

ミスト CVD によって作製した硫化スズ (SnS_x) 薄膜に対する硫黄前駆体が与える影響の検討Influence of sulfur precursors on tin sulfide (SnS_x) thin films fabricated by mist CVD高知工大 大学院基盤工¹, シス工², 総研³ ○佐藤 翔太¹, 刘 丽^{1,2,3}, 鄧 太江^{1,2,3}, 川原村 敏幸^{1,2,3}Graduate school of Eng. Course, Kochi Univ. of Technol. ¹, Sys. Eng.², Res. Inst.³○(DC)Shota Sato¹, Li Liu^{1,2,3}, Giang T. Dang^{1,2,3}, and Toshiyuki Kawaharamura^{1,2,3}E-mail: 216004g@gs.kochi-tech.ac.jp

前回の応用物理学会春季学術講演会にて、二つの溶液供給ユニットと各ユニットから出発した原料ミストを均一に混ぜ合わせるための混合器を使用することにより、周期性を持った XRD パターンが観測される単結晶ライクなサンプルの作製に成功したことを報告した[1]。そこで本研究では、更なる高品質化を目指して、原料ミストを搬送するガス流量に着目し、膜質に与える影響について検討を行った。

SnS_x 薄膜作製にあたり、第三世代(3rd G)ミスト CVD システムを使用した。前駆体試薬には塩化スズ二水和物($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)とチオウレア($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$)を使用し、それらをメタノールへ溶解した。原料ミストの供給ガスと希釈ガス流量の総量、5.0, 10.0, 15.0 L/min の3条件でサンプルを作製した。また、各前駆体ミストの供給ガスの比を $\text{Sn}:\text{S}=1.5:1.5$, $1.5:2.0$, $1.5:2.5$ L/min と変化させて前駆体供給量の比による膜質の変化を検討した。図1にガス流量の総量を変化させて作製したサンプルのラマン分光による測定結果を示す。5.0 L/min で作製したサンプルは非常に平滑かつ基板との密着性の良い薄膜が形成された。ガス流量 10.0 L/min で成膜したサンプルは、表面が粗く、基板との密着性が弱いことが確認され、ガス流量依存を検討した3条件の中で最も SnS_2 に由来するラマンピーク(A_{1g} : 310 cm^{-1})の強度が高くなった[2]。15.0 L/min の場合、表面粗さは大きく、基板との密着性が強いことが確認できた。また、S の供給比が高くなるにしたがって膜中に一硫化スズ(SnS)が存在することを示すラマンスpekトル(A_g : 230 cm^{-1})が現れることが明らかとなった(図2)[3]。以上の結果から、ガス流量の総量や原料ミスト中の Sn/S 比が膜質に与える影響があることが明らかとなったが、これは、S 前駆体として使用した $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ に起因していると考えられる。熱重量測定-示差熱分析(TG-DTA)を用いて前駆体試料の熱分解挙動を測定したところ、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は熱分解時に発熱反応を示し、 $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ は吸熱反応を伴いながら熱分解に至ることが確認できる(図3)。これまでに当研究室では前駆体に $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を用いて作製した酸化スズ(SnO_2)をはじめ、様々な薄膜作製に取り組み従来の成膜手法で成膜されたサンプルと同等以上の品質の薄膜作製に成功しているが、その際に使用した前駆体はいずれも熱分解時に発熱反応を示すことが分かっている。つまり表面粗さの小さい薄膜形成には、熱分解に至る際に発熱反応を示す前駆体試料が適当であることが予想される。S 前駆体が膜質に与える影響や供給ガス流量比を変更し、原料ミスト中の S 比が高くなるにつれて膜中に SnS のラマンスpekトルが現れたことに関する詳細は当日報告する。

[1] ○佐藤 翔太他, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 11p-W521-16 (2019), [2] D. Ma, et al., Mater. Chem. Phys. **111** 391 (2008). [3] M. Patel, et al., Adv. Funct. Mater. **28** 1804737 (20018.)

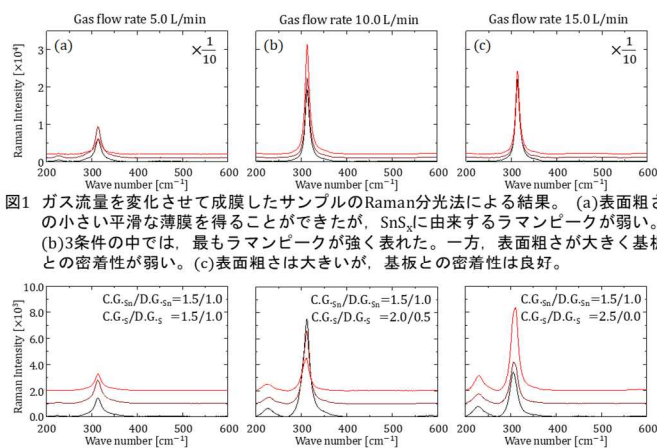


図1 ガス流量を変化させて成膜したサンプルのRaman分光法による結果。(a)表面粗さの小さい平滑な薄膜を得ることができたが、 SnS_2 に由来するラマンピークが弱い。(b)3条件の中では、最もラマンピークが強く表れた。一方、表面粗さが大きく基板との密着性が弱い。(c)表面粗さは大きい、基板との密着性は良好。

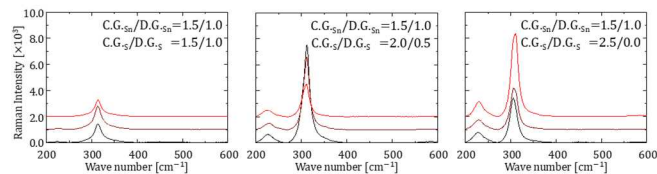


図2 各原料ミストのガス流量比を変化させて成膜したサンプルのRaman分光法による結果。(a) $\text{Sn}:\text{S}=1:1$, (b) $\text{Sn}:\text{S}=1:1.3$ (c) $1:1.6$ とSの割合が高くなるにつれ、 SnS に由来する 220 cm^{-1} のラマンスpekトルが確認できる。

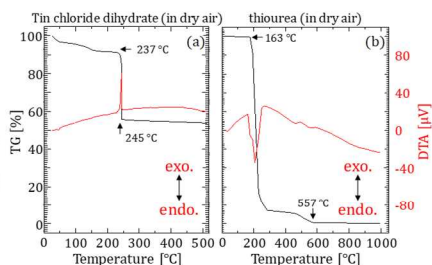


図3 (a)塩化スズ二水和物と(b)チオウレアのTG-DTAの分析結果。塩化スズ二水和物は熱分解時に発熱反応を示していることが確認できる。一方、チオウレアは吸熱反応を伴いながら熱分解していることが確認できる。