パルスレーザー堆積法により作製した ZnO 系光記録膜(II)*

鈴木 晶雄^{*1}・山西 博史^{*1}・田中 大介^{*1}
青木 孝憲^{*1}・松下 辰彦^{*1}・奥田 昌宏^{*2}

(受理1997年11月26日, 掲載決定1998年1月10日)

ZnO-Based Optical Recording Films Prepared by Pulsed Laser Deposition (II)

Akio SUZUKI^{*1}, Hiroshi YAMANISHI^{*1}, Daisuke TANAKA^{*1},
Takanori AOKI^{*1}, Tatsuhiko MATSUSHITA^{*1} and Masahiro OKUDA^{*2}

^{*1}(Department of Electrical Engineering and Electronics, College of Engineering,
Osaka Sangyo University, 3-1-1 Nakagaito, Daito, Osaka 574, Japan)

^{*2}(Department of Physics and Electronics, College of Engineering, University of Osaka Prefecture,
1-1 Gakuen-cho, Sakai, Osaka 593, Japan)

(Received November 26, 1997, Accepted January 10, 1998)

The 100~200 nm-thick ZnO:M ($M = \text{Ga}_2\text{O}_3$, In_2O_3 , Al_2O_3 , Ag_2O , CuO and SnO_2) films in which droplet formation was suppressed have been deposited on glass substrates at room temperature by a pulsed laser deposition technique using SHG of Nd:YAG laser ($\lambda = 532 \text{ nm}$). Transmittance in the as-deposited state of ZnO: Ga_2O_3 (2 wt%) film was the smallest among all the ZnO:M films: the film was colored with dark brown. When the films were annealed at 390°C for 50 min, the transmittance of the films increased markedly. The difference in the transmittance between the as-deposited state and the annealed state ΔT was 76% at the wavelength of 400 nm. It was found that maximal transmittance difference ΔT_{max} was 91% at the wavelength of 472 nm. From XRD spectra, the coloring phenomenon was explained from the fact that the Zn (100) and Zn (101) peaks were present in the as-deposited state and absent in the annealed state, and ZnO peaks such as (200), (101) and (100) were present in the annealed state and absent in the as-deposited state. It is thought that the ZnO doped with Ga_2O_3 films are useful as a high density optical memory due to the short wavelength (400 nm) of the next generation.

1. はじめに

最近, GaN 系および InGaN 系を用いた波長400 nm 付近の短波長半導体レーザーの開発が盛んに行われ¹⁾, 光記録膜へ応用した場合, 高密度化が飛躍的に進むと期

待されている。しかしながら, 短波長に対応する記録膜材料の開発が遅れ, 新規な高密度光記録膜の登場までには至っていない。そこで, 著者らは, 以前より Nd:YAG レーザーを用いた PLD (Pulsed Laser Deposition) 法で ZnO に Ga_2O_3 を添加した GZO 薄膜で, 真空中, 室温基板で成膜した場合, 濃い茶色に着色し (透過率が小), アニールすると完全に透明 (透過率が小) になり, 短波長域でも透過率差 ΔT が70%以上あることを見出した。また, as depo 膜に半導体レーザーでドットが書き

* 平成9年11月6日 第38回真空に関する連合講演会で講演 (6p-29)

^{*1} 大阪産業大学工学部電気電子工学科 (〒574 大阪府大東市中垣内 3-1-1)

^{*2} 大阪府立大学工学部電子物理工学科 (〒593 大阪府堺市学園町 1-1)

込めることを確認し、高密度光記録膜への提案を行ない、詳しく報告した²⁻⁵⁾。その中で、着色→透明現象はXRD及びESCAの測定から膜中のZnとZnOの混在比率、つまり、金属と金属酸化物の割合が大きく関与していることについて述べた。さらに、ZnO単体ではバンドギャップが3.4 eV、つまり吸収端波長が375 nm付近にあり、波長400 nm付近でも透明になることから、短波長対応の光記録膜材料としても有望であることを述べた。しかしながら、Nd:YAGレーザーの基本波(波長1064 nm)を利用した場合、熱的なエネルギーが支配的なため、ターゲットの熔融を伴って大きなドロップレットが生成され、光記録膜材料としては問題が残った。そこで著者らは本論文で波長をSHGで532 nmにしたNd:YAGレーザーを用い⁶⁾、ターゲットに対する熱的影響を少なくすることによって、ドロップレットのほとんどないZnO系光記録膜を作製し良好な基礎特性を得たので報告する。

2. 実験方法

一般にPLD法に用いるレーザー源の波長を短くするとターゲットの熱的な熔融過程などを経て成膜されるサーマルアブレーション過程から、ケミカルアブレーション過程に変わり、ドロップレットが生成されず極めて平滑な膜が得られることはよく知られている⁷⁻⁸⁾。特にアブレーション時のレーザー出力閾値が高い酸化物ターゲットの場合、この傾向は顕著となる⁹⁻¹⁰⁾。この特性は光記録膜など平滑なモフォロジーが要求される分野では重要な因子となり、高密度化には良好な結果が得られる。しかしながら、as-depo状態での着色度が低下し、ドットを書き込んだとき、透過率差 ΔT が小さくなり、SN比が下がる。例えば波長193 nmのArFエキシマレーザーの場合、ドロップレットは、ほとんど発生しないが完全な透明膜になり¹¹⁾、光記録膜としては使えない。そこで、本論文の実験に用いたレーザー源の波長はArFエキシマレーザーの波長193 nmとNd:YAGレーザーの波長1064 nmのほぼ中間値の波長532 nmのNd:YAGレーザーの第2高調波とした。成膜条件はTable 1に示すようにNd:YAGレーザーはSHGで基本波の1/2の波長532 nmにし、出力10~100 mJ、繰り返し周波数10 Hzで石英レンズでターゲットに集光し、照射強度100~1000 mJ/cm²として用いた。ターゲットはZnOにAg₂O、Al₂O₃、CuO、Ga₂O₃、In₂O₃、SnO₂を不純物として2 wt%添加した純度99.999%の50 mmφの焼結体を用いた。基板はコーニング#7059ガラス基板で実験は全て基板温度は25°Cとした。成膜中の真空度は 5×10^{-5} Paとし、膜厚が100~200 nmになるように成膜時間を調整し

Table 1 Pulsed laser deposition conditions

Target	ZnO : Ag ₂ O (2 wt%) ZnO : Al ₂ O ₃ (2 wt%) ZnO : CuO (2 wt%) ZnO : Ga ₂ O ₃ (2 wt%) ZnO : In ₂ O ₃ (2 wt%) ZnO : SnO ₂ (2 wt%)
Substrate	Corning 7059
Target-to-substrate distance	40 mm
Laser	Nd : YAG LASER (532 nm)
Energy density	100~1000 mJ/cm ²
Repetition rate	10 Hz
Substrate temperature	25°C
Working pressure	in Vacuum 5.0×10^{-5} Pa

Fig. 1 Transmittance spectra ZnO films doped with 2 wt% impurities.

た。薄膜の評価は自記分光光度計、薄膜X線回折装置(XRD)、ESCA等で行なった²⁻⁶⁾。

3. 実験結果と考察

Fig. 1にTable 1の各組成のas depo膜の波長350~750 nmの透過率スペクトルを示す。これより、透過率の低い(着色度の大きい)順にGa₂O₃、Al₂O₃、In₂O₃、Ag₂O、SnO₂、CuOとなっていることが分かる。特にGa₂O₃、Al₂O₃、In₂O₃は可視光域で20%以下となり濃い茶色に着色した。また、SnO₂、CuOの場合は半透明(薄い茶色)な膜となった。

次に、光記録膜として用いる場合、書き込み用レーザーのエネルギーで光学的变化が生じなければならないので、基礎特性として薄膜のアニール効果の実験が必要と

Fig. 2 Transmittance changes induced in GZO (4 wt%) films after annealing at 390°C for 50 min.

Fig. 3 XRD spectra of GZO (4 wt%) grown in vacuum and annealed.

なる。その結果を Fig. 2 に示す。透過率変化で大きな値を得るには、as depo 膜で着色度が大きい方が有利となるので、ここでは最も透過率の低い Ga_2O_3 を 2 wt%, ZnO に添加した場合の実験結果を示す。これより、実線の as depo 膜に比べ点線のアニール後の透過率は大きく増加し、濃い茶色に着色した膜がほぼ透明になっているのがよく分かる。従って、透過率差 ΔT は破線のように大きな値となり、波長 400 nm では 76% の値が得られ、波長 472 nm で 91% の値が得られた。尚、アニールは大気中で 390°C で 50 分行った。また、アニール前後の膜厚には大きな変化はなかった。以上の結果は以前報告した Nd:YAG レーザーの基本波 (波長 1064 nm) を用いたときの結果²⁻⁵⁾よりも大きな透過率差が得られ、アニール温度も低減している。

Fig. 3 には Fig. 2 を測定した試料のアニール前後の薄膜 X 線回折 (XRD) のロッキングカーブを示す。これより手前の as depo 膜では僅かながら Zn 金属単体のピーク (黒く塗りつぶしている) が確認できる。また ZnO の (100), (200), (101) 面のピークが確認できるが、その他の ZnO のピークは明確には現れていない。しか

Table 2 Two transmittance differences of ZnO films doped with 2 wt% impurities

Dopant (2 wt%)	$\Delta T_{\max}(\%)$	$\Delta T_{400\text{ nm}}(\%)$
ZnO : Ga_2O_3	91 (472 nm)	76
ZnO : Al_2O_3	74 (416 nm)	73
ZnO : In_2O_3	71 (448 nm)	67
ZnO : Ag_2O	58 (426 nm)	56
ZnO : CuO	47 (416 nm)	44
ZnO : SnO_2	29 (430 nm)	26

るに、アニール後では Zn 金属単体のピークは完全に消滅し、ZnO のそれぞれのピークが明確になり、さらに高角度側のピークも明確に現れている。以上の結果より、アニールによる着色膜から透明膜への変化は、as depo 膜中の Zn 金属単体の存在が着色に寄与し、その Zn がアニールにより酸化物の ZnO に変化することによって透明膜へと変ることが分かった。さらに Ga の添加効果により着色度が増し、アニール後の透過率も増加すると考えられるが²⁻⁵⁾、XRD 結果からは Ga 及び Ga_2O_3 のピークは ZnO のピークと重なり分離できなかった。

Table 2 に各組成につき同様の実験を行ない透過率差の最大値 $\Delta T_{\max}$ とそのときの波長及び波長 400 nm での透過率差 $\Delta T_{400\text{ nm}}$ をまとめた。これより、 $\Delta T_{\max}$ (波長 472 nm で 91%) と $\Delta T_{400\text{ nm}}$ (76%) 共、 Ga_2O_3 を添加した場合に最も大きな値が得られ、高密度光記録膜への応用に適していることが分かった。このように短波長対応に適していることは高密度化に繋がるが、高密度になれば高速に書き込む必要も生じる。つまり、透過率変化が起きる転移温度の低温化がレーザー出力の低減化と高速書き込みを可能にするからである。すなわち、アニール温度の低温化が必至となる。そこで、各組成の波長 400 nm での透過率差のアニール温度依存性の結果を Fig. 4 に示す。これより、添加物元素が Ga, Al 及び In の場合は 390~400°C 以下で急激に透過率差は減少している。Ag の場合は 370~420°C の範囲のアニール温度で 50% 以上の透過率差を示し Ga, Al 及び In より低温化に適していると思われるが、SN 比も考慮すると Ga の方が最適な添加元素であると言える。

4. ま と め

ドロップレットの発生が少ない Nd:YAG レーザーの第 2 高調波 (波長 532 nm) を用いた PLD 法で ZnO 系光記録膜を作製し、添加物としては Ga_2O_3 が最適であ

Fig. 4 Dependence of transmittance changes of ZnO films doped with 2 wt% impurities on the substrate temperature.

ることが分かった。390°Cでアニールした場合、透過率差 ΔT は76% (波長400 nm) が得られた。また波長472 nm で最大透過率差 $\Delta T_{\max}$ は91%の値が得られた。

以上の結果より、短波長対応の次世代高密度光記録膜として、Nd:YAG レーザーを用いた PLD 法で Ga_2O_3 を添加した ZnO 系光記録膜が有望であることが分かった。

〔文 献〕

- 1) S. Nakamura, M. Senou, S. Nagahara, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, Y. Sugimoto and H. Kiyoku: Appl. Phys. Lett., **70** (1997) 868.
- 2) A. Suzuki, T. Matsushita, H. Yamanishi, D. Tanaka, T. Aoki and M. Okuda: Jpn. J. Appl. Phys., **35** (1996) L1603.
- 3) 山西博史他：応用物理学会講演予稿集 (平成8年秋) 7a-E-5.
- 4) 鈴木晶雄他：第37回真空に関する連合講演会予稿集31aP-2 (1996).
- 5) 鈴木晶雄他：相変化記録シンポジウム予稿集 pp. 12-17 (1996).
- 6) 青木孝憲他：応用物理学会講演予稿集 (平成9年春) 30p-NF-14.
- 7) 川合知二・河井七雄：セラミックス, **25** (1990) 954.
- 8) 岡田龍雄・前田三雄：レーザー研究, **22** (1994) 160.
- 9) 小林 猛・石橋弘茂・中塚 宏：レーザー研究, **23** (1995) 380.
- 10) 村上浩一・牧村哲也・依田 修・宮下敦巳：レーザー研究, **24** (1996) 963.
- 11) A. Suzuki, T. matsushita, Y. Sakamoto, N. Wada, T. Fikuda, H. Fujiwara and M. Okuda: Jpn. J. Appl. Phys., **35** (1996) 5457.