

工学研究科・工学部運営会議提出 平成27年 8月12日

工学研究科委員会提出 平成27年 8月19日

工学研究科教授会提出 平成27年 8月19日

兵庫県立大学大学院

工学研究科長 山崎 徹 様

博士論文審査委員

教授 八重 真治

教授 森下 政夫

教授 前田 光治

教授 山本 厚之

博士論文審査報告書

申請者 萩原 泰三 より平成 27年 6月 17日に受理した博士論文について  
慎重に審議した結果、別紙のとおり報告します。

## 博士論文審査報告

(論文題目) 結晶シリコン表面での貴金属の電気化学的析出に関する研究

(申請者) 萩原 泰三

### 1. 論文内容の要旨

本論文は、結晶シリコン上への貴金属微粒子の電気化学的析出について、その粒径や数密度の制御と析出機構の解明およびシリコン表面状態の評価への応用を論じたものであり、以下の8章より構成される。

第1章では、本論文の背景や学術的・工業的意義と研究目的について述べている。

第2章では、シリコン上への貴金属6種類の無電解置換析出について、析出初期の核形成過程に注目して解析している。貴金属の種類によって、progressive modeにより析出する白金族とinstantaneous modeにより高密度に析出する貨幣金属のグループに分類できることを明らかにしている。

第3章では、シリコン上への白金の電解析出について、粒子の数密度と大きさの制御に成功するとともに、それらと湿式太陽電池特性の関係を明らかにしている。

第4章では、電気化学水晶振動子マイクロバランス法を用いて白金電析を解析し、従来諸説あった4価白金錯体の還元について、電極電位により4価→2価→0価の2段階と4価→0価の直接過程の2種類で進行することを示している。

第5章では、instantaneous modeで無電解置換析出する銀の初期析出過程を原子間力顕微鏡により調べて、析出と同時に進行する局部アノード反応でナノホールが形成され、これに再び銀粒子が析出することを見いだしている。

第6章では、progressive modeで無電解置換析出する白金について電析核発生モデルを用いて数値解析し、短時間析出では前処理方法に依存し、長時間側では一定の析出サイト数密度となる2段階過程であることを明らかにしている。

第7章では、まず、プラズマ処理が材料に与える影響を半導体デバイス製造で重要なフリップチップ接合を例に示し、著者らが開発したりモートプラズマによる水素ラジカル処理が有効であることを明らかにしている。次いで、シリコンへのプラズマ処理の影響を、その後に無電解置換析出する白金粒子数密度を用いて評価できることを示している。

第8章に総括として、各章の概要をまとめている。

## 2. 論文審査結果の要旨

本論文は、結晶シリコン上への貴金属微粒子の電気化学的析出について、その粒径や数密度の制御と析出機構の解明およびシリコン表面状態の評価への応用に関する研究結果をまとめたものである。第1章の緒論から第8章の総括まで全8章から構成されている。

シリコン表面への貴金属の直接析出は、半導体洗浄工程の不純物析出機構として注目され、無電解めっき膜形成や湿式太陽電池および金属援用エッチングの触媒形成法として利用されている。一方、半導体デバイス製造プロセスでは材料表面にプラズマエッチングやプラズマ処理が多用されており、この時に発生する表面欠陥などの影響が課題となっている。本論文では、以下の成果を得ている。

(1) これまで個別に報告されていた無電解置換析出によるシリコン上への貴金属微粒子析出に関して、6種類の貴金属について系統的に検討し、それらが白金族と貨幣金属の2グループに分類できることを明らかにした。

(2) シリコン上に電解析出する白金微粒子の数密度と大きさの制御に成功し、それらと湿式太陽電池特性との関係を明らかにした。さらに、白金の電解析出機構を解明した。

(3) 無電解置換析出について詳細に検討し、銀はシリコンの溶解に伴ってその数密度が増減すること、白金は析出粒子数密度の析出時間依存性が核発生モデルの数式でフィッティング可能であることを示し、それらの機構を考察した。

(4) プラズマ処理が材料に与える影響を工業的視点からはんだを例に示し、無電解置換析出する白金微粒子の数密度によるシリコンへのプラズマ処理の影響評価の可能性を明らかにした。

これらの研究成果は、最近の金属援用エッチングをはじめとするシリコン上に電気化学的に析出した貴金属微粒子の利用技術高度化に大きく貢献するものと考えられる。また、新たに明らかになった実験事実は従来の白金電析機構の議論に重要な指針を与える。加えて、今後、シリコンの表面状態、特に結晶欠陥などの密度とその深さ分布の評価システムへの応用も期待できる。

よって本論文は博士（工学）の学位論文として価値のあるものと認める。

また、平成 27 年 7 月 16 日、論文内容およびそれに関連する事項について試問を行った結果、合格と判定した。

平成 27 年 8 月 19 日

主査 八重 真治 印

副査 森下 政夫 印

副査 前田 光治 印

副査 山本 厚之 印