

令和 3 年 6 月 11 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2017～2020

課題番号：17H03241

研究課題名（和文）MOCVD法による遷移金属ダイカルコゲナイドの成長技術開発とフォトニクス機能探索

研究課題名（英文）Development of MOCVD growth technique for transition metal dichalcogenides and exploring their photonic functionalities

研究代表者

佐久間 芳樹（SAKUMA, Yoshiki）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・グループリーダー

研究者番号：60354346

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,500,000円

研究成果の概要（和文）：次世代の新たな半導体材料として期待される遷移金属ダイカルコゲナイドに関して、MOCVD法に基づく独自の成膜技術の開発を進めるとともに、フォトニクス材料としての可能性を見極める基礎研究を行った。MoやWのプリカーサとして、オキシクロライド原料の有用性を示したほか、高い耐熱性と触媒効果を兼ね備えたアルカリ・アルミノシリケートガラス基板を見出し、それを基板に用いた成長技術を開発した。また、面内量子閉じ込めの確認やヘテロ構造に必須なTMDC材料の拡張を実現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、現在急速に関心が高まっている遷移金属ダイカルコゲナイドのMOCVD技術の先導的研究を進めたものである。MOCVDの原料プリカーサの選択や触媒効果を持つ新たなガラス基板に関して独自の研究を展開し、有用な結果と知見を明らかにした。その結果、世界的にも誇れるレベルのMOCVD技術を構築した。また、ヘテロ構造の基盤技術として多種のTMDCの成膜を実現し、面内量子閉じ込めを世界で初めて観測した。これらの研究成果の技術的・学術的価値は極めて高く、材料技術を通じて近未来のスマート社会の構築にも寄与しうるものと考えられる。

研究成果の概要（英文）：We have developed a unique growth technique based on MOCVD method to synthesize transition metal dichalcogenide monolayers, which are promising new semiconductors in next generation. The potential and functionality of these materials were studied from the viewpoint of photonic applications. We showed that Mo- and W-oxychlorides are appropriate precursors in MOCVD growth, and also found that an alkaline aluminosilicate glass is useful as the growth substrate because it has both high heat resistance and efficient catalytic effect. To explore heterostructures and quantum nanostructures of TMDC, we realized expanding the material variations of TMDC which can be grown by MOCVD, and succeeded in observing in-plane quantum confinement effect for the first time.

研究分野：半導体のエピタキシャル成長

キーワード：遷移金属ダイカルコゲナイド 層状物質 MOCVD

### 1. 研究開始当初の背景

本研究に着手した当時、遷移金属ダイカルコゲナイド (TMDC) と呼ばれる原子層レベルの厚さを有する新たな2次元半導体材料に極めて高い注目が集まり、斬新な物性やデバイスの初期特性が活発に報告されるなど、世界中で TMDC の研究が急速に盛り上がり始めていた。しかし、当時の多くの研究は、天然に存在する輝水鉛鉱 ( $\text{MoS}_2$ ) をはじめ、化学輸送法等で合成した  $\text{WS}_2$  や  $\text{MoSe}_2$ 、 $\text{WSe}_2$  などのバルク材料から、グラフェンの初期の研究と同様にスコッチテープを使って TMDC の極薄片試料を機械的に剥離する手法に頼っていた。また、ようやく粉末 CVD 法と呼ばれる簡便な薄膜成長技術が登場し、この手法を用いた研究報告が爆発的な増加を辿っていた。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、TMDC の粉末 CVD 法には多くの技術的問題点や解決しがたい原理的な限界があるとの独自の考察に基づき、全ガス原料が使用でき、かつウエハーの大型化にも対応可能な高い制御性と拡張性を備えた有用な TMDC の薄膜成長技術を確立することである。また、成長核の発生過程の制御やヘテロ接合の形成など、成長技術の高度化を図り、TMDC 系の量子ナノ構造作製と物性評価を進め、TMDC のフォトニクス材料としての有用性を見極めることにも主眼を置いた。

### 3. 研究の方法

研究代表者の III-V 族半導体における MOCVD 技術の知見や経験を活かしつつ、TMDC に特化した独自の MOCVD 装置開発と成膜技術を進めた。具体的には、まず、MOCVD 法では原料プリカーサが技術の優位性を左右するため、モリブデン (Mo) やタングステン (W) の最適な原料プリカーサの選定を行った。また、高品質な TMDC を得るため、適切な基板材料の調査・選定と同時に、基板上での核形成過程の理解を深め、これらを TMDC の量子ナノ構造やヘテロ構造に展開するための基礎技術の開発にあたった。

### 4. 研究成果

以下に4年間の研究で得られた主要な成果の要点を、各項目ごと技術的意義や位置づけ、将来展望を併記しながら簡潔に述べる。

#### (1) 遷移金属元素の原料プリカーサ選定

MOCVD 法に適した Mo や W など遷移金属元素の原料プリカーサとして、イミド・アミド系化合物とオキシクロライド系化合物の2つの候補に着目し、成長様式や膜質の比較を行った。まず、Mo と W のイミド・アミド化合物 (bis(*tert*-butylimido)-bis(dimethylamido)molybdenum or tungsten, ( $\text{N}^t\text{Bu}$ )<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Mo or -W) は室温で液体であり、かつ適度な蒸気圧を持つため、MOCVD の原料ガスとして扱いやすい特徴を持っている。そこで、 $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板上に W イミド・アミドと硫黄原料の  $\text{H}_2\text{S}$  を供給して  $\text{WS}_2$  の成膜を試みたところ、層状に配向した  $\text{WS}_2$  多層膜を確認した。しかし、原料供給量や成膜時間を調整して単層  $\text{WS}_2$  の成膜に成功したものの、直接遷移型バンド構造から期待される強い PL 発光は観測できなかった。XPS 分析により  $\text{WS}_2$  膜内に窒素 (N) やカーボン (C) が見られたことから、イミド・アミド化合物の分子内に存在する N や C 元素が未分解のまま不純物として取り込まれたことが膜質劣化の原因と推定した。以上の経緯から、プリカーサ内に N や C を含まない新原料を探索し、Mo や W のオキシクロライドに着目することにした。具体的には、Mo のオキシクロライド原料として  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  を選定した。この原料は固体であるが、室温付近でもある程度の揮発性を示し、成膜に利用できる。700°C、500Torr の条件下で、 $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  と  $\text{H}_2\text{S}$  を供給して  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板上に成膜を試みたところ、図1に示すように微小な三角形ドメインが形成され、偏光ラマンによる評価で2次元配向した  $\text{MoS}_2$  単層膜であることを確認した。また、室温で強い PL 発光も観測した。 $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  には C や N 元素が含まれておらず、O と S も同族元素で置換されやすいことが高品質の  $\text{MoS}_2$  が得られる理由として考えられる。

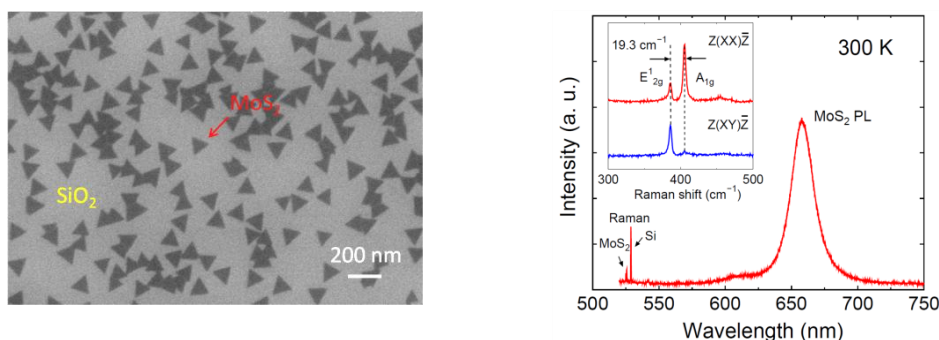


図1:  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  原料による単層  $\text{MoS}_2$  の SEM (左)、偏光ラマンおよび PL スペクトル (右)

また、W のオキシクロライド原料として  $\text{WOCl}_4$  を選定して成膜実験を行ったところ、図 2 のように 2 次元配向した  $\text{WS}_2$  の単層膜形成と単層膜を示すラマンスペクトル、および極めて強い PL 発光を確認した。

以上のように、MOCVD のプリカーサとして Mo や W のオキシクロライド原料を独自に見出し、その有用性を明らかにした。オキシクロライド原料は、原理的に高純度の単層膜が得られる特徴を備えており、今後 TMDC の MOCVD 技術において重要なプリカーサになると考えられる。

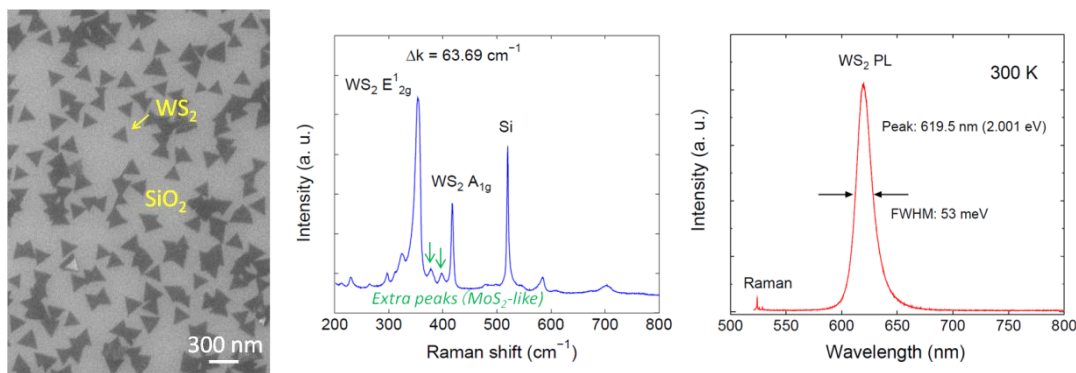


図 2 :  $\text{WOCl}_4$  原料による単層  $\text{WS}_2$  の SEM (左)、ラマン (中)、PL スペクトル (右)

## (2) 特殊ガラス基板による触媒成長技術

Mo や W のオキシクロライド原料ガスを使う独自の MOCVD 技術開発をさらに進め、TMDC の単結晶ドメインサイズの増大を実現する手法の開発に取り組んだ。粉末 CVD 技術の新たな展開として、アルカリ金属元素の触媒効果を使ったドメインサイズの増大が注目され始め、 $\text{MoO}_3$  や  $\text{WO}_3$  の粉末原料に NaCl 粉末を混合する方法や、Na 元素を含むソーダガラスを触媒基板として用いる方法が報告された。特に、安価なガラス基板を用いる手法は MOCVD との整合性も良く興味深い。ソーダガラスの軟化温度が  $720^\circ\text{C}$  と低いため、ガラス基板の熱変形や熱ダメージが懸念される。そこで、独自に耐熱性の高い新たなガラス基板の探索を進め、ナトリウム (Na) のほかにアルミ (Al) を含んだアルカリ・アルミノ・シリケートガラスと呼ばれる特殊組成のガラス基板が、「触媒効果」と「耐熱性」の両面で極めて有効であることを見出した。アルカリ・アルミノ・シリケートガラスの軟化点はアルミ添加の影響で  $830^\circ\text{C}$  となり、一般的なソーダライムガラスより約  $100^\circ\text{C}$  高いことが大きな特徴である。そのため、 $750^\circ\text{C}$  付近の成膜温度でもガラス基板の変形が少なく、TMDC の MOCVD 成長の触媒基板として充分使用できることがわかった。MOCVD 法によるアルカリ・アルミノ・シリケートガラス基板上への  $\text{MoS}_2$  の成長過程を詳しく調べた結果、Mo 原料の流量や成膜時間の増大とともに成長核が数  $\mu\text{m}$  級のグレインまで増大して合体し、最終的に連続膜が得られることを確認した。さらにその後、2 層目の成長開始も確認した (図 3)。このような成長核のサイズ増大と横方向成長速度の増加は、ガラス中の Na 成分による触媒効果と考えられる。得られた  $\text{MoS}_2$  が単層膜であることは、ラマンスペクトルの  $E_{2g}^1$  と  $A_{1g}$  モードの波数間隔から確認した (図 4(左))。また、単層の連続膜からは、室温で極めて強い PL 発光が観測され、膜の品質が良好であることが明らかとなった (図 4(右))。さらに、 $\text{WS}_2$  の MOCVD 成長についても同様に、アルカリ・アルミノ・シリケートガラスが明確な触媒効果を示すことを確認した。

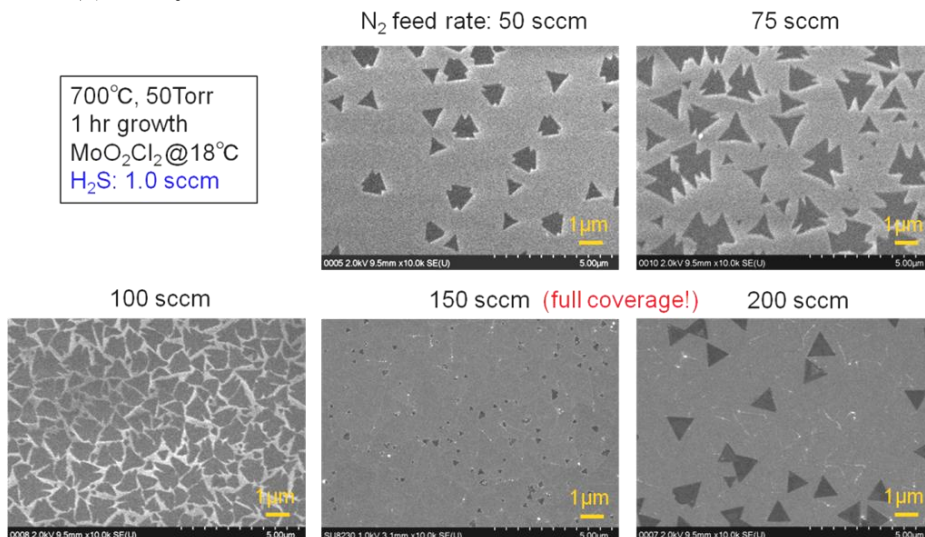


図 3 : ガラス基板上に  $700^\circ\text{C}$ , 50Torr で 1 時間成膜した  $\text{MoS}_2$  の  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  流量依存性



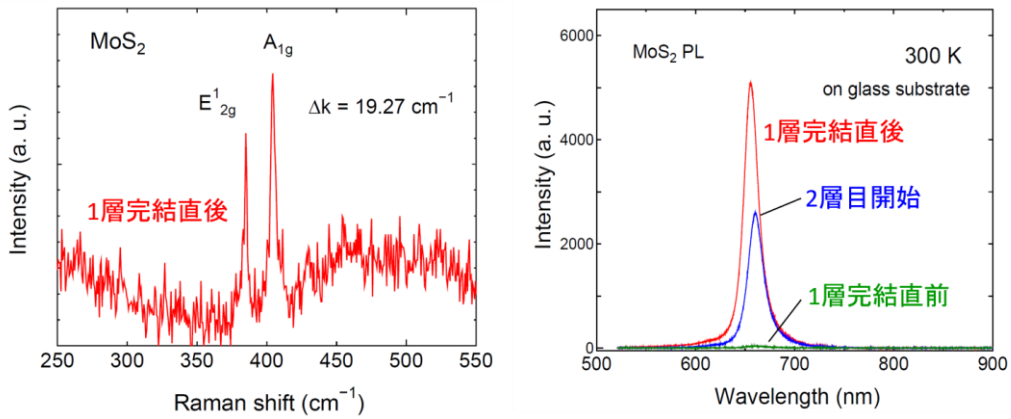


図 4: ガラス基板の上に成膜した MoS<sub>2</sub> のラマンスペクトル (左) と PL スペクトル (右)

### (3) 面内方向量子閉じ込めとヘテロ構造に向けた材料拡張

TMDC 単層膜の厚さはわずか約 0.7 nm の極薄であり、面直方向には真空準位による量子閉じ込めが実現されている。そもそも単層膜のバンド構造が直接遷移型になる原因が量子閉じ込めに基づいており、TMDC 単層膜から強い PL が観測される実験事実は面直方向の量子閉じ込めを裏付ける。我々は、面直方向の量子閉じ込めに加えて、面内の量子閉じ込めを付加することで、TMDC の量子ドット構造を作製することを最終目標としており、それに向けた先行研究を行った。まず、SiO<sub>2</sub>/Si 基板上の WS<sub>2</sub> の単結晶ドメインサイズの微小化を試みた。図 5 に示すように MOCVD の成長時間を 15min~120min と変えることで、核密度をほぼ一定に保ったまま三角形の単結晶ドメインのサイズを約 50nm~500nm に制御できることを確認した。また、室温の顕微 PL スペクトルの統計的評価の結果、ドメインサイズが約 60nm と最も小さい WS<sub>2</sub> の場合に、自由励起子の発光エネルギーがドメインサイズ約 170nm の場合と比べて約 8meV ブルーシフトすることを明らかにした (図 6)。CVD で形成した単層 WS<sub>2</sub> の横方向量子閉じ込め効果を観測した世界初の成果である。

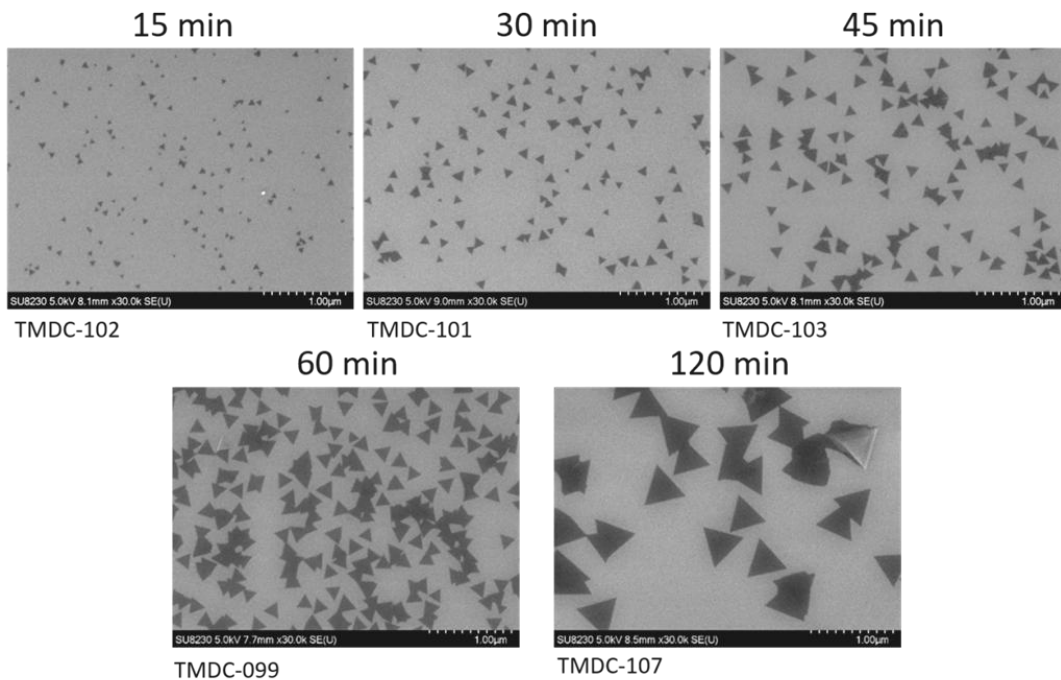


図 5: 700°C, 50Torr で成膜した WS<sub>2</sub> 単結晶ドメインサイズの成膜時間依存性

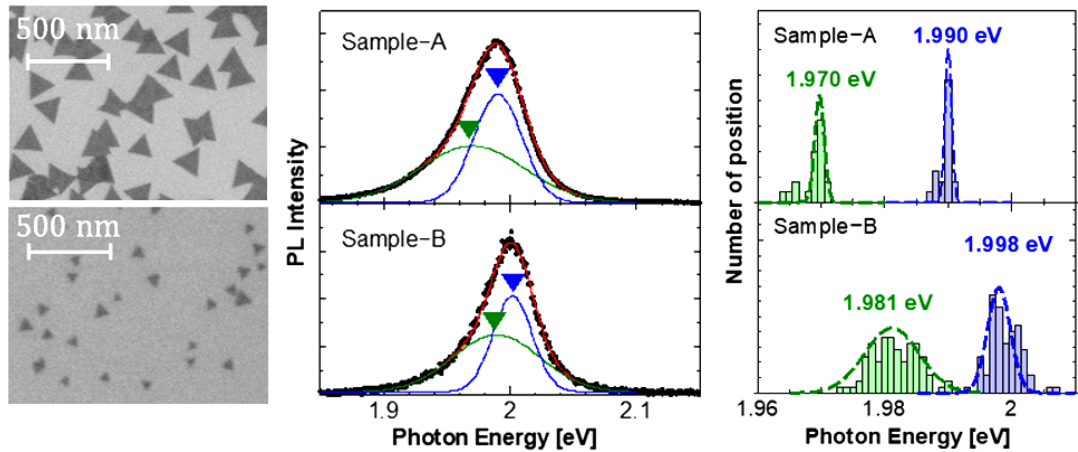


図6：平均ドメインサイズ170nm（サンプルA）と60nm（サンプルB）のSEM像（左）、マクロPLスペクトル（中央）、ピークエネルギー位置のヒストグラム（右）。  
青は中性励起子発光で、緑は荷電励起子の発光。

このほか、カルコゲン元素の原料ガスとして $\text{H}_2\text{S}$ ガスに代えて $\text{H}_2\text{Se}$ を導入することで、S系と同一の成長温度・圧力下で高品質な $\text{MoSe}_2$ や $\text{WSe}_2$ など、Se系のTMDCの成膜にも成功した。この結果、MOCVD技術で $\text{MoS}_2$ 、 $\text{WS}_2$ 、 $\text{MoSe}_2$ 、 $\text{WSe}_2$ の4種が $700^\circ\text{C}$ 、50Torrの同一条件下で成膜できることになった。図7に4種類のTMDC単層膜のラマンとPLスペクトルを示した。いずれのTMDCも光学特性は極めて良好である。このように、ひとつの成膜装置の同一条件下で、4種のTMDCの成膜に成功した報告例は無く、我々のMOCVD技術の優位性を示している。本科研費の研究で、多種のヘテロ構造を実現するための要素技術が整ったと言える。今後、TMDCを使った量子ナノ構造やヘテロナノ構造の研究を加速していく予定である。

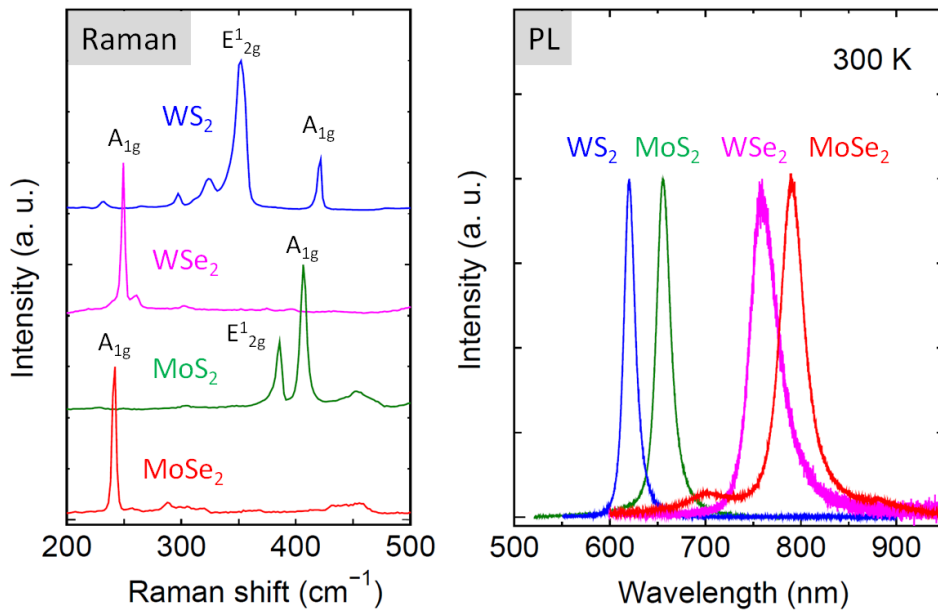


図7：本研究で開発したMOCVDで成膜した4種のTMDCのラマンスペクトル（左）とPLスペクトル（右）

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Akihiro Ohtake, Yoshiki Sakuma	4. 巻 125
2. 論文標題 Two-Dimensional WSe <sub>2</sub> /MoSe <sub>2</sub> Heterostructures Grown by Molecular-Beam Epitaxy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 11257 ~ 11261
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c02780	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shisheng Li, Jinhua Hong, Bo Gao, Yung-Chang Lin, Hong En Lim, Xueyi Lu, Jing Wu, Song Liu, Yoshitaka Tateyama, Yoshiki Sakuma, Kazuhito Tsukagoshi, Kazu Suenaga, and Takaaki Taniguchi	4. 巻 NA
2. 論文標題 Tunable Doping of Rhenium and Vanadium into Transition Metal Dichalcogenides for Two Dimensional Electronics	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Advanced Science	6. 最初と最後の頁 2004438-(1) ~ (8)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/advs.202004438	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Akihiro Ohtake, Yoshiki Sakuma	4. 巻 124
2. 論文標題 Effect of Substrate Orientation on MoSe <sub>2</sub> /GaAs Heteroepitaxy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 5196-5203
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b11278	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shisheng Li, Yung-Chang Lin, Xu-Ying Liu, Zehua Hu, Jing Wu, Hideaki Nakajima, Song Liu, Toshiya Okazaki, Wei Chen, Takeo Minari, Yoshiki Sakuma, Kazuhito Tsukagoshi, Kazu Suenaga, Takaaki Taniguchi, Minoru Osada	4. 巻 11
2. 論文標題 Wafer-scale and deterministic patterned growth of monolayer MoS <sub>2</sub> via vapor-liquid-solid method	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 16122-16129
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9nr04612g	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 A. Ohtake, Y. Sakuma	4. 巻 114
2. 論文標題 Heteroepitaxy of MoSe <sub>2</sub> on Si(111) substrates: Role of surface passivation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Appl. Phys. Lett.	6. 最初と最後の頁 053106-1~5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5083974	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Akihiro Ohtake, Shunji Goto, Jun Nakamura	4. 巻 8
2. 論文標題 Atomic Structure and Passivated Nature of the Se-treated GaAs(111)B Surface	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 SCIENTIFIC REPORTS	6. 最初と最後の頁 1220-1 ~ 1220-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-018-19560-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Akihiro Ohtake, Yoshiki Sakuma	4. 巻 17
2. 論文標題 Evolution of Surface and Interface Structures in Molecular-Beam Epitaxy of MoSe <sub>2</sub> on GaAs(111)A and (111)B	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 CRYSTAL GROWTH & DESIGN	6. 最初と最後の頁 363 ~ 367
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.6b01605	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 楊 旭、池田 直樹、佐久間 芳樹
2. 発表標題 OSS-CVD for MoS <sub>2</sub> Monolayers: A New Approach Utilizing Oxide-Scale Sublimation of Molybdenum
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小俣 慶将、松山 享平、Ruoxi Wang、相原 健人、佐久間 芳樹、池沢 道男
2. 発表標題 孤立した微小な単結晶ドメインから成るWS <sub>2</sub> 単層膜の発光の円偏光度
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 SAKUMA Yoshiki, LI Shisheng, IKEDA Naoki, OHTAKE Akihiro
2. 発表標題 Impact of Glass Substrates on MoS <sub>2</sub> Monolayers Grown by Novel Oxychloride CVD
3. 学会等名 The 11th annual Recent Progress in Graphene and Two-dimensional Materials Research Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 OHTAKE Akihiro, SAKUMA Yoshiki
2. 発表標題 Heteroepitaxy of MoSe <sub>2</sub> on GaSe-terminated Si(111)
3. 学会等名 The 11th annual Recent Progress in Graphene and Two-dimensional Materials Research Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松山 享平、佐久間 芳樹、池沢 道男
2. 発表標題 真空中でのUV 光照射による単層WS <sub>2</sub> の発光増大効果
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年



1. 発表者名 佐久間 芳樹, 李 世勝, 池田 直樹, 大竹 晃浩
2. 発表標題 ガス原料CVDを用いたTMDC単層膜成長におけるガラス基板の効果
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大竹 晃浩, 佐久間 芳樹
2. 発表標題 MoSe <sub>2</sub> /GaAsヘテロエピタキシーにおける基板面方位依存性
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 片平博夫、久保直人、寺平成希、佐久間芳樹、池沢道男
2. 発表標題 チューナブルなファブリー・ペロー型光共振器中の二次元半導体の光スペクトル
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐久間芳樹、池田直樹、大竹晃浩、間野高明
2. 発表標題 WOC14をプリカーサに用いたWS <sub>2</sub> 単層膜のガス原料CVD
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Y. Sakuma, N. Ikeda, T. Mano, A. Ohtake
2. 発表標題 Scalable growth of high-quality MoS2 and WS2 atomic layers using oxychloride sources in MOCVD reactor
3. 学会等名 ICMOVPE-XIX (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 後藤俊治、大竹晃浩、赤石暁、中村淳
2. 発表標題 Se 処理されたGaAs(111)B 表面の構造安定性
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大竹 晃浩, 後藤俊治, 中村淳
2. 発表標題 Se処理GaAs(111)B表面の安定化機構
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋期学術講演会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 遷移金属カルコゲナイド層状膜の形成方法およびそのための装置	発明者 佐久間 芳樹	権利者 物質・材料研究 機構
産業財産権の種類、番号 特許、2020-141680	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 酸化モリブデンの成膜方法およびそのための装置	発明者 佐久間 芳樹	権利者 物質・材料研究 機構
産業財産権の種類、番号 特許、2020-141679	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	池沢 道男  (IKEZAWA Michio)  (30312797)	筑波大学・数理物質系・准教授    (12102)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------