

ZnO、GZO透明導電膜における水素ドナーの寄与

Contribution of hydrogen donors to conductive properties of ZnO and GZO films

NTT マイクロシステムインテグレーション研究所, [○]赤沢方省NTT Microsystem Integration Laboratories, [○]Housei Akazawa

E-mail: akazawa.housei@lab.ntt.co.jp

【はじめに】 ZnO、Ga添加ZnO (GZO) 透明導電膜のスパッタ成膜中にH₂ガスを添加することで、より低い抵抗値を得たとする報告がある。また高抵抗ZnO膜を水素プラズマ処理すると、何桁も抵抗値を下げられることが知られている。これらの事象は、水素の還元効果、あるいは水素がドナーとして働くことを示唆している。Van de Walleらは、ZnO結晶中で酸素空孔はドナーになり得ず、Hが浅いドナー準位を作ると理論的に予測している。我々は、ガラス基板上に成膜した様々な特性のZnO、GZO透明導電膜を水素中でアニールし、水素のドナー生成に対する効果を調べた。

【ZnOの水素アニール】 温度を段階的に上げてZnO膜をアニールした際の特性変化の一例を左下図に示す。300°C までキャリア密度(n)、移動度(μ)ともに一定であるが、350°C 以降に特性が悪化している。450°C では、膜が部分的にエッチングされると同時に、四端子で測れないほど高抵抗化した。真空中でアニールした場合にも、300°Cから抵抗が上がるため、水素の効果を特定するには至らなかった。一方、100 Ωcm 以上の高抵抗のZnO膜を350°Cにおいて水素アニールすると、0.1 Ωcm 台まで抵抗が下がった。H₂が欠陥部において解離してHが供給されるのであろうが、水素ドナーとしての寄与は仮にあったとしても、内因性ドナーによる 10^{-3} Ωcm 台より2桁以上低い。

【GZOの水素アニール】 右下図が示すように、アニール温度を上げると、移動度、キャリア密度ともに増大し、伝導性が向上した。450°Cでも膜のエッチングは生じなかった。数%含まれるGaと酸素の高い親和性が膜の安定性を保っている。キャリア密度の増大に呼応して、赤外域の透過率も低下した。XRDパターンはアニール前後で変わらず、結晶骨格に影響しない変化が生じている。

【考察】 我々は当初、内因性ドナーしか存在しないZnO内においては、水素原子はドナーとしての効力を発揮するが、Ga³⁺が主要ドナーのGZO膜中では水素アニールの効果はないと予想した。しかし結果は全く逆であった。ZnOに関しては、水素自身のドナー効果を考慮しなくても、酸素空孔だけで電気伝導の起源を説明できる。水素は、結晶の特に還元されやすいサイトを還元することで、ドナー（酸素空孔）生成する寄与があるものと思われる。一方GZOの場合は、キャリア生成に結びつく水素の効果として、過剰酸化されたGaを還元する、あるいはZn²⁺サイトへのGa³⁺置換をH⁺がアシストするといったものが考えられる。

