スパッタ法による二次元層状物質成長

日比野祐介^{1, 2, *}・石原聖也¹・小柳有矢¹・澤本直美¹・松浦賢太郎³坂本拓郎³・濱田昌也³・若林 整³・小椋厚志¹¹ 明治大学 ☎ 214-8571 神奈川県川崎市多摩区東三田 1-1-1² 日本学術振興会特別研究員 DC1 ☎ 102-0083 東京都千代田区麹町 5-3-1³ 東京工業大学 ☎ 226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259

(2019 年 6 月 10 日受付；2019 年 7 月 16 日掲載決定)

Fabrication of 2D Layered Materials by Sputtering Deposition

Yusuke HIBINO^{1, 2, *}, Seiya ISHIHARA¹, Yuya OYANAGI¹, Naomi SAWAMOTO¹, Kentaro MATSUURA³,
Takuro SAKAMOTO³, Masaya HAMADA³, Hitoshi WAKABAYASHI³ and Atsushi OGURA¹¹Meiji University, 1-1-1, Higashimita, Tama-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 214-8571²JSPS Research Fellow, 5-3-1 Kojimachi, Chiyoda-ku, Tokyo 102-0083³Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta-cho, Yokohama-shi, Kanagawa 226-8502

(Received June 10, 2019 ; Accepted July 16, 2019)

Transition metal dichalcogenides (TMDs), a group of 2-dimensional layered materials, show excellent physical properties. In spite of its high expectations, the synthesis of TMDs is not yet well-established. Here, we show studies of sputtering deposition for fabrication of TMDs. Sputtering shows high uniformity, high controllability of the thickness, and suppression of impurities. Application of DC bias was employed to prevent sulfur loss during deposition. Each sputtering condition was also rigorously examined, and as a result, high quality films with S/Mo satisfying 2.0 and Hall mobility of approximately $300 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ were fabricated. The sputtering parameters were expressed in terms of “ion bombardment parameter” to reveal the relation between the deposition parameters and the film quality. Alloys of TMD were also fabricated with well-controlled composition. The relation between alloy formations and the deposition or thermal treatment condition was revealed which is crucial in order to produce films without phase segregation.

KEYWORDS : transition metal dichalcogenide, 2-dimensional layered material, synthesis, sputtering

1. は じ め に

近年、スマートフォンやタブレットなどの携帯端末の普及や、日常において用いられる様々なツールのネットワーク化に伴い、モノとモノをつなぐ IoT (Internet of Things) の普及が進められている。携帯端末は这其中でも人とモノをつなぐ Human Interface の役割を担っており、その更なる高機能化が求められている。携帯端末の高機能化・拡充化の一つとしてその形態を変えるという

ことが取り組まれている。その代表的な例がスマートグラスと呼ばれる眼鏡型のデバイスや電子ペーパーと呼ばれるフレキシブルデバイスである。これまで電子デバイスにおいて用いられてきた主要な材料は Si であったが、近年その性能限界が顕在化してきた。それに伴いポスト Si 材料として極薄膜領域においても高い移動度を示し、かつ高い透過性・機械的強度を有している遷移金属ダイカルコゲナイド (Transition Metal Dichalcogenide, TMD) が着目されている。遷移金属ダイカルコゲナイドの中でも VIB 族の遷移金属を用いている MX_2 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$, $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) は金属とカルコゲンの組み合わせによ

* E-mail : yusuke_hibino@meiji.ac.jp

ってバンドギャップがおおよそ 1.0–2.0 eV の材料があり¹⁾、極薄膜チャネル材料としての期待が高まっている^{2,3)}。このように電子材料として期待の高い TMD であるが、その薄膜作製手法には様々なものがある。トップダウンの手法としては、スコッチテープなどでバルクの単結晶からフレークを剥離する剥離法^{2,4)}が挙げられ、高品質な薄膜が得られる。しかし、剥離法では膜の均一性や再現性に課題が残り、不純物混入も懸念される。そこで注目されているのがボトムアップ手法である。TMD 作製において主に用いられるボトムアップの手法として代表されるのが CVD や MBE などである^{5,6)}。対して我々がこれまで注目してきた作製手法はスパッタ法である。スパッタ法は TMD がその層状構造に起因する「滑りやすさ」から、固体潤滑剤として利用されていた頃から用いられてきた作製手法である⁷⁾。スパッタ法はスパッタターゲットに投入する電力やスパッタ時間などのパラメータで層数が簡便にかつ高い精度で制御できる。また、大面積にわたって膜厚・膜品質の一様化が可能である。更に、成膜環境が極めてクリーンであることから、不純物混入の抑制が期待できる。不純物混入の抑制はデバイス作製時においてエンハンスモード、つまりゲート電圧が 0 の状態で電流が流れないノーマリー OFF のモードでの動作に必要である。以上のことからスパッタ法は生産性に優れた TMD 作製手法であると考えられる。しかし、デバイス応用を視野に入れた TMD 薄膜作製の検討はこれまで不十分であった。そこで我々はスパッタ法によるデバイス応用を視野に入れた TMD 薄膜作製をこれまで行ってきた。

2. スパッタ MoS₂

2.1 スパッタ成膜条件の検討

これまで、我々はスパッタ法によって TMD の代表格と言える MoS₂ の作製および評価を行い報告してきた^{8,9)}。スパッタ法による MoS₂ 成膜の際、課題となってきたのは成膜中、特に高い基板温度において発生する硫黄 (Sulfur, S) 欠損が一つとして挙げられる。S 欠損は不純物濃度の上昇を招く。更に挙げられる課題が粒界の多さである。粒界の数の多さはキャリア移動度の低下の要因となる。こういった課題を鑑み、これまで我々は S 欠損の抑制法としてスパッタ中の DC バイアスの印加⁹⁾、さらに粒径の拡大法としてターゲット基板間距離 (T-S 間距離) と Ar 分圧の調整による入射粒子のエネルギーの制御^{10,11)}を提案してきた。

2.2 スパッタ成膜手法

MoS₂ 成膜には RF マグネトロンスパッタ法を用いた。ターゲットは化合物 MoS₂ ターゲット (純度: 99.79%)

Fig. 1. (color online). A schematic diagram showing the DC bias applied and how S ions are attracted to the substrate.

を使用した。上述の DC バイアス印加とは、Fig. 1 に示すように、RF スパッタにおいて同時に基板に対して正のバイアスを印加することである。これにより陰イオンである S²⁻ イオンが基板側に引き込まれ、S 欠損の抑制が期待される。印加 DC バイアスは 0–60 V、T-S 間距離は 150–230 mm、Ar 分圧は 0.2–1.0 Pa、RF パワーは 30, 50, 100 W の条件のもと成膜を行った。評価手法としては結晶性の評価にラマン分光法、組成 (S/Mo) 比の評価に X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)、電気特性の評価に Hall 移動度測定をそれぞれ用いた。S/Mo 比は XPS の結果より、相対感度係数を考慮した面積比によって求められた。

2.3 成膜条件最適化によるスパッタ MoS₂ の結晶品質向上

Fig. 2 に、異なる大きさの DC バイアスを印加して得られた試料において XPS より評価した S/Mo 比、ならびにラマン分光法によって得られたスペクトルを示す。DC バイアスを印加することにより S 欠損が抑制された。また DC バイアスの値が大きいくほど S/Mo 比は向上しており、60 V で化学量論比である 1 : 2 を達成した。ラマン分光法の結果について、バイアス印加およびその値の増加によって MoS₂ の振動モード E_{2g}¹ および A_{1g} に起因するピークの半値幅が減少していることがわかる。このことは DC バイアスの増加に伴って MoS₂ 薄膜の結晶品質が向上していることを示す。S/Mo 比の変化から、基板に対して正バイアスを印加し、その値を増加させることで S²⁻ イオンが基板もしくは膜に対して引き込まれていることがわかる。また S 欠損の補填により結晶化が促進されたため結晶品質が向上したと考えられる。DC バイアスを印加していないときの粒径数十 nm と比較して、印加したサンプルにおいて粒径がおおよそ 30 nm であることが確認された。Fig. 2 (c) に RF パワーおよ

Fig. 2. (color online). (a) The S/Mo ratio calculated from XPS results and (b) Raman spectra for samples fabricated with different value of DC bias applied.

Fig. 3. (color online). Hall mobility measurement results for MoS₂ samples made with different RF power and T-S distance.

Fig. 4. (color online). Hall mobility measurements results for MoS₂ samples made with different Ar partial pressure.

び Ar 分圧に対する S/Mo 比の変化を示す。RF パワーの増加および Ar 分圧の減少により S/Mo 比が 2.0 に近づいていることがわかる。しかし、RF パワーの増加、つまり成膜速度の増加によって基板および膜への入射粒子数は増加する。さらにバイアス印加による静電界で S^{2-} イオンの運動エネルギーは増加する。入射粒子のエネルギーが高いと膜のエッチングが始まることが予測される。このことは Anders が示した拡張ソーントンモデル¹²⁾においても示されている。よって RF パワーには S/Mo=2.0 を達成し高品質膜を得るための最適値がある事が示唆される。Fig. 3 に、T-S 間距離を変化させた際

の Hall 移動度を示す。T-S 間距離がおよそ 200 mm で Hall 移動度の極値が存在し、T-S 間距離にも最適値が存在していることがわかる。T-S 間距離が短く入射粒子エネルギーが高いと、核密度が高くなり、粒界が多く発生する。これにより MoS₂ 内のキャリアは粒界における散乱のため移動度が下がってしまう。対して T-S 間距離が長く入射粒子エネルギーが低いと入射粒子の表面マイグレーションを抑制してしまう。これにより微結晶化が促進されてしまい、MoS₂ 内のキャリア移動度が低下する要因となる。よって T-S 間距離はその間の最適値を取る必要がある。次に Fig. 4 に示しているのは異なる Ar 分

圧における成膜で作製した試料の Hall 移動度測定結果である。T-S 間距離が短い、つまり入射粒子エネルギーが高い領域では Ar 分圧増加によって核形成密度が低下する。低い核密度のために粒界が少なくなりキャリア移動度が上昇する。対して T-S 間距離が長い、つまり入射粒子エネルギーが低い領域では Ar 分圧の増加によって粒子のエネルギーがより低くなる。低い粒子エネルギーは微結晶化を促進してしまい、結果としてキャリア移動度が低下する。以上のことから高い入射粒子エネルギーを保ち、なおかつ Ar 分圧を高く設定することが有効と考えられる。しかし Ar 分圧が高すぎると S^{2-} イオンの平均自由行程が減少することが予測される。そのために S^{2-} イオンの基板到達確率が減少してしまい、S 欠損が発生することも同時に予測される。よって、T-S 間距離と同時に Ar 分圧も最適化が必要であることが示唆される。以上の結果を受け、各パラメータを最適化し成膜された MoS_2 に対し硫化を施すことで Hall 移動度 $300 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ という高い値も達成した¹¹⁾。

2.4 イオン衝撃パラメータと膜品質の関係性

2.3 で述べているようにスパッタ MoS_2 において、各スパッタ条件およびその組み合わせには最適値が存在していることが示された。このことを受け、スパッタ成膜のパラメータを包括的に検討するための方法として我々はイオン衝撃パラメータというパラメータに注目した。これは篠原らによって膜の内部応力と成膜パラメータを検討するために提案されたパラメータである¹³⁾。ここで、イオン衝撃パラメータの式を示す。

$$P_i = \left(\frac{i}{a} \right) |p|$$

ここで、 i は膜に対して入射するイオンの入射頻度、 a は堆積粒子の入射頻度、 $|p|$ は入射粒子の平均運動量である。これに対し我々は、膜中からの S の再蒸発を考慮し、膜に対する粒子の総フラックスを加味した修正イオン衝撃パラメータを提案した。

$$\text{Mod. } P_i = \left(\frac{i}{a\varphi} \right) |p|$$

各スパッタ試料に関して、その成膜パラメータから Mod. P_i を算出し、Mod. P_i に対して S/Mo 比をプロットしたものを Fig. 5 に示す。RF パワーや T-S 間距離、Ar 分圧の最適条件検討においても見られていた、最高 S/Mo 値を得られる最適値が Mod. P_i に存在していることがわかる。ここでは S/Mo 比としているが、S/Mo 比は膜の結晶品質を示す一つの指標である。キャリア移動度のような結晶品質を示す異なる物理量においても

Fig. 5. (color online). Plot of S/Mo ratio as a film quality factor against modified P_i for various samples.

Mod. P_i 対 S/Mo 比が示す傾向を得られると考えられ、事実、同じような傾向が大橋ら¹⁰⁾によって示されている。特筆すべきは Mod. P_i が最適値を取っていれば高い品質の膜が作製可能ということである。Mod. P_i は多数の成膜パラメータに依存している。そのためある特定のアプリケーションに向けたプロセスのために、ある一定の条件を固定しても、他の成膜パラメータを調整することで、最適 Mod. P_i が得られる、つまり高品質膜の作製が可能となる。例えば高温成膜においては高い結晶品質が得られ、なおかつ最適 Mod. P_i さえとれていれば他の成膜パラメータを変えても高品質を維持できると考えられる。これはプロセスマージンの拡大につながる。逆に、フレキシブルデバイスなどで必要な低いプロセス温度においても、他の成膜パラメータの制御で Mod. P_i を最適値に出来れば高品質膜が得られるということである。

3. TMD 混晶

3.1 物性チューニング手法としての混晶

近年、TMD は様々な手法でその物性を制御することが試みられている。TMD の物性チューニング方法としては、層数の違いによるバンドギャップの値制御、および直接遷移ギャップから間接遷移ギャップへの移行¹⁴⁾や、歪印加によるバンドギャップ値の制御やバンド構造の制御¹⁵⁾が挙げられる。このように TMD の物性チューニングには様々な手法が挙げられるが、この中でも我々が特に注目したのは TMD の混晶作製とその組成の制御によるバンドギャップおよびバンド構造の制御¹⁶⁾である。混晶の中でも特に金属側の混晶として $Mo_{1-x}W_xS_2$ 、カルコゲン側の混晶として $MoS_{2(1-x)}Te_{2x}$ に着目してきた。Fig. 6 にこれらの混晶によって実現可能と期待されるバンドギャップの値を示す。これら 2 種類の混晶によっておよそ 1.0–2.0 eV という広い範囲でバン

Fig. 6. (color online). The range over which the bandgap can be tuned with different alloys of single-layer TMD.

ドギャップの制御が可能となる。混晶の作製には Co スパッタおよびカルコゲン雰囲気下での熱処理を用いた。Co スパッタは複数のターゲットを同時にスパッタする手法であり、合金の作製手法などとして広く用いられてきた¹⁷⁾。さらに、Co スパッタにおいてはいくつかの手法でその組成が制御可能である。一つは各々のスパッタターゲットに投入するパワーを調整する手法である。これによりどちらのターゲットの成分がどれだけ膜に含まれるかが決定される。試料のホルダを回転させて成膜を行うことで複数もしくは大面積で一様な組成を持つ膜を作製できる。もう一つは試料位置を調整する手法である。スパッタ法はターゲットの直下とそこから離れた位置で堆積スピードに分布があり、これを利用することで位置による組成の制御が可能である。位置調整による組成制御は一条件で複数濃度のサンプルを作製することを可能にする。

3.2 混晶作製手法

混晶の成膜では $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ および $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Te}_{2x}$ どちらにおいても RF マグネトロンスパッタ法を用いた。ターゲットは MoS_2 と W ($\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$) および MoS_2 と MoTe_2 ($\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Te}_{2x}$) を使用した。さらに、カルコゲン雰囲気下で熱処理を行うことで、カルコゲン欠損の補填を行った。化学結合状態・組成比の評価に XPS, 物理構造の評価に X 線回折法 (X-ray Diffraction, XRD) をそれぞれ用いた。

3.3 混晶の組成の制御と物理構造評価

Fig. 7 に各ターゲットのスパッタパワーを調整して得られた試料の組成比を $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ の場合について示す。スパッタパワーの調整という簡便な操作のみで容易に試料の組成を制御できている。図には示していないが、組成の変化は RF パワーに対してリニアに変化しているためどのような組成も複雑な計算を伴わず達成できる。Fig. 8 に Co スパッタと S 雰囲気中での熱処理によって

Fig. 7. (color online). The composition of $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$. The W content was controlled by adjusting the W sputter power.

Fig. 8. (color online). XRD profiles of $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Te}_{2x}$ fabricated with different sulfurization temperature.

得られた $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Te}_{2x}$ の XRD 測定結果を示す。低い温度帯においては 1T 相が現れていることがわかる。特筆すべきは 400°C において XRD ピークが分離できないシングルピークを示したことである。これは膜中の S および Te が一様に分布し、相分離の無い混晶を作製できていることを示す。さらに、400°C 以外の温度帯では XRD ピークが分離できる。これは相分離が起こり、膜の一部が純粋な MoS_2 (もしくは MoTe_2) になり、一部が $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Te}_{2x}$ 混晶として残っていることを示す。このことから、混晶の作製においては組成に合わせて最適な温度があり、熱処理の温度帯を精密に制御することによって一様な混晶の作製が可能であることを示している。

4. ま と め

スパッタ法を用いた MoS_2 成膜において DC バイアスの印加やスパッタパラメータの調整などによって高品質薄膜の作製可能性が示された。DC バイアス印加は S 欠損を抑制し結晶化を進めることで膜の高品質化を促進した。また RF パワー, T-S 間距離, Ar 分圧の膜品質に対する依存性を見直し、最適値がある事を明らかにした。

最適化された MoS₂ 薄膜でおよそ 300 cm² V⁻¹ s⁻¹ という高い Hall 移動度を記録した。また、これらスパッタパラメータと膜品質の関係性を包括的に示すためイオン衝撃パラメータを検討し、S 再蒸発も考慮に入れた修正イオン衝撃パラメータを提案した。修正イオン衝撃パラメータの検証から、各スパッタパラメータを調整することで多岐に渡るデバイスプロセスにおいても高品質薄膜を作製可能であることを示した。さらに、スパッタ法およびカルコゲン雰囲気下での熱処理を組み合わせることで TMD 混晶の作製が可能であることも示した。混晶の組成はターゲットに投入するスパッタパワーを調節することで、容易かつ正確に制御が可能である。また、カルコゲン雰囲気下での熱処理の温度を制御することで、相分離を抑制し一様な混晶が作製可能であることを示した。

謝 辞

本研究は JST CREST JPMJCR16F4 及び JSPS 科研費 16J113377, 18J22879 の支援を受けて行われたものであり、ここに深く感謝を申し上げます。また、スパッタ条件の検討において幾度にもわたる議論をしていただいた東工大 大橋様に深く感謝を申し上げます。また、カルコゲン雰囲気下での熱処理に関し、原料の提供や条件の検討に関して議論をしていただいた気相成長株式会社 町田様、石川様、須藤様に深く感謝を申し上げます。

文 献

- 1) C. Gong, H. Zhang, W. Wang, L. Colombo, R.M. Wallace and K. Cho : *Appl. Phys. Lett.* **103**, 053513 (2013).
- 2) B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti and A. Kis : *Nat. Nanotechnol.* **6**, 147 (2011).
- 3) T. Ohashi, K. Suda, S. Ishihara, N. Sawamoto, S. Yamaguchi, K. Matsuura, K. Kakushima, N. Sugii, A. Nishiyama, Y. Kataoka, K. Natroi, K. Tsutsui, H. Iwai, A. Ogura and H. Wakabayashi : *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 04DN08 (2015).
- 4) S. Larentis, B. Fallahazad and E. Tutuc : *Appl. Phys. Lett.* **101**, 223104 (2012).
- 5) Q. Ji, Y. Zhang, Y. Zhang and Z. Liu : *Chem. Soc. Rev.* **44**, 2587 (2015).
- 6) M.-W. Chen, D. Ovchinnikov, S. Lazar, M. Pizzochero, M.B. Whitwick, A. Surrente, M. Baranowski, O.L. Sanchez, P. Gillet, P. Plochocka, O.V. Yazyev and A. Kis : *ACS Nano* **11**, 6355 (2017).
- 7) J. Moser and F. Lévy : *J. Mater. Res.* **7**, 734 (1992).
- 8) S. Ishihara, Y. Hibino, N. Sawamoto, K. Suda, T. Ohashi, K. Matsuura, H. Machida, M. Ishikawa, H. Sudoh, H. Wakabayashi and A. Ogura : *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 04EJ07 (2016).
- 9) Y. Hibino, S. Ishihara, Y. Oyanagi, N. Sawamoto, T. Ohashi, K. Matsuura, H. Wakabayashi and A. Ogura : *ECS Trans.* **85**, 531 (2018).
- 10) 大橋 匠, 坂本拓朗, 松浦賢太朗, 清水淳一, 外山真矢人, 石原聖也, 日比野祐介, 宗田伊理也, 角嶋邦之, 筒井一生, 小椋厚志, 若林 整 : 第 65 回応用物理学会春季学術講演会 (2018) 20a-C202-5.
- 11) M. Hamada, K. Matsuura, T. Sakamoto, H. Tanigawa, T. Ohashi, I. Muneta, T. Hoshii, K. Kakushima, K. Tsutsui and H. Wakabayashi : 2018 IEEE S3S Conference (2018) 15.7.
- 12) A. Anders : *Thin Solid Films* **518**, 4087 (2010).
- 13) Y. Shinohara, K. Makita and Y. Matsumura : *J. Japan Inst. Met. Mater.* **74**, 610 (2010).
- 14) K.F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan and T.F. Heinz : *Phys. Rev. Lett.* **105**, 136805 (2010).
- 15) K. He, C. Poole, K.F. Mak and J. Shan : *Nano Lett.* **13**, 2931 (2013).
- 16) B. Rajbanshi, S. Sarkar and P. Sarkar : *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 26166 (2015).
- 17) H. Sato, T. Shimatsu, Y. Okazaki, H. Muraoka and H. Aoi : *J. Appl. Phys.* **103**, 07E114 (2008).