

氏 名	ファリド アボラゲ モハメド ハラズ Farid Abo-Rageh Mohamed Harrz
学位(専攻分野)	博 士 (エネルギー科学)
学位記番号	エ ネ 博 第 61 号
学位授与の日付	平成 15 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	Chemical Deposition of Metals on Porous Silicon Surface and Its Structural Changes (湿式法による多孔質シリコン上への金属析出と析出表面の構造変化)
論文調査委員	(主 査) 教授 尾 形 幸 生 教授 伊 藤 靖 彦 教授 片 桐 晃

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、その特異な孔構造からデバイス、センサー、光学部品等の多様な分野への応用が期待されている多孔質シリコン上へ良好な半導体—金属接合形成を実現することを目指し、同材料上への金属析出挙動を解明するために有機溶媒中における挙動を中心に、置換めっきによる金属析出機構を検討した結果をまとめたもので、6章からなっている。

第1章は序論で、多孔質シリコンの作成法、生成モデル、表面構造と形態について述べ、さらに、同材料の各種分野への応用の可能性を紹介した後、本研究の目的と意義を示している。

第2章では、多孔質シリコン上への金属置換めっきにおける金属イオン還元の手反応の反応種である水の関与を明らかにするために非水溶液中での銅析出挙動を検討し、メタノール (MeOH)、ジメチルスルホキシド (DMSO) およびジメチルホルムアミド (DMF) 溶液中では置換めっきが進行し、置換めっき反応の手反応として微量に存在する水がシリコンの酸化に、従って金属イオンの還元に必要なことを明らかにしている。また、アセトニトリル (MeCN) 溶液では銅析出が起らず、一価銅錯体の電気化学的安定性が金属銅の析出を阻害することを見だし、さらにこの錯体状態の存在を分極曲線測定により検証している。

第3章では、銅置換めっきが進行する MeOH 溶液中においても一価銅の生成によって析出阻害が起こることを実証するために、塩化物イオンの添加効果を検討し、塩化物イオン濃度が増すと一価銅クロロ錯体が安定化して金属銅の析出が起らなくなることを見だし、二価銅錯体が一価銅を経て0価金属銅へと二段階で還元される反応過程の詳細を示している。また、置換めっきにおいて銅析出が起こる条件を浸漬電位測定により把握できることを明らかにしている。

第4章では、種々の金属塩溶液からの金属析出挙動を検討し、酸性溶液から貴金属が析出するが卑金属は析出し、硝酸イオンが存在するとこの還元が優先するために銅イオンの還元が進行しないこと、さらに、多孔質シリコンと平滑シリコン表面では異なる析出挙動を示し、多孔質シリコン上では金属イオン還元が促進されることを見だし、これらの挙動が金属イオンの還元とシリコンの酸化の混成反応からなるために、浸漬電位の値が金属析出の有無の指標となることを示している。また、析出金属量を測定し、既析出金属上へさらに金属析出が継続することから、核発生に続く成長過程においては、酸化反応部位と還元反応部位が異なる局部セル機構で置換めっき反応が主に進行することを提案している。加えて、水溶液と金属析出が起こる非水溶液である MeOH 溶液からの析出挙動を比較し、大きな挙動の違いが見られず、微量の水の存在が析出過程に大きな影響を与えることを明らかにしている。

第5章では、通常の酸性溶液から析出が見られない卑金属を置換めっきにより析出させる可能性を検討し、酸性領域のニッケル塩フッ酸溶液では見られない金属析出が中性領域のフッ化アンモニウム溶液中では起こることを見だし、両条件での界面インピーダンス測定に基づいて半導体／溶液界面のエネルギー構造を解析し、フッ化アンモニウム溶液中では置換めっきが、貴金属析出で見られる価電子帯への正孔注入過程に因らず、伝導帯からの電子移動によって起こることを明らかにしている。また、フッ化物イオンを含む溶液からの置換めっきにおいては、フッ化物非含有溶液において生じるシリ

コン／シリコン酸化物／金属の三元系表面とは異なり、酸化物が存在しない二元系表面が得られることを示している。さらに、酸性溶液中で卑金属析出が起こらない原因として、水素イオン還元との競合および水素終端シリコンのフッ酸中での安定性を提案している。

第6章は結言で、各章の内容をまとめた後、本研究の意義と将来への展望を示している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、新規材料である多孔質シリコンの各種分野への応用に必須となる良好な半導体—金属接合形成の実現に向けて、同材料上への置換めっきによる金属析出機構を検討した結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) 多孔質シリコン上への銅置換めっき機構を明らかにするために非水溶液中での銅析出挙動を検討し、メタノール (MeOH) 溶液中では置換めっきが進行し、置換めっき反応の相手反応として微量に存在する水がシリコンの酸化に必須であることを明らかにした。また、銅析出が起こらないアセトニトリル (MeCN) 溶液では生成する一価銅錯体の電気化学的安定性が金属銅の析出を阻害すること、さらには MeOH 溶液中においても塩化物イオン濃度が増すと一価クロロ錯体が安定化して析出阻害が起こることを見いだした。

2) 種々の金属塩溶液からの金属析出挙動を検討し、酸性溶液から貴金属が析出するが卑金属は析出しないこと、さらに、多孔質シリコンと平滑シリコン表面では異なる析出挙動を示し、多孔質シリコン上では金属イオン還元が促進されることを見いだした。また、酸化反応部位と還元反応部位が異なる局部セル機構で置換めっき反応が進行することを提案した。加えて、水溶液と非水溶液からの析出挙動を比較し、大きな挙動の違いがないことを明らかにした。

3) 中性領域のフッ化アンモニウム溶液中で卑金属であるニッケルが置換めっきにより析出することを見いだした。同条件での半導体／溶液界面のエネルギー構造を解析し、置換めっきの進行過程を明らかにした。また、フッ化物イオンを含む溶液からの置換めっきにおいて、酸化物が存在しない二元系表面が得られることを示した。

これらの成果は、半導体上への金属の置換めっきによる析出挙動についての理解を深め、半導体／金属接合形成技術において新たな指針を与えるものであり、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15年2月4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。