

ポーラスシリコンの微細構造解析 Fine structure analysis of porous silicon

瀬端隼人¹, 加納博文¹

¹千葉大学大学院融合理工学府

〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33

Hayato SEBATA¹ and Hirofumi KANO^{1,*}

¹Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering,
1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263-8522, Japan

1 はじめに

微細な細孔構造をもつポーラスシリコン(P-Si)はバルクのシリコンとは異なる性質を示す。具体的には、可視発光性をもつこと、空気への熱的作用により超音波を発生できること、さらに強磁性をもつとの報告もなされている。当研究室では、このポーラスシリコンの磁性について検討しており、もともとは反磁性であるシリコンウェハーをアルカリ処理、及び陽極酸化処理をすることにより、磁性が変化することが分かっている¹⁾。本研究では、P-Siの磁性に対し影響を及ぼす要因について、固体構造及びSiダングリングボンドと呼ばれる不対電子周りの電子構造の観点を中心として検討した。また、ポーラスシリコンに対するヨウ素吸着はシリコンのダングリングボンドとヨウ素分子間の相互作用により起こる²⁾といった先行研究から、ヨウ素吸着の磁性に対する影響についても検討した。

2 実験

P型シリコンウェハー(0.01-0.02 cm²・Ω)を80°Cの水酸化ナトリウム-エタノール混合溶液(4:1 v/v)中で処理後、フッ化水素酸-エタノール溶液(1:1 v/v)中で陽極酸化(2 A, 2 min)を行った。以上の処理後、ウェハー表面層に形成されたP-Siの半分をセラミックスレーパーで削り取り得られた粉体をP-Si(c)、ステンレスパチュラで削り取り得られた粉体をP-Si(s)とした。尚、このP-Si(s)については1.6 wt%程度の鉄が混入していることが当研究室における先行研究で分かっている。³⁾

また、もう半分のウェハーをヨウ素-エタノール溶液(1.99 mmol dm⁻³)に密閉容器中で浸し2日間静置した後、P-Si(s)と同様に削り取り得られた粉体をI₂(EtOH)-P-Si(s)とした。さらに、P-Si(s)を固体ヨウ素と共に密閉容器に入れ3時間80°Cで加温し、昇華したヨウ素と反応させたものをI₂(subl)-P-Si(s)とした。これらの試料について、超電導量子干渉(SQUID)磁束計、電子スピン共鳴法(ESR)、X線結晶構造解析(XRD)、X線光電子分光(XPS)、X線吸収微細構造解

析(XAFS)、熱重量-示唆熱分析(TG-DTA)等を用いて種々の物性を調べ、比較・検討を行った。

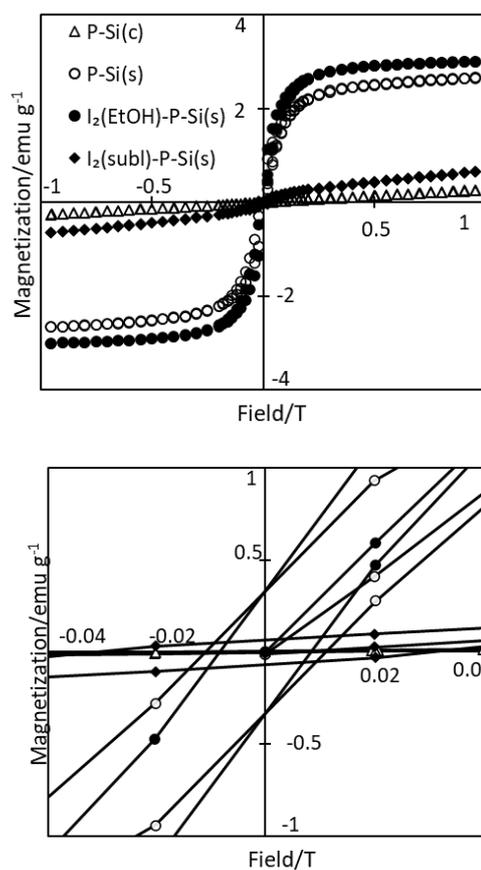


Fig. 1 5 Kでの磁化曲線(上)及び原点付近の拡大図(下)

3 結果および考察

Fig.1に5 Kでの磁化曲線と原点付近の拡大図を示す。P-Si(s)およびI₂(EtOH)-P-Si(s)のいずれもヒステリシスを有することから強磁性を示した。さらに磁化率の上昇からヨウ素-エタノール溶液によるヨウ素吸着を行うことにより磁化の増大が確認できた。一方で、I₂(subl)-P-Si(s)は一見するとP-Si(c)と同様に

常磁性的である。しかし、原点付近を拡大すると磁化曲線がヒステリシスを有することから、 $I_2(\text{subl})\text{-P-Si(s)}$ は強磁性的な性質も有することが確認できた。これらの差異は、 P-Si(s) に対しヨウ素が及ぼした影響の差異に対応すると考えられる。この影響の差異は P-Si(s) と2種類のヨウ素吸着試料のESRスペクトルを比較した際においても見られたもので、ヨウ素に起因してSiダングリングボンド周辺の電子構造が変化したことを示唆する。

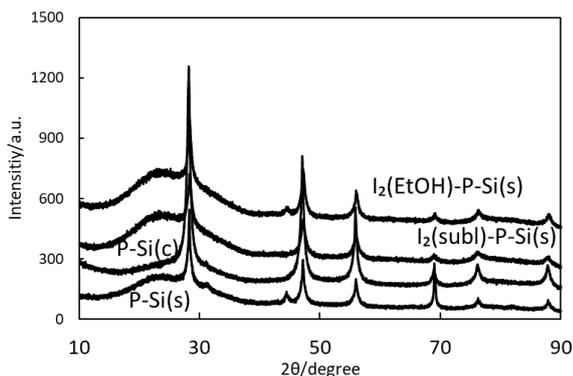
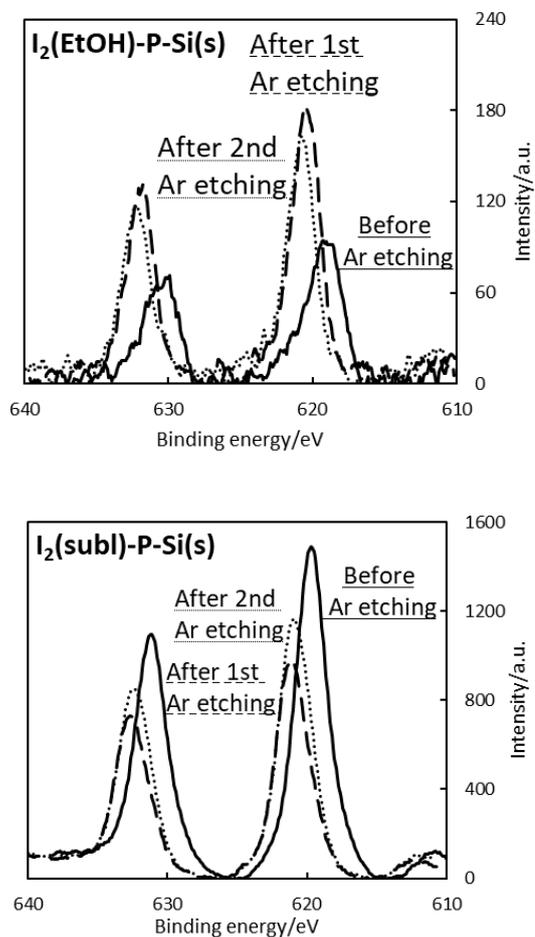


Fig. 2 XRD パターン

Fig. 2 に XRD 測定の結果を示す。いずれの試料も基本的にはダイヤモンド格子型の結晶構造を示している。一方で、 P-Si(s) には $2\theta = 44.4^\circ$ に通常のシリコンや P-Si(c) には見られないピークが存在する。このピークは混入したステンレスそのものか、それに起因するシリコンの構造変化に対応するものであると考えられる。また、ヨウ素吸着後の試料と比較すると $I_2(\text{EtOH})\text{-P-Si(s)}$ ではこのピークが残存している一方で、 $I_2(\text{subl})\text{-P-Si(s)}$ では消失しており、後者のみヨウ素がステンレスと反応したと考えられる。尚、EAFS より得られた動径構造関数から、ステンレスの混入やヨウ素吸着による Si 原子周辺におけるローカルな構造変化も僅かに確認された。

Fig. 3 に $I_2(\text{EtOH})\text{-P-Si(s)}$ 及び $I_2(\text{subl})\text{-P-Si(s)}$ におけるヨウ素の XPS スペクトルを示す。いずれの試料も、2回の Ar エッチング後においてもヨウ素が存在していることが分かる。さらに、両試料とも内部のヨウ素のピーク位置は表層のヨウ素のそれ(文献値 I_2 : 619 eV)よりも高エネルギー側にシフトしていることが分かる。Si や O も同様であり、表面と内部で異なる化学状態にあることを示唆している。一方で、鉄に関しては $I_2(\text{subl})\text{-P-Si(s)}$ においてのみ内部のピーク位置が表面の鉄のそれよりも低エネルギー側にシフトしていた。このことは、 $I_2(\text{subl})\text{-P-Si(s)}$ においては混入したステンレスとヨウ素が反応した可能性を示唆するものである。尚、TG-DTA を利用して 400°C で加熱することにより、表面に過剰に付着したヨウ素を昇華させた両ヨウ素吸着試料に関して、とも

にヨウ素が残存していた。このことから、ヨウ素は単に物理吸着している訳ではなく、Si ダングリングボンドとの相互作用等何らかの化学的な相互作用により吸着したと考えられる。

Fig. 3 $I_2(\text{EtOH})\text{-P-Si(s)}$ (上) および $I_2(\text{subl})\text{-P-Si(s)}$ (下) におけるヨウ素の XPS スペクトル

P-Si(s) 及び P-Si(c) に対して、X 線吸収端微細構造解析 (XANES) を行った結果を以下の Fig. 4 に示す。尚、ここでは比較対象として Si ウェハー及び SiO_2 粉末の測定も行った。Si ウェハーは 1843 eV 付近に、 SiO_2 は 1849 eV 付近にピークを持つことが分かる。これらと P-Si(c) および P-Si(s) の比較を行うと、どちらも Si ウェハー及び SiO_2 において見られたピークを有することが分かる。一方で、 P-Si(s) と P-Si(c) の比較をすると、 SiO_2 由来のピーク強度が P-Si(c) の方が弱いこと以外はほとんど同様のスペクトルであることが見て取れる。

以上から、Si の化学状態については P-Si(c) と P-Si(s) に差異はほとんどないと考えられる。

次に、同じ試料に広域 X 線吸収微細構造解析 (EXAFS) を行い、その後規格化した結果を以下の

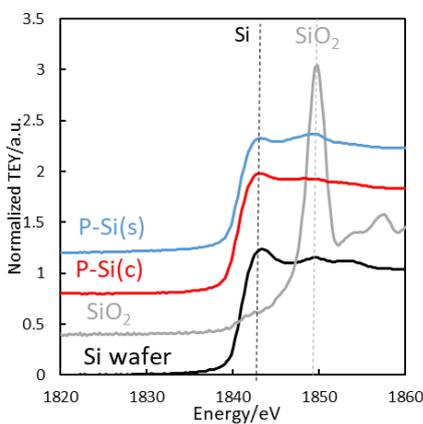
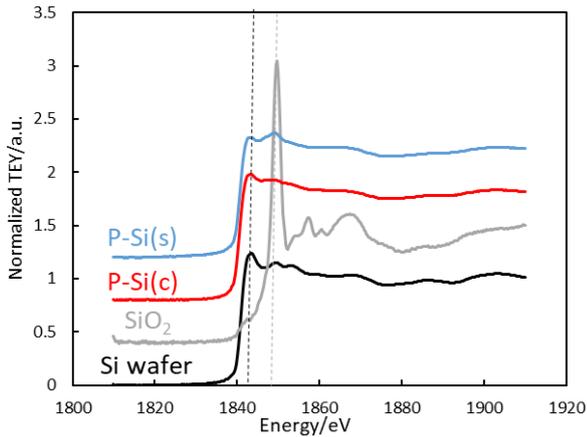


Fig. 4 各種試料の XANES スペクトル (左) および吸収端付近の拡大図 (右)

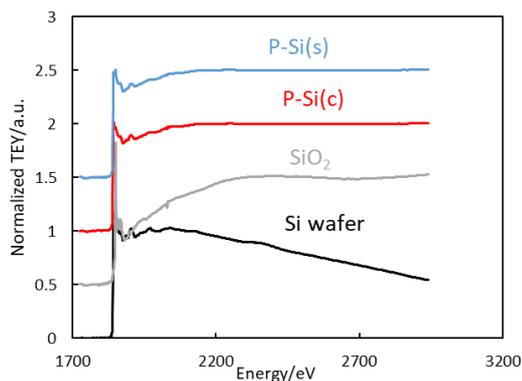


Fig. 5 各種試料の EXAFS スペクトル (規格化後)

Fig. 5 に示す。さらに、解析を行い抽出した EXAFS 振動を Fig. 6 に、EXAFS 振動に対してフーリエ変換を行うことで得られた動径構造関数を Fig. 7 に示す。

Fig. 7 から、Si ウェハは $R=2.0 \text{ \AA}$ 程度のエリアに、 SiO_2 は $R=1.1 \text{ \AA}$ 程度のエリアに最大ピークを有

することが分かる。さらに P-Si(c)及び P-Si(s)共に、Si ウェハ及び SiO_2 の最大ピークとほぼ同位置にピークを有すること、ピーク強度は (SiO_2 由来のピーク) < (Si ウェハ由来のピーク) であることが読み取れる。全電子収量法 (TEY) が表面敏感な測定であることを加味すると、P-Si(c)及び P-Si(s)共に表層は Si 及び少量の SiO_2 から成ると考えられる。これはポーラスシリコン表層における P_b センターと呼ばれるダングリングボンド周辺の Si-SiO₂ 界面の測定結果に対応するものと考えられる。

4 まとめ

以上から、ステンレスやヨウ素により P-Si の固体構造や Si ダングリングボンド周囲の電子構造が変化することが判明した。そして、これらの複合的な要素が磁性に影響を及ぼしたと考えられる。

構造変化と磁性変化の関連性やより優れたヨウ素吸着条件の検討により P-Si の磁性発現機構の解明につながることを期待できる。

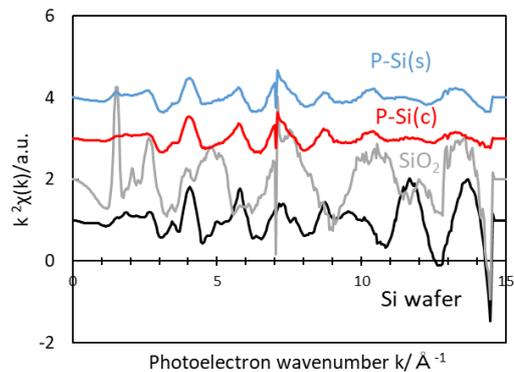


Fig. 6 各種試料の EXAFS 振動

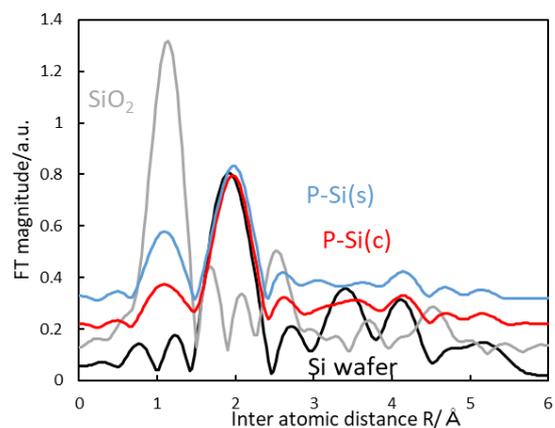


Fig. 7 各種試料の動径構造関数

謝辞

本研究で Si の XAFS を測定するにあたってお世話いただきました BL-11B 担当の北島義典特別教授に感謝いたします。XAFS データの解析にあたり、千葉大学准教授 小西健久博士にご指導いただきました。感謝いたします。

参考文献

- 1) T. Okuno, *et al.*, *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 12882.
- 2) L. A. Osminkina *et al.*, *Phys. Status Solidi C* **2007**, 4, 2121.
- 3) M. Inoue, H. Kanoh, *OKINAWA COLLOIDS 2019.*, **2019**, PT08-40.

* kanoh@faculty.chiba-u.jp