

レーザーアニールによる PLD成膜酸化亜鉛の特性改善

発光ダイオード:LED

- ▶ 照明や信号などの生活シーンでLEDが利用
- ▶ 蛍光灯や白熱電球に比べて長寿命、かつ低消費電力



紫外LED : GaN系

資源が乏しい



価格が高い

資源豊富な酸化亜鉛(ZnO)に着目

	<u>ZnO</u>	<u>GaN</u>
結晶構造	ウルツ鉱	ウルツ鉱
バンドギャップエネルギー:[eV]	3.37	3.44
励起子発光波長:[nm]	368	360
励起子束縛エネルギー:[meV]	60	28

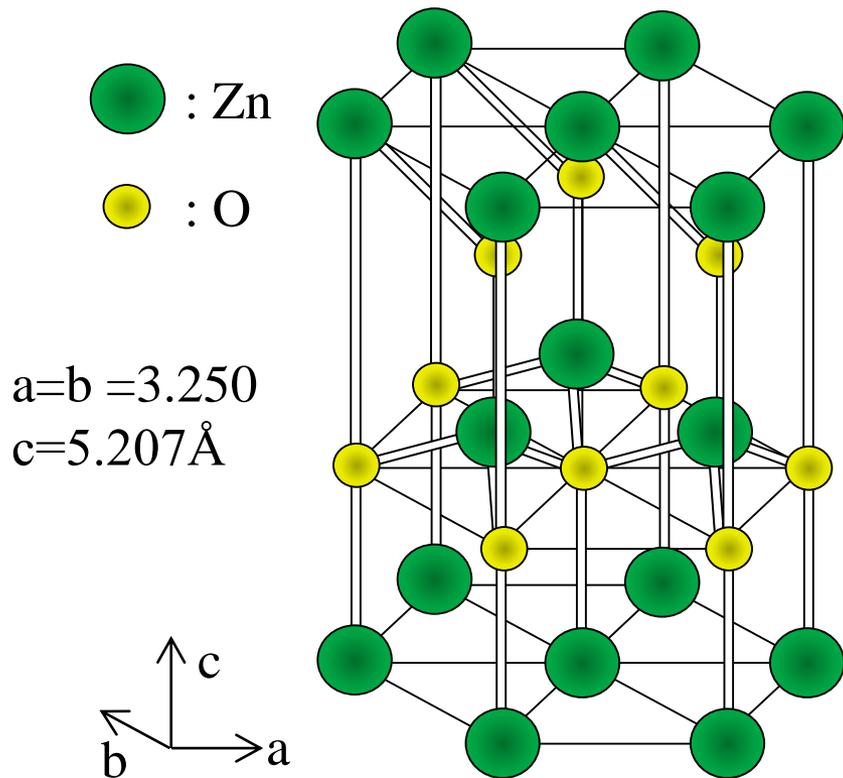
▶ GaNのおよそ2倍の発光効率



2倍

GaNに代わる紫外LEDの材料として期待

ZnO結晶構造



酸化物半導体は
酸素欠損が生じやすい

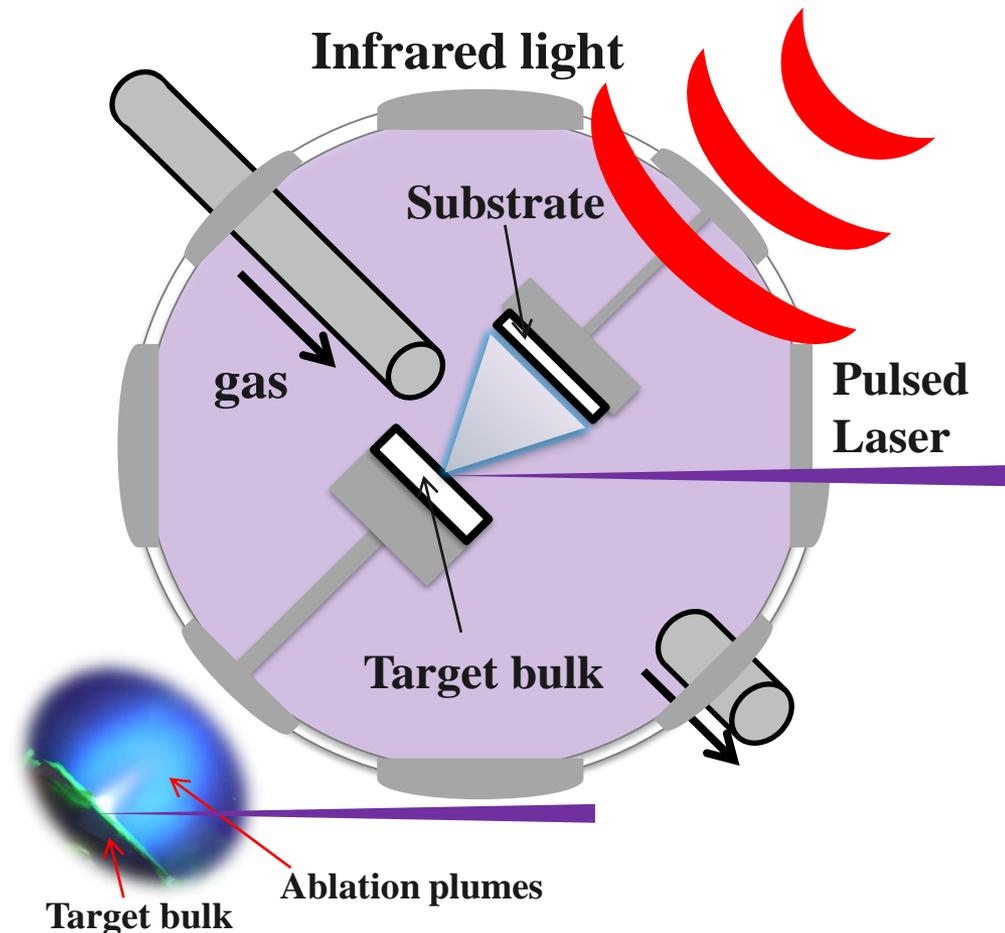
酸素欠損により
 n 型半導体に

LED製作 \rightarrow p 型が必要

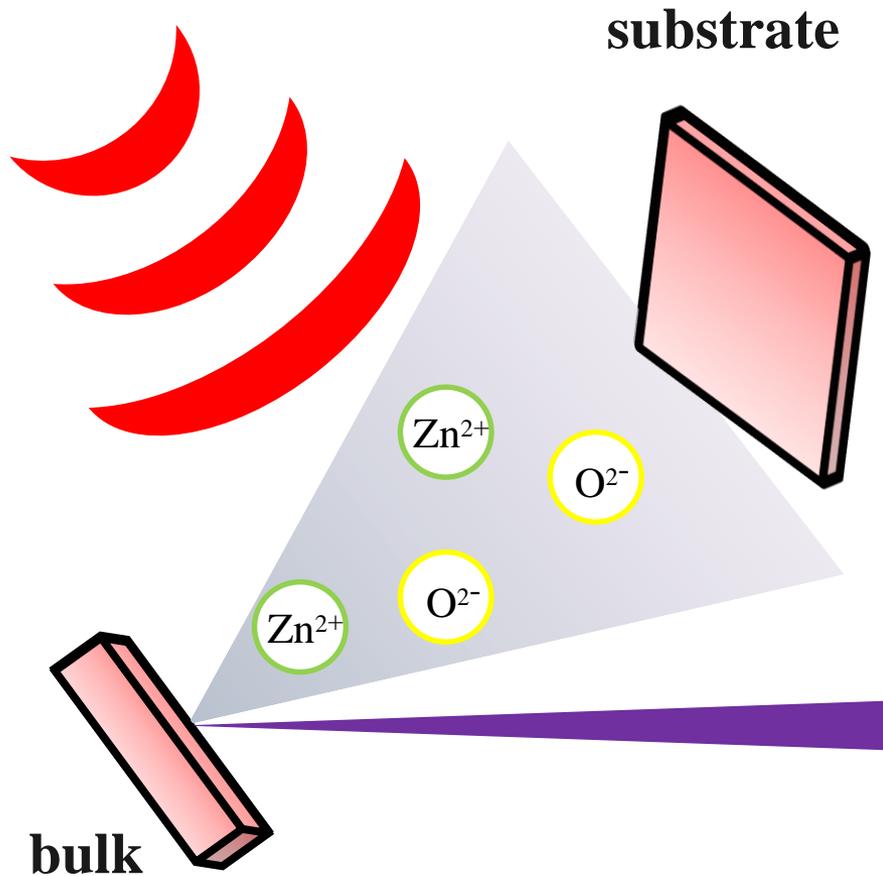
● : N

欠損部分に
窒素置換することで
 p 型化を狙う

<赤外光支援パルスレーザ堆積法> (IRA-PLD法)



<赤外光支援パルスレーザー堆積法> (IRA-PLD法)



- ▶ バルクおよび基板温度の上昇
- ▶ アブレーションプラズマを
熱的・光学的に再励起



低温での
薄膜の結晶性の向上

＜さらに結晶性を向上するために＞

酸素欠損による n 型化を抑制するため
結晶性の向上が必要

＜成膜後の熱支援＞

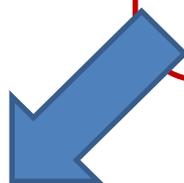
(従来の方法)

▶ 高温下では
酸素欠損増加

＜成膜中

の赤外光支援＞

▶ 低温での
結晶性の向上が狙える



(成膜中＋成膜後)の処理により、
薄膜の結晶性・発光特性を改善

レーザーアニール(光支援)

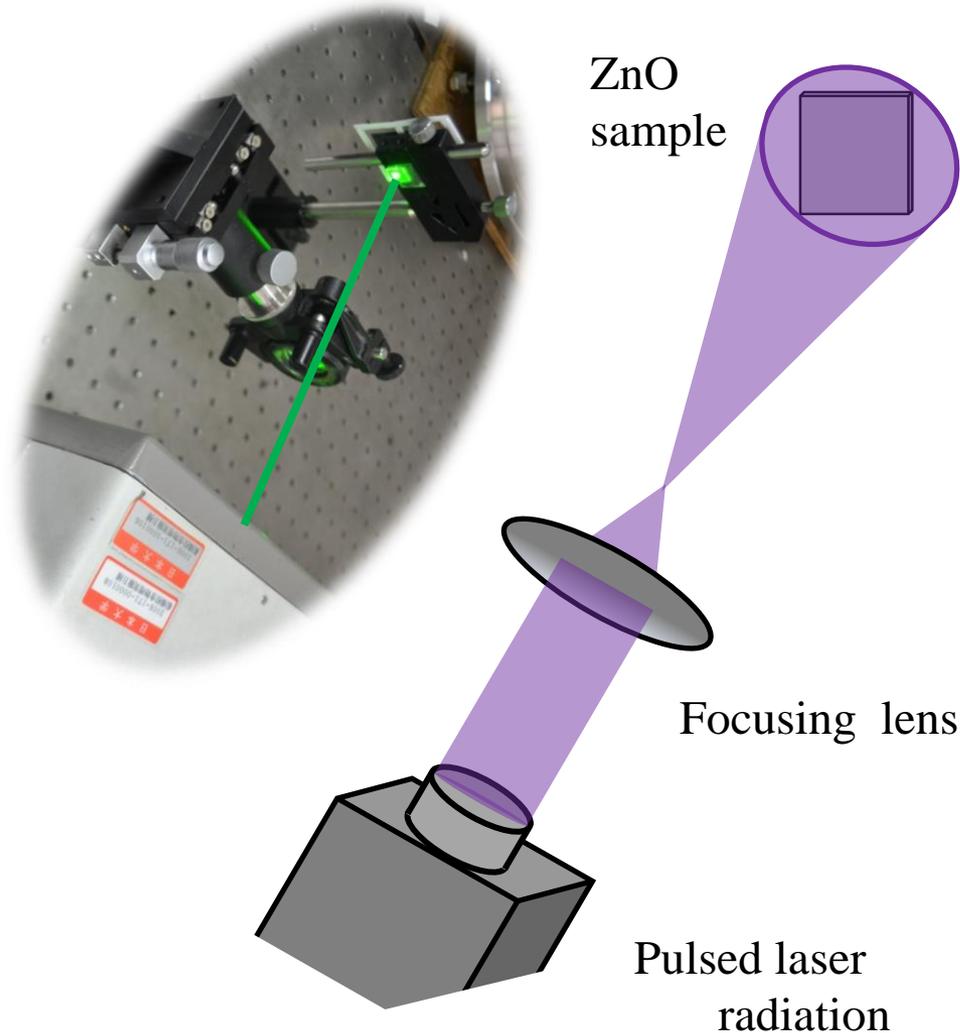
<レーザーアニール>

凸レンズ一枚を用いて
パルスレーザーの照射面積
を調整する



サンプルに照射

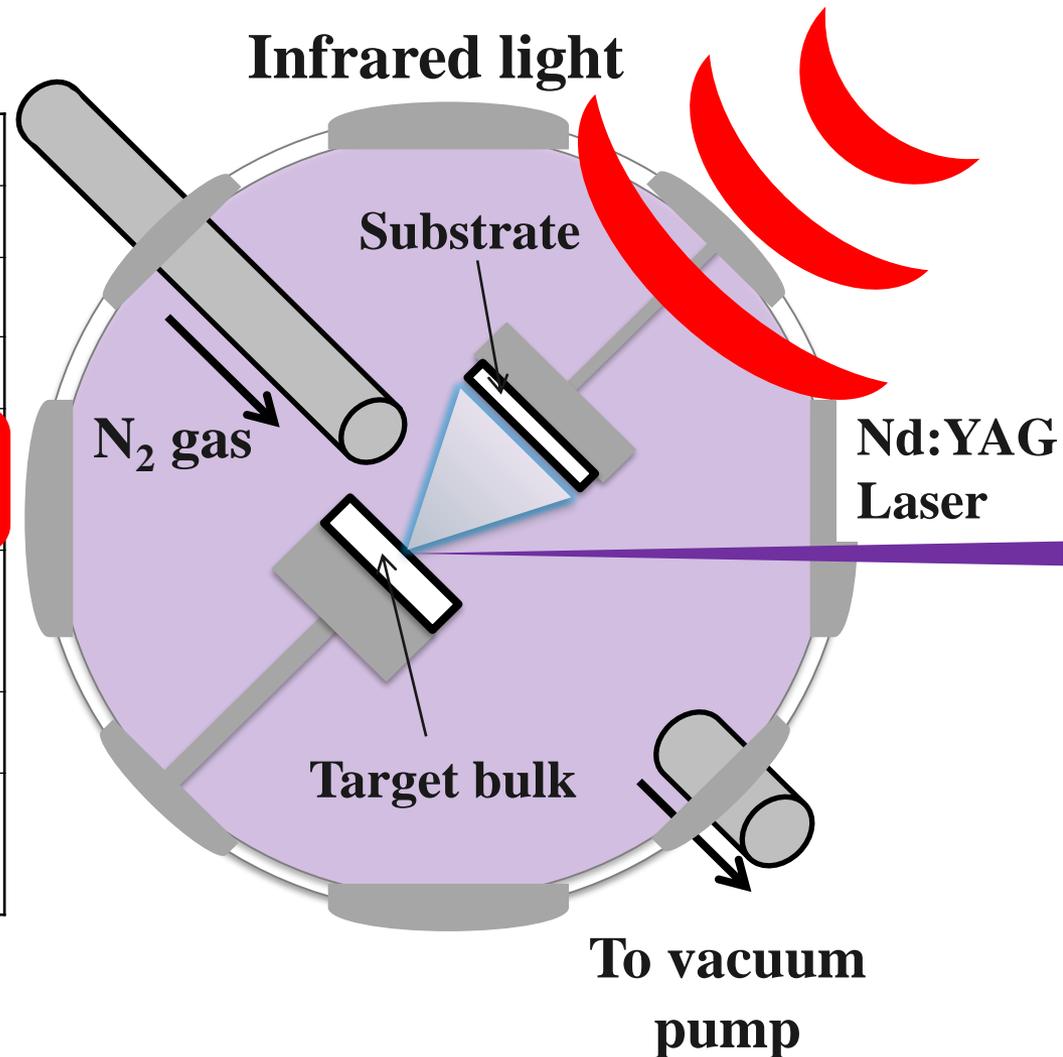
- ▶ ショット数
- ▶ 波長
- ▶ フルエンス



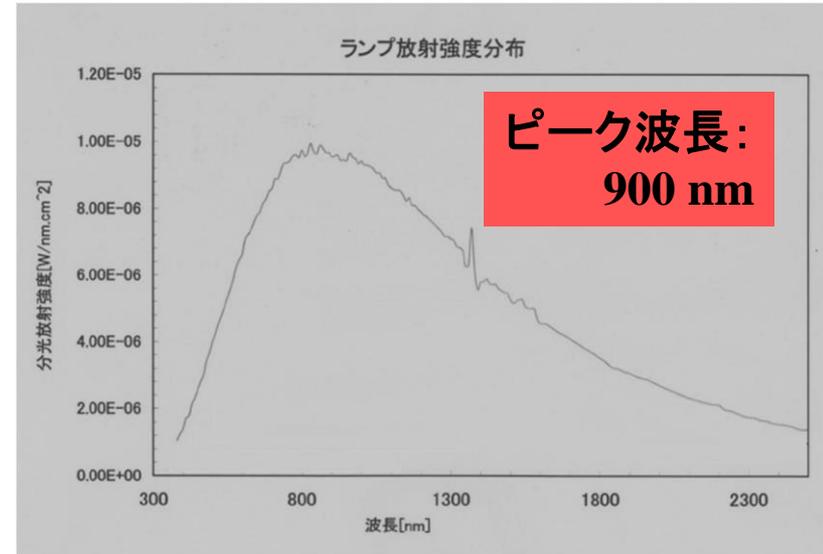
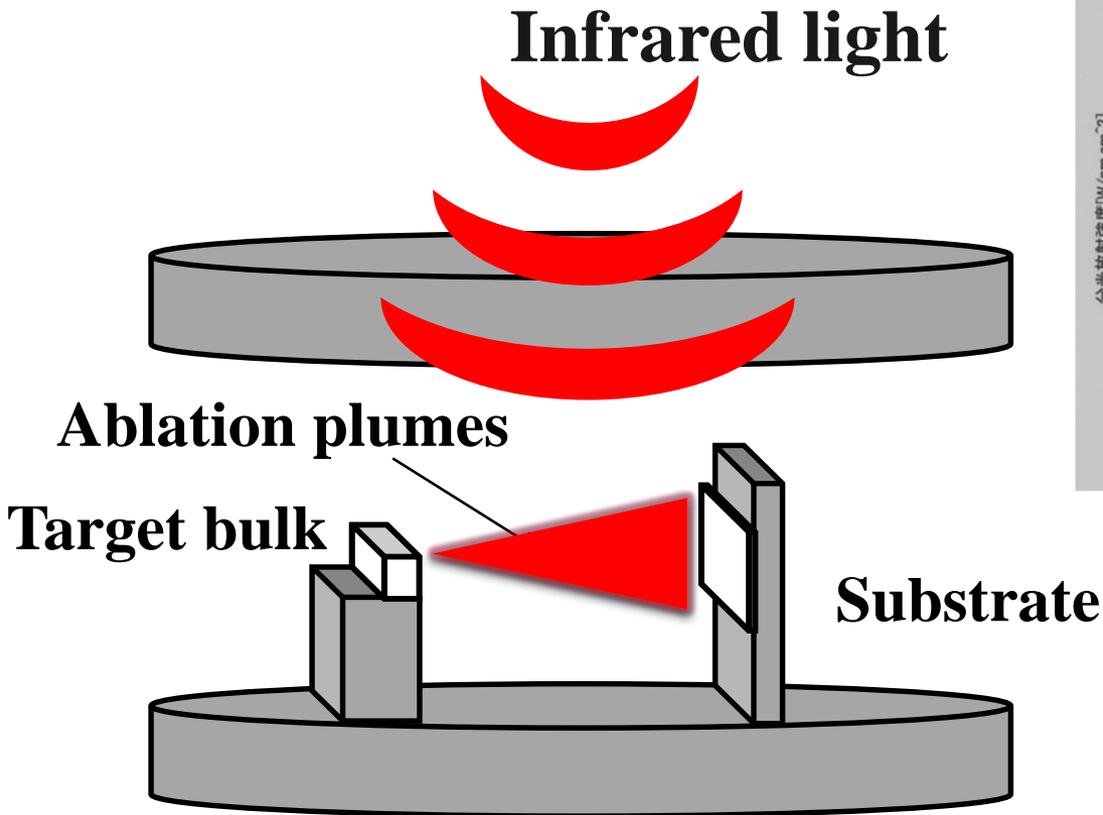
IRA-PLD法～基板温度473K～

< growth conditions >

wave length	355 nm
fluence	1.2 J/cm ²
target	ZnO(99.99%)
substrate	Al ₂ O ₃ (0001)
substrate temperature:Ts	IR heating 473K
target-substrate distance	20 mm
atmosphere gas	N ₂
atmosphere pressure	40mTorr



IRA-PLD法～基板温度473K～

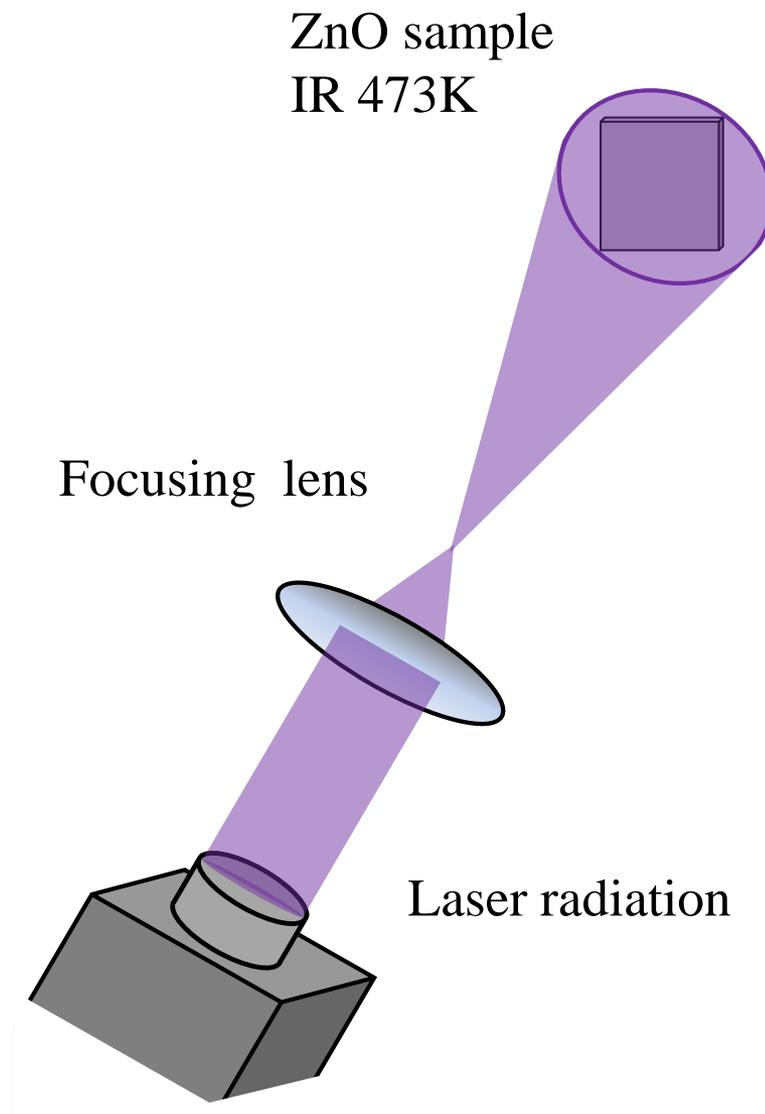


チャンバー上部より
➤バルク ➤基板
➤アブレーションプラズマ
に赤外光を照射する

基板温度473K レーザーアニール ~ショット数依存性~

<conditions of laser annealing>

laser source	Nd: YAG
wave length	355 nm
fluence	500 mJ/cm ²
number of shot	1, 2, 4 and 8
atmosphere	air

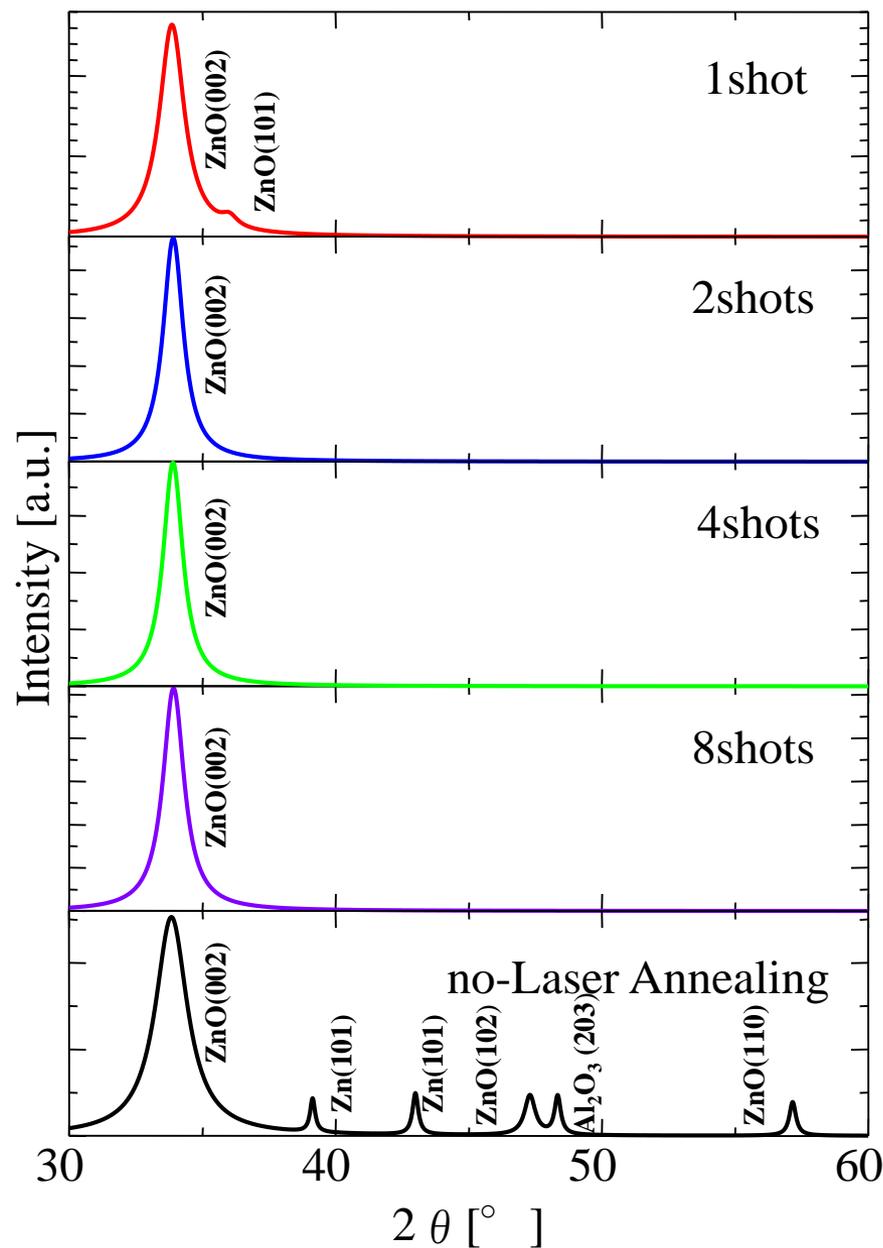


基板温度473K X線回折(XRD) ~ショット数依存性~

As deposition試料に比べて
明らかな結晶性の改善

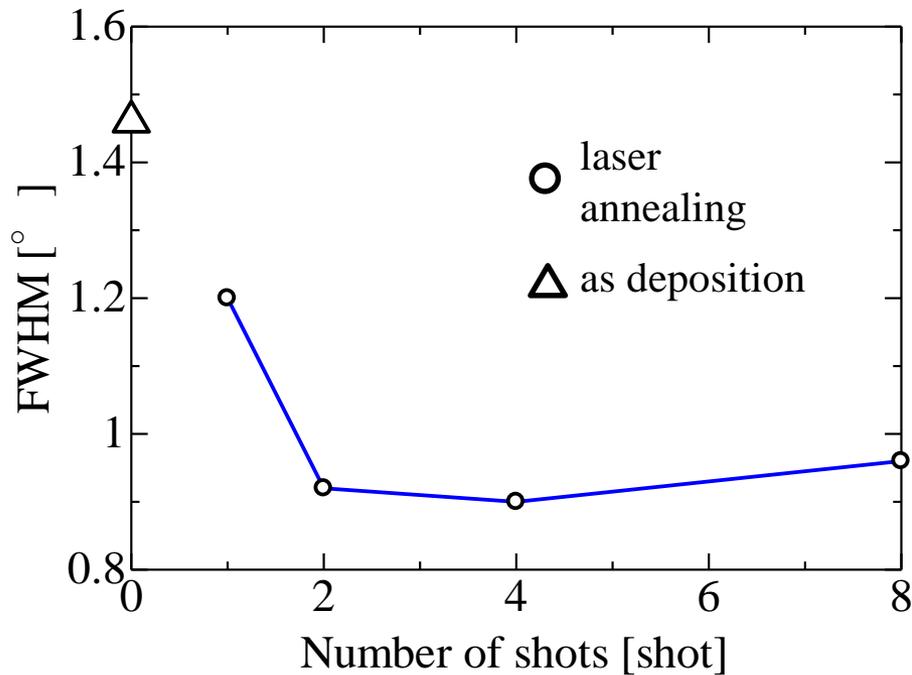
2ショット以上で
(002)面に強い配向性

ピークセンター・半値幅が
2ショット ~ 8ショット で変化

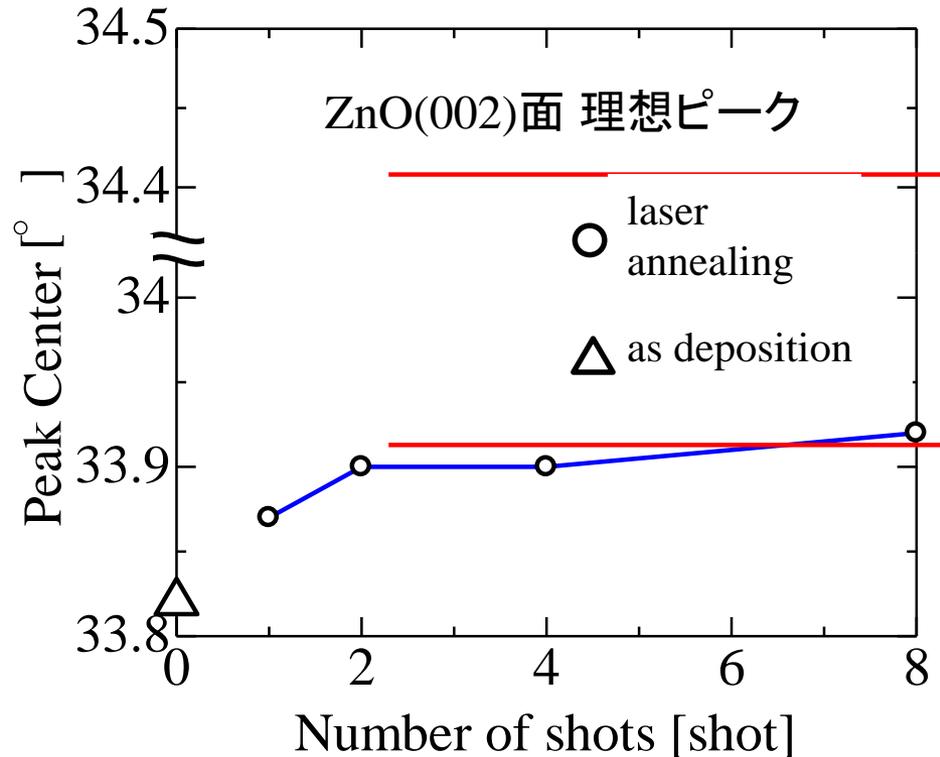


基板温度473K XRD(002)面ピーク ～ショット数依存性～

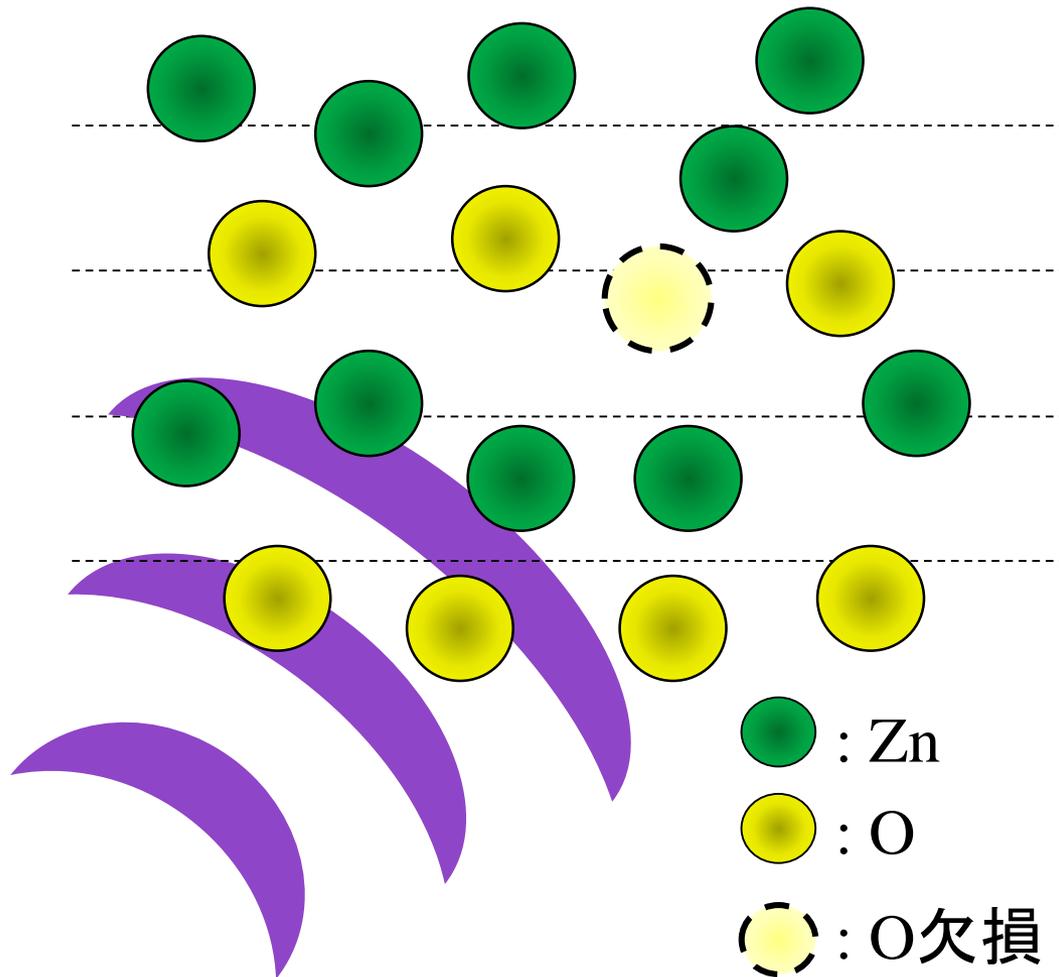
<半値全幅>



<ピークセンター>



レーザーアニール結晶改善 イメージ

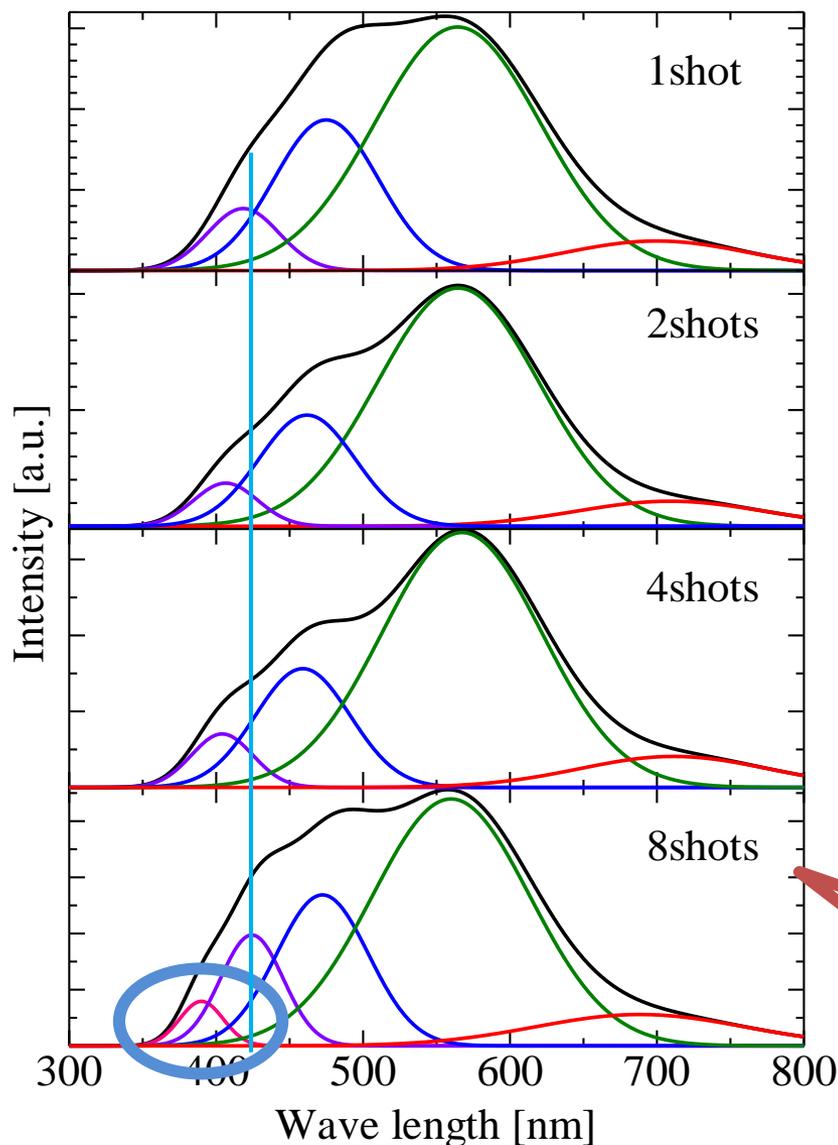


光子エネルギーがZnO
の格子振動に影響

ZnOの結晶配列が変化
各元素が安定した位置
に変位

結晶性が改善

※室温



基板温度473K PL発光特性 ～ ショット数依存性～

ショット数を増加することで
発光スペクトルが短波長側にシフト

8ショットで380nmに
ZnOのエキシトン発光を確認

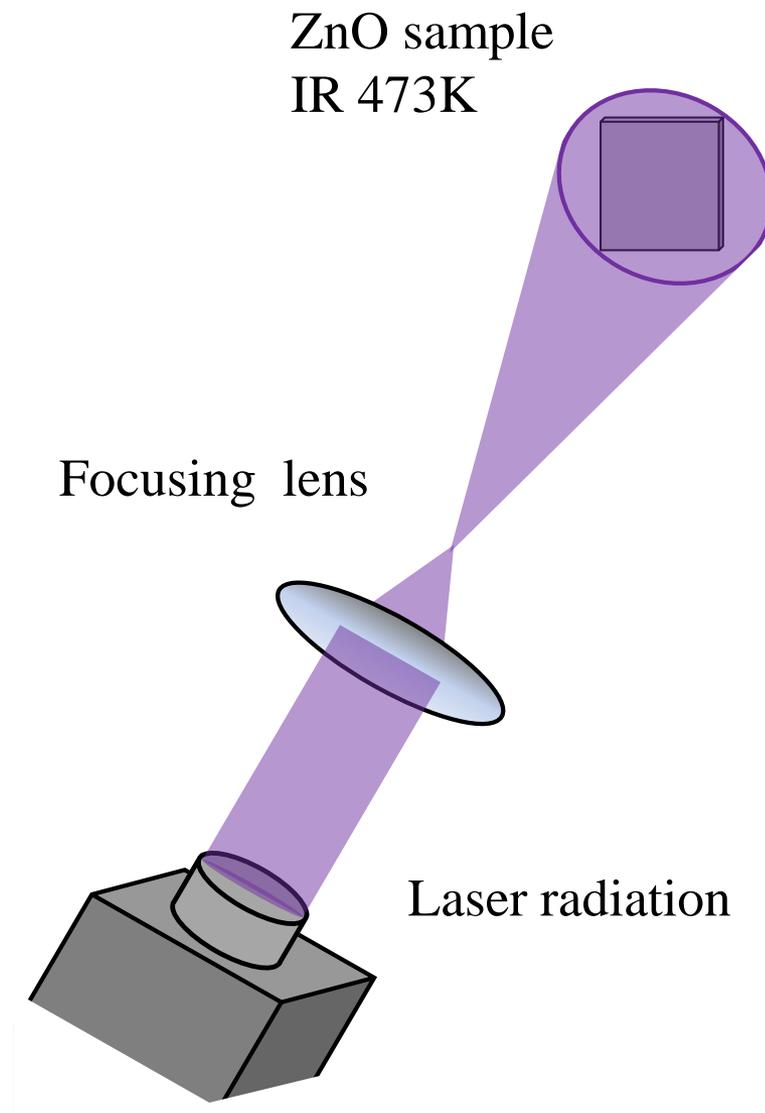


8ショットが最適条件

基板温度473K レーザーアニール ～波長依存性～

<conditions of laser annealing>

laser source	Nd: YAG
wave length	266, 355, 532 and 1064 nm
fluence	500 mJ/cm ²
number of shot	2
atmosphere	air



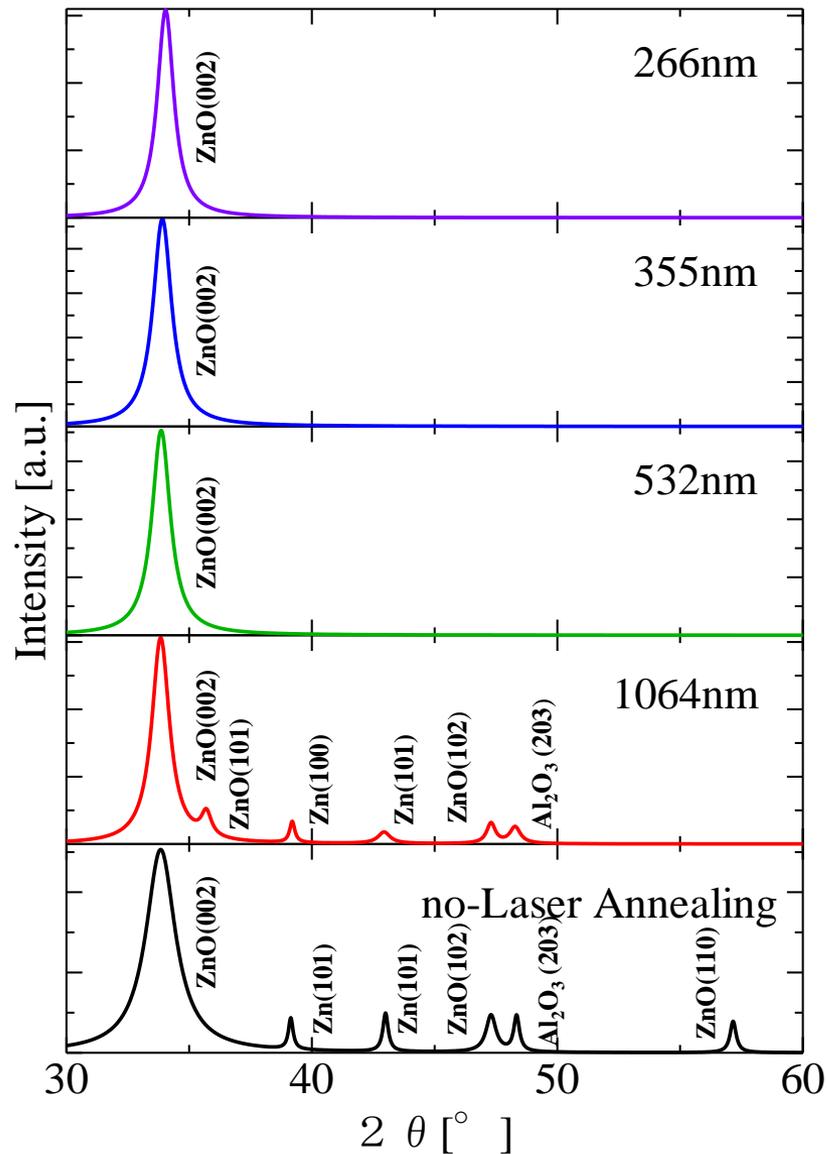
基板温度473K X線回折(XRD) ～波長依存性～

532, 355, 266nmで
アニールすることで
(002)面に強い配向性

1064nmでは改善
はみられない

$$E = hc / \lambda$$

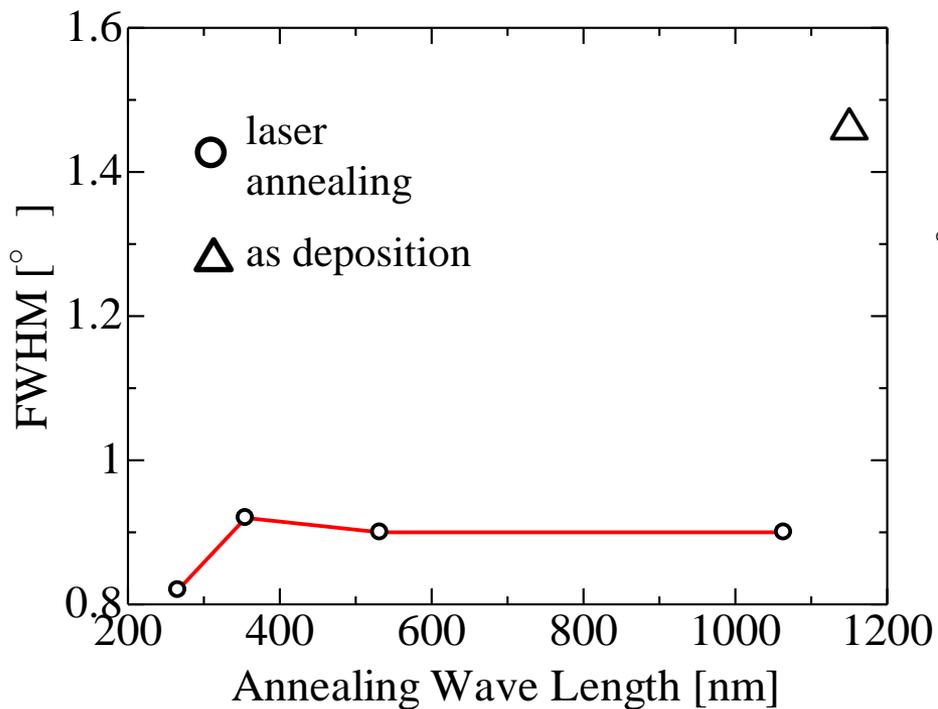
E :光子エネルギー c :光速
 h :プランク定数 λ :波長



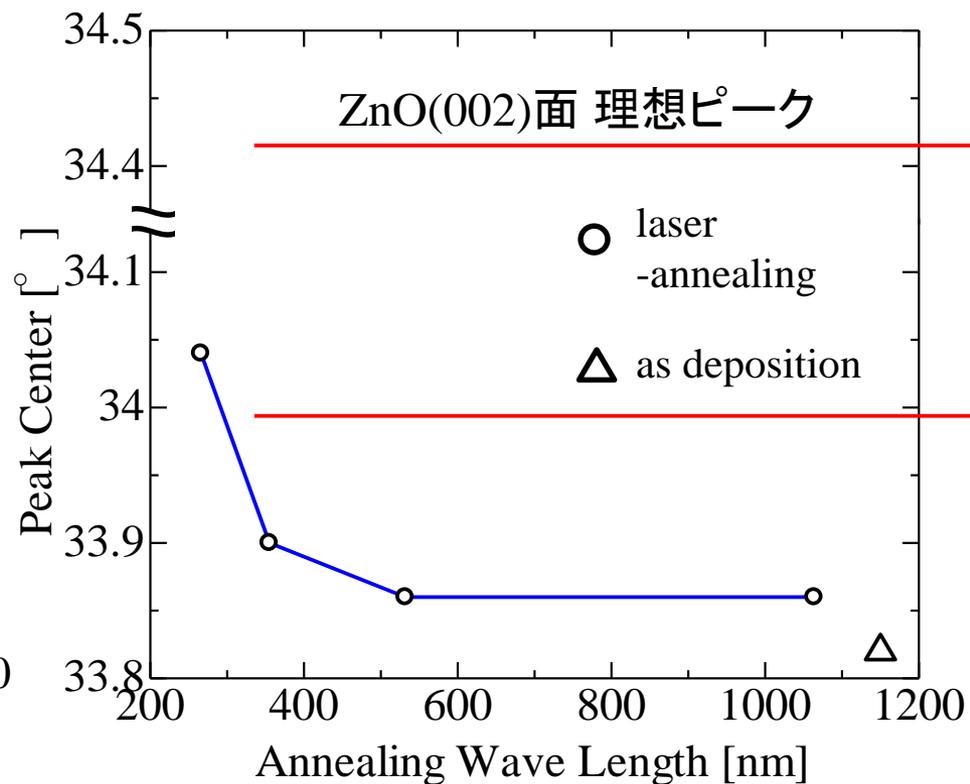
熱エネルギー < 光子エネルギー

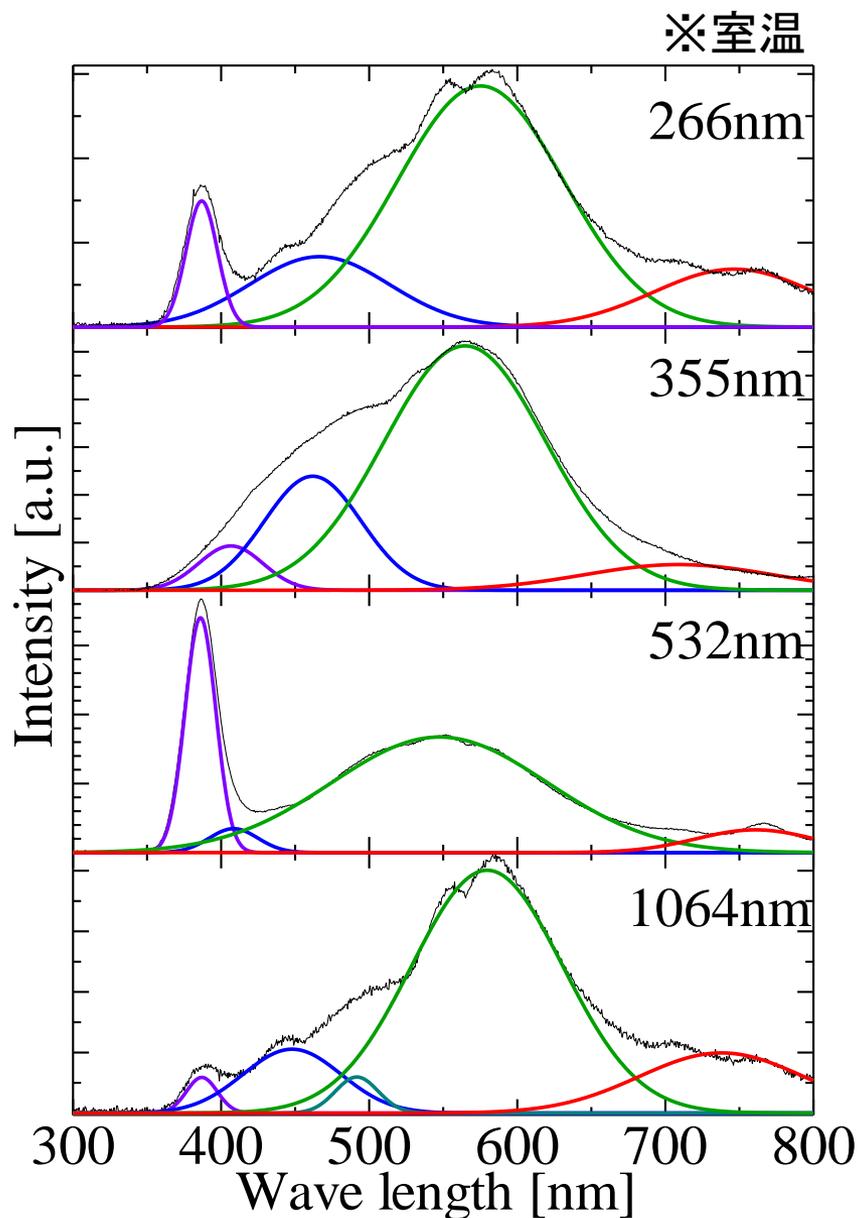
基板温度473K XRD(002)面ピーク ～波長依存性～

<半値全幅>



<ピークセンター>





基板温度473K PL発光特性 ～ 波長依存性～

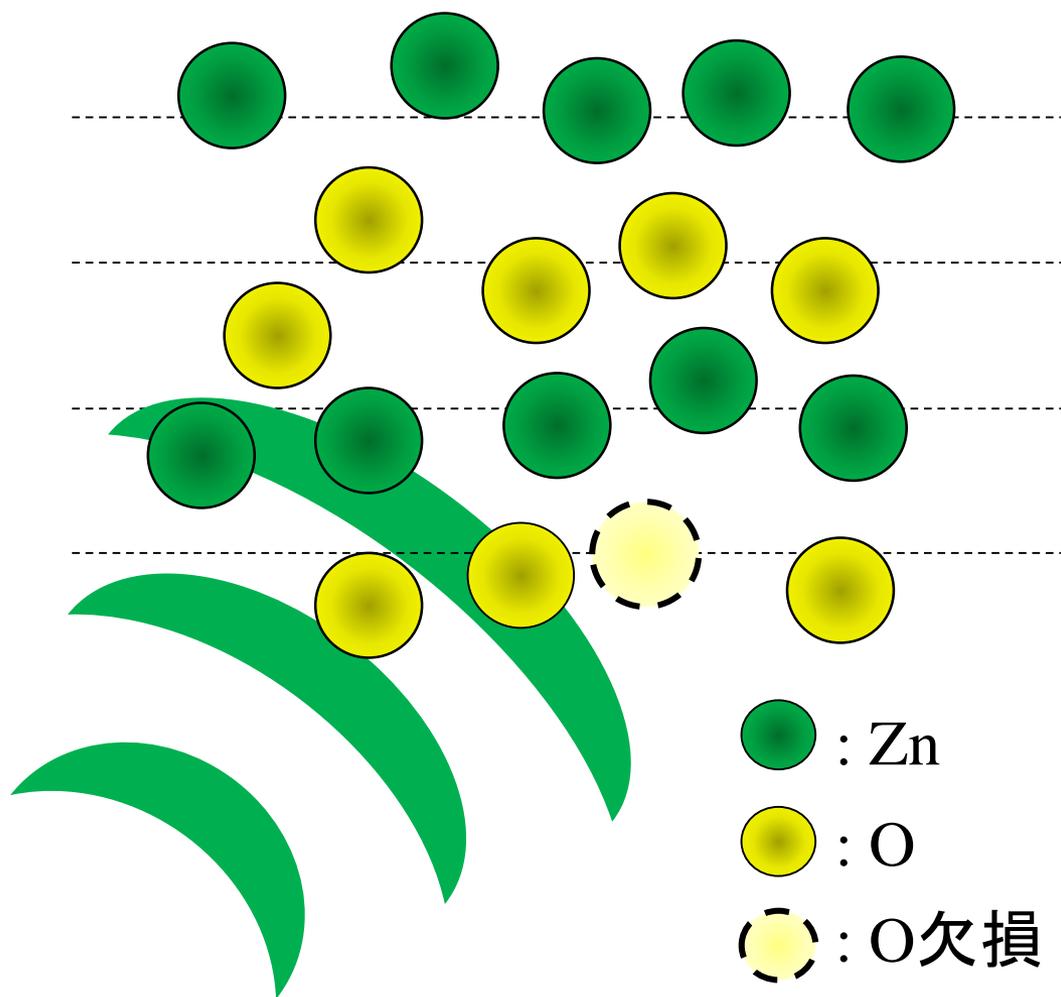
レーザーニール処理により
エキシトン発光の増大がみられる

- 532nmで強いエキシトン発光
- 欠損発光が減少



532nm($\div 2.33\text{eV}$)が
550nm付近の酸素欠損($2.0\sim 2.8\text{eV}$)
の吸収波長に近いことが原因

532nmによる レーザーアニール結晶改善 イメージ



ZnO中の
O欠損が強く振動



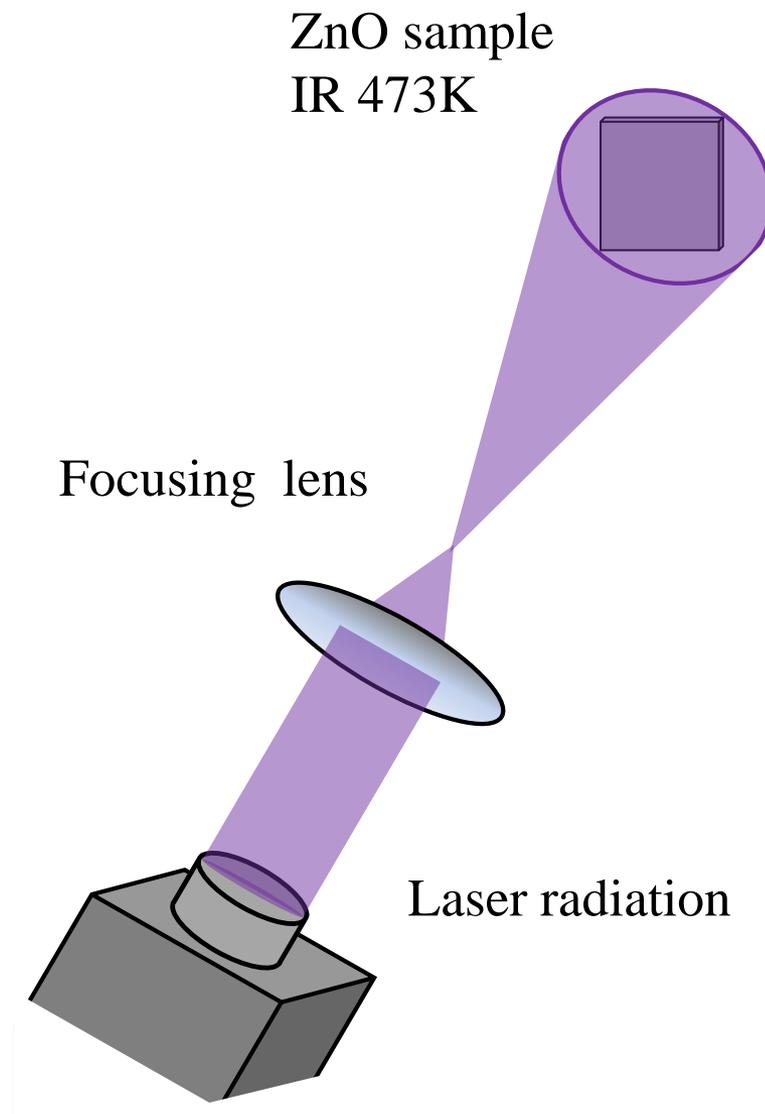
酸素欠損が改善

532nmが最適条件

基板温度473K レーザアニール ~フルエンス依存性~

<conditions of laser annealing>

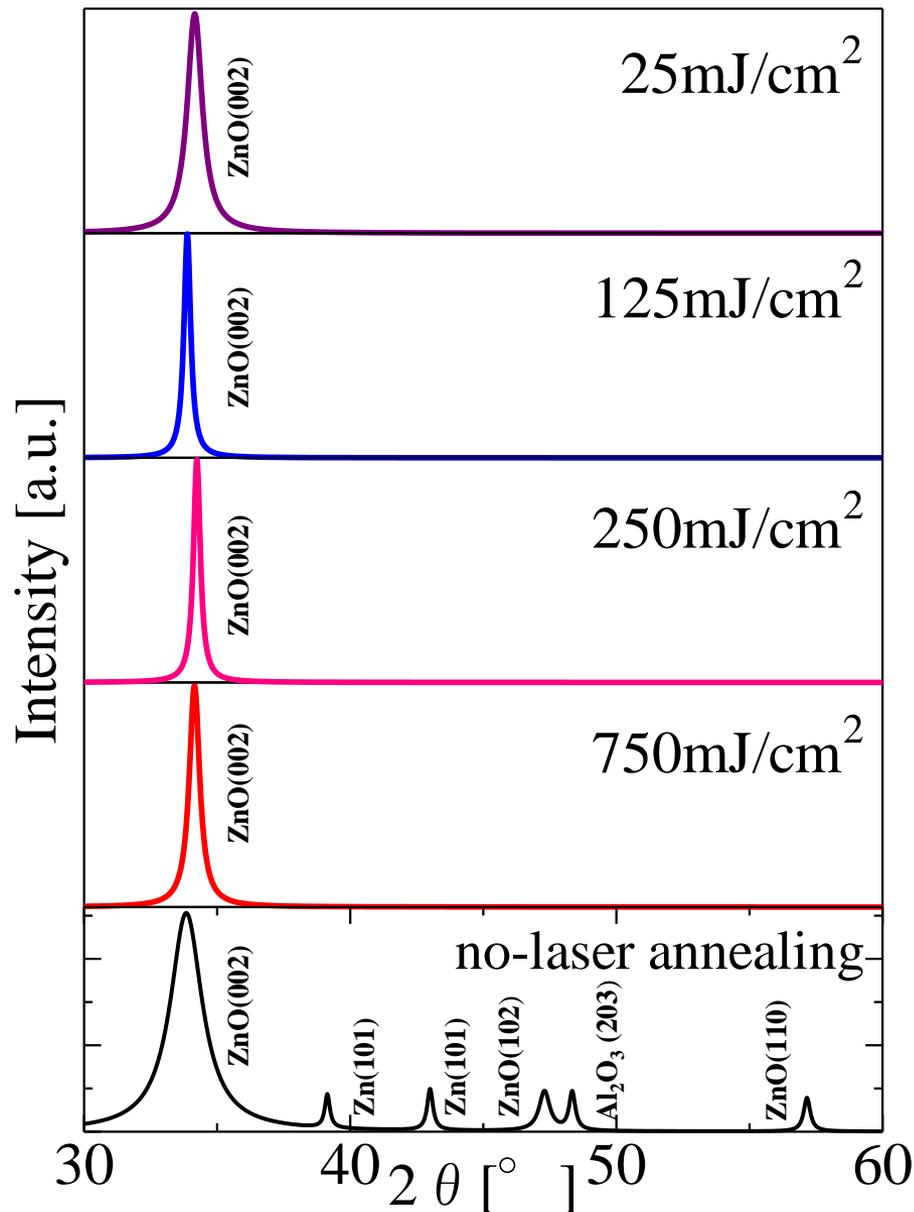
laser source	Nd: YAG
wave length	532 nm
fluence	25,125,250,750 mJ/cm ²
number of shot	2
atmosphere	air



基板温度473K X線回折(XRD) ~フルエンス依存性~

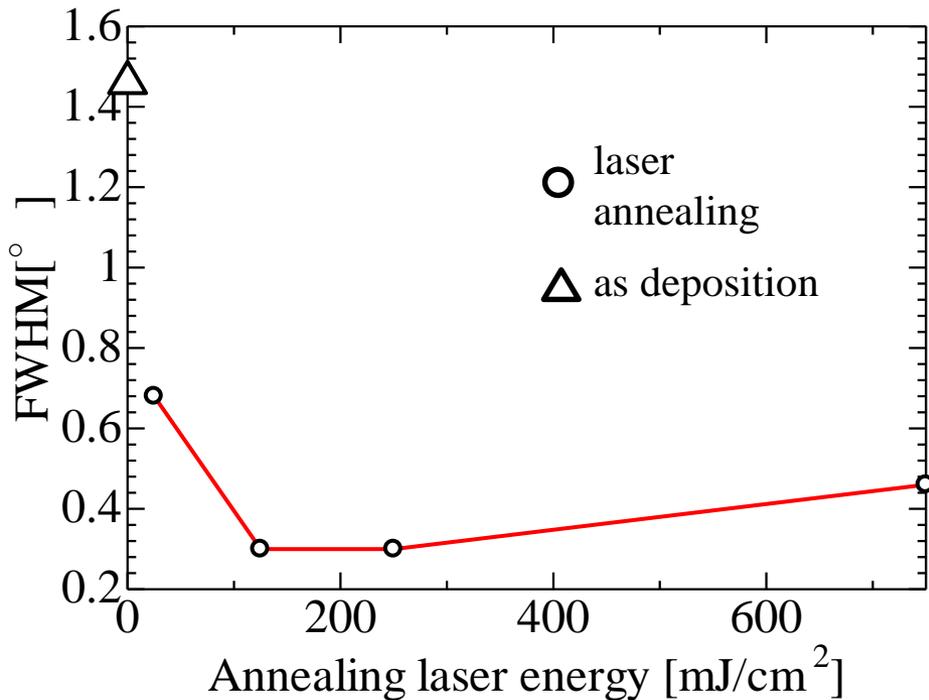
25mJ/cm²以上のフルエンスで
(002)面に配向性

ピークセンター・半値幅に
ばらつき

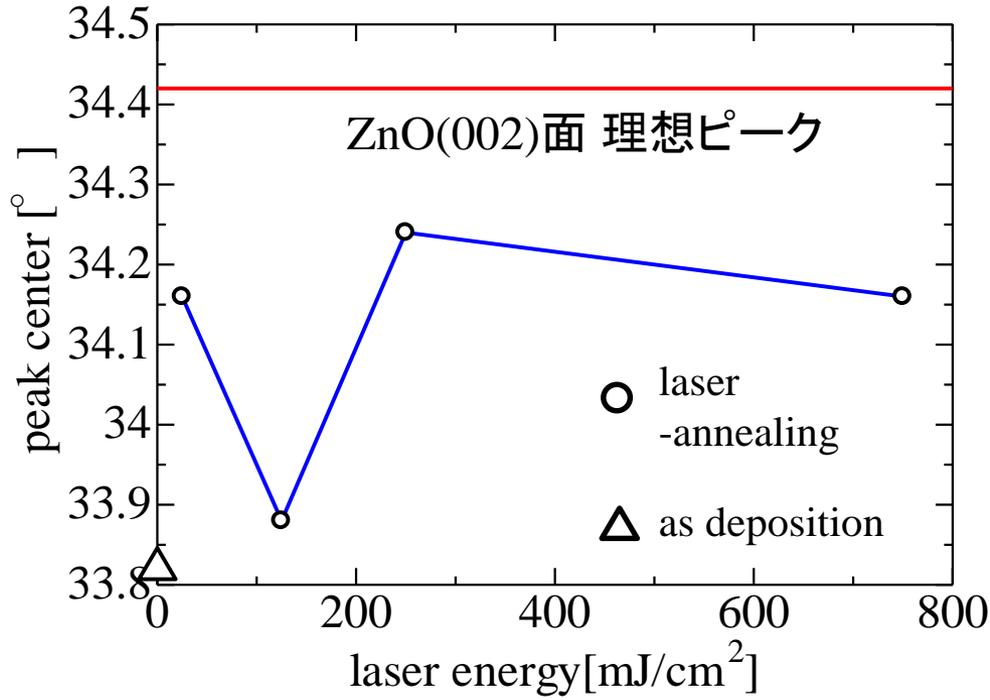


基板温度473K XRD(002)面ピーク ～フルエンス依存性～

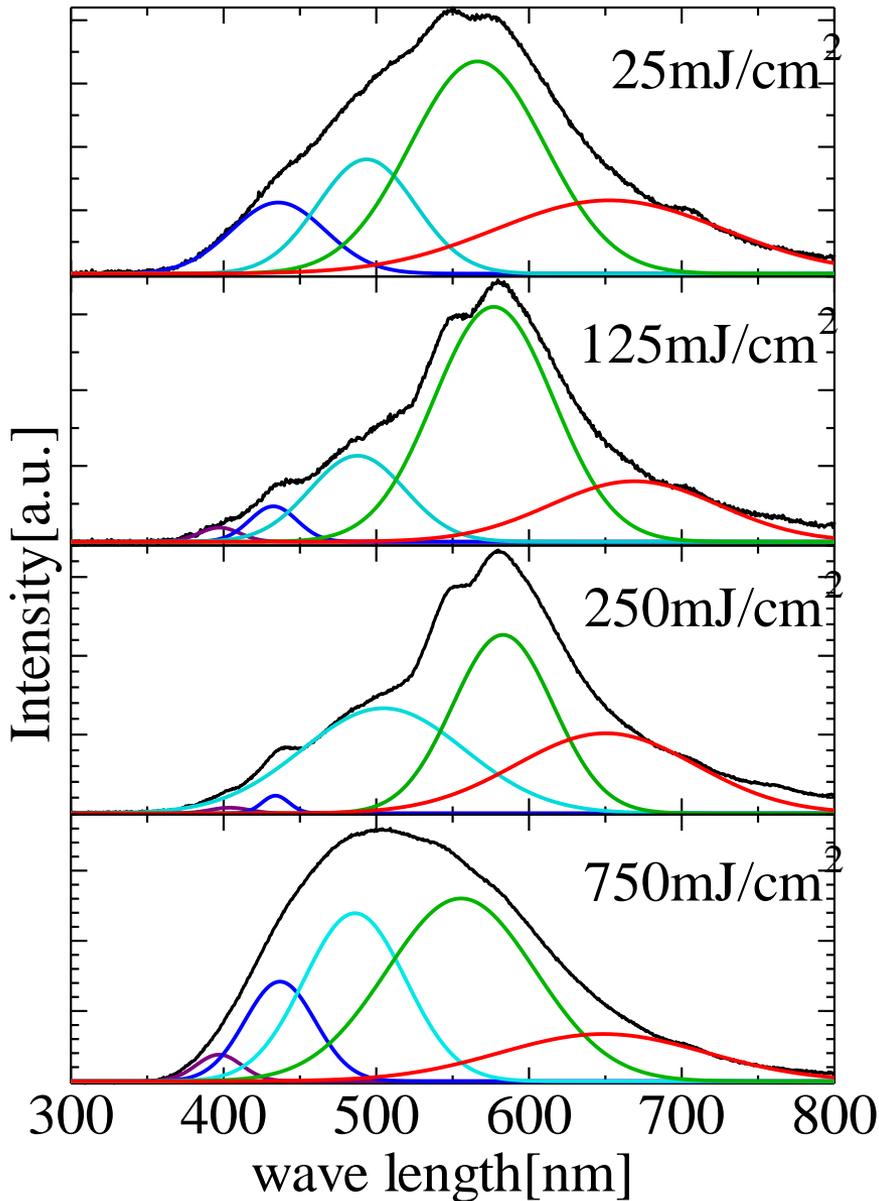
<半値全幅>



<ピークセンター>



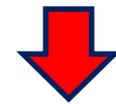
※室温



基板温度473K PL発光特性 ～ フルエンス依存性～

125～750mJ/cm²の処理において
わずかなエキシトン発光

しかし、大きな差はみられない

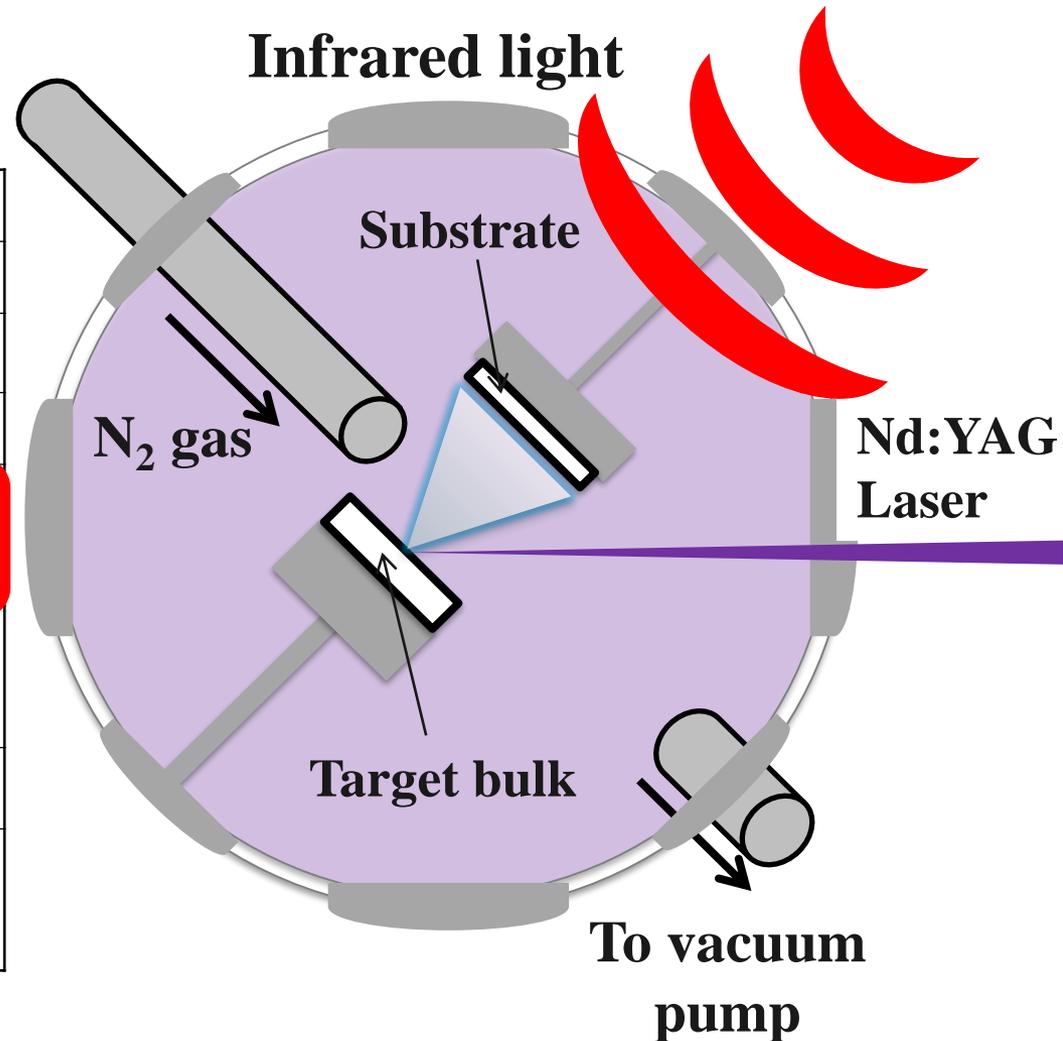


XRDの結果より
250mJ/cm²が最適

IRA-PLD法～基板温度673K～

< 成膜条件 >

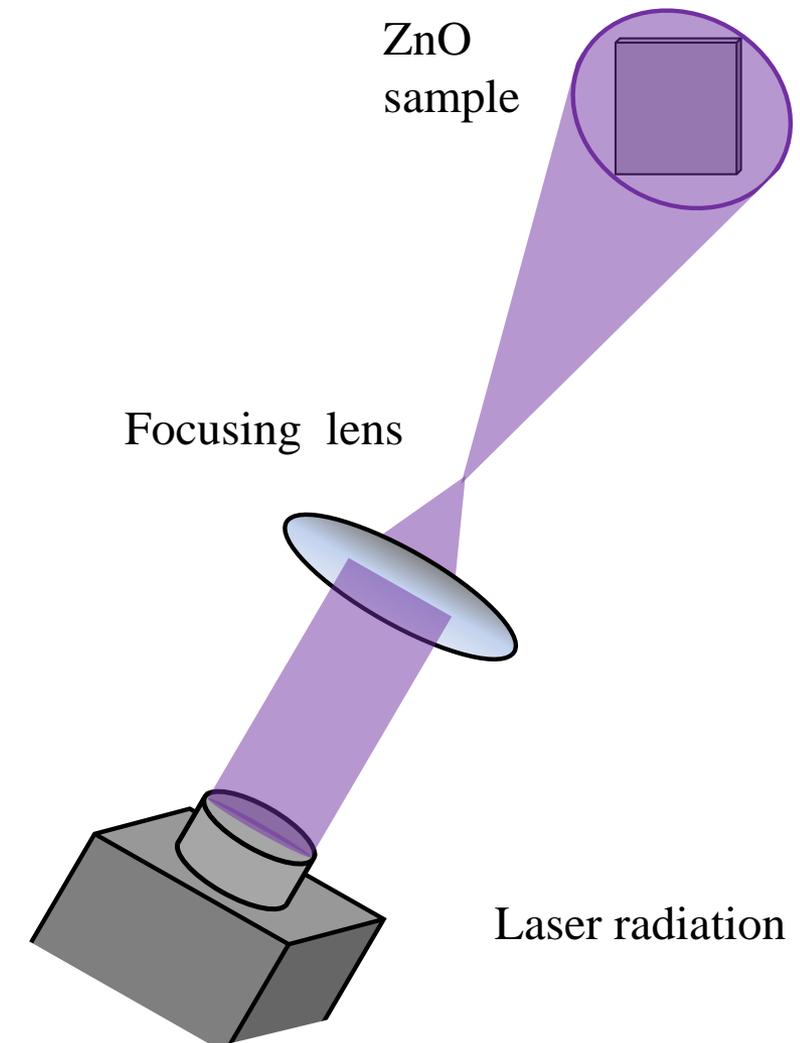
wave length	355 nm
fluence	1.2 J/cm ²
target	ZnO(99.99%)
substrate	Al ₂ O ₃ (0001)
substrate temperature:Ts	IR heating 673K
target-substrate distance	20 mm
atmosphere gas	N ₂
atmosphere pressure	40mTorr



レーザーアニール ~基板温度673K~

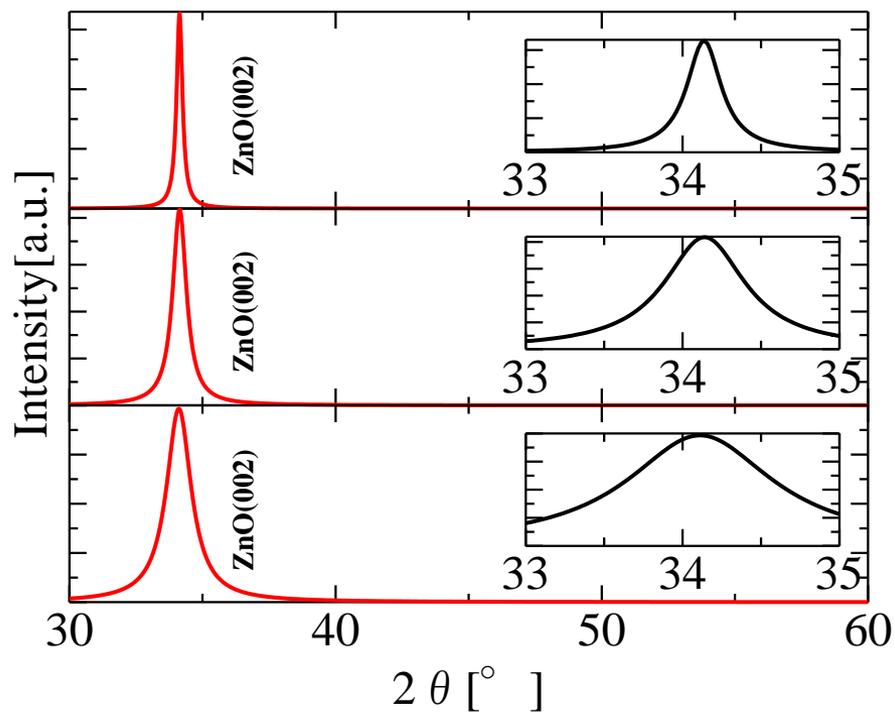
<conditions of laser annealing>

laser source	Nd: YAG
wave length	532nm
fluence	250mJ/cm²
number of shot	8shot
atmosphere	air

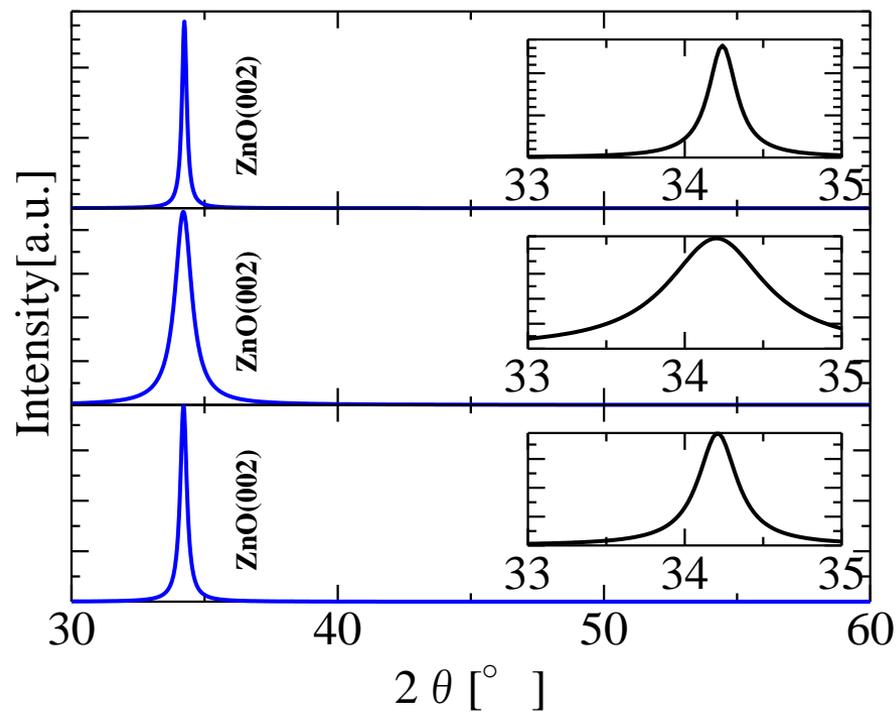


< X線回折(XRD) ~ 基板温度673K ~ >

< as deposition >

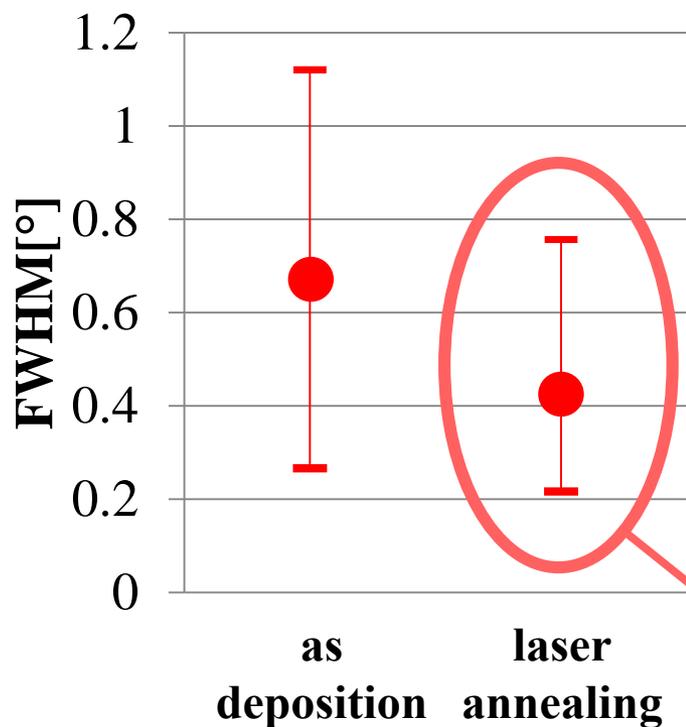


< レーザアニール >

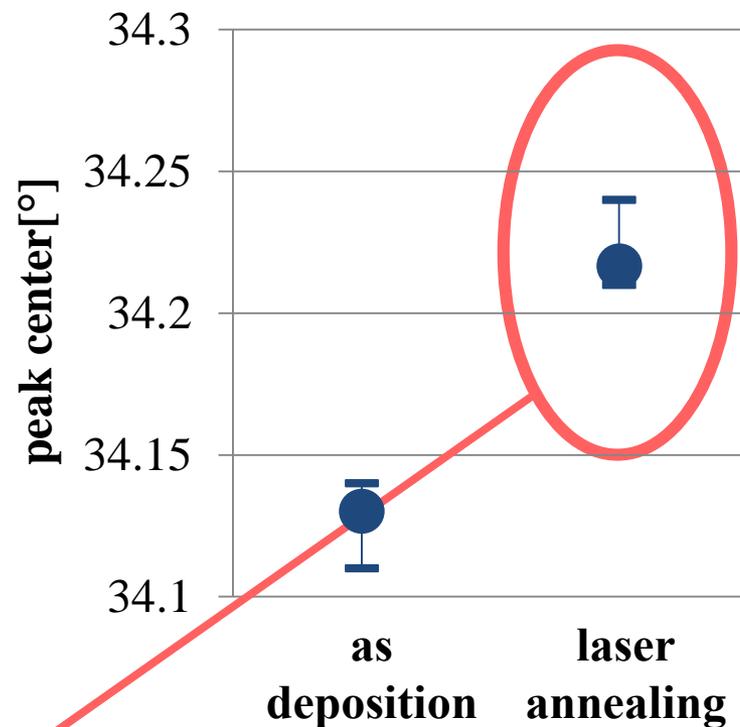


< X線回折(XRD)~基板温度673K~ >

<(002)面半値全幅>

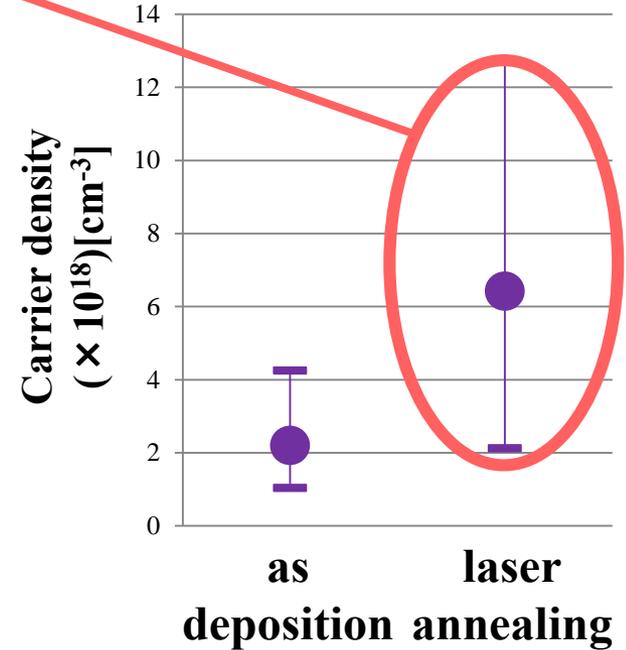
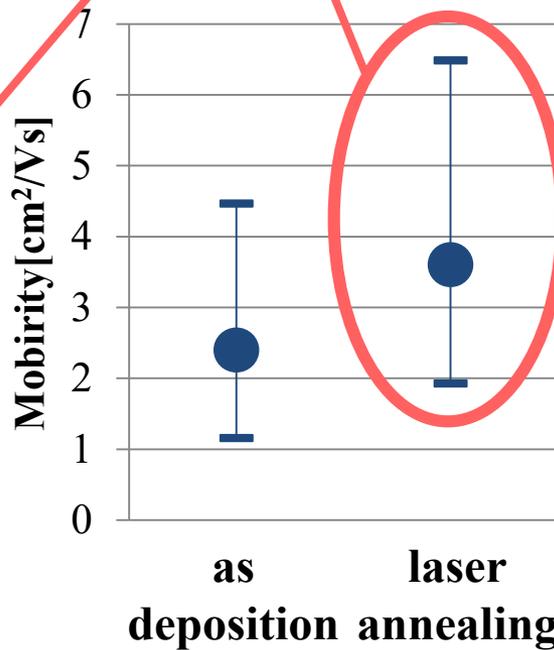
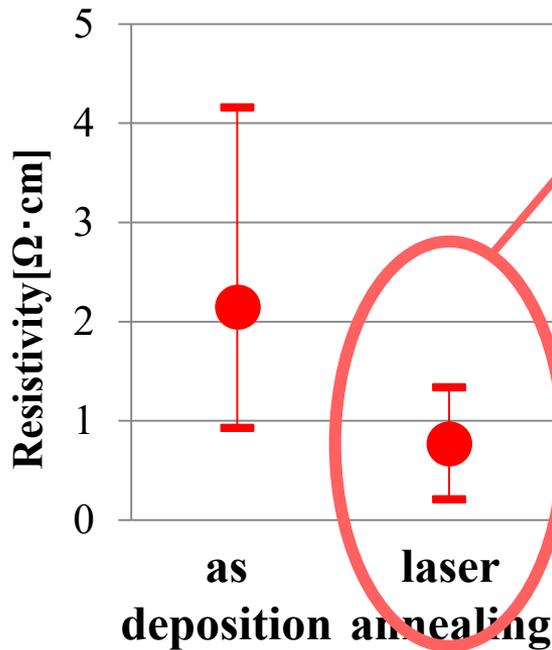


< (002)面ピークセンター >



結晶性の改善

電気特性の改善



Samples	Hall coefficient [cm³/C]	Carrier density [cm⁻³]	Mobility [cm²/Vs]	Resistivity [Ω cm]	Carrier type	
as deposition	1	-1.47	4.25E+18	1.59	0.93	n
	2	-4.82	1.3E+18	1.16	1.16	n
	3	-5.99	1.04E+18	1.16	1.16	n
laser annealing	4	-4.9	1.27E+19	1.16	1.16	n
	5	-1.41	4.43E+18	1.93	0.75	n
	6	2.95	2.12E+18	6.49	1.34	p?

p型の可能性増大

5. まとめ

- ▶ レーザアニールのショット数依存性より、8ショットが最適条件であることがわかった。
- ▶ レーザアニールの波長依存性より、532nmが最適条件であることがわかった。
- ▶ レーザアニールのフルエンス依存性より、250mJ/cm²が最適条件であることがわかった。
- ▶ 赤外光支援パルスレーザ堆積法およびレーザアニールを用いることで、ZnO薄膜の電気的特性の改善を確認し、*p*型ZnO薄膜形成の可能性が増大した。