

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 21 日現在

機関番号：32619

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14130

研究課題名(和文)共晶系合金表面の室温での流動性の起源の解明 - 半導体の新規低温結晶化手法を目指して

研究課題名(英文)Study on the fluid phases on the surface of eutectic systems at room temperature

研究代表者

弓野 健太郎 (Kyuno, Kentaro)

芝浦工業大学・工学部・教授

研究者番号：40251467

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：金属触媒を用いた半導体薄膜の低温結晶化挙動の機構を解明することを目的として、微量のSiを蒸着したAg(111)表面を走査トンネル顕微鏡により観察した。加熱したSi/Ag(111)表面を室温で観察するとステップ形状が分単位で変形する流動的な相の形成が認められた。Ge/Au(111)においては、室温でGeを蒸着すると直ちにGe原子がAu層内へ拡散し、Si/Agと同様の流動相が認められた。これらの流動相は金属触媒に誘起された低温結晶化現象に関与していることが示唆される。

研究成果の概要(英文)：Ag(111) and Au(111) surfaces have been observed with scanning tunneling microscope after a small amount of Si and Ge atoms have been deposited. After annealing a Si/Ag(111) surface, a fluid phase appeared with mobile step edges at room temperature. A similar phase appeared for Ge/Au(111) after Ge deposition without annealing. These phases could be related to the low temperature crystallization of Si and Ge using metal catalysts.

研究分野：材料物性

キーワード：構造・機能材料 表面・界面物性 半導体物性 結晶成長

## 1. 研究開始当初の背景

多結晶の Si 薄膜を用いた薄膜トランジスタは中小型の高精細液晶パネルに利用されている。多結晶 Si 薄膜は、ガラス基板上に成膜されたアモルファス Si 薄膜をレーザーにより溶融処理することで作製されるが、大面積プロセスには、より簡便なプロセスが望ましい。Al や Au などの金属は Si の結晶化を促すことが知られており、これらは用いたプロセス(金属誘起結晶化法、Metal-Induced Crystallization(MIC)法)により 300 以下の低温での結晶化が可能となり、フレキシブルデバイスの作製プロセスへの適用も期待される。

これは金属と非晶質 Si の二層膜を加熱することで相互拡散、相分離により、層交換を起こさせ、Si を結晶化させるプロセスであるが、それぞれのプロセスの詳細については未解明な部分が多い。

## 2. 研究の目的

われわれは、触媒金属と Si の界面での反応機構に関する知見を得ることを目的に、走査トンネル顕微鏡 ( Scanning Tunneling Microscopy, STM )を用いた表面観察を続けてきた。その結果、Si をわずかに蒸着した Ag 表面において、観察中にステップ形状が大きく変形する流動的な相を見出した。この相は金属を用いた Si の低温結晶化挙動と関連している可能性があり、本研究では、金属と Si 等の界面反応について調べることを目的とした。

## 3. 研究の方法

Ag/Si 系は、MIC 法による Si の結晶化が報告されている系である。結晶化を示す多くの組み合わせがそうであるように、この系も共晶系の平衡状態図を示す。上に記したように、われわれは Si をわずかに蒸着した Ag 表面の STM 観察を行い、表面に流動層が形成されることを見出した。ここでは、STM を用いて Ag/Si 界面での反応挙動について原子レベルの知見を得ることを目的とした。

Ge は Si より高いキャリア移動度を有することから MOSFET 用の次世代のチャネル材料として期待されている。Ag/Si 系と同様、Au/Ge 系も共晶系の平衡状態図を示す。MIC 法による低温結晶化が報告されている系であり、250 程度のアニールで良質の結晶が得られている。ここでは、Ag/Si 系と同じように STM を用いて Au(111)表面上に微量の Ge 原子を蒸着した表面の挙動の観察を行った。

## 4. 研究成果

Ag(111)表面上に微量の Si 原子を蒸着したところ、蒸着した Si 原子に加えて Ag のアイランドの形成が見られた。これは、Si の Ag 内への拡散に伴って表面に押し出された Ag 原子が表面拡散し、凝集することで形成されたアイランドであると考えられる。また、この表面を 400 程度で加熱し、室温で観察すると、ステップが分単位の時間に変形する流動的な相を観察することができた。表面に Si らしきものは観察できず、アニールにより Ag 内部へ拡散したものと考えられる。Ag/Si 系は共晶系の状態図を示すが、今回の結果は Si 原子が比較的容易に Ag 内へ拡散することを示している。

Au(111)表面に室温で微量の Ge 原子を蒸着したところ、Ge は直ちに Au 層内へ拡散していくことがわかった。このことは、Au 層内への Ge 原子の拡散が、Ag 層内への Si 原子の拡散よりさらに活発であることを示しており、層交換型の金属誘起結晶化法においても、金属層と半導体層の間の相互拡散が低温で活発に起こることを示唆している。また、Ag/Si 系と同様、Ge が拡散した Au 層も流動的な挙動を示すことがわかった。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計4件)

M.Kamiko, R.Suenaga, J.-W.Koo, K.Nose, K.Kyuno, J.-G.Ha, "Epitaxial growth of fcc-Ag(001) nanodots on MgO(001) substrates via Ti seed layer-assisted agglomeration", Journal of Physics D-Applied Physics 46 (2013) 505304, DOI: 10.1088/0022-3727/46/50/505304, 査読有

M.Kamiko, R.Suenaga, J.-W.Koo, K.Nose, K.Kyuno, J.-G.Ha, "Effect of seed layers on structure of self-organized Ag nanodots on MgO substrates", Journal of Applied Physics 114 (2013) 244307, DOI: 10.7567/JJAP.54.06FH06, 査読有

M.Kamiko, R.Suenaga, J.W.Koo, K.Nose, K.Kyuno, Y.Mitsuda, J.-G.Ha, "Effect of seed layers on structure of self-organized Ag nanodots on MgO substrates.", Japanese Journal of Applied Physics 54 (2015) 06FH06, DOI: 10.7567/JJAP.54.06FH06, 査読有

T.Sugiyama, N.Mishiba, M.Kamiko, K.Kyuno, "Fabrication of crystalline Ge thin films by co-deposition of Au and Ge at low substrate temperatures (<200 degrees C) without post annealing", Applied Physics Express 9 (2016) 095501, DOI: 10.7567/APEX.9.095501, 査読有

[学会発表](計 20 件)

神子公男, 末永亮, 野瀬健二, 具正祐, 弓野健太郎, 光田好孝, 河在根, "Ti シード層による自己組織化 Ag 薄膜の凝集過程", 応用物理学会秋季学術講演会, 2013/9/16-20、同志社大学

杉山貴俊, 神子公男, 弓野健太郎, "Au と Ge の同時スパッタによる Ge 薄膜の結晶化", 応用物理学会春季学術講演会, 2014/3/17-20、青山学院大学

稲瀬陽介, 神子公男, 弓野健太郎, "Si/Ag(111)の表面形態の STM 観察 (II)", 応用物理学会春季学術講演会, 2014/3/17-20、青山学院大学

庫井俊輔, 飯島裕貴, 三芝直也, 神子公男, 弓野健太郎, "Cu を触媒に用いた MIC 法による Si 薄膜の結晶化", 日本金属学会秋期講演大会、2013/9/17-19、金沢大学

橋口浩平, 稲瀬陽介, 神子公男, 弓野健太郎, "Ag/mica 上に蒸着した Si の影響による Ag の構造変化", 日本金属学会秋期講演大会, 2014/9/24-26、名古屋大学

飯島裕貴, 弓野健太郎, 神子公男, "Al を用いた Surfactant Crystallization 法による結晶 Si 薄膜の作製", 日本金属学会秋期講演大会, 2014/9/24-26、名古屋大学

三芝直也, 杉山貴俊, 神子公男, 弓野健太郎, "Au、Ge 同時スパッタ法による結晶化 Ge 薄膜の作製", 日本金属学会秋期講演大会, 2014/9/24-26、名古屋大学

橋口浩平, 若林陽介, 稲瀬陽介, 神子公男, 弓野健太郎, "Au/mica 上に蒸着した Si の影響による Ag の構造変化 (II)", 日本金属学会春期講演大会, 2015/3/18-20、東京大学

末永容平, 弓野健太郎, "Au による Ge の MIC 法における熱処理温度および膜厚依存性", 日本金属学会春期講演

大会, 2015/3/18-20、東京大学

谷口公一, 神子公男, 弓野健太郎, "Ag を用いた MIC 法による Si の結晶化挙動", 日本金属学会春期講演大会, 2015/3/18-20、東京大学

小室尚貴, 神子公男, 弓野健太郎, "Au-Ge 同時スパッタによるアモルファス Ge の結晶化", 日本金属学会春期講演大会, 2015/3/18-20、東京大学

杉山貴俊, 神子公男, 弓野健太郎, "Au と Ge の同時スパッタによる Ge 薄膜の結晶化(II)", 応用物理学会春季学術講演会, 2014/3/11-14、東海大学

若林陽介, 橋口浩平, 神子公男, 弓野健太郎, "Au(111)表面上における Ge の STM 観察", 応用物理学会秋季学術講演会, 2015/9/13-16、名古屋国際会議場

山本怜, 杉山貴俊, 神子公男, 弓野健太郎, "Au と Ge の同時スパッタによる Ge 薄膜の結晶化の膜厚依存性", 応用物理学会秋季学術講演会, 2015/9/13-16、名古屋国際会議場

鈴木竜也, 高鳥毛怜, 杉山貴俊, 神子公男, 弓野健太郎, "Au と Ge の同時スパッタによる結晶 Ge 薄膜の作製: リンドープの影響", 応用物理学会秋季学術講演会, 2015/9/13-16、名古屋国際会議場

B.M.Joseph, T.Kondo, T.Suzuki, M.Kamiko, K.Kyuno, "Crystallization of Germanium thin films using Gold-Antimony (AuSb) as a catalyst", 11<sup>th</sup> South East Asian Technical University Consortium Symposium, 2017/3/14, Vietnam

B.M.Joseph, T.Kondo, T.Suzuki, M.Kamiko, K.Kyuno, "AuSb induced crystallization of Ge thin films", 応用物理学会秋季学術講演会, 2015/9/13-16、朱鷺メッセ(新潟市)

阿久津敏, 神子公男, 弓野健太郎, "AuGe/Au 積層膜のアニールによる Ge 結晶薄膜の作製(1)", 応用物理学会秋季学術講演会, 2015/9/13-16、朱鷺メッセ(新潟市)

熊谷健太, 神子公男, 弓野健太郎, "AuGe/Au 積層膜のアニールによる Ge 結晶薄膜の作製(2)", 応用物理学

会秋季学術講演会、2015/9/13-16、朱鷺メッセ（新潟市）

高島毛怜、神子公男、弓野健太郎、“uとGeの同時スパッタによるGe薄膜の結晶化(III)”、応用物理学会秋季学術講演会、2015/9/13-16、朱鷺メッセ(新潟市)

〔産業財産権〕

出願状況（計1件）

名称：「ゲルマニウム層の製造方法、ゲルマニウム層、ゲルマニウム層付き基板、ゲルマニウムナノドット、ゲルマニウムナノワイヤ付き基板、積層体、薄膜トランジスタおよび半導体素子」

発明者：弓野健太郎、大石知司、三芝直也、杉山貴俊、原浩子、鈴木竜也

権利者：芝浦工業大学

種類：特許

番号：特願 2015-169569

出願年月日：2015年8月28日

国内外の別：国内

## 6．研究組織

### (1)研究代表者

弓野 健太郎 (KYUNO, Kentaro)

芝浦工業大学・工学部・教授

研究者番号：40251467

### (2)連携研究者

神子 公男 (KAMIKO, Masao)

東京大学・生産技術研究所・助教

研究者番号：80334366