無電解めっきによる貴金属微粒子触媒層の付与と湿式エッチングによるシリコンのマイクロパターニング

新井 房雄, 阿相 英孝, 小野 幸子

工学院大学工学部応用化学科 (〒192-0015 八王子市中野町2665-1)

Electroless Deposition of Noble Metal Nano Particles as Catalyst and Subsequent Micropatterning of Silicon Substrate by Wet Chemical Etching

Fusao ARAI, Hidetaka ASOH, and Sachiko ONO

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kogakuin University (2665-1 Nakano, Hachioji, Tokyo 192-0015, Japan)

Received November 28, 2007 ; Accepted December 27, 2007

Noble metal particles such as Ag and Pd were deposited site-selectively on Si substrate using colloidal crystal composed of polystyrene spheres as a mask for electroless plating to obtain metallic honeycomb pattern. After metal-assisted chemical etching of Si in HF/H₂O₂, ordered Si convex arrays were formed. On the other hand, isolated-island metal pattern was obtained on Si substrate by hydrophobic treatment with colloidal crystal templating, which acted as a mask for subsequent electroless plating. Si hole arrays formed after chemical etching corresponded to inverse structure of above-mentioned Si convex arrays. The dimensions of the resultant pattern could be adjusted with feature sizes ranging from 3 μm to 200 nm by changing the diameter of the polystyrene spheres used as an initial mask.

Key Words : Silicon, Metal-assisted Chemical Etching, Colloidal Crystal Templating

1 緒 言

シリコンをフッ酸溶液中でアノード酸化することで形成されるポーラスシリコンは、基板の比抵抗や電解条件に応じてミクロ孔からマクロ孔まで孔径の制御が可能であり、その高い多孔度を利用して電気化学センサーや光電気化学セルなどへの応用が検討されると共に、バルクシリコンにはない可視発光特性を制御した発光素子としての応用研究も盛んに行われている^{1,2)}。ポーラスシリコンの作製方法はフッ酸を含む電解液中でのアノード酸化が最も一般的であるが、Bohnら³⁾はイオンスパッタリングを用いて金や白金、パラジウムなどの貴金属薄膜を付与したシリコン基板をフッ酸-過酸化水素の混合液中に浸漬させることで電気化学的手法を用いることなくポーラスシリコン層の形成が可能であることを報告した。一方、八重ら⁴⁾は無電解めっきにより白金やパラジウムなどの貴金属の微粒子を析出させたシリコン基板をフッ酸に浸漬するだけでもエッチングが進行し、過酸化水素などの酸化剤がなくてもポーラスシリコンを形成できることを報告した。また、松村ら⁵⁾の報告によれば、銀微粒子を析出させたシリコン基板をフッ酸-過酸化水素の混合液中に浸漬することで銀微粒子がエッチングの触媒として作用し、直径100 nm程度の銀微粒子が基板内部に沈降しながら深さ500 μm の孔を形成することも可能である。貴金属微粒子の触媒作用によるポーラスシリコン層の形成は、太陽電池表面の反射率を低減する新たなテクスチャー技術として期待されるだけでなく、既

存のマスク形成技術と組み合わせることによりシリコン基板を位置選択的にエッチングすることが可能であり、拡散膜、発光デバイス、化学センサーなどの作製技術として応用が検討されている⁶⁾。

我々はこれまでにシリコン基板上に形成したポーラスアルミナやコロイド結晶の自己組織化構造をマスクとして利用し、化学エッチングやアノード酸化によるシリコン基板の微細加工を検討してきた⁷⁻⁹⁾。また、自己組織化的に形成されるコロイド結晶の規則構造に着目し、前述した金属触媒エッチングを組み合わせることで、コロイド結晶の規則配列を転写したマイクロメートル周期のシリコン凸型及び凹型構造を作製できることを報告した¹⁰⁾。自己組織化構造をマスクとして利用した構造転写技術は、既存のリソグラフィ技術に比べ、パターンの多様性や加工精度には欠けるものの、工程の簡易さ、低コスト、大面積加工などの特徴を持ち、トップダウン方式によらない微細加工技術として様々な分野での応用が期待される。

本研究では、粒径3 μm から200 nmの範囲のポリスチレン微粒子をマスクとして使い、シリコン凹凸構造の周期をナノメートルオーダーまで微細化させることを検討した。また、二液法活性化前処理を用いてパラジウム微粒子触媒の位置選択的付与を検討し、無電解めっきで析出させた銀微粒子を比較対照に、シリコンのエッチング挙動に及ぼす触媒付与形態の影響を検討した。

2 実験方法

2.1 エッチングマスクの作製

Fig. 1に実験プロセスの模式図を示す。p型(100)配向単結晶シリコン基板(抵抗値10-20 Ωcm)を1 cm角に切り出し、アセトン中で超音波脱脂後、1 wt%フッ酸に1分間浸漬して自然酸化皮膜を除去した。前処理済みのシリコン基板上に内径5.5 mmのOリングを設置し、0.2%ポリスチレン(PS)微粒子分散懸濁液(Polysciences, Inc.製)を滴下、乾燥させることでエッチングマスクとなるコロイド結晶を形成した(Fig. 1 (a))。その後、100℃、1時間の加熱処理を行い、PS微粒子を基板上へ固定した。一方、コロイド結晶を形成したシリコン基板をヘキサメチルジシラザン(HMDS)雰囲気下で密閉容器内に一晩静置し、シリコン露出面を疎水化処理した(Fig. 1 (e))。HMDS処理後、シリコン基板上のコロイド結晶はトルエン中で溶解除去した(Fig. 1 (f))。

2.2 貴金属触媒を用いた湿式エッチング

コロイド結晶を形成したシリコン基板を過塩素酸銀($10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$)－水酸化ナトリウム($10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ または $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$)の混合水溶液に20 min浸漬し、シリコン表面に銀微粒子を付与した(Fig. 1 (b))。その後、 5 mol dm^{-3} フッ酸－ 1 mol dm^{-3} 過酸化水素の混合水溶液にシリコン基板を浸漬しエッチングを行った(Fig. 1 (c))。コロイド結晶を直接マスクとした場合には、エッチング後の試料をトルエンに浸漬しコロイド結晶を除去した(Fig. 1 (d))。一方、HMDS処理を施したシリコン基板に対しても同様に、位置選択的に銀微粒子を付与後(Fig. 1 (g))、エッチングを行った(Fig. 1 (h))。各処理後のシリコン表面形態は電界放射型走査電子顕微鏡(FESEM, HITACHI S-4200)で観察した。

Fig. 1 Schematic model of site-selective chemical etching of Si: (a) Colloidal crystals on Si substrate, (b,g) electroless plating, (c,h) chemical etching of Si using metal particles as catalyst, (d,f) After removal of colloidal crystals, and (e) HMDS coating.

次に、シリコンのエッチング挙動に及ぼす触媒付与形態の影響を銀と比較するため、二液法活性化前処理を用い、パラジウム微粒子の位置選択的付与を検討した。はじめにシリコン基板を 0.46 mol dm^{-3} 塩酸－ 0.05 mol dm^{-3} 塩化スズ(Ⅱ)の混合水溶液に5 min浸漬し、その後同基板を 0.03 mol dm^{-3} 塩酸－ $1.4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 塩化パラジウム(Ⅱ)の混合水溶液に5 min浸漬した。それぞれの処理後には純水洗浄を行った。二液法活性化前処理は一般に次の化学反応式(1)で表され、還元剤として Sn^{2+} を予め基板に吸着させる感受性化工程とパラジウムを還元析出させる活性化工程から成り立つ。

二液法活性化前処理によりパラジウムを付与したシリコン基板は、銀を付与したシリコン基板同様にフッ酸－過酸化水素混合水溶液中でエッチングを行った。

3 結果および考察

3.1 コロイド結晶を直接マスクとした銀触媒エッチングによるシリコン凸型構造の作製

均一な粒子径を持つPS微粒子の懸濁液を固体基板上に滴下し、自然乾燥させると溶媒蒸発時の移流集積によって微粒子は最密充填構造を自発的に形成する¹¹⁾。コロイド結晶をマ

Fig. 2 (a) SEM image of Ag particles deposited on Si with colloidal crystal mask. Electroless plating was conducted in $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ AgClO}_4$ and $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$ for 20 min. (b) SEM image of surface of etched Si in $\text{HF} / \text{H}_2\text{O}_2$ for 1 min. The polystyrene sphere used as a mask was 1 μm in diameter.

Fig. 3 SEM images of Si hole arrays with different periodicity: (a) 3 μm (b) 1 μm and (c) 200 nm. Electroless plating was conducted in $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ AgClO}_4$ and $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$ for 20 min. Chemical etching was carried out in $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$ for (a) 5 min and (b, c) 30 s.

スクとして無電解銀めっきを施したシリコン基板には粒径 30-100 nm の銀微粒子が析出し、その銀微粒子の集合体がハニカム状パターンを形成した (Fig. 2 (a)). Fig. 2 (a) においてコントラストの暗い部分は PS 微粒子とシリコン基板の接触面に相当し、周囲の白色の点が析出した銀微粒子である。このパターンの周期が PS 微粒子の直径に一致することは、PS 微粒子が無電解めっき時のマスクとして作用し、PS 微粒子とシリコン基板が接触していた面には銀微粒子は析出せず、その周囲の露出したシリコン基板表面のみに銀微粒子が析出したことを意味する。エッチング後、シリコン表面に六方配列した周期 1 μm の凸型構造が得られた (Fig. 2 (b)). Fig. 2 (b) において周囲より高いシリコンの凸部は明るいコントラストを呈し、周囲のポーラスシリコン層においては孔の部分が暗く、孔壁はエッジ効果で白く観察される。銀微粒子が析出したシリコン表面でのみ選択的にエッチングが基板垂直方向に進行し、ハニカム状にポーラスシリコン層を形成したと考えられる。その結果、PS 微粒子とシリコン基板の接触面はエッチングを受けずに円盤状に残存し、その直径は 400-500 nm であった。本手法で得られるパターンの周期は、基本的にマスクとして用いる PS 微粒子径に依存することから、今回粒径 1 μm の PS 微粒子を用いることで、既報¹⁰⁾ の 3 μm 周期のパターンに対し、周期を 1/3 に微細化できた。しかしながら、エッチング部位が連続したハニカム構造であるため、1 min 以上エッチングを継続した場合、シリコン基板表面に対して水平方向へのエッチングも著しく進行すると共にステイン層^{3,5)} が形成され、表面の規則配列を維持したままアスペクト比の高い突起構造を形成することはできなかった。

3.2 HMDS疎水性パターンをマスクとした銀触媒エッチングによるシリコン凹型構造の作製

上述したコロイド結晶をマスクとした構造転写法を応用し、2段階の転写プロセスによりシリコン凸型構造の反転構造に相当する凹型構造の作製について検討した。コロイド結晶を第一マスクとし、シリコン基板との接触面以外を HMDS 処理することで、微粒子間隙部に相当する露出したシリコン基板表面は最表面がメチル基で覆われた疎水性表面となる¹²⁾。その疎水性表面部と微粒子直下の位置に相当するシリコン露出面との濡れ性の違いを利用し、無電解銀めっきを行った。HMDS 処理後、無電解銀めっきを行ったシリコン基板には PS 微粒子の配列に対応した銀微粒子の集合体からなる島状パターンが形成された。これは、PS 微粒子の間隙部に相当

する HMDS 修飾面には銀微粒子は析出せず、親水性を持つ面のみに選択的に銀が析出したことを意味する。このように HMDS による疎水性パターンを無電解めっき時の第二マスクとして利用することで銀微粒子の集合体を規則的に配列させることが可能であった。

次に HMDS 疎水性パターンをマスクとして銀微粒子を島状に析出させたシリコン基板をフッ酸-過酸化水素混合液中でエッチングし、シリコン凹型構造の作製を検討した。Fig. 3 (a) は第一マスクとして粒径 3 μm の PS 微粒子を用い、疎水化処理後の無電解めっきに続き、エッチングを 5 min 行ったシリコン基板表面の SEM 像である。Fig. 3 (b), (c) はそれぞれ第一マスクとして粒径 1 μm , 200 nm の PS 微粒子を用い、島状に銀触媒を付与後、エッチングを 30 s 行ったシリコン基板表面の SEM 像である。エッチング後のシリコン基板にはいずれも六方配列したホールアレイが観察された。このホールアレイの周期はエッチング前の銀微粒子の島状パターン周期に一致し、コロイド結晶を構成する PS 微粒子の粒径を変化させることにより制御が可能であった。上述のシリコン凸型構造の場合は銀微粒子が連続した網目構造を形成するため、サイドエッチングの影響で 1 μm 以下の周期に微細化することが困難であったが、反転構造の場合、銀微粒子の析出形態は孤立した島状構造であるため、サイドエッチングの影響が低減され、3 μm の周期から 200 nm の周期までパターンの微細化が実現した。

3.3 パラジウムを触媒としたシリコンのエッチング

コロイド結晶を直接マスクとして二液法活性化前処理を行い、パラジウム微粒子触媒の位置選択的付与を行った。PS 微粒子の間隙部に相当するシリコン面には直径 50 nm 以下の微粒子が隙間無く密に析出し、100-200 nm の比較的大きなパラジウム微粒子も不均一に析出した。

Fig. 4 にパラジウム触媒付与後、エッチングを 1 min 行ったシリコン基板表面の SEM 像を示す。Fig. 2 (b) に示した銀微粒子触媒の結果と同様にハニカム状に触媒を付与した周辺部で選択的にエッチングが進行した。六方配列したシリコン凸型構造の先端は平坦であり、その直径は約 600 nm であった。シリコン突起部の直径はエッチング前のパラジウムが析出していない面の直径と一致し、1 min のエッチングではサイドエッチングの影響は顕著に表れなかった。粒径 1 μm の PS 微粒子をマスクとした場合は接着面の大きさが粒径の 40-50% であったのに対し、3 μm の PS 微粒子をマスクとした場合は接着面の大きさが粒径の約 20% であった。加熱固

Fig. 4 SEM image of Pd-coated Si after etching in HF/H₂O₂ for 1 min. The polystyrene sphere used as a mask was 3 μm in diameter. Inset shows a high-magnification view of the silicon tip.

定の条件が同じでもPS微粒子の大きさによって熱変形の度合いが異なるため、PS微粒子の粒径に対する接着面の割合が異なると考えられる。パラジウム微粒子触媒を利用したエッチングでは、銀微粒子触媒を利用した系に比べ、触媒を付与した領域においてシリコンの溶解が均一に進行し、Fig. 2 (b) に比べ、得られたシリコン凸型構造の輪郭は明瞭であった。触媒層を形成する平均的なパラジウム微粒子は、Fig. 2 (a) に示した銀微粒子と比べて粒径が小さく、緻密に析出したため、シリコンの溶解反応が均一に進行したと考えられる。しかし、Fig. 2 (b) に示した銀の場合と同様、エッチングを継続した場合にはサイドエッチングが進行し、表面の規則構造を維持することはできなかった。パラジウムの触媒作用に関しては、銀と同様にパラジウムの微粒子が沈降しながら孔形成するが、銀に比べて細孔の直線性が劣ると報告されている⁵⁾。本研究で、パラジウム触媒の場合に残存したシリコン突起の凸型構造の輪郭が明瞭であった原因として、エッチング進行方向の不均一性も考慮する必要があるだろう。触媒付与形態や、金属種によるエッチングの違いについては、今後さらに詳細に検討すべき課題である。

4 結 言

3 μmから200 nmまで広範囲なサイズのコロイド結晶をマスクとして用いてSi基板上に湿式法による位置選択的な銀微粒子及びパラジウム微粒子触媒を付与することが可能であった。また金属微粒子を付与したシリコン基板をフッ酸-過酸化水素混合液中に浸漬すると、両金属共に触媒として作用し、触媒を付与した領域においてシリコン基板上に規則的な凹凸パターンを形成することができた。触媒種によりエッチング形態が異なることから、今後触媒粒子の形状、粒径、析出分布、密度などの触媒層の形態がその後のエッチングに及ぼす影響に関してより詳細に検討する必要がある。しかし、本手法は、コロイド結晶テンプレート法と金属触媒エッチングを融合した新規のリソグラフィ技術であり、シリコン基板以外にも化合物半導体などの固体基板の微細加工技術としての種々の応用が期待される。

文 献

- 1) V. Lehmann and H. Foll, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 653 (1990).
- 2) Y. H. Ogata, *Kino Zairyo (Function & materials)*, **23**, 27 (2003) [in Japanese].
- 3) X. Li and P. W. Bohn, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 2572 (2000).
- 4) S. Yae, Y. Kawamoto, H. Tanaka, N. Fukumuro, and H. Matsuda, *Electrochem. Commun.*, **5**, 632 (2003).
- 5) K. Tsujino and M. Matsumura, *Adv. Mater.*, **17**, 1045 (2005).
- 6) S. Chattopadhyay and P. W. Bohn, *J. Appl. Phys.*, **96**, 6888 (2004).
- 7) A. Oide, H. Asoh, and S. Ono, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8**, G172 (2005).
- 8) H. Asoh, A. Oide, and S. Ono, *Electrochem. Commun.*, **8**, 1817 (2006).
- 9) S. Ono, A. Oide, and H. Asoh, *Electrochim. Acta*, **52**, 2898 (2007).
- 10) H. Asoh, F. Arai, and S. Ono, *Electrochem. Commun.*, **9**, 535 (2007).
- 11) N. D. Denkov, O. D. Velev, P. A. Kraichevsky, I. B. Ivanov, H. Yoshimura, and K. Nagayama, *Langmuir*, **8**, 3183 (1992).
- 12) H. Asoh, S. Sakamoto, and S. Ono, *J. Colloid. Interface. Sci.*, **316**, 547 (2007).