

レーザーアニールによる
シリコン・ゲルマニウム積層薄膜の同時結晶化に
関する研究

2014 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

山崎 浩司

目次

第1章 序論	1
1.1 研究背景	1
1.2 薄膜デバイス	2
1.2.1 薄膜トランジスタ(TFT)	2
1.2.2 薄膜フォトダイオード(TFPD)	2
1.3 三次元構造デバイス	3
1.4 非晶質シリコン(a-Si)薄膜の結晶化技術	3
1.5 研究目的	5
1.6 論文構成	5
参考文献	6
第2章 グリーンレーザーアニールを用いた a-Si 積層薄膜の結晶化	7
2.1 諸言	7
2.2 実験方法	8
2.2.1 a-Si 積層薄膜の形成条件	8
2.2.2 積層薄膜の膜質評価方法	9
2.2.3 薄膜デバイスの作製プロセスと特性評価方法	10
2.3 結果および考察	13
2.3.1 単層および積層薄膜の膜質評価	13
2.3.2 積層構造の優位性	16
2.3.3 薄膜デバイスの特性	18
2.4 まとめ	22
参考文献	23
第3章 CO ₂ レーザーアニールを用いた a-Si 積層薄膜の結晶化	24
3.1 諸言	24
3.2 実験方法	25
3.2.1 a-Si 積層薄膜の形成条件	25
3.2.2 a-Si 積層薄膜の膜質評価方法	26
3.3 結果および考察	27
3.3.1 単層薄膜の膜質評価	27
3.3.2 積層薄膜の膜質評価	29
3.3.3 結晶粒径と繰り返し周波数の関係	34
3.3.4 CO ₂ レーザーアニールによる積層薄膜の膜質向上に向けた検討	38
3.4 まとめ	39
参考文献	40
第4章 グリーンレーザーアニールを用いた異種材料積層薄膜の結晶化	41

4.1 諸言	41
4.2 実験方法	42
4.2.1 a-Ge/a-Si 積層薄膜の形成条件	42
4.2.2 a-Ge/a-Si 積層薄膜におけるレーザーアニール結晶化方法	43
4.2.3 a-Ge/a-Si 積層薄膜の膜質評価方法	44
4.3 結果および考察	44
4.4 まとめ	46
参考文献	47
第 5 章 総括と展望	48
5.1 本論文の主要結果	48
5.2 今後の展望	49
研究業績	50
謝辞	52

第 1 章 序論

1.1 研究背景

今日の私たちの生活には、テレビやパーソナルコンピュータ、スマートフォンなど、ディスプレイを有した様々な情報端末が存在しており、ディスプレイはマン・マシン・インターフェースとして重要なデバイスである。過去にはブラウン管(CRT:Cathode Ray Tube)に始まり、液晶ディスプレイ(LCD:Liquid Crystal Display)、プラズマディスプレイ(PDP:Plasma Display Panel)、有機 EL ディスプレイ(OLED:Organic Electroluminescence Display)などの薄型ディスプレイ(FPD:Flat Panel Display)の研究・開発がなされ[1]、現在では実用化にまで至っている。これらの FPD には、薄膜トランジスタ(TFT:Thin Film Transistor)と呼ばれる薄膜デバイスが用いられている。TFT の機能は画素の表示・非表示を切り替えるスイッチングを行うことであり、その性能を大きく左右するものは TFT に用いられる半導体材料である。表 1.1 に様々な半導体材料における TFT の特徴を示す。TFT の半導体材料として、非晶質シリコン(a-Si)や多結晶シリコン(poly-Si)、酸化亜鉛(ZnO)系酸化物、有機物などがある[2-5]。中でも poly-Si は、高い移動度を有しており、n 型、p 型の導電性制御が可能などの特長を持つため、CMOS 論理回路や TFT 以外の薄膜デバイスへも応用が可能である。poly-Si のように優れた電気特性を有する半導体材料を TFT に用いれば、その用途はディスプレイの画素駆動にとどまらず、その周辺駆動回路もガラス基板上に形成することが可能である。さらに単結晶シリコン(c-Si)と同程度の移動度を実現できれば、メモリや演算回路など LSI 機能を搭載することが可能となり、画素以外に LSI 機能を搭載した次世代のディスプレイであるシステムオンパネルの実現が可能となる。

表 1.1 様々な半導体材料を用いた TFT の性能比較

	半導体材料			
	非晶質Si	酸化物	有機物	多結晶Si
移動度[cm ² /Vs]	< 1	~10	~10	>100
n-ch TFT作製	○	○	△	○
p-ch TFT作製	×	△	○	○

1.2 薄膜デバイス

1.2.1 薄膜トランジスタ(TFT)

トランジスタは、バイポーラトランジスタと電界効果トランジスタ(FET:Field Effect Transistor)に分類される。TFT は金属/絶縁膜/半導体(MIS: Metal/Insulator/Semiconductor) FET に分類される。世界で初めての TFT は 1962 年に硫化カドミウム(CdS)を用いて試作された[6]。その後、1973 年に TFT をアドレス素子として用いたアクティブマトリクス(AM: Active Matrix)型の無機 EL ディスプレイの試作が報告されている[7]。このように、TFT の研究は II -IV 族化合物カルコゲナイド半導体から始まった。当時光導電デバイスとして盛んに研究されていたこれらの材料は、真空蒸着を用いた薄膜が容易に形成でき、 $5\sim 50\text{ cm}^2/\text{Vs}$ という高いホール移動度を持つ。しかし膜質制御、界面欠陥制御、n 型が作製できない、毒性材料であるなど様々な課題を抱えていた。1975 年にイギリス Dundee 大学の Spear らが価電子制御可能な水素化非晶質シリコン(a-Si:H)薄膜を形成し、1979 年にはこれを用いた TFT を報告した。この発明は大変重要であり、現在のディスプレイ駆動 TFT の主流は Si 系材料である。Si を用いた TFT には、a-Si:H、微結晶 Si($\mu\text{c-Si}$)、低温ポリシリコン(LTPS:Low Temperature Poly Silicon)、高温ポリシリコン(HTPS:High Temperature poly Silicon)、単結晶 Si がある。次世代ディスプレイに対応する TFT の試作にあたって、これらの a-Si:H や LTPS を用いて開発が進められてきた。1986 年、当時ソニーの鮫島氏などにより a-Si 膜の ELA による結晶化とその技術を用いた poly-Si TFT の作製が報告された。プロセス温度は 260°C であり、電界効果移動度 $180\text{ cm}^2/\text{Vs}$ と良好な特性の LTPS-TFT 実現の可能性を示した。ELA によるレーザーアニール法は低温での結晶膜を形成できる方法として有益な手法である。

1.2.2 薄膜フォトダイオード(TFPD)

フォトダイオードとは光信号を電気信号に変換する半導体デバイスであり、PN 接合もしくは PIN 構造をとる。PN 接合を有するフォトダイオードの場合、PN 接合部にバンドギャップ以上のエネルギーを持つ光を照射すると、価電子帯の電子が伝導帯に励起されて、過剰な電子・ホール対が生成されキャリアが増加する。このように光照射によって電気伝導度が増加する現象を光伝導という。フォトダイオードは光伝導を利用した半導体デバイスであり、光センサなどに応用されている。近年では、人工網膜への応用を目的として、poly-Si 膜上に形成した TFPD と poly-Si TFT を用いた研究の報告がなされている[8]。

1.3 三次元構造デバイス

従来, poly-Si TFT を含む薄膜デバイスは平面的な二次元構造をとってきた. 一方で poly-Si 薄膜の持つ優れた電気特性から, その応用範囲は TFT に留まらず, センサや CMOS 論理回路など幅広いデバイスに広がっている. このような様々な種類のデバイスの集積においては, 二次元構造を縦方向に積層することで, デバイス面積の縮小や高機能化, 省電力化の効果が得られる三次元集積構造が有効である. このように三次元集積構造を有するデバイスを三次元構造デバイスと呼ぶ. 三次元構造デバイスの一例として, 図 1.1 に示す積層デバイス構造を考案した. この三次元構造デバイスは, 積層薄膜の上層 Si 膜に TFT を, 下層 Si 膜に TFPD を有する構造をしている. 図 1.1 に示す三次元構造デバイスは, TFPD で基板の裏側から受光した光によって TFT を動作させることが可能であり, 輝度補正ディスプレイ[9, 10]や人工網膜[11-13]などに応用することが可能であると考えられる.

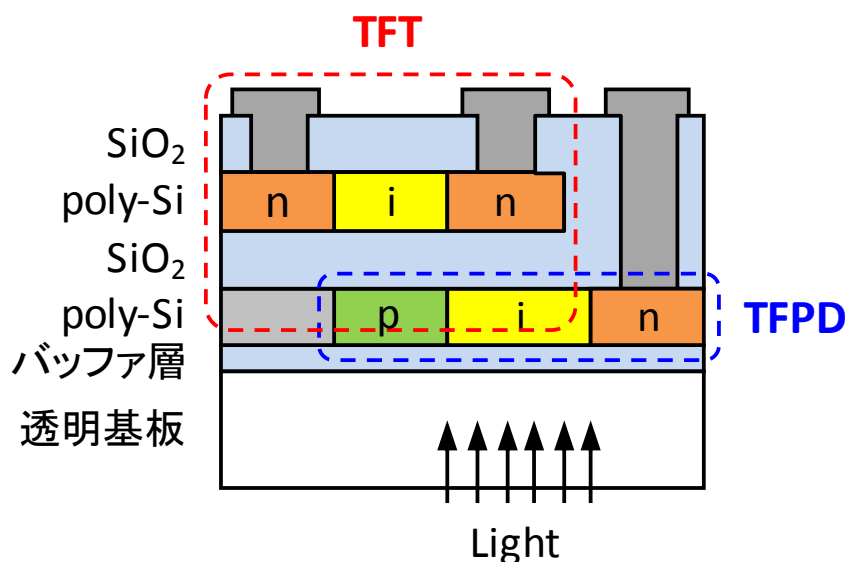


図 1.1 TFT と TFPD を用いた三次元構造デバイスの一例

1.4 非晶質シリコン(a-Si)薄膜の結晶化技術

非晶質シリコン(a-Si)薄膜は, 化学気相成長法(CVD:Chemical Vapor Deposition)やスパッタリング法などによって石英基板やガラス基板上に堆積し形成される. a-Si 膜に結晶化処理を施すことにより poly-Si 膜を形成することが可能となる. 図 1.2 に poly-Si 膜におけるキャリア輸送の概念図を示す. poly-Si 膜では, 隣り合う単結晶 Si 粒の間に結晶粒界と呼ばれる境界面が存在する. この粒界には多数の電氣的欠陥が存在するため, キャリア輸送に悪影響を及ぼす[14-16]. したがって, poly-Si 膜の電気特性向上を実現するためには, 粒界の低減,

すなわち結晶粒の大粒径化が非常に有効といえる。a-Si 薄膜を結晶化させる代表的な技術として、固相成長法(SPC:Solid Phase Crystallization) とレーザーアニール法が挙げられる。SPC は、ガラス基板の融点以下の温度(600°C)で a-Si 薄膜を長時間熱処理し、固相状態を維持したままで Si-Si 結合の再配列を促し、poly-Si を形成する方法である。SPC によって、1 μm を越える結晶粒を形成し、その膜を用いた TFT の報告がされているが、膜中欠陥を多く含むため、移動度は 20 cm^2/Vs 程度である[17,18]。一方、レーザーアニール法は、a-Si 膜にレーザー光を照射することで、a-Si 膜のみを熔融させ、結晶化させる技術である[19,20]。poly-Si 膜を形成するレーザーアニール法としては、一般的にエキシマレーザーアニール(ELA:Excimer Laser Anneal)が用いられている。図 1.3 に ELA による a-Si 薄膜の結晶化の概念図を示す。エキシマレーザーは紫外光レーザーであり、Si は紫外光領域において強い光吸収係数を持つ。そのため、エキシマレーザーは Si 膜表面部分のみを加熱することが可能であり、基板温度の上昇を抑制でき、耐熱性の低い安価なガラス基板が使用可能である。ELA で結晶化した poly-Si 薄膜の粒径は数百 nm 程度のものが多く、移動度 100 cm^2/Vs 以上の TFT が作製できる。また、粒界制御時には約 390 cm^2/Vs の移動度を、水素プラズマ処理によって Si 膜中の欠陥密度を低減させた場合には約 640 cm^2/Vs の移動度を有する高性能 TFT が報告されている[21]。

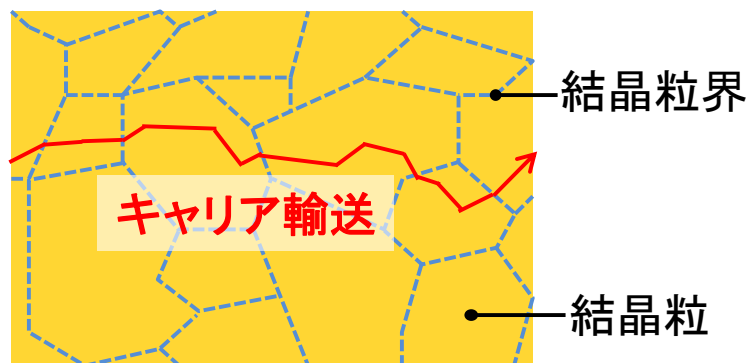


図 1.2 poly-Si 膜におけるキャリア輸送の概念図

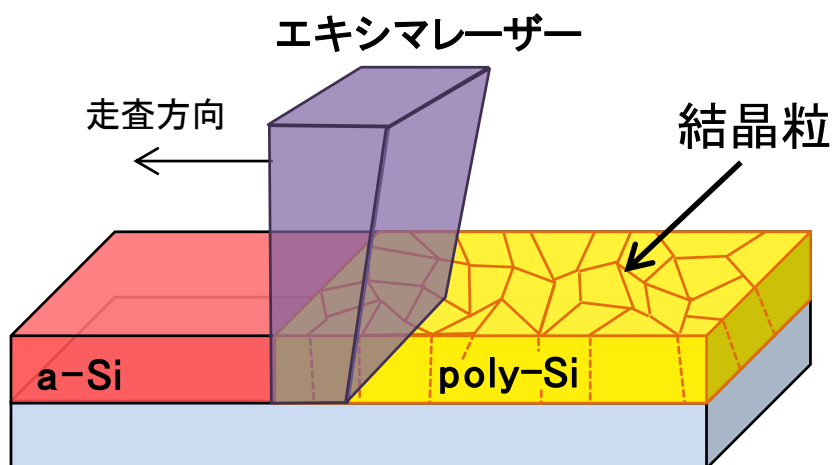


図 1.3 ELA による poly-Si 薄膜形成の概念図

1.5 研究目的

本研究では、三次元構造デバイスを実現するために、レーザーアニール法を用いた半導体積層薄膜の同時結晶化技術を提案する。レーザーアニール法によって積層化した非晶質半導体薄膜を一度に結晶化できれば、三次元構造デバイスの作製において、プロセス削減によるスループット向上や低コストが期待できる。そこで本研究では、非晶質半導体積層薄膜を同時結晶化できる技術として、グリーンレーザーアニール法(GLA)と CO₂ レーザーアニール法(CO₂LA)を提案する。各手法によって形成した積層薄膜の膜質評価を行い、三次元構造デバイスに応用できる多結晶半導体積層薄膜の形成を目指す。

1.6 論文構成

本研究では、新規レーザーアニール法による非晶質半導体積層薄膜の同時結晶化に取り組み、三次元構造デバイスに応用可能な多結晶半導体積層薄膜の形成を目指す。以下に論文の構成を述べる。

2 章では、三次元構造デバイスへ応用できる積層薄膜の半導体薄膜として高い電気特性を有する poly-Si 膜を選択し、GLA による a-Si 積層薄膜の同時結晶化に取り組む。GLA により形成した積層薄膜の膜質評価を行うことで、膜質の向上に向けた検討を行った。また、GLA によって形成した積層薄膜を用いて、上層 Si 膜に TFT を、下層 Si 膜に TFPD を同一プロセスで作製し、それぞれのデバイス特性の評価を行うことで、三次元構造デバイスへの応用について検討を行った。

3 章では、上層膜および下層膜共に優れた膜質を有する poly-Si 積層薄膜の形成を目的として、CO₂ レーザーアニール(CO₂LA)による a-Si 積層薄膜の同時結晶化に取り組む。走査型電子顕微鏡やラマン分光法、原子間力顕微鏡によって形成した積層薄膜の膜質評価を行い、積層薄膜の膜質向上に向けた検討を行った。

4 章では、更なるデバイス特性の向上を目指し、レーザーアニール法による多結晶ゲルマニウム(poly-Ge)の形成に取り組んだ。poly-Ge 膜を形成する手法として、GLA による非晶質ゲルマニウム(a-Ge)/a-Si 積層薄膜の同時結晶化方法を提案する。GLA によって形成した Ge 膜に対して X 線回折法やラマン分光法を用いて膜質評価を行い、Ge 膜の膜質向上に向けた検討を行った。

5 章では、本研究における成果をまとめるとともに、今後の展望について述べる。

参考文献

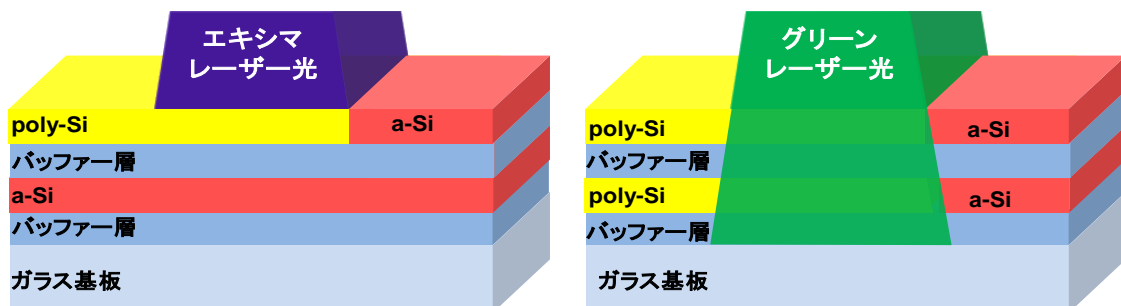
1. 平尾学, 他, 薄膜技術の新潮流, (株)工業調査会(1997).
2. M. Furuta, S. Maegawa, H. Sano, T. Yoshioka, Y. Uraoka, H. Tsutsu, I. Kobayashi, T. Kawamura, and Y. Miyata: Euro Display'96, (1996) 547.
3. P. G. Le Comber, W. E. Spear, and A. Ghaith: Electron. Lett. **15** (1979) 179.
4. T. Kamiya, K. Nomura, and H. Hosono: Sci. Technol. Adv. Mater. **11** (2010) 044305.
5. F. Ebisawa, T. Kurokawa, and S. Nara: J. Appl. Phys. **54**(1983) 3255.
6. P. K. Weimer, *Proc. IRE.*, **50**, p 1462 (1962).
7. T. P. Brody, J. A. Asaras, and G. D. Dixon, *IEEE Trans. on Elec. Dev.*, **ED-20**, 995 (1973).
8. M. Kimura, T. Shima, T. Okuyama, S. Utsunomiya, W. Miyazawa, S. Inoue and T. Shinoda, Jpn. J. Appl. Phys. **45** (2006) 4419.
9. 鮫島俊之, 講義ノート 東京農工大学工学部電気電子工学科 電子物性工学 (2007) 2.
10. S. Koide, S. Fujita, T. Ito, S. Fujikawa and T. Matsumoto, Proc. IDW **2** (2006) 689.
11. 木村睦, 薄膜材料デバイス研究会 第1回研究会 アブストラクト集 (2004) 8.
12. M. Kimura, T. Shima, T. Okuyama, S. Utsunomiya, W. Miyazawa, S. Inoue and T. Shinoda, Jpn. J. Appl. Phys. **45** (2006) 4419.
13. M. Kimura, T. Shima and T. Yamashita, ECS Trans. **3** (2006) 325.
14. K. Kitahara, Y. Ohashi and S. Matsumoto, Jpn. J. Appl. Phys. Part2 **46** (2007) L448.
15. M. Kimura, S. Inoue, T. Shimoda and T. Sameshima, Jpn. J. Appl. Phys. **40** (2001) 49.
16. M. Kimura, S. Inoue, T. Shimoda and T. Sameshima, Jpn. J. Appl. Phys. **40** (2001) 5237.
17. T. W. Little, K. Takahara, H. Koike, T. Nakazawa, I. Yudasaka, and H. Ohshima, Jpn. J. Appl. Phys., **30**, (1991), 3724.
18. A. Yin, S. J. Fonash, IEEE Electron Device Lett., **15**, (1994), 502.
19. A. Kohno, T. Sameshima, N. Sano, M. Sekiya, and M. Hara: IEEE Trans. Electron Devices **42** (1995) 251.
20. A. Hara, F. Takeuchi, M. Takei, K. Suga, K. Yoshino, M. Chida, Y. Sano, and N. Sasaki: Jpn. J. Appl. Phys. **41**(2002) 311.
21. M. Hatano, et. al., Tech. Dig. SID'02, (2002), 12-4L.

第2章 グリーンレーザーアニールを用いた a-Si 積層薄膜の結晶化

2.1 諸言

第1章で述べたように, poly-Si 膜を形成するレーザーアニール技術として, 一般的にエキシマレーザーが用いられる[1]. エキシマレーザーが用いられる理由として, a-Si 膜に対するレーザー光の侵入深さ(侵入長)が小さいことが挙げられる. KrF ($\lambda = 248 \text{ nm}$)や XeCl ($\lambda = 308 \text{ nm}$)などのガスを用いるエキシマレーザーは紫外光であり, a-Si 膜に対する紫外光の侵入長は約 10 nm と一般的な TFT に用いられる Si 膜の膜厚 50 nm に対して小さい. したがって, Si 膜の表面部分のみを瞬間的に加熱し, 結晶化を実現できる[2,3]. しかしながら, エキシマレーザーアニール(ELA)では, すべてのエネルギーが1層の a-Si 膜に吸収されることから, a-Si 積層薄膜の同時結晶化は不可能である(図 2.1(a)). また, エキシマレーザーは, 有毒性ガスを用いたガスレーザーであり, メンテナンスにおけるランニングコストや高い環境負荷が問題となる[4]. 本研究では, レーザーアニールによる a-Si 積層薄膜の同時結晶化を行う手法として, グリーンレーザーアニール(GLA)に着目した. Nd:YAG レーザーの第二高調波であるグリーンレーザーは, 固体レーザーであることから, メンテナンス性およびレーザー出力の安定性において優れている[5]. また, グリーンレーザーの波長は 532 nm であり, a-Si 膜に対する侵入長が約 200 nm [6,7]と大きいことから, 50 nm 以下の a-Si 膜によって構成された積層薄膜では, 上層 a-Si 膜のみならず下層 a-Si 膜までレーザーエネルギーが達し, 図 2.1(b)に示すように a-Si 積層薄膜の同時結晶化が可能であると考えられる.

本章では, 三次元構造デバイスへの応用を目的として, グリーンレーザーアニール(GLA)による a-Si 積層薄膜の同時結晶化に取り組む. さらに, GLA により形成した積層薄膜の膜質評価および積層薄膜への薄膜デバイスの作製, 特性評価を行うことで, 三次元構造デバイスが作製可能な積層薄膜の実現を目指す.



(a) エキシマレーザー(同時結晶化不可) (b)グリーンレーザー(同時結晶化可)

図 2.1 レーザーアニールにおける a-Si 積層薄膜の結晶化概念図

2.2 実験方法

2.2.1 a-Si 積層薄膜の形成条件

本小節では, poly-Si 薄膜の前駆体である a-Si 薄膜の堆積方法および結晶化に用いたレーザーの照射条件について述べる. 図 2.2 に a-Si 薄膜を堆積した試料の断面構造を示す. 図 2.2(a)は a-Si 積層薄膜を, また図 2.2(b)は, 膜質評価およびデバイス特性の比較を行うために準備した a-Si 単層薄膜を示している. 本実験では, プラズマ化学気相成長法 (PE-CVD: Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition)により, 合成石英基板上に SiN 膜および SiO₂ 膜の堆積を行った. これらの膜は, 後処理において基板からの a-Si 膜への不純物混入防止および a-Si 膜の密着性を向上させるバッファ層としての役割を有している. さらに SiO₂ 膜上に, PE-CVD によってノンドーブな a-Si 膜の堆積を行った. GLA による結晶化の前には, 基板温度 490°C, 8 min の脱水素アニール処理を行った[8]. a-Si 膜の堆積は, SiH₄ ガスの分解により行われるため, a-Si 膜中に水素が含まれる. この水素は, レーザー結晶化を行う際に悪影響を及ぼすことから, アニール処理によって除去する方法が一般的に用いられている[9].

作製した a-Si 積層薄膜に対して GLA による結晶化を行い, poly-Si 膜の形成を行った. GLA に用いたレーザーは, Q-Switch Nd:YAG レーザーの第二高調波であり, 波長は 532 nm, パルス幅 62 nsec, 繰り返し周波数 4 kHz である. また 1 パルス当たりの照射エネルギー密度は 593~875 mJ/cm², レーザー照射回数は 20 shots/location とし, レーザーのビームサイズはスキャン方向に対して, 長さ 40 μm, 幅 10 cm である.

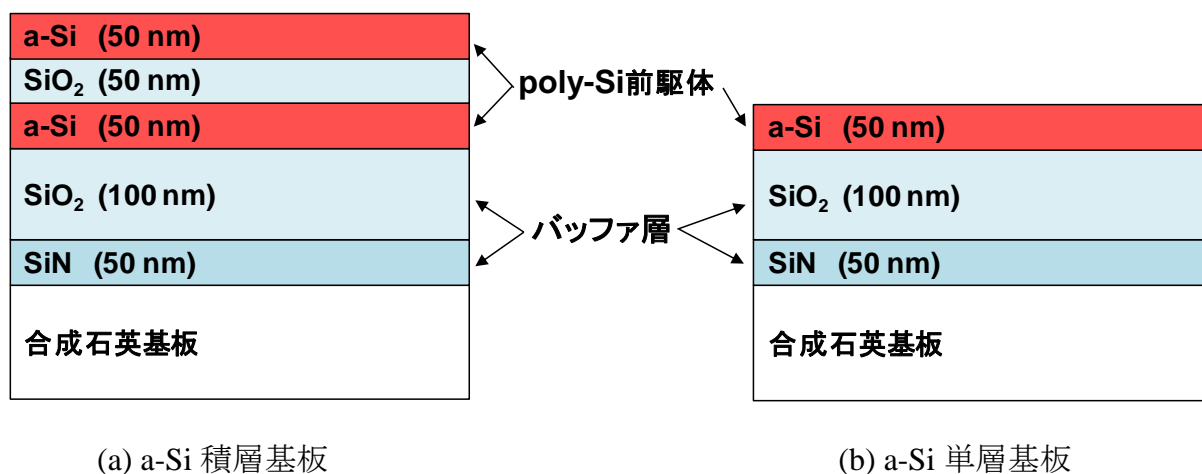


図 2.2 試料の断面構造

2.2.2 積層薄膜の膜質評価方法

GLA により形成した積層薄膜の膜質評価方法として、走査型電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscopy)および X 線回折法(XRD: X-Ray Diffraction)を用いた。SEM には JEOL, JEM-7400F を、XRD にはフィリップス製, X'Pert MRD を使用した。1.4 節で述べたように poly-Si 膜の結晶粒の大きさは電気特性に影響を及ぼす[10-12]。また, poly-Si 膜の結晶性および配向性も電気特性に大きな影響を与えることが知られている[13, 14]。したがって、本章ではこれらの評価を行うために、SEM による結晶粒径測定および XRD による結晶性評価を行った。

本実験における膜質評価対象は、積層薄膜の上層 Si 膜、下層 Si 膜および単層 Si 膜である。下層 Si 膜を評価するためには、上層 Si 膜および中間 SiO₂ 膜(図 2.2(a)参照)をエッチングにより除去し、下層 Si 膜が基板最表面になるように加工する必要がある。そこで、上層 Si 膜をドライエッチング手法である反応性イオンエッチング(RIE: Reactive Ion Etching)にて除去した後、緩衝フッ化水素酸(BHF; HF: NH₄F: H₂O)溶液を用いたウェットエッチングにより中間 SiO₂ 膜を除去した。各 Si 膜の結晶粒界観察は、ニクロム酸カリウム(K₂Cr₂O₇)とフッ化水素酸(HF)の水溶液であるセコエッチング溶液を用いて粒界の選択的エッチングを行い、SEM によって表面の凹凸を観察することで行った[15]。また、各 Si 膜の結晶性評価には、面内 X 線回折法(In-Plane XRD)を用いた。図 2.3 に積層薄膜における In-Plane XRD の概念図を示す。通常の XRD 測定では、上層 Si 膜の結晶性評価を行う際に下層 Si 膜の影響を排除することが困難である。In-Plane XRD は、X 線の入射角度を全反射臨界角度付近(0.2~0.5 度)にすることで、X 線の侵入深さを数十 nm に抑制することができる[16]。これによって、上層 Si 膜の結晶性評価において、下層 Si 膜の影響を排除して行うことが可能となる。予備実験において、下層 Si 膜の影響を受けず上層 Si 膜のみを評価できる入射角度の検討を行い、本研究における In-Plane XRD の入射角度は 0.2° に設定した。入射 X 線の条件を同一とし、回折される X 線のピーク強度を薄膜の結晶性評価の指標として、各薄膜における比較を行った。

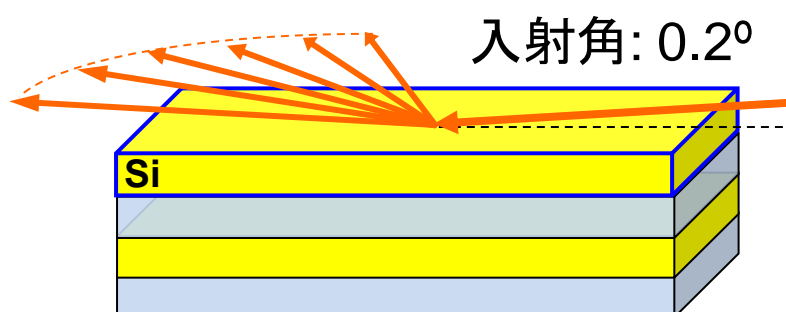


図 2.3 Si 積層薄膜に対する In-Plane XRD の概念図

2.2.3 薄膜デバイスの作製プロセスと特性評価方法

本小節では, poly-Si 基板上に作製を行った TFT, TFPD の作製プロセスおよびそれぞれのデバイスの特性評価の手法について述べる. 図 2.4 に示すように, 上層 Si 膜に TFT を, 下層 Si 膜に TFPD を同一基板上に同一プロセスにて作製した. 図 2.5(a), (b)に作製した TFT および TFPD の平面図を示す. 本研究において作製した TFT のチャネル幅 W は $10\ \mu\text{m}$ であり, チャネル長 L は $5\ \mu\text{m}$ および $10\ \mu\text{m}$ を用いた. また, 作製した TFPD は, 図 2.5(b)に示すような pin 構造を有しており, 電流方向に対する i 領域の幅は $200\ \mu\text{m}$, 長さは $5\ \mu\text{m}$ である.

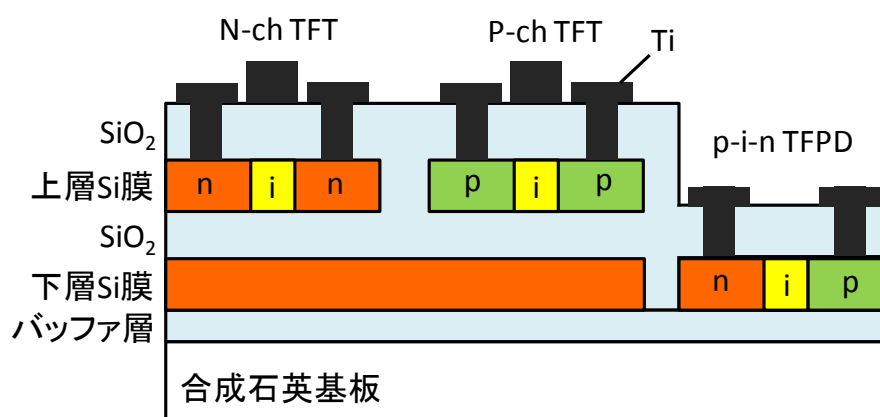
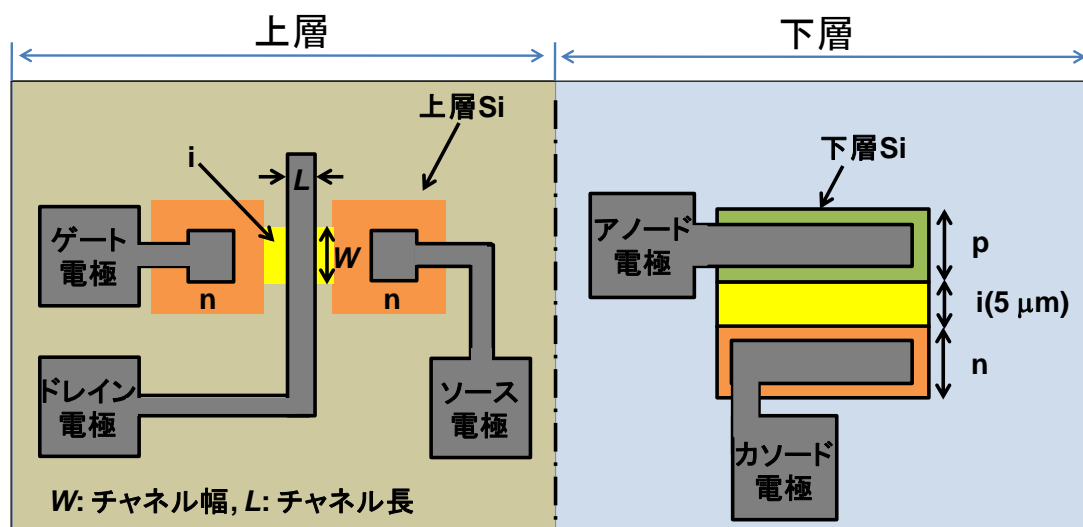


図 2.4 同一基板上に作製した薄膜デバイスの断面構造



(a) TFT の平面図

(b) TFPD の平面図

図 2.5 同一基板上に作製した薄膜デバイスの平面図

p: p 型半導体, n: n 型半導体, i: 真性半導体

図 2.6 に薄膜デバイスの作製プロセスの概略図を示す。まず、下層 Si 膜に TFPD を作製するために、図 2.6(a)に示すように、上層 Si 膜を RIE によって除去した後に、BHF 溶液を用いたウェットエッチングにより中間 SiO₂ 膜を除去した。次に、フォトリソグラフィおよびドライエッチング処理によって Si 島の形成を行い、PE-CVD によるゲート SiO₂ 膜(100 nm)の堆積を行った(図 2.6(b))。そして、フォトリソグラフィおよびリフトオフを用いてマスク(アルミニウム(Al):200 nm)を形成した後、リン(P)イオンの注入(加速エネルギー:90 keV, ドーズ量: $1.2 \times 10^{15}/\text{cm}^2$)を行うことで、Si パターンに n 領域を形成した(図 2.6(c))。なお、メタルマスク(Al)の堆積は真空蒸着により行った。その後、P イオン注入用のメタルマスクを、王水(HCl: HNO₃)を用いたウェットエッチングにより除去した。また、n 領域形成と同様の工程にて、B イオンの注入(加速エネルギー:30 keV, ドーズ量: $1.2 \times 10^{15}/\text{cm}^2$)によって、Si パターンに p 領域形成を行った(図 2.6(d))。次に、注入した不純物イオンの活性化およびイオン注入ダメージ回復のために、窒素(N₂)雰囲気中で 650°C にて 5 時間のアニール処理を行った(図 2.6(e))。その後、図 2.6(f)に示すように、フォトリソグラフィおよびウェットエッチング処理によりコンタクトホールを形成後、測定用電極(Ti:200 nm)を真空蒸着により形成した。最後に SiO₂/Si 界面における界面準位や poly-Si 膜の粒界におけるトラップを形成する欠陥を水素終端によって不活性化させるために、フォーミングガス(10%希釈 H₂(N₂:H₂=9:1))雰囲気中で 450°C, 1 時間のアニール処理を行った[17]。また、単層膜においては図 2.6(b)~(f)のプロセスを用いて、単層 Si 膜上に TFT を作製した。

TFT の特性評価では、半導体パラメータアナライザ(Agilent 4156C)を用いて電流-電圧(*I-V*)特性の測定し、得られた結果から TFT 特性の指標となる電界効果移動度の算出を行い、TFT 特性の比較を行った。TFPD の特性評価では、*I-V* 特性の光照度依存性を評価し、光誘起電流の測定を行った。TFPD 測定は、図 2.7 に示すように、暗室内にて白色発光ダイオード(LED)の光を 0~10000 lx の範囲で TFPD に照射し、半導体パラメータアナライザにより、*I-V* 特性を測定した。その後、得られた特性より TFPD の性能評価を行った。また、光照度は照度計を用いて測定した。

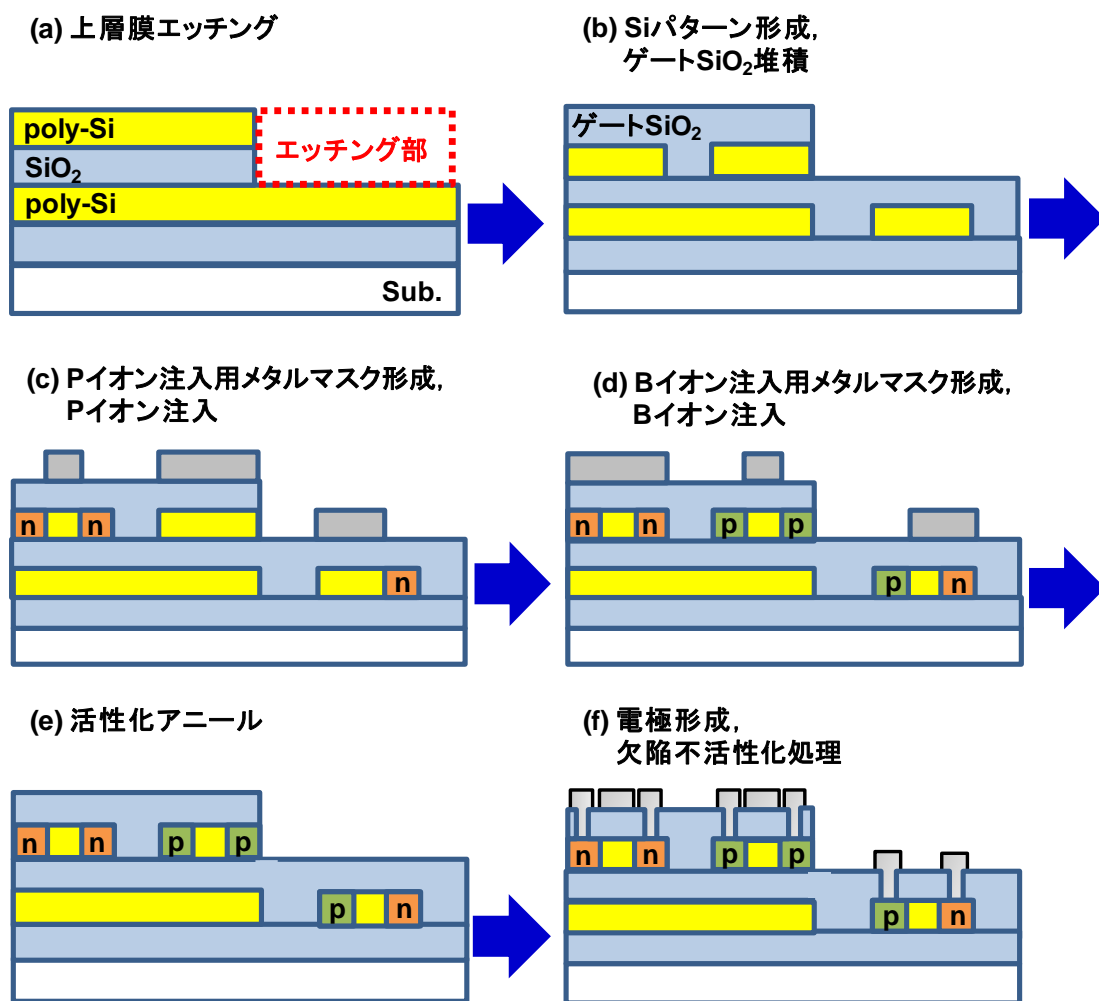


図 2.6 積層薄膜を用いた薄膜デバイスの作製プロセスの概略図

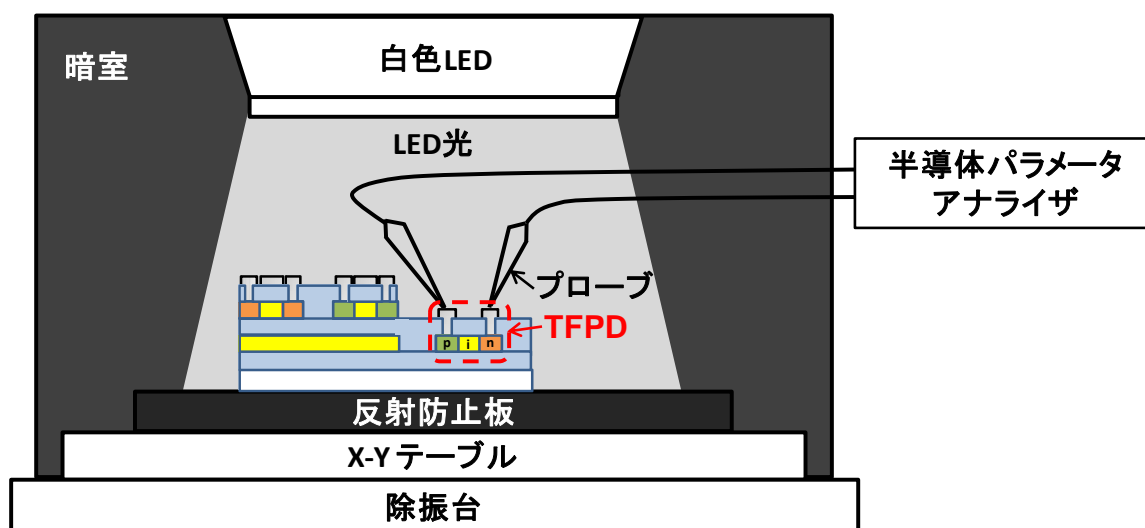


図 2.7 TFPD 測定装置の概略図.

2.3 結果および考察

2.3.1 単層および積層薄膜の膜質評価

本小節では, GLA により形成された Si 積層薄膜の結晶粒径と照射エネルギー密度の関係を明らかにする. 図 2.8 に, GLA により形成した積層薄膜の上層 Si 膜, 下層 Si 膜, 単層 Si 膜の粒界エッチング後の表面 SEM 像を示す. GLA を行った時の照射エネルギー密度は, 積層薄膜が 688 mJ/cm^2 , 単層 Si 膜が 813 mJ/cm^2 である. 上層 Si 膜(図 2.8(a))および単層 Si 膜(図 2.8(b))の SEM 像において, それぞれ点線で示すような筋が観測された. 粒界エッチング処理によって, 結晶粒界が選択的にエッチングされており, この点線で示す部分が結晶粒界, 点線で囲まれた部分が結晶粒に相当する. 上層 Si 膜および単層 Si 膜において, 明確に結晶粒が観測されていることから, GLA により poly-Si 膜が形成されているといえる. また, 図 2.8(c)下層 Si 膜の SEM 像において, 明確な結晶粒界は観察されなかったが, 非常に小さな結晶粒および高密度の結晶粒界が存在していると予測される像が観測されたことから, 下層 Si 膜においては微結晶粒が形成されていると推測される.

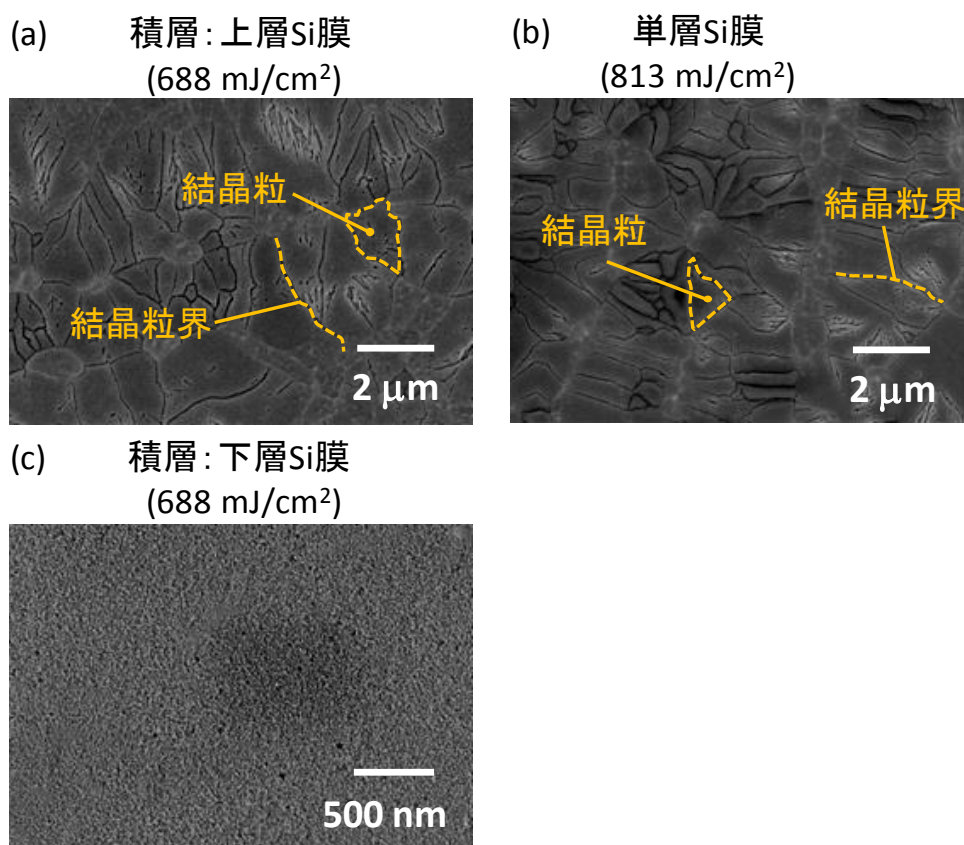


図 2.8 GLA により形成された Si 膜の粒界エッチング処理後の表面 SEM 像

(a)上層 Si 膜, (b)単層 Si 膜, (c)下層 Si 膜.

()内の数値は, GLA における照射エネルギー密度を示す.

次に, GLA により形成した Si 膜の In-Plane XRD 測定を行い, Si 膜の結晶性と照射エネルギー密度の関係を明らかにする. ここで, 結晶化を行った Si 膜の結晶性は, In-Plane XRD 測定における X 線回折ピーク強度から評価を行った. 平均粒径が最大となるレーザーアニール条件において形成した積層薄膜の上層 Si 膜および下層 Si 膜, 単層 Si 膜の各面方位における XRD パターンを図 2.9 に示す. 図 2.9 の XRD パターンにおいて, SiO_2 からのブロードな回折成分は除去している. これらの測定結果に対して, ノイズ成分を除去するためにフィッティングを用いて解析を行った結果を, 図 2.10 に示す. 図 2.10 において, (111), (220), (311) の全ての面方位において上層 Si 膜は単層 Si 膜に比べて大きな回折ピーク強度が観測された. 本実験における X 線回折の測定条件では, 装置の角度分解能が, 観測された Si 回折ピークの半値幅と比較して大きいため, poly-Si の結晶性は, 観測される回折ピークの半値幅に影響せず, 強度として現れる. 上層 Si 膜は単層 Si 膜と比較して回折ピーク強度が大きいことから, 単層 Si 膜と比較して上層 Si 膜の結晶性が良いといえる. また, 下層 Si 膜における XRD パターンにおいても, Si(111), (220), (311) の回折ピークが観測された. これら下層 Si 膜の回折ピークは, 上層 Si 膜や単層 Si 膜と比較して小さいことから, 下層 Si 膜においては微結晶粒が形成されていると考えられる. この結果より, GLA による a-Si 積層薄膜の同時結晶化が可能であることが分かった.

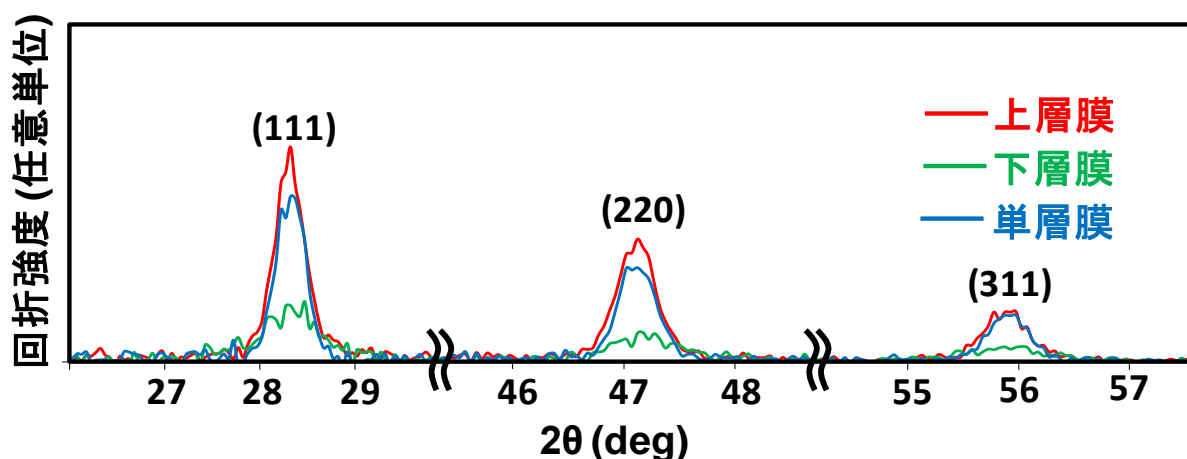


図 2.9 積層薄膜(上層 Si 膜および下層 Si 膜, 照射エネルギー密度: 688 mJ/cm^2), 単層 Si 膜(照射エネルギー密度: 813 mJ/cm^2)における XRD パターン(バックグラウンド除去)

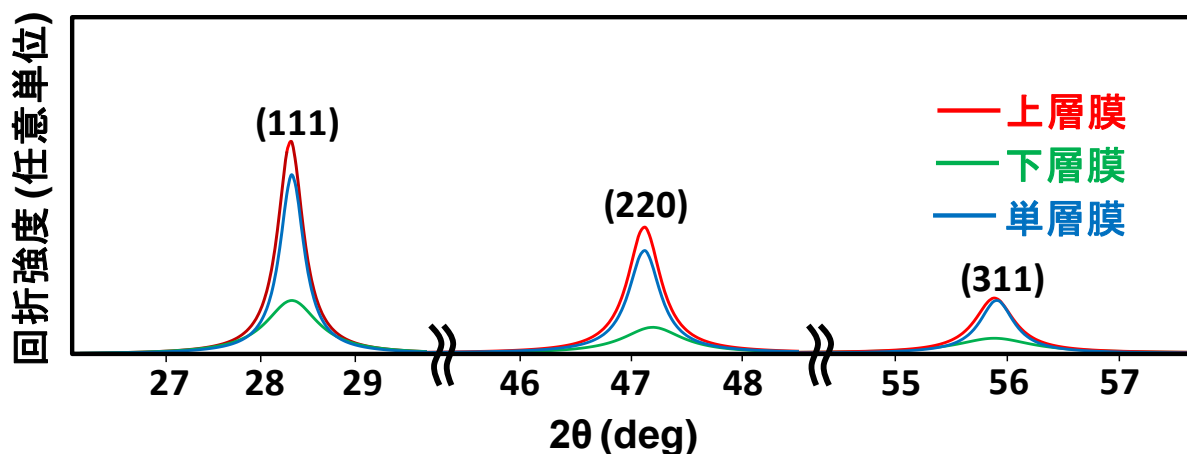


図 2.10 積層薄膜(上層 Si 膜および下層 Si 膜, 照射エネルギー密度:688 mJ/cm²), 単層 Si 膜(照射エネルギー密度:813 mJ/cm²)における XRD パターン(バックグラウンド除去およびフィッティング解析結果).

次に GLA における照射エネルギー密度を変化させ結晶化した上層 Si 膜および下層 Si 膜に対して In-Plane XRD 測定を行い, それぞれの面方位および照射エネルギー密度に対する回折ピーク強度との比較を行った. 図 2.11 に(a)上層 Si 膜, (b)下層 Si 膜におけるそれぞれの面方位の回折ピークと照射エネルギー密度の関係を示す. 図 2.11(a)に示すように, 上層 Si 膜は 656~688 mJ/cm²において, 最大のピーク強度が観測されたのに対して, 下層 Si 膜は, 594 mJ/cm²から 688 mJ/cm²と照射エネルギー密度が大きくなるに伴って, ピーク強度が大きくなる傾向が見られた. したがって, 下層 Si 膜の膜質を向上させるためには, より大きな照射エネルギー密度で結晶化を行う必要があるといえる. しかしながら, 688 mJ/cm²より大きい照射エネルギー密度では, 上層 Si 膜の熱損傷が著しくなる傾向が見られており, 本研究で用いた構造では, 照射エネルギー密度 688 mJ/cm² が最適であるといえる. また, 各面方位における回折ピーク強度比のばらつきを評価した結果, 上層膜および下層膜共に配向性はなく, ランダム配向であることが分かった.

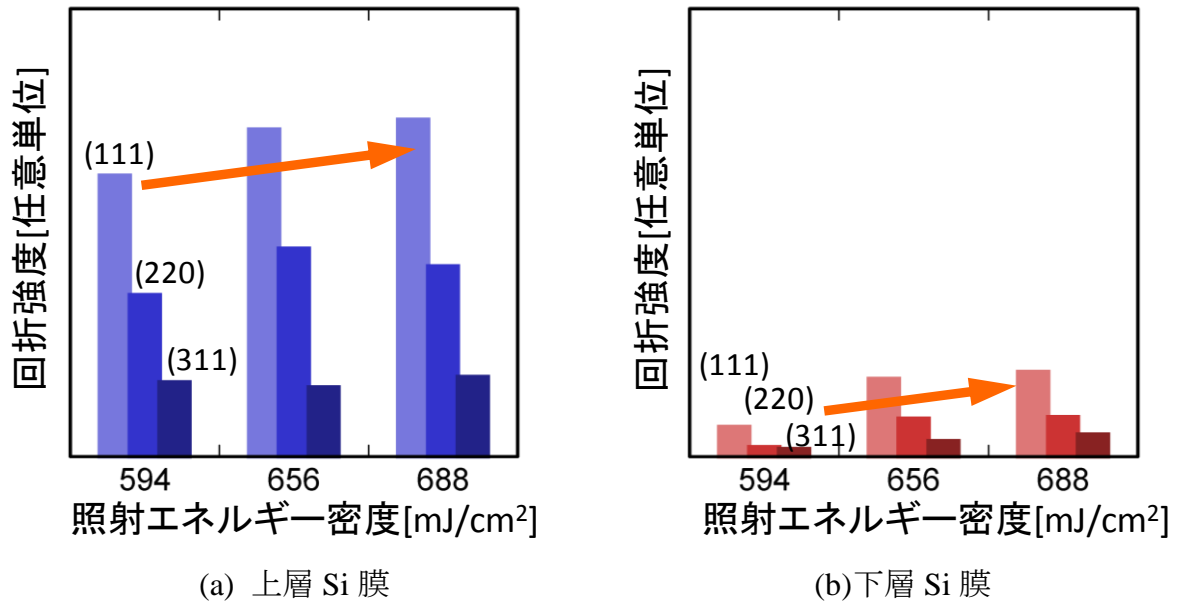


図 2.11 積層 Si 膜における照射エネルギー密度と結晶性の関係

2.3.2 積層構造の優位性

本小節では, GLA によって形成した積層薄膜の上層 Si 膜と単層 Si 膜の結晶粒径を比較することで, 積層構造の優位性を明らかにする. 図 2.12 に上層 Si 膜および単層 Si 膜の平均粒径と照射エネルギー密度の関係を示す. 図 2.12 より, 上層 Si 膜, 単層 Si 膜ともに照射エネルギー密度の増大に伴って結晶粒が大粒径化し, 平均粒径の最大値は同程度であった. 単層 Si 膜に着目すると, 照射エネルギー密度: 782~875 mJ/cm^2 において, 平均粒径の最大値は約 1 μm であった. 一方, 上層 Si 膜では単層 Si 膜と比較して約 15% 低い照射エネルギー密度 688 mJ/cm^2 において, 同等の平均粒径を有する poly-Si 膜が形成されていた. このように上層 Si 膜が単層 Si 膜に比べて低い照射エネルギー密度で大粒径化した要因として, 下層 Si 膜による上層 Si 膜の加熱および熱散逸抑制効果が考えられる. 図 2.13 に GLA における下層 Si 膜による熱浴効果の概念図を示す. 積層構造の場合, 照射したレーザーによって, 上層 Si 膜および下層 Si 膜が加熱される. この時, 下層 Si 膜が加熱されていることによって, 上層 Si 膜における熱の散逸速度は, 単層 Si 膜の熱の散逸速度と比較して小さくなる. すなわち下層 Si 膜が熱浴としてはたらいっていると考えられる. このため, 上層 Si 膜は, 単層 Si 膜と比較して, 小さい照射エネルギー密度において, 同程度の温度まで上昇し, poly-Si 膜が形成されたと考えられる.

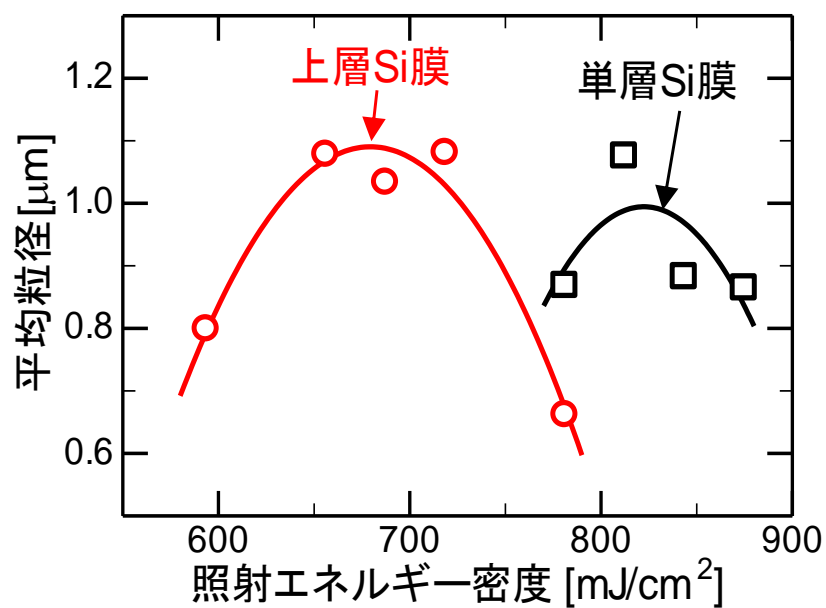


図 2.12 上層 Si 膜および単層 Si 膜の平均粒径と照射エネルギー密度の関係

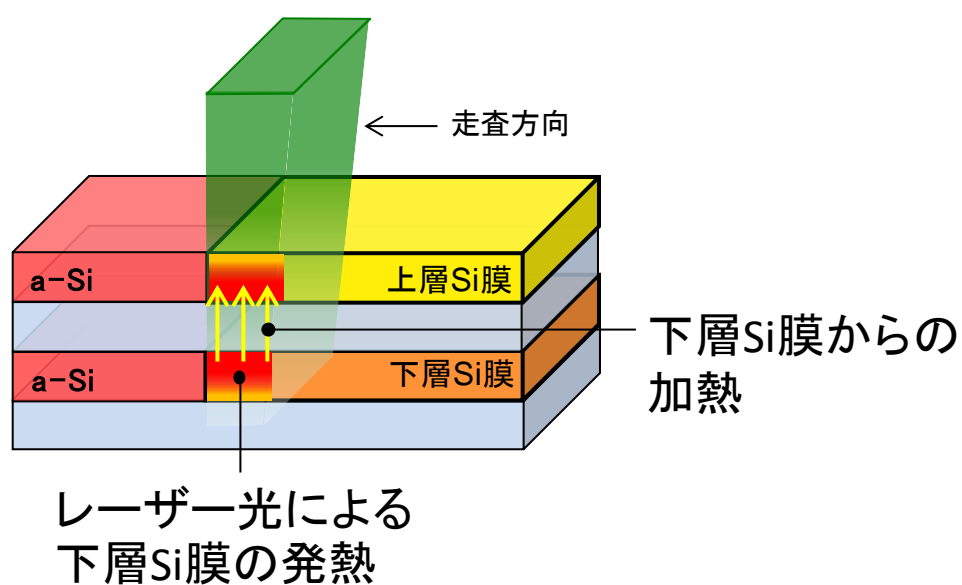


図 2.13 グリーンレーザーアニールにおける下層 Si 膜の熱浴効果概念図

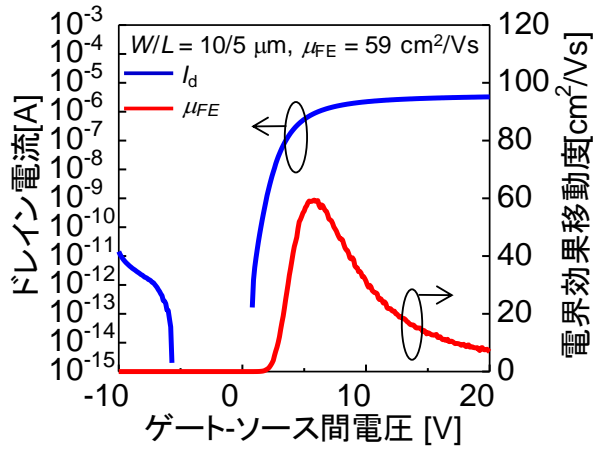
2.3.3 薄膜デバイスの特性

GLA によって形成した積層薄膜を用いて、上層 Si 膜に TFT を、下層 Si 膜に TFPD を作製した。本節では、それぞれの薄膜デバイスにおけるデバイス特性について述べる。

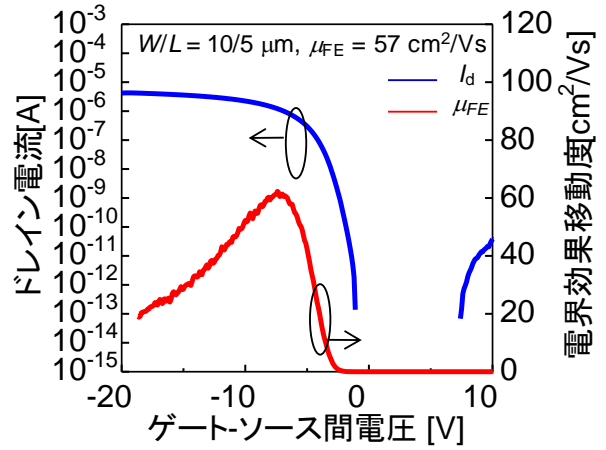
まず、上層 Si 膜上に作製した TFT および単層 Si 膜上に作製した TFT のデバイス特性について述べる。図 2.14 に、上層 Si 膜上に作製した TFT の典型的な I_d - V_{gs} 特性(伝達特性)および電界効果移動度を示す。ここで、 I_d はドレイン電流、 V_{gs} はゲート-ソース間電圧であり、伝達特性測定時のドレイン-ソース間電圧 $V_{ds}=0.1$ V で測定を行った。図 2.14(a), (c), (e)は n チャンネル(n-ch)TFT を、(b), (d), (f)は p チャンネル(p-ch)TFT を示している。電界効果移動度 μ_{FE} は、

$$\mu_{FE}(V_{gs}) = \frac{1}{C_i V_{ds}} \frac{L}{W} \frac{\Delta I_d}{\Delta V_{gs}} \quad (1)$$

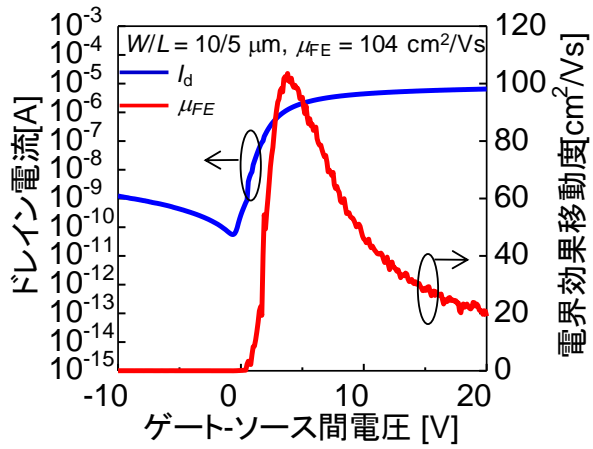
より算出した[18]。図 2.14 に示す全ての照射エネルギー密度において、明確なスイッチング動作が確認されたことから、GLA により形成した上層 Si 膜が TFT 作製を可能とする電気特性を有していることが確認された。これらの特性より GLA の照射エネルギー密度における μ_{FE} の平均値および標準偏差の関係を図 2.15 に示す。図 2.15 に示すように、n-ch TFT, p-ch TFT とともに照射エネルギー密度の増大に伴って、 μ_{FE} は向上する傾向を示し、最大で $\mu_{FE} \sim 160$ cm²/Vs が得られた。この増加傾向は、照射エネルギー密度の増大に伴う poly-Si 膜の大粒径化および結晶性向上によって、poly-Si 膜中の欠陥が低減された為にみられたと考えられる。一方で、照射エネルギー密度の増大により、 μ_{FE} の標準偏差が大きくなる傾向がみられた。 μ_{FE} の標準偏差、すなわちデバイス特性のばらつき増大の要因として、高エネルギーでのレーザーアニールにより生じる poly-Si 表面の熱損傷が考えられる。熱損傷によってチャンネル領域である poly-Si 膜表面で凹凸が発生すると、 V_{gs} の印加状態が変化し[19]、デバイス特性のばらつきが発生する。したがって、熱損傷を防ぎつつ、大粒径 poly-Si 膜の形成を実現することが高性能 TFT 実現に必要なである。図 2.15 より、同等の平均粒径を有する上層 Si 膜(照射エネルギー密度:688 mJ/cm²)および単層 Si 膜(照射エネルギー密度:813 mJ/cm²)上に形成した TFT に着目した。積層 Si 膜および単層 Si 膜上に形成した TFT の μ_{FE} を比較すると、 μ_{FE} の最大値および平均値は n-ch TFT, p-ch TFT とともに上層 Si 膜の方が優れていることが分かる。したがって、GLA に用いる poly-Si 膜を積層構造にすることで上層 Si 膜の大粒径化およびデバイス特性の向上が可能であることが分かった。



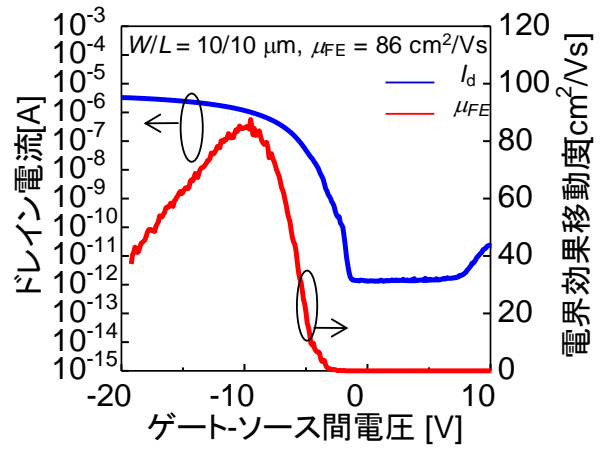
(a) n-ch TFT: 594 mJ/cm²



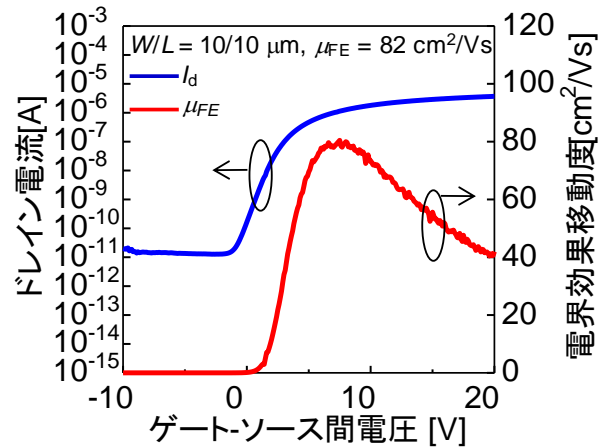
(b) p-ch TFT: 594 mJ/cm²



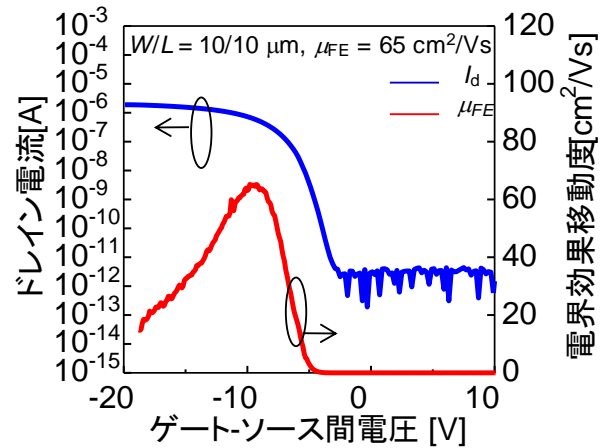
(c) n-ch TFT: 656 mJ/cm²



(d) p-ch TFT: 656 mJ/cm²



(e) n-ch TFT: 688 mJ/cm²



(f) p-ch TFT: 688 mJ/cm²

図 2.14 TFT の伝達特性および電界効果移動度

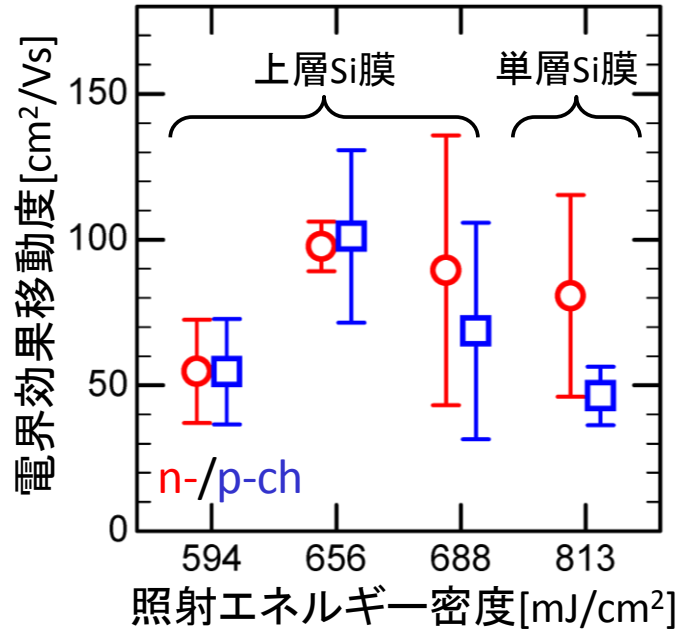


図 2.15 上層 Si 膜および単層 Si 膜上に作製した TFT の電界効果移動度と GLA における照射エネルギー密度の相関; 赤線: n-ch TFT, 青線: p-ch TFT.

次に, GLA によって形成した積層薄膜の下層 Si 膜を用いて作製した TFPD のデバイス特性について述べる. 照射エネルギー密度 688 mJ/cm^2 で GLA を行い形成した下層 Si 膜に TFPD を作製し, 光照射条件下において I - V 特性を測定した結果を図 2.16 に示すとともに, 図中に光未照射時の I - V 特性を片対数グラフで示す. 片対数グラフに着目すると, 順方向電流は逆方向電流と比べて印加電圧 9 V から増加しており, さらに印加電圧 20 V においては, 順方向電流は逆方向電流より 2 桁も大きな電流値を示している. したがって, 下層 Si 膜に作製した TFPD は整流特性を有し, pin 接合ダイオードとして動作しているといえる. 図 2.16 より, 通常の pin 接合ダイオードと異なり, 順方向の立ち上がり電圧が大きく, 逆方向バイアスにおいて電流が飽和しないなどの特徴がみられるが, これらは i 領域に含まれる結晶粒界に存在する欠陥が再結合中心や生成中心として働いていることによる現象と考えられる. 逆方向バイアス $V = 0 \text{ V}$ における光電流は, 10000 lx で $5.5 \times 10^{-12} \text{ A}$ と非常に小さいものの観測されており, また, $V = -5 \text{ V}$ においては, $1.4 \times 10^{-10} \text{ A}$ の光電流が観測された. このように, 光が照射されることによって, 光電流が観測されていることから, 下層 Si 膜上に作製した TFPD は, 光センシング動作が可能であることを示している.

次に, それぞれの照射エネルギー密度における TFPD のデバイス特性を比較評価するために, 逆方向バイアス印加時の光照度と逆方向電流の関係に着目した. 図 2.17 に, 照射エネルギー密度 594 mJ/cm^2 , 688 mJ/cm^2 で形成した下層 Si 膜上に作製した TFPD における $V = -5 \text{ V}$ での光照度と逆方向電流の関係を示す. ここで, TFPD において光照度により変化する逆方向電流の傾きは, TFPD の受光感度を示す指標となる. また, 光未照射 (0 lx) における電流値は, TFPD 動作時の消費電力の指標となる. 照射エネルギー密度 594 mJ/cm^2 の場合の受光感度が $1.2 \times 10^{-14} \text{ A/lx}$ であるのに対して, 688 mJ/cm^2 の場合は, $1.4 \times 10^{-14} \text{ A/lx}$

であり, 688 mJ/cm^2 の場合の方が, 優れた特性を示した. また, 光未照射における電流(暗電流)を比較すると, 594 mJ/cm^2 の場合が, 0.14 nA であるのに対して, 688 mJ/cm^2 の場合では 0.10 nA であり, 688 mJ/cm^2 の場合の方が暗電流を低く抑えられている. これらの結果より, GLA における照射エネルギー密度を増加させることによって, 下層 Si 膜中に存在する欠陥が低減し, TFPD の性能が向上したと考えられる.

薄膜デバイスの特性評価により上層 Si 膜表面の熱損傷を抑制し, 照射エネルギー密度を増加させることによって, TFT および TFPD のデバイス特性のさらなる向上が期待できる. 熱損傷を抑制する方法として, 上層 Si 膜上に SiO_2 キャップ層を設けることが考えられる[20]. SiO_2 は大気と比べて熱伝導率が高く, SiO_2 膜を基板表面に形成することで, レーザーアニールによって基板表面に生じる熱エネルギーを SiO_2 キャップ層内に拡散させることができる. この熱拡散効果によって, 高エネルギーレーザー照射時に生じる熱損傷を低減できると予想される.

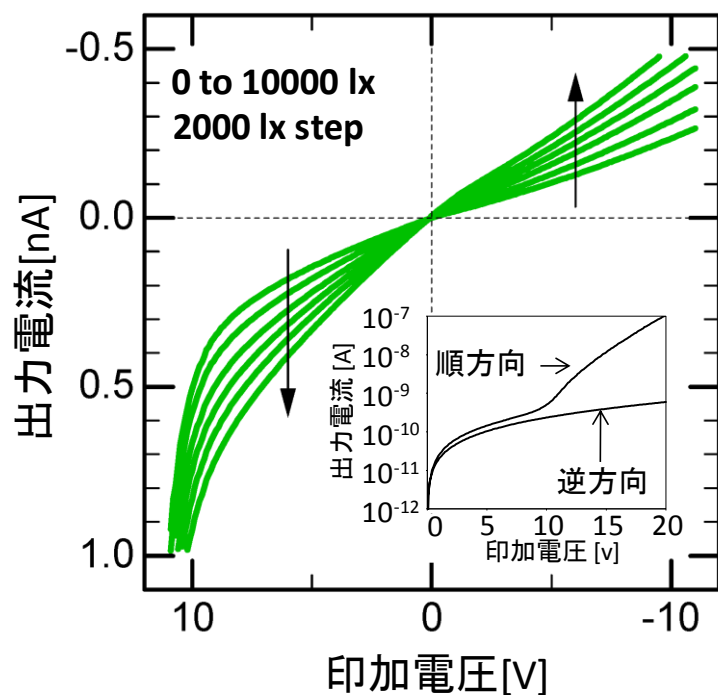


図 2.16 照射エネルギー密度 688 mJ/cm^2 における TFPD の電流-電圧特性の光照度依存性.

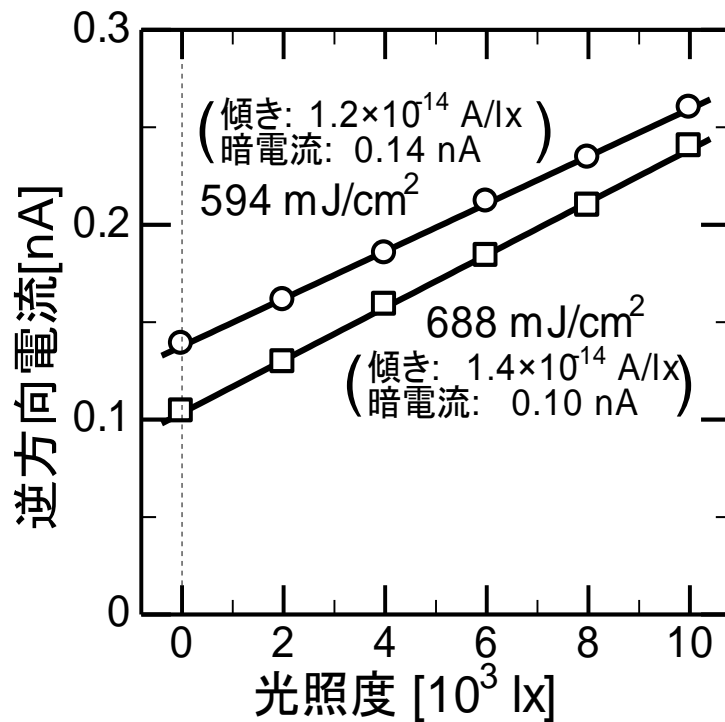


図 2.17 逆方向バイアス-5 V 印加時における光照度と電流の相関

2.4 まとめ

本章では、三次元構造デバイスへの応用を目的として、グリーンレーザーアニール(GLA)による poly-Si 積層薄膜の形成を行った. SEM による結晶粒界観察および In-Plane XRD による結晶性評価によって、上層 Si 膜は多結晶化および下層 Si 膜は微結晶化していることが明らかとなった. この結果より、GLA によって a-Si 積層薄膜の同時結晶化が可能であることが分かった. さらに、照射エネルギー密度の依存性を検討することで、GLA による上層 Si 膜および下層 Si 膜の両方の膜質を向上させることに成功した.

次に、GLA によって形成した積層薄膜の上層 Si 膜に TFT を、下層 Si 膜に TFPD を同一プロセスによって作製を試みた. 上層 Si 膜では、最大電界効果移動度 $160 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の TFT が、下層 Si 膜では光応答を示す TFPD が作製できたことから、GLA によって同時結晶化した積層薄膜が三次元構造デバイスへ応用できる可能性を示した.

参考文献

1. S. Fujii, I. Kuroki, K. Kotani, and T. Ito: Jpn. J. Appl. Phys. **46**(2007) 2501.
2. A. Kohno, T. Sameshima, N. Sano, M. Sekiya, and M. Hara: IEEE Trans. Electron Devices **42** (1995) 251.
3. A. Hara, F. Takeuchi, M. Takei, K. Suga, K. Yoshino, M. Chida, Y. Sano, and N. Sasaki: Jpn. J. Appl. Phys. **41**(2002) 311.
4. A. T. Voutsas: Appl. Surf. Sci. 208–209 (2003) 250.
5. K. Tamagawa, T. Ohnishi, T. Kikuchi, and M. Hayama: Proc. IDW'04, 2004, p. 615.
6. S. M. ジー, 半導体デバイス 第2版, 産業図書 (2005).
7. R. F. Wood, C. W. White, and T. Young: in Semiconductor and Semimetals, ed. R. K. Willardson and A. C. Beer (Academic Press, London, 1984) Vol. 23, p. 107.
8. H. Ueno, Y. Sugawara, H. Yano, T. Hatayama, Y. Uraoka, T. Fuyuki, J. S. Jung, K. B. Park, J. M. Kim, J. Y. Kwon, and T. Noguchi: Proc. Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices, 2006, p. 317.
9. 鵜飼育弘, 低温ポリ Si TFT-LCD 技術, ED リサーチ社 (2005).
10. K. Kitahara, Y. Ohashi and S. Matsumoto, Jpn. J. Appl. Phys. Part2 **46** (2007) L448.
11. M. Kimura, S. Inoue, T. Shimoda and T. Sameshima, Jpn. J. Appl. Phys. **40** (2001) 49.
12. M. Kimura, S. Inoue, T. Shimoda and T. Sameshima, Jpn. J. Appl. Phys. **40** (2001) 5237.
13. H. Kuriyama, T. Nohda, S. Ishida, T. Kuwahara, S. Noguchi, S. Kiyama, S. Tsuda and S. Nakano, Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) 6190.
14. M. Mitani, T. Endo, S. Tsuboi, T. Okada, G. Kawachi and M. Matsumura, Jpn. J. Appl. Phys. **49** (2010) 124001.
15. F. Secco d' Aragona: J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 948.
16. K. Omote, and J. Harada: Advances in X-ray Analysis, 43(2000)192-200.
17. W. B. Jackson, N. M. Johnson, C.C. Tsai, I. W. Wu, A. Chiang, and D. Smith, Appl. Phys. Lett. 61(1992)1670.
18. 薄膜材料デバイス研究会編: 薄膜トランジスタ 第2章, コロナ社, (2008).
19. S. Fujii, S. Kuroi, M. Numata, K. Kotani and T. Ito, Jpn. J. Appl. Phys. **48** (2009) 04C129.
20. M. He, R. Ishihara, W. Metselaar, and K. Beenakker: Thin Solid Films **515**(2007) 2878.

第3章 CO₂レーザーアニールを用いた a-Si 積層薄膜の結晶化

3.1 諸言

前章では、三次元構造デバイスへの応用を目的として、532 nm の波長を有するグリーンレーザーアニール(GLA)による a-Si 積層薄膜の同時結晶化に取り組んだ。GLA は a-Si 膜に対する侵入長が 200 nm と大きく、50 nm 以下の膜厚を有する a-Si 膜により構成された積層薄膜であれば、適切な条件でレーザー照射を行うことでそれぞれの a-Si 薄膜の同時結晶化が可能である。また、GLA によって同時結晶化を行った積層薄膜の上下層膜に薄膜デバイスを実現できることを報告した。しかしながら、下層 Si 膜は上層 Si 膜を透過したレーザー光が入射されるため、熱エネルギーは上層 Si 膜に比べて小さくなる。そのため、下層 Si 膜において上層 Si 膜と同等の膜質を実現することは困難と考えられる。したがって、GLA によって結晶化を行った積層薄膜では、下層 Si 膜に作製する薄膜デバイスの種類が限られることになる。本章では、積層薄膜の下層 Si 膜の膜質を向上させる新たな同時結晶化の手法として、CO₂レーザーアニール(CO₂LA)を提案する。

CO₂レーザーは最も普及している産業用レーザーであり、発振波長が 10.6 μm で、大気中で吸収による損失や減衰の非常に小さい遠赤外光である[1]。この波長域を有する CO₂レーザーは、Si 膜に対して完全に透過するのに対して、SiO₂ 膜に対しては格子振動モードに応じた吸収があり、SiO₂ 膜のみを選択的に加熱することが可能である[2]。SiO₂ 膜に対する侵入長は室温で 40 μm であることが報告されており[3]、100 nm 以下の SiO₂ 膜を用いた a-Si 積層薄膜に対して CO₂レーザー照射を行った場合、レーザーエネルギーは積層したそれぞれの SiO₂ 膜に均一に吸収される。CO₂レーザー照射を行った際に生じる SiO₂ 膜からの熱伝導によって、図 3.1 に示すように a-Si 積層薄膜の同時結晶化が可能であると考えられる。

CO₂レーザーは一般的に金属加工や溶接などの用途に用いられており[4-8]、結晶化用途での報告は少ない[2]。そこで、本研究で用いる CO₂レーザーによって a-Si 膜の結晶化が可能であるか調べるために、a-Si 単層薄膜に対して CO₂LA を行い、形成された単層薄膜の膜質評価を行った。本章では、CO₂LA による a-Si 単層薄膜の結晶化および a-Si 積層薄膜の同時結晶化に取り組むとともに、形成した積層薄膜の膜質評価を行い、三次元構造デバイスに応用できる高品質な poly-Si 積層薄膜の形成を目指す。

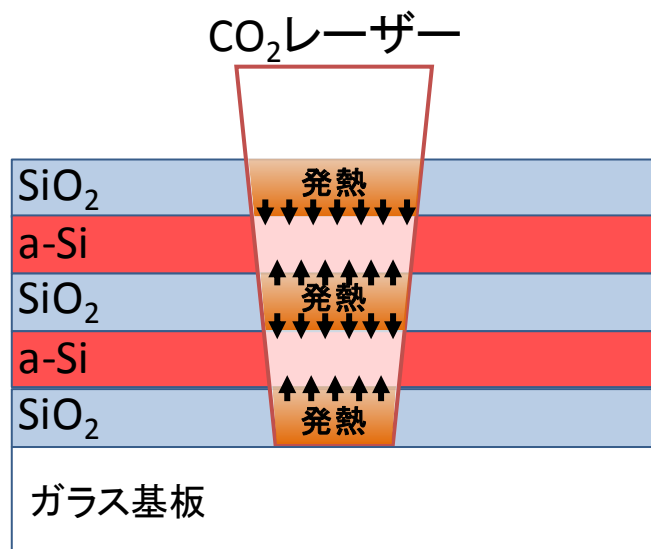


図 3.1 CO₂レーザーアニールにおける a-Si 積層薄膜の結晶化概念図

3.2 実験方法

3.2.1 a-Si 積層薄膜の形成条件

本小節では、a-Si 薄膜の堆積方法および結晶化に用いたレーザーの照射条件について述べる。図 3.2 に a-Si 薄膜を堆積した試料の断面構造を示す。図 3.2(a) は a-Si 積層薄膜を、図 3.2(b) は a-Si 単層薄膜を示している。本実験で用いた積層薄膜の a-Si 膜は、PE-CVD により堆積している。また、a-Si 膜堆積前には、PE-CVD によって SiN 膜および SiO₂ 膜の堆積を行った。GLA による結晶化の前には、基板温度 490°C、8 min の脱水素アニール処理を行った[9]。上層 Si 膜上に PE-CVD によるキャップ SiO₂ 膜(100 nm)の堆積を行った。単層薄膜の a-Si 膜については、減圧化学気相成長法(LP-CVD:Low-Pressure Chemical Vapor Deposition)により堆積を行っている。a-Si 膜上には、積層薄膜の場合と同様に PE-CVD によってキャップ SiO₂ 膜(100 nm)の堆積を行った。

結晶化に用いたレーザーは、Q-Switch CO₂レーザーであり、波長は 10.6 μm 、パルス幅は 10 nsec である。単層薄膜に対しては、繰り返し周波数は 50 kHz、1 パルス当たりの照射エネルギー密度は 78~96 mJ/cm^2 、レーザー照射回数は 350 shots/location とした。レーザーのビームサイズは、 $\square 150 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$ である。積層薄膜においては、繰り返し周波数は 40 kHz と 80 kHz、1 パルス当たりの照射エネルギー密度は 40~111 mJ/cm^2 、レーザー照射回数は 800 shots/location とし、レーザーのビームサイズはスキャン方向に対して、長さ 200 μm 、幅 350 μm である。

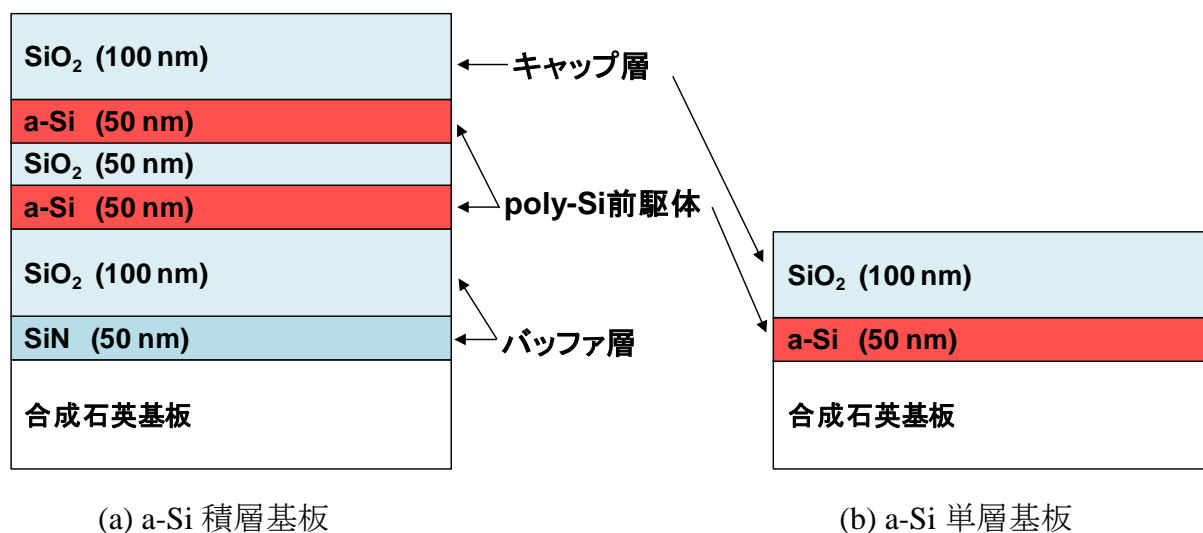


図 3.2 試料の断面構造

3.2.2 a-Si 積層薄膜の膜質評価方法

CO₂LA により形成した積層薄膜の膜質評価方法として, SEM, ラマン分光法, 原子間力顕微鏡(AFM: Atomic Force Microscopy)を用いた. SEM については JEOL 製, JEM-7400F を, ラマン分光法については, JASCO 製, NRS-2100 を, AFM については, 島津製, SPM-9600 を使用した. 本小節では, それぞれの評価方法について述べる.

本実験における膜質評価対象は, 積層薄膜の上層 Si 膜, 下層 Si 膜および単層 Si 膜である. 下層 Si 膜を評価するために, キャップ SiO₂ 膜を BHF 溶液により除去した後に, 上層 Si 膜を RIE にて除去し, BHF 溶液により中間 SiO₂ 膜の除去を行い, 下層 Si 膜を基板最表面になるように加工した. 各 poly-Si 膜の結晶粒界観察は, セコエッチング溶液を用いて粒界の選択的エッチングを行い, SEM によって表面の凹凸を観察することで行った[10].

積層薄膜 Si 膜の結晶性評価には, ラマン分光法を用いた. ラマン分光法は, ラマン散乱光のスペクトルピークの位置やピークの半値幅(FWHM: Full Width at Half Maximum)から結晶性を評価できる手法である[11-14]. ラマン分析において, 励起光の波長が 514 nm の Ar イオンレーザーを使用し, 空間分解能は 1 μm である. レーザー照射後の積層薄膜の表面形状の分析を行うために AFM を用いた[15].

3.3 結果および考察

3.3.1 単層薄膜の膜質評価

まず, CO₂LA により形成した単層薄膜の結晶粒径と照射エネルギー密度の関係を調べた. 図 3.3 に CO₂レーザーの照射エネルギー密度を変化させた場合における単層薄膜の粒界エッチング後の表面 SEM 像を示す. CO₂レーザーの照射エネルギー密度は, 78 mJ/cm², 87 mJ/cm², 96 mJ/cm²である. 図 3.3 において, 粒界エッチング処理によって結晶粒界が選択的にエッチングされており, 破線で示す部分が結晶粒界, 破線で囲まれた部分が結晶粒に相当する. 図 3.3 より, 照射エネルギー密度が 78 mJ/cm² および 87 mJ/cm² において, 明確な結晶粒界は観測されなかったが, 非常に小さな結晶粒および高密度の結晶粒界が存在していると予測される像が観測された. 一方, 照射エネルギー密度が 96 mJ/cm² の場合, 最大粒径が約 250 nm, 平均粒径が約 150 nm の結晶粒が形成された. これらの結果より, 本研究で用いる CO₂ レーザーによって poly-Si 膜を形成できることが明らかになった.

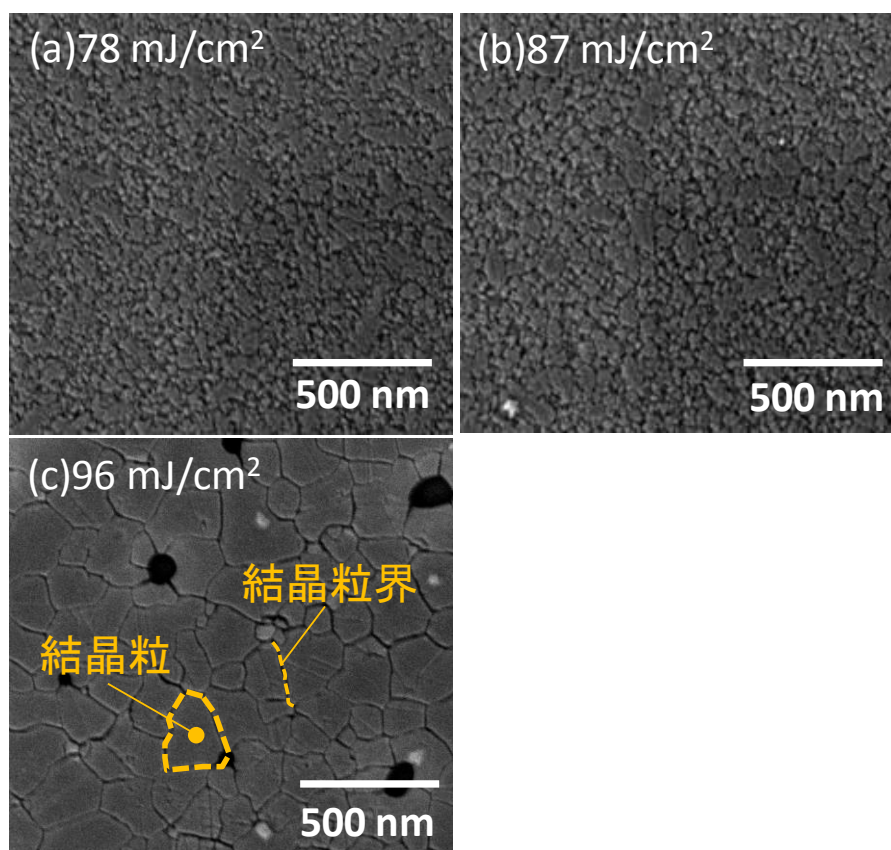


図 3.3 CO₂LA により形成された単層薄膜の粒界エッチング処理後の表面 SEM 像

次に、それぞれの照射エネルギー密度で形成した単層薄膜に対して、ラマン分光分析を行うことで結晶性の評価を行った。図 3.4 に c-Si および CO₂LA における照射エネルギー密度を変化させた場合のラマンスペクトルを示す。図 3.4 より、各照射エネルギー密度において、アモルファス成分(480 cm⁻¹)を示すラマンピークが観測されなかったことから、単層薄膜が結晶化していることが分かった。図 3.5 に CO₂LA における照射エネルギー密度の大きさとラマンシフトおよび半値幅の関係を示す。図 3.5 より、照射エネルギー密度の増加とともに半値幅およびラマンシフトの値が c-Si に近い値を示すことが分かった。したがって、CO₂LA の照射エネルギー密度の増加に伴い、単層薄膜の結晶性が向上することが明らかになった。

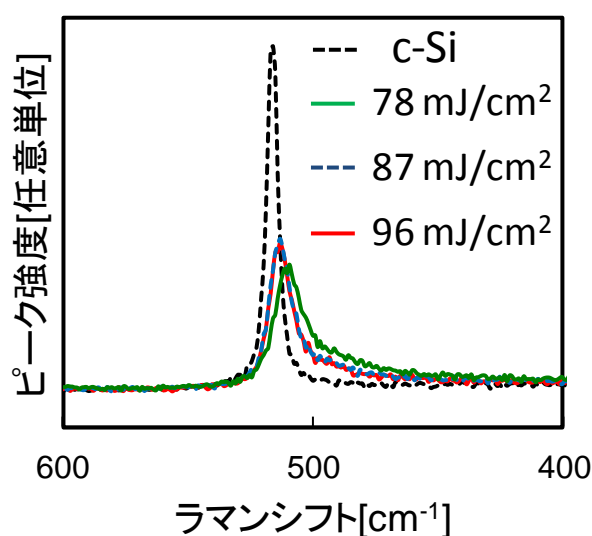


図 3.4 c-Si および単層薄膜における照射エネルギー密度別のラマンスペクトル

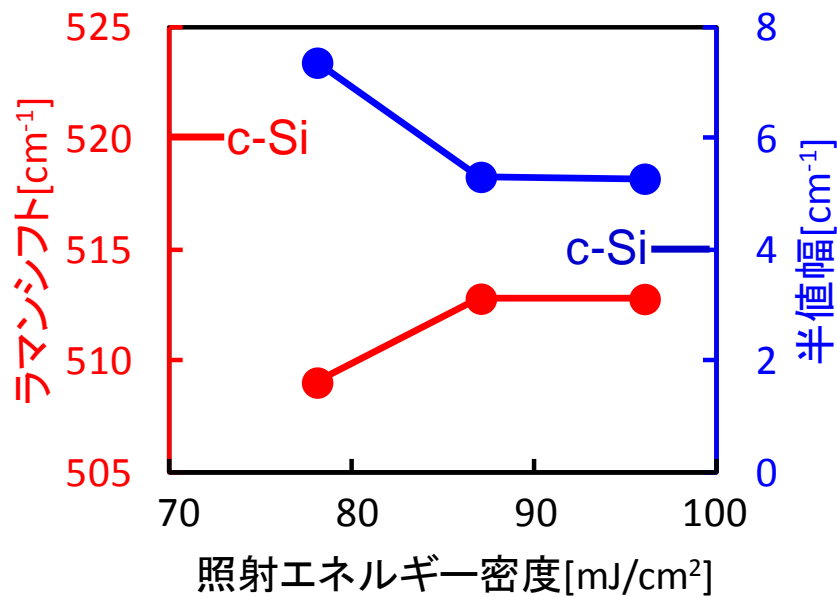


図 3.5 単層薄膜における照射エネルギー密度とラマンシフト, 半値幅の関係

3.3.2 積層薄膜の膜質評価

前小節において, 本実験で用いる CO_2LA によって a-Si 膜の結晶化が可能であることが分かった. そこで, CO_2LA を用いた a-Si 積層薄膜の同時結晶化に取り組んだ. 本小節では, CO_2LA によって結晶化を行った積層薄膜の膜質評価について述べる.

CO_2 レーザーの照射エネルギー密度を変化させて形成した積層薄膜の上層 Si 膜および下層 Si 膜の試料表面の観察を行った. 図 3.6 に CO_2 レーザーの照射エネルギー密度を変化させた場合における積層薄膜の上層 Si 膜および下層 Si 膜の光学顕微鏡像を示す. CO_2 レーザーの照射エネルギー密度は, 64 mJ/cm^2 , 71 mJ/cm^2 , 82 mJ/cm^2 , 111 mJ/cm^2 であり, 繰り返し周波数は 40 kHz である. a-Si 膜は結晶化前後で, 可視光の反射率が異なることから, 膜表面の色が変化することが報告されている[16]. 図 3.6 において, 青い破線内の領域は, CO_2LA によって結晶化している領域であり, 全ての照射エネルギー密度において, 上層 Si 膜および下層 Si 膜の結晶化が観測できた. 図 3.6(d), (h)における黒い領域は, 高エネルギー照射によって Si 膜に熱損傷が生じている領域と観測された. 図 3.7 に照射エネルギー密度 111 mJ/cm^2 における積層薄膜の上層 Si 膜および下層 Si 膜の粒界エッチング後の表面 SEM 像を示す. 図 3.7 より, 上下層膜において Si 膜の著しい剥離が生じていることが分かった. この結果より, 図 3.6(d), (h)における黒い領域は, 高エネルギー照射に伴う過度な熱エネルギーによって, Si 膜が溶融, 剥離し熱損傷が生じたと考えられる. 本小節における膜質評価は, a-Si 膜から poly-Si 膜への結晶化が確認されたエネルギー(64 mJ/cm^2)から, 膜表面に著しく熱損傷が生じていないエネルギーまでの範囲(82 mJ/cm^2)で行った.

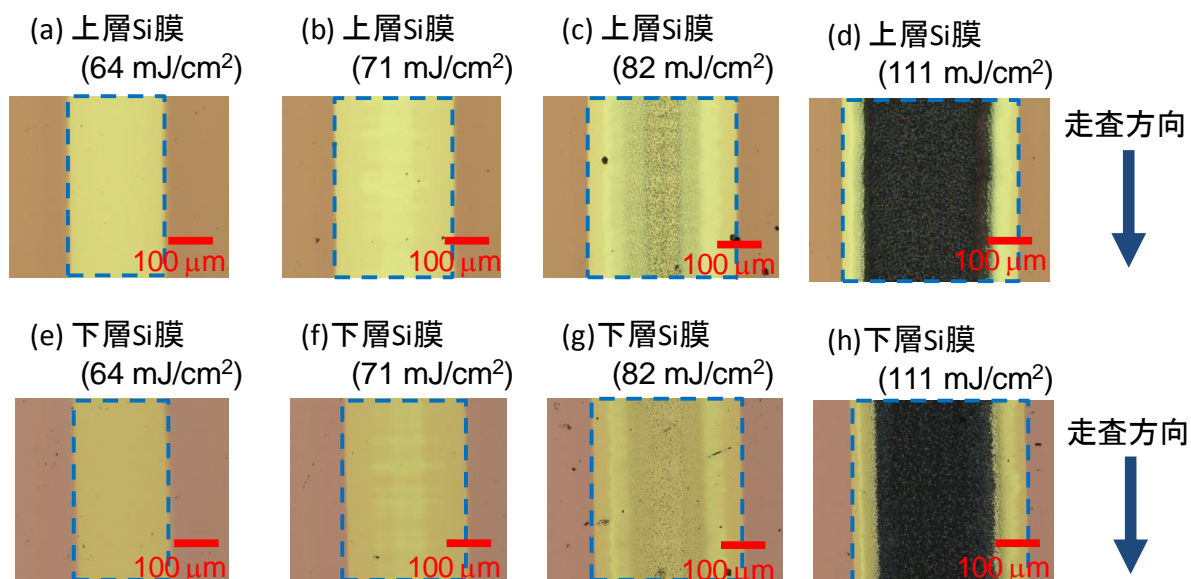


図 3.6 CO₂LA によって形成された積層薄膜の上層 Si 膜および下層 Si 膜の光学顕微鏡像
 上層 Si 膜:(a)~(d), 下層 Si 膜:(e)~(h), 青い破線領域:結晶化領域
 ()内は, CO₂LA における照射エネルギー密度を示す.

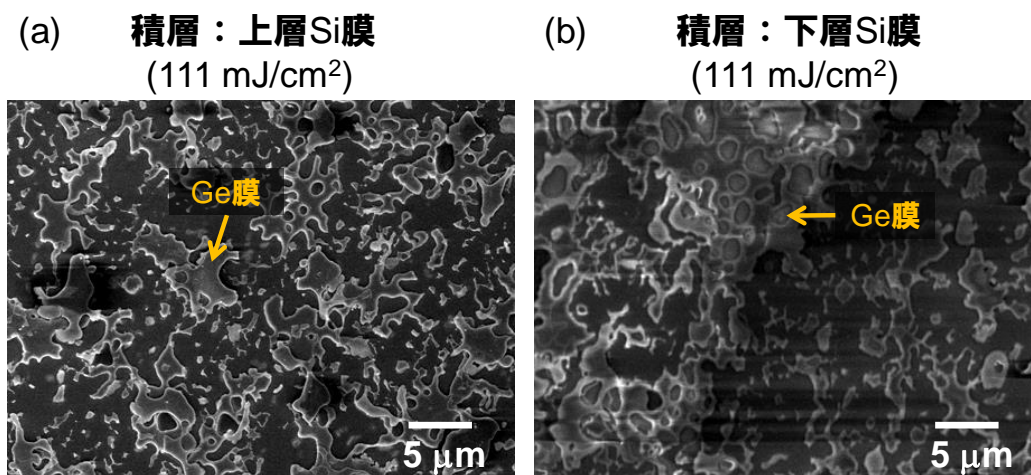
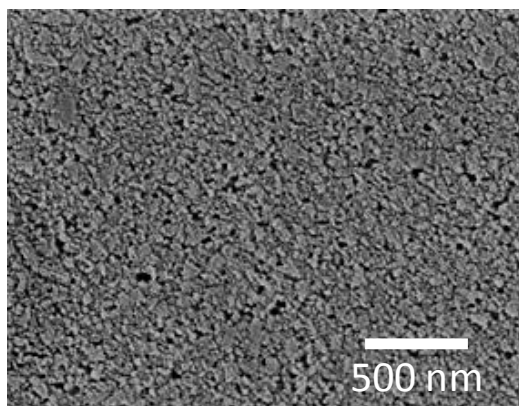


図 3.7 CO₂LA により形成された積層薄膜の粒界エッチング処理後の表面 SEM 像
 (a)上層 Si 膜, (b)下層 Si 膜. ()内の数値は, 照射エネルギー密度を示す.

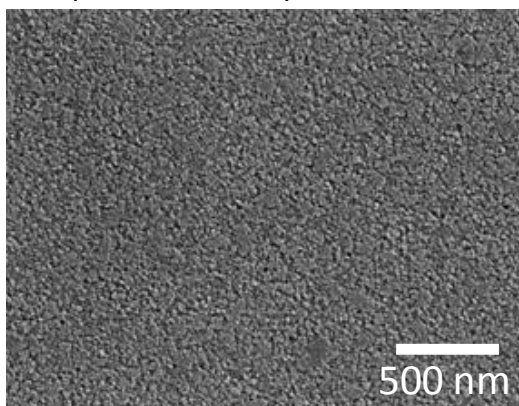
それぞれの照射エネルギー密度に対する積層薄膜の上層 Si 膜および下層 Si 膜の結晶粒径の関係を調べた。図 3.8 に、CO₂レーザーの照射エネルギー密度を変化させた場合における積層薄膜の上層 Si 膜および下層 Si 膜の粒界エッチング後の表面 SEM 像を示す。図 3.8 より、照射エネルギー密度が 64 mJ/cm², 71 mJ/cm²において、各層で非常に小さな結晶粒と予測される像が観測された。一方、照射エネルギー密度が 82 mJ/cm² の場合では、上層 Si 膜と下層 Si 膜共に最大粒径が約 3 μm, 平均粒径が約 2 μm の結晶粒が形成されていた。これらの結果より、CO₂LA を用いることによって、a-Si 積層薄膜の同時結晶化が可能であることが明らかになった。GLA では、上層 Si 膜において大粒径な結晶粒が形成できる一方で、下層 Si 膜に対しては、数十 nm オーダーの微結晶しか形成できなかった。これに対して CO₂LA では、上層 Si 膜、下層 Si 膜共にμm オーダーの粒径を有する大粒径 poly-Si 膜を形成することに成功した。ただし、結晶粒の大粒径化に伴って僅かに膜損傷が生じている領域が観測された。この膜損傷については 3.3.4 小節にて議論する。

次に、それぞれの照射エネルギー密度で形成した積層薄膜の下層 Si 膜に対して、ラマン分光分析を行うことで結晶性の評価を行った。図 3.9 に c-Si および CO₂LA における照射エネルギー密度を変化させた場合のラマンスペクトルを示す。CO₂レーザーの照射エネルギー密度は、64 mJ/cm², 71 mJ/cm², 82 mJ/cm² である。図 3.9 より、各照射エネルギー密度において、アモルファス成分(480 cm⁻¹)を示すラマンピークが観測されなかったことから、下層 Si 膜が結晶化していることが分かる。図 3.10 に下層 Si 膜における各照射エネルギー密度と FWHM, ラマンシフトの関係を示す。図 3.10 より、照射エネルギー密度の増加とともに、FWHM およびラマンシフトの値が c-Si に近い値を示した。したがって、CO₂LA の照射エネルギー密度の増加に伴い、下層 Si 膜の結晶性が向上することが明らかになった。

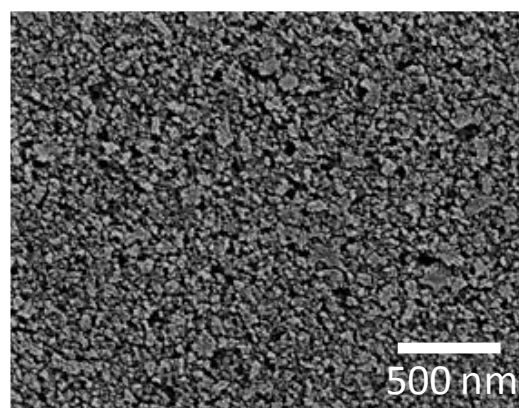
(a) 上層Si膜
(64 mJ/cm²)



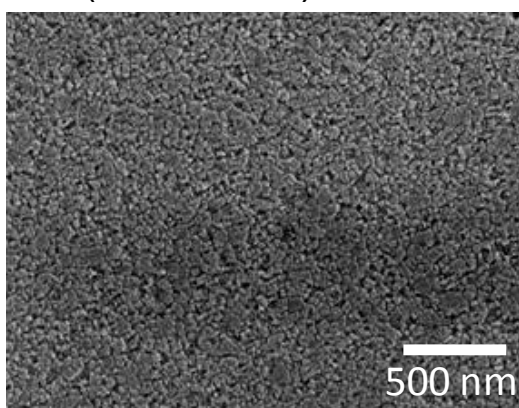
(d) 下層Si膜
(64 mJ/cm²)



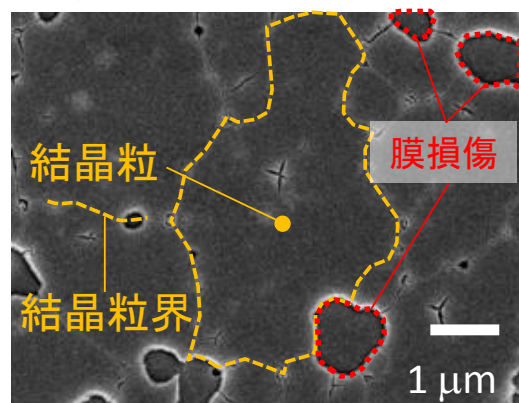
(b) 上層Si膜
(71 mJ/cm²)



(e) 下層Si膜
(71 mJ/cm²)



(c) 上層Si膜
(82 mJ/cm²)



(f) 下層Si膜
(82 mJ/cm²)

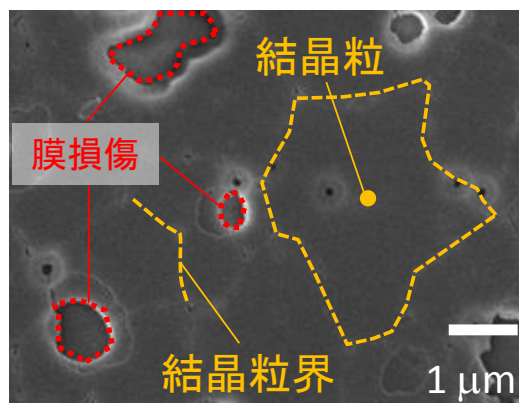


図 3.8 CO₂LA により形成された積層薄膜の粒界エッチング処理後の表面 SEM 像
上層 Si 膜:(a)~(c), 下層 Si 膜:(d)~(f),
()内の数値は, CO₂LA における照射エネルギー密度を示す.

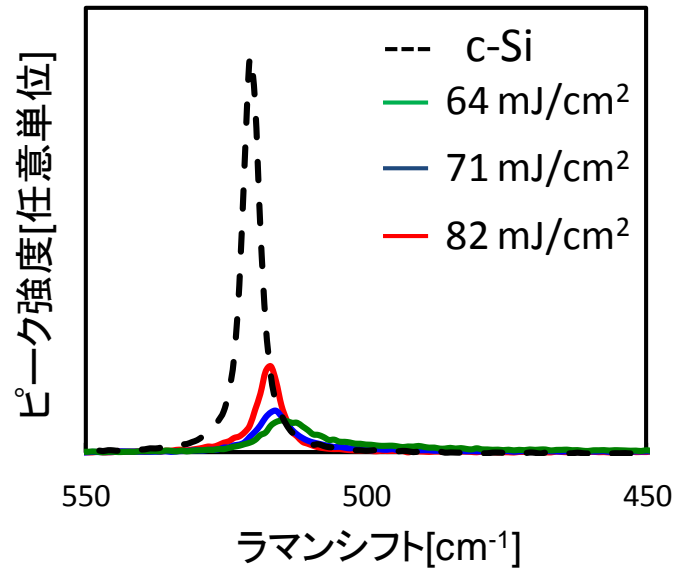


図 3.9 c-Si および積層薄膜の下層 Si 膜における照射エネルギー密度別のラマンスペクトル

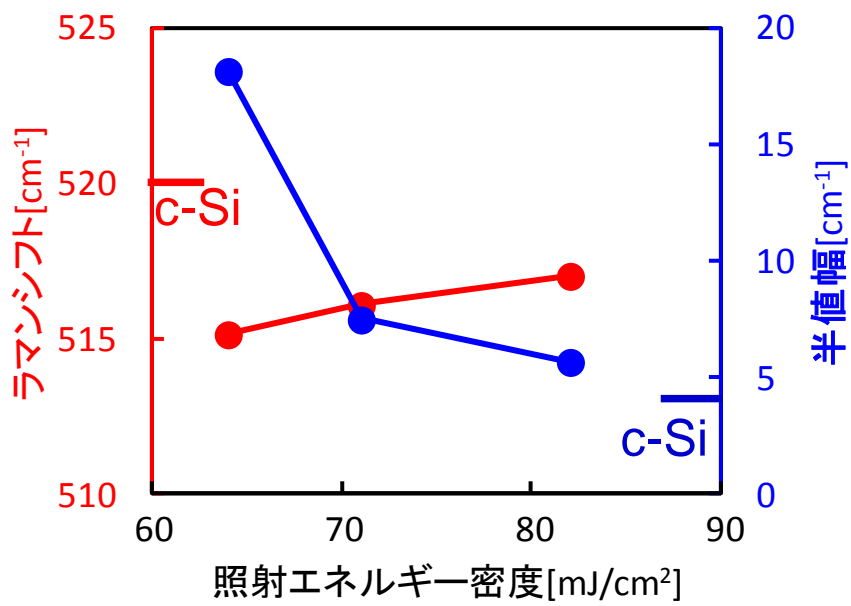


図 3.10 下層 Si 膜における照射エネルギー密度とラマンシフト, 半値幅の関係.

3.3.3 結晶粒径と繰り返し周波数の関係

次に、CO₂LAにおける繰り返し周波数と積層薄膜の結晶粒径の関係を明らかにする。繰り返し周波数を 40 kHz から 80 kHz に変更し、CO₂レーザーの照射エネルギー密度を変化させて形成した積層薄膜の上層 Si 膜および下層 Si 膜の試料表面を調べた。図 3.11 に CO₂レーザーの照射エネルギー密度を変化させた場合における積層薄膜の上層 Si 膜および下層 Si 膜の光学顕微鏡像を示す。CO₂レーザーの照射エネルギー密度は、40 mJ/cm²、45 mJ/cm²、51 mJ/cm²、56 mJ/cm²であり、繰り返し周波数は 80 kHz である。図 3.11 より、それぞれの照射エネルギー密度において、可視光の反射率が異なり、膜表面の色が変化していることから、上層 Si 膜と下層 Si 膜は結晶化していることが分かる。また、照射エネルギー密度 56 mJ/cm²において、上層 Si 膜および下層 Si 膜の膜表面に著しい熱損傷が観測された。この結果より、繰り返し周波数 80 kHz では、40 kHz と比較して約 30 %低い照射エネルギー密度で結晶化が促進されていることが分かった。

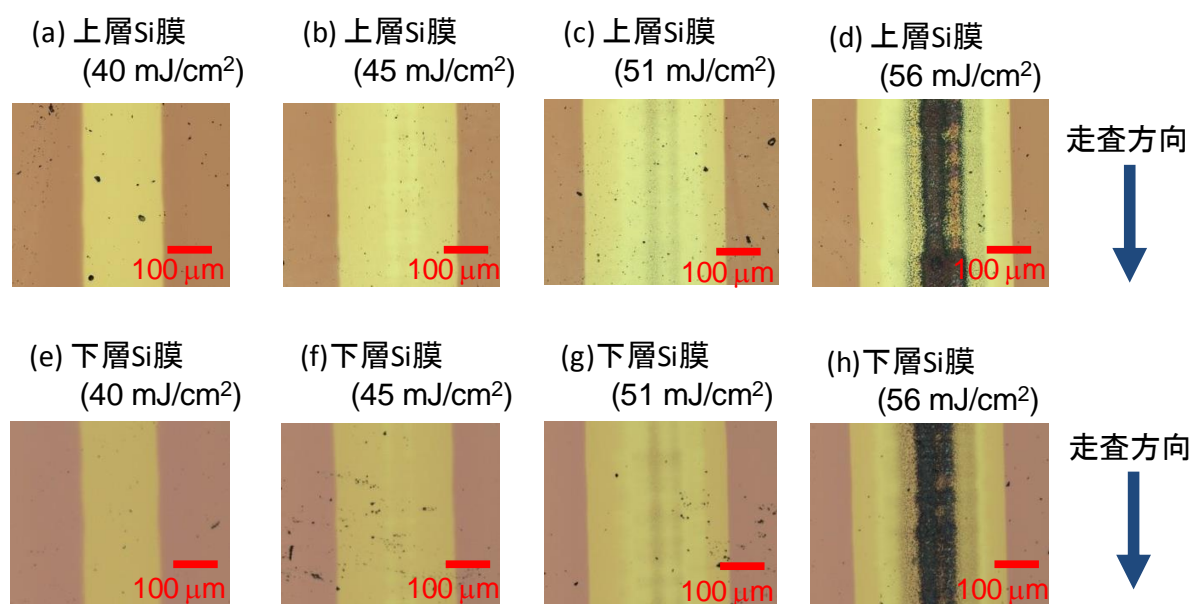
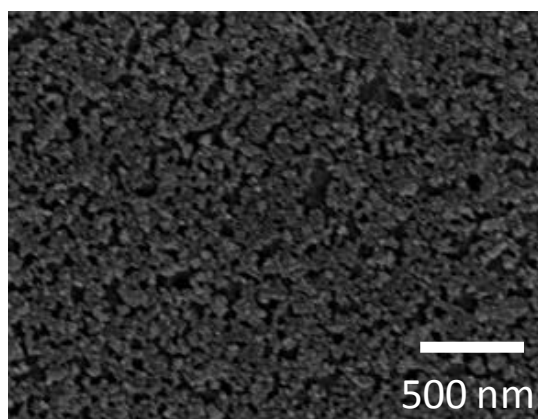


図 3.11 CO₂LA によって形成された積層薄膜の上層 Si 膜および下層 Si 膜の光学顕微鏡像
上層 Si 膜:(a)~(d), 下層 Si 膜:(e)~(h), 繰り返し周波数 80 kHz,
()内の数値は、CO₂LA における照射エネルギー密度を示す。

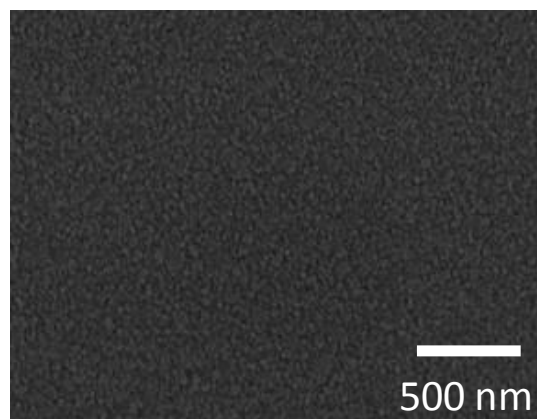
次に、繰り返し周波数 80 kHz における、それぞれの照射エネルギー密度に対する積層薄膜の上層 Si 膜および下層 Si 膜の結晶粒径の関係を調べた。図 3.12 に CO₂レーザーの照射エネルギー密度を変化させた場合における積層薄膜の上層 Si 膜および下層 Si 膜の粒界エッチング後の表面 SEM 像を示す。図 3.12 より、照射エネルギー密度が 51 mJ/cm² の場合、上層 Si 膜では最大粒径 1 μm、平均粒径 0.7 μm の結晶粒が、下層 Si 膜では最大粒径 0.8 μm、平均粒径 0.5 μm の結晶粒が形成されていた。また、結晶粒の大粒径化に伴って繰り返し周波数 40 kHz の場合と同様、僅かに膜損傷が生じている領域が観測された。この膜損傷については 3.3.4 小節にて議論する。

高繰り返し周波数の場合、低エネルギー照射で結晶化が促進されるが、形成される結晶粒は低繰り返し周波数と比較して小粒径化することが分かった。繰り返し周波数の違いによって、結晶化に必要なとされる照射エネルギー密度および結晶粒径が異なる要因として、SiO₂ 膜中で発生する熱エネルギーの散逸時間の影響が考えられる。ここで、CO₂LA 時に SiO₂ 膜中で生じる熱の時間変化を解析するために数値計算を行った。試料構造 SiO₂(50 nm)/Si(50 nm)/SiO₂ 基板に対して、時刻 0 秒に CO₂レーザーの矩形パルス照射する。照射された CO₂レーザーのエネルギーは SiO₂ 膜において吸収され、発熱すると仮定する。また、基板表面および裏面は断熱されていると仮定した。それぞれの材料に対する物性値を表 3.1 に、レーザー照射条件を表 3.2 に示す。図 3.13 に、CO₂LA による SiO₂ 膜中(表面より 25 nm)温度の時間変化を示す。図 3.13 より、SiO₂ 膜中の温度は、レーザーエネルギーの吸収および SiO₂ 基板表面近傍からの熱拡散によって、時刻 1.5 μsec まで増加し、その後緩やかに低下する。ここで、繰り返し周波数 40 kHz (パルス間隔 25 μsec)と 80 kHz (パルス間隔 12.5 μsec)における 1 パルス当たりに上昇する温度を比較すると、80 kHz は 40 kHz と比較して約 0.3 K 大きいことが分かる。この温度差は、照射回数の増加に伴い、さらに増大すると考えられる。したがって、高繰り返し周波数における SiO₂ 膜中の温度は、低繰り返し周波数と比べて高くなるため、低エネルギー照射で結晶化が促進されたと考えられる。また、SiO₂ 膜中から失われた熱エネルギーは、SiO₂ 基板中へ散逸し、SiO₂ 基板の温度を上昇させる。繰り返し周波数 40 kHz の場合、SiO₂ 膜中の温度が低下する時間は 80 kHz に比べて長くなるため、SiO₂ 基板の温度は、高繰り返し周波数と比較して高くなる。SiO₂ 基板温度の上昇は、Si 膜からの熱散逸を抑制し、結晶成長を促す時間を長く出来るため、低繰り返し周波数では結晶粒の大粒径化が促進されたと考えられる。

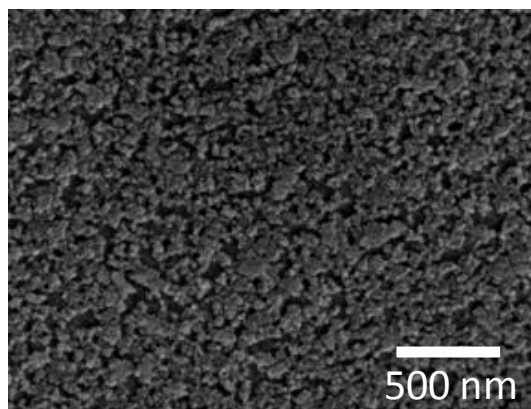
(a) 上層Si膜
(40 mJ/cm²)



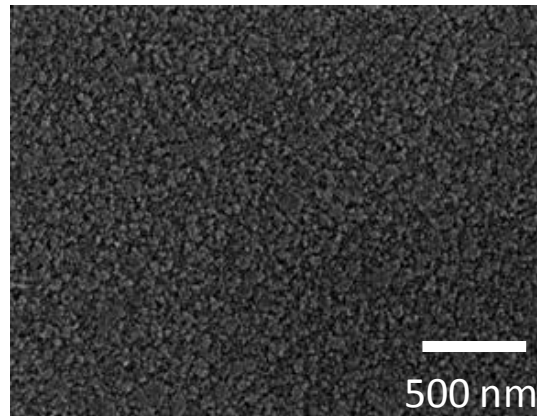
(d) 下層Si膜
(40 mJ/cm²)



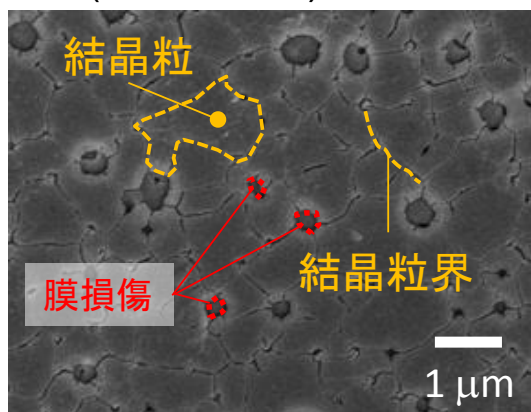
(b) 上層Si膜
(45 mJ/cm²)



(e) 下層Si膜
(45 mJ/cm²)



(c) 上層Si膜
(51 mJ/cm²)



(f) 下層Si膜
(51 mJ/cm²)

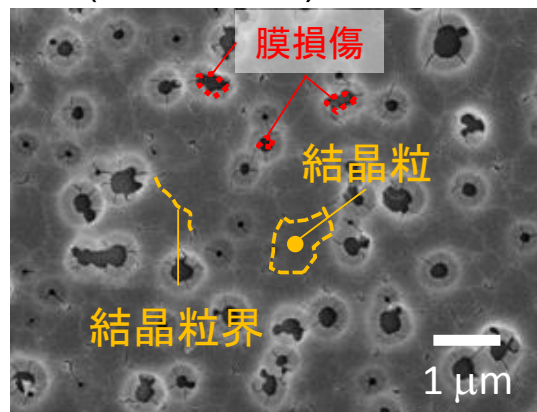


図 3.12 CO₂LA により形成された積層薄膜の粒界エッチング処理後の表面 SEM 像
上層 Si 膜:(a)~(c), 下層 Si 膜:(d)~(f),
()内の数値は, CO₂LA における照射エネルギー密度を示す.

表 3.1 数値計算に用いた材料物性値

材料	熱伝導率 [W/m・K]	比熱 [J/kg・K]	密度 [kg/m ³]	熱容量 [J/m ³ ・K]	拡散定数 [m ² /sec]
Si	149	705	2329	1.64×10^6	9.08×10^{-5}
SiO ₂	1	745	2200	1.64×10^6	6.71×10^{-7}

表 3.2 数値計算に用いたレーザー照射条件

パルス幅 [nsec]	照射回数 [shot/location]	照射エネルギー密度 [mJ/cm ²]	侵入長 [μm]
10	1	82	40

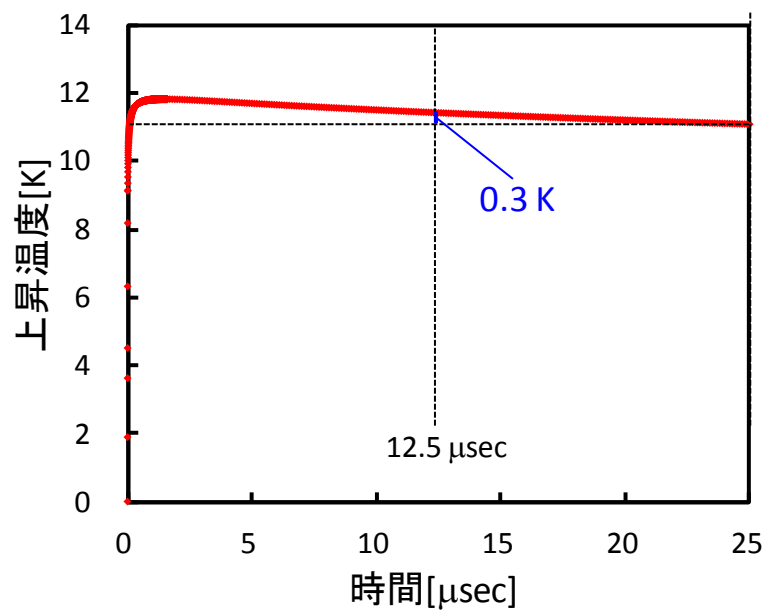


図 3.13 CO₂LA による SiO₂ 膜中温度の時間変化に関する計算結果

3.3.4 CO₂レーザーアニールによる積層薄膜の膜質向上に向けた検討

前小節までにおいて、CO₂LA によって結晶化した積層薄膜の膜質を評価した。これらの実験を通して、CO₂LA の照射エネルギー密度の増加に伴い、結晶粒の大粒径化は促進されるが、僅かな膜損傷を生じることが明らかになった。CO₂LA によって形成した積層薄膜を薄膜デバイスへ応用する場合、膜損傷はデバイス特性の低下につながると考えられる。本小節では、高エネルギーのレーザー照射時に生じる膜損傷の発生メカニズムについて考察を行うとともに膜損傷の抑制方法の検討を行う。

まず、CO₂LA によって形成した積層薄膜のキャップ SiO₂ 膜と上層 Si 膜の表面形状の評価を行った。CO₂LA によって形成した積層薄膜のキャップ SiO₂ 膜および上層 Si 膜の AFM 像を、図 3.14 に示す。CO₂レーザーの照射エネルギー密度は、82 mJ/cm²、繰り返し周波数は 40 kHz であり、最大粒径の結晶粒を形成した積層薄膜である。図 3.14(a), (b)より、キャップ SiO₂ 膜においては約 50 nm の隆起が、上層 Si 膜においては深さ約 100 nm の膜の剥離が観測された。これらの表面形状から考えられる断面構造のイメージ図を、図 3.15 に示す。それぞれの膜の表面形状より、照射エネルギー密度 82 mJ/cm²において Si 膜に生じた膜損傷は、高エネルギー照射に伴う SiO₂ 膜中の過度な温度上昇が関係していると考えた。SiO₂ は約 2000 K で軟化点に達し、固体状態から流動状態へと変化することが知られている。また、Si の融点は約 1700 K である。SiO₂ 膜の温度が軟化点に達した場合の Si 膜の状態は、SiO₂ 膜からの熱伝導によって熔融状態になっていると思われる。このような状態において、SiO₂ 膜で生じる流動が熔融状態の Si 膜に影響することで膜の剥離が生じたと考えた。

Si 膜で生じる膜損傷を抑制するためには、SiO₂ 膜の温度制御が重要であると考えられる。そこで膜損傷を抑制する方法として、低繰り返し周波数の CO₂LA による SiO₂ 膜の温度制御が考えられる。3.3.3 小節で述べたように、繰り返し周波数の大きさは、SiO₂ 膜で生じる熱の散逸時間に影響を与える。高繰り返し周波数では熱の散逸時間が短く、低エネルギー照射の場合でも SiO₂ 膜で生じる熱エネルギーは大きくなり、SiO₂ 膜の温度制御は困難となる。したがって、低繰り返し周波数のレーザー照射によって、熱の散逸時間を大きくし、SiO₂ 膜の温度制御を行うことで、Si 膜で生じる膜損傷を低減できると予想される。

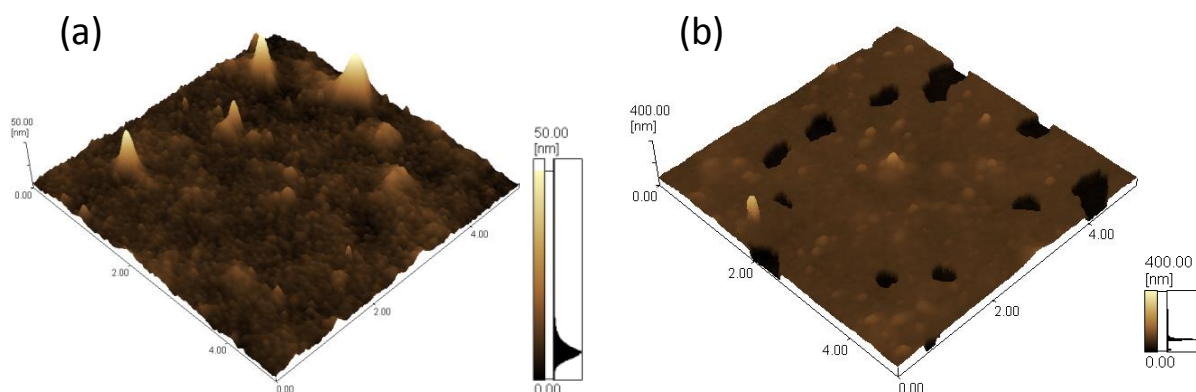


図 3.14 キャップ SiO_2 膜および上層 Si 膜の AFM 像
(a) キャップ SiO_2 膜, (b) 上層 Si 膜.

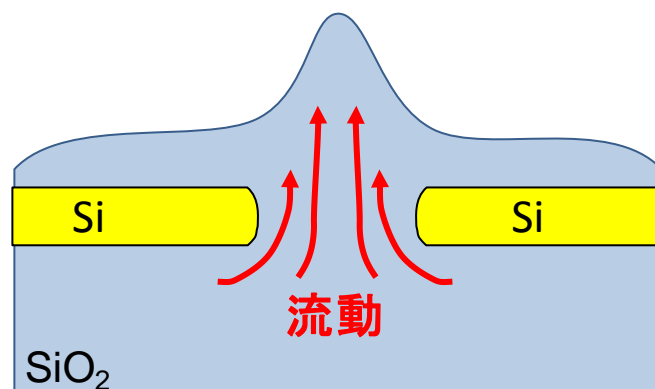


図 3.15 膜損傷形成時の断面構造のイメージ図

3.4 まとめ

本章では、上下層膜共に優れた膜質を有する積層薄膜の形成するため、 CO_2LA による a-Si 積層薄膜の同時結晶化に取り組んだ。SEM による結晶粒径評価において、上層 Si 膜と下層 Si 膜共に最大粒径が約 $3\ \mu\text{m}$ 、平均粒径が約 $2\ \mu\text{m}$ の結晶粒が観測された。したがって、 CO_2LA により、積層薄膜の同時結晶化が可能であることが明らかになった。グリーンレーザーアニールでは、上層 Si 膜において大粒径な結晶粒が形成できる一方で、下層 Si 膜に対しては、数十 nm オーダーの微結晶粒が形成された。これに対して CO_2LA では、上層 Si 膜、下層 Si 膜共に μm オーダーの粒径を有する大粒径 poly-Si 膜を形成することに成功した。また、ラマン分光法による結晶性評価では、 CO_2LA の照射エネルギー密度の増加に伴い、下層 Si 膜の結晶性が向上することが分かった。

参考文献

1. Y. Shi, Y. Gao, W. Deng, S. Shao, Infrared Materials, Devices, and Application (2008) 683521.
2. W. G. Hawkins, J. G. Black, and C. H. Griffiths, Appl. Phys. **40** (1982) 319.
3. A. D. McLachlan and F. P. Meyer, Appl. Opt. **26** (1987) 1728–1731.
4. A Toossi, M Daneshmand and D Sameoto, J. Micromech. Microeng. **23** (2013) 047001.
5. K. R. Kim and D. F. Farson, J. Appl. Phys. **89**(2001)681.
6. H.A. Eltawahni, M. Hagino , K. Y. Benyounis, T. Inoue, A.G.Olabi, Optics & Laser Technology **44**(2012)1068.
7. Weymueller. C.R, Welding Design and Fabrication **62**(1989).
8. Miranda. R.M, Materials Characterization **53**(2004)411
9. H. Ueno, Y. Sugawara, H. Yano, T. Hatayama, Y. Uraoka, T. Fuyuki, J. S. Jung, K. B. Park, J. M. Kim, J. Y. Kwon, and T. Noguchi: Proc. Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices, 2006, p. 317.
10. F. Secco d' Aragona: J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 948.
11. 濱口宏夫・平川暁子、ラマン分光法、2009、p185.
12. 河本 直哉、松尾 直人、IEICE technical report., vol.102.No.4(2002)pp13-16
13. 播磨 弘、研究成果報告書 シリコン薄膜の結晶性評価に関する研究
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、2007
15. 日本表面学会、ナノテクノロジーのための走査プローブ顕微鏡、丸善株式会社、2002、p41-43.
16. S. Koide, S. Fujita, T. Ito, S. Fujikawa and T. Matsumoto, Proc. IDW 2 (2006) 689.

第 4 章 グリーンレーザーアニールを用いた異種材料 積層薄膜の結晶化

4.1 諸言

近年、システムオンパネルやフレキシブルディスプレイなどの次世代ディスプレイの実現を目指した研究が盛んに行われている[1-4]. このようなディスプレイを実現するためには、TFT に用いられる半導体材料の移動度向上とプロセス温度の低温下が必要である. 高い移動度を有し、ガラス基板上に形成可能な半導体材料として poly-Si がある[5, 6]. 基板温度を抑制可能なレーザーアニール法によって形成した poly-Si では、電子・正孔ともに $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を越える移動度が実現されている[7-10]が、システムオンパネルの実現には、不十分である. また、Si の融点は $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ [11]と高いため、レーザーアニール法を用いても、プラスチック樹脂などを基板とするフレキシブルディスプレイへの応用は困難と考えられる.

本研究では、高移動度かつ低温形成可能な半導体材料として、Ge に着目する. Ge はトランジスタ開発の初期に研究がなされ[12], 表 4-1 に示すように、単結晶 Ge は、単結晶 Si 以上の移動度を有し、さらに低融点である[13-15]. Ge の場合も Si と同様に、レーザーアニール法によって結晶化を行うことが可能[16, 17]であるが、結晶は多結晶体となり、単結晶 Ge よりも移動度が低下することが予測される. そこで、単結晶 Ge の移動度に近づける手法として、グリーンレーザーアニール(GLA)を用いた積層薄膜の同時結晶化に着目した. 第 2 章で述べたように、GLA により形成した積層構造の上層膜は、単層構造の膜質と比較して優れた結晶性を示す. これは、下層膜が熱浴と働くことによって、上層膜の熱散逸が抑制され、上層膜の熔融時間が長くなり、結晶成長が促進されたためである. この結晶性向上の効果を応用することができれば、高品質な poly-Ge 膜の形成が可能であると考えた.

本章では、GLA による Ge/Si 積層薄膜の同時結晶化に取り組むとともに、形成した積層薄膜の膜質評価を行い、次世代ディスプレイへ応用できる高品質な Ge 薄膜の形成を目指す.

表 4.1 ゲルマニウムとシリコンの物性値比較

	移動度 [cm^2/Vs]		融点 [$^\circ\text{C}$]
	電子	正孔	
Ge	3900	1900	940
Si	1450	500	1400

4.2 実験方法

4.2.1 a-Ge/a-Si 積層薄膜の形成条件

本小節では、a-Ge 薄膜および a-Si 薄膜の堆積方法と結晶化に用いたレーザーの照射条件について述べる. 図 4.1(a)に a-Ge/a-Si 積層薄膜を, また図 4.1(b)には膜質評価の比較を行うための a-Ge 単層薄膜の断面構造を示す. 図 4.1(a)における a-Si 膜は, PE-CVD により堆積している. また, a-Si 膜堆積前には, PE-CVD によって SiN 膜および SiO₂ 膜の堆積を行った. GLA による結晶化の前には, 基板温度 490°C, 8 min の脱水素アニール処理を行った[18]. その後, a-Si 膜上に PE-CVD による中間 SiO₂ 膜の堆積を行った. 最後に中間 SiO₂ 膜上に a-Ge 膜を堆積した. a-Ge の堆積には, 固体ソースを K セルによって加熱蒸着させ, 対面に設置した基板へ堆積させる分子線蒸着法で行った. a-Ge 単層薄膜についても, 積層薄膜と同様に, 分子線蒸着法によって a-Ge 膜の堆積を行った.

結晶化に用いたレーザーは, Q-Switch Nd:YAG レーザーの第二高調波であり, 波長は 532 nm, パルス幅 62 nsec, 繰り返し周波数 4 kHz である. また, 1 パルス当たりの照射エネルギー密度は 160~260 mJ/cm², レーザー照射回数は 20 shots/location とし, レーザーのビームサイズはスキャン方向に対して, 長さ 40 μm, 幅 10 cm である.

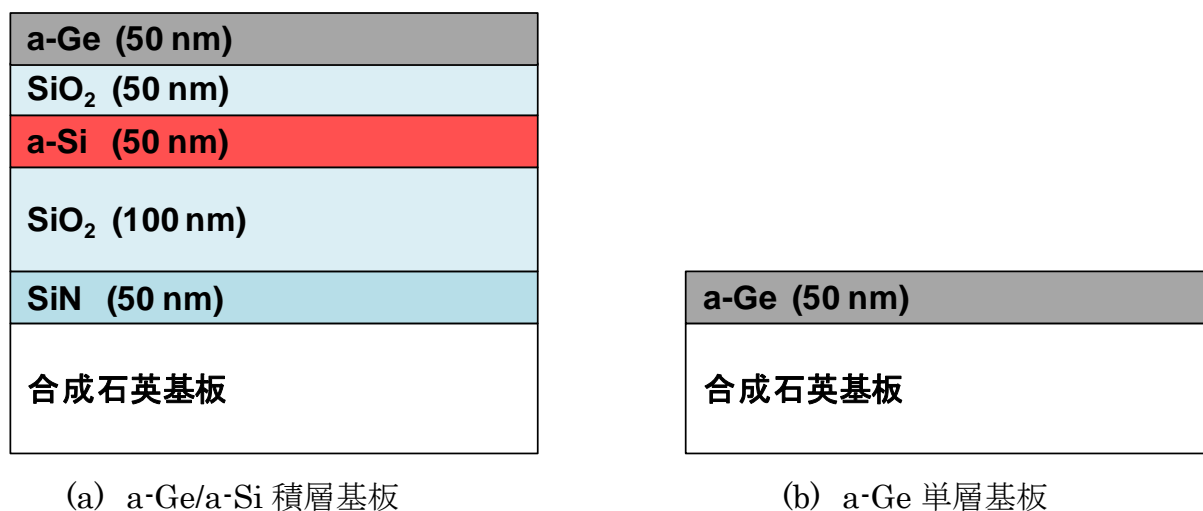
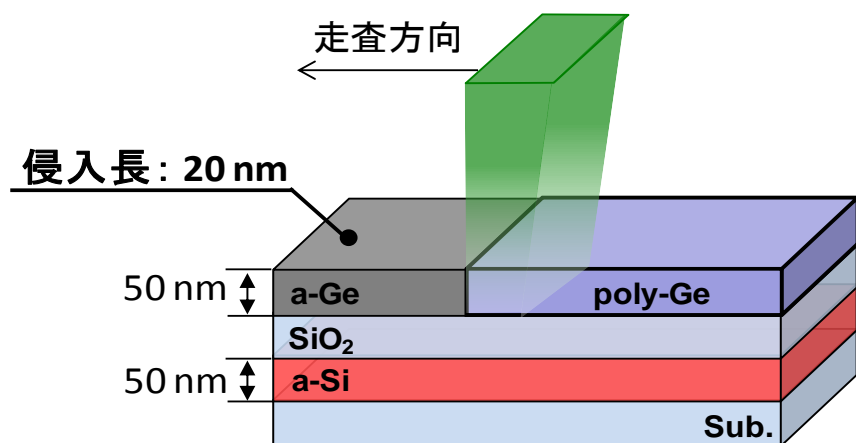


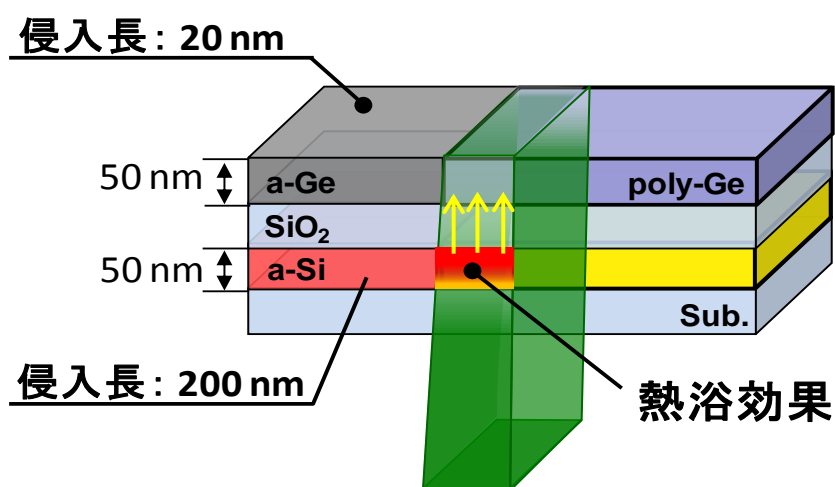
図 4.1 試料の断面構造

4.2.2 a-Ge/a-Si 積層薄膜におけるレーザーアニール結晶化方法

本小節では、GLA による a-Ge/a-Si 積層薄膜の結晶化方法について述べる。図 4.2(a)に、a-Ge/a-Si 積層薄膜に対して上層(a-Ge)側からレーザー照射を行った場合の模式図を示す。2.1 節で述べたように、波長 532 nm のグリーンレーザーは、a-Si 膜に対する侵入長が 200 nm[19]と大きい。しかしながら、a-Ge 膜に対するグリーンレーザーの侵入長は約 20 nm と小さい。そのため、a-Ge 側からレーザー照射を行った場合(図 4.2(a)), グリーンレーザー光は a-Ge 膜を透過せず、a-Si 膜が熱浴として働かないことが考えられる。そこで本研究では、図 4.2(b)に示すように、a-Si 側からレーザー照射を行う手法を考案した。本手法を用いることで、a-Ge 膜は a-Si 膜を透過したグリーンレーザー光によって熔融し、結晶化すると考えられる。また、グリーンレーザー光を吸収した a-Si 膜は熱浴として働き、a-Ge 膜の結晶性を向上させることができると予想される。



(a) 上層(a-Ge)側からレーザー照射を行った場合



(b) 下層(a-Si)側からレーザー照射を行った場合

図 4.2 a-Ge/a-Si 積層薄膜に対する GLA 概念図

4.2.3 a-Ge/a-Si 積層薄膜の膜質評価方法

GLA により形成した積層薄膜の膜質評価方法として、XRD 測定およびラマン分光法を用いた。ラマン分光法については、JASCO 製、NRS-2100 を、XRD 測定にはフィリップス製、X'Pert MRD を使用した。本節では、それぞれの評価方法について述べる。

本実験における膜質評価対象は、積層薄膜の上層 Ge 膜、下層 Si 膜である。下層 Si 膜を評価するためには、上層 Ge 膜および中間 SiO₂ 膜(図 4.1 参照)をエッチングにより除去し、下層 Si 膜が基板最表面になるように加工する必要がある。そこで、上層 Ge 膜をドライエッチング手法である RIE にて除去した後、BHF 溶液を用いたウェットエッチングにより中間 SiO₂ 膜を除去した。上層 Ge 膜の結晶性評価には、XRD 測定を用いた。また、下層 Si 膜には、ラマン分光法を用いて結晶性評価を行った。

4.3 結果および考察

まず、a-Ge/a-Si 積層薄膜に対して GLA を行い、上層 Ge 膜に対しては XRD 測定で評価した。GLA の照射エネルギー密度 220 mJ/cm²、260 mJ/cm² において形成した上層 Ge 膜の各面方位における XRD パターンを図 4.3 に示す。図 4.3 より、各照射エネルギー密度において、Ge(111), (220), (311)の回折ピークが観測されていることから、上層 Ge 膜は結晶化していることが確認できた。次に、GLA の照射エネルギー密度を変化させて形成した単層 Ge 膜をラマン分光分析によって評価した。単層 Ge 膜の場合、照射エネルギー密度 220 mJ/cm² 以上では熱損傷が生じたため、160 mJ/cm²、190 mJ/cm²、220 mJ/cm² の範囲で GLA を行った。図 4.4 に GLA の照射エネルギー密度を変化させた場合の単層 Ge 膜およびリファレンスとして単結晶 Ge のラマンスペクトルを示す。図 4.4 より、各照射エネルギー密度において、結晶化を示すラマンピークが観測されなかった。単層 Ge 膜の場合、積層薄膜とは異なり、全照射エネルギーが a-Ge 膜に吸収されるため、Ge 膜は急激な温度上昇によって融点以上の温度となり熱損傷が生じたと考えられる。一方、積層薄膜の上層 Ge 膜では、下層 Si 膜を透過した低い照射エネルギーと下層 Si 膜からの熱エネルギーが与えられるため、単層 Ge 膜と比較して Ge 膜の温度上昇は緩やかであると考えられる。このように積層薄膜では単層 Ge 膜に比べて、Ge 膜中の温度制御が可能となったため、結晶化を実現できたと考えられる。

次に、GLA の照射エネルギー密度 220 mJ/cm² において形成した下層 Si 膜に対してラマン分光分析を行った結果を図 4.5 に示す。図 4.5 より、下層 Si 膜ではアモルファス成分を示すラマンピークが観測されなかったことから、a-Si 積層薄膜と同様に、結晶化が生じていることが分かった。しかしながら、下層 Si 膜のラマンピークは、単結晶 Si 膜のラマンピークに比べて低波数側へのシフトが観測されたことから、微結晶相を含む膜が形成されていると考えら

れる。これらの結果より, GLA によって a-Ge/a-Si 積層薄膜の同時結晶化を実現できた。さらに優れた膜質を有する下層 Si 膜を形成することができれば, 単なる熱浴としての機能ではなく, 半導体膜として利用が可能であると考えられる。

Ge 膜の結晶化には, 膜中温度を制御することが重要と考えられる。膜中温度を制御する方法として, Ge 膜上に SiO_2 キャップ層を用いることが考えられる[20]。 SiO_2 は大気と比べて熱伝導率が高く, SiO_2 膜を基板表面に形成することで, レーザーアニールによって基板表面に生じる熱エネルギーを SiO_2 キャップ層内に拡散させることで, 膜中温度を制御できると考えられる。

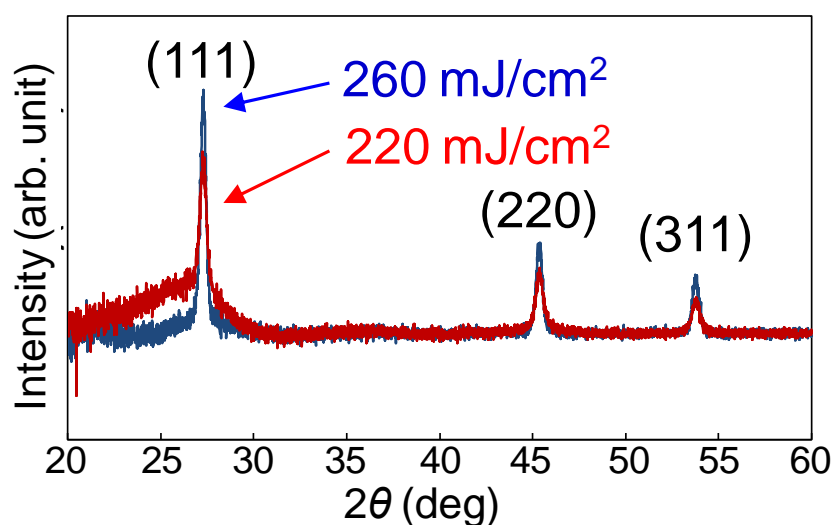


図 4.3 GLA により結晶化を行った Ge/Si 積層薄膜の上層 Ge 膜の X 線回折パターン

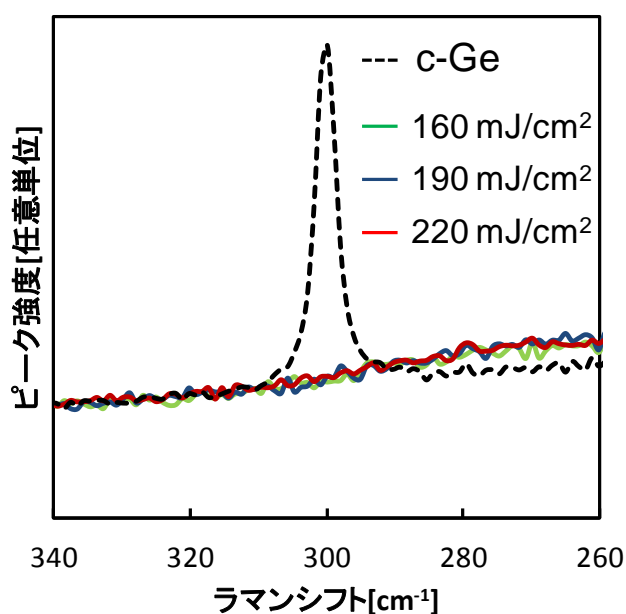


図 4.4 GLA により結晶化を行った単層 Ge 膜のラマンスペクトル

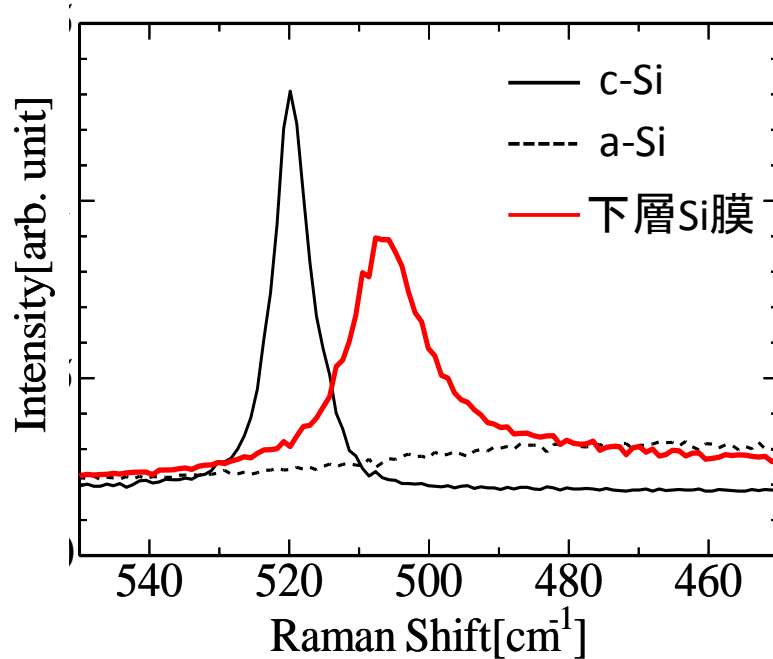


図 4.5 GLA により結晶化を行った Ge/Si 積層薄膜の下層 Si 膜のラマンスペクトル

4.4 まとめ

本章では、次世代ディスプレイへ応用できる高品質な Ge 薄膜の形成を目的として、GLA による Ge/Si 積層薄膜の結晶化に取り組み、形成した積層薄膜の膜質評価を行った。まず、GLA によって形成した上層 Ge 膜を XRD 測定により評価し、上層 Ge 膜の結晶化を確認できた。次に、GLA によって形成した下層 Si 膜の結晶性をラマン分光法により評価した結果、下層 Si 膜は微結晶化していることが分かった。これらの結果より、GLA によって a-Ge/a-Si 積層薄膜の同時結晶化が可能であることが明らかになった。さらに優れた膜質を有する下層 Si 膜を形成することができれば、単なる熱浴としての機能ではなく、半導体膜として利用が可能と考えられる。

Ge/Si 積層薄膜の高品質化を実現するためには、レーザーアニール条件や基板構成条件の最適化を図る必要があり、今後の課題である。

参考文献

1. H. -H. Hsieh, T. -T. Tsai, C. -M. Hu, C. -L. Chou, S. -F. Hsu, Y. -C. Wu, C. -S. Chuang, L. -H. Chang, and Y. Lin, *SID Dig. Tech. Pap.*, p 714 (2011).
2. S. -H. K. Park, S. Yang, H. Oh, C. -S. Hwang, M. Ryu, J. Pi, I. Y. Eom, O. S. Kwon, and E. Park, *IDW Dig. Tech. Pap.*, p 1665 (2011).
3. S. Nakano, N. Saito, K. Miura, T. Sakano, T. Ueda, K. Sugi, H. Yamaguchi, I. Amemiya, M. Hiramatsu, A. Ishida, K. Kanomaru, and M. Sawada, *IDW Dig. Tech. Pap.*, p 1271 (2011).
4. J. Chen, J. -W. Shiu, W. -W. Chiu, C. -C. Tsai, and C. -Y. Huang, *SID Dig. Tech. Pap.*, p 107 (2011).
5. Y. Mishima, M. Takei, N. Matsumoto, T. Uematsu, U. Wakino, T. Kakehi, and M. Okabe, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 31 (1995).
6. M. Cao, T. Zhao, K. C. Saraswat, and J. D. Plummer, *IEEE Trans. on Elec. Dev.*, **42**, 1134 (1995).
7. N. Ibaraki, *SID'99 Digest*. (1999) 172.
8. 鵜飼育弘, *低温ポリSi TFT-LCD 技術*, ED リサーチ社, (2005).
9. M. Hatano, et. al., *Tech. Dig. SID'02*, (2002), 12-4L.
10. A. Kohno, T. Sameshima, N. Sano, M. Sekiya, and M. Hara, *IEEE Trans. Electron Devices*, **42**, (1995), 251.
11. S. M. Sze: *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley, New York, 2006) 3rd ed., 790.
12. J. Bardeen and W. H. Brattain, *Phys. Rev.*, **74**, (1948), 230.
13. S. M. Sze: *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley, New York, 2006) 3rd ed., 789.
14. F. K. Hassion, D. C. Thurmond, and F. A. Trumbore, *J. Phys. Chem.*, **59**, (1955), 1076
15. T. Hagiwara et al, *Technical report of IEICE. OME*, 有機エレクトロニクス, **108**, (2), 101-105.
16. T. Sameshima, S. Usui and M. Sekiya, *IEEE Electron Device Lett.* **7** (1986) 276.
17. 鮫島俊之, 渡壁創, 安藤信行, 東清一郎, 電子情報通信学会 技術研究報告, *SDM2004* (2004) 43.
18. H. Ueno, Y. Sugawara, H. Yano, T. Hatayama, Y. Uraoka, T. Fuyuki, J. S. Jung, K. B. Park, J. M. Kim, J. Y. Kwon, and T. Noguchi: *Proc. Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices*, 2006, p. 317.
19. S. M. ジー, *半導体デバイス 第2版*, 産業図書 (2005).

第5章 総括と展望

本研究では、三次元構造デバイスへの応用を目的として、poly-Si 積層薄膜の形成を行った。レーザーアニールを用いた a-Si 積層薄膜の同時結晶化技術として、グリーンレーザーアニール(GLA)とCO₂レーザーアニール(CO₂LA)を用いる手法を提案した。これらの手法を用いて形成した積層薄膜の膜質評価およびデバイス特性評価を行い、poly-Si 積層薄膜の膜質向上を目指した。さらに、本研究では次世代ディスプレイへ応用できる poly-Ge 薄膜の形成を目指し、GLA による a-Ge/a-Si 積層薄膜の同時結晶化を試みた。

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

2章において、膜質評価より、GLA によって上層 Si 膜は多結晶化、下層 Si 膜は微結晶化していることが明らかになった。この結果より、GLA によって積層薄膜の同時結晶化が可能であることが分かった。GLA の照射エネルギー密度の最適化を行うことにより、上層 Si 膜および下層 Si 膜の両方の膜質を向上させることに成功した。さらに形成した積層薄膜を用いて上層 Si 膜に TFT を、下層 Si 膜に TFPD を作製し、上層 Si 膜では最大電界効果移動度 160 cm²/Vs の TFT が、下層 Si 膜では光応答を示す TFPD が作製できたことから、多機能デバイスの実現に成功したといえる。また、照射エネルギー密度の最適化により作製した TFT および TFPD において、デバイス特性の向上が観測された。以上の結果より、GLA によって形成した積層薄膜が三次元構造デバイスへ応用できる可能性を示した。

3章では、結晶粒径評価において、CO₂LA によって形成した積層薄膜の上層 Si 膜と下層 Si 膜ともに最大粒径が約3 μm、平均粒径が約 2 μm の結晶粒が観測された。したがって、CO₂LA により a-Si 積層薄膜の同時結晶化が可能であり、GLA と比較して上層 Si 膜と下層 Si 膜ともに大粒径な結晶粒が形成できることが明らかになった。さらに、高照射エネルギー密度の CO₂LA 時に生じる膜損傷の発生メカニズムについて考察を行い、膜損傷抑制の可能性を示した。

4章では、GLA によって形成した a-Ge/a-Si 積層薄膜の膜質評価を行い、GLA によって上層 Ge 膜の結晶化が可能であることが分かった。さらに下層 Si 膜においても、微結晶化しており、GLA によって a-Ge/a-Si 積層薄膜の同時結晶化が可能であることが明らかになった。下層 Si 膜において大粒径化を図ることで、単なる熱浴としての機能だけではなく、半導体膜として利用が可能性と考えられる。

5.2 今後の展望

本研究では、GLA および CO₂LA による a-Si 積層薄膜の同時結晶化を実現し、GLA ではデバイス動作可能な膜質を有する積層薄膜を、CO₂LA では上層 Si 膜、下層 Si 膜ともに大粒径な結晶粒を実現できた。また、GLA を用いて Ge/Si 積層薄膜の同時結晶化を実現できている。今後、さらにそれぞれのレーザーアニールによって積層薄膜の膜質向上およびデバイス特性の向上を実現するためには、いくつかの検討項目が挙げられる。それらについて以下に述べる

GLA による a-Si 積層薄膜の膜質向上およびデバイス特性向上を実現するためには、高照射エネルギー密度での GLA により生じる上層膜表面の熱損傷を低減しつつ、下層膜を大粒径化させることが求められる。poly-Si 膜表面に生じる熱損傷の影響は、上層膜上に SiO₂ キャップ層を設けることによって低減できると考えられる。SiO₂ は大気にくらべて熱伝導率が高く、SiO₂ 膜を基板表面に形成することで、レーザーアニールによって基板表面に生じる熱エネルギーを SiO₂ キャップ層内に拡散させることができる。この熱拡散効果によって、高エネルギーレーザー照射時に生じる熱損傷を低減できると予想される。従って、さらに高い照射エネルギー密度での結晶化が可能となり、下層膜の膜質向上が可能であると考えられる。これにより、優れた膜質を有する積層膜により、高性能デバイスが作製可能となる。

CO₂LA による a-Si 積層薄膜の膜質向上を実現するためには、CO₂LA の照射エネルギー密度の増加に伴い生じる僅かな膜損傷を低減させる必要がある。Si 膜で生じる膜損傷を抑制するためには、SiO₂ 膜の温度制御が重要であると考えられる。そこで膜損傷を抑制する方法として、低繰り返し周波数の CO₂LA による SiO₂ 膜の温度制御を提案する。繰り返し周波数の大きさは、SiO₂ 膜で生じる熱の散逸時間に影響を与える。高繰り返し周波数では熱の散逸時間が短く、低エネルギー照射の場合でも SiO₂ 膜で生じる熱エネルギーは大きくなり、SiO₂ 膜の温度制御は困難となる。したがって、低繰り返し周波数のレーザー照射によって、熱の散逸時間を大きくし、SiO₂ 膜の温度制御を行うことで、Si 膜で生じる膜損傷を低減できると予想される。さらに SiO₂ 膜や Si 膜の基板構成条件の最適化を図ることによって、積層薄膜の膜質向上が期待される。これらの方法によって膜質を向上させた積層薄膜を用いたデバイス作製を行うことで、三次元構造デバイス応用への可能性を示すことができる。

GLA による a-Ge/a-Si 積層薄膜の膜質向上を実現するためには、積層基板の基板構成条件、レーザー照射条件の最適条件を明らかにする必要がある。また、Ge 膜の結晶化には、膜中温度を制御することが重要と考えられる。膜中温度を制御する方法として、Ge 膜上に SiO₂ キャップ層を用いることが考えられる。SiO₂ 膜を基板表面に形成することで、レーザーアニールによって基板表面に生じる熱エネルギーを SiO₂ キャップ層内に拡散させることで、膜中温度を制御できると考えられる。下層 Si 膜においても結晶化が実現できていることから、単なる熱浴としての機能だけではなく、半導体膜として利用できると考えられる。今後、上層 Ge 膜および下層 Si 膜複合デバイス応用の検討を行うことで、さらに多機能な次世代ディスプレイの実現が期待される。

研究業績

I. 投稿論文

1. Koji Yamasaki, Emi Machida, Masahiro Horita, Yasuaki Ishikawa, Yukiharu Uraoka, "Thin Film Devices Fabricated on Double-layered Polycrystalline Silicon Films Formed by Green laser annealing", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 51, pp.03CA03-03CA03-5(2012).

II. 国際学会

1. Koji Yamasaki, Emi Machida, Masahiro Horita, Yasuaki Ishikawa, Yukiharu Uraoka, "Thin Film Transistors and Photo Diodes Fabricated on Double-layered Polycrystalline Silicon Films Formed by Green laser annealing", The 2011 International Meeting for Future of Electron Devices, Kansai (IMFEDK'11), B-4, Kansai Univ., Japan, May 2011.
2. Koji Yamasaki, Takehiko Yamashita, Yuta Sugawara, Masahiro Horita, Yukiharu Uraoka, "Crystallinity of Double-Layered Polycrystalline Silicon Thin Films Formed by Green Laser Annealing", The 2010 International Meeting for Future of Electron Devices, Kansai (IMFEDK'10), PA-1, Kansai Univ., Japan, May 2010.
3. Yuta Sugawara, Koji Yamasaki, Yumi Kawamura, Toshihiro Nakamura, Sadayuki Toda, Hisashi Koaizawa, Akio Mimura, Kenkichi Suzuki, Yukiharu Uraoka, "Silicon Thin Film Transistor on Quartz Fiber", International Thin-Film Transistor Conference(ITC'10), pp121-124, Himeji, Japan, January 2010.
4. Koji Yamasaki, Emi Machida, Masahiro Horita, Yasuaki Ishikawa, Yukiharu Uraoka, "Thin Film Diodes Fabricated on Double-layered Polycrystalline Silicon Films Formed by Green laser annealing",

Ⅲ. 国内学会

1. 山崎浩司, 町田絵美,, 堀田昌宏, 石河泰明, 浦岡行治, 池上浩, 第 60 回春季応用物理学関係連合講演会,神奈川工科大学, 3 月, 2013.
2. 山崎浩司, 町田絵美,, 堀田昌宏, 石河泰明, 浦岡行治, 池上浩, 薄膜材料デバイス研究会 第九回研究集会奈良百年会館,11 月,2012.
3. 山崎浩司, 町田絵美, 堀田昌宏, 石河泰明, 浦岡行治, 第 72 回秋季応用物理学関係連合講演会,山形大学, 9 月, 2011.
4. 山崎浩司, 町田絵美, 堀田昌宏, 石河泰明, 浦岡行治, 第 58 回春季応用物理学関係連合講演会,神奈川工科大学, 3 月, 2011.
5. 山崎浩司, 町田絵美, 堀田昌宏, 石河泰明, 浦岡行治, 第 71 回秋季応用物理学関係連合講演会,長崎大学, 9 月, 2010.

謝辞

本研究は多くの方々のご協力の下で行われました。末文ではありますが、皆様に感謝の辞を述べさせていただきます。

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。ここに深く感謝いたします。

超分子集合体科学研究室の廣田俊教授には、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。

光機能素子科学研究室の徳田崇准教授には、本研究の節目において有意義かつ適切なご指導をいただきました。ここに深く感謝いたします。

石河泰明准教授には、研究の全般においてご指導、ご助言をいただきました。また、研究に対する取り組み方や博士課程の学生としての在り方、そして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。

実験装置の取り扱いや研究を遂行するための適切な環境整備まで、研究環境全般においてご指導と御協力をいただき、また研究内容に対して有益なご指摘をいただいた堀田昌宏助教に深く感謝いたします。

研究室での進捗報告会などでは上沼睦典特任助教より有益なご助言、ご指摘をいただき、感謝申し上げます。

九州大学大学院 システム情報科学研究院 ギガフoton Next GLP 共同研究部門 池上浩准教授、渡邊陽介氏には、本研究において CO₂ レーザー装置の使用および結晶化技術に関して非常に有益なご助言を数多くいただきました。皆様の惜しめない技術協力により、本研究を遂行することが出来ました。この場を借りて厚く感謝申し上げます。

龍谷大学 理工学科 電子情報学科 木村睦教授には、薄膜フォトダイオード測定における装置の使用方法をご指導いただき、研究を進める手助けをしていただきました。厚くお礼を申し上げます。

株式会社 ULVAC の菊池正志氏、大西芳紀氏、中村文生氏には、グリーンレーザー装置に関して、非常に有益なご助言をいただきました。深く感謝いたします。

オランダの Delft University of Technology, 石原良一氏, Johan van der Cingel 氏には留学中に、ゲルマニウムに関する多くのご助言とご協力をいただきました。皆様に深く御礼申し上げます。

情報機能素子科学研究室 博士後期課程 小原孝介氏、東條陽介氏、藤井茉美氏、川村悠実氏、呂莉氏には本研究を進めるにあたり有益なご助言を数多くいただきました。また研究生活に対する姿勢など多くのご指導ご鞭撻を賜りました。厚くお礼申し上げます。

情報機能素子科学研究室 博士後期課程 町田絵美氏には、研究グループの先輩学生

として、本研究における様々な場面でご指導いただきました。また、研究活動以外においても多大なご協力をいただきました。厚くお礼申し上げます。

情報機能素子科学研究室配属当初の先輩であった、一瀬悠里氏、小野寺亮氏、小林祐輔氏、西口眞敬氏、堀祐一氏には、研究室での生活や研究活動に対する心構え、研究に関わる知識など、広くご指導いただきました。厚くお礼申し上げます。

情報機能素子科学研究室 博士後期課程 3 年間の研究生活を共に過ごした、上岡義弘氏、西城理志氏には、研究および研究活動において多くのご助言をいただき、感謝しております。

情報機能素子科学研究室 博士前期課程 2 年間の研究生活を共に過ごし、多大な協力をいただいた、旭健史郎氏、今澤孝則氏、川野健太郎氏、布施和志氏、堀口昌吾氏、丸山智己氏、池田哲也氏、山村一貴氏に深く感謝いたします。

情報機能素子科学研究室の後輩である、土江貴洋氏、Bermundo Juan Paolo Soria 氏、上武央季氏、番貴彦氏、山崎はるか氏、吉嗣晃治氏、Yana Mulyana 氏、荒木慎司氏、浦川哲氏、長田至弘氏、門圭祐氏、何超氏、鍋坂恭平氏、菱谷大輔氏、吉永征矢氏、梅原智明氏、木瀬香保利氏、末永慧氏、高尾透氏、竹之内俊亮氏、長尾博之氏、本田竜規氏、姜雲建氏には、研究だけでなく、研究活動以外でも様々な協力をいただき、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にあたり、様々な面でサポートしていただきました秘書の森田由紀子氏、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。

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。