

# フッ素プラズマ処理による n 型 SnO<sub>x</sub> 薄膜への フッ素ドーピングとキャリアタイプ変換 Fluorine doping in n-type SnO<sub>x</sub> thin films by plasma treatment and investigation of their carrier type conversion

一関 夢希也 (電気電子工学科)

Yukiya Ichinoseki

高機能デバイス研究室 指導教員 相川慎也 准教授

## 1. 緒言

近年、酸化半導体の研究が盛んにおこなわれている。特に、両極性 SnO<sub>x</sub> 系半導体は、酸化物のみで CMOS や太陽電池への応用が期待できる。しかしながら、n 型酸化物 TFT と同等の性能を持つ p 型酸化物 TFT は報告されていない[1]。従って、p 型酸化物半導体の高性能化が求められている。

酸化半導体は、一般に、酸素空孔が多く存在するため、p 型伝導の成膜条件制御が困難である。この課題に対し、本研究では、SnO<sub>2</sub> の酸素空孔の不動態化が期待されるフッ素に着目し[2]、酸素空孔への置換とそれに伴うキャリアタイプ変換を目的とした。フッ素は、イオン半径と電気陰性度が O<sup>2-</sup> と同程度であるため、フッ素をドーピングすることで、散乱要因となる酸素空孔を減少させ、移動度の向上につながると期待される。このため、n 型 SnO<sub>x</sub> 膜に対しフッ素プラズマ処理を施すことで酸素空孔を不活性化し、p 型 SnO<sub>x</sub> 薄膜のプロセス条件を探索する。

## 2. 実験方法

RF マグネトロンスパッタ装置を用いて、Ar/N<sub>2</sub> 混合ガス雰囲気下で、Si 基板上に SnO<sub>x</sub> 薄膜を成膜した。スパッタターゲットには、SnO<sub>2</sub> を用いて、RF パワーを 100W、Ar/N<sub>2</sub> 比率を 50% で固定し、成膜圧力を 0.12Pa~0.36Pa の間で変化させた。上記の試料に対し、卓上型ランプ加熱装置を用いて N<sub>2</sub> および O<sub>2</sub> 雰囲気下で 600°C、30 分アニール処理を行った。この薄膜に対し、反応性イオンエッチング装置(RIE)を用いてフッ素プラズマ処理を行った。フッ素ガスとして CF<sub>4</sub> を用い、プロセス圧は 1.3Pa、ガス流量は 10sccm、プラズマパワーは 60W で固定し、1 分および 2 分間プラズマ処理を行った。電気特性は、室温でホール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、結晶性評価を行った。

## 3. 結果及び考察

Fig.1 に、成膜圧力 0.12~0.36Pa で成膜を行い、N<sub>2</sub> および O<sub>2</sub> 雰囲気下で 600°C 30 分間アニール処理を施した膜にそれぞれ 1 分、および 2 分間のフッ素プラズマ処理を施した薄膜のキャリアタイプのヒストグラムを示す。フッ素プラズマ処理を施すことで、先行研究[3]で行った N<sub>2</sub> アニールのみでの変換アプローチに対して、p 型挙動を示すデータが 31.9% から 55.6% に向上した。加えて、成膜圧力が 0.12Pa の時に、最も高い p 型収率が得られたことがわかった。成膜圧力を上げると p 型挙動が得られにくくなるのは、成膜時に酸素空孔がより多く生成されてしまい、酸素空孔を不活性化させきれていないためだと考えられる。

成膜圧力が 0.36Pa の時の XRD 測定の結果を Fig.2 に示す。観察された回折ピークは、単純正方格子を持つ多結晶 SnO<sub>2</sub> 相であることが確認された。また、(110)面のピークトップの格子定数が N<sub>2</sub> アニール処理のみのサンプルでは 4.7723 Å、N<sub>2</sub> アニール処理後にフッ素プラズマ処理を 2 分間加えたサンプルでは 4.7599 Å と 0.0124 Å 程度のピークシフトを確認した。Suffner らの報告においても SnO<sub>x</sub> にフッ素をドーピングすることに

よる格子縮小が報告されている[4]。このことから、n 型伝導を示す SnO<sub>2</sub> がフッ素プラズマ処理されることで、酸素空孔にフッ素が導入され、p 型伝導に変換されたことが示唆される。

## 4. 結論

p 型 SnO<sub>x</sub> 薄膜作製条件の調査から、成膜圧力が 0.12Pa の時にフッ素プラズマ処理を加えることで 56% の p 型挙動サンプルが得られた。また、XRD の結果からピークが高角度側にシフトしていることから、フッ素が導入された結果、格子縮小につながったと示唆される。本研究により、酸素空孔を不活性化させ p 型挙動を示すことに対して、フッ素プラズマ処理が有効であることがわかった。

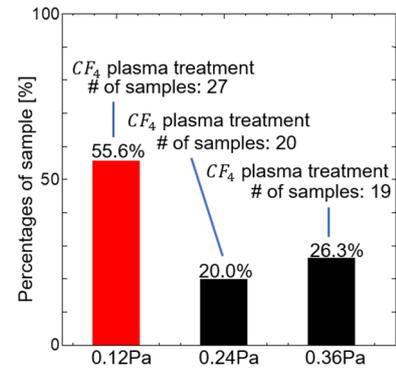


Fig.1 フッ素プラズマ処理を施した SnO<sub>x</sub> 薄膜のキャリアタイプのヒストグラム

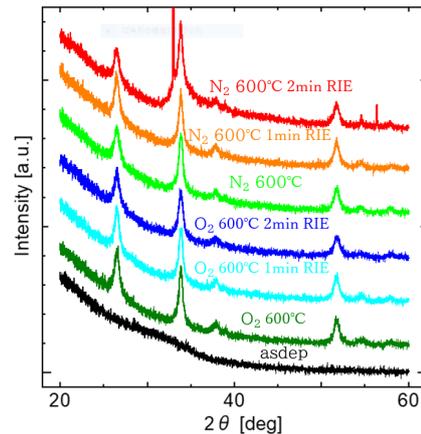


Fig.2 成膜圧力 0.36Pa、RF パワー100W、Ar/N<sub>2</sub> 比率 50% の SnO<sub>2</sub> の XRD パターン

## 5. 参考文献

- 1) Raquel Barros, et al., Nanomaterials, 9, 320 (2019).
- 2) Po-Chun Chen, et al., J. Alloys Compd. 707, 162-166 (2017)
- 3) K. Watanabe, et al., Solid State Device and Materials 2021, 2021, Sep.7, J-2-04.
- 4) J. Suffner, et al., J Nanopart Res 12, 2579-2588 (2010)