

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	TFT応用に向けたRFマグネトロンスパッタリング法によるMoS2膜の形成
Title(English)	MoS2 Film Formation by RF Magnetron Sputtering for Thin Film Transistors
著者(和文)	大橋匠
Author(English)	Takumi Ohashi
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10864号, 授与年月日:2018年3月26日, 学位の種類:課程博士, 審査員:若林 整,宗片 比呂夫,筒井 一生,梶川 浩太郎,角嶋 邦之,小椋 厚志
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10864号, Conferred date:2018/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

# **MoS<sub>2</sub> Film Formation by RF Magnetron Sputtering for Thin Film Transistors**

by

**Takumi Ohashi**

Associate Degree in Engineering, National Institute of Technology, Nagano College (2012)

Bachelor of Engineering, Tokyo Institute of Technology (2014)

Master of Engineering, Tokyo Institute of Technology (2015)

Master of Management of Technology, Tokyo Institute of Technology (expected, 2018)

Submitted to the

Department of Electronics and Applied Physics

in partial fulfillment of the requirements

for the degree of

Doctor of Philosophy in Engineering

at the

TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY

February 27, 2018

## OUTLINE OF DOCTORAL THESIS

Two-dimensional (2D) materials have attracted significant attention in view of their application in future nanoelectronic devices. One such promising candidate is molybdenum disulfide ( $\text{MoS}_2$ ), which belongs to the family of transition metal dichalcogenides (TMDs).  $\text{MoS}_2$  has substantial potential such as flexibility, transparency, band tuneability, and high mobility even in atomically thin regions, namely, less than 1-nm-thick. As like other 2D materials research, the early studies of  $\text{MoS}_2$  had mainly conducted mechanical/chemical exfoliation and chemical vapor deposition (CVD) methods. However, the exfoliation method has difficulty in the controlling the amount of impurities as well as the large-scale formation; these are the prerequisite for the commercialization. Even by the CVD method, it seems difficult to realize the one-step wafer-scale uniform formation of a  $\text{MoS}_2$  film on amorphous insulating materials because of its lack of kinetic energy of the in-plane migration on the substrate requires the precisely/adequately controlled nucleation-center. In this context, the author, in this thesis, focuses on the application of radio frequency (RF) magnetron sputtering method to form  $\text{MoS}_2$ , which seems to meet the prerequisite for its commercialization such as the controllability of the impurities, the wafer-size scalability, and the sufficient kinetic energy of the sputtered atoms.

Multi-layered  $\text{MoS}_2$  film was successfully formed on the amorphous insulating materials by the sputtering method. It was found that the carrier density of sputter-deposited film was  $\sim 10^4$  times smaller than that of exfoliated one, this result can be attributed to the applying the LSI-compatible clean technology. In addition, further enhancement of both crystallinity and electrical properties were achieved by considering the interaction between the deposited  $\text{MoS}_2$  films and the substrate surface from the

perspective of the roughness of the order of Å and the surface free energy. Moreover, the consideration of the sputtering conditions, including the surface diffusion and the transport processes of the sputtering atoms, led to enhancing the migration energy, energy coherency, resulting in the improvement in both crystallinity and the electrical properties. The inclusion of the considerations above enables us to realize the carrier density of  $\sim 1.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  and the mobility of  $\sim 47 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , which meet the requirements for driving the 8k display with 120 fps, even with the as-sputtered-MoS<sub>2</sub> film.

This study succeeded to form a MoS<sub>2</sub> film by applying the sputtering method and achieved the sufficient carrier density and mobility even with the as-sputtered film. The author believes this is the strong indication of the massive potential of the sputter-deposited MoS<sub>2</sub> film for the realization of future human interface devices.

## 学位論文要約

層状構造を有する遷移金属ダイカルコゲナイド (TMDs: Transition Metal Dichalcogenides) の1つである二硫化モリブデン ( $\text{MoS}_2$ : molybdenum disulfide) 膜は、柔軟性や透明性を示し、また、層数変化によるバンドギャップ制御性や、薄膜領域における高移動度 ( $\sim 380\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  @ 0.65 nm) を示す等、良好な物理的・電気的特性を有することから、次世代の Human interface device 向けの半導体材料として注目を集めている。グラフェン等の他の層状構造を有する材料の研究と同様に、 $\text{MoS}_2$  膜の研究において、その成膜には主に機械的/化学的剥離法や化学気相成長法 (CVD: Chemical Vapor Deposition) が用いられてきた。しかしながら、剥離法では不純物濃度の精密な制御が難しく、また、大面積均一成膜が難しいため、実用的には剥離法を用いることは難しい。また、CVD 法では、任意のアモルファス絶縁膜基板に対して  $\text{MoS}_2$  成膜を行う場合、サファイア基板等の結晶テンプレート上に  $\text{MoS}_2$  膜を成長後、スコッチテープ等による剥離法と組み合わせ、所望の基板へ転写すること等が主に行われている。加えて、 $\text{MoS}_2$  粒子に対して運動エネルギーを十分に与えられないことから、面内方向の migration が十分促進されず、核発生を精密に制御できない問題がある。これらのことから、CVD 法では 1-step でアモルファス絶縁膜基板に対して大面積均一成膜することが難しいと考えられる。そこで、本研究では、RF マグネトロンスパッタリング法に着目し、アモルファス絶縁膜基板上へ  $\text{MoS}_2$  成膜を試みた。本手法は、従来から Si-LSI 技術に用いられてきており、高い不純物濃度制御性を有し、ウェハレベルでの大面積均一成膜が可能であり、スパッタ粒子に対して十分な運動エネルギーを与えられると考えられ、実用的な手法であるといえる。また、Human interface device の1つとして、薄膜トランジスタ (TFT: Thin Film Transistor) 応用を想定し、その応用に耐え得る  $\text{MoS}_2$  成膜をするべく、電気特性

の向上を図った。本論文は、以下の通り、全文 8 章で構成した。

第 1 章では、本論文の概要と構成について述べた。

第 2 章では、研究背景及び目的について述べた。

第 3 章では、TCAD シミュレーションを用い、報告されている MoS<sub>2</sub> MOSFET (金属酸化膜半導体電界効果トランジスタ) のリバースモデリングを行い、ノーマリーオフ動作に必要なキャリア濃度の目標値を設定した。また、従来のディスプレイ向け材料 (例: poly-Si, 酸化物半導体) の移動度ベンチマークにより、移動度の目標値を設定した。以上を通し、本論文全体で目標とする電気特性を設定した。

第 4 章では、スパッタリング法による MoS<sub>2</sub> 膜の成膜を試みた。その結果、アモルファス絶縁膜基板上に MoS<sub>2</sub> 成膜に成功した。時間による膜厚の簡便な制御が可能であることも確かめられた。また、成長モードが膜厚 10 nm 付近で、基板に対して水平方向から垂直方向に変化することも分かった。さらに、電気抵抗の温度特性測定結果のアレニウスプロットから、実験的・定量的にバンドギャップ中の準位抽出を行い、多層 MoS<sub>2</sub> 膜において、伝導帯端から ~ 93 eV に硫黄空孔による準位が発生していると推測され、デバイスの安定動作に向けて、硫黄空孔を抑えるプロセスの重要性が示された。

第 5 章では、下地表面ラフネスが MoS<sub>2</sub> 成膜に与える影響を定量的に議論した。その結果、sub-nm オーダーのラフネスが、MoS<sub>2</sub> 膜の物理的・電気的特性に影響を与えることが分かった。Sub-nm オーダーのラフネスを平坦化させることにより、電気特性の向上を図った。

第 6 章では、下地表面の化学的状態が MoS<sub>2</sub> 成膜に与える影響を、表面自由エネルギーを指標として用い、定量的に議論した。下地表面自由エネルギーを増加させることで、界面ラフネスを低減させ、電気特性向上を図った。

第7章では、スパッタリング条件に着目し、スパッタ粒子の輸送過程・表面拡散過程において、スパッタ粒子に対して与える migration energy について議論するため、RF-power、ターゲット-基板間距離、基板温度を変化させ、物理的・電気的特性評価を行うことにより、各パラメータの最適化を図った。

第8章では、結論および今後の方向性について議論した。

本研究では、スパッタリング法による MoS<sub>2</sub> 成膜に成功し、また、第3章で設定した電気特性の目標値を概ね達成した（移動度： $\sim 47 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ；キャリア濃度： $\sim 1.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ）。今後は、硫黄雰囲気中における熱処理による結晶性向上と、デバイス特性向上が期待される。