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^{a,b}, 松田 貴士^a, 福室 直樹^a, 八重 真治^{a,*}

^a 兵庫県立大学 大学院工学研究科 (〒 671-2280 兵庫県姫路市書写 2167)

^b 神港精機(株) (〒 651-2271 兵庫県神戸市西区高塚台 3-1-35)

Particle Density of Pt Produced by Electroless Displacement Deposition on Single-crystalline Silicon

Taizo HAGIHARA^{a,b}, Takashi MATSUDA^a, Naoki FUKUMURO^a and Shinji YAE^{a,*}

^a Graduate School of Engineering, University of Hyogo(2167, Shosha, Himeji-shi, Hyogo 671-2280)

^b Shinko Seiki Co., Ltd.(3-1-35, Takatsukadai, Nishi-ku, Kobe-shi, Hyogo 651-2271)

By immersion of Si into a solution containing metal-salt and HF, fine metal particles are deposited onto the Si surface by electroless displacement reaction. The density of the deposited metal particles on the surface varies widely according to the metal-salt and Si pretreatment. The Pt particle density depends particularly strongly on the Si pretreatment. This study assessed the Pt electroless displacement deposition process. Single-crystalline n-Si (100) wafers were pretreated using the following three methods: immersion in a mixture of HF, HNO₃, CH₃COOH, and H₂O (3:5:3:22 in volume) (CP4A), ordinary RCA method, and oxidization of the Si surface by immersion in HNO₃ after RCA (RCA + HNO₃). The electroless displacement deposition of Pt particles onto the Si surface proceeds by immersion of Si wafers into a H₂PtCl₆ solution containing HF for 5-900 s. On the Si surface pretreated using the CP4A method, Pt particles were deposited in the progressive mode. For the RCA method, Pt particles were deposited in two-stage progressive mode, which is separated at 180 s. For pretreatment of RCA + HNO₃, Pt particles deposited in two-stage progressive mode were separated at 120 s. These two-stage progressive modes result from the local anodic reaction, which dissolved the Si surface in electroless displacement deposition solution. However, irrespective of the pretreatment method, Pt particles were deposited on the order of 10⁹ cm⁻² particle density by deposition for 900 s.

Keywords : Metal Nanoparticles, Electroless Plating, Nucleation, Hydrofluoric Acid, Progressive Mode

1. 緒 言

シリコン(Si)をフッ化水素酸(HF)を含む金属塩水溶液に浸すと、Si表面に金属粒子が析出する^{1)~7)}。これは、(1)、(2)式に示すように金属イオンが還元されることによりSiの価電子帯に正孔が注入され、その正孔によってSiが酸化されるときにフッ化物イオンなどと反応して溶解する無電解置換析出である。

この置換反応は、Si基板表面の欠陥検出^{8),9)}、Si上への無電解めっき膜形成のための触媒付与^{10),11)}、高効率太陽電池のための電極触媒付与^{12),13)}、金属援用HFエッチングによるポーラスSi^{14)~17)}やSiナノワイヤー¹⁸⁾の作製などに利用されている。

我々は、この無電解置換析出の初期過程に注目し、これまでに次のような結果を報告した^{6),7)}。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。金属イオンの種類

が金、銀、銅の場合は、Siの前処理方法によらず金属粒子数密度が10¹⁰から10¹¹個cm⁻²の高い値で析出する^{6),7),19)}。パラジウム、ロジウム、白金(Pt)は金属粒子数密度が前処理方法に依存し、特にPtは10⁶から10⁹個cm⁻²の範囲で大きく変化する^{6),7),20)}。また、あらかじめアルゴンプラズマエッチングを施したSi表面にPtを無電解置換析出させると、化学的な前処理よりも2桁程度高い10¹¹個cm⁻²オーダーの粒子数密度で析出することを最近報告した²¹⁾。一般に金属の核形成過程において析出粒子数密度は(3)式で表されると言われている^{22),23)}。

$$D = Z_0(1 - \exp(-(t - \tau))) \dots\dots\dots (3)$$

但し、D：析出粒子数密度／個cm⁻²、Z₀：全析出サイト数密度／個cm⁻²、t：析出時間／秒、τ：平均核形成時間／秒である。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Z₀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Z₀が変化すると考察している^{6),7),19),20)}。本研究では、析出粒子数密度の変化の大きい

* E-mail : yae@eng.u-hyogo.ac.jp

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(3)式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。

2. 実験方法

基板には単結晶 n-Si (CZ, (100), 約 $1\ \Omega\text{cm}$) 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: 50% フッ酸, 60% 硝酸, 99.7% 酢酸, 水をそれぞれ 3:5:3:22 の容量比で混合した水溶液に 3 分間浸漬した後 7.3 M ($\text{M} = \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) HF 水溶液に 2 分間浸漬(以降 CP4A 処理と呼ぶ)

2: 353 K に加熱した 28% アンモニア, 30% 過酸化水素水, 水をそれぞれ 1:1:5 の容量比で混合した水溶液(SC1), ついで 353 K に加熱した 35% 塩酸, 30% 過酸化水素水, 水を 1:1:5 の容量比で混合した水溶液(SC2)に順に 15 分間ずつ浸漬した後, 7.3 M HF 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(日本ミリポア)を用いた。SC1, SC2 による洗浄は石英ガラス製のビーカー, CP4A 処理, 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。

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 秒間である。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 $3.0 \times 10^8\text{ 個 cm}^{-2}$ で

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

あった。図 2 に, 析出液への浸漬時間 5 秒から 900 秒間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 $3 \times 10^9\text{ 個 cm}^{-2}$ でほぼ一定となった。(3)式を用いて図 2 のプロットのフィッティングを試みた。その結果, $Z_0 = 3 \times 10^9\text{ 個 cm}^{-2}$, $\tau = 550\text{ 秒}$ 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, 時間と共に増加する progressive mode であることがわかった。

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)~(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 処理を行った場合と同等の値 $1 \sim 3 \times 10^9\text{ 個 cm}^{-2}$ に達した。前処理を RCA 処理とした場合のプロット図 4 の(3)式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当なパラメータ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 $Z_0 = 3 \times 10^8\text{ 個 cm}^{-2}$, $\tau = 520\text{ 秒}$, 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 $Z_0 = 3 \times 10^9\text{ 個 cm}^{-2}$, $\tau = 550\text{ 秒}$ 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)。RCA + HNO_3 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 に示した。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(3)式を用いてフィッティングを試みたところ, それぞれ $Z_0 = 4.4 \times 10^6\text{ 個 cm}^{-2}$, $\tau = 31\text{ 秒}$, 相関係数 0.92 および $t' = t - 120$, $Z_0 = 1.2 \times 10^9\text{ 個 cm}^{-2}$,

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

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

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

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

$\tau=550$ 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。

4. 考 察

CP4A 処理を施した場合, 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, CP4A 処理した Si の場合については, Si を析出液に浸し(2)式の 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 ウエーハは, 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 R_a は, CP4A 処理後が 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 ウエーハでは, 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

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

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。

次に、RCA + HNO₃ 処理の場合について考察する。この場合には、Si 表面が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 ウエ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(2)式のような電荷の授受がなく Pt 粒子は析出しない。また、Si 酸化膜は一樣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 Z_0 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 10^9 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。

5. 結 言

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。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。

謝 辞

本研究の一部は JSPS 科研費 23560875 および 26289276 の助成を受けたものです。

(Received June 13, 2014 ; Accepted August 19, 2014)

文 献

- 1) H. Morinaga, M. Suyama, T. Ohmi ; *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2834 (1994).
- 2) T. Homma, C.P. Wade, C.E.D. Chidsey ; *J. Phys. Chem. B*, **102**, 7919 (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) S. Yae, N. Nasu, K. Matsumoto, T. Hagihara, N. Fukumuro, H. Matsuda ; *Electrochim. Acta*, **53**, 35 (2007).
- 7) S. Yae, N. Fukumuro, H. Matsuda ; *Progress in Nanoparticles Research*, C. Thomas, ed., p. 117 (Nova Sci. Pub. Inc., 2008).
- 8) P. Gorostiza, J. Servat, F. Sanz, J. R. Morante ; *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **149**, 293 (1996).
- 9) T. Homma, N. Kubo, T. Osaka ; *Electrochim. Acta*, **48**, 3115 (2003).
- 10) V. M. Dubin ; *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1289 (1992).
- 11) S. Yae, M. Enomoto, H. Atsushiba, A. Hasegawa, C. Okayama, N. Fukumuro, S. Sakamoto, H. Matsuda ; *ECS Trans.*, **53**, (6), 99 (2013).
- 12) 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).
- 13) 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>.
- 14) S. Yae, Y. Kawamoto, H. Tanaka, N. Fukumuro, H. Matsuda ; *Electrochem. Commun.*, **5**, 632 (2003).
- 15) K. Tsujino, M. Matsumura ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **56**, 843 (2005).
- 16) C. Lévy-Clément, A. Lagoubi, M. Tomkiewicz ; *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 958 (1994).
- 17) S. Yae, K. Sakabe, N. Fukumuro, H. Matsuda, S. Sakamoto ; *J. Electrochem. Soc.*, **158** D, 573 (2011).
- 18) K. Peng, H. Fang, J. Hu, Y. Wu, J. Zhu, Y. Yan, S. T. Lee ; *Chem. Eur. J.*, **12**, 7942 (2006).
- 19) T. Ego, T. Hagihara, Y. Morii, N. Fukumuro, S. Yae, H. Matsuda ; *ECS Trans.*, **50**, (52), 143 (2013).
- 20) K. Takami, S. Yae, K. Yamagishi, N. Fukumuro, H. Matsuda ; *ECS Trans.*, **33**, (21), 17 (2011).
- 21) R. Fujiwara, T. Hagihara, T. Matsuda, T. Ego, N. Fukumuro, S. Yae, H. Matsuda ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **63**, 581 (2012).
- 22) E. Budevski, G. Staikov, W. J. Lorenz ; *Electrochemical Phase Formation and Growth*, (VCH Publishers, 1996).
- 23) M. Paunovic, M. Schlesinger ; *FUNDAMENTALS OF ELECTROCHEMICAL DEPOSITION SECOND EDITION* (John Wiley & Sons, Inc., 2006).