

氏 名	つば い たが し 坪 井 隆 志
学位(専攻分野)	博 士 (エネルギー科学)
学位記番号	エネ博第6号
学位授与の日付	平成11年3月23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	Structure and Properties of Porous Silicon Surface (多孔質シリコン表面の構造と物性)

(主査)

論文調査委員 教授 尾形幸生 教授 伊藤靖彦 教授 八尾 健

## 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、多孔質シリコンの特性を支配する微細構造と作成時に取り込まれる水素存在状態について核磁気共鳴法を中心として詳細に解析し、さらに触媒担持基体やデバイスへの応用に必須である電極作成の基礎となる多孔質シリコン上への置換めっきによる金属析出挙動と機構について論じた結果をまとめたもので、第1章の序論、第1部の第2章から第4章、および第2部の第5章から第7章よりなっている。

第1章の序論では、メソスコピック材料として注目されている多孔質シリコン研究の背景と実用化に向けての微細構造と物性解明の重要性について述べ、本研究の目的を示している。

第1部では多孔質シリコン中のシリコン-水素-酸素結合について、従来あまり用いられてこなかった固体高分解能核磁気共鳴法により詳細に解析を行った結果をまとめている。

第2章では、多孔質シリコン中のシリコン-水素結合を、従来広く用いられてきた赤外分光法に加えて核磁気共鳴各種手法を駆使して解析し、同法が多孔質シリコン表面状態の解析に有用であることを示している。さらに、作成時の結合状態および酸化に伴う結合状態変化を共鳴ピークの帰属と線幅の解析から明らかにしている。また、結晶シリコンおよびアモルファスシリコンからのスペクトルとの比較を行い、多孔質構造がアモルファス構造を示さず、結合配座分布をもつ結晶質からなることを明らかにしている。

第3章では、昇温水素脱離に伴うシリコン-水素結合状態変化を核磁気共鳴法によって解析すると共に、赤外分光法による測定とモデルクラスターを用いた磁気遮蔽テンソルの量子化学計算結果を参照して、詳細な結合状態解析に成功している。また、化学シフトの異方性が熱処理により大きくなることから、水素の脱離に伴ってシリコン核周辺の電子分布の対称性が低下し、歪んだ構造、すなわち  $(\text{SiH})_2$  ダイマー構造が生成することを明らかにしている。

第4章では、多孔質シリコン、その水素脱離状態および酸化状態における室温温度域でのスピン-格子緩和について考察し、シリコン核のスピン-格子緩和にはプロトン核との双極子相互作用に加えて化学シフト異方性の寄与も存在し、 $\text{SiO}_2$ 状態においては後者が緩和の主因となることを明らかにしている。

第2部では、多孔質シリコン上への金属接合や触媒担持の可能性を探るための基礎的研究として、多孔質シリコン上への置換めっきによる金属析出の研究を行い、多孔質シリコン表面の反応性を明らかにすると共に、金属を析出した多孔質シリコンの物性をラマン散乱により解析し、以下の成果を得ている。

第5章では、ハロゲン化物水溶液からの置換めっきを行い、いわゆる貴金属のみが析出し、その相手反応がシリコン酸化反応であり、数十ナノメートルサイズの金属析出が酸化物上に起こることを見いだしている。水素終端された表面は、水素終端されていない表面に比べて、酸化に対して安定であること、さらに、通常の酸化と異なり、貴金属イオンなどの酸化剤が存在する場合には量論比が完全に近い良質のシリコン酸化物が生成することを見いだしている。また、ハロゲン化物イオン

が金属析出の阻害要因となることを見だし、阻害吸着機構を考察している。

第6章では半導体不純物の違いによる金属析出挙動を検討し、n型およびp型ウェハーから作成した多孔質シリコンにおいて、析出する金属の種類や、ハロゲン化物による析出阻害効果には差が見られないものの、析出速度や飽和析出量が両試料で異なることを見だしている。これらの違いは多孔質シリコン形態が不純物の種類により異なることから生じるものであるが、金属析出機構は半導体のバンド構造に依存せず、化学的な過程で析出が進行するとの結論を得ている。

第7章では、銀を置換めっきした多孔質シリコンのラマン散乱スペクトルを解析し、表面近傍の微細構造に関する知見を得ている。置換めっき試料では多孔質シリコンで見られるフォノンピーク以外にいくつかのピークが観測され、熱処理やフッ酸処理を施すと、通常多孔質シリコンのスペクトルに近付くことから、これらの散乱ピークは多孔質シリコン上に生成した酸化物にナノメータスケールサイズの銀微粒子が離散的に分散した構造により発現するものと結論している。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、多孔質シリコンの特性を支配する微細構造と作成時に取り込まれる水素存在状態について核磁気共鳴法を中心として詳細に解析し、さらに触媒担持基体やデバイスへの応用に必須である電極作成の基礎となる多孔質シリコン上への置換めっきによる金属析出について研究した成果をまとめたものであり、得られた成果は次のとおりである。

1) 多孔質シリコン中のシリコン-水素結合を、従来広く用いられてきた赤外分光法に加えて固体高分解能核磁気共鳴法を用いて解析し、同法が多孔質シリコン表面状態の解析に有用であることを示した。さらに、多孔質構造がアモルファス構造を示さず、結合配座分布をもつ結晶質からなることを明らかにした。

2) 多孔質シリコン中の水素の昇温脱離と酸化に伴うシリコン-水素結合状態の変化を詳細に解析することにより、シリコン-水素-酸素結合の存在状態を明らかにすると共に、核磁気共鳴スペクトルの帰属を完成した。さらに、シリコン核のスピン-格子緩和にはプロトン核との双極子相互作用に加えて化学シフト異方性の寄与も存在することを明らかにした。

3) ハロゲン化物水溶液からの置換めっきを行い、いわゆる貴金属のみが析出し、その相手反応がシリコン酸化反応であり、金属析出が酸化物上で起こることを見だした。通常の酸化と異なり、貴金属イオンなどの酸化剤が存在する場合には量論比が完全に近い良質のシリコン酸化物が生成することを見だしている。また、ハロゲン化物イオンが析出の阻害要因となることを見だし、阻害吸着機構を考察した。さらに、半導体不純物の違いによる挙動を検討し、金属析出が半導体のバンド構造とは無関係に進行することを明らかにした。

これらの研究は、多孔質シリコンの結合状態解析における核磁気共鳴法の有用性を示すと共に、多孔質シリコンのメソスコピック材料としての応用の可能性を基礎的立場から探るものであり、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11年1月5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。