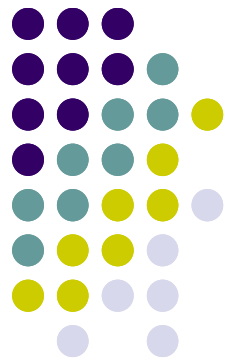


博士学位論文

低温プロセスにおけるナノサイズ  
シリコン成長メカニズムの研究



2005年3月

桐村浩哉

## 論文要旨

Si薄膜は太陽電池の応用から着目され、TFTデバイスには欠くことのできない半導体薄膜として工業的に活用されている。Si膜構造を非晶質系から結晶系に構造変化させることで、電気的特性(光変換効率、電子移動度、電気抵抗等)を向上させることが可能である。一般にSi薄膜の結晶成長には高温(700~800以上)が必要である。工業的な応用に適用する為には、ガラス基板の様な安価な基板にSi薄膜を成長させることが望まれる。その為にはプロセス温度を550(無アルカリガラスの歪み温度)以下に下げることが必要条件となる。しかし低温下で作製したSi結晶化薄膜は欠陥密度が高い、粒径が小さい(結晶粒界が多い)等の問題から、期待されるデバイス特性が得られていないのが現状である。これらの背景から、低温下での高品質(欠陥密度が低い)Si薄膜の結晶成長の実現を目的に、結晶成長の界面構造、結晶成長核に着目し、Si成長初期段階のナノサイズでの成長メカニズムの解明が重要な研究課題である。第2章において、a-Si:H薄膜を研究対象にし、パルス変調プラズマを応用し、シランプラズマ消滅時間を $10^4 \sim 10^6$ secの範囲とするON/OFF制御で、短寿命のラジカルを抑制すると同時に、長寿命のラジカルの発生を高密度に維持できることを実験的に求めた。この実験結果から欠陥の要因となる気相中で発生するパーティクルの発生原因となるラジカルは $\text{SiH}_2$ ラジカルであること、欠陥密度の低いSi-Siネットワーク構造の成長に必要な反応種は $\text{SiH}_3$ ラジカルであることを明らかにした。高周波に50kHz以上の変調を加える新たな試みにより、短寿命( $\mu\text{s}$ オーダー)のラジカルと長寿命(sオーダー)のラジカルの選択発生が初めて可能となり、各ラジカルの成長過程における働きが明確となった。第3章において、本研究で開発したSide-wall型PECVD法を用いて、長距離秩序性をもつSi結晶成長メカニズムの解明を目的に、 $\mu$ -crystalline Si薄膜を対象に、水素ラジカルによる表面被覆効果と核形成に着目して研究を行った。成長初期に豊富な水素ラジカル中で輸送され基板表面に堆積するSi層は良好なSi-Siネットワーク構造にマッチした結晶核形成層となり、その上に成長するSi層は基板に垂直な単一柱状結晶構造をもって成長することを明らかにした。水素ラジカルの効果として表面の水素引き抜き反応による発熱反応と表面被覆による $\text{SiH}_3$ ラジカルの長距離拡散を促進させる効果が構造乱れの少ない結晶構造の形成に有効に働くことが明らかとなった。第4章において、ナノサイズ(7nm)のNiコアを利用した低温固相成長法を用い、poly-crystalline Si薄膜(結晶粒径 $10\mu\text{m}$ )を対象に、自然核発生を抑制し、制御された低密度( $5 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ 以下)の成長核から横方向に結晶成長させることが大粒径結晶の重要な成長ファクターであることを明らかにした。

本研究において、高品質Si薄膜の結晶成長の実現を目的に、Si成長初期段階のナノサイズでの成長メカニズムの解明にあたり、従来の物理的観点からのプラズマプロセス技術により、これまでブラックボックスとして取り扱われていたプラズマの解離過程を解明し、反応活性種の制御により必要な活性種のみからのSi-Si反応・堆積過程における研究を行った。さらに生物学からのバイオナノプロセス技術によるナノサイズの結晶核の配置制御を可能とした固相成長法によりSi-Si結晶成長過程のメカニズムの解明を行った。今後、これら技術の融合が、ナノレベルのボトムアップからのデバイス構築の分野への新たな技術展開や、ナノレベルでの半導体薄膜成長過程の解明に役立てられると期待される。

## 目 次

## 第 1 章 序 論

1-1	研究背景 .....	1
1-2	Si 薄膜の物性 .....	1
1-3	シランプラズマの解離過程 .....	2
1-4	Si 薄膜の堆積過程 .....	3
1-5	本研究の目的及び構成 .....	4
	参考文献 .....	5

第 2 章 パルス変調シランプラズマを用いた  
低欠陥 a-Si:H 薄膜成長の研究

2-1	はじめに .....	7
2-2	a-Si:H 成膜過程とシランプラズマ中のラジカルとパーティクルの生成 .....	7
2-3	パーティクルの評価方法	
2-3-1	パーティクルの挙動・分布観測方法 .....	9
2-3-2	パーティクルの密度・粒径評価方法 (ミー散乱強度法) .....	11
2-4	実験方法及び結果	
2-4-1	SiH <sup>*</sup> 分布とパーティクル分布・挙動評価結果 .....	14
2-4-2	パルス変調方式 (PM モード) によるプラズマ生成方法 .....	18
2-4-3	変調周波数変化による成膜速度とパーティクル密度評価方法 .....	20
2-4-4	連続 (CW モード)・パルス変調 (PM モード) プラズマ を用いた a-Si:H 成膜の評価	
	【成膜速度とパーティクル密度・粒径の相関の評価結果】 .....	21
	【RF パワー依存性評価結果】 .....	24
	【PM モードでの SiH <sup>*</sup> 発光分布・パーティクル分布評価結果】 .....	26
2-4-5	a-Si:H 膜質評価結果	
	【膜中水素濃度・Si-H 結合状態評価結果】 .....	27
	【膜厚均一性評価結果】 .....	29
	【膜応力評価結果】 .....	30
	【表面モフォロジー評価結果】 .....	31
	【光導電率評価結果】 .....	31
	【CPM 法による欠陥密度・Urbach Energy 評価結果】 .....	32
2-4-6	Bottom-gate 型 TFT による電気特性評価結果 .....	35
2-5	考察及びまとめ .....	37
	参考文献 .....	39

### 第 3 章 原子状水素と核形成技術を応用した $\mu$ -crystalline-Si 膜の低温成長の研究

3-1	はじめに .....	41
3-1-1	本章での研究目的 .....	41
3-2	$\mu$ -crystalline Si 薄膜の成長過程 .....	41
3-3	ラマン分光分析による $\mu$ -crystalline Si 薄膜の結晶性評価方法 .....	43
3-4	実験方法及び結果	
3-4-1	Side-wall 型 p-CVD 装置の考案 .....	44
3-4-2	プラズマ特性評価結果 【Langmuir probe による $V_p$ , Te, Ne, Ni の評価結果】 .....	47
	【プラズマ分光分析による評価結果】 .....	49
3-4-3	励起周波数変化による結晶性評価結果 .....	51
3-4-4	$\mu$ -crystalline Si 膜厚と結晶性依存性の評価結果 .....	53
3-4-5	プラズマシミュレーションによる解析結果 .....	54
3-4-6	核形成(2-STEP)法による $\mu$ -crystalline Si 膜の成膜結果 【2-STEP $\mu$ -crystalline Si 成長法の考案】 .....	55
	【Nucleation-step を用いない $\mu$ -crystalline Si 膜評価結果】 .....	57
	【2-STEP 成長法を用いた $\mu$ -crystalline Si 膜評価結果】 .....	57
	【Nucleation-step のみの Si 酸化膜表面の断面 TEM 観察結果】 .....	60
3-4-7	2-STEP 法による $\mu$ -crystalline Si 膜の物性評価 (結晶化度依存性) 【In-plane XRD 法による結晶構造評価方法と結果】 .....	62
	【UV-ラマン分光分析法による界面結晶性評価方法と結果】 .....	65
	【ESR による欠陥密度評価方法と結果】 .....	67
3-4-8	Bottom-gate 型 TFT による評価 .....	68
3-5	考察及びまとめ .....	70
	参考文献 .....	72

### 第 4 章 フェリチン内包 Ni コア核密度制御技術を用いた poly-crystalline Si 膜の低温固相成長の研究

4-1	はじめに .....	74
4-2	低温固相成長法 Bionano Crystallization 法の考案 .....	74
4-3	結晶粒径と電界効果移動度 .....	76
4-4	Ni 内包フェリチンタンパク質 .....	77
4-5	本章での研究目的 .....	78
4-6	実験方法及び結果 .....	78
4-6-1	フェリチンタンパク質の密度制御吸着実験 .....	79



4-6-2	タンパク除去による Ni コア(成長核)の形成	79
4-6-3	RTA 法による poly-crystalline Si 膜の固相成長	82
4-7	BN-poly-Si 法で作製した Si 膜結晶性評価結果	
4-7-1	XRD による評価結果	83
4-7-2	ラマン分光分析による評価結果	84
4-7-3	後方散乱電子回折(EBSD)法による結晶粒径の評価	85
	【EBSD による結晶解析結果】	
	・結晶粒マップ解析	86
	・結晶方位マップ解析	87
	・Image quality 分布	88
	・結晶粒径分布	88
4-8	$\mu$ -crystalline Si 膜からの固相成長	
	【a-Si 初期膜との比較検証実験】	89
4-9	考察及びまとめ	90
	参考文献	93
	<b>第 5 章 結 論</b>	<b>95</b>
	本論文で用いた主な記号一覧	98
	本研究に関する発表論文	99
	本研究に関する参考論文	99
	本研究に関する学会発表	100
	本研究に基づき出願した特許	
	【国内登録特許】	101
	【国内出願中特許】	102
	【海外出願特許】	103
	謝 辞	105

## 第 1 章 序 論

## 1-1 研究背景

シリコン (Si) 薄膜は太陽電池の応用から着目され、近年では FPD (Flat Panel Display) の TFT (Thin Film Transistor) デバイスには欠くことのできない半導体薄膜として工業的に活用されている。このようなデバイスへの応用を考えた場合、Si 膜構造を非晶質系から結晶系に構造変化させることで、電気的特性 (光変換効率、電子移動度、電気抵抗等) を向上させることが有利となる。一般に Si 薄膜の結晶成長には高温 (700 ~ 800 以上) が必要である。工業的な応用に適用する為には、ガラス基板の様な安価な基板に結晶性の Si 薄膜を成長させることが望まれる。その為にはプロセス温度を 550 (無アルカリガラスの歪み温度) 以下に下げることが必要条件となる。低温プロセスでの Si 結晶化薄膜に関する研究では 1994 年に Neuchâtel 大が太陽電池へ応用した報告が最初である [1-1]。その後、多くの研究が行われているが、低温で作製した Si 結晶化薄膜は欠陥密度が高い、粒径が小さい (結晶粒界が多い) 等の問題から、期待されるデバイス特性が得られていないのが現状である。これらの背景から、低温での高品質 (欠陥密度が低い) Si 薄膜の結晶成長の実現には、結晶成長の界面構造、結晶成長核に着目し、Si 成長初期段階のナノサイズでの成長メカニズムの解明が重要な研究課題である。

## 1-2・Si 薄膜の物性

Table 1-1 に Si の結晶構造の違いによる薄膜の一般的な物性を示す [1-2] ~ [1-4]。非晶質シリコン (a-Si) 膜は太陽電池、TFT、感光体などのデバイスとして既に実用化されている。特徴的な物性値として

は、高い光感度 (光導電率  $\sigma_{ph}$  / 暗導電率  $\sigma_d$ ) を持ち、特にドーピングした p, n 型膜は活性化エネルギーが低く (0.1 ~ 0.5 eV)、導電率が高い (~  $10^{-2}$  S/cm) ことが上げられる。又、p 型膜は pin 型太陽電池において、バンドギャップ  $E_g$  が大きく光透過性が高いという特徴が利用されている。本研究にお

Table 1-1 The properties of a-Si:H films and  $\mu$ -crystalline Si films.

Crystal structure		a-Si:H	$\mu$ -crystalline Si	Measuring method
Deposition method		PECVD LPCVD	PECVD LPCVD Cat.-CVD	
Deposition Temperature		200~250°C	300°C~500°C	
Properties	Symbol (unit)			
Optical band gap	$E_g$ (eV)	1.7~1.9	1.6~2.1	
Photoconductivity	$\sigma_{ph}$ (S/cm)	$5 \times 10^{-5} \sim 10^{-4}$	$10^{-4} \sim 10^{-3}$	
Dark-conductivity	$\sigma_d$ (S/cm)	$5 \times 10^{-11} \sim 10^{-10}$	$10^{-7} \sim 10^{-5}$	
Photosensitivity	$\sigma_{ph} / \sigma_d$	$10^5 \sim 10^6$	$10^1 \sim 10^3$	
Activation energy	$E_a$ (eV)	0.7~0.9	0.3~0.5	
Defect density	$N_d$ (cm <sup>-3</sup> )	$5 \times 10^{14} \sim 10^{16}$	$10^{16} \sim 10^{17}$	ESR, CPM
Urbach energy	$E_u$ (meV)	45~60		CPM
Hydrogen contents	$H_c$ (cm <sup>-3</sup> )	$4 \sim 8 \times 10^{21}$	$1 \sim 4 \times 10^{21}$	FT-IR
Crystallinity	$I_{520} / I_{480}$	—	~10	Raman
Grain size	$D$ (nm)	—	10~30	TEM, XRD
Crystal orientation	—	—	<111>	XRD

いて欠陥密度の指針とした電界効果移動度 (TFT 移動度  $\mu_{FE}$ ) に関しては、既に FPD として工業化されている値では、 $0.5 \sim 1.0 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  である。一方、微結晶 Si ( $\dot{i}$ -crystalline Si) 膜は太陽電池として約 10 年前に実用的なレベル変換効率を求めた研究の報告<sup>[1-5]</sup>があるが TFT 特性に関する報告は未だ少なく、高品質で欠陥密度 (粒界欠陥) の少ない  $\dot{i}$ -crystalline Si 薄膜が得られていないのが最も重要な原因と考えられる。又、大粒径 ( $\sim$  数  $\mu\text{m}$ ) の多結晶 Si (poly-crystalline Si) 薄膜は、Si 単結晶に相当する電気的特性 (電子移動度  $\sim 500 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ) を示すと考えられるが、低温下で形成した poly-crystalline Si は結晶粒内欠陥や粒界欠陥による特性劣化の課題が残されている。

### 1-3・シランプラズマの解離過程

本研究の Si 薄膜成長に用いたプラズマは、非平衡状態のシラン ( $\text{SiH}_4$ ) プラズマである。プラズマはガス温度を低温に維持しながらガスを解離し各種の活性種を発生することが可能である。しかしながら、薄膜成長に用いる非平衡反応性プラズマは解離・反応過程が複雑でこれまでブラックボックスな点が多く、それを解明することは重要な研究課題である。

まず電子励起による反応種への分解とそのエネルギーを FIG.1-1 に示す。平行平板型 PECVD 装置で実測した EEDF (Maxwell-Boltzmann 分布に従った電子密度エネルギー分布: Electron Energy Distribution Function) からプラズマ中の電子は約 20 eV まで分布していると考えられ、最も低い解離エネルギーを持つ  $\text{SiH}_3$  は 8.75 eV である。即ち、 $\text{SiH}_3$  への解離は最も容易に起こりやすい。同様に、 $\text{SiH}$  や  $\text{Si}$  もそれぞれ異なった  $\text{SiH}_4$  の電子励起状態を經由して、一電子衝突励起過程により生成する。さらに発光種である  $\text{SiH}^*$  や  $\text{Si}^*$  はさらに高い電子励起状態 (10.33 eV, 10.53 eV) を經由して生成され、 $\text{SiH}^*$   $\text{SiH}$ 、 $\text{Si}^*$   $\text{Si}$  に落ちる際にエネルギー差に相当する発光 ( $h\nu = 414 \text{ nm}$ ,  $288 \text{ nm}$ ) が観察される。一方、水素からの解離で発生する  $\text{H}_\alpha$ 、 $\text{H}_\beta$  の発光は、 $\text{SiH}_4$  分子への一電子衝突励起過程で生成された H 原子がさらに電子衝突を受けて二電子衝突励起過程で発光種が生成される。本研究ではこの発光種 ( $\text{Si}^*$ ,  $\text{SiH}^*$ ,  $\text{H}_\alpha$ ,  $\text{H}_\beta$ ) に着目してプラズマ励起状態

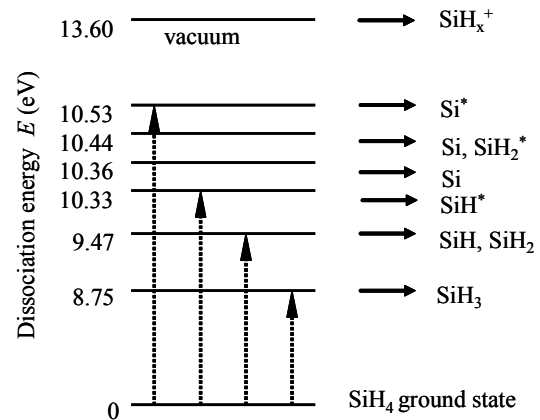


FIG. 1-1 Electron-impact dissociation process in a silane plasma.

Table 1-2

Number density of reactive species in a steady state silane plasma and detection methods.

Radical & Ion	Density in steady state ( $\text{cm}^{-3}$ )	Detection method
$\text{SiH}_x^+$ , $\text{H}_2^+$	$10^8 \sim 10^9$	mass spectrometry
$\text{SiH}^*$ , $\text{Si}^*$	$\sim 10^5$	Luminosity
Si	$10^8 \sim 10^9$	Laser induced fluorescence
SiH	$10^8 \sim 10^9$	Laser induced fluorescence
$\text{SiH}_2$	$\sim 10^9$	Infrared laser absorption
$\text{SiH}_3$	$\sim 10^{12}$	Infrared laser absorption

を解析する。さらに高い電子励起エネルギー（13.60 eV 以上）では  $\text{SiH}_x^+$  のイオンが生成される<sup>[1-6]</sup>。次に、生成された各反応種の消滅について説明する。例えば、 $\text{SiH}_3$  は母ガスである  $\text{SiH}_4$  から引き抜き反応により水素を引き抜き、生成物として再び  $\text{SiH}_4$  と  $\text{SiH}_3$  の反応を繰り返すことになるため、実際には気相中で非常に長い寿命を持つことになり、プラズマの消滅もしくはプラズマ系外への拡散消滅が消滅速度を決定する。一方、 $\text{SiH}_2$ 、 $\text{SiH}$ 、 $\text{Si}$  は母ガスの  $\text{SiH}_4$  と挿入反応や不均化反応を起こし、 $\text{H}_2$  とは再結合反応を起こす為、寿命は  $\text{SiH}_3$  に比較し、3桁程度短いことが報告されている。第2章のパルス変調シランプラズマの研究はこの情報に基づいて行った。一般的な Si 薄膜を形成するプラズマ条件での各反応種の定常状態密度を Table 1-2 に示した。この表に示すように、 $\text{SiH}_3$  だけが  $10^{12} \text{ cm}^{-3}$  と圧倒的に密度が高く、 $\text{SiH}_2$ 、 $\text{SiH}$ 、 $\text{Si}$  は  $\sim 10^9 \text{ cm}^{-3}$  と報告されている<sup>[1-6]</sup>。

#### 1-4 Si 薄膜の堆積過程

プラズマによって解離・生成された活性種による成長表面での反応は、前述した  $\text{SiH}_3$  前駆体を主に反応が進む。膜成長表面は、ほぼ全面が水素で覆われ、この基板表面にプラズマから拡散してきた  $\text{SiH}_3$  が輸送され、成長表面を拡散する。表面拡散中に、 $\text{SiH}_3$  は表面を被覆した水素原子を引き抜き、表面にダングリングボンドを残して、 $\text{SiH}_4$  となって気相中に離れる。このダングリングボンドサイトに表面拡散してきた別の  $\text{SiH}_3$  が到達し、 $\text{Si-Si}$  結合を作り ( $\text{Si}\cdot + \text{SiH}_3 \rightarrow \text{Si-SiH}_3$ ) 膜形成が起こる。その様子を FIG. 1-2 に示す<sup>[1-7]</sup>。a-Si:H 膜の成長は  $\text{SiH}_3$  がダングリングボンドに捕らえられながら進行し、a-Si:H 膜中には多くの水素と僅かなダングリングボンドを含み、膜の構造は無秩序のアモルファス構造となって成長する。一方、短寿命と説明した  $\text{Si}$ 、 $\text{SiH}$ 、 $\text{SiH}_2$  の活性種は膜成長表面において、表面を被覆している  $\text{Si-H}$  結合との反応性が高く、膜成長表面で長距離の拡散を起こさない為に、これらの反応種の寄与率が高くなると膜表面での  $\text{Si}\cdot$  未結合手欠陥の発生原因となり、膜中欠陥密度が増加すると考えられる。Table 1-1 に示すように一般的な a-Si:H 膜の欠陥密度は  $5 \times 10^{14} \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  で、水素濃度は 10% 程度である。結晶化が進んだ  $\beta$ -crystalline Si 膜では、結晶粒界に存在する欠陥を主とし、 $10^{16} \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  の欠陥密度で、水素濃度は 5% 程度と低くなると報告されている。一方、結晶性 Si の成長では、 $\text{SiH}_3$  などの活性種が長距離表面拡散により安定な結晶サイトへの到達する必要がある。本研究ではその成長ファクターに着目して研究を行った。

#### 1-5 本研究の目的及び構成

本研究において Si 薄膜の結晶構造を次のように定義する。(1) 結晶構造を持たない非晶質 Si (a-Si) 特にデバイスに用いるため膜中に存在するダングリングボンドを水素でターミネート (terminate) した水素化アモルファス Si は a-Si:H で表される。(2) a-Si 膜中に結晶粒 (粒径:  $\sim 50 \text{ nm}$ ) が 10 ~ 100% 混在した微粒

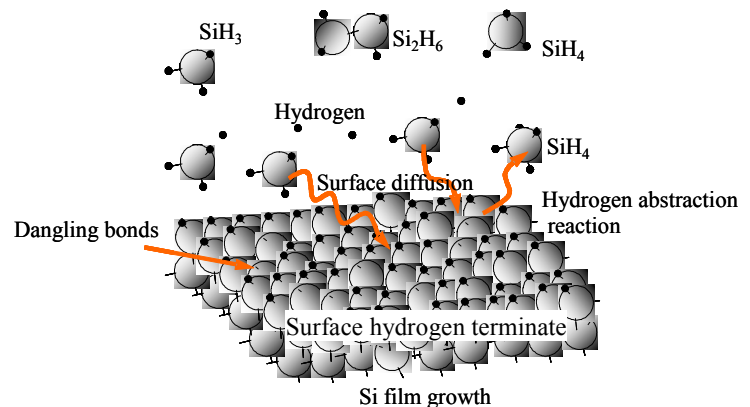


FIG. 1-2 A silicon film growth model.

子結晶 Si ( $\mu$ -crystalline Si) 膜。(3) さらに結晶化が進み結晶成分が 100% で結晶粒サイズも 50 nm 以上の大きな結晶粒を有する多結晶 Si (poly-crystalline Si) である。

本研究では、FIG. 1-3 に示すように、第 2 章で a-Si:H 薄膜を研究対象にし、パルス変調プラズマによる反応種の発生制御法を応用することで、シランプラズマ気相中で発生するパーティクルの抑制と、Si 成長ラジカルの優先的な生成を可能とし、ナノサイズの Si パーティクルの形成メカニズムと a-Si 膜の基本的な成長メカニズムの解明から、欠陥密度の低い Si-Si ネットワーク構造の成長に必要な反応種は何であるか? 不要な反応種は何であるか? を追求し、低欠陥の a-Si 成長ファクターの解明を行った。

第 3 章では  $\mu$ -crystalline Si 薄膜を研究対象に、結晶化 Si の直接成膜に関して研究を進めた。 $\mu$ -crystalline Si 膜の直接成膜に関する研究は多くの研究者がこれまでに行っているが、結晶成長メカニズムの解明、高品質な結晶化膜を得るプロセスの開発に至っていない。特に、TFT 等の応用では、その膜厚は 50 nm 程度と極端に薄く、アモルファス基板 (Si 酸化膜やガラス) 上に初期段階 (ナノ領域) から結晶成長を可能とする成膜手法の確立や解明には至っていない。2 章で求めた結果を基に、高密度で低いプラズマポテンシャルの新たなプラズマ発生方式を考案し、プラズマダメージの抑制と、 $\text{SiH}_3$  ラジカルの高密度化と長距離表面拡散 (migration) 効果、原子状水素の化学的作用と、結晶核形成に着目して  $\mu$ -crystalline Si 薄膜の結晶成長ファクターの解明とそのメカニズムの研究を行った。

第 4 章では poly-crystalline Si 薄膜を対象に、バイオナノプロセスで形成したナノ粒子を用いて、第 2 章で究明された低欠陥密度で自然核密度の低い a-Si:H 初期膜からの固相成長法を応用した。Si-Si 結晶との格子不整合が 0.4% 以下の Ni シリサイドの密度制御した結晶核を成長起点とし、低温で Si-Si ネットワークを再配列させることで、高品質で大粒径の poly-crystalline Si 膜を成長させ、長距離秩序性を持つ結晶成長に必要な成長ファクターとそのメカニズムの解明を目的に研究を行った。

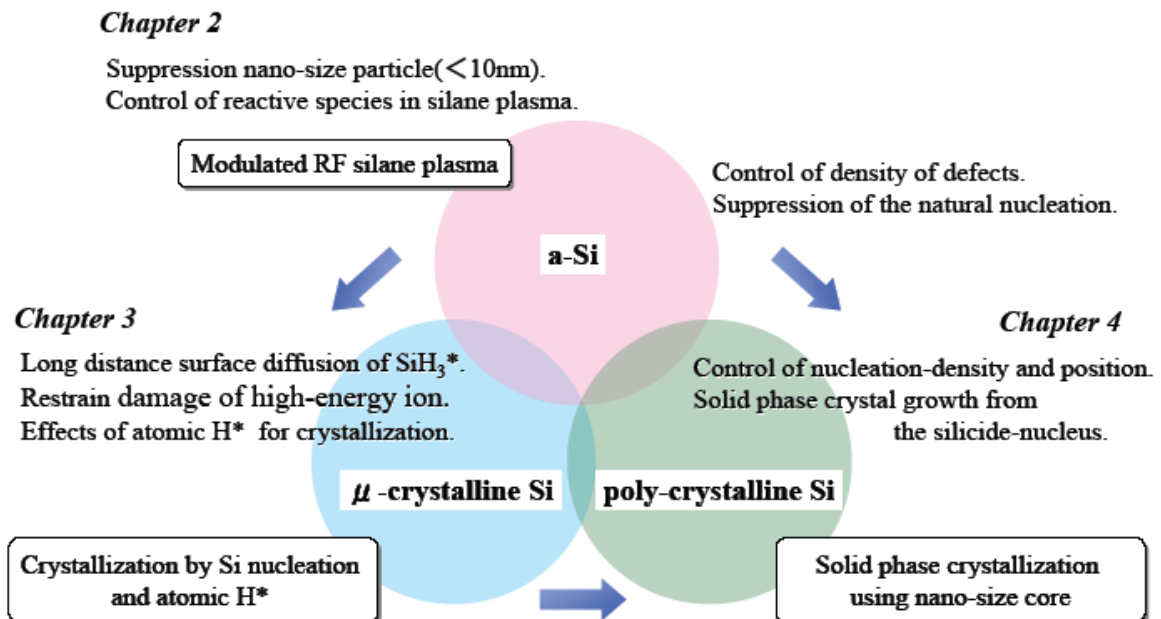


FIG. 1-3 The constitution of the research.



第 4 章では poly-crystalline Si 薄膜を対象に、バイオナノプロセスで形成したナノ粒子を用いて、第 2 章で究明された低欠陥密度で自然核密度の低い a-Si:H 初期膜からの固相成長法を応用した。Si-Si 結晶との格子不整合が 0.4% 以下の Ni シリサイドの密度制御した結晶核を成長起点とし、低温で Si-Si ネットワークを再配列させることで、高品質で大粒径の poly-crystalline Si 膜を成長させ、長距離秩序性を持つ結晶成長に必要な成長ファクターとそのメカニズムの解明を目的に研究を行った。

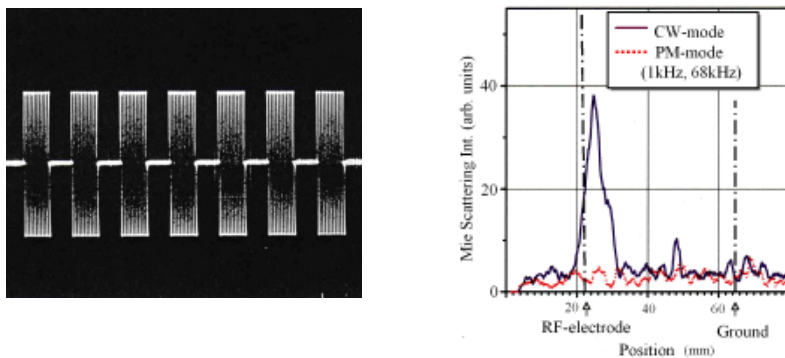
### 参考文献

- 1-1) J. Meier, R. Flueckiger, H. Keppner, and A. Shah, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 860 (1994).
- 1-2) W. Luft, and Y. S. Tsuo, “Hydrogenated Amorphous Silicon Alloy Deposition Processes”, Marcel Dekker, Inc., New York, **21** (1993).
- 1-3) S. Fujikake, H. Ohta, A. Asano, Y. Ichikawa and H. Sakai, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **258**, 875 (1992).
- 1-4) W. B. Jackson, and N. M. Amer, *Phys. Rev.*, **B25**, 5559 (1982).
- 1-5) J. Meier, P. Torres, R. Platz, S. Dubail, U. Kroll, J. A. Anna Selvan, N. Pellaton-Vaucher, Ch. Hof, D. Fischer, H. Keppner, A. Shah, K. D. Ufert, P. Giannoules, and J. Koeler, *Mat. Res. Symp. Proc.*, **420**, 3 (1996).
- 1-6) 松田彰久, プラズマ・核融合学会誌, **76**, (2000) 760.
- 1-7) 菅井秀郎, プラズマエレクトロニクス, (2000) オーム社.

## Chapter 2

### Study of A-Si:H Deposition Process in Modulated RF Silane Plasma

The influences of plasma parameters on the deposition of a-Si:H film and particle growth have been studied with silane discharge using pulse amplitude-modulated RF (PM) methods. Plasma parameters have been measured with the Langmuir probe system and optical emission spectrometer. Behaviors and generation processes of particles have been observed by the laser scattering method. The deposited thin film has been characterized by various techniques such as Fourier-transform infrared (FT-IR) spectrometry, ESR and the constant photocurrent method (CPM). High deposition rate with low particle density as well as high film quality has been realized for a-Si:H film by amplitude-modulated RF methods.



Pulse amplitude-modulated RF (PM) wave-form and spatial particle profile of scattering intensity in CW-mode and PM(1kHz, 68kHz)-mode cases.



## 第 2 章 パルス変調シランプラズマを用いた 低欠陥 a-Si:H 薄膜成長の研究

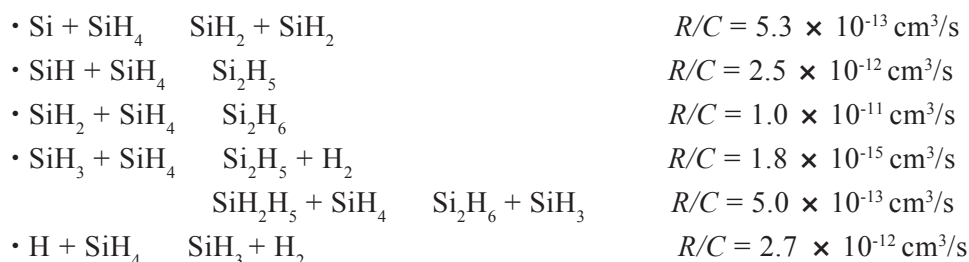
### 2-1 はじめに

a-Si:H 薄膜を研究対象にし、パルス変調プラズマを応用することで、欠陥の要因となるシランプラズマ気相中で発生するパーティクルの抑制と、Si 成長ラジカルの優先的な生成を可能とし、ナノサイズの Si パーティクルの形成メカニズムと a-Si 膜の成長メカニズムの解明から、欠陥密度の低い Si-Si ネットワーク構造の成長に必要な成長ファクターは何であるか？ 不要なラジカルは何であるか？ 又、プラズマ堆積に於いて欠陥生成ファクターとして何が存在するかを追求した。

研究方法として、平行平板型プラズマ気相反応薄膜成長 (PECVD : Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) 装置を用い高周波 (13.56 MHz) を 0.1 ~ 1000 kHz の ON/OFF パルス変調することにより生成したシランプラズマを用い、プラズマ中に存在するラジカル (Si, SiH, SiH<sub>2</sub>, SiH<sub>3</sub>) の生成密度をラジカル寿命の違いを利用して、パーティクルの発生や Si-Si ネットワークの乱れの原因となるラジカルを抑制し、低欠陥の a-Si:H 膜形成を可能とするラジカルを優先的に生成し、欠陥密度の低い Si 成長ファクターを明らかにした<sup>[2-1]</sup>。ナノサイズの Si パーティクルの形成メカニズムと a-Si 膜の成長メカニズムの解明の為に、評価方法として光散乱強度法によるパーティクル発生状態の評価、一定光電流法 (CPM : Constant Photocurrent Method) による欠陥密度評価と TFT 特性評価を用いて、界面のナノ領域における Si-Si ネットワークの乱れを抑制する成長ファクターと a-Si 膜成長メカニズムの解明を目的に研究を行った。

### 2-2 a-Si:H 成膜過程とシランプラズマ中のラジカルとパーティクルの生成

シランプラズマ中の SiH<sub>3</sub> ラジカルは、母ガスである SiH<sub>4</sub> から引き抜き反応により水素を引き抜き、生成物として再び SiH<sub>4</sub> と SiH<sub>3</sub> に反応を繰り返す (SiH<sub>3</sub><sup>\*</sup> + SiH<sub>4</sub> → SiH<sub>4</sub> + SiH<sub>3</sub><sup>\*</sup>)。よって SiH<sub>3</sub> は気相中で非常に長い寿命を持つことになり、プラズマの消滅もしくはプラズマ系外への拡散消滅が消滅速度を決定する。一方、SiH<sub>2</sub>、SiH、Si は母ガスの SiH<sub>4</sub> と挿入反応や不均化反応を起こし、H<sub>2</sub> とは再結合反応を起こす為、これらの反応速度が消滅速度を決定することになる。SiH<sub>2</sub>、SiH、Si ラジカルの寿命は SiH<sub>3</sub> に比較し、3 桁程度速いことが報告されている。以下に各種ラジカル (Si, SiH, SiH<sub>2</sub>, SiH<sub>3</sub>, H) と母ガス SiH<sub>4</sub> との反応速度定数 R/C (Rate Constant) を示した<sup>[2-2]</sup>。



上記反応式において。左辺の各種ラジカルの初期ラジカルの濃度を  $[N_0]$  とし、母ガス  $\text{SiH}_4$  との反応でできる右辺の生成物の濃度を  $[N]$  で表すと、反応速度定数 ( $= R/C$ )、ラジカル生成後の時間  $t$  を用いて、以下のような関係式に表すことができる。

$$[N] = [N_0] \exp(-(R/C) \cdot [\text{SiH}_4] \cdot t) \quad \dots\dots\dots (2-1)$$

ここで、母ガス  $\text{SiH}_4$  の濃度  $[\text{SiH}_4]$  を、標準的な PECVD 法のプロセス中の  $\text{SiH}_4$  ガス圧から求めた値を  $2 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$  として、FIG. 2-1 に横軸を時間、縦軸を初期ラジカル濃度  $[N_0]$  に対する反応後のラジカル密度  $[N]$  の比としてプロットした。尚、縦軸は初期値  $[N] / [N_0] = 1$  で規格化している。このグラフから判るように、 $\text{SiH}_3$  の  $[N] / [N_0]$  比は他のラジカルに比較して、消滅時間が長いことが判る。 $\text{SiH}_3$  の消滅時間が約 1 s に対して、特に  $\text{SiH}_2$  や  $\text{SiH}$  ラジカルの消滅時間は約 0.1 ms と極端に短いことが判る。つまり、プラズマで母ガスから解離して発生した各種ラジカルのうち、プラズマが消滅した時点から、 $\text{Si}$ ,  $\text{SiH}$ ,  $\text{SiH}_2$  は 0.1 ms オーダーで消滅するのに対して、 $\text{SiH}_3$  は約 0.1 s 間大きな減少はなく、反応を繰り返しながら存在できるのである。これらラジカル密度のコントロールが高品質なシリコン膜の形成に重要な成長ファクターとなると考えられる。シランプラズマを用いる場合、基板表面への  $\text{Si}$  膜成長と同時に、気相中での活性種同士の反応も起こる。この反応が進むとナノサイズのパーティクルとして成長し、膜中欠陥の原因となる。

PECVD 法を用いて、a-Si:H 膜を成膜すると、成膜条件によっては基板表面が細かな粉体で覆われる現象に遭遇する。特に、ガス圧が高い条件や、低温（室温 ~ 100）で成膜を行ったり、通常の成膜においても冷却された部品がチャンバー内で露出し、シランプラズマに曝されたりした場合、また、高周波導入部において、そのパワーが集中し、プラズマ中で異常放電やマイクロ放電を起こしたような場合には、その部品の表面には、茶褐色の粉体が付着する。これがシランプラズマの気相反応パーティクルである。半導体デバイスや特にディスプレイデバイスにおいて、このパーティクルは製品歩留まりを下げる最も大きな原因となっている。ナノパーティクルパーティクルは欠陥として膜特性を劣化させたり、大きく成長したパーティクル等はデバイス配線の断線を引き起こす原因にもなる。 $\text{SiH}_2$  は  $\text{SiH}_4$  と反応して  $\text{Si}_2\text{H}_6$  分子を生成す

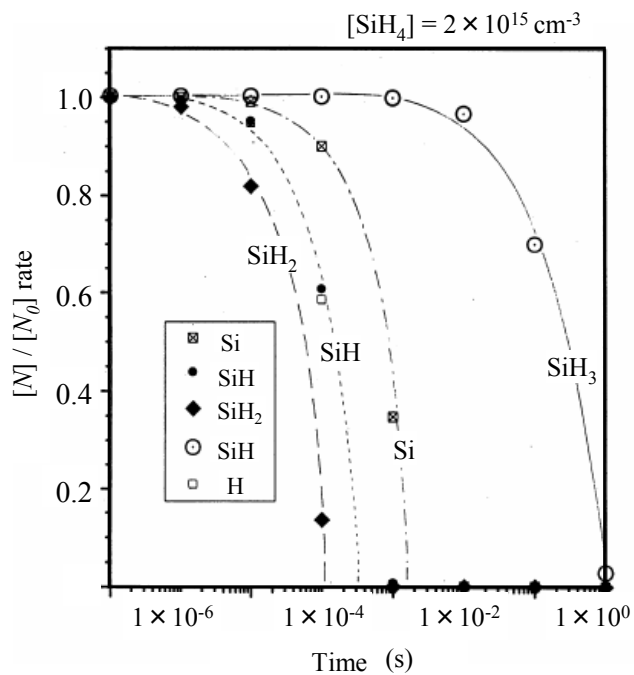
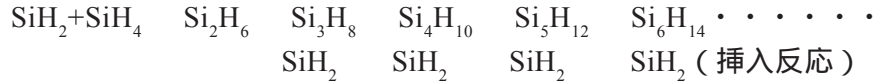


FIG. 2-1 The decay time of each radicals in a silane plasma.

る。この  $\text{Si}_2\text{H}_6$  は別の  $\text{SiH}_2$  が挿入反応を起こして  $\text{Si}_3\text{H}_8$  分子を、さらに挿入反応が進んで  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$  分子を生成する。プラズマ中で高次シラン分子の生成、即ち高分子反応が進むのである。この反応が次々と進むと分子は大きく成長し微粒子パーティクルが生成される。



この高次シランは成長核となり、10 nm 程度のサイズ至るまでの成長初期と 10 nm 程度から ~ 100 nm に至る成長は極めて急速に進行する。その後の成長は緩やかに進行する。プラズマ中の初期のパーティクルの成長は白谷氏、渡辺氏らによって詳しく実験と観測がなされている<sup>[2-3]</sup>。初期成長段階のパーティクル(サイズ 10 nm 程度)の密度は正イオン密度に比べて非常に高く、パーティクルはほぼ中性である。このようなパーティクルに高エネルギーの電子が衝突すると、パーティクルの一部は電離により正に帯電し、負帯電パーティクルとの間でクーロン力引力によって引きつけ合い凝集する。パーティクルは 10 nm 以上に成長するとプラズマ中では固体と見なされ、低エネルギー電子の付着が起こり、負帯電量が増加し、益々正帯電した 10nm サイズのパーティクルを引きつける現象が起こる。凝集が進むとパーティクル密度は正イオン密度程度までに減少し、微粒子間の反発力が顕著となって成長飽和期となる。

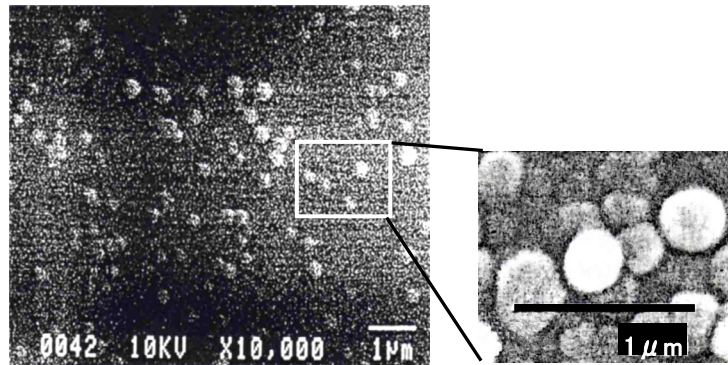


FIG. 2-2 SEM images of silicon particles which grow in a silane plasma.

ここで実際に成膜中に成長したパーティクルを走査型電子顕微鏡 (SEM) で観測し、その SEM 像を FIG. 2-2 に示す。この像は、ガラス基板上に高速で成膜した a-Si:H 膜表面を観察したものである。パーティクルはほぼ球形をしており、そのサイズは 0.1 ~ 0.4 μm である。a-Si:H 膜の膜厚が 0.2 μm 程度であることから、0.1 μm 程度以下のパーティクル表面に膜堆積し大きく成長したと考えられる。即ち、シランプラズマ気相中で約 100 nm 程度のパーティクルが成長し、ガラス基板表面に付着したと考えられる。

### 2-3 パーティクルの評価方法

#### 2-3-1 パーティクルの挙動・分布観測方法

本研究で用いた平行平板型 PECVD の概略図を FIG. 2-3 に示す。この平行平板型

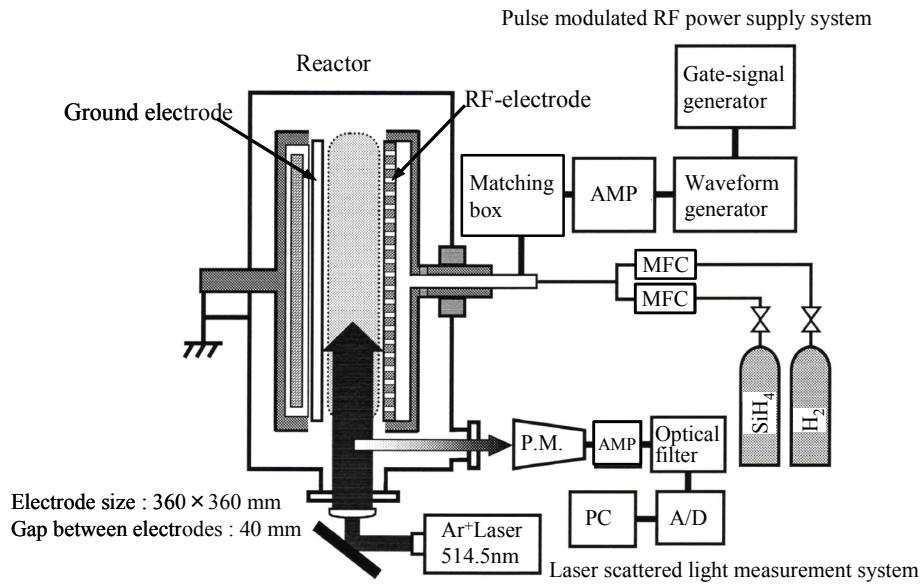


FIG. 2-3  
 PECVD experimental apparatus equipped with parallel-plate electrodes (360 mm × 360 mm) and plasma diagnostics systems.  
 PC: personal computer, MFC: mass flow controller, P.M.: photo-multiplier.

PECVD 装置は縦型方式である。電極のサイズは 360 × 360 mm で、排気系はメカニカルブースターポンプとロータリーポンプでチャンバー下部から排気される。高周波 (RF) の基本周波数は 13.56 MHz を用いた。縦型のメリットとしては、基板を縦に配置するため、気相中で発生したパーティクルやチャンバーからの付着物が基板上に落下し難い点が上げられる。材料ガス ( $\text{SiH}_4$ 、 $\text{H}_2$ ) は基板に対向する RF 電極全面に設けた直径約 0.5 mm の多孔からシャワー状に導入される。高周波回路は任意波形発生器で合成されたサイン波を高パワーアンプで増幅し、整合器と直流コンデンサを介して RF 電極に供給される。接地となる基板電極との間にプラズマが均一に全面に発生する。このプラズマを誘電体と見なすと平行平板型コンデンサと同様の回路構成となることから、容量結合型プラズマ (Capacitive Coupled Plasma : CCP) と呼ばれる。

パーティクル観測には無偏光のレーザー光をこの対向した電極間に導入して、プラズマ中に発生するパーティク

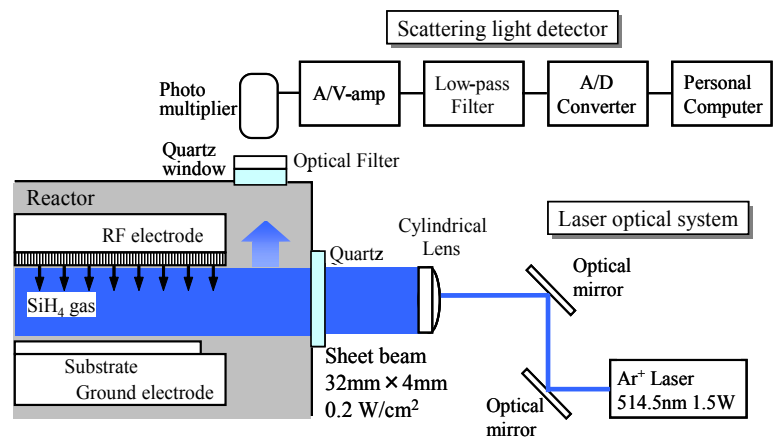


FIG. 2-4 Diagnostic system of the laser scattering intensity method.



ルが散乱するレーザー光を検出した。このレーザー散乱法により光の弾性散乱の原理を用いて、散乱光に反映するパーティクルの大きさや挙動に関する情報を得ることができる。FIG. 2-4 にパーティクル挙動観察用のレーザー光学系 (Laser optical system) と散乱光検出系 (Scattering light detector) を示す。

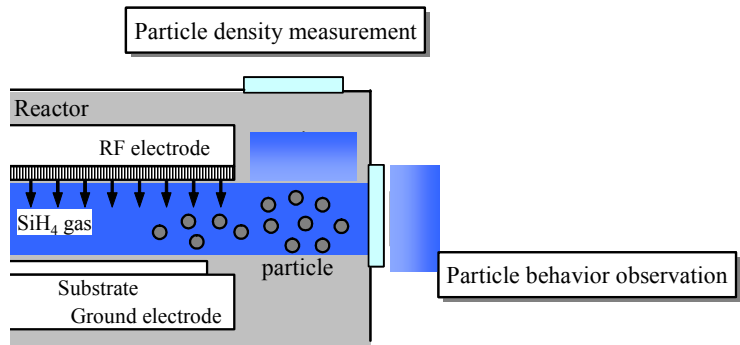


FIG. 2-5

Particle density measurement and behavior observation position by the laser scattering intensity method.

レーザーは 1.5 W の Ar イオンレーザーの波長 514.5 nm の光を用いた。光学ミラーを介してチャンバー前段でシリンドリカルレンズを用いてシート状 (32 mm × 4 mm) にレーザー光を広げ、石英ガラスを通して電極間 (電極間隔: 40 mm) に導入した。チャンバーに導入されるレーザーパワー密度は 0.2 W/cm<sup>2</sup> であった。FIG. 2-5 に示すように、レーザー導入窓からはパーティクルの挙動を、ICCD カメラ (浜松ホトニクス: C4053-14) を用いて観測した。ICCD カメラにはレーザー光のみを透過する狭波長のバンドパスフィルター (514.5 ± 1nm) を用いることで、プラズマの光を除去し、パーティクルからのレーザー散乱光のみの情報を得ることができる。このシステムにより RF 電極間のパーティクルの分布や挙動をリアルタイムで観測することができる。

### 2-3-2 パーティクルの密度・粒径評価方法 (ミー散乱強度法)

レーザー散乱法はパーティクルの大きさや密度の情報も得ることができる。この方法は光散乱強度法と呼ばれ、粒径と用いるレーザーの波長によって、レイリー (Rayleigh) 散乱、ミー (Mie) 散乱に分けて考えられる。波長  $\lambda$  の平面波のレーザー光が散乱体 (パーティクル) に入射すると、散乱体内部の双極子に入射電場強度に比例して入射電場の周波数と同じ周波数の揺らぎが生じる。その結果、散乱体は新しい放射体になって球面波を放射する。入射レーザー光強度  $I$  の光が散乱体に入射するとき、散乱体から  $L$  の距離で検出する散乱光強度  $J$  は、

$$J = \frac{\lambda^2}{4\pi^2 L^2} iI \quad \dots\dots\dots (2-2)$$

で与えられる。ここで  $i$  は光と物質の相互作用に関わる係数で、レーザー波長  $\lambda$ 、散乱体の大きさや散乱体の屈折率によって決定される。入射光を直線偏光させ、入射光の進行方向と散乱光方向 (観測方向) で決定される平面に対して、垂直な偏光成分に対する相互作用係数を  $i_{(v)}$  とし、平行な偏光成分に対する相互作用係数を  $i_{(h)}$  とする。散乱係数の波長と散乱粒子の大きさに関わる粒子パラメーター  $\alpha_p$  は、粒子の直径を  $D$  とすると、

$$\alpha_p = \frac{\pi D}{\lambda} \quad \dots\dots\dots(2-3)$$

で表される。 $\alpha_p < 0.4$  の範囲ではレーリー散乱領域と言われ、 $i_{(v)}$  と  $i_{(h)}$  はそれぞれ

$$i_{(v)} = \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \alpha_p^6 \quad \dots\dots\dots(2-4)$$

$$i_{(h)} = \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \alpha_p^6 \cos 2\theta \quad \dots\dots\dots(2-5)$$

と計算される。ここで  $m$  は散乱体の複素屈折率、 $\theta$  はレーザー入射方向に対する検出角度を表す。

(2-3) 式と (2-4) 式を (2-1) 式に代入すると、散乱光強度  $J$  は  $\lambda^{-4}$  に比例する。これはレーリー散乱の性質として知られている。この場合、散乱光の粒子に対する角度依存性は前方散乱と後方散乱の強度分布は対称になる。本研究ではレーザー波長は 514.5 nm を用いている為、粒子直径  $D < 65.5$  nm の範囲となる。次に  $\alpha_p$  がさらに大きくなり散乱粒子の直径  $D$  が波長に対して無視できない範囲 ( $\alpha_p > 0.4$ ) 即ち、65.5 nm 以上になると、1 個の粒子を 1 つの双極子と見なしたレーリー散乱理論は適用できなくなり、粒子同士の相互干渉も考慮する必要になり、複雑な関係になる。この解析は、Mie によって初めて導入された。

この散乱理論によると、近似的に距離  $L$  での散乱強度  $J$  は、

$$J = \frac{\lambda I}{4\pi L^2} \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 (1 + \cos^2 \theta) \left\{ \frac{A}{MP(\theta)} + BC \right\} \quad \dots\dots\dots(2-6)$$

で表される。ここで  $A$ 、 $B$  は温度や屈折率に関する定数であり、 $M$  は 1 個の粒子の質量を原子量単位で表した大きさであり、 $BC$  は粒子密度による補正項である。

また  $P(\theta)$  は  $\alpha_p$  と  $\theta$  の関数で、粒子の形状に関わる量を表している。ここで扱う粒子の形状は、2-2 節でも述べたように、ほぼ球形をしているため、以下の式で表すことができる。

$$P(\theta) = \left\{ \frac{3}{x^3} (\sin x - x \cos x) \right\}^2 \quad \dots\dots\dots(2-7)$$

$$x = 2\alpha_p \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad \dots\dots\dots(2-8)$$

$\alpha_p$  が大きくなるとレーリー散乱と異なり、 $\lambda^{-4}$  に比例しなくなると共に、散乱光強度の角度分布が非対称になり、前方散乱より後方散乱が強くなる。又、散乱光強度は粒子直径  $D$  の 6 乗に比例する。このような散乱はミー散乱と呼ばれてい

る。FIG. 2-6 に前述の粒子パラメーター  $\alpha_p (\pi D/\lambda)$  と散乱強度の関係を示した。屈折率 1.65 として計算された。粒径パラメーターが  $0.4 < \alpha_p < 3$  の範囲では、粒子サイズの増加に伴って散乱強度は増加し、前述したように粒子直径  $D$  の 6 乗に比例することが判る。本研究で扱う粒子のサイズは (粒径  $0.1 \mu\text{m}$  は  $\alpha_p = 0.61$ ) この領域に入る。ミー散乱領域での散乱光強度分布は、粒子の屈折率、大きさ、散乱方向などに依存する複雑な形をしており、実験的に知るより他にない。本研究で扱うパーティクルサイズは前述したように、 $0.1 \mu\text{m}$  程度であることから、このミー散乱強度法を用いて計測を行った。評価システムは FIG. 2-4、FIG. 2-5 に示すように、レーザー光はスポット形状で、偏光フィルターを介して、チャンバー内には直線偏光として導入した。パーティクルの計測は RF 電極から流出するパーティクルからの散乱光を上方垂直方向 ( $\theta = 90^\circ$ ) で Photo-multiplier で検出した。受光前段では、粒径サイズ評価に必要な偏光フィルターと、プラズマの光を遮断しレーザー光のみが検出器で受光できるようにバンドパスフィルターを設置した。微少な受光信号は A/V アンプで増幅し、Low-pass フィルターでノイズを除去し、A/D コンバーターでデジタル信号とし PC で信号を取り込んだ。

次にこれらの理論を実際の評価に活用する為の理論計算グラフについて説明する。渡辺氏らによってシランプラズマ中のパーティクルの成長過程や挙動はこのミー散乱強度法を用いて研究されている<sup>[2-4]</sup>。ここで求められたシリコンパーティ

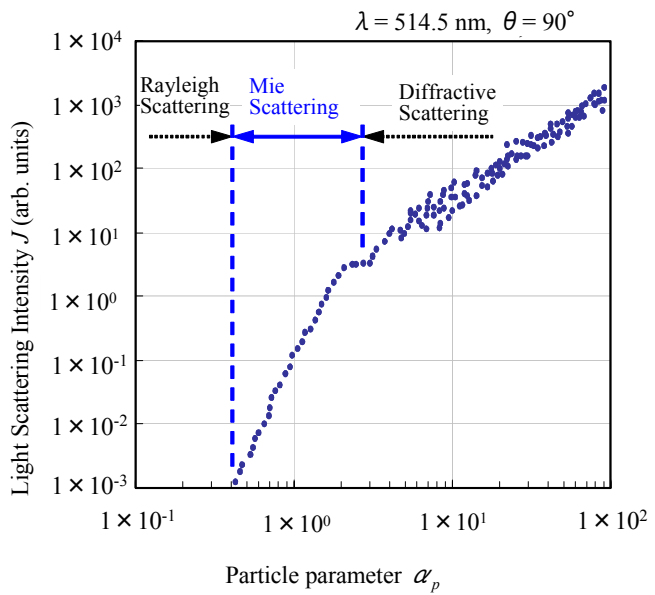


FIG. 2-6 Relationship between light scattering intensity  $J$  and particle size parameter  $\alpha_p$ .

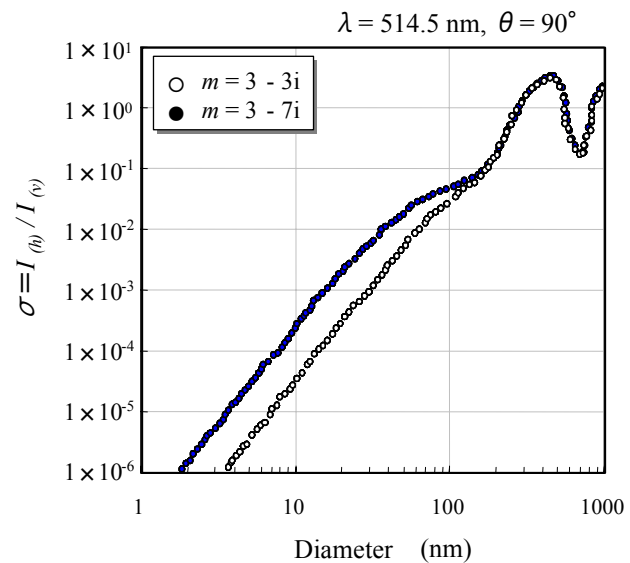


FIG. 2-7 Relationship between scattering intensity ratio  $\sigma$  and a diameter of particle.  $m$ : complex index of refraction.



クルの計算結果を用いて、粒径サイズ・密度評価を行ったので説明する。直線偏光されたレーザー光がパーティクルで散乱を受けた光を、散乱角  $\theta = 90^\circ$  で受光する条件とした。レーザー波長は 514.5 nm で、屈折率 = 3 (Si の屈折率は 3.35)、光吸収係数  $k$  とする。入射光の偏光面に対して平行な偏光面の光強度  $I_{(h)}$ 、垂直偏光の光強度を  $I_{(v)}$  として、その強度比とパーティクルの直径の関係を FIG. 2-7 のグラフに示した。複素屈折率  $m = 3 - 3i \sim -7i$  に関して同時にプロットしているが、粒径サイズが 200 nm 以下でも誤差は 30 % の範囲で決定することができる (プロットは  $k = -3 \sim -7$  のみを表示している)。よって本研究では、散乱強度比 ( $\sigma = I_{(h)}/I_{(v)}$ ) を計測し、この計算グラフを用いて粒径サイズを見積もった。また、パーティクルの密度は、粒径が既知の粒子 (Latex : 0.1  $\mu\text{m}$ ) の濃度を変えた溶液からの散乱光強度の校正グラフを作製し、その校正グラフから見積もられた (2-4-3 節で説明)。

## 2-4 実験方法及び結果

### 2-4-1 SiH\* 分布とパーティクル分布・挙動評価結果

まずは、FIG. 2-8 に本研究での PECVD で発生したシランプラズマ中のパーティクルの挙動を ICCD で観測した結果を示す。観測方向は FIG. 2-9 に示すように、レーザー入射方向から RF 電極 - 接地電極間のプラズマ OFF 後、約 4 s 間のパーティクルの散乱光を ICCD で観測した。プラズマ条件は、RF 連続放電 (CW モード) 13.56 MHz、RF パワー 200 W、原料ガス  $\text{SiH}_4/\text{H}_2 = 200/200$  sccm、ガス圧 1.0 Torr、基板温度は室温である。この条件は、観測のため、パーティクル発生量がかなり多い条件である。入射するシート状レーザーパワーは 0.5 W である。実験の結果、プラズマ

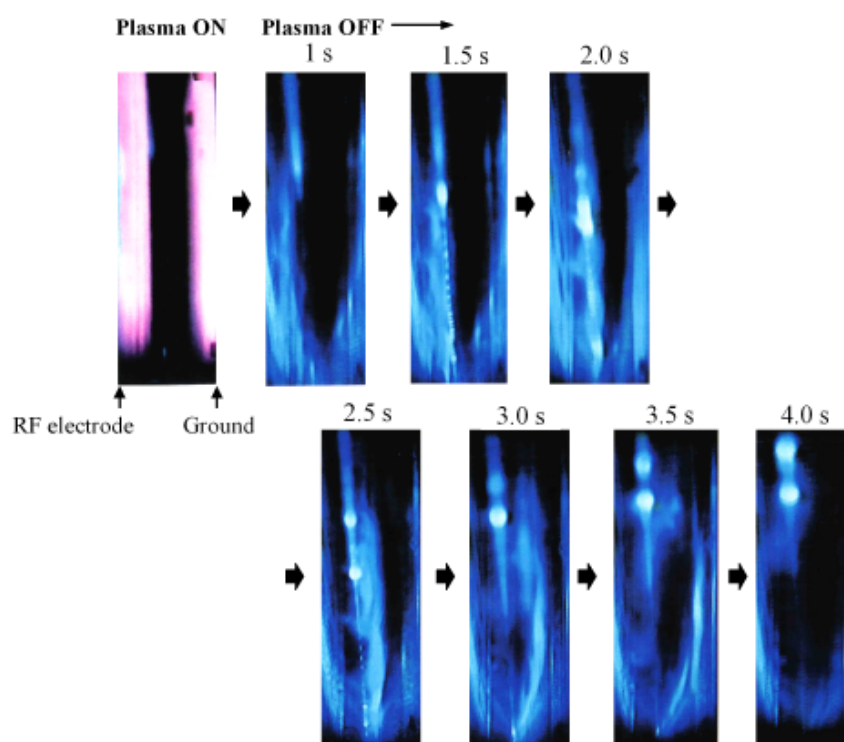


FIG. 2-8 CCD sequence images of the scattering light from particles.

OFF 直後 (1 s 後) に画面左側に位置する RF 電極側からパーティクルが観測される。時間の経過と共に、パーティクルは接地電極側に移動する動きが確認できる。約 2.5 s 後には、霧状に広がったパーティクル群は両電極の中央にまで移動してくる。3.5 s 後には、パーティクル群は接地電極に到達する。到達した

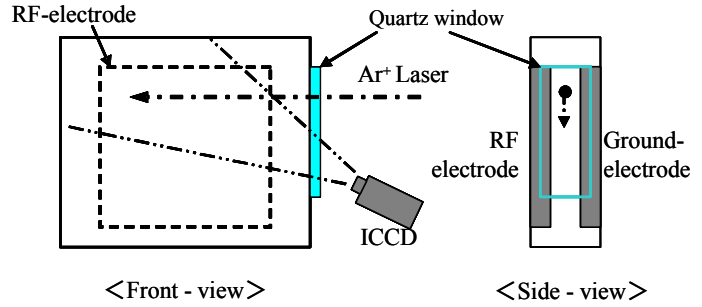


FIG. 2-9 Measurement System of a particle behavior.

パーティクル群はガラス基板に衝突して、拡散していく様子が観測された。このように、プラズマ点灯中に発生したパーティクルは、RF 電極にトラップされていて、プラズマ-OFF 直後に電氣的に解放されると同時に、RF 電極からシャワー状に導入されているガス流に従って、接地基板方向に流れていくと考えられる。さらに詳細に散乱光の動きを観察すると、RF 電極エッジ部 (画面中央) に散乱光強度が強いスポットが観られる。この散乱光は、時間の経過と共に大きくなり、RF 電極周囲に拡散して (画面上方に) 行く挙動も観測できた。特にパーティクルが多く存在する領域は、RF 側のエッジ部と考えられる。この観測のプラズマはパーティクルが多く発生する条件 (室温、高ガス圧) ではあるが、通常プロセスではパーティクル密度が低いだけで、プラズマ-OFF 後のパーティクルの挙動は同じと考えられる。

次に、パーティクルがプラズマ-ON 中に RF 電極側のどの位置にトラップされているかを詳細に確認するために、プラズマ-ON 時に、電極表面までの散乱光観測

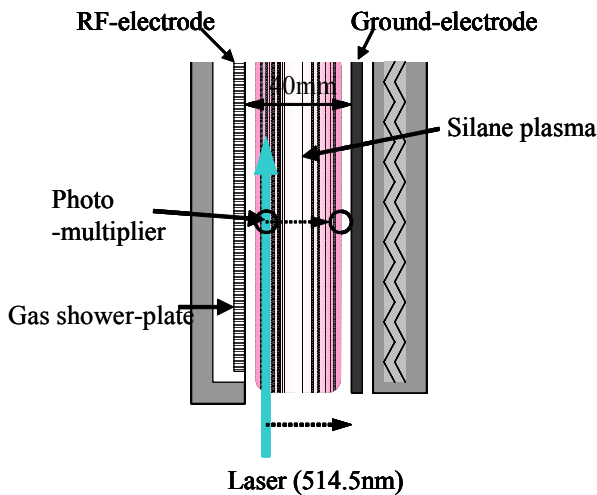


FIG. 2-10 Schematic illustration of measurement of the laser scattering intensity distribution.

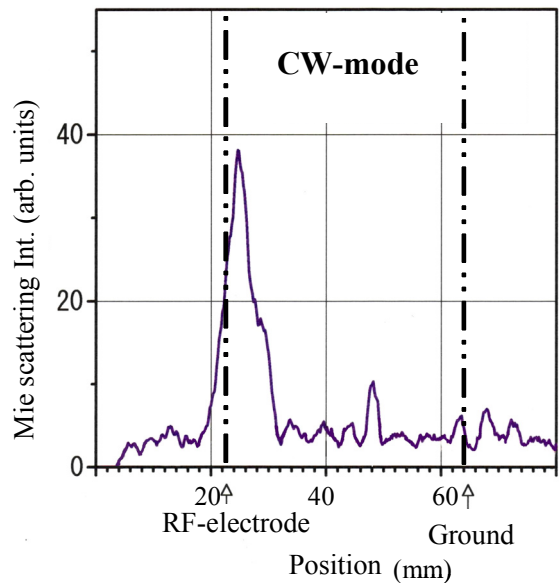


FIG. 2-11 Spatial profile of scattering intensity in CW-mode case.

のために、スポット状のレーザー光を RF 電極と接地電極間に導入しながら、受光角度 90° でチャンバー上部から、シランプラズマの発光を遮断し、レーザー光のみを透過するバンドパスフィルター (514.5 ± 1nm) を介して、電極間の散乱光を検出した。計測構成図を FIG. 2-10 に示す。同時に、SiH\* 発光 (414nm) のみを受光できるようにバンドパスフィルター (414.3 ± 4nm) を用

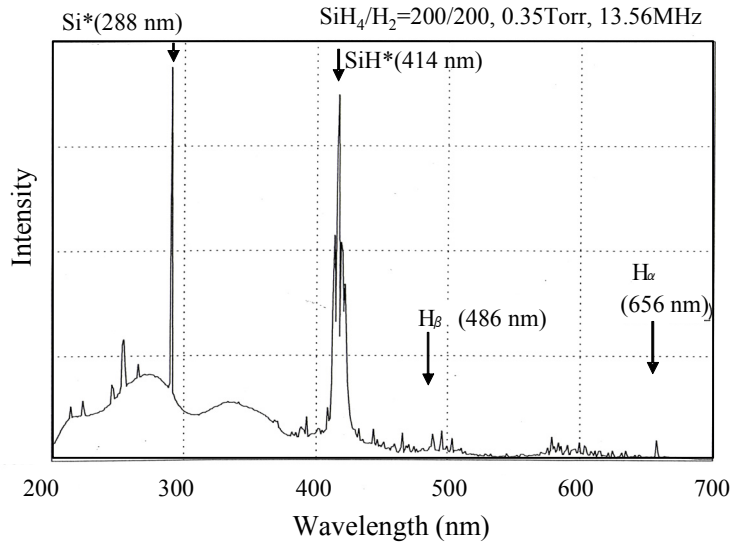


FIG. 2-12 The optical emission spectrum of a silane plasma.

いて、電極間の発光分布を観測した。FIG. 2-11 に横軸に電極間の位置と散乱光強度を縦軸にプロットした。又、FIG.2-12 には同条件でのプラズマ発光分光分析のスペクトルを示す。主に、シランプラズマは Si\* (288 nm)、SiH\* (414 nm)、H<sub>β</sub> (486 nm)、H<sub>α</sub> (656 nm) の急峻なスペクトルが観測された。FIG. 2-13 には横軸に RF 電極と接地電極の空間位置における SiH\* 発光 414 nm の発光強度をプロットした。プラズマ発光分布から判るように、RF 電極と接地電極両側で強い発光が観測される。これは、既に説明した容量結合型プラズマの放電において、RF 電極側ブロッキングコンデンサーにより負の自己バイアスが発生し、その空間によって加速された正イオンが電極に入射する。この空間領域はシース (暗部) と呼ばれ、多量の正イオンの存在で発光種がなく暗い領域が存在する。その領域を越えると最も強く発光するグロー放電領域が存在する。さらに中間領域は若干暗く、接地電極では同じグロー放電領域と暗いシース領域が形成される。FIG. 2-13 においてこのプラズマ発光が明瞭に観測できる。ここでシース幅をプラズマ条件から求めた。詳細な計算式を割愛して、シース幅  $d_s$  はデバイ長  $\lambda_D$  を用いて以下の式で求めることができる。ここで、 $T_e$  は電子温度、 $V_{DC}$  はプラズマと壁の直流電位差 (近似的に自己バイアス電圧) である。 $T_e$  はラングミュアプローブで測定した値 (= 2 eV)、 $V_{DC}$  は実測で約 100 V である。デバイ長  $\lambda_D$  は以下の式で求めることができる。ここで  $n_0$  はプラズマ密度 ( $m^{-3}$ )、 $k$  はボルツマン定数 (=  $1.38 \times 10^{-23}$  J/K) とする。

$$d_s = 0.606 \times \lambda_D \left( \frac{2V_0}{T_e} \right)^{3/4} \quad (\text{m}) \quad \dots\dots\dots (2-9)$$

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T_e}{n_0 e^2}} \quad \dots\dots\dots (2-10)$$

$$\lambda_D = 7.43 \times 10^3 \sqrt{\frac{T_e}{n_0}} \quad (\text{m}) \quad \dots\dots\dots (2-11)$$

本研究で用いたプラズマ計測値である  $T_e = 2 \text{ eV}$ ,  $n_0 = 2 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$  を用いると、デバイ長  $\lambda_D = 2.35 \times 10^{-4} \text{ (m)}$  と求められる。よって、シース幅  $d_s = 4.5 \times 10^{-3} \text{ (m)}$  (= 4.5 mm) である。RF 電極と SiH\* 発光ピークの間隔は、上記で求めたシース幅 (= 4.5 mm) にほぼ一致している。一方、FIG. 2-11 に示すパーティクルの散乱強度分布は、SiH\* 発光ピークと RF 電極間に位置することから、パーティクルはプラズマ/シース境界領域にトラップされているものと考えられる。また、接地電極側には、同じくシース領域が存在するが、パーティクルの存在は確認できない。即ち、パーティクルは主に RF 電極側のプラズマ/シース境界領域でプラズマ放電中に成長し、トラップされていると考えられる。パーティクルの成長メカニズムをこれまでの考察から解釈すると、RF 電極からは母ガスである SiH<sub>4</sub> が供給され、ガス密度は RF 電極側で高くなる。パーティクル発生の原因となる短寿命の SiH、SiH<sub>2</sub> ラジカルは、RF 電極側の密度の高いプラズマ中で多量に発生し、母ガス密度の高いこの領域で挿入反応による高次シランの発生が成長の原因と考えられる。

パーティクルはプラズマ生成中に RF 電極側のシース領域で成長し、シース内でのトラップできるパーティクル量を超えたパーティクルはシース領域から溢れ、パーティクル挙動観測で判ったように、RF 電極エッジ部からチャンバー壁方向に流れだすと考えられる。そこで本研究のプロセス中 (プラズマ点灯中) のパーティクル密度計測では、RF 電極エッジ位置に Photomultiplier を配置し、空間分解能を上げるため、焦点距離をレーザー光路に合わせ、パーティクルからの散乱光を高感度で検出するシステム構造とした。

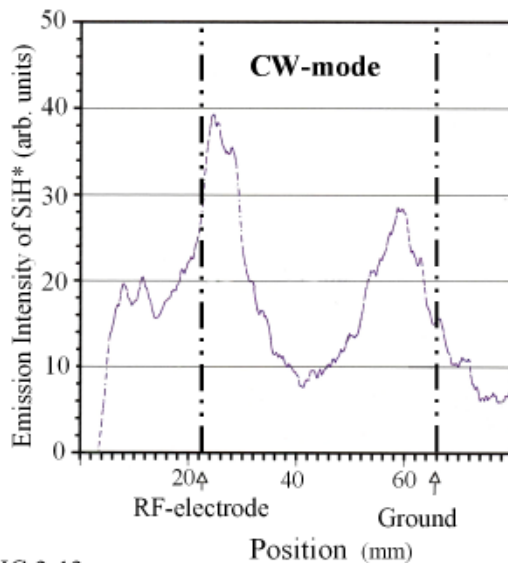


FIG.2-13

Spatial profiles of the SiH\* emission intensity in CW-mode case.

2-4-2 パルス変調方式 (PM モード) によるプラズマ生成方法

a-Si:H 成膜に關与する前駆体 (precursor) は長寿命の  $\text{SiH}_3$  ラジカルと短寿命の Si、 $\text{SiH}$ 、 $\text{SiH}_2$  ラジカル密度を制御する為、プラズマのパルス変調放電技術を用いて、長寿命の  $\text{SiH}_3$  ラジカルを優先的に発生させ、短寿命の Si、 $\text{SiH}$ 、 $\text{SiH}_2$  ラジカルを消滅させるパルス変調放電プラズマ法を用いた。FIG. 2-14 に (a) 従来の連続放電 (Continuous Wave : CW) と (b) パルス変調放電 (Pulse Modulated Wave : PM) の RF 波形を示す。CW モードは、高周波 13.56 MHz の連続波形である。PM モードは、基本波形 13.56 Hz をパルスの ON-OFF を繰り返す方式である。本研究ではこの ON-OFF 繰り返しの周波数を変調周波数 (modulation frequency) と表現した。ON と OFF の比は duty 比と呼び、例では duty = 50 % である。RF 電極に導入するパルス変調した RF は FIG. 2-15 のパルス変調 RF 供給システムにより発生した。まず基本周波数 13.56 MHz のサイン波を発信する sine-wave-generator に、トリガーとなるゲート電圧発信器 gate-generator からパルス変調周波数と duty を決定したトリガー信号を導入して、サイン波をトリガーに対応した ON-OFF 変調されたサイン波を発生する。各々の発生器の性能をしめす。sine-wave-generator は発信精度  $< \pm 5 \%$ 、安定性  $< \pm 2 \%$  で発信周波数範囲は 0.1 ~ 50 MHz である。gate-generator のゲート周波数範囲は 0.01 ~ 1 MHz、duty 比は 5 ~ 95 % の範囲で発振可能である。発振された ON-OFF 変調されたサイン波はパワーアンプで増幅して、実際に用いる RF を供給する。用いた増幅器の性能は周波数範囲 : 100 Hz ~ 220 MHz、最大出力 : 500 W (CW 換算) である。この RF は従来の整合器 (matching-box) を介して、PECVD 装置の RF 電極に供給される。PM モードでの RF 電力の測定は、増幅器で出力される RF を高圧プローブによる振幅電圧 ( $V_{pp}$ ) で測定し、RF パワーを換算した。

パルス変調したプラズマの特性として、FIG. 2-16 にパルス放電の時間変化による電子エネルギー分布 (EEDF : Electron Energy

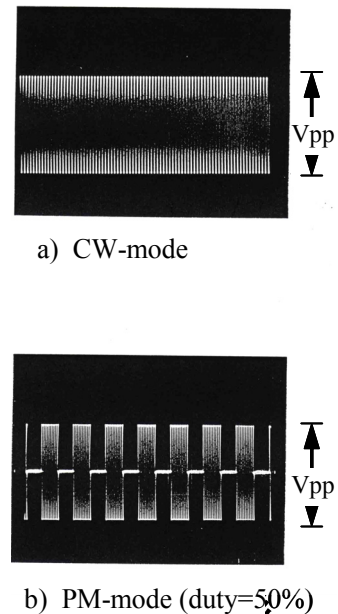


FIG. 2-14 RF wave-form input.  
(a) CW : continuous wave.  
(b) PM : pulse modulated wave.

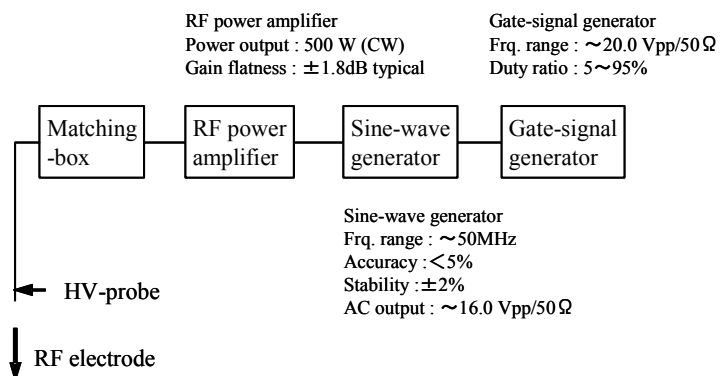


FIG. 2-15 Pulse modulated RF power supply system.



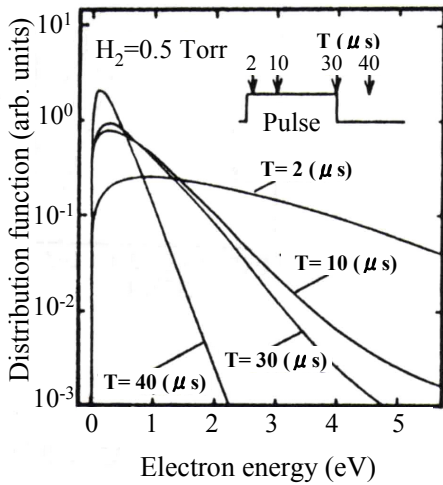


FIG. 2-16  
Electron energy distribution function of a pulse plasma discharge.

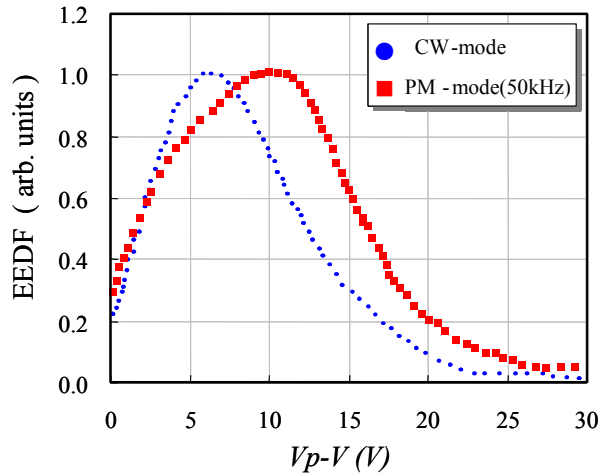


FIG. 2-17 Electron energy distribution function in CW-mode and PM-mode (50 kHz) case.

Distribution Function) を参考として示した<sup>[2-5]</sup>。プラズマ条件は、周波数は 20 kHz、ガス圧 0.5 Torr のパルス放電水素プラズマをプローブしその特性から、Druyvesteyn 法により求めた EEDF をまとめたものである。パルス ON 時の 2 μs 時から OFF 時間の 30 μs と、アフターグローの 40 μs 後の EEDF を求めている。ON 直後はガウス分布から外れた高エネルギーの電子が存在し、時間の経過と共に、電子エネルギー分布は低エネルギー分布することが判る。さらに 40 μs 時のアフターグロー (OFF) ではエネルギー分布は 2eV と狭い範囲に分布することが判る。即ち、ON 直後の電子温度  $T_e$  は通常の CW 放電に比較して、高い (1 eV 以上)、電子密度  $N_e$  も 1 桁以上高い値を示し、時間と共に両者に値は徐々に減少し従来の CW モードの特性で安定化すると考えられる。しかし OFF 時には急速に  $T_e$ 、 $N_e$  は減衰するパルス放電に特徴的なプラズマ特性を示す。

次に本研究での PECVD 装置のプラズマ特性をラングミュアプローブで測定し、 $I-V$  特性から求めた EEDF を FIG. 2-17 に示す。従来の CW モードでは電子エネルギーピークを 6 eV に持つガウス分布に近い分布を持つことが判る。一方、PM モード (パルス周波数 50 kHz、duty = 50%) の分布では、ピークエネルギーは 10 eV にまで上昇し、高いエネルギーまで分布を持つことが判る。この傾向は、前述したパルス放電の特徴に良く一致する。プローブで測定した電子エネルギー分布は、プラズマの平均的な分布を示すものであり、瞬時の時間変化は FIG. 2-16 に示したパルス放電のエネルギー分布に一致すると考えられる。即ち、プラズマ ON 瞬時に  $T_e$  は CW 放電に比べ高くなり、 $N_e$  も 1 桁以上高い密度を持ち、OFF 時には、減衰する特徴を持つと考えられる。シランプラズマの場合を考えると、ON 時には高いエネルギー分布を持つ高速電子により、シランは高密度に解離し、OFF 時には  $T_e$  は急速に減衰し、プラズマ密度は減少する。本来は各々のラジカル密度を計測すれば明らかになるが、パルス放電の密度 - 時間変化を求めることは非常に難しい計測である。本研究では、パルス変調プラズマにおける a-Si:H 膜の膜質から、プラズマ中の堆積に

寄与するラジカル密度や、パーティクルに寄与するラジカル密度等の情報を得た。

2-4-3 変調周波数変化による成膜速度とパーティクル密度評価方法

これまで議論してきたシランプラズマ中のパーティクルの検出について、実験結果を用いて考察する。まず、パーティクル計測法として、ミー散乱強度法での計測結果を示す。FIG. 2-18 に CW モードと PM モード (変調周波数 : 50 kHz) で、同一 RF パワー  $V_{pp} = 228 \text{ V}$  (CW 換算で 300W) でのミー散乱検出電流の時間変化を示す。横軸は RF-ON からの時間で、縦軸は検出電流を示した。ここでの検出電流とは、2-3-1 節で説明した計測系において、パーティクルに散乱されたレーザー光の A/D 変換された電流を示す。プラズマ ON から OFF までの約 20 s 間の検出電流を示す。RF-ON 直後では検出電流は高く、約 10 s 後に安定した検出電流を示すことが判る。これは、プラズマ ON 時には、プラズマの不安定 (揺らぎやマッチングの不整合) により多量のパーティクルが発生し、散乱強度が急激に増加することを示している。この現象は、プラズマ発生時にのみに限定される現象であり、本来のプラズマ中で発生するパーティクル量を直接反映しないことから、パーティクル計測は、プラズマ発生から 15 s 後の散乱検出電流を計測して、パーティクル密度計測を行った。

次に、パーティクル密度を求める為に、粒子径が既知の微粒子を用いて検量線を得た。まず、微粒子としては、市販の Latex (ポリスチレン) 微粒子を用いた。粒子サイズは、FIG. 2-2 で示したように、PECVD 装置

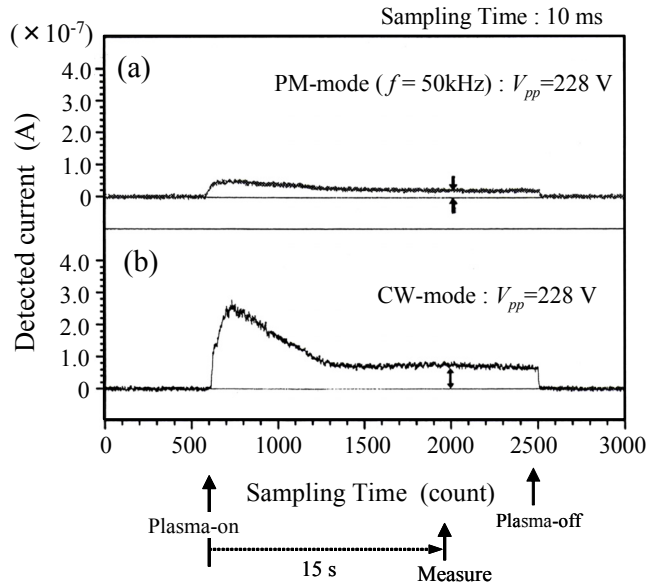


FIG.2-18 Detected current of scattering light from silane plasma discharge for 20 s. (a) PM-mode case , (b) CW-mode case.

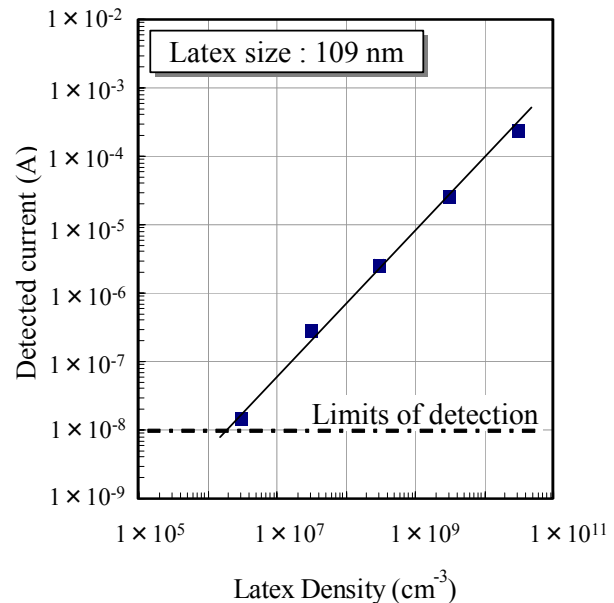


FIG. 2-19 The calibration curve of the scattering detected current as function of Latex density.



で発生するシランプラズマ中のパーティクルのサイズは約 100 nm であることから、平均粒子直径を 109 nm の Latex 微粒子を用いた。市販の Latex 溶液は 1.0% であることから、純水で希釈して、Latex 密度を  $3 \times 10^6 \sim 3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  の溶液に調整した。調整した溶液を石英セルに入れ、大気解放した PECVD 装置のミー散乱計測系の測定位置 (RF 電極エッジ部) に保持し、セル内の Latex 微粒子で散乱を受けたレーザー光を検出角度 ( $\theta = 90^\circ$ ) で検出した。検出した電流を縦軸に Latex 密度を横軸として、FIG. 2-19 に検量線を示した。Latex 密度と検出電流は直線関係を示し、微粒子密度とレーザー散乱強度には比例関係があることが判った。この計測系により、粒子径が一定の場合、レーザー散乱検出電流を求めることによって、この検量線を用いて微粒子密度を求めることができる。又、計測系のノイズレベルから判断して、検出限界は検出電流で約  $1 \times 10^{-8} \text{ A}$  以下、即ち、微粒子密度としては約  $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$  と見積もられた。

2-4-4 連続(CWモード)・パルス変調(PMモード)プラズマを用いた a-Si:H 成膜の評価  
【成膜速度とパーティクル密度・粒径の相関の評価結果】

まずは、一般的な放電方式 CW モードでの a-Si:H 薄膜の成膜速度とパーティクル散乱検出電流の RF パワー依存性を FIG. 2-20 に示す。RF パワーは PM モードとの統一比較の為に RF 振幅電圧： $V_{pp}$  で示している。CW 換算では、約 50 W から約 500 W に相当する電力である。成膜速度は、一定時間での成膜後、段差計を用いて膜厚を計測し算出した。(360 × 360 mm 面内では膜厚分布があるため、基板電極中央に配

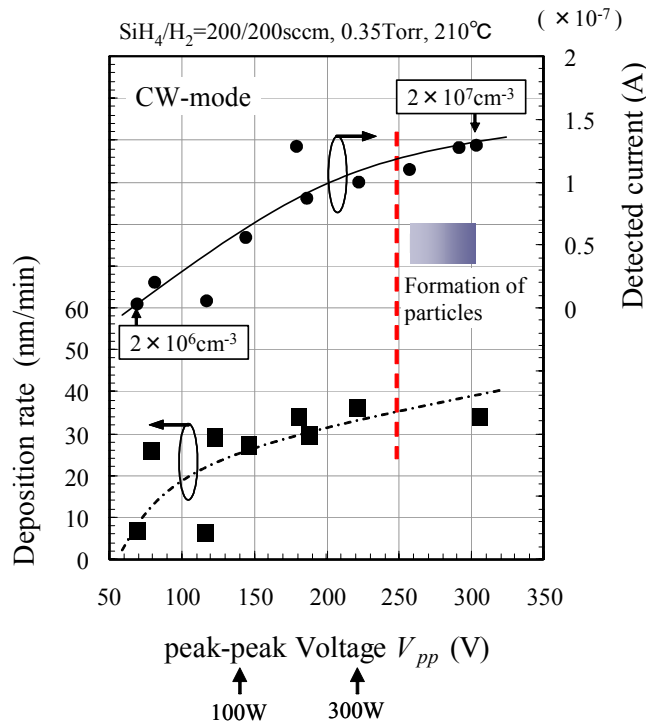


FIG. 2-20

Deposition rate of a-Si films (■) and detected current of scattering light (●) as function of RF Voltage  $V_{pp}$  in CW-mode case.

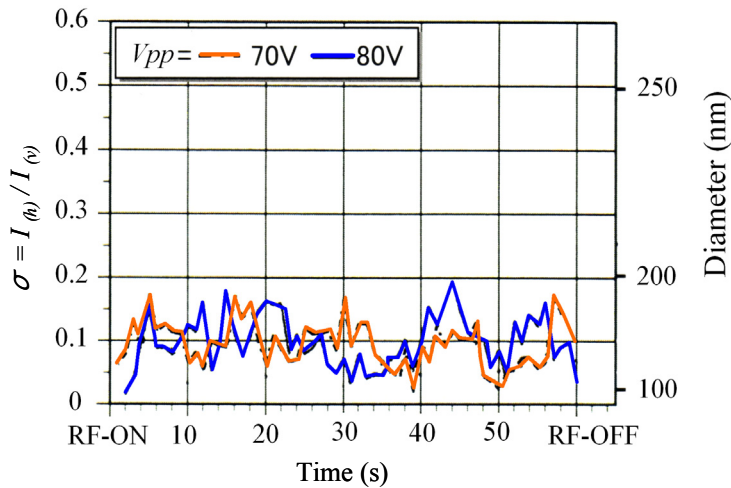


FIG. 2-21

Scattering intensity ratio  $\sigma$  required from the scattering intensity ( $I_{(horizontal)}$  and  $I_{(vertical)}$ ). Diameter of particle is shown as right x-axis.

置したガラス基板  $100 \times 100 \text{ mm}$  ,  $t_s = 1\text{mm}$  ) の平均膜厚を採用した。導入する材料ガスは  $\text{SiH}_4/\text{H}_2 = 200/200 \text{ sccm}$ 、ガス圧 =  $0.35 \text{ Torr}$ 、基板温度は  $210^\circ\text{C}$  である。CW モードでの成膜速度は RF パワー  $V_{pp} = 180\text{V}$  程度までは、ばらつきがあるものの増加傾向にある。それ以上のパワーでは、飽和する傾向にある。さらに  $V_{pp}$  が  $250 \text{ V}$  以上では、堆積した a-Si:H 膜上に微粒子も同時に堆積し、表面は白濁した状態となった。即ち、RF パワーの増加に伴い、成膜速度は増加し、この成膜条件では、約  $35 \text{ nm/min}$  の成膜速度で飽和し、それ以上のパワーではパーティクルの極端な生成が認められる結果となった。次に、RF パワーに対する、パーティクル散乱検出電流の結果を考察する。検出電流の測定は、前節 2-4-3 に示したように、RF-ON から  $15 \text{ s}$  後を測定した。RF パワーの増加に従って、検出電流は単調に増加する傾向が判る。即ち、RF パワーの増加と共に、プラズマ中のパーティクル量は増加し、FIG. 2-19 の検量線から  $2 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$  から  $2 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$  程度と見積ることができた。膜表面に微粒子が堆積し始め

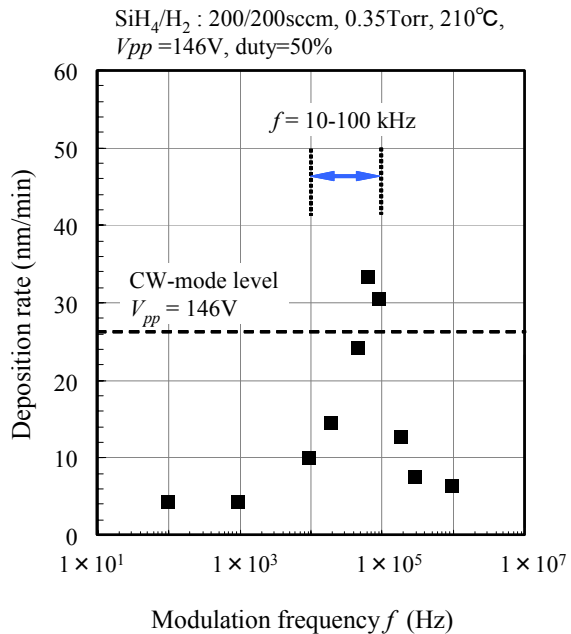


FIG. 2-22

Deposition rate is shown as function of the modulation frequency in PM-mode case. Deposition rate of CW-mode is also shown (a dotted line).

る  $V_p = 250$  V 以上においても特に極端なパーティクル散乱検出電流は検出されず、ほぼ比例傾向にあることが判った。

同時に測定した粒径計測の結果を次に示す。RF-power  $V_{pp} = 70$  V と 80 V において、偏光フィルターを用いて、パーティクルからのレーザー散乱光の水平 / 垂直偏光の散乱強度比 ( $\sigma = I_{(h)}/I_{(v)}$ ) を計測し、FIG. 2-7 の計算グラフを用いて粒径を見積もった。RF-ON から OFF までの 60 s 間のパーティクルサイズの結果を FIG. 2-21 に示した。左縦軸はサイズパラメータ  $\sigma = I_{(h)}/I_{(v)}$  を示し、右縦軸は粒径を示した。結果、RF-ON から OFF までの間、サイズ変化は少なく、 $V_{pp} = 70$  V、80 V 両者共に 100 ~ 200 nm の範囲に分布していることが判った。即ち、パーティクルはシース領域で約 100 ~ 200 nm の粒径まで成長し、それ以上に成長したパーティクルは、サイズ効果からシースの電界による引力から解放され、ガス流によって速やかに電極エッジからプラズマ空間外に流れていくと考えられた。

次に、パルス変調 (PM) モードでの実験結果として FIG. 2-22 に変調周波数に対する成膜速度依存グラフを、FIG. 2-23 にパーティクル散乱検出電流依存グラフを

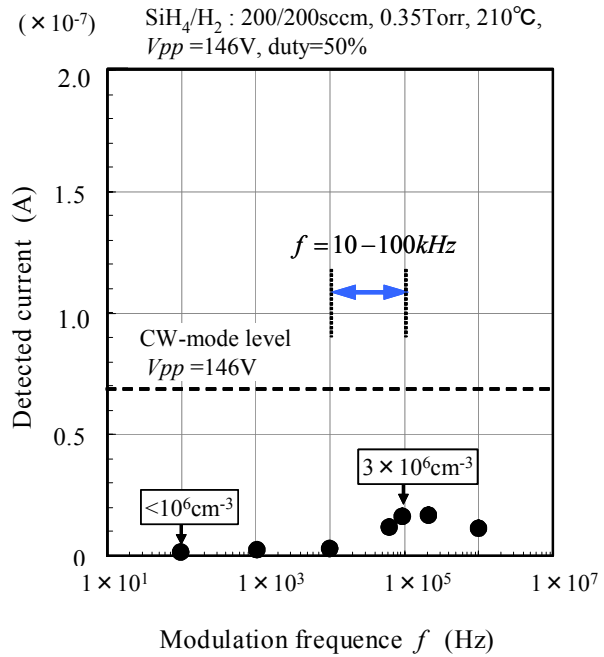


FIG. 2-23

Detected current of scattering light as function of the Modulation frequency in PM-mode case. Detected current of CW-mode is also shown (a dotted line).

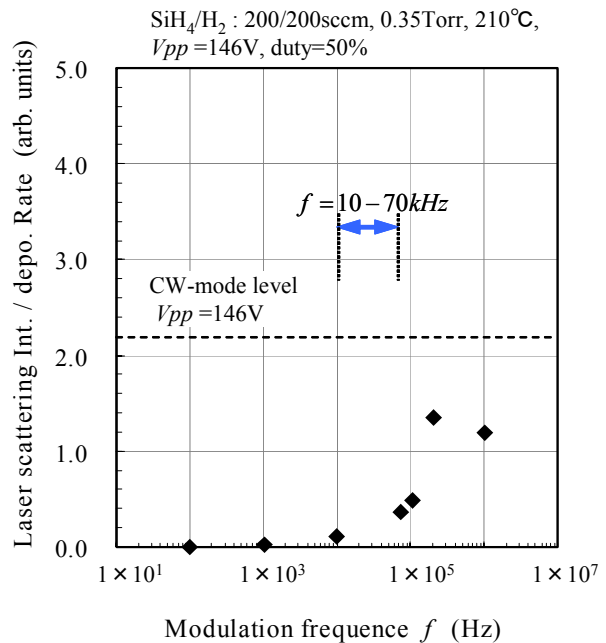


FIG. 2-24

A parameter of laser scattering intensity / deposition rate as function of the modulation frequency in PM-mode case. Value of CW-mode is also shown (a dotted line).

示した。RF パワーを一定 ( $V_{pp} = 146 \text{ V}$ : CW 換算で 100 W) とし、変調周波数を 100 Hz から 1 MHz とした。Duty は 50 % 一定とし、その他の成膜条件 (ガス流量、ガス圧、成膜温度等) を CW モードの実験条件と同一とした。成膜速度と変調周波数の関係から、低い変調周波数領域 ( $\sim 1 \text{ kHz}$ ) では従来の CW モードに比較して、成膜速度は極端に低下することが判る。duty = 50% を考慮すると、CW モードでは 1/2 の 50 W のパワーに相当する。そのパワーでの CW モードの成膜速度が 10 nm/min であるのに対して、PM モードでは 4 nm/min と 1/2 の成膜速度しか得られない。さらに変調周波数が 1kHz を超えると、急激に成膜速度は増加し、約 50 kHz では CW モードでの成膜速度を超える値 32 nm/min (CW 成膜速度 = 26 nm/min) 以上が得られる。さらに変調周波数が高く (100 kHz 以上に) なると、成膜速度は急激に減少する傾向を示した。次に、パーティクル散乱検出電流の結果を考察する。変調周波数が 10 kHz までは検出限界以下で、パーティクルは検出されなかった。成膜速度が急激に増加する 50 KHz 以上で約  $0.2 \times 10^{-7} \text{ A}$  程度の散乱電流が検出された。この値は、パーティクル密度に換算して、約  $3 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$  程度と見積もられた。変調周波数が 1 MHz でもパーティクル散乱電流は検出され、パーティクルの存在が確認できた。さらに詳細な考察の為に、工業的な観点から、変調周波数に対して、成膜速度に対するパーティクルの発生密度 (パーティクル散乱検出電流の積分値 (RF-ON から RF-OFF までの検出電流の積分) / 成膜速度) の値 (Scattering Intensity / deposition Rate) を縦軸としてプロットし、FIG. 2-24 に示した。変調周波数が 68 KHz 程度までは、Scattering Intensity / Deposition Rate 比は低く、100 kHz 以上で増加する傾向が確認できた。即ち、成膜速度が従来の CW と同等な値を保ちながら、パーティクル発生量が抑制できる変調周波数は 50 kHz ~ 100 kHz の範囲であることが明らかになった。それ以下の変調周波数では、パーティクルの量は抑制されるが、成膜速度が極端に低下し、100 kHz より高い周波数では、成膜速度も低く、パーティクル密度は高いことが判った。この結果から、PM モードでは成膜速度を一定とした際に、パーティクル密度を抑制できる最適変調周波数が 10 ~ 70 kHz (duty = 50 %) であることが判った。この変調周波数領域をプラズマ消滅時間に換算すると、 $7 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-5} \text{ s}$  となる。この消滅時間は、FIG. 2-1 に示すシランラジカル中の各ラジカルの消滅時間のグラフに照らし合わせると、主に  $\text{SiH}_2$  の初期ラジカル濃度  $[N_0]$  に対する反応後のラジカル密度  $[N]$  の比  $[N]/[N_0]$  で 20 ~ 80 % の減衰率に匹敵する。一方、 $\text{SiH}_3$  ラジカルでは、まったく減衰しない領域である。即ち、パーティクルの発生原因となっているラジカルは  $\text{SiH}_2$  が主要ラジカルであり、成膜に寄与する  $\text{SiH}_3$  ラジカルの寿命は  $7 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-5} \text{ s}$  のプラズマ消滅時間では消滅せずに、成膜に十分なラジカル密度は維持することができることがこの実験で立証できた。

#### 【RF パワー依存性評価結果】

これまでの実験結果から、パルス変調プラズマ方式 (PM モード) を用いることによって、CW 放電同等の成膜速度を維持しながら、パーティクル発生量を 60 % 以下に抑制することができる変調周波数は、10 ~ 70 kHz であることが判った。そこで PM モードの変調周波数を 68 kHz で固定し、さらなる高速成膜を目的に RF パワーを変化させて、成膜速度とパーティクル発生量の詳細な実験を行った。実験条件

として、これまでの RF パワー  $V_{pp} = 146$  V に対して、280 V までパワーを増加させた。その他のガス流量、ガス圧等の条件は同一とした。FIG. 2-25 に RF パワー  $V_{pp}$  に対する成膜速度とパーティクル散乱検出電流をプロットした。 $V_{pp}$  の増加に従って、成膜速度は単調に増加することが判る。 $V_{pp}$  が 146V で 32 nm/min の値に対して、280V では 52 nm/min の高速成膜速度が得られた。この時のパーティクル散乱検出電流は最大で  $5 \times 10^{-6}$  A でパーティクル密度に換算すると、 $3 \times 10^8$  cm<sup>-3</sup> 程度であった。この値は、CW モードで  $V_{pp} = 146$  V の値（検出電流  $7 \times 10^{-6}$  A : パーティクル密度  $1 \times 10^7$  cm<sup>-3</sup>）を下回る値である。即ち、成膜速度を従来の 2 倍に増加させても、パーティクル量を約 70 % に減少させることができた。さらに、CW モードでは  $V_{pp}$  が 250 V 以上、成膜速度 36 nm/min 以上で、基板表面にパーティクルが付着する現象が発生したが、PM モードでは、その現象は発生しなかつた。CW モードと PM モードの成膜速度に対する、パーティクル密度の関係を明確にするために、FIG. 2-26 に横軸に成膜速度、縦軸にパーティクルの発生密度（パーティクル散乱検出電流の積分値（RF-ON から RF-OFF までの検出電流の積分） / 成膜速度）の値（Scattering Intensity / Deposition Rate）をプロットした。CW モードでは、成膜速度 30 nm/min を境に急激にパーティクル発生密度が増加することが判る。一方、PM モードでは、成膜速度が 50 nm/min まで増加しても、パーティクル密度は単調に増加するだけで、急激な増加

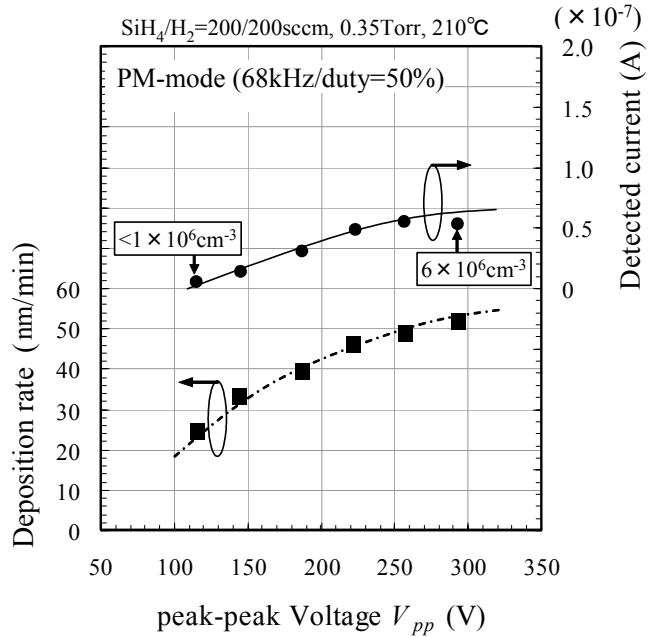


FIG. 2-25

Deposition rate of a-Si films (■) and detected current of scattering light (●) as function of RF Voltage  $V_{pp}$  in PM-mode (68kHz) case.

モードで  $V_{pp} = 146$  V の値（検出電流  $7 \times 10^{-6}$  A : パーティクル密度  $1 \times 10^7$  cm<sup>-3</sup>）を下回る値である。即ち、成膜速度を従来の 2 倍に増加させても、パーティクル量を約 70 % に減少させることができた。さらに、CW モードでは  $V_{pp}$  が 250 V 以上、成膜速度 36 nm/min 以上で、基板表面にパーティクルが付着する現象が発生したが、PM モードでは、その現象は発生しなかつた。CW モードと PM モードの成膜速度に対する、パーティクル密度の関係を明確にするために、FIG. 2-26 に横軸に成膜速度、縦軸にパーティクルの発生密度（パーティクル散乱検出電流の積分値（RF-ON から RF-OFF までの検出電流の積分） / 成膜速度）の値（Scattering Intensity / Deposition Rate）をプロットした。CW モードでは、成膜速度 30 nm/min を境に急激にパーティクル発生密度が増加することが判る。一方、PM モードでは、成膜速度が 50 nm/min まで増加しても、パーティクル密度は単調に増加するだけで、急激な増加

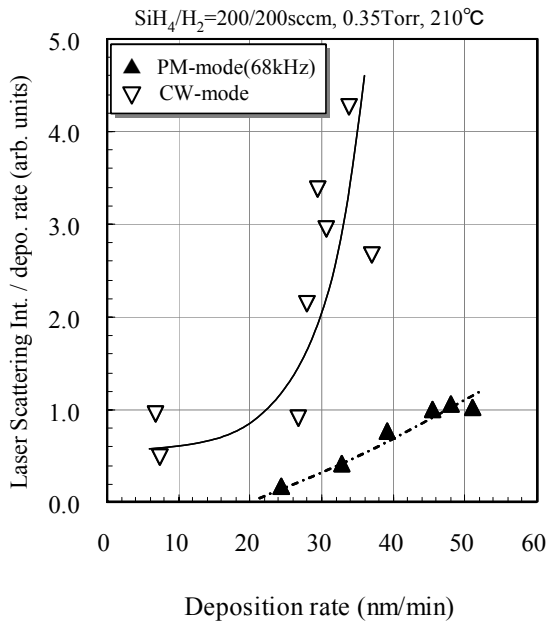


FIG. 2-26

A parameter of laser scattering intensity / deposition rate as function of deposition rate in CW and PM-mode cases.



現象は見られない。その値も CW モードで 25 nm/min の成膜速度で発生するパーティクルの密度程度に抑制されていることが明らかになった。

【PM モードでの SiH\* 発光分布・パーティクル分布評価結果】

2-4-1 節で観測した、CW モードでの RF 電極間の SiH\* 分布とパーティクル分布を、PM モードでも同様に観測して比較した。RF パワーを  $V_{pp} = 146$  V で一定とした。FIG. 2-27 に従来の CW モードの SiH\* 発光に重ねて、PM モードで変調周波数 1 kHz と 68 kHz の SiH\* 分布を示した。PM モードの 1 kHz の条件では、成膜速度は 4 nm/min で CW モードの 1/6 である。RF 電極側のシース外の SiH\* の最大発光強度は、CW モードの約 1/4 に減少し、分布形状には大きな変化は見られない。一方、変調周波数 68 kHz では、CW モードで観測された RF 電極と接地電極のプラズマ暗部が観測されず、両電極全体に SiH\* 発光が観測され、全体としての面積強度は 1kHz の PM モードと比較して明らかに増加しており、CW モードに近い値を示した。この観測結果を考察する。SiH\* 強度と SiH<sub>3</sub> ラジカル密度は比例関係にあることを既に松田氏が観測している<sup>[2-6]</sup>。即ち、68kHz の変調で成膜速度が低下しないのは、電極間全体に SiH<sub>3</sub> ラジカルが分布し、その面積強度も CW に近い値を示していることがその原因と考えられた。一方、1 kHz では発光分布は CW と一致して、単に RF パワーを低下させたように、SiH\* 面積強度が全体的に減少している傾向となっており、プラズマ消滅時間 (OFF 時間) が長く、長寿命の SiH<sub>3</sub> ラジカルも消滅して成膜に寄与できない現象が発生していると考えられる。また、CW や 1kHz では、両電極に明瞭なシース領域が確認されるのに対して、68kHz ではシース領域が明瞭でない。シース領域では正イオンが充満する領域であることから、シース形成が明確でない為に基板への正イオンの入射が抑制されていることが予想される。

次に、RF 電極間のパーティクルの分布を FIG. 2-28 に示す。CW モードでは、RF

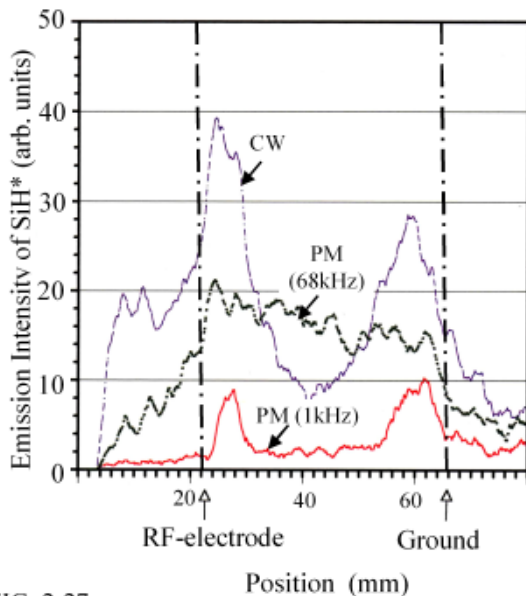


FIG. 2-27 Spatial profiles of the SiH\* emission intensity in CW-mode and PM(1kHz, 68kHz)-mode cases.

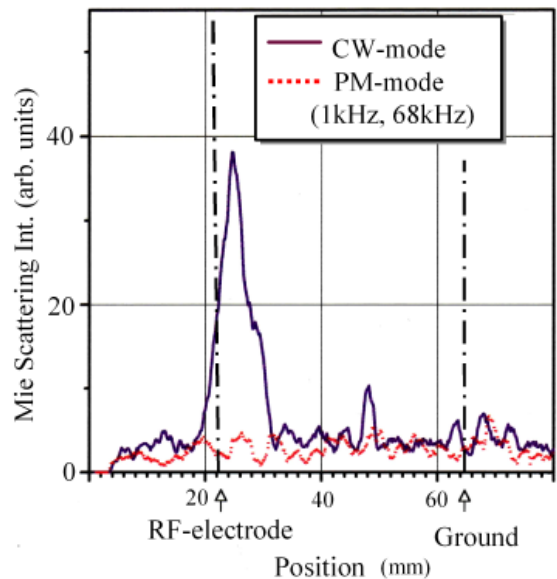


FIG. 2-28 Spatial profile of scattering intensity in CW-mode and PM(1kHz, 68kHz)-mode cases.

電極側のシース領域にパーティクル散乱光が強く観測されたが、PMモードでは1 kHz、68kHz 共に電極間にはパーティクル散乱光は検出されなかった。即ち、PMモードでパーティクルの分布が変化して、散乱光が観測されない可能性はなく、今回観測したミー散乱強度法で求めたパーティクル密度評価法は信頼性が高いことが立証できた。

2-4-5 a-Si:H膜質評価結果

これまでの実験ではCWモード、PMモードにおいて成膜速度とパーティクルの相関の情報を得てきた。次に膜質評価から膜構造に関する知見を得た。

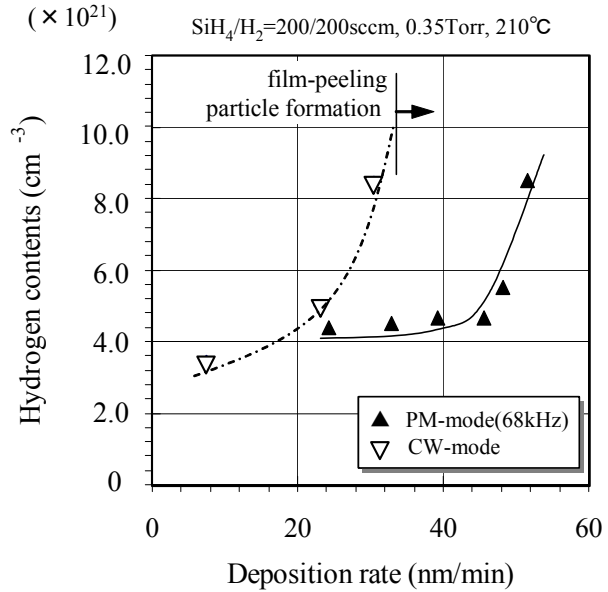


FIG. 2-29 Relationship between hydrogen contents and deposition rate.

【膜中水素濃度と Si-H 結合状態評価結果】

CWモードとPMモードで作製した a-Si:H 膜の水素濃度と水素結合状態を FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) を用いて評価した。FT-IR は赤外線領域の物質の吸収スペクトルを測定する一般的な評価方法である。a-Si:H 膜の場合、Si-H の吸収バンドから結合状態や、吸収強度から膜中の水素濃度を定量することができる。酸素や炭素などの不純物に関しては 1% 以上の含有で検出することが可能である。

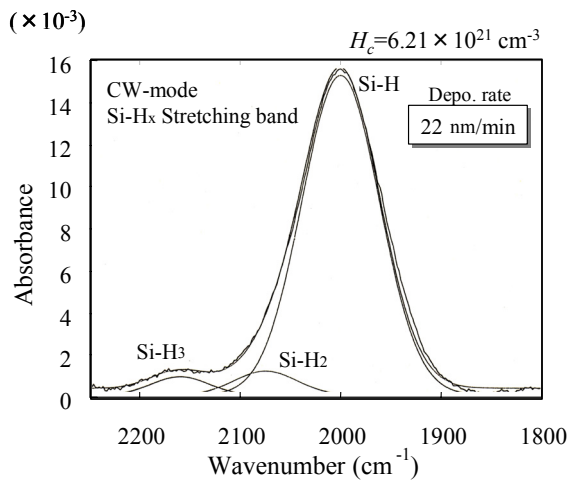


FIG. 2-30 An infrared absorption spectrum by FT-IR method in CW-mode case (deposition rate: 22nm/min).

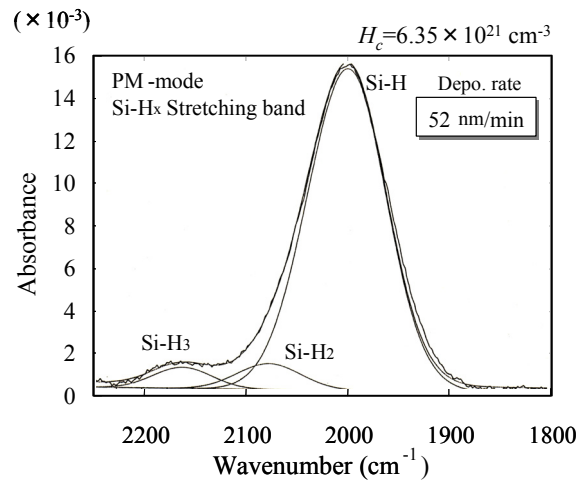


FIG. 2-31 An infrared absorption spectrum by FT-IR method in PM-mode (68kHz) case (deposition rate: 52nm/min).



まずは評価方法を簡単に記述する。Si-H 結合に帰属される吸収バンドとしては 630 cm<sup>-1</sup> 付近の Rocking band や 900 cm<sup>-1</sup> 付近の Bending band が観測されるが、これら吸収は様々な振動モードが重なっているため、水素濃度の同定には適用できない。そこで、本研究では 2000 cm<sup>-1</sup> 付近の伸縮モード (stretching band) に着目した。吸収バンドとしては Si-H (stretching band : 2000 cm<sup>-1</sup>)、Si-H<sub>2</sub> (stretching band : 2080 ~ 2090 cm<sup>-1</sup>)、Si-H<sub>3</sub> (stretching band : 2140 ~ 2160 cm<sup>-1</sup>) である。具体的には、シリコン基板に作製した a-Si:H 膜のスペクトルと基板のスペクトルの差スペクトルを計測した。2000 cm<sup>-1</sup> 付近のスペクトルに着目して、以下の式で吸収係数  $\alpha$  (cm<sup>-1</sup>) を求めた。

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{-2T_s + \sqrt{4T_s^2 + (1-T_s)^2(1-T_s)^2(\Delta T)^2}}{(1-T_s)^2 \Delta T} \right\} \dots\dots\dots(2-12)$$

ここで、 $T_s$  はシリコン基板の透過率で  $T_s = 0.54$  である。 $d$  は a-Si:H 膜の膜厚 (cm) である。膜中水素濃度  $H_c$  (cm<sup>-3</sup>) は以下の式で算出した。

$$H_c = A \times \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \dots\dots\dots(2-13)$$

ここで、 $A$  は比例定数で  $1.4 \times 10^{20}$  cm<sup>-2</sup>、 $\alpha$  は吸収係数 (cm<sup>-1</sup>)、 $\omega$  は波数 (cm<sup>-1</sup>) である。水素結合状態の評価では、前述した結合状態 Si-H (2000 cm<sup>-1</sup>)、Si-H<sub>2</sub> (2080 ~ 2090 cm<sup>-1</sup>)、Si-H<sub>3</sub> (2140 ~ 2160 cm<sup>-1</sup>) をカーブフィッティングで分離して、各結合状態の割合を評価した。これまでの結果で、PM モードの変調周波数が 68 kHz での a-Si:H 成膜では、成膜速度が 2 倍でもパーティクル密度は CW モードの 70 % に抑制できる条件が得られた。そこでこの CW モード (成膜速度 : 22 nm/min) に対して、PM モード (成膜速度 : 52 nm/min) の a-Si:H 膜の膜質を評価する。まずは FT-IR により膜中の水素濃度と、Si-H 結合状態を評価した。

FIG. 2-29 に変調周波数 68 kHz において、RF パワー  $V_{pp}$  を変化させて、成膜速度を 22 nm/min から 52 nm/min まで変化させた a-Si:H 膜の水素濃度をプロットした。比較として、CW モードでもパーティクル発生で膜表面が白濁しない成膜速度領域の 7 nm/min から 31 nm/min までの評価結果も同時にプロットした。CW モードについてはこれ以上の RF パワーを導入した場合、膜剥がれが生じ、評価ができなかった。

FIG. 2-29 のグラフから CW モードでは、成膜速度の増加に従って、単調に水素濃度は増加し、低い成膜速度では約  $5 \times 10^{21}$  cm<sup>-3</sup> であるが、30 nm/min 程度の成膜速度になると水素濃度は  $8 \times 10^{21}$  cm<sup>-3</sup> にまで増加する。一方、PM モードでは、成膜速度が 45 nm/min までは約  $5 \times 10^{21}$  cm<sup>-3</sup> で低い水素濃度を維持し、45 nm/min を超える成膜速度で増加傾向を示した。次に、両者の水素結合状態を評価した。水素濃度が同じ約  $6 \times 10^{21}$  cm<sup>-3</sup> (12 at.%) の両者の試料 (CW モードでは成膜速度 22 nm/min、PM モードでは 52 nm/min) の 2000 cm<sup>-1</sup> 付近の Si-H<sub>x</sub> stretching band のスペクトルを FIG. 2-30 (CW モード) と、FIG. 2-31 (PM モード) に示した。両者ともメインピークは 2000 cm<sup>-1</sup> の Si-H に基づく水素結合状態で、Si-H<sub>2</sub>、Si-H<sub>3</sub> に帰属される吸収スペクトルはかなり少ないことが判った。カーブフィッティングにより算出した結合比を

示すと、CW モードでは、Si-H (95.3 %), Si-H<sub>2</sub> (2.4 %), Si-H<sub>3</sub> (2.3 %) であり、一方、PM モードでは、Si-H (94.8 %), Si-H<sub>2</sub> (2.7 %), Si-H<sub>3</sub> (2.5 %) であった。数値から判断しても、両者には相違は見られなかった。即ち、PM モードの成膜速度は CW モードの 2 倍以上であるにもかかわらず、水素濃度は低く抑制され、水素結合状態も Si-H 結合がメインで、Si-H<sub>2</sub>、Si-H<sub>3</sub> 結合状態が増加するような膜劣化が認められないと判断できた。

### 【膜厚均一性評価結果】

a-Si:H 膜は太陽電池や FPD への応用を考慮すると、大面積の成膜が必須となる。本研究の手法であるパルス変調方式による成膜法が大面積化に適しているかどうかの判断の為に、300 × 300 mm 基板内の膜厚均一性の評価を行った。

FIG. 2-32 に前節で FT-IR 評価した条件の CW、PM モードの a-Si:H 膜の膜厚均一性の結果を示す。まず、CW モードでは、低い成膜速度の時は、約 10 ~ 15% のばらつきを示し、30 nm/min の成膜速度では 28% と極端に均一性が低下することが判る。一方、PM モードでは、成膜速度に関わらず、均一性は 10% 以下のばらつきにコントロールされ、50 nm/min の高速成膜でも、4% の非常に良好な均一性が得られることが明らかとなった。

PM モードでの均一性向上の現象を理解する為に、FIG. 2-27 で示したプラズマ発光分布から考察する。通常の CW モードでのプラズマは、RF 電極、接地電極共にシースが形成され、プラズマ中に金属導体や絶縁体が存在すると、その導体表面では自由電子が動いて表面に電荷が分布したり、絶縁体表面には電子付着で負に帯電したりするため、プラズマは中性を保つように、外部電場を遮蔽するようにデバイ遮蔽を形成する。PECVD において、被成膜体の絶縁体のガラス基板は導体である接地電極に保持されている。絶縁体のガラス表面と導体である接地電極表面は、同一の電荷状態ではなく、ガラス基板表面は電子付着により負に帯電している。即ち、導体である接地電極とガラス基板との境界では、両者の表面でプラズマは中性を維持するための不均一状態を形成せざるを得ない。この場合、プラズマ中から拡散してくる活性種の量は特にガラス基板上とガラス基板中央では異なる状態となると考えられる。しかし、PM モードの場合、FIG. 2-27 のプラズマ分布から解るように、両電極表面で完全なシースを形成していないと考えられる。これは、プ

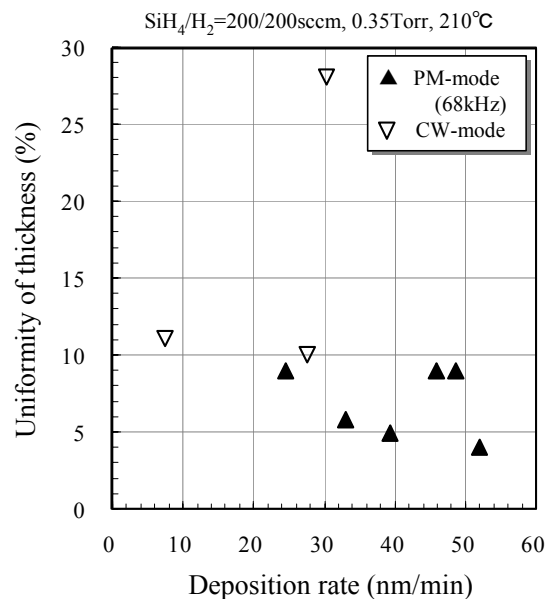


FIG. 2-32

Relationship between uniformity of thickness and deposition rate.

ラズマシース形成には ms オーダーの時間は必要になるのに対し、68 kHz 程度の PM モードでは、プラズマシースを形成する前にプラズマは消滅し、完全なシースを形成することができない。この現象がプラズマ分布に反映していると考えられる。ガラス基板表面でのプラズマ形成において、CW モードではガラス基板と RF 電極境界でプラズマ不均一領域が形成されるが、PM モードではガラス中央、ガラスエッジ部も接地電極表面もプラズマは均一性を保つことができる。これが a-Si:H 膜厚の均一性を向上させる要因と考えられた。

【膜応力評価結果】

大面積の基板を扱う場合、膜応力は重要な膜質評価パラメーターとなる。一般に PECVD 法を用いて a-Si:H 膜を成膜すると、基板は膜応力によって反る。a-Si:H 膜は一般的に圧縮応力を持つ。今回の実験結果でも、圧縮応力が観測された。以下に今回求めた応力  $\sigma_s$  の計算式を示す。計算式は Stoney の式<sup>[2-7]</sup>を用いた。

$$\sigma_s = \frac{1}{6} \times \frac{E_s \times t_s^2}{(1-\nu_s) \times d} \frac{2 \times (\Delta h_1 - \Delta h_2)}{r_s^2} \dots\dots\dots (2-14)$$

- $E_s$  : 基板のヤング率 (無アルカリガラス NA40 :  $9.2 \times 10^{11}$  dyne/cm<sup>2</sup>)
- $d$  : a-Si:H 膜厚 (cm)
- $h_1$  : 成膜前の反り (cm)
- $h_2$  : 成膜後の反り (cm)
- $r_s$  : 基板反り測定距離 (cm)
- $\nu_s$  : 基板のポアソン比 (= 0.262)
- $t_s$  : 基板の厚さ (cm)

FIG. 2-33 に、成膜速度に対する基板の反りから求めた応力の測定結果を示した。CW モードでは、成膜速度の増加に従って、大幅な圧縮応力の増加が認められ、成膜速度 30 nm/min では  $7.5 \times 10^9$  dyne/cm<sup>2</sup> の高い圧縮応力を示す。CW モードにおいて 30 nm/min 以上の成膜速度では膜剥がれが発生したのは高い膜応力が原因と考えられた。一方、PM モードでは成膜速度の増加により緩やかな応力の増加が認められるのみで、52 nm/min の高速成膜においても、 $4 \times 10^9$  dyne/cm<sup>2</sup> と低い値を示すことが確認できた。

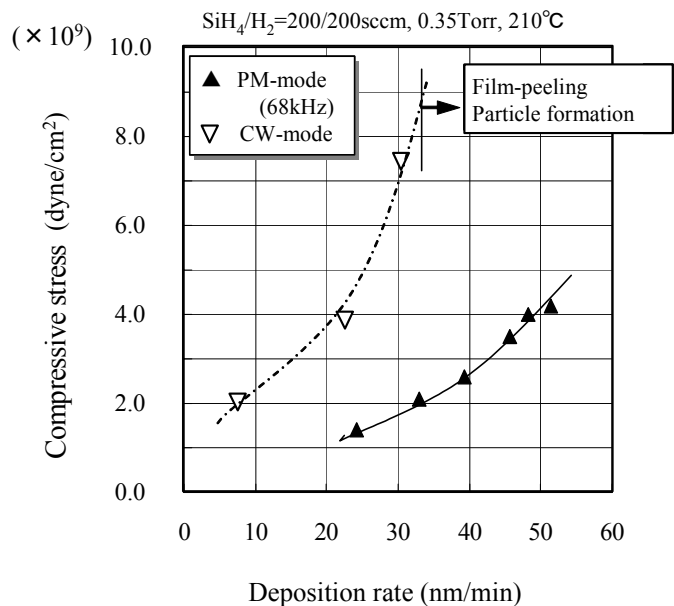


FIG. 2-33 Relationship between compressive stress and deposition rate.

この値は工業的にも十分応用できる良好な値である。このように応力測定の結果、CW モードと PM モードでは明らかな相違が確認でき、膜構造の違いが示唆された。

【表面モフォロジー評価結果】

表面モフォロジーを AFM によって観察した結果を、FIG. 2-34 に示す。両者とも成膜速度が 20 nm/min の条件である。(a) の CW モードの表面は、凹凸が激しく、表面粗さは約 2.0 nm に対して、PM モードでは 0.5 nm 程度と良好な平滑性を有していることが判った。この表面凹凸の原因として、イオン衝撃によるダメージや成長初期のパーティクルの付着が大きな原因と考えられる。レーザー散乱強度法で観測された結果から、PM モードでは、パーティクルの発生量も CW モードに比較して少ないことから、平滑性が維持できたと考えられる。

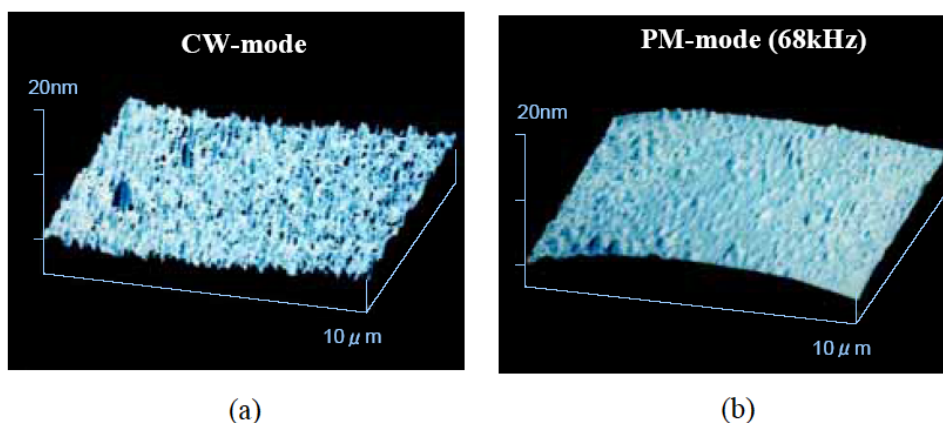


FIG. 2-34 AFM images of a-Si:H films in CW-mode and PM-mode(68kHz) case.  
 (a) CW-mode : depo. rate 22nm/min  
 (b) PM-mode : depo. rate 24 nm/min

【光導電率評価結果】

次に光導電率評価結果を示す。

光導電率 (Photoconductivity :  $\sigma_{ph}$ ) は以下の関係式で表される。

$$\dots\dots\dots(2-15)$$

ここで  $\alpha$  は吸収係数、 $\eta$  は量子効率、 $\mu$  はキャリア移動度、 $\tau$  はキャリア寿命である。この式から判るように、 $\sigma_{ph}$  は  $\alpha\eta\mu\tau$  に比例する。 $\tau$  は欠陥密度  $[N_d]$  に逆比例するので、 $\sigma_{ph}$  が大きいほど、欠陥密度の低い高品質な a-Si:H 膜と判断できる。暗導電率 (dark conductivity :  $\sigma_d$ ) は、光を照射しない時の導電率であり、次式で表される。

$$\dots\dots\dots(2-16)$$

ここで  $N_c$  は伝導帯状態密度、 $\mu$  はキャリア移動度、 $E_c$  は伝導帯端エネルギー、 $E_F$  はフェルミエネルギー、 $k$  はボルツマン定数、 $T$  は測定温度である。

CW モード、PM モードで作製した a-Si:H 膜において成膜速度が 30 nm/min の値を測定した。その結果、CW モードの試料では  $\sigma = 3.2 \times 10^{-5}$  S/cm、 $\mu = 5.8 \times 10^{-10}$  S/cm であった。一方、PM モードでは  $\sigma = 2.7 \times 10^{-5}$  S/cm、 $\mu = 5.9 \times 10^{-10}$  S/cm の値が得られた。a-Si:H 膜では不純物として酸素が入ると、n 型になり  $\sigma$  は大きな値を持つ。例えば酸素濃度が  $2 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup> 以下に低減された a-Si:H 膜の  $\sigma$  は  $10^{-10}$  S/cm 台と報告されている。よって本研究で成膜した a-Si:H 膜は両者とも、高品質な a-Si:H 膜を示す値を示した。欠陥密度については次節の CPM 法によって詳細に評価する。

【CPM法による欠陥密度・Urbach Energy 評価結果】

欠陥密度は、TFT などの電気的特性に大きな影響を与える要因である。a-Si:H 膜中の欠陥は主に、シリコンネットワークのシリコン原子の配位欠陥 (coordination defects) であり、未結合手 (dangling bond) がそれに相当する。CPM (Constant Photocurrent Method : 一定光電流法) を用いて、荷電欠陥や、バンドテイルの欠陥準位幅を反映する Urbach Energy  $E_u$  を評価した。

CPM は、試料に光を照射しながら、光吸収係数  $\alpha$  を高感度に検出し、サブギャップ光の微弱な吸収係数を測定し、膜中の欠陥密度や Urbach energy を評価する方法である。FIG. 2-35 に a-Si:H のバンドギャップ間のエネルギー状態密度を示す。a-Si:H は結晶シリコンと異なり、禁制帯に局在準位が広がり、価電子帯 ( $E_v$ ) および伝導帯 ( $E_c$ ) のバンド端 (Band Edge) は急峻でなく、状態密度がテイルを引き、バンド端を明確に定義できない。このバンドテイル準位から  $E_v$  までのエネルギーを Urbach energy ( $E_u$ ) と呼び、欠陥準位密度評価の指標となる。一般に i 型 a-Si:H の  $E_u$  は 50 ~ 60 meV

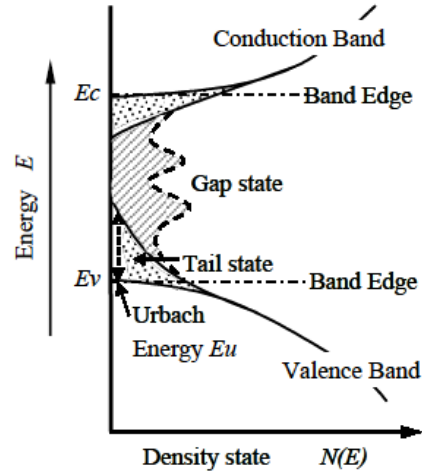


FIG. 2-35 A band structure of a-Si:H.

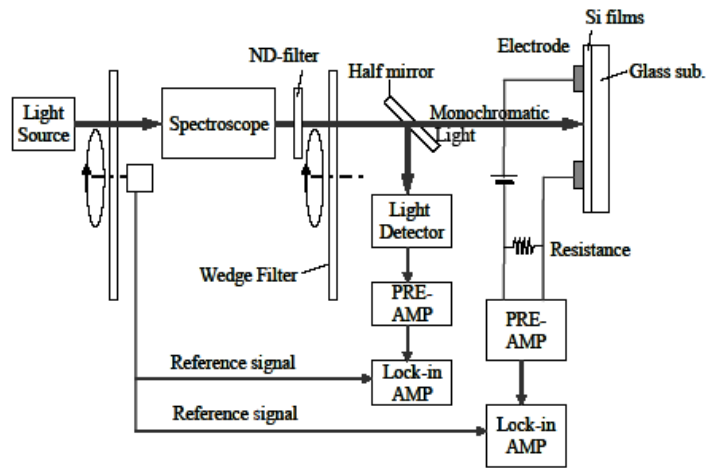


FIG. 2-36 CPM measurement system.



と知られている。欠陥密度を評価する ESR と異なる点は、CPM で測定する光電流は膜中の  $\sigma_{ph}$  の高い領域を流れるので、膜表面や基板界面の部分的に密度の高い欠陥は検出されない。検出感度は ESR より高く、1  $\mu\text{m}$  の膜厚での検知限界  $N_d$  は  $\sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  で、荷電欠陥も検出される。FIG. 2-36 に装置構成の概略図を示す。a-Si:H のバンドギャップより小さいエネルギーの単色光 (サブバンドギャップ光) を試料に照射し、その時、試料に流れる光電流を測定する。次に入射光の波

長を変え、試料の光電流値が一定になる様に入射光の光量を調整する。こうして得られた単色光の光子数の波長依存性の逆数が試料のサブバンドギャップ光吸収スペクトルに対応している。試料の光伝導度  $\sigma_p(h\nu)$  は以下の式で表される。

$$\sigma_p(h\nu) = qF(h\nu)[1 - R(h\nu)]\alpha(h\nu)\eta\mu\tau \quad \dots\dots\dots(2-17)$$

ここで  $h\nu$  は光子エネルギー、 $q$  は比電子電荷、 $F(h\nu)$  は単色光の入射光子数、 $R(h\nu)$  は試料の反射率、 $\alpha(h\nu)$  は試料の光吸収係数、 $\eta$  は量子効率、 $\mu$  はキャリア移動度、 $\tau$  はキャリア寿命である。光伝導度を一定に保ち  $h\nu$  を変化させると  $F(h\nu)[1 - R(h\nu)]\alpha(h\nu)$  の積は一定となる。よって与える光子エネルギーを変化させた時も光電流を一定に保つ様に入射光子数  $F(h\nu)$  を変え、その逆数  $[F(h\nu)]^{-1}$  は  $\alpha(h\nu)$  に比例する。得られたスペクトルは局在準位から伝導帯への電子の光学励起に依存する。このスペクトルから、a-Si:H 中の局在準位のエネルギー分布を求めることができる [2-8]。エネルギー  $E$  の吸収係数  $\alpha(E)$ 、バンドテイルに相当するエネルギーの吸収係数  $\alpha_0(E)$  [吸収係数を片対数プロットした時の直線成分]、Urbach-Energy ( $E_u$ )、欠陥密度  $N_d (\text{cm}^{-3})$  とすると、以下の関係から各パラメーターを求めることができる。

$$\dots\dots\dots(2-18)$$

$$N_d = 1.9 \times 10^{16} \times \int (\alpha - \alpha_0) dE \quad \dots\dots\dots(2-19) \text{ Smith の式 [2-9]}$$

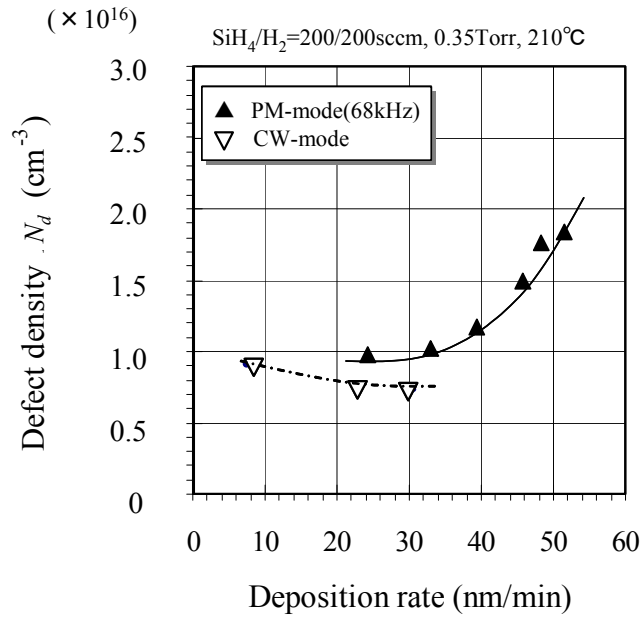


FIG. 2-37 Relationship between defect density  $N_d$  by CPM method and deposition rate.

FIG. 2-37 に CW モードと PM モードにおいて、成膜速度を横軸に欠陥密度  $N_d$  をプロットした。この結果では、低い成膜速度に於いては、CW モードと PM モードに特徴的な相違はなく、成膜速度が 30 nm/min までは欠陥密度は約  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  と低い値を示している。さらに PM モードでの高速成膜速度の領域では、徐々に欠陥密度は増加し、52 nm/min の成膜速度では  $1.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  の値を示す結果となった。FIG. 2-38 に成膜速度に対する  $E_u$  をプロットした。CW モードでは低い成膜速度では 57 meV

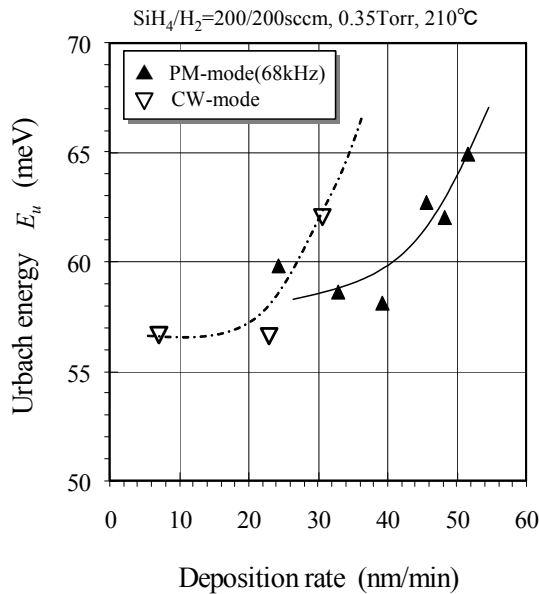


FIG. 2-38 Relationship between Urbach energy  $E_u$  by CPM method and deposition rate.

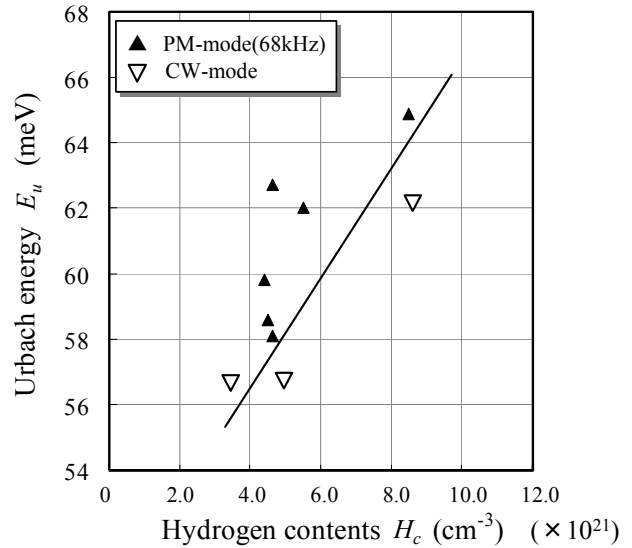


FIG. 2-39 Relationship between Urbach energy  $E_u$  and hydrogen contents  $H_c$ .

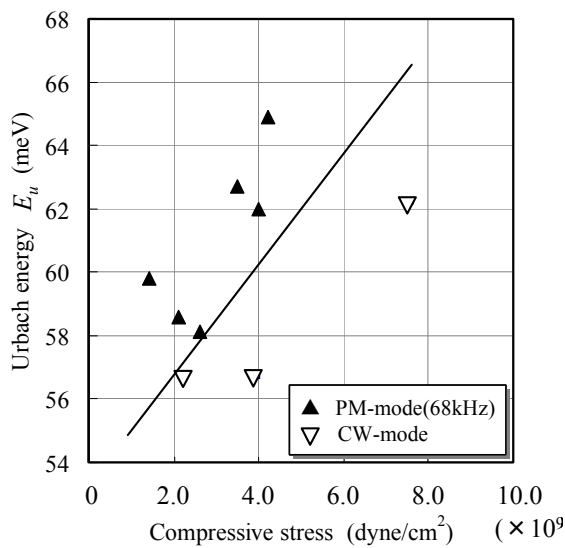


FIG. 2-40 Relationship between Urbach energy  $E_u$  and compressive stress.

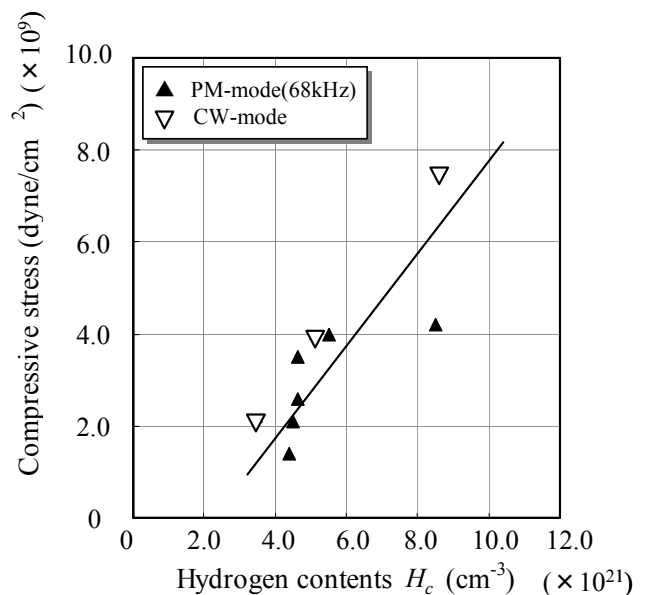


FIG. 2-41 Relationship between compressive stress and hydrogen contents  $H_c$ .

と低い値を示すが、30 nm/min の高速成膜になると急激に増加し、62 meV を示した。一方、PM モードでは 40 nm/min まで 60 meV 以下の低い値を示し、50 nm/min の高速成膜では 65 meV の高い値となる増加傾向を示した。最適化された a-Si:H 膜の  $E_u$  は 60 meV 未満を示すことが知られており、CW モードでは 25 nm/min 以下で、PM モードでは 45 nm/min 以下の成膜速度で作製された a-Si:H 膜では、低い欠陥密度準位を持つ良質な膜が形成できていると判断できた。さらに、成膜速度が 30 nm/min の場合の CW モード、PM モードでの膜中欠陥密度はそれぞれ、 $8.9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 、 $7.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  であった。よって、Urbach Energy  $E_u$  及び欠陥密度の値から判断して、PM モードでの成膜は CW モードより優位なプロセスであることが示唆された。

これまで得られた a-Si:H 膜の評価結果である膜中水素密度と Urbach Energy  $E_u$  との相関、膜応力と Urbach Energy  $E_u$  との相関をグラフに表した。FIG. 2-39 の膜中水素密度に対する Urbach Energy  $E_u$  の関係グラフから両者に比例関係があることが示された。即ち、膜中水素の増加は、バンドテイルの欠陥準位密度の増加に影響すると考えられた。また、FIG. 2-40 には膜応力と Urbach Energy  $E_u$  との相関グラフを示した。水素濃度との関係と同様に、膜応力と  $E_u$  には比例関係があり、圧縮応力の増加はバンドテイルの欠陥準位密度の増加に影響すると考えられた。さらに CW モードと PM モードで比較すると、グラフで得られる傾きが CW モードの方が大きいことから、欠陥密度を増加させる成長ファクターの影響が大きいと考えられる。FIG. 2-41 に膜応力に対する膜中水素濃度の相関グラフを示す。両者には比例関係が認められることから膜中に存在する水素量が応力増加に大きく影響を及ぼしていると推測できる。特に水素濃度が  $8 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  (16%) では PM モードの方が圧縮応力値は低いことが明らかとなった。即ち CW モードに比較して、PM モードの方が Si-Si ネットワークの構造乱れが小さいことが示唆された。これらの結果から Si 成長中に混入する水素量、膜応力と欠陥準位密度を反映する  $E_u$  には密接な関係があると考えられる。

#### 2-4-6 Bottom-gate 型 TFT による電気特性評価結果

これまで、物性値として、水素濃度： $C_H$ 、導電率： $\sigma_{ph}$ 、欠陥密度： $N_d$ 、Urbach Energy： $E_u$  を評価してきた。これらの結果からは a-Si:H 膜自体が持つ物性から、CW、PM モードでの成膜速度に対する膜質を評価した。次に、実際のデバイスとしての特性としての評価を行った。特にデバイスとして求められる TFT 特性として、電界効果移動度  $\mu_{FE}$  としきい値電圧  $V_{th}$  に着目して、CW、PM モードでの成膜速度に対して評価を行った。

まず TFT 構造としては、Bottom-gate 型 TFT を作製し評価を行った。TFT 作製工程を、FIG. 2-42 にプロセスフローで示した。デバイス構造を FIG. 2-43 に示した。測定した TFT のサイズはゲート電極幅  $W$ ：200  $\mu\text{m}$ 、チャンネル長  $L$ ：16  $\mu\text{m}$ 、チャンネル幅  $W$ ：200  $\mu\text{m}$ 、Source、Drain と Gate 電極の重なりは 2  $\mu\text{m}$  である。Gate 電極は Cr を用い、ゲート絶縁膜には  $\text{SiN}_x$  膜を用いた。 $n^+\text{Si}$  / a-Si:H /  $\text{SiN}_x$  膜の成膜は連続で真空チャンバー中を真空搬送して行われた。Bottom-gate 型 TFT の特徴は、このようにチャンネル層である a-Si:H とゲート絶縁膜の  $\text{SiN}_x$  膜を連続で成膜できる為、界面準位となる欠陥を最小に抑制され、安定した TFT 特性が得られることである。 $n^+\text{Si}$  層

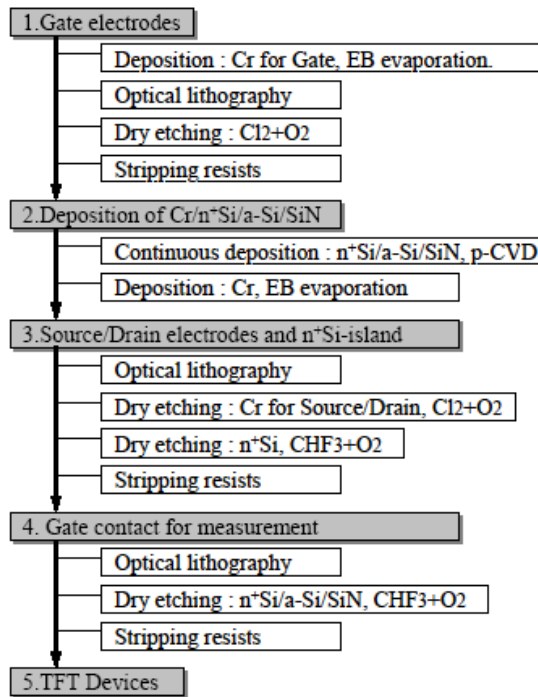


FIG. 2-42 Fabrication process flow of the TFT device.

は 30 nm、a-Si:H 層は 100 nm、 $\text{SiN}_x$  層は 300 nm である。この構造により得られた TFT 特性の電界効果移動度  $\mu_{FE}$  と成膜速度の関係を FIG. 2-44 に示した。CW モードで 7 nm/min の低い成膜速度では、移動度  $\mu_{FE}$  は  $0.3 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  を示すが、成膜速度が 20 nm/min 以上になると、 $\mu_{FE}$  は急激に

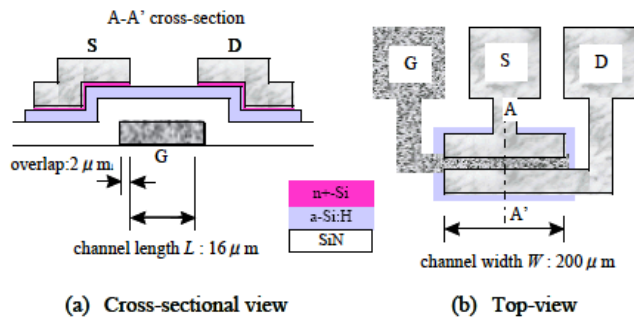


FIG. 2-43 Structure of bottom-gate type TFT device.

低下して  $0.05 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  の低い値を示した。一般的に a-Si:H を用いた TFT 移動度  $\mu_{FE}$  は  $0.5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  程度と言われており、その点を考慮すると、 $\mu_{FE}$   $0.05 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  の値は良好な結果とは言えない。次に PM モードについて考察すると、7 nm/min の低速成膜速度では  $\mu_{FE}$  は  $0.4 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  以上の値を示し、成膜速度が高くなるに従って減少するが、成膜速度 33 nm/min までは  $0.25 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  以上の  $\mu_{FE}$  値が維持された。さらに 40 nm/min の高速成膜になると、 $\mu_{FE}$   $0.05 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  の低い値となった。このように、CW モードと PM モードでは、高速成膜時においても高移動度を維持できる PM モードの方が有効であることが示唆された。また、しきい値電圧  $V_{th}$  と成膜速度の関係を FIG. 2-45 に示した。 $V_{th}$  は明らかに  $\mu_{FE}$  に依存する傾向を示し、 $\mu_{FE}$  が高い領域では  $V_{th}$  は低く良好な値を示した。CW モードと PL モードを比較すると、成膜速度が 20 nm/

min 以上の領域で PM モードの  $V_{th}$  は CW モードの値より低く、ゲート絶縁膜との界面準位密度が低いことを示す結果となった。

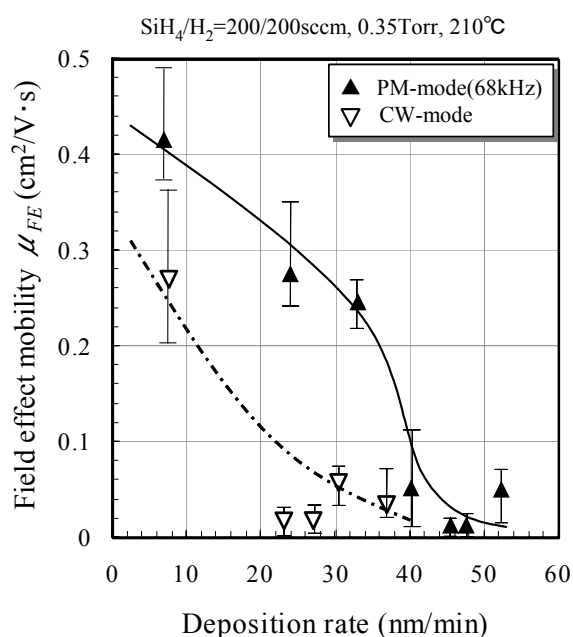


FIG. 2-44 Relationship between electron mobility  $\mu_{FE}$  and deposition rate.

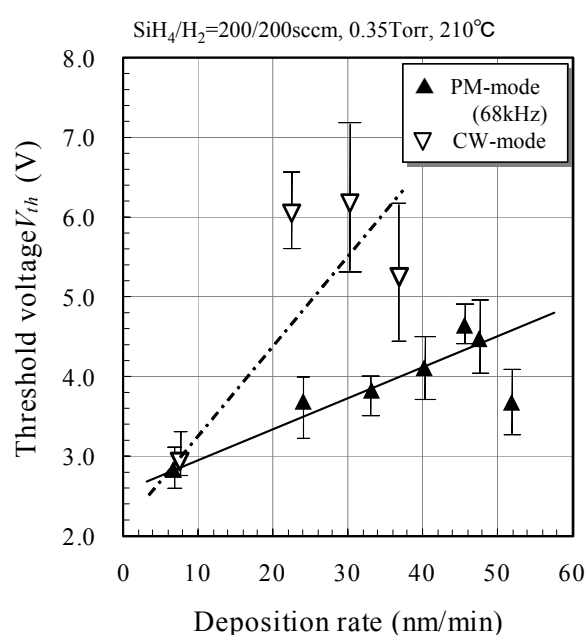


FIG. 2-45 Relationship between threshold voltage  $V_{th}$  and deposition rate.

## 2-5 考察及びまとめ

研究方法として a-Si:H 膜の成長を対象に平行平板型 PECVD を用い、基本周波数 (13.56 MHz) を 0.1 ~ 1000 kHz の ON/OFF パルス変調し、OFF 時間制御したシランプラズマを用いた。プラズマ中に存在するラジカル ( $\text{Si}$ ,  $\text{SiH}$ ,  $\text{SiH}_2$ ,  $\text{SiH}_3$ ) の生成密度をラジカル寿命の違いを利用して、パーティクルの発生原因となる反応種を抑制し、良質な a-Si:H 膜形成を可能とする反応種を優先的に生成した。この反応種制御により欠陥の少ない Si-Si ネットワーク構造の形成に必要な成膜ファクターの探索とそのメカニズム解明の研究を行った。

パーティクル計測に、レーザー散乱強度法を用いて、プラズマ中のパーティクルの挙動や密度計測の結果から、以下の知見が得られた。

- 1) シランプラズマの気相中で発生したパーティクルは RF 電極にトラップされ、RF-OFF と同時に接地電極に輸送される。また、成膜中に発生したパーティクルは RF 電極エッジ部からシース領域をすり抜けて拡散することが判った。
- 2) パルス放電を用いることで、長寿命の  $\text{SiH}_3$  ラジカルを高密度に維持し、且つパーティクルの発生原因となる反応種を消滅させ得る変調周波数は、10 ~ 70 kHz であり、プラズマ消滅時間に換算すると  $7 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-5}$  s であった。この値は、反応速度定数から求めた  $\text{SiH}_2$  ラジカルの消滅時間と良く一致した。即ちパーティクルの生成に寄与する主な反応種は  $\text{SiH}_2$  であることが明らかとなった。



さらに上記の結果から、変調周波数を 68 kHz (RF-OFF 時間  $7 \times 10^{-6}$  s) に固定して成膜した a-Si:H 膜の物性評価の結果、以下の知見が得られた。

- 3) 連続放電に比較して、パルス放電で得られた a-Si:H 膜では、30 nm/min 以上の高速成膜条件においても、膜中水素濃度の抑制、膜厚均一性向上、膜応力の抑制、表面モフォロジー平坦性、欠陥密度の抑制、バンドテイルの欠陥準位密度の抑制効果を反映する良好な特性が得られた。
- 4) Si 成長中に存在する水素量と膜応力、欠陥準位密度を反映する  $E_u$  には比例関係がある。即ち膜中水素量の増加は膜歪み (Si-Si ネットワークの乱れ) や欠陥準位を増加させる成長ファクターの 1 つである。そのファクターの影響は本研究で用いたパルス放電の方が従来の連続放電に比較して小さいことが明らかとなった。
- 5) パルス放電により堆積された a-Si:H 膜を用いた TFT 特性評価の結果、連続放電に比較して、高速成膜条件下においても高い電界効果移動度  $\mu_{FE}$  と低いしきい値電圧  $V_{th}$  を維持することができることが明らかとなった。

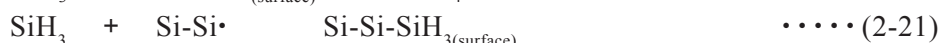
以上の結果から高品質な a-Si:H 膜の成長メカニズムを考察した。

パルス放電では膜中水素濃度が急激に増加する成膜速度は連続放電に比較して高速成膜速度側にシフトさせることができた。これは高い RF パワーの条件下でも SiH や SiH<sub>2</sub> ラジカルの発生が抑制され、膜中の Si-H<sub>2</sub>、Si-H<sub>3</sub> 結合状態も抑制されることで、膜中水素濃度が低く維持できると考えられた。又、パルス放電での、膜応力の抑制や表面モフォロジーの良好性から、プラズマからの高速イオンなどの衝撃を抑制する効果が大きく影響していると考えられた。即ち、成膜速度を上げる為に、RF パワーを増加させると、連続放電では、プラズマ中で SiH や SiH<sub>2</sub> ラジカルが急激に増加し、さらに SiH<sub>x</sub><sup>+</sup> や H<sup>+</sup> などの高い電子励起エネルギーで発生する高速イオンが多量に生成されると予想された。一方、パルス放電では、RF パワーを増加させても、良質な a-Si:H 膜を形成する SiH<sub>3</sub> ラジカルを維持しながら、SiH や SiH<sub>2</sub> ラジカル発生を抑制することでナノサイズのパーティクル付着を抑制でき、Si-Si ネットワークの構造乱れを抑えながら成長すると考えられた。この結果を明らかにする解析手法としてはラマン分光分析法が有効な手段と考えられる。ラマンスペクトルにおいてアモルファス成分を示す 480 cm<sup>-1</sup> のピークの半値幅と  $E_u$  との間に比例関係があることが報告されている<sup>[2-8]</sup>。本研究においては、結晶構造を持たない a-Si:H 膜においても短距離での Si-Si ネットワークの秩序性が膜応力や欠陥準位に反映し、その要因として過剰な水素の混入が実験結果として観測できた。過剰な水素は Si-Si ネットワーク中に取り込まれ、Si-H<sub>2</sub> 結合状態の増加や膜中欠陥を増加させる要因となる。

電界効果移動度  $\mu_{FE}$  の評価では、膜全体の評価ではなく、ゲート絶縁膜界面に形成されるチャンネル層を通過して ON 電流が流れる、従って移動度はゲート絶縁膜との界面欠陥が大きく影響を受ける。即ち、ゲート絶縁膜 SiN<sub>x</sub> 成膜後の a-Si:H 膜成長界面の欠陥密度が大きく影響される。これまでの a-Si:H 膜の CPM 評価での欠陥密度では、成膜速度 20 ~ 30 nm/min の領域では連続放電とパルス放電で大きな相違が見られなかったことから、膜質に関して大きな相違はないと考えられた。しかし TFT 特性評価の結果、この領域においても明らかにパルス放電の特性は連続放

電より優位であることから、a-Si:H 膜中の欠陥密度に大きな差はないが、パルス放電では Si 成長界面での欠陥生成が抑制され、高い TFT 移動度としきい値電圧の抑制を維持できたと考えられた。

a-Si:H 膜表面の主な成長反応種は  $\text{SiH}_3$  ラジカルで、以下の様に  $\text{SiH}_3$  ラジカルが Si 成長表面を覆っている水素 ( $\text{Si-Si-H}_{(\text{surface})}$ ) を引き抜き  $\text{SiH}_4$  として基底準位に戻り、表面にダングリングボンド ( $\text{Si}\cdot$ ) を形成する (2-20)。さらに形成されたダングリングボンドは他の  $\text{SiH}_3$  ラジカルと結合し終端する (2-21)。



ここで本研究により明らかとなったパーティクル発生の主要原因である  $\text{SiH}_2$  ラジカルが表面反応に関与すると、水素の引き抜き反応と同時にダングリングボンドを完全に終端できずにダングリングボンドを残すことになり、膜中に欠陥を形成する。

さらにナノサイズのパーティクルが気相で成長した場合、成長表面へのパーティクル付着やプラズマからの高速イオン ( $\text{SiH}_x^+$  や  $\text{H}^+$  等) の入射により、Si-Si ネットワークの構造乱れが発生し、膜中水素濃度の増加や膜応力の増加、 $E_u$  の増加に反映したと考えられた。

本研究において、パルス変調プラズマ法による変調周波数の最適化を行い、パーティクル生成の原因となるラジカルを抑制し、欠陥密度が低く、構造乱れの少ない Si-Si ネットワーク構造を形成する  $\text{SiH}_3$  ラジカルを優先的に生成することを可能とした。さらに、イオン衝撃を抑制することが秩序性の高い構造乱れの少ない Si-Si ネットワークの形成に重要であることを物性評価、TFT 特性評価から明らかにした。

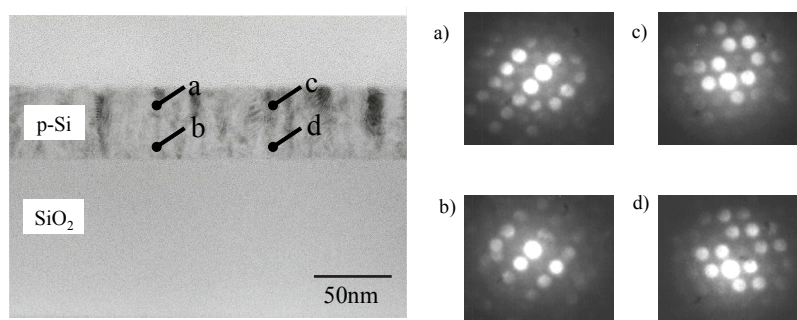
## 参考文献

- 2-1) H. Kirimura, H. Maeda, H. Murakami, T. Nakahigashi, S. Ohtani, T. Tabata, T. Hayashi, M. Kobayashi, Y. Mitsuta, N. Nakamura, H. Kuwahara, and A. Doi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 4389 (1994).
- 2-2) M. J. Kushner, *J. Appl. Phys.* **63**, 2532 (1988).
- 2-3) 白谷正治, 渡辺征夫, *プラズマ・核融合学会誌* **73**, (1997)1220.
- 2-4) Y. Watanabe, M. Shiratani, and M. Yamashita, *Plasma Sources Sci. Technol.* **2**, 35 (1993).
- 2-5) T. Yoshida, Y. Ichikawa and H. Sakai, 9<sup>th</sup> E.C. Photo. Solar Energy Conf., p.1006 (Freiburg 1989).
- 2-6) A. Matsuda, and K. Tanaka, *Thin Solid Films*, **92**, 171 (1982).
- 2-7) D. W. Hoffman, *Physics of Thin Films*, **3**, 211, New York Academic (1966).
- 2-8) I. Sakata, *Jasc., Report*, **32**, (1990) 48.
- 2-9) Z. E. Smith, V. Chu, K. Shepard, S. Alijishi, D. Slobodin, J. Kosodzey, S. Wagner and T. L. Chu, *Appl. Phys. Lett.*, **50**, 1521 (1987).

### Chapter 3

## Low-Temperature Microcrystalline Silicon Film Deposited by Plasma Technique Using Hydrogen Radicals

As a novel direct deposition method of microcrystalline silicon, we have developed the high-density and low-potential plasma-enhanced silane generating chemical vapor deposition (CVD) system. We have studied a 2-step deposition process which consists of the silicon nucleation step using atomic hydrogen (radicals) and the microcrystalline growth step using silane plasmas at low temperature. Transmission electron microscopy (TEM) and micro-ultraviolet Raman spectrometry (UV-Raman) analyses reveal that silicon films crystallize with a low defect density starting from the interface between the  $\text{SiO}_2$  substrate and the film. Furthermore, the electron mobility determined on the basis of the TFT characteristics indicates that this method is highly effective for the direct deposition of microcrystalline silicon.



SEM image and nano-electron diffraction pattern of  $\mu$ -crystalline Si films fabricated with nucleation-step (2-step deposition method).

## 第 3 章 原子状水素と核形成技術を応用した $\mu$ -crystalline-Si 膜の低温成長の研究

### 3-1 はじめに

第 2 章の研究で得られた欠陥密度を抑制した成膜条件での a-Si:H 膜の電界効果移動度  $\mu_{FE}$  は、最大でも  $0.5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  程度であった。電界効果移動度  $\mu_{FE}$  が  $5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  以上になると、新たなデバイスへの応用が期待できる。この特性を得るには、Si 膜構造を非晶質系から結晶系に構造変化させることで実現できることから、 $\mu$ -crystalline Si 薄膜の低温成膜に関する研究が進められているが、TFT 特性に関する報告は未だ少なく、高品質で欠陥密度（粒界欠陥）の少ない  $\mu$ -crystalline Si 薄膜が得られていないのが最も重要な原因と考えられる。低温で  $\mu$ -crystalline Si 薄膜を直接成膜する（固相成長法を用いない）手法として、気相化学成長（CVD）法が多く研究されており、プラズマ励起を応用した PECVD 法<sup>[3-1,2]</sup>、反応性スパッタリング法<sup>[3-3]</sup>、UHF 帯励起を利用したプラズマ成膜法<sup>[3-4]</sup>、 $\text{SiF}_4$  ガスの a-Si 相のエッチング作用を応用したプラズマ成膜法<sup>[3-5 ~ 7]</sup> や金属の触媒作用と熱電子励起を応用した触媒 CVD（Cat-CVD）法<sup>[3-8]</sup> などがある。このような堆積法では、第 2 章で考察した成長反応種である  $\text{SiH}_x$  の他に原子状水素や水素イオンが結晶成長に大きな役割を果たしていると考えられている<sup>[3-9 ~ 16]</sup>。これらが Si 結晶成長に果たす効果としては化学的な反応効果、a-Si:H 相の選択エッチング効果、Si 結合手への被覆効果による Si 原子や  $\text{SiH}_3$  ラジカルの長距離拡散（migration）効果、イオンの持つ運動エネルギーによる表面原子励起効果等が考えられる。

#### 3-1-1 本章での研究目的

本章では、気相中で発生するパーティクルの抑制効果と構造乱れの少ない Si-Si ネットワーク構造を得る為に、低ガス圧で高密度のプラズマを生成する点と、シラン（ $\text{SiH}_4$ ）プラズマ中で発生する高速イオンを抑制する為に、 $\text{SiH}_4$  プラズマポテンシャルを低く制御できる点を研究項目として独自の高周波（RF）電極構造（Side-Wall 型）を考案した<sup>[3-17]</sup>。詳細については 3-4-1 節で説明する。この手法によりプラズマからの高速イオンのダメージの抑制と、 $\text{SiH}_3$  ラジカルの高密度化と長距離表面拡散（migration）効果、原子状水素の化学的作用と、結晶核形成に着目して  $\mu$ -crystalline Si の成長メカニズムの研究を行った<sup>[3-18]</sup>。さらに電界効果移動度  $\mu_{FE}$  が  $5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  以上の TFT 特性を得ることを目的に、成長界面からの秩序性の高い（欠陥少なく結晶性が高い）Si-Si 構造を成長させる研究手法として、成長表面に Si 核形成を行う過程 [Nucleation-step] と結晶膜成長過程 [Si-growth-step] の 2 段階 (2-STEP)  $\mu$ -crystalline Si 成長法を提案して、Si 成長初期のナノサイズレベルでの  $\mu$ -crystalline Si 膜の成長ファクターの探求とメカニズムの解明を本章の研究目的とした。

#### 3-2 $\mu$ -crystalline Si 薄膜の成長過程

$\text{SiH}_4$  プラズマを用いた  $\mu$ -crystalline Si 薄膜の成長メカニズムは未だ解明されていない。 $\mu$ -crystalline Si 薄膜の成長過程には、 $\text{SiH}_4$  ガスから分解され生成される水素、もしくは希釈ガスとして混合される水素ガスからの原子状水素が重要な働きをしていることに着目した。原子状水素や水素イオンが Si 結晶成長に果たす効果は化学的な反応効果、



a-Si:H 相の選択エッチング効果、Si 結合手への被覆効果による Si 原子や  $\text{SiH}_3$  ラジカルのマイグレーション効果、イオンの持つ運動エネルギーによる表面原子励起効果が考えられる。まずは  $\text{SiH}_4$  プラズマ生成条件が、 $\mu$ -crystalline Si 薄膜の成長にどのように影響されるかを Si 成膜条件の観点から考察した。

- 1) RF 電力：励起電力の増加に従って、 $\text{SiH}_4$  ガスの分解 ( $\text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}_3^* + \text{H}^*$ ) が進み電子密度  $N_e$  は増加し、 $\mu$ -crystalline Si 成膜に必要な  $\text{SiH}_3$  ラジカルや原子状水素密度が増加する。しかし、過剰な電力増加に従い、プラズマポテンシャル  $V_p$  の上昇を伴い、プラズマ内の高速イオンが成長層に衝撃 (ダメージ) を与えることから、結晶成長を阻害する現象が起こる。よって、RF 電力には最適範囲が存在することになる。

プラズマポテンシャル  $V_p$  (プラズマ電位とも呼ばれる) の解説

プラズマ中に、表面が平坦な物体 (金属、絶縁物など何でもよい) をおいたときの状態を考える。この物体に入射するイオン及び電子の粒子束 [個 /  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ ] は、それぞれ  $\frac{1}{4} N_i V_i$ 、 $N_e V_e$  である。ここで  $N_i$  はイオン密度 [個 /  $\text{cm}^3$ ]、 $V_i$  はイオンの平均速度 (熱速度) であり、 $N_e$  は電子密度、 $V_e$  は平均速度 (熱速度) である。電子の質量はイオンに比べてはるかに小さく、また電子温度はイオン温度より高いため、 $V_e > V_i$  である。またプラズマ中ではほぼ  $N_i \approx N_e$  であるから、 $\frac{1}{4} N_e V_e > N_i V_i$  となる。従って、物体の表面は直ちに過剰の電子によって負に帯電する。そして、イオン粒子束と減速電界に打ち勝って入射する電子の粒子束がバランスするような電界が形成されて平衡状態となる。このとき物体の表面はプラズマに対して負の電位となっている。すなわち、プラズマはフローティング状態の物体に対して常に正の電位をとる。プラズマ励起の RF の電界の周波数が、イオンの臨界周波数より大きいため、イオンが電界の変動に追従せずイオンがプラズマ中に若干取り残されるイオントラップ現象によって、プラズマの電位は電極電位の変動に追従せず、壁の表面電位より高い電位に保たれて安定状態となる。この電位がプラズマ電位  $V_p$  である。プラズマ電位は Langmuir probe 法によって計測することができる。本研究においてもこの手法を用いて  $V_p$  を求めた。

- 2) 基板温度：基板温度の上昇に従って、通常の固相成長の原理に基づく結晶成長の促進やプラズマから発生した成膜に寄与する活性種  $\text{Si}$ 、 $\text{SiH}_3$  ラジカルの表面拡散距離の増加により、結晶成長は促進される。しかし、温度の上昇に伴って、Si 成長表面をターミネイトしている水素原子の脱離が発生し、膜中の未結合手 (ダングリングボンド) が増大し欠陥発生の原因となる。即ち水素脱離以上の高密度のラジカルの供給による未結合手のターミネイトにより欠陥の発生を抑制しなければならない。
- 3) ガス流量：材料ガス  $\text{SiH}_4$  のガス流量は Si 成膜速度と比例関係がある。成膜速度の増加は、結晶化過程において十分な表面反応が進まない為に、非晶質層の形成が優先的に起こり、結晶成長の低下を及ぼすと考えられる。工業的には成膜速度の高速化を考慮したプロセス設計が必要である。
- 4) 励起周波数：励起周波数の増加に従って、電子密度の増加を生じ、 $\mu$ -crystalline Si 成膜に必要な  $\text{SiH}_3$  ラジカルや原子状水素密度が増加し、さらにプラズマポテンシャル  $V_p$  を低下することができる。これは RF 電力の増加と大きく異なる現象である。励起 RF パワーが一定の場合、励起周波数が高い方が、RF 振幅  $V_{pp}$  は低くなり、その  $V_{pp}$



に伴って、プラズマポテンシャル  $V_p$  の低下が期待できる。

- 5) 水素希釈比率：水素流量の増加に従って、原子状水素密度の増加が期待できる。 $\mu$ -crystalline Si 膜結晶成長過程において、化学的な反応効果、a-Si:H 相の選択エッチング効果、Si 結合手への被覆効果による Si 原子や  $\text{SiH}_3$  ラジカルの成長表面でのマイグレーション効果によって結晶成長を促進することが期待される。しかし、 $\text{H}_2$  の電離エネルギー ( $E_i = 15.43 \text{ V}$ ) は  $\text{SiH}_4$  の電離エネルギー ( $E_i = 11.65 \text{ V}$ ) に比較して高い為、プラズマポテンシャル  $V_p$  が増加する傾向になる。よって  $V_p$  の増加には十分な注意が必要となる。

各成膜パラメーターが  $\mu$ -crystalline Si 膜の成長に与える効果について述べた。これらの成膜パラメーターに着目して、成膜装置構造のデザインやプロセス条件を考慮した新たな研究手法を提案し研究を行った。

### 3-3 ラマン分光分析による $\mu$ -crystalline Si 薄膜の結晶性評価方法

$\mu$ -crystalline Si 薄膜の結晶性評価として、本研究では主にラマン分光分析法を活用した。ラマン分光分析法では、ラマンスペクトルの波形やラマンシフトにより、以下の評価が可能である。

1) 結晶成分とアモルファス成分の体積分率

ラマン分光分析で検出される結晶成分を示すラマン散乱スペクトル強度  $I_c$  とアモルファス成分を示すラマン散乱スペクトル強度  $I_a$  の比  $I_c/I_a$  として表現する。

2) 結晶相の長距離秩序性

半値幅： $FWHM$  を指標として Si 結晶構造の乱れを評価する。

FIG. 3-1 に Si 結晶構造の違いによる顕微ラマンスペクトルの例を示す。結晶構造は、a-Si:H 膜、 $\mu$ -crystalline Si 膜、poly-crystalline Si 膜である。特に顕微ラマン分光分析法で注意する点としては、照射するレーザー光による構造変化である。a-Si:H 膜の場合、照射するレーザー光のエネルギーが高いとアニーリング効果により、測定中にアモルファス成分が結晶成分に構造変化する場合がある。よって本研究では、レーザー照射密度を下げるためシリンドリカルレンズでレーザービームを線状 ( $40 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ ) に引き延ばし、測定を行った。スペクトル

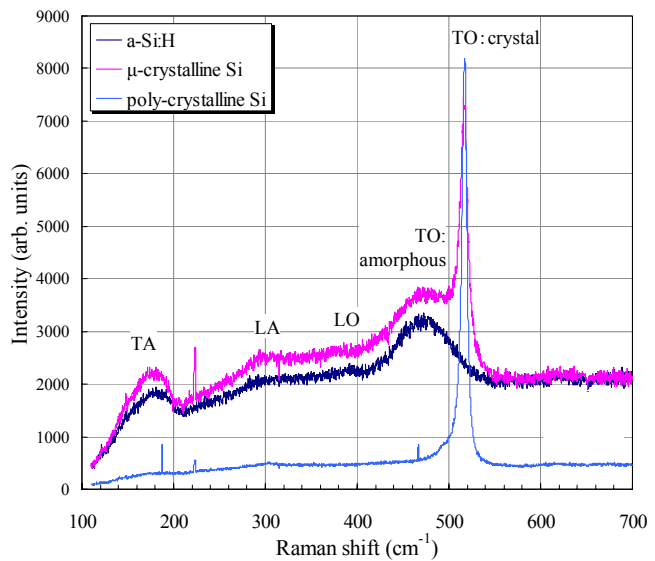


FIG. 3-1 Raman spectra of a-Si:H,  $\mu$ -crystalline Si and poly-crystalline Si films.

の解析方法について説明する。横軸は波数単位で示したラマンシフトである。まず a-Si 膜のラマン散乱スペクトルのピークとしては、低波数側から  $150\text{cm}^{-1}$  付近にブロードな音響的横振動 (TA) モード、 $310\text{cm}^{-1}$  付近にブロードな音響的縦振動 (LA) モード、 $380\text{cm}^{-1}$  付近に光学的縦振動 (LO) モード、そして、本研究で着目した  $480\text{cm}^{-1}$  付近の光学的横振動 (TO) モードが観測される。一方、 $\mu$ -crystalline Si 膜のラマン散乱スペクトルのピークには a-Si 膜のスペクトルの他に  $520\text{cm}^{-1}$  のシャープな TO モードが観測される。結晶化が進んだ poly-crystalline Si 膜では、この  $520\text{cm}^{-1}$  の TO モードが強く観測される。さらに  $520\text{cm}^{-1}$  の TO モードをピーク分離すると、低波数側  $500 \sim 510\text{cm}^{-1}$  付近に裾を引いた形でピークが観測される。このピークは微結晶 Si (粒径サイズ  $\sim 5\text{nm}$  程度) 特有なものであり、長距離秩序性が失われた Si-Si 結晶の短距離秩序性に帰属されるピークである。本研究では、アモルファス成分の TO フォノン ( $480\text{cm}^{-1}$ ) ピークと結晶性成分の TO フォノン ( $520\text{cm}^{-1}$ ) ピークに着目し、それらの散乱強度比 ( $I_{520\text{cm}^{-1}} / I_{480\text{cm}^{-1}} = I_c/I_a$ ) を結晶体積分率として評価に用いた。さらに  $520\text{cm}^{-1}$  のピークは微結晶化が進むと低波数側に裾を引き、半値幅 (FWHM) が広がることに着目し、FWHM の値も結晶性評価の指標とした。本研究で用いた顕微ラマン分光分析法では、単結晶 Si の TO ピークの FWHM は  $3.0\text{cm}^{-1}$  であり、この値は  $510\text{cm}^{-1}$  に現れる微結晶化による微弱なピークの評価には十分な分解能である。

### 3-4 実験方法及び結果

#### 3-4-1 Side-wall 型 p-CVD 装置の考案

本研究で用いた PECVD 装置について説明する。装置全体のシステムとしては、FIG. 3-2 に示すようにマルチチャンバー方式を採用し、基板出し入れのロードロック (Load/Unload) 室、中央の 7 角形の真空搬送室 (Transfer chamber)、その周囲に Si 薄膜成膜室 ( $\mu$ -crystalline Si Depo.) とゲート酸化膜成膜室 ( $\text{SiO}_2$  Depo.)、予備加熱室 (Pre-heat chamber : max.  $450^\circ\text{C}$ ) を装備している。600mm  $\times$  720mm のガラス基板の搬送ができる大型基板対応の PECVD 装置を用いたである [3-17]。

本研究で考案した Side-wall 型 p-CVD 装置の Si 成膜室の構造を FIG. 3-3 に示す。大面積での成膜装置としては 2 章で用いた平行平板型の PECVD 装置が一般的で、RF 電極と基板を保持する接地電極は対向して平行に設置された構造である。一方、本章で用いた装置は、RF 電極と接地電極は垂直に置かれ、チャンバー側壁に RF 電極が設置された

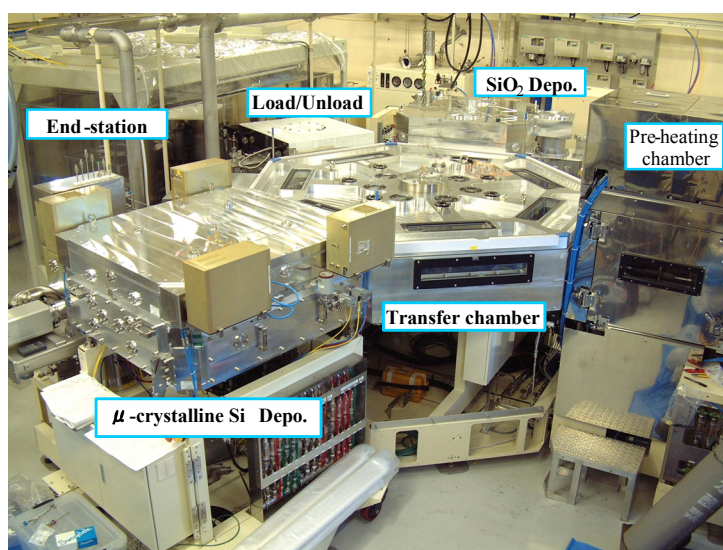


FIG. 3-2 A photograph of  $\mu$ -crystalline Si film deposition system.

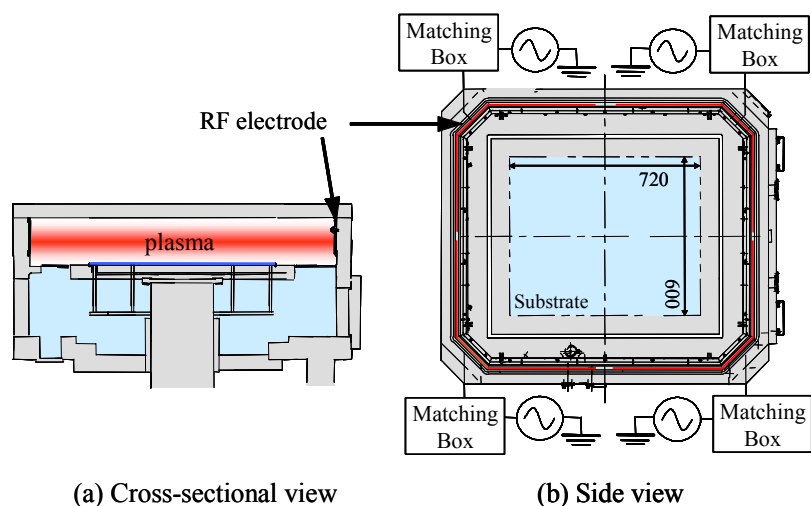
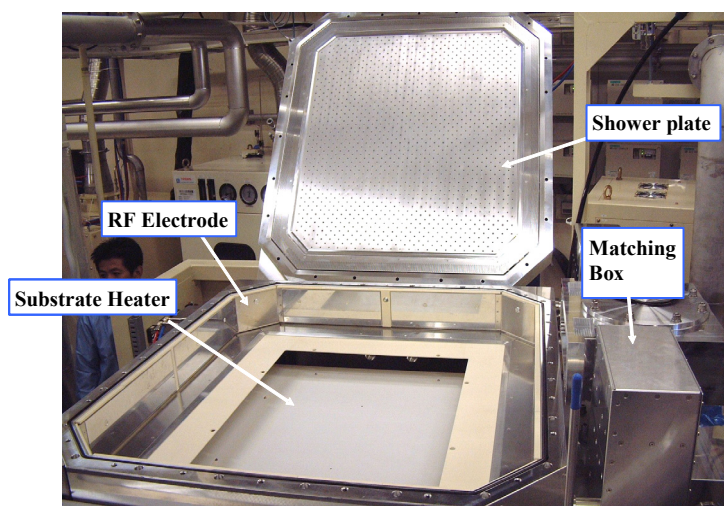


FIG. 3-3 Schematics of PECVD apparatus equipped with side-wall electrodes.

FIG. 3-4  
An inside photograph of side-wall type PECVD reactor.

独自の構造を持つ。また、この RF 電極は 4 分割されており、チャンバーコーナーから各 RF 電極に電力が供給される。RF 電極を分割することにより、全 RF 電力に対して電力の分割ができ、1 つの RF 電極の RF 振幅  $V_{pp}$  を低くすることができる。FIG. 3-4 にこの成膜室の内部構造の写真を示す。上部に開いた天井部分は、材料ガスを供給するシャワー状ガスプレートである。チャンバー側壁に 4 分割された電極が保持されている。この電極に 4 台の RF 電源から RF が供給される。この 4 台の RF は、位相シフターを介して RF 波形を同期させ電極に供給されている。同期させることで、プラズマの安定放電を維持している。さらにこの 4 台の RF 電源の電力を独立に制御することで、大面積でのプラズマの均一性を制御することが可能である。

この構造のコンセプトについて、3-2 節で述べたプラズマ条件が  $\mu$ -crystalline Si 膜の成長に与える影響に従って次に説明する。



- 1) RF パワーに関しては、励起電力の増加に従って電子密度  $N_e$  は増加し、 $\mu$ -crystalline Si 成膜に必要な  $\text{SiH}_3$  ラジカルや原子状水素密度が増加し、結晶成長は促進されると説明した。しかし、電力増加に従って、プラズマポテンシャル  $V_p$  の増加が懸念される。そこで、励起電力を増加させても、 $V_p$  を低く維持する装置構造を考案した。 $V_p$  は RF 電極が形成するシース容量を  $C_R$ 、接地電極が形成するシース容量を  $C_S$ 、RF 振幅を  $V_{pp}$  とすると、 $V_p$  は近似解として

$$V_p = \frac{C_R}{C_R + C_S} V_{pp} \text{ で表される}^{[1-7]}. \quad \dots\dots\dots(3-1)$$

シース容量は電極面積に比例するので、RF 電極の面積を  $S_R$ 、接地電極の面積を  $S_S$  とすると、前式は

$$V_p = \frac{S_R}{S_R + S_S} V_{pp} \text{ となる}. \quad \dots\dots\dots(3-2)$$

本装置では、RF 電極面積と接地面積の比率が、通常の平行平板型 (RF 電極と接地電極の面積比がほぼ 1) に比べて、極端に RF 電極の面積を小さく設計した。本装置での一般的なプロセス条件でのプラズマポテンシャル  $V_p$  を求めてみる。 $S_R = 6 \text{ cm} \times 420 \text{ cm} = 2520 \text{ cm}^2$ 、 $S_S = \text{上面}(98 \text{ cm} \times 112 \text{ cm}) + \text{下面}(98 \text{ cm} \times 112 \text{ cm}) + \text{側面}(5 \text{ cm} \times 420 \text{ cm}) = 24052 \text{ cm}^2$ 、 $V_{pp} = 600 \text{ V}$  とすると、 $V_p = 57 \text{ V}$  となる。

一方、平行平板型 ( $S_R = S_S$ ) で考えると、単純に  $V_p = 300 \text{ V}$  となる。さらに  $V_{pp}$  は 600 V で算出したが、RF 電極は分割されていない為に、この値より数倍高くなると予想される。即ち、本装置のように RF 電極 / 接地電極の面積比を極端に小さくすることで、高い RF 電力を供給しても、プラズマポテンシャル  $V_p$  を低く維持できるとシミュレートできる。さらに後で考察する RF 電極の自己バイアス電圧  $V_{DC}$  を求めると、近似解として、

$$V_{DC} = \frac{C_R - C_S}{C_R + C_S} V_{pp} \text{ 即ち、} V_{DC} = \frac{S_R - S_S}{S_R + S_S} V_{pp} \quad \dots\dots\dots(3-3)$$

で表すことができる。(3-3) 式に従って、前述のプロセス条件で  $V_{DC}$  を求めると、本装置では  $V_{DC} = -486 \text{ V}$  となる。一方、平行平板型の場合、同じ RF-power が供給されたと仮定すると、 $V_{DC} = -28.7 \text{ V}$  と低くなる。即ち、本装置は従来の平行平板型に比較して、高い RF 電力を供給した場合、 $V_p$  は極端に低く維持しながら、 $V_{DC}$  は負電位側に高い状態になると予想された。

- 2) 基板温度の上昇に従って、通常の固相成長の原理に基づく結晶成長の促進、また、プラズマから発生した成膜に寄与する活性種 Si,  $\text{SiH}_3$  ラジカルの表面拡散距離の増加により、結晶成長は促進する。よって第 2 章の a-Si:H 成膜が 210 で行ったのに対して、本研究では 400 まで温度を上げて成膜を行った。

- 3) 励起周波数の増加に従って、電子密度の増加により、RF 電力の増加と同様に、 $\mu$ -

crystalline Si 成膜に必要な  $\text{SiH}_3$  ラジカルや原子状水素密度が増加し、結晶成長は促進される<sup>[3-19, 20]</sup>。3-2 節に述べたように、励起周波数の増加によるプラズマポテンシャル  $V_p$  を低下することができる。本装置では、60 MHz の周波数を用いた。その理由として、励起周波数は高い方が有利であることは述べたが、現実には、周波数が高くなると伝搬する導体 (RF 電極や RF 導入部) の内部インピーダンスが高くなり、伝搬距離が短くなる。即ち、RF 電極全体に RF 電力が伝搬し難くなり、RF パワーの供給部への集中が起こり、加熱やプラズマ均一性が低下する問題が発生する。励起周波数を 100 MHz で実験した際に、RF 導入部と整合器間の接続部で RF による発熱が生じ、本装置の構造上、供給不可能であることがわかった。そこで励起周波数は 60 MHz を採用し、RF の高パワーの導入が可能である条件を採用した。

- 4) 成膜ガス圧は、従来の平行平板 PECVD が約 66 Pa に対して、本装置では 2 桁低いプロセスガス圧 0.66 Pa を維持できる排気系として、ターボ分子ポンプ (3000  $\text{l}/\text{min}$ ) を用いた。低ガス圧で高い RF 電力の供給により、 $\text{SiH}_4$  ガス分子に供給する RF 電力密度は増大し、 $\text{SiH}_4$  ガスの解離効率を高くすることが可能である。この解離効率については、3-4-2 節においてプラズマ分光分析で解析し考察する。

本装置のような容量結合型において、上記のような条件下で、電子が加速されて RF パワーがプラズマに吸収されるメカニズムを考えてみる。平行平板型 PECVD のように、高いガス圧 ( $> 50$  Pa) 条件下で、比較的低い RF が供給される場合、電場で加速された電子は  $\alpha$  作用 (電離増殖作用) を繰り返しながら、プラズマ中をドリフトし、一般に言われる直流グロー放電の陽極柱の維持と同じ現象 ( $\alpha$  放電モード) となる。 $\alpha$  放電は電子密度が低く、( $N_e = \sim 10^9 \text{ cm}^{-3}$ ) 電子温度が高い ( $T_e \sim 4 \text{ eV}$ )。しかし、本装置のように高い RF パワーを供給すると、RF 電極からの 2 次電子放出 ( $\gamma$  放電モード) にジャンプして、電子温度が 1 ~ 2 eV 程度にまで下がり、電子密度  $N_e$  は  $\sim 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  にまで上昇する<sup>[3-21]</sup>。本研究のプロセス条件のように、ガス圧が低く ( $< 10$  Pa) になると、この  $\gamma$  放電が優先となる。即ち、正イオンがシース領域で加速されて RF 電極に衝突した時に放出した 2 次電子がシース電界で加速されて、高速電子となってプラズマ領域に飛び込み、ガスの分解がさらに加速され、高密度なプラズマを生成することができるのである。本装置ではこの  $\gamma$  放電モードへのジャンプが期待される。そこで Langmuir probe によりプラズマパラメーターを測定し、プラズマの放電モードを解析した。

### 3-4-2 プラズマ特性評価結果

#### 【Langmuir probe による $V_p$ 、 $T_e$ 、 $N_e$ 、 $N_i$ の評価結果】

プロセス条件下の  $\text{SiH}_4$  プラズマ特性を Langmuir probe を用いて測定した。大型チャンバーである点を考慮して、まずチャンバー中央とチャンバーの側壁付近で測定を行ったが、両者のプラズマ特性に相違はなかった。そこで測定位置をチャンバー中央の基板から約 20 mm の位置とした。FIG. 3-6 に「A」として表示した。プラズマ条件としては、 $\text{SiH}_4/\text{H}_2 = 10/150$ 、25/150 sccm、RF-power = 2 kW ~ 6 kW (周波数: 60 MHz)、ガス圧 0.665 Pa として RF-power を変化させた際のプラズマの評価を行った。FIG. 3-5 に



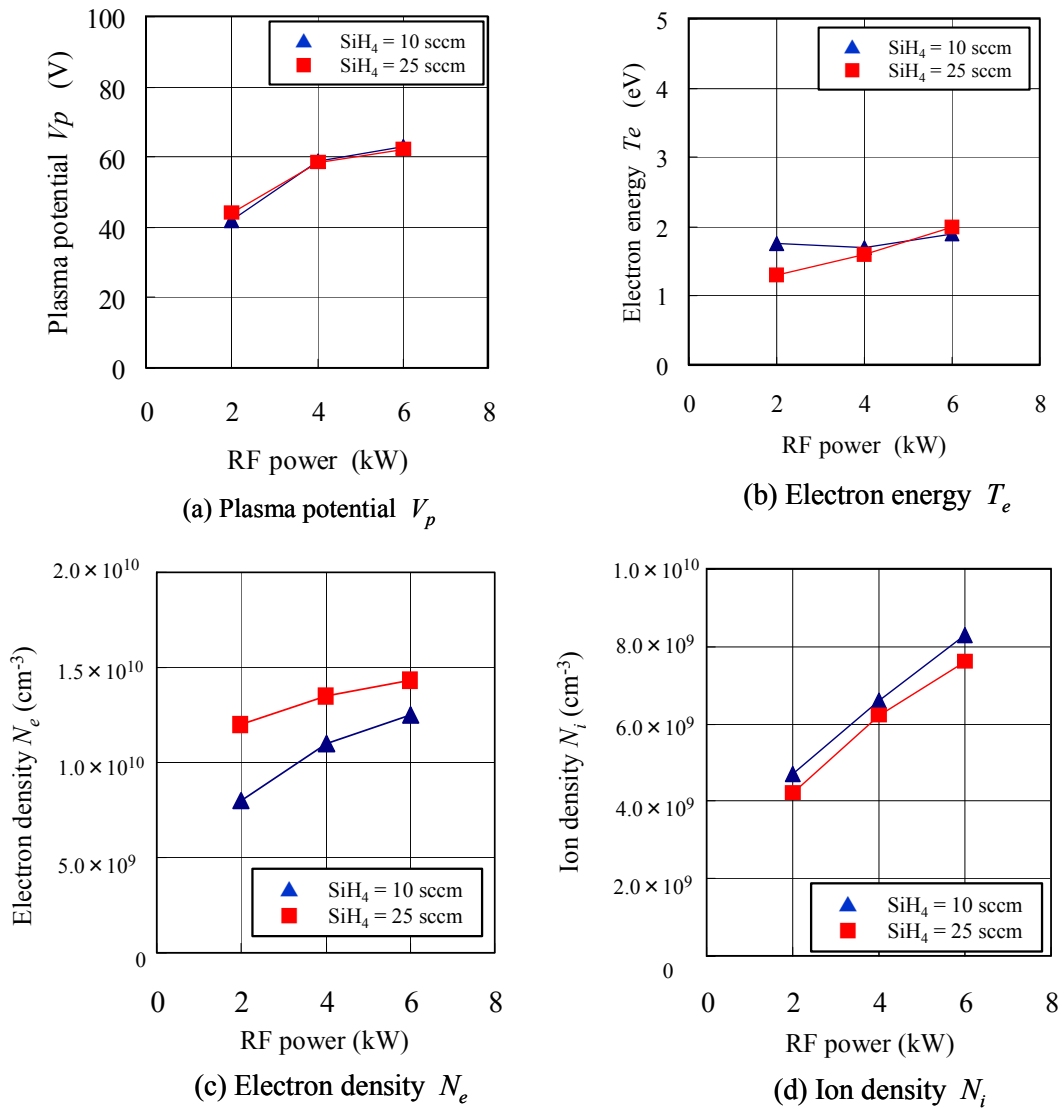


FIG. 3-5 Silane plasma characteristics of Side-wall type PECVD.

Table. 3-1 Silane plasma characteristics measured with Langmuir probe.

$\text{SiH}_4 / \text{H}_2$	10 / 150 sccm	25 / 150 sccm
$V_p$	62.0 (V)	61.5 (V)
$T_e$	1.8 (eV)	2.0 (eV)
$N_e$	$1.3 \times 10^{10} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$1.4 \times 10^{10} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$
$N_i$	$8.2 \times 10^9 \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$7.5 \times 10^9 \text{ (cm}^{-3}\text{)}$

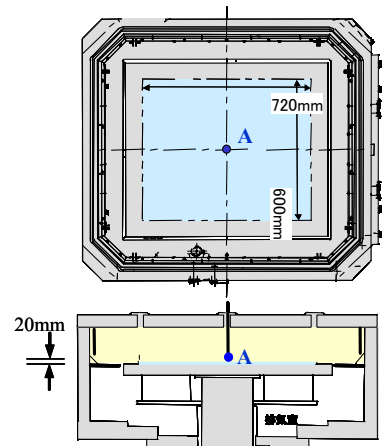


FIG. 3-6 Langmuir probe measuring point (A).

a) プラズマポテンシャル  $V_p$ 、b) 電子温度  $T_e$ 、c) 電子密度  $N_e$ 、d) イオン密度  $N_i$  の RF-power 依存性を示す。まず、a) プラズマポテンシャル  $V_p$  について考察すると、RF-power の増加に従って緩やかに  $V_p$  は増加 (40V ~ 60eV) を示すが、6 kW の高い power にも関わらず、60 eV の低い値を示した。この結果は、3-4-1 節の 1) RF-power で考察したように、RF-power の分割供給、RF 電極面積 / 接地面積比を小さくすることで、 $V_p$  の上昇を抑制できる計算結果とよく一致した。また、ガス流量比に関しては、大きな違いは見られなかった。次に、b) 電子温度  $T_e$  については、RF-power の増加に対して、大きな変化を示さず、約 1.5 ~ 2.0 eV を示した。この値は、 $\gamma$  放電モードに特徴付けられる低い値を示している。c) 電子密度  $N_e$  については、RF-power の増加に従って、増加傾向を示した。低い RF-power において  $\text{SiH}_4$  流量 25 sccm の方が 10 sccm を上回る傾向を示し、プラズマ密度が高い結果となった。RF-power が 6 kW では両者共に  $1.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  以上の高い電子密度を示すことが明らかとなった。この点に関しても、従来の平行平板型では観測できない、 $\gamma$  放電モードに基づくと考えることができた。d) イオン密度  $N_i$  については、 $N_e$  と同様に RF-power の増加に伴って、 $N_i$  も増加する傾向にあるが、ガス流量比による大きな違いは見られなかった。 $N_i$  に関しても RF-power が 6 kW で  $8 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$  の高いイオン密度で、従来の平行平板型より 1 桁高い値を示した。

このように、プラズマは、3-4-1 節で説明した、 $\gamma$  放電 (電子温度が 1 ~ 2 eV 程度にまで下がり、電子密度  $N_e$  は  $\sim 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  にまで上昇する<sup>[3-21]</sup> 現象) が確認できた。即ち、高い RF-power が効率よく材料ガスに供給され、高効率に分解、電離が進んでいることが明らかになった。Table. 3-1 に RF-power = 6 kW 時の  $V_p$ 、 $T_e$ 、 $N_e$ 、 $N_i$  を示した。RF-power 6 kW は、プラズマ体積に換算して 36 mW/cm<sup>3</sup> に相当する。2 章で用いた平行平板型 PECVD の RF-power 密度は 3 mW/cm<sup>3</sup> 程度であることから、平行平板型 PECVD に比較して 1 桁高い RF-power で  $\text{SiH}_4$  ガスを解離していることになる。

### 【プラズマ分光分析による評価結果】

次にプラズマ分光分析により生成ラジカル種の評価を行った。まず装置構造と励起周波数の違いによる、プラズマ中の発光ラジカル種の解析を行った。FIG. 3-7 に従来の平行平板型 PECVD 装置 (黒色スペクトル) と本研究に用いた Side-wall 型 PECVD 装置 (青色スペクトル) の  $\text{SiH}_4$  プラズマの発光スペクトルを比較して示した。プラズマ条件は、平行平板型 PECVD では  $\text{SiH}_4/\text{H}_2$  流量 = 100/300 sccm、ガス圧 = 66.5 Pa で、Side-wall 型 PECVD では  $\text{SiH}_4$  流量 = 15 sccm、ガス圧 = 0.665 Pa、周波数は両者共に 13.56 MHz である。発光スペクトルの  $\text{SiH}^*$  (414 nm) と  $\text{H}_\alpha$  (656 nm)、 $\text{H}_\beta$  (486 nm) のスペクトルに着目した。Side-wall 型 PECVD 装置では  $\text{SiH}^*$  発光スペクトルは平行平板型 PECVD に比べて強度が弱く、一方、 $\text{H}_\alpha$ 、 $\text{H}_\beta$  スペクトルは逆により強い発光スペクトルが観測された。即ち、本研究で用いた Side-wall 型 PECVD 装置のプラズマ中の活性種としては、平行平板型 PECVD 装置の Si 系ラジカルより水素原子密度が極端に多いことが示唆された。次に FIG. 3-8 に Side-wall 型 PECVD 装置における、励起周波数の違いによる発光スペクトルの変化を示した。プラズマ条件は、 $\text{SiH}_4$  流量 = 15 sccm、ガス圧 = 0.665 Pa である。赤色は 60 MHz、青色は 13.56 MHz でのスペクトルである。ここで同じく  $\text{SiH}^*$  (414 nm) と  $\text{H}_\alpha$  (656 nm)、 $\text{H}_\beta$  (486 nm) のスペクトルに着目すると、60 MHz では 13.56 MHz に比較して、 $\text{SiH}^*$  発光強度がさらに低く、 $\text{H}_\alpha$ 、 $\text{H}_\beta$  発光強度はより強くなる傾向を示した。即

ち、Side-wall 型電極による効果としては、低いガス圧で維持できるプラズマに対して、高い RF-power が効率よく供給され、ガスの解離を促進していると考えられる。さらに周波数を 60 MHz に上げることによってその効果が顕著になり、効率よく  $\text{SiH}_4$  ガスを分解、さらには水素ガスの解離を促していると考えられる。13.56 MHz の場合には  $\text{Si}^*$ (288 nm) 発光ピークが最も大きく、また  $\text{SiH}^*$  と  $\text{H}_\beta$  の強度は同程度であるのに対し、60 MHz の場合には  $\text{H}_\beta$ 、 $\text{H}_\alpha$  のスペクトル強度の方が明らかに強くなっている。比較的

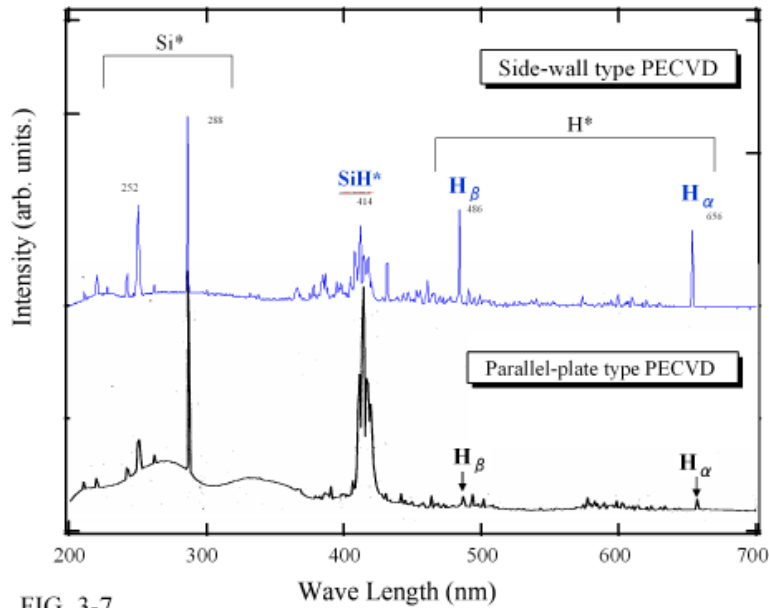


FIG. 3-7

Optical emission spectra of Side-wall type PECVD and Parallel-plate type PECVD.

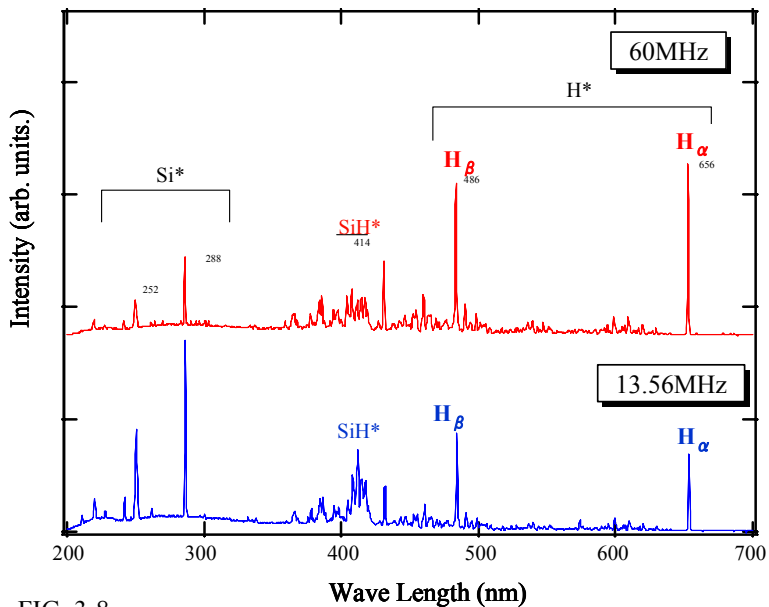


FIG. 3-8

Optical emission spectra using excitation frequency 60 MHz and 13.56 MHz with Side-wall type PECVD .

低エネルギーで励起される  $\text{SiH}^*$  (10.33 eV) と高エネルギーで励起される  $\text{H}_\beta$  (15.75 eV) との強度比 ( $\text{H}_\beta/\text{SiH}^*$ ) の値が大きいほど、より高エネルギー粒子まで励起されている観点から、 $\text{SiH}_4$  ガスの分解が促進されていると推測される。これを  $\text{SiH}_4$  ガス分子に与える RF-power 密度で考察してみると、平行平板型 PECVD ではガス圧が 66.5 Pa に対してプラズマ体積に対する供給される RF-power の密度は 3 mW/cm<sup>3</sup> である。一方、Side-wall 型 PECVD ではガス圧は 1/100 の 0.665 Pa に対して RF-power 密度は 10 倍の 36 mW/cm<sup>3</sup> である。即ち、導入される  $\text{SiH}_4/\text{H}_2$  ガス流量比率も考慮すると、 $\text{SiH}_4$  ガス 1 分子に与えられる RF-power 密度は、Side-wall 型の方が平行平板型よりも約 4000 倍高いことが理解される。この power 密度の極端な差が  $\text{SiH}_4$  ガスの解離状態を大きく変化させていると推測される。

### 3-4-3 励起周波数変化による結晶性評価結果

3-4-2 節では、 $\text{SiH}_4$  ガスの解離状態を、Langmuir probe とプラズマ分光分析を用いて分析した。次に、Side-wall 型 p-CVD 装置における Si 薄膜の膜質から考察する。

成膜条件は、励起周波数が 13.56 MHz、60 MHz に対して、RF-power 密度 20 mW/cm<sup>3</sup>、ガス圧は流量によって若干異なるが、0.266 ~ 0.665 Pa の範囲で圧力コントロールされた。 $\text{SiH}_4/\text{H}_2$  流量比は 50 % 一定とし、ガス流量を最大 100 sccm まで変化させた。

ガス流量を変化させた時の成膜速度・プラズマ状態及び結晶性の 3 つのファクターの相関関係を把握した。FIG. 3-9 に成膜速度のガス流量の依存性を示す。ガス流量の少ない領域 (50 sccm 以下) では、13.56 MHz 及び 60 MHz とともに流量増加に伴い成膜速度が増加する傾向にあり、励起周波数の違いによる成膜速度にあまり差は見られない。しかし、流量が 50 sccm 以上になると、60 MHz の場合には成膜速度が増加し続けるのに対して 13.56 MHz では飽和傾向になることが判る。このことから、このガス流量の範囲において 60 MHz の場合には RF-power が十分に供給され、原料ガスの量により成膜速度が決まる供給律速状態であるが、13.56 MHz の場合には 50 sccm 以上においては RF-power が不足して反応律速になっていることが判る。電極間距離等、幾何学的に同一の実験系においては、Si 膜の成膜速度は主に原料ガス量と RF-power により決定され、ガス流量を変化させた場合の成膜速度を見ることによって、RF-power に対する分解の状態を知ることができる。この 2 種類の励起周波数において得られた Si 膜の結晶性ラマン分光分析から求めた結晶化度 ( $I_c/I_a$ ) を FIG. 3-10 に示す。このラマン分光分析評価に用いた  $\mu$ -crystalline Si 膜の全ての膜厚を 100 nm に統一し評価した。13.56 MHz の場合にはガス流量に依らず  $I_c/I_a$  が低くアモルファス成分が多い。一方、60 MHz の場合には、いずれの流量においても  $I_c/I_a$  が高く、13.56 MHz に比べて結晶性が大きく向上していることが明らかである。また、ガス流量の増加に伴い結晶性は緩やかに減少する傾向にあることが判る。この点については、後ほど、 $\mu$ -crystalline Si 膜の膜厚依存性を詳しく評価する。

FIG. 3-11 にプラズマ分光分析から求めた、13.56 MHz と 60 MHz における  $\text{H}_\beta/\text{SiH}^*$  比のガス流量依存性を示す。60 MHz の方がいずれのガス流量においても  $\text{H}_\beta/\text{SiH}^*$  が大きく、より解離が進んでいること、及びガス流量が少ないほどよりガス分解が促進されていることが推測できる。60 MHz の場合にはガス流量増加に対して成膜速度も増加する傾向を示していたことから、励起周波数を 13.56 MHz から 60 MHz に増加させると、単

位時間あたりの電界変動の回数が増し、プラズマ中の電子衝突が増えて、効率よく  $\text{SiH}_4$  ガス分子の分解も促進されると考えられる。一方、13.56 MHz の場合には反応律速となり成膜速度が飽和傾向を示したが、60 MHz の場合には  $\text{SiH}_4$  ガスが分解され、成膜速度が飽和しないと考えられる。また、ガス流量増加に対して  $H_\beta/\text{SiH}^*$  が小さくなる傾向を示しているが、これは増加した  $\text{SiH}_4$  分子の分解により  $\text{SiH}^*$  が増加すると共に、この分解に RF-power が消費され、高エネルギーを要する  $H_\beta$  の励起確率が減少した為と考えられる。次に、励起周波数が 60 MHz において、 $H_\beta/\text{SiH}^*$  に対する  $I_c/I_a$  の関係を FIG. 3-12 に示す。Si 膜の結晶性には原子状水素等の影響があることを 3-2 節の「 $\mu$ -crystalline Si 薄膜の成長過程」で説明したように、 $H_\beta/\text{SiH}^*$  の増加に伴って、結晶性が向上する相関関係が認められる。励起周波数を 60MHz にすることで  $\text{SiH}_4$  ガス分解が促進され、結晶化に寄与する原子状水素の活性種が多く生成されたことに起因するものと

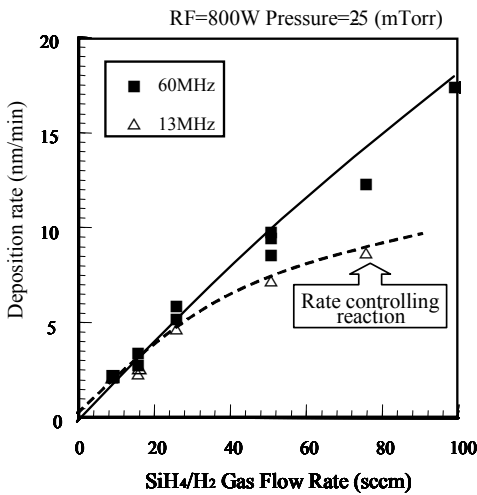


FIG. 3-9

The relationship between deposition rate and gas flow rate.

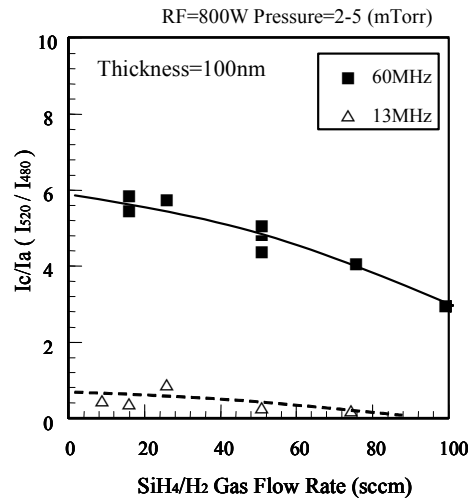


FIG. 3-10

The relationship between crystallinity and gas flow rate.

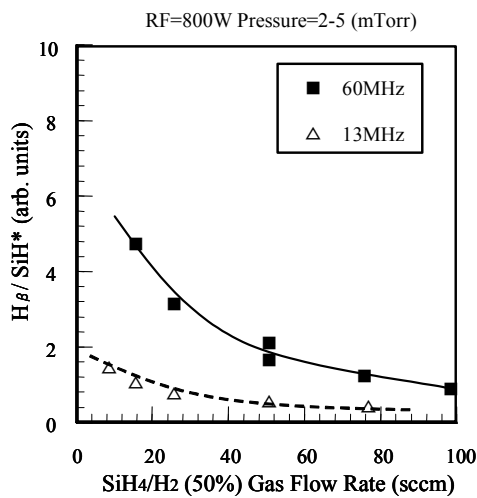


FIG. 3-11

The relationship between emission intensity rate ( $H_\beta/\text{SiH}^*$ ) and gas flow rate.

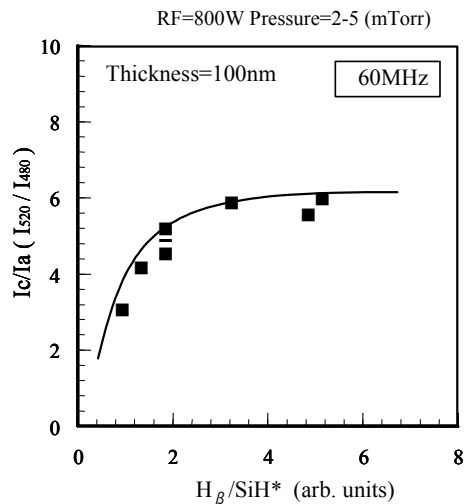


FIG. 3-12

The relationship between crystallinity and emission intensity rate ( $H_\beta/\text{SiH}^*$ ).



推測することができる。しかし、 $H_{\beta}/SiH^*$  が約 3 以上では、 $I_c/I_a$  比は飽和傾向を示す。これは、 $\mu$ -crystalline Si 膜形成を阻止する結晶成長ファクターが存在することを示唆する結果である。

### 3-4-4 $\mu$ -crystalline Si 膜厚と結晶性依存性の評価結果

TFT に使用される Si 膜は、TFT 特性の安定性とプロセス時間の短縮化から、30 ~ 100 nm 程度の膜厚を要求される。一般に、ガラスや石英等の非晶質基板上に結晶性薄膜を成膜する場合、基板の影響を受けてこのような薄い膜厚範囲では結晶性はあまり高くないことが知られている。そこで結晶性の膜厚依存性を調べる為に、ガス流量 : 15 sccm ( $SiH_4/H_2$ : 50%)、ガス圧 : 0.665 Pa、RF-power 密度  $0.02 \text{ W/cm}^3$  の成膜条件において、ガラス基板上に成膜温度 400 °C で  $\mu$ -crystalline Si 膜厚を変化させて成膜した。代表例として 50、100、173 nm の膜厚のラマンスペクトルを FIG. 3-13 に示す。ラマン分析に用いたレーザー波長は 488 nm であり、分析深さは 200 ~ 300 nm である。このスペクトルから解るように、膜厚が増加するに従い、アモルファス成分の  $480 \text{ cm}^{-1}$  付近のピークに対する結晶成分の  $520 \text{ cm}^{-1}$  付近のピークの比率  $I_c/I_a$  が増加し、 $FWHM$  が小さくなる傾

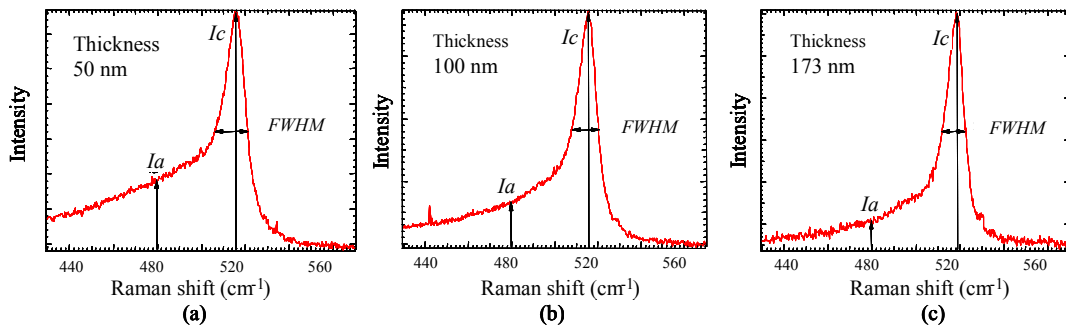


FIG. 3-13 Raman spectra of  $\mu$ -crystalline Si films as function of thickness.

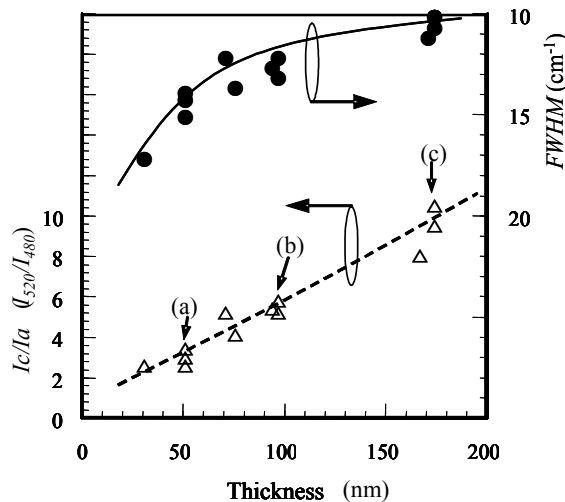


FIG. 3-14

Relationship between crystallinity and thickness.  
(a) 50 nm, (b) 100 nm, (c) 173 nm

向にある。  $I_c/I_a$  及び  $FWHM$  と膜厚との関係を FIG. 3-14 に示す。膜厚 100 nm においては  $I_c/I_a = 6.0$ 、 $FWHM = 12.0 \text{ cm}^{-1}$ 、更に膜厚が厚い場合の 170 nm では  $I_c/I_a = 8$  以上、 $FWHM = 10.5 \text{ cm}^{-1}$  の  $\mu$ -crystalline Si 膜が得られている。  $I_c/I_a$  比が増加し、 $FWHM$  が小さくなる傾向は、結晶成分比の増加や Si-Si 構造の乱れが減少したことを反映するものである。しかし逆に、膜厚が薄くなればなるほど  $I_c/I_a$  及び  $FWHM$  が低くなり結晶性が低下する傾向にある。50 nm では、 $I_c/I_a = 3.6$ 、 $FWHM = 14 \sim 15$  になり、結晶性が低下する傾向を示した。これは薄膜形成の初期段階において良好な結晶性の Si 膜を得ることが困難であることを示しており、さらなる結晶性の向上を行うには、 $\mu$ -crystalline Si 膜形成初期段階の基板界面から結晶構造を向上させることが、膜全体の結晶構造の向上に重要な成長ファクターであることが明らかとなった。

### 3-4-5 プラズマシミュレーションによる解析結果

プラズマ解析シミュレーションの結果を FIG. 3-15 に示す。シミュレーションソフトには希薄領域で、静磁場・有電極のプラズマ解析が可能な CFD-ACE+ Plasma を用いて、a) プラズマ密度  $N_e$  分布、b)  $\text{SiH}_3$  ラジカル密度分布、c) プラズマポテンシャル  $V_p$  分布を解析した。解析領域は FIG. 3-15(a) に示すように、格子状パターンのプラズマ発生領域について行った。この領域でのプラズマ解析結果を FIG. 3-15(b) から FIG. 3-15(d) に示す。解析の結果、電極近くの側壁側で  $\text{SiH}_3$  ラジカルの乱れがある以外は、基板表面では均一なプラズマ分布が確認された。このシミュレーションでは、ガスの導入位置は側壁に保持された RF 電極の下部からで、基板表面に対するガス導入位置が非対称位置の場合の結果であり、 $\text{SiH}_3$  密度分布の乱れが激しく、Si 膜厚の不均一が生じると予

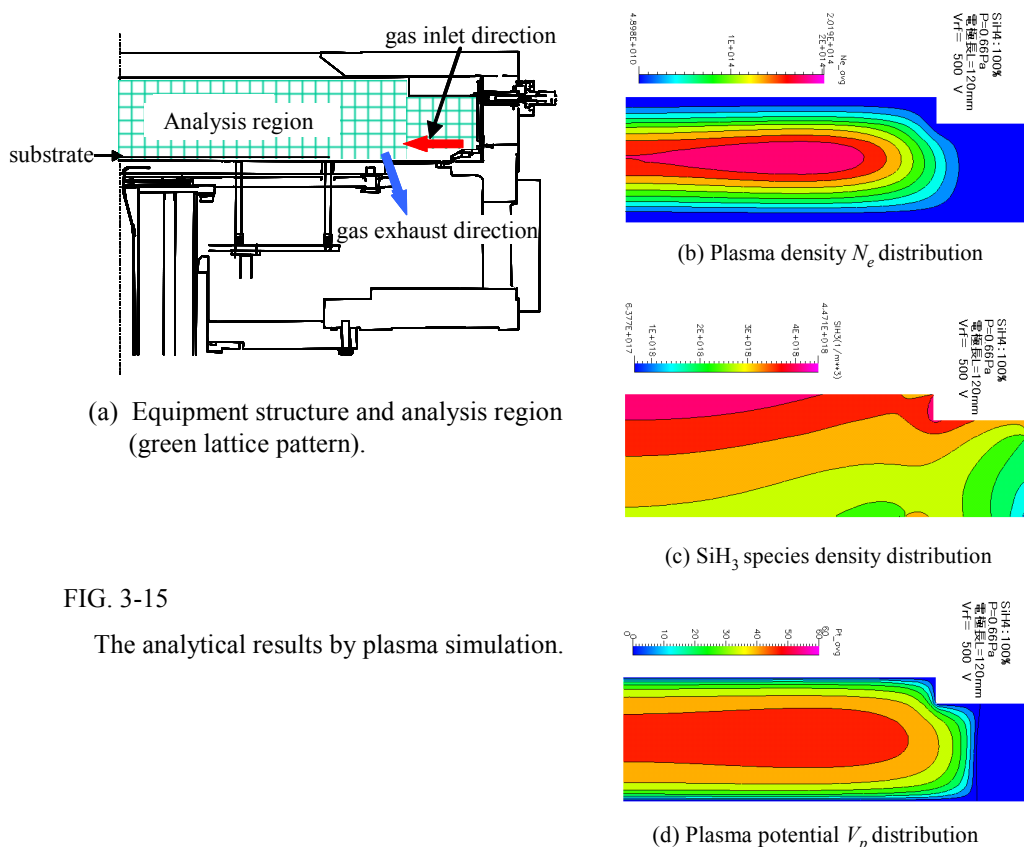


FIG. 3-15

The analytical results by plasma simulation.

想できた。一方、プラズマ密度やプラズマポテンシャルに関しては基板配置位置全面において乱れないことから、ガス導入に大きな影響を与えないファクターであると予想された。よって成膜均一性を得るためには、3-4-1 節の Side-wall 型 PECVD 装置の構造のところで説明したように基板上面から、均一にシャワー状のガス導入が可能な構造が理想的と判断し、最終的に FIG. 3-4 に示すような装置構造に決定した。

### 3-4-6 核形成(2-STEP)法による $\mu$ -crystalline Si 膜の成膜結果

#### 【2-STEP $\mu$ -crystalline Si 成長法の考案】

3-4-4 節の膜厚依存に対する  $\mu$ -crystalline Si 膜の結晶性の結果から、要求される薄い膜厚 (50nm 程度) で高い結晶性を有する  $\mu$ -crystalline Si 膜形成には、初期段階の基板界面から結晶性を向上させることが必要であることを明らかにした。そこで成長界面からの秩序性の高い Si-Si ネットワーク構造を成長させる為に、成長初期のナノレベルの Si 結晶核に着目して研究を行った。

$H_{\beta}/SiH^*$  の増加に伴って結晶性が向上する結果から、水素流量比を極端に上げることで、結晶性の高い  $\mu$ -crystalline Si 結晶核が形成できると予想した。基板界面からの結晶層の形成、即ち『結晶核成長』が基板界面からの結晶性を決めることが明らかである。この考えに基づき、基板界面に結晶層 (結晶核層) の形成を行い、その後、 $\mu$ -crystalline Si 膜を成長させる、『2-STEP  $\mu$ -crystalline Si 成長法』を考案した。

以降、結晶核形成プロセスを Nucleation-step、結晶膜成長プロセスを Si-growth-step と呼ぶ。まず Nucleation-step に対して水素流量比の最適化実験を行った。Nucleation-step 条件としては、水素流量 150 sccm に対して、混合する  $SiH_4$  流量を 0、1、3 sccm に変化させ、処理時間を 5 分間一定として処理した後、Si-growth-step プロセスを  $SiH_4$  流量 10 sccm の一定条件で 10 分間行い、 $\mu$ -crystalline Si 膜を成膜した。成長した Si 膜厚は 45 nm で、

Table 3-2

Deposition condition  $\mu$ -crystalline Si films  
as function of Nucleation-step process time.

	Nucleation-Step	Si growth-Step
RF power density (W/cm <sup>2</sup> )	0.02	0.02
Gas flow (sccm)	H <sub>2</sub> = 150	H <sub>2</sub> = 150 SiH <sub>4</sub> = 10
Pressure (Pa)	0.665	0.665
Temperature (°C)	400	400
Process time (min)	0 ~ 30	10

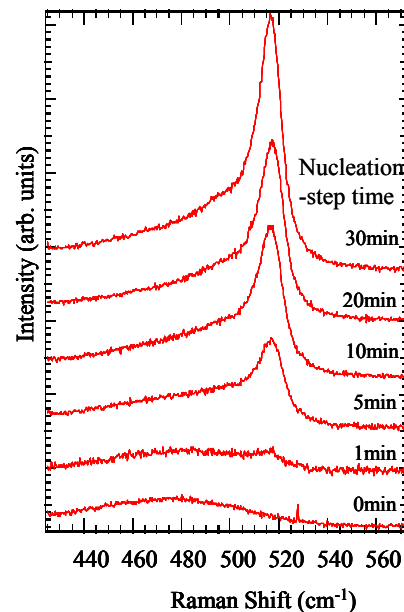
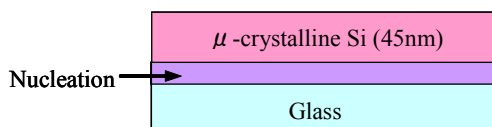


FIG. 3-16

Raman spectra of  $\mu$ -crystalline Si films as function of nucleation-step process time.

その結晶性をラマン分光分析法によって評価した。その結果、Nucleation-step での  $\text{SiH}_4$  流量が 0 sccm の条件、即ち  $\text{SiH}_4$  を導入しない水素 100% でのプラズマ処理の条件が最も結晶性が高くなる結果が得られた。さらに、この現象を詳細に把握するために、Si-growth-step は同じ条件を用いて、Nucleation-step の時間を 0 から 30 分で変化させて、堆積される  $\mu$ -crystalline Si 膜の結晶性を評価した。これらの実験条件を Table 3-2 に示す。得られた Si 膜の結晶性を同じくラマン分光分析法により評価し、その結果を FIG. 3-16 に示した。スペクトルから判るように、Nucleation-step 時間が 0 min の場合には、アモルファス構造であるが、Nucleation-step 時間を長くするに従って  $520 \text{ cm}^{-1}$  の結晶成分のピーク強度が増大している。この結果から、水素 100% でのプラズマ処理の効果として、水素プラズマによる基板表面の清浄化の他に Si を成長させる核形成層が形成されていると判断した。この成膜原理を FIG. 3-17 に模式図で示した。Nucleation-step では、RF 電極に堆積した Si 膜が水素プラズマによりエッチングされ、基板表面に Si 核層を形成すると考えた。この現象が起きていると判断した理由として、Nucleation-step 時間の増加に従って、Si-growth-step で 45 nm 以上の膜厚が確認されたからである。その膜厚増加は、30 分で約 5 nm であった。さらに RF 電極のスパッタ現象は、3-4-1 節「Sidewall 型 p-CVD 装置の考案」で議論した RF 電極の自己バイアスから説明できる。(3-3) 式において求めた  $V_{DC}$  の計算結果から、本装置では  $V_{DC} = -486 \text{ V}$  となる。即ち、プラズマ電位が約 60V に対して、RF 電極は約 -500 V となることから、水素プラズマ中の水素イオン  $\text{H}^+$  は RF 電極に約 560eV のエネルギーを持って衝突してくる。Si ターゲットに対する 600V の  $\text{H}^+$  イオンのスパッタ収量は 0.1 である。この確率で RF 電極に堆積した Si 原子は水素イオンでスパッタされ、その Si スパッタ原子は低いガス圧の為に長い平均自由行程を持って、水素プラズマ中を通過して基板表面まで輸送され、堆積すると考えられる。その後、形成層を成長核として、Si-growth-step で  $\mu$ -crystalline Si 膜が成長すると推測できた。この現象を明確にし、2-STEP  $\mu$ -crystalline Si 成長法の有効性の考察を進める為に、Nucleation-step を用いる場合と用いない場合との結晶構造の評価を、断面 TEM とナノ電子線回折法を用いて比較した。

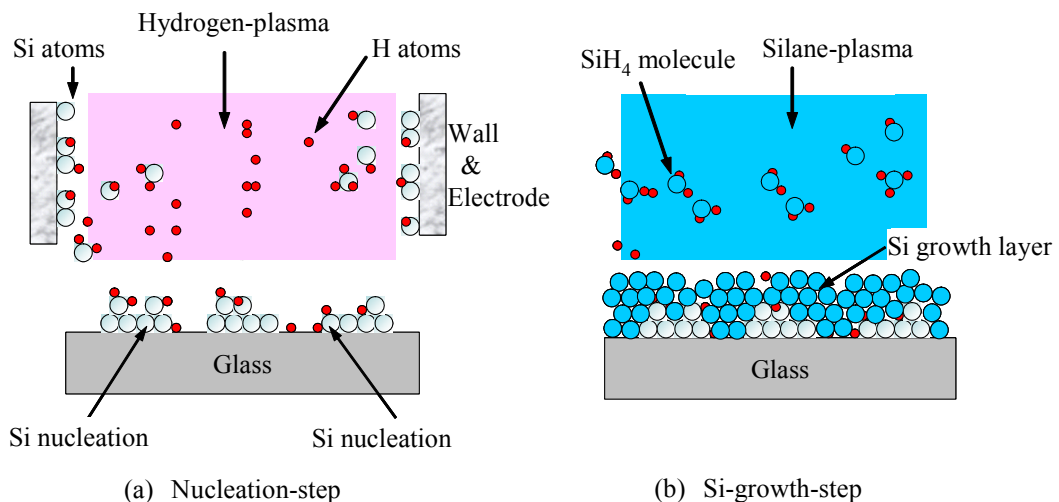


FIG.3-17 Illustration figures of the 2STEP- $\mu$ -crystalline Si deposition method.



### 【Nucleation-step を用いない $\mu$ -crystalline Si 膜評価結果】

Si 酸化膜上に Nucleation-step を経ないで、直接 Si-growth-step 用いて 50 nm の  $\mu$ -crystalline Si 膜を成膜した試料の断面 TEM 写真を FIG. 3-18 に示す。TEM には日立製 H-9000UHR を用い、加速電圧 300 kV で観察を行った。50 万倍の断面 TEM 像（上図）により、Si 酸化膜上にコントラストが明瞭でない層（約 20 ~ 30 nm）の上に、明瞭なコントラストの結晶粒が確認された。200 万倍の拡大像（下図）では、Si 酸化膜界面近傍には Si の結晶格子が確認できないアモルファス層（Incubation layer）と、そのアモルファス層の中から、楔形に縦方向に成長した Si の結晶粒の格子像が観測できた。明瞭な格子像が確認できた結晶粒の基板平行方向の粒径は約 ~ 20 nm であった。この  $\mu$ -crystalline Si 膜の電子回折パターンを FIG. 3-19 に示す。回折パターンは、多結晶を示しており、リングパターンの中に回折スポットが観測できた。回折パターンの図中に Si の格子間隔から求めた結晶方位を示した。スポットパターンは Si の格子間隔によく一致し、特定の配向を持たない Si 多結晶構造であることが解った。次に、断面方向の結晶性構造を明らかにする為に、断面ナノ電子線回折評価を行った。ナノ電子線回折法は  $\mu$ -ED ( $\mu$ -Electron Diffraction) と呼ばれ、微小領域の結晶性評価が可能である。電子線加速電圧は 100 kV でプローブ径は 1nm である。FIG. 3-20 に、断面 TEM 像に記入したスポット位置 (a) ~ (d) での回折パターンをそれぞれ示す。基板界面近傍の約 20 nm 領域の (b)、(d) 位置では、回折スポットは観測されずアモルファス構造であると考えられる。一方、(a)、(c) の膜表面領域では、回折スポットが観測され、結晶構造を有しており (a) と (c) の回折スポットは一致せず、同一配向性を持たず結晶成長していると考えられた。

### 【2-STEP 成長法を用いた $\mu$ -crystalline Si 膜評価結果】

2-STEP 法を用いて成膜した試料を、同様に断面 TEM 観察とナノ電子線回折法を用いて結晶構造を評価した。FIG. 3-21 に断面 TEM 像を示す。50 万倍の断面 TEM 像（上図）により、Si 酸化膜上から結晶粒のコントラストが観測できた。200 万倍の拡大像（下図）では、Si 酸化膜の界面から、縦方向に柱状に成長した Si の格子像が観測できた。柱状結晶の基板平行方向の結晶粒径は約 10 ~ 20 nm で、垂直方向には膜厚の厚さ（約 50 nm）の結晶サイズを有することが明らかになった。この  $\mu$ -crystalline Si 膜の電子回折パターンを FIG. 3-22 に示すように、リングパターンの中に回折スポットが観測され多結晶を示している。回折スポットは、Nucleation-step を用いない  $\mu$ -crystalline Si 膜と比較して、明るいスポットが多く観測された。回折パターンの図に Si の格子間隔から求めた結晶方位を示した。スポットパターンは Si の格子間隔によく一致し、特定の配向を持たない Si 多結晶の存在を示している。次に、ナノ電子線回折評価の結果を FIG. 3-23 に断面 TEM 像に記入したスポット位置 (a) ~ (d) での回折パターンとしてそれぞれ示す。Si 酸化膜界面から約 20 nm 領域の (b)、(d) でも、回折スポットは確認され、界面から結晶性 Si が成長していると考えられる。(a)、(c) の膜表面領域でも、同様の回折スポットが現れ、結晶性 Si の成長が確認された。(a) と (b)、さらに (c) と (d) の回折パターンは一致しており、同一配向性を持った 1 つの結晶が、界面から柱状に、単結晶の構造を持って成長していることが明らかとなった。



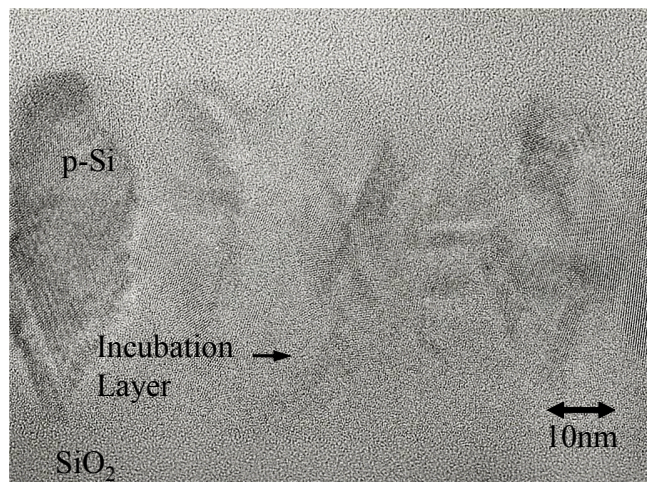
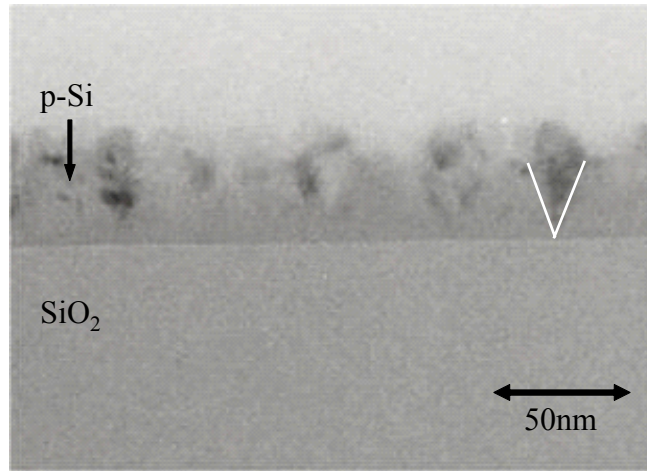


FIG. 3-18 Cross-sectional TEM images of  $\mu$ -crystalline Si films fabricated without nucleation-step.

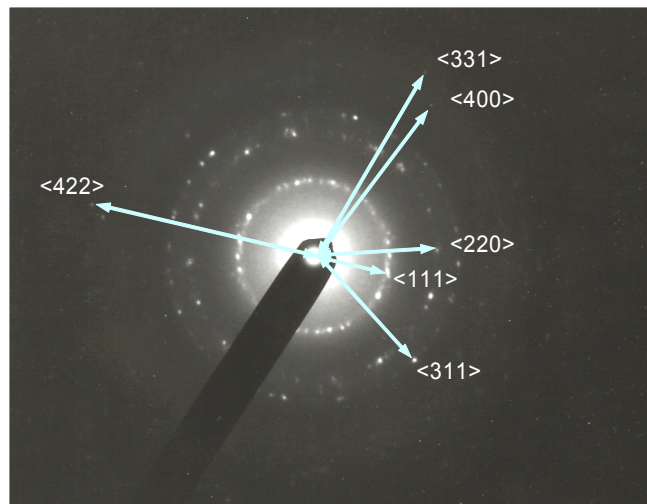


FIG. 3-19 Electron diffraction pattern of  $\mu$ -crystalline Si films fabricated without nucleation-step.

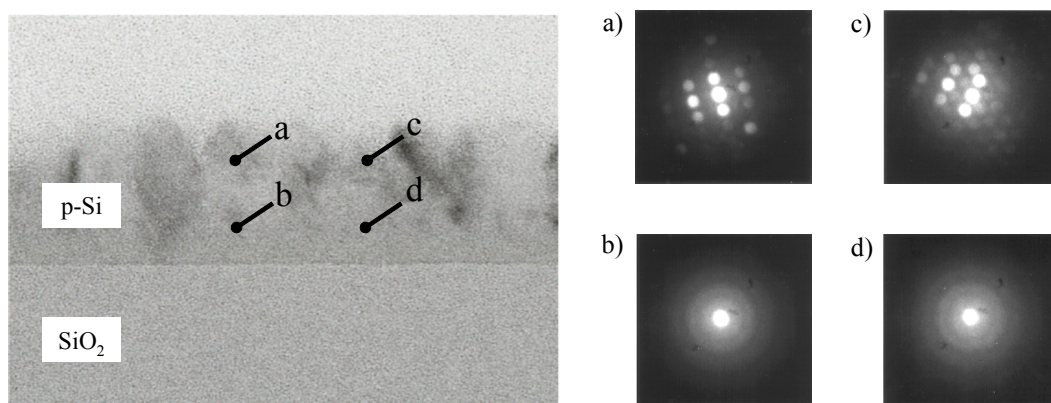


FIG. 3-20 Nano-electron diffraction pattern of  $\mu$ -crystalline Si films fabricated without nucleation-step.

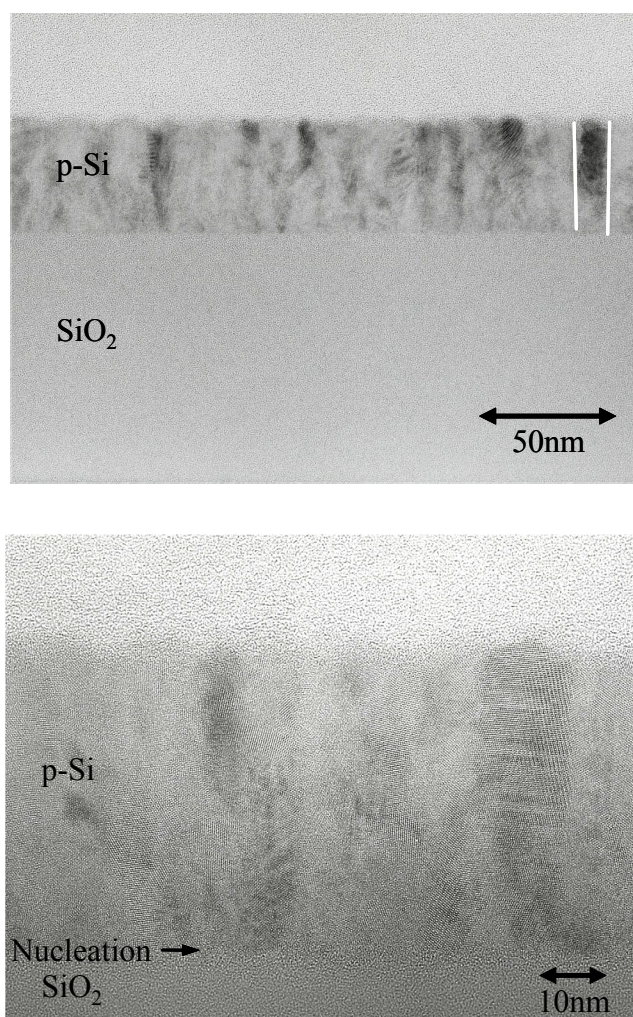


FIG. 3-21 Cross-sectional TEM images of  $\mu$ -crystalline Si films fabricated with nucleation-step (2-step method).



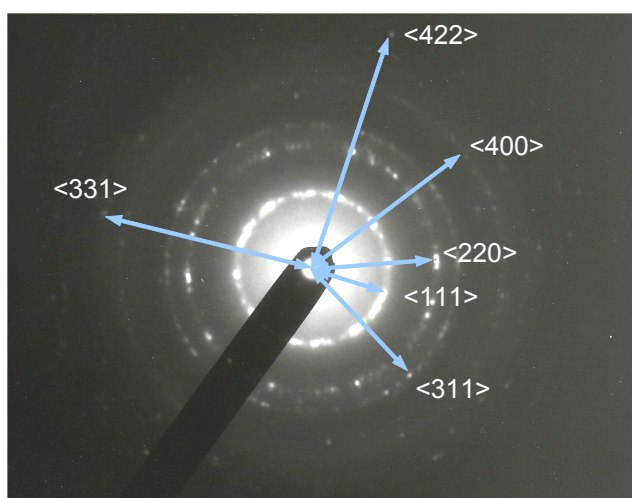


FIG. 3-22 Electron diffraction pattern of  $\mu$ -crystalline Si films fabricated with nucleation-step (2-step method).

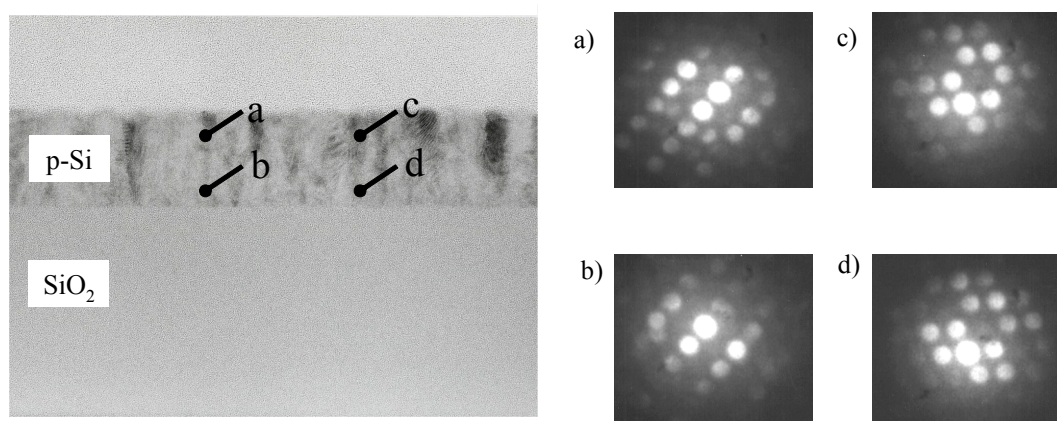


FIG. 3-23 Nano-electron diffraction pattern of  $\mu$ -crystalline Si films fabricated with nucleation-step (2-step method).

### 【Nucleation-step だけの Si 酸化膜表面の断面 TEM 観察結果】

Nucleation-step 形成される Si 核の存在を確認するために、前述の成膜条件と同様の水素プラズマ処理のみを 5 分間行った試料の断面 TEM 像を、FIG. 3-24 に示す。50 万倍の断面 TEM 像（上図）では、下地の Si 酸化膜とコントラストの異なる約 2 nm 程度の均一な極薄層が観測できた。200 万倍の高倍率図（下図）では、明らかに下地の Si 酸化膜と異なるコントラストを持つ層の存在が確認できた。この層が、水素スパッタによって形成された Si 核形成層と考えられた。よって、Si 層は、不連続な粒状の塊となって Si 酸化膜表面に点在して形成されるのではなく、2 nm 以下の均一な極薄層として形成されていると考えられた。Si の格子定数は 0.357 nm であることから、この層は Si 原子が約 3 層と見積もることができた。

2-STEP  $\mu$ -crystalline Si 成長法を用いた  $\mu$ -crystalline Si 膜と用いない膜の Si 成長構造を、断

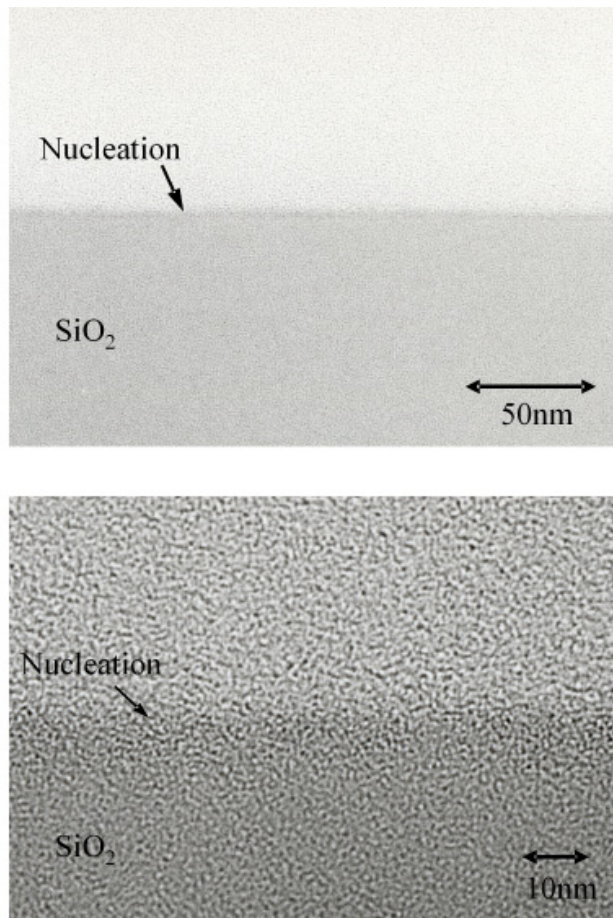


FIG. 3-24 Cross-section TEM images of Si nucleation layer formed with only nucleation-step.

面 TEM と電子線回折の結果から FIG. 3-25 に図示した。Nucleation-step なしの条件の膜では、基板界面から約 10 ~ 20 nm 領域はアモルファス相である Incubation-Layer が存在する。成膜初期にはアモルファス層が多く存在し、中間層からランダムな結晶核を起点に楔状に結晶相が成長すると考えられた。一方、Nucleation-step

がある条件では、約 2 nm 程度の比較的均一な結晶核層が Si 酸化膜表面に形成され、この結晶核層のすぐ上から Incubation-Layer が存在せず、比較的結晶粒径が揃った 10 ~ 20 nm の柱状結晶が基

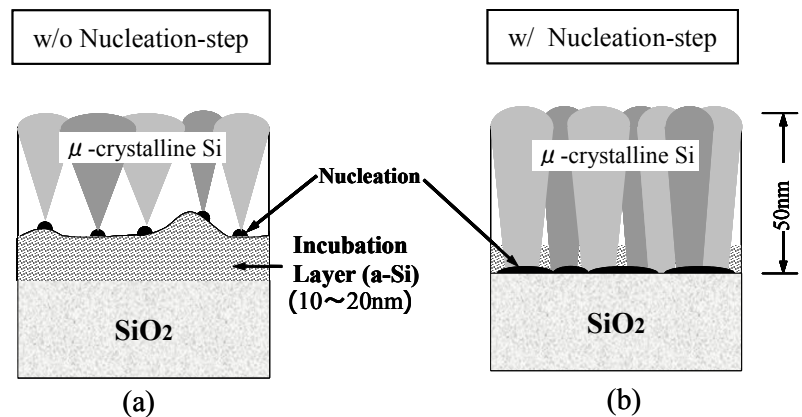


FIG. 3-25 Schematics illustration of crystalline structure of  $\mu$ -crystalline Si films without nucleation-step (a) and with that (b).

板に垂直に成長した。このように、結晶性の向上は、核形成層の存在で、垂直方向に良好な結晶成長が促進されることが明らかとなり、3-4-6 節【2-STEP $\mu$ -crystalline Si 成長法の考案】で予想した成長メカニズムが立証できた。

また、Nucleation-step における原子状水素の役割を明らかにするために、比較実験として、水素ガスの代わりに、スパッタ収量の近い希ガスとして He, Ne を用いて、2-STEP 法による成膜を行った。結晶性評価の結果、両者共にアモルファス構造を示し、結晶成長をしないことがラマン分光分析により明らかとなった。即ち、Nucleation-step により形成される Si 層は原子状水素の存在下で結晶成長を促進する界面層 (Si 結晶核) が形成され、He や Ne では結晶成長を促進しないアモルファス構造の界面層を形成していると考えられる。このように結晶層の形成には原子状水素が重要な働きをされると考えられた。

### 3-4-7 2-STEP 法による $\mu$ -crystalline Si 膜の物性評価 (結晶化度依存性)

これまで 2-STEP $\mu$ -crystalline Si 成長法の有効性を、結晶性評価から明らかにしてきた。次にこの 2-STEP $\mu$ -crystalline Si 成長法による  $\mu$ -crystalline Si 膜の電気的特性を調べた。

まず試料作製条件を、Table 3-3 に示す。成膜条件としては、Nucleation-step を用いない試料 (試料名:  $\mu$ -c-Si [A])、Nucleation-step を用いて、Si-growth-step の成膜速度を 17 nm/min で成長させた試料 (試料名:  $\mu$ -c-Si [B])、及び Si-growth-step の成膜速度を 5 nm/min で Si 膜成長させた試料

(試料名:  $\mu$ -c-Si [C]) の 3 条件とした。この 3 条件により、Nucleation-step による界面領域の結晶性の違いと、Si-growth-step による Si 成長速度の違いが、電気的特性に与える影響を調べた。ここで下地の Si 酸化膜の条件等は同一として、真空搬送で連続的に、 $\mu$ -crystalline Si / SiO<sub>2</sub> / 基板の成膜を行い、汚染による界面欠陥を極力減らした。 $\mu$ -c-Si [B] と  $\mu$ -c-Si [C] 成膜条件での Nucleation-step の処理時間は 5 分間で一定とした。

Table 3-3  $\mu$ -crystalline Si film preparation conditions for the nucleation step and Si growth step.

	Nucleation-step	Si-growth-step
$\mu$ -c-Si [A]	Without	SiH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> = 80/80 sccm RF = 0.02 W/cm <sup>3</sup> Pressure = 5 mTorr Depo. rate = 33 nm/min
$\mu$ -c-Si [B]	H <sub>2</sub> =150 sccm RF= 0.02 W/cm <sup>3</sup> 5 min	SiH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> = 40/150 sccm RF = 0.02 W/cm <sup>3</sup> Pressure = 5 mTorr Depo. rate = 17 nm/min
$\mu$ -c-Si [C]	H <sub>2</sub> =150 sccm RF= 0.02 W/cm <sup>3</sup> 5 min	SiH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> = 10/150 sccm RF = 0.02 W/cm <sup>3</sup> Pressure = 5 mTorr Depo. rate = 5 nm/min

Gate insulators were deposited at the same process condition SiH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>=300/1000sccm, 0.02 W/cm<sup>3</sup>, 20 mTorr, T<sub>sub</sub>=400°C

### 【In-plane XRD 法による結晶構造評価方法と結果】

まず、X 線回折法により結晶性を評価した。今回用いた X 線回折法には、通常の広角 X 線回折 ( $\theta$ -2 $\theta$ ) 法と共に、X 線の入射角度を基板面に対しほぼ水平 ( $\theta = 0.25^\circ$ ) にして、回折パターンを得る In-plane X 線回折法を用いた。広角 X 線回折は基板面に垂直な方向に成長した結晶粒の粒径、結晶配向面の情報が得られる。一方、In-plane X



線回折法では基板面に対して水平な方向に成長した結晶粒の粒径、結晶配向面の情報が得られる。両者を解析することによって、結晶成長の詳細な状態が判断できる。評価対象は、 $\mu$ -c-Si [B] と [C] で行い、Si-growth-step での成膜速度違いによる結晶性の違いを調べた。

【評価装置及び評価方法】

広角 X 線回折 (  $\theta$  - 2  $\theta$  ) 法

X 線源 : RINT - 1000 ( 理学電機製 : 回転対陰極型 )

: Cu- $k_{\alpha}$  線 (  $\lambda = 0.15418$  nm )

: 出力 50 kV - 200 mA

In-plane X 線回折法

X 線源 : Ultra - X ( 理学電機製 : 回転対陰極型 )

: Cu- $k_{\alpha}$  線 (  $\lambda = 0.15418$  nm )

: 出力 50 kV - 300 mA

上記 2 種の X 線回折方法により以下の評価を行った。

立方晶 Si<111>、<220>、<311> に帰属される回折ピークを解析し、結晶粒径、配向、結晶形状を評価した。結晶粒径は次式の Sherrer の式を用いて算出した<sup>[3-22]</sup>。

$$\text{結晶粒径} = \frac{0.9 \times \lambda}{\beta_c \times \cos \theta_B} \dots\dots\dots(3-4)$$

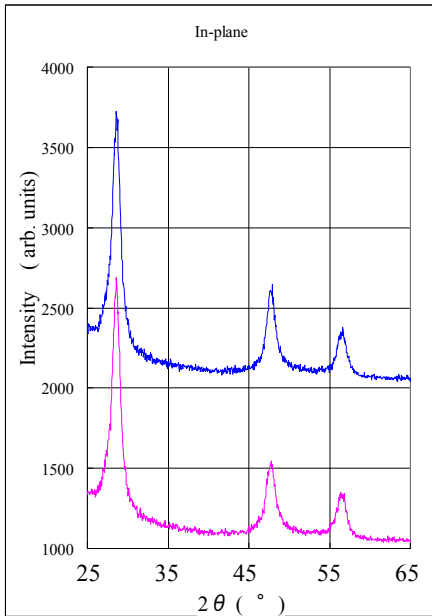
$$\beta_c = \frac{\sqrt{\beta_e^2 - \beta_0^2}}{\cos \theta_B} \dots\dots\dots(3-5)$$

ここで  $\lambda$  : 入射 X 線の波長 (0.15418 nm)、 $\theta_B$  : ブラッグ角、 $\beta_c$  : 補正された半値幅 [rad]、 $\beta_e$  : 半値幅の測定値、 $\beta_0$  : 装置定数 ( 広角法 : 0.12 °、In-plane 法 : 0.41 ° ) である。

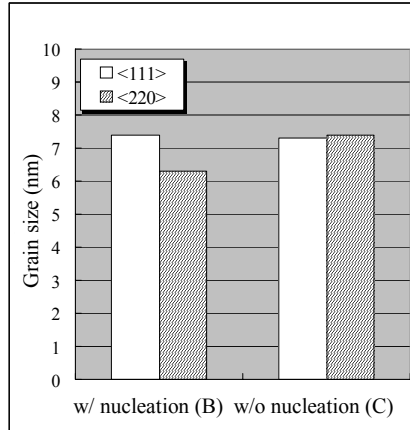
【測定結果】

FIG. 3-26 に In-plane X 線回折の結果を、FIG. 3-27 に広角 X 線回折結果を  $\mu$ -c-Si [B] を赤色パターン、 $\mu$ -c-Si [C] を青色パターンで示す。(b) の棒グラフには Si<111> と <220> の結晶粒径を示し、(c) には回折結果の各結晶面に関する測定値と回折ピークから求めた粒径サイズ、配向比率、配向度を示した。FIG. 3-26 (a) から明らかなように、In-plane 法では各試料の回折ピークとしては <111>、<220>、<311> が観測され、広角法では、<111>、<220> 面の回折ピークは観測されるが、<311> 面のピークは検出されなかった。

冒頭に述べたように、In-plane 法では基板面に水平な方向への結晶成長状態の情報が得られる。評価の結果、面内方向の結晶粒径サイズは  $\mu$ -c-Si [B]、 $\mu$ -c-Si [C] 共に 6 ~ 7 nm で大きな相違はなかった。配向性も両者共に <111> 面に優先的である。一方、広角法によって明らかにされる基板に対して垂直な方向の結晶成長においては、Si-growth-step の成膜速度の遅い  $\mu$ -c-Si [C] の方が成膜速度の速い  $\mu$ -c-Si [B] よりも結晶サイズが若干大きく、20 nm 程度に見積もられた。結晶配向性については、 $\mu$ -c-Si [B] ではランダ



(a) XRD pattern

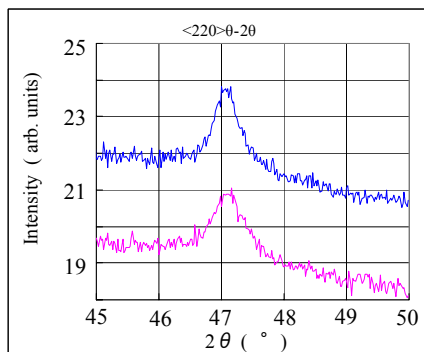
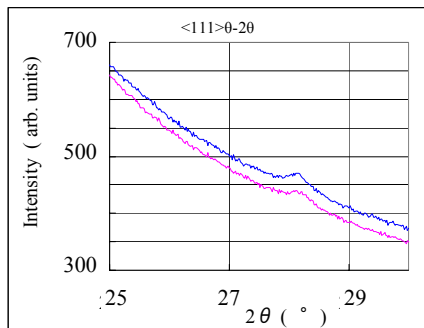


(b) Grain size of each crystal orientation.

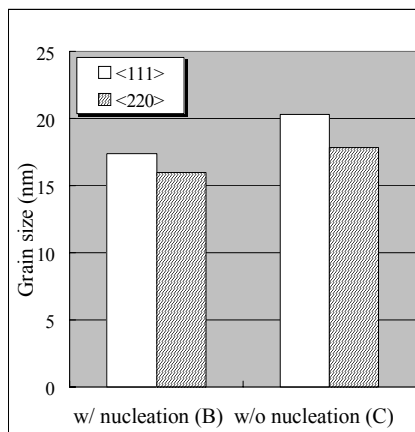
In-plane	orientation	w/o (B) nucleation	w/ (C) nucleation
$2\theta/\text{deg.}$	<111>	28.60	28.62
	<220>	47.72	47.76
	<311>	56.46	56.51
FWHM(deg.)	<111>	1.179	1.199
	<220>	1.450	1.250
	<311>	1.492	1.405
peak intensity	<111>	41295	43314
	<220>	19115	18742
	<311>	9290	10194
grain size (nm)	<111>	7.4	7.3
	<220>	6.3	7.4
	<311>	6.3	6.7
orientation rate	<220>/<111>	0.50	0.40
	<220>/<311>	0.50	0.50
	<111>	100.0	100.0
orientation	<220>	46.3	43.3
	<311>	22.5	23.5

(c) The analytical result of XRD method.

FIG. 3-26 In-plane XRD [parallel components for the substrate].



(a) XRD pattern



(b) Grain size of each crystal orientation.

$\theta$ - $2\theta$	orientation	w/o (B) nucleation	w/ (C) nucleation
$2\theta/\text{deg.}$	<111>	28.18	28.16
	<220>	47.07	47.05
	<311>	-	-
FWHM(deg.)	<111>	0.486	0.422
	<220>	0.556	0.502
	<311>	-	-
peak intensity	<111>	46343	39362
	<220>	37184	45333
	<311>	-	-
grain size (nm)	<111>	17.4	20.3
	<220>	16.0	17.8
	<311>	-	-
orientation rate	<220>/<111>	0.80	1.20
	<220>/<311>	-	-
	<111>	100.0	100.0
orientation	<220>	80.2	115.2
	<311>	-	-

(c) The analytical result of XRD method.

FIG. 3-27 The wide angle x-ray diffraction ( $\theta$ - $2\theta$ ) [vertical component for substrate].

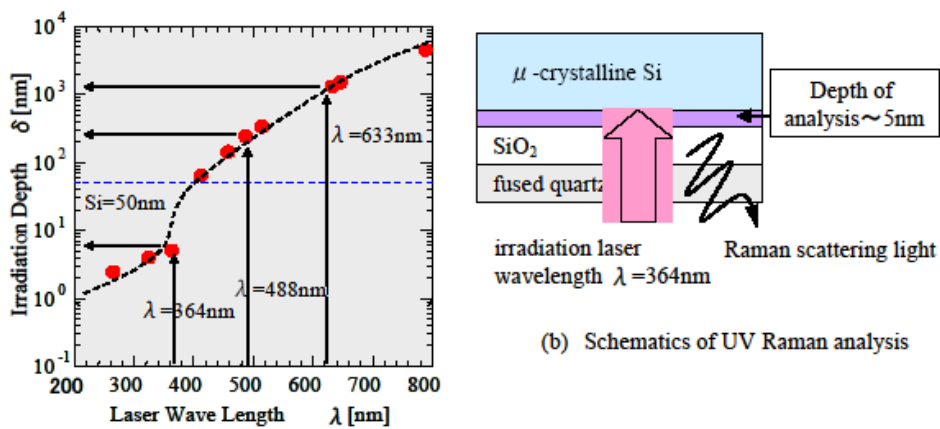
$\mu$ 配向しているのに対して、 $\mu$ -c-Si [C] で  $\langle 220 \rangle$  配向が強く、縦成長していることが判った。以上の結果より、成膜速度の低い  $\mu$ -c-Si [C] の方が僅かながら結晶性が高い。結晶粒径としては、基板に対して沿った方向での結晶粒径は両者共に約 6 ~ 7 nm で、垂直方向では  $\mu$ -c-Si [B] で 17 nm、 $\mu$ -c-Si [C] で 20 nm と見積もられた。この値は、断面 TEM 観察で見積もった値より小さい値であるが、X 線回折評価では、平均値の情報が得られるので、断面 TEM より粒径が小さく見積もられたと考えられる。特に、本研究のように、結晶粒が柱状構造を示す場合には、最小粒径を反映する為に、粒径は当然小さく見積もられる。2-STEP 法による  $\mu$ -crystalline Si 膜の結晶配向性は、結晶性の低い条件では、ランダムな配向性であるが、結晶性が高い条件では、 $\langle 220 \rangle$ 、つまり  $\langle 110 \rangle$  配向することが判った。

【UV-ラマン分光分析法による界面結晶性評価方法と結果】

本研究では、結晶性評価にラマン分光分析法を用いてきた。情報として試料から放出されるラマン散乱光は、照射するレーザー光の波長により、その深さが異なる。即ち、レーザー波長が短くなると検出深さは浅くなり、逆に、波長が長くなると検出深さは深くなる。この原理を利用することで、レーザー照射面から非常に浅い領域に限定した結晶性の評価が可能となる。Si 膜中へのレーザー進入深さ  $\delta$  は次式で表される。

$$\delta = \frac{\lambda}{2\kappa} \dots\dots\dots(3-6)$$

ここで  $\lambda$  : レーザー波長 (nm)、 $\kappa$  : 吸収係数である。FIG. 3-28 (a) にレーザー波長における Si 膜中への有効進入深さ  $\delta$  の関係グラフを示す (赤丸は各波長での吸収係数から求めたプロットでそのプロットを近似的に点線で結んだ)。この進入深さの関係グラフにおいて有効進入深さ  $\delta$  はレーザー波長が短くなるに伴い、浅くなることが判る。さらにある深さまで進入したレーザー光で散乱をした光は、その深さ  $x$  から試料表面まで光子が出てくるまでに再び  $\exp(-\kappa \cdot x)$  の吸収を受けてしま



(a) Relationship between laser irradiation depth and laser wavelength.

FIG. 3-28 UV Raman spectrometry method

う。従って、ラマン散乱で観測されるプローブ検出深さは  $\delta/2$  となる。これまで評価したレーザー波長は、488 nm を用いている。即ち、検出深さは約 200 ~ 300 nm である。よって、50 ~ 100 nm の  $\mu$ -crystalline Si 膜では、膜全体からの情報を測定してきたことになる。一方、 $\lambda$  が 400 nm 以下となると、 $\delta$  は  $\lambda$  に対して不連続な領域が存在することが判る。この現象は  $\lambda$  が 364 nm 以下、即ち光子エネルギー 3.4eV 以上となると Si 膜でのフォノンの吸収・放出によって弱い遷移ではあるが、間接遷移から直接遷移の許容される領域に入る為、光吸収効率が飛躍的に高くなることに起因している。この時の検出深さ  $\delta$  は 5 nm であり、FIG. 3-28 (b) に示す様に、基板の裏面から、レーザーを照射し、裏面からラマン散乱光を検出することによって、 $\mu$ -crystalline Si 成長界面の約 5 nm 領域のみのラマン散乱光を検出することが可能となる。そこで、

レーザー光として、Ar 紫外域レーザー (364 nm) を用いて、成長界面の結晶性評価を行った。基板は紫外領域の光透過率の高い熔融石英を用いた。

FIG. 3-29 に、この成膜条件 3 種類の、UV-ラマン分光スペクトルを示す。まず、Nucleation-step なしの高速成膜の  $\mu$ -c-Si [A] の条件では、 $480\text{cm}^{-1}$  のアモルファス成分を示すスペクトルが検出され、 $520\text{cm}^{-1}$  の結晶性を示すピークは検出されなかった。即ち、成長界面 5 nm 領域はアモルファス構造であることが明らかとなった。これは断面 TEM での観察と一致している。次に、Nucleation-step を用い、成膜速度が速い  $\mu$ -c-Si [B] の試料の場合、アモルファス成分のピークは弱く、 $520\text{cm}^{-1}$  に若干ブロードな強いピークが検出された。即ち、結晶性が優勢であるが、その結晶粒が小さく (数 nm 程度)、結晶粒径の小さい (長距離秩序性が低い) 結晶成分が主に存在すると考えられた。次に、成膜速度の遅い  $\mu$ -c-Si [C] の試料の場合、アモルファス成分は全く検出されず、 $520\text{cm}^{-1}$  に急峻なピークのみが観測された。即ち、成長界面から 5 nm 領域は高い結晶性を有する  $\mu$ -crystalline Si 成長層であることが明らかになった。これらの結果から、優れた結晶化には Nucleation-step による核形成は極めて有効な手段であり、さらにその核形成層の上に成長する Si-growth-step では  $\text{SiH}_4$  流量を低くし、成長速度を遅くした方がより優れた結晶性を有することが明らかとなった。

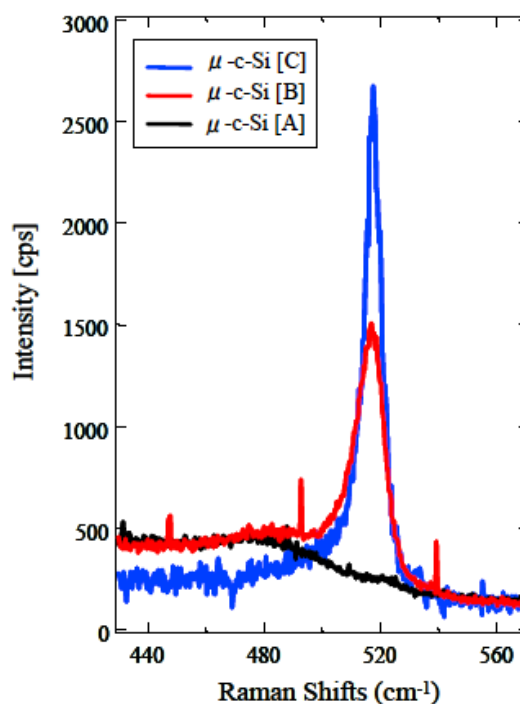


FIG 3-29

UV Raman spectra of  $\mu$ -crystalline Si films under each condition.

【ESRによる欠陥密度評価方法と結果】

次に、デバイス特性（電子移動度）に大きな影響を与える欠陥密度を ESR（Electron Spin Resonance：電子スピン共鳴）を用いて評価した。ESR 法による評価では、特に薄膜（～数 100 nm 程度）や欠陥密度が低い膜の場合、表面欠陥を無視することができない。よって今回の評価では、フッ酸処理により Si 膜表面の欠陥（ダングリングボンド）を除去（水素終端）し、フッ酸処理前後のスピン信号強度差から Si 膜表面のスピン密度を求め、フッ酸処理後のスピン信号強度から膜中のスピン密度を求める手法を用いた。

【測定条件】

評価装置：JES - FE3XG (JEOL 製)

評価条件：中心磁場 = 3335 G、磁場掃引幅 =  $\pm 50$  G、マイクロ波 = 5 mW (9.37 GHz)

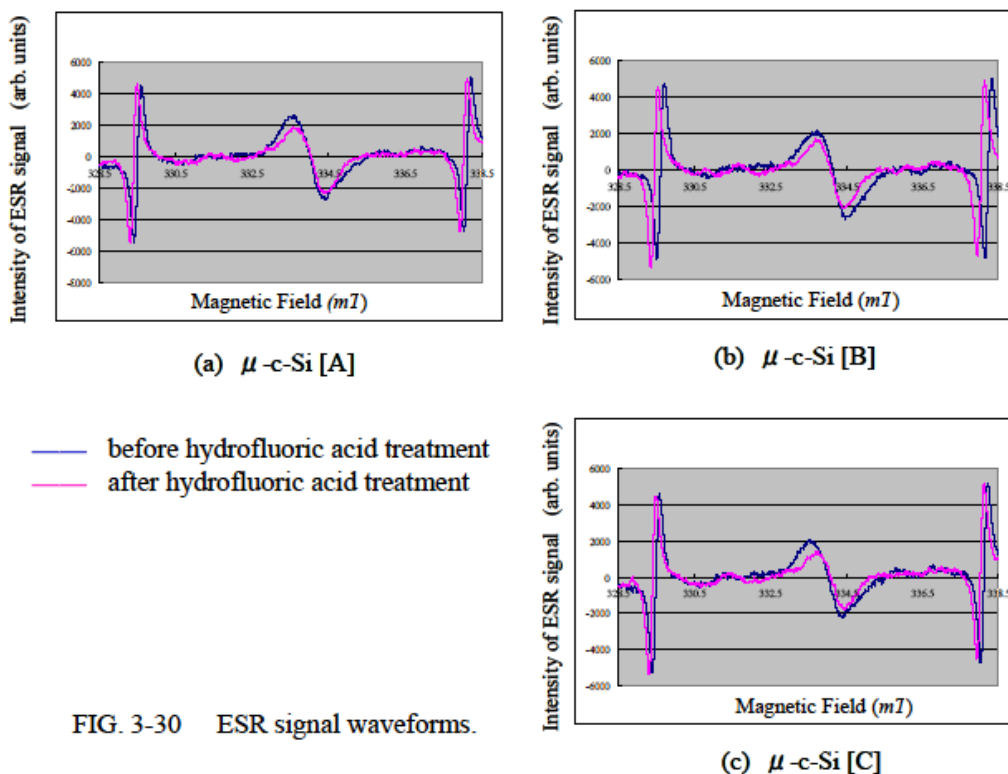


FIG. 3-30 ESR signal waveforms.

Table 3-4 Results of defect density with ESR method.

Sample	Condition	surface-spin-density (spins/cm <sup>2</sup> )	Bulk-spin-density (spins/cm <sup>3</sup> )	g-value
$\mu$ -c-Si [A]	w/o Nucleation-step	$9.0 \times 10^{11}$	$1.1 \times 10^{17}$	2.0051
$\mu$ -c-Si [B]	w/ Nucleation-step	$6.0 \times 10^{11}$	$1.3 \times 10^{17}$	2.0051
$\mu$ -c-Si [C]	w/ Nucleation-step	$9.0 \times 10^{11}$	$8.5 \times 10^{16}$	2.0048



FIG. 3-30 に各成膜条件に対する ESR 信号を示し、その信号から求めた測定結果（表面スピン密度、バルクスピン密度及び  $g$  値）を Table 3-4 に示した。室温測定での ESR の測定感度は薄膜の単位体積当たり  $\sim 5 \times 10^{14}$  spins/cm<sup>3</sup> であり、今回の測定結果は、 $10^{16} \sim 10^{17}$  spins/cm<sup>3</sup> オーダーであるので、検出感度としては問題ない。

ここでこの結果から薄膜中の欠陥密度と成膜プロセス条件との相関関係について考察する。まず  $g$  値は全ての試料で 2.005 前後を示し、Si の未結合手に基づくスピンと帰属できる。この  $g$  値に関しては C、N、O 等の不純物により小さい値にシフトするが、今回の測定では無視できる程度のシフトしかなかった。

表面スピン密度（ダングリングボンドに基づく欠陥密度）に関して、いずれの試料においても、欠陥密度は  $10^{11}$  spins/cm<sup>2</sup> オーダーで大きな違いはなかった。即ち、Si-growth-step 層の成膜速度が 5 nm、17 nm、33 nm/min と増加しても、この範囲では表面欠陥密度には大きく増加しなかった。次に、膜中欠陥密度に関して考察する。最も欠陥密度が低い値を示した試料は、Nucleation-step を用い低速成膜の  $\mu$ -c-Si [C] の条件であった。その値は  $8.5 \times 10^{16}$  spins/cm<sup>3</sup> であり、速度の低い成膜過程による欠陥回復効果と Nucleation-step による界面からの高い結晶性により欠陥密度が低い高品質な  $\mu$ -crystalline Si 膜を形成したと考えられた。

a-Si:H 薄膜の欠陥密度は、高品質なもので  $5 \times 10^{14} \sim 10^{16}$  spins/cm<sup>3</sup> の範囲である。一方、高品質な  $\mu$ -crystalline Si 薄膜の欠陥密度は、粒界欠陥が存在することから、 $10^{16} \sim 10^{17}$  spins/cm<sup>3</sup> と一桁高い値を示すことが報告されている。単結晶 Si のバルクでは、 $\sim 10^{15}$  spins/cm<sup>3</sup> である。よってこれら 3 試料の条件の中で、 $\mu$ -c-Si [C] の条件で成膜した  $\mu$ -crystalline Si 膜が低い欠陥密度で最も高品質な膜であることが明らかになった。

#### 3-4-8 Bottom-gate 型 TFT による評価

UV-ラマン分光分析法と XRD 法での結晶性評価と、ESR 法での膜中欠陥密度を評価から、基板界面からの結晶性は、 $\mu$ -c-Si [C] >  $\mu$ -c-Si [B] >  $\mu$ -c-Si [A] の順に高いこと、欠陥密度は  $\mu$ -c-Si [C] <  $\mu$ -c-Si [B] <  $\mu$ -c-Si [A] の順に低いことが明らかとなった。そこで、この傾向と TFT デバイス特性との相関関係を調べる為に、TFT 特性評価を行った。TFT 構造としては、ゲート絶縁膜との界面（成長界面）の  $\mu$ -crystalline Si 膜の結晶性や欠陥の影響を大きく反映する Bottom-gate 型 TFT 構造を採用した。

FIG. 3-31 に TFT 作製プロセスフロー図と TFT 構造を示した。Gate 電極には低抵抗の  $n$  型 Si-wafer を用い、1 % のバッファードフッ酸 (BHF) で自然酸化膜を除去する洗浄処理を行った後、ゲート絶縁膜として SiO<sub>2</sub> 酸化膜を 100 nm 形成した。その上に Table 3-3 に示した 3 条件の  $\mu$ -crystalline Si 膜（膜厚 50 nm）を SiO<sub>2</sub> 酸化膜の成膜後に連続で堆積した。その後、Source、Drain 電極用の Au-Sb(0.5 %) 膜（膜厚 270 nm）をスパッタ装置により堆積した。FIG. 3-31 (b) に示すように Source 電極は円形とし、Drain 電極は Source 電極を同心円状に囲む形状とした。このときチャネル長  $L$  は Source 電極と Drain 電極間の距離  $L (= 500 \mu\text{m})$  で、チャネル幅  $W$  は Source 電極（半径  $r$ ）の円周  $: 2\pi r (= 628 \mu\text{m})$  となる。Source 電極、Drain 電極形成の後、電気特性評価を行った。なお電極形成後のシンタリング処理（熱処理）を行なわなかった。FIG. 3-32 に、代表として  $\mu$ -c-Si [C] 膜の場合の  $V_g = 4 \sim 14$  V とした時の  $I_d - V_d$  出力特性を示す。

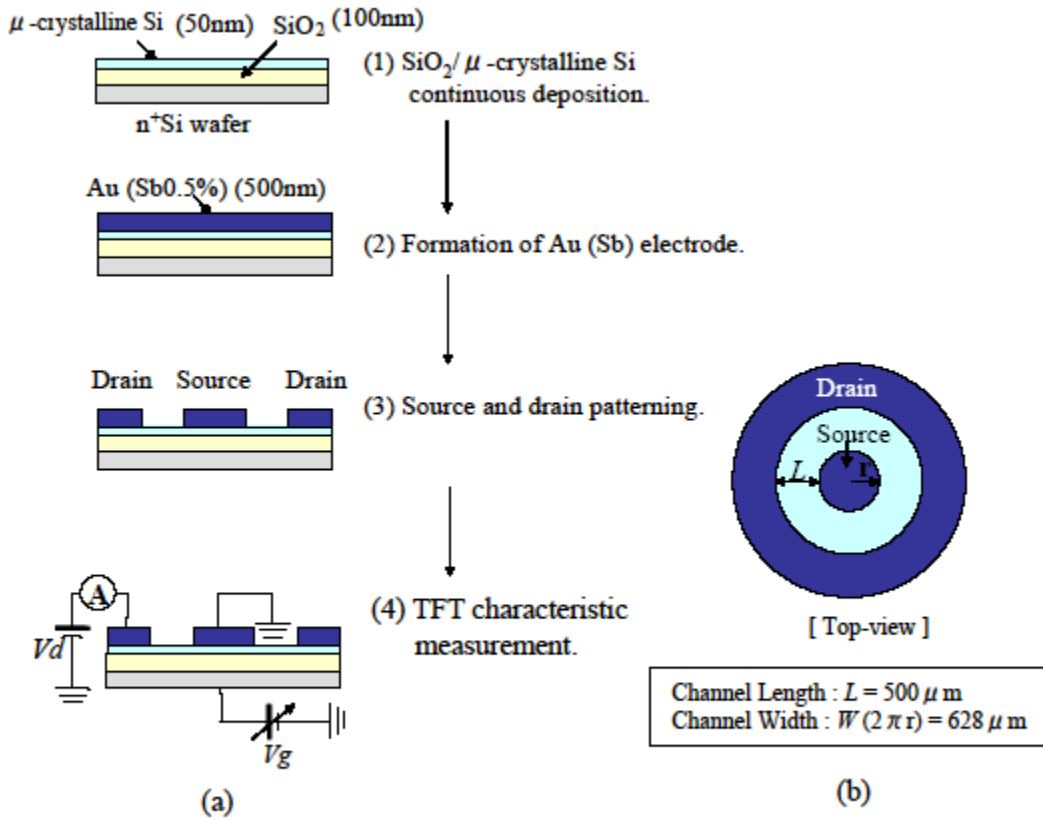


FIG. 3-31 Fabrication process flow of the TFT device (a) and top-view of TFT device (b).

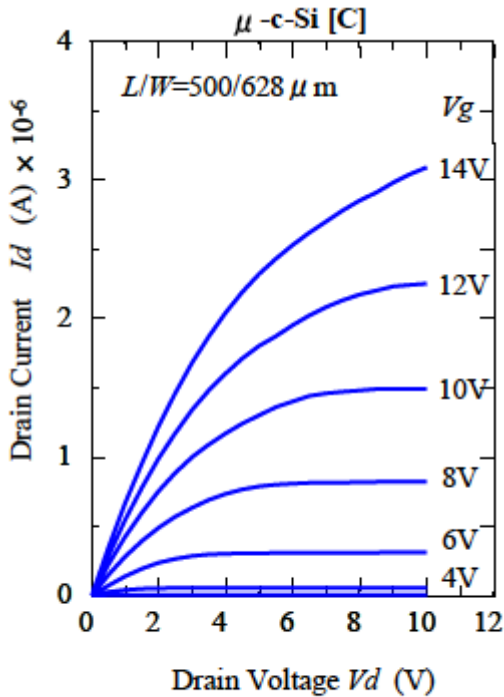


FIG. 3-32 Output characteristics ( $I_d$ - $V_d$ ) of TFT with  $\mu$ -c-Si [C]

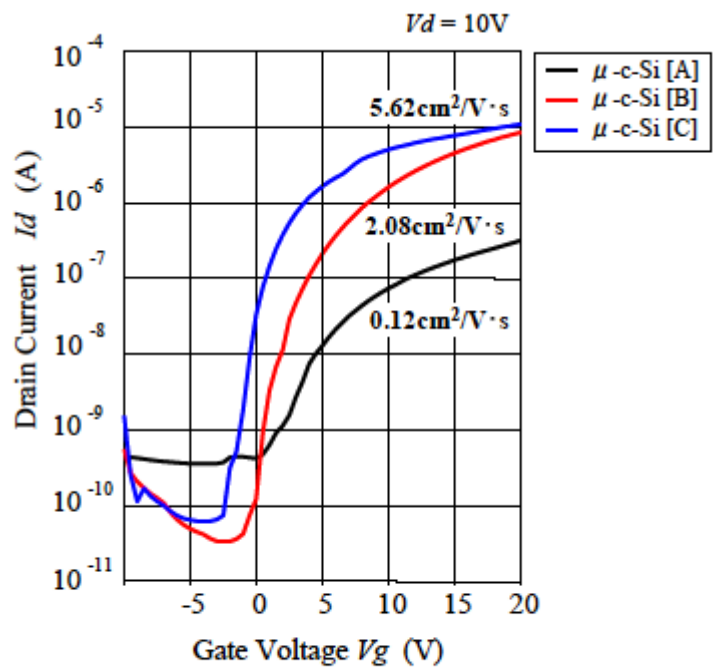


FIG. 3-33 Transfer curve ( $I_d$ - $V_g$ ) and mobility characteristics under each condition.

$V_g = 14\text{V}$  において  $I_d = \text{約 } 3.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  のドレイン電流が測定された。飽和領域によるチャネルの形成が観測され、今回作製した TFT が正常なトランジスタ動作していることが確認できた。次に 3 条件の  $\mu$ -crystalline Si 膜の  $I_d$ - $V_g$  伝達特性を FIG. 3-33 に示した。ここに示した素子サイズはチャネル長  $L = 500 \mu\text{m}$ 、チャネル幅  $W = 628 \mu\text{m}$  である。なおドレイン電圧  $V_d = 10 \text{V}$  とした。同図において、 $\mu$ -c-Si [B] と  $\mu$ -c-Si [C] の膜においては、OFF 電流は  $10^{-11} \text{A}$  以下の低い値に維持されていることが判った。ON 電流は  $V_g = 20 \text{V}$  において  $10^{-5} \text{A}$  に達しており、ON/OFF 比 5 桁以上のスイッチング特性が得られた。一方、 $\mu$ -c-Si [A] の膜では、OFF 電流は、一桁高い  $10^{-10} \text{A}$  で、ON 電流は  $V_g = 20 \text{V}$  において  $10^{-7} \text{A}$  と低く、ON/OFF 比は 3 桁の低い値を示した。

そこですべての TFT 素子の伝達特性から電界効果移動度  $\mu_{FE}$  を算出した。結果を図中に示した。電界効果移動度  $\mu_{FE}$  は、 $\mu$ -c-Si [C] ( $\mu_{FE} = 5.62 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ) >  $\mu$ -c-Si [B] ( $\mu_{FE} = 2.08 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ) >  $\mu$ -c-Si [A] ( $\mu_{FE} = 0.12 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ) の順に高いことが判った。この結果は、UV-ラマン分光分析法で評価した界面結晶性、ESR から求めた欠陥密度の結果に反映して、Nucleation-step を用い、Si-growth-step では低速成膜の条件の  $\mu$ -c-Si [C] の膜が最も高い値を示した。一方、Nucleation-step を用いず Si-growth-step では高速成膜条件である条件の  $\mu$ -c-Si [A] が最も低く、一般的な a-Si-TFT の値に近い移動度を示した。また  $\mu$ -c-Si [B] は、結晶性の傾向と同様に、その中間的な値を示した。今回用いた、Bottom-gate 型 TFT 構造は、電子のパスとなるゲート反転層は、ゲート酸化膜との界面、即ち、 $\mu$ -crystalline Si 膜の成長界面となる為に、界面の Si 膜の膜質（結晶性、欠陥密度）が TFT 特性に大きく影響を与えることになる。

これまで結晶性に関して考察した結果と TFT 特性の結果に一致した相関関係が得られ、 $\mu_{FE}$  は  $5.62 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  の特性を示し、この値は a-Si-TFT では決して実現できない良好な電界効果移動度であった。

### 3-5 考察及びまとめ

高密度で低ポテンシャルの  $\text{SiH}_4$  プラズマの発生が可能な独自の RF 電極構造を持つ Side-Wall 型 PECVD を開発して、 $\mu$ -crystalline Si の成長初期に Si 核形成を行う過程 [Nucleation-step] と結晶膜成長過程 [Si-growth-step] の 2 段階  $\mu$ -crystalline Si 成長方法を提案し、ゲート絶縁膜界面からの高品質な  $\mu$ -crystalline-Si 膜の形成メカニズムの研究を行った。界面からの  $\mu$ -crystalline Si の成長構造を、断面 TEM、ナノ電子線回折、UV-ラマン分光分析法、ESR、XRD を用いて解析し、界面での核形成層により結晶化促進した柱状結晶構造を確認した。さらに TFT 特性からの電界効果移動度の評価結果から、この成膜法が、デバイス応用にも有効な  $\mu$ -crystalline Si 薄膜成長法であることを立証すると共に成長初期の核形成、その成長核に基づく Si 膜の結晶成長メカニズムの解明に応用できた。本研究で得られた知見を以下にまとめた。

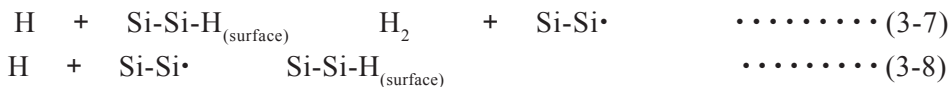
- 1) 欠陥の原因となる  $\text{SiH}_4$  プラズマ中でのナノサイズのパーティクルは、本研究で用いた  $0.66\text{Pa}$  の低いガス圧では発生せず、良好な成膜が可能である。
- 2)  $\text{SiH}_4$  ガスを高い効率で解離し生成される  $\text{SiH}_3^*$  と  $\text{H}^*$  ラジカルは長距離秩序性を有する結晶成長ファクターとして有効に働く。
- 3) プラズマポテンシャルを低く（本研究での測定値は約  $60\text{V}$ ）抑えた  $\text{SiH}_4$  プラズマが

らのイオンによる結晶成長へのダメージは少なく、Si-Si 構造の乱れを抑制できる。さらにプラズマポテンシャルを下げイオンのダメージを抑制することが欠陥抑制に有効である。

- 4) Si 成長初期に水素プラズマ中で輸送され基板表面に堆積する Si 原子は、良好な Si-Si ネットワーク構造にマッチした成長層を形成する。その成長層の上に成長した Si 膜の結晶構造は基板に垂直な方向で単一結晶性を有する柱状構造である。一方、この成長層がない場合は、自然核を起点とした楔形結晶構造となる。
- 5) Si 成膜速度を遅くすることで、Si 成長過程において欠陥回復効果が得られると同時に、結晶粒径が大きな長距離秩序性を有する Si-Si ネットワーク構造が得られる。 $\mu_{FE}$  は  $5.62 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  の特性を示し、本研究で目的とした電界効果移動度が得られた。

第 2 章において a-Si:H 膜表面の主な成長反応種である  $\text{SiH}_3$  ラジカルが Si 成長表面を覆っている水素 ( $\text{Si-Si-H}_{(\text{surface})}$ ) を引き抜き  $\text{SiH}_4$  として基底準位に戻り、表面にダングリングボンド ( $\text{Si}\cdot$ ) を形成する式 (2-20) とさらに形成されたダングリングボンドは他の  $\text{SiH}_3$  ラジカルと結合し終端する式 (2-21) で考察を行った。

本章で得られた原子状水素  $\text{H}^*$  の存在により以下の反応が同時に進むと考えられる。水素終端された Si-Si 表面は活性な水素ラジカルで水素が引き抜かれ、表面にダングリングボンドが形成される (3-6)。さらにそのダングリングボンドは原子状水素によって終端される (3-7)。



第 2 章の a-Si:H 膜の成膜温度は 210 °C であったが、本章の  $\mu$ -crystalline Si 膜の成長温度は 400 °C である。350 °C の高温になると Si 表面終端した水素の熱脱離が起こってくる。本研究で解析したプラズマ分光分析の結果から、 $\text{H}_\beta/\text{SiH}^*$  比と結晶性は比例関係を示すことから、 $\text{SiH}_3$  ラジカルより H ラジカルとの反応の方が結晶成長を促進する効果が高いと考えられる<sup>[3-23]</sup>。即ち、(2-20) と (2-21) の反応より (3-7) と (3-8) の反応がより頻繁に起こることによると考えられる。(3-7) の反応は発熱反応であり<sup>[3-24]</sup>、このエネルギーは膜堆積活性種である  $\text{SiH}_3$  ラジカルの表面拡散を促進効果としても働くと考えられる。さらに本研究で用いた Nucleation-step での Si 核成長層は水素プラズマ中での Si 原子のスパッタ現象により形成され、その際の原子状水素の効果としてアモルファス層を選択的にエッチングし、結晶層を優先的に成長させる効果があると考えられた。界面からの低欠陥の横方向の結晶成長が電界効果移動度向上を示唆する結果となった。

さらなる電気的特性（電界効果移動度）の向上には、結晶粒径の増大による粒界電子トラップの抑制が必須となる。現状の TFT 構造では、電子のパスは基板に対して水平方向であるのに対して、本研究で得られた  $\mu$ -crystalline Si 膜は、垂直方向には結晶成長するが、横方向の結晶成長である。そこで第 4 章では、横方向結晶粒径の増大を課題に、結晶核密度制御による金属誘起固相成長法を用いた、多結晶 Si (poly-crystalline Si) 薄膜の研究から、大粒径の長距離 Si-Si ネットワーク構造の成長メカニズムの解明を行った。



## 参考文献

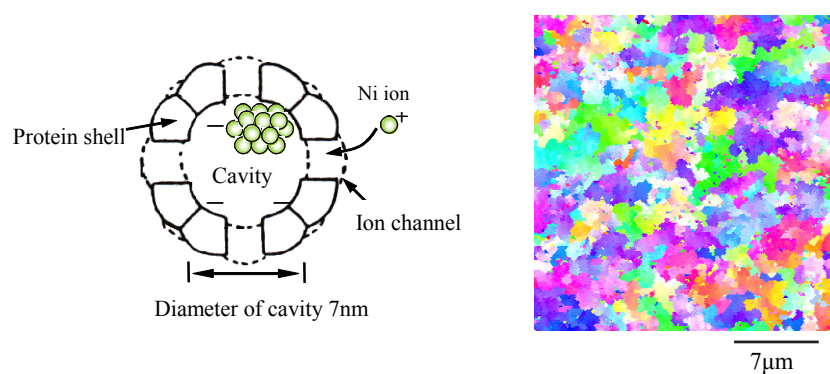
- 3-1) T. Sameshima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 1485 (1993).
- 3-2) J. S.Im, H. J. Kim, and M. O. Thompson, *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 1969 (1993)
- 3-3) A. Matsuda, *J. Non-Cryst. Solids*, **59**, 767 (1983)
- 3-4) J. P. Conde, V. Schotten, S. Arekat, P. Brogueira and R. Sousa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 38, (1997).
- 3-5) J. E. Gerbi and J. R. Abelson, *J. Appl. Phys.* **89**, 1463 (2001).
- 3-6) S. Takashima, M. Hori and T. Goto, *J. Appl. Phys.* **89**, 4727 (2001).
- 3-7) S. K. Kim, K. C. Park and J. Jang, *J. Appl. Phys.* **77**, 5115 (1995).
- 3-8) Y. B. Park and S. W. Rhee, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2219 (1996).
- 3-9) T. Akasaka, Y. Arai, M. Nakata and I. Shimizu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 2607 (1993).
- 3-10) H. Matsumura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 3175 (1998).
- 3-11) M. Takeya, W. S. Park, G. S. Jong and T. Ohmi, *J. Vac. Sci. & Technol.* **A16**, 1917 (1998).
- 3-12) S. Hasegawa, M. sakata, T. Inokuma and Y. Kurata, *J. Appl. Phys.* **84**, 584 (1998).
- 3-13) J. H. Oh, C. Y. Park. N. I. Cho and H. G. Nam, *J. Vac. Sci. & Technol.* **A15**, 1819 (1997).
- 3-14) S. Bae, A. K. kalkan, S. Cheng and S. J. Fonash, *J. Vac. Sci. & Technol.* **A16**, 1912 (1998).
- 3-15) K. Saitoh, M. Kondo, M. Fukawa, T. Nishimiya, A. Matsuda, W. Futako and I. Shimizu, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 3403 (1997).
- 3-16) K. Goshima, H. Toyoda, T. Kojima, M. Nishitani, M. Kitagawa, H. Yamazoe and H.Sugai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 3655 (1999).
- 3-17) H. Kirimura, S. Kishida and K. Ogata, Japan Patent 3196632 (1996).
- 3-18) H. Kirimura, K. Kubota, E. Takahashi, S. Kishida, K. Ogata, Y. Uraoka, and T. Fuyuki, *Jpn. J. Appl. Phy.*, **43**, 7929 (2004).
- 3-19) M. Fukawa, S. Suzuki, L. Guo, M. Kondo and A.Matsuda, *Sol. Energy Mater.* **66**, 217 (2001).
- 3-20) F. Finger, P. Hapke, M. Luysberg, R. Carius and H. Wagner, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2588 (1994).
- 3-21) Y. Raizer, *Gas Discharge Physics*, Springer-Verlag (1987).
- 3-22) P. Sherrer. Nacher, Goettinger Gesel. 98, Zsigmond's Kolloidchemie 3rd Ed., **3**, 394 (1918).
- 3-23) T. Kamei, and A. Matsuda, 電子技術総合研究所彙報 第 63 巻 第 1,2 号 (1999).
- 3-24) S. Veprek, Z. Iqbal, and F. A. Sarott, *Phil. Mag.* **B45**, 137 (1982).



## Chapter 4

### Study of Low-Temperature Crystallization of Amorphous Si Films Obtained Using Ferritin with Ni Nanoparticles

We propose a new technique for fabricating poly-Si thin film with high crystallinity utilizing bio-technology. The poly-Si thin film with a high crystallinity was obtained using ferritin with a Ni core (7 nm), which enabled us to precisely control the density and position of the nucleus for crystal growth. The core density of ferritin adsorbed on the amorphous silicon (a-Si) surface was controlled in the range from  $10^9 \text{ cm}^{-2}$  to  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$ . Crystal growth was performed at 550 °C in  $\text{N}_2$ . Crystallinity evaluation of poly-Si film was performed with XRD, Raman and EBSD method. Crystallinity or grain size strongly depended on Ni core density. Poly-Si film with the average grain size of 3  $\mu\text{m}$  and a high crystallinity was obtained at a low Ni atom density of  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . This work will open up the new field to obtain the high quality thin film for realizing next generation electronic devices.



Schematic of ferritin-formed nickel core in cavity. The core is approximately 7 nm in diameter and is dependent by the cavity size. Crystalline orientations and grain (EBSD) images of poly-Si films after annealing for 25 h at 550°C.

## 第 4 章 フェリチン内包 Ni コア核密度制御技術を用いた poly-crystalline Si 膜の低温固相成長の研究

### 4-1 はじめに

低温プロセスでガラス上に形成された大粒径（粒径サイズが～数  $\mu\text{m}$ ）の polycrystalline silicon (poly-Si) 薄膜は、Si 単結晶に相当する電気的特性（電子移動度～ $500\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ）を有することから、FPD（Flat Panel Display）に用いる TFT の応用、さらには将来のシステムオンパネル（System On Panel）への応用が期待されている。poly-Si 結晶構造は Si-Si ネットワークの長距離秩序性が単結晶に匹敵する。このような構造を低温（550 以下）で得るためには、ランダムな Si-Si ネットワークを一度切断して、Si 原子を再配列させる固相成長法が最も有効な手段と考えられる。

この固相成長法を用いる為の初期膜として、多くの結晶核を含む Si 膜は用いる必要がない。即ち、微結晶構造をもつ Si 膜の Si-Si 結合エネルギーは、アモルファス Si 膜の Si-Si 結合エネルギーより高く、低温の熱エネルギーでは、微結晶構造の Si-Si ネットワークが完全に切断できず、Si 再配列時に結晶歪みや欠陥、多数の粒界を膜中に残す可能性がある。よって、本研究では初期膜として第 2 章で研究した結晶核となるパーティクルが抑制された a-Si 膜を用いた。また、微結晶構造をもつ Si 膜の固相成長の比較実験として、第 3 章で成膜した  $\mu\text{-crystalline}$  Si 膜を用いた固相成長実験も行い結晶核密度が結晶成長に与える影響を明らかにした。低温固相成長法としては、ELA 法（Excimer Laser Annealing）<sup>[4-1]</sup>、金属誘起固相成長 MIC 法（Metal-Induced Crystallization）<sup>[4-2,3]</sup>、MILC（Metal-induced Lateral Crystallization）法<sup>[4-4 ~ 7]</sup>、金属インプリント（Metal Imprint）法が報告されている<sup>[4-8]</sup>。

### 4-2 低温固相成長を用いた Bionano Crystallization 法の考案

前述した従来の低温固相成長法手法の原理に基づいて、本研究の研究手法を考案した。結晶粒径の目標値としては 10  $\mu\text{m}$  とし、その研究ポイントを以下の 1) ~ 6) に示した。この目標値は TFT デバイスで用いられるチャンネル長が～10  $\mu\text{m}$  であることから決定した。

ELA 法は、a-Si 膜に紫外光レーザーを照射し、瞬時（～ns）に Si 膜を溶解し、Si-Si 結合を完全に切断した後、基板側への熱拡散による膜の冷却過程で、Si-Si の自然再配列による固相結晶化を原理としている。しかしこの手法では自然核発生に頼る結晶成長の為に結晶粒径の制御が難しく、結晶粒径が小さい（< 数 100 nm）ことが欠点として上げられる。

- 1) 大粒径の長距離秩序性を有する固相成長では、長時間の固相成長が有利である。
- 2) 自然核からの結晶成長に頼ると結晶粒径が大きく成長できない。よって結晶核の位置制御が必要である。

MIC 法や MILC 法は、シリコンの活性化エネルギーに比較して、低い活性化エネルギーのシリサイドを a-Si 膜に形成させ、そのシリサイドを結晶核として、Si 結晶成長

速度を上げ、低温で大粒径の結晶を成長させる技術である。シリサイドとなる金属としては、Ni、Co、Cr、Ptなどがよく用いられる。中でもNiSi<sub>2</sub>の格子定数(0.5406 nm)はSi結晶との格子定数(0.5430 nm)と最も近く格子不整合は0.4%以下であることから、Niを用いた報告例が多い。膜中に残存するNi不純物は、TFT特性のOFF電流に影響を与える為に、Ni量の低減化を目的に、MILC法や、a-Si膜上にSiN<sub>x</sub>膜のキャップ層を成膜することで、Ni拡散バリアと核密度制御を行う手法も報告されている<sup>[4-9~11]</sup>。これらの報告では、膜中に含まれるNi不純物密度は $1.2 \sim 3.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ である。

- 3) 結晶核として、Si結晶の格子定数と格子不整合が最も少ないNiシリサイドを用いることが有利である。
- 4) 膜中の金属不純物の濃度は、従来法より1桁低い $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下に制御する。

結晶粒位置(Grain positioning)を制御できる手法として金属インプリント(metal imprint)法が報告されている<sup>[4-8]</sup>。この手法は、金属薄膜を被覆したtip-arrayをa-Si膜表面に押し当てて、tipが触れた位置の極微量な金属痕(サイズ $\sim$ 約10 nm)を結晶核にして固相成長でSi結晶化を行う手法である。

- 5) 結晶核のサイズは10nm以下でSi結晶粒径7 $\mu\text{m}$ 程度の結晶成長が可能である。
- 6) 結晶核の位置制御を可能とすることで、結晶粒サイズと結晶成長位置の制御が可能である。

以上の1)~6)を研究手法のコンセプトにして、核密度制御と位置制御が可能なナノサイズ(7 nm)のNiコアをシリコン成長核としたバイオナノプロセスを応用した低温固相成長法Bionano Crystallization法(以下BN-poly-Si法と呼ぶ)を考案して、Si結晶成長メカニズムの研究を行った<sup>[4-12]</sup>。

このNiコアを本研究手法に用いた理由として、以下の点が上げられる。

- ) フェリチンタンパク質が内包するNiコアのサイズが7nmで揃っている。
- ) フェリチン濃度を調整して、Si膜に吸着する核密度の制御が可能である。
- ) Niコアの位置制御は、基板表面に化学修飾した膜パターン形成することでフェリチンタンパク質の吸着制御によって可能である。
- ) その他の研究条件
  - ・ 初期膜として2章で研究したパーティクル(結晶核となる)が抑制されたa-Si膜を用い、BN-poly-Si法で制御されたコア制御の正確な評価が可能となる。
  - ・ 固相成長温度は、極微量なNiを核とする金属インプリント法の実験条件(560 $\times$ 75 h $\sim$ 590 $\times$ 7 h)を参考にして、本研究では550 $\times$ 25 hとした。
  - ・ Si膜厚は一般的なTFTの膜厚である50 nmとした。
  - ・ 結晶核となるNiコアの配置は、初期膜の表面側とした。第3章の $\mu$ -crystalline Si膜の研究では、結晶核層は界面に形成しその上に堆積するSi膜の結晶成長メカニズムを考察した。その観点からNiコアをまず界面に配置し、その後a-Si膜を堆積する方法も考えられるが、本研究で用いる固相成長の場合、初期膜であるa-Si膜の基板側界面に結晶核を配置しても、膜表面に配置しても研究目的である結晶成長メカニズムの解明には問題はないと考えた。

## 4-3 結晶粒径と電界効果移動度

FIG. 4-1 に Si 結晶粒径と TFT 電界効果移動度  $\mu_{FE}$  との関係を示す。結晶粒径の増大に

従って、n-ch 電界効果移動度は増加する傾向にある。TFT 構造におけるソース - ドレイン間を走る電子のパスに存在する結晶粒界が障壁となり、電子移動度を決定する大きな要因となっている。即ち、結晶粒を大きくし、チャンネル層が 1 つの結晶粒に入る大きさを有する Single-grain-TFT において、理想的（粒内欠陥が無い状態）には単結晶と同等の特性が得られると考えられる。よって、本研究では、成

長させる 1 つの結晶粒サイズ目標値を TFT のチャンネルサイズである  $10 \mu\text{m}$  として、大粒径 Si 結晶成長メカニズムの研究を行った。

第 3 章での Si 結晶の成長メカニズムの考察において、2-STEP 成長法を用いず結晶核を形成しない場合、ランダムに自然発生した結晶核を基点にて優先結晶方位を持った核からの結晶成長が進行する。固相成長の 1 例として、ELA 法で形成した poly-Si 膜の SEM 像を FIG. 4-2 (a) に、AFM 像を (b) に示した。約  $0.5 \mu\text{m} \sim 1 \mu\text{m}$  の結晶粒が明確に確認できる。与えられた熱エネルギーで溶解し Si-Si ネットワークが切断された Si 原子は、熱拡散による冷却過程で、自然に発生した結晶核（欠陥やパーティクル等）を起

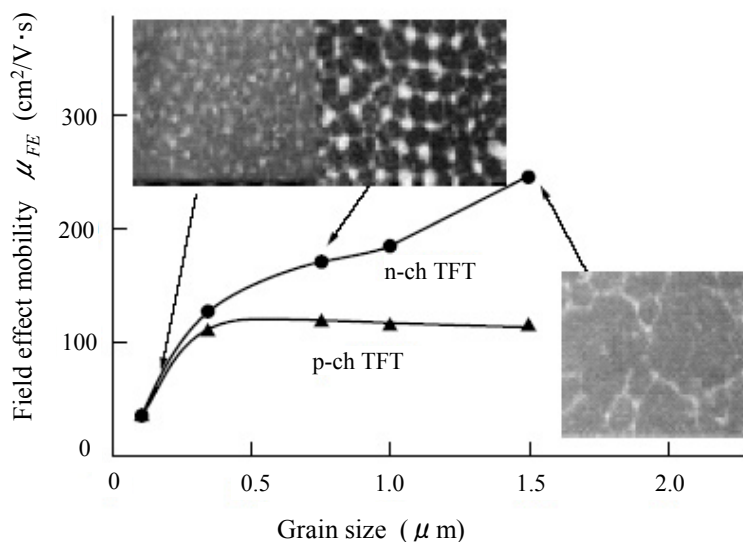


FIG. 4-1 Relationship between a grain size of Si films and TFT mobility.

[Toshiba Review, 55, No.2 (2000)]

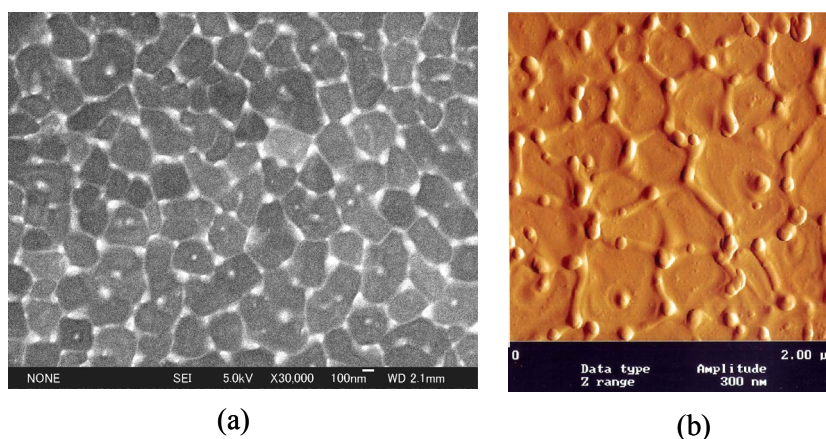


FIG. 4-2 SEM image (a) and AFM image (b) of poly-crystalline Si films using ELA method.



点に、結晶成長が横方向に広がり、隣接する結晶粒にぶつかり成長は停止する。結晶粒がぶつかった境界は凸の結晶粒界となる。従って、結晶核発生間隔を大きくする（結晶核密度を低くする）ことによって、長距離秩序性の Si-Si ネットワークをもつ大粒径の結晶粒を形成することができる。このように結晶粒径を制御する為には、結晶成長位置や核密度を制御することは重要な研究課題である。

#### 4-4 Ni 内包フェリチンタンパク質

本研究で用いた Ni コアを内包したフェリチンタンパク質を説明する。フェリチンタンパク質は、一本のポリペプチド鎖からなるサブユニットが非共有結合で 24 個集まり、分子量約 460,000 の内部に空孔を有する球殻状の超分子である (FIG. 4-3 (a))。この空孔内に各種の無機材料微粒子を取り込ませることができるバイオミネラリゼーション技術を活用した<sup>[4-13]</sup>。本研究で用いた Ni を内包したフェリチンタンパク質の作製方法を説明する。Ni イオンを含む硫酸ニッケルアンモニウム溶液にコアを持たないアポフェリチンタンパク質を入れ、CO<sub>2</sub> のバブリングと共に、バッファー溶液（グッド緩衝溶液 HEPES と CAPSO の混合溶液）を用いて pH（HEPES 有効 pH 範囲：6.8 ~ 8.2、CAPSO

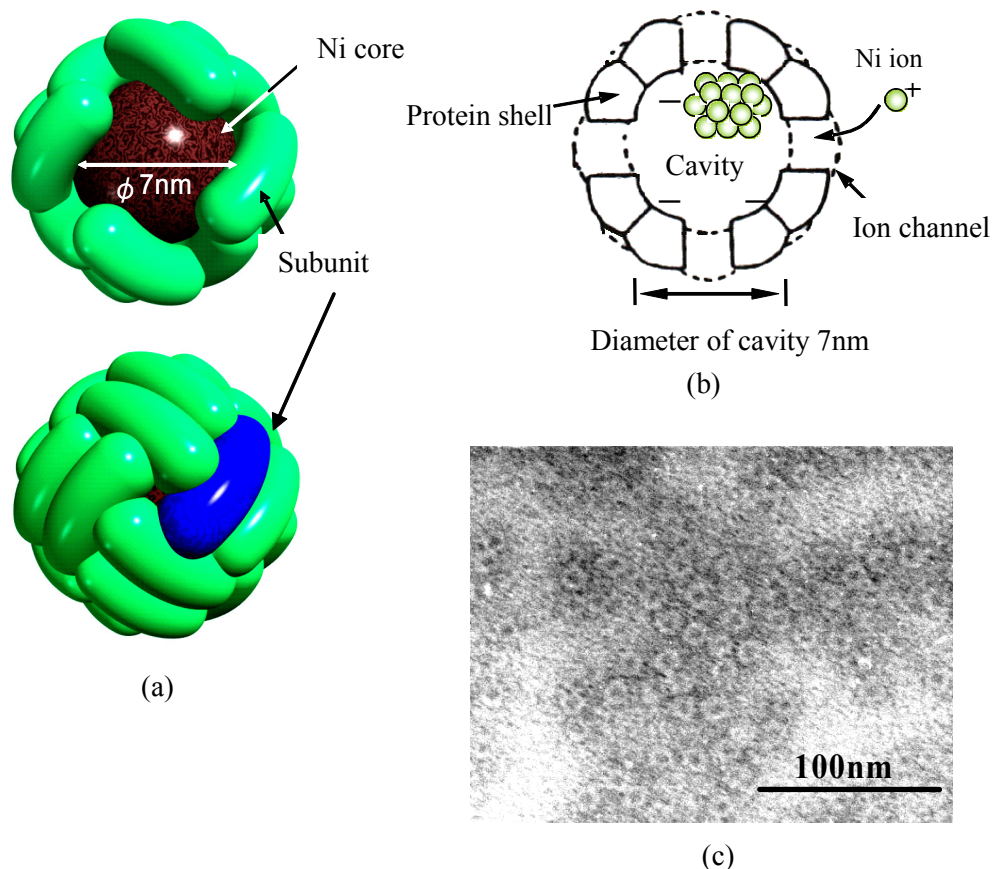


FIG. 4-3 Ferritin molecules with formed nickel core.

(a) The schematic drawing of a ferritin molecule storing nickel ions.

(b) Formation nickel core in a cavity.

(c) TEM image of ferritin molecules with formed nickel core in the cavity.

The size of cores is about 7nm in diameter and is regulated by the cavity size.



有効 pH 範囲：9.3 ~ 10.7) を 8.2 ~ 8.3 に調整し、約 24 時間、23 で攪拌しながら放置し、フェリチン内に Ni コアを形成した<sup>[4-14]</sup>。アポフェリチン空洞内への Ni の導入の過程を FIG. 4-3 (b) に示す。溶液中の Ni<sup>+</sup> イオンはアポフェリチンのイオンチャンネルを通して負にチャージした空孔内に取り込まれ、空孔内に Ni 化合物を形成する。Ni コアを空洞内に形成したフェリチンの TEM 像を FIG. 4-3 (c) に示した。直径約 12 nm の籠状タンパク内に黒い粒として確認できるのが Ni コアである。コアの生成率 (Ni を内包したフェリチン数 / Ni コア形成していないフェリチン数の比率) は 95% 以上であった。Ni コアは空洞サイズの直径約 7nm に規則正しく揃っていることが判る。コア内に形成された Ni 化合物は酸化ニッケルと考えられる。酸化ニッケル (NiO) は立方晶で格子常数は 0.4195 nm である。よって直径 7 nm のコア内の Ni の原子数は約 2000 個と換算できる。研究手法である核密度制御法としては、この Ni を内包したフェリチンタンパク質を含む溶液濃度が基板に吸着するコア密度と相関関係があることに着目して、溶液を純水で希釈することでコア密度をコントロールした。

#### 4-5 本章での研究目的

本研究で応用した金属誘起固相成長 (MIC) 法は、シリコンの活性化エネルギー (2.7eV) に比較して、低い活性化エネルギー (1.45eV) を持つシリサイドを a-Si 膜表面に形成させ、そのシリサイドを結晶核として、Si 結晶成長速度を上げ、低温 (400 程度) で大粒径の結晶を成長させる技術である。

直径 7 nm にサイズ制御されたナノ粒子を用いて、第 2 章で究明された低欠陥密度で自然核密度の低い a-Si 初期膜からの固相成長法を用いた。Si-Si 結晶との格子不整合が 0.4% 以下の Ni シリサイドの結晶核を成長起点とし、低温下 (550 ) で Si-Si を再配列させることで高品質で大粒径 ( ~ 10 μm ) poly-crystalline Si 膜を成長させ、長距離秩序性を持つ結晶成長メカニズムの解明を目的に研究を行った。

#### 4-6 実験方法及び結果

本研究での Ni フェリチンタンパクを用いた固相成長法のプロセスフローを FIG. 4-4 に示す。合成した Ni フェリチン溶液を純水で希釈してフェリチン濃度を調整して、

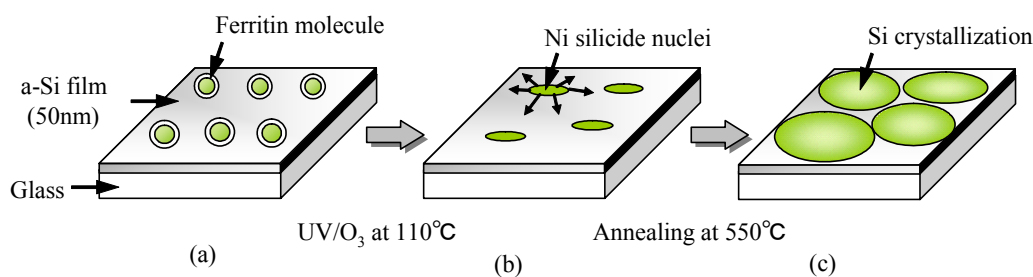


FIG. 4-4 The schematic illustration of silicon crystallization using the novel BN-process.

- (a) Adsorption of Ni-ferritin to a-Si films (50 nm) on the glass.
- (b) Formation of nickel silicide nuclei after elimination protein with UV/O<sub>3</sub> treatment at 110°C.
- (c) Crystallization of silicon films by RTA in N<sub>2</sub> ambient at 550°C.

その溶液をガラス基板上の a-Si 膜上に滴下して 10 分間の吸着を行った。なお a-Si 膜は、LPCVD 法によって  $\text{SiH}_4/\text{He}$  (50%) (=200 sccm) と  $\text{N}_2$  (=150 sccm) 混合ガスを用いて、成膜ガス圧 33.25 Torr、成膜温度 520 の成膜条件で膜厚 50nm 堆積したものである。フェリチンタンパク質吸着前に、a-Si 膜表面は、膜表面の清浄化（有機汚染物除去）と親水性を得る為に、110 で 10 分間の UV/O<sub>3</sub> 処理が行なわれた。フェリチン吸着後、余分な溶液を遠心分離器（9000G の回転数で 10s 間）で除去し自然乾燥した。不要となる Ni フェリチンの外殻タンパク質を除去する為に、UV/O<sub>3</sub> 処理（UV ランプからの紫外線照射とオゾン発生器からのオゾンに暴露する処理）を 110 で 40 分間行った<sup>[4-15]</sup>。次に Ni コアが配置された a-Si 膜を RTA (Rapid Thermal Annealing) 装置により、大気圧  $\text{N}_2$  中で、10 分間で急速に 550 まで昇温し、その温度で 25 時間保持し、熱処理した。熱処理により固相成長した Si 膜を、XRD、ラマン分光分析、EBSD (Electron Backscattered Diffraction) を用いて、その結晶性（結晶粒径、結晶方位）を評価した。EBSD は、JEOL 製 6500F TFE-SEM に TexSEM Lab. 製の OIM (Orientation Imaging Microscope) system が装備された装置を用い、加速電圧 20 kV、プローブ電流 1.0 nA で最小空間分解能は 20 nm で 2 次元マッピング評価を行った。

#### 4-6-1 フェリチンタンパク質の密度制御吸着実験

Ni コア密度を制御するために、Ni フェリチン溶液濃度を、0.5、0.15、0.05 mg/ml に純水で希釈して変化させた。FIG. 4-5 [A] ~ [C] に a-Si 膜上に吸着した Ni フェリチンの SEM 写真を示す。濃度の変化に従って、Ni コアの密度が変化していることが判った。SEM 写真から 200 × 200 nm 範囲の Ni コアをカウントし、Ni コア密度を求めた。FIG. 4-6 にフェリチン溶液濃度と Ni コア密度 ( ) の関係を対数グラフに示す。フェリチン溶液濃度 [ $C_{fer}$ ] と Ni コア密度 [ $D_{Ni}$ ] の関係を累乗近似で求めた関係式は [ $D_{Ni}$ ] =  $(8 \times 10^{10}) \times [C_{fer}]^{2.8}$  即ち、両者には [ $D_{Ni}$ ]  $\propto [C_{fer}]^{2.8}$  の関係が導き出せた。このようにフェリチン溶液濃度を 0.5、0.15、0.05 mg/ml に変化させることにより、Ni コア密度はそれぞれの濃度で、 $2.5 \times 10^{11}$ 、 $2.8 \times 10^{10}$ 、 $2.6 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$  に正確にコントロールできることが判った。

#### 4-6-2 タンパク除去による Ni コア(成長核)の形成

外殻タンパク質を除去する為に、UV/O<sub>3</sub> 処理を行った後の SEM 像を FIG. 4-7 [A] ~ [C] に示す。[A] ~ [C] はそれぞれ SEM 観察で求めた Ni コア密度 [ $2.5 \times 10^{11}$ ]、 $[2.8 \times 10^{10}]$ 、 $[2.6 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}]$  に対応している。SEM 像からは、明確な Ni コアは観測されず、約 50 ~ 150 nm の円形の比較的大きさの揃ったパターンが観測された。円形パターンのサイズと密度は Ni コア密度の減少と共に減少する傾向が認められた。このパターンの発生は 40 分間の 110 における UV/O<sub>3</sub> 処理に起こっている。

Ni-Si 系では、反応温度に従って、Ni シリサイドは少なくとも 6 種類の安定した化合物 ( $\text{Ni}_3\text{Si}$ ,  $\text{Ni}_2\text{Si}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ ,  $\text{NiSi}$ ,  $\text{NiSi}_2$ ) が生成されることが知られている。FIG. 4-8 に Ni-Si 系の化合物と形成温度との関係グラフを示す。この化合物の中で  $\text{Ni}_2\text{Si}$  は 200 以下で生成されることが知られている<sup>[4-16,17]</sup>。さらに温度の上昇に従って  $\text{Ni}_2\text{Si}$   $\rightarrow$   $\text{NiSi}$   $\rightarrow$   $\text{NiSi}_2$  へと結晶構造が移行する。crystalline-Si より a-Si との系の方がより低い温度で反応が進み、

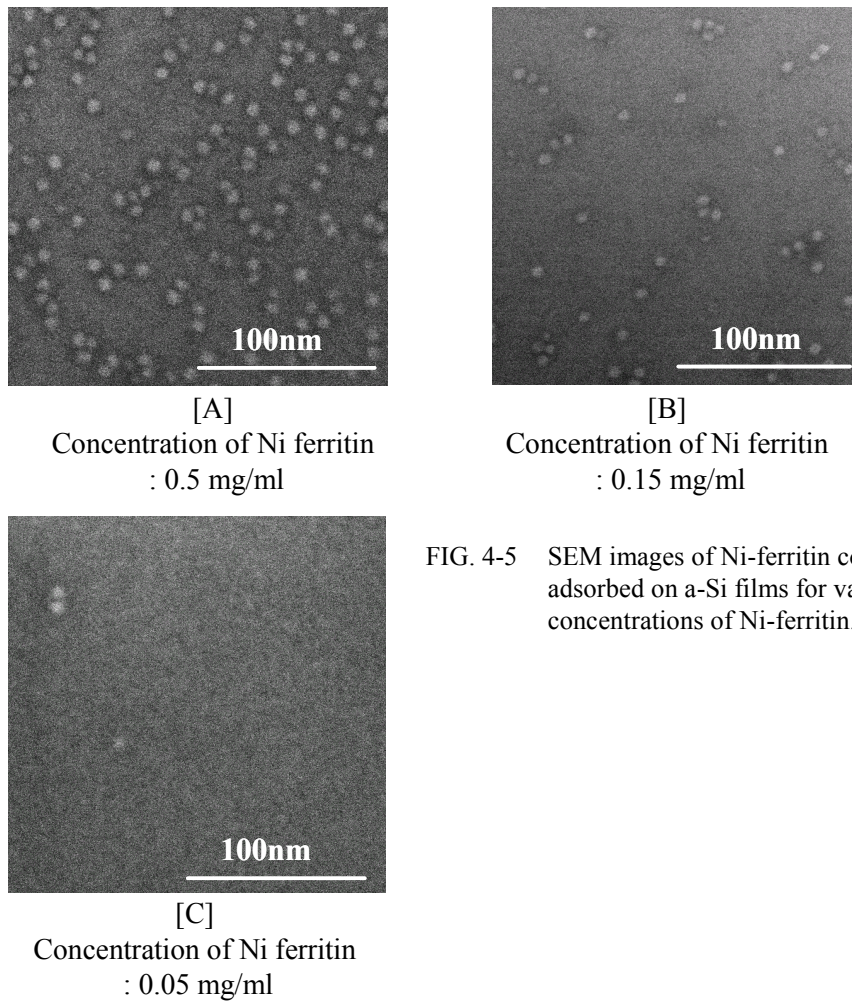


FIG. 4-5 SEM images of Ni-ferritin cores adsorbed on a-Si films for various concentrations of Ni-ferritin.

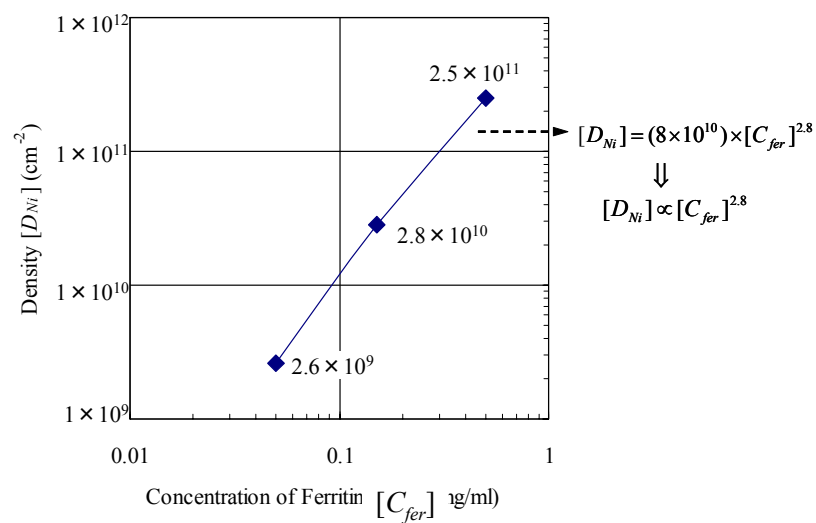
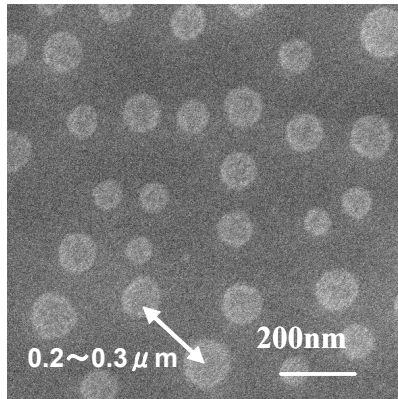
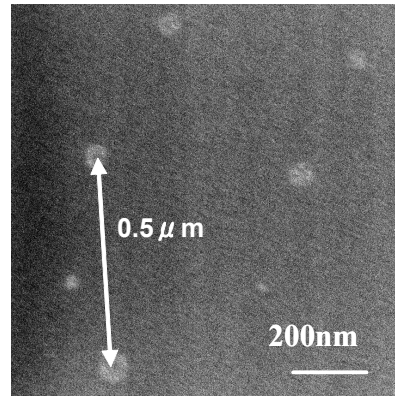


FIG. 4-6 Relationship between concentration of ferritin solution  $[C_{fer}]$  and density of Ni cores  $[D_{Ni}]$ .

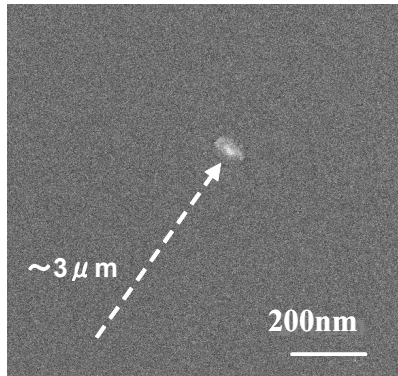




[A]  
Ni core density :  $2.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$



[B]  
Ni core density :  $2.8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$



[C]  
Ni core density :  $2.6 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$

FIG. 4-7 SEM images of nickel silicide nuclei after UV/O<sub>3</sub> treatment. The approximate distance between silicide patterns is showed in figure.

a-Si 膜上での NiSi<sub>2</sub> は約 400 以下で形成される [4-18,19]。よって a-Si から poly-Si への固相成長は、NiSi<sub>2</sub> を成長核として、400 程度で進むと考えられる。この観点から 110 の UV/O<sub>3</sub> 後に形成された SEM で観測されたパターンは、200 以下の低温で反応が進む Ni<sub>2</sub>Si 相と考えられた。UV/O<sub>3</sub> 処理によって外殻タンパク質が除去された後、Ni コアは a-Si 膜表面と反応して、Ni<sub>2</sub>Si が形成されたと考えられる。最も Ni コア密度の高い a-Si 膜 ( $2.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ) では、コ

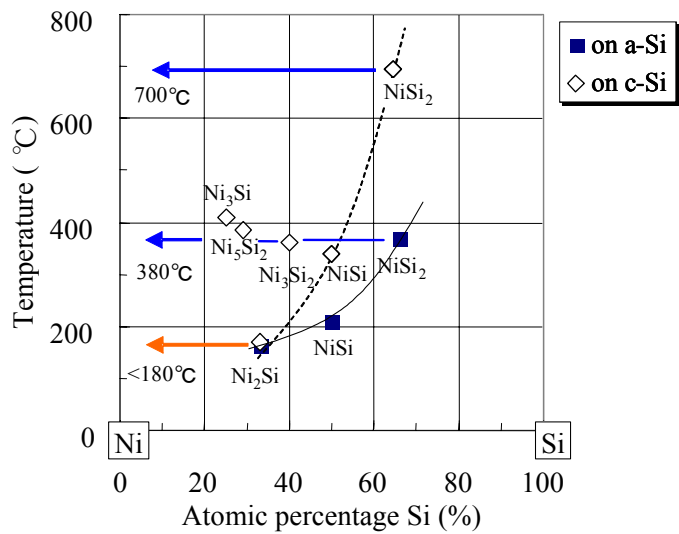


FIG. 4-8 A formation temperature map of thin film Ni silicide on a-Si and crystalline-Si, which shows the sequence of phases against their formation temperature.

ア間隔が狭く、約 100 nm 領域の約 20 個の Ni コアが集まって Ni<sub>2</sub>Si 相の円形の直径約 100 nm の円形パターンが形成され、そのパターン間隔は約 200 ~ 300 nm になった。一方、Ni コア密度が最も低い試料 ( $2.6 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ) では、数個の Ni コアが集まり、~ 50 nm サイズの小さなパターンが長距離 (2 ~ 3 μm) を保って Ni<sub>2</sub>Si が点在している。両条件の中間の Ni コア密度 ( $2.8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ) では、Ni<sub>2</sub>Si パターン間隔は約 500 nm 程度である。この結果から、Ni コアの配置密度を制御して、poly-Si の成長核となる初期の Ni<sub>2</sub>Si 密度を制御して a-Si 膜表面に形成できることを明らかにした。

#### 4-6-3・RTA法によるpoly-crystalline Si膜の固相成長

FIG. 4-9 (a) に固相成長の昇温パターンを示す。制御された結晶核密度を有する a-Si 膜を、RTA 装置を用いて大気圧 N<sub>2</sub> 中で、10 分間で急速に 550 °C まで昇温し、550 °C で 25 時間保持し、固相成長を行った。まず活性化エネルギーから考察すると、Ni/a-Si → NiSi<sub>2</sub> の活性化エネルギーは 1.45eV で、a-Si → crystalline Si では 2.7 ~ 3.0eV、自然核発生の活性化エネルギーは約 4.4eV と報告されている [4-20,21]。この活性化エネルギーの差により、密度制御された Ni 結晶核からの結晶成長開始時間 ( $t_1$ ) は自然発生核からの結晶成長開始時間 ( $t_2$ ) より短く、FIG. 4-9 (b) に示すように、結晶化開始までの時間差 ( $t_2 - t_1$  の差) が存在する。よって昇温パターンは急速な温度上昇で、自然発生核からの結晶成長を抑制し、密度制御された Ni 結晶化核 (Ni<sub>2</sub>Si 核) からの結晶成長を優先的に発生させることができると考えた。さらに密度制御された Ni<sub>2</sub>Si パターンを初期結晶核とし、表面の NiSi<sub>2</sub> を起点にして膜厚 50 nm の a-Si 膜は結晶化が始まる。自然核からの結晶成長よりも優先的に Ni<sub>2</sub>Si → NiSi → NiSi<sub>2</sub> の結晶核形成が低温で進み、Si-Si 格子定数に一致する NiSi<sub>2</sub> が成長先端位置で成長核となり、a-Si から poly-Si への結晶成長が進行すると考えられる。

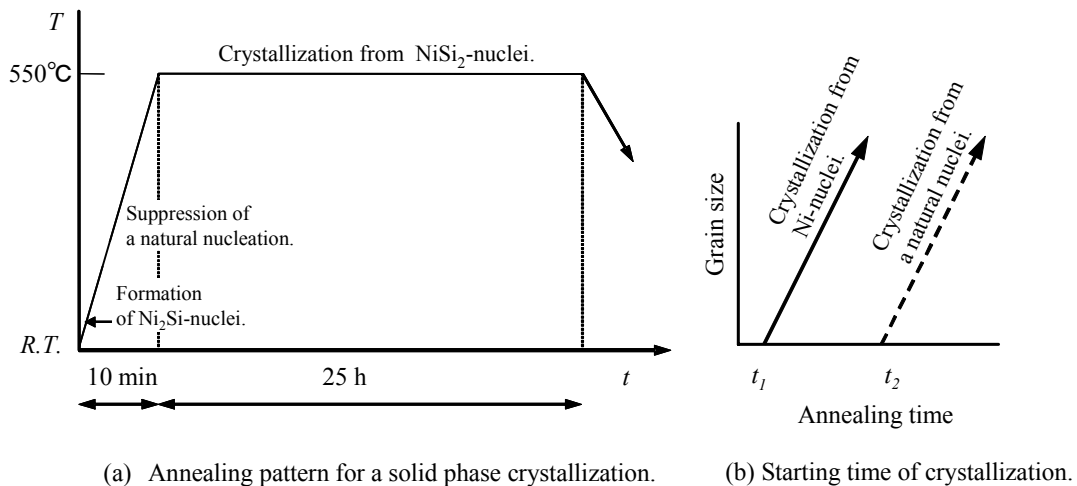


FIG. 4-9 Annealing pattern and starting time for a solid phase crystallization.

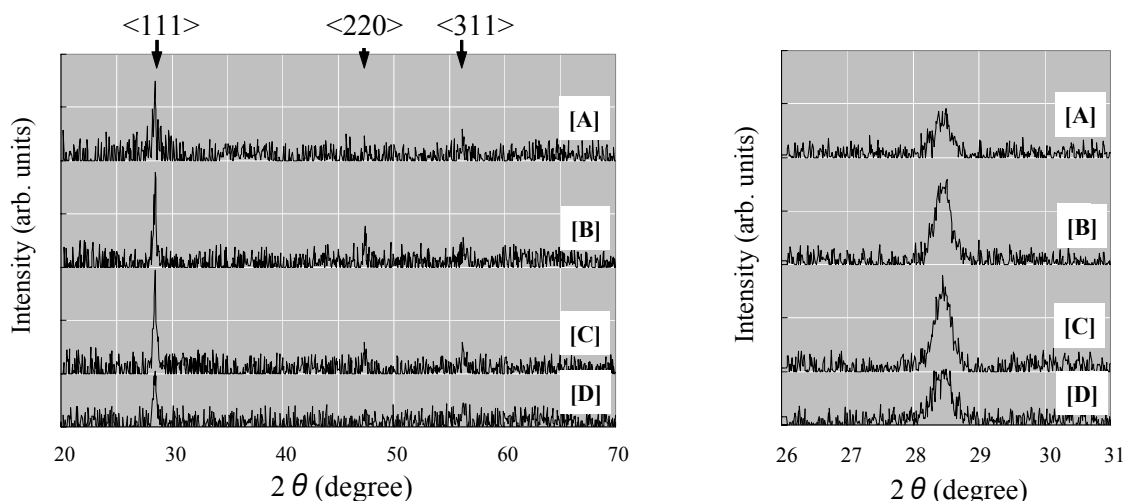


#### 4-7 BN-poly-Si法で作製した Si 膜結晶性評価結果

550 で固相成長した Si 膜のナノサイズからの微細な結晶構造を XRD、ラマン分光分析、EBSD を用いて評価した。

##### 4-7-1・XRDによる評価結果

3 章での  $\gamma$ -crystalline Si 膜の結晶性評価法に述べたように、XRD 装置を用いて  $\omega$ -2 法により基板に対して垂直方向の結晶粒に着目して結晶性評価を行った。FIG. 4-10 (a)



(a) XRD patterns ( $\omega$ -2  $\theta$ ) of poly-crystalline Si films under each condition. (b) XRD patterns for  $\langle 111 \rangle$  orientation under each condition.

FIG. 4-10 The results of XRD method for poly-crystalline Si films.  
Ni-core density [A] :  $2.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ , [B] :  $2.8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ,  
[C] :  $2.6 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ , [D] : without Ni-core.

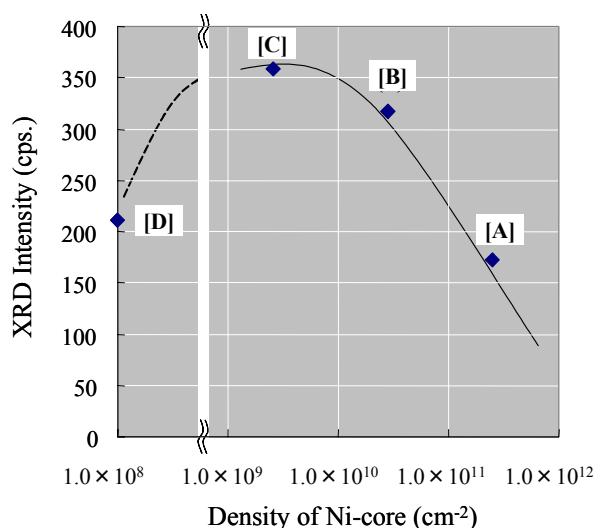


FIG. 4-11 Relationship between intensity of XRD  $\langle 111 \rangle$  peak and density of Ni-cores.  
[A]  $2.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ , [B]  $2.8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$   
[C]  $2.6 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ , [D] without Ni-core

に広角 XRD 法の結果を示した。X 線パワーは 50kV、200mA とした。BN-poly-Si 法で作製した全ての poly-Si 膜に対する回折ピークとして、 $2\theta = 28.4^\circ$  の  $\langle 111 \rangle$  ピーク、 $47.3^\circ$  の  $\langle 220 \rangle$  ピーク、 $56.1^\circ$  の  $\langle 311 \rangle$  ピークが観測され、Ni コア密度条件により強い配向性を持たないことが判った。ここではこの  $\langle 111 \rangle$  ピーク以外の強度が弱く、正確な評価ができないので、 $\langle 111 \rangle$  ピークに着目して、膜の評価を行った。FIG. 4-10 (b) に  $\langle 111 \rangle$  面の XRD パターンを示し、FIG. 4-11 にそのピーク強度に対して Ni コア密度を横軸にグラフ化し示した。Si 膜厚は同一であることから、ピーク強度は結晶性に反映する。グラフから、Ni コア密度の最も低い条件 [C] ( $2.6 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ) が最も結晶性が高く、コア密度の増加と共に、結晶性は低下する傾向にある。コアを配置しない条件は、コア密度の最も高い条件 [A] ( $2.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ) と同等の XRD パターン強度値を示した。

#### 4-7-2 ラマン分光分析による評価結果

FIG. 4-12 (a) に励起レーザー波長 488 nm を用いて測定したラマンスペクトルを示す。全ての条件に関して、 $520 \text{ cm}^{-1}$  付近の結晶性 Si の TO フォノンのみが観測された。初期膜である a-Si 相の  $480 \text{ cm}^{-1}$  のピークは観測されなかった。即ち、全ての試料に関して数 nm 以上の結晶 Si が 100% に近い存在率を占めていると考えられた。さらに  $520 \text{ cm}^{-1}$  のスペクトルを拡大して FIG. 4-12 (b) に示し (A: 青、B: 黄、C: 赤、D: 黒) ラマンシフト (Raman shift) と *FWHM* の値を FIG. 4-13 にグラフ化し示した。XRD の結果と同様に、結晶性の最も高い試料は Ni コア密度  $2.6 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$  の [C] 試料で、その *FWHM* の値は  $5.99 \text{ cm}^{-1}$  で最も狭く、Ni コア密度が高くなるに従って、増加する傾向を示した。*FWHM* の変化は、ピークの形状から明らかなように、ピーク低波数側の  $500 \sim 510 \text{ cm}^{-1}$  に現れる裾を反映している。この低波数側へのラマンシフト広がりには短距離の秩序性しか持

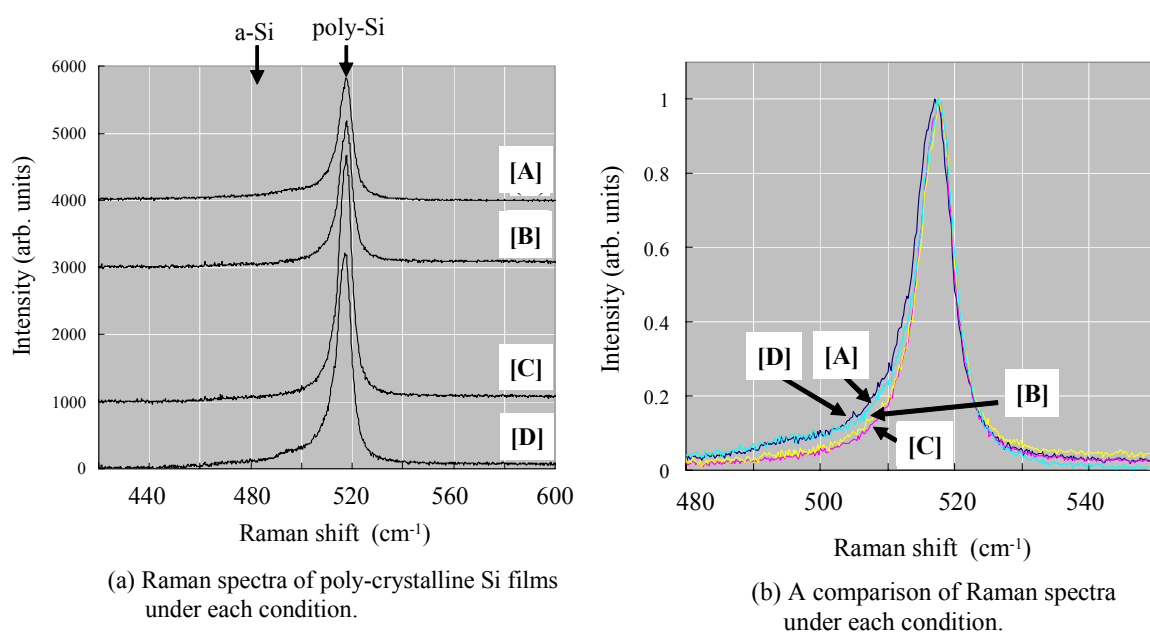


FIG. 4-12 The results of Raman spectrometry method for poly-crystalline Si films. Ni-core density [A] :  $2.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ , [B] :  $2.8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ , [C] :  $2.6 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ , [D] : without Ni-core.

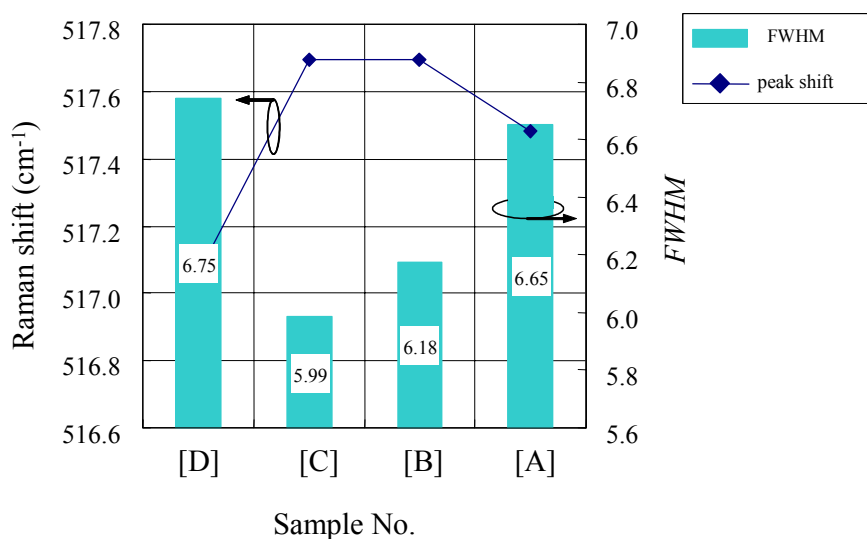


FIG. 4-13 Relationship between Raman shift, FWHM and density of Ni-cores.  
 Ni-core density [A] :  $2.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ , [B] :  $2.8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ,  
 [C] :  $2.6 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ , [D] : without Ni-core.

たない微結晶成分を示すシフトで、Ni コア密度の増加に従って、微結晶成分の増大を示し、[A] 試料は *FWHM* が大きく微結晶成分が最も多いと判断できる結果となった。さらに Ni コアのない試料 [D] はさらに *FWHM* は広く、膜中に多く秩序性の低い微結晶成分が占めていると判断できた。

#### 4-7-3 後方散乱電子回折 (EBSD) 法による結晶粒径の評価

走査型電子顕微鏡 (SEM) に後方散乱電子回折像検出器 (スロースキャン型 CCD カメラ) を装着して、回折パターンを取り込むことによって、微小部の結晶方位や結晶粒径の情報が得られる。この EBSD 法は文献<sup>[4-22]</sup> に詳細に紹介されている。透過型電子顕微鏡の電子線回折で観測される菊池線の発生原理と同様で、電子が結晶性を有する試料に入射される際、非弾性散乱波が特定の格子面に対してブラッグ反射を起こし生じる回折パターンから結晶方位を解析する。電子線の照射面積を 10 nm 以下に絞ることで、空間分解能は最小 20 nm、検出深さは 50 nm である。よって分析深さは膜厚 50 nm に一致し、膜厚方向全領域から情報が得られる。Ni コア密度を変化させて、固相成長した試料を以下の分析条件で評価した。

#### 【分析条件】

- ・ 走査型電子顕微鏡 (日本電子製 : FE-SEM JSM-6500F)
- ・ OIM 方位解析装置 (TexSEM Lab. 製 : DigiView スロースキャン CCD カメラ)
- ・ 加速電圧 : 20.0 kV
- ・ 照射電流 : 1.0 nA
- ・ 試料傾斜 : 70 °

EBSD 法は表面汚染に敏感な分析法である為、汚染層除去を行う方が望ましいが今回は表面処理無しで直接評価した。

## 【EBSD による結晶解析結果】

## ・結晶粒マップ解析

FIG. 4-14 に試料 [A] ~ [C] の 3000 倍の結晶粒マッピング像をグレースケールで示した。マッピングでの結晶粒の定義は、隣り合う測定点の方位角差が  $5^\circ \sim 180^\circ$  の大角粒界で定義して、同一結晶粒を識別し、グレースケールで表示した。まずコア密度の最も高い ( $2.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ) 試料 [A] では、膜全域は黒色で表示され、一部で  $\sim 3 \mu\text{m}$  の結晶粒が観測されているが、全域で微結晶が優先的であることがわかる。コア密度が  $2.8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  の試料 [B] では、黒で表示される微結晶領域に  $\sim 7 \mu\text{m}$  程度の結晶粒が多数確認でき、試料 [A] に比較べ、Si-Si 長距離秩序性を持って結晶成長していると考えられる。さらにコア密度を  $2.6 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$  にまで下げた試料 [C] では、黒色で表示される微結晶領域は殆ど観測されず、粒径が数  $\mu\text{m}$  で比較的揃った結晶粒が全面に観測された。比較としてコアのない試料 [D] のマッピング像は、他の 3 試料と異なり、倍率を 35000 倍に拡大されている。解析の結果、膜全域は微結晶で、一部で約  $200 \sim 500 \text{ nm}$  サイズの結晶粒が観測される程度で、 $\mu\text{m}$  サイズの結晶粒成長は観測されなかった。このように、結晶粒サイズは、コア密度の減少により、大粒径の結晶粒の成長が明らかとなった。また、コアのない試料では、 $\mu\text{m}$  サイズの結晶粒は観測されず、数  $10 \text{ nm}$  サイズの微結晶 Si であることが明らかとなった。

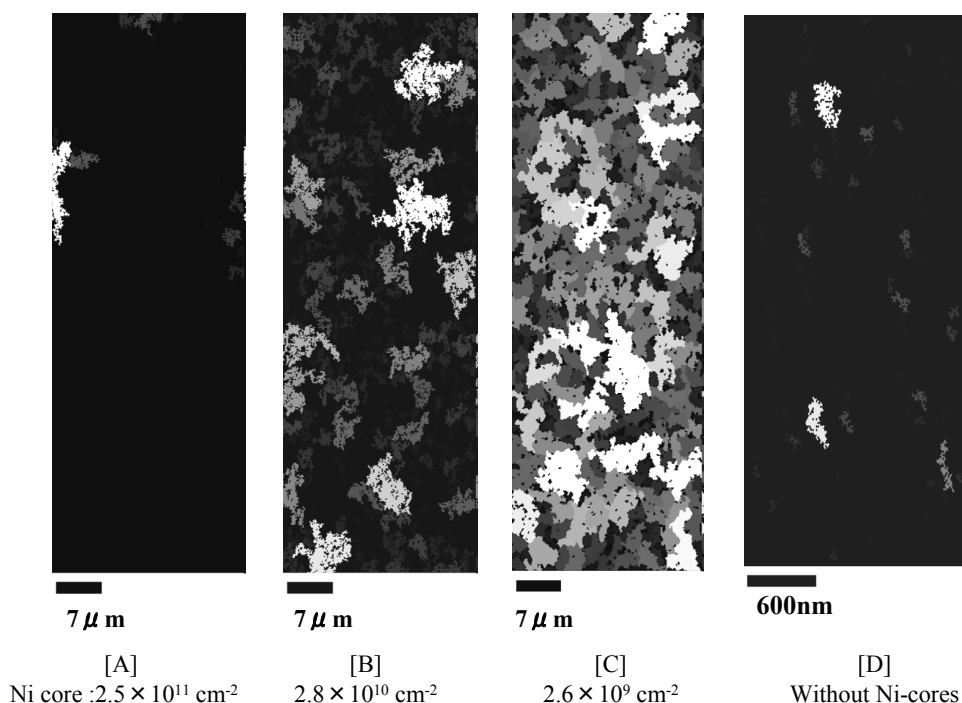


FIG.4-14 EBSD grain images of poly-crystalline Si films after annealing for 25 h at  $550^\circ\text{C}$  as function of density of nickel cores.



・結晶方位マップ解析

FIG. 4-15 に同倍率で観測した、結晶方位マッピング像をカラーで示した。結晶方位マップは、Color Key (逆極点図の単位ステレオ三角形) の3つの頂点 (基準方位  $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 101 \rangle$ 、 $\langle 1\bar{1}1 \rangle$ ) にそれぞれ赤、緑、青の3原色をあて、逆極点図上の方位によって、この3原色の中間色で結晶粒の方位を表している (図 4-15 (e))。基準となる検出方位は、基板に対して垂直な方位として表示した。

各試料について解析すると、コア密度の最も高い試料 [A] 及びコアのない試料 [D] については、結晶粒マッピング像で明らかになったように、微結晶粒が膜全域を占めており、特定の結晶方位の配向は確認されなかった。コア密度  $2.8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  の試料 [B] は、方位付けできない微結晶粒に混在して比較的大きな結晶粒が確認でき、それぞれの結晶方位は優先方位を持たず、ランダムな方位を持つことが判った。次に、コア密度が  $2.6 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$  の試料 [C] は、各結晶粒の結晶方位は明確に方位付けでき、特に特定の方位を持って成長しておらず、膜全面で結晶粒がランダム配向していることが判った。

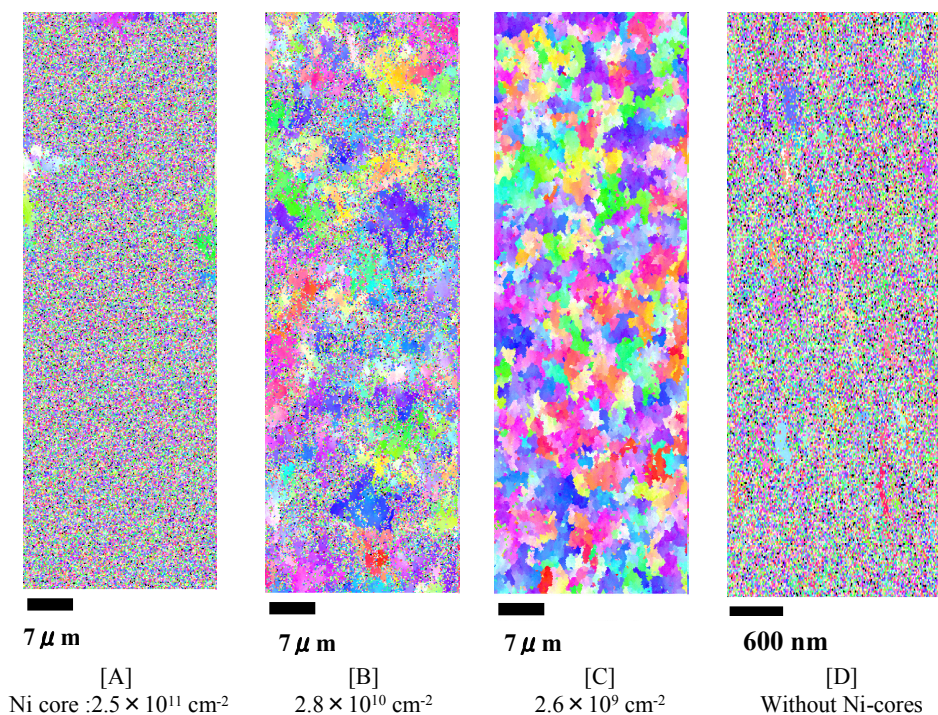
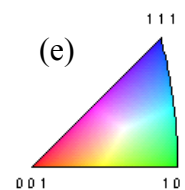


FIG. 4-15 EBSD orientation images of poly-Si films after annealing for 25 h at  $550^\circ\text{C}$  as function of density of nickel cores. [vertical direction for the substrate.] (e) The color triangle coordinate indicating crystalline orientations.



### ・ Image quality 分布

結晶粒マップで解析したグレースケールを、アモルファス相を 0、単結晶シリコンを 220 (この値は測定装置固有の値である) として IQ (Grain Average Image Quality) 値で分布させて、各試料の結晶粒イメージ像から得られる分布を FIG. 4-16 のチャートに示した。即ち、IQ 値は電子線の後方散乱で得られる菊池線パターンの明確性を示す値で、この IQ 値が低いと結晶性が低い領域や粒界を示し、高いと結晶性が高い、即ち長距離秩序性を持った結晶領域であると判断できる。グラフから判るように、それぞれの試料の IQ 値は、[A] : IQ 値 = 80、[B] : IQ 値 = 110、[C] : IQ 値 = 170、[D] : IQ 値 = 50 にピーク位置を示した。この結果、各試料の IQ 値ピーク値は、[C] > [B] > [A]

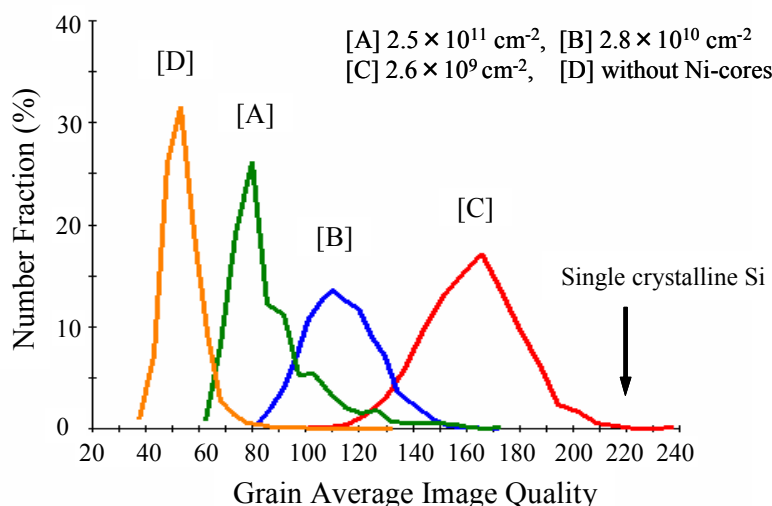


FIG. 4-16 Distribution of grain average image quality by EBSD  
Analysis of the poly-Si films as function of a density of  
ferritin-Ni cores.

> [D] の順に増加し、この順に長距離秩序性が高い結晶を有する Si 膜であることが明らかになった。

### ・ 結晶粒径分布

FIG. 4-17 に各試料の粒径分布を示した。結晶粒の定義は、マッピングの定義と異なり、隣り合う測定点の方位角差が  $5^\circ$  以内の場合を同一結晶粒として結晶粒を認識して、円相当径 (同一面積を持つ円の直径) を算出し、横軸を粒径サイズ、縦軸を面積分数 (Area Fraction) で表示した。

コア密度の最も高い ( $2.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ) 試料 [A] は  $0.3 \text{ }\mu\text{m}$  以下の微結晶が 60% 以上を占めていることが判る。残る 40% は局所的に存在する比較的粒径サイズの大きな結晶粒の存在を示している。次に、コア密度  $2.8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  の試料 [B] は、 $0.5 \text{ }\mu\text{m}$  以上の結晶粒が 25% を占め、又それ以上の  $1 \sim 7 \text{ }\mu\text{m}$  にわたる結晶粒が低い比率で存在していることが判る。コア密度が最も低い ( $2.6 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ) 試料 [C] は、粒径が  $2 \sim 4 \text{ }\mu\text{m}$  に比

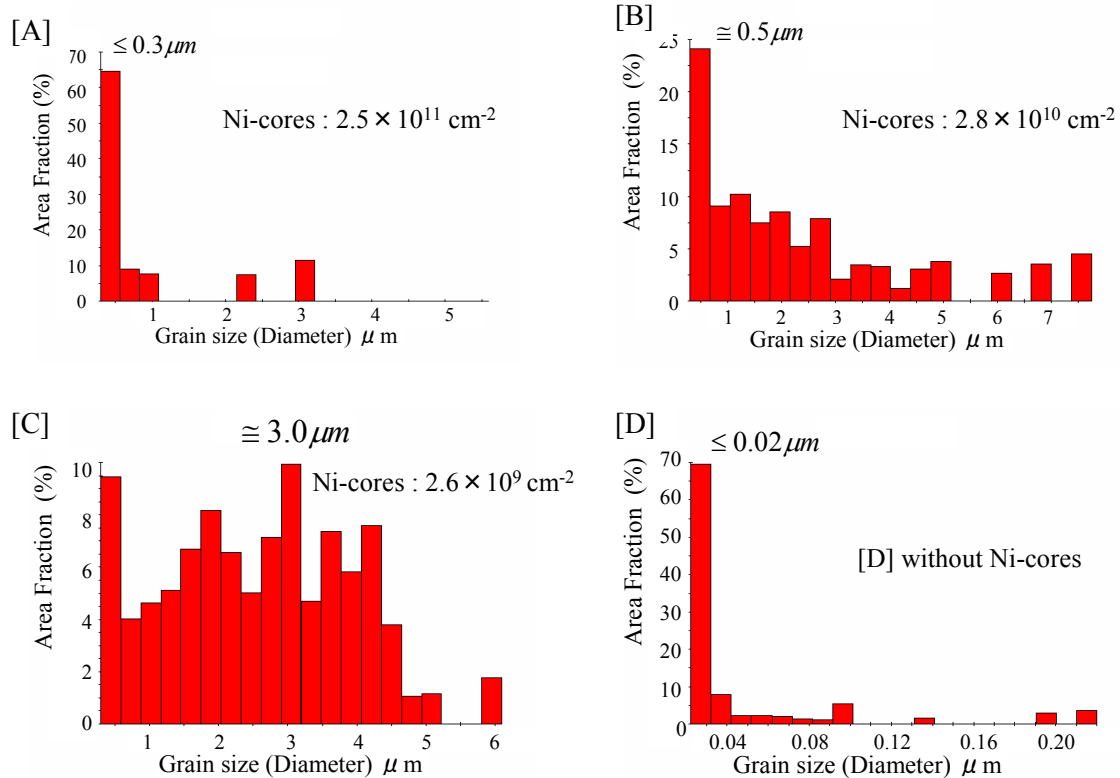


FIG. 4-17 Distribution of grain size by EBSD analysis of the poly-Si films as function of a density of ferritin-Ni cores.

較的粒径サイズが揃った結晶粒が優先的に存在することが明らかである。0.5  $\mu\text{m}$  以下の微結晶が 10% を占めることを除くと、3  $\mu\text{m}$  を中心に分布している。コアを配置しない試料 [D] は、粒径サイズは 0.02  $\mu\text{m}$  以下が 70% を占め、0.2  $\mu\text{m}$  程度の小さな結晶粒が微量に存在することが明らかとなった。

このように、コア密度条件と結晶粒径は明確な相関が認められ、特にコア密度の低い条件で粒径サイズの揃った、良好な結晶成長を示唆する結果が得られた。

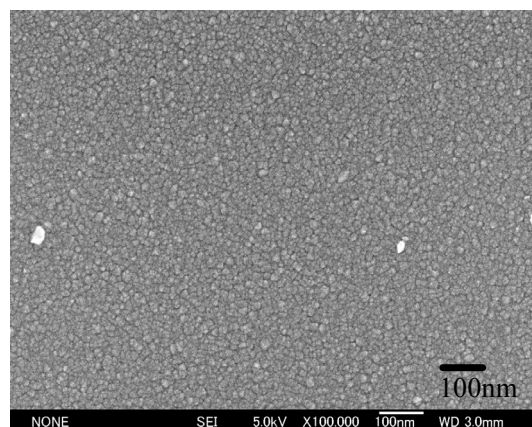
#### 4-8 $\mu\text{-crystalline Si}$ 膜からの固相成長

##### 【a-Si 初期膜との比較検証実験】

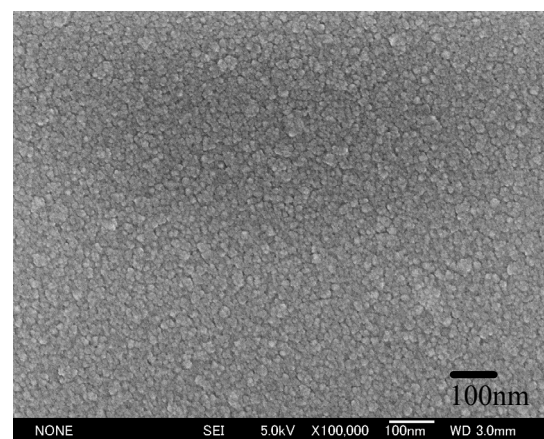
これまで、a-Si 膜を初期膜として、Ni コアを結晶核として固相成長の実験を行ってきた。固相成長のメカニズムとして、a-Si 膜における結晶核形成温度の低温化（結晶化に必要な活性化エネルギーを下げる効果）、結晶核密度の低減が重要な成長ファクターであることを明確にしてきた。この考察を裏付ける為の検証実験として、第 3 章で研究した  $\mu\text{-crystalline Si}$  膜を初期膜とした、Ni コアを成長核とした固相成長実験を行った。実験方法は、これまで行った FIG. 4-4 の BN-poly-Si プロセスの手法と同様に、a-Si 膜の代わりに、膜厚 50 nm の  $\mu\text{-crystalline Si}$  膜を用いて、Ni コアを  $2.6 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$  の密度で配置した後、タンパク除去し、700 °C で 10 時間の熱処理を行い、SEM により Si 成長構造変化を評価した。このアニール温度は、FIG. 4-8 の Ni シリサイドの形成温度



グラフで説明したように、crystalline Si 膜上での  $\text{NiSi}_2$  の形成温度が 700 であることから決定した。FIG. 4-18 (a) に初期膜として用いた  $\mu$ -crystalline Si 膜の SEM 像を示す。さらに熱処理後の  $\mu$ -crystalline Si の SEM 像を FIG. 4-18 (b) に示す。熱処理前の  $\mu$ -crystalline Si 膜は、結晶粒径 10 ~ 20nm の微結晶を有することが判る。この結晶粒密度は、FIG. 4-19 に示すコア密度とコア間隔から算出した結晶粒径の理論計算グラフ(点線)から、 $\sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  であると見積もることができた。これは Ni コアを導入しない試料 [D] において成長した微結晶シリコン膜と同様の結晶粒径を持つことから両者が自然核から発生した結晶構造であることが理解できた。熱処理後の SEM 像から判るように、結晶粒径サイズの増加は全く見られなかった。即ち、結晶成長核である  $\text{NiSi}_2$  が形成される温度での固相成長の条件下においても、初期に存在する結晶粒の Si-Si ネットワークの再配列は起こらず、 $\mu$ -crystalline 構造は崩れないことがこの実験により立証された。



(a) SEM image of  $\mu$ -crystalline Si film before annealing.



(b) SEM image of  $\mu$ -crystalline Si film after annealing (700°C, 10 h).  
Ni core density :  $2.6 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$

FIG. 4-18 Solid phase crystallization from  $\mu$ -crystalline Si as a initial film.

#### 4-9 考察及びまとめ

本研究では a-Si 膜を用いて固相成長法を用い、結晶核密度制御による大粒径結晶成長メカニズムの解明を課題に研究を行った。

核密度制御と位置制御が可能な新しい Si 固相成長法として、ナノサイズ (7 nm) の Ni コアをシリコン核としたバイオナノプロセスを応用した低温固相成長法 BN-poly-Si 法を考案し、研究を行った。結晶核としてフェリチンタンパク質が内包するナノサイズの Ni コアを用いた。a-Si 膜に吸着するフェリチン濃度を調整して、核密度を制御した後、Si の固相成長を行い、poly-Si 膜の結晶成長構造を評価した。

本研究の結果、以下の点を明らかにした。

- 1) Ni コアを内包するフェリチンタンパク質の溶液濃度を制御することによって、基板上に形成する Ni コアの密度を  $10^9 \text{ cm}^{-2}$  オーダーからの制御が可能である。
- 2) Ni コア形成に不要なタンパク質除去法として、110 nm での UV/O<sub>3</sub> 処理を用い、a-Si 膜表



面と露出された Ni コアの反応により  $\text{Ni}_2\text{Si}$  のコアパターンが Ni コア配置密度に応じて形成されることが判った。FIG. 4-19 の核密度と核距離から算出した結晶粒径の理論計算グラフ上に、本研究で得られた Ni コア密度 ( ) と Ni シリサイド ( $\text{Ni}_2\text{Si}$ ) 密度 ( ) を同時にプロットした。シリサイドコア密度は、 $\sim 10^6$  から  $10^8 \text{ cm}^{-2}$  に制御されていることが判る。Ni コア密度を正確に評価するため、SIMS によりコア密度  $2.6 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$  で固相成長させた poly-Si 膜の Ni 濃度の深さ分析を行った。FIG. 4-20 に分析結果を示す。表面から 10nm 領域は、表面汚染層の影響で精度が低い。深さ 10

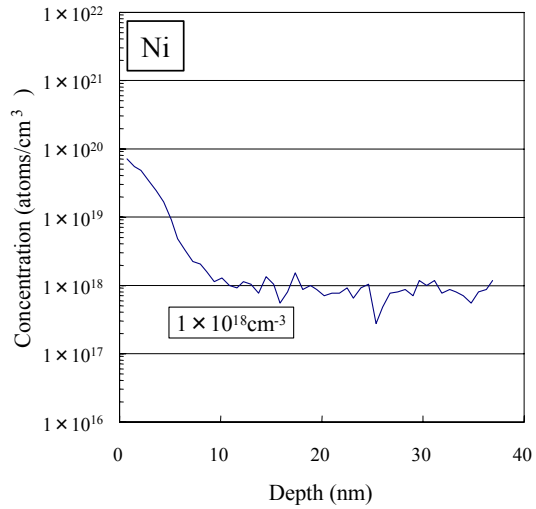


FIG. 4-20 SIMS depth profile of poly-crystalline Si films annealing at 550°C for 25 h by a solid phase crystallization with Ni-core density  $2.6 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ .

~ 40nm の濃度分布がフラットな領域の濃度から判断して、膜中 Ni 濃度は約  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  であった。4-4 節で説明したように直径 7 nm のコア内の Ni の原子数は約 2000 個であることから、Ni コア密度  $2.6 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$  の Ni 原子密度は  $5.2 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$  である。Si 膜厚が 50nm であることから換算して Ni 密度は  $1.04 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$  となる。この値は SIMS で求めた Ni 濃度に一致し、今回の実験の Ni コア密度制御が正確であったことが立証できた。

3) FIG. 4-19 から Ni シリサイドの形成密度と固相成長により成長した Si 結晶粒径は良く理論計算値に一致した。

即ち、Ni コア密度を制御されて形成された Ni シリサイドを Nucleation site として一つの結晶が成長していることが明らかとなった。FIG. 4-21 に示すモデルのように、a-Si 表面に形成した Ni シリサイドを基点として横方向に結晶成長し、隣接する結晶粒はぶつかり合い Si-Si ネットワークは不連続面となって結晶粒界を形成する。

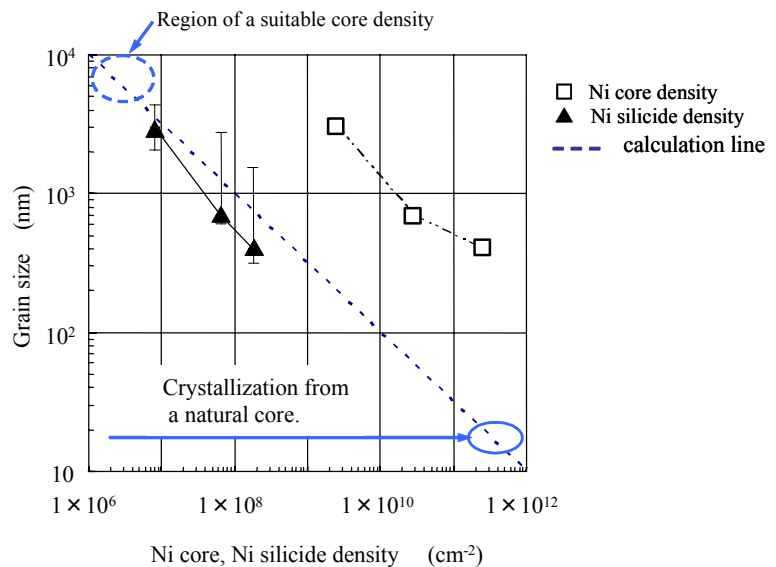


FIG. 4-19 Relationship between Ni core, Ni silicide density and grain size.

4) Ni コア密度を  $\sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$

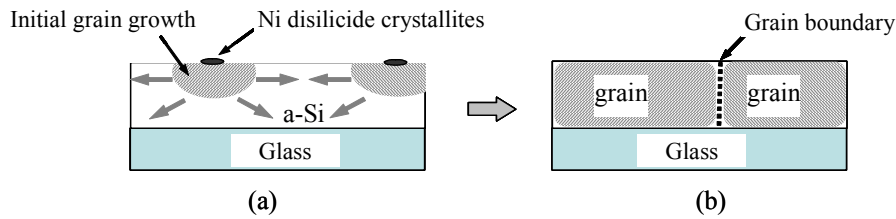


FIG. 4-21 Schematic diagram for crystallization with Ni-core.  
 (a) Ni silicide nuclei formation and initial grain growth.  
 (b) Formation of lateral crystal growth and large grains.

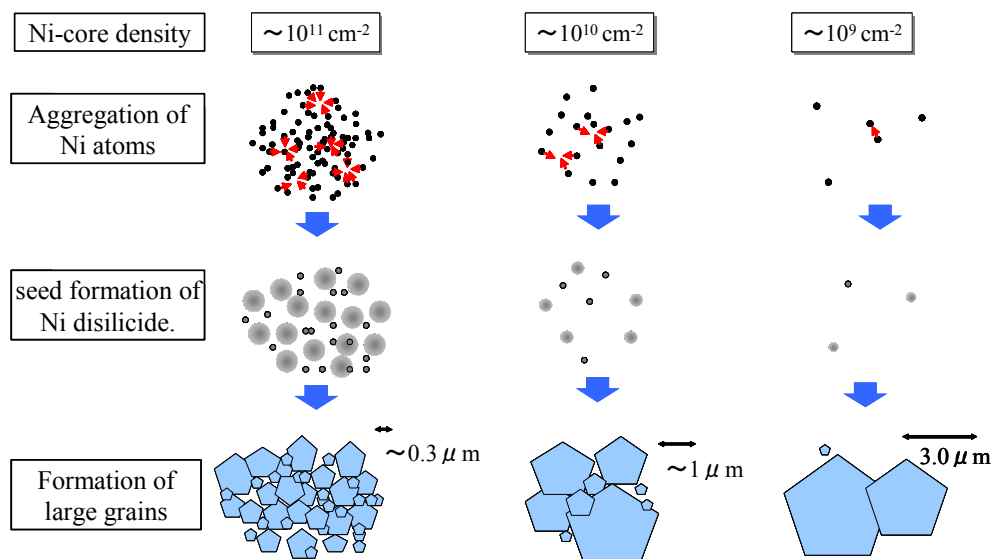


FIG.4-22 Schematics diagram for crystallization with BN process as function of Ni-core density.

として、Niシリサイド密度を約  $8 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$  に低く制御した場合、Si 結晶粒径は平均粒径が  $2 \sim 4 \mu\text{m}$  の比較的粒径サイズが揃った結晶性の高い結晶粒が優先的に存在することが明らかとなった。一方、Ni コア密度を  $10^{10} \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  に上げると  $0.5 \mu\text{m}$  以下の長距離秩序性を有さない結晶粒が優先的に占める結果が得られた。( FIG. 4-22 に成長メカニズムをモデル図で示した。)

- 5) Ni コアを用いず自然核発生から結晶成長させた場合、自然核形成密度は  $\sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  程度であることが粒径から求められた。
- 6)  $\alpha$ -crystalline Si 膜を初期膜とした固相成長では、結晶成長核である  $\text{NiSi}_2$  が形成する温度での固相成長の条件においても、初期に存在する結晶粒の Si-Si ネットワークの再配列は起こらず、結晶構造は崩れないことが明らかとなった。
- 7) 長距離秩序性を持つ大粒径 ( 目標値  $10 \mu\text{m}$  ) の結晶成長に必要な核形成条件は、
  - a) 核密度を  $5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$  以下に制御すること ( FIG. 4-19 のグラフ中に「最適核密度領域 (Region of a suitable core density)」として示した )

- b) 自然核発生が起こさせず制御された結晶核からだけの結晶成長を促進させること。
- c) 結晶核位置制御を行うことでさらに結晶成長の制御性を高くすることができる。

この解決手法としては、基板表面へのタンパク質吸着層として表面修飾膜のパターニングを用いて、必要な位置にフェリチンタンパク質を吸着させることで、コアの位置制御が可能である。今後の研究として、10  $\mu\text{m}$  間隔で形成した表面修飾膜のパターン上に、Ni コアを最小限に制御して配置し（理想的には1つのコア）、固相成長することで、結晶粒径サイズが10  $\mu\text{m}$  に揃った結晶粒を成長させることが可能と考えられる。その際に用いる初期膜は自然核成長の基点となる欠陥やパーティクル密度が低く制御された a-Si 膜が最適でありことが本研究で立証できた。

#### 参考文献

- 4-1) H. J. Kim, J. S. Im, and M. O. Thompson, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **283** (1993) p.703.
- 4-2) R. C. Cammarata, C. V. Thomson, C. Hayzelden, and K. N. Tu, *J. Mater. Res.* **5**, 2133 (1990).
- 4-3) C. Hayzelden and J. L. Batstone, *J. Appl. Phys.* **73**, 8279 (1993).
- 4-4) J. Jang, J. Y. Oh, S. K. Kim, Y. J. Choi, S. Y. Yoon, and C. O. Kim, *Nature (London)* **385**, 481 (1998).
- 4-5) S. Jagar, M. Chan, H. Wang, V. M. C. Poon, and A. M. Myansnikov, *Solid-State Electron.* **45**, 743 (2001).
- 4-6) S. Y. Yoon, S. J. Park, K. H. Kim, J. Jang, and C. O. Kim, *J. Appl. Phys.* **87**, 609 (2000).
- 4-7) J. Jang, S. J. Park, K. H. Kim, B. R. Cho, W. K. Kwak, and S. Y. Yoon, *J. Appl. Phys.* **88**, 3099 (2000).
- 4-8) K. Makihara, and T. Asano, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3774 (2000).
- 4-9) J. H. Choi, D. Y. Kim, B. K. Choo, W. S. Sohn, and J. Jang, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **6**, G16 (2003).
- 4-10) W. S. Sohn, J. H. Choi, K. H. Kim, J. H. Oh, S. S. Kim, and J. Janga, *J. Appl. Phys.* **94**, 4326 (2003).
- 4-11) J. H. Choi, S. S. Kim, J. H. Cheon, S. J. Park, Y. D. Son, and J. Jangz, *J. Electrochem. Soc.* **151**, G448 (2004).
- 4-12) H. Kirimura, M. Okuda, I. Yamashita, Y. Uraoka, and T. Fuyuki, submitted to *Appl. Phys. Lett.*
- 4-13) I. Yamashita, *Thin Solid Films*, **393**, 12 (2001).
- 4-14) M. Okuda, K. Iwahori, I. Yamashita, and H. Yoshimura, *Biotechnology and Bioengineering*, **84**, 188 (2003).
- 4-15) T. Hikono, Y. Uraoka, T. Fuyuki, and I. Yamashita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L398 (2003).
- 4-16) C. Hayzelden, J. L. Batstone, *J. Appl. Phys.* **73**, 8279 (1993).

- 4-17) K N Tu and J. W. Mayer, in *Thin Films-Interdiffusion and Reactions*, edited by J. M. Poate, K. N. Tu, and J. W. Mayer (Wiley, NewYork, 1978), p.359.
- 4-18) Y. Kawazu, H. Kudo, S. Onari, and T. Arai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, 2698 (1990).
- 4-19) K. N. Tu, G. Ottaviani, U. Gosele, and H. Foll, *J. Appl. Phys.*, **54**, 758 (1983).
- 4-20) G. L. Olson, and J. A. Roth, *Mater. Sci. Rep.* **3**, 1 (1988).
- 4-21) C. S. Pai, S. S. Lau, and I. Suni, *Layered Structures and Interface Kinetics*, ed. S. Furukawa, (KTK Scientific Pub., Tokyo, D. Reidel Pub., Boston and London, 1985) p. 133.
- 4-22) A. J. Wilkinson, and P. B. Hirsch, *Micron*, **28**, No.4, 279 (1997).



## 第 5 章 結 論

低温プロセス (550 以下) において、高品質 (欠陥密度が低い) Si 薄膜の結晶成長の実現を目的に、成長に有効に働く成長ファクター (成長活性種)、結晶成長の界面構造、結晶成長核に着目し、Si 成長初期段階のナノサイズでの成長メカニズムの解明を研究課題とした。

まず第 2 章において、a-Si:H 薄膜を研究対象にし、パルス変調プラズマを応用し、パルス変調周波数を制御しプラズマ消滅時間を  $10^4 \sim 10^6$  sec の範囲とする ON/OFF 制御で、 $\text{SiH}_2$  ラジカルを抑制すると同時に、成長活性種である  $\text{SiH}_3$  ラジカルの発生を高密度に維持できることを実験的に立証した。この実験結果から欠陥の要因となるシランプラズマ気相中で発生するパーティクルの発生原因となるラジカルは  $\text{SiH}_2$  ラジカルであること、欠陥密度の低い Si-Si ネットワーク構造の成長に必要な反応種は  $\text{SiH}_3$  ラジカルであることを明確にした。さらに、気相中で発生するパーティクルは、プラズマ ON 時に電子エネルギーの急激な上昇によりシランガス中の解離エネルギーの高い活性種 ( $\text{SiH}$ ,  $\text{SiH}_2$ , ) やイオン ( $\text{SiH}_x^+$ ) の発生を引き起こし、ナノサイズのパーティクルの発生を促進させる。RF 電極シース内にトラップされ成長した  $\sim 100$  nm オーダーのパーティクルは、プラズマ OFF と同時に、解放され接地電極方向に輸送され、膜表面へのパーティクルの付着の原因になることが確認できた。さらに膜中水素濃度の増加や膜応力の増加、 $E_u$  の増加の結果から、ナノサイズのパーティクルが気相中で成長した場合、成長表面へのパーティクル付着やプラズマからの高速イオン ( $\text{SiH}_x^+$  や  $\text{H}^+$  等) の入射により、Si-Si ネットワークの構造乱れが発生することが明らかとなった。 $\text{SiH}_2$  の発生の抑制により Si 成長過程でのダングリングボンドを抑制する効果が促進され、成長界面におけるパーティクルの抑制とイオン衝撃による欠陥の抑制効果により、成膜速度の上昇条件においても、欠陥密度が低い高品質な a-Si:H 膜が形成できることを TFT 評価により立証した。

この研究で用いたパルス変調プラズマ法は多くの研究報告がなされているが、直流のパルス放電や、高周波の場合でも比較的低い変調周波数 ( $\sim$  数 kHz) を用いて研究が進められてきた。本研究で用いたシランプラズマのパルス放電は、高周波に 50kHz 以上の変調を加える新たな試みにより、短寿命 ( $\mu\text{s}$  オーダー) のラジカルと長寿命 (s オーダー) のラジカルの選択発生が初めて可能となり、各ラジカルの成長過程における働きが明確となった。現在では、数十 kHz オーダーの高周波パルス変調プラズマが成膜プロセスのみならずエッチングプロセスにも応用されるようになり、高いパフォーマンスを持つ技術であることが認識され、今後さらに応用されることが期待できる。

第 3 章において、長距離秩序性をもつ Si 結晶成長メカニズムの解明を目的に、 $\alpha$ -crystalline Si 薄膜を対象に、原子状水素による表面被覆効果と核形成に着目して研究を行った。原子状水素にはアモルファス相のエッチング効果、化学反応による Si 結晶成長を促す効果があり、Si 核形成、結晶成長に重要な成長ファクターであることを明らかにした。本研究で開発した Side-wall 型 PECVD 法を用いて、シランガス 1 分子に与える励起エネルギーを増加させ解離効率を上げることが、Si 結晶成長に必要な高密度の水素ラジカルと  $\text{SiH}_3$  ラジカルの発生に有効な手段であることを明らかにした。プラズマを用いる成長法では、高速イオンの衝撃を抑

制し、低エネルギーのSi活性種の基板上への輸送が必要であり、高速イオンの発生は、欠陥密度の発生、核密度の増加の原因となり、長距離秩序性を有する結晶成長を阻害する現象を引き起こすことが明らかになった。又、長距離秩序性を有する結晶成長には、核密度を $5 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ 以下に制御し、自然核発生を抑制することが重要な成長ファクターである。堆積法による成長核密度は自然発生の密度 $10^{11} \sim 10^{12} \text{cm}^{-2}$ に一致し、楔形の縦成長をすると考えられた。さらに本研究の2段階成長法により、Si成長初期の均一な数原子( $< 2 \text{nm}$ )のSi核形成層が秩序性を有するi-crystalline Si膜成長の横方向結晶成長を促進し、約20 nm幅の柱状結晶成長と、界面領域のアモルファス相の抑制が可能であることをBottom-gate型TFT特性評価により立証した。低温堆積法によるi-crystalline Si膜のTFT特性において、今回得られた電界効果移動度 $5.6 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ はこれまで報告のない高い値であるが、以下の点の改善により本手法で得られるi-crystalline Si膜のより正確なデバイス特性評価ができると考えられる。

#### 1) TFT構造の最適化

チャンネル長を小さくしチャンネル間に存在する結晶粒界の密度を下げる。

#### 2) i-crystalline Si膜とのコンタクト層の低抵抗化

i-crystalline Si膜と適合性の高いドーパ層を挿入する。

#### 3) 結晶粒界欠陥の低減と回復

粒界に存在する電子トラップとなるダングリングボンド( $\text{Si-H}$ 、 $\text{Si-H}_2$ )の低減処理(水素処理、高圧水蒸気処理等)や荷電欠陥となる膜中不純物(O、N、C、F)の低減。

第4章において、ナノサイズのNiコアを利用した低温固相成長法を用い、poly-crystalline Si薄膜(結晶粒径 $10 \mu\text{m}$ )を対象に、自然核発生を抑制し、制御された低密度( $5 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ 以下)の成長核からの横方向に結晶成長させることが大粒径結晶の重要な成長ファクターであることを明らかにした。低温(550 )での固相成長において、Si-Si再配列に必要なエネルギーは、a-Si相から結晶Si相、結晶Si相から結晶Si相の両方で比較すると、前者の再配列エネルギーの方が低いことを実証した。後者の場合、低温の熱エネルギーでは、Si-Siネットワークが完全に切断できず、Si再配列時に結晶歪みや欠陥、多数の粒界を膜中に残す結果を引き起こす原因になり、i-c-Si膜を初期膜とした固相成長では、結晶成長核であるシリサイド( $\text{NiSi}_2$ )が形成される固相成長温度条件においても、初期に存在する結晶粒のSi-Siネットワークの再配列は起こらず、i-crystalline構造は崩れないことを確認した。よって長距離秩序性を有する大粒径のSi結晶成長には、i-crystalline Si膜を初期膜とするより、結晶核の存在しないa-Si膜からの再配列の方が有利であることを明らかにした。この観点から、第2章で研究したパーティクル・欠陥を抑制したa-Si:H膜は、固相成長法における理想的な初期膜となると考えられる。さらに従来のMIC法やMILC法と比較し、本研究で開発したBN-poly-Si法は以下の点で有効な手段であると考えられる。

#### 4) 結晶核の位置制御が可能である。

基板表面へタンパク質吸着層となる表面修飾膜のパターニングを行い、必要な位置にフェリチンタンパク質を吸着させることで、コアの位置制御が可能である。

#### 5) デバイス特性(TFT特性でのOFF電流)に悪影響を与える金属不純物の低減。

コアサイズは直径7 nm(金属原子換算で約2000 atoms)であり、コア1個から $10 \mu\text{m}$ の結晶粒が成長すると考えると、不純物濃度は $4 \times 10^{14} \text{atoms}/\text{cm}^3$ となり、デバイスの不純物濃度としては問題ないレベルまで下げることが可能である。

- 6) バイオテクノロジーを用いたタンパク質のアミノ酸配列の構築、超分子ナノ構造の設計、半導体等の無機材料への結合モチーフの研究より、シリコンコアを内包するフェリチンタンパク質やシリコンパーティクルを外殻タンパクに修飾したフェリチンタンパク質を用いることで、シリコン核からの固相成長も夢ではない。この方法を用いれば、金属不純物の問題を一掃する画期的な手法となる。

本研究において、高品質 Si 薄膜の結晶成長の実現を目的に、Si 成長初期段階のナノサイズでの成長メカニズムの解明にあたり、従来の物理的観点からのプラズマプロセス技術により、これまでブラックボックスとして取り扱われていたプラズマの解離過程を解明し、反応活性種の制御により必要な活性種のみからの Si-Si 反応・堆積過程における研究を行った。さらにこれまで例のない全く新たな手法として生物学からのバイオナノプロセス技術によるナノサイズの結晶核の配置制御を可能とした固相成長法により Si-Si 結晶成長過程のメカニズムの解明を行った。

今後、これら技術の融合が、ナノレベルのボトムアップからのデバイス構築の分野への新たな技術展開や、ナノレベルでの半導体薄膜成長過程の解明に役立てられると期待される。

## 本論文で用いた主な記号一覧

$A$	比例定数	$T_e$	電子温度
$C_R$	シース容量 (RF 電極側)	$T_s$	シリコン基板の透過率
$C_S$	シース容量 (接地電極側)	$V_{DC}$	自己バイアス
$D$	粒子直径	$V_p$	プラズマ密度
$d$	膜厚	$V_{pp}$	振幅電圧
$d_s$	シース幅	$v_e$	電子の平均速度
$e$	電子の電荷	$v_i$	イオンの平均速度
$E_c$	伝導帯端エネルギー	$\alpha$	吸収係数
$E_F$	フェルミエネルギー	$\alpha_0$	吸収係数を片対数プロットした時の 直線成分
$E_g$	バンドギャップ	$\alpha_p$	粒子パラメーター
$E_s$	ヤング率	$\beta$	半値幅
$E_u$	Urbach-energy	$\delta$	レーザー進入深さ
$f$	周波数	$\varepsilon_0$	真空の誘電率
$F$	フォトン数	$\eta$	量子効率
$FWHM$	半値幅	$\theta$	レーザー検出角度
$H_c$	膜中水素密度	$\theta_B$	ブラッグ角
$I$	レーザー強度	$\kappa$	ボルツマン定数
$I_a$	ラマン散乱強度 (非結晶成分)	$\lambda$	レーザー波長
$I_c$	ラマン散乱強度 (結晶成分)	$\lambda_D$	デバイ長
$J$	レーザー散乱強度	$\mu$	キャリア移動度
$j$	虚数単位	$\mu_{FE}$	電界効果移動度
$k$	光吸収係数	$\nu_s$	ポアソン比
$L$	検出距離	$\sigma_{ph}$	光導電率
$m$	複素屈折率	$\sigma_{dk}$	暗導電率
$N$	ラジカル密度	$\sigma_S$	応力
$n$	屈折率	$\tau$	キャリア寿命
$n_0$	プラズマ密度	$\omega$	波数
$N_c$	伝導帯状態密度		
$N_d$	欠陥密度		
$N_e$	電子密度		
$N_i$	イオン密度		
$R$	反射率		
$R/C$	反応速度定数		
$S$	電極面積		
$t$	時間		
$T$	絶対温度		



## 本研究に関する発表論文

1. *Japanese Journal of Applied Physics*, **33**, Part 1, No.7B, 4389 (1994).  
“Study of Deposition Process in Modulated RF Silane Plasma”  
Hiroya KIRIMURA, Hiroshi MAEDA, Hiroshi MURAKAMI,  
Takahiro NAKAHIGASHI, Satoshi OHTANI, Takao TABATA, Tsukasa HAYASHI,  
Masanao KOBAYASHI, Yoshie MITSUTA, Nobuyuki NAKAMURA, Hajime  
KUWAHARA, and Akira DOI
2. *Japanese Journal of Applied Physics*, **43**, No.12, 7929 (2004).  
“Low-temperature Microcrystalline Silicon Film Deposited by High-Density and Low-Potential  
Plasma Technique Using Hydrogen Radicals”  
Hiroya KIRIMURA, Kiyoshi KUBOTA, Eiji TAKAHASHI, Shigeaki KISHIDA,  
Kiyoshi OGATA, Yukiharu URAOKA, and Takashi FUYUKI
3. *Applied Physics Letter* (submitted).  
“A Study of Low Temperature Crystallization of Amorphous Si Films by Ni Nanoparticles  
Using Ferritin Assembles”  
Hiroya KIRIMURA, Mitsuhiro OKUDA, Ichiro YAMASHITA, Yukiharu URAOKA,  
and Takashi FUYUKI

## 本研究に関する参考論文

- *Surface Science*, **181**, p.586 ( 1987 ).  
“XPS Studies for NaCl Deposition on The Ni <111 > Surface”  
Kosaku KISHI, Hiroya KIRIMURA and Yoshihito FUJIMOTO
- *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **B59 / 60**, p.276 ( 1991 ).  
“The Effect of Adding Gas Ions to a Beam for Deposition of Boron Nitride Films By The Ion  
Beam and Vapor Deposition Method”  
Yasunori ANDOH, Satoshi NISHIYAMA , Hiroya KIRIMURA, Takashi MIKAMI,  
Kiyoshi OGATA, and Fuminori FUJIMOTO

## 本研究に関する学会発表

- 2<sup>nd</sup> International Conference on Reactive Plasma and 11<sup>th</sup> Symposium on Plasma Processing  
January 19-21 (1994)  
“Study of Deposition Process in Modulated RF Silane Plasma”
- 平成 2 年電気学会全国大会  
IVD 法による BN 薄膜の作製と応用
- 応用物理学会 1992 年春  
反応性スパッタリング法による SiO<sub>2</sub> / SiN 複合膜の応力に関する研究
- 応用物理学会 1994 年春  
RF 変調放電を用いた a-Si 薄膜の形成 (1) (2)
- 応用物理学会 1999 年春  
TFT 用 Si 薄膜形成装置の開発  
イオンビーム照射を用いた Si 薄膜の形成技術 (1)
- 応用物理学会 1999 年秋  
イオンビーム照射を用いた Si 薄膜の形成技術 (2)
- 応用物理学会 2002 年秋  
イオンビーム照射を用いた低温多結晶 Si 薄膜の大面積形成技術  
SiH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> ガスを原料とした PECVD による TFT 用 SiO<sub>2</sub> 薄膜の高速成膜
- 応用物理学会 2003 年春  
大面積基板対応 PECVD 法で作製した低温多結晶 Si 薄膜の膜質と電気特性
- 電子情報通信学会 シリコン材料・デバイス研究会 2003 年  
水素ラジカルビーム励起と高密度・低ポテンシャルプラズマを用いた  
低温ポリシリコン成膜技術
- 応用物理学会 2005 年春 (講演予定)  
無機材料認識ペプチドを修飾した Ferritin の選択吸着を用いたパターンング

## 本研究に基づき出願した特許

### 【国内登録特許】

No.	出願番号	公開番号	登録番号	発明の名称
1	H03211126	H05051753	2082044	プラズマCVD法及び装置
2	H05156453	H08000980	2082052	プラズマCVD法及び装置
3	H05160045	H07093272	2058346	プラズマCVD法及び装置
4	H05160044		3019563	プラズマCVD法及び装置
5	H05315099	H07034399	2005695	ラジカルビームの発生方法
6	H06291045		2748781	シリコン膜の形成方法
7	H06291048		2646941	薄膜形成方法
8	H06287759		2697501	薄膜形成方法
9	H06041748		3189400	多結晶シリコン膜の形成方法
10	H06291047		2500412	シリコン膜の形成方法
11	H06291046		2500411	シリコン系化合物膜の形成方法
12	H06342770		2974512	エッチング方法及び装置
13	H06116724		3298180	薄膜形成装置
14	H06260434		2601127	プラズマCVD装置
15	H06283439	H07111959	2091222	基板ホルダ及びプラズマ処理装置
16	H05075636	H06291054	3301152	プラズマ処理装置
17	H06291057		3259423	プラズマ処理装置に用いる電極及びプラズマ処理装置
18	H06291056		3259422	プラズマ処理装置に用いる電極及びプラズマ処理装置
19	H06291055		3261795	プラズマ処理装置
20	H07045537		3259452	プラズマCVD装置に用いる電極及びプラズマCVD装置
21	H07045539		3259453	プラズマCVD装置に用いる電極及びプラズマCVD装置
22	H05289044	H07142400	3227949	プラズマ処理方法及び装置
23	H06338470		3282326	プラズマ処理装置
24	H08022405	H09208389	3196632	結晶性シリコン膜の形成方法及び装置
25	H09251958		3024543	結晶性シリコン膜及びその製造方法
26	H08341082	H10183338	3087165	成膜方法及び装置
27	H08355206	H10183339	3087166	成膜方法及び装置
28	H09003147	H10195640	3159097	成膜方法
29	H09054162	H10241591	3368790	イオン源装置
30	H09344008	H11158639	3129265	薄膜形成装置
31	H10009944	H11214305	3384312	結晶性シリコン前段膜の形成方法
32	H10017076	H11214307	3027968	成膜装置
33	H11323562		2990668	薄膜形成装置
34	H10266359	2000-100922	2965038	真空処理装置

【国内登録特許 続き】

No.	出願番号	公開番号	登録番号	発明の名称
35	H08301168	H10134727	3503366	イオン源装置
36	H11031375	2000-231885	3511930	イオン源およびそれを用いたイオンビーム照射装置
37	H11261932	2001-081570	3514186	薄膜形成方法及び装置
38	2001-109712	2002-033290	3584896	結晶性シリコン膜の形成方法及び結晶性シリコン膜の形成装置

【国内出願中特許】

No.	出願番号	公開番号	状態	発明の名称
1	H08216269	H10060647	出願公開	多結晶シリコン膜の製造方法
2	H08357861	H10188869	審査請求	イオン源装置
3	H09003100	H10194892	出願公開	成膜方法及び装置
4	H10000644	H11200054	出願公開	成膜方法及び装置
5	H10137747	H11315379	出願公開	薄膜形成装置
6	2001-042604	2002-241945	出願公開	薄膜形成装置
7	2001-158844	2002-356768	出願公開	薄膜形成方法及び薄膜形成装置



【海外出願特許】

No. 1	TITLE OF INVENTION	
	Methods of forming thin film containing boron nitride.	
Country	Application number	Patent number ( Present status )
German	90121978.2	69021337.9
EPO	90121978.2	429993
France	90121978.2	429993
England	90121978.2	429993
Korea	10-1990-0018645	10-0232922
Taiwan	79109798	52262
No. 2	TITLE OF INVENTION	
	Plasma processing apparatus.	
Country	Application number	Patent number ( Present status )
German	94117782.6	69408405
EPO	94117783.6	653501
France	94117783.6	653501
England	94117784.6	653501
USA	08/338125	5562952
No. 3	TITLE OF INVENTION	
	Plasma processing apparatus.	
Country	Application number	Patent number ( Present status )
German	94119767.5	69405080.6
EPO	94119767.5	658918
France	94119767.5	658918
England	94119767.5	658918
USA	08/357297	5556474
No. 4	TITLE OF INVENTION	
	Thin film forming apparatus.	
Country	Application number	Patent number ( Present status )
German	98122291.2	(Publication)
EPO	98122291.2	(Publication)
France	98122292.2	(Publication)
England	98122291.2	(Publication)
Korea	10-1998-0051201	(Publication)
Taiwan	87119722	117392
USA	09/198584	6051120
No. 5	TITLE OF INVENTION	
	Film forming apparatus for forming a crystalline silicon film.	
Country	Application number	Patent number ( Present status )
China	99101731.5	(Publication)
German	99101538.9	(Publication)
EPO	99101538.9	(Publication)
France	99101538.9	(Publication)
Korea	10-1999-0002703	(Publication)
Taiwan	88101081	158700
USA	09/236347	6258173
USA	09/822414	(Publication)

【海外出願特許 続き】

No. 6	TITLE OF INVENTION	
	Thin film forming device for forming silicon thin film having crystallinity.	
Country	Application number	Patent number ( Present status )
German	99109083.8	69904000.8-08
EPO	99109083.8	(Publication)
France	99109083.8	976846
England	99109083.8	976846
USA	09/306990	6192828
No. 7	TITLE OF INVENTION	
	Vaccum processing apparatus.	
Country	Application number	Patent number ( Present status )
German	99943333.7	(Publication)
EPO	99943333.7	(Publication)
France	99943333.7	(Publication)
Korea	10-1999-0040437	(Publication)
Taiwan	88115741	136693
USA	09/567077	6391114
No. 8	TITLE OF INVENTION	
	Method of manufacturing a crystalline silicon base semiconductor thin film.	
Country	Application number	Patent number ( Present status )
China	99126970.5	(Publication)
Korea	10-1999-0059755	(Publication)
Taiwan	88121907	131295
USA	09/469326	6358313
No. 9	TITLE OF INVENTION	
	Thin film forming method and thin film forming apparatus.	
Country	Application number	Patent number ( Present status )
Korea	10-2000-0054186	(Publication)
Taiwan	89118249	(Publication)
USA	09/661809	6383896

## 謝 辞

本研究にあたり、研究方針や内容について多大なるご指導を賜りました奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科 冬木隆教授に厚く御礼を申し上げます。細かな研究内容のご指導や論文投稿に際して厚情に満ちたご指導を頂きました奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科 浦岡行治助教授に深く感謝いたします。

本研究での Si 薄膜の構造解析に於いて重要なデータ解析や有益なご教示を賜りました京都工芸繊維大学工芸学部電子情報工学科 播磨弘教授に厚くお礼申し上げます。本研究をまとめるにあたり、数々の有益なご教示を賜りました奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科 布下正宏教授に厚くお礼申し上げます。タンパク質を用いた研究に関しまして、バイオナノプロセス技術への深い洞察を与えて下さった松下電器産業株式会社先端技術研究所主幹研究員兼奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科 山下一郎教授に深く感謝いたします。

本研究の Si 成膜実験は日新電機株式会社技術開発研究所在籍時に行った成果で、ご指導、ご協力を賜りました当研究所の林幹郎専務、緒方潔所長ならびに江部明憲博士、高橋英治博士、林司博士、久保田清氏、小野田正敏氏、加藤健治氏、小寺隆志氏、村上浩氏、岸田茂明氏、三上隆司氏、田端隆雄氏、稲実宏氏、渡邊哲也氏、米田均氏ならびに物性評価にご協力頂いた石塚浩氏、河合智広氏、西出秀樹氏に心より厚く感謝の意を表します。

Si 固相成長の研究におきまして、松下電器産業株式会社先端技術研究所 上野山雄所長、江田和生前所長ならびに同研究所バイオナノプロセス研究チームの瀬恒謙太郎博士、上田路人氏、吉井重雄氏、松川望氏、西尾和晃博士、辻村歩氏、田中英行博士、山田聖人氏、奥田充宏博士、松井拓郎博士、熊谷慎也博士、田中秀典氏、石川妙子氏、鈴木容子氏、巽紀子氏にご指導、ご協力頂いたこと深く感謝いたします。

研究の中で有益な議論やご指導を頂いた冬木研究室の畑山智亮助手、矢野裕司助手、三浦篤志博士、Prakaipetch Punchaipecth 博士、博士課程の彦野太樹氏、山田圭介氏、市川和典氏に深く感謝いたします。無機材料内包フェリチンタンパク質に関する知見やご協力を頂きました独立行政法人科学技術振興機構 CREST の研究員の方々に深くお礼申し上げます。

プラズマ計測や気相中微粒子の挙動に関してご指導ご助言頂きました京都大学工学研究科 橘邦英教授に厚くお礼申し上げます。独立行政法人 産業技術総合研究所松田彰久先生並びに近藤道雄先生にはシランプラズマ、Si 成長過程に関するご指導ご助言頂いたことに深く感謝いたします。シランプラズマ中の微粒子成長機構や計測方法に関してご指導頂きました九州大学 渡辺征夫教授ならびに白谷正治教授に深く感謝いたします。表面化学を通じ表面分析や触媒化学に関する学問を学ばせて頂きました関西学院大学理工学部 岸興作教授に深く感謝いたします。

本研究の一部は平成 12 ~ 14 年度 近畿経済産業局新規産業創造技術補助金制度及び平成 16 年度文部科学省リーディングプロジェクト制度を活用して研究を行いました。ここに関係者の方々に深く感謝の意を表します。

最後に精神的にいつも支えてくれた家族に心より感謝の気持ちを表します。

2005 年 3 月

桐村 浩哉