

WOCl₄ をプリカーサに用いた WS₂ 単層膜のガス原料 CVD

Gas Source CVD of WS₂ Monolayer using WOCl₄ as Precursor

物材機構 [○]佐久間芳樹, 池田直樹, 大竹晃浩, 間野高明

NIMS, [○]Yoshiki Sakuma, Naoki Ikeda, Akihiro Ohtake, Takaaki Mano

E-mail: SAKUMA.Yoshiki@nims.go.jp

【はじめに】 近年、新たな半導体材料として MoS₂ や WS₂ など遷移金属ダイカルコゲナイド (TMDC) が注目されている。これらは 2 次元の層状半導体であり、結晶構造に固有の極薄性や表面平坦性を生かして、MOSFET や TFET などのトランジスタへの適用が試みられている。また、単層膜にするとバンド構造が直接遷移化し、かつ極めて大きな励起子効果を示すことから、光機能デバイス材料としても有望と考えられる。さらに、膜の面直方向に不飽和結合が存在しないため、格子不整合や表面再結合など従来型の半導体材料が直面する課題が緩和される可能性があり、ファンデルワールス力で積層された新たなヘテロ構造にも興味を持たれる。しかし、TMDC の成膜技術にはまだ検討すべき課題が多く、物性評価や応用研究の進展を阻んでいる。例えば、現在主流の石英管内に置いた粉末原料を昇華して反応させる手法では、成膜の On/Off 制御はもとより、膜の高均一化や大面積化の達成は難しい。最近になり MOCVD や ALD などの成膜法も報告され始めたが、原料ガスの選択と不純物混入の関係、最適なプロセス条件、成長機構などの詳細は不明であり、今後多くの研究が必要である。

我々はスケーラビリティに優れる MOCVD 型の装置を開発し、カーボンを含まない MoO₂Cl₂ と H₂S を原料プリカーサに用いた新手法により、高品質の MoS₂ 単層膜の形成に成功した[1]。今回、ヘテロ成長への展開に向け、同手法を二硫化タングステン (WS₂) の成膜に適用できるかを調べたので報告する。

【結果と考察】 タングステン (W) と硫黄 (S) のプリカーサとして WOCl₄ と H₂S を選択した。WOCl₄ は粉末状の結晶 (融点 211℃) であり、有機金属原料用の SUS 容器内に封入したのち、40℃ または 45℃ で昇華させ、マスフローコントローラを使って N₂ キャリアガスと共にリアクタに供給した。基板には厚さ 280 nm の熱酸化膜を形成した 2 インチ Si(100) ウエハを用いた。MoS₂ と同一の成膜条件である圧力 500Torr、温度 700℃ で 1 時間の成膜を行ったところ、WS₂ の成膜を確認した。図 1 は典型的な SEM 像であり、一辺 200 nm 程度の正三角形の WS₂ ドメインが観察された。図 2 および図 3 は室温における顕微ラマンと PL のスペクトルである。特に PL では強い発光強度が得られており、良好な結晶性を持つ単層膜の形成を示唆している。ただし、ラマンスペクトルには WS₂ の E_{2g}¹ と A_{1g} モードのほか、MoS₂ 由来と思われる 2 つの小さなピークが重畳している。実際、膜の XPS 分析を行ったところ、元素組成で約 5% の Mo が検出された。Mo 混入の原因については当日説明する。以上のように、オキシクロライド系のガス原料を用いる CVD 法が WS₂ の単層膜成長にも適用可能であることを明らかにした。

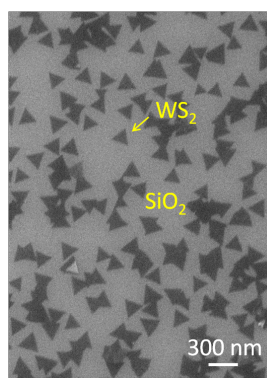


Fig.1 SEM image of WS₂ layer.

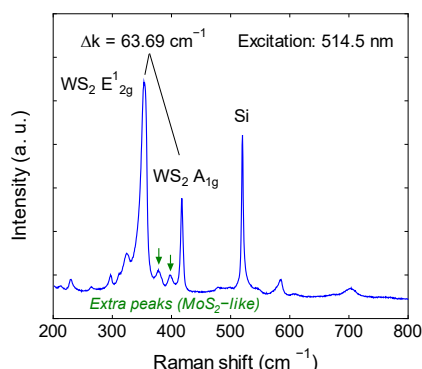


Fig. 2 μ-Raman spectrum.

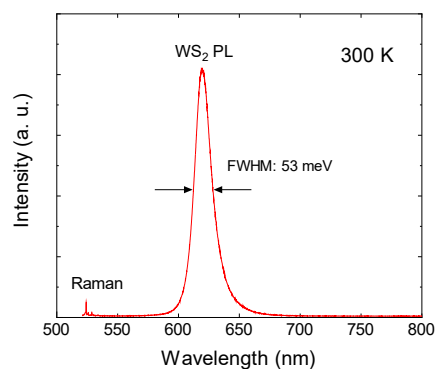


Fig. 3 μ-PL spectrum.

【謝辞】 本研究は JSPS 科研費 JP17H03241 の助成を受けた。

[1] 佐久間芳樹 他：第 77 回応用物理学会秋季学術講演会（2016 年 9 月），13p-P5-52.