

# Vapor transport annealing による高品質な SnS 薄膜の製作

## Fabrication of high-quality SnS thin films by vapor transport annealing

渡邊 大輝(電気電子工学科)

Daiki Watanabe

高機能デバイス研究室 指導教員 相川 慎也 准教授

### 1. 緒言

硫化スズ(SnS)は、価電子帯上端が S 3p 軌道と混成した球状の Sn 5s 軌道で構成されるため、 $90 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  以上の高い正孔移動度[1]を示す。そのため、高性能な p 型半導体材料として注目され、pn 接合デバイスや CMOS への応用が期待されている。SnS 薄膜の作製法としては、主に溶液法が用いられているが[2]、SnS<sub>2</sub>や Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>などの中間不純物の生成による電気特性の低下が問題となっている。このような課題に対して、Steinmann らは高純度 SnS の生成が可能な真空蒸着法に着目して高品質な SnS 薄膜の製作を報告した[3]。しかしながら、SnS 原料を気化させるため、劇物である SnS 蒸気が発生してしまう。そのため、製作方法の改善が求められている。

そこで本研究では、SnS 蒸気に対して安全性の高い硫黄蒸気を低濃度で用いる蒸気輸送法により、中間不純物を含まない高品質な SnS 薄膜の作製を目的とした。硫化条件を変えることで、得られた薄膜の結晶構造と透過率測定による光学バンドギャップを評価し、条件最適化について検討した。

### 2. 実験方法

アセトン、IPA の順で超音波洗浄したテンパックスガラス基板上に、金属スズ薄膜 100 nm を成膜した。成膜は、RF マグネトロンスパッタリングで行い、RF 電力 50W、成膜圧力 0.51Pa で行った。成膜後、硫化アニール装置を用いて硫化処理を施した。石英管にヒーターを 2 か所設置し、Sn 薄膜を硫化反応部、硫黄粉末を原料昇華部へ配置した。硫化に際して、硫黄粉末(純度 98%)を使用した。管状炉内を真空排気したのち、硫化部を 210°C に保持した。炉内の温度が安定したあとで、ラバーヒーターを 200°C に昇温し、硫黄粉末を昇華させた。硫化アニール時間は、15 分~4 時間の範囲で行った。作製した試料の結晶構造を XRD(X-ray diffraction)で評価し、透過率測定により光学バンドギャップを見積もった。

### 3. 実験結果および考察

Fig. 1 に成膜直後の Sn 薄膜、および硫化プロセスを 1~4 時間施した SnS 薄膜の XRD パターンを示す。硫化 1 時間の試料では、Sn(SO<sub>4</sub>)の(011)面、(002)面、(211)面、(020)面に一致するピークが検出された。これは、硫化プロセス前の金属 Sn がすでに自然酸化されており、硫化アニールを施すことで膜内に拡散した酸素と硫黄が反応し、Sn(SO<sub>4</sub>)に相転移したと推察する。一方で、2 時間以上の硫化処理では、SnS の(101)面、(201)面、(210)面、(400)面、(311)面および Sn(SO<sub>4</sub>)の(002)面、(211)面に一致するピークが検出された。さらに、2 時間以上の硫化処理試料では、1 時間硫化の試料と比べて SnS ピークが支配的となっている。これは、長時間硫化処理により O<sup>2-</sup>と S<sup>2-</sup>での陰イオン交換反応が起こり[4]、Sn(SO<sub>4</sub>)から SnS へ相転換したと考えられる。

Fig. 2 に硫化プロセスを 1~4 時間行った各サンプルの透過率測定から見積もった Tauc plot を示す。光学バンドギャップは、縦軸に吸収係数  $(\alpha h\nu)^2$ 、横軸に光子エネルギー  $h\nu$  をとりプロットし、近似直線を外挿することで光学バンドギャップを決定した。硫化時間を 1 時間施した試料では、光学バンドギャップが 2.92eV であった。一方、2~4 時間の硫化処理を施した光学バンドギャップ値はそれぞれ 1.85eV、1.76eV、1.79eV であった。2 時間以上の硫化処理を施した試料は、1 時間で硫化処理を施した試料と比較して、光学バンドギャップが狭まった。

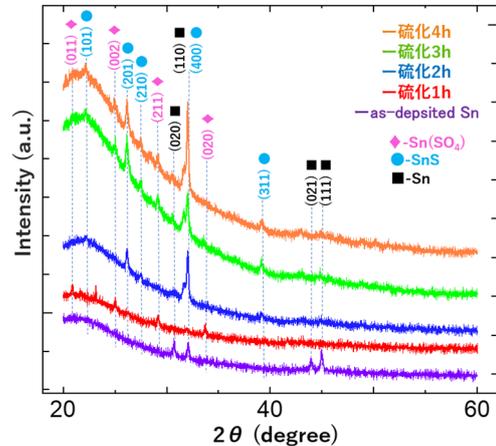


Fig. 1 As-deposited Sn 薄膜、および硫化プロセス後の SnS 薄膜の XRD パターン

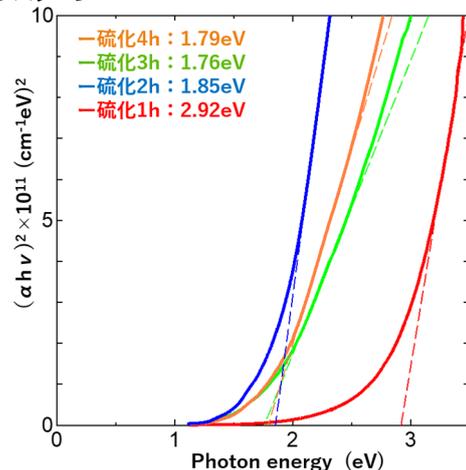


Fig. 2 硫化プロセス後の SnS 薄膜の Tauc plot

これは、2 時間以上の硫化処理を施すことで、形成された Sn(SO<sub>4</sub>)が低減され、光学バンドギャップが狭まったためである。Ballipinar らは、SnS の直接バンドギャップが 1.3~1.8eV と報告している[5]。したがって、2 時間以上プロセスにより SnS への相転移が見られた XRD の結果とも一致している。

### 4. 結言

本研究では、蒸気輸送法を用いて中間不純物を含まない高品質な SnS 薄膜の作製を目的とした。硫化時間を変え、結晶構造および光学バンドギャップを評価したところ、1 時間で硫化を施した試料は Sn(SO<sub>4</sub>)が支配的となり、2 時間以上の硫化では、SnS が支配的となるものの、依然として中間不純物である Sn(SO<sub>4</sub>)が残ってしまうことがわかった。中間不純物のさらなる低減を試みるため、5 時間以上の硫化を検討する。

### 5. 参考文献

- [1] H.-C. Chu, et al., ACS Appl. Mater. Interfaces. 7, 15129-15137 (2015).
- [2] F.-Y. Ran, et al., AIP Adv. 6, 015112 (2016).
- [3] V. Steinmann, et al., Adv. Mater. 26, 7488-7492 (2014).
- [4] S. Uchida, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 61, 050903 (2022).
- [5] F. Ballipinar, et al., J. Alloys Compd. 728, 179-188 (2017).