

1. はじめに

半導体-溶液界面にバンドギャップ以上のエネルギーを持つ光を照射すると、半導体の価電子帯中の電子が励起され電子-正孔対が生ずる。電子、正孔は各々エネルギーバンド勾配に沿って動き、半導体表面には少数キャリア（n型半導体では正孔、p型半導体では電子）が集中する。この正孔、または電子により酸化、還元反応が起きる。このような反応が光電気化学反応である。光電気化学反応の応用研究は近年盛んだが、その多くは、光エネルギーの電氣的・化学的エネルギーへの変換に関するものである。光電気化学反応は、光照射部分のみに、基板を損傷することなく反応を起こさせることができるため、半導体上の薄膜やパターン形成にとって有利であると考えられる。そこで、光電気化学反応を加工に利用するための基礎的研究として、三つの光電気化学プロセッシング実験を行った。

2. 実験装置および方法

図1に実験装置を示す。2 kWの超高圧水銀ランプを光源として定電位電解を行った。実験は次の3項目について行った。それぞれ使用した

基板、電解質溶液、実験条件を表1に示す。

〔実験1〕 n型TiO₂溶射膜をアノードとした金属酸化物の光電気化学デポジションに関する実験

〔実験2〕 p型シリコン基板をカソードとした金属の光電気化学プレーティングに関する実験

〔実験3〕 n型シリコンの光電気化学エッチングに関する実験

3. 結果および考察

〔実験1〕

基板の電位は、光を照射しない場合はほとんど電流が流れず、酸化物の析出の見られない0.6 V vs SCEを中心に実験を行った。分極した後、光を照射すると光電流が得られた。基板に、ピンホールを通して光を照射して、光照射部のみに析出が得られることを確認した(図2)。得られた析出物のX線回折図形を図3に示す。これにより、析出物はTi₂O₃であることがわかる。光電流は、酸化物膜の析出が進行するにつれて減少した。

また、Ti₂SO₄の代わりにCoSO₄を用いて1.0 V vs SCEで光照射実験を行った。その結果、酸化コバルトと思われる析出物が認められたが、非常に薄い層であり、X線回折による同定はできなかった。

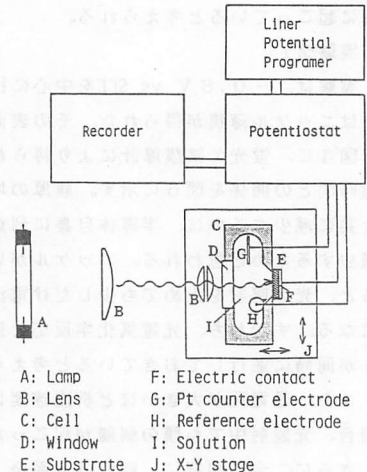


図1 実験装置概略図

表1 基板と電解質溶液と実験条件

実験	基板	電解質溶液(室温)	実験条件
〔実験1〕	厚さ5mmの純チタン上に、TiO ₂ 粉末を厚さ約300μm溶射して形成したルチル	0.2M-Na ₂ SO ₄ + 1.0 ⁻² M-Ti ₂ SO ₄ 水溶液	定電位アノード電解電位; 0.6 V vs SCE
〔実験2〕	厚さ650μm, 露出面(110)のp型シリコンウエハ	スルファミン酸ニッケルメッキ浴	定電位カソード電解電位; -0.6~-0.9V vs SCE
〔実験3〕	厚さ650μm, 露出面(100)のn型シリコンウエハ	1M-KOH水溶液	定電圧直流電源によるアノード電解電圧; ~50V

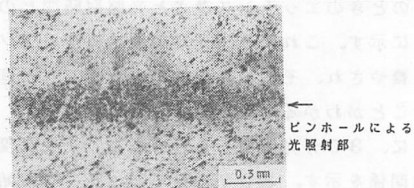


図2 酸化タリウム析出部の光学顕微鏡写真

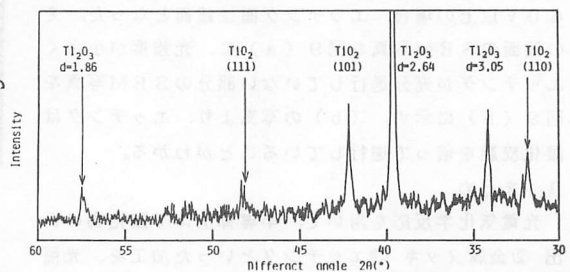


図3 酸化タリウムのX線回折図形

タリウムイオンの酸化電位は酸素発生電位より卑方向にあり、かつTiO₂のバンドギャップ内にあるため、酸化タリウムの析出は容易であった。しかし、酸化コバルトの場合、コバルトイオンの酸化電位は酸素発生電位より貴方向にあり、酸化物の析出と酸素発生が同時に起こっていると考えられる。

〔実験2〕

実験は、-0.8 V vs SCEを中心に、光照射時にはニッケル薄膜が得られた。その表面のSEM写真を図4に、蛍光X線膜厚計により得られた膜厚と光照射時間との関係を図5に示す。膜厚の増加速度が時間と共に減少するのは、半導体自身に到達する光の量が減少するためと思われる。ニッケルがいったん析出すると、光の照射を止めても少しだけ電流が流れるようになる。すなわち、光電気化学反応と通常の電気メッキが同時に並行しておきていると考えられる。

また、過電圧が大きいほど析出速度は速いが、その場合、光照射中でも膜の剝離が起こった。

さらに、全く同様に、KAu(CN)₂系金メッキ液を用いて金の光電気化学メッキの実験も行い、ニッケル同様の薄膜が得られた。

〔実験3〕

n型シリコンの光電気化学エッチングを試みたときの電流変化を図6に示す。電圧が小さい場合はシリコン自身のアノード酸化のみ進行した。SiO₂は絶縁膜であり、酸化皮膜の増加とともに電流は減少する。しかし、30 V以上の高い電圧を加えた場合、光エッチングが始まることが確認された。このグラフで電圧30 Vのときの電流変化から、光照射後2~3分までは、シリコンの酸化が起きていることが推定される。30 Vのときのエッチング深さと光照射時間との関係を図7に示す。これより、光照射開始直後はアノード酸化に費やされ、その後直線的にエッチングが進行していることがわかる。

図8に、30分光照射したときのエッチング深さと電圧の関係を示す。30 V近傍でエッチングが始まり、電圧が高いほどエッチレートの高い。そして電圧が40 V以上の場合、エッチング面は鏡面となった。その鏡面のSEM写真を図9(a)に、光強度が小さくエッチングが充分進行していない部分のSEM写真を図9(b)に示す。(b)の写真より、エッチングは酸化皮膜を破って進行していることがわかる。

4. まとめ

光電気化学反応を用いて、半導体上に①酸化物の析出 ②金属メッキ ③エッチングといった加工を、光照射によって行えることを明らかにした。

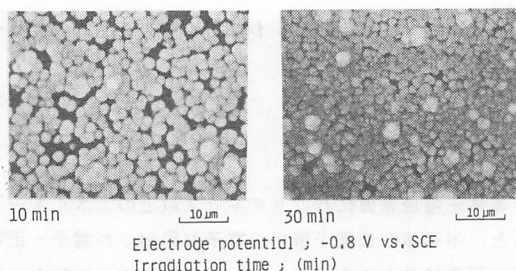


図4 光照射時間別のメッキ表面のSEM写真

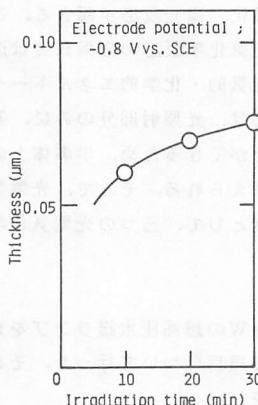


図5 膜厚と光照射時間の関係

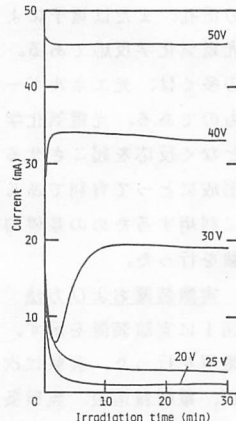


図6 光照射時間と電流の関係

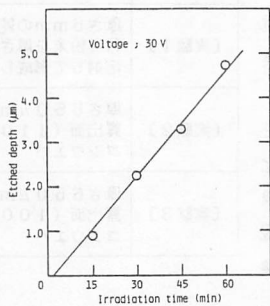


図7 最大エッチング深さと光照射時間の関係

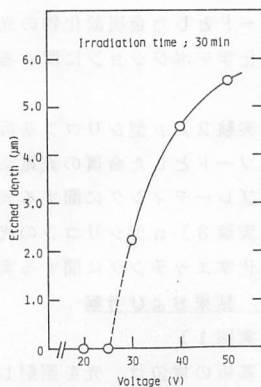


図8 最大エッチング深さと電源電圧の関係

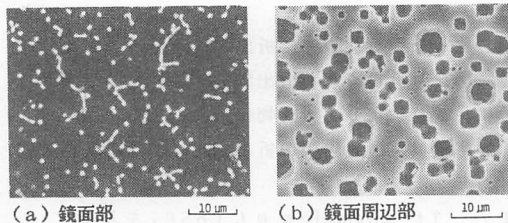


図9 エッチング面のSEM写真
Voltage ; 50 V
Irradiation time ; 30 min