

戦略的創造研究推進事業 CREST  
研究領域「二次元機能性原子・分子薄膜の創製と  
利用に資する基盤技術の創出」  
研究課題「原子層ヘテロ構造の完全制御成長と超  
低消費電力・3次元集積デバイスの創出」

## 研究終了報告書

研究期間 2016年10月～2022年3月

研究代表者：宮田 耕充  
(東京都立大学大学院理学研究科  
准教授)

## § 1 研究実施の概要

### (1)実施概要

本研究では、遷移金属ダイカルコゲナイド(TMDC)の原子層のヘテロ構造に着目し、超低消費電力デバイスや三次元集積デバイスを実現するための学理と技術の構築を目的としている。

#### 【研究実施内容】

以下の、合成、物性、デバイスの3課題を中心に、関連テーマの研究を実施した。

1. 様々な組成を持つ TMDC 原子層およびヘテロ構造の合成  
有機金属化学気相成長(MOCVD)とMBEによる合成技術の開発(宮田・北浦)  
ガス原料化学気相成長(CVD)による低温成膜技術の開発(入沢)
2. 電子状態と光学応答の解明  
分光イメージングによる励起子輸送の解明(宮内・宮田・北浦)  
走査トンネル顕微鏡/分光(STM/STS)による構造・電子状態の評価(吉田・宮田)
3. 電子デバイス作製と評価および量子輸送シミュレーション  
キャリア制御に向けたドーピング技術の開発(宮田・入沢・北浦)  
量子輸送シミュレーション手法の開発(入沢・森)  
トランジスタ作製技術の開発(入沢・小林)

#### 【主要な成果と研究グループ間の連携】

- 1-1. MOCVD による TMDC ヘテロ構造の連続合成と原子レベルで急峻な界面の実現  
宮田 G で合成した TMDC 試料を吉田 G において STM/STS で構造とバンド構造を評価した。  
様々なヘテロ構造を自在に合成する基盤技術を確立した。
- 1-2. ガス原料による均一なグレインサイズを持つ単層 WS<sub>2</sub> の合成  
入沢 G において、ガス原料(WF<sub>6</sub>と H<sub>2</sub>S)を用いた TMDC 合成に成功した。TMDC の大面積・大結晶成膜や低温合成に適用可能な合成技術となる。
- 2-1. 光デバイス実現に向けた励起子物性の研究  
宮内 G において、宮田 G で合成した TMDC 試料の励起子寿命や、ヘテロ界面での円偏光発光や指向性励起子エネルギー移動について明らかにした。また、北浦 G と宮田 G で MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> 積層ヘテロ構造における層間励起子の発光特性を解明した。
- 2-2. 光 STM による TMDC 面内ヘテロ接合の解析  
吉田 G において、宮田 G で合成した WSe<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub> 面内ヘテロ接合の局所的な光キャリアダイナミクスを計測することに成功した。
- 3-1. 原子ビームや化学ドーブを利用した TMDC のキャリア制御  
北浦 G において、宮田 G で合成した WSe<sub>2</sub> に Nb 原子を打ち込み Nb ドープ WSe<sub>2</sub> を作製した。さらに、入沢 G でのデバイス作製と FET 特性の評価、吉田 G での STM/STS を行った。また、宮田 G でクラウンエーテル錯体による高安定電子ドーブを実現し、入沢 G での特性評価を行った。
- 3-2. TMDC のデバイス応用  
宮田 G で合成した試料を入沢 G でデバイス作製し、TMDC を用いた発光ダイオードやトンネルトランジスタを実証した。また、小林 G の強誘電薄膜技術と入沢 G のデバイス作製技術を利用し、TMDC の不揮発メモリデバイスを実証した。
- 3-3. TMDC デバイスのシミュレータ開発  
森 G で行った NEGF シミュレーションとの比較から TCAD で用いるバンド構造由来のパラメタを抽出し、入沢 G で第一原理バンド計算と整合する大規模デバイスシミュレーションを実現した。

## (2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

### 1. TMDC ヘテロ構造の合成技術の開発

概要: 液体原料と成長補助剤(アルカリ金属)を組み合わせた、独自の TMDC の連続合成技術を開発し、高品質なヘテロ界面や原子細線の実現を達成した[Kobayashi et al., ACS Nano 2019]。国外の類似研究として、固体の酸化物や有機金属を使った連続合成技術が同時期に報告されており[Sahoo et al., Nature 2018, Xie et al., Science 2018]、二次元物質を利用した新しい研究の潮流が生まれつつある。今後、二次元材料を利用した細線や超格子など、新たなナノ構造を対象とした物質科学の展開が期待される。

### 2. TMDC 面内ヘテロ構造の機能開拓

概要: TMDC ヘテロ構造の高品質化を通じ、ダイオード構造を利用した一次元ヘテロ界面におけるキャリア再結合、および室温での円偏光発光[論文準備中]や励起子のエネルギー輸送[論文投稿中]を実証した。界面由来の機能が観測された初めての例であり、独創的な成果といえる。今後、高品質ヘテロ界面を利用した、一次元電子ガスや高性能トンネルトランジスタの実現など基礎物理からデバイス応用研究まで、幅広い展開が期待される。

### 3. 導電性カルコゲナイド原子細線の大面積合成

概要: 3 原子幅の遷移金属カルコゲナイド(TMC)は、その金属的な性質や TMDC との接合性より、微細な回路の配線などが期待されていたが[Lin et al., Nat. Nanotech. 2014]、高品質試料の多量合成法が存在しなかった。本研究では、TMDC の CVD を応用し、配列および集合状態が制御され、かつ高い結晶性を持つ TMC 原子細線の合成手法を確立した[Lim et al., Nano Lett.]。また、TMC 原子細線の一次元的な光学応答や優れた電気伝導特性を実証した。

<科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

### 1. 二次元半導体の工業応用に向けた合成技術の開発

概要: 大面積合成や集積化を目指した TMDC 薄膜の CVD 技術の開発を進めてきた。特に、ガス原料を利用した結晶成長の均一性の改善[Okada et al., Sci. Rep. 2019, JJAP 2020]、シリコンナノ構造を利用した位置制御成長[Irisawa et al. IEEE J. Electron Devices Soc.2018]、低温での TMDC 成膜[論文準備中]、など独自の要素技術を確立した。これらの成果は、二次元半導体を利用した電子デバイスの産業化の可能性を広げる基盤技術になると期待される。

### 2. TMDC トランジスタの基盤技術の開発と応用

概要: TMDC トランジスタに関して、構造およびプロセス技術の観点から重要な成果が得れた。具体的には、WSe<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub> 二層積層ヘテロ構造を利用したトンネルトランジスタの高性能動作可能性提示[Irisawa et al., JJAP 2020]、単層チャンネルに適用可能な原子層堆積法による高誘電率ゲート絶縁膜の成膜プロセスの実証[Chang et al. JJAP 2020]、半金属 Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> を利用した大幅なコンタクト抵抗の低減[論文準備中]である。前者は、従来の剥離転写法に依らない初めてのトンネルデバイスの原理実証であり、ゲート絶縁膜や低抵抗コンタクト形成プロセスと組み合わせる事で、さらなる高性能化が期待できる。

### 3. TMDC のキャリア制御技術の開発

概要: TMDC のキャリア制御に向けた新技術を開発した。特に、原子ビームを利用し、合成した TMDC に異種元素を打ち込み、遷移金属の置換を通じてキャリア制御が実現できることを初めて見出した[論文投稿中]。また、クラウンエーテル錯体を利用し、従来のドーパントと比較し、数倍以上も大気中で安定な高効率電子ドープを実証した[Ogura et al. Nanoscale 2021]。TMDC デバイスの高性能化に向けた重要な技術となる。

<代表的な論文>

1. Y. Kobayashi et al., Continuous Heteroepitaxy of Two-Dimensional Heterostructures Based on Layered Chalcogenides, ACS Nano 13 (2019) 7527-7535.

概要:遷移金属とカルコゲンの有機液体原料を利用した TMDC の CVD 法を開発し、原子レベルで急峻な界面を有する TMDC 面内ヘテロ接合を初めて実証した。また、成長レートの精密制御により、微細な幅を持つ半導体量子細線も作製可能となった。従来の CVD では、原料供給の制御性が極めて低い点が問題となっていたが、本研究では、有機原料特有の分解温度の低さと高温での結晶成長を両立、遷移金属のクラスター化の抑制について、それぞれ高流量化とアルカリ金属添加で解決し、高結晶性試料の制御合成に成功した。

2. H. Ogura, et al., Air-stable and efficient electron doping of monolayer MoS<sub>2</sub> by salt-crown ether treatment, Nanoscale 13 (2021) 8784-8789.

概要:クラウンエーテル錯体を利用することで、TMDC に高安定かつ高効率な電子ドーピングが可能なることを見出した。従来の電子ドーピング法では大気中での安定性が課題であったが、本手法では 1 月～半年以上もの効果が持続する。また、K 原子からの電荷移動により、 $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  以上の高濃度の電子ドーピングと、ドーピング後は縮退半導体的な性質を示すことを確認した。

3. T. Irisawa et al., CVD grown bilayer WSe<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub> heterostructures for high performance tunnel transistors, Jap. J. Appl. Phys. 59 (2020) SGGH05-1-6.

概要:CVD 法により TMDC 積層ヘテロ構造を直接シリコン基板上に合成した。特に、二層構造の WSe<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub> をソース側に持つバックゲートトランジスタを作製し、 $10^6$  以上の高いオン/オフ比を得た。これは、ソース金属から最下層の MoSe<sub>2</sub> への電子の直接トンネリングと、WSe<sub>2</sub> の価電子帯から MoSe<sub>2</sub> の伝導帯へのバンド間トンネリングのゲート誘起変調が動作メカニズムとして考えられる。

## §2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

### ① 宮田グループ

主たる共同研究者: 宮田 耕充 (東京都立大学大学院理学研究科 准教授)

研究項目

- ・MOCVD による原子層ヘテロ構造の連続合成
- ・原子層へのドーピング技術の開発
- ・原子層の位置・方位制御成長

### ② 入沢グループ

主たる共同研究者: 入沢 寿史 (産業技術総合研究所デバイス技術研究部門 主任研究員)

研究項目

- ・位置制御された TMDC 成長法の開発
- ・3次元 LSI 用集積化プロセス開発
- ・デバイス要素技術開発

### ③ 森グループ

主たる共同研究者: 森 伸也 (大阪大学大学院工学研究科 教授)

研究項目

- ・第一原理電子状態計算
- ・バンド間トンネル透過確率の計算

### ④ 宮内グループ

主たる共同研究者: 宮内 雄平 (京都大学エネルギー理工学研究所 教授)

研究項目

- ・新奇原子層物質の光学キャラクタリゼーション
- ・励起子ダイナミクスの解明と制御

### ⑤ 吉田グループ

主たる共同研究者: 吉田 昭二 (筑波大学数理物質系 准教授)

研究項目

- ・新しい STM 装置の構築
- ・欠陥、ドーパントの原子スケール計測
- ・光励起時間分解 STM による TMDC 原子層のキャリアダイナミクス計測

### ⑥ 小林グループ

主たる共同研究者: 小林 正治 (東京大学生産技術研究所 准教授)

研究項目

- ・TMDC 成膜技術と強誘電体  $\text{HfO}_2$  成膜プロセスの融合によるトランジスタ形成技術の開発
- ・TMDC を用いた新規不揮発性メモリの検討

### ⑦ 北浦グループ (※2020年11月まで)

主たる共同研究者: 北浦 良 (名古屋大学大学院理学研究科 准教授)

研究項目

- ・MOCVD 装置の設計と開発
- ・ヘテロ構造の成長とその基礎的評価

(2)国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

TMDC 試料の提供等の共同研究を通じ、国内外との多くの研究者と共同研究ネットワークを形成し、多くの共著論文の発表に繋がった。また、研究成果の一部に関しては、企業との共同研究が進行中である。