触媒反応支援 CVD 法で作製した ZnO 膜へ窒素ドープとアニール処理 Nitrogen doping and annealing for ZnO films grown by a catalytic reaction-assisted CVD 長岡技科大¹, ^O(D)斎藤 太朗¹, (M2)伊庭 竜太¹, (B)神林 広樹¹, 加藤 有行¹, 安井 寛治¹ Nagaoka Univ. Technol.¹, ^oTaro Saitou¹, Ryuta Iba¹, Hiroki Kanbayashi¹, Ariyuki Kato¹, Kanji Yasui¹

E-mail: s153140@stn.nagaokaut.ac.jp

1. はじめに

ワイドギャップ半導体である酸化亜鉛(ZnO)は、 その大きなエキシトン結合エネルギーから紫外 域の発光デバイスへの応用で非常に期待されて いる. 我々は、白金(Pt)ナノ粒子表面での水素と 酸素の燃焼反応により生成した高エネルギー H₂O と DMZn を気相中で反応させ生成した ZnO プリカーサを基板に供給する CVD 法を考案し, a 面サファイア基板上に成長を試みた結果, 電気 的・光学的特性に優れた n型 ZnO 結晶膜を得た [1]. その後, p型結晶の作製を目指し様々なガス を用いて ZnO 膜への窒素ドーピングを試みてき た. その中で一酸化窒素(NO)ガスの加熱金属触 媒体(Ir)表面での分解反応により生成した窒素ラ ジカルを供給することで窒素ドーピングを試み た結果, 10¹⁹ cm⁻³ オーダーの窒素の取り込みを得 た. 今回, 基板温度や NO ガス圧力を変え成長さ せた窒素ドープ ZnO 膜と NO ガス中アニールを 施したサンプルについて XPS を用いて結合状態 について調べたので報告する.

2. 実験方法

CVD 装置の構造はこれまでに報告したもの と同じである[1]. 装置内に Pt 担持触媒を充填し た触媒反応容器を設置し,水素及び酸素ガスを供 給,触媒反応により高温の水分子を生成した.こ の高温水分子をラバールノズルを通して噴出し DMZn と気相中で反応させ,高エネルギーZnO プ リカーサを生成した. 同時に NO ガスを 1200 ℃ に加熱した Ir ワイア表面に照射し,窒素ラジカ ルを生成,ZnO プリカーサと共にサファイア基板 に供給し 60 分間成長させた. 成長時の基板温度 は 400-500 ℃ とし,NO ガス圧を 1.0×10⁻³ から 3.0×10⁻¹ Pa の範囲で変化させた.また NO ガス中 アニールには基板温度 450 ℃,NO ガス圧 2.5×10⁻³ Pa で堆積した ZnO 膜を用い,NO ガス中で 500℃ でアニールした.

3. 実験結果及び考察

Fig. 1 に NO ガス圧力を 1×10-3 から 0.3Pa の範 囲で変化させて堆積した ZnO 膜の N-1s スペクト ルのうちの Zn-N, N-N 及び N-Ox 結合成分の割合 を示す. 図から分かるように Zn-N 成分の割合は 1×10⁻² Pa 以下で大きく 2.5×10⁻³ Pa 以上で圧力上 昇と共に減少し, 0.3Pa では N-O_x成分の方が多く なった. これらのサンプルのうち比較的 Zn-N 結 合成分が多い NO ガス圧 2.5×10⁻³ Pa で堆積したサ ンプルについて NO ガス中でアニールした.

図2にNOガス中で500℃,10minアニールし たサンプルのXPSによるN-1sスペクトルを示す. 図から分かるようにZn-N,N-N,N2O成分がメイ ンでその他N-H,NO2の小さな成分が見られる. 特にアクセプタとして働いていると考えられる Zn-N 結合成分に注目するとアニール前に比べ 1.09倍に増加していた.一方ダブルドナーとなる N-N 結合成分も 1.04 倍と増加しておりこれも p 型化を阻害していると考えられる.



図1 N ドープ ZnO 膜中の N-1s 成分



図2 NOガス中アニール後のN-1Sスペクトル

謝辞

本研究の一部は(独)日本学術振興会科学研究費基盤 研究(No.16H03869)の助成を受けて行われた.

参考文献

[1] K. Yasui et al., MRS Symp. Proc., 1494 (2013) 127