

自己組織化金属触媒による
半導体薄膜の新規結晶化手法
に関する研究

2012年3月

博士(工学)

奈良先端科学技術大学院大学

物質創成科学研究科

物質創成科学専攻

東條 陽介

目次

第 1 章 序論	1
1-1 研究背景	1
1-2 非晶質シリコン薄膜の結晶化技術.....	3
1-2-1 固相結晶化	4
1-2-2 金属誘起結晶化	5
1-3 球殻状生体超分子	6
1-4 BioNanoCrystallization	7
1-5 シランカップリング剤	7
1-6 本研究の目的と位置づけ	8
1-7 本論文の構成	9
第 2 章 球殻状生体超分子を用いた非晶質ゲルマニウム薄膜の固相結晶化	12
2-1 はじめに.....	12
2-2 非晶質ゲルマニウム薄膜の表面電位評価.....	13
2-2-1 走査型電子顕微鏡を用いた吸着状態評価	13
2-3 タンパク質の選択的除去	14
2-4 poly-Ge 薄膜の結晶化温度の低温化	16
2-4-1 熱処理条件の検討	16
2-4-2 Ni 内包フェリチンを用いた低温化	19
2-5 結論	21
第 3 章 球殻状生体超分子を用いた結晶化技術と自己組織化単分子膜を組み合わせた位置制御	23
3-1 はじめに.....	23
3-2 APTES を用いた吸着密度制御の検討	23
3-2-1 APTES の選択的除去	24
3-2-2 pH 依存性	25
3-2-3 吸着時間依存性	26
3-2-4 濃度依存性	27
3-3 poly-Si 薄膜の膜質評価.....	29
3-3-1 結晶粒観察	29
3-3-2 原子間力顕微鏡を用いた表面構造評価	31
3-3-3 ラマン分光分析法による結晶性評価.....	32
3-3-1 電子線後方散乱回折法による結晶方位解析	34
3-3-2 X 線回折法による結晶子サイズの評価.....	35
3-3-3 二次イオン質量分析法による膜中不純物評価.....	37

3-4	薄膜トランジスタの試作	37
3-4-1	多結晶シリコン薄膜トランジスタの素子構造.....	37
3-4-2	素子特性	38
3-5	BioNanoCrystallization における結晶成長過程の考察.....	40
3-6	結晶化位置制御技術の検討	43
3-6-1	APTES-SAM パターニング技術	44
3-6-2	フェリチンの選択的吸着	44
3-6-3	APTES パターンと結晶粒の関係.....	44
3-7	結論	47
第 4 章	配位能力を有した自己組織化単分子膜を利用した結晶化技術	49
4-1	はじめに.....	49
4-2	N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane	49
4-3	AEAPS 処理条件の検討.....	50
4-3-1	AEAPS-SAM の形成と除去	51
4-3-2	AEAPS-SAM への Ni 吸着.....	52
4-4	poly-Si 薄膜の膜質評価.....	54
4-4-1	結晶粒観察	54
4-4-1	原子間力顕微鏡を用いた表面構造評価	55
4-4-2	ラマン分光分析法による結晶性評価.....	56
4-4-3	二次イオン質量分析法による膜中不純物評価.....	57
4-4-4	電子線後方散乱回折法による結晶方位解析	58
4-4-5	透過電子顕微鏡による断面構造評価	60
4-5	薄膜トランジスタの試作	60
4-5-1	素子特性	61
4-6	結晶化位置制御技術の検討	63
4-6-1	AEAPS-SAM パターニング技術.....	63
4-6-2	AEAPS-SAM パターンと結晶粒の関係	64
4-6-3	TFT チャンネル部分への単一結晶粒配置.....	66
4-6-4	結晶化過程の考察	70
4-7	結論	72
第 5 章	結論.....	74
5-1	本論文の主要結果	74
5-2	今後の課題と指針.....	75
業績	78
謝辞	79

第1章 序論

1-1 研究背景

我々の周りには、テレビやスマートフォンに代表されるように、ディスプレイを有した様々な情報端末が存在しており、人と情報を繋ぐインタフェースとしてディスプレイは重要なデバイスである。過去にはブラウン管に始まり、現在は液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、有機 EL ディスプレイ、発光ダイオードといった様々なディスプレイが研究・開発されている。これらのディスプレイは壁掛けができるほどに薄型で軽量、かつ低消費電力といった特徴を有し、動作には薄膜トランジスタ(Thin Film Transistor: TFT)という厚さ 1 μm にも満たない小さなスイッチング素子が用いられている。そのため、高解像度化や高品質化、高機能化を目指すためには、TFT 技術の向上が必要不可欠である。これまでに表 1-1 に示すように、様々な材料によって TFT の研究が行われている。今日の TFT を用いたディスプレイの発展を大きく支えてきたのは非晶質シリコン(amorphous silicon: a-Si)TFT である¹。a-Si は大規模成膜においても高い均一性、再現性、安定性、微細加工特性を保持し、さらには低温形成が可能であるため、安価なガラス基板上に作製することができる。また TFT の性能の指標の 1 つである移動度は図 1-1 に示すように、高くなるほど動作周波数が高くなり、高速動作が実現できる。移動度が低い場合は画素駆動用途が主であったが、高い移動度を持った TFT が作製できるようになれば、100 cm^2/Vs 程度ではドライバやデジタル-アナログ変換、300 cm^2/Vs 以上でコントローラやメモリ、600 cm^2/Vs 以上で超高速プロセッサの内蔵が可能であるとされている²。a-Si TFT の場合は 1 cm^2/Vs 程度であり、ディスプレイの画素駆

表 1-1 様々な薄膜トランジスタの特徴

	a-Si	poly-Si	Organic	Oxide
プロセス温度 [°C]	~ 350	~ 600	~ 100	~ 350
移動度 [cm^2/Vs]	~ 1	~ 600	~ 5	~ 30
TFT Type	n-ch	n-ch, p-ch	p-ch	n-ch
用途	ディスプレイ駆動 電子ペーパー	高解像度 ディスプレイ	ディスプレイ駆動 電子ペーパー RFID	ディスプレイ駆動 電子ペーパー

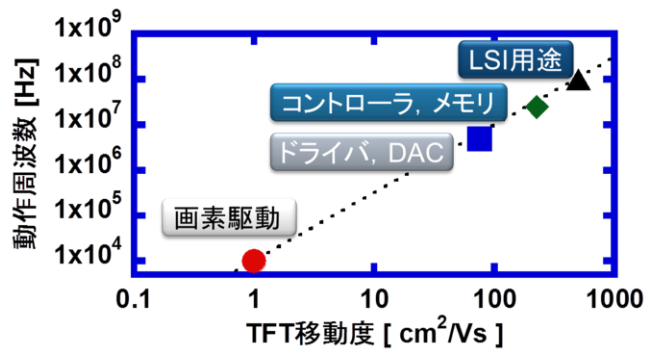


図 1-1 TFT 移動度と動作周波数の関係



図 1-2 System on Panel

動としては十分な性能であったことから、液晶ディスプレイの駆動素子として広く量産されてきた。一方で、高速・大容量通信技術の発達に伴うネットワーク社会の発展の中で、ディスプレイの役割は単なる画像表示のみならず、情報インタフェースとしての役割や情報処理機能も期待されている。特に高機能化という観点から、この要求に答えることができる材料として多結晶シリコン (polycrystalline silicon: poly-Si) がある。poly-Si はプロセス温度が高いものの結晶性を有し、粒界が存在するために単結晶シリコンほどの電気特性ではない。しかし a-Si と比べると遙かに高い電気特性が得られるため、n 型、p 型のどちらにおいても良好な TFT 特性が得られている。そのため外部素子として LSI を用いることなく駆動回路が実現できることから、低製造エネルギー化、低コスト化が期待できるので、現在も研究に取り組みられている。1 枚のガラス基板上に画像表示部、メモリ部、演算回路の形成が可能になることで、図 1-2 に示す System on Panel (SoP) といった高機能なディスプレイを実現することが可能である。実際のデモンストレーション例としては、2004 年に SEL と SHARP によって演算回路、グラフィックコントローラ、メモリ、オーディオ回路を 5 インチ基板内に集積した試作機の動作実証が報告されている。

1-2 非晶質シリコン薄膜の結晶化技術

非晶質シリコン薄膜の結晶化させる初期の研究では 1000 °C 近くの高温での熱処理が必要であった。そのため、高温耐性を持った基板として石英基板を使用する必要があった。しかし石英基板の価格と大型化が課題であったため、ガラス基板に代表されるような安価な基板の上での結晶化について研究されるようになった。しかし、ガラス基板は従来の高温熱処理には耐えることができるほどの熱耐性がなかったため、より低温での結晶化技術の研究が必要になった。代表的な結晶化技術を、表 1-2 に示す。大きくはエキシマレーザーアニール(Excimer Laser Annealing: ELA)と固相成長法(Solid Phase Crystallization: SPC)に分けることができる。ELA は現在結晶化技術の主流として工業化され、広く研究されている。ELA は a-Si 薄膜に紫外光レーザーを照射し、瞬間的に a-Si を熔融、再結晶化させることで、図 1-3 のような poly-Si 薄膜を形成する。ELA で結晶化した poly-Si 薄膜の粒径は数百 μm 程度のもが多く、移動度 $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の TFT が作製できる。また、粒界を制御した時には $390 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 近い移動度が実現できるという報告があり³、更に水素プラズマ処理も行うことで、移動度 $640 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の高性能 TFT の作製例も報告されている⁴。また、ELA は工業的には光学系によって長方形のラインビームに成形し、走査しながら結晶化を行う。このときレーザー出力と光学系の効率によって、結晶化に必要なエネルギーを確保できる長さが制限される⁵。大面積基板で結晶化する場合にはラインビームの長さが一度に結晶化できる領域の制約になっており、2008 年で 465 mm 長さのラインビームが量産に適用されて

表 1-2 非晶質シリコン薄膜の低温結晶化手法の特徴

	ELA	SPC	MIC
処理温度 [°C]	R.T.	600 ~	500 ~ 550
処理時間 [h]	◎	×	△
移動度 [cm^2/Vs]	100 ~ 600	~ 20	~ 120
粒径	> 200 nm	~ 1 μm	~ 100 μm
金属不純物	◎	◎	△
コスト	×	◎	△
大画面化	×	◎	△

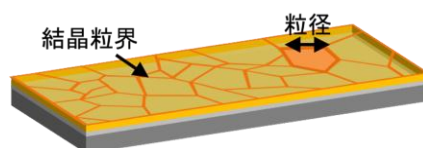


図 1-3 多結晶シリコン薄膜

いる. 一方 SPC では, a-Si 薄膜をガラス基板の融点以下である 600 °C 程度で長時間の熱処理を行い, 固相状態を維持したままで Si-Si 結合の再配列を促して poly-Si 薄膜を形成する. これまでに SPC による結晶化としては, 結晶粒径が 1 μm を超えるものが実現できているが, 膜中欠陥が多い. そのため, 600 °C のプロセス温度で作製した TFT が報告されているが, 移動度 20 cm²/Vs 程度である^{6,7}.

1-2-1 固相結晶化

SPC は a-Si 薄膜を長時間熱処理によって, 固相状態を維持したままで非晶質から結晶へ相変化させる手法である. SPC は現象を表す言葉であるため, 固相状態で結晶化が起こる手法はすべて SPC といえるが, 本論文では単純な長時間熱処理による結晶化を SPC と呼ぶ. SPC の結晶化は, 結晶核生成と核からの結晶成長の 2 段階の反応によって起こっている. 結晶核生成による自由エネルギーの変化 ΔG_n は次式で表される⁸.

$$\Delta G_n = n\Delta G' + A_n\sigma$$

$\Delta G'$: 相変化による 1 原子当たりのギブズ自由エネルギー

(非晶質から結晶へ移行することで, $\Delta G' < 0$)

$A_n (\propto n^{2/3})$: 核の表面積

n : 結晶核を形成する原子数

σ : 単位面積当たりの表面エネルギー

(非晶質と結晶の界面生成に要するエネルギー: $\sigma > 0$)

結晶核の大きさが小さい程 (結晶核を形成する原子数が少ない程) 表面エネルギーが支配的になるため, 図 1-4 に示すように臨界核サイズ n^* に対して以下の関係となる.

$n < n^*$: ΔG_n は増加関数 \Rightarrow 結晶核自然消滅

$n > n^*$: ΔG_n は減少関数 \Rightarrow 結晶成長

Si の SPC においては ΔG_n^* は約 2 eV 程度であると知られており⁹, 結晶核形成のためには ΔG_n^* を超えるエネルギーが必要になる.

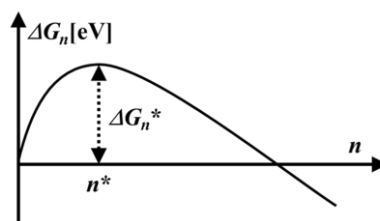


図 1-4 結晶核の原子数 n と自由エネルギー ΔG_n の関係

1-2-2 金属誘起結晶化

熱処理温度の低減のために a-Si に金属を導入した状態で熱処理をすることで、SPC よりも低温で結晶化させる手法がある。この手法は、金属を導入することによって結晶化を誘起することから、金属誘起結晶化 (Metal Induced Crystallization: MIC) と呼ばれる。1970 年には金属上に形成した a-Si 薄膜がガラス上と比べて大幅に結晶化温度が下げられることが報告されている^{10,11}。金属-Si 界面から金属が Si へ格子間拡散することで、Si の化学結合状態が共有結合から金属結合的に変化するモデルが提案されている¹²。化学結合の強さは原子・分子間の結合エネルギーであり、結合の強さは共有結合>イオン結合>金属結合>ファンデルワールス結合である。そのため、結合エネルギーの低下が ΔG_n^* の減少に繋がり、低温結晶化を誘起するものと考えられている¹³。MIC に用いられる代表的な金属としては Ni が挙げられる。Ni は 400°C 以下でシリサイド化して NiSi₂ となる。NiSi₂ は、立方晶かつ Si と非常に近い格子定数を持つことから (Si: 0.5430 nm, NiSi₂: 0.5406 nm)、MIC における代表的なシリサイドである。また MIC の結晶化過程は、a-Si と c-Si の両方に接した状態で a-Si 側に移動していくことで針状結晶として成長し、針状結晶の先端部に NiSi₂ が存在すると報告されている^{14,15}。

Ni を用いた MIC は、SPC よりも低い 500°C 程度の結晶化温度にすることが出来、導入する金属量を増加させることで結晶化温度を低減させることができる。しかし、膜中の金属量が増加することで金属的な性質が顕著になってくるため、図 1-5 に示すような Ni を低減させて結晶化を行う手法が提案されている。代表的なものには金属誘起横方向成長 (Metal Induced Lateral Crystallization: MILC) やシリサイド誘起結晶化 (Silicide Mediated Crystallization: SMC) という手法がある。金属が直接 a-Si と接触している領域がデバイス応用に向かないことから、MILC は Ni 島を a-Si 上に形成することで、Ni/a-Si の MIC が起こっている領域から横方向に結晶成長した領域をデバイス応用する手法 (図 1-5(a)) であり、金属量の低減に効果があるとされている¹⁶。SMC はシリサイドで結晶化を誘起するという点では MIC と同じ意味であるが、ここでは、別の手法としている。MIC は Ni を堆積することで Ni/a-Si が直接接触し、多量の Ni が拡散してしまうことが問題であった。そのため、a-Si と反応する Ni 量自体を抑えるために、窒化膜を Ni の拡散を抑制するためのバリア層として用いて Ni/SiN_x/a-Si を形成すること (図 1-5(b)) や¹⁷、原子層堆積装置などの堆積条件を制御することで直接 Ni の堆積量を極

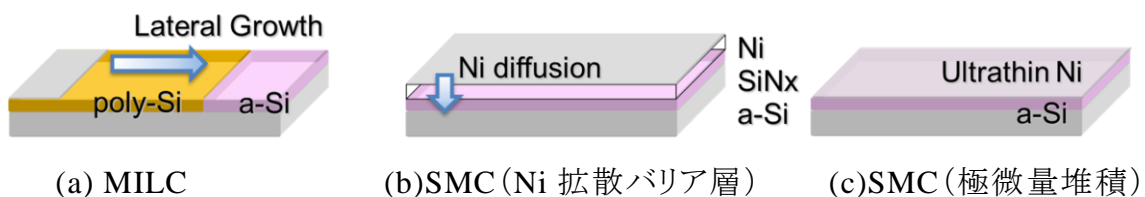


図 1-5 MIC を改良した結晶化手法の一例

限まで抑える手法(図 1-5(c))がある¹⁸. この手法で得られた poly-Si 薄膜は数十 μm 径の比較的大きな結晶粒が実現できる. また, ナノインプリント技術によって金属触媒の位置制御を行うことで, 結晶粒の位置を実現し, 最高移動度としては, n チャネル TFT で $400\text{ cm}^2/\text{Vs}$, p チャネル TFT で $220\text{ cm}^2/\text{Vs}$ が報告されている^{19,20}.

1-3 球殻状生体超分子

これまでに当研究室では, ナノスケールの構造物を構築するために, 無機材料を内包したタンパク質超分子をナノコンポーネントとして利用し, その後タンパク質を除去することで無機材料によるナノ構造形成に取り組んでいる. これらのナノ構造をデバイスプロセスへ導入することで, 半導体工学とバイオテクノロジーを融合させたバイオナノプロセスと呼ばれた新しいプロセスが開発されている^{21,22,23,24,25}. 本研究では, 特に球殻状超分子としてフェリチンに着目している²⁶. フェリチンは様々な生物の生体内に存在するタンパク質であり, 内部空洞において鉄イオンを貯蓄・放出することで, 生体内の鉄分調整という重要な役割を担っている²⁷. また, フェリチン是对称性の高い立体構造を持つため, 優れた熱安定性と pH 安定性を持っている. フェリチンは図 1-6 に示すような構造であり, 直径 12 nm のタンパク質の中に直径 7 nm の空孔を持っている. 天然アポフェリチンは分子量が僅かに異なる H-サブユニットと L-サブユニットが, 非共有結合によって 24 個集合して形成されており, 分子量は約 450,000 である. 本来は H-サブユニットと L-サブユニットの割合が様々なフェリチンがあるが, デバイスプロセスに使用することを目的とし, 安定性に優れた L-サブユニットのみで合成したリコンビナントフェリチンを使用する. コアが内部に合成されていないフェリチンをアポフェリチンと呼び, アポフェリチン内部では様々な無機化合物の合成が報告されている²⁸. また, フェリチンはタンパク質間相互作用や特異的材料認識能力によって, 基板上に高密度選択吸着が可能であることがすでに報告されている^{29,30}. 本研究では, シリコン薄膜の結晶化における金属触媒として広く研究されてきた Ni を内包したフェリチンを用いる.

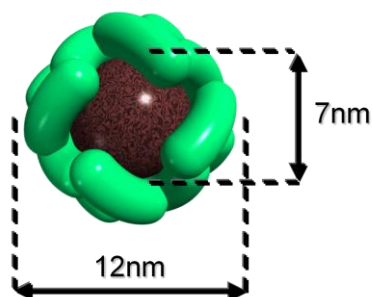
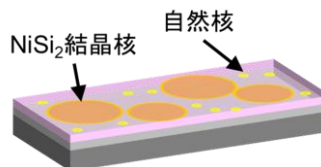
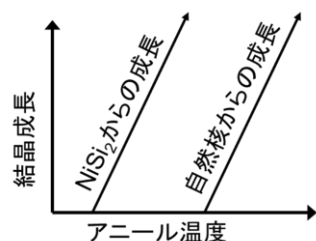


図 1-6 フェリチン



(a) 結晶成長とアニール温度の関係 (b) NiSi₂からの結晶成長

図 1-7 BNC による結晶化モデル

1-4 BioNanoCrystallization

1-2-2 で述べている MIC の問題解決する手法として、フェリチン内部で合成した Ni ナノ粒子を利用した結晶化手法 (BioNanoCrystallization: BNC) が提案されている³¹. BNC の原理を図 1-7 に示す. 結晶化の基本は MIC と同様に, Ni を用いることで結晶核となる NiSi₂ を形成し, Si の自然核からの結晶成長が起こるよりも低い温度から成長させ, (図 1-7(a)), NiSi₂ から成長した大きな結晶粒が得られる(図 1-7(b)). 従来の MIC と異なる点は, 基板上に滴下するフェリチンの濃度を調整することで, 吸着する金属触媒 Ni の量を簡便に調整可能であることが挙げられる. 従って, 一般的な金属堆積手法であるスパッタや EB 蒸着, 微量堆積において制御性が良いことが知られている ALD などを用いる必要がなく, 結晶化後の膜中金属濃度の低減が実現できる.

これまでに, a-Si 薄膜上における吸着プロセスの最適化, SPC を基にした長時間熱処理による結晶化とその膜質評価³¹, パルス RTA による結晶化時間の短縮といった取り組みが行われている³². BNC は低コストで金属不純物が少なく, 結晶粒径の大きな poly-Si 薄膜が形成できる手法であることを実証している³¹.

1-5 シランカップリング剤

シランカップリング剤は, 無機フィラーの表面改質や被膜の耐久向上, 接着性の向上などと, 様々な材料表面への機能性付与などの用途で様々な応用分野に使用範囲を広げてきた. 化学構造としては図 1-8 に示すように, 有機材料との間で反応や相互作用が起こる反応性官能基 (Y) と, 無機材料との間で親和性, 反応性を有する加水分解性基 (OR) の両方を併せ持つ有機珪素化合物である. このような構造を架け橋とし, 有機材料と無機材料を結合させる機能を有し, 様々な材料の機械的強度, 耐水性, 接着性といった表面改質を行うことができる. シランカップリング剤が存在する反応環境下において, 材料を一定時間放置するだけでシランカップリング剤分子が材料表



図 1-8 シランカップリング剤の化学構造

面で自発的に化学的吸着し、膜厚が揃った単分子の層を形成することができる。この膜のことを自己組織化単分子膜 (Self-Assembled Monolayer: SAM) という。本研究で使用するシランカップリング剤及びその反応については、第 2 章及び第 3 章に記述する。

1-6 本研究の目的と位置づけ

本研究では、非晶質半導体薄膜の結晶化を目指して、球殻状生体超分子と SAM を組み合わせる手法と、配位能力を有した SAM を用いる手法の 2 種類の結晶化手法を提案する。これらの手法は、これまでに高品質な TFT を実現してきたがラインビーム超によって基板が制限されていた ELA とは異なり、基板のサイズ制限が無い結晶化プロセスであると考えられる。これまでの BNC ではシリコンをターゲットにして結晶化してきたが、特性向上を目指す上では、より高い移動度を持つ材料への応用が必要であるため、ゲルマニウム薄膜の結晶化を目指した。また、結晶化することで非晶質シリコン薄膜は多結晶に変化するが、多結晶であるために結晶粒界が存在する。結晶粒界は TFT のチャンネルを流れる電子を散乱し、素子特性へ悪影響を及ぼすとされており、結晶粒界はチャンネル中に存在することは好ましくない。そこで、結晶粒の位置制御を試み、結晶粒界の影響の低減を目指した。そしてデバイス動作の実証として TFT を試作し、結晶化した半導体薄膜の膜質から電気特性に至るまでの評価を行った。本研究で提案するプロセスは、特別な装置を用いることなく、従来の半導体プロセスへ簡便に導入可能であることを念頭において研究に取り組んだが、即座に実際の工業レベルでの導入を目的としたものでなく、可能性の示唆、実証を行うものである。

本研究では、球殻状生体超分子や SAM を利用した結晶化手法を提案し、応用先として TFT を検討し、最終的には単一結晶粒での TFT の実現を目指している。

1-7 本論文の構成

本論文は、非晶質半導体薄膜の結晶化手法として球殻状生体超分子を利用した手法と、配位能力を有したSAMを用いた手法を用いて結晶化を行い、TFTを作製することで電気特性の評価を行うものである。以下に本論文の構成を述べる。

第2章では、球殻状生体超分子を用いた非晶質ゲルマニウム薄膜の結晶化を目指し、非晶質ゲルマニウム薄膜への球殻状生体超分子の吸着を走査電子顕微鏡やX線光電子分光法によって評価した。また、本手法による結晶化温度の低温化への効果や結晶化したゲルマニウム薄膜の結晶性を評価した。

第3章では、球殻状生体超分子によって微量のNiを導入する結晶化手法について、吸着状態や処理条件による影響をX線光電子分光法や二次イオン質量分析法、ラマン分光分析法によって解析することで膜質を評価し、TFT特性への影響を調べた。また、SAMを利用した球殻状生体超分子の吸着位置制御を取り入れることで、結晶粒の位置制御を試みた。

第4章では、結晶粒の位置制御技術に向けた新たな結晶化手法として、配位能力を有したSAMを用いた手法を提案した。また、このプロセスについて詳細を検討、膜質の評価を行い、TFT特性への影響を調べた。さらにSAM膜のパターニングとTFT作製プロセスの組み合わせによる結晶粒の位置制御技術を検討した。

第5章では、本研究における結晶化技術の一連の成果をまとめ、今後の課題と指針を述べる。

参考文献

- ¹ P. G. Le Comber, *et al.*, *Electron. Lett.*, **15**, (1979), 179
- ² 浦岡行治 監修, 低温ポリシリコン薄膜トランジスタの開発, シーエムシー出版, 162, (2007)
- ³ M. Hatano, *et. al.*, *Tech. Dig. SID '02*, (2002), 12-4L
- ⁴ A. Kohno, T. Sameshima, N. Sano, M. Sekiya, and M. Hara, *IEEE Trans. Electron Devices*, **42**, (1995), 251
- ⁵ 鵜飼育弘, 薄膜トランジスタ技術のすべて, 工業調査会, 169
- ⁶ T. W. Little, K. Takahara, H. Koike, T. Nakazawa, I. Yudasaka, and H. Ohshima, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, (1991), 3724
- ⁷ A. Yin, S. J. Fonash, *IEEE Electron Device Lett.*, **15**, (1994), 502
- ⁸ 薄膜材料デバイス研究会編, 「薄膜トランジスタ」, コロナ社, 97
- ⁹ F. G. Shi, *J. Appl. Phys.*, **76**, (1994), 5149
- ¹⁰ J. R. Bosnell and U. C. Voisley, *Thin Solid Films*, **6**, (1970), 161
- ¹¹ S. R. Herd, P. Chaudhari, and M. H. Brodsky, *J. Non-Cryst. Solid*, **7**, (1972), 309
- ¹² K. N. Tu, *Appl. Phys. Lett.*, **27**, (1975), 221
- ¹³ 薄膜材料デバイス研究会編, 「薄膜トランジスタ」, コロナ社, 99
- ¹⁴ C. F. Cheng, V. M. C. Poon, C. W. Kok, M. Chan, *IEEE Trans. Electron Devices*, **50**, (2003), 1467
- ¹⁵ 牧平憲治, 浅野種正, 電子情報通信学会技術報告, **15**, (2003), 41
- ¹⁶ S. W. Lee and S. K. Joo, *IEEE Electron Device Lett.*, **17**, (1996), 160
- ¹⁷ W. S. Sohn, J. H. Choi, K. H. Kim, J. H. Oh, S. S. Kim, and J. Jang, *J. Appl. Phys.*, **94**, (2003), 4326
- ¹⁸ H. W. Koo, I. Maidanchuk, J. W. Jung, K. Y. Lee, B. H. Berkeley, and S. S. Kim, *IMID 2009 DIGEST*, (2009), 250
- ¹⁹ K. Makihiro and T. Asano, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, (2000), 3774
- ²⁰ 牧平憲治, 吉井栄仁, 浅野種正, 電子情報通信学会技術報告, **101**, (2001), 9
- ²¹ I. Yamashita, *Thin Solid Films*, **393**, (2001) 12
- ²² T. Hikono, Y. Uraoka, T. Fuyuki, and I. Yamashita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, (2003), 398
- ²³ T. Hikono, A. Miura, T. Matsumura, Y. Uraoka, T. Fuyuki, S. Yoshii, I. Yamashita, and M. Takeguchi, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, (2006), 023108
- ²⁴ A. Miura, T. Hikono, T. Matsumura, H. Yano, T. Hatayama, Y. Uraoka, T. Fuyuki, S. Yoshii, and I. Yamashita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, (2006), n1, L1-L3
- ²⁵ A. Miura, Y. Uraoka, T. Fuyuki, S. Yoshii, and I. Yamashita, *J. Appl. Phys.*, **103**, (2008), 074503
- ²⁶ 山下一郎, 応用物理, **77**, No.10, (2008), 1199
- ²⁷ W. H. Massover, *Micron.*, **24**, No.4, (1993), 389
- ²⁸ 岩堀健治, 村岡雅弘, 山下一郎, 「タンパク質無機材料ナノ粒子の作製とバイオナノプロセスへの応用」 金属ナノ粒子の合成・調整・コントロール技術と最適応用, 技術情報協会
- ²⁹ I. Yamashita, H. Kirimura, M. Okuda, K. Nishio, K. Sano, K. Shiba, T. Hayashi, M. Hara, Y. Mishima, *small*, **2**, (2006), 1148
- ³⁰ T. Hayashi, K. Sano, K. Shiba, Y. Kumashiro, K. Iwahori, I. Yamashita, and M. Hara, *Nano Lett.*, **6**, (2006), 515
- ³¹ H. Kirimura, Y. Uraoka, T. Fuyuki, M. Okuda, and I. Yamashita, *Appl. Phys. Lett.*,

86, (2005), 262106

³² 越知誠弘，奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 修士論文，
(2007)

第2章 球殻状生体超分子を用いた非晶質ゲルマニウム 薄膜の固相結晶化

2-1 はじめに

第1章でも述べたように、高性能、高機能なディスプレイを目指すうえで結晶化技術は重要な技術である。現状では、薄膜材料として poly-Si 薄膜が主に研究開発されている。シリコンは埋蔵量の多い鉱物資源であり、非常に高品質な熱酸化膜を形成できることから、長年に渡って研究されてきており、現在の半導体材料の主流となっている。しかしディスプレイの画素駆動以外の演算処理を担うデバイスと一緒に作りこむことを考えると、さらなる性能向上を目指す必要がある¹。そのため、シリコン以上の特性を有する材料の導入が急務となり、近年、ゲルマニウムの導入が提唱されている²。ゲルマニウムはトランジスタ開発の初期に研究され³、表 2-1 に示すように高い移動度に代表されるシリコン以上の良好な電気特性を有している⁴。しかし、問題としてはゲルマニウムを用いた場合のゲート絶縁膜の問題が大きく⁵、高い安定性を持ったトランジスタの作製が困難であった。しかし最近の研究成果として、ゲルマニウムの絶縁膜技術の向上による高性能トランジスタが報告されている⁶。こうしたゲルマニウムを用いたデバイスの研究の中で、これまでの研究してきた BNC のシリコン以外への応用として、ゲルマニウム薄膜の結晶化を試みた。本章では、まず非晶質ゲルマニウム(a-Ge)薄膜上へのフェリチン吸着の可否の検討を行い、その後固相成長法による熱処理プロセスを検討、ニッケル内包フェリチン(Ni-Fer)を用いることによる結晶化温度の低減を目指す。

表 2-1 ゲルマニウムとシリコンの特徴

	格子定数	Bandgap	移動度 [cm^2/Vs]		融点
	[\AA]	[eV]	μ_n	μ_p	[$^{\circ}\text{C}$]
Ge	5.64	0.66	3900	1900	940
Si	5.43	1.12	1450	500	1400

表 2-2 a-Ge 薄膜の表面電位

Surface Zeta Potential [mV]	
1 回目	-75.18
2 回目	-76.60
3 回目	-75.94
4 回目	-87.12
5 回目	-76.15
6 回目	-68.45

2-2 非晶質ゲルマニウム薄膜の表面電位評価

本章において球殻状生体超分子を利用した a-Ge 薄膜の結晶化を目的としているため、生体超分子が a-Ge 上に吸着することは絶対条件である。本研究で用いる生体超分子フェリチンは、基板との間の長距離相互作用である静電相互作用や、近接相互作用である疎水性相互作用等によって吸着する。そこで、a-Ge 上におけるフェリチンの吸着の可否を調べるために、ゼータ電位測定による表面電位評価を行った。フェリチンを用いた結晶化の際には、フェリチンの保管に用いている緩衝液中の塩などの影響を除外するために純水置換を行い、同様の条件による測定を複数回行った。その結果、表 2-2 に示すような表面電位が得られ、平均-76.6 mV の表面電位を持っていることが分かった。これまでに基板上への吸着として実績のあるシリコン表面の表面電位は約-75 mV であり⁷、この程度の表面電位でもフェリチンが基板近傍へ引き寄せられて吸着していることから、a-Ge 薄膜表面でも同様にフェリチンが引き寄せられ、近接相互作用によって吸着できる可能性があることが分かった。

2-2-1 走査型電子顕微鏡を用いた吸着状態評価

次に、フェリチンの吸着状態を走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy: SEM) によって観察した。a-Si の結晶化の際には、表面を UV オゾン処理 (110°C, 10 min) によって酸化させて、親水性を向上させている。そのため、a-Ge 薄膜においても同様に UV オゾン処理を行い、この際の a-Ge 薄膜の表面状態を調べるために、X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS) によって評価した。ピークフィットした結果を図 2-1 に示す。図 2-1(a)より、UV オゾン処理前の a-Ge 表面において 2 つのピークが確認できた。Ge 3d のピークは、Ge のピークを 29.4 eV に、GeO₂ のピークを 32.5 eV に持っていることから⁸、自然酸化膜が形成されていると思われる。また UV

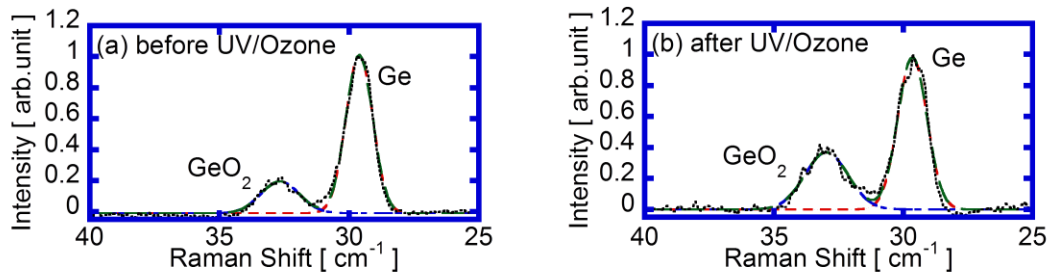


図 2-1 UV オゾン処理による a-Ge 薄膜の XPS スペクトル; Ge=29.4 eV, GeO₂=32.5 eV

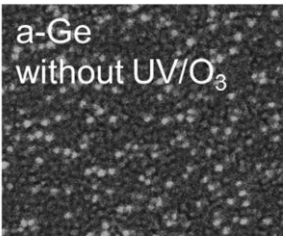
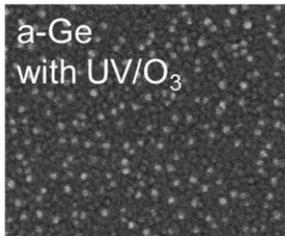
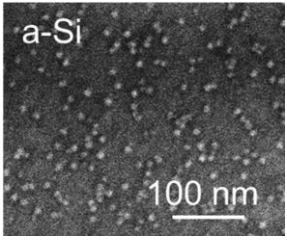
			
吸着密度	$1.75 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$	$1.73 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$	$1.44 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$

図 2-2 a-Ge 薄膜における吸着状態観察

オゾン処理後は図 2-1(b)のように、Ge のピークに対する GeO₂ のピークの強度が、UV オゾン処理前よりも相対的に増加していることが確認できた。これは、強力な酸化力を持った UV オゾン処理によって、a-Ge 表面の酸化が進行したためであると考えられる。次に、フェリチンが吸着可能か調べるために Co 内包フェリチン (Co-Fer) を a-Ge 薄膜に滴下し、SEM によって観察した。表面の酸化の進行具合の違いによって吸着状態が影響を調べた結果を図 2-2 に示す。Co-Fer は濃度 0.5 mg/ml で 10 min 吸着させたが、UV オゾン処理の有無による吸着密度への影響は見られなかった。同様の条件での a-Si 薄膜上での吸着密度は $1.44 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ であることから、フェリチンを内部の金属ナノ粒子を利用した結晶化手法が a-Ge 薄膜にも適用可能であることが確認できた。

2-3 タンパク質の選択的除去

本研究において、a-Ge 薄膜結晶化の核形成の触媒として、球殻状生体超分子であるフェリチンを用いているが、最終的に必要なのは内部で合成したニッケルナノ粒子のみであり、外殻タンパク質は不要となる。一般的な半導体プロセスにおいては、有機物は汚染物質として認識されており、素子の特性へ悪影響を及ぼす要因の 1 つとされている⁹。有機物の除去方法としては SPM 洗浄などの湿式洗浄があるが、基板上にナノ粒子を残すことを考慮すると乾式洗浄で行う必要があり、フェリチンの除去方法として

①500°C 近い高温での熱処理¹⁰や、②UV オゾン処理によってタンパク質のみを除去する方法が提案されている^{11,12}。a-Ge 上のフェリチンによる結晶化を試みるため、本研究においても結晶化の際に膜中に有機物を取り込まれることを避ける必要がある。また、a-Ge の固相成長温度は 500°C 以下であることから¹³、①の方法では、タンパク質の分解除去中にゲルマニウム原子の再配列が行われてしまい、分解されたタンパク質の残留物質が膜中にタンパク質の構成元素が取り込まれてしまうことが考えられる。そのため、低温で行う必要があり、UV オゾン処理によるタンパク質除去を試みた。

UV オゾン処理装置 (SAMCO, UV-1) は、紫外線① (波長 1849 Å) の紫外線照射によるオゾンの生成と、紫外線② (波長 2537 Å) によるオゾンの活性化によって、有機物を強い酸化力によって分解、気化させることができる¹⁴。測定試料は以下に示す手順で作製し、X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS) によって、有機物由来の表面残留元素を評価した。評価した試料は(i)-(e), (ii)-(b), (iii)-(a), タンパク質由来の元素として、炭素 (C 1s) と窒素 (N 1s) に着目して XPS で測定した結果を図 2-3 に示す。

(i) a-Ge 薄膜のパーティクル洗浄

- (a) 超音波洗浄 (アセトン) : 5 min
- (b) 超音波洗浄 (メタノール) : 5 min
- (c) リンス (milli-Q)
- (d) 乾燥 (N₂ ブロー)
- (e) UV オゾン処理 (110°C) : 10 min

(ii) フェリチンの吸着

- (a) Ni 内包フェリチン滴下 (0.5 mg/ml) : 10 min
- (b) 余剰溶液スピンドアウト (10000 rpm) : 1 min

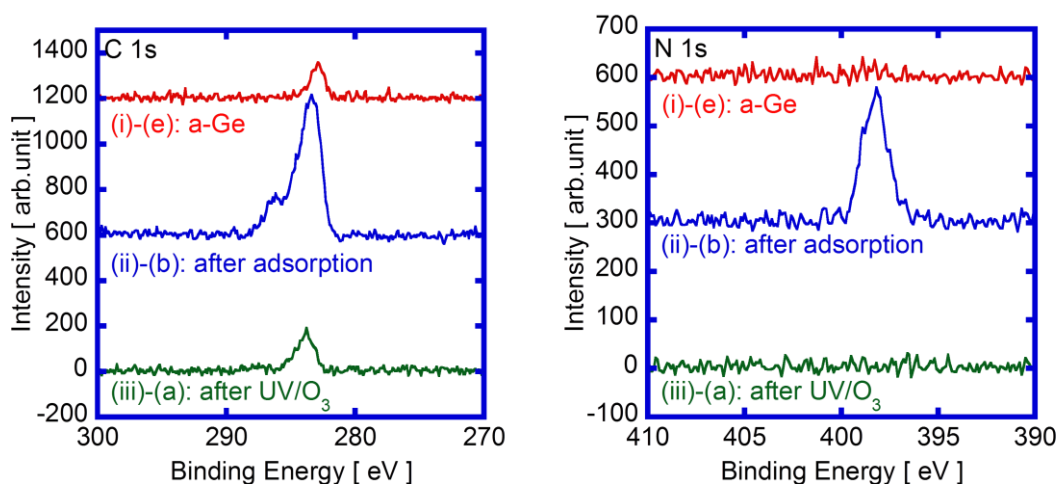


図 2-3 UV オゾン照射による炭素、窒素の XPS スペクトルの変化

(iii) 外殻タンパク質除去

(a) UV オゾン処理 (110°C, O₂:0.5 slm) : 50 min

C 1s は 284.5 eV 付近にピーク位置が存在する. 洗浄後の a-Ge 表面において, C 1s のピークが確認され, これは大気中の汚染物が吸着したことによるピークであると考えられる. その後フェリチンを吸着するとピーク強度が顕著に上昇し, これはタンパク質を構成する炭素によってピーク強度が増加したためであると推察される. さらに UV オゾン処理でフェリチンタンパク質除去を行ったところ, C 1s のピーク強度が顕著に減少した. このとき, フェリチン吸着前(i)-(e)と UV オゾン処理後(iii)-(a)の XPS スペクトルが同様のピークであることから, 大気曝露によって吸着した不純物と考えられる. また, N 1s は 398.1 eV 付近がピーク位置であり, 洗浄後ではピークが確認できなかったが, フェリチン吸着によってピークが現れた. さらに UV オゾン処理後で再びピークが確認できなくなった. これらのことから, 洗浄後の a-Ge と UV オゾン処理後の XPS スペクトルが同様のピークを示していることから, UV オゾン処理によってタンパク質が除去できており, 半導体プロセスへの炭素と窒素の影響を除去できたと思われる.

2-4 poly-Ge 薄膜の結晶化温度の低温化

ここまで, フェリチンが a-Si 薄膜の場合と同様に a-Ge 薄膜上にも吸着可能であることを示した. 次に a-Ge 薄膜の結晶化への応用を検討した. 検討するにあたり, まず熱処理条件を検討した. Ni-Fer を用いて a-Si 薄膜を結晶化させる場合は, シリコンの融点 1400°C¹⁵よりも低い 550°C での熱処理によって結晶化できる¹⁶. ゲルマニウムの場合にはシリコンよりも低い融点 940°C 程度であることから¹⁷, a-Si 薄膜よりも低温での結晶化が期待でき, 450°C 以下で固相成長が可能とされている¹⁸. これまでに行ってきた a-Si 薄膜の結晶化では, Ni-Fer を用いている¹⁶. a-Ge 薄膜の結晶化には, Ni, Co, Cu, Pd 膜を用いた金属誘起横方向成長についての報告があり, 特に Ni と Cu が大きな横方向成長が実現できる¹⁸. 本研究ではこれまで a-Si 薄膜の結晶化で実績のある Ni-Fer を用いることで, a-Ge 薄膜の結晶化を実証する. まずフェリチンを用いない固相成長による結晶化温度を決定し, その後フェリチンの効果を検証する.

2-4-1 熱処理条件の検討

前述したようにゲルマニウムは低温で結晶化可能であるため, 初めに熱処理条件の検討を行った. 試料構造は 50 nm-thickness a-Ge/100 nm-thickness SiO₂/Si substrate を用い, 以下に示す結晶化プロセスで検討した. Ni-Fer を用いない固相成長法の場

合は、(i)と(v)のみのプロセスとした。結晶化熱処理の条件としては、図 2-4 に示すように、450°C、6 hours 熱処理による固相成長と、短時間結晶化用途として、異なるピーク温度でのパルスアニールを試みた。

- (i) a-Ge 薄膜のパーティクル洗浄
- (ii) UV オゾン処理 (110°C) : 10 min
- (iii) フェリチンの吸着
 - (a) Ni-Fer 滴下 (0.5 mg/ml) : 10 min
 - (b) 余剰溶液スピンドアウト (10000 rpm) : 1 min
- (iv) 外殻タンパク質除去
 - (a) UV オゾン処理 (110°C, O₂:0.5 slm) : 50 min
- (v) 結晶化熱処理 (図 2-4)
 - (a) 固相成長 T= 450°C, N₂: 100%, 6 hours
 - (b) パルスアニール: T_{max}= 740°C, N₂: 100%, 3 pulses (a-Si 薄膜結晶化用¹⁹⁾)
 - (c) パルスアニール: T_{max}= 550°C, N₂: 100%, 3 pulses

図 2-5 に各種熱処理を行った後に光学顕微鏡で観察した試料表面を示す。固相成長温度である T=450°C で熱処理した試料は、図 2-5(d)に示す a-Ge 薄膜に比べて僅かに色の変化が見られた(図 2-5(a))。これに対して、T_{max}=740°C のパルスアニールした試料表面の色は大きく変化した(図 2-5(c))。続いてピーク温度を T_{max}=550°C のパルスアニール後に表面を観察したが、固相成長の場合と同様の色の変化が観察された(図 2-5(d))。T=450°C での熱処理は a-Ge の結晶化温度として報告されている値で

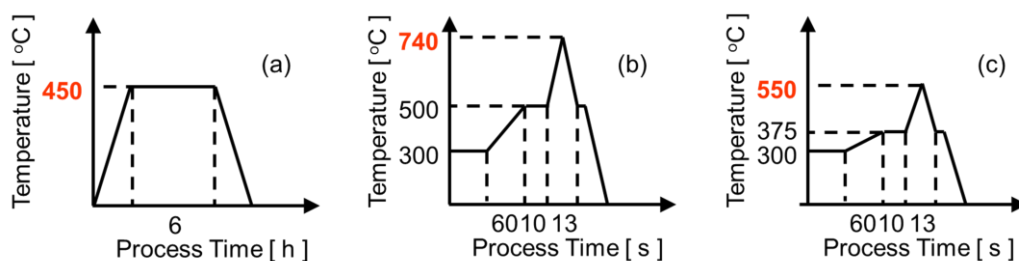


図 2-4 結晶化熱処理における温度プロファイル

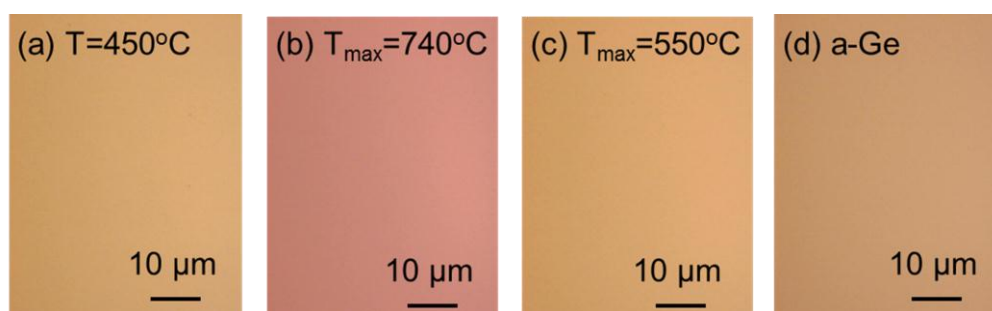


図 2-5 熱処理後の a-Ge 薄膜の顕微鏡観察

あるため², 図 2-5(a)の色の変化は結晶化によるものだと考えられる. また, 同様の色の変化が確認できた図 2-5(c)も結晶化していると思われる.

しかし, これだけでは結晶化の有無を判断できないため, 続いてラマン分光分析によって結晶性の評価を行った. その結果, 図 2-6 に示すように a-Ge 薄膜は 270 cm^{-1} 付近, $T=450^\circ\text{C}$ で熱処理した場合とパルスアニール $T_{\text{max}}=550^\circ\text{C}$ では 300 cm^{-1} 付近にピーク, パルスアニール $T_{\text{max}}=740^\circ\text{C}$ の場合は 520 cm^{-1} 付近にピークが見られた. これらのピーク位置 270 cm^{-1} , 300 cm^{-1} , 520 cm^{-1} は, それぞれ非晶質ゲルマニウム, 結晶ゲルマニウム, 結晶シリコン由来である^{20,21,22}. 従って, $T=450^\circ\text{C}$ の熱処理によって a-Ge 薄膜が結晶化していることを確認した. また同様に $T_{\text{max}}=550^\circ\text{C}$ でも結晶ゲルマニウム由来のピークが観測できた. しかし, $T_{\text{max}}=740^\circ\text{C}$ の場合はゲルマニウム由来のピークではなく, 結晶シリコン由来のピークが検出された. パルスアニールは熱処理時間が短くなることで基板に与えるエネルギーが高くなる半面, 熱拡散の範囲が表面のみになる²³. そのため, $T_{\text{max}}=740^\circ\text{C}$ は膜表面においてはゲルマニウムの融点である 940°C の時よりも高いエネルギーが与えられることでゲルマニウム薄膜がほぼ消失し, 基板のシリコンからの信号が検出されたと考えられる. また, 図 2-6 のラマンスペクトルを踏まえると, a-Si 薄膜が結晶化することで色がピンクから黄色に変化することと異なり, a-Ge 薄膜は結晶化しても色の変化は僅かであることが確認できた. 以上の結果から, 金属触媒が無い場合の固相成長条件としては, 450°C で 6 hours か, パルスアニールで $T_{\text{max}}=550^\circ\text{C}$ で行うことができると考えられる.

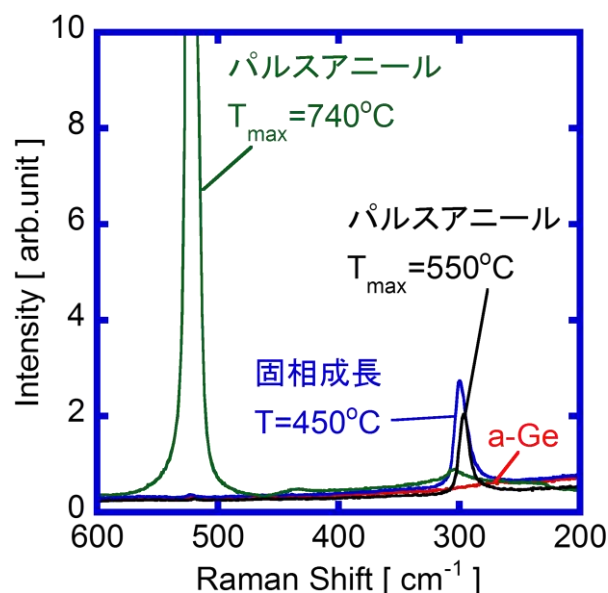


図 2-6 各種熱処理後の a-Ge 薄膜のラマンスペクトル

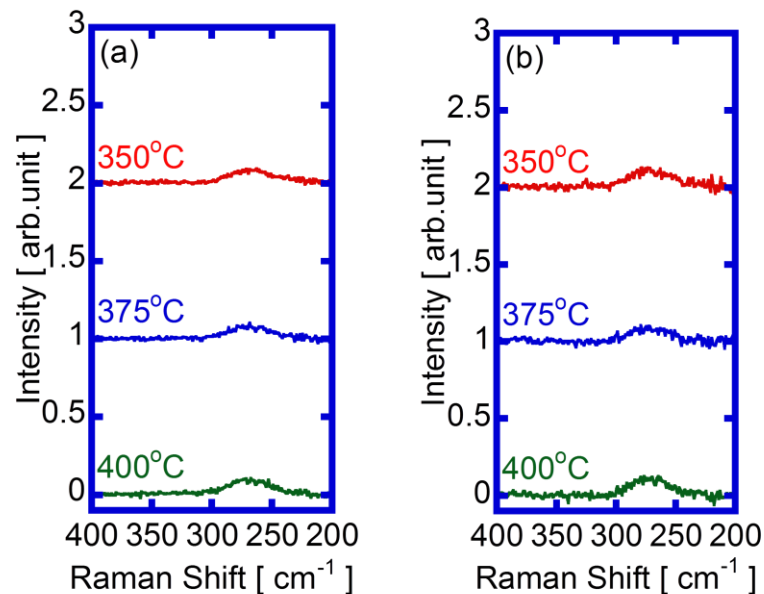


図 2-7 a-Ge 薄膜の 400°C 以下熱処理後のラマンスペクトル
(a) 6 hours, (b) 26 hours

次に、フェリチンによって吸着した金属触媒の効果を調べるためには、a-Ge 薄膜の固相成長が起こらなくなる温度も重要であるので、結晶化プロセスは前述の(v)を以下に示す(v')に変更して行い、ラマン分光分析によって結晶化の有無を確認した。

(v') 結晶化熱処理

- (a) T= 350°C, N₂: 100%, 6 hours
- (b) T= 375°C, N₂: 100%, 6 hours
- (c) T= 400°C, N₂: 100%, 6 hours

その結果、図 2-7(a)のようにいずれの温度でも結晶ゲルマニウム由来の 300 cm⁻¹ 付近におけるピークが検出されず、結晶化が確認できなかった。また熱処理時間が短く、熱処理時間を延ばすことによる結晶化の可能性を考え、(v')の熱処理条件に加えて、さらに 20 hours 熱処理したサンプルも測定した。しかし、図 2-7(b)に示すように、6 hours の場合と同様にピークが見られず、結晶化が確認できなかった。以上の結果から、これらの条件で Ni-Fer を用いた結晶化を行うことにした。

2-4-2 Ni 内包フェリチンを用いた低温化

次に、Ni-Fer を用いることで、結晶化温度の低温化を試みた。前述で 450°C での固相成長を確認したので、さらなる低温化を目指すため、Ni-Fer の吸着を含めた結晶化プロセスとして BNC による a-Ge 薄膜の結晶化を試みた。ラマン分光分析によって評価した結果を図 2-8 に示す。まず熱処理時間を 6 hours とした場合はいずれにおいても 270cm⁻¹ 付近に a-Ge 由来の信号が観測できるだけで、結晶化は確認できなかった。一

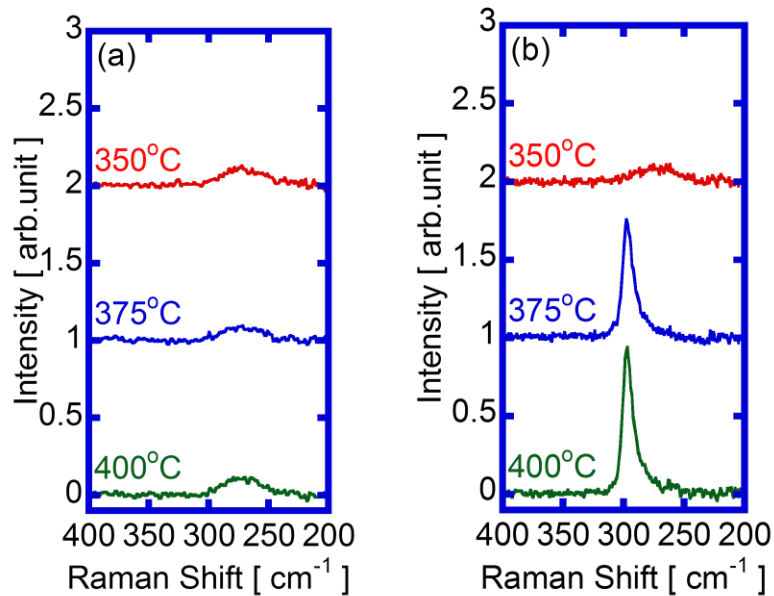


図 2-8 Ni-Fer を吸着させた a-Ge 薄膜の 400°C 以下熱処理後のラマンスペクトル
(a) 6 hours, (b) 26 hours

方, 熱処理時間が 26 hours の場合は図 2-8(b)に示すように, 375°C と 400°C の場合で結晶ゲルマニウム由来の 300 cm^{-1} 付近のピークが確認でき, 350°C の場合はラマンスペクトルに変化が見られなかった. このことから, 26 hours の熱処理時間において, Ni-Fer を用いることで, 固相成長温度の 450°C よりも低温の 375°C での結晶化が確認できた. しかし, 単結晶の場合は対称ピークになると考えられる²⁴. 今回の測定結果において, 300 cm^{-1} のピーク形状が非対称ピークであり, この結果は微結晶ゲルマニウムについて報告されているラマンスペクトルの似た形状である²⁵. また, 結晶性の異なるピークが重なっていると思われるため, 375°C , 26 hours 熱処理で結晶化した試料のラマンスペクトルに対してピーク分離を行った. その結果, 図 2-9 に示すように 300 cm^{-1} に加えて, 290 cm^{-1} 付近のピークが存在していると考えられる. a-Ge 薄膜由来のピークが 270 cm^{-1} 付近に現れることと, シリコンの場合に単結晶由来と非晶質由来のピークの間には微結晶由来のピークが現れることを考えると, 恐らくこの 290 cm^{-1} 付近のピークが微結晶ゲルマニウム由来のピークと思われる. そのため, 今回の Ni-Fer を用いた結晶化においては微結晶ゲルマニウムが得られたと考えられる.

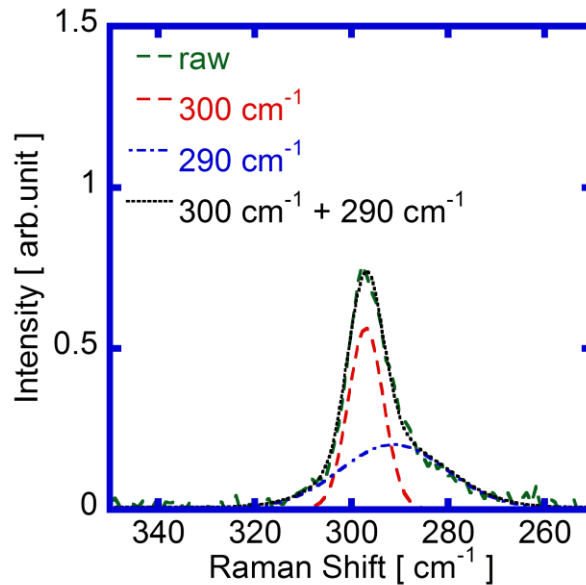


図 2-9 Ni-Fer を用いて結晶化したゲルマニウム薄膜のラマンスペクトル(熱処理条件:375°C, 26 hours)

2-5 結論

本章では、従来の a-Si 薄膜以外の高い電気特性を持つ材料の結晶化を目的としており、a-Ge 薄膜の結晶化に Ni-Fer を利用した結晶化温度の低温化を試みた。まず、a-Ge 薄膜の表面電位を評価し、XPS や SEM 観察によってフェリチンが吸着可能であることや、UV オゾン処理によってタンパクが除去できていることを確認し、a-Ge 薄膜表面に Ni-Fer が導入可能であることを確認した。また、結晶化条件の検討として、SPC で結晶化する温度よりも低い 375°C での結晶化を実現した。しかし、ラマン分光分析によって解析した結果を考慮すると、微結晶ゲルマニウム薄膜であると考えられる。本論文では結晶化後の電気特性の評価を行っていないため、今後ホール効果測定や薄膜トランジスタを試作する必要がある。また、ELA によって結晶化して得られた粒径 10 μm の poly-Ge 薄膜で移動度 $3337 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を持つ薄膜トランジスタが実現されていることから^{26,27}、粒径増大が今後の課題となると考えられる。

参考文献

- ¹ M. Miyao, K. Toko, T. Tanaka, and T. Sadoh, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, (2009), 022115
- ² K. Toko, H. Kanno, A. Kenjo, T. Sadoh, T. Asano, and M. Miyao, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, (2007), 042111
- ³ J. Bardeen and W. H. Brattain, *Phys. Rev.*, **74**, (1948), 230
- ⁴ S. M. Sze: *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley, New York, 2006) 3rd ed., 789
- ⁵ Y. Fukuda, T. Ueno, S. Hirono, and S. Hashimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, (2005), 6981
- ⁶ T. Nishimura, C. H. Lee, T. Tabata, S. K. Wang, K. Nagashio, K. Kita, and A. Toriumi, *Appl. Phys. Express*, **4**, (2011), 064201
- ⁷ S. Kumagai, S. Yoshii, K. Yamada, I. Fujiwara, K. Iwahori, and I. Yamashita, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, (2006), 153103
- ⁸ J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben : *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics Division, Minnesota, (1979)
- ⁹ S. D. Gendt, D. M. Knotter, K. Kenis, M. Depas, M. Meuris, P. W. Mertens, and M. M. Heyns, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, (1998), 4649
- ¹⁰ 井上啓一, 奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 修士論文, (2003)
- ¹¹ I. Yamashita, *Thin Solid Films*, **393**, (2001)
- ¹² 彦野太樹夫, 奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 博士論文, (2006)
- ¹³ 中尾勇兼, 都甲薫, 野口隆, 佐道泰造, 電子情報通信学会技術研究報告, **108**, (2008), 83
- ¹⁴ W. Kern, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, (1990), 1887
- ¹⁵ S. M. Sze: *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley, New York, 2006) 3rd ed., 790
- ¹⁶ Y. Tojo, A. Miura, I. Yamashita, and Y. Uraoka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, (2011), 04DL12
- ¹⁷ F. K. Hassion, D. C. Thurmond, and F. A. Trumbore, *J. Phys. Chem.*, **59**, (1955), 1076
- ¹⁸ T. Hagihara, T. Kaoru, and T. Sadoh, *Technical Report of IEICE*, **108**, (2008), 101 [in Japanese]
- ¹⁹ 越知誠弘, 奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 修士論文, (2008)
- ²⁰ H. Kanno, K. Toko, T. Sadoh, and M. Miyao, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, (2006), 182120
- ²¹ M. Mulato, D. Toet, G. Aichmayr, and P. V. Santos, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, (1997), 3570
- ²² G. Viera, S. Huet, and L. Boufendi, *J. Appl. Phys.*, **90**, (2001), 4175
- ²³ 薄膜材料デバイス研究会編, 「薄膜トランジスタ」, コロナ社
- ²⁴ J. H. Parker, Jr., D. W. Feldman, and M. Ashkin, *Phys. Rev.*, **155**, (1967), 712
- ²⁵ M. Sugita, Y. Sano, Y. Tomita, and M. Isomura, *J. Non-Cryst. Solids*, **352**, (2008), 2113
- ²⁶ A. Baiano, R. Ishihara, J. V. D. Cingelm, and K. Beenakker, *ECS Transactions*, **16**, (2008), 153
- ²⁷ T. Chen, R. Ishihara, K. Beenakker, to be published in *Solid-State Electronics*, (2011)

第3章 球殻状生体超分子を用いた結晶化技術と自己組織化単分子膜を組み合わせた位置制御

3-1 はじめに

様々な応用分野を持つ TFT は、第 1 章にも挙げたように、poly-Si 薄膜の膜質が素子特性に大きな影響を与える。特に顕著な影響及ぼす要素は、単結晶の場合には存在しない粒界の存在である。粒界がキャリアの流れの中に存在してしまうと、キャリアの散乱が起こり、素子特性が低下してしまう¹。そのため、粒界の位置を制御して素子のチャネル部分から粒界を排除できれば、素子特性は大きく単結晶の場合に近づくと考えられる^{2,3}。そこで、本研究では、結晶粒の位置を制御することで粒界の位置をチャネル外に制御することを目指した。本結晶化手法は、浅野らの金属ナノインプリントによる金属触媒導入による結晶粒位置制御技術に着目し²、結晶化に利用しているフェリチンの吸着位置を制御することで、結晶粒の位置制御が可能になると考えた。

フェリチンの吸着制御技術としては、大きく 2 つの方法が挙げられる。1 つはフェリチン表面に無機材料認識ペプチドを修飾することで特定材料のパターンに対応した位置での吸着を実現する手法で⁴、もう 1 つはフェリチンの表面の電荷を利用することで静電相互作用によって吸着を制御する手法である⁵。無機材料認識ペプチドを利用する場合は非常に高い選択性を持った吸着を実現できるが、無機材料パターンを a-Si 薄膜上に導入する必要があり、その材料が結晶化の過程で不純物となってしまうことが考えられる。そのため本研究ではフェリチンと基板の間の静電相互作用による吸着位置制御、結晶粒の位置制御を目指す。

また、本研究において目指すのは結晶粒の位置制御であるため、結晶粒を配置する箇所以外にフェリチンが吸着する場合でも、結晶核が形成されるかどうかを重要と考える。そのため、フェリチンの選択性を検討し、フェリチンの吸着密度と結晶化の関係を検討した。

3-2 APTES を用いた吸着密度制御の検討

フェリチンと基板の間の静電相互作用を利用した吸着制御としては、3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) を用いる手法が提案されている⁶。APTES は図 3-1 に示すように、反応性官能基にアミノ基を、加水分解性基にメチル基を有したシランカップリング剤であり、加水分解によってメチル基の部分がヒドロキシル基となり、基板や他の APTES 分子のヒドロキシル基との間の脱水縮合反応によって自己組織化単分子膜 (Self-Assembled Monolayer: SAM) を形成する⁷。APTES-SAM は基板表面に形成した際に、pH9 以下の範囲で正の電荷をメチル基部分に持つ⁶。これは図 3-2 に示す表面電位として明らかになっている。一方、a-Si 薄膜表面は自然酸化膜が形成されていることから、図 3-2

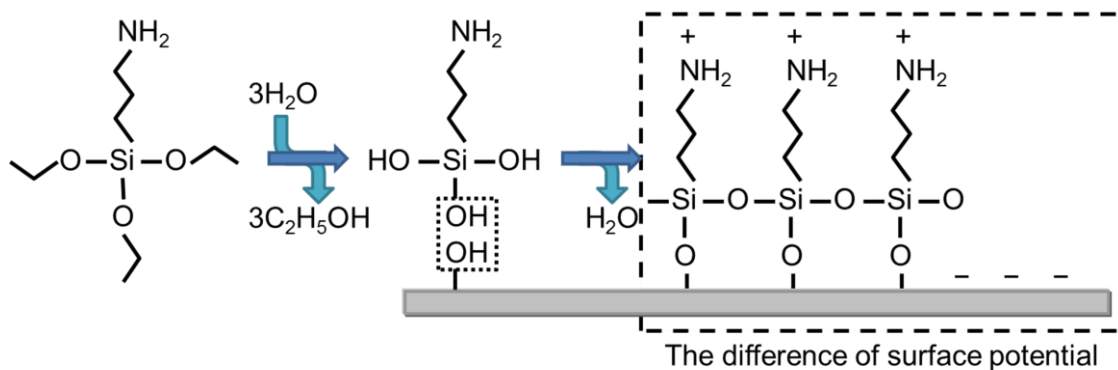


図 3-1 APTES 吸着過程の模式図

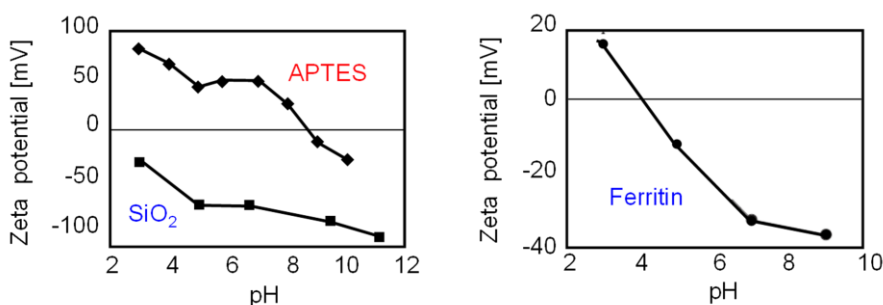


図 3-2 APTES-SAM, SiO₂, Ferritin 表面電位

の SiO₂と同様の表面電位を持っていると考えている. SiO₂表面とフェリチン表面は負に帯電しているため, APTES-SAMを導入することで, APTES-SAMとフェリチンの間の静電相互作用によって吸着量が増加すると推察される. そのため SiO₂表面と APTES-SAM 表面でのフェリチンの吸着について調べることは非常に重要なことである. また結晶粒の位置制御の実現に向けて, APTES-SAM をパターンニングによって, 金属触媒として用いる Ni-Fer を特定位置への選択的な吸着位置制御プロセスを検討する必要がある.

3-2-1 APTES の選択的除去

フェリチンおよび APTES-SAM は, 金属ナノ粒子の吸着の役割を持っているが, 結晶化熱処理時に不純物として膜中に取り込まれることで膜質, 素子特性へ悪影響を与えることが予想される. そのためタンパク質と SAM を熱処理前に除去する必要がある. そこで, UV オゾン処理による APTES-SAM の除去を試みた. フェリチンの除去については第 2 章で述べているので, ここでは割愛する. UV オゾン処理は有機物の光洗浄方法として知られている手法で, 波長の異なる 2 種類の紫外線によってオゾンの生成と活性化を行い, 活性化したオゾンの強力な酸化力によって様々な有機物を酸化分解, 気化させることが出来る. XPS によって残留元素を評価した. 本研究における素子作製プロセスは以下に示す通りである. 評価した試料は(i)-(e), (ii)-(b), (iii)-(a), 図 3-1 に示すように APTES-SAM 由来の元素として, 炭素(C 1s)と窒素(N 1s)に着目して XPS で測定した結果を図 3-3 に示す.

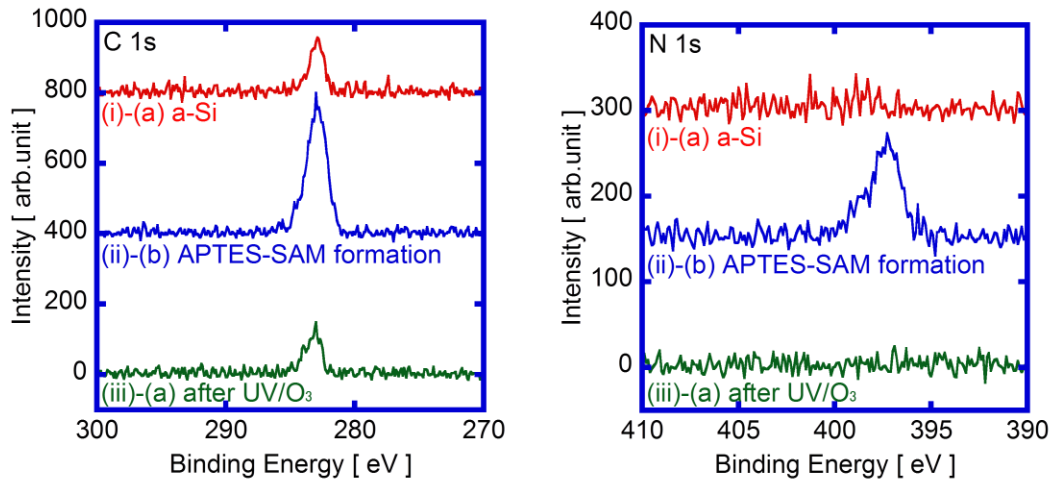


図 3-3 UV オゾン照射による炭素, 窒素の XPS スペクトルの変化

- (i) a-Si 薄膜のパーティクル洗浄
 - (a) 超音波洗浄(アセトン): 5 min
 - (b) 超音波洗浄(メタノール): 5 min
 - (c) リンス(milli-Q)
 - (d) 乾燥(N₂ブロー)
 - (e) UV オゾン処理(110°C): 10 min
- (ii) APTES-SAM 形成
 - (a) 蒸気法(APTES 溶液と a-Si 薄膜を密閉容器内に配置): 3 hours
 - (b) 超音波洗浄(脱水エタノール): 5 min
- (iii) APTES-SAM 除去
 - (a) UV オゾン処理(110°C, O₂:0.5 slm): 50 min

まず, 基板洗浄後の a-Si における C 1s には 284.5 eV 付近に大気に触れた事による汚染物由来のピーク位置が存在し, N 1s ではピークが観測されなかった. APTES-SAM の形成によって APTES-SAM を構成する炭素と窒素によって, C 1s と N 1s のピーク強度が増加した. さらに UV オゾン処理後においては両方ともピーク強度が減少し, 洗浄後の a-Si 薄膜 (i)-(e) と UV オゾン処理後 (iii)-(a) の XPS スペクトルが同様のピークであることから, APTES-SAM が完全に除去できていることが確認出来た. これらの結果から, 本実験プロセスによって, APTES-SAM の導入による半導体プロセスへの炭素と窒素の影響を除去できていると考えられる.

3-2-2 pH 依存性

フェリチン, SiO₂, APTES-SAM の表面電位は, 図 3-2 から分かるように溶液の pH によって変化する. 従って, フェリチンの吸着状態は pH の影響によって変化する事が予想されるので, SEM によって pH が変化したときの吸着状態を観察し, 吸着密度を評価した. 適下

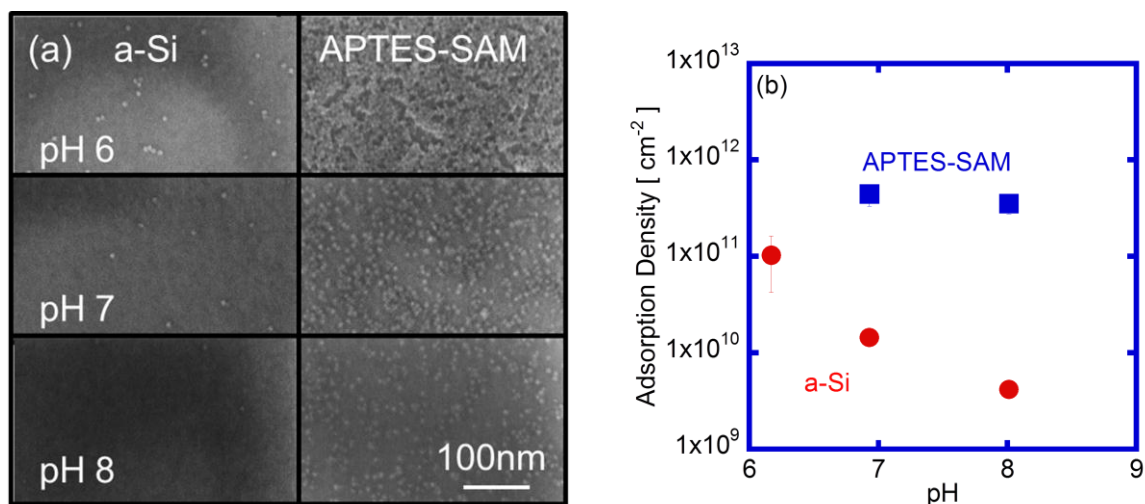


図 3-4 吸着密度のフェリチン溶液の pH に対する依存性; (a)SEM 観察像, (b)吸着密度

したフェリチンは濃度 0.5 mg/ml 純水置換済みの Co 内包フェリチン (Co-Fer) を, pH を pH 6, 7, 8 に調整して使用した. 5mm 角の基板の上に Co-Fer 溶液を 20 μ l 滴下し, 吸着時間は 1 min とした. その後 10000 rpm, 1 min で余剰溶液をスピンドアウトした. 結晶化で使用するフェリチンは Ni 内包フェリチン (Ni-Fer) であるが, APTES-SAM のフェリチン吸着へ与える影響を調べるにあたり, 長期安定性に優れ, SEM で観察しやすい Co-Fer を用いた. 図 3-4 に吸着密度評価の結果を示す. まず a-Si 薄膜表面においては, pH が低い程吸着密度が増加していく傾向が見られ, pH6.2 から 8.0 の間での吸着密度が $1.0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ から $4.2 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ まで変化した. これは, a-Si 薄膜表面のフェリチンと SiO_2 はお互いに負の電荷を持つために反発力が働いているが, pH の低下に伴ってお互いの表面電位が低くなり, 反発力が減少していったためだと考えられる. 一方, APTES-SAM の場合, pH6 では表面での凝集が見られ, 吸着密度評価はできなかった. しかし, pH6.9, 8.0 における吸着密度が $4.4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ と $3.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ であり, pH6.2 の場合は凝集しているために正確な吸着密度評価はできなかったが, 恐らく理論最大吸着密度である $8.0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ より高い吸着密度になっていると考えられる⁸. 従って, APTES-SAM 上でも a-Si 薄膜上と同様に pH の低下による吸着密度の増加が見られ, また, a-Si 薄膜上に比べて吸着密度が大幅に増加した. これは a-Si 薄膜上とは反対に, pH の低下に伴って APTES-SAM の表面電位が増加し, より多くのフェリチンを引き寄せることになったためだと思われる. APTES-SAM 上での吸着密度変化が a-Si 薄膜上に比べて小さい様に見える. これは pH8 の時ですでに $8.0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ の吸着密度であるために, 大きな変化が見られないためであると考えられる.

3-2-3 吸着時間依存性

本研究では, a-Si 薄膜上と APTES-SAM 上での吸着密度差を生み出す必要があるが, a-Si 薄膜上でも吸着過程を長時間行うことで, 吸着密度が増加することは想像に難くない. そのため, a-Si 薄膜上と APTES-SAM 上での吸着過程を調べる必要がある. そこで, 様々な

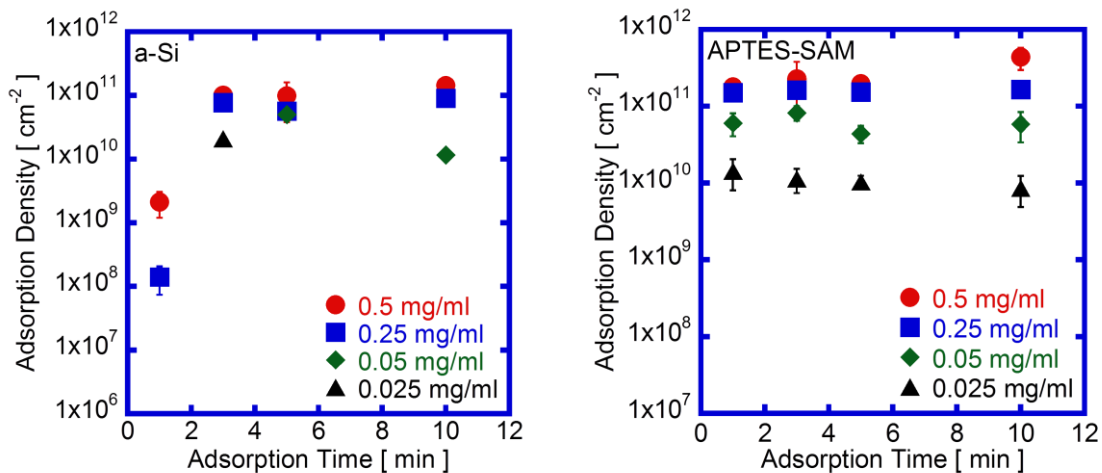


図 3-5 吸着密度の吸着時間依存性

濃度の場合における吸着密度の吸着時間依存性を調べ、その結果を図 3-5 に示す。前項で pH 依存性について検討したが、本項では純水置換した pH7 の Co-Fer を用いた。まず a-Si 薄膜の場合、0.05 mg/ml 以下では、1 min では吸着が確認出来なかったが 3 min 以上では吸着が確認出来た。また、それ以外の濃度でも 3 min 以上の吸着時間で吸着量がほぼ一定になることを確認した。吸着が確認できる 0.5 mg/ml, 0.25 mg/ml においても、吸着時間を 1 min から 3 min にかけて吸着密度の増加が確認できたが、3 min 以上における吸着密度変化は見られなかった。一方、APTES-SAM 上の場合、全ての濃度条件において吸着時間が 1 min 以上で吸着量が飽和することが確認出来た。また、APTES-SAM の場合において、飽和吸着量が濃度に依存して変化することが見られるが、これについては次項にて議論する。以上の結果から、吸着時間 3 min 以上の場合に、a-Si 薄膜と APTES-SAM 上での吸着密度差を生じさせることが困難であることが分かった。従って、吸着時間を 1 min にすることで、大きな吸着密度差が実現できることが示唆された。

3-2-4 濃度依存性

前項において、3 min 以上の吸着時間の時の飽和吸着量が濃度に依存している傾向が見えたことから、次に吸着密度のフェリチン濃度依存性について調べ、その結果を図 3-6 に示す。a-Si 薄膜の場合、吸着時間が 3 min 以上の場合、低濃度になるにつれて若干吸着密度が減少する傾向が見られる。しかし、吸着時間 1 min の場合は特に顕著に吸着密度が変化することが確認出来た。また、0.25 mg/ml よりも低濃度の範囲では吸着密度が少ないことによりフェリチンを観測できなかったため、吸着密度を測定することが出来なかった。一方 APTES-SAM 上の場合では、低濃度の範囲では顕著に吸着密度が減少することが確認出来た。これらの結果から濃度が低いほど吸着密度差が生じると思われるが、APTES-SAM 上での吸着密度は 0.05 mg/ml 付近から急減しているため、吸着密度差が最大になる領域が存在することが考えられる。

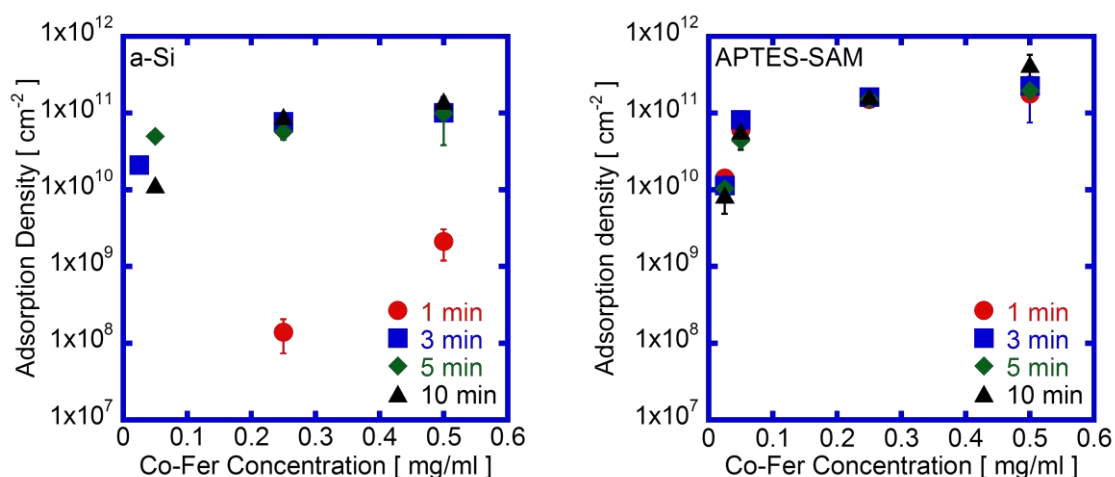


図 3-6 吸着密度の濃度依存性

ここまでの結果より, APTES-SAM を用いて吸着密度差を生じさせる場合, 吸着時間を 1 min とすることで最も吸着密度差が大きくなることが分かった. また, pH を低下させたときの吸着密度変化と, 濃度を増加させたときの吸着密度変化の傾向が似ていることから, pH 条件については純水置換後 pH7 で固定とし, 濃度に対する吸着密度変化を調べることにした. そこで, 実際に結晶化に用いる Ni-Fer を用いて吸着密度の濃度依存性を評価した. その結果, 図 3-7 に示す吸着密度測定結果が得られた. まず, a-Si 薄膜上の吸着密度が, 0.25 mg/ml 以下でほとんど変化していないことについて検討した. これは Ni-Fer を観察した際の倍率による影響であると考えられる. 観察時は Ni-Fer にフォーカスを合わせる必要があるため, 最低でも 1 個のフェリチンが存在する範囲を観察することになる. 今回の観察範囲は 0.91 μm × 1.29 μm であった. 従って, この観察範囲に 1 個の Ni-Fer が存在するとき, 吸着密度が $9.1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 程度になるため, SEM による今回の観察ではこの値が吸着密度の下限になってしまったと思われる. また, a-Si 薄膜上と APTES-SAM 上の双方において, 前項まで

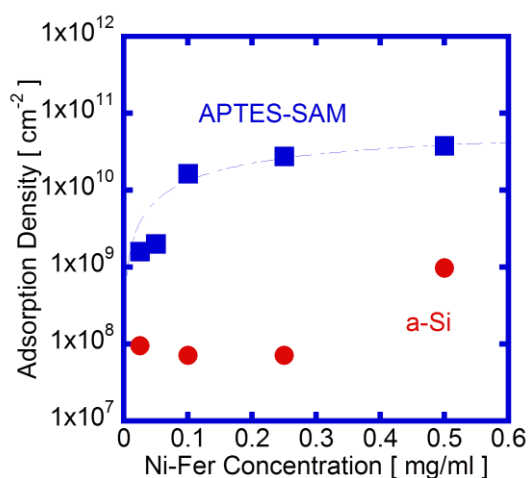


図 3-7 Ni 内包フェリチンの a-Si 薄膜上と APTES-SAM 上での吸着密度

の Co-Fer の場合のよりも低い吸着密度を示した. この結果は, 同じ濃度であっても Co-Fer よりも Ni-Fer の方が吸着しにくいと考えることが出来るが, 本研究においては, いくつかの要因によって全ての Ni-Fer が観察できていないと推察できる. この理由としては, Co-Fer に比べて Ni-Fer の SEM による観察が困難であることと, a-Si 薄膜の若干の表面の凹凸が存在するために, 全ての Ni-Fer が観察出来ていないためだと考えられる. しかし, a-Si 薄膜上と APTES-SAM 上での吸着密度変化は Co-Fer の場合と同様の傾向を示していることから, APTES-SAM を用いることで Ni-Fer の選択的な吸着が可能であると考えられる. また, 本結晶化手法では微量の Ni を結晶化の触媒として利用しているため, Ni-Fer の吸着密度が結晶化後の膜質に影響を与えることが考えられる. 従って, 図 3-7 の吸着密度における膜質への影響を調べることで, 結晶化に対する最適濃度が検討できると考えられる.

3-3 poly-Si 薄膜の膜質評価

前節で確認したフェリチンの吸着状態制御を, 実際に結晶化プロセス導入し, poly-Si 薄膜を作製し, その膜質を評価した. 試料構造としては 50 nm-thickness a-Si/1000 nm-thickness SiO₂/Si substrate であり, 結晶化プロセスとしては, 以下に示す通りである.

- (i) a-Si 薄膜のパーティクル洗浄
 - (a) 超音波洗浄(アセトン): 5 min
 - (b) 超音波洗浄(メタノール): 5 min
 - (c) リンス(milli-Q)
 - (d) 乾燥(N₂ブロー)
 - (e) UV オゾン処理(110°C): 10 min
- (ii) フェリチンの吸着
 - (a) Ni 内包フェリチン滴下(純水置換後 pH7, 0.025 ~ 0.5 mg/ml): 1 min
 - (b) 余剰溶液スピンドアウト(10000 rpm): 1 min
- (iii) 外殻タンパク質除去
 - (a) UV オゾン処理(110°C, O₂:0.5 slm): 50 min
- (iv) 結晶化熱処理
 - (a) T= 550°C, N₂: 100%, 24 hours
 - (b) パルスアニール: T_{max}= 740°C, N₂: 100%, 3 pulses

3-3-1 結晶粒観察

まず, Ni-Fer 濃度の結晶粒径への影響を調べた. 本手法では, Ni-Fer 内のナノ粒子を結晶核形成に使っている. このナノ粒子が熱処理過程において凝集, a-Si との反応を経ることで結晶核を形成し, 結晶粒になると考えている. 前節までで Ni-Fer 濃度の吸着密度への影響を調べた結果を基に, Ni-Fer 濃度が結晶粒径に及ぼす影響について調べた. 結晶粒の

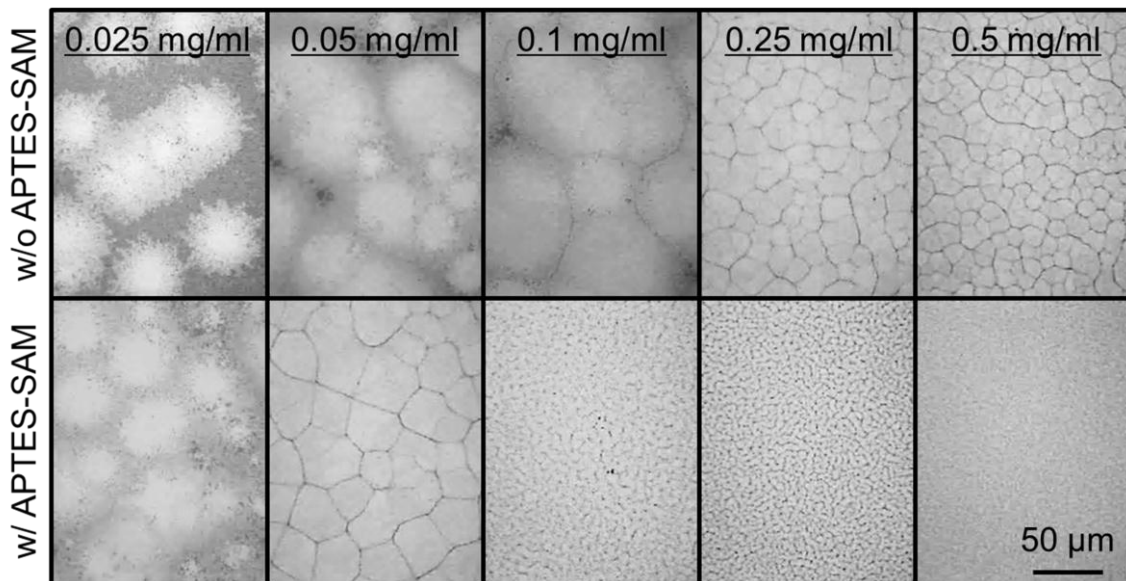


図 3-8 各種 Ni-Fer 吸着条件における熱処理後の結晶粒観察 (550°C, 24 hours)

観察は, poly-Si の粒界のエッチングとして一般的な secco エッチング溶液を用いて行い, 図 3-8 に示すような結晶粒が得られた. この結果から, Ni-Fer 濃度が低くなるに従って結晶粒径が増大していくことが分かる. しかし 0.1 mg/ml 以下の場合, 粒径が大きくなっているが, 試料全面で結晶粒が存在しているわけではないことが分かる. また 0.025 mg/ml の時は, 0.05 mg/ml よりも粒径が小さくなっており, 全面を結晶化させるのに必要なだけの Ni-Fer の吸着量が得られていないと考えられる. そこで, Ni-Fer の吸着に APTE-SAM を用いずに a-Si 薄膜に直接吸着させた場合と, APTE-SAM を用いた場合についての結晶粒径及び結晶粒密度の変化を図 3-9 に示す. この結果でも a-Si 薄膜のみの場合, 0.5 mg/ml から 0.05 mg/ml までは粒径が増大し, 粒径がばらついていくことが確認出来た. 一方 APTE-SAM を Ni-Fer 吸着に利用した場合は, それぞれの濃度における結晶粒径が, a-Si 薄膜のみの時に

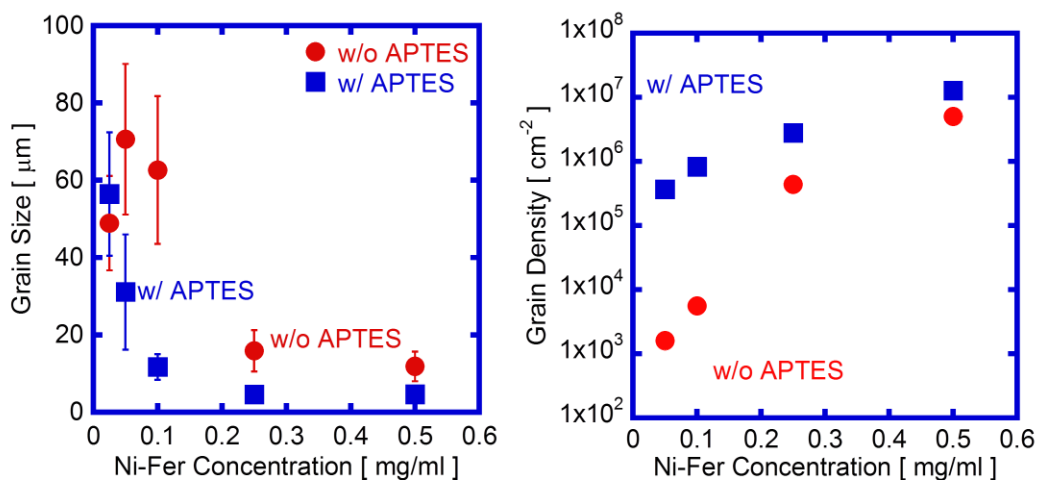


図 3-9 Ni-Fer 濃度による結晶粒径と結晶粒密度への影響

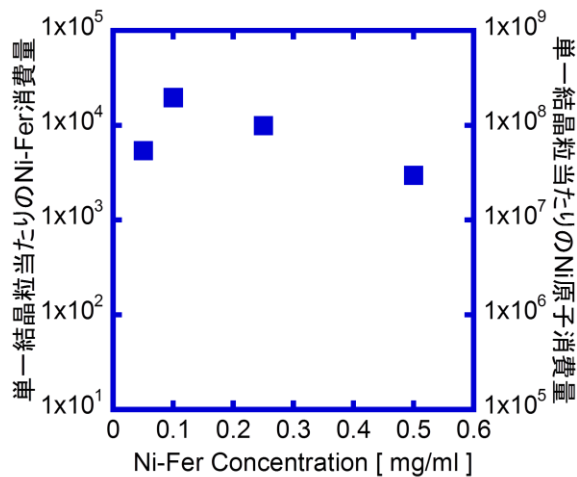


図 3-10 APTES-SAM 上の単一結晶粒当たりの Ni-Fer 消費量

比べると小さな粒径ではあるが、濃度の低下による結晶粒径の増大が確認出来た。また結晶粒密度は、Ni-Fer 濃度が高くなるに従って、増加していくことが確認できた。このとき、結晶粒の位置制御を行う際には、APTES-SAM 上のフェリチン吸着量が重要になると考えられることから、APTES-SAM 上の Ni-Fer の吸着密度の結果を用いることで、単一結晶粒当たりに消費された Ni-Fer 量を計算し、図 3-10 の結果が得られた。Ni-Fer 内部には直径 7 nm の NiO (格子定数: 0.4195 nm) が内包されていると考えられる⁹。NiO は岩塩型構造であり、1 結晶格子中に 4 個の Ni が存在することから、1 つのフェリチンに 9730 個程度の Ni が内包できると考えられる。従って 550°C で熱処理の場合、単一結晶粒当たりの Ni-Fer 消費量としては、平均 9500 個程度 (Ni 原子数換算: 9.2×10^7 atoms) となる。Jing Jang らの先行研究によって、熱処理温度が低いほど 1 つの結晶粒形成に必要な Ni 原子数が増加する傾向があり、650°C の熱処理温度で 5.0×10^7 atoms の Ni が必要と報告されている¹⁰。これを踏まえると、本実験より得られた単一結晶粒当たりの Ni-Fer 消費量は妥当な値であると考えられる。

3-3-2 原子間力顕微鏡を用いた表面構造評価

poly-Si 薄膜の表面構造は TFT の特性へ影響し、表面平坦性に優れている poly-Si 薄膜を用いて TFT を作ることで素子特性が向上するという報告がある¹¹。そこで、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy: AFM) を用いることで、表面構造を観察した。評価する試料

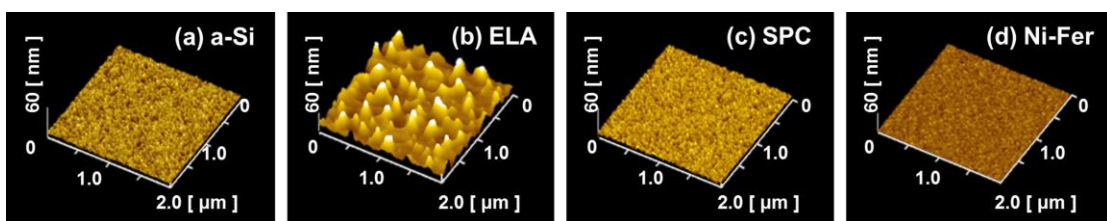


図 3-11 各種結晶化手法において結晶化した poly-Si 薄膜の AFM 像

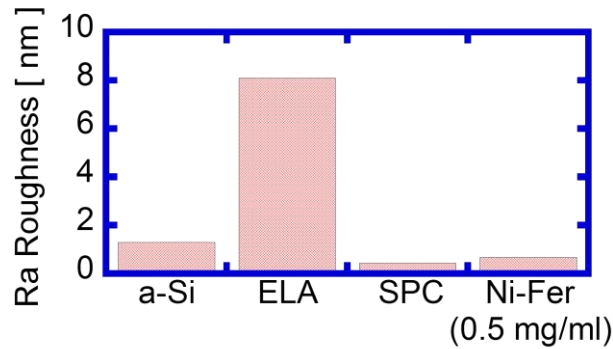


図 3-12 各結晶化手法の表面粗さ

は、結晶化前の試料として a-Si 薄膜を用意した。また、高い電気特性を持つことで工業的にも用いられているエキシマレーザーアニール(Excimer Laser Annealing: ELA)によって結晶化した poly-Si 薄膜と、金属を用いずに熱処理を行い、微結晶であるが表面平坦性に優れるとされる SPC によって結晶化した試料も評価した。これらに加えて、濃度 0.5 mg/ml の Ni-Fer を用いて結晶化した試料を評価した。その結果を図 3-11 に示す。まず a-Si 薄膜の場合は図 3-11 (a)に示すように、平坦な表面であることが分かる。次に ELA の場合、結晶化過程は a-Si をレーザーによって溶融、再結晶化させるため、結晶粒界が盛り上がってしまうことが知られており、図 3-11 (b)からもそれが観察できた。また SPC は、図 3-11 (c)のように非常に平坦な試料表面であることが確認できた。これらに対して Ni-Fer を用いた場合の表面を図 3-11 (d)に示すが、隆起が見られず、平坦な面であることが分かる。そこでこれらの表面粗さの指標として平均面粗さ(Ra)を用いて比較を行い、その結果を図 3-12 に示す。表面粗さ Ra は、a-Si 薄膜で 1.8 nm, ELA では 8.1 nm 程度であるが、SPC では 0.4 nm 程度であることが確認出来た。そして Ni-Fer を用いた poly-Si では 0.6 nm であった。SPC と Ni-Fer を用いた場合で a-Si 薄膜よりも Ra が小さくなった原因としては、結晶化過程としては固相状態で Si 原子が再配列するためであると考えられる。

3-3-3 ラマン分光分析法による結晶性評価

次に結晶化した poly-Si 薄膜の結晶性を評価するために、ラマン分光分析を行った。ラマン分光分析は結晶性評価手法として一般的なものである。結晶化しているかについては、a-Si 由来の 470 cm^{-1} のブロードなピークが結晶化プロセスを経ることで結晶シリコン(c-Si)由来の 520 cm^{-1} のピークに変化することで確認出来る。また、結晶性の評価は、ピークの半値幅 (Full Width at Half Maximum: FWHM) によって評価した。前項まででは、粒界が観察出来ていることから、結晶化しているものとして議論をしてきたが、本結晶化手法による結晶化をラマン分光分析によって評価した結果を、図 3-13 に示す。使用する Ni-Fer は 0.5mg/ml を使用し、1 min の吸着時間を経た後に 550°C で熱処理を行った。この熱処理を途中で中止し、結晶化の様子を観察した。まず光学顕微鏡で観察したところ、図 3-13(a)の様に 2 つの異なる領域が確認出来た。この時の暗い領域と明るい領域においてラマン分光分析を行っ

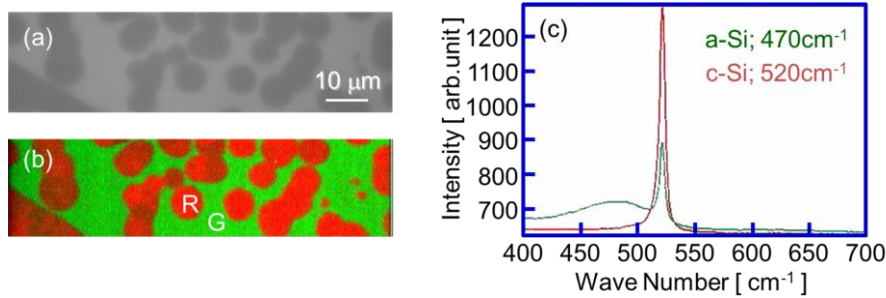


図 3-13 結晶化途中でのラマン分光分析及びラマンピークによるマッピング像；
(a)顕微鏡像, (b)ラマンマッピング像, (c) ラマンスペクトル

たところ, 図 3-13(c)の様な a-Si と c-Si のスペクトルが観測できた. さらに a-Si のスペクトルが観測できる領域を緑(G)に, c-Si のスペクトルが観測できる領域を赤(R)に対応させたマッピング像を図 3-13(b)に示す. この結果から, 本手法における結晶化過程としては, a-Si 薄膜の中に結晶化のための熱処理の間で c-Si の領域が円形に成長していくことが確認できた.

続いて, Ni-Fer の濃度を変えたときに結晶粒径が変化することから, それによる結晶性への影響を調べた. 比較のために, a-Si 薄膜と単結晶シリコン基板(c-Si に対応)を用意した. また, 比較対象として ELA と SPC によって結晶化した試料も評価した. その結果を図 3-14 に示す. まず, ラマンスペクトルとしては, c-Si と ELA のピーク強度が大きく, それ以外のピーク強度は同程度を示した. ただ a-Si を示す 470 cm^{-1} 付近のピークは, a-Si 薄膜を除くいずれの場合においても確認出来なかったために, 結晶化はしているものと考えられる. そこで次に結晶性の指標となる FWHM を Ni-Fer 濃度でまとめると, 図 3-14(b)のようになった. まず SPC の場合は最も FWHM が大きく, この理由としては, 結晶粒として観察できない程度の小さな結晶を持った微結晶状態であるためだと考えられる. 逆に c-Si は単結晶であるため, 最も結晶性が良く, FWHM も最も小さい値を示したと思われる. また, 今回用いた ELA 試料は粒径が 300 nm 程度であり, SPC と c-Si の間に位置した. これらの結果を基に, 濃度による FWHM 変化を考察する. Ni-Fer 濃度が増加するに従って, FWHM が減少, すなわち結晶

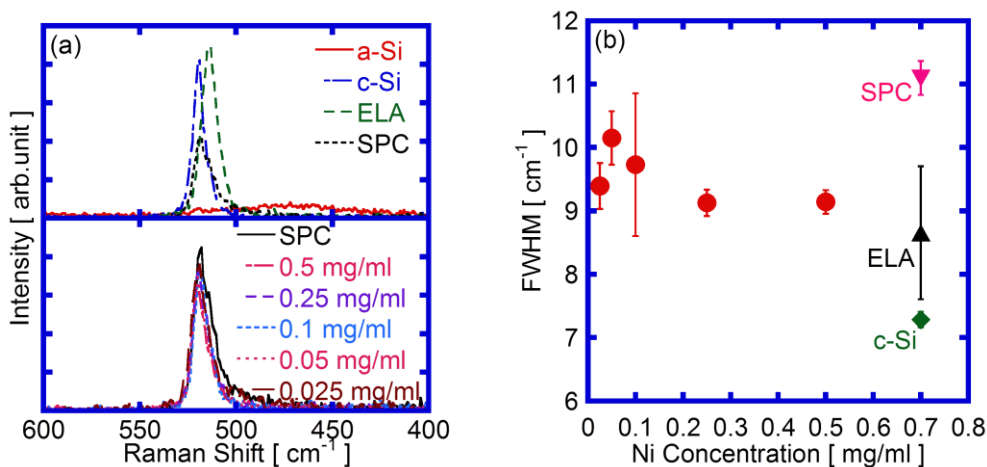


図 3-14 Ni-Fer 濃度別ラマンスペクトルと半値幅 FWHM の濃度依存性

性が向上していることがわかる。しかし、前項の結晶粒径の評価においては Ni-Fer 濃度の増加に伴って粒径が小さくなることが確認出来ている。得られた poly-Si において、1 つの結晶粒内において膜質がすべて均一であるのであれば、結晶粒のサイズが大きいほど粒界の影響が低減され、膜質は向上すると想定していた。しかし結晶粒径が小さいほど結晶性が向上していた。これを考察するにあたり図 3-8 の APTES-SAM 無しの 0.025 mg/ml の結晶粒に着目した。secco エッチングは結晶シリコンに比べて欠陥部分の方が早くエッチングされることを利用しており、粒界の曝露に用いられる。言い換えれば、secco エッチングによって結晶粒が疎になった場合、その結晶粒には欠陥が多いと言うことが出来る。APTES-SAM 無しの 0.025 mg/ml の結晶粒の場合が特に顕著であるが、粒径が 50 μm の結晶粒において、中心の 25 μm よりも外側では結晶粒が疎になっているように見られる。以上のことから、本手法によって結晶化した場合、結晶粒が成長していく過程で欠陥密度が徐々に増加してしまうと考えられる。そのため、結晶粒が小さいほど欠陥の少なく、結晶粒が大きいほど欠陥の多い poly-Si 薄膜になったと思われる。

3-3-1 電子線後方散乱回折法による結晶方位解析

電子線後方散乱回折法(Electron Back Scatter Diffraction: EBSD)によって、結晶方位と結晶の品質について評価した。EBSD は、60~70°程度に試料を傾斜させて電子線を照射することで、非弾性散乱波が特性の格子面に対してブラッグ散乱を起こし、各結晶面からの回折電子線によって EBSD パターンが観測される。この EBSD パターンを解析することで、結晶性試料の方位を解析することが出来る。ここでは、Ni-Fer 濃度 0.5 mg/ml で吸着時間 1 min, 550°C で熱処理した試料を用いており、測定結果を図 3-15 に示す。色がほぼ同じであり、比較的方向が揃っている領域を 1 つの結晶粒として観察すると、結晶粒径は 10 μm 程度で有り、これは図 3-9 の同条件の時の結晶粒径と対応がとれていることが確認できた。まず結晶方位としては、ND, TD, RD の試料方向に対しても目立った配向性は見られずに、ランダムな方位を持った結晶粒であることが分かる。しかし、これらの結晶粒内部の色は完全な単色ではなく、結晶粒の中心から放射状に若干の色の変化が見られた。このことから、1 つの結晶粒の中で完全に結晶方位が揃っているわけでは無いことが分かる。そこで、EBSD パターンの鮮明さの善し悪しを表した Image Quality Map (IQ Map)での評価を試みた。IQ Map はパターンが鮮明なほど高い値を示し、マップ上では白く表示される。パターンが鮮明で無いときはマップ上では黒く表示され、この原因としては、①表面凹凸によって回折電子線の一部が検出されない、②表面に汚染層や酸化層が形成されているため EBSD パターンが発生しない、③結晶粒界や欠陥の多い部分を測定している、のいずれかの状況である。これらを踏まえて IQ Map を観察すると、粒界部分が黒く表示されている様子が見られるが、その内側の結晶粒においては、全面で白く表示されているわけでは無かった。特に結晶粒の中心部が白く、中心から離れるにつれて黒くなる様子が確認できた。この原因について、先に挙げた①~③の可能性を検討した。まず①のについてだが、図 3-11(d)の AFM 像の結果より、非常に平坦性に優れていることから可能性は低い。次に②の場合、測定の直前にフ

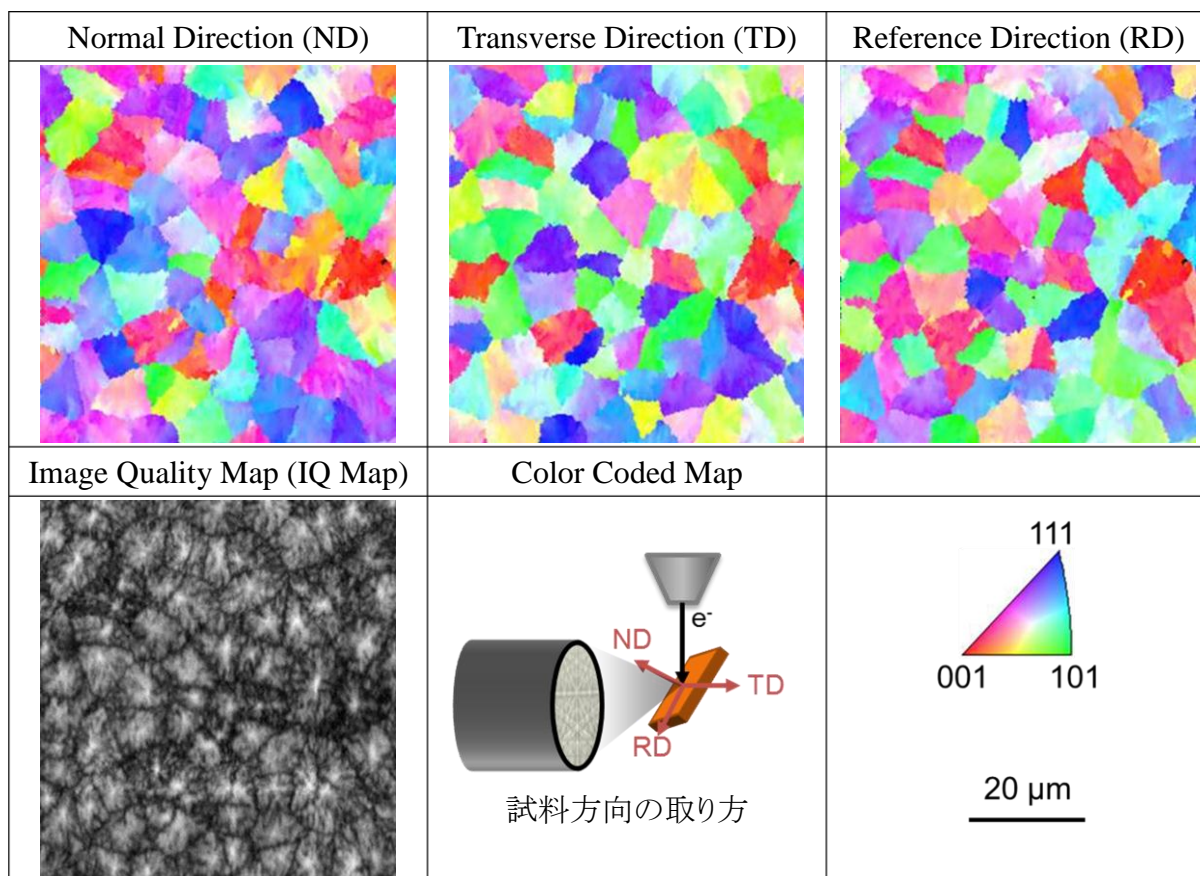


図 3-15 EBSD による(a)結晶方位評価と(b)Image Quality Map

ッ酸処理によって表面の自然酸化膜を除去するため、酸化層の可能性は低い。また、汚染層が形成されるとするならば、本手法において poly-Si の汚染として考えられる元素は Ni-Fer 由来の C, N, Ni が考えられる。このうち C と N は UV オゾン処理によって除去できている。Ni は結晶核を形成する元素であり、汚染として残留するのであれば結晶核を形成した中心部分か拡散した先の粒界部分に多く存在すると推察される。しかし、結晶粒の中心部分が白く表示されているため、この可能性は低いと思われる。最後に③については、中心部分では欠陥が少ないが、結晶粒が大きく成長するに従って欠陥が増加していくと考えられる。これは前項において、図 3-8 の 0.025 mg/ml の結晶粒観察の結果の結晶粒の中心から離れると共に欠陥が増加していくと考えた仮定とも合うものである。

3-3-2 X 線回折法による結晶子サイズの評価

本手法によって結晶化した poly-Si 薄膜の粒径は、ミクロンサイズであるが、図 3-15 の EBSD の IQ Map から見ても、完全に単一の結晶粒ではないと思われる。一般的に MIC における結晶成長は針状に成長するとされている。そこで、X 線回折法 (X-Ray Diffraction: XRD) の回折ピークから結晶子サイズを算出するシェラーの式を用いて、結晶子サイズを評価した。まず 50 nm の薄膜を測定するため、微小角入射の非対称反射測定で行った。この測定法は入射角を微小にすることで、X 線の侵入深さを浅くし、基板由来の信号を抑えなが

ら薄膜由来の信号の検出感度を上げることができる。そこで、入射角度を 0.3° に設定して非対称反射測定を行った結果を図 3-16(a)に示す。このとき、 50° 付近に現れているピークは基板の Si 由来のものであり、基板の配置方向によって、 2θ と強度が若干変化するが、十分に強度が抑えられており、最表面の poly-Si 由来の信号が確実に検出できていることが分かる。このとき、SPC と Ni-Fer 濃度を変化させた試料の全てのスペクトルで多結晶シリコンの回折線として、(111), (220), (311)のピークが観測できている。ここで、(111)のピークを用いて結晶子サイズを算出した結果を図 3-16(b)のようにまとめた。結晶子のサイズは SPC の場合は 20 nm 程度であったが、Ni-Fer を用いた場合は 33~40 nm の大きさを示した。NiSi₂ 結晶核を利用して結晶化をするとき、針状結晶として成長することが知られており、針状結晶のサイズは ~45 nm という報告がある¹²。更に、針状結晶による成長であることを確認するために、本手法で結晶化した試料の粒界部分を SEM で観察し、その結果を図 3-17 に示す。特に粒界近傍を観察すると(図 3-17(b)), 針状結晶が観察された。BNC も Ni を用いた結晶であるため、同様に針状結晶によって結晶成長が進行していき、1 つの結晶核から成長していった針状結晶の集合として 1 つの結晶粒が形成されることが分かっていることから^{13,14}、本手法においても同様の大きさを有していることが確認できた。EBSD の結果では結晶方位の揃ったマイクロサイズの結晶粒が観察できていたが、実際には完全な 1 つの結晶粒では無く、1 つの結晶核からは結晶方位の揃った針状結晶が成長していき、結果として大きな結晶粒として観察されているということが確認できた。

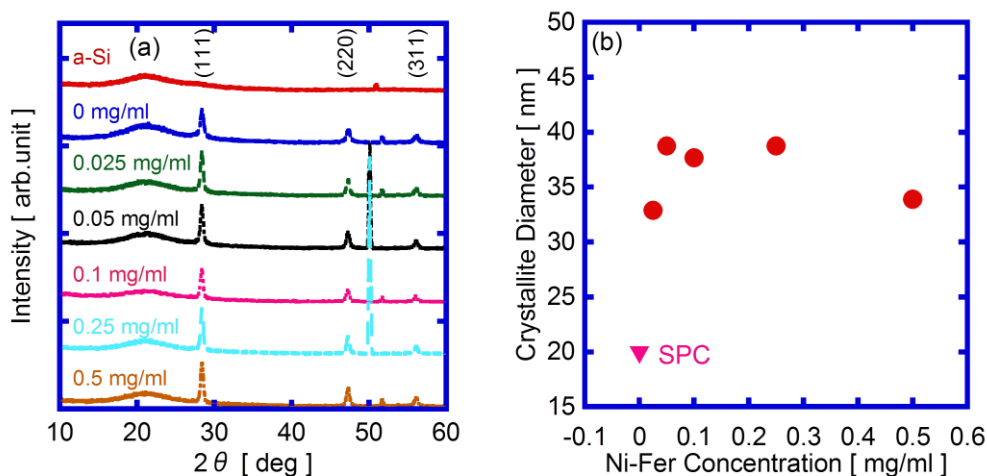


図 3-16 XRD スペクトルと結晶子サイズ評価

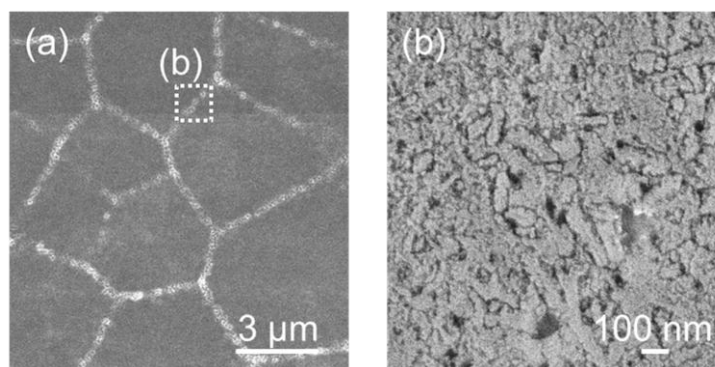


図 3-17 Ni-Fer 濃度 0.5 mg/ml で結晶化した poly-Si(a)と粒界近傍における針状結晶(b)

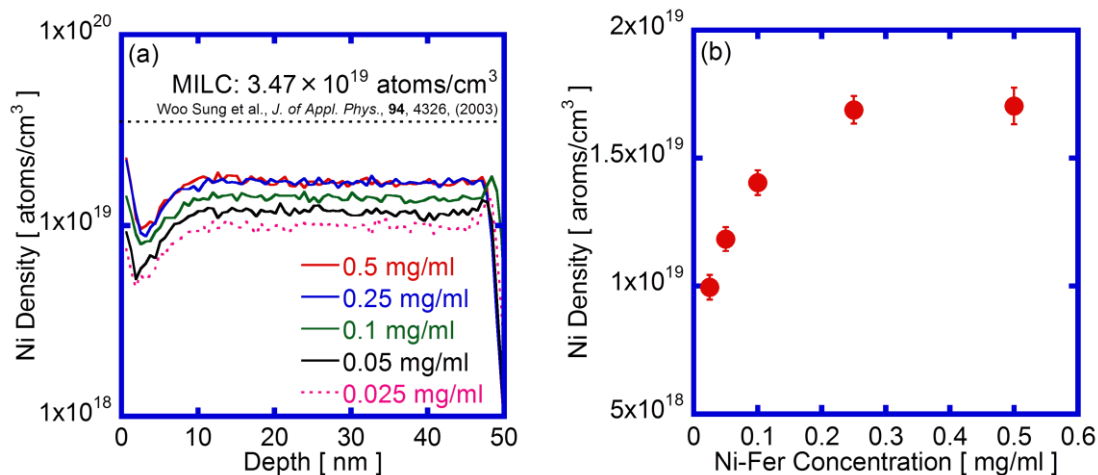


図 3-18 SIMS による膜中 Ni 測定と Ni-Fer 濃度依存性

3-3-3 二次イオン質量分析法による膜中不純物評価

poly-Si 薄膜の膜中に不純物が多いと、TFT を動作させるときに特性の劣化に影響する可能性がある。そこで、二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectroscopy: SIMS) によって膜中不純物を評価した。50 nm の poly-Si 薄膜を測定した結果を図 3-18(a)に示す。いずれの Ni-Fer 濃度の場合においても poly-Si 薄膜中で均一に Ni が存在していることが確認できた。また、膜中 Ni 密度と Ni-Fer 濃度の関係を図 3-18(b)に示す。図 3-7 のフェリチンの吸着密度評価の結果では、Ni-Fer 濃度が 0.1 mg/ml 以下での吸着量変化を確認できなかったが、SIMS の結果では、 1.4×10^{19} atoms/cm³ から 9.9×10^{18} atoms/cm³ まで膜中 Ni 密度が減少していた。本結晶化プロセスにおいて、膜中に入る Ni は吸着した Ni-Fer 由来のもののみである。従って、実際の吸着密度は 0.1 mg/ml 以下でも減少していることが示唆される。

3-4 薄膜トランジスタの試作

Ni-Fer を用いて結晶化した poly-Si 薄膜の膜質について、Ni-Fer 濃度を变化させた際の影響を様々な手法によって評価してきたが、その膜質が実際のデバイスにどのように影響を与えるかを検討する必要がある。そこで、TFT を作製し、その素子特性を評価した。

3-4-1 多結晶シリコン薄膜トランジスタの素子構造

poly-Si TFT の素子構造について説明する。本研究ではトップゲート型の金属-酸化膜-半導体電界効果トランジスタ (Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor: MOS-FET) であり、セルフアラインプロセスによって作製した。使用する poly-Si 薄膜は、濃度 0.05-0.5

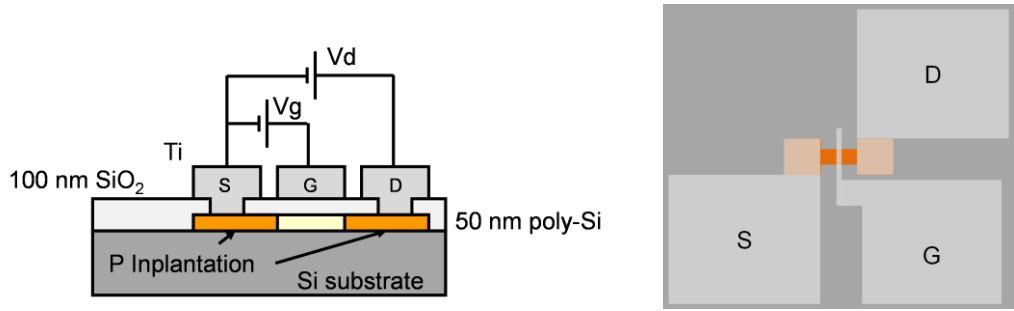


図 3-19 poly-Si TFT の素子構造

mg/ml の Ni-Fer を用いて 550°C, 24hours で結晶化したものである. 素子構造は図 3-19 の様な構造で, 50nm poly-Si 薄膜をチャンネル層に用いている. また, ゲート酸化膜は 100 nm SiO₂をプラズマ化学気相堆積法によって堆積している. 電極にはチタン(Ti)を 300 nm 堆積した. また, ゲート電極(D)をイオン注入時のマスクとして使い, リン(P)をエネルギー90 keV で, ドーズ量 $1.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ でイオン注入し, n⁺領域を形成した.

3-4-2 素子特性

Ni-Fer 0.5 mg/ml を使って結晶化した poly-Si 薄膜と, Ni-Fer を使わずに同じ熱処理条件で結晶化(SPC に相当)した poly-Si 薄膜で TFT を作り, チャンネルサイズがチャンネル幅(W)/チャンネル長(L)=10 μm /5 μm の素子特性を評価した. まずそれぞれの poly-Si TFT の出力特性を図 3-20 に示す. ゲート電圧(V_g)を 0 V から 5 V まで変化させたときの出力特性であるが, SPC サンプルよりも Ni-Fer を用いた poly-Si TFT の方が, V_g の増加に伴って大きく電流値が増加していることが分かる. また, これらの特性から, 電流が立ち上がる途中の領域を線形領域, 電流が十分に飽和してほぼ変化が無い領域を飽和領域とし, 伝達特性評価においては, 線形領域を V_d=0.1 V, 飽和領域を V_d=5.0 V を用いた. 次に, 伝達特性を図 3-21

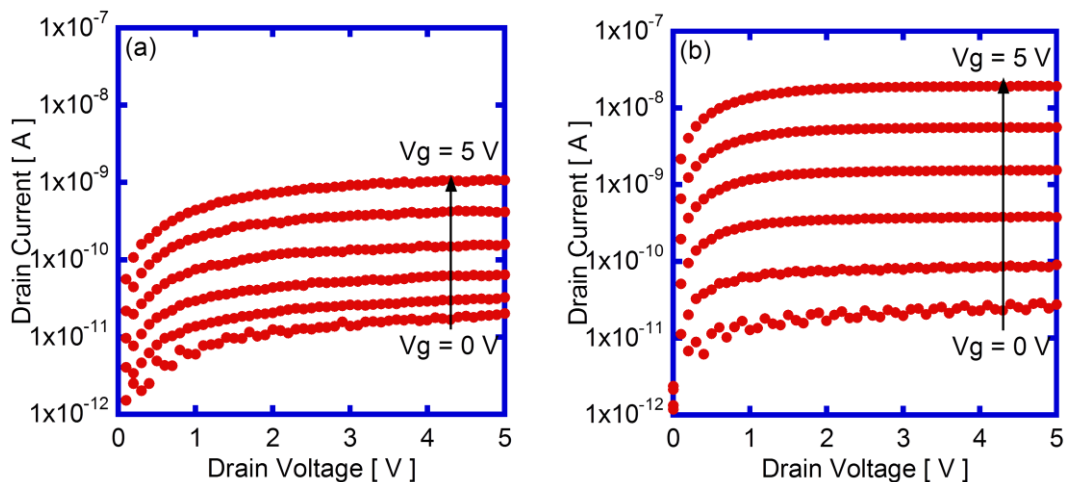


図 3-20 TFT の出力特性; (a) SPC サンプル, (b)Ni-Fer 濃度 0.5 mg/ml

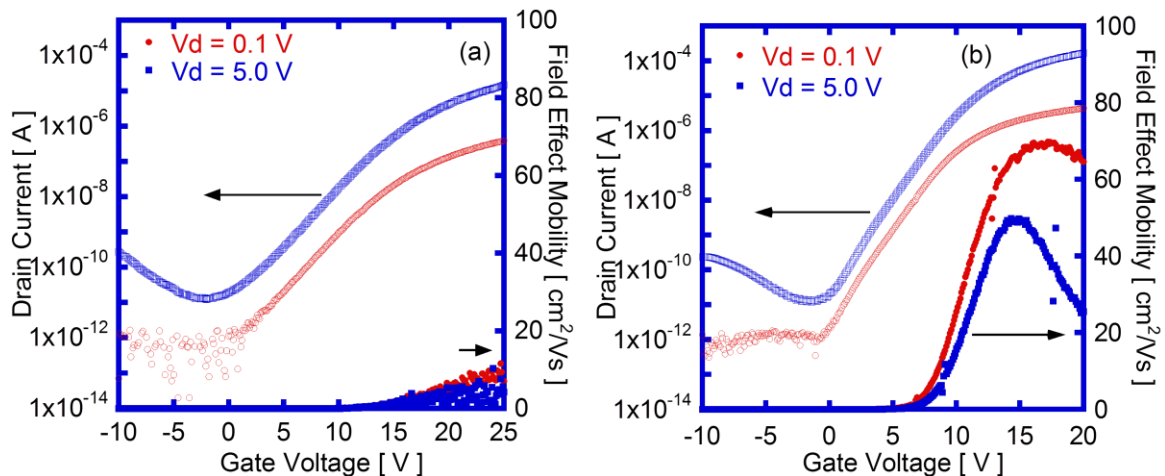


図 3-21 TFT の伝達特性; (a) SPC サンプル, (b) Ni-Fer 濃度 0.5 mg/ml

に示す。ここで、SPC、Ni-Fer のどちらの場合においてもスイッチング動作ができています。しかし、SPC サンプルの ON 電流は 1×10^{-5} A 程度であるのに対して、Ni-Fer を用いた場合は 1×10^{-4} A 程度であり、ON 電流が 1 桁増加していることが確認できた。これは、粒界の影響が大きいと考えられる。まず、SPC の場合は、a-Si 薄膜中で結晶核の自然発生によって結晶成長がすすむため、結晶粒径が非常に小さい。図 3-16(c)の結晶子サイズが SPC における結晶粒のサイズであるため、結晶粒径は 20 nm 程度であると思われる。これに対して、Ni-Fer を用いた場合は 12 μm である。チャンネル長は $L=5 \mu\text{m}$ の素子であるため、結晶粒径から概算すると、Ni-Fer 0.5 mg/ml の場合、チャンネル内の粒界は 0 ないしは 1 つ存在すると考えられる。これに対して SPC の場合は、500 程度存在することになる。チャンネル内をキャリアが移動するときに結晶粒界によってキャリアが散乱されてしまうため、SPC は粒界の影響を非常に大きく受けていると思われる。一方、Ni-Fer の場合は粒界が少ないために影響が小さく、そのため、SPC に比べて非常に高い電界効果移動度が得られたと考えられる。また、OFF 電流が SPC サンプルと Ni-Fer の場合でほとんど差が見られなかった。Ni-Fer は結晶化する際に NiSi_2 の結晶核を形成するプロセスに利用しているが、金属を導入すると言うことは、膜の金属的性質が顕著になる¹⁵。そのため、OFF 電流が SPC よりも高くなってしまおうという報告があり、このときの OFF 電流値は図 3-21(a)に示す本手法によって作製した TFT の OFF 側の最大電流値よりも 1 桁高い¹⁶。このことから、本手法は、金属を用いているにもかかわらず、OFF 側の電流値を SPC の場合と同様に低く抑えると同時に ON 電流を増加させることができていることが分かる。これにより TFT 特性が SPC の場合よりも大きく向上したものだと思われる。

次に、Ni-Fer 濃度を変化させた poly-Si 薄膜を用いて同様の TFT を作製した。その伝達特性から、TFT の素子特性の指標として、電界効果移動度、S 値、しきい値電圧をまとめた結果を図 3-22 に示す。電界効果移動度は電子の流れやすさで大きいほど良く、S 値は電流が ON 領域から OFF 領域への遷移しやすさで、小さいほど急峻な電流の立ち上がりを示し、しきい値電圧は ON 領域と OFF 領域の境界の電圧を示す。それぞれ Ni-Fer 濃度が高くなるにつれて、電界効果移動度が大きくなり、S 値が減少し、しきい値電圧が減少していくことが

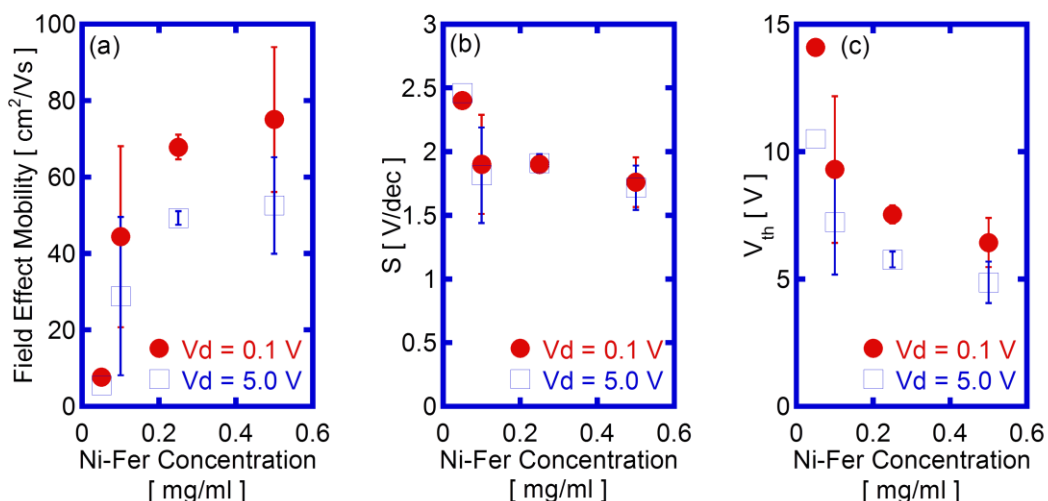


図 3-22 TFT の素子特性の Ni-Fer 濃度依存性; (a) 電界効果移動度, (b) S 値, (c) しきい値電圧

確認できた. poly-Si-TFT は結晶粒径が大きくなるほど粒界の影響が減少し, 特性が改善する. しかし, 図 3-9 の結晶粒径の結果からは, Ni-Fer 濃度が増加するに従って粒径が小さくなる事が確認出来ている. また, 結晶粒径は 0.5 mg/ml で 12 μm であり, それ以上粒径が大きくなってもチャンネル内に存在する粒界の数は 0 か 1 であると思われ, 粒界の及ぼす影響は大きくないと考えられる. 他の可能性としては, 膜中の欠陥による影響が考えられる. 図 3-14(b)のラマン分光分析による膜質評価の結果から, 粒径が大きくなるに従って膜質が低下していくことが分かっており, これは粒径増大に伴って欠陥が増加していったためだと考えられる. 図 3-15(b)の EBSD の IQ Map においても, 結晶粒の成長においては, 結晶核から離れるに従って欠陥が増加していくことを示唆しているため, Ni-Fer を用いた本結晶化手法においては, 単一結晶粒の内部で膜質が均一では無く, 粒界の影響の低減を試みるための大粒径化は, 結晶粒内部の欠陥密度が増加していくことを意味していると考えられる.

3-5 BioNanoCrystallization における結晶成長過程の考察

これまでの結晶粒の様子と TFT の素子特性の結果を踏まえて, 本手法における結晶成長過程について, 従来の MILC の結晶成長と併せて考察する. MILC としては, NiSi_2 による横方向成長過程が幾つか報告されている^{17,18}. これらの報告では, c-Si/ NiSi_2 の化学ポテンシャルに比べて NiSi_2 /a-Si の化学ポテンシャルが低いために NiSi_2 が c-Si から a-Si へ移動していくことで結晶成長するとされている. この過程において NiSi_2 が a-Si を取り込み, 後ろへ c-Si を形成することで結晶成長するとしており, このとき, a-Si 中から Ni を取り込み, また一定の割合で NiSi_2 が Ni を c-Si に取りこぼしていくと考えている. この Ni の取り込みと取りこぼしを基に, まず横方向結晶成長を図 3-23 のモデルを使い検討した.

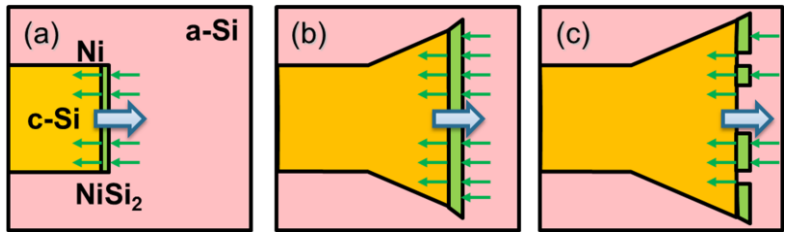


図 3-23 NiSi₂による横方向結晶成長

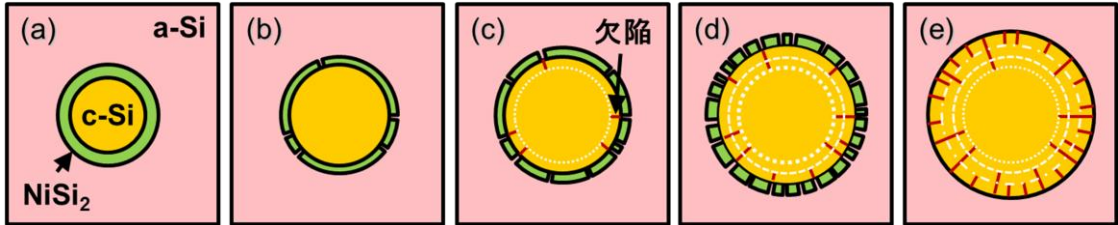


図 3-24 BNCにおける結晶成長と欠陥増加のモデル

(a) NiSi₂による横方向結晶成長

NiSi₂がc-Siからa-Siへ移動してc-Siが成長していくと同時に、NiSi₂のNiがc-Si中に取りこぼされて残留する。その結果、NiSi₂領域を維持できなくなると成長が止まると考えられる。このとき、a-Si中にもNiが存在し、c-Si中に取りこぼされたNi量とa-Si中から取り込むNi量が等しければ、NiSi₂領域を維持して結晶成長が進行すると考えられる(図3-23(a))。また、a-Si中から取り込むNi量がc-Si中に取りこぼすNi量よりも多い場合はNiSi₂領域が拡大していき(図3-23(b))、逆にa-Si中から取り込むNi量の方が少ない場合はNiSi₂領域が分岐や、部分的に消失すると考えられる(図3-23(c))。

(b) BNCにおける円形結晶成長

前述の横方向結晶成長過程を踏まえ、次にBNCの結晶粒の成長について検討する。NiSi₂の結晶核が形成され、円形に結晶成長していく初期段階では、c-Siの周りをNiSi₂が囲っていると思われる(図3-24(a))。粒径が大きくなるに従ってNiSi₂領域もc-Siを囲える程度に広がる必要がでてくるが、元々BNCでは吸着したNi量が少ないため、NiSi₂領域が広がるとともに、a-Si中から取り込むNi量が不足し、NiSi₂領域が分岐や部分的な消失をし始める(図3-24(b))。その結果NiSi₂の途切れた部分では結晶成長速度が低下し、周りの部分からの結晶成長によって埋められる形になり、欠陥ができると考えられる(図3-24(c))。引き続き結晶成長が進むとNiSi₂領域の分岐も増加し、これによってc-Si内の欠陥が更に増加し(図3-24(d))、中心部分では欠陥が少なく、粒径が増加するに従って欠陥が増加する結晶粒が形成されると考えられる(図3-24(e))。

以上のモデルを踏まえて、更にNiSi₂領域について検討する。NiSi₂領域は図3-25に示す

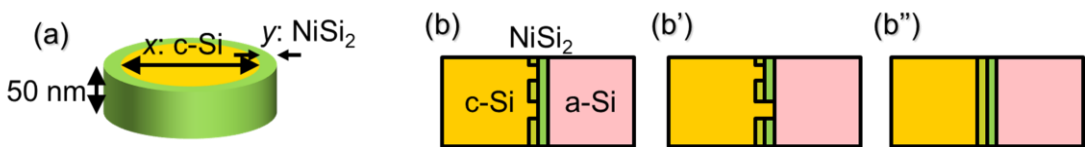


図 3-25 結晶成長時におけるNiSi₂を必要とする領域

ように、結晶成長の初期過程においては、結晶粒の外側に a-Si 薄膜と同程度の膜厚で途切れること無く存在できた場合に、最も欠陥が生じにくいと考えられる。この状態から結晶粒が成長するに従って、a-Si から取りこんだ Ni では NiSi₂ 領域が維持できなくなり、NiSi₂ 領域の部分的な消失が起こり、欠陥が増加しはじめると考えられる。このような仮定における、NiSi₂ 領域が維持できなくなり欠陥が増加し始める粒径について推定した。NiSi₂ が途切れないために、図 3-25(a)のように a-Si と同じ膜厚の 50nm、粒径 x の外側に幅 y のリング状の領域が存在すると仮定した。このときの NiSi₂ 領域の体積 A は次式のようになる。

$$A = \left(\pi \left(\frac{x}{2} + y \right)^2 - \pi \left(\frac{x}{2} \right)^2 \right) \times 50 \times 10^{-9}$$

このときの NiSi₂ の格子定数が 0.5406 nm であり、Ni 原子が単位格子中に 4 個であるので、体積 A における Ni 原子数 B としては次式のようになる。

$$B = \frac{A \times 4}{(0.5406 \times 10^{-9})^3}$$

従って Ni 原子数 B 及び NiSi₂ の幅 y を決定することで、体積 A の式より、NiSi₂ が途切れずに成長できる最大粒径 x_{\max} が以下のように算出できる。

$$x_{\max} = \frac{B \times (0.5406 \times 10^{-9})^3}{50 \times 10^{-9} \times 4 \times \pi \times y} - y$$

単一結晶粒を形成するために必要な Ni 原子数は、図 3-10 より約 9.2×10^7 atoms であるので、この値を用いて x_{\max} を算出する。また、NiSi₂ の幅 y については、 y が NiSi₂ の 1 格子分の幅である 0.5406 nm 程度を維持したまま結晶成長することで、NiSi₂ のリングが最大になると考えられる。しかしこの場合、1 格子分の幅しか無いため、a-Si 中の Ni を取り込む前に c-Si 中へ Ni を取りこぼすと、NiSi₂ 領域が部分的に消失すると思われる。また、 y が 2 格子分の幅があっても、図 3-25(b)のように c-Si への Ni の取りこぼしによって部分的に NiSi₂ が 1 格子分になった部分で、更に Ni を取りこぼすことで図 3-25(b')のように NiSi₂ の消失が起こることが考えられる。従って、NiSi₂ の領域が完全に存在するための y としては、図 3-25(b'')のように NiSi₂ の領域が最低でも NiSi₂ 結晶格子の 2 格子分の幅 ($y=1.0812$ nm) が必要である。従って、 $B=9.2 \times 10^7$ atoms, $y=1.0812$ nm として計算すると $x_{\max}=21.4 \mu\text{m}$ となり、理想的にはこれ以上の結晶粒径になると NiSi₂ が部分的に消失していくことで NiSi₂ のリングが維持できなくなり、成長するにつれて欠陥が増加していくと予想される。

しかし、実際の結晶成長過程においては、図 3-23 でも述べたように、結晶成長過程で a-Si 薄膜に拡散している Ni を取り込んでおり、ここで用いた $B=9.2 \times 10^7$ atoms は結晶成長が終わった段階での 1 つの結晶粒あたりに消費された Ni 原子数である。そのため、NiSi₂ が部分的に消失して欠陥が増加しながら結晶成長している過程で取り込んだ Ni 原子数も含んでいる。従って、実際は $x_{\max}=21.4 \mu\text{m}$ よりも小さな粒径の段階から欠陥が増加していくと思われる。図 3-15 の IQ Map から考えても、中心部分の直径 3 μm 程度を超えて成長している段階で IQ Map が暗くなっており、既に欠陥が増加しつつあると推察される。

ここまでで、中心部分が最も欠陥が少なく良好な膜質であると考えており、Ni-Fer 濃度が低い場合でも低確率ながら TFT のチャネル中心に欠陥の少ない領域が配置されれば良好

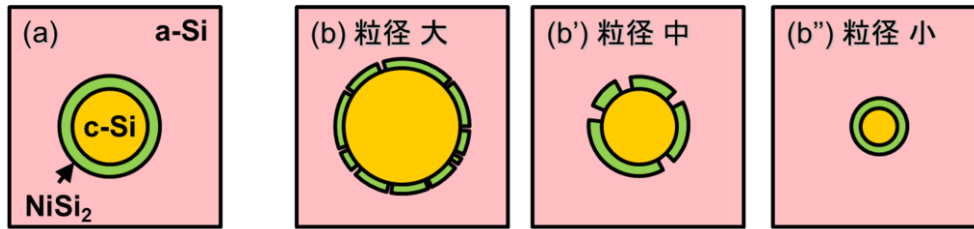


図 3-26 異なる吸着密度条件における結晶粒成長過程(a) 高濃度 Ni-Fer (吸着密度: 高) (b) 低濃度 Ni-Fer (吸着密度: 低), 結晶成長過程; (b'')→(b')→(b)

な特性の TFT が得られると思われる. しかし, 図 3-22 の TFT の素子特性からは良好な素子特性は確認できなかった. この原因について考察する. 他の結晶粒と衝突することなく成長できると仮定した場合の結晶成長の模式図を図 3-26 に示す. 図 3-10 より単一結晶粒当たりに消費される Ni 原子数は, Ni-Fer 濃度によって粒径が変化しても影響は殆ど無く, ほぼ同じである. ここで, 1 つだけしか結晶粒が形成されず, いずれも同数の Ni 原子を消費して成長した場合, 図 3-9 の粒径の変化の結果を考えると図 3-26(a)と(b)のように, 低濃度 Ni-Fer を用いて Ni-Fer 吸着密度が低い方が大きな結晶粒である. しかし, 低濃度 Ni-Fer を用いた場合の粒径が高濃度 Ni-Fer を用いた場合の粒径と同程度の場合は, 同じ粒径でも 1 つ結晶粒に消費した Ni 原子数が少ないために, NiSi₂ 領域を形成する Ni 原子数が少なく, 図 3-26(b')の様に NiSi₂ 領域が部分的に消失することが考えられる. 従って, 低濃度 Ni-Fer を用いた場合での NiSi₂ 領域の部分的な消失が起こらない粒径を考えると, 図 3-26(b'')の様に高濃度 Ni-Fer を用いた場合よりも小さくなると思われる. そのため, Ni-Fer 濃度が低く, Ni-Fer の吸着密度が低いほど, 欠陥の少ない領域が小さくなることが予想される. そのため非常に狭い欠陥の少ない領域が TFT のチャンネル部分に位置したとしても, 周りの欠陥が多いために素子特性としては良好なものが得られなかったと考えられる.

3-6 結晶化位置制御技術の検討

前節までで, 本手法によって結晶化した poly-Si 薄膜の膜質と TFT の素子特性を評価した. その中で結晶核の中心部分から成長していくに従って, 欠陥が増加してしまうという問題が明らかになった. そのため, 最も膜質の良い部分を TFT のチャンネル部分に配置することが素子特性向上に向けて必要であると考えられる. また, 一般的な poly-Si TFT の場合, 結晶粒界の影響を極力低減することを目指し, 粒界の影響を低減する手法が研究されている^{19,20}. 従って, 粒界の影響の除去も必要だと考えられる. そこで, 結晶化に用いる Ni-Fer の吸着位置を制御し, 結晶粒の位置を制御することで, 膜質の良い部分をチャンネル部分に配置すると共に, 粒界の影響を低減できると考えた.

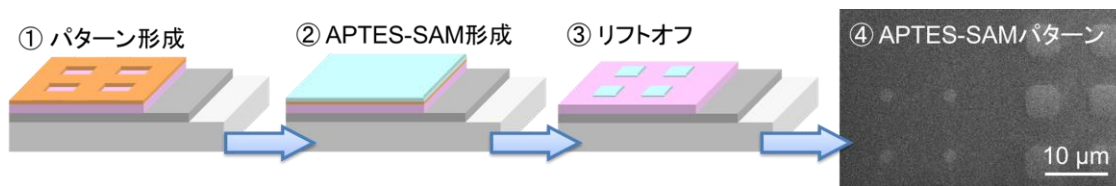


図 3-27 APTES-SAM のパターンニングプロセス

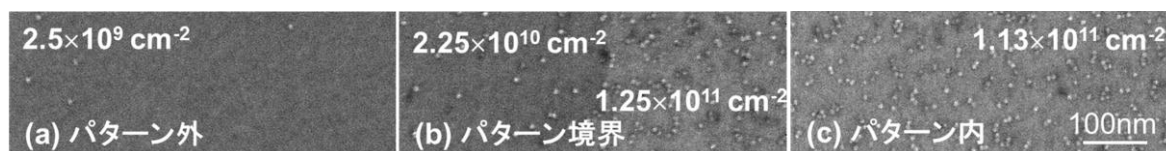


図 3-28 APTES-SAM パターンに吸着させた Co-Fer

3-6-1 APTES-SAM パターンニング技術

Ni-Fer の吸着位置制御としては、APTES-SAM をパターンニングすることで、吸着密度の異なる領域を形成し、結晶核の形成される箇所の制御を目的とする。APTES-SAM によって吸着密度が増加し、同じ濃度の Ni-Fer を用いたとしても a-Si 薄膜上との吸着密度差が生じることは、図 3-7 からすでに分かっている。従って、APTES-SAM のパターンニングが課題である。SAM のパターンニング技術としては、真空紫外露光²¹や、インプリント技術²²、リフトオフプロセス等が挙げられるが、従来の半導体プロセスを用いることを考えたため、リフトオフプロセスによるパターンニングを試みた。プロセスとしては、図 3-27 に示すように、フォトリソットによってパターンニングをした後に APTES-SAM を形成した。最後にレジストを除去し SEM によって APTES-SAM のパターンが形成できていることを確認した。

3-6-2 フェリチンの選択的吸着

前項で形成した APTES-SAM のパターン付 a-Si 薄膜に 0.5 mg/ml の Co-Fer を吸着させた結果を図 3-28 に示す。APTES-SAM のパターン外部、境界部、内部で吸着密度を評価すると、パターン境界部では、APTES-SAM 外での吸着密度が若干高いが、パターン外部と内部では図 3-6 とほぼ同じ吸着密度が実現できていることが確認できた。このことからパターンニングプロセスを導入した際に、APTES-SAM が形成できていることと、一度フォトリソットが付いていた a-Si 薄膜もリフトオフ後にはパターンニングプロセス前と同様にフェリチンが吸着することを確認できた。

3-6-3 APTES パターンと結晶粒の関係

APTES-SAM パターンを用いて Ni-Fer を吸着させた a-Si 薄膜の結晶化を試みた。パターン形状は図 3-29 に示すように、1 μm 角から 100 μm 角の APTES-SAM のパターンを形成した。使用したフェリチンは 0.025 ~ 0.5 mg/ml の Ni-Fer を用いて吸着時間は 1 min とした。その後 UV オゾン処理によってフェリチンを除去し、550°C、24 hours の熱処理によって結晶化

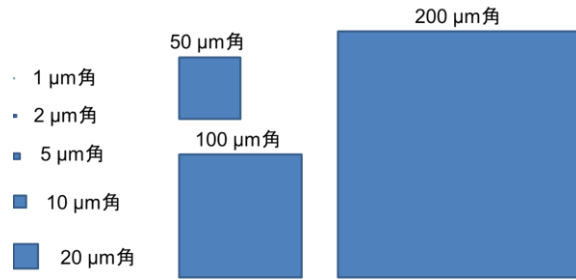


図 3-29 APTES-SAM のパターン形状

させた。まず図 3-30 に 100 μm 角の APTES-SAM パターンを用いた場合の結晶粒を示す。0.25 mg/ml と 0.5 mg/ml の場合は APTES-SAM パターンの内部と外部で結晶粒の大きさが異なっていることが確認できるが、APTES-SAM パターン外でも全面で結晶粒が確認できる。従って、これらの濃度では、結晶粒の位置の制御を試みても、パターン外部からも結晶化してきてしまう。また、0.1 mg/ml の場合は、パターン境界部分から若干距離まで結晶粒が存在していることが確認できた。恐らく図 3-28 と同様に境界部分での吸着密度が増加しており、結晶化可能な量の Ni-Fer が吸着したためだと考えられる。そのため、パターン形状が小さくなるにつれて位置制御が困難になると考えられる。一方、0.025 mg/ml と 0.05 mg/ml の場合は、APTES-SAM パターン内部で結晶粒が確認でき、外部では結晶粒が確認できなかった。また、APTES-SAM パターンの一番外側に位置する結晶粒から横方向に大きく成長していることも確認できた。続いて、0.025 mg/ml と 0.05 mg/ml の場合に APTES-SAM の形状を小さくした場合の結晶粒の様子を図 3-31 に示す。まず 0.05 mg/ml の場合 50 μm 角では複数の結晶粒が APTES-SAM パターンの位置にでき、20 μm 角では 4 つの結晶粒ができていたように見えた。また、0.025 mg/ml では、50 μm 角と 20 μm 角の時に 1 つの結晶粒が形成されているように見えた。しかし、どちらの場合でも 10 μm 角以下のパターンでは全て結晶粒

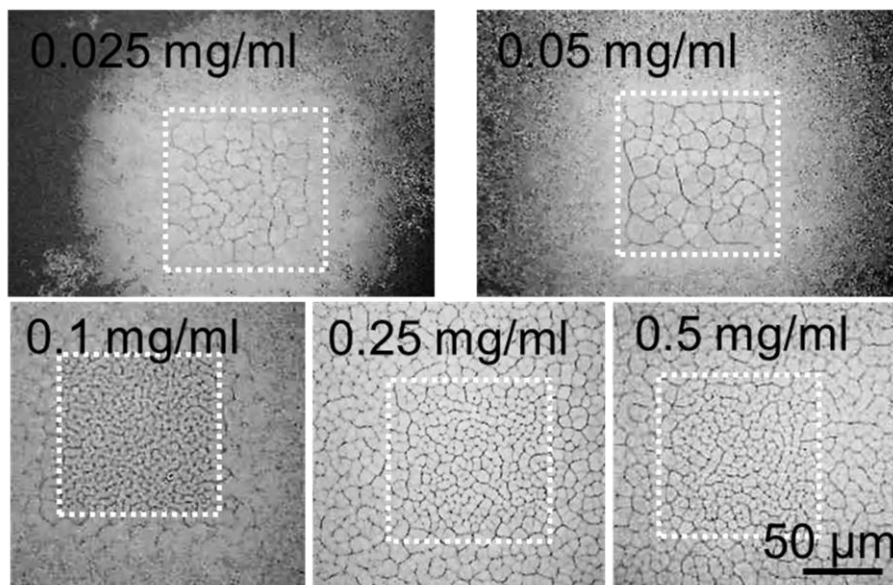


図 3-30 APTES-SAM パターン(100 μm 角)を用いた場合の Ni-Fer 濃度別結晶粒

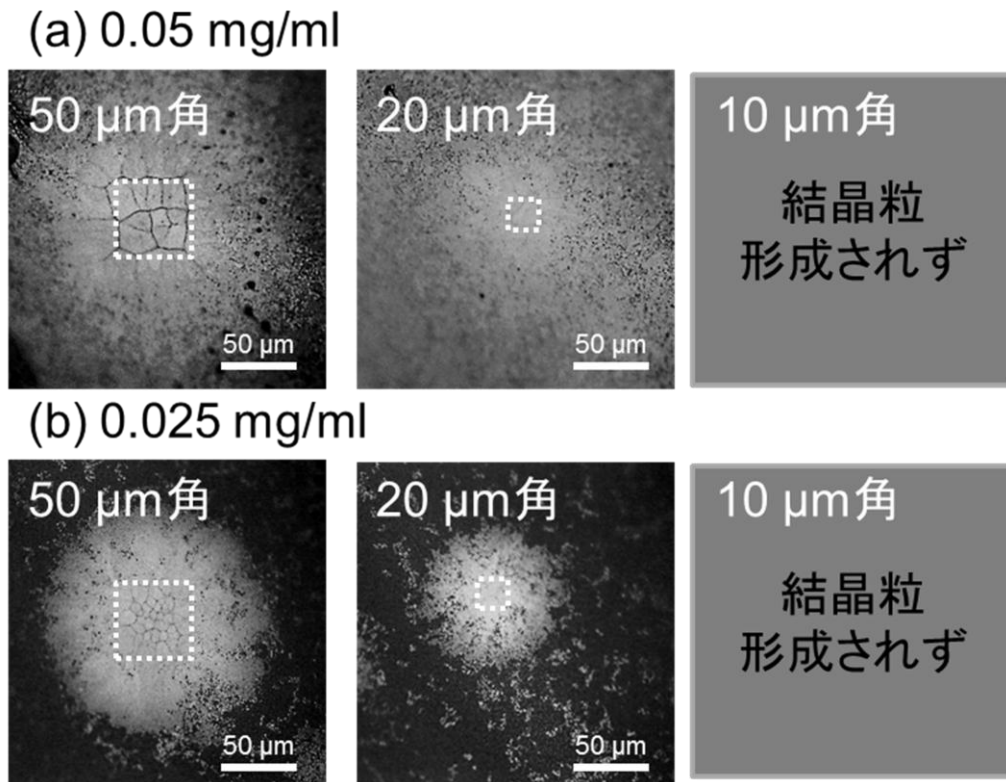


図 3-31 50 μm 角以下の APTES-SAM パターンを用いた結晶化; (a) 0.05 mg/ml, (b) 0.025 mg/ml

が確認できなかった. この理由としては, APTES-SAM 上に吸着した Ni-Fer の量が, 1 つの結晶粒を形成するのに必要な Ni 量に達していなかったためだと考えられる. 従って, この手法によって結晶粒の位置選択をする場合, 20 μm 角以上の APTES-SAM が必要であることが分かった. また観察する際には secco エッチングを行っているが, 20 μm 角の場合において横方向成長している範囲で顕著にエッチングされており, 欠陥が多いことがわかるため, この範囲はデバイス応用に適していないと考えられる.

3-7 結論

本章では poly-Si 薄膜における粒界の影響の低減に向けて、結晶粒の位置制御を目指した。結晶粒の位置制御には結晶化に利用している Ni-Fer の吸着位置制御が重要であると考え、UV オゾン処理によって分解除去が可能な APTES-SAM のパターンニングプロセスを導入した。まず、APTES-SAM によってフェリチンの吸着がどのように変化するかを調べた結果、APTES-SAM 上と a-Si 薄膜上では、同じ濃度の Ni-Fer を吸着させても、吸着密度が生じる条件を見出した。また、本手法による結晶粒の膜質と TFT 特性から、本手法で得られた poly-Si 薄膜は、結晶粒の中心部分が特に膜質が良いことが分かった。最後に、APTES-SAM と a-Si 薄膜での Ni-Fer の吸着密度差を利用することで、20 μm 角以上の APTES-SAM を形成した a-Si 薄膜に 0.05 mg/ml 以下の Ni-Fer を吸着させることで、結晶粒の位置制御を実現した。現在のところ、本章におけるプロセスでは、APTES-SAM 上と a-Si 薄膜上での吸着密度差を上げることはできていないが、さらなる検討によって、Ni-Fer の吸着密度差を上げることができれば、10 μm 角以下の APTES-SAM 場合でも結晶粒の位置制御でき、単一結晶粒が配置可能になると考えられる。

参考文献

- ¹ G. A. Armstrong, S. Uppal, S. D. Brotherton, and J. R. Ayres, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, (1998), 1721
- ² K. Makihara and T. Asano, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, (2000), 3774
- ³ 山口伸也, 波多野睦子, 朴成基, 田井光春, 芝健夫, 電子情報通信学会技術研究報告, **103**, (2003), 23
- ⁴ T. Hashimoto, K. Gamo, M. Fukuta, B. Zheng, N. Zettsu, I. Yamashita, Y. Uraoka, and H. Watanabe, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, (2011), 263701
- ⁵ S. Kumagai, S. Yoshii, K. Yamada, I. Fujiwara, N. Matsukawa, and I. Yamashita, *J. Photopolym. Sci. Tech.*, **18**, (2005), 495
- ⁶ S. Kumagai, S. Yoshii, K. Yamada, N. Matsukawa, I. Fujiwara, K. Iwahori, and I. Yamashita, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, (2006), 153103
- ⁷ 杉村博之, 高井治, 表面化学, **22**, (2001), 364
- ⁸ K. Ohara, B. Zheng, M. Uenuma, Y. Ishikawa, K. Shiba, I. Yamashita, and Y. Uraoka, *Appl. Phys. Express*, **4**, (2011), 085004
- ⁹ 山下一郎, 芝清隆 監修, バイオナノプロセス, シーエムシー出版
- ¹⁰ J. H. Choi, D. Y. Kim, S. J. Park, B. K. Choo, and J. Jang, *This Solid Films*, **427**, (2003), 289
- ¹¹ A. B. Y. Chan, T. Nguyen, P. K. Ko, S. T. H. Chan, and S. S. Wong, *IEEE Trans. Elec. Dev.*, **44**, (1997), 455
- ¹² K.H. Kim, S. J. Park, S. H. Kim, and J. Jang, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **352**, (2006), 976
- ¹³ 南条泰弘, 奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 修士論文, (2007)
- ¹⁴ 越知誠弘, 奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 修士論文, (2008)
- ¹⁵ 薄膜材料デバイス研究会編, 「薄膜トランジスタ」, コロナ社, (2008)
- ¹⁶ Z. Jin, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, (2001), 6325
- ¹⁷ 牧平憲治, 浅野種正, 電子情報通信学会技術研究報告, **103**, (2003), 41
- ¹⁸ C. Hayzelden and J. L. Batstone, *J. Appl. Phys.*, **73**, (1993), 8279
- ¹⁹ 浦岡行治 監修, 低温ポリシリコン薄膜トランジスタの開発, シーエムシー出版, 162, (2007)
- ²⁰ G. Nakagawa and T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, (2006), L1293
- ²¹ H. Sugimura and N. Nakagiri, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, (1997), L968
- ²² A. Kumar, H. A. Biebuyck, and G. M. Whitesides, *Langmuir*, **10**, (1994), 1498

第4章 配位能力を有した自己組織化単分子膜を利用した結晶化技術

4-1 はじめに

前章において、a-Si 薄膜の結晶化にフェリチン内部で合成された金属ナノ粒子を利用し、結晶粒の位置制御を試みたが、結晶粒を形成したい箇所以外にも Ni-Fer によって Ni が供給されてしまっていた。これは、本来 Ni-Fer は a-Si 薄膜に吸着することができるためだと考えられる。そのため、APTES-SAM 上の吸着密度を上げようと試みると a-Si 薄膜上の吸着密度も増加してしまい、逆に a-Si 薄膜上の吸着密度を下げようと試みると APTES-SAM 上の吸着密度も低下してしまった。そのため、特定の箇所のみ Ni を吸着させ、それ以外の場所には Ni が吸着しないプロセスが必要となる。そこで、本章では、金属錯体に着目した。金属錯体は分子の中心に金属イオンが存在し、それを取り囲むように非共有電子対を持つ配位子が存在する化合物のことである¹。そこで、a-Si 薄膜上に配位子を置くことができれば、微量の金属を吸着させることができるのではないかと考えた。そして、前章までで SAM のパターンニングについて検討してきたことから、SAM の末端の配位子を利用して Ni を吸着させて、その後 SAM を除去することで、a-Si 薄膜の結晶化及び結晶粒の位置制御を試みた。

4-2 N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane

本研究では、N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane(AEAPS)²を検討した。AEAPS は前章で使った APTES に CH₂CH₂NH₂ が付与された構造で有り、図 4-1 に示すように、反応性官能基がエチレンジアミンになっているシランカップリング剤である。エチレンジ

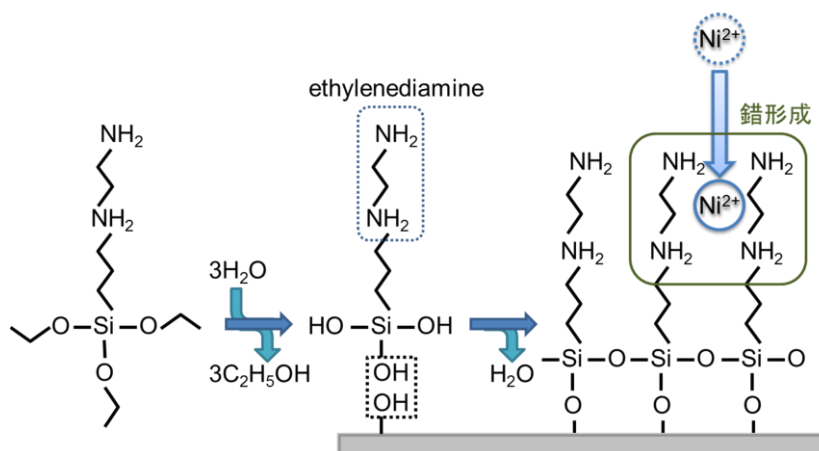


図 4-1 AEAPS の基板へ結合と錯形成の概念図

アミンは 2 座配位子であり、キレート効果によって形成した錯体の安定性が増し³, 金属イオンが保持しやすくなると考えられる. AEAPS-SAM を用いること遷移金属カチオンとしてルテニウムを基板に吸着させるという報告がある⁴. また, Ni に対してアンモニアやエチレンジアミンが配位することによって錯体を形成することは一般的によく知られている^{5,6}. これらの事を踏まえて, AEAPS-SAM を形成し, その末端のエチレンジアミンが Ni イオンに配位することによって a-Si 薄膜表面に Ni を集められるのではないかと考えた.

4-3 AEAPS 処理条件の検討

前項より, AEAPS-SAM によって Ni の吸着を試みるために, AEAPS-SAM の処理条件を検討した. 本研究において, AEAPS-SAM の形成は Ni の吸着のために必要ではあるが, 結晶化熱処理の際には, 不純物となる可能性があるため, 除去できることが望ましい. そこで, AEAPS-SAM の存在を評価した. 本研究における素子作製プロセスは以下の図 4-2 に示すとおりである. 評価した試料は(i)-(e), (ii)-(b), (iii)-(a), (iv)-(a)と XPS によって AEAPS-SAM の構成元素の内の炭素(C 1s)と窒素(N 1s), 吸着を目指している Ni (Ni 2p_{3/2})を評価した.

- (i) a-Si 薄膜のパーティクル洗浄
 - (a) 超音波洗浄(アセトン): 5 min
 - (b) 超音波洗浄(メタノール): 5 min
 - (c) リンス(milli-Q)
 - (d) 乾燥(N₂ブロー)
 - (e) UV オゾン処理(110°C): 10 min
- (ii) AEAPS-SAM 形成
 - (a) 蒸気法(AEAPS 溶液と a-Si 薄膜を密閉容器内に配置): 100°C, 1 hours
 - (b) 超音波洗浄(脱水エタノール): 20 min
- (iii) Ni 吸着
 - (a) 酢酸 Ni 水溶液(3 mM): 1 ~ 60 min
- (iv) AEAPS-SAM 除去
 - (a) UV オゾン処理(110°C, O₂:0.5 slm): 50 min

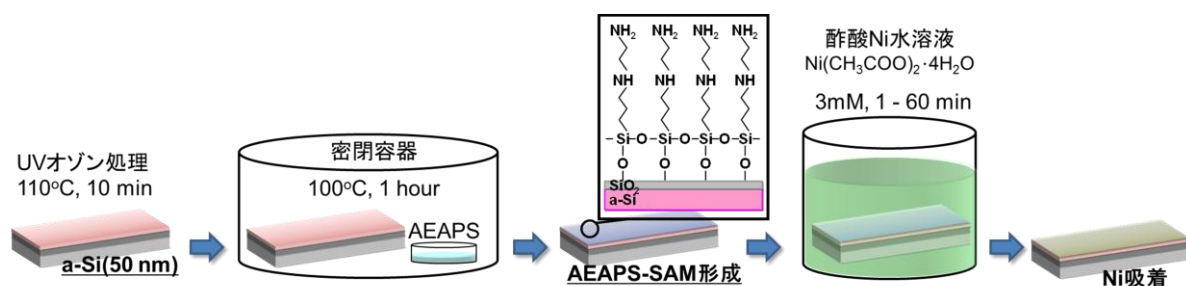


図 4-2 AEAPS-SAM を利用した Ni 吸着プロセス

4-3-1 AEAPS-SAM の形成と除去

まず, AEAPS-SAM 形成について評価する. 前述したように AEAPS-SAM の構成元素として炭素と窒素があるので, これらについて評価した. まずプロセス毎の炭素の XPS スペクトルを図 4-3 に示す. まず基板洗浄後の a-Si 薄膜からは, 284.5 eV 付近にピークが確認できる. これは, 大気中の汚染物由来のものと考えられる. 次に AEAPS-SAM 形成プロセスを経た試料を評価すると, ピーク強度が増加していることが確認できた. このときのピーク形状が高エネルギー側に裾を引いている様子が確認できたので, 測定条件を変更して再測定を行い, ピークを分離した結果を図 4-3(b) に示す. その結果, 3 つのピークに分離することができ, それぞれのピークのエネルギーから, Carbon 由来のピーク (284.6 ± 0.5 eV), C-Si 結合由来のピーク (283.2 ± 0.2 eV), C-N 結合由来のピーク (286.9 ± 1.7 eV) であると考えられる⁷. 従って, AEAPS 分子由来のピークが観測できていることが分かった. さらに AEAPS-SAM が形成された試料を UV オゾン処理することで, AEAPS-SAM の分解を試みた. その結果, ピーク強度が低下し, AEAPS-SAM 形成前と同程度のピークが得られた. 次に炭素と同様にプロセスの各段階での窒素の XPS スペクトルを図 4-4 に示す. まず基板洗浄後では, ピークは検出されておらず, a-Si 薄膜表面に窒素, または窒化物が存在していないことが分かる. また, AEAPS-SAM 形成プロセスにおいて, 399.2 eV 付近にピークが確認でき, このスペクトルの形状は高エネルギー側と低エネルギー側で対称になっており, ピークフィットした結果, 図 4-4(b) に示すように NH_3 由来のピーク (399.2 ± 0.5 eV) であり⁷, AEAPS-SAM のエチレンジアミンが存在していることを示す結果だと考えられる. そして最後に UV オゾン処理によって, ピークが消失することを確認した. これらの C 1s と N 1s の XPS スペクトルより, AEAPS-SAM の形成と, UV オゾン処理によって除去可能であることを確認した.

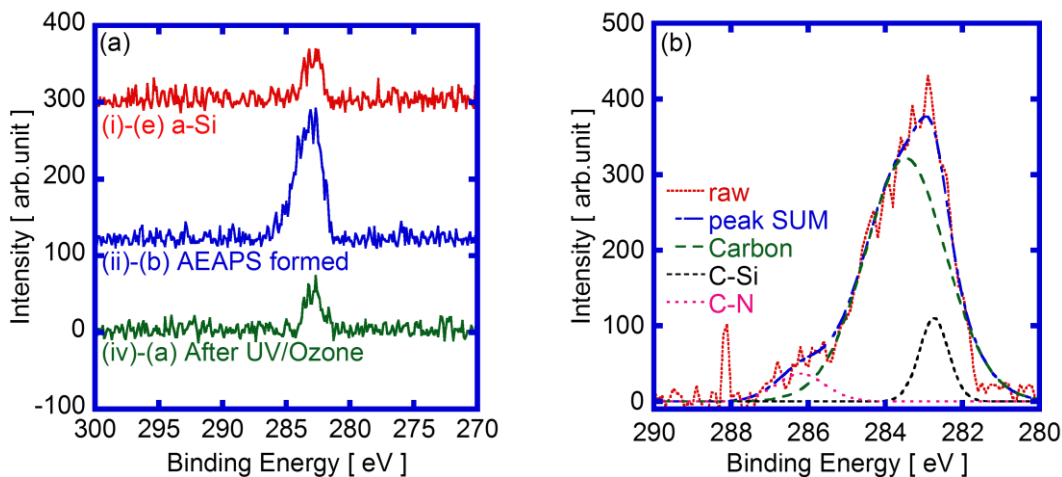


図 4-3 AEAPS-SAM 形成プロセスにおける炭素の XPS スペクトルの変化

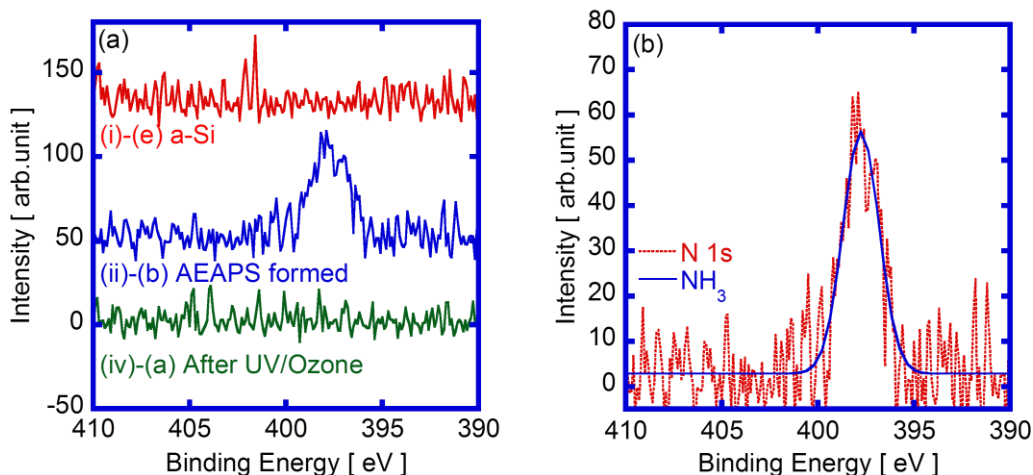


図 4-4 AEAPS-SAM 形成プロセスにおける窒素の XPS スペクトルの変化

4-3-2 AEAPS-SAM への Ni 吸着

結晶化の触媒として Ni を導入したいと考えていることから、AEAPS-SAM によって Ni が吸着するかは非常に重要な問題である。また、AEAPS-SAM による吸着を目指す上で、UV オゾン処理によって AEAPS-SAM が除去された後においても Ni が a-Si 薄膜上に存在できるかを知る必要があると考えた。そこで、AEAPS-SAM を形成した a-Si 薄膜のプロセス毎の Ni について XPS によって評価した結果を、図 4-5 に示す。まず AEAPS-SAM 形成直後では、Ni 由来のピークは観測されなかった。次に、酢酸 Ni 水溶液に浸漬した後は、852.8 eV 付近にピークが観測され、このピークが Ni 由来のピークだと考えられる。さらに UV オゾン処理を行った後でも、ピークが消失することなく検出されたことから、AEAPS-SAM によって吸着した Ni が、AEAPS-SAM を除去した後も a-Si 薄膜表面に残存可能であることが明らかになった。しかし、酢酸 Ni 水溶液浸漬後と UV オゾン処理後のスペクトルを比較した際に、UV

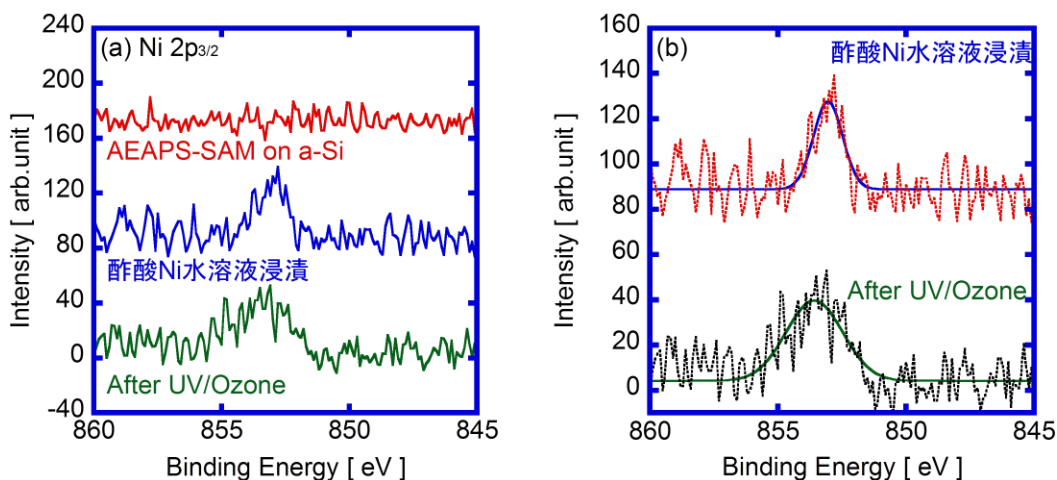


図 4-5 AEAPS-SAM を用いた Ni 吸着プロセスにおける Ni の XPS スペクトル

オゾン処理後のスペクトルが若干高エネルギー側にシフトしている可能性が見られたので、それぞれのピークを再測定した後、ピークフィットを行った結果を図 4-5(b)に示す。これら 2 つのピークを比較すると、酢酸 Ni 水溶液に浸漬した直後では、852.9 eV にピークがあり、これは、Ni 由来のピーク(852.7±0.2 eV)であると考えられる。一方 UV オゾン処理後は、853.8 eV にピークがある。このピークに対応するのは NiO 由来のピーク(854.0±0.5 eV)であると思われる。この理由としては、UV オゾン処理はオゾンの生成、分解の過程で強力な酸化力を持つ原子状酸素が発生し、Ni が酸化されたものであると考えられる。第 3 章で使用してきた Ni-Fer の内部は金属酸化物として合成されているが⁸、a-Si 薄膜の結晶化が実現できている。これは、NiSi₂の結合エネルギー(853.3±0.3 eV)が NiO の結合エネルギーよりも小さいことから、Ni が O より Si に結合しやすいため、酸化の影響が殆ど無いと考えられる。そのため、UV オゾン処理によって Ni が酸化していても、結晶化にとって問題では無いと思われる。

次に、酢酸 Ni 水溶液に浸漬する時間を変化させた場合の、Ni 2p_{3/2} スペクトル変化を図 4-6 に示す。この結果から、浸漬時間の増加に伴って、XPS スペクトルのピーク強度の増大が見られた。この XPS スペクトルからは、40 min くらいまではピーク強度が増加し、40 min と 60 min では、ピーク強度がほぼ同じで有り Ni 吸着量が飽和していると考えられる。このことから、Ni の吸着量が酢酸 Ni 水溶液への浸漬時間で制御できる可能性が明らかになった。

ここまでで AEAPS-SAM によって吸着した Ni について、定性的な検討を行ってきたが、Ni の吸着量について検討する必要がある。ここで、本手法と同様に AEAPS-SAM を気相で形成した報告⁹を基に、Ni の吸着の概算を試みた。この報告では、同じ AEAPS-SAM の形成条件において、AEAPS 分子の密度は 3.0 molecules/nm²と結論づけている。a-Si 薄膜表面に 1 つの Ni を吸着させるためには、2 つ以上のエチレンジアミンが配位する必要があると考えられるので、ここでは最大吸着密度を検討するために、2 つのエチレンジアミンで 1 つの Ni を吸着すると仮定する。従って、AEAPS 分子の密度から、Ni の最大吸着量は 1.5 atoms/nm²となる。本手法においては a-Si 薄膜の厚みが 50 nm であることから、結晶化後の poly-Si 薄膜中に均一に Ni が存在すると、そのときの膜中 Ni 密度は最大でも 3.0×10¹⁹ atoms/cm³となると考えられる。

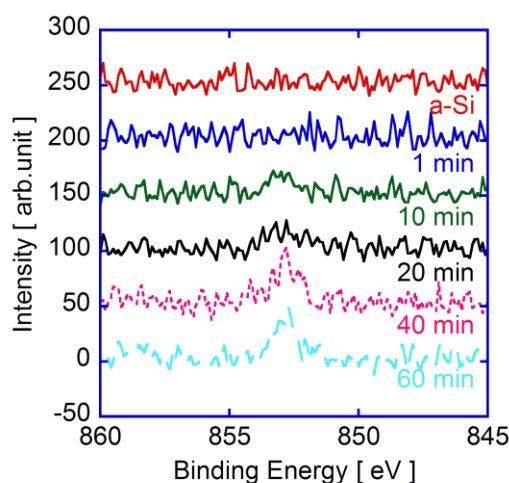


図 4-6 SAM 除去後の酢酸 Ni 溶液浸漬時間別 Ni 2p_{3/2} スペクトル

4-4 poly-Si 薄膜の膜質評価

前節までで、AEAPS-SAM の形成と除去、さらに AEAPS-SAM による Ni 吸着と浸漬時間による吸着量制御の可能性を見出した。次に a-Si 薄膜表面に Ni を導入して結晶化を試み、その膜質を評価した。試料構造としては 50 nm-thickness a-Si/1000 nm-thickness SiO₂/Si substrate であり、結晶化プロセスとしては、以下に示す通りである。

- (i) a-Si 薄膜のパーティクル洗浄
 - (a) 超音波洗浄(アセトン): 5 min
 - (b) 超音波洗浄(メタノール): 5 min
 - (c) リンス(milli-Q)
 - (d) 乾燥(N₂ブロー)
 - (e) UV オゾン処理(110°C): 10 min
- (ii) AEAPS-SAM 形成
 - (a) 蒸気法(AEAPS 溶液と a-Si 薄膜を密閉容器内に配置): 100°C, 1 hours
 - (b) 超音波洗浄(脱水エタノール): 20 min
- (iii) Ni 吸着
 - (a) 酢酸 Ni 水溶液(3 mM): 1 ~ 60 min
- (iv) AEAPS-SAM 除去
 - (a) UV オゾン処理(110°C, O₂:0.5 slm): 50 min
- (v) 結晶化熱処理
 - (a) T= 550°C, N₂: 100%, 24 hours

4-4-1 結晶粒観察

前項より Ni の吸着量が酢酸 Ni 水溶液への浸漬時間によって増加する可能性を見出したので、浸漬時間の異なる試料を作製し、secco エッチング後に結晶粒を観察した結果を図 4-7 に示す。比較として、AEAPS-SAM を形成せずに酢酸 Ni 水溶液に 20 min 浸漬した後熱処理した試料も同様に観察した。その結果、AEAPS-SAM が形成されていない場合は結晶粒が見られず、AEAPS-SAM によって吸着した Ni があるために結晶粒が形成されることが確認できた。また、浸漬時間が短いほどに結晶粒径が増加していることが見られた。また、最短処理時間の 1 min の場合でも全面で結晶化することが確認できており、より浸漬時間を短くすることで、さらに結晶粒径を増大させることが可能であると考えられる。これらの結晶粒径の変化をまとめた結果を図 4-8 に示す。酢酸 Ni 水溶液に浸漬する時間を延ばすにつれて、粒径が小さくなり、粒径ばらつきが小さくなっていくことが分かった。また、40 min 程度までは粒径の変化が顕著であるが、40 min と 60 min では粒径に大きな変化が見られなかった。この理由としては、前節の図 4-6 において、40 min と 60 min でピーク強度がほとんど変化していないことから吸着した Ni 量の差が小さいと思われ、結晶化に寄与する Ni 量に違いが無いために結晶粒径の変化が小さくなったと考えられる。

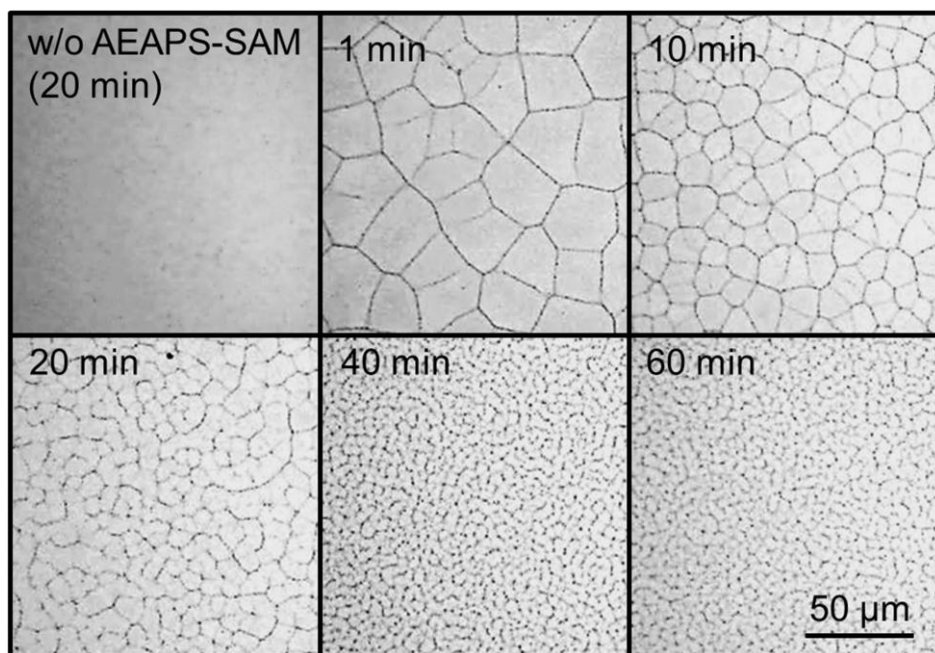


図 4-7 酢酸 Ni 浸漬時間による結晶粒径の変化

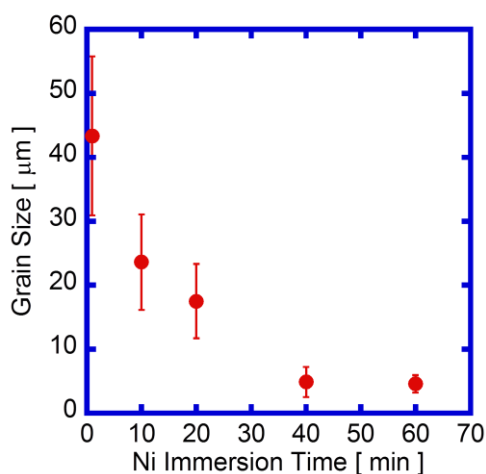


図 4-8 結晶粒径の酢酸 Ni 浸漬時間依存性

4-4-1 原子間力顕微鏡を用いた表面構造評価

次にAFMによって表面構造を観察した。測定対象としては、前章と同様にELAを表面粗さの大きな結晶化手法、SPCを表面粗さの小さな結晶化手法として評価し、前項で最も粒径が小さくなった浸漬時間 60 min の試料と比較した。それぞれの結晶化手法での AFM 像を図 4-9 に示す。その結果、表面に微小な突起を持つ ELA と異なり、非常に平坦性に優れた表面であることが確認できた。本結晶化手法において、また表面粗さ (Ra) で比較しても、図 4-10 に示すように、本手法では Ra が 0.62 nm 程度であった。これは、SPC や前章における Ni-Fer を用いた場合とも差のないことが確認できた。

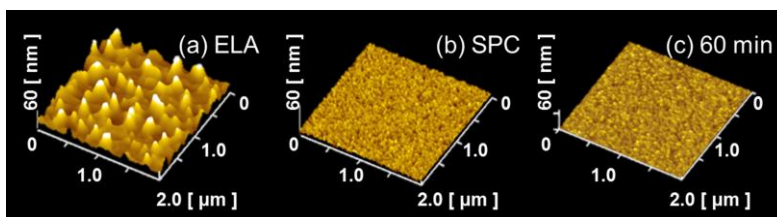


図 4-9 ELA, SPC, AEAPS-SAM を利用した結晶化による poly-Si 薄膜の AFM 像

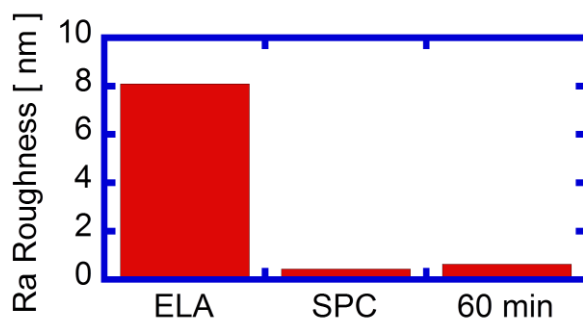


図 4-10 ELA, SPC との表面粗さの比較

4-4-2 ラマン分光分析法による結晶性評価

本手法によって Ni を吸着させたのちに熱処理した試料に対して、ラマン分光分析による結晶性評価を行った。評価した条件は図 4-8 と同様に、浸漬時間 1, 10, 20, 60 min までの試料と、AEAPS-SAM を形成せずに Ni に浸漬した試料を評価した。まず AEAPS-SAM の影響を調べたラマンスペクトルを図 4-11 に示す。その結果、どちらの場合でも c-Si 由来の 520 cm^{-1} 付近からのピークが検出された。しかし、ピーク形状に大きく差が出ており、AEAPS-SAM を用いずに酢酸 Ni 水溶液に浸漬した方のピークが非対称であった。そこで、それぞれのラマンスペクトルに寄与しているピークを解析した結果、AEAPS-SAM を用いなかった試料では、 520 cm^{-1} 付近のピークと、 500 cm^{-1} 付近のピークの 2 つが確認できた。一方 AEAPS-SAM を用いたサンプルでは、 520 cm^{-1} のピークのみが確認できた。 520 cm^{-1} のピークは c-Si 由来のピークであり¹⁰、a-Si 由来の 480 cm^{-1} のピークは検出されていないことから、どちらの場合も結晶化していることが確認できた。しかし、 500 cm^{-1} のピークが見られることか

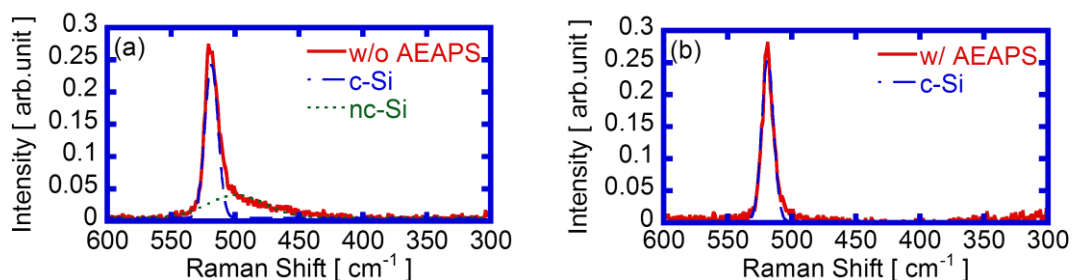


図 4-11 AEAPS-SAM 形成の有無のラマンスペクトルへの影響(浸漬時間: 20 min)

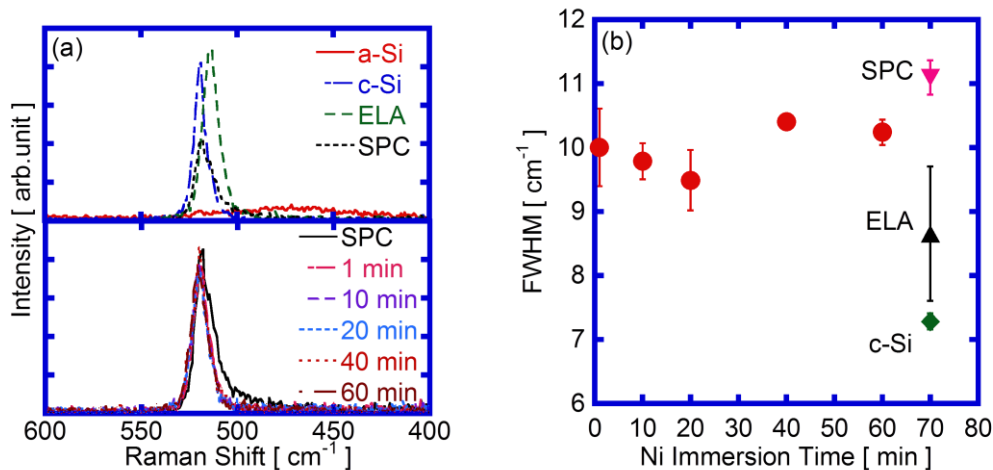


図 4-12 浸漬時間別のラマンスペクトルと FWHM の時間依存性

ら, AEAPS-SAM を用いない場合は Ni が吸着しないことで, SPC と同様の結晶化になっており, 結晶化しても結晶粒の小さい微結晶の薄膜になっていると思われる。

次に酢酸 Ni 水溶液への浸漬時間の結晶性への影響を調べるために測定したラマンスペクトルとそのピークの FWHM を図 4-12 に示す. ピーク強度としては c-Si や ELA 試料が大きく, それ以外からのピーク強度はほぼ同程度を示した. また, 図 4-12(b)に FWHM の浸漬時間でプロットした図を示す. SPC の FWHM が最も大きかったが, この理由としては, 図 4-11(a)のように低波数側の微結晶由来のピークが重なることで, FWHM が大きくなっているからであると考えられる. c-Si は単結晶であることから, 最も結晶性が良く, FWHM は最小であり, ELA 試料は SPC と c-Si の間であった. 浸漬時間の結晶性への影響を見ると, 1 min から 20 min までは浸漬時間の増加に伴って FWHM が減少傾向を示している. 本手法は図 4-7 に示すように浸漬時間が長くなるに従って結晶粒径が小さくなっていた. この傾向は前章の Ni-Fer を用いた場合と同様の傾向を示している. 従って本手法によって結晶化した poly-Si 薄膜も, 結晶粒が成長していく過程で膜中の欠陥が増える傾向があり, それによって膜質の低下に繋がったと考えられる. しかし, もっとも結晶粒の小さかった浸漬時間 60 min の試料においては, FWHM が増加していた. この原因としては, 2つの原因が考えられる. 1つは粒界が増加することで欠陥の多い粒界部分の信号の影響が大きくなったためだと思われる. もう1つは膜中に不純物としての Ni が増加してしまったためであると考えられる. 本研究では結晶化に Ni を用いているが, これは Ni と Si の化合物である NiSi₂ の格子定数が非常に近いためである. しかし, Si と NiSi₂ の格子定数はそれぞれ 0.5430 nm と 0.5416 nm であり, 完全に同じではない¹¹. そのため膜中の Ni が増えるにつれて僅かな格子定数の差が顕著になり, 膜質の低下に繋がったのではないかと考えられる.

4-4-3 二次イオン質量分析法による膜中不純物評価

本手法では AEAPS-SAM による Ni の吸着を結晶化に利用しているため, 結晶化の過程において Ni が膜中不純物となる. そのため膜中 Ni を評価することが重要であると考え,

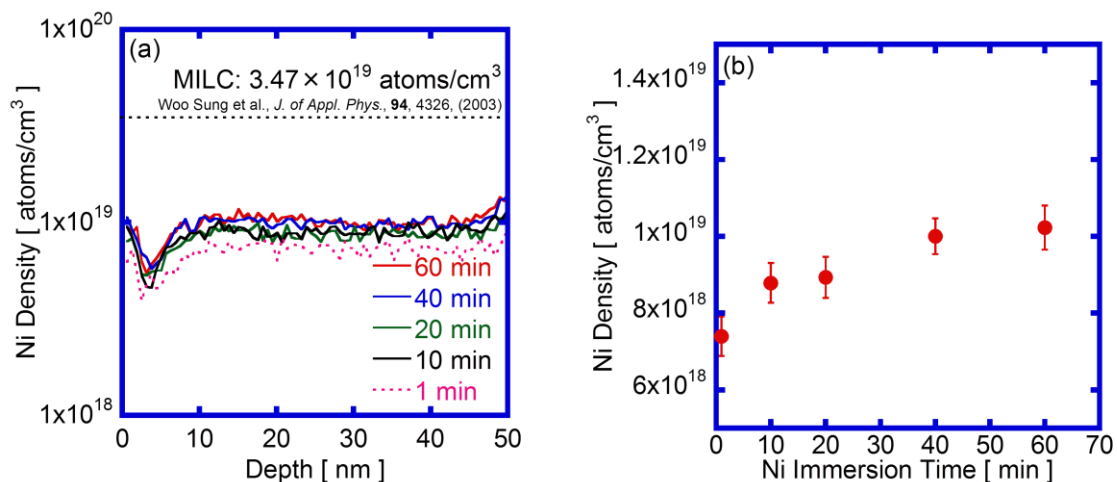


図 4-13 SIMS による膜中 Ni 測定と浸漬時間依存性

SIMS によって膜中 Ni を評価した結果を、図 4-13 に示す。poly-Si 薄膜の厚みは全て 50 nm であるが、いずれの浸漬時間においても均一に Ni が分散していることが確認できた。また、膜中 Ni 密度を浸漬時間との関係で表すと図 4-13(b) に示すように、浸漬時間の増加によって若干増加する様子が見られる。膜中 Ni 濃度は 7.4×10^{18} atoms/cm³ から、 1.0×10^{19} atoms/cm³ まで増加した。膜中 Ni が AEAPS-SAM によって吸着した Ni に由来するものであると考えると、浸漬時間によって Ni 吸着量を制御することで、膜中不純物濃度が制御できることを示している。また 4-3-2 において算出した最大膜中 Ni 密度である 3.0×10^{19} atoms/cm³ に比べ、膜中 Ni 密度が低いことが分かる。これまでの AEAPS-SAM 形成条件として 100°C, 1 hour, Ni 浸漬時間は 60 min として Ni を吸着させている。膜中 Ni 不純物量としては、図 4-13(b) に示すように浸漬時間 40 min と 60 min の間の変化がほぼ飽和している様子が見られた。従って、100°C, 1hour 形成された AEAPS-SAM に対しては、Ni 浸漬時間 60 min で吸着できる部分のほぼ全てに吸着したと考えられる。一方、本論文では AEAPS-SAM 形成条件による Ni 吸着への影響を調べていないが、100°C, 1 hour の AEAPS-SAM 形成条件では報告値である 3.0 molecules/nm² ほど形成されていないと考えられる。そのために最大膜中 Ni 密度である 3.0×10^{19} atoms/cm³ に比べて低い膜中 Ni 密度になっていると考えられるので、AEAPS-SAM 形成における温度や時間を変化させることで、更に Ni 吸着量を増加させることが可能となると考えられる。

4-4-4 電子線後方散乱回折法による結晶方位解析

EBSDF によって得られた poly-Si 薄膜の結晶方位について評価した。ここでは粒径の異なる試料として、浸漬時間 1 min のものと 20 min のものを比較した。その結果を図 4-14 に示すが、浸漬時間によって粒径が異なることが確認でき、また粒径が大きい場合においてより顕著に 1 つの結晶粒において結晶方位が放射状に変化する様子が確認できた。結晶方位としてはどちらも、ND, TD, RD の試料方向に対しても比較的ランダムな結晶方位の結晶粒で

はあるが、ND の場合のみ若干(111)寄りに配向している結晶粒が多く見られた。また、結晶方位マッピング像内の黒い点の領域は、結晶化していない非晶質であるか、EBSD の検出限界以下のサイズの結晶であると考えられる。今回の測定では測定点が $1\ \mu\text{m}$ ステップで行っているため、このサイズ以下の結晶粒の可能性が考えられる。この黒い点は(111)に配向している結晶粒では殆ど見られず、粒界部分と(001)に配向した部分で検出されていた。また、これらの試料の IQ map を図 4-15 に示す。その結果、本手法によって結晶化した poly-Si 薄膜は、1 つの結晶粒内での膜質は一定では無く、中心が最も膜質が良い傾向が見られた。これは、Ni-Fer を使用したときと同様に、結晶成長が進行するに従って、欠陥が増加していくためであると考えられる。

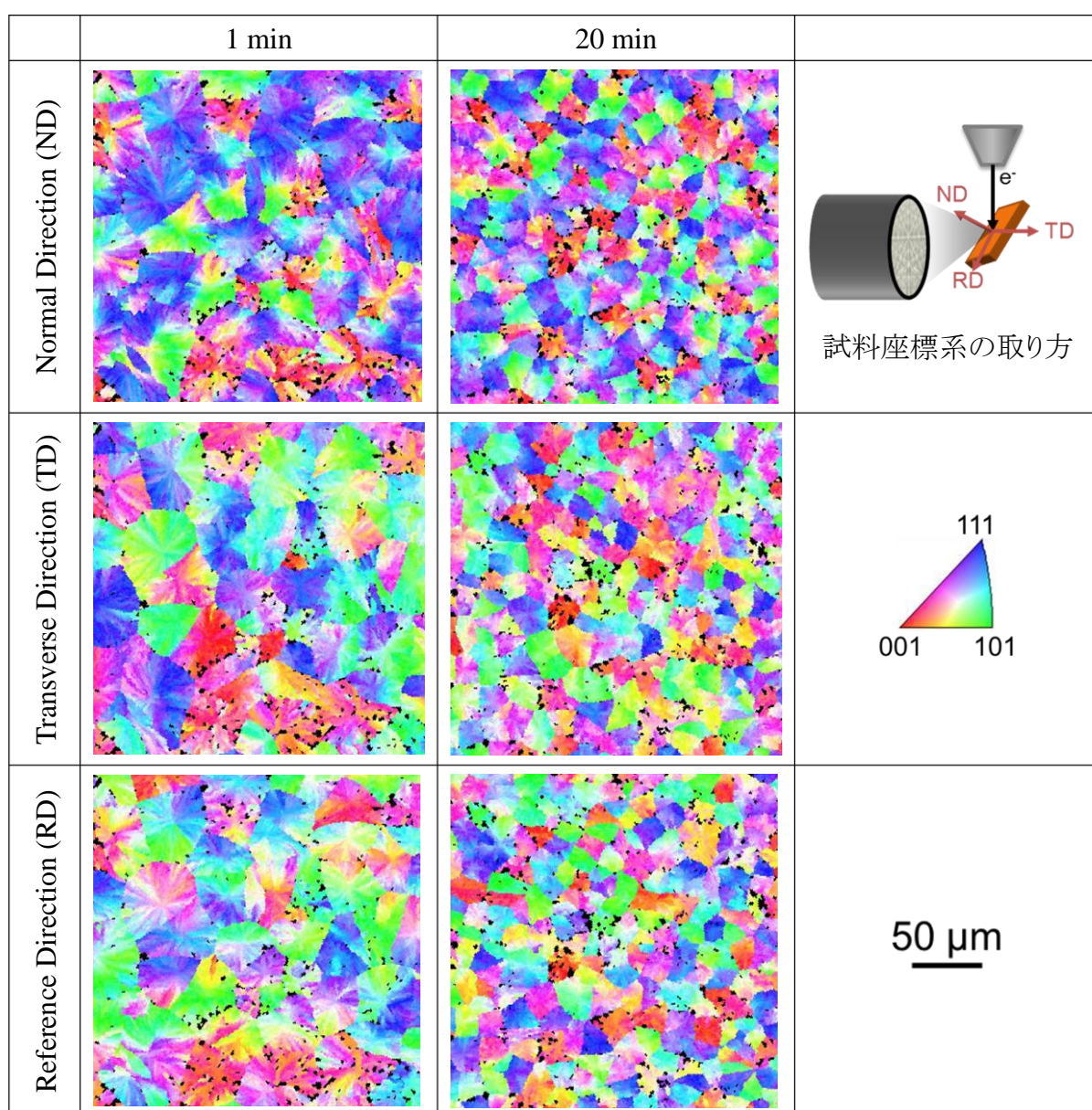


図 4-14 EBSD による結晶方位マッピング

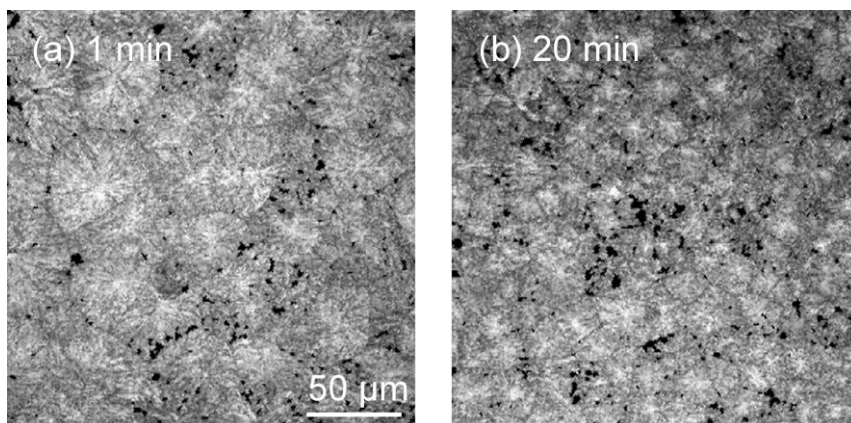


図 4-15 異なる結晶粒径を持つ poly-Si 薄膜の IQ Map



図 4-16 浸漬時間 20 min の場合に結晶化して得られた poly-Si 薄膜の低倍率断面

4-4-5 透過電子顕微鏡による断面構造評価

透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope: TEM) によって試料の断面構造を観察した。観察対象としては浸漬時間 20 min の試料をイオンミリングによって薄片化したものを用いた。まず、低倍率での観察結果を図 4-16 に示す。このとき、poly-Si 薄膜の膜厚が 50 nm で、SiO₂ の膜厚が 1000 nm であることが確認できた。また図 4-9 の結果と同様に、poly-Si 薄膜が非常に平坦性に優れていることが、TEM 像からも確認できた。しかし、平坦性に優れているために、ELA のように poly-Si 薄膜の粒界が隆起することが無いために、粒界を観察することが困難であった。また、高倍率で poly-Si 薄膜に注目して観察した結果を図 4-17 に示す。その結果、結晶格子像も観察できた。従って TEM 像からも、本手法によって SiO₂ 界面まで結晶化できていることが確認できた。

4-5 薄膜トランジスタの試作

前節まで、AEAPS-SAM を用いて結晶化して得られた poly-Si 薄膜の膜質について評価してきたので、実際にデバイスを作製し、その素子特性を評価した。素子構造は前章の Ni-Fer を用いた場合の poly-Si TFT と同じ構造で作製した。使用した poly-Si 薄膜は、浸漬時間を 1, 10, 20 min とし Ni を吸着させた後に、550°C, 24 hours で結晶化したものである。

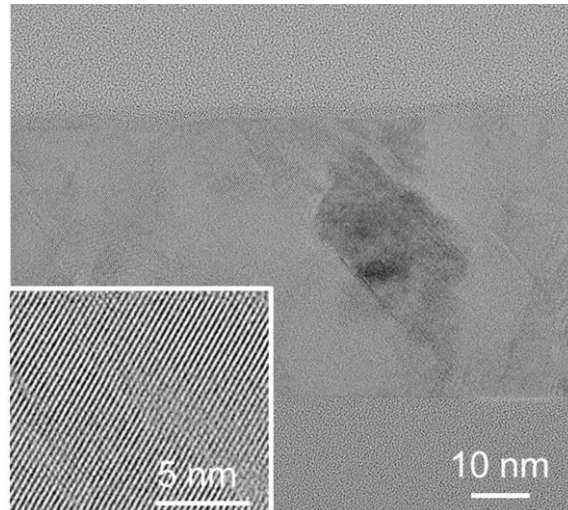


図 4-17 浸漬時間 20 min の場合に結晶化して得られた poly-Si 薄膜の高倍率断面 TEM 像

また、ゲート酸化膜は 100 nm SiO_2 をプラズマ化学気相堆積法によって堆積している。電極にはチタン(Ti)を 300 nm 堆積した。また、ゲート電極(D)をイオン注入時のマスクとして使い、リン(P)をエネルギー 90 keV で、ドーズ量 $1.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ でイオン注入し、 n^+ 領域を形成した。

4-5-1 素子特性

評価した素子は、チャンネルサイズがチャンネル幅(W)/チャンネル長(L)=10 μm /5 μm の素子特性を評価した。出力特性としては、比較のための SPC サンプルと浸漬時間が 20 min の試料に対して、 V_g を 0 V から 5 V まで変化させたときの出力特性を図 4-18 に示す。その結果、いずれのゲート電圧(V_g)においても、ドレイン電圧(V_d)が 5 V で十分に電流値が飽和することが見られた。この結果を基に、前章と同様に、 $V_d=0.1$ V を線形領域、 $V_d=5.0$ V を飽和領域とした。これを踏まえて次に測定した伝達特性を図 4-19 に示す。このとき、本手法によ

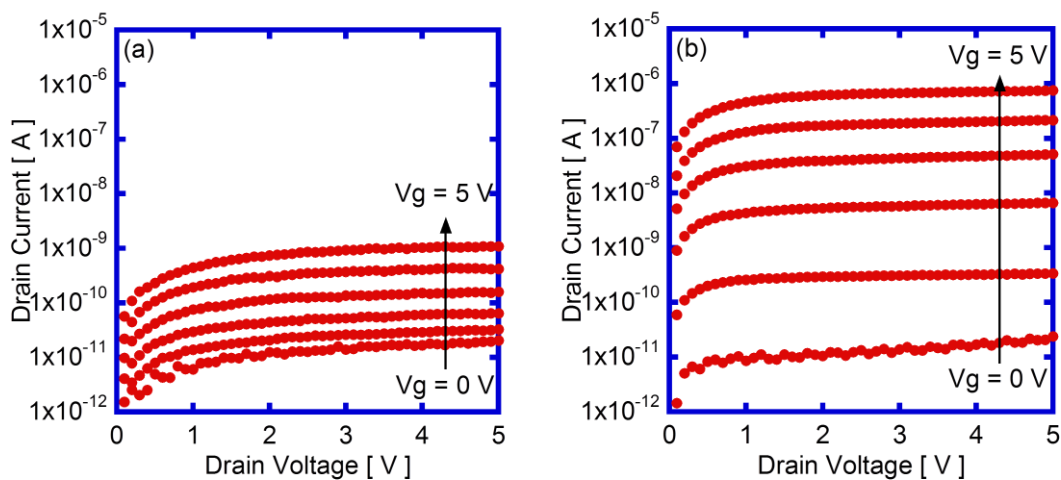


図 4-18 TFT の出力特性; (a) SPC サンプル, (b)浸漬時間 20 min

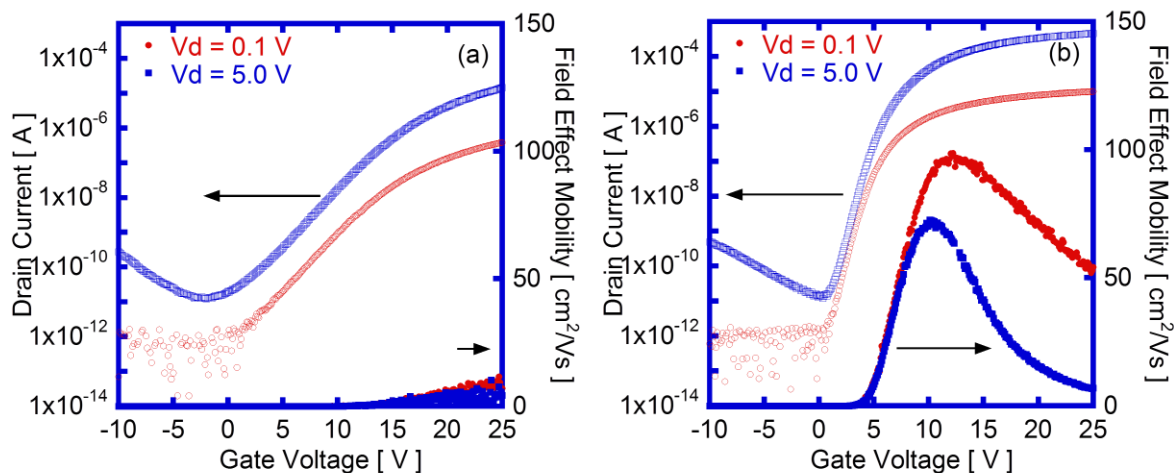


図 4-19 TFT の伝達特性; (a) SPC サンプル, (b) 浸漬時間 20 min

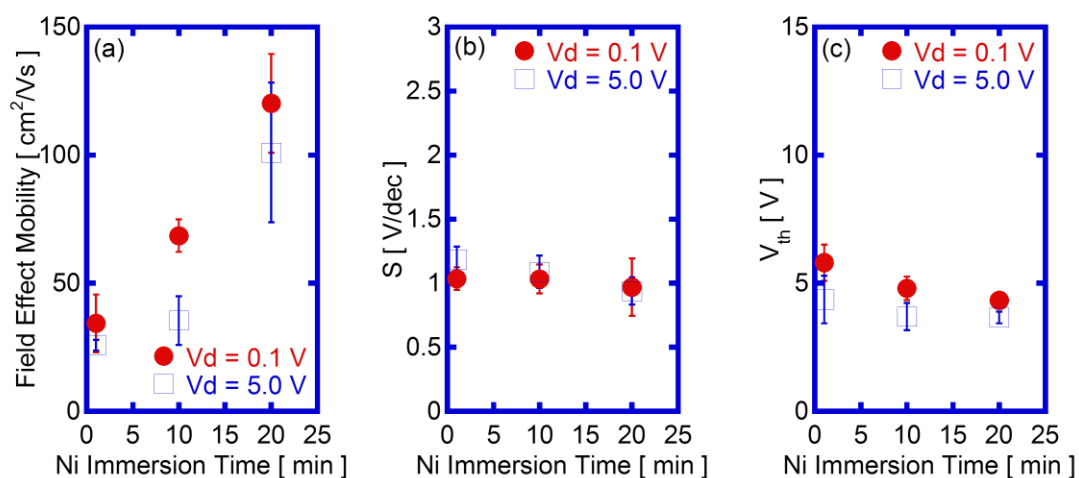


図 4-20 TFT の素子特性の Ni-Fer 濃度依存性; (a) 電界効果移動度, (b) S 値, (c) しきい値電圧

って結晶化した試料においても電流値が低い OFF 領域と高い電流値を示す ON 領域が確認でき、スイッチング動作していることが確認できた。また、SPC よりも高い電流値を示しており、これは大きな結晶粒が得られたことによってキャリアの流れを散乱させてしまう結晶粒界¹²の影響が、SPC に比べて少ないためだと考えられる。また、金属を使っているにもかかわらず、膜中金属不純物が少ないために OFF 電流が SPC 並に小さいことができ、これによって前章の Ni-Fer を用いた場合と同様に結晶化出来ており、TFT の特性が SPC に比べて高くなったと考えられる。

次に、酢酸 Ni 水溶液への浸漬時間による影響を、1, 10, 20 min の条件で結晶化した poly-Si 薄膜を用いて、TFT を作製した。TFT の素子特性の変化を図 4-20 に示す。その結果、電界効果移動度は浸漬時間が長く、結晶粒径が小さいほど大きくなった。また、S 値としきい値電圧は浸漬時間が長くなるにつれて小さくなっていった。これらの理由としては、前節までの結晶粒の評価より、本手法によって得られている poly-Si の膜質は、結晶粒が成長するに従って欠陥が増加する傾向を持った poly-Si であるためだと考えられる。

4-6 結晶化位置制御技術の検討

本手法によって結晶化した poly-Si 薄膜は、結晶粒の中心から成長して行くにつれて欠陥が増加してしまう問題が明らかになった。そのため、本手法においても TFT のチャンネル部分に結晶粒を配置することが、素子特性の向上に向けて必要になると考えられる。本手法は AEAPS-SAM によって微量の Ni を吸着させているので、AEAPS-SAM のパターニングが Ni のパターニングになる。そのため、本節では、Ni の吸着を制御して結晶粒の位置制御を目指した。

4-6-1 AEAPS-SAM パターニング技術

結晶粒の位置制御を目指し、Ni の吸着位置制御に向けた AEAPS-SAM のパターニングを結晶化プロセスに導入する。SAM のパターニングは前章の APTES-SAM のパターニングプロセスと同様にフォトレジストによってパターンを形成した a-Si 薄膜に AEAPS-SAM を形成し、その後リフトオフすることで形成した。AEAPS-SAM を形成した a-Si 薄膜を図 4-21 のプロセスで結晶化し、結晶粒の位置制御を試みた。これまでの図 4-7 及び図 4-11 の結果より、AEAPS-SAM が無ければ Ni が吸着せず、結晶粒が形成されないことが分かっているので、図 4-21 に示すような以下のプロセスによって、微量の Ni を狙った箇所にもみ吸着させた後に熱処理によって結晶化させた。

- (i) a-Si 薄膜のパーティクル洗浄
 - (a) 超音波洗浄(アセトン) : 5 min
 - (b) 超音波洗浄(メタノール) : 5 min
 - (c) リンス(milli-Q)
 - (d) 乾燥(N₂ブロー)
 - (e) UV オゾン処理(110°C) : 10 min
- (ii) フォトリソグラフィによるパターン形成
- (iii) AEAPS-SAM 形成
 - (a) 蒸気法(AEAPS 溶液と a-Si 薄膜を密閉容器内に配置) : 100°C, 1, 3 hours
 - (b) 超音波洗浄(脱水エタノール) : 20 min
- (iv) リフトオフによる AEAPS-SAM パターン形成
 - (a) 超音波洗浄(アセトン) : 5 min

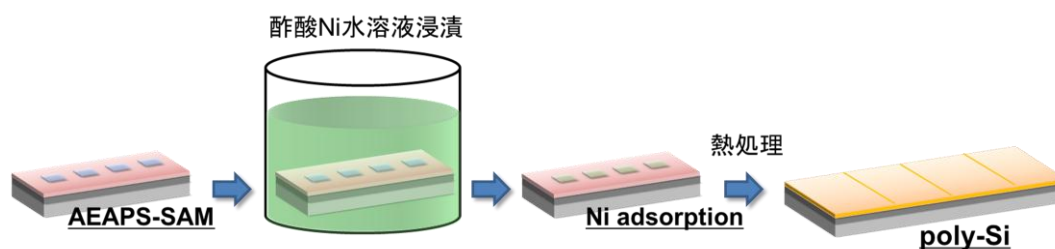


図 4-21 AEAPS-SAM のパターニングを導入した結晶化プロセス

- (b) 超音波洗浄(メタノール) : 5 min
- (c) リンス(milli-Q)
- (d) 乾燥(N₂ブロー)
- (v) Ni 吸着
 - (a) 酢酸 Ni 水溶液 (3, 10, 20 mM) : 20, 60 min
 - (b) 超音波洗浄 (milli-Q) : 5min
 - (c) リンス(milli-Q)
- (vi) AEAPS-SAM 除去
 - (a) UV オゾン処理(110°C, O₂:0.5 slm) : 50 min
- (vii) 結晶化熱処理
 - (a) パルスアニール: T_{max}= 740°C, N₂: 100%, 1 pulses (結晶粒確認用(第 2 章, 図 2-4(b)))

4-6-2 AEAPS-SAM パターンと結晶粒の関係

AEAPS-SAM パターンを用いて Ni を吸着させて a-Si 薄膜の結晶化を試みた. まず, これまで検討してきたプロセスを踏まえて, AEAPS-SAM パターン形成済 a-Si 薄膜を 3 mM 酢酸 Ni 水溶液中に 20 min 浸漬後に, パルスアニールによって結晶粒の位置を確認した. その結果を図 4-22 に示す. いずれの結晶粒においても, 四角形の AEAPS-SAM パターンの位置での結晶粒と, それ以外の場所で結晶粒が形成されていないことが確認でき, Ni の吸着位置の制御が非常に良好にできていることが確認できた. また, Ni の吸着位置の制御性が良く, 5 μm 角のパターンの位置にでも吸着する Ni 量が結晶化に必要な量に到達しているためか若干小さいが, 結晶粒が確認できた. しかし, 2 μm 角と 1 μm 角ののでは, 結晶化を確認できず, これらのパターンサイズでは場合では結晶化に必要な Ni が得られないためだと思われる. この結晶化の結果より, AEAPS-SAM を用いることで結晶粒の位置制御が実現できおり, パターンの検討によっては単一結晶粒をおける可能性がある.

ここで, 10 μm 角と 5 μm 角のパターンにおいて通常見られる円形に成長した結晶粒が得られなかった原因について考察するために, 次に幅の異なる線形パターンを使って AEAPS-SAM を形成し, 結晶化を試みた. このとき, AEAPS-SAM パターンの幅は 20 μm と

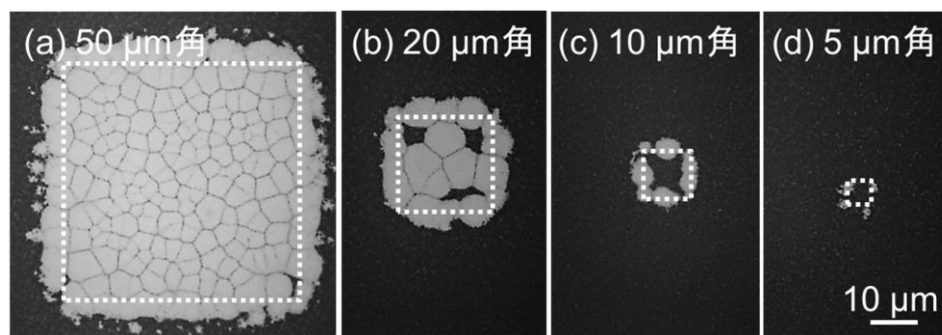


図 4-22 AEAPS-SAM パターン形成を用いた結晶粒の観察

5 μm で作製し、結晶化を行った。その結果、図 4-23(a)に示すように AEAPS-SAM 幅 20 μm の場合はパターン位置に対応した位置で結晶粒が見られた。しかし、AEAPS-SAM 幅 5 μm の方では図 4-23 (b)のように AEAPS-SAM パターンに対応した結晶粒は見られなかった。この図 4-23 (a)と(b)を比べた場合に幅 20 μm では結晶核が形成できるだけの Ni が吸着しており、幅 5 μm の方には Ni 量が不十分だったと考えられた。しかし、更に AEAPS-SAM を形成する幅と同じ幅に Si 島をエッチングした場合には、図 4-23(b')のように、AEAPS-SAM を形成した位置での結晶化が確認できた。図 4-23 (b)と図 4-23 (b')の AEAPS-SAM の処理範囲はどちらも同じであるため、幅 5 μm の AEAPS-SAM で十分に結晶化に必要な量の Ni が吸着できているはずである。そこで、図 4-23 の結晶粒の様子から、図 4-24 の様に結晶化過程を検討した。まず、パターニングをしないで a-Si 薄膜全面に AEAPS-SAM を形成した場合(図 4-24(a))、全面に微量の Ni が吸着している状態であり、熱処理を施すことによって膜

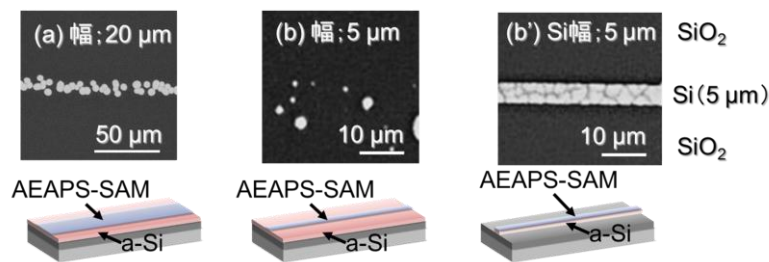


図 4-23 線状に形成した AEAPS-SAM を用いた場合の結晶粒;(a) AEAPS-SAM 幅 20 μm , (b) AEAPS-SAM 幅 5 μm , (c) AEAPS-SAM 幅 5 μm + Si 島幅 5 μm

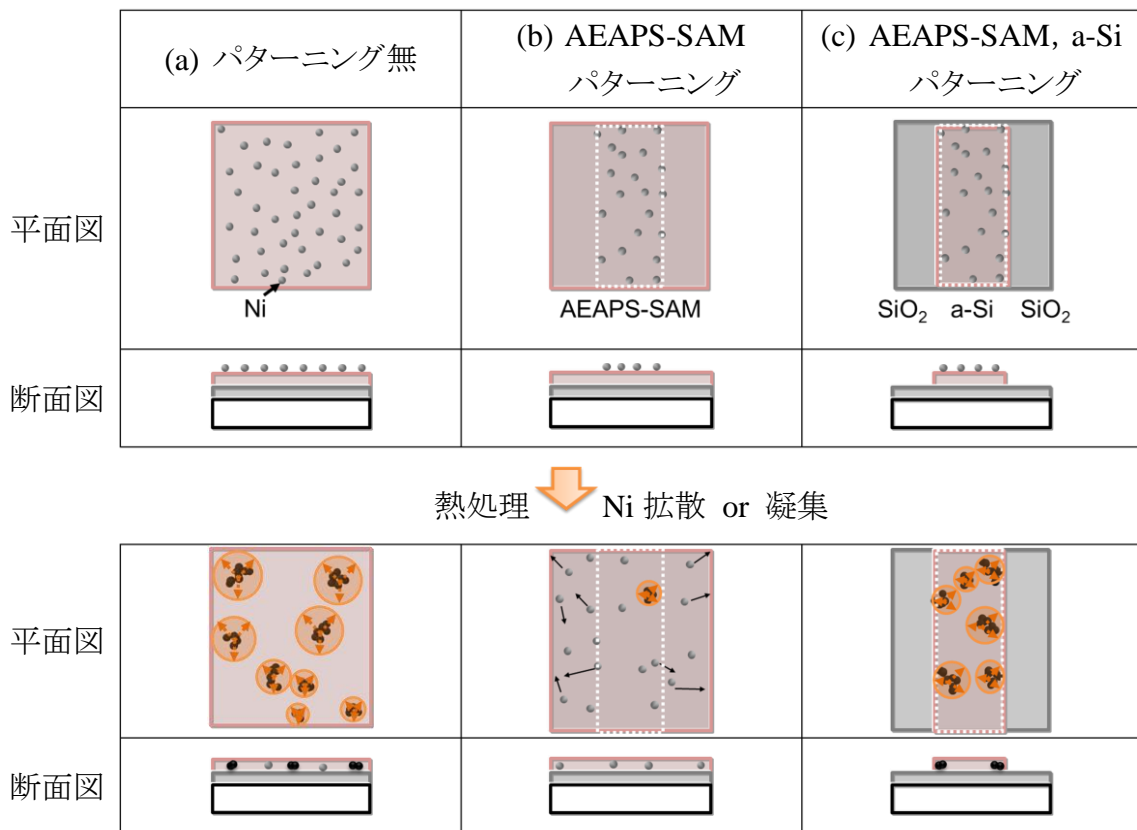


図 4-24 AEAPS-SAM パターニングにおける結晶化過程の検討

中を Ni が拡散し、ある程度の Ni が凝集した後に結晶粒が成長していくと思われる。この場合、Ni の吸着量は全面で同じであるので、結晶粒が形成できるだけの Ni の吸着があれば、全面が結晶化すると考えられる。次に AEAPS-SAM のみをパターニングした場合 (図 4-24(b)), AEAPS-SAM をパターニングした範囲には結晶化できるだけの Ni が吸着するが、AEAPS-SAM が無いところは Ni が吸着しない。従って、a-Si 薄膜中に Ni の吸着量の異なる領域ができる。不純物の拡散距離 L [cm] は、次式で表すことができ、

$$L = 2\sqrt{Dt}$$

このとき、 D [cm²/s] は拡散係数、 t [s] は拡散時間を示す。Ni の a-Si に対する拡散係数 $D_{\text{Ni(a-Si)}}$ として次式で算出でき¹³、

$$D_{\text{Ni(a-Si)}} = 2.9 \times 10^{-3} \exp\left(\frac{-1.3[\text{eV}]}{kT}\right) [\text{cm}^2/\text{s}]$$

k はボルツマン定数、 T は温度を示す。これを踏まえて温度 550°C で 1 hour の熱処理の場合を計算すると、Ni が約 6.78 μm 拡散しうることが分かる。従って、AEAPS-SAM をパターニングした範囲には本来結晶化に十分な量の Ni が吸着していたとしても熱処理過程で Ni が足りなくなり、結晶化しなくなってしまうと考えられる。次に a-Si 薄膜もパターニングした場合 (図 4-24(c)), AEAPS-SAM の範囲以外へ Ni が拡散するためには、断面図をからも分かるように、SiO₂ の領域へ拡散する必要がある。Ni の SiO₂ に対する拡散係数 $D_{\text{Ni(SiO}_2)}$ は次式で示すことができる¹⁴。

$$D_{\text{Ni(SiO}_2)} = 2.2 \times 10^{-9} \exp\left(\frac{-1.6[\text{eV}]}{kT}\right) [\text{cm}^2/\text{s}]$$

a-Si の場合と同様に 550°C、1 hour の熱処理条件で計算すると、拡散距離が 0.7 nm 程度となり、SiO₂ 中へは非常に拡散しにくいことが分かる。従って、Si 島を形成することで a-Si と下層の SiO₂ の拡散しやすさの違いによって、AEAPS-SAM パターンで吸着した Ni のパターン外への拡散を抑制でき、Si 島上においては図 4-24(a)と同様に結晶化が行えると考えられる。以上の事を踏まえると、図 4-22 においても、AEAPS-SAM パターン上に吸着した Ni、特にパターンの端の Ni は拡散してしまい、結晶粒の形成に寄与していないと考えられる。

4-6-3 TFT チャネル部分への単一結晶粒配置

AEAPS-SAM で微小な領域へ Ni を吸着させ、効率よく結晶化に利用しようとする際には、Si 島形成プロセスを導入することで有効であることが分かった。しかし、例えば 5 μm 角の範囲を結晶化するために 5 μm 角の Si 島を形成すると、デバイス応用が困難になってしまう。そこで結晶粒を TFT のチャネル部分に配置することによるデバイス応用を目指すプロセスとして、図 4-25 に示すプロセスを検討した。このプロセスでは前項の結果を踏まえ、TFT のチャネル部分の Si 島を先に形成することで、チャネル垂直方向への Ni の拡散を抑え、図 4-21 の位置制御プロセスよりも微小な位置制御を期待している。AEAPS-SAM パターンの形成には、TFT のゲート電極マスクを利用することでチャネル中心に結晶粒の配置を試みた。Si 島形成とゲート電極マスクを用いること以外は、4-6-1 と同様のプロセスで結晶化した。

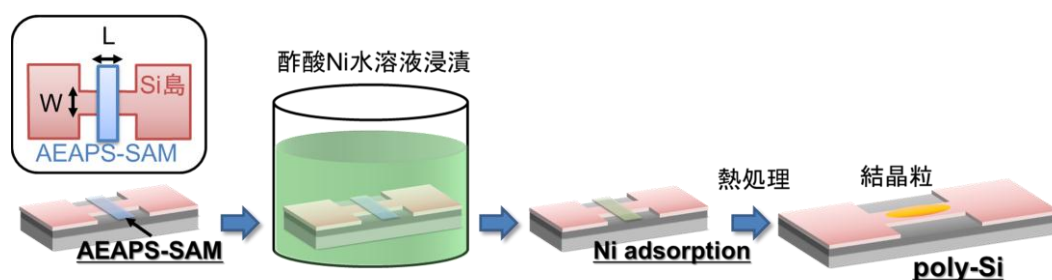


図 4-25 TFT チャネル上への結晶粒の位置制御プロセス

まず、チャンネルサイズが最も大きいものとして、 $W/L=20\ \mu\text{m}/10\ \mu\text{m}$ のパターンを利用して、結晶化を試みた。この結晶粒の位置制御プロセスにおいて、図 4-25 に示すように、 W は Si 島の幅、 L は AEAPS-SAM パターンの幅を意味する。まず、プロセス条件について説明する。これまでは、AEAPS-SAM 形成時には 100°C で 1 hour、Ni の吸着には酢酸 Ni 水溶液を 3 mM に調整して 20 min 試料を浸漬してきた。しかし、図 4-25 のように AEAPS-SAM のパターンニングを導入して同条件で結晶化を試みたところ、結晶粒が確認できなかった。そこで、Ni の吸着量を増加させる目的として、4-4-3 の SIMS 結果に対する考察より、Ni 吸着量を増加させるために、AEAPS-SAM の形成時間を 3 hours に変更した。また、試料の浸漬時間も 60 min に変更し、酢酸 Ni 水溶液の濃度を 3, 10, 20 mM と変化させて、結晶粒の位置制御を検討した。また、比較のためにパターンニング無し試料も作製し、同じように結晶化させた。その結果、図 4-26 に示すように、いずれも粒径が $5\ \mu\text{m}$ 程度であり、粒径に大きな違いは見られなかった。また、これらの poly-Si 薄膜を SIMS によって膜中 Ni 密度を評価した結果を図 4-28 に示す。その結果、膜中 Ni 濃度が酢酸 Ni 水溶液の濃度が高くなるに連れて上がっていくことが確認でき、また表面での Ni 密度が増加していた。この結果は図 4-8 の結晶粒径の変化と併せて考えると、Ni の吸着量が少ないときは顕著に粒径への影響が見られるが、ある程度吸着量が増加した場合は、粒径は大きく変化せずに、膜中不純物として存在してしまうと考えられる。また、Ni は a-Si 薄膜表面に吸着させていることから、結晶化に寄与していない分の Ni が表面近傍での膜中 Ni 密度の増加に繋がっていると考えられる。この SIMS の結果を踏まえると、Ni の吸着量の増加が実現できていると思われる。

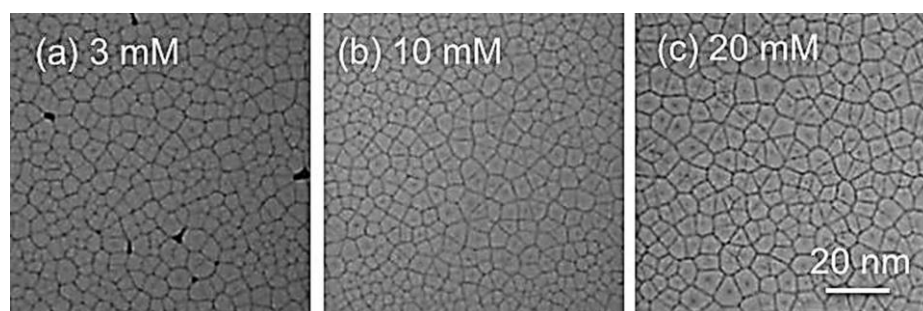


図 4-26 酢酸 Ni 濃度による結晶粒径への影響 AEAPS-SAM 形成条件: 100°C , 3 hours, 浸漬時間: 60 min

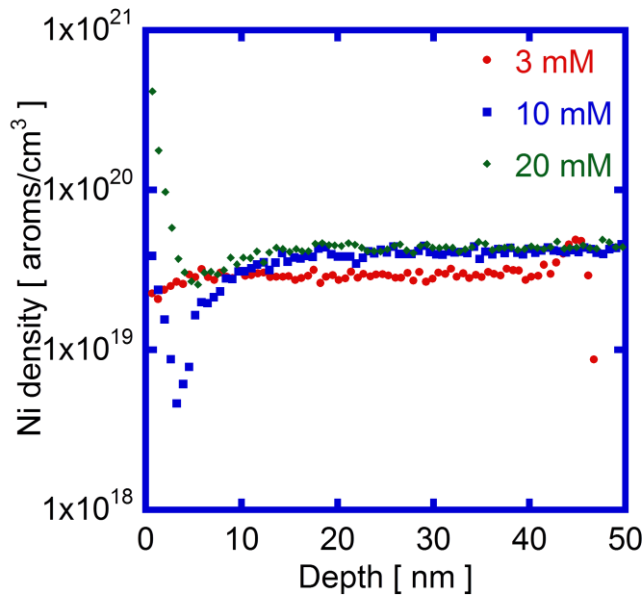


図 4-28 酢酸 Ni 濃度別の poly-Si 薄膜の膜中 Ni 密度評価

次に W/L=20 μm /10 μm のパターンでの結晶化を試みた結果を図 4-27 に示す. その結果, 3 mM の場合は結晶粒が確認できなかったが, 10 mM と 20 mM の場合ではチャンネルの中心に結晶粒を形成することができた. また, 図 4-26 では 10 mM と 20 mM では結晶粒に大きな違いは見られなかったが, パターニング後では 20 mM の方で結晶粒が多く, 結晶化している範囲も大きかった. これまでの結果から, 小さな範囲に Ni を多く吸着させることが結晶粒の位置制御にとって重要であると考えられるので, 次にチャンネルサイズを変化させた時の結晶粒の様子を図 4-29 に示す. このとき W の変化が Si 島の幅の影響, L の変化が AEAPS-SAM パターンの幅の影響を示す. 10 mM と 20 mM でそれぞれ検討したが, 10 mM の場合は, 明確に AEAPS-SAM パターン由来の結晶粒が確認できたのは L=10 μm の場合のみであり, AEAPS-SAM パターンの幅を小さくすると, 非常に小さな結晶粒が見られるが, AEAPS-SAM パターンに対応していない箇所での結晶粒が一部で見られるのみであった. また, Si 島の幅の影響は見られず, W を変化させても, AEAPS-SAM パターンの幅だけ結晶化していた. また, 20 μm の場合にも同様に AEAPS-SAM パターン幅が大きいほどパターン位置に対応した位置での結晶粒が確認できた. また, 20 mM の場合の方が吸着している Ni が多いため, 結晶化している範囲が 10 mM に比べて若干広がっていた. また, 20 mM

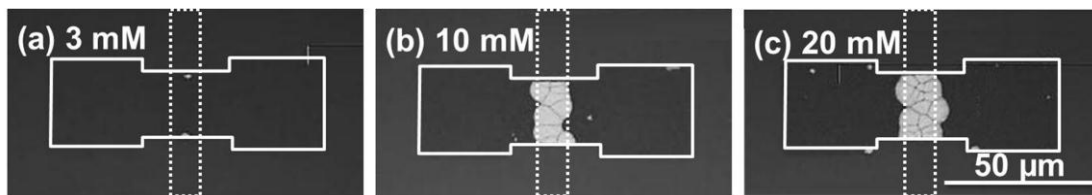


図 4-27 W/L=20 μm /10 μm パターンにおける結晶粒観察
(実線:Si 島, 点線:AEAPS-SAM 形成範囲)

の場合では、AEAPS-SAM 幅が小さくなくても結晶粒が形成されており、 $W/L=5\ \mu\text{m}/5\ \mu\text{m}$ および $5\ \mu\text{m}/3\ \mu\text{m}$ の場合においては、チャンネル中心位置に単一結晶粒が観察できたため、更に別の 6 箇所での AEAPS-SAM パターンを観察した結果を図 4-30 に示す。まず $W/L=5\ \mu\text{m}/5\ \mu\text{m}$ の場合は、結晶粒が 1 つ形成されている場合の他に、結晶粒が 2 つまたは 3 つ形成されていることが確認でき、この条件では結晶粒が 1 つ以上形成されることが確認できた。一方、 $W/L=5\ \mu\text{m}/3\ \mu\text{m}$ の場合は、1 つの結晶粒が形成されるか、1 つも結晶粒が形成されないかのいずれかであった。以上の事より、AEAPS-SAM のパターンと Si 島の形状を制御することで、TFT のチャンネル上に単一結晶粒を配置することが可能であることが分かった。また、単一結晶粒の結晶方位を EBSD によって評価した結果を図 4-31 に示す。その結果、(101)の結晶方位の単一結晶粒であることが確認でき、それ以外の結晶方位を持つ領域は観測されなかったことから、単一結晶粒の位置制御が実現できたと考えられる。

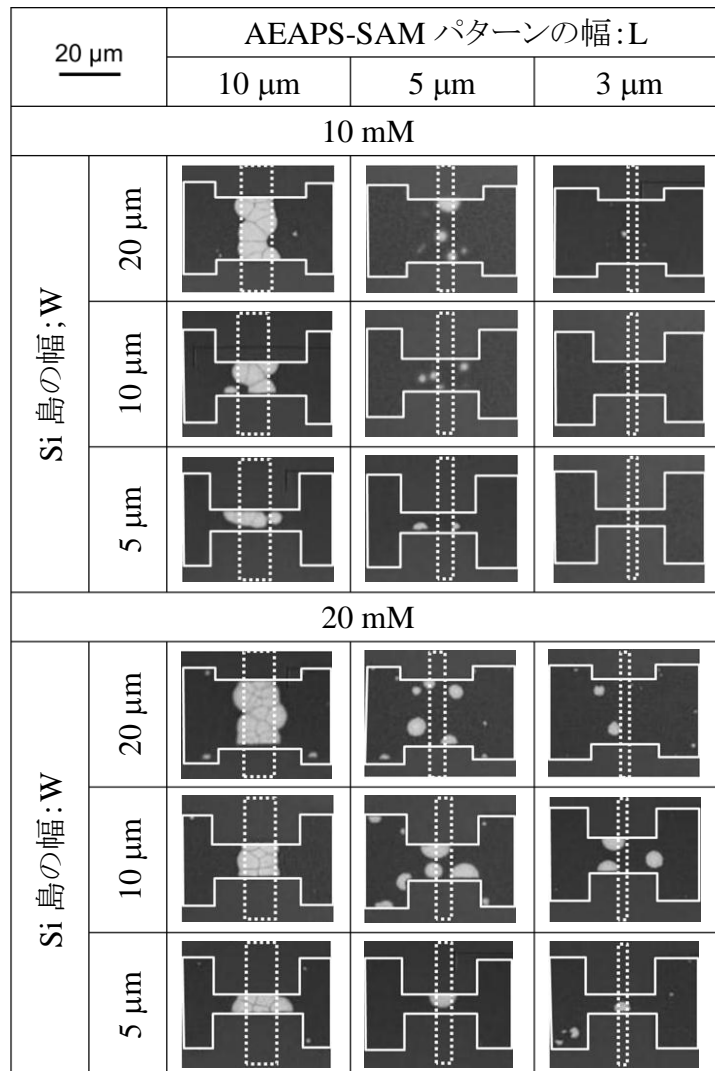


図 4-29 W/L を変化させた時の結晶粒の変化
(実線:Si 島, 点線:AEAPS-SAM 形成範囲)

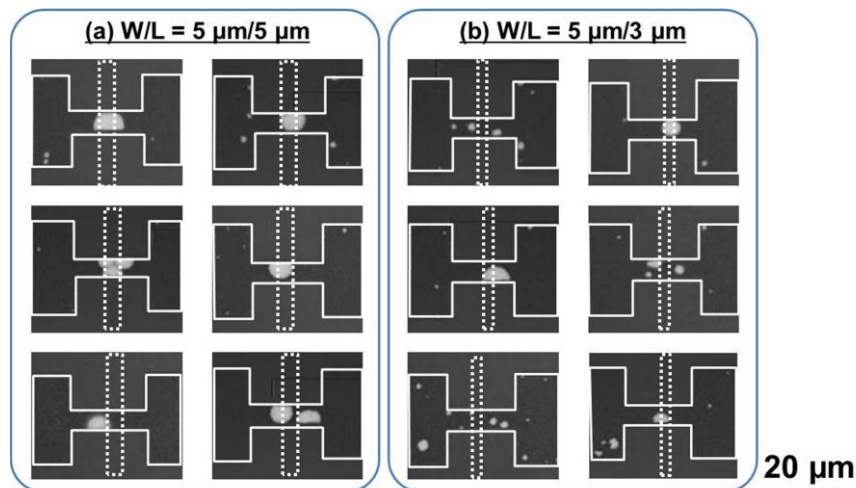


図 4-30 20 mM のチャンネル上の結晶粒の様子
(実線:Si 島, 点線:AEAPS-SAM 形成範囲)

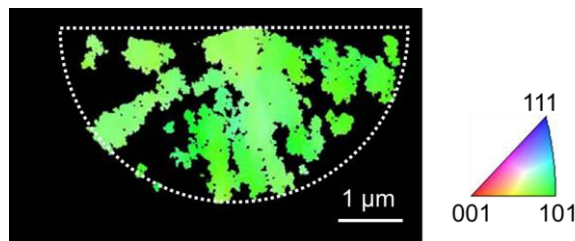


図 4-31 $W/L=5/3$ における単一結晶粒の EBSD による結晶方位像

4-6-4 結晶化過程の考察

これまでの結晶粒の様子から、結晶化の過程について検討する。結晶化過程モデルを図 4-32 に示す。まず、Ni の吸着量が少ないときを考える。図 4-24 でも検討したが、Si 島を形成しなければ、熱処理過程で Ni が AEAPS-SAM のパターンから拡散してしまうと考えられる。そこで、Ni 吸着量と AEAPS-SAM パターン別に結晶化過程を検討した。

(a) Ni 吸着量:小(図 4-32(a))

W/L=大/大の場合: 熱処理中にパターン内部で Ni が凝集し結晶核が形成されるが、AEAPS-SAM のパターンの端の Ni が横方向へ拡散してしまう。そのため、AEAPS-SAM パターン内が全て結晶化するのではなく、数個の結晶粒が形成されると考えられる。

W/L=小/大の場合: 横方向へ Ni が拡散したとしても、 $W/L=大/大$ と同様に結晶核は形成される。チャンネル上の結晶粒の数は減少するが、AEAPS-SAM パターン内での結晶粒密度としては、 $W/L=大/大$ の場合と同様になると考えられる。

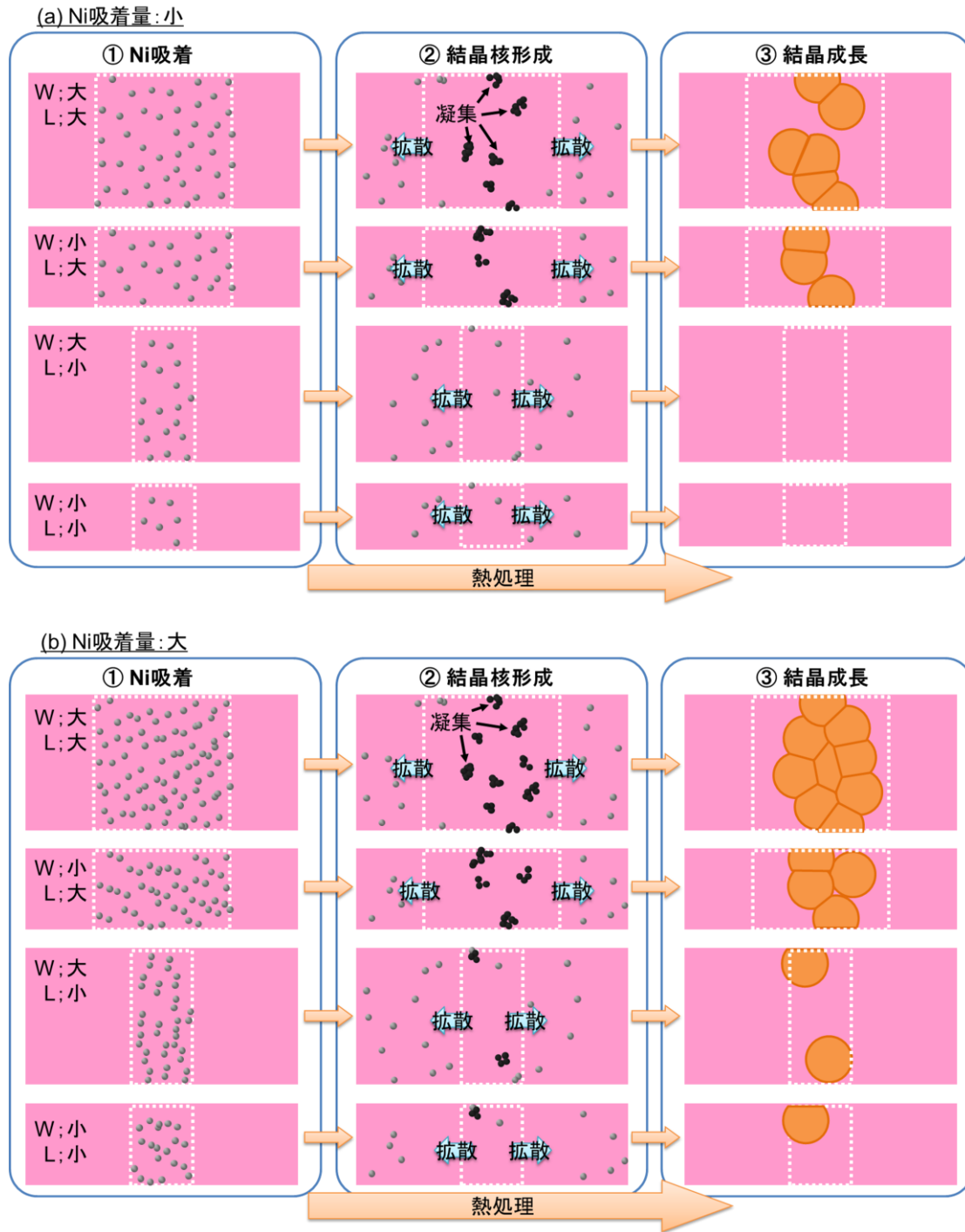


図 4-32 TFT チャンネル上での結晶化過程のモデル
(点線:AEAPS-SAM 形成範囲)

W/L=大/小の場合: 熱処理中に横方向にNiが拡散することで、AEAPS-SAMパターン内での結晶化に必要なNi量が維持できなくなってしまうため、パターン内に結晶粒が形成されないと考えられる。

W/L=小/小の場合: W/L=大/小で結晶化出来ていないので、この場合も同様に結晶化に必要なNi量に足りずに、結晶化しないと考えられる。

(b) Ni 吸着量:大(図 4-32(b))

W/L=大/大の場合: 吸着量が増加に伴って結晶核が多く形成されることで、AEAPS-SAM パターン内の結晶粒密度が増加したと考えられる。この結果は図 4-29 が実験結果として裏付けている。

W/L=小/大の場合: W/L=大/大と同様の結晶粒密度で AEAPS-SAM パターン内に結晶粒が形成されると考えられる。

W/L=大/小の場合: Ni 吸着量が増加することで、横方向に Ni が拡散しても AEAPS-SAM パターン内で結晶粒が形成される。このとき縦方向への Ni の拡散を Si 島形成によって抑制しているため、Si 島端に Ni が集まりやすくなるため、結晶粒が Si 島端に形成されやすいと考えられる。

W/L=小/小の場合: W/L=大/小と同じ AEAPS-SAM パターン内の結晶粒密度であるために、W が小さくなることで、チャンネル内の結晶粒の数を減らすことができ、単一結晶粒が形成できると考えられる。また、Ni の吸着密度が増加することで小さな AEAPS-SAM パターンでも結晶粒が形成でき、位置制御の精度が向上していくと考えられる。

4-7 結論

本章では結晶粒の位置制御に向けた新たな結晶化手法の提案として、配位子を末端に有した SAM である AEAPS-SAM を用いる結晶化手法を提案した。まず AEAPS-SAM の形成条件と、AEAPS-SAM による Ni 吸着が吸着可能であることを確認した。さらに Ni の吸着条件によって粒径の変化や結晶性などの膜質を評価した。また、本結晶化手法によって作製した poly-Si 薄膜を用いて TFT を試作した。これらの膜質と TFT 特性の結果から Ni-Fer を用いた場合と同様に、結晶粒の中心部分が最も結晶性の良い領域になることを明らかにした。また、AEAPS-SAM を用いない場合は結晶粒が形成されないことが分かったので、AEAPS-SAM を用いることで、結晶粒の位置制御を実現した。最後に TFT のチャンネルの中心位置に結晶粒を配置するために、Si 島の幅と AEAPS-SAM パターンの幅を制御することで、単一結晶粒を TFT のチャンネル中心位置に配置することが可能になった。現在のところ、本結晶化手法によるプロセスは高確率で単一結晶粒が配置できるが、まだ完全では無い。TFT 作製のマスクのゲート電極パターンを利用したが、今後の単一結晶粒の配置の制御性の向上のためには、新たに AEAPS-SAM 形成のためのパターンを検討する必要がある。また、実際に結晶粒の位置制御を行った poly-Si 薄膜を用いて TFT を試作、評価する必要がある。

参考文献

- ¹ 三吉克彦著, 「岩波講座 現代化学への入門 12 金属錯体の構造と性質」, 岩波書店, (2001), 1
- ² S. Ek, E. I. Iiskola, and L. Niinisto, *J. Phys. Chem. B*, **108**, (2004), 9650
- ³ 山崎一雄, 吉川雄三, 池田龍一, 中村大雄著, 「化学選書 錯体化学」, 裳華房, (1984), 10
- ⁴ T. Moriguchi, K. Murase, and H. Sugimura, *Colloids and Surfaces A*, **321**, (2008), 94
- ⁵ 松林玄悦, 黒沢英夫, 芳賀正明, 松下隆之著, 「化学教科書シリーズ, 錯体・有機金属の化学」, 丸善, (2003), 47
- ⁶ 基礎錯体工学研究会編, 「新版錯体化学, 基礎と最新の展開」, 講談社, (2002), 84
- ⁷ J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben : *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics Division, Minnesota, (1979)
- ⁸ M. Okuda, K. Iwahori, I. Yamashita, and H. Yoshimura, *Biotech. Bioeng.*, **84**, (2003), 187
- ⁹ H. Sugimura, T. Moriguchi, M. Kanda, Y. Sonobayashi, H. M. Nishimura, T. Ichii, K. Murase, and S. Kazuma, *Chem. Commun.*, **47**, (2011), 8841
- ¹⁰ 浦岡行治 監修, 低温ポリシリコン薄膜トランジスタの開発, シーエムシー出版, 293, (2007)
- ¹¹ L. Pereira, H. Aguas, R. M. S. Martins, P. Vilarinho, E. Fortunato, R. Martins, *Thin Solid Films*, **451-452**, (2004), 334
- ¹² 薄膜材料デバイス研究会編, 薄膜トランジスタ, コロナ社, (2008), 56
- ¹³ A. Y. Kuznetsov and B. G. Svensson, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, (1995), 2229
- ¹⁴ R. N. Ghoshtagore, *Appl. Phys. Lett.*, **40**, (1969), 4374

第5章 結論

本研究では、非晶質半導体薄膜の新規結晶化手法として、球殻状生体超分子と自己組織化単分子膜を従来の半導体プロセスに導入することによる結晶粒の位置制御技術を提案した。実際に本研究では、フェリチンという内部に 7 nm の無機材料ナノ粒子を形成できる球殻状タンパク質と、AEAPS-SAM というエチレンジアミンを末端に持つ SAM によって、非晶質半導体薄膜表面に微量の金属を導入することで結晶粒の位置制御を試みた。その結果、結晶粒の位置制御を実現し、一部で単一結晶粒の位置制御を確認することができた。

以下に本研究で得られた主な結果をまとめる。

5-1 本論文の主要結果

1) 球殻状生体超分子を用いた非晶質ゲルマニウム薄膜の固相結晶化

非晶質ゲルマニウム薄膜の表面へのフェリチンの吸着を確認し、UV オゾン処理による有機物のみを選択的な除去を、XPS によって確認した。

結晶化においては、固相結晶化によって結晶化しない温度を確認し、Ni 内包フェリチンを結晶化時に吸着させることによる結晶化温度の低減を実現した。また、膜質を評価することで、微結晶状態であることが確認できた。

2) 球殻状生体超分子を用いた結晶化技術と自己組織化単分子膜を組み合わせた位置制御

フェリチンの吸着位置制御の為に APTES-SAM を形成することで、フェリチンと a-Si 薄膜の間での静電相互作用による吸着密度への影響を明らかにした。また、吸着密度と結晶粒径の関係及び結晶粒の特性を調べ、これらの TFT 特性への影響を明らかにした。

APTES-SAM のパターニングを行い、これにフェリチンを選択的に吸着させることで、20 μm 角以上の APTES-SAM パターンでの結晶粒の位置制御を実現した。

3) 配位能力を有した自己組織化単分子膜を利用した結晶化技術

AEAPS-SAM を形成することで、a-Si 薄膜の表面に微量の Ni が吸着可能になることを確認し、XPS によって UV オゾン処理による AEAPS-SAM の除去後にも a-Si 薄膜表面に Ni が存在する確認した。また、熱処理によって結晶化し、これを使って TFT を試作した結果、100 cm^2/Vs 程度の電界効果移動度が得られた。

AEAPS-SAM をパターニングすることで、10 μm 角以上で結晶粒の位置制御を実現した。また、TFT のマスクパターンを利用することで、AEAPS-SAM の幅とチャンネルの Si 島の幅を制御することで、チャンネル上に単一結晶粒を配置することが可能であることを明らかにした。

5-2 今後の課題と指針

本研究では、当初の目標を実現したが、研究過程において得られた今後の課題と指針を以下に述べる。

非晶質ゲルマニウム薄膜の結晶化においては、大粒径化が実現できておらず、特性向上のためには非常に重要である。また、現状では結晶粒の観察方法が EBSD のみであることから、今後、より簡易に結晶粒径を評価するためには、粒界を選択的にエッチングして顕微鏡で観察できることが望ましいため、今後の更なる研究を必要とする。

次に球殻状生体超分子と自己組織化単分子膜を組み合わせた結晶粒の位置制御技術については、現状の吸着密度差では大きな APTES-SAM パターンで無いと結晶粒の位置制御が実現できず、単一結晶粒の位置制御が困難である。そのため、APTES-SAM 上での更なる吸着密度の向上による単一結晶粒の位置制御を実現するためには、APTES-SAM 上の吸着密度を上げるか、非晶質シリコン薄膜上の吸着密度を下げる必要がある。そのためには、APTES-SAM よりも表面電位がプラスに増強される SAM を検討するか、フェリチンを改質することで、表面の負電荷を増強したフェリチンを生成することで実現できると考えられる。また、結晶粒の特性として、粒径が大きくなるほどに欠陥が増加していくことが分かっていることから、その原因及び欠陥低減及び欠陥不活性化手法についてより詳細に検討する必要がある。また、結晶粒の中心部分の欠陥が少ない可能性が示唆されていることから、結晶粒の中心部分にチャンネルサイズの小さな TFT を形成することで、特性向上が図れると考えられる。

AEAPS-SAM を用いた結晶化技術については、球殻状生体超分子を用いた場合の結晶粒と同様の問題として、欠陥の増加の問題があるため、欠陥の不活性化についても検討する必要がある。また、単一結晶粒の位置制御については、Ni の吸着量としては現状で問題ないと考えられるため、今後 AEAPS-SAM パターンと Si 島のパターンの検討によって、単一結晶粒の位置制御性を向上させる必要がある。また、本論文ではチャンネル上に形成した単一結晶粒を利用した TFT の作製に至ることができなかったが、TFT 作製プロセスとしては、これまで作製してきた TFT と同じプロセスで作製可能であることから、早急に試作する必要がある。

しかし、本研究の結果から期待できること大きい。本研究で提案する手法はいずれも従来の半導体プロセスと組み合わせることで結晶粒の位置制御をしており、特殊な装置を導入していない。また、これらの結晶化手法によって単一結晶粒が実現できることから、基板の大きさに関係無く、チャンネル中に結晶粒界の存在しない TFT を作製することが可能となり、ディスプレイの高性能化、高機能化が期待できる。

Appendix 1. 薄膜トランジスタの特性評価

本論文における TFT の評価について述べる. TFT の基本構造を図 II に示す. 素子構造と半導体パラメータアナライザで測定した以下の値を基に算出する.

チャンネル幅	: W
チャンネル長	: L
ゲート SiO_2 膜厚	: T_{ox}
ゲート SiO_2 比誘電率	: ϵ_{ox}
真空の誘電率	: ϵ_0
ゲート-ソース間電圧	: V_{gs}
ドレイン-ソース間電圧	: V_{ds}
ドレイン-ソース間電流	: I_{ds}
しきい値電圧	: V_{th}

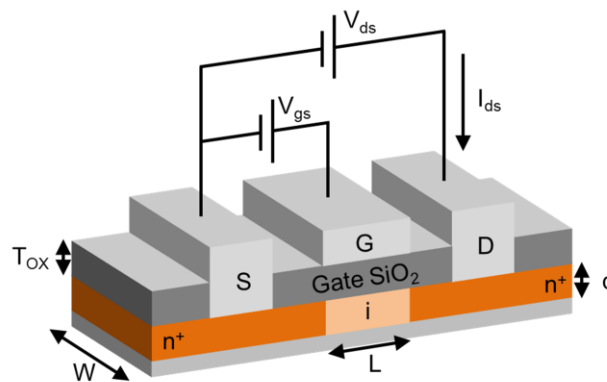


図 II TFT の基本構造

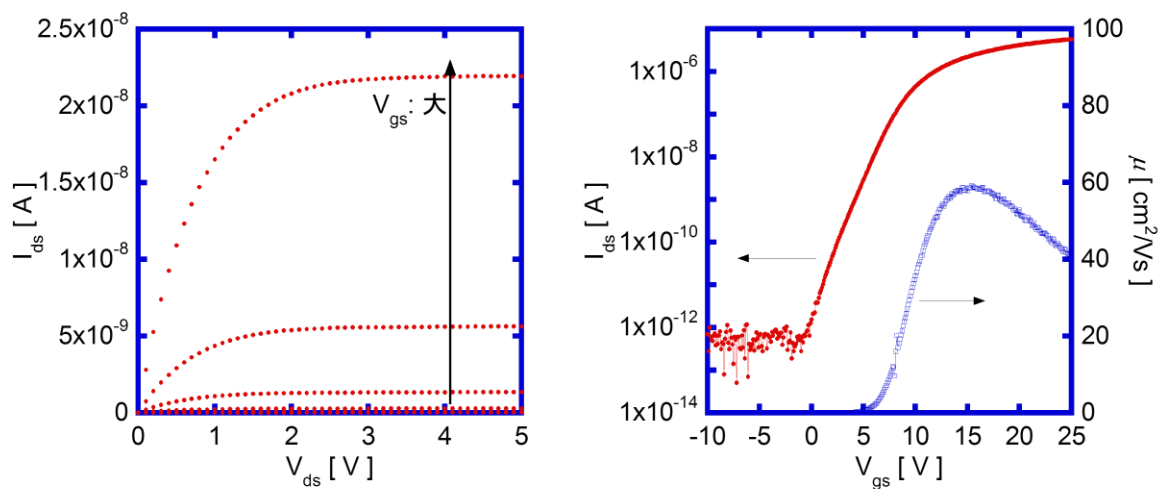


図 I TFT の $I_{\text{ds}}-V_{\text{ds}}$ 特性と $I_{\text{ds}}-V_{\text{gs}}$ 特性

1-1 電界効果移動度

TFT 特性を評価する際には, I_{ds} - V_{ds} 特性において I_{ds} が変化している領域を線形領域, I_{ds} が変化せず飽和している領域を飽和領域として, 以下の式によって算出した.

$$\mu_{lin} = \frac{LT_{ox}}{W\epsilon_{ox}\epsilon_0} \frac{1}{V_{ds}} g_m \text{ [cm}^2\text{/Vsec]}$$

$$\mu_{sat} = \frac{Ld_{ox}}{W\epsilon_{ox}\epsilon_0} \frac{1}{2I_{ds}} g_m^2 \text{ [cm}^2\text{/Vsec]}$$

$$g_m = \left(\frac{dI_{ds}}{dV_{gs}} \right) = \frac{\Delta(I_{ds(i)} - I_{ds(i-1)})}{\Delta(V_{gs(i)} - V_{gs(i-1)})}$$

1-2 S 値: Subthreshold Swing

I_d - V_g 特性の OFF 領域から ON 領域へ遷移する領域で傾きが最大で, 電流が 1 桁増加するのに必要な V_g のことであり, S 値が小さいほど電流が急激に増加し, スイッチング特性が良いとされる. I_d - V_g 特性の線形領域に対して次式を用いて, 最小値を用いる.

$$S[\text{V/dec}] = \frac{dV_g}{d \log I_d}$$

1-3 しきい値電圧

I_d - V_g 特性の $g_m = \frac{dI_d}{dV_g}$ が最大値となる V_g において, 図 III に示すように I_d の接線と交わる V_{gs} をしきい値電圧とする.

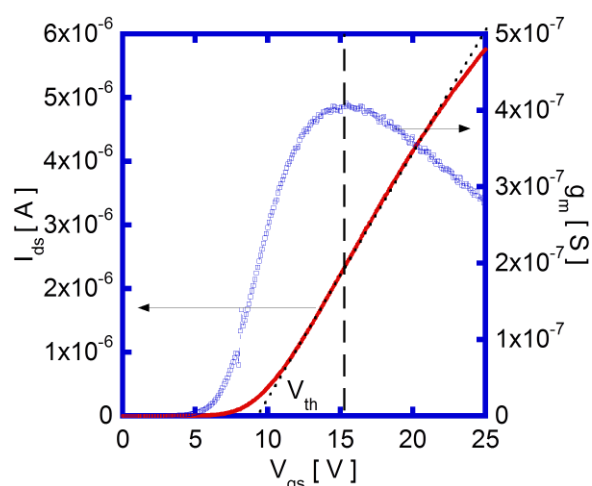


図 III しきい値電圧

業績

Academic Journals

1. Y. Tojo, A. Miura, I. Yamashita, and Y. Uraoka, "Positional Control of Crystal Grains in Silicon Thin Film Utilizing Cage-Shaped Protein", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, 04DL12, (2011)
2. Y. Tojo, A. Miura, Y. Uraoka, T. Fuyuki, and I. Yamashita, "Controlled Reduction of Bionanodots for Better Charge Storage Characteristics of Bionanodots Flash Memory", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48**, 04C190, (2009)

Presented Works

International conference

1. Y. Tojo, A. Miura, Y. Ishikawa, I. Yamashita, and Y. Uraoka, "Poly-Si Thin Films Fabrication by Crystallization Using Silane Coupling Treatment", *The 11th International Meeting on Information Display (IMID2011)*, KINTEX, Korea, October, (2011)
2. Y. Tojo, A. Miura, I. Yamashita, and Y. Uraoka, "Positional control of crystal grains in silicon thin film utilizing cage shaped protein", *2010 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2010)*, The University of Tokyo, Japan, September, (2010)
3. Y. Tojo, A. Miura, I. Yamashita, and Y. Uraoka, "Location controls of crystallized areas utilizing cage shape protein", *The 2010 International Meeting for Future of Electron Devices, Kansai (IMFEDK 2010)*, Kansai University Centenary Memorial Hall, Japan, May, (2010)
4. Y. Tojo, A. Miura, I. Yamashita, and Y. Uraoka, "Location Controls of Crystallization Areas Utilizing Nickel Ferritins", *The 6th International Thin-film Transistor Conference (ITC10)*, EGRET HIMEJI, Japan, January, (2010)
5. Y. Tojo, A. Miura, T. Fuyuki, I. Yamashita, and Y. Uraoka, "Crystallization of Amorphous Si by Pulse Annealing with Ni Ferritins", *The 9th International Meeting on Information Display (IMID 2009)*, KINTEX, Korea, October, (2009)

国内学会

1. 東條 陽介, 三浦 篤志, 石河泰明, 山下一郎, 浦岡 行治, 球殻状タンパク質を用いた Si 薄膜結晶化領域の位置制御, 第 71 回応用物理学会学術講演会, 長崎大学, 9 月, (2010)

謝辞

本研究は著者が、奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 情報機能素子科学研究室において、浦岡行治教授のご指導を賜ることでここに博士論文としてまとめることができたものです。浦岡行治教授には本研究を進めていく過程において、配慮に満ちたご支援と多大なる激励をいただきました。また、日々の研究に関する議論は、著者にとって非常に学ぶものが多く多かつたと思います。ここに深く感謝いたします。

本研究室 石河泰明准教授には、研究の全般においてご指導、ご助言を頂きました。また、研究に対する取り組み方や、これから社会人として生活していく心構えなど、絶え間ないご指導と激励をいただきました。ここに深く感謝いたします。

台湾国立交通大学 三浦篤志教授には、忙しい中、研究のほぼ全てにわたるご指導と激励をいただきました。また学会発表や論文投稿の際には、非常に多くのご助言をいただきました。先生のご指導を受けることが出来た五年間の学生生活は、私にとって何事にも代えがたい経験でした。ここに深く感謝いたします。

本学 メゾスコピック物質科学研究室 山下一郎教授には、バイオナノプロセスという新しい分野の研究に関する多大なご指導、激励をいただきました。多くの研究プロジェクトのリーダーを歴任されていながら、著者のような一学生にまで細やかなご指導をいただけたことは、誠に光栄でした。ここに深く感謝いたします。

本学 量子物性科学研究室 山本愛士准教授には、本研究の節目において有意義かつ適切にご指導をいただきました。ここに深く感謝いたします。

本学 バイオミメティック科学研究室 菊池純一教授には、異なる分野からの視点で数々の有益なご教示をいただきました。ここに深く感謝いたします。

本学 微細素子科学研究室 冬木隆教授には、異なる研究室でありながら研究全般において、研究の方向性や課題への取り組みに対する的確で有益なご指導、ご助言をいただきました。ここに深く感謝いたします。

本研究室 上沼睦典助教、鄭彬助教には、本研究を進めて行くに当たり、進捗報告会や博士論文執筆を通じて細やかで丁寧なご指導、ご助言を数多くいただきました。ここに深く感謝いたします。

本研究室 西田貴司助教、堀田昌宏助教には、研究報告会などを通じた多くの適切にご指導をいただき、また研究設備の安全な運用にご尽力いただきました。ここに深く感謝いたします。

本学 微細素子科学研究室 畑山智亮助教、矢野裕司助教には、数々の装置の基礎知識やメンテナンスに至るまでお世話になり、円滑な研究生活を過ごすことができました。ここに深く感謝いたします。

本学 バイオミメティック科学研究室 安原主馬助教には、ゼータ電位評価に関してご助力、ご助言をいただきました。ここに深く感謝いたします。

岩堀健治博士をはじめとするメゾスコピック物質科学研究室の皆様には、本研究に欠かすことの出来ないバイオテクノロジーに関する様々な知識や球殻状タンパク質の調整に関し

て、幅広くご指導やご助言を頂きました。ここに深く感謝いたします。

技官の浅野間文夫氏、岡島康雄氏、片尾昇平氏、小池徳貴氏、西川嘉子氏、藤田咲子氏、藤原正裕氏、宮家宏氏には、本校の共通機器の測定において、数々の装置の基礎知識や操作方法、メンテナンスに至るまでお世話になりました。ここに深く感謝いたします。

ナノフoton株式会社 R&D センター 太田泰輔博士、久保田直義博士には、ラマン分光分析の測定協力から解析指導に至るまで、様々なご助力をいただきました。ここに深く感謝いたします。

本研究室 バイオナノプロセスグループの小原孝介氏、西城理志氏、今澤孝則氏、川野健太郎氏、布施和志氏、柿原康弘氏、分銅衡介氏、上武央季氏、番貴彦氏には、研究活動において非常に多くのご指導、ご協力を頂きました。心より感謝いたします。

本研究室 博士後期課程 藤井茉美氏、町田絵美氏、上岡義弘氏、山崎浩司氏には研究だけでなく、研究活動以外でも様々な協力を頂き、最後まで充実した研究活動、学生生活を進めることができました。ここに深く感謝いたします。

本研究を円滑に進めるあたり、様々な面でサポートしていただきました秘書の森田友紀子氏、高尾布由子氏をはじめとする研究室の皆様に深く感謝いたします。

本研究の一部は平成 20 年度 科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業(CREST)による支援を受け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。

最後に学生生活において絶え間なく経済的、精神的に支えてくれた家族に、心より感謝の気持ちを表します。