

氏 名	モハメド シャケル モハメド サレム MOHAMED SHAKER MOHAMED SALEM
学位(専攻分野)	博 士 (エネルギー科学)
学 位 記 番 号	エ ネ 博 第 165 号
学位授与の日付	平 成 19 年 9 月 25 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	エ ネ ル ギ ー 科 学 研 究 科 エ ネ ル ギ ー 基 礎 科 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Electrochemical Formation of Porous Silicon Multilayers and Analysis of Their Optical Properties for Sensing Chemical Vapor (多孔質シリコン多層構造の作製と化学物質の光学検知特性の解析)
論文調査委員	(主 査) 教 授 尾 杉 幸 生 教 授 萩 原 理 加 准教授 作 花 哲 夫

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、新規材料として多様な分野への応用が期待されている多孔質シリコンを用いた屈折率正弦波変調多層構造の作製に取り組み、その光学特性の構造依存性を明らかにし、化学物質の光学検知に応用するための構造最適化を論じた結果をまとめたもので、7章からなっている。

第1章は序論で、特異な多孔質構造をもち、その構造から生まれる特性を利用して多方面への応用が期待されている多孔質シリコン研究の歴史ならびに電気化学的作製法を概観し、各種多孔質シリコン多層膜構造の光学特性とそれぞれの構造の特徴を比較した後、本研究の目的と構成を示している。

第2章では、屈折率を正弦波変調したルゲート型構造を持つ光学フィルターを、シリコンから陽極溶解により作製する際、生成電流密度を正弦波変調しただけでは膜厚方向での多孔度正弦波変調が実現せず、従って、屈折率が正弦波変調された理想ルゲート構造からずれることを見いだすとともに、光学特性に及ぼす影響を明らかにし、理想構造を得るための電流制御条件設計法を新たに提案している。さらに、理想構造からのずれが非常に大きくならない範囲では、光学フィルター特性に致命的な影響を及ぼすには至らないことを見いだしている。

第3章では、高不純物濃度のp型シリコンから作製したルゲート型光学フィルターをアルコール蒸気の光学検知に適用し、反射スペクトルにおいて一次元フォトニック構造に起因して観察されるストップバンド位置が、蒸気中への暴露により低エネルギー側にシフトすることを確認し、本多層膜構造が化学物質蒸気の検知に適用可能であることを示している。さらに、長期の使用または空気中での放置によってセンサーの劣化が起り、シリコンの表面酸化が経時的に進行することが原因となることを明らかにしている。この対策として、電気化学的に表面を予め酸化させることを提案し、迅速に検知特性を安定化させることができることを示している。

第4章では、高不純物濃度シリコンに替えて、低不純物濃度のシリコンを出発物質として、多孔質多層構造を作製している。高不純物濃度のシリコン中に形成される孔の平均孔径は25nm程度であるが、低不純物濃度シリコン中に形成される孔径は数nm以下である。孔径の微細化と孔径分布の広がりにより細孔内凝縮効率が向上し、アルコール蒸気の最低検出濃度が低下し、検知時間が短縮することを確認している。さらに、ミクロ多孔質構造を有する本多層構造においても、電気化学酸化による安定化が有効であることを確認している。

第5章では、シリコン多層膜の微細孔構造中でのアルコール蒸気の毛管凝縮機構を検討している。二層のルゲート構造からなる積層膜を用いて、アルコール蒸気環境下に置いたときの上下各層の共鳴反射ピークのシフトから、多層膜への蒸気の浸透と凝縮過程のダイナミクスを捉えることに成功し、蒸気の孔内への浸透速度が非常に速いことを観察している。孔内における毛管凝縮の過程として、孔内全域で凝縮が進行する描像を示し、アルコール蒸気検知の検出可能分圧が多孔質層の孔径と孔径分布により決まるとしている。

第6章においては、多孔質シリコン多層構造のバイオ関連物質検知への応用の基盤研究として、アルコールなどの分子よ

り大きな径を有するバイオ関連物質の孔内貫入を可能とする中間孔径（50-300 nm）のマクロ孔を有する多孔質シリコンの形成に取り組み、フッ酸濃度の調整と酸化剤の共存により、50-150 nm孔径の多孔質シリコンを作製することに成功している。特に、酸化剤の選択において、従来用いられてきたCrO₃に比べて毒性が低いKMnO₄を用いて、中間孔径が得られることを初めて見いだしている。ただし、安定な多孔質構造が得られる電流密度範囲が非常に狭いために、ルゲート型構造作製への適用には至っていない。

第7章は結言で、各章の内容を要約した後、本研究で検討した多孔質シリコン多層構造を用いた化学物質検知の意義と発展の可能性を述べ、多孔質シリコンを用いる広範な分野における応用への展開の期待を述べている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、生成電流密度を変調することによって多孔度を変化させる多孔質シリコン多層構造の電気化学的作製と、化学物質の検知への応用を研究した成果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

- 1) 屈折率を正弦波変調したルゲート型光学フィルターを、シリコンから電気化学的に陽極溶解電流を正弦波変調して作製する際に生じる理想構造からのずれが光学特性に及ぼす影響を明らかにし、理想構造を得るための電流制御条件設計法を新たに提案した。さらに、理想構造からのずれが非常に大きくならない範囲では、光学フィルター特性に致命的な影響を及ぼすには至らないことを見いだした。
- 2) ルゲート型光学フィルターをアルコールの検知に適用し、多孔質シリコン内への毛管凝縮によってもたらされる屈折率の変化による検知における検出限界をを定める要因を詳細に検討した。
- 3) センサーの表面酸化による性能劣化挙動を明らかにし、経時変化を防ぐ方法として、電気化学酸化により検知物質と接触するシリコン表面を迅速に安定化する方法を提案した。
- 4) 低不純物濃度のシリコンを出発物質とすることによって、微細孔径を持つ多孔質構造が生成するために細孔内凝縮効率が向上し、より低濃度の検出が可能となり、検知時間が短縮することを確認した。逆に、バイオ関連物質検知への応用の基盤研究として、中間孔径（50–300nm）のマクロ孔を有する多孔質シリコンの形成に取り組み、フッ酸濃度の調整と酸化剤の共存により、50–150nm孔径の多孔質シリコンを作製することに成功した。

これらの研究は、多孔質シリコン多層膜の作製についての理解を深め、同材料のセンサーによる燃料検知などへの応用の可能性を示すものであり、エネルギー科学分野に大きく貢献するものである。

よって、本論文は博士（エネルギー科学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成19年7月31日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。