

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26289276

研究課題名(和文) 貴金属ナノ粒子のシリコンへの無電解析出のグリーンサステイナブル展開

研究課題名(英文) Green & Sustainable Development of Electroless Displacement Deposition of Noble Metal Nanoparticles on Silicon

研究代表者

八重 真治 (YAE, Shinji)

兵庫県立大学・工学研究科・教授

研究者番号：00239716

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,600,000円

研究成果の概要(和文)：シリコンをフッ化水素酸を含む貴金属塩溶液に浸すと、貴金属ナノ粒子が無電解置換析出する。この方法について、析出機構とともに、フッ化水素酸を用いない塩基性溶液からの析出を検討した。フッ化物種を含まない水溶液からの析出に成功し、都市鉱山からの新たな高効率高速な貴金属の回収法を確立した。さらに、無電解置換析出により形成した貴金属ナノ粒子を触媒として、パワーデバイス用電極形成、太陽電池の無反射化など、グリーンサステイナブルな分野への展開を行った。

研究成果の概要(英文)：We fabricate various noble metal nanoparticles on silicon by electroless displacement deposition using a metal salt solution including hydrofluoric acid, and apply them to metal-assisted etching of silicon, autocatalytic electroless deposition of metal on silicon, efficient solar cell fabrication, and noble metal recovery from waste electrical and electronic equipment. Single crystalline gold nanoparticles are epitaxially deposited on silicon wafers. Such gold nanoparticles work not only as catalytic nuclei to initiate autocatalytic electroless metal deposition but also as binding points between the deposited metal film and the silicon surface. The metal-assisted etching can produce porous silicon having wide range of pore size between few nm to a hundred μm by changing etching conditions. It has been found that electroless displacement deposition using basic aqueous solution excluding fluoride can recover gold from a leaching solution.

研究分野：表面工学、半導体の電気化学

キーワード：材料加工・処理 めっき 廃棄物再資源化 太陽電池 表面状態評価 接合信頼性 核形成 シリコン
カーバイド

1. 研究開始当初の背景

シリコン(Si)を金や白金などの金属イオンを含むフッ化水素酸(HF)水溶液に浸すと、図1のように、金属ナノ粒子が析出すると同時にシリコンが溶解する無電解置換析出が起こる。これは、金属イオンが還元されて正孔が注入され、正孔とフッ化物イオンによりシリコンの酸化溶解が起こることで、継続的に進行する。この現象は1990年代から東大の大森、藤嶋らやスペインのSanzらによって報告され、前後してインドのDubinらが無電解めっきの触媒形成への応用や東北大の大見らがシリコン洗浄工程での不純物析出を報告した。

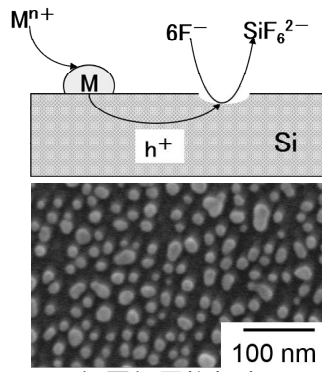


図1 無電解置換析出と析出銀ナノ粒子

研究代表者らは、この方法を1999年より湿式太陽電池用シリコン電極への触媒付与に用いるとともに、析出金属の種類や析出初期過程について報告してきた。2002年に、この方法でナノ粒子を形成したシリコンウェーハを単純なフッ化水素酸に浸漬すると、図2のように金属援用HFエッチングが進行して多孔質層が形成されることを見つけた。

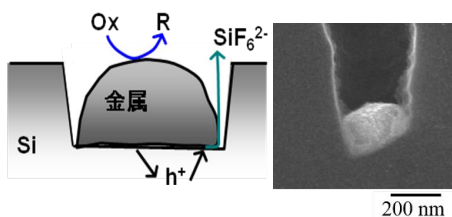


図2 金属援用エッチングと白金が形成した微細孔

この金属援用エッチングによる多孔質化は、2000年に米国のBohnらによって、蒸着したパラジウムを触媒とし過酸化水素を酸化剤とする反応が報告されている。研究代表者らは、阪大の松村らと共同して、無電解置換析出と金属援用HFエッチングによる太陽電池の無反射化について、日米で特許化した。その後、米国国立再生可能エネルギー研究所(NREL)やフランスのLevy-Clementらも類似の報告をしており、さらにシリコンナノワイヤー製造への応用が多数報告されている。

無電解置換析出によるシリコン上への金

属ナノ粒子形成の用途は、現在、金属援用エッチングがほとんどである。研究代表者らは、以下のように、この方法の持つ様々な特徴に注目して、これまでに基礎から応用に至る研究を積極的に推進してきた。

シリコン上無電解置換析出の特徴

- 単純な水溶液に浸すだけの簡便な手法
- 金属ナノ粒子が高密度に形成される
- 粒径制御が容易
- 純粋な金属がSi上に直接形成される
- 貴金属と銅のみが析出
- Siの表面状態に依存する場合がある

これまでの研究成果

- 貴金属析出の詳細と初期過程の解明
- 析出粒子の分布によるSi表面状態評価
- 新規な貴金属回収プロセスの提案
- 白金修飾Si電極による太陽光水素製造
- 金粒子修飾による無電解めっき膜形成
- 金属援用エッチング
 - 1 多孔質化の機構解明
 - 2 Si無反射化と太陽電池の高効率化
 - 3 金属ナノロッド形成

2. 研究の目的

本研究では、これまでの知見を基にした基礎研究の深化と応用研究の進展により、上述の析出機構の詳細を解明し、-2について真の実用技術を確立して、本技術をグリーンサステイナブルに展開することを目的とした。

項目ごとの主な目的は、次の通りとした。

とについては、卑な金属も熱力学的には析出可能なポテンシャルを持ちながら、貴金属と銅のみが選択的に析出する機構を解明するとともに、金-シリコン界面の構造解析を行い、その密着性発現機構を解明する。について、すでに明らかにした反応速度の低い領域における多孔質化の基本的な機構を基に、多くの研究者が用いている過酸化水素を酸化剤とする比較的高速なエッチングについて、金属触媒の観点から構造決定要因を解明する。

これらの基礎研究の深化と平行して、応用研究を展開し、実用化に向けた検討を企業技術者の協力を得ながら進める。では、溶液に残留する貴金属を従来法の10分の1以下に低減できることをすでに示した。本研究では、全ての貴金属を一緒に回収してしまいその分別ができない点の改善を図るとともに、産業界から要望の強い、本技術の非フッ化水素酸化を目的とした。では、金ナノ粒子が触媒かつ結節点として働いてシリコンに高密着性の金属薄膜が析出することを明らかにした。半導体デバイスにとって重要な電気特性を評価し、特にコンタクト抵抗を低くするとともに、膜厚の増大を図り応用範囲を広げることを目的とした。-2では、反射率の大幅低減と太陽電池の光電流増大は確認できている。多孔質層をごく薄くすることで、漏れ電流や内部抵抗が小さく、反射防止

と表面パッシベーションを両立させた高効率太陽電池を実現することを目的とした。以上により、貴金属ナノ粒子をシリコンへ無電解析出させる本技術の、都市鉱山からの貴金属回収や高効率エネルギー変換など、グリーンサステナブルな展開を目指した。

3. 研究の方法

貴金属析出機構の解明と制御性向上

金属イオンとフッ化水素酸の混合水溶液にシリコンを浸漬すると、金、銀、銅、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、オスミウムが析出し、さらに析出核をあらかじめ形成することでイリジウムが析出することを見いだしている。ニッケルや鉄、コバルトなどのこれらよりも卑な金属はイオンが溶液に共存しても析出しない。また、白金族の析出粒子数密度はシリコン表面状態に依存する。これまでにシリコン酸化膜の影響について検討し、その機構を推察するとともに、アルゴンプラズマ処理の影響について報告した。

ここでは、電析などによる析出核形成促進、アルゴンプラズマエッチによる表面状態変化、溶液の pH 変化によるシリコンのエネルギーバンド端の電位変化と表面終端種変化などが金属の析出挙動に及ぼす影響を調べた。これには、従来の電気化学測定、走査電子顕微鏡(SEM)観察、X線分析(XRF, EDS)、ICP発光分光分析(ICP)などの他に、X線光電子分光分析(XPS)、透過電子顕微鏡(TEM)観察、X線回折(XRD)測定を行うとともに、新たに機能を拡張した走査プローブ顕微鏡(SPM)による析出初期状態の観察を行った。当初は、SPMの機能拡張により高分解かつ安定な観察のみならず、液中観察や単一粒子の電気化学測定も視野に入れていたが、大気中観察を中心に行った。また、無電解めっき膜形成などで特徴的な役割を演じる金ナノ粒子については、シリコンとの界面状態をTEMとXPSにより詳細に解析した。これらの結果を基に、金を中心とする貴金属回収、無電解ニッケル-リン合金めっき膜形成を行った。貴金属回収では回収前後の液のICP分析により評価し、無電解めっき膜形成では学外の研究協力によるフォトリソグラフィを行ってパターンめっきや伝送長(TLM)法によるコンタクト抵抗率評価を行った。

シリコンカーバイド上の無電解置換析出

シリコンと同様にして単結晶シリコンカーバイド上への貴金属の無電解置換析出を試みた。シリコンに比べてバンドギャップの大きな半導体であることから、析出が容易ではないことが予想され、紫外光照射バンドギャップ励起による電子・正孔対生成、高塩基性めっき液の使用などを検討した。SEM、XPS、XRD、EDSなどを用いた。これらの結果を基に、無電解ニッケル-リン合金めっき膜を形成してJIS規格に準拠したテープ試験法により密着性を評価した。

金属援用エッチングによる多孔質形成

無電解置換析出により貴金属ナノ粒子を修飾したシリコンウェーハを主に過酸化水素含有フッ化水素酸水溶液に浸すことで、金属援用エッチングを行った。上述の貴金属析出の制御性向上に関する研究成果を活用して、シリコン上の貴金属被覆率を統一してエッチング挙動を比較した。また、光反射率測定を行い、多孔質層の光学特性を評価した。これらを元に、多孔質化することによるpn接合単結晶Si太陽電池の特性変化を調べた。

4. 研究成果

貴金属析出機構の解明と制御性向上

銀の初期析出過程をSPM観察することで、析出核の周辺で局部アノード反応が進行すること、溶存酸素の影響を受けること、析出時間とともに粒子数が増減することを明らかにした。また、アルゴンプラズマエッチングにより表面を活性化したシリコンウェーハに白金を析出させることで、白金の数密度を従来よりも広範囲に変えることに成功した。表面状態により核発生を制御できること、更に長時間析出させると一定値に収束することを見いだした。ルテニウムはシリコン微粒子には析出するが、ウェーハには析出しない。シリコンウェーハを用いた場合にも電析によりルテニウムナノ粒子を形成すると無電解置換析出が進行することから、核発生能が低いことが原因と判明した。

シリコンは、大気中では自然酸化膜で覆われて不動態化しており、フッ化水素酸中では水素終端により安定化されている。フッ化物種を含まない溶液を用いてシリコン上へ貴金属を無電解置換析出させるために、予め酸化膜を除去した裸のシリコンを貴金属塩水溶液に加えたところ、貴金属が析出するとともにシリコン酸化膜が形成して反応が停止した。比表面積の大きなシリコン粉末を用いる事で、有効な貴金属回収法となることを示した。また、貴金属の塩基性水溶液にシリコン粉末を加えると、継続的に貴金属を回収できることを見いだした。局部電池機構で進行するシリコンの化学エッチングの局部カソード反応の1つとして貴金属析出が進行していると考えられる。塩基性のリーチング液からも貴金属が析出することから、貴金属回収法として有望である。

シリコン上で特異的に高い密着性を示す無電解めっきの触媒として機能する無電解置換析出金ナノ粒子について、シリコンと合金相を形成するとともにエピタキシャル成長していることを明らかにした。更に、合金形成とコンタクト抵抗率の関係から、密着性と両立する最適値があること、熱処理によりニッケルシリサイド層が形成されていることを見いだした。

シリコンカーバイド上の無電解置換析出
本研究の派生技術、すなわち無電解置換析

出の新たな展開として、単結晶シリコンカーバイド上への貴金属析出を試みたところ、シリコンと同じ条件ではほとんど析出しないこと、紫外光照射すると析出が促進されること、フッ化水素酸よりも高塩基性水溶液からの方が活性に析出することを明らかにした。析出した金ナノ粒子を触媒として無電解ニッケル-リン合金めっきを行うことで、密着性の高い金属薄膜を形成することに成功した。熱処理などを必要とせず、シリコンカーバイド上へ直接にめっき膜を形成できることから、次世代パワーデバイスの電極形成法として期待できる。

金属援用エッチングによる多孔質形成

先述の無電解置換析出の検討結果を基にルテニウムナノ粒子を形成したシリコンのエッチング挙動を調べたところ、パラジウムよりも活性が低いものの、溶存酸素や過酸化水素などの酸化剤を含まない単純なフッ化水素酸水溶液中で溶解反応が進行していることを見いだした。

銀ナノ粒子を用いたエッチングにより、数十 nm 径の孔の大きさや長さを制御して多孔質シリコン層を形成し、それらによって光反射率やその波長依存性などの光学特性が変化すること、多孔質層が光学薄膜として機能していることを明らかにした。予め pn 接合を形成したシリコン表面に多孔質層を形成することで、光電流密度の増大に成功した。

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 2 2 件)

シリコン粉末への無電解置換析出を利用した塩基性溶液からの金回収 pH 依存性とリーチング液からの回収, 福田健二, 有田翔太郎, 津田多公也, 松本 歩, 八重真治, 表面技術, 69, 203-205 (2018). (査読有)

シリコン粉末への無電解置換析出を利用した貴金属回収 - 薬剤添加や酸化物溶出のないクリーンプロセス -, 福田健二, 八重真治, 表面技術, 69, 86-89 (2018). (査読有)

Displacement deposition of gold nanoparticles and electroless deposition of nickel films on silicon-carbide (4H-SiC) wafers, Kenji Fukuda, Naoki Yamada, Daisuke Sadakane, Susumu Sakamoto, N. Fukumuro, and S. Yae, Trans. IMF, 95, 203-206 (2017). DOI: 10.1080/00202967.2017.1323614 (査読有)

ナノホールアレイを用いた反射防止によるシリコン太陽電池の高効率化, 山川加能, 榎本将人, 阪本 進, 八重真治, 表面技術,

67, 689-670 (2016). DOI: 10.4139/sfj.67.689 (査読有)

金属援用エッチングによるポーラスシリコンの形成と光学特性評価, 八重真治, 表面技術, 67, 533-537 (2016). DOI: 10.4139/sfj.67.533 (査読有)

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, 藤原良太, 松田貴土, 山川加能, 福室直樹, 八重真治, 表面技術, 67, 34-39 (2016). DOI: 10.4139/sfj.67.34 (査読有)

Effect of Epitaxial Growth of Gold Nanoparticles on Si Substrates on Adhesion of Electrolessly Deposited Metal Films, N. Yamada, H. Atsushiba, S. Sakamoto, N. Fukumuro, and S. Yae, ECS Trans., 69(39), 59-63 (2015). DOI: 10.1149/06939.0059ecst (査読有)

Catalytic Activity of Ru for Metal-Assisted Etching of Si, D. Sadakane, K. Yamakawa, N. Fukumuro, and S. Yae, ECS Trans., 69(2), 179-184 (2015). (査読有) DOI: 10.1149/06902.0179ecst

シリコンウェーハ上への直接無電解めっき, 八重真治, 山田直輝, 阪本 進, 福室直樹, MES2015 (第 25 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム) 論文集, pp. 63-66 (2015). (査読有)【ベストペーパー賞 受賞】

Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Study of The Electrodeposition of Platinum, T. Hagihara, K. Yaori, K. Iwakura, N. Fukumuro, and S. Yae, Electrochim. Acta, 176, 65-69 (2015). DOI: 10.1016/j.electacta.2015.06.127 (査読有)

シリコン上への無電解置換析出を利用した貴金属回収, 福田健二, 福室直樹, 八重真治, 表面技術, 66, 91-93 (2015). DOI: 10.4139/sfj.66.91 (査読有)

Contact Resistance Measurements for Electrodes on Silicon Prepared by Autocatalytic Electroless Metallization Using Metal Nanoparticles, Y. Orita, H. Atsushiba, M. Enomoto, T. Kimura, N. Fukumuro, H. Takagami, K. Kato, S. Sakamoto, M. Hirata, and S. Yae, ECS Trans., 61(10), 25-29 (2014). DOI: 10.1149/06110.0025ecst (査読有)

Adhesion and Interfacial Structure of Metal Film Electrolessly Deposited on Si

Using Au Nanoparticles as Catalysts, H. Atsushiba, Y. Orita, S. Sakamoto, N. Fukumuro, and S. Yae, ECS Trans., 61(10), 9-13 (2014). DOI: 10.1149/06110.0009ecst (査読有)

Electroless Displacement Deposition of Noble Metal on Silicon Powder for Recovering from Urban Mines, K. Fukuda, N. Fukumuro, S. Sakamoto, and S. Yae, ECS Trans., 61 (10), 1-7 (2014). DOI: 10.1149/06110.0001ecst (査読有)

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, 松田貴士, 福室直樹, 八重真治, 表面技術, 65, 495-498 (2014). DOI: 10.4139/sfj. 65.495 (査読有)

[学会発表](計96件)

A. Matsumoto, M. Eguchi, S. Yae, Formation and Dissolution of Mesoporous Layer during Metal-Assisted Etching of Silicon, 2018 ECS and SMEQ Joint International Meeting (2018).

S. Arita, T. Tsuda, K. Fukuda, A. Matsumoto, and S. Yae, Recovery of Gold Using Silicon Powder from Leaching Solutions, 2018 ECS and SMEQ Joint International Meeting (2018).

Y. Takasaka, S. Sakamoto, A. Matsumoto, N. Fukumuro, S. Yae, Adhesion of Electrolessly Deposited Ni-P Film on Silicon Wafer Using Gold Nanoparticle Catalysts, 2018 ECS and SMEQ Joint International Meeting (2018).

八重真治, シリコン上への直接無電解めっきを用いた電極形成, エレクトロニクス実装学会 関西支部 関西ワークショップ 2018 (2018). 【招待】

有田翔太郎, 津田多公也, 福田健二, 松本 歩, 八重真治, シリコン粉末を利用した経済的な貴金属回収, 第7回 JACI/GSC シンポジウム (2018).

江口真季穂, 孫彦良, 松本 歩, 八重真治, 金属援用エッチングによる多孔質シリコン形成に及ぼす金属種の影響, 表面技術協会 第137回講演大会 (2018).

高坂祐一, 藤居 稜, 東 孝太郎, 阪本 進, 松本 歩, 福室直樹, 八重真治, 金ナノ粒子触媒によってシリコン上に形成した無電解めっき膜の界面状態変化, 表面技術協会 第137回講演大会 (2018). 【第24回学術奨励講演賞 受賞】

A. Matsumoto, M. Eguchi, H. Son, S. Yae, Morphology Changes of Porous Layer Caused by the Difference of Metal Species in Metal-Assisted Etching of Silicon, Porous Semiconductors - Science and Technology 2018 (2018).

藤居 稜, 福田健二, 高坂祐一, 松本 歩, 八重真治, SiC 上への貴金属ナノ粒子の無電解置換析出と自己触媒無電解めっきへの応用, 電気化学会第85回大会 (2018).

八重真治, 松本 歩, 阪本 進, 福室直樹, シリコン上へ置換析出した貴金属ナノ粒子を触媒とする無電解めっき膜形成, 電気化学会第85回大会 (2018). 【招待】

横山綾乃, 木下剛志, 福室直樹, 八重真治, 白金電析時の水素共析に及ぼす吸着水素の影響, 第19回関西表面技術フォーラム (2017). 【研究奨励賞 受賞】

八重真治, シリコン上への貴金属ナノ粒子の置換析出と金属援用エッチングによる多孔質化への応用, 第34回 ARS 松島コンファレンス (2017). 【招待】

S. Yae, Electroless Deposition of Metal Nanoparticles on Silicon and Its Application for Microstructure Production, EMN Summit 2017 (2017). 【招待】

S. Yae, Porous Silicon Produced By Metal-Assisted Etching, The Energy Materials and Nanotechnology (EMN) Meeting on Nanopores (2016). 【招待】

S. Yae, Metal-Assisted Etching (Electroless Anodizing) of Silicon, (The 3rd Korea-Japan Joint Symposium for ARS & ESS (2016). 【招待】

S. Yae, Thin Porous Silicon Produced By Metal-Assisted Etching, PRiME 2016/230th ECS Meeting (2016). 【招待】

八重真治, シリコン上への貴金属ナノ粒子の無電解析出とその金属薄膜形成への応用, 第79回 新無機膜研究会(2016). 【招待】

八重真治, 福室直樹, シリコンおよびシリコンカーバイトへの無電解めっき, 日本金属学会第158回講演大会 (2016). 【招待】

木戸 茜, 岸野りさ, 福室直樹, 八重真治, 無電解置換析出における Si の局所アノード溶解, 第32回金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 (ARS) 姫路コンファレンス (2015). 【ポスター賞 受賞】

S. Yae, S. Sakamoto, N. Fukumuro, and H. Matsuda, Metal-assisted Etching of Silicon: Formation and Control of Porous Structures, 2nd International Symposium on Anodizing Science and Technology AST2014 (2014). 【招待】

〔図書〕(計 1件)

Kenji Fukuda and Shinji Yae, The Recovery of Gold, Chapter 3: Electroless Displacement Deposition of Gold from Aqueous Source -Recovery from Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) using Waste Silicon Powder, pp. 57-94 (2016).

〔産業財産権〕

出願状況(計 4件)

名称：金属の回収方法、金属回収装置、金属回収システム、及び金属粒子の製造
発明者：八重真治
権利者：兵庫県立大学
種類：特許
番号：PCT/JP2016/060013
出願年月日：2016年03月29日
国内外の別：外国

名称：金属の回収方法、金属回収装置、金属回収システム、及び金属粒子の製造
発明者：八重真治
権利者：兵庫県立大学
種類：特許
番号：特願 2015-207102
出願年月日：2015年10月21日
国内外の別：国内

名称：複合材料及びその製造方法、並びにその製造装置
発明者：八重真治、阪本 進、福田健二
権利者：兵庫県立大学、日本オイコス株式会社
種類：特許
番号：特願 2015-130292
出願年月日：2015年06月29日
国内外の別：国内

名称：金属の回収方法及び金属の回収システム、並びに溶液の再生方法及び溶液の再利用システム
発明者：八重真治
権利者：兵庫県立大学
種類：特許
番号：W02015-163132
出願年月日：2015年04月06日
国内外の別：外国

取得状況(計 1件)

名称：金属の回収方法及び金属回収装置
発明者：八重真治
権利者：兵庫県立大学
種類：特許
番号：特許第 5945429
取得年月日：2016年06月03日
国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.eng.u-hyogo.ac.jp/group/group39/index.html>

日刊工業新聞 2015年1月20日 「貴金属回収技術」掲載

ラジオ関西 2014年7月7日8時10分より20分程度出演 「都市鉱山から金を掘だそう」

八重真治, シリコン上への無電解めっき 貴金属ナノ粒子の置換析出とその応用, ウェブマガジンリポート, 70, 10-19 (2014).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

八重 真治 (YAE, Shinji)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：00239716

(2) 研究分担者

福室 直樹 (FUKUMURO, Naoki)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：10347528

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

阪本 進 (SAKAMOTO, Susumu)

平田 正治 (HIRATA, Masaharu)

木村 利彦 (KIMURA, Toshihiko)

折田 由紀子 (SAKAMOTO, Susumu)

萩原 泰三 (HAGIHARA, Taizo)

福田 健二 (FUKUDA, Kenji)

山田 直樹 (YAMADA, Naoki)

松本 歩 (MATSUMOTO, Ayumu)

河野 広明 (KOUNO, Hiroaki)