

平成 21 年 5 月 11 日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19560667
 研究課題名（和文） 軟X線によるナノSi核形成と連続したレーザ照射による低温結晶化のダイナミクス
 研究課題名（英文） Si quasi-nucleation with a nanometer dimension by soft X-ray irradiation onto amorphous Si and dynamics of low-temperature crystallization by excimer laser irradiation following the soft X-ray irradiation
 研究代表者
 松尾 直人（MATSUO NAOTO）
 兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号：10263790

研究成果の概要：レーザ・プラズマ軟X線（LPX）照射+エキシマ・レーザ（ELA）照射による二段階結晶化プロセスを検討し、LPX照射がELAの結晶化臨界エネルギー密度を小さくするという結果を得た。これは、LPX照射による擬似結晶核の形成を強く示唆するものであり、LPX照射により作製したSi薄膜を分光光度計、電子スピン共鳴（ESR）、及び、エリプソメトリーによる測定を行い、透過率変化、スピン密度、及び、a-Si膜の相変化を明らかにした。その結果、a-Si薄膜表面層に低密度領域の微量結晶化膜が形成されており、且つ、不對結合電子対の密度が約1/2になる事が判明した。LPX照射により擬似結晶核が形成されている。LPX照射単独による低温結晶化技術の開発に向け大きく前進した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	3,200,000	960,000	4,160,000
2008年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：半導体物性 エキシマ・レーザ

1. 研究開始当初の背景

将来のコピキタス・ネットワーク社会の到来に備え、モバイル応用を目的として有機半導体を応用したフレキシブル型ディスプレイ（柔軟型表示装置）の研究・開発が世界各地の研究機関で行われている。輝度を大きくするために画素毎にスイッチング用の薄膜トランジスタ（TFT）を配置する方式が採用されている。TFTの基板材料として非晶質シリコン（a-Si）薄膜が使用されている。他方、

液晶ディスプレイでは a-Si 薄膜に替わり、多結晶シリコン（poly-Si）薄膜が検討されている。poly-Si 薄膜に TFT を作製することにより TFT の電界効果移動度が a-Si 薄膜に形成された TFT よりも大きくなる。それにより、これまで表示装置画面（ガラス上）外部の外付け LSI に作製していた駆動回路を、画素周辺領域のガラス上に作製でき、全体として軽量、且つ、表示装置画面上で様々なシステムを実現可能という利点を生じるからである。

この効果はフレキシブル型ディスプレイに対しても同様である。poly-Si 薄膜を作製する結晶化法として、エキシマ・レーザ・アニーリング (ELA) グリーン・レーザ、熱プラズマジェットにより a-Si 薄膜を溶融・結晶化する技術や、電気炉を使用した 500~600 の固相結晶化が研究されている。しかし、ガラスに替わりプラスチック、又は、紙、繊維等の将来の柔軟型表示装置を支えるこれら基板上においては、従来のレーザ結晶化等による poly-Si 薄膜の作製法では、基板に過剰熱量が伝導し劣化する問題を生じる。柔軟型表示装置の場合、a-Si/基板界面近傍の許容温度はガラス転移温度を考慮して、高々 100-200 程度である。結晶化過程の温度をこの温度範囲に設定する事は前述の従来結晶化技術では不可能である。しかし、フレキシブル型ディスプレイにおいても a-Si TFT では低移動度の理由でモバイル応用は不可能であり、柔軟基板上における a-Si 薄膜の低温結晶化技術を開発する事が必要不可欠である。

2. 研究の目的

本研究は低温結晶化を実現する為に、核形成・成長過程で大きなエネルギーを消費する核形成を溶融を伴わない準熱的プロセスで行い、成長を従来の熱的プロセスで可能な限り低温で行うと同時にその結晶化ダイナミクスを明らかにする事を目的とする。具体的には図 1 に示す様に、軟 X 線を a-Si 薄膜に照射する事によりナノメートル寸法の微結晶粒 (次段の粒成長における擬似結晶核となる) を a-Si 薄膜中に形成し、連続して波長 248nm のフッ化クリプトン (KrF)・エキシマ・レーザ光を数 10mJ/cm² 以下の低エネルギー密度で照射し既に形成されている微結晶粒を成長させるといふ、核形成/粒成長の連続二段階処理により低温結晶成長法を検討する事である。使用する軟 X 線はレーザ・プラズマ X 線 (Laser Plasma X-ray: LPX) である。

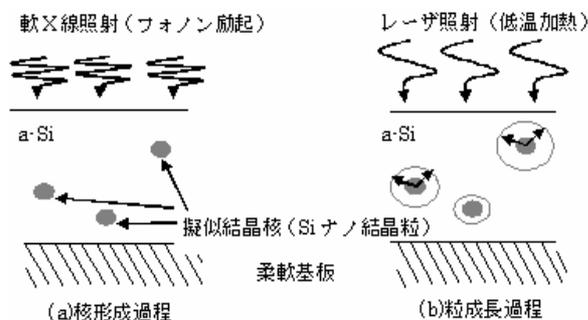


図 1 連続二段階処理による低温結晶成長法

核形成に軟 X 線を使用する理由は 1 光子吸収過程により、a-Si 内で L 殻、又は、価電子帯からの電子励起のみが起こり、他の不必要な準位からの電子励起を生じず、低温プロセスでのフォノン発生、原子移動による結晶核形成を生じさせるためである。

3. 研究の方法

(1)エキシマ・レーザ照射中にレーザ光エネルギー密度の面内バラツキがあると、局所的な膜厚方向の温度面内バラツキを生じ結晶性に不均一を生じ、大粒径化が困難である。その影響を除去し、大粒径化を実現する為にレーザ光のビーム面内均一性を改善するホモジナイザーを設置した。図 2 はホモジナイザーの構造を示す。ホモジナイザーを通過するビームは、まず Manual にて端をカットされ、四角形に整形される。次に短軸方向バイプリズム (SBP: Shorter axis Single Biprism) にて均一化される。そして長軸方向フォーカスレンズ (LCFL: Longer axis Cylinder Focusing Lens), 短軸コンデンサレンズ (SCCL: Shorter axis Cylinder Condensor Lens) にて長軸方向と短軸方向を集光され、試料に到達する。尚、ホモジナイザーは初年度の設備費用から充当した。

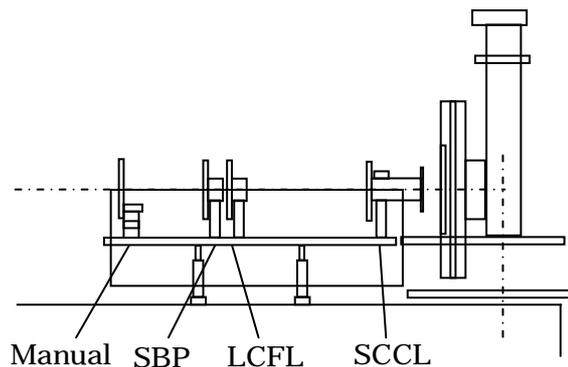


図 2 ホモジナイザーの構造

(2) 試料は a-Si 膜を SiO₂/glass 基板上に PECVD 法を用いて堆積させた。PECVD 法のプロセスにより、ナノサイズの結晶粒が a-Si 膜に含まれている。SiO₂ と a-Si 膜の膜厚はどちらも 50nm である。試料は真空中で LPX を光源からの距離 5, 10, 20 cm でそれぞれ 600s 照射した。図 3 は LPX 光源と試料との関係を示す。キセノン (Xe) ガスを液体窒素温度に冷却された、回転する Cu ドラム表面に供給する事により固体 Xe ターゲットが形成されている。パルス状の Nd:YAG レーザを Xe ターゲットに照射する事により軟 X 線を放出する高密度、高温のプラズマが作製される。LPX の周波数は 320Hz、光子エネルギーは 115eV である。照射面の光子密度は 10cm の場合 8.6

$\times 10^{12}$ 個/秒 \cdot mm²、20cm の場合 2.2×10^{12} 個/秒 \cdot mm² である。チャンバーの真空度は照射中 0.2Pa である。LPX 照射中の基板温度は基板裏に市販の温度測定版 (temperature plate) を貼り付けて測定した。温度測定版の測定幅は 43-283 である。LPX を照射/未照射の試料に KrF エキシマ・レーザを真空度 $3.2-6.0 \times 10^{-4}$ Pa、室温の条件で照射した。ELA のエネルギー密度は 200 mJ/cm^2 に設定し、アッティネータを用いて調整した。結晶化させた膜の特性はラマン分光法 (Raman spectroscopy) を用いて解析した。Si の横方向光学 (TO) フォノンピークと半値幅 (FWHM) をラマンスペクトルのピークから測定した。ピークフィットはローレンツ関数を仮定して行う。Si 膜の微細構造は透過電子顕微鏡 (TEM) を用いて観測した。加えて、試料を電気炉で 100-300 で加熱し、結晶化閾値エネルギー密度の低下がフォノン励起に因るものか、LPX 照射中の温度上昇に因るものか調査した。

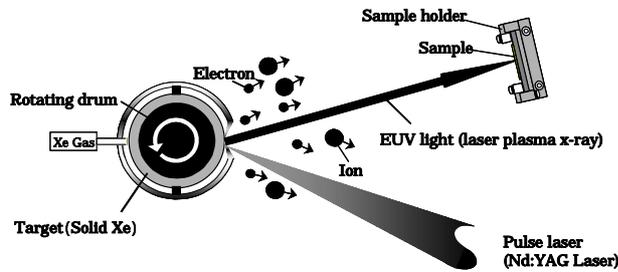


図3 LPX 光源と試料の関係

4. 研究成果

(1) ホモジナイザー設置によるエキシマ・レーザ結晶化の改善

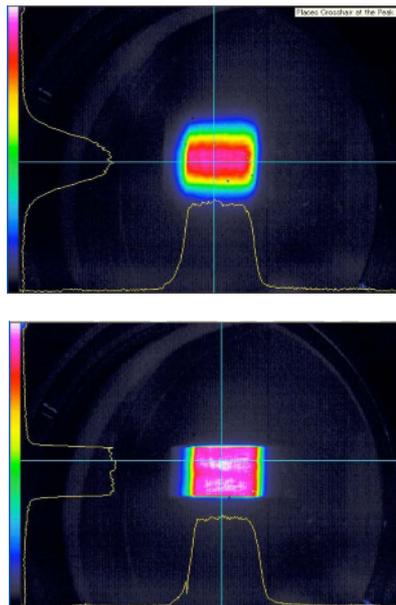


図4 ホモジナイザー無し(上)と有り(下)の場合のビームプロファイラ

図4はホモジナイザー無しと有りの場合のビームプロファイラ観測図を示す。特に短軸方向にエネルギーが均一化される。

図5はホモジナイザーの有り(試料D,E) 無し(試料A,B,C)の場合のTO フォノンピークの面内分布を表す。試料A-EのELAのエネルギー密度は 100, 200, 270, 100, 160 mJ/cm^2 である。ホモジナイザー設置により内部応力の面内均一性が向上した。短軸方向の均一なビームによる結晶化が、結晶成長段階においてその左右に影響を及ぼしたと考えられる。

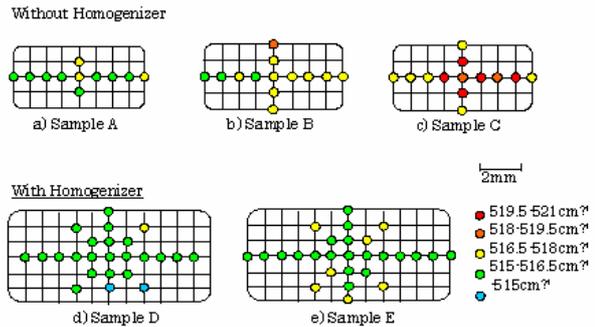
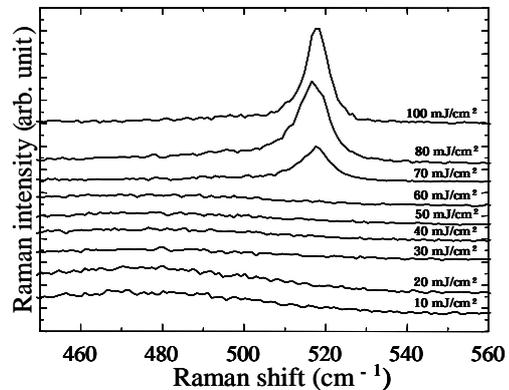


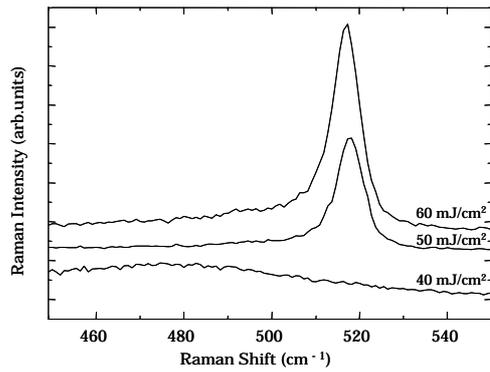
図5 TO フォノンピークの分布

(2)LPX 照射が ELA に与える効果

図6(a)、(b)は各々、LPX 照射なしで ELA によって結晶化させた試料、LPX 照射後に ELA によって結晶化させた試料のラマンスペクトルである。レーザ出力 1.5mW、対物レンズ 100 倍の条件で測定した。LPX 照射なしで ELA によって結晶化させた試料では結晶化の臨界の ELA エネルギー密度は 70 mJ/cm^2 であるが、LPX 照射後に ELA によって結晶化させた試料では ELA 臨界エネルギー密度が 50 mJ/cm^2 に下がった。これらの結果から、結晶化の閾値エネルギー密度は ELA 前に LPX を照射することで減少する事がわかる。



(a)



(b)

図6 LPX 照射なしで ELA によって結晶化させた試料 (a)、LPX 照射後に ELA によって結晶化させた試料 (b) のラマンスペクトル。

図7は結晶化率を ELA のエネルギー密度の関数として示した図である。LPX+ELA50-60 mJ /cm² の結晶化率は、LPX 未照射での ELA80-100 mJ /cm² の結晶化率と等しい。又、単位面積あたりの光子数が大きい程、結晶化率も増加する。

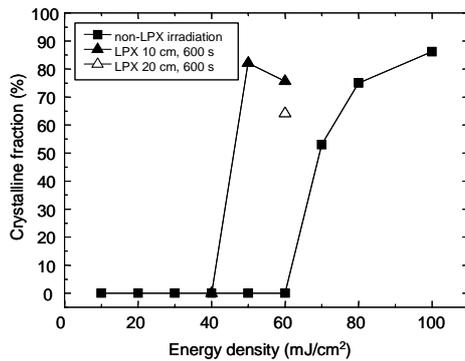


図7 結晶化率と ELA のエネルギー密度の関係

図8 (a), (b)は各々LPX を照射した場合、照射しない場合の T0 フォノンピークの FWHM とピークシフトをエネルギー密度に関して表したものである。LPX を 10 cm、600s の条件で照射した場合は、照射しない場合と比較して、FWHM とピークシフトは改善される。即ち、欠陥密度、内部応力は減少する。この理由は核形成位置が Si とガラスの界面ではなく Si 薄膜中である事に起因すると考えられる。LPX の光子数による影響も受け、光子数を減少させると欠陥密度と内部応力は増加する。

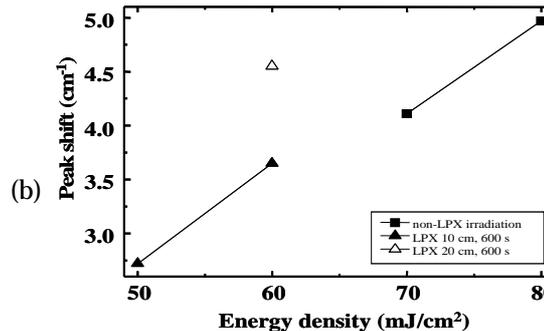
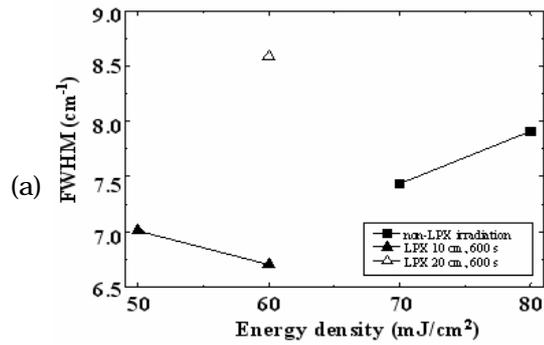


図8 LPX 有り、無しの場合のフォノンピークの半値幅(a)とピークシフト(b)

図9は LPX+ELA50 mJ /cm², 1shot の条件で結晶化させた試料の平面 TEM 像である。40nm ~ 80nm サイズの多数の矩形結晶粒が確認できる。この結晶の粒径は、LPX によって形成された擬似結晶核の密度に関係があると考えられる。それ故、LPX 条件を変化させることで、結晶粒径を制御することが可能になる。

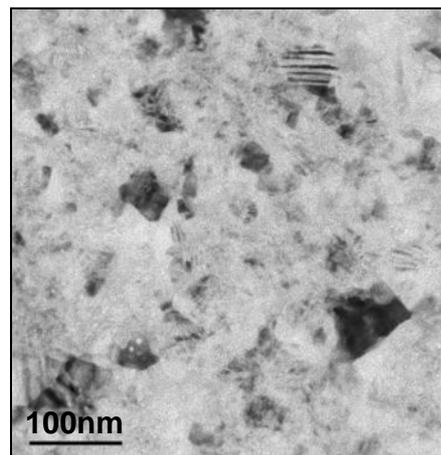


図9 LPX+ELA 50 mJ /cm², 1shot の条件で結晶化させた試料の平面 TEM 像。

表1は前処理として100~300の電気炉加熱を用いた場合とLPXを用いた場合において、その後a-Si膜をELA法で結晶化させた時の様子を示している。は目視で結晶化を確認、×は目視で色変化なし、即ち、結晶化しない試料を表す。試料を電気炉で加熱させた場合、結晶化の臨界エネルギー密度は60 mJ/cm²となった。LPX+ELAでは結晶化の臨界エネルギー密度は45 mJ/cm²であり、我々の実験ではLPX照射による温度上昇は表2よりせいぜい115であることから、結晶化エネルギー密度の閾値の減少は温度上昇に拠らないと考えられる。この結果より結晶化エネルギー密度の閾値の減少はLPX照射によるフォノンの励起が関与していると考えられる。

表1 前処理として100~300の電気炉加熱を用いた場合とLPXを用いた場合において、その後a-Si膜をELA法で結晶化させた時の結晶化の様子。

		Temperature()				
		100	150	200	300	LPX
Energy density (mJ/cm ²)	40	×	×	×	×	×
	45	×	×	×	×	
	50	×	×	×	×	
	60					
	70					

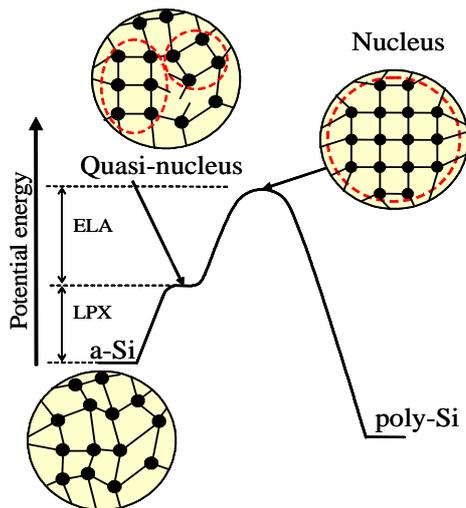


図10 LPX+ELA法の結晶化機構。

図10はLPX+ELA法の結晶化機構を表す。LPX照射により擬似結晶核が形成される。ELA

の臨界エネルギー密度が減少する事から、擬似結晶核は安定位置とピーク位置の中間辺りに位置しており、エネルギー的に不安定であると考えられる。その形状は結晶核と異なり、幾つかのSi原子間ボンドの切れた箇所がある、即ち、不完全結晶核と考えている。ELA照射エネルギーは不完全結晶核を完全結晶核に相変化させる為に使用される。

本期間中において、LPX照射によりa-Si薄膜中に擬似結晶核が形成される事が、上記以外にも、分光光度計による測定結果、ESRによる測定結果から明白になった。(これらの結果は現在、学会誌投稿準備中につき公表できないので、別途、機会があれば報告する。)

本期間中における、これらの実験結果、特に低温で擬似結晶核を形成できるという事実は低温結晶化実現の観点から非常に有意義であり、次に検討する項目として、必然的にLPXビームの輝度向上が挙げられる。現在、予備実験に取り掛かった段階であり、図11に示す構造(但し、ミラーは1つ設置)の集光ミラーを作製し輝度の調査を行っている。光源(左側EUV source)、ミラーホルダー(円筒ミラー)、試料の位置関係を示す。ホルダーの入り口にはデブリシールドが付けられている。ミラーホルダーは下段左図に3枚集光レンズの場合を示し、下段右図に4枚集光レンズの場合を示す。集光されたビームの輝度は集光レンズの枚数(3枚<4枚)と試料~ミラーホルダー間距離により決定される。

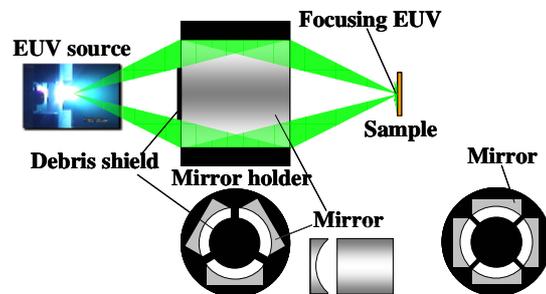


図11 集光光学系の概略図(円筒ミラー)。ミラーホルダーは3枚集光レンズの場合(下段左図)と4枚集光レンズの場合(下段右図)を示す。

今後の予定を以下に記す。

1. LPX結晶化の集光効果の検討：ミラーの形状、枚数に関し、シミュレーション・実験で詳細に調べ、ビーム輝度の向上をはかる。
2. LPX単独低温結晶化技術の検討：核形成段階を強ビーム輝度、粒成長段階を現状のビーム輝度で行う二段階結晶化技術を確立する事により、LPX単独による低温結晶化を目指す。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計2件)

Naoto Matsuo, Kazuya Uejukkoku, Akira Heya, Sho Amano, Yasuyuki Takanashi, Shuji Miyamoto and Takayasu Mochizuki, "Influence of Laser-Plasma X-Ray Irradiation on Crystallization of a-Si Film by Excimer Laser Annealing," Jpn. J. Appl. Phys., Vol.46, No.44, pp.L1061 - L1063, 2007. 査読有り

Akira Heya, Y. Takanashi, Sho Amano, Naoto Matsuo, Shuji Miyamoto, and Takayasu Mochizuki, "Influence of Laser Plasma X-ray Irradiation on Nucleation in Amorphous Silicon Film," Jpn. J. Appl. Phys. (2009) (印刷中) 査読有り

[学会発表](計13件)

K. Uejukkoku, A. Heya, S. Amano, Y. Takanashi, S. Miyamoto, R. Takesako, M. Adachi, N. Matsuo and T. Mochizuki, "Low-Temperature Crystallization of a-Si Film by Laser-Plasma X-ray Irradiation followed by Excimer Laser Annealing," Digest of Technical Papers on International Workshop on Active-Matrix Flat-Panel Displays and Devices(AM-FPD2007), 2007 July, pp.167-170.

K. Uejukkoku, A. Heya, S. Amano, Y. Takanashi, S. Miyamoto, R. Takesako, M. Adachi, N. Matsuo and T. Mochizuki, "Examination of Origin of Low-Temperature Process by Excimer Laser Annealing Following Laser-Plasma X-ray Irradiation onto a-Si Film," Proceedings of The 14th International Display Workshops, 2007 December, 1877-1880.

Y. Takanashi, K. Masuda, A. Heya, S. Amano, S. Miyamoto, N. Matsuo and T. Mochizuki, "Influence of Laser Plasma Soft X-Ray Irradiation on Nucleation of Crystal Grain in a-Si Film," Proceedings of The 15th International Display Workshops, 2008 December 4, Niigata Japan. pp.643-644.

N. Matsuo, Y. Takanashi, A. Heya, S. Isoda, K. Masuda, S. Amano, S. Miyamoto and T. Mochizuki, "Laser Plasma Soft X-Ray Irradiation onto a-Si Film Realizing Low-Temperature Crystal Growth," The Proc.5th International TFT Conference(ITC2009), 2009 March, pp.271-274.

高梨, 部家, 上拾石, 松尾, 天野, 宮本, 望月, "レーザプラズマX線とエキシマレーザを併用したa-Si膜の低温結晶化," 2007年日本金属学会秋季大会講演概要(公募シンポジウム), p.128, 2007.

高梨, 高田, 部家, 松尾, 神田, "アンジュレータ光源を用いた軟X線励起によるa-Si膜中の原子移動," 2008年日本金属学会秋季

大会講演概要, p.351, 2008.

他、国内学会(日本金属学会、応用物理学会、電子情報通信学会)7件

[産業財産権]

出願状況(計1件)

名称: 半導体結晶膜の製造方法とそれを用いた装置

発明者: 松尾直人、望月孝晏、宮本修治

権利者: 望月孝晏、松尾直人、宮本修治

種類: 特許

番号: 244480

出願年月日: 平成20年8月5日

国内外の別: 国内

[その他]

研究室ホームページ

<http://www.eng.u-hyogo.ac.jp/msc/msc13/LKJ3/toppage.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

松尾 直人(MATSUO NAOTO)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 10263790

(2)研究分担者

部家 彰(HEYA AKIRA)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 80418871

宮本 修治(MIYAMOTO SHUJI)

兵庫県立大学・高度産業科学技術研究所・教授

研究者番号: 90135757

天野 壮(AMANO SHOU)

兵庫県立大学・高度産業科学技術研究所・助教

研究者番号: 50271200

望月 孝晏(MOCHIZUKI TAKAYASU)

兵庫県立大学・高度産業科学技術研究所・教授

研究者番号: 80101278