

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月23日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22350092

研究課題名（和文）電気化学ツールによるシリコンのナノ・マイクロ構造微細加工

研究課題名（英文）Nano/microstructure control of silicon using electrochemical tools

研究代表者

尾形 幸生（OGATA YUKIO）

京都大学・エネルギー理工学研究所・教授

研究者番号：30152375

研究成果の概要（和文）：電気化学的に生成する多孔質シリコンの構造発現を統一的に把握するために諸条件下で生成する微細構造を詳細に検討し、以下の成果を得た。(1) マクロ孔形成は独立した事象として考えるのではなく、他の構造を含んだ多孔質構造形成として統一的な視点で取り扱わねばならないことを明らかにした。(2) ルゲート型多孔質シリコンのセンサー応用の可能性を示し、電気化学手法による微細構造制御による光学特性の向上の可能性を示した。

研究成果の概要（英文）：Structural development of porous silicon in the electrochemical formation was studied. (1) The macropore formation is not an independent event, but the formation is closely related to the other porous structures: the micro- and skeleton structures. (2) Rugate-type porous silicon is a good candidate for sensing materials. The structure can be readily and finely controlled by electrochemical methods.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	8,600,000	2,580,000	11,180,000
2011年度	3,100,000	930,000	4,030,000
2012年度	3,000,000	900,000	3,900,000
年度			
年度			
総計	14,700,000	4,410,000	19,110,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：電気化学

1. 研究開始当初の背景

シリコンは半導体デバイスとして広く使われている。地殻上に大量に存在するシリコンを、他の分野においても活用することには大きな意義がある。シリコンをフッ化物イオンを含む溶液中で、電気分解を行なう、または化学エッチングを行なうことにより得られる多孔質シリコンは、高い多孔度の実現が容易であり、また、孔径を広い範囲で制御可能である。これらの特性を利用して、光学デバイス、センサー、バイオ材料、マイクロマ

シーニング等、多方面への応用が期待されている。

1956年に多孔質シリコンが発見されて以来、20 nm以下の孔径を持つ多孔質シリコンは比較的容易に作製可能である。一方、ミクロンないしはサブミクロン孔径を有するいわゆるマクロ孔の作製には特殊な作製条件が必要であり、1990年代に入り、陽分極時に背面照射を行なうことにより、n型シリコン中のマクロ孔形成が実現した。その後、非水有機溶媒中で陽極酸化することにより p

型シリコン中へのマクロ孔形成に成功している。これらの孔構造において注目すべき点として、非常に高いアスペクト比が実現できること、ならびに生成する孔の径が開口部から孔底にわたって均一であることがあげられる。後者については、陽分極によって多孔質シリコンを生成する場合に成長が孔底部でのみ進行する現象によりもたらされる。マクロ孔に限らず、20 nm 以下の孔径を有するミクロ、メソ孔を持つ多孔質シリコンにも当てはまる現象であり、多孔度を変調した多層構造が実現し、光学フィルターへの応用の可能性が示されている。

このシリコンの陽極酸化における孔底部の選択溶解現象を用いることにより、シリコンのナノ・マイクロ構造体の微細加工が可能となる。シリコン微細構造体は、それ自身がフォトニック結晶構造形成や分子篩など、光学部品や分離技術への応用が可能であるのに加えて、孔内への物質充填による種々の機能性付与を狙った複合材料形成やシリコン基板をテンプレートとする微細構造形成技術への可能性を有している。

多孔質シリコンを機能材料として実用化を図ろうとしたときに、それぞれの用途に応じた孔構造制御が必要となる。従来、孔形成や多層形成などにより研究対象で出現する形状が個別に観察されてきた。本研究では、孔構造の発現と多層構造の生成を追求することを通じて、多孔質構造生成現象を統一的に捉えることによって、電気化学手法によるシリコンの微細加工技術としての可能性を示す。

2. 研究の目的

多孔質シリコンの多様な応用に必須となる構造形成における諸問題の整理し、微細構造形成の基盤技術を確立する。具体的な研究項目は以下のとおりである。

(1) マクロ孔形成条件の把握と最適化

プリエッチピット間隔を狭くすると孔間の孔壁が崩壊する。一方、ピット間隔が広すぎるとエッチピット以外の箇所から新たな孔が発生し、共に配列孔構造が崩壊する。プリエッチ基板を用いる配列孔形成において規則配列構造が保持される条件を明らかにする。孔が形成されたシリコン基板における電場と物質移動現象を考慮したモデル解析により、マクロ孔生成機構を検討する。このモデルに基づき、配列構造崩壊現象を考察する。

(2) ミクロ・メソ孔多孔質シリコン形成の寸法精度向上

ミクロ孔など微細孔を有する多孔質シリコンは大きな比表面積をもつために、加工のための犠牲層として用いることができる。多

孔質層形成後、アルカリエッチにより多孔化部分のみをほぼ選択に溶解し、所望の形状を得る。多孔質化ならびに溶解過程における加工精度を各種作製条件で検討し、精度向上に向けての検討を行なう。

(3) 積層構造形成条件の把握と最適化

陽極溶解に用いる電流を変調することにより、電流密度に応じて多孔質シリコンの多孔度が変わる。多孔質層の積層構造を作製する際に、積層数の増加につれて各多孔質構造及び層間の界面構造が乱れてくる。積層度と構造の乱れの関係を把握すると共に、電解液成分調整によって、特に界面活性剤や非水系溶媒使用の効果に注目して、規則的な積層構造を得る。

これらの研究を通して、電気化学ツールを用いるシリコン微細加工の一般化への道筋を探る。

3. 研究の方法

(1) 配列マクロ孔形成条件の把握と最適化

① 配列マクロ孔形成条件の把握

シリコン上にプリエッチパターンを形成し、フッ酸溶液中で陽分極することによりマクロ孔を形成する。パターン間隔を変えることにより形成される孔の形状及び孔径と孔壁厚さ、ならびにシリコン基板表面形状を走査型電子顕微鏡により観察する。電解条件、特に電流密度とフッ酸濃度に対する構造への影響もあわせて検討する。これらの結果より、規則マクロ孔構造の安定成長条件を整理する。

② マクロ孔生成モデル解析

マクロ孔生成、特に p 型シリコンにおける孔生成機構についていくつかのモデルが提唱されているが、総ての現象を説明できるものとなっていない。通常の扱いで考慮される物質移動と陽極面での電荷移動反応に加えて、シリコン自身の抵抗と形状を考慮した溶解モデルを構築する。

(2) ミクロ・メソ孔多孔質シリコン形成の寸法精度向上

シリコンをナノ・マイクロ加工に適用する際には、加工寸法精度が重要なポイントとなる。シリコン上にパターンマスクを形成した後、多孔質化を行う。その後、アルカリエッチングにより多孔質層の選択溶解を行う。マスク下部における多孔質層の回り込み生成抑制と、アルカリエッチング時の多孔質化部位形状追随性に対する、加工条件の影響を検討する。また、どの程度までの微細加工が可能かを検討する。

(3) 積層構造形成条件の把握と最適化

中程度や低い比抵抗を持つ p 型シリコン

をフッ酸中で多孔質化するとマイクロ・メソ孔が得られる。電流変調を行なうことによって多孔度の異なる多孔質積層構造が得られる。積層数の増加に伴い、孔底近傍での物質移動や孔壁における電場の不均一化などにより積層構造の乱れが予想される。積層数と各層の多孔度、ならびに電解液組成がどれほど正規構造からの乱れに影響するかを検証する。メソ孔構造が得られる低抵抗p型シリコン基板での挙動とマイクロ孔構造を有する中程度の比抵抗を持つp型シリコン基板における積層構造を検討する。構造対象としてはブラッグフィルターに見られる二値変調構造と、正弦波変調したルゲート構造とする。検討手法は主に反射スペクトル測定による。積層構造について、二値積層とルゲート構造に加えて他の構造変調関数を用いた構造も採用し、積層構造形成における安定性への影響を検討する。

以上のシリコン上における孔形成、多層構造形成、犠牲層を用いる微細加工を通じて、シリコンの微細構造形成において電気化学手法が加工ツールとして有用であることを示す。

4. 研究成果

電気化学手法を多孔質シリコンの微細構造形成ツールとして一般化するために、マクロ孔形成時の不均一孔形成と多孔層積層構造における界面不均一化について、現象の把握と解析モデルの開発に取り組んだ。

(1) 多孔質層生成条件の把握と最適化

① プリエッチシリコン基板において、同一ピット径で同一配列間隔のパターンから始めても、陽極酸化により形成される孔構造が使用する溶液種類、とくに含有する有機溶媒、に依存することを見いだした。溶液種に含まれるアルコールについては、これまで、溶液の表面エネルギーを下げ、陽極酸化時における水素気泡発生による表面や孔閉塞を防ぐという物理作用を担うものと考えられてきた。本研究によって、溶液中に存在するアルコールはシリコンの溶解、孔形成挙動に直接関係することが明らかになった。また、アルコールの炭素数が低いほど、安定な孔形成を阻害することが分かった。

溶液種に含まれる有機溶媒が安定なマクロ孔形成に大きな影響を及ぼす挙動についてさらに検討し、フッ酸濃度と電流密度が、スケルトン構造（マクロ孔様構造にマイクロ孔が充填した構造）、均一マイクロ孔構造、マクロ孔構造に分類される孔構造の出現を決めることを見いだした。また、添加する有機溶媒によって、各構造間の遷移条件が異なることが判明した。本研究を通じて、マクロ孔形成は独立した事象として考えるのではなく、

マイクロ孔形成を含んだ多孔質構造形成として統一的な視点で取り扱わねばならないことが明らかになった。

② 孔形成の進行をモデル化するために、シリコンと溶液間の界面成長を記述する結合写像格子モデルにより、プリエッチピット配列からのシリコンの陽極溶解挙動を解析した。シリコン内の電位分布を考慮したモデルにより多孔質シリコンで見られる孔深さ方向における孔径の均一性を模擬することに成功した。しかし、電解初期におけるエッチピットからの孔径拡大挙動を模擬するに至らず、フッ化物イオンの濃度分布を考慮したモデルへの改良が必要である。

実験的に明らかになったマクロ孔生成条件と密接な関係を持つスケルトン構造の発現を模擬するために、上記解析で取り扱った溶液とシリコンの2つの相に換えて、均一なマイクロ孔部分とシリコンを2つの相に選んで、再び結合写像格子モデルによって解析し、両構造間の界面成長挙動をほぼ再現することができた。しかし、スケルトン先端が鋭角になる点などの実験結果を再現できておらず、孔先端部でのフッ酸濃度の減少や電場集中を考慮するなど、さらなる因子を考慮することが必要であった。

完全には満足する結果に至らなかったが、多孔質シリコンの構造形成を模擬する手法として結合写像格子モデル解析法が有用であることを示した。

(2) 積層構造形成条件の把握と最適化

多孔度を正弦波変調したルゲート型多孔質シリコンにおいて、二層積層構造と各積層構造を線形結合して一層とした構造を作製し、それぞれの構造が同一の反射スペクトル特性を示すことを確認した。これらの構造を用いて、アルコール蒸気の検知を行い、二層成分を線形結合した一層構造が、蒸気と両成分が最表面から接しているために、より早い検出時間を示し、良好なガスセンサー特性を持つという結果を得た。さらに、二層積層構造での反射スペクトル特性の向上を図るために、相関に整合層を導入することによって、反射スペクトル中に現れる干渉によるフリンジを大幅に低減することが可能となった。一方、ガウス関数でアポダイゼーションを掛けて反射スペクトルの向上を図ったが、可視光領域での強い吸収のために期待する結果が得られなかった。

各種環境におけるセンサーへの応用の視点から、弱塩基性環境下の化学安定性の向上に取り組んだ。アセチレン蒸気環境中で中温熱処理することにより、表面に炭化水素基を導入した後に、ウンデセン酸処理した親水性表面処理により、塩基性であるアミン類蒸気環境下で良好な安定性が得られ、表面処理が

センサー応用時に有力な安定化手法であることを示した。

これらの構造付与を通じて、複雑な構造制御が電流を制御することによって容易に実現することを確認し、電気化学手法がシリコンの構造形成に有力であることを示した。また、ルゲート型多孔質シリコンの各種構造制御によって、光学特性や化学特性の向上が実現し、センサー応用の可能性が広がった。

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 11 件)

- ① T. Urata, K. Fukami, T. Sakka, Y.H. Ogata, Pore formation in p-type silicon in solutions containing different types of alcohol, *Nanoscale Research Letters*, 査読有, Vol.7, 2012, 329 (5 頁)
DOI:10.1186/1556-276x-7-329
- ② T. Jalkanen, E. Mäkilä, T. Sakka, J. Salonen, Y.H. Ogata, Thermally promoted addition of undecylenic acid on thermally hydrocarbonized porous silicon optical reflectors, *Nanoscale Research Letters*, 査読有, Vol.7, 2012, 311 (6 頁)
DOI:10.1186/1556-276x-7-311
- ③ T. Jalkanen, E. Mäkilä, Y.-I. Suzuki, T. Urata, K. Fukami, T. Sakka, J. Salonen, Y.H. Ogata, Studies on chemical modification of porous silicon-based graded-index optical microcavities for improved stability under alkaline condition, *Advanced Functional Materials*, 査読有, Vol.22, 2012, 3890-3898
DOI:10.1002/adfm.201200386
- ④ T. Jalkanen, J. Salonen, V. Torres-Costa, K. Fukami, T. Sakka, Y.H. Ogata, Preparation and applications of porous silicon-based one-dimensional photonic band gap structures, *Optics Express*, 査読有, Vol.19, 2011, 13291-13305
DOI:10.1364/OE.19.013291
- ⑤ M.L. Chourou, K. Fukami, T. Sakka, Y.H. Ogata, Gold electrodeposition into porous silicon: Comparison between meso- and macroporous silicon, *Physica Status Solidi C*, 査読有, Vol. 8, 2011, 1783-1786
DOI:10.1002/pssc.201000094
- ⑥ R. Miyagawa, K. Fukami, T. Sakka, Y.H. Ogata, Surface-enhanced Raman

scattering from gold deposited mesoporous silicon, *Physica Status Solidi A*, 査読有, Vol.208, 2011, 1471-1474

DOI:10.1002/pssa.201000157

- ⑦ K. Fukami, M.L. Chourou, T. Sakka, Y.H. Ogata, Numerical simulation of copper filling within mesoporous silicon by electrodeposition, *Physica Status Solidi A*, 査読有, Vol.208, 2011, 1407-1411
DOI:10.1002/pssa.201000087
 - ⑧ K. Fukami, M.L. Chourou, R. Miyagawa, A. Munoz-Noval, T. Sakka, M. Manso-Silvan, R.J. Martin-Palma, Y.H. Ogata, Gold nanostructures for surface-enhanced Raman spectroscopy, prepared by electrodeposition in porous silicon, *Materials*, 査読有, Vol.4, 2011, 790-799
DOI:10.3390/ma4040790
 - ⑨ M.L. Chourou, K. Fukami, T. Sakka, Y.H. Ogata, Gold electrodeposition into mesoporous silicon: The effect of solution composition, *ECS Transactions*, 査読有, Vol.33, 2010, 117-123
DOI:10.1149/1.3553163
 - ⑩ R. Miyagawa, K. Fukami, M.L. Chourou, T. Sakka, Y.H. Ogata, Nano-branched Au prepared by electrochemical deposition using mesoporous silicon, *ECS Transactions*, 査読有, Vol.33, 2010, 109-116
DOI:10.1149/1.3553162
 - ⑪ K. Fukami, D. Shiojima, T. Sakka, Y.H. Ogata, Pt filling within mesoporous silicon by electrodeposition, *ECS Transactions*, 査読有, Vol.33, 2010, 87-94
DOI:10.1149/1.3553159
- [学会発表] (計 19 件)
- ① 浦田智子、山本光洋、深見一弘、作花哲夫、尾形幸生、p 型シリコンの陽極酸化で形成する多孔質構造の分類、表面技術協会第 127 回講演大会、2013 年 3 月 19 日、日本工業大学・埼玉県宮代町
 - ② T. Urata, K. Fukami, T. Sakka, Y.H. Ogata, Morphological development from uniform microporous structure to macropore-like structure, PRiME 2012 (日米合同電気化学大会)、2012 年 10 月 8 日、Honolulu, Hawaii, USA
 - ③ K. Fukami, T. Urata, T. Sakka, K. Krischer, Y.H. Ogata, Spontaneous groove formation on silicon during anodic dissolution induced by Turing

- instability, PRiME 2012 (日米合同電気化学大会), 2012年10月8日, Honolulu, Hawaii, USA
- ④ Y.H. Ogata, Thinking again of porous Si formation (Invited), PRiME 2012 (日米合同電気化学大会), 2012年10月8日, Honolulu, Hawaii, USA
- ⑤ 深見一弘, 浦田智子, 作花哲夫, K. Krischer, 尾形幸生, p型シリコンの陽極酸化による微細溝の自己組織化形成、表面技術協会第126回講演大会、2012年9月27日、室蘭工業大学・北海道室蘭市
- ⑥ K. Fukami, T. Urata, T. Sakka, K. Krischer, Y.H. Ogata, Spontaneous micro-groove formation during anodic dissolution of p-type silicon, 6th KIFEE International Symposium on Environment, Energy and Materials, 2012年9月11日, Trondheim, Norway
- ⑦ Y.H. Ogata, Porous silicon and its pore filling (Invited), 4th International Symposium of Kyoto University GCOE of Energy Science, 2012年5月22日, Bangkok, Thailand
- ⑧ T. Urata, K. Fukami, T. Sakka, Y.H. Ogata, Pore formation in p-type silicon in solutions containing different types of alcohol, 8th International Conference on Porous Semiconductors - Science and Technology, 2012年3月28日, Malaga, Spain
- ⑨ T. Jalkanen, E. Makila, K. Fukami, T. Sakka, J. Salonen, Y.H. Ogata, Thermally promoted addition of undecylenic acid on thermally hydrocarbonized porous silicon optical reflectors, 8th International Conference on Porous Semiconductors - Science and Technology, 2012年3月26日, Malaga, Spain
- ⑩ 山本光洋, 深見一弘, 作花哲夫, 尾形幸生, 多孔質シリコン孔形成過程の動的シミュレーション、平成23年度第3回関西電気化学研究会、2011年12月10日、関西大学・大阪府吹田市
- ⑪ T. Jalkanen, J. Salonen, K. Fukami, T. Sakka, Y.H. Ogata, Preparation of multistopband mesoporous silicon rugate filters for gas sensing purposes, 62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2011年9月15日, 朱鷺メッセ・新潟市
- ⑫ T. Urata, N. Takeda, K. Fukami, T. Sakka, Y.H. Ogata, Effect of solvent polarity on stable macropore growth in p-type silicon, 62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2011年9月12日, 朱鷺メッセ・新潟市
- ⑬ T. Jalkanen, J. Salonen, 深見一弘, 作花哲夫, 尾形幸生, 多孔質シリコンに基づくマイクロキャピティ作製およびバイオセンシングへの応用、電気化学会第79回大会、2011年9月9日、朱鷺メッセ・新潟市
- ⑭ T. Jalkanen, J. Salonen, K. Fukami, T. Sakka, Y.H. Ogata, Preparation and applications of porous silicon-based one-dimensional photonic band gap structures, 3rd International Symposium of Kyoto University GCOE of Energy Science, 2011年8月18日, Suwon, South Korea
- ⑮ T. Jalkanen, J. Salonen, 深見一弘, 作花哲夫, 尾形幸生, Porous silicon in sensing applications, 電気化学会第78回大会、2011年3月31日、横浜国立大学・横浜市
- ⑯ M.L. Chourou, 宮川竜平, 深見一弘, 作花哲夫, 尾形幸生, Gold nanorod arrays formed by electrodeposition using porous silicon and their SERS activities, 電気化学会第78回大会、2011年3月29日、横浜国立大学・横浜市
- ⑰ 深見一弘, 作花哲夫, 尾形幸生, 成長界面のモデル化による多孔質シリコン形成過程のシミュレーション、電気化学会第78回大会、2011年3月29日、横浜国立大学・横浜市
- ⑱ 幸田史央, 浦田智子, 深見一弘, 作花哲夫, 尾形幸生, ミクロ多孔質シリコンへの金属めっき：親水化・疎水化処理の影響、表面技術協会第123回講演大会、2011年3月17日、関東学院大学・横浜市
- ⑲ 深見一弘, 塩島大地, 作花哲夫, 尾形幸生, メソ多孔質シリコンを電極とした白金めっき、表面技術協会第122回講演大会、2010年9月6日、東北大学・仙台市
- [図書] (計1件)
- ① 尾形幸生, 丸善出版、第6版電気化学便覧(電気化学会編)14章14.4.3節 半導体のアノード酸化、2013年、4頁

6. 研究組織

(1) 研究代表者

尾形 幸生 (OGATA YUKIO)
 京都大学・エネルギー理工学研究所・教授
 研究者番号：30152375

(2) 研究分担者

作花 哲夫 (SAKKA TETSUO)
 京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：10196206
深見 一弘 (FUKAMI KAZUHIRO)
京都大学・エネルギー理工学研究所・助教
研究者番号：60452322

(3)連携研究者
()

研究者番号：