

ZnO 膜における N 添加と酸素アニールの影響

Influence of Nitrogen Doping and Oxygen Annealing on ZnO Films

(株)コベルコ科研¹, 島根大自然² °山田 祐美加^{1,2}, 大森 陽生², 船木 修平², 山田 容士²Kobelco Res. Inst. Inc.¹, Shimane Univ.²,°Yumika Yamada^{1,2}, Haruki Ohmori², Shuhei Funaki², Yasuji Yamada²

E-mail: yamada.yumika@kki.kobelco.com

【背景】 ZnO は O 空孔や格子間 Zn といったドナー性欠陥の生成により n 型導電性の制御が容易であるが、p 型導電性の制御は困難である。我々は N 添加 ZnO 膜を真空雰囲気中でアニールするとキャリア密度が著しく減少することを報告した^[1]が、p 型導電性は得られていない。ZnO 系膜ではアニール時の雰囲気や温度が特性に大きく寄与することが知られており、O₂ 雰囲気では膜内に O を取り込みキャリア密度が減少することが考えられる。本研究では、O₂ 雰囲気中でのアニールが N 添加 ZnO 膜の電気特性に及ぼす影響を明らかにするため、アニール前後の特性を評価した。

【実験方法】 ZnO と Zn の粉末をモル比で ZnO : Zn = 97.5 : 2.5 に混合した Zn 添加 ZnO 粉体をターゲットとして用いて、RF マグネトロンスパッタリング法により SiO₂ 基板の上に ZnO 膜の成膜を行った。成膜は全圧 1 Pa の Ar+N₂ 混合雰囲気下で行い、Ar と N₂ ガスの流量体積比を Ar ガス流量が 100 に対して、N₂ ガス流量を 0, 5, 10, 20 とした。成膜後、O₂ 雰囲気中で 450°C でアニールした。各膜の電気特性を Hall 効果測定、結晶性を XRD により評価した。

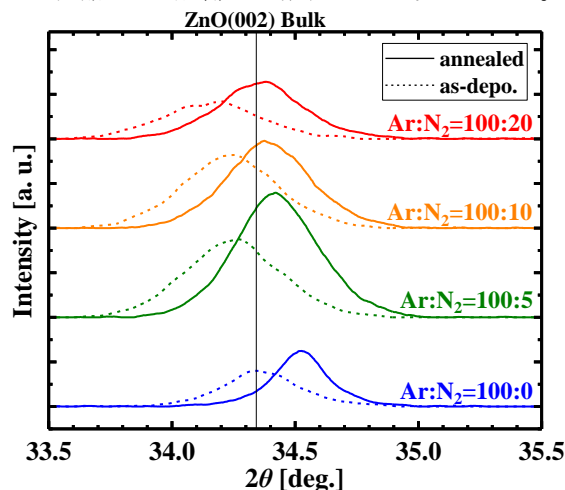
【実験結果】 図 1 に成膜した膜のアニール前後の XRD パターンを示す。N₂ 流量とピークシフトの関係から、成膜時に N が結晶に取り込まれたことが考えられる。Hall 効果測定により as-depo. 膜は全て n 型導電性を示し、N₂ 流量が増加するとキャリア密度は減少した。このことから、N 添加無しでは結晶中にドナー性欠陥が多く生成しており、N 添加量が増加すると N のアクセプター性欠陥が増加し、キャリア密度が減少したと考えられる。これらの膜をアニールすると、全ての膜のピークは高角側にシフトし、c 軸長が収縮した。ZnO 系膜は 350°C 以上の高温アニールにより Zn 脱離が生じる^[2]ことから、アニールによる c 軸長の収縮は Zn 脱離が要因として考えられる。

また、アニール後の Hall 効果測定は高抵抗化により評価不可であったことから、キャリア密度が大幅に減少したことが推測され、Zn 脱離だけでなく、雰囲気中の O を膜内に取り込んだことが考えられる。また、アニール後も N₂ 流量が多いと c 軸長が長いことから、添加した N はアニール後も膜内に残留し、N 添加無しよりも著しくキャリア密度が減少したと推測される。

【参考文献】

[1]山田 他, 2024 年 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会 講演予稿集 19p-P05-19

[2] T.Yamada, et al, Thin Solid Films, 517 (2009) pp. 3134-3137

Fig. 1 Dependence of XRD patterns of Zn added ZnO films with and without annealing on N₂ gas flow ratio.