

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：82626

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26600081

研究課題名(和文) 2次元層状薄膜を用いた励起子レーザの開発

研究課題名(英文) Development of exciton laser with two-dimensional layered atomically thin films

研究代表者

森 貴洋 (Mori, Takahiro)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・ナノエレクトロニクス研究部門・研究員

研究者番号：70443041

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題は2次元層状薄膜を用いて発光強度の高いレーザの開発を目指した。層状薄膜と絶縁膜との界面に発生する固定電荷を利用し、それに対する励起子の局在化を利用して高強度発光の実現を試みた。2次元層状薄膜としては、遷移金属ダイカルコゲナイドの代表である二硫化モリブデン材料を用いた。局在化を図る界面状態の評価のためには、トランジスタを試作し電気的評価を行なった。発光実験においては高強度の発光が観測されたが、電気的評価からは固定電荷の存在を明らかにできなかった。これは材料中に存在する電荷と、界面電荷とが区別できないためである。本研究課題の目標を実現するためには、材料中に存在する電荷の削減が必要である。

研究成果の概要(英文)：This research aims to develop high-efficiency laser diode with two-dimensional layered atomically thin films. We intended to utilize emission from excitons bound to fixed charge at film/insulator interface in order to realize high-efficiency light emission. Molybdenum disulfide, which is the representative of two-dimensional layered transition metal dichalcogenides, was utilized in this work. For the interface diagnostics, the electrical characterization was performed with fabricated transistors. We observed strong light emission in photoluminescence measurements; however, we were not able to clarify fixed charge at the interface. This is because our electrical characterization could not distinguish the fixed charge at the interface with charged impurity in the material. For accomplishing the objective of this work, the charged impurity in the material should be reduced in the future projects.

研究分野：半導体デバイス工学

キーワード：二次元層状物質 発光素子 トランジスタ 絶縁膜界面

### 1. 研究開始当初の背景

遷移金属ダイカルコゲナイド( $\text{MX}_2$ )は、遷移金属(M)とカルコゲン( $X = \text{S, Se, Te}$ )との化合物であり、グラフェンのような2次元単分子層構造を持つ半導体である。大きな励起子結合エネルギーを持つことが報告されており、遷移金属ダイカルコゲナイドの代表格である単層  $\text{MoS}_2$  の 1.1eV という値は、青色発光素子として用いられる GaN に比べて実に約 40 倍のエネルギーとなっている。励起子発光素子への応用を考えた場合、室温動作は当然として、高密度状態でも相互作用によるプラズマ解離が起きず、従来では実現できなかったような極めて高い輝度を持つ発光素子の実現が期待される。現在、室温での励起子発光が観測されているが、レーザ発振は未だ実現していない。その発光起源は欠陥に局在した励起子による発光とされ、例えばアルファ線照射によって欠陥量を増加させ、発光強度を増加させた報告例がある(S.Tongay et al., Scientific Reports 3, 2657(2013))。しかしながら、多量の欠陥は結晶破壊を容易に誘引するため、理想的には欠陥によらない局在励起子系を実現して強い発光を実現する必要がある。欠陥によらない局在励起子系を実現するためには、遷移金属ダイカルコゲナイド内に局所的なポテンシャル変化を起こせばよく、これが局在中心となる。

### 2. 研究の目的

本研究では欠陥によらない局在励起子系を二次元層状物質である遷移金属ダイカルコゲナイドで実現することを試みる。これは、高強度発光に繋がり、ひいては高輝度レーザの実現に繋がる。上記局在励起子系を実現するため、絶縁膜中の固定電荷によって半導体側に局所的なポテンシャル変化が発生させることを目標とした。

### 3. 研究の方法

遷移金属ダイカルコゲナイド材料としては、 $\text{MoS}_2$  (二硫化モリブデン)を用いて実験を行なった。スコッチテープ法によって  $\text{MoS}_2$  数分子層の薄片を、各種絶縁膜を形成したシリコン基板上に転写して試料を作製した。発光測定はマイクロPL法によって行なった。また、界面評価のためには電気特性評価を用いた。このために、上記  $\text{MoS}_2$  薄片を加工し、電界効果トランジスタ(MOSFET)を試作し界面評価用の素子とした。

#### (1) 絶縁膜/シリコン基板の作製

まずシリコン基板を熱酸化し、285nm の  $\text{SiO}_2$  絶縁膜を形成した。PL 測定用の試料については、この上に原子層堆積法(ALD)によって各種高誘電率(high-k)絶縁膜を形成した。堆積した high-k 膜は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{N}$ 、 $\text{HfO}_2:\text{N}$  の 4 種である。High-k 絶縁膜上に  $\text{MoS}_2$  を転写している。MOSFET を試作する場合には、high-k 絶縁膜の形成は

行っていない。これは界面特性評価結果を理解しやすくするために、後述するようなトップゲート型 MOSFET によって絶縁膜/ $\text{MoS}_2$  界面特性を評価するためである。

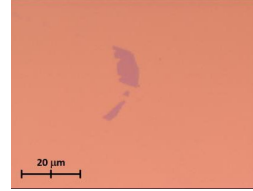


図1 転写した  $\text{MoS}_2$  薄片の顕微鏡像

#### (2) MOSFET の作製

$\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板上に転写された  $\text{MoS}_2$  薄片に対してリソグラフィによって長形状に素子活性領域を画定、不要部分を Ar イオンエッチングによって除去した。これによって MOSFET のチャンネル部が画定される。次にソース/ドレイン電極領域をリソグラフィによって画定し、Ni/Au 電極を蒸着、リフトオフ法によってソース/ドレイン電極を形成した。次に、有機薬液処理とアッシングによってチャンネル表面をクリーニングし、ゲート絶縁膜となる high-k 絶縁膜を ALD によって堆積、ゲート電極となる TaN をスパッタによって堆積した。ゲート領域をリソグラフィによって画定し、不要部分は  $\text{SF}_6$  ガスを用いた反応性イオンエッチング(RIE)によって除去した。以上のプロセスにより、トップゲート型 MOSFET が作製される。

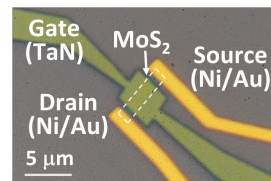


図2 作製した  $\text{MoS}_2$  MOSFET の顕微鏡像

#### (3) $\text{MoS}_2$ 膜厚の測定

膜厚の測定にはラマン測定と光学コントラスト法の両者を用いており、過去の報告例と比較しつつ評価を行なった。これは  $\text{MoS}_2$  膜に導入されている欠陥が少ないことを確認し、評価に値する膜であることの第一の確認とするためである。

### 4. 研究成果

#### (1) 発光測定結果

各種 high-k 膜上に形成した  $\text{MoS}_2$  からは、室温で強い発光が観測された。これは試料ごとに大きく異なる発光であった。発光エネルギーはすべて同一であるが、発光強度に試料間の個体差によると思われるばらつきが確認された。試料間ばらつきが大きく、high-k 膜種ごとに系統的な傾向は見られなかった。試料間ばらつきが大きいため、以降の電気特性評価によってその原因を探ることとした。

#### (2) MOSFET 評価結果

試作した MOSFET においても、同一の high-k 膜を利用しているにも関わらず、試料ごとに特性のばらつきが見られた。MOSFET 性能を表す一つの指標である電界効果移動度を評価すると、3~26 cm<sup>2</sup>/Vs と大きなばらつきとなっていた。発光測定と同様に、ばらつきが観測されたことになる。このばらつきが界面に起因するのかどうかを探るべく、さらに詳細な移動度評価を行なった。

### (3) 実効移動度評価

素子間ばらつきの評価を行なうために、実効移動度評価を試みた。実効移動度は電流電圧特性と、容量特性の両者を用いることで、移動度を決定する散乱要因を評価する手法である。本研究では実効移動度の簡易なモデルを構築し、解析を行なった。その結果、移動度のばらつきは界面特性を起因とするものではなく、MoS<sub>2</sub> 結晶内に存在する帯電不純物によって決定されていることがわかった。

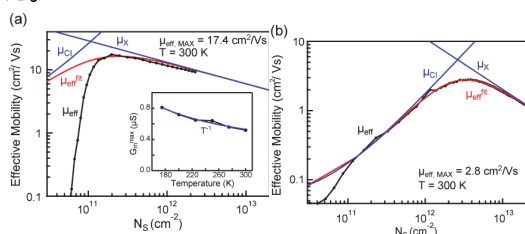


図3 実効移動度評価結果。(a)と(b)とは異なる素子。帯電不純物散乱によって制限される移動度である $\mu_{Cl}$ の影響が大きく異なっている。

### (4) ばらつきの原因

以上の事実から類推するに、(1)で述べた発光特性のばらつきも結晶内に存在する帯電不純物によって引き起こされていると結論した。帯電不純物は励起子を局在させる効果があるため、本研究で目指した界面固定電荷による局在と同様の効果を示す。そのため、帯電不純物の含有量に応じて発光特性が異なる様相を示し、結果として界面固定電荷の影響は評価できない状況となっていると考えられる。

### (5) 本研究の総括

本研究で目指した界面固定電荷による励起子局在系の実現は、現在のところ結晶品質が十分でないために帯電不純物が結晶内に存在し、それによって界面固定電荷の影響は観測不可能であることがわかった。よって本研究提案内容の実現のためには、より高品質な MoS<sub>2</sub> 結晶が作製されることが必要であり、まずは結晶成長技術の高度化が必要となる。

### (6) 特筆すべき研究成果

本研究の目標は達成されなかったが、実験を通して1つ特筆すべき研究成果を挙げることができた。MoS<sub>2</sub> MOSFET の実効移動度評価によってばらつきの検討を行なったが、実効移動度評価は MoS<sub>2</sub> については実施され

た例が極めて少なく、詳細な議論を行なったのは本研究が世界初の例となった。MOSFET 技術の観点からは、実効移動度は特性改善を図る上で重要な評価項目である。そのため、この観点から本研究で得られた成果が高い注目を集め、以下に示すような2報の英文誌での論文発表、4件の招待講演という成果エビデンスに繋がっている。

### 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)

[雑誌論文](計2件)

N. Ninomiya, T. Mori, N. Uchida, E. Watanabe, D. Tsuya, S. Moriyama, M. Tanaka, and A. Ando, "Fabrication of high-k/metal-gate MoS<sub>2</sub> field-effect transistor by device isolation process utilizing Ar plasma etching," Japanese Journal of Applied Physics **54**, 046502 (2015)

DOI: 10.7567/JJAP.54.046502

T. Mori, N. Ninomiya, T. Kubo, N. Uchida, E. Watanabe, D. Tsuya, S. Moriyama, M. Tanaka, and A. Ando, "Characterization of Effective Mobility and its Degradation Mechanism in MoS<sub>2</sub> MOSFETs," IEEE Transactions on Nanotechnology **15** (2016)

DOI: 10.1109/TNANO.2016.2570280

[学会発表](計7件)

N. Ninomiya, T. Mori, N. Uchida, E. Watanabe, D. Tsuya, S. Moriyama, M. Tanaka, and A. Ando, "Investigation of Electrical Characteristics on Top-gate MoS<sub>2</sub> MOSFETs with high-k Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dielectric," 27th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, 2014/11/04-07, Fukuoka, Japan

二之宮成樹, 森貴洋, 内田紀行, 久保利隆, 渡辺英一郎, 津谷大樹, 森山悟士, 田中正俊, 安藤淳, "HfO<sub>2</sub> 絶縁膜を用いた MoS<sub>2</sub> FET における実効移動度評価," 2015年第62回応用物理学会春季学術講演会, 2015/03/11-14, 東海大学(神奈川県平塚市)

T. Mori, N. Ninomiya, T. Kubo, N. Uchida, E. Watanabe, D. Tsuya, S. Moriyama, M. Tanaka, and A. Ando, "Characterization of the effective mobility by split C-V technique in MoS<sub>2</sub> MOSFETs with high-k/metal gate," 2015 IEEE International Conference on Nanotechnology, 2015/07/27-30, Rome, Italy

森貴洋, 二之宮成樹, 内田紀行, 久保利

隆，渡辺英一郎，津谷大樹，森山悟士，田中正俊，安藤淳，“High-k/Metal ゲート MoS<sub>2</sub> MOSFET の試作と評価，” 電子情報通信学会シリコン材料・デバイス研究会，2015/06/19，名古屋大学（名古屋市），招待講演

森貴洋，二之宮成樹，内田紀行，久保利隆，渡辺英一郎，津谷大樹，森山悟士，田中正俊，安藤淳，“遷移金属ダイカルコゲナイドの極薄ボディ MOSFET 応用，” 第76回応用物理学会秋季学術講演会，2015/09/13-16，名古屋国際会議場（名古屋市），招待講演

森貴洋，“MoS<sub>2</sub> デバイスの現状と展望，” 日本学術振興会ナノプロブテクノロジー第167委員会研究会，2016/06/19，東京工業大学（東京都），招待講演

森貴洋，“二次元原子膜のトランジスタ応用”，2016年真空・表面科学合同講演会，2016/11/29，名古屋国際会議場（名古屋市），招待講演

〔図書〕（計1件）

森貴洋，シーエムシー出版，“カルコゲナイド系層状物質の極薄ボディ MOSFET 応用，” 「カルコゲナイド系層状物質の最新研究」（上野啓司・安藤淳・島田敏宏監修），2016年

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

森 貴洋（MORI, Takahiro）  
産業技術総合研究所・ナノエレクトロニクス  
研究部門・研究員  
研究者番号：70443041

### (2) 研究協力者

二之宮 成樹（NINOMIYA, Naruki）