

機関番号：32665

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20560308

研究課題名（和文） 表面光電圧法によるフラットパネルディスプレイ用多結晶Si膜の結晶性評価技術

研究課題名（英文） Development of crystallinity evaluation technique of poly-silicon film aiming at flat panel display on the basis of an alternating current surface photovoltage method

研究代表者

清水 博文 (SHIMIZU HIROFUMI)

日本大学・工学部・教授

研究者番号：10318371

研究成果の概要（和文）：交流表面光電圧（Alternating current surface photovoltage：AC SPV）を用いて、多結晶シリコン（Si）薄膜の結晶性を非接触で評価できる装置を開発した。また、Si単結晶表面を酸化した際の微量の金属不純物〔金（Au）、鉄（Fe）、クロム（Cr）〕の挙動についてAC SPV法により明らかにした。更にこれらの金属不純物原子がSi表面における酸化膜成長に及ぼす影響を調べた。

研究成果の概要（英文）：A novel instrument based on an alternating current surface photovoltage (AC SPV) was successfully developed to evaluate a crystallinity of Si poly-crystal thin film nondestructively. Simultaneously, irregular AC SPV characteristics were clarified for thermally oxidized Au-, Fe-, and Cr-contaminated n-type Si single crystal surfaces, respectively. The effects of these metal impurities on thermal oxide growth of Si surfaces were also investigated.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
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：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：作成・評価技術

1. 研究開始当初の背景

AC SPV法は、非接触・非破壊で半導体表面のポテンシャルを計測可能な手法であり、半導体表面の微量金属汚染計測や半導体表面に形成される酸化膜中の電荷及び界面準位を解析可能である。本手法により、微量の金属〔アルミニウム（Al）、Fe、Cr、Au〕の故意汚染をしたSiウェーハについて、SPV法を用いて金属原子の挙動について調べ、Si表面ポテンシャル解析におけるSPV法の有用性を

示してきた。また、Au汚染したSi表面を熱酸化したとき、酸化膜成長の増速が生じることが分かった。このような微量の金属不純物による極薄い酸化膜の成長への影響や金属原子の挙動を明らかにすることは、半導体集積回路製造にとって重要である。

一方、近年、フラットパネルディスプレイ（FPD）の普及とその大型化・高画質化が急速に進んできた。FPDでは、発光素子を駆動する薄膜トランジスタ（TFT）は、ガラス基板上に

形成した多結晶Si薄膜中に作り込まれるため、多結晶Si薄膜の結晶性はTFTの特性を左右する。また、FPDの面積化により、多結晶Si薄膜については、良好で、且つ面内で均一な結晶性が求められており、これに対応できる結晶性評価技術が必要である。現在、多結晶Si薄膜の評価には、これまでSiウェーハのキャリアライフタイム評価に用いられてきたマイクロ波光導電減衰法(μ -PCD)を用いた装置が用いられているが、大型・高価であり、ボトムゲート型構造のTFTでは評価が出来ない。そこで、AC SPV法を用いた新しい多結晶Si薄膜の結晶性評価法を提案する。

2. 研究の目的

AC SPV法を用いて、(1)新しい多結晶Si薄膜の結晶性評価技術を確立すること、(2)Si表面、表面近傍(空乏層領域)、バルクにおけるキャリアの挙動を分別化して評価し、金属汚染したSi表面における酸化膜成長と金属原子の挙動との関係を明らかにすることを目的としている。

3. 研究の方法

(1) SPV法による多結晶Si薄膜の結晶性評価

新たに波長365 nmの発光ダイオードを用いた励起光源とSPV測定部を一体化した小型SPVプローブを作製し、これを用いた非接触型の多結晶Si薄膜結晶性評価装置を立ち上げた。また、SPVプローブ部の小型化と共に、平面分解能の向上と高感度化を行った。本装置により、試料表面とSPV検出部のギャップ間隔とSPVの関係、ラインプロファイルの測定、多結晶Si薄膜の平均結晶粒径とSPVの関係を調べた。

(2) AC SPV法による不純物汚染したSi表面における不純物の挙動及び酸化膜成長への影響の解析

微量のAu、Fe、及びCr汚染したn型Siウェーハ表面を自然酸化または熱酸化し、酸化膜成長をエリプソメータにより、また表面ポテンシャル及び金属誘起酸化膜電荷をAC SPV法により調べた。また、波長980 nmの励起光源を用いてAC SPV測定を行い、Au汚染したn型Siにおける少数キャリアライフタイムを求めた。

4. 研究成果

(1) SPV法による多結晶Si薄膜の結晶性評価

新たに励起光源とSPV測定部を一体化した小型SPVプローブを作製し、これを用いた非接触型の多結晶Si薄膜結晶性評価装置を立ち上げた。本装置を用いて、非接触で結晶性評価が可能であることを確認した。また、従来の問題点である面内SPV分布を解消し、平面走査によるマッピング評価が可能となった。

図1に、製作したSPVプローブの概略及び試料表面とSPV検出部のギャップ間隔(Air gap)とSPVの関係を示す。Air gapとAC SPVの関係は反比例的であり、AC SPVが多結晶Si薄膜とSPV検出部による容量結合で検出されていることを意味している。SPVプローブ部の小型化による平面分解能の向上と高感度化により、試料表面とプローブの間隔を0.1 mm程度まで大きくすることを可能にし、実用化に向けて進展させた。

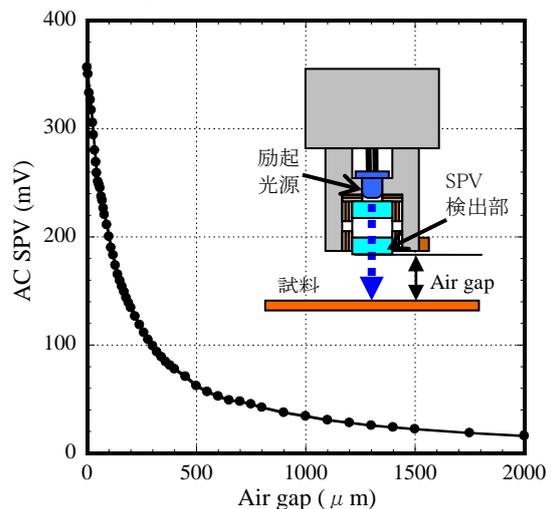


図1 作製したSPVプローブの概略及びエアギャップとAC SPVの関係

図2に、多結晶Si薄膜の平均結晶粒径とAC SPVの関係を示す。結晶粒径はSeccoエッチングを行った複数の試料についてFE-SEM観察像から結晶粒の面積を求め、結晶粒が円形であるとして求めた。平均結晶粒径とAC SPVはほぼ線形の関係を示している。これは、励起されたキャリアのライフタイムが結晶粒界までの拡散時間に依存しているためと考えられる。

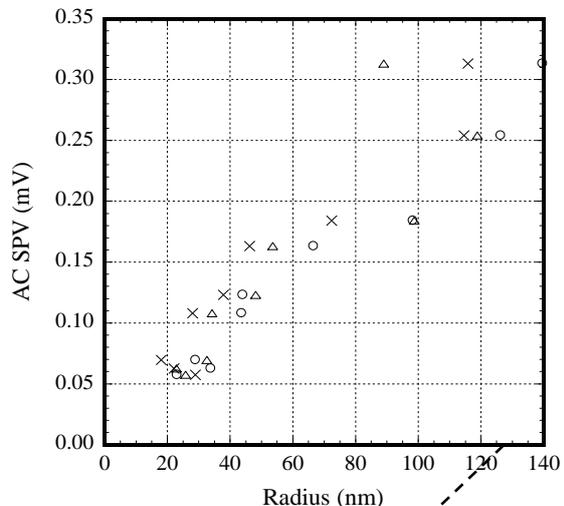


図2 多結晶Si薄膜の平均結晶粒径とAC SPVの関係

更にボトムゲート型 TFT 構造試料において、本装置によって AC SPV が検出できることが確認された。しかしながら、検出された AC SPV は小さく、更なる高感度化が必要である。

(2) AC SPV 法による不純物汚染した Si 表面における不純物の挙動及び酸化膜成長への影響の解析

① Au 汚染した n 型 Si ウェーハ

図 3 は、温度 550~800 °C で 10 分間熱酸化した Au 汚染 n 型 Si ウェーハにおける AC SPV 周波数特性である。AC SPV は低周波では一定値を取り、高周波領域では周波数に反比例して減少している。これは、n 型 Si ウェーハ表面が弱反転状態であることを意味している。SEM 及び AFM 観察により、Au はクラスターとして SiO₂ 表面及び Si/SiO₂ 界面に存在していることが分かった。Si/SiO₂ 界面に存在する Au により Au/n 型 Si ショットキー接触が形成されていることが、AC SPV 周波数特性により明らかになった。また、酸化温度の増大により AC SPV は減少し、Si 中への Au の拡散が進むことを示している。

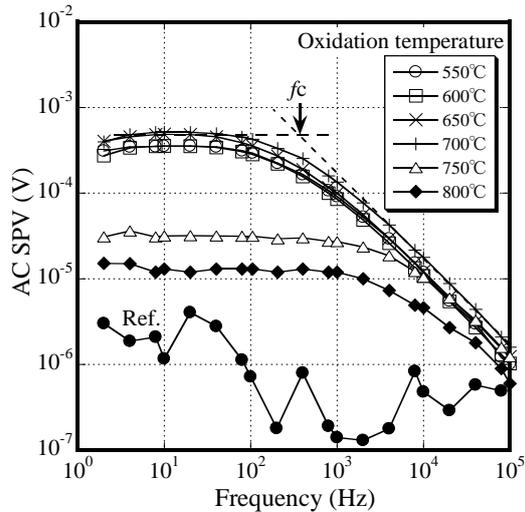


図 3 熱酸化 Au 汚染 n 型 Si ウェーハにおける AC SPV 周波数特性

図 4 は、温度 750~900 °C で熱酸化した Au 汚染 n 型 Si ウェーハにおける酸化時間と酸化膜厚の関係を示している。比較のため、フッ化水素酸(HF)処理した n 型 Si ウェーハについても示した。明らかに Au 汚染した n 型 Si ウェーハの酸化膜厚は厚い。この酸化膜成長の増速は、SiO₂/Si 界面における Au の存在を示す AC SPV の発生と対応しており、界面の Au クラスターが酸化膜成長を増速させる触媒として働く事を明らかにした。

図 5 は、波長 980 nm の励起光を用いて測定

した AC SPV 周波数特性から求めた Au 汚染 n 型 Si ウェーハにおける少数キャリアライフタイムの熱酸化による変化を示している。酸化温度及び時間の増大により少数キャリアライフタイムは減少しており、SiO₂/Si 界面に析出した Au の n 型 Si ウェーハ中への拡散が進んでいくことを示している。この値とマイクロ波光導電減衰法により求めた少数キャリアライフタイムとは良い対応が得られ、AC SPV により Si 内部のキャリア挙動を調べられることを確認した今後、Si 表面及び内部のキャリア挙動の分別について検討を行っていく。

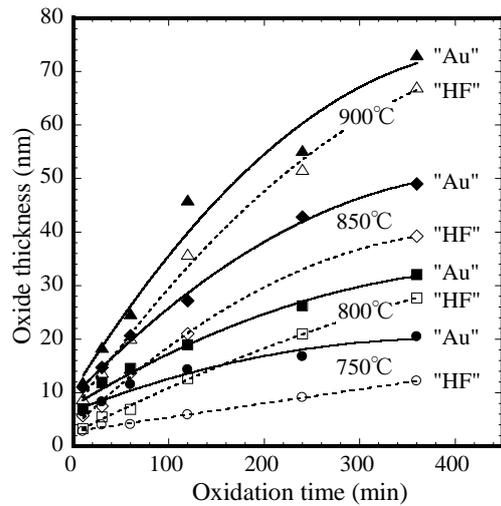


図 4 熱酸化した Au 汚染 n 型 Si における熱酸化膜成長の増速

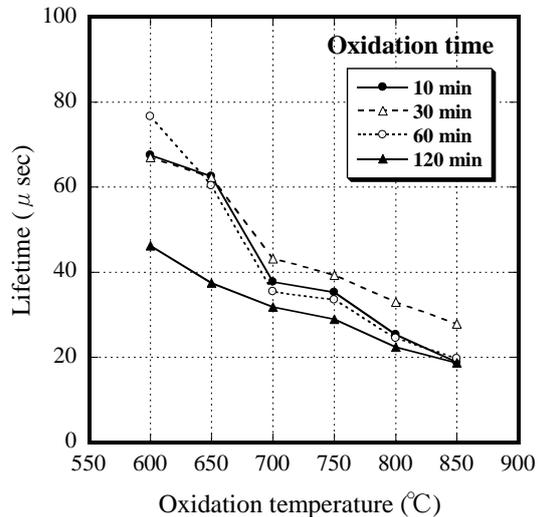


図 5 熱酸化した Au 汚染 n 型 Si における少数キャリアライフタイムの変化

② Fe 汚染した n 型 Si ウェーハ

図 6 は、温度 100~550 °C で 60 分間熱酸化した Fe 汚染 n 型 Si ウェーハの AC SPV 周波数特性を示している。Au

汚染試料と同様に、AC SPVは低周波では一定値を取り、高周波領域では周波数に反比例して減少しており、n型Si表面は弱反転状態であることが分かる。これは3価のFeがSiO₂中で4価のSiと置換し、図7に示すように(FeOSi)⁻ネットワークを形成するためである。FeはSiO₂表面から約3nmの範囲に分布し、負電荷を発生させる事が分かった。このFe誘起酸化膜負電荷量は、酸化温度約400℃で極小となり、この温度(約400℃)を境界に、低温と高温ではFeによる酸化膜負電荷の発生とFeの挙動は異なることが示唆された。

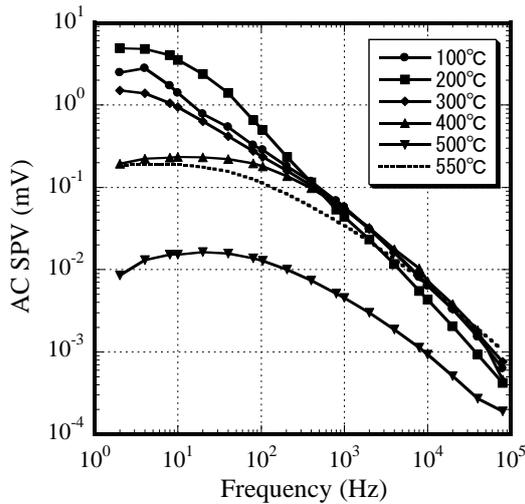


図6 熱酸化 Fe 汚染 n 型 Si ウェーハにおける AC SPV 周波数特性

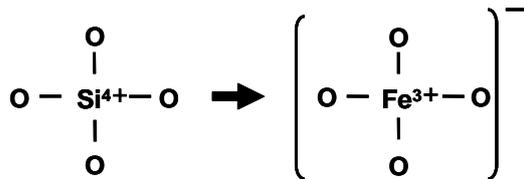


図7 Feにより酸化膜中に誘起される(FeOSi)⁻ネットワークの模式図

③Cr 汚染した n 型 Si 表面

図8は、温度550~900℃で10分間の熱酸化をしたCr汚染n型SiウェーハのAC SPV周波数特性を示している。Fe汚染n型Si試料と同様に、3価のCrがSiO₂中で4価のSiと置換し、図9に示したように(CrOSi)またはCrO₂ネットワークを作り負電荷を発生させる事をAC SPV周波数特性より明らかにした。AC SPVは高温の熱酸化で減少していき、これらSiO₂中の負電荷を発生するネットワークは高温・長時間の酸化により崩壊していくことを示している。また、温度500℃以下の比較的低温で熱酸

化したCr汚染n型Siウェーハでは、酸化温度300~400℃において発生する酸化膜電荷が最も多くなることが分かった。

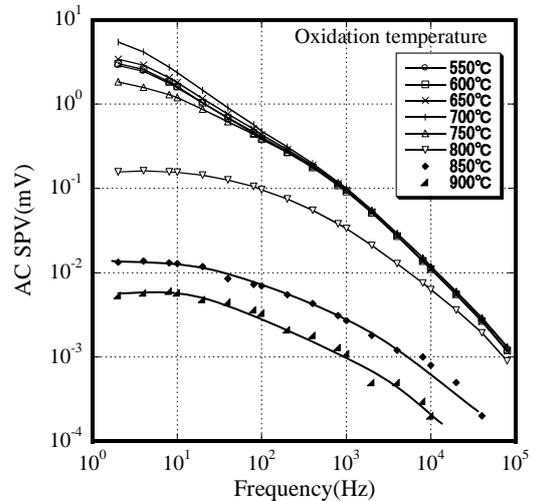


図8 熱酸化 Cr 汚染 n 型 Si ウェーハにおける AC SPV 周波数特性

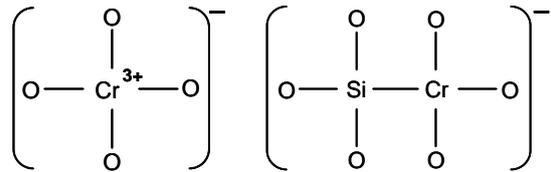


図9 Crにより酸化膜中に誘起される(CrOSi)⁻またはCrO₂ネットワークの模式図

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5件)

①池田正則, 清水博文, 高松弘行, 迫田尚和, 表面光電圧法による多結晶シリコン薄膜の結晶性評価, 日本大学工学部紀要, 査読有, 第52巻, 第2号, 2011, 35-40.

②H. Shimizu, S. Shimada, and M. Ikeda, Negative Oxide Charge in Thermally Oxidized Cr-Contaminated n-Type Silicon Wafers, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 49, 2010, 038001.

③H. Shimizu, S. Shimada, S. Nagase, S. Muta, and M. Ikeda, Irregular Au profile on the SiO₂ surface and at the SiO₂/Si interface and the oxidation kinetics of thermally oxidized Au-contaminated n-Si (001) surface, J. Vac. and Technol., 査読有, Vol. 28, 2010, 94-98.

④嶋田定剛, 清水博文, 池田正則, Cr故意汚染して熱酸化したn型Siの交流表面光電圧法による金属誘起電荷の解析, 日本大学工学部紀要, 査読有, 第51巻, 第1号, 2009, 33-41.

⑤ H. Shimizu, H. Wakashima, S. Shimada, T. Ishikawa and M. Ikeda, Au/N-type Si Schottky-barrier contact and oxidation kinetics in Au-contaminated and thermally oxidized N-type Si (001) surfaces, Surface and Interface Analysis, 査読有, Vol. 40, 2008, 627-630.

〔学会発表〕(計 19 件)

- ① 眞田 悠司(清水博文), Au 析出した n 型 Si 表面におけるショットキー障壁の形成と熱酸化による崩壊, 平成 22 年度日本表面科学会東北・北海道支部講演会, 2010.3.10, 東北大学多元研.
- ② 池田 正則(清水博文), 非接触表面光電圧プローブを用いた多結晶シリコン薄膜の結晶性評価, 平成 22 年度電気関係学会東北支部連合大会, 2010.8.26, 八戸工業大学.
- ③ H. Shimizu, Photon-assisted surface photovoltage in thermally oxidized metal-contaminated n-type silicon wafers, 7th International Conference on Photo-Excited Processes and Applications, 17 August 2010, Copenhagen and Sonderborg, Denmark.
- ④ 大槻智大(清水博文), 熱酸化した Fe 汚染 n 型 Si(100)表面における酸化膜負電荷の解析, 応用物理学会東北支部第 64 回学術講演会, 2009.12.4, 日本大学工学部.
- ⑤ 長瀬慎太郎(清水博文), 熱酸化した Cr 汚染 n 型及び p 型 Si(100)表面における酸化膜成長と酸化膜電荷の評価, 応用物理学会東北支部第 64 回学術講演会, 2009.12.4, 日本大学工学部.
- ⑥ 牟田壮志郎(清水博文), 熱酸化した Sb 汚染 p 型 Si(100)表面における酸化膜成長と酸化膜電荷の評価, 応用物理学会東北支部第 64 回学術講演会, 2009.12.4, 日本大学工学部.
- ⑦ 大槻智大(清水博文), 交流表面光電圧法による熱酸化した Fe 汚染 n 型 Si における酸化膜電荷の評価, 第 70 回応用物理学会学術講演会, 2009.9.10, 富山大学.
- ⑧ 長瀬慎太郎(清水博文), 熱酸化した Cr 汚染 n 型及び p 型 Si(100)表面における Cr の挙動, 第 70 回応用物理学会学術講演会, 2009.9.10, 富山大学.
- ⑨ 牟田壮志郎(清水博文), 交流表面光電圧法による熱酸化した P 汚染及び Sb 汚染 p 型 Si における酸化膜電荷の評価, 第 70 回応用物理学会学術講演会, 2009.9.10, 富山大学.
- ⑩ 池田正則(清水博文), 非接触 SPV 測定による多結晶シリコン薄膜の結晶性評価, 第 70 回応用物理学会学術講演会, 2009.9.9, 富山大学.
- ⑪ 大槻智大(清水博文), 熱酸化した Fe 故意汚染 n 型 Si(100)表面における Fe 誘起酸化膜負電荷の解析, 応用物理学会東北支部第 63 回学術講演会, 2008.12.4, 東北大学.
- ⑫ 長瀬慎太郎(清水博文), Si(100)表面における熱酸化膜成長に及ぼす Cr の影響, 応用物理学会東北支部第 63 回学術講演会, 2008.12.4, 東

北大学.

- ⑬ 牟田壮志郎(清水博文), Si(100)表面における熱酸化膜成長に及ぼす P 及び Sb の影響, 応用物理学会東北支部第 63 回学術講演会, 2008.12.4, 東北大学.
- ⑭ H. Shimizu, Formation and Collapse of Au/n-Si Schottky-Barrier Contact at the SiO₂/Si Interface and Oxidation Kinetics in Au-Contaminated and Thermally Oxidized n-Si(001) Surfaces, AVS 55th International Symposium & Exhibition, October, 2008, Boston, USA.
- ⑮ 嶋田定剛(清水博文), 熱酸化した Au 故意汚染 n 型 Si(100)表面における Au の挙動(その2), 第 69 回応用物理学会学術講演会, 2008.9.3, 中部大学.
- ⑯ 池田正則(清水博文), 表面光電圧法による多結晶シリコン薄膜の結晶性評価, 第 69 回応用物理学会学術講演会, 2008.9.2, 中部大学.
- ⑰ 牟田壮志郎(清水博文), Au による n 型 Si(100)表面における熱酸化膜成長の増速, 平成 20 年度電気関係学会東北支部連合大会, 2008.8.21, 日本大学工学部.
- ⑱ 長瀬慎太郎(清水博文), Au 故意汚染して熱酸化した n 型 Si(100)表面における Au の分布, 平成 20 年度電気関係学会東北支部連合大会, 2008.8.21, 日本大学工学部.
- ⑲ 大槻智大(清水博文), 交流表面光電圧法による n 型 Si(100)表面における Fe 誘起酸化膜負電荷の解析, 平成 20 年度電気関係学会東北支部連合大会, 2008.8.21, 日本大学工学部.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

清水 博文 (SHIMIZU HIROFUMI)
日本大学・工学部・教授
研究者番号: 10318371

(2) 研究分担者

池田 正則 (IKEDA MASANORI)
日本大学・工学部・准教授
研究者番号: 10222902