

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：82626

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13310

研究課題名（和文）吸引プラズマによる層状化合物のデジタルエッチング技術の確立

研究課題名（英文）Development of digital etching of 2D layered materials using the inward plasma method

研究代表者

宮脇 淳（Miyawaki, Jun）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・ナノ材料研究部門・主任研究員

研究者番号：20358138

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）：次世代超低消費電力デバイスの実現の材料として、近年二次元層状物質が注目されている。二次元層状物質の持つ物性を最大限に引き出し、実際に電子デバイスに適応するには、機能の源泉となる結晶性がよい単層の原子薄膜を用意すること、すなわち膜厚の一層単位の精密制御が必要不可欠である。我々の独自技術である加工残渣の少ない吸引型プラズマを最適化することにより、層状化合物のデジタルエッチングの可能性を検証し、プラズマによる表面欠陥低減・制御に向けた検討を行った。二硫化モリブデンに対し一層単位のエッチング加工を行いマイクロメートルオーダーのテラス領域を残すことに成功した。

研究成果の概要（英文）：Two-dimensional layered materials, such as graphene and transition metal chalcogenides, have recently attracted much attention as materials for next-generation nano-electronic devices. Such materials usually perform novel functions when fabricated as atomically flat mono- or a few- layer samples. For fabrication of electronic devices, it is thus essential to control their thickness with layer-by-layer manners. We have attempted to develop a digital-etching technique of such materials by using our novel inward-plasma technique. For molybdenum disulfide, terrace region with micrometer order was fabricated, which may be used for electronic devices in the lab.

研究分野：プラズマ加工・モニタリング

キーワード：二次元層状物質 プラズマ エッチング

1. 研究開始当初の背景

低消費電力化を目指したトランジスタ材料の研究においては、近年、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が高いポテンシャルを有することが明らかになって以降、国内外で急速に基盤・応用研究が行われ始めている。中でもグラフェンは最も早くから研究が進んできた物質であり、多くの研究結果が報告されているが、バンドギャップが小さくスイッチング特性に限界があるなどの問題があることも分かってきた。一方、これらの欠点を克服できる可能性を持つ二硫化モリブデン(MoS₂)に代表される遷移金属カルコゲナイドは、より広い適応範囲(例えば、極小トランジスタ、LED、太陽電池や熱電素子の性能を向上させる等)を持つ材料として近年注目を浴びている。

これら二次元層状物質は、単層から数層程度に薄膜化した時に特異な機能を発現するものであり、原理上は層数を制御することにより、最先端の加工技術によっても困難を伴う数 nm 以下の膜厚であっても、精密に制御することができる。現在、その試料作製法は、化学気相成長法をはじめとするボトムアップ製法と、バルクからの剥離によるトップダウン法とに大別される。デバイス応用に向けた研究においては、いまだ多くが歴史的にも古いトップダウン法であるスコッチテープによる剥離法を用いている。しかしながら、この原始的な方法では、大量生産に向けた効率化の悪さや粘着剤による汚染等が問題となり、実際の製造プロセスに適応させるには困難があると考えられる。これらの新材料の性能を引き出すために、従来法に代わる新たな薄片化技術を確立させる必要がある。

2. 研究の目的

上に述べたように、二次元層状物質に対して、これまでにない精密な膜厚制御のための新たなプロセス技術の確立が早急に望まれている。これを我々の独自技術である吸引型プラズマエッチング法を適応することにより目指すことが本研究の目的である。プラズマを用いたドライエッチング加工では、しばしばガス成分由来の残渣による汚染が問題となるが、吸引プラズマ法は残渣の無いドライエッチング加工が可能である優位性を持つ。二次元層状物質の表面層と吸引型プラズマとの相互作用を詳細に解明し、仮に層を貫く縦方向よりも同一層内の横方向に優先的にエッチングが進行する精密なプラズマ制御を実現できれば、二次元層状材料の物性を保持した状態での単層毎の剥離、すなわちデジタルエッチングが可能となる。デバイスとして二次元材料の機能を発現させるためには、大きなテラス面(数 μm オーダー)を出現させることに加えて、エッチング表面の残存欠陥を減らす事が重要であり、この二つを実現できるプラズマエッチング手法を開発することを目的とする。

3. 研究の方法

チェンバー内に満たしたエッチングガス(ここでは CF₄ を用いた)を、アルミナ製のキャピラリーを通して吸引排気しながら、キャピラリーの周りに巻いた電極に RF(13.56MHz) を印加してプラズマ化すると、プラズマの一部はガス流に逆らって上流にも分布する。加工対象試料をキャピラリー先端の十分近くに置くことにより、プラズマはキャピラリー先端口内径程度の範囲に局在化し、局所エッチング加工が可能となる。これを吸引プラズマ法と称する。

本研究では対象試料として、遷移金属カルコゲナイドの代表である二硫化モリブデン(MoS₂)を用いた。バルク試料から劈開した硫化モリブデン薄片を酸化膜付きシリコン基板上に貼り付けて用いた。エッチング加工された試料表面は、走査型トンネル顕微鏡(STM)により原子レベルで観察し、エッチングの初期過程、追加エッチング後の表面構造、マイクロ・マクロな表面形状とプラズマエッチング時間との因果関係について解析した。また観察された表面形状の生成メカニズムを検証するために、モンテカルロ法を用いたシミュレーション計算を行った。

4. 研究成果

(1) エッチングの概要

図1に MoS₂ 試料を吸引プラズマによりエッチングした後の写真を示す。プラズマは定常状態では吸引管の先端約 1mm の内径程度に局在して照射された。図1で、”中心”は吸引管中心の位置を示す。地点 B はプラズマ照射範囲内であり、地点 A はその範囲外にある。別のサンプルではあるが、レーザー顕微鏡を用いたマクロな形状計測からは、プラズマ局在領域にマクロな(直径 1mm 程度の)穴が掘られていることがわかり、中心部のエッチング速度は、大まかに見積もり数 10nm/s であった。

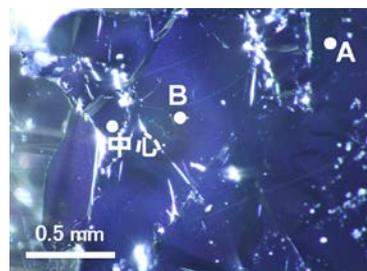


図1 吸引プラズマによりエッチングした MoS₂ の表面写真。

(2) エッチング初期課程

図1中の点 A および B での表面構造を STM により計測した結果を図2に示す。図2aに示すように、点 A では、エッチングによる直径数 10nm 程度の穴構造が観測される。このことから、プラズマが局在している部分から mm オーダー離れた領域であっても、原子レベルではエッチングが始まっていることがわか

る。これはプラズマが局在しているように見える領域外にも極わずかのエッチャントが存在することによって考えられる。一方、プラズマが局在している領域（点 B）では、同心円状にエッチングされている形状が観測された（図 2b）。この同心円状の段差は約 0.6nm ほどのステップであり、MoS₂ 一層の厚さに対応する（図 3）。またテラスの広さは、おおむね数 10nm であった。よって、本条件における(加工幅)/(加工深さ)の比は 40 程度であり、これは、縦方向（深さ方向）よりも横方向（層内方向）のエッチングが優位に起きていることを示す。

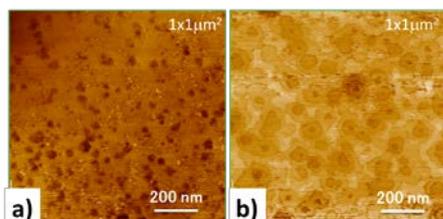


図 2 吸引プラズマエッチングした MoS₂ の STM 像。a)、b)はそれぞれ、図 1 の A、B 地点における像。

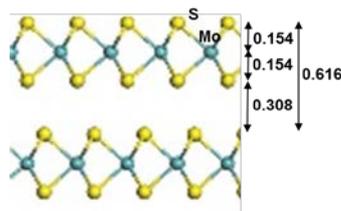


図 3 MoS₂ の層構造（数値の単位は nm）。

(3) テラス面積の拡大化

これらの同心円状の構造は、プラズマにより MoS₂ 表面にまず欠陥が生成し、しかるのちにその欠陥から横方向に隣接する原子が優先的にエッチングされることにより進行していくと考えられる。よって、テラスの任意の位置に最初に形成される点欠陥形成を限りなく抑え、横方向に優先的にエッチングを進行させるためには、プラズマの条件を、ステップ近傍の不安定な原子はエッチング出来るエネルギーを持つが、テラス中の欠陥のない位置の安定な原子はエッチングされないエネルギー領域に、最適化することが必要である。図 4 に各種条件を最適化したプラズマにより MoS₂ 表面をエッチングした際の STM 像を示す。表面のテラス領域の広さはマイクロオーダーに迫りつつ、ステップは単 MoS₂ 層の高さのエッチング条件を得ることが出来た（図 4a）。図 4b は図 4a の左下部の拡大であり、図 4b 中の線における断面プロファイルを図 4c に示す。テラス領域の境界で 0.6nm の段差が観察されることから、ステップで隔てられた左右のテラスはそれぞれが単一の MoS₂ 層である事がわかる。しかしながら、単一の MoS₂ 層であるテラス領域も 0.15nm

程度の表面粗さが観測される事から、MoS₂ 層のうち最表面の S 原子の一部は、エッチングにより脱離していることが分かる。また、ステップ近傍の表面形状は、テラス領域の広さが狭かった際の形状（図 2b）に比べ、無数の粒塊状クラスターの残存が観測される。

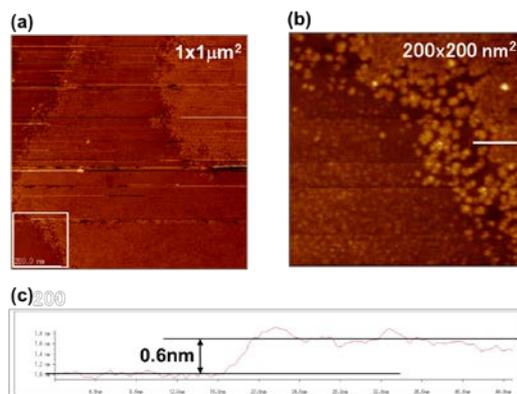


図 4 プラズマエッチングした MoS₂ の STM による表面形状観察。(a)サブμm レベルの単一層が得られた。(b)ステップ近傍におけるクラスター構造。(c)断面プロファイル。

(4) シミュレーションによる検証

これらの実験結果をモンテカルロ法を用いたシミュレーション計算によって検証した。プラズマにより、欠陥の無いテラスの任意位置に最初の欠陥が形成される確率と、いったん生じたその欠陥に隣接する原子がエッチングされる確率をそれぞれ P₀、P₁ とし、P₁/P₀ の比を変化させて表面原子数の 1/2 までエッチングを進行させた結果を図 5 に示す。P₁/P₀ が概ね 10,000 を超えたあたりから、明確な島形成（ステップ・テラス）が現れ始める。またステップ周辺部にはクラスター状の残存が再現された。また数 100nm の大きさのテラス形成には P₁/P₀ 比が数千万程度必要であることが明らかになった。この結果は、欠陥に隣接する原子では結合配位数が小さいためエネルギー的に不安定であり、完全な表面に最初の欠陥を形成するのに比べて比較的小さなエネルギーでエッチングが進行するというイメージに一致する。

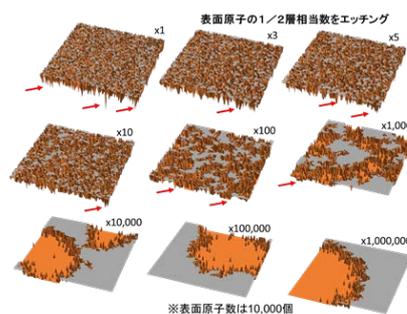


図 5 P₁/P₀ 比（定義は本文参照）をパラメータとしたエッチングのシミュレーション。

(5) 完全な単層デジタルエッチングに向けての課題

図 6 に、得られた結果の内、最も広いテラスを形成できた表面の STM 像を示す。共にミクロンオーダー以上の単一のテラス領域が観測される。なお表面テラスの粗さは、 MoS_2 層間隔に比べると平らであるが、先に述べたように、表面の S 原子の欠陥が無数に存在する。表面の S 原子が欠損している表面であっても、 MoS_2 層が維持され、深さ方向にエッチングが進んで行かないのは、 MoS_2 層を構成する遷移金属である Mo がエッチングされるかどうか、縦方向エッチングが進むかどうかを決定付けているためと考えられる。プラズマによりいったん Mo 原子がエッチングされれば、その位置から横方向にエッチングが進行すると考えられる。また図 6a, b のそれぞれの上方向、および左下方向にやや深い穴状のラフな部分が観測されるが、これまでの考察から、この方向の先に一段低いテラスとの境界であるステップが存在していると考えられる。テラス広さが十分に広いため、先の議論の通りステップは極めて不鮮明である。

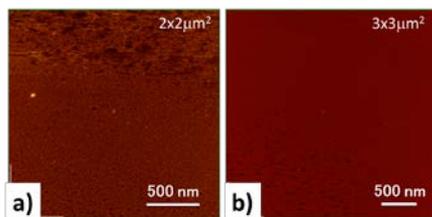


図 6 最適化されたプラズマにより表面エッチングした MoS_2 の表面形状。

(6) 加熱による表面形状変化

プラズマ条件の最適化により、ミクロンオーダーを越える単一 MoS_2 層のテラス領域の形成を確認することが出来た。しかしながら、その表面には S 欠損型の欠陥が多数存在することが分かった。二次元層状材料の持つ物性を発揮させるためには、これらの欠陥は問題となる可能性がある。そこで、表面の結晶性を回復するために、真空中での高温アニールを試みた。800°Cでの加熱による処理(図 7a)では、表面の原子は粒子状に凝集し、二次元層状物質の結晶性を回復することはなかった。これは、 MoS_2 表面層はもともと S 不足傾向にあるが、通常の三次元結晶とは異なり、二次元層状物質はバルク深部からの S 供給がなされないため、化学量論的にも元の MoS_2 結晶に戻ることはないためであると考えられる。

さらに 850°C のアニール(図 7b)では、表面層は下の層も含めて完全に融解し、表面形状が大きく変わってしまった。これらの結果から、真空アニールでのみの結晶性の回復は不可能であり、今後は、 MoS_2 成長条件に近い条件で、S 原子を供給しながらの表面層の結晶性回復を目指す方向で、研究を進める必要がある。

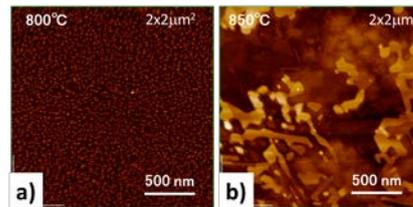


図 7 プラズマエッチング後の MoS_2 表面を真空中でアニール。a) 800°C, b) 850°C。

(7) まとめ

吸引プラズマを用い二次元層状材料の単層ごとのはく離を試みた。プラズマ条件の最適化を行うことにより MoS_2 でミクロンオーダーのエッチングテラスの形成に成功した。エッチングの進行メカニズムの解明のため、モンテカルロシミュレーションを行い、エッチング形状の解析やテラス広さとエッチング比の関係解明を行った。

本成果は、電子デバイス用途で必要とされるミクロンサイズ以上の単一の原子層エッチングに十分な可能性を見たと結論付けられるが、最表面の極めて多い S 欠損を如何に解決するか、新たな課題も残った。

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 9 件)

久保 利隆 他、Etching morphology of HOPG and Molybdenum Disulfide (MoS_2) treated with inward-plasma、ISPlasma 2017/IC-PLANTS 2017、2017.3.2、中部大学(愛知県春日井市)

安藤 淳 他、Morphology and electrical studies on defect-induced transition metal dichalcogenide nanosheet by O_2 plasma treatment、ISPlasma 2017/IC-PLANTS 2017、2017.3.2、中部大学(愛知県春日井市)

宮脇 淳 他、STM observation and Monte Carlo simulation of Molybdenum Disulfide (MoS_2) Treated with Inward-Plasma Etching、ICSPM24、2016.12.14、ハワイコンベンションセンター(米国ハワイ州)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮脇 淳 (MIYAWAKI, Jun)

産業技術総合研究所・ナノ材料研究部門・主任研究員

研究者番号：20358138

(2) 研究分担者

久保 利隆 (KUBO, Toshitaka)

産業技術総合研究所・ナノ材料研究部門・研究グループ長

研究者番号：70344124