

次世代薄膜作製技術ミスト CVD による二硫化タングステン層状薄膜作製

高知工科大学システム工学群電子系電子工学専攻

材料革新サスティナブルマテリアル研究室 井上 翔斗

1. 背景

近年、グラフェンや遷移金属ダイカルコゲナイド(Transitional Metal Dichalcogenide: TMD)等の層状物質が注目されている。層状物質とは、イオン結合や共有結合のような強い力で結合した単位層が、ファンデルワールス力のような非常に弱い力で積層した物質のことである[1]。グラフェンに代表される層状物質は、室温でも非常に高いキャリア移動度を持つ等、二次元構造に由来する優れた電気的特性を持つことが知られている。シリコンを用いた半導体素子は、微細化し、集積することにより、性能向上を目指してきた。しかし、微細化に伴いリーク電流の増大や未結合手(ダングリングボンド)に他の原子がトラップされる等、その影響が無視できなくなりつつあり、性能向上の限界が見え始めている[2]。一方、層状物質は特性損失の原因となるダングリングボンドが少ないため、高い性能を有したまま、軽薄短小なデバイスの実現が期待できる[3]。また、屈曲しても導電性を保つことができるため、フレキシブルデバイスを実現する有望な材料である[4]。

2. 目的

先行研究で二硫化モリブデン(MoS_2)について実験を行っている。そこで、二硫化モリブデンと同じ層状物質である二硫化タングステン(WS_2)に着目した。さらに、二つを比較し高い性能を持つ方をデバイスに応用することや、二つを積層させて新たな特性が発現しないかなどを検討したいと考えた。

3. 実験装置

本研究ではミスト CVD を用いて WS_2 の作製を試みた。一般的に薄膜を作製する手法として、スパッタ法や分子線エビタキシー(Molecular Beam Epitaxy: MBE)法、化学気相成長(Chemical Vapor Deposition: CVD)法が用いられる。これらの手法は成膜時に、真空状態や高温を維持する必要がある。そのため、半導体工場におけるエネルギー消費率は真空プロセスや冷却水、ヒーターに使われるエネルギーが大半を占めている。一方、低温・大気圧下で、均質かつ高品質な薄膜を作製することが可能な手法であるミスト CVD では、真空プロセスや冷却水を必要としないため、コストの削減や環境負荷低減が期待できる。

ミスト CVD は①原料溶液を超音波振動によって「霧状」とする。②キャリアガスによって霧状となった原料溶液を反応炉に供給する。③原料溶液で満たした反応炉内で熱分解によって薄膜を得る、という大きく分けて3つの工程から成る[5]。本研究室では、先行研究としてミスト CVD による二硫化モリブデン(MoS_2)層状薄膜の作製を試みており[6][7]、ミスト CVD の硫化物薄膜作製方法としての可能性を示唆した。二硫化タングステン(WS_2)の成膜にも応用できるのではないかと考える。

4. 実験手順

本研究は、①溶液を作製する。②熱した基板の上に溶液を滴下し(スピコート)、成膜できるか確認③ミスト CVD による成膜④ラマン分光による元素分析⑤走査型電子顕微鏡による基板表面の観察という手順で実験を行った。

5. 実験条件

タングステンの前駆体として、テトラチオタングステン酸(IV)アンモニウム($(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$)を使用し、超純水に溶解した溶液を用いて実験を行った。実験条件を表 1 に示す。先行研究の結果から最適温度は 400°C と確認でき、 400°C で行った。モル濃度は 0.014mol/L である。

6. 実験結果

スピコートによる実験結果を図 1 に、ミスト CVD による実験結果を図 2 に示す。二硫化タングステン(WS_2)のピークを確認することはできたが、それより大きな酸化タングステンのピークが確認できる。

7. 考察

スピコートによって作製したサンプルのラマンスペクトルから、基板が空気に触れているため、硫化よりも酸化が支配的になり、酸化タングステンが得られたと考えられる。

ミスト CVD によって作製したサンプルのラマンスペクトルからも酸化タングステンのピークが確認できる。これは溶媒として超純水を用いたため超純水の酸化力によるものだと考えられる。

8. 展望

今回の実験では、 WS_2 のピークより、 WO_x のピークが大きく確認できた。そこで今後の展望として、溶媒に超純水ではなくメタノール等、酸化しない溶媒を選定する。また、ミスト CVD による成膜後にアニール処理を行い、高品質な WS_2 薄膜を成長させたい。

9. 参考文献

- [1] 上野啓司, 塚本一仁, Jpn.J.Appl.Phys., Vol.83 (2014)
- [2] Si ダングリングボンドネットワークにおける 磁生理論(2004)
- [3] 結晶でもグラフェン凌ぐ2次元電子機能を実現(2015)
- [4] L.Britnell, Science 02 May (2013)
- [5] 川原村海幸, 京都大学博士論文 (2008)
- [6] 佐藤翔太, 応用物理学会(2016)
- [7] 佐藤翔太, 高知工科大学学士論文(2015)

表1 実験条件

溶液	$(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$	1g
		H_2O
種類	ファインチャンネル式	
搬送ガス	Ar	2.5 L/min
希釈ガス	Ar	4.5 L/min
噴霧時間	5-20 min (5 min間隔)	
基板温度	400°C	

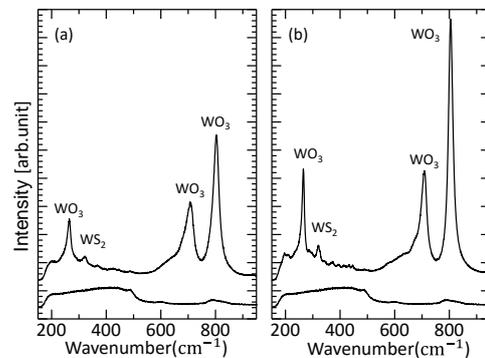


図 (a) スピコートによる実験結果

(b) ミストCVDによる実験結果