

P 型二硫化モリブデン TFT のホットワイヤによる 原子状酸素処理及びアニール処理による特性改善

日本生産工(院) ○荒井 大地

日大生産工 清水 耕作

1 まえがき

有機発光ディスプレイ(OLED)は、薄膜トランジスタ(TFT)を各画素に対して用いており、n 型と p 型の TFT で発光素子を挟み電圧をかけることで発光させている。しかし、現在 TFT の主流である非晶質酸化物半導体は多くが n 型材料であり、高い移動度を持つ p 型 TFT が求められている。そこで注目を集めるのが、非常に高い移動度を有するグラフェンに代表される二次元層状物質である。二次元層状物質の中でも、高い移動度とバンドギャップを有する遷移金属ダイカルコゲナイド(TMD) のトランジスタへの応用が注目されている[1]。

TMD は 60 種類ほど存在しており[2]中でも MoS_2 はバンドギャップと高い移動度を有している。

また、スパッタリング法で成膜した MoS_2 は p 型になることが知られている[3][4]。

単結晶 MoS_2 の移動度は 数百[5]と高い移動度であるが、スパッタリング法で成膜した MoS_2 の移動度は $21.47\text{cm}^2/\text{Vs}$ [6]と単結晶 MoS_2 と移動度が低い。

TFT の実用には大面積化が必要である。スパッタリング法は大面積成膜ができ、膜も均一という利点がある。当研究室ではスパッタリング法で成膜した MoS_2 の移動度を向上することを目的としている。

2 実験方法

2-1 金属電極と MoS_2 の界面改善

金属電極と MoS_2 の注入障壁を小さくしオーミック接触にするため、電極の金属を変えて伝達特性の向上を行う。

2-2 MoS_2 のアニール処理

作製した TFT にアニール処理を施し移動度のアニール温度依存性を測定する。

2-3 原子状酸素処理

RF スパッタリング法で成膜した MoS_2 に原子状酸素処理を行い伝達特性の測定をおこなった。

原子状酸素処理の機構は図 1 に示す。

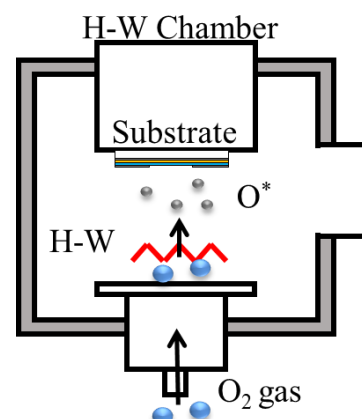


図 1 H-W による原子状酸素処理

タングステンワイヤを用いたホットワイヤ法で原子状酸素処理を行った。

酸素ガスを導入し 600°C で加熱されたタングステンワイヤで酸素は熱分解され原子状酸素が生成される。原子状酸素が MoS_2 膜内に入り込むことで原子状酸素処理を行う。

2-4 ラマン分光

MoS_2 薄膜のアニールによる影響をラマン分光測定を行い Mo のアニール処理と比較し酸素による影響を調べた。

2-5 第一原理計算

MoS_2 に酸素が入ることによる影響を第一原理計算を用いて状態密度の計算を行った。

3 結果及び考察

3-1 金属電極と MoS_2 の界面改善

図 2 にコンタクトを取る電極を変えた時の伝達特性を示す。Cu が MoS_2 とコンタクトした時 p 型の on 電流が向上した。

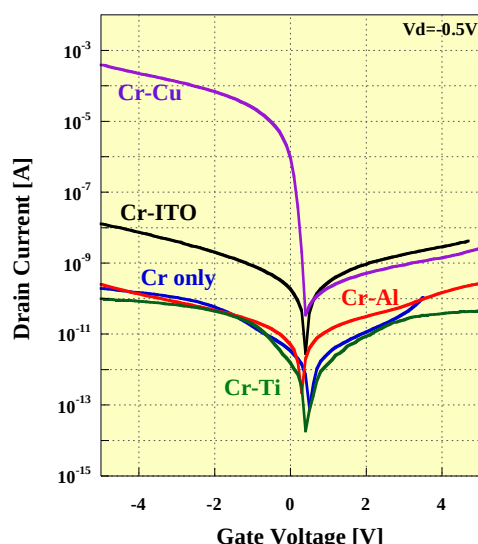


図 2 金属電極と伝達特性

3-2 MoS₂ のアニール温度依存性

Cr-Cu を電極にして作製したトランジスタのアニール温度依存性は図 3 になる。200°C のアニールで移動度が 51.42 cm²/Vs になり、200°C を越えると MoS₂ が熱で劣化し移動度が減少する。

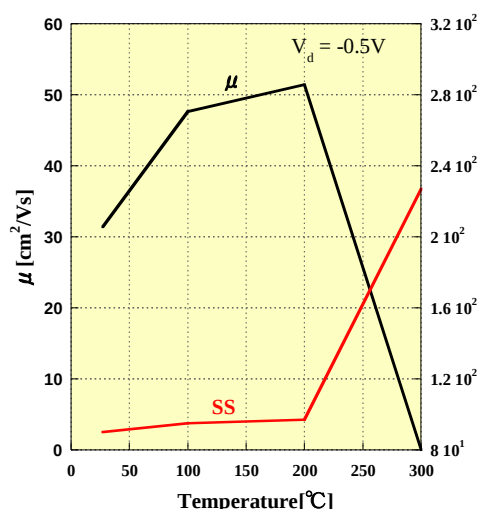


図 3 Cr-Cu 電極を用いた MoS₂ の伝達特性

アニール処理を行うことで p 型移動度が向上した。MoS₂ は硫黄欠陥を形成しやすいことが知られているため、アニールによって硫黄欠陥が形成され大気中の酸素と結合し p 型の移動度が向上したと考えられる。

3-3 原子状酸素処理による伝達特性

原子状酸素処理を行い、さらに 200°C アニール処理を施した TFT の伝達特性を図 4 に示す。

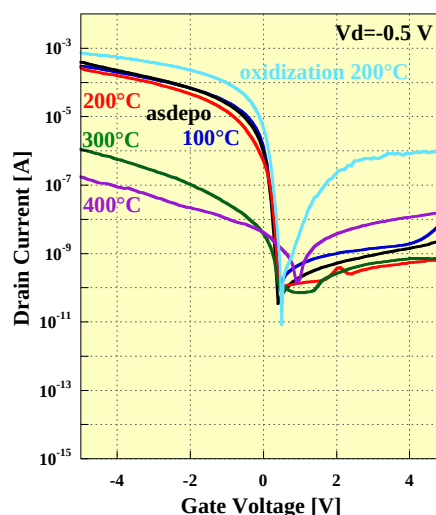


図 4 原子状酸素処理を施した MoS₂ の伝達特性

大気雰囲気下で 200°C のアニール処理と原子状酸素処理を行い 200°C でアニール処理を行った素子と比較すると移動度が 51.42 cm²/Vs から 62.73 cm²/Vs に向上した。MoS₂ 内に酸素が入ることによって移動度が増加した。

原子状酸素処理により off 電流が高くなるため適切な酸素化の条件を検討する。

3-4 ラマン分光

Mo をアニールしラマン分光で測定を行った結果を図 5 に示す。Mo を 400°C で加熱した時に現れるピークは α-MoO₃ [7] である。

MoS₂ のアニールによる酸化の状態のラマン分光の結果を図 6 に示す。波数 300, 350, 830 付近には α-MoO₃ のピークがある。RF スパッタリング法で成膜した MoS₂ には酸素が入ることから α-MoO₃ が形成される。また MoS₂ に 200°C アニールを行ったことで α-MoO₃ のピークは低波数側にシフトしており、アニールを行うことで α-MoO₃ のファンデルワールス力が弱くなることを示す。

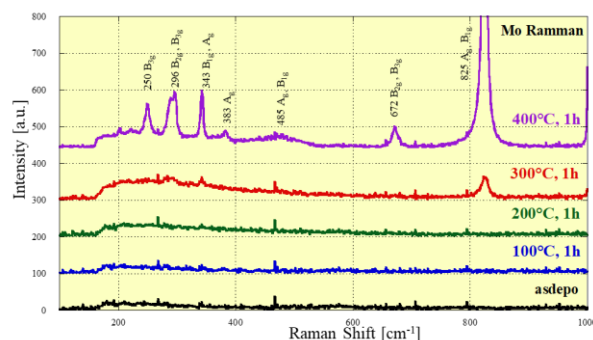


図 5 アニール処理を施した Mo のラマン分光

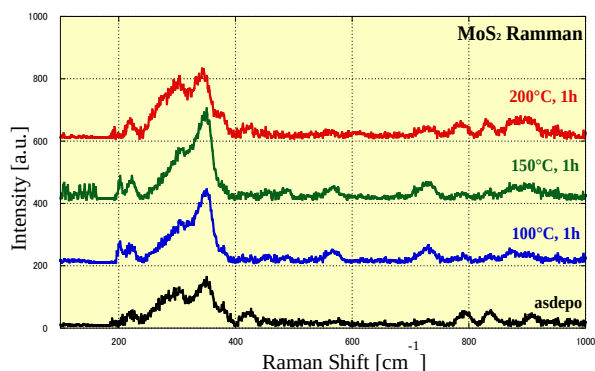


図 6 アニール処理を施した MoS₂ のラマン分光

3-5 元素置換した MoS₂ の第一原理計算

第一原理計算による計算結果を図 7 に示す。原子数 54 の 2H-MoS₂ の硫黄と酸素を 1 つ置換したセルに quantum espresso を用いて DFT 法で状態密度を計算した結果、酸素が入ることで価電子帯側に準位が形成され p 型ヘシフトした。

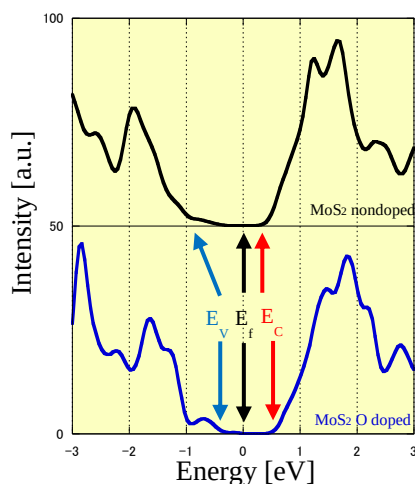


図 7 MoS₂ に酸素をドーピングしたときの状態密度

4 まとめ

- (1) 原子状酸素処理を行うことで移動度は大気アニールの 51.42 cm²/Vs から 62.73 cm²/Vs に向上した。
- (2) RF スパッタリング法により成膜した MoS₂ にはラマン分光の結果より α-MoO₃ が形成されており、MoS₂ 膜に酸素の存在を示した。
- (3) 第一原理計算の結果から MoS₂ に酸素が入ることで価電子帯側に準位を形成しフェルミ準位がシフトした。その結果 p 型になることを示した。

参考文献

- [1] Taishi Takenobu, Jiang Pu, Lain-Jong Li, Yoshihiro Iwasa, Novel Functional Devices of Transition Metal Dichalcogenide Monolayers, TFT Technologies and FPD Materials, 2014, 283-286,

- [2] 安藤 淳, 森 貴洋, 久保利隆, 化合物ナノシートのエレクトロニクス, 表面科学 Vol. 37, No. 11, pp. 527-534, 2016,
- [3] Adam T. Neal, Ruth Pachter, and Shin Mou, P-type conduction in two-dimensional MoS₂ via oxygen incorporation, Appl. Phys. Lett. 110, 193103 2017,
- [4] Junguang Tao, Jianwei Chai, Xin Lu, Lai Mun Wong, Ten It Wong, Jisheng Pan, Qihua Xiong, Dongzhi Chia and Shijie Wang, Growth of wafer-scale MoS₂ monolayer by magnetron sputtering, Nanoscale, 2015, 7, 2497-2503
- [5] 松永正広, 二硫化モリブデン電界効果トランジスタの伝導特性評価, 千葉大学大学院融合科学研究科修士論文, 2017,
- [6] Shrestha Tyagi, Ashwani Kumar, Manoj Kumar, Beer Pal Singh, Large area vertical aligned MoS₂ layers toward the application of thin film transistor, Materials Letters, Volume 250, 1 September 2019, Pages 64-67,
- [7] Sandeep Kumar Singh Patel, Khemchand Dewangan, Simant Kumar Srivastav, Narendra Kumar Verma, Paramananda Jena, Ashish Kumar Singh, N. S. Gajbhiye, Synthesis of α-MoO₃ nanofibers for enhanced field-emission properties, Research Article, 2018, 9(8), 585-589,