

酸素雰囲気硫化処理により作製した硫酸スズ薄膜の比較

Comparison of Tin Sulfate Thin Films Synthesized by Oxygen Atmosphere Sulfurization Treatments

小川大樹（電気電子工学科）

Taiki Ogawa

高機能デバイス研究室 指導教員 相川 慎也 教授

1. 緒言

酸化物半導体は導電性と可視光透明性を併せ持ち、透明半導体材料として研究されている。これらの特性により、紫外光を吸収し電力に変換する透明太陽電池の実現が期待されている[1,2]。透明太陽電池の実現にはp型、n型半導体が透明でなくてはならない。しかし、可視光透明性と高いキャリア移動度を両立したp型酸化物半導体はn型酸化物半導体と比較して、性能が劣っているのが現状である[3]。

当研究室では、これまでに高キャリア移動度と広いバンドギャップが期待できるSnSO₄に着目し、薄膜の作製を行ってきた。先行研究で真空蒸着法により成膜したSn膜に対し、酸素雰囲気硫化アニール処理を行いSnSO₄薄膜の作製を行った。作製した薄膜は垂直面配向である001面が支配的に成長したことが明らかになった。しかし、垂直配向層内のファンデルワールスギャップが電子の輸送を妨げるため、デバイス応用には適さない[4]。

そこで、本研究では前駆体のSnに着目し、スパッタリングSn薄膜を用いてSnSO₄薄膜の作製を行った。硫化物の先行研究において、前駆体SnのSn成膜方法の違いにより、支配的な結晶構造が変化することが報告されている[5,6]。SnSO₄においても同様に支配的な面配向が変化すると想定される。これにより本研究では、前駆体Snの成膜方法の違いによる結晶面の依存性を調査することを目的とした。

2. 実験方法

超音波洗浄したSiO₂付きSi基板とテンパックスガラス基板上にRFマグネトロンスパッタリング法を用いて金属Sn薄膜を成膜した。その後、硫黄粉末を用いたアニール処理を行った。アニール条件は時間30分、硫黄粉末2g、温度を300℃固定で酸素ガス圧力は51および71kPaとした。アニール処理後、X線回折装置(XRD)で結晶構造を評価し、四探針抵抗測定器にてシート抵抗を測定した。

3. 実験結果および考察

Fig. 1 および 2 に、それぞれ真空蒸着で成膜した薄膜のXRDスペクトルおよびスパッタリング法で成膜した薄膜のXRDスペクトルを示す。アニール温度300℃アニール時間30分酸素ガス圧力51および71kPaで作製したサンプルを比較した。真空蒸着で支配的だった(002)面がスパッタリング法では抑制された。しかし、(200)面や(020)面など他の結晶面の成長は確認できなかった。これは真空蒸着では蒸発した粒子が基板に付着する際、粒子の運動エネルギーが低く、結晶成長は表面エネルギーが小さい方に進むため特定の結晶面が支配的になったためだと考えられる。一方で、スパッタリング法ではアルゴンイオンによってターゲットが弾き飛ばされ基板に付着することから粒子がランダムに堆積し、表面エネルギーによる特定の結晶面への依存性が低下したことから支配的な面が抑制されたと考えられる[7]。

Table1 に、真空蒸着法とスパッタリング法でそれぞれ成膜し、酸素ガス圧力を51および71kPaと変化させたときのシート抵抗を示す。結果としては成膜法をスパッタリングに変化させたことでシート抵抗が減少したのを確認した。これは、Fig. 1, 2での結晶構造評価の結果から垂直面配向である(002)面が抑制されたことがシート抵抗の減少につながったと考える。

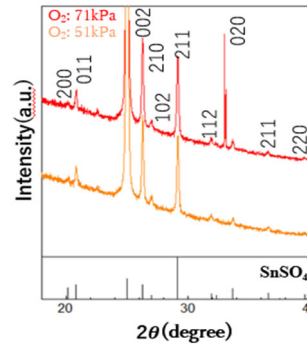


Fig.1 酸素雰囲気硫化アニール処理した結晶構造評価(真空蒸着法)

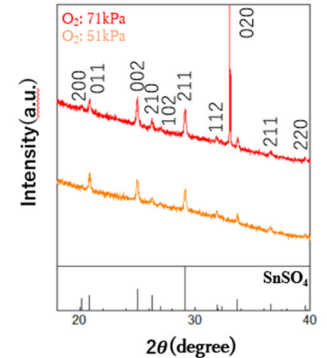


Fig.2 酸素雰囲気硫化アニール処理した結晶構造評価(スパッタリング法)

Table1 酸素ガス圧力を可変させたときのシート抵抗

	酸素ガス圧力(kPa)	膜厚(nm)	シート抵抗(MΩ)
真空蒸着法	51	300	2.37
	71	300	2.40
スパッタリング	51	201	0.246
	71	268	0.232

4. 結論

本研究では、SnSO₄薄膜の作製において、成膜方法が薄膜特性に与える影響を調査した。その結果、成膜方法を従来使用していた真空蒸着法からスパッタリング法に変更したことで、薄膜のシート抵抗が顕著に減少することを確認した。さらに、結晶構造の評価を行ったところ、スパッタリング法で成膜することで、これまで支配的であった(002)面の成長が抑制されることが明らかになった。一方で、他の結晶面における成長や抑制の具体的な傾向を得ることができなかった。これらの結果から、成膜方法を変えたことにより、SnSO₄薄膜の特性に影響を及ぼすことを確認した。今後の方針としては、酸素雰囲気硫化処理時のアニール温度を変化させ、温度依存性について調査を行う。また、原料である硫黄粉末の量を調整し、薄膜の結晶構造や電気特性に及ぼす影響を調査していく。これにより、さらなるSnSO₄薄膜の作製に最適な条件探索を行う。

5. 参考文献

- [1] Z. Wang *et al.*, Adv. Mater. Vol.28, pp.3831-3892(2016)
- [2] X. Li *et al.*, Mater. Rep: Energy. Vol.1, p.100001(2021)
- [3] Z. Ouyang *et al.*, Mater. Vol.15, p.4781(2022)
- [4] J. Wei *et al.*, Appl. Surf. Sci. Vol.483, pp.1136-1141(2019)
- [5] K. T. R. Reddy *et al.*, Thin Solid Films. Vol.403-404, pp.116-119(2002)
- [6] R. Caballero *et al.*, Thin Solid Films. Vol.612, pp.202-207(2016)
- [7] D. Mahana *et al.*, Mater. Res. Bull. Vol.145, p.111567(2022)