シリコン基板を用いた単結晶酸化亜鉛薄膜の
分子線エピタキシャル成長*小池 一步^{*1}・谷手 隆紀^{*2}・本傳 高義^{*2}・越智 秀^{*2}
佐々 誠彦^{*1,*2}・井上 正崇^{*1,*2}・矢野 満明^{*1,*2}

(受理2001年10月26日, 掲載決定2002年2月2日)

Molecular Beam Epitaxial Growth of the Single Crystalline
ZnO Films on Silicon SubstratesKazuto KOIKE^{*1}, Takanori TANITE^{*2}, Takayoshi HONDEN^{*2}, Hi-izu OCHI^{*2},
Shigehiko SASA^{*1,*2}, Masataka INOUE^{*1,*2} and Mitsuaki YANO^{*1,*2}^{*1}(Bio Venture Center, Osaka Institute of Technology,
5-16-1 Ohmiya, Asahi-ku, 535-8585 Osaka)^{*2}(New Materials Research Center, Osaka Institute of Technology,
5-16-1 Ohmiya, Asahi-ku, 535-8585 Osaka)

(Received October 26, 2001, Accepted February 2, 2002)

It has been difficult to obtain single crystalline ZnO films on Si substrates due to the oxidation of Si surface during initial ZnO growth. In this letter, we report the growth of single crystalline ZnO films on Si (111) substrates using a buffer layer of CaF₂. The films were grown by radical source molecular beam epitaxy, and revealed by x-ray diffraction to be in the c-axis orientation without in-plane rotational domains. An ultraviolet photoluminescence corresponding to the band-gap energy was dominant for the films even at room temperature. It is indicated by the results that the use of CaF₂ buffer layer is promising for the growth of high-quality ZnO (0001) films on Si (111) substrates.

1. はじめに

約3.4 eVのバンドギャップエネルギーを有する酸化亜鉛 (ZnO) は, 大きな励起子結合エネルギーと光吸収係数を持つ直接遷移型半導体である。最近, サファイア基板やフッ化カルシウム (CaF₂) 基板上に単結晶の ZnO 薄膜が得られるようになったことから, 短波長レーザーやセンサーへの応用に注目が集まっている¹⁻⁵⁾。しかしながら, デバイスの集積化を考慮すると, ZnO を汎用性の高いシリコン (Si) 基板上に成膜する

必要がある。この観点からいくつかの研究機関で Si 基板上への ZnO の成長が試みられてきたが, 成長初期に Si 表面が酸化してアモルファスになることから, 未だに単結晶 ZnO 薄膜が得られていない⁵⁻⁷⁾。今回我々は, Si とほぼ格子整合する CaF₂ をバッファ層に用いて基板表面の酸化を抑制し, その上に単結晶の ZnO 薄膜を得ることに成功したので報告する。

2. 実験と結果

エビクエスト社製の分子線エピタキシー (MBE) 装置を用いて p 形 Si (111) 基板上に Fig. 1 に示す試料構造を作製した。ZnO の成長には, K セルに充填した純度 7N の亜鉛と rf ラジカルガンを通した純度 6N の酸素を原料とした。Si 基板は有機溶媒で脱脂した後, 硝酸及

* 平成13年10月19日 第42回真空に関する連合講演会で講演

^{*1} 大阪工業大学 バイオベンチャーセンター (〒535-8585 大阪市旭区大宮 5-16-1)^{*2} 大阪工業大学 新材料研究センター (〒535 8585 大阪市旭区大宮 5-16-1)

Fig. 1 Schematic of a ZnO/Si (111) sample with CaF_2 buffer layer.

びフッ酸溶液でエッチングして MBE 装置に装着した。この基板を成長直前に真空中で10分間ほど800°Cに加熱し、基板表面の自然酸化膜を除去して清浄表面を得た。その上に、 CaF_2 粉末を充填した K セルからの分子線を用いて、厚さ30 nm の CaF_2 バッファー層を成長した。ZnO 薄膜の成長は、先ず250°Cで厚さ10 nm の低温成長層を形成し、この低温成長層に750°C・5分間の熱処理を加えた後、500°Cの高温で厚さ0.6 μm の ZnO 薄膜を積層した。このように ZnO を低温と高温で二段階成長させることは、c 軸に配向した ZnO 薄膜を得る有効な手段として報告されている¹⁾。ZnO 成長中は、Zn の分子線強度を 1.5×10^{-4} Pa、酸素流量を0.30 ccm*³、rf 電源の出力を350 W に設定した。成長中の膜表面は反射高速電子線回折 (RHEED) でその場観察した。また、比較用として Si(111) 基板上に直接 ZnO を二段階成長した試料も作製し、 CaF_2 バッファー層の有無の違いを調べた。作製した試料について、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた表面粗さ解析、 $\text{CuK}\alpha$ 特性 X 線を用いた θ -2 θ スキャンと正極点測定、He-Cd レーザー (波長325 nm、出力2 mW) を励起光源としたフォトルミネッセンス (PL) 測定を行った。

Fig. 2 の(a)と(b)は、酸化膜除去を行った Si(111) 基板上に CaF_2 層を介して ZnO を成長した場合 (CaF_2 層有り)と、ZnO を直接成長した場合 (CaF_2 層無し)の、各成長ステップにおける RHEED パターンである。 CaF_2 層有りの場合、ZnO の成長を開始した直後に CaF_2 層からのストリークパターンに加えて ZnO からのバルクスポットが現れ、ZnO 成長開始のごく初期に格子緩和する様子が観測された。この低温成長層からのスポットパターンは、熱処理とその後の高温成長によって

Fig. 2 RHEED patterns of two different ZnO/Si (111) samples; (1) before LT-ZnO growth, (2) after LT-ZnO growth, (3) after annealing at 750°C, and (4) after ZnO growth. (a) and (b) are the samples with and without CaF_2 buffer layer, respectively.

半値幅の狭いストリーク状のパターンに回復した。このようなストリークパターンは最初から高温で成長した場合には得られず、二段階成長が結晶性及び表面平坦性の改善に有効であることを示している。また、このストリークパターンには電子線入射方位依存性が明確に観測されたことから、回転ドメインを含まない単結晶膜になっていることが示唆された。一方 CaF_2 層無しの試料においては、ZnO の成長を開始した直後に、清浄な Si 表面を示す 7×7 の RHEED パターンがリング状のパターンに変化した。これは、ラジカル酸素が基板と反応して表面に SiO_x のアモルファス層が生成された結果である。低温成長した ZnO 表面からのリング状のパターンは、熱処理とその後の高温成長によってスポット状に回復した。しかし、回折パターンに電子線入射方位の依存

*³ ccm: 1 気圧室温における気体流量を 10^{-6} m³ 毎分を単位として示したものの。

Fig. 3 X-ray diffraction of ZnO {10 $\bar{1}$ 1} pole figures for the c-axis oriented ZnO films with and without CaF₂ buffer layer.

Fig. 4 X-ray rocking curves for the ZnO (0002) reflections from the samples (a) with and (b) without CaF₂ buffer layer. For comparison, curve (c) is shown for the Si (111) reflection from a substrate.

性が殆ど無く、多結晶膜になっていることが判った。また AFM にて CaF₂ バッファ層の有無による表面粗さ (平均 2 乗粗さ) の違いを調べた結果、CaF₂ 層無しで 3.3 nm, CaF₂ 層有りで 2.5 nm となり、CaF₂ 層を用いることで平坦性が向上していることが判った。

次に、ZnO 薄膜の構造を解析するため、X 線回折の θ -2 θ スキャンを行った。その結果、CaF₂ バッファ層層

Fig. 5 Photoluminescence spectra measured at 20 K from the samples with and without CaF₂ buffer layer.

の有無にかかわらず Si 基板の (111) 反射と ZnO 薄膜の (0002) 及び (0004) 反射のみが現れた。このことから、ZnO が c 軸に強く配向していることが判る。なお、CaF₂ バッファ層を用いた場合でも二段階成長を用いなければ ZnO 薄膜にミスオリエンテーションが混入し、c 軸に配向した ZnO 薄膜を得るためには ZnO の低温バッファ層が必須であることも確認された。CaF₂ バッファ層の有無による面内単結晶性の差異は、{10 $\bar{1}$ 1} を極点とした X 線回折の極点図によって調べられた。Fig. 3 の (a) と (b) に測定結果を示す。ZnO の結晶構造に対応した六回対称の極点が (a) のみに現れているこの図から、CaF₂ 層無しの試料には無数の回転ドメインが含まれているのに対し、CaF₂ 層有りの試料には回転ドメインが全く含まれていないことが判る。このことは、前述の電子線回折における入射角依存性を調べた結果と矛盾しない。さらに両者の結晶性を比較するために、ロッキングカーブを求めた。Fig. 4 の (a) と (b) に両試料から得られた結果を示す。Fig. 4(c) はシリコン基板から得られた結果で、本測定に使用した X 線回折装置の特性を示すため、参考として添付した。CaF₂ バッファ層を挿入した場合に、ロッキングカーブの半値幅が大幅に狭まっていることから、結晶性が改善されていることが判る。以上の結果から、CaF₂ 層で Si 基板の表面酸化を防止することが、回転ドメインの無い高品質な ZnO 薄膜を得る有効な手段であることが示された。

CaF₂ 層の有無による ZnO 薄膜の結晶性の違いを比較するため、両試料に対して 20 K における PL 測定を行った。Fig. 5 の (a) と (b) に示すように、CaF₂ 層無しの

試料からは約1.8 eVと約2.2 eVに深い準位からの幅広いピークが、CaF₂層有りの試料からはバンド端近傍からの鋭いピークが、それぞれ支配的に現れた。深い準位からの発光は、結晶中で酸素が抜けた場合やZnが格子間位置に侵入した場合に観測されると報告されている^{8,9)}。特に、2.2 eVに位置するピークは酸素欠損に基づく発光として知られており⁹⁾、CaF₂層を用いなかった場合にはZnOの膜質が劣悪であることを示している。一方、CaF₂層有りの試料で観測された3.36 eVと3.33 eVに位置する鋭いピークは、それぞれ中性アクセプタおよびドナーに束縛された励起子からの発光と考えられる⁴⁾。両ピークの半値幅が約7 meVと狭いことから、サファイア基板上に成膜したZnOに匹敵する高品質膜であると考えられる^{2,3)}。なお、両試料ともに観測された3.25 eVに位置するブロードなピークは、温度上昇とともに消失する浅い準位からの発光であり、格子間位置にZn原子が侵入して形成された欠陥準位⁹⁾や不純物準位に基づいていると考えられるが、今のところ起源を断定出来ていない。

CaF₂層有りの試料に対してPLスペクトルの温度依存性を調べた。その結果、束縛励起子からの発光ピークは温度上昇とともに弱くなり、100 Kを越えると自由励起子からの発光ピークに置き換わった。このピークは深い準位からの発光を伴うことなく、室温まで支配的に現れた。この現象は、サファイア基板やCaF₂基板上に成膜した高品質ZnO薄膜においても観測されており、ZnOの励起子結合エネルギーが60 meVと大きいことを反映して、室温でも自由励起子が安定して存在していることを意味している^{3,4)}。また、室温におけるピーク半値幅が70 meVと狭かったことから、サファイア基板上に成膜したZnO薄膜に匹敵する結晶性を有することが

期待できる³⁾。以上のことから、ZnO成長初期にSi基板の表面酸化を抑制することが、高品質なZnO薄膜を得る有効な手段であることが示された。

3. ま と め

Si基板上に直接ZnOを成長させると、ZnO成長初期に基板の表面が酸化される為に単結晶のZnOを得ることが出来なかった。我々はCaF₂をパッファー層とすることで、Si(111)基板上に高品質なZnO(0001)薄膜を得ることに成功した。このことは、シリコンエレクトロニクスと集積化したZnOデバイスの実現を可能にするものである。

【文 献】

- 1) H. J. Ko, Y. F. Chen, J. M. Ko, T. Hanada, Z. Zhu, T. Fukuda and T. Yao: *J. Crystal Growth*, **207** (1999) 87.
- 2) A. Ohtomo, M. Kawasaki, Y. Sakurai, Y. Yoshida, H. Koinuma, P. Yu, Z. K. Tang, G. K. L. Wong and Y. Segawa: *Mat. Soc. Eng.*, **B54** (1998) 24.
- 3) D. M. Bagnall, Y. F. Chen, M. Y. Shen, Z. Zhu, T. Goto and T. Yao: *J. Crystal Growth*, **184/185** (1998) 605.
- 4) H. J. Ko, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, I. Kobayashi and H. Uchiki: *Appl. Phys. Lett.*, **76** (2000) 1905.
- 5) K. Iwata, P. Fons, S. Niki, A. Yamada, K. Matsumura, K. Nakahara, T. Tanabe and H. Takasu: *J. Crystal Growth*, **214/215** (2000) 50.
- 6) J. H. Choi, H. Tabata and T. Kawai: *J. Crystal Growth*, **226** (2001) 493.
- 7) M. Watanabe, Y. Maeda and S. Okano: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39** (2000) L500.
- 8) 田畑 仁, 川合知二: *固体物理*, **35** (2000) 42.
- 9) X. L. Wu, G. G. Siu, C. L. Fu and H. C. Ong: *Appl. Phys. Lett.*, **78** (2001) 2285.