

(論文内容の要旨)

シリコンは、基幹材料として電子・情報産業の基盤を支えているのみならず、微細加工技術におけるテンプレート材料としても重要な位置を占めている。本論文は、電気化学的手法による微細構造制御の基盤研究として、シリコン中にマイクロメートルないしはサブマイクロメートル孔径をもつマクロ孔構造を形成し、この構造をテンプレートとして金属微細構造体を作製する手法の開発に取り組んだ結果をまとめたもので、7章からなっている。

第1章は序論で、微細構造形成に利用する多孔質シリコンの生成、マクロ孔を有する多孔質シリコン研究、マクロ孔の生成機構と応用、さらに、マクロ孔中への電析法による金属充填について概観した後、本研究の目的と構成について述べている。

第2章では、平滑なp型シリコン基板からのマクロ孔生成に及ぼす因子を検討している。この際、配列していないランダムな孔が生成する。安定なマクロ孔形成を得、マクロ孔の形態に影響を与える重要な支配因子がシリコンウェハの比抵抗、用いる有機溶媒の種類、およびフッ酸濃度であることを明らかにし、それぞれの寄与を詳細に検討し、マクロ孔生成時における設計指針を与えている。

第3章では、予めエッチピットパターンを施したシリコン上におけるマクロ孔成長過程を詳細に観察している。初期には孔径増大方向と孔底方向への等方的な成長が進み、隣り合う孔の孔壁がある厚さに達した後は、深さ方向への異方的な成長が孔底において進行するという成長過程を明らかにした。その結果、一定孔径を持つマクロ孔配列が実現する。エッチピット間隔を変えると孔壁厚さが変化する現象、ならびにある間隔以下に狭めると孔壁の崩壊が起こる現象を見だし、孔壁部分の空間電荷層での正孔欠乏のために孔底で優先溶解が起こるとする従来研究者から幅広く支持されているマクロ孔生成モデルでは現象を説明できないことを指摘している。

第4章では、シリコン配列マクロ孔をテンプレートとして、金属電析によ

る孔充填挙動を検討している。銅析出においては、暗条件で孔底から優先的に析出が進行するのに対して、光照射条件下では、孔底部に加えて孔壁部においても析出が進行することを見いだした。一方、卑な金属であるニッケル系においては、暗条件では析出が起こらず、光照射下では孔壁面にほぼ一般的な析出が進行することを確認した。これらの現象は、金属イオンの還元が、貴な金属では価電子帯への正孔注入によって、卑な金属では光で伝導帯に励起された電子受容によって進む特性によるものであると解釈している。金属電析終了後にシリコン基板を溶解除去することにより、それぞれ、孔径の揃った銅マイクロロッドとニッケルマイクロチューブを得ている。本法により電析金属のマイクロ構造制御が可能であることを示し、さらに光制御が微細構造形成技術に適用できることを示している。

第5章と第6章では、銅系で実現した良好な充填挙動が他の貴な金属系においても可能かどうかを検討するために、白金、パラジウム、および金による孔充填挙動を検討している。金属種類により充填挙動が異なり、白金系では孔底部からの充填が進行するものの、パラジウムならびに金系では孔上部からの析出のために良好な充填挙動が得られないことを見いだした。孔の充填性に及ぼす原因を探るために、金属イオンの置換析出性を比較し、置換析出速度が白金に比べ高い金とパラジウム系においては、電解開始前に生じる置換析出金属が電解時に析出核として働くために、良好な孔充填性が得られないことを確認した。パラジウム系において、塩化物イオンの存在下で充填挙動が改善されることを見いだした。また、シリコンテンプレートの孔形状ならびに金属イオン濃度が充填性に影響することも見だし、物質移動現象の影響も無視できないことを確認した。これらの結果に基づき、適切な電解条件の選択や錯化剤・抑制剤の添加による金属電析挙動の制御が可能となれば、良好な孔充填性が得られると結論している。

第7章は結言で、各章の内容を要約し、本研究で検討した多孔質シリコンをテンプレートとして金属電析を行なう微細構造形成技術の発展と、応用の可能性への期待を述べている。

氏名	小林 克敏
----	-------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、電気化学的手法を用いて、シリコン中にマイクロメートル程度の孔径をもつマクロ孔構造を形成し、この構造をテンプレートとして金属微細構造体を作製する手法の開発に取り組んだ結果をまとめたものである。得られたおもな成果は以下のとおりである。

1) 予めエッチピットパターンを施したシリコン上におけるマクロ孔成長過程を詳細に観察し、一定孔径を持つマクロ孔配列が実現する成長過程を明らかにした。さらに、エッチピット間隔を変えると孔壁厚さが変化する現象、ならびに狭いエッチピット間隔では孔壁の崩壊が起こる現象を見だし、孔壁部分の空間電荷層での正孔欠乏のために孔底で優先溶解が起こるとする従来のモデルでは現象を説明できないことを指摘した。

2) 金属電析によりマクロ孔充填を行い、銅析出においては、暗条件で孔底からの析出が進行し、孔径の揃った銅マイクロロッドを得ている。一方、光照射下でニッケル電析を行なうと析出が孔壁で進み、マイクロチューブを得ている。これらの挙動が、貴な金属では価電子帯への正孔注入によって、卑な金属では光で伝導帯に励起された電子受容によって金属イオンの還元が進むために起こると解釈し、この特性を利用して電析金属のマイクロ構造制御が可能であることを示した。

3) 貴な金属による孔充填挙動を詳細に検討し、金属種類により充填挙動が異なり、白金系では孔底部からの充填が進行するものの、パラジウムならびに金系では孔上部からの析出のために良好な充填挙動が得られないことを見いだした。孔の充填性に及ぼす原因を探り、金属イオンの置換析出性、錯イオン状態、物質移動に及ぼすシリコン孔形状の影響が大きな要因となることを指摘し、これらの制御により良好な孔充填性が得られると指摘した。

これらの研究は、シリコンをテンプレートとする金属微細構造体作製手法開発に取り組み、シリコンを新たな材料として多方面に展開するための基盤研究であり、エネルギー科学分野に大きく貢献するものである。

よって、本論文は博士(エネルギー科学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成21年1月30日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。