

令和 2 年 6 月 21 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05061

研究課題名(和文) ガスクラスタービームによる遷移金属カルコゲナイドの原子層エッチング

研究課題名(英文) Atomic layer etching of transition metal chalcogenide with gas cluster ion beam

研究代表者

豊田 紀章 (Toyoda, Noriaki)

兵庫県立大学・工学研究科・准教授

研究者番号：00382276

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：二次元層状物質であるMoS₂は、新奇物性を示す次世代電子材料として注目されている。一方、実用化に向けては単層膜の形成が困難という問題がある。本研究ではMoS₂に代表される遷移金属カルコゲナイドのエッチングおよび層数制御に、低損傷・低温で表面反応を促進するガスクラスタービームを初めて用いた。真空一貫でのX線光電子分光法による評価から、GCIB照射により室温でMoO_xを表面に形成可能であることが分かった。原子間力顕微鏡による同一MoS₂小片の観察から、高揮発性のMoO_xをGCIB照射によって形成・除去することによりMoS₂の原子層レベルでのエッチングの可能性を見いだした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

MoS₂に代表される遷移金属カルコゲナイド膜は、グラフェンにないバンドギャップを有するため、次世代の半導体材料として期待されているが、グラフェン同様、その成膜・加工技術に問題を抱えている。本研究によってMoS₂膜のエッチングや層数制御の形成の可能が見いだされ、原子層トランジスタなど産業応用への広がりも期待できる。また学術的にも、これまでガスクラスタービームによるMoS₂エッチングメカニズムは明らかにされておらず、独創的かつ学術的に意義ある研究である。

研究成果の概要(英文)：MoS₂ is a two-dimensional layered material, and it has been attracting attention as a next-generation electronic material. On the other hand, it is difficult to form a mono-layer MoS₂. In this study, the etching and layer number control of MoS₂, is performed by using a gas-cluster ion beam for the first time. From the X-ray photo-electron spectroscopy in a vacuum condition, it was found that GCIB irradiation produced MoO_x on the surface at room temperature. Since MoO_x is volatile, this layer can be removed easily. From AFM observation of MoS₂ flake, it was found the possibility of etching MoS₂ at the atomic layer level with GCIB.

研究分野：イオン工学

キーワード：ガスクラスターイオンビーム 遷移金属カルコゲナイド 原子層エッチング MoS₂

様式 C-19, F-19-1, Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

グラフェンや遷移金属カルコゲナイド等の二次元層状物質は、単層化すると機械的・電子的・光学的な新奇物性を示すことから、多くの研究者の関心を集めており(B. Radisavljevic et. al., Nature Nanotechnology, 6, 147 (2011)等), 次世代の電子材料として産業応用が期待されている。特に、遷移金属カルコゲナイドである二硫化モリブデン (MoS_2) は、グラフェンには存在しない 1.8eV の直接遷移バンドギャップを持ち、キャリア移動度が高く、固体潤滑剤に使われるように安全性や資源枯渇も無いことから、次世代半導体材料として期待されている。一方、グラフェンを含めた二次元層状物質の実用化には、単層膜の大面积・均一成膜という課題がつかまとう。図1に遷移金属カルコゲナイドの特徴と、これまで試みられてきた成膜法における課題を示す。粘着テープを用いた機械剥離法では容易に単層膜が得られるが、再現性や大面积化に課題がある。一方、化学気相成長法 (CVD) では大面积化は可能であるが、層数の制御が困難であり、成膜後エッチングして単層化する必要がある。これまで O_2 プラズマによる酸化や、酸素雰囲気での基板加熱により揮発性の MoO_3 を形成・除去し、 MoS_2 膜の原子層エッチングが試みられているが、表面荒れが発生するなどの問題がある(T. Lin et. al., Nano Research, 6, 200 (2013))。このため、表面荒れや損傷の少ない原子層エッチング技術が遷移金属カルコゲナイドの実用化に求められている。

本研究では、我々が開発してきたガスクラスタービームを用いて、これらの問題の解決を目指す。ガスクラスタービームは、数 eV/atom 以下の超低エネルギービームであるが、集団状原子が衝突するため、単原子イオンでは得られない高密度エネルギー付与が可能であり、基板温度が低温でも表面反応が促進される。申請者らは世界に先駆け、ガスクラスタービームを用いた表面平坦化やスパッタリング、反応性ガスクラスタービームによるディープエッチングなどの応用を示してきた(I. Yamada, N. Toyoda et. al., Mat. Sci. Eng. R, 34, 231 (2001))。さらに近年、有機材料の XPS や SIMS 分析では、ガスクラスタービームによる低損傷表面分析が標準化しつつある。ガスクラスタービームによる表面反応促進効果は、表面原子層のみに効果があることから、 MoS_2 の原子層エッチングにガスクラスタービームを用い、低損傷で表面粗さを増大させることなく、大面积の単層 MoS_2 を実現できるのではないかとの着想を得た。

これまで我々の研究グループでは、ガスクラスタービームによる表面反応を利用した難加工材料のエッチングを報告してきた。例えば、次世代不揮発性メモリに使用される磁性膜 (FeCo) に酢酸雰囲気下で O_2 クラスタービームを照射することにより、吸着した酢酸と FeCo 膜の反応が基板温度が常温でも促進し、同時に反応生成物が GCIB によって除去されることにより、低ダメージの反応性エッチングが可能となる。 FeCo 膜エッチング後の断面 TEM 像の電子線回折から、表面から深さ 1 nm 程度の箇所でも損傷が無く、表面酸化層もほとんど存在しないことが分かった (N. Toyoda et. al., J. Appl. Phys., 113, 17A328 (2013))。このように、ガスクラスタービームによる表面反応促進効果は、低温・低損傷でのエッチングでの活用が期待されている。

2. 研究の目的

本研究では、ガスクラスタービームによる低温・低損傷での反応促進効果を活用し、遷移金属カルコゲナイド (特に MoS_2 膜) の原子層エッチングを目指す。これを実現するため、まずガスクラスタービームの照射効果を解明し、その後ガスクラスタービームによる MoS_2 膜の原子層エッチングを目指す。このため以下の2つの研究を行う。また図1に研究目的をまとめる。

A. 遷移金属カルコゲナイドへのガスクラスタービーム照射効果の解明

ガスクラスタービームが MoS₂ などの遷移金属カルコゲナイドに衝突したときの効果について、X線光電子分光測定 (XPS)、原子間力顕微鏡 (AFM)、分光エリプソメーター、断面 TEM による評価を行い、表面状態、結晶性、表面・断面構造等の評価を行う。特に XPS 測定では、既存の XPS・ガスクラスタービーム複合装置を用い、ガスクラスタービーム照射直後の MoS₂ の電子状態や酸化状態を真空一貫で評価する。酸素ガスクラスタービームによる酸化では、特有の水平移動促進効果によって多層膜部分が選択的に酸化・除去され、平坦な単層膜が得られることが期待される。

ガスクラスタービームのガス種、サイズ、価数、エネルギー、照射角度等のパラメータを変化させて MoS₂ および表面に形成される MoO_x の電子状態や表面形状を評価し、ガスクラスタービームの MoS₂ への照射効果や反応メカニズムについて解明する。

B. ガスクラスタービームによる遷移金属カルコゲナイドの原子層エッチング

酸素を含むガスクラスタービームを MoS₂ 多層膜に照射し、MoO₃ 層を形成する。揮発性である MoO_x を形成するためには強力な酸化効果が必要であるため、ガスクラスタービームの表面反応促進効果が有効である。形成された MoO_x 層は、ポストアニールや希ガスクラスタービーム照射などによって除去可能であり、MoS₂ 膜の原子層エッチングが期待される。エッチング後の MoS₂ 膜に対し、原子間力顕微鏡で層数を評価することにより、MoS₂ 膜の層数制御を目指す。

3. 研究の方法

A. 遷移金属カルコゲナイドへのガスクラスタービーム照射効果の解明

ガスクラスタービームを照射された MoS₂ に対し、図 2 に示すような XPS・ガスクラスタービーム複合装置を用いて真空一貫で表面状態評価を行う。ガスクラスターのサイズ、価数、エネルギー、照射角度等を変化させて照射し、電子状態や酸化状態との相関関係を見出す。機械剥離法で得た MoS₂ 薄膜に酸素クラスタービームを照射する。その後、真空一貫で XPS 分析室に搬送して MoS₂ の電子状態あるいは酸化状態を評価する。酸素クラスタービームのエネルギー、照射角度等のパラメータを変化させて照射し、表面状態との相関関係を見出す。

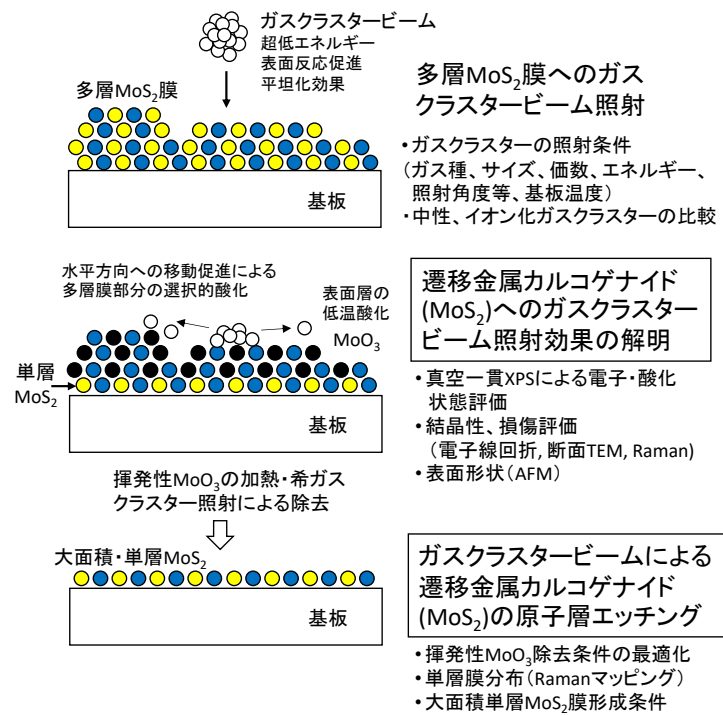


図 1 研究の目的

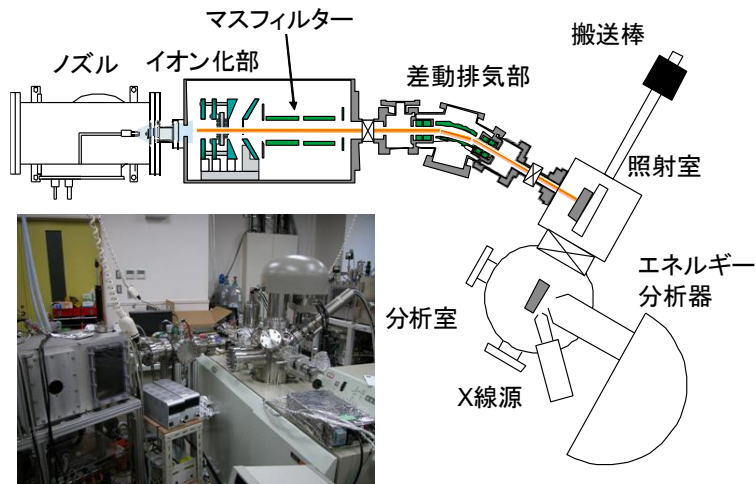


図2 XPS・ガスクラスタースタービーム複合装置

B. ガスクラスタースタービームによる遷移金属カルコゲナイドの原子層エッチング

MoS₂膜にガスクラスタースタービーム照射を行って揮発性の MoO_xを最表面に形成し、それらを熱的あるいはイオン衝撃によって除去してエッチングを行い、単層 MoS₂が得られる条件を見出す。特に、強力な酸化効果を有する酸素クラスタースタービームを MoS₂表面に照射し、揮発性の高い MoO_x層を表面に形成する。最表面に形成された MoO_x層は、ポストアニールあるいは希ガスクラスタースタービーム照射によって除去可能であると考えられるが、その最適条件を検討する。

4. 研究成果

本実験ではバルク MoS₂ 試料に対し、MoS₂を粘着テープの間に挟んで、50 回程度折りたたみ機械剥離を行なうことによって MoS₂の薄膜を準備した。この MoS₂の薄膜をスライドガラス上に張り付け、GCIB 照射を行った。今回の実験では剥離法で用意した MoS₂ サンプルに対して AFM(原子間力顕微鏡)を用いてエッチング前後の高さ変化を測定する。MoS₂ サンプルを AFM の CCD 像から確認し、同一の MoS₂小片の AFM 観察を行い、照射前後の断面プロファイルからエッチング量を求める。図3に加速電圧 5kV、照射量 1×10¹⁴ ions/cm²で Ar-GCIB を照射後と照射前の MoS₂小片の AFM 像と断面プロファイルを示す。このように同一箇所を測定することによりエッチング量を評価した。

図4に Ar および O₂-GCIB 照射条件における MoS₂ エッチング量の照射量依存性を示す。

GCIB 照射量の増加に伴い、MoS₂ エッチング量も単調増加する。また加速電圧 20kV の照射では Ar-GCIB、O₂-GCIB ともエッチング深さは同等であるが、物理スパッタの生じない加速電圧 5kV では O₂-GCIB 照射では同一照射条件の Ar-GCIB と比べ、40 倍程

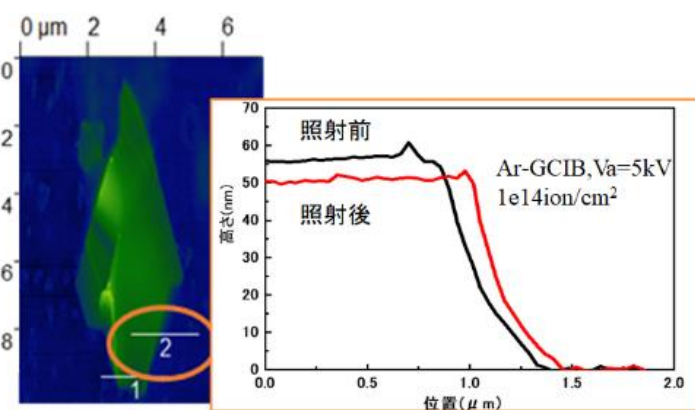


図3 GCIB 照射前後の MoS₂ 小片の AFM 像と断面プロファイル

度のエッチング量が得られることが分かった。このように O₂-GCIB により MoS₂ の反応性エッチングが生じていることがわかる。

また MoS₂ に対する GCIB 照射角依存性を調べた。Ar-GCIB を加速電圧 20kV, 照射量 5×10^{15} ion/cm², 照射角 0~75° で照射した時の MoS₂ エッチング深さの角度依存性を調べた結果, 入射角増大とともにエッチング深さは減少し, 入射角 75° では 3.4nm であった。MoS₂ 単層膜の厚さは 0.7nm であるため, 単層 MoS₂ 膜除去には Ar-GCIB を 4.5×10^{14} ions/cm² で照射を行えばよい。

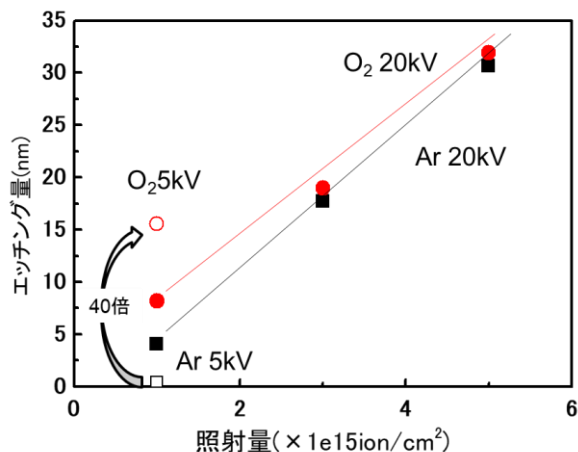


図4 各種 GCIB 照射条件における MoS₂ エッチング量の照射量依存性

次に MoS₂ 薄片に Ar および O₂-GCIB を照射し, 真空一貫で X 線光電子分光による結合状態評価を行った。図 5 に MoS₂ 表面の XPS 測定結果を示す。図 5 (a) に 500eV Ar⁺ 照射によりクリーニングした MoS₂ のスペクトルを, (b) に Ar-GCIB を 20keV, 1×10^{15} ions/cm² 照射後のスペクトルを, (c) に O₂-GCIB を同条件で照射後のスペクトルを示す。(a) の未照射 MoS₂ では Mo-S のピークが 229, 232eV 付近に存在する。一方, (b) の Ar-GCIB 照射後のスペクトルでは 232, 229eV にあったピークが低くなったが, 235eV に新たなピークが出現した。このピークは MoO₃ に起因する。Ar-GCIB 照射により, MoS₂ 表面がわずかに酸化されたと考えられる。一方, (c) の O₂-GCIB 照射後では Ar-GCIB 照射後とは異なり 229eV に存在した Mo-S ピークはなくなり, 代わりに 232.2 および 235.4eV 付近に MoO₃ に起因するピークのみが現れる。これは O₂-GCIB を照射により MoS₂ が室温で酸化したことを意味している。これまでに 200°C での O₂ プラズマ照射により MoO₃ 形成が起こり, エッチングが進むことが報告されているが, O₂-GCIB 照射では室温で MoO₃ が形成可能である。

これらの結果から, 酸素 GCIB 照射は室温で高温高压状態を形成するとともに表面反応を促進するため MoS₂ 表面に MoO_x 層を形成し, 物理スパッタの生じない低エネルギーでも反応性スパッタによりエッチングが進む。O₂-GCIB による MoO_x 層の形成, 除去を繰り返すことにより MoS₂ の原子層エッチングが可能であるといえる。

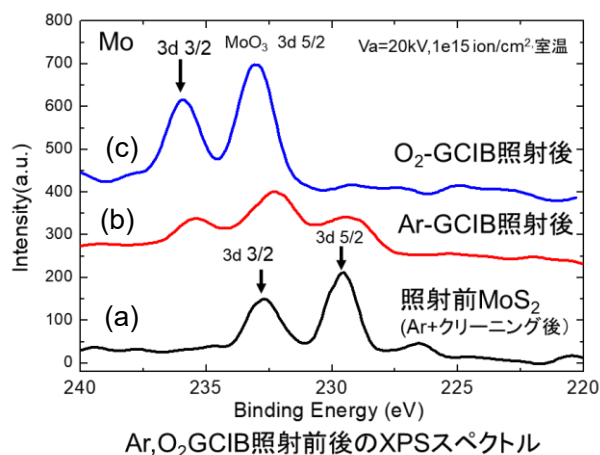


図5 Ar および O₂-GCIB 照射後の MoS₂ 表面の XPS スペクトル

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件／うち国際共著 2件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 N. Toyoda, K. Uematsu	4. 巻 58
2. 論文標題 Atomic layer etching by gas cluster ion beams with acetylacetone	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SEEA01
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.7567/1347-4065/ab17c5	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 N. Toyoda, B. Tilakaratne, I. Saleem, W-K. Chu	4. 巻 6
2. 論文標題 Cluster beams, nano-ripples, and bio Applications	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Appl. Phys. Rev.	6. 最初と最後の頁 20901
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1063/1.5030500	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 Noriaki Toyoda	4. 巻 12
2. 論文標題 Surface Planarization with Gas Cluster Ion Beams and Application to Wide-Bandgap Semiconductors	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 International Journal of Automation Technology	6. 最初と最後の頁 170-174
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.20965/ijat.2018.p0170	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 Noriaki Toyoda, Tomoya Sasaki, Shota Ikeda, Isao Yamada	4. 巻 57
2. 論文標題 Irradiation conditions of gas cluster ion beam for surface-activated bonding	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 02BA02
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.7567/JJAP.57.02BA02	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 Noriaki Toyoda and Akihiro Ogawa	4. 巻 50
2. 論文標題 Atomic layer etching of Cu film using gas cluster ion beam	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Physics D: Applied Physics	6. 最初と最後の頁 184003-1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa6527	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 Shawn Yohanes Siew, Eric Jun Hao Cheung, Haidong Liang, Andrew Bettiol, Noriaki Toyoda, Bandar Alshehri, Elhadj Dogheche, and Aaron J. Danner	4. 巻 26
2. 論文標題 Ultra-low loss ridge waveguides on lithium niobate via argon ion milling and gas clustered ion beam smoothening	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Optics express	6. 最初と最後の頁 4421-4430
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1364/OE.26.004421	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 Noriaki Toyoda, Tomoya Sasaki, Shota Ikeda, Isao Yamada	4. 巻 -
2. 論文標題 Gas cluster ion beam irradiation for wafer bonding	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Proceedings of 5th Int. Workshop on Low Temperature Bonding for 3D Integration	6. 最初と最後の頁 5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.23919/LTB-3D.2017.7947401	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 Shota Ikeda, Tomoya Sasaki, Noriaki Toyoda	4. 巻 -
2. 論文標題 Optimization of GCIB irradiation conditions for surface activated bonding Proceedings of 5th Int. Workshop on Low Temperature Bonding for 3D Integration	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Proceedings of 5th Int. Workshop on Low Temperature Bonding for 3D Integration	6. 最初と最後の頁 66
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.23919/LTB-3D.2017.7947462	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17件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 11件）

1. 発表者名 植松 功多, 豊田 紀章
2. 発表標題 acac吸着表面へのAr-GCIB照射によるNiの原子層エッチング
3. 学会等名 2019年応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 劔持 将之, 豊田 紀章
2. 発表標題 GCIB照射を用いたMoS ₂ の表面改質とエッチング
3. 学会等名 2019年応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 植松 功多, 豊田 紀章
2. 発表標題 hfac吸着表面へのGCIB照射によるNiの原子層エッチング
3. 学会等名 2020年応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 劔持 将之, 豊田 紀章
2. 発表標題 GCIB照射を用いたMoS ₂ の表面改質とエッチング()
3. 学会等名 2020年応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 豊田 紀章
2. 発表標題 クラスタービーム励起による表面反応と原子層エッチングへの応用
3. 学会等名 日本表面真空学会 第12回関東支部セミナー（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Noriaki Toyoda, Kota Uematsu
2. 発表標題 Atomic layer etching of transition metals with gas cluster ion beam irradiation and acetylacetone
3. 学会等名 2019 Atomic Layer deposition & Atomic Layer Etching workshop (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Noriaki Toyoda, Shota Ikeda
2. 発表標題 Low temperature wafer bonding with gas cluster ion beams
3. 学会等名 2019 6th International IEEE workshop on low temperature bonding for 3D integration (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Noriaki Toyoda, Kota Uematsu
2. 発表標題 Analysis of metal surface during atomic layer etching with gas cluster ion beam and organic acid
3. 学会等名 America Vacuum Society 66th International Symposium & Exhibition (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 豊田 紀章
2. 発表標題 ガスクラスターイオンビームによる原子層エッチング
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季講演会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Noriaki Toyoda
2. 発表標題 Atomic layer etching by gas cluster ion beams with acetylacetone
3. 学会等名 Dry process symposium (DPS) 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Noriaki Toyoda
2. 発表標題 Gas Cluster Ion Beam Etching under Organic Vapor for Atomic Layer Etching
3. 学会等名 America Vacuum Society (AVS) Fall symposium 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Noriaki Toyoda
2. 発表標題 Precise polishing and figuring for optical manufacturing with gas cluster ion beam (GCIB)
3. 学会等名 International Symposium on Extreme Optical Manufacturing and Laser-Induced Damage in Optics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Noriaki Toyoda, Tomoya Sasaki, Shota Ikeda, Isao Yamada
2. 発表標題 Gas cluster ion beam irradiation for wafer bonding
3. 学会等名 5th International Workshop on Low Temperature Bonding for 3D Integration (LTB-3D) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Noriaki Toyoda, Akihiro Ogawa, Isao Yamada
2. 発表標題 Atomic layer etching with gas cluster ion beam irradiation in reactive gas vapor
3. 学会等名 International conference on atomic layer deposition, Atomic layer etching workshop 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Noriaki Toyoda
2. 発表標題 Atomic layer etching with gas cluster ion beams
3. 学会等名 23rd International conference on ion-surface interaction: ISI-2017 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Noriaki Toyoda, Akihiro Ogawa
2. 発表標題 Atomic layer etching with gas cluster ion beams
3. 学会等名 International Conference on Advanced Materials 2017(IUMRS-ICAM2017) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Noriaki Toyoda
2. 発表標題 Novel atomic layer etching using gas cluster ion beam irradiation
3. 学会等名 Material Research Society Fall Meeting 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----