

ミストアニールによる二硫化モリブデン層状薄膜の作製と特性評価

川原村研究室

佐藤翔太

1. 緒言

2004年、英国マンチェスター大学の A. Geim, K.S. Novoselov らがグラファイトの単位層である「グラフェン」の物性評価に成功してから、グラフェンのような層状物質と呼ばれる二次元構造を持つ物質が注目されている[1]。層状物質とは、共有結合やイオン結合のような強い結合で形成された単位層が、ファンデルワールス力などの弱い結合で積層している物質である。そのため、単位層間で容易に劈開し、1原子厚さの薄膜を得ることが可能である。また、単位層表面には半導体材料として用いる際に特性損失の原因となる未結合手(ダングリングボンド)が存在しないため[2]、高い性能を有する軽薄短小な半導体素子の実現が期待できる[3]。

代表的な層状物質であるグラフェンは室温でも非常に高いキャリア移動度を持つことが知られており、素子応用に向けた研究が盛んに行われている[2]。しかし、グラフェンはバンドギャップを持たないため大きなオフ電流が生じてしまい、これが、半導体素子として用いるための高いハードルとなっている[3]。

そこで、最近では層状物質でありながらバンドギャップを持つ遷移金属ダイカルコゲナイド(Transitional Metal Dichalcogenide: TMD)の素子応用が期待されている[1]。本研究では半導体素子として一般的に用いられるシリコン(Si)と同程度のバンドギャップを持つ TMD である二硫化モリブデン(MoS_2)に着目した。現在、二硫化モリブデンを作製する手法として化学的気相成長法(Cheical Vapor Deposition: CVD)や分子線エピタキシー法(Molecular Beam Epitaxy: MBE)がある。これらの手法は非常に高温、または成膜に超高真空を必要とするため、危険かつ、熱源や真空ポンプのエネルギー消費が大きい。そこで本研究では、安全で低環境負荷な、低温・大気圧での硫化を目指した。

2. 実験装置および方法

今回、二硫化モリブデン(MoS_2)を作製するにあたり、ミストアニールという手法を用いた。ミストアニールとは、超音波振動により霧状にした原料溶液をガスで反応炉に供給し、熱処理を行う手法である。従来の手法である CVD 法は、硫黄(S)を昇華させ、アルゴン(Ar)等の不活性ガスで $700 \sim 1000^\circ\text{C}$ の高温反応炉内に供給し、硫黄雰囲気中で酸化モリブデン(MoO_x)等のモリブデン関連物質と反応させる手法である[4]。この手法では装置が大掛かりなものとなる。今回用いたミストアニールでは硫黄を溶解した溶液を用いるため、装置構造を簡易なものにすることが可能である。過去の文献にて、化合物太陽電池に用いる CZTS($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$)等の多元系硫化物半導体薄膜作製において、ミストアニールによる硫化に成功したという報告があり、ミストアニールの硫化プロセスとしての可能性が示された[5]。

今回の実験では硫化促進剤にチオウレア(thiourea $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$)、溶媒に純水とメタノールを用いた。実験条件を Table1 に示す。

まず、石英基板上にスパッタリングで酸化モリブデン(MoO_x)を作製し、それをミストアニールにより硫化を試みた。

作製したサンプルはラマン分光装置を用いて分析を行った。今回用いたラマン分光装置のレーザー光の波長は 532nm である。

3. 実験結果および考察

酸化モリブデン(MoO_x)のミストアニール前と 345°C でのミストアニール後のラマン分光測定結果を fig.1 に示す。二硫化モリブデン(MoS_2)の Raman Shift は A_{1g} : 405 cm^{-1} 付近、 E_{2g}^1 : 384 cm^{-1} 付近と報告されており[6]、今回作成したサンプルは硫化に由来するピークが見られた。従来手法と比較して圧倒的な低温での硫化を実現できている結果と言える。しかしながら、 819 cm^{-1} 付近の酸化のピークも見られる[7]。これは、ミストアニール前の酸化モリブデンの酸素原子が硫黄に完全に置換されなかったためであると考えられる。

そこで、石英基板上にモリブデン(Mo)単体の薄膜を製膜し、ミストアニールを行った。ミストアニール前と 345°C でのミストアニール後のラマン分光測定結果を fig.2 に示す。モリブデンを製膜したサンプルでは酸化由来のピークが小さくなり、硫化に成功したといえる。

Table 1 実験条件

溶質	Thiourea: 0.7612 g
溶媒	H_2O : 200 mL
濃度	0.05 mol/L
種類	ファインチャネル
搬送ガス	Ar: 1.0 L/min
希釈ガス	Ar: 2.0 L/min
処理時間	10 min
基板温度	$315 \sim 390^\circ\text{C}$ (15°C 間隔)

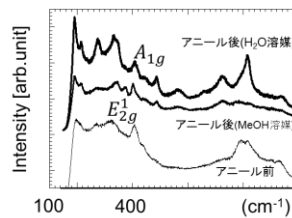


Fig.1 ラマン分光装置による測定結果
酸化モリブデン基板のRaman Shift

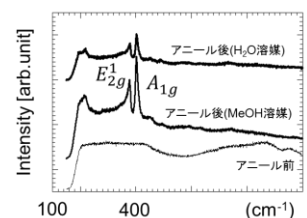


Fig.2 ラマン分光装置による測定結果
モリブデン基板のRaman Shift

文献

- [1] K.S. Novoselov, *et al*, PHNS, July26, 2005, Vol.102, No.30, 10451-10453
- [2] 上野啓司・塚越一仁, J.Appl.Phys.,83 (2014) 274
- [3] Yasusgi Iyechika, SCIENCE & TECHNOLOGY TRENDS, 37 (2010)
- [4] 黒崎祐太郎・上野啓司, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 講演予稿集 (2014 秋 北海道大学)
- [5] 柴山健次, 京都大学修士論文 (2014)
- [6] Hong Li, *et al*, Adv. Funct. Mater 22 (2012) 1390
- [7] 上條富士太, 高知工科大学修士論文 (2003)