

# 反応性スパッタリング法を用いた p 型 $\text{SnO}_x$ 薄膜作製へ向けた窒化条件探索

Investigation of partial nitridation conditions toward p-type  $\text{SnO}_x$  thin films using reactive sputtering technique

川口拓真  
指導教員 相川慎也

工学院大学 工学部 電気電子工学科 高機能デバイス研究室

キーワード:酸化物半導体, スパッタリング, 热処理, 窒化, p型  $\text{SnO}_2$

## 1. 緒言

近年、酸化物半導体の研究が盛んにおこなわれている。特に、両極性  $\text{SnO}_x$  系半導体は、Sn の酸化状態の違いにより、n 型および p 型伝導が可能であり、酸化物のみで CMOS や太陽電池への応用が期待できる[1]。現状、n 型酸化物半導体では高性能な素子が開発されているにもかかわらず、p 型酸化物半導体では高性能な素子の報告はされていない[1-3]。従って、さらなる研究が必要であり、p 型酸化物半導体の高性能化が求められる。しかし、 $\text{SnO}_x$  は酸素空孔による欠陥が多く存在するため p 型伝導を得ることが困難である[4]。

これまでに、Al 等のⅢ族金属アクセプタをドープした p 型  $\text{SnO}_2$  薄膜が報告されている[5]。しかし、このようなⅢ族金属アクセプタをドープした  $\text{SnO}_2$  薄膜では、酸素空孔と金属アクセプタの間に不要な電荷補償効果が生じ、移動度の向上に限界がある[6]。

この課題に対し、 $\text{SnO}_2$  の酸素サイトに優れたアクセプタとして置換が期待されている  $\text{N}_2$  に着目した。 $\text{N}_2$  は、溶解度の限界が高く、毒性がなく、 $\text{N}^{3-}$  のイオン半径と電気陰性度は  $\text{O}^{2-}$  と同程度であるため、 $\text{N}$  をドーピングすることで不要な電荷補償効果がなくなると期待される[6-8]。

本研究では、アクセプタとなり得る  $\text{N}_2$  原子を  $\text{N}_2$  雰囲気でスパッタリング、アニール処理をすることでドープを施し、p 型酸化物半導体の作成を行うとともに、 $\text{SnO}_x$  薄膜の電気特性と結晶性について調査した。

## 2. 実験方法

200nm の  $\text{SiO}_2$  の膜付き Si 基板上に RF マグネットロンスパッタリング法を用いて  $\text{SnO}_x$  薄膜を Ar/ $\text{N}_2$  混合ガス雰囲気で成膜した。スパッタターゲットには、 $\text{SnO}_2$  を用いた。RF パワーを 100W、成膜圧力を 0.12Pa に固定して成膜を行った。 $\text{N}_2$  比率は、Ar と  $\text{N}_2$  の流量比で推定し、3% ~ 10% の間で変化させた。成膜後、卓上型ランプ加熱装置を用いて  $\text{N}_2$  雰囲気下で 150 ~ 600°C の範囲の 30 分アニール処理を行い、薄膜の電気特性(キャリアタイプ、キャリア濃度、シート抵抗値、移動度)は、ホール測定装置を用いて、室温で測定した。また、X 線回折装置(XRD)を用いて、結晶評価を行った。

## 3. 結果及び考察

p 型  $\text{SnO}_2;\text{N}$  膜を得られた割合および、アニール温度特性、膜の概略図を Fig1 に示す。400°C 以降から p 型特性を得ることができた。これは、アモルファス  $\text{SnO}_2$  膜を  $\text{N}_2$  雰囲気で 400 ~ 600°C の温度でアニール処理による、結晶化と酸素空孔の減少に起因するものと考えられる。しかし、ホール測定により膜全体が p 型伝導を示さないことが分かった。これは、Fig1 に示している膜の概略図のように p 型と n 型領域が混在していると考えられる。

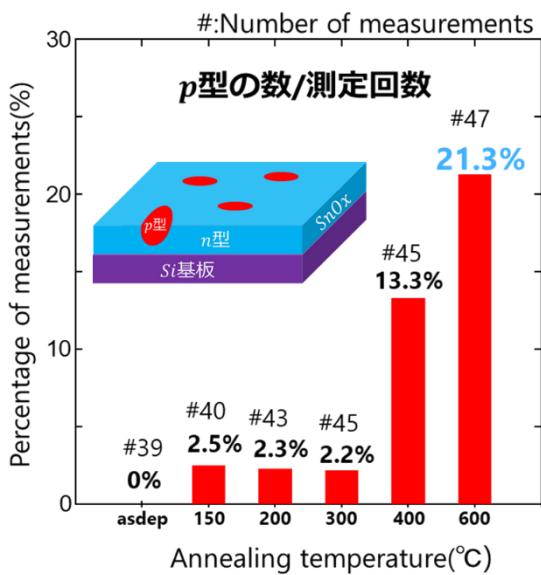


Fig1 アニール温度特性、p型  $\text{SnO}_2:\text{N}$  膜を得られた割合のヒストグラムおよび膜の概略図

600°Cアニールを施したときの  $\text{N}_2$  濃度が薄膜に及ぼす影響を Fig2 に示す。 $\text{N}_2$  濃度を 3%へ近づけるごとに移動度、シート抵抗を向上させることができ、キャリア密度を抑制できることができた。これは、酸素サイトへ  $\text{N}_2$  が置換され、酸素空孔が低減したためと考えられる。

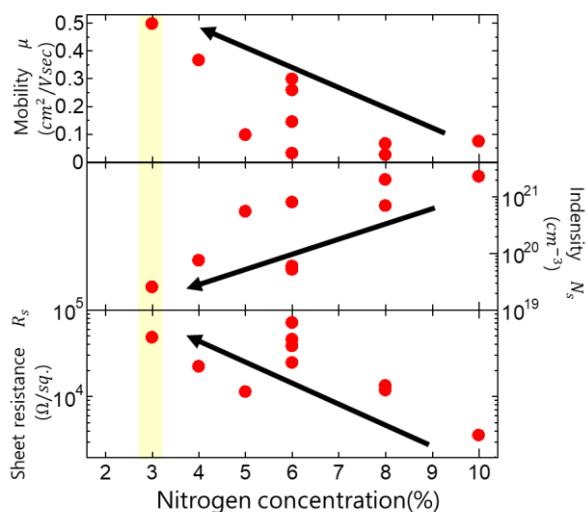


Fig2 600°Cアニール処理を施したときの  $\text{N}_2$  濃度が薄膜に及ぼす影響

XRD 分析による結晶解析の結果を Fig3 に示す。XRD パターンで観察された回折ピークが単純正方格

子を持つ多結晶  $\text{SnO}_2$  相であることが確認された。このことから、純粋ではn型伝導を示す  $\text{SnO}_2$  が  $\text{N}_2$  霧囲気で成膜及び、アニール処理をすることでp型伝導を示すことがわかった。また、Fig1 に示す模式図のように p 型の  $\text{SnO}_2:\text{N}$  と n 型の  $\text{SnO}_2$  が混在していると考えられる。

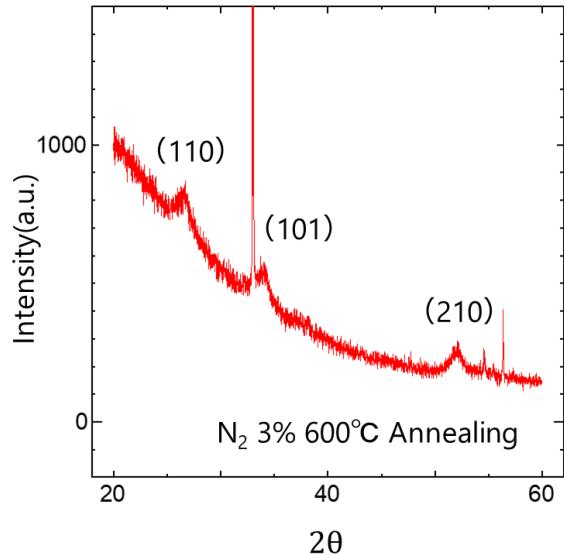


Fig3 600°Cアニール処理  $\text{SnO}_2:\text{N}$  膜の XRD パターン

#### 4. 結論

$\text{Ar}/\text{N}_2$  混合ガススパッタリングされたアモルファス  $\text{SnO}_x$  膜を  $\text{N}_2$  霧囲気で 400~600°C アニールすることにより、p 型の  $\text{SnO}_2:\text{N}$  膜を作製した。ホール測定により、 $\text{N}_2$  濃度 3% スパッタリング、 $\text{N}_2$  霧囲気 600°C アニールが最適な電気特性だと証明された。XRD パターンより、単純正方格子を持つ多結晶  $\text{SnO}_2$  相であることが確認され、p 型の  $\text{SnO}_2:\text{N}$  と n 型の  $\text{SnO}_2$  が混在していると考えられる。 $\text{N}_2$  霧囲気でのスパッタリングおよび  $\text{N}_2$  霧囲気での 600°C アニールは、p 型  $\text{SnO}_2$  膜を得るための簡便かつ効果的な方法である。

#### 5. 参考文献

- [1] R. Barros, *et al.*, Nanomaterials **9**, 320 (2019).
- [2] J. Um, *et al.*, Mater. Sci. Semicond. Process. **16**, 1679 (2013).
- [3] P.-C. Hsu, *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces **6**, 13724 (2014).
- [4] A. W. Lee, *et al.*, ACS Appl. Electron. Mater. **2**, 1162 (2020).
- [5] K. Ravichandran *et al.*, J. Mater. Sci. Technol. **30**, 97 (2014).
- [6] T. T. Nguyen, *et al.*, Ceram. Int. **45**, 9147 (2019).
- [7] Y. Kim, *et al.*, Mater. Sci. Eng., B **177**, 1470 (2012).
- [8] Y. Kim, *et al.*, Curr. Appl. Phys. **11**, S139 (2011).