

高周波スパッタリングによるSi(111)基板上ZnO薄膜作製における3C-SiCバッファ層の効果

清水 秀己* 矢田 真士**

*技術教育講座

**科学・ものづくり教育推進センター

Effects of 3C-SiC Buffer Layers on Formation of Zinc Oxide Films on Si(111) Substrate by RF Sputtering

Hideki SHIMIZU* and Masanori YATA**

*Department of Technology Education, Aichi University of Education, Kariya 448-8542, Japan

**Science and Making Things Education Promotion Center, Aichi University of Education, Kariya 448-8542, Japan

1. はじめに

近年、ZnOは光電子デバイス材料として、また薄膜トランジスタや透明導電性薄膜の応用にも期待され、多くの研究者により各種の方法によるZnO薄膜の作製に関する研究が行われてきた。我々の研究室では比較的簡単、安全、かつ低温で大面積薄膜作製の可能な高周波スパッタリング装置を用いて、良質なZnO薄膜を作製するための基礎的データの取得を目指している。

これまでの研究は、主に透明導電性薄膜としてのZnOに着目し、高周波スパッタリングによるZnO薄膜の抵抗率を低下させることに専念してきた。その結果、アルミのドーピングによるキャリア濃度の増加により抵抗率は低下することが認められるが、移動度の低下があるため抵抗率は $10^2 \sim 10^3$ [Ωcm]程度である^{1,2)}。移動度を高めるためにはZnO薄膜の結晶性を向上させる必要があると考える。また、透明導電性薄膜としてのZnOをターゲットにする場合、その基板は透明であるガラス、石英等であるが、その結晶性ならびに微細構造を調べるためにSi上にZnOを堆積している。スパッタリング条件等を同じにしても、基板が異なれば、ガラス、石英基板で測定した光学的特性や電気的特性がSi基板上のZnO薄膜の結晶性や微細構造と直接対応するとは言い難い。

ZnOを透明導電性薄膜材料としてだけでなく光電子デバイス材料として考えた場合、特に商品化を視野に入れた場合、ZnOのための有効な基板材料が求められる。サファイア(Al_2O_3)はZnOにとって格子不整合も小さく有効な基板材料と言えるが、商品化を考えると非実現的な基板と言える。そこで、Siを基板として考

えると格子不整合や熱膨張係数から不利な材料であるが、Siの安価であること、大面積の単結晶が容易に手に入ることができ、集積オプトエレクトロニクスへの導入も容易になると考える。

Junjie Zhuらは低圧MOCVD(LP-CVD)において3C-SiCバッファ層によりSi(111)基板上のヘテロエピタキシャルZnO薄膜の成長を行い、3C-SiCバッファ層がないSi(111)基板上へのZnO薄膜よりかなりの結晶性の向上があったことをXRD測定結果より述べている³⁾。また、Z.D. ShaらはRFマグネトロンスパッタリングによりSiCバッファ層をもったSi(111)基板上にZnO薄膜を堆積し、そのXRDによる結晶構造と光学的特性から、バッファ層の存在により結晶性が向上したことを述べている⁴⁾。最近では、Duy-Thach PhanらがRFマグネトロンスパッタリングによりSi(100)基板上にSiC(111)面に配向した多結晶3C-SiCバッファ層を形成し、応力ひずみが緩和し結晶性が向上したと報告している⁵⁾。

著者は、長年3C-SiC/Siヘテロエピタキシャル成長に関する研究を行ってきた。そこで、今回通常の高周波スパッタリングによりバッファ層として3C-SiCを堆積したSi(111)基板上にZnO薄膜を作製し、電子顕微鏡とXRDによりその薄膜の結晶評価を行い検討した結果を報告する。

2. 実験方法

ASP法は、ZnO焼結体(純度99.999%、直径100mm ϕ 、厚さ3mm)ディスクをスパッタリングターゲットとして用い、純アルゴン(Ar)でスパッタリングし、ZnO薄膜を得るものである。

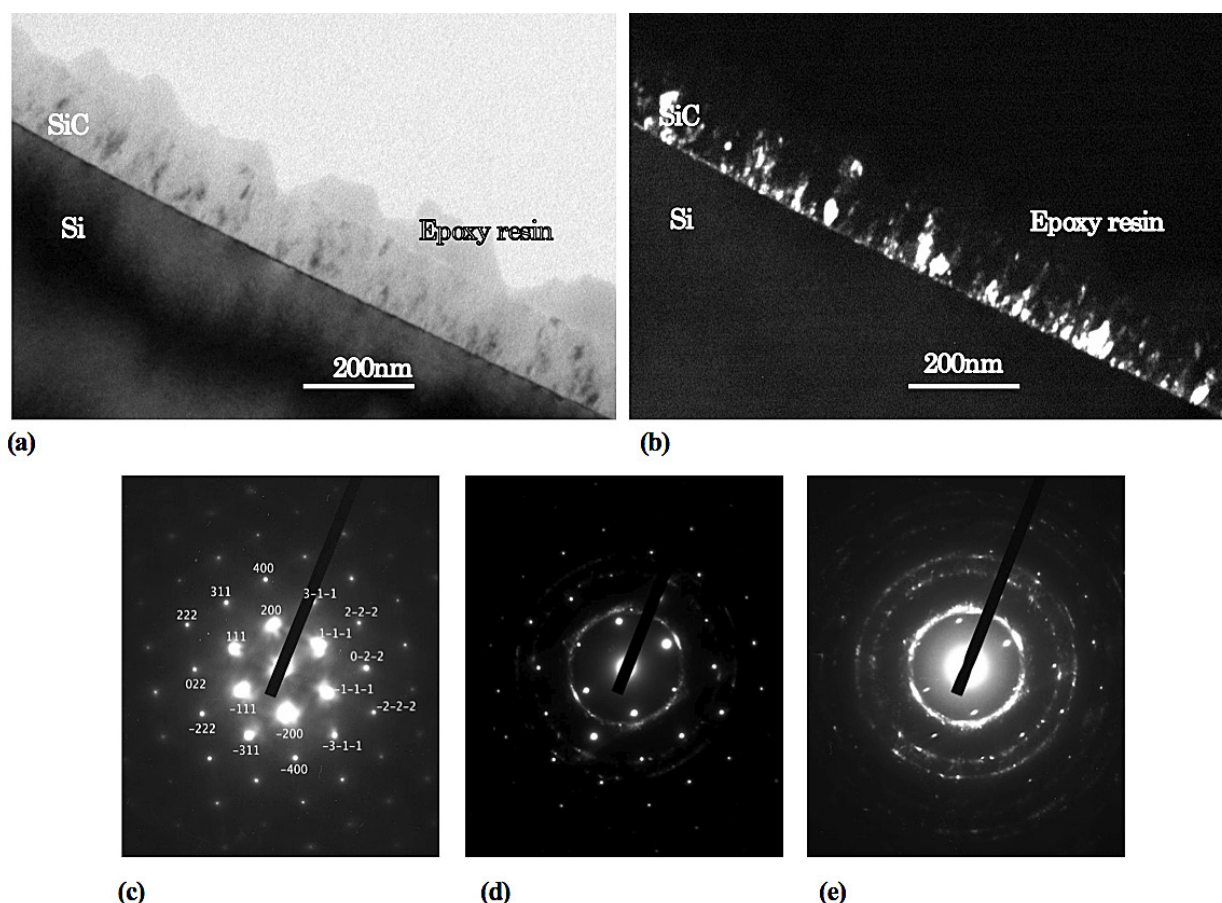


Fig. 1 Cross-sectional TEM image of 3C-SiC films grown on Si(111) along the zone axis [01-1], (a) bright field (BF) image, (b) dark field (DF) image generated from SiC (111) spot in the selected area electron diffraction (SAED) pattern as shown in (e), (c) SAED pattern on the Si (111) substrate, (d) SAED pattern on the interface between SiC film and Si substrate, (e) SAED pattern on the SiC film.

今回、基板温度を300°C、スパッタリングガス圧力を4mTorrと一定にしてZnO薄膜を作製した。その際、高周波投入電力とスパッタリング時間を100W、30分とした。基板は基板台の中心から1cmの距離に設置した。

詳しい実験手順及び実験方法は以下の通りである。Si(111)基板とSi(111)基板に5分間3C-SiCを形成させたもの、Si(111)基板に10分間3C-SiCを形成させたものを、超音波洗浄器を使用しアセトンで10分間洗浄、純水で10分間洗浄をおこなった。洗浄終了次第、チャンバーの基板ステージの中心から1cmの位置に設置、所定のプロセスでZnO薄膜を作製した。なお、Si(111)基板上への3C-SiCバッファ層の形成はプラズマアシストCVD法により成長した。詳細な3C-SiCの成長方法ならびに諸特性は著者の過去の報告に示されている⁶⁾。また、スパッタリングの実験手順及び実験方法は過去の報告に詳細に示す^{1,2)}。

試料の分析には、透過電子顕微鏡 (TEM: JEM2100)、X線回折装置 (XRD: RIGAKU X-RAY DIFFRACTMETER ATX-G) を使用した。試料の結晶構造の評価は、透過電子顕微鏡 (TEM) 像、制限視野

電子線回折 (SAED) 像、XRDスペクトルにより行った。

3. 実験結果および検討

3-1 透過電子顕微鏡 (TEM) 像

Si(111)基板上に3C-SiCをプラズマアシストCVDにより、基板温度950°C、成長時間10分で成長させた試料の断面を透過電子顕微鏡で観察した断面透過電子顕微鏡 (XTEM) 像をFig. 1に示す。明視野 (BF: Bright Field) 像からSiCの膜厚は凡そ110nmであることがわかる。また、SiとSiCとの界面は平坦でスムーズで、SiC表面も平坦である。暗視野 (DF: Dark Field) 像と併せて観察するとSiCの構造はSi(111)基板表面に垂直な方向に柱状構造になっている。これは制限視野回折 (SAED: Selected Area Electron Diffraction) 像からデバイリング状ではあるがSiC(111)が強く、SiC[111]方向に配向していることがわかる。

通常の高周波スパッタリングによりSi(111)基板上にZnO薄膜を成長させた試料のXTEM像をFig. 2に示す。BF像からZnOの膜厚は凡そ250nmであること

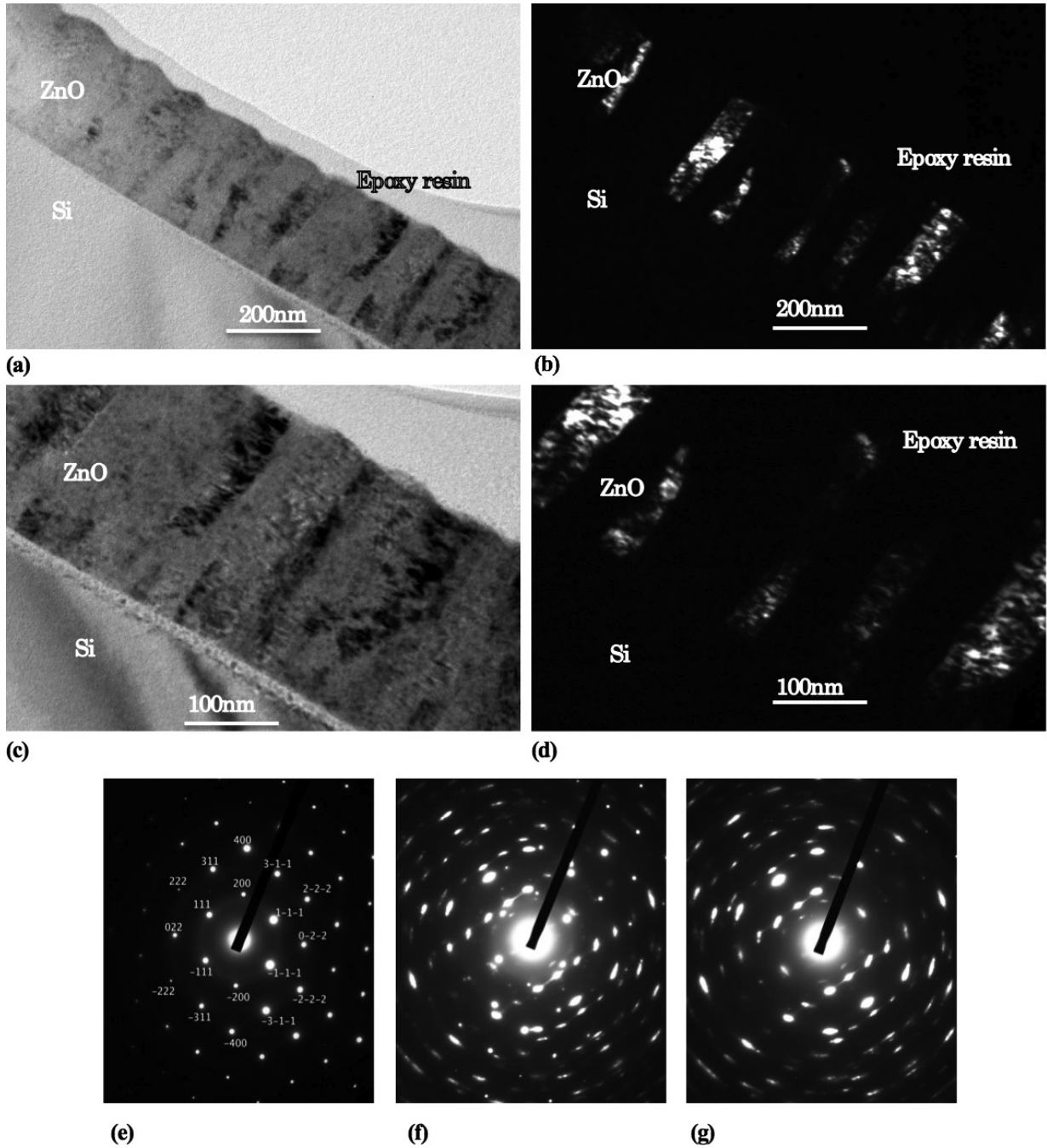


Fig. 2 Cross-sectional TEM images of ZnO films grown on Si (111) along the zone axis Si [01-1], (a) and (c) bright field (BF) image, (b) and (d) dark field (DF) image generated from ZnO (002) spot in the selected area electron diffraction (SAED) pattern as shown in (g), (e) SAED pattern on the Si (111) substrate, (f) SAED pattern on the interface between ZnO film and Si substrate, (g) SAED pattern on the ZnO film.

がわかる。DF像と併せて観察するとZnOの構造はSi(111)基板表面に垂直な方向に柱状構造になっていることがよくわかる。SAED像からZnO[002]方向に強く配向していることがわかる。倍率200k倍のDF像から柱状の直径が50nm以上あると考えられる。ここで、倍率200k倍のBF像において、SiとZnOとの界面に幅10nm～20nm程度のアモルファス層が観察される。自然酸化によるSi-O層か、スパッタリングの初期段階でSi表面が酸化されてできたSi-O層か、または、スパッ

タリングの初期段階にSi基板表面が高エネルギー粒子によりダメージを受けたアモルファスSi層かのいずれかと考えることができる。

プラズマアシストCVDにより、基板温度950℃、成長時間5分で成長させた3C-SiCをバッファ層にもつSi(111)基板上に、通常の高周波スパッタリングにより、ZnO薄膜を成長させた試料のXTEM像をFig. 3に示す。BF像からSiC膜厚とZnO膜厚はそれぞれ凡そ50nmと200nmである。DF像と併せて観察するとZnO

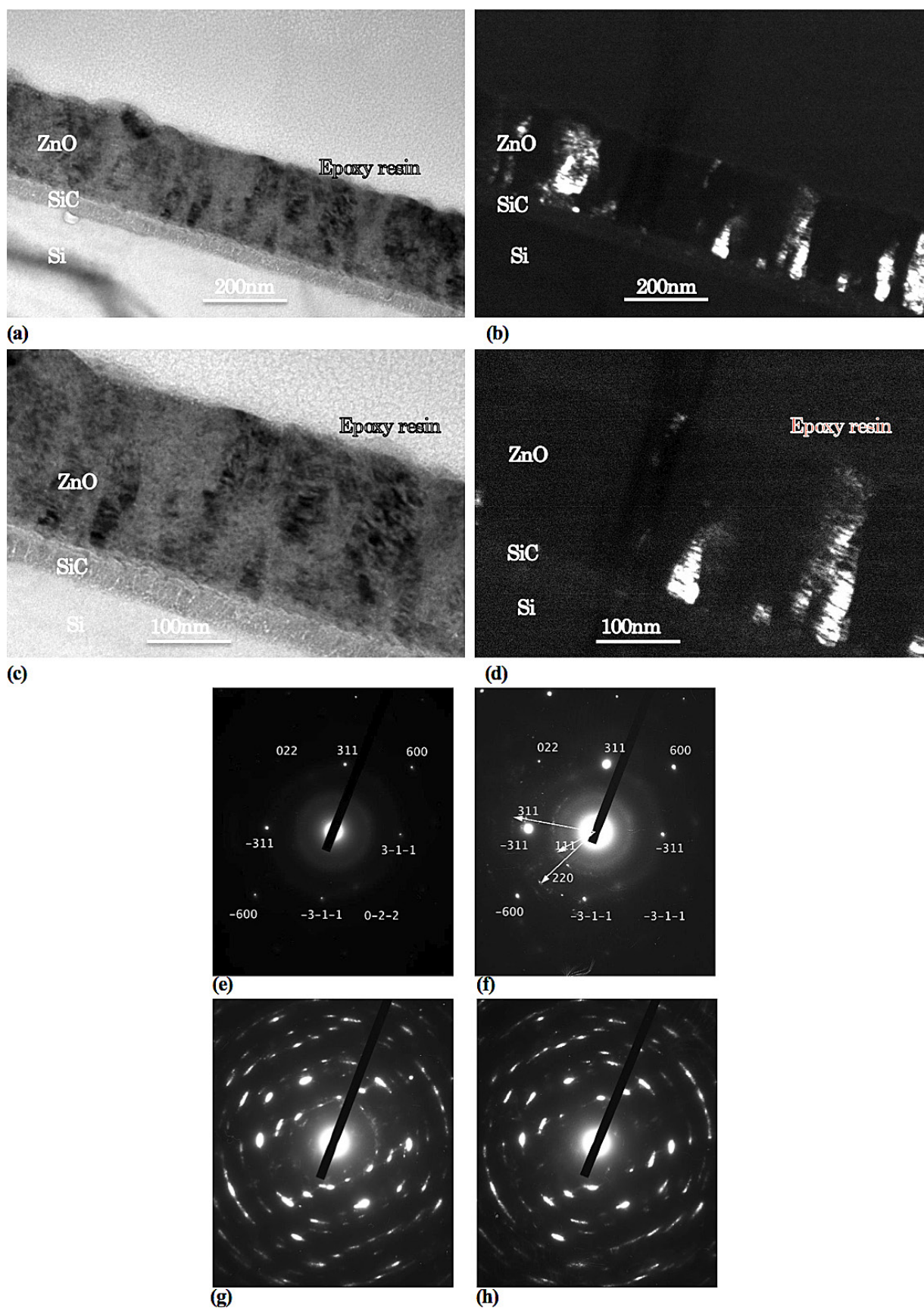


Fig. 3 Cross-sectional TEM images of ZnO films grown on Si (111) with 3C-SiC [5min] buffer layer, (a) and (c) bright field (BF) image, (b) and (d) dark field (DF) image generated from ZnO (002) spot in the selected area electron diffraction (SAED) pattern as shown in (h), (e) SAED pattern on the Si (111) substrate, (f) SAED pattern on the interface between SiC film and Si substrate, (g) SAED pattern on the interface between ZnO film and 3C-SiC buffer layer, (h) SAED pattern on the ZnO film.

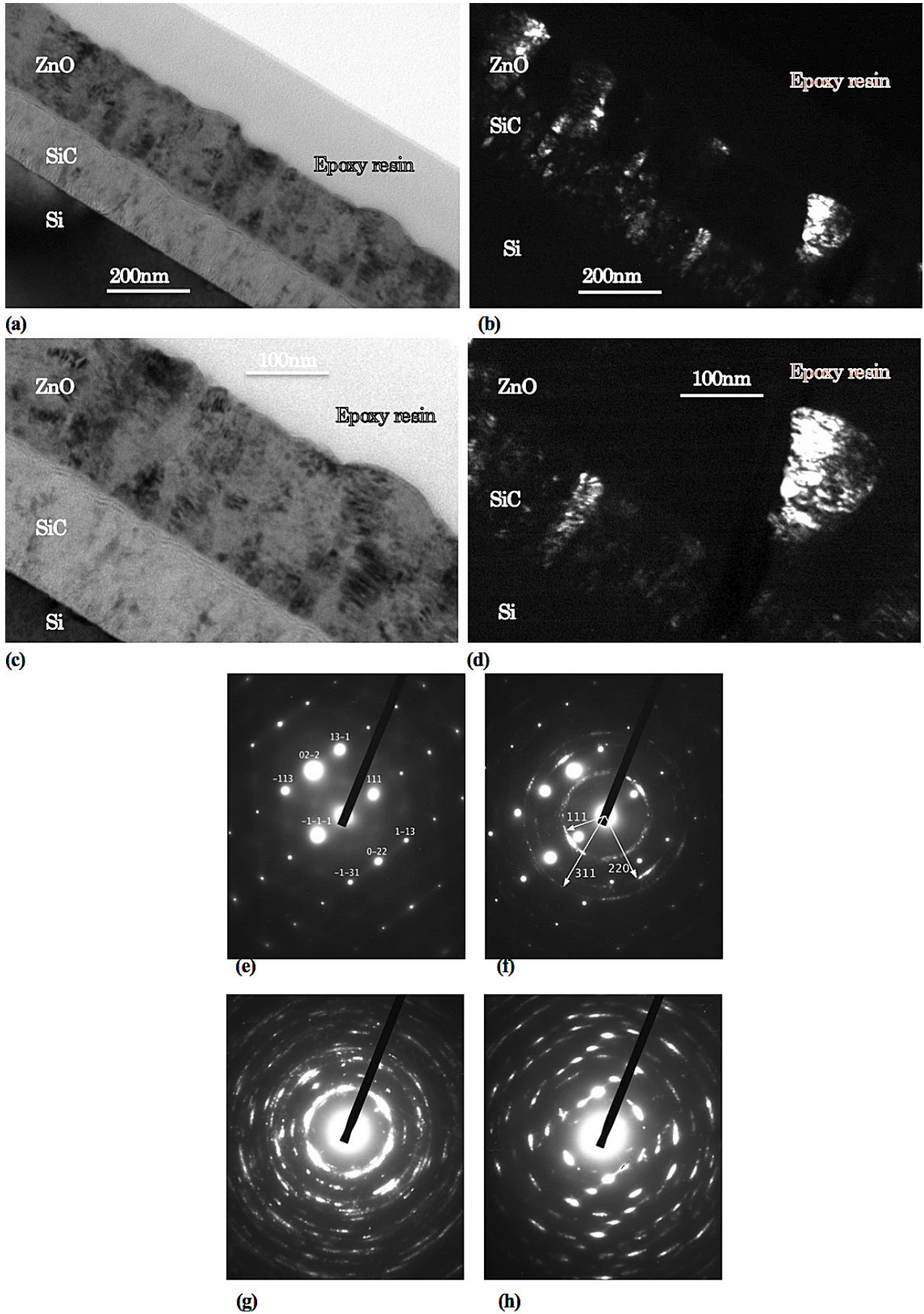


Fig. 4 Cross-sectional TEM images of ZnO films grown on Si (111) with 3C-SiC [10min] buffer layer, (a) and (c) bright field (BF) image, (b) and (d) dark field (DF) image generated from ZnO (002) spot in the selected area electron diffraction (SAED) pattern as shown in (h), (e) SAED pattern on the Si (111) substrate, (f) SAED pattern on the interface between SiC film and Si substrate, (g) SAED pattern on the interface between ZnO film and 3C-SiC buffer layer, (h) SAED pattern on the ZnO film.

の構造はSi(111)基板表面に垂直な方向に柱状構造になっていることがよくわかる。ZnO層に対応したSAED像からZnO[002]方向に強く配向していることがわかる。SAED像から注意することは、バッファ層であるSiCは非常に回折強度も弱く比較的ブロードに見える。ここでのSiCはFig. 1で示したような結晶の状態ではなく、アモルファスあるいは微結晶と言ったほうが妥当である。ZnO/SiC界面を注意深く観察するとやはりアモルファス層が存在することがわかる。プラズマアシストCVDによりSi(111)基板上に3C-SiCを成長させた段階では結晶であっても、スパッタリングの初期段階において何らかのダメージを受け微結晶化あるいはアモルファス化するものと考えられる。SiC/SiのXTEM試料を作成する際、イオンミリングを施すがSiがSiCより速くミリングされるため、SiCは基板としてダメージに強いと考えていたが、そんなに単純な機構でないことが示唆される。

プラズマアシストCVDにより、基板温度950°C、成長時間10分で成長させた3C-SiCをバッファ層にもつSi(111)基板上に、通常の高周波スパッタリングにより、ZnO薄膜を成長させた試料のXTEM像をFig. 4に示す。BF像からSiC膜厚とZnO膜厚はそれぞれ凡そ140nmと200nmである。DF像と併せて観察すると前述と同様、ZnOの構造はSi(111)基板表面に垂直な方向に柱状構造になっていることがよくわかる。ZnO領域だけに制限視野絞りを合わせたSAED像からやはりZnO[002]方向に強く配向していることがわかる。ZnO/SiC界面領域に制限視野絞りを合わせたSAED像からZnOの回折像がリングパターンになっており、界面ではZnOは多結晶になっていることがわかる。界面では結晶性が乱れる。倍率200k倍のBF像において、SiとZnOとの界面に幅10nm~20nm程度のアモルファス層がやはり観察される。SiCは難酸化材料であり、スパッタリング過程中に酸化するとは考え難い。よって、高エネルギー粒子の衝突により表面層がアモルファス化すると考えられる。しかしながら、SAED像ならびにDF像からSiCは柱状構造を示し、SiC[111]方向に配向構造が残っている。

バッファ層としてSiCを用いた効果を電子顕微鏡により試料断面を観察し、結果を考察してきたが、基板がSiであれ、またSiCバッファ層であれ、それぞれの界面層にアモルファス層を形成していること、ZnO側界面近傍は多結晶で結晶性が乱れているが、界面から離れると[002]方向に配向した結晶になる。

3-2 X線回折 (XRD)

通常の高周波スパッタリングによりSi(111)基板上にZnO薄膜を成長させた試料のXRDスペクトルをFig. 5に、プラズマアシストCVDにより、基板温度950°C、成長時間5分で成長させた3C-SiCをバッファ

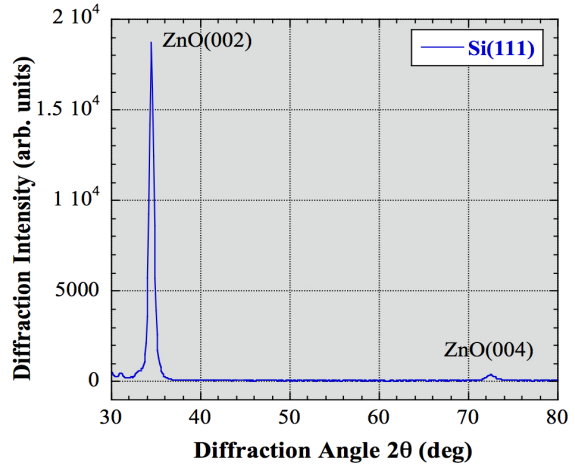


Fig. 5 XRD spectra of ZnO films deposited on Si (111) substrate.

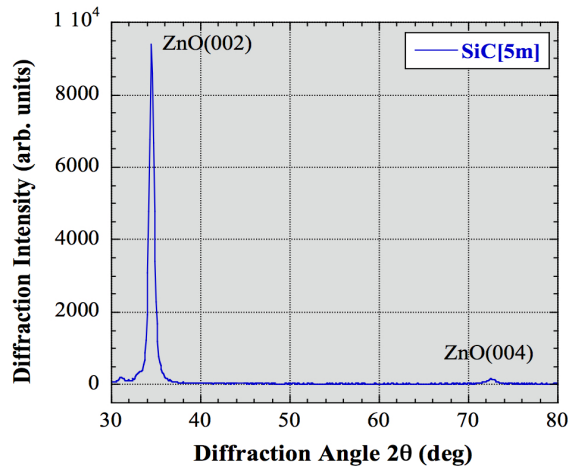


Fig. 6 XRD spectra of ZnO films deposited on Si (111) substrate with 3C-SiC [5min] buffer layer.

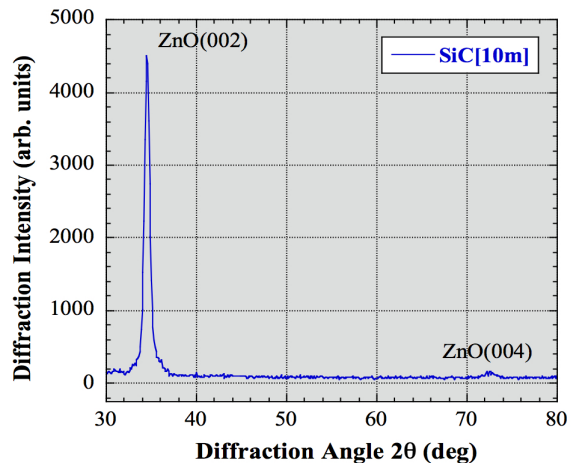


Fig. 7 XRD spectra of ZnO films deposited on Si (111) substrate with 3C-SiC [10min] buffer layer.

層にもつSi(111)基板上に、通常の高周波スパッタリングにより、ZnO薄膜を成長させた試料のXRDスペクトルをFig. 6に、プラズマアシストCVDにより、基板温度950°C、成長時間10分で成長させた3C-SiCをバッファ層にもつSi(111)基板上に、通常の高周波スパッタリングにより、ZnO薄膜を成長させた試料のXRDスペクトルをFig. 7にそれぞれ示す。回折角34.4°, 72.5°にZnO(002), ZnO(004)からのピークが観測される。その他は観察されず、このXRDスペクトルからは全て[002]軸に配向した(C軸配向)したZnO薄膜であると言える。ピーク強度としては、Si(111)基板, SiC[5min], SiC[10min]の順で強く、バッファ層が無いほうがより強くでる結果であるが、強度だけでは結晶性の評価はできないため、ZnO(002)ピークの半値幅(FWHM)を求めた。その結果、Si(111)基板の場合のFWHMは0.60°, SiC[5min]の場合のFWHMは0.57°, SiC[10min]の場合のFWHMは0.66°で、有意差は見られない。即ちSiCバッファ層の結晶性改善の効果は認められない。

XRDスペクトルの結果は、概ねTEM像から得られた解釈と一致するものと考えられることができる。しかしながら、XRDスペクトルだけではTEM像で得られた界面での情報が得られないため、何故バッファ層の効果が無いかの理由を見いだせない。

最後に今回準備したZnO薄膜は、全て300°Cでスパッタリングされたas-grown試料である。一方、前述に紹介したRFマグネトロンスパッタリングによる3C-SiCバッファ層がZnO薄膜の結晶性向上に効果があったという報告^{4,5)}は、全て600°C以上の高温で熱処理をした結果である。As-grown試料では我々の結果と同じくあまり結晶性の改善での効果はないようである。問題は、ZnOと基板の界面における基板のアモルファス化の回避がZnO薄膜の結晶性の改善の鍵であることが示唆される。

4 まとめ

ZnOを透明導電性薄膜材料としてだけでなく光電子デバイス材料として捉え、SiをZnO薄膜のための基板として考えると格子不整合や熱膨張係数から不利な材料であるが、Siの安価であること、大面積の単結晶が容易に手に入ることができ、集積オプトエレクトロニクスへの導入も容易になると考える。そこで、今回通常の高周波スパッタリングによりバッファ層として3C-SiCを堆積したSi(111)基板上にZnO薄膜を作製し、電子顕微鏡とXRDによりその薄膜の結晶評価を行い、3C-SiCバッファ層の効果を検討した結果、以下の知見を得た。

TEM像観察より、

- ・ ZnO薄膜自体はどの基板条件においても、C軸

配向をし、基板表面に垂直な柱状構造を示す。

- ・ どの基板条件においても、ZnO薄膜と基板との界面、基板側界面に10~20nmのアモルファス層が存在する。
- ・ 基板とZnO薄膜との界面、ZnO側界面におけるZnOの結晶性は多結晶になり、多くの欠陥が存在する。

XRDスペクトルより

- ・ どの基板条件においてもZnO薄膜自体は、C軸配向を示す。
- ・ ZnO(002)からの回折ピークの半値幅から基板の違いによる結晶性を比較した結果、どの基板条件においても有意差はない。

これらのことより、3C-SiCバッファ層の効果は今回の実験条件の範囲では有効で無いことが示された。特に注目することは、ZnOと基板界面にアモルファス層が存在し、この存在が基板の影響を受けない、即ちバッファ層も含めて、このアモルファス層がZnOの結晶性を決定していると考えられる。今後、スパッタリングによりZnO薄膜と基板界面にこのようなアモルファス層を抑制する方法を考える必要がある。

謝辞

X線回折は大同大学のX線回折装置(理学電機社製ATX-G)を使用させていただきましたことに感謝します。さらにX線回折データに関して多くのご指導を頂きました同大学名誉教授・坂 貢 氏に深く感謝します。

参考文献

- 1) 清水秀己, 徳重雄紀: 愛知教育大学研究報告, 芸術・保健体育・家政・技術科学・創作編. 2010, 59, pp. 56-61
- 2) 清水秀己, 萩原基文: 愛知教育大学研究報告, 芸術・保健体育・家政・技術科学・創作編. 2011, 60, pp. 71-79
- 3) Junjie Zhu, Bixia Lin, XianKai Sun, Ran Yao, Chaoshu Shi, Zhuxi Fu, Thin Solid Films 478 (2005) 218-222
- 4) Z.D. Sha, J. Wang, Z.C. Chen, A.J. Chen, Z.Y. Zhou, X.M. Wu, L.J. Zhuge, Physica E 33 (2006) 263-267
- 5) Duy-Thach Phan, Ho-Cheol Suh, Gwi-Yang Sang Chung, Microelectronic Engineering 88 (2011) 105-108
- 6) Hideki Shimizu and Takashi Watanabe, Material Science Forum Vols. 717-720 (212) pp 181-184

(2012年9月18日受理)