

論文内容の要旨

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。 MoS_2 は c 軸方向に未結合面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。

*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[1]。

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。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。

*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。

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 2nd G 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(3rd G)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、2nd G ミスト CVD では 300 °C 以上、3rd G 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 2nd G 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、3rd G 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、2nd G 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、3rd G 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、3rd G 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。加えて、シリコン基板上に成膜した SnS_x の I-V 測定、C-V 測定等の電子特性に関する結果についても述べる。

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。