

HEATE 法による ZnO 単結晶のエッチング特性評価とナノ構造の作製

Etching characteristics of (0001)ZnO single crystal and fabrication of nanostructures by hydrogen environment anisotropic etching technique (HEATE)

上智大・理工¹, 上智大フォニクス研究センター², 上智大半導体研究所³, 伊藤 大智¹, 森谷 祐太¹, 菊池 昭彦^{1,2,3}
Sophia Univ.¹, Sophia Photonics Research Center.², Sophia Semiconductor Research Inst.³
Daichi Ito¹, Yuta Moriya¹, Akihiko Kikuchi^{1,2,3} E-mail: kikuchi@sophia.ac.jp

はじめに: ZnO は 3.4 eV の直接遷移型ワイドバンドギャップや 60 meV の大きな励起子結合エネルギーを持つ半導体であり、センサーや LED、UV 検出器等の多様なナノデバイス応用[1]が報告され、ナノ構造作製技術に関する研究も盛んに行われている。我々は低加工損傷で微細加工が可能な半導体加工技術である水素雰囲気異方性熱エッチング (HEATE) 法を提案し、GaN や Ga₂O₃ 単結晶のエッチング特性や、ナノ LED の作製等について報告してきた[2-4]。今回、HEATE 法を ZnO 単結晶に適用し、エッチング特性の調査、ナノ構造の作製、及び熱力学的解析を行なったので報告する。

実験: 水熱合成法で成長された厚さ 500 μm の c 面 ZnO 単結晶の表面に ALD 法で厚さ 10 nm の SiO₂ を成膜した。次に電子線リソグラフィ、真空蒸着、リフトオフにより厚さ 25 nm の Ti ナノパターンを作製し、これをマスクとしてドライエッチングでナノパターンを SiO₂ に転写した。試料に HEATE 法 (100 Pa, 489-747 °C) を適用し、形成されたナノ構造を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察し、形状やエッチングレートを評価した。また、ZnO の熱分解反応の熱力学的解析を行って実験結果と比較した。

結果と考察: Fig.1(a)に HEATE 法で作製した ZnO 構造の深さ方向と横方向のエッチングレートを示す。温度の増加に対してエッチングレートはどちらも指数関数的に増加した。Fig.1(b)にはエッチングレートのアレニウスプロットを示す。活性化エネルギーを算出すると深さ方向では 121 kJ/mol、横方向では 143 kJ/mol となった。Fig.2 は熱力学計算で求めた水素分圧 100Pa における Zn 平衡分圧のアレニウスプロットであり、活性化エネルギーは 116.2 kJ/mol であり実験値と近い値であった。一方、100 Pa の不活性ガス (IG) 下での活性化エネルギーの計算値は 317.7 kJ/mol であり、水素によって ZnO の熱分解が促進され、低温でのエッチングが可能となっていることが示された。

Fig.3(a)-(d)に HEATE 法(100 Pa, 572 °C, 30 min)によって作製した ZnO ナノ構造を示す。エッチング形状の詳細は講演にて報告する。

まとめ: ZnO 単結晶に HEATE 法を適用しエッチングレートの温度依存性を調査した。算出された活性化エネルギーは熱力学的計算の結果と近いものとなった。また、ZnO ナノ構造の作製を行なった。HEATE 法が形状および位置制御性の高い ZnO ナノ構造の作製方法であることが示された。

謝辞: 本研究は JST CREST JPMJCR18T4, JSPS 科研費 JP19K22147, JP17H02747 の援助を受けた。

参考文献: [1]e.g. O. Lupan, G. Chaic et al, Microelectron. J. 38(2007)1211. [2]R. Kita et al. Jpn. J. Appl. Phys. 54(2015)046501. [3]K. Ogawa et al. Phys. Stat. Sol. A, 214(2017)1600613. [4] 大江他, 第80回応物講演会21p-B31-6(2019)北大.

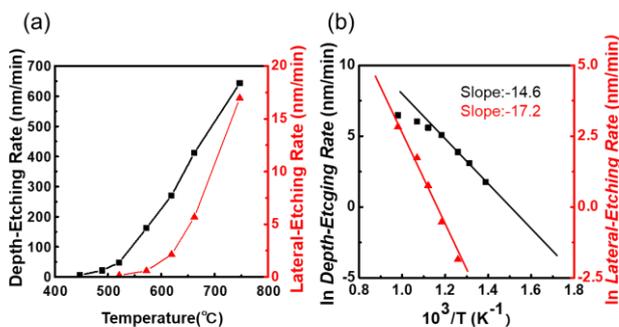


Fig.1 Depth- and lateral- etching rates of ZnO as the functions of temperature in HEATE (P=100 Pa) (a) and Arrhenius-type plot (b).

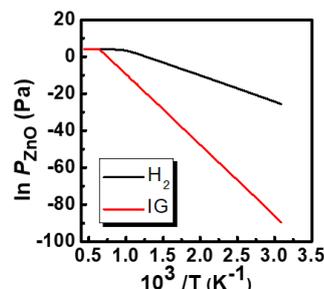


Fig.2 Arrhenius-type plot of Zn equilibrium partial pressure as the functions of temperature.

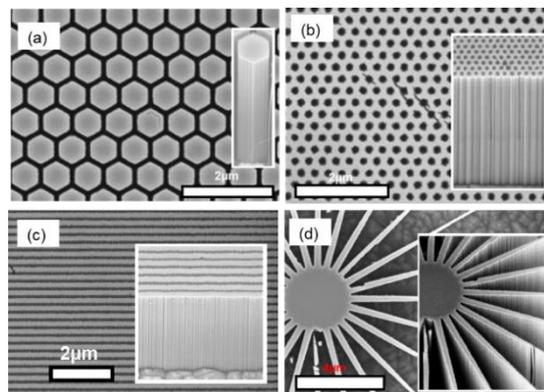


Fig. 3 SEM images of ZnO- (a) nanopillar array (d=707 nm, h=4850nm) and (b) nanohole array (d=180nm, h=4860nm) and (c) nanostripe array (d=707nm, h=4850 nm) and (d) star structure (h=4900nm).