

# 化学気相蒸着法による2次元金属カルコゲナイドの 基盤的合成技術の確立と機能性デバイスの開発

柳瀬 隆<sup>\*1</sup> 浦上 法之<sup>\*2</sup> 引間 和浩<sup>\*3</sup>

## Synthesis of Two-dimensional Metal Chalcogenides by Chemical Vapor Deposition and Development of Functional Devices

Takashi YANASE<sup>\*1</sup>, Noriyuki URAKAMI<sup>\*2</sup> and Kazuhiro HIKIMA<sup>\*3</sup>

A custom-built multi-flow channel vertical chemical vapor deposition (CVD) with automatic gas supply system has been developed to synthesize any kind of metal chalcogenides.  $\text{In}_2\text{S}_3$  thin films were chosen as a model material to prove the usefulness of this CVD system. Highly oriented crystalline  $\text{In}_2\text{S}_3$  shows the photoconductivity and the on/off ratio was around 90.  $\text{NbS}_2$  nanosheets were also fabricated for solid-state battery. Batch-to-batch variation in thickness was reduced to 4.5%. The capacity of the solid-state battery remained stable up to 10 charge-discharge cycles and reduced to 33% of original after 96<sup>th</sup> cycles.

### 1. 背景と目的

金属カルコゲナイド (MC) は多様な物質群で、金属とカルコゲンの組み合わせにより様々な材料が得られる。最も有名なものは  $\text{MX}_2$  (M: 金属, X: カルコゲン) で書かれる遷移金属ダイカルコゲナイドであるが、その他にも  $\text{MX}$  や  $\text{M}_2\text{X}_3$  がある。MC は古くからある材料ではあるが、ナノシート化や新規量子相の発見、モアレ自由度といった新しい概念と結びついて、新たな研究分野が展開されている。また、最近ではナノエレクトロニクス、太陽電池、触媒などへの応用を目指した研究も盛んである。このようなカルコゲナイド系物質科学の学術水準を向上させるためには専門家が集結して包括かつ探求的な研究を推進する必要があると考えた。

本研究では図1に示すように薄膜成長 (柳瀬)、デバイス作製 (浦上)、電気化学 (引間) の専門家が集結してカルコゲナイド系物質科学に取り組んだ。装置開発→薄膜合成→デバイス特性評価という一連の流れを構築できるスカラー共同研究はまさにうってつけであった。phase1 では共同研究を通じてMCの統一的合成法を確立し、その多彩な機能物性を活かしたデバイス (バルク光起電力型太陽電池や蓄電デバイス用電極材料など) を作製することが目的である (図1参照)。具体的に、各人に以下の小テーマを設定して研究を展開した。

- (1) 自動ガス供給システム付き流路分離式化学気相蒸着法によるMCの統一的合成法の確立 (柳瀬)
- (2)  $\text{In}_2\text{S}_3$  ナノシートを用いたデバイスの作製とその評価 (浦上)
- (3) CVD合成した  $\text{NbS}_2$  ナノシートの蓄電デバイス用電極材料への応用 (引間)

### 2. 実験

様々なカルコゲナイド系材料を統一的に合成できるようになるため、phase1において図2に示す自動ガス供給システム付き流路分離式縦型化学気相蒸着装置 (AGSS-MCF-VCVD) を開発した。従来のCVDでは、原料が安定な酸化物に限られ金属元素にモリブデンとタングステンしか利用できないという欠点があった。ハロゲン化物原料は安価でほとんどの金属元素を利用できる反面、大気不安定であるため従来のCVDとは相性が悪くこれまで原料としてほとんど利用されて

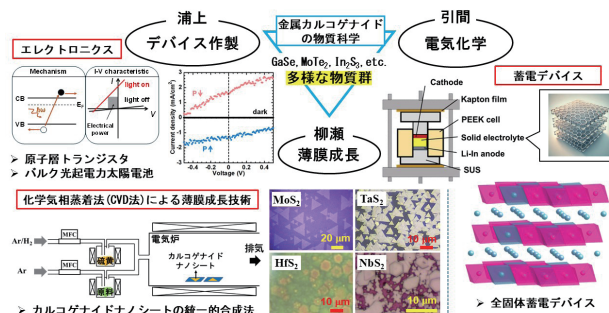


図1 phase1におけるそれぞれの役割とつながり。

2026年3月1日 受理

豊田理研スカラー共同研究Phase1

\*1 東邦大学理学部化学科

\*2 信州大学工学部電子情報システム工学科

\*3 豊橋技術科学大学電気電子情報工学系

こなかった。AGSS-MCF-VCVDでは原料を大気から完全に遮断することでハロゲン化物原料のデメリットである大気不安定性を克服し、その利用を可能にした。また、原料と基板の分離、流路の分離、ガスの供給・遮断・流量制御の完全自動化、水分と酸素の徹底排除により金属元素の高い選択自由度、高い再現性、装置稼働率の向上とコスト低減、柔軟性と拡張性に優れるという特徴を実現した。phase1では統一的合成法の確立における実証例の一つとして半導体で光伝導体でもある $\text{In}_2\text{S}_3$ 薄膜の合成を試みた。合成条件は以下の通りである。電気炉、硫黄および $\text{InI}_3$ をそれぞれ775°C、200°Cおよび200°Cに加熱したのち、硫黄ラインには1.8% $\text{H}_2/\text{Ar}$ を450sccm流し、 $\text{InI}_3$ ラインにはArを200sccm流した。反応時間は15分または60分とした。基板は電気炉の出口近傍に設置した。また、現有する別のCVD装置を用いて蓄電デバイス用の $\text{NbS}_2$ ナノシートの合成も行った。

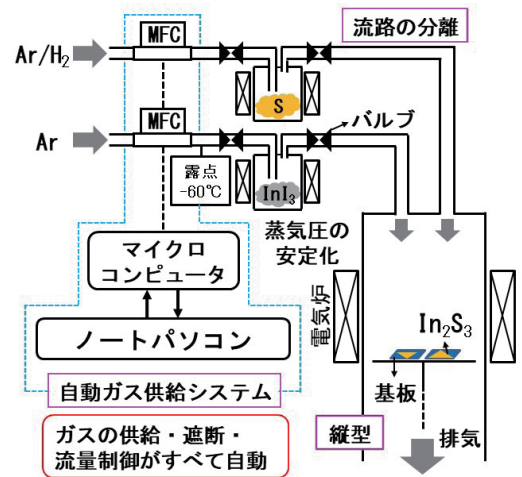


図2 自動ガス供給システム付き流路分離式化学気相蒸着装置。

### 3. 研究結果および考察

図3に合成した $\text{In}_2\text{S}_3$ 薄膜の表面観察像を示す。インセットはそれぞれに対応する薄膜の写真である。sample Aでは蒸着が不均一であるものの、三角ドメインが矢印方向に整列していることが分かる。これは結晶が面内に配向していることを示唆している。sample Bではドメインが連結して $\text{In}_2\text{S}_3$ が基板全体を被覆している。連続膜の形成はデバイスに適用する際に重要となる技術である。これら2つの試料についてXRDパターンを測定した結果を図4に示す。(103)の倍数に対応する回折ピークが強く観測され、結晶が面内配向していることが分かった。合成した $\text{In}_2\text{S}_3$ が欠陥型スピネル構造の $\beta$ 相であるとする103方向に疑似的な三回対称性を有するため、三角ドメインが形成しやすいこととも整合する。実際にRamanスペクトル(図5)を用いて結晶相を同定したところ、やはり欠陥スピネル構造の $\beta$ 相であることが確認できた。また、面直振動に対応する $B_{2g}^2$ ピークの半値幅は文献にある粉末試料のそれと比較してほとんど一致しており<sup>1)</sup>、このことは今回合成した $\text{In}_2\text{S}_3$ が高い結晶性を有していることを示している。さらに、2つの試料について光伝導特性を評価した。ただし、都合により試料には別のものを使用した。図6には光照射なしのときと強度が異なる白色光を照射したときの電流電圧特性を示している。ここで、2つの試料で抵抗率が大きく異なることが明らかとなった。これは $\text{In}_2\text{S}_3$ 中のS欠損が異なることに起因すると考えられる。sample Dはsample Cより抵抗率が大きくS欠損が少ないことが示唆された。sample Dのon/off比は約90であり、代表的な光伝導体であるCdSのそれと比較すると1桁ほど小さな値となっているが、将来的には装置の更なる改良と合成条件の最適化によりS欠損を低減させon/off比を向上できると考えている。

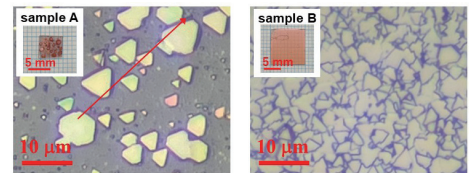


図3  $\text{In}_2\text{S}_3$ 薄膜の表面観察像。

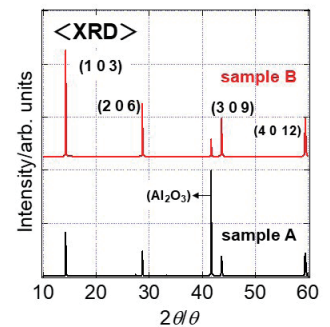


図4  $\text{In}_2\text{S}_3$ のXRDパターン。

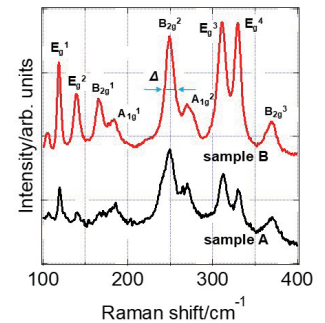


図5  $\text{In}_2\text{S}_3$ のRamanスペクトル。

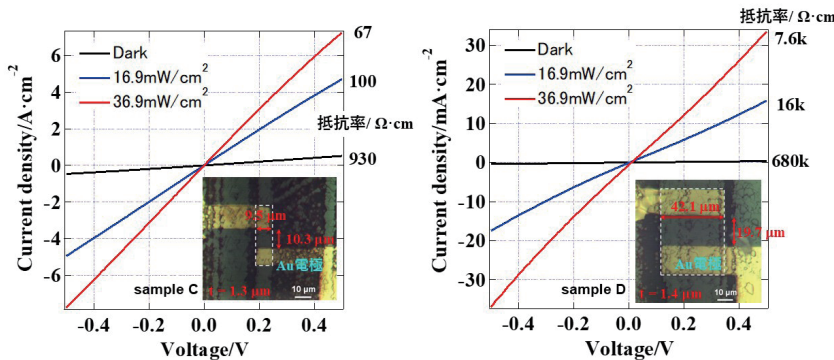


図6  $\text{In}_2\text{S}_3$ に対する光伝導性の評価。

本研究では $\text{In}_2\text{S}_3$ 薄膜の合成とは別に $\text{NbS}_2$ ナノシートの合成を行った。ハロゲン化合物原料などの粉末原料を用いたときに問題となるのが再現性、すなわちバッチ間変動である。「実験」の項目でAGSS-MCF-VCVDにおける独自の特徴を述べたが、実はそれだけでは不十分で原料容器（気化装置）に対する工夫も必要である。というのも、ガスや液体原料と比べて粉末原料では蒸気圧を制御することが困難になるためである。そこで、本研究では独自の気化装置を導入してバッチ間変動の抑制を試みた。実際に、同一条件で合成した5つの $\text{NbS}_2$ ナノシートについてXRD測定を行ったところ半値幅や形状が類似した回折パターンが得られた（図7）。Ramanスペクトルの結果と合わせて $\text{NbS}_2$ ナノシートの合成に成功していると判断した。(003)の回折ピークにおける半値幅から膜厚を算出したところ $17.8\text{nm} \pm 0.8\text{nm}$ という結果が得られた。これは厚さが25層分のナノシートに対して1層程度の誤差(4.5%)であることを示しており、バッチ間変動を著しく抑制できたと言える。さらに、テスターを用いて抵抗を測定したところ $450\Omega \pm 50\Omega$ という結果が得られた。膜厚よりもバッチ間変動が大きくなっているが、これは基板サイズの不均一性や測定時の端子位置のずれの影響も含まれる。抵抗に対するバッチ間変動を正確に評価するためにはパターン電極などを利用して、そのような影響を排除して測定するのが望ましい。

最後に、得られた $\text{NbS}_2$ ナノシートを電極材料に用いて全固体蓄電デバイスの充放電特性を評価した。一般的な有機電解液を用いた蓄電デバイスでは10回の充放電サイクルで容量が50%以下になることが報告されており<sup>2)</sup>、硫黄の溶出が原因であると考えられている。一方で、全固体蓄電デバイスの場合には10サイクルまでは可逆的な容量を確認しており、それ以降徐々に劣化する。20サイクル目では初期容量の約85%となり、96サイクル目で約33%になることが観測された。全固体蓄電デバイスでは有機電解液体型より安定性が高く有望であると考えられるが、実用化を目指すためにはより高いサイクル安定性が必要である。

#### 4. まとめと今後の展望

本研究において独自のAGSS-MCF-VCVD装置を開発し、面内配向した $\text{In}_2\text{S}_3$ 薄膜の合成に成功した。将来的には面内および面直ともに結晶軸が配向したウェハスケールのナノシート合成を目指す。 $\text{In}_2\text{S}_3$ 薄膜に対して光伝導性を評価したところon/off比が90であり、従来からある代表的な光伝導体であるCdSのそれと比べれば、およそ一桁小さな値であった。結晶性の更なる向上や硫黄欠損の低減を通じて、暗電流を抑制しon/off比の改善を実現したい。また、今後は半導体としての性質を評価するためにもトランジスタを作製して、キャリアの移動度を測定する。将来的にはバルク光起電力材料である $\text{GaInS}_3$ の合成も行う。

$\text{NbS}_2$ ナノシートの合成においては、そのバッチ間変動を抑制することに成功した。これは将来的に、混晶系の合成やドーピング技術を確立する上でも非常に重要である。 $\text{NbS}_2$ に限らず、様々なカルコゲナイド系材料の合成において高い再現性を実現して多元素同時蒸着技術へと発展させていきたい。また、今回の共同研究において $\text{NbS}_2$ ナノシートが全固体蓄電デバイスの電極材料として有望であることが示された。ただし、充放電反応におけるサイクル安定性の更なる向上は必須である。充放電反応後における表面構造や化学組成変化の解析を通して劣化原因を解明し、デバイス性能やサイクル安定性の向上を目指す。

#### 謝辞

本研究はお茶の水女子大学基幹研究院の近松彰准教授の協力を得て行われました。この場を借りて感謝申し上げます。

#### REFERENCES

- 1) A. I. Ali, *et al.*, *Sci. Rep.*, **12** (2022) 7033.
- 2) A. Carvalho, *et al.*, *ACS Omega*, **9** (2024) 33912.

#### 研究成果

- 1) 田中優歌（発表者）・柳瀬 隆，縦型化学気相蒸着法を用いた $\text{In}_2\text{S}_3$ ナノシートの合成，第86回応用物理学会秋季学術講演会，2025年9月8日。

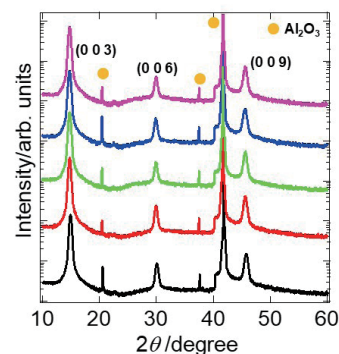


図7  $\text{NbS}_2$ のXRDパターン。