

# 電子機能の自発形成に向けた物質学理開拓

## Self-reconstruction ability in electronic materials

(応用物理学会推薦)

代表研究者 東京大学

桐谷 乃輔

The University of Tokyo

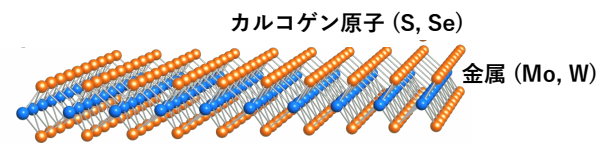
Daisuke Kiriya

We attempted to find a mechanism to modulate the state of 2D semiconductor materials by incorporating spontaneous processes exhibited by chemistry techniques. The target materials are a group of layered materials that are currently being studied around the world. 2D semiconductor materials are usually isolated on a substrate to make devices. However, once isolated, the property of the crystal is determined. In addition, the relative positional relationship with the surrounding crystals remains intact. In this study, we tried to open up research on a group of 2D semiconductor materials having a framework for changing the state spontaneously. We developed two major research findings. The first one is a process of applying ultrasonication. The application of ultrasonication makes the “self-removal” of bulk crystals, leaving a single layer of 2D semiconductor materials on the substrate. We also discovered a phenomenon in which 2D semiconductor crystals bend “spontaneously” over time when in contact with organic materials, which leads to high luminescence functionality.

### 研究目的

本研究では、分子化学や分子性物質が示す自発的なプロセスを取り入れることにより、2次元半導体の状態を変える仕組みの開拓を目指した。

2次元半導体は層状の物質群であり、現在世界中で研究がなされている。本研究では、 $\text{MX}_2$ で表される、金属原子(M)とカルコゲン系原子(S)より構成される化合物群、遷移金属カルコゲナイド (Transition-metal dichalcogenides: TMDC)に着目し、研究を進めた (図1)。TMDC化合物群は、3原子で構成されるサブナノメートル厚の薄い骨格を有し、デバイスの微細化の延長上に位置する材料として研究が進められている。これまでに、カーボンナノチューブ(1)やグラフェン(2)を用いた数nmあるいはサブnmのゲート長を有するトランジスタのデモンストレーションがなされている。他の重要な特徴として、単層のTMDC化合物群は、直接遷移型のバンドギャップを有することである。したがって、光デバイス構築への展開が期待されており、こちらも多くの研究例を有する。こ



**Fig. 1** Crystal structure model of  $\text{MX}_2$  (M = Mo, W and X = S, Se).

れらの研究を進めてゆく上で、単層のTMDC化合物群を如何に扱い、如何にデバイス展開へと繋げてゆくか、が重要となる。

上述したTMDC化合物群は、化学気相成長 (Chemical vapor deposition)法や、機械剥離法によって、多くが調整されている。本研究では、特別な装置を必要としない機械剥離法を用いて結晶を調製した。機械剥離法は、バルク結晶を出発物質として、粘着テープで何度も引き剥がして単層を得る方法であり、手に入る結晶の質が高いことが知られている。また、シンプルな手法として、広く研究機関において利用されている。

本研究では、機械剥離法により得られた単層につい

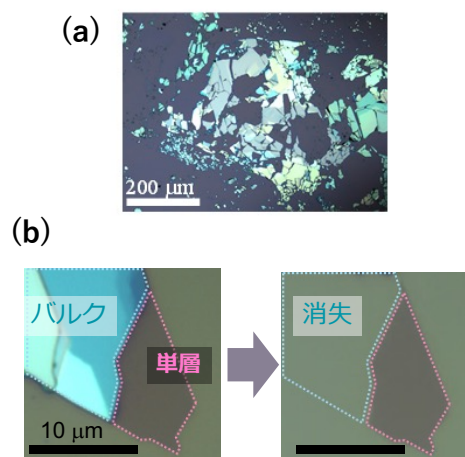
て、自発的なプロセスとの組み合わせを試行した。例えば、デバイスを作製する際には、TMDC化合物を基板上に単離するが、単離された時点で、結晶の質（基板との相互作用が関係した電子特性）は決まる。また、この手法では、周囲の結晶との相対的な位置関係も剥離直後に決まり、そのまま状態は維持される。例えば、デバイスを作製する際に、対象となる単層の周囲に不要なバルク結晶が無数に点在し(3)、デバイス作製が困難となることが多々見られる(4)。

自然界に目を向けると、ある環境下において、徐々に状態を変えたり、自発的に最適化したりするなど、特徴的な状態変化が観察される。たとえば、生体組織は高度に秩序化された無数の細胞の集まりで構成され、能動的な状態変化を示すことが知られている。対照的に、我々の身の回りの物質の多くは、一義的に状態や物性が決まってしまう。本研究では、TMDC化合物群を対象として、機能化の手法に自発的な変化が関与する枠組みを拓くことを目的として、研究を進めた。

## 研究経過

本研究では、特に下記の2つの研究内容に取り組んだ。【研究①】「単層」TMDCを効果的に基板上に単離するとともに、不要なバルク結晶を選択的に除去する手法の開拓、【研究②】単層TMDCの「物性」を向上させるための手法の開拓。

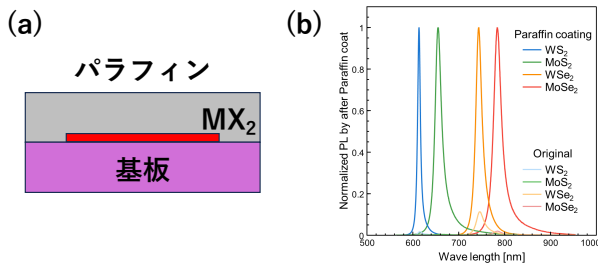
単層の単離に関する実験(研究①)において、まずは、TMDC ( $\text{MoS}_2$ 、 $\text{WS}_2$ 、 $\text{WSe}_2$ )の結晶を260 nmの熱酸化膜で被覆されたシリコン基板上に剥離をした。手法としては、バルク結晶が付着したスコッチテープを、260 nmの $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基板上に圧着させ、真空下で1~2日静置後、ゆっくりとはがすことで基板上に調整した。剥離直後の基板表では、単層のTMDC化合物も観察されるが、ほとんど全てがバルク結晶である(図2aにおいて白色に見える破片は、全てバルク結晶である)。単層も含めて、全ての結晶は基板とファンデルワールス力により強く相互作用をしてい



**Fig. 2** (a) A representative microscope image of the exfoliated  $\text{MoS}_2$ . (b) Isolation of a monolayer by the sonication-based method.

る。そのため、結晶を得た後に、バルク結晶のみを選択的に基板から除去することは、困難である。本研究では、種々の手法を試したところ、超音波の印加により、バルク結晶のみが除去できることを確認した(4)。超音波印加という特殊な環境ではあるが、特定の物質(バルク結晶)が「勝手に」除去されるという点で、興味深い現象であると考えている。

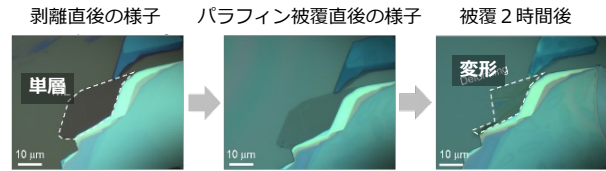
バルク結晶を大量に含む基板を有機溶媒内へ沈め、超音波の印加を行った。エタノールやアセトンを溶媒とした場合において、バルク結晶の大半(約90%)が取り除かれ、薄い(単層から4層程度)TMDCが基板上に単離できることが確認された(図2)。一方で、水を溶媒とした場合には、超音波印加を行ったのちに顕微鏡観察を行うと、大量のバルク結晶が残存したままであることが確認された。さらに詳細を調べたところ、興味深い点が見出された。基板には、バルク結晶と連結した単層が点在する。上述の超音波印加による単層の単離手法を用いると、連結したバルク結晶部分のみを除去し、単層部分のみを基板上に単離できることが確認された(図2)。したがって、これまでバルク結晶が邪魔となり、デバイスの作製が困難であったサンプル



**Fig. 3** (a) The structure of the paraffin treated monolayer  $\text{MX}_2$ . (b) Photoluminescence spectra for the original and paraffin treated. The factors of the enhancement for  $\text{WS}_2$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ , and  $\text{MoSe}_2$  are 55, 215, 9, and 50, respectively.

においても、デバイス研究へと繋げることが可能となった。

単層 TMDC の物性を向上させるための実験 (研究②) に関連して、光学特性の向上に着目した。従来の単層 TMDC は、直接遷移型半導体であるものの、発光量子収率が極めて低いことが知られ、応用へのボトルネックとなっている。これまでの、既往例では単層 TMDC の中でも  $\text{MoS}_2$  や  $\text{WS}_2$  といった硫黄(S)化合物に対する高発光化手法は広く提案がなされてきたが(5)、 $\text{MoSe}_2$ 、 $\text{WSe}_2$  といったセレン (Se) 化合物を含んだ単層 TMDC の発光強度を上昇させる手法は、数が少ない。本研究では、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{WS}_2$  に加え  $\text{MoSe}_2$ 、 $\text{WSe}_2$  に対しても有効な高発光化手法を見出した(6)。実験手順として、まずは、単層の  $\text{MoS}_2$ 、 $\text{WS}_2$ 、 $\text{MoSe}_2$ 、 $\text{WSe}_2$  をそれぞれ 260 nm  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板上に機械的に剥離を行うことで単層を得た。その後、基板上へと低融点パラフィン (m.p. 42 °C) を滴下し、スピンドーターを用いて基板上に薄く被膜した (図 3)。パラフィン塗布の前後でフォトルミネッセンス (PL) 測定を行ったところ、上述の全ての単層 TMDC 化合物において、高発光化に成功した (図 3)。さらに、光学顕微鏡観察から、結晶が時間と共に「勝手に」屈曲する現象を観察し、パラフィンを被覆した環境下において、自発的に変形し (図 4)、基板との相互作用が減少することが、高発光化の要因であることが、種々の実験から示唆された。



**Fig. 4** Time-lapse microscope images for the paraffin treatment on a monolayer  $\text{MoS}_2$  adjacent to a bulk flake.

## 考察

単層の単離実験 (実験①) では、図 2 に示すように、バルクとの境界で断裂し、単層 TMDC が単離されることが確認された。この結果は、単層 TMDC が基板と強く相互作用しているとともに、単層の断裂強度がバルク結晶と比較して低いため、単層とバルク結晶の境界において、破断していると考えられる。また、バルク結晶では、基板との界面において、ステップ状の隙間の存在が確認されており、その隙間へと溶媒が貫入することで、バルク結晶を離脱させているものと考えられる。

また、このプロセスが強く溶媒依存性を有する点についても考察を行った。超音波印加により物理的に摂動を加える時間よりも、溶媒の選択が結果へと強く影響を与えることが分かった。TMDC 結晶との親和性の高い溶媒において、高い除去能を有することが示唆された。適切な溶媒を選ぶことで、溶媒分子と TMDC および基板の 3 つの相互作用がバランスをとりあい、選択的にバルク結晶を溶媒中へと基板から取り去り、単層の TMDC が残存することとなる。従来、機械剥離法により調整された基板上には、無数のバルク結晶が点在している。一方で、本手法は、溶液を用いた簡便な方法であり、一度に大量の不要なバルク結晶を除ける。従って、デバイス作製時における有効な方法であると考えている。

パラフィン被覆による高発光化実験 (実験②) において、4 種の TMDC すべてにおいて高発光化が確認された (図 3)。変化が顕著であった単層  $\text{MoS}_2$  においては約 200 倍近く高発光化がなされた。高発光化後において、顕微鏡観察を行ったところ、時間経過とともに、単層  $\text{MoS}_2$  が変形していく様子が観察された (図 4)。これはパラフ

インが基板と単層 MoS<sub>2</sub> 間に貫入し、単層 MoS<sub>2</sub> が基板から離れるためであると考えられる。さらに、単層の MoS<sub>2</sub> を例に高発光化の要因を検討したところ、パラフィンの基板界面への貫入により、SiO<sub>2</sub>/Si 基板との相互作用に伴う電子注入量が減少することが想定された。従って、単層 TMDC の電子密度が減少し、高発光化につながったと考えられる。他にも、基板との相互作用による歪みの緩和なども複合的に介在することで、上述の全ての単層 TMDC が高発光化していると考えられる。重要な点として、このプロセスは、単層 TMDC、パラフィン、基板の三つの物質が関与して、互いに相互作用をするが、三者のバランスによって、「勝手に」パラフィンの貫入や、単層 TMDC の変形が起きている。したがって、物質が成す一種の自発的な過程によって、起きている現象であり、ここに科学的な面白さがあると考えている。

## 研究の発表

### 口頭発表

1. 小林堯史, 土肥徹次, 桐谷乃輔, 簡易剥離装置の作製とMoS<sub>2</sub>の転写率に関する考察, 第70回応用物理学会春季学術講演会, 2023年3月.
2. 望月陸, 大熊光, 片山裕美子, 上野和紀, 藤村紀文, 桐谷乃輔, 転写バルク結晶から100 以上の単層MoS<sub>2</sub>半導体を得る電気化学手法, 第84回応用物理学会秋季学術講演会, 2023年9月.
3. 桐谷乃輔, 分子やイオンを介した遷移金属カルコゲナイドの広面積調整・物性変調, 第84回応用物理学会秋季学術講演会, 2023年9月.
4. 四谷祥太郎, 丸山実那, 岡田晋, 遠藤尚彦, 宮田耕充, 桐谷乃輔, 分子処理による折り畳み2層TMDC構造の作製, 第84回応用物理学会秋季学術講演会, 2023年9月.
5. 小林堯史, 土肥徹次, 荻原直希, 内田さやか, 桐谷乃輔, ポリオキシメタレートとポリマーの被覆によるMoS<sub>2</sub>の高発光化, 第71回応用物理学会学術講演会, 2024年3月.
6. 桐谷乃輔, 分子技術を活かした原子層半導体の操作とデバイス工学, 第7回分子ロボティクス年次大会, 2024年3月.

### 誌上発表

1. S. Desai, *et al.*, *Science*, 254, 99 (2016).
2. F. Wu, *et al.*, *Nature*, 603, 259 (2022).
3. T. Kobayashi, *et al.*, *Appl. Phys. Exp.*, 16, 106502 (2023).
4. T. Nakamoto, *et al.*, *ACS NANO*, 18, 2455 (2024).
5. M. Amani, *et al.*, *Science*, 350, 1065 (2015).
6. T. Nakahara, *et al.*, *ACS Photonics*, 10, 3605 (2023).