

アルカリ金属フリーガスソース CVD による サブミクロンサイズ単結晶 WS_2 の形成と layer by layer 成長 Sub-micron size single crystal formation and layer by layer growth of WS_2 by alkali-metal-free gas source CVD

産総研 ○入沢 寿史, 岡田 直也, 岡田 光博, 張 文馨
AIST, Toshifumi Irisawa, Naoya Okada, Mitsuhiro Okada, Wen-Hsin Chang
E-mail: toshifumi1.irisawa@aist.go.jp

遷移金属ダイカルコゲナイドのデバイス応用へは、量産適用性の高い成膜技術の確立が必須である。これまでに我々は、工業的に広く用いられている WF_6 と H_2S を原料に用いた WS_2 のガスソース CVD 技術開発を行い、ウェハレベルで均一な成膜 [1] とアルカリ金属援用による $10\ \mu\text{m}$ オーダーのサイズを有する高品質単結晶を得る事 [2] に成功してきた。今回は、アルカリ金属を用いなくとも、 $\sim 0.5\ \mu\text{m}$ 程度の高品質単結晶が形成出来る事、また、layer by layer 成長による一様被覆膜が得られる事が確認出来たので報告する。

WS_2 成膜は従来と同様の WF_6 と H_2S を原料とするガスソース CVD [2] を用いて、熱酸化 SiO_2 ($\sim 300\ \text{nm}$) / Si 基板上に実施した。アルカリ金属導入によるグレインサイズ増大効果は、中間生成物を介した反応経路によって、固体 W による核生成が抑制される事が一つの理由と考えられるため、今回は従来から WF_6 原料を 100 倍程度以上希釈し、核生成を極力抑制する方針で成膜実験を行った。成膜温度は 800°C とした。

図 1 に成膜した WS_2 の SEM 像の成長時間依存性を示す。成長時間延長と共に三角形状をした単結晶グレインのサイズが増大し、グレイン同士が結合して基板上を一様被覆した後、2 層目の成長が進行している様子が分かる。この事は、CVD 中に 3 次元的なバルク化成長等が生じずに、理想的な 2 次元 layer by layer 成長が進行している事を示している。孤立グレインの最大サイズは $\sim 0.5\ \mu\text{m}$ に達したが、核密度の低減により、更なる拡大も可能であると考えている。成膜した WS_2 一様膜からは強い PL 発光が確認され、その半値幅は $54\ \text{meV}$ と SiO_2 上としては従来報告の固体原料 CVD で得られた値と同等な値が得られた。この事は、 WS_2 のグレイン内での高い結晶性を示唆しているものと考えられる。また、グレインサイズより長いチャネル長 $4\ \mu\text{m}$ のバックゲート型 FET 動作が確認され (図 3)、グレイン間の電気的接続が示された。一方で、実際のデバイス応用の観点からは、所望の位置に位置制御して成長出来れば [1]、必ずしも大面積成長は必要無く、グレインサイズはサブミクロンオーダーで十分であって、むしろそのような利用法はグレインバウンダリの影響を受けないためより有望とも考えられる。今後は意図的に配置した様々な結晶核からの位置制御成長の実現をガスソース CVD で図って行く方針である。

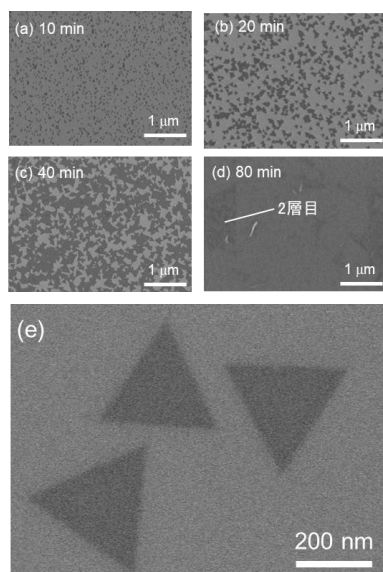


図 1 (a)-(d) 各成長時間で CVD 成長した WS_2 の SEM 像. (e) 孤立グレインの拡大 SEM 像.

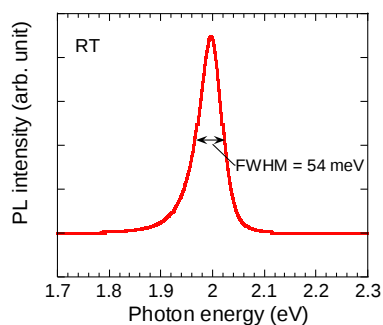


図 2 CVD 成長した WS_2 一様膜からの PL スペクトル

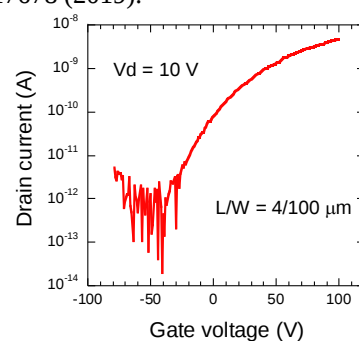


図 3. CVD 成長した WS_2 一様膜に作製したバックゲート FET の I_d - V_g 特性.