

平成 26 年 5 月 22 日現在

機関番号：12701

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24651132

研究課題名(和文) グラフェンを凌ぐナノレイヤ層状半導体の開拓

研究課題名(英文) Exploring of layered semiconductors superior to graphene as electronic materials

研究代表者

田中 正俊(Tanaka, Masatoshi)

横浜国立大学・工学研究院・教授

研究者番号：90130400

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：単層から数層の層状半導体について分光学的測定を行い、層数毎に格子振動や電子物性に関する知見が得られた。これにより層間相互作用と誘電的相互作用の競合関係、ならびに層間相互作用が電子状態に与える影響が明らかとなり、ナノエレクトロニクスに直結した新しい基礎研究領域の発展に貢献した。単層のMoS₂については電界効果トランジスタの作成に成功し、バックゲート型としては世界最高レベルの移動度を達成した。引き続きこれらの研究を続ければ、グラフェンを凌ぐ層状半導体デバイス材料を見出せる可能性がある。

研究成果の概要(英文)：Optical spectroscopic measurements provided us with information about lattice vibrations and electronic states of single and few-layer layered semiconductors. This information revealed competitive relationship between interlayer interaction and dielectric interaction and the effect of the interlayer interaction on the electronic states, which contributes to the development of fundamental research area directly connected to nano-electronics. Field effect transistors (FETs) consisting of single layer MoS₂ were successfully fabricated and the mobility of the FETs was at world highest level as a back-gate MoS₂-FET. It is therefore considered that we will be able to find a layered semiconductor superior to graphene as an electronic material if we continue our study.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ材料 層状物質 半導体物性 光物性 電子・電気材料

1. 研究開始当初の背景

グラフェンはシリコンの限界を超える次世代エレクトロニクス材料として盛んに研究されている。しかし、バンドギャップをもたないため、電界効果トランジスタ (FET) として使用するには on/off 電流比が小さすぎる。ナノリボンによる量子閉じ込め効果や垂直電場の印加によってバンドギャップを導入する試みがなされているが、これらの操作は低温でしか機能しないうえに肝心の移動度が減少してしまう。そこで最近、バンドギャップを有しモノレイヤの作成が可能な層状半導体 MoS_2 (図 1) の FET が作成され、グラフェンに劣らない移動度をもつことが示された。

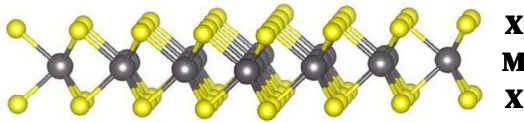


図 1 単層 MX_2 の結晶構造

MoS_2 は天然の結晶が得られるので候補に選ばれたわけだが、他にも数多くの層状半導体結晶を人工的に作成することができる。この物質群を広範囲に探索すればグラフェンを凌ぐ FET を作成できる可能性が高い。さらに、半導体では不純物によるキャリア制御や光励起キャリアの利用もできるので、FET だけでなく発光素子、受光素子、太陽電池など、グラフェンよりも広い応用が期待できる。

研究代表者は層状半導体の研究が盛んだった 1970 年代に MoS_2 等の遷移金属ダイカルコゲナイドの電子構造を研究していた。その後表面物理に転進したが、単層 MoS_2 FET の高い特性を知り直ちに、ナノ物質の量子物性を測定できる研究チームを組織し、新しい層状半導体を開拓する本研究の構想を思い立った。

申請当時、国内ではまだ報告がなかったが、海外ではナノレイヤ MoS_2 の基本的な物性について、相次いで論文が発表されていた。我が国でもエレクトロニクスの将来を見据えて総合的に研究を進めることが急務であり、本研究はまさにそれを目指した研究であった。

2. 研究の目的

本研究は、元々バンドギャップを有しモノレイヤの作成が可能な層状半導体の中から、グラフェンを凌ぐエレクトロニクス材料を見出すことを目指している。そして、遷移金属カルコゲナイドの結晶を作成して電気的性質、光学的性質を測定し、グラフェンを上回る移動度を示す、或いはナノリボン形成によりバンドギャップが容易に制御できるナノレイヤ層状半導体を探索し、FET、発光素子、受光素子、太陽電池等グラフェンより広い応用に繋がる革新的な電子デバイス材料を開拓することが目的である。また、単層から数層程度

の層状半導体の物性がバルクの物性とどのように異なるかはほとんど知られていないので、これらの量子物性を明らかにするによりナノエレクトロニクスに直結した新しい基礎研究領域を開拓することも目的としている。従って、研究目的は以下の 3 点に要約される。

- (1) 単層で MoS_2 より高い移動度をもつ層状半導体を、また、ナノリボンの作成可能な擬一次元性をもつ層状半導体を探索する。
- (2) 候補となる層状半導体の、単層から 5 層程度のナノレイヤの構造、電気的特性、光学的性質等の量子物性を調べ、これらの性質を格子振動や電子状態の観点から解明する。
- (3) 以上の研究結果により、各種の用途に適したナノレイヤ層状半導体を提案する。

3. 研究の方法

遷移金属カルコゲナイドの物性を調査した結果、バンドギャップが小さい遷移金属ダイカルコゲナイドである MoSe_2 、 WSe_2 がグラフェンを凌ぐデバイス材料の候補になると判断し、これらを MoS_2 、 WS_2 と比較することにした。他にも、ナノリボンの可能性のある擬一次元トリカルコゲナイド ZrS_3 、 ZrSe_3 、ならびに典型的な層状半導体である GaSe についても同様な測定を行うこととした。まず、化学気相輸送法により結晶成長を行うため、原料粉末と輸送ガスを入れた石英管を冷却しながら高真空領域まで排気できる真空室、高温部の最高温度が 1000 程度で低温部に 200 位の温度差をつけられる電気炉、 ± 1 程度で温度を制御できる回路、及び温度制御プログラムを作成した。 WS_2 、 WSe_2 、 MoSe_2 については結晶作成に成功した。 MoS_2 は化学気相輸送法では結晶が得られなかったため天然の結晶を、 GaSe 、 ZrS_3 、 ZrSe_3 については時間的な制約のため共同研究者から提供された結晶を測定に使用した。

スコッチテープを用いて結晶を機械的にへき開して 270nm の酸化膜で被覆された $\text{Si}(001)$ 基板に転写し、光学顕微鏡を用いて数 μm 四方程度の大きさの単層から数層の領域を選定した。光学的性質に関しては、横浜国大機器分析評価センターの顕微ラマン分光装置を用いてラマン散乱スペクトルと発光スペクトルを測定した。この測定が終了した後、防衛大の原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて測定領域の層数を決定した。電気的性質に関しては、電子線リソグラフィによって測定領域に電極を配置して FET を作成し、ドレイン電流 - 電圧特性などの電気的特性を測定した。横浜国大では単層 MoS_2 への電極作成には成功しなかったため、専ら産総研、物材研の装置を利用して行った。FET 作成に当たっては、コンタクト金属の選定、Ar イオンエッチングによる層数制御も試みた。

4. 研究成果

(1) 遷移金属ダイカルコゲナイド

光学的性質の評価（論文投稿準備中）

4種類の遷移金属ダイカルコゲナイド TX₂ (T=Mo, W, X=S, Se) の532nm励起のラマンスペクトルには、面外振動のA_{1g}モードと面内振動のE_{2g}¹モードが観測される。これらのモードの振動数は層数と共に顕著に変化する。全てのTX₂で、A_{1g}モードは層数が増えるとともに高波数シフトする。これはシフトの原因である層間のVan der Waals力がTX₂の種類にあまり依存していないことを示している。一方、E_{2g}¹モードは層数が増えるとともに、MoX₂では低波数シフト、WX₂では高波数シフトする（図2）。これは低波数シフトの原因となっている長距離のクーロン力の遮蔽が、MoX₂では大きく、WX₂では小さいことを示している。この傾向は、MoX₂ではE_{2g}¹モードがE_{1u}モードより低波数である異常ダビドフ分裂を示すのに対し、WX₂ではE_{2g}¹モードがE_{1u}モードより高波数である正常ダビドフ分裂を示すことと一致しており、合理的である。

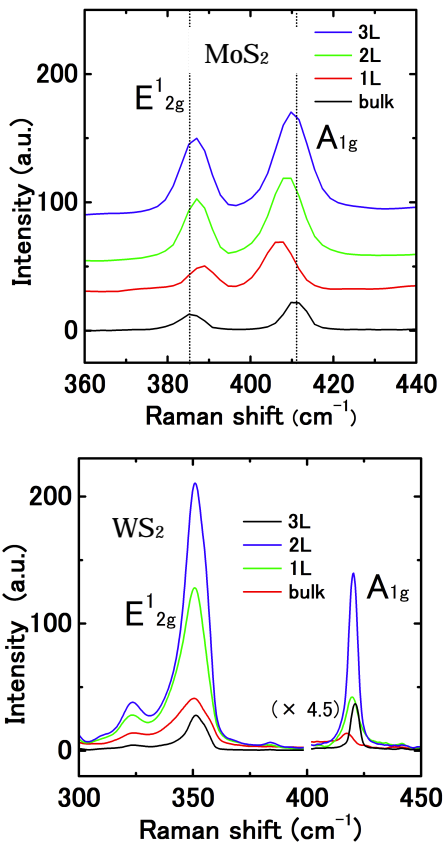


図2 MoS₂, WS₂のラマンスペクトルの層数依存性

E_{2g}¹モードとA_{1g}モードのラマン強度比は、WS₂, WSe₂, MoS₂, MoSe₂の順に小さくなっており先行研究の結果と一致している。WS₂, WSe₂, MoSe₂では層数増加と共に著しく減少するが、MoS₂では僅かに増加した（図3）。532nm励起で現れるE_{2g}¹ピークは表面効果や歪によって生じているといわれているの

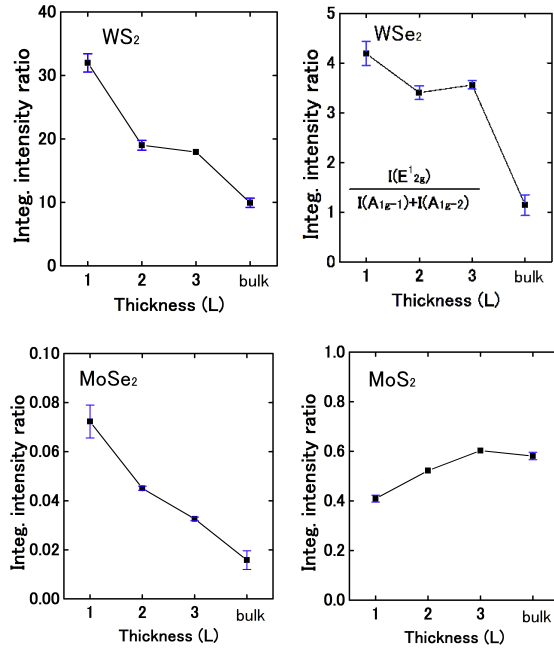


図3 E_{2g}¹モードとA_{1g}モードの強度比の層数依存性

で、層数増加と共にラマン強度が減少するのは表面効果が相対的に小さくなることに対応していると考えられる。一方、MoS₂は天然の結晶を用いているため元々歪が大きく、ラマン強度が層数と共にあまり変化しないと考えられる。

発光スペクトルからは、4種類のTX₂いずれでも1層から2層の間に直接半導体から間接半導体への転移することが示された。WS₂については自由励起子の他、束縛励起子や荷電励起子によると思われるピークが観測された（図4）。これはWS₂に多数のキャリアが存在することを示唆していて、これらの密度を変化させることによって電気的性質を制御できる可能性を示している。

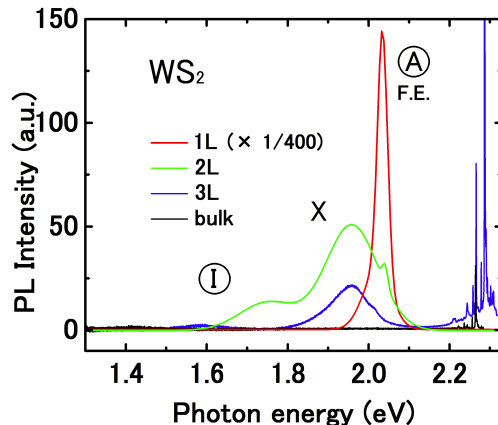


図4 WS₂の発光スペクトルの層数依存性

電気的性質の評価（論文投稿準備中）
厚さ数十nmのMoS₂薄片にフォトリソグラフィによってCr/Au電極を配置し、良好なオ

ーミック特性をもつバックゲート型の FET を作成することができた。そして、室温から約 30mK までの温度領域での電気伝導特性を測定し、コンダクタンスと移動度の温度依存性を明らかにした。また、真空中のアニールによって不純物が除去できて素子の抵抗値が下がることも見出した。しかし、単層から数層の MoS₂-FET は作成できなかった。

そこで、産総研の協力により物材研の微細加工プラットフォームの装置を用い、グラフェン FET の作製方法を踏襲して電子線リソグラフィにより単層 MoS₂ の FET を作製するためのプロセス技術の開発を行った(図 5)。その結果、Ar イオンエッチングによる層数制御と光学コントラストによる層数評価、及び Ar イオンエッチングによる素子分離、ならびに Ni 電極と MoS₂ 表面清浄化によるオーミックコンタクトの実現に成功した(図 6)。そして、バックゲート型 FET で移動度 16cm²/Vs, on/off 比 10⁶ 以上を達成し、単層バックゲート型としては世界的に見てもトップレベルに到達した。

しかしながら、トップゲート型では電極でのショットキー障壁が解消できず、移動度を

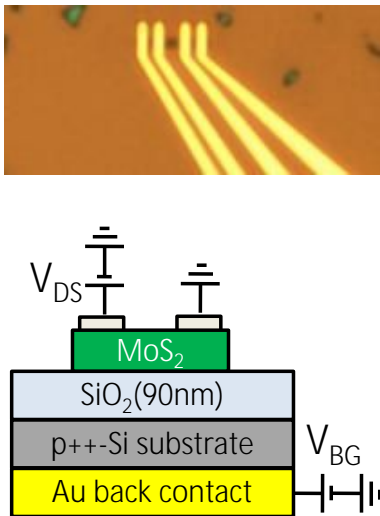


図 5 電極配置とバックゲート型 FET の構造

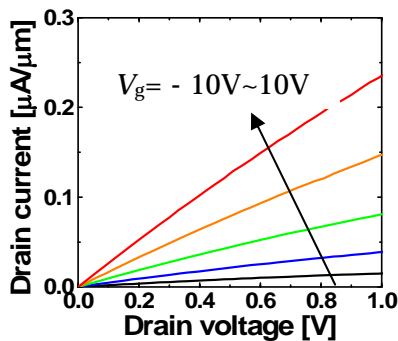


図 6 単層 MoS₂FET の電気特性

見積もるまでには至らなかった。また、WSe₂を用いたバックゲート型 FET も作成したが、オーミック接合が得られず移動度を測定するまでには至っていない。

(2) その他層状半導体の光学的性質(論文投稿準備中)

ZrX₃は層状半導体ではあるが、b 軸に平行な擬 1 次元鎖がファンデルワールス力によって結合した結晶構造をもつ。このため短冊状にへき開するので、ナノリボンを形成できる可能性がある。ラマンスペクトルには鎖に平行な振動の Bg モードと鎖に垂直な振動の Ag モードが観測される。ZrS₃では単層は発見できなかったが、2 層から数層の薄片についてラマンスペクトルの層数依存性が見いだされた。入射光の偏光が b 軸に平行な場合、層数が減少すると 150cm⁻¹ の Ag モード (rigid-chain モード) が低波数シフトし、2 層でピークが分裂することを発見した(図 7)。この低波数シフトは層数の減少に伴い鎖間の距離が広がり、鎖間に働く Van der Waals 力が減少したためと考えられる。さらに入射光の偏光が b 軸と垂直な場合にはバルクと異なるスペクトルが得られ、表面光学モードの存在または倍音モードの増強が示唆された。一方、ZrSe₃ではラマンスペクトルの層数依存性はほとんどみられなかった。

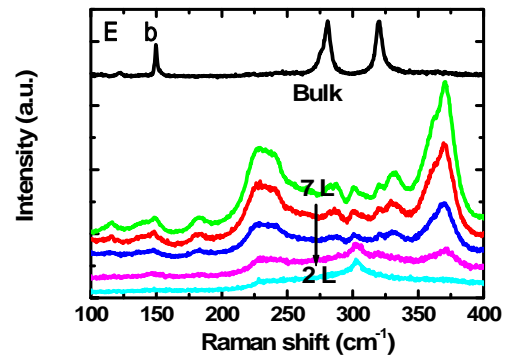
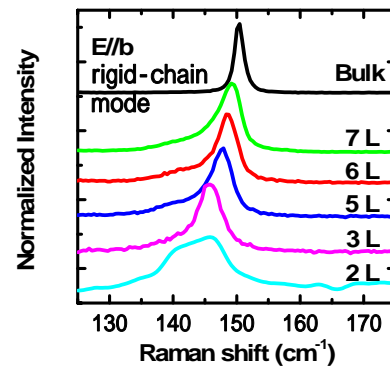


図 7 ZrS₃のラマンスペクトルの層数依存性

GaSe のラマンスペクトルでは、単層と二層で E⁽⁴⁾モードが顕著に観測され、三層以上で A₁⁽²⁾モードが成長することが示された。

(3) デバイス応用の可能性の検討と今後の展望

以上の結果から、各々の層状半導体についてレイヤ毎の格子振動や電子物性について知見が得られ、層間相互作用と静電的相互作用、及びその競合関係、ならびに電子状態が明らかとなった。学術的には価値のある成果が得られ、ナノエレクトロニクスに直結した新しい基礎研究領域の発展に貢献した。

しかしながら、電気的性質の測定は難航し、デバイスを作成するのは容易でないことが示された。特に ZrS₃, ZrSe₃ や GaSe では、顕微鏡で観察できるような数層の薄片を得るのは難しく、電極を配置するのが困難であることが分かった。また、最も薄片の得やすい MoS₂ でもバックゲート型でオーミック接合の FET 構造を作成するのが精いっぱい、トップゲート型で FET 構造を作成し、電気的性質を評価するにはまだ時間と経験が不足している。しかしながら、グラフェンを凌ぐデバイス材料として MoSe₂, WSe₂ を候補として結晶も作成したので、今後 MoS₂ の後も引き続き MoSe₂, WSe₂ について FET 作成、電気的性質の評価を試みる。これらが達成できれば、本研究で得られた光学的性質と併せて、FET、発光素子、受光素子、太陽電池などの用途に応じて、どの層状半導体の、何層位のレイヤが適しているか、候補を提案できると考えられる。

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)

[学会発表](計 10 件)

長田一紀、森下亮、田中正俊、大野真也、鈴木隆則:「ナノレイヤ Zr トリカルコゲナイドのラマン分光」, 日本物理学会第 69 回年次大会 29pPSA-20(東海大学, 2014 年 3 月)。

N. Ninomiya, T. Mori, R. Kanemura, N. Uchida, E. Watanabe, D. Tsuda, S. Moriyama, N. Miyata, T. Yasuda, M. Tanaka, A. Ando: "Layer-by-layer Etching of MoS₂ Flakes during Etching Process for Fabrication of MoS₂ Transistors", 7th Int. Conf. Plasma-Nano Technology & Science (Nagoya Univ., Nagoya, March 2014)

M. Tanaka, D. Ogawa, S. Okawara, S. Ohno, T. Suzuki: "Raman and luminescence properties of single- and few-layer crystals of group VI transition metal dichalcogenides", 19th Int. Vacuum Congress, NST/SS-P1-07 (Palais des Congress, Paris, Sept. 2013).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 正俊 (TANAKA MASATOSHI)
横浜国立大学・工学研究院・教授
研究者番号: 90130400

(2) 研究分担者

大野 真也 (OHNO SHIN-YA)
横浜国立大学・工学研究院・特別研究教員
研究者番号: 00377095

関谷 隆夫 (SEKIYA TAKAO)
横浜国立大学・工学研究院・教授
研究者番号: 60211322

島津 佳弘 (SHIMAZU YOSHIHIRO)
横浜国立大学・工学研究院・准教授
研究者番号: 70235612

鈴木 隆則 (SUZUKI TAKANORI)
防衛大学校・応用物理学科・教授
研究者番号: 60124369

(4) 研究協力者

兼村 瑠威 (KANEMURA RUI)
横浜国立大学・工学府・博士課程前期学生

大河原 悟 (OKAWARA SATORU)
横浜国立大学・工学府・博士課程前期学生

小川 大輔 (OGAWA DAISUKE)
横浜国立大学・工学府・博士課程前期学生

村田浩太郎 (MURATA KOHTARO)
横浜国立大学・工学府・博士課程前期学生

二之宮成樹 (NINOMIYA NARUKI)
横浜国立大学・工学府・博士課程前期学生

森下 亮 (MORISHITA RYO)
横浜国立大学・工学府・博士課程前期学生

長田 一紀 (OSADA KAZUKI)
横浜国立大学・工学府・博士課程前期学生