



Title	熱化学反応加工に関する基礎的研究
Author(s)	後藤, 英和
Citation	大阪大学, 1990, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/753">https://hdl.handle.net/11094/753</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	後藤	ひで英	かず和
学位の種類	工学	博士	
学位記番号	第	8998	号
学位授与の日付	平成2年2月28日		
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当		
学位論文題目	熱化学反応加工に関する基礎的研究		
論文審査委員	(主査) 教授 森勇藏		
	教授 井川直哉 教授 平木昭夫 教授 青木亮三		
	教授 梅野正隆 教授 片岡俊彦		

### 論文内容の要旨

本論文は、熱化学反応による固体材料の除去加工現象を原子レベルの挙動として量子論的に解明すること、および熱化学反応加工現象を応用した新しい加工技術を開発することを目的として行った研究をまとめたまでの、次の7章から成っている。

第1章は序論であり、固体表面化学反応を加工現象として利用した加工技術の意義、重要性を論じた後、固体表面化学反応による加工現象の基礎的研究の必要性を説き、本研究の目的について述べている。

第2章では、固体表面化学反応による加工現象を原子レベルの挙動として解明するために必要となる、量子力学に基づく理論的解析方法について述べている。固体表面と気体分子との化学反応において、原子のエネルギーの変化を求ることにより、原子間の化学結合を組替える際に必要なエネルギー、新たに形成される化学結合の強さを予測する方法を提案し、強結合近似理論とリカージョン法を用いた解析方法を導出している。この章で述べられた解析方法は、第3章、第4章および第6章において用いられている。

第3章では、固体表面化学反応による加工現象の一例として、シリコン単結晶をハロゲン化合物ガス雰囲気中において加熱した場合に生じる熱化学反応加工現象を取り上げ、そのときシリコン単結晶表面上において起こっていると考えられるガス分子の分解反応について考察している。第2章において提案された解析方法を用い、シリコン単結晶表面上において、塩素ガス、フッ素ガス、六フッ化硫黄ガスの各分子が分解するときの分子のエネルギーを計算するという方法によって、分子の分解反応の活性化エネルギーがどのように変化するかを求めている。その結果、シリコン単結晶表面上において、ガス分子の分解反応の活性化エネルギーが減少する可能性を示唆し、赤外線加熱炉を用いた加工実験によって確認している。ま

た、シリコン表面原子とガス分子の構成原子との相互作用によって、両原子間にガス分子の構成原子間の結合よりもエネルギー的に安定な結合を形成させることのできる新たな電子軌道が形成され、その軌道にシリコン側の電子が遷移することによって分子が分解することを、理論的考察によって示唆している。さらに、上述の分解機構によれば、シリコン酸化表面上においてはガス分子の分解反応の活性化エネルギーの低下は起こらず、加工現象の進行が抑制されることを理論的考察によって予測し、これを実験的に確認している。

第4章では、第3章と同じくシリコン単結晶をハロゲン化合物ガス中において加熱した場合の熱化学反応加工現象を取り上げ、ハロゲン化されたシリコン表面原子の脱離現象について考察している。第2章において提案された解析方法を用いてハロゲン化されたシリコン単結晶表面原子のエネルギーを計算し、脱離のための活性化エネルギーが減少することを示唆している。また、ハロゲン化されたシリコン表面原子は、塩化面の場合は四塩化ケイ素として、フッ化面の場合は四フッ化ケイ素として脱離してゆくことが可能であることを示している。また、シリコン酸化面においてシリコン原子が二酸化ケイ素として脱離していくことが容易でないことも明らかにしている。さらに、レーザを表面加熱源として用いた加工実験によって、シリコン溶融表面、ハロゲン化表面、および酸化表面の揮発性を比較し、上述の理論的考察の正当性を確認している。

第5章では、熱化学反応による加工現象の応用例として、炭酸ガスレーザを材料表面加熱源として利用したファインセラミックスの除去加工を提案し、その加工特性を実験的に検討している。四フッ化炭素を雰囲気ガスとして用い、ジルコニア、アルミナ、窒化ケイ素の三種類のファインセラミックス材料に対して孔あけ加工と溝加工実験を行い、空气中での加工結果との比較を行っている。その結果、四フッ化炭素ガスを用いることによって、空气中での加工に比べて加工速度が増加するとともに、空气中での加工にみられる、加工部周辺や加工面における割れや溶融再凝固層がみられず、空气中に比較して高効率、高精度な加工が可能となることを明らかにしている。

第6章では、熱化学反応による加工現象として、KOH水溶液を用いたシリコン単結晶と窒化ケイ素セラミックスの除去加工を提案し、その加工機構を明らかにするとともに、炭酸ガスレーザを材料表面加熱源として利用した場合の加工特性についての実験的検討を行っている。シリコン単結晶や窒化ケイ素セラミックスの表面が、KOH水溶液との熱化学反応によってどのように変化するかを、実験的、理論的に考察している。その結果、KOH水溶液との熱化学反応によって、原子間の結合エネルギーの小さい酸化層が表面に形成されること、そのために表面層の揮発性が増加し、溶融温度以下において加工現象が進行することを明らかにしている。また、KOH水溶液との熱化学反応による窒化ケイ素セラミックスの加工部周辺、および加工面には、溶融再凝固層や熱影響層は存在せず、水溶液を用いない場合に比較して高効率、高精度な加工が可能であることを確認している。

第7章では、各章において得られた結論を総括している。

## 論文の審査結果の要旨

ファインセラミックスを始めとする種々の機能性材料が開発されてゆくとともに、それら新材料に対する新しい加工法の開発も必要となってきている。本論文は、固体表面と気体分子との熱化学反応による固体表面層の除去加工現象を原子レベルの挙動として考察し、その加工機構を理論的、実験的に明らかにすること、および固体表面の熱化学反応加工現象を応用した新しい加工技術を開発することを目的として行われた研究をまとめたものである。その成果を要約すると、以下の通りである。

- (1) 固体表面と気体分子との化学反応において、原子のエネルギーの変化を求ることにより、化学結合を組替える際に必要なエネルギーや、新たに形成される化学結合の強さを予測する方法を提案し、量子力学による解析方法を導出している。
  - (2) 固体表面での熱化学反応加工の一例として、シリコン単結晶表面をハロゲン化合物ガス雰囲気中において加熱した場合の加工現象を取り上げ、そのときのシリコン表面におけるハロゲンガス分子の分解反応と、分解によって生じたハロゲン原子と結合したシリコン原子の脱離についての考察を行っている。これにより、シリコン表面において、ハロゲン化合物ガス分子の分解反応の活性化エネルギーが減少すること、およびハロゲン化されたシリコン原子のエネルギーが上昇し、脱離のための活性化エネルギーが減少することを示唆し、これらを実験的にも確認している。
  - (3) 熱化学反応による加工現象を応用した新しい加工技術として、炭酸ガスレーザを材料表面の加熱源、四フッ化炭素ガスを反応ガスとして用いたファインセラミックスの除去加工法を開発し、その加工特性について検討するとともに、熱化学反応を利用することによって高効率、高精度な加工を行うことが可能となることを明らかにしている。
  - (4) 酸化を利用した熱化学反応加工技術として、炭酸ガスレーザを材料表面の加熱源、KOH水溶液を反応液として用いたシリコン単結晶、および窒化ケイ素セラミックスの除去加工法を提案している。この場合は、熱化学反応によって表面に結合力の小さい酸化反応層が形成され、除去加工が進行することを示すとともに、本加工により高効率、高精度な加工が可能であることを明らかにしている。
- 以上のように、本論文は固体表面と気体分子との熱化学反応による除去加工現象を、原子レベルの挙動として量子論的に解明することを目的とした基礎的研究と、熱化学反応による加工現象を利用した新しい加工技術を開発することを目的とした応用研究の両面から構成されており、これまでに指摘されることのなかった多くの現象を見いだすとともに、化学反応を利用した機能性材料の加工技術に対する多くの知見を与えており、精密加工学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。