金属原料を用いた二硫化ハフニウム薄膜の作製 (2)

Fabrication of hafnium disulfide thin film by using metal source (2)

信州大学 [1]，信州大学カーボン化学研究所 [2]
○小澤 拓真 [1]，浦上 法之 [1,2]，橋本 佳男 [1,2]
Shinshu Univ. [1], Institute of Carbon Science and Technology [2]
°Takuma Ozawa [1], Noriyuki Urakami [1,2], Yoshio Hashimoto [1,2]
E-mail: urakami@shinshu-u.ac.jp

二硫化ハフニウム(HfS_2)は高い電子移動度(1800 cm^2 V^{-1} s^{-1})とバンドギャップエネルギー(1.2 eV)を持つ層状化合物半導体であり、低消費電力電子素子材料として期待されている[1-3]。近年では四塩化ハフニウム($HfCl_4$)を前駆体とした化学気相堆積(CVD)法による HfS_2 の合成が報告されている[4]。ただし一般的に流通している $HfCl_4$ の純度は 2-3 N 程度であり、不純物混入がキャリア輸送特性の低下を引き起こす。その一方で現在入手可能な金属 Hf は最大 6 N(数 100 ppm の Zr を除く)の高純度であるため[5]、それを用いた薄膜合成が可能となれば HfS_2 の作製手法に新たな指針を示すことができる。本報告では前回の高純度金属 Hf と塩化ナトリウム(NaCl)の反応を利用した Halide-assited CVD による HfS_2 薄膜の合成[6]に加え、石英アンプル内に基板と原料を真空封入し加熱することにより基板上に合成を促す石英封緘法(硫化熱処理)での HfS_2 薄膜の合成について報告する。

本研究で用いた 2 ゾーン CVD 装置は電気管状炉とリボンヒーターにより構成した。質量比 Hf : NaCl = 4 : 1 を互いに接触するよう石英ボートに入れ炉の中心へ、角度の付けた基板を炉の中心から下流側へ、硫黄粉末を入れた石英管をリボンヒーター側へ配置した。各ゾーンはそれぞれ 1000 °C および 300 °C で加熱した。石英封緘法では石英アンプル内にあらかじめ蒸着しておいた Hf/Al_2O_3 基板と Hf、NaCl、硫黄を真空封入し 1000 °C で 10 分間加熱後、1.67 °C/min で 500 °C まで冷却した後に室温まで自然冷却した。試料評価には Raman 分光法を用いた。

各手法で作製した試料の光学顕微鏡像を図 1 に示す。封緘法で作製した試料では TMDCs の典型的な六角形の結晶核が観測された。現状では封緘法の方が大きな結晶を作製できている。図 2 に各手法で作製した試料の Raman スペクトルを示す。各手法で作製した試料から、260 cm^{-1} と 337 cm^{-1} にそれぞれ 1T-HfS_2 の主な振動モードである面内振動モード(E_g)、面外振動モード(A_{1g})が観測された。以上から、各手法において NaCl を用いることで金属 Hf を原料とした 1T-HfS_2 膜を作製可能であることがわかった。

参考文献

[1] W.Zhang, *et al*. *Nano Research* **7**, 1731-1737 (2014) [2] C.Gong, *et al*. *Appl. Phys. Lett.* **103**, 053513 (2013) [3] T.Kanazawa, *et al*. *Sci. Rep.* **6**, 22277 (2016). [4] L. Fu, *et al*. Adv. Mater **29**, 1700439 (2017). [5] JX 金属(http://www.nmm.jx-group.co.jp/products/compound_semiconductor/) [6]小澤 他, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演予稿集 18a-224B-6 (2018).

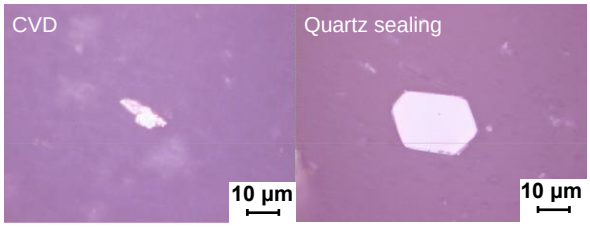

Figure 1. Optical image of HfS_2 on c-plane substrate prepared by CVD or quartz sealing method.

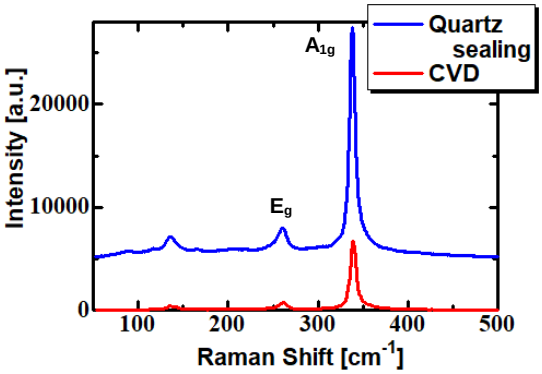

Figure 2. Raman spectra of HfS_2 on c-plane substrate prepared by CVD or quartz sealing method.