

原子状水素化処理による n 型硫化モリブデン薄膜の作製と TFT 高性能化検討
Preparation of n-type molybdenum sulfide thin film by atomic hydrogenation treatment and
investigation of TFT performance

日大生産工(院) ○李 柯澄 指導教授 清水 耕作

1. まえがき

近年、層状物質である遷移金属ダイカルコゲナイド (TMDCs) の一つである硫化モリブデン (MoS_2) が注目を集めている。これらは通常単結晶として扱われているが、当研究では大面積に作製することを目的としているため、スパッタリング法で薄膜を作製した。

これまでの研究[1]より、酸素化のプロセスを経て移動度 $50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の移動度を持つ安定した P 型の TFT を作製することができた。今回、n 型の TFT を作製し、CMOS の作製へと駒を進めたいと考えている。そこで、本報告では、第一原理計算より、膜中に取り込まれた酸素が価電子帯直上に電子アクセプタ準位が形成されること、原子状水素処理を用いることで膜中の酸素を除去させ、p 型とほぼ同じ性能の n 型 TFT を作製し、さらに水素化の条件を検討した結果を報告する。

2. 実験結果および検討

2-1 XRD

図 1 はガラス基板上に堆積した MoS_2 薄膜の XRD パターンである。100 nm 堆積直後と 200°C かつ空气中で 1 時間のアニール後のパターンを示している。加えて用いたガラス基板のパターンを比較のために示している。

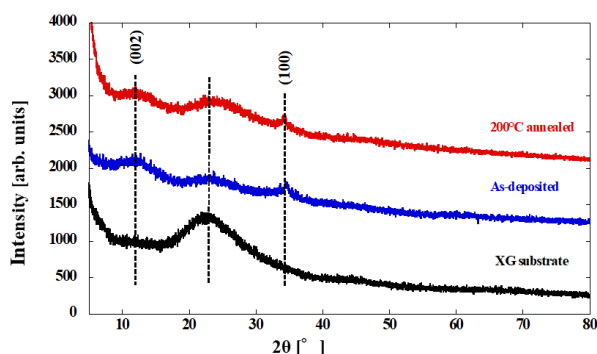


図 1. MoS_2 の XRD

溶液から成長させた単結晶シートの XRD パターンおよび水熱合成によって作製したも

のと比較すると、(002) 面と (100) 面のみが弱く観測される。つまり薄膜は微小な結晶の集合体になっていることが理解される。また堆積直後も 200°C のアニール後も結晶性に変化は認められない。なお 22.3° のブロードなピークはガラス基板イーグル XG の非晶質パターンであり堆積・アニール後の MoS_2 にも観測されているが、 MoS_2 の結晶性とは無関係に観測されている。

2-2 第一原理計算

MoS_2 のセル内に 1~3 個の酸素原子をランダムに硫黄原子と置換したモデルを作成し、状態密度への影響を検討した。図 2(c) の横軸が 0 の位置をフェルミレベルとし、負の領域は価電子帯側、正の値は伝導帯側のエネルギーを示している。酸素をドーピングしたとき、価電子帯端近傍に準位が形成されることがわかった。

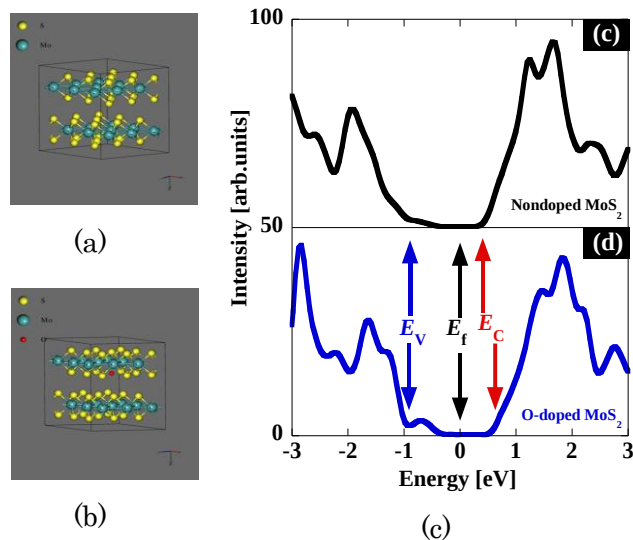


図 2. 第一原理計算の結果

加えて、伝導帯端が高エネルギー側にシフトし、フェルミレベルが価電子帯寄りになっていることがわかる。これらより、酸素置換によって新たに形成された準位が電子アクセプ

Preparation of n-type molybdenum sulfide thin film by atomic hydrogenation
— treatment and investigation of TFT performance —

Li Kecheng, Kousaku Shimizu

タとなっていると考えられ、これが p 型になる原因であると考えられる。

2-3 MoS₂ バンドプロファイル

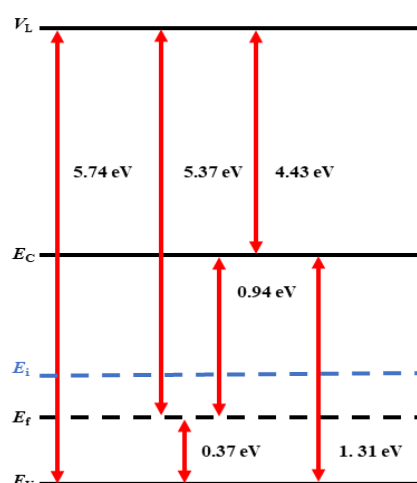


図 3. MoS₂ バンドプロファイル

電子光－光電子分光法およびケルビンプローブを用いて作製された MoS₂ 薄膜のバンドプロファイルおよびフェルミレベルの位置を評価した。なおサンプルはグローブボックス中で調整し、真空中でアニールを行った後、評価を行った結果、価電子帯端から 0.37eV に存在することがわかる (図 3)。さらにフェルミレベルが価電子帯により近い位置に居ることから、確かに p 型半導体であることがわかる。

2-4 水素化による n 型化の伝達特性

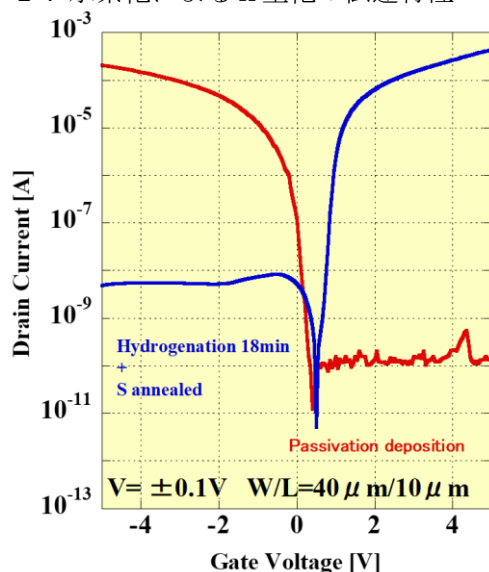


図 4 原子状水素処理した MoS₂ の伝達特性

図 4 の p 型 TFT の伝達特性は、MoS₂ 堆積後に酸化化、硫化アニールを行うことによって特性を改善したものである。一方 n 型の伝達特性は、TFT を作製後に水素化したものである。水素化の条件は表 1 に表す。P 型 TFT の移動度と SS 値は 12.09[cm²/Vs] , 193.3[mV/dec]であり、n 型 TFT の移動度と SS 値は 15.95[cm²/Vs], 137.8[mV/dec]でありほぼ同じ TFT の性能を得られた。

n 型になった原因は、原子状水素処理で膜の中に入れた原子状水素が膜中に取り込まれた酸素と結合して水となり、その後アニールをすることで水が蒸発することで、膜から除去されたためであると考えている。

表 1 原子状水素処理の条件.

Parameters	
Gas flow rate [sccm]	5.00
Pressure [Pa]	10.0
Substrate distance [mm]	20.0
Substrate Temperature [°C]	24 (room temp.)
Duration time [min]	6.0
Hot-wire Temperature [°C]	800

2-5 水素化条件の時間依存性

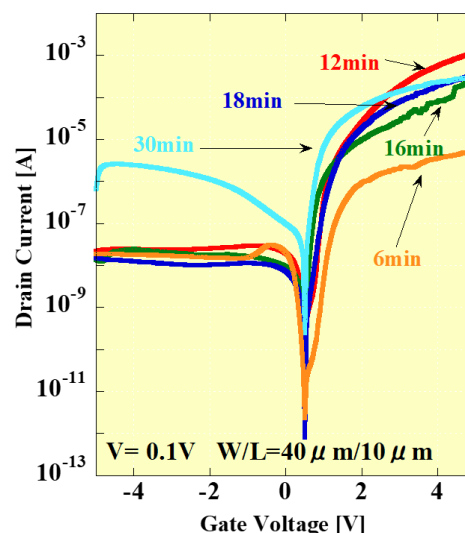


図 5 原子状水素処理の時間依存性

水素化処理の条件を探し出すため、水素化時間依存性を調べた。図 5 により、6 分の水素化ではまだ十分な TFT 特性を得られなかった。三十分の水素化処理を施すと、OFF 電流を増加する。従って、今回の実験では、12 分間の水素化が最もよかったことである。

水素化処理で作製した N 型の硫化モリブデントランジスタは酸素処理で作製した P 型の硫化モリブデン TFT とほぼ同じような性能を得ることができた. 水素化処理をすることで, 膜中に取り込まれた酸素を取り除く. 除いたところに硫化アニール処理で硫黄の補填を行って安定させられると考え, 次に硫化アニール処理の条件を検討した.

2-6 硫化アニール処理の時間依存性

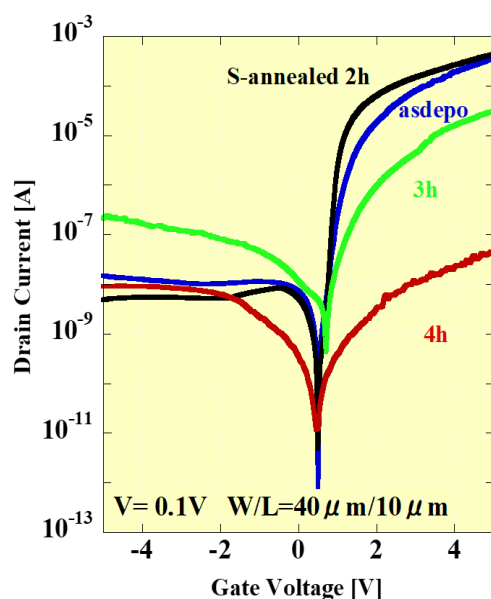


図 6 原子状水素処理の時間依存性

水素化の直後に簡易な硫化アニール処理を施し、酸素を抜けたところに硫黄の補填を施した. 図 6 により、移動度、時間ともに 2 時間のアニール処理が特性改善には適した時間であることがわかった.

残念ながら、ON 特性を改善することはできたが、OFF 特性を十分改善することはできなかった. 今後さらなる検討が必要である.

3. まとめ

1. 原子状水素処理によって MoS_2 膜内に水素を拡散させ、膜中に取り込まれていた酸素と結合して除去することで n 型 MoS_2 TFT の作製に成功し、P 型 MoS_2 TFT に匹敵する特性を得ることができた.

参考文献

[1] 李 柯澄, 清水 耕作, “スパッタ法で作製した p 型硫化モリブデン薄膜の特性と薄膜ト