

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 21 日現在

機関番号：15201

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21560329

研究課題名(和文) 非晶質基板上フロー状多結晶シリコンおよびシリコンゲルマニウム薄膜の開発

研究課題名(英文) Development of Flow-Shaped Polycrystalline Silicon and Silicon-Germanium Thin Films on Noncrystalline Substrates

研究代表者：北原 邦紀(KITAHARA KUNINORI)

島根大学・総合理工学部・教授

研究者番号：60304250

研究成果の概要(和文)：連続発振レーザ横方向結晶化(CLC)法によりガラス基板上にSiおよびSiGe薄膜のフロー状成長を実現した。CLCは薄膜トランジスタ(TFT)中のチャンネル電流に対する粒界の効果の低減および結晶粒中の欠陥低減に有効である。SiにGeを混合すると形状がフロー状から超横方向成長へと変化し、その結果擬似単結晶が形成される。この結果は、合金固有の組成的過冷却により説明できる。Geの偏析、結晶境界の配置、TFT特性に対する評価も行った。

研究成果の概要(英文)：Flow-shaped growth of Si and SiGe thin films on glass substrate was achieved by continuous wave laser lateral crystallization (CLC) technique. CLC is useful to decrease the degradation effects of grain boundaries on channel current in thin film transistors (TFT) and is also effective to decrease defects in grains. Compounding of Ge to Si changes the geometry from flow-shaped growth to super-lateral growth resulting in formation of quasi-single crystal. This result was attributed to the constitutional undercooling that is peculiar to alloys. Characterization on segregation of Ge, geometry of crystalline boundaries, and TFT characteristics was performed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電気電子材料工学

キーワード：電気電子材料・シリコン・ゲルマニウム・薄膜・レーザ結晶化

## 1. 研究開始当初の背景

電子デバイス技術の大きな流れとして、超微細化と大面積化の二つがある。後者の出口は、電子ディスプレイ、太陽光発電といったパネル状のデバイスである。

液晶ディスプレイ(LCD)の場合、個々の画素にスイッチ素子として薄膜トランジスタ(TFT)が設けられている。その半導体材料として、主にガラス基板上のアモルファスシリコン(a-Si)が用いられてきた。これを

ポリシリコン (poly-Si) と置き換えると、TFT の移動度や閾値電圧などの電気的特性が大幅に向上する。これにより LCD の高精細画化が進んだ。また、パネル周辺部に駆動回路を搭載できるようになり、パネルへの結線数の大幅な減少につながった。Poly-Si TFT は、LCD だけでなく有機エレクトロルミネッセンスディスプレイにも有効である。将来は一つのシート上に精細な画像と高度な情報処理回路を搭載したモバイル端末として、ユビキタス社会構築への貢献が期待される。

ガラス基板上に poly-Si 薄膜を形成するにあたり、a-Si を出発膜としたエキシマレーザ結晶化 (ELC) 技術が既に実用化されている。ELC poly-Si の特徴として、a-Si に比べて約二桁高い電界効果移動度 (電子に対しては  $\mu_{FEH}$  で表す) をもった TFT を形成できることがあげられる。Poly-Si TFT のプロセスは、ガラス基板が耐えるような低温 (550°C 以下) で進行する。

TFT を集積回路として動作させるには、多数の素子に対して特性均一性を確保する必要がある。ELC 法では poly-Si の結晶粒径を 0.3  $\mu\text{m}$  程度に揃えることが多い。TFT のチャンネル領域を多数の結晶粒で構成することにより、素子特性の均一化がはかれる。TFT の  $\mu_{FEH}$  は、粒界により制限されるが、結晶粒径を 0.7  $\mu\text{m}$  まで大きくすると、320  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  に増加する [1]。一つの結晶粒内に TFT チャンネルを形成する試みもなされており、 $\mu_{FEH}$  として 914  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  のような単結晶並みの値が報告されている [2]。ただし、この場合は結晶粒の位置決め工程が必要である。TFT 特性の均一性を維持しながらチャンネル電流経路の粒界を除去する手段として、フロー状成長があげられる。連携研究者が開発した連続発振レーザ横方向結晶化 (CLC) 法を用いて、566  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ 、といった  $\mu_{FEH}$  の値が報告されている [3]。もし粒界をなくす、すなわち単結晶化する、ことができれば、デバイスに新しい展開をもたらされると期待されるが、その効果はいまのところ未知数である。

もう一つの課題は Si の融点 (1410°C) の高さである。結晶化のために必要な熱量を確保しながらガラス基板に対する熱損傷を避けるには、半導体膜そのものの融点を低下させることが望ましい。

## 2. 研究の目的

本研究では上記の問題に対して、半導体材料サイドからアプローチする。開始時に目標として次の三項目を設定した。

- (1) Si 系半導体薄膜中欠陥の電気的活性度に対する評価技術を確立。
- (2) フロー状 Si (図 4(b)) 成長の特質を解明。
- (3) フロー状 SiGe の開発と新しい素子構造の立案。

## 3. 研究の方法

目的(1)に対しては、走査型電子顕微鏡 (SEM)、顕微ラマン散乱分光、化学エッチングを用いることとした。透過電子顕微鏡 (TEM) による観察、電子線後方散乱回折 (EBSD)、エネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) は外注分析を利用した。

目的(2)と(3)に対しては、CLC を連携研究者が担当した。提供された CLC poly-Si と SiGe 薄膜について、結晶粒界の配置および結晶粒内の欠陥を評価した。また Ge の偏析状態を評価した。SiGe に対して、混晶系に対するモデルを構築した。最後に、TFT を試作し、SiGe 混晶系をデバイスに適用するにあたっての課題と新たな可能性を抽出した。

## 4. 研究成果

### 4.1 Si 薄膜の横方向成長

まず、純粋な Si 薄膜に対する CLC の結果を示す。熱源は連続発振 (CW) ダイオード励起固体 (DPSS) レーザ (532 nm) で、照射領域は 400×20  $\mu\text{m}$  の楕円形である。出発膜として熔融石英ガラス基板上に SiO<sub>2</sub> 膜と 150 nm 厚の a-Si 膜をプラズマ気相堆積 (PE-CVD) 法により堆積した。

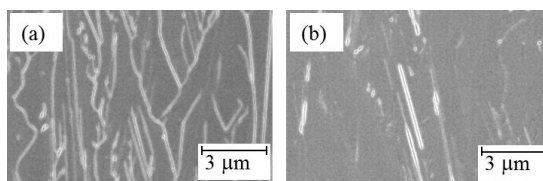


図 1 CLC poly-Si をセコエッチング (25 秒) したあとの SEM 像。(a) 結晶化後、(b) 水素化後。

CLC poly-Si の粒界配置と欠陥を走査型電子顕微鏡 (SEM) 像により観察した。ここで、粒界を露出させるためにあらかじめセコエッチングを施した。図 1(a) のようにレーザビームの走査方向に沿って、明瞭なエッチング線を伴うフロー状成長が見られる。粒界の大部分は、結晶粒内での発生・合体消滅を繰り返しながら進む。フロー状成長における粒界の発生は、熱応力によるものである。セコエッチングは欠陥部の電気化学的活性度を反映する。実際に、あらかじめ水素化処理してダングリングボンドを終端させておくと、エッチングしても粒界に相当する線が現れない (図 1(b))。したがって、ここで見られたフロー状の粒界は、電気化学的に、また電氣的にも、活性であるとみなされる。

図 2 に後方電子線散乱回折 (EBSD) 法によりとった表面垂方向 (ND) とレーザ走査方向 (RD) の結晶方位マップを示す。それぞれの方向に関する逆極点図も示した。ND に関しては、結晶方位が不均一で高指数をとる傾向か

見られる。RD に関しては、方位が $\langle 101 \rangle$ ないし $\langle 100 \rangle$ に揃う傾向が見られる。これは、成長方向が表面や基板/膜界面よりも固液界面によって安定化することを示唆する。

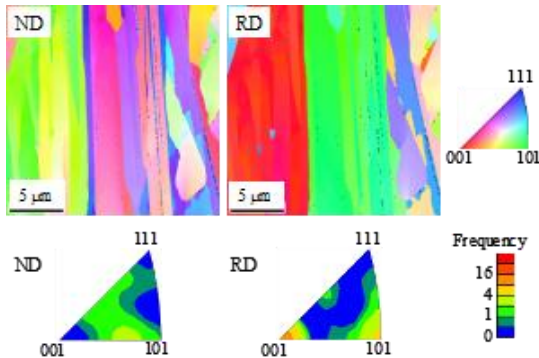


図2 CLC poly-Si の表面垂直方向 (ND) とレーザー走査方向 (RD) に関する EBSD パターン。それぞれの逆極点図も示した。

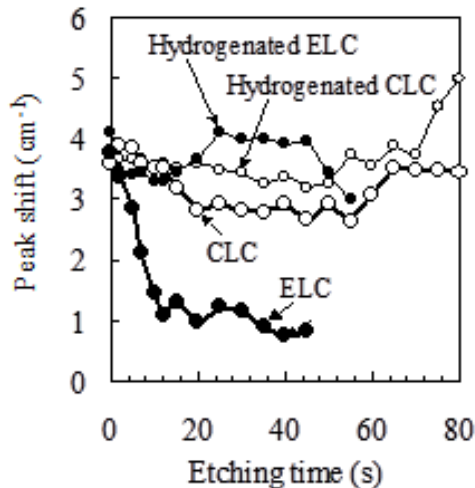


図3 ELC および CLC poly-Si に見られる光学フォノンモードのピークシフト量 ( $\propto$  応力) と Secco エッチング時間との関係。水素化後の結果も示した。

EBSD により結晶境界におけるミスオリエンテーション角の出現頻度分布を求めたところ、 $\Sigma 3$  対応格子 (CSL) が 40% を占めていることがわかった。二次双晶境界は再結合中心として強く作用するが、一次双晶境界は電氣的に不活性である。したがって、ここで見られる  $\Sigma 3$  CSL も電氣的に不活性と見なされる。60% を占める残りの境界は、広い角度にわたり分布しており、大部分は電氣的に活性である。

CLC の特徴の一つとして冷却速度の小ささがあげられる。エキシマレーザーを使用した場

合、パルス幅が約 30 ns であり、照射後の冷却速度は、基板加熱がなければ  $\sim 10^{10}$  K/s と大きな値をとる。連続発振レーザーの場合は、冷却速度はレーザーの走査速度と端部のエネルギー密度勾配により決まり、ELC より 3~4 桁小さいと見積もられる。冷却速度の大きな違いは結晶粒内に残留する欠陥密度に強く影響すると予測される。しかし、ELC と CLC のどちらの場合も照射条件が最適化されておれば、TEM で観察する限り結晶粒内に高密度の欠陥が検出されない。また、セコエッチング後に SEM や原子間力顕微鏡で観察しても、粒界や僅かに見られる転移集合体以外に、高密度の欠陥は観察されない。

ELC と CLC の違いを探す手立てとして、化学エッチングとラマン分光を組み合わせた評価を試みた [4]。図 3 に示すように光学フォノンモードのピークシフト量とセコエッチングの時間との関係をプロットした。ここで、ピークシフト量は Si 膜中の引っ張り応力にはほぼ比例する。ELC は短時間のエッチングでも応力緩和が起るのに対して、CLC は膜全体が消滅する間際まで起らない。ELC に見られた膜中の応力緩和は、エッチング液が活性な欠陥の集合体を通して浸透し、Si と下地 SiO<sub>2</sub> 界面部に至り、剥離が生じた結果生じたと考えられる。このことは、水素化処理により欠陥を不活性化してからエッチングした場合、応力の緩和がみられないことにより裏付けられる。ELC poly-Si 結晶粒中の欠陥を高温 (1000°C, 10 分間) でアニールアウトした場合も、エッチングにより粒界は現れるが応力の緩和は起らない。CLC の場合は水素化の有無にかかわらず ELC のような明瞭な応力緩和が見られない。この結果は、CLC は ELC に比べて結晶粒内の欠陥密度が明らかに小さいことを意味する。

#### 4.2 SiGe 薄膜の擬似単結晶成長

Si に Ge を加えることによって得られるメリットは、融点の低下だけに留まらない。新たなバンドエンジニアリングと低次元構造への展開が期待される。

我々は、SiGe の CLC を試み、結晶方位、Ge 偏析および合金特有の成長モードを調べた。ガラス基板上的  $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  薄膜を DPSS レーザを照射することにより結晶化させた。出発膜はプラズマ CVD 法により石英ガラス基板上に堆積し、厚みは 100 nm である。Ge 組成  $x$  は 0.05 と 0.3 の二種類を用いた。

図 4 はセコエッチング後の SEM 像である。 $x=0.05$  でも、ビーム中央部では、フロー状成長が純粋な Si と比べて明らかに強い。 $x=0.3$  ではその傾向がさらに顕著になる。結晶粒は 100  $\mu\text{m}$  以上の長さで伸び、超横方向というべき成長が起っている。この場合、セコエッチング後でも粒界に相当する侵食線が見られ



ないことに注意されたい。

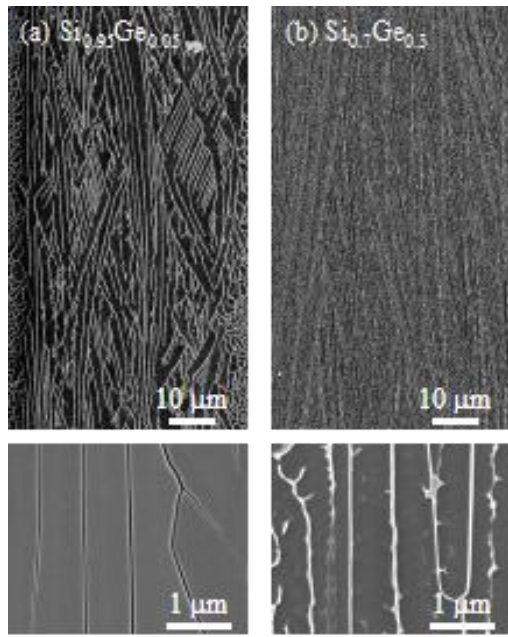


図4 CLC  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  に対するセコエッチングのSEM像。

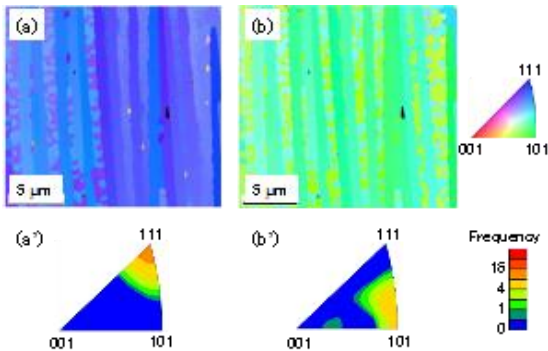


図5 CLC  $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$  のEBSDパターン。(a) TD, (b) RD, (a') と (b') はそれぞれの逆極点図。

図5はEBSDにより得た結晶方位のマップと逆極点図である。NDに関しては、結晶表面が強く $\{111\}$ に配向することが示された。また、RDに関しては、レーザ走査方向が $\langle 101 \rangle$ をとる傾向が見られた。結晶境界マップと境界のミスオリエンテーション角の出現頻度を見ると大傾角粒界がほとんど見られない。また、小さな双晶がレーザ走査方向に平行に並び、 $\Sigma 3$  CSLで縁取られている。 $5^\circ$ 以下の小傾角粒界も見られるが、その頻度は小さい。セコエッチングしても粒界に相当する線が現れないというSEMの結果と合わせると、SiGeのCLCにより、擬似単結晶が形成できたと見なされる。

図6は、 $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ に対するTEM像およびエネルギー分散型X線分光法(EDX)によりと

ったSiとGeの一次元分布を示す。TEM像中では、レーザ走査方向とほぼ平行に走る複数の暗いコントラストが見られる。EDXプロファイルはこのTEM像中の暗い領域にGeが強く偏析することを示している。ELC法により結晶化したSiGe膜においてもGeが強く偏析することが報告されているが[5]、CLCの場合はフロー状の特異な偏析が見られた。

結晶境界は必ずしも電氣的に活性ではない。ここで扱っている $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ 薄膜の場合、主要な境界が $\Sigma 3$  CSLであり、ランダムな大傾角粒界はほとんど見られない。合金系では組成を変えることにより境界部のエネルギーを低下させることができる。すなわち、ランダム粒界の形成を自主的に抑制する効果が期待できる。

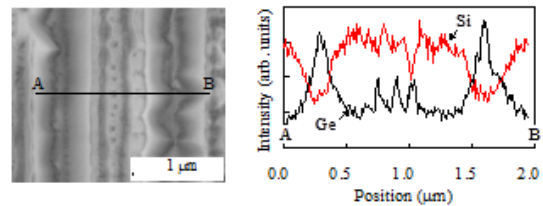


図6  $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ のTEM像およびA-B間におけるEDXプロファイル。

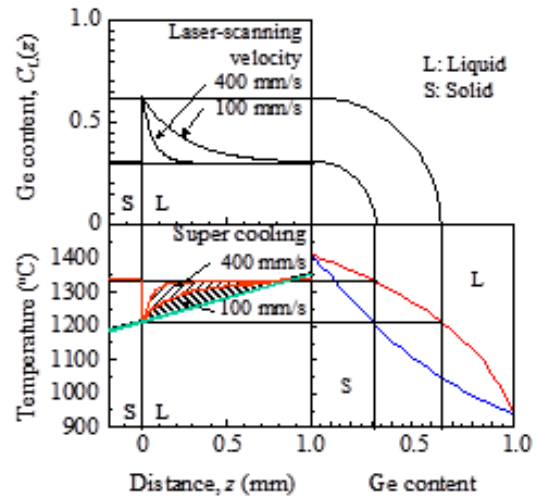


図7  $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ の相図と組成的過冷却モデル。

以下では、SiGeが特徴的な成長をする原因について検討する。純粋な材料では、正の温度勾配下にある固液界面は、成長が安定に進行する限り本質的に平坦である。それとは対照的に、合金中では固液界面の不安定性のために固相が融液中に突出する。その結果、指向性のあるセル成長となる。これは、組成的過冷却モデル[6]に相当する。

組成的過冷却は、溶質の偏析を伴う。SiとGeは固相では全固溶の関係にあるので、どの

ような組成でもとりうる。図7は、二つの異なるレーザ走査速度に対して、Geの組成分布と過冷却の度合いが固液界面からの距離によりどのように変化するかを見積もったものである。SiGe合金の相図も示した。これより、レーザ走査速度が大きいほど過冷却が強く起ることが分かる。また、成長先端の過冷却領域の拡がりにはサブミクロンオーダーと見積もられる。

バルク合金の場合、適切な条件下では成長が表面に平行に走るセル構造の集合体として進む。しかし、ここで扱う膜厚はたかだか100 nm程度であり、これはセル構造の幅よりも小さい。したがって、プレート状のセル構造が形成される。溶質は境界に向かって排除されるので、Geは成長領域を縁取るように蓄積する。

## 5. TFTの試作

Si<sub>0.95</sub>Ge<sub>0.05</sub>膜を用いてTFTを試作した[24, 25]。トップゲート型構造で、ゲート酸化膜は50 nm厚のSiO<sub>2</sub>、ゲート長、ゲート幅とも10 μmとした。プロセスの最高温度はソースとドレイン領域に注入したPを活性化するための550°Cである。 $\mu_{FE}$ として145 cm<sup>2</sup>/Vsが得られた。この値はCLC Siに対して得られた値と比べると小さいが、電子ディスプレイパネル上の周辺回路としては十分である。移動度が純粋なSiより低下した原因として、まず合金散乱の可能性を考えるべきである。しかし、 $\mu_{FE}$ の温度依存性を測定したところ $T^{-1}$ に比例しており、合金散乱を仮定した場合の $T^{0.5}$ とは異なる傾向が見られた。したがって、試作したTFTの移動度を決めているのは他の因子、おそらくはSiGe/SiO<sub>2</sub>界面部のダングリングボンド、による散乱と推定される。実際、水蒸気アニールにより移動度の向上が確認されている。

CLC SiGe薄膜において、Geの偏析領域がレーザ走査方向に沿って約1 μm間隔でほぼ平行に走るという特徴的な構造が見られる。TFTのチャンネル電流がそれらと平行になるようにすれば、致命的な障害にはならない。一方では、このような特徴的な偏析領域の配置を積極的に活用できる可能性がある。量子効果の実現、あるいはガラス基板上半導体膜で問題となる熱歪（クラックの原因となる）を低減させることなどである。これらについて、今後研究を継続する予定である。

## 6. まとめ

CLC法を用いて、Si薄膜に対してフロー状の横成長が実現できた。CLCはELCに比べて粒内の欠陥密度が小さいことが示された。

フロー状成長は、GeをSiに化合させることにより顕著に促進され、超横方向成長の様相を呈した。 $x=0.3$ では、表面方位が{111}、レ

ーザ走査方向がほぼ<101>に揃った。そのような成長を合金に固有の組成的過冷却モデルにより説明した。Geの偏析領域は、レーザ走査方向に平行に走る。これは、結晶境界のランダム粒界の発生を抑制する役割を果たし、結果として擬似単結晶が形成された。

Si<sub>0.95</sub>Ge<sub>0.05</sub> TFTを試作し、 $\mu_{FE}$ として145 cm<sup>2</sup>/Vsの値が得られた。この値は、まだ改善の余地があると考えられる。

以上のように、研究開始時の目標(1)~(3)をほぼ達成し、さらにガラス基板上への擬似単結晶の形成という成果を加えることができた。ガラスやプラスチックでできた大面積基板の上に単結晶膜を成長することは、Si技術の大きな目標の一つである。そこでは基板に対する熱的ダメージやクラックの発生が本質的な障害となる。レーザ結晶化技術の進展に加えて合金化による材料の物性制御が、それらを克服する鍵となる。

## 文献

- [1] A. Hara, F. Takeuchi, and N. Sasaki, *J. of Appl. Phys.*, Vol. 91, No. 2, 2002, pp. 708-714.
- [2] M. Mitani, T. Endo, Y. Taniguchi, T. Katou, S. Shimoto, T. Ohno., S. Tsuboi, T. Okada, K. Azuma, G. Kawachi, and M. Matsumura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 47, No. 12, 2008, pp. 8707-8713.
- [3] A. Hara, F. Takeuchi, M. Takei, K. Suga, K. Yoshino., M. Chida, Y. Sano., and N. Sasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 41, Part 2, No. 3B, 2002, pp. L311-L313.
- [4] K. Kitahara, Y. Ohashi, K. Yamamoto, and N. Sasaki, electrochemical and Raman-scattering characterizations of defects in polycrystalline silicon thin films formed by excimer-laser annealing, solid-phase crystallization, and continuous-wave lateral crystallization, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 48, 2009, pp. 021205 (6 pages).
- [5] M. Weizman, N. H. Nickel, I. Sieber, W. Bohne, J. Rohrich, E. Strub, and B. Yan, phase segregation in laser crystallized polycrystalline SiGe thin films, *Thin Solid Films*, Vol. 487, 2005, pp. 72-76.
- [6] B. Chalmers 著, 岡本平・鈴木章共訳, "金属の凝固", 5章, 丸善, 1971年

## 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3件)

- ① K. Kitahara, T. Ishii, J. Suzuki, T. Bessyo, and N. Watanabe, "Characterization of Defects and Stress in Polycrystalline Silicon Thin Films on Glass Substrates by Raman Microscopy", Int. J. of Spectroscopy, 査読有, Vol. 2011, Article ID 632139, 14 pages
- ② K. Kitahara, K. Hirose, J. Suzuki, K. Kondo, and A. Hara, "Growth of quasi-single-crystal silicon-germanium thin films on glass substrates by continuous wave laser lateral crystallization", Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 50, 2011, pp. 115501 (6 pages).
- ③ K. Hirose, M. Kobata, T. Sato, K. Kitahara, and A. Hara, "Lateral growth of polycrystalline silicon-germanium thin films enhanced by continuous-wave laser crystallization", Jpn. J. Appl. Phys. 査読有, Vol. 49, 2010, pp. 03CA07 (4 pages).

[学会発表] (計7件)

- ① 渡邊直樹, 石井利朋, 別所拓朗, 北原邦紀, 「増強ラマン分光によるシリコン中欠陥の高感度検出」, 薄膜材料デバイス研究会, 第8回研究集会, 2011年11月5日, 京都, 龍谷大学アバンティ響都ホール, 5P20
- ② 鈴木順季, 近藤健二, 岡部泰典, 原明人, 北原邦紀, 「連続発振レーザ結晶化による非晶質基板上的SiGe擬似単結晶薄膜の成長」, 第8回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム, 2011年7月1日, 岐阜県じゅうろくプラザ, N-17
- ③ 鈴木順季, 広瀬研太, 近藤健二, 岡部泰典, 原明人, 北原邦紀, 「レーザ結晶化によるガラス基板上的SiGe擬似単結晶薄膜成長」, 2011年春季第58回応用物理学関係連合講演会, 神奈川工科大学, 27p-BL-1, 2011年3月24日
- ④ 渡邊直樹, 石井利朋, 北原邦紀, 「エキシマレーザ結晶化 poly-Si 薄膜に見られる増強ラマン効果」, 薄膜材料デバイス研究会, 2010年11月5, 6日, なら100年会館 5P09
- ⑤ 鈴木順季, 近藤健二, 広瀬研太, 原明人, 北原邦紀, 「ガラス基板上SiGeを出発膜とする擬似単結晶薄膜のレーザ横方向結晶化」, 薄膜材料デバイス研究会, 2010年11月5, 6日, なら100年会館 6006
- ⑥ 広瀬研太, 鈴木順季, 近藤健二, 北原邦紀, 原明人, 「連続発振レーザによるガラス基板上SiGe薄膜のフロー状成長」, 秋季

第71回 応用物理学学会学術講演会, 2010年9月15日, 長崎大学, 15p-ZD-9

- ⑦ 山本健一, 北原邦紀, 「エキシマレーザ結晶化ポリシリコン薄膜のラマンスペクトル強度」, 春季第57回応用物理学関係連合講演会, 2010年3月18日, 東海大学, 18a-D-4

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者: 北原 邦紀

(KITAHARA KUNINORI)

島根大学・総合理工学部・教授

研究者番号: 60304250

(2) 研究分担者: なし

(3) 連携研究者: 原 明人

(HARA AKITO)

東北学院大学・工学部・教授

研究者番号: 20417398