

平成 21 年 3 月 25 日現在

研究種目：基盤研究（B）  
 研究期間：2006～2008  
 課題番号：18360357  
 研究課題名（和文） 高精度マイクロ化学分析システム構築のための新規電気化学  
 ナノ加工プロセスの開発  
 研究課題名（英文） Novel electrochemical nanofabrication process for developing  
 precise micro-chemical analytical systems  
 研究代表者  
 本間 敬之（HOMMA TAKAYUKI）  
 早稲田大学・理工学術院・教授  
 研究者番号：80238823

## 研究成果の概要：

金属析出やエッチングなど種々のナノ加工に適用される電気化学反応系を理論的・実験的手法により詳細に解析すると共に、その特徴を活かした新規なプロセスの開発を試みた。その結果、Si 表面へサブ  $\mu\text{m}$  サイズの微細リアクターアレイを形成できるプロセスを得るとともに、これを基にしたリアクター系の構築を実現した。さらに強磁性ナノドットアレイなど種々のシステムに適用可能な機能ナノ構造体の精密形成プロセスを確立した。

## 交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	5,200,000	1,560,000	6,760,000
2007 年度	3,100,000	930,000	4,030,000
2008 年度	3,300,000	990,000	4,290,000
年度			
年度			
総計	11,600,000	3,480,000	15,080,000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：ナノ加工，電気化学反応，シリコンプロセス，MEMS，ナノ構造体

## 1. 研究開始当初の背景

種々の化学反応・分析システムの一層の小型化・高精度化のためには、nm レベルの精度で形成された微細流路や微小反応容器をはじめとした三次元微小構造体が不可欠である。その形成には、従来、スパッタやイオンエッチングなどのドライプロセスが中心に用いられてきた。一方、めっきや電解エッチングなどの電気化学プロセスは、高速加工性や大面積・非平滑表面への均一形成性、さらに nm レベルの位置選択的加工性に優れると共に、低コスト・低環境負荷なプロセス構築が可能、

といった特徴を有しているが、固液界面で起こる電気化学反応は複雑で不明点も多く、プロセス開発も試行錯誤的アプローチが中心であった。このため、反応メカニズムの十分な理解から、本手法の特徴を活かしたプロセス設計指針の確立と、これを用いた精密なナノ機能構造体形成の実現が望まれていた。

## 2. 研究の目的

上記を踏まえ、本研究は極めて精密な制御の可能な新規電気化学ナノ加工プロセスを開発し、その複合化による高精度マイクロ化学

反応・分析システムの構築へと展開することを目的とした。特に電気化学反応プロセスのもつ精密な制御性に着目し、既存系より遙かに精密かつシンプルなナノ加工プロセスを構築し、これを用いた高度なマイクロシステムの実現を目指して研究を進めた。

### 3. 研究の方法

本研究は、特に我々の従来の成果に立脚した以下のような項目に関する検討を進めた。

#### (1) 位置選択的 Si 電解エッチングによる微細孔アレイ形成プロセスの高精度化

我々は電解エッチング法により、Si ウェハに位置選択的に微細孔アレイを形成するプロセスを確立している[1]。その事例を図1に示すが、ウェハにアノード電位を印加した状態で裏面から光照射することにより、生成したホールが微細孔先端部に優先的に供給され、表面に付与したマスクに形成されたパターン形状を忠実に履歴した垂直な微細孔が形成される。これは種々のリアクター等を形成する際の素構造となるが、これを基に、口径等をさらに精密に制御可能とするため、光照射状態やウェハ特性などを系統的に検討しながらプロセスの高度化を試みた。

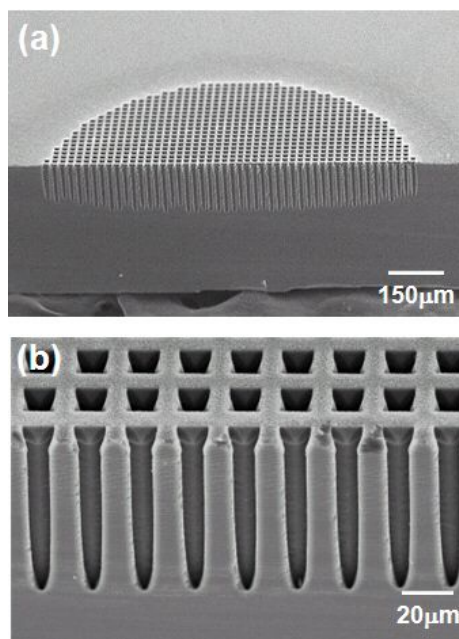


図1 光照射援用位置選択的陽極化成法によりSiウェハに形成された微細孔アレイのSEM像[1]。(a)全体鳥瞰像、(b)断面拡大像。

#### (2) 極微量容量マイクロリアクターアレイの形成とデバイス応用

上記で得られた微細孔アレイの表面を熱酸化することにより、pL(ピコリットル)容量の微小ガラスセルアレイを形成可能であることを

見出しているが[2]、上記と対応させながら、より高精度にガラスセルアレイを形成する条件を系統的に検討した。さらに形成されたセルをリアクター系に適用する検討も進めた。

#### (3) Si 表面ナノ領域の理論的・実験的アプローチからの高精度解析

より高度な制御を実現するため、Si ウェハ表面ナノ領域の電気化学特性変化に関する理論的および実験的解析を行った。特に、Si 表面に新たな機能を付与可能な手法として注目されている歪み Si 系について、結晶歪みが固液界面における表面反応性に与える影響について解析するためのモデル構築を試みた。

#### (4) 金属ナノ構造体形成反応プロセスの理論的解析とプロセス設計指針の確立

Si 表面における金属ナノ構造形成反応を中心に、反応素過程および反応活性発現メカニズムの解明を試みた。この検討には、これまで我々が提案してきた非経験的分子軌道法による解析モデル[3]を発展させる形で進め、金属表面の触媒活性や液相中に ppm オーダーで加える微量添加剤の効果などについて理論的・定量的な解析を進めた。

#### (5) 強磁性ナノドット配列の高精度形成

種々のマイクロシステムには磁界による制御(例えば磁性ナノ粒子の磁場による誘導・回収)が有効であり、微小な磁性体の精密形成は基幹技術となるため、その電気化学的手法による形成プロセスを検討した。さらにこの系は次世代型超高記録密度記憶システムへの応用も期待されているため、本研究のさらなる展開を図るため、併せて検討を行った。特に電子線リソグラフィ法およびナノインプリント法による微細パターン基板形成および電解・無電解析出によるナノスケール強磁性体の均一・一括埋め込み形成を検討した。

### 4. 研究成果

#### (1) 位置選択的 Si 電解エッチングによる微細孔アレイ形成プロセスの高精度化

これまでに開発したプロセスを基に、口径やアスペクト比などの高精度制御を実現するため、設備として高精度光源を導入し、種々のパラメータについて系統的検討を行った。従来法ではマスク開口部と同じ径の微細孔を形成していたが、より小径の孔を形成するため、光照射条件の最適化により、開口部径より小径の孔形成が可能であることを見出した。しかしながら、2 μm 以下の口径の微細孔形成時には著しいスパイクの発生が認められた。そこで孔形成時に Si 表面近傍に形成さ

れる空間電荷層（SCR）厚を印加電圧調整により最適化し、スパiking発生の抑制を試みた。SCRは半導体においてキャリアが欠乏した領域であり、電解反応に対するブロッキング層として作用する。印加電圧を+1.0 Vとした場合には、微細孔の形成は見られなかった。これは、SCR内部の電場が小さ過ぎ、微細孔先端部においてホールが反応に寄与できなかったためと考えられる。一方、印加電圧を+1.5 V ~ +2.0 Vとした場合は、図2に示すように、スパikingのない、サブμm径微細孔が形成された。さらに、電解時間の調整により、数百以上の高アスペクト比のものが均一形成可能であることを見出した。従来のドライプロセスではアスペクト比は数十程度までであったが、その限界を打ち破るプロセスを得ることができた。

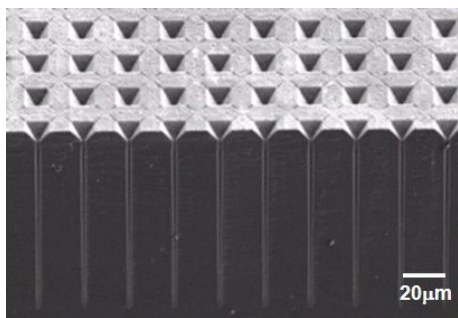


図2 最適化プロセスより得られた小径微細孔形成例(孔径 800nm, アスペクト比 400)。

## (2) 極微量容量マイクロリアクターアレイの形成とデバイス応用

上記検討により Si ウェハに形成した規則配列した微細孔構造を熱酸化処理することにより、pL 容量のガラスチューブが配列した構造体を形成した。熱酸化条件の最適化により、先端部まで均一な厚さの管の形成を実現した。図3にその断面 SEM 像を示す。

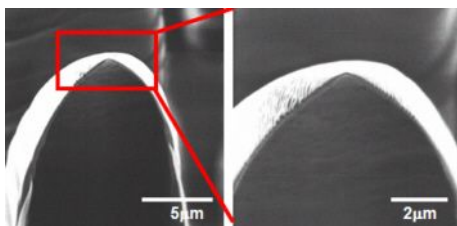


図3 微小ガラスチューブ先端部断面 SEM 像。

さらに形成されたアレイを HF 溶液で処理することにより、図4に示したように、個々のチューブの先端に均一な径でナノスケールの開口を形成可能であることを見出した。この構造体を用い、図5に示すような、ナノスケールのノズルアレイ型リアクターを形成した。これを用いて金属イオンを含む水溶液中に還元性気体(CO)のナノバブルを吹き込み反応さ

せることで、金属ナノ粒子の形成を試みた。その結果、図6に示すように、数 nm 径の金属ナノ粒子を均一形成できることがわかった。この粒子サイズは、同様の溶液に対し mm 径のチューブで CO ガスを吐出させた場合(数百 nm 以上)と比較して著しく小さい。このようなナノサイズの粒子の合成は、微小スルーホールを介して吐出した CO の気泡のサイズに起因していることが考えられる。すなわち、微小スルーホール配列により、微小な気-液反応場が分散状態で形成され、ナノ粒子の合成およびその凝集抑制に至ったものと考えられる。以上のように、微小スルーホール配列はナノ粒子合成のためのリアクターとして有用であることが示され、種々の金属ナノ粒子合成への応用が期待される。

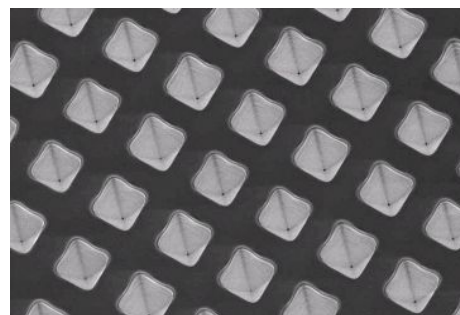


図4 微小ノズルアレイの SEM 像。

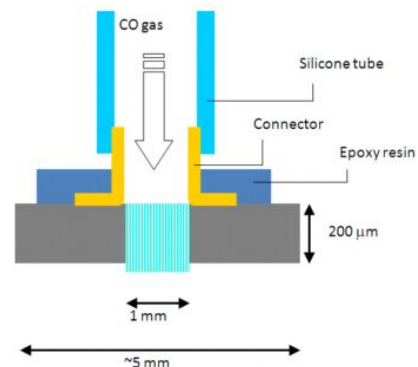


図5 微小ノズルアレイを用いたナノバブル発生型マイクロリアクターの概念図。

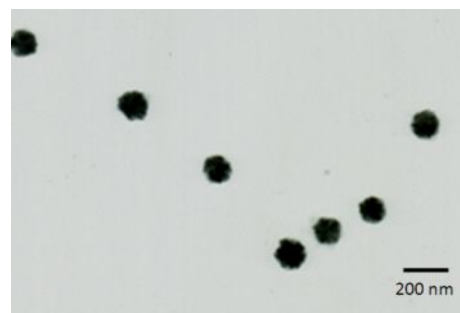


図6 形成された Pd ナノ粒子の TEM 像。

### (3) Si 表面ナノ領域の理論的・実験的アプローチからの高精度解析

まず Si ウェハ表面に形成された歪み領域の状態解析のために、電気化学的特性の解析を試みた。その結果、歪みの度合いの増加に従い、ポテンシャルは相対的にマイナス側にシフトすることを見出した。また走査プローブ顕微鏡を用いた表面電位計測および顕微ラマン分光を用いた解析から、Si 表面の歪み領域における格子歪みの状態と電気化学ポテンシャルのシフトに関する相関性を見出した。図7にSi ウェハ表面にナノインデンテーション法により形成した「モデル歪み領域」の顕微ラマン分光法による解析結果を示すが、図に示すように、インデントにより欠陥が形成された領域では格子歪みに起因するラマンシフトが確認される。さらにこのような結晶構造の歪みの理論的モデル化を試みた。量子化学計算により Si の電位の算出を行い、歪みが電位に与える影響について電子状態からの解析を行った結果、Si の結晶構造を歪みに応じて計算値の標準電極電位がマイナス方向にシフトすることが示された。また、このような電位シフトの発現の起源を各軌道における電子状態から理論的に解明した。

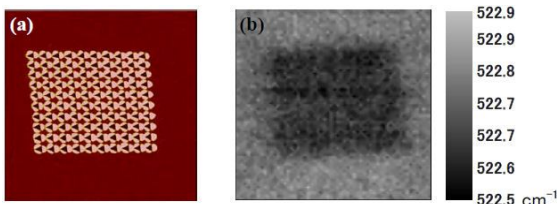


図 7 Si ウェハ表面に形成した欠陥サイト群の(a)表面 AFM 像および(b)ラマンシフト像。走査範囲: 3  $\mu\text{m}$ 。

### (4) 金属ナノ構造体形成反応プロセスの理論的解析とプロセス設計指針の確立

MEMS やマイクロリアクターの形成に欠かせない金属微小部材の形成法として、電解・無電解析出法が多用されている。特に無電解析出法は外部電源が不要であるため給電線の配線が要らず、また析出時に電流密度分布の影響を受けないため非平滑表面への均一形成性に優れており、種々の適用が試みられているが、その反応メカニズムは不明点が多い。そこで、我々が検討してきた、分子軌道法によるモデルを基に、新たに密度汎関数法を適用したモデルを構築し、反応機構の詳細な解析を行った。その結果、還元剤分子種、例えば次亜リン酸イオンの表面における反応素過程のうち、表面吸着後の水素脱離過程が律速となっていること、さらにその反応速度は水素脱離残基の安定性に依存することを見出し、これが安定に存在するような置換基を有する場合に反応が促進されることを明らかにした。これは新たな還元剤種の探索など、本プロセスの可能性をさらに広げる知見である。

### (5) 強磁性ナノドット配列の高精度形成

ナノスケールの強磁性体の均一形成・規則配列を実現するため、まず電子線リソグラフィ法による規則孔配列を有するパターン基板形成を試みた結果、最小で 8 nm 径、25nm ピッチのものを得た。さらに、生産性に優れたナノインプリント法によるパターン基板形成についても検討し、50nm 径、150nm ピッチのものを得た。これに電解法により CoPt を埋め込み形成させることにより、強磁性ナノドットアレイを大面積に均一形成できることを確認した。また下地に 2nm 厚程度の極薄 Cu(111) 配向膜を付与することにより、磁気特性が大きく改善されることを見出した。その起源について電子顕微鏡および電子線回折による解析を行った結果、Cu(111) 表面から CoPt の hcp 結晶が明瞭に(002)配向した形で析出していることを明らかとした。

[参考文献]

- [1] T. Homma, H. Sato, K. Mori, T. Osaka, S. Shoji, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 5724 (2005).
- [2] H. Sato, T. Homma, K. Mori, T. Osaka, S. Shoji, *Electrochim. Acta*, **51**, 844 (2005)
- [3] T. Homma, A. Tamaki, H. Nakai, T. Osaka, *J. Electroanal. Chem.*, **559**, 131 (2003).

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 23 件)

T. Ouchi, Y. Arikawa, J. Mizuno, S. Shoji, T. Homma, “Electrochemical Fabrication of CoPt Nanodot Arrays on Glass Disks by UV Nanoimprint Lithography”, *Electrochem. Soc. Trans.*, **16**(45), 57-62 (2009).

K. Sakata, T. Homma, “Electrochemical Evaluation and Finite Element Structural Analysis of Si Wafer Surface under Mechanical Stress”, *Electrochem. Soc. Trans.*, **16** (40), 79-84 (2009).

M. Saito, J. Mizuno, H. Nishikubo, H. Fujiwara, T. Homma, “Preparation of Electrodeposited Pt Nano Patterned Electrode using UV-Nano Imprint Lithography”, *Electrochem. Soc. Trans.*, **16**(25), 131-136 (2009).

T. Homma, M. Kato, N. Kubo, K. Sakata, N. Kubo, M. Yanagisawa, “Raman Microscopy and Scanning Surface Potential Microscopy Analysis of Nanoscale Defects on Si Wafer Surfaces”, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, H475-H478 (2009).

M. Saito, H. Sasaki, K. Katou, T. Toba, T. Homma, “Effect of Cu Seed Layers on the Properties of Electroplated Sn-Cu Films”, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, E86-E90 (2009).

K. Sakata, M. Kato, N. Kubo, T. Senda, K. Izunome, T. Homma, “Characterization of the Surface Layer on Strained Si Wafer by Electrochemical Methods”, *J. Phys. Chem.*

C, **112**, 3785-3788 (2008).

K. Sakata, S. Ishizaki, H. Nakai, T. Homma, "Estimation of Redox Potential of Strained Si by Density Functional Theory Calculation", *J.Phys.Chem.C*, **112**, 3104-3107 (2008).

T. Ouchi, Y. Arikawa, T. Homma, "Fabrication of CoPt Magnetic Nanodot Arrays by Electrodeposition Process," *J. Magn. Magn. Mater.*, **320**, 3104-3107 (2008).

T. Shimada, A. Tamaki, H. Nakai, T. Homma, "Molecular Orbital Study on the Oxidation Mechanism of Hydrazine and Hydroxylamine as Reducing Agents for Electroless Deposition Process", *Electrochemistry*, **75**, 45-49 (2007).

T. Shimada, H. Nakai, T. Homma, "Density Functional Theory Study on the Reaction Mechanism of Reductants for Electroless Ag Deposition Process", *J. Electrochem. Soc.*, **154**, D273-D276 (2007).

H.Sato, T. Yamaguchi, T. Isobe, T. Homma, S. Shoji, "Self-aligned Formation of Nanoholes to Arrayed Micro Glass Tubes", *Electrochim. Acta*, **53**, 200-204 (2007).

H. Sato, T. Homma, "Fabrication of High-Aspect-Ratio Arrayed Structures Using Si Electrochemical Etching", *Sci. Tech. of Adv. Mater.*, **7**, 468-474 (2006).

#### [学会発表](計60件)

T.Homma, "Electrochemical Nanostructuring Processes for Fabricating Functional Surfaces," Trends in Nanoscience 2009, Irsee, Germany, 2009.3 (Invited lecture)

T. Homma, "Electrochemical Processes for Fabrication of Functional Microstructures," INTERFINISH 2008, Busan, Korea, 2008.6 (Invited lecture)

T. Homma, T. Shimada, K. Endo, M. Kunimoto, H. Nakai, "Density Functional Theory Study on Electroless Deposition Processes," International Society of Electrochemistry, Banff, Canada, 2007. 9 (Invited lecture)

T. Homma, H. Sato, T. Yamaguchi, T. Isobe, T. Ouchi, "Electrochemical Fabrication and Modification Processes for Arrayed Microstructures on Si Wafer Surfaces," The Electrochemical Society, Chicago, USA, 2007.5 (Invited lecture)

#### [図書](計3件)

T. Homma, (G. Staikov, Eds.) "Electrocrystallization in Nanotechnology - Electrochemical Fabrication of Arrayed

Nanostructures -," Willey-VCH (2007) 208-216

#### [産業財産権]

出願状況(計3件)

名称: 電極、金属微粒子の製造装置および金属微粒子の製造方法

発明者: 本間 敬之, 齋藤 美紀子, 水野 潤, 原田 琢也, 藤原 英道

権利者: 早稲田大学, 古河電気工業(株)

種類: 公開

番号: 特開 2007-327117

公開年月日: 2007.12.20

国内外の別: 国内

名称: 相分離を利用した分離相, ナノ構造素子及びナノ構造体の製造方法

発明者: 宇野 岳夫, 藤原 英道, 本間 敬之, 齋藤 美紀子

権利者: 早稲田大学, 古河電気工業(株)

種類: 公開

番号: 特開 2006-249535

公開年月日: 2006.9.21

国内外の別: 国内

取得状況(計1件)

名称: マイクロリアクタの製造方法

発明者: 本間 敬之, 庄子 習一, 逢坂 哲彌, 佐藤 裕崇

権利者: 早稲田大学

種類: 特許

番号: 特許 4356109

取得年月日: 2009-08-14

国内外の別: 国内

#### [その他]

ホームページ:

<http://www.waseda-applchem.jp/lab/lab012.html>

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

早稲田大学・理工学術院・教授・本間 敬之  
(研究者番号 80238823)

##### (2) 研究分担者

早稲田大学・理工学術院・教授・逢坂 哲彌  
(研究者番号 20097249) \*2006~2007

早稲田大学・理工学術院・助手・佐藤 裕崇  
(研究者番号 90386607) \*2006

##### (3) 連携研究者

早稲田大学・理工学術院・教授・逢坂 哲彌  
(研究者番号 20097249) \*2008