

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5574312号
(P5574312)

(45) 発行日 平成26年8月20日(2014.8.20)

(24) 登録日 平成26年7月11日(2014.7.11)

(51) Int.Cl. F I
H O 1 L 21/20 (2006.01) H O 1 L 21/20

請求項の数 5 (全 9 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2008-78304 (P2008-78304)</p> <p>(22) 出願日 平成20年3月25日 (2008.3.25)</p> <p>(65) 公開番号 特開2009-231746 (P2009-231746A)</p> <p>(43) 公開日 平成21年10月8日 (2009.10.8)</p> <p>審査請求日 平成23年2月9日 (2011.2.9)</p> <p>前置審査</p>	<p>(73) 特許権者 304020177 国立大学法人山口大学 山口県山口市吉田1677-1</p> <p>(74) 代理人 110001427 特許業務法人前田特許事務所</p> <p>(72) 発明者 河本 直哉 山口県宇部市常盤台2丁目16-1 国立 大学法人山口大学内</p> <p>(72) 発明者 三好 正毅 山口県宇部市常盤台2丁目16-1 国立 大学法人山口大学内</p> <p>審査官 豊田 直樹</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多結晶シリコン結晶粒界改質方法及び装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

多結晶シリコンにパルスレーザー光を照射して結晶粒界の改質を行う多結晶シリコン結晶粒界改質方法であって、

前記パルスレーザー光は波長400nm以上の可視光であり、

前記パルスレーザー光の照射は、初めに、前記結晶粒界が溶融しない程度の強度として結晶粒界における結晶欠陥を低減させ、その後、結晶粒界を部分溶融する強度のエネルギー密度とすることを特徴とする多結晶シリコン結晶粒界改質方法。

【請求項2】

パルスレーザー光の初めの照射強度は、 66 mJ/cm^2 以上乃至 533 mJ/cm^2 より小さい結晶粒界が溶融しない範囲のエネルギー密度であり、後の照射は、 533 mJ/cm^2 以上の結晶粒界を部分的に溶融するエネルギー密度であることを特徴とする請求項1記載の多結晶シリコン結晶粒界改質方法。

10

【請求項3】

前記多結晶シリコン結晶粒界改質方法は、レーザー光によるシリコン結晶成長方法の補助処理として行われ、前記シリコン結晶成長方法の、少なくとも、前処理、後処理、中間処理のいずれかとして行われることを特徴とする請求項1又は2記載の多結晶シリコン結晶粒界改質方法。

【請求項4】

前記パルスレーザー光の照射を複数回繰り返し行うことを特徴とする請求項1乃至3いず

20

れか記載の多結晶シリコン結晶粒界改質方法。

【請求項 5】

請求項 1 から 4 のいずれか一つに記載の多結晶シリコン結晶粒界改質方法を実施する多結晶シリコン結晶粒界改質用装置であって、

波長 400 nm 以上の可視光のパルスレーザー光を発生するパルスレーザー発生手段と、

前記パルスレーザー発生手段のパルスレーザー光の強度及び照射タイミングを制御する制御手段とを有し、

前記制御手段は、前記パルスレーザー光の照射強度を、前記多結晶シリコンの結晶粒界が溶融しないエネルギー密度にして前記パルスレーザー光を照射し、その後で該結晶粒界が部分的に溶融するエネルギー密度にして前記パルスレーザー光を照射する制御を行うことを特徴とする多結晶シリコン結晶粒界改質用装置。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多結晶シリコンにレーザー光を照射してシリコン結晶の結晶粒界を改質するシリコン結晶成長方法及び装置に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶ディスプレイにおける画素のスイッチング等に用いられる薄膜トランジスタには、非晶質シリコン（アモルファスシリコン）が用いられてきた。図 1 は、液晶ディスプレイにおける薄膜トランジスタを表す図である。近年、薄膜トランジスタの材料として、非晶質シリコンより電子移動度やスイッチング特性の高い、多結晶シリコン（ポリシリコン）を用いられるようになってきた。多結晶シリコンを用いることでトランジスタを小さくすることができ、液晶ディスプレイの小型化や低消費電力化を図ることができる。多結晶シリコンを採用することにより、従来は外付けであったディスプレイを駆動するための回路をディスプレイ中に作り込むことが可能になるなど、ディスプレイの小型軽量化、低価格化を図る事が可能となる。良質な多結晶シリコンを生成するには、非晶質シリコンまたは多結晶シリコンにレーザー光を照射してレーザーアニールを行い、結晶成長を促進させる必要がある。通常は紫外光レーザーにより結晶を成長させるのであるが、紫外光レーザーは結晶粒

20

30

【0003】

薄膜トランジスタの電気特性や信頼性は多結晶シリコンの結晶粒界の特性が大きな影響を与える。従来は、多結晶シリコンの大粒径化を行うこと、または、レーザー照射後、多結晶シリコンを水素雰囲気にて炉アニールを行い、粒界部分のダングリングボンドを水素終

40

端することにより、粒界部分の及ぼす悪影響を低減してきた。通常、多結晶シリコンの大粒径化は紫外レーザーを多結晶シリコンへ照射することにより行われるが、安価で軽量なことから実現が望まれるプラスチック基板上においては、十分な大粒径化を生じさせるのに必要なエネルギーをもつレーザー光を照射する、もしくは水素終端アニールを十分な温度で行うことは、プラスチックの軟化点が低いため、技術的な問題点となっていた。

【0004】

従来技術としては、特許文献 1 乃至 3 がある。

特許文献 1 には、可視光及び紫外光のレーザーを用いて、アモルファスシリコンの溶融多結晶化を行う技術が記載されている。しかしながら、特許文献 1 は可視光パルスレーザー及び紫外光パルスレーザーを同時に照射するものであり、低温で多結晶シリコンの結晶粒界を

50

改質する方法については記載されていない。

特許文献2には、異なる波長のレーザー光を異なるタイミングで照射するアニーリングが記載されている。しかしながら、特許文献2には可視光パルスレーザーにより、低温で多結晶シリコンの結晶粒界を改質する方法については記載されていない。

特許文献3には、非晶質シリコンにレーザー照射して多結晶シリコンを形成する方法が記載されている。また、レーザー光の波長として、可視光であるYAGレーザーの第2高調波を用いることも示唆されている(段落0016)。しかしながら、特許文献3は、多結晶シリコンの形成を主眼においているため、エネルギー密度の高いレーザー光を照射している。すでに結晶になった部分の熔融を抑え、少ないエネルギー密度で結晶粒界を改質することについては記載も示唆もされていない。

10

【特許文献1】特開2000-12484号公報

【特許文献2】特開昭56-29323号公報

【特許文献3】特開2007-158372号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

従来の多結晶シリコンの結晶成長方法は、多結晶シリコンの結晶部分の大粒径化を行うことに主眼がおかれていたが、既に結晶になった部分の結晶粒界の改質については特に考慮されていなかった。結晶粒界の改質には、レーザー照射後、多結晶シリコンを水素雰囲気にて炉アニールを行い、粒界部分のダングリングボンドを水素終端していたが、炉アニールは基板全体を熱してしまうため、プラスチック基板では行うことができない。

20

本発明は、レーザー光を用い、効率よく適度なエネルギーを結晶粒界に与えることにより、基板部分や既に結晶になった部分に影響を与えることなく、結晶粒界を改質する多結晶シリコン結晶粒界改質方法及び装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記目的を達成するため、本発明は以下の構成を有する。すなわち請求項1に係わる発明は、

多結晶シリコンにパルスレーザー光を照射して結晶粒界の改質を行う多結晶シリコン結晶粒界改質方法であって、

30

前記パルスレーザー光は波長400nm以上の可視光であり、

前記パルスレーザー光の照射は、初めに、前記結晶粒界が熔融しない程度の強度として結晶粒界における結晶欠陥を低減させ、その後、結晶粒界を部分熔融する強度のエネルギー密度とすることを特徴とする多結晶シリコン結晶粒界改質方法である。

更に、請求項2に係わる発明は、パルスレーザー光の初めの照射強度は、 66 mJ/cm^2 以上乃至 533 mJ/cm^2 より小さい結晶粒界が熔融しない範囲のエネルギー密度であり、後の照射は、 533 mJ/cm^2 以上の結晶粒界を部分的に熔融するエネルギー密度であることを特徴とする請求項1記載の多結晶シリコン結晶粒界改質方法である。

また、請求項3に係わる発明は、前記多結晶シリコン結晶粒界改質方法は、レーザー光によるシリコン結晶成長方法の補助処理として行われ、前記シリコン結晶成長方法の、少なくとも、前処理、後処理、中間処理のいずれかとして行われることを特徴とする請求項1又は2記載の多結晶シリコン結晶粒界改質方法である。

40

また、請求項4に係わる発明は、前記パルスレーザー光の照射を複数回繰り返し行うことを特徴とする請求項1乃至3いずれか記載の多結晶シリコン結晶粒界改質方法である。

これらの多結晶シリコン結晶粒界を改質するための装置として、請求項5に係わる発明は、請求項1から4のいずれか一つに記載の多結晶シリコン結晶粒界改質方法を実施する多結晶シリコン結晶粒界改質用装置であって、

波長400nm以上の可視光のパルスレーザー光を発生するパルスレーザー発生手段と、

前記パルスレーザー発生手段のパルスレーザー光の強度及び照射タイミングを制御する制御手段とを有し、

50

前記制御手段は、前記パルスレーザー光の照射強度を、前記多結晶シリコンの結晶粒中心が溶融しないエネルギー密度にして前記パルスレーザー光を照射し、その後で該結晶粒界が部分的に溶融するエネルギー密度にして前記パルスレーザー光を照射する制御を行うことを特徴とする多結晶シリコン結晶粒界改質用装置である。

【0007】

また、以下の好ましい実施態様がありうる。

前記多結晶シリコン結晶粒界改質方法は、レーザー光によるシリコン結晶成長方法の補助処理として行われ、前記シリコン結晶成長方法の、少なくとも、前処理、後処理、中間処理のいずれかとして行われる。

前記パルスレーザー光の照射強度は、前記多結晶シリコンの結晶粒界近傍が部分溶解するエネルギー密度である。

前記パルスレーザー光の照射を複数回繰り返し行う。

【発明の効果】

【0008】

本発明は上記構成を採用したことにより、少ないエネルギーを結晶粒界に効率よく与えることにより、基板部分や既に結晶になった部分に影響を与えることなく、結晶粒界を改質することができる。照射レーザー光のエネルギー密度を必要最小限にしているため、基板部分の発熱を最小限に抑えることができ、プラスチック基板などの熱に弱い基板上の多結晶シリコンに対しても効率よく結晶粒界を改質することができる。

図2に、非晶質シリコン(a-Si)、多結晶シリコン(poly-Si)、結晶シリコン(c-Si)における、各波長の照射レーザー光の吸収率を示す。このグラフからわかるように、波長が400nm以上のレーザー光では、非晶質シリコンの吸収率は高いが、結晶シリコンの吸収率は極端に低い。本発明はこの性質を利用して、波長400nm以上の比較的弱いレーザー光を多結晶シリコンに照射することにより、既に結晶になっている部分をほとんど溶融することなく、非晶質シリコンが多く占めている結晶粒界部分のみを効率よく加熱することができる。これにより、結晶粒界部分のみを選択的に加熱することができるので、基板全体を加熱することなく結晶粒界の改質を効率よく行うことができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下、図面を用いて本発明の実施形態について説明する。

図2は、多結晶シリコン、非晶質シリコン及び結晶シリコンの、レーザー光の吸収率の波長依存性を表すグラフである。図2からわかるように、非晶質シリコン(a-Si)は紫外光及び可視光で高い吸収特性を有するのに対し、結晶シリコン(c-Si)は紫外光では高い吸収特性を有するものの波長400nm以上の可視光はほとんど吸収しない。

図3は、多結晶シリコンに、可視光レーザー(波長532nm)を照射した場合の吸収状態を表す図である。可視光は、図2に示されるとおり、結晶シリコン(c-Si)部分ではほとんど吸収されないが、非晶質シリコン(a-Si)では多く吸収されるため、非晶質シリコン(a-Si)の特性を持つ結晶粒界部分のみに効率よくレーザーが吸収され、発熱量も小さい。全体的な加熱量は小さいため結晶成長には不十分であるが、結晶粒界の結晶欠陥を低減したり、結晶粒界の移動を促進して結晶粒を大きくすることができる。

【0010】

本発明の実施形態の1つとして、YAGレーザーの第2高調波(波長532nm)を用いて、多結晶シリコンの結晶粒界の改質を行った。図4及び図5に、本実施形態の方法により、多結晶シリコン基板の結晶粒界の改質を行った実験結果を示す。図4は、本実施形態の結晶粒界の改質方法により形成された基板を、電子スピン共鳴(ESR)により不対電子量(スピン密度)を測定した結果である。スピン密度が小さいほど、結晶欠陥が少ないことを意味している。このグラフからわかるように、400mJ/cm²程度のエネルギー密度のレーザー光でも結晶欠陥が低減しており、結晶粒の中心付近が溶融しないようなエネルギー密度の小さな可視光レーザーでも十分に結晶欠陥を低減できることがわかる。

また、図5は、この実験により形成した基板のSEM像である。この図からわかるよう

10

20

30

40

50

に、レーザ光のエネルギー密度が 400 mJ/cm^2 でショット数が 99 shot のときに最も結晶が成長している。これは、エネルギー密度の高さにより結晶粒界の改質効果が高かったことにもよるが、ショット数が多いほど結晶粒界の改質効果が高いことが本発明の特有の効果である。本発明の構成により少ないエネルギー密度で少しずつ結晶粒界の改質を行うことができるため、多結晶シリコン全体を加熱することなく低温で多結晶シリコンの結晶粒界の改質を行うことができる。

【0011】

上述の例では、結晶粒界における結晶欠陥の低減について説明したが、多結晶シリコンの結晶成長のステージによっては（例えば、結晶粒がまだ小さい段階）、本実施形態の結晶粒界改善方法により、多結晶シリコンの結晶粒の成長を促進させることができる。二次元結晶成長の駆動力 F は、以下の式により表される。

【数1】

$$\Delta F = \frac{2(\Delta\gamma)}{h} + \frac{1.15\gamma_{gb}}{r_n} - \frac{2\gamma_{gb}}{r_s}$$

（ $\Delta\gamma$: 表面エネルギー異方性、 h : 膜厚、 γ_{gb} : 粒界エネルギー、 r_s : 二次元結晶粒径、 r_n : 膜厚程度の結晶粒径）

多結晶シリコン薄膜における結晶欠陥の支配的な位置は結晶粒界、且つ多結晶シリコン薄膜における内部応力は結晶欠陥数に依存することから、ESRにより定量された不対電子数は、応力場をもつ転位に由来するものである。つまり、図4で示した結果は、結晶粒界を溶融しない程度に選択加熱することで歪エネルギーである粒界エネルギー γ_{gb} が減少することを示している。

$r_n = r_s$ の場合、つまり二次元結晶成長初期における結晶成長の駆動力は次式で表される。

【数2】

$$\Delta F = \frac{2(\Delta\gamma)}{h} - \frac{0.85\gamma_{gb}}{r_n}$$

式（数2）からわかるように、二次元結晶成長の初期の場合、粒界エネルギー γ_{gb} に関する第二項目は二次元結晶成長の駆動力 F に対しマイナス、つまり抑止力として働く。このため、二次元結晶成長の初期においては、結晶粒界を溶融しない程度に選択加熱することで結晶粒界における結晶欠陥を低減し、その駆動力向上（抑止力低下）による結晶成長の促進を図ることが可能となる。図5に示す多結晶シリコン粒の大粒径化は、以上により生じたものであると考えられる。

しかし、結晶成長が進むことで、 r_s が大きくなり式（数1）における第三項目が第二項目より小さくなることで、粒界エネルギー γ_{gb} は二次元結晶成長の駆動力 F に対しプラスに、つまり駆動力として働く。このため、二次元結晶成長の初期以降においては、結晶粒界を部分溶融により選択加熱することで、結晶粒界における結晶欠陥を増加させ、その駆動力向上による結晶成長の促進を図ることが可能となる。図4に示すように 533 mJ/cm^2 程度のエネルギー密度のレーザ光を照射し、多結晶シリコン薄膜の一部を溶融させることで結晶欠陥数を増加させることにより、多結晶シリコン粒の大粒径化が可能となる。

二次元結晶成長の駆動力 F は、図6に示すように結晶粒界の移動を促進するので、結

10

20

30

40

50

果的に結晶成長が促進される。粒界の移動度 は、以下の式により表せる。

【数 3】

$$v \propto \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right)$$

(Q : 活性化エネルギー、 k : ボルツマン定数、 T : 粒界温度)

ちなみに、式 (数 1) からわかるように、二次元結晶粒径 r_g が大きいときは、粒界エネルギー γ_{gb} の減少しても二次元結晶成長の駆動力 F が大きくなる。したがって、結晶粒径が大きいときは、可視光レーザー照射エネルギーは主に結晶欠陥の低減に用いられる。

10

【 0 0 1 2 】

具体的には、図 4 からわかるように、レーザー光のエネルギー密度が $400 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 程度のとき、最も結晶欠陥数の減少が見られる。また、さらにエネルギー密度が $533 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 程度になると、結晶粒界の一部が溶解してむしろ結晶欠陥数が増加し、結晶粒界の移動が促進されるので、結果的に結晶成長が促進される。なお、結晶粒界の改質は小さなエネルギー密度でも起き、実験により少なくとも $66 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 程度のエネルギー密度でも結晶粒界の改質が起きることを確認している。

20

【 0 0 1 3 】

図 7 は、本実施形態の多結晶シリコン結晶粒界改質方法の照射タイミングを説明する図である。本実施形態の多結晶シリコン結晶粒界改質方法は単独で用いても良いが、従来の多結晶シリコンの結晶成長方法と組み合わせることでより高い効果が得られる。図 7 (A) は、本発明者による紫外光レーザーと可視光レーザーとを組み合わせた従来の結晶成長方法 (特願 2007 - 111227 号) である。本実施形態の多結晶シリコン結晶粒界改質方法の適用方法としては、図 7 (B) のように、従来の結晶成長方法の前処理 (最初のパルスレーザー印加前)、中間処理 (パルスレーザーとパルスレーザーの間)、後処理 (全てのパルスレーザー印加後) などが考えられる。

【 0 0 1 4 】

30

以上、本発明の実施形態の一例を説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載された技術的思想の範疇において各種の変更が可能であることは言うまでもない。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 5 】

【図 1】液晶ディスプレイの薄膜トランジスタを表す図。

【図 2】非晶質シリコン、多結晶シリコン、結晶シリコンの吸収特性を表すグラフ。

【図 3】多結晶シリコンへの可視光の吸収を表す図。

【図 4】本実施形態における実験結果 (スピン密度) を表す図。

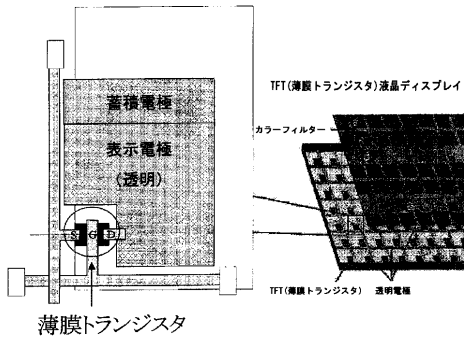
【図 5】本実施形態における実験結果 (S E M 像) を表す図。

40

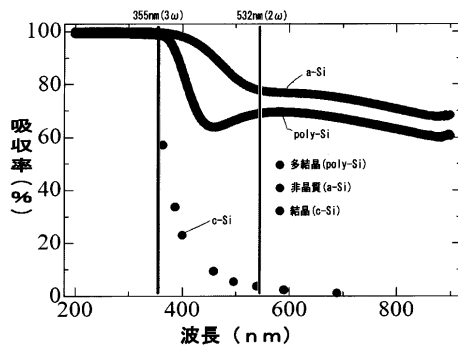
【図 6】本実施形態における結晶成長を説明する図。

【図 7】本実施形態におけるパルスレーザー光の照射タイミングを説明する図。

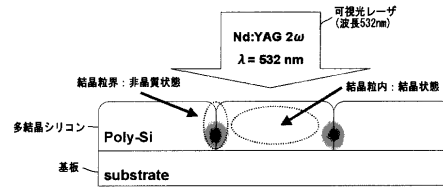
【図1】



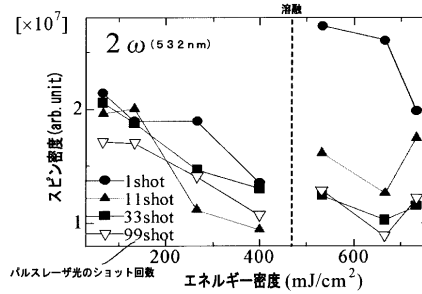
【図2】



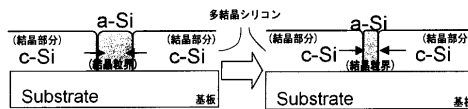
【図3】



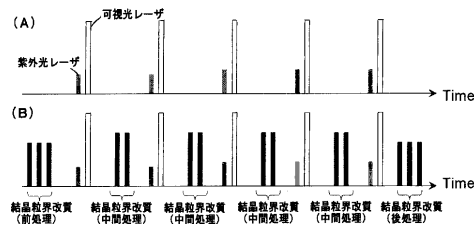
【図4】



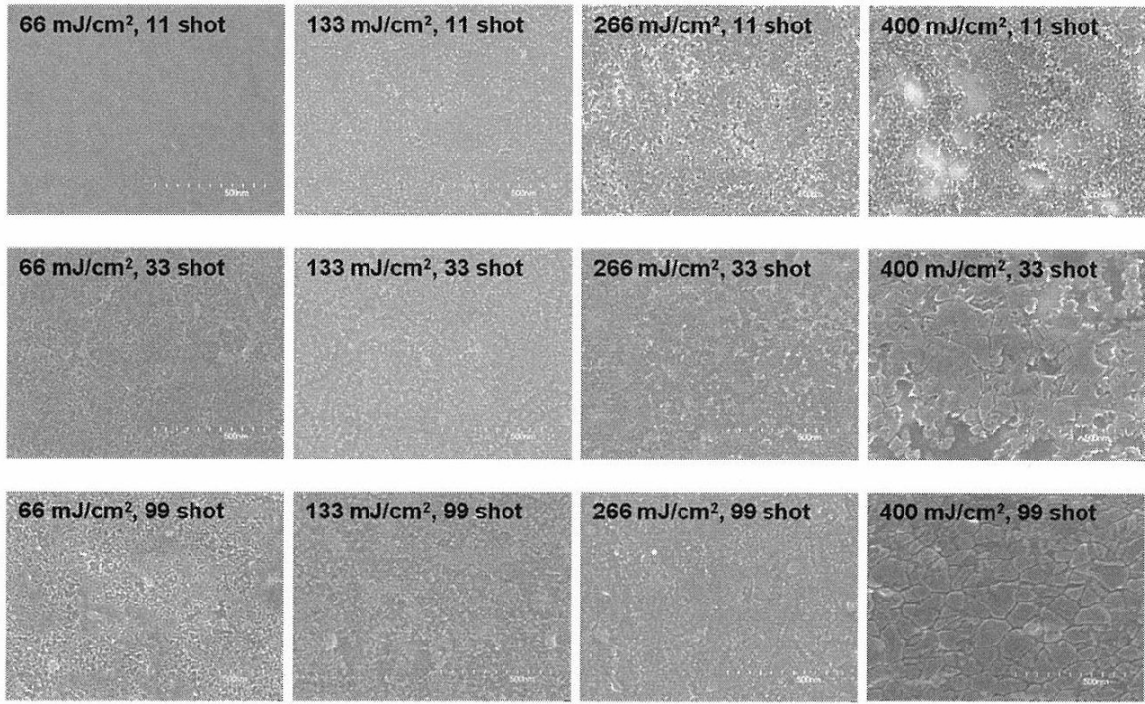
【図6】



【図7】



【 図 5 】



500 nm

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2002-367904(JP,A)
特開2002-367905(JP,A)
特開2000-260731(JP,A)
特開平08-064526(JP,A)
特開2005-347694(JP,A)
韓国登録特許第10-0740124(KR,B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/18 - 21/20
H01L 21/34 - 21/36
H01L 21/84