

氏名	かわむらようすけ 川村洋介
学位(専攻分野)	博士 (エネルギー科学)
学位記番号	エネ博第 171 号
学位授与の日付	平成 20 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	エネルギー科学研究科エネルギー基礎科学専攻
学位論文題目	Control of Nano-structures Composed of Silicon and Metal by Electrochemical Processes (電気化学プロセスを用いたシリコン—金属ナノ構造の制御)
論文調査委員	(主査) 教授 尾杉幸生 教授 萩原理加 准教授 作花哲夫

論文内容の要旨

本論文は、基幹材料として電子・情報産業の基盤を支えているシリコンを他産業分野への利用にさらに展開させるために要請されるナノメートルサイズの構造制御の基盤研究として、電気化学ならびに光電気化学手法を用いて、シリコン上への金属電析制御ならび金属微粒子存在下におけるシリコンの微細構造制御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、電気化学における半導体電極の特性、シリコン上への金属電析現象ならびに多孔質シリコンの生成、半導体電極反応における光照射効果、さらに、金属粒子存在下におけるシリコン内への孔生成現象を概観した後、本研究の目的と構成を示している。

第2章では、多孔質シリコン上で置換めっきが平滑シリコン上より進行しやすい現象の原因について検討し、多孔質シリコン生成時に生じる化学種の存在が置換めっきを促進する原因であることを明らかにした。また、その化学種が多孔質化時に生成する水素によるものではないことを確認している。両表面状態の違いを利用して、陽分極条件下で光を照射することにより、多孔質シリコンパターンを形成した後に置換めっきを行うことで、これまでp型シリコン上でのみ可能であった湿式法による銅パターニングを、n型シリコン上においても実現している。

第3章では、p型シリコン上への光照射下における白金の電析挙動を詳細に検討し、三次元核の発生と、それに続く三次元的拡散律速成長によって構成されるSharifker-Hillsモデルにおける核発生が経時的に進行するプログレッシブ型様式に核発生挙動が分類できることを明らかにした。さらに、暗時では電析速度が遅く、主に生成した核の成長が進行し、一方、光照射下では励起生成するキャリア密度の上昇によって電析速度が増し、核発生が主体となる性質を利用し、印加電位を固定したままで光照射をオン・オフし、それぞれの時間を調節することによって、析出粒子の密度とサイズを独立に制御することに成功し、この手法を「光変調析出法」を名付けている。

第4章では、「光変調析出法」を他の貴な金属に適用し、銅においては粒子形の分布とサイズ制御が可能であるが、パラジウムや金では構造制御が困難であることを見いだした。後二者においては、置換めっき速度が速く、生成する析出物の存在が電析時における形態制御を妨げる原因となっているためであると解釈している。

第5章では、種々の卑な金属において光強度による電析形態の影響を検討している。ニッケルやコバルト系においては、還元電流の値が照射光強度に従って顕著に変化した。しかし、光強度に伴う粒子密度変化が非常に小さく、「光変調析出法」による制御は困難であった。この原因として、Sharifker-Hillsモデルでは考慮していない電析のごく初期に起こる金属の原子あるいはイオンによる吸着に伴う付加的な核発生を考えている。

第6章では、銀微粒子を担持したシリコンをフッ酸中で陽極酸化することで、銀微粒子の貫入に伴う孔形成を得ている。近年、酸化剤を含んだフッ酸浴中で金属微粒子がシリコン中に貫入しながら孔形成する現象を利用した無電解エッチングが報告されており、サブミクロンオーダーの孔構造や配列シリコンナノワイヤーを得る手法として注目を集めている。簡便な

湿式のプロセスで微細な構造を得られるこれらの手法は、センサーやマイクロマシーニング等へ応用が期待される。本研究は、酸化剤を用いず、電解によって金属微粒子アシストによる孔形成を行った研究としては、はじめてのものである。微粒子の貫入によって生じた孔の周囲にミクロ孔層が同時に形成する現象を見いだした。さらに、銀微粒子アシスト電解孔形成現象の発現が用いるシリコン基板の不純物濃度に依存することも見いだしている。挙動の詳細は未解明な部分が多いが、新たな発見であり、シリコン中への微細構造形成技術に新たな可能性を提供している。

第7章は結言で、各章の内容を要約した後、本研究で検討したシリコン-金属ナノ構造の制御手法開発の発展と、シリコンを新たな材料として広範な分野に利用する可能性への期待を述べている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、電気化学ならびに光電気化学手法を用いて、シリコン上への金属電析制御ならび金属微粒子存在下におけるシリコンの微細構造制御する手法を研究した成果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

- 1) 多孔質シリコンと平滑シリコンの表面状態の違いを検討するとともに、両表面上における銅置換めっき挙動の違いを見いだした。この特性を用いて、光を照射することにより多孔質シリコンパターンを形成した後に置換めっきを行うことで、これまでp型シリコン上でのみ可能であった湿式法による銅パターンニングを、n型シリコン上においても可能とした。
- 2) p型シリコン上への光照射下における白金の電析挙動を詳細に検討し、核発生の様式がプログレッシブ型に分類できることを明らかにした。暗時では低い電流密度で電析が進行し、主に生成した核の成長が進行する。一方、光照射下では励起生成するキャリア密度が上昇するために電析速度が増し、核発生が主体となる。この性質を利用し、印加電位を固定したままで光照射をオン-オフすることによって析出粒子の密度とサイズを制御する「光変調析出法」を提案した。さらに、同法の種類金属への適用性を詳細に検討した。
- 3) 銀微粒子存在下においてシリコン基板を陽極酸化することによって、電解条件において銀微粒子がシリコン中に貫入する現象をはじめて見だし、その挙動を詳細に検討するとともに、新たな多孔質構造の作製法として有用であることを示した。

これらの研究は、シリコン-金属ナノ構造の制御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20年2月22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。