

平成21年 5月28日現在

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2006～2008

課題番号：18350107

研究課題名 (和文) センサーへの応用を目指すルゲート型多孔質シリコン多層構造の形成

研究課題名 (英文) Formation of rugate-type multilayered porous silicon aiming at application to sensors

研究代表者

尾形 幸生 (OGATA YUKIO)

京都大学・エネルギー理工学研究所・教授

研究者番号：30152375

研究成果の概要：

電気化学的にシリコン表面を多孔質化し、その多孔構造を正弦波的に変化させた多層構造 (ルゲート型構造) を作製した。ルゲート型構造は光学フィルターとして働く。アルコール蒸気環境下において、多孔層内に物質が凝縮することにより多層構造の屈折率が変化する。この結果生じる反射光の波長変化をアルコール蒸気の検出に応用した。センシングを目的とする多層構造の構造最適化を図り、物質の検出濃度限界を明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	7,000,000	2,100,000	9,100,000
2007年度	5,000,000	1,500,000	6,500,000
2008年度	2,800,000	840,000	3,640,000
年度			
年度			
総計	14,800,000	4,440,000	19,240,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：多孔質シリコン、半導体多層膜、光学センサー、陽極酸化

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 多孔質シリコンは、シリコンをフッ酸中で陽極酸化することにより生成する。作製条件を変えることにより、数 nm から数  $\mu\text{m}$  の孔径が得られ、多孔度を大きく変えることも可能である。この特性を生かして、これまで多孔質シリコン層多層膜を光学フィルターやセンサーへ応用する試みがなされている。多孔度の変化が屈折率の変化をもたらす。2つの異なる多孔度の層を重ねることによって一次元フォトニック結晶構造が実現し、いわゆるブラッグ反射体を構成できる。

同様な機能を持つ多層膜として、屈折率を

膜内で正弦波的に変えたルゲート型構造がある。この構造はブラッグ反射体の積層構造に必要とされる厳密な界面制御に換えて連続的に多孔度を変化させるために、作製時の厳しい要件が緩和される。さらに、この構造は、倍音による反射やサイドバンドの出現が抑制されることも特徴となる。ルゲート型構造は CVD (化学気相析出法) などの気相法によっても作製可能であるが、非常に精緻な装置および条件設定が必要となる。他方、多孔質シリコン・ルゲート型構造の電気化学的作製が、1990年代後半に提案された。電気化学法では、電流を変調することによって、容易

に多孔度を変調できる。

(2) 多孔質シリコンの各種センサーへの応用が試みられている。光学フィルター特性が多孔質材料本体の屈折率と空孔を満たす空気との屈折率により決まることを考慮すると、孔内への物質侵入が孔部分の屈折率を変える。すなわち、光学特性を変えることとなり、センサーへの応用が可能となる。この原理に基づき、光学構造として、単層膜による干渉縞や2種類の多孔層を積層する一次元フォトニック構造によるブラッグ反射体、さらには2枚の反射体間に空間を配したマイクロキャビティー構造などがセンサー研究に用いられている。一方、ルゲート型構造をセンサーに応用する研究は少数例を除けば、ほとんど取り組まれていない。

(3) 新規な一次元フォトニック構造であるルゲート型構造をもつ多層膜を、電気化学的に作製する試みは始まったばかりであり、信頼できる高品質の構造作製には多くの研究課題が残されている。さらに、50-300 nm の中間孔径を持つ多孔質シリコン形成は未開拓の研究領域であり、実用的視点から重要であるのみならず、どのように中間孔径の生成が達成できるかは多孔質シリコンの生成機構の本質とかがわかっており学術的な意義も大きい。また、この孔径をもつルゲート型多層構造により、タンパク質 (~10 nm) やウイルス (~100 nm) などのバイオ関連物質のセンシングの可能性が生まれる。

## 2. 研究の目的

多孔質シリコンの応用研究の一環として、新規な構造である電流変調により正弦波的に多孔度を変えたルゲート型多孔質シリコン多層膜を電気化学的に作製し、構造内への凝縮や吸着による反射光スペクトルシフトを利用する物質センサーへの応用のための構造最適化を目的とする。さらに、バイオセンサー応用において必須となる中間孔径を持つ多孔質シリコンの作製と孔構造発現機構の理解を目指す。

### (1) 多孔質シリコン多層膜の形成

フッ酸中におけるシリコンの電気化学的局所溶解現象(多孔質シリコン生成)を利用して、ルゲート型多層構造を形成する。多孔度の変化が屈折率変化をもたらし、周期的な変化がいわゆる一次元フォトニック構造を生み出す。この構造に基づく単一波長の光反射特性の最適化を行い、センサー応用に適した多層膜構造の要件を明らかにする。

(2) 多孔質シリコンの孔径制御と表面安定化孔内への吸着、侵入物質のサイズ制御の可能

性を検討するために、多孔質シリコンでは従来生成が難しいと考えられている 50-300 nm の中間孔径実現の可能性を、電気化学的直接多孔質化および化学処理による孔径拡大の両面から検討する。また、各種不純物濃度のシリコンを基板として使用する可能性を検討する。生成した多孔構造の変化を防ぐために、表面酸化および表面修飾による多孔質シリコン表面安定化の可能性を検討する。

### (3) センシング特性の検証

ガスや液体の検知の可能性を検討するために、これらの環境におけるルゲート型多層膜における反射光スペクトルの変化を測定し、物質検知を実証する。また、センサーとして繰り返し使用するための前提となる、物質の孔内侵入挙動を把握する。

## 3. 研究の方法

### (1) 多層ルゲート型構造の作製

p型シリコンをフッ酸中において正弦波変調した電流制御により陽極酸化し、多孔度を正弦波的に変化させた周期構造を作製する。用いるシリコン基板、溶液組成、電流密度変調幅、積層数などを変化させて、安定な共鳴反射波長を与える条件を検討する。

基礎データとして、各種条件において電流を変調させず一定電流条件下での多孔質シリコン層を作製し、多孔度の測定および多孔構造の観察を行う。前者は主に電解前後の重量変化法によって行う。構造観察はフィールド・エミッション型走査電子顕微鏡(FE-SEM)による。この情報は多孔度の評価に供する。

### (2) 光学物性の測定と構造観察

光学測定系を構成し、反射スペクトル測定を行う。安定かつ鋭い共鳴反射ピークを与えるルゲート型構造を検討する。また、光学特性と構造の関係を明らかにするために、FE-SEMによる多層膜断面観察を行う。

### (3) 多層膜からの反射スペクトルのシミュレーション

ルゲート型多孔質多層膜からの反射スペクトルのシミュレーションを行う。二値の屈折率の積層によるブラッグ反射体の場合に比べると、屈折率が正弦波的に変化するために扱いが複雑になる。連続する屈折率の変化を非連続変化で模擬する。この際、可能な範囲で分割を細かくする。実験で得られるスペクトルとの比較を行い、シミュレーション精度を向上させる。このシミュレーション結果に基づいて、センシングのために最適なルゲート型積層構造を検討する。

### (4) 多孔質シリコンの孔径制御

多孔質シリコンは作製条件によって多様な多孔構造が現れる。2-20 nm および 0.5-5 $\mu$ m の孔径制御が実現されている。多層膜における共鳴反射波長は周期構造の屈折率と周期単位長さの積で表される光学距離で決まる。そのため、孔径が変わっても同様な屈折率であれば同程度の反射波長が得られ、中間孔径をもつルゲート構造も単一波長反射体として用いることができる。従って、多層膜による物質検知において、孔径制御により検知物質のサイズ選択性が期待される。

電気化学法による多孔質シリコン形成において空白領域となっている 50-300 nm の孔径をもつ多孔質シリコン作製の可能性を、陽極酸化条件設定および化学処理による孔径拡大の両面から検討する。また、使用できる基板の不純物レベルなど、中間孔径を持つ多孔質シリコンが実現するシリコン基板種の拡大に取り組む。

#### 4. 研究成果

##### (1) 多層ルゲート型構造の作製と光学物性の測定

低比抵抗の p 型シリコンを、フッ酸水溶液中で正弦波的に電流を変調して陽極溶解し、多孔度を変調した多孔質シリコン多層膜を得た。この多層膜は、反射スペクトル中に共鳴ピークを示し、ピーク位置は変調周期と屈折率によって変化した。この多層膜をアルコール蒸気中にさらすと、孔内への毛管凝縮が起これ、多層膜の屈折率が変化することによって、共鳴ピーク位置が長波長側にシフトした (図 1)。このシフトにより、アルコール濃度を光学的に検知できることを示した。検知の繰り返しによってシリコン表面が酸化し、ピークが短波長側にシフトした。この経時変化を避けるために、予め多層膜を陽極酸化すると、表面が安定化して安定な検知性能が得られることを示した。

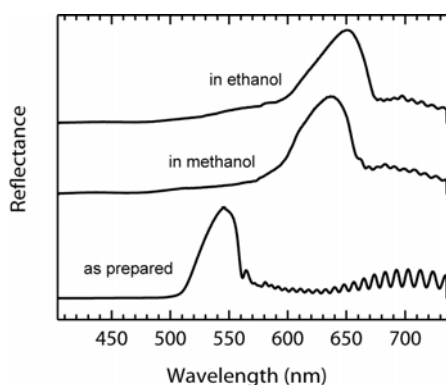


図 1 アルコール蒸気中に暴露後の反射スペクトルの変化

##### (2) 多層ルゲート構造の最適化と物質検知条件の検討

高抵抗シリコン基板を用いて、孔径が数 nm

以下と小さいマイクロ孔多孔質層からなるルゲート型多層構造を作製し、感度と応答時間の向上が図れることを示した (図 2)。しかし、多層膜の機械的強度がメソ孔多層膜に比べて劣るために、多層膜厚さを増すことが困難であることを確認した。

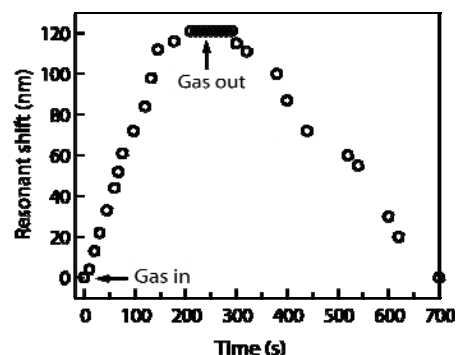


図 2 エタノール蒸気中に暴露した時の反射ピークシフト

多層膜内における多孔度、従って屈折率に十分な変化を持たせるためには、大きな電流電流変調が必要であった。そのために、電流変化に応じて多孔質層成長速度が大きく変わる。電流を正弦波変調した結果得られる多層膜は、屈折率が正弦波変調された構造とはならない。屈折率が正弦波変調された正しいルゲート型多層構造を得るためには、膜成長速度と屈折率の電流密度依存性を考慮した電流プログラミングが必要となることを、シミュレーションならびに実験的に示した (図 3)。生じる正弦関数的な変化からの偏倚が反射スペクトルに及ぼす影響を検討した。多少の偏倚は大きな影響を与えないが、偏倚が大きくなるとピークシフトが起これ、反射強度

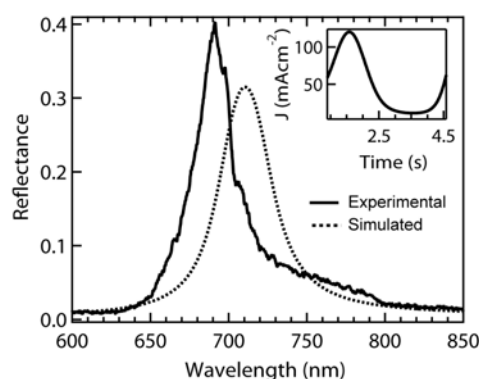


図 3 屈折率が正弦波変調されたルゲート型多層膜作製に必要な電流関数と、得られる反射スペクトル

が低下するという結果を得た。

##### (3) 細孔内への化学物質捕捉挙動

本構造を用いる物質検知は、孔内への物質吸

着や凝縮による多孔体の屈折率変化に基づく。多孔質シリコン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た。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と、ならびに孔内全面で凝縮が進行することが明らかになった。

(4) 中間孔径を持つ多孔質シリコンの作製  
 バイオ関連物質の検知にも適した 50-300 nm の孔径をもつ多孔質シリコン作製の可能性を検討した。低比抵抗の n 型シリコンを酸化剤と界面活性剤を含むフッ酸水溶液中で陽極溶解した。これまでに報告されている有毒なクロム酸に替えて、過マンガン酸カリウムを酸化剤として用いても 50-150 nm の中間孔径が実現することを見いだした。また、中間孔径の作製にはフッ酸濃度が重要な因子であり、3 wt% 程度が最適濃度であった(図 4)。さらに、同様の操作が、低比抵抗 p 型シリコンにも適用できることを示した。

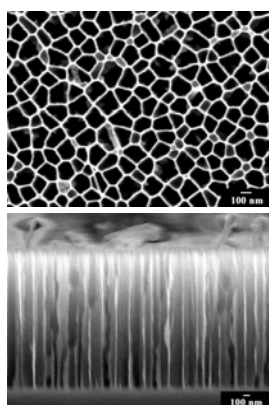


図 4 n<sup>+</sup>シリコンから作製した中間孔径を持つ多孔質シリコン

生成する孔において、電流密度により孔壁の平滑度が異なることを見いだした。低い電流密度で分枝構造が出現した。電解重合により、これらの孔構造中にポリピロールを充填でき、その構造が忠実に孔構造を再現するものであり、多孔質シリコンが多様なマイクロ構造体作製のテンプレートとして用いることができる可能性を示した(図 5)。

さらに、銀粒子を表面に析出したシリコン基板を用いてフッ酸溶液中にて陽分極することによって、中間孔径の孔がシリコン中に形成することを見いだした。同基板を用いて化学エッチングすることにより孔形成が起こることは報告されているが、電解条件においては初めての発見である。

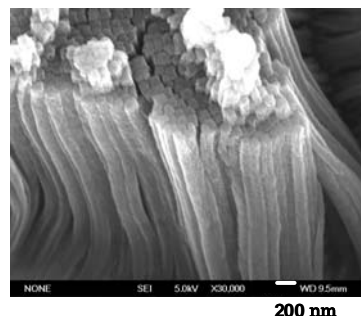


図 5 多孔質シリコンをテンプレートとして作製したポリピロールロッド束

(5) 中間孔径のマクロ孔から成るルゲート型構造の作製と異なる細孔径をもつルゲート型構造の比較

バイオ関連物質の検知にはメソ孔で得られる 25 nm 以上の孔径が要求される場合がある。マクロ孔に分類される 100 nm 程度の孔径(中間孔径)をもつ多孔質シリコンのルゲート型構造光学フィルターを作製した。安定な中間孔径が形成する電流密度範囲が狭いため、自由に多孔質構造設計することが困難であるものの、反射スペクトル中に明確な反射ピークが現れ、十分に物質検知に使える可能性を示した(図 6)。

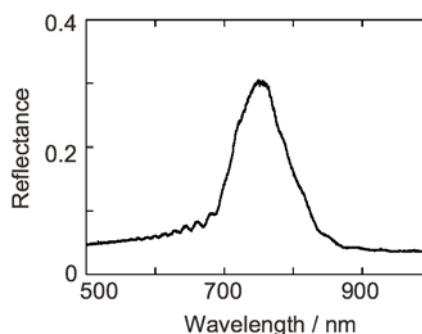


図 6 中間孔径を持つルゲート型多層構造からの反射スペクトル

こうして、マイクロ孔、メソ孔、マクロ孔から成るルゲート型光学フィルターの作製が実現した。検出対象によって多孔構造の孔径を選ぶことができる。メソ孔をもつ構造体は安定であり、作製も容易である。一方、マイクロ孔とマクロ孔によるルゲート型フィルターにおいて、前者は感度が高く応答が速い、後者はバイオ関連で有用などの特徴をもつが、共に正確で安定な多孔度変調構造作製上の課題が残り、さらに検討が必要である。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計10件)

- (1) F. A. Harraz, S. M. El-Sheikh, T. Sakka, and Y. H. Ogata, Cylindrical pore arrays in silicon with intermediate nano-sizes: A template for nanofabrication and multilayer applications, *Electrochimica Acta*, 53, 6444-6451, 2008. 査読有
- (2) M. S. Salem, M. J. Sailor, K. Fukami, T. Sakka, and Y. H. Ogata, Sensitivity of porous silicon rugate filters for chemical vapor detection, *Journal of Applied Physics*, 103, 083516 (7頁), 2008. 査読有
- (3) F. A. Harraz, M. S. Salem, T. Sakka, Y. H. Ogata, Hybrid nanostructure of polypyrrole and porous silicon prepared by galvanostatic technique, *Electrochimica Acta*, 53, 3734-3740, 2008. 査読有
- (4) Y. L. Kawamura, K. Fukami, T. Sakka, and Y. H. Ogata, Electrochemically driven intrusion of silver particles into silicon under polarization, *Electrochemistry Communications*, 10, 346-349, 2008. 査読有
- (5) K. Fukami, F. A. Harraz, T. Yamauchi, T. Sakka and Y. H. Ogata, Fine-tuning in size and surface morphology of rod-shaped polypyrrole using porous silicon as template, *Electrochemistry Communications*, 10, 56-60, 2008. 査読有
- (6) M. S. Salem, M. J. Sailor, F. A. Harraz, T. Sakka, and Y. H. Ogata, Sensing of chemical vapor using a porous multilayer prepared from lightly doped silicon, *Physica Status Solidi C*, 4, 2073-2077, 2007. 査読有
- (7) M. S. Salem, M. J. Sailor, T. Sakka, and Y. H. Ogata, Electrochemical preparation of a rugate filter in silicon and its deviation from the ideal structure, *Journal of Applied Physics*, 101, 063503(6頁), 2007. 査読有
- (8) Y. H. Ogata, A. Koyama, F. A. Harraz, M. S. Salem, and T. Sakka, Electrochemical formation of porous silicon with medium-sized pores, *Electrochemistry*, 75, 270-272, 2007. 査読有
- (9) Y. H. Ogata, K. Kobayashi, and M. Motoyama, Electrochemical metal deposition on silicon, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 10, 163-172, 2006. 査読有
- (10) M. S. Salem, M. J. Sailor, F. A. Harraz, T. Sakka, and Y. H. Ogata, Electrochemical stabilization of porous silicon multilayers for sensing various chemical compounds, *Journal of Applied Physics*, 100, 083520(7頁), 2006. 査読有

〔学会発表〕(計17件)

- (1) M. S. M. Salem, M. J. Sailor, 深見一弘, 作花哲夫, 尾形幸生, 異なる孔径をもつルゲート型多孔質シリコン多層膜の作製と光学特

性、表面技術協会第119回講演大会、2009年3月17日、山梨大学、甲府市。

- (2) K. Fukami, H. Kamakura, T. Sakka, Y. H. Ogata, Formation mechanism of porous silicon with medium pores: the role of  $\text{KMnO}_4$ , Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science, 2008年10月14日、ホノルル、米国。
- (3) Y. H. Ogata, Structure formation in silicon, カリフォルニア大学サンディエゴ校化学・生物化学科セミナー、2008年10月10日、UCSD、ラホヤ、米国。
- (4) M. S. M. Salem, M. J. Sailor, 深見一弘, 作花哲夫, 尾形幸生、表面技術協会第118回講演大会、2008年9月1日、近畿大学、東大阪市。
- (5) Y. H. Ogata, Pore formation in silicon and the pore filling, International Symposium on Anodizing Science and Technology, 2008年7月25日、ルスツ、北海道。
- (6) M. L. Chourou, Y. L. Kawamura, K. Fukami, T. Sakka, Y. H. Ogata, Pore formation on p-type Si by silver-assisted electrolysis、電気化学会第75回大会、2008年3月31日、山梨大学、甲府市。
- (7) M. S. Salem, M. J. Sailor, K. Fukami, T. Sakka, Y. H. Ogata, Preparation and optical properties of porous silicon rugate-type multilayers with different pore sizes, The 6th International Conference of Porous Semiconductors - Science and Technology, 2008年3月11日、サ・コマ、スペイン。
- (8) 深見一弘, 作花哲夫, 尾形幸生, 山内健、多孔質シリコンへのポリピロールの電解重合、第9回関西表面技術フォーラム、2007年12月11日、近畿大学、東大阪市。
- (9) M. S. Salem, M. J. Sailor, T. Sakka, and Y. H. Ogata, Rugate-type multilayers of porous silicon and their optical properties, International Workshop on Nanostructure & Nanoelectronics, 2007年11月21日、東北大学、仙台市。
- (10) M. S. M. Salem, M. J. Sailor, 作花哲夫, 尾形幸生、ルゲート型多孔質シリコン多層構造の作製、表面技術協会第116回講演大会、2007年9月19日、長崎大学、長崎市。
- (11) 川村洋介, 深見一弘, 作花哲夫, 尾形幸生、電解条件下における銀微粒子のシリコン中への貫入現象、表面技術協会第116回講演大会、2007年9月18日、長崎大学、長崎市。
- (12) Y. H. Ogata, Metal deposition on silicon, 2nd German-French Summer School on Electrochemistry & Nanotechnologies, 2007年9月4日、ロザリ、フランス。
- (13) M. S. Salem, M. J. Sailor, T. Sakka, Y. H. Ogata, Electrochemical preparation of an ideally-structured porous silicon rugate filter, 5th Spring Meeting of International Society of Electrochemistry, 2007年5月3日、ダブリン、

アイルランド.

(14) M. S. Salem, M. J. Sailor, T. Sakka, Y. H. Ogata, Formation of meso- and micro-porous silicon multilayers for sensing chemical vapors, The Joint International Conference of The 4th IGNOIE-COE06 & SOIM-COE06, 2007年1月24日, 仙台エクセルホテル東急, 仙台

(15) 尾形幸生, 多様な形態を持つ多孔質シリコンの作製と応用、京都発明協会第27期新工業材料ゼミナール(第4回)、2007年1月24日、京都リサーチパーク、京都市

(16) M. S. Salem, M. J. Sailor, T. Sakka, Y. H. Ogata, Electrochemical preparation of a rugate filter in silicon and its deviation from ideal structure, 2006年電気化学秋季大会, 2006年9月14日, 同志社大学京田辺キャンパス, 京田辺市

(17) Y. H. Ogata, Photo-controlled metal deposition on silicon and control of light using multilayered porous silicon,

KIFEE (Kyoto International Forum for Environment and Energy) Symposium, September 6-8, 2006年9月8日, ノルウェイ科学技術大学, トロンハイム, ノルウェイ

[図書] (計 1件)

尾形幸生、サイエンス&テクノロジー、「多孔体の精密制御と機能・物性評価」中の「多孔質シリコン」と「多孔質シリコンの光学特性」(分担)、2008、161-167及び278-283.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0件)

○取得状況 (計 0件)

[その他]

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

尾形 幸生 (OGATA YUKIO)

京都大学・エネルギー理工学研究所・教授  
研究者番号：30152375

### (2)研究分担者

作花 哲夫 (SAKKA TETSUO)

京都大学・エネルギー理工学研究所・准教授  
研究者番号：10196206

深見 一弘 (FUKAMI KAZUHIRO)

京都大学・エネルギー理工学研究所・助教  
研究者番号：60452322

(平成19年度、20年度のみ分担)

### (3)連携研究者