

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

平成27年9月

萩原 泰三

目 次

第1章 緒 論	・ ・ ・ ・ ・ 1
第2章 シリコン上に無電解置換析出する貴金属	・ ・ ・ ・ ・ 9
第3章 シリコン上への白金の電解析出	・ ・ ・ ・ ・ 27
第4章 電気化学水晶振動子マイクロバランス法による 白金の電解析出の解析	・ ・ ・ ・ ・ 45
第5章 シリコン上への銀の無電解置換析出の初期過程	・ ・ ・ ・ ・ 59
第6章 シリコン上への白金の無電解置換析出機構の解析	・ ・ ・ ・ ・ 71
第7章 プラズマが材料表面におよぼす影響と 白金の無電解置換析出法を用いたその解析	
第1節 プラズマが材料表面におよぼす影響	・ ・ ・ ・ ・ 83
第2節 白金の無電解置換析出法を用いた アルゴンプラズマが Si 表面におよぼす影響の解析	・ ・ ・ ・ ・ 93
第8章 総 括	・ ・ ・ ・ ・ 111
論 文 リ ス ト	・ ・ ・ ・ ・ 115
謝 辞	・ ・ ・ ・ ・ 119

第1章 緒 論

1. 1 緒 言

1959年、集積回路（IC）の発明者の一人である Robert Noyce によって考案された IC の構造は、素子間の電氣的接続を二酸化シリコン（ SiO_2 ）上に蒸着したアルミニウム（Al）薄膜で配線するものであり、今日の IC の実現には不可欠な基本要素を含んでいた。Al の比抵抗は、銀（Ag）、銅（Cu）、金（Au）について低く、コストや耐酸化性、 SiO_2 との良好な密着性、また、シリコン（Si）特性への悪影響の無いことなどを考慮すると、電極材料として最適の材料であった。その結果、IC の配線は真空蒸着法による Al が用いられた。その後、配線の微細化が進むにつれ、Si との接触面で Si と Al の相互拡散による拡散層のつきぬけや配線のマイグレーションが問題となり、Al に Si や Cu などの微量の添加剤を混ぜることが必要となり、Al の配線は真空蒸着法からスパッタリング法に替わった。更なる微細化によって製造される大規模集積回路（LSI）では配線抵抗の上昇と微細化に伴う配線間の浮遊容量の増加による信号線での信号遅延、また、電源線での電力損失が LSI の性能に影響し始めてきたことから、配線材料が従来の Al に替わって Cu が用いられるようになった。Cu は、比抵抗が Al に比べて 50%ほど低い、エレクトロマイグレーションが起きない、ストレスマイグレーションが起きにくい、などの優れた性質を持っており実用化されている¹⁾。その配線方法としてスパッタリング法のほか、水溶液から金属を電気化学的に析出する電解析出及び無電解析出が利用されている。水溶液からの金属の析出は基板上への優れた埋め込み性と生産性から、半導体産業において重要な技術となっている。特に、近年の微細化・高密度化の限界と、信号の高速化に伴う素子間の配線による信号遅延の問題を解決するために開発されたチップスタック技術にとって金属の電気化学的析出は必要不可欠である。この技術は、従来 2 次元的に配置していた半導体素子を垂直方向に重ねて配置することにより、実装密度の向上と信号線の最短化を同

時に可能とした。チップスタックを行うには、半導体素子の内部を垂直に貫通するシリコン貫通電極（through-silicon via、TSV）の形成が必用で、この TSV の形成には埋め込み性の優れた電気化学的析出はなくてはならない技術である。

一方で、半導体素子製造工程の Si ウェーハ洗浄プロセスにおいて、洗浄液として頻繁に使用されているフッ化水素酸（HF）を含む洗浄液中に重金属イオンの不純物が含まれていた場合、基板上に重金属が不純物として析出し素子特性の性能や再現性を低下させてしまう問題点が存在している。この不純物の析出も電気化学的析出であり、その機構を理解し制御することが重要である。

また、Si 上の金属の電気化学的析出は半導体素子の製造だけでなく、微小電気機械システム（MEMS）の製造、太陽電池セルなど様々な応用例がある。特に HF を含む金属塩水溶液に Si 基板を浸すと、金属粒子が Si 上に析出する無電解置換析出²⁻⁵⁾は、Si 基板上の欠陥検出^{6,7)}や Si 上への無電解めっき膜形成のための触媒付与⁸⁾、高効率太陽電池製造のための電極触媒付与^{9,10)}に利用できる。また、金属粒子援用エッチングによる多孔質 Si¹⁰⁻¹⁴⁾や Si ナノワイヤー¹⁵⁾の製造に用いられている。さらに最近、都市鉱山などからの貴金属の高効率回収への応用も研究されている¹⁶⁾。この様に、Si 上への金属の、特に上記の応用例に必要な触媒能を持った貴金属の電気化学的析出は工業的にも重要であり、本論文では、Si 表面上での貴金属の電気化学的析出に関する研究を行ったものである。

1. 2 従来の研究の概要

金属の電気化学的析出を分類すると Fig. 1.1 のようになり、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、外部電源を用いずに溶液中の酸化還元反応により金属イオンが析出する無電解析出に大別される。無電解析出は更に、自己触媒型無電解析出と無電解置換析出に分けることができる。前者は、水溶液中の金属イオンは錯化剤を用い安定な金属錯体となっており、水溶液に含まれる還元剤が基板表面で酸化する時に放出される電子によって金属錯体

を還元し基板表面上に金属が析出する。後者は、基板が溶液中で酸化溶解することによって生じる電子が、溶液中の金属イオンを還元することにより基板表面に析出し、酸化と還元の電位差を駆動力として反応が進行する。ここでは、Si 表面上での貴金属の電気化学的析出について上記のうち、電解析出と無電解置換析出について概説する。

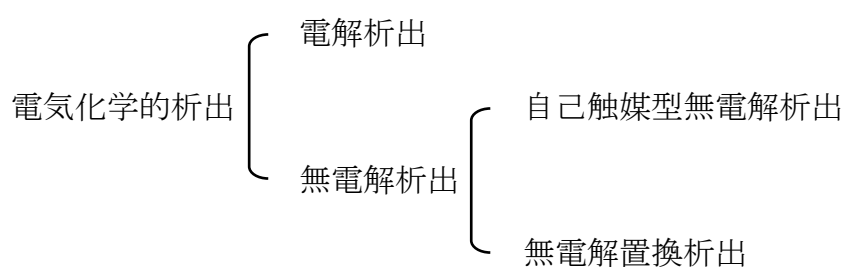


Fig. 1. 1. Classification of electrochemical depositions

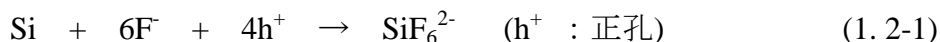
1. 2. 1 Si 表面上での貴金属の電解析出

Si 上の金属の電解析出に関する報告はかつてほとんどなかったが、半導体素子の配線が Al から Cu 置き換わることにより、多くの報告がなされるようになった¹⁷⁻²³⁾。バンドギャップが存在する半導体において、電解析出時の電荷の移動はバンド構造の影響を受け、バンド構造は浸漬する溶液の pH によってバンドの湾曲が起こり変化し、また、半導体表面に金属が析出すると、金属の種類によりオーミック接触であったりショットキー障壁を形成したり、析出の機構は導体に比べ非常に複雑である。その様な中、Oskam らは Si 基板に対する金属の電解析出について詳細に報告をしており、3 種類の電荷の移動経路で金属は Si 上に析出すると報告している¹⁷⁾。それは、n-Si と照射下での p-Si において、伝導体から溶液中の金属イオンへの電子の移動による析出、表面準位からの溶液中の金属イオンへの電子の移動による析出、そして、溶液中の金属イオンが析出することによる価電子帯への正孔の注入である。これらの過程は、溶液の pH や錯体を変えること

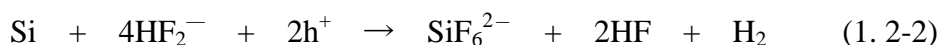
によるバンド湾曲の変化や酸化還元電位を調整することによって選ぶ事が可能な場合があると述べている。また Oskam らは本研究と同様に、Si 上に Pt の電解析出とその解析を試みている。しかし、彼らの電解析出液には HF が含まれており、無電解置換析出（1. 2. 2 で概説する）によっても Pt が析出することが可能であることを述べており、完全な電解析出ではなく、また、Pt の電解析出の解析は水素発生電流により解析できていない。

1. 2. 2 Si 表面上での貴金属の無電解置換析出

HF を含む金属塩水溶液に Si を浸漬すると金属微粒子がシリコン上に無電解置換析出することが報告されている。この置換析出は、局部カソード反応による金属の析出によって価電子帯に正孔が注入されると同時に、注入された正孔と水溶液中のフッ素イオンまたはフッ化物イオンによって Si が溶解する局部アノード反応によって起こる。これを反応式で表わすと式(1.1)、式(1.2)になる。



and/or



初期の報告は、超々大規模集積回路（ULSI）製造の洗浄工程で Si 表面に金属粒子が不純物として析出するメカニズムの調査として報告されている²⁴⁾。この報告では、超純水を含むいくつかの洗浄用水溶液から金属が析出することが報告されている。そのうち、0.5%HF 水溶液で Cu 粒子が析出することが報告されている。その後、貴金属を含む様々な金属の置換析出の報告がされている。しかしながら、析出現象は報告されるものの、その機構や金属の種類による系統だった報告は少なく、その詳細は明らかであるとは言えない。

1. 3 本研究の目的

実際の半導体デバイス製造工程で用いられている Si 表面での金属の電気化学的析出は、析出させた金属が Si へ拡散することを防ぐために、あらかじめバリア層と呼ばれるタンタル (Ta) やタングステン (W)、モリブデン (M) などの薄膜が形成された表面に行われている。そのため Si 表面上への金属の直接析出の報告は少ないが、いずれも析出する金属は粒子状となり、Si 表面上への金属の直接析出の機構や現象が明らかでない点がある。しかしながら、緒言に述べた Si 表面上の電気化学的析出を用いた様々な応用例は、その析出を精密に制御する必要がある。そこで本研究では、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。また、無電解置換析出法を用いて、プラズマ処理が Si に及ぼす影響の評価への応用を試みることも目的とした。

1. 4 本論文の構成

第 1 章 (本章) は Si 表面上の金属の電気化学的析出に関する諸論を述べた。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。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。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。第 5 章では、第 2 章の結果、6 種類の貴金属は無電解置換析出の析出挙動の違いにより 2 つのグループに分かれた。そのうちのひとつのグループの中の 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。第 6 章では、析出挙動の違いにより分かれた 2 つのグループの内、Ag のグループとは別のグループの中の 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。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。第 8 章に総括として、各章の大要をまとめている。

参考文献

- 1) 河崎尚夫: 応用物理 **68**, 1234 (1999)
- 2) G. Oskam, J. G. Long, A. Natarajan, P. C. Searson ; *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **31**, 1927 (1998).
- 3) L. A. Nagahara, T. Ohmori, K. Hashimoto, A. Fujishima ; *J. Electroanal. Chem.*, **333**, 363 (1992).
- 4) P. Gorostiza, J. Servat, J. R. Morante, F. Sanz ; *Thin Solid Films*, **275**, 12 (1996).
- 5) P. Gorostiza, R. Diaz, J. Servat, F. Sanz ; *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 909 (1997).
- 6) P. Gorostiza, J. Servat, F. Sanz, J. R. Morante ; *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **149**, 293 (1996).
- 7) T. Homma, N. Kubo, T. Osaka ; *Electrochim Acta*, **48**, 3115 (2003).
- 8) V. M. Dubin ; *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1289 (1992).
- 9) S. Yae, T. Kobayashi, M. Abe, N. Nasu, N. Fukumuro, S. Ogawa, N. Yoshida, S. Nonomura, Y. Nakato, H. Matsuda ; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **91**, 224 (2007).
- 10) S. Yae ; *Solar Cells - New Aspects and Solutions*, L. A. Kosyachenko, ed., p. 231 (2011)
<http://www.intechopen.com/articles/show/title/solar-to-chemical-conversion-using-metal-nanoparticle-modified-low-cost-silicon-photoelectrode>
- 11) S. Yae, Y. Kawamoto, H. Tanaka, N. Fukumuro, H. Matsuda ; *Electrochem. Commun.*, **5**, 632 (2003).
- 12) K. Tsujino, M. Matsumura ; *Electrochim Acta*, **53**, 28 (2007).
- 13) C. Chartier, S. Bastide, C. Lévy-Clément ; *Electrochim Acta*, **53**, 5509 (2008).
- 14) S. Yae, K. Sakabe, N. Fukumuro, H. Matsuda, S. Sakamoto ; *J. Electrochem. Soc.*, **158**, D573 (2011).
- 15) K. Peng, H. Fang, J. Hu, Y. Wu, J. Zhu, Y. Yan, S. T. Lee ; *Chem. Eur. J.*, **12**, 7942 (2006).

- 16) 福田健二, 福室直樹, 坂本進, 八重真治 ; *資源・素材講演集*, **1** No. 2, PY-7 (2014).
- 17) G. Oskam, J.G. Long, A. Natarajan, P.C. Searson, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31**, 1927 (1998).
- 18) P. Garrido, E. G´omez, E. Vall´es, *J. Electroanal. Chem.*, **441**, 147 (1998).
- 19) K. Morisawa, M. Ishida, S. Yae, Y. Nakato, *Electrochim. Acta*, **44**, 3725 (1999).
- 20) M. Cerisier, K. Attenborough, J. Fransaer, C. Van Haesendonck, J.-P. Celis, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 2156 (1999).
- 21) R.M. Stiger, S. Gorer, B. Craft, R.M. Penner, *Langmuir*, **15**, 790 (1998).
- 22) B. Rashkova, B. Guel, R.T. P´otzschke, G. Staikov, W.J. Lorenz, *Electrochim. Acta*, **43**, 3021 (1998).
- 23) J.C. Ziegler, R.I. Wielgosz, D.M. Kolb, *Electrochim. Acta*, **45**, 827 (1999).
- 24) T. Ohmi, T. Imaoka, I. Sugiyama, and T. Kezuka; *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 3317 (1992).

第2章 シリコン上に無電解置換析出する貴金属

2.1 緒言

エレクトロニクス産業において、Si ウェーハ上の導電性材料である微細金属配線または接点はアルミニウムから電気化学的形成の銅に置き換えが適応されている。そのため Si 上への金属の電解析出は多くの注目を集めている¹⁻⁹⁾。Si 上への金属の電気化学的析出方法のもうひとつである無電解置換析出法は、Si ウェーハをフッ化水素酸を含む金属塩水溶液に浸漬するだけの単純なプロセスであり、この方法を用いることにより、様々な金属を Si 上に析出させることができる¹⁰⁻¹⁵⁾。無電解置換析出は、Si の金属膜形成と自己触媒型金属析出の触媒として用いることができる^{14, 16-18)}。また、無電解置換析出はフッ化水素酸を含むウェーハ洗浄液による金属汚染¹⁹⁻²²⁾の機構にとっても重要である。最近では、無電解置換析出が金属粒子援用エッチングを用いたポーラス Si と高効率湿式太陽電池電極の形成に適した微細金属粒子を形成することが報告されている²³⁻²⁶⁾。本章では、6種類の貴金属を Si 上に無電解置換析出させ、その析出状態の差を比較した。

2.2 実験方法

単結晶 n-Si ウェーハ（山中セミコンダクター、CZ(100)、約 1 Ω cm）を 0.8cm 角に切り出し基板とした。前処理として以下の4種類方法を用いた。

前処理 A：アセトン中で超音波洗浄を5分間、CP4A（フッ化水素酸：硝酸：酢酸：水 = 3 : 5 : 3 : 22）で3分間エッチング、7.3 M ($M = \text{mol dm}^{-3}$) フッ化水素酸水溶液に2分間浸漬

前処理 B：アセトン中で超音波洗浄を5分間、RCA法（353 K のアンモニア水溶液：過酸化水素：水 = 1 : 1 : 5 に15分間、353 K の塩酸：過酸化水素：水 = 1 : 1 : 5 に15分間）、7.3 M フッ化水素酸水溶液に2分間浸漬

前処理 C：前処理 A 後に 353 K の 14 M 硝酸に 30 分間浸漬

前処理 D：前処理 B 後に 353 K の 14 M 硝酸に 30 分間浸漬

無電解置換析出は、313 K の 0.15 M のフッ化水素酸を含む 0.001 M の金属塩 (H_2PtCl_6 、 AgNO_3 、 HAuCl_4 、 CuCl_2 、 PdCl_2 、 RhCl_3) 水溶液に n-Si を浸漬することにより行った。特別な言及がなければ、n-Si の浸漬時間は 120 秒間である。n-Si 基板は、前処理後と析出後に超純水で水洗した。0.01 から 0.1 mW cm^{-2} 室内光下 (サーモパイル (ネオアーク、PM-335) で測定) での n-Si の浸漬電位は、銀塩化銀電極を参照電極としポテンショ／ガルバナスタット (日厚計測、NPGS-2501 (ポテンシオメーターモード)) で測定した。n-Si 基板表面の観察と金属粒子の数密度測定は高分解能走査型電子顕微鏡 (SEM、日立、S-900) で行った。

2. 3 実験結果

Fig. 2. 1 にフッ化水素酸を含む金属塩水溶液に前処理 A を施した n-Si を浸漬した後の典型的な SEM 写真を示す。n-Si 基板に金属粒子が析出している。粒子数密度は金属の種類によって異なり、Pt は約 3×10^8 個 cm^{-2} 、Rh は約 7×10^8 個 cm^{-2} 、Pd は約 1×10^{10} 個 cm^{-2} 、Cu は約 2×10^{10} 個 cm^{-2} 、Ag は 4×10^{10} 個 cm^{-2} 、Au は約 1×10^{11} 個 cm^{-2} であった。金属粒子の大きさは粒子数密度の増加に伴って小さくなり、Pt では 20 から 300 nm であったが Au では 5 から 70 nm であった。Pt の粒子数密度 3×10^8 個 cm^{-2} は、n-Si に前処理 A を施した後に 0.005 M の H_2PtCl_6 水溶液中で -0.7 V vs. SCE で電解析出させた時の粒子数密度と似た値である⁹⁾。Fig. 2. 2 に n-Si に前処理 B、C、D を施し Pt または Ag の無電解置換析出液に浸漬した後の SEM 写真を示す。前処理 A から D で Pt の粒子数密度は 3×10^8 から 5×10^6 個 cm^{-2} まで 2 桁低下し粒子の大きさは 20 から 300 nm から 150 から 600 nm に大きくなった。一方、Ag は前処理に依存せず粒子数密度はほぼ一定の 3 から 5×10^{10} 個 cm^{-2} であった。

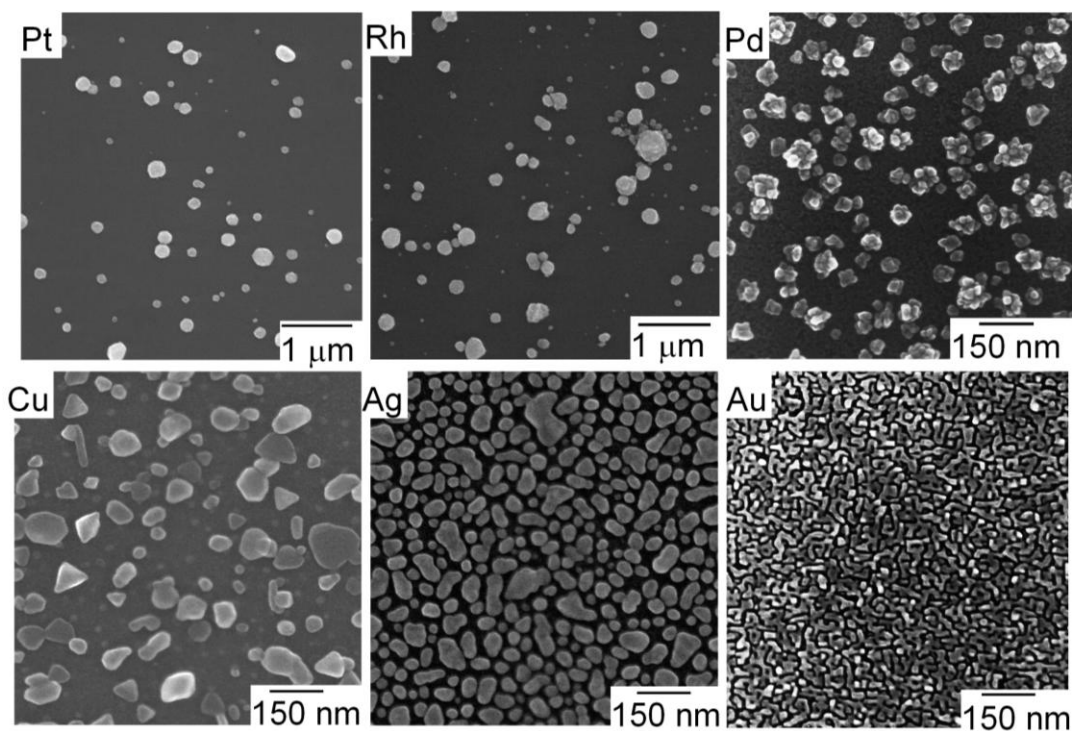


Fig. 2. 1. SEM of n-Si substrates (pretreatment A) after immersion into 1.0mM metal-salt solutions containing 0.15M HF for 120 s at 313 K.

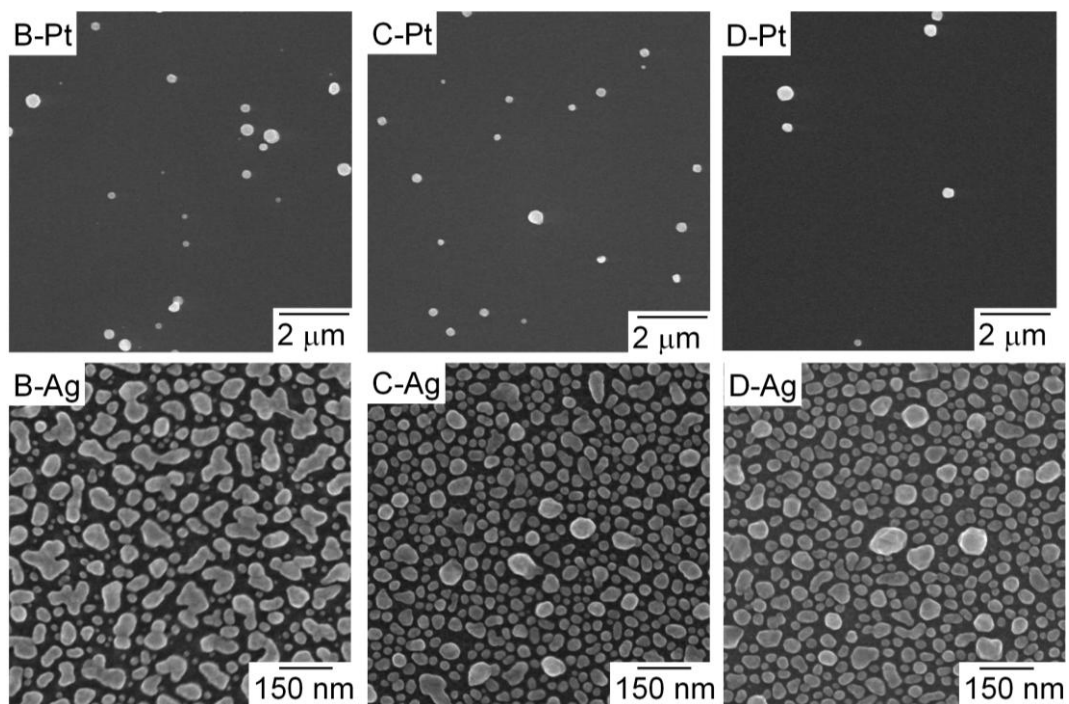


Fig. 2. 2. SEM of n-Si substrates after immersion into displacement deposition solution of Pt or Ag. B, C, and D indicate the n-Si substrates pretreated by methods B–D, respectively.

Fig. 2. 3 に前処理方法と n-Si に置換析出した種々の金属粒子数密度をまとめた。ひとつのプロットはひとつの試料を示している。析出した金属は析出粒子密度と前処理の依存性から 2 つのタイプに区別できる。1 つめのタイプは Pt、Rh、Pd を含み、もう一方のグループよりも粒子数密度が低く、前処理方法に依存している。これらの金属は白金族（9 族、10 族）である。2 つめのグループは、Cu、Ag、Au を含み 10^{10} から 10^{11} 個 cm^{-2} の高い粒子数密度で析出し、粒子数密度は前処理方法に依存していない。更に、銅族（11 族）の金属はいずれも、白金族よりも粒子数密度のばらつきが小さい。前処理 D は Pt の 3×10^6 個 cm^{-2} から Au の 1×10^{11} 個 cm^{-2} までの幅広い範囲の粒子数密度を生じさせており、この Pt と Au の差は 4 桁以上にも及んでいる。前処理 A の場合の Pt 粒子の粒子数密度は 8×10^7 から 1×10^9 個 cm^{-2} の範囲でばらついている。前処理 B の場合では粒子数密度の範囲は 3 から 6×10^7 個 cm^{-2} で前処理 A に比べ一桁低くばらつきも小さい。n-Si を前処理 A または B で施すと最後にフッ化水素酸でエッチングをするので、基板表面には酸化膜が形成されていない。一方、前処理 C と D はフッ化水素酸によるエッチングの後に硝酸酸化をさせているので、酸化膜が形成されている。これらの結果は、Pt の置換析出において n-Si 基板の酸化膜は粒子数密度を低下させ、CP4A と RCA 法の Si 洗浄方法の違いは白金粒子数密度の差異を与える。

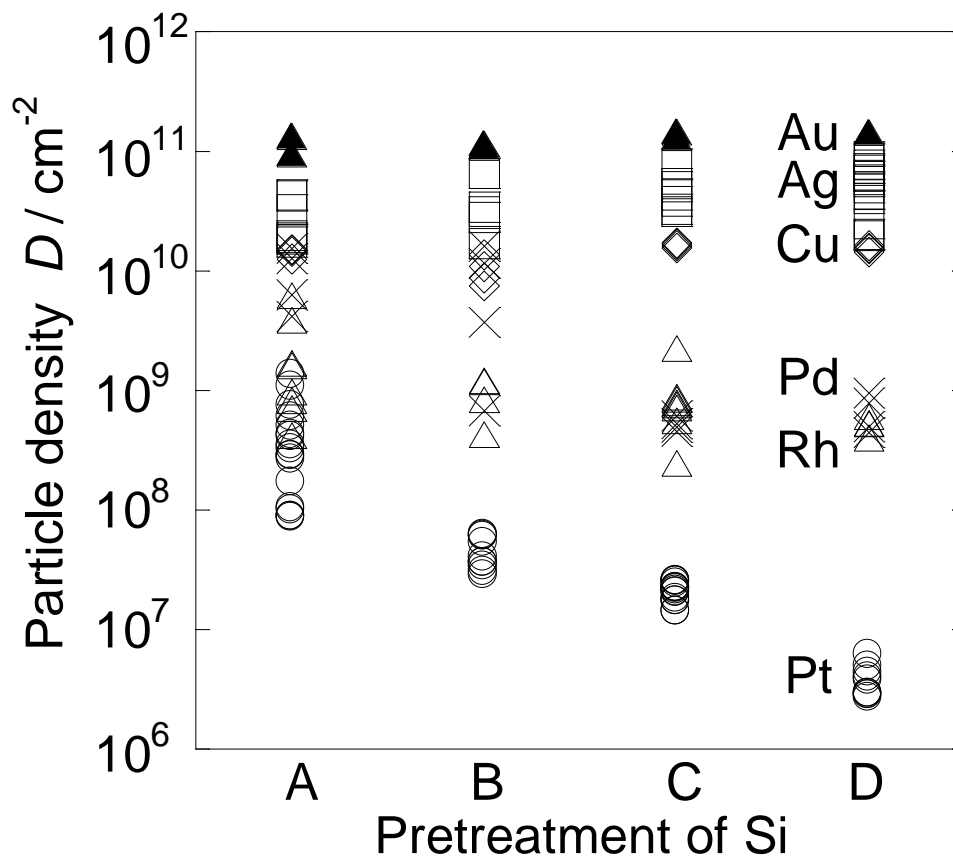


Fig. 2. 3. Particle density (D) of various metals deposited by displacement on n-Si pretreated by methods A–D. Marks represent the following samples; white circles; Pt, white triangles; Rh, crosses; Pd, white diamonds; Cu, white squares; Ag, and black triangles; Au.

Fig. 2. 4 に n-Si 基板の SEM 写真を、Fig. 2. 5 に粒子の数密度を、Fig. 2. 6 に Pt の置換析出初期の n-Si の浸漬電位を示す。前処理 A では n-Si 基板を無電解置換析出液に 5 秒間浸漬することにより、大きさ 15 から 150 nm の Pt 粒子が析出した (Fig. 2. 4)。Fig. 2. 4 に示した試料の中でも Pt 粒子が観察されない部分があった。前処理 A の場合、浸漬時間を 20 秒間より短くした時の粒子数密度は試料間のばらつきが大きい。前処理 D は 120 秒間浸漬し大きな粒子が形成しているにもかかわらず (Fig. 2. 2)、核発生と成長は前処理 A よりも遅い。前処理 A、D 共に Pt の粒子数密度は浸漬時間と共に増加し、その後ほぼ一定を保つ。これらの結果から、Pt の核発生は progressive モードであることがわかった。置換析出の初期段階で Pt の核発生と成長が同時に進行することにより、Pt 粒子の大きさが幅広い範囲になった。前処理 A を施した n-Si の浸漬電位は析出中ほぼ一定となったが、前処理 D では析出初期に大きな負の電位のピークが現れた (Fig. 2. 6)。前処理 B は前処理 A と同様の粒子数密度の変化と浸漬電位を示すが、20 秒以下の短い浸漬時間の粒子析出は前処理 A よりも均質なばらつきであった。Fig. 2. 2 と Fig. 2. 3 に見られるように、前処理 C は粒子数密度の値は異なるが、前処理 D と同様の結果であった。

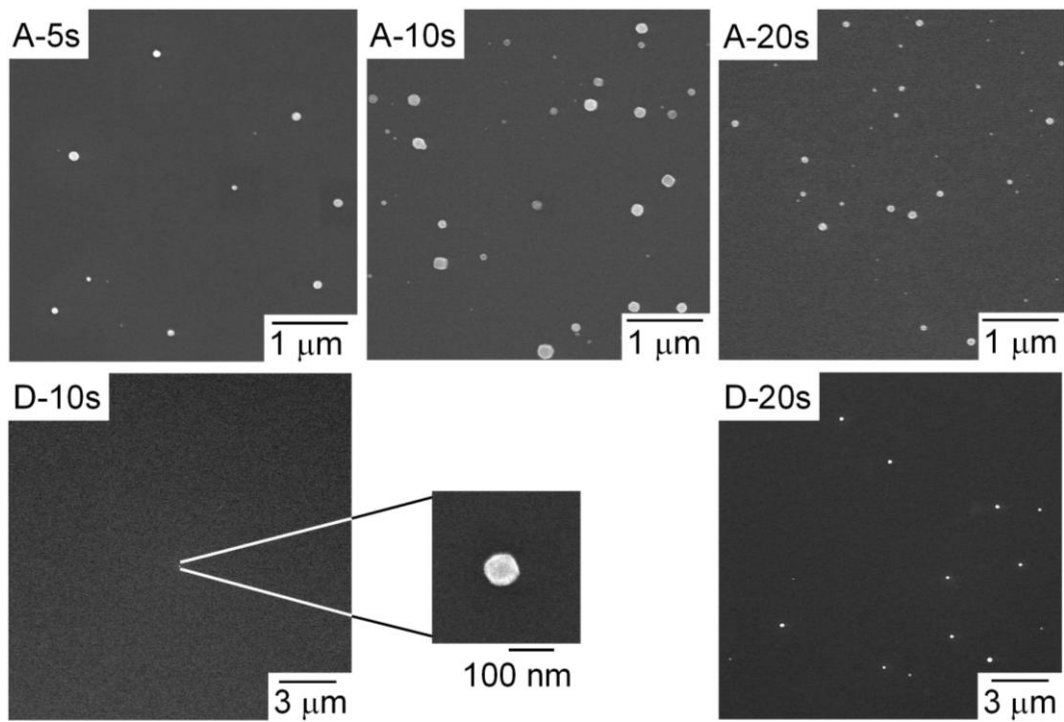


Fig. 2. 4. SEM of n-Si substrates (pretreatment A or D) after immersion in displacement deposition solution of Pt for 5–20 s. A and D indicate n-Si pretreated by methods A and D, respectively. Numbers after A or D indicate immersion time. For example, A-5s indicates n-Si substrate pretreated by method A and immersed in deposition solution of Pt for 5 s.

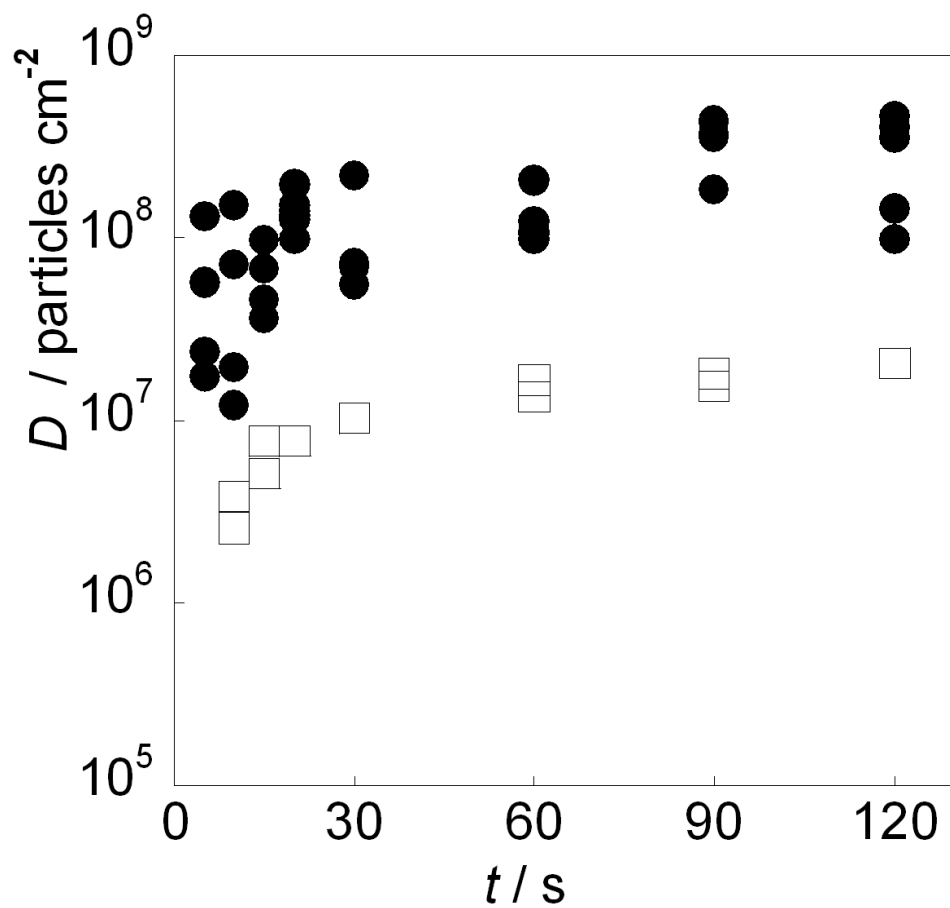


Fig. 2. 5. Particle density (D) of deposited Pt particles on n-Si substrates as a function of immersion time (t) in deposition solution. Black circles and white squares represent samples pretreated by methods A and D, respectively.

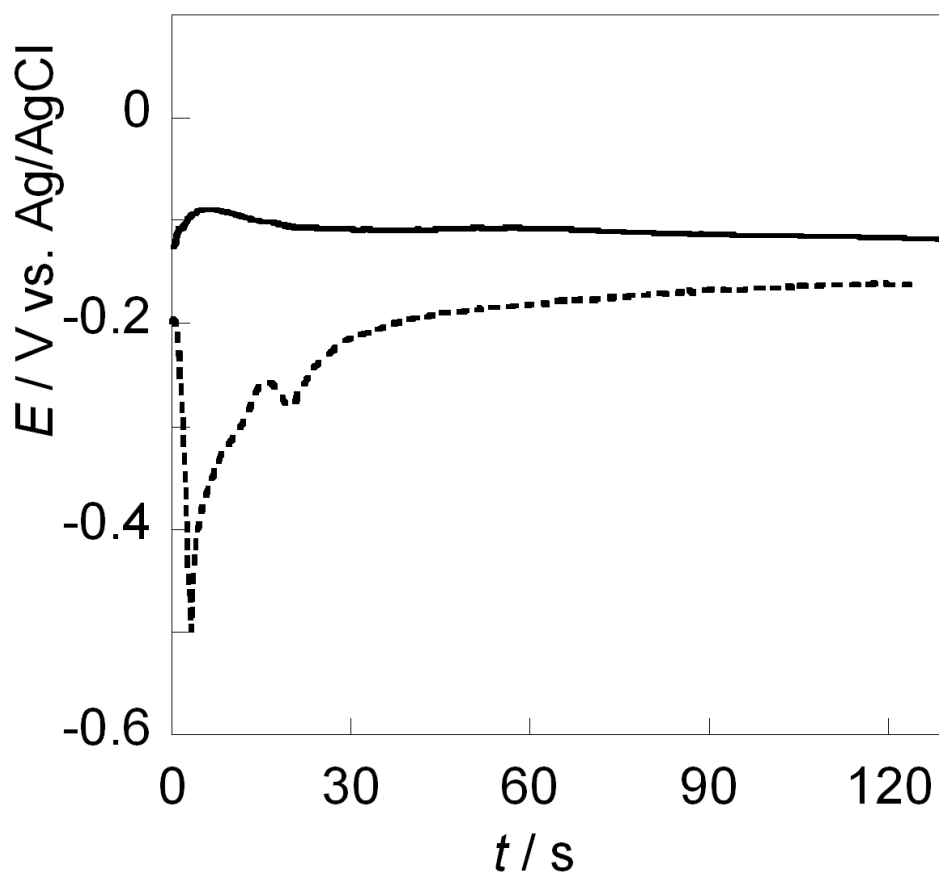


Fig. 2. 6. Immersion time (t) dependence of potential (E) of n-Si in displacement deposition solution of Pt. Solid line and dashed line indicate n-Si substrates pretreated with methods A and D, respectively.

Agの置換析出は異なった核形成挙動を示した (Fig. 2. 7、Fig. 2. 8)。前処理 A の場合、析出時間 1 秒間で大きさ 1 から 30 nm の微粒子が形成された。その粒子数密度 1.4×10^{11} 個 cm^{-2} は Fig. 2. 1 の 120 秒間浸漬時の値である 4×10^{10} 個 cm^{-2} よりも高い。析出液に 10 秒間浸漬した場合、析出粒子の大きさは 1 から 50 nm とより大きく、粒子数密度は 0.8×10^{11} 個 cm^{-2} で 1 秒間浸漬よりも低かった (Fig. 2. 7)。約 10 秒よりも長く浸漬すると、粒子数密度はほぼ一定もしくはわずかにだけ値が減少した (Fig. 2. 7、Fig. 2. 8)。前処理 D を施した n-Si に 10 秒間析出させると、前処理 A よりもより大きく 5 から 90 nm で大きさのまばらな粒子が 1 桁低い密度である 0.1×10^{11} 個 cm^{-2} で形成される (Fig. 2. 7)。浸漬時間 30 秒間までは、粒子数密度は浸漬時間とともに増加し、そしてその後一定もしくはわずかに減少した (Fig. 2. 7、Fig. 2. 8)。前処理 B と C による Ag の析出挙動はそれぞれ前処理 A と D と似ている。

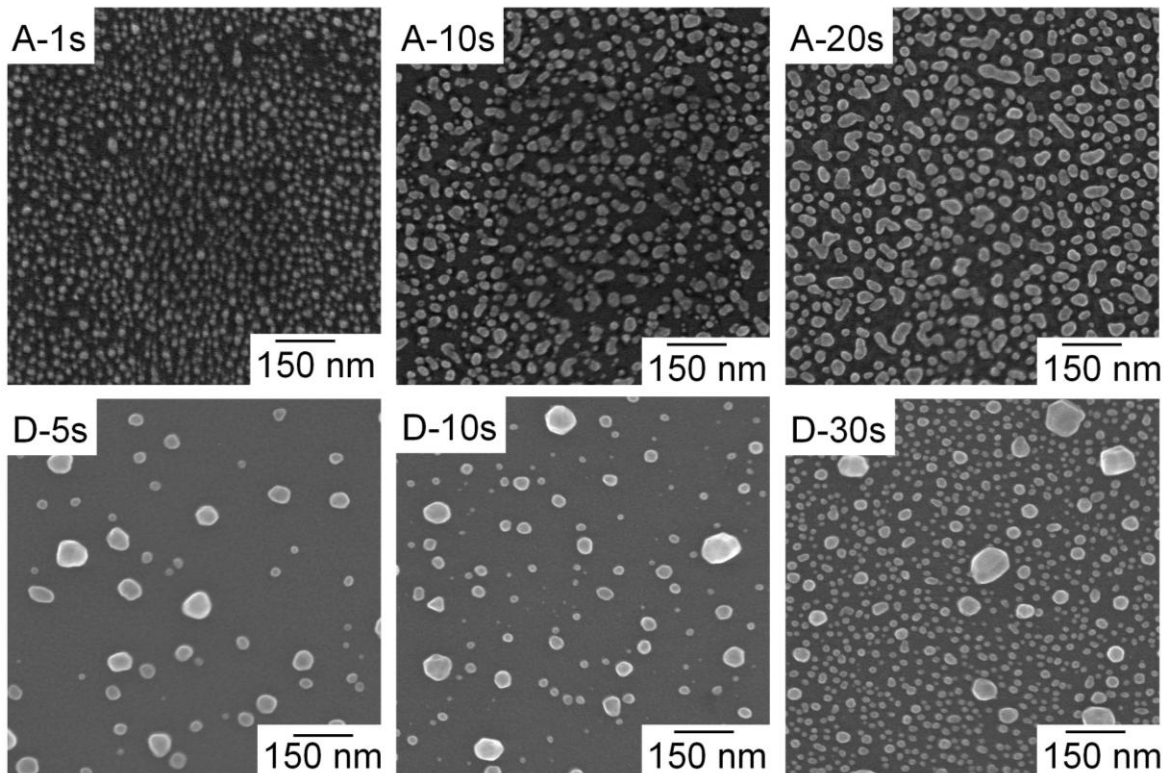


Fig. 2. 7. Same as Fig. 2. 4 except that n-Si substrates were immersed in Ag deposition solution.

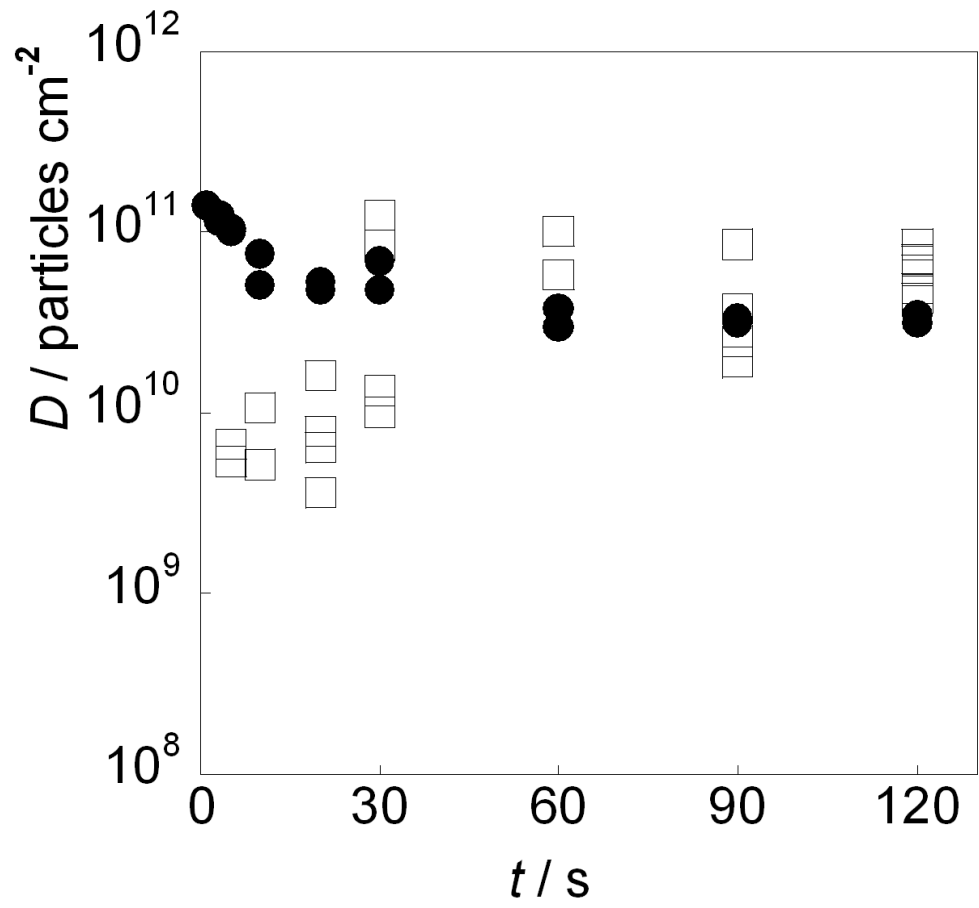


Fig. 2. 8. Same as Fig. 2. 5 except that n-Si substrates were immersed in Ag deposition solution.

2. 4 考察

n-Si 基板上に無電解置換析出による金属粒子の粒子数密度は金属の種類によって大きく変化する。粒子数密度は、Pt、Rh、Pd、Cu、Ag、そして Au の順番に高くなる。我々はこの順番とこれらの金属の融点²⁷⁾や電気陰性度²⁷⁾、標準電極電位²⁸⁾などの物理的・熱力学的特性との順番とに何らかの一致を見つけることはできなかった。析出した金属は核形成挙動で 2 つに区別することができる。1 つめのグループは Pt、Rh、Pd を含み、もうひとつのグループよりも析出粒子数密度が低く粒子の析出が前処理に影響される。2 つめのグループは Cu、Ag、Au からなり、析出粒子数密度が高く、析出する粒子は前処理に影響されない。それぞれのグループの金属は次のような共通の特性を持つ。前者のグループの金属は白金族 (9 族、10 族) に属し、Si とケイ化金属を形成する²⁹⁾。後者のグループは銅族元素 (11 族) で Si と共晶または包晶合金を形成する²⁹⁾。いずれのグループも標準電極電位 (Pt : 0.744、Rh : 0.76、Pd : 0.915、Cu : 0.340、Ag : 0.799、Au : 1.002 V vs. SHE)²⁸⁾が高くなると、粒子数密度が高くなる。しかしながら、粒子数密度を決定する機構は 2 種類ある。ひとつは、2 種類の核形成挙動でもひとつは金属の種類による。

Pt の粒子数密度は明らかに前処理の種類に依存している。Si の表面状態による Pt の核形成の敏感性は、Si 表面での Pt の析出の活性が金属表面よりもとても低いことが原因である。この活性の違いは以下の実験結果が示している。Fig. 2. 9a は前処理 A を施した n-Si 基板を 20 秒間 Ag の析出液に浸漬した後に Pt の析出液に 60 秒間浸漬したものを示している。Fig. 2. 1 と Fig. 2. 9 の比較から Ag 微粒子を種として用いることにより、高い Pt 粒子数密度が得られていることを示している。Si 上の Pt の析出は Ag 粒子のような強い核形成サイトが要求される。前処理 A は前処理 B よりも、その後に析出する Pt の粒子数密度高くばらつきが大きい (Fig. 2. 3)。

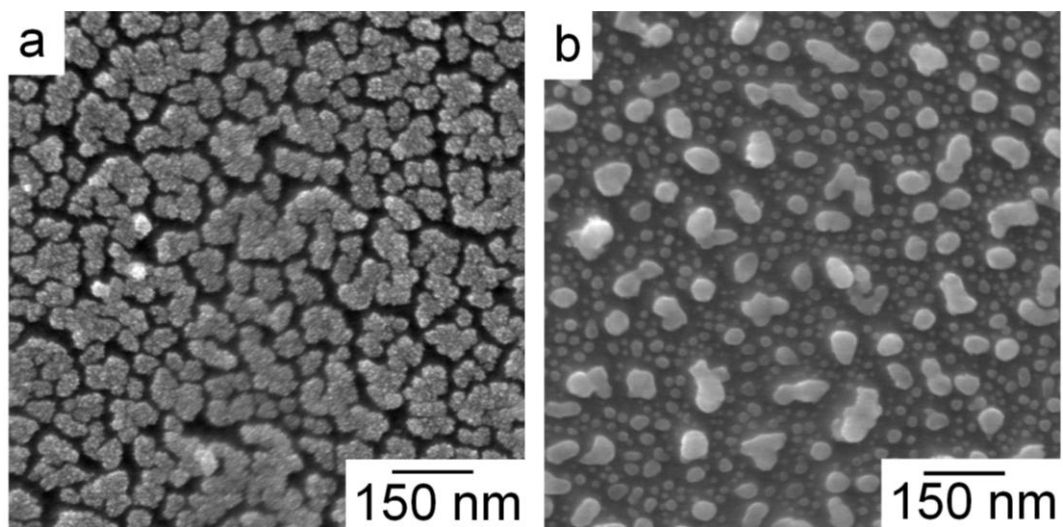


Fig. 2. 9. SEM of n-Si substrates (pretreatment A) immersed in Ag deposition solution for 20 s and then in Pt solution for 60 s (a), and that of Pt solution for 20 s and Ag for 60s (b).

Si ウェーハ上の金属の置換析出の核形成は、イオン注入³⁰⁾ やナノインデンテーション³¹⁾ のような Si に欠陥を導入することによって影響を受けることが報告されている。CP4A エッチングを用いた前処理 A は湿式化学研磨である^{32,33)}。前処理 B の RCA 法は、現在最も一般的な Si ウェーハの洗浄方法である^{32,33)}。従って、前処理 B は前処理 A によって得られる表面よりも、表面状態、欠陥、不純物、粗れなどの核形成サイト密度が低く清浄な表面が期待される。Si 酸化膜を形成することにより Pt の粒子数密度は低くなる。この結果には 2 つの可能性がある。1 つは、特に今回の硝酸を使った化学的に形成した酸化膜³⁴⁾ の場合では、Si と Si 酸化膜の界面準位密度がとても低いことである。もうひとつは、Si 酸化膜が Pt

粒子の核形成に影響を与えたことである。酸化膜の厚みは 1.2 nm と見積もられ³⁴⁾、室温の 0.15 M フッ化水素酸ではエッチングに 0.8 分間必要である³⁵⁾。前処理 D を施した n-Si の浸漬電位の変化は 313 K で約 30 秒間継続して Si 酸化膜を溶解していることを示している。なぜなら、フッ化水素酸による Si 酸化膜の溶解は化学反応であって、電気化学反応ではないので Si と溶液間の電荷の移動は起こらないからである。局部カソード反応である金属粒子の析出と共に n-Si の導伝帯にホールが注入され、注入されたホールとフッ化水素酸によって Si の溶解が起きる局部アノード反応からなる、局部電池機構で置換析出は起こる。そのため、Pt 粒子は酸化膜のない裸の Si 表面のみで起きる。Si 酸化膜厚の不均一または Si 酸化膜の溶解反応の不均一によって、析出液浸漬初期段階に部分的な裸の Si 表面が形成される。酸化膜で覆われた Si (前処理 C と D) の核形成サイト密度は、全体が裸の Si (前処理 A と B) よりも低い。この説明は Fig. 2. 4 と Fig. 2. 5 の初期析出挙動と矛盾しない。

銀の置換析出は Pt と非常に異なった挙動を示した。これは、Ag の Si 表面上への析出の高い活性で説明することができる。Fig. 2. 9b は Fig. 2. 9a の逆の事例である。n-Si 基板を Pt 置換析出液の浸漬にした後に Ag の置換析出液に浸漬した。微細な Ag 粒子が Ag に覆われた Pt 粒子の間に析出した (Fig. 2. 4A-20 と Fig. 2. 9b)。これは、Si 上の Ag 粒子の核形成は Pt 粒子の場合よりも非常に高い活性を持っていることを示している。したがって、Ag の粒子数密度は高く、粒子数密度は前処理方法によって影響を受けない。前処理 A を施した n-Si 基板上的 Ag の核形成は *instantaneous mode* である (Fig. 2. 7A-1s)。短時間で核形成が完了した後に、Ag の析出の対反応であるアノード反応によって、析出した Ag 粒子の溶解もしくは Si の溶解によって Ag 粒子が脱離する。その後、Ag 粒子が成長し粒子の大きさが増大することにより粒子同士が接触する。この様にして、粒子数密度が始めの 10 秒間では減少し、その後一定もしくはわずかに減少する。Au の析出では、Ag の場合よりも多くの粒子同士の接触が観察できる (Fig. 2. 1)。前処理 D を施した n-Si

表面上での Ag 粒子の核形成と Si 酸化膜の溶解は始めの 30 秒間同時に起きる。粒子数密度は裸の Si 部分の増大にともなって高くなる。全ての酸化膜が溶解した後、前処理 A の場合と同様に Ag 粒子の成長が主に起きる。しかしながら、前処理 D を施した n-Si 表面上での Ag の核形成は **progressive mode** のようであり、析出時間 30 秒間以降の粒子の大きさは非常に幅広い。

2. 5 結言

Si 上に無電解置換析出する貴金属の析出状態について調べた結果を以下にまとめる。

- (1) n-Si ウエーハ上の金属の無電解置換析出の核形成は金属の種類と Si ウエーハの表面状態に依存する
- (2) 析出する金属は白金族グループと貨幣金属グループの 2 つのグループに区別できる。白金族グループは Pt、Rh、Pd を含む元素でも貨幣金属グループよりも粒子数密度が低く n-Si の前処理に依存する。貨幣金属グループは Cu、Ag、Au を含み、白金族グループよりも粒子数密度が高く n-Si の前処理に依存しない
- (3) n-Si 表面上の Pt と Ag の核形成はそれぞれ、**progressive mode** と **instantaneous mode** である

参考文献

- 1) X.G. Zhang, *Electrochemistry of Silicon and its Oxide*, Kluwer Academic/Plenum Pub., New York, NY, 2001, Ch. 6.3.
- 2) G. Oskam, J.G. Long, A. Natarajan, P.C. Searson, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **31**, 1927 (1998).
- 3) P. Garrido, E. G´omez, E. Vall´es, *J. Electroanal. Chem.*, **441**, 147 (1998).
- 4) K. Morisawa, M. Ishida, S. Yae, Y. Nakato, *Electrochim. Acta*, **44**, 3725 (1999).
- 5) M. Cerisier, K. Attenborough, J. Fransaer, C. Van Haesendonck, J.-P. Celis, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 2156 (1999).
- 6) R.M. Stiger, S. Gorer, B. Craft, R.M. Penner, *Langmuir*, **15**, 790 (1998).
- 7) B. Rashkova, B. Guel, R.T. P´otzschke, G. Staikov, W.J. Lorenz, *Electrochim. Acta*, **43**, 3021 (1998).
- 8) J.C. Ziegler, R.I. Wielgosz, D.M. Kolb, *Electrochim. Acta*, **45**, 827 (1999).
- 9) S. Yae, M. Kitagaki, T. Hagihara, Y. Miyoshi, H. Matsuda, B.A. Parkinson, Y. Nakato, *Electrochim. Acta*, **47**, 345 (2001).
- 10) L.A. Nagahara, T. Ohmori, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 11**, 763 (1993).
- 11) P. Gorostiza, J. Servat, J.R. Morante, F. Sanz, *Thin Solid Films*, **275**, 12 (1996).
- 12) P. Gorostiza, P. Allongue, R. D´iaz, J.R. Morante, F. Sanz, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 6454 (2003).
- 13) P. Gorostiza, M.A. Kulandainathan, R. D´iaz, F. Sanz, P. Allongue, J.R. Morante, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 1026 (2000).
- 14) M. Chemla, T. Homma, V. Bertagna, R. Erre, N. Kubo, T. Osaka, *J. Electroanal. Chem.*, **559**, 111 (2003).
- 15) M.V. ten Kortenaar, J.J.M. de Goeij, Z.I. Kolar, G. Frens, P.J. Lusse, M.R. Zuiddam, E. van der Drift, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, C28 (2001).

- 16) V.M. Dubin, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1289 (1992).
- 17) M.K. Lee, J.J. Wang, H.D. Wang, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1777 (1997) .
- 18) L. Magagnin, R. Maboudian, C. Carraro, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **4**, C5 (2001).
- 19) H. Morinaga, M. Suyama, T. Ohmi, *J. Electrochem. Soc.*, **141**,2834 (1994).
- 20) L. Mouche, F. Taradif, J. Derrien, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2395 (1995).
- 21) Chyan, J.-J. Chen, H.Y. Chien, J. Sees, L. Hall, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 92(1996).
- 22) T. Homma, C.P. Wade, C.E.D. Chidsey, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 7919 (1998).
- 23) S. Yae, Y. Kawamoto, H. Tanaka, N. Fukumuro, H. Matsuda, *Electrochem. Comm.*, **5**, 632(2003).
- 24) S. Yae, H. Tanaka, T. Kobayashi, N. Fukumuro, H. Matsuda, *Phys. Stat. Sol. (c)*, **2**, 3476 (2005).
- 25) S. Yae, T. Kobayashi, T. Kawagishi, N. Fukumuro, H. Matsuda, in: P. Schmuki, al. et (Eds.), Pits and Pores III: Formation, Properties and Significance for Advanced Materials, The Electrochemical Society Proceedings Series 2004-19, The Electrochemical Society, Pennington, 2006, p. 141.
- 26) S. Yae, T. Kobayashi, T. Kawagishi, N. Fukumuro, H. Matsuda, *Sol. Energy*, **80**, **701** (2006).
- 27) D.R. Lide (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 85th ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 2004.
- 28) A.J. Bard, R. Parsons, J. Jordan (Eds.), *Standard Potentials in Aqueous Solution*, IUPAC, Marcel Dekker, New York, 1985.
- 29) T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak (Eds.), *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed., Plus Updates, ASM International, Materials Park, OH, 1996.
- 30) P. Gorostiza, J. Servat, F. Sanz, J.R. Morante, *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **149**, 293 (1996).

- 31) T. Homma, N. Kubo, T. Osaka, *Electrochim. Acta*, **48**, 3115 (2003).
- 32) X.G. Zhang, *Electrochemistry of Silicon and Its Oxide*, Kluwer Academic/Plenum Pub, New York, NY, 2001, Ch. 7.
- 33) S.A. Campbell, *The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication*, 2nd ed., Oxford Univ. Press, New York, NY, 2001, Ch. 11.1 and 14.1.
- 34) H. Kobayashi, Asuha, O. Maida, M. Takahashi, H. Iwasa, *J. Appl. Phys.*, **94**, 7328 (2003).
- 35) V. Lehmann, *Electrochemistry of Silicon*, Willy-VCH, Weinheim, 2002, Ch. 2.

第3章 シリコン上への白金の電解析出

3.1 緒言

前章では、電気化学的析出の中の無電解置換析出について調べた。本章は、電解析出について述べる。太陽電池を用いた光起電力変換は太陽光利用の中で最も見込みある方法であり、2012年7月から始まった再生可能エネルギーの買い取り制度により、大規模太陽光発電（メガソーラー）が次々と実施されるようになった。これらの太陽電池は全て固体太陽電池であるが、湿式太陽電池は固体太陽電池よりもいくつかの利点があり、製造が簡単、ナノ結晶酸化チタンと多結晶シリコン薄膜など低価格半導体材料が利用できる、太陽エネルギーを直接貯蔵可能な化学エネルギーに変換できる¹⁻¹⁰⁾などが挙げられる。超微細 Pt 粒子で修飾された n-Si 電極を持った湿式太陽電池は、0.62 から 0.68 V の高い開放電圧と 14 から 15% の高い変換効率を生み出すことが見出されている¹⁰⁻¹⁵⁾。この型の湿式太陽電池は少数キャリア制御太陽電池として働く^{16,17)}。より高い効率と再現性のある結果を得るためには、金属微粒子をナノメートルスケールで大きさと距離または密度を制御することが極めて重要である。Si 上の金属の電気化学的析出は、この点において見込みある方法である。また、Si 上の金属の電気化学的析出は、ULSI の配線材料が Al から Cu に置き換わったことにより、エレクトロニクス産業界からも熱い注目を浴びている¹⁸⁻²⁴⁾。また、中戸らによって、電解析出で微細 Pt 粒子を修飾した p-Si を用いて、光起電力と光水素発生の高い触媒活性が得られたことが報告された²⁵⁾。また、Cu、Ag または Au の微粒子を p-Si に修飾した電極と太陽光で効果的に CO₂ をメタノール、エチレン、一酸化炭素そしてギ酸に還元することが報告された^{8,26)}。電解析出した Pt 粒子で修飾した n-Si 電極を用いて、0.59 V の開放電圧と 8.6% の光電変換効率がこれまでに報告されている¹⁰⁾。電解析出で金属粒子を修飾した n-Si および p-Si でのこれらの結果は、電力変換の湿式太陽電池としての理想的な半導体電極として働くことを表している。そこで本章では、

電解条件を変え、n-Si 表面上に析出する Pt 粒子の大きさと数密度の制御を試みる
とともに、それらと湿式太陽電池特性の関係について調べた。

3. 2 実験方法

単結晶 n-Si (信越半導体、CZ(111)、約 $1 \Omega\text{cm}$) を用いた。n-Si をアセトンと
水で洗浄し、CP4A (フッ化水素酸、硝酸、酢酸の混合水溶液) または CPD-2 (フ
ッ化水素酸、硝酸、水と少々の臭素の混合水溶液) でエッチングを行った。最後
に、n-Si の自然酸化膜をフッ酸水溶液で除去した。オーミックコンタクトは裏面
にインジウム-ガリウム合金を塗ることにより形成した。n-Si はテフロンホルダ
ー (有効面積 0.25 または 0.50 cm^2) にセットし電気化学測定に用いた。Pt の電解
析出液は、 0.005 M 塩化白金酸 (IV) (H_2PtCl_6) と 0.5 M 硫酸ナトリウムバッファ
ー水溶液、pH 6.8 から 7.0 を用いた。Pt の析出には、参照電極に飽和カロメロ電
極、対極に Pt 板を用いた三電極法で行った。 -1.0 から -10.0 V vs. SCE のシングル
パルス電位を 0.1 から 10.0 ミリ秒間 n-Si 電極に析出初段階 (第 1 ステップ) に
与え、つづいて、 -0.7 V vs. SCE で 5 から 100 mC cm^{-2} の電荷を電極に通電した (第
2 ステップ)。場合によっては、第 1 ステップなしに Pt の電解析出を行った。今
後、前者を DPS 法、後者を SPS 法と呼ぶ。電解は暗室内で行った。

Pt を電解析出させた n-Si を、酸化還元電解質溶液に浸漬し、太陽電池特性を測
定した。 8.6 M 臭化水素と 0.05 M 臭素溶液を酸化還元電解質として用いた。湿式
太陽電池には 2 電極法を用い、大面積の Pt 板を対極として用いた。ソーラーシュ
ミレーター (Wacom、WXS-85H) を用いて模擬太陽光 ($\text{AM } 1, 100 \text{ mW cm}^{-2}$) を
n-Si 電極に照射した。ポテンショスタットとファンクションジェネレーターを用
いて Pt の電解析出と太陽電池特性を測定した。クーロンメーターを用いて電解析
出時に電極に通電する電荷密度を測定した。n-Si 電極に単パルス電位を印加する
時、デジタルオシロスコープを用いて電流密度曲線を記録した。イオン交換水ま
たは蒸留水と特級試薬を全ての実験に用いた。表面観察は走査電子顕微鏡 (証製

作所、ALPHA-30A または日立、S-900、S-5000) とタッピングモード原子間力顕微鏡 (TM-AFM、デジタルインスツルメント、Nanoscope III) を用いた。エネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) は堀場製作所、EMAX-2770 分光計で行った。

3. 3 結 果

Fig. 3. 1 の曲線 a は、0.005 M H_2PtCl_6 + 0.5 M Na_2SO_4 (pH 6.8) 中での n-Si 電極の電流電位曲線である。曲線 b は Pt を電解析出させた n-Si、曲線 c は裸の n-Si を H_2PtCl_6 を含まない 0.5 M Na_2SO_4 (pH 6.8) 中での電流電位曲線である。SPS 法と DPS 法の第 2 ステップの電位である -0.7 V vs. SCE おいて、 H_2PtCl_6 を含む溶液中での n-Si のカソード電流密度は、裸と Pt を電解析出させた n-Si を H_2PtCl_6 を含まない溶液中での電流密度よりも非常に高い。この結果は、 -0.7 V vs. SCE での n-Si 電極の電流が主に H_2PtCl_6 の還元によって発生していることを示している。DPS 法の第 1 ステップでの n-Si のカソード電流密度は、パルス電位が負になるにつれて単調に増加した。

Fig. 3. 2 に Pt を電解出させた n-Si 電極の表面 SEM 像を示す。全ての場合において、微粒子がまばらに析出している。EDX 分析から n-Si 上の粒子は白金であることを示した。傾斜 SEM 写真から Pt 粒子は半球状であることがわかった。Fig. 3. 2A は SPS 法 (-0.7 V vs. SCE、 10 mC cm^{-2}) で電解析出させた Pt 粒子の SEM 写真である。Pt 粒子の大きさは 20 から 280 nm で平均は 180 nm、粒子数密度は 2.9×10^8 個 cm^{-2} であった。電極表面に流す電荷量を 30 mC cm^{-2} に増加させることにより、大きさは 20 から 450 nm (平均 210 nm) に、粒子数密度は 7.0×10^8 個 cm^{-2} に増大した (Fig. 3. 2B)。Fig. 3. 2C は、第 1 ステップが -2.0 V vs. SCE、5.0 ミリ秒で続いて第 2 ステップが -0.7 V vs. SCE で 10 mC cm^{-2} で Pt を析出させた n-Si の SEM 写真である。粒子の大きさは 10 から 300 nm (平均 120 nm) で粒子数密度は 1.1×10^9 個 cm^{-2} であった。Fig. 3. 2D は Fig. 3. 2C の析出条件のうち、第 1 ステップの電位を -5.0 V vs. SCE にして Pt を析出させた n-Si の SEM 写真である。

粒子の大きさは 3.5 から 200 nm (平均 24 nm) で、粒子数密度は 2.0×10^{10} 個 cm^{-2} であった。Fig. 3. 2E は、Fig. 3. 2D の析出条件のうち第 2 ステップの通電量を 30 mC cm^{-2} に増加させ Pt を析出させた n-Si 電極の SEM 写真である。通電量の増加により、大きな粒子が増加している。Fig. 3. 2E の粒子の大きさは 3.5 から 200 nm (平均 35 nm) で粒子数密度は 2.9×10^{10} 個 cm^{-2} であった。

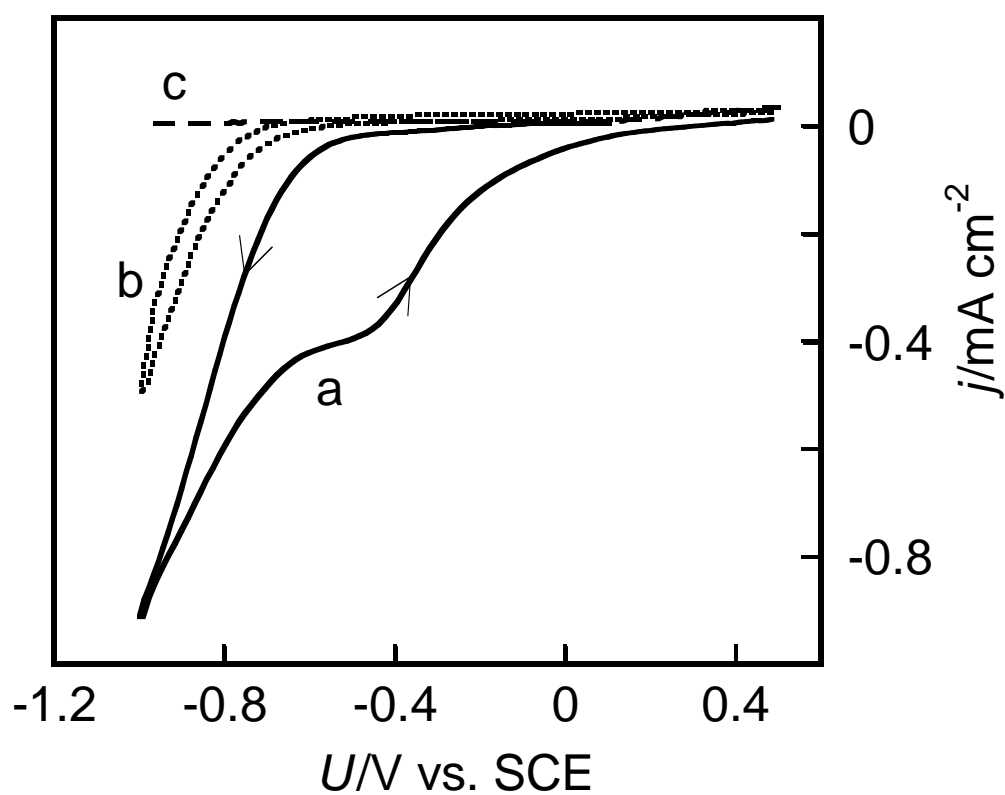


Fig. 3. 1. Current density (j) vs. potential (U) curves for n-Si electrodes, curve a for bare n-Si in 0.005 M of $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ (pH 6.8), curve b for bare n-Si in 0.5 M Na_2SO_4 without H_2PtCl_6 (pH 6.8), and curve c for Pt-electrodeposited n-Si in 0.5 M Na_2SO_4 without H_2PtCl_6 (pH 6.8).

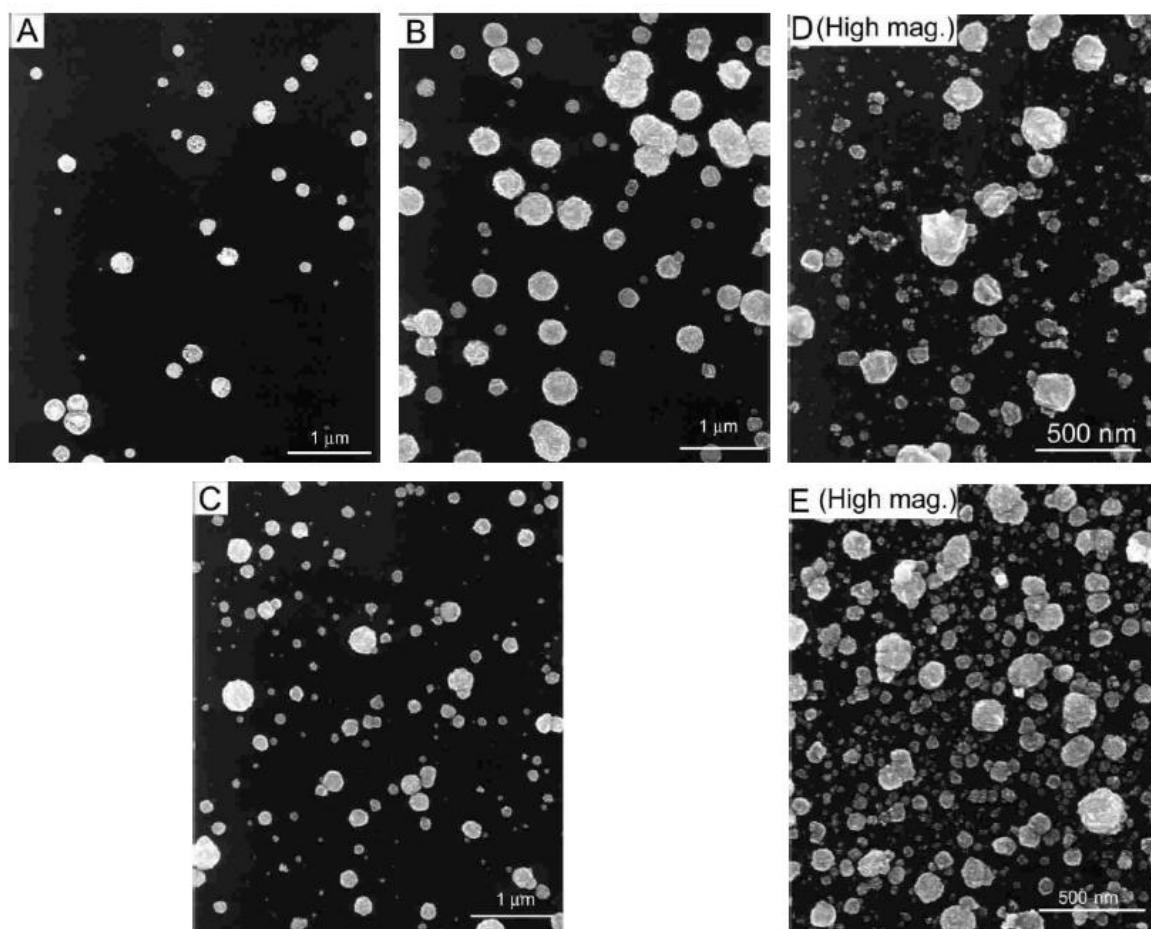


Fig. 3. 2. SEM of Pt–electrodeposited n–Si electrodes prepared by; (A) the SPS method (10 mC cm^{-2}); (B) the SPS method (30 mC cm^{-2}); (C) the DPS method (initial step; -2.0 V vs. SCE for 5.0 ms , and second step; -0.7 V , 10 mC cm^{-2}); (D) the DPS method (-5.0 V for 5 ms and -0.7 V , 10 mC cm^{-2}); and (E) the DPS method (-5.0 V for 5 ms and -0.7 V , 30 mC cm^{-2}).

Fig. 3. 3はn-Siに印加した第1ステップのパルス電位と析出したPt粒子数密度の関係である。パルス電位が-1から-4 V vs. SCEに低下すると、粒子数密度は 10^9 から 10^{10} に指数関数的に増加し、-4 V vs. SCE以下では 10^{10} 個 cm^{-2} でほぼ一定となった。-4 V vs. SCE以下で電位パルスを印加した電極は、第2ステップで通電する電荷量が10から 30 mC cm^{-2} (-0.7 V vs. SCE)の範囲では粒子数密度はほぼ同じとなった。Pt粒子の平均サイズは通電量の増加とともに大きくなった。第1ステップの電位パルスの時間を0.1から2ミリ秒に長くすると、Pt粒子数密度は 10^9 から 10^{10} 個 cm^{-2} に増加した。電位パルス時間を2ミリ秒以上に長くしても、n-Si上のPt粒子数密度は5ミリ秒の場合と同じであった。

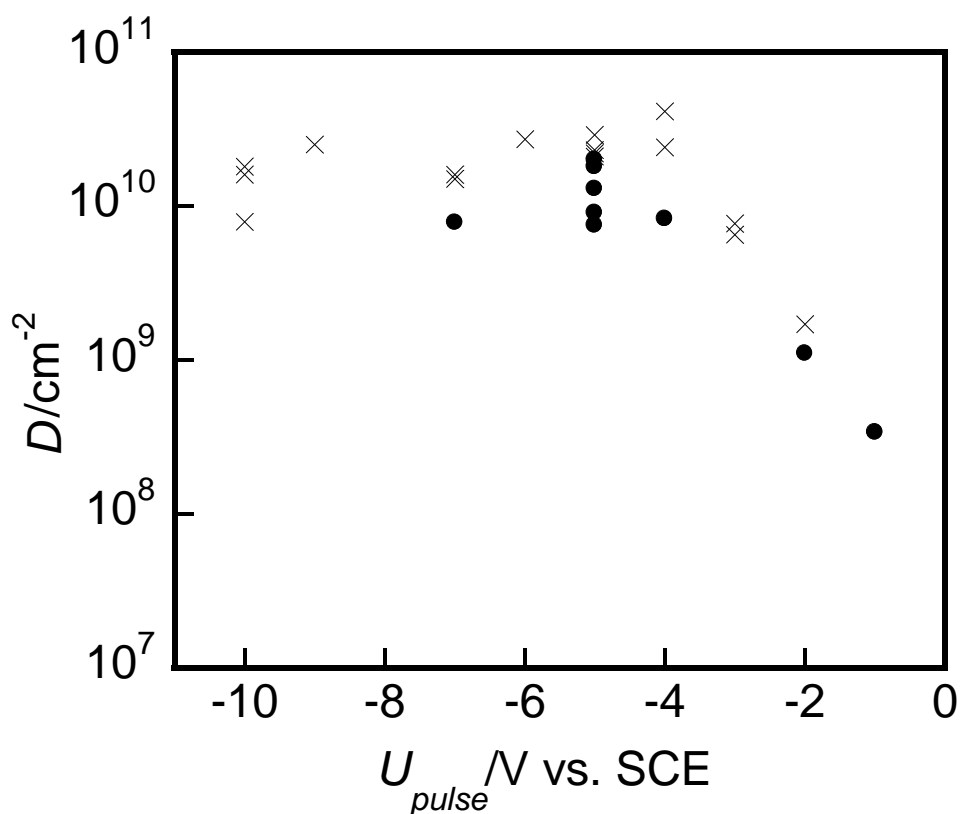


Fig. 3. 3. Distribution density of electrodeposited Pt particles vs. the potential at the initial step of the DPS method. The marks ● and × represent samples prepared with the charge density passing across the electrode surface of 10 and 30 mC cm^{-2} at the second step, respectively.

Fig. 3. 4 は n-Si 上に析出した Pt 粒子のタッピングモードの AFM 像である。Fig. 3. 4A と 4B はそれぞれ、 H_2PtCl_6 を含んだ溶液中で -1.0 と -7.0 V vs. SCE の単パルス電位を印加して Pt を析出させた n-Si 電極である。Fig. 3.4C は開回路状態で H_2PtCl_6 に 60 秒間浸漬した n-Si 電極である。像の比較から、Fig. 3. 4A と B は明らかに Pt 粒子が析出している。Pt 粒子は、コンタクトモードの探針の移動によって動いた。これは、Pt 粒子の n-Si 上への密着力が非常に弱いことを示している。パルス電位 -1.0 V vs. SCE、10 ミリ秒間の Pt 粒子数密度は 2×10^9 個 cm^{-2} (Fig. 3. 4A)、パルス電位 -7.0 V vs. SCE、5 ミリ秒間の Pt 粒子数密度は 2×10^9 個 cm^{-2} (Fig. 3. 4B) であった。DPS 法の第 1 ステップに同じ電位と時間のパルスを印加した時の場合、Pt 粒子数密度は同じ桁で析出した (Fig. 3. 3)。Fig. 3. 4B の粒子の大きさと高さはそれぞれ 20 から 120 nm と 1 から 25 nm であった。

Fig. 3. 5 は Fig. 3. 4B と同じ資料の高解像度 SEM 写真である。n-Si 上に 2 から 10 nm の Pt 粒子が確認できる。同じ n-Si 表面の別の視野では、Pt 粒子の大きさは 30 nm に達した。TM-AFM 像の粒子の大きさは、探針の形状の影響により実際の粒子の大きさよりも大きくなる。粒子間の距離が十分に長い場合には、粒子の高さは探針の形状の影響を受けない。上記の根拠を基に、Fig. 3. 4B と Fig. 3. 5 の Pt 粒子は、大きさ 2 から 30 nm で高さ 1 から 24 nm である。n-Si に -7.0 V vs. SCE、2 ミリ秒間の単パルスを印加し電解析出させた Pt 粒子を大きさと粒子数密度はそれぞれ、0.4 から 13 nm と 4×10^{10} 個 cm^{-2} である。 -7.0 V vs. SCE、1 ミリ秒間の単パルスの場合、Pt 粒子数密度は 2×10^9 個 cm^{-2} である。この Fig. 3. 2 から 4 の結果は、第 1 ステップのパルス電位と第 2 ステップの通電量を変えることにより、n-Si 上の Pt 粒子の大きさと粒子数密度を独立して制御できる事を明らかに示している。

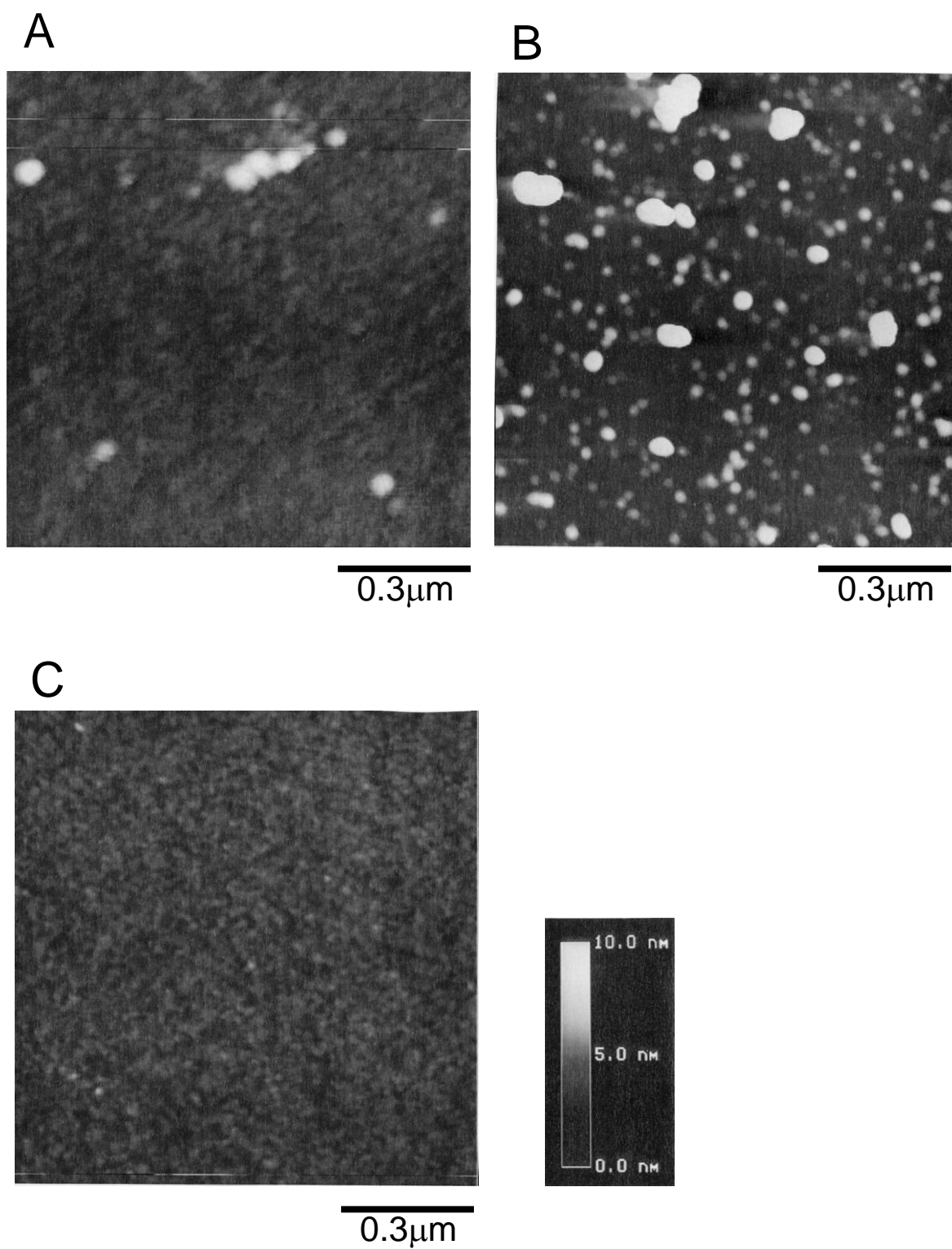


Fig. 3. 4. TM-AFM images for Pt-deposited n-Si electrodes; A and B were obtained by applying potentials of -1.0 V vs. SCE for 10 ms and -7.0 V for 5.0 ms in 5 mM $\text{H}_2\text{PtCl}_6+0.5$ M Na_2SO_4 , respectively. C was obtained by simply immersing in 5 mM $\text{H}_2\text{PtCl}_6+0.5$ M Na_2SO_4 for 60 s under an open-circuit condition.

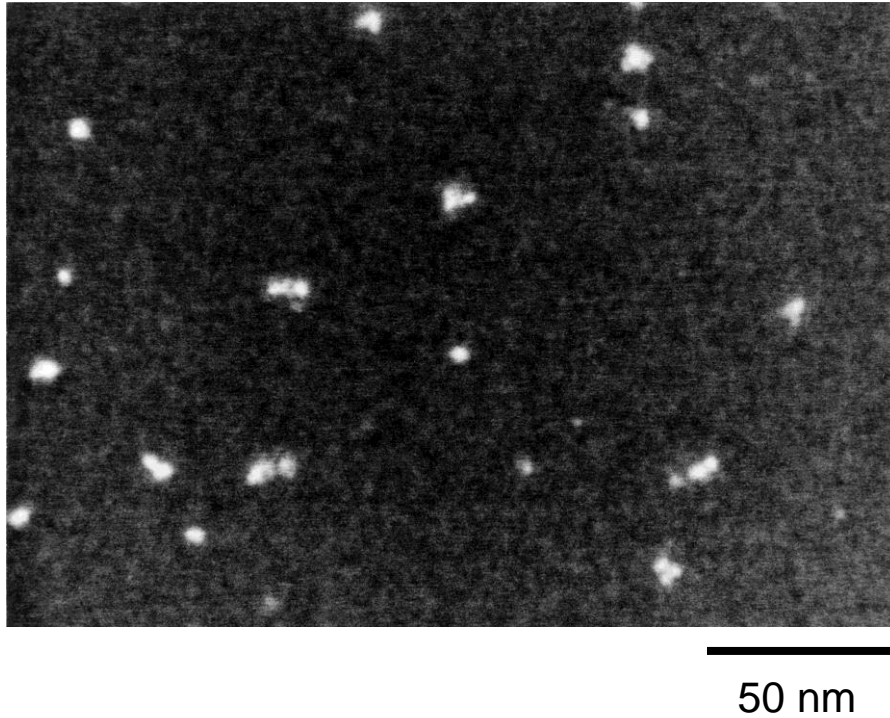


Fig. 3. 5. High-resolution SEM of the same sample as Fig. 3. 4B.

Pt を電解析出させた n-Si からなる湿式太陽電池電極の光電流密度-電位 ($j-U$) 曲線を Fig. 3. 6 に示す。曲線 a と b はそれぞれ SPS 法 (-0.7 V vs. SCE で 30 mC cm^{-2}) と DPS 法 (第 1 ステップ: -5.0 V vs. SCE 、10 ミリ秒間、第 2 ステップ: 10 mC cm^{-2}) で作成した電極である。曲線 a と b の n-Si 電極上の Pt 粒子数密度はそれぞれ $8.6 \times 10^8 \text{ 個 cm}^{-2}$ と $1.3 \times 10^{10} \text{ 個 cm}^{-2}$ である。SEM 観察から、n-Si 電極表面上の Pt 粒子の被覆率はそれぞれ、20% と 9% である。Pt 粒子が低い密度で電解析出した n-Si 電極 (曲線 a) の開放電圧 (V_{oc}) は 0.611 V で、Pt 粒子が高い密度で析出した n-Si 電極 (曲線 b、 0.549 V) よりも高い。しかしながら、曲線 a の短絡電流密度 (J_{sc}) 24.4 mA cm^{-2} は曲線 b の 27.1 mA cm^{-2} よりも低い。その結果、光電変換効率 (Φ^s) は、粒子数密度が低い場合、10.2% で粒子数密度が高い場合 (9.4%) と似ている。表 3.1 に示すように、似通った結果が繰り返し得られている。酸化還元電解質溶液にヨウ化水素とヨウ素の混合液を用いた場合、Pt を電解析出した

n-Si 電極の V_{OC} は 0.25 から 0.35 V に増加した。HBr/Br₂ と HI/I₂ の酸化還元電位はそれぞれ、0.54 V vs. SCE と 0.02 V vs. SCE である。Pt を電解析出した n-Si 電極の V_{OC} は酸化還元電位が高くなるほど大きくなる。SPS 法、DPS 法の両方で Pt を電解析出した n-Si 電極の J_{SC} は、電解析出時の通電量が多くなるほど低下した。電極のフィルファクター (FF) は、通電量を増加させると増大した後に飽和した。 V_{OC} は通電量に依存しなかった。その結果、湿式太陽電池の光電変換効率は、SPS 法では通電量 30 mC cm⁻² で DPS 法では 10 mC cm⁻² で最大値に達した。太陽電池の V_{OC} は一般的に次式によって与えられる²⁸⁾

$$V_{OC} = (n k T / q) \ln(J_{SC} / J_0) \quad (3.1)$$

ここで、 n は理想因子、 q は電気素量、 J_0 は飽和暗電流密度である。中戸らによると、式(3.1)から、 n と J_0 は、 $\ln J_{SC}$ と V_{OC} のプロットで得られる¹⁶⁾。表 2 に、プロットから決定された n と J_0 の値を示す。SPS 法で作製した電極は DPS 法で作製した電極に比べ、 J_0 がより小さく n がより大きい。この小さい J_0 と大きな n が V_{OC} を約 0.01 V と 0.04 V それぞれ持ち上げている。

Table 3. 1. The open-circuit photovoltage (V_{OC}), the short-circuit photocurrent density (j_{SC}), the FF, and the energy conversion efficiency (ϕ_s) for PEC solar cells equipped with Pt-electrodeposited n-Si electrodes in an 8.6 M HBr/0.05 M Br₂ aqueous solution under simulated solar illumination (AM1, 100 mW cm⁻²)

	Number of samples	V_{OC} (V)	j_{SC} (mA cm ⁻²)	FF	ϕ_s (%)
SPS ^a	12	0.574 ± 0.014 (0.562–0.611)	23.6 ± 1.0 (21.6–25.4)	0.677 ± 0.039 (0.614–0.726)	9.19 ± 0.62 (8.27–10.2)
DPS ^b	5	0.535 ± 0.007 (0.508–0.549)	27.0 ± 1.0 (26.6–27.6)	0.646 ± 0.014 (0.629–0.664)	9.31 ± 0.32 (8.78–9.65)

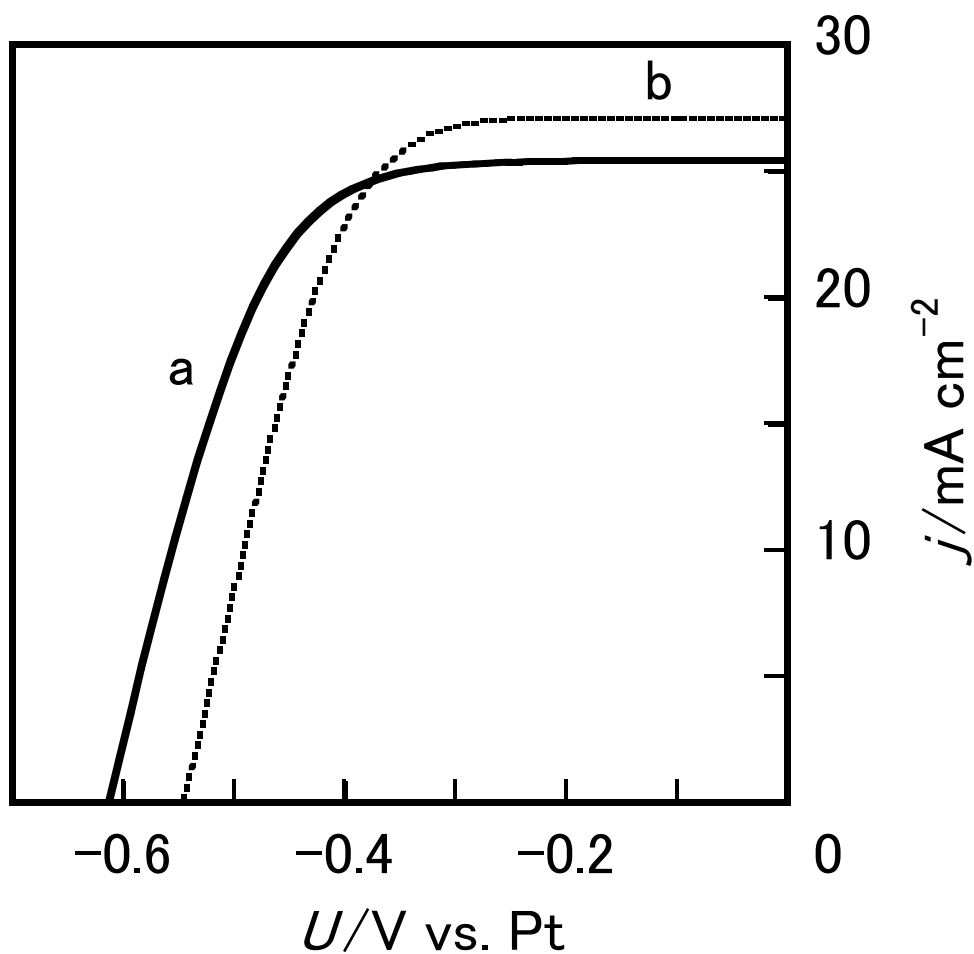


Fig. 3. 6. Photocurrent density (j) vs. potential (U) curves for PEC solar cells equipped with Pt-electrodeposited n-Si electrodes in an 8.6 M HBr / 0.05 M Br₂ aqueous solution under simulated solar illumination (AM1, 100 mW cm⁻²). Curves a and b are for n-Si electrodes prepared with the SPS method (30 mC cm⁻²) and the DPS method (initial step; -5.0 V vs. SCE for 10.0 ms, second step; -0.7 V, 10 mC cm⁻²), respectively

3. 4 考 察

Pt を電解析出させた n-Si の SEM 写真と AFM 像は、DPS 法において第 1 ステップの最初の数ミリ秒間の間に Pt 粒子数密度の増加が止まる事を示しており、これは、Pt 粒子の核形成がこの時間で完了していることを表している。この結果は、大きな負の電位を印加する DPS 法による n-Si 上の Pt 電解析出の核形成は、instantaneous モードで起こっている事を示唆している^{29, 30)}。-0.7 V の小さな負の電位を印加する SPS 法では、電極表面に通電する電気量の増加とともに Pt 粒子数密度が増加し、核形成は Progressive モードであると推察される^{29, 30)}。n-Si 上の Pt 粒子数密度は、DPS 法の第 1 ステップのパルス電位を-1 から-4 V に変えることにより、 10^9 から 10^{10} 個 cm^{-2} まで変化した。この値は Oskam らによって報告された半導体電極上の電解析出の典型的な範囲の 10^7 から 10^{11} 個 cm^{-2} までの範囲内に収まっている。グラッシーカーボン電極においても、第 1 ステップのパルス電位に伴う粒子数密度の良く似た変化が得られている³¹⁾。しかしながら、核形成の詳細なメカニズムの解明には更なる研究が必要である。

先に述べた半球状の粒子は核形成後に成長する。我々の Pt を電解析出した n-Si 電極を用いる湿式太陽電池は 0.51 から 0.61 V の V_{oc} を発生させ、真空蒸着で Pt の連続膜 (厚さ 0.5 nm)¹¹⁾ で覆った n-Si 電極の 0.2 から 0.3 V よりもはるかに高い。この結果と電解質溶液の酸化還元電位の変化による V_{oc} の変化は、Pt を電解析出させた n-Si 電極は、これまでに報告された金属粒子を形成した半導体電極と同じ働きをしていることを示している¹⁰⁻¹⁴⁾。これは、Pt 粒子と Si 表面の間に、Pt 膜が存在していないことを暗示している。我々は、n-Si 上の Pt 粒子の成長は三次元多結晶核形成成長機構 (Volmer-Weber モード) であると結論づける^{29, 30)}。

Pt を電解析出させた n-Si 電極を用いる湿式太陽電池の j_{sc} と FF は第 1 ステップのパルス電位と第 2 ステップの通電量の両方に依存し、言い換えると、粒子の大きさと密度に依存する。これは以下に説明できる。 j_{sc} は n-Si 電極に入射する光の強度に比例して増大する。光の強度は n-Si 電極表面上 Pt 粒子の存在によっ

て減少する。n-Si 電極表面を覆う Pt 粒子の範囲に比例して入射強度の減少は変化する。したがって、 j_{SC} は粒子の大きさと密度の両方に依存する。FF は、Pt 粒子上での酸化還元対の酸化還元反応の過電圧³²⁾と Pt-Si 接触抵抗に影響される。過電圧と接触抵抗は電極表面の Pt 粒子の領域を増やすことと、Pt-Si 直接接面積を増やすことによって減少させることができる。この両者は、n-Si 電極上の Pt 粒子の大きさと密度の両方に依存する。したがって FF は、Pt 粒子の大きさと密度の両方に依存する。

太陽電池の V_{OC} は、式(3. 1)で表わされ、飽和暗電流密度 (j_0) は 2 つの要素から成り立っている、すなわち、主要な j_{0n} と少数の j_{0p} の荷電暗電流密度である。本実験で n-Si 電極の j_{0p} は理論的に 10^{-8} A m^{-2} 台と推計され¹⁷⁾、Pt が電解析出された n-Si 電極の実験的に推計される 10^{-7} A m^{-2} 台の j_0 よりも十分に小さい。したがって、我々は Pt を電解析出した n-Si 電極の j_0 の中で支配的な j_{0n} を制御することができる。Pt 粒子で修飾された n-Si 電極の j_{0n} の値は以下の式で与えられる^{10,11)}。

$$j_{0n} = (S_{Pt} / S_w) A^* T^2 \exp(-q\Phi_{eff} / kT) \quad (3. 2)$$

ここで、 S_{Pt} は Pt-Si 直接接合面積、 S_w は全 Si 表面積、 A^* は形成された Richardson 接続である。実効障壁高さ (Φ_{eff}) は次式で表わされる。

$$\Phi_{eff} = \Phi_B - 2\kappa U_{SC}(W_{Pt} / W_{SC}) \quad (3. 3)$$

ここで、 Φ_B は裸の n-Si/溶液界面の障壁高さ、 U_{SC} は n-Si の空間電荷層での電位降下、 W_{Pt} は Pt-Si 直接接合の幅、 W_{SC} は n-Si の空間電荷層の幅で、 κ は 1 から 2 の間の定数である。以下の考察から $\kappa=2$ と仮定する。

式(3.3)は、もし、 $W_{Pt} \ll W_{SC}$ 、 Φ_{eff} (または Φ_B) であるならば、 V_{OC} は溶液中の酸化還元対の酸化還元電に直線的に依存する。これは、実験結果で述べた酸化還元電位と V_{OC} は変化の実験結果に一致する。光照射下での HBr/Br₂ 酸化還元電解質中の開回路状態の n-Si (111) の j_{0n} は、n-Si (100) に用いられる式に基づいて、次の 3 つの式によって与えられる^{10, 28, 33)}。

$$j_{0n} = 2.63 \times 10^6 (S_{Pt} / S_w) T^2 \exp(-1.16 \times 10^4 \Phi_{eff} / T) \quad (3. 4-1)$$

$$\Phi_{\text{eff}} = E_g / q - 7.69 \times 10^6 W_{\text{Pt}} (E_g / q - V_{\text{OC}} - 8.95 \times 10^{-6} T - 1.3 \times 10^{-4} T \ln T)^{1/2} \quad (3.4-2)$$

$$E_g = 1.17 - 4.73 \times 10^{-4} T^2 / (T + 636) \quad (200 \leq T \leq 300 \text{ K}) \quad (3.4-3)$$

ここで、 j_{0n} は A m^{-2} 、 T はK、 E_g はeV、 W_{Pt} はm、 V_{OC} はVの単位である。これらの式は、Pt微粒子を修飾したn-Si電極の j_{0n} は、 S_{Pt} と W_{Pt} によって決定づけられることを表している。 $S_{\text{Pt}} / S_{\text{W}}$ は

$$S_{\text{Pt}} / S_{\text{W}} = \pi D_{\text{Pt}} W_{\text{Pt}}^2 / 4 \quad (3.5)$$

で表わされ、 D_{Pt} はn-Si上のPt粒子数密度で単位は m^{-2} である。式(3.4)と式(3.5)を用いることにより、 W_{Pt} と $S_{\text{Pt}} / S_{\text{W}}$ は計算することができる。表2に示したSPS法とDPS法で作製したPtを電解析出したn-Si電極の W_{Pt} と $S_{\text{Pt}} / S_{\text{W}}$ はそれぞれ、47 nmで0.004と32 nmで0.06である。高いPt粒子数密度であるDPS法で作製した電極の W_{Pt} と $S_{\text{Pt}} / S_{\text{W}}$ の値は、SEM写真から測定した結果（26 nmで約0.1）と一致する。一方、低いPt粒子数密度であるSPS法の電極の値は、SEM写真から測定した結果（270nmで約0.2）よりもとても小さい。この差異は以下の様に説明できる。第1ステップでのPtの電解析出は、 PtCl_4^{2-} の還元がn-Si表面で起こり、n-Si表面と直接接合した核が析出する。一度Ptの核が形成されると、直接接合した部分を通り抜けて、電子は簡単にn-Siから核に移動し、Pt核上で PtCl_4^{2-} イオンをPt金属に還元する。なぜなら、Ptの表面は PtCl_4^{2-} 還元の高い触媒活性を持っており、n-Si表面では PtCl_4^{2-} の還元は起こらない。このような機構により結果としてFig. 3.7に示す、Pt粒子は非常に小さな直接接合部分を持った半球状に成長する。小さな直接接合部分によって、Pt粒子はn-Siに小さな付着力で付き、高い V_{OC} を発生する。

湿式太陽電池のHBr/Br₂酸化還元電解質溶液はn-Si表面とPt粒子の隙間にしみ込むことが可能で、Pt粒子によるエネルギー障壁の減少を最小限に保っている。光照射下においては、光励起による正孔と酸化還元対によって、Pt-Si直接接合部分を除くn-Si表面全体に薄い酸化膜が形成されているはずである。このSi酸化膜層がn-Si表面での電子正孔対の再結合を極めて低くしている。

Table 3.2. The ideality factor (n) and the dark saturation current density (j_0) for

Pt–electrodeposited n–Si electrodes

	d^a (cm^{-2})	n	j_0 (10^{-7} A m^{-2})	$V_{\text{oc}}(\text{exp})^b$ (V)	$V_{\text{oc}}(\text{calc})^c$ (V)	T^d (K)
SPS ^e	2.1×10^8	1.09	3.3	0.580	0.577	300
DPS ^f	7.5×10^9	1.01	5.0	0.523	0.521	298

^a Distribution density of the electrodeposited Pt particles on the n–Si electrode.

^b Values observed when $j_{\text{sc}}=25 \text{ mA cm}^{-2}$.

^c Values calculated from Eq. (1) by using the n and j_0 values listed above and taking $j_{\text{sc}}=25 \text{ mA cm}^{-2}$.

^d Temperature of the electrolyte solution.

^e Deposition condition; -0.7 V versus SCE, 30 mC cm^{-2} .

^f Deposition condition; initial step; -5.0 V versus SCE for 5.0 ms , and second step; -0.7 V , 10 mC cm^{-2} .

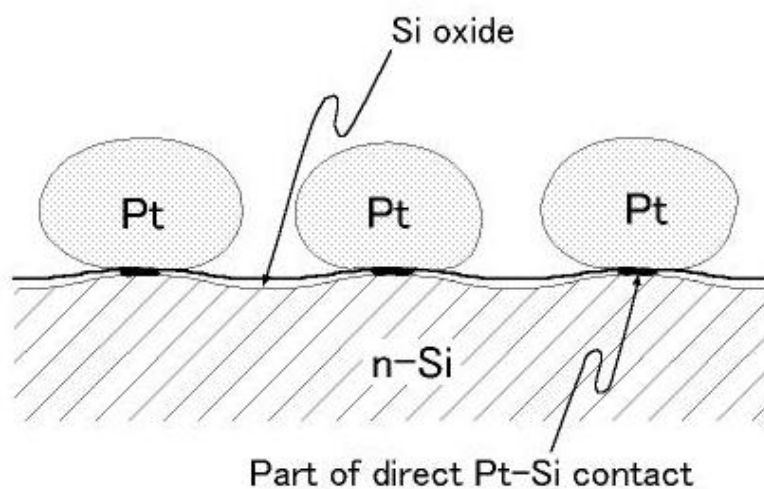


Fig. 3. 7. Schematic cross–section of a Pt–electrodeposited n–Si electrode.

本研究において、Ptを電解析出したn-Si電極の光電変換効率は10%に達した。この値は、これまでに報告された平坦なn-Si表面にPt粒子を、 H_2PtCl_6 の水素還元でコーティングした電極 (11.6%)¹²⁾、Ptコロイド粒子でLB層を形成した電極 (11.3%)¹³⁾、Ptコロイドを滴下した電極 (12.8%)¹⁴⁾よりも低い。これは主に大きなPt-Si直接接合部と低い粒子数密度のためである。先に述べた計算により得られた本研究の30から50 nmの粒子の大きさは、理論から期待される理想的な粒子の大きさである約5 nmよりもとても大きい^{10, 11)}。本研究の粒子はまた、 V_{OC} の温度依存性解析によって推定された大きさ16 nmのPt粒子のLB層によってn-Si修飾し0.629 Vを発生した電極のよりも大きい¹⁷⁾。この大きなPt-Si接合部分が V_{OC} を低くしている。更に、低いPt粒子数密度がPt粒子それぞれの電流密度を高め、太陽電池のFFの低下を導いている。

3. 5 結 言

本章では以下のことを明らかにした。

(1) n-Si電極に電解析出するPt粒子の大きさと数密度を通電電気量とパルス電位を変化させることにより調整すること可能であり、(2) Pt電解析出されたn-Si電極を用いた湿式太陽電池の特性は粒子の大きさと数密度で変化した。湿式太陽電池の光電変換効率は、Pt-Siの直接接合部分の大きさを小さくし、そして、粒子数密度を高くすることにより改善することができる。

参考文献

- 1) H. Tsubomura, H. Kobayashi, *Cri. Rev. Solid State Mater. Sci.*, **18**, 261 (1993).
- 2) A.J. Nozik, R. Memming, *J. Phys. Chem.*, **100**, 13061 (1996).
- 3) B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, **353**, 737 (1991).
- 4) Fujishima, K. Honda, *Nature*, **238**, 37 (1972).
- 5) R.C. Kainthla, B. Zelenay, J.O'M. Bockris, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 841 (1987).
- 6) Y. Sakai, S. Sugahara, M. Matsumura, Y. Nakato, H. Tsubomura, *Can. J. Chem.*, **66**, 1853 (1988).
- 7) H. Yoneyama, K. Sugimura, S. Kuwabata, *J. Electroanal. Chem.*, **249**, 143 (1988).
- 8) R. Hinogami, Y. Nakamura, S. Yae, Y. Nakato, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 974 (1998).
- 9) Y. Nakato, J.G. Jia, M. Ishida, K. Morisawa, M. Fujitani, R. Hinogami, S. Yae, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **1**, 9 (1998).
- 10) Y. Nakato, H. Tsubomura, *Electrochim. Acta*, **37**, 897 (1992).
- 11) Y. Nakato, K. Ueda, H. Yano, H. Tsubomura, *J. Phys. Chem.*, **92**, 2316 (1988).
- 12) K. Ueda, Y. Nakato, N. Suzuki, H. Tsubomura, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 2280 (1989).
- 13) S. Yae, I. Nakanishi, Y. Nakato, N. Toshima, H. Mori, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 3077 (1994).
- 14) S. Yae, R. Tsuda, T. Kai, K. Kikuchi, M. Uetsuji, T. Fujii, M. Fujitani, Y. Nakato, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 3090 (1994).
- 15) K. Kawakami, T. Fujii, S. Yae, Y. Nakato, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 4508 (1997).
- 16) S. Yae, M. Fujitani, I. Nakanishi, M. Uetsuji, R. Tsuda, Y. Nakato, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **43**, 311 (1996).
- 17) J.-G. Jia, M. Fujitani, S. Yae, Y. Nakato, *Electrochim. Acta*, **42**, 431 (1996).
- 18) G. Oskam, J.G. Long, A. Natarajan, P.C. Searson, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **31**, 1927 (1998).

- 19) P. Garrido, E. Go´mez, E. Valle´s, *J. Electroanal. Chem.*, **441**, 147 (1998).
- 20) K. Morisawa, M. Ishida, S. Yae, Y. Nakato, *Electrochim. Acta*, **44**, 3725 (1999).
- 21) M. Cerisier, K. Attenborough, J. Fransaer, C. Van Haesendonck, J.-P. Celis, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 2156 (1999).
- 22) R.M. Stiger, S. Gorer, B. Craft, R.M. Penner, *Langmuir*, **15**, 790 (1998).
- 23) B. Rashkova, B. Guel, R.T. Pötzschke, G. Staikov, W.J. Lorenz, *Electrochim. Acta*, **43**, 3021 (1998).
- 24) J.C. Ziegler, R.I. Wielgosz, D.M. Kolb, *Electrochim. Acta*, **45**, 827 (1999).
- 25) Y. Nakato, H. Yano, S. Nishiura, T. Ueda, H. Tsubomura, *J. Electroanal. Chem.*, **228**, 97 (1987).
- 26) Y. Nakamura, R. Hinogami, S. Yae, Y. Nakato, *Studies Surf. Sci. Catal.*, **114**, 565 (1998).
- 27) E. Go´mez, E. Vallés, P. Gorostiza, J. Servat, and F. Sanz, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 4091 (1995).
- 28) S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd ed., Wiley, New York, 1981.
- 29) M. Paunovic, M. Schlesinger, *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, Wiley, New York, 1998.
- 30) E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz, *Electrochemical Phase Formation and Growth*, VCH, Weinheim, 1996.
- 31) A. Meier, I. Uhlendorf, D. Meissner, *Electrochim. Acta*, **40**, 1523 (1995).
- 32) *Properties of Silicon*, EMIS Datareviews Series No. 4, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London and New York, 1987.

第4章 電気化学水晶振動子マイクロバランス法 による白金の電解析出の解析

4.1 緒言

白金 (Pt) は様々な電気分解系の電極、自動車の排気ガスの触媒、燃料電池など広い分野で用いられている。また、様々な Pt の電気化学的析出が報告されている¹⁻⁷⁾。第3章では結晶 n 型シリコン (n-Si) 基板上に高い電位の単パルス電位 (第1段階) につづく一定電位 (第2段階) からなる DPS 法を用いて Pt の電解析出について調べ、他の報告^{8,9)}では Au、Pd の電解析出の研究が行われている。この方法では、析出する金属の粒子数密度と大きさをそれぞれ第1段階のパルス電位と第2段階の電極に通電する電気量を用いて制御することが可能である。電解析出した Pt 粒子の数密度は、塩化白金酸 (II) (以下 Pt(II)) 水溶液と塩化白金酸 (IV) (以下 Pt(IV)) の違いにより異なる^{9,10)}。Pt(II)と Pt(IV)は以下の3種類の還元反応^{11,12)}が進行する。



ここで E° は標準電極電位を示している。Pt(II)の水溶液から金属析出は基本的に(1)式で進行する。しかしながら、 $2\text{PtCl}_4^{2-} \rightarrow \text{Pt} + \text{PtCl}_6^{2-} + 2\text{Cl}^-$ の不均化反応¹³⁾もこの水溶液からの別の析出反応経路として考慮しなくてはならない。Pt(IV)の水溶液からの Pt の析出は一般的に2段階還元として説明されている^{1,12)}。最初の段階で Pt(IV)は Pt(II)に還元され (式(4.2)) そしてその後第1段階で還元された Pt(II)は Pt(0)に還元される (式(4.1))。しかしながら、Pt(IV)の Pt(0)への還元 (式(4.3)) によって Pt は直接析出するとも報告されている¹⁴⁾。

電気化学水晶振動子マイクロバランス法 (EQCM)¹⁵⁾はナノグラムオーダーの超微小質量変化をその場で計測することができる^{7,16)}。そこで、EQCM を用いてこれら2つの塩化物イオンからの Pt の電解析出を解析した。

4. 2 実験方法

電気化学測定システムとそれに連動した QCM (北斗電工、HZ-5000 と HQ-101D)を用いて電流-電位および共振周波数-電位曲線を測定した。作用極に水晶振動子上に蒸着した Au 膜(幾何学的な面積 0.07 cm^2 , 共振周波数 10 MHz, 北斗電工、HX-Q1 と HQ-601DK)、参照極に Ag/AgCl 電極、対極に Pt ワイヤを用いた。セルには作用極と対極がフリットガラスによって分離されたガラスセル(北斗電工、HX-601)を用い、対極で生成する対反応種の影響を避けた。測定前に pH 1.70 の HClO_4 水溶液中で $-0.65 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ の電位で 1 分間通電することで電極表面を洗浄した。浸漬電位を開始点として負電位の方向へ掃引速度 20 mV s^{-1} で電位掃引しサイクリックボルタンメトリーの測定を行った。共振周波数変化から電極の質量変化を求めた。質量測定の感度は 0.31 ng Hz^{-1} であり、共振周波数測定の分解能は $1 \text{ Hz}(0.31 \text{ ng})$ とした。金属塩水溶液には、酸性 Pt(II)水溶液(テトラクロロ白金(II)酸カリウム(K_2PtCl_4), 0.005 M , 過塩素酸で pH 1.70 に調整)、酸性 Pt(IV)水溶液(ヘキサクロロ白金(IV)酸六水和物($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 0.005 M , 過塩素酸で pH 1.70 に調整)、中性 Pt(IV)水溶液(0.005 M , $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ とリン酸バッファを加えて pH 7.0 に調整) の 3 種類を用いた。金属塩水溶液は $241 \text{ mM K}_2\text{PtCl}_4$ 水溶液と $193 \text{ mM H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液をそれぞれ母液とし、これらを薄めることによって必要な濃度に調整した。いずれも測定前に溶液にアルゴン(太陽日酸、G1 級、99.9999%)バブリングを 30 分間施し脱気してから用いた。いずれの実験も新たに調整した金属塩水溶液を用い、対極での反応生成物の影響を抑制した。測定中はバブリングも攪拌も行わなかった。試薬にはいずれも和光純薬工業製試薬特級と超純水(ミリポア、Simplicity Lab-UV)を用いた。

4. 3 結 果

Fig. 4. 1 に酸性 Pt (II)水溶液と酸性 Pt(IV)水溶液の電位 (U) に対する電流密度 (j , 実線) と質量増加速度 (Pt 析出速度、 (dm/dt) 、破線) を示す。酸性 Pt(II)水溶液は 2 電子反応、酸性 Pt(IV)水溶液は 4 電子反応として、グラフ中の dm/dt のスケールを電流効率が 100% で j と一致するように表示した。酸性 Pt(II)水溶液での 1 回目の行き (負の電位に向かう) の掃引では (Fig. 4. 1(a))、カソード電流の増加は 0.29 ± 0.05 V vs. Ag/AgCl (平均値と標準偏差は 9 回の測定結果から算出) で始まり、電流効率約 80% で析出速度が増加した。カソード電流と析出速度のピークは、約 -0.19 ± 0.001 V (平均値と標準偏差は 4 回の測定結果から算出) に表れた。カソード電流のピークは、析出速度のピークよりもとても大きく、電流効率はこのピークの時点で約 60% であった。 -0.05 から $+0.50$ V の帰り (正の電位に向かう) の掃引では、電流密度曲線と析出速度曲線はほぼ重なっている。電流効率 100% の Pt の析出は 1 回目の行きの掃引の 0.30 V の立ち上り電位よりも正の電位の 0.50 V まで続いた。2 回目の掃引では (Fig. 4. 1(b))、カソード電流は 0.50 V から増加が始まり、その電流密度は -0.20 V の最大値まで単調に増加し、質量増加は 1 回目の掃引と同じ様に 0 V まで電流効率約 80% で増加した。2 回目の掃引の内 -0.05 から -0.30 V の間の行きの掃引と帰りの掃引全てで、行きの -0.20 V でのピークと帰りの -0.10 V のピークが 1 回目の掃引よりも大きいことを除いては、電流密度と析出速度の曲線は 1 回目の掃引と類似している。3 回目以降の掃引は 2 回目とほぼ同じ結果になった。

一方、酸性 Pt(IV)水溶液での 1 回目の掃引は、カソード電流が約 0.60 V から増加しているにも関わらず、質量増加は約 0.28 ± 0.01 V (平均値と標準偏差は 3 回の測定結果から算出) から始まった (Fig. 4. 1(c))。約 0.10 V と -0.23 V での電流密度のピークは、酸性 Pt(II)水溶液と同様に表れた。しかしながら -0.23 V 付近の電流密度と析出速度は、酸性 Pt(II)水溶液の類似のピークよりも大きい。帰りの掃引では、電流密度と 4 電子反応である析出速度は、 -0.30 から -0.20 V の間を除

いてほぼ同じである。電流効率 100%の Pt の析出は、行きの掃引で質量増加が始まった電位 (0.28 V) よりも正の電位である 0.50 V まで続いた。2 回目の掃引では、カソード電流は 0.50 V から増加し、そして同じ電位から 70%の電流効率で質量も増加した。0.10 V での電流密度と析出速度のピークは、1 回目の掃引よりも小さいが、約-0.23 V でのピークは 1 回目の掃引よりも大きく増大した。しかしながら、このピークでの析出速度は 1 回目の掃引よりも小さく、電流密度は 1 回目の掃引よりも大きい。酸性 Pt(II)水溶液と同様に、3 回目以降のスweepは 2 回目とほぼ同じになった。

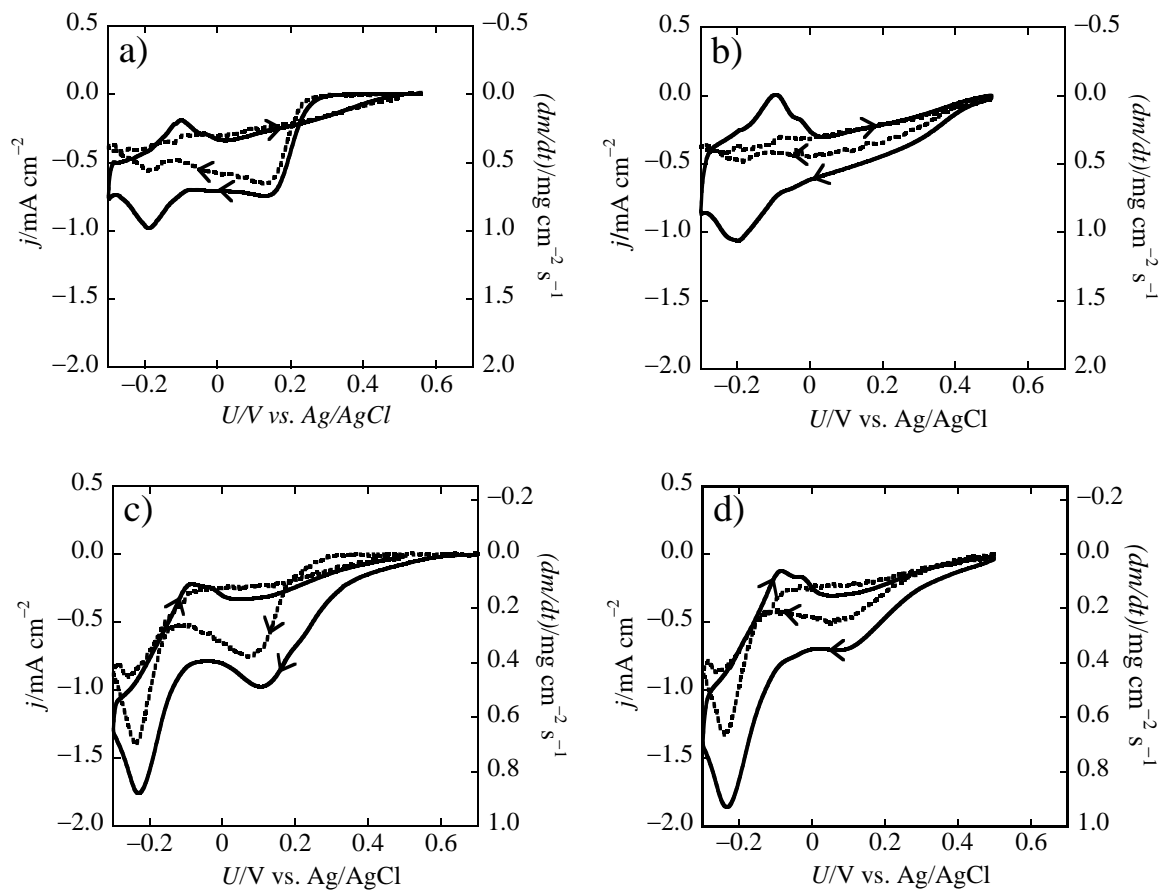


Fig. 4. 1. Current density (j) (solid line) and deposition rate (dm/dt) (broken line) vs. potential (U) curves for a gold coated quartz electrode in Pt(II) and Pt(IV) solutions. a) Pt(II) first sweep, b) Pt(II) second sweep, c) Pt(IV) first sweep, and d) Pt(IV) second sweep.

異なる量の Pt(II) 塩と Pt(IV) 塩を含む酸性混合水溶液は、合計の塩濃度が 0.005 M になるよう調整した。Fig. 4. 2 に混合溶液中での電流密度と析出速度の電位掃引曲線を示す。立ち上り電位と -0.15 V 付近でのピークは Pt(IV) 濃度の増加とともに増大している。Pt(IV) 濃度の増加とともに約 -0.20 V での析出速度のピークも増加している。一方、0 から 0.2 V 間の析出速度のピークは Pt(II) 濃度の増加とともに増大した。

Fig. 4. 3 は、中性の 0.005 M Pt(IV) 塩水溶液での電位－電流密度曲線と電位－析出速度曲線である。 -0.25 V 付近で電流効率は 100% に達し、その後 -0.35 V 付近から減少がはじまり、 -0.6 V 以下では約 2% または $0.01 \mu\text{g cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ 、つまり 1.7×10^{-2} 単原子層 s^{-2} 、言い換えると析出はほぼ止まっている効率まで落ちた。正の電位への帰りの掃引では、 -0.85 V から Pt の析出が急激に起こり、 -0.50 V で電流効率は約 200% になった後に減少した。

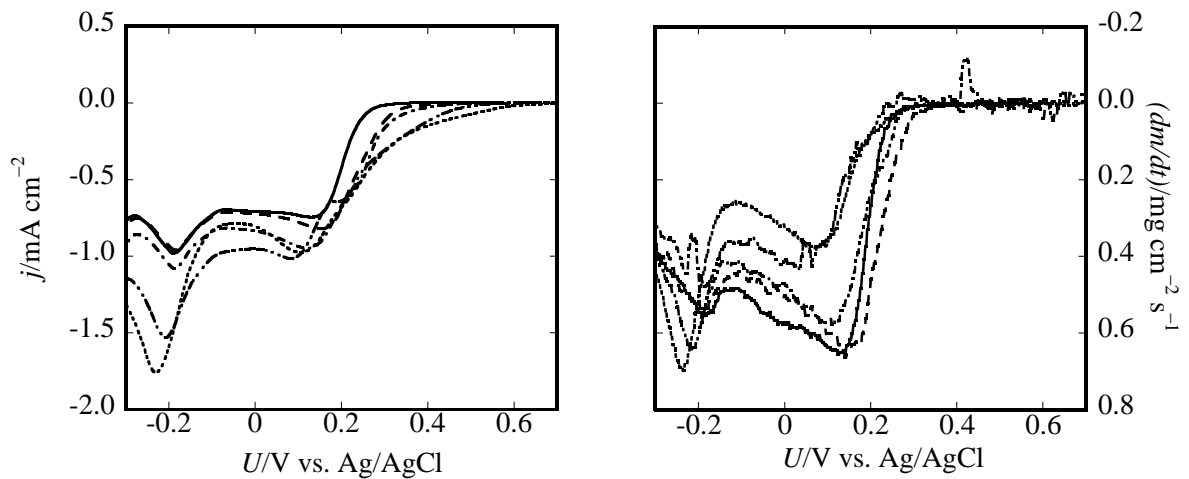


Fig. 4. 2. Current density (j , left hand side) and deposition rate (dm/dt , right hand side) vs. potential (U) curves for gold coated quartz electrodes in mixed solutions of Pt(II) and Pt(IV). Solid line; 5.0 mM Pt(II), dashed line; 4.5 mM Pt(II) + 0.5 mM Pt(IV), chain line; 2.5 mM Pt(II) + 2.5 mM Pt(IV), two dot chain line; 0.5 mM Pt(II) + 4.5 mM Pt(IV), and dotted line; 5.0 mM Pt(IV).

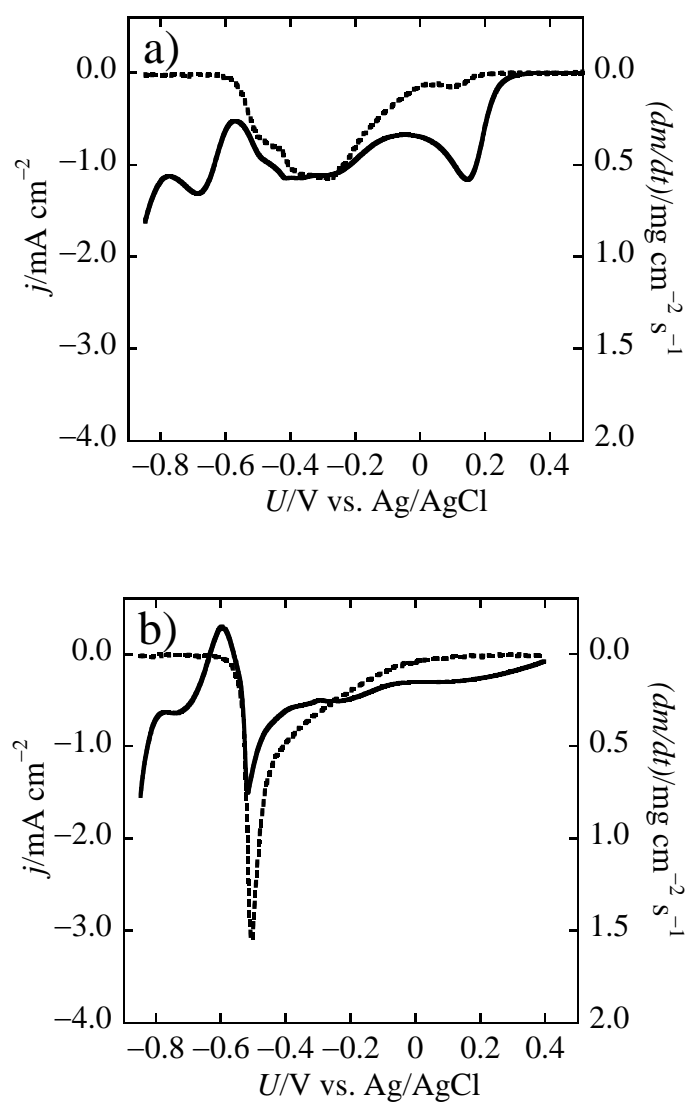


Fig. 4. 3. Current density (j) (solid line) and deposition rate (dm/dt) (broken line) vs. potential (U) curves for a gold coated electrode in a pH 7.0 Pt(IV) solution. a) forward potential sweep toward negative potentials, and b) return potential sweep toward positive potentials.

4. 4 考 察

酸性水溶液中での Pt の析出挙動は以下のように説明できる。Pt(II)水溶液中では、1 回目の負の電位に向かう行きの掃引では 0.30 V vs. Ag/AgCl から金属 Pt の析出が始まり、そしてその後、正の電位に向かう帰りの掃引の 0.50 V に至るまで続く。この結果は Pt 析出における Pt の触媒活性が金よりも非常に高いことを示している。したがって、2 回目の掃引では 0.50 V から金属 Pt の析出がはじまる。Pt(IV)水溶液中では、カソード電流が表れても Pt(II)水溶液で表れた様な質量増加は約 0.28V まで起きない (Fig. 4. 1(a)と(c))。これらの結果は、初期は Pt(IV)から Pt(II)の還元のみ起こり、約 0.28 V まで Pt の析出は起こらず、0.28 V より負の電位では、還元された Pt(II)が Pt(0)に還元されることにより Pt の析出が起こると考えられる。この仮説は、Pt(II)と Pt(IV)両方を含む酸性混合水溶液での結果によって支持される (Fig. 4. 2)。Pt(IV)濃度が増加するとカソード電流が生じる電位範囲が広がること、Pt(II)水溶液では 0 から 0.30 V まで Pt の析出が起きず、Pt(IV)水溶液では 0.30 から 0.60 V まで Pt の析出が起きない。更に、Pt(IV)濃度が増加すると、0 から 0.2 V までの析出速度のピークが減少し-0.20 V での析出速度のピークが増大する。1 回目の行の掃引約 0.2 V のカソード電流密度は、Pt(IV)水溶液では -0.98 mA cm^{-2} であり、Pt(II)水溶液では -0.75 mA cm^{-2} で Pt(IV)水溶液の電流密度は Pt(II)水溶液の電流密度の 2 倍よりも小さい。また、約 0.2 V 付近での析出速度のピークは、Pt(IV)水溶液で $0.37 \text{ mg cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、Pt(II)水溶液で $0.65 \text{ mg cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ で Pt(IV)水溶液の析出速度は Pt(II)水溶液よりも小さい。これらのピークはそれぞれ Pt(IV)イオンと Pt(II)イオンの物質移動律速を含んでいるように見受けられる。Pt(IV)水溶液の析出速度が Pt(II)水溶液での析出速度の約半分である結果は、Pt(IV)の還元によって生成した Pt(II)イオンの半分が電極表面で Pt(0)に還元析出し、もう半分は溶液中に拡散していることを示している。この仮定を基に、Pt(IV)水溶液で析出速度から計算で求めた電流密度は -1.01 mA cm^{-2} であり、実験結果の -0.98 mA cm^{-2} によく一致する。Pt(IV)水溶液における-0.2 V 付近での析出速度のピークは 0.70

$\text{mg cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ である。この値は Pt(II)水溶液での析出速度のピーク $0.65 \text{ mg cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ によく似ており、この Pt(IV)から Pt(0)の直接還元のパークも物質移動律速を含んでいることを示している。

Pt(IV)水溶液での 2 回目の掃引 (Fig. 4. 1(d)) では、Pt 析出が 1 回目の掃引よりもより正の電位である約 0.5 V で起きる。この正の電位への変化は 2 つの事実から説明することができる。それは、先の電位掃引中に発生した Pt(II)イオンの存在と、1 回目の掃引中に水晶電極の Au 表面に Pt が析出することによる析出過電圧の低下である。析出過電圧の低下は、Pt(II)水溶液で 2 回目の掃引では約 0.50 V で Pt の析出が始まる実験事実によって支持される (Fig. 4. 1(b))。Pt(II)水溶液における負の電位範囲での Pt 析出の電流効率の低下は水素吸着によって起こる。

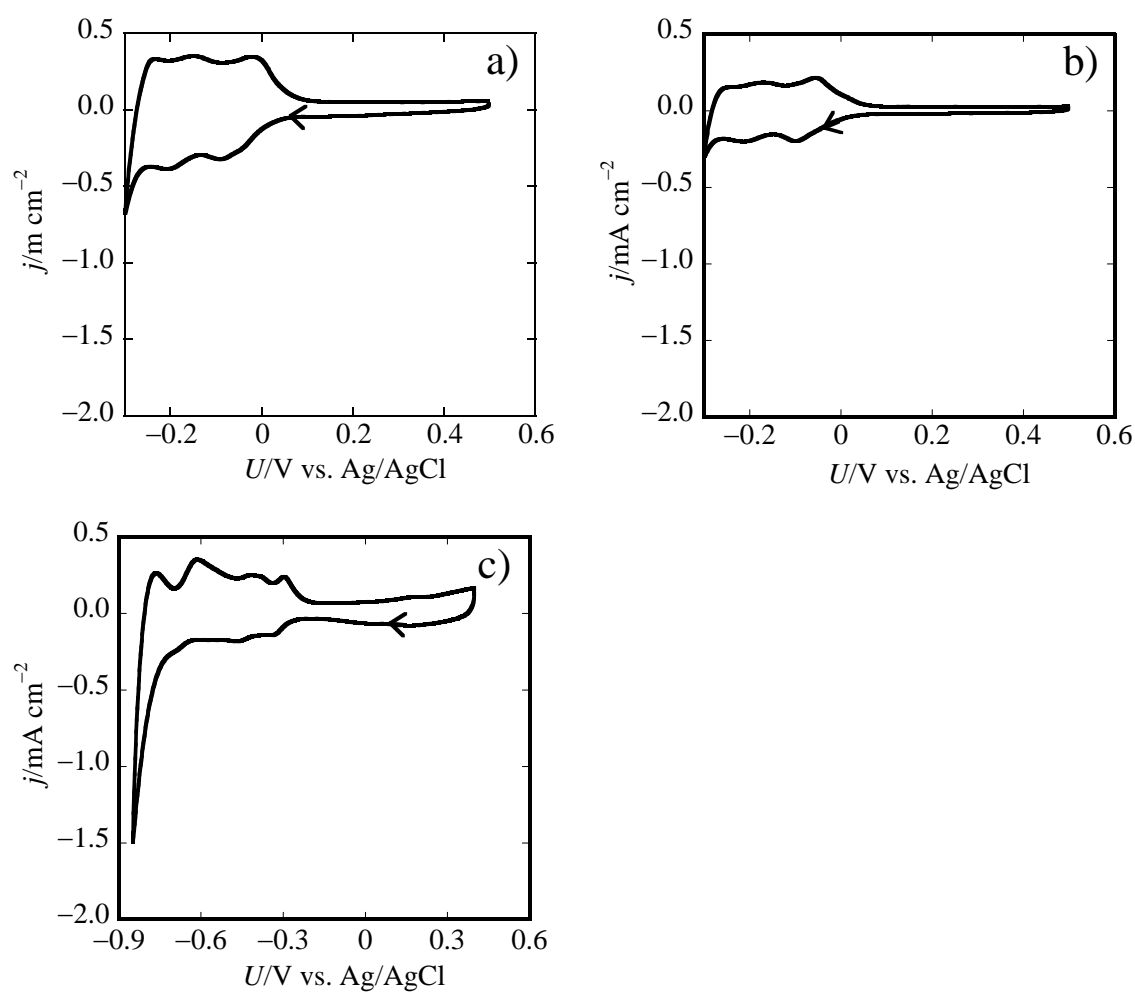


Fig. 4. 4. Current density (j) versus potential (U) curves for Pt deposited quartz electrodes in solutions containing no Pt salts; a) HClO_4 solution (quartz electrode after the 3rd sweep in the Pt(II) acid solution); b) HClO_4 solution (quartz electrode after the 3rd sweep in the Pt(IV) acid solution); and c) phosphate buffer and 0.5 M Na_2SO_4 solution (quartz electrode after the 3rd sweep in the Pt(IV) neutral solution).

Fig. 4. 4 は Pt 塩を含まない pH 1.7 の HClO_4 水溶液と pH 7.0 の Na_2SO_4 バッファ水溶液中で Pt が析出した水晶電極を用いて測定したサイクリックボルタムグラムである。 HClO_4 水溶液中では、Pt(II)と Pt(IV)水溶液を用いて Pt を析出させた電極の電位—電流密度曲線は、Pt(II)水溶液で Pt を析出させた電極のほうが Pt(IV)の電極よりも 2 倍の電流密度である以外は、お互いによく似ている。Pt(II)水溶液中で電位掃引により析出した Pt の量 (4.8 μg) は Pt (IV)の水溶液中で析出した電極 (3.3 μg) の 1.5 倍であった。この析出した Pt の量の多さは、水素が特異吸着する表面積を大きくし、水素発生電位以上の大きなカソード電流が生じた。酸性電解質溶液中で約 0.10 V からカソード電流の増加が始まった。これらの結果は、酸性の Pt(II)と Pt(IV)水溶液中で 0.10 V 以下の電流は、Pt の析出電流だけでなく、水素の吸着電流も含んでいることを示している。したがって、行きの掃引の約-0.20 V 以下で Pt 析出の電流効率がかなり減少した。Pt(II)と Pt(IV)水溶液両方で帰りの掃引の-0.1 V 付近で電流効率がわずかに 100%を超えたのは、正の水素の脱離電流が負の析出電流に加わったためである。中性の Pt(IV)水溶液において、行きの掃引の-0.25 V 付近で電流効率が 100%に達した。この電位は、酸性の Pt(IV)水溶液中での析出のピーク電位-0.25 V と一致した。Fig. 4. 4 の Pt 表面の水素の吸着電位は pH が増加することにより低下していることから、Pt(IV)を Pt(0)に還元する電位は水溶液の pH に依然しない。したがって、中性の Pt(IV)水溶液中で-0.25 V から-0.35 V までは Pt(IV)から Pt(0)の直接還元による Pt 析出のカソード電流のみが得られている。電流効率と還元速度は-0.35 V 以下の電位で減少し、-0.60 V 以下ではほとんど析出しなくなった。Fig. 4. 4(c)は Pt 塩を含まない中性水溶液中で Pt を析出させた水晶電極上での水素の吸着と発生がそれぞれ-0.25 V と-0.65 V で始まっていることを示している。発生した水素によって Pt の析出が抑制されることは、Liu らによっても報告されている⁷⁾。-0.25 V で発生した吸着水素は、under potential deposition hydrogen (UPD-H)と呼ばれ、水素発生には寄与せず、over potential deposition hydrogen (OPD-H)は水素発生に寄与すると報告されている¹⁷⁾。

中性の Pt(IV)水溶液において、 -0.35 V 以下での電流効率の変化はこの UPD-H と OPD-H によって以下の様に説明できる。 -0.35 V から -0.60 V の間の電流効率の低下は UPD-H の電流のためで、UPD-H による Pt 析出の抑制効果の結果として電流密度と析出速度が低下した。pH 7 の水溶液での水素発生電位 $-0.61\text{ V vs. Ag/AgCl}$ と一致する -0.6 V 以下の電位では、UPD-H が Pt 表面を完全に覆い Pt の析出を完全に抑制した。

帰りの掃引では、 -0.60 V に達するまで Pt の析出は起こらずアノード電流のピークが -0.6 V に表われ、Pt の析出とカソード電流が段階的に増加した。アノード電流のピークは、Fig. 4. 4(c)の Pt 塩を含まない中性の電解質溶液中で Pt を析出させた電極で測定したピークと一致する。したがって、アノード電流のピークは、Pt 表面からの水素の脱離電流に起因すると考えられる。UPD-H による抑制の解消は Pt の析出速度の劇的な増加とカソード電流を誘発する。更に、Pt 析出速度(電流効率約 200%) はカソード電流密度をもとに求められたものよりもはるかに高い。この高い電流効率は水素の脱離電流と Pt(II)の還元による 2 倍の効率の 2 つの可能性が説明できる。前者の電流は、Fig. 4. 4(c)から $+0.3\text{ mA cm}^{-2}$ と概算できる。後者の電流の存在は、Fig. 4. 4(c)の Pt 塩を含まない電解質溶液では -0.7 V ではピークが現れないため、 -0.7 V でのカソード電流のピークは Pt(IV)から Pt(II)への還元と判断できることにより推測される。

4. 5 結 言

本章では以下のことを明らかにした。

ヘキサクロロ白金(IV)水溶液とテトラクロロ白金(II)水溶液からの Pt の析出挙動の違いを、電気化学水晶振動子マイクロバランス法 (EQCM) を用い調査した。Pt(II)水溶液では、Pt の析出はカソード電流の立ち上がり電位からはじまった。Pt(IV)水溶液では、電気化学反応によりカソード電流の変化が正の電極電位から次の様に順次起きる。

- (1) Pt(IV)から Pt(II)の還元のみが起こる
- (2) Pt(II)の還元によって Pt が析出する
- (3) Pt(IV)の直接還元によって Pt が析出する
- (4) 水素発生が Pt 析出を抑制する

参考文献

- 1) J. F. Llopis and F. Colom, Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements VI, A. J. Bard (Eds.), Marcel Dekker Inc., New York, 1976, p.169.
- 2) H. M. Yasin, G. Denuault, and D. Pletcher, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **633**, 327 (2009).
- 3) H. –F. Waibel, M. Kleinert, L.A. Kibler, and D.M. Kolb, *Electrochimica Acta*, **47**, 1461 (2002).
- 4) A. M. Feltham and M. Spiro, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **35**, 181 (1972).
- 5) J. Lin–Cal and D. Pletcher, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **149**, 237 (1983).
- 6) K. Shimazu, D. Weisshaar and T. Kuwana, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **223**, 223 (1987).
- 7) Y. Liu, D. Gokcen, U. Bertocci, T. Moffat, *Science*, **338**, 1327 (2012).
- 8) S. Yae, N. Fukumuro and H. Matsuda, Progress in Nanoparticles Research, Chris Thomas Frisiras (Ed.), Nova Science Publishers, Inc. 2008, p.117.
- 9) S. Yae, M. Kawai, N. Fukumuro, and H. Matsuda, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **35**(1), 73 (2010).
- 10) M. Kawai, N. Fukumuro, S. Yae, and H. Matsuda, *ECS Transactions*, **25**(33), 117 (2010).
- 11) H. Yamamoto, S. Tanaka, T. Nagai, and T. Takei, *Denki Kagaku* (presently *Electrochemistry*), **32**, 43 (1964).
- 12) O. Ginstrop and I. Leden, *Acta Chemica Scandinavica*, **22**, 1163 (1968).
- 13) M. J. D. Brand, B. Corain, B. Fleet, and A. J. Poë, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **24** (1), 155 (1970).
- 14) K. Uosaki, S. Ye, H. Naohara, Y. Oda, T. Hara, and T. Kondo, *The Journal of*

Physical Chemistry B, 101, 7566 (1997).

15) D. A. Buttry and M. D. Ward, *Chemical Reviews*, **92**, 1355 (1992).

16) S. Yoshihara, *Hyomen Gijutsu*, **50**(5), 408 (1999).

17) G. Jerkiewicz, *Electrocatalysis*, **1**(4), 179 (2010).

第5章 シリコン上への銀の無電解置換析出の初期過程

5.1 緒言

第2章で述べたように、Si表面上に Instantaneous mode で析出する Ag の粒子数密度は、Si の前処理方法によらず 10^{10} から 10^{11} 個 cm^{-2} で均一に析出する。また CP4A で前処理を施した Si 表面に析出する Ag 粒子数密度は、始めの 10 秒間に 1.4×10^{11} から 8.0×10^{10} 個 cm^{-2} にわずかに低下する。この間 Ag 粒子が溶解もしくは Si からの脱離が起きていると考察した。そこで本章では、原子状のステップ・テラス構造を持つ Si(111)表面上に無電解置換析出する Ag のナノ粒子の初期過程について原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて詳しく調査した。 $\bar{1}12$ にミスカットし鏡面研磨した Si(111)ウエーハをフッ化水素酸とフッ化アンモニウムに浸漬し、Si 表面上にステップ・テラス構造を形成した¹⁻³⁾。この構造は、原子状のステップと原子レベルに平坦なテラスの階段状のパターンから成り、Si の電気化学⁴⁾と Si 上の電解析出の研究^{5, 6)}に用いられてきた。我々はこのステップ・テラス構造を Ag の析出のサイト選択制とナノスケールの Si 溶解の観察のために用いた。

5.2 実験方法

特に記載のない限り、本章では $\bar{1}12$ 方向に $0.3^\circ \pm 0.1^\circ$ ミスカット角に制御した単結晶n-Siウエーハ (フェローテック、CZ(111)、約1から3 Ωcm) を用いた。Siウエーハを $10 \times 8 \text{ mm}$ に切り出し、前章までと同様に一般的なRCAで洗浄した。その後Siは、2.5 Mのフッ化水素酸で5分間エッチングし、その後11 Mのフッ化アンモニウムで15分間エッチングし、原子的に平坦で水素終端されたSi(111)表面を得た¹⁾。Agの無電解置換析出は、278 Kの0.15 Mのフッ化水素酸を含む0.02 Mの硝酸銀水溶液に1から15秒間浸漬した。実験には、半導体級フッ化水素酸、特級試薬、超純水 (ミリポア、Simplicity UV) を用いた。Si表面の形状は、原子間力顕微鏡 (Digital

instruments、NanoScope IIIa) と走査電子顕微鏡 (SEM) (日本電子、JSM7001F) で観察した。AFM像は、実験室内の大気中でSiプローブ (Bruker、RTESP) を用いたタッピングモードで得た。特に断りがない限り、AFMの走査範囲とSEM像は500 nm × 500 nmである。Si表面の断面透過電子顕微鏡写真はイオンミリング装置 (GATAN、691D) と透過電子顕微鏡 (TEM) (日本電子、JEM-2100) を用いた。

5. 3 結果

Fig. 5. 1にフッ化水素酸を含むAgNO₃水溶液に1秒間浸漬する前後のAFM像を示す。Fig. 5. 1aに $[11\bar{2}]$ 方向を示し、Si(111)の単原子ステップの0.31 nm²¹⁾と一致する0.3 nmの段差を持った明瞭な平行線がSi基板に観察され。平行線の間隔 (約60 nm) はミスカット角の0.3° から計算される60 nmと一致する。従って、この平行線は原子状ステップ-テラス構造の、 $[11\bar{2}]$ 方向に垂直な単原子ステップであることを示している。Fig. 5. 1bからdの白い円は、Fig. 5. 1aには表れていないので、Agのナノ粒子を示している。Ag粒子はステップのエッジだけではなく、ミスカット方向 $[11\bar{2}]$ と $[\bar{1}12]$ の両方のテラス上にも析出している。AgNO₃濃度を 0.001 Mにし、析出液にSiを1秒間浸漬すると、ステップ-テラス構造は観察されなくなった。

析出したAg粒子の大きさを求めるために、同じ試料のAFM像とSEM写真を比較した。Fig. 5. 2aとbは10秒間析出液に浸漬したSi表面の画像処理をしていない像と析出した典型的なAg粒子の断面プロファイルを示している。Ag粒子は高さ13 nm直径30 nmの円盤状に見える。同じ試料のSEM像のAg粒子の直径は、AFM像よりも小さい6から20 nmである。この違いは、AFMのプローブの探針の形状による影響で説明できる⁷⁾。粒子の間隔が十分に広い場合には、粒子の高さはプローブの探針の形状の影響を受けない。したがって、AFMとSEMで粒子の高さと直径を正確に決定づけることができる。Fig. 5. 2aにおいて粒子の高さは1.1から11 nmであった。AFMとSEMの解析に基づいて、Ag粒子の直径は少なくとも高さに対して約2倍で、Ag粒子は半球状である。Fig. 5. 2dとeはそれぞれ、AFM像から得られたFig. 5. 2aの粒

子サイズの分布と、SEM写真から得られたFig. 5. 2cの粒子サイズの分布を示している。Fig. 5. 2dにおいて、粒子サイズは高さの約倍と計算された。AFM像(2から22 nm)がSEM写真(6から19 nm)よりもより小さいサイズの分布を与えることを除いては、類似した分布がAFM像とSEM写真から得られた。これらの結果は、析出金属ナノ粒子と原子レベルで平坦なSiの表面形状変化の観察にはAFMがより適していることを示している。

Fig. 5. 3aはAg析出液に15秒間浸漬した後のSi表面のAFM像である。浸漬時間10秒間よりも小さな粒子が高い粒子数密度で形成されている。

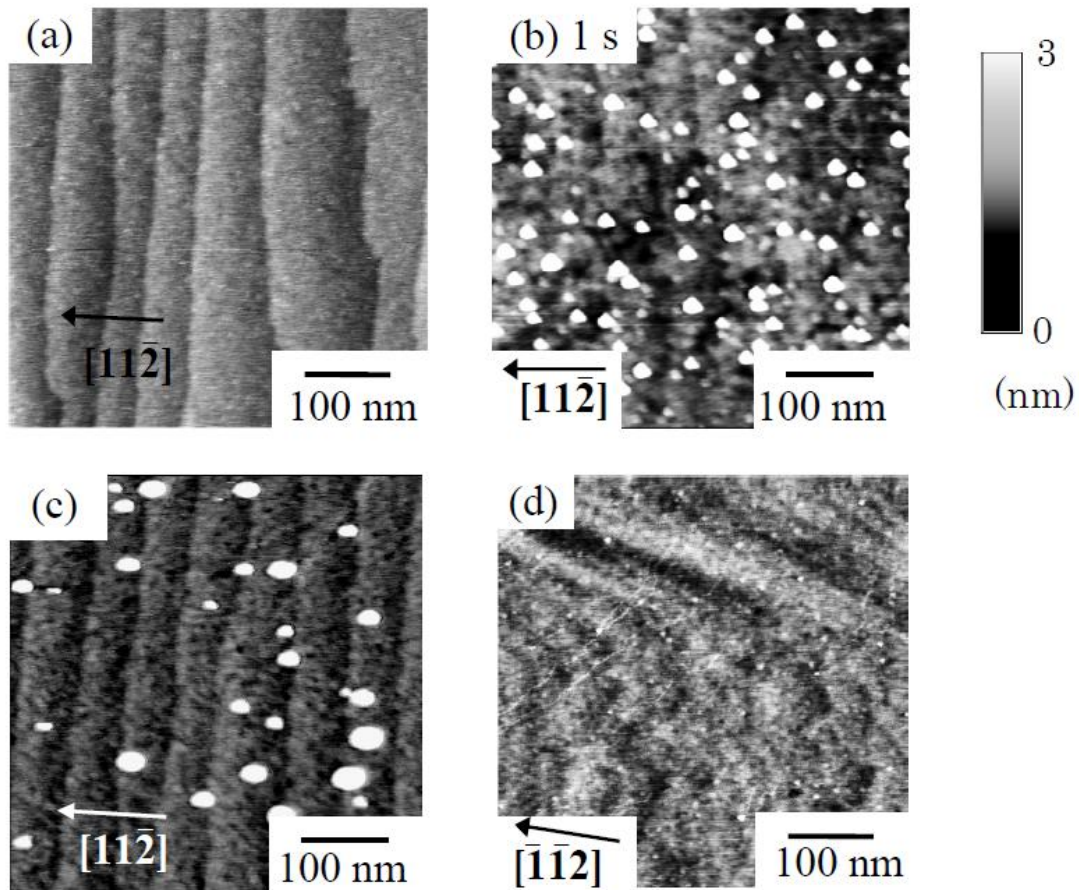


Fig. 5. 1. AFM images of Si surface; (a) after pretreatment and (b, c, and d) after immersion in AgNO_3 solution containing HF for 1 s. Concentrations of AgNO_3 ; (b) 0.02 mM, (c) 0.1 mM, and (d) 0.001 mM. Arrows indicate crystallographic axes of $[11\bar{2}]$ and $[\bar{1}\bar{1}2]$.

Fig. 5. 3bに、Siの析出液への浸漬時間に対する析出したAgの粒子数密度をプロットした図を示す。Agの粒子数密度は浸漬時間とともに、減少しその後増加した。浸漬時間1、10、および15秒の粒子サイズの分布はそれぞれ、Fig. 5. 3c、Fig. 5. 2d、およびFig. 5. 3dである。浸漬時間1から10秒で粒子サイズは増加し、粒子数密度は低下した。浸漬時間10から15秒で小さな粒子の数がわずかに増加し、15 nmよりも大きな粒子は消失した。これらの結果は、裸のSi上のAgの初期核形成は、モノヒドライドステップ、ダイヒドライドステップまたはテラスの様な表面状態に影響されない事を示している。初期核形成の後、浸漬時間10秒までにいくつかのAg粒子は成長した消失する。10秒よりも長く浸漬すると再び核形成を誘発する。

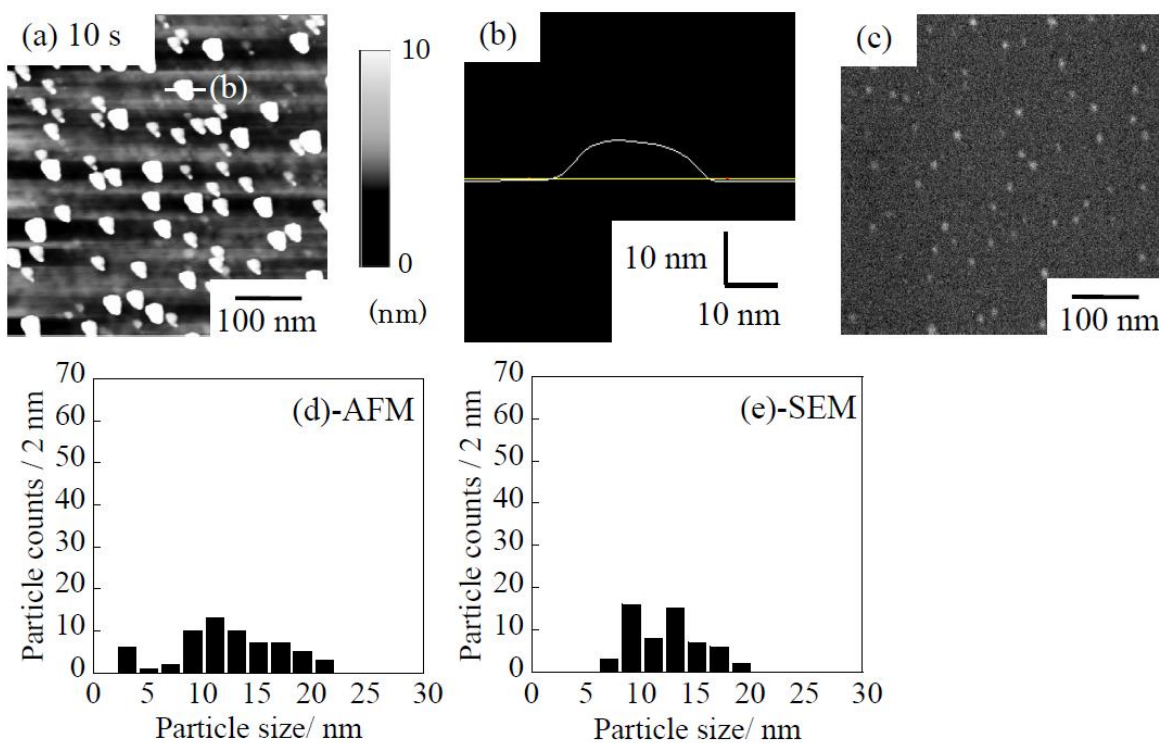


Fig. 5. 2. AFM and SEM images and particle size distribution of Si surface after immersion in deposition solution for 10 s. (a) plane-view AFM image, (b) cross-sectional profiles of white line (b) in image a, (c) plane-view SEM image of the same sample of image a, (d) and (e) particle size distribution obtained from images a and c, respectively.

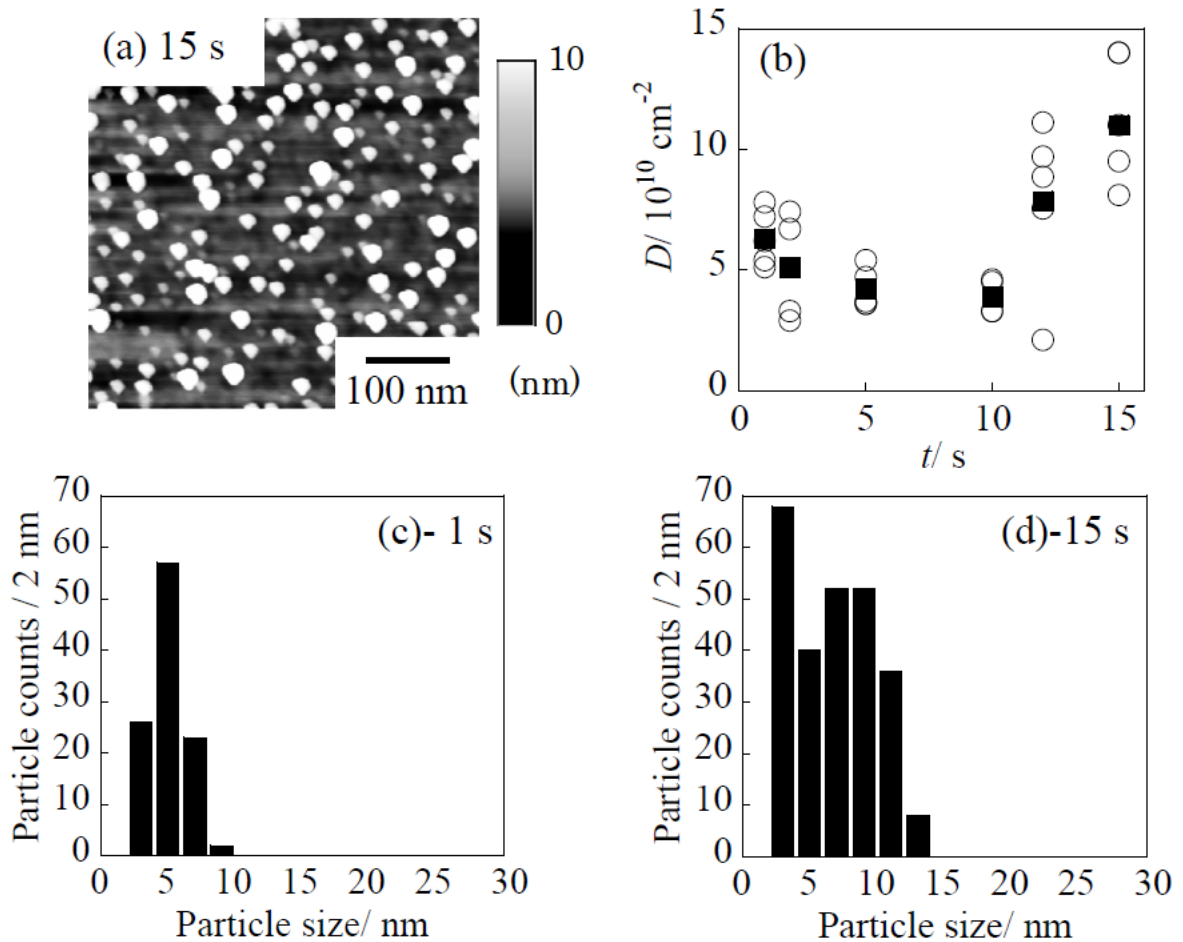


Fig. 5. 3. (a) AFM images of Si surface after immersion for 15 s, (b) particle density (D) of deposited Ag vs. immersion time (t) of Si wafers, and (c) and (d) particle size distributions for immersion for 1 and 15 s, respectively. Black squares in plot b represent averages.

Si表面の形状変化を調べるために、Fig. 5. 4に示すように、Si表面に焦点をあわせAFM観察を行った。Si表面は、浸漬直後から粗れはじめ (Fig. 5. 1b)、浸漬後10秒間で原子レベルのステップ-テラス構造は観察されなくなった (Fig. 5. 4aとb)。15秒間浸漬では、Si表面に浅いナノホールが形成され (Fig. 5. 4cとd)、いくつかのナノ粒子がナノホールの中で析出している。このようなナノホールは浸漬時間15秒未満の試料では観察されなかった。ナノホールを確認するため、TEMを用いてSiの断

面観察を行った。Fig. 5. 4とFig. 5. 5 のAFM像とTEM像から、Siを析出液に15秒間浸漬することにより、直径数十nm、深さ数nmのナノホールが形成されることがわかる。ナノホールの直径は、浸漬時間10から15秒の間で消失したナノ粒子の直径に似ている。

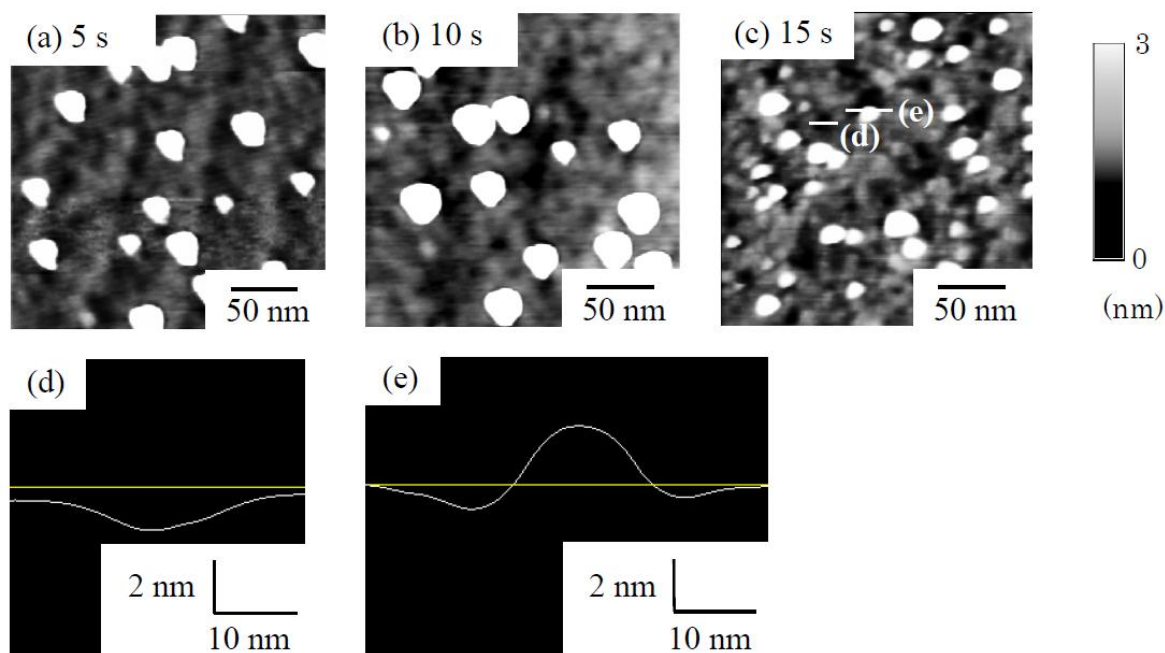


Fig. 5. 4. AFM images focused on Si surface; (a) AFM image of Si surface after immersion for 5 s, (b) and (c); same samples as Fig. 5. 2a and Fig. 5. 3a, respectively, and (d) and (e); cross-sectional profiles of white line (d) and (e) in image c, respectively. Scan area of images a, b, and c is 250 x 250 nm.

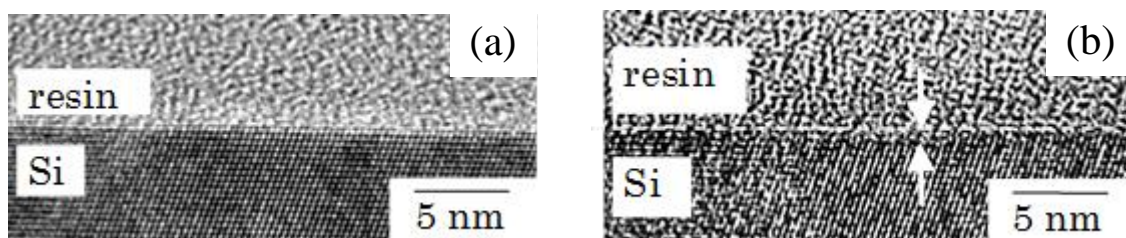


Fig. 5. 5. Cross-sectional TEM images of Si surfaces after immersion in deposition solution for (a) 1 s and (b) 15 s.

5. 4 考 察

以上の結果はFig. 5. 6の模式図によって結論づけられる。析出の第1段階、Siを析出液に浸漬した最初の1秒間に、Si表面に高い密度のAg粒子の核形成が瞬間的に開始する (Fig. 5. 6の2段目)。Ag粒子は、ミスカット方向 $\bar{1}11\bar{2}$ と $\bar{1}\bar{1}12$ の両方のテラス上とエッジ上に均一に分散して析出する。裸のSi表面上への初期核形成は、モノハイドライドステップ、ダイハイドライドステップまたはテラスの様なSi基板の表面状態に影響さない。これは、n-Si(100)ウエーハでAgの核形成の活性がとても高い結果と一致していることを示している。

析出の第2段階 (1から10秒間浸漬) では、Ag粒子は成長し、いくつかの粒子は消失し、そしてSi表面は粗れる (Fig. 5. 6の3段目)。析出した粒子のサイズが大きくなり粒子数密度が低下することは、n-Si(100)ウエーハでの結果と一致している。粒子の減少とSi表面の粗れの説明は後に述べる。

析出の第3段階 (10から15秒間浸漬) では、15 nm以下の粒子数密度増大し、大きな粒子は減少し、全粒子数密度は第1段階よりも増加する (Fig. 5. 6の4段目)。この結果は、粒子の大きさは増大し、初期段階よりも低い数密度でほぼ一定を維持するn-Si(100)ウエーハの場合と異なる。この違いの理由は、明らかではないが、AgNO₃濃度 (0.001 M) や液温 (313 K) などの析出条件の違いに関係しているかもしれない。第4段階では、Si表面は第3段階よりも粗れ、消失したナノ粒子の直径と同等の直径を持つナノホールが形成される。いくつかのナノホール上でAgの核形成が誘発される。

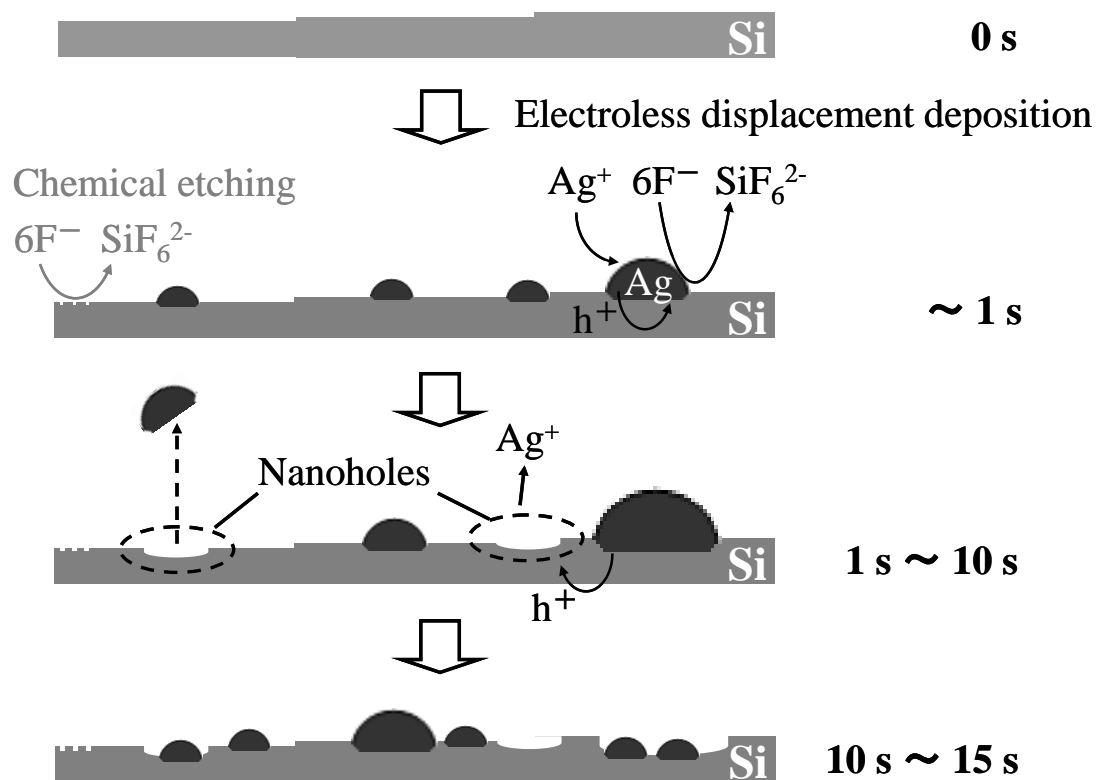


Fig. 5. 6. Schematic model of Si surface change during immersion in Ag deposition solution.

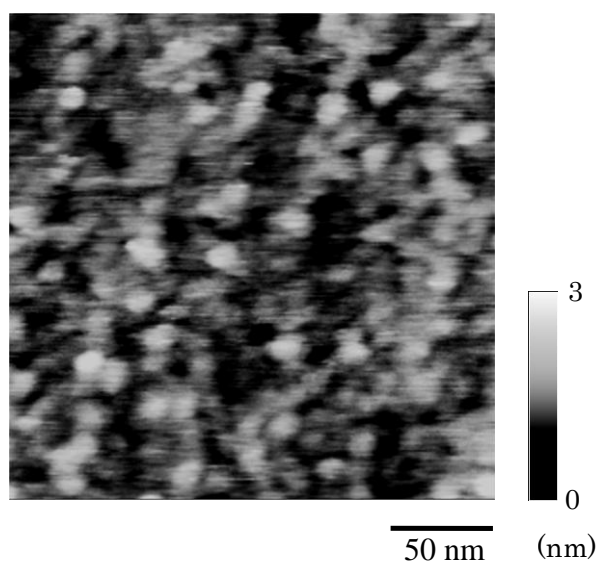


Fig. 5. 7. AFM image of Si surface after immersion in 0.15 M HF for 15 s.

AgがSi上に析出することによる表面の粗れとナノホールの形成は以下の3つの機構で説明する事ができる。それは、局部カソード反のであるAgの析出の対反応としてのSi局部アノード溶解、フッ化水素酸水溶液によるSiの化学エッチング、そして溶存酸素を酸化剤としてSiの金属援用エッチングの3つである。ステッパーテラス構造を持つSi表面はフッ化水素酸水溶液中で化学エッチングされ粗れることが知られている⁸⁾。Fig. 5. 7は0.15 Mのフッ化水素酸水溶液に15秒間浸漬したSiの表面のAFM像を表している。Si表面は浸漬前 (Fig. 5. 1a) よりも粗れているが、ステッパーテラス構造は残っておりナノホールは存在していな。一方、Si基板を析出液に15秒間浸漬することにより、ステッパーテラス構造は消失し、ナノホールが形成されている (Fig. 5. 3a、Fig. 5. 4c)。これは、Siの化学エッチングが、Agの置換析出中のSi表面粗れの理由のひとつにしかならないことを示している。金属援用エッチングはSiの局部アノード溶解とH₂O₂⁹⁾や溶存酸素の様な酸化剤^{10, 11, 12)}の局部カソード還元からなる局部ガルバニ電池によって起きる。これまでにAg粒子は粒子のサイズと一致したSi細孔を、溶存酸素を酸化剤として用いて作り出すことができることが報告されている^{13, 14, 12)}。本章でのAg置換析出中の形状変化に関して酸素を含む金属援用エッチングの影響を説明するため、AgNO₃を含まない0.15 M HF水溶液を用い、析出時と同じ条件でAg粒子が析出したSiウエーハのエッチング速度を測定した。得られたエッチング速度は0.029 nm s⁻¹で、15秒間浸漬で0.43 nmエッチングされるので、Ag析出液に15秒間浸漬してSi表面に形成されるナノホールの深さ1.3 nmよりも小さい (Fig. 5. 4dとFig. 5. 5b)。したがって、Ag置換析出中のナノホールの形成は、Siの金属援用エッチングは主な理由にならない。置換析出は、Agの局部カソード反応による析出と、フッ化水素酸による局部アノード反応によるSiの溶解からなる局部ガルバニ電池機構によって起こる。局部アノード反応は2電子または4電子反応であるので、Siが溶解する体積1に対して1.7から3.4のAgが析出する。Fig. 5. 4cと4d、およびFig. 5. 5bのナノホールの大きさと深さはそれぞれ、14から19 nmと0.9から1.3 nmであるので、析出するAg体積は390から2500 nm³に相当し、半球状に析出

するAgの場合その直径は11から21 nmになり、析出時間10から15秒の間で消失したAg粒子の直径に似ている。上記の一致に基づいて、Agの置換析出中のSi表面の形状変化は、化学溶解による粗れと置換析出による局部アノード溶解によるAg粒子下部のナノホール形成によって説明することができる。

4. 5 結 言

本章では、原子状ステップテラス構造を持ったSi(111)に置換析出するAgナノ粒子の初期段階をAFMによって調査した。低いAgNO₃濃度と低い液温の析出条件下で、Si表面のステップテラス構造は析出液に10秒間浸漬後も残った。15秒間のAgの置換析出は3つの段階を進行し、

- 1) ミスカット方向 $[\bar{1}12]$ と $[\bar{1}\bar{1}2]$ の両方のステップエッジまたはテラスのいずれの表面にも影響なく、高い密度の核発生が瞬間的に起き
- 2) Ag粒子は成長し、いくつかの粒子は消失し、そしてSi表面は粗れ
- 3) 核形成が再び発生し、Si表面にナノホールが形成される

表面の形状変化は、化学エッチングと置換析出の局部アノード溶解によって説明することができる。Agナノ粒子の消失と核発生の再発生の機構は明らかになっておらず、更なる調査が必要である。

参考文献

- 1) P. Jakob and Y. J. Chabal, *J. Chem. Phys.*, **95**, 4 (1991).
- 2) K. Itaya, R. Sugawara, Y. Morita, and H. Tokumoto, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 20 (1992).
- 3) H. Fukidome and M. Matsumura, *Appl. Surf. Sci.*, **130**, 146 (1998).
- 4) A. Imanishi, T. Nagai, and Y. Nakato, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 21 (2004).
- 5) A. Imanishi, K. Morisawa, and Y. Nakato, *Electrochem. Solid–State Lett.*, **4**(9), C69 (2001).
- 6) P. Allongue and F. Maroun, *Materials Research Soc. Bull.*, **35**, 761 (2010).
- 7) S. Yae, N. Fukumuro, and H. Matsuda, in *Progress in Nanoparticles Research*, C. T. Frisiras, Editor, p. 117, Nova Science Publisers, Inc., New York (2008).
- 8) H. Ogawa, K. Ishikawa, M. T. Suzuki, Y. Hayami, and S. Fujimura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 732 (1995).
- 9) K. Tujino and M. Matsumura, *Electrochim. Acta*, **53**, 28 (2007).
- 10) S. Yae, Y. Kawamoto, H. Tanaka, N. Fukumuro, and H. Matsuda, *Electrochem. Commun.*, **5**, 632, (2003).
- 11) S. Yae, Y. Morii, N. Fukumuro, and H. Matsuda, *Nanoscale Res. Lett.*, **7**, 352 (2012).
- 12) S. Yae, Y. Morii, M. Enomoto, N. Fukumuro, and H. Matsuda, *ECS Trans.*, **50**(37), 31 (2013).

第6章 シリコン上への白金の

無電解置換析出機構の解析

6.1 緒言

無電解置換析出において、水溶液に含まれる金属イオンの種類と Si の前処理方法を変えることにより、析出する金属の粒子数密度が大きく変化することを第2章で述べた。金属イオンの種類が金、銀、銅の貨幣金属の場合、Si の前処理方法によらず金属粒子数密度が 10^{10} から 10^{11} 個 cm^{-2} の高い値で析出する。パラジウム、ロジウム、Pt は金属粒子数密度が前処理方法に依存し、特に Pt は 10^6 から 10^9 個 cm^{-2} の範囲で大きく変化する。

一般に金属の電解析出の核形成過程において析出粒子数密度は式(6.1)で表されると言われている^{1,2)}。

$$D = Z_0(1 - \exp(-t/\tau)) \quad (6.1)$$

但し、 D : 析出粒子数密度/個 cm^{-2} 、 Z_0 : 全析出サイト数密度/個 cm^{-2} 、 t : 析出時間/s、 τ : 平均核形成時間/s である。この式は析出する金属の粒子数密度が析出時間とともに時定数 τ で Z_0 に漸近することを示している。 τ の値が小さい場合が、核形成が初期に終了して粒子数密度が一定となる *instantaneous mode* である。 τ の値が大きい場合が析出時間とともに粒子数密度が増大する *progressive mode* である。Si 上への無電解置換析出では、これまでに、金、銀、銅が τ の値が小さい *instantaneous mode* で、パラジウム、ロジウム、Pt が τ の値が比較的に大きい *progressive mode* で析出し、金属の種類や Si の表面状態によって Z_0 が変化すると考察している。本研究では、析出粒子数密度の変化の大きい Pt を選び、3種類の方法で前処理を施した Si への無電解置換析出について、析出時間と Pt 粒子数密度の関係を調べて得られた結果を式(6.1)にフィッティングして解析するとともに、Si 表面上への析出機構のモデル化を試みた。

6. 2 実験方法

基板には単結晶 n-Si (CZ(100), 約 1 Ωcm)を用い、アセトン中で 5 分間超音波洗浄した。その後、次の 3 種類の方法のいずれかの処理を施した。それは、

1 : フッ化水素酸 : 硝酸 : 酢酸 : 水 = 3 : 5 : 3 : 22 で 3 分間エッチング、7.3 M フッ化水素酸水溶液に 2 分間浸漬 (以降 CP4A 処理と呼ぶ)

2 : 353 K のアンモニア水溶液 : 過酸化水素 : 水 = 1 : 1 : 5 に 15 分間 (SC1)、353 K の塩酸 : 過酸化水素 : 水 = 1 : 1 : 5 に 15 分間 (SC2))、7.3 M フッ化水素酸水溶液に 2 分間浸漬 (以降 RCA 処理と呼ぶ)

3 : RCA 処理後に Si 表面に酸化膜を形成させるために 353 K に加熱した 14 M HNO_3 に 30 分間浸漬 (以降 RCA + HNO_3 処理と呼ぶ)

である。Pt 析出には 0.15 M HF を含む 0.001 M ヘキサクロロ白金(IV)酸(H_2PtCl_6)水溶液を用いた。前処理を施した Si 基板を液温 313 K の析出液に浸すことで Pt 微粒子を析出させた。実験には特級もしくは半導体級の試薬 (和光純薬工業、ナカライテスク、森田化学工業) を用い、水には超純水 (ミリポア、Simplicity Lab-UV) を用いた。SC1, SC2 による洗浄は石英ガラス製のビーカー、CP4A、7.3 M HF への浸漬はフッ素樹脂製のビーカー、水洗いはポリプロピレン製のビーカーをそれぞれ用いた。Pt 粒子数密度は、走査電子顕微鏡 (SEM) (日立、S-900) で試料の表面観察を行い、粒子の析出数に応じて $3.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$ 、 $9.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2$ および $3.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2$ のいずれかの視野面積内の粒子を計数し、1 試料あたり 3ヶ所の値を平均して求めた。

6. 3 結 果

図 1 に CP4A 処理を施し Pt を析出させた Si の表面 SEM 写真を示す。析出液への浸漬時間は 120 秒である。大きさ数十 nm から数百 nm までの粒子状の Pt が析出していることがわかる。この時の析出粒子数密度は 3.0×10^8 個 cm^{-2} であった。図 2 に、析出液への浸漬時間 5 から 900 秒での析出粒子数密度をまとめた。析出粒子数密度は、ばらつきながらも、析出時間が長くなるとともに増大し、600 秒以上では 3×10^9 個 cm^{-2} でほぼ一定となった。式(6. 1)を用いて図 2 のプロットのフィッティングを試みた。その結果、 $Z_0 = 3 \times 10^9$ 個 cm^{-2} 、 $\tau = 550$ 秒とすると、Pearson の相関係数 0.84 でフィッティングできた(図 2 の曲線)。この結果から、CP4A 処理を施した Si 表面上への Pt 粒子の析出は、核発生と核成長が同時に起き、時間と共に析出粒子数が増加する progressive mode であることがわかった。

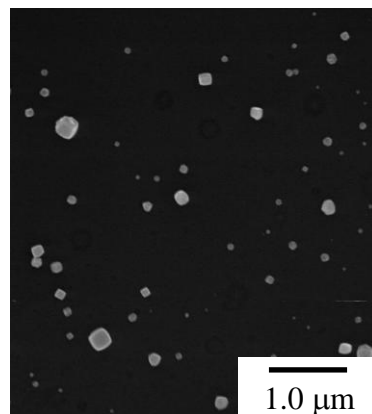


Fig. 6. 1. SEM image of Pt particles deposited on Si pretreated with CP4A.

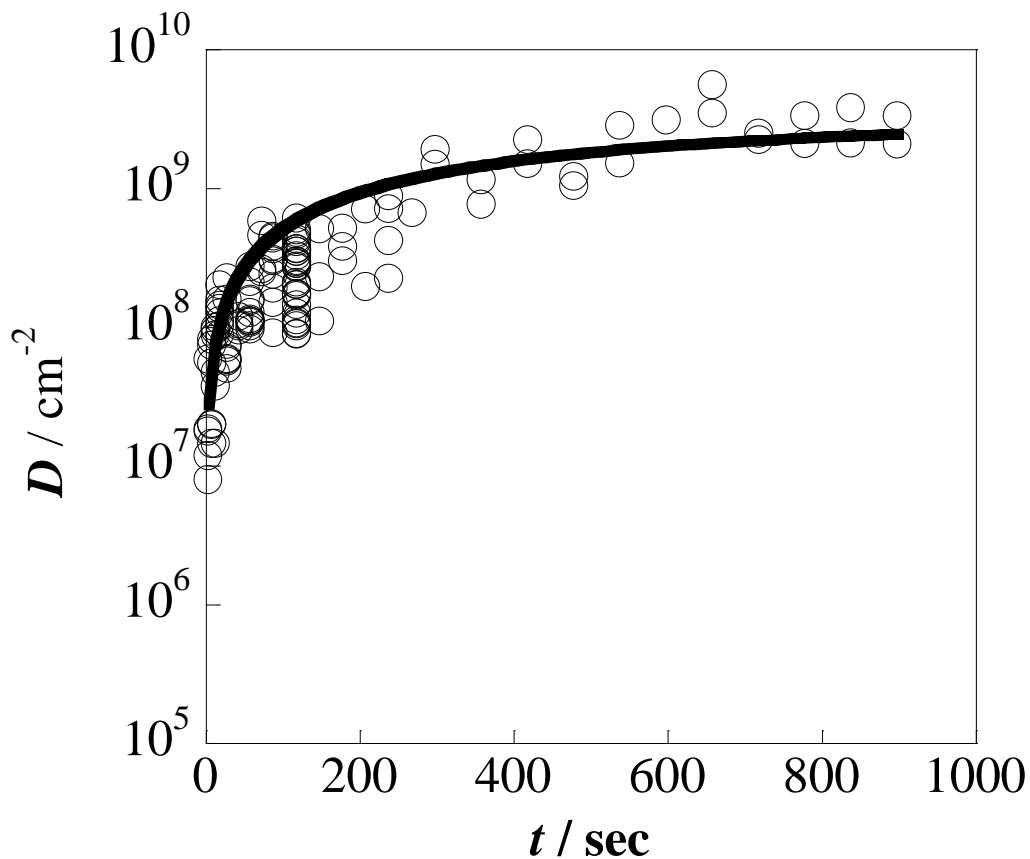


Fig. 6. 2. Particle density of deposited Pt on Si pretreated with CP4A as a function of immersion time.

次に、前処理を RCA 処理として Si に Pt 粒子を析出させた試料の表面 SEM 写真を図 3 に示す。CP4A 処理と同様、析出液への浸漬時間の増加とともに、析出する Pt 粒子数が多くなっていることがわかる (図 3(a)から(c))。また、析出液に 180 秒以上浸漬することにより、Pt 粒子が析出していない部分の Si 表面が粗れている (図 3(e))。図 4 に RCA 処理を施した Si に Pt 粒子を析出させた場合の浸漬時間と析出する Pt 粒子数密度をまとめた。RCA 処理を行った場合、析出液への浸漬時間が 120 秒以下では Pt 粒子数密度は 10^8 個 cm^{-2} 未満と CP4A 処理を施した

場合より 1 桁低い。一方、析出液への浸漬時間が 180 秒以上では、Pt 粒子数密度が 10^8 個 cm^{-2} オーダーに増加しており、400 秒以上では Pt 粒子数密度は CP4A 処理の場合と同等の値 1 から 3×10^9 個 cm^{-2} に達した。前処理を RCA 処理とした場合のプロット図 4 の式(6.1)でのフィッティングを試みたが、全時間にわたって一致する適切なパラメーターを見出すことができなかった。そこで、プロットを前半部と後半部で区分し、それぞれの区間でフィッティングを行った。前後半の境界を 180 秒とした時に、前半部では $Z_0 = 3 \times 10^8$ 個 cm^{-2} 、 $\tau = 520$ 秒、相関係数 0.74 でフィッティングできた。また、後半部は浸漬時間 t を $t' = t - 180$ とすることで、CP4A 処理の場合と同じパラメーター $Z_0 = 3 \times 10^9$ 個 cm^{-2} 、 $\tau = 550$ 秒により相関係数 0.93 の高い値でフィッティングすることができた (図 4 実線)。

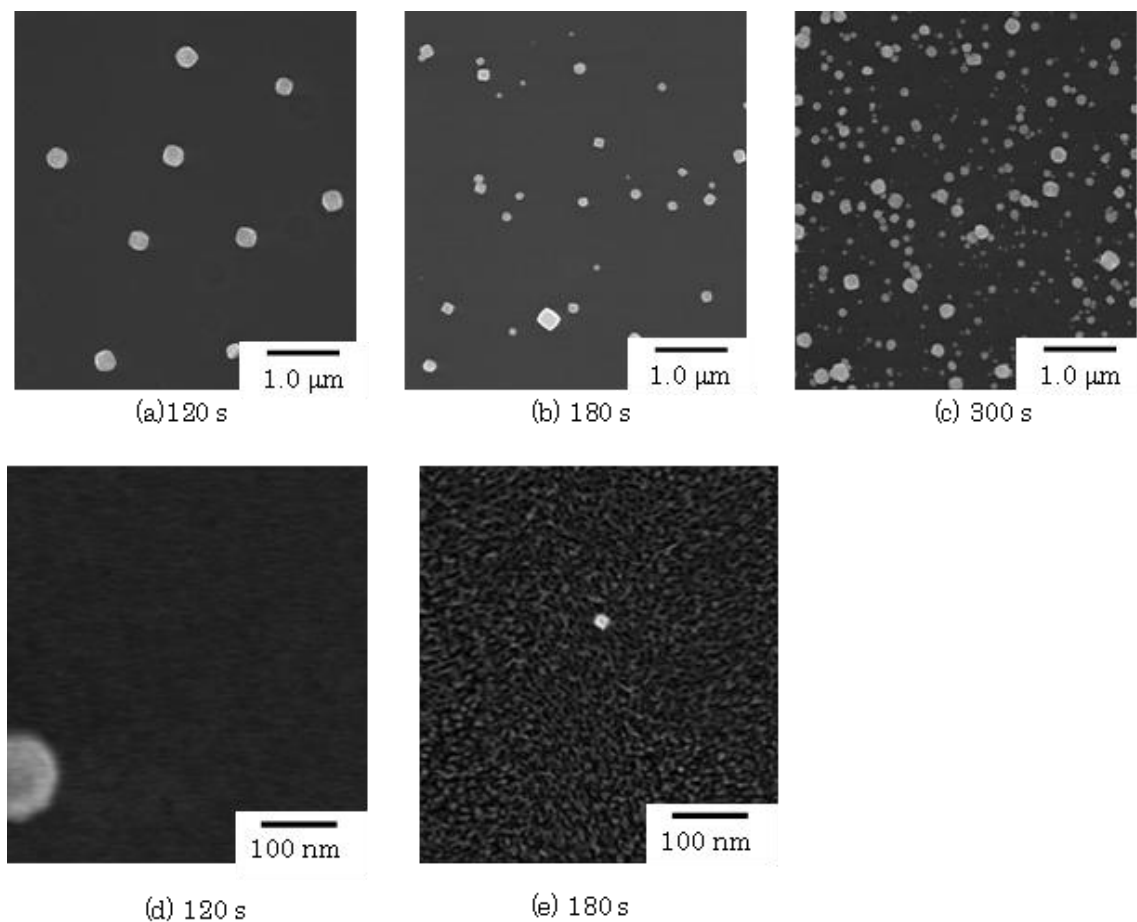


Fig. 6. 3. SEM images of Pt particles deposited on Si pretreated with RCA method

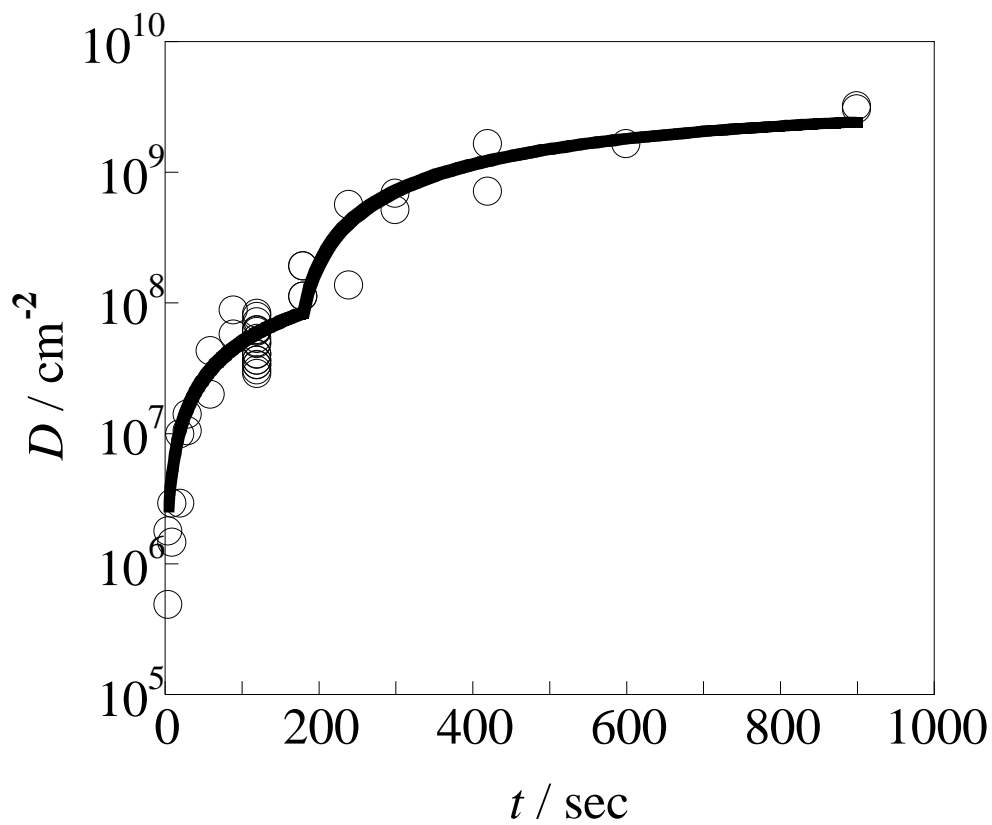


Fig. 6. 4. Particle density of deposited Pt on Si pretreated with RCA as a function of immersion time.

RCA + HNO₃ 処理を施した Si 表面に Pt を析出させて Pt 粒子数密度を計測した結果を図 5 に示す。RCA 処理の場合と同様に浸漬時間 0 秒から 120 秒までを前半部、120 秒から 900 秒までを後半部として、別々に式(6. 1)を用いてフィッティングを試みたところ、それぞれ $Z_0 = 4.4 \times 10^6$ 個 cm^{-2} 、 $\tau = 31$ 秒、相関係数 0.92 および $t' = t - 120$ 、 $Z_0 = 1.2 \times 10^9$ 個 cm^{-2} 、 $\tau = 550$ 秒、相関係数 0.87 を得た (図 5 実線)。後半部のパラメーターは Z_0 がやや小さいものの、CP4A 処理の場合とほぼ同じ値になった。

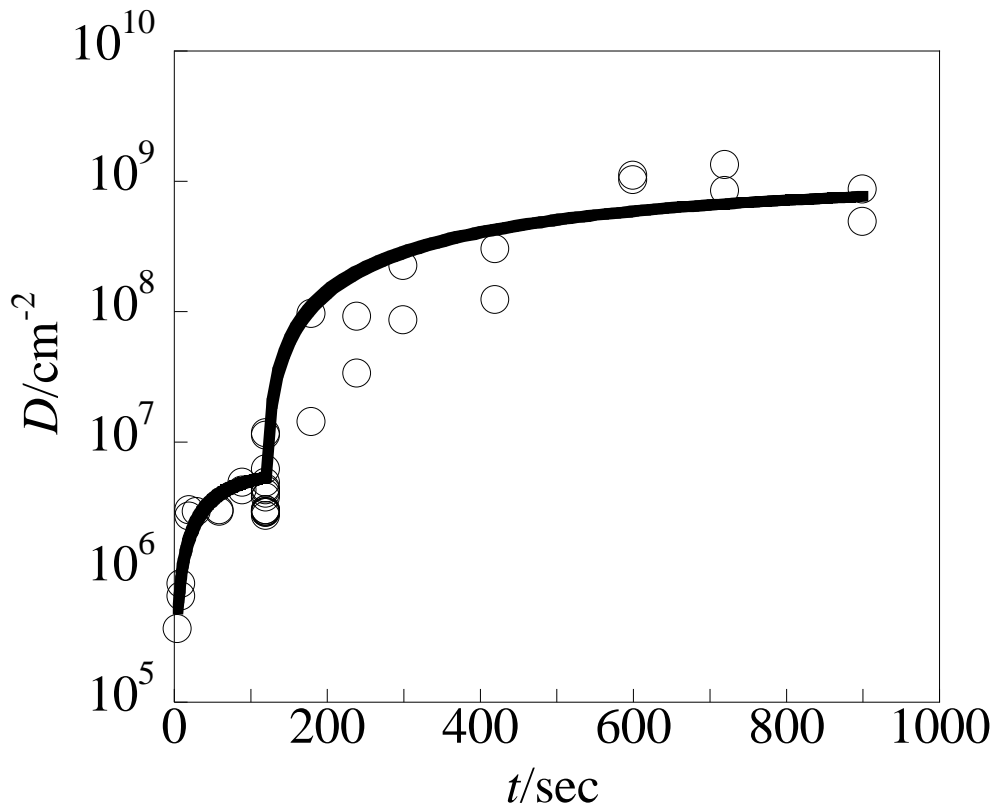


Fig. 6. 5. Particle density of deposited Pt on Si pretreated with RCA + HNO₃ as a function of immersion time.

6. 4 考 察

Si の前処理を CP4A 処理で行った場合、析出する粒子の数密度が時間と共に単調に増加し、1つの曲線でフィッティングができ、RCA 処理および RCA + HNO₃ 処理では2つの曲線でなければフィッティングができなかった。これらの析出挙動は図 6 に示したモデルに従って説明できる。

まず、前処理を CP4A 処理で行った Si の場合については、Si を析出液に浸し Si の溶解反応が進んでもその表面状態は大きく変化しないために、曲線のパラメーターが浸漬時間に伴って変化せず、1つの曲線でフィッティングできたと考えられる。

一方、RCA 処理後の Si ウェーハは、CP4A 処理よりも平滑な表面であり、原子間力顕微鏡像から求めた前処理後の Si 表面の算術平均粗さ Ra は、CP4A 処理が 0.21 nm であるのに対し RCA 処理後は 0.11 nm であった。RCA 処理した Si ウェーハでは、はじめ平滑で析出サイト密度が低い Si 表面に Pt が析出し、Pt が析出するにつれ Si が溶解し表面が粗れ、180 秒後には SEM 観察で表面の粗れが観察されると共に、別の曲線でなければフィッティングできないほど表面状態が変化したと考えられる。180 秒以降の表面状態は、CP4A 処理の場合と同じパラメーター値の曲線でフィッティングできたことから、CP4A 処理後の Si 表面と同等の表面状態になったと考えられる。Pt の析出に伴う Si の溶解反応は連続的に進行するため、はじめの平滑な状態から 180 秒以降の CP4A 処理と同等の状態までの変化も徐々に進行すると考えられる。今回の結果では、この表面状態の変化の過程は前半部のフィッティングの範囲に含まれており、その影響で前半部の相関係数が低くなったと考えている。

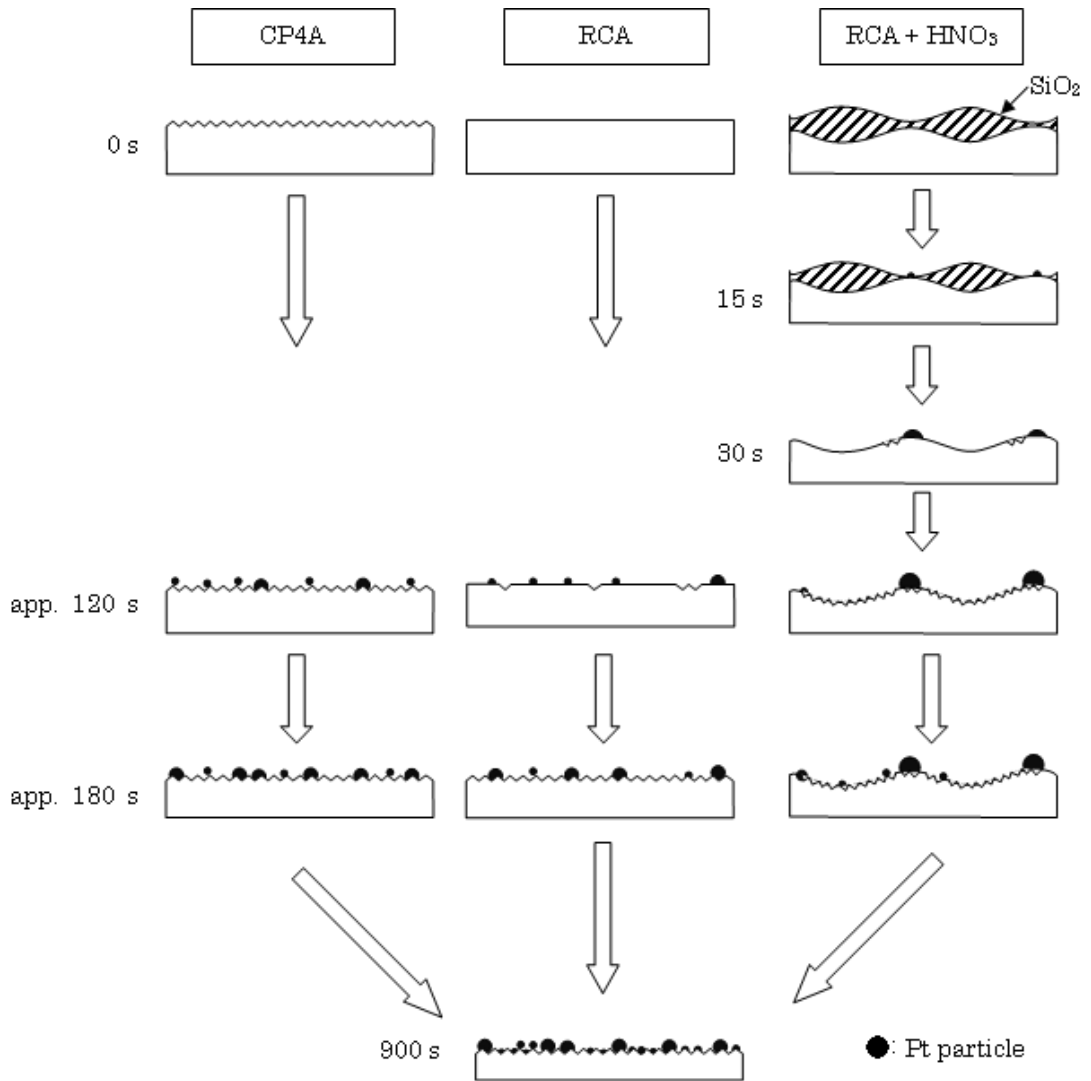


Fig. 6. 6. Models of electroless displacement deposition of Pt particles on Si.

次に、RCA + HNO₃ 処理の場合について考察する。この場合には、Si 表面は酸化膜で覆われている点が、他の 2 種類と異なっている。Si ウェーハを析出液に浸すことにより Si 酸化膜は溶解する。しかし Si 酸化膜が溶解しても電荷の授受がなく Pt 粒子は析出しない。また、Si 酸化膜は一様な厚さで形成されていないため、酸化膜の薄い部分は浸漬後短時間で溶解し Si と析出液が接触することにより Pt が析出する。Pt の置換析出は新たな粒子析出よりも、それまでに析出した粒子の成長が優先される^{6,20)}。このため、薄い酸化膜が溶解した Si 部分に Pt 粒子が析出し、溶解が進行して新たに Si が露出した部分には粒子の発生が起きにくい。これらのことから、120 秒後までの前半部の Z₀ は RCA 処理のそれよりも低く、τ も短くなったと考えられる。RCA + HNO₃ 処理の場合も後半部分の曲線のパラメーターは、CP4A 処理と同等であることから、120 秒以降の Si 表面は CP4A 処理と同等の表面状態になったと考えられる。

最後に、いずれの前処理方法でも、析出液に 900 秒浸漬後には 10⁹ 個 cm⁻² オーダーで Pt 粒子が析出している。これは、十分に長い時間析出液に浸されたために、前処理によって形成された Si 表面が全て溶解し、析出液中で新たに露出した表面のみとなって、前処理方法に依らず同程度の Pt 粒子数密度になったと考えられる。

6. 5 結 言

本章では、単結晶 Si に異なる 3 種類の前処理を施し、それぞれの表面に無電解置換析出する Pt 微粒子数密度の析出時間による変化を調べた。その結果、CP4A 処理で前処理を施した Si 表面への析出は progressive mode の式で粒子数密度の増加をフィッティングすることができた。RCA 処理、および RCA + HNO₃ 処理を施した Si の場合には、析出時間がそれぞれ 180 秒、120 秒で区分された 2 つの式でフィッティングできた。両者の後半のフィッティングはともに、CP4A 処理とほぼ同じパラメーターの値となったことから、一定量の Si が溶解するといずれも同様の表面状態になるものと考えられる。

参考文献

- 1) E. Budevski, G. Staikov, W. J. Lorenz : “Electrochemical Phase Formation and Growth” , VCH Publishers, 1996.
- 2) M. Paunovic, M. Schlesinger : “FUNDAMENTALS OF ELECTROCHEMICAL DEPOSITION SECOND EDITION”, John Wiley & Sons, Inc., 2006

第7章 プラズマが材料表面におよぼす影響と 白金の無電解置換析出法を用いたその解析

第1節 プラズマが材料表面におよぼす影響

7. 1. 1 緒言

近年の携帯用電子機器の軽薄短小化は目覚しく、これらの機器に内蔵される部品も小さくなり、はんだバンプを用いたフリップチップ接続が広く用いられている¹⁾。さらなる部品の小型化に伴い、はんだバンプの大きさとピッチがますます小さくなることにより、従来使用していたフラックスはリフロー後の洗浄が極めて困難になり、使用できなくなると考えられる。そこで我々は、はんだバンプに水素ラジカルを照射し酸化膜を除去²⁾することにより、フラックスを用いなくてもフリップチップ接続が可能である工法を見出し、この工法について報告した³⁾。水素ラジカル照射は、μ波プラズマのひとつである Surface Wave Plasma (SWP) のプラズマ源を備えた Fig. 7. 1 に示す構造の装置で行った。この装置の特徴は、SWP 発生器と加熱ステージを備えた処理室とが接地電位のパンチング板で隔てられており、SWP 発生器と処理室は一定の真空度に保たれている。パンチング板を設けることにより、電氣的に中性な水素ラジカルと水素分子のみが処理室に流れるリモートプラズマである。このことにより、処理物に電氣的ダメージを与えることなく水素ラジカルによる還元処理が行える。はんだに水素ラジカルを照射した後、一定時間大気に晒しても接続可能であることは、はんだの再酸化が進行しないためであり、水素ラジカルを照射することにより、はんだの再酸化抑制効果が現れていると考えられる。

そこで本節では、水素ラジカル照射後のはんだの再酸化の挙動を、はんだのぬれ広がり性の評価とオージェ分光分析法 (AES) で酸化膜の厚みを直接測定し、また、高周波プラズマとして一般的な Reactive Ion Etching (RIE) ではんだの酸化膜を除去した後の再酸化挙動を比較検討した。

7. 1. 2 実験方法

はんだは市販されている自然酸化膜の付いた Sn-3.0 w%Ag-0.5 w%Cu、直径 760 μm のはんだボールを用い、ぬれ広がり試験には厚み 2 mm の無酸素銅板を用い、試験直前にプラズマクリーニングを施すことにより、銅板のぬれ性の影響を無視できるようにした。はんだボールを表 7.1 で示す条件で酸化膜の除去を行った。RIE は真空チャンバー内に平行した 2 枚の平板電極の内の高周波電力を印加する電極に処理物を配置し、電極間にプラズマを発生させ処理を行った。真空チャンバー内に導入するガス種を変えることにより、処理物に物理的や化学的な反応を選択して与えることができる。表 7.1 の条件は、それぞれの方法で酸化膜除去した直後に無酸素銅板上ではんだを溶融させると、従来の方法であるフラックスを用いてはんだを溶融した場合と同等にぬれ広がる、酸化膜が完全に除去されている条件である。それぞれの方法で酸化膜を除去したはんだボールを、298 K 50%RH に調整した大気雰囲気の高湿槽に保管し、時間の経過とともに逐次取り出し、ぬれ広がり試験と再酸化膜厚の測定を AES (Perkin-Elmer、PHI650) で行った。ぬれ試験は銅板上にはんだボールを配置し、酸素濃度 10 ppm 以下の窒素雰囲気で 523 K まで加熱しはんだを溶融させた。表面酸化膜の厚みの測定はの AES の深さ方向分析法を、アルゴン (Ar) ビームスパッタを行いながら加速電圧 5.0 kV、電子ビーム径 30 nm、測定領域 $20 \times 20 \mu\text{m}$ で行った。また、はんだボール内に含まれる水素ガス量を昇温脱離ガス分析 (TDS) で測定した。

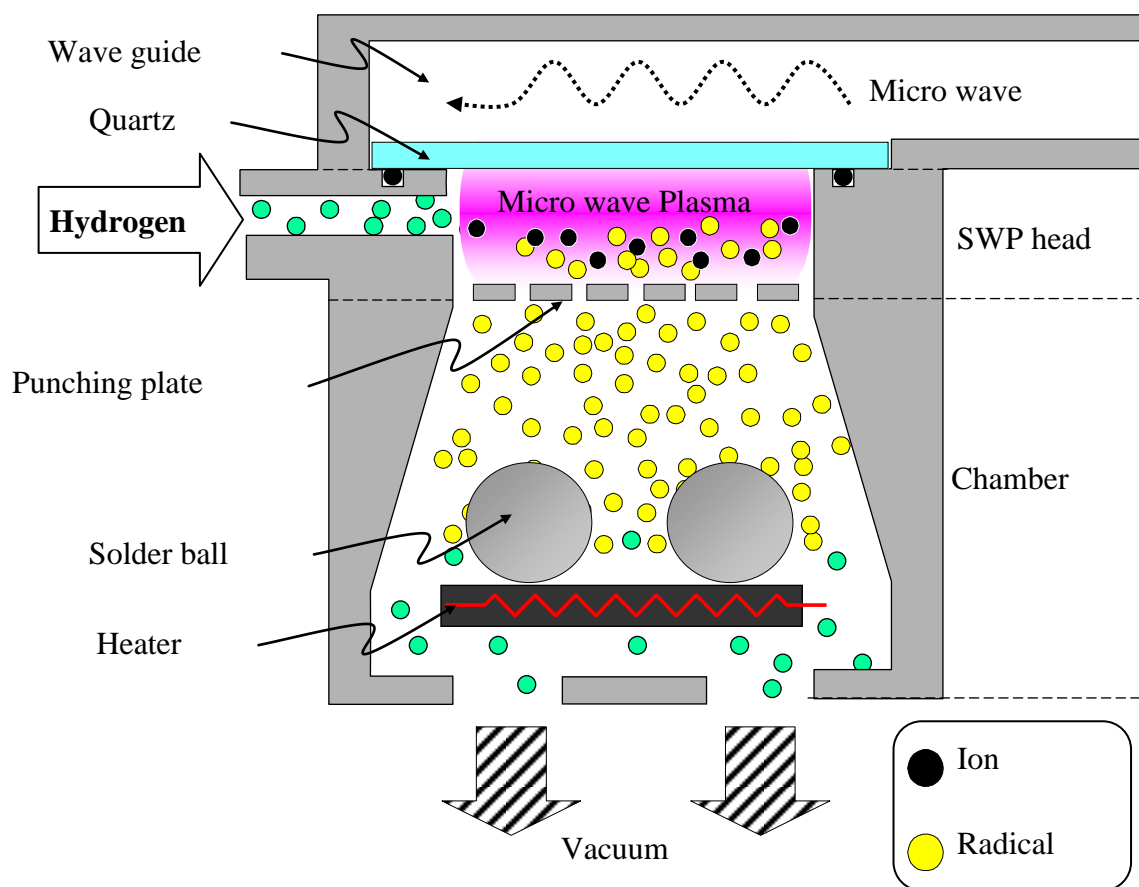


Fig. 7. 1. Schematic illustration of reflow system with SWP

Table 7. 1. Condition of reducing solder oxide film

Cleaning type	process gas	temperature	process time
RIE	Ar	296 K	400 s
RIE	H ₂ +Ar	296 K	150 s
Radical	H ₂	323 K	60 s
Radical	H ₂	423 K	60 s

7. 1. 3 結 果

ぬれ広がり試験後のはんだの顕微鏡写真を表 7.2 にまとめる。Ar の RIE 処理を施したはんだボールは、処理直後にはんだのぬれ広がり試験を行うと、はんだは完全に熔融し銅板と良くぬれ広がっている。しかし、大気に取り出し 1 時間保持した後にはんだのぬれ広がり試験を行うと、はんだは銅板と全くぬれなかった。H₂+Ar の RIE 処理を施したはんだボールは、大気暴露 24 時間後はぬれ広がり性が低下しているものの、はんだは熔融しぬれ広がっているが、72 時間後には全くぬれ広がらなくなった。一方、はんだボールを 323 K で加熱し SWP の水素ラジカル照射処理で酸化膜を除去すると、大気に 24 時間暴露した後にぬれ広がり試験を行っても、酸化膜除去直後と同等のぬれ広がり性をしめした。そして、大気暴露 72 時間後に熔融させると、はんだボールの一部のみが熔融し、大気暴露時間 144 時間後には全くぬれなくなった。はんだボールの加熱温度を 423 K に高めラジカル照射処理を行うと、72 時間まで処理直後と同等にぬれ広がっているが、144 時間後にはぬれが悪くなり、240 時間後には全くぬれなくなった。

Fig. 7.2 に表 1 の条件で処理をしたはんだボールの大気曝露時間と再酸化膜厚の関係を示す。Ar の RIE 処理は大気に晒した 24 時間には約 5 nm の再酸化膜が形成されており、再酸化が進んでいることがわかる。Ar+H₂ の RIE 処理では、大気暴露後 24 時間までは再酸化膜の厚みの増加はわずかであるが、その後急激に増加した。水素ラジカル処理は 72 時間まで再酸化膜の成長はほとんど起きず、酸化膜除去直後の膜厚を保ったが、323 K で処理した場合は、その後急激に再酸化が進んだ。一方、423 K で処理をした場合は、多少のばらつきはあるが、再酸化膜の成長はゆるやかで 288 時間大気に晒しても、急激な再酸化は起きなかった。

Table 7. 2. Results of solderability test for solder reoxidation

	Air exposure time				
	0 h	1 h	24 h	72 h	144 h
RIE Ar					
RIE Ar+H ₂		/			
Radical 323 K					
Radical 423 K		/			

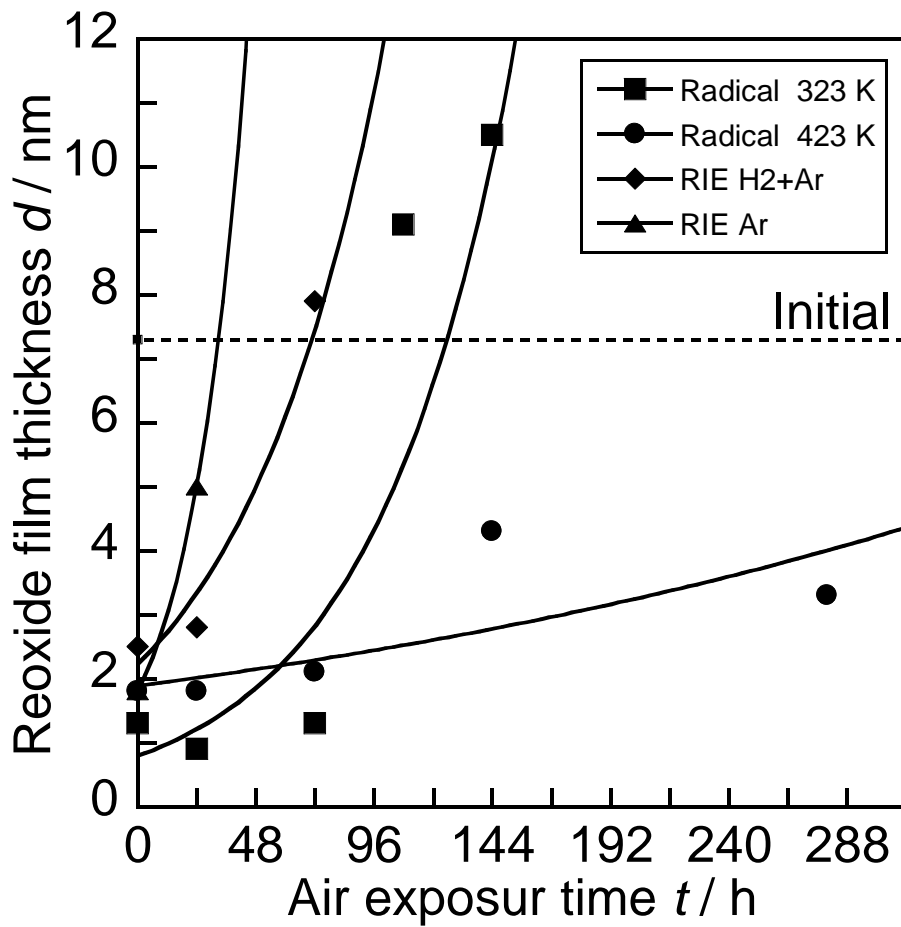


Fig. 7. 2. Reoxidation rate of plasma treated solder

7. 1. 4 考 察

SWPの水素ラジカルを用いたはんだの酸化膜の除去速度は、これまでの調査で323 Kで約 0.3 nm s^{-1} 、423 Kで約 2.7 nm s^{-1} であった⁴⁾。今回の水素ラジカル照射時間は323 K、423 Kともに60秒であり、初期の酸化膜の厚みが約7.5 nmであるので、いずれの条件も計算上酸化膜を十分に還元していることになり、はんだのぬれ広がり試験結果と一致している。SWPの水素ラジカル照射やRIEのプラズマクリーニングが単に酸化膜を還元・除去するだけであれば、酸化膜除去後に大気に晒すと、再酸化膜の厚みはいずれの酸化膜除去方法でも一樣に成長するはずであるが、酸化膜除去の処理方法により再酸化膜の成長が異なる。水素ラジカル照射処理とAr+H₂のRIE処理では、それぞれ一定時間酸化膜が成長しない時間があるが、ArのRIE処理のみ、大気に晒すと直ちに再酸化が進行している。これらの結果から、はんだの酸化膜は、除去方法によっては酸化膜除去だけではなく、その後の再酸化を抑制する効果があり、再酸化を抑制する効果は水素を含むプラズマの処理により発現すると推察される。また、再酸化を抑制する効果は水素ラジカル処理の方が高いこと、処理の温度高くすることにより再酸化の成長速度がゆるやかになること、そして、水素ラジカル処理は電氣的物理的作用がないこと、対照的にArのRIE処理では効果が現れないことから、再酸化を抑制する効果は何らかの化学反応によるものと考えられる。また、表7.3に示すように再酸化は加熱条件下においても抑制され、393 Kでは1時間、438 Kおよび463 Kにおいても、1分間は再酸化膜が成長しない期間があり、これを過ぎると酸化膜が成長している。

Table 7. 3. Thickness of solder re-oxide film by heating Temp.

Heating Temp.	Holding Time	Thickness
393 K	60 s	3.5nm
	3600 s	3.8 nm
438 K	60 s	3.0 nm
	600 s	5.0 nm
463 K	60 s	2.7 nm
	600 s	7.3 nm
	3600 s	32 nm

また、一般的にμ波プラズマは高周波プラズマと比べて、ラジカルの生成密度がオーダーレベルで高く、かつ水素ラジカル同士が結合して分子に戻るまでの時間も長いこと⁵⁾や、水素ラジカル処理は水素ラジカルと水素分子のみがはんだと接触するが、水素分子ははんだの主成分であるSnと処理温度423 Kでは還元反応をしないことから²⁾、再酸化を抑制する効果は水素ラジカルによるものと考えられる。そして、高温でも一定時間の再酸化の抑制効果があることから、水素がはんだ表面に吸着するなどの弱い相互作用ではなく、はんだの水素吸蔵やはんだの組成元素と水素の原子レベルでの結合や固溶などの強い相互作用が起きていると考えられる。そこで、水素ラジカル処理前後のはんだボールのTDS測定を行った。その結果、Fig. 7.3に示すように423 Kで60秒間ラジカルを照射したはんだは、固相線温度490 Kより高い510 Kに鋭いピークが表れ、未処理のはんだよりも5倍程度高い水素放出速度を示した。なお、未処理のはんだ内にも水素が含まれていた理由は明らかでない。この結果は、水素がはんだと強い結合状態ではんだに含まれていることを示し、この水素がはんだの再酸化を抑制したと考えられる。これらの結果から、はんだに水素ラジカルを照射すると、表面に酸化膜が存在する状態では酸化膜の還元反応が起き、酸化膜が除去された後は、はんだと水素ラジカルが反応しはんだ内部に水素が取り込まれ、その水素によって再酸化抑制効果が表れたと考えられる。

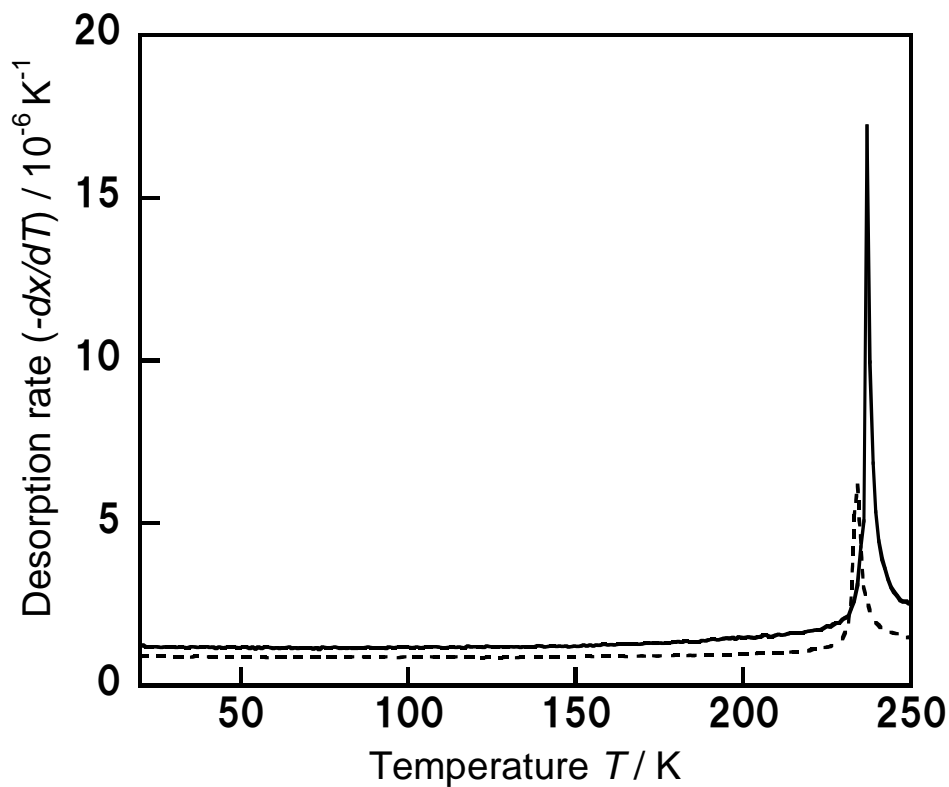


Fig. 7. 3. Hydrogen thermal desorption spectra of solder ball; solid line; radical irradiated for 60 s at 423 K, broken line; before radical irradiation

7. 1. 5 結 言

本節では、はんだを水素ラジカル処理とRIE処理をそれぞれ行い、処理後の大気中での再酸化挙動を調べるためにはんだのぬれ試験とAESによる再酸化膜厚の測定を行い以下の事がわかった。

- 1) RIE処理は、はんだの酸化膜除去後大気に取りだすと24時間以内に再酸化しはんだのぬれ性が悪化した。特にArのRIE処理は大気取出し後1時間以内に再酸化が進行し全くぬれなくなった
- 2) 水素ラジカル処理ではんだの酸化膜を除去すると、323 Kでラジカルを照射した場合、その後大気に24時間晒してもはんだのぬれ性は処理直後と変わ

らず、423 Kでラジカルを照射した場合は72時間まで処理直後と同じはんだぬれ性を示した

- 3) 水素を含むプラズマではんだの酸化膜を除去すると、その後大気に出しても一定時間再酸化が抑えられる再酸化抑制効果が発現し、その効果は水素ラジカルでの処理の方がより高い
- 4) 水素のTDS分析から水素ラジカル処理後のはんだには処理前よりも水素が5倍程度多く含まれており、この水素が再酸化抑制効果を起こしと考えられる

参考文献

- 1) Y. Orii, k. Sakuma, K. Matsumoto, and K. Toriyama, *Journal of The Japan Institute of Electronics Packaging*, **12**, 588 (2009).
- 2) T. Nakamori, M. Suenaga, D. Hirakawa, Y. Ohono, T. Hagihara, J. Kagami, and T. Takeuchi, *Journal of The Japan Institute of Electronics Packaging*, **8**, 225 (2005).
- 3) Y. Ohono, T. Hagihara, and T. Takeuchi, *Proceedings of 18th Micro Electronics Symposium*, 63 (2008).
- 4) D. Hirakawa, M. Suenaga, Y. Morizono, Y. Ohono, T. Hagihara, T. Takeuchi, H. Sosiati, and N. Kuwano, *Proceedings of 16th Micro Electronics Symposium*, 323 (2006).
- 5) 堤井信力、小野茂, プラズマ気相反応工学、(内田老鶴圃、2000)

第2節 白金の無電解置換析出法を用いたアルゴンプラズマが Si 表面におよぼす影響の解析

7. 2. 1 緒言

無電解置換析出する Pt の粒子数密度は、単結晶 Si では前処理の種類すなわち表面状態により 10^6 から 10^9 個 cm^{-2} の範囲で変化することを第2章で、また、その析出機構を第6章で解析した。さらに、多結晶 Si では 9×10^8 から 4×10^9 個 cm^{-2} ^{1,2)}、微結晶 Si では 1.5×10^{10} 個 cm^{-2} ^{1,3)} と結晶状態によっても無電解置換析出する Pt の粒子数密度は変化する。一方、プラズマを用いるドライエッチングは、微細加工、電子デバイス製造、表面分析などに広く用いられている。Si 電子デバイス製造で多用されている反応性イオンエッチングは、欠陥や不純物付与などの影響を Si 表面に及ぼすことが知られている⁴⁻⁶⁾。スパッタ成膜やグロー放電発光分光などの表面分析に用いられる Ar プラズマエッチングでは、加速された Ar^+ イオンの衝突により試料がスパッタエッチされ、Si の場合には衝撃により欠陥や転位生成などのダメージを与えると考えられる。本節では、Si 基板への Ar プラズマエッチングが、その後の無電解置換析出により Si 上に形成される白金粒子の数密度に及ぼす影響について検討するとともにその析出挙動を解析した。以後、本節では Ar プラズマエッチングを Ar エッチングと呼ぶ。

7. 2. 2. 実験方法

基板には単結晶 n-Si (CZ(100)、0.5 から 1.5 Ωcm) を用い、アセトン中で5分間超音波洗浄した後に、CP4A 溶液 (HF : HNO_3 : CH_3COOH : H_2O = 3 : 5 : 3 : 22) に3分間、7.3 M ($\text{M} = \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) HF 水溶液に2分間浸漬する前処理を施した。Ar エッチングには高周波グロー放電発光分光分析装置 (GDOES) (堀場製作所、RF-5000) を用い、特に断りがない限り、照射面積 0.03 cm^2 (直径 2 mm の円形)、Ar ガス圧 600 Pa、高周波電力 35 W (1100 W cm^{-2})、照射時間 15 秒の条

件でエッチした。重量法により求めた Si のエッチング速度は約 $0.1 \mu\text{m s}^{-1}$ であった。めっき液には 150 mM HF を含む 0.001 M ヘキサクロロ白金(IV)酸 (H_2PtCl_6) 水溶液を用いた。Ar エッチングを施した Si 基板を液温 313 K のめっき浴に 120 秒間浸すことで Pt 微粒子を析出させた。試料の微細構造観察には走査電子顕微鏡 (SEM) (日立、S-900 または日本電子 JEM-7001F) 及び透過電子顕微鏡 (TEM) (日本電子、JEM-2100) を用いた。TEM では、Si 基板を樹脂で張り合わせ、ダイヤモンドカッターによる切断、ディスクカッター (South Bay Technology、Model 360) による打ち抜き、精密研磨の後、イオンミリング (GATAN、Model 691D) により薄膜化して作製した断面試料を観察した。Pt 粒子数密度は、粒子の析出数に応じて $3.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-2}$ 、 $9.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-2}$ および $3.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-2}$ の視野面積で 1 試料につき 3 箇所 SEM 像から求めた値を平均した。表面粗さは、原子間力顕微鏡 (AFM) (Digital instruments、NanoScope IIIa) を用いて視野 $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ をタッピングモードで観察して求めた。

7. 2. 3 結果および考察

Pt を析出させた Si の SEM 像を Fig. 7. 4 に示す。Ar エッチングを施した Si では、粒径 10 から 130 nm の粒子が粒子数密度 $1.3 \times 10^{11} \text{ 個 cm}^{-2}$ で析出していた (Fig. 7. 4a)。同条件で作製した試料 5 個の平均粒子数密度は $2.3 \times 10^{11} \text{ 個 cm}^{-2}$ 、標準偏差は $1.0 \times 10^{11} \text{ 個 cm}^{-2}$ であった。これは、Ar エッチングを施さなかった試料 (Fig. 7. 4b) の粒子数密度 $4.2 \times 10^8 \text{ 個 cm}^{-2}$ (試料 5 個の平均 $5.8 \times 10^8 \text{ 個 cm}^{-2}$ 、標準偏差 $3.1 \times 10^8 \text{ 個 cm}^{-2}$) よりも約 400 倍高い。高周波電力条件を変え Ar エッチングを施した Si に Pt を析出させた時の粒子数密度を Fig. 7. 5 にまとめた。この時の他のエッチング条件は、照射面積 0.12 cm^2 、Ar ガス圧 780 Pa 照射時間 15 秒である。Ar エッチングを施すと高周波電力密度によらず、析出粒子数密度 10^9 から $10^{11} \text{ 個 cm}^{-2}$ の間でばらついたが、Ar エッチングを施さなかった場合に比べ高くなった。析出粒子の大きさは、20 nm 以下の比較的小さなものが多い一方で 50 nm 以上と大き

なものもあった。

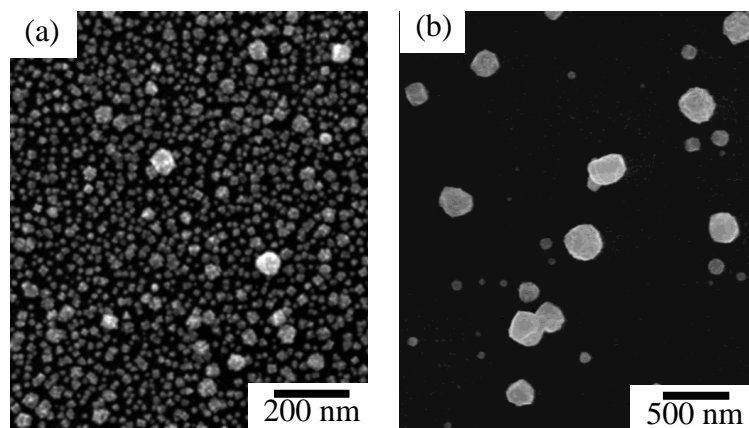


Fig. 7. 4. SEM images of Pt particle deposited Si. (a) deposited after Ar plasma etching, (b) non Ar plasma etched sample.

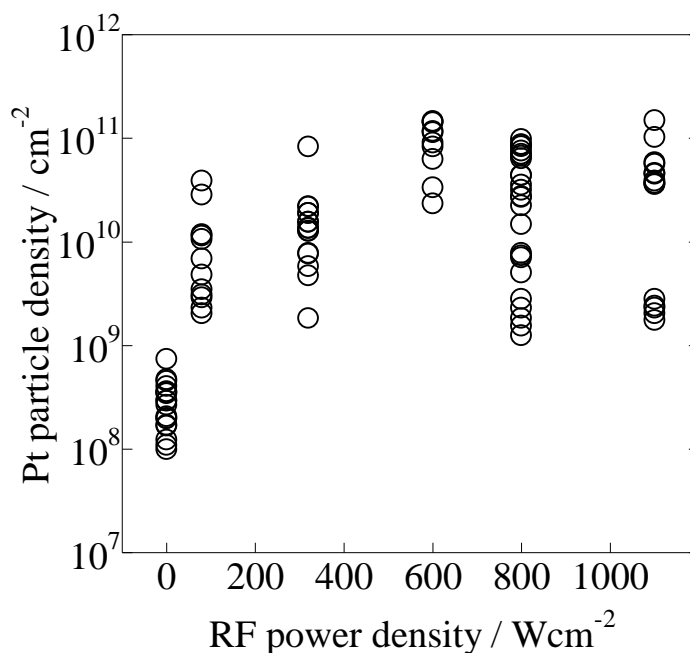


Fig. 7. 5. Particle density of deposited Pt on Si as a function of radio frequency power density of Ar plasma etching.

Ar エッチングを施した Si の断面 SEM 像を Fig. 7. 6 に示す。Si の表面近傍に厚さが 400 nm 程度のコントラストの違う層が形成されており、Ar エッチングによって Si がエッチングされるだけでなく、変質層が形成されていることがわかった。ガス圧 600 または 780 Pa、高周波電力密度 80、300、320、800、1100、2200 W cm⁻² の条件で作製した試料断面を SEM または TEM により観察したところ、80 W cm⁻² を除く全ての条件で厚さ 10 nm 以上の変質層が観察された。それらの中でも、標準条件で作製した場合に変質層が最も厚く、かつ、安定して形成された。この変質層の形成は、ガリウム (Ga) の収束イオンビーム (FIB) で Si を加工した場合に加工された表面にアモルファス層が形成されること⁷⁾や、シリコン酸化物 (SiO₂) を Ar エッチするとスパッタされた物質の 50% が試料表面に再堆積すること⁸⁾など既報の結果と類似の現象であると考えられる。標準条件で作製した試料の断面 TEM 像を Fig. 7. 7 に示す。断面 SEM 像と同様にコントラストの異なる変質層が観察された (Fig. 7. 6(a))。変質層と単結晶 Si の界面を高倍率で観察した Fig. 7. 6(b) から、バルク側は、コントラストが変化する変質層との界面まで単結晶であることがわかる。一方、変質層は、ランダムな像となっており、その電子回折図形 (Fig. 7. 6(b) 挿入図) がハローパターンであることから、アモルファス (非晶質) であることがわかった。アモルファス状態となる Si として、アモルファス Si または Si 酸化物であることが考えられる。Ar エッチングを施した Si ウエーハを 150 mM HF 水溶液に 120 秒間浸すと、Fig. 7. 8 に示した様に変質層はほとんど消失した。Fig. 7. 9 に、Pt めっき浴に 1 秒間浸した試料の断面 TEM および表面 SEM 像を示す。厚さ 80 nm 程度の変質層の上に Pt 粒子が析出していた。これは、変質層が白金錯イオンを白金金属に還元する能力を有していることを示している。また、GDOES による分析では最表面付近を除いて酸素がほとんど検出されなかった。Ar エッチした Si を昇温脱離スペクトル分析⁹⁾したところ、未処理 Si では観測されなかった Ar の脱離ピークが観測された。プラズマ CVD 法で作製した水素化アモルファス Si は HF 水溶液に浸してもほとんど溶解しない¹⁰⁾。これらのこ

とから、変質層は微量の Ar と多量のダングリングボンドを含むアモルファス Si であり、Pt めっき液中では Pt 金属の析出と Si の化学溶解が同時に起こっていると考えられる。

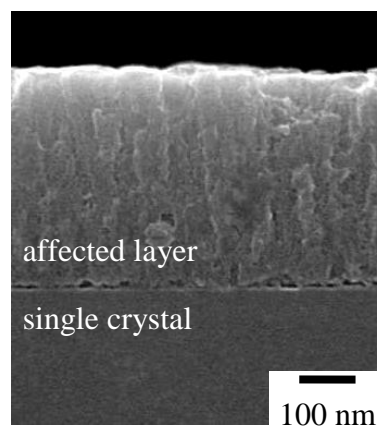


Fig. 7. 6. Cross-sectional SEM image of Si treated with Ar plasma etching.

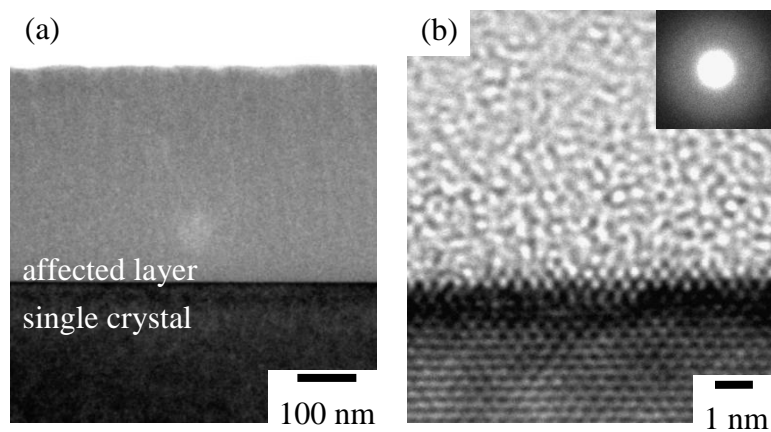


Fig. 7. 7. Cross-sectional TEM images of Si treated with Ar plasma etching; (a) low magnification, (b) high magnification and electron diffraction pattern.

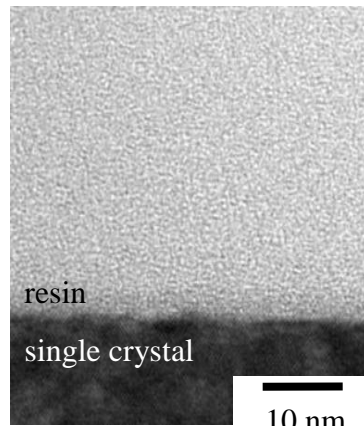


Fig. 7. 8. Cross-sectional TEM image of Si immersed in HF after Ar plasma etching.

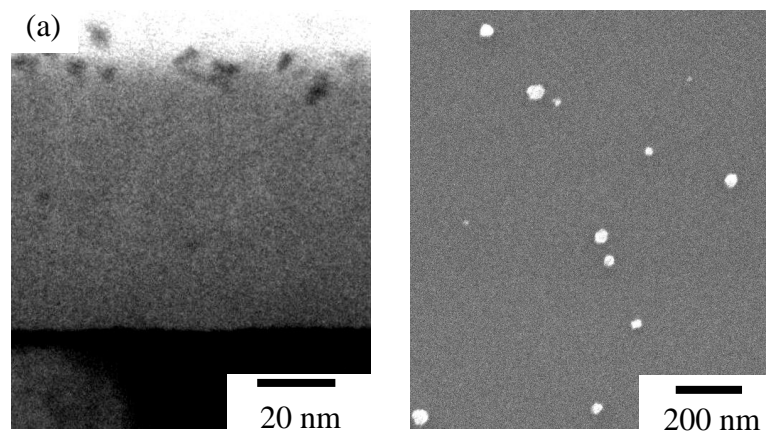


Fig. 7. 9. Microscopic images of Si immersed in platinum plating bath for 1s after Ar plasma etching; (a) Cross-sectional TEM, (b) plane view SEM.

HF 浸漬で変質層のほとんどが溶解消失することがわかった。そこで、Ar 後に HF に浸漬して変質層を除去した Si に Pt 粒子を析出させた。析出粒子数密度は 6.7×10^9 個 cm^{-2} (3 個の試料の平均) と、HF 浸漬しなかった場合の 2.3×10^{11} 個 cm^{-2} に比べて大きく減少したが、Ar エッチングを施さなかった場合の 5.8×10^8 個 cm^{-2} よりも高い値となった。他の条件で Ar エッチングを施した Si を HF 浸漬した場合にも析出粒子数密度は、HF 浸漬しなかった場合よりも減少したが、Ar エッチングを施さなかった場合よりも高い値になった。HF 浸漬により変質層を除去しても、Si 表面に Ar エッチングの影響が残留していることが明らかとなった。また、変質層上に析出した Pt 粒子数密度が比較的小さかったこと 8 Fig. 7. 8(b) から、アモルファス状態の変質層と結晶状態のバルク Si との界面近傍において核発生が活性化していることが示唆される。

Ar エッチングの影響が結晶 Si 内部に及ぶ範囲を調べるために、Ar エッチした Si を HF 浸漬し、さらに化学エッチした後に Pt を析出させた。化学エッチングには、硝酸と HF の混合溶液 ($\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{H}_2\text{O} = 5 : 1 : 1$) を液温 278 K で用いた。Fig. 7. 10 に、重量法により求めたバルク Si のエッチング速度を基に算出したエッチング深さに対して析出粒子数密度をプロットした。Ar エッチングを施した Si の Pt 粒子数密度は、エッチング深さおよそ $0.5 \mu\text{m}$ で Ar エッチングを施さなかった試料と同程度の値となった。この結果は、Ar エッチングの影響が変質層からさらに $0.5 \mu\text{m}$ 程度 Si 結晶の内部に及んでいることを示している。Fig. 7. 11 は (a) 前処理後、(b)Ar エッチング後、(c)Ar エッチングによって形成した変質層を 7.3 M HF 水溶液浸漬によって除去した後、そして、(d)約 $0.5 \mu\text{m}$ 化学エッチングした後の Si 表面の AFM 像である。それぞれの表面の算術平均粗さ Ra は(a) 0.21 nm 、(b) 0.06 nm 、(c) 0.20 nm 、および(d) 1.83 nm であった。前処理後に Pt 粒子を析出させた場合と Ar エッチング後に Pt 粒子を析出させた場合では、析出粒子数密度は約 400 倍違った。先に述べたように、Ar エッチングを施した Si を Pt めっき液に浸すと、変質層は数秒間で溶解し、変質層とバルク Si の界面で Pt 析出核が活発

に発生すると考えられる。この時の Si 表面は Fig. 7. 10(c)に相当し、その表面粗さ (0.20 nm) は前処理後の表面粗さ (0.21 nm) と同等である。また、化学エッチング後の表面(d)の粗さが前処理後に比べ一桁大きくなっているにもかかわらず、析出粒子数密度が同等になった。これらの結果は、析出粒子数密度が変質層と Si 結晶との界面や化学エッチング後の表面形状に大きくは依存しないことを示唆している。従って、Ar エッチングによる析出粒子数密度増大の要因は Ar が Si 結晶に打ち込まれることによる結晶欠陥の生成などであると考えられるが、今後の調査が必要である。

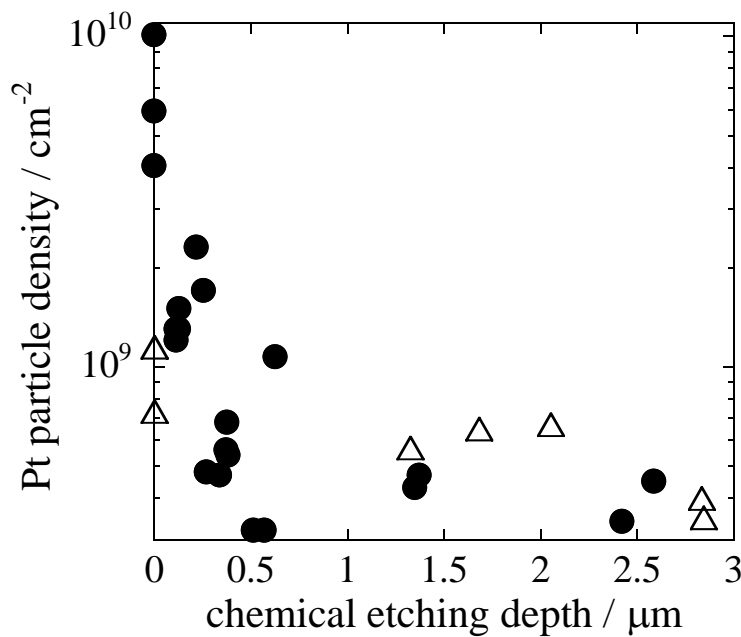


Fig. 7. 10. Particle density of deposited Pt on Si as a function of chemical etching depth.

●; Ar plasma etched Si, △; non Ar plasma etched Si.

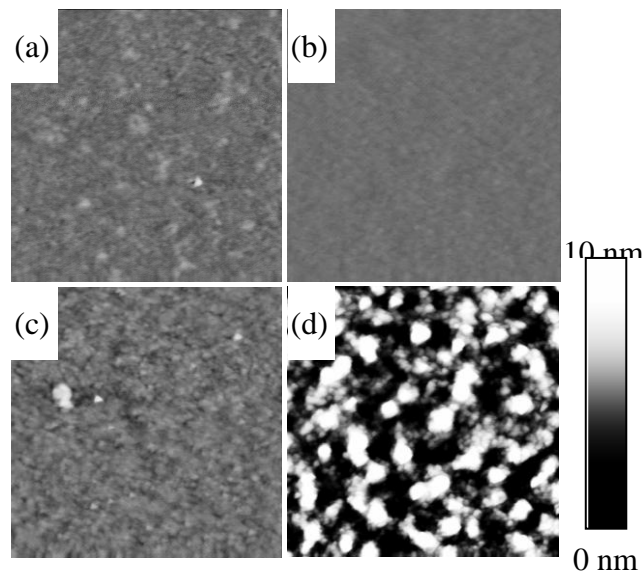


Fig. 7. 11. AFM images of Si surface; (a) before Ar plasma etching, (b) treated with Ar plasma etching, (c) immersed in a HF solution after Ar plasma etching, and (d) chemically etched after the same treatment as image (c). Imaging area; $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$.

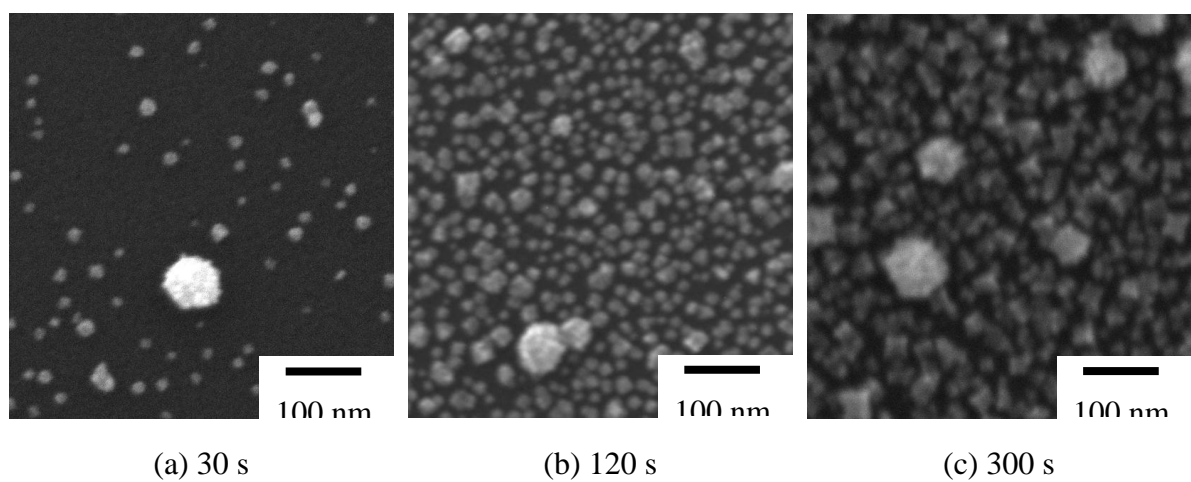


Fig. 7. 12. SEM images of Pt particles deposited on Ar plasma etched Si. Immersion time of Si wafer in deposition solution; (a) 30 s, (b) 120 s, and (c) 300 s.

次に、Ar エッチングを施した Si 表面での Pt の析出を解析するために、浸漬時間 1 から 300 秒までの析出粒子数密度をまとめた (Fig. 7. 12)。析出粒子数密度は、析出時間が長くなるとともに増大し、120 秒以上では 10^{11} 個 cm^{-2} でほぼ一定となった。Pt 粒子の大きさは、浸漬時間 30 秒までは数 nm から数十 nm であった (Fig. 7. 12(a))。析出時間 40 秒以上では数 nm の小さなものから 100 nm 以上の大きなものまで析出し、析出時間と粒子の大きさには明確な相関はなかった (Fig. 7. 12(b)、(c))。式(6. 1)を用いて Fig. 7. 13 の析出粒子数密度プロットのフィッティングを試みた結果、 $Z_0 = 3 \times 10^{11}$ 個 cm^{-2} 、 $\tau = 530$ 秒、Pearson の相関係数 0.88 が得られた (Fig. 7. 13 実線)。この結果から、Ar プラズマエッチングを施した Si 表面上への Pt 粒子の析出は、化学的前処理の場合と同じく、Pt 粒子が時間と共に増加する progressive mode で進行することがわかった。

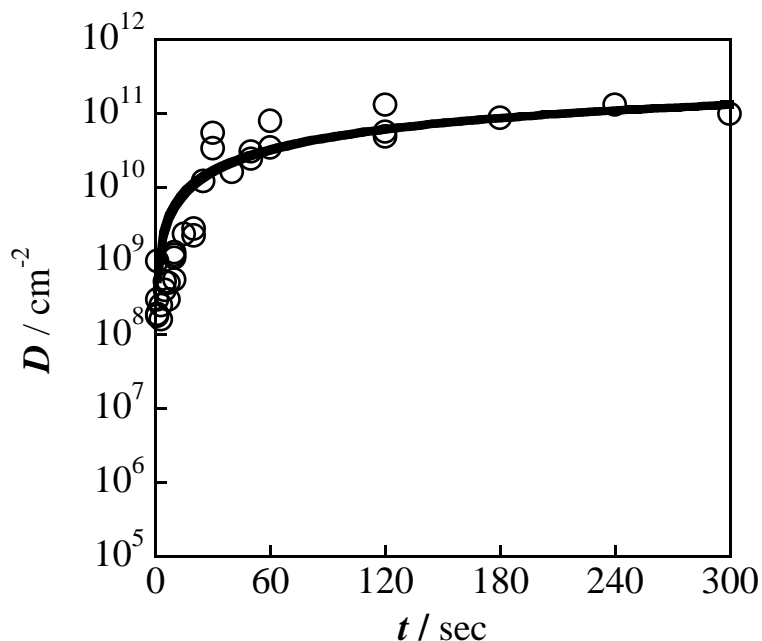


Fig. 7. 13. Particle density (D) of deposited Pt on Ar plasma etched Si as a function of immersion time (t) in deposition solution. ○; experimental points and solid curve; fitted curve with equation (6. 3).

浸漬時間を長くした場合の結果を Fig. 7. 14 に示す。図 3 中の○印と◇印は、それぞれ一連の実験結果を示している。Pt 粒子の数密度は浸漬時間 120 から 450 秒までは、 10^{10} から 10^{11} 個 cm^{-2} の範囲内となり、更に析出時間が長くなると低下して 10^9 個 cm^{-2} 台になった。

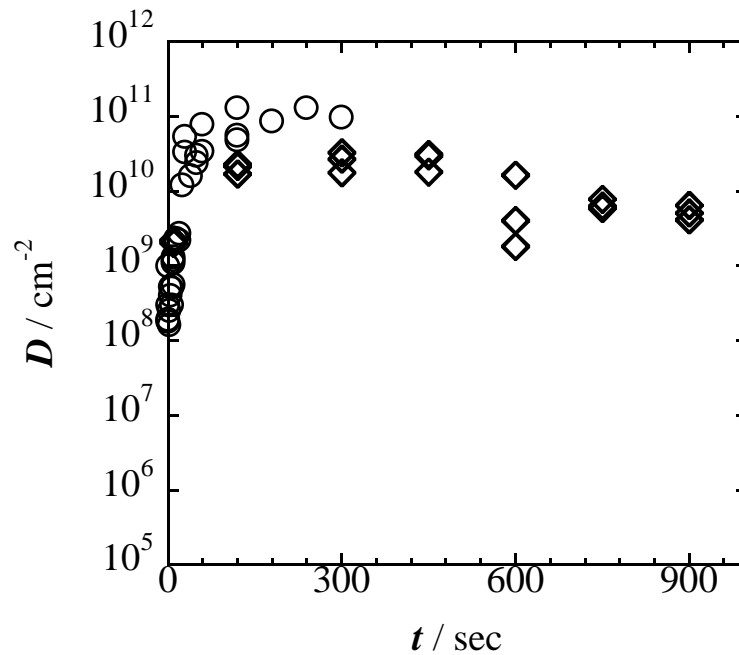


Fig. 7. 14. Particle density of deposited Pt on Ar plasma etched Si as a function of immersion time.

Fig. 7. 15(a, b, c)に浸漬時間 450、600、および 900 秒で Pt を析出させた Si の表面 SEM 写真を示す。比較のために CP4A で前処理を施した後、析出液に 900 秒間浸漬した Si の表面 SEM 写真を Fig. 7. 15(d)に示す。浸漬時間 450 秒 (Fig. 7. 15(a)) では、高い密度で Pt 粒子が析出しているために Si 表面の露出面積は浸漬時間 600 秒、900 秒のものと比較して小さい。高倍率像から、その Si 表面はおおむね平坦であることがわかる (Fig. 7. 15(a)右)。一方、粒子数密度が低下した浸漬

時間 600 秒と 900 秒 (Fig. 7. 15(b) と (c)) では Si 表面は全面にわたって粗れており、かつ、周囲よりもより黒い部分が Pt 粒子よりも高い数密度でまばらに観察された。Fig. 7. 15(c) の試料の AFM 像を Fig. 7. 15(e) に示す。Si 表面がまだらに窪んでいる様子がよくわかり、その分布は SEM 写真で観察された黒い部分とよく一致している。これは、SEM 写真中の黒い部分では Si 表面が窪んでいることを示している。一方、Fig. 7. 15(d) の CP4A で前処理を施した後に析出液に 900 秒間浸漬し Pt を析出させた Si の表面は、表面全体が粗れているが、Fig. 7. 15(b)、(c) に見られる顕著に窪んだ部分はなく、コントラストの低い高低差が小さいと考えられる窪みが Pt 粒子数密度よりも 1 桁から 2 桁低い数密度で観察された。Fig. 7. 16 に Ar エッチング後に浸漬時間 300 秒で Pt を析出させた Si と、同じ試料を綿棒で擦って機械的に Pt 粒子を剥離したものの表面の SEM 写真を示す。Pt 粒子を剥離する前には窪んだ部分は見られず (Fig. 7. 16(a))、剥離後には多数見られる (Fig. 7. 16(b))。その形状と数密度は、Fig. 7. 15(b) と Fig. 7. 15(c) の窪んでいる部分と良く似ている。これらの結果から、窪んだ部分は Pt 粒子があった痕跡であることがわかる。

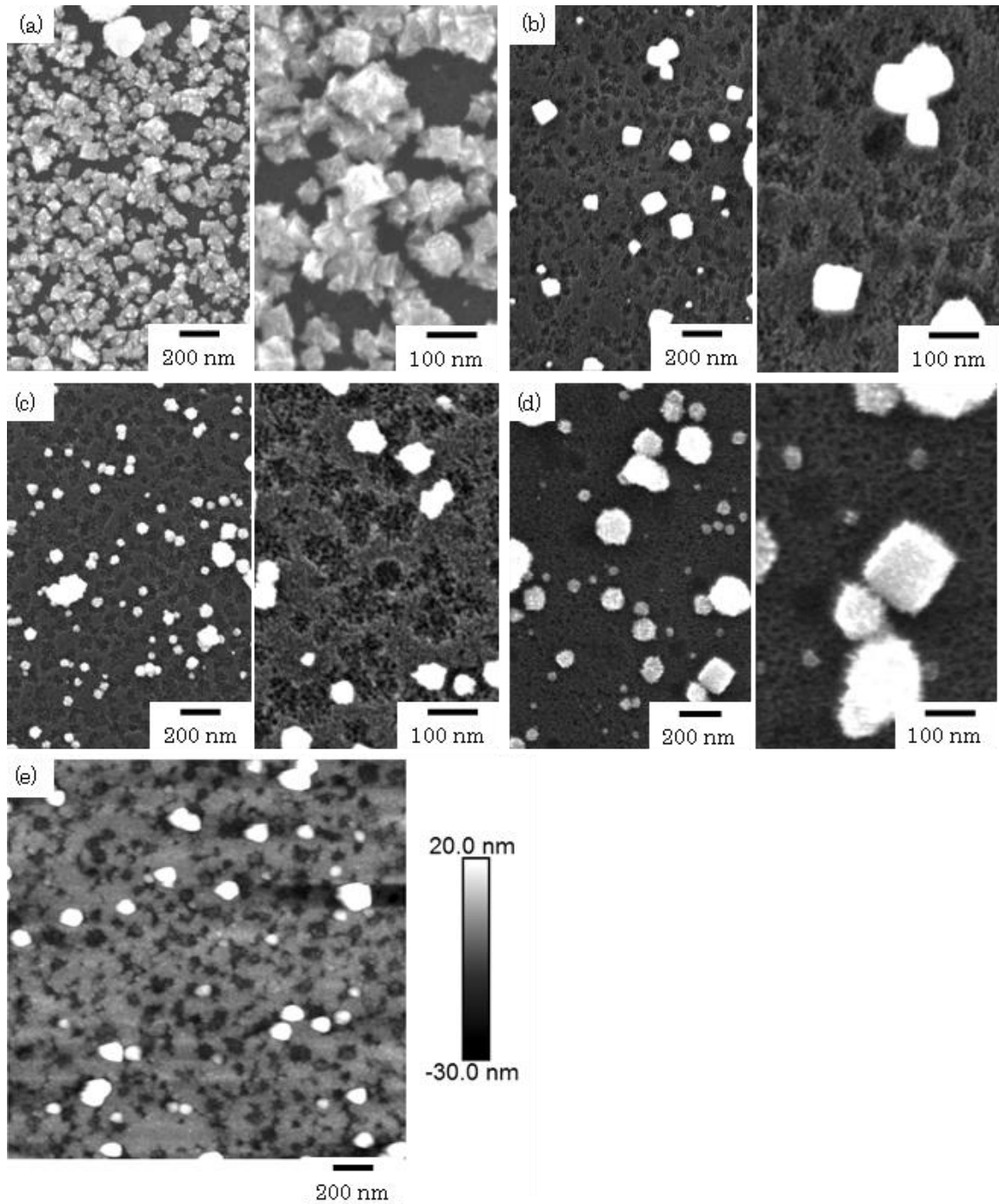


Fig. 7. 15. SEM and AFM images of Si wafer after Ar plasma etching and electroless displacement deposition of Pt. (a), (b), and (c); Ar plasma etched Si immersed in deposition solution for 450, 600, and 900 s, respectively, (d); non Ar Plasma etched Si immersed for 900 s, and (e); AFM image of (c).

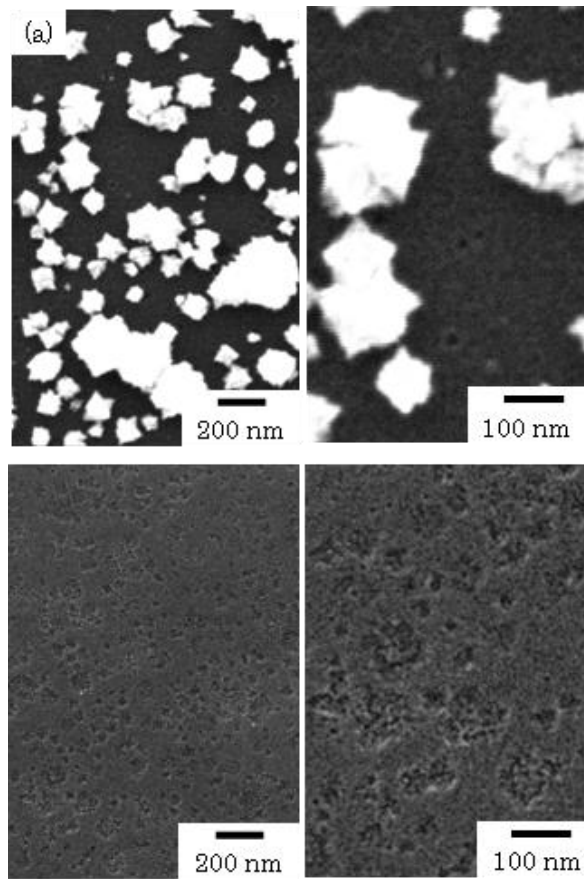


Fig. 7. 16. SEM images of Ar plasma etched and Pt deposited Si wafer before (a) and after scratching its surface with a cotton swab (b).



Fig. 7. 17. Photo of Si wafer in deposition solution after immersed for 3600 s.

以上の結果を基に、Ar エッチング後に Pt を長時間析出させた場合に析出粒子数密度が低下した原因を考察する。析出時間 450 秒までは、 10^{11} 個 cm^{-2} 台の高い密度で Pt 粒子が析出し、非析出部分の Si 表面は比較的平滑であった。これらの Pt 粒子の下に窪みが形成されていたこと (Fig. 7. 16(b)) から、析出に伴う局部アノード反応である Si の溶解が Pt 粒子直下で進行していたと考えられる。さらに長時間析出させると、Pt 粒子下での Si 溶解がさらに進行し、析出した Pt と Si の間に空隙が形成されるなどして、Pt/Si 界面が脆弱になって粒子の脱離が起こるようになり、Pt 粒子数密度が低下するとともに Si 表面に窪みが見られるようになる。一方、長時間析出させても Pt 粒子数密度が減少しない場合には Si 表面は顕著に粗れない (Fig. 7. 15(d))。この Pt 粒子の析出と消失および窪みの形成は第 5 章で述べた次の結果からも支持される。銀 (Ag) の無電解置換析出でも同様の粒子数密度の低下と窪みの形成が観測された。Ag の無電解置換析出は、核形成が初期に終了する *instantaneous mode* であるが、析出条件によっては粒子数密度が減少と増加を繰り返し、窪みの中に Ag の析出が確認された。一方 Pt の無電解置換析出の場合、消失した粒子と類似した大きさの窪みが Si 表面に形成され、窪みの中には新たな Pt の析出はほとんど確認されなかった。また、Pt の析出時間を長くすることで、Si 表面から脱離した Pt 粒子が観測された。Fig. 7. 17 は CP4A で前処理を施した Si を 3600 秒間析出液に浸漬した際の写真である。Si 周辺に黒い沈殿物が見られる。Pt 錯体と HF のみからなる析出液に単結晶 Si を浸しただけなので、沈殿物は Si 表面から脱離した Pt 粒子であると考えられる。

次に、Si 表面から析出粒子数密度が 10^{11} 個 cm^{-2} 台から 10^9 個 cm^{-2} 台に低下した原因を考察する。Ar エッチングした Si の表面を化学エッチするとエッチング深さ約 $0.5 \mu\text{m}$ 以上で Ar プラズマエッチングによって形成された影響層が消失して粒子数密度が 10^8 個 cm^{-2} 台に低下した。影響層の効果は Si 表面から内部に向かって小さくなり、析出する粒子数密度が低下する。一方、第 6 章から、析出粒子数密度が低くなるような前処理を施した場合にも置換析出が進むと、Si 表面が溶解

して前処理の影響が消失することにより、いずれの前処理の場合にも同等の表面状態となって粒子数密度が一定となることが明らかとなっている。Ar エッチングを施した Si を長時間析出液に浸漬した場合にも同様の理由により、析出に伴う Si の溶解により影響層の効果が低減して粒子数密度が低下したものと考えられる。

7. 2. 4 結 言

Ar プラズマエッチングを単結晶 Si に施すと、その後の無電解置換析出で形成される Pt 粒子数密度が増大した。数密度を増大させる効果は、アモルファス状態の変質層下の Si 結晶中 0.5 μm 程度まで及んでいると考えられる。その表面に無電解置換析出する Pt 微粒子数密度の析出時間による変化を調べた。析出時間 300 秒までは時間とともに粒子数密度が増加する *progressive mode* で析出し、 10^{11} 個 cm^{-2} に達する。さらに長時間析出させることで徐々に数密度が低下し、析出時間 900 秒で 10^9 個 cm^{-2} 台になった。Si 表面に Ar プラズマエッチングによる影響層が形成されることで高い数密度となり、無電解置換析出の局部アノード反応である Si の溶解の進行にともなって Pt 粒子と Si の界面の Si が溶解することにより粒子の脱離が起こるとともに Ar プラズマエッチングの影響が低下した新たな Si 表面で核発生することで粒子数密度が低下したと考えられる。このように、HF を含む金属塩水溶液に Si を浸す無電解置換析出によって、エッチングなどの表面処理が Si に及ぼす影響を評価できることが示唆された。

参考文献

- 1) S. Yae, N. Fukumuro, H. Matsuda ; *Progress in Nanoparticles Research*, C. Thomas, ed., p. 117 (Nova Sci. Pub. Inc., 2008).
- 2) K. Takami, S. Yae, K. Yamagishi, N. Fukumuro, H. Matsuda, *ECS Trans.*, **33**(21), 17 (2011).
- 3) S. Yae, T. Kobayashi, M. Abe, N. Nasu, N. Fukumuro, S. Ogawa, N. Yoshida, S. Nonomura, Y. Nakato, H. Matsuda, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **91**, 224 (2007).
- 4) S. Yae; *Solar Cells - New Aspects and Solutions*, L. A. Kosyachenko, ed., p. 231 (InTech, 2011). <http://www.intechopen.com/articles/show/title/solar-to-chemical-conversion-using-metal-nanoparticle-modified-low-cost-silicon-photoelectrode>
- 5) H. Abe, M. Yoneda, N. Fujiwara, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 1435 (2008).
- 6) G. S. Oehrlein, *Mater. Sci. Eng. B.*, **4**, 441 (1989).
- 7) N. Yabumoto, M. Oshima, O. Michikami, S. Yoshii, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20**, 893 (1981).
- 8) N. I. Kato, Y. Kohno, H. Saka, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A17**, 1201 (1999)
- 9) McVittie J. P., Saraswat K. C., Lin K. K., *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 2294 (1993)
- 10) N. Fukumuro, S. Narita, S. Yae, H. Matsuda, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **62**, 317 (2011).

第8章 総括

シリコン基板から製造される半導体デバイスは今日、文明的生活を持続可能にするためには必要不可欠である。これらのデバイスの表面に形成されている金属の形成方法のひとつである電気化学的析出について、シリコン表面に貴金属を析出させ研究を行った。その結果の概要を各章ごとにまとめ以下に示す。

第1章においては、集積回路製造における電気化学的析出の概要を説明した。また電気化学的析出の概説と本研究の背景の説明や学術的・工業的意義について述べた。

第2章では、Si上に無電解置換析出する貴金属の析出状態について調べた以下の事が明らかとなった。

- (1) n-Si ウエーハ上の金属の無電解置換析出の核形成は金属の種類と Si ウエーハの表面状態に依存する
- (2) 析出する金属は2つの核形成挙動に区別でき、1つめは Pt、Rh、Pd を含む白金族元素でもう1つのグループよりも粒子数密度が低く前処理に依存し、2つめは Cu、Ag、Au を含む銅族元素でもう1つのグループよりも高い粒子数密度が高く前処理に依存しない
- (3) n-Si 表面上での Pt と Ag の核形成はそれぞれ、progressive mode と instantaneous mode である

第3章は、電気化学的析出のうち、電解析出法を用いPtをn-Si上に析出させ以下のことを明らかにした。

- (1) n-Si電極に電解析出するPt粒子の大きさと数密度を通電電気量とパルス電位を変化させることにより調整すること可能である

(2) Pt電解析出されたn-Si電極を用いた湿式太陽電池の特性は粒子の大きさと数密度で変化した。湿式太陽電池の光電変換効率、Pt-Siの直接接合部分の大きさを小さくし、そして、粒子数密度を高くすることにより改善することができる

第4章では、析出の基礎となる、Ptイオンの還元挙動を解析するため、ヘキサクロロ白金(IV)水溶液とテトラクロロ白金(II)水溶液からのPtの析出挙動の違いを、電気化学水晶振動子マイクロバランス法 (EQCM) を用い調査した。

その結果、Pt(II)水溶液では、Ptの析出はカソード電流の立ち上がり電位からはじまった。Pt(IV)水溶液では、電気化学反応によりカソード電流の変化が正の電極電位から負の電位にかけ以下の反応が順次起きる

- (1) Pt(IV)から Pt(II)の還元のみが起こる
- (2) Pt(II)の還元によって Pt が析出する
- (3) Pt(IV)の直接還元によって Pt が析出する
- (4) 水素発生が Pt 析出を抑制する

第5章においては、原子状ステップ-テラス構造を持ったSi(111)に置換析出するAgナノ粒子の初期段階をAFMによって調査した。低いAgNO₃濃度と低い液温の析出条件下で、Si表面のステップ-テラス構造は析出液に10秒間浸漬後も残った。15秒間のAgの置換析出は3つの段階を進行し、

- (1) ミスカット方向 $\bar{1}1\bar{2}$ と $\bar{1}\bar{1}2$ の両方のステップエッジまたはテラスのいずれの表面にも影響なく、高い密度の核発生が瞬間的に起き
- (2) Ag粒子は成長していくつかの消失しそしてSi表面は粗れ
- (3) 核形成が再び発生し、Si表面にナノホールが形成される

表面の形状変化は、化学エッチングと置換析出の局部アノード溶解によって説明することができる。

第6章は、単結晶 Si に異なる3種類の前処理を施し、それぞれの表面に無電解置換析出する Pt 微粒子数密度の析出時間による変化を調べた。その結果、CP4A で前処理を施した Si 表面への析出は progressive mode の式で粒子数密度の増加をフィッティングすることができた。RCA 処理、および RCA + HNO₃ 処理を施した Si の場合には、析出時間がそれぞれ 180 秒、120 秒で区分された2つの式でフィッティングできた。両者の後半のフィッティングはともに、CP4A とほぼ同じパラメーターの値となったことから、一定量の Si が溶解するといずれも同様の表面状態になるものと考えられる。

第7章は、前章までの結果を基に無電解置換析出法を用いて、Ar プラズマエッチングが Si に及ぼす影響とその影響の評価を試みた。その結果、Ar プラズマエッチングを単結晶 Si に施すと、その後の無電解置換析出で形成される Pt 粒子数密度が増大した。数密度を増大させる効果は、Ar プラズマエッチングによって Si 表面に形成されたアモルファス状態の変質層下の Si 結晶中 0.5 μm 程度まで及んでいると考えられる。その表面に無電解置換析出する Pt 微粒子数密度の析出時間による変化を調べた。析出時間 300 秒までは時間とともに粒子数密度が増加する progressive mode で析出し、10¹¹ 個 cm⁻² に達する。さらに長時間析出させることで徐々に数密度が低下し、析出時間 900 秒で 10⁹ 個 cm⁻² 台になった。Si 表面に Ar プラズマエッチングによる影響層が形成されることで高い数密度となり、無電解置換析出の局部アノード反応である Si の溶解の進行にともなって 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 Ar プラズマエッチングの影響が低下した新たな Si 表面で核発生することで粒子数密度が低下したと考えられる。このように、HF を含む金属塩水溶液に Si を浸す無電解置換析出によって、エッチングなどの表面処理が Si に及ぼす影響を評価できることが示唆された。

以上のように、本研究では Si 表面に電気化学的析出する貴金属の機構を解析し

た。その結果、電解析出法では析出する粒子の大きさと数を独立して制御させることを可能とし、無電解置換析出法においては、Siの表面状態と析出する金属の関係を明らかにすると共に、その析出挙動をモデル化することができた。これらの基礎的な研究結果を応用し、今回はArプラズマエッチング用いたが、プラズマエッチング処理などによるSi表面の影響を定量的に評価する方途を見出す結果を得た。また、これまで議論されてきたPtイオンの還元過程を明らかにするなど、工業的、学術的に意義深い多くの知見を得た。本論文で得られた知見を基に、Si表面上への金属の電気化学的析出が工業的に広範囲に実用される事を期待したい。

<論文リスト>

本論文は、主として下記に示す論文をまとめたものである。

Electrochemical deposition of fine Pt particles on n-Si electrodes for efficient photoelectrochemical solar cells

Shinji Yae, Masaki Kitagaki, Taizou Hagihara, Yuichi Miyoshi, Hitoshi Matsuda, Bruce A. Parkinson, Yoshihiro Nakato

2001年9月発行

Electrochimica Acta 第47号 第1号 345－352頁に掲載

Nucleation behavior in electroless displacement deposition of metals on silicon from hydrofluoric acid solutions

Shinji Yae, Noriaki Nasua, Kohei Matsumoto, Taizo Hagihara, Naoki Fukumuroa, Hitoshi Matsuda

2007年11月発行

Electrochimica Acta 第53号 第1号 35－41頁に掲載

アルゴンプラズマエッチングがシリコンへの金属微粒子無電解置換析出に及ぼす影響

藤原良太, 萩原泰三, 松田貴士, 江籠卓馬, 福室直樹, 八重真治, 松田均

2012年9月発行

表面技術 第63巻 第9号 581－584頁に掲載

AFM Analysis for Initial Stage of Electroless Displacement Deposition of Silver on Silicon Surface

Takuma Ego, Taizo Hagihara, Yuma Morii, Naoki Fukumuro, Shinji Yae, and Hitoshi Matsuda

2013年6月

ECS Transactions 第50巻 第52号 143-153に掲載

単結晶シリコン上へ無電解置換析出する白金微粒子の数密度

萩原泰三, 松田貴士, 福室直樹, 八重真治

2014年10月発行

表面技術 第65巻 第10号 495-498 頁に掲載

ELECTROCHEMICAL QUARTZ MICROBALANCE STUDY OF THE
ELECTRODEPOSITION OF PLATINUM

Taizo Hagihara, Kazumasa Yaori, Keishiro Iwakura, Naoki Fukumuro, and Shinji Yae,

Electrochimica Acta

2015年9月

Electrochimica Acta 第176号 第10号 65-69 頁に掲載

アルゴンプラズマエッチングを施した単結晶シリコン上に無電解置換析出する白金微粒子の数密度

萩原泰三, 藤原良太, 松田貴士, 福室直樹, 八重真治

表面技術 (投稿中)

また、以下は本論文には直接関係しないが、著者らによって書かれた論文である。

水素ラジカルによるはんだボールのリフロープロセス

中森孝, 末永誠, 平河大佑, 大野恭秀, 萩原泰三, 加々見丈二, 竹内達也

2005年5月発行

エレクトロニクス実装学会誌 第8巻 第3号 225-232頁に掲載

水素プラズマを用いた鉛フリーはんだリフロープロセスのリアルタイム観察とリ
フロープロファイルの構築

日暮栄治, 西修一, 須賀唯知, 萩原泰三, 竹内達也, 山形咲枝, 加藤力弥

2008年11月発行

電子情報通信学会論文誌C 第55巻 第11号 627-634頁に掲載

真空技術を用いたフラックスレス鉛フリーはんだ付け技術

萩原泰三, 竹内達也, 大野恭秀

2012年11月発行

真空 第55巻 第10号 499-505頁に掲載

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、16年間の長きに亘る懇切なる御指導ならびにご鞭撻を賜りました兵庫県立大学大学院工学研究科 教授 八重真治博士に謹んで深甚なる謝意を表します。また、本論文をまとめるにあたり、種々の有益な御教示を頂いた同科教授 山本厚之博士、教授 森下政夫博士、教授 前田光治博士、助教 福室直樹博士、並びに本学名誉教授 松田均博士に深く感謝いたします。また、本研究を遂行するにあたり、実験などにご御尽力頂いた同研究室に在籍された、北垣昌規氏、川本行則氏、栗本はるな氏、松本孝平氏、奈須紀明氏、松田貴士氏、河合めぐみ氏、藤原良太氏、矢折和真氏、森井友麻氏、江籠卓馬氏、唐津晋也氏、山川加能氏、木戸茜氏、山田直輝氏、定金大介氏、岸野りさ氏、水田泰徳氏、岩倉圭之朗氏、横山綾乃氏の皆様にも感謝いたします。また、はんだのプラズマ処理に関する研究で御指導を賜りました、東京大学大学院工学系研究科 教授 須賀唯知博士、同准教授 日暮栄治博士、熊本大学名誉教授 大野恭秀博士ならびに、先生方の研究室に所属し共同研究に携わって頂いた学生の皆様、千住金属工業株式会社の加藤力弥氏、岡田（旧姓山形）咲枝氏に深く感謝いたします。また、本研究の機会を与えて下さった、著者が勤務する神港精機株式会社の元会長 川下安司氏に深く感謝すると共に、本研究を遂行するにあたり御理解と御協力を賜りました社長 眞下忠氏、前上司の竹内達也氏、現上司の加々見丈二氏に感謝いたします。最後に、著者を支えて下さった父、母そして妻 純子に感謝します。

2015年9月8日 萩原 泰三