

カーボンリサイクリングのための太陽電池製造とエネルギー貯蔵に対するプラズマ応用に関する基礎研究

都甲, 将

<https://doi.org/10.15017/1931927>

出版情報：九州大学, 2017, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：

カーボンリサイクリングのための
太陽電池製造とエネルギー貯蔵に対する
プラズマ応用に関する基礎研究

都甲 将

目次

第1章 序論

1.1 今後のエネルギー需要に対する対応	1
1.2 a-Si:H 太陽電池	2
1.2.1 シランプラズマ中の反応機構と a-Si:H 膜の表面反応	3
1.2.2 a-Si:H 太陽電池効率向上の問題点	5
1.2.3 a-Si:H 太陽電池効率向上への取り組み	6
1.3 二酸化炭素のメタン化によるエネルギー貯蔵	7
1.3.1 メタン生成研究の歴史	9
1.3.2 触媒を用いたメタン化	10
1.3.3 プラズマと触媒を併用したメタン化	11
1.4 宇宙産業への応用	13
1.5 研究目的	14

第2章 実験方法

2.1 マルチホロー放電プラズマ CVD 法を用いた a-Si:H 膜の作製	15
2.1.1. マルチホロー放電プラズマ CVD 装置	15
2.1.2 クラスタ除去フィルタ	17
2.1.3 光劣化特性評価	19
2.2 プラズマを用いた低温低圧化におけるメタン生成	20
2.2.1 ヘリコンプラズマ装置	20
2.2.2 容量結合型プラズマ装置	21
2.2.3 CO ₂ のメタン化効率の評価法	23
2.3 測定手法	24
2.3.1 水晶振動子式膜厚計(Quartz Crystal Microbalance:(QCM) 法	25

2.3.2 発光分光 (Optical Emission Spectroscopy: OES) 法	26
2.3.3 四重極質量分析 (quadrupole mass spectrometer: QMS)法	30
第3章 QCM法を用いた超高感度その場クラスタ取り込み評価による a-Si:H 膜の光劣化の低減	
3.1 放電初期クラスタの除去	34
3.2 膜中クラスタ混入量のガス流速依存性	37
3.3 膜中クラスタ混入量のパワーヒステリシス	43
第4章 プラズマを用いた低温低圧における二酸化炭素のメタン化	
4.1 CO ₂ 変換率 η の導出	47
4.2 ヘリコンプラズマによるメタン化	48
第5章 プラズマと触媒の相互作用によるメタン生成	
5.1 プラズマと触媒の相互作用	52
5.2 プラズマと触媒の相互作用による活性化エネルギーの低減	55
5.2.1 CO ₂ 変換率と CH ₄ 収率の時間依存性	55
5.2.2 触媒温度の上昇による表面反応速度の向上	56
5.2.3 プラズマによる反応種の生成	57
5.2.4 活性化エネルギーの導出	59
第6章 結論	
6.1 結論	61
6.2 今後の課題	62
参考文献	64
謝辞	70

第1章

序論

1.1 今後のエネルギー需要に対する対応

産業革命以降の急速な発展により、人類のエネルギー使用量は急増しており、特に、電気エネルギーの需要は科学技術の進歩と共に近年急速に増大している。現在、エネルギー需要の大部分は石油や石炭などの化石資源を用いることにより賄われている。しかしながら、この化石資源には限りがあるため、現状のエネルギー消費が続くと、100年以内に石炭を除く地球の化石資源は枯渇すると予想されている。さらに、地球温暖化問題の原因といわれる温室効果ガスの約6割は、二酸化炭素(CO₂)に起因していると言われており、その内の約8割は先に述べた化石資源の消費によるものである。IPCCの報告によると、過去100年間で地球の平均気温は約0.7°C、日本では約1°C増加した¹⁾。このままではさらに100年後には1.8~4.0°Cも上がると予測されている。このまま地球温暖化が進むと、海面上昇により島国によっては沈没してしまう地域が発生するほか、生態系への影響、水不足といった諸問題を引き起こす危険性がある。そのため、環境に優しいクリーンなエネルギー源への期待が高まっている。

しかし、現在主要なクリーンエネルギーである風力や水力、また今後の主要なクリ

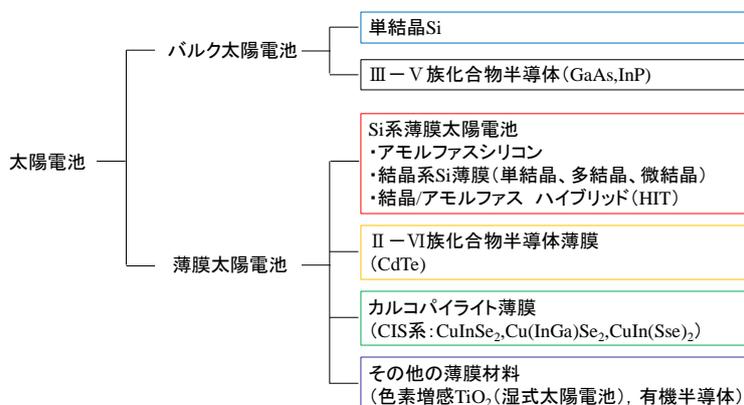


図 1.1 太陽電池の種類²⁾

ーンエネルギーと目される太陽光発電は、気候や季節、日照変動といった影響を受けやすく、原理的に安定した供給が難しい。そこで、発電した電力を貯蔵しておくための手法が必要である。本論文では、次世代の主要発電法として注目されている水素化アモルファスシリコン(a-Si:H)太陽電池の高効率化、また発電した電力をメタン(CH₄)として貯蔵しておく CO₂ の CH₄ 化に関する研究について報告する。

1.2 a-Si:H 太陽電池

図 1.1 は太陽電池の種類を示したものである²⁾。太陽電池は、半導体の厚さによりバルク型と薄膜型に分類される。バルク型とは、単結晶 Si、キャスト Si のように、いったんバルク状結晶を製造し、これをスライス加工して厚い板状の半導体とし、太陽電池として用いたものである。バルク Si 太陽電池は電力用に幅広く用いられている。バルク型の中でも GaAs, InP などの III - V 族化合物半導体は、Si にはない 30~40% の変換効率を狙う材料系として注目されている。この材料系は、基板やプロセスコストが高いので、現状では宇宙用途や集光動作が中心である。

一方、薄膜型とは、半導体層が数 10 μ m~数 μ m 以下の厚さの太陽電池である。薄膜太陽電池には Si 系薄膜太陽電池、II - VI 族化合物薄膜系、カルコパイライト系がある。Si 系薄膜太陽電池の代表がアモルファス Si 太陽電池であり、国の内外で既に量産が始まっている。また、最近では、アモルファス Si の特質を活かしつつ、アモルファス Si の欠点を補う目的で多結晶 Si や微結晶 Si を用いたハイブリッド型、タンデム型 Si 薄膜太陽電池開発に大きな期待が寄せられている。本論文で研究を行った a-Si:H 太陽電池は表 1.1 に示すように各種太陽電池材料の中で資源量、材料コストの観点から圧倒的に優位な材料である³⁾。

表 1.1 太陽電池の比較³⁾

	タイプ	厚み (μm)	変換効率 (%)	構成 元素	元素1g当たり PV出力(W/g)	資源量(10 ⁴ ト ン)	最大可能発 電量(GW)	材料 コスト(V/W)
アモルファス& 微結晶Si	薄膜	2	10	Si(H)	19	∞	∞	0.00018
結晶Si	ウェーハ 薄膜	200 20	20 15	Si	0.10 0.75	∞	∞	0.039
InP	ウェーハ 薄膜	200 2	25 20	In	0.33 26	1.68	0.56 45	0.23
GaAs	ウェーハ 薄膜	200 2	25 20	Ga(As)	0.49 39	110	54 4310	0.25
CuInSe ₂	薄膜	2	15	In, Se, Cu	38 28	1.68 83	64 2290	0.023
CdTe	薄膜	2	15	Cd Te	27 24	555 22	15100 526	0.097
Ge	ウェーハ 薄膜	200 0.5	15 15	Ge	0.14 60	4.4	0.62 250	-

1.2.1 シランプラズマ中の反応機構と a-Si:H 膜の表面反応

a-Si:H 太陽電池の成膜には、プラズマ援用化学気相堆積法(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition: PECVD) が一般的に用いられる。これは、モノシランガス(SiH_4)を高周波放電により分解し、ガラスなどの基板の上に堆積させる方法である。

プラズマ CVD 法による薄膜の堆積過程は、プラズマ中での各種反応種生成が起こる電子励起分解過程、反応種の二次反応過程、膜成長表面における膜成長反応過程、欠陥密度決定反応過程に分類して考えられている⁴⁾。

プラズマ中に存在する高エネルギー電子と原料ガス分子であるモノシラン分子(SiH_4)との非弾性衝突から反応は開始する。 SiH_4 分子の分子軌道の基底状態にある電子がこの衝突により分子軌道の電子励起状態へ励起される。モノシラン分子軌道における電子励起状態は分解励起状態であり、光を放出して基底状態に戻ることなく、電子励起状態の準位に依存して、図 1.3 に示すようなさまざまな電子励起分解反応を起こし、各種反応種、イオン種、ラジカル種、発光種が同時に生成される⁵⁾。

これらのうち、 SiH_3 ラジカルは長寿命であり、密度が非常に高い。そのため SiH_3 ラジカルが薄膜形成の主たる反応種となる。図 1.4 に成長中の薄膜の表面における SiH_3 ラジカルのふるまいを示す。大きい球は Si, 小さな球は H, 突き出ている針はダングリングボンドを表す。同図の左側から見ていくと、まず、プラズマから SiH_3 が基板へ入射すると、何割かは反射して気相に戻る。残りの SiH_3 は、表面をランダムに動いて拡散する間に、 SiH_3 同士が再結合して安定分子である Si_2H_6 分子になって表面から離

れ気相に戻る。また、最表面にある H 原子と引き抜き反応を起こし、 SiH_4 原子となって気相へ戻る。このように、気相に戻る場合は膜成長に寄与しない。しかし、引き抜かれた後には、不対電子を持つダングリングボンド(未結合手)ができています。このダングリングボンドのところに SiH_3 ラジカルが拡散してきたときに、両者の不対電子が共有結合を形成する。すなわち、 SiH_3 ラジカルはダングリングボンドを末端として付着し、Si 原子が表面に固定される。上記のことから、膜の成長は SiH_3 がダングリングボンドに取られながら進行し、一般に、薄膜の中には多くの水素原子とわずかのダングリングボンドを含む。最終的に残ったダングリングボンドは、キャリア寿命を短くし変換効率を下げるため、ダングリングボンドの密度(欠陥密度)を低くすることが重要である。成膜中にダングリングボンドが発生する過程は、前述の SiH_3 ラジカルによる H の引き抜き反応のほかに、熱的に表面の水素が抜けて H_2 となって脱離する時にも発生する。したがって、基板温度を 500°C 程度の高温にすると、水素の脱離が増え

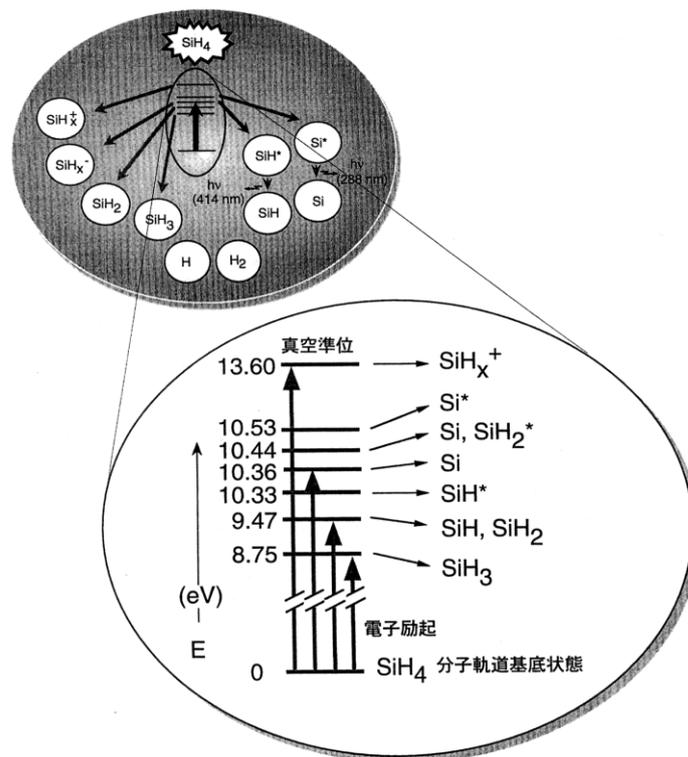


図 1.3 プラズマ中でのシラン分子の電子励起分解過程⁵⁾

て欠陥密度が高くなり、また、温度を室温程度に低くすると SiH_3 ラジカルが膜の表面を移動しにくくなるため、ダングリングボンドを埋められず欠陥密度が高くなってしまふ。よって基盤温度は低欠陥密度かつ高速製膜のために適切に設定する必要がある。

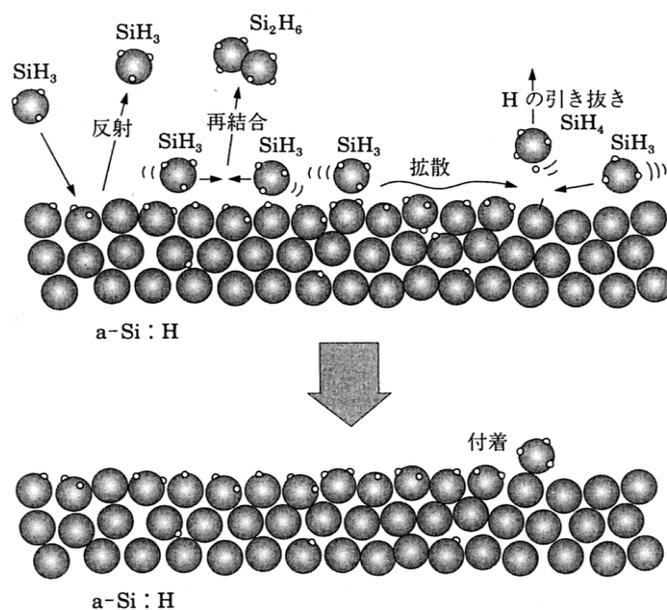


図 1.4 膜成長表面における a-Si:H 薄膜成長模式図⁵⁾

1.2.2 a-Si:H 太陽電池効率向上の問題点

表 1.1 に示したように、a-Si:H 太陽電池は資源量や材料コスト、柔軟性といった点から他の太陽電池と比べて優位であるが、効率は約 10%と低い。それは、光劣化という a-Si:H 太陽電池特有の現象が関わっているためである。a-Si:H 膜は、結晶構造を持たない Si ネットワークにより構成される膜であり、膜中に数原子%の水素を含んでいる。a-Si:H 薄膜太陽電池に光照射を長時間行くと、膜中の Si-H 結合が切れ、膜中の欠陥密度が増加し、発電効率が 10%程度低下する光劣化という現象が起こる⁶⁾⁻¹¹⁾。これが高効率な a-Si:H 太陽電池作製にあたっての最重要課題となっている。光劣化の原因については、様々な光劣化モデルが提唱されたが、未だ詳細な原理については分かってはいない¹²⁾⁻¹⁴⁾。光劣化低減には二つの方策がある。一つは光照射による欠陥密度

の増加が少ない膜を作成することであり、もう一つは a-Si:H 膜厚を薄くすることである。膜厚を厚くすると、光照射により生成されたキャリアが導電路に到達するまでの走行距離が長くなるため、欠陥密度の増加の影響が大きくなってしまう。しかし、膜厚を薄くすると光路長が少なくなり効率の良い光の取り込みが難しくなり、発電量に限界が出来てしまうため、欠陥密度の増加が少ない膜の作製が主に研究されている。近年、松田らが膜中の Si-H₂ 結合量が少ないセルが光劣化が少ないということを報告した¹⁵⁾。彼らはトライオード放電法という手法を開発し、これにより膜中 Si-H₂ 結合量が少なく、高い光安定性を持つセルの作製に成功した¹⁶⁾⁻¹⁸⁾。

a-Si:H 膜の製膜に使用されるシラン放電中において、生成される製膜寄与種は3つのサイズに大別できる。SiH₄ ガスが電子と衝突を起こすことで生成されるラジカル(SiH_x: x ≤ 3), ラジカルが二次反応を起こすことにより生成される高次シラン(HOS)分子(Si_mH_n: m ≤ 4), そして HOS がさらに反応を起こし成長したサイズが 10nm 以下のナノ粒子であるクラスタである^{19),20)}。この中で、HOS 分子とクラスタが膜中 SiH₂ 結合形成の原因であるとの指摘がある^{21),22)}。特に、クラスタには多数の SiH₂ 結合が存在するため、膜中へ混入した時の SiH₂ 結合形成への影響が大きいことが報告された。つまり、クラスタの膜への取り込みを抑制することによって、光劣化の低減が可能であると予想される。我々の研究室では、この考えに基づき、クラスタの膜への混入を抑えることで、低光劣化の膜の作製に成功した²³⁾。

1.2.3 a-Si:H 太陽電池効率向上への取り組み

上記光劣化の原因がクラスタの膜への取り込みであるという考えの基、我々の研究室ではマルチホロー放電プラズマ(MHDP)CVD 法を開発した^{24),25)}。この手法の詳しい原理は2章で説明する。この手法により、クラスタの取り込みがほとんどなく、良質な a-Si:H 膜の製膜が可能である。しかし、この手法では 1. 製膜速度が遅い 2. 初期効率が低いといった問題があがっている。また、この手法によって光劣化は改善したものの、未だに光劣化を完全に解消できているわけではない。

これらの問題を早期に解決するためには、クラスタ混入のメカニズムや光劣化への寄与分を解明することが不可欠である。そこで我々の研究グループは水晶振動子式膜

厚計(QCM)法を開発した^{26),27)}. 詳細は2章で述べるが, この手法によってリアルタイムで膜中に混入するクラスタ量を測定することが可能である. また, 発光分光(OES)法やレーザー光散乱(LLS)法などとも併用することで, より詳細にクラスタ混入メカニズムを推測する. 本研究においては, 低光劣化高効率 a-Si:H 太陽電池の作製のため, クラスタの膜中への低減を目標として, 大きく分けて以下のことを目的として研究を行った.

1. クラスタ取り込み機構の解明
2. 膜中へのクラスタ混入の低減
3. 膜質へのクラスタ混入の影響解明

本論文では, これらの目的を達成するための実験手法およびその結果と考察について示す.

1.3 二酸化炭素のメタン化によるエネルギー貯蔵

上述したように, 太陽電池を始めとしたクリーンエネルギーには天候や日照変動, 季節の影響を受けやすいという問題がある. クリーンエネルギー社会の実現のために

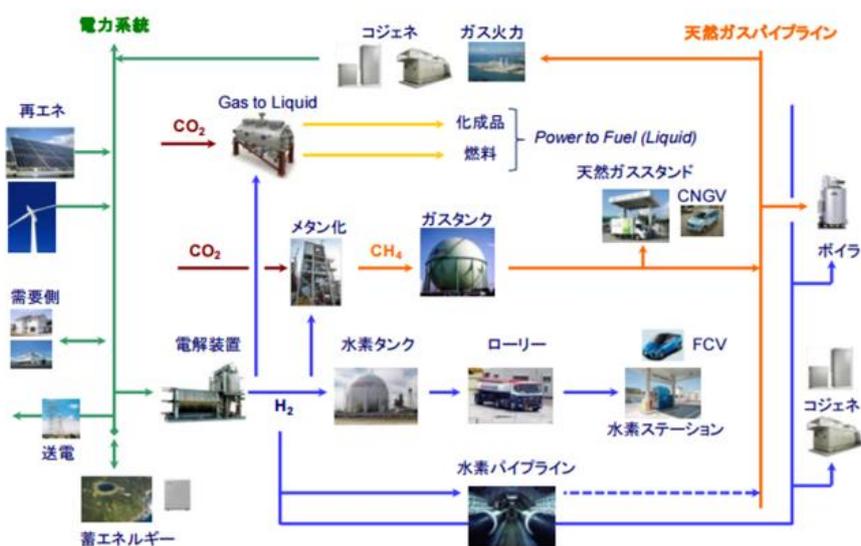


図 1.5 Power to Gas の概要²⁸⁾

は、発電効率を改善するだけでなく、これらの影響を緩和するための手法を考える必要がある。そのための手法として、近年、Power to Gas (PtG)の研究が注目を浴びている²⁸⁾。図 1.5 に PtG の概要を示す。水の電気分解や、CO₂ を CH₄ に変換するために電力を消費し、水素(H₂)や CH₄ を燃料として貯蔵することで、効率的な電力運用を可能とする。図 1.6 に示すように、H₂ や CH₄ といったガスは、電池等の電力貯蔵手法と比べて、長時間かつ大容量の貯蔵が可能である。エネルギー貯蔵のコスト面について比較すると、図 1.7 のようになる。図に示すように、貯蔵時間が長いほど PtG による貯蔵が優位になる。

H₂ として利用するか、CH₄ に変換して利用するかについては様々な意見があり、さらなる検討が必要である。ここでは、CH₄ の利点について述べる。まず、CH₄ は天然ガスの主成分であるので都市ガスとして利用できる点があげられる。同様の理由から、既存の天然ガスパイプラインや貯蔵施設の利用が可能であるなど H₂ と比較してインフラ整備が整っていることや火力発電にも利用できることが挙げられる。また、CH₄ は H₂ と比べて沸点が高い(大気圧下で CH₄: -161.6°C, H₂: -252.9°C)ため、液体にしやすく、貯蔵容量、輸送能力といった点で大きな利点がある³⁰⁾。

PtG の課題として、H₂・CH₄ ともにコストがあげられる。このことは PtG 設備のシステムコストが高く、再生可能エネルギーの発電コストも高いことに起因する。特に、

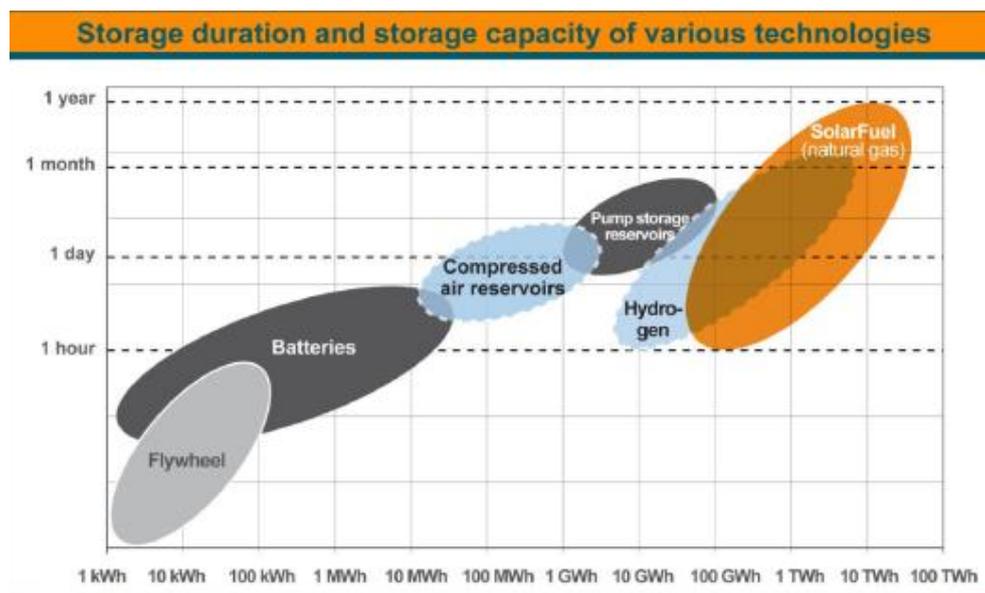


図 1.6 様々な電力貯蔵手法の貯蔵容量と期間²⁹⁾

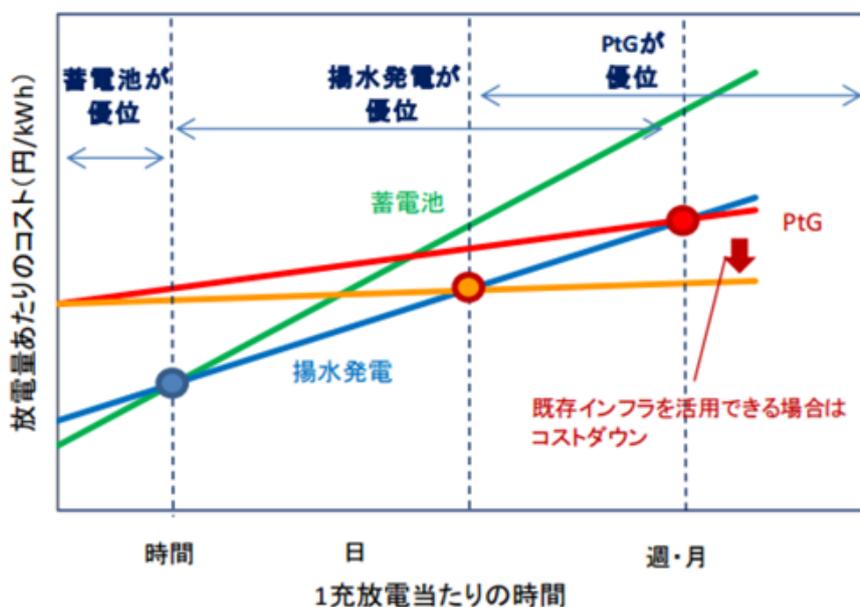


図 1.7 蓄エネルギー技術の比較²⁸⁾

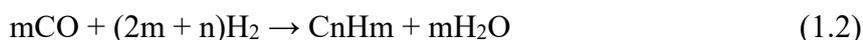
メタンは設備が水素利用より多くなり、変換損失もあるのでコストが高くなる。今後はCO₂のCH₄化に伴うエネルギーの損失を減少させることが必要となる。

1.3.1 メタン生成研究の歴史

図 1.8 に CH₄ 生成研究の歴史を示す³¹⁾。CO, CO₂ の CH₄ 化反応は 1902 年に Sabatier, Senderens によって発見された後、今に至るまで研究されている。CO の CH₄ 化は次式で表される。アンモニア生成過程や固体高分子形燃料電池において、合成ガスから CO を除去することを目的として研究された。



また、第二次大戦中のドイツでフィッシャー・トロプシュ反応(FT 反応)のひとつとしても研究され、石炭ガスから液化炭化水素を合成し、石油の代替資源とすることが目的とされた。FT 反応は次式であらわされる。



実際に、1930年代のドイツで工業化もされたが、戦争終結で稼働を停止している。1970年代後半になると、オイルショックの影響で再び、COのCH₄化は石炭を石油の代替資源とする方法として注目され、研究がおこなわれるようになった³²⁾。

CO₂のメタン化はサバティエ反応とよばれる以下の式であらわされ、COのメタン化と同様に、アンモニア生成過程におけるCO₂の除去のために研究された。



また、1980年代にコークス炉ガスや溶鉱炉ガスを下流でCH₄化して有効利用する目的としても研究されたが、ガスを浄化するために多大な努力が必要のため、産業レベルに達したものがほとんどなかった。

21世紀初頭、環境意識の向上と温室効果ガス削減課題の設定のために上記したようなCH₄生成反応が注目されている。前節で述べたように、PtG技術が再生可能エネルギーの安定した供給に役立つと考えられたからである。今後再生可能エネルギーの需要が高まるにつれ、PtG技術もまた必要となってくると考えられる。

これらのCH₄生成反応は、触媒を用いたものが一般的であったが、近年、プラズマと触媒を併用することでプロセス温度を下げ、電力コストを低減すると同時に連続プロセスを可能としようとする試みがみられる。次節以降で、それぞれの手法について述べる。

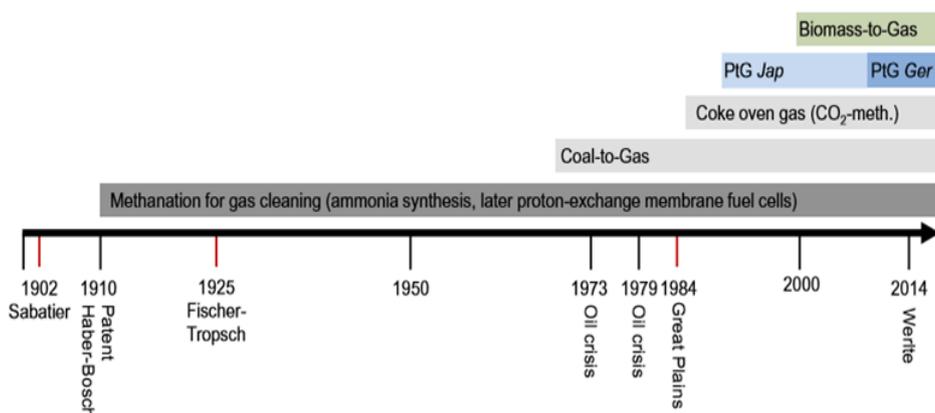


図 1.8 メタン生成研究の歴史³¹⁾

1.3.2 触媒を用いたメタン化

サバティエ反応を促進するための手法として一般的であるのが、触媒を用いた方法である³³⁾⁻³⁷⁾。図 1.9 にその化学反応図を示す。触媒を用いた手法では、反応物が触媒と中間錯体を作ることで、活性化エネルギーを低減し、反応を進行させる。一般的なプロセス条件は、1 気圧以上、200°C 以上である。ここで、サバティエ反応は発熱反応であるため、プロセス温度が急激に上昇し、逆反応によって効率が下がると同時に触媒の急速な失活を招くといった問題がある。よって、これまでの研究では、低温において反応を促進することができる触媒の開発が行われてきた。しかし、現状では 200°C 以下の温度では十分な変換率が得られておらず、150°C 以下となると触媒が活性化しないため、CH₄ が生成されない。

そこで近年、プラズマを用いて低温で触媒を活性化し、サバティエ反応を促進するという研究が行われている。次節にその詳細を述べる。

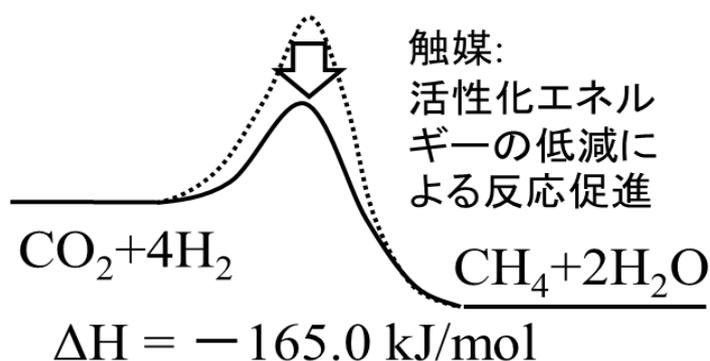


図 1.9 触媒によるサバティエ反応の化学反応図

1.3.3 プラズマと触媒を併用したメタン化

近年、プラズマと触媒を併用した CH₄ 化によってプロセス温度を低減する試みがある^{38),39)}。非平衡プラズマでは、ガス温度 $T_g \ll$ 電子温度 T_e であるため、低温下でも原料ガスを分解、励起することが可能であり、生成したこれらの反応性が高い分子同士が衝突することで CH₄ が生成されると考えられる。本研究では触媒とプラズマを併用するために容量結合プラズマ(CCP)装置を用いた。CCP 装置の電極上に触媒を設置し、触媒とプラズマの相互作用によって低温での CH₄ 生成を実現する。期待される効果を

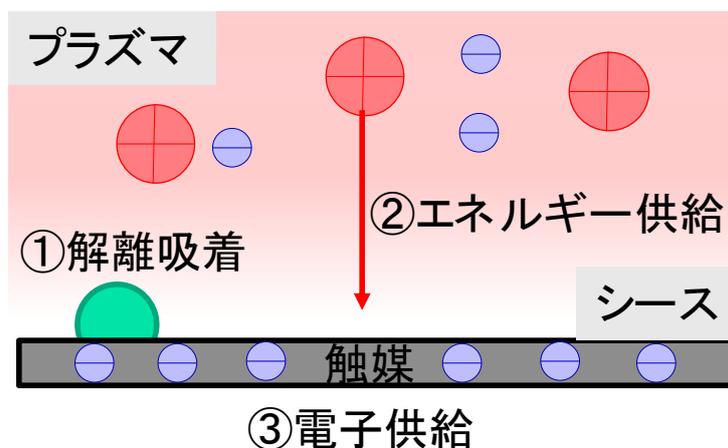


図 1.10 触媒とプラズマの相互作用

図 1.10 に示す.

- ① 振動励起分子生成による解離吸着反応促進
- ② イオン衝撃によるエネルギー供給
- ③ 電子供給による触媒能の向上

反応図としては図 1.11 のように表される.

- ①電子との衝突により原料ガスのエネルギーレベルが上昇(反応種が生成)
- ②プラズマの作用により低温でも触媒が活性化され、活性化エネルギーが低減
- ③メタンが生成

第 4 章にてプラズマのみでの CO_2 の CH_4 化実験の結果を、第 5 章でプラズマと触媒を併用した時の結果を示す.

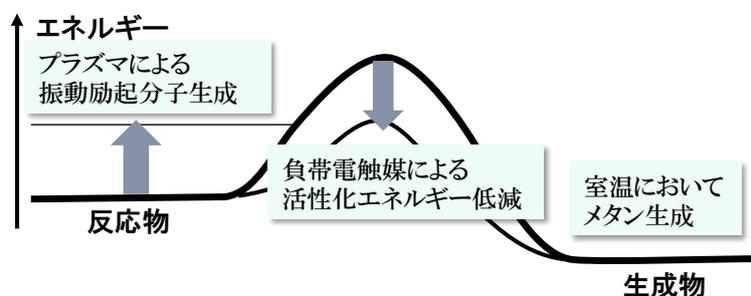


図 1.11 プラズマと触媒による反応促進

1.4 宇宙産業への応用

前述した a-Si:H 太陽電池，プラズマを用いた CO₂ の CH₄ 化は，近年，宇宙探査任務への応用が考えられている．現在，ロケットを打ち上げる際の最大の負担は，その重量である．1kg のものを宇宙へ運ぶのに 100 万円かかる⁴⁰⁾．特に，燃料の重量は総重量の約 8 割を占め，少しでも少ない燃料で宇宙へ行くことが求められている．そこで，火星に豊富に存在する CO₂ を CH₄ に変換し，これを地球への帰還用燃料や，さらに遠くへ行くための中継惑星としようとする計画がある⁴¹⁾⁴⁵⁾．概要を図 1.12 に示す．火星上に存在する水(氷)と，火星大気の 95% を占める CO₂ を使って，CH₄ を生成する．その際の電力は太陽電池によって発電する．持っていく太陽電池は，コストの面から少しでも軽いものが望ましく，a-Si:H 太陽電池は選択肢の一つになる．また，火星の大気圧は約 750Pa と地球の約 1/135 倍であり，温度は約 -63℃ と非常に低いため，詳細は第 4 章，第 5 章で述べるが，低温低圧化での CH₄ 生成に成功した本研究は従来法より適しているといえる．

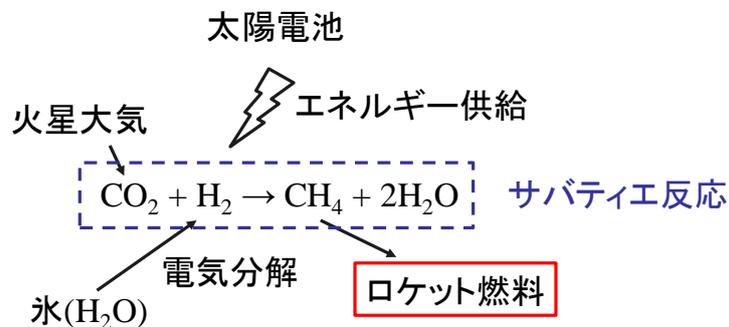


図 1.12 火星におけるメタン生成概要

1.5 研究目的

本研究では、エネルギーの発電と貯蔵、さらに宇宙産業への応用といった観点から、a-Si:H 太陽電池の高効率化と CO₂ の CH₄ 化という研究を行った。a-Si:H 太陽電池の高効率化という研究テーマにおいては、光劣化の低減、クラスタの膜中への混入を抑制することを目標に、大きく分けて以下のことを目的として研究を行った。

1. クラスタ取り込み機構の解明
2. 膜中へのクラスタ混入の低減
3. 膜質へのクラスタ混入の影響解明

また、CO₂ の CH₄ 化という研究テーマにおいては、触媒とプラズマの相互作用という未開拓分野の開拓、エネルギー貯蔵としての CH₄ 生成を念頭に置きつつ、火星上という低温低圧下での CH₄ 生成を可能とすることを主目標として、以下のことを目的として研究を行った。

1. プラズマを用いたメタン化の重要パラメータの同定
2. プラズマと触媒の相互作用メカニズムの解明
3. 低温低圧におけるメタン生成の実現

本論文においては、これらを研究目的として研究を行った成果を報告する。

第 2 章

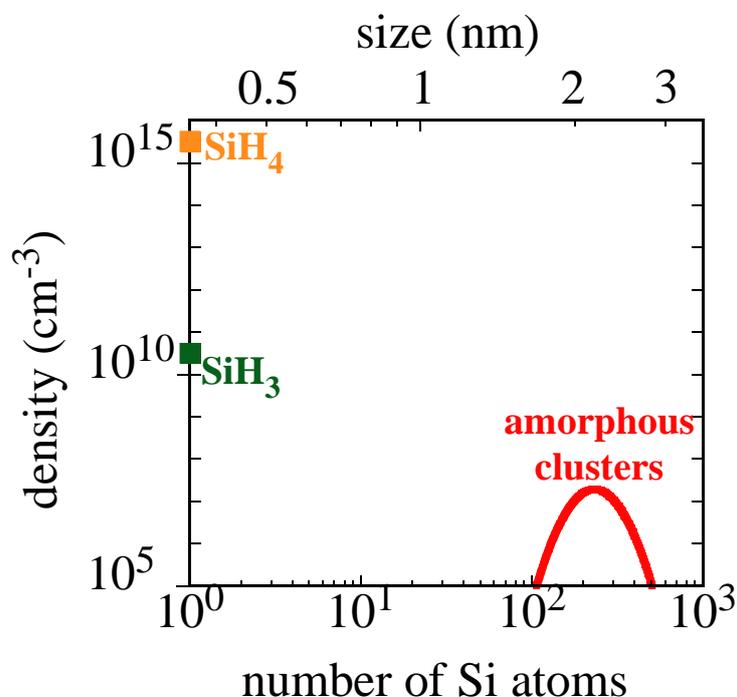
実験方法

2.1 マルチホロー放電プラズマ CVD 法を用いた a-Si:H 膜の作製

この項では、a-Si:H 薄膜の作製に用いたマルチホロー放電プラズマ CVD 法について説明する⁴⁶⁾。また、a-Si:H 薄膜の光劣化改善のために用いたクラスタ除去フィルタの原理と、作成した薄膜の光劣化特性測定手法について述べる。

2.1.1 マルチホロー放電プラズマ CVD 装置

この手法では、製膜寄与粒子のサイズの違いを利用する。クラスタは放電開始から成長し、やがて定常状態に達する⁴⁷⁾⁻⁴⁹⁾。図 2.1 に定常状態に達した時のクラスタとラジカルのサイズ(Si 原子数)密度分布を示す。この時の条件はシランガス流量 5 sccm,



チャンバー内圧力 0.1 Torr, プラズマ周波数 13.56 MHz, 供給電力 10 W である. 図のように, ラジカルとクラスタのサイズは 100 倍以上違う. 図 2.2 に示すように, サイズの大きな粒子ほど拡散速度が遅いので, クラスタの拡散速度はラジカルよりも遅い. 図 2.3 にマルチホロー放電プラズマ CVD 装置を示す. まず円筒状のチャンバーの中に放電電極と 2 枚の接地電極を設置する. ガスの導入口から放電電極までを上流側, 放電電極からポンプまでを下流側とする. 次に材料ガス(SiH_4)を流し, 高周波電圧を放電電極に印加することで, プラズマが生成される. プラズマ中では, SiH_3 ラジカルとともにクラスタが発生するが, クラスタの拡散速度は SiH_3 ラジカルよりも遅いため, クラスタのみがガス流により下流領域へ流される⁵⁰. よって, 下流側では膜中のクラスタの取込み量の多い膜が作製され, 上流側では膜中のクラスタ取り込みの少ない膜が作製される. 上流側に堆積するクラスタの量は下流側のおよそ 100 分の 1 である.

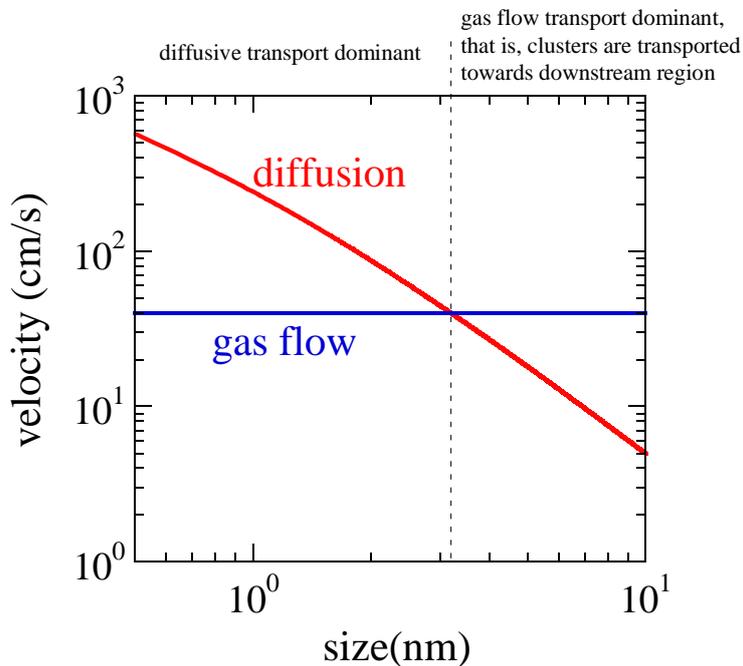


図 2.2 拡散速度のサイズ依存性

Conditions: SiH_4 10 sccm + H_2 40 sccm, 0.5 Torr, $T_g = 250^\circ\text{C}$

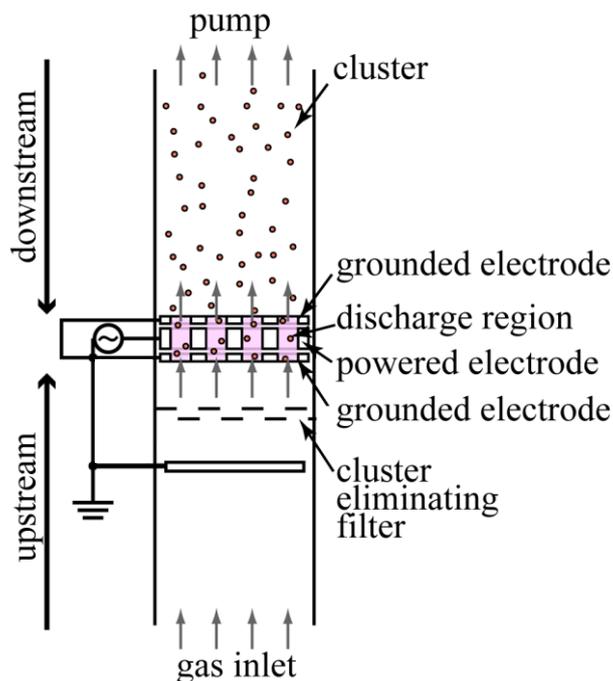


図 2.3 マルチホロー放電プラズマ CVD 法

2.1.2 クラスタ除去フィルタ

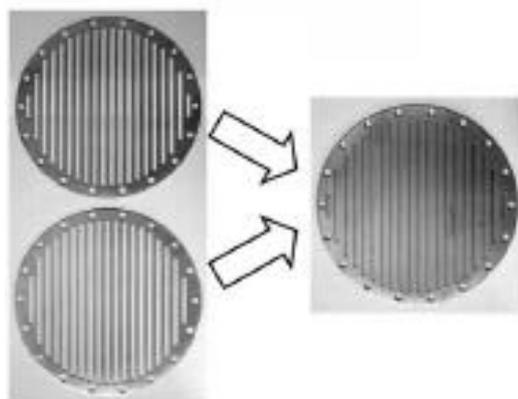
サイズが 10nm 以上の大きなクラスタはプラズマ中で負に帯電するため、静電的にその場に捕らえられ、ガス流によって下流領域へ流される。したがって上流領域において、10nm 以上のクラスタは膜の中にはほとんど取り込まれない。電気的に中性なクラスタはサイズが小さくなるほど数が多くなり、数 nm 程度の小さなクラスタが膜の中に取り込まれることになる⁵¹⁾⁻⁵⁵⁾。つまり、フィルタで除去するクラスタは 10nm 以下のものに限定して考えればよい。

クラスタ除去フィルタはクラスタを取り除き a-Si:H 膜の前駆体となる SiH₃ ラジカルを透過させるフィルタである。クラスタの付着率と SiH₃ ラジカルの表面反応確率の差を利用することで膜中へのクラスタの取り込みを抑制する^{56), 57)}。クラスタは付着率がほぼ 100%であるため、クラスタがフィルタ表面に衝突した場合、クラスタはそのままフィルタ表面に付着し、クラスタを選択的に除去できる。

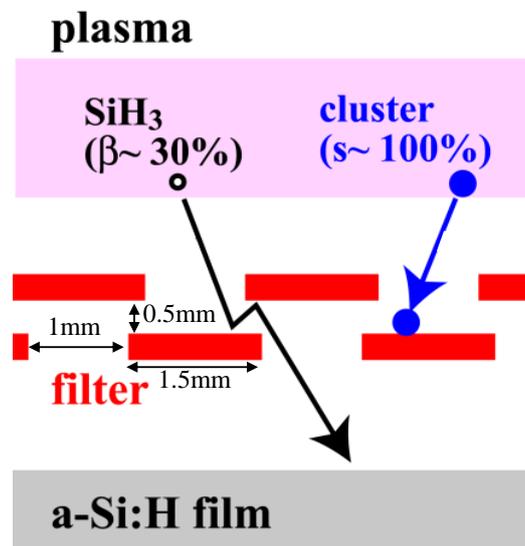
クラスタ除去フィルタは図 2.4 に示すように、厚さ 0.1mm の 2 枚のステンレス板を 0.1-0.5mm の間隔をあけて配置したもので、スリット幅 1mm のスリットが 1.5mm 間隔で並んでいて、フィルタはそれぞれのスリットを覆い隠すようにずらして配置して

ある。クラスタの平均自由行程はクラスタが進行方向を変えるまでに進んだ距離の平均値で定義される。クラスタをフィルタに衝突させるために、フィルタの2枚の板の間隔はクラスタの平均自由行程 λ_c 、 SiH_3 ラジカルの平均自由行程 λ と同程度かそれ以下に狭くする必要がある。

クラスタとラジカルのフィルタ透過率 T_f は以下の式で与えられる



(a) クラスタ除去フィルタの外観



(b) クラスタの除去原理

図 2.4 クラスタ除去フィルタ

$$T_f = \frac{T_p^2(1-T_p)(1-\beta)^2}{1-(1-T_p)^2(1-\beta)^2} \quad (2.1)$$

$T_p(=0.4)$ は各ステンレス板の透過率, β はラジカルの表面反応確率またはクラスタの付着率である. SiH_3 ラジカルの表面反応確率は 30%, サイズが 2nm 以下のクラスタの付着率は 100%である. 計算上では SiH_3 ラジカルの透過率は $T_f=0.0571$ となり, クラスタの透過率は $T_f=0$ となる.

2.1.3 光劣化特性評価

a-Si:H 薄膜の光劣化特性は, 光照射前後の特性の変化を評価することにより行われる. 通常 1SUN 条件で発電特性の評価が行われる. その後一定期間の光照射を実施し, 再度発電特性を評価する. 光照射前後の発電特性の一例を図 2.5 に示す. 膜に光劣化が生じると, 短絡電流密度や開放電圧, 曲線因子が低下する. 本研究においては, 光照射前後の曲線因子(FF)の値を用いて, 式(2.2)を用いて膜の劣化率を算出し, 光劣化特性を評価した.

$$\text{Degradation ratio} = (FF_{\text{initial}} - FF_{\text{stabilize}}) / FF_{\text{initial}} \times 100 [\%] \quad (2.2)$$

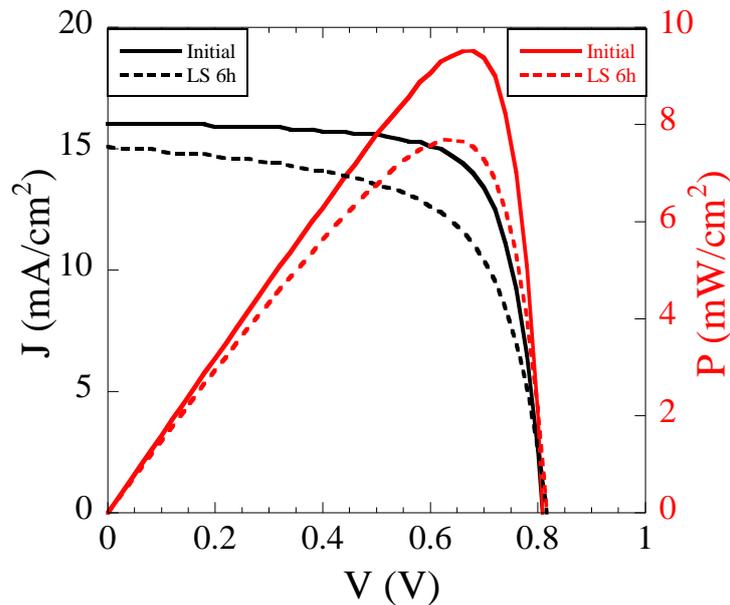


図 2.5 照射試験前後の太陽電池 I-V 特性

2.2 プラズマを用いた低温低圧下におけるメタン生成

本研究では、高密度プラズマの生成のためにヘリコンプラズマ装置を、また火星上での運用も考慮して火星圧力である 750Pa にて容量結合プラズマ(CCP)装置を用いて実験を行った。この項では、それぞれの装置について説明する。

2.2.1 ヘリコンプラズマ装置

図 2.6 に本研究で使用したヘリコン放電装置の概要を示す⁵⁸⁾⁻⁶⁰⁾。チャンバには内径 267 mm，軸方向長さ最大 294 mm のステンレス製容器を用いた。4 つの磁場コイルを用いて放電管の中心軸に均一磁場を形成した。磁場コイルと直流電流源には、チャンバの両端には磁場コイル(タカノ技研，空芯磁場コイル，T2036)と直流電流源(高砂製作所，直流安定化電源，GP060-100R)を用いて，ヘリコンアンテナ側には空芯磁場コイル(自主作製)を 2 つ配置し，片方は直流電源(菊水電子工業，直流安定化電源，PAK20-50A)を 2 つ直列接続し，もう片方には直流電源(高砂製作所，直流安定化電源，GP035-30R)を接続した。ヘリコンアンテナには 13.56 MHz，1.5 kW まで出力できる高周波電源(JEOL，自動整合式高周波中出力他励電源，JEH-15DS)を用いて真空容器片側の直径

50 mm, 長さ 200 mm の石英管内にヘリコンプラズマを生成した. この高周波電源は外部のパルス電圧を制御することでパルスの on 時間で電源の出力時間, パルス電圧の大きさとデューティ比で電源の出力をそれぞれ制御することができる. このパルス電圧を入力するためにファンクションジェネレータ (STANFORD RESEARCH SYSTEM, SYNTHESIZED FUNCTION GENERATOR, DS245)を用いた.

排気系には, ターボ分子ポンプ (SHIMADZU, TURBO MOLECULAR PUMP, TMP-203LM)を使用し, 補助排気としてロータリーポンプ (KASHIYAMA, ROTARY OIL VACCUM PUMP, KRS-1800)を使用した. 圧力は絶対圧真空計及び電離真空計を用いて測定した. 実験中の圧力は絶対圧真空計で測定した.

放電時には, 放電管の中心軸に 150 G の磁場を印加した. 放電時間は 0.25 s とし, 放電間隔は石英のガラス管の加熱を防ぐため 1.0 s とした.

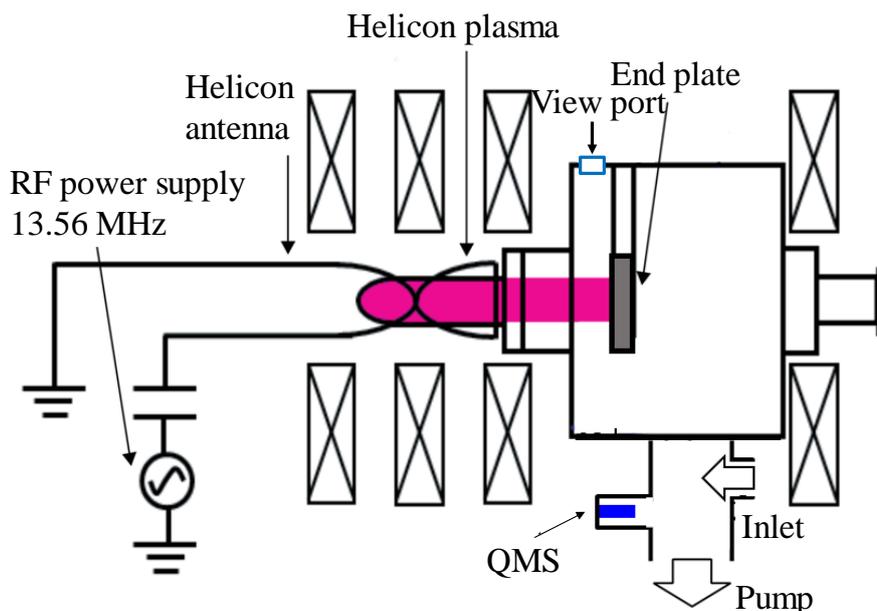


図 2.6 ヘリコンプラズマ装置概要

2.2.2 容量結合型プラズマ装置

図 2.7 に本研究で使用した容量結合型プラズマ装置の概要を示す. チャンバーには内径 95 mm, 高さ 145 mm のステンレス製容器を用いた. 装置内部に設置した平行平

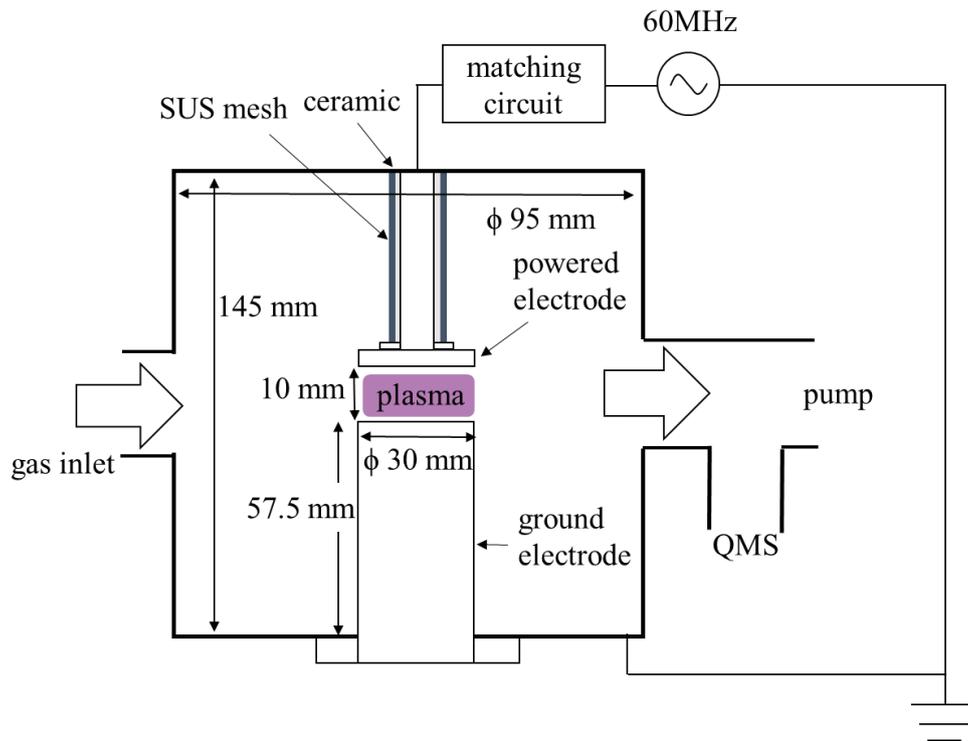


図 2.7 容量結合装置

板電極は、上側電極がパワー電極、下側電極がグラウンド電極で、電極直径は 30 mm、電極間距離は 10 mm である。パワー電極の上部にはセラミックをかぶせ、その上からステンレスメッシュで絶縁をとった。プラズマの発生には 60 MHz の高周波電源 (Advanced Energy, CESAR6010) を用い、マッチングボックス (KURAHASHI INSTRUMENTS, NT-535) を介して高周波電圧をパワー電極に印加した。また、触媒を併用する実験の時は、電極と同形状の触媒を電極上に設置した。

各種測定として、チャンバー内の圧力の測定にバラトロン (MKS Instruments, 600 Series)、残留ガス組成分析に四重極質量分析計 (Stanford Research Systems, QMS 300 Series)、プラズマ状態の観測に分光器 (Ocean Optics, FLAME-S-XR1-ES)、放電電圧測定にミックス・ドメイン・オシロスコープ (Tektronix, MDO4104) を用いた。なお、QMS はチャンバーの排気口に三方フランジによって設置し、発光分光分析装置はチャンバー側面の観測窓に設置した。

図 2.8 にガスの供給・排気経路のブロック線図を示す。実験を行う前に、ドライ真空ポンプ (UNOZAWA, KTS030) とターボ分子ポンプ (Adixen) を用いてチャンバー内を

真空にした。高圧ガスボンベから供給される CO_2 と H_2 はマスフローコントローラ

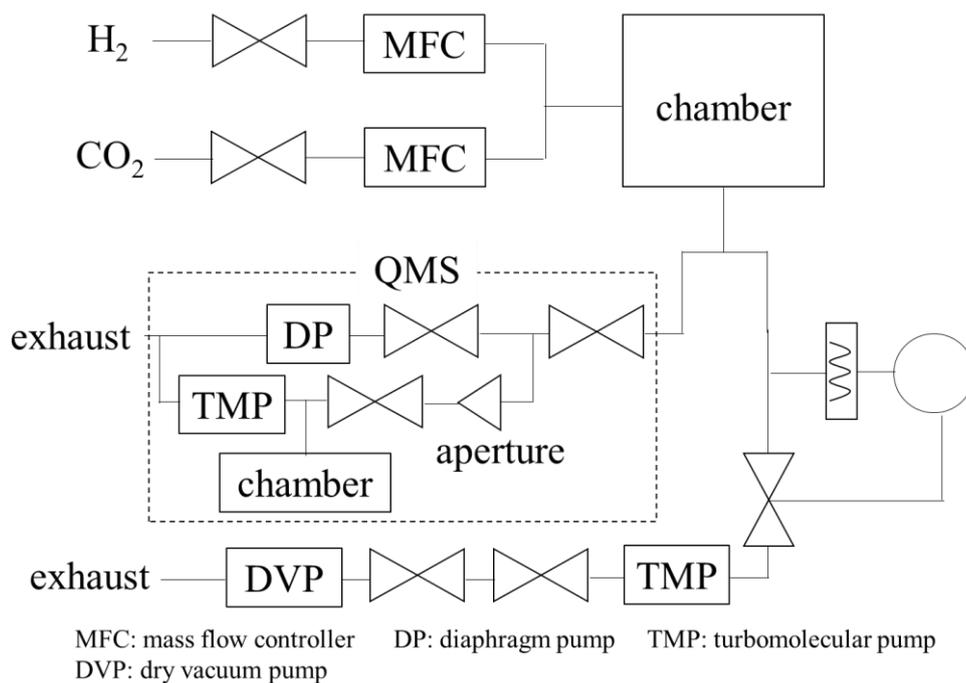


図 2.8 ガス供給・排気ライン

(HORIBASTEC, CO_2 :SEC-400MK2, H_2 :SEC-400MK3)によって流量が調整され、チャンバーへと流入する。測定中は、上記のドライ真空ポンプで排気をおこない、QMS 内部のターボ分子ドラッグポンプ、ダイアフラムポンプで QMS 側にガスを引き込んだ。このとき、ターボ分子ポンプとチャンバー間にある二つの圧力調整バルブで、QMS 側に流れ込む流量とチャンバー内の圧力を調整した。

2.2.3 CO_2 のメタン化効率の評価法

一般的に、物質変換プロセスの研究指標としては、次の三つの指標が用いられる。

- (i) 収率
- (ii) 変換率
- (iii) 選択率

図 2.9 にそれぞれの概念図を示す。反応物が反応場を通過すると、目的の生成物、目的以外の副生成物ができ、また反応せずに残るものもある。ここで、収率とは、流入した反応物の量に対して、どれくらい目的の生成物ができたかを指す。変換率とは、

流入した反応物がどれくらい別の物質に変換されたかを指す。選択率とは、変換された反応物のうち、どれくらい目的の生成物ができたかを指す。本研究の場合、反応場はプラズマや触媒であり、反応物は CO₂ や H₂、生成物は CH₄、副生成物は CO 等ということになる。それぞれの指標を導出するために、以下の式を用いた

$$\text{CH}_4\text{収率} = \frac{[\text{CH}_4]_{\text{ON}} - [\text{CH}_4]_{\text{OFF}}}{[\text{CO}_2]_{\text{OFF}}} \quad (2.3)$$

$$\text{CO}_2\text{変換率} = 1 - \frac{[\text{CO}_2]_{\text{ON}}}{[\text{CO}_2]_{\text{OFF}}} \quad (2.4)$$

$$\text{CH}_4\text{選択率} = \frac{[\text{CH}_4]_{\text{ON}} - [\text{CH}_4]_{\text{OFF}}}{[\text{CO}_2]_{\text{OFF}} - [\text{CO}_2]_{\text{ON}}} \quad (2.5)$$

ここで、括弧付き文字は分子の分圧を表し、下付き文字はプラズマが点灯の有無を表す。本章の後で述べるが、これらの分圧は四重極質量分析器(QMS)によって測定された。

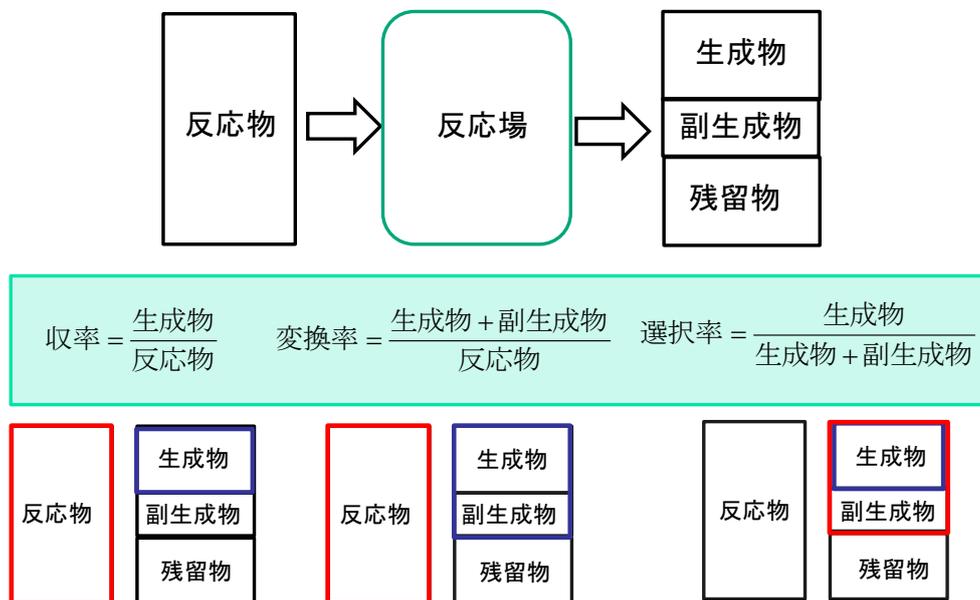


図 2.9 物質変換プロセスの研究指標

2.3 測定手法

ここでは、実験に用いた各種測定手法について述べる。本研究では、a-Si:H 膜の製膜の際に重要な指標となるクラスタの膜への混入量の測定に水晶振動子式膜厚計(QCM)法を用いた。また、プラズマ中の物質や電子密度といった情報を光学的に推定するため、発光分光法(OES)を用いた。そして、二酸化炭素のメタン化の際に重要な指標となる CO₂ 変換率、CH₄ 収率、CH₄ 選択率を導出するため、ガス組成分析に四重極質量分析装置(QMS)を用いた。以下にそれぞれの詳細について述べる。

2.3.1 水晶振動子式膜厚計(QCM)法

図 2.10(a) は水晶振動子式膜厚計(QCM)を備えたマルチホロー放電プラズマ CVD 装置の簡易図を示している。この装置により、全体の製膜速度 DR_{total} とラジカルのみ
の製膜速度 $DR_{radical}$ が QCM の共振周波数より推定される。QCM センサーの反応はソ
ーブレイ方程式に従う⁶¹⁾。共鳴周波数の変化はセンサーに堆積した膜の質量変化に比
例し、周波数変化 Δf と質量変化 Δm の関係は、以下の式で表される。

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{A(\mu_q \rho_q)^{1/2}} \Delta m \quad (2.6)$$

ここで f_0 は水晶の基本周波数($\approx 6\text{MHz}$)であり、 μ_q , ρ_q はそれぞれ水晶密度、クォーツ
の剛性率、 A はクリスタルの面積である。この式により、製膜速度が Δf に比例するこ
とが分かる。

Si 膜中への Si クラスタ混入量の体積分率を測定するために、図 2.10(b)のように電
極最下部から 9mm 下に 3 つの QCM を取り付けた。チャンネル A の QCM は DR_{total}
を測るために用いられた。チャンネル B の QCM はクラスタ除去フィルタを取り付け
られており、これによって $DR_{radical}$ を測ることが可能である。チャンネル C の QCM
は、温度や圧力等の QCM への影響を除去するためのリファレンスセンサーとして利
用している。ガスは電極最下部の下に取り付けられたガス導入口から真空チャンバー
内へ導入され、ポンプによって電極方向へ流される。

Si クラスタの製膜への影響を調べるため、我々は膜中クラスタ体積分率 V_f を推定
するパラメータとして、 DR_{total} と $DR_{radical}$ の比で表される $R=DR_{total}/DR_{radical}$ を導入し
た。 V_f と R の関係は以下の式で表される。

$$\begin{aligned}
V_f &= \frac{DR_{cluster}}{DR_{total}} \\
&= \frac{DR_{total} - \alpha DR_{radical}}{DR_{total}} \\
&= 1 - \frac{\alpha}{R}
\end{aligned}
\tag{2.7}$$

ここで、 α はラジカルのフィルタ透過率である。この関係式より、 R が増加することで、 V_f も増加することが分かる。

2.3.2 発光分光(OES)法⁶²⁾

自然に存在する原子は特に外部からエネルギーを加えて励起させない限り、最も安定した基底状態、すなわちエネルギーの最も低い状態にとどまっている。外部から何らかの作用によって励起されると、非連続的に存在しているそれぞれの原子特有の励起状態に遷移する。励起状態に遷移する過程として、プラズマ中においては高速粒子(電子、イオン等)の衝突による衝突励起が支配的である。

ある原子が励起されて、その状態にとどまる時間は極めて短く、数十 ns 程度である。励起状態からはランダムにその下の状態へと遷移する。原子が例えばエネルギー E_1 の状態からエネルギー E_2 の状態へと遷移するとき、エネルギーの差分が光として放出される。この放出される光の周波数を $\nu(\text{s}^{-1})$ とすると、

$$h\nu = E_1 - E_2 \tag{2.8}$$

となる関係式が成り立つ。 h はプランク定数である。このような遷移に伴う光の放出を自然放出または自然発光(spontaneous emission)という。プラズマから観測される発光はほとんどがこの自然放射によるものである。

量子論によれば、物質を構成している原子核、原子、分子などの化学種はそれぞれ内部エネルギーとして連続した値をとりうるのではなく、物質固有のある決まったいくつかの値しかとらない。このため自然放射によって放出される光の波長も、準位間のエネルギー差によって粒子種ごとにいくつか値が決まっており、放出される光を分光すると、その粒子ごとに固有の発光スペクトルを持つ。この発光スペクトルの分布、強度あるいは強度比などの測定により、逆に内在粒子種の同定や相対密度の測定が可

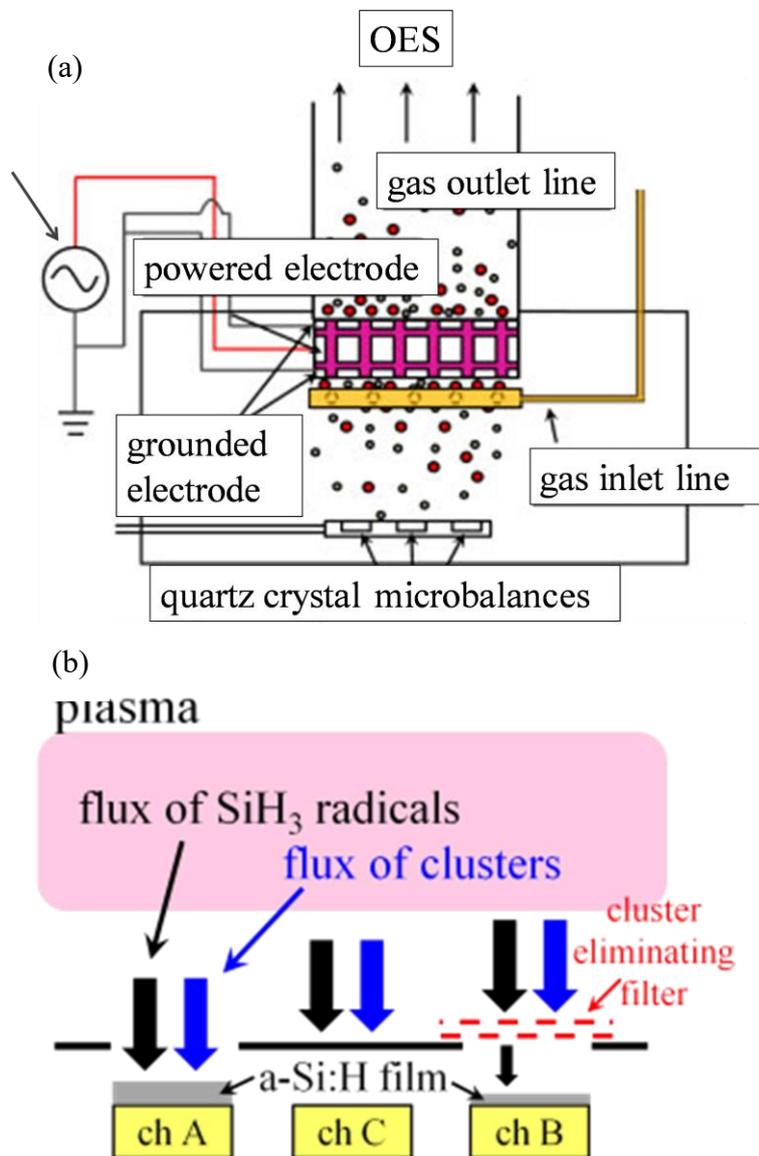


図 2.10 QCM を備えたマルチホロー放電プラズマ CVD 装置(a)と QCM 配置図(b)

能である。各種プラズマの診断にあたって、以上のような性質を利用して、発光粒子種から放出される光の強度を測定する方法を発光分(OES, Optical Emission Spectroscopy)法という。この方法は、レンズと分光器を用いた簡単な実験系で測定することができ、プラズマの基本的な性質を利用しているので、どんなプラズマにも応用でき、しかも、プラズマを乱さず、リアルタイムに測定が可能なことなどから、最も有用なプラズマ診断法の一つである。

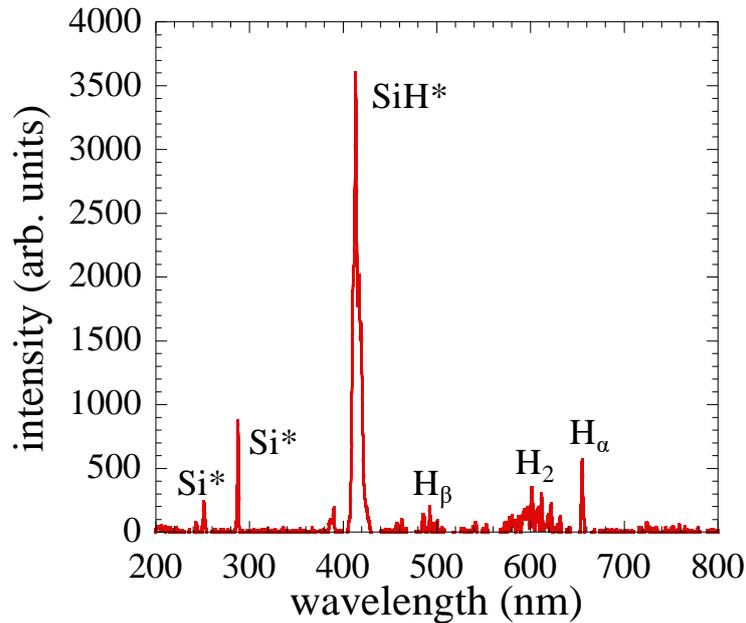


図 2.11 シランプラズマ発光強度スペクトル

a-Si:H 膜の製膜実験では、シランプラズマ中の粒子の生成割合を推定するため、OES法を用いている。プラズマ発光強度の測定を、電極上方にあるビューポートから、オーシャンオプティクス製の分光器によって行った。図 2.11 はシランプラズマの発光スペクトルを示したものである。シランプラズマ中では、図 1.3 に示されるように様々な粒子が生成されるが、この中の発光種である Si*(288nm)や SiH*(424nm)の生成レートは、製膜寄与種である SiH₃ ラジカルの生成レートと正の相関があると考えられるので、これらの発光強度を測定することで、製膜速度が推定できる。実際、SiH*発光強度 I_{SiH^*} と $DR_{radical}$ はほぼ比例関係にある。詳細については第 3 章で述べる。

また、CO₂ の CH₄ 化実験においても、プラズマ中のガス組成推定のために OES を用いている。図 2.12 に CO₂ と H₂ 混合ガスプラズマの発光強度スペクトルを示す。図に示すように、CO₂-H₂ プラズマ混合ガスプラズマでは様々なスペクトルが現れる。ここでは CO₂ 由来の発光強度を用いて、考察を行った。図 2.13 に CO₂ プラズマ中の粒子のエネルギー準位図を、表 2.1 に H₂+CO₂ 混合ガスプラズマにおける発光種の寿命を示す⁶³⁾⁻⁶⁵⁾。260-350 nm, 400-570 nm に現れるピークはそれぞれ Third positive system, Angstrom bands と呼ばれるもので、次式によって表される。

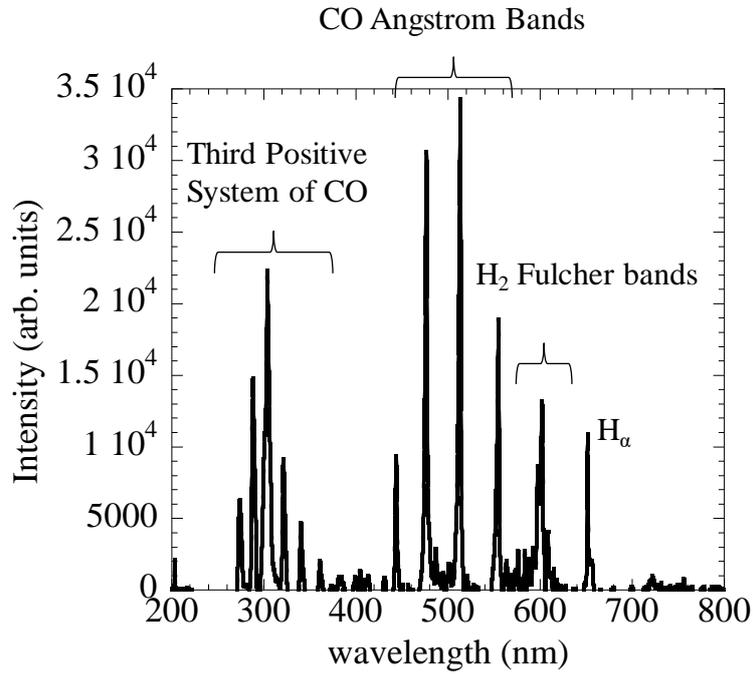


図 2.12 CO₂-H₂ 混合プラズマの発光強度スペクトル



Angstrom bands の 450 nm のスペクトルを用いて，プラズマ中 CO を推定した．詳細については第 5 章で述べる．

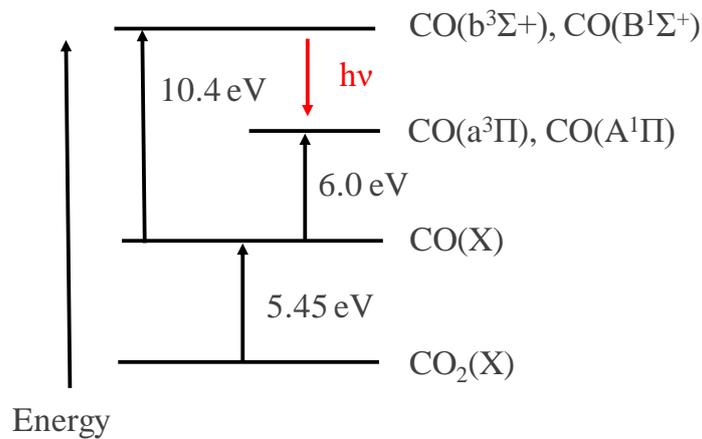


図 2.13 CO₂ プラズマ中粒子のエネルギー準位

表 2.1: H₂+CO₂ 混合ガスプラズマにおける発光種の寿命

CO(B ¹ Σ ⁺)	22.3 ns B→X: 0.7 B→A: 0.3
CO(b ³ Σ ⁺)	57.6 ns
H ₂ (d ³ Π _v)	40 ns

2.3.3 四重極質量分析(QMS)法

この項では、ガス質量分析のために用いた QMS の原理について説明する。QMS はガス質量分析計の一種で、質量分析計としては最も普及している装置である。特徴としては、小型化が可能、マスレンジ全体のスキャンが容易、高感度、廉価、測定および繰り返し周期が大きい、堅牢性が高く保守が容易、など多くの利点を持つ。装置は、大きく二つのシステムに分けられる。ひとつがガス排気系でもう一方が質量分析部 (RGA: Residual Gas Analyzer) である。ガス排気系の概略図を図 2.14 に示す。QMS に取り込まれたガスのほとんどはダイアフラムポンプにつながれた側管にひきこまれ、一部が直径 60 μm の小さな取り込み口から RGA 部分に流れ込む。なお、RGA 部分は複合型ターボ分子ドラッグポンプによって約 10-6 mbar に維持されている。RGA 部分に流れ込んだガスはその後、側管に流れるガスに合流し、ダイアフラムポンプにより排気される。図 2.15 に RGA の概略図を示す。RGA はイオン化部分、質量分離部、イオン検出器から成り、質量分離部が四重極であるものが QMS である。試料中の定量成分は、イオン化部でイオン化されて分子イオン及びフラグメントイオンとなる。各イオンは質量分離部で各イオンの質量 m と各イオンの電荷数 z の比 m/z の大きさに従って順番に分離され、イオン検出分で検出される。QMS の質量分離部では、相対する電極の極性を同じにして、高周波交流電圧 V_{rf} と直流電圧 V_{dc} を重ね合わせた電圧を印加し四重極電場を形成する。入ってきたイオンは電場の影響を受けて、四重極内を振動しながらイオン検出器に向かい、特定の z/m を持つイオンだけが安定な振動をしてイオン検出器に到達する。その他のイオンは電極に衝突し、検出器に到達できない。検出器に到達するイオンは次式を満たす。

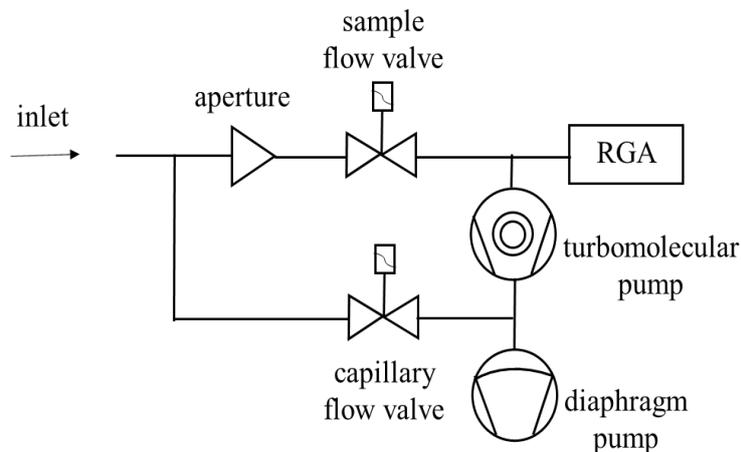


図 2.14 QMS(SRS300series)のガス排気系

$$m/z = 0.14V/f^2r^2 \quad (2.11)$$

ここで、 V は直流電圧、 f は高周波電圧の周波数、 r は四電極間に内接する仮想的な円筒の半径を表す。式からわかるように、 V を連続的に変化させることで、各 m/z に対応するイオンに分離される⁶⁶⁾⁻⁶⁹⁾。

図 2.16 に QMS によって得られたプラズマ点灯前、点灯後のマススペクトルを示す。横軸がイオンの質量、縦軸が QMS の測定値で、グラフはそれぞれ黒がプラズマ点灯前、赤がプラズマ点灯後を表す。ガス組成分析を行う際は、マススペクトルの各分子量のピーク値から算出する。ここで、マススペクトルには分子量に現れるピーク以外にもピークが存在するため、注意が必要である。一つ目が、分子イオンピーク及び分子関連ピークである。電子一個が除かれた分子イオンや、イオン化の際に分子にプ

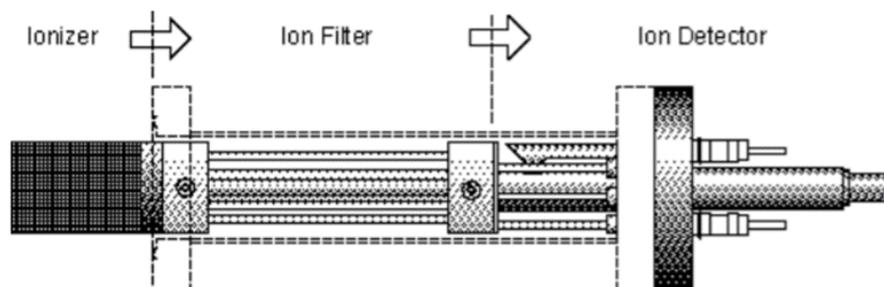


図 2.15 QMS(SRS200series)のガス排気系

ロトンやナトリウムなどが付加した分子関連イオンに起因する。二つ目が、同位体ピークである。これは同位体によるピークで、分子イオンピークのすぐ前後に現れる。三つ目が、フラグメントイオンピークである。分子または分子関連ピークが分解して生じるイオンに起因する。最後に、転移イオンピークである。これは、イオン及び分子の衝突によって新たに生成したイオンに起因する。なお、フラグメントイオンと転移イオンピークは構造解析に利用される。ゆえに、これらを考慮して各分子の信号強度について算出する必要がある。表 2.2 に各分子のピーク位置の割合をしめす。本研究では、CO₂ 量測定のために 44 信号を、CH₄ 量測定のために 15 信号を用いた。各信号は、絶対圧真空計によって測定した実際の圧力と対応させることで校正した。

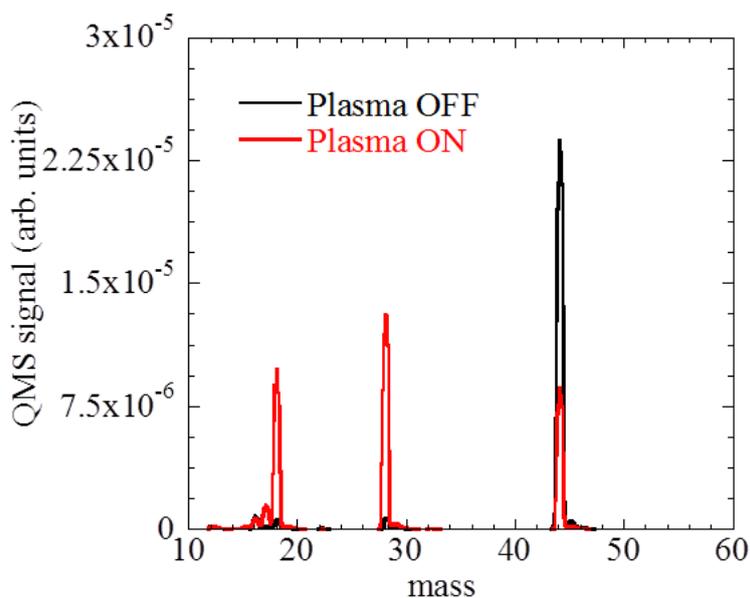


図 2.16 QMS によるマススペクトル例

表 2.2 各分子のピーク位置

ガス分子	m/e
CO ₂	44(78%), 28(8.6%), 16(7.1%), 12(4.7%)
H ₂	2(95%), 1(4.8%)
CH ₄	16(45%), 15(40%), 14(7.3%)
CO	28(92%), 12(4.6%)

第3章

QCM法を用いた超高感度その場クラスタ取り込み評価による a-Si:H 膜の光劣化の低減

3.1 放電初期クラスタの除去

近年、我々は、マルチホロー放電プラズマ CVD 法による製膜において、放電初期に大量のクラスタが膜中へ混入することを発見した⁷⁰⁾。藤原らは、a-Si:H 膜中の SiH₂ 結合の深さ方向分布を FTIR によって測定したが、それによると基盤から 1nm のところで SiH₂ 結合量 C_{SiH₂} が約 30% も存在すると報告している⁷¹⁾。これは、次のように説明できる。クラスタは Si 分子数が 4 程度の HOS 分子が核となって発生する。これは、Si 分子数が 4 を超えた HOS は電子付着率が急激に上がるため、核生成が生じやすいためである^{72), 73)}。そして、発生したクラスタは負に電荷を帯びやすいため、プラズマ中にトラップされ、他のクラスタやラジカルと衝突していくことによってさらに成長する。初期放電においては、クラスタの密度がイオン種のそれよりも大きいため、クラスタは中性である。よって、初期放電においては、クラスタがプラズマ中へトラップされず、また、サイズも数 nm 程度で拡散速度が速いため、基盤へ流れてしまうと考えられる。この結果を確かめるため、QCM 法を用いてクラスタ混入量 R の時間依存性を放電初期クラスタを除去した場合と除去しない場合でそれぞれ測定した。実験においては、可動式のシャッターを用いて、放電開始から 10 分間は電極と QCM の間にシャッターを設置しておき、その後シャッターを外すことで放電初期クラスタを除去した。条件はプラズマ周波数を 60 MHz、チャンバー内圧力を 0.5 Torr、QCM 温度を 100°C、SiH₄ ガス流量を 30 sccm、供給電力を 12W で一定とし、電極-QCM 間を 30 mm とした。その結果を図 3.1 に示す。シャッターを用いなかった場合、R は製膜開始から 10 s 程度の製膜初期において非常に高い値を示し、その後ほぼ一定となっている。対して、シャッターを用いると、製膜初期もほぼ一定であるということが分かる。この結果は、放電初期において生じたクラスタが大量に膜中へ混入してしまうというこ

とを示している。実験結果より、その値は定常状態に比べて約 15 倍もの量が混入されていることが分かる。つまり、シャッターを用いない場合、製膜初期に Si-H₂ 結合が大量に含有されていると考えられる。

図 3.2 は、実際にシャッターを用いて放電初期クラスタを除去したものと除去しなかったものそれぞれのショットキーセルの光照射によるフィルファクター(FF)の時間変化を示したものである。この時の条件はプラズマ周波数を 60 MHz, チャンバー内圧力を 0.5 Torr, 基板温度を 250°C, SiH₄ ガス流量を 150 sccm, 供給電力を 8W で一定とし、電極-QCM 間を 10 mm とした。シャッターを用いることによって、FF がほとんど変化しておらず、光劣化が低減されていることが分かる。表 3.1 はそれぞれの詳細なデータを示したものであり、シャッターを用いなかったものは劣化率が 5.02% であるのに対し、シャッターを用いたものは劣化率が 0.39% と大きく膜質が改善されている。ここで、マルチホロー放電プラズマ CVD 法で作製されたセルはバルク部における光劣化はほとんど存在しないことが分かっているため、この結果は、界面におけるクラスタ混入量が FF に大きく影響していることを示している。Jsc が低下している原因は、バルク部や界面における再結合によるものだけでなく、Ni を透過する光量の変化も原因であると考えられる。また、Voc が変化する原理については未だはっきりとはわかっていないが、界面における光劣化による欠陥密度の増加により、欠陥が正孔、あるいは電子をトラップし、これによってフェルミ順位が変化したのではないかと考えられる^{74),75)}。よって、界面の劣化が大きい場合、解放電圧 Voc や短絡電圧 Jsc が大きく変化し、FF の低下につながったと考えられる。このことを確かめるためには、更なる実験が必要である。本研究においては、放電初期クラスタを除去することが、光劣化の低減につながることを明らかにした。

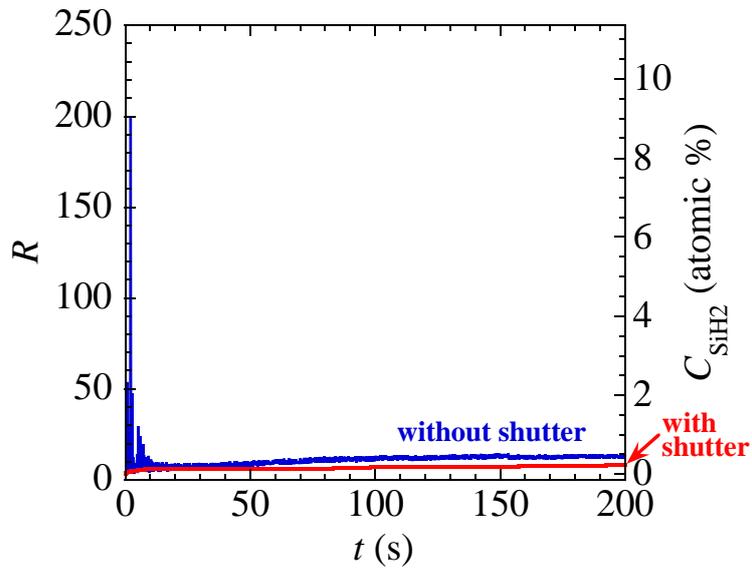


図 3.1 R の製膜時間依存性 Conditions: SiH₄ 30 sccm, 0.5 Torr, 60 MHz, 12 W, ele.-QCM 30 mm.

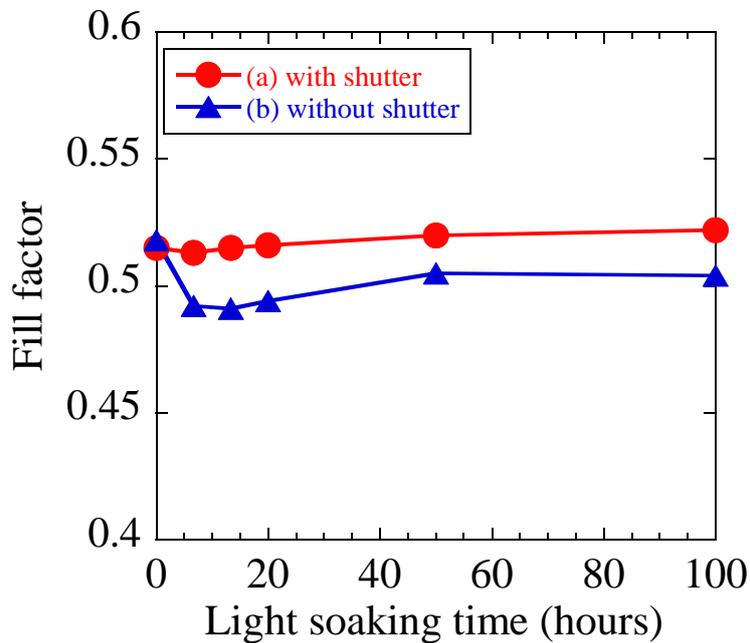


図 3.2 光照射による FF の変化, Conditions: SiH₄ 150sccm, 0.5 Torr, 60MHz, Ts 250°C, 8 W, ele.-sub. 10 mmlight soaking under conditions of 2.7 SUNS and Ts 50°C.

表 3.1 シャッター有と無しで作製したショットキーセルの比較

Deposition conditions	Characteristics of Schottky cell	Initial	Stabilized (LS 6h40m)	Degradation ratio
(a) without initial cluster incorporation (DR= 0.31nm/s)	FF	0.515	0.513	0.39%
	Pmax (mW/cm ²)	0.67	0.63	5.97%
	Voc (V)	0.30	0.31	
	Jsc (mA/cm ²)	4.34	4.04	
	Rs (Ω cm ²)	14.2	15.6	
	Rsh (Ω cm ²)	409	429	
(b) with initial cluster incorporation (DR= 0.33nm/s)	FF	0.518	0.492	5.02%
	Pmax (mW/cm ²)	0.54	0.50	7.40%
	Voc (V)	0.29	0.31	
	Jsc (mA/cm ²)	3.56	3.27	
	Rs (Ω cm ²)	19.1	28.4	
	Rsh (Ω cm ²)	490	495	

3.2 膜中クラスタ混入量のガス流速依存性

放電領域で生成されたクラスタは、成膜前駆体である SiH₃ ラジカルと共堆積して膜を形成する。図 2.2 に示すように、クラスタの拡散速度がガス流速 v_g よりも小さい場合に、クラスタは下流側へと輸送される。ガス流速 v_g は、チャンバー内に供給するガス流量 $FR(\text{sccm})$ と成膜時の圧力 $P(\text{Torr})$ によって算出される。ホロー中の分子数 n_h は、理想気体の状態方程式 $n=PV/kT$ より得られ、 $n_h=5.267 \times 10^{17} P(\text{Torr})$ [molecules] となる。本研究においては、放電体積 $V=1.63 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ 、温度 $T=300 \text{ K}$ として計算を行った。また、ガス流量は標準状態(0°C, 1atom)における粒子の供給量を示しており、単位時間あたりでは、 $n_f=4.08 \times 10^{17} \times FR(\text{sccm})$ [molecules/s] となる。ホロー中のガス滞在時間は n_h と n_f の比で得られ、

$$\tau_g = \frac{n_h}{n_f} = 1.29 \times \frac{P(\text{Torr})}{FR(\text{sccm})} \quad (3.1)$$

となる。ガス流速 v_g は、ホローの長さを τ_g で割ることにより得られ、

$$v_g = 7.59 \times \frac{FR(\text{sccm})}{P(\text{Torr})} \quad (3.2)$$

となる。

本実験では、ガス流速を制御して膜中クラスタ混入量の低減を目指した。実験はプラズマ周波数を 60 MHz, チャンバー内圧力を 0.5Torr, QCM 温度を 100°C で一定とし、ガス流量を 10-70 sccm, 供給電力を 10-50W の範囲で変化させた。電極-QCM 間距離は 20 mm とした。図 3.3 にその結果を示す。ガス流速は式(3.2)より導出した。パラメータに電力密度を用いた。電力密度は供給電力をホロー体積で割ることにより導出した。この図より、膜中クラスタ混入量はシランガス流速を上げることで低減されることが分かる。また、図 3.4(a),(b)はそれぞれシランガス流速に対する $I_{SiH^*} \cdot DR_{radical}$ を示したものである。 I_{SiH^*} はラジカル生成割合と正の相関がある。この図を見ると、高い電力密度の場合 I_{SiH^*} , $DR_{radical}$ はガス流速の増加に伴い上昇するが、低い電力密度の場合ガス流速の増加により減少する傾向にある。図 3.5 は I_{SiH^*} と $DR_{radical}$ の相関を表し

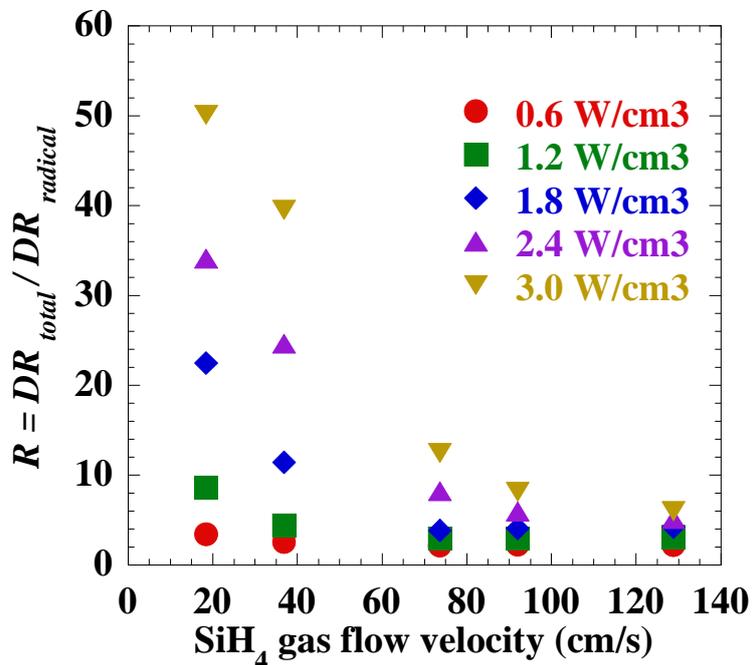


図 3.3 シランガス流速に対する R の依存性

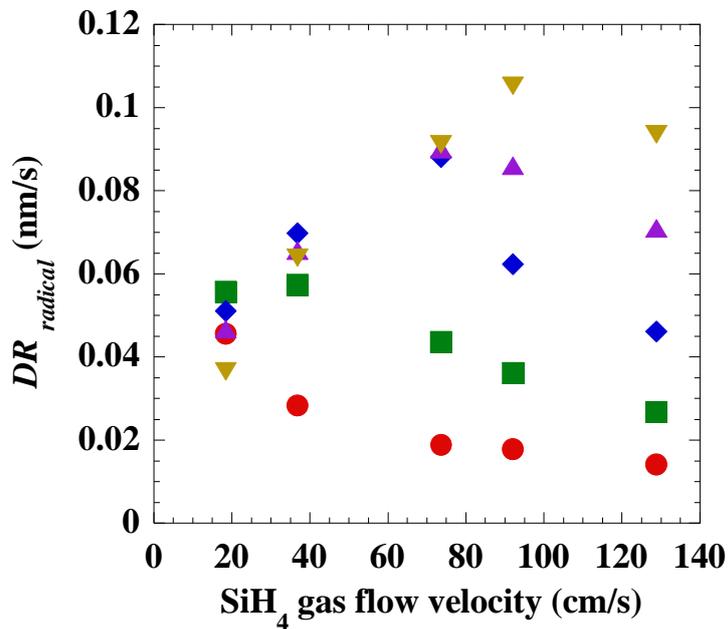
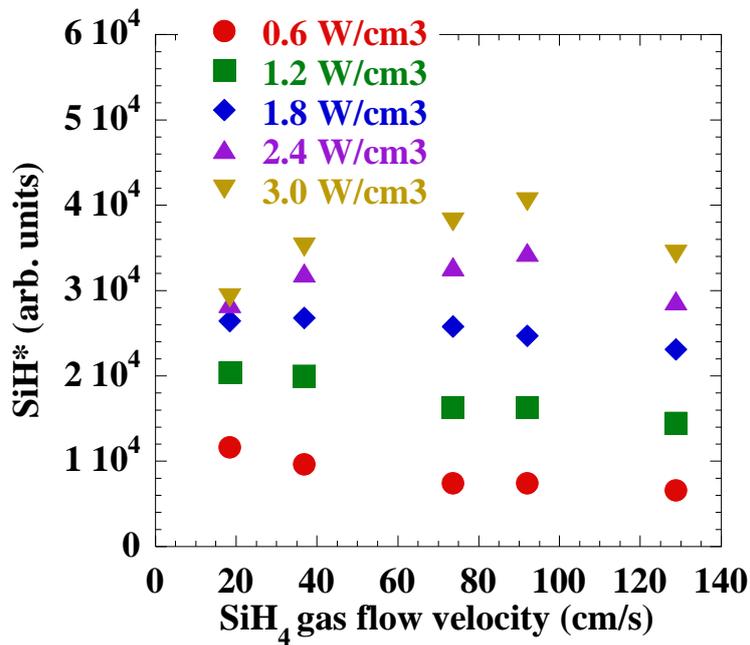


図 3.4 I_{SiH^*} (a)と $DR_{radical}$ (b)のシランガス流速依存性

たもので、これらはほぼ正の相関にあることが分かる。しかし、高 I_{SiH^*} (高電力密度)、低ガス流速の条件においては、 I_{SiH^*} の増加に伴いラジカル製膜速度は減少する。これは、このような条件においては I_{SiH^*} を増加させることで、ラジカルの損失率が増加し、

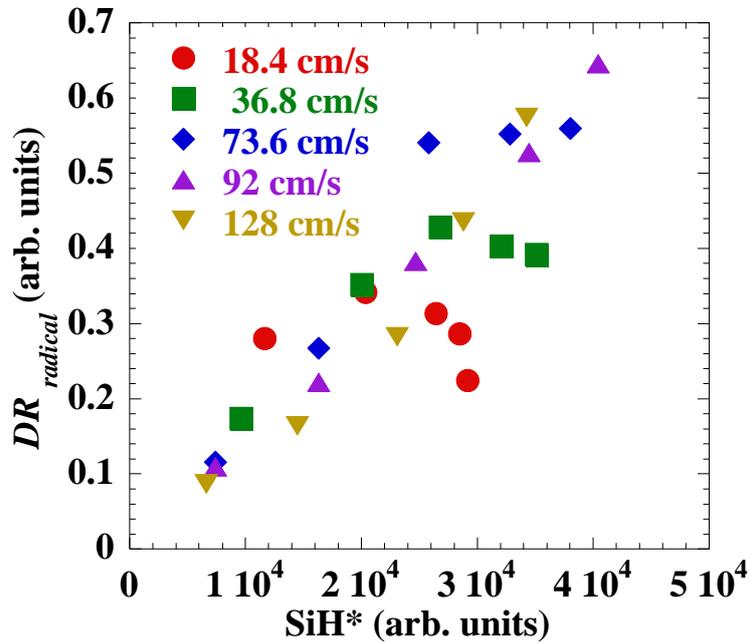


図 3.5 $DR_{radical}$ と I_{SiH^*} の相関

膜へ到達するラジカルが減少することを示している．図 3.6 はそのメカニズムについて考察した簡易図である．ガス流速が十分大きいと，ホロー内のクラスタガス流によりすぐに下流領域へ流されるため，プラズマ中のクラスタ密度は少なく，ラジカルのクラスタへの損失も少ないため， $DR_{radical}$ は大きくなる．しかし，ガス流速が小さいと，クラスタのプラズマ中密度が大きくなってしまい，ラジカルのクラスタへの損失が増加し， $DR_{radical}$ は小さくなる．以下，このことを式を用いて証明する．

まず，1つのホローにおけるプラズマ中のラジカル密度のレート方程式を考える．

$$\frac{dn_r}{dt} = k_{es}n_en_s - D\nabla^2n_r - k_{cr}n_cn_r - \frac{n_r}{\tau_r} \quad (3.3)$$

ここで， n_r はラジカル密度， k_{es} は電子と原料ガスの衝突によるラジカル生成の定数， n_e は電子密度， n_s は原料ガスの密度， D はラジカルの拡散係数， k_{cr} はラジカルとクラスタの反応率の定数， n_c はクラスタ密度， τ_r はラジカルのガス流によって決定される時定数である．この式において，左辺はホロー中のラジカル密度の変化を表す．右辺第1項はラジカルの生成レートを表し，第2項は拡散によるホロー外あるいは壁への

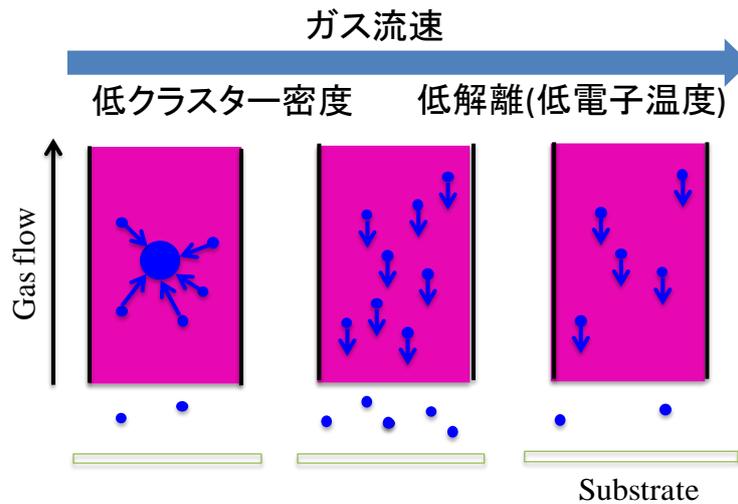


図 3.6 製膜モデル

消滅，第3項はクラスターとの衝突による消滅を表す．ここで，第4項はガス流によって決まるラジカルの滞在時間であるが，ラジカルのサイズは十分に小さく，拡散速度が速いため，第2項や第3項と比べると十分に小さい．そこで，第4項を無視して定常状態について考えると，

$$0 = k_{es} n_e n_s - \frac{D}{\Lambda^2} n_r - k_{cr} n_c n_r \quad (3.4)$$

となり，

$$n_r = \frac{k_{es} n_e n_s}{\frac{D}{\Lambda^2} + k_{cr} n_c} \quad (3.5)$$

とできる．ここで， Λ は特性拡散長である．

また，クラスター密度のレート方程式についても考えると，

$$\frac{dn_c}{dt} = f(k_{es} n_e n_s) - \frac{n_c}{\tau_c} \quad (3.6)$$

のように表される． τ_c はクラスターの拡散やガス流によって消滅する時定数であり，ガス流速に反比例する．クラスターは SiH_2 ラジカルが2次反応を起こして生成されるため，クラスターの生成量はラジカルの生成量の関数で表される．一般的に，クラスターの

生成量はラジカル生成量に対して指数関数で増加することが知られているので、定数 F および λ を用いて $f(k_{es}n_e n_s)=F(k_{es}n_e n_s)^\lambda (\lambda > 1)$ として、定常状態を考えると、

$$n_c = F(k_{es}n_e n_s)^\lambda \tau_c \quad (3.7)$$

となる。よって式(3.5)を式(3.3)に代入すると

$$\begin{aligned} n_r &= \frac{k_{es}n_e n_s}{\frac{D}{\Lambda^2} + k_{cr}F(k_{es}n_e n_s)^\lambda \tau_c} \\ &= \frac{1}{\frac{D}{\Lambda^2 k_{es}n_e n_s} + k_{cr}F\tau_c (k_{es}n_e n_s)^{\lambda-1}} \end{aligned} \quad (3.8)$$

ここで、 I_{SiH^*} はラジカル生成量 $k_{es}n_e n_s$ に比例し、製膜速度 $DR_{radical}$ はラジカル密度 n_r に比例するので、(3.6)式を書き換えると

$$DR_{radical} = \frac{1}{\frac{D}{\Lambda^2 I_{SiH^*}} + k_{cr}F\tau_c (I_{SiH^*})^{\lambda-1}} \quad (3.9)$$

となる。この式を見ると、 τ_c が I_{SiH^*} に対して十分小さい時(ガス流速が十分大きい時)は右辺の式の分母の第1項が支配的になり、 $DR_{radical}$ は I_{SiH^*} に対して比例する。しかし、 τ_c が大きくなってくると、分母の第2項の寄与が大きくなり、 I_{SiH^*} の増加に伴い $DR_{radical}$ は減少する。図3.7に式(3.9)より描いた $DR_{radical}$ の I_{SiH^*} 依存性を示す。分母の第1項の I_{SiH^*} の係数に関しては、実験結果の図3.5から容易に求められる。 τ_c が十分小さい時 $DR_{radical}$ は I_{SiH^*} に対して線形であるから、図3.5の直線部分より、

$$DR_{radical} = \frac{\Lambda^2}{D} I_{SiH^*} = 2.6 \times 10^{-6} I_{SiH^*} \quad (3.10)$$

となる。分母の第2項については、クラスタ滞在時間のガス流速依存性を導出する必要があるため、このためにクラスタのサイズや成長速度等を知る必要があるため、より詳細な実験が必要である。

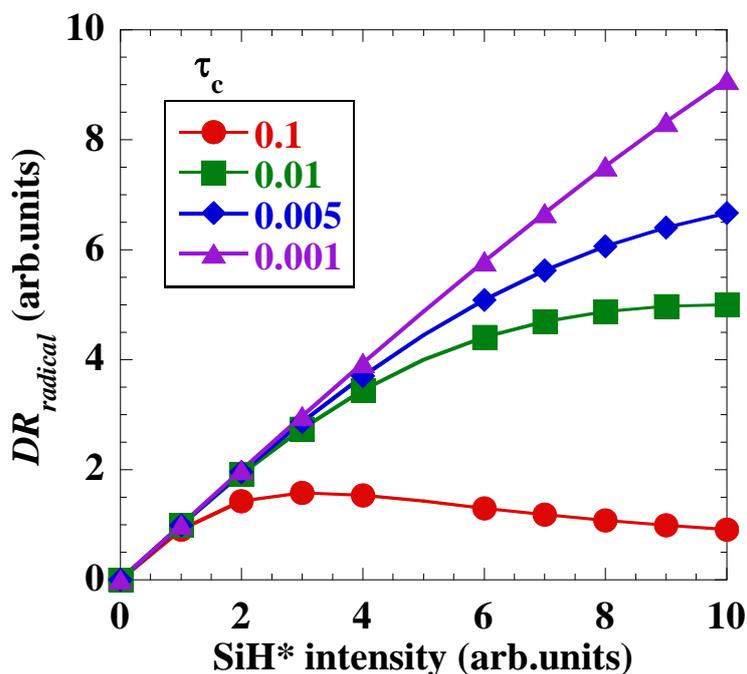


図 3.7 モデル式から導出した $DR_{radical}$ の I_{SiH^*} 依存性

3.3 膜中クラスタ混入量のパワーヒステリシス

プラズマにヒステリシス現象が存在することは知られている。本実験において、我々はクラスタ混入量にパワーヒステリシス性が存在することを発見した。その結果を報告する。実験は、プラズマ周波数 60 MHz, チャンバー内圧力 0.5 Torr, ガス流量 40 sccm, QCM 温度を 100°C で一定とし、供給電力を 10 W から 50 W まで 10 W ずつ増加させ、その後 50 W から 10 W まで 10 W ずつ減少させた時の R , $DR_{radical}$, I_{SiH^*} を測定した。電極-QCM 間距離は 20 mm とした。図 3.8 は R の電力密度依存性を示したものである。図に示すように、パワーヒステリシス性が存在することが分かる。また、図 3.9 に示すように、 $DR_{radical}$ にもパワーヒステリシス性が存在することが分かる。しかし、 I_{SiH^*} に関しては、図 3.10 に示すように、ほとんどパワーヒステリシス性が存在しない。 I_{SiH^*} と $DR_{radical}$ の相関(図 3.11)をとってみると、 I_{SiH^*} が同じでも $DR_{radical}$ に差が生じていることが分かる。この原因について考察したのが、図 3.12 である。一般的に、高電力密度であるほど原料ガスの解離が進み、クラスタの生成量は多く、成長速度は増加する。高電力密度→低電力密度とした場合、高電力密度で生成されたサイズ

の大きなクラスタが低電力密度条件の時も残留し、周囲のクラスタを吸収して成長する。ガス流速が一定の場合、クラスタはサイズが大きいほど素早く下流領域へ飛ばされる。よって上流領域へ流されるクラスタは減り、プラズマ中のクラスタ密度も減る。これによってラジカル-クラスタ損失割合が減少し、 $DR_{radical}$ が増加する。式(3.9)に当てはめて考えてみると、電力密度および I_{SiH^*} が同じの場合、クラスタの生成割合は変わっていないと考えられるため、 $DR_{radical}$ 増加の原因はヒステリシス現象によりクラスタの時定数 τ_c が減少したためといえる。 τ_c は、ガス流速とクラスタサイズの関数であり、ガス流速が一定なら、クラスタサイズが大きいほど τ_c は小さくなり、クラスタ密度が小さくなる。この現象を利用することで、クラスタの少ない膜を高 DR で製膜可能である。

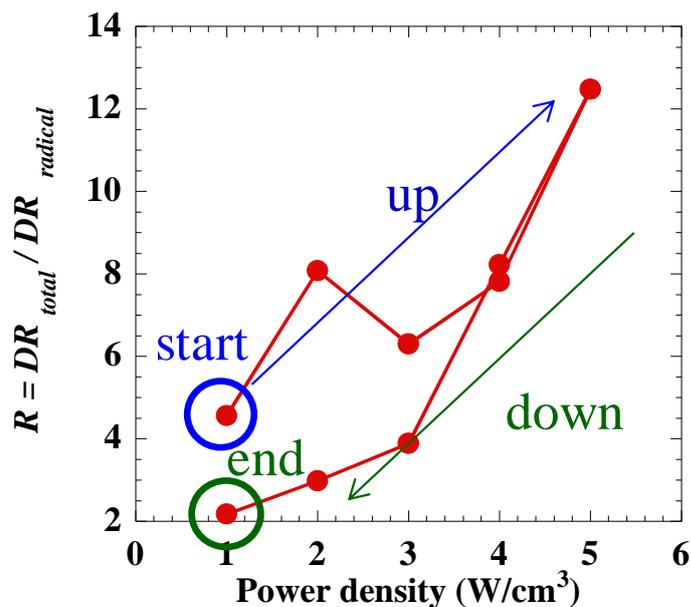


図 3.8 R の電力密度依存性

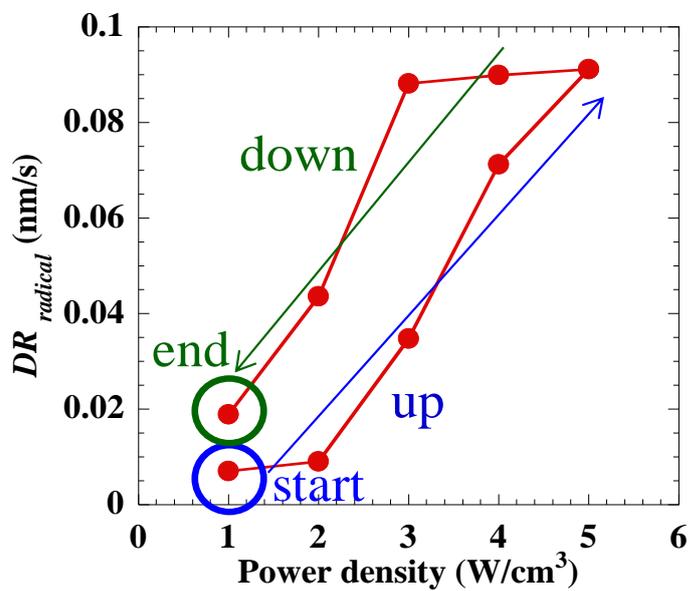


図 3.9 $DR_{radical}$ の電力密度依存性

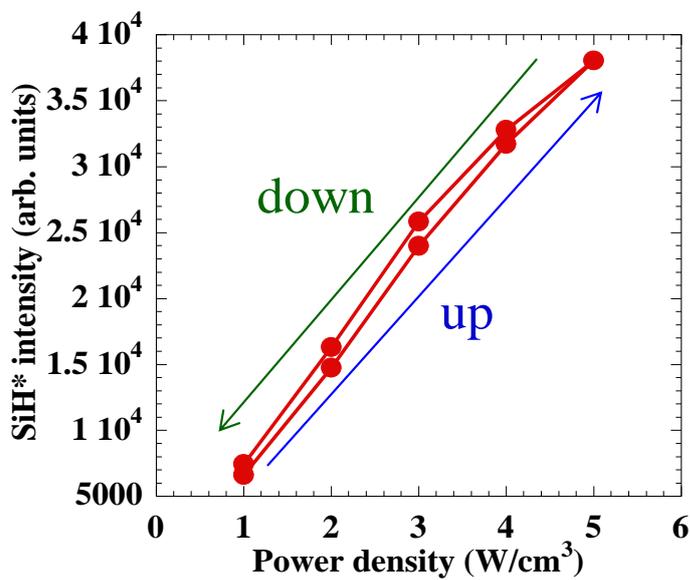


図 3.10 I_{SiH^*} の電力密度依存性

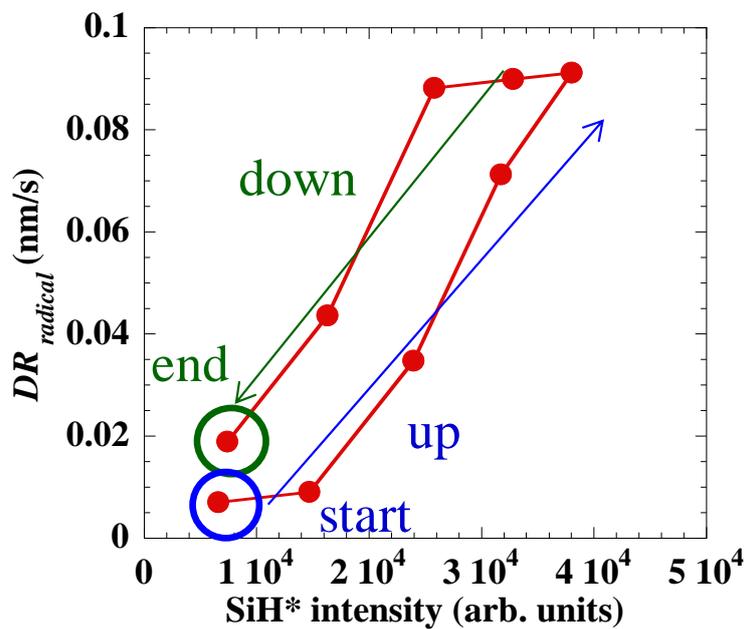


図 3.11 $DR_{radical}$ と I_{SiH^*} の相関

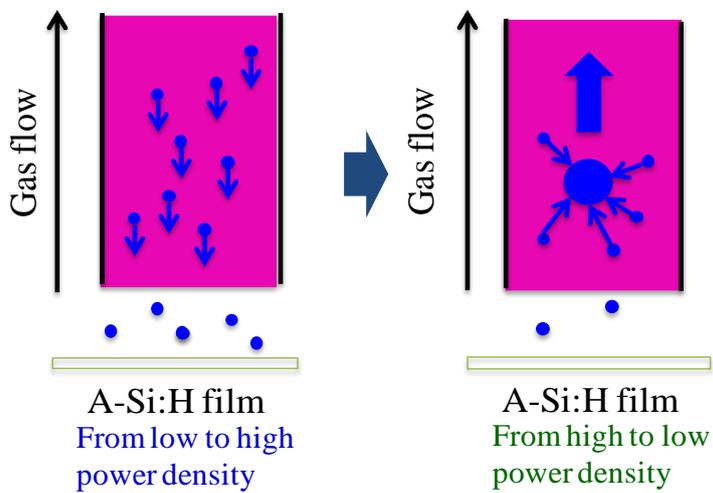


図 3.12 パワーヒステリシスモデル

第4章

プラズマを用いた低温低圧における二酸化炭素のメタン化

4.1 CO₂変換率 η の導出

プラズマを用いた CO₂ の CH₄ 化反応において、反応の第一段階となるのは CO₂, H₂ といった原料ガスと電子の衝突であると考えられる。この項では、原料ガスである CO₂ と電子の衝突による CO₂ の励起・分解に影響する項について考察を行った。

CO₂ と電子の衝突による反応には様々なものがあるが⁷⁶⁻⁷⁸⁾、ここでは以下の式を用いる。



レート方程式を立てると次式となる。

$$\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = FR_{\text{CO}_2}^{\text{in}} + K_1[\text{CO}][\text{O}] - K_{\text{d-CO}_2} n_e [\text{CO}_2] - FR_{\text{CO}_2}^{\text{out}} \quad (4.2)$$

FR_{CO_2} は CO₂ 流量、 K_1 は逆反応の反応速度定数、 $K_{\text{d-CO}_2}$ は CO₂ の電子衝突による分解定数、 n_e は電子密度である。また、右辺第一項が CO₂ の流入項、第二項が逆反応項、第三項が CO₂ の分解項、第四項が CO₂ の流出項を表している。ここで、 $FR_{\text{CO}_2}^{\text{out}}$ は次式で表すことができる。

$$FR_{\text{CO}_2}^{\text{out}} = \frac{[\text{CO}_2]}{\tau_{\text{res}}} = (1 - \eta) FR_{\text{CO}_2}^{\text{in}} \quad (4.3)$$

η は CO₂ 変換率、 τ_{res} はガス滞在時間を表す。(4.3)式を用いて(4.2)式の定常状態について解く。なお、簡単のため逆反応項を無視する。

$$0 = FR_{\text{CO}_2}^{\text{in}} - \left(K_{\text{d-CO}_2} n_e + \frac{1}{\tau_{\text{res}}} \right) FR_{\text{CO}_2}^{\text{in}} \tau_{\text{res}} (1 - \eta) \quad (4.4)$$

さらに η について求めると

$$\eta = \frac{1}{1 + \frac{1}{K_{d-CO_2} n_e \tau_{res}}} \quad (4.5)$$

よって、 η は K_{d-CO_2} , n_e , τ_{res} の関数であると分かる。

4.2 ヘリコンプラズマによるメタン化

上記したように、プラズマを用いたメタン化において、電子密度やガス滞在時間といったパラメータを増加させることが重要である。ここでは、一般的な CCP プラズマよりも電子密度が 2 桁ほど高い($10^{12}/\text{cm}^3$)プラズマであるヘリコンプラズマを用いてメタン生成を行った。

図 4.1 に圧力をパラメータとした CO_2 変換率、 CH_4 選択率の CO_2 流量依存性を示す。この時、放電電力は 900W である。 CO_2 変換率は CO_2 流量が 0.4 sccm の時最大となり、85%であったが、 CO_2 流量の増加に伴い減少する。また、 CH_4 選択率は CO_2 流量が 0.1 sccm の時 35%であったが、5%までに減少する。前述したように、変換率はガス滞在時間と電子密度の積に依存するが、図をみると圧力による変換率の変化はほとんど見られず、これは本条件において変換率がガス滞在時間に依存していないということを示している。

図 4.2 に CO_2 ガス流量をパラメータとした CO_2 変換率の電力依存性を示す。電力の増加に伴い CO_2 変換率は増加するが、1 に満たずに飽和する。また、ガス流量の増加に伴い、その飽和値は減少する。この結果からも、 CO_2 変換率がガス滞在時間と電子密度のみに依存するパラメータではないということが分かる。 CO_2 変換率が 1 に満たずに飽和するメカニズムははっきりとは分からないが、式(4.3)にて省略した逆反応による項が寄与しているものと考えられる。

また、図 4.2 の CO_2 変換率の電力依存性からは、 CO_2 分解の重要なパラメータである K_{d-CO_2} を見積もることができる。例として、 $FR_{CO_2}=2.0\text{sccm}$ のデータを用いて K_{d-CO_2} を導出する。まず、変換率の放電電力依存性を、次式のように飽和値を R としてフィッティングする。

$$\eta = \frac{R}{1 + \frac{1}{K_{d-CO_2} n_e \tau_{res}}} \quad (4.6)$$

この時、プラズマ中のガス滞在時間をプラズマの放電体積とガス流量から求めると、 $\tau_{res} = 1.04 \times 10^{-1} \text{ s}$ となる。また、 $K_{d-CO_2} n_e \tau_{res} = \text{power} \times C$ (C は定数) としたとき、フィッテ

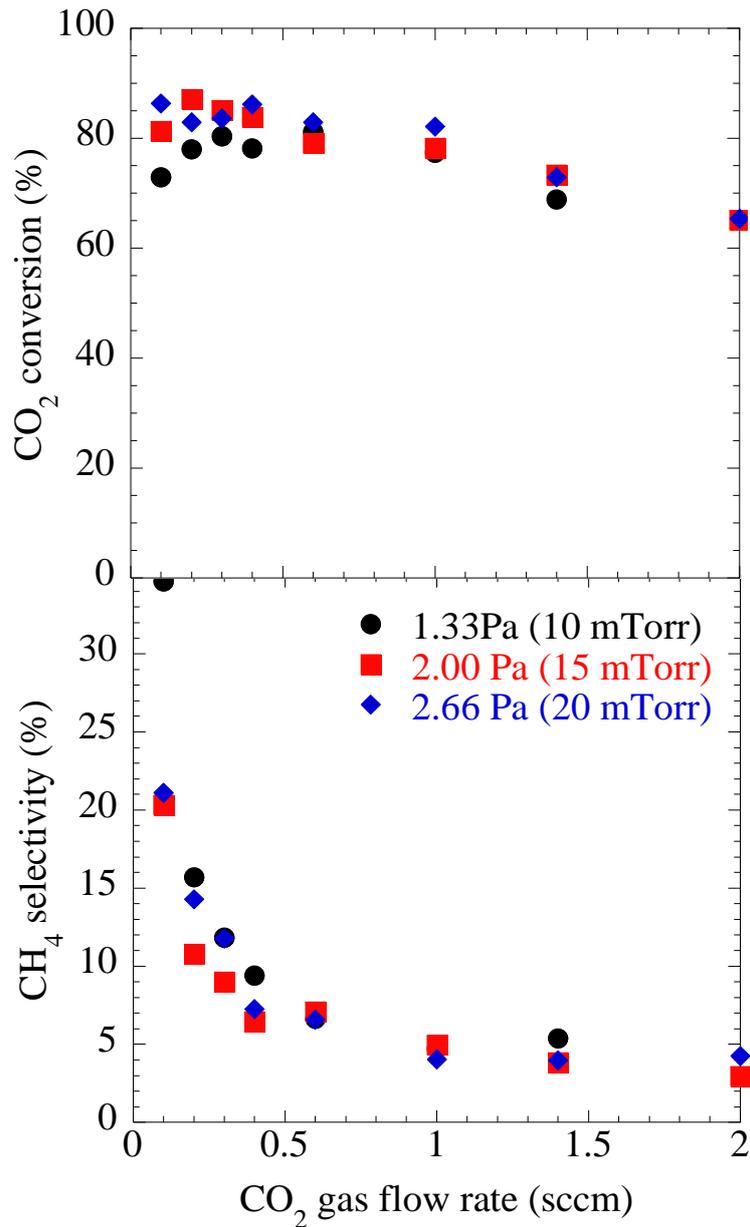


図 4.1 CO₂ 変換率と CH₄ 選択率の CO₂ ガス流量依存性

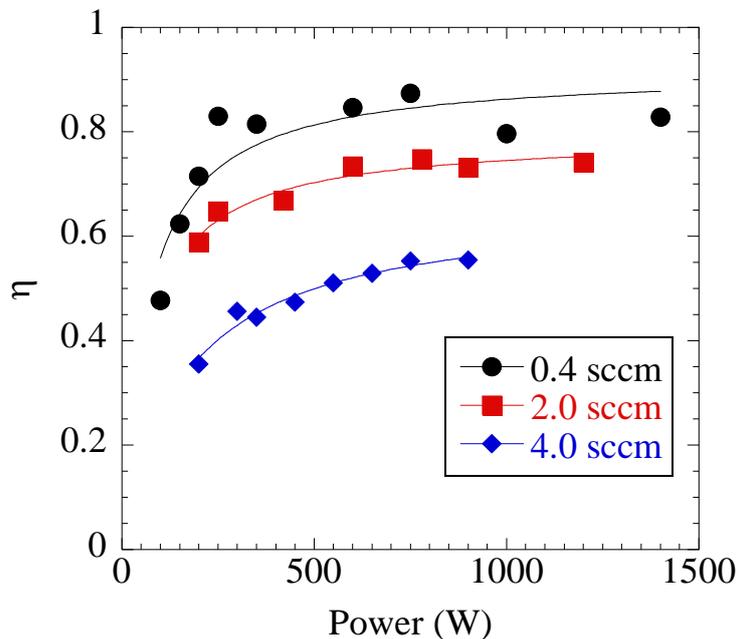


図 4.2 CO₂ 変換率 η の電力依存性

イングの式から $C=0.01533$ となる．そして，純水素の時の電子密度(900W で $n_e=10^{12}/\text{cm}^3$)を用いると， $K_{d-\text{CO}_2} = 1.47 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$ と導出できる．

図 4.3(a), (b)に本研究で達成した CO₂ 変換率，CH₄ 選択率の値を他研究のものと比較した図を示す³⁷⁾．触媒を用いた手法の場合，200°C以下の低温ではメタンがほとんど生成されない．また，従来のプラズマと触媒を合わせた研究では，プラズマ中にペレット状の触媒を敷き詰めたものが一般的であるが，低温における触媒活性によって 135°Cでのメタン生成に成功している．筆者の研究では，低温での触媒活性に加え，非平衡プラズマによって原料ガスを励起・分解することで，室温にて CO₂ 変換率 85%，CH₄ 選択率 35%を達成するという他に類のない成果を挙げた．しかし，処理速度向上のためには，さらなる CH₄ 選択率の改善と，高流量における高 CO₂ 変換率，高 CH₄ 選択率の達成が不可欠である．本章では，プラズマを用いた CO₂ の CH₄ 化反応において，電子密度とガス滞在時間を長くすることによるメタン生成効率の限界値を明らかにした．次章では，更なるメタン生成効率向上のため，プラズマと触媒を併用してメタン生成を行った時の実験結果について報告する．

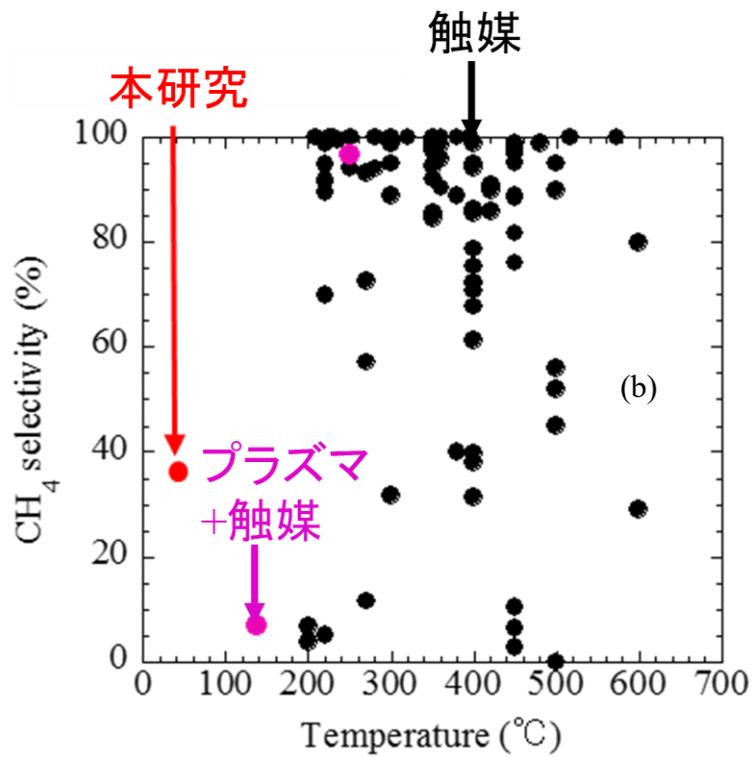
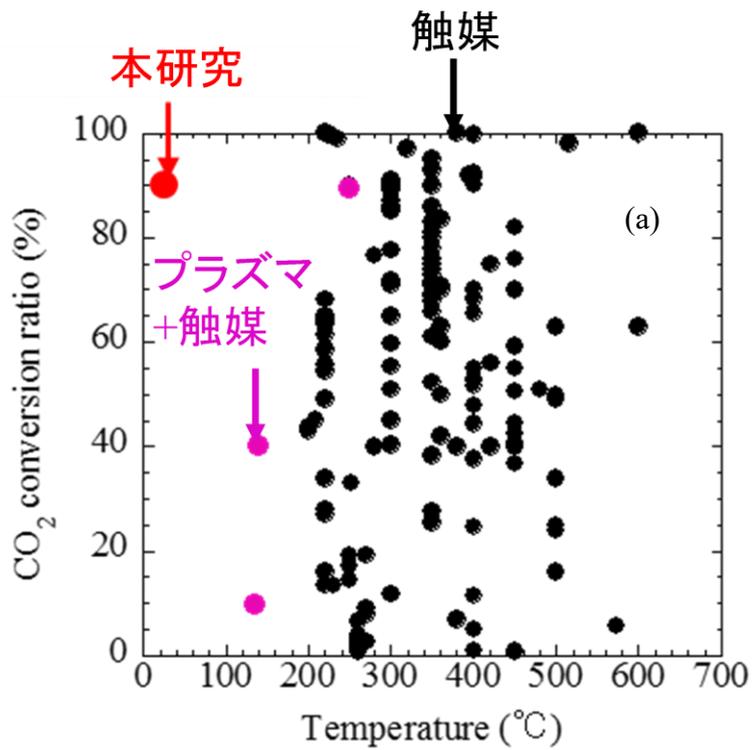


図 4.4 本研究で達成した CO₂ 変換率(a), CH₄ 選択率(b)と他研究との比較;

● : 触媒法, ● : プラズマ+触媒法, ● : 本研究³⁷⁾

第5章

プラズマと触媒の相互作用によるメタン生成

5.1 プラズマと触媒の相互作用

本章では、2章で示した CCP 装置(図 2.7)を用いて、プラズマと触媒の相互作用を調べる。2章の図に示したように、触媒は電極の表面に設置し、材質は SUS(触媒無し)、Cu, Ni を用いた。また、形状はメッシュ、平板とし、サイズは直径 34 mm のものと 50 mm のものを用いた。第 1 章で述べたように、触媒とプラズマを併用することで低温におけるメタン生成を効率的に行えると考えられる(図 1.10, 1.11)。触媒-プラズマ併用によるメタン生成メカニズムとしては、図 5.1 のようなものが考えられる。

- ①原料ガス(CO_2 , H_2)が電子との衝突により分解、励起される。
- ②反応種が電極表面に吸着する。
- ③吸着種同士の衝突によりメタンが生成される。
- ④ CH_4 が電極表面から解離する。

ここでは、このモデルでメタンが生成されていると仮定して、考察を進めていく。

図 5.2 は電極表面に設置する触媒を変化させたときの、 CO_2 変換率の放電電力依存性について示したものである。 CO_2 変換率は前節での実験結果同様、放電電力と共に増加する。Cu メッシュ、Cu 大平板を用いた場合、 CO_2 変換率は 10 W で約 30%、100



図 5.1 メタン生成過程

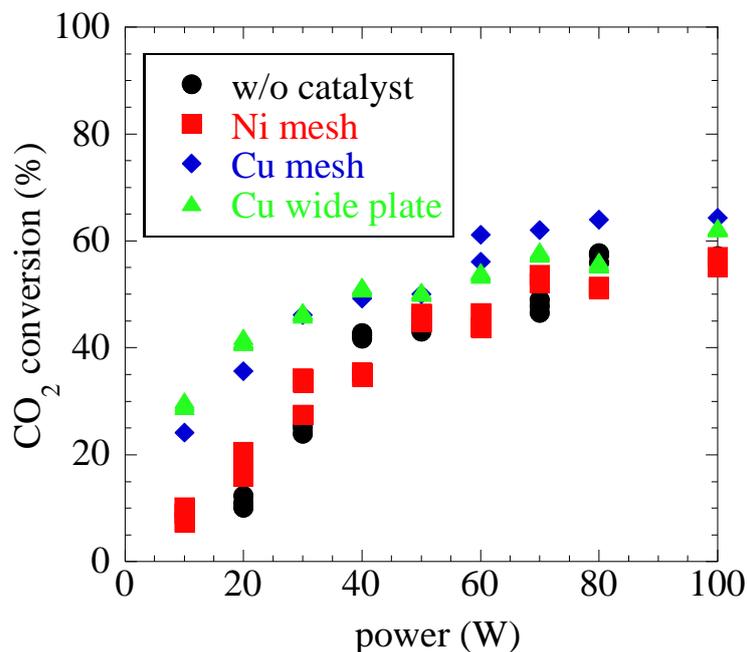


図 5.2 触媒毎の CO₂ 変換率の放電電力依存性

W で約 60 %まで増加した。つまり、各触媒毎に CO₂ 変換率の飽和値に大きな差はないが、Cu 触媒を用いた時の方が効率よく CO₂ を変換できている。この原因については、はっきりとは分かっていないが、触媒毎の比熱比や、導電性などがプラズマの状態に影響を与えているのではないかと考えられる。

次に、図 5.3 に電極表面に設置する触媒を変化させたときの、CH₄ 選択率の放電電力依存性について示す。CH₄ 選択率もまた放電電力と共に増加し、放電電力が大きい時に触媒毎の違いが顕著に現れる。放電電力が 100W の場合に、触媒無しで 1.1%、Ni メッシュで 2.6%、Cu メッシュで 1.4%、Cu 幅広平板で 11%であった。この結果は、触媒の表面積、触媒能が CH₄ 生成に大きく関わっていることを示している。また、CH₄ 選択率が放電電力と共に増加する要因については、プラズマによるイオン衝撃やメタン化反応に伴う発熱によって触媒が加熱されたためであると考えられる⁸⁰⁾。図 5.4 に、プラズマ点火後 500s の触媒温度の放電電力依存性を示す。触媒温度は放電電力と共に増加し、これが触媒上に吸着している反応種同士の衝突を促進、CH₄ 生成量を増加させたと考えられる、

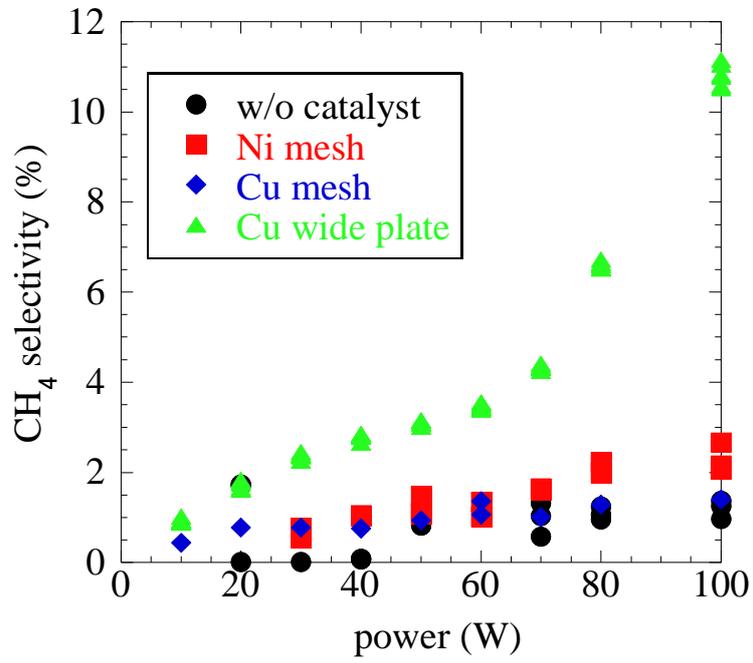


図 5.3 触媒毎の CH₄ 選択率の放電電力依存性

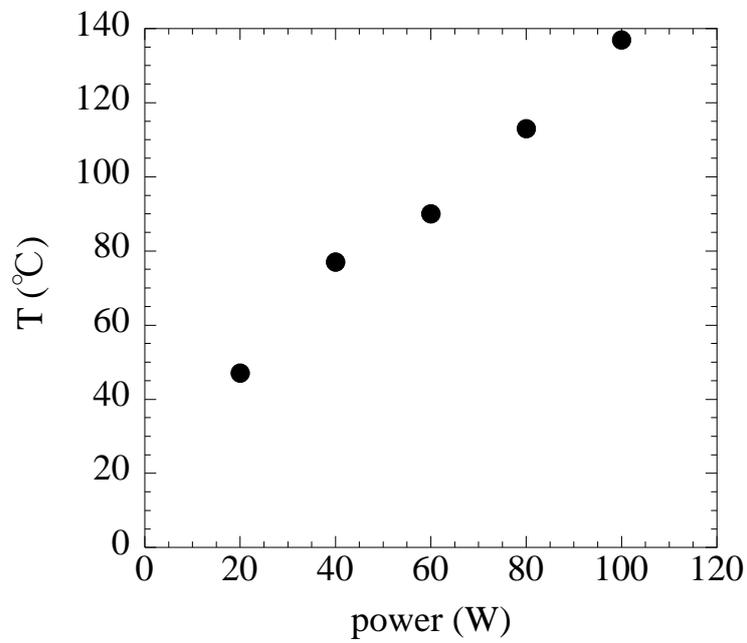


図 5.4 触媒温度の電力依存性

5.2 プラズマと触媒の相互作用による活性化エネルギーの低減

ここでは、CO₂変換率とCH₄収率、また触媒温度の時間依存性からプラズマと触媒の相互作用メカニズムを考察し、さらに相互作用によって反応を促進した場合の活性化エネルギーを評価した。

5.2.1 CO₂変換率とCH₄収率の時間依存性

図 5.5 に CO₂ 変換率と CH₄ 選択率の時間依存性を示す。CO₂ 変換率は 100s 程で急激に増加、その後は緩やかに増加しその後一定となる。一方、CH₄ 選択率は CO₂ 変換

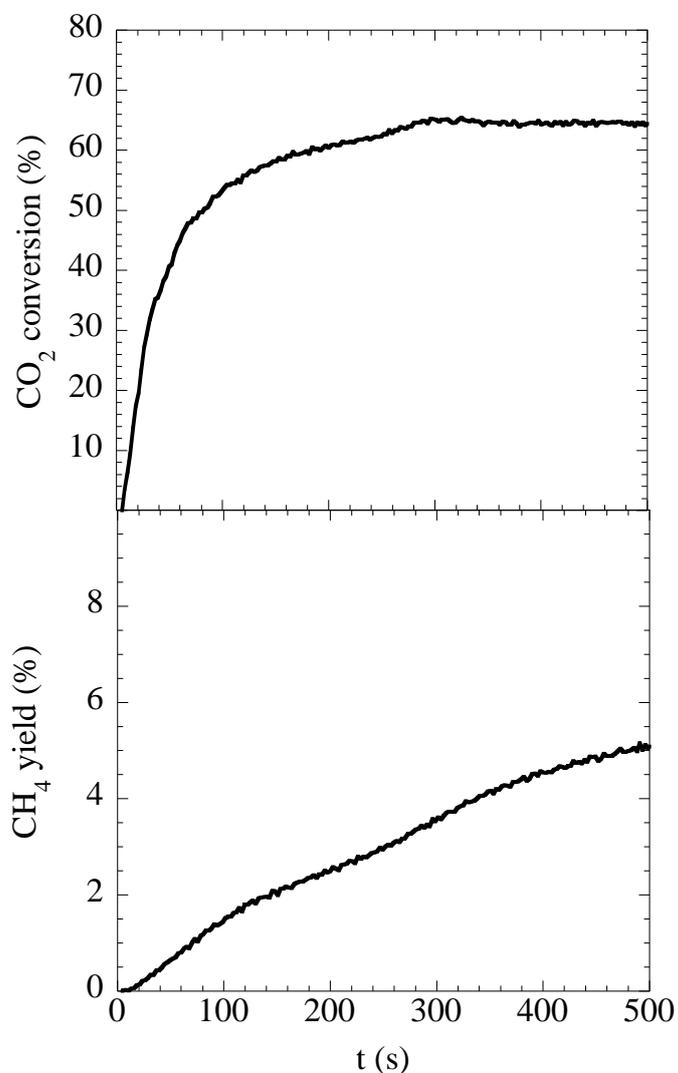


図 5.5 CO₂変換率，CH₄収率の時間依存性

率と比べて立ち上がりが遅く、CH₄が検出されたのは20 s以降であり、また増加も緩やかである。それぞれの時定数を導出すると、CO₂変換率の時定数は53.8 s、CH₄収率の時定数は656.6 sとなった。時定数については下記式によって導出した。

$$V = V_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \quad (5.1)$$

ここで、 V_0 は定常状態の値であり、 τ は時定数である。これらの時定数の違いは、CO₂が電子との衝突によって分解されるのに対し、CH₄が触媒上で生成されるため、表面反応速度に依存することを示している。20 sより前にCH₄が検出されないのは、後述するが、触媒に吸着した反応種の量が少なく、また触媒の温度も低いためであると考えられる。

5.2.2 触媒温度の上昇による表面反応速度の向上

図 5.6 に触媒温度の時間依存性を示す。触媒はプラズマからのイオン衝撃やサバテイエ反応の反応熱によって加熱される。表面反応速度は、下記アレニウスの式に従う。

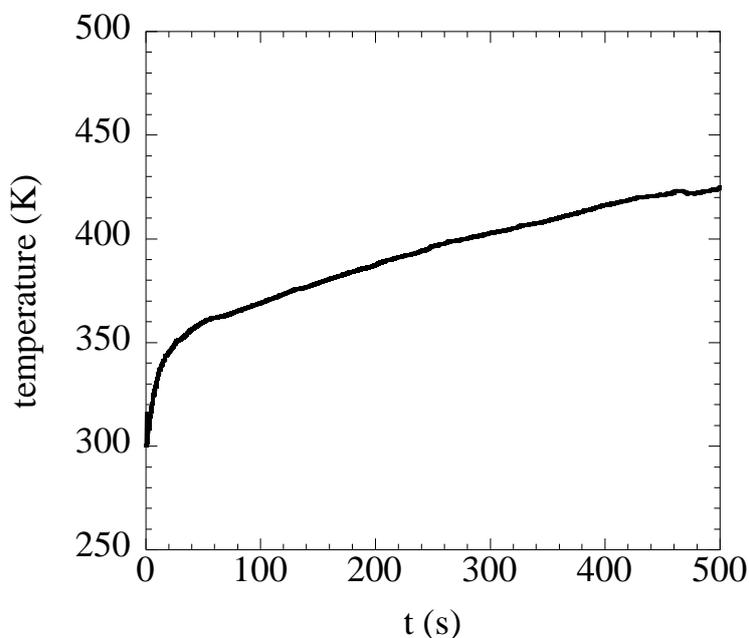


図 5.6 温度の時間変化

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5.2)$$

ここで、 k は表面反応速度定数、 A は頻度因子、 R は気体定数、 T は絶対温度である。この式は、温度の上昇によって触媒表面における反応物の衝突頻度が増加し、表面反応速度が増加することを示している。よって、図 5.6 に示すように、触媒温度は時間と共に増加するため、 CH_4 収率も増加する。

また、触媒の加熱への寄与分に関して計算を行った。まず、500s の間に発生した反応熱の総熱量について計算する。図 5.5 より、500s の時の CH_4 収率は 5% であるため、生成速度は 0.05 sccm である。つまり、500 s の間に生成される CH_4 総量は概算で $0.05 \times 500 / 60 / 2 = 0.208 \text{ scc}$ となる。ここで、反応熱は 165 kJ/mol であり、標準状態の理想気体 1mol の体積が 22.4L であることを用いると $165 \text{ kJ/mol} = 7.366 \text{ kJ/sL}$ となる。よって 500s の間に発生した反応熱による総熱量は 1.53 J となる。

次に、本研究で用いた触媒(Cu)の温度を上昇させるために必要な熱量を求める。Cu は比熱が $0.386 \text{ J/(g} \cdot \text{K)}$ であり、密度が 8.94 g/cm^3 であるため、その熱容量は $3.45 \text{ J/(K} \cdot \text{cm}^3)$ となる。グラウンド側に用いた Cu の体積は約 5.89 cm^3 であるため、これを 1K 上昇させるためには 20.325 J/K となる。本研究では 500 s の間に 120 K 温度が上昇しているため、気体分子やチャンバー(SUS)との熱量のやり取りがないとすると、500 s の間に 2.44 kJ の熱量が触媒に供給されたことになる。

これらの結果から、反応熱による熱量は触媒の加熱にほとんど寄与しておらず、反応熱の寄与 << プラズマの寄与であることが分かる。

5.2.3 プラズマによる反応種の生成

CH_4 生成速度は、触媒に吸着した反応種の量(式 5.2 の定数 A に相関)にも依存する。実際に反応種の特定はできていないが、ここでは CO の生成量と反応種の生成量に相関があるとして、考察を行う。

まず、図 5.7 に CO オングストロームバンドと呼ばれる CO 発光強度(450 nm)の時間変化を示す。この発光は励起状態である $\text{CO(B}^1\Sigma)$ から $\text{CO(A}^1\Pi)$ へ遷移する際に発する光である⁸¹⁾。CO(B)は以下の式によって生成される。

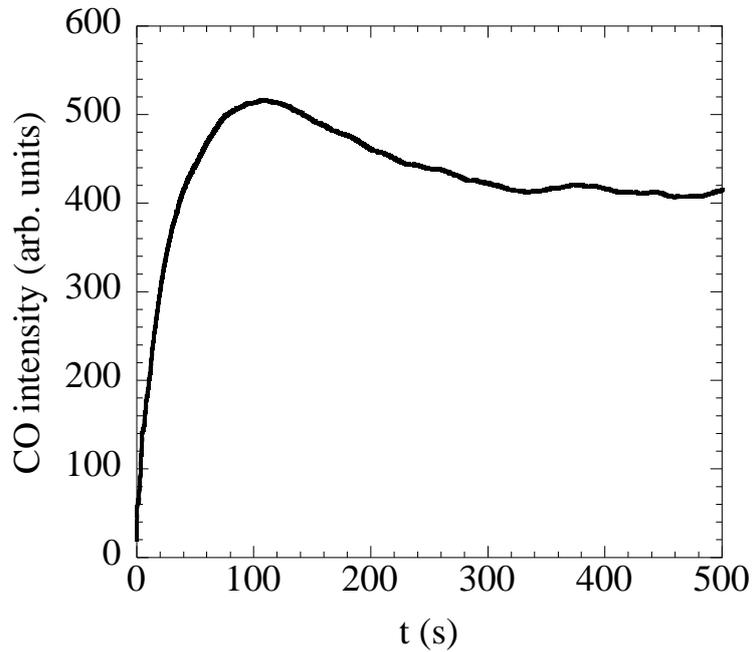


図 5.7 CO 発光強度の時間依存性



特に、式(5.4)で表される CO の基底状態である CO(X)と電子との衝突によって生じる反応が主であるため、CO 発光は CO 分圧に相関がある。しかし、CO(B)は他粒子との衝突によって発光を生じないまま消滅、あるいは励起レベルが変わる可能性がある。本条件下での CO(B)の他粒子との衝突頻度を概算したところ、約 39 MHz となった⁶⁴⁾。つまり、CO(B)が他粒子と衝突するまでの時間は約 25.6 ns となる。CO(B)の寿命は約 22.3 ns であるため、CO 発光は CO 分圧のみに依存するわけではないといえるが、ここでは圧力が一定であり、ガス組成も大きくは変化していないので、消光率の変化はほとんどないと考えられる。

CO 発光も CO₂ 変換率と同じく、100s 程で急激に増加する。これらの結果は、反応種量が 100 s で急激に増加していることを示唆している。ただし、CO₂ 発光の時定数は 19.8 s であり、CO₂ 変換率のそれより 1/3 ほど小さい。また、CO₂ 変換率の時間変化とは異なり、100 s 以降は徐々に減少している。その原因についてははっきりとは

分からないが、CO が CH₄ の生成に使われた、プラズマ中の電子密度、電子温度が変化した、といった理由が考えられる。

5.2.4 活性化エネルギーの導出

ここまでの結果をまとめると、以下のようになる。

1. $t = 0 \sim 20$ s ($T = 300 \sim 330$ K)の時

温度が 330 K 以下と低く、また反応種の量も少ないため CH₄ は生成されない。

2. $t = 20 \sim 100$ s ($T = 330 \sim 370$ K)の時

反応種量の増加と表面反応量の増加により、CH₄ 収率は急激に増加する。

3. $t = 100$ s (370 K)以降

反応種量は一定であるため CH₄ 収率は触媒温度の増加、つまり表面反応量の増加にのみ従い、CH₄ 収率は緩やかに増加する。

図 5.8 に温度と CH₄ 収率の関係を示す。温度が 330 K 以上にて CH₄ が検出され、温度の上昇と共に CH₄ 収率も増加していることが分かる。ここで、図 5.9 に CH₄ が生成されている領域、つまり温度が 330K 以上の領域で CH₄ 生成速度をアレニウスプロットしたものを示す。そして、反応速度が温度の上昇のみに依存する領域 3 において

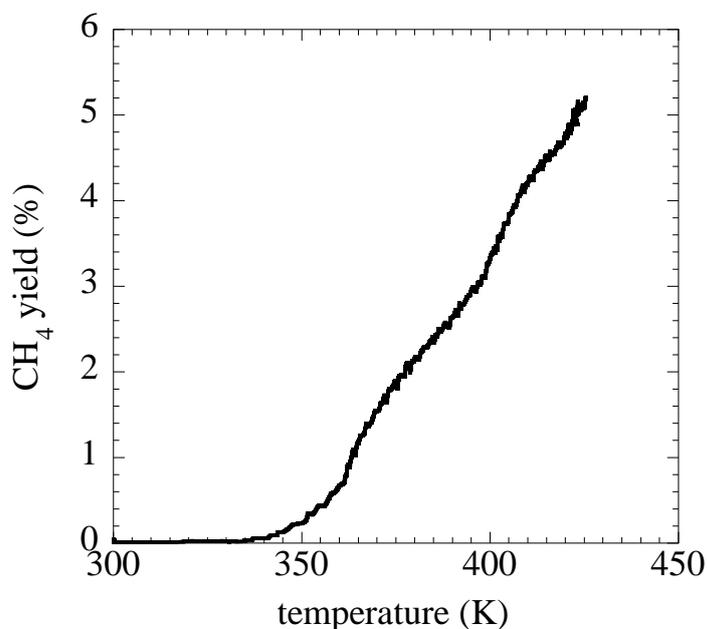


Fig. 5.8 温度と CH₄ 収率の関係

アレニウスの式より活性化エネルギーを導出したところ、 27.5 kJ/mol (0.28 eV)となった。そしてその切片(衝突頻度係数)は 4.86 であった。アレニウスプロットにおける切片は T が無限大の時の CH_4 生成速度を表しており、これより理論的に可能な CH_4 生成速度の限界を求めると、 129 sccm となった。第一章で述べたように、JAXA は火星における原料処理速度の目標値を 1000 kg/day としており、これは CH_4 生成速度 $3.0 \times 10^5 \text{ sccm}$ に相当する。この結果は、目標値を達成するために、反応種の触媒への吸着量、つまり反応種のフラックスを増加させることが必須であることを示している。また同時に、反応種のフラックスを増加させることができれば、触媒法よりはるかに低圧かつ低温にて高効率に CH_4 を生成できる可能性を示している。

実際に反応種のフラックスを増加させる手法としては、1. 反応種の生成領域から触媒表面までの距離を短くする、2. 高ガス流によって反応種を触媒表面へ吹き付ける、など装置の設計を考えるほか、高ガス流量かつ高電子密度によってプラズマによるガスの処理速度を向上させるといった実験条件を最適化していくことが考えられる。

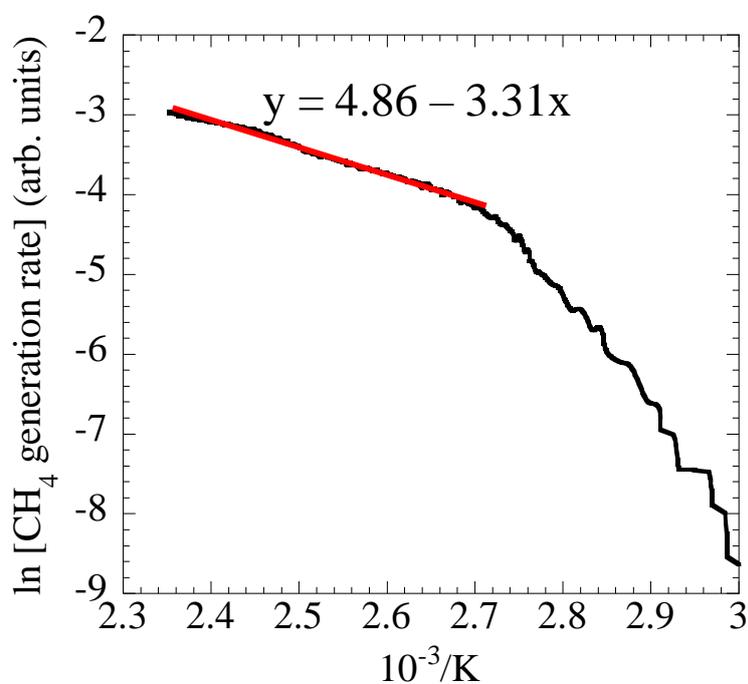


Fig. 5.9 CH_4 生成速度のアレニウスプロット

第 6 章

結論

6.1 結論

本論文では、世界のエネルギー問題に関して、発電、貯蔵の両面から取り組んだ成果に関して報告した。さらに、これらの技術を宇宙産業への応用する展望についても説明した。具体的な成果としては以下である。

・ 3.1 放電初期クラスタの除去

MHDPCVD 法において、QCM により膜中クラスタ混入量の放電時間依存性を測定した。その結果、放電初期に生じるクラスタが大量に上流領域へ流されていることを発見し、さらにこれを除去することによって光劣化の低減が可能であることを明らかにした。

・ 3.2 膜中クラスタ混入量のガス流速依存性

電力密度をパラメータとして、膜中クラスタ混入量のガス流速依存性を調べた。その結果、ガス流速を増加させることで膜中クラスタ混入量を低減できることを明らかにし、さらに DR_{radical} と SiH^* の関係を定量的に明らかにした。

・ 3.3 膜中クラスタ混入量のパワーヒステリシス

膜中混入クラスタ量と DR_{radical} にパワーヒステリシス性が存在することを明らかにした。このメカニズムははっきりとはわからないが、前条件で生じたクラスタが次条件でも残留することで、ヒステリシスが生じていると考えられる。

・ 4.1 CO_2 変換率 η の導出

二酸化炭素のメタン化において、プラズマを用いた場合の一時反応となる二酸化炭素と電子との衝突についてレート方程式を用いて検討した。その結果、ガス滞在時間と電子密度、またガスの分解係数が CO_2 変換率に影響することを式として示した。

・ 4.2. ヘリコンプラズマによるメタン化

高電子密度であるヘリコンプラズマを用いて、室温にて CO₂ 変換率 85%、CH₄ 選択率 35%を達成した。室温にてこのような効率を達成したことは他に類がない成果である。本研究で、プラズマのみを用いたメタン化の場合の電子密度、ガス滞在時間をパラメータとしたときの限界値が存在することを明らかにした。また、CO₂ 変換率の電力依存性から CO₂ の分解係数 K_{d-CO_2} を見積もった。

・ 5.1 プラズマと触媒の相互作用

CCP プラズマの電極上に触媒を設置し、プラズマと触媒の相互作用について調べた。本研究では SUS, Cu, Ni を検討し、結果 Cu が最も生成効率を向上させることが分かった。また、CO₂ 変換率、CH₄ 選択率共に高電力の時ほど高い値を示し、これは電子密度の増加による電子衝突反応の増加、また電極(触媒)の加熱が影響していると考えられる。

・ 5.2 プラズマと触媒の相互作用による活性化エネルギーの低減

CCP 電極上の触媒がプラズマ点灯から増加することを利用して、その時の CH₄ 生成速度の関係から活性化エネルギーを見積もった。結果、触媒のみを用いた時の活性化エネルギー約 100kJ/mol から 1/3 倍となる約 27.5kJ/mol まで減少していることを確認した。これはプラズマによる原料ガスのエネルギー上昇と触媒の低温活性化が影響していると考えられ、プラズマと触媒の相互作用による効率的なメタン生成実現の可能性を示唆している。

6.2 今後の課題

本研究の今後の課題について以下に述べる。

・ a-Si:H 太陽電池の高効率化

本研究では、クラスタの挙動について定量的に評価し、膜への混入量の低減に貢献した。その結果、光劣化 2.4%という世界最低の光劣化率を達成したが、未だ初期効率が低く、また製膜速度も遅いという問題がある。更なるコスト低減のため、これらの問題を解決することが求められる。また、クラスタの挙動についてもヒステリシスの生じるモデル等未だ詳細なところは分かっていないため、更なる実験を要する。

・ プラズマを用いた低温低圧における効率的なメタン生成

本研究では、室温レベルの低温にて CO₂ 変換率 85%、CH₄ 選択率 35%という他に類のない成果を達成したが、実用化のためには更なる効率が求められる。特に、CO₂ の処理速度は重要であり、高流量において高い変換効率を達成することが必須である。高流量にするとガス滞在時間が減少し、変換効率が低下してしまうため、低電子密度、高ガス滞在時間という条件でも効率よく変換できるような装置を考える必要がある。また、プラズマと触媒の相互作用メカニズムを解明するというのも、本研究への応用へはもちろん、多方面への応用も広いため、今後研究を進めていくべき分野である。

参考文献

- 1) IPCC 第 4 次評価報告書
- 2) 小長井誠, 薄膜太陽電池の基礎と応用—環境にやさしい太陽光発電の新しい展開,
オーム社
- 3) 鯉沼秀臣, 現代化学, 23 (2009).
- 4) 松田彰久, アモルファス半導体, 培風館.
- 5) 松田彰久, 応用物理 68, 57(1999) .
- 6) D.L. Staebler and C.R. Wronski, Appl. Phys. Lett. **31**, 292-294 (1977).
- 7) R.E.I. Schropp and M. Zeman, Amorphous and Microcrystalline Silicon Solar Cells:
Modeling, Materials and Device Technology, Kluwer Academic Publishers, Boston,
1998, p. 99.
- 8) M. Zeman, G. van Elzakker, P. Sutta, O. Isabella, and J. Krc, Informacije MIDEM **39**,
223-230 (2009).
- 9) A. Chowdhury, S. Mukhopadhyay, and S. Ray, Solar Energy Mater. and Solar Cells **93**,
597-603 (2009).
- 10) P. Stradins, Proc. 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 142-145 (2010).
- 11) H. Inoue, K. Tanaka, Y. Sano, T. Nishimura, A. Teramoto, M. Hirayama, and T. Ohmi,
Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 036502 (2011).
- 12) M. Stutmann, W.B. Jackson, and C.C. Tsai, Phys. Rev. B **32**, 23 (1985).
- 13) M.J. Powell and S.C. Deane, Phys. Rev. B **53**, 10121 (1996).
- 14) H.M. Branz, Phys. Rev. B **59**, 5498 (1999).
- 15) T. Nishimoto, M. Takai, H. Miyahara, M. Kondo, and A. Matsuda, J. Non-Cryst. Solids
299-302, 1116-1122 (2002).
- 16) S. Shimizu, H. Miyahara, M. Kondo, and A. Matsuda, J. Non-Cryst. Solids **338-340**, 47-
50 (2004).
- 17) S. Shimizu, A. Matsuda, and M. Kondo, J. Appl. Phys. **101**, 064911 (2007).

- 18) T. Matsui, H. Sai, K. Saito, and M. Kondo, Technical digest of 21th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-21), Fukuoka Japan, 4A-20-03 (2011).
- 19) K. Koga, Y. Matsuoka, K. Tanaka, M. Shiratani, and Y. Watanabe, Appl. Phys. Lett. **77**, 196-198 (2000).
- 20) S. Nunomura, M. Kita, K. Koga, M. Shiratani, Y. Watanabe, J. Appl. Phys. **99**, 83302 (2006).
- 21) T. Takagi, H. Hayashi, G. Ganguly, M. Konda, and A. Matsuda, Thin Solid Films **345**, 75-79 (1999).
- 22) K. Koga, N. Kaguchi, M. Shiratani, and Y. Watanabe, J. Vac. Sci. Technol. A. **22**, 1536 (2004).
- 23) M. Shiratani, K. Koga, N. Kaguchi, K. Bando, and Y. Watanabe, Thin Solid Films **506–507**, 17 (2006).
- 24) K. Koga, T. Inoue, K. Bando, S. Iwashita, M. Shiratani, and Y. Watanabe, Jpn. J. Appl. Phys. **44**, L1430 (2005).
- 25) W. M. Nakamura, H. Matsuzaki, H. Sato, Y. Kawashima, K. Koga, and M. Shiratani, Surface and Coating Technologies **205**, S241-S245 (2010).
- 26) Y. Kim, K. Hatozaki, Y. Hashimoto, H. Seo, G. Uchida, K. Kamataki, N. Itagaki, K. Koga, and M. Shiratani, Proc. Mater. Res. Sympo. **1426**, 307 (2012).
- 27) Y. Kim, K. Hatozaki, Y. Hashimoto, Seo, G. Uchida, K. Kamataki, N. Itagaki, H. Seo, K. Koga, and M. Shiratani, Jpn. J. Appl. Phys. **52**, 01AD01 (2013).
- 28) 一般財団法人 日本エネルギー経済研究所, 我が国における Power to Gas の可能性 (<https://eneken.ieej.or.jp/data/6442.pdf>).
- 29) Agentur für Erneuerbare Energien, Storage Capacity Systems chart, (<https://www.unendlich-viel-energie.de>)
- 30) みずほ情報総研, Power to Gas が変える未来 (<https://www.mizuho-ir.co.jp/publication/column/2015/kankyo1224.html>).

- 31) S. Ronsch, J. Schneider, S. Matthischke, M. Schluter, M. Gotz, J. Lefebvre, P. Prabhakaran, S. Bajohr, *fuel* **166**, 276 (2016).
- 32) 藤田 進一郎, 金属触媒上における CO₂ 水素化反応の機構に関する研究, 1995
- 33) K.P. Brooks, J. Hu, H. Zhu, and R.J. Kee, *Chem. Eng. Sci.* **62**, 1161 (2007).
- 34) J. Hu, K.P. Brooks, J.D. Holladay, D.T. Howe and T.M. Simon, *Cat. Today* **125**, 103 (2007).
- 35) N. Perkas, G. Amirian, Z. Zhong, J. Teo, Y. Gofer, and A. Gedanken, *Cat. Letters* **130**, 455 (2009).
- 36) E. D. Park, D. Lee, H. C. Lee, *Cat. Today* **139**, 280 (2009).
- 37) D. J. Goodman, “Methanation of Carbon Dioxide”, UCLA Electronic Theses and Dissertations, (2013).
- 38) Y. Zeng and X. Tu, *IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE* **44**, 4 (2016).
- 39) M. Kano, G. Satoh, and S. Iizuka, *Plasma Chem. Plasma Process* **32**, 177 (2012).
- 40) 内閣府宇宙戦略室 資料 4, 我が国宇宙輸送システムを検討する視点, 2013.
- 41) Journey to Mars Overview (<https://www.nasa.gov/content/journey-to-mars-overview>).
- 42) 宇宙航空研究開発機構, 国際宇宙探査に必要な技術について
(http://www.mext.go.jp/b_menu/shingi/gijyutu/gijyutu2/071/shiryo/_icsFiles/fieldfile/2014/10/02/1352192_2.pdf)
- 43) G. Etiope, B.L. Ehlmann, and M. Schoell, *Icarus* **224**, 276 (2013).
- 44) 「地産地消型」探査技術 研究課題 ⑮ 資源利用プロセス技術の研究.
- 45) 島明日香, 桜井誠人, 曾根理嗣, 大西充, 米田晶子, 阿部孝之, *日本マイクログラフィティ 応用学会誌*第 30 卷 2 号 (2013).
- 46) K. Koga, T. Inoue, K. Bando, S. Iwashita, M. Shiratani, and Y. Watanabe, *Japanese Journal of Applied Physics* **44**, L1430 (2005).
- 47) K. Koga, Y. Matsuoka, K. Tanaka, M. Shiratani, Y. Watanabe, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 196 (2000).
- 48) M. Shiratani, H. Kawasaki, T. Fukuzawa, H. Tsuruoka, T. Yoshioka, Y. Watanabe, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1900 (1994).

- 49) M. Shiratani, H. Kawasaki, T. Fukuzawa, T. Yoshioka, Y. Ueda, S. Singh, Y. Watanabe, J. Appl. Phys. **79**, 104 (1996).
- 50) H. Sato, Y. Kawashima, M. Tanaka, K. Koga, W.M. Nakamura, and M. Shiratani, J. Plasma Fusion Res. **8**, 1435 (2009).
- 51) K. Koga, Y. Matsuoka, K. Tanaka, M. Shiratani, and Y. Watanabe, In situ observation of nucleation and subsequent growth of clusters in silane radio frequency discharges, Appl. Phys. Lett. **77**, 196-198 (2000).
- 52) M. Takai, T. Nishimoto, M. Kondo, and A. Matsuda, Effect of higher-silane formation on electron temperature in a silane glow-discharge plasma, Appl. Phys. Lett. **77**, 2828-2830 (2000).
- 53) H. Kawasaki, J. Kida, K. Sakamoto, T. Fukuzawa, M. Shiratani, and Y. Watanabe, J. Appl. Phys. **83**, 5665-5669 (1998).
- 54) Y. Matsuoka, M. Shiratani, T. Fukuzawa, Y. Watanabe, and K.S. Kim, Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 4556-4560 (1999).
- 55) S. Nunomura, M. Kita, K. Koga, M. Shiratani, and Y. Watanabe, J. Appl. Phys. **99**, 83302 (2006).
- 56) K. Koga, N. Kaguchi, K. Bando, M. Shiratani, and Y. Watanabe, Rev. Sci., Instrum. **76**, 113501 (2005).
- 57) J. Perrin, M. Shiratani, P. Kae-Nune, H. Videlot, J. Jolly, and J. Guillon, J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 278 (1998).
- 58) S. Iwashita, H. Miyata, K. Koga, M. Shiratani, N. Ashikawa, K. Nishimura, A. Sagara, A. Komori, and LHD Experimental Group, Plasma Fusion Res. **8**, 308 (2009).
- 59) M. Tateishi, K. Koga, R. Katayama, D. Yamashita, K. Kamataki, H. Seo, N. Itagaki, M. Shiratani, N. Ashikawa, S. Masuzaki, K. Nishimura, and A. Sagara, J. Nuclear Mater. **463**, 865 (2015).
- 60) M. Tateishi, K. Koga, D. Yamashita, H. Seo, N. Itagaki, M. Shiratani, N. Ashikawa, S. Masuzaki, K. Nishimura, and A. Sagara, J. Phys.: Conf. Series **518**, 012009 (2014).
- 61) G. Sauerbrey, Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur

- Mikrowägung, *Z. Phys.* **155**, 206 (1959) [in German].
- 62) プラズマ・核融合学会, プラズマの生成と診断, コロナ社.
- 63) F. P. Epailard and M. Aouinti, *Plasmas Polym.* **7**, 1 (2002).
- 64) F. Di Teodoro, J. E. Rehm, R. L. Farrow, and P. H. Paul, *The Journal of Chemical Physics* **113**, 3046 (2000).
- 65) R. L. Day, R. J. Anderson, and F. A. Sharpton, *J. Chem. Phys.* **69**, 5518 (1978).
- 66) JAIMA, 四重極質量分析計の原理と応用, www.jaima.or.jp/jp/basic/mass/qms.html.
- 67) Hakuto 科学機器, 四重極質量分析計の基礎・原理,
<http://www.g5-hakuto.jp/Fundamental/FN1-1.htm>
- 68) Stanford Research Systems, QMS 100 Series Gas Analyzer, User's Manual.
- 69) 長島珍男, 工学のための分析化学, サイエンス社.
- 70) Y. Kim, K. Hatozaki, Y. Hashimoto, Seo, G. Uchida, K. Kamataki, N. Itagaki, H. Seo, K. Koga, and M. Shiratani, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 01AD01 (2013).
- 71) H. Fujiwara, Y. Toyoshima, M. Kondo, and A. Matsuda, *Phys. Rev. B* **60**, 13598-13604 (1999).
- 72) J. Perrin, *Dusty Plasmas: Physics, Chemistry, and Technological Impact in Plasma Processing* (ed. A. Bouchoule), Chapter 2, Wiley, Chichester, 1999.
- 73) M. Shiratani, T. Fukuzawa, K. Eto, and Y. Watanabe, *Detection of Negative Ions in a Helium-Silane RF Plasma*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L1791 (1992).
- 74) M. Stuckelberger, Y. Riesen, M. Despeisse, J. -W. Schuttauf, F. -J. Haung, and C. Ballif, *J. Appl. Phys.* **116**, 094503 (2014).
- 75) Pavan Siamchai and Makoto Konagai, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3468 (1995).
- 76) T. Kozak and A. Bogaerts, *Plasma Sources Sci. Technol.* **24**, 015024 (2015).
- 77) V. D. Rusanov, A. A. Fridman, and G. V. Sholin, *Usp. Fiz. Nauk* **134**, 185 (1981).
- 78) A. Berthelot and A. Bogaerts, *Plasma Sources Sci. Technol.* **25**, 045022 (2016).
- 79) Y. Zeng and X. Tu, *IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE* **44**, 4 (2016).
- 80) 高木 浩一, 佐山 国央, 高橋 淳, 藤原 民也, 永田 雅克, 小野 幹幸, Muaffaq Achmad Jani, *電気学会論文誌 A* **117**, 1077-1083 (1997).

81) Y. Du, K. Tamura, S. Moore, Z. Peng, T. Nozaki, P. J. Bruggeman, *Plasma Chem. Plasma Process* 37, 29-41 (2017).

謝辞

本研究を遂行するにあたり、白谷正治教授には懇切かつ丁寧にご指導頂きました。さらに、国内外での学会や出張、共同研究等、とても貴重な機会を与えて頂きました。心から感謝申し上げます。

古閑一憲准教授には、研究に関して様々な面でご指導頂きました。実験を進める上で、昼夜、休日を問わず、その都度適切なアドバイスを頂き、研究に取り組む姿勢など様々なことを学ばせて頂きました。深く感謝致します。

共同研究では、太陽電池の分野ではPVTEC、産業技術総合研究所、三菱重工業株式会社の方々に、また、メタン化の分野ではJAXAの方々に大変お世話になりました。厚く御礼申し上げます。

山下大輔技術職員には、実験の際の立会、部品の発注等、実験面でご協力して頂きました。工作工場の和泉氏、松崎氏には、工作過程で多くの御指導を頂きました。厚く御礼申し上げます。

秘書の大西千鶴氏、小西桂子氏には、会議の運営や旅費の工面など、特に学会方面の関係で大変お世話になりました。厚く御礼申し上げます。

同研究室の学生の方々には、研究における議論や実験補助等、様々な面で協力して頂き、さらに学生生活を送る上でも大変お世話になりました。誠に感謝致します。

最後に、長きにわたり多大なる支援を頂いている両親へ謝意を表し、本論文の締めとさせていただきます。皆様のお力添えに心から感謝申し上げます。

2017年12月 都甲 将