

令和元年6月9日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06255

研究課題名(和文) マイクロ波急速加熱による薄膜シリコン結晶形成技術の開発

研究課題名(英文) Crystallization of Silicon Thin Films by Microwave Rapid Heating

研究代表者

蓮見 真彦 (Hasumi, Masahiko)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：60261153

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：マイクロ波を吸収して発熱する炭素粉末の性質を利用した半導体急速加熱装置を開発した。出力200Wの2.45GHzマイクロ波を金属性キャビティ内に照射し、キャビティの中央に設置した炭素粉末とアルゴンガスを石英管に封入したカーボン・ヒーティング・チューブに吸収させることにより、温度1200℃での熱処理を実現した。この装置を用いて、膜厚50nmのアモルファスシリコン薄膜の結晶化を試み、4インチ基板全面に渡って0.89～0.94の高い結晶化率を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

今回の研究成果は、カーボン・ヒーティング・チューブを用いたマイクロ波急速加熱装置のさまざまな応用の可能性を示している。本研究で開発したカーボン・ヒーティング・チューブは、無電極の発熱ランプであり、電気的な配線を必要としないため、耐久性に優れている。また、配線を通じた熱の逃げが発生しないため、従来にならぬ省エネルギー性の高い加熱装置を実現することができる。さらに、従来のランプやヒーターに用いられる高価なレアメタルを必要とせず、安価な装置製造を可能とする。

研究成果の概要(英文)：We have developed a microwave rapid heating system with a carbon heating tube (CHT). 2.45 GHz microwave at 200 W was introduced to a metal cavity, in which the CHT made by quartz tube filled with carbon powders and Ar gas was set at the central position. The CHT heating at 1200°C realized a crystallization of 50-nm-thick amorphous silicon thin films. High crystalline volume ratios ranging from 0.89 to 0.94 was obtained.

研究分野：電気電子工学

キーワード：マイクロ波加熱 シリコン 結晶化 活性化 ソーラーセル

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

不純物の活性化や絶縁膜の形成など半導体デバイスの製造過程において、熱処理技術は極めて重要である。これまでに電気炉加熱、ラピッド・サーマル・アニーリング(RTA)、レーザ加熱などさまざまな技術が開発されてきた。我々は、マイクロ波が炭素粉末を短時間に 1000°C 以上に加熱させることを利用して、半導体試料に急速熱処理を施す技術について検討を進めてきた。当該技術は、高密度量子ドット太陽電池などへの応用が期待されるナノメートル・サイズの半導体結晶作製に特に有利な手法と考えられる。即ち、レーザ加熱に比べて遥かに低い 10 W/cm² 程度の加熱強度を特徴とし、過度の加熱による薄膜の溶融の可能性が低く、均一なナノ結晶の形成が可能である。また、本手法により 2 nm 厚の極薄シリコン膜の結晶化に要する加熱時間は 20 s 程度であり、同様の結晶化に 20 h 程度を必要とする 600°C の電気炉加熱に比べてはるかに短時間・低投入熱量といった特徴を有している。本手法は、マイクロ波を利用して半導体試料を効率よく加熱する新規な急速熱処理技術として有望だが、炭素粉末で試料を覆うブリティブな段階を脱却して、熱処理技術としての高度化および適用範囲の拡大を図る必要があった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、マグネトロンによって高効率に発生できる 2.45GHz マイクロ波と当該マイクロ波を効率よく吸収する発熱体に炭素粉末材料を用いることで、現行の薄膜トランジスタ製造プロセスに用いられるレーザ溶融結晶化に比べて高効率・低コストな半導体急速熱処理技術を確立することである。目的を達成するため、以下の 3 項目の課題に取り組む。

- (1) 熱解析シミュレーションを用いて炭素粉末材料の最適設計を行い、それに基づく炭素粉末発熱体の試作を行う。
- (2) 同発熱体を金属製キャビティ内に設置し、それを効率よく加熱するマイクロ波急速加熱装置を試作する。
- (3) 試作したマイクロ波急速加熱装置を用いて、アモルファスシリコン薄膜の結晶化条件およびイオン注入不純物の活性化条件を確立する。

3. 研究の方法

- (1) 2.45 GHz マイクロ波を効率的に吸収して発熱する炭素粉末の粒径、粉末の充填率を最適化するための加熱実験および数値計算に基づく調査を行う。
- (2) (1)で得られた結果をもとに、短時間・高温加熱に適した炭素粉末発熱体(カーボン・ヒーティング・チューブ)の設計および試作を行う。
- (3) マグネトロンを用いて 2.45 GHz マイクロ波を金属製キャビティ内に照射し、同キャビティ中央に設置した(2)のカーボン・ヒーティング・チューブにマイクロ波を吸収、発熱させる半導体加熱処理用の急速加熱装置を試作する。さらに、放射温度計の計測値をもとにマイクロ波の出力を制御し、温度調整機能を実現する。
- (4) (3)で試作した急速加熱装置を用いて、4 インチ石英基板上に成膜した厚さ 50 nm のアモルファスシリコン薄膜の結晶化条件を調査する。ラマン分光測定および紫外可視分光測定により結晶化率を評価する。
- (5) 同じく(3)で試作した急速加熱装置を用いて、リンまたはボロンをイオン注入したシリコン基板の不純物活性化条件を調査する。試料のシート抵抗を 9.35 GHz マイクロ波フリーキャリア吸収測定により、結晶化率を紫外可視分光測定により評価する。さらに、試料両面に電極を形成し、電気特性およびソーラーセル特性を評価する。

4. 研究成果

- (1) マイクロ波を効率的に吸収して発熱する炭素粉末の粒径、粉末の充填率の最適化
容器に充填した炭素粉末に 2.45 GHz マイクロ波を照射して、試料を加熱するための発熱体として用いる場合、その発熱量は炭素粉末発熱体のマイクロ波吸収率に大きく依存する。炭素粉末の充填率を上げれば、マイクロ波の透過率は減少する。一方、炭素粉末のもつ電気伝導性のため、マイクロ波の反射率は充填率を上げると増加する。このことは、発熱体の内部に十分な強度のマイクロ波が到達せず、発熱効率の低下を招く。即ち、発熱体のマイクロ波吸収は、マイクロ波の反射と透過のバランスによって成り立っている。炭素粉末の粒径、充填率を変化させた実験および数値シミュレーションの結果、粒径 2 μ m、充填率 0.08 を最適条件として見出した。なお、発熱体を構成する炭素は粉末であることが重要である。棒状や板状の炭素材料を発熱体として用いた場合、上記の理由によりマイクロ波を十分に吸収することができず、発熱効率の低下を招く。

- (2) 短時間・高温加熱に適した炭素粉末発熱体(カーボン・ヒーティング・チューブ)の試作
内径 4 mm、長さ 60 mm の石英管内に炭素粉末と不活性ガス(アルゴン)を封入した炭素粉末発熱体(カーボン・ヒーティング・チューブ)を試作した。図 1(a)に示すように、チューブの両端には、支持のための石英管を延長し、(1)で得た知見をもとに炭素粉末の粒径は 2 μ m、充填率は 0.08 とした。金属メッシュ製の球形キャビティ内にこのカーボン・ヒーティング・チューブを設置し、導波管を通じて出力 200 W の 2.45 GHz マイクロ波を 30 秒間照射したところ、

図 1(b)に示すような非常に強い赤外線発光を示した。発光は幅 40 mm にわたり均一であり、チューブ内が均一温度で発熱していることを示している。発熱のピーク温度は 100 W マイクロ波照射時に 960°C、200 W マイクロ波照射時に 1277°Cに達した。

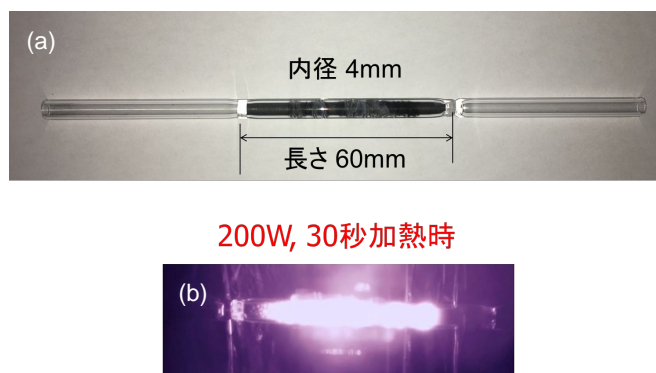


図 1 (a) カーボン・ヒーティング・チューブの外観、
(b) 出力 200 W、30 秒加熱時の発光の様子

(3) カーボン・ヒーティング・チューブを用いたマイクロ波急速加熱装置の試作

図 2 に示す、カーボン・ヒーティング・チューブを用いた半導体熱処理用のマイクロ波急速加熱装置を試作した。2.45 GHz マイクロ波発生用のマグネトロンを用いて生成したマイクロ波を、アイソレーター、パワーモニターを経て導波管によってアルミニウム製のキャビティに導入した。キャビティは、30 cm 径の上部円筒・下部半球型とし、導入されたマイクロ波の多重反射を可能とした。キャビティの中央に設置したカーボン・ヒーティング・チューブの発熱の様子は、放射温度計 (CHINO IR-FAS) および赤外線デジタルカメラによりモニタした。さらに、放射温度計の計測値をもとにマイクロ波の出力を制御する温度調整機構を搭載し、設定温度 1100°C時に $\pm 10^\circ\text{C}$ 以内の制御を達成した。さまざまな形状の試料加熱を可能にするため、メカニカル・ステージによる基板搬送機構も搭載した。

カーボン・ヒーティング・チューブをキャビティ内に設置し、出力 100 ~ 500 W のマイクロ波を入射した場合、反射波の電力は 0 W となった。一方、キャビティ内にチューブを設置せずにマイクロ波を入射した場合は、ほぼ完全にマイクロ波は反射された。この結果は、キャビティ内で多重反射を繰り返すマイクロ波をカーボン・ヒーティング・チューブが効率的に吸収したことを示している。小さな電力によって高温の発熱を達成可能な点は、本加熱手法の特色といえる。

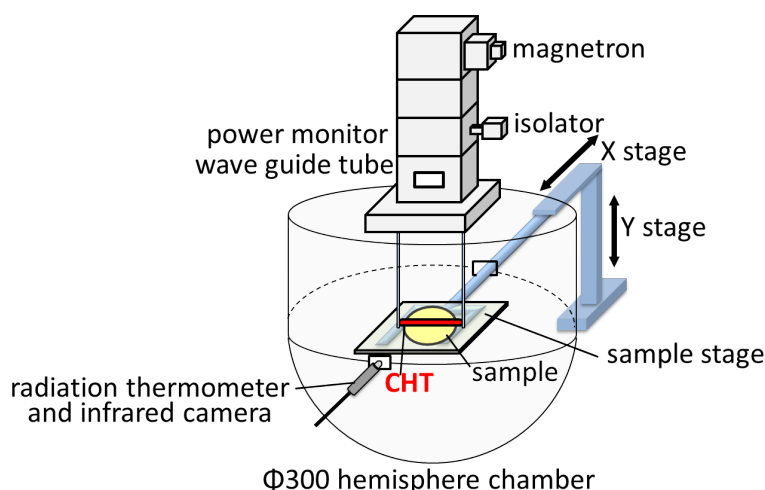


図 2 マイクロ波急速加熱装置概念図

(4) アモルファスシリコン薄膜の結晶化

4 インチ石英ガラス基板上に形成した膜厚 50 nm のアモルファスシリコン薄膜の加熱結晶化を試みた。試作したマイクロ波急速加熱装置のキャビティ内に、内径 4 mm、長さ 150 mm のカーボン・ヒーティング・チューブを設置して、出力 400W の 2.45 GHz マイクロ波を入射した。薄膜試料は、カーボン・ヒーティング・チューブの直下を速度 0.12 mm/s で掃引した。その結果、図 3 のように、加熱前には黄色を呈していたアモルファスシリコン薄膜が、加熱後には均

一な緑色に変化した。色の変化はシリコン薄膜の結晶化によってもたらされたものである。

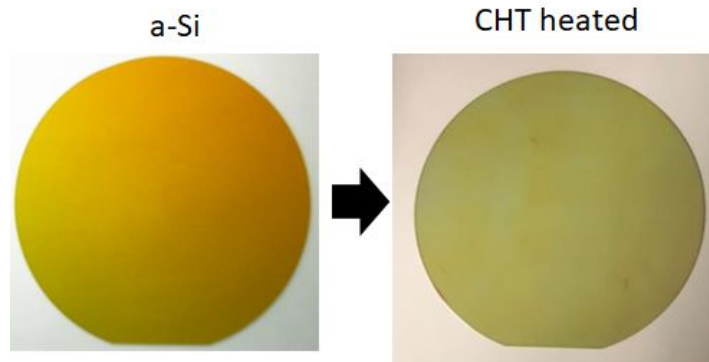


図3 石英基板上に形成したアモルファスシリコン膜と加熱処理後の光学写真

加熱処理後のシリコン膜の結晶性を評価するため、図4の挿入図に示した基板上的9か所のラマン散乱スペクトルを測定した。図4に示すように、すべての測定箇所において、ほとんど同一のシリコン結晶フォノン共鳴ピークスペクトルが得られており、4インチ基板の全面にわたって均一な結晶化が達成されたといえる。得られたスペクトルのピーク波数は約 515 cm^{-1} であり、単結晶シリコンの 520 cm^{-1} よりもやや小さくなった。これは、石英基板上のシリコン膜が強い引っ張り応力を受けていることを示している。

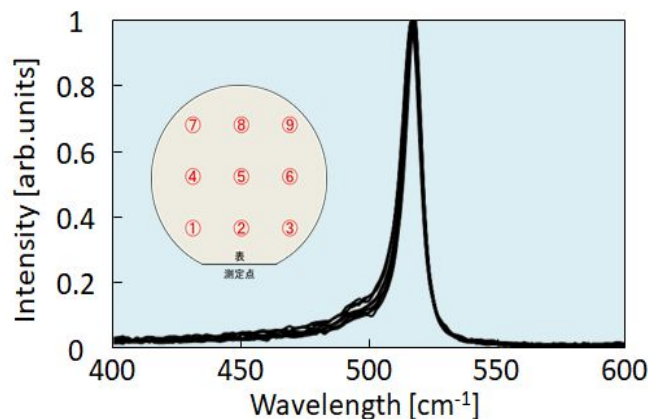


図4 石英基板上に形成したアモルファスシリコン膜を加熱結晶化後、挿入図の場所を測定したラマン散乱スペクトル

続いて、図 5(a)に加熱処理後の試料中央の分光反射スペクトルの測定値および解析値を示す。紫外域に結晶シリコンの特徴である E1,E2 ピークが現れ、可視域に強い光干渉による反射率の変化が現れた。アモルファス成分が少なく、シリコンの間接遷移特徴により可視域で薄膜が透明になり強い干渉効果が発現した。図 5(b)に解析の結果得られた結晶化率の深さ分布を示す。52 nm の膜厚全体にわたって 0.89 ~ 0.94 の高い結晶化率が得られた。この値はレーザー結晶化膜の結晶化率 0.9 を上回り、高品質のシリコン結晶化膜作成手法として本加熱手法の可能性を示すものである。

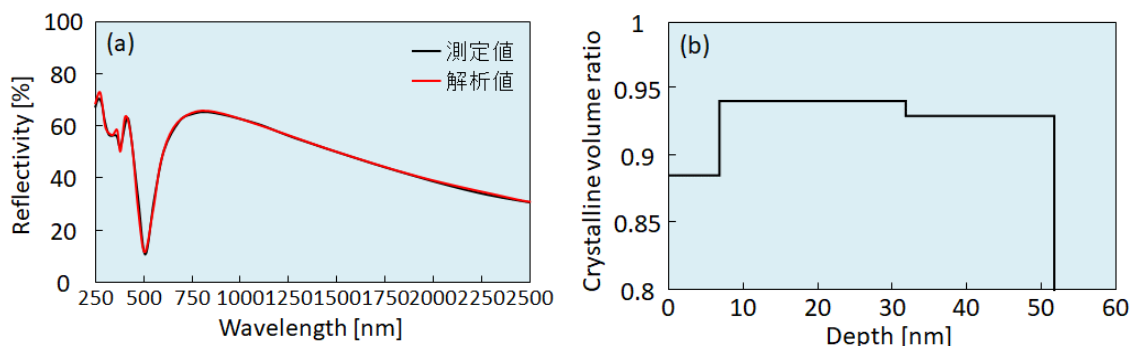


図5 石英基板上に形成したアモルファスシリコン膜を加熱結晶化した中央部分の (a) 分光光反射スペクトルと解析スペクトル、(b) 解析で得た結晶化率の深さ分布

(5) イオン注入不純物の活性化

抵抗率25 Ωcmの4インチn型シリコン基板の表面に100 nm厚の熱酸化膜を施し、ボロンを25keV、リンを70keVのエネルギーでそれぞれシリコン基板の表裏に $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 注入した。イオン注入層はそれぞれ100 nmである。そして、内径4 mm、長さ150 mmのカーボン・ヒーティング・チューブを使って、マイクロ波出力400 W、掃引速度0.12 mm/sの加熱処理を施した。図6に、9.35 GHzマイクロ波透過率測定を用いて評価したシート抵抗の変化を示す。イオン注入時、ドーパントは活性化しておらず、シート抵抗はシリコン基板中のキャリアで決まる 460 Ω/sq であった。これに対して、加熱処理によってイオン注入層は再結晶化および活性化し、シート抵抗は 90 Ω/sq に低下した。

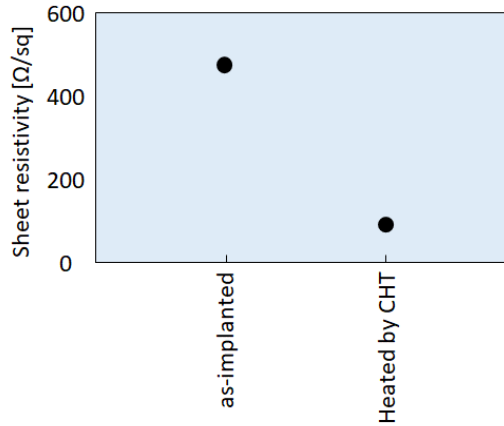


図6 n型シリコン基板にボロン、リンをそれぞれ $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ イオン注入した時および加熱処理後の試料のシート抵抗

加熱活性化後、図7に示すように、熱酸化膜を除去して、ボロンドーパ面に串歯状のAl電極を、リンドーパ面にAl電極を全面に形成した。さらに、ボロンドーパ面に光反射率低減のためのアルミナ膜を厚さ60 nm形成した。そして、両面の電極間に電圧をかけて電気特性を測定した。さらに、AM1.5光 0.1 W/cm^2 を照射してソーラーセル特性を測定した。

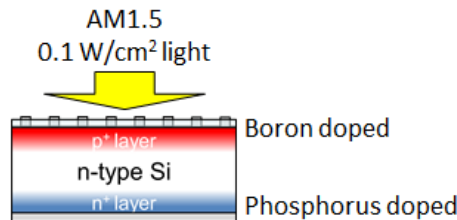


図7 ダイオード特性およびソーラーセル特性測定のための試料構造断面図

図8(a)に示すように、暗状態の電気特性には、典型的な整流型のダイオード特性が得られた。加熱により、注入原子が活性化してpn接合が形成されたことを示している。さらに、AM1.5の光を照射した時、大きな光キャリア誘起電流が観測され、且つゼロ電流がプラス電圧側にシフトする光誘起起電力効果が得られた。図8(b)に、光誘起起電力効果をソーラーセル特性として示す。開放電圧0.54 V、短絡電流 35.6 mA/cm^2 、フィルファクター0.66、発電効率12.7%の特性が得られた。これらの検討により、カーボン・ヒーティング・チューブを用いたマイクロ波加熱が結晶化及び活性化に有効であり、半導体デバイス作製に適用可能であることが分かった。

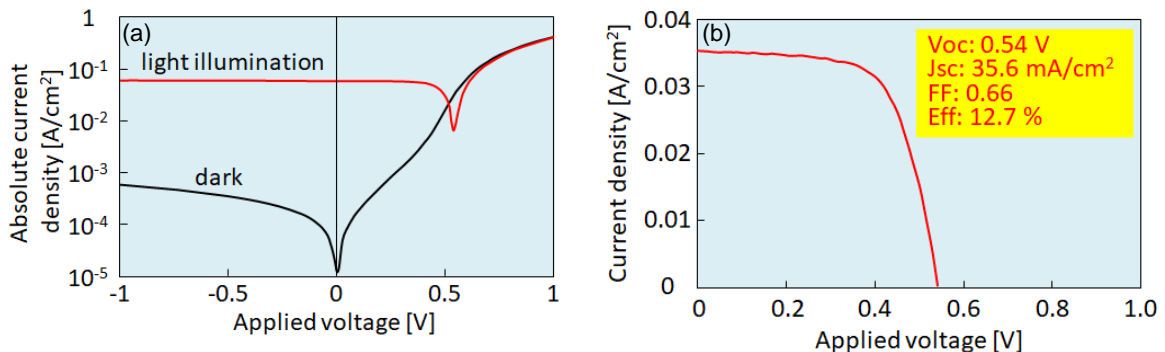


図8 (a) 暗状態及びAM1.5, 0.1 W/cm^2 光照射時の電気特性、(b) ソーラーセル特性

被加熱体を炭素粉末で覆ってマイクロ波加熱する本研究以前の手法で懸念された炭素不純物の混入や加熱時の炭素粉末による試料の還元といった問題は、発熱体としてカーボン・ヒーティング・チューブを導入したことにより完全に払拭された。さらに、カーボン・ヒーティング・チューブには電極がなく、配線を必要としないため、耐久性に優れており、且つ、配線を通じた熱の逃げが発生しないため、これまでにない省エネルギー・タイプの発熱源である。今後、本加熱手法の適用領域の拡大が期待される。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

1. TOSHIYUKI SAMESHIMA, TOMOYOSHI MIYAZAKI, GO KOBAYASHI, TAKUJI ARIMA, TOSHITAKA KIKUCHI, TAKUMA UEHARA, TAKASHI SUGAWARA, MASAHIKO HASUMI, AND IZUMI SERIZAWA, “Carbon Heating Tube Used for Rapid Heating System”, IEEE Access 7, 23798-23805 (2019). 査読有, DOI:10.1109/ACCESS.2019.2897981.

2. T. Sugawara, N. Tanaka, S. Kimura, M. Hasumi, T. Nagao, Y. Inouchi, T. Sameshima, “Activation Behavior of Polycrystalline Silicon Films by Phosphorus Ion Implantation at 200oC”, Proc. Workshop on Active Matrix Flatpanel Display and Devices, 270-271 (2017) 査読有.

3. S. Kimura, K. Ota, M. Hasumi, A. Suzuki, M. Ushijima, and T. Sameshima, “Crystallization and activation of silicon by microwave rapid annealing”, Appl. Phys. A122, 695-1-9 (2016), 査読有, DOI:10.1007/s00339-016-0220-7.

4. S. Kimura, K. Ota, M. Hasumi, A. Suzuki, M. Ushijima, and T. Sameshima, “Crystallization of Silicon Thin Films By Microwave-Induced Rapid Heating”, Proc. in PhotoVoltaic Technical Conference 2118 (2016) 査読有.

〔学会発表〕(計9件)

1. Toshitaka Kikuchi, Takashi Sugawara, Takuma Uehara, Tomoyoshi Miyazaki, Go Kobayashi, Masahiko Hasumi, Takuji Arima, Toshiyuki Sameshima, “Fabrication of crystalline silicon solar cells by rapid heating with carbon heating tube”, 第66回応用物理学会春季学術講演会, 2019.

2. Toshitaka Kikuchi, Takashi Sugawara, Takuma Uehara, Tomoyoshi Miyazaki, Go Kobayashi, Masahiko Hasumi, Toshiyuki Sameshima, “Heating equipment with carbon heating used to activate silicon and fabricate its solar cells”, 第79回応用物理学会秋季学術講演会, 2018.

3. T. Miyazaki, G. Kobayashi, T. Sugawara, T. Kikuchi, M. Hasumi, and T. Sameshima, “Carbon Heating Tube Used for Rapid Heating System for Semiconductor Annealing”, THE 25TH INTERNATIONAL WORKSHOP ON ACTIVE-MATRIX FLATPANEL DISPLAYS AND DEVICES, 2018.

4. Yoshito Hirokawa, Masahiko Hasumi, Toshiyuki Sameshima, Tomohisa Mizuno, “Heat treatment in liquid water at 80oC used to improve the interface characteristic of metal-oxide-semiconductor capacitor”, 第65回応用物理学会春季学術講演会, 2018.

5. 太田康介, 鮫島俊之, 蓮見真彦, 水野智久. “PN接合におけるバイアス電圧印加による光誘起少数キャリアライフタイムの挙動”, 第14回薄膜材料デバイス研究会, 2017.

6. T. Sugawara, N. Tanaka, S. Kimura, M. Hasumi, T. Nagao, Y. Inouchi, T. Sameshima, “Activation Behavior of Polycrystalline Silicon Films by Phosphorus Ion Implantation at 200oC”, The 24th International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices, 2017.

7. 太田康介, 蓮見真彦, 鮫島俊之, “PN接合におけるバイアス電圧印加による光誘起キャリアライフタイムの挙動”, 第13回薄膜材料デバイス研究会, 2016.

8. K. Ota, S. Kimura, M. Hasumi, A. Suzuki, M. Ushijima, T. Sameshima, “Microwave Rapid Heating Used for Diffusing Impurities in Silicon”, The 23rd International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices, 2016.

9. S. Kimura, K. Ota, M. Hasumi, A. Suzuki, M. Ushijima, and T. Sameshima, “Crystallization of Silicon Thin Films By Microwave-Induced Rapid Heating”, The Electrochemical Society 229th Meeting, 2016.

〔その他〕

<http://web.tuat.ac.jp/~sameken/>

6 . 研究組織

(1) 研究協力者

研究協力者氏名：鮫島 俊之

ローマ字氏名：Sameshima Toshiyuki

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。