

# 蒸気輸送法による金属 Sn 硫化アニール

Sulfurization of metal Sn thin film by vapor transport method

渡邊 大輝

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：薄膜, 硫黄, 硫化スズ

## 1. 緒言

一硫化スズ ( $\text{SnS}$ ) は、価電子帶上端が  $\text{S}3\text{p}$  軌道と混成した球状の  $\text{Sn}5\text{s}$  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] を示すとともに、資源が豊富かつ安価 [2] という利点から低コストで高性能な次世代 p 型半導体材料として注目され、近年、pn 接合デバイスや CMOS 等への応用が期待されている。

$\text{SnS}$  薄膜の作製法としては、主に溶液法が用いられている [3]。しかしながら、この方法では  $\text{SnS}_2$ 、 $\text{Sn}_2\text{S}_3$ 、 $\text{SnS}_4$ などの中間状態が不純物として混入するため、純度の高い  $\text{SnS}$  の作製が困難という欠点がある [3]。そのため、我々は不純物の混入が少ないアプローチとして蒸気輸送法 [4] に着目し、金属スズ薄膜を硫化する方法を検討した。また、 $\text{SnS}$  薄膜を作製する方法として、 $\text{SnS}$  パウダーを昇華させる方法がある[5]。しかしながら、 $\text{SnS}$  蒸気は劇物であるため、取り扱いが容易でない。その点、金属 Sn からの  $\text{SnS}$  作製では、探索条件の拡張が可能である。

本研究では、高品質な  $\text{SnS}$  薄膜を作製するため、金属 Sn 薄膜を蒸気輸送法で硫化させる条件を最適化することを目的とした。

## 2. 実験方法

アセトン/IPA 中で超音波洗浄したテンパックスガラス基板上に、金属スズ薄膜を  $100\text{nm}$  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  $50\text{W}$ 、成膜圧力  $0.51\text{Pa}$  で行った。

図 1 に硫化アニール装置の概要図を示す。硫化ア

ニール装置は石英管にヒーターを 2 か所設置し、ターボ分子ポンプにより真空排気した。 $\text{Sn}$  薄膜は硫黄蒸気に曝すため、 $\text{Sn}$  薄膜を硫化部、硫黄粉末を昇華部へ配置した。硫化に際して、硫黄粉末(純度 98.0%)を使用した。管状炉内を  $5.6\text{Pa}$  まで真空排気したのち、硫化部を  $210^\circ\text{C}$  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  $200^\circ\text{C}$  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は XRD(X-ray diffraction)で評価した。

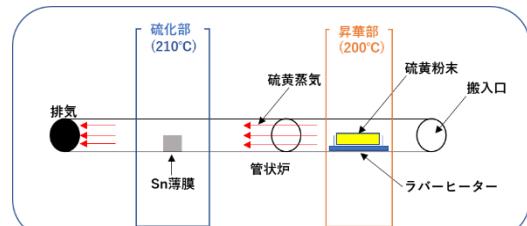


図 1 硫黄雰囲気下アニールの概要図

## 3. 実験結果及び考察

図 2 に成膜直後の  $\text{Sn}$  薄膜、および硫化後試料の XRD パターンを示す。

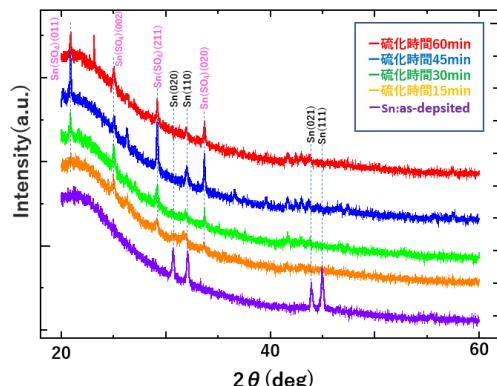


図 2 成膜直後の  $\text{Sn}$  薄膜および硫化後試料の XRD パターン

図2に示すように、成膜直後の状態では、Snの(020)面、(110)面、(021)面、(111)面を示すピークが確認された。また、硫化処理を施した試料では、Snに関するピークは(110)面のみが確認された。さらに、Xuらの報告 [6]によりピークを同定したところ、 $20.83^\circ$ 、 $25.00^\circ$ 、 $29.15^\circ$ 、 $33.66^\circ$ にそれぞれ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によって、膜内に拡散した酸素と硫黄が反応してSn(SO<sub>4</sub>)に相転換したと推察する。一方、硫化処理を15分行った試料では、Sn(SO<sub>4</sub>)の(011)面、(211)面、(020)面のピーク強度が硫化処理を30、45、60分の硫化処理を施した試料に比べ低く現れた。これは、硫化時間が短く、薄膜内への硫黄の拡散、または、金属スズとの結合が不十分であると考えられる。

図3に、成膜直後のSn薄膜、および硫化プロセス時間を2~4時間とした試料のXRDパターンを示す。

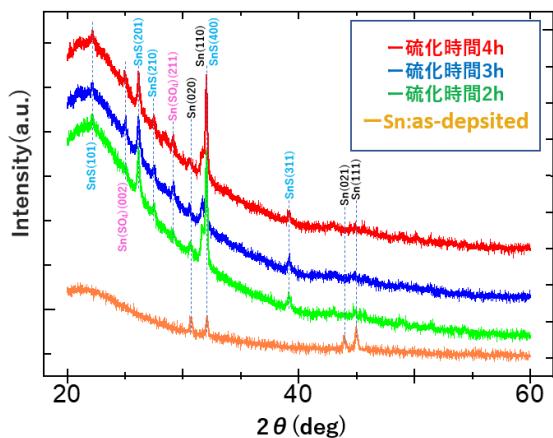


図3 as-deposited状態のSn薄膜及び、硫化プロセス時間を2~4時間とした試料のXRDパターン

図3より、硫化処理を2時間~4時間行った試料ではSnSの(101)面、(201)面、(210)面、(400)面、(311)面が確認できる。Snの(110)面とSnSの(400)面のピークが重なっているが、SnとSnSの共晶体であると考えられる。また、硫化処理を3時間、4時間行った試料では、 $25.00^\circ$ および $29.15^\circ$ 付近

にSn(SO<sub>4</sub>)の(002)面および(211)面が確認できた。図2の15分から60分における硫化を施した試料と比較すると、Sn(SO<sub>4</sub>)の(002)面、(211)面のピーク強度が小さくなっていることが確認できる。さらに、硫化処理を2時間施した膜ではSnSピークが支配的であることが分かった。これは、硫化時間を2時間以上に延ばすことによって、Sn(SO<sub>4</sub>)の酸素成分が硫黄成分と置換され、SnSが形成されたと考えられる。これらのことから、硫化処理時間を2時間で行うことでSn(SO<sub>4</sub>)の不純物成分の形成が低減されSnSが支配的になると考えられる。

#### 4. 結論

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を評価したところ、1時間以下では吸着酸素が完全に硫黄に置換されず、Sn(SO<sub>4</sub>)ピークが主要となることが分かった。一方、2時間以上の長時間処理では、酸素が硫黄と置換しSn(SO<sub>4</sub>)からSnSへの相転換が進行したと考えられる。しかしながら、いずれにしても中間不純物Sn(SO<sub>4</sub>)が依然として残ってしまうのが現状の課題である。

#### 5. 参考文献

- [1] H.-C. Chu, et al., ACS Appl. Mater. Interfaces., 7, 15129–15137 (2015).
- [2] P. D. Antunes, et al., Chem. Mater. 26, 5444–5446 (2014).
- [3] F.-Y. Ran, et al., AIP Adv. 6, 015112 (2016).
- [4] C. Kim, et al., Micro Nano Lett. 15, 693–696 (2020).
- [5] Y. Kawano, et al., Curr. Appl Phys. 15, 897–901 (2015).
- [6] Y. Xu, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 50, 11S (2011)