



Title	アルミニウム誘起結晶化法による多結晶シリコン薄膜形成挙動のその場加熱観察
Author(s)	池田, 賢一; 廣田, 健; 藤本, 健資; 杉本, 陽平; 高田, 尚記; 井, 誠一郎; 中島, 英治; 中島, 寛
Citation	日本金属学会誌, 71(2), 158-163 https://doi.org/10.2320/jinstmet.71.158
Issue Date	2007-02
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/75542
Type	article
File Information	J. Jpn Inst. Metal 71(2) 158.pdf



[Instructions for use](#)

アルミニウム誘起結晶化法による多結晶シリコン薄膜形成挙動のその場加熱観察

池田賢一¹ 廣田健^{2,*1} 藤本健資^{2,*2} 杉本陽平^{3,*2}
高田尚記^{2,*3} 井誠一郎⁴ 中島英治¹ 中島寛⁵

¹九州大学大学院総合理工学研究院融合創造理工学部

²九州大学大学院総合理工学府物質理工学専攻

³九州大学大学院総合理工学府量子プロセス理工学専攻

⁴崇城大学工学部機械工学科

⁵九州大学産学連携センター

J. Japan Inst. Metals, Vol. 71, No. 2 (2007), pp. 158-163

© 2007 The Japan Institute of Metals

In-Situ Heating Observation for Formation Behavior of Polycrystalline Silicon Thin Films Fabricated Using Aluminum Induced Crystallization

Ken-ichi Ikeda¹, Takeshi Hirota^{2,*1}, Kensuke Fujimoto^{2,*2}, Youhei Sugimoto^{3,*2}, Naoki Takata^{2,*3}, Seiichiro Ii⁴, Hideharu Nakashima¹ and Hiroshi Nakashima⁵

¹Department of Electrical and Materials Science, Faculty of Engineering Sciences, Kyushu University, Kasuga 816-8580

²Department of Molecular and Material Sciences, Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University, Kasuga 816-8580

³Department of Applied Science for Electronics and Materials, Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University, Kasuga 816-8580

⁴Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Sojo University, Kumamoto 860-0082

⁵Art, Science and Technology Center for Cooperative Research, Kyushu University, Kasuga 816-8580

The formation behavior of polycrystalline silicon thin films during the aluminum induced crystallization (AIC) was investigated by in-situ heating transmission electron microscopy (TEM). The electron dispersive X-ray spectroscopy (EDS) analysis of annealed sample was showed that layer exchange of the a-Si/Al film is occurred during the annealing. Furthermore, from the in-situ heating TEM observation and EDS analysis of as-deposited sample, it was confirmed the co-existence of Si and Al in a-Si/Al film and the lateral growth of crystalline Si grain. The mechanism of AIC and layer exchange were discussed from the experimental results and the phase diagram of Al-Si system.

(Received October 16, 2006; Accepted November 20, 2006)

Keywords: aluminum induced crystallization, polycrystalline silicon, in-situ heating observation

1. 緒 言

現在の高度情報化社会を支えているシリコン(Si)は、様々な半導体デバイスや製品に使用されている。中でも、急速に普及している薄膜トランジスタや薄膜太陽電池において、シリコン薄膜の性能が非常に重要である。これらには、アモルファスシリコン(a-Si)薄膜が主に使用されているが、その電子移動度は多結晶Siの100分の1以下であるため、より高

電子移動度を有するデバイスを形成するためには、a-Si薄膜から多結晶Si薄膜への転換が必要不可欠である。したがって、良質な多結晶Si薄膜を形成する技術は重要であり、さらに、低温で多結晶Si薄膜が形成できれば、ガラス基板上に作製できるシートコンピュータなどの次世代の半導体製品開発に大きな役割を担うと考えられる。

a-Siから多結晶Si薄膜を低温で形成する手法として、レーザーアニール法¹⁾(Laser annealing crystallization: LAC法)や金属誘起結晶化法(Metal induced crystallization: MIC法)がある。LAC法では、エキシマレーザーなどの短波長レーザーをa-Si膜に照射して熱処理を行い、結晶化させるため、工程が複雑になる上、大面積の多結晶Si薄膜を形成することが困難となる。一方、MIC法は、Alをはじめ、Au, Ag, SbおよびNiなどの様々な金属とa-Siの反応を用

*1 九州大学大学院生, 現在: 三菱重工株式会社(Graduate Student, Kyushu University, Present address: Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.)

*2 九州大学大学院生(Graduate Student, Kyushu University)

*3 九州大学大学院生, 現在: 大阪大学(Graduate Student, Kyushu University, Present address: Osaka University)

いて多結晶 Si 薄膜を作製する方法²⁻⁷⁾である。MIC 法の中でも、特に Al を用いた手法のことをアルミニウム誘起結晶化法(Aluminum induced crystallization: AIC 法)と呼ぶが、他の MIC 法とは異なり、ガラス基板上に形成した a-Si/Al の二層膜において、低温での熱処理で層交換が生じ、a-Si が結晶化することが報告されている⁸⁾。これまでの層交換が生じる AIC 法に関する研究は、Si の結晶化に影響を与える因子として、プロセス中の熱処理条件や膜厚比を挙げ、結晶化度との関係について議論されてきた⁹⁻¹¹⁾。

また、この層交換は、当初 a-Si/Al 界面内に自然アルミニウム酸化膜が形成することが必要条件であると報告された⁹⁾が、その後の報告¹²⁾で、同一真空中で a-Si と Al を蒸着させた場合でも AIC 法による層交換が生じ、酸化膜が存在しない場合よりも高速に起きることが明らかにされている。Sugimoto ら¹³⁾も同一真空中で基板に蒸着した種々の膜厚比の a-Si/Al 二層膜において 400°C での熱処理で層交換が生じ、特に膜厚比が 1:1 であることが良質の多結晶 Si 薄膜が形成されることを電子線後方散乱回折による結晶方位解析と透過電子顕微鏡法(TEM)により詳細に明らかにした。さらに、Schneider ら^{14,15)}は、人工アルミニウム酸化膜を初期の a-Si/Al 界面に形成させ、その場加熱光学顕微鏡観察により、冷却過程における Si の核生成を制御することにより、その後の加熱過程における Si の粒生長が制御できることを実験的、理論的に検討している。

このように AIC 法による層交換過程における種々の条件に関する研究は多く行われているが、動的な組織観察法による Si の結晶化機構に関する研究は行われていないのが現状である。

そこで本研究では、膜厚比を 1:1 として作製した試料を用いて、熱処理に伴う組織変化をその場加熱透過電子顕微鏡法、走査透過電子顕微鏡法およびエネルギー分散型 X 線分光法を用いて観察・分析し、Si の結晶化機構を解明することを目的とした。

2. 実験方法

2.1 試料

本研究では、熱酸化させた Si ウェーハを基板として使用した。形成された酸化膜 SiO₂ はアモルファスであり、膜厚は約 130 nm である。基板をアセトンと脱イオン水で洗浄し、付着した不純物を除去した後、ホットプレート上で乾燥させ、蒸着装置内に装入した。Al と a-Si の蒸着は、高真空蒸着装置(日本真空技術株式会社製、EX-200-D06)内にマルチハース型電子銃蒸着源(日本真空技術株式会社製、EGK-3M)を導入した電子銃蒸着装置を用いて同一真空中でそれぞれ 100 nm の厚さになるように行った。作製した試料のバルク状態での熱処理は、窒素雰囲気中、400°C で 10 h 保持することで行った。

2.2 透過電子顕微鏡法による組織観察・元素分析

2.2.1 試料作製

本研究では、400°C でのバルク熱処理前後の内部組織観

察、元素分布状態および、蒸着まま試料の熱処理過程の動的組織変化観察を行うために、次項で示す各種電子顕微鏡法を用いて断面構造解析を行った。観察用試料はマイクロサンプリング法ならびに集束イオンビーム加工装置により作製した。

2.2.2 内部組織観察と元素分析

熱処理前(蒸着まま試料)と 400°C で 10 h のバルク熱処理を施した試料(熱処理試料)について TEM 明視野法(BF-TEM)、走査透過電子顕微鏡法(Scanning transmission electron microscopy: STEM)およびエネルギー分散型 X 線分光法(Electron dispersive X-ray spectroscopy: EDS)を用いて、内部組織観察と元素分析を行った。観察・元素分析には、九州大学超高压電子顕微鏡室の FEI 社製 Tecnai F20 と Tecnai 20 を加速電圧 200 kV で用いた。

2.2.3 その場加熱 TEM 観察

蒸着まま試料の熱処理過程における a-Si/Al 膜の組織変化を動的に観察するために、その場加熱 TEM 観察を行った。観察には九州大学超高压電子顕微鏡室の FEI 社製 Tecnai 20 と Gatan 社製二軸傾斜高温加熱ホルダーを用いて、加速電圧 200 kV で行った。蒸着まま試料を約 200°C、280°C および 350°C まで加熱し、その温度で保持することによって生じる組織変化の過程を BF-TEM で観察しながら、ビデオテープに録画した。また、約 200°C までその場加熱した試料については、5 min 保持後に冷却して組織を凍結し、微小領域電子線回折ならびに EDS による元素分析を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 熱処理前後の内部組織と元素分布

Fig. 1 は、蒸着まま試料の BF-TEM 像である。基板の Si から順に SiO₂、Al および a-Si が積層している。電子線回折図形の解析により、基板の Si は単結晶であるが、SiO₂ はアモルファス、Al は多結晶であることを確認した。このような蒸着まま試料を 400°C で 10 h の熱処理を施した試料の HAADF-STEM 像を Fig. 2(a)に示す。また、Fig. 2(a)内に四角で囲んだ領域の STEM-EDS 面分析結果を Si、Al および O の順にそれぞれ Fig. 2(b)-(d)に示す。それぞれ、色づけされた領域においてその元素の存在頻度が高いことを示している。400°C で 10 h のバルク熱処理により、AIC 法による層交換が生じていることが確認された。Sugimoto らの報告¹³⁾では、Al の膜厚を 100 nm に固定し、a-Si 膜厚を 40 nm、100 nm および 280 nm とした場合、いずれも初期の Al 膜厚分だけの多結晶 Si が存在することが明らかにしている。a-Si が 40 nm の場合は、400°C で 10 h の熱処理後に島状結晶が形成するのみで連続膜は形成されず、280 nm の場合は、100 nm の厚さを有する連続膜の上にさらにポーラス化した多結晶 Si 膜が形成されることを示している。その結果、a-Si が 100 nm であることが良質な多結晶 Si 連続膜を形成すると結論付けており、Fig. 2 で観察された Si 層は結晶化した連続膜の一部であると言える。

そこで、蒸着まま試料の熱処理過程における組織変化を観察するために、その場加熱 TEM 観察を行った。

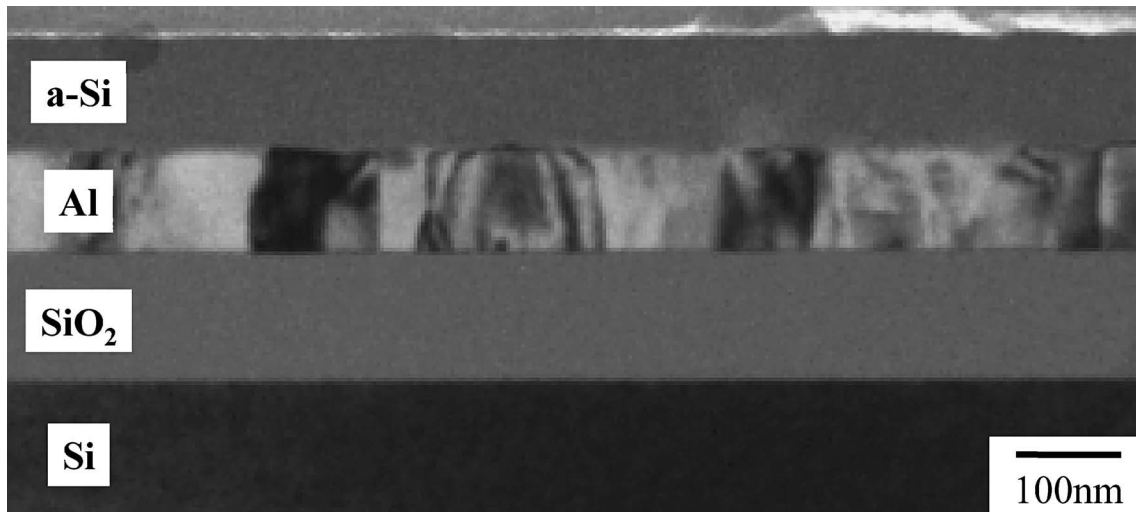


Fig. 1 Cross-sectional BF-TEM image of as-deposited a-Si/Al film.

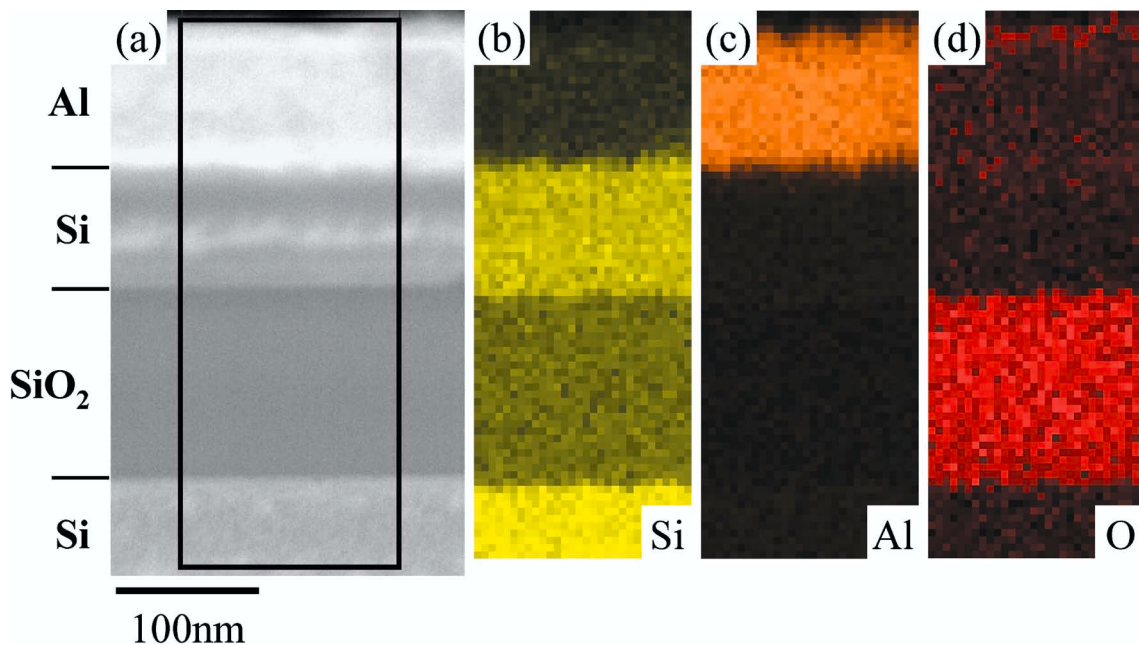


Fig. 2 (a) Cross-sectional HAADF-STEM image of annealed (at 400°C for 10 h) a-Si/Al film and elemental maps of (b) Si, (c) Al and (d) O of square region in (a).

3.2 その場加熱 TEM 観察による内部組織変化と元素分布

Fig. 3 は、蒸着まま試料のその場加熱 TEM 観察により得られた BF-TEM 像である。試料は約 280°C で保持しており、Fig. 3(a) から Fig. 3(f) までのそれぞれの平均時間間隔は約 15 s である。これらの像より、Al 層と a-Si 層の界面付近に黒いコントラストが拡大している様子が観察された。また、その後の熱処理により、この黒いコントラストが初期の a-Si 層の横方向に拡がり、多数の結晶粒を形成することを確認できた。

Fig. 4 は、TEM 内その場加熱を約 200°C で 5 min 行った試料の加熱前後の BF-TEM 像である。Fig. 4(a) と (b) はそれぞれ加熱前後の同一領域である。約 200°C の熱処理ですでに層交換が開始している様子が確認でき、a-Si 層内だけ

でなく、Al 層においても結晶粒の形状が変化している様子が確認され、組織変化が起こっていることが明らかになった。

Fig. 4(b) の熱処理後の試料において、Fig. 3 で観察された黒いコントラストと同様のコントラストが観察されたので、各層の微小領域電子線回折ならびに EDS による線分析を行った。

Fig. 5(a) は、約 200°C で 5 min 保持した試料の BF-TEM 像であり、Fig. 5(b) から Fig. 5(e) は、それぞれ BF-TEM 像内に示した 1 から 4 の各点の微小領域電子線回折図形である。これにより、黒いコントラストで示した領域は、部分的に結晶化している部分とアモルファス状態で存在している部分が混在していることがわかった。したがって、黒いコントラストは結晶部分の回折コントラストにより現れたと考えられる。また Fig. 5(f), (g) には、Fig. 5(a) 内に示した a-

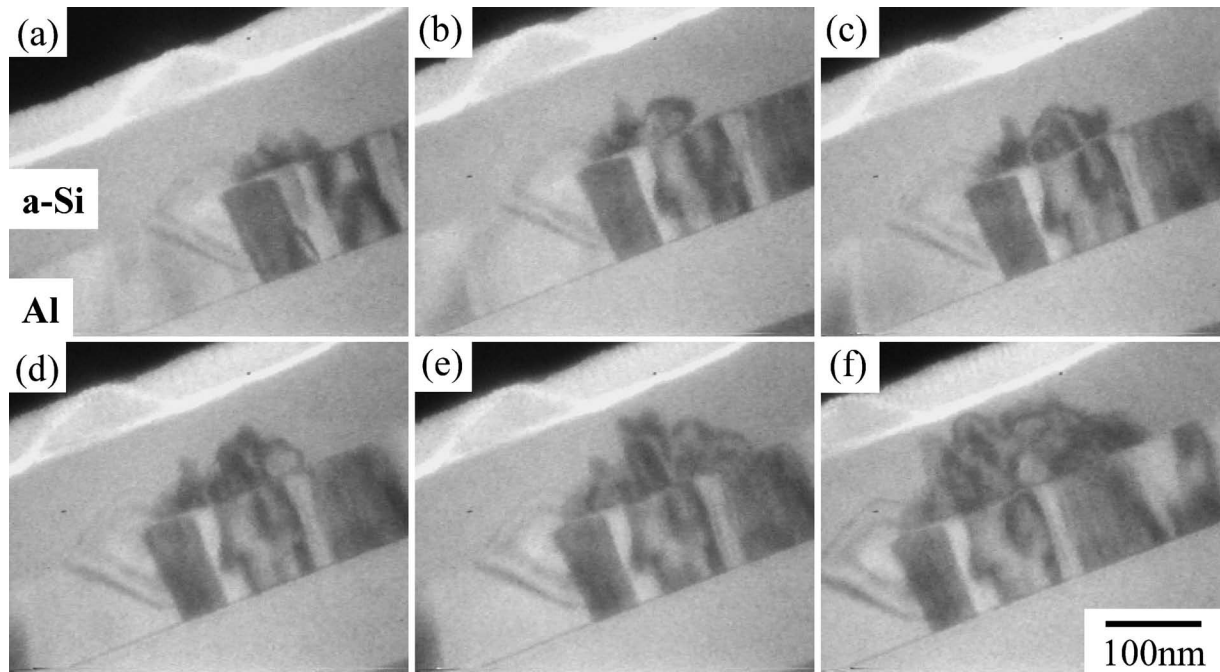


Fig. 3 A sequence of BF-TEM images of a-Si/Al film taken during in-situ heating at 280°C (average time interval 15 s).

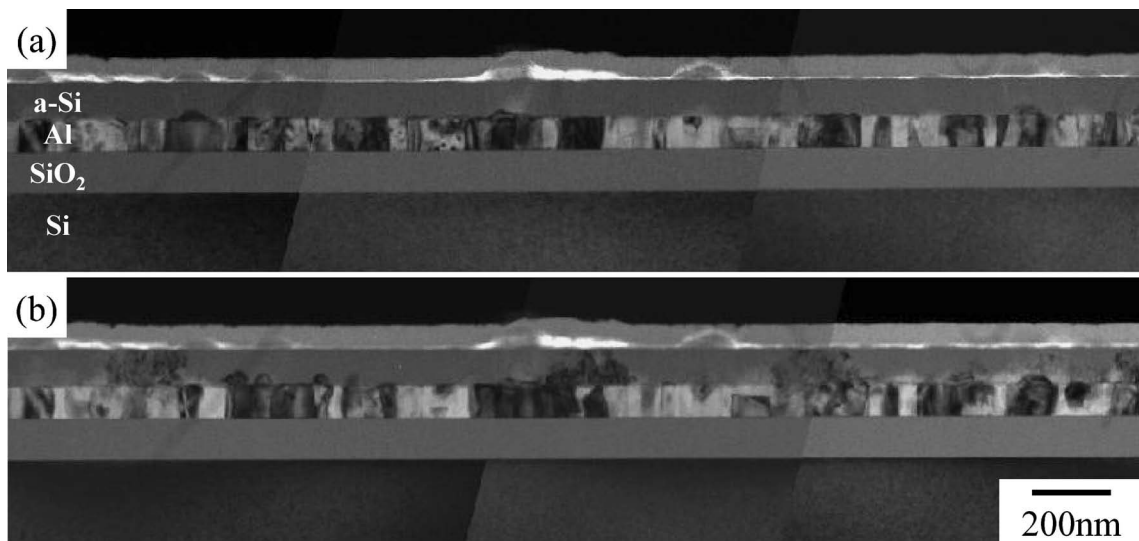


Fig. 4 BF-TEM images of (a) as-deposited and (b) in-situ heated (at 200°C for 5 min) a-Si/Al film.

Si 層に黒いコントラストが存在しない領域(線分 AB)と存在する領域(線分 CD)の Si, Al および O の EDS 線分析結果を示している. Fig. 5(f) で示すように, 黒いコントラストが存在しない領域では, 蒸着まま試料の各層を構成する元素によって占められている. 一方, Fig. 5(g) のように黒いコントラストが生じている領域では, 初期の a-Si 層内に Al の存在が, 初期の Al 層内に Si の存在を確認することができた.

以上の結果より, その場加熱 TEM 観察で確認された黒いコントラストの領域では, 結晶とアモルファスの混在ならびに Si と Al の共存が確認されたことから, Si と Al が相互拡散をし, Al と Si の固溶体を形成した後に, 結晶化したことが示唆された.

Fig. 6 は, Fig. 3 で示した試料をさらに TEM 内で昇温

し, 約 350°C で保持した試料の BF-TEM 像である. Fig. 6(a) から Fig. 6(f) までの 6 つの BF-TEM 像間の平均時間間隔は約 15 s である. 図中の二重線と矢印で示している結晶粒において, 熱処理の経過とともに横方向に成長している様子が観察された. 初期の a-Si 層内には, すでに結晶粒の形状を示すコントラストが得られており, Al の多結晶が形成されているため, 初期の Al 層内の二重線で示した結晶粒は Si 結晶であると考えられる. すなわち, Si 結晶は Al 層内に核形成された後, 横方向にその厚さを維持しながら, 粒成長して連続膜を形成していくことがわかった.

3.3 AIC 法による多結晶 Si 形成機構の検討

3.2 節では, 蒸着まま試料のその場加熱 TEM 観察と微小

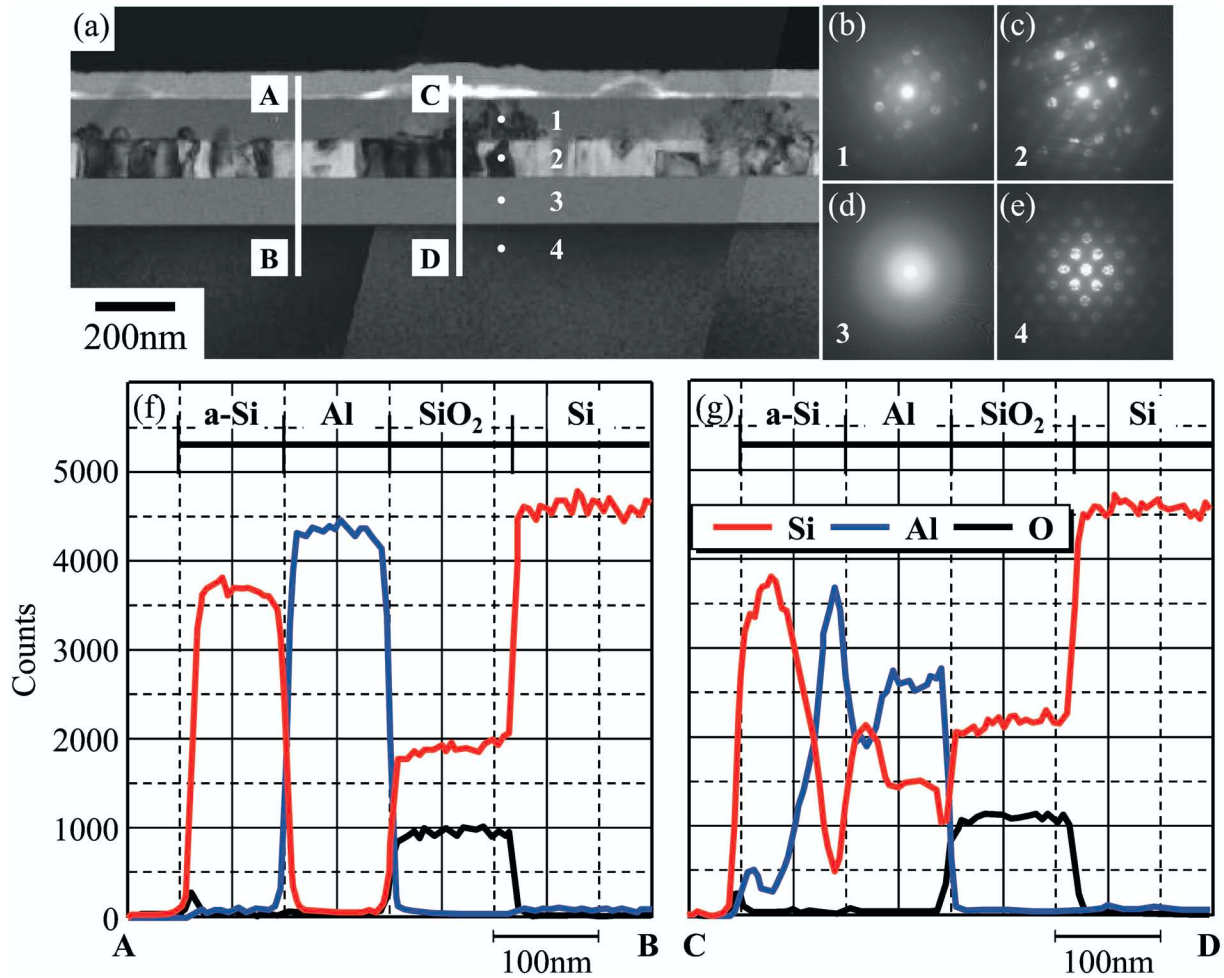


Fig. 5 (a) BF-TEM image, (b)–(e) micro diffraction patterns and (f), (g) EDS line analysis profile of in-situ heated (at 200°C for 5 min) a-Si/Al film.

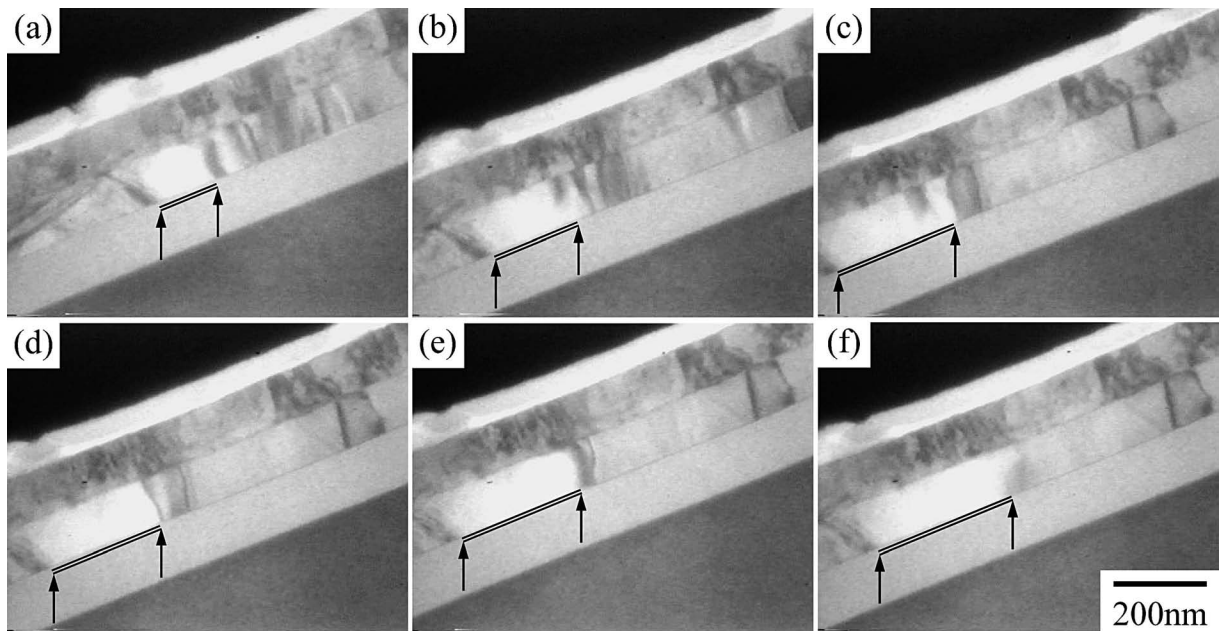


Fig. 6 A sequence of BF-TEM images of a-Si/Al film taken during in-situ heating at 350°C (average time interval 15 s).

領域電子線回折および EDS 線分析により、初期の a-Si 層と Al 層内において Al と Si が固溶体を形成した後に結晶化することが示唆された。また、熱処理後期においては、初期の

Al 膜厚を維持しながら横方向に Si の結晶が成長する様子を観察することができた。平衡状態では、Fig. 7 に示す Al-Si 二元系平衡状態図¹⁶⁾のように、その場加熱 TEM 観察の温度

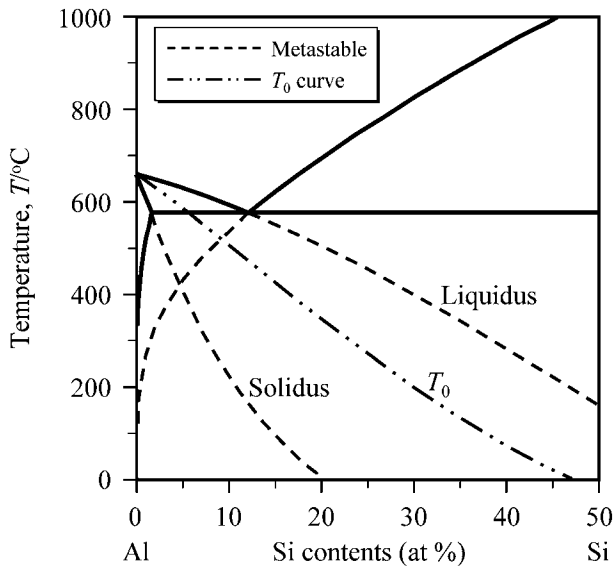


Fig. 7 The Al-Si phase diagram with the metastable line and the T_0 curve.

領域(約 200°C~約 350°C)では、Al 中に Si はほとんど固溶できない。しかし、本研究で用いた試料は、アモルファス状態の Si と Al の薄膜であることから、蒸着まま試料は非平衡状態にあると考えられる。

Fig. 7 中の Al の液相線と固相線を延長した点線(Metastable)で示される領域では、低温においても Al 中に Si が固溶できる領域が形成される。特に、本研究で用いた初期の a-Si 層と Al 層をそれぞれ 100 nm とした場合、Al 中の Si の組成比は 40 at% であり、約 200°C から 280°C の温度では、非平衡状態で Al 中に Si が固溶できる。したがって、その場加熱 TEM 観察と微小領域電子線回折、EDS 線分析で示された固溶体の形成を説明することが可能である。また、Si の液相線を延長した Metastable の部分を考えると、Si 中にも Al が固溶できるため、初期の Al 層内には熱処理過程で Si が固溶したと考えられる。その後の熱処理において、平衡状態に戻るため、Al と Si は固溶体として存在できず、二相に分離して樹枝状¹³⁾に結晶化する。

以上のように、a-Si と Al が接することによって、非平衡状態になるため、Si と Al の固溶体が形成され、平衡状態に遷移することで Si の結晶化が生じることが示唆された。これは、Al が a-Si の結晶化における触媒作用を示す Konno らの a-Si/Al 多層膜を用いた結果²⁾と同様の現象が起きていると考えられる。しかし、層交換が生じ、Si 層と Al 層が完全に入れ替わる理由については、晶出するサイトなど、さら

に詳細に検討する必要がある。

4. 結 言

本研究では、熱酸化させた Si 基板上に膜厚比を 1 : 1 とし、作製した a-Si/Al 膜を用いて、AIC 法による層交換過程における組織変化をその場加熱 TEM 観察と EDS 分析等を用いて検討した。以下に主な結論を示す。

(1) STEM-EDS 面分析の結果、400°C で 10 h のバルク熱処理を施すことにより、AIC 法による層交換が完了することがわかった。

(2) 約 200°C の熱処理初期において、初期 a-Si 層内に Al が、初期 Al 層内に Si が固溶し、結晶化する過程を観察することができた。また、その後の熱処理により、結晶化した Si が初期の Al 層内を横方向に成長する過程を確認できた。

(3) 本研究の a-Si/Al 膜では、a-Si と Al が接することにより、その系は非平衡状態になるため、Si と Al の固溶体が形成され、その後の熱処理において、平衡状態に戻るため、Al と Si は固溶体として存在できず、二相に分離して樹枝状に結晶化することが示唆された。

文 献

- 1) R. S. Sposili and J. S. Im: Appl. Phys. Lett. **69**(1996) 2864-2866.
- 2) T. J. Konno and R. Sinclair: Philos. Mag. **B66**(1992) 749-765.
- 3) M. S. Haque, H. A. Naseem and W. D. Brown: J. Appl. Phys. **75**(1994) 3928-3935.
- 4) L. Hultman, A. Robertsson, H. T. G. Hentzell, I. Engström and P. A. Psaras: J. Appl. Phys. **62**(1987) 3647-3655.
- 5) B. Bian, J. Yie, B. Li and Z. Wu: J. Appl. Phys. **73**(1993) 7402-7406.
- 6) S. F. Gong, H. T. G. Hentzell and A. E. Robertsson: J. Appl. Phys. **64**(1988) 1457-1463.
- 7) Z. Jin, G. A. Bhat, M. Yeung, H. S. Kwok and M. Wong: J. Appl. Phys. **84**(1998) 194-200.
- 8) O. Nast, T. Puzzer, L. M. Koschier, A. B. Sproul and S. R. Wenham: Appl. Phys. Lett. **73**(1998) 3214-3216.
- 9) O. Nast and S. R. Wenham: J. Appl. Phys. **88**(2000) 124-132.
- 10) O. Nast and A. J. Hartmann: J. Appl. Phys. **88**(2000) 716-724.
- 11) P. I. Widenborg and A. G. Aberle: J. Cryst. Growth **242**(2002) 270-282.
- 12) H. Kim, D. Kim, G. Lee, D. Kim and S. H. Lee: Sol. Energy Mater. Sol. Cells **74**(2002) 323-329.
- 13) Y. Sugimoto, N. Takata, T. Hirota, K. Ikeda, F. Yoshida, H. Nakashima and H. Nakashima: Jpn. J. Appl. Phys. **44**(2005) 4770-4775.
- 14) J. Schneider, A. Schneider, A. Sarikov, J. Klein, M. Muske, S. Gall and W. Fuhs: J. Non-Cryst. Solids **352**(2006) 972-975.
- 15) A. Sarikov, J. Schneider, M. Muske, S. Gall and W. Fuhs: J. Non-Cryst. Solids **352**(2006) 980-983.
- 16) T. B. Massalski: *Binary Alloy Phase Diagrams Vol. 1*, (American Society for Metals) pp. 164-165.