

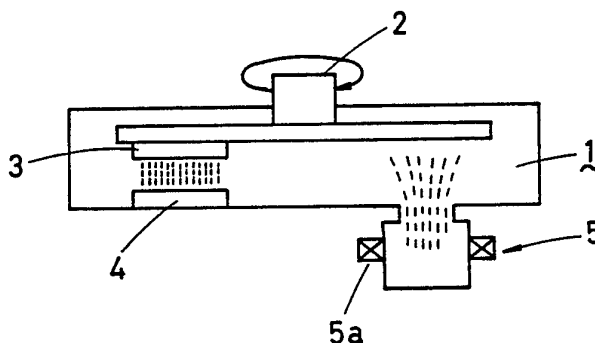


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 H01L 21/205	A1	(11) 国際公開番号 WO 93/10555 (43) 国際公開日 1993年5月27日 (27.05.1993)
(21) 国際出願番号 PCT/JP92/01491 (22) 国際出願日 1992年11月16日(16. 11. 92) (30) 優先権データ 特願平3/326887 1991年11月14日(14. 11. 91) JP (71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 鐘淵化学工業株式会社 (KANEGAFUCHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号 Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 山本憲治(YAMAMOTO, Kenji)[JP/JP] 〒652 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1丁目1-3-504 Hyogo, (JP) 岡本圭史(OKAMOTO, Keishi)[JP/JP] 〒655 兵庫県神戸市垂水区塩屋6-31-17 Hyogo, (JP) (74) 代理人 弁理士 曾々木太郎(SOSOGI, Taro) 〒540 大阪府大阪市中央区石町1丁目2番1号 天満橋スカイハイッ802号 Osaka, (JP) (81) 指定国 DE(欧州特許), FR(欧州特許), GB(欧州特許), IT(欧州特許), NL(欧州特許), US.		添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title : POLYCRISTALLINE SILICON THIN FILM AND PROCESS FOR FORMING IT AT LOW TEMPERATURE

(54) 発明の名称 多結晶シリコン薄膜およびその低温形成法



(57) Abstract

A polycrystalline silicon thin film, which can be formed at a temperature below 400 °C on a cheap glass base plate (3) such as a blue plate glass, or on a glass base plate (3) provided with metallic electrodes or transparent electrodes, and whose hydrogen content is less than 5 atom %. The polycrystalline silicon thin film can be formed at such a temperature by repeating several times the steps of forming an amorphous silicon film on the glass plate by, e.g., a CVD technique and then exposing the film to a hydrogen plasma for a predetermined time.

(57) 要約

本発明の多結晶シリコン薄膜は、例えば青板ガラスのような安価なガラス基板(3)または金属電極若しくは透明電極が形成されたガラス基板(3)上に成膜できるものであって、水素量が5 a t o m %以下のものである。また、本発明の多結晶シリコン薄膜の形成法は、安価なガラス基板(3)または金属電極若しくは透明電極が形成されたガラス基板(3)上に、多結晶シリコン薄膜を400℃以下の温度で形成するものである。この温度での形成は、例えばCVD法によりアモルファスシリコン膜を形成し、しかる後、該アモルファスシリコン膜を水素プラズマにて、一定時間暴露するという工程を複数回繰り返すことにより達成できる。

情報としての用途のみ

PCTIに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT オーストリア
AU オーストラリア
BB バルバドス
BE ベルギー
BF ブルキナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
CA カナダ
CF 中央アフリカ共和国
CG コンゴ
CH スイス
CI コート・ジボアール
CM カメルーン
CS チェッコスロヴァキア
CZ チェッコ共和国
DE ドイツ
DK デンマーク
FI フィンランド
ES スペイン

FR フランス
GA ガボン
GB イギリス
GN ギニア
GR ギリシャ
HU ハンガリー
IE アイルランド
IT イタリア
JP 日本
KP 朝鮮民主主義人民共和国
KR 大韓民国
KZ カザフスタン
LI リヒテンシュタイン
LK スリランカ
LU ルクセンブルグ
MC モナコ
MG マダガスカル
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア

MW マラウイ
NL オランダ
NO ノルウェー
NZ ニュージーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア
RU ロシア連邦
SD スーダン
SE スウェーデン
SK スロヴァキア共和国
SN セネガル
SU ソヴィエト連邦
TD チャード
TG トーゴ
UA ウクライナ
US 米国
VN ヴェトナム

明 細 書

多結晶シリコン薄膜およびその低温形成法

技術分野

本発明は、安価なガラス基板上に形成された多結晶シリコン薄膜
5 （ポリシリコン薄膜）およびその薄膜を大面積に形成する方法に関し、
薄膜トランジスター、薄膜太陽電池に利用可能なものである。

背景技術

従来の方法では、ポリシリコン薄膜を形成するには、650℃以上
10 の高温を必要とし、軟化点が650℃以下のガラス基板を用いるこ
とが出来ない。また軟化点が650℃以上のものであっても、不純
物の拡散等から高純度の石英ガラス基板を用いる必要があった。

また最近になりエキシマレーザーを用いた低温形成技術の研究が
盛んになっているが、この方法では5mm角程度の小さな領域しか
15 結晶化がおこらず、大面積に結晶化するには基板を動かし全体を結
晶化させる必要がある。また基板を動かした場合には、基板を動か
すスピードにより境界領域に結晶の不均一が生じ、大面積に均一に
多結晶シリコン膜を形成することが困難であるという欠点がある。

本発明はかかる従来技術の欠点を解消するためになされたもので
20 あって、基板として安価なガラス基板、例えば青板ガラスを用いる
ことができる多結晶シリコン薄膜およびその低温形成法を提供する
ことを目的とする。

発明の開示

25 本発明の多結晶シリコン薄膜は、ガラス基板上に形成された多結
晶シリコン薄膜であって、該薄膜中の水素量が、5 atom%以下
であることを特徴としている。

本発明の多結晶シリコン薄膜は、ガラス基板の表面上に金属電極

または透明電極が形成され、かつ該金属電極または透明電極が形成された面に多結晶シリコン薄膜が形成されているのが好ましく、またCVD法またはPVD法によりアモルファスシリコン膜が形成された後、水素プラズマにて一定時間暴露され、さらにアモルファスシリコン膜が形成されるという繰り返しにより形成されたポリシリコン薄膜であるのが好ましい。

さらに、本発明においては、水素プラズマが永久磁石を用いたECR放電により形成され、かつ該圧力が100mTorr以下であるのが好ましい。

10 本発明の形成法は、ガラス基板上への多結晶シリコン薄膜の形成法であって、前記シリコン薄膜が400℃以下の温度にて形成されることを特徴としている。

また、本発明の形成法においては、CVD法またはPVD法によりアモルファスシリコン膜を形成し、しかるのち該アモルファスシリコン膜を水素プラズマにて一定時間暴露するという工程が複数回繰り返されるのが好ましい。

さらに、本発明の形成法においては、前記CVD法またはPVD法と前記水素プラズマによる暴露とが同一チャンバーにてなされるのが好ましい。

20

図面の簡単な説明

図1は本発明の形成法に用いる成膜装置の概略図であり、図2は本発明の一実施例のラマンスペクトルのグラフであり、図3は本発明の一実施例のX線回折のグラフである。

25

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

多結晶シリコン薄膜を形成する基板としては、ガラス基板、石英

基板、サファイア基板等の絶縁性基板、またはその上にITO、 SnO_2 等の透明導電膜を形成した基板を用いることができる。

この中でもガラス基板、特に安価な青板ガラス基板、またはその上に透明電膜若しくは金属を蒸着した基板が製品コストを低減する点から好ましい。

この際最も重要なことは、多結晶シリコン薄膜の形成温度を 400°C 以下とし、ガラス基板内に存在するNa等のアルカリ金属、Mg等のアルカリ土類金属の拡散を防止することである。

実施例1～2および比較例

図1に示すCVD装置を用いてポリシリコン薄膜をガラス基板3上に堆積させた。作製手順は、ガラス基板3上にまずRF放電にて a-Si:H を 20Å 堆積させ、引き続いて永久磁石5aより構成されたECRプラズマ装置5から生成されたECRプラズマに約 $20\sim 30$ 秒間暴露させる。このプロセスを約300回繰返して約 6000Å のポリシリコン薄膜を得た（実施例1）。図において、1はチャンバー、2は基板回転装置、4はRF電極を示す。

a-Si:H 成膜時の条件は、基板温度 350°C 、圧力 0.5Torr 、RFパワー密度 $0.4\text{W}/\text{cm}^2$ 、 SiH_4 ガス 40SCCM 、 H_2 ガス 200SCCM であった。またECR条件としては、圧力 0.02Torr 、マイクロ波電力 400W 、 H_2 ガス 200SCCM にて行った。作製した膜のラマンスペクトルを図2に、X線回折の結果を図3に示した。図3のX線回折より、 (110) に強く配向したポリシリコン膜であることがわかった。またこの膜をファンデルパウ法（Van der Pauw法）により移動度を測定したところ、移動度として $20\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{S}$ なる値を得た。基板温度を 250°C とした場合も同様に、前記方法によりポリシリコン膜が得られた（実施例2）。

永久磁石5aを用いたことの特徴は、その磁界の方向でイオンが通常のECR装置のように基板3に向かって加速されるのではなく、

径の中心方向に向かって加速されるため、基板 3 に流入するイオンのエネルギーも少なく、その数も一般の電磁石を用いた ECR ソースに比べて少ない。一方ラジカルは等方的に拡散するため、一般の ECR ソースと同量生成されている。

- 5 H_2 のプラズマのパワーの変化、つまり水素ラジカル濃度の変化に対する影響を観察するため、マイクロ波電力を 100 W として成膜を行った（比較例）。しかしながら、比較例においては結晶化が認められなかった。

10 産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明の多結晶シリコン薄膜は安価なガラス基板上に成膜できるので、安価に製造することができる。

- 15 また、本発明の形成法によれば、低温で多結晶シリコン薄膜を形成することができる。したがって、安価なガラス基板を基板として用いることができる。

請求の範囲

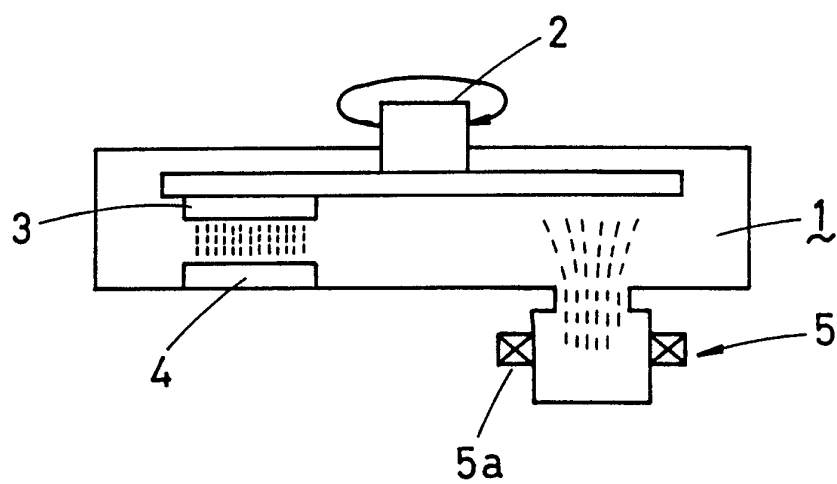
1. ガラス基板上に形成された多結晶シリコン薄膜であって、該薄膜中の水素量が、5 a t o m % 以下であることを特徴とする多結晶シリコン薄膜。
2. 前記ガラス基板の表面上に金属電極または透明電極が形成され、
5 かつ該金属電極または透明電極が形成された面に多結晶シリコン薄膜が形成されていることを特徴とする請求の範囲第1項記載の多結晶シリコン薄膜。
3. 前記多結晶シリコン薄膜が、C V D 法またはP V D 法によりアモルファスシリコン膜が形成された後、水素プラズマにて一定時間暴露され、さらにアモルファスシリコン膜が形成されるという
10 繰り返しにより形成されたポリシリコン薄膜であることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項記載の多結晶シリコン薄膜。
4. 前記水素プラズマが永久磁石を用いたE C R 放電により形成され、かつ該圧力が1 0 0 m T o r r 以下であることを特徴とする
15 請求の範囲第3項記載の多結晶シリコン薄膜。
5. 前記多結晶シリコン薄膜が、(1 1 0) に配向した薄膜であって、X線回折にて測定した(1 1 1) と(2 2 0) の強度比(2 2 0) / (1 1 1) が1 0 以上であることを特徴とする多結晶シリコン薄膜。
- 20 6. 前記多結晶シリコン薄膜が4 0 0 ° C 以下の温度にて形成されたことを特徴とする請求の範囲第1項記載の多結晶シリコン薄膜。
7. ガラス基板上への多結晶シリコン薄膜の形成法であって、前記シリコン薄膜が4 0 0 ° C 以下の温度にて形成されることを特徴とする多結晶シリコン薄膜の形成法。
- 25 8. C V D 法またはP V D 法によりアモルファスシリコン膜を形成し、しかるのち該アモルファスシリコン膜を水素プラズマにて一定時間暴露するという工程が複数回繰り返されてなることを特徴

とする請求の範囲第7項記載の多結晶シリコン薄膜の形成法。

9. 前記CVD法またはPVD法と前記水素プラズマによる暴露とが同一チャンバーにてなされることを特徴とする請求の範囲第8項記載の多結晶シリコン薄膜の形成法。

1 / 3

FIG. 1



2 / 3

FIG. 2

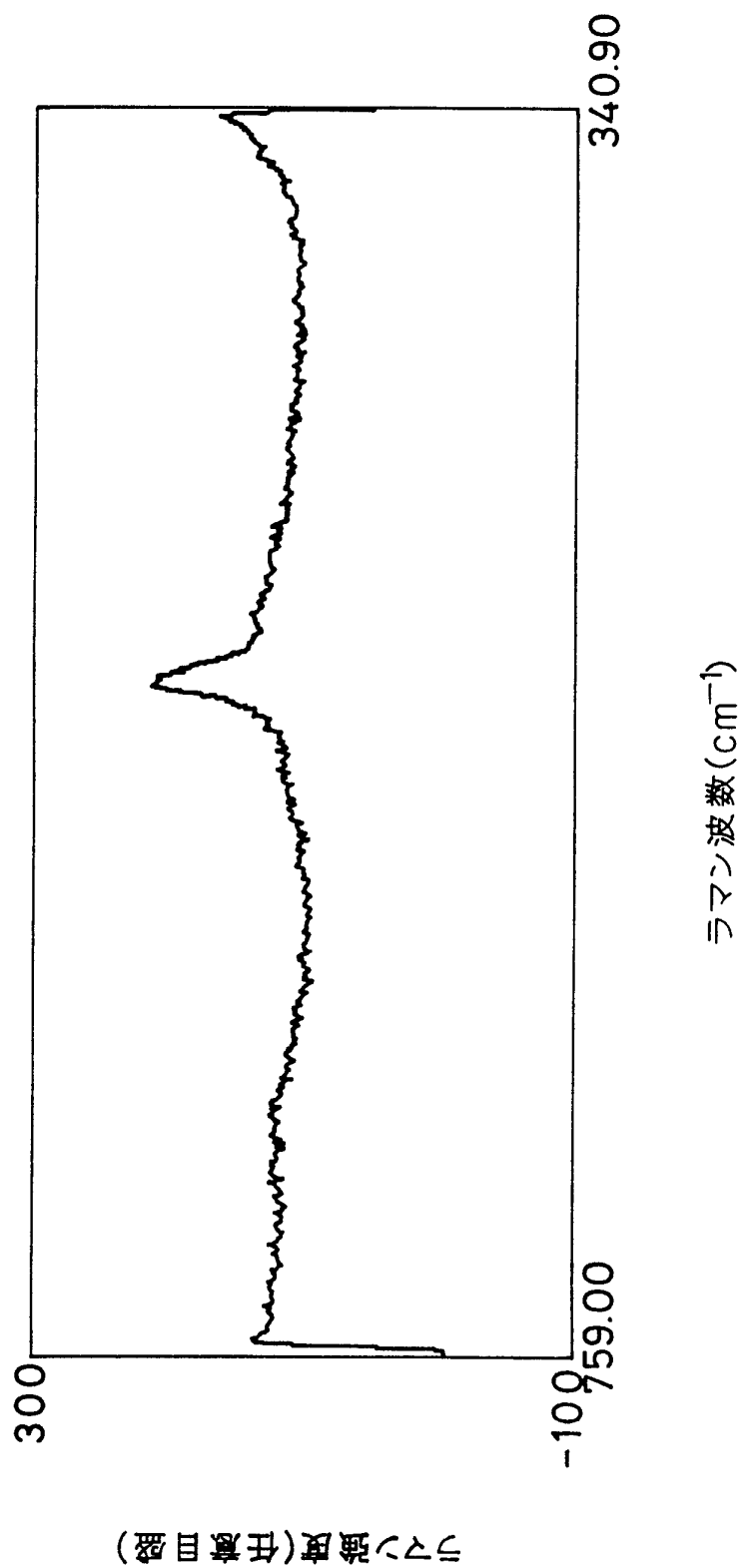
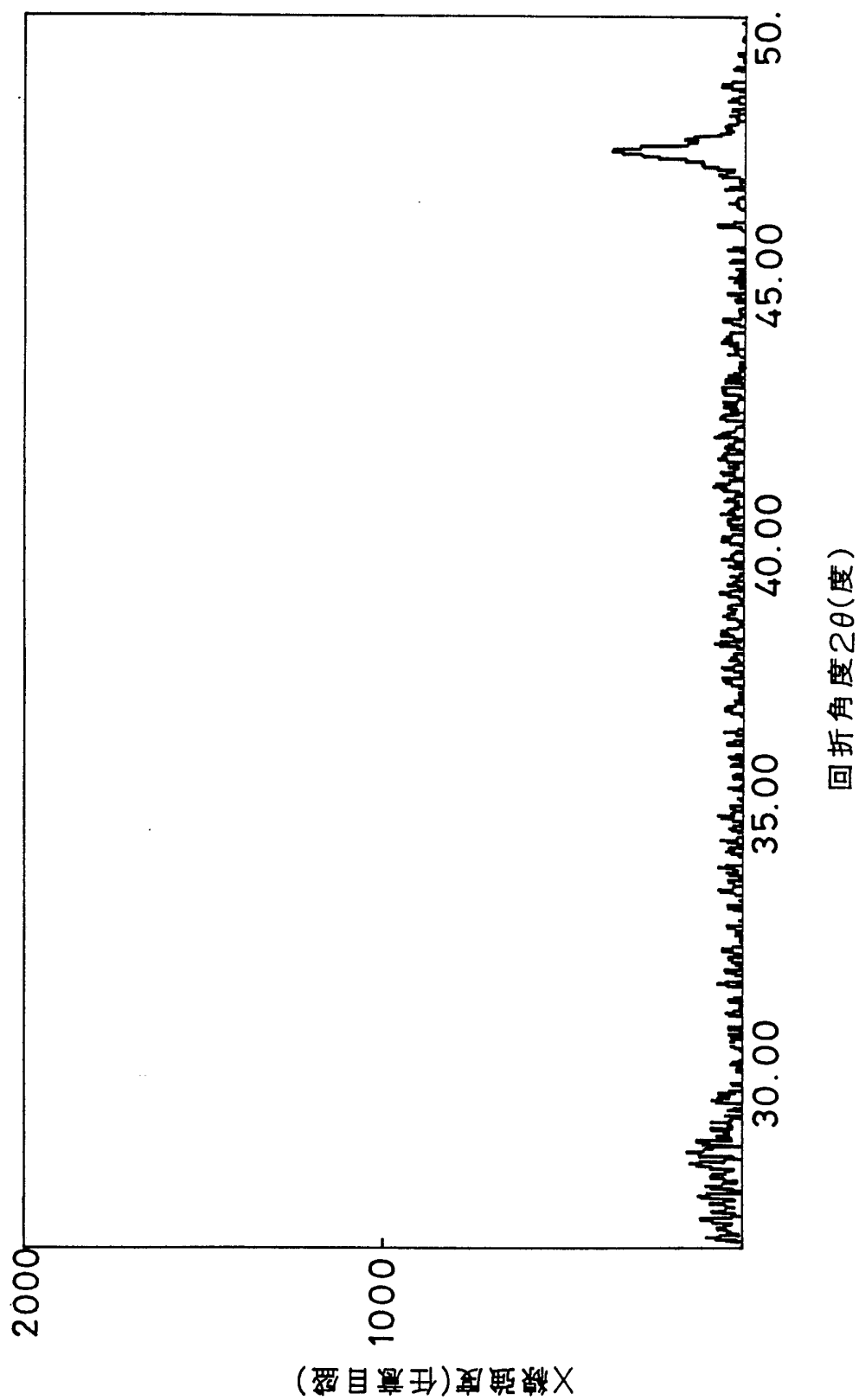


FIG. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP92/01491

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁵ H01L21/205

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)

Int. Cl⁵ H01L21/205

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

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1992

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1992

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, A, 63-31169 (International Business Machines Corp.), February 9, 1988 (09. 02. 88), & EP, A2, 253201 & US, A, 4741964 & EP, A3, 253201	1, 2
A	JP, A, 58-21324 (Kogyo Gijutsuin-cho), February 8, 1983 (08. 02. 83), (Family: none)	1, 2
X	JP, A, 3-139824 (Kogyo Gijutsuin-cho), June 14, 1991 (14. 06. 91), (Family: none)	1, 2, 3

☒ 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 document 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

February 2, 1993 (02. 02. 93)

Date of mailing of the international search report

February 23, 1993 (23. 02. 93)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl. ⁸ H01L21/205			
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. ⁸ H01L21/205			
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 1926-1992年			
日本国公開実用新案公報 1971-1992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)			
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	
A	JP, A, 63-31169 (インターナショナル ビジネス マシーンズ CORP) 9. 2月. 1988 (09. 02. 88) &EP, A2, 253201&US, A, 4741964 &EP, A3, 253201	1, 2	
A	JP, A, 58-21324 (工業技術院長) 8. 2月. 1983 (08. 02. 83) (ファミリーなし)	1, 2	
X	JP, A, 3-139824 (工業技術院長)	1, 2, 3	
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ 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」 先行文献ではあるが、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 02. 02. 93		国際調査報告の発送日 23.02.93	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 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) 山 本 一 正 ㊟ 電話番号 03-3581-1101 内線	

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
	14. 6月. 1991 (14. 06. 91) (ファミリーなし)	