



Title	気体オゾンによる金属・半導体材料表面の高酸化状態形成
Author(s)	鈴木, 亮輔; Suzuki, Ryosuke O.
Citation	応用物理, 74(1), 37-41
Issue Date	2005
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/50305
Rights	© 2005 応用物理学会
Type	journal article
File Information	0B74-1_37-41.pdf



気体オゾンによる金属・半導体材料表面の高酸化状態形成

鈴木 亮輔

京都大学大学院エネルギー科学研究科

〒606-8501 京都市左京区吉田本町

e-mail: suzuki@energy.kyoto-u.ac.jp

分類番号 11.1, 8.8

High oxidation of the metals and semiconductors surfaces by gaseous ozone

Ryosuke O. SUZUKI

Graduate School of Energy Science, Kyoto University

(Yoshida-Honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501)

和文要旨

オゾンの性質や取扱上の注意点、歴史的な応用例について概説し、高濃度オゾンガスの金属、酸化物セラミックス、半導体等への最近の応用例について述べた。オゾンの熱力学データからオゾンのもつ酸素換算の極めて高い酸化力を定量化し、高温でのオゾン分解速度と材料内部での酸素拡散速度の兼ね合いによって材料表面に過酸化物を形成する可能性があることを示した。例えば純酸素中では生じることのない AgO がオゾンガスによって形成可能であるが、 Ag_2O_3 は生成しない。誘電体酸化タンタル皮膜形成や過酸化クロムによる酸化防止皮膜生成、薄膜の酸化処理例として Si や超伝導酸化物等の機能性酸化物膜の生成、等の応用例を示した。

*High oxidation of the metals and semiconductors
surfaces by gaseous ozone*

Ryosuke O. SUZUKI

Properties of gaseous ozone are reviewed with its handling notes and historical applications, and some recent applications to the metals, oxide ceramics and semiconductors are introduced. Oxidation ability of ozone can be quantified from thermodynamics, and the decomposition rate at high temperatures and oxygen diffusion in the materials delays the peroxides formation by ozone. For example, AgO that can not be formed in pure oxygen could be formed in ozone gas, but Ag_2O_3 is not synthesized even in ozone. Some examples of ozone application are shown in Ta capacitors, oxidation resistant film by Cr peroxides, the thin oxide film on Si, and the oxidation for the functional oxides such as superconductors.

Keywords :

ozone, peroxide, oxide, oxidation, superconductor,
thermodynamics, surface, ceramics, silver, chromium,
tantalum, silicon

1. オゾンとは

オゾンは人間の生活の場でも少量であるが常に我々の身近にあり、それほど特異な物質ではない。木々が生い茂る森の中を歩いているとき、落雷時やコピー機の使用時にもその匂いをかすかに体験することができる。オゾンの本来の性質が理解されるようになったのはそれほど昔のことではなく、ドイツ人 Schönbein(当時スイスのバーゼル大学教授)は 1840 年に水の電気分解中に陽極から発生するガスと雷のような放電中に観察されるガスが同一の物質であると言う考えを初めて述べている [1]。この未知のガスをその特徴的な匂いから英語で **smell** を表すギリシャ語にちなんで **ozone** と名付けた。彼はオゾンが、雷光、化学反応、および鉛筆状に一点から伸びる光線の束、の三つの方法でオゾンが発生することも示している。1857 年に **Siemens** によりオゾン発生装置 (オゾナイザー) が発明された。絶縁物を挟んだ電極間に交流高電圧を印加して発生する無声放電中に、

酸素を通過させることによりオゾンを生成するもので製造原理は現在のオゾナイザーとほぼ同じである。1845年に Rive と Marignac はオゾンが酸素の同素体であると報告しており、現在ではオゾンは分子式 O_3 で、分子の形は H_2O や SO_2 等と同型で、マイクロ波分光法から3個の酸素原子が頂角 $116.49 \pm 0.3^\circ$ 、一辺の長さが $0.1278 \pm 0.0003 \text{nm}$ の二等辺三角形を形成することがわかっている。この結合は単結合と二重結合の間であると考えられ、その共鳴構造は4つの極限構造の混成状態と考えられる。二つは求核的、残りの二つは求電子的または1,3双極子として反応する。オゾンは室温でも不安定で、その半減期は乾燥空气中で一日程度である。よって、ボンベに気体を充填して市販することはなく、オゾンを利用する際は利用場所でその都度発生させるか、沸点 $161.3 \pm 0.3 \text{K}$ 以下で貯蔵しなければならない。なお、極低温でのオゾンの飽和蒸気圧が酸素のそれよりも数桁低いことを利用して、温度と圧力を調節し、純粋オゾンガス

は酸素との混合ガス中より濃縮する。最近ではシリカゲルに吸着させて濃縮する方法も知られている。一般にはオゾン-酸素混合気体として利用される。

オゾンの不利な面を先に述べておこう。工業化および車社会が進むにつれてオゾンは光化学スモッグの元凶と誤解され、ゴム製品等を劣化させ亀裂を生じさせる有害物であるとみなされてきた。実際、高濃度オゾンガスは特有の刺激臭を持ち、人間の目、鼻、喉の粘膜を刺激する。水に対する溶解度が大きい SO_2 などとは異なり、オゾンは気道の深部に到達し、細気管支や肺胞などに影響が顕れ、肺気腫を引き起こす。我が国の労働環境の作業環境基準は 0.1ppm と低く設定されている。しかし幸運なことに、人間の臭覚はオゾンに対してきわめて敏感で、不本意にその危険な状態に長時間さらされる危険性は少なく、この濃度では直ぐにその漏洩に気づき対処が可能である。また 200℃程度に加熱した酸化鉄に曝されるときわめて速やかに酸素に分解

する。

最近フロンガスによるオゾン層の破壊が地球環境の重要な問題として提起されて以来、オゾンは地表から約 25km 付近にオゾン層を形成し、太陽からの過剰紫外線の照射を防ぎ、地球上の生物を守る重要な気体であると認識されている。Ohmüller がオゾンの殺菌効果を 1890 年に発見して以来、分解が容易で、使用後の残留物は無害な酸素であることから、殺菌は現在もオゾンの主要な応用分野である。水処理へ適用しようという試みは古く 1906 年にはオゾンを使用する浄水場がフランスのニースで稼働している。現在では主にヨーロッパで上水の殺菌、脱臭、脱色に利用されている。パルプの漂白や食品の殺菌等にもオゾン水は活躍している。オゾン水中のオゾン濃度は数百 ppm 程度である。

さて、近年の無声放電科学とオゾン発生装置の著しい進歩・改良により高濃度のオゾンガス（体積濃度に換算すると約 12vol%O₃ 以上）を比較的簡便に多量に利用できるよう

になったので、強い酸化力を持つ気体オゾンは化学工業における有機物合成や有機物分解反応ばかりではなく無機固体の酸化にも工業的に利用できる可能性が出てきた。例えばシリコンをはじめとする半導体表面に対して真空中での酸化物薄膜成長のために気体オゾンの工業的な利用が標準的になりつつある。また、酸化物材料全般に試料を何らかの形で酸化するプロセスが必要であるが、汎用性、強酸化性、耐環境性の観点からオゾンが優れている。ここでは半導体に限らず、オゾンガスによる金属やセラミックスなどの無機材料の酸化処理（多くは室温以上での処理となる）への適用の可能性について、熱力学的に検討し、いくつかの事例について述べたい。

2. オゾンの熱力学

オゾンは強い酸化力を持つことからすべての物質を酸化してしまうように思われるが、酸化しないこともありう

る。まずは酸化反応の可能性を調査する。化学熱力学は反応が進むかどうかについて不可能を判定する道具であり、オゾンで材料に対して何が不可能であるのかを示す。注意したいのは、化学熱力学は「不可能を告げる道具」であり、反応の進行可能性を否定する道具である。すなわち、逆説的であるが、「大気圧の酸素ガスでは合成することのできない酸化物や過酸化物を、大気圧のオゾンガスで合成する熱化学反応を否定できない」こと、をまず示めそう。

オゾンの熱物性はオゾンの発見から現代まで良く研究されており [1]、高濃度の気体オゾンを手に入れたとしても、熱力学データ [2] によれば極めて低濃度な平衡オゾン濃度まで分解する。オゾンの酸素への熱分解平衡反応を熱力学的に書くと、



$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{(p_{\text{O}_2}^{eq})^{3/2}}{p_{\text{O}_3}^{eq}}, \quad (2)$$

ここで $\Delta G^\circ, R, T, p_{\text{O}_2}^{eq}$ および $p_{\text{O}_3}^{eq}$ はそれぞれ、オゾン分解

の Gibbs の標準自由エネルギー変化、ガス定数、絶対温度、平衡酸素分圧、および平衡オゾン分圧である。酸素とオゾンの分圧の和が 1 気圧である場合、(2)式を解くと、298 K では $p_{\text{O}_3}^{eq}$ はわずか $3.7 \times 10^{-24} \text{Pa}$ に過ぎず、この平衡オゾン濃度以上のオゾンが導入されると瞬間的には非安定状態としてオゾンが存在する。平衡オゾン濃度は我々の住む大気中のオゾン濃度 $0.03 \text{ppm} = 3 \times 10^{-3} \text{Pa}$ よりもはるかに小さい（これはオゾン分解には緩和時間が必要であり、また太陽光の下で生成と消滅を繰り返しているためである。我々は既に熱平衡値よりも高い非平衡オゾン濃度環境に生活している）。オゾンの分圧を p_{O_3} と書き、このような非平衡状態にあっても安定平衡への駆動力がないと仮定すれば、酸素の熱力学的活量 (activity) a_{O_2} は 1 気圧 $= P^\circ \text{Pa}$ として

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{(a_{\text{O}_2} \cdot P^\circ)^{3/2}}{p_{\text{O}_3}^{eq}}, \quad (3)$$

と書ける [3]。 a_{O_2} は純酸素 1 気圧のとき 1 と定義する。例えば 1 気圧の純粋気体オゾンが持つ、酸素としての活量

a_{O_2} は $p_{O_3} = P^\circ \text{ Pa}$ を上式に代入して得ることができる。すなわち a_{O_2} はオゾンの持つ酸化能力を 1 気圧の酸素ガス圧力に換算した尺度で、**図 1** に示すように室温では 10^{18} のオーダー、500 °C でも 10^8 気圧の等価酸素となる [3]。もちろんオゾン分解の進行に伴ってその能力は低下するので図の実線以下の領域がオゾンが酸化能力を有する範囲である。図 1 にはすでに工業的に利用されているような 5 vol% オゾンの例も示したが、依然高い酸化能力である。このようなオゾンの高酸素圧力は、工業的に等静水圧プレス (HIP) で得られる数千気圧の酸素ガスでも及びもつかないほど高く、化学的反応性としてオゾンの潜在的能力を示している。なお、このような熱力学的指標はオゾンと同様、高温不安定型のアンモニアガスの熱力学的窒化能力検討にも使われ、1900K では通常アンモニア気体は速やかに完全に分解するが、もし分解しなければ $a_{N_2}=91$ 気圧に相当する窒化が可能である [4]。

酸素からオゾンへの合成反応、およびオゾンの酸素への分解はいくつかの素過程を経由して生じる。その中で活性化原子状酸素を生じることが物理的には強力な酸化反応の原因である。いくつかの素過程は紫外線照射やグロー放電などによって制御される。安定酸化物である酸素ガスへの気体オゾンの熱分解速度は種々の理論と実験で明らかにされているように、半減期は 200 °C でわずか数秒、500 °C では数マイクロ秒程度である [1]。オゾンガスに潜在的酸化能力があってもこの時間内に材料と化学反応しなければならぬ。オゾンガスの熱分解は触媒効果が大きいから技術的にこれを抑止すれば高温でも強力な酸化剤として利用できる。一方、材料の酸化には材料構成元素の拡散が必要であり、これは高温ほど促進される。それ故、オゾンによる酸化物合成にはある有効な温度範囲が実験的に存在し、熱力学的には可能であっても（厳密に言うところ「熱力学的に不可能ではなくとも」）物質移動が追いつかないために実現不可

能ということもあり得る。融点の低い有機物では拡散速度が速いために、従来オゾン酸化が利用されているが、融点の高い金属や酸化物のような無機物の酸化にオゾンを適用しても酸化は表面に限定されやすい。従って材料の表面処理としてオゾン酸化を用いる場合、何らかの機能性を持たせた複合材料を合成することが有効である。

3. 金属の高温オゾン酸化

3. 1 過酸化銀の合成

銀は大気中では唯一の安定酸化物として Ag_2O に酸化するが、オゾンガスではさらに高次の過酸化物合成が期待できる。銀は希薄なオゾンガスもしくはオゾン溶存水でも容易に黒くなることが 1920 年代にはすでに知られていた。古い文献にはオゾンによって室温で銀は AgO もしくは Ag_2O_3 に酸化されるが単相の Ag_2O_3 は得られないとの記述がある [3]。

銀 - 酸素二元系の酸化物の安定性は各酸化物の熱力学的

データから 図 1 に示したような領域に分けられる。例えば酸化銀 Ag_2O は純酸素 1 気圧中であっても 462.8 K 以上では金属銀に還元される。実験的には 770 気圧の純酸素中では Ag_2O は 1323 K まで安定に存在し融解することが知られている [5]。一方、 AgO や Ag_2O_3 は陽極酸化によって合成されるが、ともに高压酸素中での生成の報告はない。これら過酸化銀の熱不安定性のために高温でのデータ信頼性に乏しいが、既存データを吟味の上外挿すると図 1 のように極めて高い酸素圧力の下でのみ安定である [3]。

オゾンの等価酸素分圧と酸化銀の安定性とを図 1 のように重ね合わせるとオゾンガス中でどのような酸化物が生成する可能性があるかを予言することができる。すなわち、5 vol% オゾンの中では 423 K まで AgO が安定となり、これ以上高温ではオゾンを用いても AgO を合成することはできず、 Ag_2O が生成するのみである。またオゾンを用いても Ag_2O_3 を生成することは熱力学的に不可能である。このような酸素

に換算してのポテンシャル図はオゾンによる過酸化物生成の可能性を検討する一つの指針である。

図 2 は 453 K に銀板を加熱し、6.0 vol% のオゾンガスは途中で熱分解しないよう水冷銅ランスから吹き付けた実験例である [6]。銀板の全面が網の目のような組織である Ag_2O に覆われるが、ランスの直下の、室温のオゾンガスでやや冷却される部分には AgO が生成した。図 3 は加熱した白金板に薄い銀板を載せ、オゾンを吹き付けながらその場で X 線を照射して表面生成物を調査したもので、オゾンガス中では 373 K で主として AgO が生成し、温度上昇と共に Ag_2O に変化する様子を示した。純酸素ガスでは実験時間内で銀は酸化せず、オゾンガスの強い酸化が示されている。573 K 以上ではオゾンガス中でも Ag が安定であり、オゾンガスの熱分解によりその酸化力を失ったものと思われる。

銀のオゾンによる酸化反応は比較的速やかに進むものの、直径 $10\mu\text{m}$ 程度の粉末銀を使っても試料全体を AgO 単相

にすることは難しく、粉末全量の酸素分析結果から推定すると AgO は試料全体の 25% 程度である [3]。オゾンガス濃度やオゾン供給量にも依存しないことから、生成した過酸化銀 AgO 中を通過する酸素の拡散速度とオゾンの熱安定性のかねあい定まる。なお、Ag₂O の融点より低い温度で試料の一部が融解する現象が見られ、従来知られていなかった AgO が関与する新しい液化現象として興味深い。また、熱力学的にオゾンでは生成不可能とされる Ag₂O₃ の生成は実験的にも未だ認められない（不可能を実験で証明するのは困難であるが）。

3. 2 酸化タンタル皮膜

オゾンガス酸化は酸素ガスより低温で酸化反応を促進する効果がある。金属タンタルはその表面に高誘電体である酸化タンタルを被覆すると電気特性の良いコンデンサーとなる。酸素ガス酸化では酸素及び金属イオンの固体内移動

が必要で高温が望ましいが、誘電率の向上には非晶質酸化物が好ましく、低温酸化が重要である。コンデンサーとして兼ね備えるべき特性は多いが、誘電体である酸化タンタル層に蓄電されずに漏れ出てしまう電流、すなわち漏れ電流の量は、オゾンガス中で酸化した方が少なく良い特性を示した [7]。酸化皮膜の透明性や耐食性にも効果がある [8]。

4. 酸化物系への応用例

4. 1 過酸化クロムによる表面処理

オゾンガスにより過酸化物を生じる金属-酸素系として酸化銀の他、酸化鉛、酸化クロム、酸化マンガン等が見い出されている。過酸化物は一般に不安定なので熱力学データに信頼性がなく、オゾン酸化が活躍するような温度範囲で、オゾン酸化反応を熱力学的にあらかじめ予想を立てることは困難である。ここではオゾンを用いて合成した過酸

化クロムで鉄の表面をコーティングする技術提案を紹介しよう [9]。

大気中では安定で極めて融点の高い酸化クロム Cr_2O_3 をオゾンガス中で加熱すると、**図 4** に示すように 473K までに赤色の過酸化クロム CrO_3 (融点 470 K) に過酸化される。あらかじめ Cr_2O_3 を塗布しこのオゾン中での液化現象を利用すれば、オゾン中で液体 CrO_3 に変え、雰囲気酸素に戻すと Cr_2O_3 に還元されることによって、有害な 6 価クロムに触れることなく Cr_2O_3 皮膜を均一に例えば鉄に焼き付けることができる。この処理では、過剰に塗布した Cr_2O_3 と鉄との界面にコランダム構造の $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ が生成し、 Cr_2O_3 層と共に基板との密着性を保つ酸素の拡散の障壁となった。一般に耐熱鉄クロム合金の高温における耐熱性は緻密な Cr_2O_3 皮膜によるので、貴重なクロム資源を節約する手段として期待される。オゾンを使わない場合はスピネル構造の $\text{Fe}(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$ が界面に生成する。オゾンの持つ高い化学ポテンシャルによっ

て生成する複合酸化物相を選択的に制御できる可能性を示している。

なお、ステンレスの表面酸化処理にオゾンを適用すると低温短時間で酸素酸化に比べ密度の高い酸化皮膜が得られ、表面汚れが少ない [10] 。

4. 2 機能性酸化物中の酸素不定比性改善

酸化物超伝導体 $\text{Ba}_2\text{YCuO}_{7.8}$ などの酸化物では酸素不定比性はその物性に大きな影響を与える。減圧酸素中でのスッパッタ薄膜の気相成長では、一般に酸素が欠損しやすいが、オゾンが酸化物超伝導体の酸素組成制御に大活躍した

[11]。その他の酸化物、ペロブスカイトや ZnO 、 LiNbO_3 薄膜作製等にもオゾンを用いた研究が数多く行われている [12] 。

新しい分野としては太陽電池やタッチパネル用の透明電極の製造に当たり、酸化錫 (SnO_2) や酸化インジウムスズ

(ITO; InSnO_x) が用いられているが、わずかな酸素不定比性がこれら酸化物の電気抵抗を高くしてしまうためにオゾンガスを導入して良質な膜を作成しようとする試みがある

[13]。近年研究が活発化している酸化物熱電材料 NaCoO_x の成膜にも利用できるかも知れない。電池用極板 Li_xCoO_2 や Li_xNiO_y の酸化状態制御のために高圧酸素ガスが用いられるが、オゾンガスを用いたバルク体の研究は酸化物のオゾン分解触媒作用が強く成功していない。

5. シリコンへの応用例

半導体の分野では、シリコンウェハー表面の有機物や粒子の除去のためにオゾン水が用いられる他、紫外線で発生するオゾンで低ダメージでのアッシングの実現が可能であり、特にテトラエチル・オルソシリケート (TEOS; $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) ガスとオゾンガスを常圧で反応させる手法が、従来のモノシランガスを用いる方法に比べ析出膜の平滑性やドーパン

トの組成制御に優れるため研究開発は活況を呈している [14]。今のところ、オゾンによるシリコンの過酸化物の報告はなく、オゾンによる SiO_2 厚膜成長は放物線則になる [15]。オゾンによる初期酸化状態で表面吸着もしくは表面酸化状態が酸素の場合と異なることから、様々な表面分析法で実験的な研究が進められている [16]。また、Si 上のバリア材 Ta_2O_5 や HfO_2 の薄膜成膜や焼鈍にオゾンが用いられる [17]。

6. まとめ

最近報告された O_4 の存在はきわめて不安定であり [18]、高エネルギーを注入することから利用が難しいが、 O_3 は比較的安定である。電気化学的に水溶液中で陽極酸化によって Ag_2O_3 が合成されると報告されるが、これに必要な電位は 2V 強に過ぎない。すなわち、気体オゾンの酸化力は電気化学的に与えられる酸化力でいえば 2V 程度である。しかしな

がら、わずかな量のオゾンであっても熱力学的に酸素の活性が高いために、酸素に代わって酸化反応の化学反応エネルギーを変えることが可能であり [19]、反応温度の低減や酸素組成の制御にオゾンは活躍している。オゾンとレーザー-MBE法の組合せで新物質の探索が進められたり [20]、燃料電池用酸化物や酸化物系熱電材料に高酸化数の（過酸化状態の）酸化物が期待されていることから、今後オゾンが材料合成や新材料創製、材料特性改質に果たす役割は大きい。

参考文献

- [1] M. Horvath, L. Bilitzky and J. Huettner, *Ozone*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, The Netherlands, (1985).
- [2] M. W. Chase, Jr., *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9*, (1998), 1-1951.
- [3] R. O. Suzuki, T. Ogawa and K. Ono, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 82 [8] (1999) 2033-38.
- [4] P. H. Emmett, S. B. Hendricks and S. Brunauer, *J. Am. Chem. Soc.*, 52 (1930), 1456-64. K.Ono, E.Ichise, R.O.Suzuki and T.Hidani, *Steel Research*, 66 [9] (1995) 372-76.
- [5] E. H. Baker and M. I. Talukdar, *Trans. Inst. Mining Metall.*, 77 (1968) C128-33.
- [6] 鈴木亮輔、山中 幹、近藤亮介、小野勝敏、第8回日本オゾン協会年次研究講演会概要集 (1999) 10-13. 鈴木亮輔、*Ozonews in Japan*, vol.40, (2001), pp.3-7.
- [7] 鈴木亮輔、近藤亮介、太田勝也、小野勝敏、第9回日本オゾン協会年次研究講演会概要集(2000) 159-62.
- [8] T.Hino et.al., *Appl.Surf.Sci.*, 189 (2002) 1-6
- [9] 鈴木亮輔、太田勝也、小野勝敏、第10回日本オゾン協会年次研究講演会概要集(2000) 83-86.
- [10] 清水重雄,岩田信秀,八木崇晴,澤田英隆,馬場吉康,まてりあ,34 (1995) 489.
- [11] 例えば D.D.Berkley et al., *Appl.Phys.Lett.*, 53 [20] (1988) 1973-1975.
- [12] 例えば T. Hirai et al., *Jpn.J.Appl.Phys.*, 32 (1993) 4078-4081.
- [13] J.-I. Bae, S.-W. Lee, K.-H. Song, J.-I. Park, K.-J. Park, Y.-W. Ko and G.-Y. Yeom, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38 (1999) 2917-20. W. Song, S.K. So, D. Wang, Y.Qiu and L. Cao, *Appl. Surf. Sci.*, 177 (2001) 158-64.
- [14] 例えば T. Kawahara et al., *Jpn.J.Appl.Phys.*, 31 (1992) 2925-2930.
- [15] T.Narushima et.al., *J.Am.Ceram.Soc.*, 85 (8) (2002) 2049-2055.
- [16] 例えば I.Popova et al., *Surf.Sci.*, 518 (2002) 39-48.

- [17] H.S.Chen et al, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 7(6) (2004) F42-44, H. Kato et al., *Jpn.J.Appl.Phys.*, 38 (1999) 6791-6796.
- [18] F. Cacace et al., *Ang. Chem. Engl.Edn.*, 40(21) (2001) 4062. J.A. Kelley et al., *Chem.Phys.Lett.*, 362 (2002) 255-260.
- [19] T.Hashimoto et al., *Jpn.J.Appl.Phys.*, 30(8) (1991) 1685-1686.
- [20] I. Tukada et al., *Phys. Rev. B*69, (2004) 020504(R).

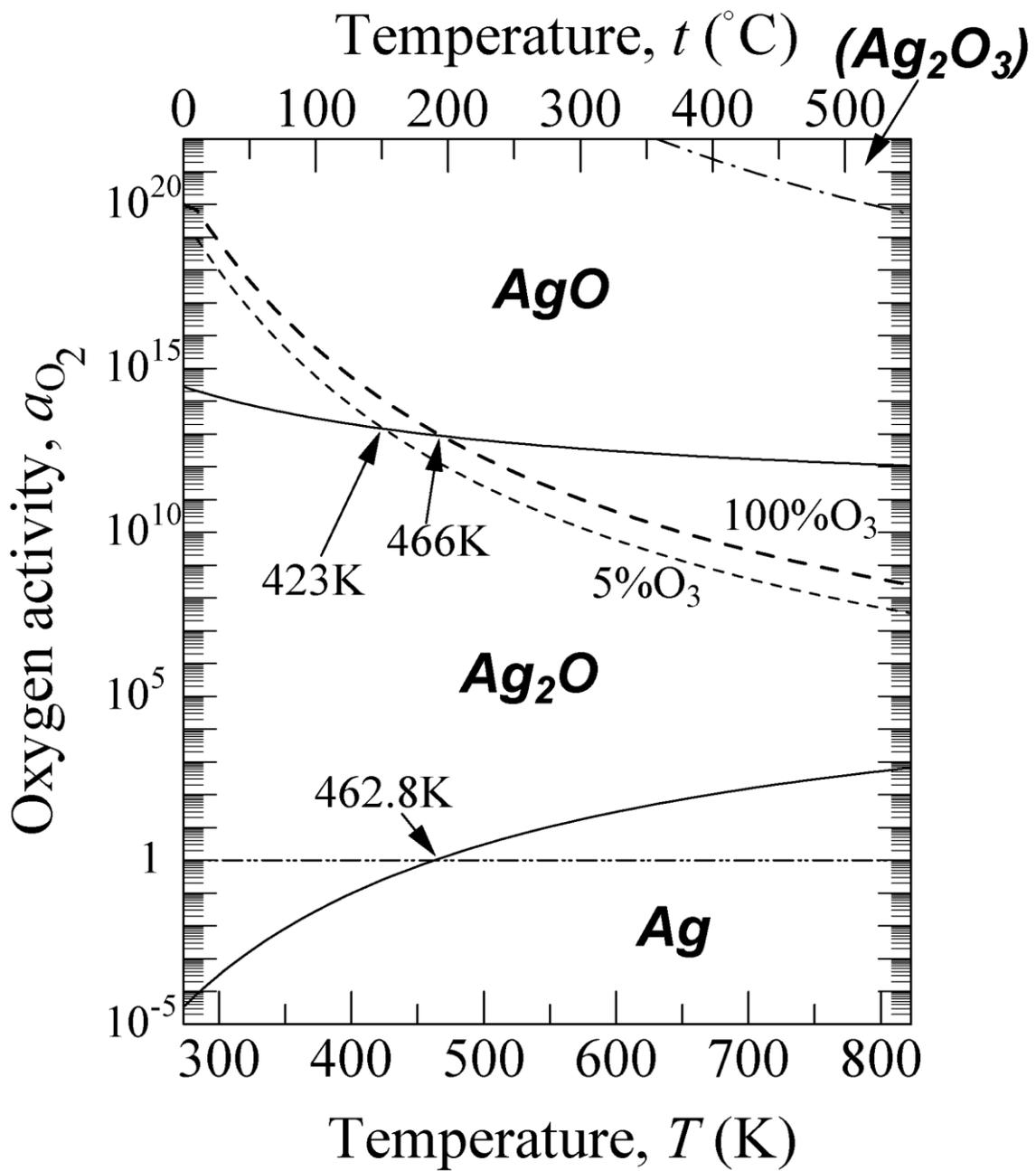


図1 1気圧オゾンの等価酸素分圧と Ag-O 二元系酸素ポテンシャル[3]

ランス直下付近

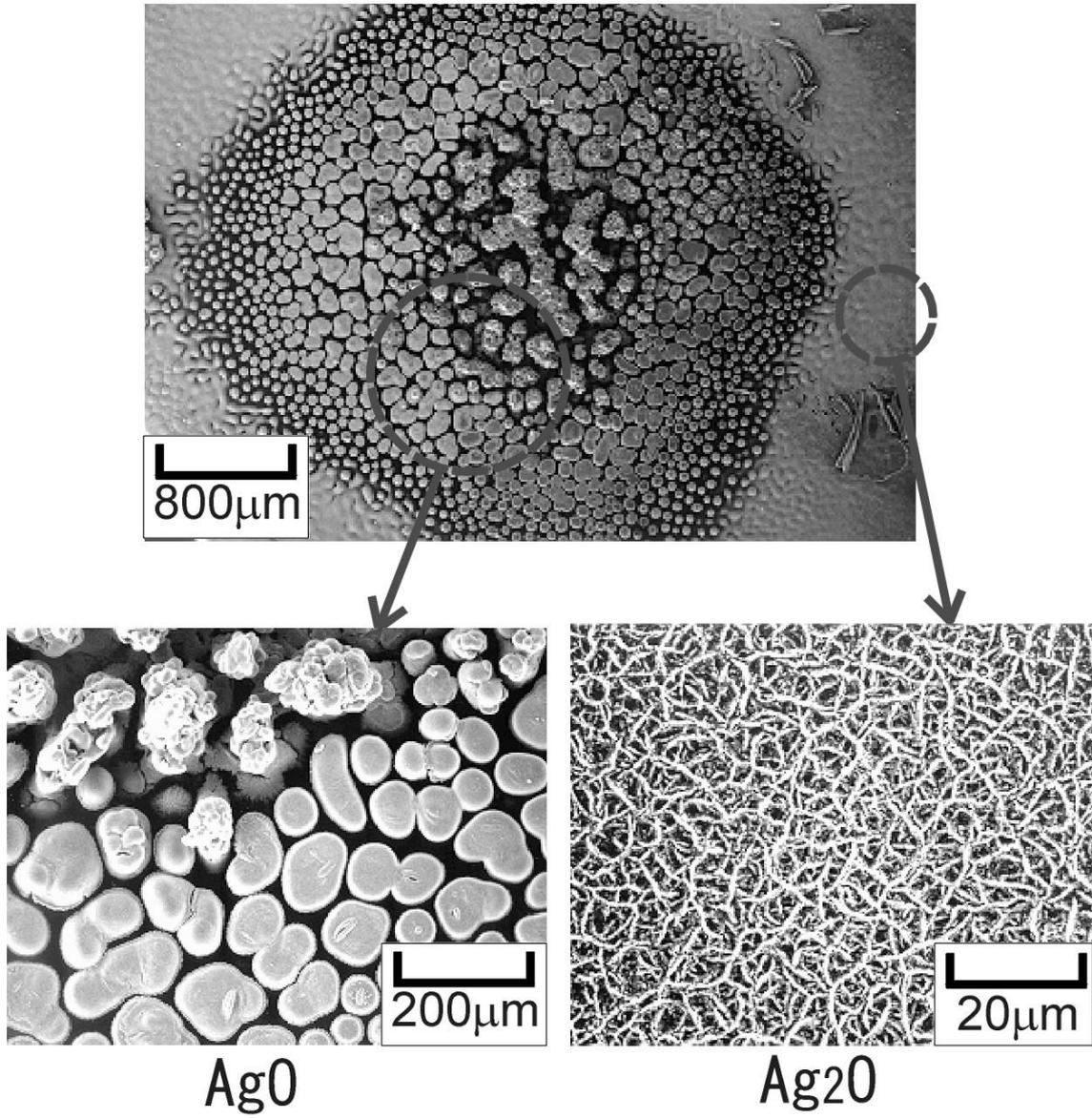


図2 オゾンガス吹き付け下における Ag 基板表面[6]

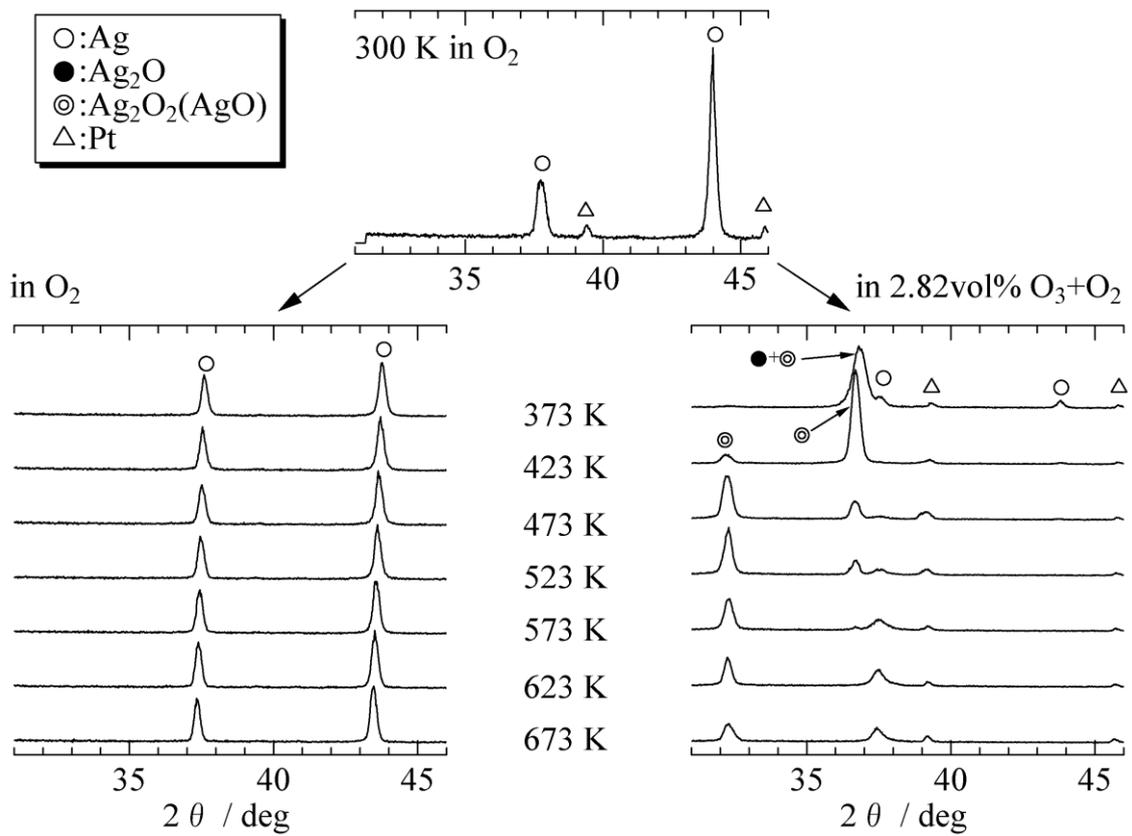


図3 酸素ガスおよびオゾンガスを吹き付けた純銀表面の高温 X 線回折測定結果 [6]。

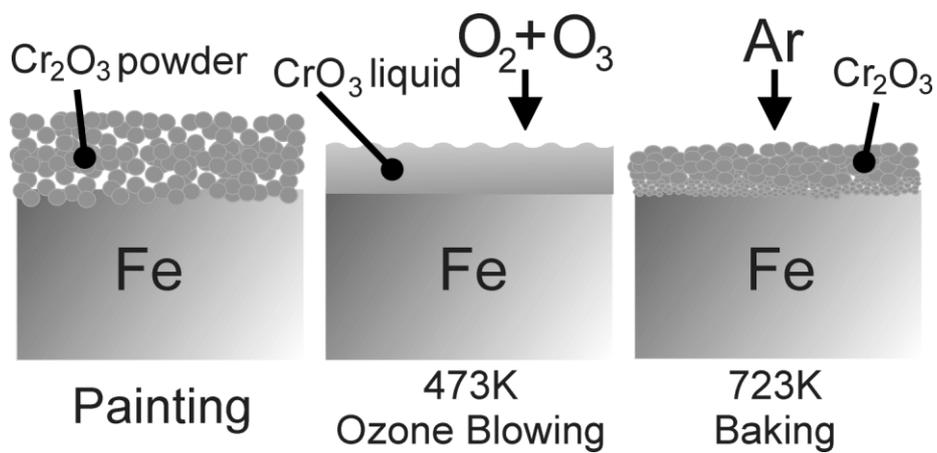


図4 酸化クロムを鉄基板に塗布し、ついでオゾン中で過酸化クロムとし更に高温で焼き付ける方法[7]。

すずき りょうすけ

鈴木 亮輔

京都大学エネルギー科学研究科 助教授

606-8501 京都市左京区吉田本町

Tel: 075-753-5453 FAX:075-753-4745 e-mail: suzuki@energy.kyoto-u.ac.jp