

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）	佐藤 功治（埼玉県）
学 位 の 種 類	博士（工学）
学 位 記 番 号	甲第49号
学位授与年月日	2004年3月31日
学位授与の要件	学位規則第4条1項該当者
学 位 論 文 題 目	金属アルコキシドを用いた湿式化学法による InSb および CdTe 膜の形成と特性評価
論 文 審 査 委 員	主査 尾崎 義治 委員 小島 紀徳・樋口 亜紺・斉藤 洋司 土肥 俊郎（埼玉大学教育学部教授）

〔論文内容の要旨〕

本研究は有機金属化合物を出発原料とした湿式化学法による化合物半導体膜の新しい製膜法を開発し、その評価を行ったものである。化合物半導体は成分元素の蒸気圧が高く、また材料の多元化のため、これまでの高温合成法では化学量論的に過剰あるいは不足の状態になり易く、材料物性を精密に制御することが困難である。このため、結晶、アモルファスいずれの状態においても合成プロセスの低温化と組成制御性にすぐれた新しい合成方法の開発が望まれている。金属アルコキシドを用いる固体材料合成は溶液中の金属元素の混合状態をクエンチすることが可能であるため、微量金属元素の均一な添加や精密な化学組成の制御が容易におこなえるという特徴を有している。本研究では金属アルコキシド溶液を直接的な原料ケミカルに用いて薄膜レベルの化合物半導体膜をえる新規な合成法の確立を目標に研究を行なった。研究では、マイクロエレクトロニクス分野において Si で代替できない優れた半導体デバイスとして不可欠な位置を占めている化合物系材料の中から特に、アンチモン化インジウム(InSb)とテルル化カドミウム(CdTe)について合成

法を検討している。

本論文は全4部構成となっている。第1部は緒言である。第2部と第3部は本論文の中心をなす部分であり、それぞれ InSb と CdTe の合成と膜形成について述べている。第4部は結言である。

第1部 緒言

第1部は本論文の序章を構成し、全2章からなっている。

第1章では、現代のエレクトロニクス技術の中心材料である無機固体材料について、その設計プロセスである成膜技術の重要性と現在の問題点について述べるとともに、その中で、特に化合物半導体についてその製造の困難さや課題について記述している。また、化合物半導体合成の原料ケミカルである金属アルコキシドの特性について述べ、これを出発原料として用いる本研究の目的と背景について記述している。更に、本研究で対象として取りあげた InSb および CdTe についてその特性と応用について現状の紹介を行っている。

第2章では実験に用いた試薬および機器、更にこれらの使用条件について記述している。

第2部 アンチモン化インジウム(InSb)

第2部は全7章で構成され、金属アルコキシドを用いた湿式化学法により InSb 膜を形成する方法について検討した結果について述べている。

第1章は、成分金属アルコキシドの1つである In アルコキシド溶液合成の結果について述べている。実験は In アルコキシドの変質を防ぎ、高純度の In アルコキシドをえる方法について検討している。エタノール溶媒中で Na エトキシドと塩化インジウムを反応させる In エトキシドの合成は容易に進行するが、副生成物の塩化ナトリウムが極微量エタノールに溶解するため Na イオンの混入を防ぐことができず、Na 汚染のない溶媒の検討を行っている。研究では溶媒のエタノールからトルエンおよびベンゼンへの置換を試み、トルエン置換はベンゼン置換に比べてより高温のプロセスを必要とすることから In エトキシドが熱分解し、変質しやすいと述べている。そして、In エトキシドをえる最適な方法として、ベンゼン/エタノール混合溶媒中で Na エトキシドと塩化インジウムを反応させたのち、ベンゼン単一溶媒にし、遠心分離により副生成物の塩化ナトリウムを分離して In エトキシドベンゼン溶液とする方法を推奨している。

第2章では、Sb アルコキシド溶液の合成方法について述べている。Sb ソースとして三塩化アンチモンおよび五塩化アンチモンについて検討し、次の結果を報告している。Sb(III)エトキシドはその熱的不安定さにより合成が困難であった。Sb(V)エトキシドはトルエン/エタノール混合溶媒中で五塩化アンチモンとアンモニアガスを反応させ、遠心分離により副生成物の塩化アンモニウムを除去した後、溶媒からエタノールを除去し、Sb(V)エトキシドトルエン溶液をえることができる。

第3章では、第1章で述べた方法によって調製した In エトキシドと、第2章で述べた方法によって調製した Sb(V)エトキシドを用いて、二通りの方法で InSb の直接的な原料溶液である InSb 混合アルコキシド溶液を合成する方法について述べている。1つは最も単純な方法で、InSb の成分アルコキシドである In アルコキシドと Sb アルコキシドを単に混合するものである(混合法)。もう1つはトルエン/エタノール混合溶媒中で Na エトキシドの存在下で Sb エトキシドと塩化インジウムを反応させ、溶媒からエタノールを除去した後、遠心分離により副生成物の塩化ナトリウムを分離し、InSb エトキシドトルエン溶液をえる方法である(連続法)。そして、これら溶液の加水分解によってえられた粉末を X 線回折分析及び TG-DTA 分析によって比較検討し、これらの分析においてはこの二通りの方法によってえられる粉末に特別の差異が認められないことを報告している。

第4章は第3章において調製された二種類の InSb エトキシドの加水分解生成物を水素雰囲気下で加熱還元処理することにより InSb の合成を試みた結果について報告している。そして、混合法によってえた InSb エトキシドの加水分解生成物、またこれを大気雰囲気下 1000℃で仮焼して単相の結晶性 InSbO₄ としたものの還元挙動を X 線回折分析により調べ、400℃での水素還元処理では InSb のパターンと共に Sb と In₂O₃ の不純物ピークが観測されるが、これに対して連続法によってえた粉末の 400℃での水素還元処理では単相の InSb がえられることを明らかにしている。

前章における加水分解生成粉末の X 線回折分析及び TG-DTA 分析と本章における加水分解生成粉末の水素還元処理に関する一連の実験結果を考察し、In エトキシドは溶媒中で会合体を形成して存在するため、混合法により合成した InSb エトキシドでは、In 元素と Sb 元素の混合が原子レベルで達成されず、その組成的不均一が加水分解生成物中にも継承されて元素の偏りが起き、それにもとづく副次相が加熱還元処理によって結晶相として観察されたものと推論している。一方、連続法によって調製した InSb エトキシドにおいては、In 元素と Sb 元素の均一な混合が原子レベルで達成されているため、これを加水分解することによってえられた粉末では副次相を生成するような組成的不均一がなく、加熱還元処理によって単相の InSb がえられたと結論している。

第5章は連続法によってえられた粉末の透過型電子顕微鏡(TEM)観察結果について報告している。そして、加水分解生成粉末は粒子計 8 nm の非常に微細な一次粒子からなり、室温加水分解生成物は約 30 nm の明確に独立した二次粒子を形成しているのに対し、高温加水分解生成物では明確な二次粒子をつくらず隙間の多い巨大なバルクを形成していることを明らかにしている。

第6章は InSb エトキシドの加水分解生成物の化学組成について検討している。化学分析法により、In 元素と Sb 元素について組成分析をおこない、加水分解生成物中の In 元素と Sb 元素の組成比は 1:1 となり、化学量論組成に一致していることを報告している。

第7章は InSb エトキシドの加水分解生成物を出発原料としてスクリーン印刷法により InSb 膜の形成を試みた結果について報告している。湿式及び乾式の二通りの方法でペースト調製を行っている。印刷された膜はいずれも水素雰囲気下 400℃で InSb 膜を与えることが確認された。乾式ペースト膜は大きな粒塊が粗充填した膜であったのに対し、湿式ペースト膜はより緻密で平滑性があり、膜厚も薄くすることが可能であると報告している。実用性のある膜をえるにはさらに条件を検討する必要がある

が400℃でInSb膜がえられることは基板に安価なソーダガラスの使用が可能のためコストメリットが大きいと結論している。

第3部 テルル化カドミウム(CdTe)

第3部は全10章で構成され、金属アルコキシドを用いた湿式化学法によるCdTe膜の形成する方法について検討している。

第1章は、金属ソースとして用いる酢酸カドミウム二水和物についてTG-DTAを行い、無水化するための脱水温度の決定を行っている。その結果に基づき、酢酸カドミウム二水和物の脱水条件を130℃, 30minの真空乾燥と決定している。

第2章はTeアルコキシド溶液の合成について述べている。トルエン/エタノール混合溶媒中でNaエトキシドと四塩化テルルを反応させ、反応終了後、溶媒をトルエンに置換し、遠心分離により上澄み液としてTeアルコキシドトルエン溶液をえている。

第3章はCdTe複合アルコキシド溶液の合成法について述べている。Naエトキシドの存在下でTeエトキシドと酢酸カドミウムを反応させ、溶媒からエタノールを除去してトルエン単一溶媒とした後、遠心分離により上澄み層としてCdTe複合アルコキシドをえている。Cdエトキシドはトルエンに不溶な固体であることから、本方法によってえられたCdTe複合アルコキシドトルエン溶液におけるCdおよびTeエトキシドの存在形態は単なる混合ではなく、分子的な強い相互作用をもったCdTe複合エトキシドを形成していると推論している。

第4章は、第3章で調製したCdTe複合エトキシドを室温及び加熱還流下の二通りの条件下で加水分解してえられた粉末のTG-DTAと、粉末の加熱変化をX線回折分析により調べた結果について述べている。高温加水分解生成物、室温加水分解生成物ともに沈殿状態ではアモルファスであるが、TG曲線において重量変化を示さず、また最終物質がCdTeO₃と同定されたことから、CdTe複合エトキシドは加水分解によりアモルファス状態のCdTeO₃を生成すると考察している。また、DTA曲線より高温加水分解生成物は気雰囲気下での熱処理により約400℃でcubic相CdTeO₃に結晶化し、約500℃でmonoclinic相CdTeO₃に相転移するのに対して、室温加水分解生成物ではmonoclinic相CdTeO₃への相転移温度が約440℃に低下することを明らかにしている。さらにこれら加水分解生成物を水素雰囲気下で熱処理することにより、アモルファス相及びcubic相CdTeO₃は、300℃で単相のCdTeへ還元されるのに対して、monoclinic相ではより高温の400℃の熱処理で単相のCdTeへ還元されることを明らかに

している。また加水分解生成物をTEMによって観察し、いずれの加水分解生成物も約16nmの一次粒子径をもつナノ粒子であると報告している。

第5章はCdTe複合エトキシドの加水分解によってえた粉末の化学組成分析の結果について述べている。分析は粒子単位の分析が可能なEDX分析と通常の化学分析の二通りの方法で行っている。この結果、化学分析とEDX分析の結果は室温及び加熱還流下いずれの加水分解生成物についてもCd:Te比が1であることを確認している。そして、この結果より加水分解によって生成する粒子はナノ粒子レベルで化学量論組成をもつCdTe前駆体であると結論している。

第6章は、CdTe複合エトキシドの加水分解生成物を出発原料としてスクリーン印刷法によりCdTe膜形成を行った結果について述べている。印刷膜は水素雰囲気下400℃でCdTe膜を与えることが確認されたが、緻密で平滑な膜をえることはできず、nmオーダーの超微粒子を密充填するための技術開発が課題であると結論している。

第7章は良好なCdTe膜をえるもう1つの方法としてCdTe複合エトキシド溶液のスピンコーティングを検討した結果について述べている。溶媒には2-メトキシエタノールを使用し、コーティング変数として溶液濃度、スピンコーティング回転数及びブリベーク温度について検討している。その結果、0.035mol/l濃度の溶液を使用し、回転数6500rpmでスピンコートした後、膜を大気雰囲気下100℃でブリベーク、その後水素雰囲気下400℃で還元焼成することにより、最も緻密なCdTe膜がえられることを明らかにしている。緻密で平滑な膜をえるにはブリベーク温度をできるだけ低くして粒子の粗大化が起らないようにすることが重要であると結論している。

第8章はスピンコーティング法によって形成したCdTe膜について透過率測定を行い、その光学的特性を評価した結果について述べている。透過率は膜の厚さに依存し、薄い膜ほど高い値を示した。そして、成膜条件に依存せず、いずれの膜も830nm付近にCdTeのバンドギャップに相当する波長で特徴的な吸収が観察された。また、透過スペクトルから光学吸収スペクトルを算出し、それを用いて図的に求めた光学的バンドギャップの大きさ1.43±0.01eVがCdTe膜の文献値1.45eVとほぼ一致することを示している。

第9章はスピンコーティング法によって形成したCdTe膜について光照射電流-電圧特性を測定し、その光導電特性を評価した結果について報告している。その結果、光照射量の増加に伴って膜を流れる電流は増大し、作製したCdTe膜が光電効果を持っていることを示した。また、膜の暗時電気抵抗率を評価し、 $1.7 \times 10^8 \Omega \text{ cm}$ とい

う高比抵抗の CdTe 膜がえられたことを報告している。

第 10 章はスピコーティングによって形成した CdTe 膜を機械研磨により平坦化した結果について述べている。実験より機械研磨によって焼結体 CdTe 膜を数 10nm レベルで平坦化することが可能であることが確認されたが、一般的に半導体表面を研磨して達成される数 nm の Ra 値を持つ鏡面を達成するにはさらに研磨法などを検討する必要があると結論している。

第 4 部 結言

第 4 部は結言である。結言では本論文でえられた結果を総括し、研究で明らかになった課題について述べている。

以上のように本論文は金属アルコキシドを原料ケミカルとする新規な化合物半導体膜合成プロセスについて溶液化学の立場からアプローチし、その可能性を InSb と CdTe について実験的に明らかにしたもので、その工学的意義はきわめて大きいものである。また、InSb、CdTe の湿式化学法による合成は前例のない独創的な研究であり、

化合物半導体膜製造の新しい方法として期待され、本研究に関連して日本セラミックス協会学術論文誌に発表した 3 報の論文は学会において高い評価を得ている。

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〕

本論文の成果は平成16年2月16日に尾崎、小島、樋口、斉藤、土肥の各審査委員が出席の公聴会において広く専門関連研究者に公知するとともに外部の専門による評価を仰いだ。また、論文審査に関連して、平成16年1月29日に、尾崎、小島、樋口、斉藤の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）の学位を受けるの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乙は本学学位規則第3条第4項によるものである。

氏 名（本籍）	富永 浩章（静岡県）
学 位 の 種 類	博士（工学）
学 位 記 番 号	乙第55号
学位授与年月日	2004年3月3日
学位授与の要件	学位規則第4条2項該当者
学 位 論 文 題 目	石炭燃焼及びガス化装置の定量的解析
論 文 審 査 委 員	主査 小島 紀徳 委員 樋口 亜紺・坪村 太郎 定方 正毅（東京大学大学院工学研究科教授）

〔論文内容の要旨〕

本論文は、石炭燃焼及びガス化装置の運用改善や設計に役立つ実用的な解析技術を確立することを目的としたもので、石炭の燃焼・ガス化過程及びその他解析に必要な基礎試験データを基に実際の現象を明らかにするとともに、それに即した実用的なモデルを提案、これらのモデルの熱流体解析（シミュレータ）ソフト上への導入及び実用性に関する検証を行っている。

本論文は、7章より構成されており、第一章の序論に続き、第二章では、その根幹となる微粉炭燃焼モデルの構築及び石炭ごとの燃焼速度パラメータの測定方法について論じている。第三章では、開発した燃焼モデルを熱流体解析ソフトに組み込み、実測及び従来モデルとの比較により、開発したモデルの優位性を示している。また、第四章では、揮発化及びチャーの燃焼速度パラメータの予測について論じ、第五章ではこれら解析技術を規模の大きな実機に適応する際に必要な解析ノウハウを検討するとともに微粉炭燃焼ボイラ及び工業炉への適応事例を示している。さらに第六章では、商用化までの開発段階

にあるガス化技術に適応可能な噴流床石炭ガス化シミュレータの開発を行い、本解析技術が有効に適用できることを示している。最後に第七章結論にて、全体をまとめている。

第一章「序論」では、石炭燃焼及び石炭ガス化技術の概要とシミュレータ開発の意義を述べた後に、従来のシミュレータ（熱流体解析ソフト）と燃焼・ガス化モデルを調査し、それらの問題点を考察している。特に、燃焼モデルやガス化モデルでは、粒子形状の変化をとまなう複雑な反応過程を単純化する際に、実際の現象から遠ざかった仮定を置いていることが最も大きな従来モデルの問題点であることを指摘している。一方、本論文では、実際の現象に即し、かつ表現が簡単なモデルを開発することが目的であることを明確化している。

第二章「微粉炭燃焼基礎実験とモデル化」は、本論文の根幹を成す章であると考えられる。測定誤差の少ない石炭燃焼過程の基礎燃焼実験方法を考案するとともに、実測結果を他の機関が公表している結果と比較し、本実験方法の信頼性を確認するとともに、解析方法に関して

も従来方法との比較を行いながら、実際の現象に即したモデル開発を行っている。

熱流体解析ソフトで利用される従来の石炭燃焼モデルでは、揮発分放出過程が終了してからチャー燃焼が始まるという仮定を置いている。実際には解析結果が合わないにもかかわらず他に利用できるモデルが構築されていないという理由で、現在でもこのモデルが一般に利用されていると述べている。また上記は、燃焼モデルが揮発化モデルとチャー燃焼モデルに分けられて開発されたという歴史に起因するところが大きいことを指摘している。

斉藤・定方らは、基礎実験炉で直接原炭を燃焼し、従来のモデルと異なり揮発分放出過程でも周囲に酸素があればチャー燃焼が生ずることを初めて実測により証明し、総括的な燃焼モデルを構築したが、その際に2つの問題点があることが本論文で指摘されている。(1)揮発分領域では総括的な取り扱いを基本とするため、着火位置を表現する揮発化パラメータの検討が不足していること。(2)2つの総括速度式と揮発分放出速度式を使うため、パラメータが多いこと。

第二章では、まず、揮発分放出過程でも周囲に酸素があればチャー燃焼も生ずることを実証するとともに、これらの過程を最初に提唱した斉藤・定方らの燃焼モデルを基に、さらに実用的な修正を加えた燃焼モデルを提案している。その結果、実際の現象をより良く表現しかつ簡単な取り扱いができるモデルの組み合わせとして、揮発分放出モデルは1ステップモデルとし、チャー燃焼モデルは全ての燃焼過程を斉藤・定方らの式のみで表現する方法を選び、揮発化パラメータは先進的なFLASHCHAIN揮発化モデルで、チャー燃焼速度は実測値から得るという、実際の現象を再現しつつ実用的に熱流体解析に利用しやすい燃焼モデルを提唱している。

第三章「燃焼炉・ボイラにおける燃焼モデルの検証」では、パイロットスケール及び実機の実証データを測定、取得する一方で、熱流体解析ソフト（シミュレータ）に提案した燃焼モデルを導入・解析し、従来のモデルと比較しながら実測との比較・検証を行っている。その結果、実現象に近いモデル化を行った本提案モデルの方が、様々な条件下で実測と良く一致することから、提案モデルの優位性を主張している。

第四章「燃焼速度パラメータの予測」では、第二章の燃焼パラメータ取得に関する迅速化を目的とし、最新の揮発化モデルFLASHCHAINとCBK（石炭燃えきり速度モデル）を組み合わせ、燃焼基礎実験炉の新規計算モデルを確立せんと試みている。FLASHCHAINは、石炭の熱分解過

程を分子構造レベルで取り扱った揮発化汎用モデルであることから、すでに第二章、第三章においても利用してきている。これに比べ、チャー燃焼は複雑な粒子形態変化が存在することから、純理論的なモデルの構築は遅れている。ここでは現時点で最も進んでいると考えられるCBKモデルを採用し、燃焼過程をより論理的に表現するモデル開発を行っている。燃焼実験炉の装置特性を表す詳細な粒子の熱履歴解析をも行った結果、燃焼基礎実験炉の模擬が可能となったが、チャー燃焼に関する汎用モデル構築のためには、現在簡易的に炭素含有量のみの関数で与えている初期のチャー酸化反応性パラメータ予測式を、さらに理論的な因子を用いて再構築することが必要であるとしている。

第五章「実機における燃焼解析手法の確立と適応事例」では、実機の解析を行う上で必要なグリッドの切り方の影響に関する解析を行い、その上で様々な実機を対象とした解析を行っている。本シミュレータを用いた燃焼解析を用いて、トレードオフの関係にあるNO_x・未燃分の同時低減方法に関する考察、スラッシング低減策に関する考察及びセメント産業プロセスの最適化に関する考察を行っている。

第六章「噴流層ガス化シミュレータの開発」は、現在、国家レベルで推進されている高効率発電技術開発の一翼を担う重要なモデル開発の成果をまとめたものである。微粉炭燃焼に比べ、石炭のガス化に関与する反応式の数は非常に多くかつ粒子付着モデルの練成も必要であり、また、基礎データが少ない中で、合理的なモデル開発を推進している。現在までにわかっている知見と本解析を基に、スラグタップガス化炉解析における粒子付着モデルの重要性和灰粘性モデルの有効性を導いており、簡易ながらも実際を予測可能なシミュレータを構築している。しかしながら、本ガス化シミュレータに関しては、現状では予測可能な器ができた段階にすぎず、今後、上述のようにモデル開発のキーとなる灰付着モデルの他、反応モデル、粒径・密度変化モデル及び粒子を含む放射の取り扱い等の要素モデルの改善が必要であり、これらの導入によるさらなる改善の可能性と方向性を示している。

第七章「結論」では、本論文の総括を述べ、また多くの実機解析を通して本手法がこれまで工業的に活用され、さらに今後もその可能性が期待されると述べている。

本論文の学術的価値は、熱流体解析で一般に利用されている従来の燃焼モデルに反映されていない本質的な微粉炭燃焼過程を種々の工夫が施された燃焼基礎実験炉

(管状炉)を用いて導出するとともに、その上で同様な考え方で構築された斉藤・定方らのモデル式をさらに実用的に利用しやすい形に修正し熱流体解析ソフトへ導入し、最終的に燃焼パラメータの導出方法も記述した上で、燃焼実験炉・実機の解析検証をその利用段階まで含めて総合的に検討した点にある。

石炭ガス化に関しては利用できる基礎データが極めて少ない中、燃焼で培われた解析手法を基礎として、簡易なモデルを用いて感度解析を行い、発展性のある新規なシミュレーションモデルを開発した点に価値が高い。石炭ガス化は影響因子が極めて多く、難易度の高い解析であり、シミュレータ自身は未だ発展途上にあるが、実用に供するレベルまで発展させたことは評価に値する。さらに、このモデルは、現在国家プロジェクトとして開発されているガス化炉開発を支える重要な役割を担っていることは特記される。

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〕

本論文は熱流体解析というひとつの解析手法に、反応速度あるいは灰溶融といった様々な要素モデルを定量化した上で組み込み、装置内における複合的な石炭の燃焼、ガス化過程を考察し、基礎データの信頼性向上、実用的なモデル化及び検証を総合的に実施し、最終的には実機の運用改善・設計にまで結びつけた点で、工学的価値が非常に高い研究であると評価できる。

論文審査に当たっては、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筆記試験と口頭試問を行った。その結果、本学位申請者の学位論文の内容と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掲載する。学位記番号に付した乙は本学学位規則第3条第4項によるものである。

氏 名（本籍）	星 孝弘（福島県）
学 位 の 種 類	博士（工学）
学 位 記 番 号	乙第56号
学位授与年月日	2004年3月3日
学位授与の要件	学位規則第4条2項該当者
学 位 論 文 題 目	飛行時間型二次イオン質量分析装置の高性能化による半導体の表面 ならびに極浅領域における高感度計測に関する研究
論 文 審 査 委 員	主査 工藤 正博 委員 馬場 茂・滝沢 國治・近 匡 尾張 真則（東京大学教授）

〔論文内容の要旨〕

飛行時間型二次イオン質量分析法（TOF-SIMS: Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry）は、パルス状の一次イオンを固体試料に照射し、試料表面から放出される二次イオンが検出器に到達するまでの飛行時間差を利用して質量分析を行い、試料表面のキャラクタリゼーションを行う手法である。その性能は、分析径 70nm φ、パルス幅 0.7ns 以下、質量分解能 13000 に改善され、有機物の化学構造情報取得においては局所分析、イメージ観察も含め、装置的には一応完成の域に達しているとされてきた。

しかしながら、短い技術サイクルで開発・改良が求められる半導体材料やプロセス評価に関連する分析においては、最表面から数 10 原子層に及ぶ、高感度、高精度な深さ方向分析が求められ、また、半導体表面の有機物分析においても、高感度計測と同時に、定量的な評価が必要とされ、従来の主として、有機材料表面の化学構造情報取得を行うことを目的とした装置では十分に対応しきれない技術的な課題が多くみられるようになってきた。

本研究では、最新の半導体材料からの分析要求を満足する有機、無機微量成分を実現するための高感度化、深さプロファイル計測の高精度化を目的とし、一次イオン銃、TOF 型質量分析計、スパッタ銃などの各種ハードウェアの新規設計や改良を行い、その性能を評価した。また、半導体表面の有機分子や金属汚染に対する高感度な定量分析のために、モデル的な有機分子膜や強制的に金属を汚染した試料を用い、各種二次イオン放出の詳細な分析から高感度化のための諸条件や定量化を検討し、厳密な評価を可能にするための方法論を確立した。

これにより、本研究により高性能化された TOF-SIMS 装置は、半導体プロセス評価において、表面ならびに表面近傍における元素や化学種に対し、三次元的な計測・評価が可能な総合的な表面分析装置と成り得たと云える。本研究で開発、改良した TOF-SIMS 装置は、今後、最表面が重要となる半導体プロセス評価において、益々、必要不可欠な分析装置となることが予想される。本論文は、飛行時間型二次イオン質量分析装置の高性能化による半導体の表面ならびに極浅領域における高感度計測に関する研究をまとめたものである。

〔論文審査の結果の要旨〕

論文の審査にあたっては、物質情報計測を専門とする工藤と東京大学環境安全研究センターの尾張真則教授、そして、物理情報工学専攻の馬場、滝沢、近がそれぞれの専門の立場から審査を行った。本学位論文は、飛行時

間型二次イオン質量分析装置の高性能化による半導体の表面ならびに極浅領域における高感度計測、即ち、TOF-SIMS 装置の新たな展開を実現し、工業的な応用の面でも、多大な貢献を達成した研究をまとめたものである。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。