

## 学位論文審査報告

村田, 貴広

関澤, 好史

高, 軍思

<https://hdl.handle.net/2324/16608>

---

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 22 (3), pp.335-340, 2000-12. 九州大学大学院総合理工学府

バージョン :

権利関係 :

## 学位論文審査報告

氏名(本籍) 村田 貴 広 (福岡県)  
学位記番号 総理工博乙第300号  
学位授与の日附 平成12年6月23日  
学位論文題目 酸化物ガラスにおける遷移金属イ  
オンの原子価制御

### 論文調査委員

(主 査) 九州大学 教授 森 永 健 次  
(副 査)     〃       〃     沖    憲 典  
          〃       〃     〃    三 浦 則 雄

### 論文内容の要旨

ルビーレーザーの発振から40年が経過し、光の時代を迎えた現在、レーザー材料は加工プロセスや通信・情報、医療、環境など様々な分野で利用されている。ガラスは単結晶と比べ、低コストで高品質な大型品の製造が可能、ファイバーなど形状付与や高精密な研磨などの加工が容易、組成の組み合わせに自由度があるため物性値を連続的に変化させることができるなどの利点を有している。このようなガラスの特徴を活かした新しい波長可変固体レーザーの研究開発が行われている。しかしながら、ガラス中に遷移金属イオンをドーブした材料においてレーザー発振が報告された例はない。これは、実質上無限の組合せが可能なガラス組成によって変化する遷移金属元素の redox の予想が困難となっているためである。また、波長可変ガラスレーザーの光活性イオンとなる遷移金属イオンは1%未満の低濃度でガラスにドーブされる。そのため遷移金属イオンのガラス構造における選択的配位 site selectivity も最適ガラス組成選択において大きな課題の一つとなる。本研究では波長可変ガラスレーザーとして開発が望まれている  $Ti^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Cr^{4+}$ 、 $Cu^{+}$  について、これら遷移金属イオンの原子価のガラスマトリックス組成依存性を系統的に調べ、それらを分類・整理することを試み、遷移金属イオン含有波長可変ガラスレーザーのための最適ガラス組成選択の基礎について考察したものである。

第1章では、固体レーザーのマトリックスとしてのガラスの利点を示した。また、波長可変ガラスレーザーの開発において、ドーブした遷移金属イオンの原子価制御が重要であることを述べ、酸化物ガラスにおける遷移金属イオンの原子価を決定する因子について示した。

第2章では、多元系酸化物ガラスにおける遷移金属イオンの redox の組成依存性を整理、解明するために、平均的塩基度として、結晶化学から求められたイオン半径と原子価に基づいて算出される組成パラメータ  $B$  値を適用した。ケイ酸塩、ホウ酸塩系ガラスで

は  $Ti^{3+}$  の存在量を表す  $\alpha_{Ti^{3+}}$  の組成依存性を  $B$  値で整理できたのに対し、リン酸塩系ガラスでは  $B$  値とは無関係に  $\alpha_{Ti^{3+}}$  が高い値で一定値を示す新しい現象を見出した。

第3章では、系統的にマトリックスガラス組成を変化させて、酸化物ガラス中の Cr イオンの原子価の組成依存性を調査した。ケイ酸塩およびホウ酸塩系ガラス中の Cr イオンの原子価は、通常の酸化物ガラス中と同様に  $Cr^{3+} - Cr^{6+}$  の redox を示した。この redox は通常考えられている熱力学的原子価決定因子である溶融温度、溶融雰囲気酸素分圧、平均的塩基度を表す組成パラメータ  $B$  値で整理することが可能であった。このような redox を熱力学的 redox と定義した。一方、リン酸塩系ガラスにおける Cr イオンは、Ti イオンと同様に、熱力学的原子価決定因子とは無関係に、 $Cr^{3+}$  の状態で安定に存在した。これはリン酸塩系特有の構造である  $P=O$  二重結合に Ti や Cr イオンが選択的に配位し、そのサイトの作用点塩基度によって一義的に原子価が3価として決定されるものと結論された。このような redox を構造的 redox と定義した。さらに、通常の酸化物ガラスでは  $Cr^{3+} - Cr^{6+}$  の redox が存在するのみで、 $Cr^{4+}$  が存在する系はない。その中で、 $Al_2O_3$  および  $Ga_2O_3$  を基本としたガラス系にのみ  $O_2^-$  等の酸素過剰型欠陥を含有し、この欠陥が作用点となり、 $Cr^{3+}$  との反応によって  $Cr^{4+}$  の電子構造を有する Cr イオンが安定化されたガラスが生成されることを見出した。このような redox を欠陥的 redox と定義した。

第4章では、 $Cu^{+}$  含有波長可変ガラスレーザーの最適組成設計のために、酸化物ガラス中の Cu イオンの原子価の組成依存性を調べた。ケイ酸塩、ホウ酸塩およびリン酸塩系ガラスをマトリックスとする場合、 $Cu^{2+}$  量を最小限に抑制できる組成は  $B$  値が0.2~0.3の範囲に存在することを明らかにした。さらに、アルミナを添加することにより、 $Cu^{+}$  はアルミン酸イオンに選択的に配位し、 $CuAlO_2$  と類似の錯体を形成する構造的 redox によって、 $Cu^{+}$  が固定化されることを見出した。これらのことから、 $Cu^{+}$  イオン含有波長可変固体レーザー用マトリックスガラスの最適組成として、 $10Na_2O \cdot 80B_2O_3 \cdot 10Al_2O_3$  ガラスが有望であることを示した。

第5章では、高い三次非線形光学効果を示すため光スイッチングデバイスとして実用化が期待されている金属銅微粒子分散ガラスについて調査した。金属銅微粒子分散ガラスを開発する上で、イオンとして添加した遷移金属元素を還元反応によって金属としてガラス中に析出させるための原子価制御が重要なプロセスと

なる。リン酸塩系ガラス中の  $\text{Cu}^+$  と還元剤としてはたらく  $\text{Sb}^{3+}$  が共に  $\text{P}=\text{O}$  二重結合に選択的に配位する構造的 redox を利用することで、 $\text{Cu}^+$  と  $\text{Sb}^{3+}$  を隣接させ、銅微粒子を高密度でガラス中に析出させることに成功した。この銅微粒子の生成反応は物質移動を伴わずに  $\text{Cu}^+$  と  $\text{Sb}^{3+}$  の陽イオン間の電子の授受のみでおこる redox 反応であるといえる。このような redox を電子授受的 redox と定義した。

第6章では、本研究で得られた結果をまとめて結論とした。

### 論文調査の要旨

光の時代を迎えた現在、光機能の多様化・高度化に伴い、遷移金属イオンをガラスにドーブした新しい波長可変固体レーザーの開発が望まれている。しかし、実質上無限の組合せが可能となるガラス組成によって変化する微量添加された遷移金属イオンの酸化還元平衡 (redox) の予測が困難なため、このガラスレーザーの発振は成功していない。さらに、微量添加された遷移金属イオンのガラス構造における選択的配位 (site selectivity) も最適マトリックスガラス組成選択において大きな課題となっている。本論文では、波長可変ガラスレーザーとして開発が望まれている  $\text{Ti}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{4+}$ 、 $\text{Cu}^+$  について、これら遷移金属イオンの原子価のガラスマトリックス組成依存性を系統的に調べ、それらの redox type を整理・分類し、遷移金属イオン含有波長可変ガラスレーザーのための最適ガラス組成選択の基礎を示したものである。本論文で得られた主な成果は以下の通りである。

1. 多元系酸化物ガラスにおける遷移金属イオンの redox の組成依存性を整理、解明するために、平均的塩基度として結晶化学から求められたイオン半径と原子価を基礎として算出される組成パラメータ  $B$  値を適用している。その結果、酸化物ガラスにおいて通常観測される  $\text{Ti}^{3+} - \text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Cu}^+ - \text{Cu}^{2+}$  の redox を組成から予測することに成功している。

2. ケイ酸塩およびホウ酸塩系ガラスにおける  $\text{Ti}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Cu}$  イオンの原子価が、酸化物ガラスにおいて通常観測される  $\text{Ti}^{3+} - \text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Cu}^+ - \text{Cu}^{2+}$  の redox を示し、これらの redox が熱力学的原子価決定因子である熔融温度、熔融雰囲気酸素分圧、平均的塩基度を表す組成パラメータ  $B$  値で整理・予測することが可能であることを示している。このような redox を熱力学的 redox と提案している。

3. リン酸塩系ガラスにおける  $\text{Ti}$  および  $\text{Cr}$  イオンが熱力学的原子価決定因子とは無関係に、 $\text{Ti}^{3+}$  および  $\text{Cr}^{3+}$  の状態で安定に存在することを見出し、リン酸塩系特有の構造である  $\text{P}=\text{O}$  二重結合に  $\text{Ti}^{3+}$  お

よび  $\text{Cr}^{3+}$  が選択的に配位し、そのサイトの作用点塩基度によって一義的に原子価が決定されることを明らかにしている。このような redox を構造的 redox と提案している。

4. 通常の酸化物ガラスでは  $\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{6+}$  の redox が存在するのみで、 $\text{Cr}^{4+}$  が存在する系はないが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  を基本としたガラス系のみには  $\text{Cr}^{4+}$  が安定に存在することを見出している。これらのガラス系のみが  $\text{O}_2^-$  等の酸素過剰型欠陥を含有し、この欠陥が作用点となり、 $\text{Cr}^{3+}$  との反応によって  $\text{Cr}^{4+}$  の電子構造を有する  $\text{Cr}$  イオンが安定化されたガラスが生成されることを明らかにしている。このような redox を欠陥的 redox と提案し、さらに、系内に持ち込まれる過剰酸素量をガラス組成から推定することで酸素過剰型欠陥の生成機構の解明に成功している。

5.  $\text{Cu}^+$  含有波長可変ガラスレーザーの最適組成設計のために、酸化物ガラス中の  $\text{Cu}$  イオンの原子価の組成依存性を検討している。ケイ酸塩、ホウ酸塩およびリン酸塩系ガラスをマトリックスとする場合、 $\text{Cu}^{2+}$  量を最小限に抑制できる組成は  $B$  値が  $0.2 \sim 0.3$  の範囲に存在することを示している。さらに、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  を添加することで  $\text{Cu}^+$  がアルミン酸イオンに選択的に配位し、 $\text{CuAlO}_2$  と類似の構造を形成する構造的 redox により  $\text{Cu}^+$  が固定化されることを見出している。

6. 熔融・急冷ガラス試料の熱処理によって、ガラス中に銅微粒子を高密度に析出・分散させるための  $\text{Cu}$  イオンと還元剤の原子価制御について検討している。 $\text{Cu}^+$  と還元剤としてはたらく  $\text{Sb}^{3+}$  が共にリン酸塩系特有の  $\text{P}=\text{O}$  二重結合に選択的に配位する構造的 redox を利用することで、 $\text{Cu}^+$  と  $\text{Sb}^{3+}$  を隣接させ、銅微粒子を高密度でガラス中に析出させることに成功している。この銅微粒子の生成反応が物質移動を伴わずに  $\text{Cu}^+$  と  $\text{Sb}^{3+}$  の陽イオン間の電子の授受のみでおこることから、電子授受的 redox と提案している。

以上要するに本研究は、酸化物ガラスにおける遷移金属元素の酸化還元平衡 (redox) を熱力学的、構造的、欠陥的および電子授受的 redox の4つに分類し、遷移金属イオン含有波長可変酸化物ガラスレーザーおよび金属銅微粒子分散ガラスの材料設計指針を示したものであり、無機材料工学、ガラス材料科学、光機能材料工学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士 (工学) の学位論文に値するものと認める。

氏名 (本籍) 関澤好史 (茨城県)  
 学位記番号 総理工博乙第301号  
 学位授与の日附 平成12年6月23日

学位論文題目 メタンおよび水素を燃料とするエネルギー変換のための触媒材料の開発

論文調査委員

(主 査) 九州大学 教授 江 口 浩 一

(副 査)            〃            〃 山 添 昇

                  〃            〃 持 田 勲

## 論文内容の要旨

天然ガスの主成分であるメタンはクリーンなエネルギーシステムを構築する上で燃料として中心的な位置を占めると考えられており、メタンから各種のエネルギー媒体への変換技術やメタン由来の燃料のエネルギー変換機器への適用への技術的進展が望まれている。これら多くの新規エネルギー変換技術において触媒を用いた化学プロセスが重要な場合が多く、その高機能化が必要となる。本論文は天然ガスの主成分であるメタン及び次世代エネルギーと目される水素を利用する触媒燃焼や燃料電池発電などの高効率化について、材料化学的な課題を明確にし、触媒機能を有効に利用するための材料設計指針を得ることを目的とした。

第一章では本研究の背景と触媒燃焼法や燃料電池の実用化へ向けての材料面の課題についてまとめた。

第二章ではメタン燃焼触媒についての基本的性質を明確にし、高活性かつ安定な触媒の設計指針を得ることを目的として、高耐熱性のヘキサアルミニートを担体とする Pd 触媒のメタン燃焼特性について検討した。Al サイトを置換していないヘキサアルミニート担体を用いた場合、700～800℃の温度領域において、反応温度の上昇に伴い活性が低下し、極小点を示す特異な温度依存性が認められた。この活性に村する負の温度依存性について焼成温度の効果や酸素分圧依存性および酸素の吸着・脱離実験、パルス反応などにより検討した結果、PdO が解離温度以上で金属 Pd へと変化し、それにもなって、著しく酸化活性が低下することを明らかにした。またヘキサアルミニートの Al サイトの一部を Mn で置換して酸化触媒能を担体に付与した場合、担持 Pd 触媒が活性を失う高転化率領域で、Mn 置換ヘキサアルミニート自身がメタン酸化能を有するようになるため、活性の低下が効果的に抑制されることを示した。

第三章では Pd 触媒によるメタンの低温着火性能の向上について検討した。Pd 触媒は適切な担体材料を選択することにより高いメタン酸化触媒活性と、温度に対して安定した燃焼特性が達成できることを指摘した。

触媒活性は高表面積な担体を使用するよりも、Pd の高分散状態を実現できる担体が有効である。酸素の昇

温脱離測定から、酸化活性の高い試料ほど吸着酸素の脱離が高温側に現れ、Pd に強く結合した酸素が存在する傾向が認められた。Pd への酸素吸着挙動は PdO 結晶子径とともに触媒活性に関連した重要な因子であることを明らかにした。

第四章では将来重要なエネルギー媒体となることが期待される水素を燃料として、触媒による燃焼の挙動をメタンと比較した。水素は貴金属触媒では室温から着火が可能であり、触媒層後部に高耐熱性触媒を配置することにより、予加熱領域を必要としない触媒反応だけから成る燃焼器が設計できる。また水素と酸素だけを反応ガスとする閉鎖系の循環型燃焼システムも既に提案されており、触媒燃焼をこれに導入することによって燃焼効率の向上が期待される。メタン燃焼反応では触媒反応と気相反応が併発するが、触媒の酸化活性や表面積が低いほど気相反応の開始温度が低くなっており、水素燃焼においても高温触媒燃焼を適用する場合にも、高い触媒活性と高い表面積を併有する触媒材料が必要である。

固体酸化物燃料電池 (SOFC) は 800～1000℃の温度領域で運転され、メタンを直接燃料に用いることができる。しかしメタンを直接供給した場合、発電時に電池内部で起こっている反応は複雑である。第五章では SOFC にメタンを供給し、Ni 系燃料極自体を内部改質反応の触媒とした場合の反応成績と発電特性について評価を行った。発電特性の温度依存性、燃料濃度依存性、水蒸気濃度依存性および各動作条件下での出口ガス組成を測定した。高温になるほど電池の内部抵抗は低下するため発電特性は向上し、CH<sub>4</sub> の水蒸気改質反応 (CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O → CO + 3H<sub>2</sub>) による CH<sub>4</sub> 転化率が向上した。また併発する CO のシフト反応 (CO + H<sub>2</sub>O → CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>) の平衡により CO 選択率が増加した。CH<sub>4</sub> 濃度が高くなると、開回路電圧は高くなるものの、低電流密度領域の過電圧が大きくなる。この原因は濃度過電圧による寄与が大きくなり、わずかな通電で燃料中の酸素分圧が大幅に増加するためと結論した。また CH<sub>4</sub> 濃度が低い場合、高い電流密度領域で急激な電圧降下が起こった。これは逆に極端な燃料不足に起因する濃度過電圧によるものと考えられる。H<sub>2</sub>O 濃度が低すぎるときは電極上に炭素の析出が起こり、また H<sub>2</sub>O 濃度が極端に高くなると水蒸気により Ni 電極の特性が劣化する。

CO<sub>2</sub> を用いた内部改質型 SOFC でも水蒸気内部改質型 SOFC に遜色ない高い発電特性が得られた。いずれの内部改質型 SOFC においても三相界面付近における燃料ガス組成は平衡に達しておらず、改質反応に対する Ni の触媒量が十分でない。このような内部改質型 SOFC では電極触媒としての活性よりも、

むしろ改質反応に供される触媒量や細孔内拡散に起因する濃度過電圧の影響が現れやすいことを明らかにした。

第六章では本研究の成果を総括した。

### 論文調査の要旨

メタン及び水素を利用するエネルギー変換技術の中で、触媒燃焼は窒素酸化物の発生が極めて低い燃焼技術としてガスタービンへの応用が期待され、また燃料電池は高効率かつ低公害な発電技術として注目されている。触媒燃焼、燃料電池のいずれにおいても固体材料表面上での化学反応の制御が重要な要素となっており、とくに電極を含めた広い意味での触媒材料の性能向上は中心的な開発課題となっている。本論文は上記2種の使用目的において触媒材料に要求される特性を明確にし、触媒の設計指針を得ることを目的としたものである。本論文で得られた主な成果は次の通りである。

(1) 高耐熱性のヘキサアルミネート系酸化物を担体とするPd触媒について、メタン燃焼特性を検討し、700~800℃の領域において、反応温度の上昇に伴い活性が低下する特異な温度依存性を認めている。この現象がPdの酸化状態に基づいており、高温でPdOから金属Pdへと熱分解するのにもなって、酸化活性が著しく低下することを明らかにしている。また、この不安定な温度依存性を予防するために、Alサイトの一部をMnで置換したヘキサアルミネートを触媒担体とすることを提案している。この担体はそれ自身がこの温度域で酸化触媒能を有するため、Pdと組み合わせることによって高転化率領域でも活性を温度に対して単調に増大できることを示している。

(2) 種々の担持Pd触媒のメタン酸化活性を比較することによって、触媒活性が担体材料によって大きく変化することを指摘している。また、活性な触媒系としてPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-36NiOを見出し、その高活性の一因がPdの高分散化によることを明らかにしている。また、各触媒について酸素の昇温脱離実験を行った結果、酸化活性の高い試料では必ず吸着酸素の脱離が高温側にシフトして現れる傾向が認められたことから、Pdへの酸素の強い吸着がPdOの高分散状態の達成とともに、触媒活性に関連した重要な因子であることを示している。

(3) 水素の触媒燃焼の挙動をメタンの場合と比較してその特徴を検討し、水素は貴金属触媒を用いると室温から着火が可能なので、これを触媒層前部に、また後部に高耐熱性触媒を配置することにより、予加熱領域を必要としない触媒反応だけから成る燃焼器が設計できることを提案している。またメタン、水素い

れの燃焼についても、高活性な触媒上では表面反応が速やかに進行するため、反応表面への物質移動により反応が律速されて高転化率領域で完全燃焼に至り難く、一方低活性な触媒上では気相燃焼反応により反応が急速に進むため、高転化率領域における両触媒の転化率の序列が逆転する可能性があることを指摘している。

(4) 固体酸化物燃料電池(SOFC)に直接メタンを供給する内部改質型燃料電池の発電特性とNi-サーメット燃料極上での反応過程について検討している。とくに、メタン高濃度条件下で低電流密度領域に大きな電圧降下を認めており、その原因として、わずかな通電でも燃料中の酸素分圧が増大し、濃度過電圧が発生したためと結論している。また低メタン濃度、高電流密度領域の燃料不足による濃度過電圧、極端な低水蒸気濃度条件下での電極上への炭素析出、高水蒸気濃度条件下でのNi電極の特性劣化など、原料ガス組成による発電性能の依存性について明確にしている。CO<sub>2</sub>を用いた内部改質型SOFCでも水蒸気内部改質型SOFCに遜色ない高い発電特性が得られるが、いずれの内部改質型SOFCにおいても、電極反応が進行する三相界面付近では燃料ガス組成は熱力学的平衡に達していないために、Ni-サーメット燃料極においては電極反応に関する触媒活性よりも、むしろ改質反応の触媒活性や電極細孔内の気体の拡散が、速度過程に対しより支配的で、濃度過電圧の影響が現れやすいことを明らかにしている。

以上要するに本論文は、近い将来エネルギー変換技術として重要な位置を占めると考えられるメタン及び水素を利用する触媒燃焼や燃料電池について、Pd系燃焼触媒ならびにNi系電極触媒の触媒能を有効に利用することによってその高効率化をはかることを目指すとともに、それらの材料設計指針を明確にしたもので、触媒化学、および無機材料化学に寄与するところが大きい。よって、博士(工学)の学位論文に値するものと認める。

氏名(本籍) 高 軍 思 (中国)

学位記番号 総理工博乙第302号

学位授与の日附 平成12年7月26日

学位論文題目 Studies of Si Epitaxial Deposition at Low Temperature Using an Electron Cyclotron Resonance Plasma

(電子サイクロトロン共鳴プラズマスパッタリングによるエピタキシャルSi薄膜の低温堆積の研究)

## 論文調査委員

|       |      |    |       |
|-------|------|----|-------|
| (主 査) | 九州大学 | 教授 | 村岡克紀  |
| (副 査) | 〃    | 〃  | 中島寛   |
|       | 〃    | 〃  | 内野喜一郎 |
|       | 〃    | 〃  | 黒木幸令  |

## 論文内容の要旨

大規模集積回路 (ULSI) には高品質な単結晶 Si エピタキシャル薄膜が必要とされる。このようなエピタキシャル薄膜は、高温プロセスによる固相拡散やオートドーピング等の望ましくない環象を避けるために、低温形成が強く求められている。近年、幾つかの低温プロセス技術が開発されているが、これらの成膜法は、堆積前のクリーニングや堆積時の高エネルギーイオン照射等で生じる欠陥や転位の発生、更に  $10^{-10}$ Torr 台の超高真空の必要性等、幾つかの問題を抱えており、エピタキシャル膜の品質あるいは生産性に影響を及ぼしている。

本論文は、電子サイクロトロン共鳴 (ECR) プラズマスパッタリングを用いたエピタキシャル Si 薄膜の堆積を基板温度  $400^{\circ}\text{C}$ 、到達真空度  $5 \times 10^{-7}$ Torr のもとで実現した研究結果をまとめたものである。ECR プラズマは (1) 低ガス圧動作、(2) 高いイオン化率、(3) 均一プラズマの特徴を持つ。これらの特徴を生かし、基板への十分に速いスパッター粒子の供給と、基板への高密度で最適なエネルギーのイオン照射が低温エピタキシャル成長並びにその結晶性向上に極めて有効であることを明らかにした。

第 1 章では、エピタキシャル薄膜堆積の歴史と堆積手法、ECR プラズマスパッタリング技術の開発経過と応用、本研究の目的について述べた。

第 2 章では、ECR プラズマスパッタリング装置の構成、Si エピタキシャル成長に重要なイオン照射エネルギーと基板温度、本研究で用いた堆積 Si 薄膜の結晶性評価手法について述べた。

第 3 章では、まず基板温度  $400^{\circ}\text{C}$ 、到達真空度  $5 \times 10^{-7}$ Torr で均一な Si エピタキシャル成長を可能とした Si 薄膜堆積手法、すなわち、ターゲットクリーニング、基板表面のプラズマ照射によるクリーニング、薄膜堆積の手法について述べた。これらのプロセスを要約すると、(1) 清浄な Si ウエーハ表面を到達真空度  $5 \times 10^{-7}$ Torr の雰囲気にとらす時間をできるだけ短くすること、(2) 基板への高い割合での Si 供給と適切なガス圧で堆積プロセスを開始すること、である。このようなプロセスを用いて以下のことを明らかにした。

基板のクリーニング時にガス圧が低いためにイオン照射エネルギーが過剰になると、基板表面での高エネ

ルギーイオン衝撃による表面損傷が生じてアモルファスの形成もしくは結晶成長の妨げとなる。それらデータを基にして、損傷を与えない臨界ガス圧を実験的に決定した。すなわち、堆積時のガス圧、温度、堆積速度と膜質の関係を定量的に調べ、ガス圧の増加により結晶性が向上すること、基板温度  $350^{\circ}\text{C}$  以下ではアモルファスとなること、Si 単原子層形成時間が不純物単原子層形成時間より約 1 桁短い成膜をするとエピタキシャル成長することを明らかとした。

第 4 章では、Si 堆積膜の結晶性向上を目的として、イオンエネルギーを独立なパラメータとして制御することを目指して ECR スパッタリング装置の基板に DC バイアスを印加した。これにより、ガス圧および基板バイアスの放電パラメータと堆積膜の結晶性との関係を定量的に調べた。これを通じて以下のことを明らかにした。

バイアスのない条件ではアモルファスとなる低ガス圧においても正の基板バイアスの印加によりエピタキシャル成長が可能であることを示した。また、ガス圧  $2.5\text{mTorr}$  で基板バイアス  $+10\text{V}$  で堆積されたエピタキシャル Si 膜は損傷がなく、基板と堆積膜界面が原子的乱れなく完全に接合していることを明らかにした。これらを通じて、最適エネルギーを持つイオンの高密度照射が基板表面上での Si 原子の移動促進と欠陥の低減に極めて重要であることを示し、最終的にガス圧、基板バイアスを含む最適な放電パラメータを導き出した。

第 5 章では、本論文の総括および今後の展望について記述した。

## 論文調査の要旨

半導体デバイスのための単結晶エピ成長は、これまで高温化学気相堆積法や超高真空下で分子線やスパッタリングを用いて行われてきた。しかし高温に伴う不純物拡散や超高真空による工業生産性が低いことを回避するためには、低温で  $10^{-7}$ Torr 程度の到達真空度でのエピ成長が望ましい。

本研究は、電子サイクロトロン共鳴 (electron cyclotron resonance, ECR) プラズマを用いての基板洗浄と、ECR スパッタリングを用いての堆積の両過程について最適プラズマ生成条件を探求することにより、シリコン基板上への結晶度の高い良好なシリコンエピ成長を可能としたものである。その主な成果をまとめて列挙する。

(1) 基板の化学洗浄の後、プラズマ洗浄と堆積過程への ECR プラズマ生成条件と基板温度の広いパラメータ領域にわたる影響を丹念に調べ、それによりエピ成長条件の手がかりを得ている。すなわち、(i)

基板温度が400℃でプラズマ照射によるダメージフリーでしかもクリーンな基板表面の形成のためにはガス圧力0.9mTorr以上が必要なこと、(ii) ECR プラズマ形成のためのガス圧と電力は、残留不純物による基板表面へのフラックスより一桁以上大きなスパッタシリコン原子フラックスを供給することから決められることを指摘し、それは ECR プラズマを低ガス圧作動させても高イオン化率のプラズマ生成が可能であることに基づくことを示している。(iii) 堆積薄膜へのイオンの照射エネルギーの最適値が存在することを推論している。

(2) 基板洗浄、エピ成長の両者において、表面へのイオンの照射エネルギーが重要な役割を果していることが予測されたことから、それを能動的に制御するための基板のバイアス電圧の有効性を検証している。すなわち、基板洗浄と堆積過程で基板に異なる電位を与えて、それが堆積薄膜へ大きな影響を与えることを

示している。その結果、基板電位の最適値は接地電位に対して洗浄過程では+20V、堆積過程では+10Vであることを明らかにしている。

(3) 以上の結果を基に、エピ成長のための ECR プラズマ生成条件を明示している。すなわち、(i) 基板温度は400℃が必要であること、(ii) ECR プラズマ生成のためのマイクロ波パワーおよびスパッタリングターゲットに印加する RF パワーは200W以上が必要であること、(iii) 以上の条件を満たした上で、ガス圧と基板バイアス電圧を両軸とする座標上で明確な結晶度化曲線が描けることを初めて明らかにしている

以上要するに、本研究は ECR プラズマの放電条件シリコン基板クリーニングおよび堆積条件と形成薄膜特性との相関を明らかにし、それを通じて低温、低到達真空度環境下でのシリコン単結晶成長を可能としたものであり、電気プロセス工学上価値ある業績であるので、博士(工学)に値すると認められる。

