



# フッ素終端Si基板によるMoS<sub>2</sub>合成の核形成抑制

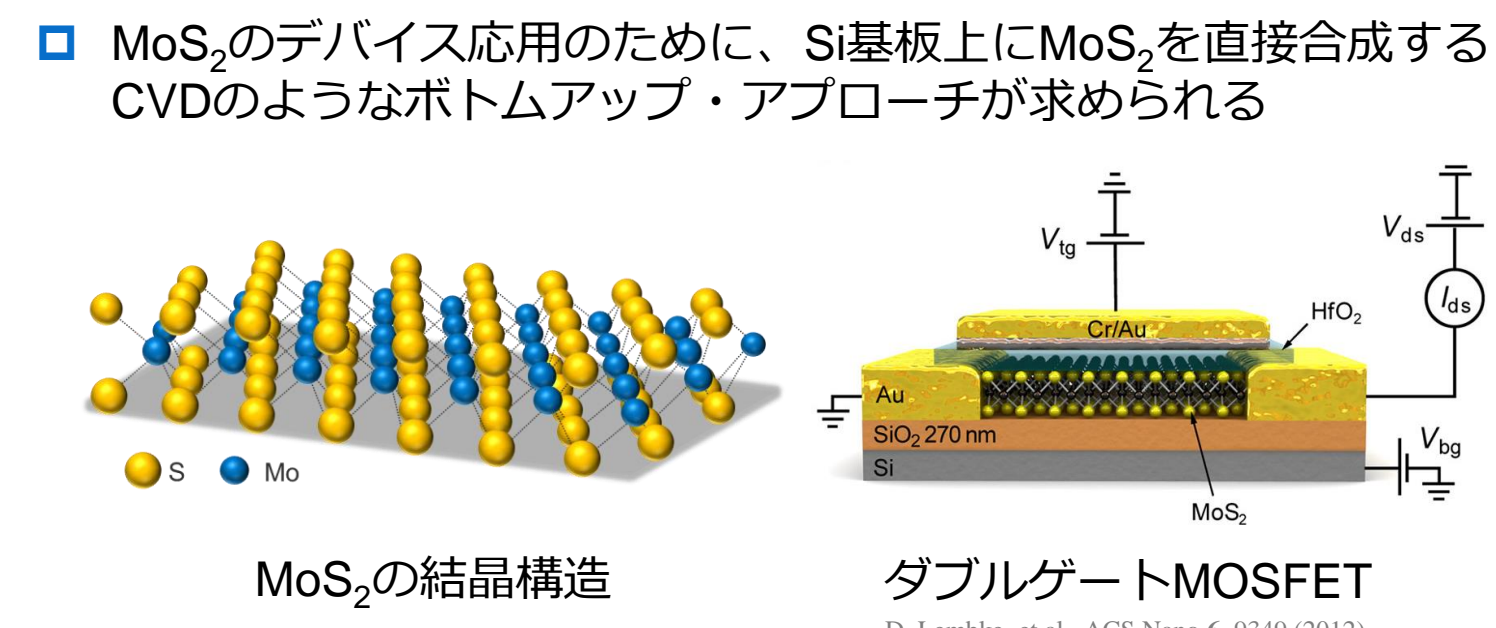
## Nucleation Control of MoS<sub>2</sub> Synthesis by Fluorine-Terminated Si Substrate

静岡大院工 〇鬼頭 怜太郎, 荻野 明久 / Shizuoka Univ. 〇Ryotaro Kito, Akihisa Ogino

### 1. 研究背景・目的

#### 1.1 二硫化モリブデン(MoS<sub>2</sub>)の特徴

- 二次元ファンデルワールズ材料の二硫化モリブデン(MoS<sub>2</sub>)を三次元半導体に積層した二次元/三次元半導体ヘテロ構造は、次世代電子デバイスへの応用が期待される
- バルク材料の格子定数に依らず積層が可能
- 既存の半導体製造プロセスへの統合
- 分子単層の厚さで高いキャリア移動度を維持
- 次世代FETのチャネル材料



#### 1.2 MoS<sub>2</sub>のCVD合成における課題

- 高品質な大面積均一膜の合成が困難
- ドメイン境界で電荷の散乱効果により移動度が低下
  - 高い核成長速度と低い核形成密度が必要
  - MoO<sub>3-x</sub>のハロゲン化物はMoS<sub>2</sub>の成長を促進
- CVD合成に用いる三酸化モリブデン(MoO<sub>3</sub>)と硫黄(S)の蒸気圧が大きく異なるため前駆体蒸気の制御性が悪い
  - 下地基板の表面状態により、CVD反応を制御
  - 表面を選択的に改質可能なプラズマ処理に着目

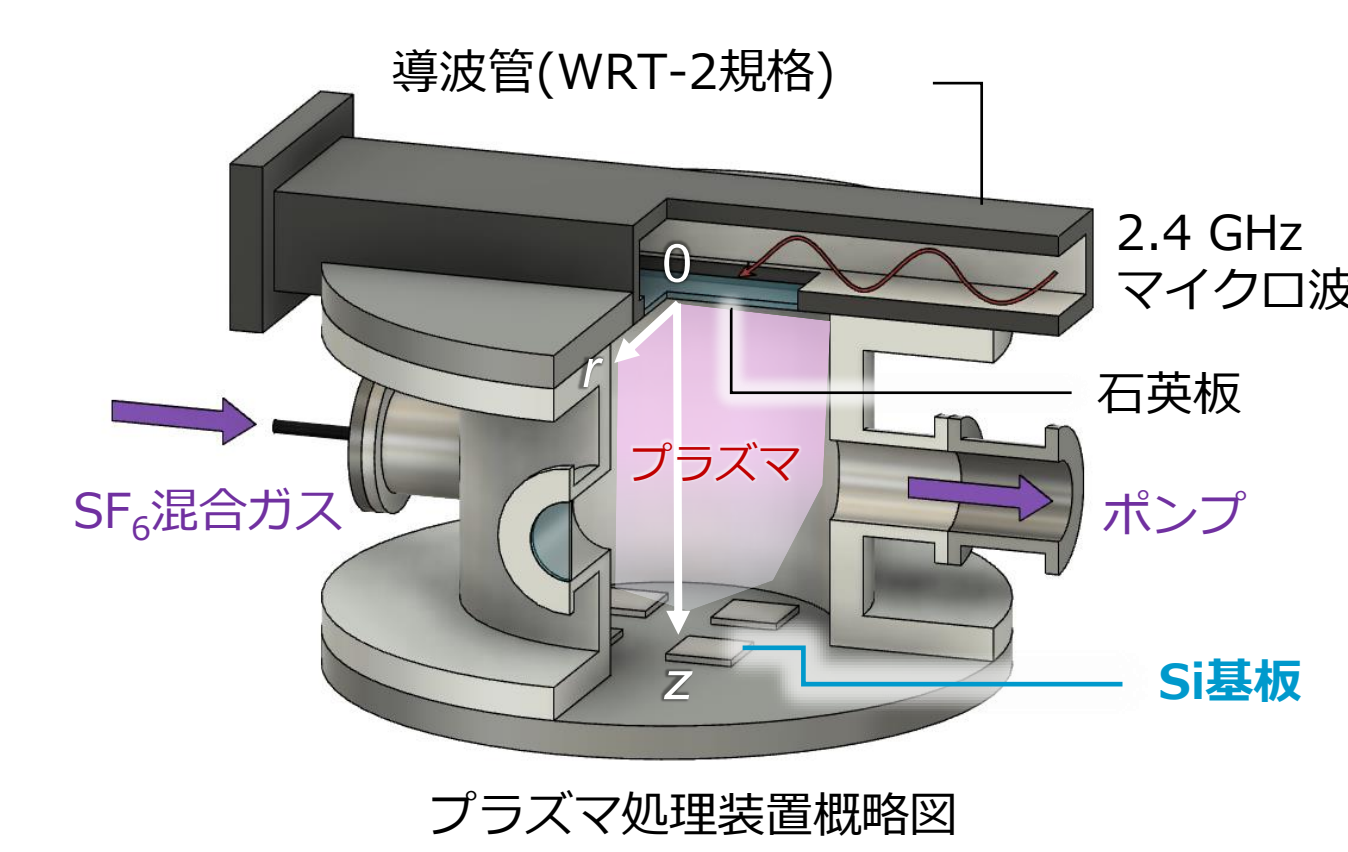
#### 1.3 研究目的

プラズマ処理によりフッ素終端したSi基板上でMoS<sub>2</sub>を合成

- SF<sub>6</sub>混合ガスプラズマにより下地Si基板をフッ素終端
  - SF<sub>6</sub>ガスの解離より生じる硫黄はMoS<sub>2</sub>合成を阻害しない
- 高い成長速度によるドメインサイズ拡大
  - MoO<sub>3-x</sub>の酸素をフッ素で置換することにより硫化の活性障壁を低減し、MoS<sub>2</sub>の成長を促進
- 低い核形成密度によるドメイン境界の低減
  - MoO<sub>3-x</sub>がフッ素と反応し揮発することで、Mo前駆体の基板上的の滞在時間が低減する可能性

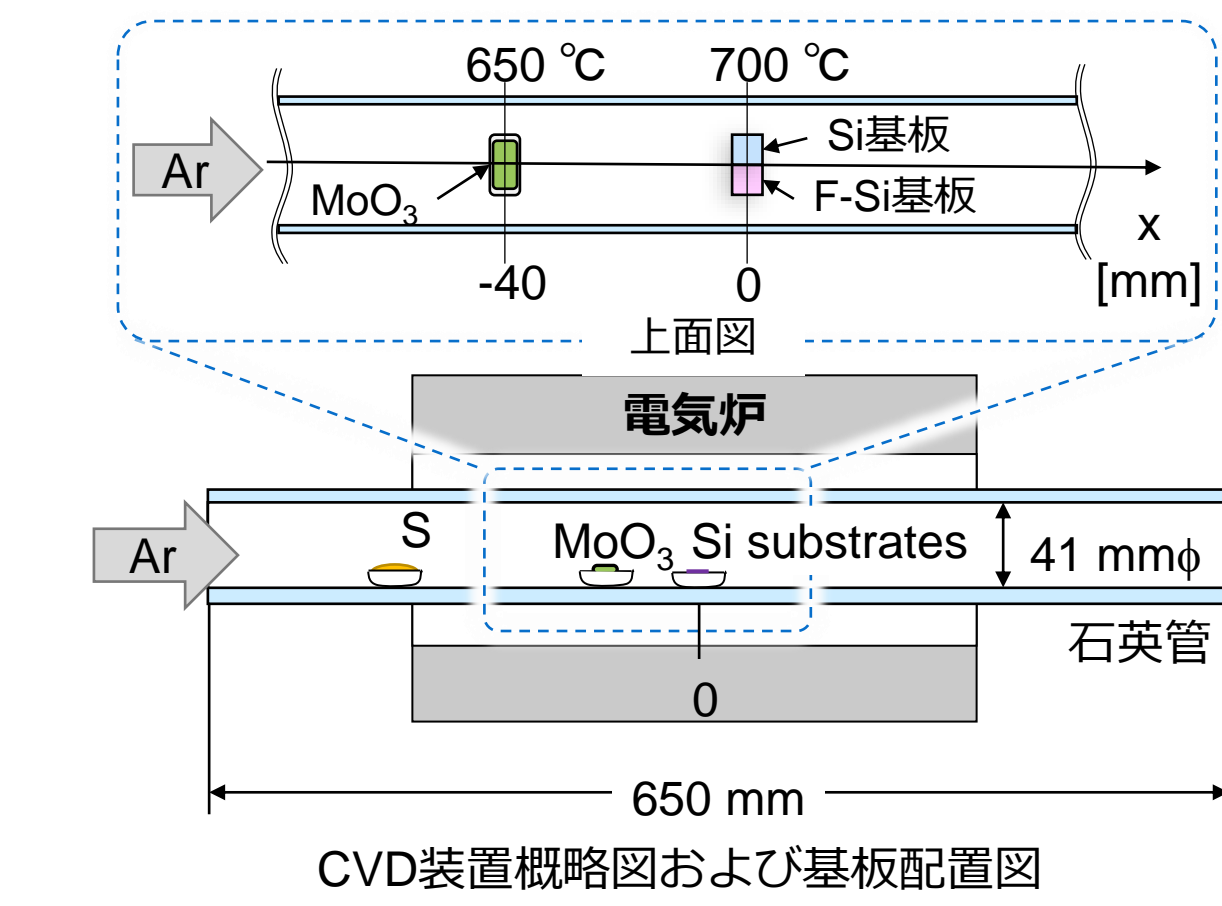
### 2. 実験装置および条件

#### 2.1 プラズマによるフッ素終端



Plasma processing conditions	
Gas species	Ar/SF <sub>6</sub> , He/SF <sub>6</sub>
SF <sub>6</sub> mixture ratio	0.5%, 2.5%, 30%
Total gas flow ratio	20 ~ 100 sccm
Gas pressure	9 ~ 14 Pa
Processing time	5 ~ 300 s
Position z	48 ~ 210 mm
Microwave power	500 W

#### 2.2 熱CVDによるMoS<sub>2</sub>合成



MoS <sub>2</sub> synthesis conditions	
Substrate temperature	700 °C
MoO <sub>3</sub> temperature	650 °C
S temperature	200 °C
Ar gas flow rate	55 sccm
Gas pressure	0.5 kPa
Synthesis time	30 min

### 3. 実験結果および考察

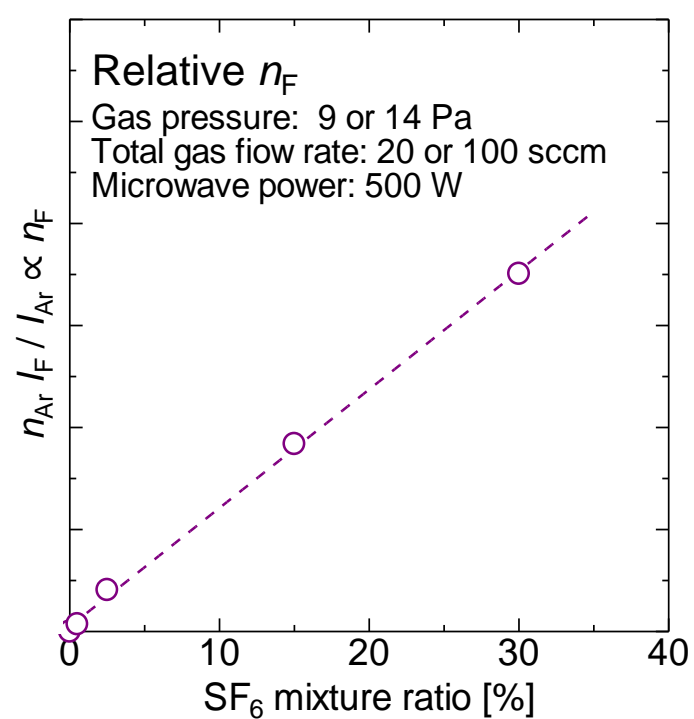
#### 3.1 プラズマ分光測定

- 分光測定からラジカル密度n<sub>r</sub>を推定

$$I_F = K_F n_F n_e \quad (703.7 \text{ nm})$$

$$I_{Ar} = K_{Ar} n_{Ar} n_e \quad (750.4 \text{ nm})$$

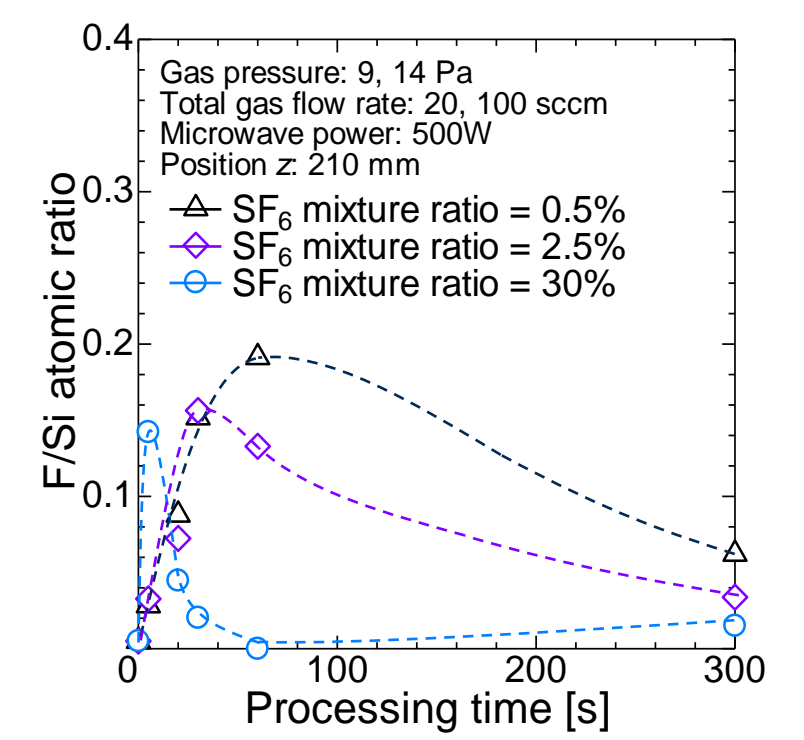
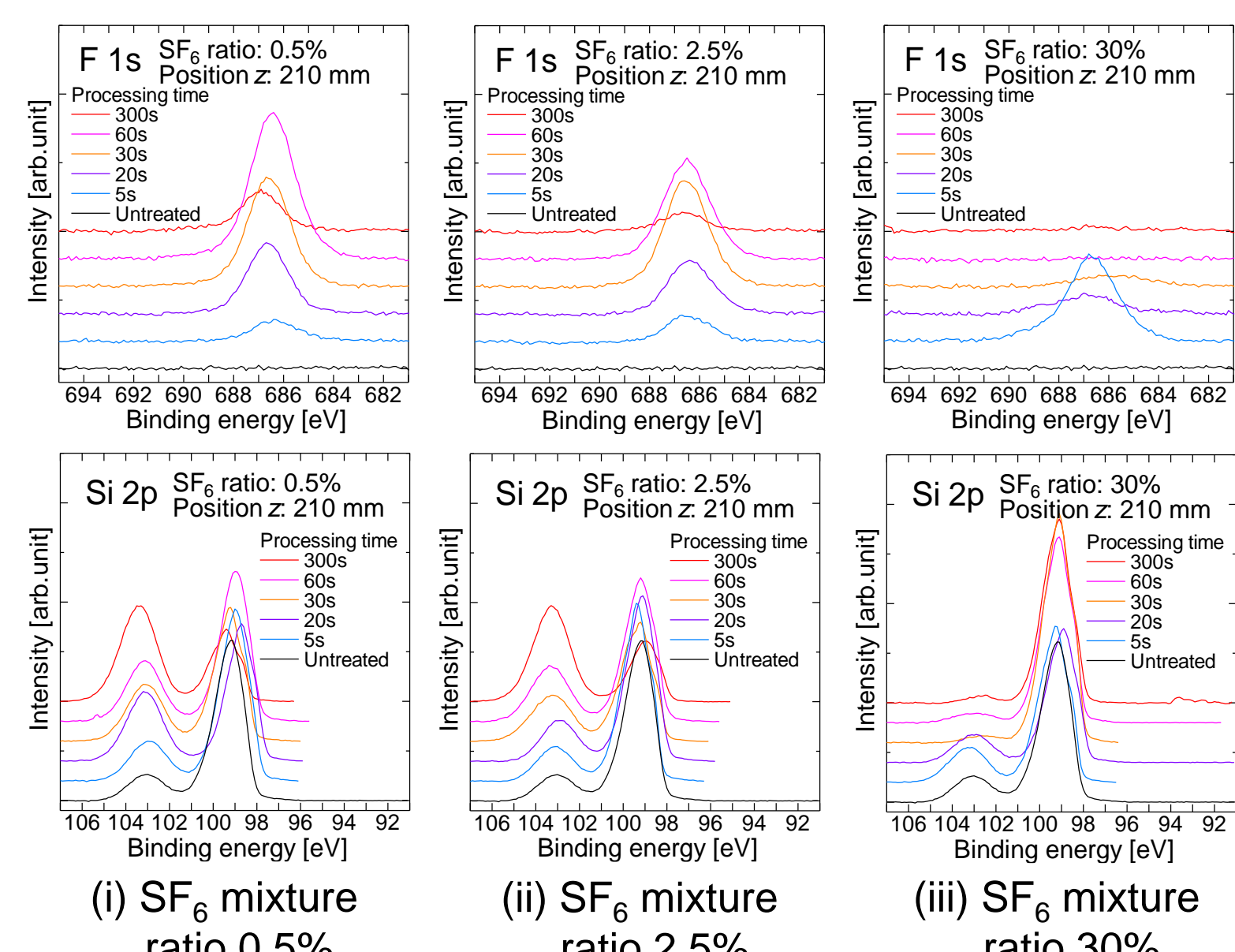
$$n_r = K n_{Ar} \frac{I_F}{I_{Ar}} \propto n_{Ar} \frac{I_F}{I_{Ar}}$$



- SF<sub>6</sub>混合比に比例してn<sub>r</sub>が増加

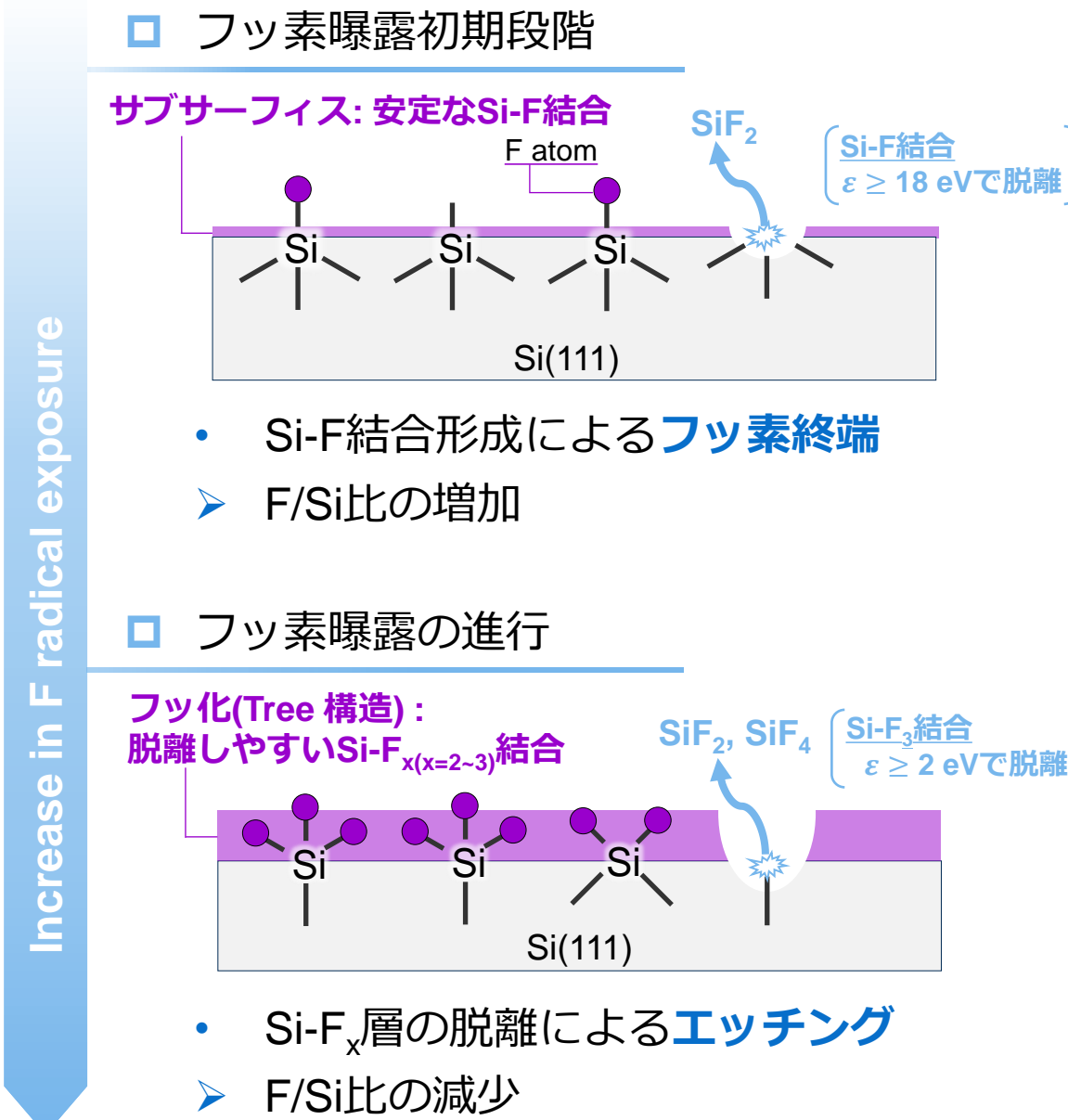
#### 3.2 プラズマ処理した基板のXPS測定

- SF<sub>6</sub>混合比および処理時間に対する、基板表面のF/Si原子組成比を測定

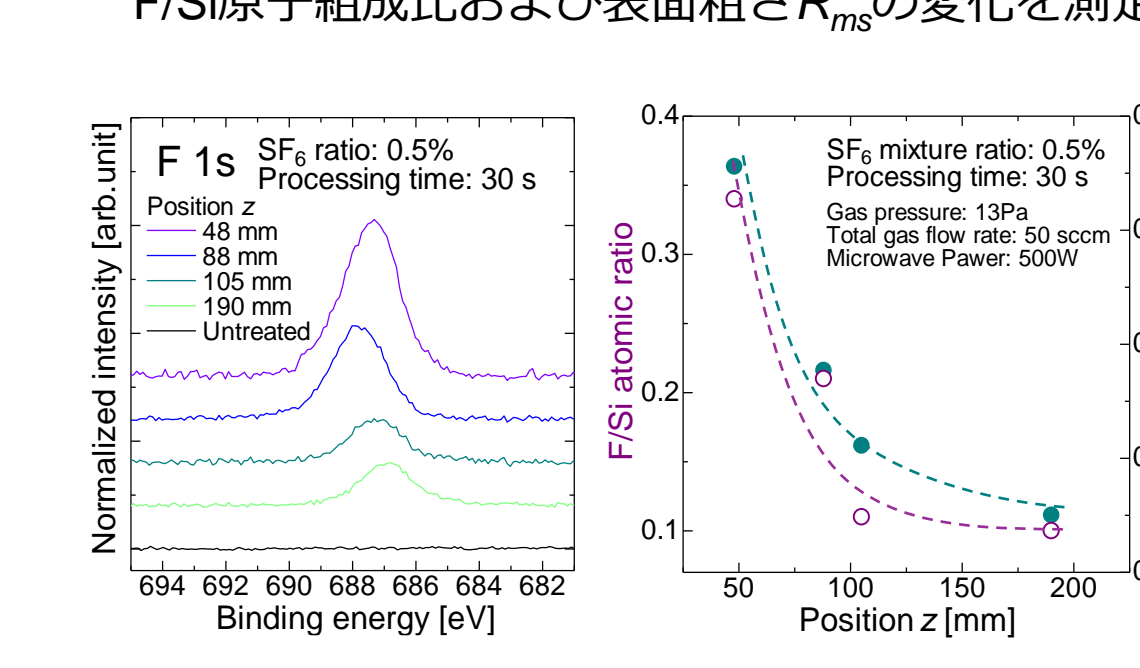


- F/Si比は処理時間に対して極大値をとり、その後減衰
- SF<sub>6</sub>混合比が高いほど、F/Si比は短い処理時間でピークをとる
- SF<sub>6</sub>混合比と処理時間により基板へのフッ素曝露量を制御可能

- フッ素曝露量による表面反応の移行



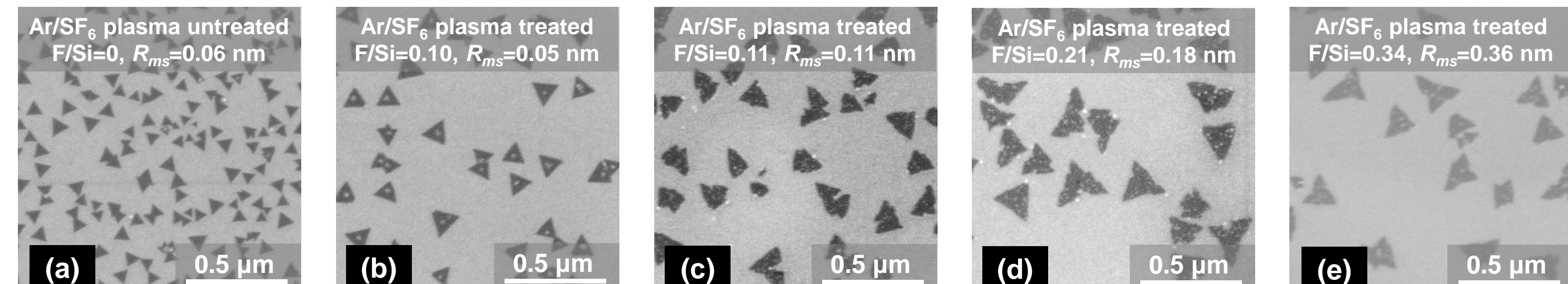
- 処理時のプラズマ源と基板との距離zに対する、F/Si原子組成比および表面粗さR<sub>ms</sub>の変化を測定



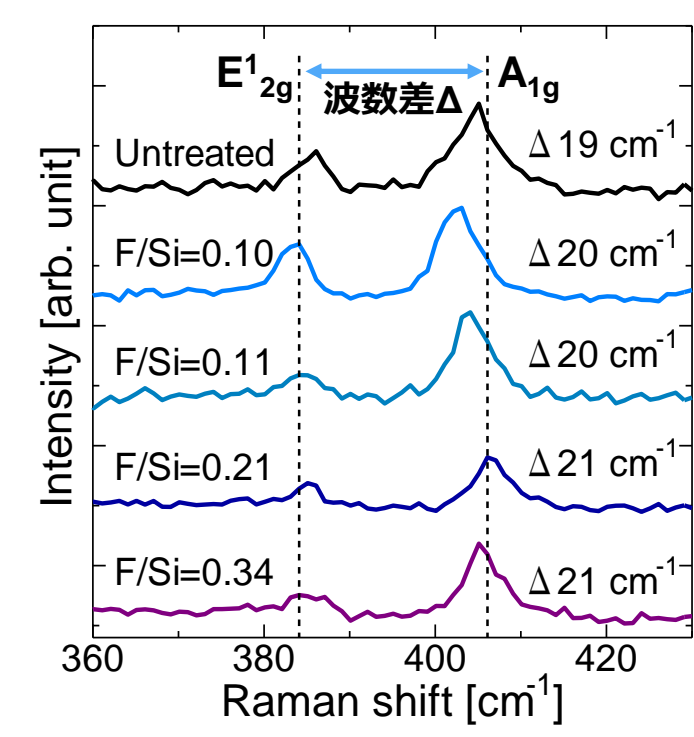
- F 1sスペクトルをSi 2pスペクトルの総面積で規格化し、基板のフッ素終端率を評価
- プラズマ源との距離zの増加とともに、Si基板表面のF/Si比および表面粗さR<sub>ms</sub>が減少
- 基板へのフッ素曝露量でF/Si比を、プラズマ源と基板との距離zで表面粗さR<sub>ms</sub>を制御可能

#### 3.3 Ar/SF<sub>6</sub>プラズマで処理したSi基板上でのMoS<sub>2</sub>合成

- F/Si比および表面粗さR<sub>ms</sub>の異なるSi基板上でMoS<sub>2</sub>をCVD合成

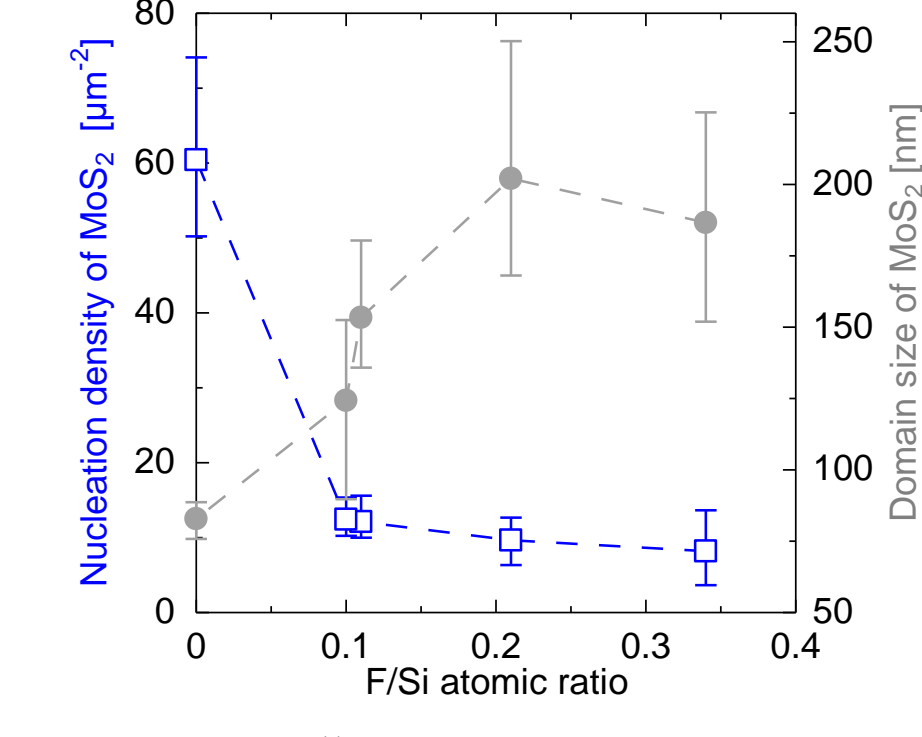


- ラマンスペクトル



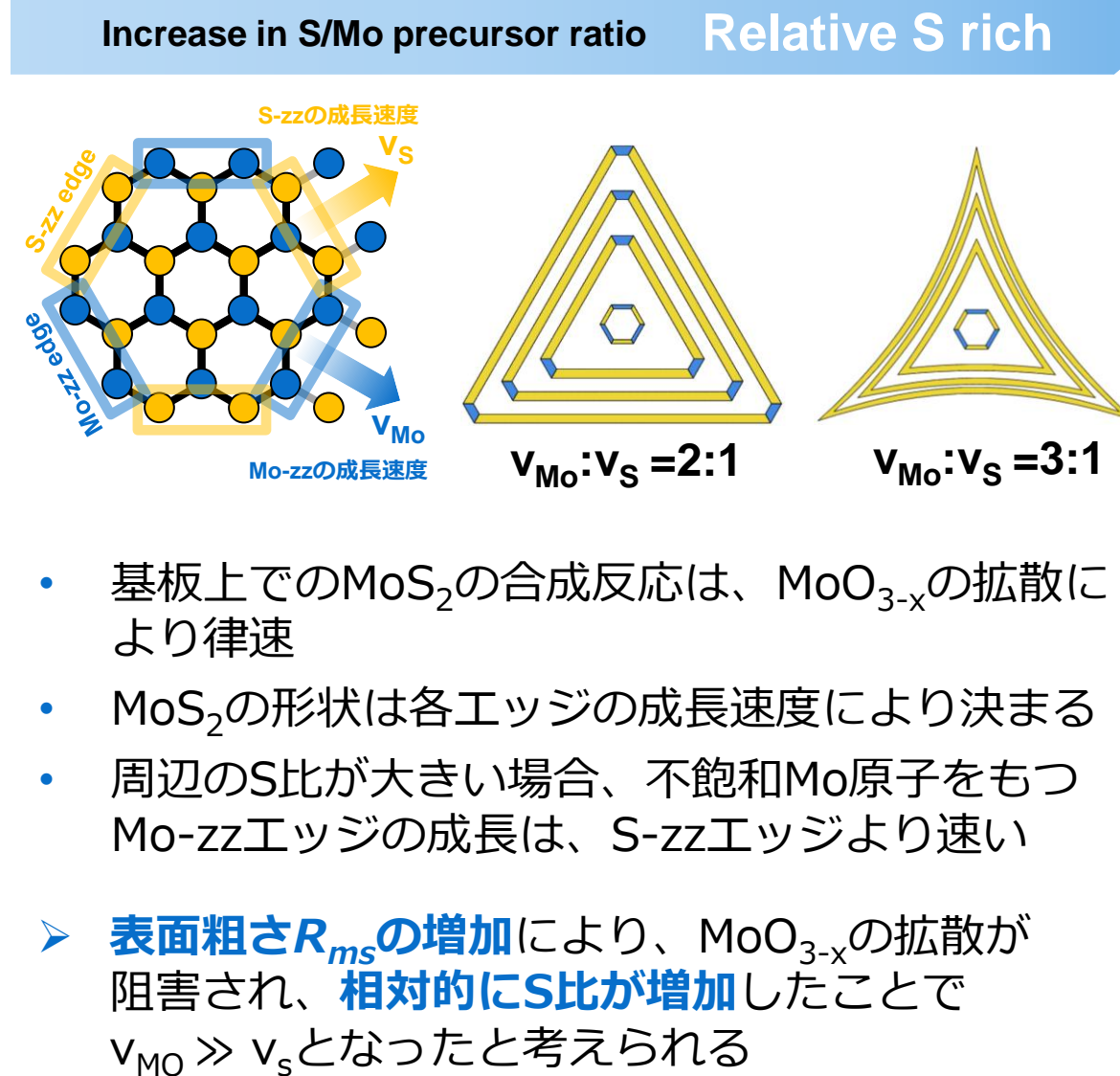
- MoS<sub>2</sub>固有のE<sub>1</sub><sub>2g</sub>およびA<sub>1g</sub>ピークを確認
- E<sub>1</sub><sub>2g</sub>, A<sub>1g</sub>ピーク間の波数差Δが21 cm<sup>-1</sup>以下であるため、MoS<sub>2</sub>はいずれも単層

- ドメインサイズおよび核形成密度



- F/Si比の増加とともにMoS<sub>2</sub>の核形成密度が低減し、ドメインサイズが拡大
- MoS<sub>2</sub>結晶は基板上で凝集したMoO<sub>3-x</sub>粒子を核として成長する
- 基板上のフッ素がMoO<sub>3-x</sub>に作用し、MoS<sub>2</sub>の核形成を抑制した可能性

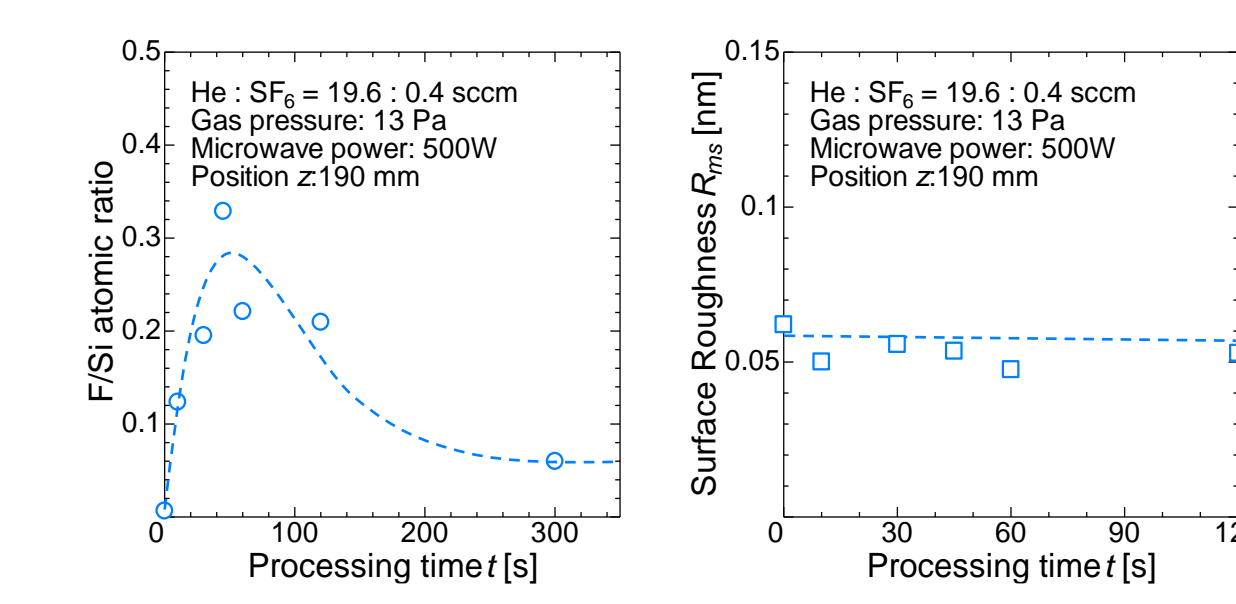
- MoS<sub>2</sub>のドメイン形状の考察



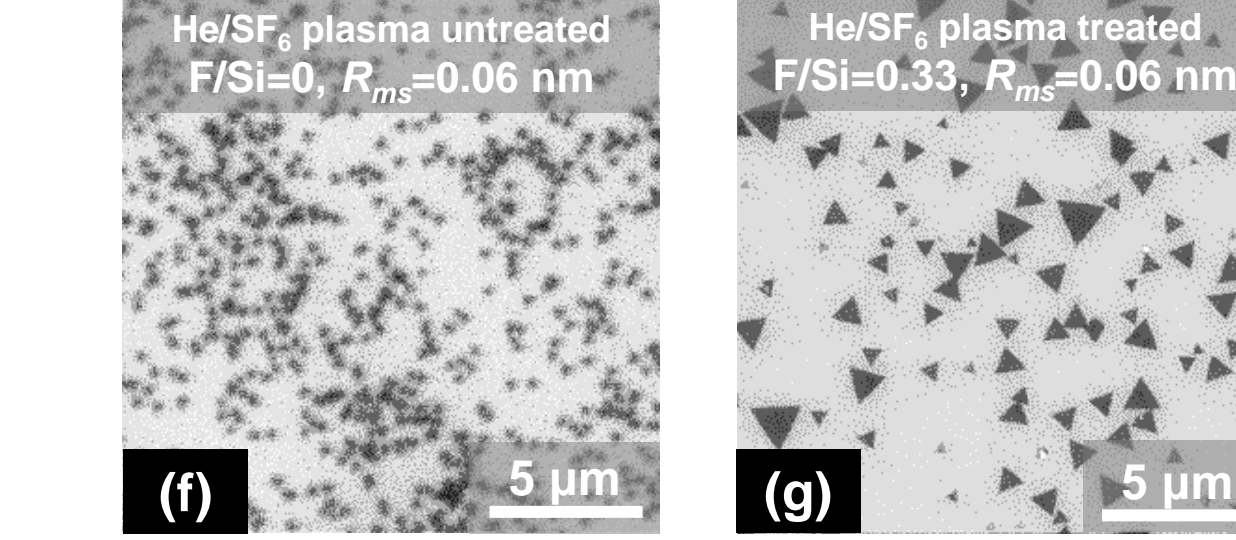
- 基板上でのMoS<sub>2</sub>の合成反応は、MoO<sub>3-x</sub>の拡散により律速
- MoS<sub>2</sub>の形状は各エッジの成長速度により決まる
- 周辺のS比が大きい場合、不飽和Mo原子をもつMo-zzエッジの成長は、S-zzエッジより速い
- 表面粗さR<sub>ms</sub>の増加により、MoO<sub>3-x</sub>の拡散が阻害され、相対的にS比が増加したことでv<sub>Mo</sub> > v<sub>S</sub>となったと考えられる

#### 3.4 MoS<sub>2</sub>合成におけるF/Si比および表面粗さR<sub>ms</sub>の影響

- He/SF<sub>6</sub>プラズマ処理基板のF/Si比およびR<sub>ms</sub>

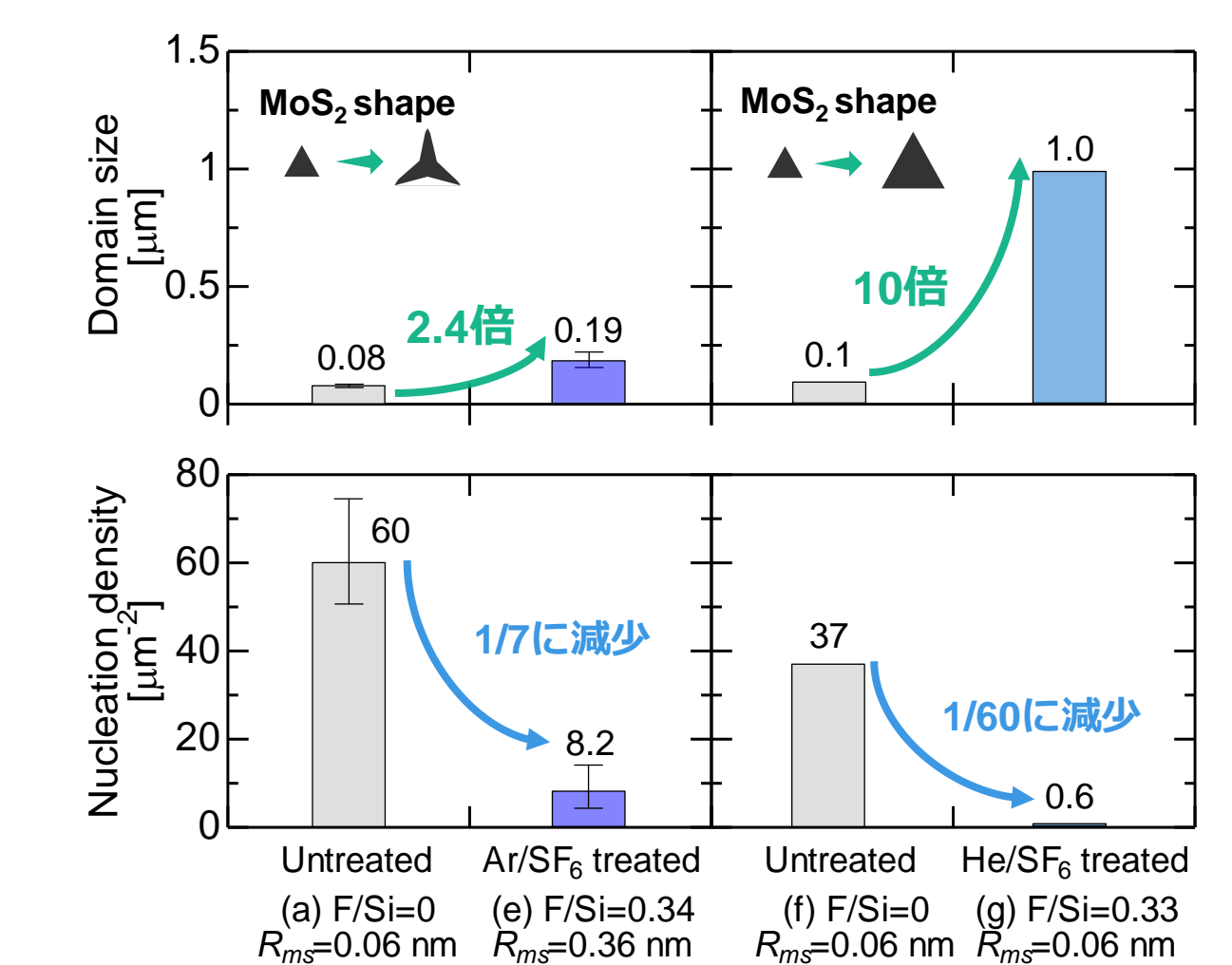


- 処理時間t=45sの基板上でMoS<sub>2</sub>を合成



- 図(e), (g)より、プロセスガスのArとHeを比較する
  - F/Si原子組成比が(e)F/Si=0.34, (g)F/Si=0.33とほぼ等しい
  - 表面粗さR<sub>ms</sub>が(e)R<sub>ms</sub>=0.36 nm, (g)R<sub>ms</sub>=0.06 nmで異なる
  - 図(e), (g)での成膜結果の比較により、F/Si比および表面粗さR<sub>ms</sub>の影響を区別

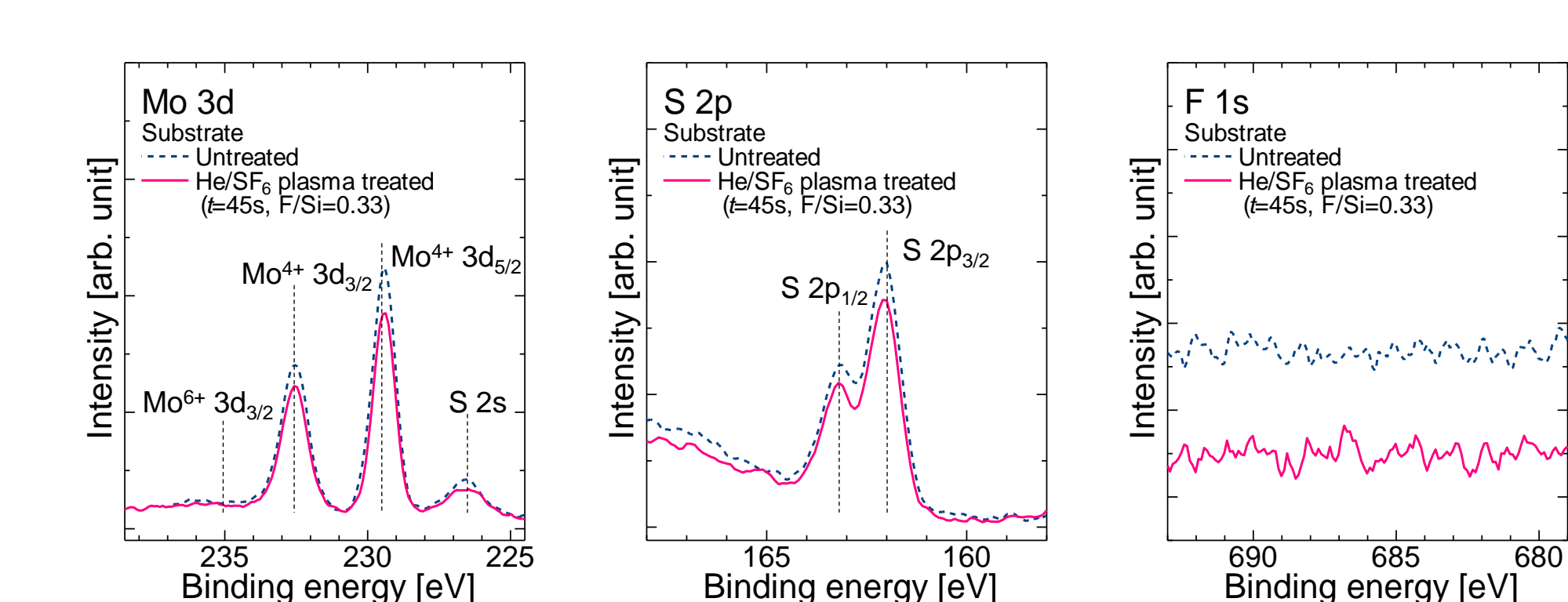
- F/Si比が等しくR<sub>ms</sub>が異なる基板上での成膜結果を比較



- F/Si比の影響
  - Ar, Heに関わらず、F/Si比の増加とともにドメインサイズは拡大、核形成密度が減少
  - フッ素によるMoS<sub>2</sub>の成長促進および核形成抑制
- 表面粗さR<sub>ms</sub>の影響
  - Ar/SF<sub>6</sub>プラズマ処理によりR<sub>ms</sub>が増加した(e)ではMoS<sub>2</sub>の三角形形状が崩壊し、くさび形となる
  - He/SF<sub>6</sub>プラズマ処理によりR<sub>ms</sub>が変化しない(g)ではMoS<sub>2</sub>の形状は三角形のまま
  - 表面粗さR<sub>ms</sub>の増加によりMoO<sub>3-x</sub>拡散が阻害
  - MoS<sub>2</sub>の形状がくさび形に変化

#### 3.5 CVD合成後の基板のXPS測定

- CVD後の(g)He/SF<sub>6</sub>プラズマ処理基板、および(f)未処理基板をXPS測定



- F 1sにピークは存在せず、MoS<sub>2</sub>合成時にSi基板表面からフッ素が脱離
- フッ素の脱離に関する考察
  - MoO<sub>3</sub>およびMoO<sub>3-x</sub>は、それぞれ160 °Cおよび240 °C以上の温度でフッ素と反応し、沸点が34 °Cと非常に低いMoF<sub>6</sub>を生成して揮発
  - フッ素終端したSi基板上でのMoS<sub>2</sub>合成では、基板表面でMoO<sub>3-x</sub>がフッ化揮発し、MoS<sub>2</sub>の核形成が抑制された可能性

### 4. まとめ

#### 4.1 研究概要

- 高い核成長速度と低い核形成密度により、MoS<sub>2</sub>の大面積および移動度低下の原因となるドメイン境界の低減を試みた
- SF<sub>6</sub>混合ガスプラズマによりフッ素終端したSi基板上でMoS<sub>2</sub>を合成
  - SF<sub>6</sub>混合ガスプラズマによる下地Si基板のフッ素終端処理
  - プラズマ処理した基板上でのMoS<sub>2</sub>合成および評価

#### 4.2 MoS<sub>2</sub>合成における基板表面の影響

- フッ素終端による効果
  - 最大で10倍のドメインサイズ拡大
  - 最大で1/60に核形成密度が低減
- 表面粗さR<sub>ms</sub>の影響
  - R<sub>ms</sub>の増加とともにMoS<sub>2</sub>ドメインの三角形形状が崩壊
  - フッ素終端率が大きく、表面粗さR<sub>ms</sub>の小さい表面がMoS<sub>2</sub>の合成に有利

#### 4.3 MoS<sub>2</sub>合成に対するフッ素の効果

- ドメインサイズ拡大
  - MoO<sub>3-x</sub>がフッ素と反応し、硫化の活性障壁が低いMoO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>などのハロゲン化物となることでMoS<sub>2</sub>の成長が促進
- 核形成密度の低減
  - 基板表面においてMoO<sub>3-x</sub>がフッ素と反応し、MoF<sub>6</sub>としてフッ化揮発することでMoS<sub>2</sub>の核形成が抑制
- 課題: フッ素終端したSi基板上でのMoS<sub>2</sub>合成において、MoO<sub>3-x</sub>のフッ化揮発(MoO<sub>2</sub>+3F<sub>2</sub>→MoF<sub>6</sub>+O<sub>2</sub>)を実証
- 今後の方針: フッ化MoをQMSIにより確認

