

# 論文内容の要旨

論文題目 「結晶シリコン表面での貴金属の電気化学的析出に関する研究」

論文提出者 萩原 泰三

金属の電気化学的析出には、外部電源から電荷を与えて電解液中の金属イオンを還元する電解析出と、溶液中の金属イオンと還元剤あるいは基板材料が酸化還元反応する無電解析出がある。これまでに、半導体であるシリコン (Si) 表面への直接的な金属析出については、電解析出と金属塩を含むフッ化水素酸水溶液中で Si の溶解を伴って進行する無電解置換析出について研究が行われてきた。この無電解置換析出は、Si 基板上の欠陥検出、Si 上への自己触媒型無電解めっき膜形成のための触媒付与、金属援用エッチングによる多孔質 Si や Si ナノワイヤーの製造、高効率太陽電池製造のための電極触媒付与など様々な用途に利用できる。一方、実際の半導体デバイスの製造プロセスでは Si などの材料表面のプラズマエッチングやプラズマ処理が多用されており、この時に発生する表面欠陥などの影響が課題となる。この影響を小さくするために、材料を直接プラズマに晒すのではなく、プラズマで発生した反応種のみを利用するなどの工夫が行われている。

本研究では、Si 表面上に貴金属が電気化学的に析出する機構を解明するとともに、Si 表面に貴金属をその種類、大きさ、粒子数密度を制御して析出させることおよび Si の表面状態と貴金属の析出挙動の関係を明らかにすることを目的とした。本論文は、以下に示す各章によって構成されている。

第1章の緒論では、本論文の背景の説明や学術的・工業的意義について述べている。

第2章では、Si 上に6種類の貴金属をそれぞれ無電解置換析出させて比較した。その結果、貴金属をその種類によって、浸漬時間とともに粒子数密度が増大する *progressive mode* により  $10^8$  個  $\text{cm}^{-2}$  程度析出する Pt、Pd、Rh の白金族グループと、短時間で粒子数密度が増大した後に一定となる *instantaneous mode* により  $10^{10}$  個  $\text{cm}^{-2}$  程度析出する Ag、Au、Cu の貨幣金属グループの2つに分類できることを明らかにした。また、Pt は Si の化学的前処理方法や酸化膜形成によって析出粒子数密度が大きく変化した。Si の表面状態評価や数密度と大きさの制御による高効率湿式太陽電池への応用が期待できる。

第3章では、Si 上への Pt の電解析出について、ダブルポテンシャルステップ法による析出粒子の数密度と大きさの制御を試みるとともに、それらと湿式太陽電池特性の関係を調べた。その結果、Pt 粒子の数密度と大きさをそれぞれ独立して制御することに成功した。この方法で Pt 微粒子をつけた n-Si 電極を用いる湿式太陽電池で 10% の光電変換効率を得た。Pt 粒子の数密度および大きさと太陽電池特性の関係から、みかけの粒子径ではなく Pt と Si の接触部分の大きさが光起電力を決定していることを明らかにした。

第4章では、電気化学水晶振動子マイクロバランス法を用いて Pt 錯イオンの電気化学的還元と Pt の析出反応について解析した。前章の研究の後に、Si 上への Pt 析出において  $\text{Pt}^{4+}$  から  $\text{Pt}^{2+}$  への還

元反応が析出粒子数密度などに影響していることが明らかとなった。そこで本章では、Pt 塩化物錯体の電気化学反応について調べた。その結果、従来諸説あった4価のPt錯体の還元について、実験に基づいて、電極の電位によって4価→2価→0価の2段階反応と4価→0価の直接反応の2種類の過程で進行することを示した。さらに、Pt電析に対するPt上の吸着水素原子の影響を明らかにした。

第5章では、instantaneous modeで無電解置換析出するグループのひとつであるAgについて、初期析出過程を原子間力顕微鏡により調べた。その結果、原子レベルで平坦化したステップ・テラス構造を持つSi表面上でもAg粒子はSiの表面構造に依存せず均一に析出した。また、Ag粒子が析出すると同時に進行する局部アノード反応でSiが溶解することによりAg粒子が脱離してナノホールが形成され、このナノホールに再びAg粒子が析出することを見いだした。

第6章では、progressive modeで無電解置換析出するグループのひとつであるPtの析出過程について一般の電析核発生モデルの数式を用いて解析した。その結果、短時間の析出では前処理方法に依存して粒子数密度が変化し、それぞれ析出サイト数密度の異なるprogressive modeで析出すること、さらに長時間になると2段階目のprogressive modeによる析出が進行して900秒後にはいずれの前処理でも $10^9$ 個 $\text{cm}^2$ 程度で一定の数密度となることを明らかにした。

第7章では、プラズマ処理が材料に与える影響を半導体デバイス製造で重要なフリップチップ接合を例に示すとともに、Siへのプラズマ処理の影響をその後に無電解置換析出するPt粒子数密度を用いて評価した。前章までは鏡面研磨したSiに一般的な前処理や化学エッチングを施し、物理的に平滑、化学的に清浄、かつ電氣的に界面準位の少ない表面状態にしてPt粒子を析出させてきた。しかし、半導体デバイスの製造プロセスで用いられるプラズマ処理等は、それらとは対極的な影響をSi表面に与えると考えられる。その例として、プラズマ処理がはんだ材料に与える影響を示し、著者らが開発したリモートプラズマによる水素ラジカル処理が有効であることを明らかにした。そして、Arプラズマエッチングを施したSi表面上でのPt粒子の無電解置換析出について調べた。Arプラズマエッチングを施したSiウエーハを用いるとPt粒子が $10^{11}$ 個 $\text{cm}^2$ 台の高い密度で析出した。Arプラズマエッチングにより、アモルファス状のSiとその下に結晶でありながらプラズマの影響を受けている変質層が形成されていることを見いだした。変質層上に析出するPt粒子数密度は、析出時間300秒まではprogressive modeで増大し、その後は徐々に低下して900秒で $10^9$ 個 $\text{cm}^2$ 台になった。この数密度の低下は、無電解置換析出の局部アノード反応であるSiの溶解によりPt粒子とSiの密着性が低下して粒子の脱離が起こるとともに、新たに露出したArプラズマエッチングの影響が低下したSi表面で核発生が起こるためであると考察した。この様に、プラズマ処理の影響と析出粒子数密度に一定の相関があることが明らかになった。

第8章は、本研究の総括である。