

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年2月14日 (14.02.2008)

PCT

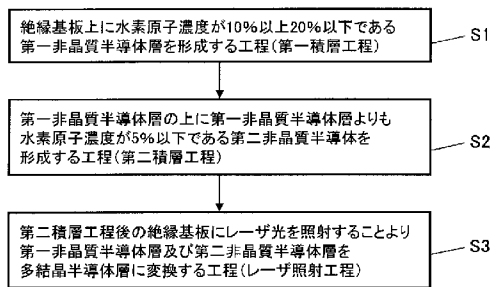
(10) 国際公開番号
WO 2008/018134 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/315816
- (22) 国際出願日: 2006年8月10日 (10.08.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 兵庫県 (HYOGO PREFECTURE) [JP/JP]; 〒6508567 兵庫県神戸市中央区下山手通り5丁目10番1号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松尾 直人 (MAT-SUO, Naoto). 部家 彰 (HEYA, Akira).
- (74) 代理人: 角田 嘉宏, 外(SUMIDA, Yoshihiro et al.); 〒6500031 兵庫県神戸市中央区東町123番地の1 貿易ビル3階 有古特許事務所 Hyogo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING POLYCRYSTALLINE SEMICONDUCTOR THIN-FILM

(54) 発明の名称: 多結晶半導体薄膜の製造方法



- S1 STEP OF FORMING FIRST AMORPHOUS SEMICONDUCTOR LAYER OF 10 TO 20% HYDROGEN ATOM CONCENTRATION ON INSULATING SUBSTRATE (FIRST LAMINATING STEP)
- S2 STEP OF FORMING ON FIRST AMORPHOUS SEMICONDUCTOR LAYER SECOND AMORPHOUS SEMICONDUCTOR LAYER OF 5% OR LESS HYDROGEN ATOM CONCENTRATION LOWER THAN THAT OF FIRST AMORPHOUS SEMICONDUCTOR LAYER (SECOND LAMINATING STEP)
- S3 STEP OF IRRADIATING INSULATING SUBSTRATE AFTER SECOND LAMINATING STEP WITH LASER BEAMS TO THEREBY CONVERT FIRST AMORPHOUS SEMICONDUCTOR LAYER AND SECOND AMORPHOUS SEMICONDUCTOR LAYER TO POLYCRYSTALLINE SEMICONDUCTOR LAYERS (LASER IRRADIATION STEP)

(57) Abstract: A process in which a polycrystalline semiconductor thin-film of high quality can be prepared by irradiation with laser beams of low energy density. There is provided a process for producing a polycrystalline semiconductor thin-film, characterized by forming an amorphous semiconductor layer of high hydrogen atom concentration (hydrogen atom concentration: 10 to 20%) on an insulating substrate and superimposing thereon an amorphous semiconductor layer of lower hydrogen atom concentration (hydrogen atom concentration: 5% or less) so that by irradiation with excimer laser beams of energy lower than in the prior art, the amorphous semiconductor layers are stably converted to polycrystalline semiconductor layers.

(57) 要約: 低エネルギー密度のレーザー照射によって、高品質の多結晶半導体薄膜を作製しうる製造方法の提供を目的とする。本発明の多結晶半導体薄膜の製造方法は、絶縁基板上に水素原子濃度の高い非晶質半導体層（水素原子濃度10%以上20%以下）を形成し、その上により水素原子濃度の低い非晶質半導体層（水素原子濃度5%以下）を積層することにより、従

来よりも低いエネルギーのエキシマレーザービームの照射により、非晶質半導体層を安定して多結晶半導体層に変換することを特徴とする。

WO 2008/018134 A1



KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

明 細 書

多結晶半導体薄膜の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、多結晶半導体薄膜の製造方法に関するものであり、特に絶縁基板上に形成される多結晶半導体薄膜の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、液晶ディスプレイや有機LED (Light Emitting Diode) ディスプレイの画素のスイッチングに使用される薄膜トランジスタ (Thin-Film Transistor: TFT) の基板材料として、非晶質シリコン (amorphous-Silicon: a-Si) に替わり、多結晶シリコン (polycrystalline Silicon: poly-Si) が検討されている。poly-Si薄膜に形成されたTFTの電界効果移動度は、a-Si薄膜に形成されたTFTよりも大きいため、これまでパネル外部のLSI (Large-Scale Integrated circuit) に形成されていた駆動回路を、画素周辺領域のガラス上に作製できるようになった。

[0003] poly-Si薄膜をガラス基板上に作製するためには、ガラスの軟化点 (500°C) 以下の低温プロセスで行う必要があるが、従来の固相結晶化 (Solid Phase Crystallization: SPC) 法ではそれ以上の温度 (700°C ~ 1000°C) となるために使用することができない。

[0004] そこで、それを解決する手段として、レーザー照射によってa-Si薄膜を短時間熔融し、その自然冷却過程における結晶化 (再配列) を利用して、ガラス基板上にpoly-Si薄膜を作製するエキシマレーザーアニーリング (excimer laser annealing: ELA) 法が開発された。レーザーの励起ガスがArF、KrF、XeClの場合、波長が各々192nm、248nm、308nmであり、Si薄膜の表面から浅い領域で照射光が殆ど吸収されるため、この浅い領域を選択的に高温に加熱することができるため、深層部のガラス基板を軟化点 (500°C) 以上の高温にすることを避けることができる。

[0005] ここで、ELA法におけるシリコン薄膜の変化を、図10を参照しながら説明する。

[0006] まず、絶縁性基板となるガラス基板31上に非晶質シリコン (a-Si) 層32を形成する (図10(a)参照)。非晶質シリコン (a-Si) 層32は、マグネトロンスパッタリング法を利用することにより、ガラス基板31上に適当な厚みで形成することができる。

- [0007] 次に、非晶質シリコン(a-Si)層32の上部から高エネルギー密度(照射面でのエネルギー密度=250~500mJ/cm²)レーザを照射するか、又は高温アニール処理(700~1000℃)する。すると、非晶質シリコン(a-Si)層32が熔融し、熔融シリコン33となる(図10(b)参照)。
- [0008] 熔融シリコン33は、次第に冷却されて多結晶シリコン(poly-Si)へと変化し、多結晶シリコン層34がガラス基板31上に形成される(図10(c)参照)。
- [0009] このELA法においては、a-Si/基板界面において核発生及び粒成長を生じ、必要とするシリコン薄膜が得られるのであるが、粒内への結晶欠陥の導入を抑止する事は困難である。また、レーザを照射しても十分に大きな粒径を得る事ができず、薄膜トランジスタの活性領域を結晶粒界が横断するという課題もある。このシリコン薄膜では、薄膜トランジスタの高性能化を達成する事は困難である。
- [0010] レーザビームの照射エネルギーをある程度最適化すれば、非晶質シリコンを多結晶シリコンに変換する事が可能となるが、この場合でも、相当程度の大粒径化を可能とする照射エネルギーの領域は非常に狭く、量産的に安定して高品質の多結晶シリコン薄膜を作成する事は実際上難しい。一般に、非晶質シリコン薄膜はプラズマCVD法により形成されるが、膜中に多量の水素を含有しているため、レーザ照射によって含有水素が突沸する等の不具合が生じ、実用化を図る上で難点となっている。
- [0011] 上記課題を解決するために、まず成膜工程を行ない、絶縁基板上に所定の成膜条件で半導体を成長させ、微小な結晶粒の集合からなる多結晶質の前駆膜を形成し、次いで照射工程を行ない、該前駆膜にエネルギービームを照射し該結晶粒を大粒径化して該前駆膜を多結晶半導体薄膜に転換する多結晶半導体薄膜の作成方法が、特許文献1に開示されている。
- [0012] また、ELA技術において、従来のビームホモジナイズ光学系は、短パルスレーザに対して安定に均一な強度分布をつくることができず、安定な線状ビームを実現するのが困難であるため、安定なアニールは困難であった。
- [0013] そこで、薄膜トランジスタを形成する基板上のa-Si膜をレーザ照射によりpoly-Si化して低温poly-Si薄膜トランジスタを製造するにあたり、エキシマレーザ発振器から放射されたレーザビームを、フーリエ変換型位相ホログラムを用い、遠視野で複数の点を

所望の位置で所望の位相で結像させ、任意の形状で、かつ、そのビーム強度分布を被poly-Si化部の所望の移動度変化に相応するように整形する整形ステップと、前記レーザービームを所定の整形パターンで基板上に結像形成し、該レーザービームを前記基板に対し相対的に移動させ、前記被poly-Si化部の全域を照射する照射ステップとを含むことを特徴とするレーザーアニーリング方法が、特許文献2に開示されている。このレーザーアニーリング方法では、エキシマレーザービームにより同時に異なる移動度の多結晶シリコンにアニールすることができる。

特許文献1:特開平8-124852号公報

特許文献2:特開平9-293687号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0014] ここで、将来の発展が期待されるプラスチックフィルム、ステンレススチール、繊維、紙といった柔軟性基板へのディスプレイの作製もいろいろと検討されている。これら柔軟性基板のうち、プラスチックフィルム、繊維、紙等は、熱によって変質又は劣化が生じやすいため、a-Si/基板界面の温度を十分に低温化するためには、ELA法におけるレーザー照射面でのエネルギー密度を10~100mJ/cm²程度に調整する必要がある。
- [0015] ところが、特許文献1に開示される方法では、成膜工程において500°C~650°Cの成膜温度で結晶粒が3nm以上の粒径を有する前駆膜を形成する。また、特許文献2に開示される方法でも、エキシマレーザービームの照射面におけるエネルギーは200mJ/cm²以上必要とされる。
- [0016] さらに、ELA法におけるレーザー照射面でのエネルギー密度を低くすれば、非晶質半導体層を多結晶半導体層に変化させること自体が非常に困難になってしまう。そのため、低エネルギー密度のレーザー照射によって、高品質の多結晶半導体薄膜を作製しうる製造方法が要望されている。

課題を解決するための手段

- [0017] 本発明者らは、研究を重ねた結果、絶縁基板上に水素原子濃度の高い非晶質半導体層を形成し、その上により水素原子濃度の低い非晶質半導体層を積層することにより、従来よりも低いエネルギーのエキシマレーザービームを照射しても、非晶質半

導体層を安定して多結晶半導体層に変換しうることを見出し、本発明を完成されるに至った。

[0018] 具体的に、本発明は、

絶縁基板上に水素原子濃度が10%以上20%以下である第一非晶質半導体層を形成する第一積層工程と、

前記第一非晶質半導体層上に水素原子濃度が5%以下である第二非晶質半導体層を形成する第二積層工程と、

第二積層工程後の前記絶縁基板にレーザ光を照射することにより前記第一非晶質半導体層及び前記第二非晶質半導体層を多結晶半導体層に変換するレーザ照射工程と、

を有する多結晶半導体薄膜の製造方法に関する(請求項1)。

[0019] 本発明の製造方法では、まず、水素原子濃度が10%以上20%以下である非晶質半導体層(第一非晶質半導体層)を形成し、次に、水素原子濃度が5%以下である非晶質半導体層(第二非晶質半導体層)を形成することにより、絶縁基板に近い非晶質半導体層の水素原子濃度が高くなるように非晶質半導体層を複数層形成することを特徴とする。

[0020] このように、水素原子濃度の高い非晶質半導体層(第一非晶質半導体層)を下層とし、水素原子濃度の低い非晶質半導体層(第二非晶質半導体層)を上層に位置させることで、低いエネルギーのレーザ照射によっても、レーザ照射装置に近い第二非晶質半導体層を多結晶半導体層に変換すると同時に、レーザ照射装置から遠い第一非晶質半導体層も水素原子の保有エネルギーを利用して、ELA法を利用する従来の半導体薄膜の製造方法と比較し、より低い温度で多結晶半導体層に変換することができる。

[0021] ここで、本願明細書において、「水素原子濃度」とは、半導体原子(例えば、シリコン原子Si)に対する水素原子Hの原子数の百分率を意味する。

[0022] なお、第二非晶質半導体層の上に、第二非晶質半導体層よりも水素原子濃度の低い第三非晶質半導体層をさらに積層してもよい。

[0023] 絶縁基板上に水素原子濃度を調整した第一非晶質半導体層及び第二非晶質半

導体層を形成する方法としては、マグネトロンスパッタリング法や減圧化学的気相蒸着法等の公知の方法を利用することができる。

- [0024] 第一非晶質半導体層の作製方法としては、不活性ガスと水素ガス又は分子中に水素原子を含むガスとの混合ガス雰囲気下におけるマグネトロンスパッタリング法が好ましい(請求項2)。
- [0025] 第二非晶質半導体層の作製方法としては、不活性ガス雰囲気下におけるマグネトロンスパッタリング法、減圧化学的気相蒸着法又はプラズマ化学的気相蒸着法が好ましい(請求項3)。
- [0026] 半導体の素材は、シリコン又はゲルマニウムであることが好ましい(請求項4)。
- [0027] 第一非晶質半導体層の厚みは2nm以上20nm以下であり、かつ、第二非晶質半導体層の厚みが第一非晶質半導体層の厚みの3倍以上4倍以下であることが好ましい(請求項5)。
- [0028] レーザ光の照射面におけるエネルギー密度は10mJ/cm²以上100mJ/cm²以下であることが好ましい(請求項6)。

発明の効果

- [0029] 本発明の多結晶半導体薄膜の製造方法では、多結晶半導体薄膜を熱に弱い絶縁基板にも形成することが可能である。

図面の簡単な説明

- [0030] [図1]図1は、本発明の多結晶半導体薄膜の製造方法の概略フローチャートである。
[図2]図2は、実施の形態で使用した高周波マグネトロンスパッタ装置の概略構成図である。
[図3]図3は、実施の形態で作製したシリコン膜a及びシリコン膜bのフーリエ変換赤外吸収スペクトルである。
[図4]図4は、基板A～D(レーザ照射前の状態)の断面図である。
[図5]図5は、実施例1及び比較例1～3によってガラス基板上に形成された多結晶シリコン膜のラマンスペクトルである。
[図6]図6は、エネルギー密度150mJ/cm²で基板A～Dにレーザ照射した場合に、ガラス基板上に形成された多結晶シリコン膜のラマンスペクトルである。

[図7]図7は、エネルギー密度 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 及び $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ の場合のラマンピークシフト、半値幅及び結晶化率を比較した図である。

[図8]図8は、比較例1～3及び実施例で形成された多結晶シリコン膜表面の走査電子顕微鏡写真である。

[図9]図9は、基板Dにおいてレーザー照射したときの温度の深さ方向分布を表した図である。

[図10]図10は、ELA法におけるシリコン薄膜の変化を表す概念図である。

符号の説明

- [0031]
- 1:高周波マグネトロンスパッタ装置
 - 2:台座
 - 3:ガラス基板
 - 4:ターゲットホルダ
 - 5:多結晶シリコンターゲット
 - 6:高周波発生装置
 - 7:スパッタ室
 - 8:拡散ポンプ
 - 9:油回転ポンプ
 - 10:ガスボンベ(アルゴンガス100%)
 - 11:ガスボンベ(アルゴンガス70%+水素ガス30%)
 - 21:水素原子濃度約20%の非晶質シリコン膜(第一非晶質半導体層)
 - 22:水素原子濃度約5%の非晶質シリコン膜(第二非晶質半導体層)
 - 31:ガラス基板
 - 32:非晶質シリコン
 - 33:熔融シリコン
 - 34:多結晶シリコン

発明を実施するために最良の形態

- [0032] 以下、本発明の実施の形態について、適宜図面を参照しながら説明する。なお、本発明は、以下の記載に限定されない。

- [0033] 本発明の多結晶半導体薄膜の製造方法の概略フローチャートを、図1に示す。本発明では、まず、ステップS1として、絶縁基板上に水素原子濃度が10%以上20%以下である第一非晶質半導体層を形成する(第一積層工程)。
- [0034] 通常、マグネトロンスパッタリング法を用いて絶縁基板上に非晶質半導体層を形成する場合、不活性ガス雰囲気下で行われるが、後述する実施例のように、不活性ガスに水素ガス又は水素原子を含むガス(例えば、水蒸気)を添加し、水素原子を含む混合気体中でマグネトロンスパッタリング法を用いて絶縁基板上に非晶質半導体層を形成すれば、水素原子濃度が10%以上20%以下である非晶質半導体層を絶縁基板上に形成することができる。
- [0035] マグネトロンスパッタリング法を用いる場合、不活性ガスに添加する水素ガス又は分子中に水素原子を含むガスの濃度によって、第一非晶質半導体層の水素原子濃度を調整することができるが、上述したように、第一非晶質半導体層の水素原子濃度は、10%以上20%以下であることが好ましい。
- [0036] 第一非晶質半導体層の水素原子濃度が5%でも従来よりも低いエネルギーのエキシマレーザービームを照射しても、非晶質半導体層を多結晶半導体層に変換する効果は見られるが、照射面におけるエネルギー密度が $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下のレーザー光で非晶質半導体層を多結晶半導体層に安定して変換するためには、第一非晶質半導体層の水素原子濃度は10%以上であることが好ましい。
- [0037] 一方、水素原子濃度が20%超の安定した非晶質半導体を形成することは技術的に困難である反面、照射面におけるエネルギー密度が $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下のレーザー光の照射によっても水素の突沸が起こることが確認されているため好ましくない。
- [0038] 第一非晶質半導体層の厚みは、2nm以上20nm以下であることが好ましく、10nm以上20nm以下であることがさらに好ましい。後述するように、本発明では第一非晶質半導体層中の水素原子により結晶核が形成される膜深さを制御しており、第一非晶質半導体層の厚みが2nm未満ではその効果が発揮されない。また、結晶核の形成サイトを変化させるためには、第一非晶質半導体層の厚みが10nm以上であることがより好ましい。
- [0039] 一方、水素の突沸を防止する観点から、第一非晶質半導体層の厚みは、20nm以

下であることが好ましい。

- [0040] なお、マグネトロンスパッタリング法等を用いた場合における非晶質半導体層の厚みの調整方法は当業者に周知であるため、ここではその説明を省略する。
- [0041] 第一非晶質半導体層は、非晶質シリコン層であることが好ましいが、これ以外に、結晶相を含む微結晶シリコン等であってもよい。これは、後述する第二非晶質半導体層についても同様である。
- [0042] 次に、ステップS2として、第一非晶質半導体層上に、水素原子濃度が5%以下である第二非晶質半導体層を形成する(第二積層工程)。例えば、マグネトロンスパッタリング法を使用する場合、不活性ガス雰囲気下で非晶質半導体層を形成する。
- [0043] この場合、ステップS2ではステップS1と異なり、不活性ガスに水素ガス又は分子中に水素原子を含むガスは添加しないため、第二非晶質半導体層の水素原子濃度はゼロにはならないが、第一非晶質半導体層の水素原子濃度よりも低くなる。通常、不活性ガス中でマグネトロンスパッタリング法によって絶縁基板上に非晶質シリコン(a-Si)層を形成する場合、5%程度の水素原子濃度となるが、他の方法によって、より水素原子濃度の低い第二非晶質半導体層を形成させてもよい。
- [0044] 第二非晶質半導体層の水素原子濃度は、5%以下であることが好ましく、1%以下であることがさらに好ましい。第二非晶質半導体層の水素原子濃度は低いほどよく、ゼロ(測定限界以下を含む)に近いことが理想である。ただし、水素原子濃度0.1%未満にするためには、マグネトロンスパッタリング法では特別の処置が必要になる。一方、5%を超えると後述するレーザ照射工程において、照射面におけるエネルギー密度が $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 程度のレーザ光を照射した場合、水素の突沸が生じやすくなる。
- [0045] 第二非晶質半導体層の厚みは、第一非晶質半導体層の厚みの3倍以上4倍以下であることが好ましい。後述する位置効果を生じるためには、第二非晶質半導体層の厚みを第一非晶質半導体層の厚みの3倍以上4倍以下の範囲とすれば足りるためである。
- [0046] なお、第二非晶質半導体層よりも水素原子濃度が低い第三非晶質半導体層を、第二非晶質半導体層上にさらに形成しても、本発明の作用効果を得ることは可能である。

- [0047] 最後に、ステップS3として、第一非晶質半導体層及び第二非晶質半導体層を形成した第二積層工程後の絶縁基板に、第二非晶質半導体層の上方からレーザ光を照射することにより、第一非晶質半導体層及び第二非晶質半導体層を一旦熔融させた後、多結晶半導体層へと変換する。
- [0048] このとき、レーザ光の照射面におけるエネルギー密度は $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下であることが好ましい。 $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ 未満では非晶質半導体層を多結晶半導体層に変換することができないためであり、 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ を超えるとレーザ照射時に絶縁基板と第一非結晶半導体層との界面が、プラスチックや紙等が劣化又は変質する程度の高温となるためである。なお、レーザ光の照射面におけるエネルギー密度は $50\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下であることがより好ましい。
- [0049] <予備的検討>
- はじめに、マグネトロンスパッタリング法によってガラス基板上に非晶質シリコン薄膜を形成する場合において、不活性ガス雰囲気下で形成される非晶質シリコン薄膜と、不活性ガスと水素ガスとの混合ガス雰囲気下で形成される非晶質シリコン薄膜について、水素原子濃度にどの程度の違いが認められるかについて予備的な検討を行った。具体的な実験内容は、以下に示す通りである。
- [0050] 図2に示す高周波マグネトロンスパッタ装置1の台座2に、ガラス基板3(20mm×20mm、厚み0.5mm)をセットした。台座2の内部には冷却水が循環しており、非晶質シリコン薄膜形成時にガラス基板が高温となることを防止している。なお、ここでは絶縁基板としてガラス基板を使用したが、シリコン基板を使用することもできる。
- [0051] 台座2の上方に位置するターゲットホルダ4には、多結晶シリコンターゲット5(76mmφ)が取り付けられており、台座2と多結晶シリコンターゲット5との距離は35mmである。さらに、ターゲットホルダ4は、高周波発生装置6に接続されている。高周波マグネトロンスパッタ装置1のスパッタ室7は気密構造となっており、内部の空気を排気するために拡散ポンプ8及び油回転ポンプ9が接続されている。
- [0052] 拡散ポンプ8及び油回転ポンプ9を作動させてスパッタ室7内部を真空状態とした後、ガスボンベ10からアルゴンガス(アルゴン100%)をスパッタ室7に供給し、ガス圧を1.3Paに調整した。そして、高周波発生装置6を1kWの出力で35分間作動させ、ガ

ラス基板3上に膜厚1 μ mの非晶質シリコン膜(シリコン膜a)を形成させた。

[0053] 同様に、ガスボンベ11からアルゴンガス及び水素ガスの混合ガス(アルゴン70%+水素30%)をスパッタ室7に供給し、高周波発生装置6を1kWの出力で30分間作動させたこと以外は上記と同様にして、ガラス基板3上に膜厚1 μ mの非晶質シリコン膜(シリコン膜b)を形成させた。

[0054] なお、第二非晶質半導体層の積層方法として減圧化学的気相蒸着法(LPCVD法: low pressure chemical vapor deposition)又はプラズマ化学的気相蒸着法(PECVD法: plasma enhanced chemical vapor deposition)を使用することも可能である。これらの方法では形成される非晶質半導体層の水素原子濃度が、それぞれ0.01%程度及び0.1%程度であり、本発明の第二非晶質半導体層として好ましいためである。

[0055] 具体的には、LPCVD法の場合、マグネトロンスパッタ法により第一非晶質半導体層を形成させた後、チャンバーから取り出し、LPCVD装置内に挿入し、シランガス(SiH_4)を用いて非晶質半導体層を形成する。PECVD法の場合、マグネトロンスパッタ法により第一非晶質半導体層を形成させた後、チャンバーから取り出し、PECVD装置内に挿入し、 SiH_4 又はジシラン(Si_2H_6)を用いて非晶質半導体層を形成する。

[0056] ここで、シリコン膜a及びシリコン膜bのフーリエ変換赤外吸収スペクトルを、図3に示す。シリコン膜aでは 2000cm^{-1} 付近にSi-Hに起因する信号が観測され、シリコン膜bでは 2100cm^{-1} 付近に Si-H_2 に起因する信号が観測された。

[0057] 次に、シリコン膜a及びシリコン膜bの水素原子濃度を、式1及び式2から算出した。

[0058] [数1]

$$N_H = A \frac{S}{d\omega_0} (\text{cm}^{-3}) \quad \text{式 1}$$

[0059] [数2]

$$C_H = \frac{N_H}{5 \times 10^{22}} \times 100(\%) \quad \text{式 2}$$

[0060] ここで、Aは補正係数であり、Si-H(2000cm^{-1})では $9 \times 10^{19}\text{cm}^{-2}$ 、 Si-H_2 (2100cm^{-1})では $2.2 \times 10^{20}\text{cm}^{-2}$ である。Sは信号ピーク面積、dは非晶質シリコン膜の厚み(cm)、 ω_0 は信号ピーク周波数(cm^{-1})である。 N_H は水素密度(cm^{-3})、 C_H は水素原子濃度(%)を表す。

[0061] 式1及び式2から算出したシリコン膜a及びシリコン膜bの水素原子濃度を、表1に示す。表1から明らかなように、アルゴンガス雰囲気下でシリコン膜を形成させる場合の水素原子濃度($\text{Si-H} + \text{Si-H}_2$)は5%程度であり、アルゴンガス70%+水素ガス30%の混合ガス雰囲気下でシリコン膜を形成させる場合の水素原子濃度は20%程度であることが判明した。

[0062] [表1]

	Si-H	Si-H ₂	合計
シリコン膜 a	1.8	2.9	4.7
シリコン膜 b	1.1	19.7	20.8

[0063] [実施例]

次に、本発明の実施例として、水素原子濃度の異なる非結晶シリコン薄膜をガラス基板上に二層積層させ、ELA法によって二層の非結晶シリコン薄膜を多結晶シリコン薄膜へと変換する例について説明する。

[0064] (第一積層工程)

まず、予備的検討と同様に、図2に示す高周波マグネトロンスパッタ装置1の台座2に、ガラス基板3(20mm×20mm、厚み0.5mm)をセットし、スパッタ室7内部を真空状態とした後、ガスボンベ11からアルゴンガス及び水素ガスの混合ガス(アルゴン70%+水素30%)をスパッタ室7に供給し、ガス圧を1.3Paに調整した。そして、高周波発生装置6を18秒間作動させ、ガラス基板3上に水素原子濃度約20%の非晶質シリコン(a-Si)膜21(第一非晶質半導体層)を形成させた(膜厚10nm)。

[0065] (第二積層工程)

次に、スパッタ室7内部を再び真空状態とした後、ガスボンベ10からアルゴンガス(アルゴン100%)をスパッタ室7に供給した。そして、高周波発生装置6を84秒間作動させ、ガラス基板3上に水素原子濃度約5%の非晶質シリコン(a-Si)膜22(第二非晶質半導体層)を形成させた(膜厚40nm)。なお、この状態の基板を、「基板D」とする。

[0066] (レーザ照射工程)

次に、エキシマレーザ装置(励起ガス: $\text{Kr} + \text{F}_2$)を用いて、上方から基板Dにレーザ光(照射面におけるエネルギー密度=100mJ/cm²)を、表2に示す条件で照射した。

[0067] [表2]

波長 (nm)	248
ショット数 (回)	50
真空度 (Pa)	$< 10^{-9}$
温度	室温

[0068] [比較例1]

本発明の比較例1として、実施例の第一積層工程と同様に、アルゴンガス100%雰囲気下で、水素原子濃度約5%のs-Si膜22を膜厚50nmでガラス基板上に形成させた。この状態の基板を、「基板A」とする。そして、実施例のレーザ照射工程と同じ条件で基板Aにレーザ光を照射した。

[0069] [比較例2]

本発明の比較例2として、実施例の第二積層工程と同様に、アルゴンガス70%+水素ガス30%の混合ガス雰囲気下で、水素原子濃度約20%のa-Si膜21を膜厚50nmでガラス基板上に形成させた。この状態の基板を、「基板B」とする。そして、実施例のレーザ照射工程と同じ条件で基板Bにレーザ光を照射した。

[0070] [比較例3]

本発明の比較例3として、実施例の第一積層工程と同様に、アルゴンガス100%雰囲気下で、水素原子濃度約5%のa-Si膜22を膜厚40nmでガラス基板上に形成させた。その後、実施例の第二積層工程と同様に、アルゴンガス70%+水素ガス30%の混合ガス雰囲気下で、水素原子濃度約20%のa-Si膜21を膜厚10nmでガラス基板上に形成させた。この状態の基板を、「基板C」とする。そして、実施例のレーザ照射工程と同じ条件で基板Cにレーザ光を照射した。

[0071] なお、基板A~D(レーザ照射前の状態)の断面図を、図4にまとめた。

[0072] 実施例1及び比較例1~3によってガラス基板上に形成された多結晶シリコン(poly-Si)膜のラマンスペクトルを、図5に示す。520 cm^{-1} 付近の結晶相による信号と、480 cm^{-1} 付近の非晶質相によるブロードな信号が、いずれのpoly-Si膜についても観察された。しかし、520 cm^{-1} 付近の結晶相による信号は、実施例Dの場合が最もシャープであった。なお、図5及び後述する図6、図7における「c-Si」は、単結晶シリコンのピークを表している。

[0073] ラマン測定におけるピーク強度は、横型フォノンに対応しており、単結晶シリコンでは521 cm^{-1} に観測される。図5から実施例1及び比較例1~3のピーク強度の最も大き

い波数(ラマンピークシフト)、半値幅(full width at half maximum: FWHM)を算出した。また、 $(510\sim 521\text{cm}^{-1}$ の結晶相によるピーク面積) $/(480\text{cm}^{-1}$ 付近のアモルファス相によるピーク面積) $\times 100$ という式から、レーザ照射工程後のpoly-Si膜の結晶化率も算出した。

[0074] また、照射面におけるエネルギー密度を $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ として基板A~Dにレーザ照射した場合についても、ガラス基板上に形成された多結晶シリコン膜のラマンスペクトルを測定した。その結果を、図6に示す。

[0075] エネルギー密度 $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ とした場合についてもラマンピークシフト、半値幅及び結晶化率を算出した。そして、照射面におけるエネルギー密度 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 及び $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ の場合のラマンピークシフト、半値幅及び結晶化率を比較した数値を、図7に示す。なお、具体的数値については、表3及び表4に示す。

[0076] [表3]

	ピークシフト (cm^{-1})	半値幅 (cm^{-1})	結晶化率 (%)
基板A	512	13	62
基板B	518	6	92
基板C	517	10	25
基板D	519	5	31

エネルギー密度 = $100\text{mJ}/\text{cm}^2$

[0077] [表4]

	ピークシフト (cm^{-1})	半値幅 (cm^{-1})	結晶化率 (%)
基板A	519	9	40
基板B	518	7	61
基板C	515	12	45
基板D	518	12	48

エネルギー密度 = $150\text{mJ}/\text{cm}^2$

[0078] ピークシフトは、シリコン膜中の応力(引っ張り応力)に対応しており、ELA法によって結晶化された多結晶シリコンの場合には、一般的に低波数側にずれる傾向が認められる。エネルギー $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ の場合、基板D(実施例)が最も単結晶シリコンのピークに近かった。また、エネルギー $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ の場合、基板C以外はピークシフトに大きな変化が認められなかった。

[0079] 半値幅は、結晶欠陥密度に対応しており、値が小さいほど良好な結晶とされる。エネルギー $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ の場合、基板D(実施例)は水素原子濃度の高いa-Si膜だけを

ガラス基板上に形成させた基板Bよりも、半値幅の値が単結晶シリコンに近くなった。

[0080] 一方、エネルギー $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ の場合、基板Dは半値幅の値が大きくなったが、基板Bと基板Cは半値幅に大きな変化は認められなかった。また、基板Aについては、半値幅の値が小さくなった。

[0081] 結晶化率については、エネルギー $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ の場合、基板C(比較例3)と基板D(実施例)の結晶化率はそれぞれ25%及び31%であり、基板A(比較例1)と基板B(比較例2)の半分以下の数値となった。エネルギー $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ の場合には、基板Aと基板Bでは結晶化率が低下し、基板Cと基板Dでは結晶化率が上昇する傾向が認められた。

[0082] このように、図7からは、ピークシフト及び半値幅についてはエネルギー $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ の場合の基板D(実施例)が最も好ましく、結晶化率については同じくエネルギー $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ の場合の基板B(比較例2)が最も好ましいという結果が得られた。

[0083] 次に、エネルギー $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ の場合における基板A~D(すなわち、比較例1~3及び実施例)の多結晶シリコン膜表面の走査電子顕微鏡(SEM)写真を、図8に示す。基板Aと基板Bには、シリコン膜上に水素突沸によって生じたと考えられる剥離(白っぽく写っている部分)が認められた。これに対し、基板Cと基板Dには、そのような剥離は認められなかった。

[0084] レーザ光の照射エネルギーが $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ の場合、そのエネルギーは、ガラス基板上に形成されたs-Si膜の膜厚が 50nm 程度であれば、ほぼ完全にa-Si膜に吸収されると考えられる。一方、シリコン原子と結合している水素原子が、水素ガス(H_2)として脱離する際にもエネルギーを放出する。特に、レーザ光の照射エネルギーが $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下の低エネルギー密度では、a-Si膜中の水素原子のエネルギー放出の効果が現れやすく、その結果、シリコン結晶核の形成が容易になると考えられる。

[0085] 図9に基板Dにおける温度の深さ方向分布を示す。照射エネルギーが $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ の場合、水素脱離エネルギーにより基板界面から 0nm ~ 10nm の範囲内に高温領域が存在する。レーザ照射による結晶核の形成は最低温度部において起こるため、この場合、基板界面から 10nm 付近で核形成サイトを中心として結晶粒は形成され、その後、基板と衝突するまで、ストレスなしで結晶粒が成長することができる。

- [0086] そのため、実施例(基板D)では良好なピークシフト及び半値幅を示したと予想される。このように結晶核の形成サイトを制御し、良好な多結晶シリコンを形成することは従来技術にはない本発明の大きな特徴といえる。
- [0087] なお、第一非晶質シリコン膜及び第二非晶質シリコン膜の膜厚を薄くすることにより、実施例では31%であった結晶化率を高めることができると予想される。
- [0088] 本実施の形態では半導体としてシリコンを使用した例について説明したが、ゲルマニウムについてもシリコンの場合と同様の操作によって、同様の作用効果が得られる。
- [0089] 上記説明から、当業者にとっては、本発明の多くの改良や他の実施の形態が明らかである。したがって、上記説明は例示としてのみ解釈されるべきであり、本発明を実行する最良の態様を当業者に教示する目的で提供されたものである。本発明の精神を逸脱することなく、その構造および／または機能の詳細を実質的に変更できる。

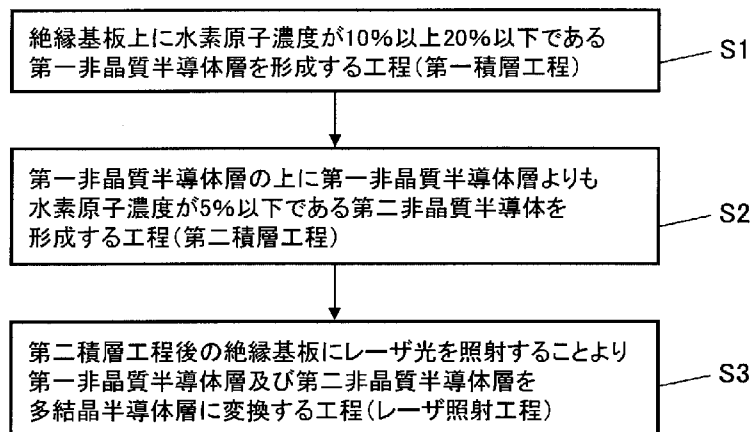
産業上の利用可能性

- [0090] 本発明の多結晶半導体薄膜の製造方法は、多結晶半導体薄膜をガラス上に作製するのに好適であり、液晶ディスプレイや有機LEDディスプレイの画素のスイッチングに使用される薄膜トランジスタの基板材料の製法として利用することができる。また、プラスチックフィルム等の熱によって変質又は劣化が生じやすい材質の基板上に、直接多結晶シリコン薄膜を作製することができ、柔軟性基板等へのディスプレイの製法として利用も期待できる。
- [0091] このように、本発明の多結晶半導体薄膜の製造方法は、半導体分野において有用性が高い。

請求の範囲

- [1] 絶縁基板上に水素原子濃度が10%以上20%以下である第一非晶質半導体層を形成する第一積層工程と、
前記第一非晶質半導体層上に水素原子濃度が5%以下である第二非晶質半導体層を形成する第二積層工程と、
第二積層工程後の前記絶縁基板にレーザー光を照射することにより前記第一非晶質半導体層及び前記第二非晶質半導体層を多結晶半導体層に変換するレーザー照射工程と、
を有する多結晶半導体薄膜の製造方法。
- [2] 前記第一非晶質半導体層の作製方法が不活性ガスと水素ガス又は分子中に水素原子を含むガスとの混合ガス雰囲気下におけるマグネトロンスパッタリング法である請求項1に記載の多結晶半導体薄膜の製造方法。
- [3] 前記第二非晶質半導体層の作製方法が不活性ガス雰囲気下におけるマグネトロンスパッタリング法、減圧化学的気相蒸着法又はプラズマ化学的気相蒸着法である請求項1又は2に記載の多結晶半導体薄膜の製造方法。
- [4] 前記半導体がシリコン又はゲルマニウムである請求項1乃至3のいずれか1項に記載の多結晶半導体薄膜の製造方法。
- [5] 前記第一非晶質半導体層の厚みが2nm以上20nm以下であり、かつ、第二非晶質半導体層の厚みが第一非晶質半導体層の厚みの3倍以上4倍以下である請求項1乃至4のいずれか1項に記載の多結晶半導体薄膜の製造方法。
- [6] 前記レーザー光の照射面におけるエネルギー密度が10mJ/cm²以上100mJ/cm²以下である請求項1乃至5のいずれか1項に記載の多結晶半導体薄膜の製造方法。

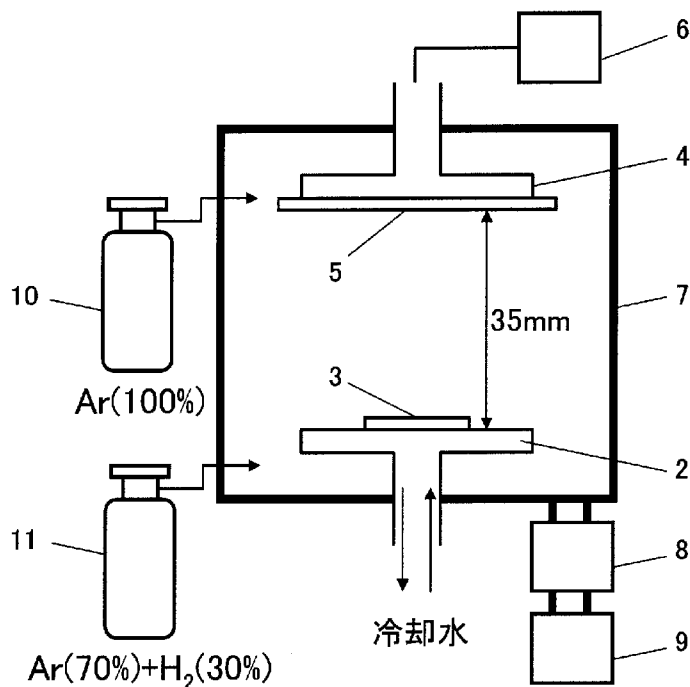
[図1]



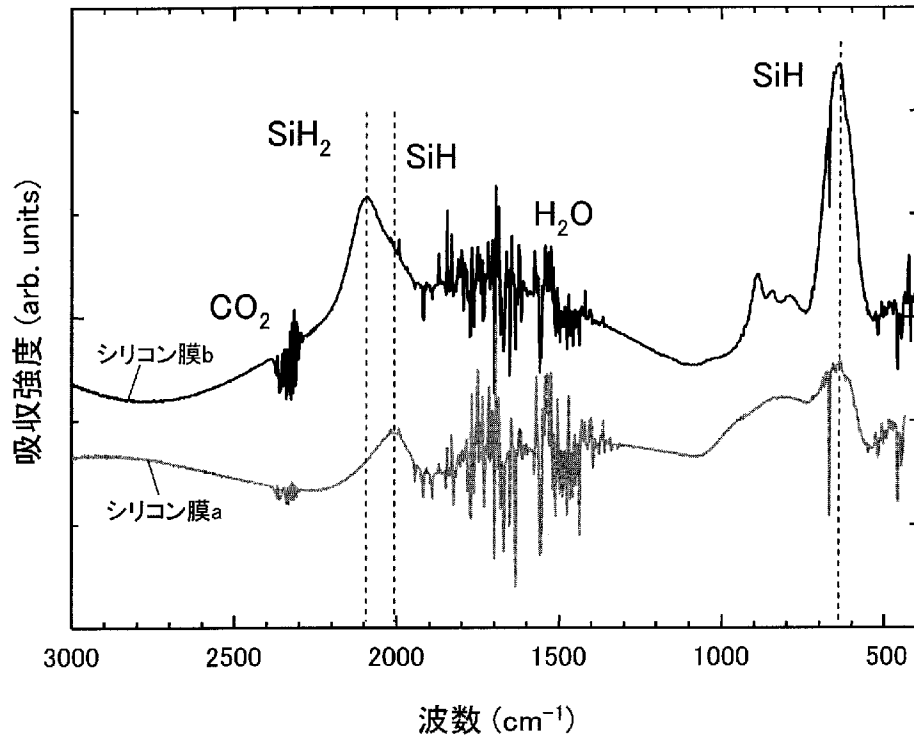
[図2]

高周波マグネトロンスパッタ装置

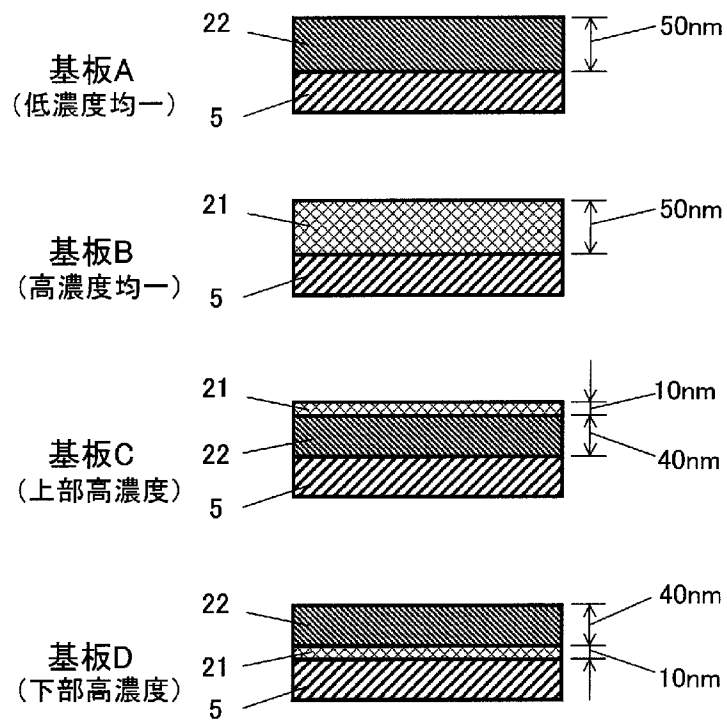
1



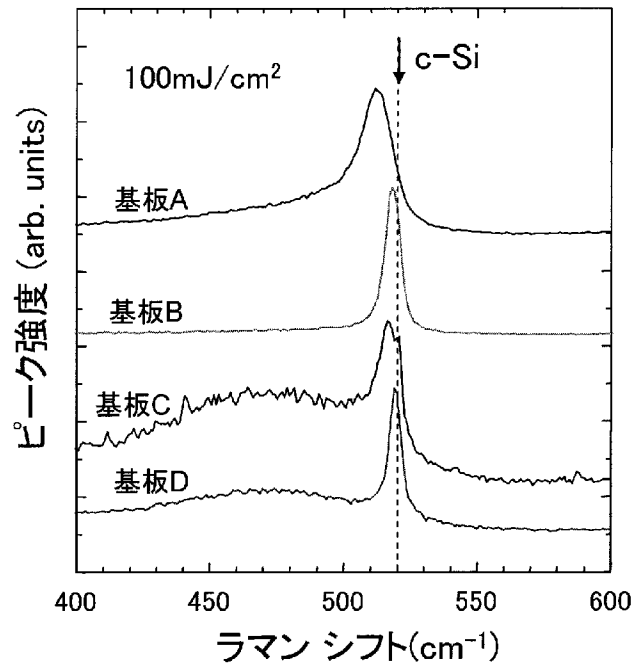
[図3]



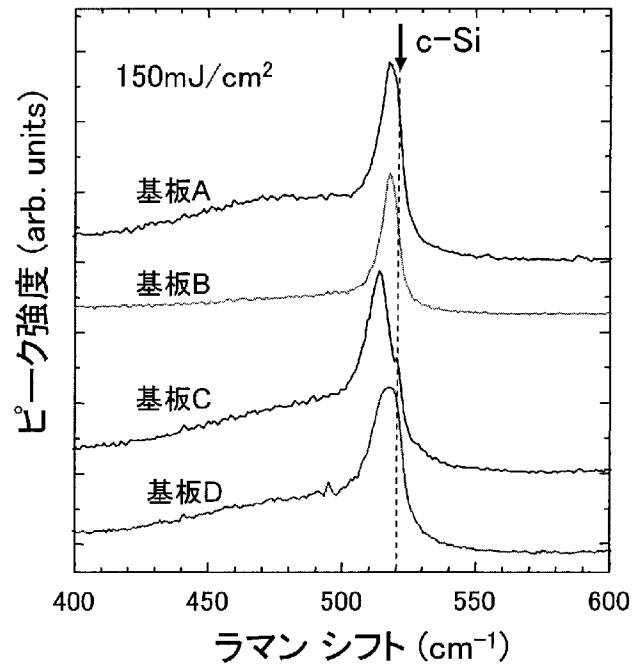
[図4]



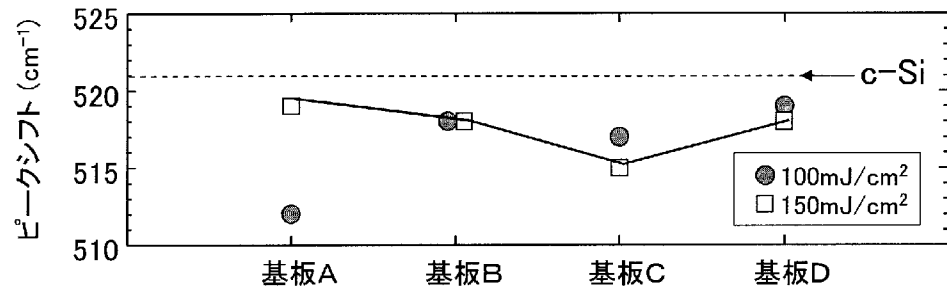
[図5]



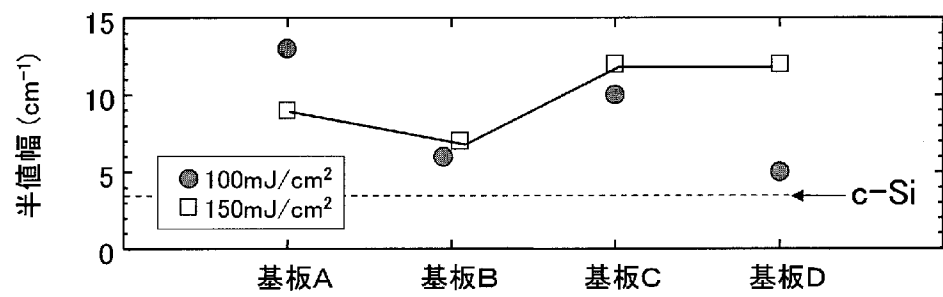
[図6]



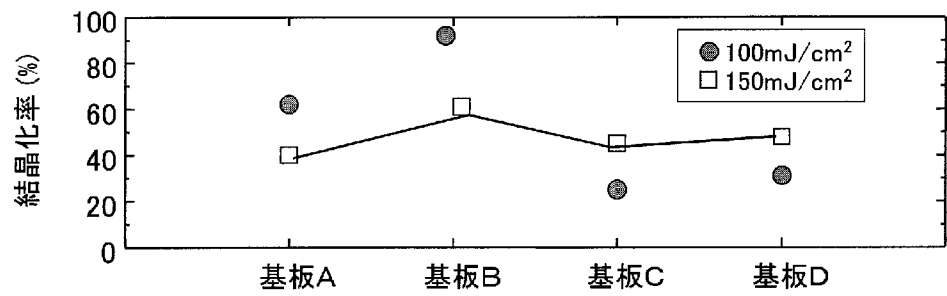
[図7]



(a)



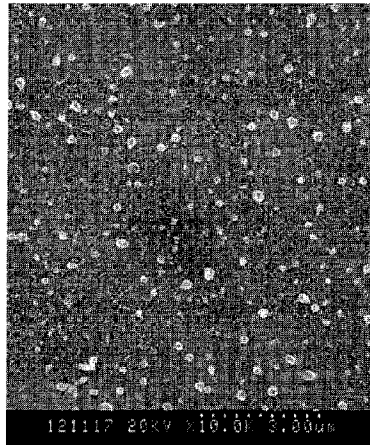
(b)



(c)

[図8]

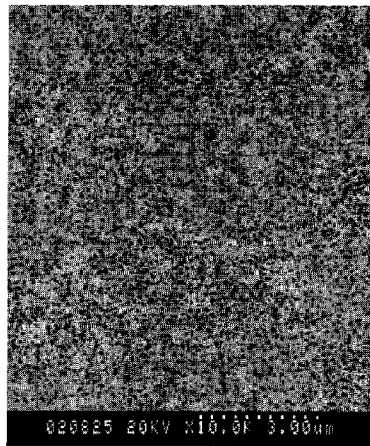
100mJ/cm²



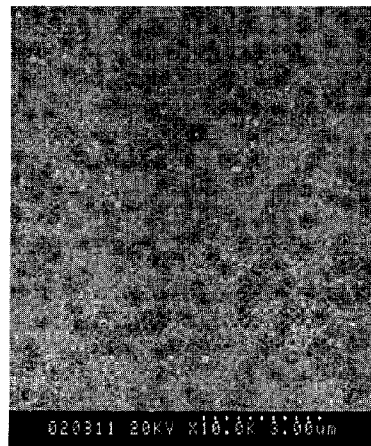
基板A



基板B



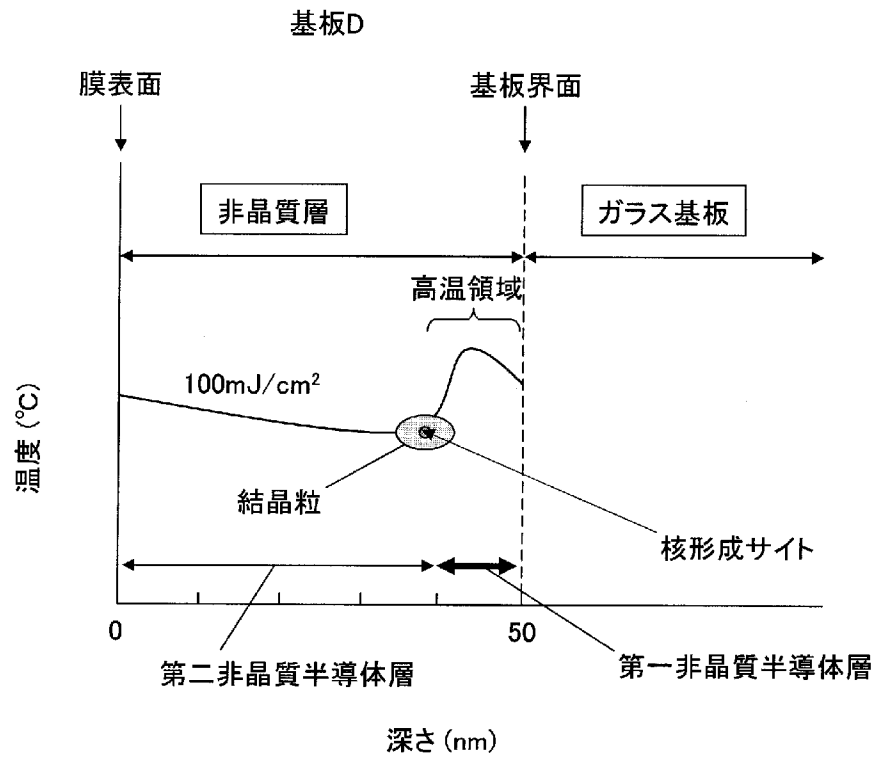
基板C



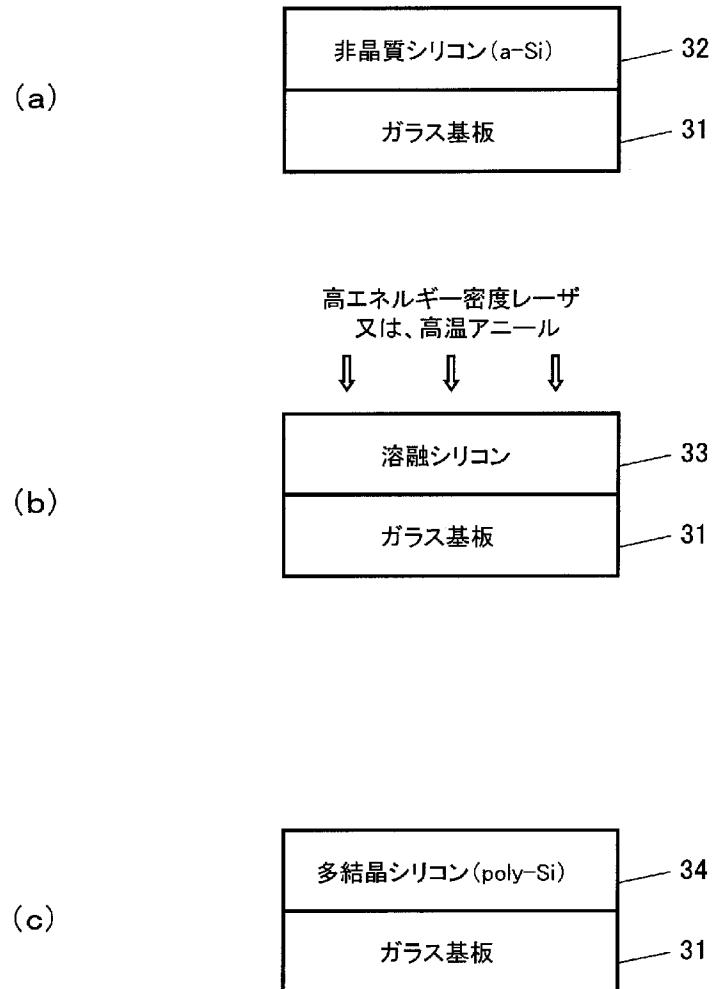
基板D

—
1μm

[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/315816

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/20(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDream2)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Akira BUKE, "Teion ELA Process ni oite a-Si Makuchu Suiso ga Kesshoka ni Ataeru Eikyo", IEICE Technical Report, 10 April, 2006 (10.04.06), Vol.106, No.6 (SDM2006 1-19), pages 23 to 26	1-6
X	Akira BUKE, "Teion Process no tameno Suiso Nodo Bunpu o Motsu a-Si Maku no Excimer Laser Anneal", Dai 53 Kai Oyo Butsurigaku Kankei Rengo Koenkai Koen Yokoshu, 22 March, 2006 (22.03.06), Vol.2, page 887	1-6
A	JP 4-192321 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 10 July, 1992 (10.07.92), Page 2, lower right column, line 4 to page 3, lower right column, line 15; Figs. 1 to 4 (Family: none)	1-6

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 November, 2006 (01.11.06)

Date of mailing of the international search report
14 November, 2006 (14.11.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L21/20(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L21/20			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) JSTPlus(JDream2)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X	部家彰, 低温 ELA プロセスにおいて a-Si 膜中水素が結晶化に与える影響, 電子情報通信学会技術研究報告, 2006.04.10, 第 106 巻, 第 6 号 (SDM2006 1-19), p. 23-26	1-6	
X	部家彰, 低温プロセスのための水素濃度分布を持つ a-Si 膜のエキシマレーザアニール, 第 53 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 2006.03.22, 第 2 巻, p. 887	1-6	
<input checked="" type="checkbox"/> C 欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。	
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 01.11.2006		国際調査報告の発送日 14.11.2006	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号		特許庁審査官 (権限のある職員) 和瀬田 芳正	4L 2929
		電話番号 03-3581-1101	内線 3498

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 4-192321 A (三洋電機株式会社) 1992.07.10, 2 頁右下欄 4 行-3 頁右下欄 15 行, 第 1-4 図 (ファミリーなし)	1-6