

## 2次元原子層シートの大規模集積化合成と合成機構解明[1, 2]

原子オーダーの厚みから構成される2次元原子シート材料が注目されています。2010年にノーベル物理学賞の対象となったグラフェンは、炭素からできた最も有名な原子シートとして知られています。このグラフェンと類似の構造を持ち、炭素以外の原子で構成された原子シートが続々と発見されています。

特に、モリブデン (Mo) やタングステン (W) などの遷移金属と硫黄 (S) などのカルコゲン原子から構成される遷移金属ダイカルコゲナイド (TMD) と呼ばれる原子シートは、グラフェンにはない半導体特性を示すことから、半導体エレクトロニクス分野で非常に期待されています。さらに超伝導や室温安定励起子、バレー偏極などの物理現象が発現することも分かっており、従来の電荷のみを用いる半導体デバイスとは異なる電荷、スピン、バレーを活用した新たなデバイス開発の観点からも大きな可能性を持つ材料として研究が活発に進められています。

しかしこれらTMDの特異な物性は主に、3次元結晶から小片を粘着テープで剥がした微小結晶で観測されたものであり、この特性を実用デバイスに活用するためには、大面積、高品質の単結晶合成手法の確立が必須といえます。また単結晶合成技術において、大面積化、高品質化、集積化、結晶方位制御、欠陥密度制御、層数制御などいまだに多くの問題が残されているのが現状であり、課題解決に向けTMD原子シートの成長機構を解明することが、最優先課題の1つとされています。

TMDの合成機構に関して、原料が気相から基板に供給され基板表面で原子オーダーのシートが成長することは知られていました。しかし、どのような組成の原料（前駆体）がどのように基板に供給され、その後どのような過程を経て原子層シートの成長に至るかに関して全く明らかにされていませんでした。そこで、本研究グループはこれらの結晶成長初期過程を解明するため、まず結晶成長が開始する核発生サイトを制御する手法を開発しました。あらかじめ基板上にナノメートルオーダーの金 (Au) ドットを配置してTMDの一種である二硫化タングステン (WS<sub>2</sub>) の合成を行いました。その結果、Auドットから選択的に単層単結晶のWS<sub>2</sub>を成長させることに成功しました (図2)。

次にこの手法を活用して合成機構の解明に取り組みました。まず、前駆体が基板上を拡散する距離を実測するため、Auドットの周囲にあらかじめ拡散を防止する構造を基板上に作り込み、拡散防止構造と結晶サイズの詳細に解析しました (図3)。その結果、WS<sub>2</sub>の結晶成長に使われる成長前駆体は、基板上を750マイクロメートル (μm) 以上も拡散した後、核となるAuドットに捕捉され成長を開始することが明らかとなりました。この拡散長は、一般的な半導体材料であるシリコンや化合物半導体と比べ、約100倍以上長い値です。従来の半導体では原子、分子レベルでの前駆体拡散機構が一般的なモデルであったのに対し、今

回明らかになった100倍以上長い拡散長は、従来のモデルでは説明できない新たな成長機構の存在を意味しています。

次に、成長状態をその場で観察できる合成装置を独自に開発し、WS<sub>2</sub>の結晶成長のその場観察を行った結果、Auドットに取り込まれた前駆体が一度円形の液だまり状態を取り、液だまりが一定サイズ以上に増加した後、三角形の単結晶原子層シート構造の成長が開始する一連の成長推移を明らかにしました(図4)。TMDの成長状態をその場観察した成果は本研究が初めてです[2]。

この特異な成長過程と前述の長距離前駆体拡散を考慮すると、前駆体自体がナノスケールの液体状態を取り、液滴として基板上を拡散することで、従来の半導体に見られる原子、分子状拡散より格段に長い距離の拡散が実現できたと考えられます。このような、液滴前駆体による一連の結晶成長機構を基に合成条件を最適化した結果、センチメートルオーダーの実用スケール基板上に3万5千個以上の単層単結晶TMDを均一に高度集積化合成することに成功しました(図5)。

本研究は、従来粘着テープで剥離した小片を用いた原理実証実験にとどまっていたTMD研究に対し、単層単結晶TMDを任意の場所に大規模集積化合成を可能とした画期的な成果です。今後フレキシブルセンサーや高性能なフレキシブルトランジスターなどさまざまな超高性能なフレキシブル光、電子デバイスへの実用化が期待されます。また、本手法を活用することで、今後単結晶サイズの飛躍的な増大や構造欠陥導入機構の解明、結晶方位制御などへの貢献も見込まれます。

#### 参考文献

[1] C. Li, Y. Yamaguchi, T. Kaneko, and T. Kato\*,

“Large single-domain growth of monolayer WS<sub>2</sub> by rapid-cooling chemical vapor deposition”,

Applied Physics Express 10, 075201-1-4 (2017).

[2] C. Li, T. Kameyama, T. Takahashi, T. Kaneko, T. Kato\*,

“Nucleation dynamics of single crystal WS<sub>2</sub> from droplet precursors uncovered by in-situ monitoring”,

Scientific Reports 9, 12958-1-7 (2019).

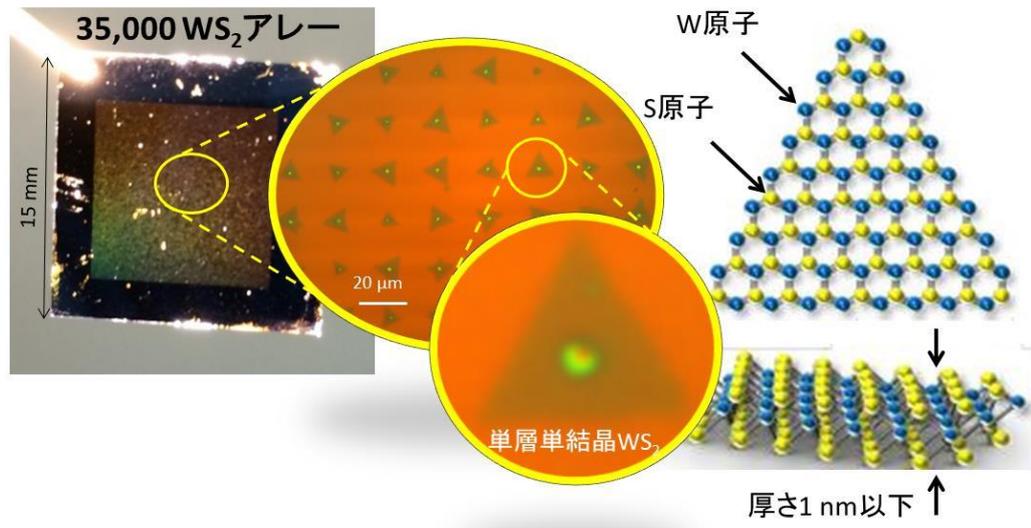


図 1

約3万5千個の単層単結晶 $WS_2$ が集積化合成された基板写真（左）と単層単結晶 $WS_2$ の構造模式図（右）。

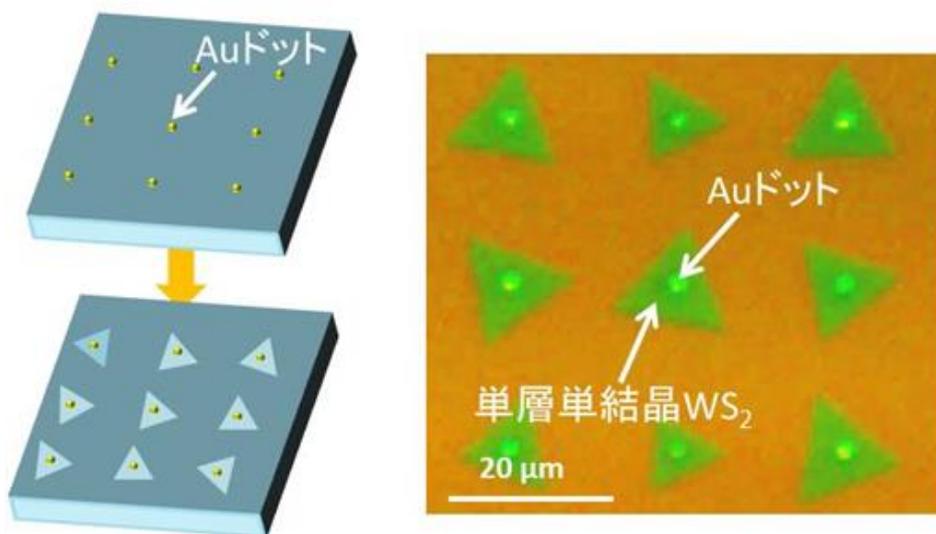


図 2

Auドットを用いた結晶成長に関する核発生サイト制御手法の模式図（左）と実際にAuドットから合成された単層単結晶 $WS_2$ の光学像（右）。

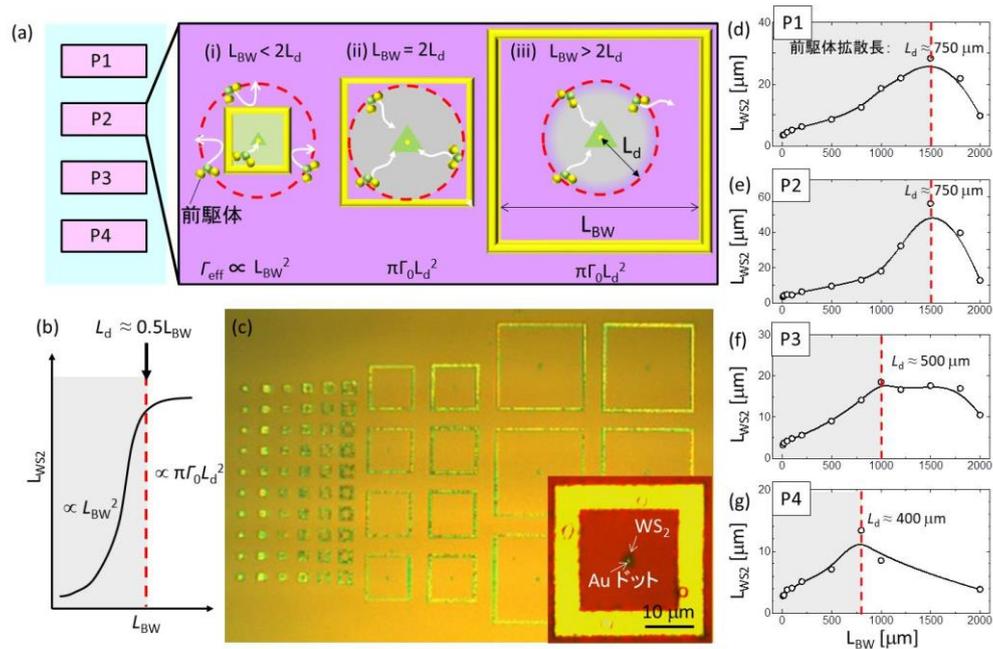


図3 拡散防止構造を利用した基板上的の前駆体拡散距離 ( $L_d$ ) の計測

(a) 拡散防止構造長 ( $L_{BW}$ ) と  $L_d$ 、および成長に使われる前駆体数 ( $\Gamma_{eff}$ ) の関係図。(b) 予想される単結晶  $WS_2$  サイズ ( $L_{WS_2}$ ) と  $L_{BW}$  の相関曲線 ( $L_{WS_2}$  の飽和が開始する  $L_{BW}$  の半分が  $L_d$  に対応)。(c) 実際に合成した後の拡散防止構造付基板の様子。拡大図は典型的な1つの拡散防止構造内に合成された  $WS_2$  の様子。(d - g) 同一基板上的異なる場所 ((a) の P1 - P4) で計測した  $L$  と  $L_{BW}$  の関係。破線が  $L_d = 0.5 L_{BW}$  に対応。

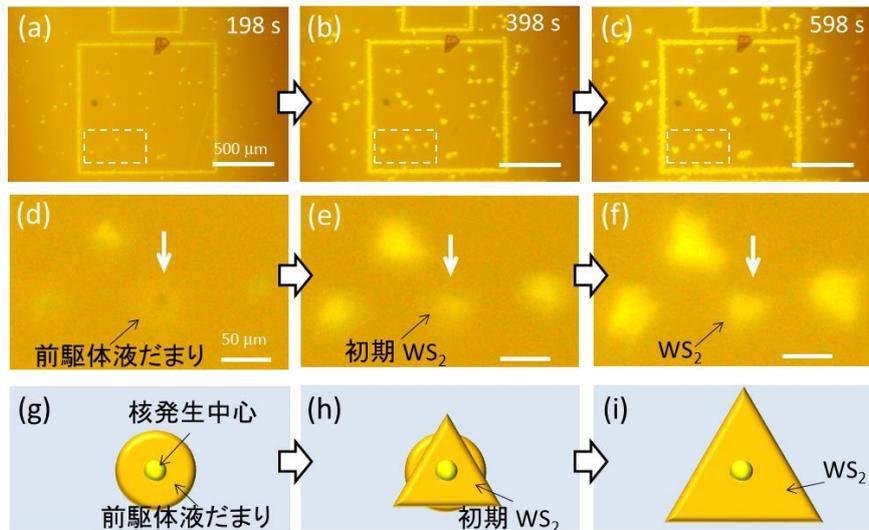


図4 その場観察で明らかにした前駆体液だまりと $WS_2$ 成長過程の関係

異なる合成時間 (a, d, g) 198 s、(b, e, h) 398 s、(c, f, i) 598 sにおけるその場観察の (a-c) 低倍率と (d-f) 高倍率光学像スナップショットと (g-i) 各状態の模式図。

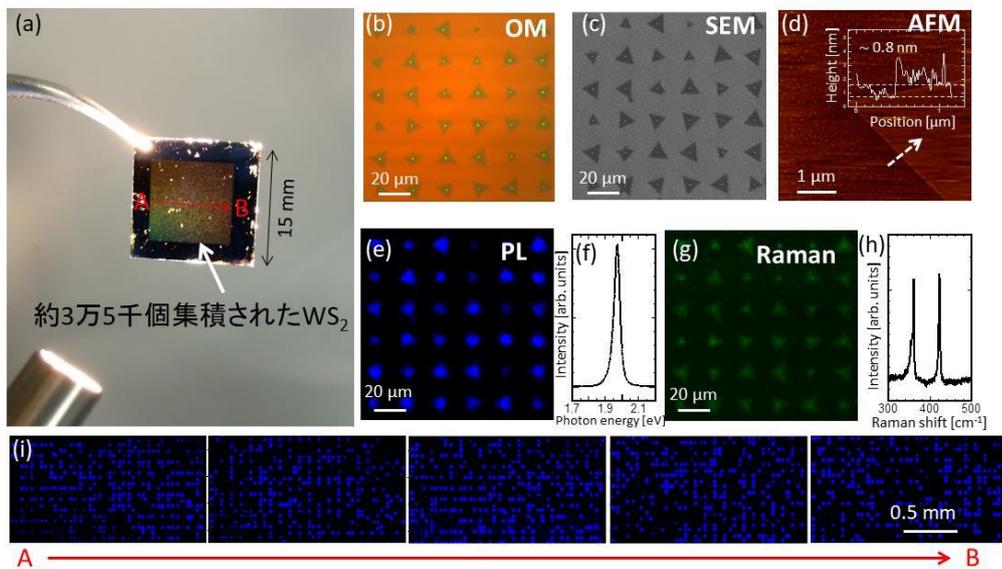


図5 大規模集積化合成した単層単結晶 $WS_2$ の (a) 低倍率光学写真と高倍率 (b) 光学像、(c) 走査型顕微鏡 (SEM) 像、(d) 原子間力顕微鏡 (AFM) 像 (挿入図は破線部の高さプロファイル)、(e) 蛍光 (PL) マッピング像、(f) 典型的なPLスペクトル、(g) ラマン (Raman) マッピング像、および (h) 典型的なRamanスペクトル。(i) 基板全体 ((a) のA→B) PL空間マッピング像。