

博士学位授与論文の内容の要旨および審査の結果の要旨

成 蹊 大 学

学位規則（昭和 28 年 4 月 1 日文部省令第 9 号）第 8 条の規定による公表を目的として、本学において博士の学位を授与した者の論文内容の要旨および論文審査の結果の要旨を次のとおり掲載する。学位記番号に付した甲は本学学位規則第 3 条第 3 項によるものである。

氏 名（本籍）	菊池 宏
学 位 の 種 類	博士（工学）
学 位 記 番 号	甲第55号
学位授与年月日	2005年3月31日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当者
学 位 論 文 題 目	高分子 / 液晶複合材料系を用いた光機能素子とそのディスプレイ応用 に関する研究
論 文 審 査 委 員	主査 滝沢 國治 委員 工藤 正博・馬場 茂・窪田 悟 會田 田人（大阪市立大学大学院工学研究科教授）

〔論文内容の要旨〕

情報を視覚的に人に伝えるヒューマンインターフェースとしてのディスプレイは、テレビ放送・通信・コンピュータなどの各種メディアの普及とともに成長・発展し、今日の高度情報化社会において必要不可欠な存在となっている。現在ディスプレイはフラットパネルの時代へ突入し、液晶ディスプレイがその中心的役割を担っている。しかし、現状の液晶ディスプレイは、高品位の静止画像を表示できるものの動画像表示は十分な性能にはなく、この課題を解決しない限り、今後の普及・発展に陰りが出てくると予想されている。

本研究の目的は、液晶ディスプレイの抱える最大の課題である動画像の高画質化に向け、液晶材料・デバイスの立場から、液晶ディスプレイの応答速度の抜本的改善を図ることである。

申請者は本研究において、高分子 / 液晶複合材料系から

なる 2 種類の高速液晶光学素子を考案・開発するとともに、それを用いた投射型ハイビジョンディスプレイを世界に先駆けて開発し、それらの高品質な動画像表示機能を明瞭に示した。この研究では、高分子・液晶の微小界面における 3 次元配向という新しい液晶分子制御技術が材料・デバイス面から提案されており、その成果は学術的・産業的に重要である。この技術は現状の液晶ディスプレイ改良に資するだけでなく、印刷物の代替としてのフレキシブルディスプレイ、スーパーハイビジョンや超高臨場感映像表示に用いられる大画面ディスプレイおよび新しい光機能デバイスの創製に繋がるものである。

本論文は、全 8 章で構成されている。第 1 章は序論であり、第 2 章では高分子とネマティック液晶からなる 2 種類の高分子 / 液晶複合膜の構造、そのプロセス技術および基本画像表示特性が詳述されている。第 3 章と第 4 章では、規則的な高分子壁構造の中にネマティック液晶を

閉じ込めた高分子/液晶複合膜の電気光学特性とその高速光変調素子への応用が述べられている。第5章から第7章では不定形な構造を持つ高分子膜にネマティック液晶が分散した高分子/液晶複合膜の電気光学特性、高分子/液晶複合膜と非晶質の窒化シリコン膜(a-SiN:H膜)からなる空間光変調素子およびこの空間光変調素子を用いた投射型ハイビジョンディスプレイに関する先駆的な研究成果が詳細に述べられている。第8章は総括である。

各章の概要を以下に記す。

第1章では、液晶ディスプレイおよび液晶材料の課題と将来の方向を示すことにより、本研究の背景と目的を明確にしている。

第2章では、高速動作を可能とする2種類の高分子/ネマティック液晶複合膜の構造と構造制御に関する実験結果を述べ、動画像表示に関する基本特性を評価している。2種類の高分子/液晶複合膜はいずれも光重合相分離法で形成される。高分子分散構造型複合膜は、モノマーとネマティック液晶の混合液を2枚の透明電極付ガラス基板の間に注入し、これに紫外線を均一に照射することで形成される。光重合相分離のパラメータ(光硬化性モノマーと液晶の配合比、紫外線強度、温度)で重合速度を制御し、高分子マトリックス中に液晶粒子がランダムに分散したドロップレット型および高分子が3次元網目状に分散したネットワーク型など様々な高分子形態が得られる。申請者は前述のパラメータを制御して微細な高分子分散構造型複合膜を作り、この材料が高精細な動画像表示に適した特性(100 lp/mm以上の高い空間解像度と10ms以下の高速応答性)をもつことを初めて明らかにした。またパターン化された紫外線照射をモノマー・ネマティック液晶混合液に照射すると、高分子壁構造型複合膜が形成される。この複合膜では、空間変調された光重合反応によりモノマーと液晶の拡散が誘起され、露光部分の高分子壁構造と未露光部分の液晶領域が自発的に成長発展するモデルが実験的に示された。ここで得られた新しい知見は、液晶配向の3次元制御や新構造の液晶複合膜の創出に繋がるものである。また高分子/液晶複合膜の作製プロセスは、プラスチック基板上の有機トランジ

スタの形成プロセスとも整合性があり、フレキシブルディスプレイへの応用の可能性も秘めている。

第3章では、2章で提案された高分子壁構造型液晶複合膜の応答速度を改善するため、高分子壁面自体でも十分に液晶分子を配向規制できる3次元配向場の形成技術が提案されている。申請者は局所的な光重合相分離法と電場配向法を組み合わせた新しいプロセスを考案し、配向性を有する高分子壁構造型液晶複合膜を試作した。壁材料として液晶性モノマーを用いた実験では、基板界面の配向状態と作製時の電場条件により高分子壁構造の配向性を制御できることを顕微レーザーラマン分光法の定量評価により解明している。さらに、高分子壁面でのアンカリング強度を測定し、通常のラビング処理の配向膜に比べその規制力はやや小さいが、液晶分子を容易に配向できることを明らかにした。その結果、ガラス基板界面からの通常の配向規制力と高分子界面からの配向規制力により、薄い高分子壁構造で囲まれた狭い空間に3次元配向場が形成されることが明らかになった。この3次元配向場技術は様々なサイズの空間に閉じ込められた液晶分子の3次元配向制御を可能とするものであり、ディスプレイのみならず多様な光情報処理技術への展開が期待される。

第4章では、第3章の3次元配向場技術のベンド配向型液晶セルへの応用が試みられた。従来のベンド配向液晶セルは、ネマティック液晶系で最速の応答速度を有するが、無電圧時のスプレイ状態から電圧印加時のベンド状態に転移するのに、数10秒の時間と非常に大きな初期駆動電圧を必要とするため、その実用化が阻まれていた。申請者は、3次元配向場技術を利用して無電圧時にもネマティック液晶をベンド配向させることに成功し、光変調度80%、応答速度1msecという特筆すべき成果を挙げた。この新しいベンド配向型液晶セルは、一度ベンド配向に転移させると電圧を切ってもベンド配向を維持するため、初期転移のための特殊な駆動回路が不要であり、通常のTFTによる表示が可能である。今後、本研究の新規ベンド配向液晶セルは、直視型液晶テレビをはじめとする各種の動画対応ディスプレイとして幅広い応用

が期待できる。例えば、高分子構造のもつ機械的強度を積極的に活用したフレキシブルディスプレイや高速応答性を利用した高精細画像表示可能なフィールド色順次表示方式への応用も考えられる。

第5章では、第2章で示された高分子分散構造をもつ液晶複合膜の光散乱現象が詳細に検討されている。光散乱係数の膜厚依存性と波長依存性の測定結果により、ドロップレット型では、基板界面と中間層での散乱効果が異なり、均一なサイズの液晶粒径が高分子マトリックス中に形成されるには粒径サイズ(一般的には数 μm 以下)に対して2倍以上の相分離空間が必要であることが示された。一方、ネットワーク型では、基板界面と膜内部における散乱機構は均一であり大きな光散乱係数を持ち、高分子の複雑な形態により高分子と液晶の間の屈折率不整合状態が種々のサイズで生じていることが示された。本研究で得られた以上の結果は、今後の高輝度・大画面プロジェクターやフレキシブルディスプレイなど光散乱型表示素子の設計指針として非常に重要な知見となっている。

第6章では、第2章および第5章で示された高速・高輝度表示を可能とする高分子分散構造をもつ液晶複合膜の表示素子への応用が述べられている。表示素子として、液晶複合膜・光導電層・誘電体ミラー・光吸収層の積層構造からなる新しい光書込み型空間光変調素子が設計・試作され、その基本特性が評価された。申請者は、散乱光を遮断する構造を持つシュリーレン投射光学系と空間光変調素子を組み合わせれば、偏光板を用いずに高精細な動画像を表示できることを初めて明らかにした。この投射システムは、光利用効率が高く(反射率60%以上)、 a-SiN:H 膜を光導電層(厚さ40 μm)として用いているため高感度(書込み光強度:1 mW/cm^2)である。また、複合膜構造の微細化と各構成材料の比抵抗の最適化により、高い解像度(50 lp/mm)特性を達成した。試作された素子は、高速性に加え、高輝度・高解像度という優れた画像表示能力を備えており、今後の映像表示システム研究にインパクトを与える可能性をもつ。

第7章では、高速応答の空間光変調素子を用いた投射型ハイビジョンディスプレイの設計・試作および画質評価結果が述べられている。フルカラー表示用の3枚の空間光変調素子、シュリーレン投射光学系、および液晶パネルで構成された光書込み型プロジェクターを設計・試作し、光散乱型表示方式として世界で初めてハイビジョン対応の高精細画像表示を実現した。試作ディスプレイでは、光利用効率とコントラストとの関係はほぼ設計通りの特性となり、本研究で提示した解析手法、デバイスおよびシステム作製手法が妥当なことが明らかになった。この投射型ディスプレイは、高輝度かつ大画面ディスプレイを実現する有力技術の一つと考えられ、今後の高臨場感大画面ディスプレイをはじめとする映像表示システムに与える影響は大きい。

第8章では、本研究における結論と今後の展開の可能性が総括されている。

以上述べたように、申請者は高分子/液晶複合材料系のもつ3次元液晶配向機能に着目し、これを利用した高速液晶光変調素子の考案・開発、ディスプレイの設計・試作および画質評価まで一連のディスプレイ研究に取り組んだ。審査委員の知る限り、材料開発からディスプレイ開発まで一貫して研究した事例は、この研究がはじめてである。材料・デバイスに関する深い知識・技術および高精細画像を評価できる豊かな感性を併せ持つ申請者の特徴が遺憾なく発揮された研究である。本論文で述べられている複合材料系の形成プロセス、光制御のキャラクター化に関する新しい知見、および2種類の光機能素子の新規性および有用性は非常にオリジナリティの高い研究内容である。これらの研究成果は、高画質の動画ディスプレイをはじめ、将来のディスプレイとして模索がはじまったフレキシブルディスプレイや高臨場感用途の大画面ディスプレイに極めて有効な技術である。さらに、本研究によって得られた材料創製並びに新光機能性に関する結果は、複合材料系で創製されるナノ構造デバイス、フォトリソグラフィ、3次元記録媒体などディスプレイ用途以外の他の先端研究分野へも展開可能である。本研究の成果は、次世代ディスプレイ並びに先端光機能デバイスなどの発展の1つの指針を与えるものであり、その工学的意義はきわめて大きい。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として十分に値するものと認める。

〔論文審査の結果の要旨〕

学位規則第7条第2項に基づき、次のように最終試験を実施した。

- (1) 論文内容に関する口頭発表を行わせ、これを中心とした口述試験。
- (2) 専門科目（物理情報工学関連科目）についての口述試験。

以上の結果、学位申請者は博士（工学）の学位をうけるのに十分な学力を有し、最終試験に合格したことを認める。

博士学位授与論文の内容の要旨
および審査の結果の要旨

博士学位授与論文の内容の要旨および審査の結果の要旨

成 蹊 大 学

学位規則（昭和 28 年 4 月 1 日文部省令第 9 号）第 8 条の規定による公表を目的として、本学において博士の学位を授与した者の論文内容の要旨および論文審査の結果の要旨を次のとおり掲載する。学位記番号に付した甲は本学学位規則第 3 条第 3 項によるものである。

氏 名（本籍）	武田 洋一
学 位 の 種 類	博士（工学）
学 位 記 番 号	乙第62号
学位授与年月日	2005年3月9日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当者
学 位 論 文 題 目	シリカゲル，セルロースイオン交換体およびイオン交換樹脂を用いた有価金属元素の液体クロマトグラフに関する研究
論 文 審 査 委 員	主査 加藤 明良 委員 樋口 亜紺・坪村 太郎 長谷川 正（東京学芸大学自然科学系長教授）

〔論文内容の要旨〕

本論文は、有価金属元素の分離に有効な液体クロマトグラフ系の開発とそれら液体クロマトグラフィーの分離性能に関する基礎的知見を得ることを目的としたもので、工業的に利用価値の高い金属元素群として、希土類元素、アルカリ土類金属元素、ジルコニウムおよびハフニウム、貴金属元素に着目し、それら金属元素を含む工業材料や原料物質中の成分の分離分析や、それら金属元素の分離精製・回収に適用しうる新規な液体クロマトグラフ系を考案し、その有効性を検証している。

本論文は、6 章より構成されており、第 1 章の緒言に続き、第 2 章では、シリカゲルまたはカルボキシメチルセルロースを固定相に、無機塩類水溶液を移動相に用いた液体クロマトグラフィーが希土類元素の相互分離に有効であること、第 3 章ではシリカゲルと過塩素酸ナトリ

ウム水溶液とからなる液体クロマトグラフ系においてアルカリ土類金属元素の相互分離が可能であること、さらに第 4 章では、シリカゲルと硝酸・過酸化水素溶液を用いた液体クロマトグラフィーが、ジルコニウム、ハフニウムおよびそれら 2 元素と随伴・共存しうる多数の金属元素との間の 3 成分分離に有効であることが、それぞれ示されている。5 章は、貴金属元素であるロジウム、イリジウム、金、白金およびパラジウムを対象とした陰イオン交換クロマトグラフィーに関するものであり、ロジウムおよびイリジウムの高性能分離と、大量ベースメタルからの金、白金、パラジウムの分離および完全回収が可能な液体クロマトグラフ系をそれぞれ開発するとともに、貴金属回収工場廃液中の微量の金、白金およびパラジウムの分離・回収および定量を行っている。最後に第 6 章結言にて全体を総括している。

第 1 章「緒言」では、有価金属元素を含む工業材料の

成分分析技術やそれら金属元素の分離精製・回収技術の科学技術の発展における重要性に触れた後、液体クロマトグラフィーを利用した分離法、分離分析法の発展の歴史と現状、金属元素の分離に対する有効性と意義を述べている。さらに、液体クロマトグラフ分析の現在における代表的な形態である、高速液体クロマトグラフィーと薄層クロマトグラフィーについて、それぞれの長所・短所に言及し、高速液体クロマトグラフィーが分離の再現性の良さや様々な定量法との併用の容易さなどの点で特に優れているのに対して、薄層クロマトグラフィーは簡便性や多試料同時処理が可能などの観点から新規な分離系の探索や開発に適することを指摘している。さらに、「本研究の背景と概要」においては、各金属元素群について、それらの工業的利用価値および従来の分離分析法・分離回収法における問題点と課題を明確化している。

本論文の第2章から第4章では、薄層クロマトグラフィーの利点を活かし、既存の液体クロマトグラフ系の問題点を解決するための新規分離系の開発が行われている。第2章「希土類元素の薄層クロマトグラフィー」では、化学的性質が酷似しているため相互分離がきわめて困難な希土類元素の分離に関して述べている。希土類元素は多くの工業材料において重要な役割を果たしているが、その相互分離法として効果的な液体クロマトグラフィーの中でも代表的な方法である陽イオン交換クロマトグラフィーや抽出クロマトグラフィーは希土類3価陽イオンが錯形成剤や抽出剤と安定な錯体を生成する反応を利用していること、そのことが希土類元素の検出や定量に対する妨害要因となって検出・定量方法の選択に制限を与えていることに着目し、複雑な錯形成剤や抽出剤を使用しない分離系を構築している。

2.1「シリカゲル-硝酸アンモニウム水溶液系における希土類元素の薄層クロマトグラフの挙動と分離」では、弱酸性陽イオン交換体であるシリカゲルと硝酸アンモニウム水溶液を用いて、希土類元素の液体クロマトグラフ挙動を薄層クロマトグラフィーによって調べている。この系では、希土類元素の吸着が、シリカゲル表面のシラノール基に対する陽イオン交換作用と錯生成反応に基づくこと、その結果、従来の陽イオン交換クロマトグラ

フィーとは逆の選択性を与えるとともに、隣接元素を含む希土類混合物の相互分離が達成されることが示されている。

2.2「希土類元素の塩類水溶液系シリカゲル薄層クロマトグラフィーにおけるシリカゲルのアミン処理の効果」では、無機塩類水溶液系シリカゲル薄層クロマトグラフィーでの利用に適したシリカゲルを得る方法として、アミン水溶液による前処理法を考案している。この前処理法によって希土類元素に対するシリカゲルの吸着性能を自在に制御しうることが示され、また、希土類元素のクロマトグラフ挙動の高い再現性を確立している。

2.3「シリカゲル-アルカリ土類金属硝酸塩水溶液系における希土類元素の薄層クロマトグラフの挙動と分離」では、2.2で確立された前処理法を適用したシリカゲルを用いて、アルカリ土類金属硝酸塩水溶液系における希土類元素の液体クロマトグラフ挙動を詳細に調べ、希土類元素の分離機構を詳細に考察している。

2.4「カルボキシメチルセルロース-ナトリウム塩水溶液系における希土類元素の薄層クロマトグラフの挙動とイットリウムの特異的分離」では、弱酸性陽イオン交換体であるカルボキシメチルセルロースを固定相に用いて塩化ナトリウムおよび硝酸ナトリウム水溶液系からの希土類元素の吸着挙動が調べられている。本章では、希土類元素の中でも工業的利用価値が高いイットリウムを希土類元素から分離する技術の重要性、および、イットリウムが多くの分離系においてイオン半径の近い重希土類元素に随伴する挙動を示すことが指摘されている。これに対して、カルボキシメチルセルロースと塩化ナトリウム水溶液からなる液体クロマトグラフ系では、イットリウムが軽希土類元素であるランタンと似た挙動を示すので、ランタンを除くすべての希土類元素から分離可能であることが示されている。また、硝酸ナトリウム水溶液系と塩化ナトリウム水溶液系における希土類元素の挙動の違いを利用して二次元展開薄層クロマトグラフィーによって全希土類元素混合物からのイットリウムの分離が達成されている。

第3章「アルカリ土類金属元素の薄層クロマトグラフィー」では、チタン酸バリウム系誘電材料などのアルカ

リ土類金属元素を主成分とする工業材料中の成分の分離分析に適用しうる液体クロマトグラフ系として、過塩素酸ナトリウム水溶液とシリカゲルからなる分離系が考案されている。一般に、工業材料中の主成分元素に比較して不純物や添加物などの微量成分の存在比は著しく小さいことが多いため、分離分析に際しては成分の種類や存在比に応じて選択性の異なる分離系を選択できる必要があるが、陽イオン交換法をはじめとする既存の液体クロマトグラフ系ではアルカリ土類金属元素に対して原子番号の増加とともに選択性が増大するために、原子番号が大きく原子量の大きなアルカリ土類金属元素の含有量の多い試料への適用に際して不利である点が指摘されている。また、アルカリ土類金属元素の液体クロマトグラフィーにおける選択性の逆転は、エチレンジアミン四酢酸などのポリアミノカルボン酸類のような強い錯形成剤を用いる一部の陰イオン交換クロマトグラフ系においてのみ得られることが述べられている。第3章では、過塩素酸ナトリウム水溶液とシリカゲルからなる液体クロマトグラフ系では、分離後の検出や定量を妨害する可能性のある錯形成剤を含まずにアルカリ土類金属元素に対して一般的な分離系とは正反對の選択性の順序が得られ、アルカリ土類金属元素の相互分離が達成されることが示されている。

第4章「ジルコニウムおよびハフニウムの薄層クロマトグラフィー」では、ジルコニウム、ハフニウムおよび他元素の3成分迅速分離が可能な液体クロマトグラフ系に関して述べられている。ジルコニウムとハフニウムは原子力工業において特に有用であるが、それら元素の熱中性子吸収断面積が著しく異なるため、原子力用ジルコニウム合金の製造・利用に際しては、放射化しやすいハフニウムの含有量の把握や除去が重要であり、また、微量ハフニウムの高感度定量のためにはジルコニウムおよび他の多くの元素からの妨害を避けるために分離が必要であることが指摘されている。しかし、ジルコニウムおよびハフニウムの両元素はそのイオン半径が近接するために相互分離がきわめて困難であることに加えて、ジルコニウム、ハフニウムおよび他元素から成る3成分の従来の分離系は限定された元素群にのみ有効であり、多く

の場合、ジルコニウムおよびハフニウムを他の元素から分離した後に両元素を相互分離する二段階の分離過程が採用されており、煩雑で長時間を要する操作が必要であることが述べられている。これらの問題点を解決するための分離系として、第4章では、硝酸または硝酸・過酸化水素溶液とシリカゲルとからなる薄層クロマトグラフィーを用いて、ジルコニウム、ハフニウムおよび他元素の計64元素の吸着挙動が調べられている。その結果、硝酸と硝酸・過酸化水素溶液を用いた連続展開法によって、合金材料やジルコニウム鉱石などに共存する各種金属元素とジルコニウム・ハフニウムの3成分分離が迅速に達成されることが示されている。

第5章「貴金属元素の陰イオン交換カラムクロマトグラフィー」では、ロジウムとイリジウムの陰イオン交換分離、および陰イオン交換法による大量ベースメタルからの微量の金、白金、パラジウムの分離回収法が示されている。工業的に従来用いられている貴金属の分離精製工程は各種の沈殿剤を駆使した沈殿分離法に基づいており、貴金属元素の溶液化学的性質の複雑さや工程途中において生成する沈殿物の溶解度の高さに起因して高性能分離や完全回収が困難であり、より効率的で高性能な分離回収法が望まれていることが述べられている。一方、陰イオン交換クロマトグラフィーは貴金属元素の間に高い分離係数を示すが、一般的な陰イオン交換樹脂を用いた場合には、貴金属元素の樹脂への不可逆的な吸着が起こるために定量的な回収に困難を伴うこと、樹脂相との接触による貴金属元素の還元やそれに伴って生じる化学種の変化に基づく不規則な吸着や漏洩によるクロスコンタミネーションといった数多くの問題があることを指摘している。

5.1「弱塩基性セルロースイオン交換体 ECTEOLA セルロースを用いるロジウム(III)とイリジウム(IV)の高性能カラム分離」では、ロジウムとイリジウムについて、疎水性基材からなる陰イオン交換樹脂を用いた液体クロマトグラフィーでは両金属の定量的分離が重量混合比1:5ないし5:1の範囲に限られていたことが指摘されている。本章では、親水性基材からなる陰イオン交換体である ECTEOLA セルロースを固定相として、溶離液に塩

酸 - 塩素酸ナトリウム溶液を用いる陰イオン交換クロマトグラフィーによって、両金属元素の不可逆的吸着とクロスコタミネーションを完全に回避でき、ロジウムおよびイリジウムの重量混合比 1 : 100 から 100 : 1 までの定量的な分離と回収が達成されることが明らかにされている。

5.2 「陰イオン交換クロマトグラフィーによる微量の金(III)、パラジウム(II)および白金(IV)の大量ベースメタルからの分離と回収」では、貴金属の分離精製・回収工程において共存する大量のベースメタル(アルミニウム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、鉛など)と金、白金、パラジウムとの分離法として、陰イオン交換樹脂とチオ尿素溶液を用いる陰イオン交換クロマトグラフィーが考案されている。従来、この目的のためには、塩酸溶液から陰イオン交換樹脂に貴金属元素を吸着させて樹脂に吸着しないベースメタルとの分離を行った後に貴金属の回収のために熱濃硝酸による溶離や樹脂の焼却を行うか、同じく塩酸溶液から大型の陽イオン交換樹脂カラムに大量のベースメタルを吸着させて貴金属を溶出させる方法が採用されていることが述べられている。しかし、前者の陰イオン交換法では、熱濃硝酸溶離が実用上困難であることや樹脂の再利用が不可能であることなどの問題があり、後者の陽イオン交換法では、希薄な貴金属元素を含む大量の溶出液が得られ、貴金属の回収に困難を伴うなどの問題があったことが指摘されている。これに対して本章で提唱されたチオ尿素溶液による溶離では、小型の陰イオン交換樹脂カラムに金、白金およびパラジウムを吸着させた後に、きわめて容易に貴金属元素の定量的な回収が可能であることが示されている。

5.3 「貴金属回収工場廃液中の微量の金(III)、パラジウム(II)および白金(IV)の回収と定量」では、5.2 で確立された分離法を実際の貴金属回収工場の最終工程で得られる廃液に適用し、貴金属回収済廃液中に残存する微量の金、白金、パラジウムを分離・回収し、黒鉛炉原子吸光光度法により定量している。その定量結果を、陰イオン交換分離を行わずに黒鉛炉原子吸光光度法および誘導結合プラズマ発光分光法によって直接定量した分析値と比較し、微量貴金属元素の分析における陰イオン交換分離 - 黒鉛炉原子吸光光度法の有効性を実証してい

る。

第6章「結言」では、本論文の総括を述べ、本論文において考案された液体クロマトグラフ系の種々のカラム法への適用や工業的規模の分離回収法への応用が期待されると述べている。

本論文の学術的価値は、工業的に利用価値の高い金属元素群の分離分析、分離精製および回収再利用に適用しうる液体クロマトグラフ系を多数考案し、それらの分離性能や特徴を明らかにするとともに、分離化学および分析化学上の有効性を検討した点にある。

本論文の第2章から第4章では、希土類元素、アルカリ土類金属元素、ジルコニウムおよびハフニウムに対して、固定相としてシリカゲル、カルボキシメチルセルロースといった弱酸性陽イオン交換体を用いた液体クロマトグラフ系を適用することにより、選択性や分離性能の点で既存のイオン交換クロマトグラフィーとは異なる特徴を創出している。また、これらの分離系は、単純な組成の水溶液からなる移動相が用いられているので、分離後の金属元素の検出・定量法に対する制限が少なく、種々の工業材料や原料物質中の金属成分の分離分析に広く応用しうるものとして評価される。本論文では実験法として薄層クロマトグラフィーが多く用いられているが、固定相への金属イオンの吸着平衡を利用しているため、それらはカラム法に適用可能である。とりわけシリカゲルを固定相とする液体クロマトグラフ系については、無機分離分析における液体クロマトグラフィー用固定相物質としてのシリカゲルの利用に関して新たな可能性を示した点も評価される。また、特性のよくわかったクロマトグラフ用シリカゲルおよび充填カラムが広く普及している現在、本論文で示されたシリカゲル薄層クロマトグラフ系を中低圧カラム法や高速液体クロマトグラフィーへ適用することにより有用な分離分析法を構築しうると期待される。

本論文の第5章で示された貴金属元素に対する陰イオン交換分離法は、いずれも実際の貴金属分離精製工程で得られる溶液や化合物に適用可能であり、精錬工程や回収工程の工程管理における貴金属分析のための前処理法として有用であるばかりでなく、従来の沈殿分離法やイ

オン交換法では困難であった高性能分離や完全回収を効率的に実現するものである。特に、陰イオン交換樹脂とチオ尿素溶液からなる陰イオン交換法は、微量貴金属元素の分離定量法としてのみならず、希少かつ有用な貴金属元素を有効に再利用するための完全回収法としても効果的と考えられる。

以上のように、本論文で示された液体クロマトグラフ系はいずれも工学的に利用価値が高いと評価できる。

よって、本論文は、博士（工学）の学位論文に十分値するものと認める。

〔論文審査の結果の要旨〕

本学位論文は、シリカゲル、セルロースイオン交換体およびイオン交換樹脂を用いた有価金属元素の液体クロマトグラフに関する研究をまとめたものである。既に汎用されている担体を用い、それぞれの担体の特性を生かしながら、独創性に富んだ分離精製・回収条件を次々に提案・実行し、希土類元素、アルカリ土類金属、ジルコニウムとハフニウム、貴金属元素の効率的で再現性のある分離・回収法を確立した。

論文審査にあたっては、平成17年1月31日に、各審査委員がそれぞれの専門の立場から本学位申請者に対して口頭試問を行った。その結果、本学位申請者の学位論文の内容および関連分野に関する知識と学力は、博士（工学）の学位を受けるに十分な基準を満たしているものと認定した。

博士学位授与論文の内容の要旨および審査の結果の要旨

成 蹊 大 学

学位規則（昭和28年4月1日文部省令第9号）第8条の規定による公表を目的として、本学において博士の学位を授与した者の論文内容の要旨および論文審査の結果の要旨を次のとおり登載する。学位記番号に付した甲は本学学位規則第3条第3項によるものである。

氏 名（本籍）	川島 義也
学 位 の 種 類	博士（工学）
学 位 記 番 号	甲第54号
学位授与年月日	2005年3月31日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当者
学 位 論 文 題 目	二次イオン質量分析法による超高速・高集積半導体デバイス界面の 高精度評価技術に関する研究
論 文 審 査 委 員	主査 工藤 正博 委員 滝沢 國治・馬場 茂・佐々木 成朗 二瓶 好正（東京理科大学理工学部工業化学科教授）

〔論文内容の要旨〕

今日では家電、携帯端末、自動車を始めとするあらゆる電化製品に使用され、日常生活に欠かせない存在となった半導体デバイスは、ネットワークを介してあらゆる製品が相互伝達可能となる、来るべきユビキタス社会の基盤技術としてさらなる進化を遂げようとしている。この飛躍的な発展は、開発初期に実現されたシリコンと良好な絶縁特性を有するシリコン酸化膜という運命的な材料の組み合わせにより達成されたものであるが、同時にシリコン基板と酸化膜の界面に起因する多くの問題を抱えることとなった。さらに近年、高速・集積化にともなう素子多層化や新材料の相次ぐ導入によって、異物質間界面において様々な問題が顕在化している。このように、半導体デバイスにおいては、異なる材料間界面に関する特性を理解し制御することが、開発当初からの普遍的な重要課題である。

本研究では、半導体デバイスの異物質界面に起因する問題について総合的に理解し、製造プロセス上制御することを目指して、素子特性劣化を引き起こす不純物濃度レベルの組成、分布を評価するのに十分な精度をもった界面評価技術確立へ向けた検討を、二次イオン質量分析法（SIMS）を中心に行った。このために、界面という特定領域での評価に際して固有の問題を抽出し、測定技術と得られたデータの解析技術の両側面からこれらを解決する方法について研究した。さらに、確立したSIMSによる界面高精度評価技術を他の技術と連携させ、超高速・高集積デバイスで開発課題となっている特性劣化発現機構を解析することで、開発した評価技術の実用化をはかるとともに劣化発現機構の系統的な理解が可能であることを示した。

本論文は6章から構成されている。第1章では、本研究の位置づけを明確にするために超高速・高集積半導体デバイスにおける界面評価の重要性についての背景を示す

とともに、デバイス界面に起因した問題と従来の物理・化学評価技術の特徴と問題点をまとめている。第2章では、SIMSの測定精度について、深さ精度（深さ分解能）と定量精度に分けてまとめている。第3章では、前章で有効性が示された新しいデコンボリューション法により、高電子移動度トランジスタ（HEMT）の特性劣化に関連した問題について解析した結果を述べている。第4章では、第2章で挙げた界面評価の精度を決めるパラメータのうち、第3章で研究した深さ分解能とともに重要な定量精度について、測定技術の側面から改善するための研究を行った結果を述べている。第5章では、第2-4章を通じて深さ精度と定量精度の両側面から検討し、確立したSIMSによる高精度界面評価技術を用いて、実際のデバイスの開発課題についてその特性劣化の発現メカニズムを解明すべく、総合的に解析を行った結果を述べている。最後に第6章では、総括として本研究の結論について述べている。

つづいて論文各章の内容について示す。まず第1章では、本研究の意義と位置づけを明確にするために、超高速・高集積半導体デバイスにおける界面評価の重要性を示した。デバイス微細化の指針である250nmノードを境にして、材料の多層化と多様化によって、特性劣化の原因に占める界面現象の割合は著しく増大する。このため、特性劣化発現機構を理解し、製造プロセスの最適化を達成するためには、界面という特定領域での不純物濃度レベルの検出感度とnmオーダーの高い深さ分解能をもつ評価技術が必要不可欠となる。

また、デバイス2次元モデル構造を用いた従来評価技術について、特にSIMSによる界面評価に際しての問題：1）マトリックス効果による定量評価が困難であるという問題、2）深さ分解能と測定時間・検出感度のトレードオフ関係の問題、3）帯電中和のために厳密な電子線照射条件の調整が必要という問題をまとめ、本研究で解決すべき課題の指針を示した。

第2章では、SIMSによる界面評価の精度を決定する主な要因である、深さ分解能と定量精度について精度向上を研究した結果を示した。

まず深さ精度については、InGaAsPレーザーダイオードエピ構造中のZn拡散プロファイル測定での裏面SIMS法による20nm/decadeから13nm/decadeへの急峻性改善を示した。また、主要構成元素（As）の深さ分解能関数を用いた考察によって、この改善は表面/裏面測定で深さ分解能が同一の条件下で確認されたものであり、分解能関数の非対称性：通常測定では表面荒れの影響の指標であるガウス関数が主としてプロファイル急峻性に影響するのに対し、裏面測定ではローレンツ関数が影響すること、に起因していることが明らかになった。さらに、主要構成元素の分解能関数を用いることによって不純物の真プロファイルを推定する、新しいデコンボリューション法の可能性が示唆された。

つづいて定量精度については、要因分析の結果から2次イオン測定誤差、クレータ深さ測定誤差、標準試料面内ドーズ分布の影響が大きいことが判明した。特に影響の大きい2次イオン測定誤差について、検出器・試料間の平行性のずれにより劣化することを明らかにし、平行性制御のために試料ホルダを限定した。また他の誤差要因については、1%以内であることを確認した。これらの検討により、定量精度（ 3σ ）を従来の $\pm 10 \sim 15\%$ から $\pm 3\%$ へと大きく改善できた。

第3章では、デコンボリューション法を用いて、深さ分解能の観点から界面評価の精度向上を検討した研究結果を示した。

まず、第2章で有効性が示されたデコンボリューション法について実用化を検討するため、高電子移動度トランジスタ（HEMT）のAlGaAs/GaAsエピ中のSi分布についてAl組成プロファイルをリファレンスとした急峻性評価を行った。Alプロファイルを基準とすることの正当性を実証するために行った事前評価では、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いてAlGaAs/GaAs界面が原子層レベルで急峻な理想的なステップ関数状であることを確認した。また、Al組成に対するAlの2次イオン強度の線形性や、Si 2次イオン強度にAl組成依存性がないことを確認した。実際にAlプロファイルから得られた分解能関数を用いてSi濃度プロファイルのデコンボリューション解析を行った結果、測定によって歪められたプロファイルの急峻性は1/3

程度に改善され、 2.3 ± 0.4 nm/decadeが得られた。さらに、デコンボリューション後のプロファイルでは、GaAs中へのSi拡散濃度は十分少なく、AlGaAs/GaAs界面に局在化しているHEMTのキャリアプロファイルを反映した値になっていることが明らかになった。

つづいて本法の組成プロファイルへの適用を目的として、pseudomorphic HEMT (p-HEMT) のAlGaAs/InGaAs/GaAsエピのIn偏析について解析した。デバイスの雑音指数 (NF) が良好な試料におけるIn組成プロファイルから分解能関数を求めた結果、モデル関数とよく一致する形状が得られ、本試料のInプロファイルが理想的なステップ関数状であることを確認した。これを用いてNF特性の劣化している他試料のIn組成プロファイルをデコンボリューションした結果、SIMS測定結果と比較して特性差によるInプロファイルの急峻性の差がより顕著に確認された。

本研究で確立したデコンボリューション法では、一般に用いられているイオンビームの低速化と比べ、高い検出感度かつ実用的な測定時間を保ちつつ、深さ分解能改善を実現した。またエピ構造の界面を基準とした方法であり、従来法で必須であったデルタドーパの参照試料を用いる必要がないため、本研究で検討した材料系以外への適用も行われつつある。今後化合物半導体デバイスを始め、各デバイスの製造プロセスモニター技術として活用されることが期待される。

第4章では、定量精度について測定技術の観点から改善するための研究を行った結果を示した。半導体デバイスの普遍的な課題である、 SiO_2/Si 界面に関連した問題のうち、水素による欠陥終端とホウ素のゲート酸化膜突き抜けについてSIMSを中心に電気特性の発現機構を理解できるレベルの測定技術確立を行った。

水素終端については、Si基板上に熱酸化膜を成長した試料を用いて、 SiO_2/Si 界面における測定の再現性精度劣化を引き起こすパラメータ：1) 帯電中和のための電子線照射位置のずれや電子線照射による水素脱離、2) 表面汚染物や残留ガス成分、などを抽出し、これらを低減するのに最適な測定条件を検討した。その結果、界面のSiマトリックスイオン強度について5.5%の相対標準偏

差 (2σ) の測定再現性を実現できた。この高い再現性条件下でマトリックス効果の影響を十分に抑制し、低温水素アニールによる界面水素イオン強度の30%程度の増加を検出した。また共鳴核反応法 (NRA) による定量評価では、界面水素導入量は界面準位密度の減少量より3桁程度多いことが確認された。水素の熱的挙動の解析により、この結果は、界面に導入された水素にはSiダングリングボンド以外の欠陥にトラップされたものなど、界面準位密度に影響しないものが含まれることに起因することを示した。

さらに、実デバイスの層間膜構造での評価を目的として、確立したSIMSによる界面水素の高精度評価技術を用いて、低温水素アニールや酸化膜形成後アニール (POA) による水素分布の変化を調べた。まず、基板上に熱酸化膜と化学気相成長法 (CVD) SiO_2 膜を成膜した試料を用いて、高濃度に水素を含有するCVD SiO_2 キャップ膜の有無に関わらず、その下の熱酸化膜/基板界面の水素が水素アニールによって増加することを確認した。この結果から、界面水素の増加が測定時のキャップ膜中水素の再分布によるものでないことが示された。また、基板直上にCVD SiO_2 を成膜した試料では、POAによってCVD SiO_2/Si 界面付近で水素濃度が著しく減少し、基板上に熱酸化膜成長後の試料での SiO_2/Si 界面水素濃度と同レベルとなることを観測した。 SiO_2 膜の密度や界面準位密度の変化と合わせ、POA処理によってCVD SiO_2 膜が基板界面から再酸化され、その際に過剰な水素が放出されることが示された。

最後にホウ素の SiO_2 膜突き抜け現象の解析のため、SIMS測定時のイオンスパッタリング条件による試料表面の1次イオン種濃度やスパッタリング速度の変化を調べ、従来困難であった0.2 V以下のフラットバンド電圧 (V_{FB}) 差に相当するB分布の違いを検出することに成功した。また、 V_{FB} が1 V以上となるようなホウ素突き抜けでは、基板に拡散したホウ素の活性化率がイオン注入された場合の活性化率と比べて小さいという知見が得られた。

第5章では、第2 - 4章を通じて深さ分解能と定量精度の両側面から検討し、確立した高精度の界面評価技術を

用いて、実際にデバイス開発上問題となっているSiNキャップ膜によるホウ素増速拡散とAl配線剥離について系統的に解析を行った。

まず、SiNキャップp-MOSFET構造におけるBのSiO₂中増速拡散について解析した結果を示した。拡散係数については、従来報告されているSiNキャップ膜なしで水素雰囲気中加熱した場合と比べて2桁以上大きいことが明らかになった。一方、拡散の活性化エネルギーは同報告と同等であったことから、SiNキャップ中水素による増速拡散は、雰囲気中水素による増速拡散と同じ機構にもとづいたものであることが示唆された。雰囲気中水素による増速拡散では、拡散係数の頻度因子（拡散係数 $D=D_0 \times \exp(-E_a/kT)$ における D_0 ）が雰囲気中水素濃度とともに増加することが知られている。SiNキャップ中水素による増速拡散では、SiN膜の水素非透過性によりSiN成膜時に導入された水素の外方拡散が抑制されるため、水素雰囲気中加熱と比べてSiO₂膜中水素が高濃度となると考えられる。これにより、頻度因子が増加し、拡散係数の異常な増加を示したと言える。この推測は、雰囲気中水素による増速拡散と同等の拡散係数が得られている、CVD SiO₂キャップ試料とSiNキャップ試料のSiO₂/Si界面水素を比較した結果からも支持された。SiNキャップ試料ではCVD SiO₂キャップ試料と比べ、1桁以上多い界面水素が確認された。なお、頻度因子の増加は拡散パスが多数形成されたことを示している。SiNキャップ中水素による増速拡散では、理論計算により明らかになっているperoxy linkage欠陥（PLD: $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ）の水素終端によるホウ素の拡散障壁低下のように、SiO₂膜中の何らかの欠陥が水素終端されることによって拡散障壁の低下したパスが多数形成され、異常拡散が引き起こされたと考えられる。

つづいてAl配線剥離については、SiO₂膜とともに積層配線層間膜構造を形成するフッ素化シリコン酸化膜

(FSG)膜から拡散したフッ素がTi層に入り込み、Ti/SiO₂界面に形成された界面層の膜厚を増加させることによって引き起こされることがわかった。さらに、このフッ素の界面への偏析濃度と剥離の発生に相関があることを実証した。これらの結果をもとに、FSG/SiO₂積層構造の最適条件として、キャップSiO₂膜4200 Å以上、FSG膜中のフッ素濃度4-5%という指針を得た。

第6章では、総括として本研究の結論と今後の展開の可能性について述べた。

[論文審査の結果の要旨]

本論文は、マトリックス効果などによって従来は評価困難であった、異物質間界面に起因した超高速・高集積半導体デバイスの特性劣化発現機構について、系統的に解析可能なレベルまで精度を高めたSIMSによる界面評価技術を確立した。本研究で確立された測定/解析の両面から総合的に半導体デバイスを評価する技術は、現在実際のデバイス製造工程における特性劣化抑制に重要となる条件のモニター技術として実用化されており、先端デバイスの開発から量産化までの開発期間短縮化やデバイスの歩留まり改善などの工業的な貢献が実証されている。また、今後の半導体デバイスのさらなる高集積化・高速化とともに、異なる材料の界面における物理・化学的情報の取得に必要不可欠なものとして、先端デバイス材料の研究など工業面だけでなく、基礎的な科学技術の進展への寄与が期待される。半導体デバイスの多様な材料へ適用可能であることも考慮すると、本研究で確立した評価技術が先端デバイスの実用化に与える価値は非常に高いと判断される。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として十分に値するものと認める。