

石田（實）記念財団研究成果発表会資料

## 半導体固液界面反応素過程の微視的研究

平成 12 年 11 月 10 日(金)

東北大学電気通信研究所

木村康男

## 1. はじめに

フッ酸溶液(HF)中でシリコン(Si)を陽極として電圧を加えること(陽極化成)により容易にポーラスシリコン(por-Si)を作成することができる。por-Siはその原料であるSiが典型手的な間接遷移型の半導体であるにもかかわらず可視発光特性を示す[1]。このことから、Si基板上にpor-Siを作り込むことにより、電子デバイス・発光デバイスを同一基板上に作製できる可能性がある[2,3]。その発光特性はpor-Siの構造や化学的な状態に大きく影響されることが知られている[4-6]。また、電気化学的なSiのエッチングは、印加電圧または、電流を変化させることにより、そのエッチングのモードを容易に変化させることができるため、マイクロマシンやナノ構造作製技術としても注目されている[7,8]。しかしながら、制御されたナノ構造を作製するには至っていないのが現状である。これらはエッチングメカニズムが未だ解明されていないことが主な原因であると考えられ、そのメカニズムを解明することが重要である。そこで、本研究では多重内部反射型赤外吸収分光法(MIR-IRAS)を用いてSiエッチング初期過程のその場観察を行った。

## 2. 実験

Si基板には、長さ46mm、厚さ0.5mmのものを使用した。その両端は45°に研磨されており、一方の端面から赤外光を入射する。その赤外光はSi基板内で全反射を繰り返しながら基板内を伝搬し、他方の端面から出射される。その赤外光を干渉計へ導入し分光する。全反射の際に

赤外線はSi基板外へ波長程度しみ出しており(エバネスセント光)、そのエバネスセント光がSi基板表面付近に存在する分子種により吸収される。本実験では全反射回数はHF/Si界面で約30回であり、表面分子種による赤外吸収を高感度に測定することができる。

図1に示すようなHFを流すことができるテフロン製の溶液セルを用いてエッチングを行った。溶液セルとSi基板により容器が密閉されるようになっている。そこに2つのチューブが接続されており、そこを通してHFを流し込むことができる。対極には白金(Pt)を用いた。また、参照電極として水素可逆電極(RHE)を用い、Siの電位はこの参照電極を基準にして測定された。作用電極であるSi基板の裏面にはアルミニウム(Al)を真空蒸着法により堆積し、それを熱処理することにより安定なオーミック接触を実現した。

エッチング過程の面方位依存性を調べるために(100)、(110)及び(111)面のエッチング初期過程を観察した。図2に典型的なHF/p型Si(p-Si)系における電流-電圧特性を示す。1V付近に小さなピークが見られる。このピークよりも低電圧の領域ではpor-Siが形成し、それよりも高電圧の領域では電解研磨が起きることが知

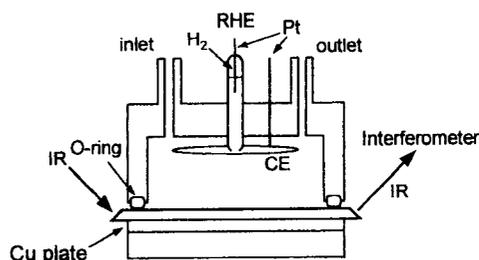


図1：本研究で使用した溶液セル

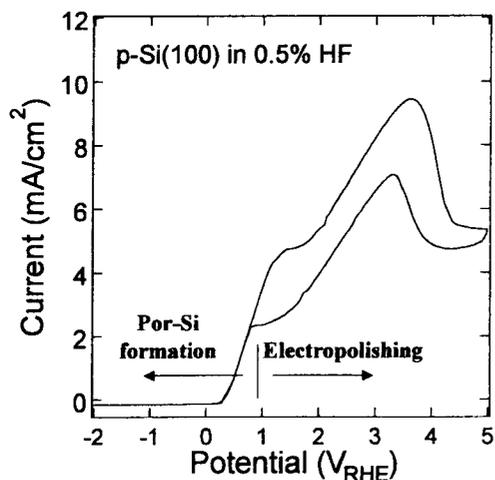
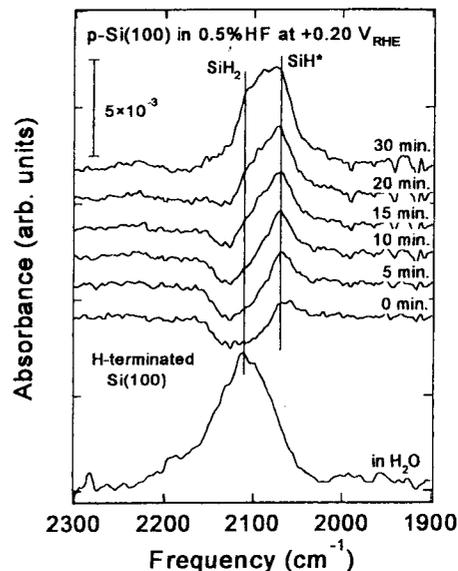


図 2 : HF/p-Si 系の典型的な電流-電圧特性

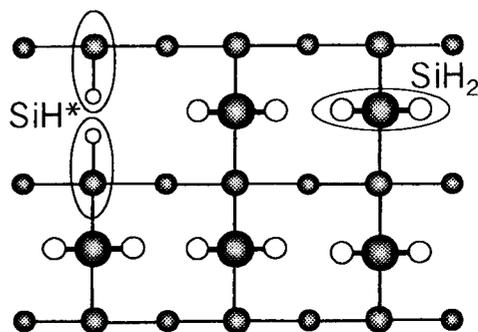
られている。そこで、本研究では、0.5%HF 中で por-Si の形成領域である 0.20V の印加電圧を加えることによりエッチングを行い、por-Si 初期形成過程における Si 表面の赤外吸収スペクトルを測定した。ただし、HF 中における Si 表面のスペクトルを参照用スペクトルとして使用した。

### 3. 実験結果と考察

図 3(a)に Si(100)をエッチングしたときの赤外吸収スペクトルの変化を示す。参考のため最下段に HF 処理後、水中で測定された Si(100)表面のスペクトルを示す。Si(100)の初期表面は主にダイハイドライド (SiH<sub>2</sub>) で終端されており、2100cm<sup>-1</sup> 付近に現れるピークがそれを表している。その表面をエッチングしていくと明らかに 2100cm<sup>-1</sup> 付近が減少していることがわかる。一方、2070cm<sup>-1</sup> 付近が増加する。このピークは HF 処理された Si(110)表面上で観測されるモノハイドライド (SiH\*) とそのピーク位置が一致して



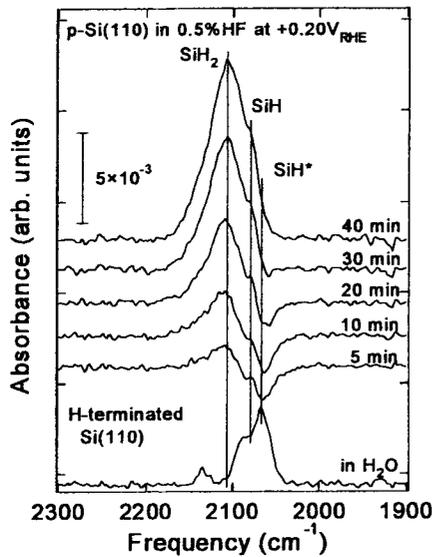
(a)



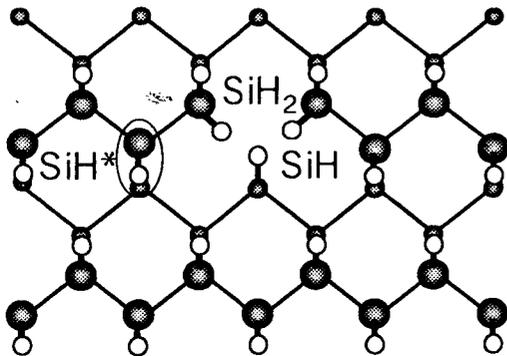
(b)

図 3 : (a)Si(100)を 0.5%HF、0.20V でエッチングしたときの赤外吸収スペクトルの変化と (b)エッチング中における表面原子の様子

いる。HF 処理された Si(110)表面は主に HSi-SiH という構造をしており、これらのモノハイドライドがカップリングし、2089 cm<sup>-1</sup> に対称振動モード、2070 cm<sup>-1</sup> に非対称振動モードの 2 つのピークが現れる [9-11]。つまり、Si(100)初期表面に存在していた SiH<sub>2</sub> が減少し、SiH\* が新た



(a)



(b)

図4 : (a)Si(110)を0.5%HF、0.20Vでエッチングしたときの赤外吸収スペクトルの変化と(b)エッチング中における表面原子の様子

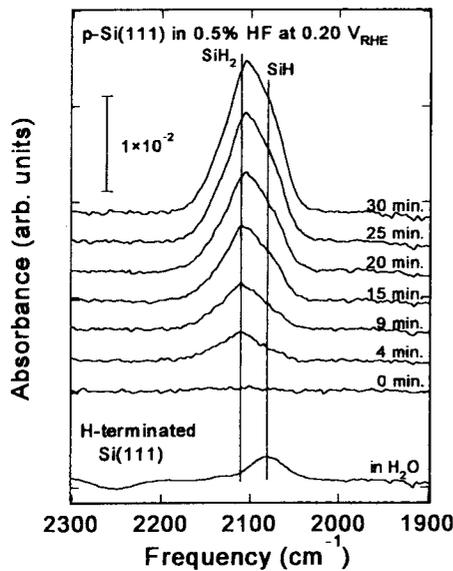
に生成したと考えられる。これを図示したものが図3(b)である。初期表面に存在していたSiH<sub>2</sub>の1つがエッチングされ、切断されたボンドに水素が結合することによって2つのSiH\*が生成する様子がよくわかる。したがって、低電圧でのSiのエッチングはハイドライドのエッチング

と表面の水素化が同時に進行していると考えられる。

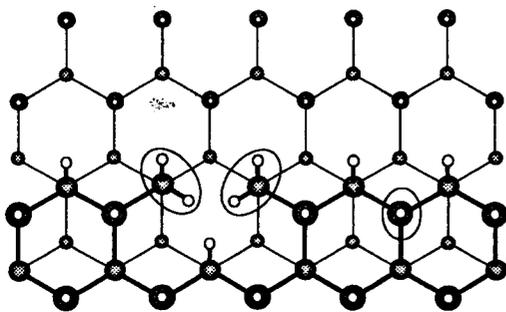
さらに、時間が経過すると一度減少したSiH<sub>2</sub>が再び増加し、主なハイドライド成分は再びSiH<sub>2</sub>となる。por-Siの表面は基板の面方位に関わらず、SiH<sub>2</sub>で主に終端されていることが知られており、この段階においてSi表面のポーラス化が進行しはじめたと考えられる。

次に、Si(110)をエッチングしたときの赤外吸収スペクトルの変化を図4(a)に示す。ただし、最下段のスペクトルは、図3(a)と同様、Si(110)をHF処理した直後の水中でのスペクトルを示している。明らかにエッチング初期においてSiH\*による2070cm<sup>-1</sup>のピークが減少し、SiH<sub>2</sub>による2100cm<sup>-1</sup>のピークが増加していることがわかる。さらに、Si(111)上に主に存在するようなSiHによる2083cm<sup>-1</sup>のピークもまた増加していることがわかる。つまり、Si(110)初期表面を終端していたSiH\*が減少し、SiH<sub>2</sub>及びSiHが増加したということである。図4(b)に示すように、Si(110)初期表面上のSiH\*が1つエッチングされ、切断されたボンドに水素を結合させると2つのSiH<sub>2</sub>と1つのSiHが生成する。これは、図4(a)のスペクトルの変化とよく一致する。

さらに、図5(a)にSi(111)をエッチングしたときの赤外吸収スペクトルの変化を示す。最下段のスペクトルはSi(111)をHF処理した直後の水中でのSi(111)表面のスペクトルを示している。明らかに他2つの面とは異なる変化をしている。HF処理されたSi(111)表面は主にSiHで終端されている。単純にそれらがエッチングさ



(a)



(b)

図4 : (a)Si(111)を0.5%HF、0.20Vでエッチングしたときの赤外吸収スペクトルの変化と(b)エッチング中における表面原子の様子

れたと考えると SiH のピークが減少しなければならない。しかしながら、図 5(a)で示されているスペクトルにおいてハイドライド成分は全く減少せず、逆にエッチング初期から SiH<sub>2</sub> が増加し、遅れて SiH が増加している。したがって、これらの変化は図 5(b)に示すようなステップ端からエッチングが進行していると考えられる。ステップ端に存在している SiH\*

が1つエッチングされると SiH<sub>2</sub>が2つと SiH\*が生成する。したがって、SiH\*の増減はなく、ハイドライド成分の増減は SiH<sub>2</sub> の増加分のみとなる。HF 処理された Si(111)には多くのステップが存在しており、図 5(a)で示されたスペクトルの変化を説明することができる。つまり、Si(111)の場合にはステップが主にエッチングされ、テラスはそれに比べてエッチングされにくいと考えられる。また、SiH<sub>2</sub>に遅れて SiHが増加しはじめることは、por-Si の形成がはじまっていることを示している。

さらに、それぞれのハイドライドがどのような割合でエッチングされやすいのか、あるいはエッチングされにくいのかを調べるために Si(100)のエッチング過程のモンテカルロ法によるシミュレーションを行った。用いた Siセルは 100×100×24 の大きさである。また、初期表面は

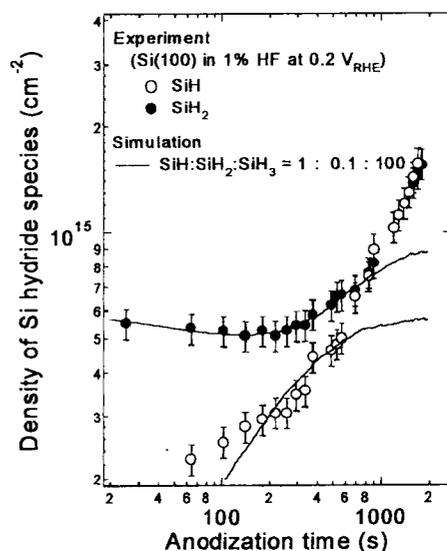


図6 : 実験結果より見積もられた表面ハイドライドの密度とモンテカルロシミュレーションの結果との比較

理想的に平坦であり、その表面は全て水素で終端され、エッチングによって切断されるボンドには全て水素が結合すると仮定した。その結果、実験結果と最もよく一致する場合のハイドライドのエッチング速度比は  $\text{SiH}:\text{SiH}_2:\text{SH}_3 = 1:0.1:100$  であった。そのときのハイドライド成分の変化を実験結果とともに図(6)に示す。ただし、実験結果は HF 処理された Si(100)表面が全て  $\text{SiH}_2$  で終端されていると仮定し水中で測定したときのピーク強度から見積もった値である。エッチング初期においてよく実験か結果とシミュレーションはよく一致している。つまり、 $\text{SiH}$  のエッチング速度は  $\text{SiH}_2$  よりも大きいか同程度であると考えられる。ただし、本シミュレーションでは  $\text{SiH}$  と  $\text{SiH}^*$  とは区別されていない。その結果として、ポーラス化が進行しはじめるような時間領域では実験結果とシミュレーション結果とは次第にずれてくると考えられる。Si(111)のエッチングがテラスからでなくステップなどに存在する  $\text{SiH}^*$  から始まるという図 5 の結果と考え合わせるとモノハイドライドのエッチング速度が比較的大きい値を持つことは  $\text{SiH}^*$  によるものと考えられる。

今後、 $\text{SiH}$  と  $\text{SiH}^*$  の区別してシミュレーションを再度行う予定である。

#### 4. まとめ

多重内部反射型赤外吸収分光法により Si(100)、(110)、(111)のエッチング初期過程をその場観察した。その結果、初期表面を終端しているハイドライドがエッチングされていく様子を初めて観察するこ

とに成功した。さらにモンテカルロシミュレーションと実験結果とを比較することにより  $\text{SiH}$  のエッチング速度は  $\text{SiH}_2$  よりも大きいかあるいは同程度であることを示した。

#### 謝辞

本研究に対して多大なご支援をいただいた石田（實）記念財団に心より感謝申し上げます。

#### 参考文献

- [1] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 1046
- [2] V. Parkhutik, *Solid-State Electronics* **43** (1999) 1121
- [3] K.D. Hirschman, L. Tsybeskov, S.P. Duttgupta and P.M. Fauchet, *Nature* **384** (1996) 338
- [4] C. Tsai, K-H. Li, D.S. Kinosky, R. -Z. Qian, T. -C. Hsu, J. T. Irby, S. K. Banerjee, A. F. Tasch, C. Campbell, B. K. Hance, and J. M. White, *Appl. Phys. Lett.* **60** (1992) 1700
- [5] D. W. Zheng, Y. P. Huang, Z. J. He, A. Z. Li, T. A. Tang, R. Kwor, Q. Cui and X.J. Zhang, *J. Appl. Phys.* **81** (1997) 492
- [6] A. I. Belogorokhov, R. Enderlein, A. Tabata, and J. R. Leite, *Phys. Rev. B* **56** (1997) 10276
- [7] S. Ottow, V. Lehmann and H. Foll, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 385

[8] V. Lehmann and S. Rönnebeck, J. Electrochem. Soc, 146 (1999) 2968

[9] P. Jakob, Y.J. Chabal, K. Kuhnke, S.B. Christman, Surf. Sci. 302 (1994) 49

[10] Satoru Watanabe, Appl. Surf. Sci. 130-132 (1998) 213-236

[11] Satoru Watanabe, Surf. Sci. 415 (1998) 385