



Title	水分子を解離する官能基を用いた電気化学的表面創成法の研究
Author(s)	一井, 愛雄
Citation	大阪大学, 2007, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/48569
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、 ＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >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 一 井 愛 雄

博士の専攻分野の名称 博 士 (工 学)

学 位 記 番 号 第 2 1 1 5 4 号

学 位 授 与 年 月 日 平成 19 年 3 月 23 日

学 位 授 与 の 要 件 学位規則第 4 条第 1 項該当

工学研究科精密科学専攻

学 位 論 文 名 水分子を解離する官能基を用いた電気化学的表面創成法の研究

論 文 審 査 委 員 (主査)

助教授 後藤 英和

(副査)

教 授 安武 潔 教 授 森田 瑞穂 教 授 片岡 俊彦

教 授 桑原 裕司 教 授 山内 和人 教 授 広瀬喜久治

教 授 渡部 平司 教 授 遠藤 勝義

論 文 内 容 の 要 旨

化学薬品を用いない、低コストで環境に優しい加工方法として、超純水中で電気化学加工を行う方法が提案され、水分子を解離する官能基を修飾した繊維状の材料を用い種々の材料の加工が行われてきた。しかし、繊維を用いて加工すると繊維に沿って加工されるため、凹凸の激しい加工痕しか得られず、新しい方法を提案し平滑な単位加工痕を形成することが必要であった。(第 1 章)

そこで、スルホ基 ($-\text{SO}_3\text{H}$) 等の官能基の修飾した電極を陰極とし、その表面で水分子を分解し、 OH^- を陽極側に伝播させることで陽極側の銅などの金属と OH^- を反応させて、陽極表面原子を加工することを試みた。これら機能化電極を陰極として陽極に銅電極を用いて超純水中での電気化学加工を行ったところ、未修飾条件においては加工されなかったものが、官能基を電極に修飾させることで電流を増加させ、加工を可能にした。さらに未修飾電極を用いた場合において問題となったエッチピットもスルホ基修飾電極を用いることで、エッチピットの存在しない平滑な加工表面を作製することを可能にした。これは未修飾電極を用いた場合、溶解現象の起きる前に酸素ガスが発生する反応が主反応であったことに原因がある。酸素ガスの吸着した部分において電子状態が変化するため特定の部分において溶解しやすくピットが形成された。スルホ基修飾電極を用いることで陽極表面では酸素ガスが発生せず、直接 OH^- が銅と反応し $\text{Cu}(\text{OH})_2$ として加工されることを明らかにした。(第 2、3 章) さらに 4 級アンモニウム基修飾電極を用いて Al 表面に平滑な加工痕も作製可能にした。(第 4、5 章)

しかし電極表面に官能基を修飾させて加工を行う方法では実用速度で加工を行うことができなかった。そこで官能基を修飾した微粒子を超純水中に分散した液を用いてエッチングする方法を考案した。微粒子を用いることで透析や濾過などの簡単な方法によって微粒子と水とを分離することができるため、Si エッチングにおいて表面平坦性を悪化させる重金属イオンや、電気特性に影響を及ぼすアルカリ金属イオンなどの不純物を容易に除外できる。従って、Si 表面の平坦化プロセスや半導体デバイスの製造プロセスにも適用可能となる。まず、4 級アンモニウム基 ($-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$) 修飾微粒子の電極間における安定位置および陰極表面の電界強度をシミュレートしたところ、微粒子は陰極側の被加工物近傍に吸着し、被加工物近傍の電界強度が 10^9 V/m を超えた。したがって水分子が解離されやすくなり加工速度も増加することが予想された。そこで官能基修飾微粒子を超純水中に分散し、その分散液中に含まれる金属イオン濃

度を透析により ppb 以下まで低減した。その後、精製した分散液を用いて電流電圧特性の評価と、Si の陰極エッチングを行った。結果、最大で超純水の約 2 万倍の電流増加を確認することができ、加工表面は市販ウエハと同等レベルの平坦性を有していた。Si(111) 表面では Ra が 0.064 nm ($64 \times 48 \mu\text{m}$) であり、繊維状材料で加工した場合での加工後の Si 表面 (Ra 0.860 nm) と比較して平滑性を向上させることができた。(第 6 章) さらに粒径、官能基を変化させた微粒子分散液を用いることで Al、Si の平滑な単位加工痕も作製可能にした。(第 6、7、8 章)。

論文審査の結果の要旨

科学技術の発展にともない、半導体デバイスを始めとする先端技術工業製品の微細加工技術には、ナノスケールレベルの加工精度が要求されている。加えて、今後の製造プロセスは低コストかつ低環境負荷でなくてはならないという社会的要請も課せられている。ナノスケールレベルの精度で加工を行うためには、原子・分子のレベルでの加工現象を用いることが必須であり、材料を破壊しながら加工する機械加工技術を用いることができないのは当然のことであるが、特殊な化学薬品やガスを用いる従来の「化学加工」に変わる「新しい化学的加工技術」の提案・研究・開発が必要である。こうした要請に応えるため、化学薬品を用いない低コストで環境に優しい加工方法として、超純水中で電気化学加工を行う方法が提案・研究されてきた。電気化学加工は古くから実用化されてきた加工法であるが、化学反応により加工物表面の原子が 1 個ずつ除去される現象を利用しているため、原理的にはナノスケールレベルの加工精度の達成が可能である。しかし、従来の高濃度の電解液を使用する方法では、機械加工に匹敵する加工速度を実現できるものの、化学薬品を大量に使用するため高コストで環境負荷が大きく、さらには電解液中に含まれるイオンによる被加工材料物性への影響が無視できないため、半導体材料や電子デバイスの製造プロセスには利用されてこなかった経緯がある。そこで電解液に超純水を用いる方法が提案され研究・開発が行われてきたが、イオンを含まない超純水は比抵抗が高いため大きな電解電流が得られず、実用速度での加工が実現できない。そこで水分子を解離する機能を有する官能基で修飾した繊維状の材料を電極間に設置する方法が提案されていた。この方法により実用的な速度での種々の材料の加工が可能となっていたが、このような繊維状の材料を用いる方法では繊維に沿って加工現象が生じるため、凹凸の激しい加工痕しか得られていなかった。そこで、より平滑な加工表面を創成することが可能な新しい方法の提案と研究・開発が必要とされていた。

以上のような背景のもと、本研究ではスルホ基 ($-\text{SO}_3\text{H}$) 等の官能基で修飾した電極を陰極とし、その表面における水分子の電離により生成した OH^- イオンを、陽極側に伝播させることで陽極金属表面と反応させ、これを加工する方法を提案している。そして、実際にこのような表面機能化電極を作製するとともに、これを陰極とし陽極に Cu 電極を用いて超純水中での電気化学加工を行い、化学薬品を用いずとも電気化学加工が可能であること、および未修飾電極を用いる方法では発生の避けられなかった表面のエッチピットが存在しない平滑な加工表面を創成することが可能であることを実証している。これについて、種々の実験事実から酸素ガスの吸着が原因であることを解明し、スルホ基を用いた場合では酸素ガスの発生しない状況で実験を行っているため、エッチピットが抑制できるものと結論付けている。さらに、Al 表面に直径 $36 \mu\text{m}$ の微細加工痕を創成することにも成功している。

上記の方法により、平滑な金属表面の創成に成功したが、官能基修飾電極を用いる方法では、従来の薬液を用いたエッチング法に匹敵する加工速度は得られない。そこで、官能基で修飾された微粒子を超純水中に分散した加工液を用いる方法を新しく考案している。まず、電極間の電界強度分布シミュレーションを行い、ナノメートルレベルの粒径の微粒子においては、微粒子が陰極である加工物表面に吸着し、表面近傍の電界強度が 10^9 V/m 以上になることを見出している。この結果から、通常の電解液を用いた場合と同様の電気分解が超純水中でも可能であること、従って超純水中での電気化学加工が可能であることを予測し、粒径 30 nm の 4 級アンモニウム基修飾微粒子分散液を用いた実験により、最大で超純水の約 2 万倍の電流増加を確認している。さらに本研究では、本加工法を Si の陰極エッチングに適用する実験を行っている。Si のウェットエッチングにおいては、エッチング液中に存在する金属イオン濃度の制御が重要であることが知られている。すなわち、重金属イオンが Si の加工表面の平滑性を悪化させること、およびアルカリ金属イオンは容易に Si 内部に拡散することで Si 電気物性に悪影響を及ぼすことが知られている。本加工法

では、加工現象の誘起に必要な微粒子の粒径は種々のものを選択・利用することが可能であるが、ナノレベルの超微細粒子を用いた場合においてもその大きさはイオンのサイズに対して圧倒的に大きいため、透析や濾過などの簡単な方法によってこれらを容易に分離することができるという優れた特徴を有しており、Si 表面の平坦化プロセスや半導体デバイスの製造プロセスにも適用可能な方法である。超純水中での透析処理により不純物金属イオン濃度を ppb 以下まで低減した微粒子分散液を用いた実験を行い、Si(001) 表面では $64 \times 48 \mu\text{m}$ 領域において、Ra（中心線平均粗さ） 0.121 nm という、従来の薬液エッチングを凌ぐ平滑表面が得られている。また、従来用いられてきた官能基修飾繊維状材料を用いた方法で得られる Si 表面の粗さ（Ra で 0.860 nm ）と比較しても平滑性が向上することを確認している。また、本加工法では、用いる粒子の粒径が大きくなると粒子が加工液の流れから受ける力が大きくなるため、電界強度の大きい場所すなわち電極近傍の加工物表面にのみ微粒子が吸着できるようになる。この現象を利用すれば、加工物表面の加工速度分布を電極形状により制御することで電極形状の転写加工が可能であることを予測し、粒径 $5 \mu\text{m}$ の微粒子を用いた実験によりこれを実証している。以上のような実験結果から、本加工法に数値制御加工技術を適用すれば、Si 表面全面での平滑表面創成加工や電極形状転写による微細形状創成加工が可能であることが示された。さらには、官能基を変化させた微粒子分散液を用いることで Cu、W、Al などの各種金属表面においても平滑表面の創成が可能であることを実証している。

以上のように、本論文は低コストで環境負荷が小さく、かつ従来の化学薬品を使用した加工法と同等またはそれ以上の平滑性を有する表面や任意形状を創成することが可能な超精密加工法を確立することを目指した基礎研究を行ったものである。まったく新しい発想による加工法を提案することで、従来技術に優る平滑表面の創成や、電極形状の転写による微細形状の創成加工が可能であることを実証しており、将来の低コスト・低環境負荷型半導体デバイス製造プロセスや金属表面の微細形状創成技術の発展に貢献するところが大きいと考える。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。