

(続紙 1)

京都大学	博士 (エネルギー科学)	氏名	Mohamed Lassaad Chourou
論文題目	Pore filling of porous silicon with noble metal and application of the composite structure (多孔質シリコン孔内への貴金属析出挙動とその複合構造の応用)		
(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金属微細構造体形成の鋳型として用いる際の細孔内金属充填挙動を検討し、電解析出時における孔充填特性を明らかにして良好な充填条件を示すとともに、作製した金属構造体、またはシリコン・金属複合構造体の光学応用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孔径制御ならびに構造制御について概観し、多孔質シリコンから作製される各種構造の微細構造体作製の鋳型や、光学材料などへの応用研究を展望した後、本研究の目的と構成を示している。 第2章では、貴金属微粒子を表面に析出させたp型シリコンをフッ酸水溶液中で陽極酸化することにより粒子の貫入によるサブミクロンサイズの孔を生じる挙動を検討し、その機構を提案している。仕事関数が小さい銀においては、シリコンとの間に大きなエネルギー障壁が生成するためホルの補足効率が低く、ミクロ孔生成が粒子を介したミクロ孔の化学溶解に比べて速いために、粒子の貫入による孔形成が進行する。大きな仕事関数をもつ白金などではエネルギー障壁が小さく、ミクロ孔生成がその化学溶解よりも速いために粒子の貫入が顕著ではない。このように電気化学的なミクロ孔生成とミクロ孔の化学溶解の速度差が金属によって異なることで、粒子の貫入による孔形成挙動に差がみられることを説明している。 第3章では、数十nmのメソ孔径をもつ多孔質シリコンへの金電解析出挙動において、通常電解条件では孔が析出物で閉塞されて孔内充填が実現できないが、還元電位が低い金錯体溶液条件を選び、金イオン濃度を下げて、数$\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$程度の非常に低い電流密度で電解を行うことにより良好な孔充填性を実現している。また、置換反応で析出する金属微粒子が、電解析出時の核となり、孔開口部での閉塞の大きな原因となることを見いだしている。以上の条件を満たす溶液として、$\text{HAuCl}_4+\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3+\text{Na}_2\text{SO}_3$浴の優位性を示している。 第4章では、前章で得られた$\text{HAuCl}_4+\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3+\text{Na}_2\text{SO}_3$水溶液中での金析出挙動の孔径依存性を検討している。数十nmのメソ孔径をもつ多孔質シリコンに加えて、数μm径のマクロ孔中への金の置換析出ならびに電			

解析出挙動を比較し、マクロ孔においては孔閉塞が緩和され、細孔への金属充填においては、金属イオンを含む物質輸送の制御が最も重要な因子であることを確認している。

第5章では、シリコン細孔内に金を析出してできる構造の光学応用として、構造体にローダミン6Gまたは4,4'-ビピリジンを吸着させて、これらの分子の表面増強ラマン散乱特性を検討している。メソ孔多孔質シリコンに金を置換析出させた単純な金微細構造をもつ複合体においてもラマン活性を示すが、より孔径の大きい(50-100nm)中間孔径を有する多孔質シリコンを鋳型として、金を孔内に充填した構造、ならびに鋳型のシリコンを溶解して得られる金のみからなるナノロッド共に良好なラマン散乱特性を得ている。特に、ロッド長が600nmにおいて、最強の表面増強ラマン散乱が得られることを見いだしている。これらにより、多孔質シリコンを鋳型として作製する金微細構造体が、表面増強ラマン分光による吸着物質の分析や光学デバイスへの応用に有効であることを示している。

第6章においては、二次元結合写像格子モデルを用いて、多孔質シリコン細孔内への電解析出過程のシミュレーションを行っている。対象としては、多くの経験を持つ銅電解析出を取り上げ、細孔シリコン壁における抵抗の寄与を導入して、析出物の成長と金属イオン局所濃度を解析している。低い電流密度で細孔底部から良好な孔充填が進行する。数十 μAcm^{-2} の電流密度上昇や数100nmの深さ増大であっても、孔内に未析出のシームが残ったり、開口部が閉塞したりする挙動を再現し、さらに、置換めっきによる金属粒子が電解析出時の成長核となって閉塞に至る過程が再現された。これらの現象は金電解析出においてみられる現象と符合しており、本法が微細孔への電解析出による孔充填挙動に有効であることを示した。

第7章は結言で、各章の内容を要約している。

(論文審査の結果の要旨)

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金属微細構造体形成の鋳型として用いる際の細孔充填挙動を検討し、電解析出時における孔充填特性を明らかにして良好な充填条件を示すとともに、作製した金属微細構造体の光学応用への可能性を研究した結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) 貴金属微粒子を表面に析出させたシリコンをフッ酸水溶液中で陽極酸化することにより現れる粒子下部での孔生成挙動を検討し、金属種の違いによって金属粒子・シリコン間で形成されるエネルギー障壁の大きさに支配される電気化学的なミクロ孔の生成速度と、溶液中に存在する酸化種によるミクロ孔の化学溶解速度の比率が金属によって異なることから、金属種により異なる位置選択的な溶解挙動を示すというモデルを提唱した。

2) 数十nmのメソ孔径をもつ多孔質シリコンへの金電解析出挙動において、還元電位が低い金錯体溶液条件を選び、金イオン濃度を下げて、非常に低い電流密度で電解を行うことにより、孔の閉塞のない良好な孔充填を実現した。また、置換反応で析出する金属微粒子が、電解析出時の核となり、孔開口部での閉塞の原因となることを見いだした。

3) 多孔質シリコンを鋳型として、電解析出により充填した金ナノロッド構造が良好な表面増強ラマン散乱特性を示すこと、また、増強度がナノロッド長に依存することを見いだした。

4) 多孔質シリコン細孔内への電解析出過程のシミュレーションを行い、析出条件を変えることによって、良好な孔充填挙動や開口部が閉塞する挙動を再現し、本法が微細孔への電解析出による孔充填挙動に有効であることを示した。

これらの研究は、シリコンを微細金属構造体作製時の鋳型として用いるための電解析出時における細孔内充填挙動を明らかにし、微細構造体の表面増強ラマン散乱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23年3月23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。

論文内容の要旨及び審査の結果の要旨は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。特許申請、雑誌掲載等の関係により、学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 年 月 日以降