

Title	Surface modification for SiC and Si using electrochemical methods and their mechanisms
Author(s)	赤井, 智喜
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/61515
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

論文内容の要旨

氏名 (赤 井 智 喜)

論文題名

Surface modification for SiC and Si using electrochemical methods and their mechanisms
電気化学的手法を用いたSiC及びSiの表面処理法とそのメカニズム

論文内容の要旨

高性能な半導体デバイスの製造には、半導体ウエーハ表面の鏡面加工や高精度微細加工が必須であり、各種半導体に適用できる多くの手法・技術が開発されている。本研究では、電気化学的手法を用いたSiC基板表面の平坦化加工及びSi基板表面の高アスペクト比加工を検討し、そのメカニズムを解明した。

HF溶液中で粗研磨表面半絶縁6H-SiC基板C面に、3 Vの電圧を印加したPt電極を1時間回転させながら接触させることで、表面の平均ラフネス値 (Ra値) が0.12 nmである平坦面を得た。また平坦化後のSiC表面にダメージ層は観測されなかった。平坦化反応には、水の電気分解反応の際に生成されるヒドロキシルラジカル (OHラジカル) が関与していることを見出した。テレフタル酸はOHラジカルとのみ反応し、蛍光を示すヒドロキシテレフタル酸を生成することが知られている。テレフタル酸を用いた蛍光プローブ法から、Pt電極に2 V以上の電圧を印加した場合に水の電気分解に伴い、OHラジカルが生成することが明らかとなった。SiC基板の平坦化は、以下のメカニズムで進行すると考えられる。
①生成したOHラジカルによるSiCの酸化②形成されたSiO₂のHFによる溶解。SiC基板の平坦化は2 V以上の電圧を印加した場合に進行することも、この結論を支持している。

半絶縁6H-SiC基板Si面の平坦化には、二段階の電気化学的平坦化法を用いた。3 Vの電圧を印加したPt電極をSi面へ1時間回転させながら接触させると、SiC基板表面のRa値は3.07 nmから0.09 nmにまで低減したが、平坦化後の表面にはC含有層が観測された。この層の形成はSi面に特異的な反応であり、基板表面のSi原子が優先的に酸化されC原子が残存することで形成されると考えられる。3 Vでの平坦化の後に2 Vでの平坦化を行う二段階平坦化を行うことで、表面に形成されたC含有層は除去され、Ra値が0.05 nmである平坦面を得た。C原子とSi原子の酸化反応は、それぞれOHラジカルの一次及び二次反応である。PL測定から2 Vの電圧を印加した場合のOHラジカル生成量は、3 Vの電圧を印加した場合の半分程度であることが明らかになっており、2 Vでの平坦化においてSi原子の酸化速度は3 Vの場合と比べ約1/4に減少するが、C原子の酸化速度は1/2程度にしか減少しない。その結果、C原子の酸化反応が優先的になり、C原子が基板表面から除去されることで、C含有層が形成しなかったと結論した。

3 Vの電圧を印加したPt電極をn型4H-SiC基板C面に対して3時間回転させながら接触させることで、Ra値が0.12 nmである原子レベルの平坦面を得ることに成功した。これらの結果から、電気化学的手法を用いたSiC基板の平坦化が、基板導電タイプ・結晶タイプそしてオフ角に依存しないことが分かった。

Si基板表面の高アスペクト比加工として、Si基板上へのマイクロホール形成を試みた。HFとH₂O₂の混合溶液中でSi基板とPt針と接触させることで、針の形状とほぼ同一のマイクロホールを形成することに成功した。マイクロホールの形成にはPt針とSiの接触が必須なことから、マイクロホール形成反応は以下のメカニズムで進行すると考えられる。
①H₂O₂の分解により生成した正電荷のSi基板への注入②注入されたホールによるSiナノクリスタル層の形成③Siナノクリスタル層の酸化と生成したSiO₂のHFによる溶解。マイクロホールの形状がSi基板の導電タイプに依存する理由は、SiとPtおよび薬液との接触により形成されるSiのバンドベンディングが、Si表面でホール密度が変化させるためと考察した。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (赤井智喜)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	小林 光
	副 査	教授	宗像利明
	副 査	教授	岡田美智雄

論文審査の結果の要旨

高性能な半導体デバイスの製造には、半導体ウエーハ表面の鏡面加工や高精度微細加工が必須であり、各種半導体に適用できる多くの手法・技術が開発されている。本論文では、電気化学的な手法を用いた SiC 基板表面の平坦化加工法及び Si 基板表面の高アスペクト比加工法を開発し、そのメカニズムを解明した。

粗研磨した半絶縁 6H-SiC 基板 C 面に、HF 溶液中で 3V の電圧を印加した Pt 電極を 1 時間回転させながら接触させることで、ダメージ層がなく表面の平均ラフネス値 (Ra 値) が 0.12nm である平坦面を得た。平坦化反応には、水の電気分解反応の際に生成するヒドロキシルラジカル (OH ラジカル) が関与していることを見出した。テレフタル酸は OH ラジカルとのみ反応し、蛍光を示すヒドロキシテレフタル酸を生成するが、これを用いる蛍光プローブ法から、Pt 電極に 2V 以上の電圧を印加した場合に水の電気分解に伴い、OH ラジカルが生成することを見出した。SiC 基板の平坦化は、生成した OH ラジカルによる SiC の酸化と、形成された SiO₂ の HF による溶解により進行することがわかった。

半絶縁 6H-SiC 基板 Si 面の平坦化には、二段階の電気化学的平坦化法が効果的であることを見出した。3V の電圧を印加した Pt 電極を Si 面へ回転させながら 1 時間接触させると、SiC 基板表面の Ra 値は 3.07nm から 0.09nm にまで低減したが、平坦化後の表面には C 含有層が観測された。この層の形成は Si 面に特有の反応であり、基板表面の Si 原子が優先的に酸化され C 原子が残存することで形成されると考えた。3V での平坦化の後に 2V での平坦化を行う二段階平坦化を行うことで、表面に形成された C 含有層は除去され、Ra 値が 0.05nm である平坦面を得た。O 原子と Si 原子の酸化反応は、それぞれ OH ラジカルの一次及び二次反応である。PL 測定から 2V の電圧を印加した場合の OH ラジカル生成量は、3V の電圧を印加した場合の半分程度であることが明らかになっており、2V での平坦化において Si 原子の酸化速度は 3V の場合と比べ約 1/4 に減少するが、C 原子の酸化速度は 1/2 程度にしか減少しない。その結果、C 原子の酸化反応が優先的になり、C 原子が基板表面から除去されることで、C 含有層が形成されなかったと結論した。

3V の電圧を印加した Pt 電極を n 型 4H-SiC 基板 C 面に対して 3 時間回転させながら接触させることで、Ra 値が 0.12nm である原子レベルの平坦面を得ることに成功した。これらの結果から、電気化学的手法を用いた SiC 基板の平坦化が、基板導電タイプ・結晶タイプ、オフ角に依存しないことが分かった。

Si 基板表面の高アスペクト比加工として、Si 基板上へのマイクロホールを形成した。HF と H₂O₂ の混合溶液中で Si 基板と Pt 針と接触させることで、針の形状とほぼ同一のマイクロホールを形成することに成功した。マイクロホール形成反応は、①H₂O₂ の分解により生成した正電荷の Si 基板への注入、②注入されたホールによる Si ナノクリスタル層の形成、③Si ナノクリスタル層の酸化と生成した SiO₂ の HF による溶解によって進行すると結論した。マイクロホールの形状が Si 基板の導電タイプに依存する理由は、Si と Pt および薬液との接触により形成される Si のバンドベンディングが、Si 表面のホール密度を変化させるためと結論した。このように、本論文では SiC と Si の表面加工と表面化学反応に関する多くの重要な知見を得ている。よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として十分価値あるものと認める。