

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：24403

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2016～2017

課題番号：16H07127

研究課題名(和文) 超酸分子による無機デバイス材料表面への大気安定パッシベーション法の開拓

研究課題名(英文) Passivation of inorganic device materials by molecular superacid treatment

研究代表者

桐谷 乃輔(Daisuke, Kiriya)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：80568030

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、分子溶液を用いた無機半導体の物性制御・プロセス技術の開拓を視野に入れ研究を進めた。次世代の無機デバイス材料として注目されるゲルマニウムおよび二次元半導体(二硫化モリブデン)に対して、分子溶液処理の効果を探索したところ、双方の材料において、溶媒種が重要な寄与を持つことを実験的に明らかにした。特に二硫化モリブデンにおいては、光学特性の変化が溶媒種と密接に関与することを明らかとし、物性制御における溶媒の重要性を示した。この知見は、従来の半導体プロセスの利用を困難とする薄層の次世代半導体に対して、効果的に物性制御する手法として有用な知見となると考えている。

研究成果の概要(英文)：We tried to investigate the applicability of molecular materials for improvement of inorganic device materials. In this research, as inorganic device materials, we focused on germanium and 2D semiconducting materials. We applied molecular treatment mainly using superacid and investigated how it works and improves the properties of the inorganic device materials. We clarified that solvents which dissolve molecules are important for improving the device performance after the molecular treatment. Our investigation would be useful for applying the next generation inorganic materials for electro-optical devices and extracting the potential properties by chemical treatment.

研究分野：デバイス材料科学

キーワード：無機半導体 分子 酸化還元 超酸 パッシベーション

## 1. 研究開始当初の背景

材料の表面処理や保護プロセスは、電子・光学デバイスへと展開を進めてゆく上で避けて通ることのできない課題である。キャリアの振る舞い(寿命など)に対する表面の影響が強く現れ、デバイスの性能を大きく左右するためである。例えば、Siにおいては良質なSiO<sub>2</sub>との界面の形成が可能であり、GaAsにおいては格子定数の近いAlGaAsによる界面形成が見出され、ヘテロな界面を有するデバイスが無数に利用されている。表面の処理操作は、パッシベーションと呼ばれ、あらゆる電子・光学材料をデバイス応用する上での必須プロセスとなっている。数多く行われてきた、表面の最適化プロセスは、上述したAlGaAs/GaAs/AlGaAsに見られるエピタキシャル成長(格子定数が近い材料の組み合わせ)、あるいは、シリコン(Si)に見られる酸化膜(SiO<sub>2</sub>)の形成がよく知られている。しかし、上述した表面処理やパッシベーション法、材料種の組み合わせが限られる、つまり限られた材料にのみ有効であり、また、専用の加熱炉や高エネルギーの印加を必要とする。そこで、本研究では、常温処理、材料種を選ばずに表面における反応を基盤とする溶液を用いた分子処理に着目し、研究を進めた。本手法は、室温における処理、バッチ処理を可能とし、材料種の界面に制限を受けないばかりか、低消費エネルギープロセスへと繋がる表面パッシベーション法を開拓すると期待される。

## 2. 研究の目的

本研究では、溶液を利用した無機デバイス材料表面の分子パッシベーション法を見出すことを目的として研究を進めた。電子デバイスにおいて、材料表面(界面)におけるキャリアの振る舞いは特性を決定する重要な要素である。従って、界面における不対電子(ダングリングボンド)や電荷を極力除く必要がある。本研究では、二次元および三次元骨格を有する無機デバイス材料に対して、分子処理を表面に適用した際に、無機デバイス材料の物性や構造に対して分子があたえる影響について評価を行った。三次元骨格を有する材料として、ゲルマニウムを採用した。ゲルマニウムは、シリコンと比べてキャリアの移動度が高いことが知られ、次世代デバイス材料として期待されている。しかし、表面のパッシベーションが重要とされている。なぜなら、水に可溶な不安定GeO<sub>x</sub>を大気中で形成してしまうため、表面状態の制御が難しいことが挙げられる。そこで、この酸化膜を除去すると同時に表面パッシベーションを施す、溶液を用いた分子(超酸分子)化学的な手法を実施した。別の対象である二次元骨格を有する無機デバイス材料として、二硫化モリブデンを取り扱った。二硫化モリブデン

は近年ポストシリコン材料として注目される層状材料の一種であり、1枚あたり1nmを切る極薄膜の材料である。この二硫化モリブデン表面へと分子処理(超酸分子)があたえる影響について評価を行った。特に、光学特性を調べることにより、電子物性に対する分子処理の影響を評価した。一連の研究を通して、本手法の溶液処理が、良質な界面の構築へと繋がりをうることを見出すことを狙い、将来の低環境負荷と高特性デバイスの創造を可能とする手法の構築を図った。

## 3. 研究の方法

申請者は、これまでに超酸分子の一種である、TFSI(Trifluoromethanesulfonimide)の疎水性溶媒(1,2-Dichloroethane/1,2-Dichlorobenzene混合溶液)を用いて、二硫化モリブデンの量子収率の劇的な向上(1%以下から100%に近い上昇)に成功している。量子収率の向上の原因として表面パッシベーション(欠陥サイトの減少)が期待される。しかしながら、本分子処理において、①無機二次元半導体材料をパッシベーションしている要素が何なのか、②この処理過程を他の無機半導体材料(三次元無機結晶)へ拡張し物性値を上昇できるのか、など多くの未開拓課題を有している。そこで本研究において実施した方法として、上述の①および②に対して、量子収率向上のメカニズムおよびパッシベーションの可能性を探る、さらに、三次元無機結晶としてゲルマニウムを選択し、この超酸分子処理による表面パッシベーションがユニバーサルな現象論として拡張性を有するのか、についてそれぞれ検討を行った。実験手法として、各種結晶表面へ超酸分子溶液を処理し、溶液から取り出した後に乾燥窒素により溶液を除去後、各種測定(フォトルミネッセンス測定、ラマン分光、その表面へのパッシベーションを行った。

## 4. 研究成果

平成28年度より本研究を実施し、まずは分子処理を行うための環境の整備を行った。表面が重要となる本研究において、無機材料の表面の不純物(有機物など)を除去し、清浄表面を露出させることは重要である。そこで、水素雰囲気中で加熱を可能とする真空加熱炉を立ち上げた。これによって、分子処理を施す前に必要となる清浄な無機デバイス材料表面へ分子処理を施す実験を可能とした。ゲルマニウムについては、ウェハを利用し、二硫化モリブデンに対しては、熱酸化膜によって被覆されたシリコンウェハ上へ機械的に剥離をしたサンプルを対象として、それぞれ分子溶液中へと沈めることによって分子処理を施し、表面状態および電子状態の変化について評価を行った。

ゲルマニウム表面の自然酸化膜に関して

検討をするため、X線光電子分光法(XPS)を用いて評価した。対象は先に述べた通り、自然酸化膜を除去しつつ再酸化を抑制することである。超酸分子の水溶液をゲルマニウム表面へと処理を行ったところ、自然酸化膜をほぼ完全に除去しうることを確認した。この自然酸化膜の除去は、自然酸化膜が水溶性であることから理解される。大気暴露後にXPS測定を行ったところ、 $\text{GeO}_x$ の自然酸化膜の再形成が確認され、水溶液処理においては再酸化を抑制する(パッシベーションする)効果が確認されないことが判明した。一方で、疎水性溶媒へ溶解した超酸分子処理を施したところ、自然酸化膜を完全に除去できないものの、大気暴露後の再酸化過程を抑制できることが明らかとなった。従って、自然酸化膜の完全除去という課題は残ったものの、超酸分子処理がパッシベーション法として有効であることが示唆された。XPS測定において分子の置換基に由来するシグナルを観測したことから、ゲルマニウム表面への分子の堆積によるパッシベーションであることが示唆される。詳細なメカニズムおよび酸化膜の完全除去法については、さらなる検討が必要であると考えている。

二硫化モリブデンに対しても同様に、分子処理による物性の変化を検討した。超酸分子溶液の処理によりフォトルミネッセンス強度の上昇が確認された。さらに、超酸分子の溶解する溶媒効果を調べたところ、親水、疎水を問わず光学特性の向上を確認した。ただし、溶媒種によってフォトルミネッセンス強度の上昇量が異なることを明らかとした。この結果は、溶媒の違いによる超酸分子の酸性度の違いによってもたらされていると考えられる。この光学特性の上昇の起源として、硫酸や塩を用いて詳細な実験を行ったところ、水素イオン種の存在が鍵となっていることを明らかとした。さらにフォトルミネッセンススペクトルに対して、ピーク内部の要素を分離(ピーク分離)を行ったところ、本酸処理において、二硫化モリブデン表面における欠陥の修復が示唆された。従って、超酸分子処理による光学特性(量子収率)の上昇の起源を明らかとし、極薄の半導体である二硫化モリブデンへのパッシベーションの効果を確認した。

#### 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1件)

1. A. Fukui, K. Miura, H. Ichimiya, A. Tsurusaki, K. Kariya, T. Yoshimura, A. Ashida, N. Fujimura, D. Kiriya, "Reaction of N,N'-dimethylformamide and divalent viologen molecule to generate an organic dopant for molybdenum disulfide"

AIP Advances, 2018, 8, 055313.

[学会発表](計10件)

1. 桐谷乃輔, 分子接合による無機層状半導体の物性制御, 日本学術振興会透明酸化光学・電子材料第166委員会, 東京, 2018年1月26日

2. D. Kiriya, "Molecular Interaction and Assembly on 2D Materials", International Union of Materials Research Societies (IUMRS-ICA), Taipei, 2017年11月7日

3. H. Ichimiya, K. Miura, M. Takinoue, T. Yoshimura, A. Ashida, N. Fujimura and D. Kiriya, "Molecular-doping in 2D materials toward local carrier control", International Union of Materials Research Societies (IUMRS-ICA), Taipei, 2017年11月6日

4. 桐谷乃輔, 異分野融合のすゝめ, 第35回電気化学会夏の学校、八王子, 2017年9月26日

5. D. Kiriya, Molecular Chemistry on Nanoelectronic Materials, 2nd Japan-Korea International Symposium on Cyborgnics: Integration between cell and electronics, Beppu, 2017年9月22日

6. 一宮永, 三浦光平, 瀧ノ上正浩, 吉村武, 芦田淳, 藤村紀文, 桐谷乃輔, 局所的なキャリア注入を志向した分子性ドーパントの相分離構造, 第78回応用物理学会秋季学術講演会、福岡, 2017年9月7日

7. 福井暁人, 三浦公平, 一宮永, 吉村武, 芦田淳, 藤村紀文, 桐谷乃輔, 層状半導体への位置選択的キャリア注入を志向した分子性ドーパントの開発, 第78回応用物理学会秋季学術講演会、福岡, 2017年9月5日

8. 一宮永, 三浦光平, 吉村武, 芦田淳, 藤村紀文, 桐谷乃輔, 半導体薄膜上におけるレドックス活性分子の自発的なパターン形成, 化学とマイクロ・ナノシステム学会第35回研究会、東京工業大学、ショートプレゼン+ポスター発表, 2017年3月22日

9. 一宮永, 三浦光平, 吉村武, 芦田淳, 藤村紀文, 桐谷乃輔, MoS<sub>2</sub>のキャリア制御を志向した分子接合界面の状態制御, 第64回応用物理学会春季学術講演会、横浜, 2017年3月16日

10. 桐谷乃輔, Matin Amani, Der-Hsien Lien,

Ali Javey、二次元無機半導体 MoS<sub>2</sub> における  
～100%フォトルミネッセンス量子収率化、日  
本材料学会半導体エレクトロニクス部門、鳥  
取大学、ショートプレゼン+ポスター発表、  
2017年1月27日

〔図書〕（計0件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計0件）

○取得状況（計0件）

〔その他〕

該当なし

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

桐谷 乃輔 (Daisuke Kiriya)  
大阪府立大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：80568030

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし