

酸素雰囲気硫化アニール処理により作製した硫酸スズ薄膜作製と評価

Fabrication and characterization of tin sulfate thin films
by sulfurization annealing in an oxygen atmosphere

工学院大学 工学部 電気電子工学科 高機能デバイス研究室

守屋 賢人

指導教員 相川 慎也 准教授、研究協力者 渡邊大輝, 野寺歩夢, 川口拓真, 小林翔

キーワード: 酸化物半導体, 薄膜, 硫黄, 透明太陽電池

1. 緒言

透明酸化物半導体は導電性と光透過性を併せ持つ材料として注目されている。これらの特性を基に、可視光を透過し紫外光を発電に利用した P-N 接合による透明太陽電池を実現することが期待されている[1]。設置が困難な車のフロントガラスや建物の窓など現在使用している窓ガラスに置き換えることが可能であり、大きな技術革新が期待できる[1][2]。

透明太陽電池の実現には p 型と n 型の透明酸化物半導体が必要であるが、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開発が遅れている[3]。

本研究室では、価電子帯端での混成 O-2p/Sn-5s 軌道特性に起因する低い有効質量が期待されることから Sn²⁺ベースの酸化物に着目し[4]、p 型特性を持つ SnO 薄膜の作製を行ってきた。しかし、バンドギャップの狭さから、高い透明性を持たせるには可視光を透過する広いバンドギャップを持つ材料が求められる。

解決方法として、Sn²⁺-O-X 3 元素酸化物で構成することにより、結合状態と反結合状態のエネルギー分離が拡大し、バンドギャップが広がることが期待されている[5]。Sn²⁺ベースの 3 元素酸化物である SnSO₄ を特定し[5]、バンドギャップ 5.4 eV、ホール有効質量 0.67 の物性が予想され[6]、可視光透明性と高移動度の p 型酸化物半導体として期待できる。しかし、SnSO₄ に関する半導体材料としての先行研究はほとんどなく、これまでに実験的な SnSO₄ 薄膜の作製報告はされていない。そこで我々は、可視光透明性と高いキャリア移動度を

両立した p 型酸化物半導体として期待される SnSO₄ 薄膜の作製を目的とした。

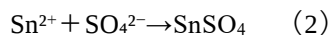
2. 実験方法

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真空蒸着装置を用いて金属 Sn 薄膜を 100 nm 成膜した。その後、本研究室でアッセンブルした硫化アニール装置を用いて、硫黄粉末を用いた酸素雰囲気硫化アニール処理を行った。アニール条件はアニール温度 300 °C、アニール時間 30 分、硫黄粉末（純度 98.0 %）2 g で固定し、酸素ガス圧力を 11~71 kPa 可変させて行った。アニール処理後、X 線回折装置（XRD）で結晶構造を評価し、4 探針抵抗測定器にてシート抵抗を測定した。得られたシート抵抗値 (R_{sq}) と、膜厚 (t) から以下(1)式を使い抵抗率 ρ を求めた。

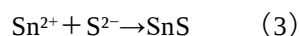
$$\rho = R_{sq} \times t \quad (1)$$

3. 実験結果及び考察

XRD による結晶構造評価を行った結果を Fig.1 に示す。アニール処理を施した薄膜の結晶構造を比較すると、SnSO₄ の結晶構造データと一致し、4 つの条件において SnSO₄ ピークが確認された。しかし、酸素ガス圧力 11 kPa のアニール条件では、SnSO₄ の (020) 面付近に SnS ピークが確認された。これは、加熱によって拡散した硫黄と酸素が反応することによって硫酸イオン (SO₄²⁻) を生成し、SO₄²⁻ とスズイオン (Sn²⁺) との (2) 式に示したイオン反応により、SnSO₄ 薄膜が作製されたと考えられる。



また、酸素ガス圧力 11 kPa において、部分的に SnS が見られた。これは、 SO_4^{2-} は硫黄原子 1 つに対し酸素原子 4 つが必要なので、 SO_4^{2-} の数が減り、硫黄イオン S^{2-} が増加したため、(2) 式に加えて (3) 式のイオン反応が起きたと考えられる。



四探針測定による抵抗率の結果を Fig.2 に示す。酸素ガス圧力が 11 kPa のとき、抵抗率は $51.7 \, \Omega \cdot \text{cm}$ を示したが、酸素ガス圧力 31~71 kPa のとき、抵抗率はすべて $10 \, \Omega \cdot \text{cm}$ 以下を示した。これは、Fig.1 での結晶構造評価で示した酸素ガス圧力 11 kPa の条件で SnSO_4 と SnS の混晶による影響により高い抵抗率が見られたが、酸素ガス圧力を増加させた 31~71 kPa の条件で、 SnSO_4 のみの結晶構造が得られたことにより抵抗率が低下したと考えられる [7]。

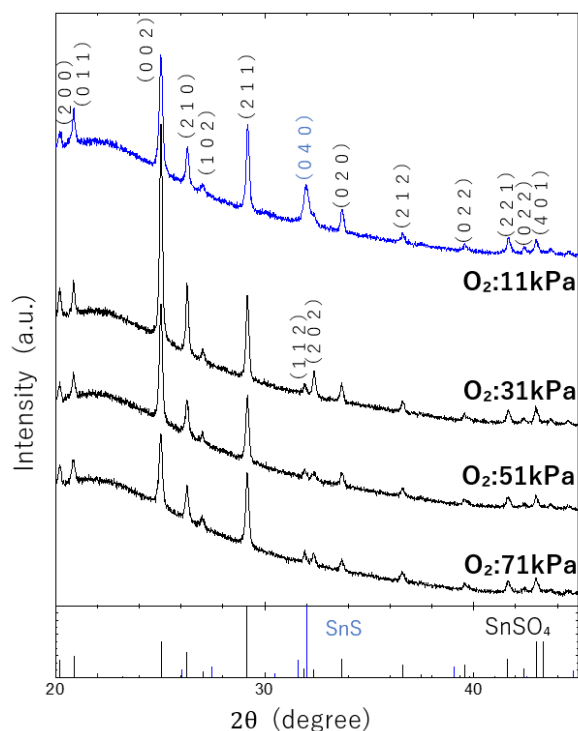


Fig.1 酸素ガス圧力を可変させて酸素雰囲気
気硫化アニール処理した XRD パターン

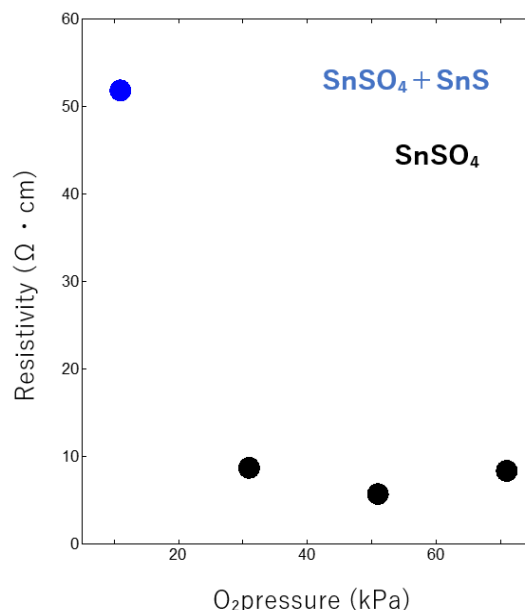


Fig.2 四探針測定による抵抗率測定

4. 結論

本研究では、 SnSO_4 薄膜の作製を行った。その結果、酸素ガス圧力 11~71 kPa を可変させたところ、XRD の結晶構造評価から酸素ガス圧力 31~71 kPa での条件で SnS を含まない SnSO_4 薄膜であることを確認した。今後の展望としては、p 型透明半導体として機能するのかが確認するためにキャリアタイプやキャリア移動度、キャリア密度の測定を行い、さらなる SnSO_4 薄膜作製条件探索を図る。

5. 参考文献

- [1] K. Tonooka *et al.*, Japanese Journal of Applied Physics. 34, 355-356 (2005).
- [2] H. Xing *et al.*, Scientific Reports 12, 1 (2022).
- [3] S. Jueli *et al.*, Advanced Materials 33, 1 (2021).
- [4] L. Yuwei *et al.*, Journal of Materials Chemistry C 4, 4593 (2016).
- [5] H. Yaoqiao *et al.*, Chemistry of Materials 33, 213 (2021).
- [6] Y. Kanghoon *et al.*, npj Computational Materials 4, 4-5 (2018).
- [7] Y. Ruei Sung *et al.*, Thin solid Films 526, 107 (2012).