

令和 4 年 6 月 23 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15403

研究課題名（和文）原子層半導体のボトムアップ成長によるラテラルホモ接合の実現

研究課題名（英文）Growth of 2D semiconductors-based lateral homojunctions

研究代表者

岡田 光博（Okada, Mitsuhiro）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・研究員

研究者番号：10824302

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、遷移金属ダイカルコゲナイドの成長技術、特に成長段階での異種元素置換ドーピング技術の開発に注力してきた。通常n型半導体である硫化モリブデン(MoS<sub>2</sub>)の成長中にアクセプターとして機能するNbを局所的に添加し、結晶の一部分のみをp型半導体化することで、元素置換ドーピングによる単層MoS<sub>2</sub>のp-n接合形成とそのダイオード動作確認に世界で初めて成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

遷移金属ダイカルコゲナイドは近年ポストSi材料としてその地位を確立しつつある。それにも関わらず、半導体材料機能化のため基礎的かつ重要な、元素置換ドーピングによるp型n型制御が未熟であるなど、半導体デバイス応用にはまだ課題が山積している状況である。本研究はこの問題点を解決する技術の原理実証に成功しており、その応用を後押しする成果である。また、同時に1次元p-n接合界面物性の更なる探求や遷移金属ダイカルコゲナイドにおける結晶成長の更なる理解など、基礎物性探索においても重要な成果を上げていると考えている。

研究成果の概要（英文）：In this work, we have developed several chemical vapor deposition (CVD) growth methods of transition metal dichalcogenides (molybdenum disulfide and tungsten disulfide) monolayer. In particular, we have demonstrated a growth of monolayer molybdenum disulfide p-n diode by substitutional doping. By adding a niobium source, which acts as an acceptor for molybdenum disulfide (in general, molybdenum disulfide is an n-type semiconductor due to its surface sulfur vacancies), in the CVD growth, we have succeeded to synthesis partially-Nb-doped monolayer molybdenum disulfide crystals. Local niobium doping was confirmed by X-ray photoelectron spectroscopy. The crystal showed position-dependent p- and n-type semiconductor behavior and a clear diode operation at the p-n junction region: showing the successful formation of monolayer molybdenum disulfide p-n diode by local substitutional doping.

研究分野：ナノ材料科学

キーワード：遷移金属ダイカルコゲナイド 化学気相成長 ドーピング

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

2004年にグラフェンの驚異的な移動度が報告されて以来、グラフェンや六方晶窒化ホウ素等、多様な二次元層状物質の研究は急速な進展を見せてきた。その中でも遷移金属ダイカルコゲナイド(Transition metal dichalcogenides, TMD)、特に  $\text{MoS}_2$  や  $\text{WS}_2$  (図1)はその厚みが1 nm未滿の二次元層状半導体であること、かつ同程度の厚さのSiと比べ高い移動度を発揮すること等から、二次元系における半導体物性探索の重要な場として活躍するとともに、微細化の限界を迎えつつあるSiの代替素材として大きな注目を集めている。

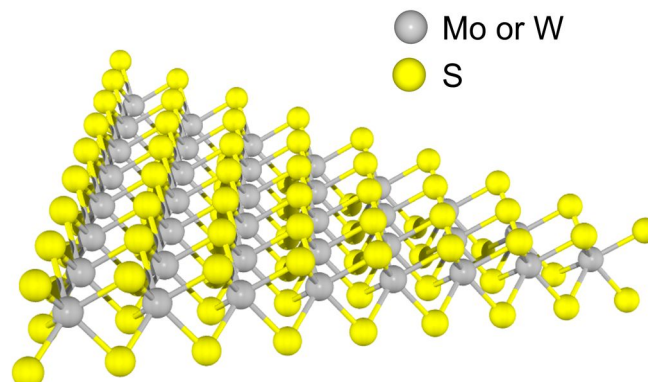


図1. TMDの模式図.

### 2. 研究の目的

一方で、これら TMD を半導体材料として用いるためには、解決すべき課題がいくつか存在する。その中の一つが、「如何にしてドーピングを行い、 $p$ 型/ $n$ 型を制御するか?」という点である。TMDの場合、その表面敏感性ゆえに、ドーパントの表面吸着によるキャリア制御が注目されているが、長期の安定性に欠ける。このため、半導体材料応用を鑑みると、原理的に時間経過でドーパントが失活しない元素置換ドーピングが推奨される。更に、各種半導体素子の実現には  $p$ - $n$ 、 $p^+$ - $n$ - $p^+$ 等、多様な接合が必要不可欠であることを考えると、界面においてバンドが滑らかに接合することから、同種の物質が横方向に接合した『ラテラルホモ接合』が二次元材料の性能を十分に発揮させるためには好ましい。以上の原理実証のため、本研究では局所的な異種元素置換ドーピングによる単層 TMD ラテラルホモ接合の形成と界面での電気特性の挙動を調べることを目的とした。対象は  $\text{MoS}_2$  とした。これは、「 $\text{MoS}_2$  は硫黄欠陥等故に  $n$  型半導体特性を有し、単層試料での  $p$  型化が他の TMD と比べ困難であり、 $p$  型  $\text{MoS}_2$  が実現できれば他の TMD に対しても技術展開が可能である」という理由である。

### 3. 研究の方法

本研究では、 $\text{MoS}_2$  成長段階で局所的なアクセプター添加を行う技術開発を進めた。これは、通常 TMD はその極限の薄さゆえに、Si 半導体等で用いられるイオン注入による異種元素ドーピングが困難であると提唱されているためである。アクセプターには Nb を選定し、これを  $\text{MoS}_2$  の化学気相成長中に添加することで試料作製を試みた。基板には表面酸化 Si 基板 ( $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板) を用いた。キャリアガス流量・硫黄源供給温度・反応温度・出発原料とその供給量・添加剤とその供給量・反応時間を検討し、結晶の一部にのみ Nb が添加される条件を検討した。また、得られた試料は光学顕微鏡や Raman/発光分光、走査プローブ顕微鏡による基礎物性評価を行うとともに、電気特性評価、そして放射光を用いた X 線光電子分光(X-ray photoelectron Spectroscopy, XPS) 分析を行い、局所的な Nb 添加の確認及び界面の基礎物性評価を行った。

### 4. 研究成果

図 2a に、得られた試料の光学顕微鏡像を示す。得られた試料は数マイクロメートル程の三角形結晶であった。三角形は典型的な  $\text{MoS}_2$  の結晶形状である。また、試料は外縁部のみコントラストが異なっていることが見て取れる。このコントラスト差は物質、電子状態、層数、もしくはこのうち複数ないし全てが異なることが示唆されるが、得られた試料の面内に層数差はなく(図 2b)、代わりに外縁部には皺が寄っていることが見て取れる。これはすなわち、格子定数が異なる二次元材料のラテラル接合が形成されていることが示唆される。 $\text{MoS}_2$  中に Nb をドーピングすると、その格子定数は  $\text{MoS}_2$  と比べ増大することが実験・理論的に明らかになっている。よって、この外縁部に存在する皺は、結晶外縁部に Nb ドープされた  $\text{MoS}_2$  が成長していることを示唆す

る。

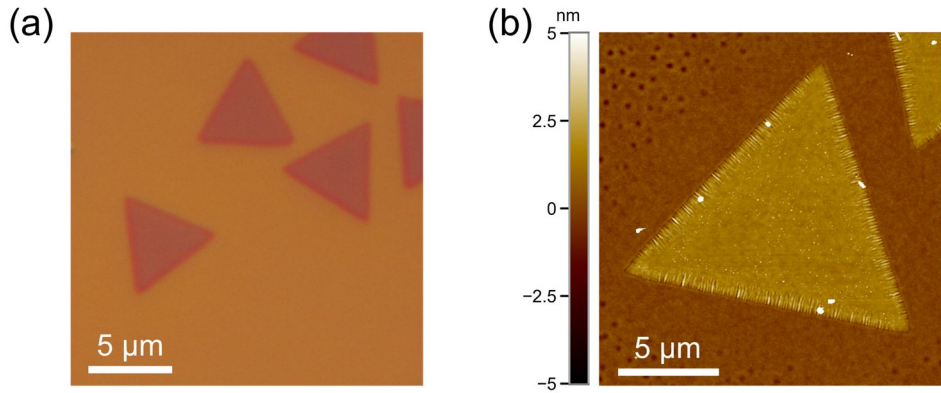


図 2. 得られた試料の顕微鏡像. (a): 光学顕微鏡像; (b): 原子間力顕微鏡像.

結晶中心部及び外縁部で Raman 分光測定を行った結果を図 3 に示す。励起波長は 532 nm を選択した。青線で示した結晶内側で測定した結果は  $380\text{--}410\text{ cm}^{-1}$  の範囲に  $\text{MoS}_2$  の面内・面外振動モード由来のピークを示し、典型的なドーブされていない  $\text{MoS}_2$  の結果とよく一致した。一方、結晶外縁部で測定した Raman スペクトル(赤線)はこれらの  $\text{MoS}_2$  由来ピークのプロードニングに加え、 $100\text{--}250\text{ cm}^{-1}$  の比較的低波数の領域にプロードなピークが出現した。これらは 10% 程 Nb 添加された  $\text{MoS}_2$  に見られる Raman 散乱スペクトルであり、上記で仮説を立てた外縁部における Nb ドープの実現を補強する結果となった。

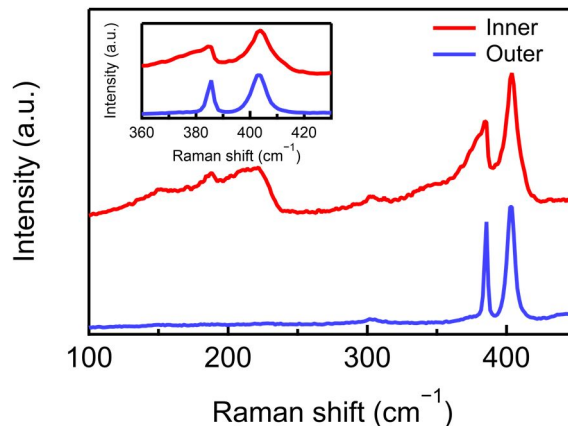


図 3. 得られた試料の Raman スペクトル. Inset は拡大像.

得られた試料に対し Nb 添加を確認すべく、放射光を用いた超高空間分解能 XPS 分析を行った。測定は、SPring-8 BL07LSU に設置された“3D nano-ESCA”を用いた。図 4 に試料の光学顕微鏡像と、対応する場所で測定した  $\text{Mo}^{4+} 3d_{5/2}$  スペクトルを示す。得られた試料は Nb の添加による、外縁部の  $\text{Mo}^{4+} 3d_{5/2}$  及び  $S 2s$  ピークの低束縛エネルギーシフトが観測された。また、外縁部選択的に  $\text{Nb}^{4+} 3d_{5/2}$  ピークが観測され、結晶外縁部への Nb の選択的な添加と、それに伴う  $p$  型化を示唆する結果を得ることができた。また、Nb と Mo のピーク強度比率から、Nb 添加量は 10% 以上と推察された。この  $\text{Nb}^{4+} 3d_{5/2}$  ピークの積算ラインプロファイル調べると、Nb のピークは界面部分で極めてシャープに立ち上がっていることが見て取れ、急峻な  $p\text{-}n$  界面の形成が示唆される。同様の結果はケルビンプローブフォース顕微鏡による表面電位観察によっても得られており、結晶外縁部における仕事関数の明確な増大を観測している。更に、透過型電子顕微鏡観察と制限視野電子線回折の結果より、結晶内部と外縁部ではその結晶方位が一致していることがわかっており、双方の領域はシームレスに結合していることが示唆される。

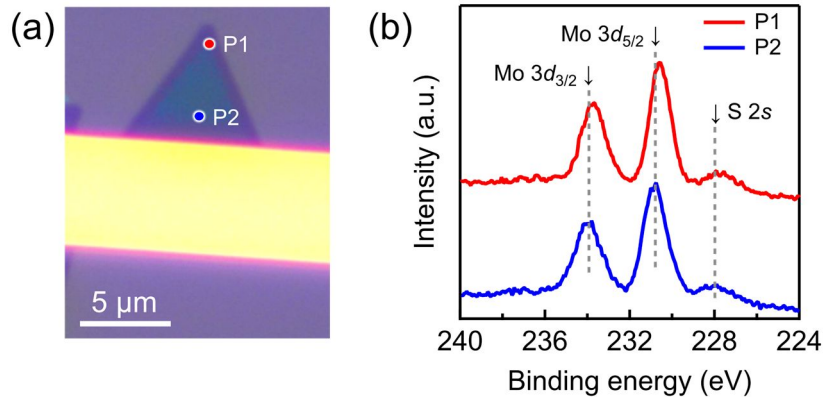


図 4. 得られた試料の XPS 分析. (a): 光学顕微鏡像; (b): 対応する点で測定した Mo 及び S の XPS スペクトル.

得られた試料に対し、半導体特性評価を行った結果を図 5a に示す。測定は試料に直接タングステン製の探針を当て、基板として用いた  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  の表面酸化膜をゲート絶縁膜とし FET 特性を測る形で行った。結晶内部の結果は on/off 比  $10^5$  程の  $n$  型半導体特性を示し、典型的な  $\text{MoS}_2$  の特性と一致した。一方で、外縁部で測定した半導体特性は重ドーパ  $p$  型半導体の特性を示しており、上述の放射光・ケルビンプローブフォース顕微鏡観察で示唆された、Nb 添加による  $\text{MoS}_2$  の  $p$  型半導体化を支持する結果を得られた。そして、最後に、この  $p$ - $n$  界面部分で測定した  $I_{ds}$ - $V_{ds}$  特性の結果を図 5b に示す。試料は明確な整流特性を示したことから、以上の結果と併せ元素置換ドーパによる単層  $\text{MoS}_2$   $p$ - $n$  ダイオードの形成に世界で初めて成功したと結論付けた。

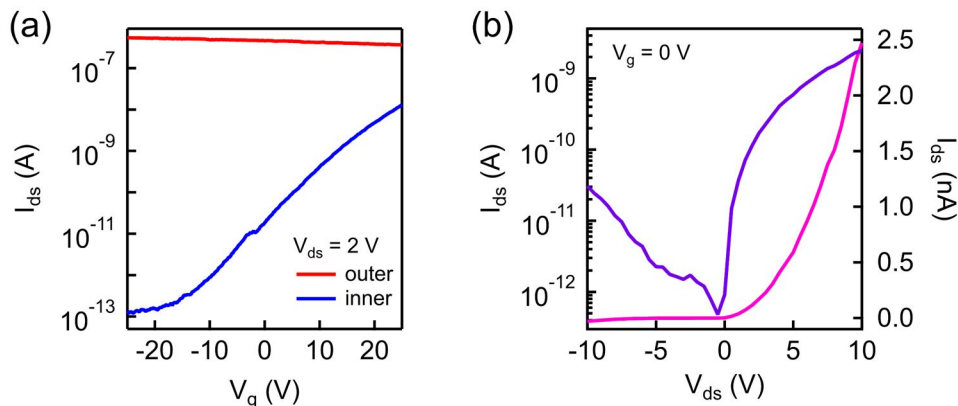


図 5. 得られた試料の電気特性. (a): 各領域内で測定した  $I_{ds}$ - $V_g$  特性; (b):  $p$ - $n$  界面で測定した  $I_{ds}$ - $V_{ds}$  特性.

一方で、既報の報告と今回の成果を鑑みると、単層  $\text{MoS}_2$  を  $p$  型化するためには Nb 濃度が最低でも約 1%、実際にはさらに高い値が必要であり、Si 等、三次元の半導体と比べはるかに高い濃度の異種元素添加が必要であることが示唆される。実際、本研究で得られた試料は 10% を超える Nb 添加がなされていることが Raman 及び XPS の結果から明らかになっている。結果、確かに縮退  $p$  型半導体としてふるまってはいるものの、格子定数に変化が生じ、図 2b に見られるように Nb 添加  $\text{MoS}_2$  領域に皺が生じている。これは、 $\text{MoS}_2$  の表面硫黄欠陥の多さやフェルミ準位ピン止め効果に加え、二次元的な構造に由来する強い量子閉じ込め効果と遮蔽効果の軽減に起因した不純物準位の局在化が組み合わさった結果である。当然、高濃度の不純物添加は移動度等電気特性に悪影響を及ぼす。よって、今後 TMD デバイスの実用化には、欠陥密度の大幅な減少、そして周囲の誘電率制御による不純物準位位置の制御等が必要であると結論付けた。

以上の結果に加え、本研究では成長条件の検討により  $\text{NbS}_2/\text{MoS}_2$  二次元金属/半導体接合積層構造の形成が可能であることを見出し、その界面におけるショットキーバリアダイオード動作を実現している。また同時に  $\text{H}_2\text{S}$  及び  $\text{WF}_6$  という気体原料を用いた  $\text{WS}_2$  成長を試み、この原料系で初めてマイクロメートルスケールの結晶成長・半導体動作の確認・その核形成及び成長の活性化エネルギーの算出とその由来の考察等の成果を挙げている (図 6)。



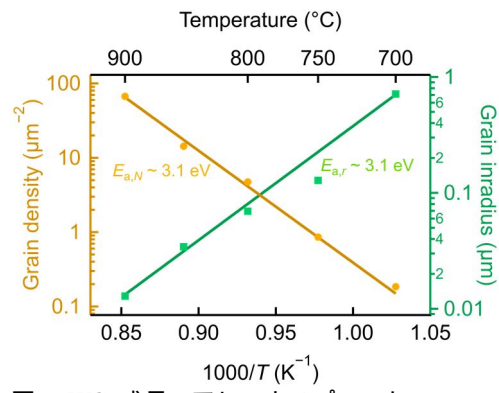


図 6. WS<sub>2</sub> 成長のアレニウスプロット.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Okada Mitsuhiro, Maruyama Mina, Okada Susumu, Warner Jamie H., Kureishi Yusuke, Uchiyama Yosuke, Taniguchi Takashi, Watanabe Kenji, Shimizu Tetsuo, Kubo Toshitaka, Ishihara Masatou, Shinohara Hisanori, Kitaura Ryo	4. 巻 5
2. 論文標題 Microscopic Mechanism of Van der Waals Heteroepitaxy in the Formation of MoS <sub>2</sub> /hBN Vertical Heterostructures	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 31692 ~ 31699
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.0c04168	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 Hotta Takato, Ueda Akihiko, Higuchi Shohei, Okada Mitsuhiro, Shimizu Tetsuo, Kubo Toshitaka, Ueno Keiji, Taniguchi Takashi, Watanabe Kenji, Kitaura Ryo	4. 巻 15
2. 論文標題 Enhanced Exciton-Exciton Collisions in an Ultraflat Monolayer MoSe <sub>2</sub> Prepared through Deterministic Flattening	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Nano	6. 最初と最後の頁 1370 ~ 1377
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnano.0c08642	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 Okada Mitsuhiro, Okada Naoya, Chang Wen-Hsin, Shimizu Tetsuo, Kubo Toshitaka, Ishihara Masatou, Irisawa Toshifumi	4. 巻 60
2. 論文標題 Micrometer-scale WS <sub>2</sub> atomic layers grown by alkali metal free gas-source chemical vapor deposition with H <sub>2</sub> S and WF <sub>6</sub> precursors	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SBBH09-1 ~ 6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/abd6d6	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 -
1. 著者名 Mitsuhiro Okada, Naoya Okada, Wen-Hsin Chang, Takahiko Endo, Atsushi Ando, Tetsuo Shimizu, Toshitaka Kubo, Yasumitsu Miyata, Toshifumi Irisawa	4. 巻 9
2. 論文標題 Gas-Source CVD Growth of Atomic Layered WS <sub>2</sub> from WF <sub>6</sub> and H <sub>2</sub> S Precursors with High Grain Size Uniformity	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 17678-1 ~ 10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-019-54049-6	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 -

1. 著者名 Mitsuhiro Okada, Naoka Nagamura, Tarojiro Matsumura, Yasunobu Ando, Anh Khoa Augustin Lu, Naoya Okada, Wen-Hsin Chang, Takeshi Nakanishi, Tetsuo Shimizu, Toshitaka Kubo, Toshifumi Irisawa, Takatoshi Yamada	4. 巻 9
2. 論文標題 Growth of MoS <sub>2</sub> -Nb-doped MoS <sub>2</sub> lateral homojunctions: A monolayer p-n diode by substitutional doping	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 APL Materials	6. 最初と最後の頁 121115-1~10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0070333	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 -

1. 著者名 Mitsuhiro Okada, Naoya Okada, Wen-Hsin Chang, Toshitaka Kubo, Tetsuo Shimizu, Toshifumi Irisawa, Masatou Ishihara	4. 巻 1
2. 論文標題 One-step chemical vapor deposition of 3D-NbS <sub>2</sub> /2D-MoS <sub>2</sub> metal/semiconductor junctions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 2021 Silicon Nanoelectronics Workshop (SNW)	6. 最初と最後の頁 1~2
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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10件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 岡田 光博、入沢 寿史、岡田 直也、張 文馨、清水 哲夫、久保 利隆、石原 正統
2. 発表標題 Growth of Monolayer MoS <sub>2</sub> Lateral p-n Junction with p-type Substitutional Nb Doping
3. 学会等名 第59回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岡田 光博、岡田 直也、張 文馨、清水 哲夫、久保 利隆、石原 正統、入沢 寿史
2. 発表標題 Micrometer-scale monolayer WS <sub>2</sub> crystal grown by alkali metal free gas source chemical vapor deposition with H <sub>2</sub> S and WF <sub>6</sub> precursors
3. 学会等名 2020 International Conference on Solid State Devices and Materials (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岡田 光博、岡田 直也、張 文馨、清水 哲夫、久保 利隆、石原 正統、入沢 寿史
2. 発表標題 アルカリ金属フリー環境下における気体原料を用いたマイクロメートルスケールWS <sub>2</sub> 原子層の化学気相成長
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岡田 光博、内山 揚介、清水 哲夫、久保 利隆、北浦 良
2. 発表標題 古典力学的手法によるファンデルワールス・ヘテロエピタキシーの再現
3. 学会等名 第57回フラレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム(国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡田 光博、岡田 直也、張 文馨、清水 哲夫、久保 利隆、入沢 寿史
2. 発表標題 Gas-source chemical vapor deposition growth of tungsten disulphide atomic layers with high grain size uniformity
3. 学会等名 Graphene Week 2019(国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡田 光博、安藤 淳、清水 哲夫、久保 利隆
2. 発表標題 アルカリ金属アシストによるNbドーパされたMoS <sub>2</sub> のCVD合成とその物性
3. 学会等名 日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 岡田 光博、入沢 寿史、岡田 直也、張 文馨、清水 哲夫、久保 利隆
2. 発表標題 元素置換ドーピングによるMoS <sub>2</sub> ラテラルホモp-n接合の実現
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Mitsuhiro Okada, Naoya Okada, Wen-Hsin Chang, Toshitaka Kubo, Tetsuo Shimizu, Toshifumi Irisawa, Masatou Ishihara
2. 発表標題 One-step chemical vapor deposition of 3D-NbS <sub>2</sub> /2D-MoS <sub>2</sub> metal/semiconductor junctions
3. 学会等名 2021 Silicon Nanoelectronics Workshop (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Formation of monolayer MoS <sub>2</sub> p-n junctions by spatially selective Nb doping during chemical vapor deposition
2. 発表標題 Mitsuhiro Okada, Toshifumi Irisawa, Naoka Nagamura, Naoya Okada, Wen-Hsin Chang, Tetsuo Shimizu, Toshitaka Kubo, Masatou Ishihara
3. 学会等名 2021 International Conference on Solid State Devices and Materials (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岡田 光博、林 永昌、菊地 伊織、岡田 直也、張 文馨、清水 哲夫、久保 利隆、蒲 江、竹延 大志、山田 貴壽、入沢 寿史
2. 発表標題 気体原料を用いた1T'相WS <sub>2</sub> の化学気相成長
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 二硫化タングステン含有膜、およびその作製方法	発明者 岡田 光博他	権利者 国立研究開発法人 産業技術総合研究所
産業財産権の種類、番号 特許、2021-128539	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
研究協力者	山田 貴壽  (Yamada Takatoshi)  (30306500)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・チーム長   (82626)	
研究協力者	久保 利隆  (Kubo Toshitaka)  (70344124)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員   (82626)	
研究協力者	清水 哲夫  (Shimizu Tetsuo)  (40357215)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・上級主任研究員   (82626)	
研究協力者	入沢 寿史  (Irisawa Toshifumi)  (40759940)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・主任研究員   (82626)	
研究協力者	岡田 直也  (Okada Naoya)  (10717234)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・主任研究員   (82626)	
研究協力者	張 文馨  (Chang Wen-Hsin)  (30796834)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・研究員   (82626)	

6. 研究組織（つづき）

	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
研究協力者	永村 直佳  (Nagamura Naoka)  (40708799)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・先端材料解析研究拠点・主任研究員    (82108)	
研究協力者	Lu Anh Khoa Augustin  (Lu Anh Khoa Augustin)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点(MANA)・NIMSポスドク研究員    (82108)	
研究協力者	中西 毅  (Nakanishi Takeshi)  (00301771)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・ラボ長    (82626)	
研究協力者	松村 太郎次郎  (Matsumura Tarojiro)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・研究員    (82626)	
研究協力者	安藤 康伸  (Ando Yasunobu)  (00715039)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員    (82626)	

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		
米国	University of Texas at Austin		