

京都大学	博士（工学）	氏名	安田 拓海
論文題目	Fabrication of Sophisticated Microstructures Based on Spatiotemporal Pattern Formation in Electrochemical Dissolution of Silicon (シリコンの溶解反応における時空間パターン形成に基づいた高規則構造体の作製)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、シリコン (Si) の湿式処理において複雑な形状を有する構造体 (高規則構造体) が自発的に形成する現象 (自己組織化) について、時空間パターン形成の観点からその形成メカニズムの解明、および材料加工への応用に取り組んだ研究をまとめたものである。具体的には、『Pt 粒子を用いた湿式処理における螺旋状ポアの形成』と『濃厚 NH₄F 水溶液を用いた陽極酸化における二次元パターンの形成』という二つの系を、反応解析を主軸に調べた。さらに、得られた理解に基づき、各々の系が持つ特徴を活かした応用法を提案している。このように本論文は、Si の湿式処理における自己組織化現象について、物理化学的な現象理解から材料工学的な応用までをまとめたもので、緒言、3つの章、ならびに結言から構成されている。</p> <p>緒言では、Si の湿式処理に関するこれまでの研究例を挙げながら、得られる構造体が高い応用可能性を持つことを示している。その機能向上に向けて形状の複雑化が試みられているものの、既存の手法ではプロセスが煩雑であると指摘した。そこで本論文では、高規則構造体が生発的に形成する自己組織化現象に着目している。この手法は、特殊なセットアップや複雑なプロセスが不要であり、簡便に高規則構造体を作製できる。Si の湿式処理においても自己組織化現象がいくつか報告されているが、未だ現象論的な議論しかされておらず、材料としての特徴を十全に活用できているとは言い難い。本論文では、『Si の湿式処理における自己組織化は、化学反応が関与する非平衡な現象であること』に着目し、反応解析に基づき形成メカニズムを物理化学的に議論すれば、それぞれの系が持つ特徴を活かした材料加工が提案できると主張している。</p> <p>第1章では、Pt 粒子を用いた Si の湿式処理 (Pt 触媒 Si エッチング : PacEtch) において形成する螺旋状ポア (ヘリカルポア) に焦点を当てた。この現象では、Pt 粒子を担持した Si 基板を HF と H₂O₂ を含む水溶液に浸漬すると、Pt 上での H₂O₂ 還元が粒子直下の Si 溶解 (局部腐食) を促進し、ポアが形成する。このようにしてポア自体の形成メカニズムは理解されていたものの、形状が螺旋になるメカニズムは不明なままであった。本章では、螺旋状ポア形成のメカニズム解明を行い、得られたモデルに基づく形状制御、特に螺旋ピッチの制御に注力した結果を述べた。処理中に起きる酸化還元反応の電気化学的な解析により、Si 溶解の対反応である Pt 上の H₂O₂ 還元に関して、ある電位範囲では電流の周期的な振動がみられることを示した。PacEtch 進行中の電位は上記の振動領域の値を示したことから、この現象がヘリカルポア形成に関与していると考えて、モデルを構築した。その過程で、PacEtch では、還元電流が時間変化しないという局部腐食の拘束条件を満足しつつ振動現象が起きる必要があることを指摘し、結果として、各反応サイトで位相がずれながら電流振動が進行する不均一な反応分布が生まれると議論している。特に、Pt/Si 界面のような円形の反応場では、活性点が Pt 粒子上を回転して伝播する反応分布 (時空間パターン) が発現すると考察した。これが Pt 粒子の螺旋運動を誘起してヘリカルポアが形成すると結論付けている。また、構築したモデルは H₂O₂ 還元の振動現象とポア構造が関与していることを意味する。振動周期とポアの螺旋ピッチに相関があると予想し、振動周期が異なる溶液を用いてヘリカルポアを作製することで、周期に応じてピッチが増大すると実証している。</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	安田 拓海
<p>第2章では、ヘリカルポアをキラル材料として応用するにはポアの巻き方向制御が必須であると説き、その方向を支配する時空間パターンの回転方向が制御可能かを数値シミュレーションにより調べた結果を述べている。モデルケースとして渦対流を導入し、それぞれの条件で左右の回転波が出現する確率を、乱数パラメーターを用いた計算により算出した。その結果、流速が大きい条件では対流と逆方向に回転するパターン（計算ジオメトリーより、左回転波と定義）がみられたのに対し、流速が小さい条件では同方向に進むパターン（右回転波）が得られた。この結果から、時空間パターン自体は制御可能であることがわかった。また、ヘリカルポアの反応場がサブミクロンスケールであることを考慮すると、強い対流は反応場には導入しづらく、結果として、右巻きのヘリカルポアが形成すると考察した。また、前述の通り、左右の回転波が出現する確率は対流の速度に対して非線形に応答した。本論文では、この挙動にも焦点を当て、その原因について検討している。それぞれの回転波の安定性を評価することで、対流の速度に関わらず、左回転波がより安定であることを示している。すなわち、弱い対流下で右回転波が優先的に出現するという事実は、時空間パターンの安定性からは解釈できず、パターンが出現するまでの過程を考察する必要があるといえる。実際に、回転波出現前の挙動を観察し、この状態で動的に発現する濃度ピークが右回転波の出現に寄与していることを議論している。</p> <p>第3章では、濃厚 NH_4F 水溶液を用いた Si の陽極酸化において形成する二次元パターンに焦点を当てて調べた結果を述べている。この現象では、周期構造をもち、かつ基板表面で$\langle 100 \rangle$方向に広がるポアが形成する。一般に陽極酸化では基板に対して垂直に成長するポアが得られるため、ポアが二次元的に成長する本現象は非常に特異的であるといえる。しかし、その成長メカニズムは不明であり、周期性の起源についても解明されていなかった。二次元パターンの SEM 観察から、パターンの成長は、正確には、基板の表面上ではなく、その内部で進むことを示した。このような特異な溶解挙動を考察するために、処理中に起きる反応の電気化学的な解析に注力している。その結果、溶液中の電位降下 (iR-drop) が小さい領域では SiF_x による不動態化が起きることを示した。加えて、本系のような非常に濃厚な溶液では、溶解生成物 SiF_6^{2-} が液の導電性を低下させるという特徴を持つ。すなわち、SiF_6^{2-} がバルクへ拡散しやすい基板表面では SiF_x による不動態化が起き、ポア底部では残留する SiF_6^{2-} による大きな iR-drop が反応を失活させ、表面近傍の適度な iR-drop が存在する場所のみ溶解が進む。これが二次元成長の原因であると考察した。また、SEM 観察からは、パターンの成長先端で貫通孔が周期的に存在することが確認された。このことから、貫通孔の生成により成長先端の SiF_6^{2-} 濃度が変化することで、周期的なポアが生まれると考察した。また、本論文では得られた理解に基づいて、構造体の応用についても検討している。二次元パターンを有する Si 基板を用いて Au 電析を行ったところ、パターン上にはのみ Au が析出した。この結果は本現象がマスク不要のパターニング技術として応用できることを示唆している。</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述べている。</p>			

氏名	安田 拓海
----	-------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、シリコン (Si) の湿式処理に焦点を当て、時空間パターン形成の観点から高規則構造体の作製手法を開拓した研究であり、序章および3つの章で構成されている。

緒言では、Si の湿式処理における構造体形成について現状と問題点を述べるとともに、既存プロセスの改善に向けて自己組織化現象を活用する利点をまとめている。さらに、自己組織化現象を反応解析に基づいて調査することの材料工学的な重要性についても言及している。

第1章では、Pt 粒子を用いた Si の湿式処理において得られる螺旋状ポアについて、その形成メカニズムの解明を試みた結果を述べている。ポア形成に関与する反応を電気化学的に解析することで、処理中は、活性サイトが Pt 粒子上を回転するような時空間パターンが形成し、これによる Pt 粒子の自転が螺旋状ポア形成を誘起することを見出した。このモデルに基づき、螺旋ピッチの制御も達成している。この研究より、時空間パターン形成を用いて螺旋状構造体を電気化学的に作製できること、さらにその形状制御も可能であることを示している。

第2章では、螺旋状ポアの巻き方向制御に向けて、時空間パターンの回転方向の制御を数値シミュレーションにより検討している。反応場に渦対流を導入した場合、流速が大きいときは対流と逆方向に回転するパターンが、流速が小さいときは対流と同方向に進むパターンが出現することがわかり、時空間パターンの回転方向制御が可能であると示唆された。この結果から、時空間パターン形成に基づいて得られた螺旋状構造体について、巻き方向が統一された試料を作製可能であるという知見を得ている。

第3章では、濃厚 NH_4F 水溶液を用いた Si の陽極酸化において得られる二次元パターンについて、その形成メカニズムを調べた内容を述べている。電気化学的な反応解析から、 SiF_x による表面の不動態化と溶解生成物による液中の電位降下により、それぞれ基板表面とポア底部の溶解が抑制され、鉛直方向のポア成長が阻害された結果、二次元パターンが発現することを明らかにした。ここで構築したモデルに基づき、パターン上へ位置選択的な電析が可能であることも示している。一連の研究は、マスクレスのパターニング技術を開拓する指針を与えている。

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、Si の湿式処理における自己組織化現象が時空間パターン形成の一例であるという立場から、現象の物理化学的理解と、それに基づく応用展開について議論している。これらの成果は学術上、實際上、工学の発展に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5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って、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、京都大学学位規定第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に変えてその内容を要約したものとすることを認める。