

# NaCl アシストによる H<sub>2</sub>S と WF<sub>6</sub> 原料を用いた原子層 WS<sub>2</sub> の CVD 合成

## NaCl-Assisted CVD Synthesis of WS<sub>2</sub> Atomic Layers from H<sub>2</sub>S and WF<sub>6</sub> Precursors

産総研<sup>1</sup>, °岡田 光博<sup>1</sup>, 岡田 直也<sup>1</sup>, 張 文馨<sup>1</sup>, 安藤 淳<sup>1</sup>, 入沢 寿史<sup>1</sup>

AIST<sup>1</sup>, °Mitsuhiro Okada<sup>1</sup>, Naoya Okada<sup>1</sup>, Wen Hsin Chang<sup>1</sup>, Atsushi Ando<sup>1</sup>, Toshifumi Irisawa<sup>1</sup>

E-mail: mi.okada@aist.go.jp

近年、次世代の半導体材料として、MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> をはじめとした原子層遷移金属ダイカルコゲナイド(TMD)に注目が集まっている。これら TMD 原子層を得る手法としては、化学気相成長法がよく知られており、数多くの研究が報告されてきた。しかし、その大半は固体原料を用いているため、原料供給の精密制御が困難であり、再現性が低いという問題点が存在する。そこで、この解決策として我々は、H<sub>2</sub>S, WF<sub>6</sub> といった、供給制御が容易である気体原料を用いた WS<sub>2</sub> 原子層の単結晶試料合成を試みてきた。一方、これらの原料を用いた合成は、原料の反応性が高いため多結晶化しやすく、 $\mu\text{m}$  サイズの単層単結晶合成は困難であった。これを解決すべく、本研究では NaCl アシストを用いてその成長条件を検討した。基板は表面酸化 Si 基板を用い、キャリアガスとして Ar, 原料として H<sub>2</sub>S と WF<sub>6</sub> を用い、圧力 10-1000 Pa, 基板温度 650 度で 5-60 分反応させた。なお、NaCl は一部の基板に水溶液を塗布する形で導入した。

合成後の基板の光学顕微鏡像を図 1 に示す。NaCl なしでは連続膜であった WS<sub>2</sub> が、NaCl ありでは最大で一辺 3-4  $\mu\text{m}$  程の三角形結晶を成していることがわかる。Raman 分光測定の結果(図 2)、WS<sub>2</sub> の E', A'<sub>1</sub> 振動モードに対応するピークが観測され、その分裂幅が約 61  $\text{cm}^{-1}$  であることから、単層の WS<sub>2</sub> であると確認した[1]。また、常温にて発光分光を行うと (図 3)、NaCl ありで合成した試料は、NaCl なしの試料と比べ非常に強い発光を示した。これはグレインサイズ増大に伴い、結晶性が向上したためと考えている。そして、その半値全幅は約 48 meV であり、比較的低温(650 度)での合成ながらも、既報[1]において固体原料・800 度で合成された WS<sub>2</sub> 結晶(半値全幅 42-68 meV)に匹敵する品質の結晶を得ることに成功した。

よって、H<sub>2</sub>S と WF<sub>6</sub> を用いた WS<sub>2</sub> 合成において初めて  $\mu\text{m}$  サイズの単層単結晶を得ることに成功した。

[謝辞] 本研究は、JST CREST (Grant No. JPMJCR16F3) の助成を受けて実施された。

[1] H. R. Gutiérrez *et al.*, *Nano Lett.*, 13, 1447 (2012).

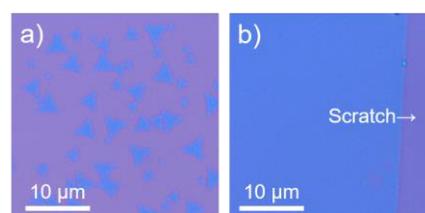


図 1. 合成した WS<sub>2</sub> の光学顕微鏡像. a): NaCl あり; b): なし.

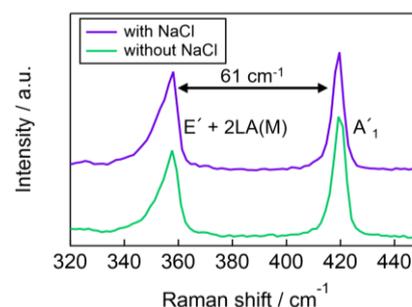


図 2. 合成した WS<sub>2</sub> の Raman スペクトル.

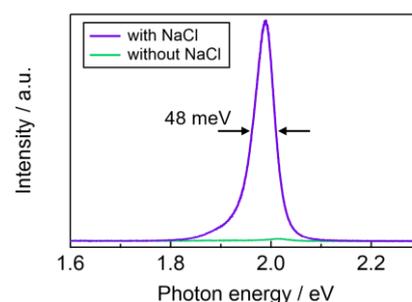


図 3. 合成した WS<sub>2</sub> の発光スペクトル.