

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 10 日現在

機関番号：82108
研究種目：若手研究
研究期間：2019～2020
課題番号：19K15399
研究課題名(和文) Synthesis of wafer-scale two-dimensional transition metal dichalcogenide single crystals for high-performance electronic devices
研究課題名(英文) Synthesis of wafer-scale two-dimensional transition metal dichalcogenide single crystals for high-performance electronic devices
研究代表者
李世勝(LI, Shisheng)
国立研究開発法人物質・材料研究機構・若手国際研究センター・ICYS研究員
研究者番号：90812678
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：2次元遷移金属ダイカルコゲナイド(TMDC)を対象に合成技術の開拓と電界効果トランジスタ(FET)への応用を進めた。Na₂MoO₄などの熔融塩を使用するSalt2.0技術を開発し、2インチMoS₂膜とパターンニング、ReおよびVドープTMDC等、高品位膜の作製に成功した。MoS₂-FETの場合、高い電子移動度と高い電流オン/オフ比がウェーハ全体で均一性に得られた。さらに、Re(電子供与体)およびV(電子受容体)のドーピングにより、半導体から金属までの電気特性制御を可能にした。高濃度ドーピング金属TMDCを電極、半導体TMDCを接合させることで、低抵抗界面を有した2次元デバイスの構築が期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

We had achieved the synthesis of wafer-scale and patterned 2D TMDC films, Re- and V-doped TMDCs using the Salt 2.0 technique. As a supplement to the current 3D silicon electronics, the as-grown high-quality 2D TMDCs pave the way for high-performance flexible and wearable electronics and sensors.

研究成果の概要(英文)：In this project, the applicant has advanced the controllable synthesis of two-dimensional (2D) transition metal dichalcogenides (TMDCs) and their applications in high-performance field effect transistors (FETs). First, the applicant had developed the Salt 2.0 technique to synthesize many 2D TMDCs using a group of molten salts, e.g., Na₂MoO₄, Na₂WO₄, NaReO₄, NaVO₃, etc. With the Salt 2.0 technique, 2-inch wafer-scale MoS₂ films, patterned MoS₂ arrays, rhenium (Re)- and vanadium (V)-doped 2D TMDCs were successfully synthesized. For the MoS₂-FETs, a high average electron mobility up to 30 cm²V⁻¹s⁻¹ and high current on/off ratio up to 10e8 were achieved with a good uniformity on the whole wafer. The Re (electron donor)- and V (electron acceptor)-doped TMDCs have shown tunable electrical properties from intrinsic semiconductors to metals. The heavily doped metallic TMDCs show great potential as low-resistance contacts and interconnects for future 2D TMDC-based electronics.

研究分野：二次元ナノ材料科学

キーワード：二次元ナノ材料科学 化学気相成長 遷移金属カルコゲナイド 電界効果トランジスタ 電子デバイス

1. 研究開始当初の背景

ビッグデータ解析、人工知能、IoT などの急速な発展に伴い、計算量が指数関数的に増加しているため、プロセッサチップに求められる性能はますます厳しくなっている。この半世紀の間、従来の 3D シリコンベースのトランジスタは、チップの性能を向上させるために、継続的にサイズを縮小し、密度を高めてきたが、やがて到来するポストムーア時代に備えて、既存のシリコン半導体技術を補う新しい材料・プロセスの開発が急務となっている。2 次元 (2D) 材料は、原子レベルの厚さ、高い安定性、優れた電気的特性を有し、特に半導体である遷移金属カルコゲナイド (TMDC) 結晶は、3 nm 以下のチャンネル材料として優れたトランジスタ性能を発揮する。しかし、現在、2 次元 TMDC の高性能トランジスタへの応用には、以下のような問題がある。一つは、ウェハスケールの高品質な 2 次元 TMDC 単結晶または多結晶を、ドメインサイズを大きくして成長させることである。もう一つは、置換ドーピングやコンタクトエンジニアリングによる 2 次元 TMDC ベースのトランジスタの性能最適化である。

2. 研究の目的

本研究の第一の目標は、高品質なウェハスケールの 2 次元 TMDC 単結晶または大ドメイン多結晶を得るための、汎用的で堅牢な成長技術を開発することである。第 2 の目標は、2 次元 TMDC の電気的特性を調べ、高性能電界効果トランジスタへの応用の可能性を探ることである。

3. 研究の方法

高品質な 2D TMDC の成長には、制御性が高く、低コストで使いやすい化学気相成長 (CVD) 法が採用されている。本研究では、2 次元 TMDC の気相-液相-固相成長のために、金属前駆体として溶解塩群を用いる Salt 2.0 技術を開発した。

4. 研究成果

(1) 気相-液相-固相法による単層 MoS₂ のウェハスケールでの決定論的パターン成長 (S. Li *et al.*, "Wafer-Scale and Deterministic Patterned Growth of Monolayer MoS₂ Via Vapor-Liquid-Solid Method", *Nanoscale* 11, 16122-16129 (2019)).

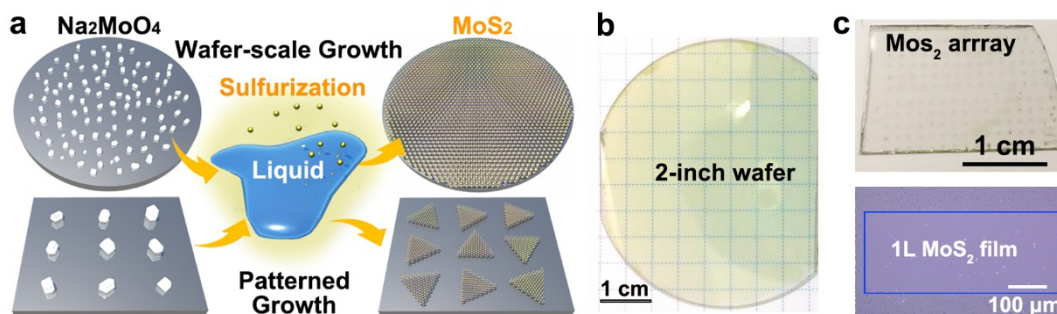


図 1. (a) Salt 2.0 技術を用いた MoS₂ 単層のウェハスケールおよびパターンニング成長の模式図。(b) サファイア基板上に成長した 2 インチの単層 MoS₂ 膜の光学顕微鏡画像。(c) パターン化された単層 MoS₂ アレイの光学顕微鏡画像。

2 次元 TMDC の CVD 成長では、遷移金属酸化物とカルコゲンが不定比で供給されるため、生成物の位置、形態、結晶性、均一性、バッチ間の再現性の制御が困難になる。一方、不揮発性の溶解塩を用いる Salt 2.0 技術では、硫黄蒸気で飽和させると固体の MoS₂ 単分子層を析出させることができる (図 1)。このような Salt 2.0 技術の開発により、(i) サファイア基板上に粒径 100 μm を超える連続した MoS₂ 膜を 2 インチのウェハスケールで成長させること、(ii) MoS₂ 膜をパターン化して成長させることという、2 つの重要な目標が達成された。この Salt 2.0 技術は、将来のプリントド・エレクトロニクス/センサーに向けて、高効率でスケーラブルな 2 次元 TMDC の合成という新たな道を開くものである。

(2) 2次元エレクトロニクスのための2次元TMDCへのレニウムとバナジウム調整可能なドーピング

(S. Li, *et al.*, "Tunable Doping of Rhenium and Vanadium into Transition Metal Dichalcogenides for Two-Dimensional Electronics", *Adv. Sci.* 8, 2004438 (2021)).

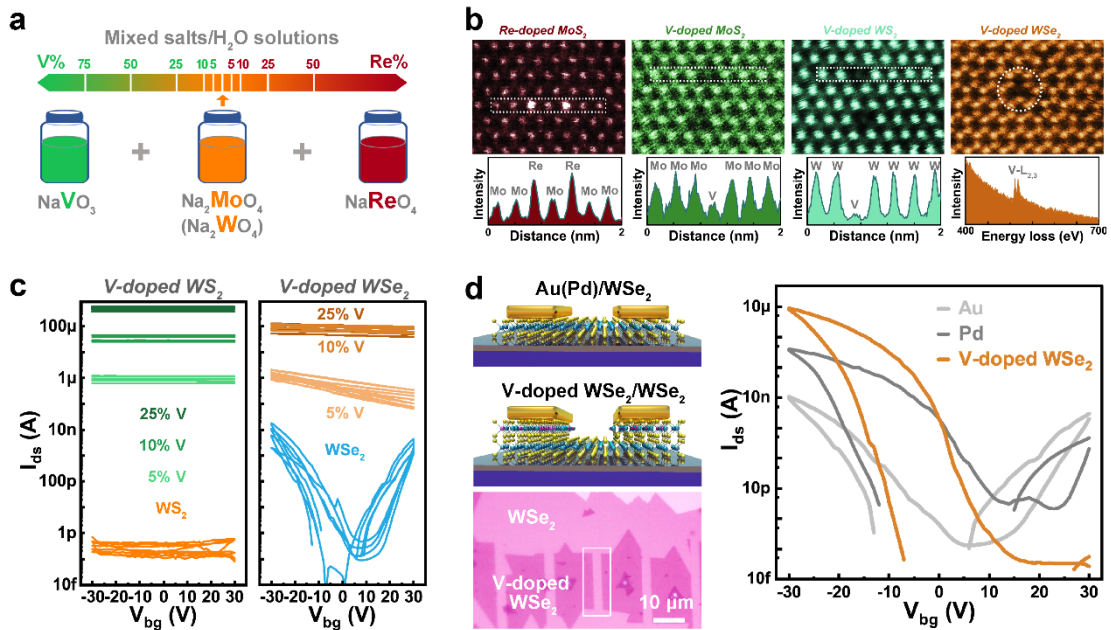


図 2. (a) 混合塩水溶液を用いた Re-および V-ドーピング TMDC の成長戦略。(b) Re-および V-ドーピング TMDC の原子分解能 TEM 像。(c) 異なる V 濃度の V ドープ WS₂ および WSe₂ の典型的な輸送曲線。(d) コンタクトエンジニアリングによる WSe₂ ベースのトランジスタの性能向上。

ユニークな電気的特性をもつ 2 次元 TMDC は、未来のエレクトロニクスに使われる魅力的な材料である。しかし、TMDC と金属電極の界面には強いフェルミ準位のピン止め効果があるため、常に高い接触抵抗が生じ、2 次元エレクトロニクスへの応用を大きく妨げている。この問題を解決する有効な方法の 1 つは、高導電性のドーピングされた TMDC をファン・デル・ワールス (vdW) コンタクトとして使用することである。本プロジェクトでは、混合溶解塩を用いた新しい化学気相成長法を確立し、レニウム (Re) およびバナジウム (V) をドーピングした TMDC を高い制御性と再現性で CVD 成長させる。Re および V をドーピングした TMDC では、半導体から金属への転移が観察された。V をドーピングした WS₂ と WSe₂ では、電気伝導度が最大で 10⁸ 倍になった。V ドープした WSe₂ を vdW コンタクトとして用いることで、WSe₂ ベースのトランジスタのオン状態電流およびオン/オフ比は、金属コンタクトに比べて大幅に改善された (~10⁻⁸ から 10⁻⁵ A、~10⁴ から 10⁸) (図 2)。今後、ドーピングされた TMDC を用いたラテラルコンタクトやインターコネクタの研究が進めば、2 次元集積回路やフレキシブルエレクトロニクスへの道が開けるだろう。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計14件（うち査読付論文 14件 / うち国際共著 14件 / うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Li Shisheng, Lin Yung-Chang, Liu Xu-Ying, Hu Zehua, Wu Jing, Nakajima Hideaki, Liu Song, Okazaki Toshiya, Chen Wei, Minari Takeo, Sakuma Yoshiki, Tsukagoshi Kazuhito, Suenaga Kazu, Taniguchi Takaaki, Osada Minoru	4. 巻 11
2. 論文標題 Wafer-scale and deterministic patterned growth of monolayer MoS ₂ via vapor-liquid-solid method	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 16122 ~ 16129
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9NR04612G	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 Taniguchi Takaaki, Li Shisheng, Nurdiwijayanto Leanddas, Kobayashi Yu, Saito Tetsuki, Miyata Yasumitsu, Obata Seiji, Saiki Koichiro, Yokoi Hiroyuki, Watanabe Kenji, Taniguchi Takashi, Tsukagoshi Kazuhito, Ebina Yasuo, Sasaki Takayoshi, Osada Minoru	4. 巻 13
2. 論文標題 Tunable Chemical Coupling in Two-Dimensional van der Waals Electrostatic Heterostructures	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Nano	6. 最初と最後の頁 11214 ~ 11223
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnano.9b04256	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 Jin Yuanyuan, Zeng Zanyang, Xu Zhengwei, Lin Yung-Chang, Bi Kaixi, Shao Gonglei, Hu Travis Shihao, Wang Shanshan, Li Shisheng, Suenaga Kazu, Duan Huigao, Feng Yexin, Liu Song	4. 巻 31
2. 論文標題 Synthesis and Transport Properties of Degenerate P-Type Nb-Doped WS ₂ Monolayers	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 3534 ~ 3541
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/ACS.CHEMMATER.9B00913	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 Shao Gonglei, Xue Xiong-Xiong, Zhou Xionglin, Xu Jie, Jin Yuanyuan, Qi Shuyan, Liu Nan, Duan Huigao, Wang Shanshan, Li Shisheng, Ouzounian Miray, Hu Travis Shihao, Luo Jun, Liu Song, Feng Yexin	4. 巻 13
2. 論文標題 Shape-Engineered Synthesis of Atomically Thin 1T-SnS ₂ Catalyzed by Potassium Halides	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Nano	6. 最初と最後の頁 8265 ~ 8274
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/ACS.NANO.9B03648	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 Wang Xinyun, Dan Jiadong, Hu Zhenliang, Leong Jin Feng, Zhang Qi, Qin Ziyu, Li Shisheng, Lu Junpeng, Pennycook Stephen J., Sun Wanxin, Sow Chornng Haur	4. 巻 31
2. 論文標題 Defect Heterogeneity in Monolayer WS ₂ Unveiled by Work Function Variance	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 7970 ~ 7978
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/ACS.CHEMMATER.9B02157	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 Shao Gonglei, Xue Xiong Xiong, Wu Binbin, Lin Yung Chang, Ouzounian Miray, Hu Travis Shihao, Xu Yeqing, Liu Xiao, Li Shisheng, Suenaga Kazu, Feng Yexin, Liu Song	4. 巻 30
2. 論文標題 Template Assisted Synthesis of Metallic 1T Sn _{0.3} WO ₃ Nanosheets for Hydrogen Evolution Reaction	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Advanced Functional Materials	6. 最初と最後の頁 1906069
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ADFM.201906069	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 Liu Hang, Qi Guopeng, Tang Caisheng, Chen Maolin, Chen Yang, Shu Zhiwen, Xiang Haiyan, Jin Yuanyuan, Wang Shanshan, Li Huimin, Ouzounian Miray, Hu Travis Shihao, Duan Huigao, Li Shisheng, Han Zheng, Liu Song	4. 巻 12
2. 論文標題 Growth of Large-Area Homogeneous Monolayer Transition-Metal Disulfides via a Molten Liquid Intermediate Process	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 13174 ~ 13181
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/ACSAMI.9B22397	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 Taniguchi Takaaki, Nurdiwijayanto Leanddas, Li Shisheng, Lim Hong En, Miyata Yasumitsu, Lu Xueyi, Ma Renzhi, Tang Dang-Ming, Ueda Shigenori, Tsukagoshi Kazuhito, Sasaki Takayoshi, Osada Minoru	4. 巻 14
2. 論文標題 On/Off Boundary of Photocatalytic Activity between Single- and Bilayer MoS ₂	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Nano	6. 最初と最後の頁 6663 ~ 6672
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/ACSNANO.9B09253	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 Jin Yuanyuan, Cheng Miao, Liu Hang, Ouzounian Miray, Hu Travis Shihao, You Bingying, Shao Gonglei, Liu Xiao, Liu Yeru, Li Huimin, Li Shisheng, Guan Jie, Liu Song	4. 巻 32
2. 論文標題 Na ₂ S ₀₄ -Regulated High-Quality Growth of Transition Metal Dichalcogenides by Controlling Diffusion	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 5616 ~ 5625
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/ACS.CHEMMATER.0C01089	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 Zhou Zhenjia, Xu Tao, Zhang Chenxi, Li Shisheng, Xu Jie, Sun Litao, Gao Libo	4. 巻 14
2. 論文標題 Enhancing stability by tuning element ratio in 2D transition metal chalcogenides	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nano Research	6. 最初と最後の頁 1704 ~ 1710
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/S12274-020-3035-Y	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 Shao Gonglei, Xue Xiong-Xiong, Liu Xiao, Zhang Danliang, Jin Yuanyuan, Wu Yangwu, You Bingying, Lin Yung-Chang, Li Shisheng, Suenaga Kazu, Wang Xiao, Pan Anlian, Li Huimin, Hong Jinhua, Feng Yexin, Liu Song	4. 巻 32
2. 論文標題 Twist Angle-Dependent Optical Responses in Controllably Grown WS ₂ Vertical Homojunctions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 9721 ~ 9729
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/ACS.CHEMMATER.0C03413	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 Shao Gonglei, Lu Yizhen, Hong Jinhua, Xue Xiong Xiong, Huang Jinqiang, Xu Zheyuan, Lu Xiangchao, Jin Yuanyuan, Liu Xiao, Li Huimin, Hu Sheng, Suenaga Kazu, Han Zheng, Jiang Ying, Li Shisheng, Feng Yexin, Pan Anlian, Lin Yung Chang, Cao Yang, Liu Song	4. 巻 7
2. 論文標題 Seamlessly Splicing Metallic SnxMo _{1-x} S ₂ at MoS ₂ Edge for Enhanced Photoelectrocatalytic Performance in Microreactor	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Advanced Science	6. 最初と最後の頁 2002172
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ADVS.202002172	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Bai Xueyin, Li Shisheng, Das Susobhan, Du Luojun, Dai Yunyun, Yao Lide, Raju Ramesh, Du Mingde, Lipsanen Harri, Sun Zhipei	4. 巻 13
2. 論文標題 Single-step chemical vapour deposition of anti-pyramid MoS ₂ /WS ₂ vertical heterostructures	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 4537 ~ 4542
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0NR08281C	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Li Shisheng, Hong Jinhua, Gao Bo, Lin Yung Chang, Lim Hong En, Lu Xueyi, Wu Jing, Liu Song, Tateyama Yoshitaka, Sakuma Yoshiki, Tsukagoshi Kazuhito, Suenaga Kazu, Taniguchi Takaaki	4. 巻 8
2. 論文標題 Tunable Doping of Rhenium and Vanadium into Transition Metal Dichalcogenides for Two Dimensional Electronics	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Advanced Science	6. 最初と最後の頁 2004438
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ADVS.202004438	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計5件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 Li Shisheng
2. 発表標題 Salt-Assisted Chemical Vapor Deposition of 2D Transition Metal Dichalcogenides-Mechanism and Applications
3. 学会等名 The 5th International Conference on 2D Materials and Technology (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Li Shisheng
2. 発表標題 Chemical Vapor Deposition of 2D Transition Metal Dichalcogenides-Just Add Salts
3. 学会等名 The 11th annual Recent Progress in Graphene and Two-dimensional Materials Research Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Li Shisheng
2. 発表標題 Salt-Assisted Chemical Vapor Deposition of 2D Transition Metal Dichalcogenides
3. 学会等名 Nature Conference: Emergent Materials and Devices (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Li Shisheng
2. 発表標題 Salt-Assisted Growth of 2D Transition Metal Dichalcogenides
3. 学会等名 2021 Virtual MRS Spring Meeting & Exhibit (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Li Shisheng
2. 発表標題 Salt-Assisted Growth of 2D Transition Metal Dichalcogenides
3. 学会等名 MANA International Symposium 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021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
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------