

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420717

研究課題名(和文) 燐光現象を利用した低温場の高速測定技術の構築とその光アニールプロセスへの応用

研究課題名(英文) Development of high speed measurement technique for low temperature field by utilization of phosphor thermometry in photo annealing process

研究代表者

篠田 健太郎 (Shinoda, Kentaro)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・先進コーティング技術研究センター・主任研究員

研究者番号：10442732

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：機能性酸化物の大気圧下での低温製膜プロセスの実現に向けて、塗布光照射法では、ナノ秒の紫外エキシマパルスレーザーを塗布膜に照射した時の光結晶成長機構の解明が重要な課題である。そこで、本研究では、低温ほど信号強度が増大する燐光現象に着目し、高速測定で実績のある放射测温と組み合わせることにより、レーザー照射時の温度場の定量的理解を目指した。温度場はレーザー照射数の増大に連れて大きく変化することなど光結晶成長機構に関する理解が進んだ他、燐光寿命からレーザー照射時の温度場の推定が可能であることを確認できた。

研究成果の概要(英文)：Excimer laser-assisted metal organic deposition is a promising method for realization of low temperature deposition of functional oxide films at low temperature in atmospheric conditions. In order to elucidate the mechanism of photo-assisted crystal growth during irradiation of nano-second pulsed UV laser, which is the key for low temperature deposition, we have developed a high-speed phosphor thermometry to monitor the low temperature field of oxide films under irradiation of a nano-second pulsed UV laser in addition to a high-speed radiation thermometry. We confirmed that the temperature fields drastically changed with the increase in the number of pulses, which is important for understanding photo-assisted crystal growth. We also confirmed that phosphor thermometry could be useful for temperature measurement in photo anneal processing.

研究分野：セラミックコーティング

キーワード：エキシマレーザー 塗布光照射法 高速温度計測 放射温度計測 燐光寿命計測 酸化物薄膜

1. 研究開始当初の背景

表面改質や表面機能付加など薄膜・コーティング技術分野において、プロセスの低温化が一つの潮流となっている。金属材料のコーティングでは、溶接における摩擦撹拌接合や溶射におけるコールドスプレー技術であり、セラミック材料コーティングでは、レーザーCVD法、エアロゾルデポジション法や塗布光照射法などが挙げられる。中でも、塗布光照射法は、我々のグループで開発した、スピコート等により塗布した金属有機化合物膜をエキシマレーザーやフラッシュランプを照射することにより、エピタキシャル膜等の高品質酸化物膜を500 nm以下の低温で堆積することができるコーティング技術である。例えば、塗布光照射法により、3元系の RbVO_3 薄膜をPET(ポリエチレンテレフタレート)上に堆積させることも可能であり、白色無機蛍光体をフレキシブルな有機基板上へ室温で製膜できた画期的な成果として報告されている [Ref. 1]。また、本手法は高価な真空チャンバーを用いず大気圧下での大面積コーティングが可能であること、光照射によるパターンニングができることなどから、蛍光体材料に加え、透明導電膜や高耐熱抵抗体、そして酸化物半導体など各種機能性酸化物への適用が図られており、国内外の産業界からも大きな注目を集めている。この塗布光照射法をはじめとする光援用酸化物製膜法において、鍵となるのが光照射時の結晶成長機構であり、照射して光学吸収された光が熱的に作用する光-熱反応と、光により化学結合の切断や結晶成長界面の活性化がおこなわれる光-化学反応の2つのメカニズムである。我々もこれまでに酸化物の多結晶成長時には、光-熱反応が主因であり、エピタキシャル成長時には、光-化学反応も考慮する必要があることなどをこれまでの研究で明らかにしてきたが [Ref. 2]、定量的な理解にまでは至っておらず、本手法の厚膜への適用や、大気圧プラズマやフェムト秒レーザーといった新規光源の検討を困難にしており、適用領域拡大へ向けて、学术界、産業界からその解明が強く望まれている。

このような背景下、我々は、熱放射光を利用した放射測温の原理に基づいた高速温度測定技術の高度化を基に、種々のコーティング技術における高速現象の解明を目指し、これまでに、溶射粒子の衝突時の急速変形・急速凝固過程における大過冷状態を明らかにし、ウォームスプレーにおける超音速溶射粒子の温度計測を可能としてきた [Ref. 3, 4]。また、本手法を応用して、塗布光照射法における紫外パルスレーザー照射時のナノ秒高速温度計測にも取り組み、放射光プロファイルの解析から、基板の材質による急冷挙動の影響や熔融・凝固の判別が可能であることを示してきた [Ref. 5]。このように、放射測温技術は高速現象における温度測定において非常に有力なツールであった。一方で、プ

ランクの放射則にみられるように、放射光強度は温度の正の関数であることから、冒頭に述べたような近年のプロセスの低温化によって、放射光強度も弱くなっており、積算時間を考えると高速度での検出にも限界があることは明白である。そのため、放射測温技術の精緻化を引き続き図るとともに、新たな測定原理による温度場の測定法の開発が必須であるとの認識に至っている。

そこで、我々は、放射測温に加えて、燐光による温度測定に着目した。熱放射光に対して、燐光強度は温度の低下とともに増大するため、低温の測定ほど容易であるという特徴をもっており、低温プロセスの温度測定において、放射温度測定と相補的に用いることができる有効な手段となりうる。実際に、熱流体工学の分野では、燐光を用いた温度計測が用いられており、高速現象に対しても原理的にナノ秒オーダーまで対応可能であることが米国オークリッジ国立研究所のグループによって示唆されている [Ref. 6]。

2. 研究の目的

本研究では、塗布光照射法における光-熱反応の定量化と製膜プロセスへの応用を目的に、従来の放射測温に加えて、新たに燐光現象を利用した低温場の高速測定の要素技術開発に取り組んだ。

具体的には、単純酸化物系である SnO_2 膜を対象に放射測温の原理に基づいて、塗布光照射法において、エキシマレーザー照射時にレーザーフルエンスや基材といったプロセスの影響を定量的に測定し、塗布光照射法における光結晶化過程を明らかにする。また、燐光温度測定に実績のある $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ を蛍光材料に用い、エキシマレーザーを照射したときの燐光を高速シリコンフォトダイオードにより検出し、燐光寿命から温度場を推定し、温度計測の妥当性について議論する。

3. 研究の方法

図1に本研究で用いた放射測温系の計測装置の概略図を示す。本装置を用いて、塗布、乾燥、仮焼をしたアモルファス酸化スズ膜に308 nmのXeClエキシマレーザーを照射し、得られた輻射光をInGaAs素子で検出し、単色温度計の原理に従い温度に換算した。基材には(100)Si単結晶ウェハ並びに石英ガラスを用い、照射時のフルエンスは130, 260 mJ/cm^2 とした。得られた波形プロファイルから最高到達温度を求めると共に、各レーザー照射数における皮膜のエックス線回折により結晶成長の度合いを評価した。

燐光現象を利用した低温場の高速測定の要素技術開発としては、対象には $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ を用いた。図2に燐光測定系の計測装置の概略図を示す。可視域の燐光を検出するため、シリコンの高速フォトディテクタを用い、レーザー自体の紫外光成分とサンプルからの熱放射光成分を除外するために、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ の主

スペクトルである 611 nm のバンドパスフィルターを用いてフィルタリングした。そして、レーザーエネルギー照射密度を変えた時の燐光プロファイルを系統的に測定し、そのときの燐光寿命を既報の論文 [Ref. 6] と対応することで温度場の代表温度を推定した。

試料としては、 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 粉末とエタノールを混合し、ガラス、石英ガラス、及び、Si ウェハ上に塗布、乾燥させたものを用いた。

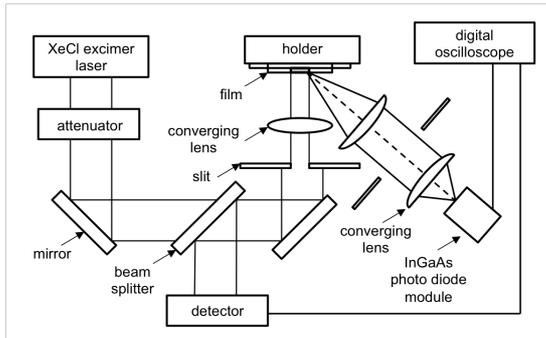


図 1: 塗布光照射法下における放射温度測定
の原理に基づいた高速温度計測装置の概略
図

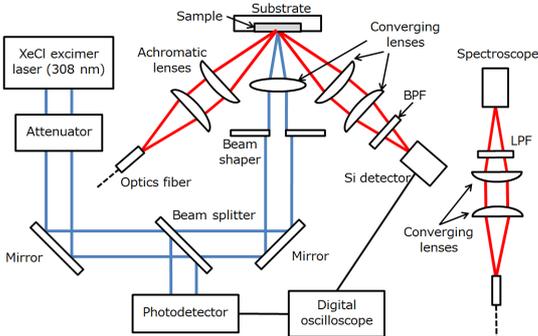


図 2: 塗布光照射法下における燐光寿命温度
測定原理に基づいた低温場高速温度計測
装置の概略図

4. 研究成果

図 3 に、レーザーフルエンスが 260 mJ/cm^2 で、Si ウェハ上に塗布した酸化スズ膜に XeCl レーザーを照射した時の最高到達温度がレーザー照射数に対してどのように変化していくかを示す。当初 1800 K であったが、4 ショット目までは、最高到達温度は上昇し、その後減少に転じた。10 ショット目付近で、傾きが減少している。このときのエックス線回折による酸化スズ膜 SnO_2 の (110) ピークの強度変化も同じ図に示した。500 ショット付近でピークが大きく増大しており、このショット数領域でアモルファス酸化スズ膜の結晶化が起きたことがわかる。

図 4 に代表的なショット数における時間分解波形を示す。1 ショット目のみ挙動が大きく異なっており、レーザー照射後に最大温度に到達し、その後、温度減少も緩やかであった。最大到達温度が一番高くなった 4 ショット目以降においては、到達温度が最大に達し

た後、プラトー様の領域が観察されており、急速凝固時の潜熱の発生を捉えていると考えられる。その後、エックス線回折で明瞭にピークが観察された 500 ショット目付近 (492 ショット目) では、最大到達温度は 1200 K とかなり低くなっていた。

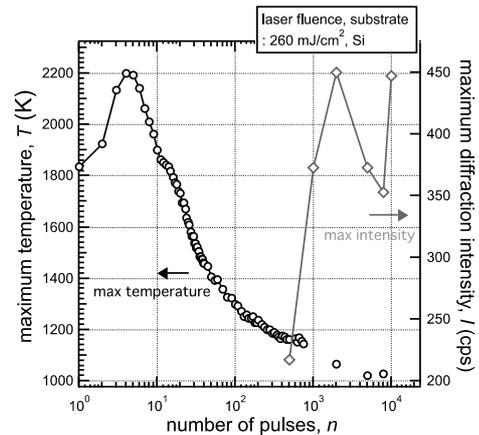


図 3: Si ウェハ上の酸化スズ膜にエキシマレ
ーザーを照射した時の最大到達温度とエッ
クス線回折強度変化

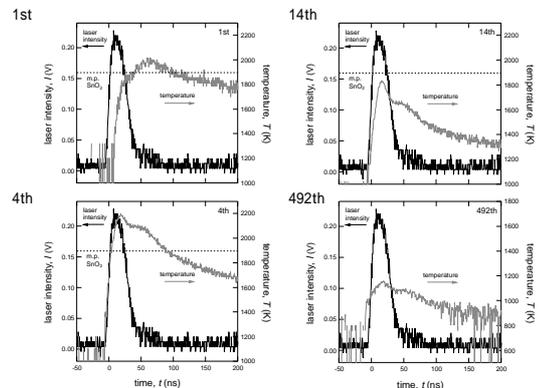


図 4: 図 3 の各代表的なショット数における
時間分解波形

図 5 に、最高到達温度が基材やレーザーフルエンスによってどのように異なるかを示す。全体的な傾向は図 3 でも示した Si ウェハ上に 260 mJ/cm^2 で照射した時と同様の傾向であった。興味深いのは、最高到達温度が、基材の種類によらず、 260 mJ/cm^2 で照射した時の方が高くなっているのに対し、後半では、レーザーフルエンスによらず、Si ウェハ上に照射した時の方が、最高到達温度が高くなっていることである。このことは、レーザー照射数の少ない初期過程では、光結晶成長過程がレーザーフルエンスに大きく影響を受けるのに対し、光結晶成長が進む後半過程においては、基材の影響をより反映していることを示している。数値計算では、基材の影響はここまで顕著ではなかったことから、数値計算では、基材表面の影響を過小評価していた可能性が高く、実際には、基材にプロセスが

大きく影響を受けることを示している。また、最大到達温度はレーザー照射数と共に大きく変化したことは、レーザー強度を照射数と共に変化させることで、より少ないショット数で光結晶化を完了させることができることを示唆している。

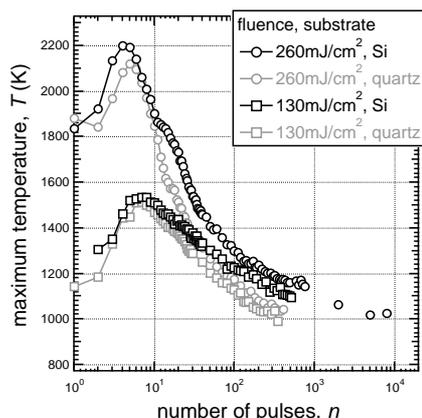


図5: 異なるレーザーフルエンスでSi ウェハと石英ガラス上に塗布した酸化スズ膜にレーザー照射した時の最大到達温度変化

図6に $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 膜に XeCl エキシマレーザーを照射した時の検出光のスペクトル分布を示す。570 nm-640 nm においては、対象ピークとする 611 nm に加えて、6つのピークが観察され、既報の報告 [Ref. 7] と一致した。実際には、614 nm のピークも含まれることになるが、要素技術の開発であることも踏まえ、検出の簡便性を優先し、中心波長 615 nm で半値幅 20 nm のバンドパスフィルターを用いた。このときの結果を図6下に示す。611 nm 及び 614 nm のピークのみを抽出できていることがわかる。

図7に、図2の計測系において、このフィルターを用いたときの計測結果を示す。ガラス上に塗布した $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 膜にエキシマレーザーを 40, 80, 160 mJ/cm^2 とフルエンスを変化させ照射したときの検出光の時間分解プロファイルである。レーザープロファイル(半値幅 26 ns) と同等の数 10 ns のピークのあとに、数 10 μs オーダーのブロードなピークが観察された。

二つ目のブロードなピークについて、減衰時間を求め、そこから、既報論文の減衰時間と温度の関係 [Ref. 6] から、温度に変換した値を図8に示す。石英ガラス基材、Si ウェハ上の計測結果も併せて示した。計測された温度はおおよそ 950-1000 K 程度の値であり、レーザーフルエンスの増大とともに大きくなる傾向にあった。一方で、基材の種類による大きな差異は見られなかった。

得られた温度について検討すると、絶対温度のオーダーに関しては、過去の数値計算や実験事実からして、大きくはずれていない。また、レーザーフルエンスの増大に対して温

度も増大していることから、定性的には温度計測をできていると考えられる。しかしながら、フルエンスを 40 mJ/cm^2 から 160 mJ/cm^2 へと大きく変化したにも関わらず、温度変化としては数 10 K と小さな変化にとどまっていることから、今回測定された温度が、対象材の代表温度としてそのまま使って良いかどうかは検討の余地が残る。

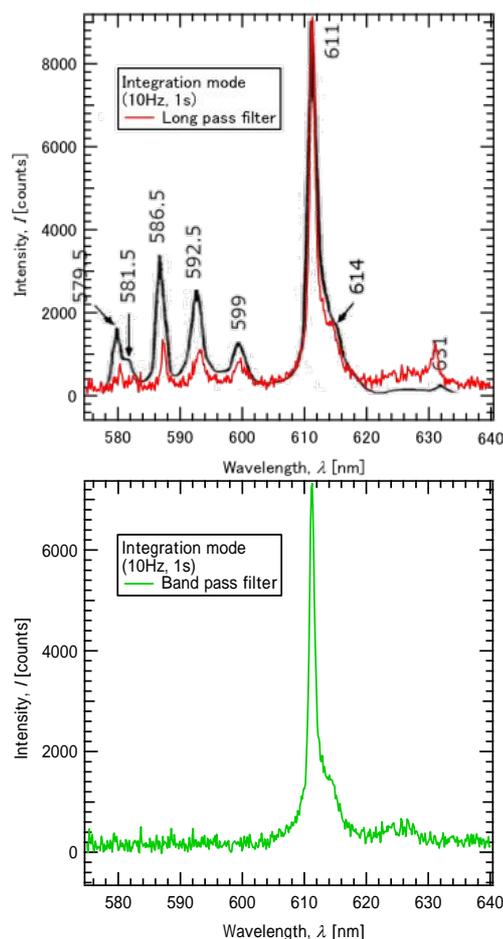


図6: $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 膜のスペクトル(上)フィルター前、(下)フィルター後

以上をまとめると、本研究では、高速応答に優れる放射温度測定と、低温場の計測に優れる燐光寿命を用いた温度測定により、塗布光照射法における光結晶化過程の定量的理解を目指した。塗布酸化物薄膜の光結晶化過程においては、レーザー照射数に対して、皮膜の温度場が大きく変化することがわかった。一定のレーザーフルエンスで照射した場合、レーザー照射初期と後期では条件によっては 1000 K 以上の温度差にもなる。従来の塗布光照射法では、場合によっては 10,000 ショット数近く結晶化させるためにレーザー照射させる必要があったが、温度場をモニタリングしながらフルエンスを制御していくことでこの時間を大きく短縮できる可能性が見出された。また、塗布光照射法において、燐光寿命を用いた計測法を新規に導入したところ、900-1000 K 程度の温度場を計測す

ることができた。従来の放射温度計による高速測定では 1200 K 程度が下限であったことから、レーザーアニールプロセスにおける新たな温度計測手法として有効であると思われる。

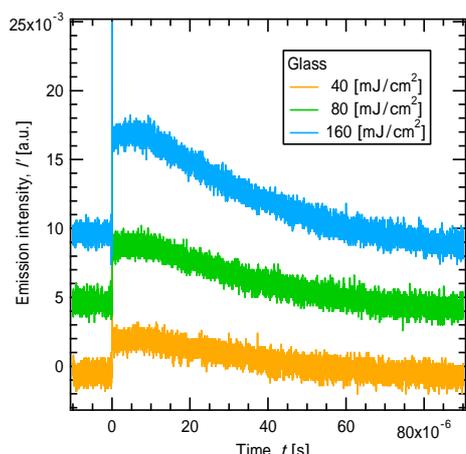


図 7: $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 膜にエキシマレーザーを照射した時の検出波形の時間分解波形

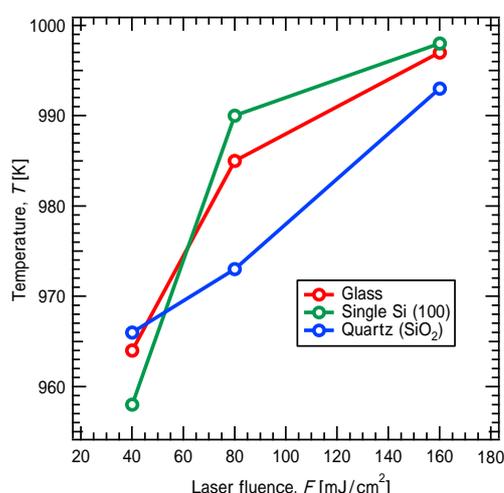


図 8: 燐光寿命法による $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 膜にエキシマレーザーを照射した時の温度場の推定

[参考文献]

- [1] T. Nakajima et al., Nat. Mater. 7 (2008) 735
- [2] T. Nakajima, K. Shinoda, et al., Chem. Soc. Rev. 43 (2014) 2027
- [3] K. Shinoda et al., J. Appl. Phys. 100 (2006) 074903
- [4] K. Shinoda et al., Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 194103
- [5] K. Shinoda et al., Appl. Phys. B 113 (2013) 479; Appl. Surf. Sci. 292 (2014) 1052; Jpn. J. Appl. Phys. 53 (2014) 05FB08
- [6] S.W. Allison and G. T. Gillies, Rev. Sci. Instrum. 68 (1997) 2615
- [7] Y. Lin et al., J. Alloys Compd. 361 (2003) 92

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)

[学会発表](計 8 件)

1. Nanosecond Temperature Measurement for the Development of Low Temperature Fabrication of Oxide Thin Films by Pulsed UV Laser Irradiation, 篠田 健太郎、中島 智彦、土屋 哲男, 9th International Conference on Photo-Excited Processes and Applications(ICPEPA-9), Matsue, Japan, 2014/10/02
2. ナノ秒温度計測技術のエキシマレーザープロセッシングへの応用, 篠田 健太郎、中島 智彦、土屋 哲男, 第 51 回日本電子材料技術協会秋期講演大会, 新宿, 2014/11/13
3. Nanosecond Radiation Thermometry for Excimer Laser Processing of Functional Oxide Thin Films, 篠田 健太郎、中島 智彦、土屋 哲男、勝木 司、湯本 敦史, 6th Tsukuba International Coating Symposium 2014, Tsukuba, 2014/12/05
4. Ultrafast radiation thermometry for monitoring fabrication process of oxide thin films in excimer laser-assisted metal organic deposition, 篠田 健太郎、勝木 司、湯本 敦史、中島 智彦、土屋 哲男, 11th International Conference on Ceramic Materials and Components for Energy and Environment Application, Vancouver, 2015/06/14
5. 塗布光照射法における酸化スズ膜結晶化過程のその場計測, 勝木 司、湯本 敦史 (芝浦工業大学大学院)、中島 智彦、土屋 哲男、篠田 健太郎, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場, 2015/09/13
6. Understanding of low temperature fabrication process of oxide thin films in excimer laser-assisted metal organic deposition, 篠田 健太郎、勝木 司、中島 智彦、土屋 哲男、湯本 敦史、明渡純, 40th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites (ICCAC40), Hilton Daytona Beach, 2016/01/28
7. In Situ Temperature Measurement of Crystallization Process of Tin Oxide Films in ELAMOD Process at Nano Second Time Scale, 勝木 司、中島 智彦、土屋 哲男、湯本 敦史、篠田 健太郎, 第 63 回 応用物理学会春季学術講演会, 東京工業大学大岡山キャンパス, 2016/03/21
8. 塗布光照射法における酸化スズ膜結晶化過程のその場計測, 勝木 司、湯本 敦史、土屋 哲男、明渡 純、篠田 健太郎, 第

53回日本電子材料技術協会秋期講演大会，
新宿、2016/11/02

9. 塗布光照射法における酸化スズ膜結晶化過程のナノ秒温度計測，勝木 司、湯本 敦史、土屋 哲 男、明渡 純、篠田 健太郎，
第 64 回 応用物理学会春季学術講演会，
パシフィコ横浜、2017/3/15

〔その他〕

ホームページ

<http://staff.aist.go.jp/kentaro.shinoda/>

/

6 . 研究組織

(1)研究代表者

篠田 健太郎 (SHINODA, Kentaro)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・先進コーティング技術研究センター・主任研究員

研究者番号：10442732