超純水のみによる電気化学的加工法の研究*

— Si(001)水素終端化表面原子のOHによる加工現象の反応素過程 —

後藤英和** 広瀬喜久治*** 小島厳貴† 當間 康†† 森 勇藏***

A Study on Electrochemical Machining Method in Ultrapure Water

— Etching Process of Hydrogen-Terminated Si(001) Surface Atom by Hydroxyl Function —

Hidekazu GOTO, Kikuzi HIROSE, Itsuki KOBATA, Yasushi TOMA and Yuzo MORI

In order to reveal the mechanism of the electrochemical etching process in ultrapure water, first-principles molecular-dynamics simulations for the etching process of hydrogen-terminated Si(001) surfaces interacting with OH molecules were carried out on the basis of the Kohn-Sham local-density-functional formalism. A plane-wave basis set was used, and the cut-off energy is 327eV(24Ry). A norm-conserving pseudopotential was also used. The standard molecular-dynamics method for the optimization of the ionic system and the preconditioned conjugate-gradient (CG) method for the quenching procedure of the electronic degrees of freedom were adopted. The optimized ionic configurations, local density of states, and atomic and bond populations for OH chemisorbed Si(001) surfaces were determined and the electronic structures relevant to the etching mechanism were clarified. It was confirmed that the interaction between two OH molecules and the hydrogen-terminated surface silicon atom on the step edge breaks the Si-Si back-bond and initiates the etching process forming a $\text{SiH}_2(\text{OH})_2$ molecule.

Key words: first-principles molecular-dynamics simulation, density functional theory, plane-wave basis set, pseudopotential, hydrogen-terminated silicon (001) surface, surface step, hydroxyl radical, etching, back-bond, orbital hybridization, electrochemical machining in ultrapure water

1. 結 言

超精密加工においては、ナノメートルサイズ、さらには原子の大きさにまで迫るような超微細加工が可能で、かつ加工物表面の原子配列を乱すことのない加工法が要求される。従って、原子単位の加工単位を有する加工現象である化学反応を利用することが有効である。

化学反応による加工現象を利用した加工法としては、電解加工や化学研磨（エッチング）が実用化されている。いずれも、酸やアルカリの水溶液を用い、溶液中に含まれるイオンなどの反応種によって、加工物表面原子を除去する方法であり、溶液中のイオンなどによる表面の汚染は避けられない。半導体産業の例をみるまでもなく、超精密加工においては、加工物表面上の異種原子・分子による汚染は、製品の性能に重大な影響を及ぼす因子である。加えて、薬液・廃液処理、洗浄にかかる経費や時間、廃液排出による地球環境への負荷の問題もあり、薬液や洗浄の不要な加工法が求められている。

以上のような問題を解決するため、筆者（森）は、従来の電解液による電解加工現象に注目し、加工現象が水溶液中の OH^- イオンによるものと予測し、実証実験を行い、超純水による電解加工によって、加工物表面の除去加工や酸化膜形成が可能であることを示した^{1)~4)}。これにより、加工物表面の物性的損傷や汚染が無く、洗浄が不要であり、廃液の排出が無い、理想的な超精密加工プロセスの可能性が立証された。しかし、原子・電子レベルでの除去加工機構や酸化膜形成機

構については、依然不明である。

一方筆者らは、化学反応による加工現象を始めとする種々の材料表面現象を原子・電子レベルで観察し、加工機構や加工特性の理論的・定量的解析を行うこと、および新しい加工現象の発見・予測による、新しい加工プロセスの開発・改良を行うことを目的として、量子力学の第一原理に基づく、分子動力学シミュレーションプログラムの開発を行うとともに、実際の現象に適用してきた^{5)~8)}。

そこで筆者らは、超純水中の OH^- イオンによる加工機構の解明を目的として、水素終端化 Si(001)表面の加工現象の第一原理分子動力学シミュレーションを行っている。既報⁹⁾においては、 OH^- イオンの化学吸着によって Si 原子のバックボンド強度が低下し、加工現象が誘起されることが明らかになったが、バックボンドの切断機構などの素過程については解明されておらず、また計算精度も十分ではなかった。今回、プログラムの改良により、より高精度なシミュレーションが可能になったため、反応素過程の解明を目的として、水素終端化 Si(001)表面に H_2O や OH が作用した場合の電子状態や原子配列の変化を解析した。

2. 計 算 方 法

2.1 分子動力学シミュレーションの方法

密度汎関数理論により導かれた一電子方程式（Kohn-Sham 方程式）に従って、電子状態を決定した¹⁰⁾。また、原子核と内殻電子の与えるポテンシャルとして、ノルム保存型擬ポテンシャルを¹¹⁾、基底関数として平面波を用いた。結晶構造によって決まる代表的な波数ベクトル¹²⁾を用いてハミルトニアンを構成し、交換・相関ポテンシャル項は、参考文献¹³⁾に従った。そして、前処理付き共役勾配法¹⁴⁾によって電子状態を決定した後、各原子に働く力（Hellmann-

* 原稿受付 平成12年11月6日

** 正 会 員 京都工芸繊維大学工学部（京都市左京区松ヶ崎）

*** 正 会 員 大阪大学大学院工学研究科（吹田市山田丘2-1）

† 学生会員 大阪大学大学院工学研究科

†† (株)荏原総合研究所（藤沢市本藤沢4-2-1）

Feynman 力) を計算し¹⁵⁾、運動方程式に従って原子を運動させた。本研究では、H₂O や OH がシリコン表面原子の結合状態に与える影響を把握することを第一の目的とした。そこで、計算機への負荷の大きい有限温度での動的なシミュレーションは行わず、絶対0度における安定原子配置と電子状態から、有限温度における反応の進行方向や反応性を予測することとした。すなわち、水分子を表面の適当な位置に速度0で配置した後、系全体のエネルギーが低下するように、断熱ポテンシャル曲面に沿って各原子を移動させ、安定原子配置を求めた。各ステップにおいて原子の速度は0に設定し、時間ステップは1fsとした。また、分子動力学計算は、各原子に働く力の大きさが 1.0×10^{-2} Hartree/a.u.

(8.24×10^{-10} N) 以下になるまで行った。さらに、既報⁵⁾に従ってポピュレーション解析や局所状態密度解析を行い、原子間の結合状態の評価に用いた。

2.2 スーパーセルと初期原子配置

平面波基底を用いる場合の基本単位となるスーパーセルの大きさは、x, y方向（表面に沿う方向）がシリコンの格子定数 $a_0=5.428\text{\AA}$ の2倍、z方向が4倍とした。原子配置は、図1に示されたように、スーパーセル内に5層の原子層（原子40個、ステップのある場合は36個）を設定し、底2層（原子16個）の原子はバルク結晶の位置に固定した。スーパーセル内の真空層の厚さは11原子層である。

2.3 カットオフエネルギー

カットオフエネルギーの値が大きい程計算精度が向上し、結果の信頼性が高いが、計算機への負荷は増大する。今回の計算では、計算時間の削減のため、まず103eV (=7.6Ry, 平面波数13357個) でシミュレーションを行い、注目すべき結果が得られた原子配置についてのみ、327eV (=24Ry, 平面波数65536個) でのシミュレーションを行った。この値において十分な計算精度が得られることがわかっている（既報⁹⁾参照）。

2.4 水分子や水酸基を作用させる初期位置

H₂OやOHを作用させる初期位置として、図1中にA, B, C, D, Vで示されたSi原子の上方5か所を選択した。以下、Aサイト、Bサイトと呼称する。本研究では、1個のH₂OやOHのO原子をSi原子の上方4Åに配置し、初期原子配置とした。なお、H₂OやOHのH原子の初期位置は、O原子の上方とした。

なお、電解加工においては、OH⁻イオンが表面に作用するが、加工中は電解電流が流れており、OH⁻イオンは電子を電極に放出して中性OHになる。従って、表面には中性OHを作用させている。

3. 1個の水分子と相互作用するシリコン単結晶(001) 水素終端化表面

まず、H₂Oを作用させて分子動力学計算を行った。その結果、ステップの無い場合も有る場合も、A, B, C, D各原子の上方にH₂Oが安定に吸着した。各Si表面原子とO原子との距離は、ステップの無い場合が、A, B, Cサイトで2.6Å、

Fig.1 Simulation model and conditions

Dサイトで3.4Åであった。また、ステップのある場合は、A, B, Cサイトで2.6Å, Dサイトで3.8Åであった。この結果より、少なくとも4か所のH₂Oの吸着サイトが存在することが明らかになった。また、H₂Oの吸着によるSi表面原子の移動量は、ステップの存在する場合のDサイトを除けば、0.5Å以下であった。

化学結合前後における、全エネルギーの変化を表1に示す。この結果によると、ステップのある表面のB原子上方（Bサイト）が最も安定に吸着するサイトであることがわかる。この場合の、ステップ端Si原子のバックボンドに対するボンドポピュレーションの計算結果を表2に示す。バックボンドの共有結合強度は、87%まで低下したが（BサイトのA-V結合）、水分子の分解や、Si表面原子のエッチング反応が誘起されることはなかった。

4. 1個の水酸基と相互作用するシリコン単結晶(001) 水素終端化表面

OHは、H₂Oの最低空軌道（LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital）より低いエネルギーレベルに半占軌道（SOMO: Singly Occupied Molecular Orbital）を有しているため、H₂Oよりもより安定な混成軌道をSi表面原子と形成し、またSi表面原子のバックボンド強度の低下する度合いも大きいものと予想される。ここでは、ステップ端原子Aの近

Table 1 Change of total energy for H₂O chemisorption (eV) (cut-off energy:103eV(7.6Ry))

Chemisorption site	A	B	C	D
H ₂ O with no step	3.26	0.51	1.26	1.40
H ₂ O with step	4.40	-0.60	0.92	1.50

Table 2 Back-bond population of Si surface atom interacting with an H₂O molecule on B-site

Condition		Bond	Bond population
Si bulk			0.75
H-terminated Si(001) surface with no step		A-B	0.74
		A-V	0.74
	No H ₂ O	A-B	0.77
		A-V	0.76
H-terminated Si(001) surface with surface step	H ₂ O on B-site	A-B	0.74
		A-V	0.66

Table 3 Change of total energy for OH chemisorption (eV) (cut-off energy: 103eV(7.6Ry))

Chemisorption site	B	V
OH with no step	-1.28	-1.28
OH with step	-3.32	-3.18

Table 4 Back-bond population of Si surface atom interacting with an OH molecule on B-site

Chemisorption site	Bond	Bond population
No OH	A-B	0.77
	A-V	0.76
OH on B-site	A-B	0.64
	A-V	0.41
OH on V-site	A-B	0.46
	A-V	0.61

傍, すなわち B 原子上方 (B サイト) と V 原子上方 (V サイト) に OH を作用させて構造安定化を行い, バックボンドへの影響を確かめてみることにした。表 3 に, OH の吸着前と吸着後における全エネルギーの変化を示す。B サイトへの吸着が, 最も起こりやすい反応であることがわかった。

表 4 に, ボンドポピュレーションの計算結果を示す。B サイトの方が V サイトよりもバックボンドのポピュレーションに与える影響が大きいことがわかる。原子 A と原子 V 間のボンドポピュレーションが 54% まで低下しており, ステップ端 Si 原子 (A) のバックボンドの結合強度が低下することがわかる。以上の結果から, OH の B サイトへの化学吸着過程について, 計算精度を上げて (327eV (=24Ry)) シミュレーション

Fig.2 Relationship between the height of oxygen atom and the total energy **Fig.3** Electron density distributions of (-110) planes for the optimized atomic configurations interacting with an OH molecule

を行うこととした。

まず, B サイト上方から OH を接近させた。この間, O 原子の z 座標だけを任意の値に固定しながら分子動力学シミュレーションを実行した。図 2 に示されたように, OH の z 座標の減少とともに系の全エネルギーも低下し, OH は B サイトに化学結合した。エネルギー障壁なしで吸着することがわかる。このとき, A-B 原子間距離は 2.46 Å, A-V 原子間距離は 2.31 Å であり, OH の結合により, Si 原子 (A) は 0.15 Å 上昇した。図 3 に, 表面に垂直な (-110) 面の電子密度分布を, 0.0~0.2 a.u.⁻³ の範囲において, 0.01 a.u.⁻³ 間隔で示した。原子 A と原子 V との間の結合に関与する電子の密度が低下していること, O-H 結合軸が垂直方向より約 30° 程度傾斜していることがわかる。

図 4 は, OH の結合軸が垂直方向より約 30° 傾斜して, Si 表面ステップ端原子 A と結合する様子を模式的に示したものである。OH の半占軌道 (SOMO) である 2p 軌道は, O-H 結合軸に対して垂直な方向に大きな振幅をもっている。OH と Si 表面原子が結合する場合, OH の半占軌道である 2p 軌道と Si 原子の最高被占軌道 (HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital) である 3p 軌道が混成軌道を形成し結合をつくる。従って, 図 4 に示されたような角度で結合する場合に, これら 2 個の軌道の重なりが最も大きく, 全系のエネルギーが低くなる。このとき, Si 表面原子のバックボンドである A-V 結合には, 反結合軌道が形成され, 結合に関与していた電子は Si(A)-OH 間の結合に移動するものと考えられる。

以上のように, OH が B サイトに化学結合する反応が, 最もエネルギーが低く, かつバックボンド強度を低下させる効果も大きいことがわかった。しかし, OH 1 個の作用では, エッチング現象は誘起されなかった。

Fig.4 Schematic depiction of orbital hybridization between Si surface atom A and oxygen atom of OH molecule, (a) before chemisorption, (b) after chemisorption

Fig.5 Relationship between the height of oxygen atom and the total energy

Fig.7 Relationship between the height of Si atom (A) and the total energy

Fig.6 Electron density distributions of (-110) planes for the optimized atomic configurations interacting with two OH molecules

Fig.8 Electron density distributions of (-110) planes for the optimized atomic configurations interacting with two OH molecules after silicon atom A dissociated from the surface

5. 2個の水酸基と相互作用するシリコン単結晶(001)水素終端化表面

これまでの結果から、BサイトにOHを吸着させて、A原子とV原子間の結合強度を低下させると同時に、VサイトにもOHを吸着させ、A原子とB原子間の結合強度を低下させれば、ステップ端Si原子(A)がさらに上昇するものと予測した。そこで、2個のOHと相互作用する場合のシミュレーションを行った。BサイトにOHが結合した状態で、Vサイト上方からBサイトの場合と同様の操作によってOHを接近させた。図5に示されたように、O原子のz座標の減少とともに系の全エネルギーは低下し、OHはVサイトに化学結合した。この時点での、(-110)面の電子密度分布を図6に示す。ステップ端Si原子(A)は、OHと相互作用の無い状態から0.66Å上昇していた。

さらに、Si原子(A)が上昇した場合の系全体のエネルギーを、図7に示す。Si原子(A)のz座標のみを固定して分子動力学計算を行った。Si原子(A)のz座標7.2Å付近から、全エネルギーの増加がみられたため、7.5Å以上のシミュレーションは行わなかった。この時点での(-110)面の電子密度分布を図8に、ポピュレーション解析の結果を表5に示す。この結

Table 5 Back-bond population of Si surface atom interacting with two OH molecules on B- and V-site

Chemisorption sites	Bond	Bond population
OH on B- and V-site	A-B	0.06
	A-V	-0.01

Fig.9 Local density of states for silicon surface atoms A and B interacting with two OH molecules

Fig.10 Electron density distributions as isosurfaces for the optimized atomic configurations. (a) Initial configuration with one OH molecule. (b) Optimized configuration with one OH molecule. Also the second OH molecule is shown. (c) Two OH molecules absorbed. (d) Optimized configuration with two OH molecules. (a)', (b)', (c)' and (d)' show the close-up view in bird's eye, respectively

果から、バックボンドが切断されていることがわかる。ステップ端 Si 原子(A)は、OH と相互作用の無い状態から 1.48 Å 上昇していた。また、A-B 原子間距離は 3.61 Å、A-V 原子間距離は 3.24 Å であった (バルク単結晶シリコンの平衡原子間距離: 2.35 Å)。図 9 に、この状態での Si 原子 A と B の

価電子に対する局所状態密度を示す。Si 原子 A には安定な電子状態が、原子 B にはダングリングボンドが形成されており、A 原子のバックボンドである A-B 間結合が切断され、A 原子が安定な分子を形成したことがわかる。

以上の反応過程シミュレーションにおける Si-Si 結合状

態の変化を、等電子密度面の変化として、図 10 に示す。図は(1-10)方向を見たものであり、原子位置が球、電子密度分布が等値面で示されている。(a)は1個のOHが反応する以前の状態、(b)は1個のOHがBサイトでステップ端Si原子(A)と反応した状態、(c)は2個目のOHがVサイトでステップ端Si原子(A)と反応した状態、(d)はステップ端Si原子(A)が表面より脱離した状態を、それぞれ示している。ステップ端原子AのバックボンドであるA-V間結合が切断されていることが、等電子密度面の消滅から理解できる。以上のように、2個のOHがステップ端に作用することによって、ステップ端Si原子(A)のバックボンドは切断されてSi原子が上昇することがわかった。このとき、ステップ端Si原子(A)は、 $\text{Si}(\text{OH})_2\text{H}_2$ 分子を形成している。また、全エネルギーが増加する過程は無く、これらの反応は、常温で十分起こり得る反応であることも示された。

このようにして、ステップ端原子Aの2本のバックボンド強度が低下するとともに原子間距離が増加すれば、バックボンド間にO原子、H原子、あるいはOHが進入することが容易になり、さらなるエッチング現象や酸化反応が進行するものと予測できる。

6. 結 言

1個の H_2O 、1個のOH、2個OHと相互作用するシリコン単結晶(001)水素終端化表面の第一原理分子動力学シミュレーションを行った。結果をまとめると以下のようである。

- (1) OHは H_2O よりも反応性が高く、Si(001)水素終端化表面原子との結合は、OHのO原子の最低空軌道(LUMO)である2p型軌道と、Si表面原子の最高被占軌道(HOMO)である3p軌道とが共有結合を形成することによって生じる。また、これはp軌道同志の共有結合であるため、Si表面原子のバックボンドに反結合性軌道を誘起し、バックボンドの共有結合強度が低下する。
- (2) 最も安定に化学結合する位置は、ステップ端Si原子(A)と共有結合を形成するような位置(Bサイト)であり、このとき、ステップ端Si原子のバックボンドのボンドポピュレーションは、 H_2O の場合87%まで、OHの場合54%まで低下することがわかった。
- (3) 2個のOHがステップ端原子に化学結合する反応によって、ステップ端Si原子のバックボンドが切断され、ステップ端原子が $\text{Si}(\text{OH})_2\text{H}_2$ 分子を形成することがわかった。
- (4) OHによって、シリコン単結晶(001)水素終端化表面原子の除去加工が可能であることが予測された。

謝 辞

本研究は文部省科学研究費補助金 COE 形成基礎研究費「完

全表面の創成」(平成8年度～平成12年度)の交付を受けていることを付記し、謝意を表します。

また、シミュレーションの一部は、岡崎国立共同研究機構計算科学研究センターのスーパーコンピュータを利用して行ったことを付記し、謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 森 勇藏, 後藤英和, 広瀬喜久治, 小畠徹貴, 當間 康: 金属・半導体と水酸イオンの電気化学反応及び超純水による加工への応用 (第1報), 1998年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集, (1998) 443.
- 2) 森 勇藏, 後藤英和, 広瀬喜久治, 小畠徹貴, 當間 康: 金属・半導体と水酸イオンの電気化学反応及び超純水による加工への応用 (第2報), 1999年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, (1999) 421.
- 3) 森 勇藏, 後藤英和, 広瀬喜久治, 小畠徹貴, 當間 康: 金属・半導体と水酸イオンの電気化学反応及び超純水による加工への応用 (第3報), 1999年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集, (1999) 571.
- 4) Y.Mori, H.Goto, K.Hirose, I.Kobata, Y.Toma: Development of Ultra-Precision and Ultra-Clean Electro-Chemical Processing Method Using Hydroxyl Ion in Ultrapure Water, in *Precision Science and Technology for Perfect Surfaces*, JSPE Publication Series, No.3, (1999) 237.
- 5) 広瀬喜久治, 後藤英和, 土屋八郎, 森 勇藏, 遠藤勝義, 山内和人: 材料表面現象の第一原理分子動力学シミュレーション—シリコン単結晶(001)表面の水素終端化反応—, 精密工学会誌, **60**,3 (1994) 402.
- 6) 広瀬喜久治, 後藤英和, 土屋八郎, 森 勇藏, 遠藤勝義, 山内和人: 水分子と相互作用するシリコン単結晶(001)水素終端化表面の第一原理分子動力学シミュレーション, 精密工学会誌, **60**,8 (1994) 1139.
- 7) 広瀬喜久治, 後藤英和, 森 勇藏, 芳井熊安, 安武 潔, 垣内弘章, 坂本正雄, 堤 建一: Si(001)表面におけるアンモニア吸着過程の第一原理分子動力学シミュレーション, 精密工学会誌, **61**,12 (1995) 1755.
- 8) H.Goto, K.Hirose, Y.Mori, K.Sugiyama, K.Inagaki, I.Kobata and H.Toyota: First-principles Molecular-dynamics Simulations of Electro-chemical Etching Process in Ultrapure Water, in *Precision Science and Technology for Perfect Surfaces*, JSPE Publication Series, No.3, (1999) 923.
- 9) 森 勇藏, 後藤英和, 広瀬喜久治, 小畠徹貴, 當間 康: 超純水のみによる電気化学的加工法の研究—Si(001)水素終端化表面のOH⁻イオンによる加工現象の第一原理分子動力学シミュレーション—, 精密工学会誌, **67**,7(2001) 掲載決定.
- 10) W.Kohn and L.J.Sham: Self-consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.*, **140**, 4A (1965) 1133.
- 11) N.Troullier and L.Martins: Efficient Pseudopotentials for Plane-wave Calculations, *Phys.Rev.*, **B43**, 3 (1991) 1993.
- 12) D.J.Chadi and M.L.Cohen: Special Points in the Brillouin Zone, *Phys.Rev.*, **B8**,12 (1973) 5747.
- 13) J.P.Perdew and A. Zunger: Self-interaction Correction to Density-functional Approximations for Many-electron Systems, *Phys.Rev.*, **B23**, 10 (1981) 5048.
- 14) M.C.Pyne, M.P.Teter, D.C.Allan, T.A.Arias and J.D. Joannopoulos: Iterative Minimization Techniques for ab initio Total-energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients, *Rev. Mod. Phys.*, **64**,4 (1992) 1045.
- 15) M.T.Yin and M.L.Cohen: Theory of Lattice-dynamical Properties of Solids: Application to Si and Ge, *Phys.Rev.*, **B26**, 6 (1982) 3259.