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^{a,b}, 藤原 良太^a, 松田 貴士^a, 山川 加能^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 神港精機株式会社(〒651-2271 兵庫県神戸市西区高塚台 3-1-35)

Particle Density of Platinum Produced by Electroless Displacement Deposition on Argon-Plasma-Etched Single-Crystalline Silicon

Taizo HAGIHARA^{a,b}, Ryota FUJIWARA^a, Takashi MATSUDA^a, Kano YAMAKAWA^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 silicon into a solution containing metal-salt and hydrofluoric acid, fine metal particles are deposited onto the silicon surface by electroless displacement reaction. The particle density of deposited metal varies widely depending on the kind of metal and the surface condition of silicon substrates. The platinum particle density changes to an especially large degree according to silicon surface conditions. This study revealed the relation of deposition time to platinum particle density deposited by electroless displacement deposition on argon-plasma-etched Si surfaces. Single-crystalline n-Si(100) wafers were chemically pretreated and were then etched with argon plasma using a radiofrequency glow discharge spectrometer. The electroless displacement deposition of platinum particles onto the silicon surface proceeds by immersion of silicon wafers into a hexachloroplatinic (IV) acid solution containing hydrofluoric acid. Platinum particles were deposited in the progressive mode until 450 s, and reached 10^{11} cm^{-2} . The particle density was decreased by immersion longer than 450 s, and was maintained at 10^{10} cm^{-2} after 900 s. Dimples appeared on the silicon surface by immersion for 600 s and longer. Dimples were formed by local anodic dissolution of silicon under the platinum particles. The initial increase and posterior decrease in the particle density are explained, respectively, as the influence of argon-plasma etching and the dissolution of the influenced region of a silicon wafer.

Keywords : Metal Nanoparticles, Electroless Plating, Nucleation, Ar Plasma Etching, Progressive Mode

1. 緒 言

シリコン(Si)基板をフッ化水素酸(HF)を含む金属塩水溶液に浸漬すると、Si基板表面に金属粒子が析出する^{1)~6)}。これは、(1)式に示す局部カソード反応と、それによりSiの価電子帯に注入された正孔(h^+)によってSiが酸化溶解する(2)式の局部アノード反応からなる無電解置換析出である。

または

この置換析出は、前報⁷⁾で述べたように様々な用途に用いられており^{8)~12)}、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を報告した¹³⁾。

我々は、この無電解置換析出の初期過程について、これまでに白金(Pt)に関して次のような結果を報告した。析出する金属粒子数密度が、Siの前処理方法に依存して 10^6 から 10^9

個 cm^{-2} の範囲で大きく変化する^{5),6),14)}。いずれの場合にも浸漬時間とともに粒子数密度が増大する progressive mode である^{5),7)}。さらに、初期の析出粒子数密度が 10^6 個 cm^{-2} と低い前処理条件でも長時間析出させると2段階目の核発生が起こり、いずれの前処理でも 10^9 個 cm^{-2} となる⁷⁾。この2段階目の核発生では、局部アノード反応でSiが溶解することで前処理の影響が消失して、いずれも同じ表面状態になっていると考えられる⁷⁾。また、アルゴン(Ar)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桁高い 10^{11} 個 cm^{-2} 台の粒子数密度となる¹⁵⁾。これは、ArプラズマエッチングがSi結晶表面にアモルファス状態の変質層を形成するなどの影響を及ぼしているためである。その影響は、変質層の下にSi結晶中で深さと共に徐々に低下し $0.5 \mu\text{m}$ 程度まで及んでいる(以下、この部分を影響層と呼ぶ)。本研究では、Si表面にArプラズマエッチングを施し、高い粒子数密度でPt粒子が析出する影響層上での浸漬時間とPt粒子数密度の関係を解析した。

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

2. 実験方法

既報¹⁵⁾と同様にして、n-SiにArプラズマエッチングを施した後にPtを無電解置換析出させた。単結晶n-Si(CZ, (100), 約1Ωcm)基板をアセトン, CP4A溶液(HF:HNO₃:CH₃COOH:H₂O = 3:5:3:22), 7.3 M (M = mol·dm⁻³) HF水溶液の順に浸して前処理した。これを、高周波グロー放電発光分光分析装置(堀場製作所, JY-5000RF)を用いて、照射面積0.03 cm²(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Arプラズマエッチした。Arプラズマエッチングを施したSi基板を0.15 M HFを含む0.001 M ヘキサクロロ白金(IV)酸(H₂PtCl₆)水溶液に浸してPt粒子を析出させた。

Pt粒子数密度は、走査電子顕微鏡(SEM, 日本電子, JSM-7001FA)で試料の表面観察を行い、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。得られた結果から析出液への浸漬時間と析出粒子数密度を(3)式で解析した。

$$D = Z_0(1 - \exp(-t/\tau)) \dots\dots\dots (3)^{17),18)}$$

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/秒, τ : 平均核形成時間/秒である。この式は析出する粒子数密度が時定数 τ で Z_0 に漸近することを示している。ここで、 τ が大きいと核形成が長時間にわたって継続し先に析出した核の成長と新たな核発生とが同時に起きる progressive mode, τ が小さいと短時間で粒子の核形成が終了してその後は粒子の成長のみが進行する instantaneous mode で析出する。表面の形状観察には原子間力顕微鏡(AFM, ブルカー・エイエックスエス, NanoScope V, タッピングモード)を用いた。

3. 結果および考察

図1にArプラズマエッチングを施した後にPtを析出させたSiの表面SEM写真を示す。この時の浸漬時間はそれぞれ10, 120, および300秒で、Pt粒子数密度は 7.9×10^8 , 2.5×10^{10} , および 3.3×10^{10} 個 cm⁻²であった。図2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。析出粒子数密度は、浸漬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ではほぼ一定となった。Pt粒子の大きさは、

浸漬時間10秒では数nmから数十nmであった(図1(a))。浸漬時間40秒以上では数nmの小さなものから100nm以上の大きなものまで析出し、浸漬時間と粒子の大きさに明確な相関はなかった(図1(b), (c))。(3)式を用いて図2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、 $Z_0 = 3.0 \times 10^{11}$ 個 cm⁻², $\tau = 530$ 秒, Pearsonの相関係数0.88が得られた(図2実線)。この結果は、化学的前処理の場合⁷⁾よりも Z_0 が100倍大きいものの τ がほとんど同じである。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、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。

浸漬時間を長くした場合の結果を図3に示す。図3中のプロット点の記号の違いは、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450秒までは時間とともに増大して 10^{11} 個 cm⁻²の最大値を示し、更に浸漬時間が長くなると低下して浸漬時間900秒以降は約 1×10^{10} 個 cm⁻²で一定となった。図4(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。各図の右側の写真は左側の白破線部分を拡大したものである。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写真を図4(d)に示す。浸漬時間

Fig. 2 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 (3).

Fig. 1 SEM images of Si after Ar plasma etching and electroless displacement deposition of Pt for (a) 10 s, (b) 120 s, and (c) 300 s.

Fig. 3 Particle density (D) of deposited Pt on Ar plasma etched Si as a function of immersion time (t).

450 秒(図 4 (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(図 4 (a) 右)。一方、粒子数密度が低下した浸漬時間 600 秒と 900 秒(図 4 (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。図 4 (c) の試料の AFM 像を図 4 (e) に示す。AFM 像と像中の破線で示した部分の高さプロファイルから、Si 表面が数 nm から 20 nm 程度に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。また、白く表示されている粒子はいずれも、周囲の一部が低くなっている。

一方、図 4 (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、図 4 (b), (c)

Fig. 4 SEM and AFM images of Si 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). Images in right hand side of (a), (b), (c), and (d) are high magnification images of white-broken-line-rectangle part in left hand side images. Image in right hand side of (e) is height profile of white broken line in left hand side image.

に見られる顕著に窪んだ部分はなく、コントラストが低く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。図5にArプラズマ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(図5(a))、剥離後には多数見られる(図5(b))。その形状と数密度は、図4(b)と図4(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。

以上の結果を基に、Arプラズマエッチング後に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。次の3点から析出に伴う局部アノード反応であるSiの溶解が電荷の移動距離が最短となるPt粒子直下^{11),12)}で優先的に進行していたと考えられる：(1)浸漬時間300秒までは、最大で 10^{11} 個 cm^{-2} 台の高い密度でPt粒子が析出したが、未析出部分のSi表面は比較的平滑であった(図5(a))；(2)析出液に900秒間浸漬した試料では析出したPt粒子の周囲の一部が低くなっていた(図4(e))；(3)Pt粒子を剥がすとその下に窪みが見られた(図5(b))。600秒以上の長時間析出ではPt粒子下でのSi溶解の進行により、PtとSiの間に空隙が形成されるなどして、最終的にはPt粒子の脱離が起こり、Pt粒子数密度が低下すると考えられる。Si表面に形成された窪みは、この脱離の痕跡とすれば説明できる。

このPt粒子の析出と脱離および窪みの形成は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¹⁶⁾。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析出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表面に形成されるものの、浸漬時間900秒までは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。図6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。この様にして、長時間析出させると局部アノード反応であるSiの溶解により粒子が脱離して窪みが発生し、Ptの析出は progressive mode で τ が大きく短時間では析出する粒子数が少ないことから、新たに析出する粒子数よりも脱離

Fig. 5 SEM images of Si after Ar plasma etching and electroless displacement deposition of Pt for 300 s before (a) and after scratching its surface with a cotton swab (b). Images in right hand side are high magnification images of white-broken-line-rectangle part in left hand side images.

Fig. 6 Photo of Si in deposition solution after immersed for 3600 s.

Fig. 7 Particle density (D) of deposited Pt on Si as a function of immersion time (t) in deposition solution. ○: pretreated with CP4A (from reference 7), ●: pretreated with CP4A (current results) and △: pretreated with Ar plasma (from Fig. 3).

する粒子数の方が多く、粒子数密度が低下したと考えられる。

450 秒以上の長時間析出では、粒子数密度が最大値から約 1×10^{10} 個 cm^{-2} まで低下し、その後一定となった。この数密度で一定となった原因を考察する。図 7 は CP4A で前処理を施した後に Pt を長時間析出させた結果を図 3 に加えたものである。CP4A 前処理の結果には、既報⁷⁾のもの(図中○)を含んでいる。今回の結果(図中●)と含めてフィッティングすると、既報($Z_0 = 3.0 \times 10^9$ 個 cm^{-2} , $\tau = 550$ 秒)とほぼ同じ $Z_0 = 2.4 \times 10^9$ 個 cm^{-2} , $\tau = 550$ 秒のパラメーターで良く一致した(図中実線)。一方、Ar プラズマエッチングを施し Pt を長時間析出させた場合は 1×10^{10} 個 cm^{-2} で CP4A の Z_0 よりも高い数密度で一定となった。これは CP4A で前処理をした Si 表面よりも Pt 析出の析出サイト数が多いことを示している。このことから、緒言で述べた Ar プラズマエッチングによって形成された影響層部分が表面となり、そこに Pt が析出していると考えられる。

そこで、Ar プラズマエッチングを施した Si に Pt を 1800 秒間析出させ(図 8)、その後綿棒で擦って Pt 粒子を剥離した表面を AFM で観察した(図 9)。この像から窪みの深さは 20 から 30 nm 程度であることがわかる。浸漬時間が半分の 900 秒間で形成された窪みの深さは深い部分で 20 nm 程度であっ

たことから、多く見積もってもこの窪みの深さは初期の表面から 100 nm 以下と推計できる。影響層の深さは約 $0.5 \mu\text{m}$ ¹⁵⁾ であることから、浸漬時間 1800 秒の局部アノード反応による Si の溶解では影響層は十分に残存していると考えられる。そこで、図 9 の試料表面に再び Pt を 120 秒間析出させたと、図 10 に示したように 6.2×10^{10} 個 cm^{-2} の Pt 粒子が形成された。この値は CP4A で前処理した場合の Z_0 よりも高く、Ar プラズマエッチング後に 120 秒間析出させた場合(図 2)よりも低い密度である。900 秒以上の長時間析出においても、Ar プラズマエッチングによる影響が残っていたために約 1×10^{10} 個 cm^{-2} で一定となったと考えられる。

4. 結 言

単結晶 Si に Ar プラズマエッチングを施し、その表面に無電解置換析出する Pt 微粒子数密度の浸漬時間による変化を調べた。浸漬時間 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} に達した。さらに長時間析出させることで徐々に数密度が低下し、浸漬時間 900 秒以降では 1×10^{10} 個 cm^{-2} 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一旦高い数密度になるものの、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 粒子の脱離が起こる

Fig. 8 SEM image of Si after Ar plasma etching and electroless displacement deposition of Pt for 1800 s.

Fig. 10 SEM image of Si of Fig. 9 after electroless displacement deposition of Pt for 120 s.

Fig. 9 AFM image of Si after Ar plasma etching and electroless displacement deposition of Pt for 1800 s and scratching its surface with a cotton swab. Image in right hand side is height profile of white broken line in left hand side image.

とともに Ar プラズマエッチングの影響が残った新たな Si 表面で再び核発生することで、化学的に前処理をした試料の全析出サイト数密度 2.4×10^9 個 cm^{-2} よりも高い数密度で一定となったと考えられる。

謝 辞

本研究の一部は JSPS 科研費 26289276 の助成により行われた。また、SEM 観察では兵庫県立大学大学院工学研究科の定金大介氏、AFM 観察では同大学工学部の岸野りさ氏にお世話になりました。

(Received April 27, 2015 ; Accepted September 29, 2015)

文 献

- 1) L. A. Nagahara, T. Ohmori, K. Hashimoto, A. Fujishima ; *J. Electroanal. Chem.*, **333**, 363 (1992).
- 2) H. Morinaga, M. Suyama, T. Ohmi ; *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2834 (1994).
- 3) T. Homma, C. P. Wade, C.E.D. Chidsey ; *J. Phys. Chem. B*, **102**, 7919 (1998).
- 4) P. Gorostiza, J. Servat, J. R. Morante, F. Sanz ; *Thin Solid Films*, **275**, 12 (1996).
- 5) S. Yae, N. Nasu, K. Matsumoto, T. Hagihara, N. Fukumuro, H. Matsuda ; *Electrochim. Acta*, **53**, 35 (2007).
- 6) S. Yae, N. Fukumuro, H. Matsuda ; Progress in Nanoparticles Research, C. Thomas, ed., p. 117 (Nova Sci. Pub. Inc., 2008).
- 7) T. Hagihara, T. Matsuda, N. Fukumuro, S. Yae ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **65**, 495 (2014).
- 8) P. Gorostiza, J. Servat, F. Sanz, J. R. Morante ; *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **149**, 293 (1996).
- 9) V. M. Dubin ; *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1289 (1992).
- 10) 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).
- 11) S. Yae, Y. Kawamoto, H. Tanaka, N. Fukumuro, H. Matsuda ; *Electrochem. Commun.*, **5**, 632 (2003).
- 12) K. Peng, H. Fang, J. Hu, Y. Wu, J. Zhu, Y. Yan, S. T. Lee ; *Chem. Eur. J.*, **12**, 7942 (2006).
- 13) K. Fukuda, N. Fukumuro, S. Yae ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **66**, 91 (2015).
- 14) K. Takami, S. Yae, K. Yamagishi, N. Fukumuro, H. Matsuda ; *ECS Trans.*, **33**, (21), 17 (2011).
- 15) R. Fujiwara, T. Hagihara, T. Matsuda, T. Ego, N. Fukumuro, S. Yae, H. Matsuda ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **63**, 581 (2012).
- 16) T. Ego, T. Hagihara, Y. Morii, N. Fukumuro, S. Yae, H. Matsuda ; *ECS Trans.*, **50**, (52), 143 (2013).
- 17) E. Budevski, G. Staikov, W. J. Lorenz ; Electrochemical Phase Formation and Growth, (VCH Publishers, 1996).
- 18) M. Paunovic, M. Schlesinger ; FUNDAMENTALS OF ELECTRO-CHEMICAL DEPOSITION SECOND EDITION, (John Wiley & Sons, Inc., 2006).