

氏 名	カン 康	ソン 松	ユン 潤
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)		
学 位 記 番 号	工 博 第 2131 号		
学位授与の日付	平 成 14 年 3 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	工 学 研 究 科 分 子 工 学 専 攻		
学位論文題目	Theoretical Study on the Reactivity of Organosilicon Compounds and , Silicon Surface (有機ケイ素化合物とシリコン表面の反応性に関する理論的研究)		
論文調査委員	(主 査) 教 授 藤 本 博 教 授 田 中 一 義 教 授 川 崎 昌 博		

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、量子化学計算の結果と軌道相互作用理論を利用して、不飽和有機ケイ素化合物の反応とシリコン表面上の化学反応について理論的に研究した結果をまとめたものであり、序章と本論8章および結語からなっている。

序章では、本研究で対象とした反応系とそれを取り上げた背景について述べている。

第1章では、1,4-ジシラ-1,3-ブタジエンを窒素分子に協奏的に付加させることにより、窒素分子の強い三重結合を二重結合に変換させうるかどうかにについて量子化学計算により検討し、前者の最高被占軌道から後者の最低空軌道に電子が強く非局在化することにより、理論上は低い活性化エネルギーにより反応が進行することを明らかにしている。

第2章では、ジシラシクロブテンおよびベンゾジシラシクロブテンとアセチレンとの熱環化反応についてその反応機構を解析している。これらの反応では中間体であるジシラブタジエンのケイ素-炭素二重結合が不安定なため、その反応機構を実験的に決定することができないが、理論計算の結果から、ジシラシクロブテンはシクロブテンの場合と同様に共線的に開環反応をおこしてジシラブタジエンを与え、アセチレンと付加することを明らかにしている。

第3章では、1,4-ジシラベンゼンの異性化反応およびアセチレンとの付加反応について検討し、Dewar型構造からベンゼン型構造への異性化反応には軌道対称許容と軌道対称禁制の二つの経路が存在するが、軌道対称許容の経路がわずかに有利であることを明らかにしている。アセチレンとはディールス-アルダー型付加し、その活性化エネルギーは4.2kcal/molと低く、1,4-ジシラベンゼンが高い活性を有することを明らかにしている。

第4章では、ジシラシクロブテンとアセチレンがPt(PPh₃)₂を触媒として反応する場合の機構について解析している。この反応では、まず白金がジシラシクロブテンのケイ素-ケイ素結合に挿入して錯体を形成し、その後、リン配位子がはずれたところにアセチレンが配位する。さらに、配位したアセチレンがケイ素-白金間に移動し、リン配位子が再配位することにより白金が脱離して生成物が得られることを明らかにしている。また、この触媒サイクルの律速段階はアセチレンがケイ素-白金結合に挿入する反応であって、熱反応における活性化エネルギーよりもかなり低く、この触媒反応が温和な条件下で進むことを理論的に裏付けている。

第5章では、アシルポリシランから始まる一連の熱反応の機構を考察している。まず、アシルシランの1,3-シリル転位において立体保持の経路が立体反転の経路より20.6kcal/mol有利であり、炭素化合物に対するウッドワード-ホフマン則とは逆になることを示し、さらに、生成したシレンとアセチレンとが27.6kcal/molの活性化エネルギーをともなってシラシクロブテンに変換されることを示している。

第6章では、Si(100)表面上でのアンモニア分子の吸着反応についてその反応機構とエネルギーをSi₉H₁₂クラスターモデルを用いて考察している。この反応では表面Si二量体の一方のケイ素の最低空軌道へアンモニアの孤立電子対が配位して弱い結合をつくり、アンモニアの水素がもう一方のケイ素へ移動する機構をとることを提案している。

第7章では、Si(100)表面上でのメタノール、メチルアミンの吸着反応について検討している。メタノールが吸着する

場合には酸素の孤立電子対とケイ素二量体の最低空軌道が相互作用して弱い結合を生じ、水素またはメチル基がもう一方のケイ素に転位するが、そのときの活性化エネルギーはそれぞれ 3.8kcal/mol, 27.8kcal/mol であって、低温では水素が移動し、高温ではメチル基が移動するものと推定している。メチルアミンの場合についても同様の結果を得ている。

第 8 章では、Si (100) 表面へアンモニアが吸着し、 Si_3N_4 層が形成される機構を詳細に検討している。 NH_3 分子が Si (100) 表面へ吸着し $\text{NH}_2(\text{a})$ と $\text{H}(\text{a})$ に開裂した後 $\text{H}_2(\text{g})$ が遊離して $\text{N}(\text{a})$ が生成することによって Si_3N_4 層が形成されるが、 $\text{H}_2(\text{g})$ の遊離における活性化エネルギーが高く、この過程が律速段階となることを示している。

結語においては、本研究で得られた成果について要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、有機ケイ素化合物とシリコン表面の反応性について理論的研究を行っ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) 不飽和ケイ素結合を有する 1,4-ジシラ-1,3-ブタジエンに窒素分子を協奏的に付加させることにより、窒素分子の強固な三重結合を開裂させる可能性があることを示した。
- 2) ジシラシクロブテンおよびベンゾジシラシクロブテンとアセチレンの付加反応について量子化学計算を行い、シクロブタジエンの場合と同様に、ケイ素化合物が共旋的に開環した後、アセチレンが付加することを明らかにした。
- 3) Dewar 型 1,4-ジシラベンゼンの異性化反応においては、軌道対称許容と軌道対称禁制の二つの反応経路があり、前者の反応経路が有利であること、ベンゼン構造へ異性化の後、容易にアセチレンが付加することを明らかにした。
- 4) 白金触媒存在下におけるジシラシクロブテンとアセチレンとの付加反応の機構を明らかにした。
- 5) 1,3-シリル転位反応について量子化学計算を行い、対応する炭素化合物の反応とは異なり、立体保持の経路が有利であることを示した。
- 6) Si (100) 表面上で起こるアンモニア、メタノールおよびメチルアミンの吸着、解離反応の機構について、電荷移動と軌道相互作用の観点から解析した。
- 7) Si (100) 表面上にアンモニアが吸着し、 Si_3N_4 層を形成する反応の機構を明らかにした。

以上、要するに本論文は、量子化学理論と計算により不飽和ケイ素結合を有する有機化合物の反応の機構を詳細に解析し、対応する炭素化合物との違いを説明するとともに、シリコン表面上におけるアルコール分子などの吸着と解離の過程を明らかにしたもので、学術上、実際に寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成14年1月28日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。