

平成 22 年 5 月 21 日現在

研究種目：基盤研究（B）  
 研究期間：2007～2009  
 課題番号：19310073  
 研究課題名（和文） 金属の触媒作用を利用した半導体マイクロ・ナノ加工技術開拓のための基礎研究  
 研究課題名（英文） Basic study on development of micro- and nano-machining processes for semiconductors using catalytic effects of metals

研究代表者  
 松村 道雄（MATSUMURA MICHIO）  
 大阪大学・太陽エネルギー化学研究センター・教授  
 研究者番号：20107080

研究成果の概要（和文）：シリコン基板上に、白金、金などの金属微粒子をのせ、フッ酸系水溶液に浸すと、微細な孔が形成される。これらの金属でできた針に正の電位をかけ、フッ酸中でシリコンに接触させても同様の現象が起こる。この時の電流と孔形成の関係を調べると、n型シリコンおよび比抵抗が大きいp型シリコンでは、接触部以外のシリコン表面の腐食はほとんど起こらず、制御よく孔や溝が形成された。これらの結果は、半導体の新たな微細加工技術開発のための基礎となるものである。

研究成果の概要（英文）：Fine pores were formed in silicon wafers by processing them in a mixed solution containing hydrofluoric acid and hydrogen peroxide after loading fine metal particles such as platinum and gold on the surface. The similar phenomenon occurred by using needle electrodes made of these metals, by bringing the electrodes into contact with silicon wafers in a hydrofluoric acid solution. From the analysis of the relationship between current and pores formed, we found that pores or grooves are formed in a controlled manner in n-type silicon or highly resistive p-type silicon without causing corrosion at places not being in contact with the electrodes. The results will provide a basis for the development of novel micro- and nano-machining process for semiconductors.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	4,000,000	1,200,000	5,200,000
2008年度	4,000,000	1,200,000	5,200,000
2009年度	3,100,000	930,000	4,030,000
年度			
年度			
総計	11,100,000	3,330,000	14,430,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ・ ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：半導体超微細加工、触媒・化学プロセス、ナノ加工、マイクロ加工、シリコン

## 1. 研究開始当初の背景

半導体の加工工程においてウェットプロセスは、エッチング、洗浄等、半導体工業において最も基本的なものである。しかし、従来のこれらのプロセスにおいては、触媒反応を利用することはほとんど行われていなかった。一方、半導体の微細加工技術は、半導体素子の集積化の増大および MEMS 技術として重要であり、おもに反応性イオンエッチングの技術によって行われてきた。しかし、この手法は、真空プロセスであり、また、時間がかかることから、プロセスコストが非常に高くなるという欠点がある。そこで、より簡便で、高精度な加工技術の開発が求められていた。

研究代表者らは、太陽電池用シリコン基板の表面の粗面化処理技術を研究するなかで、金属触媒を利用したウェットエッチングにより、金属が接触した部分でシリコンの選択的な溶解が起こるといふ現象を見出していた (Adv. Mater., 17 (8), 1045-1047 (2005))。この選択的な溶解により、触媒粒子の大きさに相当する径の孔がシリコンに形成されることになる。この現象は、新奇現象として基礎研究の立場から多くの興味をもたれるとともに、様々な応用の可能性があることから、応用的にも大きな注目をされている。しかし、これまで、このシリコンの溶解現象についての理解を深めようとする場合、触媒反応に伴うシリコンの溶解過程を定量的に計測することが難しく、現象の基本的な過程がなかなか明らかにならないという問題があった。

## 2. 研究の目的

本研究では、申請者らが見出した、上記の触媒反応を利用したウェットプロセスにより、新たな半導体微細加工技術が創出できるのではないかと着想し、その基礎研究として実施した。特に、上記の触媒を用いたシリコンの溶解過程の解明と、この現象を半導体微細加工技術に発展させるための基本プロセスの可能性を追求することを目的として、以下の4項目を中心に研究した。(1)金属の種類による触媒効果の違い、(2)電気化学系への展開の可能性、(3)高精度の加工が可能となる溶液条件、(4)派生技術の可能性。

## 3. 研究の方法

上記の四つの研究を以下のように行った。

### (1) 金属の種類による触媒効果の違い

金属として、銀、金、パラジウム、白金、等の、微粒子触媒を用い、孔形成のための触媒能力の違いを調べる。

### (2) 銀、金、パラジウム、白金、イリジウム

等の貴金属細針および貴金属ワイヤーによる電気化学的な孔・溝形成過程を調べる。  
(3) 溶液濃度等のエッチング条件等を調べ、高精度の加工が可能となる条件を調べる。  
(4) 金属粒子を用いた孔形成においては、形成される孔の先端に触媒金属が残る。これを金属析出の核として利用して、形成された孔に電気化学的な方法で銅を充填させた。

## 4. 研究成果

### (1) 金属の種類による触媒効果の違い

各種金属の微粒子をシリコン基板上に付け、フッ酸と過酸化水素の混合液に浸し、一定時間後に、形成された孔を観察した。その結果、条件にもよるが、銀、金等の貴金属によっては、孔の形成が認められた。一方、銅では、多少、表面形状の変化は認められたが、銅の溶解が激しく、明瞭な孔形成は起こらなかった。また、銀粒子の場合、小さな粒子では孔形成が起こるが、大きな粒子では、銀粒子の溶解が進行することが分かった。

これらの結果は、金属粒子の電位がシリコン/金属粒子間、および金属/溶液間の電子移動の速度のバランスで決まっており、電位がある程度大きくなると、金属の種類自身の溶解が起こると考えられる。大きな粒子の場合、シリコン/金属粒子間の溶液の交換が難しいために電子移動が起こりにくく、金属の電位が正に変化しやすくなるため、金属の溶解が起こりやすくなると説明できる。

上記の理由から、大きな粒子による孔形成は難しいが、小さな粒子の集団を用いることにより、図1に示すように、10 μm 以上の径の孔をあけることができた。

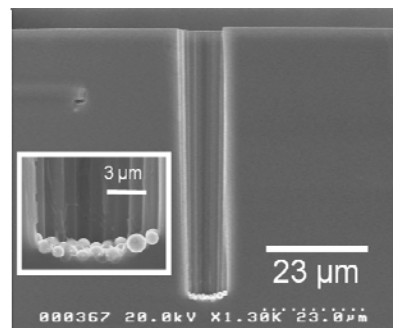


図1 約 1 μm 径の金粒子の集団の触媒作用によって Si 中に形成された孔の断面 SEM 像

(2) 貴金属細針および貴金属ワイヤーによる電気化学的な孔・溝形成

図2に示すような方法で、各種貴金属細線電極として用いて、電気化学的に正の電圧を印加して孔形成と、その過程における電圧と電流の関係を調べた。その結果、溶液中に過酸化水素などの酸化物を加えなくても、電極に印加する電位に応じて接触部に孔が形成できることが分かった。

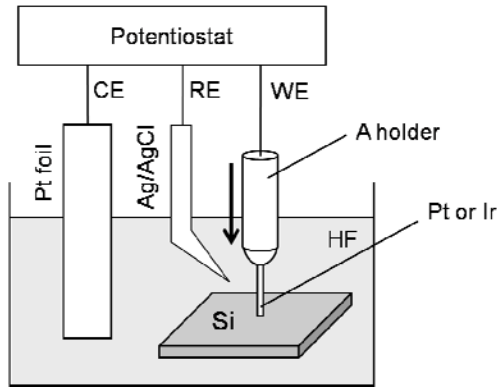


図2 貴金属細針電極による孔形成実験

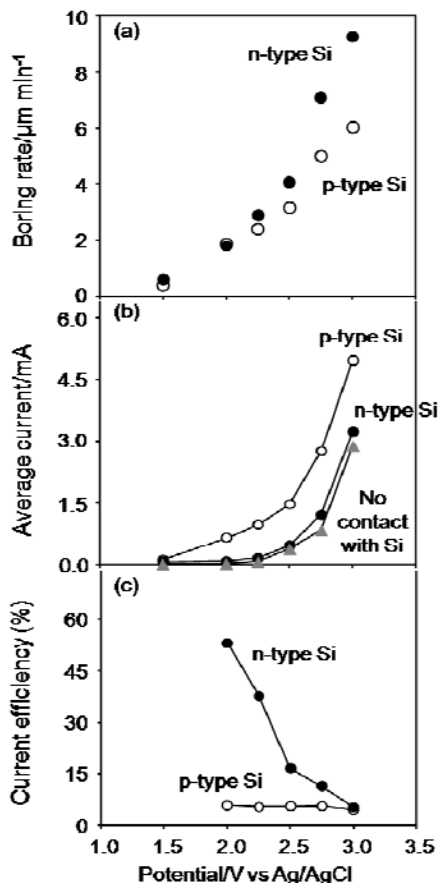


図3 白金針電極 (直径  $200\ \mu\text{m}$ ) の電位による、(a) シリコンへの孔形成速度、(b) 平均電流密度、(c) 孔形成の電流効率、への影響 (シリコンの比抵抗: 約  $10\ \Omega\text{cm}$ )

出来る孔の径はほとんど貴金属針の直径で決まっており、最も細い孔としては、約  $50\ \mu\text{m}$  の直径のイリジウム線によりほぼ同程度の孔の形成を行うことができた。速度は電位に依存するが、 $2.25\ \text{V vs Ag/AgCl}$  の条件では、約  $50\ \mu\text{m}/\text{min}$  の速度で孔形成が起こり、厚さ  $500\ \mu\text{m}$  のシリコンウエハに対しては約7分程度で貫通孔を形成することができた。

この電気化学的孔形成時に観測される電流と孔の体積より、孔形成の電流効率を決定することができる。図3に示したように、同じ電位では、p型およびn型シリコンに対してほぼ同程度の速度で孔形成が起こる。しかし、p型シリコンの場合に流れる電流はn型シリコンの場合よりも大きく、その分p型シリコンの場合には孔形成の電流効率が低くなる。これは、p型シリコンの場合には、孔形成と並行してシリコン内部への正孔注入が起こりやすく、その結果、針電極との接触部分以外のシリコン表面において、シリコンの腐食が起こることによる。一方、n型シリコンの場合には、そのような腐食は起こりにくく、特に電位が  $2.0\ \text{V vs Ag/AgCl}$  より低い条件では、孔形成の電流効率が50%以上と高く、制御よく孔形成が行えることが分かった。なお、高抵抗のウエハでは、p型シリコンであっても、高い電流効率での孔形成が行えることも分かった。

(3) 溶液組成による影響

電極として白金ワイヤーを用い (直径  $50\ \mu\text{m}$ )、p型シリコンウエハのエッジ部で接触させて電気化学的な処理を行った。その結果、図4に示したように、約  $15\ \text{M}$  の濃度において最も高速の溝形成が得られた。高濃度フッ酸中の溶解速度が遅くなる原因として、フッ酸が濃くなりすぎると、シリコンの溶解にもなって生成する  $\text{SiF}_6^{2-}$  のが溶解しにくくなることが考えられる。一方、溝の形状は、フッ酸濃度が濃くなるほど、シャープになることが分かった。これは、高濃度フッ酸では、白金ワイヤーと接触した部位でのシリコンの溶解 ( $\text{SiF}_6^{2-}$  の生成) が容易になり、その結果、シリコン内部への正孔の注入が起こりにくくなるためであると考えられる。

(4) 派生技術の可能性の検討

貴金属触媒粒子によって形成されたシリコンの孔の先端には触媒粒子が残る。この触媒粒子は、メッキ (無電解メッキ) 法による金属堆積の核としても機能することが期待される。そこで、Au粒子を利用して孔を形成したn型シリコンを硫酸銅の水溶液に浸してメッキ処理を施したところ、図5に示すように、処理とともに孔の先端から銅が充填され、ポイドを形成することなく孔全体に銅を充填できることが確認された。この方法は、

半導体内に3次元的な配線を可能にする技術として発展することが期待できる。

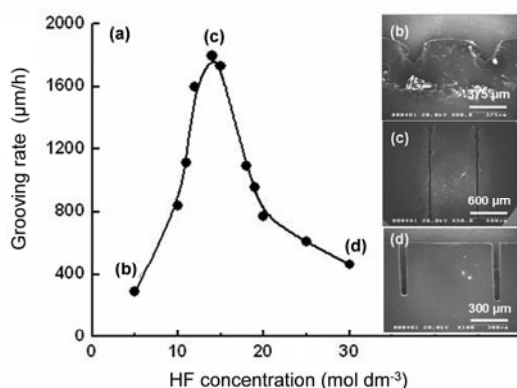


図4 (a) フッ酸溶液の濃度によるシリコン(p型、約100 Ω cm)への溝形成速度への影響(電位: 2.25 V vs Ag/AgCl)、(b)-(d)は、図中の濃度において形成された溝のSEM像

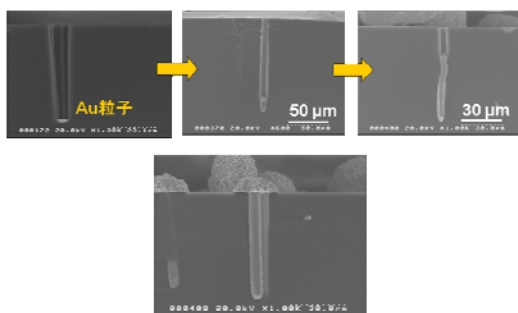


図5 金粒子の触媒作用により形成したシリコン内部の孔へのメッキ法による銅の充填の経時変化

さらに、リソグラフィ技術と触媒技術を併用して、シリコン表面に細溝を形成し、そこに無電解メッキを行うことにより、シリコン表面に極細の埋め込み銅配線を行うことができることも確認した。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

- ① M. S. Salem, C.-L. Lee, S. Ikeda, M. Matsumura, Acceleration of groove formation in silicon using catalytic wire electrodes for development of a slicing technique, *J. Mater. Process. Technol.*, Vol. 210, No. 2, 2010, pp. 330-334. (査読あり)
- ② 李佳龍、池田 茂、松村道雄、触媒を利用したシリコンのエッチングと太陽電池製造工程への応用, *生産技術*, Vol. 61, No. 1, 2009, pp. 27-31. (査読なし)

- ③ C.-L. Lee, S. Tsuru, Y. Kanda, S. Ikeda, M. Matsumura, Formation of 100-μm-deep Vertical Pores in Si Wafers by Wet Etching and Cu Electrodeposition, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 156, No. 12, 2009, pp. D543-D547. (査読あり)
- ④ C.-L. Lee, Y. Kanda, T. Hirai, S. Ikeda, M. Matsumura, Electrochemical Grooving of Si Wafers Using Catalytic Wire Electrodes in HF Solution, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 156, No. 3, 2009, pp. H134-H137. (査読あり)
- ⑤ C.-L. Lee, K. Tsujino, Y. Kanda, S. Ikeda, M. Matsumura, Pore Formation in Silicon by Wet Etching Using Micrometer-sized Metal Particles as Catalysts, *J. Mater. Chem.*, Vol. 18, No. 9, 2008, pp. 1015 - 1020. (査読あり)

[学会発表] (計9件)

- ① T. Sugita, T. Hirai, S. Ikeda, M. Matsumura, "Micromachining of Silicon Wafers with Catalytic Needle Electrodes in HF solution", The 217th Meeting of The Electrochemical Society (ECS), Vancouver, Canada (The Fairmont Hotel Vancouver), 2010.4.27.
- ② 杉田智彦, 平井 豪, 松村道雄, "アノード分極した金属針によるシリコンウェハへの微細孔の形成", 第57回応用物理学関係連合講演会, 平塚(東海大学湘南キャンパス), 2010.3.20.
- ③ 神田裕士, 原田隆史, 松村道雄, "触媒粒子を用いたエッチングにより形成されるシリコンの新規表面構造", 電気化学秋季大会, 小金井(東京農工大学 工学部), 2009.9.10.
- ④ 杉田智彦, 平井 豪, 松村道雄, "触媒針電極を用いたシリコン基板への微細加工", 第70回応用物理学会学術講演会, 富山(富山大学五福キャンパス), 2009.9.10.
- ⑤ 水田紘平, 池田 茂, 松村道雄, "水素プラズマ処理により多結晶シリコン中に取り込まれた水素の状態について", 第70回応用物理学会学術講演会, 富山(富山大学五福キャンパス), 2009.9.9.
- ⑥ Chia-Long Lee, Yuji Kanda, Mohamed Shaker Salem, Takeshi Hirai, Shigeru Ikeda, Michio Matsumura, "Wet Processes for Boring, Grooving and Slicing Silicon Using Metal Catalysts", 2009 Material Research Society (MRS) Spring Meeting, San Francisco, USA (San Francisco Marriott Hotel), 2009.4.15.
- ⑦ 李佳龍, 神田裕士, Mohamed Shaker Salem, 池田 茂, 松村道雄, "電気化学的エッチング反応を利用したシリコンブロックのスライシング", 電気化学会第76回大会, 京都(京都大学吉田キャンパス), 2009.3.29.

- ⑧ 杉田智彦, 平井 豪, 池田 茂, 松村道雄, "触媒針電極を用いたシリコン基板への貫通孔の形成", 電気化学会第 76 回大会, 京都 (京都大学吉田キャンパス), 2009.3.29.
- ⑨ Chia-Long Lee, Yuji Kanda, Mohamed Shaker Salem, Takeshi Hirai, Shigeru Ikeda, Michio Matsumura, "Electrochemical Grooving of Slicing Silicon Wafers Using Catalytic Wires", 電気化学日米合同大会, Honolulu, USA (ヒルトン・ハワイアンヴィレッジ), 2008.10.14.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

松村道雄 (MATSUMURA MICHIO)  
大阪大学・太陽エネルギー化学研究センター・教授  
研究者番号：20107080

### (2) 研究分担者

池田 茂 (IKEDA SHIGERU)  
大阪大学・太陽エネルギー化学研究センター・准教授  
研究者番号：40312417

### (3) 連携研究者

なし