

Title	Atomistic etching mechanisms and surface structure of silicon in aqueous solutions
Author(s)	吹留, 博一
Citation	大阪大学, 2000, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3169468">https://doi.org/10.11501/3169468</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏 名	ふき ども ひる かず 吹 留 博 一
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 5 5 0 5 号
学 位 授 与 年 月 日	平成12年 3 月 24 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科化学系専攻
学 位 論 文 名	Atomistic etching mechanisms and surface structure of silicon in aqueous solutions (種々の水溶液中におけるシリコンの原子レベルでのエッチング機構と表面構造)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 松村 道雄  (副査) 教 授 中戸 義禮 教 授 小林 光

### 論 文 内 容 の 要 旨

電気化学的手法と表面構造観察を組み合わせ研究を行い、シリコン表面の溶解機構に関して、以下の新たな現象を見出すとともにその機構の解明を行った。

NH<sub>4</sub>F 水溶液中で、Si の溶解に伴って流れるアノード電流の pH 依存性を調べ、中性付近でアノード電流値が極大値を示すことを見出した。また、Si の溶解速度も同じ pH 依存性を示すことを発見した。さらに、処理表面を XPS を用いて分析すると、中性付近でフッ素原子の量も極大値を示すことが明らかになった。以上の結果をもとに、HF<sub>2</sub> が Si を連鎖的に溶解していくという Si の溶解機構を明らかにした。

NH<sub>4</sub>F 水溶液中での Si (111) 面の原子レベルの平坦化処理を条件を変えて行い、その表面を AFM 観察した。その結果、溶存酸素が平坦化を阻害することを明らかにした。さらに、アノード電流測定により、酸素は表面の平坦化だけでなく溶解反応も阻害していることを明らかにした。また、光照射によって Si 表面のステップの構造が制御出来ることを見出した。この現象について電気化学測定を行い、ステップ上の正孔によってその形状が変化することを見出した。

水中及びアルカリ水溶液中での Si の溶解機構についても検討を行った。その結果、化学的脱酸素剤である亜硫酸塩を添加した水を用いると Si が容易に溶解し、Si (111) 面の平坦化することを見出した。また、この水中における Si (111) 面の溶解過程を in-situ AFM によるその場観察に初めて成功した。さらに弱アルカリ水溶液中においても、亜硫酸塩を添加するだけで Si (111) 面が平坦化されることを AFM により見出した。一方、強アルカリ水溶液中では Si (111) 面は平坦化せず、しかも表面が酸化されていることを AFM 及び FTIR により明らかにした。

### 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

電気化学的手法と表面構造観察を併用して研究を行い、シリコン表面の溶解機構および水溶液処理を施した表面構造に関して以下の新たな知見を得ている。

フッ化アンモニウム水溶液中で Si の溶解に伴って流れるアノード電流の pH 依存性を調べ、中性付近でアノード電流値が極大値を示すことを発見した。また、Si の溶解速度も同じ pH 依存性を示すことを見出した。さらに、処理

後の表面を XPS によって分析し、中性付近でフッ素原子の量も極大値を示すことを明らかにした。以上の結果をもとに、Si の溶解における主反応種が  $\text{HF}_2^-$  イオンであることを突き止め、溶解機構を解明した。

種々の条件下でフッ化アンモニウム水溶液によって処理を施した Si (111) 面の構造を AFM 観察し、溶存酸素が平坦化を阻害することを見出した。また、アノード電流測定により、溶存酸素は表面の溶解反応も阻害していることを明らかにした。さらに、光照射によって Si 表面のステップの構造が制御出来ることを見出し、電気化学測定の結果からステップ上の正孔によってその形状が変化することを明らかにした。

水中及びアルカリ水溶液中での Si の溶解機構についても検討を行った。その結果、化学的脱酸素剤である亜硫酸塩を添加した水を用いると Si は容易に溶解し、Si (111) 面が平坦化することを見出した。また、この水中における Si (111) 面の溶解過程の in-situ AFM 観測に初めて成功した。さらに弱アルカリ水溶液中においても、亜硫酸塩を添加するだけで Si (111) 面が平坦化されることを見出した。なお、強アルカリ水溶液中では Si (111) 面は平坦化せず、しかも表面が酸化されていることも AFM 及び FTIR により明らかにしている。

以上のように、本論文は種々の水溶液中におけるシリコンの溶解機構および溶解にともない露出する表面の原子構造を明らかにしたものであり、基礎科学としての意義が大きいとともに、半導体デバイス製造工程に関しても重要な情報を与えるものであり、博士 (工学) の学位論文として価値のあるものと認める。