

# 金属 Sn ターゲットを用いた p 型 SnO のスパッタリング条件最適化

## Optimization of sputtering conditions for p-type SnO using metal Sn target

石田哲也

指導教員 相川慎也 准教授

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, アニール

### 1. 緒言

近年、酸化物半導体は高い可視光透過性や低温プロセスにおける良好な電気特性などの利点から酸化物のみでCMOSや太陽電池への応用が期待されている。そのためには、n型特性に匹敵するp型酸化物半導体が必要である。代表的なp型酸化物半導体として、NiO[1]、Cu<sub>2</sub>O[2]、SnO[3]がある。SnOは、n型酸化物半導体に匹敵する比較的高い移動度と大きな直接光学バンドギャップ(2.5eV-3.4eV)を有している[4]。これは、球状のSn5s軌道とO<sub>2</sub>p軌道のエネルギー準位が近いこと、SnO中でO<sub>2</sub>p軌道を非局在化、混成化しているからである[4]。しかしながら、SnOは準安定相であるため作製が困難である。

Caraveo-Frescasらは、成膜圧力( $T_p$ )と酸素分圧( $O_{pp}$ )に着目し最適な成膜条件を報告した。条件調整の結果、18.71 cm<sup>2</sup>/VsのHall移動度を示し、ガラス基板上に作製したp型SnO薄膜トランジスタ(TFT)では、6.75 cm<sup>2</sup>/Vsの電界効果移動度を示した[5]。しかしながらSnO相が作製できる $T_p$ 及び $O_{pp}$ の条件ウィンドウが非常に狭いため、大面積で再現性の高い結果を得るには、装置ごとの条件最適化が必要である。

そこで、本研究では高品質なp型SnO薄膜の作製条件拡張に向けて、まずは所有成膜装置での最適条件を見出すことを目的に、 $T_p$ 及び $O_{pp}$ を調整して成膜したSnO薄膜を評価するとともに、アニールによる影響を調査する。

### 2. 実験方法

スライドガラスを用いてアセトン、IPA(10分)の順に超音波洗浄を行った後、UV照射による有機物

の除去を行った。その後、RFマグネトロンスパッタ装置を用いて洗浄したスライガラス上にSnターゲットでAr/O<sub>2</sub>混合ガス雰囲気中でSnO薄膜を膜厚100nmで作製した。RFパワーは100W、成膜圧力( $T_p$ )は0.2Paでそれぞれ固定し酸素分圧( $O_{pp}$ )6-20%で成膜を行った。成膜後ホットプレートを用いて温度を250℃に保ち15分、30分、45分でアニールを行った。この膜のX線回折装置(XRD)で結晶評価を行った。紫外可視分光光度計(UV-vis)で200nmから1100nmの波長の透過率を測定した。この透過率測定から光学バンドギャップを求めた。また、ホール測定装置を用いて電気特性(キャリアタイプ、キャリア濃度シート抵抗、移動度)を室温で測定した。

### 3. 結果と考察

図1に $T_p$ :0.2Pa、 $O_{pp}$ :15%で成膜した試料を、大気中250℃における様々なアニール時間(15分、30分、45分)でのXRDパターンを図1に示す。図1から30分、45分でのアニール処理によりSnOに由来するピークが確認された。また、ピーク強度が45分間でアニール処理を施したサンプルが一番高く、結晶性が向上していることが示唆された。この結果から、結晶性が高い45分間のアニールにおいては正孔移動度が高いと推察される。よって、最適なアニール温度は45分であると推察した。

図2に大気アニール250℃45分における、 $O_{pp}$ :6%、10%、15%、20%で成膜した試料のXRDパターンを示す。 $O_{pp}$ :6%のとき、ピークが確認されなかったため、アモルファス性が高い膜であると分かった。また、 $O_{pp}$ :10%のとき、金属Snのピークが確認できた。したがって、 $O_{pp}$ :6、10%では酸化が足りず金属Snのまま成膜された。一方で、 $O_{pp}$ :15%のと

き, SnO のピークが確認され,  $O_{pp}$ :20%のとき, アモルファス相となった. このとき, 15%から 20%にかけて SnO 膜から SnO<sub>2</sub> 膜に転換していると考えられる. この結果から,  $O_{pp}$ :15%が SnO に由来するピークが確認されたため,  $O_{pp}$ :15%が最適だと断定した.

図 3 にアニールによって光学バンドギャップが高くなることを示している. アニール時間を長くすると光学バンドギャップが高くなり, アニール 45 分だと 2.2eV になり SnO にシフトしていることが分かる. SnO の光学バンドギャップは 2.5eV-3.4eV なので SnO に至っていないことが分かる. アニールによって光学バンドギャップが高くなるのは酸化物半導体の性質である透明度が高くなったからである. さらにアニール時間を長くすれば SnO<sub>2</sub> になると予測する.

#### 4. 結論

Ar/O<sub>2</sub> 混合ガススパッタされた  $\alpha$ -SnO<sub>x</sub> 膜を 250°C で大気アニールすることで純粋な SnO 膜近くことわかった. また,  $T_p$  と  $O_{pp}$  及びアニール温度に依存することが分かり, 本研究では,  $T_p$ :0.2Pa,  $O_{pp}$ :15%, 250°C, 45 分のアニールが最適であった.

#### 5. 参考文献

- [1] Y. Chen, et. al., Thin Solid Films, 592, A, PP.195-199(2015).
- [2] S. Han, et. al., Appl. Phys. Lett., 109, 173502 (2016).
- [3] A. W. Lee, et. al., ACS Applied Electronic Materials, 2, 4, 1162-116(2020).
- [4] Y. Ogo, et. al., Appl. Phys. Lett., 93, 032113 (2008).
- [5] Jesus A. Caraveo-Frescas, et. al., ACS Nano, 7, 6, 5160-5167(2013).

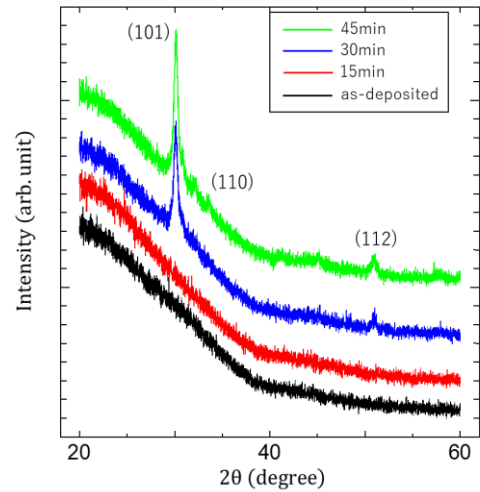


図 1.  $T_p$ :0.2Pa,  $O_{pp}$ :15%, 250°C 大気アニールのアニール時間特性

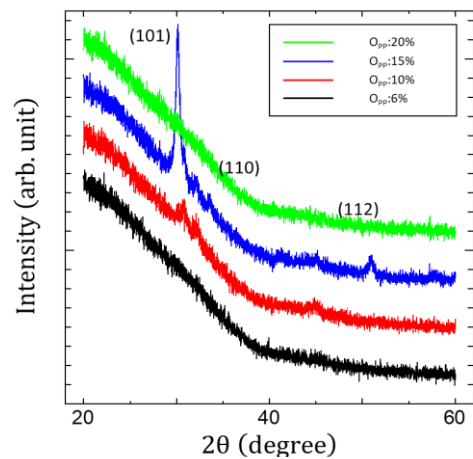


図 2  $T_p$ :0.2Pa, ポストアニール 45 分での  $O_{pp}$ :6%, 10%, 15%, 20%にしたときの酸素分圧特性

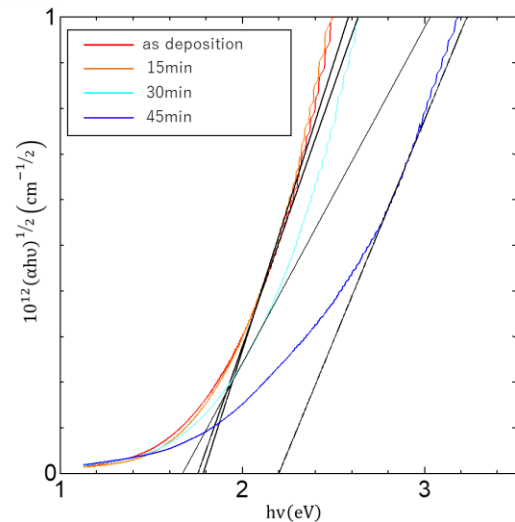


図 2 アニールを施したときの光学バンドギャップに及ぼす影響