



PRESS RELEASE

岡山大学記者クラブ

文部科学記者会

科学記者会

御中

令和4年7月8日

岡山大学

閉じ込め空間を利用した 原子レベルに薄い半導体の大面積・高品質合成に成功 ～次世代フレキシブル光電子デバイスの実現に期待～

◆発表のポイント

- ・ 研究グループ独自のユニークな手法により、半導体の材料となる遷移金属ダイカルコゲナイド (TMDC) ⁽¹⁾ の大面積・高品質合成に成功しました。
- ・ マイクロリアクタ ⁽²⁾ と呼ばれる閉じ込め空間を利用して TMDC の成長を制御し、成長機構を明らかにしました。
- ・ この手法の開発により、将来的なウェアラブルデバイスや IoE (Internet of Everything) の発展に大きく寄与します。

岡山大学大学院自然科学研究科博士前期課程 2 年の橋本龍季大学院生と学術研究院自然科学学域の鈴木弘朗助教、三澤賢明助教、鶴田健二教授、林靖彦教授らの研究グループは東京都立大学大学院理学研究科物理学専攻の宮田耕充准教授らと共同で、閉じ込め空間を用いた新しい化学気相成長法により、原子レベルに薄い半導体材料 (遷移金属ダイカルコゲナイド、TMDC : Transition Metal Dichalcogenide) の大面積・高品質合成に成功しました。

今回の研究成果は、2022 年 7 月 6 日に米国化学会 (American Chemical Society) 発行の学術雑誌「ACS Nano」に掲載されました。

TMDC は原子 3 つ分の厚みの半導体材料で、機械的柔軟性に加え、優れた電気・光特性を持つことから、次世代のフレキシブル光電子デバイスへの応用が期待されています。この応用を実現するためには、高品質な TMDC を大面積で合成するための手法が必要不可欠です。今回の研究では大面積・高品質な TMDC を合成するユニークな手法を提案し、TMDC の成長機構の詳細を明らかにしました。また、合成した TMDC を使用した光電子デバイスを作製し、優れた電子デバイス特性を示すことを明らかにしました。TMDC のフレキシブルな光電子デバイスは、今後ウェアラブルデバイスや IoE (Internet of Everything) の発展に大きく寄与します。

◆研究者からのひとこと

研究開始当初は TMDC が新規材料である上に、研究室でも前例のないテーマで大変苦労しましたが、柔軟な姿勢で粘り強く実験に取り組むことで、本成果に繋がりました。(橋本)

岡山大学に着任し、新たに取り組んだ研究がようやく形になり、とても嬉しいです。ちょっとした工夫から新しい発見があるのは、この研究分野の醍醐味だと改めて感じました。(鈴木)



橋本大学院生 (M2)



鈴木助教



PRESS RELEASE

■発表内容

<現状>

層状物質で、単層が原子3個分の厚みをもつ半導体の遷移金属ダイカルコゲナイド(TMDC)は、単層でのみ発光特性をもつ直接遷移型半導体⁽³⁾になることが知られています。単層のTMDCは優れた機械的柔軟性、光学特性、電気特性を持ち合わせていることから、次世代の光電子デバイスへの応用が期待されています。単層のTMDCを得る方法として、化学気相成長(CVD)法⁽⁴⁾があります。しかし、これまでの固体原料を用いたCVD法では、得られるTMDCの結晶サイズが小さく結晶性が低かったため、デバイス性能を低下させる要因となっており、高い結晶性のTMDC結晶を大面積で合成する手法の開発が求められていました。

<研究成果の内容>

本研究では、TMDCの一種であるWS₂の合成を行いました。安定したTMDCの成長環境を実現するため、2枚の合成基板を重ね合わせて構築したマイクロリアクタを用いました。マイクロリアクタによって、非常に狭い閉じ込め空間を作り出し、外部からの原料供給が制限される成長環境を実現しました(図1a)。WS₂を構成する元素として用いられるタングステンの原料として、高温で液体状態になる金属塩(Na₂WO₄)を採用し、あらかじめ成長基板に塗布することで、マイクロリアクタ内に閉じ込めました。WS₂を構成する元素として用いられる硫黄の原料として、従来の固体原料よりも供給制御性に優れた有機硫黄を採用し、厳密に供給量を制御しました。これらの原料供給方式や成長環境の改善によって、単層WS₂の合成を高精度で制御することに成功しました。原料供給量のバランスを精密制御したところ、従来のCVD法では数10μm程の結晶しか得られなかったのに対し、500μmを超える非常に大きな完全単層のWS₂結晶が得られました(図1b)。また、条件を整えることで1mmを超える、目視で確認できる巨大な結晶も得られました(図1c)。さらに、2種類の金属塩(Na₂WO₄とNa₂MoO₄)を組み合わせることによって、面内で2種類のTMDC(WS₂とMoS₂)が接合した面内ヘテロ構造⁽⁵⁾の合成も可能にしました(図1d)。

この合成方法における、WS₂の成長メカニズムを調査しました。合成温度に対する結晶サイズの変化、特異な結晶成長様式(フラクタル成長⁽⁶⁾)、原料の表面拡散エネルギー⁽⁷⁾の理論計算などから、マイクロリアクタ内では原料拡散が律速過程⁽⁸⁾になる、表面拡散律速⁽⁹⁾によって成長していることを明らかにしました。

異なる温度で合成したWS₂の発光(フォトルミネッセンス⁽¹⁰⁾、PL)特性に着目し、結晶の品質を調査しました(図2)。結晶性が低いTMDCでは、PLピークが低エネルギー(長波長)側にシフトし、半値幅が大きくなり、また発光強度も弱くなります。加えて、これらのPL特性の結晶面内の均一性も重要です。本研究では、合成温度に対してPL特性やその均一性を系統的に調べました。最適な合成温度(820°C)では面内均一で、高い品質を示すPL特性が得られました(図2上段)。一方で、温度が高すぎる場合や、低すぎる場合は、結晶の品質や、均一性が低いことを明らかにしました(図2下段)。

さらに、本手法で合成したWS₂を用いて、電子デバイスの試作と評価を行いました。改良した転写技術を用いて、合成基板から単層のWS₂をシリコンウェハに転写し、電界効果トランジスタ(FET)



PRESS RELEASE

⁽¹¹⁾ を作製し測定しました (図 3a、b)。その結果、作製した FET は電子伝導型 (n 型) の FET として、良好に動作しました (図 3c)。また、光照射下での電流応答を観測したところ、 WS_2 が吸収する特定の波長に対し、明瞭に応答することが明らかになりました (図 3d)。

<社会的な意義>

TMDC は次世代のウェアラブルなセンサーや発光素子、発電素子などへの応用が期待されている材料です。本研究では、高品質な単層 TMDC の結晶を大面積で得ることに成功しました。本研究によって、IoE 社会を支える次世代フレキシブルデバイスの実現に近づくことが期待できます。

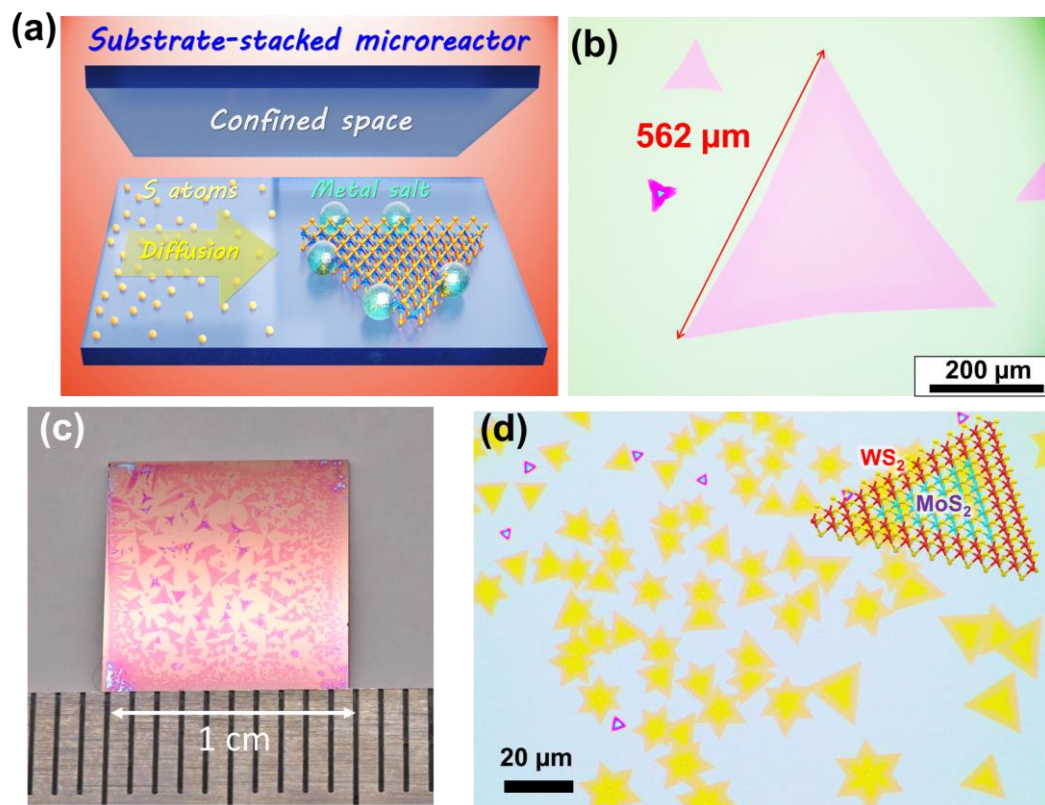


図 1. (a) マイクロリアクタ内部での TMDC 成長の模式図 (b) サイズの大きな単層 WS_2 結晶の顕微鏡写真 (c) 巨大単結晶 WS_2 が成長しシリコンウェハの写真 (d) WS_2/MoS_2 面内ヘテロ構造の顕微鏡写真。挿入図は WS_2/MoS_2 面内ヘテロ構造の模式図。

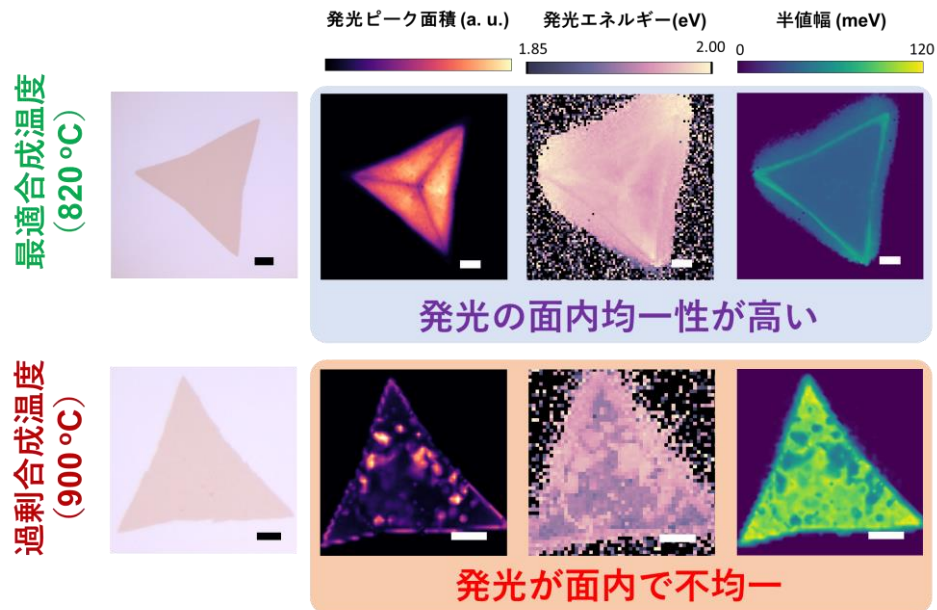
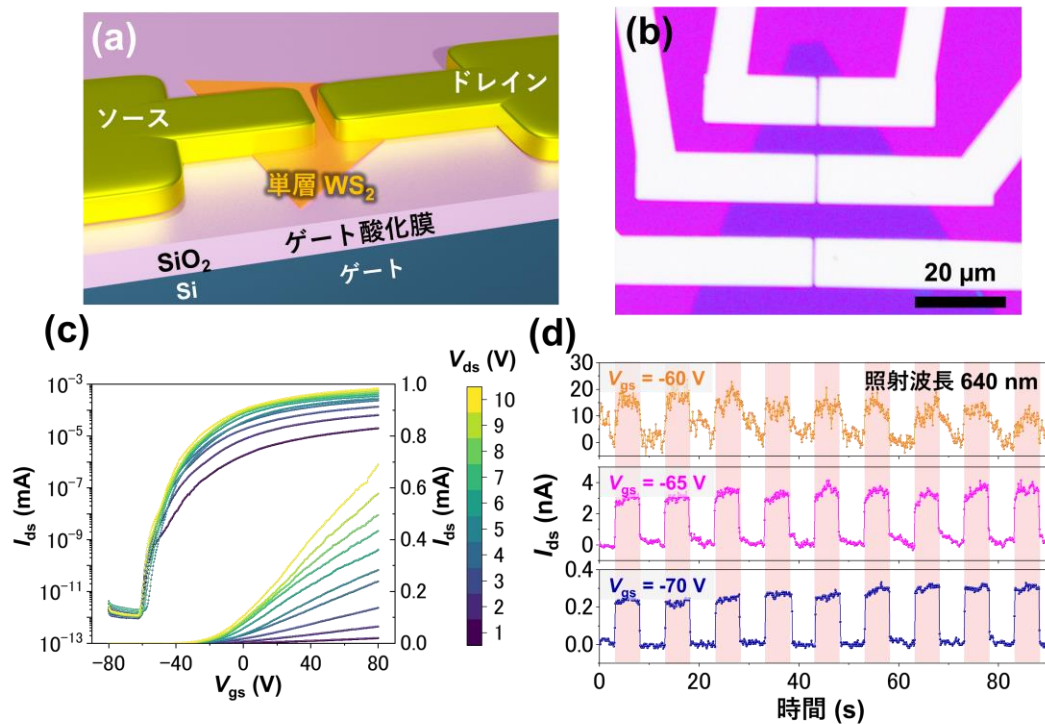


図 2. 異なる合成温度（上段: 820°C、下段: 900°C）で合成した WS₂ の顕微鏡写真と発光特性マッピング。左から発光ピーク面積、発光エネルギー、半値幅。



※ I_{ds} : ソース-ドレイン電流, V_{ds} : ソース-ドレイン電圧, V_{gs} : ゲート電圧

図 3. (a,b) 単層 WS₂ をチャンネルに用いた FET デバイスの (a) 模式図と、(b) 光学顕微鏡写真 (c) FET デバイスの伝達特性 (d) 異なるゲート電圧印可時の光応答特性。



PRESS RELEASE

■論文情報

論文名：Surface Diffusion-Limited Growth of Large and High-Quality Monolayer Transition Metal Dichalcogenides in Confined Space of Microreactor

掲載紙：ACS Nano

著者：Hiroo Suzuki, Ryoki Hashimoto, Masaaki Misawa, Yijun Liu, Misaki Kishibuchi, Kentaro Ishimura, Kenji Tsuruta, Yasumitsu Miyata, and Yasuhiko Hayashi

DOI： [10.1021/acsnano.2c05076](https://doi.org/10.1021/acsnano.2c05076)

URL： <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnano.2c05076>

■研究資金

本研究は、若手研究（21K14497、20K14378）、学術変革領域研究（21H05232、21H05234）、2020年度住友基礎科学研究助成、2021年度笹川科学研究助成、2020年度矢崎科学技術振興記念財団の支援を受けて実施しました。

■補足・用語説明

1. 遷移金属ダイカルコゲナイド（Transition metal dichalcogenide、TMDC）：遷移金属原子（M）とカルコゲン原子（X）から成り、 MX_2 と表せられる、単層が1 nm以下の原子3つ分の厚みをもつ層状物質です。代表的なTMDCには WS_2 や MoS_2 などが挙げられます。
2. マイクロリアクタ：非常に狭い閉じ込め空間の中で化学反応を行う反応装置です。本研究では、2枚の基板を重ねることでマイクロリアクタを形成しました。
3. 直接遷移型半導体：バンド構造と呼ばれる固体中電子の分散関係において、伝導帯の底と価電子帯の頂点の波数が一致する半導体。発光効率が高いため発光ダイオードなどの発光素子に利用されています。
4. 化学気相成長（CVD）法：気相から原料を供給し、高温で化学反応を起こすことにより、様々な物質の薄膜を形成する技術です。一般的には半導体集積回路を製造する工程で用いられます。
5. 面内ヘテロ構造：異なる物質同士を接合した構造をヘテロ構造と呼びます。横方向に異なる物質が接合された場合を特に面内ヘテロ構造と呼びます。
6. フラクタル成長：樹木の形のように自己近似性をもつ図形（フラクタル）状に成長する現象です。
7. 表面拡散エネルギー：ある物質が基板表面上で移動するために乗り越えなければならないエネルギー障壁のことです。



PRESS RELEASE

8. 律速過程: いくつかの素反応過程から構成される化学反応内で、全体としての反応の速度に最も大きく影響する素反応過程のことです。
9. 表面拡散律速: 化学反応において、ある原料が基板表面を拡散する過程が反応全体の律速過程になっている状態のことです。
10. フォトルミネッセンス (PL) : 物質が光を吸収した後、光を再放出する現象のことです。
11. 電界効果トランジスタ (FET) : スイッチング素子のトランジスタの一種であり、電圧を印加することで発生する電界により電流を制御することができます。論理回路の素子としてデジタル回路の多くに使用されています。

<お問い合わせ>

岡山大学学術研究院 自然科学学域

助教 鈴木 弘朗

(電話番号) 086-251-8133

(FAX) 086-251-8133



岡山大学
OKAYAMA UNIVERSITY



岡山大学は持続可能な開発目標 (SDGs) を支援しています。

