

ELAにより形成された poly-Si 結晶成長様式 -グレイン形状と水素の関係-

河本直哉 (電気電子工学科) 松尾直人 (電気電子工学科)

Crystal Growth Mode of Poly-Si Prepared by ELA -Relationship between the Grain Morphology and Hydrogens-

Naoya KAWAMOTO (Dept. of Electrical and Electronic Engineering)

Naoto MATSUO (Dept. of Electrical and Electronic Engineering)

We investigate the characteristic of the poly-Si film prepared by the excimer laser annealing (ELA) of a-Si deposited using plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) method on SiO₂ / SiN / glass substrate (SiN substrate). Compared with the poly-Si film prepared by ELA of a-Si deposited by low-pressure chemical vapor deposition (LPCVD) on the quartz substrate, the Raman intensity of the poly-Si film on the SiN substrate is larger than that on the quartz substrate. The stress of the poly-Si film on the SiN substrate is smaller than that on the quartz substrate. The average grain size of the poly-Si film on the SiN substrate is approximately 70nm, and the disk-shaped grain, which is observed for the poly-Si film on the quartz substrate, is not observed. The average roughness (Ra) of poly-Si surface on the SiN substrate is larger than that on the quartz substrate. These phenomena are due to the difference of the crystal growth mechanisms of the poly-Si film between on the SiN substrate and on the quartz substrate. We discuss these mechanisms from a viewpoint of the hydrogens included in the film and the origin of them.

Key words *excimer laser annealing, SiN substrate, poly-Si, hydrogens, burst, crystal growth mechanism*

1. まえがき

液晶ディスプレイ (liquid crystal display, LCD) は、21 世紀において更なる進展を期待される表示デバイスの 1 つである。その中でも多結晶シリコン (polycrystalline silicon, poly-Si) を薄膜トランジスタ (thin film transistor, TFT) の材料として用いたアクティブマトリクス駆動型液晶ディスプレイ (active matrix-LCD, AM-LCD) は、画素の開口率を大きくとれ、高精度・高輝度を実現できる [1,2]。更に poly-Si は、従

来 TFT 材料として用いられた非晶質シリコン (amorphous silicon, a-Si) と比べて電子の移動度が 100 倍以上大きいため、LCD を駆動させるための周辺回路、更にはプロセッサも LCD 内に組み込むことが可能となり、システム・オン・パネル (system on panel, SOP) 実現に欠かせない材料として注目され広く研究されている。我々は、これまでエキシマ・レーザ・アニーリング (excimer laser annealing, ELA) 法による poly-Si の再結晶化に関する調査、特に、

poly-Si の結晶性にエネルギー密度 (75 ~ 250mJ/cm²) ショット数が与える効果を調べてきた。ELA による poly-Si の結晶成長は、過冷却液体 (super cooled liquid, SCL) からの固体化により説明されているが[3]、a-Si の溶融後、核となる poly-Si のグレインが形成され、引き続きグレイン成長を生じている事実を確認した[4]。この結果から、転位論に基づく固相成長 (solid phase crystalization, SPC) による機構を提案した[5]。250 ~ 350mJ/cm² においては、SPC から SCL を経た結晶成長の遷移領域においてディスク状結晶粒(disk-shaped grain)が観察された[6]。又、一般に膜中に存在する過剰な水素は ELA の過程において突沸することによる膜荒れをおこすことが知られている。本研究の目的は、ELA により異なる基板上に形成した poly-Si 薄膜の特性評価を行ない、成長様式を調査することである。結晶性、表面形状、及びグレイン形状を測定する。更に、基板による poly-Si 薄膜の成長様式の差に関し、poly-Si グレインに水素原子が及ぼす影響を考察する。

2. 実験方法

a-Si 膜形成の下地基板は、以下に記載する二つの方法による。ガラス上にプラズマ化学気相蒸着(PCVD, plasma chemical vapor deposition)法により SiN を 50nm 形成させ、更に CVD 法により SiO₂ を 50nm 形成させた基板(SiO₂ (50nm) / SiN (50nm) / ガラス、以下、SiN 基板)上に PE(plasma enhanced)CVD 法により a-Si を 100nm 堆積させた。比較のために、石英ガラス基板上に、Si₂H₆ を原料ガスとした減圧化学気相蒸着(low-pressure CVD, LPCVD)法により 400 において 100nm の a-Si 薄膜を成長させた。これらを真空中で 450、0 ~ 90 分間加熱することにより脱水素化処理をおこなった。SiN 基板および石英基板上の poly-Si の水素濃度はおよそ 10²¹ cm⁻³ および 10²⁰cm⁻³ である。その後、a-Si 表面に KrF エキシマレーザを室温でパルス照射することにより再結晶化をおこなった。照射時間は、1パルスの半値全幅(full width at half

maximum, FWHM) において 23ns、パルス数は 8 ~ 100 ショット、エネルギー密度は 200 ~ 400mJ/cm²、ビームスポットは 5.9 × 5.9mm および 6.5 × 6.5mm の方形ビームを用いた。

poly-Si の結晶性、表面形状、及びグレイン形状の評価は、ラマン分光法(Raman spectroscopy)、原子間力顕微鏡(atomic force microscopy, AFM) および、走査型電子顕微鏡(scanning electron microscopy, SEM)を用いた。尚、SEM 観察は、poly-Si にセコエッチング(secco etching)を施した後におこなった。ラマン分光法のラマンピークシフトの結果から、poly-Si の内部応力を求めた[7]。表面形状は平均粗さ(average roughness, Ra) により評価した。

3. 結果と考察

3.1 poly-Si の結晶性

図 1 はラマンピーク強度のショット数依存性を示す。図中の白抜き記号は SiN 基板上に形成された poly-Si を、黒塗りの記号は石英基板上に形成された poly-Si を示している。以下、特に断りのない限り同じ記号を用いる。ELA 前におこなう a-Si の脱水素化処理は、SiN 基板および石英基板のいずれにおいても 60 分間おこなった。SiN 基板上に形成された poly-Si のラマンピーク強度は、石英基板上に形成された poly-Si のラマンピーク強度よりも大きい。これは SiN 基板上に形成された poly-Si は石英基板上に形成された poly-Si よりも結晶性が良いことを示していると考えられる。尚、ラマンピーク強度による結晶性の議論をおこなう場合は、表面形状を考慮する必要があるが、これについては 3.2 節において議論する。

図2はラマンピークシフトのショット数依存性を示す。SiN 基板の上に形成された poly-Si のラマンピークシフトは、石英基板上に形成された poly-Si のラマンピークシフトよりバルク Si のピーク位置である 521cm^{-1} により近い。これは SiN 基板の上に形成された poly-Si は石英基板上に形成された poly-Si よりも結晶性が良いことを示している。ラマンピーク強度による結晶性の議論を裏付ける。又、石英基板上に形成された poly-Si のラマンピークシフトはレーザーのショット数に依存しており、ショット数の増加により結晶性が良くなっていくが、SiN 基板の上に形成された poly-Si のラマンピークシフトはレーザーのショット数およびエネルギー密度への依存性はない。

図3はラマンピーク半値全幅のショット数依存性を示す。SiN 基板の上に形成された poly-Si のラマンピークの半値全幅は、ショット数およびエネルギー密度に依存せずほぼ同じ値を示す。一方、石英基板上に形成した poly-Si のラマンピークの半値全幅は、ショット数ならびにエネルギー密度に応じて変化する。SiN 基板における poly-Si の結晶性は、ショット数およびエネルギー密度に依存しないが、石英基板上の poly-Si の結晶性は、両パラメータに依存することを示す。これらの違いは SiN 基板および石英基板上に形成された poly-Si の結晶成長機構の違いを反映しているものと考えられる。

3.2 poly-Si の表面形状

図4は石英基板上の a-Si に $250\text{mJ}/\text{cm}^2$, 32ショットのレーザーを照射することにより得られた poly-Si の表面 SEM 像を示す。SEM 像中に円盤状のディスク状結晶粒が存在する。同時に、ディスク状結晶粒以外にも比較的小さい粒径をもつ結晶粒が存在する。ディスク状結晶粒は SPC と SCL からの固化による結晶成長の遷移領域において形成される[6]。尚、ディスク状結晶粒は ELA を行わない、高温の SPC 法においても発生が確認されており[8]、本研究において確認されたものと形成機構において何

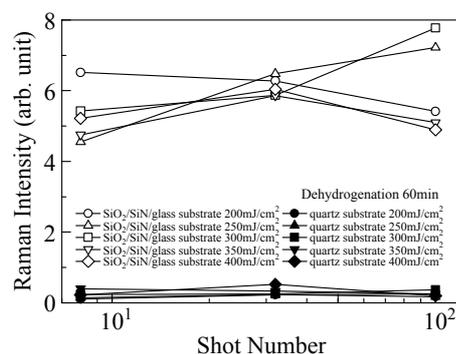


Fig.1 Relationship between the Raman peak intensity and shot number

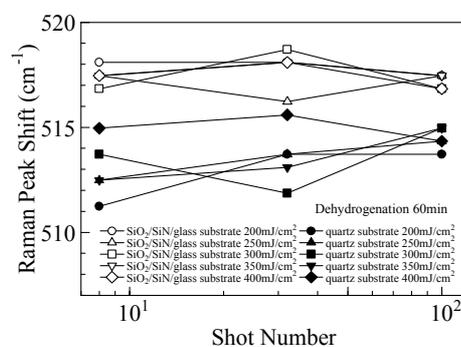


Fig.2 Relationship between the Raman peak shift and shot number

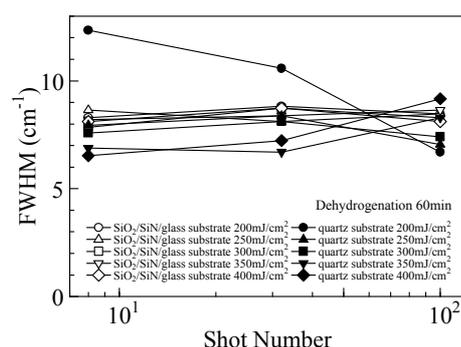


Fig.3 Relationship between the Raman peak FWHM and shot number

らかの関連があると思われるが、本論文においてはその議論にまで言及しない。図5はSiN基板上的の400mJ/cm², 100ショットのレーザを照射することにより得られたpoly-Siの表面SEM像を示す。石英基板上と異なり、ほぼ均一なグレインが観察される。図6はSEM像から見積もったpoly-Siの平均粒径のショット数依存性を示す。グラフ中の実線はSiN基板上的のpoly-Si結晶粒、及び石英基板上に形成されたディスク状結晶粒以外のpoly-Si結晶粒の平均粒径を示す。点線は石英基板上に形成されたディスク状結晶粒の平均粒径を示す。石英基板上的のディスク状結晶粒の平均粒径は石英基板上的のディスク状結晶粒以外の平均粒径より大きい。石英基板上的のディスク状結晶粒の平均粒径はエネルギー密度に依存する。又、石英基板上的のディスク状結晶粒以外のpoly-Si結晶粒の平均粒径はショット数およびエネルギー密度に依存する。しかし、SiN基板上的のpoly-Si結晶粒の平均粒径は、ショット数およびエネルギー密度によらず一定の値(ほぼ70nm)を示す。図7は表面粗さRaのショット数依存性を示す。SiN基板上的に形成されたpoly-SiのRaは、石英基板上的に形成されたpoly-SiのRaより大きい。Raが大きいことがSiN基板上的に形成されたpoly-Siのラマンピーク強度が大きくなる1つの理由であると考えられる。又、SiN基板を構成するSiO₂, SiN, 及びガラス上のRaはそれぞれ、1.29nm, 0.69nm, 及び0.23nmであった。これらの値はpoly-Si表面のRaよりも十分小さいことから、poly-Si表面の粗さに基板の粗さが及ぼす影響は十分小さいと考えられる。

3.3 結晶成長機構と水素の関係

次に、SiN 基板上、並びに石英基板上のpoly-Siに誘起される内部応力、及びその起源を議論する。図8はpoly-Siの内部応力のショット数依存性を示す。SiN 基板上のpoly-Siの内部応力は、石英基板上のpoly-Siの内部応力より小さい。又、石英基板上のpoly-Siの内部応力はショット数に依存して小さくなるが、SiN 基板上のpoly-Siの内

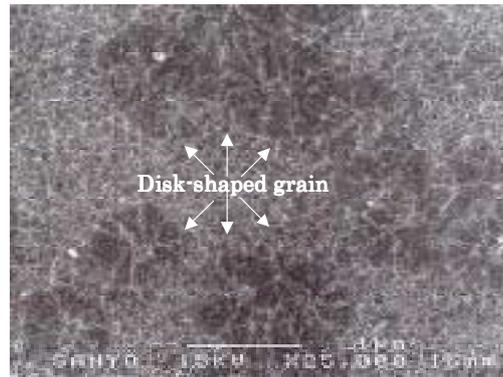


Fig.4 SEM image of the poly-Si surface on the quartz substrate (250 mJ/cm², 32shot)

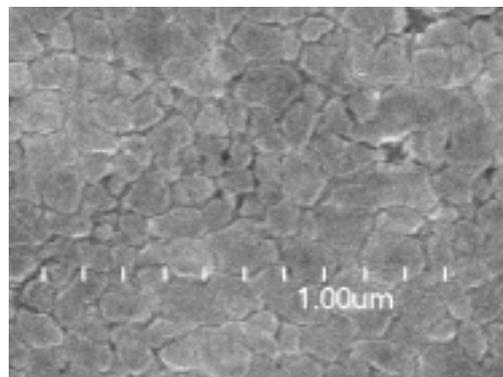


Fig.5 SEM image of the poly-Si surface on the SIN substrate (400m J/cm², 100shot)

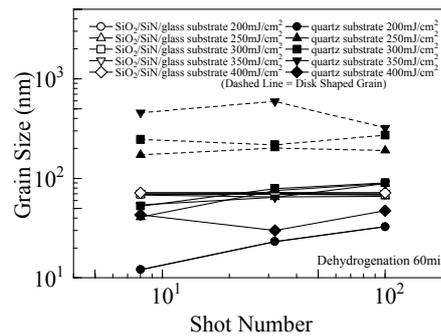


Fig.6 Relationship between the average grain size, estimated from the SEM image and the shot number

部応力はショット数に依存しない。図9はSiN基板上におけるpoly-Siの核形成モデルを示す。SiN基板上のa-SiはPECVDにより形成されたため石英基板上のa-Siよりも水素を多く含む。レーザー照射によるa-Siの溶融過程において、含有された過剰水素により突沸を生じる。水素の突沸によりa-Si中に欠陥が生成される抽象は例えば以下の不均一核形成モデルが考えられる。突沸によりSi融液密度の不均一サイトが瞬間的に形成され(図では欠陥と表示)その位置に核形成を生じると言うものである。図10は石英基板上ならびにSiN基板上のpoly-Si薄膜に生じる内部応力に関するモデルを示す。石英基板上に形成されたpoly-Siの場合、支配的な核形成サイトが、a-Siと石英基板の界面に存在していると考えられ、核形成サイトは界面で固定されているために、グレインが大きくなるに連れて隣接するグレインの接触面に生じるストレスは大きくなる。ディスク状結晶粒はそのストレスを緩和するように形成されると考えられる。SiN基板上に形成されたpoly-Siの場合、図9で示したように核形成サイトはSi融液中に位置しており、核形成サイトは固定されていないためにグレインに生じるストレスは小さくなる。図11は脱水素化処理時間を変えた場合のSiN基板上のpoly-Si薄膜中に生じた内部応力のショット数依存性を示す。ここでは、白抜きの記号は脱水素化処理を施さないもの、黒塗りの記号は脱水素化処理時間90分のものを示しており、いずれもSiN基板上の結果である。脱水素化処理を施さない場合と90分の脱水素化処理を行なった場合では、poly-Siの内部応力はエネルギー密度およびショット数に依存しない事がわかる。脱水素化処理を施さない場合におけるエネルギー密度350および400mJ/cm²の結果は結晶成長機構が他と異なることも考えられデータがばらつく。図12はSiN基板上のpoly-Si結晶成長に寄与する水素の起源に関するモデルを示す。簡単な計算[9]により、H₂分子は、450、90分の脱水素化処理を行なうことによりSiO₂中を250nm拡散す

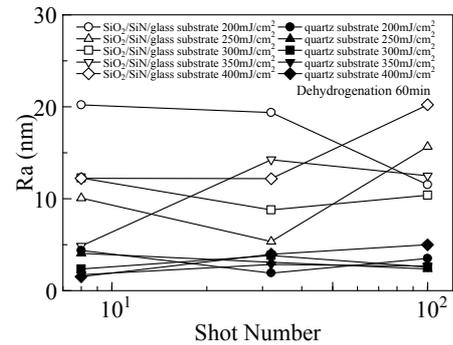


Fig.7 Relationship between the average roughness, Ra and shot number

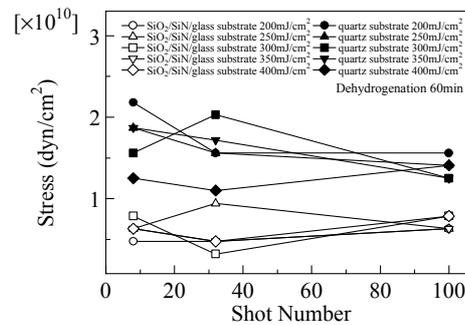


Fig.8 Relationship between the stress and shot number

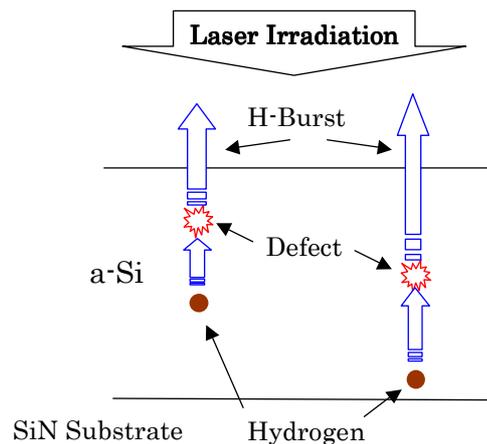


Fig.9 Schematic model of the nucleation process for poly-Si on the SiN substrate

る。即ち、SiN 中に含まれる水素は 50nm 厚さの SiO₂ を拡散して a-Si へ到達する。脱水素化処理によって a-Si 製膜時に a-Si に含まれる水素は除去されると同時に、SiN 薄膜中に含まれる水素が SiO₂ 膜を拡散して a-Si 中に供給されていると考えられる。SiN 製膜時に膜中に含まれた水素が poly-Si 膜の結晶成長に重要な役割を演じていると推測される。今回 a-Si 膜中に含有される水素原子、又は、SiN から供給される水素原子をもとに議論を進めたが、他の要因も考える余地は残されている。例えば、SiN 基板上における a-Si の他の核形成サイトとしては、PECVD によって a-Si 薄膜内に形成された微結晶[10]も考えられる。又、基板の違いによる熱伝導率の差も若干、結晶成長に影響を及ぼす可能性がある。これらは、更に高精度な実験が必要とされ今後の課題である。

4. むすび

SiN 基板上に形成された a-Si を ELA することによって得られた poly-Si と、石英基板上に形成された a-Si を ELA することによって得られた poly-Si の物性を比較することにより、poly-Si の結晶成長様式に水素が及ぼす影響を調べた。ラマンピーク強度に関し、SiN 基板上の poly-Si のほうが石英基板上の poly-Si より大きかった。ピークシフトの値からの応力計算により、SiN 基板上の poly-Si の方が石英基板上の poly-Si より内部応力は小さいことがわかった。SEM の結果から SiN 基板上の poly-Si の平均粒径はほぼ 70nm と見積もられた。石英基板上に形成された poly-Si 表面で観測されたディスク状結晶粒は SiN 基板の poly-Si 表面においては観測されなかった。石英基板の poly-Si 表面のほうが SiN 基板上の poly-Si 表面より Ra は小さいことがわかった。以上の実験結果を考慮して、poly-Si の ELA による結晶成長様式に関するモデルを検討した。石英基板の場合、基板と a-Si 界面に支配的な核形成サイトが生じる。核形成サイトは固定されているために、グレインが大きくなるに連れて隣接するグレイン

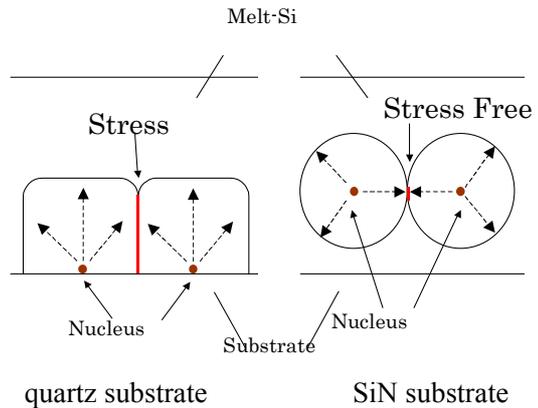


Fig.10 Schematic model for the induced stress of the poly-Si films on the quartz substrate and the SiN substrate

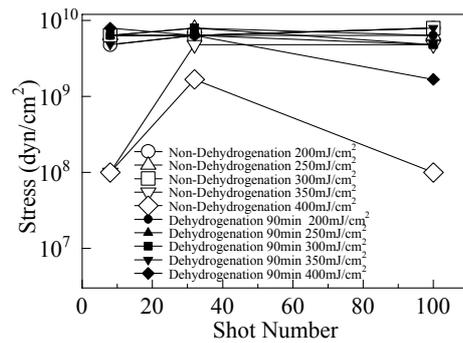


Fig.11 Relationship between the induced stress of poly-Si film on the SiN substrate and the shot number.

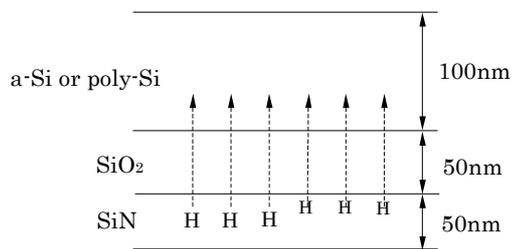


Fig.12 Schematic model for the origin of the hydrogen included in the poly-Si on the SiN substrate

間に生じるストレスは大きくなる。ディスク状結晶粒はそのストレスを緩和するように形成されると考えられる。SiN 基板の場合、ELA によって溶融した Si 薄膜内では水素の突沸を生じる。水素が突沸する際に薄膜内部において欠陥を生じこれが支配的な核形成サイトとして働く。薄膜内の欠陥を核として形成された poly-Si のグレインは固定されていないので薄膜中に生じる応力は小さい。

5.謝辞

本研究を遂行するにあたり、三洋電機(株)マイクロエレクトロニクス研究所所長吉年慶一博士には有益なご助言を賜りました。紙面を持ちまして感謝を申し上げます。また、本研究には本学大学院理工学研究科博士前期過程 2 年の田口亮平君、ならびに平成 12 年度本学電気電子工学科卒業生である石澤祐介君の寄与がありました。

参考文献

- [1] H.Hamada, The Laser Society of Japan, **26** (1998) 40.
- [2] H.Hamada, H.Abe and Y.Miyai, Trans.IEICE., **84** (2001) 65.
- [3] S.R.Stiffler, P.V.Evans and A.L.Greer, Acta Metall Mater., **40**(1992)1617.
- [4] N.Matsuo, H.Hamada, Y.Aya, T.Nouda and T.Miyoshi, J. Vac. Soc. Jpn., **42** (1999) 741.
- [5] N.Matsuo, Y.Aya, T.Kanamori, T.Nouda, H.Hamada and T.Miyoshi, Jpn. J. Appl. Phys., **39**(2000) 351.
- [6] N.Matsuo, T.Nouda, N.Kawamoto, R.Taguchi, Y.Miyai and H.Hamada, Materials Transactions, **42** (2001).(to be published)
- [7] K.Kitahara, A.Moritani, A.Hara and M.Okabe, Jpn. J. Appl. Phys., **38** (1999) L1312
- [8] T.Noguchi, S.Usui, D.P.Gosain and Y.Ikeda, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **557** (1999) 213.
- [9] A.S.Grove, Physics and Technology of Semiconductor Devices, John Wiley and Sons, Inc, (1967).
- [10] M.Kondo, Y.Toyoshima, A.Matsuda and K.Ikuta, J. Appl. Phys. **80**(1996) 6061.

(平成 14 年 8 月 30 日受理)