

# 還元雰囲気中のスパッタリングとアニーリングの組み合わせによる

## SnO<sub>2</sub> ターゲットからの p 型 SnO 薄膜作製

Fabrication of p-type SnO thin-films using SnO<sub>2</sub> ceramic target by combination of sputtering and annealing in a reducing atmosphere

小林 翔

指導教員 相川 慎也 准教授，研究協力者 渡辺 幸太郎 川口 拓真

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

キーワード:酸化物半導体, スパッタリング, 酸化スズ, 水素

### 1. 緒言

近年, a-Si や有機半導体に比べて、高いキャリア移動度, 可視光透過性, 大面積・低温プロセス性などの利点を持つ all 酸化物 CMOS 回路が実現されている[1]。特に両極性 SnO<sub>x</sub> 系半導体は、金属 Sn の酸化状態の違いにより、n 型及び p 型伝導を示し、低消費電力な CMOS 回路や透明な太陽電池を同一材料で実現できる有望な材料として注目されている[2]。これまでに、n 型酸化物薄膜トランジスタ(TFT)では、高性能なものが IGZO から開発されているが、p 型酸化物 TFT は、正孔輸送経路と価電子帯最大値が強く局在している O2p 軌道で構成されているため、一般的に正孔伝導が難しく、正孔移動度が制限され、性能が著しく劣っている[3-4]。しかし、SnO は、Sn5s 軌道と O2p 軌道の混成により、価電子帯のバンドの分散が大きくなり正孔移動度の向上が期待できる p 型材料である[4-5]。そのため、我々は SnO<sub>2</sub> ターゲットを用いた還元プロセスによる堅牢な SnO 薄膜の作製に着目した。Hsu らの報告では、RF マグネトロンスパッタリング法を用いて、SnO<sub>2</sub> ターゲットから Ar/H<sub>2</sub> 雰囲気で還元させることによって SnO の作製を行っていた[4]。この報告によると、水素濃度 33.3% で作製された p 型 SnOTFT では、0.42cm<sup>2</sup>/Vs の電界効果移動度を示した[4]。このように、最適な水素濃度が報告されていたが、電界効果移動度が低く、スパッタ成膜条件の詳細な調査は行われていなかった。また、同グループの別

の報告によれば、Sn/SnO<sub>2</sub> 混合ターゲットを用いた、Ar 雰囲気スパッタリングで、RF パワーと成膜圧力を調整することにより、SnO<sub>x</sub> 薄膜の酸化状態を正確にコントロールし、p 型 SnO 薄膜が作製された[6]。そのため、本研究では、Ar/H<sub>2</sub> 雰囲気スパッタリング及びアニール処理を施し、RF パワー依存が与える影響を検討し、p 型 SnO 膜の作成条件探索の行うとともに、SnO<sub>x</sub> 薄膜の電気特性と結晶性について検討した。

### 2. 実験方法

RF マグネトロンスパッタリング法を用いて Si 基板上に、SnO<sub>x</sub> 薄膜を Ar/H<sub>2</sub> ガス雰囲気で、膜厚を 100nm に揃えて成膜した。ターゲットには SnO<sub>2</sub> を用いて、成膜圧力を 0.15Pa、Ar に対する H<sub>2</sub> の流量比は 3% にそれぞれ固定して RF パワーを 20~200W へ変化させ成膜した。なお、成膜レートは 20W で 2.222nm/s、200W で 0.069nm/s となった。成膜後、卓上ランプ装置を用いて Ar/H<sub>2</sub> 雰囲気 (Ar に対する H<sub>2</sub> の流量比は 3%) で 300~800°C の範囲の 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)を評価するために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、膜の結晶性の評価を行った。

### 3. 結果及び考察

成膜圧力を 0.15Pa、RF パワーを 20W と 200W に調整して成膜した SnO<sub>x</sub>:Ar/H<sub>2</sub> 膜の XRD 分析によ

る結晶解析の結果を Fig1 に示す。Fig1 より、観測されたピークは、Si(200)のピークであり、SnO に関するピークやそれ以外のピークは見られなかった。このことから、20W と 200W の膜はどちらもアモルファスであった。アモルファスとなったのは、水素の導入により、Sn 原子の未結合手に水素原子が結合したことで、結晶性を低下させる格子歪みと格子欠陥が発生したからだと考えられる[7-8]。

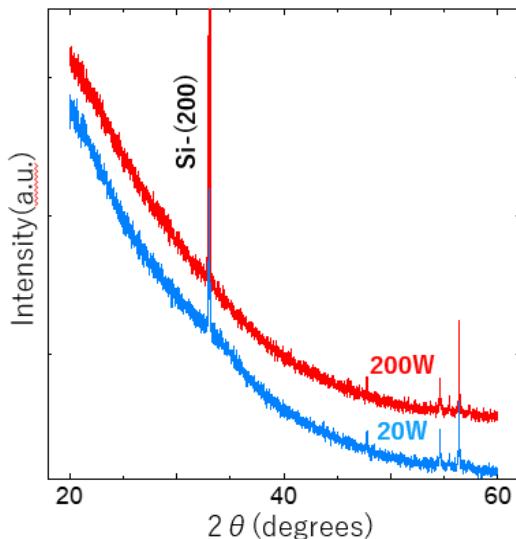


Fig1 RF パワー20W、200W で成膜した  $\text{SnO}_x:\text{Ar}/\text{H}_2$  膜の XRD パターン

成膜圧力を 0.15Pa、RF パワーを 20W と 200W に調整して成膜した  $\text{SnO}_x:\text{Ar}/\text{H}_2$  膜の電気特性を Table1 に示す。20W で成膜した膜では、キャリアタイプは n 型伝導を示し、200W で成膜した膜では、p 型伝導を示した。200W で成膜した膜は、20W の膜よりもシート抵抗が二桁ほど増加していた。これに対して、キャリア密度は、20W の膜よりも二桁ほど減少し、移動度も減少していることが確認できた。200W で p 型伝導を示した要因としては、水素がアクセプターとして導入されたことに由来すると考えられる。Kuhaili らの報告によると、水素の導入に伴い、生成された正孔が電子を補償することで抵抗率の増加とキャリア濃度の減少が起こると述べていた[7]。これは、今回の結果と一致することから、水素がアクセプターとして機能することが示された。更に、Fig1 の結果より、Ar/H<sub>2</sub> 雰囲気でのスパッタにより、水素は還元剤として機能せず、薄

膜内への水素の導入が示唆され、200W で成膜した膜が 20W の膜に比べて移動度が減少していることから、p 型挙動への変換過程を示された。

Table1 RF パワーを 20W と 200W に調整して成膜した  $\text{SnO}_x:\text{Ar}/\text{H}_2$  膜の電気特性

RF power (W)	resistivity ( $\Omega/\text{sq}$ )	hall mobility ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	Carrier density ( $\text{cm}^{-3}$ )	rate (nm/s)	type
20	$2.33 \times 10^3$	2.44	$1.10 \times 10^{20}$	0.069	n
200	$9.86 \times 10^5$	0.087	$7.28 \times 10^{18}$	2.222	p

#### 4. 結論

我々は、堅牢で高い移動度を有する p 型 SnO の作製に向けて、 $\text{SnO}_2$  ターゲットから Ar/H<sub>2</sub> 雰囲気で還元させることによって  $\text{SnO}_x$  薄膜の作製を行った。XRD パターンより、 $\text{SnO}_x:\text{Ar}/\text{H}_2$  膜では、SnO のピークは見られず、アモルファスであることが確認された。これは水素が導入されていることが示唆された。そのため、水素を還元に寄与させる成膜プロセスの更なる検討が必要である。Ar/H<sub>2</sub> 雰囲気スパッタリングより成膜した  $\text{SnO}_x$  膜は、RF パワーを 20W、200W に調節することで水素の導入により、電気特性が変化することが確認できた。しかし、水素は導入にのみに寄与するのか還元反応が生じているのかについては、RF パワー依存性さらに調査し明らかにする必要がある。

#### 5. 参考文献

- [1] W. E. Bowen, et al., IEEE Electron Device Lett. 30, 12 (2009).
- [2] R. Barros, et al., Nanomaterials 9, 320 (2019).
- [3] Y. Li, et al., IEEE Electron. Device Lett., 39, 208-211 (2018).
- [4] P.-C. Hsu, et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 6, 13724–13729 (2014).
- [5] S. J. Lee, et al., ACS Appl. Mater. Interfaces (2018).
- [6] P.-C. Hsu, et al., Thin Solid Films 555, (2014).
- [9] M. F. Al-Kuhaili, et al., J. Alloys Compd. 772, (2019).
- [10] C.-Y. Tsay, et al., Alloys Compd. 622, 644-650 (2015)