

氏 名	笹 野 順 司
学位の種類	博 士 (エネルギー科学)
学位記番号	エネ博第 90 号
学位授与の日付	平成 16 年 3 月 23 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	Understanding and Control of Metal Deposition Behavior onto Porous Silicon (多孔質シリコン上への金属析出挙動の把握と制御に関する研究)
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、新規材料として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の金属析出現象の把握と応用への可能性を目指し、置換めっきの諸様相と光アシストによる位置選択的金属析出を検討した結果をまとめたもので、5章からなっている。

第1章は序論で、特異な多孔質構造をもち、その構造から生まれる特性を利用する多方面への応用が期待されている多孔質シリコン研究の歴史を概観し、同材料上への湿式法による金属析出の意義と課題について述べた後、本研究の目的と構成を示している。

第2章では、多孔質シリコン上への銅置換めっき時に現れる特異現象について論じている。貴金属をシリコン上に置換めっきすることは容易である。貴金属である銅置換めっきにおいて、析出した銅が再溶解する異常現象を見いだしている。現象を把握するために、溶液中への種々のガス吹き込み条件下での銅析出挙動を検討し、銅の再溶解が溶液中に存在する溶存酸素により引き起こされることを明らかにしている。さらに、銅の析出から再溶解に至る過程を電気化学的に説明することに成功している。また、フッ酸を含む硫酸銅水溶液中における置換めっき過程において電位振動現象が起ることを発見している。外部電場のない条件下でのシリコンの電位振動現象はこれまでに報告がないものである。さらに、振動現象発現条件の詳細を検討し、振動現象が多孔質シリコンの構造変化や酸化状態の変化によるものではなく、半導体としてのシリコン側のエネルギー構造の変化によっているとのモデルを提案している。

第3章では、銅置換めっきの析出阻害現象について取り上げている。銅置換めっきにおいてハロゲン化物イオンが存在すると析出阻害が起こる。塩化物を含む銅塩水溶液の電気化学挙動を検討し、さらに多孔質シリコン基板の状態を赤外分光およびX線回折を用いて検討することによって、溶液中に存在する銅イオン種の安定性が析出阻害現象の原因となることを示している。一方、二価イオン種が存在しない一価銅イオン種のみを含む水溶液を用いると多量の塩化物イオンが存在しても阻害が起らず、銅析出が進行することを見だし、上記考えの妥当性を確認している。さらに、塩化物が存在する系での銅種の安定性について詳細な熱力学的検討を行い、この結果に基づいて白金上と多孔質シリコン上での銅イオン還元反応速度の違いを検討し、二価銅イオン種から一価銅イオン種への還元速度が多孔質シリコン上では著しく遅いことを見だし、両電極上での銅析出挙動の違いの原因となっていることを明らかにしている。

第4章では、光アシストによるシリコン上への位置選択的金属析出の可能性について論じている。卑金属では単純溶液中に浸漬しただけでは置換めっきが起らない。p型シリコンを光励起するとマイノリティーキャリアである電子濃度が上昇するとともに高いエネルギーをもつ。この両特性を利用して、光照射部位にのみニッケルを電気めっきすることに成功している。光源としてレーザー光を用いたが、従来報告されている熱効果や温度効果によらず、基板が特定の半導体に限定されるものの、純粋に光効果を用いるレーザー誘起金属析出の可能性を示したものである。さらに、通常の条件では置換めっきが進行してしまい位置選択的金属析出が期待されない銅析出においても、塩化物による析出阻害現象を引き起こす溶液組成

を用いることによって位置選択的な光アシストめっきが可能であることを示している。この手法によって、半導体上にフォトリソマスクやフォトレジストによるフォトリソグラフィを用いずに金属をパターンニングできることを例示している。さらに、パターンニングに対する基板の効果を検討し、励起電子の移動が空間的に制限される多孔質シリコンのほうが平滑シリコンに比べて良好なパターン分解能が得られることを明らかにしている。

第5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、多孔質シリコン上への金属置換めっきの諸様相と光アシストによる位置選択的金属析出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) 多孔質シリコン上への銅置換めっきにおいて、析出した銅が再溶解する異常現象を見だし、再溶解が溶液中に存在する溶存酸素により引き起こされることを明らかにした。また、フッ酸を含む硫酸銅水溶液中における置換めっき過程において電位振動現象が起こることを発見した。外部電場のない条件下でのシリコンでは初めて見いだされた現象である。

2) 銅置換めっきでは、ハロゲン化物イオンが存在すると析出阻害が起こる。一価銅イオン種のみを含む溶液を用いると塩化物イオン存在下でも阻害が起こらず、銅析出が進むことを見だし、その析出機構を提案している。さらに、白金と多孔質シリコン上での銅イオン還元反応度の違いを検討し、二価銅イオン種から一価銅イオン種への還元速度が多孔質シリコン上で著しく遅いことが両電極上での挙動に違いをもたらしていることを明らかにした。

3) 単純塩溶液から卑金属が置換めっきされない現象とp型シリコンの半導体特性を利用して、光照射部位にのみニッケルを電気めっきすることに成功し、熱効果によらずに純粋に光効果を用いるレーザー誘起金属析出の可能性を示した。さらに、貴金属である銅析出においても、塩化物による析出阻害現象を利用して位置選択的な光アシストめっきが可能であることを示した。この手法によって、半導体上にフォトリソグラフィを用いずに金属を直接パターンニングできることを例示した。

これらの研究は、シリコン上への金属析出現象の理解を深め、さらにシリコン上への金属パターンニング技術の新たな展開に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16年2月19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。