

報告番号	甲 第 12788 号
------	-------------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 **Chemical Dealloying as optimized by
Combinatorial Method for MEMS
Application**
(コンビナトリアル手法を組み合わせた
効率的脱合金化法と MEMS への応用)

氏 名 吉井 雄佑

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、「Chemical Dealloying as optimized by Combinatorial Method for MEMS Application」と題し、以下の6章から構成されている。

第1章「Introduction」では、まず、ナノポーラス材料の特徴と機能性について述べるとともに、ナノポーラス化手法として、脱合金化法について述べている。脱合金化法は、二元合金から一つの元素を酸などのエッチング液で選択的に溶解除去し、残留する元素の自発的な拡散および凝集により、三次元的なポーラスネットワーク構造を形成する手法である。脱合金化法では、合金薄膜に対する脱元素腐食条件の調整や、合金の組成条件、結晶粒粗大化のためのアニール温度などを変化させることで、ポーラス径の制御が可能である。また、特別な実験装置を必要とせず、マイクロマシニングへの適応性も高い。しかしデメリットとして、作製条件の選択候補が多いため、条件の探索は困難という問題があることを述べている。

本論文では、従来の脱合金化法にコンビナトリアル手法を組み合わせることで、より効率的な脱合金化法を提案している。また、これまで Au-Ag, Cu-Pt, Al-Cu, Ni-Pd 二元合金による脱合金化法は報告されているが、非貴金属で耐食性に優れた Cr を残留させる Cu-Cr 二元合金を用いた脱合金化法は報告されていない。そこで、本論文の目的を、コンビナトリアル手法を組み合わせた新規 Cu-Cr 脱合金化法を提案、実現し、作製したナノポーラス膜を油中水分離用分子フィルタとして適用することで、MEMS 油中水分センサへ応用することとしている。

第2章「Chemical dealloying including high-temperature coarsening」では、硝酸エッチング液

(32.5% HNO₃)による Cu₆₈Cr₃₂ 薄膜からの Cu の溶解を容易にするために、700 °C、1 h による Cu₆₈Cr₃₂ 薄膜の真空アニールを行っている。真空アニールを行うことにより、各金属元素の拡散および結晶化が行われ、硝酸エッチング液の Cu-Cr 薄膜内部への侵入を容易にし、Cu エッチングレートは大幅に上昇することを示している。15 h の Cu 腐食により、残留 Cu 組成比は、EDX 測定で 1.0 at.%程度となり、段差計による膜厚測定の結果、Cu 腐食前後で Cu-Cr 膜の膜厚変化はなかった。また、XRD による結晶構造解析の結果、Cu 腐食後の金属薄膜は Cr であることを明らかとしている。さらに、FE-SEM による表面および断面観察の結果、ポラス径 200–300 nm を有する Cr ナノポラス膜の観察に成功している。以上より、高温アニール処理を含めた新規 Cu-Cr 脱合金化法を確立している。

得られたナノポラス膜は、触媒や吸着剤、分子フィルタとして期待できる。しかし本手法では、700 °C の高温アニールが必要であり、十分な耐熱性のある材料のみの構成に制限されるという課題を残している。そこで、ナノポラス膜の更なる応用を目指すため、次章にて低温アニールでもナノポラス化可能な新規手法を検討するとしている。

第3章「Chemical dealloying including low-temperature coarsening」では、一般的なレジストの耐熱温度に合わせ、300 °C の低温アニール処理を含めた脱合金化法を提案している。熱処理温度の半減により生じた、Cu エッチングレート低下を初期組成条件の調整により補償している。組成条件の探索は、一次元的な組成傾斜膜を作製し、脱合金化法によるスクリーニングにより、効率的に実行している。新対向ターゲット式スパッタ法を用いて、Cr 初期組成比 32–22 at.%、平均膜厚 450 nm を有した組成傾斜膜を作製し、300 °C、1 h の条件で真空アニール後、32.5% HNO₃ に 15 h 浸漬することで、一度の実験で初期組成比と Cu の腐食度合い、ポラス径、空隙率の関係性を網羅することに成功している。Cu 脱合金化の結果、Cr 初期組成比 28–22 at.%の領域上で、残留 Cu 組成比は 10.0 at.%未満となり、得られたポラス径および空隙率はそれぞれ、36–70 nm、24–59%となった。以上より、Cr 初期組成比 28–22 at.%の条件下で、300 °C の低温アニール処理を用いた Cu-Cr 脱合金化法が可能であることを実証している。

得られたナノポラス膜は、同様に触媒や吸着剤、分子フィルタ、さらにセンサなどへの適用に期待できる。しかし本手法は、比較的低温とはいえ 300 °C の熱処理を必要とし、全体のプロセス数も多くなるという課題を残している。そこで、次章にて更なる応用化を目指すため、熱処理を省き、室温環境下かつ短時間で実行可能な新規 Cu-Cr 脱合金化法を提案するとしている。

第4章「Chemical dealloying without thermal coarsening」では、真空アニール処理に頼らず良好な Cu エッチングレートを確立するために、更なる Cu-Cr 組成条件の調整および Cu-Cr 膜密度の調整を行っている。前章と同じ要領で、新対向ターゲット式スパッタ法を用いて 22–15 at.%、平均膜厚 380 nm を有した組成傾斜膜を作製し、続けてサンプルを 22.5% HNO₃ に 15 h 浸漬した。Cu 腐食後の組成傾斜膜は 2 つの領域に分割され、Cr 初期組成比 22–18 at.%の領域において、腐食後 Cr 組成比は 33–80 at.%にシフトした。また、Cr 初期組成比 18

at.%未満の領域では Cu-Cr 膜は完全に溶解した。この原因として、Cr 初期組成比が少なすぎたため、Cr ナノポーラス構造を自己構築できなかつたものと考察している。以上の結果から、Cr 初期組成比 18 at.%において、Cu-Cr 膜は溶解することなく、最大限 Cu 腐食できることを明らかとしている。

さらに、スパッタリングの圧力条件を通常の 0.5 Pa から 2.5 Pa に調整することにより、従来よりも低膜密度の $\text{Cu}_{82}\text{Cr}_{18}$ 膜を作製し、真空アニール処理なしでも十分な Cu 腐食が可能であることを実証した。以上より、Cr 初期組成比 18 at.%かつスパッタガス圧 2.5 Pa の条件下で、室温環境下で Cu-Cr 脱合金化法が可能であることを証明している。Cu 腐食後、Cu-Cr 膜は透明色を示し、XRD による結晶構造解析の結果、Cu 腐食後の薄膜は Cr_2O_3 であることを明らかとしている。また、使用基板がナノポーラス構造に与える影響についても調査している。本章で確立した手法により、ポリイミド膜上にポーラス径 20–40 nm を有する新規透明ナノポーラス膜を室温環境下で作製することに成功した。作製した透明ナノポーラス膜は、提案する油中水分センサ用上部電極膜として期待できる。

第 5 章「Nanoporous film for application in MEMS device」では、これまで作製したナノポーラス膜の油中水分センサへの応用を検討している。提案するコンデンサ形油中水分センサは、上層にナノポーラス電極膜、中層にポリイミド膜、下層に緻密な Au 電極膜で構成された、サンドイッチ構造をとる。上部ナノポーラス電極膜は、水および油の分離膜及び電極膜として機能し、ポリイミド膜の吸水・排水による誘電率の変化を、静電容量の変化として検出し、油中水分量の測定を行う。センサは、スパッタリング、リソグラフィ及び第 4 章で確立した Cu-Cr 脱合金化法により作製した。

ポーラス径の目標値である 10–50 nm に合わせて、第 4 章で確立した、熱処理プロセスを必要としない Cu-Cr 脱合金化法を用いて、センサ用上部ナノポーラス電極膜を作製した。上部ナノポーラス電極膜のポーラス径とセンサ性能の関係性についても明らかにするために、Cu-Cr 初期組成条件の候補として、 $\text{Cu}_{82}\text{Cr}_{18}$ および $\text{Cu}_{80}\text{Cr}_{20}$ を選択した。

センサ作製の結果、 $\text{Cu}_{82}\text{Cr}_{18}$ の脱合金化の場合、最終的なポーラス径は、20–40 nm であつたのに対して、 $\text{Cu}_{80}\text{Cr}_{20}$ の脱合金化は、コンビナトリアル探索結果と同様に、不十分な Cu 腐食によりポーラス径は 20 nm 未満となった。

大気中評価において、この $\text{Cu}_{82}\text{Cr}_{18}$ の脱合金化センサは、 $\text{Cu}_{80}\text{Cr}_{20}$ の脱合金化センサに比べ良好な追従性および再現性と、良好な感度 {15/40 pF/% RH (理論値: 17/40 pF/% RH)}、優れた線形性 {7.4% FS (目標値: 10% FS 未満)} を示した。

また油中評価において、 $\text{Cu}_{82}\text{Cr}_{18}$ の脱合金化センサは、 $\text{Cu}_{80}\text{Cr}_{20}$ の脱合金化センサや基準センサよりも優れた応答性を示し、センサの立ち上がり時の感度は、4.1% RH/mim となり、90%応答時間 (目標値: 10 分未満) は 7 分 (基準センサは 12 分) となった。以上の結果から、 $\text{Cu}_{82}\text{Cr}_{18}$ の脱合金化法により作製したセンサは大気中、油中ともに優れた性能を示し、コンビナトリアル手法による組成最適化した脱合金化法が、センサ作製において効果的であることを実証している。本研究を通して、新規センサ用材料の探索からデバイスの作製・

評価までを実現している。

第6章「Conclusions and future works」では、本論文のまとめとして、各章で得られた結果をまとめるとともに、本研究の目的がすべて達成されたことを述べている。また、今後の方針についても述べている。