溶液系非真空薄膜作製手法ミスト CVD による 二硫化モリブデン(MoS₂)層状薄膜の作製

佐藤 翔太* 坂本 雅仁** 川原村 敏幸***

Fabrication of Molybdenum Disulfide (MoS₂) Layered Thin Films by Atmospheric-Pressure Solution Based Mist CVD

by

Shota SATO*, Masahito SAKAMOTO** and Toshiyuki KAWAHARAMURA***

Recently, layered transitional metal dichalcogenide (TMD) materials which are bound by vdW forces between the layers have received much attention owing to their excellent properties. In this study, we focused on layered molybdenum disulfide (MoS₂) thin film fabrication by mist CVD. Thin films were fabricated by using a precursor solution containing a mixture of hexaammonium heptamolybdate tetrahydrate ((NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O) and thiourea (CH₄N₂S) dissolved in methanol. As a results, raman peaks around 380 cm⁻¹ (*E*_{2g}¹) and 410 cm⁻¹ (*A*_{1g}) were observed from the samples prepared at 300 - 400 °C. Remarkably, the growth temperature of MoS₂ thin-films by mist CVD is comparatively lower temperature than that of the traditional CVD. Furthermore, it was found that high quality MoS₂ on entire substrate was fabricated under the condition of sufficient thermal decomposition time.

Key words:

Mist CVD, Molybdenum disulfide (MoS₂), Two dimensional materials, Layered materials, Transitional metal dichalcogenide (TMD)

1 緒 言

ファンデルワールス力によって積層した構造を持つ層状物質、中でも遷移金属ダイカルコゲナイド(Transitional DiChalcogenide : TMD)の一種である二硫化モリブデン(MoS₂)は古くから固体潤滑剤として機械的な利用がされてきた。これは、MoS₂が持つ層状構造に由来する。MoS₂等の層状物質が層に対して平行な荷重、剪断荷重を受けた場合、ゆるく結合した層間が容易にへき開することで潤滑性を生み出している。利用方法としては、MoS₂の微結晶(粉末)をグリスやオイル等の液体潤滑剤に添加、分散させたり、潤滑が求められる機械部品の摺動部に粉末を直接塗布したりして利用するのが一般的である¹⁾。

さて、固体潤滑剤のようにバルクとしての性質に注目し利用されてきた MoS₂であるが、近年、原子層レベルまで薄膜化すると非常に興味深い電気的特性を持つことから次世代の電子材料として注目を集めている。MoS₂はバルクで 1.4 eV の間接遷移型半導体であり、原子層レベルまで薄膜化すると約 1.8 eV のバンドギャップを持つ直接遷移型半導体となることが知られている¹⁾。この

MoS₂ のバンドギャップは現在、半導体素子として一般的に用いられているアモルファスシリコン(a-Si)のバンドギャップの値に近い(~1.8 eV)ことや、リソグラフィーによる配線、エッチングといった従来のデバイス作製プロセスを流用できることから既存のデバイスとの置き換えが期待できることも注目を集める要因の一つである²⁾。最近の報告では、キャリア移動度が 200 cm²/Vs を超えるようなデバイスの作製に成功したという報告もある³⁾。また、層状物質はファンデルワールス力で積層しているため、基板との格子不整合による転位等、欠陥の少ない高品質材料を得ることが容易であるとされ、高性能デバイス応用が期待されている⁴⁾。さらに 2 次元状である故に屈曲しても電気伝導性を保つ特性を持つことから、近年注目を集めているフレキシブルデバイスに最適な材料であるとしてその応用が検討されている⁵⁾。

この MoS₂ を電子デバイスとして利用するためには形成プロセスが重要である。Table1 に現在一般的に使用されている手法とミスト CVD の特徴を示す。天然単結晶から一層ずつはく離し、基板に転写する機械的はく離(Mechanical Exfoliation : ME)法や化学気相成長(Chemical

† 原稿受理 平成30年 4月 7日 Received Apr. 7, 2018 ©2019 The Society of Materials Science, Japan

* 高知工科大学 大学院工学研究科基盤工学コース 〒782-8502 香美市土佐山田町宮ノ口

* Engineering Course, Kochi Univ. of Tech., Miyakuchi, Tosayamada, Kami 782-8502.

** 高知工科大学 大学院工学研究科知能機械システム工学コース 〒782-8502 香美市土佐山田町宮ノ口

* Intelligent Mech. Sys. Eng. Course, Kochi Univ. of Tech., Miyakuchi, Tosayamada, Kami 782-8502.

*** 高知工科大学 総合研究所 〒782-8502 香美市土佐山田町宮ノ口

*** Res. Center, Miyakuchi, Tosayamada, Kami 782-8502.

Vapor Deposition : CVD) 法, 分子線エピタキシー (Molecular Beam Epitaxy MBE) 法が一般に用いられている^{6)~8)}. しかし, これらの手法は MoS_2 薄膜を工業レベルまで昇華させるために解決しなければならない, いくつかの問題を抱えている. 例えば, ME では得られる薄膜のサイズが大きくても $\sim 1 \text{ mm}^2$ 程度と, 大面積 MoS_2 を得ることができない. また, 従来の CVD では, 成膜に $700\sim 1000^\circ\text{C}$ の高温を要し, MBE では, $\sim 10^{-5} \text{ Pa}$ 程度の超高真空を維持し続ける必要がある. 半導体製造工場におけるエネルギー消費率のグラフを Fig.1 に示す. 半導体製造機器で消費されるエネルギーは工場全体で消費されるエネルギーの 43.4% であり, その内真空ポンプで消費されるエネルギーは 51.1% も占めていることが報告されている⁹⁾. そのため生産ラインへの導入を検討した時, 低環境負荷かつ大面積に高品質な薄膜を成長することが可能な, 新たな成膜手法の開発が急務である.

現在まで MoS_2 が持つ優れた電子的特性に期待されながらも依然として基礎研究の域を超えないのは, 従来の成膜手法が MoS_2 作製においては不適なためであると推察する. そこで本論文では, 将来的な MoS_2 の工業利用を目指し, 大気圧下で大面積に亘り均質かつ原子レベルで高品質な機能薄膜を作製できる溶液系非真空薄膜作製手法であるミスト CVD を用いて MoS_2 薄膜の作製に挑み, 得られた知見を報告する.

Fig.1 Energy consumption in fabrication plant of semiconductor.

Table 1 Characteristics of general techniques and mist CVD for fabricating of the layered MoS_2 thin film.

Techniques	ME	CVD	MBE	mist CVD
Large area	×	△	△	○
Low temperature	◎	×	○	○
Atmospheric pressure	◎	△	×	◎
Quality	◎	○	◎	△-◎?

2 実験

2・1 ミスト CVD

本研究では, MoS_2 の成膜に当たり, 我々の研究室が主体となって開発しているファインチャネル(Fine Channel : FC)式ミスト CVD という手法を用いた(Fig.2). ミスト CVD とは, 1) 薄膜を構成する元素を含む前駆体を溶解した原料溶液を超音波振動によって霧化し, 2) キャリアガ

スによって反応炉内へと搬送し, 3) 基板上で熱分解することにより薄膜を得る手法である. FC 式は, 整流機構と狭窄した反応部を有しており, 整流性に優れ基板に対し原料ミストを効果的に押し付ける効果を期待できる. また, 反応部では原料ミストが効率よく加熱され, 基板に対し均一な濃度のミストガスを供給することが可能である. つまり, FC 式は整流性と均熱性に優れた方式である¹⁰⁾. ミスト CVD に関する詳細については参考文献 10) を参照されたい.

Fig.2 (a) Schematic image of mist CVD system. (b) Photo image of mist CVD system.

2・2 実験条件

ミスト CVD において知見のない薄膜を作製する場合にはまず, 最適な溶液を模索することが重要である. そこで, 成膜を試みるにあたり最適な溶液条件を検討した(実験 1). その後, 実験 1 で作製した各前駆体溶液を用いて実際に成膜を行い, 各溶媒による成膜の可否を検討した(実験 2). さらに, 化学量論比通り ($\text{Mo}:\text{S}=1:2$) のメタノール溶液における成膜温度依存性を確認とともに, 基板全面に亘って成膜可能なガス流量の最適化を行った(実験 3). 実験条件に関する詳細は以下に示す.

実験 1 : 溶液条件の最適化

最適な溶液とは, 試薬が溶媒に溶解, 分散し, 沈殿物を生じさせない組み合わせのことである. 沈殿が生じるとはつまり, 化学的に安定な物質が生成されていることであり, 熱分解により薄膜を形成するミスト CVD においては, 基板の加熱温度をより高温に設定することが求められる. ましてや沈殿物が目的物質である場合, 薄膜を形成するために融解点を越える熱が必要となる. さらに, 超音波振動により生成されたミスト液滴は, 液滴径が約 $5 \mu\text{m}$ 程度であるため沈殿物が多い, または重いと安定した原料の搬送が困難である. 溶媒には超純水,

Table 2 Experimental conditions.

	Expt.1			Expt.2				
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
Solute	S1 : S2 = (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ · 4H ₂ O : CH ₄ N ₂ S							
Solvent	H ₂ O	CH ₃ OH	H ₂ O+CH ₃ OH	CH ₃ OH				
Concentration [mol/L]	S1 : S2 = 0.00180 : 0.0500				S1 : S2 = 0.00357 : 0.0500			
Growth time	10 min							
Substrate Temp.	200 – 400 °C, intervals 50 °C				400 °C			
Substrate	Qz			SiO ₂ /Si (SiO ₂ : 100 nm, p ⁺ -Si 0.02 Ωcm)				
Growth system	Fine Channel type mist CVD system							
Gas	Ar			N ₂				
Carrier Gas [L/min]	2.5				2.5	2.0	2.5	2.0
Dilution Gas [L/min]	4.5				3.0	2.5	1.0	1.0
Ultrasonic transducer	2.4 MHz, 24 V · 0.625 A, 3							

メタノール, それらを混合した 90%メタノール水溶液を使用した. モリブデン(Mo)前駆体試薬と硫黄(S)前駆体にはそれぞれ七モリブデン酸六アンモニウム四水和物((NH₃)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O, 99.0%, 和光純薬)とチオウレア(CH₄N₂S, 99.0%, シグマ アルドリッチ)を使用した. MoS₂ の Mo と S の化学量論比を考慮すると Mo の前駆体が Mo の 7 量体であるため, 化学量論的に成膜を行うなら, 前駆体濃度の比率は(NH₃)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O : CH₄N₂S = 1 : 14 とする必要がある. しかしながら, ミスト CVD は大気圧下で成膜するため, 大気中の酸素や水の影響により, 硫化よりも酸化が促進されると考え, 各前駆体溶液濃度は(NH₃)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O : CH₄N₂S = 0.0018 : 0.050 mol/L と量論比に対してチオウレアを 2 倍高濃度とした. 実験 2 : 各溶媒による成膜の可否の確認

溶液作製後, 各前駆体溶液を用いて成膜した. Table2 C1~3 に実験条件を示す. 原料ミストの搬送のための搬送ガス(carrier gas; c.g.)と反応炉内の原料ミスト流速と濃度の制御を目的とした希釈ガス(dilution gas; d.g.)に酸化しないよう雰囲気を制御するためにアルゴン(Ar)ガスを使用した. 供給するガスの流量は, c.g. : d.g. = 2.5 : 4.5 L/min とした. 成膜時間は 10 分間, 基板には石英を使用した. 成膜前にはアセトン, イソプロパノール, 超純水に基板を浸漬し, 超音波洗浄器を用いて 2 分間洗浄を行い, 表面の塵埃, 有機物を除去した.

実験 3 : 温度, ガス流量の最適化

C4 は 200~400 °C まで 50 °C 間隔で温度を変化し, 成膜温度依存を検討した. Table2 に実験条件を示す. 原料溶液にメタノール溶液を使用し, 前駆体濃度は量論比通りとなるように調整した. このとき c.g. と d.g. には窒素(N₂)ガスを使用した. 基板は熱酸化膜付きシリコン(SiO₂ : 100 nm, p⁺-Si 0.02 Ωcm)を使用した. 成膜前の洗浄はアセトン, イソプロパノールに浸漬し, 超純水で十分に洗浄した. 加えて, C4 ではより高品質な成膜を行うため, 成膜温度で 2 分間オゾン(O₃)アニールを行った.

また, 均一な薄膜を形成するために c.g. と d.g. の供給量の最適化を検討した. 実験条件を Table2 C5~8 に示す. このとき成膜温度は 400 °C で固定した. 成膜した MoS₂ 薄膜の解析には, 形成された薄膜の結合状態を分析するためにラマン分光(HORIBA, LabRAM HR-800, 励起レ

ーザー波長 : 532 nm, レーザースポット径 : 0.5 mm)を, 結晶性の評価には微小角入射 X 線回折(Grazing Incident X-ray Diffraction : GIXD, Rigaku, SmartLab, CuKα, 波長 λ = 1.5418 Å, 入射角 α = 0.43°)を用いた. 前駆体材料の熱分解過程の分析には熱重量測定・示差熱分析(TG-DTA)(HITACHI, STA7200RV)を利用した.

3 結果および考察

3・1 原料溶液最適化

まず初めに最適な溶液条件を検討した. 超純水, メタノール, それらを混合した 90%メタノール水溶液中で七モリブデン酸六アンモニウム四水和物, チオウレアを攪拌した. Fig.3 に各溶液の様子を示す. 超純水の場合, 容易に溶解し, 無色透明の溶液となった. 一方, メタノール中で攪拌した場合, 直後は溶解しなかった. しかしながら, 室温にて 2 日以上攪拌し続けることにより溶解し, 黄色透明の溶液となった. 七モリブデン酸六アンモニウム四水和物は有機溶媒には難溶であるとの報告があるが, 本実験では異なる結果を示した¹⁾. また, 水とメタノールを混合した 90%メタノール水溶液中で前駆体を攪拌した場合, 青白色の沈殿を生じることが分かった. さらに非常に興味深いことに, 予めメタノールに溶解した溶液に超純水を添加したところ, 白色沈殿が生じ, 超純水に前駆体を溶解した溶液にメタノールを添加したところ, 緑白色の沈殿が生じた. これらの理由については明らではないが, メタノールに対しては七モリブデン酸六アンモニウム四水和物と反応し, 構造置換が起こり, メタノールに

Fig.3 Photo image of precursor dissolved in H₂O, methanol, mixture of H₂O and methanol.

Fig.4 Raman spectra of substrate and samples fabricated at 200 to 400 °C under the condition (a) 1, (b) 2, and (c) 3.

溶解するような構造に変化したことが考えられる。加えて、試薬や溶媒を混ぜる順番によって溶解後の状態が変化していることが考えられる。また、これらの溶液を使用し C1~3 の条件で成膜を行った。

Fig.4 に水溶液(C1), メタノール溶液(C2), 90%メタノール水溶液(C3)で作製したサンプルのラマン分光法の結果を示す。C1 では、380 cm⁻¹ と 402 cm⁻¹ 付近に 2 つのピークが確認できる(Fig.4 (a))。文献にて、MoS₂ のラマンシフトは $E_{2g}^1 = 383.0 \text{ cm}^{-1}$, $A_{1g} = 402.7 \text{ cm}^{-1}$ に現れると報告がある¹²⁾。さらに、過去にミストアニールという手法を用いて作製した MoS₂ 薄膜においても同様のラマンシフトにピークが確認されたことから、この 2 つのピークは MoS₂ の分子振動に由来するピークであると考えられる¹³⁾。しかし、280~900 cm⁻¹ に MoS₂ 由来のピーク以外にもいくつかの小さなピークが確認できる。これらは酸化モリブデン(MoO_x)の分子振動に由来するピークであると考えられる^{14), 15)}。溶媒に超純水を使用した場合、この温度域では、水(H₂O)が強力な酸化剤として働き、硫化のほかに酸化が進み MoO₃ が形成されたことが考えられる。また、同時に MoS₂ のピークも確認されていることから、溶媒から供給された O 原子と基板に定着した MoS₂ 中の S 原子が置換されることにより酸化モリブデン(VI)($2\text{MoS}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MoO}_3 + 2\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2$)が生成され、MoS₂ と MoO₃ が共存していることが考えられる。また、250 °C で成膜したサンプルのみ 819, 985, 995 cm⁻¹ の 2 つのピークが確認された。これらはそれぞれ、チオウレアの C-H や C-N の分子振動に由来するピークであると考えられる^{16), 17)}。後述するチオウレアの TG-DTA の結果と合わせて考えると、チオウレアの残存物が観測されたと推測される。溶媒にメタノールを使用した C2 では、低温(200~300 °C)条件ではラマン分光法からは薄膜の形成を確認することはできない。しかし、350 °C 以上まで昇温すると、MoS₂ 由来の鋭いピークが見られた。このとき MoO₃ 由来のピークは確認されなかった(Fig.4 (b))。また、90%メタノール水溶液を使用し、青白色沈殿が生じた C3 ではすべての温度で基板と同じラマンスペクトルを示しておりピークは見られなかったことから薄膜が形成されていないと考えられる(Fig.4 (c))。これは単純に原料成分が沈殿しており、超音波振動によって原料が搬送されなかったか、たとえ搬送されていたとしても本

実験の成膜温度域では沈殿した成分からの分解反応が進行しなかったからであると考えられる。

Fig.5 にメタノール溶媒を使用した前駆体溶液を用いて成膜温度の条件を変化させて熱酸化膜付きシリコン上に作製したサンプルのラマン分光法の結果を示す(C4)。350 °C と 400 °C の条件で 380 cm⁻¹ と 407 cm⁻¹ 付近に MoS₂ 由来の 2 つのピークを確認することができる。以上の結果からミスト CVD で熱酸化膜付きシリコン上に MoS₂ を作製するためには、メタノール溶液を使用し、350 °C 以上まで基板温度を昇温する必要があるという結果を得た。

Fig.5 Raman spectra of MoS₂ fabricated on SiO₂/Si substrate under the condition 4.

3・2 低温での成膜を達成した理由

本研究では、400 °C以下という従来の CVD では達成できなかった低温での成膜に成功した。これは従来の熱 CVD が 700~1000 °C もの高温が必要という中、驚くべき結果である。ところで、低温化を達成した理由について TG-DTA による各前駆体の熱分解過程から検討した。Fig.6(a)にチオウレアの TG-DTA による分析結果を示す。試料温度が 180 °C 付近に達すると吸熱反応が見られ、反応後の重量(7%)はチオウレアに対する硫黄(S)の重量比(42%)よりも遥かに損失していることから、チオウレアの急激な熱分解反応による蒸散が生じていると思われる。また、560 °C 付近で重量の減少と吸熱反応から昇華・蒸発していることがわかる。一方、セモリブデン酸六アンモニウム四水和物は、乾燥空気雰囲気中では 100 °C 付

Fig.6 TG-DTA measurement results of (a) thiourea in dry air and ammonium molybdate (b) in dry air and (c) in He.

Fig.7 Raman spectra of samples fabricated at 400 °C under the condition (a) 4, (b) 5, (c) 6, (d) 7, and (e) 8.

近で重量の減少と吸熱反応が見られ、分子量と重量との比較から H₂O が蒸発・脱離していることが考えられる。280 °C 付近では重量の減少と発熱反応から NH₃ が分離していることが推定される。さらに、760 °C 付近において大きな重量変化を伴う吸熱反応と出発原料に対する重量比が 64% であることから 7MoO が形成されていることが推察される (Fig.6(b))。一方、不活性なヘリウム (He) ガス雰囲気中で行った結果を見ると、室温から 700 °C 付近までは乾燥空気雰囲気での測定と同様の結果を示しているが、760 °C 付近で大きな重量変化において重量がゼロになっており、吸熱反応があることから乾燥空気雰囲気とは異なり昇華していると推定される (Fig.6(c))。この分析結果が示すように七モリブデン酸六アンモニウム四水和物の反応温度は本実験で設定した成膜温度域では成膜反応が起こらないことは明らかである。3.1 の実験 1 の結果と合わせて考えると、前駆体を溶媒中で攪拌したことで七モリブデン酸六アンモニウム四水和物のアンモニアと H₂O が脱離し、溶液中でモリブデン酸イオン (Mo₇O₂₄⁶⁻) が形成され低温での MoS₂ 作製が達成されたと推察される¹⁸⁾。本件を調査する機構については模索しているところである。

3・3 形成された MoS₂ 薄膜の面内分布

従来の CVD を用いて MoS₂ を作製するためには 700~1000 °C もの高温環境を必要とするが、ミスト CVD

では 400 °C 以下と従来の CVD では達成できなかった低温での成膜が可能であり、MoS₂ 薄膜作製手法として非常に有望であることが示された。しかし、C4 で作製されたサンプルは面内に分布があり、Fig.7(a) が示すようにミストの流れの上流から下流にかけてラマン分光法のスペクトルの強度が弱くなっており、場所によっては MoS₂ の形成が確認できなかった。そこで、C5~8 では MoS₂ 薄膜の大面积基板への形成を考慮した場合における面内分布の低減、均質性向上のため供給するガス流量の最適化を行った。

Fig.7 に C4~8 によって作製したサンプルのそれぞれのラマン分光法の結果を示す。C5 は C4 と比較して c.g. の流量を変えずに、d.g. の流量だけを下げた条件である。この条件では均質性の改善は確認できなかった (Fig.7(b))。C6 は C5 から c.g., d.g. ともに流量を下げた結果である。この条件では、C5 で作製したサンプルより全体的にピーク強度が強くなっているが、均質性の改善は確認できない (Fig.7(c))。C7 は、c.g. は C5 と同量で、d.g. だけを下げた条件である。ミストの中流と下流のピーク強度がほぼ等しくなり、中流から下流にかけての均質性は向上していることが確認できる。しかし、上流のピークは依然として弱く、薄膜全体は均質ではない (Fig.7(d))。C8 は C7 からさらに d.g. の流量を下げて成膜したところ、すべてのピークがほぼ等しいピーク強度を示した。これは基板全面に亘っ

て均質な薄膜が形成されていることを示している (Fig.7(e)).

これらの結果から形成された薄膜の均一性は、供給するガスの総流量を下げることにより、改善されることが分かった。そこで、その理由を考察するために反応炉内を流れる原料ミストの滞留時間を検討することとした。基板上的流路幅が 28 mm、流路高さが 1 mm である。またここでは N_2 ガスを理想気体と見做し、反応炉内は等圧膨張であると仮定する。つまりボイル=シャルルの法則より室温から 400 °C まで昇温した際の気体の体積 V_H を推定する。なお、先述のように FC 式反応炉では熱伝達率の小さいガスでも効率的に加熱されることが分かっており¹⁹⁾、今回の実験条件においても反応炉内を流れるガスの温度は設定温度に達しているものと考えられる。流量の多い C4 では反応炉内に導入され、昇温された後の体積 V_H は

$$V_H = \frac{T_H}{T_L} V_L = \frac{673.15}{300.15} \times 7.0 \times 10^{-3} \\ \approx 16 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{min}$$

であり、基板上的ミストの流速 v_H は

$$v_H = \frac{16 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{min}}{1.0 \times 10^{-3} \times 28 \times 10^{-3} \text{ m}^2} = 5.6 \times 10^2 \text{ m/min} \\ \approx 9.3 \text{ m/s}$$

となり、30 mm 角上の基板をおよそ 3.2 ms で通過する。一方、C8 では体積が $V_H \approx 6.7 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{min}$ であり、ミストの流速は $v_H = 4.0 \text{ m/s}$ となり、基板上を通過するのに要する時間はおよそ 7.5 ms となる。つまり、C4 では上流側では MoS_2 の形成が確認されず、下流側で MoS_2 の形成が確認されたことから、基板の上流側では供給されたミスト中に含まれる原料に熱が十分に伝達せず、熱分解に至らなかったために薄膜の形成が認められなかったのではないかと考えられ、原料自体の反応に要する時間が 3.2 ms より長いことが予想される。C5~7 の面内分布も同様の理由によるものであると考えられる。対して C8 では面内分布が確認された C4 と比較して、原料ミストが反応炉内を通過する時間が 2.3 倍になったため加熱時間が十分に確保され、基板全面に亘って均質に成膜できるようになったのではないかと考えられる。

作製したサンプルの結晶性を、GIXD を用いて評価した。ここでは、基板と C4、および最適化された C8 の結果を示す (Fig.8)。C4 で作製されたサンプルは基板のピークが小さくなっており、薄膜の形成は認められるものの、 MoS_2 のピークは確認できない。一方、C8 で作製されたサンプルは 14.4° に基板のスペクトルにはない小さなピークが確認できた。これは過去に報告されている $MoS_2(0002)$ のピークと一致しており、この結果からも MoS_2 の形成が確認された²⁰⁾。また、C4 では面内分布のために GIXD の結果が平均化され結晶ピークが確認できなかった。一方、C8 では GIXD から MoS_2 に由来するピークが表れていることから面内分布のないより最適な条件であることが分かる。

Fig.8 GIXD spectra of SiO_2/Si substrate and MoS_2 fabricated under the condition 4 and 8.

4 結 言

本研究では、ミスト CVD を用いて低温かつ非真空中で MoS_2 薄膜を成膜するにあたり、溶液の作製と成膜温度の研究を行った。また、面内分布のない均質な薄膜成長のため供給するガス流量を最適化した。 MoS_2 薄膜の評価にはラマン分光、GIXD を使用し、それらの分析結果から膜形成の機構について検討した。成膜温度について、従来の熱 CVD 法では 700~1000 °C という高温が必要であるのに対し、本研究の成膜温度は 400 °C と圧倒的な低温で成膜に成功した。TG-DTA の結果より、乾燥空気雰囲気中や He 雰囲気中では、760 °C の高温でないと分解反応が進行しないことから、前駆体を溶媒中で攪拌したことでセモリブデン酸六アンモニウム四水和物の構造が変化し、別の構造へと置換され、低温での MoS_2 作製が達成されたと推察される。各前駆体溶液に含まれる成分については、液体クロマトグラフィー等の分析機器を用いてより詳細に検討する予定である。また、均質な薄膜を形成するためには反応炉内を流れるガスの流量の制御が重要であることが明らかとなった。今後、単層 MoS_2 薄膜の作製を成膜時間の制御から試み、 MoS_2 の層数を任意に制御することを目指す。また、成膜速度の制御により結晶性の向上を図りたい。層数制御や結晶性に関しては近い将来の報告を期待していただきたい。

参 考 文 献

- 1) E. Takeuchi, "Niryuukamoribuden (MoS_2) no junnkatsusei ni t suite (1)", Kinzoku Hyomen Gijutsu, Vol.11, No.1, pp.30-35 (1960).
- 2) K. Ueno and K. Tsukagoshi, "Basic properties and thin film preparation methods of layered chalcogenide materials for atomic-layer electronics", Oyo Buturi, Vol.83, No.4, pp.274-278 (2014).
- 3) L. Yu, Y.-H. Lee, X. Ling, E. J. G. Santos, Y. C. Shin, Y. Lin, M. Dubey, E. Kaxiras, J. Kong, H. Wang and T. Palacios,

- “Graphene/MoS₂ hybrid technology for large-scale two-dimensional electronics”, *Nano Letters*, Vol.14, pp.3055-3063 (2014).
- 4) B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti and A. Kis, “Single-layer MoS₂ transistors”, *Nature Nanotechnology*, Vol.6, pp.147-150 (2011).
 - 5) W. G. Song, H.-J. Kwon, J. Park, J. Yeo, M. Kim, S. Park, S. Yun, K.-U. Kyung, C. P. Grigoropoulos, S. Kim and Y. K. Hong, “High-Performance flexible multilayer MoS₂ transistors on solution-based polyimide substrates”, *Advanced Functional Materials*, Vol. 26, pp.2426-2434 (2016).
 - 6) S. Ghatak, A. N. Pal and A. Ghosh, “Nature of electronic states in atomically thin MoS₂ field-effect transistors”, *ACS Nano*, Vol.5, No.10, pp.7707-7712 (2011).
 - 7) Y.-H. Lee, X.-Q. Zhang, W. Zhang, M.-T. Chang, C.-T. Lin, K.-D. Chang, Y.-C. Yu, J. T.-W. Wang, C.-S. Chang, L.-J. Li and T.-W. Lin, “Synthesis of large-area MoS₂ atomic layers with chemical vapor deposition”, *Advanced Materials*, Vol.24, pp.2320-2325 (2012).
 - 8) L. Zhan, W. Wan, Z. Zhu, T.-M. Shih and W. Cai, “MoS₂ materials synthesized on SiO₂/Si substrates via MBE”, *Journal of Physics: Conference Series* Vol.864, 012037 (2017).
 - 9) C. Bailey, N. Condon, J. Donders and A. Keen, “Opportunities for optimizing vacuum and abatement systems for extreme ultra violet lithography”, 2010 International Symposium on Extreme Ultra Violet Lithography (2010).
 - 10) T. Kawaharamura, H. Nishinaka, K. Kametani, Y. Masuda, M. Tanigaki and S. Fujita, “Fabrication and properties of ZnO thin films prepared by fine channel mist method”, *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.55, No.2, pp.153-158 (2006).
 - 11) Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Safety Data Sheet, Hexaammonium Heptamolybdate Tetrahydrate, Powder (2016).
 - 12) H. Li, Q. Zhang, C. C. R. Yap, B. K. Tay, T. H. T. Edwin, A. Olivier and D. Baillargeat, “From bulk to monolayer MoS₂: evolution of Raman scattering”, *Advanced Functional Materials*, Vol.22, pp.1385-1390 (2012).
 - 13) S. Sato, T. Kawaharamura, M. Furuta, “Challenge to fabrication of molybdenum disulfide (MoS₂) layer film by mist annealing”, The 62nd Japan Society of Applied Physics (JSAP) Spring Meeting, 14p-D7-9 (2015).
 - 14) M. Diskus, O. Nilsen and H. Fjellvag, “Combination of characterization techniques for atomic layer deposition MoO₃ coatings: from the amorphous to the orthorhombic α -MoO₃ crystalline phase”, *Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces and Films*, Vol.30, No.1, 01A107 (2012).
 - 15) M. S. Mihalev, C. M. Hardalov, C. G. Christov, M. Rinke and H. Leiste, “Transition metal oxides as materials for additive laser marking on stainless steel”, *Acta Polytechnica*, Vol.57, pp. 252-262 (2017).
 - 16) A. O.-Majkut, J. Ahokas, J. Lundell and M. Pettersson, “Raman spectroscopy of acetic acid monomer and dimers isolated in solid argon”, *Journal of Raman Spectroscopy*, Vol.42, pp.1670-1681 (2011).
 - 17) C. M. Sabaté and H. Delalu, “Synthesis and stability of 2-tetrazenium salts [supplementary information]”, *New Journal of Chemistry*, Vol.35, pp.1640-1648 (2011).
 - 18) H. T. Evans, jun., B. M. Gatehouse and P. Leverett “Crystal structure of the heptamolybdate (VI) (paramolybdate) ion, [Mo₇O₂₄]⁶⁻, in the ammonium and potassium tetrahydrate salts”, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, Issue 6, pp.505-514 (1975).
 - 19) T. Kawaharamura, “Physics on development of open-air atmospheric pressure thin film fabrication technique using mist droplets: control of precursor flow”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 53, 05FF08 (2014).
 - 20) A. Tarasov, P. M. Campbell, M.-Y. Tsai, Z. R. Hesabi, J. Feirer, S. Graham, W. J. Ready and E. M. Vogel, “Highly uniform trilayer molybdenum disulfide for wafer-scale device fabrication”, *Advanced Functional Materials*, Vol.24, pp.6389-6400 (2014).