

京都大学	博士 (工学)	氏名	浦田 智子
------	---------	----	-------

論文題目	Morphology Control of Anodized Porous Silicon from the Viewpoint of Solvent in Electrolyte Solutions (電解液中の溶媒に着目した陽極酸化多孔質シリコンの構造制御)
------	---

(論文内容の要旨)

本論文は、p型シリコンウエハをフッ酸溶液中で陽極酸化することによって得られるさまざまな表面構造の形成メカニズム解明に取り組んだ研究の結果をまとめたものであり、序論および5章で構成されている。

序論では、多孔質シリコンの形成機構に関して新たな知見が得られることでさらなる構造制御が可能となり、多岐にわたる応用の可能性が期待できること、また、多孔質シリコン作製に用いられるフッ酸溶液に含まれる有機溶媒がp型シリコン基板表面の多孔質構造の形成に与える影響に着目したことが述べられている。

第1章では、溶媒の影響を検討する前に、マクロ孔の形成機構について検証している。これまでに、多孔質シリコンのマクロ孔として、内部が空洞であるマクロ孔（以下単にマクロ孔と呼ぶ）と内部にマイクロ孔が溶け残った構造（スケルトン構造）が報告されているが、本章ではマクロ孔とスケルトン構造の出現の機構について考察している。電解液中のフッ酸濃度が高い場合にはスケルトン構造が得られ、フッ酸濃度を低下させるにつれてマクロ孔へ変化することを見出しており、フッ酸が枯渇して電解研磨状態に近づくことでスケルトン構造はマクロ孔に変化すると説明している。電流密度を高くして電解研磨状態に近づけた場合にも、やはりスケルトン構造からマクロ孔へと変化するが、マクロ孔とスケルトン構造の生成条件の中間の電流密度において、均一マイクロ多孔質層が得られることを見出している。電流密度が低い場合はシリコン中のホールが枯渇によって、そして電流密度が高い場合は電解液中のフッ酸の枯渇によってマクロ孔構造が形成されるが、電位がフラットバンドポテンシャル付近にある場合はフッ酸もホールも枯渇していない状況となり、均一マイクロ多孔質層が形成すると説明している。

第2章では、電解液中の溶媒に着目してスケルトン構造の形成機構を調べている。本章では溶媒の影響を系統立てて調べることを目的とし、フッ酸溶液中のアルコールの種類をメタノールからブタノール（tert-ブチルアルコール）まで変化させてスケルトン構造の作製を試みている。メタノールを用いた場合は均一マイクロ孔が観察されたのに対し、エタノールからブタノールまでアルコールの種類を変化させたところ、いずれもスケルトン構造が得られることを見出した。また、アルコールの炭素数の増加にともなってスケルトン構造の形成が顕著になることを明らかにしている。

第3章では、さらにアルコールの影響を詳しく調べるために、マクロ孔の形成にアルコールが与える影響を検証している。第2章と同様炭素数の一つずつ変化するようにメタノールからブタノールまでのアルコールを電解液に用い、各々のアルコールが多孔質シリコンの構造に与える影響を調べている。その結果、メタノールを用いた場合は、試料表面がほぼ平滑に溶解するのみでマクロ孔

京都大学	博士 (工学)	氏名	浦田 智子
<p>の形成がほとんど見られなかったのに対して、エタノールからブタノールまでアルコールの炭素数が増加するにつれて、マクロ孔の形成が顕著になることを見出している。これらの結果は、アルコールの炭素数が増加するにつれて孔壁との間の疎水性相互作用が強くなり、孔壁の保護が顕著になるという考えで説明している。また、メタノールやエタノールにジエチルエーテルを加えた溶液を用いた場合も同様に孔壁が保護されることを明らかにしている。</p> <p>第4章では、シリコンの陽極酸化時に見られる非線形現象について検討している。これまで、フッ酸溶液中でのシリコンの陽極酸化においては、N型の負性微分抵抗 (N-NDR) が見られ、N-NDR 領域内では振動などの非線形現象が見られることが知られているが、本章ではアルコールを含むフッ酸電解液中でシリコンの陽極酸化時に測定される電流-電位曲線を溶液抵抗で補正することで、S型の負性微分抵抗 (S-NDR) を初めて確認している。さらに、S-NDR 領域内で電位を保持して陽極酸化を行うことで、試料表面に微細溝を自己組織化的に形成させることに成功している。微細溝はアルコールの種類や基板比抵抗に依存せず形成されたことから、マクロ孔とは異なるメカニズムで発現したと考察している。ここでは、吸着アルコールの脱離による被覆率の低下がポジティブフィードバック、そしてポジティブフィードバックによる電流の増加によって引き起こされる二重層電位の変化がネガティブフィードバックとして働いていると考え、形成された微細溝はチューリングパターンであると結論づけている。</p> <p>第5章では、メソ孔の形成における溶媒の影響を検討している。まず、炭素数の異なるアルコール添加の効果を調べ、アルコールの炭素数が増加するにつれて、孔先端の成長速度が電解時間と共に減少することを見出している。これに対して、少量の界面活性剤 (SDS) を加えたフッ酸溶液を用いた場合、孔先端の成長速度の減少は全く見られないことを明らかにした。電解時間とともに孔先端の成長速度が減少することはアルコールによる孔壁の保護では説明できず、アルコールの炭素数の増加にともなう溶液の導電率の低下に起因すると考えている。メソ孔形成時における溶媒の効果は、マクロ孔形成時に見られる溶媒の効果とは異なるメカニズムで発現していると結論づけている。</p>			