

2019年5月16日

@JST東京本部別館

カルコゲナイド半導体の純化作製技術 ーバルク材から薄膜まで

京都大学 大学院工学研究科 材料工学専攻

准教授 野瀬 嘉太郎

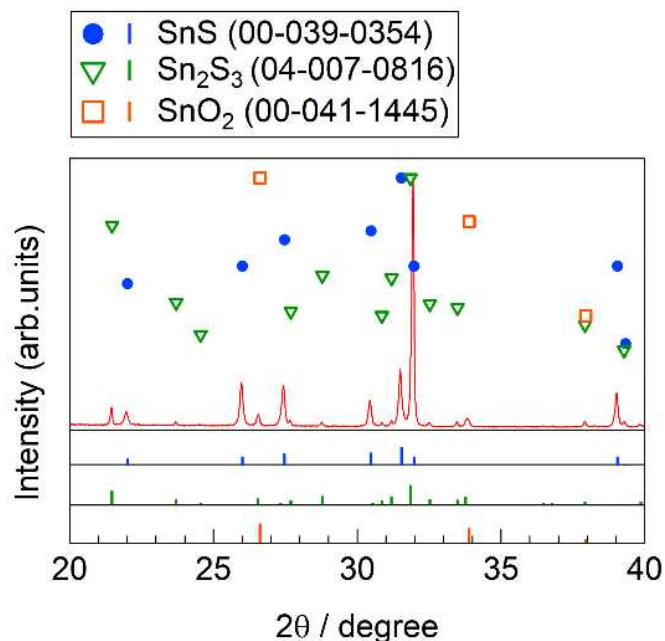
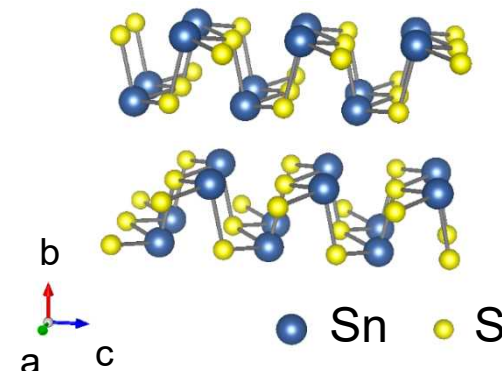


太陽電池や二次元材料としての応用

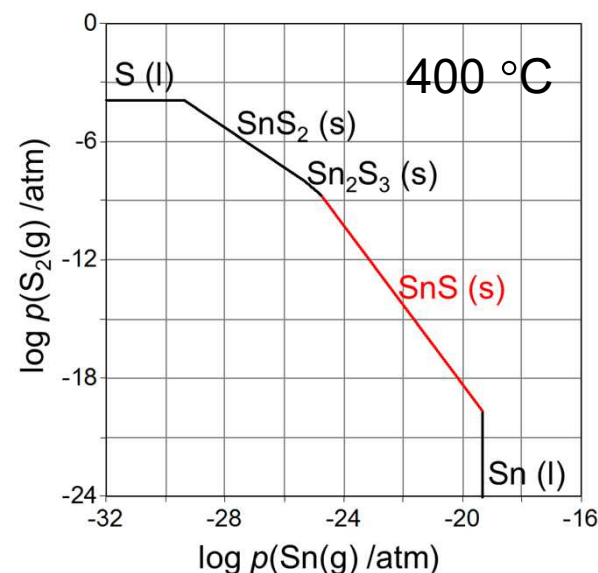
✓ SnS を蒸発源に用いた真空蒸着法

市販の SnS 試薬には Sn_2S_3 や SnO_2 が存在

✓ Sn 薄膜を硫黄蒸気や H_2S で硫化する硫化法
硫黄分圧のコントロールが難しく、第2相が生成

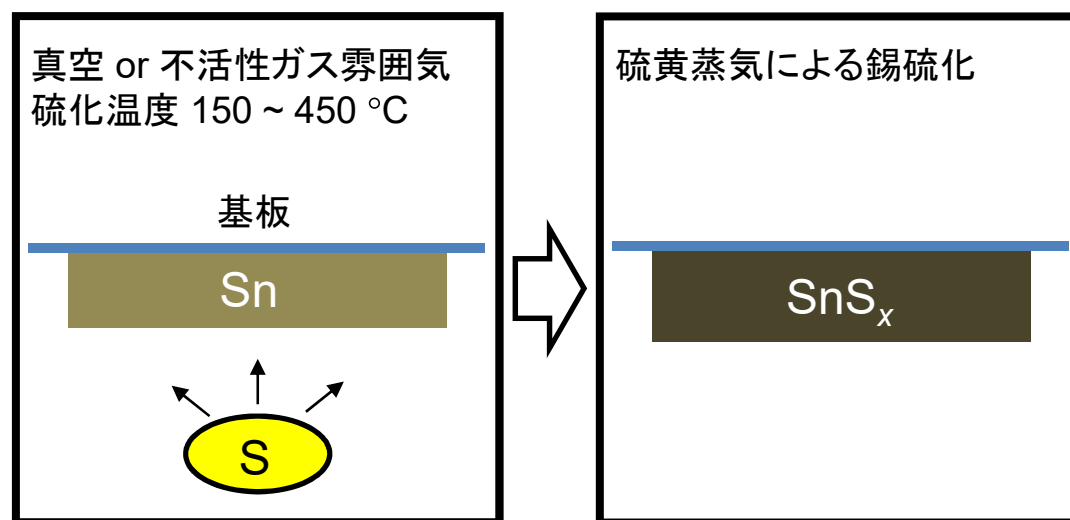


市販試薬のXRD



蒸気圧と安定相の関係

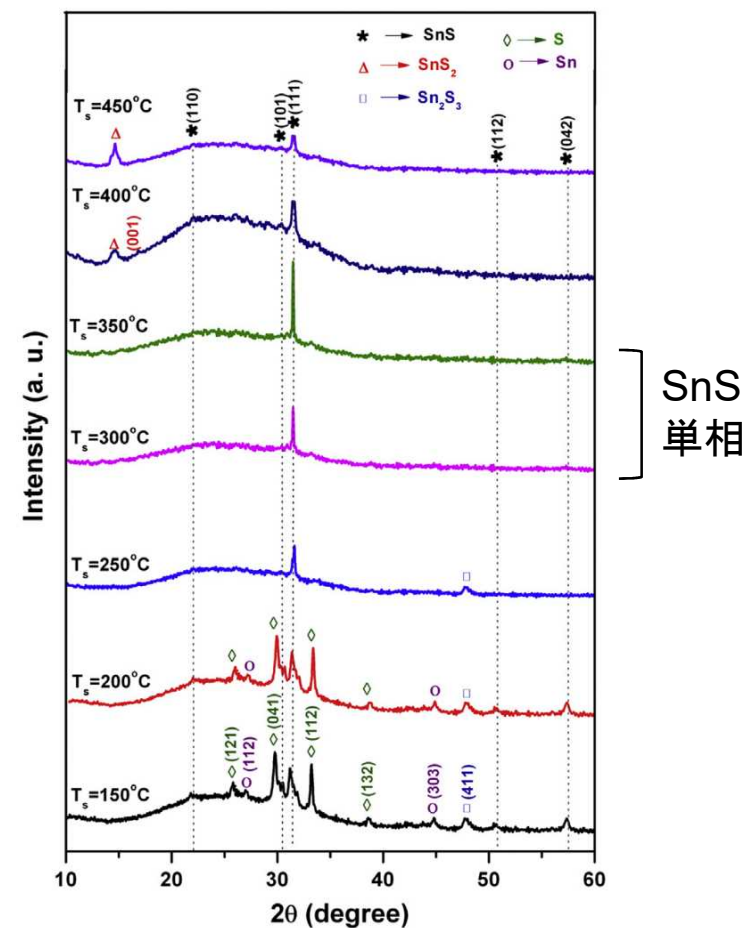
- ✓ 硫化法による SnS 薄膜作製
⇒ S-rich 条件になる.



硫化法による作製プロセス

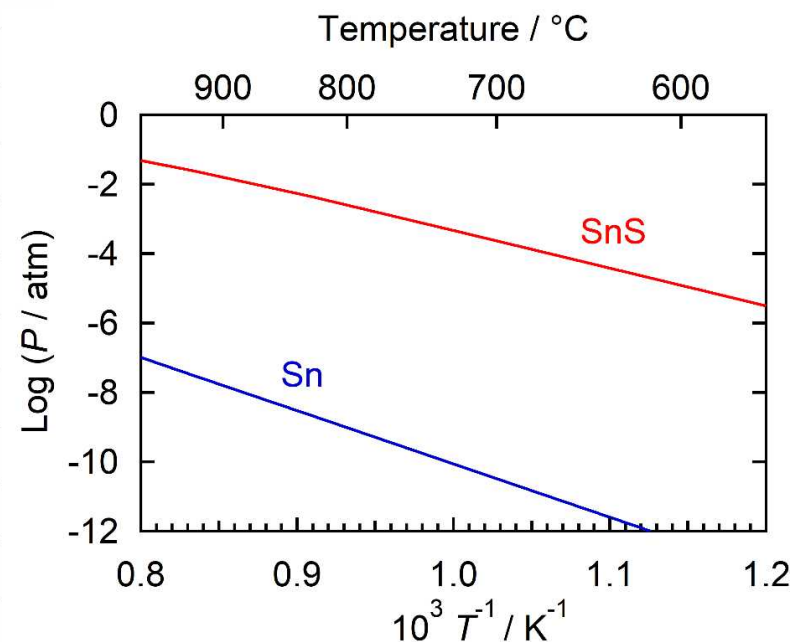
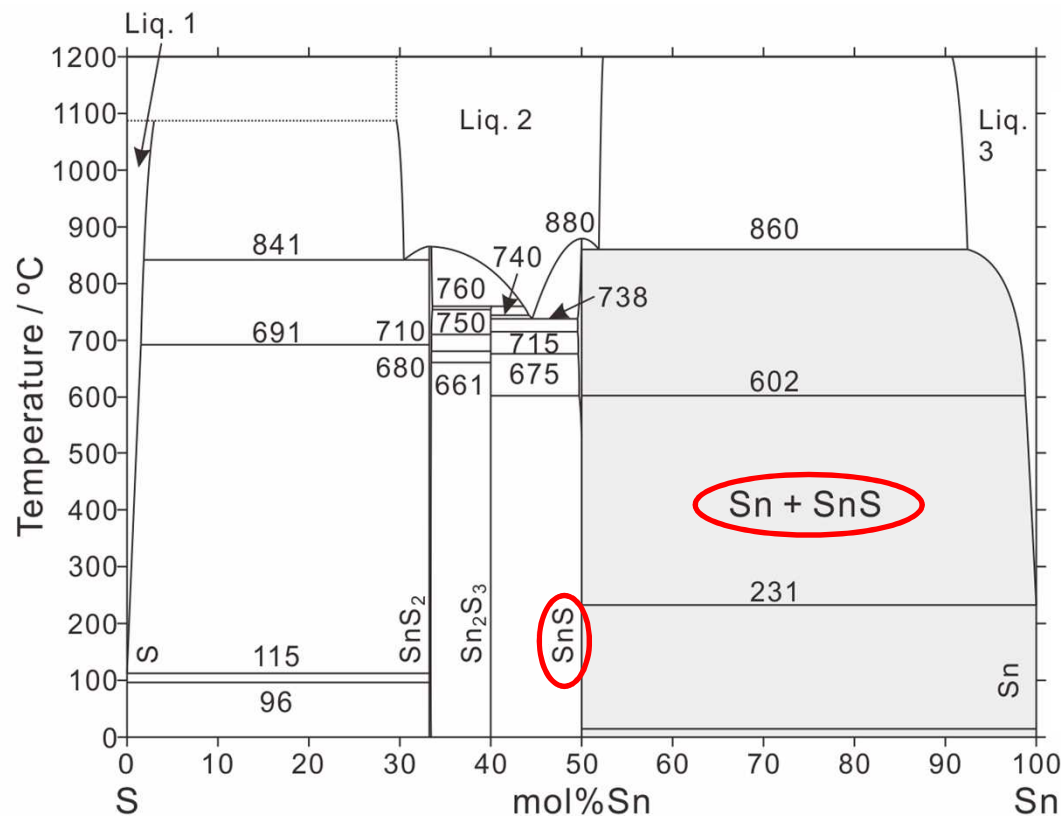
Sn, SnS₂, Sn₂S₃ といった異相の混在を防ぐために
実験条件を精密に制御しなければならない.

→ より再現性の高い SnS 単相作製プロセスが必要



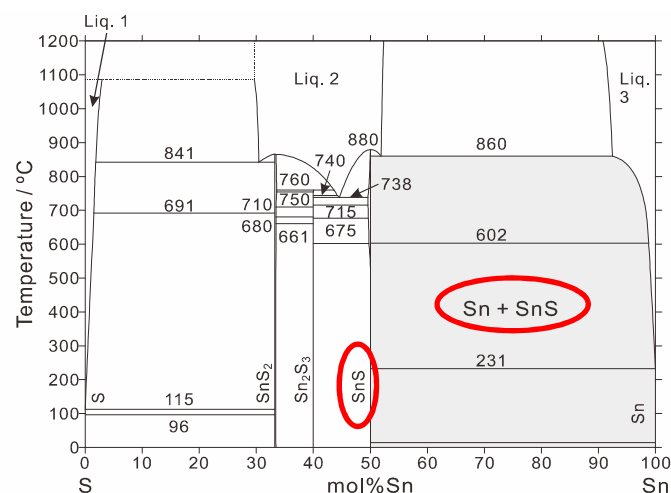
硫化法で作製された SnS_x
薄膜の XRD 測定結果

Minnam Reddy V.R. et al.,
Current Applied Physics, 15,
588 (2015)



- ✓ SnSの組成範囲は狭い
- ✓ SnSの融点近傍は領域が複雑 → 単相凝固には精密な制御が必要
- ✓ Sn + SnS の二相領域の範囲は広い
→ SnとSnSが混在した試料(二相試料)は容易に作製可能
- ✓ SnとSnSの蒸気圧差はかなり大きい

特願2018-130688 「高純度カルコゲナイド材料及びその製造方法」
発明者：野瀬嘉太郎他， 出願者：国立大学法人京都大学



S-Sn 系状態図

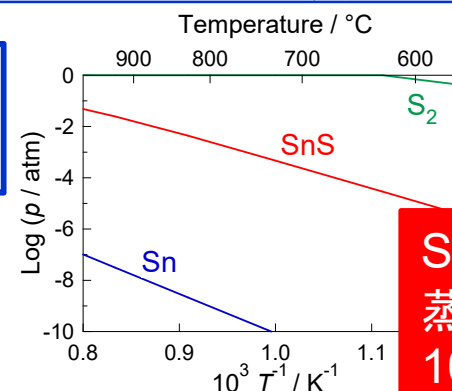
SnS の組成範囲はかなり狭いので、
通常の方法では単相作製は困難
一方で、Sn と SnS の混在した材料
の作製は容易

発明技術（高純度 SnS 材料作製プロセス）

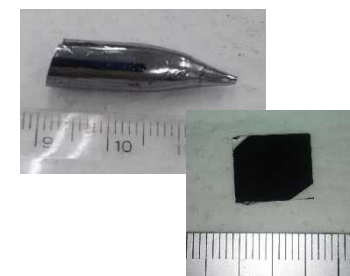
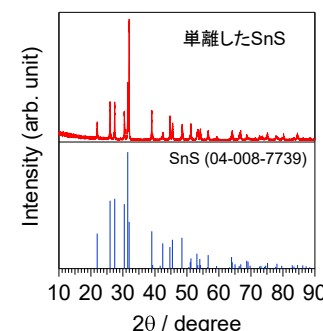
Sn/SnS 混在
材料作製

蒸留による
SnS 単離

バルク結晶
薄膜材料



SnS と Sn の
蒸気圧差は、
10⁶ 倍以上



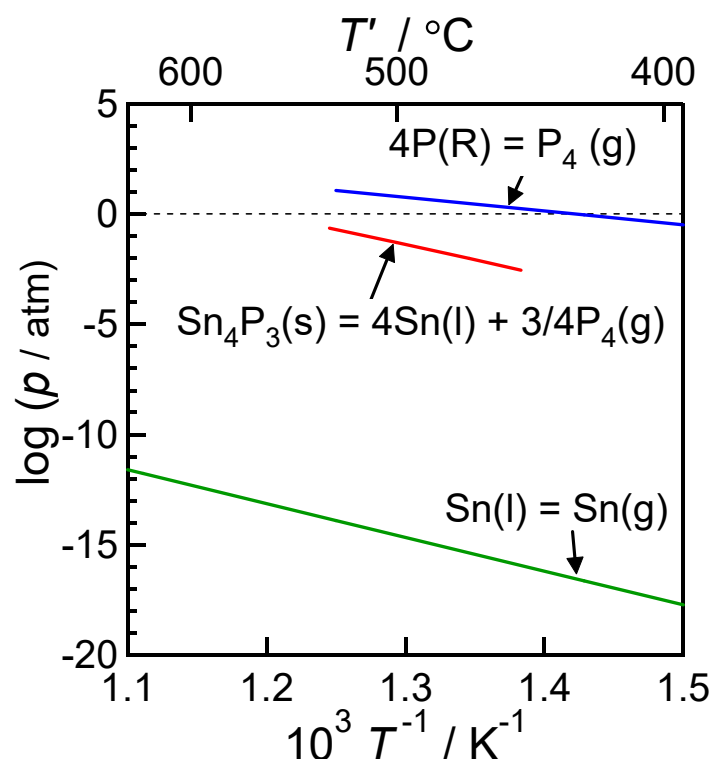
単相 SnS を確認

バルクも薄膜も可

SnSe や GeS など他の14族カルコゲナイド材料にも応用可能

Sn / Sn₄P₃ 二相平衡

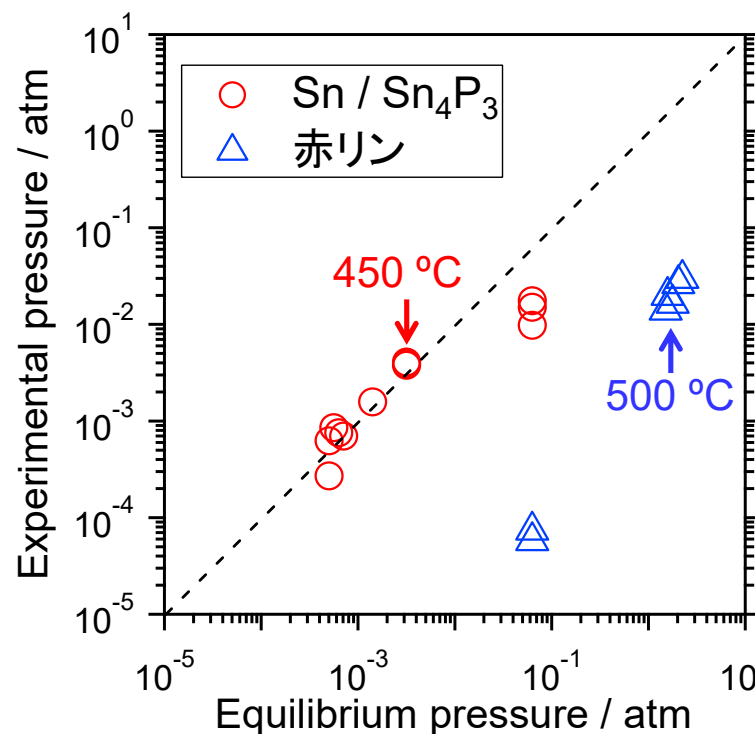
- ✓ 1 atm以下でも、蒸気圧を制御可能
- ✓ Sn 単体の蒸気圧は低く、混入の可能性が低い。



特許第 5641348 号「リン系化合物半導体の製造方法」

発明者 野瀬嘉太郎, 藤川皓太, 宇田哲也

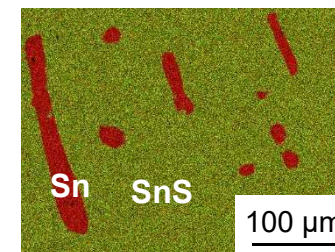
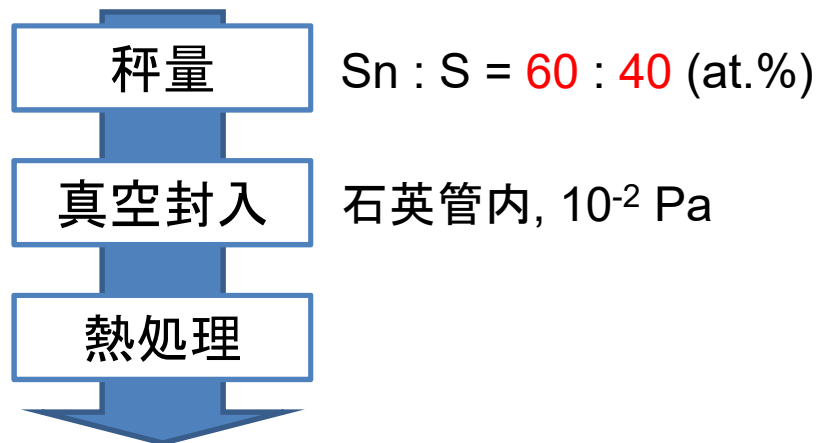
出願人 国立大学法人 京都大学



Sn / Sn₄P₃ 二相試料を用いた場合、実験で得られた分圧と平衡蒸気圧がほぼ一致

リン分圧を温度によって系統的かつ精密に制御可能

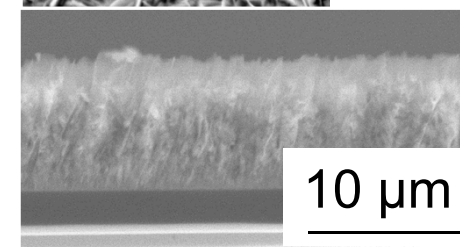
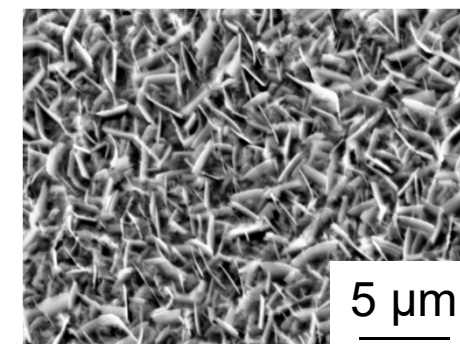
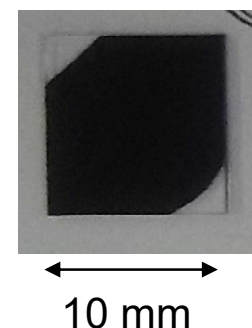
◆ Sn-SnS 二相試料作製



二相試料の実体写真および
断面元素マッピング像

◆ 真空蒸着法による SnS 作製

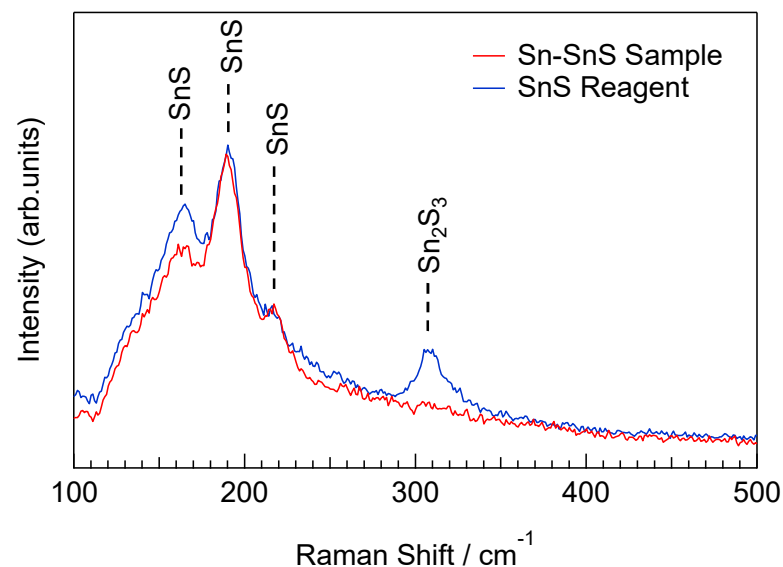
蒸発源 : Sn-SnS 二相試料
基板 : SLG
真空度 : $\sim 10^{-5}$ Pa
基板温度 : 300 °C
蒸発源温度 : 800 – 1000 °C



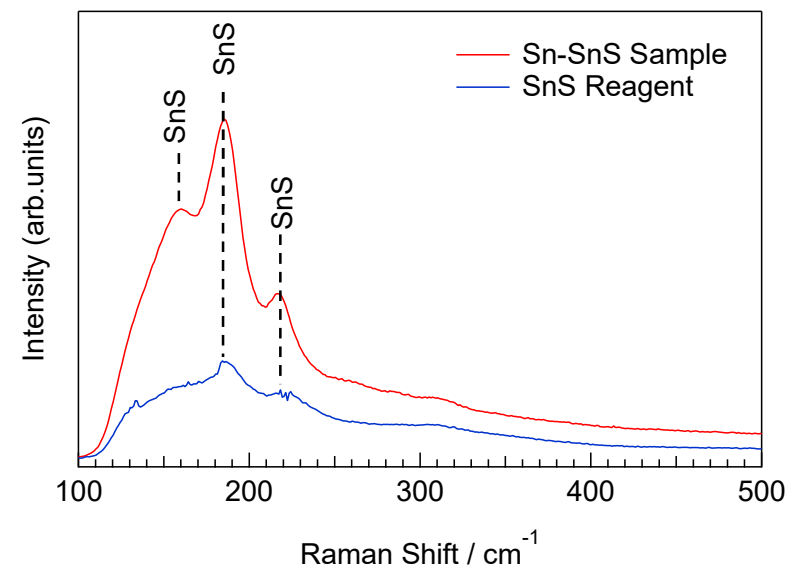
作製した薄膜の実体写真および SEM 像
(蒸発源 1000 °C)

◆ ラマンスペクトル測定

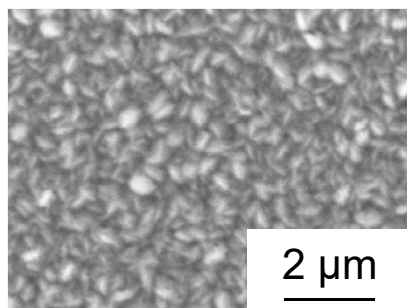
蒸発源の粉末



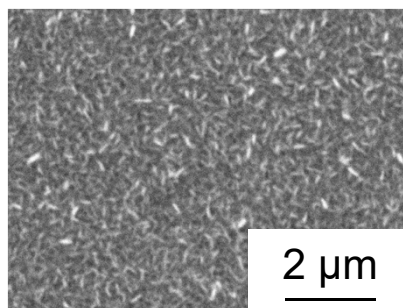
作製した薄膜
(基板 300 °C, 蒸発源 1000 °C)



◆ 蒸着後薄膜のSEM像



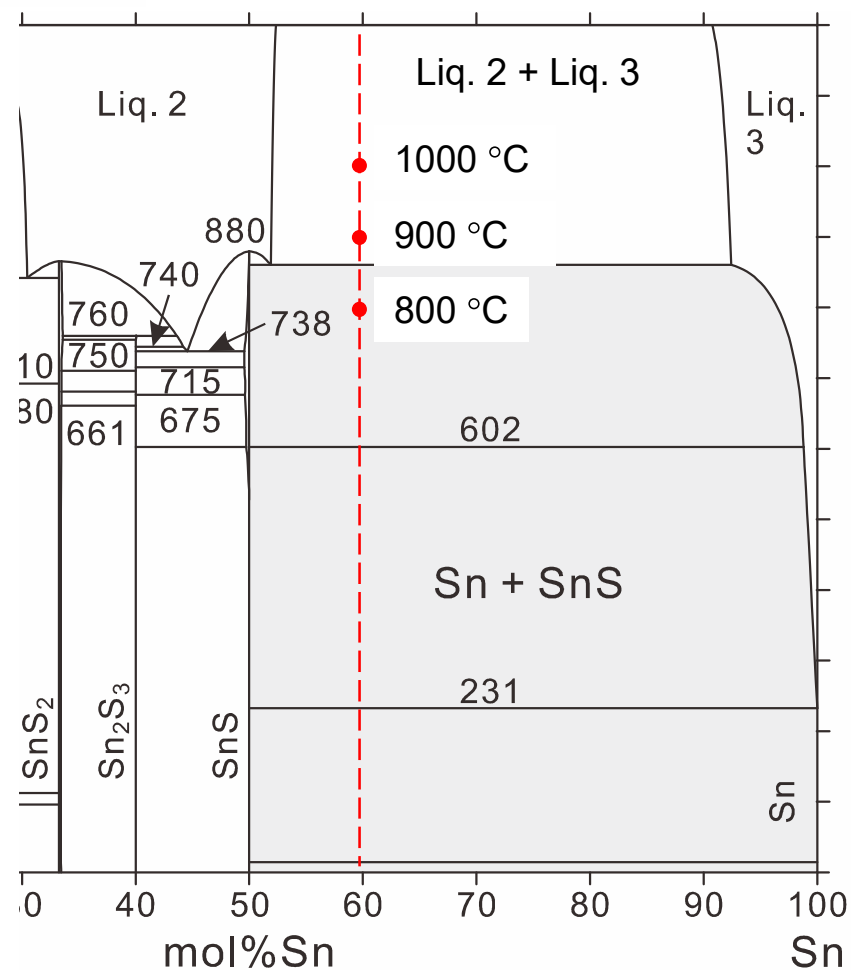
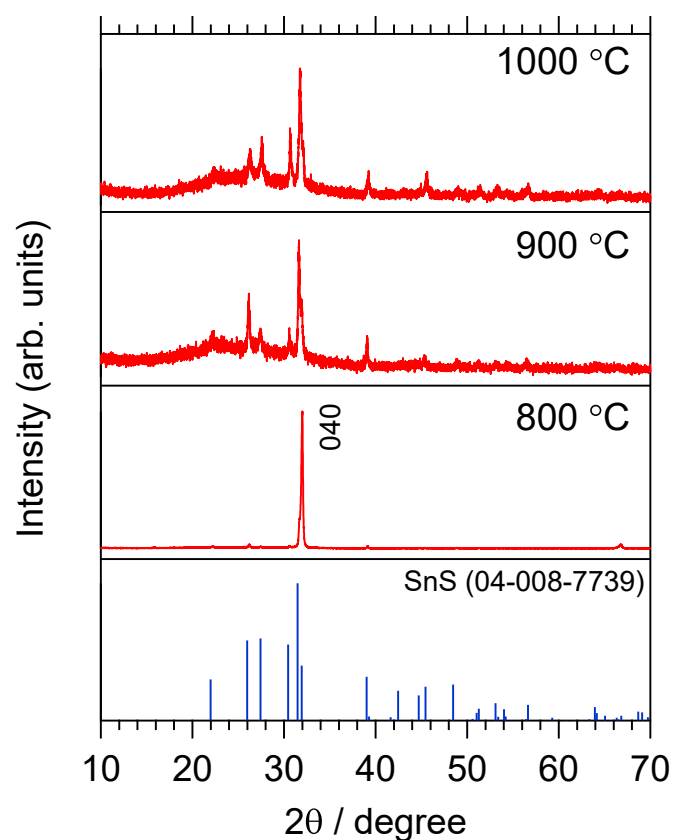
SnS 試薬



Sn/SnS

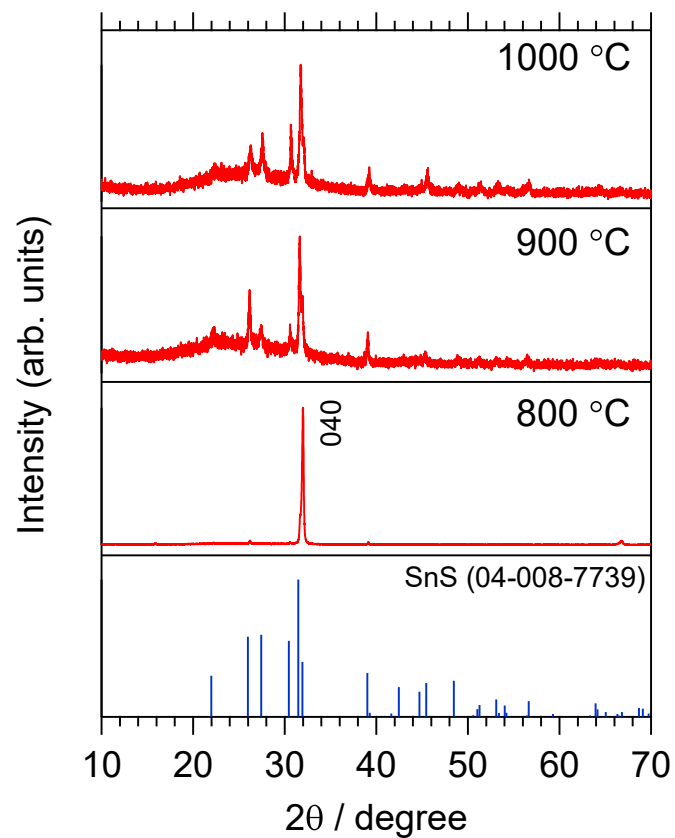
- ✓ SnS 試薬中には Sn_2S_3 が混在
- ✓ Sn-SnS 二相試料を蒸発源としたほうが結晶性が高い。
- ✓ Sn-SnS 二相試料を蒸発源としたほうが膜表面のラフネスが小さい。

蒸発源温度 / °C	蒸着時間 / min	膜厚 / μm
1000	1.5	1.10
900	60	0.538
800	240	0.446

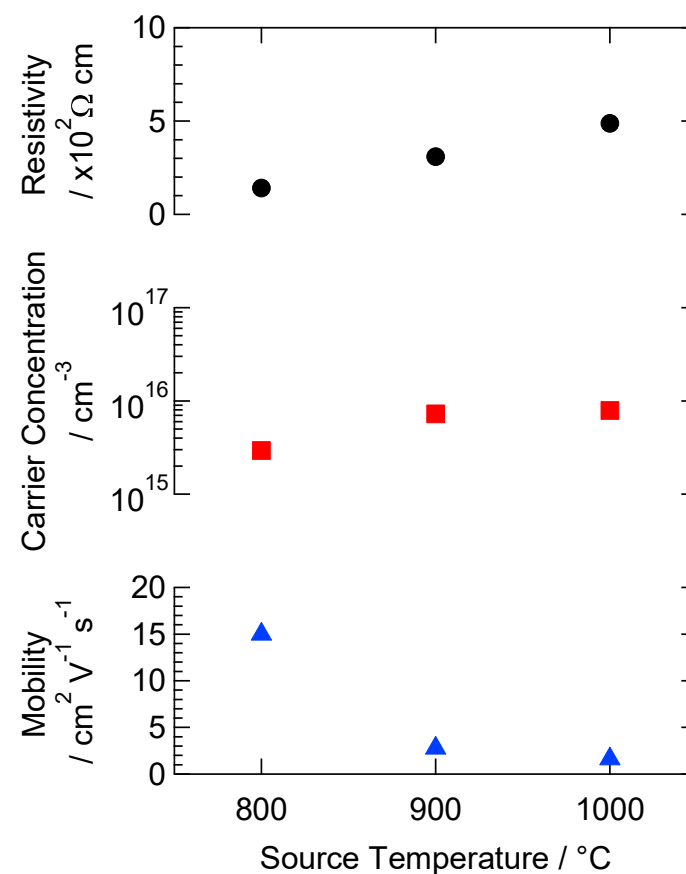


✓ 蒸発源 800 °C の薄膜は (010) 配向

◆ XRD 測定



◆ 電気特性評価



- ✓ 蒸発源の温度によってキャリア密度はあまり変わらない.
- ✓ 蒸発源 800 °C の薄膜は移動度が大きい.

	伝導型	比抵抗 / $\Omega \text{ cm}$	移動度 / $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	キャリア密度 / cm^{-3}
真空蒸着 (Sn-SnS 二相試料 [†])	p	488	1.62	7.91×10^{15}
真空蒸着 (市販試薬 [†])	-	284	-	-
硫化法*	p	64	41	2×10^{16}
ALD 法**	p	657	5.2	1.8×10^{15}

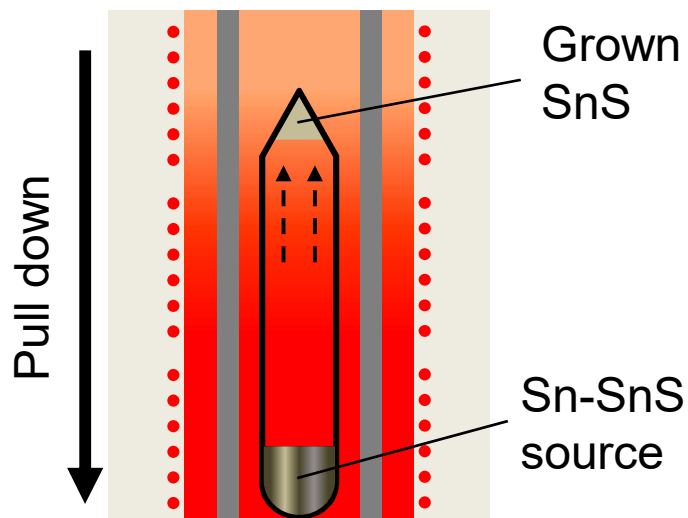
[†] 基板 300 °C, 蒸発源 1000 °C

*V. R. Minnam Reddy et al., *Curr. Appl. Phys.*, **15**, 588 (2015)

** P. Sinsermsuksakul et al., *Adv. Energy Mater.*, **4**, 1400496 (2014).

✓ 精密制御を必要とする従来法と比較しても電気的特性に大きな違いはない。

気相成長法によるバルク単結晶作製



アンプル全体を900 °Cに昇温
↓
上端部を 900 °C から 800 °C
まで約 5 °C / day で冷却



before



after



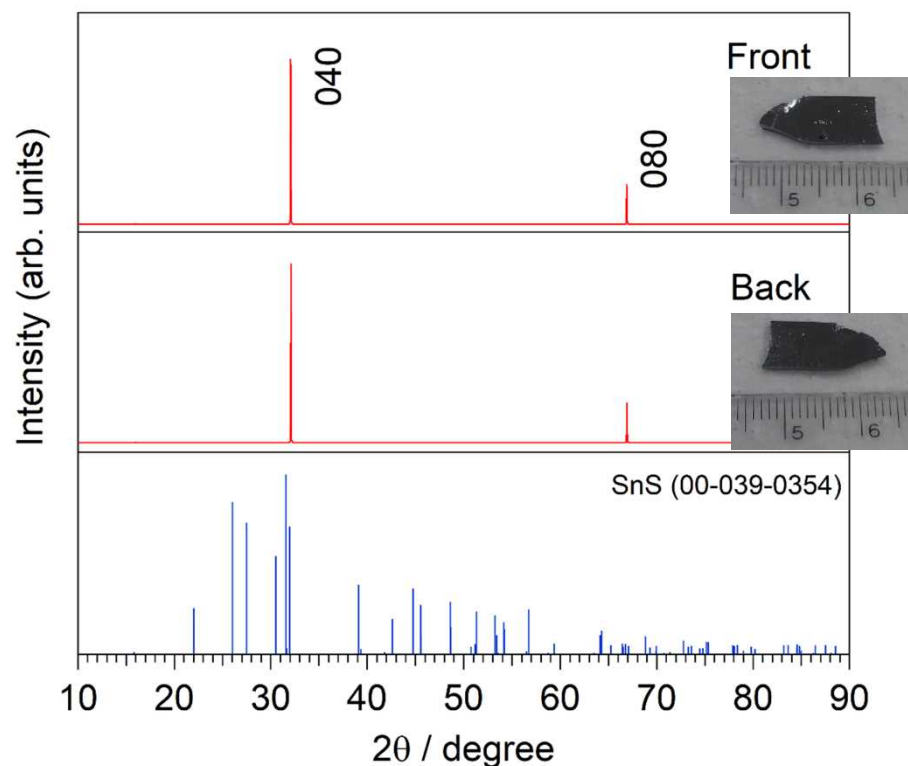
front



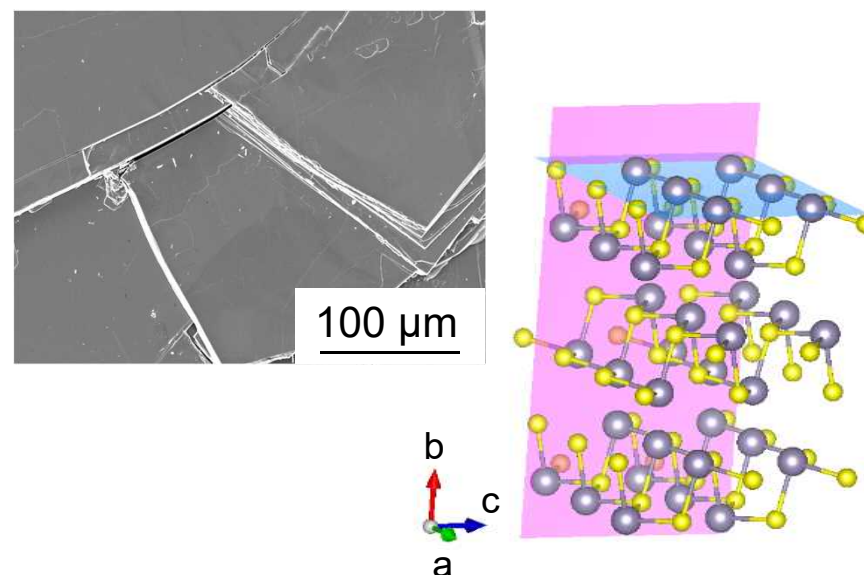
back



劈開面のXRD測定結果



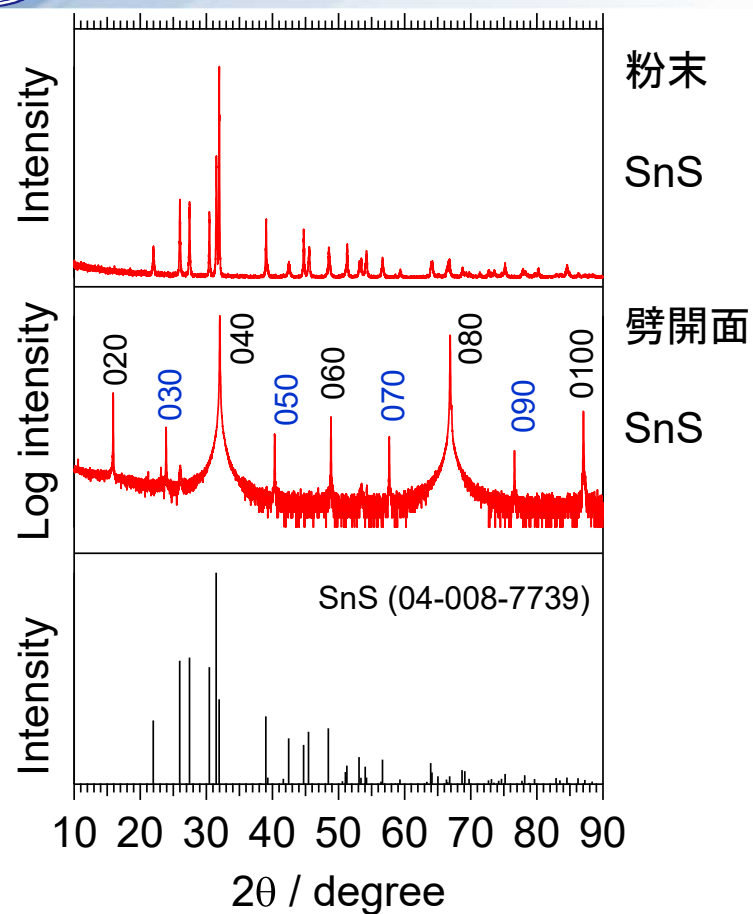
劈開面の SEM 像



✓ 劈開面は (010) 配向

	伝導型	比抵抗 / $\Omega \text{ cm}$	キャリア密度 / cm^{-3}	移動度 / $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
劈開(単結晶)	p	8.73×10^{-2}	6.69×10^{17}	107
先行研究 (気相法*)	p	120.35	1.52×10^{15}	34.14

*S.S. Hegde et al., *Physica B*, **406**, 1143 (2011).



XRD 測定結果



取り出し直後

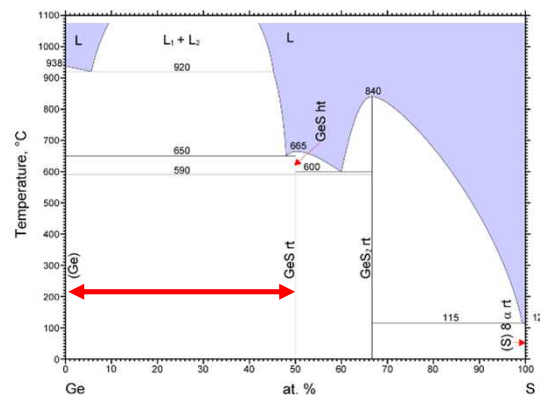


劈開させた結晶

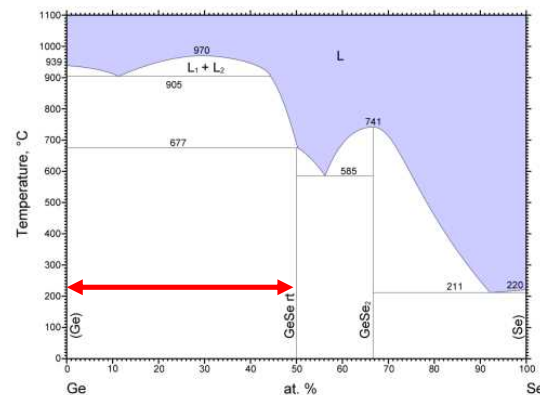


劈開面のテープ剥離

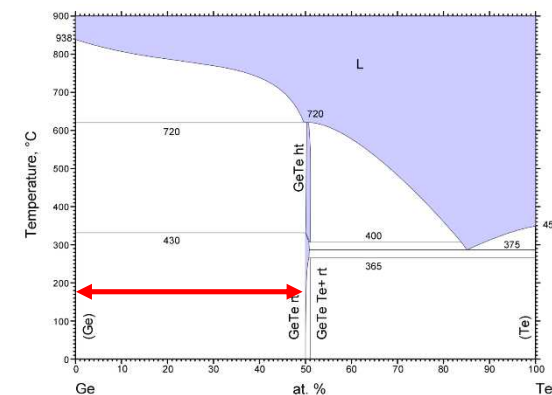
- ✓ 劈開面の XRD 測定結果では多重回折により消滅則に従わない回折線を確認
- ✓ グラフェンと同じようにテープによる剥離が可能



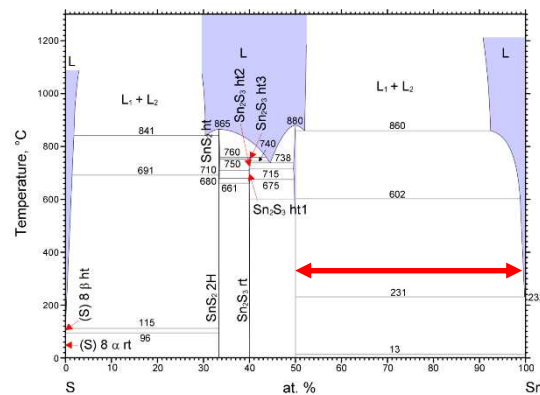
Ge-S



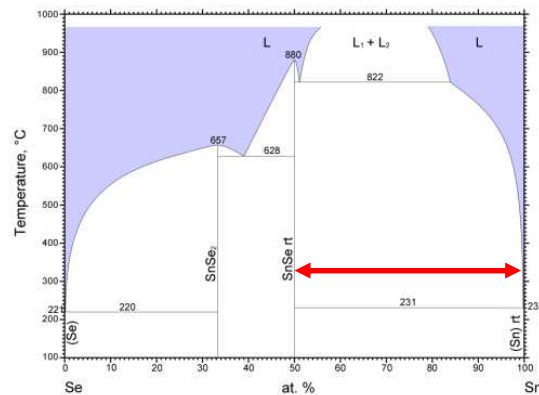
Ge-Se



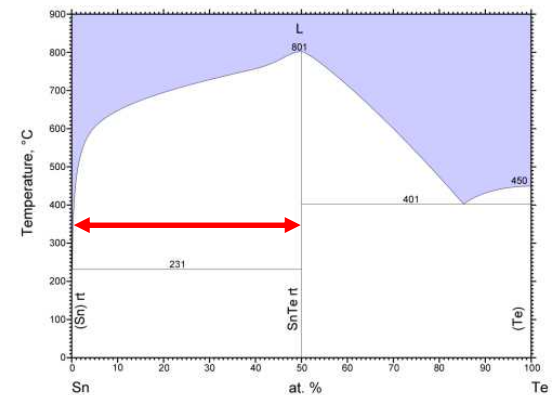
Ge-Te



S-Sn



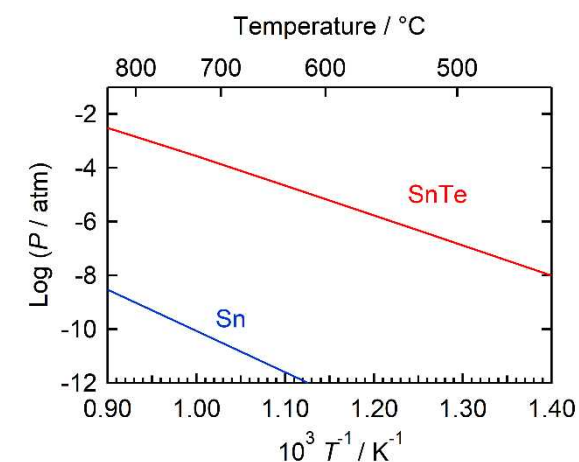
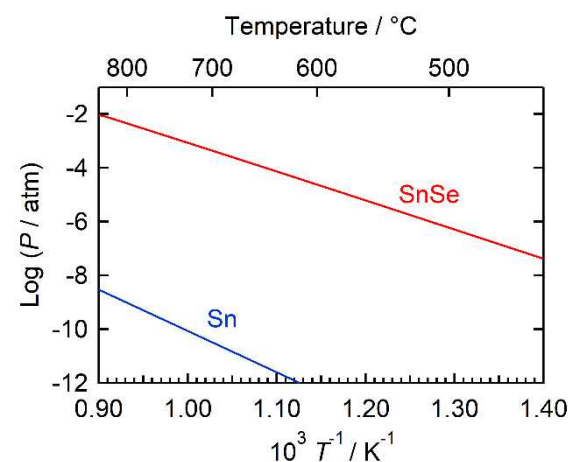
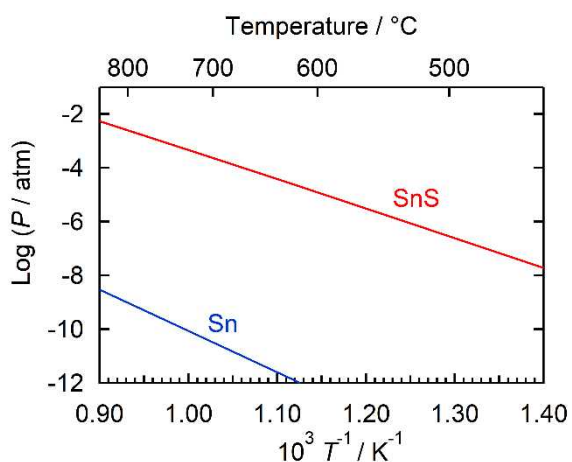
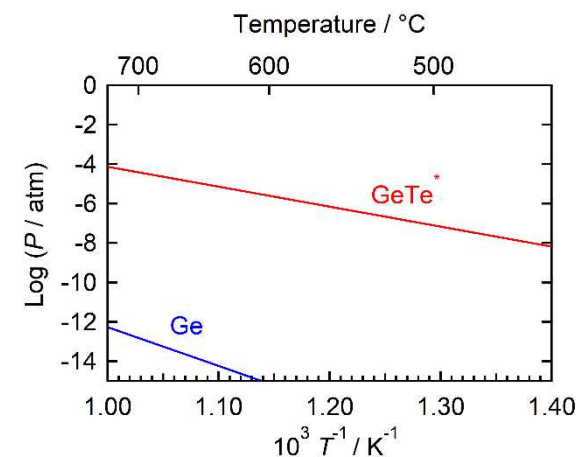
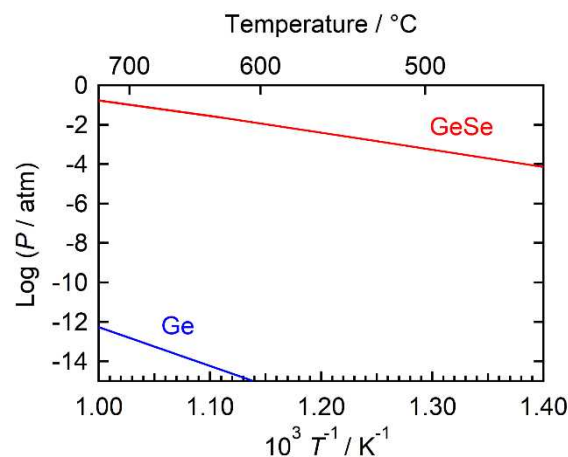
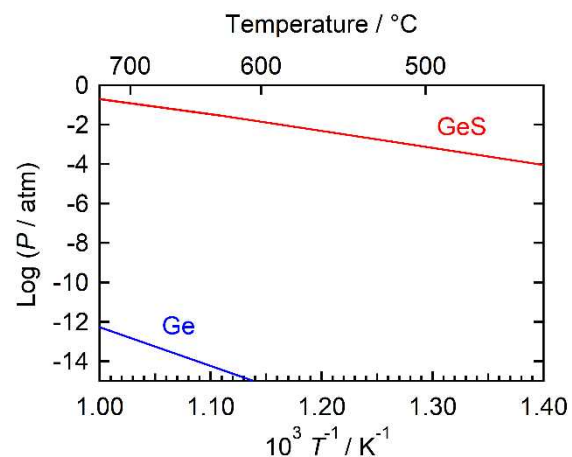
Se-Sn



Sn-Te

いずれも、IV族元素とカルコゲナイドとの広い二相領域が存在する

IV族カルコゲナイドの蒸気圧



いずれも, IV族元素とカルコゲナイドとの間に, 大きな蒸気圧差がある

秤量

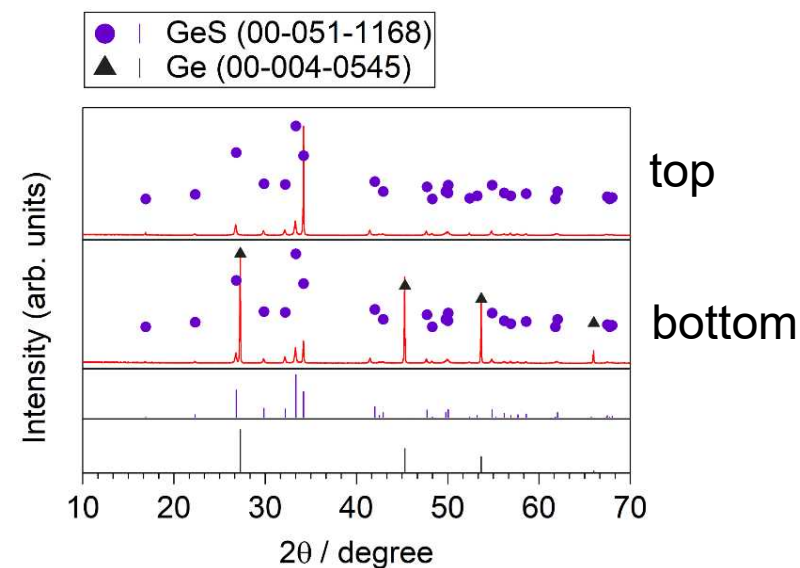
真空封入

熱処理

- 原料：純ゲルマニウム, 純硫黄
- 組成：Ge : S = 60 : 40 (at. %)
- 下端 700 °C, 上端 600 °C, 24 時間保持
- 炉冷



熱処理前後の実体写真



粉末XRD

SnS を例に見ると

【国内】

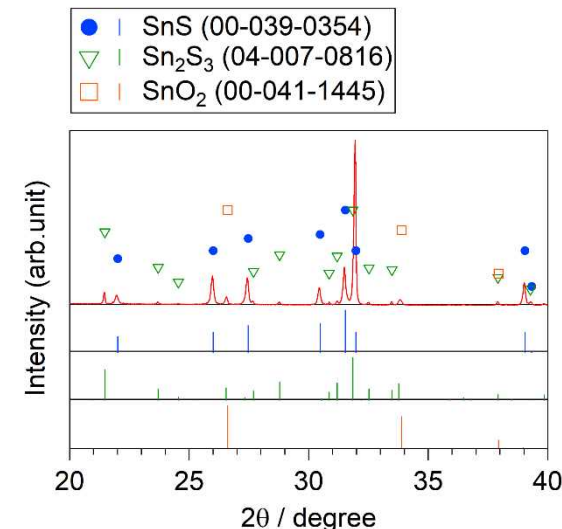
- ✓ 粉末・粒状材料の販売のみ
- ✓ SnとSの比率だけ見れば, 純度 99.9%であるが, 不純物(第二相)を多量に含む

【国外(アメリカ)】

いくつかの単結晶販売のベンチャー企業

- ◆ 2D Semiconductors
- ◆ HQ graphene
- ◆ Graphene Supermarket

本事業の SnS は数倍大きいサイズ, かつ高移動度



Sn₂S₃,
SnO₂
を検出

SnS(国内試薬メーカー)のXRD



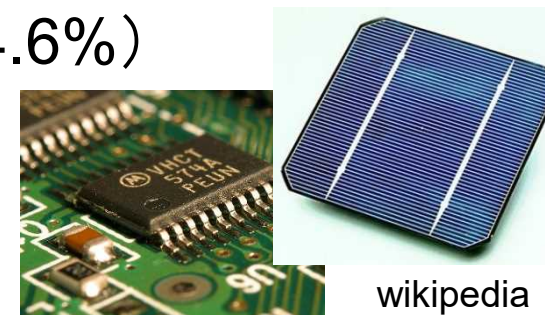
2D Semiconductors
SnS (~ \$ 540)



本事業 SnS
(~ \$????)

用途

- ✓ 太陽電池(現状, 最高変換効率4.6%)
- ✓ トランジスタ
- ✓ ピエゾ素子



wikipedia

まずは, 研究開発に必要な良質な材料の提供

- ✓ ベンチャー企業では, 5 mm 程度の単結晶薄片が \$500 程度で販売
- ✓ 本事業の結晶は長さ数 cm の単結晶ロッド → \$????

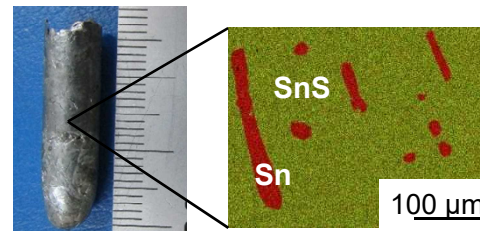
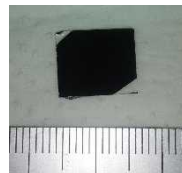
課題

- ✓ 電気的特性の制御(ドーピングなど)
- ✓ 混晶材料への展開((Sn,Ge)S やSn(Se,Te)など)
- ✓ 大型化
- ✓ 市場調査

		13	14	15	16
		B	C	N	O
11	12	Al	Si	P	S
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te

- ✓ ドーピングなど，物性制御技術の開発を共同で行っていただける企業
- ✓ デバイスへの展開技術を持つ企業と共同研究を希望
- ✓ まずは研究用途でも実用化および販売への展開を検討していただける企業

共同研究という形態だけではなく，サンプル供給も可能
バルク材，薄膜材だけではなく，蒸発源の供給も可能
→ 御社での研究開発に役立てていただける可能性





本技術に関する知的財産権

発明の名称

「高純度カルコゲナイド材料及びその製造方法」

出願番号 特願2018-130688

出願人 国立大学法人 京都大学

発明者 野瀬嘉太郎, 武村友輝, 勝部涼司



問い合わせ先

国立大学法人京都大学内
関西ティー・エル・オー株式会社
京大事業部門 技術移転チーム
田中 悠和(たなか ゆうか)

TEL 075-753-9150

FAX 075-753-9169

e-mail yk-tanaka@kansai-tlo.co.jp