

N₂ および Ar/H₂ アニールによる SnO_x 薄膜の還元状態の比較

Comparison of reduction states in SnO_x thin films by N₂ and Ar/H₂ annealing

工学院大 °(M)渡辺 幸太郎, 川口 拓真, 山口 智広, 尾沼 猛儀, 本田 徹, 相川 慎也

Kogakuin Univ., °Kotaro Watanabe, Takuma Kawaguchi, Tomohiro Yamaguchi, Takeyoshi Onuma,

Tohru Honda and Shinya Aikawa

E-mail: aikawa@cc.kogakuin.ac.jp

SnO_x系酸化物半導体は、Snの配位数によりnおよびp型伝導が可能である。しかしながら、優れたn型特性の一方、p型は著しく特性が劣るとともに、p型SnOは作製条件が非常に厳しい²⁾。そこで我々は、酸素空孔(V_O)サイトへの窒素(N)ドーピングによるn型SnO_xからp型伝導への変換を試みている。Nドーピングは、V_Oとの不要な電荷補償を起こさず、置換により効果的なアクセプタとして機能することが知られているためである³⁾。これまでに、スパッタ成膜したn型SnO_x薄膜に対し、N₂雰囲気中で600℃アニールによるNドーピングを試みp型変換を報告している⁴⁾。XPSによる結合状態の解析からNドーピングSnO_x薄膜におけるホール生成の起源について検討したところ、N₂アニールによるSnO_x薄膜の部分的還元反応が示唆された。そこで今回、Ar/H₂ガスを用いた還元雰囲気でのアニーリングとN₂アニーリングによる結合状態の変化を詳細に解析し、アニーリングによる還元反応とSnO_x薄膜のキャリア伝導に及ぼす影響を考察したので報告する。

Si基板上に、RFマグネトロンスパッタリングによりSnO_x薄膜を成膜した。成膜後、RTA装置を用いてN₂, Ar/H₂, O₂雰囲気下大気圧でアニールを行った。薄膜の評価はXRD, ホール測定, XPS (MgKα: 1.2536 keV)を用いた。

Fig. 1にN₂およびAr/H₂アニーリングにおけるSnO_x薄膜のO 1sスペクトルを示す。Ar/H₂アニール処理サンプルのピークトップは530.1eVに位置しており、N₂アニール処理サンプルのSnO₂成分のピークトップと一致した。Ar/H₂アニール処理サンプルではSnO成分が確認できなかった。さらに、V_O成分のピーク面積は、N₂アニール処理サンプルに比べ増加した。

Fig. 2に異なる雰囲気中でアニール処理したサンプルのXRDパターンを示す。いずれにおいても正方晶のSnO₂に由来するピークが確認されたが、SnO由来のピークは見られなかった。

XPS解析より、N₂アニールサンプルではSnO成分のピーク面積比が36.8%と比較的多く存在している。これは、N原子がNO₂ガスとして酸素結合を還元し、SnOの生成に寄与したためだと考えられる⁵⁾。このSnO生成はNの拡散距離に依存するため表面での部分的な反応が支配的となる。そのため、XRDスペクトルではSnOに由来するピークが確認できなかったと考える。また、Ar/H₂アニールでは強い還元性のためV_O形成を容易に引き起こすと推測される。詳細については当日議論する。

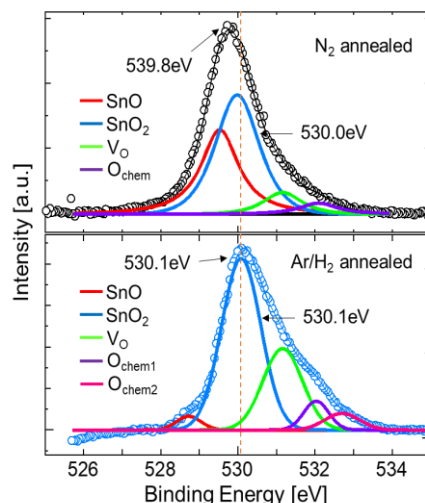


Fig.1 XPS O 1s spectra of the SnO_x thin film after N₂ and Ar/H₂ annealing at 600 °C.

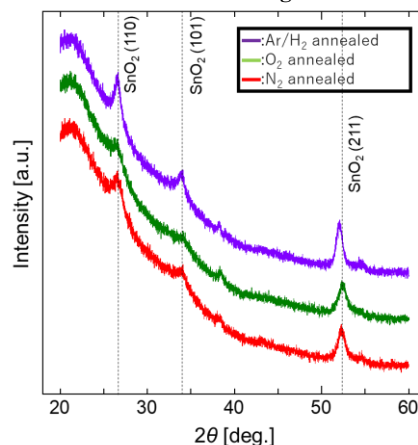


Fig.2 XRD patterns of the SnO_x thin film after various atmospheres (O₂, N₂ and Ar/H₂) annealing at 600 °C.

- 1) K. J. Saji, *et al.*, ECS J. Solid State Sci. Technol. **4** Q101(2015)
- 2) J. A. Caraveo-Frescas, *et al.*, ACS Nano, **7**, 6, 5160-5167(2013)
- 3) T.T. Nguyen, *et al.*, Ceram. Int., **45**, pp. 9147-915 (2019).
- 4) K. Watanabe, *et al.*, AIP Adv. Vol. **12**, p.105102 (2022).
- 5) Y. R. Luo, *et al.*, CRC Press, Boca Raton, FL, 2007