

## 論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 12788 号
------	---------------

氏名 吉井 雄佑

### 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)

### 論文審査担当者

主査	名古屋大学	准教授	櫻井 淳平
委員	名古屋大学	教授	秦 誠一
委員	名古屋大学	教授	福澤 健二
委員	愛知教育大学	教授	北村 一浩
委員	名古屋大学	講師	徳 悠葵

## 論文審査の結果の要旨

吉井雄佑君提出の論文「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)」は、油水分離用分子フィルタとしてのナノポーラス膜の作製をコンビナトリアル手法によりCu-Cr合金系で脱合金化条件・組成探索すること提案し、実際に探索したナノポーラス膜を用いてMEMS油中水分センサへの応用の検討を行ったことを述べている。各章の概要は以下の通りである。

第1章「Introduction」では、三次元的なポーラスネットワーク構造を形成するための脱合金化法について述べている。合金薄膜に対する腐食条件や、合金の組成条件等で、ポーラス径の制御が可能である一方、作製条件の選択候補が多いため、条件の確立は困難という問題があると述べている。

第2章「Chemical dealloying including high-temperature coarsening」では、各金属粒子の拡散および粗大化のため700°C、1 hによるCu<sub>68</sub>Cr<sub>32</sub>薄膜の真空アニールを行っている。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、XRDの結果、Crナノポーラス膜であることを明らかとしている。さらに、FE-SEM観察の結果、ポーラス径200~300 nmを有するCrナノポー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。

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。組成探索は、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% HNO<sub>3</sub>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、ポーラス径、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.%の領域で、得られたポー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脱合金化法を実証している。

第4章「Chemical dealloying without thermal coarsening」では、熱処理を省き、室温環境下かつ短時間で実行可能な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。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% HNO<sub>3</sub>に15 h浸漬した。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。また、スパッタの圧力条件を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Cu<sub>82</sub>Cr<sub>18</sub>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。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。

第5章「Nanoporous film for application in MEMS device」では、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Cu-Cr脱合金化法により作製した。

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、Cu<sub>82</sub>Cr<sub>18</sub>およびCu<sub>80</sub>Cr<sub>20</sub>を選択した。また、各Cu-Cr合金による脱合金化法で作製したセンサをそれぞれ、センサAおよびセンサBと呼称し、評価している。

センサ作製の結果、Cu<sub>82</sub>Cr<sub>18</sub>の場合、最終的なポーラス径は、20~40 nm、Cu<sub>80</sub>Cr<sub>20</sub>は、不十分なCu腐食に終わり、最終的なポーラス径は20 nm未満となった。作製したセンサの評価方法は、大気中および油中湿度変化に対する各センサの追従性、感度、ヒステリシス、応答速度を指標として評価している。

大気中評価において、センサAは良好な追従性および繰り返し特性を示し、さらに良好な感度{15/40 pF/% RH(理論値: 17/40 pF/% RH)}、優れたヒステリシス{7.4% FS(目標値: 10% FS未満)}を示した。一方センサBは、不十分なCu腐食および微小なポーラス径のため、除湿過程で追従速度は遅く、大きいヒステリシス(13.8% FS)を示した。

油中評価において、90%応答時間それぞれ、センサAで7分、センサBで10分、基準センサで12分となり、センサA、Bは基準センサよりも優れた応答性を示した。センサの立ち上がり時の感度は、それぞれ4.1% RH/min, 1.1% RH/minとなり、

以上の結果から、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で作製した、センサが大気中、油中とともに従来の基準センサよりも優れた性能を示し、本手法が効果的であることを実証している。

第6章「Conclusions and future works」では、本論文のまとめるとともに、今後の課題を述べている。

以上の様に、本論文では、コンビナトリアル手法により新規センサ用材料の探索からデバイスの作製・評価までを効率的に実施できたことを示している。これらの新規ナノポーラス膜の作製方法と得られた結果は、今後新規MEMS油中水分センサへの応用を実現するために重要であり、工学の発展に寄与するとことが大きいと判断でき

## 論文審査の結果の要旨

る。よって、本論文の提出者である吉井雄佑君は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格があると判断した。