常圧 N₂ / O₂ リモートプラズマを用いた ZnO 薄膜の CVD 成長 における不純物取り込みと伝導機構

Impurity incorporation and the electrical conduction mechanism of ZnO films fabricated with N₂ / O₂ remote plasma generated near atmospheric pressure 阪府大¹. 積水インテグレーテッドリサーチ²

⁰野瀬 幸則¹, 木口 拓也¹, 吉村 武¹, 芦田 淳¹, 上原 剛², 藤村 紀文¹

Osaka Prefecture Univ.¹, Sekisui Integrated Research Inc.² °Y. Nose¹, T. Kiguchi¹, T. Yoshimura¹, A. Ashida¹, T. Uehara², N. Fujimura¹

E-mail: fujim@pe.osakafu-u.ac.jp

【はじめに】

ZnOは60 meV という大きな励起子束縛エネルギーを有し、紫外発光素子の母体材料として期待されている。しかしながら、p型ZnO薄膜成長の再現性向上や低抵抗化が大きな課題である。 例えば、アクセプタ元素として有望視されている窒素の薄膜中への取り込み効率が成長温度の上 昇に伴い大きく減少する問題点が指摘されている。¹⁾本研究ではSi²⁾やGe³⁾の室温窒化が可能な高い反応性を有する窒素活性種を利用した常EN₂/O₂リモートプラズマCVDプロセスに着 目している。しかしながら、本手法で作製した試料は薄膜最表面に極めて高濃度の炭素が残留す るという問題が顕在化している。⁴⁾そこで今回は、常圧プラズマ中の活性種がZnO薄膜中への 不純物や窒素取り込みにおよぼす影響を評価し、成長薄膜の伝導特性について議論する。

【実験方法と結果】

チャンバ内に設置した平行平板電極間に $V_{pp} = 2.3 \text{ kV}$ 、160 kHz の交流電圧を印加して N_2 、 O_2 混合ガスを非平衡プラズマ化した。 N_2 によるバブリングを用いてジエチル亜鉛の飽和蒸気 0.23 μ mol/min をプラズマの吹き出し口近傍で合流させ、吹き出し口から 5 mm 上方に設置した c 面サ ファイア基板上に ZnO 薄膜を成長させた。成長圧力は 40 Torr、成長温度は 400 °C とした。プラ ズマ中の活性種が不純物取り込みに及ぼす影響を検討するために、同条件でプラズマを発生させ ずに熱 CVD 成長させた試料も作製した。活性種の脱励起に伴う発光は発光分光分析、成長薄膜 の結晶構造は X 線回折、光学特性は紫外-可視分光透過率測定、電気特性は van der Pauw 法を用 いてそれぞれ評価した。

Fig. 1 に熱 CVD、プラズマ CVD で作製した試料の紫外-可視 分光透過スペクトルを示す。両試料共に ZnO のバンドギャップ 近傍での光学吸収が見られるが、プラズマ CVD で作製した試 料では 400 ~ 600 nm 付近にも吸収が生じている。さらに、80 ~ 400 K の範囲で比抵抗を評価した。(Fig. 2) その結果、熱 CVD、 プラズマ CVD によって作製した試料の室温での比抵抗はそれ ぞれ 1.5×10² Ωcm、1.0 Ωcm となり、プラズマを用いることで 2 桁近く比抵抗が増加している。また、両試料共に比抵抗の温 度変化がほとんど無く、伝導機構は同じであることが示唆され る。従って、プラズマによって膜中に導入された不純物起因の キャリア補償や移動度低下、あるいは粒界障壁のポテンシャル 上昇等が比抵抗増加の原因と考えられる。講演では成長時の活 性種の濃度や種類、成長温度を変化させ、それに伴う不純物の 取り込みと伝導特性との相関に関する議論を行う。

【参考文献】

- 1) M. Sumiya et al.: Appl. Surf. Sci. 223 (2004) 206.
- 2) R. Hayakawa et al.: Thin Solid Films 506-507 (2006) 423.
- 3) R. Hayakawa *et al.*: J. Appl. Phys. **110** (2011) 064103.
- 4) 野瀬他、第61回応用物理学会春季学術講演会 17a-E10-4.



Fig. 1. UV-vis optical transmittance spectra of ZnO films grown by thermal and plasma CVD.



Fig. 2. Temperature dependence of the resistivity of ZnO films grown by thermal and plasma CVD.