

京都大学	博士 (工学)	氏名	前田 有輝
論文題目	Surface Processing of Silicon Carbide Achieved by Control of Electrochemical Reactivity (電気化学反応活性制御によるシリコンカーバイドの表面加工)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、高い物理的・化学的安定性、および広いバンドギャップに代表される優れた電気的特性を持つために、次世代半導体デバイスや過酷環境下における構造材料としての応用が期待されているシリコンカーバイド (SiC) について、その電気化学反応性を制御することで表面加工を実現する研究テーマに取り組んだ内容である。本論文では SiC の電気化学反応活性の制御のために、SiC の改質ならびに反応に用いる電解液の探索の2つのアプローチから研究した結果をまとめている。具体的には、SiC の改質のための、高エネルギーイオン照射および中赤外自由電子レーザーによる選択的格子振動励起に着目している。また SiC の表面加工のための電解液としては濃厚水溶液に着目している。このように本論文は、SiC の基礎的な電気化学反応評価およびその表面加工への応用をまとめたもので、緒言、4つの章、ならびに結言から構成されている。</p> <p>緒言では、SiC の結晶構造および優れた材料特性を挙げ、SiC には様々な応用が期待されていることを述べた。これらの応用に向けて SiC を乾式で加工する研究例を挙げ、こういった既存の加工法だけでは SiC の性能を十分に引き出せないことを指摘した。一方、種々の材料に広く使われる湿式加工法の一つである陽極酸化法に着目して、これまでの先行研究についてまとめている。陽極酸化による SiC へのポーラス皮膜形成を試みた過去の研究においては、SiC の安定性のために作製できる細孔の孔径が 100 nm 付近のものに集中しており、Si へのポーラス皮膜形成と比較して非常に限定的であると述べている。またバリア型皮膜の形成においては、陽極酸化によって SiC 表面にできる酸化膜は密度が低く、表面粗さが大きいという欠点があることについて述べている。このような現状のもと、SiC の陽極酸化による表面加工にはポーラス皮膜形成および酸化膜形成のどちらにおいても SiC の反応性制御が重要であることを強調している。</p> <p>第1章では SiC の反応性向上のための手法の一つとして高エネルギーイオン照射に着目した研究結果を述べている。ここでは、イオン照射を SiC の陽極酸化処理による表面加工に適用する前段階として、イオン照射によって SiC の腐食 (電気化学的溶解) 挙動がどのように変化するかについて検討を行っている。その結果、10分以上のイオン照射時間で腐食電流の急激な増大を確認している。また、窒素ドープの SiC では照射によって腐食が大きく促進され、アルミニウムドープの SiC では照射による腐食速度の増大が抑制されることを見出した。この違いはイオン照射によって SiC 表面にできる炭化物層の安定性の違いに起因すると考察した。以上の結果および考察から、イオン照射によって SiC の腐食である電気化学溶解を促進できることを見出し、SiC 中のドーパントによって腐食速度の制御が可能であることを示した。</p> <p>第2章では、第1章で述べた結果を受けてイオン照射 SiC に陽極酸化処理を施した際の表面形態の変化について考察している。30分間のイオン照射を行った SiC について陽極酸化挙動を調べた結果、イオン照射によって酸化電流が増大することを実証し、SiC 上に孔径数 μm 程度の細孔を形成することに成功している。またイオン照射による SiC の電気的特性の変化を調べたところ、イオン照射によって酸化電流は流れにくくなる方向に変化していることを見出した。すなわち、イオン照射による電気的特性の変化からはイオン照射による酸化電流の増大を単純に説明することはできない。論文ではこのこ</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	前田 有輝
<p>とを指摘した上で、SiC 中のドーパントと格子欠陥が複合して陽極酸化挙動に影響を与えていると考察している。そこで、イオン照射が SiC 中の Si 原子、C 原子、ドーパント原子の結合状態をどのように変化させるか調べ、C-N 結合がイオン照射によって破壊されることでできる炭素空孔-窒素原子対が電解液中の水や酸素との反応活性をもつために陽極酸化が進行していると考えた。これらの知見および考察からイオン照射と陽極酸化を組み合わせた表面加工法が SiC のポーラス化に有用であり、触媒担持材料や複合材料へ応用できる可能性を示した。一方でイオン照射によって SiC の半導体特性が失われている点を明らかにし、より非破壊的な手法 (第 3 章) の検討が必要であることも述べている。</p> <p>第 3 章では、イオン照射よりも非破壊的な改質手法として中赤外自由電子レーザー (MIR-FEL) による選択的格子振動励起に着目し、SiC の 2 つの格子振動モード (LO モード、TO モード) を励起して SiC の電気化学活性に変化を与える試みについて述べている。ここではまず、TO と LO のどちらのモードでも FEL 照射によって SiC の酸化電流を増大させることができることを見出した。またこのとき、FEL 照射後も半導体特性は維持されていることを示し、第 2 章で述べたイオン照射に比べて FEL 照射は SiC の特性変化を抑えた改質手法であることを示した。本章では次に、FEL 照射による酸化電流の増大を利用して、SiC 上への白金 (Pt) 無電解めっきを試みている。その結果、LO モード励起では、FEL を照射していない試料と同様、白金はほとんど析出しなかった一方で、TO モード励起では FEL 照射領域全体で Pt 析出量が顕著に増大しており、振動モードに依存して Pt 析出挙動が異なることを見出している。この違いについては、FEL 照射による SiC 中の格子欠陥量の変化に着目して原因を検討し、Pt 析出部直下ではショックレー型の積層欠陥の密度が増大していることを見出した。この積層欠陥が伝導パスとして働くことで酸化電流の増大および Pt 析出の増大が起こったと考察している。以上の結果を踏まえ、FEL 照射が、SiC 上への表面パターンの形成や選択的なエッチングなど表面微細加工への応用できる可能性を示している。</p> <p>第 4 章には陽極酸化による酸化膜形成に着目した研究結果をまとめている。本章では自由水を極限まで減らした電解液である濃厚水溶液の適用可能性を検討している。その結果、濃厚水溶液を用いることで電位 3 V と 5 V vs. Ag/AgCl sat. KCl に特徴的な酸化波が現れることを見出した。2 つの酸化波の電位でそれぞれ定電位電解を行い、得られる酸化膜について表面粗さ、密度、膜厚を評価した。その結果、自由水の少ない濃厚水溶液を用いることで核発生密度を抑制でき、表面粗さの少ない酸化膜の形成に成功した。酸化膜密度については電位 3 V で形成される酸化膜の密度が、希薄水溶液で生じるもの比べて上昇していることを確認している。この現象については、自由水の減少によって酸素発生が抑制された結果であると考察している。以上の結果から電解液の設計による電気化学反応活性の制御も SiC の表面加工に応用可能であると結論づけている。</p> <p>結言では本論文で述べた研究成果について総括するとともに、工学的な意義について総括している。</p>			

氏名	前田有輝
----	------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、電気化学活性制御による SiC の表面加工に関する研究の成果をまとめたものである。緒言および4つの章、ならびに結言から構成されている。

緒言では SiC の特性および応用例について述べるとともに、SiC の乾式・湿式加工法の現状と問題点について述べている。特に湿式処理のひとつである陽極酸化に着目し、陽極酸化による SiC の表面加工の可能性と問題点についてまとめている。

第1章では、SiC の改質手法の一つとしてイオン照射に着目し、表面加工への応用の前段階として、イオン照射 SiC の腐食挙動について調べている。ここでは SiC 中のドーパントが腐食挙動に大きく影響していることを見出している。この現象はイオン照射によって SiC 表面にできる炭化物層の安定性がドーパントによって異なることに起因すると考察している。この結果から SiC の反応性制御について有用な指針を示している。

第2章では第1章の検討結果に基づき、イオン照射と陽極酸化を組み合わせた SiC の表面加工を試み、ポーラス SiC の作製に成功している。この現象を電気的特性の変化および SiC 中の結合状態の変化の2つの観点から考察し、イオン照射によってできる炭素空孔一窒素原子対が反応活性をもつために SiC の陽極酸化が促進されていると結論づけた。この結果はイオン照射による SiC の反応活性制御を表面加工に適用するための指針を示している。

第3章では自由電子レーザーによる選択的格子振動励起による電気化学活性制御について調べている。その結果、選択的格子振動励起によって SiC 中に積層欠陥が導入され、積層欠陥が伝導パスとして働くことを見出した。またここでは、この現象を利用した SiC 上への白金無電解めっきにも成功している。この結果は自由電子レーザーを用いた SiC の反応性制御の可能性を示している。

第4章では濃厚水溶液を用いた SiC 上への酸化膜形成について調べている。濃厚化による自由水の減少によって、酸素発生などの気体発生や表面欠陥部での酸化物の核発生を抑制でき、高密度で低表面粗さの酸化膜の形成に成功している。この結果は電解液の設計による SiC の反応性制御の可能性を示す結果となっている。

結言では、本論文で得られた研究成果と今後の展望について簡潔に述べている。

以上、本論文では、基本的に難加工性である SiC について、陽極酸化による表面加工法を電気化学反応性の制御という視点から幅広く研究し、それぞれにおいて課題解決のための提言を述べている。これらの成果は、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和4年2月17日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行い、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。