

プロジェクト名：単層化層状物質の新奇物性探索

代表者：上野 啓司（理工学研究科・准教授）

1 研究の目的

グラファイト単結晶からの単層グラフェン剥離形成が2004年に実現し、様々な特異物性が発見されて以来、他の同様な2次元積層構造を持つ層状物質についても、単層化による新奇物性発現や素子材料としての応用について注目が集まっている。しかしグラファイトと同様に天然単結晶が得られる層状物質はMoS₂、雲母等に限られる。また天然物は多様な不純物を含むため、正確な物性測定を試料としては相応しくない。本研究では様々な層状物質単結晶を人工的に作製し、不純物特性を見極めた上で単層化し、新奇物性発現の可能性を探ることを目標とする。また分子線エピタキシー法や化学気相成長法などの薄膜成長技術を用いて、層状物質単層膜を形成することも試みる。

2 研究の進め方及び研究の成果

平成24年度における研究の結果、以下のような成果が得られた。

(1) ホール測定によるMoS₂バルク結晶の伝導型決定と電界効果トランジスタ動作特性との比較

層状遷移金属ダイカルコゲナイド(MCh₂)の中で、MoS₂のみが天然単結晶として産出する。そのため、粘着テープ劈開したMoS₂薄片を用いた電界効果トランジスタ(FET)に関する研究が多数行われている。ここで、天然のMoS₂結晶の多くがp型の半導体特性を示すことが古くから知られているが、薄膜FETでは、その多くが室温ではn型の動作特性だけを示すことが報告されている。そこで本研究課題では、天然のMoS₂単結晶およびハロゲン添加気相成長法により作製した合成MoS₂単結晶について、ホール効果測定により半導体特性を調べ、さらにFETを形成してその動作特性を検証した。

合成MoS₂単結晶は、石英アンブル中にMoS₂粉末と微量のBr₂を真空封入し、2ゾーンの管状電気炉で粉末試料側を960°C、反対側を900°Cに加熱し、1週間維持した後、徐冷することで成長させた。天然及び合成MoS₂単結晶を正方形に切り出し、四隅に銀ペーストで電極を形成し、マイクロプローブ式測定装置を用いて室温、真空雰囲気下でホール効果測定を行った。

FET素子の作製は、ゲート基板に熱酸化SiO₂(285 nm厚)付p⁺⁺Si基板を用い、まずその表面に1,1,1,3,3,3-ヘキサメチルジシラザン自己組織化単分子膜を形成し、その上に粘着テープ剥離転写法により、各MoS₂単結晶の薄片を転写した。続いて金ペーストを塗布してソース/ドレイン電極を形成し、真空炉中で200°C、3時間アニールを行った。作製したFET素子の構造を図1に示す。FET動作の測定は、真空デシケータ中で行った。

表1にホール効果測定の結果、及びFET素子の動作特性値を示す。合成MoS₂単結晶はどちらもn型の特性を示したが、天然単結晶はこれまでの報告と同様に、ホール効果測定では

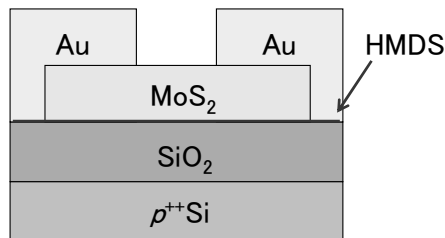


図1 MoS₂を用いたFET素子の構造

表1 天然及び合成MoS₂単結晶のホール効果測定結果、及びそれらの薄片を用いたFET素子の動作特性

MoS ₂ 単結晶の種類	ホール効果測定によるキャリア種類と密度	ホール効果測定による移動度	FET動作のキャリア種類と移動度	FET閾値電圧	FET on/off比
天然単結晶	p, 9.3×10 ¹⁵ /cm ³	23 cm ² /Vs	n, 38 cm ² /Vs	-13 V	1.3×10 ³
Br ₂ 添加合成単結晶	n, 2.8×10 ¹⁶ /cm ³	220 cm ² /Vs	n, 39 cm ² /Vs	-6.4 V	3.3×10 ³

p型を示すにもかかわらず、FET素子はn型動作のみを示した。これは、ソース／ドレイン電極とMoS₂単結晶チャンネルの接合が、電子注入に対しては障壁が低く、正孔注入に対しては高いことを示唆している。現在、電極の仕事関数を変化させた時、FET動作特性がどのように変化するか探索を進めている。

(2) 人工育成したWSe₂バルク結晶の伝導型決定と薄膜電界効果トランジスタ動作特性との比較

上記(1)で用いたMoS₂では、現在のところn型単結晶の合成のみ成功しているが、WSe₂についてはハロゲンを添加せずに単結晶成長を行うことで、p型試料の合成を試みた。まずハロゲン添加WSe₂の単結晶は、石英アンブル中にWSe₂粉末とI₂を真空封入し、電気炉内で全体を900°Cまで加熱し、さらに粉末試料端を960°Cまで加熱して1週間維持することで成長した。一方ハロゲン不添加WSe₂の単結晶は、石英アンブル中にWSe₂粉末と約8%分過剰なSeを真空封入し、電気炉内で全体を1060°Cまで加熱し、さらに粉末試料端を1070°Cまで加熱して10日間維持することで成長した。FET素子は(1)と同様にして作製した。

表2にホール効果測定の結果、及びFET素子の動作特性値を示す。ハロゲンを添加せずに成長した単結晶はホール効果、FET動作の両方でp型特性を示しており、WSe₂では不純物の制御によりp,n両方のFET素子が作製可能であることが判明した。現在、電極材料の最適化による移動度向上や、p,n各FET素子を組み合わせたCMOS回路の形成などについて実験を進めている。

表2 I₂又は過剰Se添加により合成したWSe₂単結晶のホール効果測定結果、及びそれらの薄片を用いたFET素子の動作特性

WSe ₂ 単結晶の合成条件	ホール効果測定によるキャリア種類と密度	ホール効果測定による移動度	FET動作のキャリア種類と移動度	FET 閾値電圧	FET on/off 比
I ₂ 添加	n, 9.9×10 ¹⁵ /cm ³	127 cm ² /Vs	n, 59 cm ² /Vs	6.9 V	1.6×10 ³
過剰Se添加	p, 4.0×10 ¹⁵ /cm ³	265 cm ² /Vs	p, 20 cm ² /Vs	0.37 V	7.9×10 ⁴

(3) 化学的気相成長法によるMoS₂薄膜の形成

粘着テープ剥離転写法では大面積素子、高集積化素子を作製することは困難なため、良質なMoS₂薄膜の形成手法開発が今後の研究進展には必要不可欠である。この実験では、MoO₃や(NH₄)₆Mo₇O₂₄の溶液を基板に塗布し、硫黄を含む1気圧の窒素気流下で約800°Cに加熱することで硫化し、MoS₂薄膜を形成することを試みた。図2にMoO₃塗布膜の硫化により得られた薄膜のラマンスペクトルを示す。2つのピークの間隔がバルクMoS₂単結晶と比較すると狭くなっており、単層に近いMoS₂薄膜が成長していることが示唆されている。

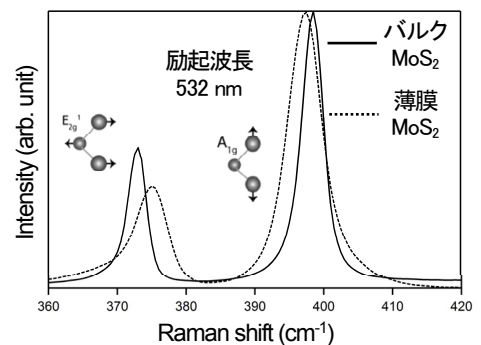


図2 MoO₃塗布膜の硫化により形成したMoS₂薄膜のラマンスペクトル

3 まとめと今後の展望

現在のところ、WSe₂についてはpn特性が制御された単結晶の合成に成功しているが、今後は他のMCh₂や13族/14族層状カルコゲナイドについても同様な特性制御を試み、より高性能なFET素子の作製が可能な材料の探索を進める。また、薄膜成長法により得られた試料によるFET素子作製も今後試みる予定である。上に示した層状物質の単層薄片は近年「原子膜」と呼ばれ、シリコンよりも高速かつ低消費電力で動作するFET素子の材料として脚光を浴び始めている。今後、高額な競争的外部資金に積極的に応募し、予算を獲得して研究を進展させていきたい。