



Title	超純水のみによる電気化学的加工法とその応用に関する研究
Author(s)	當間, 康
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/44376
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏	名	とう 當	ま 間	やすし 康
博士の専攻分野の名称		博 士 (工 学)		
学 位 記 番 号		第 1 7 3 9 7 号		
学 位 授 与 年 月 日		平成 15 年 1 月 24 日		
学 位 授 与 の 要 件		学位規則第 4 条第 2 項該当		
学 位 論 文 名		超純水のみによる電気化学的加工法とその応用に関する研究		
論 文 審 査 委 員		(主査)		
		教 授 森 勇藏		
		(副査)		
		教 授 芳井 熊安	教 授 森田 瑞穂	教 授 片岡 俊彦
		教 授 青野 正和	教 授 広瀬喜久治	教 授 遠藤 勝義

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、電気化学的加工の本質が OH^- イオンと被加工材料との化学的相互作用にあるとの見地から、超純水のみによる電気化学的加工法を新しい超精密・超清浄加工法として確立し、加工現象の反応メカニズムを原子レベルで解明するとともに実用プロセスとしての応用可能性を示すことを目的として行われており、以下の成果が得られた。

第 1 章では本論文の背景と目的を述べた。

第 2 章では、加工速度を増加させるため、水分子解離反応を促進する触媒材料としてイオン交換繊維を用い、反応種である OH^- イオン濃度を超純水中で増加させる方法を提案した。そして超純水電気分解実験の結果、触媒の使用により理論値の約百万倍の電流密度が得られた。また、この触媒作用について第一原理分子動力学シミュレーションを行い、官能基及び外部電界の効果により、水分子の解離反応の活性化エネルギーが大きく低下することが確認された。

第 3 章では、超純水中での各種材料の電解加工実験において、イオン交換繊維を用いることで、通常の電解液を用いた電解加工に匹敵する数 A/cm^2 の電流密度が得られ、数 $\mu\text{m}/\text{min}$ の高速な除去加工が可能となった。

第 4 章では、この加工機構が OH^- との化学反応であることをシミュレーションで明らかにした。

第 5 章では、通常の電解加工では被加工材料を陽極として行うのに対し、 H^+ イオンとの化学反応による除去加工の可能性を考えて、被加工材料を陰極として電解加工実験を行った。その結果、Al と Si について除去加工が起こることを発見した。

第 6 章ではこの加工機構について、陰極表面において水分子と H 原子との化学反応により OH が発生し、OH 及び H と被加工材料との化学反応により、加工現象が生じることをシミュレーションにより明らかにした。

第 7 章では、平坦化加工と自由曲面加工を可能とする「超純水のみによる電気化学的加工システム」を開発し、また本加工方法の実用加工法としての可能性を検証するため、半導体プロセスにおける Cu ダマシン配線形成プロセスへ適用した。その結果、表面粗さ 4 nm 以下と平坦な面が得られ、かつ初期段差の解消も可能であることから、本加工方法が同プロセスへ適用可能であることが示された。

第 8 章では、不均一性の大きい現在の触媒材料の問題点を解決するため、触媒材料が単分子層だけ直接結合した電極を作製し、電気分解実験によって触媒効果を持つことを確認した。

論文審査の結果の要旨

現在、半導体を始めとする様々な最先端の分野において、形状精度が高く加工欠陥を生じない超精密加工技術が必要とされている。またここ数年の地球規模での環境問題の高まりや、企業間競争の激化によるコスト削減の要求から、プロセスにおける薬品の使用量を極力低減させることが望まれている。本論文のテーマである超純水のみによる電気化学的加工法は、通常電解液中で行われる電解加工を、薬液を一切使用せずに超純水のみで行う、極めて独創的な加工法で、かつ化学反応による加工方法であるため、原子レベルでの加工制御が原理的には可能で、上記の問題を解決する超精密加工法として大いに期待できる。

本論文ではこのような超純水のみによる電気化学的加工法について、適用材料の拡大、加工速度の増大、シミュレーションによる加工メカニズムの解明、実用加工法としての応用可能性の実証を行っており、以下の有用な成果を得ている。

- (1)水分子を分解して加工における反応物質である OH^- イオンの生成を促進する触媒材料としてイオン交換繊維を用い、超純水中における理論値の約百万倍に相当する電解電流密度を得ている。そして実際に Cu や Mo など多くの材料を、通常の薬液を用いた電解加工に匹敵する速度で除去加工できることを実証している。
- (2)試料を陽極とした場合の各種材料の加工メカニズムが、 OH^- との化学反応によるものであることを第一原理分子動力学シミュレーションで解明している。
- (3)通常陽極とする被加工材料を陰極として加工するという独創的な発想により、陽極では酸化皮膜の生成が起こる Al と Si を除去加工することに成功している。また、H ラジカルと水分子の反応により生成した OH^- が、H とともに陰極に作用して除去加工が起こっていることをシミュレーションで解明している。
- (4)実用加工法としての可能性の評価を行うための実験装置として、循環精製による超純水の有効利用が可能で平坦化加工と自由曲面加工が可能な「超純水のみによる電気化学的加工システム」を開発している。そしてこのシステムを用いて Si 基板上の銅配線パターン膜の局所平坦化加工実験を行った結果、表面粗さ 4 nm 以下と平坦な加工表面が得られ、かつ初期段差の解消能力にも優れていることが実証されたことから、本加工方法が半導体デバイスにおける Cu 配線形成プロセスへの応用が可能であることを示している。
- (5)不織布を使用した触媒材料に代わるものとして、単分子層の触媒材料を表面に有する新しい加工電極を提案し、その触媒効果を実証している。

以上のように本論文は、超純水のみによる電気化学的加工法を新しい超精密・超清浄加工法として確立し、シミュレーションによって加工現象の反応メカニズムを原子レベルで解明するとともに、実用プロセスとしての応用可能性が高いことが示されていることから、半導体製造プロセスをはじめとする先端加工分野への発展に寄与するとともに、精密科学分野に貢献するところ大である。よって本論文は、博士論文として価値あるものと認める。