

**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：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25289231

研究課題名(和文) 金属の触媒効果の利用によるシリコン薄膜の効率的な結晶化法の開発

研究課題名(英文) Low temperature crystallization of Si by metal-induced crystallization method

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) 14,600,000円

研究成果の概要(和文)：フラットパネルディスプレイやフレキシブルデバイスに使用する薄膜トランジスタのチャネル層への応用を目的として、金属触媒を利用してSi等の半導体薄膜を低温で結晶化する技術の開発に取り組んだ。その結果、あらかじめAl等の金属触媒でコートした加熱基板にSi原子を供給したり、加熱基板にAuとGeを同時に供給することで、結晶化をより低温で起こすことが可能であることを明らかにした。また、触媒金属内にドーパントを添加しておくことで、半導体への低温ドーピングも可能であることも見出した。

研究成果の概要(英文)：Low temperature crystallization of semiconductor materials by metal-induced crystallization has been studied. It is found that by depositing Si on a heated substrate covered with Al or codepositing Au and Ge on a heated substrate, crystallization can be achieved at lower temperatures than conventional methods. Moreover, it is found that it is possible to activate dopants during crystallization by adding dopants in 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 薄膜は一般的に、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、大面積基板を処理するためには、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、これらを用いたプロセス (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。界面に相互拡散を抑制するための酸化物質層を導入するなどの工夫を凝らすことにより、これまでも優れた品質の結晶薄膜が作製されている。

## 2. 研究の目的

本研究では、通常行われている層交換型の金属誘起結晶化法を進展させ、Si 等の半導体の結晶薄膜を低温で効率よく結晶化するための基盤技術を開発することを目的とする。具体的には、あらかじめ触媒金属でコートした加熱基板上に Si を堆積する手法 (サーファクタント・クリスタライゼーション法) を考案し、低温結晶化を試みた。

また、Ge は Si に比べてキャリア移動度が大きいことなどから、最先端の集積回路において Si の次の世代のチャンネル層への利用が期待されているが、Si よりも低温での結晶化も期待できる。ここでは、加熱基板上に Ge と触媒金属である Au を同時に供給し、低温での結晶化も試みた。

一方、多結晶 Ge は格子欠陥の存在により p 型の挙動を示すことが知られているが、活性化処理なしに低温でドーパントを導入することで n 型の Ge 薄膜を実現出来れば、応用範囲が格段に広がる。ここでは、ドーパントを導入した触媒金属を用いることで MIC 法による n-Ge の作製も試みた。

また、結晶化の起源を調べる目的で Au、Ag 上の半導体原子の挙動を走査トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscopy (STM)) により観察した。

## 3. 研究の方法

サーファクタント・クリスタライゼーション法による結晶化： 通常の MIC 法では、触媒金属とアモルファス半導体の二層膜をアニール、拡散、層交換を起こすことで結晶化を行うが、申請者等は、半導体の膜厚が薄いほど拡散の反応が低温で起こることを見出した。そこで、あら

かじめ触媒金属で被覆した加熱基板上に半導体を積層する新手法 (サーファクタント・クリスタライゼーション法) の着想に至った。これは、膜厚の薄い極限での MIC 法に相当し、成功すれば、結晶化温度の低下のみならず、触媒金属の使用量の低減につながることも可能である。

Ag(111)表面上における Si 原子の挙動に関する研究： 金属誘起結晶化に関しては、原子レベルでの反応機構が十分に解明されていない。そこで、Ag(111)表面上に微量の Si 原子を蒸着し、界面での反応挙動を STM で観察することで結晶化機構に関する知見を得ることを目的とした。

触媒金属と半導体の加熱基板上への同時スパッタによる結晶化反応の効率化： 後述するように、サーファクタント・クリスタライゼーション法では結晶化の低温化を実現できたが、触媒金属が膜面内方向に凝集してしまい、十分な結晶化率を得られなかった。そこで、この問題を回避するために、加熱基板上に触媒金属である Au と Ge を同時に供給することを試みた。これにより、成膜中、触媒金属を成長表面に均一に分散させることができると考えた。

結晶化中の半導体のドーピング： Ge の多結晶は p 型となることが知られているが、ドーピングにより n 型をつくることできれば、pn 接合をはじめ、CMOS インバータなど、様々なデバイスへの応用が可能となる。ここでは、結晶化に使う金属触媒の中にあらかじめドーパントが入ったものを使用し、低温でのドーピングを試みる。

## 4. 研究成果

サーファクタント・クリスタライゼーション法による結晶化： Al、Ag などの薄膜でコートした加熱基板上に Si の成膜を行うと、通常の層交換を利用した結晶化に比べて、高速に、しかも低温で結晶化が起こることが明らかとなった。

Ag(111)表面上における Ge 原子の挙動に関する研究： Ag(111)表面上に 1 原子層以下の微量の Si 原子を蒸着し、400 以上にアニールした表面を STM で観察すると (室温) ステップが変形する流動層が形成されることを見出した。これは室温においても原子の拡散が活発であることを示唆しており、金属に誘起された結晶化が低温で起こることと関連している可能性がある。

触媒金属と半導体の加熱基板上への同時

スパッタによる結晶化の効率化： Ge を触媒金属である Au とともに加熱基板上に堆積すると ~170 の基板温度で Ge の結晶薄膜が得られることがわかった。このような低温で結晶化が実現したのは、成長中の薄膜表面に AuGe 合金の液相が存在し、液相から結晶 Ge が成長しているためではないかと推測している。

結晶化中の半導体のドーピング： AgSb 合金を用いて Ge の結晶化を行ったところ、330 のプロセス温度で n 型の Ge を実現することができた。通常はドーパントをイオン打ち込みにより導入した後に 600 程度のアニールを必要とする。低温での活性化は、結晶化と同時にドーパントを導入できたことによると考えられる。

#### 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)

高鳥毛怜、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)

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