランジスタの製造への本発明の方法の適用に際しては、上述のように、ゲート絶縁膜の形成後に熱処理による改質を行うことに限らず、ゲート

電極形成後、またはパッシベーション膜形成後に熱処理による改質を行うことも可能である。この場合、電極の形成等によりシリコン酸化膜中及び界面に生じた欠陥をも、本発明に係る熱処理によって除去することができる。

【0038】図6に、本発明に係る熱処理法を多結晶薄膜トランジスタ(poly-SiTFT)の製造に応用する例を示す。

【0039】まず、絶縁基板、例えばガラス基板140上に、薄膜多結晶シリコン膜150をレーザ結晶化等を用いて形成する。そして、薄膜多結晶シリコン膜150上にシリコン酸化膜からなるゲート絶縁膜160をプラズマCVD等により形成する。しかる後に、本発明に係る熱処理を施して、シリコン酸化膜及びその界面を改質する(図6(a))。

【0040】その後、薄膜多結晶シリコン膜150に不純物をドーピングして、ソース領域100およびドレイン領域102を形成する。次に、ゲート電極110、ソース電極112、およびドレイン電極114形成し、さらに層間絶縁膜120、122、及びパッシベーション膜124を形成し、トランジスタ間或いは外部回路との金属配線130、132を形成することにより、poly-SiTFTを完成する(図6(b))。

【0041】poly-SiTFTへの本発明の方法の適用に際しては、上述のように、ゲート絶縁膜の形成後に熱処理による改質を行うことに限らず、ゲート電極形成後、またはパッシベーション膜形成後に熱処理による改質を行うことも可能である。この場合、電極の形成等によりシリコン酸化膜中及び界面に生じた欠陥をも、本発明に係る熱処理によって除去することができる。

【0042】なお、本発明の方法は、以上の図1～6を参照して説明した例に限定されず、適宜変更することができる。例えば、以上、半導体素子としてMOSFET及びpoly-SiTFTを製造する例につき示したが、本発明はそれに限らず、バイポーラ素子、太陽電池素子、アモルファスシリコンTFT、アモルファスイメージセンサー等の製造に適用することも可能である。即ち、パッシベーション膜をシリコン酸化膜により形成する場合、その膜質及び半導体との界面を、本発明に係る熱処理方法により改質することができる。

【0043】更に、本発明の方法は、シリコン酸化膜の改質に限らず、シリコン酸化物からなる基板の改質にも効果がある。即ち、TFT等、電子デバイスをシリコン酸化物からなる透明絶縁体上に形成する場合、基板表面層に欠陥が存在すると、その上に作製された電子デバイスの特性が劣化する。

【0044】この問題を解決するために、図7に示すように、デバイス形成前に、シリコン酸化物等からなる基板170に、本発明に係る熱処理を施すことにより、欠陥の少ないシリコン酸化物基板を得ることが可能であ

る。

【0045】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、簡単な工程で、かつ低コストでシリコン酸化物の改質を行うことができ、良好な特性の半導体素子を得ることが可能である。本発明の方法は、電子デバイスのゲート酸化膜、キャパシタ膜及びパッシベーション膜の低温での改質に適用することが出来るとともに、シリコン酸化物からなる絶縁基板の改質にも適用することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の改質方法を、SiO₂膜に対して実施した工程を示す断面図。

【図2】本発明の改質方法に使用される熱処理装置を示す図。

【図3】界面準位密度及びSiO₂層中固定電荷密度の測定結果を示す特性図。

【図4】界面準位密度及びSiO₂層中固定電荷密度の測定結果を示す特性図。

【図5】本発明の改質方法を、MOS型トランジスタの製造に適用した工程を示す断面図。

【図6】本発明の改質方法を、多結晶薄膜トランジスタ

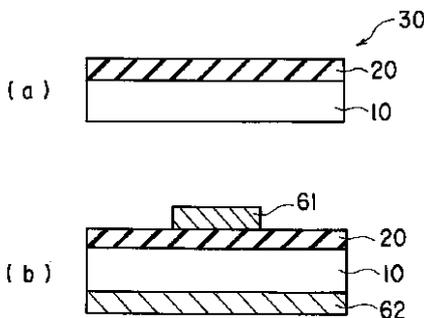
の製造に適用した工程を示す断面図。

【図7】本発明の改質方法を、多結晶薄膜トランジスタの製造に適用した工程を示す断面図。

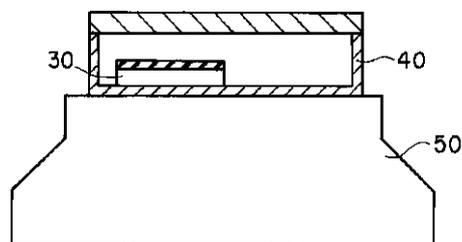
【符号の説明】

- 10, 80...シリコン基体、
- 20...SiO₂層、
- 30...加圧水分熱処理、
- 32...ドライ雰囲気熱処理、
- 40, 42...アルミ電極、
- 50...密閉容器、
- 60...純水、
- 70...ホットプレート、
- 90, 160...シリコン酸化物ゲート絶縁膜、
- 100, 102...ソース・ドレイン領域、
- 110, 112, 114...ゲート、ソース、ドレイン電極、
- 120, 122...層間絶縁膜、
- 124...パッシベーション膜、
- 130, 132...金属配線、
- 140...絶縁体基体、
- 150...薄膜多結晶シリコン膜、
- 170...シリコン酸化物基体。

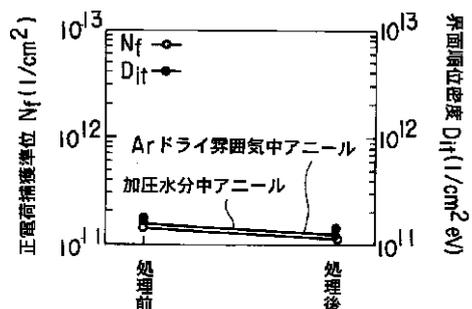
【図1】



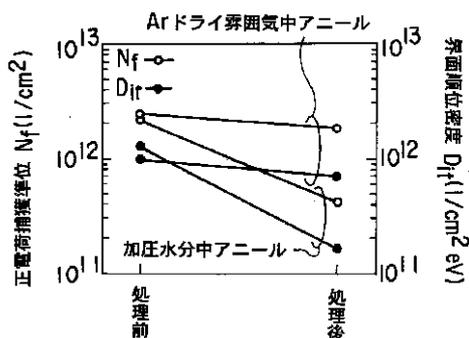
【図2】



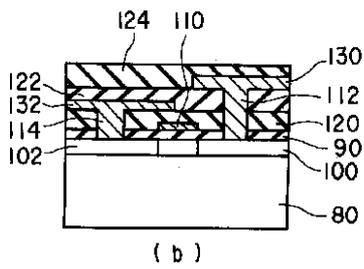
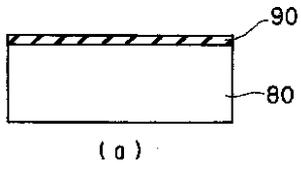
【図4】



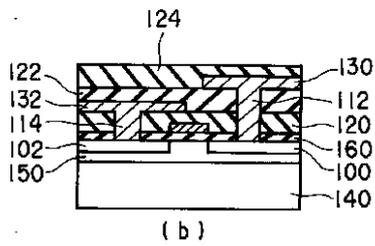
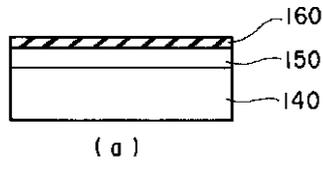
【図3】



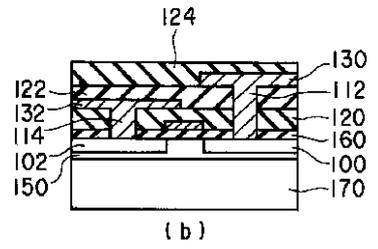
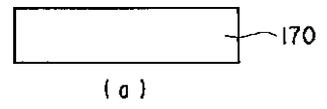
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.6

識別記号

F I

H 0 1 L 31/04

M