

SiO₂ 埋込み薄膜の CO₂ レーザーアニールによる高品質 ZnO 薄膜の形成High Quality ZnO Film Formation by CO₂ Laser Annealing of Buried Films in SiO₂ Matrix

九大, °山崎恒太, 池上浩, 下垣哲也, 渡邊陽介, 中村大輔, 岡田龍雄

Kyushu Univ., °K. Yamasaki, H. Ikenoue, T. Shimogaki, Y. Watanabe, D. Nakamura and T. Okada

E-mail: yamasaki@laserlab.ees.kyushu-u.ac.jp

1. 序論

ZnO は, II-VI 族化合物に属するワイドバンドギャップ半導体であり 3.37 eV のバンドギャップエネルギーを持っている. また, 励起子束縛エネルギーが 60 meV と室温の熱エネルギー (26 meV) よりも十分に大きく励起子輻射再結合が生じることから, 高効率紫外発光デバイスへの応用が期待されている. しかし, ZnO は酸素欠陥や格子間亜鉛などの格子欠陥が形成され易く, これら欠陥により生じる深いレベルの準位が励起子再結合過程に影響を及ぼし紫外発光効率が低下する. すなわち高効率紫外発光デバイスを実現するためには高品質な ZnO 薄膜を形成する必要がある.

パルスレーザー蒸着(PLD)法は, 薄膜の組成を精度良く制御可能な蒸着法であり, ZnO 薄膜形成においても可視領域からの発光が少ない高品質な薄膜が形成可能となる.

我々が提案する SiO₂ 埋込み薄膜の CO₂ レーザーアニールによる高品質 ZnO 薄膜形成法を図 1 に示す. 本方式では, PLD 法により形成した ZnO 薄膜を SiO₂ 内に埋め込んで CO₂ レーザーを照射し, 上下 SiO₂ と ZnO を同時にアニールする. この場合, ZnO 薄膜は SiO₂ 内に閉じ込められているためアニール中に酸素欠乏などの組成変化は生じず, 清浄で化学的に安定な高温 SiO₂ 雰囲気下で再結晶化が生じることにより高品質な ZnO 薄膜が形成できると考えた.

2. 実験

用いた試料の構造は SiO₂/ZnO/Quartz sub. であり, 埋込み ZnO 薄膜は PLD 法, 上層 SiO₂ 薄膜は物理気相蒸着(PVD)法にて成膜した. PLD 法による ZnO 薄膜の成膜では O₂ ガス 3 Pa (ガス流量 5 sccm) を充填した真空チャンバー内にて ZnO 焼結体ターゲットを Nd:YAG レーザーの第 3 高調波 (355 nm) でアブレーションし, 基板温度 500°C の合成石英基板上に堆積させた. SiO₂ 及び ZnO 薄膜の狙い膜厚は 100 nm であった.

アニールに用いたレーザーは Q-switch pulse CO₂ レーザーであり, パルス幅は約 10 ns, 波長は 10.6 μ m であった. 繰返し周波数 40 kHz 若しくは 80 kHz でレーザーを発振しつつ, 190 μ m $\times$ 140 μ m の矩形レーザービームを短軸方向に走査することでライン状にアニールを行った.

3. 結果及び考察

レーザーアニール前後の PL スペクトルを図 2 に示す. この時のレーザー繰返し周波数は 80 kHz, フルエンス 0.05 J/cm², 走査速度は 7 mm/s であり照射回数は 1600 shots であった. また, PL 測定の一光には波長 325 nm の HeCd レーザーを用いた. 図 2 より, レーザーアニール前であっても 380 nm 付近にバンド端に由来する紫外領域の強い発光ピークが観測され, 可視領域からの発光ピークはほとんど観測されない. これは PLD 法により成膜された ZnO 薄膜が欠陥の少ない高品質薄膜であることを示している. レーザーアニール処理を施すと, 紫外発光ピークがさらに増大し, 波長 550 nm 中心とした幅広の可視領域の発光が消失する. 格子欠陥により生じる深いレベルの発光は, 波長約 550 nm を中心とした幅広スペクトルであること[1]から, 可視領域発光の消失は格子欠陥の修復が生じたことを示している. 以上の結果から, SiO₂ に埋込まれた ZnO 薄膜を CO₂ レーザーでアニールすることにより, より高品質な ZnO 薄膜が形成されると結論する.

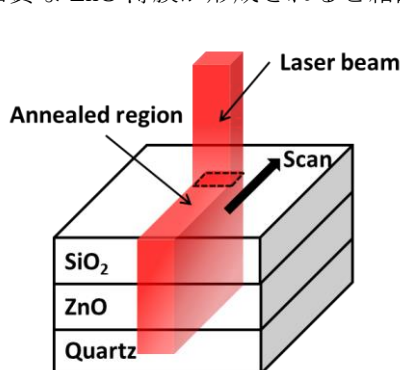


図 1. SiO₂ 埋込み ZnO 薄膜の CO₂ レーザーアニール方法

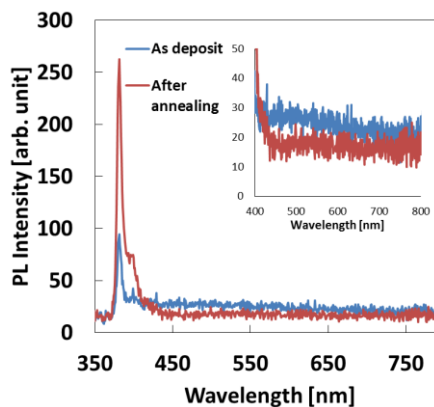


図 2. レーザーアニール前後の ZnO 薄膜の PL スペクトル

[1] X.Q.Wei et al., Optics & Laser Technology **41**, 530–534 (2009).