

# 大気圧熱プラズマジェットによる a-Si 結晶化過程の実時間計測

## Real Time Diagnostics of the Crystallization of Amorphous Silicon Utilizing a RF Thermal Plasma Torch

太田直希、春田浩司、清水宏一<sup>1</sup>、小林知洋<sup>2</sup>、白井肇  
Naoki Ohta, Koji Haruta, Hirokazu Shmizu<sup>1</sup>, Tomohiro Kobayashi<sup>2</sup>, Hajime Shirai

埼玉大学 大学院理工学研究科

The Graduate School of Science and Engineering, Saitama University

<sup>1</sup> 埼玉県産業技術総合センター

Saitama Industrial Technology Center (SAITEC)

<sup>2</sup> 理化学研究所

The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)

### Abstract

Crystallization mechanism of hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) by using the atmospheric pressure radio-frequency thermal plasma jet (AP-TPJ) is discussed through the real time monitoring of the surface temperature, optical transmittance, and reflectance profiles. The film crystallization proceeds through the three steps, i.e., dehydrogenation, *solid phase crystallization* (SPC) and subsequent coalescence of small crystalline grains. The SPC occurs at 750°C, which was almost independent of the rising speed of surface temperature. However, the coalescence stage depended on the surface temperature profile and the maximum surface temperature, which determined the average crystalline grain size.

### 1. 緒言

今日、液晶ディスプレイ (LCD)、有機電界発光 (OLED) 駆動用薄膜トランジスタ (TFT) 基盤材料として多結晶 Si (poly-Si) 薄膜が注目され、製膜・プロセス・デバイス化技術に関する研究開発が活発に進められている。特にシステム・オン・ガラス (SOG)、システム・オン・フィルム (SOF) 等への展開から結晶 Si 低温形成技術は、SiH<sub>4</sub> の気相プラズマ CVD 法等による直接形成、エキシマレーザーによるアモルファス Si (a-Si) の結晶化 (ELA) 技術を中心に結晶粒の大粒径化、均一化に対する研究が進められてきた [1-3]。しかし、SiH<sub>4</sub> の低圧プラズマ

CVD 法による直接形成法では、堆積前駆体 SiH<sub>3</sub> の拡散能により結晶粒径が決定されるため結晶粒径は数 10nm 程度に制限され、TFT 移動度は 1-3cm<sup>2</sup>/Vs である。一方、ELA による結晶化 Si では、平均結晶粒径 150-300nm、TFT 移動度 150-300cm<sup>2</sup>/Vs が報告されている。更に位相シフトマスクによる温度プロファイル制御により 10μm に及ぶ結晶粒径の拡大や移動度 600cm<sup>2</sup>/Vs を超える TFT 性能が報告されている [4]。この ELA による結晶化過程では、過冷却過程における核形成を抑制し、100ns 程度で溶融、核形成、粒成長する [5-7]。一方、ELA では、レーザーのランニングコスト、レーザーパルスの安定性、プロセスウインドウが狭い等から、より簡単な装置

構成で安価な a-Si の結晶化技術が望まれる。これらの課題に対して、我々は大気圧高周波熱プラズマジェットを熱源とした a-Si の結晶化技術 (AP-TPJ) を検討してきた [8, 9]。この技術では、平均結晶粒径は 100 nm 程度であるが、高い結晶化率を有する poly-Si 形成が可能で、TFT 移動度  $50\text{--}60\text{cm}^2/\text{Vs}$ 、閾値電圧  $2\text{--}3\text{V}$ 、オン・オフ比  $10^7$  を得ている。しかしより一層の TFT 性能向上のためには、当該技術によるプラズマ結晶化機構の解明が要求される。

本研究では、AP-TPJ による水素化アモルファスシリコン (a-Si:H) 結晶化過程について表面温度、光学的透過・反射率 ( $T/R$ ) の実時間その場計測を通して結晶化機構を検討した。

## 2. 実験

Fig. 1 に、実験装置の概要を示す。高周波プラズマトーチ生成部 (13.5MHz, 2 kW) およびプラズマ照射時の表面温度、透過率/反射率 ( $T/R$ ) のその場計測用放射温度計 (impact IN140/5-H,  $514\mu\text{m}$ )、レーザーダイオード (655nm)、Si フォトダイオード (PD) を設置した XYZ 可動ステージから構成されている。大気圧プラズマは、石英 3 重管構造に 3 ターンコイルを設け、整合回路を通して RF 高周波電力を供給し、石英チューブ先端にアルゴンプラズマトーチを生成する。

$T/R$  実時間その場計測のためのプローブ光は、石英基板裏面から  $60^\circ$  で入射し、透過・反射光成分は PD を通してデジタルオシロスコープで検出した。この際、PD 先端にはバンドパスフィルター、ND フィルターを、PD の直前にプラズマからの発光を最大限に抑制するための潜望鏡、また測定器と PD の間に高周波カットフィルターを設けた。これによりプラズマの影響は大部分除去できることを石英基板のみを用いた予備実験にて確認した。

前駆体 a-Si:H は、6 インチ石英基板に低圧高周波容量結合型 VHF ( $144\text{MHz}$ ) プラズマ CVD 法で石英 (0.7mm 厚) 基板の上に基板温度  $250^\circ\text{C}$  で堆積した膜を用いた。一般に a-Si:H 膜中には水素が 10at% 程度

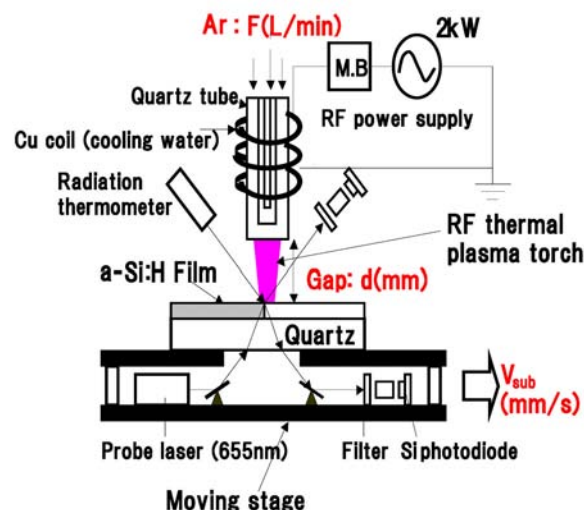


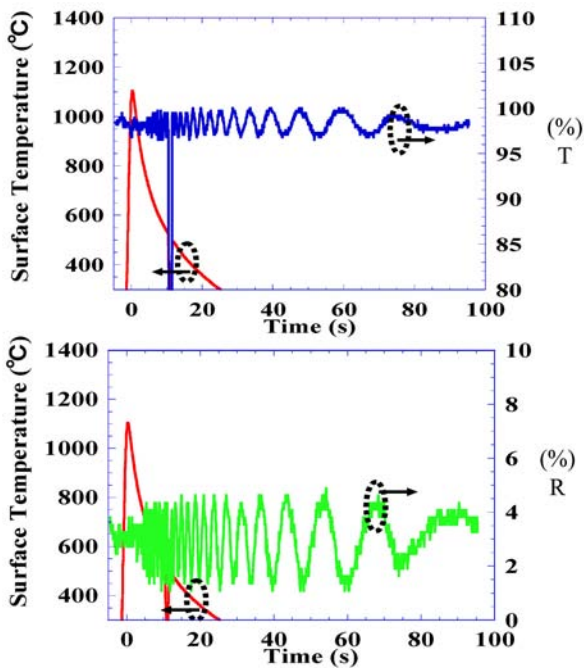
Fig.1 Schematic of the apparatus used for the crystallization of a-Si utilizing an atmospheric pressure radio-frequency plasma jet.

SiH、 $\text{SiH}_2$  として残留している。プラズマ結晶化は、可動ステージ上に設置した a-Si:H 膜に対して、RF 電力 2kW、Ar 流量 0.5, 1, 15 SLM 一定条件で基板ステージ速度  $v_{\text{sub}}$ 、昇温速度、石英チューブ-基板間距離:  $d$ 、a-Si:H 前駆体の膜厚を変数として行った。結晶化 Si 膜は、電気伝導度、X 線回折 (XRD)、ラマン散乱および走査電子顕微鏡 (SEM)、透過電子顕微鏡 (TEM) により評価した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 石英基板の表面温度、 $T/R$ 実時間計測

Fig.2 は、本実験で用いた石英基板 (厚さ 0.7mm) の基板走査時におけるプラズマ照射による表面温度、 $T/R$  プロファイルの一例を示す。プラズマからの発光の影響は無視できていること、またプラズマ照射による表面温度の冷却過程に依存した  $T/R$  干渉パターンのみが観測され、温度の低下とともに  $T/R$  干渉パターンの幅が広がっていることが分かる。なお、10s 付近の急激な変化は表面温度と  $T/R$  の時間を合わせるために意図的に信号を遮ったために生じている。これらの表面温度の低下に伴う  $T/R$  の振動は、放射温度計で観測した表面温度プロファイルと良い一致を示す。



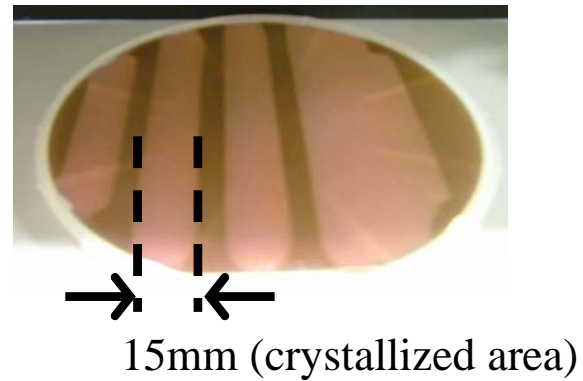
**Fig.2** The surface temperature, optical transmittance (*T*), and reflectance (*R*) profiles of quartz substrate during the plasma exposure.

### 3.2 結晶化 Si 膜の微細構造

**Fig.3** は、6 インチ石英基板上の a-Si 膜に対して 1 回の基板走査 (10mm/s) での結晶化領域を示す。10-15mm 幅にわたって結晶化し、可視域の光学吸収が減少するため透過率は増大する。

**Fig.4** は、典型的な結晶化 Si 膜の断面 TEM 像を示す。冷却過程において表面酸化層が 20–30nm 程度形成されるが、膜全体に基板界面まで一様に結晶化が促進していることが分かる。また基板界面直上から結晶成長している。

さらに、2 次イオン質量分析 (SIMS) から下地熱酸化 SiO<sub>2</sub> 基板からの結晶化 Si 膜中への酸素の拡散は確認されなかった。同様な結果は、ボトムゲート TFT における窒化シリコン (SiN) ゲート絶縁膜上のプラズマ結晶化 Si 膜についても確認された。以上の結果から、下地の O,N 等の拡散を抑制しつつ a-Si の結晶化が可能であることがわかった。また結晶化に起因した Si のラマンスペクトルにおける 517 cm<sup>-1</sup> 付近に観測される光学的縦波 (TO) フォノンピークは、結晶 Si の 520cm<sup>-1</sup> に比較して 3 - 4cm<sup>-1</sup>



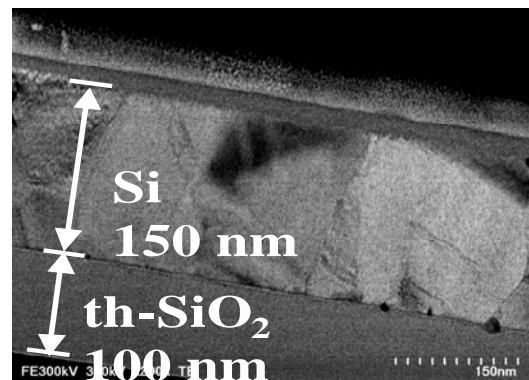
**Fig.3** Typical image of crystallized Si on quartz.

低波数側へシフトし、その半値幅は 5.5–6cm<sup>-1</sup> であった。また表面温度の増大とともに 520cm<sup>-1</sup> のバルクの c-Si のピーク位置へシフトする傾向を示した。一般に TO フォノンピークの低波数シフトの原因は、膜の引張内部応力に対応し、SiO<sub>2</sub>、SiN、石英の順に内部応力が增大することが報告されている [9]。

また半値幅が結晶 Si に比較して広い要因には、結晶格子の不完全性に起因するものと膜中に存在する不均一応力場に関係した効果が挙げられる。さらに基板ステージ速度が 20mm/s 以上では、470 - 500cm<sup>-1</sup> 付近のブロードな a-Si およびナノ結晶シリコン (nc-Si) に起因する散乱ピークが観測される。

### 3.3 基板ステージ走査時の表面温度プロファイル

表面温度プロファイルの診断と制御は、当該技術による結晶化過程の理解に対して最も重要な因子



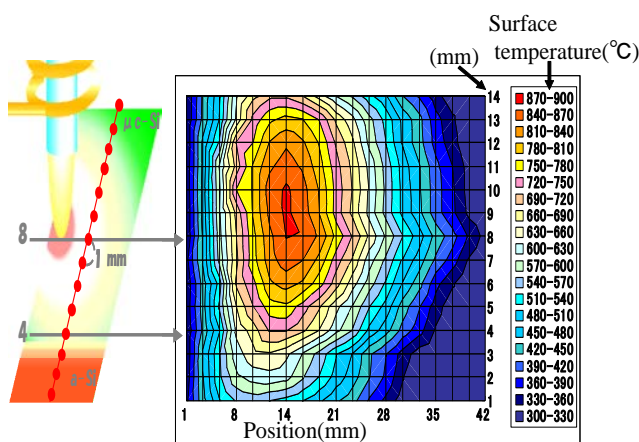
**Fig.4** Typical cross-sectional TEM image of 150-nm-thick crystallized Si on th-SiO<sub>2</sub>.

である。これまでの先行実験により数ミリサイズの領域に生成した大気圧プラズマジェットによる照射では、数ミリ秒で中心領域の基板温度は 1500°C 程度まで達し、中心より数ミリの範囲で 600°C まで低減する急峻な温度プロファイルを示していることを明らかにしている。一方、今回の 10mm 領域のプラズマトーチによるアニールでは、熱伝導の影響により表面温度プロファイルは、基板のサイズおよび基板ステージ速度に強く依存する。

**Fig. 5** は石英チューブ-基板間距離  $d$ : 20mm、基板ステージ速度  $v_{\text{sub}}$ : 10mm/s において計測場所を 5mm 幅でずらしながら行った表面温度プロファイル計測例を示す。結晶化が観測される、表面温度が 700°C 以上の領域は、この条件では 4mm 幅であることを示している。基板走査により最高到達温度は基板走査方向と垂直に 3-4mm 程度に広がり、中心領域とその周辺で昇温速度が異なることがわかる。これらの昇温プロファイルの石英直下における場所依存性は、結晶化 Si 膜の結晶性の面内分布を決定する。大面積化への対応へ向けて、より精密な軸方向の温度プロファイルの制御が今後の課題である。

### 3.4 基板表面温度および T/R の実時間計測

**Fig.6** は、石英チューブ-基板間距離  $d=10\text{mm}$  の条件で異なる基板ステージ速度で a-Si:H をプラズマ



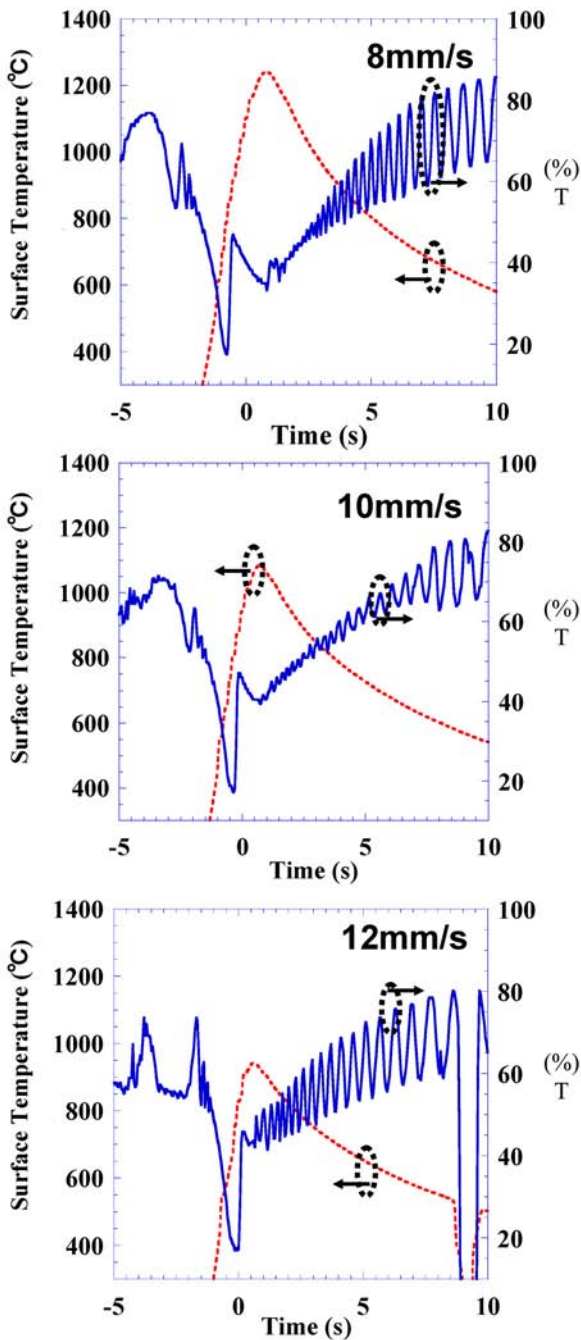
**Fig.5** Typical surface temperature profile during the rf plasma exposure monitored by the non-contact thermometry. Distance: 20mm, Stage velocity: 10mm/s.

結晶化した際の放射温度計による表面温度および透過率  $T$  のプロファイルを示す。ここで  $t=0$  はモニター位置が石英筒直下に達した時間を指す。表面温度は 400°C/s で昇温し、モニター位置が石英 3 重管直下の中心を通過後 0.5-1s 後に最高温度に達していることが分かる。いずれの基板ステージ速度でも 750°C で透過率は 20% 程度まで減少し、その後 100ms で 50% まで増大した。この際、反射率  $R$  も  $T$  の変動とともに減少傾向を示した。その後プラズマ照射領域通過後基板の冷却過程を反映した  $T/R$  干渉パターンが観測される。この干渉パターンは最高到達温度が高い程密な構造で、温度の低下とともに振幅が大きく且つ幅が増大した。一方、最高到達温度が 1000°C 以上のプラズマアニール条件では、 $t=0$  付近で 2 回目の  $T/R$  が変動する領域が観測され、その後同様な干渉パターンが観測された。そこでこれらの  $T/R$  変動の起源を明らかにする目的で、以下の検討を行った。

### 1) 脱水素化 a-Si の結晶化過程との比較

通常 ELA による a-Si の結晶化では、150ns スケールにおける短時間熱処理であるため熔融結晶化過程で膜中水素が放出し、空孔（気泡）が目視できる程度に形成されることが知られている [11]。このため ELA 前に a-Si:H 膜中水素を十分熱アニールで放出した a-Si 膜に対してレーザー結晶化が行われる。これに対して AP-TPJ による結晶化では、脱水素処理は必要としない。この背景には、結晶化の時定数が 100ms と長いことが挙げられる。実際、**Fig.6** の昇温過程において 350°C 付近までの  $T/R$  変動は、脱水素化 a-Si では観測されなかった。また基板を静止した状態でプラズマ照射を数秒おこなった Si 膜では、結晶化領域の周囲に脱水素化 a-Si 領域がラマン散乱により観測されている。さらに a-Si:H 膜の昇温過程における水素放出による診断では、表面温度 250-500°C において a-Si:H 膜の水素の結合状態に依存した質量分析 (Q-Mass) プロファイルが報告されている。以上の知見から、SiH 結合水素の離脱過程





**Fig. 6** The surface temperature, T/R profiles during the plasma annealing at different stage velocities ( $d=10\text{mm}$ , RF power: 2 kW). The film thickness was 150nm.

をモニターできる技術としての展開が期待される。

## 2) 複数回照射による T/R 計測

膜中水素放出が終了した後の表面温度 350-750°C の領域における T/R 変化の詳細を明らかにするため、一回プラズマを照射し結晶化した領域に同一条件で再度プラズマ照射を行った際の T/R 変化を測定し、

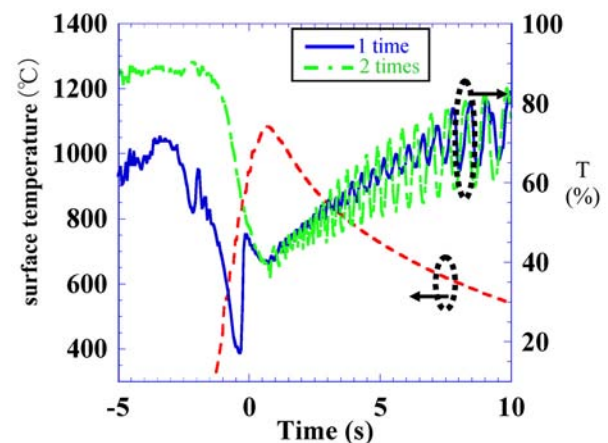
一回のみ照射した結果と比較した (Fig.7)。

350-750°C 付近の T/R 変動は、1 回目のプラズマ照射でのみ観測され、2 回目以降のプラズマ照射では観測されないことがわかる。さらに 750°C における顕著な透過率変化の後には両者の透過率は同一の挙動を示す。以上より、350-750°C の透過率変化は主にアモルファス相での変化であり、750°C において 100ms の時間で結晶化が完了することがわかる。しかし、Si の溶融温度は 1414°C であり溶融 Si は金属的性質を示すため反射率  $R$  は増大する。一方、750°C における結晶化では、透過率は増大し反射率は減少している。これより、750°C における結晶化は溶融状態を通じた結晶化よりは、固相結晶化 (SPC) で進行すると考えられる。

750°C 以上の変化は、照射回数が 1 回、2 回の双方で確認できることより、結晶相における変化である。この遅い時間帯に出現する T/R 変動は、750°C 以上の領域における昇温速度および最高到達温度に依存し、透過率の減少と反射率の増大が測定される。そこで、750°C 以上の T/R 変動の起源を明らかにするため、次の実験を行った。

## 3) 結晶化 Si 膜のセコエッチによる顕微鏡観察

最高表面温度が 1200°C の同一プラズマ条件 (同じ表面温度プロファイル) で 1,3,5 回同一の場所をプ



**Fig.7** Surface temperature and the optical transmittance  $T$  profiles of crystallized Si film annealed by rf thermal plasma torch at one time and two times. The surface temperature profile was same.

ラズマアニールし、SEM 像により結晶化 Si 膜の結晶粒径を比較した (Fig.8)。SEM 像は、セコエッチにより残留アモルファス相およびナノ結晶成分を除去した後に測定した。

1 回のプラズマ照射では、結晶粒径は 30–100nm で結晶粒径分布が大きい。またストライプ状のプラズマ照射領域 10mm 幅の端部では、セコエッチの際にエッチングにより除去されたアモルファス領域が顕著に観測された。しかし 2 回照射以降、プラズマ照射回数が増大とともに結晶粒径は拡大し、5 回照射では ELA とほぼ同程度の 300nm 程度まで拡大することが分かった。これより、表面温度 750°C 以上における  $T/R$  変動は、比較的小さな結晶粒の合体による粒成長 (coalescence) 過程に相当すると考えられる。

さらに基板ステージが石英チューブ直下の中心部を通過後、表面温度の冷却過程において表面温度プロファイルに相当する  $T/R$  干渉パターンが観測された。これらの  $T/R$  干渉は、基板の屈折率・膜厚 ( $nd$ ) で決定され、基板の厚さ方向の温度プロファイル、石英・シリコンの屈折率の温度依存性、基板の光学多層膜モデルによる光学的解析から、両者の変化はほぼ一致することが分かった。以上の結果は、 $T/R$  プロファイルから逆に表面温度プロファイルが決定可能であり、短時間熱処理における表面温度のプロセス管理に応用できることを示唆する。

### 3.5 結晶化機構

Fig.6 の  $T/R$  プロファイルから以下の関係式より光学吸収係数  $\alpha_{\lambda=655\text{nm}}$  を算出した。

$$\frac{T}{1-R} = e^{-\alpha d}$$

Fig.9 は、150nm 厚の a-Si に対する一例を示す。655nm での a-Si、c-Si の  $\alpha$  は、それぞれ  $2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 、 $2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  である。いずれの条件でも  $\alpha$  は 750–800°C 前後で増大し、アモルファスから結晶への相転移により減少する。またその時定数は 300ms で  $v_{\text{sub}}$  に依存しない。

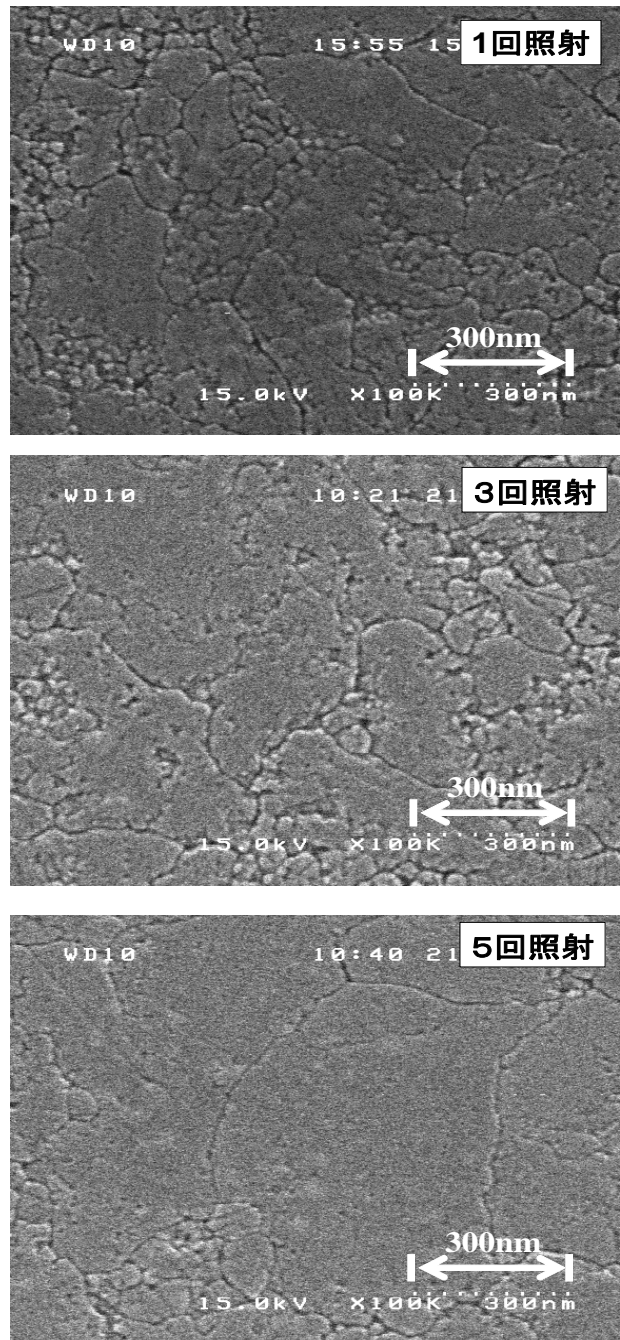
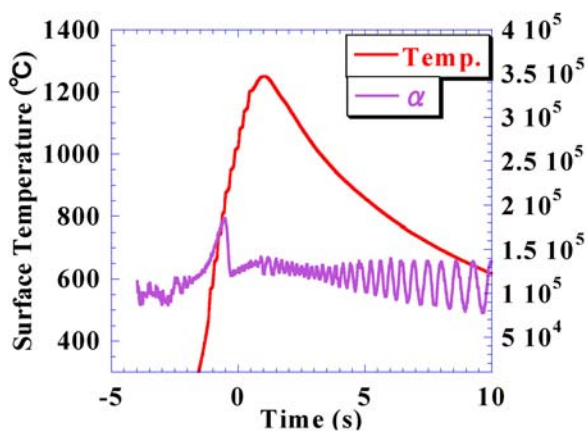


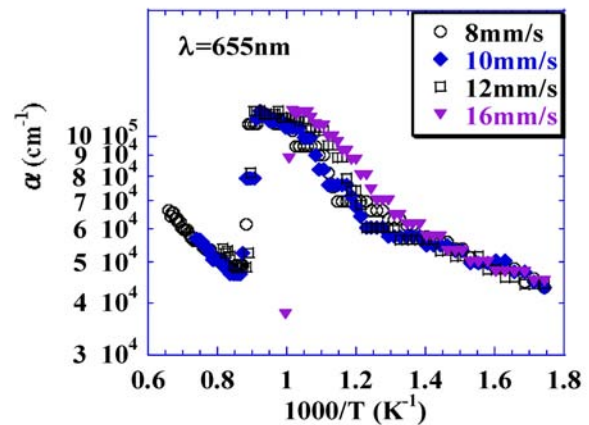
Fig.8 SEM images of Secco-etched 100-nm-thick crystallized Si films on quartz annealed at 1, 3, and 5 times.

Fig.10 は、異なる  $v_{\text{sub}}$  における  $\alpha_{\lambda=655\text{nm}}$  の温度依存性を示す。 $v_{\text{sub}} 16\text{mm/s}$  では、十分な核形成時間が与えられないため結晶相をわずかに含むアモルファス成分が支配的な膜となった。一方  $v_{\text{sub}} 12\text{mm/s}$  以下では、 $v_{\text{sub}}$  に対する依存性は見られなかった。また 750–800°C までの昇温過程では、 $\alpha$  が温度に依

存しない領域が出現し、その後急峻に結晶化に伴い減少する。図より低温から高温まで4段階の過程が存在することがわかる。各温度領域の  $\Delta E$  は、低温側から 0.06、0.2、-1.5、0.15eV である。600-750°C 付近の温度に依存しない領域は、結晶核生成率は 2eV 程度の  $\Delta E$  を必要とするため、核形成率が一定になるまでの時間帯に相当する。結晶核形成率の  $\Delta E$  は、これまで 2eV 程度必要であることが報告されているから、750-800°Cにおける 1.5eV は核生成の  $\Delta E$  に相当する。以上の結果は、プラズマ結晶化では、SPC が大部分結晶化を支配していることを示唆する。また核形成割合の  $\Delta E$  は、結晶粒のラテラル成長率の  $\Delta E$  より高いことが報告されている。より最も高温側の 0.15eV が結晶粒の成長率に対する  $\Delta E$  に相当する。実際繰り返すことで相対的に小さい結晶粒は消滅し、結晶粒の拡大がセコエッチによる SEM 観察から確認されている。しかしより一層の結晶粒のラテラル成長の促進には、プラズマエネルギー密度の増大またはプラズマ体積の縮小による局所的に急峻な温度勾配の実現が期待される。同時に液晶、有機 EL ディスプレイ poly-S TFT 製造プロセスへの応用には、G4-G10 (2m サイズ) の大面積化に対する対応が求められることから、簡単な装置構成からなるライン状の超高温プラズマ源の開発が今後期待される。



**Fig.9** Time evolution of surface temperature and optical absorption coefficient  $\alpha$  during the plasma annealing. The  $\alpha$  value was calculated by  $T$  and  $R$  profiles.



**Fig.10** Change of optical absorption coefficient  $\alpha$  with  $10^3/T$  for crystallized Si films annealed at different  $v_{\text{sub}}$ .

#### 4. 結論

大気圧高周波熱プラズマジェット (AP-TPJ) による a-Si:H の結晶化過程における表面温度、透過・反射率の実時間計測を行った。その結果、a-Si:H 結晶化機構に関して以下の知見を得た。

(1) 結晶化は、プラズマ密度および照射面積に依存し、今回の照射条件では 100ms~s の時間スケールの結晶化過程である。

(2) 結晶化は、3 段階の過程を通して促進することがわかった。すなわち、350°C 領域での脱水素過程、750-800°C での固相結晶化 (SPC) 過程が支配的でその後の 1050°C での結晶粒の合体による粒成長 (ラテラル成長) 過程を経て進行する。

(3) プラズマ照射条件の最適化により平均粒径 250-300nm まで結晶粒の拡大が可能であることが分かった。

(4) 冷却過程における温度プロファイルに依存した透過/反射率の干渉パターンが出現し、表面温度のモニターとして利用できることがわかった。

以上のように表面温度、透過・反射率の実時間同時その場診断に基づいた材料設計は、Si 結晶化のみならず各種薄膜表面反応診断と制御技術としての展開が期待される。

## 謝辞

本研究の一部は、科学技術振興機構（JST）地域イノベーション研究採択課題「大面積電子デバイス応用基盤技術のための大気圧マイクロプラズマ処理装置の開発」（H18-21年度）により実施された。関係者各位に感謝申し上げます。

## 参考文献

- [1] C. A. Armiento and F. C. Prince “Capless rapid thermal annealing of GaAs using an enhanced overpressure proximity technique” *Appl. Phys. Lett.* Vol.**48**, 1623-1626 (1986).
- [2] T. Sameshima, M. Hara, and S. Usui “XeCl Excimer laser annealing used to fabricate Poly-Si TFT's” *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. **28**, 1789-1794 (1989).
- [3] S. Y. Yoon, S. J. Park, K. H. Kim, J. Jang “Metal-induced crystallization of amorphous silicon” *Thin Solid Films* Vol.**383**, 34-39 (2001).
- [4] Y. Nakazaki, G. Kawachi, M. Jyumonji, H. Ogawa, and M. Hiramatsu, K. Azuma, T. Warabisako, and M. Matsumura “Characterization of Novel polycrystalline silicon thin-Film transistors with long and narrow grains” *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 1489-1594 (2006).
- [5] S. ZR. Stiffer, M. O. Thompson “Supercooling and nucleation of silicon after laser melting” P. S. Peercy, *Phys. Rev. Lett.* Vol.**60**, 2519-2562 (1988).
- [6] M. Hatano, M. Tai, T. Shiba, and C. P. Grigoropoulos “Crystallization of a-Si by ELA monitored by transient reflectance and conductance measurements ” *Appl. Sur. Sci.* Vol.**24**, 375-380 (2003). (in Japanese)
- [7] B. Rezek, C. Nebel, and M. Satuzmann, “Polycrystalline silicon thin Films produced by interference laser crystallization of amorphous silicon” *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol.**38**, L1083-1084 (1999).
- [8] Y. Sakurai, T. Kobayashi and H. Shirai “RF Microplasma Jet at Atmospheric Pressure: Application to rapid recrystallization of amorphous silicon” *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol.**44**, L749-751 (2005).
- [9] H. Shirai, Y. Sakurai, M. Yeo, T. Kobayashi, and T. Ishikawa “Rapid crystallization of amorphous silicon utilizing a VHF plasma jet” *Eur. Phys.: J. Appl. Phys.* Vol.**37**, 315-322 (2007).
- [10] G. Viera, S. Huet, and L. Boufendi “Crystal size and temperature measurements in nanostructured silicon using Raman spectroscopy” *J. App. Phys.* Vol.**90**, 4175-4182 (2001).
- [11] J. Schafer, R. Foest, A. Quade, A. Oh, and K-D Weltmann, *J. Phys. D: Appl. Phys.* Vol.**41**, 194021 (2008).