

博 士 論 文

題 目

ミスト化学気相成長法による
金属硫化物系層状薄膜作製に関する研究

Study on Fabrication of Metal Sulfide Layered Thin Films
by Atmospheric-Pressure Solution-Based Mist Chemical Vapor
Deposition

高知工科大学大学院 工学研究科 基盤工学専攻

博士後期課程 基盤工学コース

学位区分：博士（工学）／博士（学術）

学 籍 番 号：1216004

氏 名：佐藤 翔太 (Shota Sato)

学位論文審査委員：

主指導教員 川原村 敏幸 教授

副指導教員 高坂 達郎 准教授

副指導教員 古田 寛 教授

審査委員 新田 紀子 准教授

審査委員 藤田 静雄 教授（京都大学）

2020年3月

要旨

ミスト化学気相成長法による

金属硫化物系層状薄膜作製に関する研究

Study on Fabrication of Metal Sulfide Layered Thin Films by Atmospheric-Pressure Solution-Based Mist Chemical Vapor Deposition

ナノテクノロジーの発展により携帯電話をはじめとする電子機器は、胸ポケットに収まるまでに小型・軽量化している。これは、ナノレベルの厚みの薄膜に様々な機能を持たせること(=機能薄膜)により実現してきた。近年、次世代の電子材料として二次元層状物質*1の一種である二硫化モリブデン(MoS_2)が注目を集めている [1]。 MoS_2 はc軸方向に未結合手を持ちにくいために優れた電子的特性を持つことがあきらかとなりつつある。 MoS_2 の作製には、天然単結晶から一層ずつ剥離し、基板に転写する機械的剥離(Mechanical Exfoliation : ME)法や化学気相成長(CVD)法、分子線エピタキシー(MBE)法やスパッタリング法が一般に用いられている。これらの手法は得られる結晶のサイズが微小であること(ME)や、成膜に伴うエネルギーの消費が大きく環境負荷が高い(CVD, MBE, スパッタリング)といった問題を抱えている。そのため、 MoS_2 が持つ優れた電子的特性に期待されながらも依然として基礎研究の域を超えず、工業的応用には至っていない。つまり、 MoS_2 作製において従来の成膜手法が抱える課題を同時に解決することは困難であるため革新的な成膜技術の開発は急務である。そこで本研究では、溶液系・非真空機能薄膜作製手法ミスト化学気相成長(以下、ミスト CVD)法による MoS_2 の作製は、これらの課題を克服し得る工業的応用に向けた有望な手法であると確信し、実験に取り組んできた。

ミスト CVD*2とは、薄膜構成元素を含む汎用試薬を溶解した原料溶液を超音波振動によって霧化し、霧状原料溶液を反応炉内へと搬送し、加熱した基板上で熱分解することにより機能薄膜を得る手法である。(1)大気圧プロセスであるため、真空環境維持に伴う大規模な装置群が不要で装置構成が簡便であること、(2)ミスト液滴はガスのように扱えること、成膜に(3)汎用高純度試薬が使用できることが特徴である [2] [3] [4] [5] [6]。これまでに本手法を用いて二次元材料の成膜を試みた例はなく、全くの新しい研究である。しかも、本研究ではミスト CVD を用いて従来手法では達成し得なかった圧倒的な低温(400°C)、かつ大気圧下で MoS_2 の成膜に成功するという非常に先進的な成果を得た。また、それだけに

とどまらず、様々な解析により MoS_2 の形成を裏付けた。さらに、 MoS_2 と同様に層状構造を持ち、太陽電池の光吸収層や圧電材料、優れた摩擦特性による固体潤滑剤への応用等、電子的、機械的応用が期待されている硫化スズ(SnS_x)に着目し、ミスト CVD を用いて成膜し、その特性評価を行った。

本論文は、近年、次世代の電子材料として注目されている層状物質、中でも金属硫化物のミスト化学気相成長(CVD)法による成膜並びにその特性評価に関する研究成果をまとめたものである。

第 1 章では背景について述べる。金属硫化物系等の層状膜がこれまでにどのように利用され、次世代の電子材料として注目されるに至った経緯や、現在の層状膜作製技術が抱える、一度に合成して得られる結晶のサイズが非常に微小であることや、成膜に伴うエネルギーの消費が大きく環境負荷が高いといった問題点について言及し、これらを踏まえた本研究の目的について述べる。

第 2 章では本研究で使用するミスト CVD の特徴について述べる。また、従来の層状膜作製技術と比較した際の利点やミスト CVD を用いて金属硫化物系層状膜を作製する意義について言及する。

第 3 章では本研究で着目している材料の一つである二硫化モリブデン(MoS_2)の第二世代(2nd G)ミスト CVD による成膜およびその特性評価について述べる。先行研究において成膜条件の最適化を行い、モリブデン(Mo)前駆体試薬と硫黄(S)前駆体にはそれぞれ七モリブデン酸六アンモニウム四水和物($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)とチオウレア($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$)をメタノール中で 48 時間以上室温にて攪拌することにより作製した原料溶液を使用し、400 °C 以下で高品質な MoS_2 を 30 mm 角基板全面に亘って均一に成膜できることを明らかにしてきたが、実際に成膜された膜が層状構造を有することは確認できていなかった。本章にて、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて直接 MoS_2 の断面構造の観察結果を示し、最適条件で作製した MoS_2 は 7~8 層の層数を持つことを明らかにしている。また、TEM から得られた断面構造から膜厚が 4.6 nm 程度であると推定し、膜厚の情報を用いて行った分光エリプソメトリーによる光学的解析に関して述べる。分光エリプソメトリーによる解析では、光吸収を確率分布として簡単に記述することが可能であるガウシアン振動子を用いて光学モデルを構築し、 MoS_2 の複素誘電率を算出した。複素誘電率の虚部 ϵ_2 は光吸収に伴う誘電損失を表すことが知られているが、 MoS_2 の A, B, C 励起子の生成に起因する ϵ_2 のピークを確認している。さらに、本手法で作製した MoS_2 は欠陥に由来すると思われるバンドギャップ内の ϵ_2 のピークが確認されないことから、従来手法で作製された MoS_2 よりも高品質であることが示唆される結果を得られたことを述べる。

第 4 章では MoS_2 と同様に層状構造を持ち、太陽電池の光吸収層や圧電材料、優れた摩擦特性による固体潤滑剤への応用等、電子的、機械的応用が期待されている硫化スズ(SnS_x)のミスト CVD による成膜実験および特性評価に関して述べる。 SnS_x の成膜にあたり、 MoS_2

作製において実績のある、1つの溶液供給ユニットを持つ2ndG ミスト CVD と二つ以上の溶液供給ユニットと各ユニットから出発したミストを混合するための混合器(まぜまぜ器)から構成される第三世代(3rdG)ミスト CVD を用いて成膜を行い、膜質を比較している。スズ(Sn)前駆体に塩化スズ二水和物($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、硫黄(S)前駆体にチオウレア($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$)を使用し、それらをメタノールに溶解した原料溶液を使用した場合、2ndG ミスト CVD では300 °C 以上、3rdG ミスト CVD では250 °C 以上で成膜したサンプルで Raman 分光法から SnS_x の形成に由来するピークが得られたことを示している。しかし、XRD 測定から2ndG ミスト CVD で成膜したサンプルからは SnS_x に由来する明確なシグナルが得られないのに対して、3rdG ミスト CVD で成膜したサンプルは SnS_2 に由来する周期性を持った XRD パターンが観測され、単結晶ライクな薄膜が形成されていることを明らかにしている。この結果に関して、2ndG ミスト CVD では、一つの溶液中に同時に Sn と S 前駆体を溶解して原料溶液を作製するが、この時既に溶媒中で各前駆体同士が相互に反応・安定化し、成膜反応に試料の熱分解温度以上の高温が必要であったために高品質な SnS_x 薄膜を得ることができなかったと考えられる。一方、3rdG ミスト CVD を使用した場合、それぞれの前駆体を含むミストが相互に影響を及ぼすことなく基板上で反応したため高品質な薄膜を得られたと考察している。また、TG-DTA による熱分解挙動の解析結果から Sn 前駆体が250 °C、S 前駆体が170 °C 程度で熱分解することを明らかにしている。さらに、3rdG ミスト CVD を用いて供給する Sn と S の比を変更することにより、表面形状や組成が変化することを明らかにしている。この実験では S の供給量が過剰になるにつれて形成される物質が光沢のある黄色透明の薄膜から黒色粉末の微結晶になることを示している。これは S が過剰になるにつれて一硫化スズ(SnS)が形成されていると推測している。

第5章では本研究で得られた成果について概括する。また、今後の展開について述べる。

*1 層状物質：共有結合やイオン結合により強固に結びついた二次元構造がファンデルワールス力等の弱い力で積層した構造を持つ物質のこと。

*2 これまで当研究室では、ミスト CVD により様々な金属酸化物薄膜の作製に挑戦し、金属酸化物薄膜に関しては、従来手法で作製された薄膜と同等以上の高品質な薄膜を作製することが可能となってきた。

参考文献

- [1] 上野 啓司, 塚越 一仁, "原子層エレクトロニクスに向けたカルコゲナイド系層状物質の薄膜形成手法," *応用物理*, vol. 83, no. 4, pp. 274-278, 2014.
- [2] T. Kawaharamura, H. Nishinaka, K. Kametani, Y. Masuda, M. Tanigaki and S. Fujita, "Fabrication and properties of ZnO thin films prepared by fine channel mist method," *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.*, vol. 55, no. 2, pp. 153-158, 2006.
- [3] T. Kawaharamura, H. Nishinaka, and S. Fujita, "The Effect of Fine Channel & Collisional Mixing on Mist CVD Method," *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.*, vol. 57, no. 5, pp. 481-487, 2008.
- [4] 川原村 敏幸, "ミスト CVD 法とその酸化亜鉛薄膜成長への応用に関する研究," *京都大学博士論文*, 2008.
- [5] T. Kawaharamura and T. Hirao, "Development and Research on the Mechanism of Novel Mist Etching Method for Oxide Thin Films," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 51, no. 3, pp. 036503-1-5, 2012.
- [6] T. Kawaharamura, "Physics on development of open-air atmospheric pressure thin film fabrication technique using mist droplets: Control of precursor flow," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 53, p. 05FF08, 2014.

目次

| | |
|--|----|
| 第 1 章 背景 | 7 |
| 1-1 層状物質とは | 7 |
| 1-2 層状物質の利用形態 | 7 |
| 1-3 グラフェンの発見 | 7 |
| 1-4 遷移金属ダイカルコゲナイドへの注目 | 8 |
| 1-5 MoS ₂ の特性 | 9 |
| 1-6 一般的な TMD 薄膜作製手法 | 10 |
| 1-6-1 機械的剥離(Mechanical Exfoliation)法 | 10 |
| 1-6-2 化学気相成長(Cheical Vapor Deposition)法 | 10 |
| 1-6-3 分子線エピタキシー(Molecular Beam Epitaxy)法 | 11 |
| 1-6-4 スパッタリング法 | 11 |
| 1-7 従来手法の問題点 | 12 |
| 1-7-1 大面積基板への成膜 | 12 |
| 1-7-2 基板表面へのダメージ | 12 |
| 1-7-3 環境負荷 | 13 |
| 1-8 研究目的 | 13 |
| 1-9 本論文の構成 | 14 |
| 参考文献 | 15 |
| 第 2 章 ミスト CVD | 18 |
| 2-1 成膜装置, ミスト CVD について | 18 |
| 2-2 スプレー法との比較 | 20 |
| 2-3 層状薄膜作製におけるミスト CVD の利点 | 21 |
| 2-4 過去に報告されたミスト CVD による硫化物薄膜の例 | 23 |
| 2-4-1 CZTS 薄膜作製手法としての利用 | 23 |
| 2-4-2 ZnS 薄膜作製手法としての利用 | 23 |
| 参考文献 | 25 |
| 第 3 章 ミスト CVD による二硫化モリブデン(MoS ₂)の作製と特性評価 | 27 |
| 3-1 成膜条件 | 27 |
| 3-1-1 前駆体溶液の条件 | 27 |
| 3-1-2 各溶媒が膜質に与える影響の検討 | 28 |
| 3-2 化学量論比に基づいた溶液濃度による成膜実験 | 30 |
| 3-3 TG-DTA による前駆体材料の熱分解過程の分析 | 32 |
| 3-4 形成される MoS ₂ 薄膜の面内分布の改善 | 33 |
| 3-5 成膜された MoS ₂ の層数の検討 | 38 |

| | | |
|-------|---|----|
| 3-6 | 透過型電子顕微鏡(TEM)による断面観察 | 40 |
| 3-7 | 分光エリプソメトリーによる光学的解析 | 42 |
| 3-8 | X線反射率測定(X-ray reflectivity : XRR) | 43 |
| | 参考文献..... | 45 |
| 第4章 | ミス CVD による硫化スズ(SnS _x)の作製と特性評価..... | 47 |
| 4-1 | 硫化スズ(SnS _x)とは | 47 |
| 4-2 | 第2世代(2 nd G)ミス CVD による SnS _x の成膜 | 47 |
| 4-3 | 実験結果 | 49 |
| 4-4 | 2 nd G ミス CVD の問題点 | 51 |
| 4-5 | ミスの性質を活用した新たなミス CVD システム-3 rd G ミス CVD | 51 |
| 4-6 | 第3世代(3 rd G)ミス CVD による SnS _x 薄膜作製 | 53 |
| 4-7 | 実験結果 | 54 |
| 4-8 | 3 rd G ミス CVD による組成制御 | 56 |
| 4-9 | 表面粗さの改善..... | 59 |
| 4-9 | ミス CVD によって作製された SnS _x の TEM による断面観察 | 62 |
| 4-10 | 実験結果..... | 63 |
| | 参考文献..... | 67 |
| 第5章 | 結論 | 70 |
| Apx.1 | 円筒管内壁への薄膜作製..... | 73 |
| | 現在までに、円筒管内壁に対して原子レベルで高品質な薄膜を形成することのできる技術はないが、後述のミス CVD システムの試作機による成膜実験では、円筒管内壁への薄膜の形成が確認されており、ミス CVD は基板の形状に依存しない、自由形状への薄膜形成を実現する、非常に有望な手法であると言える。そこで本研究では、円筒管内壁に対してナノレベルで高品質な薄膜を成膜する技術の開発に取り組む。また本研究の成果により、未来を見据えた円筒管の新たな価値を創出することを目的とする(図 Apx.1-1)。 | 73 |
| | 参考文献..... | 80 |
| | 謝辞..... | 81 |
| | 研究業績..... | 82 |

第 1 章 背景

1-1 層状物質とは

層状薄膜とは共有結合やイオン結合により強固に結びついた原子一個分の厚みを持つ二次元構造が層間に作用するファンデルワールス力のような弱い力を介して積層した構造を持つ物質のことである [1]。単体では、黒鉛(C)や MgBr_2 や CdI_2 等のハロゲン化金属、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ や $\text{Ca}(\text{OH})_2$ といった水酸化金属、遷移金属元素とカルコゲン元素の化合物である二硫化モリブデン(MoS_2)や二セレン化タングステン(WSe_2)等に代表される遷移金属ダイカルコゲナイド(Transitional Metal Dichalcogenide : TMD)、III-VI化合物である GaS やIV-VI化合物の PbO、雲母等の粘土といった様々な種類の層状物質が存在する [2]。

1-2 層状物質の利用形態

これら層状物質は層に対して平行な荷重、つまりせん断荷重を受けると層間が容易にへき開、剥離することで潤滑性を生み出す。この特性によりグラファイトや MoS_2 は古くから固体潤滑剤として機械的な応用がされてきた。利用方法としては層状物質の微結晶(粉末)をグリスやオイルに添加し、潤滑が必要な機械部品の摺動部に塗布したり、あるいは粉体を直接散布したりして、潤滑性を向上させることが一般的である [3] [4] [5] [6]。

1-3 グラフェンの発見

2004 年、Konstantin Sergeevich Novoselov, Andre Konstantin Geim らは、代表的な層状物質であるグラファイトの 1 原子層厚さの物質であるグラフェン(graphene)を世界で初めて作製、特性評価に成功した [7]。2010 年、その成果に対してノーベル物理学賞が授与された。以降、Novoselov, Geim らによって明らかにされたグラフェンをはじめとする層状物質を持つ特徴的な性質に多くの研究者が関心を示し、盛んに研究が行われている。

層状物質に関する研究が興る先駆けとなったグラフェンは、二次元構造に由来する非常に優れた電気的特性を持つことが知られている。その一つが、室温でも他の材料と比較して圧倒的に高いキャリア移動度を持つことである。キャリア移動度とは、半導体中の電子及び、正孔の移動のしやすさを表す値である。この値が高いほど、高い周波数で動作する、つまり高性能な素子を作製することができる。一般的に半導体素子として使用される水素化アモルファスシリコン(a-Si :

H)の移動度が $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であるのに対し、グラフェンは $10000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の値を持つと報告されている [8]。さらに、グラフェンはダングリングボンド(未結合手)を持たない。ダングリングボンドとは、共有結合結晶の表面に存在する結合する相手のない不対電子のことである。シリコンのような三次元構造の表面に存在する不対電子は、非常に不安定で活性であるため、他の原子や電荷が捕獲(トラップ)されることにより、特性の損失を招いてしまう。シリコンの場合、表面に 2 つのダングリングボンドが存在し、安定化のため二量体を形成する。つまり、より安定なバルク結晶であろうとする。近年、微細化により素子性能の向上を目指していることは先にも述べたが、表面のダングリングボンドの影響を無視できなくなりつつある。対してグラフェンは表面にダングリングボンドが存在しないため、特性を損なうことなく微細化・高集積化の実現が期待できる。

1-4 遷移金属ダイカルコゲナイドへの注目

非常に優れた電気的特性を持つグラフェンであるが、バンドギャップがないためにオンとオフの制御ができない。つまり、半導体素子としての応用が難しい。単層ではなく 2 層にして電界を掛ける方法でバンドギャップを制御することは可能であるが、単層グラフェンと比較すると特性は芳しくない。そのため近年では、半導体材料ではなく優れた電荷輸送特性により主に配線材料としての応用が期待されている [9]。

そこで、グラフェンと同様に層状物質でありながらバンドギャップを有する、遷移金属ダイカルコゲナイド(Transitional Metal Dichalcogenide: TMD)の素子への応用が期待され、盛んに研究が行われている。TMD とは、遷移金属元素と 16 族元素(カルコゲン元素)の化合物であり、 $M\text{Ch}_2$ (M: 遷移金属元素, Ch: カルコゲン元素)の化学式で表される物質の総称である。およそ 60 種類の TMD が存在することが確認されており、その内 3 分の 2 がグラフェンと同様の層状構造を持つことが報告されている [1] [2]。層状物質の中には硫化ニオブ(NbS_2)や硫化タンタル(TaS_2)のように金属的な伝導性を示すものや二硫化モリブデン(MoS_2)や硫化タングステン(WS_2)のように半導体としての性質を持つものが存在する。これは $M\text{Ch}_2$ を構成する金属元素によるもので、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)の場合金属的なふるまいを示し、Mo や W の場合は、半導体の性質を持つことが報告されている。また、 MoS_2 のように化学式は同じであっても原子の配置(相)の違いにより、金属的なふるまいを示すもの、半導体のようなふるまいを示すものも存在する [2] [10] [11]。

TMD はグラフェンと同様、層状構造であるため表面のダングリングボンドが少なく、特性損失の要因となる他原子の吸着、電荷の捕獲が生じにくい。また、Si のように三次元構造を持つ物質とは異なり、厚みの次元が少ないため、欠陥の少ない高品質材料を得ることが容易であることが予想される。これらの理由から、次世代高性能半導体素子材料として注目されている。TMD 等の層状物質は c 軸方向にダングリングボンド(未結合手)を持ちにくいという性質から、他の薄膜を成長させるための基板として用いられることもある [12] [13]。通常、基板上に薄膜を成長させる際、基板と成長させる物質の格子定数を検討しなければならない。基板と成長させる薄膜の格

子定数が異なる場合、基板の結合の手、つまり未結合手に成長させたい物質の未結合手が引きずられ薄膜にひずみが生じ、高品質な薄膜を得ることができない。そのため、格子定数が異なる物質同士を積層させるためには、緩衝層(バッファ層)と呼ばれる 2 つの物質の格子定数のギャップ(不整合)を埋めるために別の薄膜を挿入する等といった手法が用いられる [14] [15] [16] [17]。当研究室では、例えばサファイア基板上に高移動度半導体として注目を集めている、酸化インジウム(α - In_2O_3)薄膜の作製に取り組んでいる。サファイア基板と α - In_2O_3 は同じ結晶構造(コランダム構造)を持つが、格子不整合の度合いが 15%と非常に大きく、高結晶な α - In_2O_3 を成膜することができなかった。そこで、バッファ層として、酸化ガリウム(α - Ga_2O_3)や酸化鉄(α - Fe_2O_3)を挿入することにより、格子不整合が緩和され、高結晶な α - In_2O_3 の成膜に成功した [18]。通常、この例のように基板とその直上の物質の格子長の差を埋める工夫が必要である。しかし元来、未結合手が発生しづらい層状物質は、格子不整合性を考慮する必要がないため、理想的な基板材料であると言える。

1-5 MoS_2 の特性

およそ 40 種類する層状 TMD の中でも、天然単結晶が産出されるのはモリブデン(Mo)と硫黄(S)の化合物である二硫化モリブデン(MoS_2)のみである [1] [2]。

MoS_2 は、バルクで 1.4 eV の間接遷移型半導体、単層で 1.8 eV のバンドギャップを持つ直接遷移型半導体となることが知られている。その値がシリコンと近似していることや、リソグラフィによる配線、エッチングといった従来のデバイス作製プロセスを共通して使用できることから既存のデバイスとの置き換えが期待できる [19]。最近の報告では、キャリア移動度が $200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超えるようなデバイスの作製に成功している例もある [20]。また、二次元層状物質であるため、シリコンのような三次元材料よりも厚みの次元が少ないという構造故に、屈曲しても電気伝導性を保つ特性から、近年注目を集めているフレキシブルデバイスへの応用が検討されている [21]。

元来、 MoS_2 は優れた潤滑特性を持つことから、古くから固体潤滑剤として機械的な応用がなされてきた。 MoS_2 が潤滑性能を持つのは、層状構造に由来するものであると考えられている。層に対して平行な荷重(せん断応力)を受けた場合、層間の結合はファンデルワールス力のような非常に弱い結合で積層しているため、容易に劈開し、滑る。この層間の滑りが潤滑を生み出している。鉄道のレールと車輪間の潤滑、変電施設における電力遮断器のような動作している時間よりも停止している時間のほうが長い、確実に動作しなければならない装置の潤滑、宇宙空間のように真空かつ、温度変化が非常に大きく、流体潤滑剤が使用できない環境で動作する装置の潤滑に用いられる。固体潤滑は、粉体をグリスやオイルに添加したり、粉体を機械部品の摺動部に塗布または、固溶・定着させたりして潤滑性能を得ている [3] [4] [5] [6]。

このように、 MoS_2 は幅広い応用が期待できる材料であると言える。

1-6 一般的な TMD 薄膜作製手法

一般に TMD を作製する手法には機械的剥離法，化学気相成長法，分子線エピタキシー法等がある。ここではそれぞれの手法について説明する。

1-6-1 機械的剥離(Mechanical Exfoliation)法

機械的剥離(Mechanical Exfoliation : ME)法とは，高品質な天然単結晶等のバルク結晶から剥離した薄片を，基板に転写して薄膜を得る手法である。Novoselov, Geim らが初めてグラファイト結晶から単層グラフェンの取得に成功した際に用いた手法である [7]。古くからグラファイトは一層ずつ剥離できることが知られていたが，Novoselov, Geim らは剥離した薄片に目を付け，厳密に単層グラフェンの特性について評価したことが評された。ME は非常に簡便な手法であるため，ME により成膜したサンプルを用いて作製したデバイスの性能は数多く報告されている [22] [23] [24] [25]。

1-6-2 化学気相成長(Cheical Vapor Deposition)法

化学気相成長(Cheical Vapor Deposition : CVD)法とは，薄膜を構成する元素を含む気相前駆体，または液相や固相前駆体を何らかの方法で気相にし，化学反応により薄膜を得る手法である [26]。前駆体に熱，光，電磁波等のエネルギーを与えて前駆体を昇華・ガス化する熱 CVD, 光 CVD 等が代表的である。また，気相となった前駆体に高電圧を印加すると化学的に活性で非常に不安定なプラズマ状態となり，化学反応を促進させるプラズマ CVD(Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition : PECVD)では，低温での成膜が実現可能である。各種 CVD 法は比較的大きな基板に安定した品質の薄膜を作製することが可能であるため，工業的用途に適した手法である。また，より高品質な薄膜を得るために成膜反応炉を真空ポンプにより排気しながら成膜を行う減圧 CVD(Low Pressure CVD : LPCVD)法がある。通常の常圧 CVD(Atmospheric Pressure CVD APCVD)法と比較すると，気相前駆体が他の原子に妨げられない，つまり平均自由行程が大きく，基板上に均質な薄膜を形成することが可能である。APCVD 法の場合，気相前駆体の平均自由行程が小さいため，化学反応が進行する速度より原料供給速度が非常に小さく(供給律速)，基板上においてガス流れの上流側の膜厚が厚くなってしまい，均一な膜厚の薄膜を得ることが難しい。基板サイズが大きくなるにつれ，膜厚の不均一は顕著となるため，より大面積基板への成膜には LPCVD が適していると言える。

TMD においては，安定した品質の成膜を行うことができる点から，CVD を用いた成膜例が数

多く報告されている [24] [27]。

1-6-3 分子線エピタキシー(Molecular Beam Epitaxy)法

分子線エピタキシー(Molecular Beam Epitaxy MBE)法は物理気相成長(Physical Vapor Deposition PVD)法に分類される、薄膜成長技術の一種である。エピタキシーとは、基板の結晶と同一の配向に結晶薄膜を形成することである。MBE 法は大きく分けて、固体前駆体を用いる固体ソース MBE と気体前駆体を用いる気体ソース MBE の 2 つがある。固体ソース MBE の場合、ルツボ(セル)内の固体前駆体を加熱することにより、昇華・蒸発させ基板に物理吸着させる。このとき反応炉内の圧力を $\sim 10^{-9}$ Pa 程度の超高真空にすると蒸発した分子の平均自由行程はおよそ 1000 km となるため他の分子に衝突することなく基板に到達する。このように、ビームのような非常に高い指向性を持つ分子の流れを分子線という。前駆体を加熱する蒸発源は抵抗加熱式が用いられる。高融点前駆体を使用する場合は電子線やレーザーを照射して局所的に加熱する方法もある。固体ソース MBE の場合、前駆体の供給量は各セルの手前に設けられたシャッターを開閉することにより調整する。例えば、 MoS_2 を成膜する場合、まず Mo のセルのシャッターを開き、基板に吸着させる。その後、反応炉内を排気した後、S のセルのシャッターを開き、基板に到達させる。これを繰り返し行うことで組成比を厳密に制御しながら 1 層ずつ成長させることが可能である。気体前駆体を用いるガスソース MBE の場合も固体ソース MBE と同様に超高真空を保った反応炉内で成膜が行われる。原料ガスの供給量はマスフローコントローラーによりガス流量を制御する流量制御方式と(バルatron)圧力計と制御弁によりガス導入圧力を制御する圧力制御方式とに大別される。制御方式は使用する前駆体に依存する [28] [29]。

1-6-4 スパッタリング法

ME による成膜では、大面積基板に一度に TMD を成膜することが困難であることや、ME の操作者の熟練度によって薄膜の品質に差が生じるといった課題を克服するために、MBE と同様に PVD 法の一つである、スパッタリングによる TMD の成膜が提唱されている [4] [5]。スパッタリングでは、基板よりも大きなターゲットを使用することにより、大面積基板に対して膜厚分布のない平坦な薄膜が作製可能である。また、ターゲットに合金を使用する、もしくは複数のターゲットを使用することにより、合金薄膜の作製が可能である。酸化物や窒化物、硫化物といった化合物の場合も合金と同様に、希ガス雰囲気中にて所望する薄膜の化合物ターゲットを使用することで化合物薄膜の作製が可能である。また、化合物ターゲットを使用せずに、酸化物薄膜では、酸素(O_2)、窒化物薄膜では窒素(N_2)硫化物薄膜では硫化水素(H_2S)等の反応性ガスを導入し、その雰囲気中で成膜することにより化合物薄膜を作製することが可能である。化合物薄膜の組成比は、

導入する反応性ガス分圧によって制御が可能である。また、薄膜作製の再現性が高く薄膜の品質、成膜速度が安定していることや、所望の膜厚の薄膜の作製を時間や電力で制御可能であることから、回分式(バッチ式)では小~中規模、連続式では大規模な薄膜作製手法として工業的に利用されている。

TMD 作製においても、金属ターゲットと H_2S ガスを利用することにより、硫化物系層状物質の成膜手法として利用されている。

1-7 従来手法の問題点

1-7-1 大面積基板への成膜

世界で初めてグラファイトから単層グラフェンを作製し、特性評価に成功した手法である機械的剥離(ME)法は、簡便な手法でありながら高品質な薄膜を形成することが可能であるため、現在でもこの手法を用いてデバイスが作製され、多数報告され続けている [12] [23] [25]。特殊な装置を全く必要としない ME であるが、得られる結晶サイズが大きくても $\sim 1 \text{ mm}^2$ 程度とその大きさに限界があることや、成膜の操作者の熟練度により品質に差が生じるため、工業的利用には不適である。

1-7-2 基板表面へのダメージ

ME による成膜では、大面積基板に一度に TMD を成膜することが困難であることや、ME の操作者の熟練度によって薄膜の品質に差が生じるといった課題を克服するためにスパッタリングが広く一般的に使用されている。再現性良く、大面積基板に一度に大量に合成できることから工業的利用に適しているが、高いエネルギーを持った薄膜構成原子が基板表面に衝突、付着するため、基板や薄膜表面に欠陥が生じやすいことが課題として考えられる。 MoS_2 等の層状物質を成膜する際には、基板表面が原子レベルで平坦であればあるほど、膜質の良い薄膜が得られることが報告されており、基板材料として六方晶窒化ホウ素(h-BN)や mica 等が使用されている [30] [31] [32]。基板にダメージを与えてしまうスパッタリングでは、高品質な層状物質薄膜の作製は困難であることが予想されるため、基板へ与える影響が小さくなるような工夫が必要である。

1-7-3 環境負荷

広く一般的に TMD 作製手法として使用されている減圧 CVD や MBE、スパッタリングは高品質な薄膜を成長させるための優れた手法であるが、環境負荷という観点から見ると課題の多い手法であると言える。TMD を熱 CVD で成膜する場合、固体原料を昇華する必要があるため、700~1000 °Cという非常に高い成膜温度を要することが報告されている [24]。また、LPCVD 法では 0.1 Pa 程度、MBE 法~ 10^{-9} 程度の超高真空を必要とする [25] [27]。そのため、ヒーターとその冷却のため及び、真空環境の維持に非常に大きなエネルギーを必要とする。一般的な 300 mm 半導体工場における電力消費割合を図 1-1 に示す [33]。この図からわかるように、真空ポンプで消費されるエネルギーは全体の 13%を占めている。低温・大気圧下において高品質な薄膜を成長することができれば、環境負荷低減につながる事が予想される。

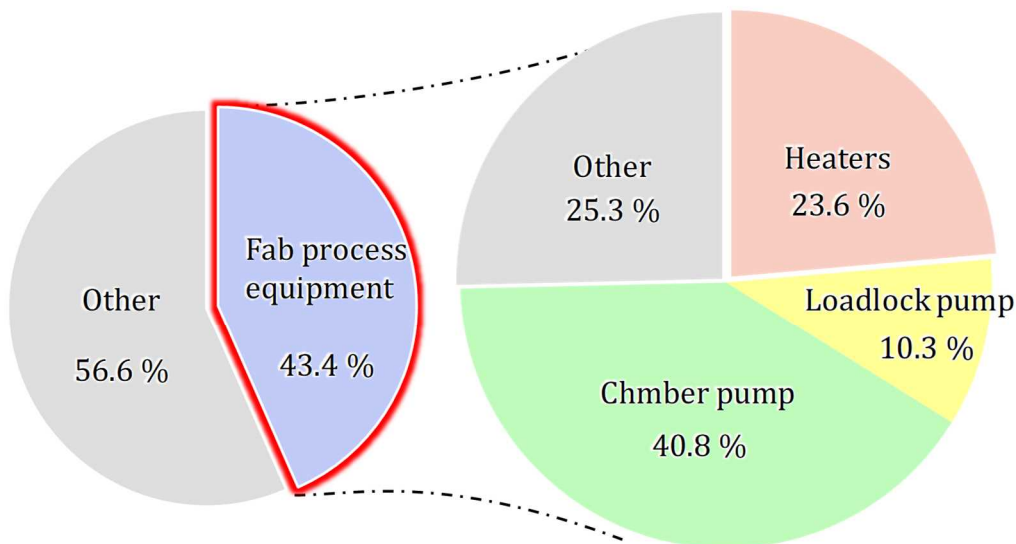


Fig. 1-1 一般的な半導体工場における電力消費割合。成膜に係る真空ポンプでの消費が全体の約13%と、多くを占めていることがわかる。

1-8 研究目的

後述のように、これまでにミスト CVD によって MoS₂ 等の遷移金属ダイカルコゲナイド層状薄膜が成膜できることは明らかにしてきたが、実際に断面観察により層状構造を有した薄膜形成がなされているかは検討できていなかった。そこで、透過型電子顕微鏡を用いて断面構造を観察し、得られた層数から膜厚を求め、分光エリプソメトリーを用いて光学的解析を行うこととした。

また、MoS₂ と同様に層状構造を持つ金属硫化物の一種である硫化スズ(SnS_x)に着目し、成膜および特性評価を行った。SnS_x 成膜において、第二世代ミスト CVD システムと第三世代ミスト

CVD システムを使用し、それぞれの手法で作製した SnS_x 薄膜の特性を比較した。

1-9 本論文の構成

本節では、本論文の各章の概要について述べる。

第 1 章では背景について述べる。金属硫化物系等の層状膜がこれまでにどのように利用され、次世代の電子材料として注目されるに至った経緯や、現在の層状膜作製技術が抱える、一度に合成して得られる結晶のサイズが非常に微小であることや、成膜に伴うエネルギーの消費が大きく環境負荷が高いといった問題点について言及し、これらを踏まえた本研究の目的について述べる。

第 2 章では本研究で使用するミスト CVD の特徴について述べる。また、従来の層状膜作製技術と比較した際の利点やミスト CVD を用いて金属硫化物系層状膜を作製する意義について言及する。また、ミスト CVD を用いて作製された金属硫化物薄膜の例を紹介し、本研究の新奇性について述べる。

第 3 章では本研究で着目している材料の一つである二硫化モリブデン(MoS_2)の第二世代(2nd G)ミスト CVD による成膜およびその特性評価について述べる。最適化された原料溶液と成膜条件で作製した MoS_2 薄膜が層状構造を有することを示した。また、TEM から得られた膜厚の情報をを用いて行った分光エリプソメトリーによる光学的解析に関して述べる。分光エリプソメトリーによる解析では、従来手法で作製された MoS_2 に関する報告例と比較し、ミスト CVD が TMD 作製手法として非常に有望であることが示唆される結果を得られたことを述べる。

第 4 章では MoS_2 と同様に層状構造を持ち、太陽電池の光吸収層や圧電材料、優れた摩擦特性による固体潤滑剤への応用等、電子的、機械的応用が期待されている硫化スズ(SnS_x)のミスト CVD による成膜実験および特性評価に関して述べる。 SnS_x の成膜にあたり、2nd G ミスト CVD と 3rd G ミスト CVD を用いて成膜を行い、膜質を比較している。

第 5 章では本研究で得られた成果について総括する。また、今後の展開について述べる。

参考文献

- [1] 上野 啓司, 塚越 一仁, "原子層エレクトロニクスに向けたカルコゲナイド系層状物質の薄膜形成手法," *応用物理*, vol. 83, no. 4, pp. 274-278, 2014.
- [2] 日本化学会, 化学総説 No.42 伝導性低次元物質の化学, 学会出版センター, 1983.
- [3] 竹内 栄一, "二硫化モリブデン(MoS₂)の潤滑性について(1)," *金属表面技術*, vol. 11, no. 1, pp. 30-35, 1960.
- [4] 西村 允, "固体潤滑膜," *表面技術*, vol. 46, no. 7, pp. 632-635, 1995.
- [5] 青木 岩夫, "固体潤滑膜," *表面技術*, vol. 47, no. 2, pp. 124-127, 1996.
- [6] 平岡 尚文, "二硫化モリブデン焼成皮膜の潤滑性能向上に関する研究," *東京大学博士論文*, 2004.
- [7] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsova, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science*, vol. 306, pp. 666-669, 2004.
- [8] Y. Iyechika, "Application of Graphene to High-Speed Transistors: Expectations and Challenges," *SCIENCE & TECHNOLOGY TRENDS*, vol. 37, pp. 76-92, 2010.
- [9] 伊藤 和幸, "次世代 LSI 配線に向けた多層グラフェンの電気的特性に関する研究," *慶応義塾大学博士論文*, 2014.
- [10] M. Acerce, D. Voiry, and M. Chhowalla, "Metallic 1T phase MoS₂ nanosheets as supercapacitor electrode materials," *Nature Nanotech.*, vol. 40, pp. 1-5, 2015.
- [11] R. Kappera, D. Voiry, S. E. Yalcin, W. Jen, M. Acerce, S. Torrel, B. Branch, S. Lei, W. Chen, S. Najmaei, J. Lou, P. M. Ajayan, G. Gupta, A. D. Mohite, and M. Chhowalla, "Metallic 1T phase source/drain electrodes for field effect transistors from chemical vapor deposited MoS₂," *APL Mater.*, vol. 2, pp. 092516-1-6, 2014.
- [12] S. K. Jang, J. Youn, Y. J. Song, and S. Lee, "Synthesis and Characterization of Hexagonal Boron Nitride as a Gate Dielectric," *Scientific Reports*, vol. 6, pp. 30449, pp. 1-9, 2016.
- [13] 北浦 良, "遷移金属ダイカルコゲナイド 六方晶窒化ホウ素のヘテロ積層構造," *応用物理*, vol. 86, no. 3, pp. 204-208, 2017.
- [14] S. Yoshida, S. Misawa, and S. Gonda, "Improvements on the electrical and luminescent properties of reactive molecular beam epitaxially grown GaN films by using AlN-coated sapphire substrates," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 42, no. 5, pp. 427-429, 1983.
- [15] H. Amano, N. Sawaki, and I. Akasaki, "Metalorganic vapor phase epitaxial growth of high

- quality GaN film using an AlN buffer layer," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48, no. 5, pp. 353-355, 1986.
- [16] D. K. Fork, D. B. Fenner, G. A. N. Connell, Julia M. Phillips, and T. H. Geballe, "Epitaxial yttria-stabilized zirconia on hydrogen-terminated Si by pulsed laser deposition," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 57, no. 11, pp. 1137-1139, 1990.
- [17] 赤崎 勇, "青色発光デバイスと窒化物半導体の進展," *電気学会論文誌 A*, vol. 124, no. 2, pp. 107-113, 2004.
- [18] 須和 祐大, 川原村 敏幸, 小島 一信, 秩父 重英, "ミスト CVD によって作製したコランダム型酸化インジウム(α -In₂O₃)の特性評価," *第 62 回応用物理学会春季学術講演会公演予稿集*, pp. 14p-D7-5, 2015.
- [19] 小林 拓平, 広瀬 宗一郎, 新家 義裕, 川江 健, 森本 章治, "MoS₂ チャンネルに対する水分子吸着の影響," *第 62 回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集*, pp. 14p-D7-5, 2015.
- [20] L. Yu, Y.-H. Lee, X. Ling, E. J. G. Santos, Y. C. Shin, Y. Lin, M. Dubey, E. Kaxiras, J. Kong, H. Wang, and T. Palacios, "Graphene/MoS₂ Hybrid Technology for Large-Scale Two-Dimensional Electronics," *Nano Lett.*, vol. 14, pp. 3055-3063, 2014.
- [21] G.-H. Lee, Y.-J. Yu, X. Cui, N. Petrone, C.-H. Lee, M. S. Choi, D.-Y. Lee, C. Lee, W. J. Yoo, K. Watanabe, T. Taniguchi, C. Nuckolls, P. Kim, and J. Hone, "Flexible and Transparent MoS₂ FieldEffect Transistors on Hexagonal Boron Nitride-Graphene Heterostructures," *ACS Nano*, vol. 7, no. 9, pp. 7931-7936, 2013.
- [22] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, A. Kis, "Single-layer MoS₂ transistors," *Nature Nanotech.*, vol. 6, pp. 147-150, 2011.
- [23] H. Li, J. Wu, Z. Yin, and H. Zhang, "Preparation and Applications of Mechanically Exfoliated Single-Layer and Multilayer MoS₂ and WSe₂ Nanosheets," *Acc. Chem. Res.*, vol. 47, pp. 1067-1075, 2014.
- [24] N. Izyumskaya, D. O. Demchenko, V. Avrutin, U. Ozgur, and H. Morkoc, "Two-dimensional MoS₂ as a new material for electronic devices," *Turk. J. Phys.*, vol. 38, pp. 478-496, 2014.
- [25] S. Ghatak, A. N. Pal, and A. Ghosh, "Nature of Electronic States in Atomically Thin MoS₂ Field-Effect Transistors," *ACS Nano*, vol. 5, no. 10, pp. 7707-7712, 2011.
- [26] 日本表面科学会, 図解 薄膜技術, 培風館, 1999.
- [27] A. Tarasov, P. M. Campbell, M.-Y. Tsai, Z. R. Hesabi, J. Feirer, S. Graham, W. J. Ready, and E. M. Vogel, "Highly Uniform Trilayer Molybdenum Disulfide for Wafer-Scale Device Fabrication," *Adv. Funct. Mater.*, 第 卷 24, pp. 6389-6400, 2014.
- [28] 権田 俊一, 分子線エピタキシー, 培風館, 1994.

- [29] F. S. Ohuchi, B. A. Parkinson, K. Ueno, and A. Koma, "van der Waals epitaxial growth and characterization of MoSe₂ thin films on SnS₂," *J. Appl. Phys.*, vol. 68, pp. 2168-2175, 1990.
- [30] F. Zhang, Y. Wang, C. Erb, K. Wang, P. Moradifar, V. H. Crespi, and N. Alem, "Full orientation control of epitaxial MoS₂ on hBN assisted by substrate defects," *Phys. Rev. B*, vol. 99, pp. 155430-1-8, 2019.
- [31] X. Zhang, F. Zhang, Y. Wang, D. S. Schulman, T. Zhang, A. Bansal, N. Alem, S. Das, V. H. Crespi, M. Terrones, and J. M. Redwing, "Defect-Controlled Nucleation and Orientation of WSe₂ on hBN: A Route to Single-Crystal Epitaxial Monolayers," *ACS Nano*, vol. 13, pp. 3341-3352, 2019.
- [32] M. T. Dau, C. Vergnaud, M. Gay, C. J. Alvarez, A. Marty, C. Beigné, D. Jalabert, J.-F. Jacquot, O. Renault, H. Okuno, and M. Jamet, "van der Waals epitaxy of Mn-doped MoSe₂ on mica," *APL Mater.*, vol. 7, no. 5, p. 051111, 2019.
- [33] C. Bailey, N. Condon, J. Donders and A. Keen, "Opportunities for optimizing vacuum and abatement systems for extreme ultra violet lithography," *2010 International Symposium on Extreme Ultra Violet Lithography*, 2010.

第2章 ミスト CVD

2-1 成膜装置, ミスト CVD について

本研究で使用した、ミスト化学気相成長(CVD)法とは、薄膜を構成する元素を含む前駆体を溶解した原料溶液を超音波によって霧化し、霧状原料溶液で満たした反応炉内部に設置された、蒸発温度以上に加熱した基板上で熱分解することにより薄膜を得る手法である [1][2][3]。従来より用いられてきた薄膜作製手法である MBE 法や CVD 法、スパッタリング法といった手法は成膜するために真空環境を維持し続けなければならないため、装置構成が大きくなる。また、真空引きに長時間を要するため、成膜回数が制限されてしまう。対して、ミスト CVD は非常に簡便な装置構成を持ち、成膜に真空環境を必要としないため、従来手法と比較して、桁違いの実験回数を実現することが可能である。

ミスト CVD システムは、反応炉とミストの整流機構の形状により、ファインチャンネル(FC)式、リニアソース(LS)式、ホットウォール(HW)式の3つに大別される。ファインチャンネル方式は文字通り、狭窄した流路を持つ反応炉内に基板を設置し、薄膜を得る方式である。この手法は、反応炉内へと導入された霧状原料溶液が、反応炉入り口側の空間で整流され、狭窄した流路へと流れていくが、流路の急縮小により圧力降下が生じ、狭窄部分の流速が増大する。このとき、反応炉内の中心の流速が最も速く、壁面近傍では流速がゼロになるため、速度勾配が生じる。速度勾配は気流中の粒子を回転させる、サフマン力を発生させる要因となる。そのため、ミストは搬送ガス気流中を回転しながら進むことが考えられる。気流中で粒子が回転すると、圧力勾配が生じることにより、垂直方向の力が生じるマグヌス効果が発生する [3][4]。この効果により基板へとミストが押し付けられ、効率的に基板上へ薄膜が定着することが期待される。ホットウォール方式は1980年代ごろから開発が進められてきた。本手法は基板を設置した石英管内に霧状原料溶液を導入し、石英管外側からヒーターにより加熱するという構成の手法である。石英管を外側から加熱することにより、高温の石英管外縁から中心に向かって温度勾配が生じる。このとき導入された霧状原料溶液は、石英管の中心部に設置された基板へと流れていく。これは、高温物質が低温物質に向かって移動する熱泳動という物理現象のためである [3]。この現象により、効率的に原料溶液を基板に定着させることが可能である。装置の構成は従来の熱 CVD と同様であるため、汎用ヒーターで成膜が可能である。また、当研究室のホットウォール方式に使用しているヒーターは先述のファインチャンネル方式のヒーターよりもより高温に設定できるため、高品質な結晶性薄膜を作製したい時等に有効である。リニアソース方式はミスト CVD を大面積かつ連続的に成膜するために考案された手法である。ファインチャンネル方式とホットウォール方式はともに閉鎖した反応炉内で薄膜を作製する手法であるのに対し、リニアソース方式はヒーター上に直接、基板を設置し、開放した状態で基板を前後に移動させながら霧状原料溶液を吹き付け、薄膜を得る。フ

フィンチャンネル方式とホットウォール方式は反応炉が成膜部のみならず、整流機構としての役割も担うが、ホットウォール方式はノズル部分により整流される。リニアソース方式は大面積基板へ連続的に成膜できるという他の方式に無い利点を持つが、大気開放での成膜になるため、空間中の塵埃といった異物が他の方式よりも混入しやすいことが懸念される。そのため、高い清浄度の成膜環境が求められる。また、大気中の酸素が酸化剤として働き、酸化が促進される。酸化物薄膜を作製する際には、大気中の酸素の影響は無視できるが、酸化物以外の成膜には酸素が不純物として働くため、不適であると言える [3]。

本研究では、成膜効率の向上のために考案された方式であるファインチャンネル方式の反応炉を用いて MoS_2 および SnS_x 薄膜の作製を行った。本方式を選択した理由は、極薄膜の成膜のためには、厳密に整流された原料供給が必要不可欠であることや、不純物である大気中の酸素による酸化の促進を防ぐことを考慮したためである。



Fig. 2-1 本研究で使用したファインチャンネル方式ミストCVDシステム。

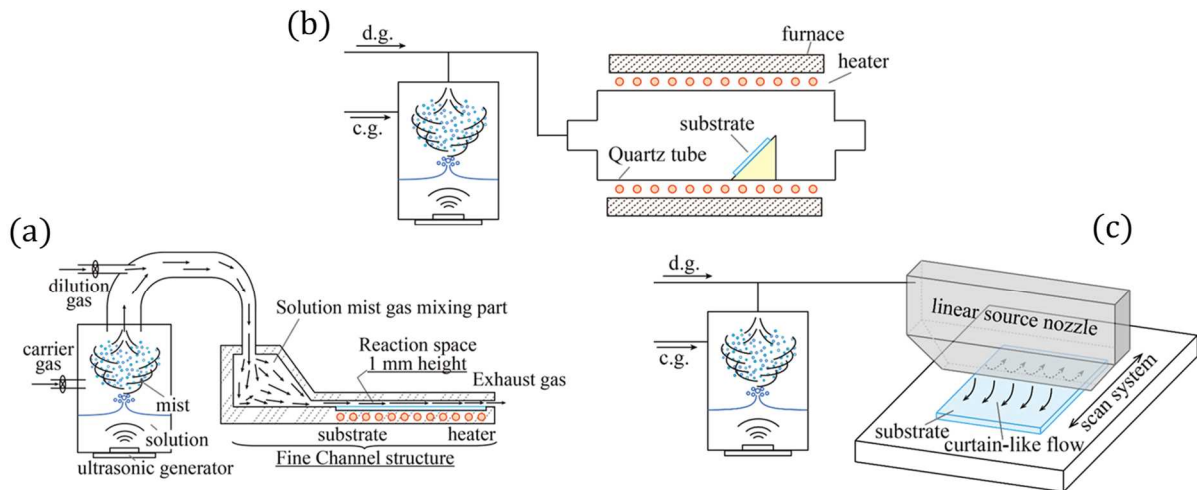


Fig. 2-2 (a)FC式(b)HW式(c)LS式ミストCVDシステムの概略図。それぞれに異なる特徴を持ち、用途によって使い分けられる。本研究ではFC式ミストCVDシステムを採用した。

参考文献 [3]より引用

2-2 スプレー法との比較

ミストCVD同様に、大気圧下で液滴を利用した成膜手法としてスプレー法がある。スプレー法とは、薄膜構成元素を含む微小液滴を基板に吹き付け、その後加熱することにより薄膜を形成する、液相成長法に分類される薄膜作製技術である。液滴に何らかのエネルギーを印加すると液体界面に乱れを生じ、液膜や液柱といった形状に変化する。液膜や液柱の表面を微視的に見ると、表面に微細な振動が確認される。この振動のために、液膜や液柱といった形状を保てなくなると、微小液滴となって分離される [3]。噴霧器(アトマイザー)は微小液滴を生じさせるために印加するエネルギーの種類によって、圧力アトマイザー、遠心力アトマイザー、気体エネルギーアトマイザー、振動エネルギーアトマイザー、電気エネルギーアトマイザー、熱エネルギーアトマイザーに分類される [5]。手法により違いはあるが、凡そ $0.1\sim 1000\ \mu\text{m}$ の径の液滴が得られる。

ミストCVDもスプレー法も共に、成膜に微小液滴を用いるという類似点から対比される。スプレー法で使用されるアトマイザーは微小液滴を射出する際に加速度を与えてしまうことや、発生する微小液滴の粒子径のバラつきが多いため、安定した原料供給が困難であるという課題がある。一方、ミストCVDで使用する超音波噴霧は、生成された微小液滴の直径が小さく、生成時に加速度を持たないため、噴霧器内に留めることが可能であり、原料供給を搬送ガスによって制御することが可能である。また、生成される液滴径のバラつきが少なく、均一な薄膜を得ることが期待される [3][5]。

2-3 層状薄膜作製におけるミスト CVD の利点

先述のように、ME やスパッタリング、MBE や従来の CVD といった手法では、

- ・ME の場合、大面積化が困難かつ、再現性に乏しく品質が安定しない。
- ・スパッタリングを用いて成膜した場合、高いエネルギーを有する薄膜構成原子が基板や試料に衝突するため、欠陥が生じやすい。また、高品質な薄膜を得るためには、基板へのダメージを低減するための工夫が必要である。
- ・一般的に TMD 作製手法として使用されている CVD や MBE、スパッタリングは薄膜作製に係るエネルギー消費が非常に大きく、環境への負荷が高い。

といった課題が挙げられる。これらの一般的な手法に対してミスト CVD は、気体と液体、両方の特徴を併せ持つ、気液混相流を利用した成膜手法であるため、大面積基板に対して均一な薄膜形成が可能である。液体がその蒸発温度よりも遥かに高温な物体に接触した際、液体は直ちに蒸発することなく、液体のまま保つ、ライデンフロスト効果という現象が知られている。液体が高温物体と接触すると瞬時に蒸気膜に覆われる。蒸気膜は熱伝導率が低いため、高温物体と中心部の液体との熱の移動を阻害し、結果として液体の蒸発時間が延びることとなる [4] [6] [7] [8]。この現象は、高温に熱したフライパン上に水滴を滴下した時、水滴が縦横無尽に走り回ることによく目にする。このライデンフロスト効果は、ミスト CVD で使用する数~数十 μm サイズの液滴であっても起こると考えられる。つまり、原料溶液が瞬時に蒸発することなく原料を供給しながら基板上を走り回る、疑似的なマイグレーションが生じ、基板全面に亘って均一な薄膜が形成されると考えられる。先行研究においてミストのような微小液滴であっても、ライデンフロスト効果が生じているかについて、ミスト CVD の原理を利用したミストエッチングという手法により確かめられたことが報告されている。ミスト CVD の場合、薄膜を構成する元素を含む原料溶液を霧化し、反応炉内に設置された基板へと搬送するが、ミストエッチングでは、エッチング液を霧化し、エッチング対象へと吹き付ける手法である [9]。この報告では、エッチング対象の温度を低温と高温でミストエッチングを行い、比較した。対象物の温度が低温である場合、液滴が直接付着しエッチング後の対象物には凹凸が見られた。一方、対象物を高温にした場合、エッチングの跡が直線的になることが確認された。この結果から、ライデンフロスト効果により、エッチング液の周囲が気体で覆われ、その気体によってエッチング対象物がエッチングされた可能性が示された。また、ミスト CVD を用いて4インチ基板に対して酸化アルミニウム(AlO_x)を成膜した例では、その膜厚の面内分布が数%と大面積基板に対して均一な成膜が可能であることが報告されている [4]。以上の点から、気液混相流を利用したミスト CVD はライデンフロスト効果により、大面積基板に対する均一な薄膜形成を叶える成膜手法であるといえる。ミスト CVD では、原料ミストの流れに垂直な方向は、供給するノズルや反応炉の流入口の大きさに依存するため、任意に拡大することが可能である。また、ライデンフロスト状態にある液滴はライデンフロスト状態でない液滴と比較して、約 1000 倍程度蒸発時間が長くなることが計算から求められている [3] [4]。つまり、

原料ミストの流れ方向の長さは、基板上を流れる原料ミストが流出口に到達したときに丁度完全に蒸発するようにガス流量で調整することにより、拡大することが可能である。よって、ミスト CVD は大面積化が非常に容易であることが予想される。さらに、ミストは気液混相であるため、液相成長や気相成長といった通常の平衡反応系の成膜手法と比較して操作することができる変数が一つ多い。そのため、従来の単相による成長方法では不可能であった成膜条件を設定することが可能である。詳細は後述するが、数十 μm 程度の径のミストは供給部から反応炉内までの搬送経路の途中でミスト同士が衝突しないことから、原料同士の複雑な反応が起こる確率が極めて低い。ミスト同士が容易に衝突しない特性から、反応炉へとミストを搬送するよりも手前でそれぞれ独立した噴霧器から出発した原料ミストを一度容器内で混合することにより、所望の組成比の原料ミストを作ることができる。従来の CVD では、原料ガスが基板に到達する以前の搬送経路の途中で原料同士が反応してしまうことや単純な液相成長法では、溶媒中に複数の原料を溶解した場合、各原料が反応し、イオン化傾向等に応じて沈殿が生じてしまうため、平衡反応系の成膜手法では所望の薄膜の組成比を制御することが困難である [10][11]。また、ミスト CVD は、その名の通り化学気相成長法に分類される。通常の熱 CVD 等と同様に平衡反応系の成膜方法であるため、薄膜形成は原料の熱分解に依存して行われる。ミスト CVD は、反応の促進を目的としてプラズマを使用するプラズマ CVD やスパッタリングのように基板や薄膜へのダメージを与えることが懸念されるプラズマを使用しないため原子レベルで平坦な薄膜を得ることが期待される。

広く一般的に TMD 作製手法として使用されている減圧 CVD や MBE、スパッタリングは高品質な薄膜を成長させるための優れた手法であるが、環境負荷が高いという課題を抱えている。近年、世界中で地球環境の改善に向けて活発に議論されている。2015 年までに達成すべき目標として制定されていたミレニアム開発目標(Millennium Development Goals : MDGs)に替わる新たな目標として、17 のグローバル目標と 169 のターゲット(達成基準)からなる、持続可能な開発目標(Sustainable Development Goals : SDGs)が制定され、2030 年までに達成すべく、各国で様々な取り組みが行われている [12]。17 あるグローバル目標の一つとして、「すべての人々の、安価かつ信頼できる持続可能な近代的エネルギーへのアクセスを確保する」が掲げられている。この項目の達成目標に「世界全体のエネルギー効率の改善率を倍増する」と列挙されており、エネルギー消費の削減については 2030 年に向けてさらに要求が高まることが予想される。薄膜作製における消費エネルギーの削減に向けた新たな成膜手法の開発は急務であり、成膜に真空環境を必要としないミスト CVD は SDGs の目標達成のための非常に有望な技術であると考えられる。

近年では、低温での MoS_2 薄膜作製を実現するために、原子層堆積(Atomic layer deposition : ALD)法を用いて成膜された例も報告されている [13]。この例によると、約 0.13 Pa の真空環境にて 60°C という極低温で MoS_2 の作製に成功したことが報告されている。しかしながら、成膜した状態(as deposition)では、アモルファスな MoS_2 が形成されており、 MoS_2 に由来する明確なラマンスペクトルや XRD パターンを確認することができない。そのため、脱硫を防ぐため硫黄雰囲気 1000°C もの高温で 5 時間アニールしたところ、結晶性が改善された。低温で成膜可能であっても、その後の処理が必要であることから、低温でも直接基板に高品質な薄膜を形成することが望ましいと

言える。

以上の理由から、ミスト CVD は硫化物系層状薄膜作製において、従来技術にない利点を有していると言える。

2-4 過去に報告されたミスト CVD による硫化物薄膜の例

2-4-1 CZTS 薄膜作製手法としての利用

これまでも原料供給にミストを使用して硫化物薄膜を成膜した報告例がある。柴山ら(2015)によって報告された例では、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)薄膜の作製手法として原料供給にミストを使用するミスト堆積法(mist deposition method)が使用されている [14]。溶媒には水(H_2O)を、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、スズ(Sn)、硫黄(S)の各前駆体にはそれぞれ、塩化銅(II)(CuCl_2)、塩化亜鉛(II)(ZnCl_2)、塩化スズ(II)(SnCl_2)を使用し、Cu、Zn、Snの前駆体濃度はCZTSのストイキオメトリの組成比2:1:1に対応するようにそれぞれ、0.02, 0.01, 0.01 mol/Lとしている。また、S前駆体についてはチオ尿素($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$)を使用し、酸素(O)の混入や脱硫を防ぐために0.15 mol/Lと高濃度としている。エネルギー分散型X線分光法(Energy dispersive x-ray spectroscopy : EDS)の結果から、Cu、Zn、Snについてはほぼストイキオメトリの組成比となることが報告されている。しかしながら、Oが10%程度混入していることが認められたため、Sについてはストイキオメトリとならないことが報告された。また、Sの組成比をストイキオメトリに近づけるため、成膜後にチオウレアをメタノールに溶解した溶液を用いて、500 °Cの条件下で硫化処理が試みられている。硫化処理の結果、Cu、Zn、Sn、Sの組成比がストイキオメトリに近似したことが報告された。

2-4-2 ZnS 薄膜作製手法としての利用

ミスト CVD は酸化物薄膜作製を主な成膜対象として開発が進められてきた。積年の研究により酸化物薄膜に関しての知識は十分に蓄積され、今日では、従来手法で作製された酸化物薄膜に勝る程高品質な薄膜を作製することが可能となってきた。一方で、酸化物はイオン結合性の化学結合が大きいために、p型、n型の導電特性を制御することが困難であり、今なお研究が続けられている [15]。そこで、山崎ら(2015)はp型、n型両方の物質を作製することを目的に、n型伝導性を持つZnOとp型の伝導性を持つ硫化亜鉛(ZnS)に着目し、ミスト CVD による成膜が試みられた [16]。原料溶液は、塩化亜鉛(II)(ZnCl_2)とチオ尿素($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$)を、水とメタノールを体積比で1:4で混合した溶媒に溶解して作製された。また、亜鉛前駆体の違いによる成膜の可否を検討するために SnCl_2 以外に硫酸亜鉛(ZnSO_4)と酢酸亜鉛二水和物($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)も使用された。成膜後 X

線回折で分析したところ、 SnCl_2 を原料に使用した場合、(111)配向の閃亜鉛型、もしくは(0002)配向したウルツ鉱型の ZnS が形成されていることが確認されている。また成膜温度が 600°C 以下の場合、酸化亜鉛(ZnO)に由来する回折ピークは現れないのに対して、 700°C になると ZnO の(0002)に由来するピークが現れ、 ZnS と ZnO が混在することが明らかにされた。また、 700°C の場合、ウルツ鉱型の ZnS の生成が支配的であることが確かめられた。山崎らによると、亜鉛原料に ZnSO_4 や $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ を用いた場合には ZnS の形成が確認できなかったことから、原料溶液中の塩素イオンが ZnS 薄膜形成に寄与していることが予想された。これを明らかにするため、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を用いて成膜する際に、塩酸(HCl)を添加して、亜鉛イオン(Zn^{2+})と塩素イオン(Cl^-)の濃度比が膜質に与える影響が検討された。原料溶液中の Cl^- と Zn^{2+} の濃度比($\text{Cl}^-/\text{Zn}^{2+}$)が10%以下では ZnS は成長せず、50%以上になると濃度費の上昇に従って形成される ZnS 薄膜の膜厚が上昇し、200~300%で飽和することが確認された。以上の結果から、 Zn^{2+} と $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ が反応して ZnS を形成するためには、 Zn がクロロ錯体として原料ミスト中に存在することが寄与していると結論付けられている。また、 ZnSO_4 を用いて成膜した場合に ZnS 薄膜の形成が確認できなかったのは、強酸である硫酸イオンの影響により、クロロ錯体の形成が抑制されたためであると報告されている。

これらの報告例から、大気圧プロセスであるミストCVDであっても前駆体原料、溶媒、成膜雰囲気等を調整することにより、硫化物薄膜が作製可能であることが明らかとされた。ミストCVDは酸化物薄膜だけではなく、硫化物薄膜作製に関しても有望な手法であると言える。一方で、ミストCVDを使用した二次元層状薄膜作製の例はなく、本論文における研究は非常に高い新奇性が認められる。

参考文献

- [1] T. Kawaharamura, H. Nishinaka, K. Kametani, Y. Masuda, M. Tanigaki and S. Fujita, "Fabrication and properties of ZnO thin films prepared by fine channel mist method," *J. Soc. Mater. Sci., Jpn*, vol. 55, no. 2, pp. 153-158, 2006.
- [2] T. Kawaharamura, H. Nishinaka, and S. Fujita, "The Effect of Fine Channel & Collisional Mixing on Mist CVD Method," *J. Soc. Mater. Sci., Jpn*, vol. 57, no. 5, pp. 481-487, 2008.
- [3] 川原村 敏幸, "ミスト CVD 法とその酸化亜鉛薄膜成長への応用に関する研究," 京都大学博士論文, 2008.
- [4] T. Kawaharamura, "Physics on development of open-air atmospheric pressure thin film fabrication technique using mist droplets: Control of precursor flow," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 53, p. 05FF08, 2014.
- [5] 日本液体微粒化学会, アトマイゼーション・テクノロジー 微粒化の基礎と基本用語辞典, 森北出版, 2001.
- [6] B. S. Gottfried and K. J. Bell, "Film Boiling of Spheroidal Droplets. Leidenfrost Phenomenon," *Ind. Eng. Chem. Fundamen.*, vol. 5, no. 4, pp. 561-568, 1966.
- [7] 松崎 俊祐, 太田垣 知輝, 高木 耕平, 川原村 敏幸, "狭差二平板間における微小液滴の挙動 (1)," 日本機械学会中国四国支部総会・講演会 講演論文集, vol. 54, p. 1109, 2016.
- [8] 松崎 俊祐, 高木 耕平, 太田垣 知輝, 川原村 敏幸, "狭差二平板間における微小液滴の挙動 ii," 日本機械学会年次大会, p. G0500701, 2016.
- [9] T. Kawaharamura and T. Hirao, "Development and Research on the Mechanism of Novel Mist Etching Method for Oxide Thin Films," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 51, no. 3, pp. 036503-1-5, 2012.
- [10] L. Liu, Y. Suwa, S. Sato, Y. Nakasone, M. Nishi, G. T. Dang, E. K. C. Pradeep, and T. Kawaharamura, "Incorporation of yttrium to yttrium iron garnet thin films fabricated by mist CVD," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 56, pp. 04CJ02-1-4, 2017.
- [11] P. Rutthongjan, L. Liu, M. Nishi, M. Sakamoto, S. Sato, E. K. C. Pradeep, G. T. Dang, and T. Kawaharamura, "Composition control of Zn_{1-x}Mg_xO thin films grown using mist chemical vapor deposition," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 58, pp. 035503-1-9, 2019.
- [12] 外務省, "JAPAN SDGs Action Platform," [オンライン]. Available: <https://www.mofa.go.jp/mofaj/gaiko/oda/sdgs/index.html>. [アクセス日: 12 2 2020].
- [13] T. Jurca, M. J. Moody, A. Henning, J. D. Emery, B. Wang, J. M. Tan, T. L. Lohr, L. J. Lauhon, and T. J. Marks, "Low-Temperature Atomic Layer Deposition of MoS₂ Films," *Angew.*

Chem., Int. Ed., vol. 56, pp. 4991-4995, 2017.

- [14] [K. Shibayama, K. Kaneko, S. Fujita, "Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films by Ultrasonic-Atomized Mist Methods," *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.*, vol. 64, no. 5, pp. 410-413, 2015.
- [15] 細野 秀雄, "透明酸化物半導体:物質設計とデバイス応用," *光学*, vol. 34, no. 7, pp. 335-345, 2005.
- [16] Y. Yamasaki, K. Uno, G. Ping, and I. Tanaka, "Growth Mechanism of Zinc Sulfide by Mist Chemical Vapor Deposition," *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.*, vol. 64, no. 9, pp. 707-710, 2015.

第3章 ミスト CVD による二硫化モリブデン(MoS_2)の作製と特性評価

3-1 成膜条件

3-1-1 前駆体溶液の条件

液相成長と気相成長の両方の特徴を有するミスト CVD では、知見のない薄膜の作製を試みるにあたり、溶液条件を検討することは非常に重要である。そこでまず、 MoS_2 薄膜の作製にあたり、最適な溶液条件を検討した。なお、最適な溶媒とは、前駆体試薬が溶媒に溶解、分散し、沈殿物を生じない溶液のことである。溶媒に、超純水、メタノール、水：メタノールを1:9の割合で混合した90%メタノール水溶液を使用した。モリブデン前駆体に7モリブデン酸6アンモニウム四水和物($(\text{NH}_3)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、硫黄前駆体にチオウレア($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$)を使用した。図3-1が示すように、溶媒により、前駆体の溶解の様子が異なることが確認できる。7モリブデン酸6アンモニウム四水和物、チオウレア共に超純水には容易に溶解し、無色透明の溶液となる。7モリブデン酸6アンモニウム四水和物は有機溶剤には難溶であるとの報告があるが [52]、室温にて48時間以上攪拌し続けたところ、黄色透明の溶液となった。90%メタノール水溶液を溶媒に用いた場合、青白色の沈殿を生じた。また非常に興味深いことに、水-メタノールの混合溶媒では、溶媒を添加する順序によっても溶解の様子が異なることが確認できる。あらかじめ混合した溶媒に各前駆体を溶解したものは青白い沈殿を生じたが、メタノールに前駆体を溶解して作製した溶液に超純水を添加すると白色の沈殿が生じ、一方、超純水に前駆体試薬を溶解した溶液にメタノールを添加すると緑がかった沈殿が生じた。以上の結果から、溶媒を滴下する順番により、溶液の状態が大きく変化することが分かった。これらの理由については明らかにできていないが、純粋なメタノールと超純水を溶媒に使用した場合には、 $(\text{NH}_3)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ と $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ が溶媒中で反応し、構造置換が生じ、各溶媒に溶解するような構造に変化したことが考えられる。これらの溶液を使用して成膜実験を行った [2]。

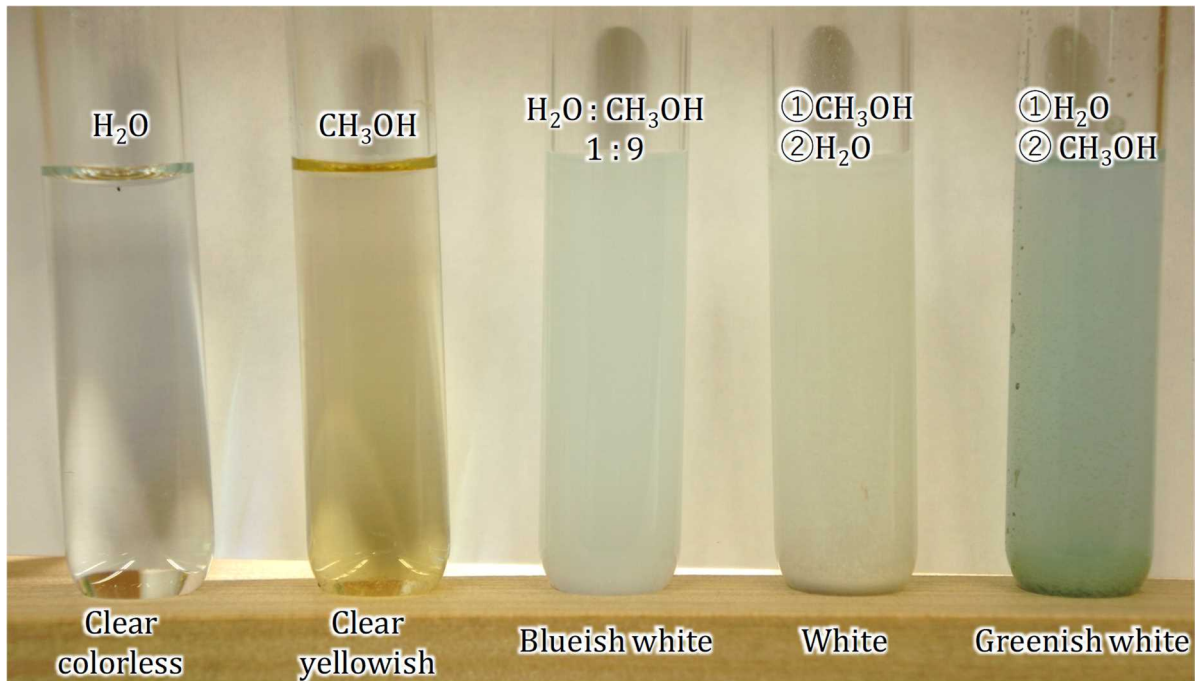


Fig. 3-1 超純水，メタノール，90%メタノール水溶液の各溶媒に前駆体試薬を溶解した原料溶液の様子。溶媒により，様子が差異が認められる。

3-1-2 各溶媒が膜質に与える影響の検討

各前駆体溶液を用いて成膜を行い，ミスト CVD で成膜が可能な溶媒と前駆体の組み合わせを調査した。なお，本研究では二硫化モリブデン(MoS_2)を成膜するためにファインチャンネル式ミスト CVD 装置(Fine channel mist CVD system: FCM)を使用した。FCM は反応炉内の原料ミストの整流性と均熱性に優れた手法であるため，厳密な層数制御が実現されることを期待して採用した。前駆体濃度は $(\text{NH}_3)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ は 0.0018 mol/L ， $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ は 0.050 mol/L とした。 MoS_2 の化学量論比から考慮すると，Mo の 7 量体である $(\text{NH}_3)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を使用して化学量論的に成膜を行う場合， $\text{Mo} : \text{S} = 1 : 2$ となるように， $(\text{NH}_3)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4\text{N}_2\text{S} = 1 : 14$ とする必要がある。しかしながら，大気圧プロセスであることを考慮し，大気中の酸素や水からの影響により，酸化が促進されることを懸念して，実際の溶液濃度は S 前駆体が量論比の 2 倍となるように $(\text{NH}_3)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4\text{N}_2\text{S} = 0.0018 : 0.050 \text{ mol/L}$ とした。溶媒は，実験条件 1 は超純水，実験条件 2 はメタノール，実験条件 3 は超純水とメタノールを 1 : 9 の割合で混合した 90 %メタノール水溶液を使用した。キャリアガス(c.g.)，希釈ガス(d.g.)ともにアルゴン(Ar)ガスを使用し，流量はそれぞれ，2.5，4.5 L/min とした。成膜温度は $200 \text{ }^\circ\text{C}$ から $400 \text{ }^\circ\text{C}$ まで $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 間隔で変化させ，薄膜形成の成膜温度依存を検討した。また，基板には厚み 0.7 mm，30 mm 角の石英を使用した(表 3-1) [2]。図 3-2 に各実験条件で成膜した試料のラマン分光法による結果を示す [2]。実験条件 1 では 380 cm^{-1} と 402 cm^{-1} 付近に 2 つのピークが確認できる。文献にて， MoS_2 のラマンシフトは MoS_2 の面内振動に由来する $E_{2g}^1 = 383.0 \text{ [cm}^{-1}]$ ，と面外振動に由来する $A_{1g} = 402.7 \text{ [cm}^{-1}]$ が現れると報告がある

ことから [3], MoS₂が形成されていることがわかる。しかし, MoS₂由来のピーク以外にも 280~900 cm⁻¹ にいくつものピークが確認できるが, これらは酸化モリブデン(MoO₃)に由来するピークであると考えられる [4] [5]。実験条件 1 では, 溶媒に使用した超純水が酸化剤として働き, Mo と S の結合の他に Mo と O の結合が進んだことが考えられる。また, 溶媒から供給された O 原子と基板に定着した MoS₂ 中の S 原子が置換されることにより酸化モリブデン(VI)(2MoS₂ + 7O₂ → 2MoO₃ + 4SO₂)が生成されたことが考えられる。そのため, MoS₂ と MoO₃ が共存していることが考えられる。また, 250 °C で成膜した試料から, 819, 985, 995 cm⁻¹ にピークが確認できる。これらはそれぞれ, CH₄N₂S の C-H や C-N の分子振動によるピークであると考えられる [6] [7]。実験条件 2 では 200~300 °C の低温域では, ラマン分光法からは薄膜形成が認められない。しかし, 350 °C 以上に昇温すると, MoS₂ の分子振動に由来する 2 つのピークが確認できる。この時, MoO₃ に由来するピークはなく, MoS₂ 由来のピークのみが鋭く立ち上がっていることが確認できる。実験条件 3 ではすべての温度条件でピークを確認することができず, 薄膜が形成されていないことがわかる。これは, 薄膜を構成する元素を含む原料が沈殿しているため(図 3-1), 超音波振動で搬送できなかった, もしくは, たとえ搬送されていたとしても本実験の成膜温度域では成膜反応に寄与しないほど安定な物質に変化していたことが考えられる。

以上の結果から, ミスト CVD による MoS₂ 薄膜の成膜には, メタノール溶媒を用いた前駆体溶液が適していると言える [2]。

Table. 3-1 実験条件

| | Expt.1 | Expt.2 | Expt.3 |
|-----------------------|--|--------|-----------------------|
| Solute | (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ · 4H ₂ O, CH ₄ N ₂ S | | |
| Solvent | H ₂ O | MeOH | H ₂ O+MeOH |
| Concentration [mol/L] | (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ · 4H ₂ O : CH ₄ N ₂ S (0.00180 : 0.0500) | | |
| Growth time | 10 min | | |
| Substrate Temp. | 200 - 400 °C, intervals 50 °C | | |
| Substrate | Qz | | |
| Growth system | Fine Channel type mist CVD system | | |
| Gas | Ar | | |
| Carrier Gas [L/min] | 2.5 | | |
| Dilution Gas [L/min] | 4.5 | | |
| Ultrasonic transducer | 2.4 MHz, 24 V · 0.625 A, 3 | | |

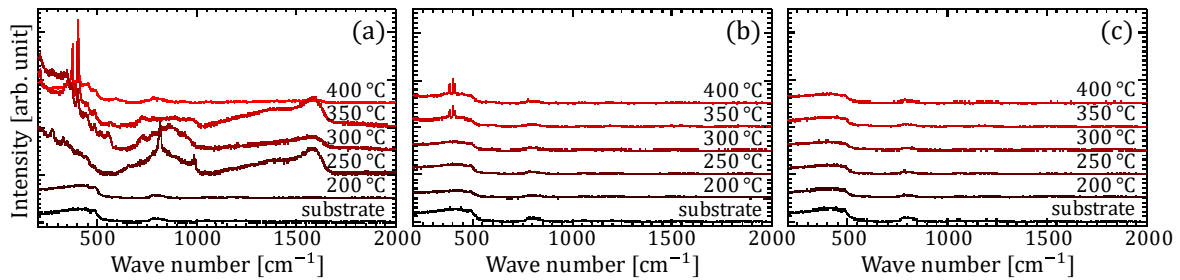


Fig. 3-2 超純水，メタノール，90%メタノール水溶液の各溶媒に前駆体試薬を溶解した原料溶液を使用して作製した試料のラマン分光法による測定結果。(a)水溶媒で作製した試料では， MoS_2 由来のピークの他に MoO_3 に由来すると思われる複数のピークが確認できる。(b)一方，メタノール溶媒で作製した試料では MoS_2 に由来するピークのみが確認できる。(c)また，混合溶媒を使用した場合，ラマン分光法からは薄膜の形成が認められなかった。

3-2 化学量論比に基づいた溶液濃度による成膜実験

前節の成膜実験からメタノールを溶媒に使用した実験条件 2 であれば，大気圧雰囲気であっても大気中の酸素や水の影響により，酸化物薄膜の形成が支配的とならず，十分に硫化物薄膜が作製可能であることが明らかとなったため，化学量論比に従って濃度を調整した溶液を用いて成膜実験を行うこととした [2]。実験条件を表 3-2 に示す [2]。使用した前駆体は前節の成膜実験と同様，原料溶液濃度は MoS_2 の化学量論比から考慮し， $(\text{NH}_3)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4\text{N}_2\text{S} = 1 : 14$ となるように， $(\text{NH}_3)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4\text{N}_2\text{S} = 0.00357 : 0.050 \text{ mo/L}$ と調整した。また，溶媒にはメタノールを使用した。c.g.と d.g.ともに窒素(N_2)ガスを使用し，流量はそれぞれ，2.5, 4.5 L/min とした。基板は厚み 0.6 mm, 30 mm 角 の熱酸化シリコン($\text{SiO}_2 : 100 \text{ nm}$, $\text{p}^+\text{-Si } 0.02 \Omega\text{cm}$)を使用した。成膜温度を 200 °C から 400 °C まで 50 °C 間隔で変化させ，薄膜形成の成膜温度依存を検討した。基板は成膜前にアセトン，イソプロパノールに浸漬し超純水で十分に洗浄し表面の塵埃と有機物を除去した後，成膜温度で 2 分間オゾン(O_3)アニールを行った。

成膜前後の基板表面の図 3-3 に成膜後の試料のラマン分光法による測定結果を示す [2]。前節の実験条件 2 と同様に 200~300 °C の低温ではラマン分光法からは薄膜の形成を確認することはできず，成膜温度が 350 °C 以上になると 380 cm^{-1} と 407 cm^{-1} に MoS_2 の E_{2g}^1 と A_{1g} に由来するピークが確認できる。微小角入射 X 線回折(Grazing Incident X-ray Diffraction : GIXD)を用いて分析したところ，基板の Si 由来の GIXD ピーク強度が小さくなっていることから，基板上に薄膜が形成されていることはうかがい知れるが， MoS_2 由来のピークが確認できない [2]。以上の結果から，アモルファス状の薄膜が形成されていると思われる(図 3-4) [8]。

Table. 3-2 化学量論比を考慮した溶液濃度における成膜条件

| | | Expt.4 |
|-----------------------|---|---|
| Solute | : | $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ |
| Solvent | : | MeOH |
| Concentration [mol/L] | : | $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ (0.00357 : 0.0500) |
| Growth time | : | 10 min |
| Substrate Temp. | : | 200 – 400 °C, intervals 50 °C |
| Substrate | : | SiO_2/Si (SiO_2 : 100 nm, $\text{p}^+\text{-Si}$ 0.02 Ωcm) |
| Growth system | : | Fine Channel type mist CVD system |
| Gas | : | N_2 |
| Carrier Gas [L/min] | : | 2.5 |
| Dilution Gas [L/min] | : | 4.5 |
| Ultrasonic transducer | : | 2.4 MHz, 24 V · 0.625 A, 3 |

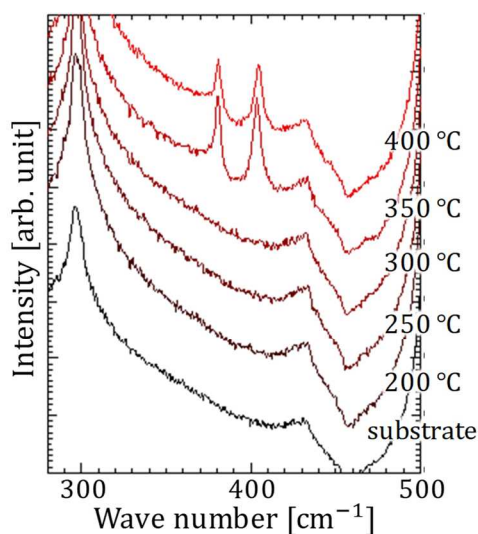


Fig. 3-3 化学量論比に基づいて作製した原料溶液を用いて成膜した試料のラマン分光法による測定結果。前節の成膜実験と同様に低温(~300 °C)では MoS_2 の形成が認められないが、高温(350 °C~)になると MoS_2 由来のラマンスペクトルが確認できる。

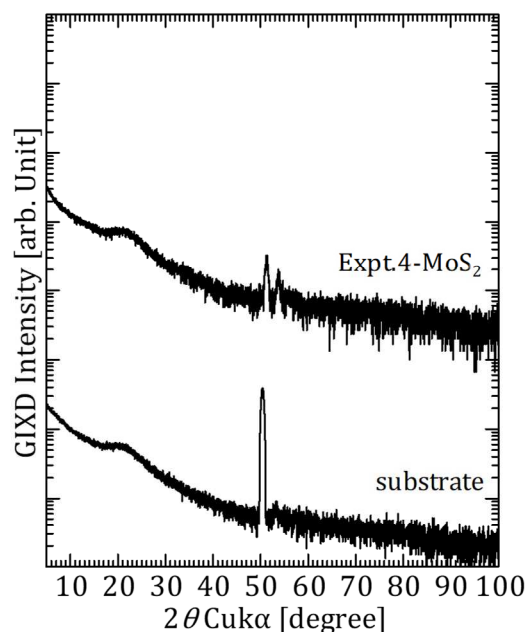


Fig. 3-4 化学量論比に基づいて作製した原料溶液を用いて成膜した試料のGIXDによる測定結果。成膜後の試料からはSi基板由来のGIXDピーク強度が減少していることから、薄膜が形成されていることがうかがい知れるが、 MoS_2 由来のピークが確認できないため、アモルファスな薄膜が形成されているものと思われる。

3-3 TG-DTA による前駆体材料の熱分解過程の分析

400 °C以下という従来手法と比較して圧倒的な低温での成膜を実現した理由について、TG-DTAを用いて各前駆体の熱分解過程を分析することにより検討した。図 3-5(a)に $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ の TG-DTA による分析結果を示す。試料温度が 177 °Cに達すると急激に重量が減少し、凡そ 550 °Cで完全に昇華していることがわかる。チオウレアの融点は 76~182 °Cであると報告があり、さらに減圧下では 150~160 °Cで昇華すると報告があるため [9], 177 °Cでの急な重量の減少は、試料の昇華によるものと推測される。一部分は昇華せず、S 単体として試料ホルダ(パン)内に残り、550 °Cで昇華したことが考えられる。乾燥空気中での $(\text{NH}_3)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ は、100 °Cで H_2O が蒸発し、280 °Cで NH_3 が分離していることが予想される。さらに、760 °C付近で大きな重量変化を伴う吸熱反応が確認でき、この時、出発原料に対する重量比が 64%となっていることから、最終的に 7MoO が形成されていることが予想される(図 3-5(b))。一方、不活性なヘリウム(He)ガス雰囲気と同様に熱分解挙動を測定したところ、乾燥空気中での挙動と同様に、760 °C 付近で吸熱反応を伴う大きな重量変化が見られ、最終的に重量がゼロとなり、乾燥空気雰囲気とは異なり、昇華しているものと思われる(図 3-5(c))。この分析結果が示すように $(\text{NH}_3)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ は今回の成膜実験で薄膜の形成が認められた成膜温度域(350~400 °C)では MoS_2 の生成反応が生じる温度ではないことが推察される。しかし、実際の実験結果からは MoS_2 が形成されていると考えられる結果を得た。これは $(\text{NH}_3)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ をメタノールに溶解することで、より熱分解温度の低い中間生成物へと変化したことが考えられる。これは、メタノール溶液を攪拌する前後で明らかに溶液の様子が変化することや(図 3-5)、超純水、メタノール、メタノールと超純水の混合溶媒を用いて作製した溶液お

よび、前駆体を溶解する順番に伴い異なる液色を示すことから溶液中で前駆体の状態が変化していることが予想できる [2]。

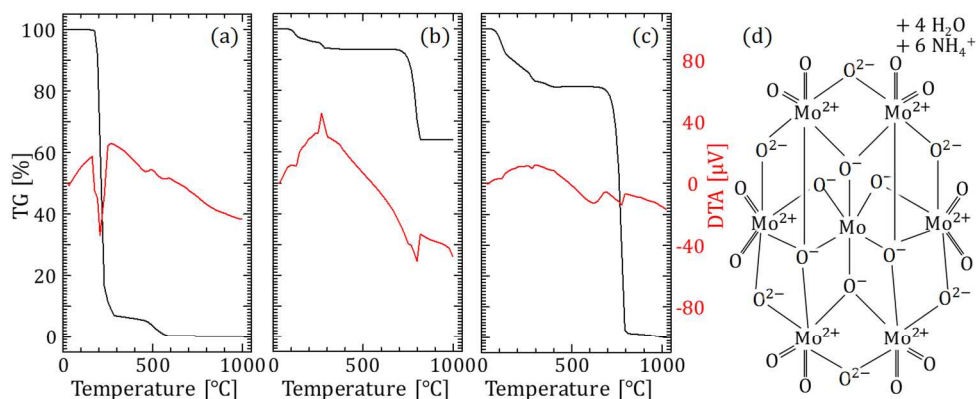


Fig. 3-5 乾燥空気中での(a) $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ 、(b) $(\text{NH}_3)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ と(c)ヘリウム(He)雰囲気での $(\text{NH}_3)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ のTG-DTAによる熱分解挙動の解析結果。(d) $(\text{NH}_3)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の構造式である。は $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ は乾燥空気雰囲気中で170 °C程度で昇華、蒸発していることがわかる。一方、 $(\text{NH}_3)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ は乾燥空気中では、乾燥空気中の酸素原子と結合し、760 °C付近で 7MoO が形成されることがわかる。またHe中では760 °C付近で昇華することがわかる。

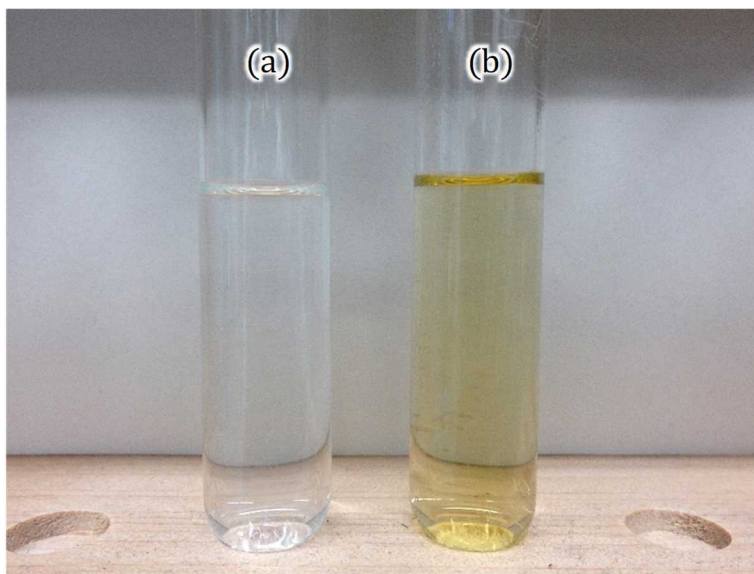


Fig. 3-6 (a)メタノール溶液作製直後と(b)十分に攪拌した後の溶液の様子。作製直後は無色透明であるのに対し、十分に攪拌すると黄色透明の溶液となる。

3-4 形成される MoS_2 薄膜の面内分布の改善

従来の CVD では、 MoS_2 薄膜の形成に $700\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$ 程度の高温を必要とするが、ミスト CVD では、 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 以下と従来手法では達成できなかった圧倒的な低温かつ、真空プロセスを経ることなく低環境負荷で成膜が可能であり、 MoS_2 薄膜作製手法として非常に有望であることが示された [2]。成膜後の基板表面の様子を見ると、肉眼では基板全面に亘って均一に成膜されているように見受けられるが、図 3-7 が示すように、基板上的ミストが導入される側(上流)から排気される側(下流)かけてラマンスペクトルのピーク強度が弱くなり、場所によっては MoS_2 の形成を示すラマンピークが現れないことが確認された。ラマン分光法において、ピーク強度は結晶の配向や濃度に左右される。ピーク強度が小さければ、配向性が悪く低濃度であり、ピーク強度が大きければ、配向性が良く高濃度である [10] [11]。つまり、形成された MoS_2 薄膜には面内分布が生じていることがわかる [2]。

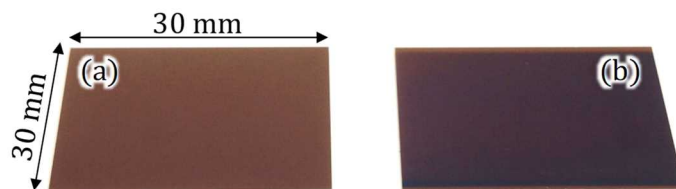


Fig. 3-7 (a)成膜前と(b) MoS_2 成膜後の基板表面の様子。肉眼で見る限りでは基板全面に亘って均一に薄膜が形成されているように見受けられる。

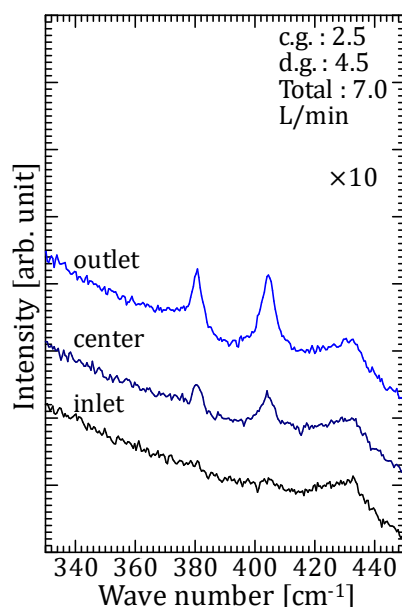


Fig. 3-8 化学量論比に基づいて作製した原料溶液を用いて成膜した試料の各ラマン分光法による測定結果。測定位置によってラマンスペクトル強度に差が見られ、下流側になるにつれて強度が増大することがわかる。

これまでの成膜実験では経験則からガス流量は c.g.= 2.5 L/min 、d.g.= 4.5 L/min 合計 7.0 L/min が適当であるとされてきたため、この条件を用いてきた。しかし、ガス流量の最適値はガス種、前

駆体材料，溶媒，反応炉内の流路高さ等，様々な要因によって変化することが考えられる。そこで，大面積基板に対して面内分布のない均一，均質な MoS_2 薄膜の作製を実現するために供給するガス流量の最適化を行った。

成膜条件を表 3-3 に示す [2]。使用した原料溶液，基板，基板の洗浄方法の条件は前節の成膜実験と同様である。ここでは，成膜温度を $400\text{ }^\circ\text{C}$ とした。c.g., d.g.ともに N_2 ガスを使用し，ガス流量は c.g./d.g. = 2.5/3.0, 2.0/2.5, 2.5/1.0, 2.0/1.0 L/min の計 4 条件を設定し，比較を行った。

図 3-9 に各ガス流量条件で成膜した試料のラマン分光法による測定結果を示す。条件 5 は前節の条件 4 から d.g.の流量を 1.5 L/min 下げた条件である。この条件ではラマンスペクトルの強度差が生じており，均一性の改善は見られない。次に条件 6 は c.g., d.g.ともに流量を下げた条件である。この場合でも面内分布が確認できる。また，下流側のピーク強度が明確に高くなっていることがわかる。条件 7 は条件 5 の d.g.を 2.0 L/min 下げた条件である。この条件では基板の中央と下流側のラマンスペクトルの強度が同程度になっていることが確認でき，基板の中より下流の均一性の向上が認められるが，上流側のピーク強度との差が非常に大きくなっている。条件 8 は条件 7 からさらに c.g.の流量を 0.5 L/min 下げた条件である。この条件では，いずれの位置で測定した場合でも，同程度のラマンスペクトル強度を示しており，基板全面に亘って均一な薄膜が形成されていることが考えられる。また，条件 4 で作製した試料と比較してピーク強度が非常に高くなっていることがわかる。図 3-9 に各実験条件において作製したサンプルの GIXD の結果を示す。過去に MoS_2 の六角形の結晶構造に由来する $\text{MoS}_2(002)$ のピークが 14.4° に確認されると報告がある [8][63]。本研究で作製した試料では，最も均一な薄膜が作製することができた実験条件 8 でのみ，その近傍にピークを確認することができる。

Table. 3-3 面内分布改善に向けたガス流量の最適化実験

| | Expt.5 | Expt.6 | Expt.7 | Expt.8 |
|-----------------------|--------|--------|--------|--------|
| Solute | : | | | |
| Solvent | : | | | |
| Concentration [mol/L] | : | | | |
| Growth time | : | | | |
| Substrate Temp. | : | | | |
| Substrate | : | | | |
| Growth system | : | | | |
| Gas | : | | | |
| Carrier Gas [L/min] | 2.5 | 2.0 | 2.5 | 2.0 |
| Dilution Gas [L/min] | 3.0 | 2.5 | 1.0 | 1.0 |
| Ultrasonic transducer | : | | | |

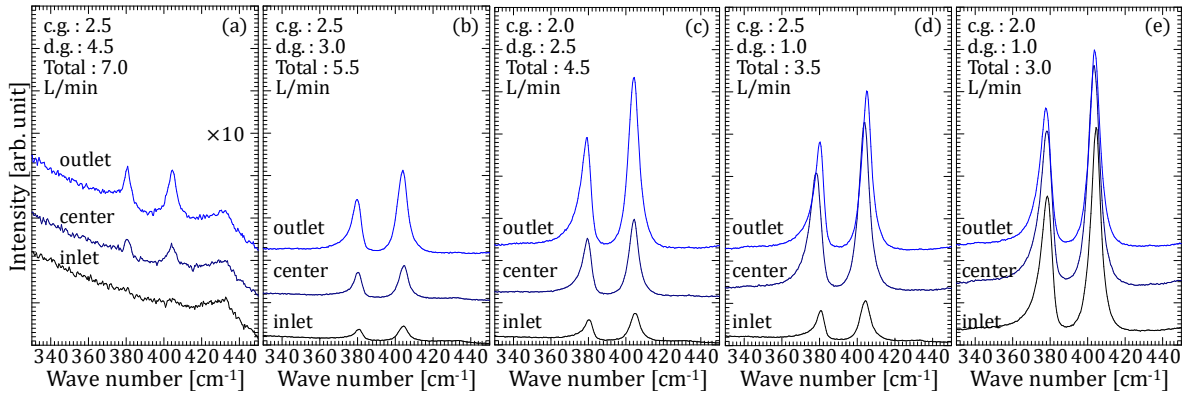


Fig. 3-9 各ガス流量条件によって成膜した試料のラマン分光法による測定結果。最適化前には基板の上流から下流にかけてラマンスペクトルの強度に差が見られたが、合計のガス流量を3.0 L/minまで下げた場合、面内分布の改善が確認できる。

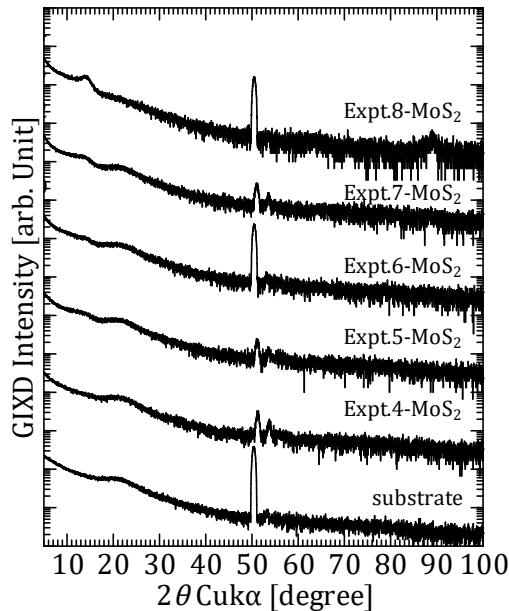


Fig. 3-10 各ガス流量条件によって成膜した試料のGIXDによる測定結果。最適化前にはMoあS₂に由来するピークは確認できないが、最も均一に成膜できた条件では14.4°付近にMoS₂の(002)配向に由来するピークが確認できる。

薄膜の均一性は供給するガスの流量を下げることにより、改善されることが明らかとなったが、この要因を、反応炉内を流れるミストの滞留時間から考察する。基板上的流路幅が 28 mm、流路高さが 1 mm であり、窒素ガスを理想気体と見做し、反応炉内は等圧膨張であると仮定するとボイル=シャルルの法則より室温から 400 °Cまで昇温した際の気体の体積膨張を考慮すると、流量が多い実験条件 4 では、

$$V_H = \frac{T_H}{T_L} V_L = \frac{673.15}{300.15} \times 7.0 \times 10^{-3} \approx 15.7 \times 10^{-3} \text{ [m}^3/\text{min]}$$

となり、基板上的ミストの流速は

$$\frac{15.7 \times 10^{-3} [\text{m}^3/\text{min}]}{1.0 \times 10^{-3} \times 28 \times 10^{-3} [\text{m}^2]} = 560.7 [\text{m}/\text{min}] \approx 9.34 [\text{m}/\text{s}]$$

となり、30 mm 角上の基板をおよそ 3.21 [ms] で通過する。ミストガスは反応炉内に導入されると、液滴が熱伝導率の悪い蒸気膜に覆われることにより熱伝導が阻害され、蒸発時間が増加する、ライデンフロスト効果[48]により熱分解温度に達するまでに時間を要する。そのため基板の上流側では供給されたミストガスが十分に加熱されず、熱分解温度に達するまでに通過してしまうため、前駆体の供給がされなかったと考えられる。一方、実験条件 8 では体積が

$$V_H = \frac{673.15}{300.15} \times 3.0 \times 10^{-3} \approx 6.73 \times 10^{-3} [\text{m}^3/\text{min}]$$

となり、ミストガスの流速は

$$\frac{6.73 \times 10^{-3} [\text{m}^3/\text{min}]}{1.0 \times 10^{-3} \times 28 \times 10^{-3} [\text{m}^2]} \approx 240.3 [\text{m}/\text{min}] \approx 4.00 [\text{m}/\text{s}]$$

となり、基板上を通過するのに要する時間はおよそ 7.49 [ms] となる。つまり、実験条件 8 では反応炉内を低速で流れることにより基板の上流側でも十分に加熱され、ミストガスが熱分解温度まで昇温し、基板全面に亘って均質に前駆体が供給されたと考えられる。また、計算からライデンフロスト効果の影響を検討すると、本研究で用いた 2.4 MHz の周波数の超音波振動子で生み出されるメタノールのミストの直径は

$$d = 0.68 \left(\frac{\pi \sigma}{\rho f^2} \right)^{\frac{1}{3}} = 1.73 [\mu\text{m}]$$

である [64]。このミストを一般的な液滴周りの熱収支のみを考慮した液滴の蒸発時間を求める式

$$\tau_e = \frac{(2r_0)^2}{\left\{ \frac{8k_l}{\rho_l \lambda} (\Delta T) \right\}} \quad (\text{I})$$

とライデンフロスト状態にあるときの液滴の蒸発時間を求める式 [14]

$$\tau_e = 37.8 \sqrt{\frac{r_0}{g}} \left(\frac{k_{vs} \Delta T}{\rho_{vs} D \lambda} \right)^{-0.735} \left(\frac{\rho_l}{\rho_{vs}} \right)^{0.407} \left(\frac{C_{ps} \mu_{vs}}{k_{vs}} \right)^{-0.874} \left(\frac{\mu_{vs}}{\rho_{vs} D} \right)^{0.714} \left(\frac{D}{\sqrt{g r_0^3}} \right)^{-\frac{1}{3}} \quad (\text{II})$$

から算出すると、(I)式では、 $\tau_e = 0.00467$ [ms]、(II)式では $\tau_e = 8.48$ [ms]となり、ライデンフロスト効果により、液滴蒸発時間は約 1360 倍となる。

Table. 3-4 メタノールの各物性値

| | | |
|----------------------------------|----------|-----------------------|
| k_l [W/(m · k)] | 熱伝導率(液) | 0.202 |
| k_{vs} [W/(m · k)] | 熱伝導率(蒸気) | 0.00324 |
| ρ_l [kg/m ³] | 密度(液) | 748.36 |
| ρ_{vs} [kg/m ³] | 密度(蒸気) | 0.82987 |
| μ_{vs} [kg/(m · s)] | 動粘度(蒸気) | 1.57×10^{-5} |
| λ [J/kg] | 気化熱 | 1.10×10^6 |
| C_{pl} [J/kg · K] | 比熱(液) | 2825.7 |
| C_{ps} [J/kg · K] | 比熱(蒸気) | 1.83×10^3 |
| T_b [K] | 気化温度 | 64 |
| T_0 [K] | 初期温度 | 30 |
| g [m/s ²] | 重力加速度 | 9.80665 |
| D [m ² /s] | 拡散係数 | 3.83×10^{-5} |
| r_0 [m] | 液滴径 | 1.73×10^{-6} |
| f [Hz] | 振動数 | 2.4×10^6 |
| σ [mN/m] | 表面張力 | 22.01 |

3-5 成膜された MoS₂ の層数の検討

ガス流量の調整により、基板上的ミストの上流側、中央、下流側のいずれの箇所においても、MoS₂の面外振動(E_{2g}^1)に由来する 378.5 cm^{-1} と面内振動(A_{1g})に由来する 404.5 cm^{-1} の2つのラマンスペクトルが確認されたことから MoS₂ が成膜されていることが明らかとなった。また、いずれの箇所においてもラマンスペクトルの位置や強度に大きな差はなく、均一に成膜されていることが明らかとなった。ところで、一般的に形成された MoS₂ の層数を推算するために2つのピーク間距離が用いられる。単層からバルクになるにつれ E_{2g}^1 では $384.7 \sim 383 \text{ cm}^{-1}$ 、 A_{1g} では $402.7 \sim 407.8 \text{ cm}^{-1}$ に遷移することが知られている [3] [15]。層数が少なくなるにつれ、ピーク間距離が減少することが確認されており、原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscopy : AFM)の結果と合わせて信頼できるデータであるとされている [15]。 E_{2g}^1 の振動モードは、MoS₂ の層が積層されることによる表面構造の変化や層間のクーロン力が分子振動に影響を与えられ、ファンデルワールス力の増減は分子振動に影響を与えないと考えられている。一方、 A_{1g} の振動モードは、層数の変化によるファンデルワールス力の増減が原子振動に影響を与えられている。層数が多くなると、ラマンシフトのピーク位置が高波数側へとシフトするが、これは面内振動が抑制されるためであると考えられている [15]。本研究においても、ラマン分光法を用いて層数を検討した。本研究で成膜された MoS₂ の2つのピークの間隔は 26 cm^{-1} であることから4層以上の MoS₂ が成膜されていることが明らかとなった [3]。MoS₂ は、単層とバルクの状態で特性が大きく変化することが知られている。そこで、将来的なデバイスへの応用を見据えて、MoS₂ 薄膜の層数の時間依存を検討した。実験条件を表 3-5 に示す。成膜時間をそれぞれ、0.5, 1, 3, 5, 10 分間とし、それ以外の条件に関しては、最も均一に成膜することができた条件を用いた。

Table. 3-5 層数制御に向けた膜厚の時間依存の検討

| | Expt.9 | Expt.10 | Expt.11 | Expt.12 | Expt.13 | |
|-----------------------|--------|--|---------|---------|---------|----|
| Solute | : | (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ · 4H ₂ O, CH ₄ N ₂ S | | | | |
| Solvent | : | MeOH | | | | |
| Concentration [mol/L] | : | (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ · 4H ₂ O : CH ₄ N ₂ S (0.00357 : 0.0500) | | | | |
| Growth time [min] | : | 0.5 | 1 | 3 | 5 | 10 |
| Substrate Temp. | : | 200 – 400 °C, intervals 50 °C | | | | |
| Substrate | : | SiO ₂ /Si (SiO ₂ : 100 nm, p ⁺ -Si 0.02 Ωcm) | | | | |
| Growth system | : | Fine Channel type mist CVD system | | | | |
| Gas | : | N ₂ | | | | |
| Carrier Gas [L/min] | : | 2.0 | | | | |
| Dilution Gas [L/min] | : | 1.0 | | | | |
| Ultrasonic transducer | : | 2.4 MHz, 24 V · 0.625 A, 3 | | | | |

図 3-11 にラマン分光法による結果を示す。条件 9 と 10 では、ラマン分光による結果から、薄膜の形成を確認することができなかった。条件 11, 12, 13 では、成膜時間が長くなるにつれ、ピーク強度が高くなり、MoS₂ 薄膜の形成には時間依存があることが確認された。しかし、成膜時間の長短によるピークトップ間の変化は確認できなかった。

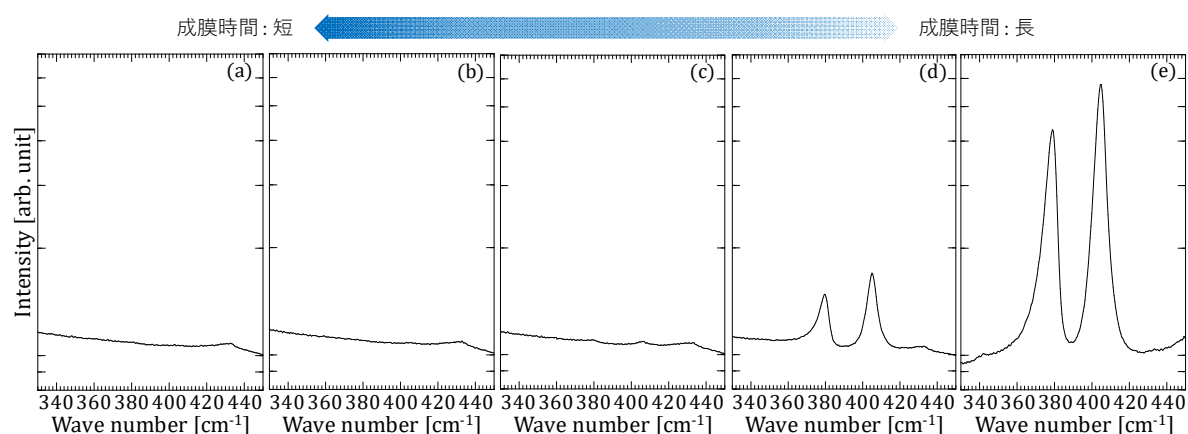


Fig. 3-11 (a)0.5分, (b)1分, (c)3分, (d)5分, (e)10分で成膜した試料のラマン分光法による結果。1分未満の成膜時間では、薄膜の形成を確認することができない。一方、3分以上成膜した場合、MoS₂に由来する2つのピークが確認できるが、ピークトップ間距離の変化は確認できない。

Table. 3-6 成膜時間とピーク間距離の関係

| | Expt.9 | Expt.10 | Expt.11 | Expt.12 | Expt.13 |
|--------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Growth time | 0.5 min | 1 min | 3 min | 5 min | 10 min |
| A_{1g} [cm ⁻¹] | - | - | 406.3 | 405.0 | 405.0 |
| E_{2g}^1 [cm ⁻¹] | - | - | 379.4 | 379.4 | 379.0 |
| Δ [cm ⁻¹] | - | - | 26.9 | 25.5 | 26.0 |

3-6 透過型電子顕微鏡(TEM)による断面観察

以上までの結果から、ミスト CVD により MoS_2 が成膜されていることは、ラマン分光法や GIXD の結果から明らかとなった。しかしながら、成膜された MoS_2 の層数の時間を検討したところ、ラマン分光法からは層数の変化が確認できなかった。つまり、実際に成膜された MoS_2 が層状構造を有しているかについては議論ができていない。そこで、透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscopy : TEM)を用いて、作製した試料の断面を直接観察することとした。

まず TEM 観察にあたり、試料作製のために収束イオンビーム(Focused Ion Beam : FIB)を使用して成膜した MoS_2 を 100 nm 程度まで薄片化した。照射したイオンによるダメージを防ぐため、FIB による加工の前に MoS_2 の表面にカーボンインクをスピコートし、試料表面を保護した。

図 3-12 にミスト CVD を用いて作製した MoS_2 の TEM 断面像を示す。TEM 断面像から、熱酸化シリコンの SiO_x 層とカーボンインクの間には 7~8 層の層状構造が確認できる。 MoS_2 の原子層厚みは 0.615 nm であることが知られているが、7~8 層の MoS_2 の場合、膜厚はおよそ 4.3~4.9 nm となる。本実験で成膜された MoS_2 の膜厚は TEM 断面像から 4.6 nm 程度であることからこの層状構造を持つ薄膜が MoS_2 であることを証明している。さらにエネルギー分散型 X 線分析(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy : EDS)から層状に堆積している箇所から Mo と S が検出されており、 MoS_2 が形成されていることが分かる [16]。

以上の結果から、ミスト CVD によって 400 °C という従来手法と比較しても圧倒的な低温かつ大気圧下において 30 ミリ角基板上に層状構造を持つ MoS_2 が形成されていることが明らかとなった。

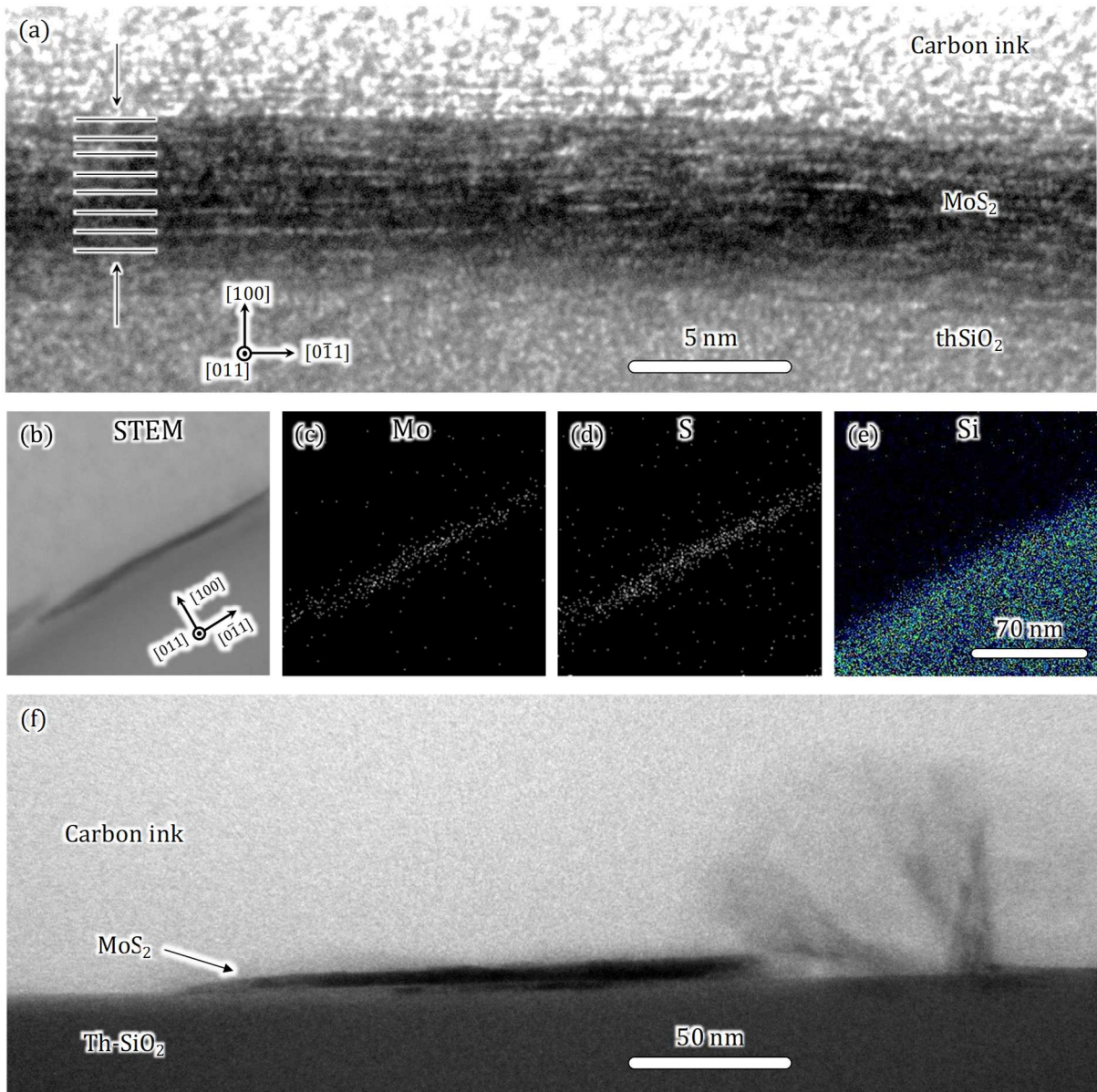


Fig. 3-12 ミストCVDを用いて、成膜温度400 °Cで30ミリ角熱酸化シリコン上に成膜した MoS_2 の (a)断面TEM像と (b) STEM像, (c)-(e) EDSによる分析結果, (f)低倍率の断面TEMから島状に分布していることや、はがれているような箇所が見受けられる。

3-7 分光エリプソメトリーによる光学的解析

TEM 断面像から形成された MoS_2 の膜厚は約 4.6 nm であることが分かった。これまでは層数、膜厚の情報が得られなかったため詳細な光学的解析が行えなかったが、得られた膜厚の情報から分光エリプソメトリーを用いて光学定数を求めることが可能となった。分光エリプソメトリーでは、光学モデルを用いて偏光の位相差(Δ)および反射振幅比角(ψ)を変換することにより試料の複素誘電率を求めることができる。複素誘電率の虚部 ϵ_2 は光吸収に伴う誘電損失を表すことが知られており、過去に Tauc-Lorentz モデルにより複素誘電率を求めた例が報告されている [17]。そこで本研究では、光吸収を確率分布として簡単に記述することができるガウシアン振動子を用いて光学モデルを構築し、 MoS_2 の複素誘電率を求めることとした [16]。本研究では入射光波長 190 nm から 1700 nm の範囲で測定を行った。また、入射光を 63° から 75° まで 3° 間隔で変更して測定を行った。複数角度で測定を行ったのは、各入射光から得られたデータはそれぞれ独立のため、複数角度測定することにより、精度よくフィッティングが行えるためである。

まず初めに、表 3-7 に示す 4 つのガウシアン振動子を用いて光学モデルを作製し、フィッティングを行ったところ精度よくフィッティングが行われた。測定後に求めた誘電関数を図 3-13(a) に示す。図から、1.99, 2.66, 3.68, 5.88 eV にピークが確認できる。文献にて、 MoS_2 は 1.9, 2.1, 2.7 eV に励起子の生成に由来するピークが確認できると報告されており [17][18][19][20]、本結果は、1.99 eV と 2.66 eV の間にピークが重なっていることが考えられる。次に重なり合うピークを分離するため、表 3-8 に示す 5 つのガウシアン振動子を仮定して光学モデルを構築し、フィッティングを行った。5 つのガウシアン振動子を仮定した場合でも精度よくフィッティングが行われ、誘電関数が求められた。図 3-13(b) から、1.95, 2.16, 2.67, 3.62, 5.91 eV にピークが確認でき、従来手法で成膜された MoS_2 と同等の位置に吸収があることが分かった [16]。

さらに、エリプソメトリー測定から得られた吸光係数 κ を使用して、吸収係数 $\alpha=4\pi\kappa/\lambda$ を算出した。 MoS_2 を直接遷移及び間接遷移半導体と仮定したときのバンドギャップを Tauc plot から推算したところ、それぞれ 1.81, 1.55 eV と求められた(図 3-13 (c) (d))。また、約 2.0 eV 付近に観察されたショルダーピークは、おそらく 2.16 eV または 2.67 eV の励起子生成によって生じたものであると考えられる [16]。

また、報告されている文献では、0.5 eV という MoS_2 のバンドギャップよりも低いエネルギーに不純物による吸収に由来すると思われるピークが現れることが報告されている [21]。本研究で作製された MoS_2 薄膜からは MoS_2 の吸収由来以外のピークは認められないことから、品質の高い薄膜が形成されていることが示唆される。本件については、X 線光電子分光(X-ray photoelectron Spectroscopy: XPS)や EDS を用いてより詳細に検討する必要がある。

Table. 3-7 4つのガウシアン振動子による解析

| | Amp | En [eV] | Br [eV] |
|--------|-------|---------|---------|
| Gau. 1 | 0.627 | 1.99 | 0.381 |
| Gau. 2 | 1.17 | 2.66 | 0.709 |
| Gau. 3 | 1.20 | 3.68 | 1.91 |
| Gau. 4 | 0.857 | 5.88 | 1.34 |

Table. 3-8 5つのガウシアン振動子による解析

| | Amp | En [eV] | Br [eV] |
|--------|-------|---------|---------|
| Gau. 1 | 0.391 | 1.95 | 0.257 |
| Gau. 2 | 0.279 | 2.15 | 0.390 |
| Gau. 3 | 0.924 | 2.67 | 0.594 |
| Gau. 4 | 1.04 | 3.62 | 2.13 |
| Gau. 5 | 0.756 | 5.92 | 1.23 |

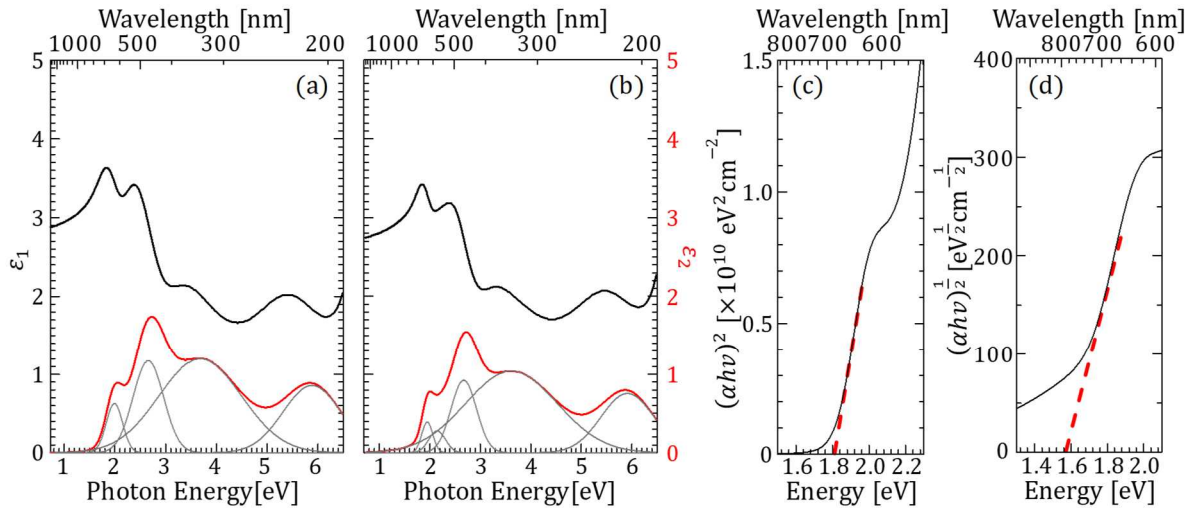


Fig. 3-13 分光エリプソメトリーの測定結果。ガウシアン振動子を用いて光学モデルを構築しフィッティングすることにより複素誘電率を算出した。(a)4つ及び(b)5つのガウシアン振動子を仮定して構築した光学モデルから算出した複素誘電率。(a)間接遷移及び(b)直接遷移型半導体と仮定した場合の試料のバンドギャップ。試料の複素誘電率から求めた吸収係数を用いて算出した。

3-8 X線反射率測定(X-ray reflectivity : XRR)

エリプソメトリーによる光学的解析によって詳細に分析したところ、品質の高い MoS₂ が形成されていることを示唆する結果を得た。一方、バルクの MoS₂ のバンドギャップは約 1.2 eV と報告されているにもかかわらず、本研究で作製した 7 層程度の MoS₂ のバンドギャップは間接遷移型半導体と仮定したとき 1.55 eV 程度と、過去文献の報告値よりも大きいことが明らかとなった。そこでより詳細にミスチ CVD によって成膜された MoS₂ の物性を分析するため、X 線反射率測定

(X-ray reflectivity : XRR)を用いて、形成された MoS₂ 薄膜の解析を行うこととした。

図 3-14 に XRR による密度と膜厚の測定結果を示す。ミスト CVD によって成膜された MoS₂ は膜厚が 2.0 nm、密度が 1.58 g/cm³ という結果が得られた。MoS₂ の密度は文献によると 5.0 g/cm³ と報告されており [22] [23], 本研究で作製された MoS₂ は密度が非常に低いことが明らかとなった。また、TEM から得られた膜厚 4.6 nm と比較して膜厚が薄くなっていることがわかる。この結果から、XRR の密度算出は X 線が照射された領域の平均値であると考え、ミスト CVD によって成膜された MoS₂ は文献値の密度と本研究での測定値から基板上的凡そ 30%を被覆していると考えられる。つまり、エリプソメトリー分析によって計算されたバンドギャップ値と文献値の差と XRR 測定から算出された密度と厚さは、ミスト CVD によって成膜された MoS₂ が微視的にみると不連続であることに起因する可能性が考えられる。実際にミスト CVD によって成膜された MoS₂ の低倍率の TEM 断面像から広い範囲で不連続または剥離していることが観察されており、連続的に成長していないことが確認できる。本成膜実験では、基板全面に亘って、無秩序に微結晶が点在しているような状態であることが予想されるため、各微結晶を二次元的に成長させる条件の最適化が必要である [16]。

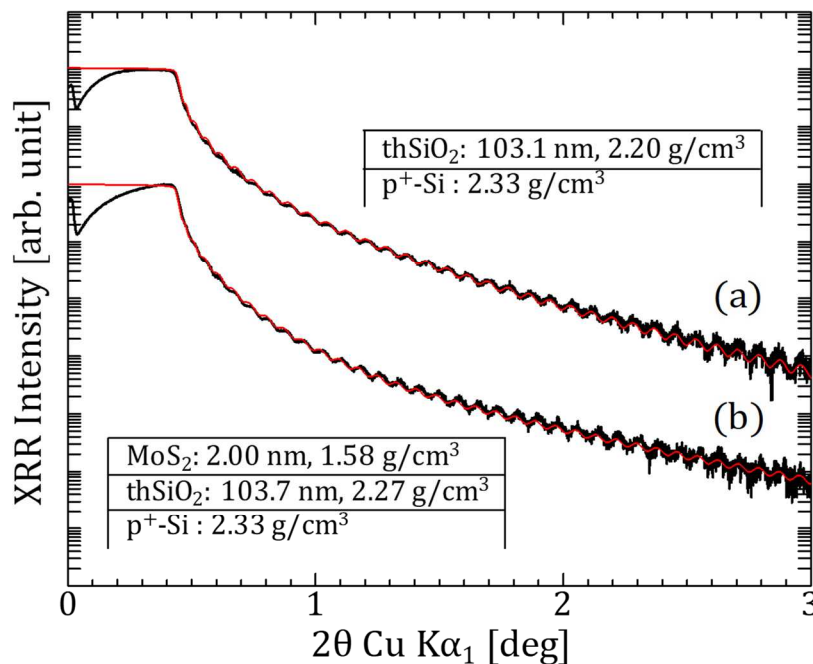


Fig. 3-14 成膜に使用した(a)熱酸化シリコン基板と(b)作製したMoS₂試料のXRR測定結果。文献値と比較して低密度なMoS₂が成膜されていることが分かる。

参考文献

- [1] 昭和化学株式会社, "安全データシート 七モリブデン酸六アンモニウム四水和物, 粉末," 2016.
- [2] S. Sato, M. Sakamoto, and T. Kawaharamura, "Fabrication of Molybdenum Disulfide (MoS₂) Layered Thin Films by Atmospheric-Pressure Solution Based Mist CVD," *J. Sci. Mater. Sci., Jpn*, vol. 68, no. 2, pp. 155-161, 2019.
- [3] H. Li, Q. Zhang, C. C. R. Yap, B. K. Tay, T. H. T. Edwin, A. Olivier, and D. Baillaregeat, "From bulk to monolayer MoS₂: evolution of Raman scattering," *Ad. Funct. Mater.*, vol. 22, pp. 1385-1390, 2012.
- [4] M. Diskus, O. Nilsen, and H. Fjellve, "Combination of characterization techniques for atomic layer deposition MoO₃ coating: from the amorphous to the orthorhombic α -MoO₃ crystalline phase," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 30, no. 1, p. 01A107, 2012.
- [5] M. S. Mihalev, C. M. Hardalov, C. G. Christov, M. Rinke, and H. Leiste, "Transition metal oxides as materials for additive laser marking on stainless steel," *Acta Polytechnica*, vol. 57, no. 4, pp. 252-262, 2017.
- [6] A. O.-Majkut, J. Ahokas, J. Lundell, and M. Pettersson, "Raman spectroscopy of acetic acid monomer and dimers isolated in solid argon," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 42, pp. 1670-1681, 2011.
- [7] C. M. Sabaté and H. Delalu, "Synthesis and stability of 2-tetrazenium salts [supplementary information]," *New J. Chem.*, vol. 35, no. 8, pp. 1640-1648, 2011.
- [8] L. Wu, A. Longo, N. Y. Dzade, A. Sharma, M. M. R. M. Hendrix, A. A. Bol, N. H. d. Leeuw, E. J. M. Hensen, J. P. Hofmann, "The Origin of High Activity of Amorphous MoS₂ in the Hydrogen Evolution Reaction[Supporting Information]," *ChemSusChem*, vol. 12, pp. 4383-4389, 2019.
- [9] 財団法人化学物質評価研究機構, "CERI 有害性評価書 チオ尿素 Thiourea," 2006.
- [10] 河東田 隆, レーザーラマン分光法による半導体の評価, 東京大学出版会, 1988.
- [11] 浜口 宏夫, 平川 暁子, ラマン分光法, 学会出版センター, 1998.
- [12] A. Tarasov, P. M. Campbell, M.-Y. Tsai, Z. R. Hesabi, J. Feirer, S. Graham, W. J. Ready, and E. M. Vogel, "Highly uniform trilayer molybdenum disulfide for wafer-scale device fabrication," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, pp. 6389-6400, 2014.
- [13] 川原村 敏幸, "ミスト CVD 法とその酸化亜鉛薄膜成長への応用に関する研究," 京都大学博士論文, 2008.
- [14] B. S. Gottfried and K. J. Bell, "Film Boiling of Spheroidal Droplets. Leidenfrost Phenomenon," *Ind. Eng. Chem. Fundamen.*, vol. 5, no. 4, pp. 561-568, 1966.

- [15] C. Lee, H. Yan, L. E. Brus, T. F. Heinz, J. Hone, and S. Ryu, "Anomalous Lattice Vibrations of Single and Few-Layer MoS₂," *ACS Nano*, vol. 4, no. 5, pp. 2695-2700, 2010.
- [16] S. Sato, N. Nitta, M. Sakamoto, L. Liu, P. Rutthongjan, M. Nishi, M. Ueda, T. Yasuoka, R. Hasegawa, Y. Tagashira, T. Ozaki, E. K. C. Pradeep, G. T. Dang, and T. Kawaharamura, "Challenges of fabrication of a large-area-uniform molybdenum disulfide layered thin film at low growth temperature by atmospheric-pressure solution-based mist CVD," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 57, no. 11, pp. 110306-1-5, 2018.
- [17] K. P. Dhakal, D. L. Duong, J. Lee, H. Nam, M. Kim, M. Kan, Y. H. Lee, and J. Kim, "Confocal absorption spectral imaging of MoS₂: optical transitions depending on the atomic thickness of intrinsic and chemically doped MoS₂," *Nanoscale*, vol. 6, no. 21, pp. 13028-13035, 2014.
- [18] M. Ye, D. Winslow, D. Zhang, R. Pandey, and Y. K. Yap, "Recent Advancement on the Optical Properties of Two-Dimensional Molybdenum Disulfide (MoS₂) Thin Films," *Photonics*, vol. 2, pp. 288-307, 2015.
- [19] Y. Yu, Y. Yu, Y. Cai, W. Li, A. Gurarslan, H. Peelaers, D. E. Aspnes, C. G. V. d. Walle, N. V. Nguyen, Y.-W. Zhang, and L. Cao, "Exciton-dominated Dielectric Function of Atomically Thin MoS₂ Films," *Sci. Rep.*, vol. 5, pp. 16996-1-7, 2015.
- [20] D. Li, X. Song, J. Xu, Z. Wang, R. Zhang, P. Zhou, H. Zhang, R. Huang, S. Wang, Y. Zheng, D. W. Zhang, and L. Chen, "Optical properties of thickness-controlled MoS₂ thin films studied by spectroscopic ellipsometry," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 421, pp. 884-890, 2017.
- [21] C. Yim, M. O'Brien, N. McEvoy, S. Winters, I. Mirza, J. G. Lunney, and G. S. Duesberg, "Investigation of the optical properties of MoS₂ thin films using spectroscopic ellipsometry," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 10, pp. 103114-1-5, 2014.
- [22] D. L. Perry, in *Handbook of Inorganic Compounds 2nd ed.*, CRC Press, 2011, p. 278.
- [23] H. Bergeron, V. K. Sangwan, J. J. McMorrow, G. P. Campbell, I. Balla, X. Liu, M. J. Bedzyk, T. J. Marks, and M. C. Hersam, "Chemical vapor deposition of monolayer MoS₂ directly on ultrathin Al₂O₃ for low-power electronics," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 110, no. 5, pp. 053101-1-5, 2017.
- [24] H. Li, J. Wu, Z. Yin, and H. Zhang, "Preparation and Applications of Mechanically Exfoliated Single-Layer and Multilayer MoS₂ and WSe₂ Nanosheets," *Acc. Chem. Res.*, vol. 47, pp. 1067-1075, 2014.

第4章 ミスト CVD による硫化スズ(SnS_x)の作製と特性評価

前章にて金属硫化物系層状薄膜作製においてミスト CVD が有望であることを示した。TMD だけにかかわらず、金属硫化物系層状物質は種々あることが知られており、ミスト CVD の成膜手法としての可能性を追求するために MoS_2 等のよく研究されている TMD 以外の薄膜の作製を検討した。

4-1 硫化スズ(SnS_x)とは

冒頭でも記述した通り、二次元層状物質には無数といえる数の物質が存在する。先述の MoS_2 のように遷移金属と硫黄との化合物である TMD 以外にも、硫化物系の層状物質が存在する。中でもスズ(Sn)と S の化合物である硫化スズ(SnS_x)は近年、資源が地球上に豊富に存在し安価であることや毒性が低いこと、化学的に安定であることから、次世代半導体材料として、 MoS_2 等の TMD とともに注目を集めている [1][2]。 SnS_x は、一硫化スズ(SnS)、二硫化スズ(SnS_2)、三硫化スズ(Sn_2S_3)等、複数の組成比の化合物が存在し、それぞれ異なる物性を示すことが知られている [3][4]。また、 SnS と SnS_2 は層状構造を有することが報告されている [5][6]。 SnS は、p 型の伝導性を示す 1.3~1.4 eV のバンドギャップを持つ直接遷移型半導体である。太陽光を最も効率よく電力に変換することが可能なバンドギャップが 1.3~1.5 eV であることから、太陽電池の光吸収層等の光素子としての応用が検討されている [7][8][9][10]また、高い圧電定数を持つことから、圧電素子としての応用例も報告されている [5]。 SnS_2 は、n 型の伝導性を示す 2.2~2.6 eV のバンドギャップを持つ間接遷移型半導体である [11][12]。近年、単層から数層程度の SnS_2 を用いた電界効果トランジスタ等のデバイス作製例が多数報告されており、移動度 $230 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、 $10^6\sim 10^8$ 程度の電流のオンオフ比を示すことから、次世代の電子デバイスとして期待されている [11][12]。また、リチウムイオン電池の負極材料への応用も検討されている [13]。 Sn_2S_3 も SnS と同様に、太陽電池の光吸収層としての応用が期待されている [14]。また、 SnS と SnS_2 は他の層状物質と同様に固体潤滑剤としての応用に向けた研究も盛んに行われている [15][89]。

4-2 第2世代(2^{nd} G)ミスト CVD による SnS_x の成膜

まず初めに先行研究と同様に、 MoS_2 の成膜に成功した実験系である第二世代(2^{nd} G)ミスト CVD を用いて SnS_x の作製を行った。成膜にあたり、成膜温度依存を検討することとした。

実際に成膜実験を行う前に TG-DTA を用いて前駆体の熱分解挙動を検討した。S 前駆体は MoS_2 に関する先行研究で使用したチオウレア($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$)を用いた。チオウレアは 170°C 付近で吸熱反応

を伴う重量減少が見られ、この時、反応後の重量比が7%になっていることから出発原料に対するSの重量比(42%)よりも遥かに大きく損失していることから急激な熱分解による蒸散、昇華が生じていると考えられる。Sn 前駆体として使用した塩化スズ二水和物($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)は乾燥空気中にて230 °C 付近において重量変化を伴う発熱反応が確認できる。この時、出発原料に対する生成物の重量比が53%になり、最終温度の500 °C まで安定していることが確認できる。これは乾燥空気中の酸素原子と結合し、酸化スズ(SnO)が形成されると同時に蒸発、昇華が生じていると考えられる。TG-DTA の結果から、250 °C 程度まで昇温した場合、 SnS_x 薄膜の形成が可能であることが予想される(図 4-1)。そこで本実験では、 SnS_x 薄膜形成の成膜温度依存を検討することとした。

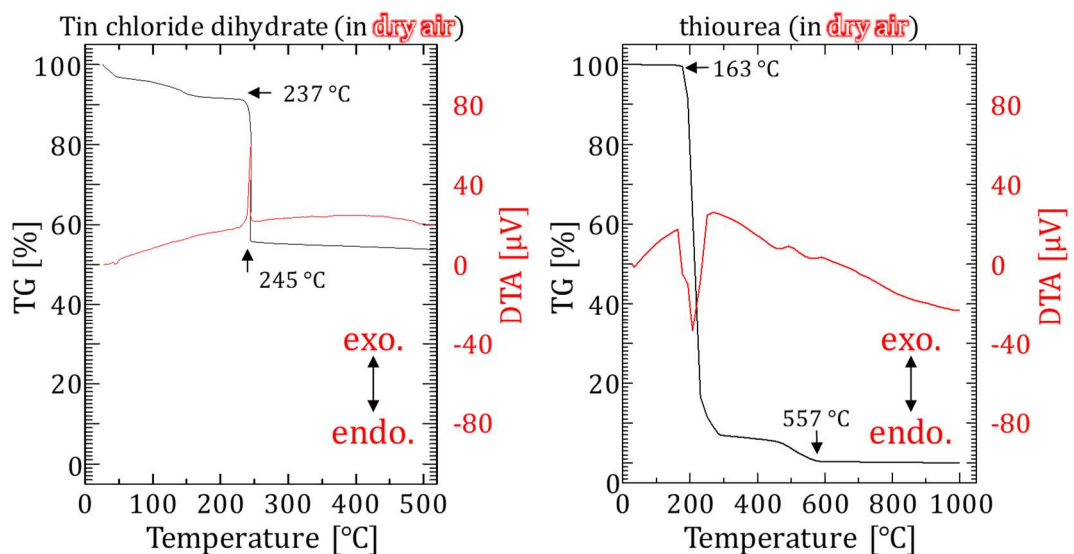


Fig. 4-1 TG-DTAによる $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ の熱分解挙動の分析結果。ともに250 °C程度で成膜反応に寄与することが考えられる。

表 4-1 に実験条件を示す。原料溶液は $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ を一つの容器でメタノール中に溶解し、攪拌子を用いて十分に攪拌した。溶液濃度は各前駆体試薬ともに 0.02 mol/L とした。成膜温度は 200~400 °C まで 50 °C 刻みで変化させた。基板は厚み 0.5 mm, 30 mm 角の石英を使用した。なお、石英基板は成膜前にイソプロパノール、アセトン、超純水に浸漬し、各溶媒で 2 分間超音波洗浄を行った。キャリアガスと希釈ガスには窒素(N_2)ガスを使用した。流量はそれぞれ 2.5, 4.5 L/min とした。

Table 4-1 2nd G ミストCVDシステムによるSnS_x成膜実験
Ex.1

| | |
|-----------------------|--|
| Solute | : SnCl ₂ · 2H ₂ O+CH ₄ N ₂ S |
| Solvent | : methanol |
| Concentration [mol/L] | : Pre.Sn : Pre.S = 0.02 : 0.02 |
| Growth time | : 10 min |
| Substrate Temp. | : 250~400 °C |
| Substrate | : Quartz |
| Growth system | : Fine Channel type mist CVD |
| Gas | : N ₂ |
| Carrier Gas [L/min] | : 2.5 |
| Dilution Gas [L/min] | : 4.5 |
| Ultrasonic transducer | : 2.4 MHz, 24 V · 0.625 A, 3 |

4-3 実験結果

図 4-2 に成膜後の試料の様子を示す。250 °C 以上になると褐色~黄色の薄膜の形成が認められる。また、基板上を流れる原料ミストの上流から下流にかけて薄膜形成に面内分布が生じていることが確認できる。図 4-3 にラマン分光による測定結果を示す。ラマン分光による測定結果からは 300 °C 以上の場合、223 cm⁻¹ と 303 cm⁻¹ 付近にピークが確認できる。これらのピークはそれぞれ、硫化スズ(II)(SnS)のA_gの分子振動に由来するものであると考えられる [1]。図 4-4 に X 線回折による測定結果を示す。XRD の結果からは度の成膜温度条件においても薄膜の形成に由来するピークは確認することができないが、微小角入射 X 線回折(Grazing Incident X-ray Diffraction : GIXD)から、300 °C の場合、10°付近にブロードなピークが確認できる。また、350 °C の場合では 14°付近に SnS₂ の(001)に由来すると考えられるピークが確認できる [17]。また、400 °C では 300 °C の場合と同様の位置にブロードなピークが確認できる。

TG-DTA を用いた試料の熱分解挙動の結果から 250 °C 程度で薄膜の形成が可能であると予想したが、実際の成膜実験では前駆体試薬の熱分解温度よりも 50 °C 程度高温の成膜温度が必要であるという結果が得られた。

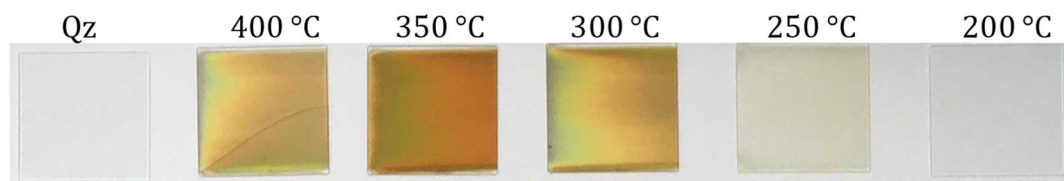


Fig. 4-2 2nd G ミストCVDによるSnS_x成膜後の試料の様子。成膜温度が250 °C以上になると褐色~黄色の薄膜形成が認められる。また、基板上を流れる原料ミストの上流から下流にかけて薄膜形成に面内分布が生じていることが確認できる。

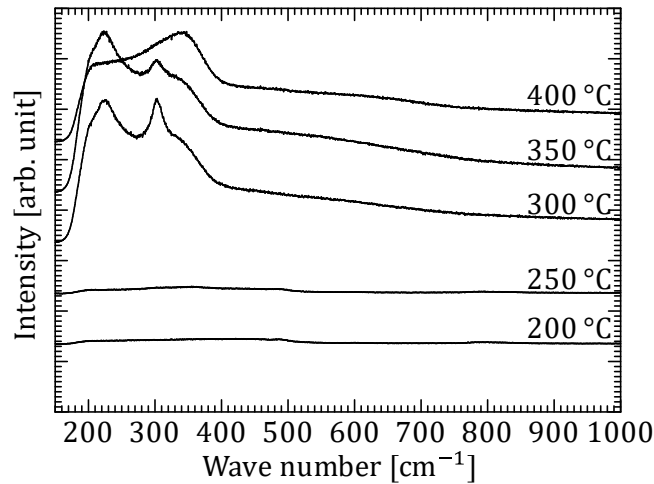


Fig. 4-3 2nd GミストCVDによって成膜したSnS_xのRaman分光法による結果。成膜温度が250 °C以下では、薄膜の形成に由来するラマンスペクトルを確認することはできない。成膜温度が300 °C以上になると223 cm⁻¹と313 cm⁻¹付近に硫化スズ(II)(SnS)のA_gと硫化スズ(IV)(SnS₂)の分子振動に由来すると考えられる2つのピークが確認できる。

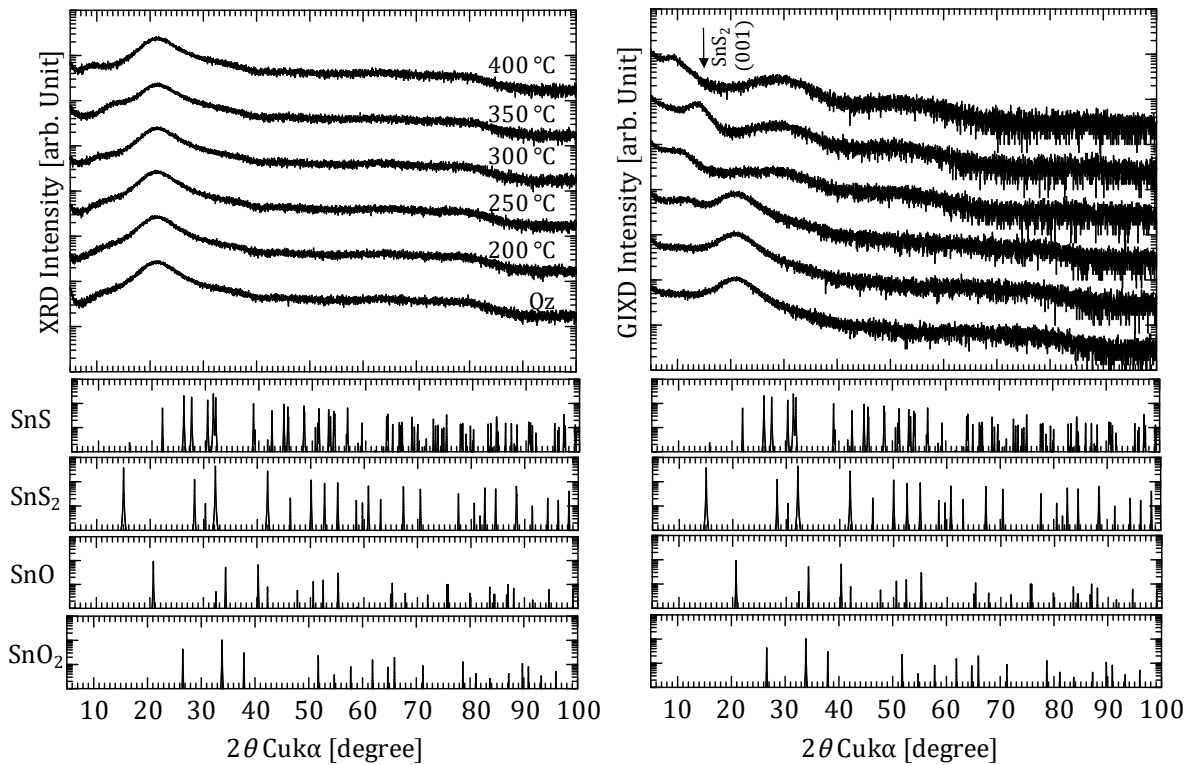


Fig. 4-4 2nd GミストCVDによって成膜したSnS_xのXRD, GIXDによる解析結果。XRDからはいずれの成膜温度条件でも薄膜の形成に由来するピークは認められない。一方, GIXDからは300 °Cの場合, 13 °付近にブロードなピークが確認できる。また, 350 °Cの場合では14 ° 付近にSnS₂の(001)に由来すると考えられるピークが確認できる。また, 400 °Cでは300 °Cの場合と同様の位置にブロードなピークが確認できる。

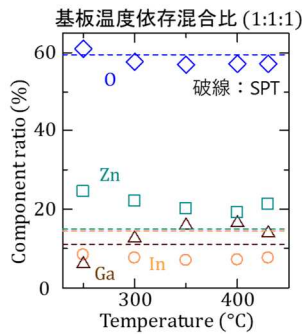
4-4 2nd G ミスト CVD の問題点

成膜実験の結果から、2nd G ミスト CVD では、各前駆体の熱分解温度以上の高温が必要であることが明らかとなった。これは二つ以上の前駆体試薬を同時に一つの溶媒に溶解していることに起因すると考えられる。先行研究においてインジウム-ガリウム-亜鉛酸化物(IGZO)やイットリウム鉄ガーネット(YIG)といった二つ以上の金属原料を含む薄膜を 2nd G ミスト CVD を用いて成膜した際、IGZO の場合、In : Ga : Zn = 1 : 1 : 1, YIG の場合、Y : Fe = 3 : 5 となるように原料溶液の仕込み濃度を調整して溶液を作製したにもかかわらず、成膜後の組成分析では、各元素の組成比が仕込み濃度通りとならない問題が抽出されていた [18]。これは二つ以上の金属元素を含む前駆体試薬を一つの溶媒に溶解すると溶液中で各元素のイオン化傾向等の相互的な影響から沈殿が生じたり、溶液中で反応が終了したりすることで、より安定な物質が溶液中で生成されてしまい、結果として成膜反応が困難であったと考えられる。本実験の結果も同様に、溶液中で Sn 前駆体と S 前駆体が反応、安定化することにより、各前駆体試薬の熱分解温度よりも高温まで昇温しなければ成膜反応に寄与しない物質が生成されたものと考えられる。

4-5 ミストの性質を活用した新たなミスト CVD システム-3rd G ミスト CVD

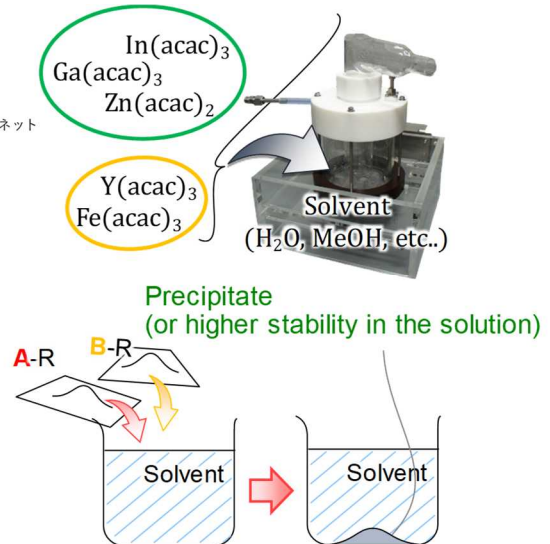
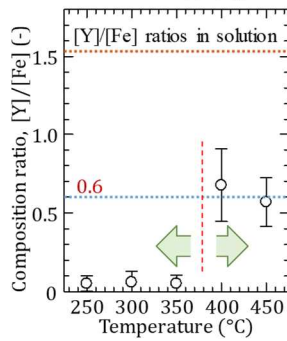
ここで“ミスト”が持つ性質について考える。液体が高温物体に接触した際、瞬時に蒸発することなく蒸発速度が遅くなるライデンフロスト効果が知られている [19]。これは、液体が高温物体に触れた瞬間に液滴の周囲を熱伝導率の低い気体に覆われるために熱伝導が阻害されるためである。ミストのような数~数十 μm 程度の径の微小液滴であってもライデンフロスト効果が現れることが考えられる [20]。ミスト CVD では、ライデンフロスト状態にある液滴は液滴中心部の原料濃度の高い部分から原料濃度の低い気体部分へと原料が拡散し、原料を供給し続けるために基板全面に亘って均一な薄膜の形成に至る。また、ミストの平均自由行程を計算すると 4 mm となり、一度目のミスト同士の衝突から、次の衝突まで 45 秒程度かかることが分かり、このことから、ミスト同士は容易に衝突しないことが考えられる。つまり、複数の前駆体試薬をそれぞれ独立した噴霧器から供給することにより、原料溶液を搬送の途中で反応させることなく反応炉内に設置された基板上に供給することが可能であると考えられる [21] [22]。

IGZO



YIG

イットリウム鉄ガーネット
($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)



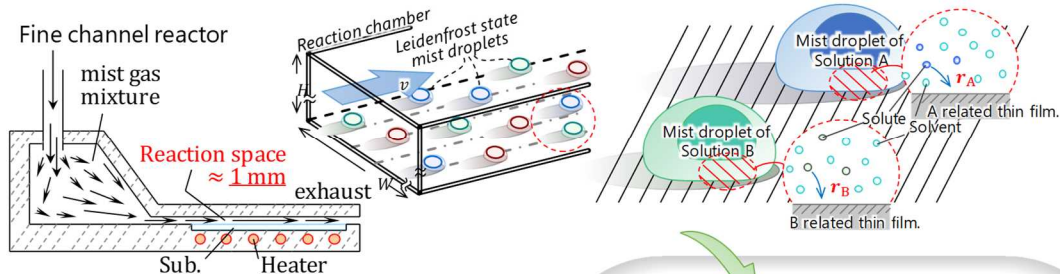
- 材料の熱分解温度に依存せざるを得ない。
- 二つの金属原料を同時に一つの溶剤に溶解すると溶液中で相互的な影響が発生してしまい、反応制御が困難化する。

ミスト流の特性をフル活用し、解決へ!

Fig. 4-5 2nd GミストCVDの問題点。複数の前駆体試薬を一つの溶媒に同時に溶解した場合、相互的な影響により反応が複雑になってしまう。

σ : 有効断面積
 n : 数密度
 λ : 平均自由行程
 v_{ave} : 平均速度
 τ : 平均自由時間

Point 1 The existence of Leidenfrost state droplets (ELSD)



Point 2 Low probability of collision between droplets (LPCM)

Mist

Velocity distribution of mist droplets :
Maxwell-Boltzmann distribution

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{4}{\pi} \frac{2kT}{m}}, \lambda = \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma}$$

| | | | |
|----------------------------|--------------------------|-----------|-------------------------------|
| No. droplets per unit Vol. | $10^{11}/\text{m}^3$ | λ | 4 mm |
| Droplet size | $\approx 10 \mu\text{m}$ | v_{ave} | $\approx 10^{-4} \text{ m/s}$ |
| Carrier gas flow rate | 7 L/min | τ | $\approx 45 \text{ s}$ |

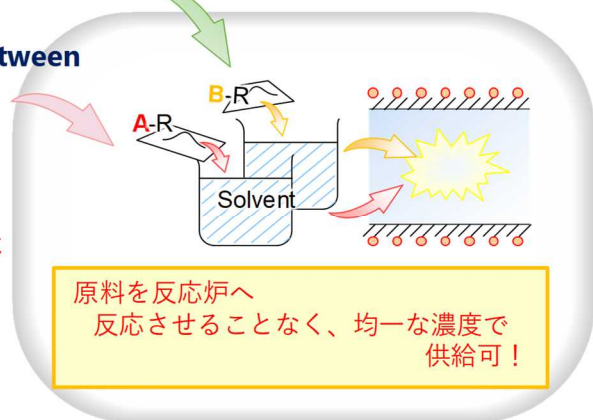


Fig. 4-6 “ミスト”が持つ性質。1. ライデンフロスト効果によりミストが流れ得るまで反応炉内基板上を原料を供給し続ける。2. “ミスト”同士は容易に衝突しないため、各ミストが影響を及ぼしあうことなく反応炉内へと供給される。

4-6 第3世代(3rd G)ミスト CVD による SnS_x 薄膜作製

当研究室の先行研究においてアルミニウムガリウム酸化物(AlGaO_x や)酸化亜鉛(ZnO), スズ添加酸化スズ(Antimony doped Tin Oxide : ATO)等の酸化物薄膜作製では, それぞれ独立した噴霧器から出発したミストを, ミスト混合器(混ぜ混ぜ器)を介して反応炉へと供給することにより, 薄膜構成元素の組成比を正確に制御が可能であることが明らかとなっている。また, 組成制御は溶液濃度だけでなく, ミストの供給量, つまり供給ガス流量比で制御が可能であり, 溶液法でありながら制御性が非常に高いことが明らかとなっている。

表 4-2 に実験条件を示す。4-2 での成膜実験と同様, 薄膜形成の温度依存性を検討した。前駆体試薬には SnCl₂ · 2H₂O と CH₄N₂S を使用した。各前駆体は別々の容器でメタノール中に溶解し, 攪拌子を用いて十分に攪拌した。溶液濃度は各前駆体試薬ともに 0.02 mol/L とした。成膜温度は 200~400 °C まで 50 °C 刻みで変化させた。基板は厚み 0.5 mm, 30 mm 角の石英を使用した。なお, 石英基板は成膜前にイソプロパノール, アセトン, 超純水に浸漬し, 各溶媒中で 2 分間超音波洗浄を行った。キャリアガス(c.g.)と希釈ガス(d.g.)には窒素(N₂)ガスを使用し, ガス流量はそれぞれ 2.5, 7.5 L/min とした。2nd G ミスト CVD システムよりも多くのガス流量を流している理由としては, 反応炉までの間に混ぜ混ぜ器を介するため, 反応経路が 2nd G ミスト CVD システムと比較して長くなり, 反応炉内に十分にミストが供給されないことが予想されたためである。

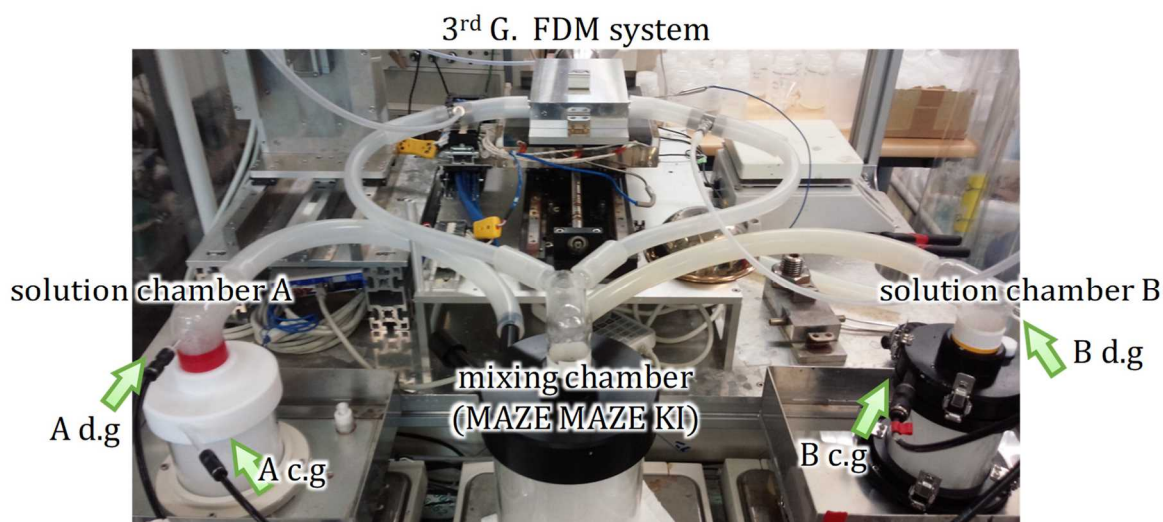


Fig. 4-7 “ミスト”が持つ性質を活用した新ミストCVDシステム

Table 4-2 3rd G ミストCVDシステムによるSnS_x成膜実験

| Ex.2 | |
|-----------------------|---|
| Solute A | : SnCl ₂ · 2H ₂ O |
| Solute B | : CH ₄ N ₂ S |
| Solvent A | : methanol |
| Solvent B | : methanol |
| Concentration [mol/L] | : A : B = 0.02 : 0.02 mol/L |
| Growth time | : 10 min |
| Substrate Temp. | : 250~400 °C |
| Substrate | : Quartz |
| Growth system | : Fine Channel Dual mist CVD |
| Gas | : N ₂ |
| Carrier Gas [L/min] | : 2.5 |
| Dilution Gas [L/min] | : 7.5 |
| Ultrasonic transducer | : 2.4 MHz, 24 V · 0.625 A, 3 |

4-7 実験結果

図 4-8 に成膜後の試料の様子を示す。250 °C 以上の成膜温度で黄金色の光沢のある薄膜の形成が認められる。図 4-9 にラマン分光法による測定結果を示す。ラマン分光法の測定結果から、成膜温度が 250 °C 以上になると 311 cm⁻¹ 付近にピークが確認できる。これは SnS₂ の A_{1g} の分子振動に由来するピークで和えると考えられる [1] [23]。また、成膜温度 350 °C の場合のみ 226 cm⁻¹ 付近に微小なピークが確認できる。これは、SnS の A_g の分子振動に由来するものであると考えられる。図 4-9 に X 線回折による測定結果を示す。XRD による分析から、成膜温度 250 °C 以上になると 14.8 °付近にピークが確認できる。これは SnS₂ の (001) に由来するピークであると考えられる [17]。また、300 °C 以上の場合、29.9, 45.4, 62.0 °に周期的なピークが確認できる。これはそれぞれ、SnS₂ の (002), (003), (004) に由来するピークであると考えられる。以上の結果から、300~400 °C で作製した試料では配向性の揃った単結晶ライクな SnS₂ 薄膜が形成されていることがわかる。また、図 4-10 に分光エリプソメトリーを用いて求めた各成膜温度条件における屈折率と得られた膜厚から算出した成長速度の結果を示す。屈折率は成膜温度の上昇に従って向上し、350 °C で最大となることがわかる。また、2nd G ミスト CVD と 3rd G ミスト CVD を比較すると、3rd G ミスト CVD を使用して成膜した試料のほうが高い屈折率を持つことがわかる。成長速度は成膜温度が高温になるにつれて速くなり、屈折率と同様、350 °C のとき最大となる。2nd G ミスト CVD と 3rd G ミスト CVD で作製した試料の成長速度を比較すると、2nd G ミスト CVD のほうが速いこと確認できる。以上の結果から、3rd G ミスト CVD を使用して作製した試料のほうが膜密度の高い薄膜が形成されていることが考えられる。これは 3rd G ミスト CVD を用いることにより、搬送経路の途中で Sn 前駆体と S 前駆体を含むミスト同士が相互に影響を及ぼしあうことなく、均一に反応炉内にミストが供給されたことにより、前駆体試薬の熱分解温度に依存した薄膜形成が行われることが考えられる。

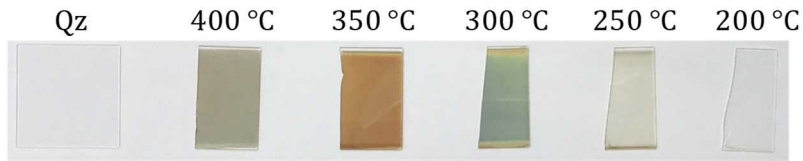


Fig. 4-8 3rdG ミストCVDによるSnS_x成膜後の試料の様子。成膜温度が250 °C以上になると黄金色の光沢のある薄膜の形成が認められる。

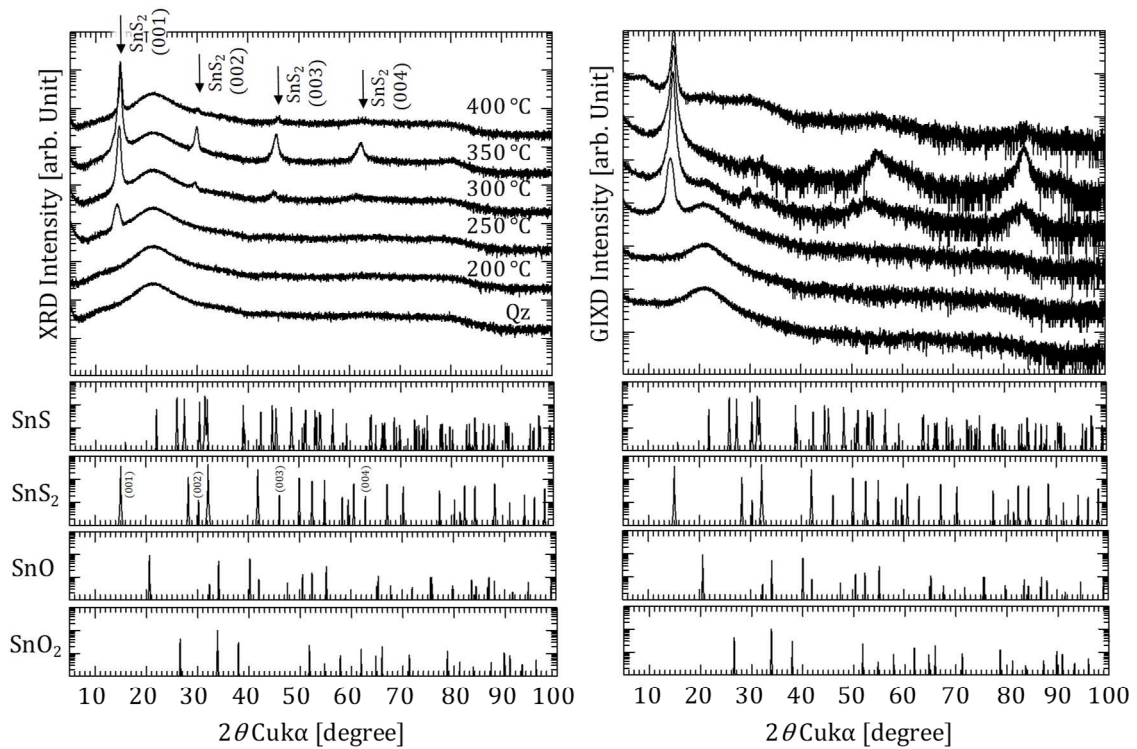


Fig. 4-9 XRDによる解析結果。成膜温度250 °C以上になると14.8 °付近にピークが確認できる。これはSnS₂の(001)に由来するピークであると考えられる。また、300 °C以上の場合、29.9, 45.4, 62.0 °に周期的なピークが確認できる。これはそれぞれ、SnS₂の(002), (003), (004)に由来するピークであると考えられる。以上の結果から、300~400 °Cで作製した試料では配向性の揃った単結晶ライクなSnS₂薄膜が形成されていることがわかる。

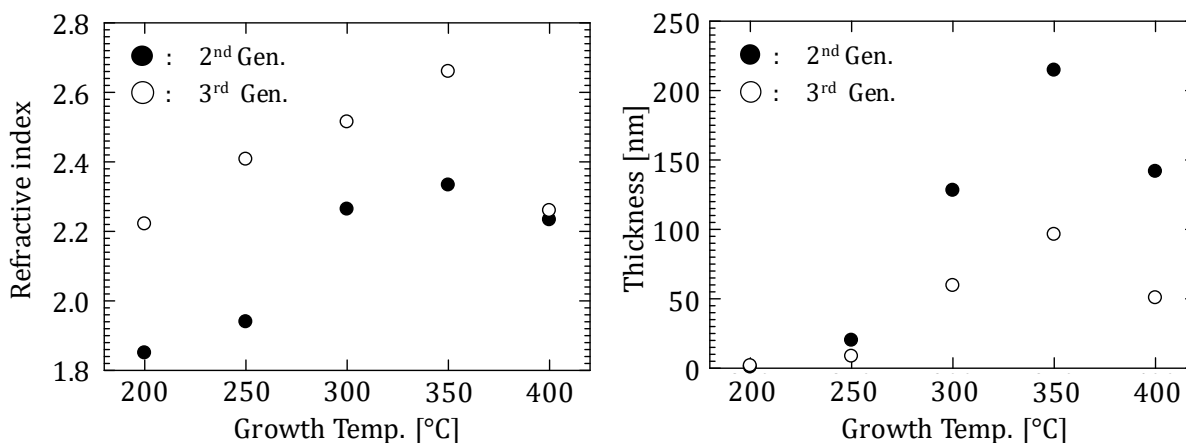


Fig. 4-10 エリプソメトリーによる屈折率と膜厚測定の結果。屈折率, 膜厚ともに成膜温度が上昇するにつれて増加し, 350 °Cで最大となることがわかる(2nd Gen., 3rd Gen.で同様の傾向を示している)。
 2nd Gen.では, 屈折率が低く, 膜厚は厚くなることが確認できる。対して3rd Gen.では, 屈折率が高く, 膜厚が薄いことが確認できることから膜密度が向上していることが考えられる。

4-8 3rd G ミスト CVD による組成制御

ところで SnS_x は一硫化スズ(SnS), 二硫化スズ(SnS_2), 三硫化スズ(Sn_2S_3)といった様々な組成を持つことが知られている [24] [25]。2nd G ミスト CVD システムによる成膜実験では SnS が形成されていることを示す結果を得たが, 3rd G ミスト CVD システムでは, SnS_2 の形成が支配的であることを示す結果を得た。先行研究において 3rd G ミスト CVD システムを用いて酸化物薄膜を作製した場合, 厳密な組成制御が可能であることから, 硫化物薄膜作製においても同様に, 各前駆体の供給量の制御により組成制御が可能であることが予想される。そこで, 前駆体の Sn/S 比をガス流量で調整することにより, 組成制御が可能であるかを検討することとした。

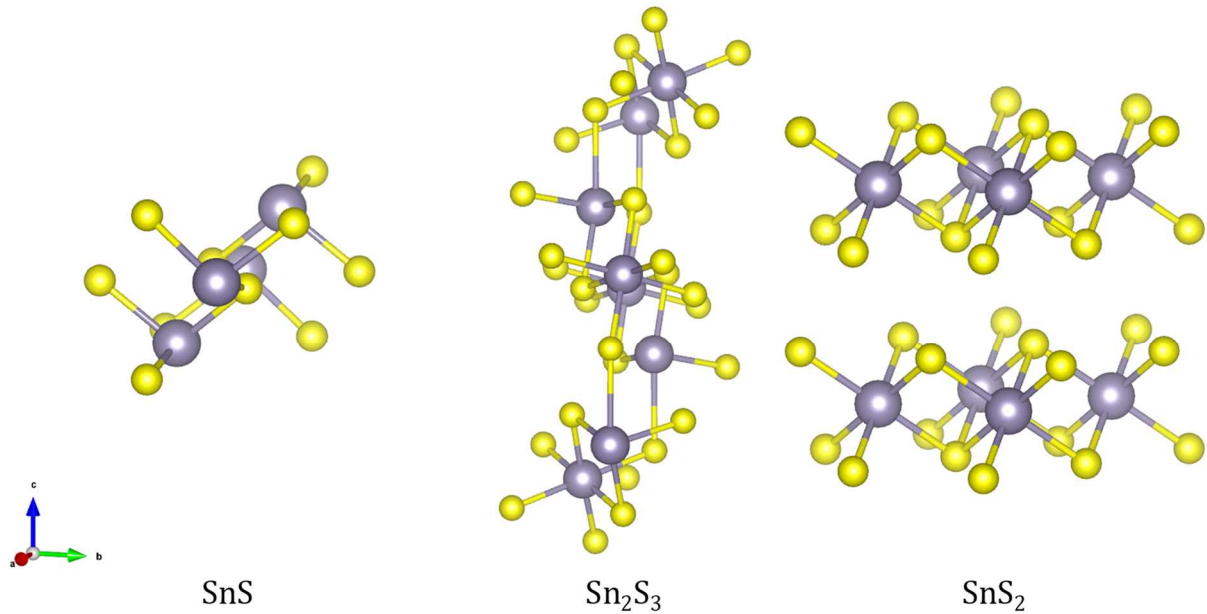


Fig. 4-11 SnS_x は複数の組成を持つことが知られている。

表 4-3 に実験条件を示す。これまでの実験と同様に、前駆体試薬には $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ を使用し、それぞれ別々の容器でメタノール中に溶解し、その濃度は 0.02 mol/L とした。本実験では成膜時間を 5 分間、成膜温度を 350°C とした。基板は厚み 0.5 mm の 30 ミリ角石英基板を使用した。なお、石英基板は成膜前にイソプロパノール、アセトン、超純水に浸漬し、各溶媒中で 2 分間超音波洗浄を行った。キャリアガスと希釈ガスには N_2 を使用した。ガス流量は Sn 供給部に関しては $c.g.\text{sn} : d.g.\text{sn} = 2.0 : 3.0 \text{ L/min}$ の計 5.0 L/min とした。S 供給部に関しては、各条件、計 5 L/min に固定し、 $c.g.s : d.g.s = 0.0 : 5.0, 1.0 : 4.0, 2.0 : 3.0, 4.0 : 1.0 \text{ L/min}$ の 4 条件とした。また、システム全体のガス流量は 10.0 L/min である。作製した試料から、S 前駆体の供給量が多くなるにつれて、黒っぽくなり、表面が粗くなる様子が確認できる(図 4-12)。図 4-12 に作製した試料のラマン分光法による測定結果を示す。Sn と S の供給比が $\text{Sn} : \text{S} = 1 : 1$ までは SnS_2 の A_{1g} の分子振動に由来する 311 cm^{-1} 付近のピークが確認できる。また、S の供給量が Sn より多い、 $\text{Sn} : \text{S} = 1 : 2$ になると、 SnS の A_g の分子振動に由来するピークが 226 cm^{-1} 付近に現れる。 SnS は黒色粉末状であることから、S を過剰に供給するにしたがって、 SnS の形成が支配的なることが考えられる。図 4-13 に作製した試料の AFM 像を示す。 $\text{Sn} : \text{S} = 1 : 0.5$ の場合では、RMS が 1.014 nm と非常に平滑であることが確認できるが、 $\text{Sn} : \text{S} = 1 : 2$ の条件では RMS が 178.9 nm と AFM 像からも S が過剰に供給されるにつれて表面が非常に粗くなっていることが分かる。

Table 4-3 3rd G ミストCVDシステムによる組成制御成膜実験

| Ex.3 | |
|-----------------------|---|
| Solute A | : SnCl ₂ · 2H ₂ O |
| Solute B | : CH ₄ N ₂ S |
| Solvent A | : methanol |
| Solvent B | : methanol |
| Concentration [mol/L] | : A : B = 0.02 : 0.02 mol/L |
| Growth time | : 5 min |
| Substrate Temp. | : 350 °C |
| Substrate | : Quartz |
| Growth system | : Fine Channel Dual mist CVD |
| Gas | : N ₂ |
| Carrier Gas [L/min] | : Sn : S = 2.0 : 0.0, 1.0, 2.0, 4.0 |
| Dilution Gas [L/min] | : Sn : S = 3.0 : 5.0, 4.0, 3.0, 1.0 |
| Total Gas flowrate | : 10.0 L/min |
| Ultrasonic transducer | : 2.4 MHz, 24 V · 0.625 A, 3 |

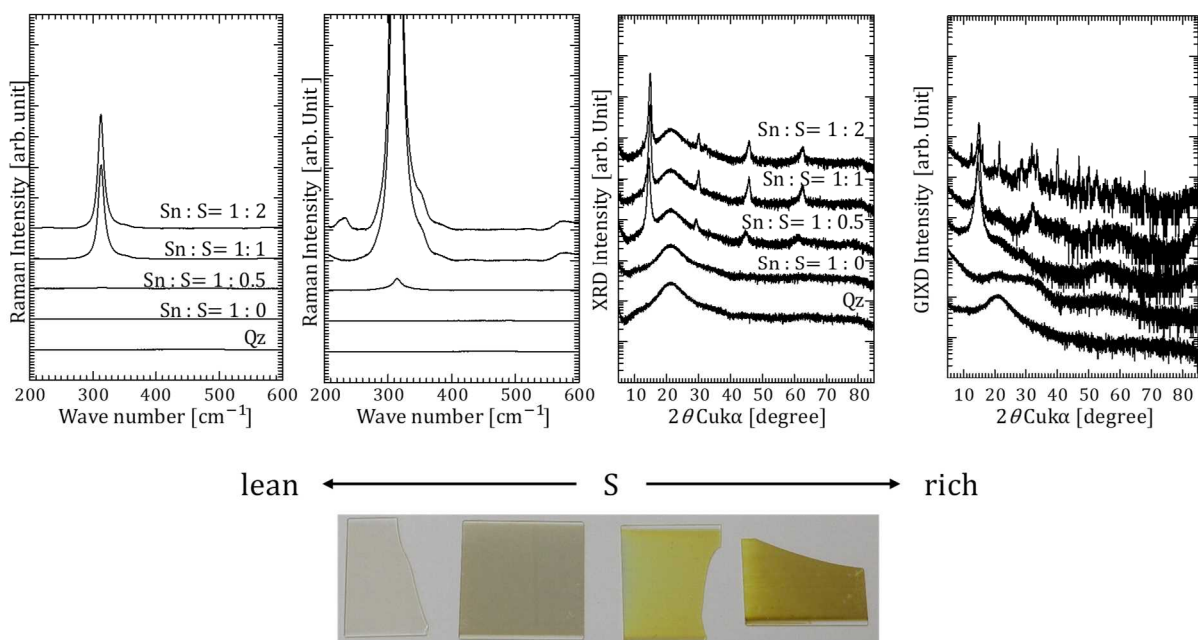


Fig. 4-12 ラマン分光法とXRDによる解析結果。Sが過剰に供給されるにつれて表面が非常に粗くなり、SnSの形成が支配的になる。

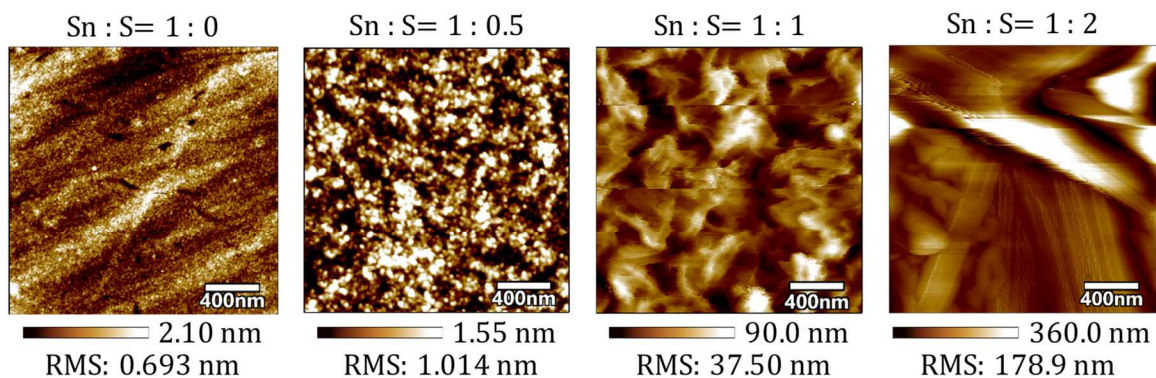


Fig. 4-13 AFMによる表面観察。Sが過剰に供給されるにつれて表面が非常に粗くなり、SnSの形成が支配的になる。

4-9 表面粗さの改善

4-8の成膜実験では、反応炉に流れるガス流量の合計は10.0 L/minで一定としたうえでSnとSの供給比率を変更して成膜を行った。本節では、各前駆体の供給比とガス流量の合計を変更することにより、表面粗さの改善を目指すこととした。

表4-4に実験条件を示す。溶液条件や成膜時間、成膜温度、使用した基板は前節と同一である。本実験では、合計のガス流量を5.0 L/minと15.0 L/minの場合で比較を行った。また、Sn/S比は、合計流量が5.0 L/minの時、c.g._{sn}:d.g._{sn}=1.5:1.0 L/min, c.g._s:d.g._s=0.0:2.5, 0.5:2.0, 1.0:1.5, 1.5:1.0, 2.0:0.5, 2.5:0.0 L/minとした。また、合計流量が10.0 L/minの時、c.g._{sn}:d.g._{sn}=2.0:5.5 L/min, c.g._s:d.g._s=0.0:7.5, 0.5:7.0, 1.0:6.5, 1.5:6.0, 2.0:5.5, 2.5:5.5, 3.0:4.5, 3.5:4.0, 4.0:3.5 L/minとした。

Table 4-4 表面粗さ改善を目的とした成膜実験

| | Ex.4 | Ex.5 |
|-----------------------|------|--|
| Solute A | : | SnCl ₂ · 2H ₂ O |
| Solute B | : | CH ₄ N ₂ S |
| Solvent A | : | methanol |
| Solvent B | : | methanol |
| Concentration [mol/L] | : | A : B = 0.02 : 0.02 mol/L |
| Growth time | : | 5 min |
| Substrate Temp. | : | 350 °C |
| Substrate | : | Quartz |
| Growth system | : | Fine Channel Dual mist CVD |
| Gas | : | N ₂ |
| Carrier Gas [L/min] | : | Sn : S = 1.5 : 0.0~2.5 Sn : S = 2.0 : 0.0~4.0 |
| Dilution Gas [L/min] | : | Sn : S = 1.0 : 2.5~0.0 Sn : S = 5.5 : 7.5~3.5 |
| Total Gas flowrate | : | 5.0 L/min 15.0 L/min |
| Ultrasonic transducer | : | 2.4 MHz, 24 V · 0.625 A, 3 |

合計ガス流量 5.0 L/min の条件で成膜した試料の様子から、前節での成膜実験と同様に、S の供給量が増加するにしたがって表面が粗く、黒色粉末状の堆積物が形成されることが分かる(図 4-14)。図 4-14 にラマン分光法による測定結果を示す。Sn と S の供給比が Sn : S = 1 : 0.33 の条件では、SnS_x が形成されていることを示すピークは確認できないが、S をさらに供給して、Sn : S = 1 : 0.67 よりも S が増加すると、311 cm⁻¹ 付近に SnS₂ の A_{1g} ピークが確認できる。また、S の供給量をさらに増加し、Sn : S = 1 : 1.33 とすると 226 cm⁻¹ の SnS の A_g ピークが現れる。XRD の結果を見ると、Sn : S = 1 : 1 の条件では SnS₂ の (001), (002), (003) に由来すると考えられるピークが確認できるが、Sn : S = 1 : 1.33 よりも S が増加すると SnS₂ 由来の周期的なピークが確認できなくなり、GIXD では非常に細かいピークが多数現れる。

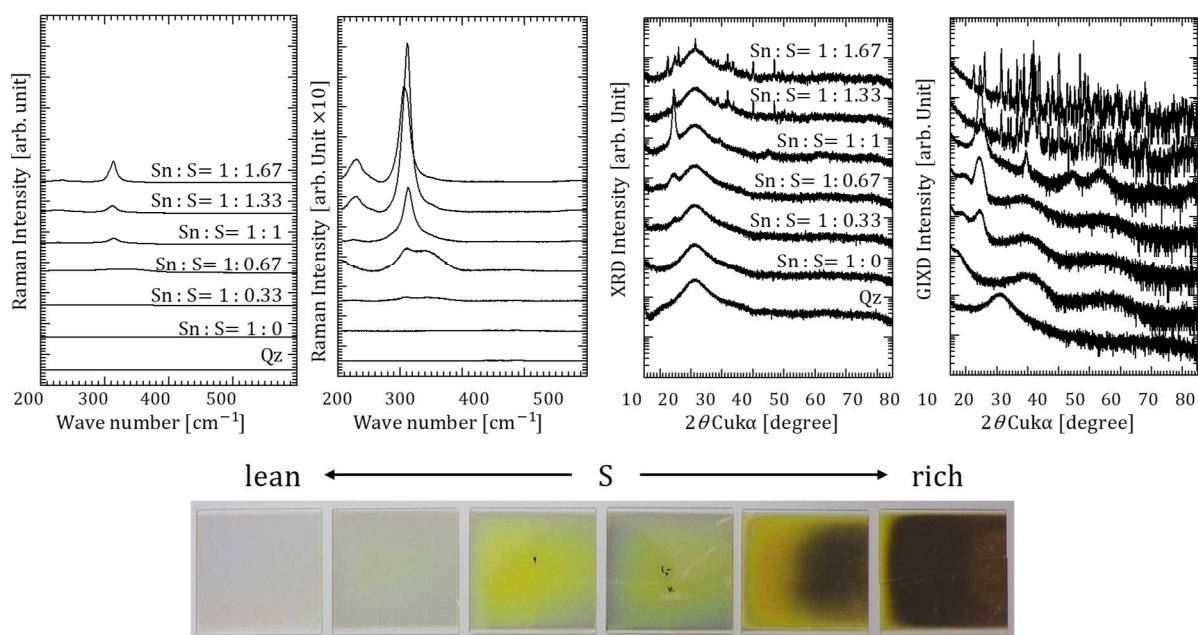


Fig. 4-14 合計ガス流量5.0 L/minの条件では、前節での成膜実験と同様に、Sの供給量が増加するにしたがって表面が粗く、黒色粉末状の堆積物が形成されることが分かる。

合計ガス流量 15.0 L/min で成膜した試料では、合計ガス流量 5.0, 10.0 L/min で成膜した試料と比較して、表面に光沢が見られ、平滑な薄膜が形成されていることが考えられる(図 4-15)。図 4-15 にラマン分光法による測定結果を示す。Sn : S = 1 : 0.5 の条件では 311 cm⁻¹ 付近に非常にブロードではあるが、SnS₂ の形成を示すピークが確認できる。Sn : S = 1 : 1 の条件では、さらに 311 cm⁻¹ のピークが明確に表れていることが確認できる。XRD の結果から、Sn/S の供給比が Sn : S = 1 : 0.5 までは SnS_x 由来の XRD パターンは確認できないが、Sn : S = 1 : 1 では、14.8 °付近に SnS₂ の (001) のピークが確認でき、さらに S の供給量を増加した Sn : S = 1 : 2 の条件で作製した試料からは、14.8, 29.9, 45.4 °に SnS₂ の (001), (002), (003) 由来と考えられる明確なピークが確認できる(図 4-15)。また、GIXD の結果を見ると、S を供給していない試料においても基板に用いた石英とは異なる GIXD パターンが確認できるが、これは非晶質な薄膜、恐らく酸化スズが形成されていると

考えられる。Sn : S = 1 : 0.5 の条件で作製した試料も非晶質な SnS_x が形成されているものと考えられる。Sn : S = 1 : 1, 1 : 2 の条件では 14.8 ° に明確なピークが確認できる。AFM 像を見ると、合計のガス流量が 5.0, 15.0 L/min のどちらの条件においても、合計ガス流量 10.0 L/min で作製した資料と同様に、S の供給量が増加するにつれて表面粗さを示す RMS が増大し、表面が平滑ではなくなっていることが分かる。Sn と S の供給比が Sn : S = 1 : 1 の場合を比較すると、合計ガス流量が 10.0 L/min の条件で作製した試料が最も RMS が大きく、表面が粗く、次いで 10.0 L/min, そして、5.0 L/min で作製した試料が最も平滑であることが分かる(図 4-16)。また、各ガス流量条件における、薄膜の成長速度は 5.0 L/min の時が最も速く、次いで、10.0 L/min, そして、15 L/min の時が最も遅いことが明らかとなった。

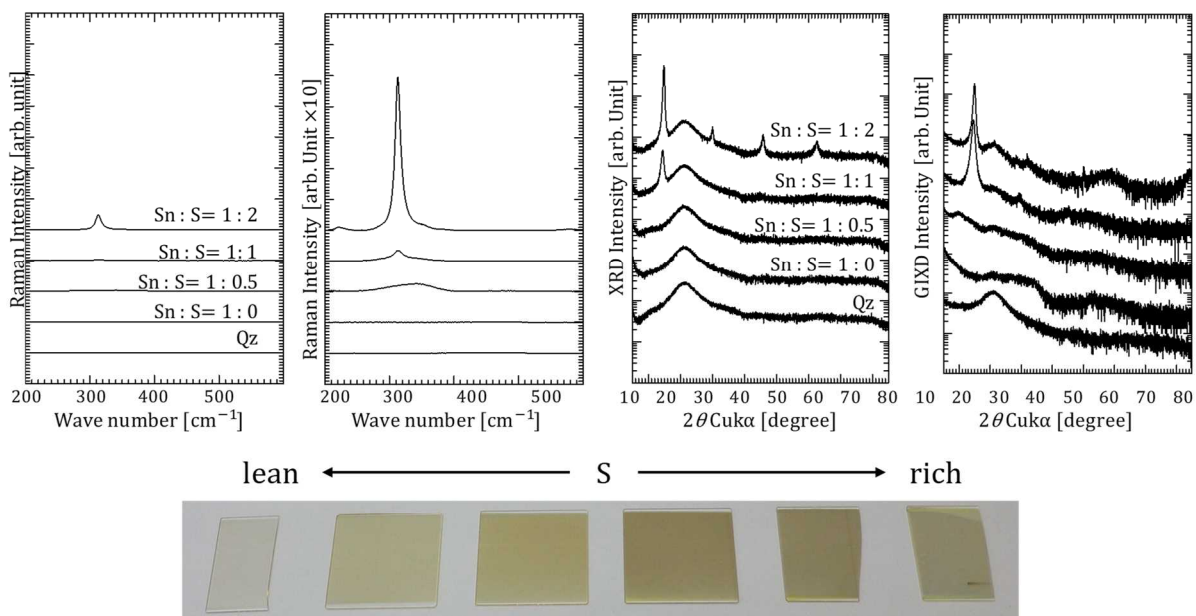


Fig. 4-15 合計ガス流量15.0 L/minで成膜した試料では、合計ガス流量5.0, 10.0 L/minで成膜した試料と比較して、表面に光沢が見られ、平滑な薄膜が形成されていることが考えられる。

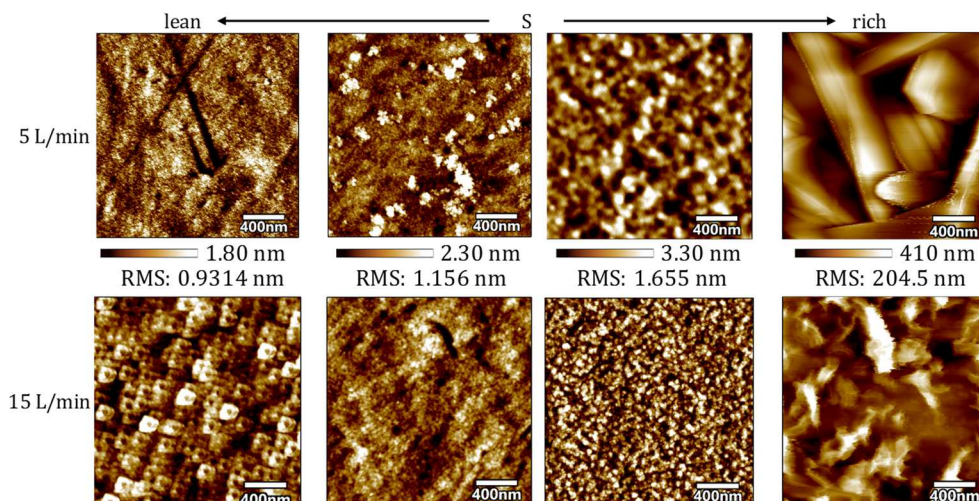


Fig. 4-16 合計ガス流量5.0, 15.0 L/minで成膜した試料のAFM像。両条件とも、10.0 L/minで成膜した試料よりも平滑であることがわかる。

Sn と S の原料溶液の供給比を変更することにより、膜質に差異が見られることが分かった。S の供給量が増加するにしたがって、SnS の形成が支配的であることが、成膜後の試料の外観、ラマン分光法、XRD、GIXD から確認された。また、SnS の形成が支配的になるにつれて表面粗さが悪化したことに関しては、SnS が黒色粉末状の物質であるため、平滑な薄膜とならないためであると考えられる。また、合計ガス流量を 5.0, 10.0, 15.0 L/min と変化した場合にも形成される薄膜に差異が認められた。

4-9 ミスト CVD によって作製された SnS_x の TEM による断面観察

2ndG ミスト CVD に成膜された MoS₂ に関しては TEM 断面像から層状構造を有していることは明らかとなったが、MoS₂ と同様に層状構造を持つことが知られている SnS_x が、3rdG ミスト CVD を用いて成膜された場合においても層状構造を有するかを明らかにする必要がある。また、MoS₂ の例では層数制御に至らなかったが、3rdG ミスト CVD を用いることにより、層数制御が可能か確認することとした。

表 4-5 に実験条件を示す。本節の成膜実験では、各原料溶液濃度を 0.002 mol/L と前節までの実験と比較して 1/10 低濃度とした。これは原料溶液を前節の濃度で成膜を行った場合、成膜速度が非常に速く厳密な層数制御が困難であるためである。そこで成膜速度を下げることにより、一層が成膜される時間を 1 分程度となるように調整した。成膜温度は 300 °C とし、基板は厚み 0.6 mm, 30 mm 角の Si 基板を使用した。キャリアガスと希釈ガスには N₂ ガスを使用し、総流量は最も平滑に薄膜が形成された 15 L/min とした。また、各原料のガスの流量比は、Sn : S = 1 : 1 とした。

Table 4-5 層数制御を目的とした成膜実験

| | | Ex.6 |
|--------------------------|---|---------------------------------------|
| Solute A | : | SnCl ₂ ·2H ₂ O |
| Solute B | : | CH ₄ N ₂ S |
| Solvent A | : | methanol |
| Solvent B | : | methanol |
| Concentration [mol/L] | : | A : B = 0.002 : 0.002 mol/L |
| Growth time [min] | : | 20'00" 10'00" 7'38" 5'27" 3'16" 1'05" |
| Substrate Temp. | : | 300 °C |
| Substrate | : | Si |
| Growth system | : | Fine Channel Dual mist CVD |
| Gas | : | N ₂ |
| Carrier Gas A/B [L/min] | : | 7.5/7.5 |
| Dilution Gas A/B [L/min] | : | 2.5/2.5 |
| Ultrasonic transducer | : | 2.4 MHz, 24 V·0.625 A, 3 |

4-10 実験結果

図 4-17 に成膜後の試料のラマン分光法による結果を示す。成膜時間が 1 分 5 秒以下の場合、 SnS_x に由来するラマンスペクトルを確認することができない。成膜時間が 3 分 16 秒以上となると、非常に微小ではあるが、 $224\sim 226\text{ cm}^{-1}$ 付近に SnS の A_g の分子振動に由来すると思われるラマンスペクトルが確認できる。さらに、成膜時間 20 分で作製した試料からは SnS_2 の A_{1g} の分子振動に由来する 311 cm^{-1} 付近に鋭いラマンスペクトルが認められる。図 4-18 に XRD による分析結果を示す。3 分 16 秒以下の成膜時間で作製した試料からは SnS_x の形成に由来する XRD パターンは確認できない。しかしながら、GIXD の結果からは 14.6° 付近に強度が弱く、ブロードではあるものの SnS_2 の (001) に由来するピークが確認できる。また、5 分 27 秒以上の成膜時間で作製した試料からは 14.6° の SnS_2 (001) に由来する XRD、GIXD パターンが確認できる。さらに、20 分間成膜した試料では SnS_2 (001) の他にも 29.7° 付近の SnS_2 (002)、 45.4° 付近の SnS_2 (003) の XRD ピークが確認できる。

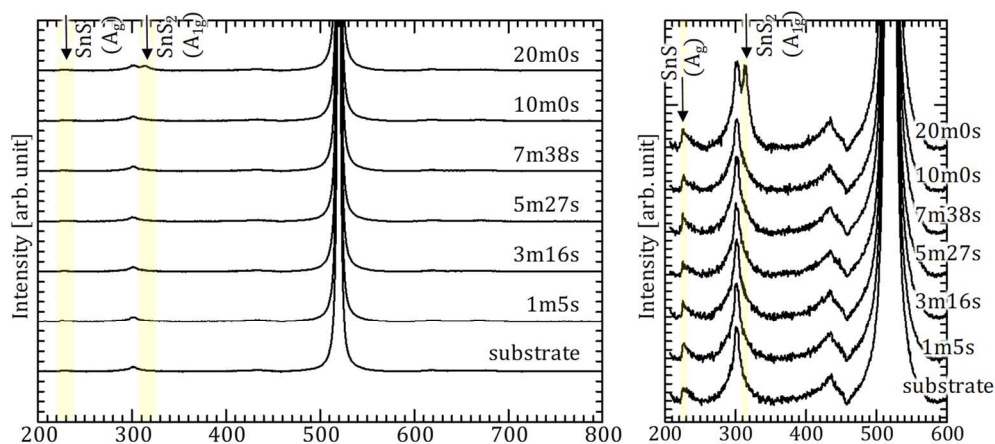


Fig. 4-17 低濃度原料溶液を用いて作製した試料のラマン分光法による分析結果。成膜時間が1分5秒で作製した試料からは SnS_x に由来するラマンスペクトルは確認できない。成膜時間が3分16秒以上で作製した試料からは $224\sim 226\text{ cm}^{-1}$ 付近に SnS の A_g の分子振動に由来すると思われるラマンスペクトルが確認できる。さらに、成膜時間20分で作製した試料からは SnS_2 の A_{1g} の分子振動に由来する 311 cm^{-1} 付近に鋭いラマンスペクトルが認められる。

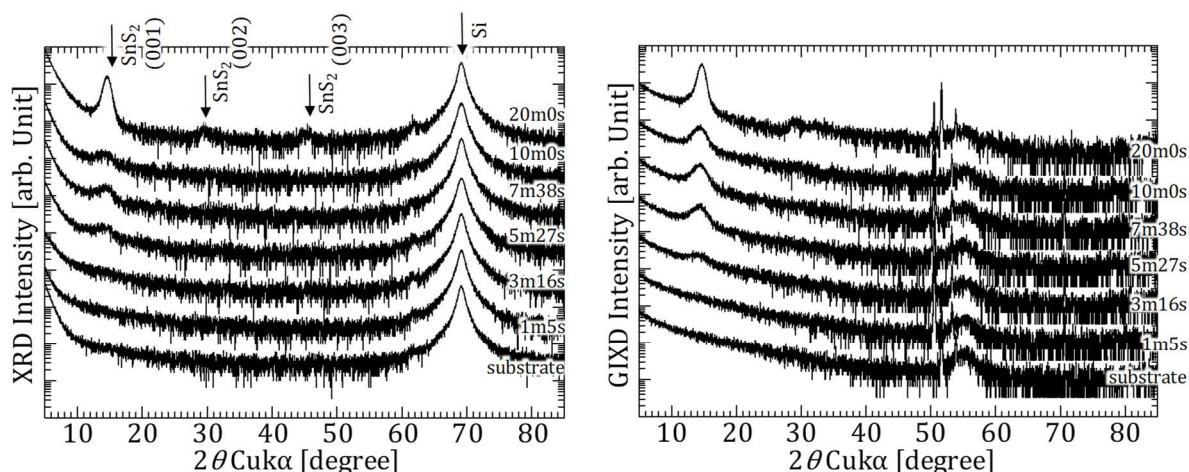


Fig. 4-18 低濃度原料溶液を用いて作製した試料のX線回折による分析結果。XRDの結果からは3分16秒より短時間の成膜時間では、 SnS_x の形成に由来するXRDパターンは確認できないが、5分27秒以上成膜した場合、 SnS_2 の(001)に由来するピークが 14.6° 付近に現れる。さらに、20分間成膜した試料では SnS_2 (001)に加えて、 29.7° 、 45.4° に SnS_2 (002)、 SnS_2 (003)のピークが確認できる。GIXDの結果からは3分16秒以上成膜した場合、 SnS_2 (001)のピークが確認できる。

図 4-19 に成膜時間 20 分間で作製した試料の TEM 断面像を示す。低倍率の断面 TEM 像から、測定範囲内を一様に、 8.4 nm 程度の SnS_x 薄膜が形成されていることがわかる。また高分解能 TEM 像から、形成された SnS_x 薄膜が層状構造を有することが確認できる。さらに、EDS を用いて作製した試料の元素分析を行った結果を図 4-20 に示す。層状に形成された薄膜から、Sn と S が検出されており、 SnS_x 薄膜が形成されていることがわかる。しかしながら、形成された SnS_x 薄膜は、基板と平行に成長している箇所以外にも基板と垂直に成長しているように見受けられる箇所が存在し、配向性に乏しいことがわかる。配向性に関してより詳細に検討するために高分解能断面 TEM 像を分析したところ、形成された SnS_x 薄膜は、膜中に基板と平行に堆積している箇所と、様々な配向の結晶が重なって生じるモアレが観察できる箇所があることが明らかとなった(図 4-21) [26]。また、電子回折像から、基板に使用した Si に由来する電子回折パターンの他にも回折スポットが現れていることが確認できる。これらの回折パターンに相当する結晶方位を $\text{Si}(111)$ の面間隔 $d_{\text{Si}} \approx 0.314 \text{ nm}$ から検討した [27]。汎用画像処理ソフト (ImageJ) を用いて作製した試料の電子回折像を取り込み、回折パターンの面間隔 d_{SnS_x} を求めたところ、 $d_{\text{SnS}_x} = 0.286, 0.323, 0.595 \text{ nm}$ であった。これらの面間隔に相当する結晶方位は、それぞれ $\text{SnS}_2(011)$ or (101) , $\text{SnS}_2(100)$, $\text{SnS}_2(001)$ に由来する電子回折パターンであると考えられる(図 4-22) [28] [29]。

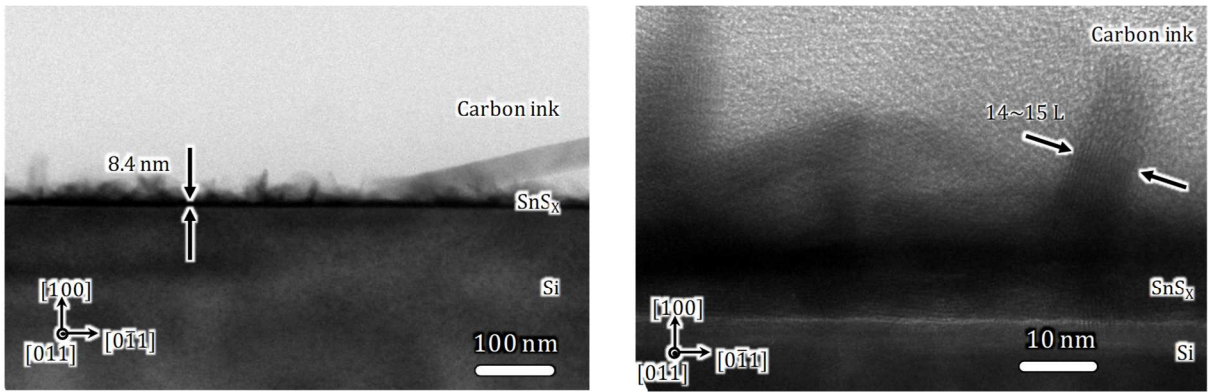


Fig. 4-19 低濃度原料溶液を用いて20分間成膜した試料のTEM断面像。低倍率のTEM断面像から、測定範囲内を一様に、8.4 nm程度の膜厚の薄膜が形成されていることが確認できる。また高分解能TEM断面像から、形成された薄膜が14~15層程度の層状構造を有することが確認できる。

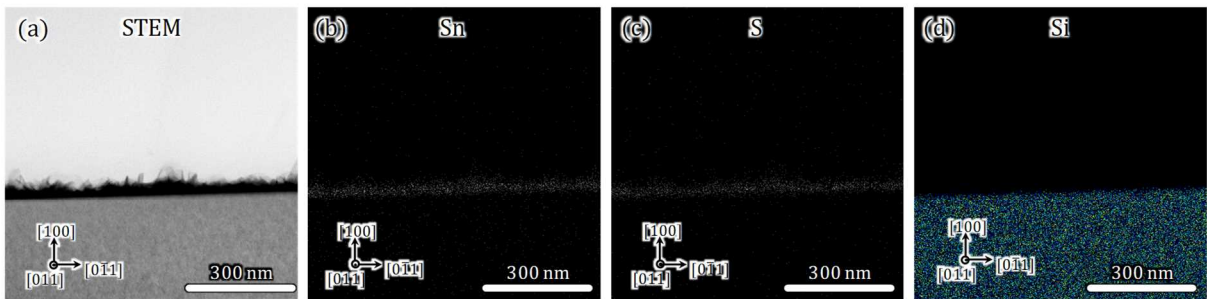


Fig. 4-20 低濃度原料溶液を用いて20分間成膜した試料の(a)STEM像と(b)-(d)EDSによる元素分析結果。形成された薄膜から、SnとSが検出されていることがわかる。

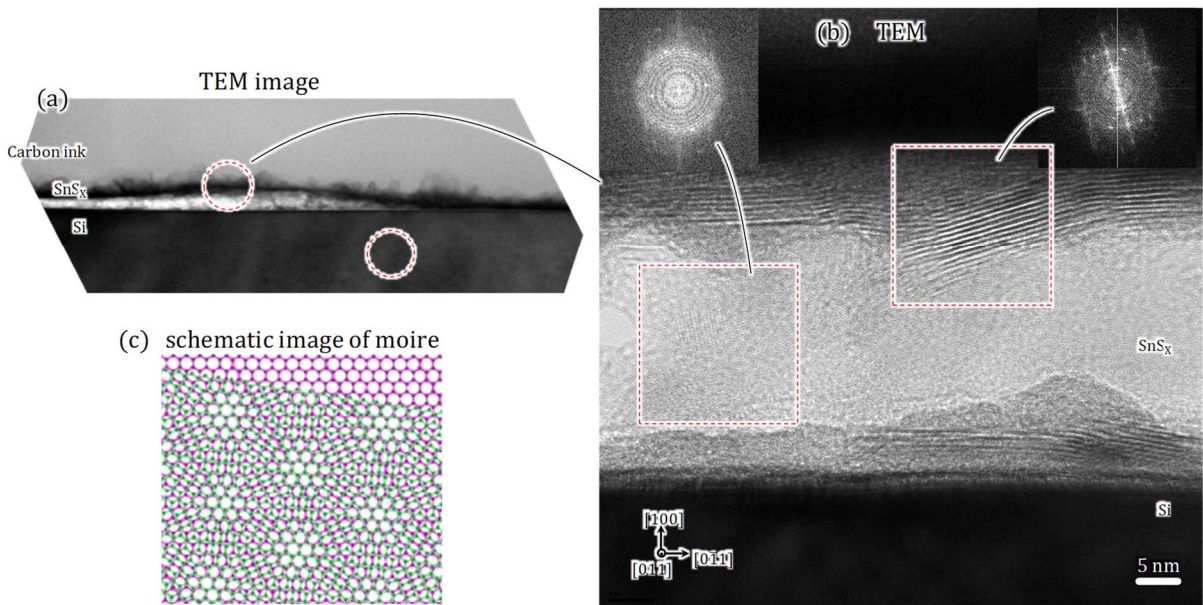


Fig. 4-21 低濃度原料溶液を用いて20分間成膜した試料の(a)(b)断面TEM像と(c)モアレ模式図。作製された薄膜は、層状構造を有する箇所と結晶が重なり合うことによって生じるモアレが発生している箇所が確認できる。

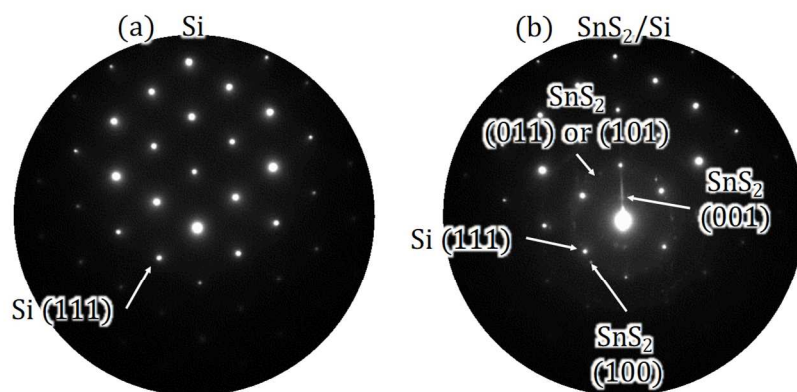


Fig. 4-22 図4-19(a)の位置で取得した(a)Si基板と(b)低濃度原料溶液を用いて20分間成膜した試料の電子回折像。基板のSi由来の回折パターンとは異なる回折スポットが現れていることが確認できる。これらの回折スポットに相当する結晶方位をSi(111)面の面間隔から検討したところ、SnS₂の(001), (100), ((011)or(101))の回折パターンであることが推定された。

参考文献

- [1] L. S. Price, I. P. Parkin, A. M. E. Hardy, and R. J. H. Clark, "Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition of Tin Sulfides (SnS , Sn_2S_3 , and SnS_2) on Glass," *Chem. Mater.*, vol. 11, pp. 1792-1799, 1999.
- [2] J. M. Skelton, L. A. Burton, A. J. Jackson, F. Oba, S. C. Parkera, and A. Walsh, "Lattice dynamics of the tin sulphides SnS_2 , SnS and Sn_2S_3 : vibrational spectra and thermal transport," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, pp. 12452-12465, 2017.
- [3] L. A. Burton and A. Walsh, "Phase Stability of the Earth-Abundant Tin Sulfides SnS , SnS_2 , and Sn_2S_3 ," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, pp. 24262-24267, 2012.
- [4] L. A. Burton, D. Colombara, R. D. Abellon, F. C. Grozema, L. M. Peter, T. J. Savenije, G. Dennler, and A. Walsh, "Synthesis, Characterization, and Electronic Structure of Single Crystal SnS , Sn_2S_3 , and SnS_2 ," *Chem. Mater.*, vol. 25, pp. 4908-4916, 2013.
- [5] F. Li, M. M. R. Moayed, F. Gerdes, S. Kull, E. Klein, R. Lesyuk, and C. Klinke, "Colloidal tin sulfide nanosheets: formation mechanism, ligand-mediated shape tuning and photo-detection," *J. Mater. Chem. C*, vol. 6, pp. 9410-9419, 2018.
- [6] L. A. Burton, T. J. Whittles, D. Hesp, W. M. Linhart, J. M. Skelton, B. Houd, R. Webster, G. O'Dowd, C. Reece, D. Cherns, D. J. Fermin, T. D. Veal, V. R. Dhanak, and A. Walsh, "Electronic and optical properties of single crystal SnS_2 : an earth abundant disulfide photocatalyst," *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, pp. 1312-1318, 2016.
- [7] P.A. Nwofe, K. T. R. Reddy, G. Sreedevi, J.K. Tan, I. Forbes, and R. W. Miles, "Single Phase, Large Grain, p-Conductivity-type SnS Layers Produced using the Thermal Evaporation Method," *Energy Procedia*, vol. 15, pp. 354-360, 2012.
- [8] J. R. Brent, D. J. Lewis, T. Lorenz, E. A. Lewis, N. Savjani, S. J. Haigh, G. Seifert, B. Derby, and P. O'Brien, "Tin(II) Sulfide (SnS) Nanosheets by Liquid-Phase Exfoliation of Herzenbergite: IV – VI Main Group Two-Dimensional Atomic Crystals," *J. Am. Chem.*, vol. 137, pp. 12689-12696, 2015.
- [9] J. Kim, J. Kim, S. Yoon, J.-y. Kang, C.-W. Jeon, and W. Jo, "Single Phase Formation of SnS Competing with SnS_2 and Sn_2S_3 for Photovoltaic Applications: Optoelectronic Characteristics of Thin Film Surfaces and Interfaces".
- [10] G. A. Tritsarlis, B. D. Malone, and E. Kaxiras, "Optoelectronic properties of single-layer, double-layer, and bulk tin sulfide: A theoretical study," *J. Appl. Phys.*, vol. 113, pp. 233507-1-8, 2013.

- [11] Y. Huang, E. Sutter, J. T. Sadowski, M. Cotlet, O. L. A. Monti, D. A. Racke, M. R. Neupane, D. Wickramaratne, R. K. Lake, B. A. Parkinson, and P. Sutter, "Tin Disulfide-An Emerging Layered Metal Dichalcogenide Semiconductor: Materials Properties and Device Characteristics," *ACS Nano*, vol. 8, no. 10, pp. 10743-10755, 2014.
- [12] L. Xu, P. Zhang, H. Jiang, X. Wang, F. Chen, Z. Hu, Y. Gong, L. Shang, J. Zhang, K. Jiang, and J. Chu, "Large - Scale Growth and Field - Effect Transistors Electrical Engineering of Atomic - Layer SnS₂," *Small*, vol. 15, pp. 1904116-1-10, 2019.
- [13] B. Luo, Y. Fang, B. Wang, J. Zhou, H. Songb, and L. Zhi, "Two dimensional graphene-SnS₂ hybrids with superior rate capability for lithium ion storage," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, pp. 5226-5230, 2012.
- [14] R. N. Mohan, M.T.S.Nair, and P.K.Nair, "Thin film Sn₂S₃ via chemical deposition and controlled heating – Its prospects as a solar cell absorber," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 504, p. 144162, 2020.
- [15] 佐々木 要助, 高木 康夫, "ブレーキ用摩擦材の開発-現状と問題点-," *まてりあ*, vol. 44, no. 10, pp. 832-840, 2005.
- [16] W. Österle, and A. I. Dmitriev, "The Role of Solid Lubricants for Brake Friction Materials," *Lubricants*, vol. 4, no. 5, pp. 1-22, 2016.
- [17] V. Robles, J. F. Trigo, C. Guille ´ n, and J. Herrero, "Structural, chemical, and optical properties of tin sulfide thin films as controlled by the growth temperature during co-evaporation and subsequent annealing," *J. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 11, pp. 3943-3949, 2013.
- [18] L. Liu, Y. Suwa, S. Sato, Y. Nakasone, M. Nishi, G. T. Dang, E. K. C. Pradeep, and T. Kawaharamura, "Incorporation of yttrium to yttrium iron garnet thin films fabricated by mist CVD," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 56, pp. 04CJ02-1-4, 2017.
- [19] B. S. Gottfried and K. J. Bell, "Film Boiling of Spheroidal Droplets. Leidenfrost Phenomenon," *Ind. Eng. Chem. Fundamen.*, vol. 5, no. 4, pp. 561-568, 1966.
- [20] T. Kawaharamura and T. Hirao, "Development and Research on the Mechanism of Novel Mist Etching Method for Oxide Thin Films," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 51, no. 3, pp. 036503-1-5, 2012.
- [21] 川原村 敏幸, 鄧 太 江, 刘 丽, E. K. C. フラゲイフ, 龍田 宗孝, 古田 守, 須和 祐太, 佐藤 翔太, 中曾根 義晃, 山沖 駿友, 西 美咲, 小林 勇亮, 坂本 雅仁, ルンジ ャン ピ モン パ ン, "時間的・空間的隔たり産み出すミスト流を用いた新反応制御技術の開発," 第 64 回応用物理学会 春季学術講演会 講演予稿集, Vols. 17a-502-10, 2017.
- [22] 川原村 敏幸, ルンジ ャン ピ モン パ ン, 刘 丽, 西 美咲, 坂本 雅仁, 小林 勇亮, E .K. C. フラゲイフ, 鄧 太 江, 佐藤 翔太, 山沖 駿友, 中曾根 義晃, 上田 真理子, "時間的・空間的隔たり産

み出すミスト流を用いた新反応制御技術の開発 2," 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会講演予稿集, Vols. 7A-c17-2.

- [23] D. Maa, H. Zhou, J. Zhang, and Y. Qian, "Controlled synthesis and possible formation mechanism of leaf-shaped SnS₂ nanocrystals," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 111, pp. 391-395, 2008.
- [24] C. R. Whitehouse and A. A. Balchin, "The effect of powdering on the polytypic crystal structures of tin disulphide," *J. Mater. Sci.*, vol. 14, pp. 2516-2519, 1979.
- [25] H. Liu and L. L. Y. Chang, "Phase relations in systems of tin chalcogenides," *J. Alloys. Compd.*, vol. 185, no. 1, pp. 183-190, 1992.
- [26] 坂 公恭, 結晶電子顕微鏡学-材料研究者のための-, 内田老鶴圃, 1998.
- [27] Y. Okada and Y. Tokumaru, "Precise determination of lattice parameter and thermal expansion coefficient of silicon between 300 and 1500 K," *J. Appl. Phys.*, vol. 56, no. 2, pp. 314-320, 1984.
- [28] G. Li, R. Su, J. Rao, J. Wu, P. Rudolf, G. R. Blake, R. A. d. Groot, F. Besenbacher, and T. T. M. Palstra, "Band gap narrowing of SnS₂ superstructures with improved hydrogen production," *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, pp. 209-216, 2016.
- [29] X. Zhou, Q. Zhang, L. Gan, H. Li, and T. Zhai, "Large-Size Growth of Ultrathin SnS₂ Nanosheets and High Performance for Phototransistors," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 26, pp. 4405-4413, 2016.

第5章 結論

本論文は、ミスト CVD 法を用いて真空プロセスを経ることなく、大面積基板に金属硫化物系層状薄膜の作製を目標とした研究についてまとめたものである。本章では各章の内容について総括する。

第1章 背景

第1章では本研究のテーマである TMD, MoS_2 について言及した。現在, MoS_2 や SnS_x 薄膜といった TMD や金属硫化物系層状薄膜を作製する手法として, ME, MBE, CVD があるが, これらの手法には, 得られる結晶サイズが非常に小さく大面積基板への大規模合成が困難であることや薄膜作製時に試料表面へのダメージが生じること, 成膜する際の真空ポンプやヒーターで消費されるエネルギーが莫大であるといった課題が存在し, 工業化への足かせとなっていることを紹介した。本研究では, 真空プロセスを用いることなく, 大面積基板に MoS_2 や SnS_x 等の金属硫化物系層状薄膜を作製することを目的とした。

第2章 ミスト CVD

第2章では, 本研究で使用した溶液系非真空機能薄膜作製手法ミスト CVD 法について紹介した。ミスト CVD とは, 薄膜を構成する元素を含む前駆体を溶解した原料溶液を超音波によって霧化し, 霧状原料溶液で満たした反応炉内部に設置された, 蒸発温度以上に加熱した基板上で熱分解反応により薄膜を得る手法である。従来より用いられてきた薄膜作製手法の MBE 法や CVD 法, スパッタリング法が抱える, 真空引きに何時間もの時間要するため実験回数に制限があることや, 真空環境を維持するために多大なエネルギーを消費するという課題を克服する有望な手法である。ミスト CVD には反応炉とミストの整流機構の形状によりファインチャンネル方式, リニアソース方式, ホットウォール方式の3つに大別されるが, 本研究では, MoS_2 薄膜作製のために厳密に整流された原料供給が必要不可欠であることや, 不純物である大気中の酸素による酸化の促進を防ぐために, ファインチャンネル方式を採用した。

また, ミスト CVD と同様に大気圧下で微小液滴を利用して成膜するスプレー法との差異について説明した。スプレー法で使用される噴霧器は液滴を射出するため加速度を持ち, 安定した原料の供給が困難である。一方, ミスト CVD で使用した超音波噴霧は, 生成された液滴径が小さいことや, 加速度を持たないため, 噴霧器内に留めることが可能である。そのため, 原料供給を搬送ガスによって制御することが可能である。また, 超音波噴霧により生成された液滴は, 直径のバラつきが小さいため, 均一な薄膜を得ることが可能である。これらの理由から, 極薄膜の MoS_2 成膜にはミスト CVD が適しているといえる。

さらに, 成膜に原料溶液を用いる気液混相流を利用した成膜手法であるミスト CVD は, 大面積基板に対して均一な薄膜形成が可能であることを紹介した。これは, 液体がその蒸発温度よりも遥かに高温な物体に接触した際, 液体は直ちに蒸発することなく, 液体のまま保つ, ライデンフ

ロスト効果という現象のためである。ライデンフロスト現象については、先行研究のミストエッチングにおいて、ライデンフロスト現象が生じていなければ説明できない現象が確認できたことから、ミスト CVD で扱うマイクロメートルサイズの液滴であってもライデンフロスト現象が生じていることを提唱した。また、気液混相を利用するミスト CVD は従来の成膜手法と比較して「相」という次元が一つ増えることにより、成膜時の操作変数が増えることとなり、従来手法では設定できないような実験条件の下、薄膜の作製が行えることを述べ、この理論の下開発された第三世代ミスト CVD についても紹介した。

加えて、ミスト CVD によって作製された金属硫化物系薄膜における先行研究を例に挙げて、ミスト CVD が金属硫化物系薄膜作製においても有意な作製手法であることを述べ、さらに先行研究においてはミスト CVD によって作製された層状薄膜の例が認められなかったことから、本研究の新奇性について言及した。

第3章 ミスト CVD による二硫化モリブデン(MoS_2)の作製と特性評価

第3章では、ミスト CVD によって MoS_2 を作製するにあたり、まず原料溶液の条件について調査し、メタノール溶媒を使用し、Mo と S 前駆体にそれぞれ、七モリブデン酸六アンモニウム四水和物とチオウレアを使用することにより、 MoS_2 が成膜可能であることを見出した。また、化学量論比に基づいた原料濃度の溶液を使用し、供給するガス流量を調整して成膜を行い、30 ミリ角基板上の全面に亘って均一な薄膜を形成することに成功した。さらに TEM を用いて断面を観察したところ、7層程度の層状構造を有する MoS_2 が形成されていることが明らかとなった。断面像から得られた膜厚の情報を用いてエリプソメトリーによる光学的解析を行うことにより、詳細な光学定数の分析に成功した。

第4章 ミスト CVD による硫化スズ(SnS_x)の作製と特性評価

第4章では、 MoS_2 以外の金属硫化物系層状薄膜として SnS_x に着目し、まず、その特徴や一般的な応用例について紹介した。

SnS_x 薄膜の作製にあたり、前駆体として使用した、塩化スズ二水和物とチオウレアの熱分解温度について TG-DTA を用いて分析を行った。TG-DTA の結果から、250 °C 程度の成膜温度で薄膜が形成されると予想して第2世代(2ndG)ミスト CVD を用いて成膜したところ、各前駆体の熱分解以上の成膜温度が必要であることが明らかとなった。また、作製された薄膜はラマン分光法による測定結果から SnS_x 薄膜が形成されていることは確認されたが、X線回折の結果から、 SnS_x に由来する XRD パターンを観察することができなかった。これは、溶液中で Sn 前駆体と S 前駆体が反応し、溶液中で安定な物質へと変化したためであると考察した。この現象は先行研究における各種薄膜の作製時においても確認されていることから、本件についても同様で和えると考えられる。そこで、本件について解決するために第3世代(3rdG)ミスト CVD を用いて成膜することとした。3rdG ミスト CVD は、供給されたミスト液滴は容易に衝突することがないこと、複数の原料ミストが無秩序に基板上へと供給されるため、薄膜形成に分布がないことが利点としている。

3rd G ミスト CVD を使用することにより、前駆体試薬の熱分解温度に依存した薄膜形成が行われることが確認でき、作製された SnS_x 薄膜は SnS₂ の (001), (002), (003) の周期的な XRD ピークが観察された。また、作製された SnS_x 薄膜の断面を、TEM を用いて観察したところ、層状構造を有していることが明らかとなった。さらに、TEM 断面像から基板に平行に成長している箇所以外に、複数の結晶が重なり合うことによって生じるモアレが見受けられた。

本研究において以上のような成果が得られたが、今後、MoS₂, SnS_x とともに形成される結晶サイズの大面積化や、配向性の制御、層数制御、単層薄膜の作製を可能とする技術の開発が不可欠である。さらに、本研究では詳細な検討に至らなかったが、電子的特性の調査についても行う必要がある。

付録

Apx.1 円筒管内壁への薄膜作製

ミスト CVD により、 MoS_2 や SnS_x 等の層状物質を大面積かつ均一に成膜することが可能であることが明らかとなった。そこで作製した薄膜の応用を検討したところ、以下のような経緯で本研究の着想に至った。

- 1 古くから MoS_2 は固体潤滑剤として利用されてきた
- 2 現在の固体潤滑剤の利用方法は、粉体を潤滑が必要な場所に直接塗布する、もしくはオイルやグリスに分散させて使用しているが、潤滑剤を定着させるのが困難であることやオイル中で沈殿すると所望の性能を得ることができないといった問題がある
- 3 そこで、ミスト CVD を用いて MoS_2 を潤滑が必要な箇所に直接定着させ、固体潤滑剤として利用することを着想した
- 4 しかし、潤滑が必要な箇所は自動車エンジンのシリンダーとピストンの接触面やねじの山といった単純な平面ではなく、曲面や複雑な形状を持つ立体構造を持つ平面であることが多い
- 5 ミスト CVD による成膜では、流体が壁面に沿って流れるコアンダ効果が期待でき、成膜の可否が対象物の形状に依存しないことが予想されるため、複雑な形状を持つ成膜対象への成膜技術として非常に有望な手法であることが予想される
- 6 さらに、曲面への成膜が可能になれば、後述する水道管の例のように素材の持つ特性を最大限発揮できるような機能を持たせることが可能になると考えられる

現在までに、円筒管内壁に対して原子レベルで高品質な薄膜を形成することのできる技術はないが、後述のミスト CVD システムの試作機による成膜実験では、円筒管内壁への薄膜の形成が確認されており、ミスト CVD は基板の形状に依存しない、自由形状への薄膜形成を実現する、非常に有望な手法であると言える。そこで本研究では、円筒管内壁に対してナノレベルで高品質な薄膜を成膜する技術の開発に取り組む。また本研究の成果により、未来を見据えた円筒管の新たな価値を創出することを目的とする(図 Apx.1-1)。

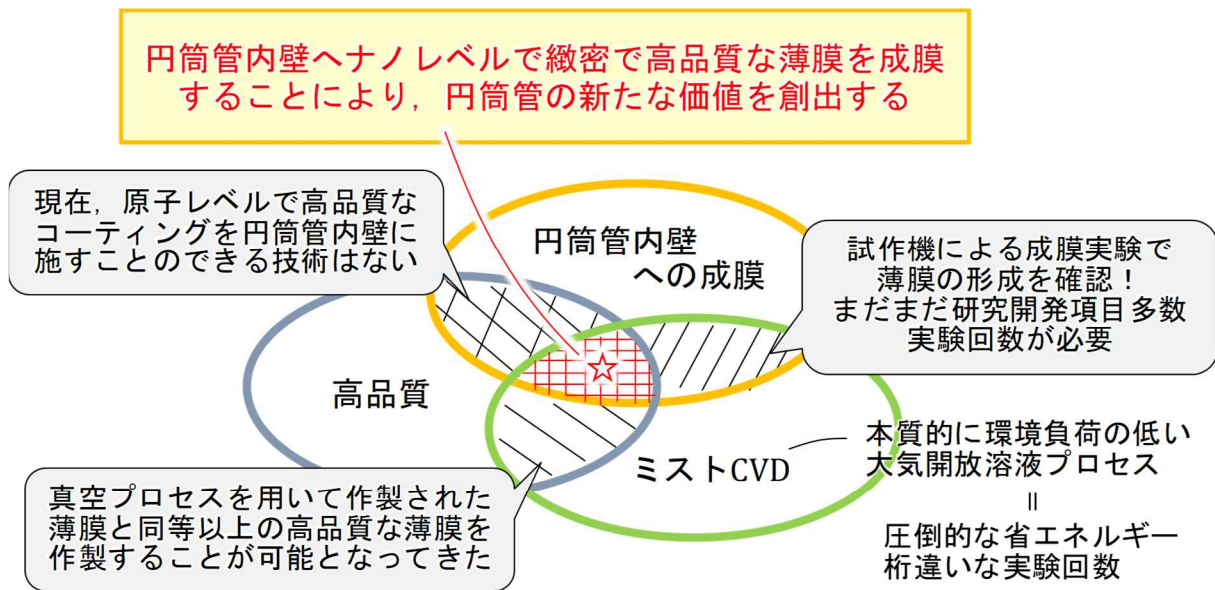


Fig. Apx.1-1 本研究の目的。ミストCVDを用いて円筒管内壁のような曲面に対して高品質な機能膜の形成が実現可能となれば、円筒管の新たな価値が生み出されると考えられる。

Apx.1-1 実際に使用されている円筒管

身の回りには数多くの円筒管形状の部材が種々の用途で使用されている。例えば、我々の生活基盤を支える上下水道管や太陽熱発電の溶融塩の流路等のようなインフラ設備や自動車エンジンのシリンダのような機械部品、蛍光灯管等の照明、電化製品等、その例の枚挙にいとまがない。また、最も身近な円筒管といえば我々の体内の隅々を巡る血管であるが、様々な血管疾患の治療のために、症状のある部分と人工血管を置換する外科手術が行われている [1]。これらの例のように、人工的に製造された円筒管形状を持つ部材は分野を問わず、重要な役割を果たしている。

Apx.1-2 円筒管内壁への機能膜形成の価値

上述の例の様に、本研究で着目している「円筒管形状」は、我々の生活を支える非常に重要な部材であるにもかかわらず、その利用方法は流体の搬送経路への利用といった古典的で旧態依然としており、新たな価値を付与しようとする試みは極稀である。近年では、設置場所の制約が少ないことや様々な方向から照射される光を効率的に電力に変換できるといった利点から円筒形状の太陽電池が注目されているものの [2]、現状では流路としての利用が主である。これは、円筒管形状の基材に新たな価値を付与する、つまり、円筒管内壁へ新たな機能を持たすことができるほど高品質な機能膜の形成技術がないため、単純な流路としての利用しかできないからであると予想する。もし、ナノレベルで緻密な薄膜を形成することができる技術が確立されれば、従来よ

りも信頼性の高いコーティングを施すことができ、円筒管の利用用途はさらに拡大すると考えられる。これまで、円筒管内壁に対しナノレベルで緻密な機能膜を大気圧下で形成できる技術の開発例はなく、従来技術開発とは一線を画す技術開発である。

本研究により円筒管内壁への高品質な薄膜作製技術が確立した際には、成膜対象が平板に限定されなくなるため、従来手法では成膜技術の制限により実現しなかった、円筒管の新たな機能の創出が期待できる。例えば、緻密なコーティングによる水道管や太陽熱発電の熔融塩の流路 [3] 等公共設備の耐久性の向上、円筒管型電子デバイス(太陽電池, 燃料電池等)の創出, 固体潤滑剤のより幅広い応用, 人工血管の生体適合性の向上等が挙げられる。先述の水道管や太陽熱発電の例においては、人々の生活を支える基盤となるため、非常に大きな社会的価値があると思われる。

Apx.1-3 円筒管内壁を対象としたミスト CVD システム-KAGUYA

従来のミスト CVD 法では平板平面上への成膜を目的としていたが、本研究では円筒管内壁への機能薄膜の作製技術の開発を目指して、新たな成膜装置(KAGUYA)を試作した(図 Apx.1-2)。本装置による円筒管内壁への高品質な機能膜作製技術の開発にあたり、成膜基材に石英管(内径 70 mm, 長さ 350, 700 mm)を使用した。石英管を使用した理由は、成膜の可否を容易に識別可能である。薄膜材料には、同じ石英管基材を繰り返し使用することによる実験コスト削減を意図して、化学的耐性が弱く、酸、アルカリで容易にエッチングすることが可能であり、さらに本研究室における先行研究において、平板平面上への成膜では高品質な薄膜形成が可能である酸化亜鉛(ZnO)を選択した [4] [5] [6] [7] [107]。なお本成膜装置は、成膜対象の円筒管を上下に走査する機構を備えており、長物の円筒管内壁全面に亘って成膜することが可能である。



Fig. Apx.1-2 KAGUYA全景。ミストCVDの成膜対象を、平板平面から曲面へ拡張することを目指して開発中である。成膜の可否の認識の容易であることから、成膜基材には内径70 mm、長さ700 mmの石英管を選択した。成膜技術の開発のためには、膨大な回数の成膜実験が必要となる。そこで、成膜後は酸やアルカリを用いてエッチングを行い、薄膜を除去し、同じ基材を再使用することを想定している。そのため、使用する基材には化学的安定性が求められる。

Apx.1-4 KAGUYA による円筒管内壁への ZnO 薄膜形成実験

表 Apx.1-1 に実験条件を示す。前駆体試薬には亜鉛(II)アセチルアセトナート($(C_5H_7O_2)_2Zn$, $Zn(acac)_2$)を使用した。溶媒にはメタノール、超純水(deionized (DI) H_2O)、アンモニア水(NH_3aq)をそれぞれ、97:3:1の割合で混合した溶媒を使用した。この時、原料溶液濃度は0.02 mol/Lとした。キャリアガス(c.g.)と希釈ガス(d.g.)ともに窒素(N_2)ガスを使用し、流量はc.g.:d.g.=5.0:5.0 L/minとした。ヒーター温度はFC式ミストCVDによる先行研究において、成膜温度250℃の場合に膜質の良いZnO薄膜が作製可能であるとの知見から、250℃とした[7]。また、石英管の広範囲に亘って成膜するために石英管を走査させた。この時、走査速度は往路を0.1 mm/s、復路を0.5 mm/sとし、10分間成膜した。

図 Apx.1-3 に成膜後の石英管の様子を示す。得られた薄膜は白濁しており、粉末状であることがわかる。また、薄膜の形成に分布が生じており、石英管内壁に対して薄膜が形成されている箇所と薄膜の形成が認められない箇所を確認できる。得られた薄膜が白濁した原因は、ヒーター温度やガス流量、成膜部のミストガス流速、排気圧力等の成膜条件が最適ではないためであると考えられる。また、薄膜形成の分布に関しては、石英管と原料供給ノズルの中心軸の偏心による元であると考えられる。

Table Apx.1-1 KAGUYAによる円筒管内壁へのZnO成膜実験

| | | |
|-----------------------|---|---|
| Solute | : | Zn(acac) ₂ · H ₂ O |
| Solvent | : | methanol : D. I. H ₂ O : NH ₃ aq = 97 : 7 : 3 |
| Concentration [mol/L] | : | 0.02 |
| Growth time | : | 10 min |
| Heater Temp. | : | 250 °C |
| Substrate | : | quartz tube (ID : 70 mm, L : 700 mm) |
| Growth system | : | mist CVD KAGUYA |
| Gas | : | N ₂ |
| Carrier Gas [L/min] | : | 5.0 |
| Dilution Gas [L/min] | : | 5.0 |
| Scan speed [mm/s] | : | 0.1 (outward way), 0.5 (return path) |
| Ultrasonic transducer | : | 2.4 MHz, 24 V · 0.625 A, 3 |



Fig. Apx.1-3 KAGUYAによるZnO薄膜形成実験の結果。形成された薄膜が白濁していることが確認できる。また、薄膜の形成に分布が生じており、(a)薄膜が形成されている面と(b)薄膜の形成が認められない面が確認できる。

Apx.1-5 ヒーター温度がZnO薄膜形成に与える影響の検討

前節の成膜実験において、成膜条件が最適ではないために、得られる膜が白濁してしまうことが推察された。そこで本節の成膜実験では、ヒーターの温度が形成されるZnO薄膜に与える影響について検討することとした。表Apx.1-2に実験条件を示す。前駆体試薬は前節の成膜実験と同様、Zn(acac)₂を使用した。溶媒はメタノール、D.I. H₂O、NH₃aqをそれぞれ90 : 7 : 3の割合で混合した溶媒を使用し、溶液濃度は0.02 mol/Lとした。ガス流量はc.g. : d.g. = 5.0 : 5.0 L/minとした。成膜温度は250 °Cから400 °Cまで50 °C間隔で変化させて成膜を行った。なお、本節の成膜実験では石英管を走査させず、円筒管内壁に円形状に一樣な薄膜形成が可能か検討した。

図Apx.1-4に各実験条件で成膜後の石英管の様子を示す。ヒーター温度250 °Cの場合、干渉縞が見られるほど平坦な薄膜の形成が確認でき、白濁は見られなかった。一方、ヒーター温度が300 °C以上の場合、形成される薄膜に白濁が生じることが明らかとなった。また、成膜後石英管をヒーターから抜き出し、石英管の外壁温度を表面温度計で計測したところ、ヒーター温度より80 °Cから110 °C程度低いことが明らかとなった。なお、本節の成膜実験では成膜時に石英管を走査させていないため、円形状の薄膜が形成された。

Table Apx.1-2 ヒーター温度が膜質に与える影響の検討

| | Expt.1 | Expt.2 | Expt.3 | Expt.4 |
|-----------------------|---|--------|--------|--------|
| Solute | Zn(acac) ₂ · H ₂ O | | | |
| Solvent | methanol : D. I. H ₂ O : NH ₃ aq = 90 : 7 : 3 | | | |
| Concentration [mol/L] | 0.02 | | | |
| Growth time | 20 min | | | |
| Heater Temp. | 250 °C | 300 °C | 350 °C | 400 °C |
| Substrate | quartz tube (ID : 70 mm, L : 700 mm) | | | |
| Growth system | mist CVD KAGUYA | | | |
| Gas | N ₂ | | | |
| Carrier Gas [L/min] | 5.0 | | | |
| Dilution Gas [L/min] | 5.0 | | | |
| Scan speed [mm/s] | - | | | |
| Ultrasonic transducer | 2.4 MHz, 24 V · 0.625 A, 3 | | | |

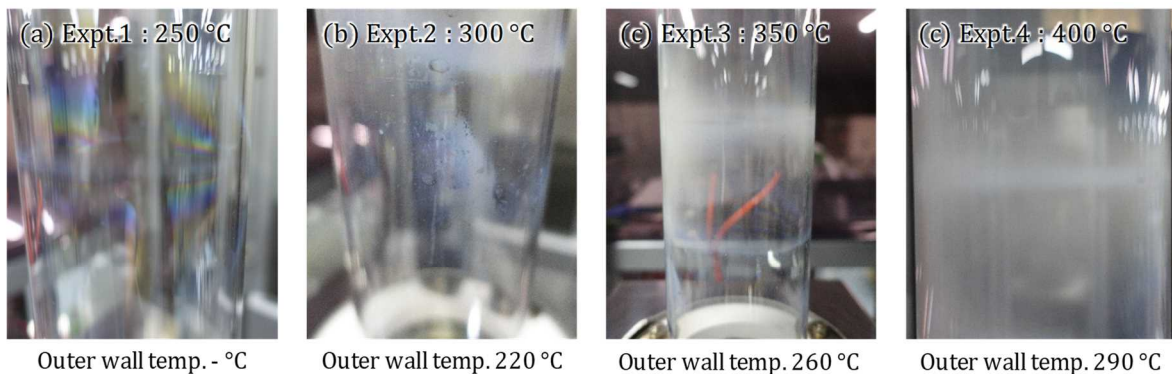


Fig. Apx.1-4 ヒーター温度によって形成される薄膜の様子に差異が認められる。(a)ヒーター温度が250 °Cの場合、平滑な薄膜が形成されており、干渉縞が確認できる。形成された薄膜が白濁していることが確認できる。(b)-(d)また、ヒーター温度が高温になるにつれ、白濁が強くなることが確認できる。

Apx.1-6 連続的な薄膜形成のための成膜装置の改良

KAGUYA の成膜部は内側から、原料供給ノズル、石英管、ヒーターで構成されている。これら三つの部材の中心軸を正確に一致させなければ、石英管を走査させた際に薄膜形成に分布が生じてしまう。KAGUYA では、ヒーターは筐体に取り付けられているため、位置や傾きを調整することができないため、ヒーターの中心軸に原料ノズルと石英管の中心軸を合わせる必要がある。前節までの成膜実験では、原料ノズルは筐体との下部固定部のスリット幅分の位置調整が可能である。一方、石英管は筐体に取り付けられた固定具にはめ込んでいるのみのため、位置調整ができない。また、石英管を固定具にはめ込むための治具は、石英管の洗浄のために毎回の実験ごとに取り外すため、位置や傾きが変わってしまう(図 Apx.1-5)。そこで、上部固定具に取り付けた後、位置や傾きを調整するために XY 軸調整テーブル(XY 軸リニアボールマイクロメータヘッド/送りねじ, XYSCG80, ミスミ)と傾斜テーブル(傾斜スリムステージ 90×90, TD-902, 中央世紀)を導入することにより中心軸合わせの精確性の向上を目指した。改良後はヒーターや原料ノズルと干渉することなく石英管を走査させることが可能となった。また、改良後の装置を用い

て ZnO 薄膜を成膜したところ、円筒管内壁に円形状に一様に薄膜が形成されていることが確認できる。

本研究では石英管の広範囲に亘る ZnO 薄膜の形成には至らなかったが、さらなる改良点については [9]を参照されたい。

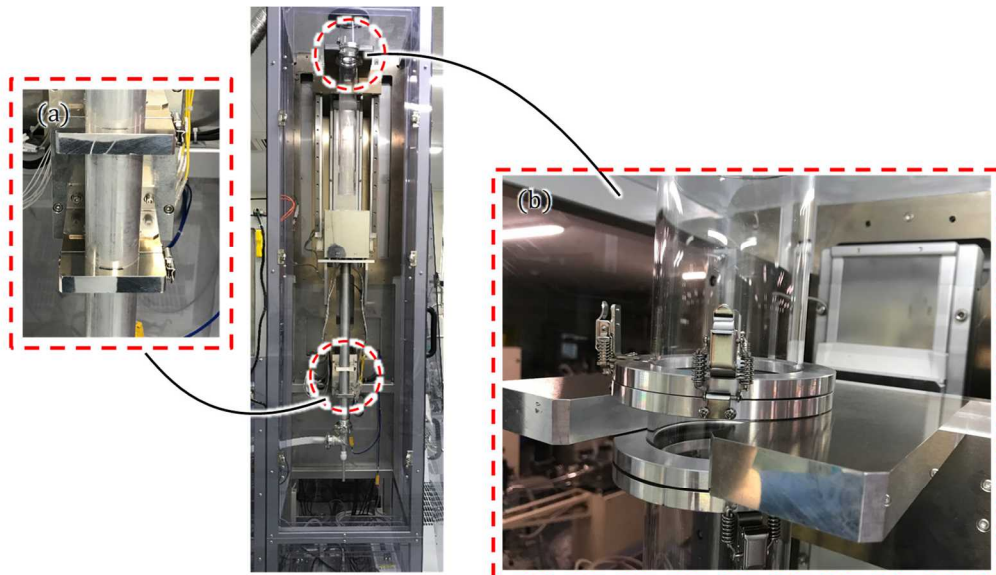


Fig. Apx.1-5 (a)原料ノズルの固定部分の拡大図。上下二か所のステーに4本のねじで締結している。(b)石英管の支持部分の拡大図。2つのリング状の部材から構成される石英管固定治具を2組用いて筐体に設置されたステーに挟み込んでいる。単純に載せているだけであるため、位置がずれやすい。



Fig. Apx.1-6 石英管の位置および角度調整のために導入した(a)XY軸調整テーブル(XYSCG80, ミスミ)と (b)傾斜テーブル(TD-902, 中央精機)。(c)2つのテーブルを筐体に設置されたステーに固定し、別の治具を用いて石英管を保持する機構とした。これにより、3軸の調整を正確に行うことが可能となった。(d)位置調整機構を導入後にZnO薄膜を成膜した石英管の様子。ZnO薄膜が途切れることなく一様に円筒管内壁に成膜されていることが確認できる。

参考文献

- [1] 樋上 哲哉, 川原田 修義, 伊藤 寿朗, "人工血管," *人工臓器*, vol. 38, no. 3, pp. 134-139, 2009.
- [2] J. Usagawa, S. S. Pandey, Y. Ogomi, S. Noguchi, Y. Yamaguchi, and S. Hayase, "Transparent conductive oxide - less three - dimensional cylindrical dye - sensitized solar cell fabricated with flexible metal mesh electrode," *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, vol. 21, no. 4, pp. 517-524, 2013.
- [3] 独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構, NEDO 再生可能エネルギー技術白書 第2版, 森北出版, 2014.
- [4] 西 美咲, 須和 祐太, 刘 丽, ルトンジャン ピモンパン, ジャン ダン, 川原村 敏幸, "ミスト CVD 法における高品質金属酸化物薄膜作製を目的とした反応メカニズム解析(I)," *第 64 回 応用物理学会春季学術講演会講演予稿集*, 14p-502-14, 2017.
- [5] 西 美咲, 刘 丽, 佐藤 翔太, ルトンジャン ピモンパン, 坂本 雅仁, 上田 真理子, E.K.C. プラデーフ, 鄧 太 江, 川原村 敏幸, "FC 式ミスト CVD における高品質金属酸化物薄膜作製を目的とした反応メカニズム解析(II)," *第 65 回 応用物理学会春季学術講演会講演予稿集*, 18p-E201-3, 2018.
- [6] 西 美咲, 刘 丽, ルトンジャン ピモンパン, 佐藤 翔太, 上田 真理子, 安岡 龍也, 長谷川 諒, 田頭 侑貴, 尾崎 珠子, 鄧 太 江, 川原村 敏幸, "ミスト CVD 法による n 型および p 型 ZnO 成膜への挑戦," *第 66 回 応用物理学会春季学術講演会講演予稿集*, 10a-S011-5, 2019.
- [7] 西 美咲, "FC 式ミスト CVD による高品質酸化亜鉛の作製および反応メカニズムの解明," *2018 年度高知工科大学大学院修士学位論文*, 2019.
- [8] P. Rutthongjan, M. Nishi, L. Liu, S. Sato, Y. Okada, G. T. Dang, and T. Kawaharamura, "Growth mechanism of zinc oxide thin film by mist chemical vapor deposition via the modulation of [H₂O]/[Zn] ratios," *Appl. Phys. Express*, vol. 12, pp. 065505-1-5, 2019.
- [9] 朝子 幹太, "ミスト流を用いた成膜対象の形状的拡張に向けた先鋭的成膜手法の開発," *2019 年度高知工科大学学士学位論文*, 2020.

謝辞

本研究は、高知工科大学大学院 工学研究科 基盤工学専攻 知能機械システム工学コース 材料革新サステナブルテクノロジー研究室において、川原村 敏幸教授の下で行われたものです。本研究のテーマである、ミスト化学気相成長法による金属硫化物に関する研究という非常にやりがいのあるテーマを与えてくださいましたこと、国内のみならず、海外の学会にも参加させていただき、最先端の研究を見聞きするという、研究を進めていくうえでこの上ない環境を提供していただいたこと、研究の楽しさを教えていただいたこと、心より感謝申し上げます。また、博士課程進学という道筋を提示していただきました。研究者として成長できるよう精進してまいりますので、今後とも、ご指導ご鞭撻のほどよろしくお願いいたします。

高知工科大学システム工学群 高坂達郎准教授には、異なる分野での知見から数多くのご助言をいただきました。研究を進めるうえで視野を広げることの大切さを教えていただきましたこと、深く感謝いたします。

高知工科大学システム工学群 古田 寛教授にはラマン分光装置や、XPS に関してご指導いただきました。本研究を進めるにあたり、必要不可欠な測定装置であるため、先生のご指導なしには、本研究の遂行は実現できませんでした。心より御礼申し上げます。

高知工科大学環境理工学群 新田 紀子准教授は、Young Scientists Seminar やナノテク研シンポジウムで様々な研究に取り組んでいる方たちとの交流の場を設けていただきました。他分野の研究報告を聞くことで刺激を受け、研究に対する意欲が湧きました。このような機会を設けていただきましたこと深く感謝いたします。また、FIB 装置、透過型電子顕微鏡の使用方法のご指導をいただきました。合わせて御礼申し上げます。

京都大学 藤田 静雄教授には、ミスト CVD に関する物理的機構に関してご助言をいただきました。学会等でお会いした時には、いつも気にかけてください、度々研究について鋭いご指摘をいただきました。心より感謝申し上げます。

高知工科大学環境理工学群 古田 守教授は、本研究のきっかけとなったミストアニールによる MoS_2 の先行研究の時から、いつも気にかけてくださいました。先生のご指導がなければ、層状物質に関する成果を残すことはできませんでした。心より感謝申し上げます。

川原村研究室所属の先輩方、後輩の皆さんには、研究会や勉強会を通して様々な気付きを与えてくださいました。また、研究のモチベーションが高く、和気あいあいとした研究室の雰囲気を作り上げてくださいました。深く感謝いたします。

最後に、大学院で学ぶ機会を与えていただき、精神的・経済的に支えてくれた両親、家族に心より感謝いたします。

研究業績

受賞

- 1) ポスター賞 高知工科大学総合研究所ナノテク研シンポジウム 2018
平成 30 年 11 月 3 日
- 2) 第 24 回(2019 年)応用物理学会中国四国支部学術講演会発表奨励賞
応用物理学会中国四国支部学術振興会 令和元年 9 月 19 日

発表論文

- 1) Shota Sato, Noriko Nitta, Masahito Sakamoto, Li Liu, Phimolphan Rutthongjan, Misaki Nishi, Mariko Ueda, Tatsuya Yasuoka, Ryo Hasegawa, Yuki Tagashira, Tamako Ozaki, Ellawala K. C. Pradeep, Giang T. Dang, and Toshiyuki Kawaharamura, “Challenges of fabrication of a large-area-uniform molybdenum disulfide layered thin film at low growth temperature by atmospheric-pressure solution-based mist CVD”, J. Appl. Phys. Vol.57, 110306 (2018)
- 2) Shota Sato, Masahito Sakamoto, and Toshiyuki Kawaharamura, “Fabrication of Molybdenum Disulfide (MoS_2) Layered Thin Films by Atmospheric-Pressure Solution Based Mist CVD”, J. Soc. Mater. Science, Japan Vol.68, pp.155-161 (2019)

国際学会発表

- 1) Shota Sato and Toshiyuki Kawaharamura (Poster Presentation)“Challenging of Molybdenum Disulfide (MoS_2) Layered Film Fabrication by Mist Process under Open-Air”,The 2015 Materials Research Society Fall Meeting and Exhibit, EE3.22, Boston, Massachusetts, USA, Nov., 2015
- 2) Shota Sato and Toshiyuki Kawaharamura (Oral Presentation)“Fabrication of MoS_2 Thin Film at Low Temperature By Atmospheric-Pressure Solution Based Mist CVD”,Pacific Rim Meeting (PRiME) 2016, H07, Honolulu, Hawaii, USA, Oct., 2016
- 3) Shota Sato, Noriko Nitta, Masahito Sakamoto, Dang T. Giang, E. K. C. Pradeep, Li Liu, Rutthongjan Phimolphan, Misaki Nishi, Mariko Ueda, and Toshiyuki Kawaharamura (Poster Presentation) “Fabrication of Molybdenum disulfide (MoS_2) with environmental-friendly by atmospheric-pressure solution-based mist CVD”, Internatinal Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2018),

PS-8-21, Hongo Campus, The University of Tokyo, Tokyo, Japan, Sep., 2018

- 4) Shota Sato, Phimolphan Rutthongjan, Li Liu, Giang T. Dang and Toshiyuki Kawaharamura (Poster Presentation) “Development of Fabrication process for tin sulfide (SnSX) thin films by solution-based atmospheric-pressure mist CVD”, Internatinal Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2019), PS-8-18, Higashiyama Campus, Nagoya University, Aichi, Japan, Sep., 2019

国内学会発表

- 1) 佐藤 翔太, 川原村 敏幸, 古田 守 (口頭発表 査読なし)
「ミストアニールによる二硫化モリブデン(MoS₂)層状薄膜作製への挑戦」,
第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 14p-D7-9, 神奈川, 2015 年 3 月
- 2) Shota Sato, Toshiyuki Kawaharamura and Mamoru Furuta (ポスター発表 査読なし)
“Challenge to the Fabrication of Molybdenum Disulfide (MoS₂) Layered Film by Mist Annealing”, 34th Electronic Materials Symposium, Th1-16, Shiga, Japan, July, 2015
- 3) 佐藤 翔太, 川原村 敏幸 (口頭発表 査読なし)
「ミスト CVD による二硫化モリブデン(MoS₂)層状薄膜作製への挑戦」, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 22a-S421-9, 東京, 2016 年 3 月
- 4) Shota Sato and Toshiyuki Kawaharamura (ポスター発表 査読なし)
“Fabrication of Molybdenum Disulfide (MoS₂) Thin Film at Low temperature under atmospheric Pressure by Mist CVD”, 35th Electronic Materials Symposium, We1-11, Shiga, Japan, July, 2016
- 5) Shota Sato, Masahito Sakamoto, Giang T. Dang, Ellawala. K. C. Pradeep, Li Liu, Phimolphan Rutthongjan, Yusuke Kobayashi, Mariko Ueda, and Toshiyuki Kawaharamura (ポスター発表 査読なし) “Properties of Molybdenum Disulfide (MoS₂) Thin Film Fabricated by Mist CVD”, 36th Electronic Materials Symposium, Th4-5, Shiga, Japan, November, 2017
- 6) 佐藤 翔太, 坂本 雅仁, 新田 紀子, 刘 丽, E. K. C. プラディーブ, 鄧 太江, 川原村 敏幸 (口頭発表 査読なし)
「ミスト CVD により作製した二硫化モリブデン(MoS₂)薄膜の特性評価」
第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 20p-C202-2, 東京, 2018 年 3 月
- 7) 佐藤 翔太, 坂本 雅仁, 川原村 敏幸 (口頭発表 査読なし)
「ミスト CVD により作製した二硫化モリブデン(MoS₂)層状薄膜」
第 67 期日本材料学会学術講演会, 114, 高知, 2018 年 5 月
- 8) 佐藤 翔太, 新田紀子, 坂本雅仁, 刘 丽, Phimolphan Rutthongjan, 西 美咲, 上田 真理子, 安岡 龍哉, 長谷川 諒, 田頭 侑貴, 尾崎 珠子, Ellawala K. C. Pradeep, Giang, T. Dang, 川原村敏幸 (口頭発表 査読なし)
「低環境負荷型機能膜形成手法ミスト CVD による二硫化モリブデン(MoS₂)層状膜作製とその特性評価」,
高知工科大学総合研究所ナノテク研シンポジウム 2018, 26, 高知, 2018 年 11 月
- 9) 佐藤 翔太, 坂本 雅仁, 西 美咲, 刘 丽, Phimolphan Rutthongjan, Giang T. Dang, 川原村 敏幸 (口頭発表 査読なし)
「ミスト CVD により作製した硫化スズ薄膜の特性評価」, 第 66 回応用物理学会春季学術講演

会, 11p-W521-16, 東京, 2019 年 3 月

- 10) 佐藤 翔太, 刘 丽, 鄧 太 江, 川原村 敏幸 (口頭発表 査読なし)

「溶液系大気圧ミスト CVD による硫化スズ(SnSx)薄膜の作製プロセスの開発」, 第 14 回応用物理学・物理系中国四国支部学術講演会, Cp-9, 高知, 2019 年 7 月

- 11) 佐藤 翔太, 刘 丽, 鄧 太 江, 川原村 敏幸 (口頭発表 査読なし)

「ミスト CVD によって作製した硫化スズ(SnSx)薄膜に対する硫黄前駆体を与える影響の検討」, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 19p-E308-4, 北海道, 2019 年 9 月