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 , $^{\circ}$ (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, °Taro 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, 10^{19} 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-O_x 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 °C, 10 min T = - ルレ 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T0 T0 大力を制いていると考えられる T1.09 倍に増加していた. T1.09 倍に増加していた. T1.09 倍に増加していた T1.04 倍と増加しておりこれも T2 型化を阻害していると考えられる.

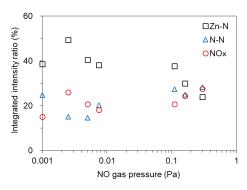


図 1 N ドープ ZnO 膜中の N-1s 成分

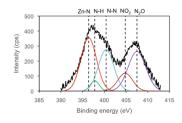


図2 NOガス中アニール後のN-1Sスペクトル

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