

## アンモニアガス雰囲気中熱処理による ZnO 薄膜への窒素添加

N-doping into ZnO thin films by post-annealing in NH<sub>3</sub> ambient gas○竹之内真人<sup>1</sup>, 和田祥平<sup>1</sup>, 田之上博信<sup>1</sup>, 本郷直哉<sup>1</sup>, 永岡昭二<sup>3,4</sup>, 谷田部然治<sup>1,2</sup>, 中村有水<sup>1,4</sup>熊大院自然科学<sup>1</sup>, 熊大院先端機構<sup>2</sup>, 熊本産業技術センター<sup>3</sup>, くまもと有機薄膜センター<sup>4</sup>M.Takenouchi<sup>1</sup>, S.Wada<sup>1</sup>, H.Tanoue<sup>1</sup>, N.Hongo<sup>1</sup>, S.Nagaoka<sup>3,4</sup>, Z.Yatabe<sup>1,2</sup>, Y.Nakamura<sup>1,4</sup>(Kumamoto Univ. GSST<sup>1</sup>, Kumamoto Univ. POIE<sup>2</sup>, Kumamoto Industrial Research Institute<sup>3</sup>, Phoenix<sup>4</sup>)

## 1. はじめに

近年、白色 LED が新たな照明として普及しているが、高価格であることが難点である。その要因として、現在主流である窒化物青色 LED の材料に希少金属の Ga や In が含まれることや高価な高純度ガスを用いる MOCVD 成長法が必要であることが挙げられる。当研究室では、LED の代替材料に資源が豊富な ZnO を、作製方法に真空や高純度ガスが不要なミスト CVD 法を用いて研究している。

本報告では、作製した ZnO 薄膜に対し N を添加し、ZnO の p 型化を目指している。そこで NH<sub>3</sub> ガス雰囲気中で熱処理を施すことで ZnO 薄膜内へ N の添加を試みた。

## 2. 実験方法

ZnO 薄膜試料として、均一な単結晶薄膜が得られる高速回転式ミスト CVD 装置[1]を用いて m 面サファイア基板上に m 面 ZnO 薄膜を成膜した。成膜条件は、原料溶液として ZnCl<sub>2</sub> 水溶液(0.1mol/L)を用い、成膜時間 30 分、基板温度 725°C で、キャリアガスには N<sub>2</sub>(5L/min)を用いた。

次に、NH<sub>3</sub> ガスを反応炉内に密閉した状態で試料に熱処理を行なった。熱処理条件は、処理時間 30 分、加熱温度 450~700°C で、熱処理開始前の反応炉内の NH<sub>3</sub> の圧力は 0.22MPa とした。

## 3. 実験結果と考察

蛍光 X 線分析(XRF)の結果より加熱温度 500°C で N のピークが最も大きく、多くの N 原子が添加された事がわかった。しかし、Hall 測定では n 型導電性を示した。その原因を調べるために、この試料に対し、X 線光電子分光分析(XPS)を行った(図 1 参照)。図 1(a)を見ると 404eV と 400.6eV にピークが存在する。他機関の研究報告によると前者は N-N 結合、後者は N-H、N-Zn 結合の複合ピークであると考えられる[2,3]。図 1(b)より、ある程度深い位置まで N が存在することがわかった。なお、図 1(b)はピーク最大値(Max Int.)からバックグラウンド(B.G.)の値を引いたものである。また、p 型に至らない原因の 1 つに、N-H 結合、すなわちドナーとなる H の存在が考えられる。

そこで、H の脱離を目的として、さらに Rapid Thermal Annealing (RTA) を N<sub>2</sub>(0.5L/min)雰囲気中で 10 分間行なった。また、加熱温度は 275°C ~450°C とした。図 2 に熱処理前後における XRF

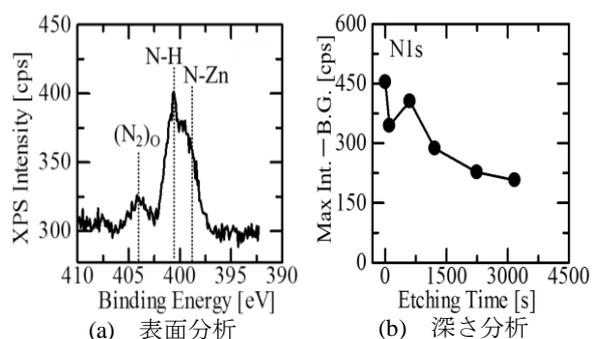
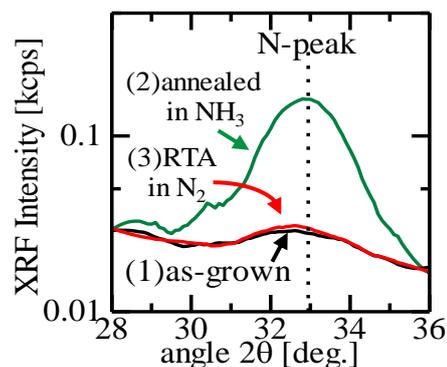
図 1. NH<sub>3</sub> 雰囲気中熱処理後の XPS 測定結果

図 2. XRF 測定結果 (N)

の測定結果を示す。今回行なった RTA 条件では、N ピーク強度が大幅に減少しているため、N 原子が脱離したと考えられる。Hall 測定の結果、RTA 後も n 型導電性を示し、電子密度は僅かに減少した。n 型を示した理由は N 原子の脱離、電子密度の増加は H 原子の脱離が原因ではないかと推測している。

## 4. まとめ

NH<sub>3</sub> ガス雰囲気での熱処理により、ミスト CVD 法で作製した ZnO 薄膜へ N を添加することができた。然るに、電気的にはまだ n 型であるため、今後 RTA の最適条件を再検討する必要がある。

## 5. 参考文献

- [1] H.Tanoue. et al, APE,8 (2015) 125502\_1-3
- [2] S.H.Park. et al, JCG, 311 (2009) 466-469
- [3] P.cao. et al, ASS,254 (2008) 2900-2904