酸化亜鉛単結晶基板の極性面の違いによる 表面処理方法とエピタキシャル成長過程の相違†

中 村 立* 藤 村 紀 文**

The Difference of Surface Treatment Method for ZnO Single Crystals and the Epitaxial Growth Process Occurred by the Difference in the Surface Polarity

by

Tatsuru NAKAMURA* and Norifumi FUJIMURA**

The difference of surface treatment method for ZnO single crystals and the epitaxial growth process occurred by the difference in the surface polarity has been studied. In the case of O-polar ZnO single crystal surface, annealing in ceramics box made of ZnO is effective to obtain atomically flat step and terrace surface structure. In the case of Zn-polar ZnO, chemical etching treatment is required to obtain pit free surface. The ZnO single crystal and homo-epitaxial films with atomically flat step and terrace surface structure were obtained for each polar surface. The effect of polarity on the surface treatment process and epitaxial growth process are discussed.

Key words : ZnO single crystal, Surface polarity, Surface treatment, Thin film, Epitaxial growth

1 緒 言

酸化亜鉛 (ZnO) は 3.37 eV のバンドギャップを有する直接遷移型半導体であり、その基礎吸収端を紫外域に有するため可視光に対して透明である。このような特徴から透明トランジスタや透明電極等の透明デバイス、また紫外光デバイス等への応用が期待されている。^{1)~3)} また、ZnO の結晶構造 (ウルツァイト構造) は中心対称性を持たないために、*c* 軸方向に自発分極や圧電性を有する。そのため、ZnO をベースとしたヘテロ接合では界面に分極差に起因する 2 次元電子ガスが生成する。近年その移動度が低温で $10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超え、分数量子ホール効果が観測されるなど注目されている。⁴⁾ しかも、単結晶基板を利用したホモエピタキシャル成長が可能であるため、デバイス応用に関して有利である。しかしながら、ZnO 単結晶には *c* 軸方向に極性が存在し、その極性面の違いによる基板の表面処理方法の相違やその上に成長したエピタキシャル膜の成長過程に変化が生じることが予想されるものの、両者を比較検討した報告例はない。

一般に酸化物基板の表面処理には、原子層レベルで平坦な表面を得るためウェットエッチングや高温熱処理などの方法が用いられる。^{5)~7)} ZnO 基板においてもこれらの手法がとられることが多くこれまで多数の報告例がある。O 極性 ZnO 基板については ZnO セラミックボックス中での熱処理を行うことで、Zn 原子の脱離を抑制しピットの生成を防ぐことが可能であることが報告された。⁸⁾ 一方、Zn 極性 ZnO では HCl や HNO₃ を用いたウェットエッチングや熱処理を行った報告がある。^{9), 10)} 当研究室ではこれまで酸素極性 (000-1) ZnO において、熱処理によって平

坦化された ZnO 基板表面を作製し、その上に ZnO および Zn_{1-x}Mn_xO 薄膜がシュードモルフィック成長することを報告している。^{11), 13)} 本論文では、Zn 極性 (0001) 面の表面処理方法について検討し、極性面の違いによって生じる基板の表面処理方法の相違からやその上に成長したエピタキシャル膜の成長過程の変化に関して議論した。

2 実験方法

実験には化学機械研磨 (CMP) が施された水熱合成 ZnO 単結晶基板 (東京電波製) を用いた。¹⁴⁾ ZnO の各極性面に対して、ウェットエッチングおよび熱処理を施し、原子層レベルの平坦性を有する基板表面を得るための検討を行った。その後、最適な表面処理を施した基板上にパルスレーザー堆積 (PLD) 法によって ZnO ホモエピタキシャル薄膜を製膜した。成長条件の最適化に対しては、ZnO ターゲットにレーザーを照射した際に発生するブルームと呼ばれるプラズマの発光を解析し O* および Zn* 活性種の生成状態を調べ、利用した。作製した薄膜は、X 線回折 (XRD)、反射高速電子線回折 (RHEED)、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて結晶構造、表面構造あるいは表面形態の観察を行った。

3 結果と考察

3.1 ZnO 単結晶基板の表面処理

ZnO 薄膜の成長に極性が及ぼす影響を調べるため、まず O 極性および Zn 極性のそれぞれでエピタキシャル成長に適した前処理方法についての検討を行った。酸化物基板では一般に 1000℃ 前後の高温熱処理により基板の平坦化が可能であるため、同様に ZnO 基板の熱処理を行った。O 極性 ZnO 基板に有機洗浄、HF エッチングを

† 原稿受理 平成 23 年 3 月 14 日 Received 14. Mar, 2011 ©2011 The Society of Materials Science, Japan

* 大阪府立大学大学院工学研究科 〒599-8531 堺市中区学園町, Graduate School of Eng., Osaka Prefecture Univ., Naka-ku, Sakai, 599-8531

** 正 会 員 大阪府立大学大学院工学研究科 〒599-8531 堺市中区学園町, Graduate School of Eng., Osaka Prefecture Univ., Naka-ku, Sakai, 599-8531

施した後, ZnO セラミックボックスに入れ大気中で 950°C, 10 時間の熱処理を行った. Fig. 1 に熱処理後の AFM 像を示す. 熱処理後の O 極性 ZnO 基板表面には 1/2 ユニットセル相当のステップ & テラス構造が確認でき, きわめて平坦性が高いことがわかる.

Zn 極性 ZnO についても O 極性と同様の検討を行った. Zn 極性面の場合, そのエッチング速度が O 極性面と比べて速いため, ウェットエッチングを施したとき結晶中の転位に起因すると思われるエッチピットが容易に発生する.¹⁴⁾したがってエッチング以外の方法による基板の表面処理が望まれる. 有機洗浄と超純水洗浄を行った後, ZnO セラミックボックス中で大気雰囲気中の熱処理を行った. Fig. 2 に熱処理時間 30 分とした時のアニール温度依存性を示す. アニール温度が 800°C 以上でステップ構造の出現が確認できるものの, 析出物が確認出来る. また, これらのステップはバンチングしている.

そこで, アニール処理雰囲気の詳細を検討を行った. Fig. 3 に基板洗浄後に大気中 800°C のアニールを施した後の Zn 極性 ZnO 基板を真空チャンバー内で 10 分間アニールを行った結果を示す. アニール時間の増加に伴い, ステップバンチングが生じ, 表面平坦性が劣化している. 次に

アニール温度を 800°C に固定し, チャンバー中の酸素ガス圧力を変化させたところ, 酸素ガス圧が 1×10^{-3} Torr 以上で表面の荒れが生じている. 酸素雰囲気中の熱処理においては特に 800°C 付近の温度域で Zn 極性表面への亜鉛の析出が報告されている.¹⁵⁾この報告と同様に, 酸素雰囲気中の熱処理によって酸素原子の優先的脱離が生じ, 表面に過剰亜鉛の析出が起こっているものと思われる.

3・2 Zn 極性 ZnO 基板のウェットエッチング

前節の結果から, 基板の加熱が表面に及ぼす影響をより小さくするためには, 予め基板表面近傍をストイキオメトリな状態に近づけておくことが重要であると考えられる. そこでウェットエッチングにより最表面のダメージ層を除去しストイキオメトリな ZnO 表面を得ることを検討した. ただし, ZnO の Zn 極性表面はウェットエッチングにより容易にエッチピットを生成するため,¹⁶⁾エッチング時間や溶液の pH に注意した.¹⁷⁾また, 基板表面がパーティクル汚染された状態での有機洗浄 (超音波洗浄) は表面へのダメージが大きくエッチングの際にエッチピットの生成が促進されることも実験的に確認された. したがって, 表面ダメージの少ない予備洗浄を検討した. 検討した表面処理プロセスを以下に示す

1. UV オゾン処理
2. 超純水リンス
3. HF+NH₄F (BHF) エッチング
4. 超純水リンス
5. エタノール超音波洗浄

洗浄前の基板には CMP 研磨によるダメージ層が存在し, さらにその上に有機・無機汚染物が付着しているものと考えられる. この状態での超音波洗浄を行うことによって基板にダメージが入り, エッチピットの初期核が形成すると予想される. そこで湿式洗浄の前に UV オゾン処理を導入した. これによって表面の有機物のほとんどは分解されるものと期待出来る. さらに UV オゾン処理により親水性が向上するため, 超純水を用いてリンス処理した時の洗浄効果も期待でき, 基板へのダメージが少ない状態でエッチング工程に移行できると考えられる.

Fig. 4 に pH = 6.5 の BHF を用いて ZnO 基板のエッチングを行った場合の表面形態変化のエッチング時間依存性を示す. エッチングの進行に伴い, ステップ構造が形成されステップ端の形状が徐々に直線へと変化する. ステップ端は 1 分間のエッチングで直線状になり, この段階で基板表面のダメージ層が十分除去されたものと考えられる. それ以上の時間のエッチングはステップバンチングやエッチピットの形成をもたらし, 20 分間エッチングを行った試料には直径 10 μ m ほどの大きな六角形型のエッチピットが確認できる. Fig. 5 はエッチング時間を変化させた際の表面 RMS 粗さの変化を示している. ZnO 基板は研磨処理によって平坦化されており RMS 値は低い. しかしながら, エッチングを施すことで表面にステップ構造が出現し, RMS 値は増大する. Fig. 4 で 1 分間エッチングを行った試料の平均ステップ高さは 0.52nm であり, これは ZnO の 1 ユニットセルに相当する. エッチン

Fig. 1 AFM image of O-polar ZnO surface after optimized surface treatment.

Fig. 2 AFM images of Zn-polar ZnO surface before (a) and after annealing at 700 (b), 800 (c), 900 °C (d).

Fig. 3 AFM images of annealed Zn-polar ZnO substrates under different oxygen pressure.

Fig. 4 Time dependence of surface morphology change for Zn-polar ZnO substrates treated with BHF (pH = 6.5) solution.

Fig. 5 Change in RMS roughness of BHF (pH = 6.5) treated Zn-polar ZnO substrates as a function of etching time.

グ時間が1～10分の間はRMS値に大きな変化は見られないものの、エッチング時間が10分間を超えるとRMS値が再び増大し始める。これはエッチングの進行によりエッチピットを含め表面全体の荒れが生じているためであると考えられる。そこでエッチピットが生じないような短時間のエッチングで均一なステップ構造を得るための方法を検討した。

Fig. 6にpH = 5.5のBHFを用いてエッチングを行った

Fig. 6 Time dependence of surface morphology change for Zn-polar ZnO substrates treated with BHF (pH = 5.5) solution.

ZnO基板のAFM像を示す。pH = 6.5のBHF溶液を用いた場合、ステップ端が直線状に変化するまでに1分間の時間を必要とするがpHを減少させることで30秒という短時間でのエッチングで直線かつテラス幅の狭いステップ構造を得ることができた。

このpHを変化させた時の表面形態の変化をFig. 7に示す。pH = 6.5の溶液中ではエッチングが生じる核の発生密度が低いため、最表面のダメージ層全体が除去される前にダメージ層より深い結晶領域までエッチングが進行しており、その領域内に存在する転位線に沿ってエッチングレートが速くなり、その結果エッチピットが形成すると考えられる。一方、pH = 5.5の場合には、エッチングの核発生密度が高く、表面が均一にエッチングされる。そのため結晶領域のエッチング量を抑制でき、その結果エッチピットの形成を抑えることができると考えられる。

3・3 極性の相違がホモエピタキシャル薄膜の成長過程に及ぼす影響

前節の検討により、Zn極性ZnO基板に新たな表面処理方法を用いることによりエッチピットの形成を抑制しながら、かつ基板表面のダメージ層を除去できることを示した。しかしながらこれらの基板の上にZnO薄膜を成長させる場合、真空チャンバー内で基板温度を上昇させるプロセスのアニール効果を検討しなければならない。

Fig. 8にZn極性ZnO基板にBHFエッチングを施した後、真空チャンバー中で800℃の加熱処理を行った結果を示す。酸素ガスを導入した場合とそうでない場合とで、ともに熱処理による表面平坦性の劣化が抑制されて

Fig. 7 Schematics of Zn-polar ZnO surface during wet-etching treated by BHF with the pH of 6.5 (a), and pH of 5.5 (b).

Fig. 8 Surface morphology of annealed Zn-polar ZnO substrates treated by BHF with the pH of 6.5 under vacuum (a) and oxygen ambient (b).

いる。Fig. 3 では基板表面のダメージ層が十分に除去されなかったために、熱処理によって過剰亜鉛等の析出が生じたものと思われる。ウェットエッチングにより表面ダメージ層が除去され、ストイキオメトリに近いバルク領域を表面に露出させた結果、熱処理による表面形態の変化を抑制できたものと考えられる。

このような基板を用いて、PLD 法により成長温度およびレーザーエネルギー密度を変化させ ZnO ホモエピタキシャル薄膜の製膜を行った。Fig. 9 に表面処理した Zn 極性 ZnO 上に製膜した薄膜の AFM 像を示す。600℃で成長した薄膜にはラフネスの大きなグレインや、ピットを伴う 3 次元成長が確認される。成長温度の上昇に伴い薄膜は 3 次元成長から 2 次元成長へと移行し、表面平坦性は向上する。成長温度が 750℃の試料はいずれも高い平坦性を示し、低温成長した試料において観察されるピットは消失している。ZnO の成長においては、O 終端表面上の過剰な Zn 吸着原子が他のテラス上へホッピングする過程でピットが形成される。¹⁸⁾特に Zn 極性 ZnO の最表面 O は 3 本のダングリリングボンドを有し、O 極性表面と比べ Zn 吸着原子を脱離させるために高いエネルギーを必要とするため、ピットを形成しやすいと考えられる。成長温度の上昇により過剰 Zn のホッピングが抑制され、脱離が生じたためピットの形成が抑制されたと考えられる。したがって、表面平坦性の高いホモエピタキシャル薄膜を得るための基板温度は、O 極性面への成長よりも Zn 極性面に成長する方が高い成長温度が必要であることが分かった。

また、レーザーエネルギー密度の変化に対する ZnO 薄膜の表面形態の変化において、最も平坦性の高くなる条件が存在する。レーザーエネルギー密度を変化させたとき、プルーム中の O* および Zn* の発光強度はレーザーエネルギー密度の増加に伴い O* と Zn* の発光はともに増加する。またその強度比 O*/Zn* も増加することから、O/Zn 供給比が O 過剰条件へと変化することが予想される。以

上の結果から、温度（熱エネルギー）だけでなく O/Zn 供給比や成長速度が薄膜の成長モードに大きな影響を与えていることが示唆される。

Fig. 10 に最適条件の表面処理を行った後の O 極性 (a) および Zn 極性 (b) ZnO 単結晶基板の AFM 像を示す。ともに最適な原子レベルで平坦なステップとテラスからなる表面を有している。さらにこれらの極性の異なる基板上にホモエピタキシャル ZnO 膜を成長させた。O 極性 (c) および Zn 極性 (d) とともに明瞭なステップ & テラス構造が確認出来る。

O 極性および Zn 極性の基板の表面処理方法を開発し、それぞれの表面へのホモエピタキシャル成長を試みた。極性の違いによって、表面処理方法や薄膜成長過程が異なっていた。その相違は、主に表面のダングリリングボンドの数の相違によって生じていると考えられる。すなわち、Zn 極性 ZnO の最表面 O は 3 本のダングリリングボンドを有し、O 極性表面と比べ Zn 吸着原子を脱離させるために高いエネルギーが必要であることがそれらの相違の原因であると推測される。表面処理方法に関しては、非化学量論組成に変化しやすい Zn 極性基板の場合、表面の研磨によって生じたダメージ層を短時間の化学エッチング処理で取り除くことが重要であり、そうすることによって、過剰 ZnO を抑制出来るとともに基板中に存在する転位などの欠陥を核としたエッチピットの形成を抑制出来るものと考えられる。

一方、薄膜の成長に関しては、表面における過剰 Zn を減少させることが必要であり、そのために過剰 Zn が再蒸発するためにより高い温度が必要である Zn 極性 ZnO の場合、O 極性表面への成長に比べ高い成長温度が必要であることが明らかになった。

4 結 言

O 極性および Zn 極性の基板の表面処理方法を開発し、それぞれの表面へのホモエピタキシャル成長を試みた。ZnO 単結晶基板の適切な表面処理によりエピタキシャル成長に適した基板表面を得ることができた。ZnO の薄膜成長において、極性表面のダングリリングボンドの数の違いに由来する成長過程の相違が存在することが分かった。

Fig. 9 AFM images of ZnO film surface deposited on the surface treated Zn-polar ZnO substrate.

Fig. 10 AFM images of (a) Zn-polar and (b) O-polar ZnO single crystal substrate and (c) Zn-polar and (d) O-polar epitaxial films.

参 考 文 献

- 1) R. L. Hoffman, B. J. Norris and J. F. Wager, "ZnO-based transparent thin-film transistors", *Applied Physics Letters*, Vol.82, pp.733-735 (2003).
- 2) T. Minami, H. Nanto and S. Takata, "Highly conductive and transparent zinc oxide films prepared by rf magnetron sputtering under an applied external magnetic field", *Applied Physics Letters*, Vol.41, pp.958-960 (1982).
- 3) Z. K. Tang, G. K. L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma and Y. Segawa, "Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films", *Applied Physics Letters*, Vol.72, pp.3270-3272 (1998).
- 4) A. Tsukazaki, S. Akasaka, K. Nakahara, Y. Ohno, H. Ohno, D. Maryenko, A. Ohtomo and M. Kawasaki, "Observation of the fractional quantum Hall effect in an oxide", *Nature Materials*, Vol.9, pp.889-893 (2010).
- 5) M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto and H. Koinuma, "Atomic control of the SrTiO₃ crystal surface", *Science*, Vol.266, pp.1540-1542 (1994).
- 6) G. Koster, B. L. Kropman, G. J. H. M. Rijnders, D. H. A. Blank and H. Rogalla, "Quasi-ideal strontium titanate crystal surfaces through formation of strontium hydroxide", *Applied Physics Letters*, Vol.73, pp.2920-2922 (1998).
- 7) T.-D. Doan, J. L. Giocondi, G. S. Rohrer and P. A. Salvador, "Surface engineering along the close-packed direction of SrTiO₃", *Journal of Crystal Growth*, Vol.225, pp.178-182 (2001).
- 8) A. Kobayashi, H. Fujioka, J. Ohta and M. Oshima, "Room temperature layer by layer growth of GaN on atomically flat ZnO", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.43, pp.L53-L55 (2004).
- 9) V. Petukhov, A. Bakin, A.-H. El-Shaer, A.-C. Mofor and A. Waag, "Etch-pit density investigation on both polar faces of ZnO substrates", *Electrochemical and Solid-State Letters*, Vol.10, pp.H357-H361 (2007).
- 10) S. Graubner, C. Neumann, N. Volbers, B. K. Meyer, J. Blasing and A. Krost, "Preparation of ZnO substrates for epitaxy : Structural, surface, and electrical properties", *Applied Physics Letters*, Vol.90, pp.042103-042105 (2007).
- 11) K. Masuko, A. Ashida, T. Yoshimura and N. Fujimura, "Preparation and the magnetic property of ZnMnO thin films on (000-1) ZnO single crystal substrate", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol.310, pp.e711-e713 (2007).
- 12) K. Masuko, A. Ashida, T. Yoshimura and N. Fujimura, "Influence of antiferromagnetic exchange interaction on magnetic properties of ZnMnO thin films grown pseudomorphically on ZnO (0001) single-crystal substrates", *Journal of Applied Physics*, Vol.103, pp.043714-043717 (2008).
- 13) K. Masuko, A. Ashida, T. Yoshimura and N. Fujimura, "Contribution of s-d exchange interaction to magnetoresistance of ZnO-based heterostructures with a magnetic barrier", *Physical Review B*, Vol.80, pp.125313-125319 (2009).
- 14) K. Maeda, M. Sato, I. Niikura and T. Fukuda, "Growth of 2 inch ZnO bulk single crystal by the hydrothermal method", *Semiconductor Science and Technology*, Vol.20, pp.S49-S54 (2005).
- 15) W. Lim, V. Craciun, K. Siebein, B. P. Gila, D. P. Norton, S. J. Pearton and F. Ren, "Surface and bulk thermal annealing effects on ZnO crystals", *Applied Surface Science*, Vol.254, pp.2396-2400 (2008).
- 16) A. N. Mariano and R. E. Hanneman, "Crystallographic polarity of ZnO crystals", *Journal of Applied Physics*, Vol.34, pp.384-388 (1963).
- 17) H. Yuji, K. Nakahara, K. Tamura, S. Akasaka, Y. Nishimoto, D. Takamizu, T. Onuma, S. F. Chichibu, A. Tsukazaki, A. Ohtomo and M. Kawasaki, "Optimization of the growth conditions for molecular beam epitaxy of Mg_xZn_{1-x}O (0 ≤ x ≤ 0.12) films on Zn-polar ZnO substrates", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.49, pp.071104-071108 (2010).
- 18) H.-J. Ko, T. Yao, Y. Chen and S.-K. Hong, "Investigation of ZnO epilayers grown under various Zn/O ratios by plasma-assisted molecular-beam epitaxy", *Journal of Applied Physics*, Vol.92, pp.4354-4360 (2002).
- 19) H. Kato, M. Sano, K. Miyamoto and T. Yao, "High-quality ZnO epilayers grown on Zn-face ZnO substrates by plasma-assisted molecular beam epitaxy", *Journal of Crystal Growth*, Vol.265, pp.375-381 (2004).