

アンジュレータ光源を使用した軟 X 線励起による a-Si 膜表面の Si 原子移動

松尾直人¹ 高梨泰幸¹ 部家 彰¹ 神田一浩²

¹兵庫県立大学大学院物質系工学専攻

²兵庫県立大学高度産業科学技術研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 73, No. 9 (2009), pp. 708-712

© 2009 The Japan Institute of Metals

Si Atom Movement on a-Si Film Surface by Soft X-ray Excitation Using Undulators Source

Naoto Matsuo¹, Yasuyuki Takanashi¹, Akira Heya¹ and Kazuhiro Kanda²

¹Department of Materials Science & Chemistry, Graduate School of Engineering University of Hyogo, Himeji 671-2201

²Laboratory of Academic Science and Technology for Industry (LASTI), University of Hyogo, Ako, Hyogo 678-1205

We investigated the characteristics of a-Si film with thicknesses of 1 and 50 nm those were irradiated by soft X-ray from the undulator source. The cohesion of Si atoms were observed after X-ray irradiation for 1 nm-thick a-Si, but it was not observed for 50 nm-thick a-Si. The average roughness Ra of 1 nm-thick-Si film were changed from 0.63 to 1.7 nm by soft X-ray irradiation. The electric resistivity of it also increased corresponding to the change of the surface roughness. Although the TO phonon peak was not observed for 1 nm-thick a-Si, it was observed for 50 nm-thick a-Si. For these phenomena, the mechanism that the electron excitation by photon becomes the trigger of the cohesion was discussed.

(Received February 5, 2009; Accepted May 22, 2009)

Keywords: amorphous-silicium, soft X-ray, undulator, cohesion, electron excitation

1. はじめに

poly-Si 薄膜トランジスタ (TFT, Thin-Film Transistor) は液晶表示装置の画素スイッチング素子や周辺駆動回路素子として使われている。高電子移動度の poly-Si TFT を実現する為に、a-Si 膜のエキシマ・レーザ・アニーリング (ELA, Excimer Laser Annealing) による低温結晶化や電気炉による熱結晶化を利用する固相プロセスが研究されている¹⁻³⁾。結晶化の出発膜である a-Si 膜の特性が結晶化に影響を及ぼす事もあり、スパッタリング法で作製した a-Si 膜とプラズマ CVD 法で作製した a-Si 膜において結晶化膜の差異を調べる研究もなされている^{4,5)}。更に、a-Si 膜へ硬 X 線照射を行う事により低欠陥密度の多結晶シリコン膜を成長できる事も報告されている⁶⁾。K 殻を電子励起する事により Si 多価イオン同士の斥力を利用して、原子空孔と格子間原子を導入して結晶成長促進を図るというものである。電子励起は理論面から詳細な研究がなされている⁷⁾。他方、軟 X 線照射による材料表面やバルクの特性改質も研究されている^{8,9)}。しかし、a-Si 膜表面への軟 X 線照射による表面形状等の物性変化に関しては重要であるにも関わらず、これまで調査されていない。

本研究では、極薄 a-Si 膜へ軟 X 線照射を行う事により a-Si 膜の表面形状、電気伝導性、結晶性がどの様に変化するかを調査した。その結果を基に、Si 原子の電子励起により

a-Si 膜表面の原子移動を生じる機構を検討した。

2. 実験方法

ガラス基板上に減圧 CVD (LP-CVD) 法にて SiO₂ を 50 nm 堆積させ、その上にプラズマエンハンス CVD (PE-CVD) 法で 50 nm の a-Si を堆積させた試料と、ガラス基板上に 1 nm 膜厚の a-Si を高周波スパッタ法により堆積させた試料の 2 種類用意した。

50 nm 膜厚 a-Si 試料は 10×10 mm² のサイズにし、超音波洗浄を純水、エタノール、純水の順にそれぞれ 3, 5, 3 分間行い、2% のフッ化水素溶液に 20 秒程浸け Si 表面の自然酸化膜のエッチングを行った後、純水で洗浄した。1 nm 膜厚 a-Si 試料は 5×5 mm² のサイズにカットした。

軟 X 線照射は放射光施設「ニュースバル (New-SUBARU)」にて短尺アンジュレータビームライン (BL7A) を用いた。50 nm 膜厚 a-Si においては、リング蓄積エネルギー 1.0 GeV、リング蓄積電流 220 mA、フォトンエネルギー 115 eV、照射量 500, 1000, 1500 mA·h の条件で、輝度を上げる為に分光器の無い状態で照射を行った。1 nm 膜厚 a-Si においては、リング蓄積エネルギー 1.0 GeV、リング蓄積電流 220 mA、フォトンエネルギー 115 eV、照射量 500, 1500 mA·h、分光器無しの条件で照射を行った。照射時に温度測定を行うため、試料付近のサンプルホルダに温度測定用のテープを貼付した。

試料の評価には、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope : AFM) を用いて $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ 領域で走査周波数 2 Hz の条件において表面形状を観察した後、ラマン分光法を用い 50 nm 膜厚の試料は、軟 X 線照射領域の任意の 3 点を 200 s 測定し、1 nm 膜厚の試料は軟 X 線照射領域の任意の 1 点を 100 s 測定してその結晶性を評価した。また表面に Al 電極を蒸着し、試料の電気特性を評価した。

3. 実験結果と考察

Fig. 1 にニュースバル BL7A, フォトンエネルギー 115 eV, 照射量 500, 1500 mA·h, 分光器無し の条件で軟 X 線照射した 1 nm 膜厚 a-Si の AFM 像を, Fig. 2 に同条件で軟 X 線照射した 50 nm 膜厚 a-Si の AFM 像を示す。軟 X 線照

射を行っていない各膜厚の a-Si 薄膜の表面像も示す。Fig. 3 は 1 nm, 50 nm 膜厚 a-Si の表面ラフネス, Ra, Rms, PV と照射量の関係を示す。

AFM 像の比較より, 1 nm 膜厚 a-Si では軟 X 線照射により, Si 原子が凝集するが, 50 nm 膜厚 a-Si では顕著な凝集効果は観られない。1 nm 膜厚 a-Si 試料において, 軟 X 線照射量が増加するにつれ表面粗さの値が増加しており, 照射量と表面粗さの依存性が観られた。他方, 50 nm 膜厚 a-Si 試料においては照射量の増加で僅かな表面粗さの増加が見られたが, 照射量と表面粗さの間に依存性は見られなかった。1 nm 膜厚 a-Si では照射量が大きくなるに従い Si 原子は明らかに表面を移動して三次元構造を呈する事がわかるが, 50 nm 膜厚 a-Si では Si 原子が表面移動している可能性はあるが, a-Si 膜作製時の凹凸の度合いを変える程は移動しな

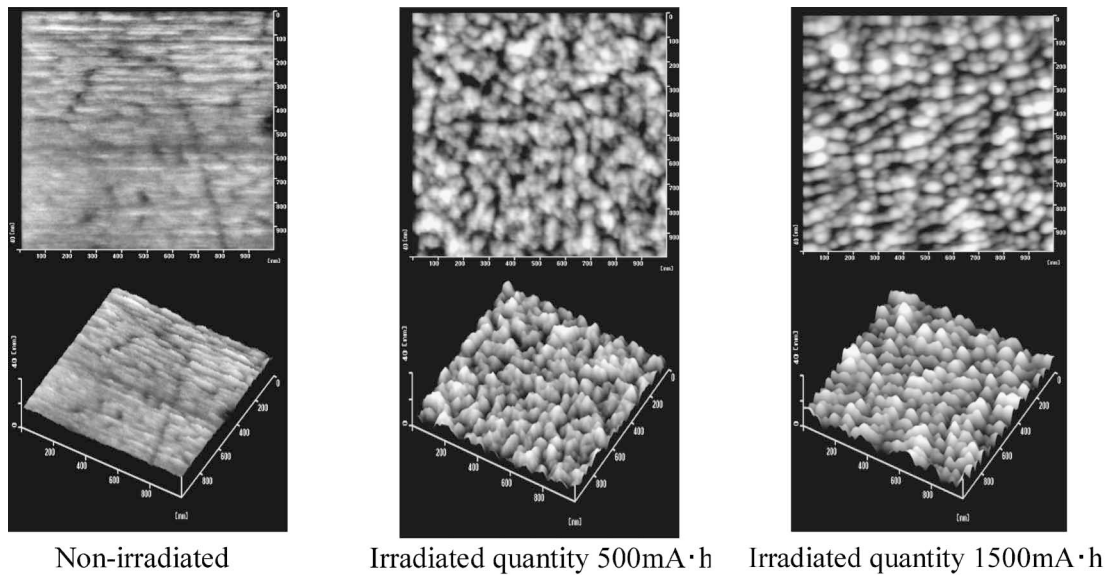


Fig. 1 AFM images of 1 nm-thick a-Si samples for non- irradiated with soft X-ray (a), and irradiated with conditions of 500 mA·h (b), 1500 mA·h(c).

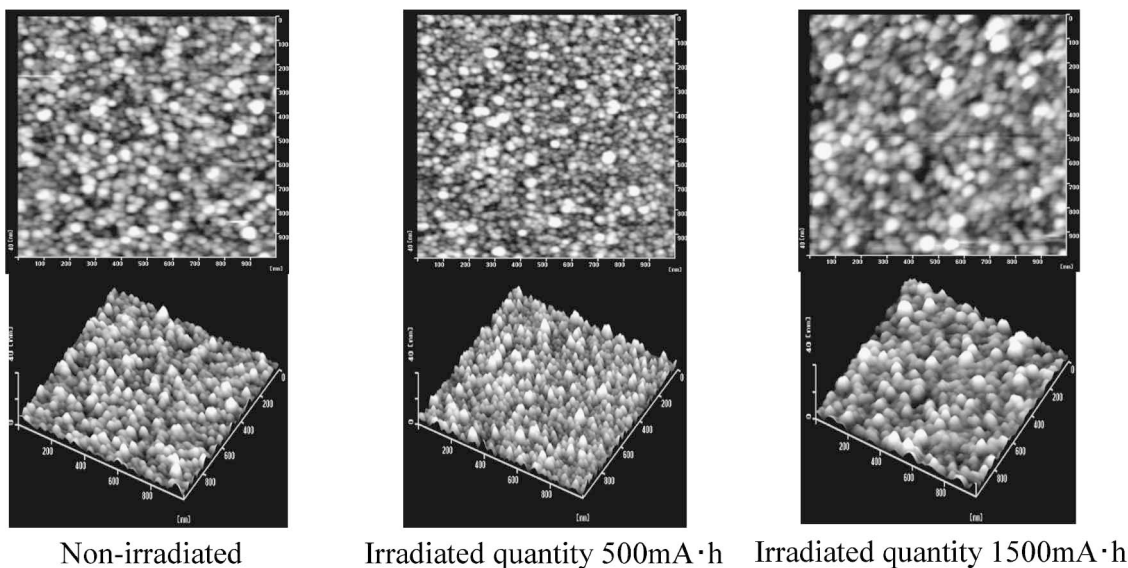


Fig. 2 AFM images of 50 nm-thick a-Si samples for non-irradiated with soft X-ray (a), and irradiated with conditions of 500 mA·h (b), 1500 mA·h(c).

い. もし 50 nm 膜厚 a-Si において, 1 nm 膜厚 a-Si と同様に, Si 原子の表面移動により凝集を生じると仮定すると, 照射量が 500 mA·h から 1500 mA·h において表面凹凸量は増加する筈である. しかし, 実験結果は減少しており, 50 nm 膜厚 a-Si に於ける凹凸量の照射量に対する変化はバラツキの範囲と考える事が妥当である. Fig. 4 は 1 nm 膜厚 a-Si の透過率測定結果を示す. 照射量が増加するに従い透過率は小さくなる. これは, 1 nm 膜厚 a-Si では表面凹凸による反射が大きくなる為と考えられる. ところで, 1 nm 膜厚 a-Si 試料と 50 nm 膜厚 a-Si 試料の軟 X 線透過率には差

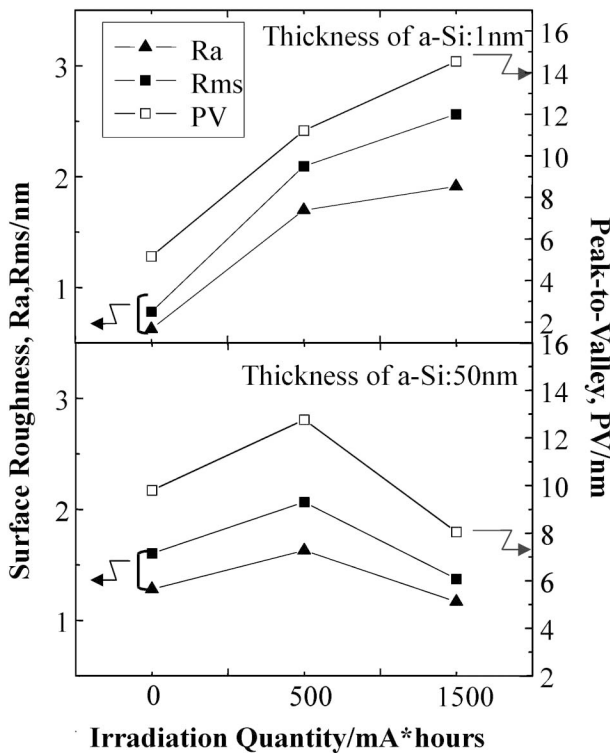


Fig. 3 Relationship of Ra, Rms, PV and irradiation quantity for 1 nm and 50 nm-thick a-Si samples.

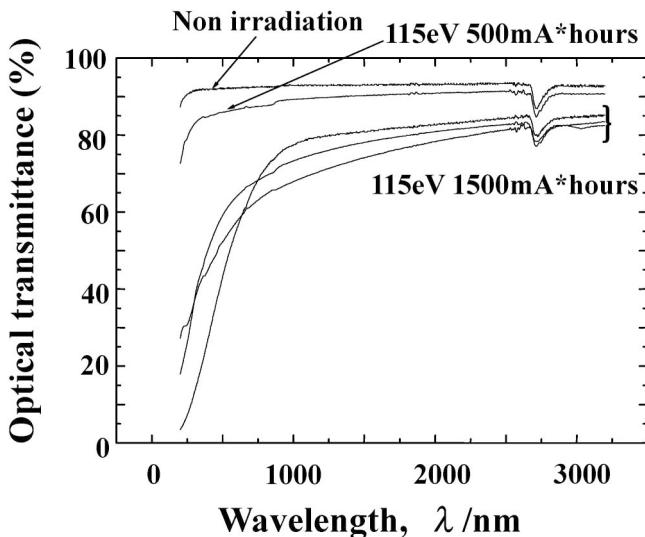


Fig. 4 Relationship between optical transmittance and wavelength for 1 nm-thick a-Si film.

がある. 計算上, 50 nm 膜厚 a-Si の X 線透過率は 37%であった. この値より, 吸収係数を一定とすると 1 nm 膜厚 a-Si の X 線透過率は 98%になる.

Fig. 5(a), (b)は各々, 軟 X 線照射/未照射 1 nm 膜厚 a-Si の $-3 \sim 3$ V の範囲で測定した電気特性から求めた電気抵抗値と表面粗さの関係, 及び, 伝導機構を示している. (a)より表面粗さが増加するに従って電気抵抗値が増加する傾向にある. 表面粗さと電気抵抗値の間に緩やかな依存性があることがわかった. これは, (b)に示す様に軟 X 線照射で Si 原子が移動すると凝集現象が起こり, 表面形状の三次元化によりできた膜の極端に薄い部分(凹領域)を電流が流れることで, 電気抵抗率の増加に至ったと考えられる. Fig. 6 は軟 X 線照射/未照射の場合の 1 nm, 50 nm 膜厚 a-Si のラマンスペクトルを示す. 1 nm 膜厚 a-Si において, どの照射条件でも Si 結晶相に対応する 521 cm^{-1} 付近に TO (Transverse Optical) フォノンピークは現われておらず, 軟 X 線照射を行っても結晶化しない事がわかった. 尚, 軟 X 線照射時の試料ホルダの温度は 440°C 程度であった. 他方, 50 nm 膜厚 a-Si の場合, 521 cm^{-1} 近傍に TO フォノンピークが観測されており, 結晶化を生じる. 試料ホルダの温度は 680°C にな

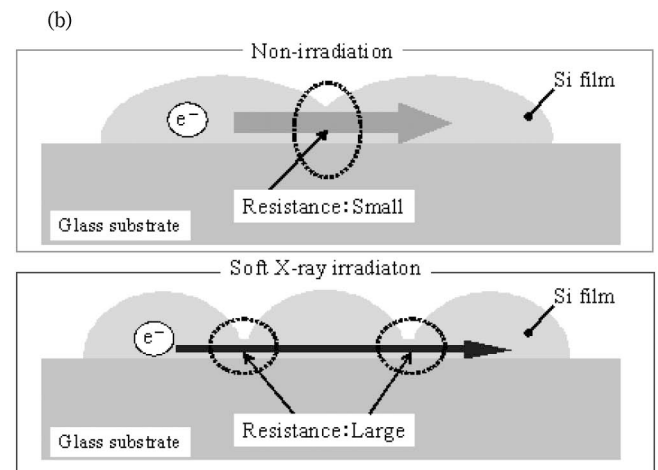
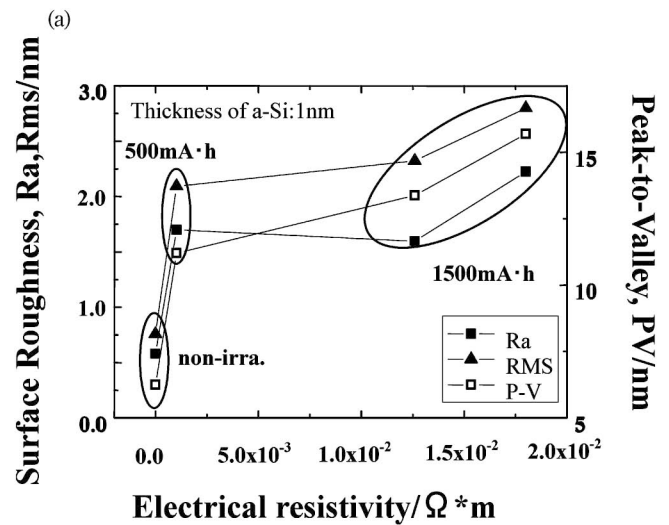


Fig. 5 Relationship between electrical resistivity and Ra, Rms, PV of 1 nm-thick a-Si film for irradiated and non-irradiated with soft X-ray (a) and conduction mechanism of electron (b).

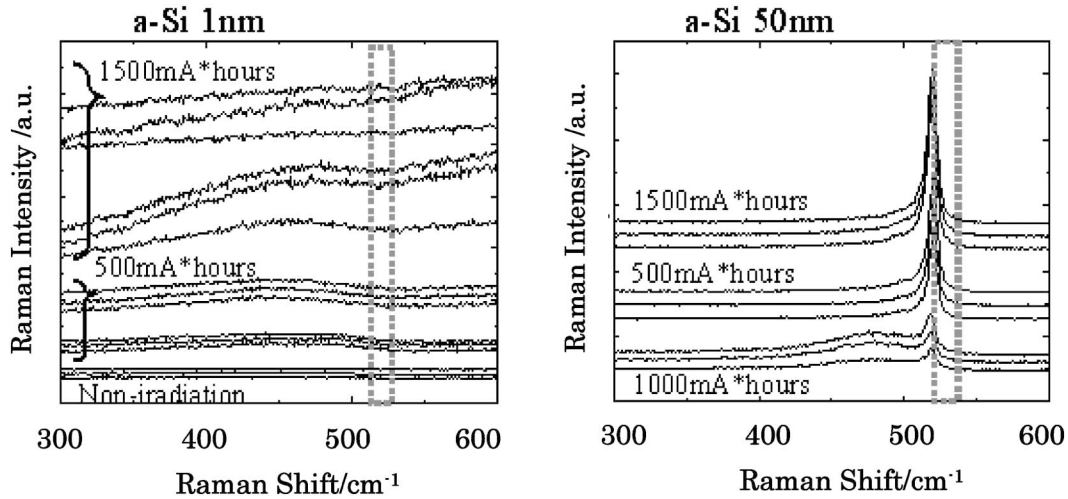


Fig. 6 Raman spectroscopy of 1 nm and 50 nm-thick a-Si films for irradiated and non-irradiated with soft X-ray.

っており、熱による結晶化の寄与はあるのであるが、通常、熱のみでは 1000°C 前後で a-Si が結晶化する事から、電子励起による効果もあると考えられる。

ところで、膜厚が 1 nm の a-Si 表面での凝集は電子励起による表面での Si 原子移動の結果と考えられるが、膜厚 50 nm の a-Si 表面では電子励起を生じているものの原子移動が顕著でない。原子移動の頻度が膜厚に依存する現象について簡単な考察を行った。最表面に位置する Si 原子が最初に動き始める、更に、膜厚による差異を生じる事から表面原子に作用する力は原子の結合エネルギーの影響を受けるという仮定をする。膜の表面エネルギーを E_s 、バルクのエネルギーを E_b 、膜と基板の界面のエネルギーを E_i とすると、膜全体のエネルギー E_T は

$$E_T = E_s + E_b + E_i \quad (1)$$

と表される。ここで、小さな閉じた系において、原子移動前後の準安定状態を考えると δE_T は 0 と仮定できる。位置 (j, k) にある Si 原子の結合エネルギーを e_{bjk} 、軟 X 線から吸収するエネルギーを $n\alpha h\nu$ とすると E_b は

$$E_b = \sum e_{bjk} + n\alpha h\nu \quad (2)$$

と表される。 n は光子数、 α は試料の吸収係数、 h はプランク定数、 ν は振動数である。基板面に対して水平方向を x 、垂直方向を y とし、軟 X 線照射により膜表面において原子移動を生じさせる力を F とすると

$$F = F_x \hat{x} + F_y \hat{y} = \frac{\partial E_s}{\partial x} \hat{x} + \frac{\partial E_s}{\partial y} \hat{y} \quad (3)$$

$$F_x = \frac{\partial E_s}{\partial x} \quad (x \text{ 軸方向に働く力}) \quad (4)$$

$$F_y = \frac{\partial E_s}{\partial y} \quad (y \text{ 軸方向に働く力}) \quad (5)$$

と表される。ここで $\partial E_s = \partial E_T - \partial E_b - \partial E_i$ となり、 $\partial E_T = 0$ と仮定すると、 $\partial E_s = -\partial E_b - \partial E_i$ となる。式(2)、(4)、(5)より F_x, F_y は、

$$\frac{\partial E_s}{\partial x} = -\frac{\partial (E_b + E_i)}{\partial x} = -\frac{\partial (\sum e_{bjk} + n\alpha h\nu + E_i)}{\partial x} \quad (6)$$

$$\frac{\partial E_s}{\partial y} = -\frac{\partial (E_b + E_i)}{\partial y} = -\frac{\partial (\sum e_{bjk} + n\alpha h\nu + E_i)}{\partial y} \quad (7)$$

となる。 x 軸方向に働く力の場合、 x 方向の Si の結合数が多いため x 軸方向に働く結合エネルギーの変化率が打消し合い x 軸方向に働く力は非常に小さいと考えられる。 y 軸方向に働く力は膜厚の影響を受ける。50 nm 厚 a-Si の場合、垂直方向の結合が多く、 y 軸方向に働く結合エネルギーの変化率が打消し合い y 軸方向の力は非常に小さいと仮定できる。しかし、1 nm 厚の a-Si の場合、 y 軸方向の結合が少ないため、 y 軸方向の結合エネルギーの変化率の総和は 50 nm よりも大きくなり、 y 軸方向の力も大きくなる。軟 X 線照射による吸収エネルギーの y 軸方向変化率に関しては、両膜厚共に材料が a-Si である事から差異はない。 E_i に関して、基板がガラスと SiO_2 である事から大きな差はないと考えられる。次に、吸収された光が原子の結合エネルギーに影響を与える機構を考察する。フォトンが Si 膜中において L 殻、又は、内殻電子と何回か衝突を繰り返す。フォトンのエネルギーは 115 eV である事から、L 殻の電子励起を生じさせる事は可能であり、2P 内殻電子を励起した場合は、その後、何回か価電子帯の電子励起をして透過するか、又は、価電子帯の電子励起をする事なくそのまま透過する過程が考えられる。何れのプロセスを経るにせよ、その度毎にフォトンはエネルギーを失う。このエネルギーは基板温度上昇と電子励起に寄与するエネルギーに転換される。本実験に使用した 1 nm 膜厚の a-Si 膜は膜厚方向に Si 原子が 4-5 層積層しており、その間の Si 原子の共有結合電子対が電子励起により不規則に切断され、多数の Si イオンを生じる。Si イオン同士に斥力が働き、その分、式(7)で示される y 軸方向の結合エネルギーの変化率が更に大きくなる。即ち、Si 原子に働く y 軸方向の力が大きくなる。例えば、ポテンシャルにゆらぎがある場所に存在する最表面の Si 原子が動き始め、その現象が連鎖的に伝播することで凝集効果が起こると考えられる。1 nm 膜厚の場合、フォトンの吸収量が小さい為に、基板温度上昇は小さくなるが、Si 原子に働く y 軸方向の力が大きく、a-Si 表面を長距離移動して 3 次元的凝集を

生じると考えられる。他方、50 nm 膜厚の場合、その逆で、フォトン吸収量が大きい為に基板温度上昇は大きくなるが、Si 原子に働く y 軸方向の力が小さくなり、表面を長距離移動できないのであるが、膜内部における結晶化の規則位置への短距離移動は可能と考えられる。

4. 結 論

(1) 軟 X 線照射した 1 nm 膜厚 a-Si を AFM 観察した結果、照射量増加に伴い表面上で Si 原子が移動して凝集する事がわかった。分光光度計による照射量増加に伴う透過率の減少は表面形態の変化を表す。他方、50 nm 膜厚 a-Si では軟 X 線照射により Si 原子は然程移動せず、表面凹凸量も 1 nm 膜厚 a-Si より小さい。

(2) 1 nm 膜厚 a-Si では表面粗さの値が大きくなるに従い、電気抵抗率の値が大きくなる依存性を得た。これは、表面における Si 原子の凝集に起因する三次元化によりできた極端に薄い部分を電流が流れた事によると考えられる。軟 X 線照射で変化した Si 膜の表面形状を反映する。

(3) ラマン測定の結果、軟 X 線照射をしても、1 nm 膜厚 a-Si では結晶化せず、50 nm 膜厚 a-Si では結晶化が観察された。1 nm 膜厚 a-Si の場合、軟 X 線照射中温度が 440°C であり、フォトンによる Si 原子の電子励起がトリガーとなり、凝集を生じる。他方、50 nm 膜厚 a-Si では軟 X 線照射中温度が 680°C である事を考慮すると、電子励起による原子移動が結晶化に寄与すると考えられる。

(4) 最表面の Si 原子が軟 X 線照射により動き始める、更に、原子移動頻度が膜厚に依存する事から、最表面 Si 原子に働く力が Si 原子の結合エネルギーの影響を受けるという仮定を行い、Si 凝集解析モデルを検討した。最表面の Si 原子の膜厚方向へ働く力が大きくなる事が解った。例えば、ポテンシャルのゆらぎがある場所で Si 原子が動き始めるポイントになる。基板面に垂直方向への Si 原子移動が連鎖的に生じ、凝集現象が起きると考えられる。

本研究の一部は文部科学省科学研究費基盤研究 C (#19560667)、及び、科学技術振興機構シーズ発掘試験 (#11-130)の補助のもと進められた。

文 献

- 1) H. Hamada, H. Abe and Y. Miyai: Trans. IEICE(c) **84** No. 2 (2001) 65-67.
- 2) N. Matsuo: Mater. Trans. **46**(2005) 1958-1964.
- 3) T. Asano: Dig. Tech. Papers AM-LCD03, (2003) pp. 305-308.
- 4) T. Serikawa: Proc. 1st Intern. TFT Conf., (2005) pp.52-57.
- 5) T. Noguchi: Dig. Tech. Papers. Intern. Workshop. Am-LCD, (2005) pp. 281-284.
- 6) F. Sato, K. Goto and J. Chikawa: Jpn. J. Appl. Phys. **30**(1991) 205-208.
- 7) Y. Shinozuka: Solid State Phys. **32**(1997) 785-793.
- 8) T. Inoshita, K. Moriwaki, Y. Kashiwagi, K. Kanda, S. Matsui and H. Watanabe: New-SUBARU Seminer 2006, (March 2006).
- 9) Y. Kato, K. Kanda, Y. Haruyama and S. Matsui: Ext. Absts. 66th Autumn Meeting 2005, (2005) p. 613.