

## 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 8 年 1 月 7 日

岡 山 大 学

慶 應 義 塾 大 学

### 二次元半導体の成長過程のリアルタイム観測に成功 ～次世代半導体材料の高品質化に期待～

#### ◆発表のポイント

- ・ 二次元半導体材料の遷移金属ダイカルコゲナイド (TMDC : Transition Metal Dichalcogenide) <sup>(1)</sup> の結晶成長過程をリアルタイムで観測することに成功しました。
- ・ 二枚の基板の積層により構築したマイクロリアクタの閉じ込め空間における TMDC 結晶の気相-液相-固相 (VLS : Vapor-Liquid-Solid) 成長 <sup>(2)</sup> において、さまざまな成長モードを明らかにしました。
- ・ この研究により次世代半導体材料の高品質化と電子デバイス応用につながることを期待されます。

岡山大学大学院環境生命自然科学研究科博士前期課程 2 年の千田祐太郎大学院生と学術研究院環境生命自然科学学域の鈴木弘朗研究准教授、林靖彦教授、信州大学先鋭領域融合研究群先鋭材料研究所の久間馨助教（現（株）Preferred Networks）、慶應義塾大学理工学部物理学科の藤井瞬助教らの研究グループは、原子レベルに薄い二次元半導体材料である TMDC のマイクロリアクタ内部における VLS 成長のリアルタイム観測と成長モードの解析に成功しました。

今回の研究成果は、2025 年 12 月 12 日に独 Wiley 発行の学術雑誌「*Advanced Science*」に掲載されました。TMDC は原子 3 つ分の厚みの半導体特性を持つ二次元物質で、機械的柔軟性に加え、優れた電気・光学特性を持つことから、次世代集積回路やフレキシブルデバイスへの応用が期待されています。そのため、TMDC 結晶の高品質化や構造制御が必要とされています。本研究では TMDC の大面積結晶成長が可能な、マイクロリアクタと VLS 成長を組み合わせた独自の合成手法において、マイクロリアクタ内での TMDC 成長のリアルタイム観察を行いました。これにより、液相原料の動的振る舞いが関わる、さまざまな成長モードを明らかにしました。この成果は、次世代半導体材料として期待される TMDC の高品質化とデバイスの高性能化につながります。

#### ◆研究者からのひとこと

物理現象にダイレクトに迫ることができる楽しい研究でしたが、地道な努力や周囲の方々の支えがあってこそでした。研究成果として形にできたことを大変嬉しく思います。（千田）

リアルタイム観測により多彩な成長モードを観測できました。ミクロな現象を可視化できる非常にワクワクする研究でした。（鈴木）



千田大学院生



鈴木研究准教授

## PRESS RELEASE

### ■発表内容

#### <現状>

層状物質で、単層が原子 3 個分の厚みを持つ二次元半導体の遷移金属ダイカルコゲナイド (TMDC : Transition Metal Dichalcogenide) は、単層 (厚みが約 0.7nm) においても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、次世代集積回路のトランジスタやフレキシブルセンサーなどへの応用が期待されています。これらの実現のためには、高品質な TMDC の結晶を成長する手法の確立が必要不可欠です。大面積の TMDC 単結晶を合成する手法として、モルテンと呼ばれる液相原料と気相のカルコゲン原料の化学反応により固相の TMDC 結晶を成長する、気相-液相-固相 (VLS : Vapor-Liquid-Solid) 成長が知られています。VLS 成長では、液相原料を用いることにより、通常の気相合成には見られないさまざまな成長モードが存在し、これらの制御が TMDC 結晶の高品質化に不可欠でした。しかし、これらの成長モードは、成長過程における液相原料の動的振る舞いが関わるため複雑で、合成後に観察する従来手法では解析が困難でした。そこで本研究では、TMDC の結晶成長を合成中にリアルタイムでその場観測し、結晶成長への動的な液相原料の寄与や、結晶の成長モードの解明を試みました。

#### <研究成果の内容>

TMDC の成長過程をその場観察するために、新たにその場観測合成システムを立ち上げました (図 1a,b)。赤外加熱炉により基板を積層したマイクロリアクタを有機硫黄雰囲気下に約 800°C で加熱し、その上部の観察窓から顕微鏡によってチャンバー内部の観察を行いました。また、マイクロリアクタは Si 基板に  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  原料を塗布し、上部に透明なサファイア基板を積層することで、マイクロリアクタ内部の観察を可能にしました (図 1c)。このマイクロリアクタを用いて単層の  $\text{WS}_2$  を合成したところ、サファイア基板側に単層  $\text{WS}_2$  が成長することが明らかになりました (図 1d)。

次に  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  原料と有機硫黄原料の供給量を変化させてその場観測を行いました。これらの原料供給量が比較的少ないとき、三角形の結晶が大きくなる様子が確認できました (図 2a)。一方でこれらの原料供給量が多いとき、原料がモルテン<sup>(3)</sup> と呼ばれる液体状態になり、この液滴中から単層  $\text{WS}_2$  が核生成し大面積成長する様子が観測されました (図 2b)。このような成長モードの要因を調査したところ、マイクロリアクタの端から硫黄が供給されることで、モルテン液滴の流動性が増加し、マランゴニ効果<sup>(4)</sup> と呼ばれる現象によってマイクロリアクタ内部に向かって液膜が広がっていく様子が確認されました (図 2c)。単層  $\text{WS}_2$  の大面積成長には、この液膜の形成が重要であることを見出しました。さらに硫黄導入によるモルテン原料の流動性の増加について、分子動力学 (MD) シミュレーション<sup>(5)</sup> を用いて理論的な考察を行いました (図 3a,b)。サファイア基板上の  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  粒子をシミュレートし、S 原子を加えた際に原子の拡散がどのように変化するかを調査しました。その結果、S 原子と Na 原子との相互作用によって、Na の原子の拡散が促進されることが分かりました。この結果は S 原子によってモルテンの拡散性が増加する初期過程を表していると考えられます。また、Na-W-O モルテンと S 原子を含む Na-W-O-S モルテン ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$  と  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の混合物) の融点を示差熱分析 (DTA)<sup>(6)</sup> によって測定し比較した結果、Na-W-O モルテンに比べ、Na-W-O-S モルテンの融点が大幅に減少していることが明らかになりました (図 3c)。これらの分析が

## PRESS RELEASE

ら S 原子がモルテン液滴の流動性を増加させる要因となり得ることを示しました。

次に、 $\text{Na}_2\text{WO}_4$  原料と有機硫黄原料の供給量が極端に多い場合、それぞれで特殊な成長モードが現れることを明らかにしました。有機硫黄原料の供給量が多い条件では、リボン状結晶の成長が確認されました（図 4a）。このリボン状結晶先端の形状を原子間力顕微鏡（AFM）<sup>(7)</sup> により詳しく解析したところ、 $\text{WS}_2$  の三角形の微結晶が連なったようなナノスケール幅のナノリボン<sup>(8)</sup> 形状をしていることが分かりました（図 4b）。また  $\text{WS}_2$  リボンのエッジにはモルテン原料が張り付くように存在していることが分かりました。この高い濡れ性のモルテン液滴が異常リボン成長の要因となっていることが示唆されました。さらに、第二次高調波発生（SHG）測定<sup>(9)</sup> を用いて  $\text{WS}_2$  リボンの成長方向を同定したところ、アームチェア方向に成長していることが分かりました（図 4c,d）。さらにこの異常リボン成長のその場観測を行いました（図 4e）。その結果、単層  $\text{WS}_2$  ドメインからリボン状の結晶が成長し、ジグザグに約 60 度、角度を変えながら軸方向に成長する様子が観測されました。これらの振る舞いは  $\text{WS}_2$  リボンがサファイア基板に対してエピタキシャル成長<sup>(10)</sup> していることを示唆しています。また、 $\text{Na}_2\text{WO}_4$  原料が極端に多い場合、マイクロスケールのモルテン液滴の粒子の形成が確認されました。このモルテン粒子と  $\text{WS}_2$  ドメインとの接触によって、モルテン粒子の運動が駆動され、その軌跡に沿って単層  $\text{WS}_2$  が成長する様子が確認されました（図 5a）。この現象に対して、モルテン粒子と  $\text{WS}_2$  ドメインとの接触によるモルテン粒子内接触角の非対称性の発現がトリガーとなり、モルテン粒子の運動が駆動されるモデルで説明しました（図 5b）。このような単層 TMDC の特異な VLS 成長モードの解明は、TMDC 結晶成長の基本的な理解の深化や、結晶成長の精密制御への大きな貢献が期待できます。

### <社会的な意義>

TMDC は次世代集積回路や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。これらの応用に向けて TMDC の高品質化は極めて重要です。本研究によって、TMDC 成長のメカニズム解明と高品質化および IoE 社会を支える次世代の電子デバイスの実現に貢献できると期待できます。



## PRESS RELEASE

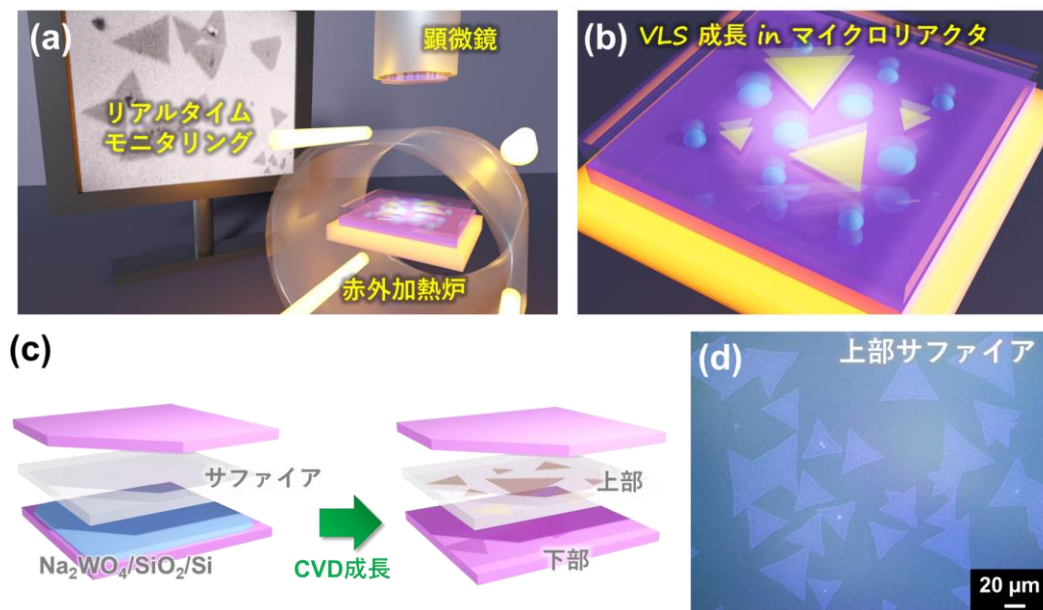


図 1. (a,b) リアルタイムその場観測装置の模式図。(c) マイクロリアクタを用いた合成の模式図。(d) 上部サファイア基板上に成長した単層 WS<sub>2</sub> の光学顕微鏡像。

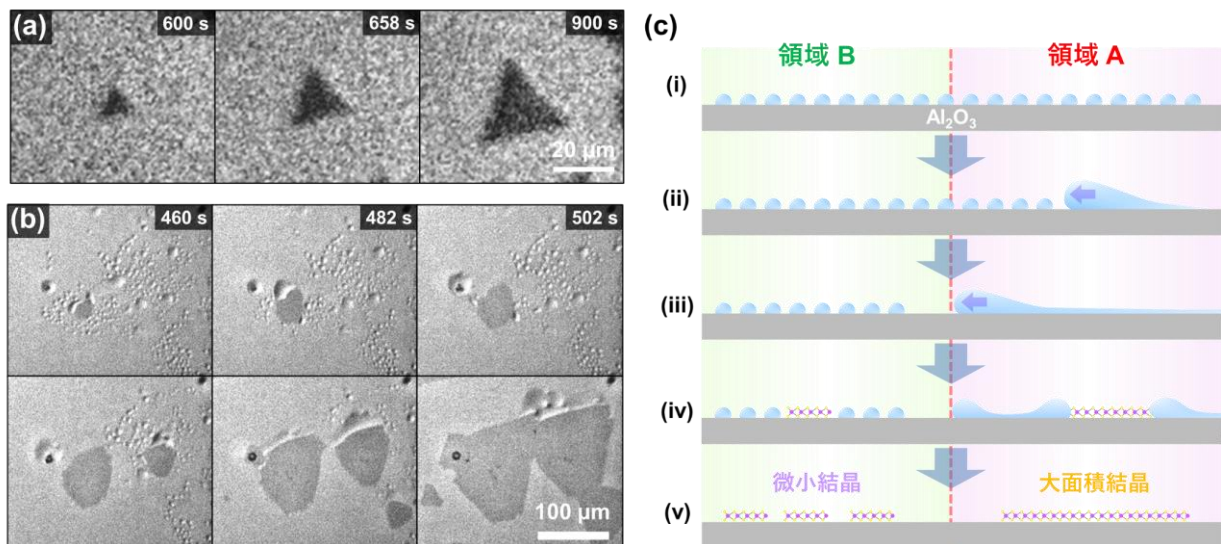


図 2. (a,b) その場顕微鏡観察による原料供給が(a)少ない場合と(b)多い場合の WS<sub>2</sub> 結晶成長の時間変化。(c) マイクロリアクタ内におけるモルテン液膜形成と結晶成長のモデル図。

## PRESS RELEASE

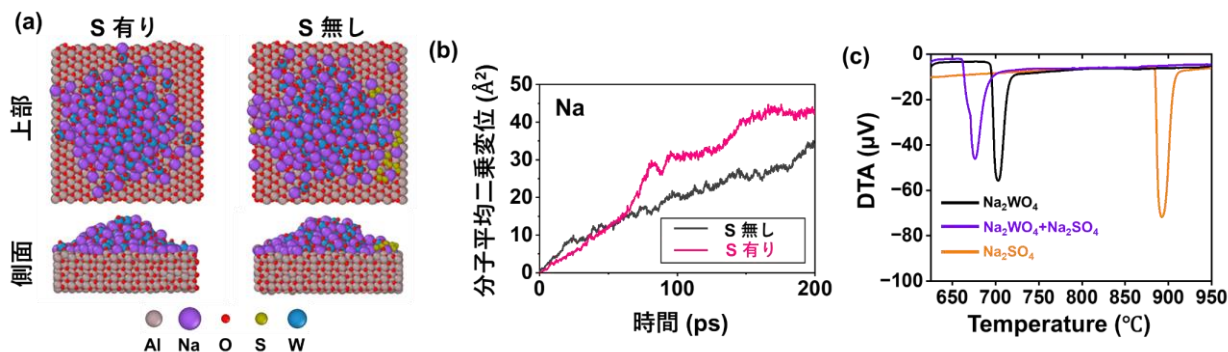


図 3. (a) MD シミュレーションにおける  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  粒子のモデル（左：硫黄なし、右：硫黄あり）。  
(b) Na 原子の分子平均二乗変位の時間変化。分子平均二乗変位は分子の拡散性を表している。(c)  
モルテン原料の DTA 分析。Na-W-O-S モルテンを模擬するために、 $\text{Na}_2\text{WO}_4$  と  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  を混合して  
いる。

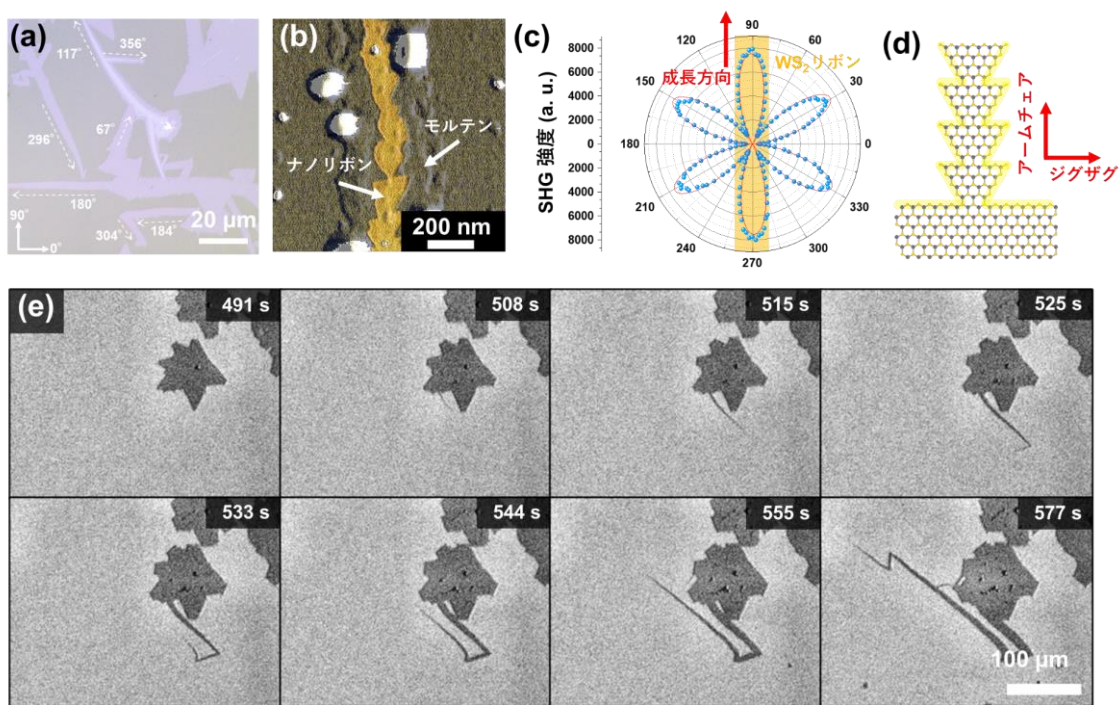


図 4. (a,b)  $\text{WS}_2$  リボンの(a)光学顕微鏡像と(b)AFM 像。(c,d) (c)  $\text{WS}_2$  リボンの SHG 特性と(d)結晶  
モデル図。(e) その場顕微鏡観察による異常リボン成長の時間変化。

## PRESS RELEASE

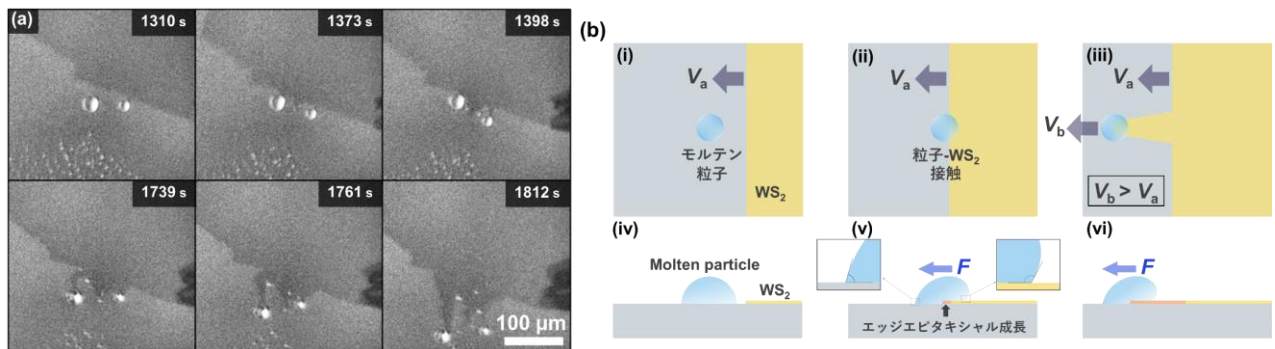


図 5. (a) その場顕微鏡観察による粒子駆動成長の時間変化。(b) 粒子駆動成長のモデル図。

### 論文情報

論文名 : Inside the Microreactor: In Situ Real-Time Observation of Vapor-Liquid-Solid Growth of Monolayer TMDCs

掲載誌 : *Advanced Science*

著者 : Hiroo Suzuki<sup>\*†</sup>, Yutaro Senda<sup>†</sup>, Kaoru Hisama, Shuhei Aso, Yuta Takahashi, Shun Fujii, Yasuhiko Hayashi (\*責任著者、†共同第一著者)

DOI : 10.1002/advs.202516784

URL : <https://advanced.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/advs.202516784>

### 研究資金

本研究は、JSPS 科研費 (Grant No. JP25K01624, JP23K13633, JP24K00817, JP24H01197, and JP24H01202)、JST 創発的研究支援事業 (Grant No. JPMJFR245U)、松籟科学技術振興財団研究助成、ヒロセ財団研究助成、花王 芸術・科学財団 花王科学奨励賞、慶應義塾大学次世代研究プロジェクト推進プログラム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、 $\text{MX}_2$  と表される、単層が 1 nm 以下の原子 3 つ分の厚みを持つ層状物質です。代表的な TMDC には  $\text{WS}_2$  や  $\text{MoS}_2$  などが挙げられます。
2. 気相-液相-固相 (VLS : Vapor-Liquid-Solid) 成長: 液相状態の液体原料が気相原料と反応して固相の材料が成長することです。
3. モルテン: 材料や半導体の結晶成長において、原料が高温で溶融し液体となった状態を指します。モルテン状態では原子やイオンが自由に移動できるため、結晶の成長や組成制御が可能となります。



## PRESS RELEASE

す。

4. マランゴニ効果: 液体表面の表面張力の不均一（温度差や濃度差）によって生じる流れのことです。溶融材料や液滴中で対流を引き起こし、結晶成長や組成分布、形状形成に影響を与える重要な現象です。
5. 分子動力学（MD）シミュレーション: 原子や分子の相互作用に基づき、それらの運動を時間発展として計算機上で再現する数値解析手法。結晶成長や溶融過程、界面での原子挙動を原子スケールで可視化・理解するために用いられます。
6. 示差熱分析（DTA）: 試料と基準物質を同時に加熱または冷却し、両者の温度差を測定する熱分析手法。材料の融解、結晶化、相転移などの熱的变化を検出し、結晶成長条件の評価に用いられます。
7. 原子間力顕微鏡（AFM）: 探針（カンチレバー）と試料表面の原子間力を検出することで、表面形状をナノメートル精度で観察する顕微鏡。結晶成長研究では、原子ステップや表面粗さ、層構造の評価に用いられます。
8. ナノリボン: 原子層物質をナノスケール幅の短冊構造にした一次元物質の総称です。
9. 第二次高調波発生（SHG : Second Harmonic Generation）: 特定の結晶や物質に光を当てると、元の光の波長の半分の光が新たに出てくる現象です。結晶の構造や非対称性を調べるための光学的な手法として使われます。
10. エピタキシャル成長: 基板の結晶構造や方位を反映しながら、材料が結晶性を保ったまま成長する現象です。

### <お問い合わせ>

岡山大学学術研究院 環境生命自然科学学域

研究准教授 鈴木 弘朗

（電話番号）086-251-8133 （FAX）086-251-8133

慶應義塾大学理工学部物理学科

助教 藤井 瞬

（電話番号）045-566-1629



岡山大学  
OKAYAMA UNIVERSITY



慶應義塾大学  
Keio University

## PRESS RELEASE



Japan.  
Committed  
to the SDGs



岡山大学  
OKAYAMA UNIVERSITY

SUSTAINABLE  
DEVELOPMENT  
GOALS

岡山大学は持続可能な開発目標 (SDGs) を支援しています。

7

エネルギーをみんなに  
そしてクリーンに



9

産業と技術革新の  
基盤をつくろう



11

住み続けられる  
まちづくりを

