

酸素雰囲気硫化処理による硫酸スズ薄膜の作製と評価

: Sn 成膜法の依存性調査

Preparation and Characterization of Tin Sulfate Thin Films by Oxygen Atmosphere Sulfurization Treatment: Dependence of Sn deposition method

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

小川大樹

指導教員 相川 慎也教授, 研究協力者 守屋賢人, 辛佳和

透明酸化物半導体は紫外光を吸収し、電力に変換する透明太陽電池への実現が期待されている。本研究では前駆体の Sn に着目し、スパッタリング Sn 薄膜を用いて SnSO₄ 薄膜の作製を行った。成膜方法の違いが結晶面方向に与える影響を調査する。

キーワード：酸化物半導体, 透明太陽電池, 層状構造, 結晶面方向

1. 緒言

酸化物半導体は導電性と可視光透明性を併せ持ち、透明半導体材料として研究されている。これらの特性により、紫外光を吸収し電力に変換する透明太陽電池の実現が期待されている。[1][2].

透明太陽電池の実現には p 型, n 型半導体が透明でなくてはならない。しかし、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、性能が劣っているのが現状である[3].

本研究室では、これまでに高キャリア移動度と広いバンドギャップが期待できる SnSO₄ に着目し、薄膜の作製を行ってきた。先行研究で真空蒸着法により成膜した Sn 膜に対し、酸素雰囲気硫化アニール処理を行い SnSO₄ 薄膜の作製を行った。作製した薄膜は垂直面配向である 001 面が支配的に成長したことが明らかになった。しかし、垂直配向層内のファ

ンデルワールスギャップが電子の輸送を妨げるため、デバイス応用には、適さない[4].

そこで、本研究では前駆体の Sn に着目し、スパッタリング Sn 薄膜を用いて、SnSO₄ 薄膜の作製を行った。硫化物の先行研究において、前駆体 Sn の Sn 成膜方法の違いによって、支配的な結晶構造が変化した[5][6]. SnSO₄ においても支配的な面配向が変化すると想定される。これにより本研究では、前駆体 Sn の成膜方法の違いによる結晶面方向の依存性を調査することを目的とした。

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 RF スパッタリング法を用いて金属 Sn 薄膜を成膜した。その後、硫黄粉末を用いたアニール処理を行った。アニール条件は時間 30 分, 硫黄粉末 2g 温度 300°C 固定で酸素ガス圧力は 50, 70kPa の条件で行った。アニール処理後、XRD で結晶構造

を評価し、四探針抵抗測定器にてシート抵抗を測定した。

3. 実験結果及び考察

真空蒸着で成膜した薄膜の結晶構造評価を Fig.1 に示す。スパッタで成膜した薄膜の結晶構造評価を Fig.2 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、 SnSO_4 の結晶構造データと一致した。しかし、今回成長を期待した 100 面や 010 面のピークの変化は確認できなかった。一方で、スパッタでは支配的だった 001 面を抑制できた。これは、スパッタリングではアモルファスになり、結晶構造を持たないことから面方向に違いが出たのではないかと考える。

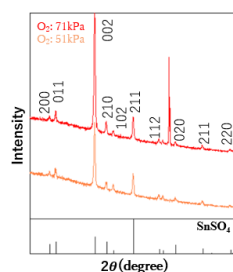


Fig.1 酸素雰囲気硫化アニール処理した結晶構造評価(真空蒸着法)

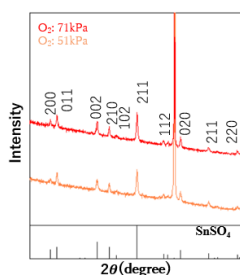


Fig.2 酸素雰囲気硫化アニール処理した結晶構造評価(スパッタリング法)

四探針測定によるシート抵抗の結果を Fig.3 に示す。真空蒸着と比較するとスパッタリン

グのときにシート抵抗が厳守する結果となった。これは、Fig.1.2での結晶構造評価の結果からスパッタでは001面の成長を抑制することができたことがシート抵抗の低下につながったと考えられる。

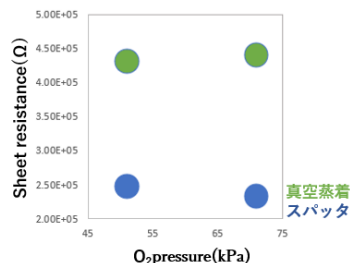


Fig.3 四探針測定によるシート抵抗

結論

本研究では SnSO_4 薄膜の作製にあたり成膜方法の依存性を調査した。その結果、スパッタリングによる XRD の結晶構造評価から 50, 70kPa どちらの条件でも 001 面の成長抑制を確認した。今後の方針としては、硫黄粉末量を可変させ粉末量依存性の調査や温度を可変させる温度依存性を調査し、 SnSO_4 薄膜の作製の条件探索を行っていく。

参考文献

- [1] Z.Wang, *et al.*, Adv. Mater., vol.28, p.3831-3892(2016)
- [2] X.Li, *et al.*, Materials Reports: Energy., vol1, p.100001 (2021)
- [3] Z.Ouyang, *et al.*, materials., vol15, p.4781 (2022)
- [4] J. Wei, *et al.*, Appl. Surf. Sci. Vol. 483, p.1136-1141 (2019).
- [5] K.T.Ramakirishna Reddy, *et al.*, Elsevier., Vol. 403-404, p.116-119(2002)
- [6] R. Caballero *et al.*, Elsevier., Vol. 612, p.202-207(2016)