

令和 2 年 5 月 12 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03436

研究課題名(和文)化学ポテンシャル図を基にした半導体成膜プロセスの構築—SnS成膜を例として—

研究課題名(英文)Processing of semiconductor thin films based on chemical potential diagram - SnS as a model

研究代表者

野瀬 嘉太郎 (Nose, Yoshitaro)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：00375106

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では化学ポテンシャルを積極的に制御した半導体成膜プロセスの検討を、SnSを例として行った。Sn/MoS<sub>3</sub>積層膜を熱処理することで硫黄がMoS<sub>3</sub>側からSn側に拡散してSnSが得られるが、SnSの高い蒸気圧のため昇華してしまう問題が残った。一方、Zn/SnS<sub>2</sub>積層膜を熱処理することでZnS/SnS界面を有する試料を得ることに成功した。これは化学ポテンシャル図から想定される反応であり、本研究で検討したプロセスが有効であることを示している。さらに本研究遂行中にSnSの高い蒸気圧を利用したプロセスも着想し、SnとSnSの混合物を蒸留することでバルクおよび薄膜のSnSを得る手法も確立した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、太陽電池や高速トランジスタなどへの応用が期待される硫化すず(SnS)の新しい作製方法を確立した。硫黄と錫の化合物にはいくつかの種類があり、これを作り分けることは従来困難であったが、本研究では化学ポテンシャル図を地図として作製条件を絞り込むことができた。これはほかの材料系にも適用可能な方法である。一方で、本研究遂行中に蒸留を利用した簡便な作製方法も着想した。この方法で作製したSnSは高純度であり、薄膜だけでなくバルク単結晶の作製も可能であることを明らかにした。国内外の特許も出願済みである。

研究成果の概要(英文)：In this study, we investigated a processing of semiconductor thin films under intentionally-controlling chemical potentials of components, for tin monosulfide (SnS) as a model material. When Sn/MoS<sub>3</sub> stacked films were annealed, SnS could be obtained through diffusion of sulfur from MoS<sub>3</sub> side to Sn side. However, SnS formed by reactive diffusion evaporated. On the other hand, specimens containing ZnS/SnS interface were obtained by heat treatment of Zn/SnS<sub>2</sub> stacked films. The results were expected from chemical potential diagrams, indicating that the processing proposed in this study is useful. In addition, a new method to prepare bulk single crystals and thin films was established by distillation of mixture of Sn and SnS, which was conceived during this study from the fact of high vapor pressure for SnS.

研究分野：結晶成長

キーワード：化学ポテンシャル 反応拡散 蒸留 ヘテロ界面 単結晶 二次元材料 カルコゲナイド

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

状態図(相図)は材料プロセスを考える上で重要なツールである。状態図としては温度と組成を軸にとったものが一般的であるが、特に、半導体成膜など気相が関係する反応プロセスの場合は、系を構成する成分の化学ポテンシャルを軸とした化学ポテンシャル図を用いる方が材料の安定性や反応過程を俯瞰的に考察することができる。これまで我々のグループではリン化反応によるリン化物成膜における反応過程の考察などに化学ポテンシャル図を用いてきた。本研究ではこれをさらに発展させ、反応を予測することで半導体成膜プロセスを構築することを着想した。

モデル系として、太陽電池の光吸収層材料として期待されている SnS を選択した。SnS は安価で安全な元素で構成されている半導体であり、光吸収係数が約  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  と高い有望な材料であるものの、SnS 太陽電池の最高変換効率は 4.36% に留まっている。<sup>[1]</sup>(研究開始当時、現在は 4.8%<sup>[2]</sup>) その要因の一つとして、単相材料を作製することが難しい点が挙げられる。

S-Sn 系には SnS 以外にも  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  や  $\text{SnS}_2$  といった化合物が存在し、従来の成膜法ではこれらが第二相として混在してしまうため<sup>[3,4]</sup>、単相の SnS 薄膜を得るためには硫黄の化学ポテンシャルを適切に制御する必要がある。ここで、系の全圧を 1 atm とした場合、500 °C における SnS と  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  の  $\text{S}_2(\text{g})$  の平衡分圧はおよそ  $10^{-15}$  atm と低い。つまり、SnS 単相を得るためには  $\text{S}_8(\text{g})$  の分圧をこの程度に制御する必要があるが、通常プロセスに用いられる硫黄気体や硫化水素  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  を低い分圧に設定した場合には供給される硫黄の物質量が極端に少なくなり、SnS 単相を得ることは現実的には困難であることが予想される。

### 2. 研究の目的

上述のような状況から本研究では、気相化学種ではなく金属硫化物を用いて硫黄の化学ポテンシャルを制御することを着想した。さらに、固相拡散を通じた硫黄の供給および脱離により SnS 単相が得られると考えた。この場合、硫黄の物質量を確保したまま化学ポテンシャルを制御することが可能である。例えば、ガラス基板上に三硫化モリブデン  $\text{MoS}_3$  を成膜し、その上に Sn を成膜して Sn/ $\text{MoS}_3$  を得る。これを熱処理することで、硫黄が  $\text{MoS}_3$  側から Sn 側に拡散して SnS が得られる。この時の界面反応は化学ポテンシャル図を基に予想することができる。図 1 に示す 300 °C における Mo-Sn-S<sub>2</sub> 系化学ポテンシャル図から SnS と  $\text{MoS}_2$  は広いポテンシャル領域で平衡することがわかる。したがって、Sn と  $\text{MoS}_3$  を反応させた場合にはその中間のポテンシャル領域での平衡、つまり SnS/ $\text{MoS}_2$  平衡が期待できる。そこで本研究では、Sn/ $\text{MoS}_3$  および Zn/ $\text{SnS}_2$  の反応拡散により単相 SnS、およびこれを含むヘテロ界面を得るためのプロセスを構築することを目的とした。Zn/ $\text{SnS}_2$  の場合は  $\text{SnS}_2$  から Zn 側へ硫黄が拡散することにより、ZnS/ $\text{SnS}$  平衡となることが期待できる。また、研究遂行中に Sn/ $\text{SnS}$  混合試料からの蒸留単離によって SnS を得る方法を新たに着想したので、これについても検討を行った。

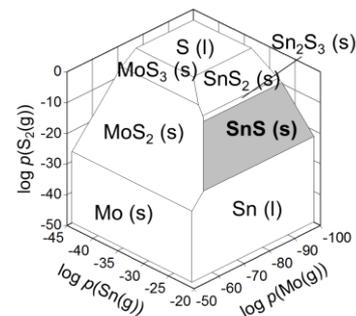


図 1. 化学ポテンシャル図.

### 3. 研究の方法

【Mo を含む系の場合】ソーダライムガラス上に DC スパッタリングにより成膜した Mo 薄膜(膜厚 600 nm 程度)と硫黄粉末を石英管に真空封入し ( $\sim 10^{-2}$  Pa), Mo 側温度 600 °C, 硫黄側温度 420 °C で 2 時間熱処理を行うことで Mo 薄膜を硫化させて  $\text{MoS}_x$  膜を得た。その後、薄膜に Sn,  $\text{SiO}_x$  を順にそれぞれ DC, RF スパッタリングで堆積させた。 $\text{SiO}_x$  は SnS の昇華を防ぐために堆積した。堆積後の薄膜を石英管に真空封入し、温度 400 °C で熱処理を行うことで反応拡散を促した。

【Zn を含む系の場合】ソーダライムガラス上に DC スパッタリングにより成膜した Sn 薄膜と硫黄粉末を石英管に真空封入し、Sn 側温度と硫黄側温度をそれぞれ制御して熱処理することにより  $\text{SnS}_x$  薄膜を作製した。続いて、その薄膜上に DC スパッタリングにより Zn を成膜し、Zn/ $\text{SnS}_x$  積層膜を得た。積層膜を石英管に真空封入し、温度 300 °C で熱処理することにより反応拡散を促した。

いずれの場合においても、試料の評価については XRD 測定で相の同定を、STEM-EDS 分析で薄膜断面の観察を行った。

【蒸留単離による方法】純錫と純硫黄を所定の組成になるよう石英アンブルに真空封入し、900 °C における熱処理により Sn/ $\text{SnS}$  二相試料を作製した。Sn/ $\text{SnS}$  二相試料を蒸発源とし、抵抗加熱による真空蒸着法を用いて SLG 基板上に SnS の成膜を行った。また、作製した二相試料を再度石英アンブルに真空封入し、蒸留とブリッジマン法を組み合わせる方法により粗大なバルク結晶の作製を試みた。作製した試料に対しては SEM による組織観察、XRD による相同定、および van der Pauw 法による電気特性評価を行った。

#### 4. 研究成果

【Mo を含む系の場合】 $\text{SnO}_2$  を堆積させていない  $\text{Sn}/\text{MoS}_x$  積層膜を真空下で熱処理した結果、XRD プロファイルにおいて Sn 由来の回折線強度の減少が確認されたが、錫硫化物は同定されなかった。また、膜の一部が剥離して基板表面が露出しており、熱処理中に膜の成分が蒸発していることが示唆された。熱処理温度  $400\text{ }^\circ\text{C}$  における Sn の平衡蒸気圧は  $10^{-17}\text{ atm}$  程度であることから Sn が昇華した可能性は考えられにくい。一方、 $\text{SnS}$  の平衡蒸気圧は  $10^{-9}\text{ atm}$  程度であることから  $\text{SnS}$  が昇華した可能性が考えられる。そこで、積層膜上に  $\text{SiO}_x$  を成膜して  $\text{SnS}$  の昇華防止を試みたが、XRD 測定から、 $\text{SiO}_x$  を成膜しない場合と同様の結果が得られた。したがって、この反応系では、 $\text{SnS}$  の生成が示唆されたが、 $\text{SnS}$  層の形成は困難であることが分かった。

【Zn を含む系の場合】 $\text{Zn}/\text{SnS}_x$  反応拡散実験においては、XRD 測定から熱処理前では  $\text{SnS}$ 、 $\text{SnS}_2$  が同定され、熱処理後では  $\text{SnS}$ 、 $\text{Sn}$  が同定された。熱処理前後の  $\text{Zn}/\text{SnS}_x$  積層膜断面の STEM-DF 像と EDS ラインスキャン結果を図 2 に示す。熱処理前では  $\text{Zn}/\text{SnS}_2/\text{SnS}$  の積層構造であったのに対し、熱処理後では  $\text{ZnS}/\text{SnS}/\text{SnS}_2/\text{SnS}$  と積層構造が変化した。このことから、Zn と  $\text{SnS}_2$  の反応拡散により  $\text{ZnS}$  と  $\text{SnS}$  が生成し、 $\text{SnS}_x$  薄膜中の硫黄の化学ポテンシャルを制御できることが示唆された。一方で、 $\text{SnS}_2$  が残存しており、太陽電池デバイスの作製のためにはこれを解決する必要がある。そこでまず、 $\text{SnS}_x$  を作製する際の温度を  $410\text{ }^\circ\text{C}$  から  $250\text{ }^\circ\text{C}$  として硫化反応を抑制した。その結果、硫化温度が高い場合には  $\text{SnS}_2$  が主相であったのに対し、低い場合は  $\text{SnS}$  が主に確認された。後者の場合は表面に  $\text{SnS}_2$  が存在していた。これに Zn を堆積させ、反応拡散を行った結果、 $\text{SnS}_2$  は確認されなかった。しかし、今度は Sn の存在が確認された。これは  $\text{SnS}_x$  側から Zn 側への硫黄の拡散が過剰であったことが要因である。これを防ぐためには熱処理温度を下げるなどの方法が考えられるが、本研究では Zn の膜厚を  $300\text{ nm}$  から  $70\text{ nm}$  にすること拡散量を制御することを試みた。その結果、Sn は確認されず、 $\text{ZnS}/\text{SnS}$  の積層構造を得ることができた。

以上 2 つの系の実験から、硫化物を用いた反応拡散を利用することで  $\text{SnS}_x$  薄膜中の硫黄の化学ポテンシャルを制御できることが分かった。特に、Zn と  $\text{SnS}_2$  の反応拡散については  $\text{SnS}$  太陽電池デバイスへの応用が期待できる。

一方で Mo を含む系において、生成した  $\text{SnS}$  が昇華することが示唆された。逆に考えれば、これを利用したプロセスにより単相の  $\text{SnS}$  が得られる可能性がある。S-Sn 二元系状態図の Sn 側に着目すれば、Sn と  $\text{SnS}$  の二相平衡領域が広い組成範囲で存在している。加えて、Sn の蒸気圧に対する  $\text{SnS}$  の蒸気圧の比は、図 3 に示すように  $10^6\text{ atm}$  以上である。そこで、予め作製が容易な  $\text{Sn}/\text{SnS}$  二相平衡試料を作製しておき、これを蒸留することで  $\text{SnS}$  を単離することを着想した。これは申請当初には全くなかった内容であるが、本研究ではこのプロセスによる  $\text{SnS}$  作製についても検討を行った。

まず、バルク結晶の育成については、図 4(a) に示すような  $\text{cm}$  スケールの結晶が得られた。結晶はカッターナイフを用いて容易に劈開でき、図 4(b) に示すような平坦な板状試料が得られた。劈開した試料は劈開面に対する XRD 測定により  $\text{SnS}$  の単結晶であることを確認した。この劈開面に対するホール効果測定の結果、ホール濃度は  $6.69 \times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ 、ホール移動度は  $107\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$  であり、文献値<sup>[5]</sup>を超える高い移動度が得られた。一方、真空蒸着による成膜に関しては、 $\text{Sn}/\text{SnS}$  二相試料および市販の  $\text{SnS}$  粉末試薬をそれぞれ蒸発源として  $\text{SnS}$  薄膜を作製した。図 5 に薄膜のラマン分光測定結果を示す。 $\text{Sn}/\text{SnS}$  二相試料を用いて作製した薄膜では  $\text{SnS}$  に由来する 3 つの急峻なピーク ( $160, 185, 216\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[6]</sup> が確認された一方で、市販試薬から作製した薄膜ではピークの半値幅が大きかった。このことは、 $\text{Sn}/\text{SnS}$  試料から作製した薄膜のほうが結晶性が高いことが示唆している。薄膜のホール濃度は  $7.91 \times 10^{15}\text{ cm}^{-3}$ 、ホール移動度は  $1.62\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$  であり、バルク結晶よりいずれも 2 桁程度小さかった。 $\text{SnS}$  薄膜太陽電池の高効率化に向けては、単相作製に加えて、 $\text{SnS}$  薄膜の電気特性を向上

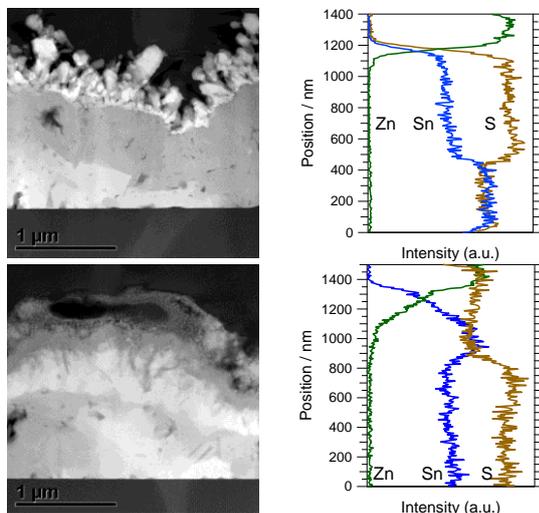


図 2. 熱処理前 (上) 後 (下) の  $\text{Zn}/\text{SnS}_x$  積層膜断面の STEM-DF 像と EDS ラインスキャン結果.

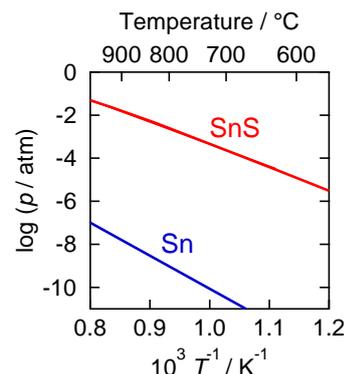


図 3. Sn と  $\text{SnS}$  の蒸気圧.

させることが必要であると考えられる。

以上の蒸留単離を利用した SnS 作製に関しては、国内外の特許を出願済みである。<sup>[7]</sup> また、同じモノカルコゲナイドである GeS についても同様の方法によりバルク単結晶が得られることを確認した。Sn 系、Ge 系の硫化物、セレン化物、テルル化物はいずれも金属単体と化合物との蒸気圧差が大きく、本研究で確立した方法がこれらに適用できることを実証できた。

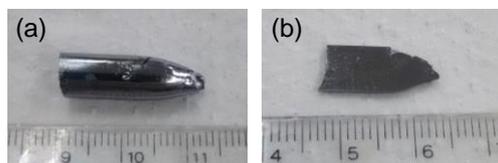


図 4. (a) 作製した SnS バルク結晶, および (b) 劈開した試料の実体写真.

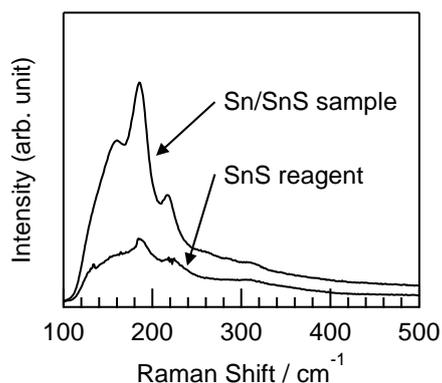


図 5. Sn/SnS 二相試料および SnS 試薬から作製した SnS 薄膜のラマンスペクトル.

#### 参考文献

- [1] P. Sinsersuksakul *et al.*, *Adv. Energy Mater.* **4**, 1400496 (2014).
- [2] H. Yun *et al.*, *Adv. Energy Mater.* 1901343 (2019).
- [3] N. Revathi *et al.*, *J Mater. Sci. Mater. Electron.* **24**, 4739 (2013).
- [4] R. Minnam Reddy *et al.*, *Curr. Appl. Phys.* **15**, 588 (2015).
- [5] M. Nakamura *et al.*, *J. Alloys Comp.* **591**, 326 (2014).
- [6] H.R. Chandrasekhar *et al.*, *Phys. Rev. B* **15**, 2177 (1977).
- [7] 野瀬嘉太郎, 武村友輝, 勝部涼司, 「高純度カルコゲナイド材料及びその製造方法」, 特願 2018-130688, PCT/JP2019/27172.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 武村友輝, 勝部涼司, 野瀬嘉太郎
2. 発表標題 SnS単相バルク結晶作製と電気特性評価
3. 学会等名 第3回フロンティア太陽電池セミナー
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 武村友輝, 勝部涼司, 野瀬嘉太郎
2. 発表標題 SnS単相バルク結晶作製と電気特性評価
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 武村友輝, 勝部涼司, 野瀬嘉太郎
2. 発表標題 Sn-SnS二相試料を蒸発源に用いたSnS単相薄膜作製
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 武村友輝, 勝部涼司, 野瀬嘉太郎
2. 発表標題 気相成長法を用いたSnS単相バルク結晶作製
3. 学会等名 第15回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 野瀬嘉太郎
2. 発表標題 半導体結晶成長において蒸気圧を如何に制御するか？
3. 学会等名 日本学術振興会素材プロセッシング第69委員会第2分科会第72回研究会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岩田晃樹, 勝部涼司, 中塚滋, 野瀬嘉太郎
2. 発表標題 化学ポテンシャルを制御した硫化スズ(II)(SnS)の成膜
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 K. Iwata, R. Katsube, S. Nakatsuka, Y. Nose
2. 発表標題 FABRICATION OF TIN MONOSULFIDE FILMS BY REACTION DIFFUSION
3. 学会等名 27th International Photovoltaic Science and Engineering Conference PVSEC-27（国際学会）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 岩田晃樹, 勝部涼司, 中塚滋, 野瀬嘉太郎
2. 発表標題 反応拡散を利用したSnSの成膜
3. 学会等名 第2回フロンティア太陽電池セミナー
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 高純度カルコゲナイド材料及びその製造方法	発明者 野瀬嘉太郎，武村友輝，勝部涼司	権利者 国立大学法人京都大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-130688	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	勝部 涼司  (Katsube Ryoji)	京都大学・工学研究科・特任助教  (14301)	