

# 還元条件でスパッタ成膜した SnO<sub>x</sub> 薄膜の特性評価

## Characterization of SnO<sub>x</sub> thin films fabricated by sputtering under reducing conditions

小林 翔(電気電子工学科)

Tsubasa Kobayashi

高機能デバイス研究室 指導教員 相川 慎也 准教授

### 1. 緒言

SnO<sub>x</sub> 系半導体は両極性を示すことから、同一材料で COMS 回路や透明太陽電池を実現できる材料として、近年、注目されている[1]。特に p 型伝導を示す SnO は、バンドの分散が大きく、有効質量が軽いため、高い正孔移動度を持つ p 型酸化物が実現できる[2-4]。これまでに SnO 膜は Sn や SnO ターゲットを用いたスパッタリングプロセスで作製されている。しかし、SnO は 270℃以上の高温で不均化反応( $4\text{SnO} \rightarrow \text{Sn}_3\text{O}_4 + \text{Sn} \rightarrow 2\text{SnO}_2 + 2\text{Sn}$ )が生ずるため[2-5]、プラズマを活用するスパッタリングでは、SnO ターゲットによる SnO 薄膜の作製が困難である。

この課題に対し、Hsu らはロバストな SnO<sub>2</sub> ターゲットを用い、高濃度の水素雰囲気下で還元させることで SnO 膜の作製を行った[3]。SnO<sub>2</sub> ターゲットは、低融点 Sn ターゲットや低密度 SnO ターゲットに比べ極めて安定なため、広範囲にスパッタ成膜条件を変化させることができる。しかしながら、高濃度の水素処理のため水素が多量に酸素空孔や Sn 空孔に取り込まれ、イオン化不純物散乱による電界効果移動度の低下が懸念される[6]。

そこで本研究では、膜内での水素欠陥が少ない SnO 膜実現のため、低水素濃度での還元スパッタリングおよびアニール処理での SnO<sub>x</sub> 膜作製を目指すとともに、作製した薄膜の電気特性および結晶構造を評価する。

### 2. 実験方法

RF マグネトロンスパッタリング装置を用いて SiO<sub>2</sub>(200nm) 付き Si 基板上に、SnO<sub>x</sub> 薄膜を Ar/H<sub>2</sub> ガス雰囲気下で、100nm 成膜した。ターゲットは SnO<sub>2</sub> を用い、成膜圧力を 0.15Pa, Ar に対する H<sub>2</sub> の含有量(H<sub>2</sub>/Ar)が 3%のフォーミングガスを用いた。RF パワーは 20~200W の範囲で変化させ成膜した。成膜後、卓上急速ランプ加熱装置を用いて Ar/H<sub>2</sub> 雰囲気(H<sub>2</sub>/Ar: 3%)で 300~800℃の範囲で 60 分アニールを行った。薄膜の電気特性(キャリアタイプ, シート抵抗, キャリア移動度, キャリア濃度)は、ホール効果測定装置を用いて測定した。また、X 線回折装置(XRD)を用いて、結晶性の評価を行った。

### 3. 結果および考察

Fig. 1 に、600℃アニールした SnO<sub>x</sub> 膜の典型的な電気特性を示す。RF パワーを 20W から 200W まで増加させるとシート抵抗の減少とともに、キャリア密度が増加した。また、測定した全ての膜は n 型伝導であった。これは、RF パワーの増加に伴い酸素空孔が増加したことに起因する[5]。スパッタされた原子が数種類共存する場合、ある原子の平均自由行程は、その空間内に存在する原子の原子量に依存する。したがって、本研究における O 原子は Sn 原子より軽く平均自由行程が長いため、チャンパー内から容易に排気される[5]。そのため、RF パワーの増加に伴い、膜形成に寄与する O 原子が減少し膜内の酸素空孔密度が高くなった結果、電子密度の向上につながったと考える。

Fig. 2 に 600℃アニールした SnO<sub>x</sub> 膜の XRD パターンを示す。20W から 200W で成膜したすべての膜で、正方晶の SnO<sub>2</sub>

に由来するピークが観測された。また、RF パワーの増加に伴いピーク強度が減少した。これは、膜内の酸素空孔密度の増加により格子欠陥が生じたことで結晶品質が低下したためである。RF パワーの増加に伴うピーク強度の減少は、Hsu らによっても報告されており、Fig. 2 の傾向とも一致している[5]。

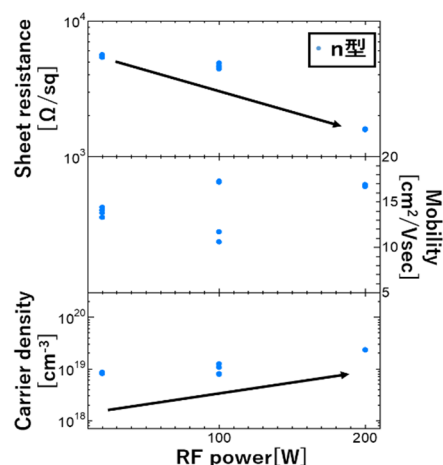


Fig. 1 成膜時 RF パワーと SnO<sub>x</sub> 薄膜の電気特性の関係

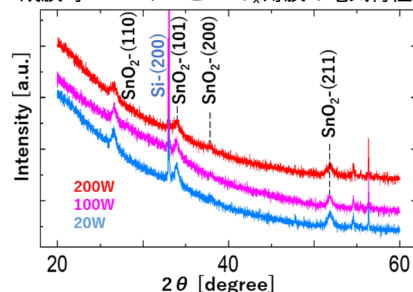


Fig. 2 アニール処理した SnO<sub>x</sub> 薄膜の XRD パターン

### 4. 結言

p 型 SnO 薄膜の作製に向けて、ロバストな SnO<sub>2</sub> ターゲットを出発材料とした低水素濃度での還元スパッタリングおよびアニール処理を行った。600℃アニールにおける SnO<sub>x</sub> 膜の電気特性から RF パワーの増加に伴い、酸素空孔が増加したことが示唆された。また、XRD 評価から RF パワーの増加に伴いアモルファス性が強くなることがわかった。これは、高い RF パワーでの成膜により SnO<sub>2</sub> が還元して成膜されたためだと考えられる。したがって、さらなる条件調整により p 型 SnO が得られると考える。

### 5. 参考文献

- [1] R. Barros, *et al.*, *Nanomaterials* 9, 320 (2019).
- [2] Y. Li, *et al.*, *IEEE Electron Device Lett* 39, 208-211 (2018).
- [3] P.-C. Hsu, *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6, 13724-13729 (2014).
- [4] S. J. Lee, *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10, 3810-3821 (2018).
- [5] P.-C. Hsu, *et al.*, *Thin Solid Films* 555, 57-61 (2014).
- [6] L. Xue, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 22, 19275-19281(2020).