

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）と内部にミ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、均一ミ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の枯渇によって、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、均一ミ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ミ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章と同様炭素数が一つつ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
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。 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。 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。			

(論文審査の結果の要旨)

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、得られた主な成果は以下の通りである。

第1章では、孔径が100 nm以上のマクロ孔、およびミクロ孔が溶け残った構造のマクロ孔（スケルトン構造）について研究し、拡散が追いつかないことによってフッ酸が枯渇する条件ではマクロ孔が得られるが、ホール供給に律速されるような低電流密度ではスケルトン構造が得られることを示し、両者の生成メカニズムが異なることを明らかにしている。

第2章と第3章では、フッ酸溶液に含まれている炭素鎖長の異なるアルコールがマクロ孔およびスケルトン構造の形成におよぼす影響について研究し、疎水性の強いアルコールは、孔壁に吸着することで孔壁を保護し、孔先端のみで電解が進行することによってマクロ孔やスケルトン構造が得られることを明らかにしている。

第4章ではアルコールを含むフッ酸溶液を電解液とすることで、シリコンの陽極酸化においてS型の負性微分抵抗が発現することを初めて見出し、シリコン表面にチューリングパターンと考えられる縞状の自己組織化構造を得ることに成功している。

第5章では、メソ孔形成におけるアルコールの添加効果を検討している。電流制御によって形成したルゲート構造の空間周期を測定することで開口部付近に対する孔底部付近での孔成長速度の低下を評価し、アルコールの炭素鎖長が長い場合に孔底部での孔成長速度が開口部と比較して著しく低減することを見出している。メソ孔形成の場合、孔底部での成長速度の低下は溶液の導電率低下にともなうものであることを明らかにしている。

以上、本論文では、各種アルコールを含むフッ酸溶液中でp型シリコンウエハの陽極酸化による構造形成について研究し、フッ酸の拡散、ホールの拡散、アルコールによる孔壁の保護、および溶液の導電率の観点から各種構造形成のメカニズムを解明し、シリコンウエハ表面における新しい構造形成の可能性とその指針を示しており、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、平成28年8月19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、当該論文の全文に代えてその内容の要約したものとすることを認める。