

学位論文審査報告

村田, 正義

森, 良弘

王, 永剛

Widjaja, Hardiyanto

他

<https://doi.org/10.15017/16560>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 21 (2), pp.183-246, 1999-09. Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University

バージョン :

権利関係 :

学位論文審査報告

氏名(本籍) 村田正義(長崎県)
 学位記番号 総理工博乙第287号
 学位授与の日附 平成11年2月26日
 学位論文題目 ラダー型アンテナ電極を用いた高周波プラズマの生成とその応用に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 河合良信
 (副査) 〃 〃 伊藤智之
 〃 〃 村岡克紀

論文内容の要旨

近年、エネルギー・環境問題および情報化社会進展に伴うフラットディスプレイの需要増大という大きなニーズに呼応して、アモルファスシリコン系太陽電池および液晶ディスプレイ駆動用薄膜トランジスタ等アモルファスシリコン系薄膜のより一層の実用化普及の期待が大きくなってきた。このニーズに対応するには現状技術レベルを遙かにしのぐ低コスト化と高性能化が必須条件であり、高品質のアモルファスシリコン(a-Si)系薄膜を1m×1m級の大面積基板に均一、均質で高速製膜できるプラズマCVD装置を開発することが緊急かつ重要な課題となっている。しかしながら、従来の平行平板型電極と電源周波数13.56MHzを組合せたプラズマCVD装置では、大面積化と高速製膜化を両立できない課題があり、上記ニーズに対応することが困難な状況にある。本研究では、このような現状認識に立って、大面積(1m×1m級)・高速(0.5nm/s~1.0nm/s級)・均一(均一性±10%以内)の製膜が可能な新しいプラズマ源を開発することを目的に、(1)大面積基板への適合性と高密度プラズマ生成およびその空間分布の制御性が可能な新しいプラズマ生成用アンテナ電極の創出、(2)外部磁場印加のプラズマ特性への効果および(3)電源の高周波数化とプラズマ特性の関係を明らかにすることにより、世界初のラダー型アンテナ電極を用いた高周波プラズマ生成に成功した。本論文はこれらの研究成果をまとめたものである。

第1章では、a-Si系薄膜製造用のプラズマCVD法および直面しているその応用課題並びにその課題を解決することの重要性を述べる。そして、本研究の目的と概要を述べる。

第2章では、プラズマCVDによるa-Si系薄膜の大面積・高品質・均一・高速製膜装置用のプラズマ源開発の試みとして、Fujiyamaらが提案した走査型プ

ラズマ法を放電周波数60Hzおよび13.56MHzで実施し、本方法の特徴を把握するとともに、解決すべき課題の実態を明らかにした。

第3章では、第2章で明らかになった課題の解決のため、走査型プラズマ法で採用している電極すなわちVMS電極(Vertical Multi-Strip-Electrode:垂直型多重短冊電極)を新たに考案したMSA電極(Multi-Strip Shaped Antenna Electrode:多重短冊型アンテナ電極)に代え、放電周波数は13.56MHzで、シランガスプラズマの生成およびa-Si製膜への応用実験を行い、発光分光特性、a-Si製膜速度および均一性などの基本的データを取得し、本方法の特徴の把握および課題の抽出を行った。

第4章では、a-Si製膜速度0.5nm/s級で、かつ大面積均一製膜化が可能な方法の創出の試みとして、第2章および第3章の研究成果をベースに、磁場によるプラズマ拡散抑制および磁気ミラーによるプラズマ閉じ込め効果などを活用可能な回転磁場を用いた磁化プラズマ法の基礎データ取得のための実験とa-Si製膜への応用実験を行い、a-Si製膜速度0.46nm/s、均一性±4%のデータを得た。

第5章では、第4章の研究成果をベースにa-Si製膜速度の更なる向上が図れる新しい方法として、ラダー型アンテナ電極(Ladder-Shaped Antenna Electrode)を考案し、この電極と回転磁場方式磁化プラズマ法を組合せた方法について、放電周波数13.56MHzによるプラズマの生成、発光分光特性およびプラズマ密度などを測定・評価し、a-Si製膜への応用実験を行った。この結果、製膜速度0.57nm/sで均一性±2%のデータを得た。

さらに、三電極構造法(平行平板型電極方式プラズマCVDにおいて、カソード電極と基板の間にグリッド電極を設置する方法)と同様に、ラダー型アンテナ電極と基板の間にグリッド電極を設置して生成したH₂プラズマの特性を測定した結果、グリッド電極には基板近傍のプラズマ電位を下げる効果があることを見出した。この効果は、基板へのイオンダメージを緩和させる作用があることから高品質a-Si製膜への応用が期待できる。その応用の一例として、上記グリッド電極を加熱させた状態でa-Si製膜を試みた結果、製膜速度0.5nm/sで、従来のa-Si膜より欠陥密度が1桁少ない1.8~5.0×10¹⁴個/ccの高品質a-Si膜の試作に成功した。

第6章では、第5章で考案したラダー型アンテナ電極を用いたVHF(Very High Frequency)プラズマ生成法について実験を行った。VHF帯高周波を用いたプラズマCVDは13.56MHzによる方法の約4倍から10倍も速い製膜速度が得られていることが、Curtins

等によって報告されているが、基板サイズとしては70mm×70mm程度の小面積への適用のみであり、大面積基板(350mm×450mm)への応用では、Sansonnens等が実施した70MHzによるa-Si製膜において、膜厚分布±18%が世界トップデータであった。その困難性は電極構造が平行平板型であることに起因していると考え、本研究では上記ラダー型アンテナ電極のVHFプラズマ生成への応用およびそのa-Si製膜への応用を図るため、電極上の電圧・電流およびプラズマパラメータ(プラズマ密度、電子温度、プラズマ電位)等を放電周波数13.56MHz、34.90MHzおよび40.68MHzにおいて測定・評価した。この結果、ラダー型アンテナ電極は13.56MHz以上においても十分適用性があることを明らかにした。そして、放電周波数60MHzによりa-Si製膜への応用実験を行った結果、製膜速度0.64nm/s、均一性±10%のデータを得た。本データは、上記Sansonnens等が成功した70MHzで、基板サイズ350mm×450mmでの膜厚分布±18%をしのぐ値である。

第7章では、本論文の総括を行い、本研究を通じて得られた主要な成果と将来の展望について述べる。

論文調査の要旨

アモルファスシリコン太陽電池は電力用電池として注目されて以来その低価格化と高性能化がはかられてきた。通常、アモルファスシリコンは平行平板型電極を用いた高周波放電プラズマ(周波数13.56MHz)中に、平板電極の一方に多孔板を用いて(エヤーシャワーと呼ばれている)シランガスを供給することにより作製されている。しかしながら、平行平板型電極を用いた従来の方法ではガス供給孔の穴詰まりからくるガスの供給の不均一性に問題がある上に製膜速度が遅く、実用化に対応出来ていない。現在アモルファスシリコン太陽電池の低価格化と高性能化に対応するために高品質アモルファスシリコンを1m×1m級の大面積基板に均一に高速製膜出来るプラズマCVD装置の開発が望まれている。

アモルファスシリコンの製膜速度はプラズマ密度及びシランガス流量に比例するのでアモルファスシリコンの製膜速度の向上をはかるためには高密度プラズマを生成出来る新しいプラズマ源の開発が重要な課題となっている。

本論文は、ラダー型アンテナ電極の採用により高周波プラズマの高密度化をはかり、大面積・高品質のアモルファスシリコンの高速製膜に成功するとともに高周波プラズマ特性を詳細に研究したもので以下の成果を得ている。

(1) アモルファスシリコンの大面積・高速製膜化

をはかるためにラダー型アンテナ電極を用いた高周波プラズマ源(周波数13.56MHz)を考案し、ラングミュアプローブによりプラズマパラメータを測定することによりプラズマ特性を詳しく調べている。この結果水素ガス圧力50mTorr、高周波電力100Wで平行平板型電極の場合と同程度のプラズマ密度 $1.3 \times 10^9 \text{cm}^{-3}$ 、電子温度5.3eVを得ている。さらにアンテナに平行方向に磁場を印加するとプラズマ密度は $2.7 \times 10^9 \text{cm}^{-3}$ に上昇することを見いだしている。

(2) ラダー型アンテナ電極を用いて300mm×300mmのガラス基板(コーニング7059)上にアモルファスシリコンの製膜実験を行い、シランガス流量50sccm、基板温度200℃、圧力50mTorr、高周波電力100W、磁場強度60Gaussの場合アモルファスシリコンの製膜速度0.57nm/s、均一性±2%を得ている。

(3) アモルファスシリコンの欠陥密度を低減するためにラダー型アンテナ電極と基板との間にグリッド電極を設置することにより欠陥密度が従来と比べて1桁少なくなる(欠陥密度 $1.8 \sim 5.0 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$)ことを見出している。またその要因としてグリッド電極の設置によりプラズマ電位が下がり基板表面のイオン損傷が減ったためであることをプラズマ電位計測により明らかにしている。

(4) アモルファスシリコンの高速製膜をはかるために放電周波数を13.56MHz以上に高くすることによりプラズマ高密度化に成功している。まずラダー型アンテナ電極への電力供給線での電圧と電流の位相差が周波数に無関係にほぼ0であることから平行平板型電極の場合と異なりプラズマは容量結合放電および誘導結合放電により生成されていることを指摘している。次に放電周波数を13.56MHzから40.68MHzに上げた場合、(i)プラズマ密度が約2倍になること、(ii)電子温度は5eVから3eVに低下すること、(iii)プラズマ電位が58Vから30Vに低下することを見出している。これらの結果は放電周波数40.68MHzの高周波プラズマCVDにより高品質のアモルファスシリコンが得られることを示している。

(5) 放電周波数をさらに上げてアモルファスシリコンの製膜実験を行っている。この結果放電周波数60MHz、圧力80mTorr、シランガス流量150sccm、基板温度200℃、高周波電力150Wで基板サイズ300mm×300mmのガラス基板上に製膜を行い、アモルファスシリコンの製膜速度0.64nm/s、均一性±10%を得ている。この製膜速度は世界のトップデータである。

以上要するに、本論文はアモルファスシリコン太陽電池の低価格化および効率向上に対応するためにラダー型アンテナ電極を用いた新しいプラズマ源を考案し、放電周波数の高周波数化およびグリッド電極の設

置によりプラズマ密度の増加およびアモルファスシリコンの欠陥密度の低下をはかり、高品質アモルファスシリコンの高速製膜に成功しており、プラズマ理工学に寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文に値すると認められる。

氏 名 (本籍) 森 良 弘 (兵庫県)
 学位記番号 総理工博乙第288号
 学位授与の日附 平成11年3月25日
 学位論文題目 全反射蛍光X線分析に用いられる標準試料の作製とその高精度分析への応用に関する研究

論文調査委員

(主 査) 九州大学 教授 山 添 昇
 (副 査) 〃 〃 梶 原 浩
 〃 〃 〃 今 任 稔 彦

論文内容の要旨

シリコンウエハ基板表面に付着した金属はデバイス特性を劣化させることから、その製造プロセスで受ける金属汚染の種類と量を迅速かつ高精度に分析することが極めて重要である。これまで金属の分析法として基板表面をフッ化水素酸+硝酸水溶液によりエッチングし、そのエッチング溶液中に含まれる金属を原子吸光分析（以下 AAS と略す）または誘導結合プラズマ質量分析（以下 ICP-MS と略す）等の化学分析法で分析する方法がなされていたが、エッチング処理（前処理）に熟練を要する、一連の分析にかなりの時間を要する、基板全面をエッチングすることにより分析溶液を得るので基板全面の平均情報しか得られない、といった問題があった。これに対し全反射蛍光X線分析（以下 TXRF と略す）は、これらの欠点を解決できる分析法として注目され、半導体工業に急速に導入された分析法である。しかし、TXRF には蛍光X線強度が対象元素の深さ方向分布や面内分布に大きく依存するという性質があるため、高精度分析のためにはこれらの影響を最小化する必要がある。特に標準試料におけるこれらの特性は不安定性は全ての定量値にそのまま反映されるため、TXRF に適した標準試料作製技術を確立することは極めて重要である。そこで、本論文では TXRF において高精度分析を確立するために新しい標準試料作製法を提案し、その有用性について検討した。

第 1 章では、まず半導体工業における基板表面金属分析技術の重要性とその中での TXRF の位置づけについて概観した。次いで、TXRF を用いた定量分析に

ついて、その標準試料の重要性を詳細に検討した。まず、TXRF の標準試料に求められる特性として、付着金属の面内の均一性、バッチ内均一性（同じ特性を有する試料を同時に作製すること）、深さ方向分布の再現性が重要であることを述べた。そして、この中でも特に深さ方向分布の再現性に着目し、理論計算によって定量値への影響を明らかにした。また、Cu 付着試料において見出した深さ方向分布の経時変化現象を例にとり、深さ方向分布の違いに起因する誤差が実際に 2 倍程度になる場合があることを示した。さらに、従来より用いられてきたスピコート法、マイクロドロップ法、イオン注入一再結晶法による標準試料について、TXRF 用標準試料としての適性を考察し、いずれの方法も必要な条件を完全には満たせないことを明らかにした。

第 2 章では、まず半導体工業で広く用いられているアンモニア+過酸化水素混合水溶液洗浄（以下 SC-1 洗浄と略す）を取り上げ、洗浄中に起こる金属吸着現象について検討した。その結果、溶液中における化学平衡計算と実際の吸着現象との対比により、金属吸着種が中性の水酸化物錯体の溶存種であることを明らかにした。また、このことからこのような化学的吸着現象は金属を面内に均一かつ一定の深さに付着させることが可能であると予想した。そこで、SC-1 洗浄液に金属を意図的に添加し、シリコンウエハ上に特定量の金属を吸着させた試料（アルカリ性過酸化水素水浸漬（以下 IAP と略す）ウエハ）が TXRF 用の標準試料として適した特性を有することを検証したところ、多くの金属について広い濃度範囲で試料を作製できること、面内及びバッチ内均一性に優れること、深さ方向分布が付着濃度間・金属種間・面内で一定で経時変化もほとんどないことが明らかとなった。

第 3 章では、IAP ウエハにおける金属の存在深さを求めることを目的とし、市販の TXRF 装置について次の三つのパラメーターを用い、理論式を導出した。パラメーターとして、①検出器直下の光子密度に関する $\sin\theta$ 項、②一次X線照射面積と検出器の視野との大小関係に関する θ_{eq} 項、③一次X線広がりに関する σ 項を考慮した結果、吸着金属はウエハ最表面から約 1 nm 以内に存在することが明らかになった。

第 4 章では、IAP ウエハをクロスチェック用標準試料として用い、TXRF、AAS、ICP-MS、および中性子放射化分析の各種分析法間でクロスチェックを行った。その結果、それぞれの分析法において 10^{12} atoms \cdot cm $^{-2}$ レベルの高精度分析が可能であり、IAP ウエハが TXRF のみならず AAS をはじめとした各種金属分析法のクロスチェック用標準試料として有効であることを示した。

第5章では、IAP法で作製した低濃度の試料をクロスチェック用標準試料ならびに検量線用標準試料として用い、HFとHNO₃の混酸蒸気を使用する新しい前処理と組み合わせたAAS分析と比較することにより、TXRFの極微量領域での定量精度について検討した。標準試料の特性、化学分析法、不純物ピークの補正、ピーク分離について十分に考慮した条件で、10¹⁰atoms·cm⁻²レベルという低濃度領域でもTXRFの定量値はAASに対しおよそ±20%以内の正確さで一致することを示した。

第6章では、本論文の総括及び展望を述べた。

論文調査の要旨

LSIの集積度向上は数々の先端技術により支えられており、中でも金属汚染の迅速かつ正確な分析は最も重要な技術の一つである。これまでシリコンウエハの金属の定量分析には、原子吸光分析(AAS)や誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)などの湿式前処理を伴う分析法が主に用いられて来た。これに対してそのような前処理を必要としない全反射蛍光X線分析(TXRF)は、短時間で局所的な分析が可能であることから、ほとんどの半導体工場に導入されているが、定量精度に関して未解決の課題がいくつかあり、定量分析機器としてよりもむしろ異常値チェックのための定性分析機器として主に用いられてきた。本研究は、これらの課題の中で最も重要なTXRFに適した標準試料の作製法を中心に検討を加え、新しい作製技術を提案確立するとともに、得られた標準試料を用いた各種分析法とのクロスチェックにより、TXRFによる高精度定量分析技術の確立に成功したものである。本論文で得られた主な成果は以下の通りである。

1) 従来より用いられてきたスピコート法、マイクロドロップ法、およびイオン注入-再結晶法では、TXRFの標準試料に要求される付着金属の面内の均一性、深さ方向分布の再現性、バッチ内均一性といった特性を満たすことが困難であることを指摘し、これにかわる新しい作製法としてアルカリ性過酸化水素水浸漬法(IAP法)を提案している。すなわち、半導体工業で広く用いられているアンモニア-過酸化水素混合水溶液によるウエハ洗浄中に起こる金属汚染が溶液中の金属不純物の化学吸着に由来することを見出し、吸着平衡を明確にした上で、逆にこの現象を標準試料作製に用いることを着想している。そして、この方法が多く金属について広く適用できること、得られた試料が先に挙げた標準試料の特性を満たすこと、作製条件により金属吸着量を10¹⁰~10¹³atoms·cm⁻²の範囲で制御できることを明らかにしている。

2) TXRFによる蛍光X線強度の入射角依存性につ

いて検討し、一次X線束の大きさおよび角度分散と検出器の口径の大きさの相対比の関係から生ずる誤差の補正が必要であることを指摘し、理論式の導出に成功している。そして、この理論式にもとづいて、IAP法標準試料中の金属の深さ方向分布を解析し、吸着金属がウエハ最表面から約1nm以内に存在することを明らかにするとともに、これによって金属吸着が膜厚約1nmのシリコン酸化物層内で起こっていることを確認している。

3) TXRF, AAS, ICP-MS, および中性子放射化分析によるIAP法試料のクロスチェック分析を行い、TXRFが10¹²atoms·cm⁻²レベルの不純物金属の高精度分析に適していることや、IAP法試料がTXRFのみならず他の分析法の標準試料として有効であることを実証している。また、10¹²atoms·cm⁻²レベルのNiを吸着した標準試料を基準にすれば、10¹¹atoms·cm⁻²レベルまでのNi分析が可能になるばかりでなく、相対感度係数を用いることによりシリコン酸化物層に吸着する他の金属(FeやZnなど)も分析できることや、Cuのように拡散しやすい金属には必ずしもこの方法は万全でないことを指摘している。

4) Ni, Fe, Zn, Cuを例として10¹⁰atoms·cm⁻²レベルという低濃度領域での定量分析について検討し、エスケープピークが重ならないように一次X線源を選択する、検出器起因の蛍光X線を補正する、などの対策を施せば、このような低濃度域でもTXRFによる定量分析が可能であることを実証するとともに、その分析値が注意深く行ったAAS分析結果と±20%以内で合致することを明らかにしている。

以上要するに、本論文は、TXRFによる高精度定量分析において大きな問題であった標準試料の作製技術について溶液からの化学吸着を利用した新しい試料作製法を創案確立し、それがTXRF分析用標準試料としての特性を満たすことを示すとともに、この標準試料を用いることにより、TXRFによるシリコンウエハ不純物金属の高精度・高感度分析が可能であることをはじめて実証したもので、分析化学および半導体工学に寄与するところが大きい。よって本論文は、博士(工学)の学位論文に値するものと認める。

氏名(本籍) 王永剛(中国)
 学位記番号 総理工博乙第289号
 学位授与の日付 平成11年3月25日
 学位論文題目 Preparation and application of mesocarbon microbeads (MCMB) from synthetic naphthalene isotropic pitch

(ナフタレン系等方性ピッチからのメソカーボン・マイクロビーズの調製と応用)

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 持田 勲
(副査) 〃 〃 西村 幸雄
〃 〃 〃 森 章

論文内容の要旨

ピッチの炭化中間体である異方性炭素質メソフェーズ小球体 (MCMB) はキノリン不溶体として単離され、高密度炭素材、電池電極、カラム充填材、活性炭素材等への応用が注目されている。これに用いる MCMB の大きさは、一般に $1 \sim 10 \mu\text{m}$ が適切である。これまで、MCMB の形態、製造法は種々報告されているが、球晶 10% 程度の低い収率と不均一な球径がコストならびに品質上、問題とされてきた。合成等方性ピッチは均一なナフタリンオリゴマーからなり、分子量分布が狭いことが知られている。またカーボンブラック添加により球晶生成が促進されるとともに、その合体が阻害され、収率の向上が期待できる。

本研究は、MCMB の収率向上を目的として、合成等方性ピッチにカーボンブラックを添加する新しい球晶の調製を試みた。カーボンブラック添加により均一な多数の核が発生し、マトリックスの高い粘度から均一に多数の核が発生する条件を探索した。さらに、調製した球晶の微細構造ならびに応用を研究し、微細構造決定の機構、応用における構造と機能の関係を解明を試みた。

本論文は、これらの研究の成果をまとめたもので、全 8 章よりなる。以下に本論文の要旨を示す。

第 1 章では、メソフェーズ小球体の生成、成長機構、構造及び炭素材原料としての利用の概要とそれらの調製法、問題点と将来の展望をまとめ本研究の背景を述べた。

第 2 章では、ナフタレンから合成した等方性ピッチ (EP-186) を $380 \sim 420^\circ\text{C}$ の温度範囲で $1 \sim 12$ 時間熱処理することにより、均一で小さな球体が多数生成することが確認できた。カーボンブラックの添加により、MCMB の収率が増加するとともに、均一性が改善できた。最適条件下 (Ketjen Black を $1 \text{ wt}\%$ 添加し、 380°C 、8 時間熱処理) で、約 $20 \text{ wt}\%$ の高収率が達成できた。カーボンブラックの添加量は、球晶の径及び均一性に関わる重要因子であることを明らかにした。

第 3 章では原料ピッチ組成が球晶生成に及ぼす影響を調べ、最適な原料を選択するために、高芳香族性の等方性ピッチ EP-156 を用いて MCMB を調製した。EP-186 と比較して、高い収率で MCMB が得られた。

高芳香族性ピッチからの球晶の生成速度は大きく、さらに、カーボンブラックの表面のピッチの脱水素縮合反応の促進及び球晶の合体阻害効果が向上することを認めた。Ketjen Black を 1 及び $3 \text{ wt}\%$ 添加し、 430°C で、2 時間熱処理、反応後に反応管を空気で急速冷却する最適条件下、MCMB 収率は約 $30 \text{ wt}\%$ に達した。その時、球体のサイズは $10 \mu\text{m}$ 以下で均一であった。

第 4 章では、MCMB の収率を向上するために、ピッチの二段階熱処理を調べた。第一段階は高温短時間 (420°C 、 1 h)、第二段階は低温長時間 (380°C 、 4 h) での二段階熱処理により 420°C で 1 時間熱処理した一段階に比較して、MCMB の収率を約 2 倍に向上できた。第一段階では球晶の核形成を促進して、第二段階では球晶の均一な成長を加速できたと推定した。

第 5 章では、高分解 SEM ならびに TEM を用いて、調製した MCMB の微細構造、カーボンブラック粒子の分散状態を観察した。カーボンブラックを添加せずに調製した球晶表面には棒状ユニットと大きなポアが認められた。一方、カーボンブラックを添加すると、球晶の表面は、多数のカーボンブラック粒子により覆われた平滑面からなっていた。カーボンブラック粒子は球晶の内部にはわずかに存在しているが、大部分は、球晶の外周近傍に位置し、シュル組織を形成していた。このようなカーボンブラックは球晶の合体を阻害していると推定した。

第 6 章では、調製した MCMB の炭化性と不融化解制御を行った。カーボンブラックを添加せずに調製した MCMB を炭化すると、球晶は熔融し、球状が消失する。BP2000 を $1 \text{ wt}\%$ 添加して調製した MCMB は球晶の一部は形状を保ち、BP2000 を $3 \text{ wt}\%$ 添加して調製した MCMB は、球晶の形状をほぼ維持していた。カーボンブラックを添加せずに調製した MCMB は、炭化後も球晶の形状を維持するためには、 270°C で 120 分以上不融化する必要があるが、BP-2000 を 1% 添加して調製した球晶は 60 分、 $3 \text{ wt}\%$ 添加すれば、30 分の不融化時間で球型が維持できた。一方、カーボンブラックを添加して調製した MCMB は、無添加の球晶に比べて球晶の H/C 比は小さく、黒鉛化度も低くなる。不融化により、MCMB の C-O、C=O 官能基が増え、球型形状の維持に対応していることはピッチ系炭素繊維の不融化に共通している。

第 7 章では、MCMB の応用としてバインダーなしで成型体の製造を試みた。カーボンブラックを添加しないで調製した MCMB は、 300°C 、1 時間の不融化より緻密な成型体が調製でき、 320 MPa の圧縮強度が得られた。カーボンブラックを $3 \text{ wt}\%$ 添加して調製した MCMB の成型体は、 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度、空气中 270°C 、1 時間の不融化後、 1300°C で炭化すると、

かさ密度 1.7g/cm^3 と圧縮強度 400MPa 以上が得られ、球晶同士の密接な接合が認められた。カーボンブラックは、成型体中のクラックの生成及び進展を抑制して強度発現に寄与している。不融化が不足すると、成型体は多孔性異方性流れ組織となり、一方、過度に不融化すれば、微細なポアーを有する多孔体となり、いずれも圧縮強度が低下することを明らかにした。

第8章では、本論文の結論を要約した。

論文調査の要旨

メソフェーズ小球体はリチウムイオン電池電極材料として広く利用されているが、コールタールを原料とする現行の製造法では、収率が低く、黒鉛化度が高くないなどの欠点がある。今後の需要に対して高収率、均一な球径、高い黒鉛化性の実現が強く期待されている。

本論文は合成等方性ナフタレンピッチが分子量分布の狭い芳香族オリゴマーで構成されていることに着目し、微小なカーボンブラックを高分散させれば、多数の小球体成長核を均一に発生させ、かつマトリックスの粘度を調節できることから、小球体を高収率で製造できることを見出し、カーボンブラックは小球体の微細構造および物性に与える影響を明らかにしたもので、以下の知見を得ている。

1. ナフタレンから合成した等方性ピッチは、カーボンブラックを1%添加、高分散すれば、現行5~10%収率に対して約20%の高収率で、直径が1~5 μm にそろった小球体を製造できることを見出している。

2. カーボンブラックの添加量、合成ピッチの重合度を最適化し、二段階熱処理、熱処理後の急速冷却によりさらに収率を35~40%に向上できることを見出している。各段階で生成する小球体を観察し、第一段階は小球体の核発生、第二段階は小球体の成長を分担しており、各々の最適化により、均一で球径のそろった小球体の高収率製造が可能になったことを明らかにしている。

3. 生成した小球体の微細構造を電子顕微鏡によって観察し、カーボンブラックが存在している場合には100nm程度の棒状粒子が集合した小球体を形成しているのに対し、カーボンブラックは小球体の表面周辺に多数位置し、シェルを形成していることを見出している。小球体外周部のカーボンブラックが小球体の合体を阻害し、均一径の小球体生成に寄与すると推論している。

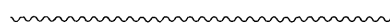
4. 炭化中、小球体の形状を維持するためには、酸化による不融化処理が必要とされている。カーボンブラックの存在により小球体の溶融性が低下し、かつ不

融化に要する時間も短縮できることを見出している。小球体形成時には、カーボンブラックの表面がピッチ構成分子の縮合を進め、かつ不融化反応においては、酸素の活性化に寄与していると推論している。

5. 本論文で調製した小球体を成型炭化することにより高密度高強度の炭素成型体が調製できることを見出している。1300 $^{\circ}\text{C}$ の炭化で、 4t/cm^2 を超える高強度は特筆に値する。

6. 不融化の程度と生成成型炭素体の物性ととの相関を調査し、適度の不融化の実施により、高強度が達成できることを見出している。小球体の高密度充填、接着の促進、発泡の抑制、成型体中の亀裂防止が高強度発現に要求され、適度な不融化により、これらの条件をバランスよく充足できたためと考察している。

以上要するに、本論文は合成等方性ナフタレンピッチを原料として、カーボンブラックを添加することにより、メソフェーズ小球体が高収率、高選択的に調製できることを見出すとともに、小球体の構造、物性に対する添加物の影響を明らかにしたもので、有機工業化学、炭素工学、電気材料工学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士(工学)の学位論文に値するものと認める。



氏名(本籍) Hardiyanto Widjaja(インドネシア)
 学位記番号 総理工博甲第293号
 学位授与の日附 平成11年3月25日
 学位論文題目 担持Pd系触媒の低温メタン燃焼
 における酸化担体の効果に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 阿部 弘
 (副査) " " 江口 浩一
 " " 持田 勲

論文内容の要旨

触媒燃焼法は従来の火災燃焼法に比べて高効率で、しかも窒素酸化物を発生しないため、省エネルギーと環境保全の両面から幅広い分野への実用化が期待されている。既に民生用暖房器や自動車排ガス浄化等への応用は大きな成果を挙げている。また近年、触媒燃焼は火災燃焼に比較して低温において希薄燃焼が可能であることから、 NO_x を発生しない燃焼技術としてガスタービン用燃焼器等の高温高負荷燃焼への応用が注目されている。しかし、いずれの用途においてもそれらの燃焼器システムの構成や運転条件は触媒の燃焼特性等に大きく左右され、低温着火性に優れる触媒材料

の開発に対しては強い要求がある。本論文は、炭化水素燃料としては最も着火しにくいメタンに対し、優れた低温酸化活性を有する触媒材料の開発を目的とした。メタン燃焼反応に最も高活性を示すことが知られている Pd を活性成分として、それを担持する担体材料との相互作用を利用して、メタンの低温酸化活性の改善を試みた。また、触媒の更なる高性能化のために担体効果の発現要因を調査し、担持された Pd の化学的、形態的性質について Pd の存在状態、酸化還元特性及び酸化状態の解析を行った。本論文は以下の全 6 章から構成される。

第 1 章では、メタンを主成分とする天然ガスの利用法としての触媒燃焼反応の概要や炭化水素燃料の燃焼に伴って発生する環境汚染成分や窒素酸化物 (NO_x) 防止技術を中心に述べた。また高温触媒燃焼法の概要と、触媒燃焼に用いられる材料の現状を概説した。最後に担持 Pd 触媒によるメタン燃焼の既往の研究を紹介すると共に本研究の意義・目的を述べた。

第 2 章では、既にメタンの低温燃焼において有望であることが報告されている Pd/ $m\text{Al}_2\text{O}_3$ - $n\text{NiO}$ 系触媒と、一般的な燃焼触媒として知られている Pd/ Al_2O_3 を比較し、担持された Pd 触媒の活性に与える $m\text{Al}_2\text{O}_3$ - $n\text{NiO}$ 系担体の影響について検討を行った。その結果、Pd/ $m\text{Al}_2\text{O}_3$ - $n\text{NiO}$ が Pd/ Al_2O_3 と比べ、より高い触媒活性を示しているのは、触媒の全表面積よりも、Pd の分散状態に依存していることがわかった。また、酸素の昇温脱離 (TPD) 測定により、Pd/ $m\text{Al}_2\text{O}_3$ - $n\text{NiO}$ 系触媒では異なる二つの吸着酸素の状態が観察され、Pd/ Al_2O_3 や Pd/NiO と比較して酸素の Pd 上への吸着がより強くなることが示された。高温における Pd の酸化物相の変化を *in situ* X 線回折 (XRD) により調べた結果、高活性を示した Pd/ Al_2O_3 -36NiO では Pd/ Al_2O_3 や Pd/NiO と比較して担持された PdO 相が安定化され、Pd への酸素の結合が強められていることが明らかにされ、活性との関連を推察することができた。

第 3 章では、より低温活性に効果的な担体材料として Al_2O_3 以外の単独酸化物担体を深索すると共に担持 Pd 触媒活性への担体の効果を調べた。その結果、得られた活性は担体の種類によって大きく異なっており、その中で Pd/ SnO_2 は一般的な燃焼触媒として知られている Pd/ Al_2O_3 と比較して表面積が極端に低いにも関わらず、優れた低温着火性を示し、新たな低温燃焼用触媒材料として期待できることがわかった。さらに Pd/ SnO_2 は Pd/ Al_2O_3 -36NiO 触媒と比較してより高いメタン燃焼活性を示し、本論文で調査した触媒の中で最も高活性であることがわかった。透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察により、Pd/ SnO_2 では結晶性の

SnO_2 表面層上を非晶質の PdO 表面層が覆う特異な微構造を有しており、Pd 粒子が極めて高分散状態で存在していることが示された。また、Pd/ SnO_2 では Pd/ Al_2O_3 -36NiO と同様に Pd 上への複数の酸素の吸着状態が認められ、特に高活性であるほど、酸素の脱離がより高温領域に現れる傾向が認められた。X 線光電子分光 (XPS) 及び *in situ* XRD 測定結果より、 SnO_2 に担持された Pd 上においては Al_2O_3 -36NiO と同様に Pd の高酸化状態が大きく安定化されており、触媒活性の向上には担持された Pd の高い分散度と酸素の高い酸化状態が重要な因子であることを明らかにした。

第 4 章では、PdO- SnO_2 間の相互作用を利用して、最大のメタン燃焼特性を引き出すために、触媒調製条件の最適化について詳細に調べた。硝酸 Pd を出発原料として用いた場合、触媒活性は Pd の担持量により変化し、Pd の担持量が 5 wt% において、最大の活性となった。それ以上の担持量ではかえって活性は低下した。Pd の出発原料は触媒活性に大きな影響を与え、酢酸 Pd を調製原料とした場合には最も高活性な Pd/ SnO_2 触媒が得られることが明らかとなった。また、酢酸 Pd を用いた試料では、Pd の担持量が 5 wt% 以上でも触媒活性の低下が起こらず、高担持量の Pd 触媒の調製が可能である。Pd 担持前の SnO_2 の前焼成温度としては、1000℃ の焼成が最適で、 SnO_2 の高い結晶性が触媒の高性能化において重要な因子の一つでもあることが示唆された。最後に Pd 担持後の焼成温度を変化させた結果、600℃ の焼成が最も適当であり、それ以下の温度では、触媒活性が低下した。高温の焼成では、触媒活性が徐々に低下するが、Pd/ Al_2O_3 触媒と比較して、耐熱性は高い。

第 5 章では、触媒活性は PdO と SnO_2 間の相互作用との関係をより明確にするために、Pd の酸化還元特性並びに PdO- SnO_2 粒子の微細構造を調査した。TPD 測定から、Pd の出発原料を変化させることによって SnO_2 担体との相互作用の程度が変化し、触媒上の酸素の結合状態を制御できることが示唆された。特に触媒活性と高温で脱離する酸素量との相関が、優れた燃焼用 Pd 触媒の設計指針として重要であることを提案した。一方、TEM 観察より、高活性を有する Pd/ SnO_2 触媒では、Pd 粒子が SnO_2 担体表面を覆う特異な微構造を有しているだけでなく、 SnO_2 核の結晶格子の乱れや多数の転位の存在が確認された。これらの結果から Pd 酸化物は SnO_2 結晶中に入り込んで複合酸化物を生成すると推測した。PdO- SnO_2 の複合化合物として存在することによって、Pd 粒子の高酸化状態が安定化され、この強い相互作用が Pd/ SnO_2 の活性を高める重要な因子であることが示

された。以上の Pd/SnO₂ の特異な挙動は触媒燃焼の基礎的な研究及び新しい触媒材料の開発の面からも重要である。

第 6 章では本研究の成果を総括した。

論文調査の要旨

触媒燃焼は通常の火炎燃焼に比較して NOx を発生しない高効率燃焼技術としてガスタービン等の高温高負荷燃焼器や様々な民生機器などへの応用が注目されている。いずれの触媒燃焼器システムにおいても低温着火性に優れる触媒材料を如何に開発できるかがひとつの大きな課題となっている。本論文は、天然ガスの主成分であるメタンの燃焼反応に最も高活性を示す Pd を触媒成分としてそれを担持する担体材料との相互作用を利用してメタン低温酸化活性の改善を試み、さらに Pd の触媒活性における担体効果の発現機構を明らかにしたものである。本論文で得られた主な成果は次の通りである。

(1) 低温メタン燃焼材料として有望とされるアルミナ-酸化ニッケルに担持した Pd 触媒 (Pd/mAl₂O₃-nNiO) における高活性な組成 (n/m=36) において Pd 触媒の活性に対する担体効果発現の機構を明らかにしている。高活性な Pd/Al₂O₃-36NiO は Pd/Al₂O₃ と比べ、触媒の全表面積は小さいにも関わらず、より高い Pd の分散状態を実現できることが高い触媒活性と対応していることを示している。また、担体の Al₂O₃ と NiO の複合化により酸素の Pd 上への吸着がより強くなり、かつ担持された PdO 相が安定化されることを明らかにしている。

(2) Al₂O₃ 系以外の単独酸化物を担体とした Pd 触媒のメタン燃焼活性を調べた結果、Pd/SnO₂ が極めて優れた低温着火性を示し、既存の Pd 触媒に比較して優れた活性を有することを明らかにしている。Pd/SnO₂ においては結晶性の SnO₂ 表面上を非晶質の PdO が層状に覆う特異な微構造を有しており、Pd が極めて効果的に分散された状態で存在していることが高い活性の要因となることを指摘している。また、酸素の吸着-昇温脱離実験により比較的高活性であった Pd/Al₂O₃-36NiO と同様に Pd/SnO₂ においても Pd 上への複数の酸素の吸着状態が認められ、触媒活性の向上には担持された Pd の高い分散度とともに特定の吸着状態を示す Pd 種の生成が重要な効果を有することを見出している。

(3) Pd/SnO₂ が高い活性を示したことから、さらに触媒調製条件の最適化について詳細に検討している。その結果、Pd の出発原料は触媒活性に大きな影響を与え、酢酸 Pd を調製原料とした場合に Pd/SnO₂ 触媒は最も高活性となることを明らかにしている。ま

た Pd 担持前の SnO₂ の前焼成温度としては 1000℃ が最適で、SnO₂ 担体の表面積を犠牲にしても高い結晶性を持つ触媒を調製することがその高性能化において重要な要素になることを見出している。

(4) PdO と SnO₂ 間の相互作用をより明確にするために、Pd の酸化還元特性並びに PdO-SnO₂ 粒子の微細構造を検討している。Pd の出発原料を変化させることによって触媒上の酸素の結合状態が変化することを昇温脱離実験により示し、特に高活性な触媒では常に高温で脱離する酸素種が多く観察されることから、担体と強く相互作用する表面 Pd 種が高い触媒活性と深く関連することを明らかにしている。また Pd/SnO₂ 触媒では、Pd 粒子が SnO₂ 担体表面上を覆う特異な微構造を有しているだけでなく、Pd 酸化物と SnO₂ 結晶の界面部分をさらに詳細に観察することにより、本来高い結晶性であった SnO₂ に結晶格子の乱れや多数の転位の存在を認めている。以上の結果から Pd 酸化物と SnO₂ の両者は相互作用の結果、部分的に複合酸化物を生成すると推測し、この表面化合物の存在が Pd/SnO₂ の活性を高める重要な因子である新たな可能性も指摘している。

以上要するに本論文は、将来広範な利用が期待できる触媒燃焼法の実用化に向けて、その開発の鍵となる低温着火性に優れる触媒材料について基礎的な検討を加え、その結果、メタン燃焼反応において優れた活性を示す Pd と担体の組み合わせ、その担体効果、さらにはその触媒の最適な調製条件を明確にし、高性能化を実現したものである。これらは燃焼触媒の設計において担体効果の利用と制御の重要性を明確に示したもので、触媒化学、および無機材料科学に寄与するところが大きい。よって、博士(工学)の学位論文に値するものと認める。

氏名(本籍) 呉 龍澤(韓国)
 学位記番号 総理工博甲第294号
 学位授与の日付 平成11年3月25日
 学位論文題目 SiO₂ および Al₂O₃ 透光性セラミックスの新しい製法に関する研究
 論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 森 永 健 次
 (副査) 〃 〃 山 添 昇
 〃 〃 森 克 巳

論文内容の要旨

耐熱性、機械的特性などの諸物性に優れた SiC、Si₃N₄、AlN を代表するファインセラミックス材料は

実用化のための研究段階に至っている。しかし、実用に供せられたファインセラミックスは少なく、多くの問題点をかかえているのが実状である。それらの問題点を克服する方向は、①製造コストの低減、②信頼性の向上、③化学的耐久性の向上、④微細構造の更なる制御と物性向上、および、⑤金属との複合化の促進である。上記の項目に従って国家プロジェクトによりその基礎から応用までの研究が進められている。

一方、従来から使用されてきた酸化物にファインセラミックスの研究成果を取り入れて高度に利用しようとする試みもなされている。その研究の対象は SiO_2 、 Al_2O_3 およびそれらを主体とした酸化物セラミックスである。

高純度 SiO_2 ガラス製品は 2573 K 以上での熔融と酸水素ガスバーナーでの精密加工によって製造される。このプロセスには莫大なエネルギーと熟練した技術が必要である点が大きな問題となっており、新しい省エネルギー型製造プロセスの開発が望まれている。 Al_2O_3 は HID ランプ材料などに用いられる高純度高透光性アルミナの開発が望まれている。また $\text{RO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ($\text{R}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 系は IC 基板用の結晶化ガラスとして注目を集めている材料で、ガラスからの結晶化制御が重要である。

本論文では SiO_2 、 Al_2O_3 および $\text{RO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 系酸化物をさらに高度に利用するため、高純度 SiO_2 ガラス製品を粉体焼結法で作製するための基礎研究、高強度高透光性 Al_2O_3 の開発のための基礎研究および $\text{RO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 系結晶化ガラスの基礎研究について報告している。以下に各章の概略を示す。

第 1 章では SiO_2 、 Al_2O_3 や $\text{RO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 系のセラミックスの応用や従来の透明石英ガラスの作製法、透光性アルミナの作製法および $\text{RO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 系ガラスの結晶化過程について言及した。新しい透明石英ガラスの作製法、新しい透光性アルミナの作製コンセプト、アルカリ土類種の違いによる $\text{RO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 系ガラスの結晶化過程の制御について説明し、材料作製に基礎データとして状態図が必要であることを示した。

第 2 章では、石英ガラス粉体から粉体焼結法を利用し、緻密な透明石英ガラス焼結体を作製するために、石英ガラス粉体の結晶化に及ぼす焼結雰囲気の影響について検討した。その結果、結晶化を避けて、緻密な透明石英ガラスを粉体焼結法で作製できる雰囲気（真空雰囲気 10^{-4} Pa 以下）を明らかにした。また、結晶化が起こらず、ガラス状態が保持されることについて、酸素分圧または真空度を調査して透明石英ガラス焼結体を作製される機構を提案した。さらに、石英鉱物の多形の 1 つであるモガナイト相が生成する温度—酸素

分圧領域を初めて明らかにした。

第 3 章では、第 2 章の透明石英ガラスの作製を進展させ、OH 含有量 1 ppm 以下の無水透明石英ガラスを作製するための最適条件を検討した。すなわち、石英ガラス粉体の粒子径の影響と脱水・焼結プロセスについて検討した。その結果、粒子径 $1.6\mu\text{m}$ の石英ガラス粉体を用いて、脱水のために 1523 K で 3 時間保持後、1873 K まで加熱して保持なしで冷却することで無水透明石英ガラス ($\text{OH} < 1\text{ppm}$) が作製できることを示した。さらに、石英ガラス粉体の焼結機構は、焼結時間に対する焼結体の収縮率の変化から粘性流動により起こることを示した。

第 4 章では、高強度透光性アルミナを作製するために、高純度アルミナ微粉体（平均粒子径 $0.24\mu\text{m}$ 、純度 99.99%）を用いて、様々な焼結条件から結晶粒子径の異なるアルミナ焼結体を作製した。この焼結体の結晶粒子径の透光性と機械的強度に及ぼす影響について調査した結果、平均粒子径 $0.8\mu\text{m}$ からなるアルミナ焼結体では、従来の透光性アルミナより可視域の透光性が約 3 倍、機械的強度が約 2 倍の特性を有する高強度透光性アルミナが作製された。

第 5 章では、 $\text{RO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ($\text{R}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 系ガラスの等温保持過程の結晶化について時間—温度—変態図 (TTT 図) を作成した。その結果、 MgO 系では他のアルカリ土類イオンに比べ Mg^{2+} のイオン半径は小さく、 Mg^{2+} と O^{2-} との引力が強くなるため、準安定相、安定相と順に変態した。一方、 CaO 、 SrO 、 BaO 系ではアルカリ土類のイオン半径が大きくなるほどアルカリ土類イオンの拡散速度が遅くなり、 CaO 系は、直接、安定相に変態し、 SrO と BaO 系は準安定相を経由し安定相に変態することを明らかにした。

第 6 章では、本研究の成果を総括した。

論文調査の要旨

天然の石英およびアルミナは、陶磁器や窓ガラスなどの伝統的なセラミックスの主成分として大量に利用されている。一方、人工合成された高純度の石英およびアルミナは、先端科学技術を支える透光性セラミックスの原料であり、前者は先端光学材料や半導体産業用ルツボ、反応管として、また、後者はランプ発光管や IC 基板として利用されている。しかし、これらの透光性先端セラミックスの製法については、基礎的研究が必ずしも十分でなく、大きな改善の余地があるのも事実である。本論文は、主に石英ガラスおよび透光性アルミナについてファインセラミックスで蓄積された製造プロセスの基盤技術を用いた新しい製法を提案実施し、製造コストの低減あるいは物性の向上に成功

するに至った研究成果を纏めたものである。本論文で得られた主な成果は以下の通りである。

(1) 現在、溶融—加工法によって製造されている石英ガラス製品を粉体焼結法により作製することに成功している。従来、石英ガラスの粉体焼結は、焼結と結晶化が同時に進行するため不可能とされてきた。著者は、石英ガラスの結晶化に対する温度、保持時間および雰囲気（酸素分圧）の関係を系統的に研究し、 SiO_4^{4-} 四面体の四員環からなる準安定相であるモガナイトの生成条件（1673~1773K、酸素分圧 $P_{\text{O}_2} < 10^{-4}$ Pa）を初めて明確に示すとともに、この生成条件以下の酸素分圧（ $P_{\text{O}_2} < 10^{-10}$ Pa）で焼結すると粉体表面に生成したモガナイト相が蒸発し、結晶化することなしにガラス粉体が焼結することを見出している。これによって、現在、莫大なエネルギーと過酷な環境で、溶融法（2600~2800K）により製造されている石英ガラス製品を粉体焼結法で作製することに成功している。

(2) 上記の方法で高品質な無水透明石英ガラス焼結体を作製するためのガラス粉体の調製条件および焼結条件を確立している。すなわち、気孔の残留と粉体が持ち込む吸着水分の量から、ガラス粉体の最適平均粒子径が約 $2.0\mu\text{m}$ であることを見出すとともに、この粉体を1576Kで3時間保持した後、1800Kまで昇温し、冷却すると、OH含有量1ppm以下の緻密な透明焼結体が得られることを見出している。さらに、焼結が粘性流動機構によることを明らかにしている。

(3) 従来とは異なる原理による新しい高強度透光性アルミナ焼結体の開発に成功している。すなわち、光の散乱の原因となっている粒界を粒子の粗大化により減少させ、透光性を増大させる従来の手法とは反対に、結晶粒を波長以下に微細化し構造的にはガラス状態に近づけることによってMie散乱を減少させて透光性を増大させる新しい手法を提案するとともに、この手法によって従来の透光性アルミナに比べ、可視光の透光性が約3倍、機械的強度が約2倍の特性を有する高強度透光性アルミナの作製に成功している。

(4) 高ヤング率で無アルカリのガラスとして期待されている $\text{RO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ($\text{R} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)系結晶化ガラスの作製に関して、各系の結晶化過程を詳細に検討し、その基礎状態図を確立するとともに、アルカリ土類のイオン半径により結晶化過程が異なることを明らかにしている。すなわち、①最もイオン半径が小さいMg系では $\text{Mg}^{2+}-\text{O}^{2-}$ 間の強い結合力のために拡散速度が小さくなり、ガラスからまず準安定結晶相（ μ -コージェライト）が析出し、それらが安定結晶相（ α -コージェライト）に変態する、②比較的拡散速度が速いCa系ではガラスから直接安定相のアンノサイドが析出する、③イオン半径が大きく拡散速

度の小さいSrおよびBaの系では、準安定結晶相（ヘキサセルシアン）を経由して安定結晶相（セルシアン）に変態する、ことなどを見出している。

以上要するに、本論文は SiO_2 および Al_2O_3 セラミックスの新しい製法を確立し、それらの製造コストの低減および粒子径の高度な制御による高機能化に成功し、さらに粒子径と諸物性の関係をも明確にしたもので、セラミックス材料工学、無機工業化学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士（工学）の学位論文に値するものと認める。

氏名（本籍） 上之和人（鹿児島県）

学位記番号 総理工博甲第295号

学位授与の日附 平成11年3月25日

学位論文題目 Kolmogorov の乱流理論に関連したスケージング指数関係式とその間欠性モデルへの応用

論文調査委員

（主査）九州大学 教授 及川正行

（副査）〃 〃 本地弘之

〃 〃 太田正之輔

論文内容の要旨

乱流は我々の身のまわりでごく日常的に見られるありふれた自然現象であり、Navier-Stokes方程式という基礎方程式があるにもかかわらず、その統計理論はまだ十分確立されてはいない。十分に発達した乱流のひとつの描像は、Navier-Stokes方程式の非線形項によって空間的にも時間的にも広範囲のスケールの揺らぎが励起され、おおむね同じサイズの流体運動の相互作用によってエネルギーは大きなスケールから小さなスケールへとカスケードしていくということである。このように隣接するスケール間で互いに相互作用する非常に多くあるいは無限の自由度をもつ物理系としてみれば、乱流の問題も場の量子論や臨界現象の問題と共通したところがあると言われてきた。そのために多自由度の問題を解析する道具として編み出され、場の量子論や臨界現象の問題で成功を収めた摂動的繰り込み群理論が乱流にも適用されたが、摂動展開において誤差評価ができていないために成功したとは言えない。その1つの要因は、高Reynolds数でのNavier-Stokes方程式の非摂動状態としての基本場、そのまわりの摂動としての揺らぎ、および摂動パラメーターとして何を採用すべきかが場の量子論や臨界現象の問題に比べると明確でないところにある。乱流の問題にも繰り込み群を有効に適用するためには、まずこれら

のことを明らかにする必要がある。それが本論文の目的である。

本論文ではまず、場の量子論、臨界現象、乱流の 3 つの問題を、ミクロとマクロな特徴的な長さの間の自由度がそれを制御するパラメーターがゼロまたは無限大の極限で非常に多くなるという共通した考えに基づいて検討した結果、特に臨界現象での Landau の平均場理論と乱流の Kolmogorov の 1941 年の理論（今後 K41 理論と呼ぶことにする）とに関係があることを見出した。臨界点近傍での感受率、相関関数、相関距離の冪則的振る舞いを特徴づける臨界指数をそれぞれ γ , η , ν とすると、それらの指数は独立な値をとらず関係式 $\gamma = (2 - \eta)\nu$ を満たすことが知られている。この関係式は指数の値が平均場近似からは得られない場合についても成立することが実験的にも知られている。したがって、平均場のまわりの揺らぎの効果を取りこむことによって補正を受けた指数の値もまたこの関係式を満たす必要があるので、摂動計算の誤差を評価する上でも重要なものである。本論文ではそれら臨界指数に相当するものを乱流の K41 理論でも見出すとともにそれらの指数が臨界現象と同じスケールリング指数関係式を満たすことを見出した。次にこのスケールリング指数関係式をもとに、臨界現象での基本場として知られている Landau の平均場およびまわりの揺らぎの効果摂動として展開する際の $\varepsilon = 4 - d$ (d は空間の次元) という摂動パラメーターに対して、乱流ではそれぞれ K41 理論の場および余次元 $D_c = 3 - D_f$ (D_f はフラクタル次元) を対応させるのが適切であることを指摘した。本論文はこれらの結果をまとめたものであり、5 章から構成されている。

第 1 章では、臨界現象と乱流の問題に出てくる普遍性の違いを指摘し、今までに乱流の問題に繰り込み群を適用する際に採用してきた基本場とそのまわりの摂動展開の問題点を概観する。

第 2 章では、これまで一様等方性乱流に適用されてきた繰り込み群を第 1 種の繰り込み群と第 2 種の繰り込み群に分類するとともに次元解析、異常次元、Barenblatt による中間的漸近極限の 3 つのカテゴリーへの分類について述べる。

第 3 章では、古典的連続極限と統計的連続極限の違いを検討した後、場の量子論、臨界現象、乱流のそれぞれの問題に対してミクロとマクロな特徴的な長さを定義し、これらふたつの特徴的な長さの間の中間的な揺らぎを制御する無次元パラメーターを定義する。そしてそれぞれの問題での相関関数あるいは構造関数をふたつの異なった漸近領域で与える。

第 4 章では、第 3 章の結果をもとに、特に臨界現象の漸近的スケールリング形を乱流のそれと比較すること

によって、K41 の乱流理論もまた、臨界現象でよく知られているスケールリング指数関係式 $\gamma = (2 - \eta)\nu$ を満たすことを示し、それぞれの臨界指数に対応する指数の値を求めた。このスケールリング指数関係式を $\gamma_i = (11/3 + \zeta)\nu_i$ の形に書き改めることによって、臨界現象での Landau の平均場理論と K41 の乱流理論との類似性を明らかにした。ここで、 γ_i , ν_i は K41 に関連したスケールリング指数であり、 ζ は K41 のエネルギースペクトル $k^{-5/3}$ への間欠性補正を表す指数である。次に、このスケールリング指数関係式を乱流の最も簡単な間欠性モデルとして知られる β モデルへ応用し、K41 に関連するスケールリング指数からのずれを求めた。最後に、スケールリング指数が連続的な分布をもつマルチフラクタル的な問題を取り上げ、それと Kolmogorov 定数との関係について考察した。

第 5 章では、結論と今後の課題を述べる。

論文調査の要旨

Kolmogorov 以来、次元解析に基づいた現象論的な乱流理論はいくつも提出されてきたが、基礎方程式である Navier-Stokes 方程式に基づいた乱流の統計理論はまだ十分確立されてはいない。十分に発達した乱流は、Navier-Stokes 方程式の非線形項によって空間的にも時間的にも広範囲のスケールの揺らぎが励起されている状態である。そこでは揺らぎのエネルギースペクトルはカスケード過程によって連続的な分布を持つためスケールの分離ができない。このため、この問題を解析的に扱うことは極めて困難である。

一方、多自由度の問題を解析する道具として開発された繰り込み群手法が場の量子論や臨界現象の問題で成功を収めた。非常に広範なスケールの非常に多くの自由度あるいは無限に多くの自由度が励起される物理系という観点では、乱流の問題は場の量子論や臨界現象の問題と類似性を持つということは従来から指摘されてきた。従って、繰り込み群手法を Navier-Stokes 方程式に適用するということが当然考えられ、これまで実際試みられてきたが、成功したとは言えない。その要因を明らかにするとともに、乱流の問題と場の量子論や臨界現象の問題との共通点について詳細に検討して正しい研究の方向を見極めることは乱流理論の今後の発展にとって極めて重要である。本論文は、このような背景のもとに、その要因の一つとして、高 Reynolds 数における Navier-Stokes 方程式の非摂動状態としての基本場とそのまわりの揺らぎが同定できないこと、および摂動パラメーターとして何をを用いるべきかが場の量子論や臨界現象の問題のように明確でないことを指摘し、これらのことを明らかにするために、乱流の問題と場の量子論や臨界現象の問題との共

通点について検討した結果をまとめたものであり、以下のような成果を得ている。

(1) 場の量子論, 臨界現象, 乱流のそれぞれの問題に対してマイクロとマクロな特徴的な長さ, およびこれら二つの特徴的な長さの間の中間的な揺らぎを制御する無次元パラメーターを定義している。そしてそれぞれの問題での相関関数あるいは構造関数を, 観測する2点間の距離 r がマイクロとマクロな特徴的な長さの中間にある場合とマクロな特徴的な長さより大きい場合の二つの異なる漸近領域で与えている。さらに, これらの問題の共通点として, マイクロとマクロな特徴的な長さの間の自由度がそれを制御するパラメーターがゼロまたは無限大の極限で非常に大きくなるということ, r がマイクロとマクロな特徴的な長さの中間にあるときは, 相関関数あるいは構造関数は特徴的な長さを持たず r のべき乗則に従うことを見出している。

(2) その共通点に基づいて検討を行い, 特に臨界現象での Landau の平均場理論と乱流の Kolmogorov の1941年の理論 (K41 理論) とのスケーリング指数関係式の類似性を明らかにしている。具体的に言えば, 臨界点近傍での感受率, 相関関数, 相関距離のべき乗則における臨界指数をそれぞれ γ , η , ν とすると, それらの指数は独立な値をとらず関係式 $\gamma = (2 - \eta)\nu$ を満たすことが知られているが, K41 理論に関しても γ , ν に相当するものとして γ_i , ν_i を定義し, ξ は K41 理論のエネルギースペクトル $k^{-5/3}$ への間欠性補正を表す指数として, K41 理論についてのスケーリング指数関係式 $\gamma_i = (11/3 + \xi)\nu_i$ を得ている。

(3) このスケーリング指数関係式を乱流の最も簡単な間欠性モデルとして知られている β モデルへ適用し, K41 理論に関連するスケーリング指数からのずれを求め, そのずれが K41 理論の指数の値の数%であることを明らかにしている。またこのスケーリング指数関係式をもとに, 臨界現象での基本場として知られている Landau の平均場およびそのまわりの揺らぎの効果を摂動として展開する際の摂動パラメーター $\epsilon = 4 - d$ (d は空間の次元) に相当するものとして, 乱流の β モデルではそれぞれ K41 理論の乱流場および活性渦の余次元 $D_c = 3 - D_f$ (D_f は活性渦の占める領域のフラクタル次元) を対応させるのが適切であることを指摘している。

以上要するに, 本論文は, 乱流の問題と場の量子論や臨界現象の問題との共通点を検討し, 乱流における Kolmogorov 理論に関連して, 臨界現象におけるスケーリング指数関係式と類似のスケーリング関係式を見出し, それを間欠性モデルに応用するとともに, Kolmogorov 理論の乱流場が繰り込み群手法を適用する際の基本場であることを示唆しており, 流体物理学

上寄与するところが大きい。よって本論文は博士 (理学) の学位論文に値するものと認められる。

氏名 (本籍) 菅野 公一 (兵庫県)
 学位記番号 総理工博甲第296号
 学位授与の日附 平成11年3月25日
 学位論文題目 APPLICATION OF MESOPHASE PITCH AS A BINDER FOR ADVANCED COMPOSITE MATERIALS (メソフェーズピッチの炭素複合材料バインダーとしての応用に関する研究)

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 持田 勲
 (副査) 〃 〃 西村 幸雄
 〃 〃 高橋 清

論文内容の要旨

ナフタレン等の芳香族炭化水素を原料に, HF/BF₃ を触媒として合成されるメソフェーズピッチは, 出発原料の構造及び合成条件によってその構造, 組成, 物性を制御できる全く新しいメソフェーズピッチとして認知されている。その優れた炭化収率, 熔融流動性, 不融化性, 黒鉛化性から, 炭素繊維のみならず炭素複合材料, 高密度炭素材, 発泡材, 固体潤滑剤, リチウム電池負極, 活性炭素繊維等の高性能炭素材料への幅広い応用が期待されている。中でも, 複合材料の粘結剤への応用は近い将来最も期待される分野の一つである。

宇宙, 航空分野の苛酷な条件下で使用されている炭素繊維/炭素複合材料は, そのマトリックスを炭化収率の低い樹脂やピッチの含浸, 炭化の繰り返し, あるいは CVI (Chemical Vapor Impregnation) 等の複雑で高価なプロセスによって形成しており, 炭素繊維/炭素複合材料のコストを引き上げ, 応用範囲を狭めている。これらの方法で形成したマトリックスの耐酸化性は充分ではない。鉄鋼業で多く用いられているマグネシアカーボン耐火煉瓦に代表される炭素/セラミック複合材料は, それぞれの欠点を補いあう優れた複合材料の例の一つであるが, 通常使用されるピッチや樹脂の粘結剤では苛酷な条件下で繰り返し使用する時, 高温強度, 耐スポーリング性, 耐熱衝撃性等を長期間維持することは難しい。

これらの問題を解決する優れた炭素質のバインダーが強く求められており, メソフェーズピッチの優れた物性から有力な候補であるが, 完全な不融化处理なし

では炭化後期に大きな発泡が生じ、複合材料の緻密度を低下させ、最大の問題となる。

本論文では、メソフェーズピッチにカーボンブラックあるいは熱硬化性樹脂であるフェノール樹脂を適正に配合することで、炭化時の発泡を抑制した優れた炭素質バインダーを設計することを試み、カーボンブラックの構造因子、フェノール樹脂とピッチとの反応を解析し、発泡抑制機構を解析するとともに、マグネシアカーボン煉瓦に適用することで高温においても高強度を維持し、気孔率の小さい耐火煉瓦の製造を究明した。

本論文は 6 章から構成され、第 1 章の緒論では本研究の背景、必要性、及び本研究が解決しようとする課題について述べた。

第 2 章では、メソフェーズピッチにカーボンブラックを配合することで炭化時のピッチの発泡を顕著に抑制できることを見出した。その中でも、高表面積かつ高吸油能（ジブチルフタレート吸油量）を有するケッチェンブラック（KB）が少量の添加で発泡を抑制し、配合時のピッチ熔融粘度も含浸材として十分に低いことを認めた。KB はピッチとの強い相互作用によって高分散し、発泡を抑制し、炭素の組織をファイモザイクに転化し、黒鉛化性を抑制できた。

第 3 章では、各種カーボンブラックが有する表面積、吸油能、及び構造因子と発泡抑制効果との関係について詳しく調べ、カーボンブラックを配合したピッチの炭化過程を追跡することで発泡抑制機構について明らかにした。高発泡抑制能を有する KB は、中空組織をもった粒子が鎖状に連なって発達した構造に起因する大きな有効体積によって、ピッチ中に高分散し、ピッチの炭化反応を低温から促進して系の粘度を上昇させると共に、狭い温度領域での急激な分解ガスの発生性を抑えた結果、発泡を抑制できると考察した。分散した KB 表面上を発生ガスが速やかに拡散放出する働きもする。一方、発泡抑制能の劣るカーボンブラックを高温で空気及び二酸化炭素によってガス化することで、カーボンブラックの構造を変化させ、発泡抑制能を大幅に改善できることを明らかにした。

第 4 章では、メソフェーズピッチに熱硬化性樹脂であるフェノール樹脂を適正に配合することで発泡を抑制し、優れた耐酸化性を持った高密度バインダーが設計できることを見出した。THF 等の溶媒による混合と適正な熱処理条件によって非常に高密度なモザイク組織のバインダー炭素を誘導できた。メソフェーズピッチの持つナフテン水素により配合したフェノール樹脂の炭化収率が低下したが、ピッチのエアブローによって炭化収率も改善でき、高密度のバインダー炭素が高収率で得られた。

第 5 章では、メソフェーズピッチとフェノール樹脂を配合した高密度バインダーをマグネシアカーボン煉瓦に適用することで広い使用温度範囲で高強度を維持し、気孔率の小さい煉瓦が設計できることを示した。フェノール樹脂の配合によりメソフェーズピッチの発泡が抑制され、煉瓦の低気孔率が達成できた。メソフェーズピッチ由来の異方性組織の炭素が分散したバインダー炭素は、高温での極度の収縮が抑制されることで煉瓦の強度が維持でき、耐酸化性も向上した。

第 6 章では、以上の結果をまとめて総括した。

論文調査の要旨

鉄鋼業で多く用いられているマグネシアカーボン耐火煉瓦に代表される炭素／セラミック複合材料は、それぞれの欠点を補い合う優れた複合材料の例の一つであるが、通常使用されるピッチや樹脂の粘結材では、苛酷な条件下で繰り返し使用する時、高温強度、耐スポーリング性、耐熱衝撃性等を長期間維持することは難しい。一方、宇宙航空分野の苛酷な条件で使用される炭素繊維／炭素複合材料についても、高性能、高生産性の優れた粘結材が期待されている。

これらの問題を解決する優れた炭素質のバインダーが強く求められており、ナフタリンから製造できるメソフェーズピッチは優れた物性から有力な候補であるが、完全な不融化処理なしでは、メソフェーズピッチはその炭化後期に大きな発泡が生じ、複合材料の緻密度を低下させることが最大の問題となる。

本論文では、メソフェーズピッチにカーボンブラックあるいは熱硬化性樹脂であるフェノール樹脂を適正に配合することで、炭化時の発泡を抑制した優れた炭素質バインダーを設計することを試み、カーボンブラックの構造因子、フェノール樹脂とピッチとの反応を解析し、発泡抑制機構を解析するとともに、マグネシアカーボン煉瓦に適用することで、高温においても高強度を維持し、気孔率の小さい耐火煉瓦が製造できることを見出したもので、以下の知見を得ている。

1. メソフェーズピッチにカーボンブラックを配合することで、炭化時のピッチの発泡を顕著に抑制できることを見出している。特にケッチェンブラック（KB）が少量の添加で発泡を抑制できることを認め、配合時の熔融粘度も十分に低いことから、その添加の実用性を提案している。KB はピッチ中に高分散して、生成する炭素の組織を望ましい微細モザイクに転換する強い相互作用を有していることを明らかにしている。

2. 一連のカーボンブラックの発泡抑制能を調べ、表面積、吸着能および微細構造との相関を明らかにし、カーボンブラックを含むピッチの炭化過程を追跡して、ピッチ中に高分散したカーボンブラックが炭化時のガ

ス発生を低温から起こさせ、ピッチが低粘度に留まっている間に大部分のガスを発生すること、および分散したカーボンブラックが発生ガスを速やかに放出するルートになることで、発泡を抑制する機構を示している。

3. 発泡抑制の低いカーボンブラックも、空気あるいは二酸化炭素中で軽度ガス化し、カーボンブラックの表面積を拡大し、粒子内部に空洞を導入することによって、抑制能を顕著に増大できることを明らかにしている。

4. メソフェーズピッチに熱硬化性フェノール樹脂を適正量配合することにより、発泡を抑え、かつ耐酸化性に優れた高密度粘結炭素を与えるバインダーの調製に成功している。ピッチは樹脂との反応により、炭化収率が低下することを認めたが、ピッチの熱処理により、脱水素を進めることで、この問題を克服している。

5. メソフェーズピッチにフェノール樹脂を配合したバインダーピッチをマグネシアカーボン煉瓦に適用し、幅広い温度域で高強度を維持し、気孔率の小さい煉瓦が製造できることを見出し、実用性を実証している。メソフェーズピッチ由来の異方性炭素が、フェノール樹脂由来の等方性炭素中に高分散し、マグネシアおよび黒鉛を接着していることが煉瓦性能向上の要因であると結論している。

以上要するに、本論文は、ナフタリンから製造したメソフェーズピッチに高表面積で高吸収能のカーボンブラックを添加、分散し、あるいはフェノール樹脂と混合してマグネシアカーボン煉瓦のバインダーとすると、極めて優れた転炉用煉瓦が製造できることを実証し、バインダーの炭化過程を解析し、バインダーを具備すべき条件を明らかにしたもので、有機工業化学、炭素科学、複合材料工学上、寄与するところが大きい。よって本論文は、博士（工学）に値するものと認める。

論文内容の要旨

物質からの光の放出は物質と輻射場の相互作用の結果として生じるものであるから、物質からの不可逆的な光の放出として単純化して理解されてきた自然放出光も物質を取り囲む輻射場の制御を通して変化させることが原理的には可能である。輻射場の操作による光の制御を利用すれば、光と物質の相互作用つまり電子系の刺激と応答を利用したこれまでの光デバイスの原理とは全く異なり、直接的に光を制御できるため、光デバイスの画期的な性能向上が期待される。輻射場の制御には微小共振器構造のように反射鏡で空間を光の波長程度の大きさに囲む方法の他に、光の波長程度の誘電体周期構造（フォトリソグラフィ）内に形成される光のバンドギャップ（フォトリソグラフィ）を利用する方法が提唱されている。半導体結晶のバンドギャップによる電子物性の制御と同様にフォトリソグラフィのフォトリソグラフィバンドギャップによって光の閉じ込めや発光、光の伝播等の制御が可能となる。

フォトリソグラフィは光の波長のオーダーで誘電率が周期的に変化する構造体である。従って可視領域の光の制御を行うためには3次元的に数百 nm サイズで誘電体を構成する必要がある。しかしながら現在の微細加工技術でその構造を作製することは困難であり、フォトリソグラフィ・フォトリソグラフィバンドギャップの実験的研究は近赤外線に相当する構造にとどまっている。その一方では理論的研究が先行して行われてきたが、まだ見通しがよい理論の確立には至っていないのが現状である。この分野の研究の今後の発展のためには、実験的研究を通してフォトリソグラフィ・フォトリソグラフィの実体を具体的に解明することが望まれている。

本研究では、粒径がそろった誘電体微小球が一定の条件下では自発的に秩序構造を形成する性質を利用し、可視光の波長つまりサブミクロンオーダーの誘電率周期を持った微細構造体を構築し、その光物性の評価を行った。まず、誘電体微小球の自己組織性を利用して2次元あるいは3次元の誘電体周期構造体を構築するための実験装置と手法の開発を行った。次に、作製した誘電体周期構造体の光の回折、透過特性について調べ、波長サイズの周期構造がこれら光物性に与える影響を検討し、構造内の輻射場の変化について議論した。また、構造内部あるいは近傍に位置する蛍光色素からの発光スペクトルを測定し、発光特性に対する誘電率周期構造の影響を検討した。その結果、光の波長サイズの秩序正しい誘電体周期構造を構築すれば、構造体内部での光の輻射場の状態密度を制御でき、その波長

氏名(本籍) 山崎 崇 (福岡県)
 学位記番号 総理工博甲第297号
 学位授与の日附 平成11年3月25日
 学位論文題目 微小球の自己組織性を利用した波長サイズの誘電体周期構造体の構築及びその光物性

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 筒井 哲夫
 (副査) 〃 〃 根本 紀夫
 〃 〃 〃 山木 準一

領域における発光（自然放出）を制御することが可能であることを明らかにした。

第1章では、現在までに明らかにされたフォトニッククリスタルの概念と主要な実験事実を紹介し、その基礎及び応用研究の位置づけと重要性について述べた。また、現在までのフォトニッククリスタルの研究動向を紹介し、その中で自己組織的な誘電体周期構造の構築とその光学特性を研究する意義を述べた。

第2章では、直径数百 nm のポリスチレン及びシリカの誘電体微小球を用いて可視光の波長サイズの誘電体周期構造体（フォトニッククリスタル）の構築を行った。粒子膜作製法として重ねた基板間での毛管浸透作用を利用した方法を考案し、単一層で微小球が配列した大面積の2次元粒子膜を得ることができた。また、ごく単純な器具と方法を用いて3次元に微小球が規則的に充填した多層構造の粒子膜を得ることができた。このような誘電体周期構造体（粒子膜）は微小球が最密充填した構造を持つことを走査型電子顕微鏡等の方法で確認した。

第3章では、2次元の誘電体周期構造体である単層の誘電体粒子膜の光学特性の評価を行った。まず、レーザーを用いて2次元の単層粒子膜の光回折現象を調べた。その結果、粒子の最密充填構造に対応した六回対称の回折パターンが得られ、光学的に粒子の規則配列の確認ができ、さらに顕微鏡的手段を取らずともその結晶の方位を肉眼で決定できることを明らかにした。その結果を踏まえ、光の入射角度、入射光の偏光、2次元粒子膜の結晶の方位を考慮して単層粒子膜の透過特性を評価した。透過スペクトルに入射光と粒子膜内のフォトニックバンドとの共鳴を観測し、初めて実験的に2次元粒子膜の光学的バンド図を得ることができた。さらにこの粒子膜上に蛍光性有機薄膜を積層し、その発光特性を調べ、粒子膜上の有機薄膜からの発光スペクトル、発光の積分強度の空間分布は単一の有機膜の場合とは異なることを明らかにした。この結果は、粒子膜は自由空間とは異なる光のバンド構造を持つが、この粒子有機複合膜においても粒子の2次元誘電体周期構造によって系の輻射場のモード分布が変化しており、その結果として現れた発光特性の変化であると説明できた。

第4章では、3次元の誘電体周期構造体である誘電体粒子多層膜の光学特性の評価を行った。積層数が異なる3次元粒子膜の透過特性を系統的に調べ、2次元から3次元へと構造の次元性が増すにつれ光学的なバンドギャップ（ストップバンド）が成長してゆく様子を明らかにした。また、直径や屈折率の異なる微小球で構成した数種類の3次元粒子膜の透過特性や球を取りまく媒体の屈折率が変化した場合の透過特性を調べ

た。その結果、構造の周期、構成物質間の屈折率差がそれぞれの系のストップバンドの性質（エネルギー位置、バンド幅、透過率減衰の程度）を決定することが確認できた。さらに、粒子膜内部に存在する蛍光色素からの発光スペクトルを観測し、この構造のストップバンドに相当する波長強度が抑制されることを見いだした。この結果は光学的なバンドギャップ内での輻射場のモードの制限とその結果として起こる蛍光放出の制限として説明でき、誘電率周期構造体の構造制御を通して発光特性の制御が可能であることを実証するものである。

第5章では、第2章から4章までの成果をまとめた。また、より効果的な輻射場の制御を可能とするフォトニッククリスタルを自己組織的に構築するために残された課題や、新たな機能性を付加したフォトニッククリスタルの可能性にも言及した。

論文調査の要旨

共振器電磁量子力学の発展に伴って、輻射場の操作による光の制御を目的とした研究が活発に行われ、光と物質の相互作用を利用した従来の光デバイスの原理とは全く異なる、輻射場の制御により直接的に光を制御する画期的な光デバイスの開発が期待されている。輻射場を制御する方法の一つとして、光の波長程度の誘電体周期構造（フォトニッククリスタル）内に形成される光のバンド構造（フォトニックバンド）やそのバンドギャップ（フォトニックバンドギャップ）を利用する方法が提唱されている。フォトニッククリスタルやフォトニックバンドに関する研究は始まったばかりであり、まだ見通しがよい理論の確立には至っていない。その一方で実験的研究はその微細な誘電体周期構造の作製が困難なこともあって大きく遅れている。本論文では、可視領域の光を対象としたフォトニッククリスタルとして数百ナノメートルサイズの誘電体微小球が規則的に配列した凝集体を実験系として選び、誘電体周期構造と光学特性の関係、誘電体周期構造による輻射場の制御を通して構造内での発光特性の制御について実験的研究を行っている。本論文で得られた成果は以下の通りである。

1. ポリスチレンまたはシリカの微小球が特定の条件下では自発的に秩序構造を形成する性質（自己組織性）を利用し、簡単な装置系でこれまでより大きく、通常の光学測定を行うのに十分な大きさのフォトニッククリスタルを構築することに成功している。その構造体は、可視光に相当する数百ナノメートルのオーダーを持つ2次元あるいは3次元の誘電体周期構造を持ち、現在の微細加工技術では作製困難なものである。
2. 作製した微小球誘電体周期構造の光の回折や透

過特性について調べ、これら光物性に現れるフォトリフレクティブバンド効果について検討している。特に2次元の微小球配列膜においてフォトリフレクティブバンドの存在を確認し、可視光領域で実験的に2次元粒子膜の光学的バンド図を初めて得ている。さらに構造の次元が2次元から3次元へと変化する微小球誘電体周期構造の透過特性を系統的に調べ、光学的なエネルギーギャップ（ストップバンド）が次元数が増すにつれ成長してゆく様子を初めて示している。また、微小構造の周期や構成物質間の屈折率の差がそれぞれの系のストップバンドの性質（エネルギー位置、バンド幅、透過率減衰の程度）を決定することを明らかにしている。

3. 微小球誘電体周期構造の内部あるいは周辺に位置する蛍光物質の発光特性を調べ、発光特性へのフォトリフレクティブバンドの効果、つまり制御された輻射場と物質の相互作用について検討し、ストップバンドに相当するエネルギー領域では蛍光強度が減少することを明らかにしている。この結果は誘電体周期構造体の構造制御によりフォトリフレクティブバンドの構造即ち輻射場の状態の制御、更には発光の制御が可能であることを実証するものである。

以上要するに、本論文は、微小球配列膜の誘電体周期構造とその特異な光学特性の関係を明らかにし、さらに同構造を持った光学材料において構造内の輻射場を利用すれば蛍光性分子の発光特性が制御可能であることを示すなど、新しい光デバイスの開発につながる幾つかの重要な知見を提供しており、機能材料工学および量子デバイス工学に寄与するところが大きい。よって、本論文は博士（工学）の学位論文に値するものと認める。



氏名(本籍) 和田 憲 幸 (滋賀県)
 学位記号番 総理工博甲第298号
 学位授与の日附 平成11年3月25日
 学位論文題目 ガラスおよび融液からの異相析出とその制御

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 森 永 健 次
 (副査) 〃 〃 沖 憲 典
 〃 〃 今 石 宣 之

論文内容の要旨

光学結晶の育成やガラス中に微結晶を析出させた光学材料を作製するには、融液やガラスからの結晶の晶出、析出制御が重要である。従来、単結晶を育成する際には、平衡状態図から育成法の選択が行われてきた

が、熔融温度や育成速度等の育成因子を決定する方法は試みられていない。また、外部刺激を与えて何らかの中心対称でない構造を誘起したガラスから2次非線形光学現象が発現することが知られているが、その機構については定説がない。さらに、結晶を析出させた光学材料を作製するために、透光性を考慮して結晶粒子径とその粒子の分散制御が行われていないのが現状である。これらの現状には、融液やガラスからの異相析出過程における速度論を考慮した基礎データがないからである。

本論文は特に非線形材料として望まれている単結晶や異相を含んだガラス材料を作製する過程である融液およびガラスから結晶が晶出、析出する過程に着目し、その制御と機構について示した。すなわち、融液からの光学結晶の育成過程、ガラスへ外部刺激を与えた過程および酸化還元反応を利用したガラス中での銅微粒子の析出、成長過程について、時間軸を考慮した非平衡状態図を作成し、それぞれ融液からの目的結晶の晶出条件、外部刺激を与えたガラスからの2次非線形性の発現機構およびガラス中の銅微粒子の析出と成長機構を明らかにした。

第1章では、フォトリフレクティブ材料に要請される役割の1つとして異相の析出と制御が重要であることを提示し、時間軸を含む状態図が基礎データとなることを示した。さらに、本研究の目的および本論文の構成を示した。

第2章では、フォトリフレクティブ光学結晶で、調和溶解し目的結晶が高温相である γ - $\text{Bi}_{12}\text{XO}_{20}$ ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$) と分解溶解する γ - $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ の化学量論組成の溶解と冷却過程について等温保持変態図 (T-T-T 図) と連続冷却変態図 (C-C-T 図) を作成した。その結果、目的結晶の γ - $\text{Bi}_{12}\text{XO}_{20}$ ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$) を育成するには γ -相と液相の共存状態、すなわち種結晶を用いた状態から行う必要があることを示した。分解溶解する γ - $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ でも化学量論組成から γ -相が育成できることを確認した。また、完全な融液、すなわち種結晶を用いない状態からは低温相である δ - $\text{Bi}_{12}\text{XO}_{20}$ ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$) が晶出することを示した。単結晶育成の溶解条件と冷却条件の決定には、それぞれ T-T-T 図と C-C-T 図が基礎データとなることを提案した。

第3章では、2次非線形光学結晶で低温相である β - BaB_2O_4 (BBO) について、BBO 結晶構造に及ぼす昇温過程と冷却過程の影響をそれぞれ T-T-T 図と C-C-T 図を作成することにより BBO の相変態を明らかにした。すなわち、昇温過程では925℃以上で β -BBO が α -BBO に変態し、さらに約1105℃で融液となることを示した。一方、冷却過程では、 α -相と

液相の共存状態からは高温相の α -BBO が晶出すること、完全な融液からは目的単結晶相である β -BBO のみが晶出することを示した。このことにより、 β -BBO 結晶が化学量論組成の融液から育成されることを明らかにした。

第 4 章では、分解溶解する 2 次非線形光学結晶の LiB_3O_5 (LBO) について C-C-T 図と組成-冷却速度状態図を作成し、 B_2O_3 フラックスを用いて LBO が晶出する溶解組成、溶解温度、冷却速度等の条件について検討した。その結果、LBO を育成するには、溶解組成 $x=4\sim 8$ ($\text{Li}_2\text{O}-x\text{B}_2\text{O}_3$) で溶解温度は液相線から数十度高い温度で、冷却速度 $0.1^\circ\text{C}/\text{s}$ 以下であることを示した。フラックスを用いた単結晶育成には、組成-冷却速度状態図が基礎データとなることを提案した。

第 5 章では、直流高電圧と熱を同時に与える外部刺激、すなわち熱ポーリングを行った石英ガラスからの 2 次非線形性の発現機構を明らかにするために、石英ガラスの連続加熱変態図 (C-H-T 図) を作成し、その機構について検討した。熱ポーリングの電圧印加、加熱過程ではジュール熱により急激な温度上昇と高電界により配向した β -石英微結晶が析出し、電圧印加、冷却過程では 2 次非線形光学結晶の α -石英に変態することを推定した。外部刺激を与えた石英ガラスからの 2 次非線形性の発現機構は、ガラス中に析出した約 20nm の α -石英微結晶が要因であることを明らかにした。

第 6 章では、溶解急冷・熱処理法で銅微粒子分散ガラスを作製するために、ケイ酸塩、ホウ酸塩およびリン酸塩ガラスから、 $\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系が最適ホストガラスであることを提案した。等温保持銅析出図を作成することで単分散した銅微粒子分散ガラスの最適熱処理条件を示した。さらに、ガラスが固体とみなせるガラス転移点 (T_g) 以下の熱処理では、ガラス中の銅微粒子は Lifshitz-Slyozov-Wagner 理論に従い、熱処理時間の $1/3$ 乗に比例し成長することを明らかにした。一方、ガラスが液体とみなせる T_g 以上の熱処理では、銅微粒子は Furukawa の理論の連結・合体機構に従い、熱処理時間の 1 乗に比例し成長することを明らかにした。

第 7 章では、各章で得られた結果を総括して示した。

論文調査の要旨

多成分酸化物単結晶や金属微粒子分散ガラスは次世代フォトニクス材料の中核となる非線形光学材料として期待されている。特に単結晶は 2 次非線形性を利用した波長変換素子として、また金属微粒子を分散したガラスは 3 次非線形現象を利用した光スイッチ素子と

してその高機能素子の開発が期待されている。しかし現在、多成分酸化物単結晶の融液からの育成は、多数の因子が複雑に作用するため、試行錯誤により行われており、また金属微粒子分散ガラスの調製の研究も緒についたばかりであり、これらの材料プロセスの基礎として、状態図の基礎的な研究が望まれている。

本論文では、多成分酸化物系融液の連続冷却変態図 (C-C-T 図) の作成を中心に、非線形光学材料単結晶の育成を時間を考慮した非平衡状態図から詳細に検討し、さらに Cu イオンを含むガラスから SnO を還元剤として Cu 金属微粒子の析出をさせ、その粒子の成長過程について研究を行ったものである。本論文で得られた成果は以下の通りである。

(1) β - BaB_2O_4 , γ - $\text{Bi}_{12}\text{XO}_{20}$ ($X=\text{Si}, \text{Ge}$) を例にとって、調和溶解化合物型の単結晶育成のための基礎状態図を作成し、目的相の晶出に有効な融液の制御因子を見出している。すなわち目的結晶が低温相である β - BaB_2O_4 は、固相の影響を受けない液相線温度から 50°C 以上の高温融液の状態から冷却することにより晶出すること、一方、目的結晶が高温相である γ - $\text{Bi}_{12}\text{XO}_{20}$ は、液相線温度直上の約 10°C を超えない融液を冷却することにより晶出することを明らかにしている。

(2) 次に γ - $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, LiB_3O_5 を例にとって、分解溶解化合物型の単結晶育成のための基礎状態図を作成し、これらの結晶の育成には溶液状態に加え融液の組成が重要な因子であることを見出している。すなわち、従来分解溶解化合物はフラックスを加えた融液から育成されてきたが、 γ - $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ は分解溶解温度直上の化学量論組成からなる高温相と融液の共存状態からある特定の冷却速度 $0.1\sim 1^\circ\text{C}/\text{s}$ で冷却することで目的結晶が晶出すること、一方、 LiB_3O_5 は、 B_2O_3 を過剰にした組成 $\text{Li}_2\text{O}-x\text{B}_2\text{O}_3$ ($x=4\sim 8$ mol) を液相線温度から約 20°C 高い温度までで溶解しないと目的結晶が晶出しないことを明示している。

(3) 熱ポーリングを行った石英ガラスからの第 2 高調波発生 (SHG) 機構について、熱ポーリング過程で 2 次非線形微結晶が析出し、それが原因で SHG が誘発することを見出している。すなわち、石英ガラスの熱ポーリング過程の電流測定結果から見積もった試料の温度上昇と連続加熱変態図 (C-H-T 図) から、熱ポーリング過程のジュール熱により試料の温度上昇が起って β -石英微結晶が析出し、その冷却過程で 2 次非線形性結晶の α -石英に変態することを明示し、その微結晶が熱ポーリングを行った石英ガラスの SHG 原因であることを初めて明らかにしている。

(4) 銅微粒子分散ガラスを溶解急冷・熱処理法で作製するためのホストガラスと熱処理条件について、等温保持変態図 (T-T-T 図) を作成し、作製した銅

微粒子分散ガラスを例にして、酸化物中での金属微粒子の成長機構を初めて明らかにしている。すなわち、リン酸塩ガラス中での銅微粒子の成長は、熱処理温度がガラス転移点 (T_g) 以下では独立粒子の反応成長機構に従い、一方、 T_g 以上では粒子の連結・合体機構に従うことを確認している。

以上要するに本論文は、多成分酸化物単結晶や金属微粒子分散ガラスの調製について、その基礎的狀態図を系統的に研究し、上記プロセスに重要な基礎データを提供している。さらに、熱ポーリングによる2次非線形発現機構を状態図を中心に解明したもので、無機材料工学、ガラス材料工学、光物性工学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士(工学)の学位論文に値するものと認める。

氏名(本籍) Hossain Khandker Saadat (バン
グラデシュ)
学位記番号 総理工博甲第299号
学位授与の日附 平成11年3月25日
学位論文題目 Structure Dynamics of Biopolymer
Network Systems
(生体高分子網目系の構造とダイ
ナミックス)
論文調査委員
(主査) 九州大学 教授 根本 紀 夫
(副査) " " 筒井 哲 夫
" " " 梶山 千 里

論文内容の要旨

ゲルは高分子が架橋により網目状の構造形態をとり、かつ水のような低分子量物質を大量に含んだものと定義でき、架橋の種類により2つの種類に分類される。一つは共有結合により架橋が形成されている化学ゲル、他方は物理的な力により形成された架橋構造を持つ物理ゲルである。化学ゲルが化学反応の進行に伴いゲル化点を経てゾルからゲルへと転移し、寿命が無限大の明確な架橋点を持つのにに対し、物理ゲルの架橋構造は一般に複雑であり、温度、pH等の外部環境の変化に伴い可逆的にゾルゲル転移する点が物理ゲルの特徴である。水を溶媒とする生体高分子ゲルは代表的な物理ゲルであり、生体高分子の電解質性並びに水中に含まれる金属イオンの種類・濃度が架橋構造形成に特に重要な役割を果たしている。

化学ゲルのゲル化点近傍での挙動に関する研究は、Winterらの動的粘弾性法によるゲル化点の正確な決定法の提出以来大いに進み、臨界点であるゲル化点で

のゲル構造はフラクタル構造であること等が明らかとなっている。一方、物理ゲルのゾルゲル転移は発熱(吸熱)を伴うから、一次の相転移であるとの考え方が一般的である。しかしながらDSC曲線にみられる幅広い温度範囲にわたる熱的挙動、また架橋構造に参加する分子数・架橋点の分岐度・架橋点数などが温度とともに変化すること、各架橋点の寿命が有限であることなどを考慮すると、物理ゲルのゾルゲル転移を一次の相転移と考えて良いかどうか疑問である。

本研究では、化学ゲルに対してその有用性が明らかとなった動的粘弾性、動的光散乱測定等によるゲル化点決定法などのダイナミックスの方法が物理ゲルに対しても適用できるかどうか、また金属イオンが網目形成にどのような役割を果たしているのかを明らかにすることを目的として実験的検討を行った。試料としては、異なる架橋構造でゲルを形成する2つの生体高分子、イオタカラギナンおよび絹フィブロインを用いた。イオタカラギナン水溶液系では、ゾルゲル転移過程、ゾルおよびゲル物性への試料の純度並びに金属イオンへの効果を重点的に調べた。絹フィブロイン系では、蚕の絹糸腺中の4つの部位から直接取り出したフィブロイン分子の希薄溶液中でのコンフォメーション、会合体形成、溶液構造への金属イオンの影響を詳細に検討した。

本論文は7章からなり、1章において研究の背景・目的について述べた。

2章では、金属イオンを含む市販イオタカラギナンのゾルゲル転移過程を高分子濃度 $C = 1.0$ から $3.0\text{wt}\%$ の範囲で動的粘弾性測定により調べ、室温では弾性ゲル挙動、高温では粘性流体となることを示した。温度の上昇とともにゾルからゲル変化する間に、 G' および G'' が同じ指数値 n をもってべき則に従い、化学ゲルのゲル化点での粘弾性挙動と同一の粘弾性を示す温度 T_c が存在することを明らかにした。しかしながらこの温度 T_c では粘度は有限であり、粘度が無限大となる温度 T_{gel} は T_c より約 20°C 低く、広い温度範囲での吸熱挙動に対応してこの系が粘弾性体として振る舞うことを示した。

第3章では、同一試料に対して動的光散乱測定を行い、散乱電場の時間相関関数が化学ゲルの臨界点近傍での挙動と類似したべき則型の減衰曲線となる温度 T_d の存在を見いだした。 T_d は T_c よりかなり低く、むしろ T_{gel} あるいは DSC 曲線の立ち上がり温度に近いことがわかった。この物理ゲルでは、種々の測定方法によって求められたゲル化温度は一致せず、物理ゲルにおけるゾルゲル転移の複雑さを示す結果となっている。この複雑性は主に架橋構造の性質によるものと考えられる。

4 章では、純粋イオタカラギナンの無塩水溶液中でのレオロジー挙動を調べ、室温においては $C=1.0\sim 3.0\text{wt}\%$ の濃度範囲で粘性流体、 $C=5.0\sim 7.0\text{wt}\%$ の範囲で弾性ゲルとなることを示した。 T_c は $C=5.0\sim 7.0\text{wt}\%$ の濃度範囲では濃度の増加とともに高温側にシフトし、また DSC 測定より得られた吸熱ピーク温度 T_m に近いことを見いだした。 0.2MKCl を含む純粋イオタカラギナン試料の場合には、動的粘弾性測定より求められた温度 T_c は $C=1.0\sim 2.0\text{wt}\%$ の狭い濃度範囲では濃度に依存せず一定値をとった。この結果は、種々の金属イオンを含む市販試料では同一濃度範囲で T_c が濃度とともに増加した結果とは異なっている。得られた n の値は化学ゲルの普遍値 $n=0.66$ より小さく、濃度増加とともに減少した。

5 章では、蚕絹糸腺の後部からとったフィブロインの希薄溶液物性を調べた。動的散乱測定から、2 つの拡散モードが存在することがわかり、無限希釈状態で速いモード、遅いモードそれぞれに対応する流体力学半径 R_H として 16nm および 240nm が得られた。速いモードはフィブロイン分子鎖の拡散、遅いモードは試料中に少量存在する Ca^{2+} イオンによってフィブロイン分子が会合して形成した会合体に帰属された。散乱光強度の角度分布の解析から、会合体の重量平均分子量 M_w と慣性半径 R_g の値としてそれぞれ 1.6×10^7 と 331nm が得られた。形状因子 $P(q)$ を求め理論と比較した結果、会合体は 7～8 本の腕を持つ多分散星形枝分かれ高分子と考えるのがもっとも適当であることが判明した。

6 章では、絹糸腺中部の 3 つの部位 MP, MM, MA 領域から取り出したフィブロイン試料の溶液に対し動的散乱およびレオロジー測定を行った。3 試料とも 3 つの減衰モードが存在し、速いモードおよび中間のモードは拡散過程であり、遅いモードは非常に大きな散乱体の濃度揺らぎを観測していることがわかった。MP 域では後部と同様にフィブロイン分子鎖と会合体が存在しているが、MM 域ではフィブロイン分子は単独では最早存在せず、会合体がさらに集まり非常に大きな凝集体を形成しているものと推測された。MA 域では炭酸ガスの溶解によりフィブロイン分子間の会合が減少するという結果となった。MM 域からの試料は降状値を持つ塑性流動挙動並びに線粘弾性域では G' が平坦弾性率を示すというレオロジー挙動を示し、動的散乱データとよく対応する結果を与えた。

7 章では、本研究で得られた結果を総括し、今後の展望を述べた。

論文調査の要旨

物理的な力により形成される物理ゲルのゾルーゲル

転移過程およびゲル構造は、化学結合により架橋網目形成される化学ゲルの場合よりさらに複雑であり、特に金属イオンの存在がゾルーゲル転移及び網目構造形成に大きく影響を及ぼすと考えられている。しかしながら、物理ゲルのゾルーゲル転移点の決定法はいまだ確立されておらず、金属イオンの効果についても詳しく検討されていないのが現状である。本論文では、異なる架橋構造で物理ゲルを形成する 2 つの生体高分子、イオタカラギナンおよび絹フィブロインを用い、化学ゲルのゾルーゲル転移点決定に対して有効であった動的測定法の物理ゲルに対する適用性をまず検討している。つぎにこれら物理ゲルのゾルーゲル転移過程の詳細、さらにゲルおよび溶液状態で網目形成に金属イオンが果たしている役割を明らかにすることを目的として基礎的な実験的研究を行っている。本論文で得られた成果は以下の通りである。

1. 種々の金属イオンを含む市販イオタカラギナンのゾルーゲル転移過程を高分子濃度 $C=1.0\sim 3.0\text{wt}\%$ の範囲で動的粘弾性測定により調べ、室温で弾性ゲルである試料が温度の上昇とともに高温で粘性流体へと変化する間に、貯蔵および損失ずり弾性率の角周波数依存性がべき則に従うゲル化温度 T_c が存在することを明らかにしている。 T_c は、動的散乱測定により決定されるゲル化温度 T_g より 30°C 程度も高く、この温度範囲で物理ゲルが粘弾性体であり、また幅広い吸熱挙動を示すことを明らかにし、物理ゲルでは鎖の組み替えを考慮することが本質的に重要であることを初めて指摘している。

2. 純粋イオタカラギナンの無塩水溶液中でのレオロジー挙動を調べ、室温においては $C=1.0\sim 3.0\text{wt}\%$ の濃度範囲で粘性流体であり、 $5.0\text{wt}\%$ 以上で初めて弾性ゲルとなること、また T_c が $C=5.0\sim 7.0\text{wt}\%$ の濃度範囲では濃度の増加とともに高温側にシフトすることを見出している。一方、 0.2MKCl を含む純粋イオタカラギナン試料の場合には、 T_c は濃度に依存せず一定値をとる。この結果は、種々の金属イオンを含む市販試料では同一濃度範囲で T_c が濃度とともに増加した結果とは異なっており、金属イオンの種類・濃度により架橋構造の安定性が変化するためであるとの結論を得ている。

3. カイコの絹糸腺の後部からとったフィブロインの希薄溶液物性を散乱法により調べ、無限希釈状態においてもフィブロイン分子は試料中に少量存在する Ca^{2+} イオンの橋架け効果により会合体を形成していること、さらにその会合体は腕が 7～8 本の星形枝分かれ高分子であることを明らかにしている。

4. 絹糸腺中部の 3 つの部位 MP, MM, MA 領域から取り出したフィブロインの希薄水溶液についての

動的光散乱データの解析から、MP 域では後部と同様にフィブリン分子鎖と会合体が共存しているが、MM と MA 域ではフィブリン分子は単独では最早存在せず、会合体がさらに集まり非常に大きな凝集体を形成しているとの知見を得ている。MM 域からの試料は、降状値を持つ塑性流動並びに線形粘弾性域では貯蔵ずり弾性率 G' が平坦値をとるというゲル状物質特有のレオロジー挙動を示し、動的光散乱データとよく対応することを指摘している。

以上要するに本論文は、動的測定法を用いて生体高分子ゲルの構造およびゾルーゲル転移過程を詳細に調べ、物理ゲルのゾルーゲル転移の複雑性が鎖の組み替えに起因すること、また金属イオンの種類・濃度のゲル構造への影響を明らかにしている。さらに、希薄溶液状態でも金属イオンが網目形成に重要な役割を果たしていることを明らかにしており、高分子科学および高分子材料工学に寄与するところが大きい。よって博士（工学）の学位論文に値するものと認める。



氏名（本籍） 大平落 洋 二（愛知県）
 学位記番号 総理工博甲第300号
 学位授与の日附 平成11年3月25日
 学位論文題目 ビスオキサゾリントランス配位型
 3座キラル配位子の遷移金属錯体
 触媒の開発と効率的な不斉反応への
 応用
 論文調査委員
 （主査） 九州大学 教授 金 政 修 司
 （副査） 〃 〃 森 章
 〃 〃 永 島 英 夫
 〃 〃 筒 井 哲 夫

論文内容の要旨

近年、地球環境と共生できる調和型の物質変換プロセスを開発するという観点から、簡単な操作と低コストで必要な有機分子だけを大量に合成できる有用製造方法論の確立が求められている。中でも純粋なエナンチオマーの合成は、21世紀の科学技術の根幹を成す基本的テクノロジーであり、キラル金属錯体触媒を用いる触媒的不斉合成手法が最も理想的なエナンチオマー製造法として位置づけられる。ここに、不斉触媒化技術の中心に位置するキラル触媒の開発研究の重要性が伺える。効率的な不斉合成を可能にする有用キラル触媒には、高い触媒活性、効率的触媒サイクル、高いエナンチオ選択性とジアステレオ選択性、再使用可能な高い耐性、反応一般性と基質一般性、反応結果の予測

性、環境に負荷をかけない金属イオンの使用、等の厳しい条件を克服することが求められる。しかしこの総合的観点での触媒開発研究は、端緒についたばかりと言える。本研究は、有用キラル触媒創製のために重要なキラル配位子の構造設計指針を提案することを目的として展開された。結果を6章にまとめた。

第1章では、従来報告されたキラルルイス酸触媒下での不斉合成反応を、キラルルイス酸の構造と反応性の観点から詳細に分析し、キラルルイス酸触媒を分子設計する際に用いられてきた従来のキラル触媒構造理論に対する疑問点を纏めて、本研究の背景として位置付けた。更に、効率的な新規不斉触媒反応の開発の意義と必要性に鑑み、上記の問題点を解決しつつ、より効率的なキラル触媒を創製するための触媒構造設計上の新しい概念を提唱した。この考えに基づいた新規キラルルイス酸を開発する本研究の目的について述べた。

第2章では、具体的なキラル配位子構造設計の基本方針について述べ、この方針に従って中性3座のトランス配位子である DBFOX/Ph [4,6-ジベンゾフランジール-2,2'-ビス(4-フェニルオキサゾリン)] を構造設計してその合成を達成し、種々の金属塩を用いて錯体を調製した。その過程において、ニッケル(II)過塩素酸塩のアクア錯体を単離し、これが大気中で数ヶ月放置した後も触媒活性が低下しない、極めて高い安定性と耐性を有することを見出した。上記錯体触媒のX線結晶構造解析、過塩素酸亜鉛(II)錯体と3-アセチル-2-オキサゾリジノン混合物の温度可変 NMR による解析の結果、キラル配位子の金属イオンへの配位は強固であること、錯体触媒の反応基質錯体には2つの八面体構造を持つジアステレオマーが存在すること、を明らかにした。

第3章では、DBFOX 配位子のカチオン錯体のルイス酸触媒機能を評価するために、シクロペンタジエンと3-(2-アルケノイル)-2-オキサゾリジノンとの不斉 Diels-Alder 反応を行い、高収率、高エンド選択性、最高>99% ee の高エナンチオ選択性で付加環化体を得ることが出来た。ニッケル(II)過塩素酸塩の DBFOX/Ph アクア錯体は、水、アルコール、カルボン酸、アミン塩基等の存在下においてすら、高い触媒活性を維持することが出来、マンガ、鉄、コバルト、銅、亜鉛イオン等の2価カチオン錯体も同様の性質を有する。付加環化体の絶対構造に基づいて反応の遷移状態構造の考察を行った。次いで、光学純度の低い DBFOX/Ph 配位子を用いての上記不斉 Diels-Alder 反応において、顕著な不斉増幅現象を観察した。この不斉増幅現象には、1つのニッケルイオンに R,R -, S,S -DBFOX/Ph 両配位子が配位したメソ 2:1 錯体の沈澱によるメカニズムと、 R,R -, S,S -DBFOX/Ph

錯体の水配位子が過塩素酸イオンへの水素結合を介して結び付いた会合状態をとり、ヘテロキラル会合体がホモキラル会合体よりも高い安定性を有することに起因する第 2 のメカニズムが働いていることを証明した。

第 4 章では、ニッケル(II) 過塩素酸塩の DBFOX/Ph アクア錯体の配位性化合物に対する高い耐性に着目して、高配位性のニトロと 3-(2-アルケノイル)-2-オキサゾリジノンとの触媒的不斉 1,3-双極性環状付加反応を検討した。その結果、MS4A 存在下の反応では、高選択、高エンド選択性、最高 >99% ee のエナンチオ選択性でイソオキサゾリジン誘導体を得ることが出来た。高いジアステレオおよびエナンチオ選択性を達成するには脱水剤の存在が必須である。その理由は、水が金属イオンに配位すると低い選択性を誘導する八面体構造の基質錯体が生成しこれが反応に関与するのに対して、無水状態あるいは微量の水の存在下ではより反応活性で高い選択性を誘導する三方両錐構造の基質錯体が生成して反応に関与することにある。この結論は、ニトロと電子不足アルケンのモデル分子を用いて行ったルイス酸触媒環状付加反応の分子軌道計算から算出された反応遷移状態構造と矛盾しない。

第 5 章では、ルイス酸への最も高い配位性分子の 1 つであるチオールの、DBFOX/Ph アクア錯体触媒下での不斉共役付加反応を検討した。まず、チオールの強い配位やチオラートによる配位子交換によって、DBFOX/Ph アクア錯体触媒が変質して触媒活性が低下するものの、水や配位性溶媒の存在下では触媒の変質が最小限に迎えられることを明らかにした。反応条件の最適化の後、種々の DBFOX/Ph アクア錯体の中で最も高い耐性を示すニッケルアクア錯体を用い、塩化メチレンと THF の混合溶媒中、0℃、プロトンスポンジ存在下で、高収率、高エナンチオ選択的に共役付加体を得ることが出来た。この反応は、キラルルイス酸触媒下でのチオールの共役付加反応の初例である。低配位性溶媒中あるいは低温の反応でしばしば観察されるラセミ体の生成の原因を、触媒の変質とチイルラジカルのラジカル連鎖反応の 2 つの視点から考察し、主に触媒の変質が密接に関連していることを明らかにした。

第 6 章においては本論文を総括した。

論文調査の要旨

次世代の物質製造技術は、地球環境と共生できるクリーンなプロセスでなくてはならない。純粋なエナンチオマーの合成は 21 世紀の科学技術の根幹を成す基本的テクノロジーなので、キラル金属錯体触媒を用いて望むキラル有機分子だけを合成する有用合成手法の確

立が持たれている。触媒的不斉反応技術の中核に位置する有用触媒の開発研究が重要な研究課題である理由がここにある。本研究は、有用キラル触媒創製の基礎となるキラル配位子の構造設計指針を提案することを目的として展開された研究の結果をまとめたもので、以下に述べる顕著な成果を挙げている。

1. 中性 3 座のトランス配位型配位子である DBFOX/Ph [4,6-ジベンゾフランジール-2,2'-ビス(4-フェニルオキサゾリン)] を合成して、マグネシウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛イオンを含む金属錯体の調製に成功した。ニッケル(II) 過塩素酸塩からはアクア錯体が単離され、空気中に長期間放置した後も触媒活性が低下しないなどの高い安定性と耐性を有することを見出し、ニッケル錯体の X 線結晶構造解析および亜鉛錯体の温度可変 NMR 解析から、錯体触媒の構造の詳細と 2 座基質分子の配位で生成する基質錯体の構造について深い考察を加えた。

2. シクロペンタジエンと 3-(2-アルケノイル)-2-オキサゾリジノンとの不斉 Diels-Alder 反応を検討して、金属イオンの種類を問わず、DBFOX 配位子のカチオン錯体が高いルイス酸触媒活性をもつことを見出した。これらの錯体触媒存在下では、高収率、高エンド選択的、高エナンチオ選択的(最高 >99% ee) 環状付加反応が誘起される事実に基づいて、八面体構造の基質錯体が反応の遷移状態に関与しているとの結論に導いた。さらに、ニッケルアクア錯体触媒が、水、アルコール、カルボン酸、アミン塩基等に対して高い耐性を有することを実証して、実用ルイス酸触媒への道を開拓した意味が大きい。

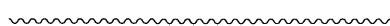
3. エナンチオマー純度の低い DBFOX/Ph 配位子を用いた不斉 Diels-Alder 反応において顕著な不斉増幅現象を観察した。ここでは、1 つのニッケルイオンに異なるキラリティーをもつ配位子が配位したメソ 2 : 1 錯体の沈澱によるメカニズムと、錯体の水配位子が過塩素酸イオンへの水素結合を介して結び付いた会合状態をとり、ヘテロキラル会合体がホモキラル会合体よりも高い安定性を有することに起因する第 2 のメカニズムが働いていることを証明し、特に後者が支配的であると結論した。水素結合によって誘起された不斉増幅現象の初めての事例として意義がある。

4. 求核性分子であるニトロと 3-(2-アルケノイル)-2-オキサゾリジノンとの触媒的不斉 1,3-双極性環状付加反応を検討し、ニッケルアクア錯体触媒下モレキュラーシーブス存在下での反応では、高エンド選択性、最高 >99% ee のエナンチオ選択性でイソオキサゾリジン誘導体を得られることを発見した。この結果は、選択性、触媒サイクル効率に関して触媒的不斉ニトロ環状付加における従来の問題点を解決して、反

応の合成化学的価値と一気に高めた点で特筆すべき成果と言える。

5. チオールの3-クロトノイル-2-オキサゾリジノンへの不斉共役付加反応が、ニッケルアクア錯体触媒によって効率的に触媒されることを見出した。チオールの金属イオンへの強い配位やチオラートによる配位子交換によって錯体触媒の触媒活性が多少低下するものの、水や配位性溶媒中では触媒の変質が最小限に抑えられ、ニッケルアクア錯体触媒下で塩化メチレンと THF の混合溶媒中、0℃、プロトンスポンジ存在下で、高収率、高エンタチオ選択的に共役付加体を得ることに成功した。この反応は、キラルルイス酸触媒下でのチオール共役付加反応の初めての成功例である。ルイス酸に強い塩基を組み合わせて求電子剤と求核剤の両方を活性化するという新しい触媒反応手法を提案した意義は大きい。

以上要するに、本論文は、新しい構造要素をもつ中性3座のトランス配位型配位子と第1系列の遷移金属塩から調製できるアクア金属錯体が、Diels-Alder 反応、ニトロ環状付加、チオール共役付加反応等において高いエンタチオ選択性とジアステレオ選択性を誘導できる優れたルイス酸活性と高い耐性を有することを明らかにした。この研究は、キラル配位子の新しい構造設計指針を示したものとして、有機合成化学、不斉合成化学上寄与するところが大きい。よって、本論文は博士(工学)の学位論文に値すると認められる。



氏名(本籍) 古藤江理(愛媛県)
 学位記番号 総理工博甲第301号
 学位授与の日附 平成11年3月25日
 学位論文課題 電子衝撃によるフッ素化合物の分子内エネルギー緩和過程に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 小川 禎一郎
 (副査) " " 西村 幸雄
 " " " 梶原 浩

論文内容の要旨

シンクロトロンのような、選択性もあり高エネルギー領域まで励起できる励起源が利用できる今日でも、電子は非常に高いエネルギーを与えることのできる簡便な励起源としてよく用いられている。本実験では励起源として電子を用い、主にフッ素化合物を対象として、分子内エネルギー緩和過程を研究した。まず、フルオロベンゼン類の分子内振動再分配 (Intramolecu-

lar Vibrational energy Redistribution: IVR) について、電子衝撃発光スペクトルを測定し、考察した。また、エネルギー緩和過程の一例として解離性イオン化過程を取り上げ、その考察を行なうために、フラグメントイオン—発光コインシデンス測定装置を開発した。コインシデンス法とは、二つまたはそれ以上の現象の時間相関を測定して、反応のダイナミクスを決定するものである。この装置を用いてメタノールとフッ素化合物の発光を伴う解離性イオン化過程を考察した。

第一章では、本研究の目的と意義を述べ、本研究を行なうにあたって、必要な理論や原理を解説した。

第二章では、本研究に関する基本的な実験方法や解析方法を述べた。

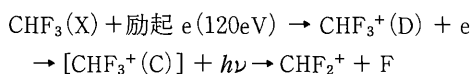
第三章では、電子衝撃励起によるフルオロベンゼン類の IVR による緩和過程を述べた。フルオロベンゼン類の電子衝撃発光スペクトルを測定し、そのスペクトルのバンド強度より、IVR 速度を定性的に考察した。その結果、電子衝撃励起によりフルオロベンゼン類を励起した場合、その IVR 速度はナノ秒レーザー励起による IVR 速度より速いことを見出した。この原因として、低エネルギーにおける電子衝撃励起の特色である多極子遷移による励起状態数の増加を考えた。励起エネルギーをボルン近似が成立するような高エネルギーまで変化させて(約20~200eV)発光スペクトルの入射エネルギー依存性を測定した。しかし、発光スペクトルの入射電子エネルギー依存性は見られなかった。よって、IVR 加速の原因はレーザーが作る励起初期状態が完全なゼロ次の状態ではない事や、電子が作る初期状態の特異性にあると結論した。

第四章では、メタノールのパルス式電子衝撃フラグメントイオン—発光コインシデンス法による解離性イオン化過程の研究を述べた。メタノールの解離性イオン化ダイナミクスについて、以前より詳細な議論を行なうために、パルス引き込み電場式フラグメントイオン—発光コインシデンス測定装置を開発して、メタノールのコインシデンス測定を行なった。その結果、OH(A-X) 発光と相関のあるフラグメントイオンは C⁺、CH₂⁺ であり、CH(A-X) 発光と相関のあるフラグメントイオンは O⁺、OH⁺、H⁺ である事を明らかにした。

第五章では、フルオロカーボン類の連続引き込み電場式フラグメントイオン—発光コインシデンス法による解離性イオン化過程の研究を述べた。本実験の対象分子として CF₄ と CHF₃ を選んだ。先のメタノールで用いた測定装置を改良して、引き込み電場を連続的にかけられるようにした。この装置を用いて、両分子のフラグメントイオン—発光コインシデンス (FIPCO) スペクトルを測定し、その結果を U. Mul-

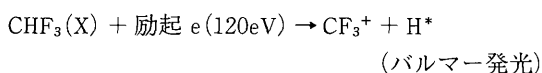
ler 等のイオン衝撃によるコインシデンス測定の結果と比較検討した。CF₄においては、U. Müller 等の実験結果と同様 FIPCO バンドとして CF₃⁺ バンドが得られたが、その並進運動エネルギー放出量 (KER) は彼等のものより小さいものであった。しかし、J. C. Creasey らがしきい光電子スペクトル法を用いて計算した KER と比較すると良い一致を示した。よって、U. Müller 等の値にはイオンの直接衝突によってできたフラグメントイオンの並進運動エネルギーが加味されているものと考察した。

CHF₃においては、質量スペクトルでは分離できずに帰属不可能であった CHF₂⁺ と CF₂⁺ バンドを、本実験によって初めて、シミュレーションにより CHF₂⁺ バンドであると帰属した。また、この解離性イオン化過程を



であると帰属した。

加えて、FIPCO 実験では初めて CF₃⁺FIPCO バンドを観測し、この解離チャンネルを



であると、帰属した。

第六章では、本研究の結果を総括した。

論文調査の要旨

電子は分子を励起する手法として光とは異なる特異性を有し、その過程を理解することは基礎化学的興味のみならず、プラズマ過程の理解やシミュレーションに必要な重要な課題である。電子衝撃によれば分子をイオン化レベルより上にある超励起状態に容易に励起することができ、超励起状態の緩和過程や、そこからの化学反応はそれ自体興味ある研究課題であった。従来このような研究のためには発光スペクトル法と質量分析法が用いられてきてはいたが、励起解離過程を明らかにするには不十分で、十分詳細な知見を得るには至らなかった。このため、この分野の研究に新しい手法を導入し、従来より一層詳細かつ信頼性の高い情報を得ることが要請されてきていた。

本論文は新しくフラグメントイオン—発光コインシデンス装置を開発し、高分解能発光スペクトル法と併せてこの課題に取り組んだもので、対象としてはフッ素化合物に焦点を絞り、その励起過程や解離過程を解析し、有用な知見を得たものである。

得られた成果はおよそ次の通りである。

1. 電子衝撃フラグメントイオン—発光コインシデ

ンス装置を設計し、世界で初めて試作完成させている。コインシデンスの方式としてパルス電子ビームを利用する方法と静電場を利用する方法を試みた。前者の方法は大きな2つの測定値の差をもとに解析するため精度が不十分となるが、後者の方はより直接的で精度の高い測定結果を与えることを示している。

2. 電子—フルオロベンゼン分子衝突により生成する励起分子の高分解能発光スペクトルを種々の電子エネルギーにおいて測定しており、それをもとに各振動バンドの強度を正確に求めている。振動バンドの強度比から分子内エネルギー緩和の速度を相対的に求め、その結果をレーザー励起の場合と比較して、レーザー励起の場合に比べて分子内エネルギー緩和の速度がかなり速いことを結論している。この結果を考察し、光励起と電子衝撃励起で励起状態が微妙に違うと結論している。

3. 試作した電子衝撃フラグメントイオン—発光コインシデンス装置の性能を調べるため、メタノールを試料として解析を試みている。メタノールの電子衝撃で得られるどのような発光とどのようなフラグメントイオンとが相関しているのかを調べている。その結果、OH ラジカルのA状態からの発光と C⁺ や CH₂⁺ というフラグメントイオンの生成とが、CH ラジカルのA状態からの発光と H⁺, O⁺, OH⁺ というフラグメントイオンの生成とが相関していることを見出している。

4. 試作した装置を電場を連続的に印加する方式に改良することにより、測定精度が上げられることを示している。改良した装置を用い、CF₄ や CHF₃ の電子衝撃による高励起状態からの解離過程を考察している。これらの分子の発光スペクトルと TOF スペクトルを測定解析し、励起状態と解離過程の一般的考察を行っている。CF₄ のコインシデンス測定では、CF₃⁺ の2つの成分を見出し、その帰属を行っている。CHF₃ のコインシデンス測定では、CHF₂⁺ や CF₃⁺ を見出しその帰属を考察している。この結果より、この装置・手法が分子の超励起状態の詳細な解析に有効であることを示している。

以上要するに本論文は新しい実験装置を開発し、幾つかのフッ素化合物分子の励起解離過程を詳細に考察し、その特長を解明したもので、計測化学、反応物理化学、プラズマ化学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士 (工学) に値すると認める。

氏 名 (本籍) 洪 聖 和 (韓国)
学 位 記 番 号 総理工博甲第302号
学位授与の日附 平成11年3月25日

学位論文題目 Mesoscopic Texture of Mesophase
Pitch Based Carbon Fiber
(メソフェーズピッチ系炭素繊維
の微細構造解析)

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 持田 勲
(副査) 〃 〃 西村 幸雄
 〃 〃 〃 蔵元 英一

論文内容の要旨

メソフェーズピッチ系炭素繊維は超軽量、高引張り強度、高熱、電器電導性、高耐摩耗性等の優れた物性を示しており、現在広く使われている。しかし、Poly acrylonitrile (PAN) 系の炭素繊維に比べて、より低い圧縮強度と高い価格の難点も持っている。本研究室では炭素繊維の微細構造単位としてプリーツやフィブリール等を初めて報告した。そして、その微細構造は炭素繊維の物性に大きく影響を与えることが数多く報告されてきた。

そこで本研究では、炭素繊維の微細構造を詳しく調べるため、メソフェーズピッチ及び炭素繊維の微細組織単位の確認、炭素繊維の構造単位の生成と熱処理による発達、表面と断面またはそれらが連結されている端の微細構造を解明して、さらなる物性の改善を目的とした。

本論文は、これらの研究をまとめたものであり、6章より構成される。

第1章では、研究の背景と目的およびその概要を述べた。

第2章. メソフェーズピッチ及びその紡糸繊維の微細構造

未抽出メソフェーズピッチでは特別な組織単位が認められないが、その溶媒不溶分で幅10nm 長さ50nm程度の不溶分マイクロドメインが観察され、メソフェーズピッチの微細組織単位が確認できた。紡糸不融化繊維の表面を斜めと垂直方向から観察すると規則的な構造は現れないが、1000℃で炭化すると繊維軸方向の規則的なプリーツや軸と垂直方向のフィブリールが現れた。熱処理前の紡糸繊維を抽出すると炭化繊維の表面構造と同じ規則的な構造が観察された。垂直方向から観察した抽出後の紡糸繊維ではピッチの不溶分で現れたマイクロドメインと同様のマイクロドメインの繊維軸方向の配列が観察され、ピッチの不溶分マイクロドメインが紡糸の際シアストレスによって配列され表面構造の骨格を形成することが分かった。

第3章. 熱処理による表面微細構造の発達

斜め方向から観察した紡糸繊維の表面構造は600℃の炭化繊維まで維持され規則的な構造は現れなかった。

700℃で炭化すると初めてプリーツやフィブリールが現れ、その寸法と形状は2400℃の黒鉛化まで維持された。垂直方向から観察すると700℃からフィブリールは現れるが、プリーツは1200℃まで認められない。1500℃で処理した繊維からプリーツが現れ、プリーツの繊維軸方向の配列がフィブリールを形成していることが分かった。黒鉛化後は収縮によってプリーツやフィブリールがさらに明確になった。600℃までの炭化収率が78%まで大きく減少して1200℃まで変わらなかった。紡糸繊維の表面では可溶分の被膜のため規則的な構造が観察できなかったが、マイクロドメインが紡糸の際シアによって配列され、700℃で炭化すると低分子の可溶分が揮発しながら収縮して表面に規則的なプリーツやフィブリールが現れると考えられる。

第4章. 断面微細構造の生成と発達

メソフェーズピッチをより低温で紡糸した場合ラジアルの断面構造ができ、紡糸温度を上げるとランダムとオニオン構造に変わることは既に報告されている。310℃で紡糸した熱処理前の紡糸繊維をより低倍率で観察すると全体的な断面構造は現れなかったが、高倍で見るとピッチの不溶分で確認できたマイクロドメインと同じ大きさのマイクロドメインが観察された。抽出後の紡糸繊維の断面では低倍のランダム構造が観察され、高倍の写真ではさらに明確なマイクロドメインが観察された。抽出を行わずに500℃で炭化するとマイクロドメインの連結による断面ドメインの形成が観察され、1000℃で炭化した繊維の断面ではマイクロドメインの連結による曲線的なドメインが観察できた。2400℃の黒鉛化後は直線的なマイクロドメインの角張っている断面構造が高倍率の写真で観察された。低倍率断面写真では1000℃からランダム構造が現れ黒鉛化まで維持された。低倍率の紡糸繊維の断面では紡糸温度に関わらず断面構造は観察されなかったが、抽出後は300℃と340℃で紡糸を行った場合、各々ラジアルとオニオンの断面構造が観察され、熱処理後も断面構造が維持された。そこで紡糸の際、シアによるマイクロドメインの配列が断面構造の骨格を形成して、600℃までは低分子の揮発と収縮によって様々な断面構造が現れることが分かった。1500℃までは低分子量の炭素分子の配向のため曲線的なドメインが現れ、黒鉛化すると炭素面の連結や垂直方向の収縮によって直線的なマイクロドメインに発達すると思われる。

第5章. 断面の端の微細構造

310℃で紡糸を行った黒鉛化炭素繊維の断面の端を繊維軸方向(0°)から観察すると、マイクロドメインの長軸が繊維の表面と垂直に連結されており、繊維軸から30°の斜め方向から観察すると板状のマイクロドメインの配列が現れた。幅100nm 前後の端のインが黒

鉛化炭素繊維を構成していることが分った。紡糸温度に関わらずドメインが表面の幅100nm程度のフィブリルを、幅20nm前後のマイクロドメインが表面の幅20nm程度のマイクロフィブリルを形成していることが分った。紡糸温度に関わらず、紡糸繊維の断面端で規則的なマイクロドメインの配列は観察されなかった。1000℃での炭化後は300と310℃で紡糸を行った場合は端のマイクロドメインと表面の垂直的な連結、340℃で紡糸を行った場合は表面と平行な端のマイクロドメインの配列が観察された。黒鉛化後は断面端を表面の配向がさらに明確になるが、炭化繊維の端のマイクロドメインの配列は変わらなかった。紡糸温度に関わらず、炭素繊維の表面には炭素面が現れ、表面に平行な炭素面の配置が示唆される。紡糸繊維を抽出後炭化すると、表面に平行な炭素面は認められずマイクロドメインの長軸エッチが直接表面までつながっており、表面に平行な炭素面は低分子量の溶媒可溶分から発達されたと考えられる。

第6章は本論文の総括であり、本研究で得られた主要結果を要約した。

論文調査の要旨

メソフェーズピッチ系炭素繊維は高弾性、高引張強度、高熱伝導性の先端材料として広く認識されているが、一層の機能向上、特に圧縮強度の向上にはそのナノ構造を解析し、繊維軸方向の配向を明らかにするとともにその形成機構を解明することが必要である。ナノ構造単位としてプリーツ、フィブリルが見出されているので、これらの構造が紡糸、熱処理過程でどのように形成され、かつ、メソフェーズピッチの構造をどのように反映しているかを明らかにすることの意義は大きい。

本論文はナフタレン系メソフェーズピッチ不溶分の形状、ならびに紡糸、熱処理過程におけるナノ構造形成の過程を詳細に追跡し、その機構を明らかにすると共に、繊維の最外端の炭素網面の配向を解明したもので、以下の知見を得ている。

1. 紡糸直後のメソフェーズピッチ繊維は扁平な表面、断面を示し、プリーツ、フィブリルあるいはドメイン等のナノ構造単位は観察できないが、不融化後、700℃の炭化によって、上記構造単位が明らかになることを認めている。さらに炭化温度を上昇させると、上記構造単位が一層明確になることから、炭素網面の成長により、上記構造単位の輪部が強調される機構を提案している。

2. 紡糸直後の繊維をトルエン、ピリジンで抽出してナノ構造単位を観察している。不融化、炭化後に形成される構造単位と本質的にはほぼ同じ大きさであるこ

とから、メソフェーズピッチ系炭素繊維のナノ構造単位配列の骨格は紡糸時にメソフェーズピッチの不溶分が配列することによって形成されていることを明らかにした。

3. メソフェーズピッチ系炭素繊維の断面は紡糸温度によって、ドメイン単位がラジアル、ランダム、オニオンに配列することはよく知られているが、紡糸直後の繊維を抽出することによって、不溶分が繊維中の配列骨格をすでに形成していることを初めて認めている。

4. ピッチ繊維中の可溶分は、炭化反応によって不溶分の形成する骨格に沿って炭素網面を発達させ、炭素繊維のナノ構造が発現すると結論している。

5. メソフェーズピッチ中の不溶分の形状、寸法がほぼ均質な棒状粒子を呈していることを認め、この粒子が紡糸により配向して繊維のナノ構造を形成する機構を示している。

6. 炭素繊維は最外表面がグラファイト結晶の基底面あるいは端面のいずれで形成されているかについて、高分解能走査顕微鏡、走査トンネル顕微鏡を用いて観察し、ラジアル、ランダム、オニオン配列によらず基底面が現れていることを認めた。一方、紡糸直後に抽出して、炭化すると繊維表面に端面に現れていることを見出し、メソフェーズピッチの紡糸においては、可溶分の芳香環面が繊維表面を覆い、炭化により基底面を形成すると結論している。

以上要するに、本論文はメソフェーズピッチ系炭素繊維のナノ構造形成過程を明らかにし、繊維最外表面における炭素網面の配向を解明した上で炭素繊維の構造制御法を提案したもので、有機工業化学、炭素科学上寄与するところが大きい。よって本論文は博士(工学)値するものと認める。

氏名(本籍) 中島久隆(千葉県)
 学位記番号 総理工博甲第303号
 学位授与の日附 平成11年3月25日
 学位論文題目 フォトクロミックジアリールエテン含有シロキサンポリマーに関する研究
 論文調査委員
 (主査) 九州大学 教授 森 章
 (副査) " " 金 政 修 司
 " " " 山 木 準 一
 " " " 入 江 正 浩

論文内容の要旨

今日、情報化社会に向けて急速に時代はすすみ、情

報処理関連機器の質・量ともの飛躍的向上が求められている。その中心的役割を果たすと考えられているのが、光メモリや光スイッチング素子などのオプトエレクトロニクス素子である。これらの素子を構築する新しい材料として、フォトクロミック分子材料が注目されている。フォトクロミック分子をオプトエレクトロニクス材料として使用する場合、高分子媒体へ分散または化学結合させる必要がある。高分子媒体としては、ポリスチレンやポリ(メチルメタクリレート)等の炭素系ポリマーが使用されてきたが、フォトクロミック反応性の低下、耐久性の不足などの問題を抱えている。高分子には、炭素系ポリマー以外にケイ素-酸素結合を主鎖に持つシロキサンポリマーがある。シロキサンポリマーはその自由体積が炭素系ポリマーよりも大きく、シロキサンポリマー中でのフォトクロミック反応性は、炭素系ポリマーよりも効率の良いことが期待される。

本論文では、熱安定性、繰り返し耐久性に優れたフォトクロミック分子として知られるジアリールエテンが化学結合した炭素系ポリマーとシロキサンポリマーを合成し、両ポリマーの光反応における変換率や光反応量子収率などを比較検討することにより、媒体ポリマーの自由体積の光反応性に及ぼす影響を明らかにした。

第1章は序論であり、本研究の背景と意義並びに目的を述べた。

第2章では、高分子への化学結合を可能にするジアリールエテンモノマーとして、1-(3-ベンゾチエニル)-2-(3-チエニル)ペルフルオロシクロペンテンの分子設計並びにその合成について述べた。ジアリールエテンには開環体と閉環体の2つの異性体が存在し、特定波長の光の照射により、両異性体は相互変換する。閉環体への変換率を向上させるため、ベンゾチオフェン環の2位にメトキシ基を導入した。シロキサンポリマー中のSiH基と結合させるためブテニル基を、また、炭素系ポリマーと共重合させるためメタクリレート基を導入したジアリールエテンモノマーを分子設計して、それらの合成を達成した。

第3章では、高分子中における光反応量子収率の測定方法について述べた。閉環体の生成速度式から吸光度変化と光照射時間の関係式を導き、吸収スペクトルの光照射時間依存性の測定により、閉環反応および開環反応の量子収率が求められることを示した。

第4章では、ジアリールエテンが化学結合したポリスチレン、ポリ(エチルメタクリレート)、ポリ(イソプロピルメタクリレート)を合成し、閉環体への変換率、閉環/開環反応の量子収率およびそれらの活性化エネルギーを求めた。フォトクロミック分子の光退色

の活性化エネルギーが1.5 kcal/mol と小さいポリ(イソプロピルメタクリレート)中において、ガラス転移点(Tg)以上の温度で変換率の大きくなる現象が認められた。これは、自由体積の増大に伴い、ジアリールエテンが開環反応可能なコンホマーに変化するためであることを示した。

第5章では、ジアリールエテンが化学結合したシルセスキオキサンとポリシロキサンを合成し、閉環体への変換率、閉環/開環反応の量子収率およびそれらの活性化エネルギーを求めた。ベンゾチオフェン環の2位にメトキシ基が導入されたジアリールエテンの変換率が、メチル基の場合より大きくなることを見出された。これは、電子供与性のため開環反応量子収率が減少したためであることを示した。シルセスキオキサンのTg前後でのジアリールエテンの変換率に顕著な差は認められず、シロキサンポリマーは、ガラス状態でさえもジアリールエテンが光異性化反応を行える十分な自由体積を有することを明らかにした。

第6章で、本研究を総括した。

論文調査の要旨

今日、情報化社会に向けて急速に時代はすすみ、情報処理関連機器の質・量ともの飛躍的向上が求められている。その中心的役割を果たすと考えられているのが、光メモリや光スイッチング素子などのオプトエレクトロニクス素子である。これらの素子を構築する新しい材料として、フォトクロミック分子材料が注目されている。フォトクロミック分子をオプトエレクトロニクス材料として使用する場合、高分子媒体へ分散または化学結合させる必要がある。高分子媒体としてはポリスチレンやポリ(メチルメタクリレート)等の炭素系ポリマーが使用されてきたが、フォトクロミック反応性の低下、耐久性の不足等の問題を抱えている。高分子には、炭素系ポリマー以外にケイ素-酸素結合を主鎖に持つシロキサンポリマーがある。シロキサンポリマーはその自由体積が炭素系ポリマーよりも大きく、シロキサンポリマー中でのフォトクロミック反応性は、炭素系ポリマーよりも効率の良いことが期待される。

本論文は、熱安定性、繰り返し耐久性に優れたフォトクロミック分子として知られるジアリールエテンが化学結合した炭素系ポリマーとシロキサンポリマーを合成し、両ポリマーの光反応における異性化率や光反応量子収率などを比較検討することにより、媒体ポリマーの自由体積の光反応性に及ぼす影響を明らかにしたもので、以下の結果を得ている。

1. 高分子への化学結合を可能にするジアリールエテンモノマーとして、1-(3-ベンゾチエニル)-2-(3-チ

エニル)ペルフルオロシクロペンテンの分子設計並びに合成を行っている。ジアリールエテンには閉環体と開環体の 2 つの異性体が存在し、特定波長の光照射により、両異性体は相互変換する。シロキサンポリマー中の SiH 基と結合させるためブテニル基を、また、炭素系ポリマーと共重合させるためメタクリラート基を導入したジアリールエテンモノマーを分子設計して、それらの合成を達成した。

2. 高分子中における光反応量子収率を簡便に測定する方法を提案している。閉環体の生成速度式から吸光度変化と光照射時間の関係式を導き、吸収スペクトルの光照射時間依存性の測定により、閉環反応および開環反応の量子収率が求められることを示している。

3. ジアリールエテンが化学結合したポリスチレン、ポリ(エチルメタクリラート)、ポリ(イソプロピルメタクリラート)を合成し、閉環体への光異性化率、閉環/開環反応の量子収率およびそれらの活性化エネルギーを求めている。フォトリソミック分子の光退色の活性化エネルギーが 1.5 kcal/mol と小さいポリ(イソプロピルメタクリラート)中において、ガラス転移点(Tg)以上の温度で変換率の大きくなる現象については、自由体積の増大に伴い、ジアリールエテンが開環反応可能なコンホマーに変化するためであることを示している。

4. ジアリールエテンが化学結合したシルセスキオキサンとポリシロキサンを合成し、閉環体への光異性化率、閉環/開環反応の量子収率およびそれらの活性化エネルギーを求めている。ベンゾチオフェン環の 2 位にメトキシ基が導入されたジアリールエテンの光異性化率が、メチル基の場合より大きくなることを見出している。シルセスキオキサンの Tg 前後でのジアリールエテンの変換率に顕著な差は認められず、シロキサンポリマーは、ガラス状態でさえもジアリールエテンが光異性化反応を行える十分な自由体積を有することを明らかにしている。

以上、本論文はフォトリソミック分子であるジアリールエテンを化学結合させた炭素系ポリマー及びシロキサンポリマーを合成し、光異性化率や光反応量子収率等の測定結果をもとに両媒体ポリマー中におけるジアリールエテンの光反応性を比較検討し、シロキサンポリマーのオプトエレクトロニクス素子媒体としての有用性を明らかにしたもので、高分子光化学上寄与することがきわめて大きい。よって、本論文は博士(工学)の学位論文に値すると認められる。

氏名(本籍) 久保木 隆 司(埼玉県)

学位記番号 総理工博甲第304号

学位授与の日附 平成11年3月25日

学位論文題目 スチレン系高分子材料の破壊に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 高橋 清

(副査) 〃 〃 蔵元 英一

〃 〃 阿部 弘

論文内容の要旨

ポリスチレンは成形加工性、力学的性質、経済性のバランスに優れた非晶性ポリマーであり、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニルと並んで、四大汎用樹脂と言われている。また、共重合、ポリマーブレンド、ゴム強化等の手法を用いて、用途面におけるその適用範囲を格段に拡げている。最近では市場のニーズに対応するために、汎用樹脂としての範囲にとらわれず、エンジニアリングプラスチックの領域での適用を目指した材料開発が盛んに行なわれている。この領域でスチレン系高分子材料を用いるためには力学的性質の向上に、特に破壊抵抗の向上が最も要求されている。

以上のような背景から、本研究ではエンジニアリングプラスチック領域での適用を目指した二種類のスチレン系高分子材料、スチレン-N-フェニルマレイミドコポリマー/スチレン-アクリロニトリルコポリマーブレンド(SMI/SAN)、耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)を取り上げ、(1) SMI/SAN ブレンドの引張強度の破壊靱性の向上を図るための材料設計条件を見出すこと、(2) ポリジメチルシロキサン添加によるHIPSの衝撃強度向上メカニズムを究明することを目的とした。本論文はこれらの研究成果をまとめたものである。

第1章では、SMI/SAN、HIPSの問題点を取り上げ、本研究の目的について述べた。

第2章では、高耐熱性、高強度を目指した。SMI/SAN ブレンドにおいて、相溶性を示差走査熱量計(DSC)で、ブレンドモルフォロジーを電界放射型走査透過電子顕微鏡法(FE-STEM)でそれぞれ調べた。また、引張強度と破壊靱性を評価した。相溶性と力学的性質をブレンド比と共重合組成比の関数として表わすことにより、相溶性と力学的性質の関係を考察した。その結果、SMI/SAN ブレンドの相溶性は引張強度あるいは破壊靱性に大きな影響を与えることがわかった。そのため、SMI、SANそれぞれの分子量を増加し、SAN中のAN量を相溶している範囲内で増加させることによりSMI/SANブランドの高強度化を図

ることが出来ることがわかった。しかしながら、ブレンドの相溶性は SAN 中の AN 量に対して非常に敏感であるために、材料設計上、SAN 中の AN 量制御に細心の注意を払う必要がある。また、これまで非相溶系 SMI/SAN ブレンドについてのモルフォロジーは技術的な理由によりほとんど観察されたことがなかった。しかしながら、低加速電圧 FE-STEM を使用することによって、無染色でモルフォロジー観察を行なうことが可能であることを明らかにした。

第 3 章では、二種類の小粒径ゴム粒子充填 HIPS を用いて、引張試験、アイゾット衝撃試験により力学的性質の評価を行なった。また、両者の変形挙動を光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡を用いて調べ、エネルギー吸収機構を考察した。さらに、これら二種類の HIPS に対してポリジメチルシロキサン（シリコンオイル）を添加することにより、衝撃強度の向上を図った。これまで HIPS の引張荷重下での破壊前駆変形機構はクレージングであると考えられ、クレーズの形成に関係したエネルギー吸収機構が広く認められてきたが、本研究では静的な引張荷重下でせん断降状変形を引き起こす系が存在することを明らかにした。つまり、アイゾット衝撃下での破壊前駆変形機構はクレージングであることから、両試験のひずみ速度の間に、この変形機構がせん断降状形からクレージング形に転移する速度が存在することがわかった。また、他の HIPS 系において、静的な引張荷重下で破断した試験片に荷重方向と垂直の方向に“白いバンド”が観察された。これまで、HIPS に生じるこのような“バンド”はクレーズであると解釈されてきたが、この“バンド”はゴム粒子間でのマイクロクラックとゴム粒子のキャビテーションによるものであることがわかった。このことから、HIPS に観察される“バンド”は必ずしもクレーズを意味しないことが示された。ポリジメチルシロキサンを添加した場合、微視的な変形機構に変化は現われず、静的な引張荷重下での破壊エネルギーの向上は、塑性変形（せん断降状）が促進されたことにより達成されることを示した。また、アイゾット衝撃強度の向上は、白化域（ゴム粒子のキャビテーション、マトリックスクレーズ）の増加により達成されたことが判明した。

第 4 章では、HIPS の力学的性質に対するひずみ速度依存性について検討した。高ひずみ速度での引張試験を行なうために、自家製の落錘型衝撃引張試験機と光ファイバを利用した差動型高速大振幅変位計を併用し、衝撃試験の妥当性を調べた。また、三種類の小粒径ゴム粒子充填 HIPS とそれぞれにポリジメチルシロキサンを添加した計六種類の HIPS を用いて、油圧式引張試験機と衝撃引張試験機により、 0.0026s^{-1} から

19s^{-1} までの広いひずみ速度範囲で力学的性質を評価した。一方、光学顕微鏡により白化域を観察し、白化域の大きさと破壊エネルギーとの関係について考察した。高速度撮影による直接測定との比較の結果、衝撃引張荷重下での光ファイバ変位計による大ひずみ計測結果は妥当なものであり、油圧式引張試験機と衝撃引張試験機を併用することにより、広いひずみ速度範囲で一軸引張試験による応力-ひずみ関係を得ることが可能であることを示した。特に後者の使用により、衝撃下（ 19s^{-1} ）において伸びが発現され、吸収エネルギーが向上し、静的負荷下での評価値よりもこれらの力学量が大きくなる HIPS 系がはじめて見出された。さらに、高ひずみ速度領域ではひずみの回復現象が顕著に現われるために、白化領域の大きさと吸収エネルギーは対応しない場合があり、白化領域、あるいはバンド等が消失している可能性を示唆した。ポリジメチルシロキサンを添加した場合、低ひずみ速度では伸びが促進され、吸収エネルギーが向上したが、ひずみ速度の増加にともない、その効果は現われなくなった。この結果はアイゾット衝撃試験の結果と異なるものであり、衝撃下での力学特性は試験方法により違ったものになることを具体的に示した。

第 5 章では、本研究で得られた成果を総括した。

審査結果の要旨

スチレン系高分子材料はオレフィン系材料とならび最もよく利用されている汎用樹脂の一種である。したがってこの系の材料については、材料工学的には、いかにそのコストパフォーマンスすなわち費用対効果比を向上させるかが重要であり、また、その基礎となる材料物性的研究が欠かせない。本論文は、特殊機能を持つ樹脂とのブレンド、ならびに、微小な径のゴム粒子の充填により、汎用樹脂からいわゆるエンジニアリングプラスチックへの格上げをはかった二種のスチレン系高分子樹脂、すなわち耐熱性にすぐれたスチレン-N-フェニルマレイミドコポリマー/スチレン-アクリロニトリルコポリマーブレンド（SMI/SAN）と、耐衝撃性に特徴のあるハイインパクトポリスチレン（HIPS）を取り上げて研究し、以下に示すような知見を得ている。

1. SMI/SAN ブレンドに対して、示差走査熱量計（DSC）でガラス温度を測定することにより相溶性を評価し、この評価法が高分解能の電子顕微鏡によるミクロドメインの直接観察の結果と正しく対応しているか否かを調べるために、著者は電界放射形走査電子顕微鏡による透過観察を試みている。その結果、通常の TEM 観察に必要な特殊な染色技術の利用が困難なこの SMI/SAN ブレンドについて、両相のわずかな密度

の違いを利用して微小ドメインの可視化に成功している。この観察により、約30nmの分解能の範囲内で、DSC法による評価は妥当な結果を与えていることを明らかにしている。

2. SMI/SANブレンドのブレンド比とSAN中のAN(アクリロニトリル)量をパラメータとして、著者は相溶性、引張強度、破壊靱性を評価することにより、相溶性は強度および靱性に大きな影響をおよぼすこと、相溶性を満足する条件下でSMI, SANそれぞれの分子量を増加させると共にSAN中のAN量を増加させることが耐熱性を保持しながら強度、靱性を増加させることにつながることを示している。

3. ゴム粒径が平均して $0.4\mu\text{m}$ と $1.0\mu\text{m}$ の二種のHIPS試験材を対象として、ひずみ速度を変えた平滑試験片の静的引張破壊試験とノッチ付き試験片のアイゾット衝撃破壊試験を実施し、それぞれの負荷条件下におけるこれら材料の破壊先駆過程を光学、走査電子、透過電子の各顕微鏡により観察している。その結果、これまでクレージング現象により説明されてきたHIPSの降伏域における白化現象に対して、 $0.4\mu\text{m}$ の系の場合は静的引張負荷下では鎖状に連続したマイクロクラック群が発生しており、また、 $1.0\mu\text{m}$ の系では同じく静的引張負荷下ではキャビテーションを起こしたゴム粒子を囲むマトリックス中でスチレンがせん断形の降伏を起こしていることを明らかにしている。この $1.0\mu\text{m}$ の系はアイゾット衝撃に対してはクレージング形の降伏を起こしていることを示し、両者の中間的な負荷条件の下でせん断形からクレージング形へ降伏のモードが変わることを明らかにしている。

4. 油圧式引張試験機および自家製衝撃引張試験機を用いることにより、著者は $0.0026/\text{s}$ から $19/\text{s}$ までの広いひずみ速度範囲で静的、動的引張を上述の二つの系のHIPSの平滑試験片に対して実施し、降伏点、破断伸びおよび破壊エネルギーを評価している。この場合 $1.0\mu\text{m}$ の系の高速度大変形時の伸びは10%以上におよび、ひずみゲージによる計測は不能で、自家製の光ファイバ式高速伸び計測システムを用いて計測している。この実験で著者は $1.0\mu\text{m}$ の系のHIPSの衝撃破断時伸びと破壊エネルギーが、通常の高分子材料とは反対に、静的負荷の下でのそれらよりも著しく増加する現象を見出している。

以上要するに本論文は、耐熱性にすぐれたSMI/SANブレンドと耐衝撃性にすぐれたHIPSの二種類のスチレン系高分子材料の破壊挙動を力学および物性の両面から研究し、破壊強度と靱性にすぐれたSMI/SANの具体的な材料設計案を提示し、また、HIPS中での主たるエネルギー吸収機構として従来から良く知られているクレージングの他にせん断形の変

形が充填ゴム粒径とひずみ速度の条件次第で起こり得ること、さらに、高速変形下で静的負荷時よりも伸びが増進する系のあることを明らかにしている。これらは高分子工学および材料科学に寄与するところが大きい。よって、博士(工学)の学位論文に値するものと認める。

氏名(本籍) 古閑一憲(熊本県)
学位記番号 総理工博甲第305号
学位授与の日付 平成11年3月25日
学位論文題目 プラズマ中のイオンシース不安定性に関する実験的研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 河合良信
(副査) 〃 〃 伊藤智之
〃 〃 〃 渡辺征夫

論文内容の要旨

プラズマ中に浸された電極とプラズマの間には空間電荷領域もしくはシース(sheath)と呼ばれる緩衝領域が存在し、低ガス圧力プラズマでは言うまでもなく、プロセスプラズマや核融合プラズマにおいてもシースの研究の重要性は増している。シースは、その形成過程をはじめとして強い非線形性を内包しており、非線形科学という観点からも興味深い研究対象である。近年、イオンシースに起因して生じる非線形現象が実験的及び数値的に研究されている。イオンシース不安定性やイオンシース振動と呼ばれるこれらの現象は、非対称イオンシースに起因して生じる現象であり、その中にはカオスに至るものも観測されている。イオンシース不安定性に関する実験的研究はダブルプラズマ(D.P.)装置を用いて行われ、その励起機構についてのモデルが幾つか提唱されているが、その根底に横たわる物理機構が明確になっていない。

電離層などの宇宙プラズマやシランガスなどの反応性ガスのプラズマ中には多くの負イオンが存在する。この負イオンの存在は、プラズマ中の波動伝播特性や電極における非対称イオンシースの形成に大きな影響を及ぼすことが推測出来る。負イオンプラズマは負イオン濃度などの新たなパラメータを有し、実験的手段が限られているイオンシース不安定性の励起機構の解明に貢献できる可能性がある。

本研究ではプラズマ中のイオンシース不安定性の励起機構を明らかにすることを目的として、ダブルプラズマのセパレーショングリッドに形成されるイオンシース構造及びイオンシース不安定性の振る舞いを実

験的及び数値的に研究した。

本論文は5章から構成される。第1章では序論として、非対称イオンシースの現象に対する研究について、現在に至るまでの進展を述べると共に未解決な点を指摘し本研究の意義を述べた。

第2章ではD.P.装置に対応した1次元基静電粒子シミュレーションの計算結果について述べた。これは、非対称イオンシース構造の特に電位構造の形成問題を解決する為に実施された数値計算である。D.P.装置に即したシミュレーションの結果、過去の数値計算で報告しているバーチャルアノードやイオン密度における局所構造が観測された。また、プラズマの空間電位及びイオン密度分布は共に時間的に大きく変化した。バルクプラズマ中の空間電位はターゲットとドライバー領域共に電位緩和に似た振動をすることが分かった。この2つの領域での電位の振動とシース内におけるイオンのバウンス振動との同期がシース内でのイオンの集団化を生み、グリッド電流のコヒーレントな揺動が励起されると考えられる。

第3章ではD.P.装置を用い非対称イオンシースの構造を調べた結果を述べた。非対称イオンシースはD.P.装置中に生成されている2つのプラズマ領域の密度比を10倍以上にする事で実現された。ドライバー領域(低密度領域)においてプラズマパラメータに対するグリッドバイアス依存性が観測された。次に、非対称イオンシースの電位分布などを測定して前章のシミュレーション結果と比較した所、シミュレーションの予測と一致した結果が得られた。またドライバー側のバルクプラズマ領域のイオン飽和電流はイオンシース不安定性が励起される前の方が励起中よりも大きくなった。これは不安定性の励起中に起きるドライバー領域のバルクの電位の上昇がドライバー領域へのイオンの流入を妨げた結果と考えられる。シース端に形成されたイオン飽和電流分布に見られる局所構造間の距離とグリッド電流の揺動周波数から、局所構造の位置においてイオンのバウンスが起こっていることが分かった。新たに観測された高密度領域でのシース端に形成されているイオン飽和電流分布の局所構造は、ターゲット領域でのバルク中の空間電位の振動を示唆している。また、グリッド電流に揺動が励起されていない状態でもシース端に局所構造が観測され、バルクの電位はグリッド電流の揺動に無関係に振動することが見出された。以上のことから、グリッド電流のコヒーレントな揺動はこの2つの領域のバルクの電位の揺動とシース内部におけるイオンのバウンス運動の同期により励起されることが明らかになった。

第4章では負イオンプラズマにおいて励起されるイオンシース不安定性の振る舞いと、非対称イオンシ-

ースの構造をD.P.装置を用いて実験的に調べた結果を述べた。負イオンを生成する為に本実験では SF_6 ガスを用いた。まず負イオンプラズマ中にイオン音波を励起して、支配的な負イオン種の同定を行った。プローブ特性から見積もった負イオン濃度とイオン音波の位相速度との関係から主な負イオンは SF_6^- もしくは SF_5^- である事が見出された。次に負イオンプラズマにおけるイオンシース不安定性の励起を観測した。負イオン濃度の上昇と共に、周波数および振幅が減少して、不安定性の抑制が観測された。これらの実験結果は初めての観測結果である。不安定性が励起されている時のシース構造を調べると低密度側のシース端に電位の隆起が観測された。電位の隆起は負イオン濃度の上昇に伴い成長した。電子飽和電流においてシース端で電流の減少している領域が見出され、これが電位の隆起の形成領域と対応していることが分かった。負イオン濃度が上昇するとバルク領域における電位が減少する。この傾向はドライバー領域に顕著に現れた。負イオンがプレシース領域に存在することによりシース端から浸みだしてきたイオンの正味の電流を低下させ、電位振動のパワーが減少するために時間平均したバルクの電位が低下しmイオンシース不安定性が抑制されたと考えられる。以上の結果は、プレシース領域におけるイオンの挙動がイオンシース不安定性の励起に重要な役割を果たしていること示している。

第5章において以上の結果を総括し、今後の課題を述べた。

論文調査の要旨

最近プラズマ中のイオンシースに関連する非線形現象が実験およびシミュレーションにより研究されている。ダブルプラズマ装置のセパレーショングリッド周辺に形成されるイオンシース領域において密度あるいは電位の非対称性があるとイオンプラズマ周波数の1/2の周波数を持つイオンシース不安定性が励起される。イオンシース不安定性の励起機構はクライストロンとのアナロジーからイオンバンチングモデルが提唱されて以来多くの研究者により調べられている。しかしながらイオンシース中の密度および電位の空間分布の詳細な測定が行われていないためにイオンシース不安定性の励起機構は未だに明らかになっていない。

反応性ガスプラズマ中には多くの負イオンが存在することが知られている。プラズマ中に負イオンが加わるとChild-Langmuirの式からイオンシース幅が広がることが推測される。従って負イオン濃度によりイオンシースの非対称性を制御出来るために負イオンプラズマ中のイオンシース構造を調べることはイオンシース不安定性の励起機構の解明に役立つものと期待

される。

本論文は、ダブルプラズマ装置のセパレーショングリッド周辺に形成されるイオンシースの近傍に励起されるイオンシース不安定性について実験を行い、セパレーショングリッド周辺の空間電位およびイオンと電子のプロープ飽和電流の軸方向分布を詳しく測定するとともにシミュレーションを行うことによりイオンシース不安定性の励起機構を明らかにしたもので、以下の成果を得ている。

(1) イオンシース不安定性のセパレーショングリッドバイアス依存性を調べ、不安定性が励起されるとドライバー領域の空間電位がターゲット領域の空間電位より高くなること、すなわちイオンシースに非対称性が助長されることを実験的に示している。次にプローブによりイオン飽和電流（イオン密度に比例する）の軸方向分布を測定することによりイオンシース端に局所構造が存在することを初めて観測するとともにイオンシース不安定性の周波数はドライバー領域とターゲット領域の局所構造間のイオンのバウンス振動により決まることを見出している。

(2) ダブルプラズマに対応した粒子シミュレーションコードを開発して非対称イオンシースについてシミュレーションを行っている。この結果 (i) バルクプラズマ中の空間電位はターゲットおよびドライバー領域ともに電位緩和に似た振動をし、この電位振動とシース内のイオンのバウンス振動がシース内のイオンの集団化を生じさせ、不安定性が励起されること、(ii) イオン集団の一部がバルクプラズマ中に浸み出すことによりイオンシース端での電位の隆起（バーチャルアノード）が起こり、イオン密度分布上の局所構造が形成されることを明らかにしている。

(3) Ar ガスに SF₆ ガスを混合することにより負イオンプラズマを生成し、負イオン種が SF₆⁻ もしくは SF₅⁻ であることを負イオンプラズマ中のイオン音波の分散関係より確認している。次に、負イオンプラズマ中でドライバー領域とターゲット領域に密度差を作ることによりイオンシース不安定性の励起に初めて成功するとともに負イオン濃度が増加すると不安定性の周波数が低くなることを観測している。

(4) 負イオン濃度を変化させた時の空間電位および電子とイオンの飽和電流の軸方向分布を詳しく測定している。この結果負イオン濃度を高くするとイオンシース不安定性は抑制されるがドライバー領域のシース端に現れるバーチャルアノードは成長することからイオンシース不安定性はバーチャルアノード振動とは無関係であることを指摘している。次に負イオン濃度の上昇とともにイオンシース幅は広がるが不安定性の周波数は局所構造間の距離で決まり負イオン濃度に

依存しないこと、すなわちシース内のイオンの挙動がイオンシース不安定性の励起に重要な役割を果たしていることを明らかにしている。

(5) 以上の実験およびシミュレーションからイオンシース不安定性はドライバーおよびターゲット領域のバルク電位の揺動とイオンのシース内部におけるバウンス運動の同期により励起されることを結論している。

以上要するに、本論文はダブルプラズマ中のイオンシース不安定性について研究し、セパレーショングリッド周辺のシース構造をラングミュアプローブ測定とシミュレーションにより詳細に調べ、イオンシース不安定性の励起機構を初めて明らかにしたもので、プラズマ物理学に寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文に値すると認められる。

氏 名 (本籍) 谷 口 和 成 (熊本県)

学 位 記 番 号 総理工博甲第306号

学位授与の日附 平成11年3月25日

学位論文題目 イオン音波不安定性に起因する間欠性カオスに関する実験的研究

論文調査委員

(主 査) 九州大学 教授 河 合 良 信

(副 査) 〃 〃 伊 藤 智 之

〃 〃 〃 村 岡 克 紀

論文内容の要旨

「プラズマは非線形現象の宝庫である」としばしば表現される。プラズマは本質的に大自由度系であるため時間的空間的に複雑な現象が起こりやすく、乱流現象や静電波動系におけるソリトンや衝撃波など多くの非線形現象が存在する。これらプラズマの非線形性に起因する諸現象に対して、これまでに理論的実験的研究が行われてきた。近年、非線形現象の最たる現象としてカオスが発見された。カオスは生態系、化学反応系、流体力学および制御工学、電気回路系などの実験においてその存在が確認されており、いまやカオスは非線形力学系の普遍性として広く理解されている。プラズマ物理学においても、観測される多くの非線形現象についてカオス的な観点から研究が行われた結果、少数自由度系のカオス現象が観測された。これまでに放電系における不安定性やプラズマシースの不安定性が非線形性により飽和状態に達すると、周期倍分岐や間欠性、準周期性を経てカオスに至ることが報告されている。しかし、不安定性により励起される不安定波

動の非線形性に起因するカオス現象はほとんど観測されていない。

また、最近のカオス研究において「カオス制御」がトピックとなっている。カオス制御とは、カオス軌道内に存在する不安定周期軌道を周期軌道状態へ収束させることを意味する。制御方法は理論的実験的に研究されており、カオス制御を通したシステムの理解が可能となった。この場合、制御系としてフィードバック機構を用いることに特徴がある。プラズマ中におけるカオス制御の試みは主に放電系カオスに対して行われているのみである。

プラズマ中に電流が存在すると、電子の逆ランダウ減衰により電流駆動型イオン音波不安定性が励起される。イオン音波不安定性はその成長率が大きいと、乱流状態へと発展することがよく知られている。しかし、イオン音波不安定性の非線形発展過程における系の状態についてカオスの観点から研究された例はない。

本研究では、プラズマ中に静電場を印加することによって励起されるイオン音波不安定性を実験対象として、まず不安定性の励起とともに観測される不規則振動に着目し、カオスの観点から系の振る舞いを解析することにより系がカオスへ至るルートを決定する。さらにその不規則振動のカオス制御を試みる。以下に各章の概略を述べる。

第1章では、序論としてプラズマ中におけるカオス現象および電流駆動型イオン音波不安定性の励起パラメータ領域に関する研究の現在に至る進展を要約し、未解決な点を指摘することにより本研究の意義を述べる。

第2章では、電流駆動型イオン音波不安定性における系のカオスの振る舞いについて、ダブルプラズマ(D.P.)装置を用いて実験的に調べた結果を述べる。プラズマ中に挿入された2枚のグリッドの一方に正のdcポテンシャルを印加することにより電流駆動型イオン音波不安定性が励起される。不安定性が励起されると、励起グリッドに流れ込む電流の揺動成分に大振幅の信号(バースト)が間欠的に現れることを見出した。本実験では、はじめに、観測される不安定性の周波数スペクトルから分散関係を求め、運動論による計算結果との比較により観測される不安定性が電流駆動型イオン音波不安定性であることを確認した。不安定性励起状態における系の振る舞いに関しては、測定される不安定信号の時系列を用いたカオス解析(軌道の再構成、相関次元および最大リャプノフ指数の計算)を行うことにより、系がカオス状態にあることを初めて明らかにした。さらに、時系列信号に現れるバーストの出現が間欠的であることからカオスは間欠性カオスであると考えられる。間欠性カオスは理論的実験的

に大きく3つのタイプに分類できることが知られている。したがって、間欠性理論におけるタイプ別特徴(パワースペクトルの低周波数領域における $1/f$ 型ノイズの傾き、バースト間隔の存在確率分布)との比較により、系はタイプ1間欠性を経てカオスに至っていることを明らかにした。本研究はプラズマ波動系において初めて観測された間欠性カオスの実験であり、また、プラズマ中における間欠性カオス現象においてタイプの同定に成功した数少ない実験の一つである。

第3章では、第2章で観測された間欠性カオス現象の制御を試みた。D.P.装置を用いて不安定性を励起し、励起状態においてプラズマ中に挿入しているもう一方のグリッドに正また負の振幅パルスを印加することによりカオス制御を試みた。カオス制御の達成度は信号のカオス解析によって評価した。正の振幅パルスを印加すると、電子ドリフト速度は急激に減少し不安定性が抑制され、結果としてカオスは消滅し、系はノイズ状態になった。一方、負の振幅パルスを印加すると、電子ドリフト速度は一定のまま、系はカオス状態から周期的振動状態へと変化した。つまり、系は不安定周期軌道(カオス状態)から周期軌道(周期状態)へと安定化されており、負の振幅パルス印加によってカオス制御が達成されたことがわかる。一般にカオス制御を達成するにはそのシステムにフィードバック機構の存在が必要とされる。したがって、本実験系においては、2枚のグリッド間にその存在の可能性が考えられる。本研究はプラズマ波動系における不安定性に起因するカオス現象に対して、その制御に成功した初めての実験である。

第4章において、以上の結果を総括し今後の課題を述べる。

論文調査の要旨

最近プラズマ中のカオス現象がプラズマ物理の大きなトピックスの一つになっている。カオスへのルートとして周期倍加分岐、準周期運動、間欠性運動があることは良く知られている。なかでも間欠性カオスはプラズマの輸送現象とも関連しており基礎プラズマのみならず高温プラズマ研究の立場からも関心が持たれている。これまでにイオンシースや放電特性に起因したカオス現象が報告されているが、プラズマ波動の間欠性カオスは全く観測されていない。プラズマ中の波動がカオスに至るためにはまずプラズマ固有の波動(ノルマルモード)が励起されなければならない。プラズマ中に電流を流すと電子の逆ランダウ減衰によりイオン音波不安定性が励起される。線形理論によればこの不安定性の成長率は電子のドリフト速度に比例して大きくなるので、励起される不安定波は電流の増大とと

もにその振幅が大きくなり、遂には非線形効果が効き始め、カオス状態に遷移することが予想される。

本論文は、ダブルプラズマ装置に二枚のメッシュ電極を設置し、一方の電極に正の直流電圧 V_m (グリッド電圧と呼ぶ) を印加することによりイオン音波不安定性を励起するとともにグリッド電圧の制御によりイオン音波不安定性に起因する間欠性カオス現象を初めて観測し、さらにその制御に成功したもので、以下の成果を得ている。

(1) グリッド電圧があるしきい値 ($V_m = 5$ V) を超えるとイオンプラズマ周波数 (約 730kHz) 以下の領域に離散的な周波数スペクトルを持った不安定波が観測され、分散関係からこの不安定波がイオン音波不安定性により励起されていることを確認している。

(2) グリッド電圧の増加 ($V_m = 22.5 \sim 35$ V) とともに時系列にバースト状の振動が現れ、バーストの出現間隔が短くなり、ついには系全体がバースト状振動になることを観測している。さらに時系列を用いて位相空間上に軌道を再構成した結果 $V_m = 30$ V で相関次元が 2.3 の非整数 (フラクタル次元) および正のリヤプノフ指数を持つことから、系は間欠性運動を経てカオス状態に至っていることを明らかにしている。

(3) 間欠性カオス理論のタイプ別特徴との比較により観測された間欠性カオスのタイプの同定を行っている。すなわち、時系列データを用いて f^δ タイプノイズ (f は周波数) およびバースト間隔の確率分布の解析を行い、(i) $10\text{kHz} \leq f \leq 100\text{kHz}$ の周波数領域において f^δ タイプノイズが存在し、 $\delta \sim 2$ であること、(ii) バースト間隔 τ の確率分布は τ の最大値 ($\tau = 15 \sim 20 \mu\text{s}$) 付近にピークを持つことから系がタイプ 1 の間欠性カオスであることを見出している。さらに τ はイオン音波 (不安定波動) がグリッド間を伝播するのに必要な時間 ($t \sim 20 \mu\text{s}$) にほぼ等しいことからバーストの発生はグリッド間を伝播する不安定波動に関係していることを指摘している。

(4) 他方のメッシュ電極にパルス電圧 V_p を印加することによりカオスの制御を試みている。その結果正のパルス電圧 ($V_p \geq 2$ V) を印加すると電子のドリフト速度 v_d が遅くなり ($v_d/C_s < 10$, C_s はイオン音波速度) イオン音波不安定性が抑制されることを見出している。一方負のパルス電圧 ($|V_p| \geq 2$ V) を印加すると、(i) 電子のドリフト速度 v_d はほぼ一定で不安定性は励起されたままの状態にあること、(ii) 時系列はバースト部分の振幅と同じ振幅を持つ周期的な信号に遷移すること、(iii) 時系列から位相空間の軌道を再構成した結果、系は周期的振動状態に遷移していることを見出している。すなわち、グリッドに負のパルス電圧を印加することにより間欠性カオスの制

御に初めて成功している。

以上要するに、本論文はイオン音波不安定性により励起された不安定波動の間欠現象について実験的に研究し、コントロールパラメーターの制御により不安定波動がタイプ 1 の間欠運動を経てカオスに至る現象を初めて見出すとともに、その制御に成功しており、プラズマ物理学に寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士 (理学) の学位論文に値すると認められる。

氏 名 (本籍) GAMAL ABD EL-MOHSEN
HASSAN AGGAG (エジプト)

学位記番号 総理工博甲第 307 号

学位授与の日附 平成 11 年 3 月 25 日

学位論文題目 Dynamic fracture toughness of polymers at high strain rates (高ひずみ速度下における高分子材料の動的破壊靱性)

論文調査委員

(主 査) 九州大学 教授 高橋 清
(副 査) 〃 〃 蔵 元 英 一
 〃 〃 阿 部 弘

論文内容の要旨

近年、高分子材料は機械部品や構造物への応用が幅広くなされるようになり、高いひずみ速度下での負荷をうけることが多くなっている。高分子材料は本質的に粘弾性体であり、そのために力学的性質は時間依存性をもつ。したがって、材料の実用に際しては高いひずみ速度の負荷の下における機械的強度に関する性質をよく把握しておくことは重要である。しかしながら、高ひずみ速度下での強度試験は試験片を含む試験系の動的効果は無視できないという問題を持っている。試験片が衝撃的な負荷をうける時の動的効果には二つの原因が考えられる。一つは試験片と試験機における応力波の伝播であり、他の一つは慣性効果である。後者は使用される試験片の大きさや質量などにも関係している。試験にあたってはこれらの効果を配慮した慎重さが必要となる。しかしこのような動的効果の影響を考慮に入れた高分子材料の強度評価の研究はそのための研究手段が限られているために、これまであまり系統的にはなされてこなかった。

本研究の目的は二つに分けられる。

1. 各種高分子材料の破壊靱性のひずみ速度依存性について研究すること。特に近年研究室で開発された光ファイバー利用による新しい技術を用いてこの問題

を研究することである。

2. 高ひずみ速度の負荷の下における動的効果を硬質高分子材料について研究し、この影響を低減させる方法を見出すこと。

本論文の第1章では破壊力学の基礎について述べた。また、高ひずみ速度の負荷の下における高分子材料の動的効果についても述べている。

第2章では自家製の計装化衝撃試験装置を用い、ノッチ付き曲げ試験片に衝撃棒（以下ダートと呼ぶ）が打撃を加える際に発生する動的効果の影響を無視出来る程度におさえて動的破壊靱性を評価する方法を提案した。この方法は前記光ファイバー利用による高速変位計とき裂先端部に貼付したひずみゲージ、さらに準静的コンプライアンスの概念を取り入れて実現したものである。高靱性で透明なエンジニアリングプラスチックの代表であるポリカーボネート（PC）とゴムで強化されたポリメチルメタクリレート（RT-PMMA）の動的破壊靱性のひずみ速度依存性をこの方法で評価した。その結果、従来から広く用いられているダートのひずみゲージにより評価される動的破壊靱性値は、ダート速度が2.8m/s または5.5m/s になると上述の動的効果が顕著になるために速度依存性について誤った結論が導かれることを明らかにした。そして正しくはPCとRT-PMMAの動的破壊靱性値はひずみ速度が増すにつれて減少することを示した。この結果の正しさをコーステック法の応用によって確かめている。また、この過程でPCの応力光定数の c を 11s^{-1} から 52s^{-1} までのひずみ速度下で定め、低速域で既知の値とこれらを結び、 c のひずみ速度依存性を広いひずみ速度域で与えることを実現した。

第3章では1m/sから5.5m/sまでのダート速度で衝撃をうけるノッチ付き三点曲げPC試験片について有限要素解析を行った。数値解析は弾性モデルと弾塑性モデルの二つのモデルについて行った。三点曲げPC試験片の5.5m/sの衝撃速度の下における試験片の破壊は、あたかも一点曲げ試験の場合のような挙動となることを計算によって示した。衝撃試験でのPC試験片の破壊にいたるまでの変形は計算結果と実験結果とで良い一致を示し、また、この材料においては純粋な弾性モデルによる計算で変形挙動を近似できることを明らかにした。

第4章では高速衝撃下での動的効果を詳しく調べ、実際の衝撃試験時にそれを避ける方法について研究した。まずダートのひずみゲージからの信号に対する機械的、電気的フィルタリングの効果を検討した。ここで前者は試験片の衝撃面に薄いゴムシートを貼ることによる振動のフィルタリングであり、後者は電気的フィルター回路によるフィルタリングである。両フィル

タリングの効果をダートゲージからの信号について詳細に調べ、ぜい性的破壊を起こす高分子材料の衝撃試験においてはこの機械的フィルタリングはゴムシートに適切な厚みを選ぶならば初期振動の影響の除去と衝撃エネルギーの正確な評価に有効であることを示した。

第5章では、機械的フィルタリングと光ファイバーシステムを併用して、ポリ塩化ビニル、ABS樹脂、PBT/PPEアロイの各種高分子材料につき1m/sから5.5m/sの衝撃速度の下でその動的破壊靱性値を評価し、いずれの材料においても動的破壊靱性は速度と共に減少する傾向を持つことを定量的に明らかにした。

第6章では高密度ポリエチレン（HDPE）と線形低密度ポリエチレン（LLDPE）の動的破壊時の吸収エネルギーに対するアニーリング時間と負荷速度の影響を調べた。その結果、他の結晶性高分子材料と異なりHDPEの破壊エネルギーは熱処理時間と共に高められることを示し、また、これは破壊発生までのエネルギーではなく主にき裂進展時のエネルギーの増加によるものであることを明らかにした。LLDPEについては熱処理の効果は観察されず、この現象はHDPEに特有のものである。

第7章は研究のまとめである。

審査結果の要旨

軽さ、成形の容易さ、経済性の良さなどの理由から高分子材料の普及がさまざまな分野で進んでいる。しかしながら、この材料の力学的特性評価のうち特に耐衝撃性の評価には多くの問題が残されている。衝撃試験法として良く知られている単純なアイゾット試験やシャルピー試験は、いずれも破断後に飛散する試験片のもつ運動エネルギーを評価値として含んでしまう原理的な欠点があるうえ、任意の時点での負荷量などの力学的パラメータを評価することができない。この欠陥を補うために試験機を計装化して負荷量、伸び、応力拡大係数や力学的吸収エネルギーなどの時間的変化を評価する方法がある。しかしながら計装化された場合には、慣性効果により試験片一試験機中に誘起される応力波とその結果生じる振動など、衝撃がもたらす力学的な動的効果が不可避免的に評価値に影響する。この影響が大きければ評価値は無視出来ない誤差を含むことになる。本論文は、高分子材料の動的破壊靱性評価上の重要な問題であるこの動的効果の問題を中心として研究し、以下の知見を得ている。

1. 新たに開発された自家製の光学的大振幅高速変位計をノッチ付き試験片の三点衝撃曲げ試験に適用し、振動成分を含む試験片の大振幅曲げ変位の時間的変化を100kHz相当の動特性を維持しながらミクロンオーダで正確に計測できることを示した。さらに、クラッ

クチップゲージを併用し、衝撃速度 1 m/s までは諸力学量の評価において動的効果が無視できる程小さいことを示し、このときに定めた動的コンプライアンスを用いて、通常の衝撃試験で用いられる 2.8 および 5.5 m/s の衝撃速度のもとで、試験片側の情報から脆性破壊発生時の応力拡大係数 K_{Ic} 値および破壊エネルギー G_{Ic} 値を得る方法を提案している。

2. 著者は、ポリカーボネート (PC) を含む種々の高分子材料の破壊靱性の衝撃速度依存性を研究するなかで、負荷、 K_{Ic} および G_{Ic} など動的効果の影響を受ける力学量の評価に際して、試験片側で光学的手法ないしはクラックチップゲージによって評価した場合と、ひずみゲージを内蔵した衝撃棒 (ダート) 側で評価した場合とを比較することにより、後者における動的効果の影響を定量化することを試みている。その結果、これら試験材の場合、速度依存性は両者で相反する結果になることを示し、通常の計装化試験機による測定では速度依存性の正負の傾向が動的効果のために逆転することがあり得ることを具体的に示している。

3. 上述 2. の研究で著者は PC のき裂材の動的コーステック像の撮影も行っている。ここで、著者はクラックチップゲージにより評価された K_{Ic} 値を利用して PC の動的な応力・光係数を求める方法を提示し、この方法により得られた係数と静的負荷領域での既知の値とを用いて PC の応力・光定数のひずみ速度依存性に関する実験式を与え、この材料の動的破壊靱性の評価をコーステック法によって行うことを可能にさせている。

4. 著者は、最大 5.5 m/s までの衝撃速度で負荷をうけるき裂付き PC 三点曲げ試験片を対象として、動的な有限要素解析を行っている。PC の弾性モデル、弾塑性モデルの双方につき計算しているが、動的弾性率、降伏点を適当に仮定した場合には破壊にいたるまでの試験片の変形量の時間的変化は、弾性モデルによる場合でもその計算結果と光ファイバを利用した計測結果とで十分に良い一致をみることを示している。

5. ノッチ付き PC シャルピー試験片への 5.5 m/s までの速度の衝撃において、衝撃ダート内蔵のゲージにより計測される負荷信号を対象として、著者はこの信号に対する電氣的フィルタリングの効果とダート・試験片間に薄いクッションを敷くことによる振動の機械的フィルタリングの効果の双方につき、比較検討をしている。その結果、高分子材料の脆性破壊時には厚さ 0.5 mm のゴムシートをクッションとして用いるならば動的効果を無視できる程に低減できて、破壊靱性の有意な評価が可能であることを示している。

以上要するに、本論文は材料の衝撃試験時の動的破壊靱性評価において問題となる動的効果につき様々の

実験手法と動的有限要素解析法を取り入れて研究し、その結果をもとに実用的高分子材料の動的破壊靱性のひずみ速度依存性を評価するとともに、通常の計装化衝撃試験における動的効果を減じるための具体的な方策を提言しており、材料強度学、高分子材料工学上寄与するところが大きい。よって、本論文は博士 (工学) に値するものと認める。

氏名 (本籍) 野田 貴史 (福岡県)
 学位記番号 総理工博甲第 308 号
 学位授与の日附 平成 11 年 3 月 25 日
 学位論文題目 超伝導マグネットのヘリウム II による冷却特性に関する基礎的研究
 論文調査委員
 (主査) 九州大学 教授 福田 研二
 (副査) 〃 〃 中島 秀紀
 〃 〃 〃 船木 和夫

論文内容の要旨

近年、磁場閉じ込め型核融合炉の実現に向けてプラズマの高密度化が求められているが、これに伴い超伝導マグネットの臨界磁場を向上するため、冷媒としてヘリウム II を導入することが検討されている。超伝導マグネットの使用にあたってはその熱的な安定性が問題になるが、これに関する既往の研究のほとんどは冷媒としてヘリウム I や超臨界圧ヘリウムを採用したものであり、ヘリウム II による冷却、特に大型の超伝導マグネットへの適用が検討されている強制対流ヘリウム II による冷却に関する研究は非常に少ない。また、それらの研究においてもヘリウムの流速を一定と仮定したものが多く、ヘリウム II の熱-機械効果に伴う特異な流動様式や沸騰による流動の変化などを考慮して冷却安定性を解析した例はない。

そこで本研究では、まずヘリウム II の二流体モデルを用いた解析を行い、二流体モデルがヘリウム II の熱流動をよく再現していることを示した。しかしながら二流体モデルでは、 λ 転移等の相転移を考慮することが困難であるため、ヘリウム II 特有の熱流動挙動に関して二流体モデルと同等の機能を持つ簡易モデルを新たに導出し、ヘリウム II の非定常熱流動特性に対して十分な精度を有することを示した。次に、この簡易モデルを λ 転移および沸騰などの相転移を考慮できるように拡張し、ヘリウム II の非定常熱流動特性解析を行った。さらに、簡易モデルと超伝導マグネットの特性モデルを結合することで、ヘリウム II による超伝導マグネットの非定常冷却特性に関する解析モデルを構築

し、超伝導マグネットに関して重要な設計指針を与えることに成功した。以下にその成果をまとめる。

第1章では、ヘリウムIIやヘリウムII冷却超伝導マグネットに関する従来の研究の概略を解説し、本論文の目的および構成を示した。

第2章では、Kharatnikovの理論に基づく二流体モデルを用いて、一次元および二次元体系におけるヘリウムIIの熱流動特性解析を行い、二流体モデルが内部対流に代表されるヘリウムII特有の熱流動挙動をよく再現していることを示した。また、二流体モデルをもとに、連続の式、運動量保存式、エネルギー保存式からなる簡易モデルを導き、二流体モデルによる解析やKashaniによる実験との比較を通じて簡易モデルの妥当性についての検討を行い、簡易モデルがヘリウムIIの熱流動特性を表す上で十分に精度の良いモデルであることを示した。しかしながら、加熱のごく初期の、第二音波が支配的な体系においては誤差を生じるため、簡易モデルの適用には注意が必要であることを示した。さらに、Ramadanらが用いた体系においてこれら2つのモデルを用いて解析を行い、加熱時の最大流速がRamadanらの擬似二流体モデルによる解析と大きく異なることを示した。これによりRamadanらが擬似二流体モデルの導出に用いた仮定は、ヘリウムIIの熱流動特性を表す上で不適切なものであることを示した。

第3章では、ヘリウムII利用の際に問題となるヘリウムIIの λ 転移およびヘリウムIの沸騰などの相転移を考慮に入れた熱輸送特性を明らかにするため、第2章において導出、検討した簡易モデルに相転移の効果を記述するモデルを結合し、新たに相転移を伴うヘリウムIIの熱流動特性解析モデルを導出した。また、モデルを一次元体系に適用して数値解析を行い、相転移を伴うような体系においては密度変化によるヘリウム流速の変化がヘリウムの熱輸送に大きく影響することを示した。さらに、一次元体系における数値解析を通じて、冷却特性の初期流速および初期温度に関する依存性や加圧ヘリウムIIを用いることによる冷却の優位性などを示した。また、モデルを二次元体系に適用して数値解析を行い、濱口らの実験との比較を行った結果、本解析が体系内の温度挙動の特徴をよく再現していることを示した。

第4章では、強制対流ヘリウムII冷却超伝導マグネットに関する設計指針を与えることを目的として、ヘリウムIIの熱流動特性解析モデルに超伝導マグネットの特性モデルを結合することにより、超伝導マグネットの動特性解析モデルを導いた。また、NbTi/Cu系の複合超伝導体にこのモデルを適用して数値解析を行い、熱擾乱印加時における超伝導体のクエンチ過程について考察した。さらに、熱擾乱がパルス状に加わる系に

おいて、種々のパルス時間に対する超伝導体の動特性について解析した。その結果、ヘリウムIIに過熱蒸気が生じると超伝導体全体がクエンチに至ること、また、超伝導体の冷却特性に関する超伝導体/ヘリウムII流路比の影響や強制対流加圧ヘリウムII冷却の優位性などを示した。

第5章では、本論文の総括を述べ、今後の課題について述べた。

論文調査の要旨

近年、超伝導技術の応用分野が急速に拡大しつつあるが、超伝導装置の性能を向上させるためその冷却にHe IIを使用することが検討されている。現在研究が進められている、核融合科学研究所の大型ヘリカル装置(LHD)においても、第二ステージでは超伝導マグネットの冷媒としてHe IIの導入が検討されているところである。

しかしながら、He IIの工学的利用技術に関する研究はまだ緒についたばかりであり、He IIや、その相転移を伴う場合の熱流動特性、あるいは超伝導マグネットの動特性との連成問題などに関する知見は極めて限られ、またこれらの数値解析のための計算コードも殆ど無い状況であった。すなわち、極低温ヘリウムに関する既往の研究の殆どはHe Iや超臨界圧ヘリウムを対象としたものであり、He IIによる冷却、特に大型の超伝導マグネットへの適用が検討されている強制対流冷却に関する解析的研究は非常に少なく、また、それらの研究においてもヘリウムの流速を一定と仮定したり、He IIの熱-機械効果に基づく特異な流動様式を無視したりしており問題点が多いものであった。

そこで本研究は、二流体モデルから工学的に有用な簡易モデルを導出し、その妥当性を検証しつつ、いくつかの基礎的熱流動現象の解析を行うと共に、超伝導マグネットのクエンチ現象の解析に応用し、超伝導マグネットの設計において有用な指針を提案している。本研究で得られた主な成果は以下の通りである。

(1) Kharatnikovの一般理論に基づく二流体モデルをもとに、これよりも方程式の数が少ない多次元簡易モデルを導き、まず一次元非定常熱流動問題の解析に適用している。そして、得られた結果を二流体モデルによる解析やKashaniによる実験と比較している。これによれば、第二音波が支配的な急激な過渡現象を除いて、対象とした解析条件で、本簡易モデルによる温度分布と二流体モデルによるそれは0.2%以内で一致しており、本モデルが十分に精度の良いモデルであることを示している。

(2) 簡易モデルならびに二流体モデルを用いて二次元体系におけるHe IIの非定常熱流動特性解析を行

い、両モデルが熱—機械効果に代表される He II に特有の熱流動挙動をよく再現していること、また、両モデルによる温度分布は 2% 以内で一致しており、簡易モデルが二次元体系でも精度の良いモデルであることを示している。また、いくつかの既往の研究における熱—機械効果を見捨てる仮定や、Ramadan らが用いた擬似二流体モデルは不適切なものであることを示している。

(3) 簡易モデルに、 λ 転移や沸騰などの相変化を記述するモデルを結合した He II 多次元熱流動特性解析モデルを初めて導出している。そして、本モデルを一次元体系に適用し数値解析を行い、密度変化によるヘリウムの流速変化が熱流動特性に大きく影響すること、超伝導マグネットの冷却において加圧 He II を用いることの優位性等、超伝導マグネットの設計において有用な指針を示している。

(4) (3) で開発したモデルを、片面が部分的にステップ加熱される二次元鉛直矩形体系内の熱流動解析に適用し、結果を濱口らの実験と比較している。そして、本解析が体系内の温度挙動の特徴をよく再現していること、また、従来定性的な説明に止まっていたいくつかの特異な現象が λ 転移、沸騰が凝縮の一連の相転移現象によって引き起こされることを明らかにしている。

(5) 本モデルを超伝導マグネットの動特性モデルと結合することによって、超伝導マグネットの非定常冷却特性解析モデルを新たに構築している。そして、これを用いて NbTi/Cu 系の複合超伝導体の熱擾乱印加時におけるクエンチ過程について解析を行っている。この結果、特にヘリウムに過熱蒸気が生じると超伝導体全体がクエンチに至るという超伝導マグネットの設計において極めて有用な指針を提供している。

以上要するに、本論文は、二流体モデルから出発して相転移を含む He II の多次元熱流動簡易モデルを新たに導出し、その精度と限界とを検証しつつ、いくつかの基礎的熱流動現象の挙動を解明すると共に、超伝導マグネットのクエンチ現象の解析を行いその設計のための有用な指針を提供したもので、原子力工学および低温工学に寄与するところが大きい。よって、本論文は博士(工学)の学位論文に値するものと認める。

氏名(本籍) 原田正英(山口県)
 学位記番号 総理工博甲第309号
 学位授与の日付 平成11年3月25日
 学位論文題目 炭素12に対する中性子及び陽子入射核反応機構に関する研究と中高エネルギー核データ評価への応用

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 清水昭比古
 (副査) 〃 〃 中島秀紀
 〃 〃 〃 的場優
 〃 〃 助教授 渡辺幸信

論文内容の要旨

近年、陽子線や中性子線による癌の放射線治療における照射線量評価や加速器の遮蔽設計などの応用分野から、中高エネルギー領域における ^{12}C の中性子及び陽子入射核データが必要とされている。癌治療を例にとれば、必要とされているエネルギー範囲は、中性子入射で 80 MeV まで、陽子入射で 250 MeV までである。このような中高エネルギー領域における陽子や中性子の線量評価では、物質中の粒子輸送計算を行う必要があるが、核反応により放出される二次粒子の効果が重要になるため、微視的な物理量として、二重微分面積 (DDX) データが放出エネルギーと角度の広い範囲にわたり要求される。

現在、各国で中高エネルギー核データ評価作業が進んでいるが、単色の強力中性子源が得にくいことから、 ^{12}C の中性子入射実験データは少なく、また、陽子入射による系統的な DDX 測定データも不足している。従って、現状の中高エネルギー領域の核データ評価においては、主に理論計算に頼らざるを得ないのが実情である。

また、 ^{12}C に対する核子入射核反応では、 ^{12}C の 3α クラスタ構造が反映され、三体同時ブレイクアップ (3BSB) 反応過程を含む 3α ブレイクアップ反応過程が主要な反応過程になることが予想される。よって、 ^{12}C のような軽核の核データ評価では、中重核の評価に使われてきた統計モデルに基づく従来の理論計算を適用するには不十分であり、 3α ブレイクアップ反応機構の解明ならびにそれを考慮できる新しい評価手法の確立が望まれている。

本論文では、(1) 3BSB 反応を重要視した核反応シミュレーションを用いた中高エネルギー領域における ^{12}C の中性子核データ評価を行い、(2) 3α ブレイクアップ反応機構の解明に主眼をおき、30 MeV 以下の入射エネルギーに限定した陽子入射実験とその解析及び核データ評価への応用に向けた検討を行った。本論文は、全 4 章で構成している。

第 1 章では、まず、研究の背景として、中高エネルギー核データ研究の現状を述べ、次に、本研究の目的と構成について述べた。

第 2 章では、80 MeV までの中性子入射核データ評価を行った。まず、実験値や微視的光学模型計算を利用した主要な断面積の評価を行い、実験値との比較の

結果、評価された断面積は核データとして利用可能であることがわかった。次に、20MeV以下の評価済核データファイル JENDL-3.2 の断面積が実験値と良い一致を示すように、 $(n, n'3\alpha)$ 断面積や弾性散乱断面積を再評価した。また、全ての反応生成粒子及び反跳核の DDX を計算するために、3BSB 反応過程及び二体順次崩壊過程の両方を考慮する計算コードシステムを開発した。このコードでは、反応の運動学に基づいてモンテカルロ法を考慮した核反応シミュレーションを行っている。本コードによる計算値を実験値、計算値、評価値と比較した結果、良好な一致を示すことが分かった。さらに、本計算コードを線量評価で重要なカーマファクタ（単位中性子束あたりの中性子が単位質量の物質に付与するエネルギー）の計算へ応用し、実験値や他者の計算値と比較した結果、良い一致を得ることができた。これらの結果を総合して、本研究で開発した評価手法が中高エネルギー中性子入射核データ評価に有効であるという結論を得た。

第3章では、30MeV以下の領域における陽子入射核データに関する研究について述べた。 3α ブレイクアップ反応機構を解明するために、 α 粒子放出が主要となる30MeV以下の入射エネルギー領域に限定した。まず、核データ評価に必要な実験データ蓄積の観点から、高精度の DDX 測定に必要な2種類のカウンターテレスコープを開発し、14, 18, 26MeV陽子入射実験を行い、放出陽子及び α 粒子の DDX を測定した。測定された DDX から、最小二乗法を用いて $(p, p'3\alpha)$ 反応の部分断面積を導出した。得られた部分断面積を入力データとして、陽子入射用に変更した核反応シミュレーションコードを用いて、連続スペクトル領域の解析を行った。これらの結果、3BSB は放出陽子や α 粒子の連続スペクトル部で重要な成分になることが分かった。また、3BSB 成分の角度分布の入射エネルギー依存性を調査した結果、このエネルギー領域では、3BSB は複合核過程を経由することが判明した。この結果は、第2章の中性子核データ評価で用いた仮定の妥当性を裏付けることになった。さらに、最新の評価値との比較を行い、中重核で用いられた従来の評価手法が、 ^{12}C のような軽核に対して適当でなく、本研究で開発した新手法が有効であるという結論を得た。

第4章で、本論文の結論と今後の展望について述べた。

論文調査の要旨

近年の加速器技術の発展により、中性子や陽子が、原子力をはじめ理工学や医学の諸分野で広く利用されるようになってきている。加速器の遮蔽設計や粒子線癌治

療における吸収線量評価などの際に、高エネルギー中性子や陽子の物質中での挙動や輸送現象の把握が不可欠であり、原子核レベルでの物質との相互作用に関する基礎データである原子核反応断面積データ（核データ）が必要となる。特に、中性子や陽子の物質中での輸送計算においては、原子核反応から放出される2次粒子のエネルギーと角度分布に関する2重微分断面積（DDX）データが要求される。現在、各国で中高エネルギー領域における中性子及び陽子核データの評価・整備作業が進んでいるが、20MeV以上の強力単色中性子源が得にくいことから、中性子入射実験は少なく、また、陽子入射による系統的な DDX 測定データも不足しており、主に理論計算に頼らざるを得ないのが実情である。一方、 ^{12}C などの軽核の反応では、原子核の個性が強く反映され、中重核の評価に従来使われてきた2体反応の統計モデルに基づく理論計算手法の適用に限界が示されている。本研究は、核データ評価の対象として、 ^{12}C の原子核を選定し、中性子及び陽子との核反応において、主要な反応過程の1つであるにも関わらず、従来取り扱いが不十分であった 3α ブレイクアップ反応過程に着目した反応機構の解明ならびに中高エネルギー領域の ^{12}C に対する核データ評価手法の開発を行ったもので、以下に示す成果を得ている。

(1) ^{12}C に対する80MeVまでの中性子核データの評価を行っている。過去の実験値や微視的光学モデル計算を利用して、全断面積や弾性・非弾性散乱断面積の評価を行い、それらの断面積を入力データとして、全反応生成粒子及び反跳核の DDX を計算するコードシステムを開発している。計算では、主要な反応過程である 3α ブレイクアップ反応のモデル化として、終状態が陽子と α 粒子、 ^8Be になる3体同時ブレイクアップ（3BSB）反応過程と中間不安定核の2体順次崩壊過程を考慮している。この結果、 α 粒子放出反応断面積及び2次中性子放出 DDX の計算結果が、既存の評価値に比べ改善され、実験値との良好な一致を示すことがわかり、3BSB 反応過程の重要性を明らかにしている。

(2) 核反応断面積とマクロな物理量である発熱や吸収線量を結びつける物理量であるカーマファクタ（単位中性子束あたりの中性子が単位質量の物質に付与するエネルギー）を上記の評価済核データを用いて計算し、実験値との比較を行い、良好な一致を得ることを示している。このことから、著者の開発した ^{12}C に対する中性子核データ評価手法の有効性ならびに信頼性を明らかにしている。

(3) さらに、 ^{12}C の核子入射反応における 3α ブレイクアップ反応機構の詳細を調べるために、高分解

能実験が期待できる陽子入射反応実験を行い、14, 18, 26MeV の 3 点の入射エネルギーに対して放出陽子及び α 粒子の DDX を測定している。従来の測定で問題のあった入射窓端部の散乱バックグラウンド成分の除去や放出エネルギー検出下限を下げる工夫を施した 2 種類のカウンターテレスコープを新たに開発し、 3α ブレークアップ反応で放出される低エネルギー陽子及び α 粒子の測定に成功している。

(4) 続いて著者は、(1)で開発した計算コードを利用して、 3α ブレークアップ反応過程に着目した陽子実験データの解析を行っている。3BSB 過程は観測された連続スペクトル領域の重要な成分であり、3BSB 成分の角度分布の入射エネルギー依存性を調査した結果、3BSB 反応は、このエネルギー領域では主に複合核過程を経由して起こっていることを見出し、(1)の中性子核データ評価に使われた 3BSB モデルの仮定の妥当性を実験的に裏付けた結果となっている。さらに、本実験値と既存の評価値との比較を行い、中重核で用いられた従来の評価手法が ^{12}C のような軽核では適当ではなく、本研究で開発した手法の方が有効であると結論づけている。

以上要するに本論文は、 ^{12}C に対する中高エネルギー領域の中性子及び陽子入射反応核データの整備に向け、主要な反応過程である多体ブレークアップ反応に着目し、実験及びモデル計算からその反応機構の詳細を明らかにするとともに、 ^{12}C に対する核データ評価手法を開発し、その有効性を示したもので、これらの研究内容は原子核工学、放射線工学上価値ある業績である。よって本論文は、博士(工学)の学位論文に値するものと認める。



氏名(本籍) 赤松正人(福岡県)
 学位記番号 総理工博甲第310号
 学位授与の日附 平成11年3月25日
 学位論文題目 水平方向一様磁場印加下における
 Czochralski 融液の再振動現象

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 尾添 紘之
 (副査) 〃 〃 今石 宣之
 〃 〃 本地 弘之

論文内容の要旨

本論文では、半導体用単結晶育成に用いられる Cz 法(チョクラルスキー法)および HMCz 法(水平方向磁場印加 Cz 法)における酸素移動を支配するルツボ内の融液挙動および振動対流の発生機構について実

験と三次元数値解析の両面から検討を行った。この結果、下記のような知見が得られた。

第 1 章では、Cz, HMCz 法の原理、シリコン単結晶の用途および本研究の目的について述べた。

第 2 章では、磁場無印加下および水平方向磁場印加下におけるルツボ内融液温度の実測を試み、低 Pr 数流体特有の振動対流に対する水平方向磁場印加効果について検討した。一般的に MCz 法は、電気伝導性の良い融液に磁場を印加すると実効的な粘性が増加し、熱対流が抑制されるという現象を利用したもので、磁場印加強度増加に伴い温度振動流は単調に減少するものと考えられていた。実験結果から、強磁場を印加することにより低プラントル数流体特有の振動流を抑制できることがわかったが、中程度の磁場印加下において磁場印加の影響と思われる振動促進を表わす実験データを得た。そこで、以下の章においてこの現象を解明するために非定常三次元数値解析を行った。

第 3 章では、第 2 章の実験において得られた磁場無印加時の振動対流の原因を非定常三次元数値解析により検討した。初めに、アスペクト比の異なる三つの解析モデルにおいて、強制対流のない自然対流のみの系における数値解析を行った。アスペクト比が小さい場合、鉛直断面内に一つのロールを持つ片流れが生じ、非対称な速度場、温度場となった。一方、アスペクト比が大きい場合、鉛直断面内にほぼ軸対称な二つのロールを持ち、かつ周方向に変調構造を持つ速度場、温度場となった。この時、前者の方が局所的により激しい温度振動流を呈した。次に、アスペクト比が小さい解析モデルを用いて結晶回転下における数値解析を行った。結晶回転下においても自然対流のみの系と同様、片流れが生じ、それが結晶回転方向に回転することがわかった。この解析結果は、第 2 章の磁場無印加時の実験結果と定性的一致が見られ、実験において得られた長周期で、かつ大きな温度振幅の原因はこの片流れの回転に起因することが明らかになった。

第 4 章では、強制対流の無い自然対流のみの系において一様水平方向磁場印加下における非定常三次元数値解析を行い、水平方向磁界がルツボ内融液の流れに及ぼす影響および融液内に発生する電気的な場について検討した。Czochralski 融液に水平方向磁場を印加すると、楕円形の温度分布が形成された。この時、磁場と平行な鉛直断面内の流れは下降流のみとなり、磁場と垂直な鉛直断面内の流れは自然対流支配の流れ場となった。これらは、磁場印加によって生じるローレンツ力によってうまく説明することができた。また、このローレンツ力は磁場と垂直な流れに対して磁場と平行に流れを均一化する作用ならびに対流を抑制する作用があることがわかった。

第5章では、Kajigayaらの実験とほぼ同様の条件下で非定常三次元数値解析を行い、得られたデータを彼らの実験結果と比較し本解析プログラムの妥当性を検証した。その結果、以下のようなことがわかった。固液界面の伝熱面積の異なる二種類の解析モデルを用いて解析を行った結果、ルツボ回転下においても第4章に示した自然対流のみの系と同様、磁場と平行に長軸、磁場と垂直に短軸を持つ楕円形の温度分布が形成され、Kajigayaらによって引き上げられた LEC-CaAs 単結晶と同様の形状を有した InSb 単結晶が引き上げられる可能性があることが推測された。また、本解析結果が自然対流のみの系とほぼ同様の速度場、温度場となるのは、ルツボ回転によって生じる周方向速度がルツボ壁近傍において生じるローレンツ力によって抑制され、融液内部まで伝達されないためである。本解析結果は、Kajigayaらの実験結果と定性的に一致した。故に、水平方向磁場印加下におけるルツボ内融液の流動現象を解明するために開発した本解析プログラムは、妥当なものであることがわかった。

第6章では、第2章の実験において観測された水平方向磁場印加下の振動促進領域におけるルツボ内融液の流動現象を非定常三次元数値解析により検討した。実験結果と解析結果は定性的に一致し、各印加磁場強度下において以下のような流動現象が生じていることがわかった。磁場無印加時における片流れの回転によって生じる温度振動流は、水平方向磁場印加により自然対流支配のほぼ軸対称な流れ場が形成されるため、一旦、温度振動流は抑制される。更に印加磁場強度を増すと、水平方向磁場印加下特有の流れ場が形成され始め、その時、結晶回転によって生じる周方向融液の流れのパターンが変化することによって再び温度振動流が生じる。それ以上の磁場下では、融液表面付近のフローパターンに変化は認められず、同時に水平方向磁場印加下特有の流れ場が形成され、温度振動流は認められなくなる。

以上のように、本論文では高品質な単結晶育成を行うために Cz 法および HMCz 法の実験、数値解析の両面から、不安定対流の制御因子であるルツボ形状、結晶・ルツボ回転および水平方向磁場印加がルツボ内融液の速度場、温度場に与える影響について検討を行った。

論文調査の要旨

現在、半導体用シリコン単結晶の多くはチョクラルスキー (Cz) 法によって作製されているが、育成される単結晶の成長方向にその構造や不純物濃度の不均一を示す成長縞がみられる。このためこの単結晶から切り出される薄片ウェハー上に形成される電子集積回

路の製品の品質にばらつきが生じる原因となっている。成長縞の発生原因としては、単結晶を融液から育成する時点での、融液の流速、温度、不純物濃度などの時間的、空間的変動によるものと言われているが、その詳細は明らかでない。このような変動を抑制するために、原料シリコン融液の導電性を利用し、外部より一様静止磁場を印加し、融液内部に発生するローレンツ力により対流を抑制することが提案され、単結晶の大口径化に伴い、磁場印加が今後の必須条件と考えられつつある。本研究は、水平方向一様磁場を印加した場合のルツボ内融液対流が、ローレンツ力により単調に抑制されるのではなく、弱磁場下において再振動とみられる現象が起きることを見出し、この解明のために、非定常三次元数値解析を行い、その詳細を明らかにしたものである。

まず著者は、東北大学金属材料研究所新素材開発施設の共同利用研究設備である水平磁場印加装置を用いた実験測定を行った。本装置は CCD 画像素子用シリコンウェハーの開発のために、磁場印加 Cz 法を工場規模で初めて使用した歴史的なものである。使用したルツボは、直径47mm、高さ50mmで、磁極直径450mm、磁極間隔450mmのものである。著者は実験融液として半導体材料の一種であるインジウムアンチモン (InSb) を用い、2本の熱電対をルツボ外表面に設置し、温度測定を行った。磁場印加強度0.05~0.125Tの間は、温度指示値が定常値を示したが、0.125~0.25Tでは温度振巾0.8℃以下、周期128秒以下で再度振動を呈することを見出ししている。このような現象の解明をめざして著者は以下の非定常三次元数値解析を種々の場合に対して試みている。

まず、磁場を印加せず、ルツボも単結晶も回転しない自然対流のみの場合の融液対流の数値解析を三種のルツボ (高さ1に対し、直径が1.25, 2.5, 4) について試みている。その結果、直径が1.25の場合、著しい片流れが生じるのに対し、後者の2つの場合には、ほぼ軸対称で花びら模様の等温線の見られる流れとなった。さらに結晶を回転させると片流れが回転し、これが長周期の温度変動をもたらすことが見出され、先の実験における磁場なしの場合の測定結果とも定性的に一致することを見出した。

次に著者は、水平方向一様磁場を印加した場合の数値解析を行い、ルツボの鉛直断面のうち、磁場に平行な面内では下降流のみ、磁場と垂直な面内では強い自然対流が発生し、融液表面は楕円形の温度分布を呈することを見出ししている。またこの理由として、電気絶縁ルツボ内の電場解析からローレンツ力によってこのような特異な結果が得られることを説明している。

さらに、Kajigayaらが楕円形断面を持つヒ化ガリ

ウム単結晶の育成を水平方向一様磁場下で行った結果に着目し、著者はここで類似の条件で数値解析を試みている。その結果、楕円形断面単結晶の生成原因は、楕円形温度分布によるものであると説明している。

また著者は、先に実験的に見出した磁場印加による再振動現象のシミュレーションを試み、結晶回転と水平方向一様磁場印加の相互作用により、ある弱磁場下において、温度振動が再度発生することを見出ししている。

以上のように、著者はインジウムアンチモン融液を用いたチョクラルスキー法単結晶成長操作における融液温度の振動測定、水平方向一様磁場印加による再振動現象の発生とその三次元非定常数値解析を行い、種々の新しく知見を得たものであり、熱エネルギーシステム工学上寄与するところが大きく、博士（工学）の学位論文に値するものと認める。



氏 名 (本籍) 元 裕 喆 (韓国)
 学 位 記 番 号 総理工博甲第311号
 学位授与の日附 平成11年3月25日
 学位論文題目 Numerical computations of time-dependent three-dimensional transport phenomena of silicon melt in the Czochralski process using a cusp-shaped magnetic field (カスプ磁場 Cz 法におけるシリコン融液の非定常3次元輸送現象の数値計算)

論文調査委員

(主 査) 九州大学 教授 尾 添 紘 之
 (副 査) 〃 〃 今 石 宣 之
 〃 〃 宮 崎 則 幸
 〃 韓国科学技術院 〃 Jae Min HYUN
 〃 九州大学 助教授 柿 本 浩 一

論文内容の要旨

最近、高品質シリコン単結晶の需要が伸び続けている。それはシリコン単結晶を基板材料としている大規模集積回路が我々の日常生活で幅広く使われているからである。大規模集積回路 (LSI) と超大規模集積回路 (VLSI) は高品質シリコンウェーハ上で制作されており、そのシリコンウェーハはシリコン単結晶をスライスして生産されるものである。21世紀の情報化社会は高品質シリコン単結晶による電子機器の発展がなければ成遂げられないものであると考えられる。

このように現代社会を支えている巨視的な重要性か

らは勿論、電子材料の生産技術の微視的な観点からもシリコン単結晶は多くのエンジニアの関心を集めている。今は大量生産と原価削減の重要性が強調される時代であるので、それに従ってシリコン単結晶の高品質化と大口径化が大きな課題になっている。シリコン単結晶は主に Cz 法と呼ばれる引き上げ方法によって作られ、融液から凝固し、結晶になるまでの工程が最も製品の品質に影響を与える段階であると知られている。特に、シリコン単結晶の大口径化に伴って融液の流れは不安定になり易く、それが品質に致命的な欠陥を齎す可能性があることが知られている。従って、シリコン融液の特性、つまりシリコン融液の温度分布、流れそして酸素濃度のような不純物の輸送現象のより深い理解が必要とされている。しかし、引き上げ工程は摂氏1400度以上のかかなり高温で行われており、可視化も簡単ではないので実験だけではなかなか理解出来ないのが現状である。

本論文ではシリコン融液流れのコントロールのため、MCz 法 (Magnetic Czochralski 法) の研究を行った。導電性流体に磁場を印加すると Lorentz 力が発生し、不規則的な流れが抑制されることはよく知られており、報告も数多く存在している。しかし、ある条件では磁場印加により規則的な振動現象が生じることによってシリコン単結晶に悪影響を与えることも報告されている。これはシリコン単結晶の品質に悪影響を与えるので避けるべき現象として理解することもできるが、その振動現象の生じる物理的状態を教えてくれる一つの覗き窓として理解することもできる。本研究ではカスプ磁場を印加した場合、Lorentz 力がシリコン融液の温度、流れそして酸素濃度分布にどのような影響を及ぼすのかを調べるため非定常3次元数値計算を行った。計算条件は $Ra = 3.92 \times 10^8$, $Pr = 0.013$, $Re_{cu} = -1596$, $Re_{cr} = 1329$ そして $Ha = 161$ である。

第1章では、本研究の目的を述べると共に、磁場下 Cz 法に関連する既往の研究についてまとめた。

第2章では本研究の数値計算モデル、支配方程式、境界条件、計算差分法および必要な仮定をまとめた。

第3章ではカスプ磁場の対称面が自由表面と一致する場合 (Symmetric case) の Cz 法におけるシリコン融液の非定常熱流動の計算を行い、それと磁場なしの場合の熱流動と比較した。カスプ磁場なしの場合 ($Ha = 0$)、シリコン融液は不規則的でランダムな流れになるのが分かり、時間的、空間的に小さなスケールの渦が存在していることが分かった。しかし、カスプ磁場を印加すると ($Ha = 161$)、楕円形の温度分布、流速分布ができ、それが増幅回転向きに回転していることが分かった。

第4章では第3章に見られた熱流動現象が酸素濃度

分布にどのような影響を及ぼすのかを調べた。酸素濃度分布は温度分布と比べ対流の影響を受けやすい。それは Schmidt 数と Prandtl 数の差による。この結果、カスプ磁場を印加すると固液界面の酸素濃度は減少することが分かった。

第 5 章ではカスプ磁場の対称面を下げた場合 (Lower case & Lowermost case) と上げた場合 (Upper case & Uppermost case) の数値計算を行い、それによる振動現象の変化を調べた。楕円形の温度分布、速度分布は Symmetric case でも上下にずらした場合でも認められた。また、Lowermost case と Uppermost case の場合には相変化界面近くの流れが抑えられ、流速、温度、濃度がほぼ一定値となったのに対し、Lower case, Symmetric case, Upper case では流速が大きく、濃度も大きく変動した。また、対称面の位置変化により固液界面の Nusselt 数の分布もその影響を受け、カスプ磁場の位置により対流の支配的な温度分布と伝導の支配的な分布の間で周期的な振動現象が生じることが分かった。

第 6 章では第 5 章に見られた熱流動現象が酸素濃度分布にどのような影響を及ぼすのかを調べた。カスプ磁場の対称面の位置変化は固液界面の酸素分布のコントロールに有効な手段であることが分かり、渡辺ら (1998) による実験結果と定性的に一致することが分かった。

第 7 章では第 3 章から第 6 章までの研究により得られた知見をもとに、その総括を行った。

論文調査の要旨

電子集積回路の基板材料として用いられているシリコン単結晶はその多くがチョクラルスキー (Cz) 法によって作製されているが、シリコン単結晶の今後の大口径化に際しては、磁場印加による融液対流の抑制が必須であると考えられつつある。また、磁場の印加方法についても、縦方向、横方向、カスプ (尖頭) 型などが提案されている。本論文はカスプ型磁界を印加した場合について融液の流速、温度、不純物濃度等の非定常三次元特性を詳細に数値計算したものである。

対象としたルツボは高さ 3.75cm、直径 7.5cm の円筒形で、単結晶直径 3.75cm である。カスプ磁場を与える一対のコイルは、直径 0.75m、融液面の上下 0.23m に位置し、それぞれ逆向きに電流を流すことにより、ルツボ底面中央に 0.1T の強さの磁場を与えるものとしている。単結晶は 10rpm ルツボは逆向きに 3 rpm で回転するものとしている。またルツボ側壁は 1715K、ルツボ底面は中心が最低温度 1705K となる放物線温度分布をなすものとし、単結晶底面は 1683K としている。このような系は無次元数で表すと、レイリー数

$Ra = 3.92 \times 10^5$, プラントル数 $Pr = 0.013$, ハルトマン数 $Ha = 161$, 単結晶回転レイノルズ数 $Re_{cr} = 1329$, ルツボ回転レイノルズ数 $Re_{cu} = -1596$ に相当する。

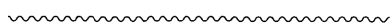
まず著者は、カスプ磁場の対称面が融液の水平面に一致する場合をとり上げ、 $Ha = 161$ の場合の数値計算を行い、ついで磁場をとりさった $Ha = 0$ の場合を比較のため計算している。その結果、カスプ磁場を印加している時は、ルツボ内融液の流速も温度も規則正しい周期振動を呈することが計算され、周波数特性に基調波と多数の高調波が求められている。また、速度ベクトルの経時変化を図示することにより、二次渦がルツボ回転方向に移動していくことを見出している。この時、上面から見て融液内には楕円型の流れと等温線分布がみられ、これがルツボ回転方向に回ることが見出されている。これに対し、磁場をとり去った $Ha = 0$ の場合、等温線および流速ベクトルは、水平断面内でも鉛直断面内でも大きく乱れ、速度変動、温度変動の周波数特性において多数のピークが不規則に出現した。これにより、カスプ磁場を印加することにより、融液は不規則な流れから規則正しい周期振動流に変化することを示唆している。

次に著者は、このような流動場において、ルツボ側壁から溶出する酸素の濃度分布の解析を行っている。シュミット数 $Sc = 5.5$ とした時の計算の結果、酸素濃度は、流れの影響を強く受け、不規則な濃度分布を示した。相変化界面における濃度の半径方向分布を描くことにより、 $Ha = 161$ の場合、濃度分布は時間的にはほとんど変化しないのに対し、 $Ha = 0$ の場合、時間的に大きく変化し、磁場印加の有効性を裏付ける結果を得ている。

さらに著者は、カスプ磁場の対称面の水平レベル面位置 (Z_1) の効果について検討している。即ち、 $Z_1 = 0.5H, 0.75H, H, 1.25H, 1.5H$ (ここで $H =$ ルツボ液深さ) の位置の効果について計算を行っている。その結果 $Z_1 = 0.5H$ と $1.5H$ の場合、磁場により相変化界面における融液流動が抑制され、酸素濃度も低い値におさえられるが、中間の三種の高さでは、カスプ磁場中心部の磁場が弱いために対流が強くなり、酸素濃度も大きく振動することを計算している。このような特性は類似の条件で実測を行った Watanabe らの結果とも定性的に一致し、本計算の妥当性が裏付けられたものとしている。

以上要するに、著者は、チョクラルスキー法によるシリコン単結晶成長プロセスの融液対流にカスプ磁場を印加した効果について、非定常三次元数値解析を行い、磁場印加により不規則な流れから規則的振動へと変わること、相変化界面の酸素濃度の半径方向分布が

磁場印加により静定化されること、さらにはカスプ磁場対称面のレベル位置の効果などを明らかにしており、熱エネルギーシステム工学上寄与するところが大きく、博士（工学）の学位論文に値するものと認める。



氏 名 (本籍) 敬 成 君 (中国)
 学 位 記 番 号 総理工博甲第312号
 学位授与の日附 平成11年3月25日
 学位論文題目 FUNDAMENTAL STUDIES ON
 RAYLEIGH-MARANGONI MIXED
 CONVECTION (Rayleigh-Marangoni 共存対流の基礎的研究)

論文調査委員

(主 査) 九州大学 教授 今 石 宣 之
 (副 査) 〃 〃 尾 添 紘 之
 〃 〃 〃 本 庄 春 雄
 〃 〃 〃 助 教 授 柿 本 浩 一

論文内容の要旨

流体の対流運動は、強制対流と自然対流に大別される。自然対流はさらにその対流駆動機構によって、浮力によって生じる Rayleigh 対流と表面（界面）張力分布によって生じる Marangoni 対流とに分類される。Rayleigh 対流についての研究は多数報告されているが、Marangoni 対流についての研究は比較的少ない。また、多くの場合にこれらの対流駆動機構が同時に作用する Rayleigh-Marangoni 共存対流が起っていると考えられる。本論文は様々な分野で見られる Rayleigh-Marangoni 共存対流の基礎的な挙動について、理論的あるいは数値解析的な立場から検討することを目的としている。自由液面を有する水平な単一液層における Rayleigh-Marangoni 共存対流の発生条件は既に解明されている。しかし、水平二液層における Rayleigh-Marangoni 共存対流の発生条件や、発生する対流の挙動については未だ不明な点が数多く残されている。また、高温融液から単結晶を育成する装置の代表例であるチョクラルスキー (Cz) 炉のルツボ内での融液の熱流動は、熱移動および不純物の拡散を通して結晶品質に重要な影響を及ぼすことが知られている。結晶品質の向上のためには、融液対流を理解し、制御する必要がある。酸化物単結晶育成用の Cz ルツボ内での酸化物融液についての実験観察結果からさまざまな流動パターン、例えば、融液表面に車のスポーク状の暗線が生じるスポークパターン、波打ったリング状の暗線が生じる Wave パターン、磁場印加時に観察される回転スポークパターン、などが報告されている。

酸化物融液表面のパターン発生に Marangoni 効果が重要な影響を及ぼしているとの推測は従来から多数存在するが、それを定量的に議論した報告は存在しない。これらのパターンの発生機構と発生時の流れの構造には未知な点が多数残されている。酸化物単結晶の品質向上のためにも、Cz ルツボ内での酸化物融液対流における Rayleigh-Marangoni 共存対流の挙動を明らかにすることが必要不可欠である。

以上の要求を満たすため、本論文では水平二液層内の対流発生条件と、Cz 炉のルツボ内での酸化物融液の対流における表面パターン形成、を解析対象と設定し線形安定論および3次元非定常数値解析の立場から検討しており、全部で6章から構成されている。

第一章では研究の背景となった事象の解説と文献調査の結果をまとめ、本論文の目的を明確に示した。

第二章では、2枚の水平な定温固体板の間に挟まれた二液層を下からあるいは上から加熱した場合の、対流発生条件を線形安定理論に基づいて解析した。この場合、流体—流体界面は変形しないものと仮定し、界面に作用する Marangoni 効果を含めて、Rayleigh-Marangoni 共存対流の発生条件を一般的に検討した。

さらに、ベンゼン—水系および水—CCl₄ 系二液層における Rayleigh-Marangoni 共存対流の発生条件を具体的に表すチャートを得た。さらに、(1) 二液層の液深が等しい場合（液深比 $r=1$ の時）、下から加熱しても、上から加熱しても対流が発生し得るが、純 Marangoni 対流が発生する。熱拡散係数の小さい有機液層側から加熱すれば、振動流が惹起され、熱拡散係数の大きい水層側から加熱すれば、定常な対流が惹起されること、(2) 界面にわずかな汚染物質が吸着されると Marangoni 対流は完全に抑制され、Rayleigh 効果が対流の主な原因になること、(3) 二液層の液深比は対流の発生条件に大きな影響を与えること、などを明らかにした。また、1974年に報告された実験結果との比較によって、解析結果の妥当性を証明した。

第三章では、直径47mm、高さ46mmのルツボ内の LiNbO₃ 融液流動の第1の例として、結晶が存在しない場合の数値解析を行った。LiNbO₃ 融液は不透明な Boussinesq 流体で、対流は層流、粘性散熱は無視できると仮定した。熱境界条件として、ルツボの底部は断熱、壁面から一定熱流束で加熱され、自由表面から輻射で放熱している場合を考えた。数値解析では、 $40^{\circ} \times 40^{\circ} \times 60^{\circ}$ の格子を用いた差分近似式を HSMAC 法を用いて解析した。自由表面での Marangoni 効果は無視した場合（Rayleigh 効果のみが働く場合）、あるいは浮力の作用を無視して Marangoni 効果のみが働く場合、にはスポークパターンは発生せず、Rayleigh 効果と Marangoni 効果が共存した場合にの

みスポークパターンが説明できた。さらに、スポークパターンは、Rayleigh-Marangoni 共存流の結果生じているルツボ内の大規模な循環流の、融液表面での温度境界層内の Marangoni 不安定性の結果生じる派生流であることを明らかにした。

第四章では、第三章と同様なルツボで、結晶に相当する定温固体円板を融液表面に接触させた場合の LiNbO_3 融液対流の三次元数値解析である。結晶体の回転速度と Marangoni 効果が融液対流へ及ぼす影響を調べるために 0 rpm から 80rpm まで 10rpm おきの回転数ごとに、Marangoni 効果を考慮する場合と考慮しない場合についての数値解析を行った。その結果、

(1) Marangoni 効果を考慮すると、低回転数 (0 ~ 30rpm) の場合、表面に規則的なスポークパターンが、中回転数 (40 ~ 50rpm) では不明瞭な表面パターンが生じるが、高回転数 (60rpm 以上) の場合表面流は全て外向きとなり、一切の表面パターンが消滅する、

(2) Marangoni 効果を無視すると、40rpm に於いて不規則に歪んだ表面パターンが発生する以外、一切表面パターンは発生しないこと、などを見出し、既往の実験で知られるスポークパターンが Marangoni 効果によって引き起こされる現象である事を明らかにした。

第五章では、縦磁場下に置かれた酸化物融液の対流についての三次元数値解析を取り扱った。酸化物融液内に均一密度で正電荷が分布していると仮定した簡易モデルを用いて、宮澤らが報告した磁場下での回転スポークパターンの発生をシミュレーションした。この結果から回転スポークパターンとは、ルツボ内の Rayleigh-Marangoni 共存対流の結果生じるロールセル状の循環流の半径方向速度に乗って移動する電荷と磁場との相互作用によるローレンツ力によって融液が回転運動した結果として発生する現象であることを示した。しかし、このモデルは極めて簡略化されているためその適用範囲が限定されており、均一電荷密度の仮定の代わりに、より現実的なローレンツ力発生機構を提唱する必要がある。

第六章においては、各章の結論をまとめ、本論文の総括を行なった。

論文調査の要旨

流体中で自然発生的に生じる対流には、浮力による Rayleigh 対流と、気液界面上の表面張力 (あるいは液々界面上の界面張力) の分布による Marangoni 対流などが存在する地上では多くの場合にこれらの対流駆動機構が同時に作用する Rayleigh-Marangoni 共存対流が生じていると思われるが、Marangoni 対流の影響については十分な理解は得られていない。宇宙ステーション実験において重要な課題である Marangoni

対流研究においても、地上での流体の運動挙動と微小重力環境における挙動との差を正しく予測するために Rayleigh-Marangoni 共存対流の挙動を正確に理解することが強く要求されている。また、Czochralski (Cz) 炉による単結晶育成時の融液対流、熱移動に及ぼす Marangoni 効果の影響を正しく理解することは、単結晶の高品質化にとって必要不可欠である。

本論文で著者はまず、水平に置かれた相互不溶性の二液層の上あるいは下から加熱した場合の Rayleigh-Marangoni 共存対流の発生条件について、線形安定理論に基づいた解析を行い、対流発生条件は Rayleigh 数と Marangoni 数を縦軸、横軸にとった 2 次元面上の線図として表されること、液層の物性値の比や液深の比によって対流発生条件が変化すること、などを示した。さらに、一部の系では、振動型の対流が発生することを明らかにした。この結果が、水-ベンゼン 2 液層内の対流発生を求めた既往の実験結果と定量的に一致することから、本線形解析の妥当性を確認している。

次に著者は、Cz 炉のルツボ内での酸化物融液表面で観測される、車のスポーク状の暗線 (スポークパターン)、変形したリング状の暗線などさまざまな流動パターンの発生機構の解明をめざした数値解析を行っている。 LiNbO_3 融液の熱流動について、壁面から一定熱流束で RF 加熱、ルツボの底部は断熱、自由表面から輻射熱損失がある場合について、保存方程式を差分化し HSMAC 法を用いて数値解析している。その結果、Rayleigh 効果と Marangoni 効果が共存した場合にのみ放射状のスポークパターンが発生することを示している。さらに、スポークパターンは、融液表面下の温度境界層内の Marangoni 不安定性の結果生じる派生流であり、その臨界マランゴニ数が既往の線形解析の結果と一致することを示している。観察されるスポーク状の暗線パターンは、マランゴニ不安定性の結果生じる派生流の沈み込み部分で、周囲より低温の領域であることを、明らかにしている。

次に著者は、結晶に見立てた定温固体円板を、ルツボ軸と同軸に融液表面に接触させた場合の数値解析を行い、Rayleigh-Marangoni 共存効果と、更に結晶の回転の効果との共存効果が融液表面の流動パターンに及ぼす影響を考察している。結晶回転速度を 0 rpm から 80rpm まで、10rpm おきに変化させた結果、(1) Marangoni 効果を無視すると、表面の等温度線はほとんどの場合同心円状であるが、40rpm においてのみ、周方向に不規則に歪んだ環状の低温領域が液表面に発生すること、(2) Marangoni 効果を考慮すると、低回転数 (0 ~ 30rpm) 領域では、表面に放射状の規則的なスポークパターンが出現し、周方向に極めてゆっく

りと回転するが、40～50rpm ではこのスポークパターンは不鮮明化し、60rpm 以上の高回転速度下では表面流は全て外向きとなり、表面パターンが消滅することなどを見出し、既往の実験事実を説明することにはほぼ成功している。

さらに著者は、電気伝導度が小さいと考えられる酸化融液に垂直磁場を印加した場合に観察される回転スポークパターンの発生機構を検討するため簡単なモデルに基づいた 3 次元数値解析を行っている。酸化融液の電気的物性や解離平衡のデータが不明なため、このモデルでは、酸化融液内に均一密度で分布する正電荷の存在を仮定している。ルツボ内の Rayleigh-Marangoni 共存対流の結果生じた循環流に乗って移動する電荷と磁場との相互作用によるローレンツ力を考慮した解析の結果、回転スポークパターンを説明することに成功している。しかし、均一電荷密度の仮定に替わる、より現実的な見かけ電荷の発生機構を説明できるモデルの構築が要求されている。

以上要するに、本論文は、Rayleigh-Marangoni 共存対流について、両効果の相互作用の様相と対流の発生条件を明らかにし、2 液層内の自然対流や単結晶育成炉内のさまざまな熱流動現象とパターン発生について定量的な考察を行ったもので、熱エネルギーシステム工学、結晶成長工学に寄与するところ大である。よって本論文は博士（工学）の学位論文に値するものと認める。

氏 名 (本籍) 有 馬 博 史 (鹿児島県)
 学 位 記 番 号 総理工博甲第313号
 学位授与の日附 平成11年3月25日
 学位論文題目 遷移重力場における熱・物質移動現象に関する研究
 論文調査委員
 (主 査) 九州大学 教授 今 石 宣 之
 (副 査) 〃 〃 藤 井 丕 夫
 〃 〃 〃 清 水 昭 比 古
 〃 〃 〃 助 教 授 佐 藤 恒 之

論文内容の要旨

微小重力場では、無対流、浮遊、無沈降、無静圧等の環境が得られる。これらの利点を生かして材料科学、流体科学、燃焼、生命科学等の様々な実験が1960年代から行われている。微小重力実験を行う施設には、短時間微小重力施設である落下塔、航空機、宇宙空間の実験施設である回収カプセル、フリーフライヤー、小型ロケット、スペースシャトル、また近い将来完成す

る宇宙ステーションなどがある。これらの微小重力実験施設は、微小重力保持時間については数秒単位から数ヶ月、数年と大きく異なり、また重力レベルも $10^{-2}G \sim 10^{-6}G$ と幅広い。

実験の目的、および現象に応じてその必要とする微小重力保持時間は異なる。例えば、燃焼実験のように、ほとんど瞬間的に実験が完了してしまうものもあれば、タンパク質の結晶成長では数ヶ月オーダーの時間を必要とする場合がある。

ところで、宇宙実験は、実験機会が得にくく、一般に高額である。そのため、長時間の宇宙実験施設を用いて実験を行おうとすれば、地上において予備実験を繰り返し、微小重力下で想定される現象を考慮しつつ、実験準備を進めなければならない。落下塔、航空機といった短時間微小重力実験施設の大きな目的の一つに、これらを利用して宇宙実験に対する予備実験を行い、実験方法や条件を選定することが挙げられる。

我々が微小重力実験という場合、純粋な微小重力環境下、すなわち定常微小重力場において現象の観察を行うことを思い浮かべる。長時間の宇宙空間の実験では、これが可能である。しかし、短時間の微小重力実験の場合は、現象や系に依存する。例えば、落下塔においては、地上重力（1 G）から微小重力（ $10^{-3} \sim 10^{-5}G$ ）に瞬時に重力場が変化するステップ状の重力変動場、また、航空機ではパラボリックフライトによって $1G \rightarrow 2G \rightarrow \mu G \rightarrow 1G$ といった時間的に重力が変動する連続的の重力変動場において実験を行うことになる。このような場合、実験対象の諸現象が、重力の変動による非定常現象を伴い遷移し、やがて微小重力下での定常状態に落ち着こうとする。しかし短時間であるため、現象が微小重力下の定常状態に達しない可能性が出てくる。したがって、短時間微小重力実験施設を用いた実験の解析には、重力加速度が時間的に変動する場での諸現象の遷移過程の理解が重要である。特に材料製造プロセスに関連した流体現象を扱う場合、流動・伝熱・物質移動、また反応が絡み合っているために、現象は複雑であり、このような場合数値解析による流動・伝熱・物質移動機構の過渡現象の理解が必要となる。

短時間微小重力実験を有効に利用するためには、これらの遷移に要する時間スケールの定量的評価や、過渡期間内の現象の理解が重要である。しかし、これまで遷移重力場における現象の解析を系統的に行った研究例は見当たらない。本研究では、実験系として密封型および流通型の2種類の装置を使って、異なる短時間微小重力環境下で流動場、温度場の過渡現象の可視化による観察、濃度場のガス分析器による測定を行い、また、数値計算による解析結果との比較検討を行った。

以上、本論文は重力が時間的に変化する場での装置内の流動・伝熱・物質移動の過渡現象について詳細に検討することを目的とし、実験および理論解析を行い、その成果をまとめたものであり、6章から構成されている。

第1章では、序章として本研究の背景、意義及び目的について述べるとともに、微小重力及び変動重力場で生じる過渡現象について従来の研究を総括し、本研究の必要性を示した。

第2章では、今回実験に使用した落下塔や航空機などの微小重力実験施設の概要や施設に特有な重力レベルの時間的な変化特性を説明した。

第3章では、ステップ状変動重力場における、微小円柱加熱部を有する密閉型容器内の、気相内熱流動現象についての実験および数値解析を行った。実験では、マイケルソン型干渉計による、温度場の可視化実験を行い、ステップ状重力変化の発生から、 μG での定常状態に達するまでの温度場の遷移には、10数秒の遷移時間が必要であることを示した。また、ガス種を変えて行った実験から、熱伝導度の違いにより遷移時間が異なることが分かった。温度場の可視化実験結果との比較および、現象の定量的な解析のため、2次元円筒モデルを使った非定常数値解析を行った。数値計算結果は、実験値を良好に表した。また、過渡現象および遷移時間に及ぼす装置寸法の影響を考察するとともに、遷移時間の推算法を提案した。

第4章では、ステップ状重力変化に対する流通型装置内の熱流動過渡特性を解析した。実験では、マイケルソン型干渉計を用い、流通系の温度場の可視化を行った。遷移時間に及ぼす、ガス種やガス流量の影響を明らかにした。現象の定量的な解析のために3次元非定常の数値解析を行った。可視化実験結果と計算より得られた温度分布から算出した干渉縞との比較を行い、計算結果が実験結果を良好に現していることを確認した。一方、この章では地上重力場における矩形流路内に発生する振動流について実験および数値計算も併せて行い、発生機構に関する簡単な考察を行った。

第5章では、航空機のパラボリックフライトにより実現される連続重力変動場における熱流動・拡散現象の解析を行った。部分加熱された矩形流路内の熱拡散現象について四重極分析計を使った濃度場の測定実験を行った。1G下で流れ形態が異なる2成分混合ガス系について、1Gおよび μG 下で実験を行い、濃度分布の比較を行った。 μG 下では強制対流場における熱拡散現象について考察を行った。また、数値計算結果と、航空機実験で得られた濃度測定値との比較を行い、いずれの条件においても定量的に一致することが分かった。

第6章は、本論文の総括である。

論文調査の要旨

国際宇宙ステーションの実現を目前に控え、微小重力環境下での移動現象や流体界面の挙動に関する研究が進められている。長時間微小重力環境下での実験の準備には、通常重力(1G)下での実験や数値シミュレーションのみならず、落下塔や小型航空機実験など、短時間微小重力実験施設を利用した検討が数多く実施される。これらの短時間微小重力実験の結果を正確に理解するためには、重力加速度の値が時間とともに変化する場における熱流動現象や物質移動現象の遷移挙動を正確に評価しておく必要がある。しかし、これまでこの分野の研究例は少なく、実験や数値解析による検討が求められている。

本論文で著者はまず、密閉容器の中央に小型円筒状ヒータを設置した実験装置を落下塔に積み、定温度加熱したヒータ周囲の気体の自然対流を1G下での定常状態に到達させた後に落下させ、瞬間的に 10^{-5}G にまで重力加速度を減少させた後の温度場の遷移挙動を干渉計で観察している。気体種を窒素、アルゴン、クリプトンとし、充填圧力を1~2atmと変化させている。一方、軸対称を仮定して気体の保存方程式を非定常数値解析した結果と観察結果とを比較し、気体の運動はG値の減少とともに急速に減衰するが、完全に停止するには数秒程度の時間を要すること、停止時間は容器の大きさ、気体種、圧力、ヒータ温度などによって変化すること、ヒータ周囲の気体の自然対流の減衰により気体中の熱移動は非定常熱伝導支配へと遷移することを明らかにしている。ヒータ表面での熱伝達率は、1G下での定常値から微小重力下での伝導伝熱による定常値にまで減少する。著者はまずその変化が50%進行するのに必要な時間を推算する経験式を提案し、その時間は気体の物性値や温度差にのみ依存し、容器サイズには依存しないことを示している。一方、その変化が99%進行するのに要する時間は、容器半径および気体の温度拡散率を基準とするフーリエ数(Fo)の値が1.0となる時間として整理されることを見出ししている。

次に著者は、底面の一部を加熱した矩形流路内気体の共存対流が、落下塔で瞬間的に重力加速度が減少した後どのように変化するかを、加熱面近傍の温度分布の干渉計観測により検討している。観測結果および3次元非定常数値解析結果から、流通系で1G下の定常状態から微小重力下の定常状態へ遷移するのに必要な時間は、流路高さの1/2の値を代表長さにとって、 $Fo=1.0$ で大略推算できることを明らかにしている。また、従来このような流路内の派生流を縦渦、横渦と

その共存状態、の 3 形態に分類していたが、1 G 下の限定された条件下で振動流が発生することを実験的に見出し、その振動流の空間構造とその時間変化を 3 次元非定常数値解析で明らかにしている。

著者はさらに、同様な矩形流路内に混合気体を供給した場合に、加熱部での大きな温度勾配によって生じる熱拡散分離現象に関する実験的・数値解析的検討を行っている。1 G 下では自然対流による混合作用のため熱拡散分離度が低減し、微小重力下では自然対流の停止により、分離度が增大することが予想される。そこで、前章と同様な矩形流路に He-SF₆ あるいは Ne-SF₆ 2 成分混合気体を供給し、SF₆ の濃度分布を質量分析計で測定している。実験装置を小形航空機に搭載し、パラボリック飛行中の連続的な重力加速度の変化に伴う濃度の経時変化を測定した結果と数値解析結果を比較検討し、重力加速度の低下による自然対流の停止によって熱拡散分離度が增大することを実験的に確認している。これらの実験結果は数値解析と良好に一致しており、熱拡散分離のシミュレーション手法も確立されたと判断できる。なお、本実験に用いた、ターボ分子ポンプ排気システムと組み合わせた四重極質量分析計の航空機搭載は国内初の試みであり、排気系の取り扱い法、四重極電極の配置法など、今後の航空機実験に有用な技術情報も記述されている。

以上要するに、本論文は、自然対流あるいは自然対流と強制対流の共存対流について、重力加速度が時間的に変化する場における熱移動特性や熱拡散分離等の物質移動特性の遷移挙動を明らかにし、短時間微小重力実験施設の利用に関する基礎的理解を深め、長時間微小重力実験時の諸現象についても定量的な考察を行ったもので、熱工学、微小重力科学に寄与するところ大である。よって本論文は博士（工学）の学位論文に値するものと認める。

氏名(本籍) 金 炳 勲 (韓国)
学位記番号 総理工博甲第314号
学位授与の日附 平成11年3月25日
学位論文題目 熱 CVD に関する反応工学的研究
論文調査委員

(主 査) 九州大学 教授 今 石 宣 之
(副 査) 〃 〃 尾 添 紘 之
〃 〃 〃 諸 岡 成 治

論文内容の要旨

本論文では、ULSI (Ultra Large Scale Integrated) 多層配線工程 (プロセス) において極めて重要なもの

となっているタングステン (W) 膜やシリカ (SiO₂) 膜に関して反応工学的立場からそれぞれの CVD (Chemical Vapor Deposition) 過程の解析を試みた。Triethoxysilane (TRIES) /酸素 (O₂) を原料とする SiO₂ の熱 CVD においてこれまでの研究例がないため様々な実験条件での成膜特性を調べた。また、マイクロレンチ上の膜の形状や反応管内の成膜速度分布などの結果をもとに反応のモデル化を試みた。六フッ化タングステン (WF₆) /水素 (H₂) 系の熱 CVD は、これまで様々な研究が行われているが、W膜の用途として最も重要なカバレッジの定量的予想が無かったのでシミュレーション法の開発を行った。簡易非線形表面反応モデルを用いて、モデル中の速度パラメータの決定を行い、小型円管型反応器内の成膜速度のシミュレーション結果を実験結果と比較検討した。

第 2 章では、CVD 反応についてモデル解析するためにまず簡単な反応モデルを構築した。次に秋山らが開発した線形反応に対応したマイクロレンチ上のカバレッジ形状のシミュレーション方法及び表面反応速度の情報を得る手法について説明した。さらに円筒型反応管内の成膜速度分布のシミュレーションから気相内の化学反応速度や物質移動速度を解析する手法について説明する。しかし、これらの既往の手法は化学反応速度が濃度に比例する線形反応系のみに対応できる手法であり W-CVD のような非線形表面反応を持つ CVD 系には適用できない。そこで、本章では W-CVD に対応できるように非線形表面反応を考慮したマイクロレンチ上のカバレッジ及び反応管内のマクロスケールの成膜速度分布のシミュレーションアルゴリズムを開発した。

第 3 章では、TRIES/O₂ 熱 CVD について様々な成膜条件 (成膜温度、原料濃度、滞留時間、全圧力) で、成膜実験を行うことより、各成膜条件に対するカバレッジや成膜速度分布の変化を体系的にまとめることができた。線形反応に対応した解析方法で表面拡散等を無視してステップカバレッジをシミュレーションすると、反応温度が上昇するほど、表面反応速度定数が減少するという負の活性化エネルギーを持つような結果が得られた。また、従来の線形反応のモデル (原料→中間体→固体膜) ではマイクロレンチ内のカバレッジや円管型反応器内の成膜速度分布が定量的に説明できなかった。Q-Mass を使用して反応管出口でのガスを分析した結果、原料 (TRIES) が縮重合した 2 量体、3 量体などの分子量が大きい中間体の存在を確認した。実験で得られた結果並びにシミュレーションとの比較により、TRIES/O₂ 熱 CVD 系は、原料 (TRIES) が気相中で縮重合し、その高重合前駆体が表面へ拡散して SiO₂ 膜になるという縮重合反応モデルが考えられ

る。今後、更に表面拡散、気相での重合反応を考慮した解析などが必要である。

第4章では、 WF_6 を原料として H_2 を還元剤とする熱CVDによるWの成膜実験および反応解析を行なった。 WF_6 が成膜面に吸着して、表面上で反応してW膜になるという簡単な非線形表面反応モデルを採用して、同モデル中に含まれる未知の速度パラメータを一意に決定する方法を提案した。即ち、極低濃度でのカバレッジ形状から吸着速度定数 (k_a)、高濃度の成膜速度から膜化速度定数 (k_s) を定めた。第2章で提案した非線形表面反応に対応できるカバレッジのシミュレーションプログラムを用いて任意条件下のW-熱CVDのカバレッジの解析を行った。実験結果とシミュレーション結果は定量的に良く一致した。反応管内の成膜速度分布のシミュレーションは実験結果を定量的に良く説明出来た。但し、厳密には H_2 濃度の反応管内での分布を考慮する必要がある。本章の結果は、ULSI製造において最も深刻な問題として取り上げられている埋め込みの問題（トレンチやビアホール）に対する応用ができる。つまり、トレンチ上の膜成長を定量的に予測できるシミュレーションを行うことによって埋め込みができる最適条件（原料の濃度や成膜温度）の探索が可能になった。また、他の非線形反応系にも本章で行った解析およびシミュレーション手法は応用可能である。

本論文では、半導体産業における最も重要な素材として絶縁膜 (SiO_2)、配線膜 (W) のCVDの反応工学的解析を行うことを目的として研究を行った。実験とシミュレーションを併用することで反応過程について様々な知見を得た。

論文調査の要旨

CVD (Chemical Vapor Deposition: 化学蒸着法) は薄膜や微粒子の製造に対する基盤技術として広い産業分野で応用されている。しかし、その装置設計や操作条件の最適化は未だ確立されておらず、勘と経験に頼らざるを得ない状況にある。成膜技術の向上、効率的な装置設計と最適化のためには、CVDの反応工学的解析を進め、熱・流れ・拡散等の移動現象論と組み合わせた定量的な解析・設計手法の確立が強く望まれている。IC産業等においては酸化物や半導体、金属等各種の膜のCVDが利用されており、それぞれのCVDについての反応解析が必要である。たとえば、熱CVDにおいても、複雑な気相反応、非線形表面反応等を含む場合が多く、そのような場合の問題点の明確化と強力な解析手法の開発が必要不可欠である。

本研究で著者は、まず絶縁膜などに多用される SiO_2 薄膜を、トリエトキシシラン ($SiH(OC_2H_5)_3$:

TRIES) と酸素を反応物とする熱CVD系について検討している。ホットウォール管型反応器を用い、操作圧力0.1~13kPa、反応温度473~1173Kで実験を行い、管内の成膜速度分布、反応管内に設置したシリコンチップ上のマイクロトレンチ（長さ3mm、開口幅0.1~5 μm 、深さ5 μm 程度の微細な溝）上の膜厚分布と膜特性等を計測し、OH基や有機官能基を含まない SiO_2 膜を得るためには873K以上の高温操作が必要であることを見出ししている。マイクロトレンチ上の膜厚分布を、モンテカルロ法による膜形状シミュレーションによって解析した結果、負の活性化エネルギーを有する表面反応速度定数を得たが、これは、反応管全体のマクロな成膜速度の温度依存性と矛盾している。著者はこの原因を、既往のテトラエトキシシラン ($Si(OC_2H_5)_4$: TEOS) - 酸素系熱CVDと同様に、TRIESが気相中で縮重合した分子量の大きい中間体が形成され固体壁に拡散付着した後、若干の流動性を示しつつ熱分解して SiO_2 を形成するためと推定している。流動性を持つ場合、マイクロトレンチ壁への拡散フラックスの分布は、測定されるマイクロトレンチ上の固体膜の形状と一致せず、両者の一致を前提とする形状シミュレーションが破綻したと説明している。このことは、著者が行った反応器出口ガスの質量分析結果に、TRIESの2量体や3量体が検出されたことから裏付けられている。TRIESやTEOSにおける流動性を考慮した形状シミュレーションの開発の必要性を示したが、その実現には至って居らず、将来の課題として残されている。

次に著者は、IC類の層間配線等に多用されているタングステン薄膜の熱CVDに関する実験的・解析的検討を行っている。六フッ化タングステン (WF_6) - 水素系熱CVDを取りあげ、ホットウォール管型反応器を用い、操作圧力約11kPa、反応温度623~823K、入り口 WF_6 モル分率0.00037~0.03、入り口水素モル分率0.07~0.29（アルゴンでバランス）の範囲で実験している。マクロ成膜速度は WF_6 濃度に強い非線形依存性を示し、Langmuir型表面反応律速の可能性が示唆されたため、既往の表面反応モデルを応用し、その速度式中に含まれる2個の速度定数、表面反応速度係数 k_s と吸着速度係数 k_a を実験結果から決定している。この時、マイクロトレンチ上の膜厚分布からパラメータの値を決定する新しい方法を提唱している。すなわち、高 WF_6 濃度の実験結果から直接 k_s を求め、低濃度域でのマイクロトレンチ上の膜厚分布の形状シミュレーションから k_a を決定する方法である。推算精度の低い反応器内の物質移動係数から算出した界面濃度と実験的に定めた成膜速度から k_a を求める既往の方法に比べ、表面濃度の絶対値を必要としない本

法の利点が明確に示されている。このようにして決定した非線形表面反応速度式を用い、任意 WF_6 濃度下でのマイクロレンチ内成膜形状をシミュレーションする手法を提案している。このシミュレーションは、試行法を伴うため若干計算時間を必要とするものの、任意の非線形表面反応系に対して適用可能であると期待される方法で、 WF_6 -水素系熱 CVD に対しても全ての濃度範囲で実験で得られた膜形状をほぼ定量的に再現したことから、その有効性が確認されている。この研究により、微細な孔をタングステン金属で完全に埋め込むための操作条件を予測することが初めて可能になったと評価される。

以上要するに、著者は、 SiO_2 薄膜およびタングステン金属膜の熱 CVD について、実験および解析を行い、表面反応のモデル化と解析手法における課題の明確化と新手法の開発ならびに非線形表面反応を伴う CVD 系でのマイクロレンチ上の膜厚分布のシミュレーション法の開発などを行っており、反応工学に寄与するところ大である。よって本論文は博士（工学）の学位論文に値するものと認める。



氏 名 (本籍) 内 田 孝 紀 (熊本県)
 学 位 記 番 号 総理工博甲第315号
 学位授与の日附 平成11年3月25日
 学位論文題目 2次元丘陵地形を過ぎる安定成層流の数値解析

論文調査委員

(主 査) 九州大学 教授 大 屋 裕 二
 (副 査) 〃 〃 本 地 弘 之
 〃 〃 中 島 秀 紀

論文内容の要旨

密度の異なる水平な流体層が鉛直方向に重なり合ってきた流れは密度成層流と呼ばれ、大気境界層内の流れはその代表例である。特に夜間などに現れる接地逆転層内の流れは上空に行くほど密度が小さくなる安定成層流である。この安定成層流が地形を過ぎる場合には、浮力の効果が顕著になり様々な流動現象や波動現象が出現する。地形上流ではブロッキングの発生とじょう乱波動の伝播、地形下流では風下波やおろし風の発生がその良い例である。これらの現象は弱風時あるいは強風時の大気環境問題として広く我々の日常生活と関わっている。例えば近年、火力発電所などの各種プラントが複雑地形周辺に数多く建設され、大気環境評価が実施されている。このとき弱風時に煙突から排出された大気汚染物質の移流や拡散は、ブロッキン

グや迂回流などの強安定成層状態に特有な流れと密接な関連が指摘されている。一方、大振幅の風下波やその碎波は航空機の安全運行に重大な影響を与え、おろし風は時として地上に強風災害をもたらす。以上から、局所的な地形や複雑地形を過ぎる安定成層した大気流れの特性を予測し把握することは、大気環境保全、航空機運輸、自然災害対策など工学的にも社会的にも非常に重要なことである。

本研究では大気境界層中に現れる密度成層流の最も基本的な状況である 2 次元孤立地形を過ぎる安定成層流を考える。この際、上空には境界を設けて有限深さ流路とする。これは実際の大气現象では上空に内部重力波を反射するような強い逆転層などが形成されている状況に対応する。線形理論によると、この状況では流路深さと密度成層の強さに対応した離散的な内部重力波の鉛直モードが存在する。また同時に主流方向に波長無限大の columnar disturbance と呼ばれる内部重力波が $(K/n-1)U$ の速度で地形上流へ伝播することが知られている。ここで、 K は無次元成層パラメータで $K = NH/\pi U$ 、 N はブラントパイサラ振動数、 H は流路深さ、 U は地形への一様近寄り流速、 n はモード数である。本研究では $0 \leq K \leq 1$ の成層状態を弱安定成層レジームと呼び、 $1 < K \leq 2$ の成層状態を強安定成層レジームと呼ぶ。有限深さ流路の 2 次元地形を過ぎる安定成層流の研究は、理論的研究、実験的研究、数値的研究から様々な知見が見い出されている。その中で現在注目を集めている現象は、強安定成層レジーム ($1 < K \leq 2$) に出現する地形周囲流の周期的な非定常性である。この現象は最近に至って密度成層水槽を用いた室内実験において初めて確認された。同様な現象は数値的研究においても報告されているが、それらのほとんどは低レイノルズ数の計算 ($Re \leq 100$) と非粘性流体の計算である。また、そのメカニズムに関しても種々の議論があるが未だ不明な点も多い。そこで本研究では有限深さ流路の 2 次元丘陵地形を過ぎる安定成層流に関して、広範囲のレイノルズ数で差分解析を行い、地形周囲流の系統的かつ詳細な検討を行った。各章の内容は以下に示す通りである。

第 1 章は序論であり、本研究の背景、有限深さを有する安定成層流の特性、過去の研究の概要、本研究の目的と方法について述べた。

第 2 章、第 3 章ではレイノルズ数 $Re = 20, 100, 2000, 10^5$ あるいは非粘性流体、ブロッケージ比 $H/h = 6, 10$ 、幾つかの地形形状パラメータに対して DNS と LES を行った。DNS では数値的不安定を回避し、かつ高精度な数値解を得るために多方向差分法を採用し、流入流出条件を検討した。LES では DNS の改良に加え、従来の SGS モデルの欠点を克服するモデル

として現在最も注目されているダイナミック SGS モデルを安定成層流に拡張した。これらのシミュレーションでは過去の実験的研究や数値的研究と同様な境界条件を設定した。すなわち、丘陵地形の表面にのみ滑り無し条件を課し、地形を除く上流と下流の地面上と流路の上部境界上には滑り条件を課した。これは地形以外の境界上に発達する境界層の影響を避け、より単純化した状況にある columnar disturbance や風下波の挙動について調べるためである。この境界条件をケース 1 と称した。特に強安定成層レジーム ($1 < K \leq 2$) に出現する地形周囲流の非定常性と columnar disturbance の挙動との関係に注目し、このメカニズムについて論じた。1 次モードの columnar disturbance が卓越する $K = 1.25, 1.5$ では、地形周囲流の周期的な非定常性が発生し継続することを示した。この地形周囲流の非定常性のメカニズムは、強弱の周期性を有し地形上流へ一つの渦のように放出される 1 次モードの columnar disturbance に伴い、地形のすぐ前方の近寄り流れが周期的に変化する結果生じることを明らかにした。またレイノルズ数、地形形状、ブロックage 比 H/h などの非線形性を強める効果が、1 次モードの columnar disturbance の地形上流への放出周期に強く影響し、これに伴い地形周囲流の周期性にも変化が生じることを見出した。また $K = 1.75, 2$ では時間の経過とともに 1 次モードの columnar disturbance は消滅し、代わって 2 次モードの columnar disturbance が支配的になることを示した。これに伴い地形周囲流は流路深さ中央の水平軸に対して対称性を示し、その結果ほぼ定常なフローパターンになることを見出した。

第 4 章、第 5 章では 2 次元丘陵地形の周辺流れに関して、より現実に近い状況を検討するために地面上に滑り無し条件を課した場合について $Re = 2000$, $H/h = 6$ で DNS を試みた。この状況では丘陵地形を過ぎる流れは非定常な剥離・再付着現象が支配的になり、地形背後の剥離泡からの大規模渦の放出が生じ、地形後流は複雑な様相を呈する。まず第 4 章では地形上流の地面上に発達する境界層の影響を考慮しない議論を行った。すなわち、地形上流は滑り条件とし、丘陵地形の表面と地形下流の地面上にのみ滑り無し条件を課した。この境界条件をケース 2 と称した。特に地形背後の非定常な剥離・再付着現象に対する安定成層の効果、強安定成層レジーム ($1 < K \leq 2$) に出現する地形周囲流の非定常性と columnar disturbance の挙動との関係に注目し、これらの流れ特性およびメカニズムについて論じた。弱安定成層レジームの範囲である $K = 0.5, 0.8$ において、地形のすぐ下流では安定成層の効果は明確に現れないが、地形のある程度下流では

流下する大規模渦の抑制が見られることを示した。 $K = 1$ からは長波長の風下波が形成され、結果として地形背後の剥離泡からの大規模渦の放出が抑制されることを示した。さらに強安定成層レジームの範囲である $K = 1.25$ では、長波長の風下波はほぼ定常的な状態を呈することを示した。しかし、 $K \geq 1.5$ では滑り条件を課したケース 1 と同様、地形周囲流に非定常性が出現し、そのメカニズムもケース 1 と同様であることを明らかにした。次に第 5 章では $K = 0$ (非成層流) と地形周囲流の非定常性が顕著に観察された $K = 1.5$ の両ケースに対して、地面上全てに滑り無し条件を課して計算を行った。この境界条件をケース 3 と称した。丘陵地形への長いアプローチにより地面境界層は十分に発達し、地形はこの境界層中に埋没する状態になった。しかし、 $K = 0$ (非成層流)、 1.5 の両ケースともに、地形上流に滑り条件を課したケース 2 とほぼ同様なフローパターンを呈し、基本的な流れ特性およびメカニズムは同じであることを示した。

第 6 章は全体をまとめた結論とした。

論文調査の要旨

密度の異なる流体層が鉛直方向に重なり合ってきた流れは密度成層流と呼ばれ、大気境界層内の流れはその代表例である。特に夜間などに現れる接地逆転層内の流れは上空に行くほど密度が小さくなる安定成層流である。この安定成層流が地形を過ぎる場合には、浮力の効果が顕著になり様々な流動現象や波動現象が出現する。

本研究は、大気境界層中に現れる密度成層流の基本的な状況である 2 次元丘陵地形を過ぎる安定成層流に関して、広範囲の成層度やレイノルズ数、種々の地面境界条件に対して差分法を用いた数値解析を行い、地形周囲流の系統的かつ詳細な検討を行ったものである。この際、上空には境界を設けて有限深さ流路としている。有限深さ流路内の 2 次元地形を過ぎる安定成層流の研究は、理論的研究、実験的研究、数値的研究から様々な知見が見い出されている。その中で現在注目を集めている現象は、強安定成層流れ ($1 < K \leq 2$ 、但し、 K は成層度を示す無次元パラメータ) に出現する地形周囲流の周期的な非定常性である。同様な現象は数値的研究においても報告されているが、それらのほとんどは低レイノルズ数の計算 ($Re \leq 100$) と非粘性流体の計算である。また、その発生機構に関しても種々の議論があるが未だ不明な点も多い。本研究では地形周辺流れの可視化と地形の抗力係数の時間変化などの解析を行い、丘陵地形周辺に出現する非定常流れの発生機構の解明を試みている。

まず、より単純化した状況にある地形周囲流の挙動

について調べるために、丘陵地形の表面にのみ滑り無し条件を課して直接数値シミュレーション (DNS) とラージエディシミュレーション (LES) を行っている。この際、地形を除く上流と下流の地面上と流路の上部境界上には滑り条件を課している。特に強安定成層流れ ($1 < K \leq 2$) に出現する地形周囲流の非定常性が地形上流へ伝播する columnar disturbance (カラム状擾乱) の挙動とどのように関連しているかを論じている。この数値解析により以下の結果が得られた。

1) 1次モードの columnar disturbance が卓越する $K=1.25, 1.5$ では、地形周囲流の周期的な非定常性が発生し、継続することを示した。この地形周囲流の非定常性は強弱の周期性を有し、地形上流へ一つの渦のように放出される 1次モードの columnar disturbance に伴い、地形のすぐ前方の近寄り流れが周期的に変化する結果生じることを明らかにした。

2) 流れの非線形性に関連する、レイノルズ数、地形のなだらかさを示すパラメータ、流路深さと地形高さとのプロクージュ比、などの効果が、1次モードの columnar disturbance の地形上流への放出周期に強く影響し、これに伴い地形周囲流の周期性にも変化が生じることを見出した。

3) $K=1.75, 2$ では時間の経過とともに 1次モードの columnar disturbance は消滅し、代わって 2次モードの columnar disturbance が支配的になることを示した。これに伴い地形周囲流は流路深さ中央の水平軸に対して対称性を示し、結果としてほぼ定常な流れパターンになることを見出した。

次に、より現実に近い状況を検討するために、地面上に滑り無し条件を課した場合について DNS を試みている。まず地形上流の地面上に発達する境界層の影響を考慮しない議論を行うために、地形上流は滑り条件とし、丘陵地形の表面と地形下流の地面上にのみ滑り無し条件を課している。特に地形背後の非定常な剥離・再付着現象に対する安定成層の効果、および強安定成層流れ ($1 < K \leq 2$) に出現する地形周囲流の非定常性と columnar disturbance の挙動との関係を論じている。この数値解析により以下の結果が得られた。

1) 弱安定成層流れ ($0 < K \leq 1$) の範囲である $K=0.5, 0.8$ において、地形のすぐ下流では安定成層の効果は明確に現れないが、地形のある程度下流では流下する大規模渦の抑制が見られることを示した。

2) $K \geq 1$ では長波長の風下波が形成され、結果として地形背後の剥離泡からの大規模渦の放出が抑制されることを示した。

3) 強安定成層流れ ($1 < K \leq 2$) の範囲である $K=1.25$ では、長波長の風下波はほぼ定在的な状態を呈することを示した。しかし、 $K \geq 1.5$ では地形上流と

下流地面上に滑り条件を課した場合と同様、地形周囲流に非定常性が出現し、その発生機構も滑り条件を課した場合と同様であることを明らかにした。

4) 地面上全てに滑り無し条件を課した $K=0$ の非成層流と $K=1.5$ の強安定成層流れでは、丘陵地形に至る長い上流域により地面境界層は十分に発達し、地形はこの境界層中に埋没する状態になった。しかし、 $K=0$ の非成層流と $K=1.5$ の強安定成層流れとともに、地形上流に滑り条件を課した場合とほぼ同様な流れパターンを呈し、基本的な流れ特性は同じであることを示した。

以上から、本論文は有限深さ流路内の 2次元丘陵地形を過ぎる安定成層流の挙動を明らかにし、特に丘陵地形周辺に出現する非定常な流れの発生機構を解明した。これらの成果は環境流体力学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士 (工学) の学位論文に値するものと認める。

氏 名 (本籍) 瀬 藤 聡 (東京都)
 学 位 記 番 号 総理工博甲第316号
 学位授与の日附 平成11年 3月25日
 学位論文題目 ウェーブレット解析による海洋変動の変調に関する研究

論文調査委員

(主 査) 九州大学 教授 今 脇 資 郎
 (副 査) 〃 〃 和 方 吉 信
 〃 〃 鷯 野 伊 津 志
 〃 〃 助 教 授 Alexander Gri-
 gorievich Ost-
 rovskii

論文内容の要旨

近年発達してきたウェーブレット解析と呼ばれる時間周波数解析の手法を用いて、海洋の長周期変動の変調の検出に関する研究を行った。ウェーブレット解析はウェーブレット変換という積分変換を利用した解析法であるが、積分核の関数の選択に任意性があるため、それによって解析結果が異なる可能性がある。大きく分けて連続ウェーブレット解析と離散ウェーブレット解析があるが、従来それらの長所と短所の比較は十分になされていない。本論文では両者の性質を試験信号などを用いて詳細に調べ、それらの特徴を整理した。次に、離散ウェーブレット解析を南大洋の過去約20年間の週平均海面水温データに適用した。南極周辺海域には南極周極波と呼ばれる 4~5年周期の波動が存在するが、この波動が1993年頃を境に変質していること

が示された。最後に、連続ウェーブレット解析を太平洋赤道域の過去約50年間の海面水温と海上東西風の月平均データに適用した。同海域には ENSO (エルニーニョと南方振動) と呼ばれる約4年周期の変動と年周期の変動が卓越していることが知られているが、それらの変動が1970年代後半を境に、時間的にも空間的にも変化していることが示された。

本論文はこれらの研究成果をまとめたものであり、5章で構成される。

第1章では、本研究の目的を述べるとともに、ウェーブレット解析の概要を概観した。

第2章では、時間周波数解析の方法としてウェーブレット解析の特徴を調べた。ウェーブレット変換は時間的に局在する関数を用いているため、周波数強度を時間局所的に調べることができる。積分核の関数に含まれるパラメータの選び方に自由度があり、パラメータが連続的な連続ウェーブレット変換と、それが離散的な離散ウェーブレット変換に分類され、さらに離散ウェーブレット変換は直交関数系と非直交関数系に分類される。本研究では連続ウェーブレット変換および離散直交ウェーブレット変換で提案されている関数の特徴を調べた。次にいくつかの試験信号について連続ウェーブレット変換と離散直交ウェーブレット変換による結果を比較した。Meyerの直交関数を用いた離散直交ウェーブレット変換では離散化のために解像度に制限が生じ、周期や振幅の変化が細かくは表現されないことが再確認された。

第3章では、離散ウェーブレット変換を南大洋の週平均海面水温データに適用した。過去の研究から南極大陸の周辺海域には、経度で約180度の波長を持ち東向きに約7 cm/sの位相速度で伝播する、南極周極波と呼ばれる4～5年周期の海面水温変動が存在することが知られている。本研究では可能な限り最近までのデータを用いてその再解析を行い、この変動の特徴が1992～1994年に変化したことを見出した。その時、インド洋南部にあった大規模な正の海面水温偏差の伝播速度が東西で異なったために分離し、南極大陸の周囲をとりまく海面水温偏差の波動は二波から三波になった。また、南太平洋の中・高経度域には、エルニーニョの発生と共に正の海面水温偏差が現れることが多いが、1993年のエルニーニョ時にはそれが明瞭には見られなかった。

第4章では、連続ウェーブレット変換を太平洋赤道域の海面水温と海上東西風の月平均データに適用した。同海域では特に ENSO 周期の変動と年周期の変動が大きく、それらが1980年頃を境に変化したことが報告されているが、振幅や周期の変化、すなわち変動の変調という立場から調べられたことはこれまでない。ウ

ェーブレット解析の結果、海面水温と東西風の ENSO 周期の変動は1970年代後半を境に変化していることが分かった。すなわち、ENSOの周期をもつ変動の強い海域は共に経度で10～20度ほど東に移り、変動の振幅が大きくなっていた。その典型的な周期は1970年代には約40ヶ月であるのに対し、1980年代には約48～52ヶ月と長期化していた。これらの時・空間変化は経験直交関数解析と特異値分解解析による、亜熱帯海域を含むより広い海域についての解析によっても確認された。また過去の研究により、東部太平洋の海面水温の年周期変動は、エルニーニョ時に小さく、ラニーニョ時に大きいことが知られている。本研究で再解析した結果、この関係は1980年以降は明瞭には成立していないことが分かった。特に1983年と1992年のエルニーニョ時には海面水温の年周期変動は大きく1980年以前の関係とは異なっていることが示された。

第5章は総括であり、本研究で得られた成果をまとめると共に将来への展望を述べている。

論文調査の要旨

海洋や大気にはさまざまな周期の変動が存在しているが、それらの中の卓越した変動の周期を求める場合、通常、時系列データのフーリエ変換から周波数スペクトルを求めることが多い。しかし、フーリエ変換に用いられている三角関数は時間に関して一様なので、変動の周期や振幅が時間的に変化する現象、すなわち変調を伴った現象の時間的変化を正しく表現することはできない。このようなフーリエ変換の弱点を克服するものとして、ウェーブレット変換が1980年代に導入された。ウェーブレット変換は、積分核として時間的に局在する関数を用いているため、変動の周期や振幅を時間を追って記述することができる。この変換を用いた解析は、近年、理工学の様々な分野で利用されるようになってきたが、海洋学ではまだあまり利用されていない。その理由の一つは、積分核として用いる関数やそれに含まれるパラメータの選び方に自由度があり、具体的な解析法が必ずしも確立されていないためである。

海洋に生起する大規模な変動として、本論文では、南大洋の海面水温に現れる長周期の変動と、赤道太平洋の ENSO (El Nino/Southern Oscillation) を取り上げている。これまでの研究で、南極大陸の周辺海域には南極周極波と呼ばれる4～5年周期の海面水温変動が存在することが知られている。この変動は、緯度線に沿って地球を一周した長さを単位として波数2の成分が卓越しており、東向きに6～8 cm/sの位相速度で伝播するとされている。また ENSO は赤道太平洋域の代表的な大気海洋相互作用の一つとして知られて

おり、海面水温や海上東西風に大きなシグナルとして現れる。最近の研究で、ENSO 周期の変動の特性が長期的に変化していることが指摘されている。

本論文は、このような背景のもとに、まず、これまでに提案されている各種のウェーブレット変換の長所と短所を比較し、つぎに、南大洋および赤道太平洋の海洋気象観測データに適用してウェーブレット解析の有用性を示したものであり、以下のような研究成果を得ている。

(1) 海洋気象観測で得られた時系列データの時間・周波数解析の方法の一つとして、ウェーブレット解析の特徴を整理している。特に、連続ウェーブレット変換と離散直交ウェーブレット変換に関して、これまでに提案されている各種の代表的な変換の特徴を、具体的に試験信号を与えて比較している。その結果として、連続ウェーブレット変換は、与えられた変動の変調をかなり正確に表現できること、また離散直交ウェーブレット変換は、各成分についての定量的な記述をすることができるが、周期や振幅の変化を細かくは表現できないことを示している。

(2) 離散直交ウェーブレット変換を南大洋の週平均海面水温データに適用して、南極周極波の特性が 1992~1994 年に変化したことを明らかにしている。その時、インド洋南部にあった大規模な正の海面水温アノマリーの伝播速度が東西で異なったために分離し、南極周極波の波数が 2 から 3 になったこと、また、南太平洋の中・高緯度域には、エルニーニョの発生と同期して正の海面水温アノマリーが現れることが多いが、この時 (1993 年のエルニーニョ時) は、それが不明瞭であったことを示している。

(3) 連続ウェーブレット変換を太平洋赤道域の海面水温と海上東西風の月平均データに適用して、ENSO 周期の変動と年周期の変動の特性が 1970 年代後半を境に変化したことを明らかにしている。すなわち、ENSO 周期の変動の強い海域は、海面水温でも海上東西風でも、経度で約 20 度東に移ったこと、変動の振幅が大きくなったこと、また、その平均的な周期が約 40 ヶ月から約 50 ヶ月へと長期化したことを見出している。さらに、亜熱帯海域を含むより広い海域について、経験的直交関数解析と特異値分解解析を行い、これらの時間・空間変化を確認している。また、東部太平洋の海面水温の年周期変動は、エルニーニョ時に小さくラニーニャ時に大きいことが知られているが、この関係は 1980 年以降は明瞭には成立していないこと、特に 1983 年と 1992 年のエルニーニョ時には海面水温の年周期変動は逆に大きく、1980 年以前の関係とは異なっていることを見出している。

以上要するに、本論文は、これまでに提案されてい

る各種の代表的なウェーブレット変換の有用性と問題点を明らかにするとともに、離散直交ウェーブレット変換および連続ウェーブレット変換を南大洋および赤道太平洋の海洋気象観測データに適用して、それらの海域での海洋変動の変調の特性を明らかにしたもので、海洋物理学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士 (理学) の学位論文に値するものと認める。

氏名 (本籍) 長谷 英 昭 (石川県)
 学位記番号 総理工博甲第 317 号
 学位授与の日附 平成 11 年 3 月 25 日
 学位論文題目 The Current Structure of the
 Tsushima Warm Current along
 the Japanese Coast (日本沿岸に
 沿った対馬暖流の流動構造)

論文調査委員

(主 査) 九州大学 教授 尹 宗 煥
 (副 査) 〃 〃 竹 松 正 樹
 〃 〃 〃 鶴 野 伊 津 志

論文内容の要旨

対馬海峡を通過した対馬暖流のうち日本沿岸に沿って流れる沿岸分枝は、蛇行や渦を伴った強い変動によって特徴づけられている。これまで海洋観測や数値実験によって、この沿岸分枝の流動パターンやその力学的解釈について研究されてきたが、このような強い変動が原因となって、日本沿岸に沿った対馬暖流の流路はいまだ明らかになっていない。

本論文では、このような日本沿岸に沿って流れる対馬暖流の流動構造を明らかにするために、CTD・ADCP による現場海洋観測、27 年間のヒストリカルな水温データ、及び表層ドリフターの漂流軌跡 (Ishii and Michida, 1996; Lee *et al.*, 1997) の解析を基にして、以下に示す研究を行った。

最初に第一章では、日本海の地理学的・水理学的な紹介を行うとともに、日本海に流入後の対馬暖流の流路及びその流動構造に関連するこれまでの研究を概観し、本研究の目的を述べた。

第二章では、1995~1998 年の 6 月上旬に実施した若狭湾沖の CTD・ADCP による現場海洋観測について述べ、日本沿岸に沿う対馬暖流の流動構造について調べた。その際、陸棚域では潮流成分を無視できないという問題点を、ADCP 観測において 24 時間 50 分かけて 4 往復調査を実施することで、その測流結果から潮流成分を除去し解決した。この密度場観測及び流速場観測の結果、沿岸に沿った対馬暖流の分枝化 (第一及び

第二分枝)を確認した。第一分枝はこの4年間の観測すべてに見られ、それは若狭湾沖の200m以浅の等深線にしたがって北上していた。その最大流速は19~31cm/secであり、流路は沿岸から14~29kmの範囲に限られていた。

一方、第二分枝は陸棚縁に位置し、100m深の温度フロントと高い相関があることが分かった。しかしながら、第二分枝はその流軸に沿って渦を伴うため、4年間の現場観測すべてにはその流軸は明確に見られなかった。流軸は確認された1995年と1996年では、その最大流速は53~60cm/secであり、流軸の幅は43~56kmだった。

また、この章では ADCP 観測によって得られた日平均流を準拠流速として、密度場観測データから地衡流計算を行うことにより、対馬暖流の絶対的な地衡流速分布を求めた。この地衡流速分布と ADCP の日平均流速分布から、陸棚上の亜表層(150~300m深)に、約5cm/sec程度の流速を持つ南西向き亜表層反流を確認した。この亜表層反流の存在は、これまで数値実験(Yoon, 1991; 金と尹, 1994)で示唆されていた。

次に第三章では、表層漂流ブイの軌跡と、1963~1989年までの(27年間の)100m深における水温データの解析から、日本沿岸に沿った対馬暖流の平均流路を推定した。日本沿岸に沿った対馬暖流の分枝化は表層漂流ブイの軌跡からも見られた。第一分枝は一年を通じて存在し、対馬海峡東水道から200m深より浅い等深線にしたがって日本沿岸を北上し、津軽海峡まで達していた。その漂流ブイの若狭湾沖における移動速度は30~40cm/sで、第二章で示した現場観測における流速と比較的一致していた。

一方、対馬海峡西水道を通過した第二分枝は、能登半島の西側で多くの渦を伴い複雑な流路を示していた。その流路を明らかにするため、第二章で示した第二分枝と100m深の温度フロントとの強い相関関係から、27年間の100m深の水温分布を用いて第二分枝の変動について調べた。ここではより明確に流軸を表わすため水温の水平温度勾配を求め、その季節変動について調べた。その結果、対馬海峡西水道を通過した第二分枝は、対馬海峡から能登半島まで陸棚縁に沿って春から秋にかけ発達していた。その伝播速度は約7cm/secであった。

また最も強い水平温度勾配の最頻値分布から、第二分枝の27年間の平均流路を得た。それによると第二分枝は能登半島の西側では陸棚縁に沿って流れ、能登半島の北で離岸し、そのまま日本沿岸に沿って北上する流路をとっていた。それは表層漂流ブイの軌跡とよく一致していた。

それらの流動パターンから、第一分枝、第二分枝と

もに海底地形の傾斜に捕捉された海流であることが示唆され、前者は200m以浅の等深線に、後者は陸棚縁に沿って流れることが分かった。

最後に第四章は総括として、本研究で得られた成果をまとめた。

論文調査の要旨

対馬海峡を通過した対馬暖流のうち日本沿岸に沿って流れる沿岸分枝は、蛇行や渦を伴った強い変動によって特徴づけられている。しかし、これまで海洋観測や数値実験によって、この沿岸分枝の流動パターンやその力学的解釈について研究されてきたが、日本沿岸に沿った対馬暖流の流動構造の詳細はいまだ明らかになっていないのが現状である。

本論文では、CTD・ADCPによる現場海洋観測、27年間の既存水温データの解析及び表層漂流ブイの軌跡を基にして、日本沿岸に沿って流れる対馬暖流の流動構造を明らかにしたもので、以下の成果を得ている。

1. 1995~1998年の6月上旬に計4回実施された若狭湾沖のCTD・ADCPによる精密な現場海洋観測によって、若狭湾沖陸棚及び陸棚斜面上の対馬暖流の流動構造を明らかにした。これにより得られた重要な知見は次の通りである。

(1) 若狭湾沖陸棚及び陸棚斜面上の対馬暖流の二分枝化を確認した。第一分枝は陸棚上の200m以浅の束縛されながら等深線に平行に北東方向に流れ、その最大流速は19~31cm/sec、流域は沿岸から14~29kmの範囲に限られていた。この第一分枝は4回の観測すべてにおいて存在が確認された。

第二分枝は陸棚縁に位置し、100m深の温度フロントと高い相関があることが分かった。しかし、この分枝は不安定で流路に沿っての渦の発達に大きく左右され、4回の現場観測中の2回しか観測されなかった。流軸は確認された1995年と1996年では、その最大流速は53~60cm/secであり、流軸の幅は43~56kmであった。

(2) ADCP観測によって得られた日平均流を準拠流速として、密度場観測データから地衡流計算を行うことにより、陸棚上の亜表層(150~300m深)に約5cm/sec程度の流速を持つ南西向き亜表層反流を確認した。この亜表層反流の存在は、これまで数値実験で示唆されていたものである。

2. 表層漂流ブイの軌跡と1963~1989年までの27年間の100m深における水温データの解析から、日本沿岸に沿った対馬暖流の平均流路を推定した。これにより得られた重要な知見は次の通りである。

(1) 表層漂流ブイの軌跡から第一分枝が一年を通じて存在し、対馬海峡東水道から始まり200m深より

浅い等深線にしたがって日本沿岸を北上し、津軽海峡まで達していることが示された。一方、第二分枝は対馬海峡西水道から始まり、能登半島以西では陸棚縁及び陸棚斜面付近を多くの渦運動を伴いながら津軽海峡方面へ流れていく事が示された。

(2) 第二分枝と 100m 深の温度フロントとの強い相関関係があることから 27 年間の 100m 深の水温分布の解析を行い、その結果、第二分枝の発達是对馬海峡西水道付近から春に始まり、春から秋にかけて対馬海峡から能登半島まで陸棚縁に沿って伝播していくことが示された。その伝播速度は約 7 cm/sec であった。また最も強い水平温度勾配の最頻値分布から、第二分枝の 27 年間の平均流路を得た。それによると第二分枝は能登半島以西では陸棚縁に沿って流れ、能登半島の北で離岸し、そのまま日本沿岸に沿って北上する流路をとっていた。この流路は表層漂流ブイの軌跡とよく一致していた。

3. 対馬暖流の第一分枝は安定した海底地形制御流であり、第二分枝は能登半島以西では陸棚縁に束縛される不安定な海底地形制御流であるが、能登半島以東では海底地形の制御から解放されることがわかった。

以上要するに、本論文は、現場観測、既存水温データ解析、表層漂流ブイの軌跡の解析を通じて、日本沿岸沿いの対馬暖流が二分枝化していることを示し、対馬暖流の平均的流路についての三分枝説や蛇行説等の論争に決着を与えたもので、海洋物理学上寄与するところが大きい。よって本論文は博士（理学）の学位論文に値するものと認められた。

氏 名 (本籍) 廣 瀬 直 毅 (岡山県)
 学 位 記 番 号 総理工博甲第 318 号
 学位授与の日附 平成 11 年 3 月 25 日
 学位論文題目 Assimilation of Satellite Altimeter Data with Circulation Models of the Japan Sea (日本海循環モデルに対する衛星高度計データの同化)

論文調査委員

(主 査) 九州大学 教授 尹 宗 煥
 (副 査) 〃 〃 和 方 吉 信
 〃 〃 〃 鶴 野 伊 津 志

論文内容の要旨

日本海の現実的な海況を再現し、さらにその予報を可能にするため、数値モデルと観測データの結合、いわゆるデータ同化の研究を行った。近似カルマンフイ

ルターを用いた準最適同化により、海洋循環モデルと衛星海面高度計データとを力学的・統計的に満足するような海況を推定していく。海面高度変化には内部の密度・流速の鉛直積分効果が現れるため、逆に海洋内部の状態をかなり推定することが可能である。また、外洋からかなり閉じた系を構成する日本海を実験海域とすることで、高精度海洋循環モデルと最適データ同化の先駆的研究が可能となる。日本海は外洋で起こる海洋現象のほとんどを有する「ミニ大洋」とも呼ばれ、本研究の成果は全球海洋の研究にも直結するものである。

まず第 1 章で本研究の意義・目的を述べ、過去の研究のレビューを行う。第 2 章では日本海データ同化のテスト段階として、2 年分の人工衛星 TOPEX/POSEIDON 海面高度計データを 1.5 層浅海波 (reduced-gravity) モデルに同化する実験を行った。近似カルマンフィルターを用いた連続的同化を行い、海洋表層循環の本質である傾圧第一モードに関連する変動を検出した。非同化のモデル (シミュレーション) とデータは無相関であったにもかかわらず、同化の結果、極前線以南では有意な相関が得られ、海面変位の分散で最大 20cm² の変動がモデルで説明された。これは同海域で傾圧成分が卓越していることを定量的に示したものと考えられる。逆に極前線以北の寒流域ではモデルとデータに共通する成分はほとんど検出されず、順圧成分やサブグリッドスケールの運動など、モデルで表現できない海洋変動が大きいと推定された。

第 3 章では、より長期間 (1992 年 9 月～1997 年 12 月) の TOPEX/POSEIDON 海面高度計データから、振幅 10cm 以上にも達する顕著な準二年振動が発見される。第 2 章と同じ近似カルマンフィルターを用い、同データを時空間的に力学内挿して準二年振動に関わる成分を検出した。同化の結果、この準二年振動は大和海盆南西部を中心として 100～200km の水平構造を持ち、西北西に約 1 cm/s の速さで伝播する性質を持つことが確認された。信号の伝播速度は西向き惑星ロスビー波と北・東向きの東韓暖流・極前線の移流効果の合成で説明されると考えられるが、減衰も著しい。非同化のシミュレーションでも海域は異なるが二年周期の変動が再現され、各年の風 (1 年以上の周期は含まない) によってモデルを駆動した場合ですら二年周期の変動が現れることがわかった (1992, 94, 96 年の場合)。この実験結果は日本海表層循環の強い非線形性を反映しているものと思われる。日本海南東海域において夏の風応力回転 ($\text{curl } \tau$)_z に弱い経年変化が存在し、この外力の経年変化が対馬暖流の流路変動の誘因となり、その後の同暖流の非線形発展により大和海盆上の強い海面変動が励起されている可能性も指摘され

る。なお、この準二年振動は舞鶴海洋気象台のCTD観測（PM線）においても亜表層水温・塩分の顕著な経年変化として確認されている。

第4章では、より多くの海洋変動を再現するため、海洋大循環モデル（OGCM）に対する複数高度計データの同化が行われる。まず、完成度の高いOGCM（GFDL MOM）をECMWFの日平均海面風応力・熱・水フラックスで駆動し、1992～1997年の海況を数値的に再現した。ADCP、CTDなどによる様々な海洋観測と比較して、この非同化モデル（シミュレーション）の能力が十分に高いことが実証され、海面高度計データと比較しても有意な相関が得られた。しかし、水深が増すにつれてモデル水温の方がCTD観測より高くなり、観測データとの相関も弱くなることから、モデル内で適切に熱輸送が再現されていないと推定される。特に、数値拡散によって表層から下層へ過度に熱が供給されている可能性が考えられる。

続いて $1/2^\circ$ の水平格子で順圧および傾圧第一モード成分のみ抽出する近似カルマンフィルターを作成し、TOPEX/POSEIDONデータと同時に空間解像度の高いERS-1、-2の各海面高度計データをも上記OGCMに同化した。TOPEX/POSEIDONないしはERSデータをそれぞれ単独で同化するよりも両者を同時に同化した方がほとんどの観測により近い結果が得られた。なお、TOPEX/POSEIDONとERSデータの同化結果に対する影響はほぼ同程度である。両者を同化した結果、平均6cm程度（暖流域で最大12cm）の海面変動がモデルで説明された。亜表層水温とも高い相関が得られ、中規模渦～海盆スケールの海洋変動をよく再現しているようである。暖流域で発生した正負の海面変位の多くが東北東に $1\sim 3\text{ cm/s}$ の（移流）速度で伝播することが確認されたが、西側から隠岐海脚を越えて東進する変位はほとんどなかった。第3章で注目した準二年振動には明瞭な伝播性がなく、浅い隠岐海脚がこの長周期変動の西海境界の役割を果たしている可能性がある。海底地形を持たないreduced-gravityモデルよりも確実な推定といえる。

第5章で全体のまとめと今後の課題について議論し、最後に適当な日本海の国際名称を提言する。

論文調査の要旨

海の天気予報である海況予報は漁業活動や重油事故等の海洋災害時に不可欠であり、その実現への社会的要請は今日ますます大きくなっている。精度の良い海況予報を行うためには海況を再現する高精度海洋循環モデルに加えて観測値と数値モデルを結合させる、いわゆるデータ同化手法が必要である。しかし、海洋学におけるデータ同化手法の歴史は浅く、その有効性及

び手法はまだ確立されていないのが現状である。

本論文では、海況予報のために有効なデータ同化手法の開発を目指し、外洋で起こる海洋現象のほとんどを有する「ミニ大洋」とも呼ばれる日本海を実験海域と位置づけ、近似カルマンフィルターを用いたデータ同化実験を行った。観測データとして衛星海面高度計データを用い、それを海洋循環モデルに同化することによって力学的、統計的に最適な海況を推定し、その有効性を検証し、以下のような成果を得ている。

(1) 1.5層浅海波（reduced-gravity）モデルに、2年分の人工衛星TOPEX/POSEIDON海面高度計データを近似カルマンフィルターを用いて連続的同化を行い、海洋表層循環の本質である傾圧第一モードに関連する変動を再現した。非同化のモデル（シミュレーション）とデータは無相関であったにもかかわらず、同化の結果、極前線以南では有意な相関が得られ、海面変位の分散で最大 20 cm^2 の変動がモデルで説明された。

(2) 長期間（1992年9月～1997年12月）のTOPEX/POSEIDON海面高度計データには振幅10cm以上にも達する顕著な準二年振動が見出されている。そこで、近似カルマンフィルターを用い、海面高度データを時空間的に力学内挿し、1.5層浅海波モデルに同化して準二年振動に関わる成分を再現した。この準二年振動は大和海盆南西部を中心として $100\sim 200\text{ km}$ の水平構造を持ち、西北西に約 1 cm/s の速さで伝播する性質を持つことが確認された。なお、この準二年振動は舞鶴海洋気象台の観測においても亜表層水温・塩分の顕著な経年変化として確認されている。

(3) ヨーロッパ中期予報センターが作成した日平均の海面風応力と熱・水フラックスを海面駆動力とした完成度の高い海洋大循環数値モデル（プリンストン大学モデル）によって、1992～1997年の海況を再現した。更に $1/2^\circ$ の水平格子で順圧および傾圧第一モード成分のみ抽出し補正を加える近似カルマンフィルターを作成し、TOPEX/POSEIDONデータと同時に空間解像度の高い人工衛星ERS-1、ERS-2の海面高度計データをも上記モデルに同化した。この衛星データを同化した結果、平均6cm以上（暖流域で最大21cm）の海面変動がモデルで説明され、亜表層水温とも高い相関が得られ、中規模渦から海盆スケールの海洋変動もよく再現された。また、暖流域で発生した正負の海面変位の多くが東北東に $1\sim 3\text{ cm/s}$ の（移流）速度で伝播することが確認されたが、西側から隠岐海脚を越えて東進する変位はほとんどなかった。

以上要するに、本論文は日本海を実験海域として、近似カルマンフィルターを用いて海面高度計データを日本海海洋循環モデルに同化する実験を行い、海面変

動及び亜表層水温変動がモデルによって相当程度説明されることを示し、日本海の海況予報のために不可欠な同化手法の確立に成功したもので、海洋物理学上寄与するところが大きい。よって本論文は博士（理学）の学位論文に値するものと認められる。

氏名(本籍) 丸野健一(岡山県)
 学位記番号 総理工博甲第319号
 学位授与の日附 平成11年3月25日
 学位論文題目 Singularity Analysis and Hirota's Bilinear Method for Nonlinear Discrete Systems (非線形離散システムの特異点解析と広田の方法)

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 及川正行
 (副査) 〃 〃 太田正之輔
 〃 〃 〃 本庄春雄

論文内容の要旨

ソリトン方程式は、その発見以来、活発に研究され、物理、数学に大きな影響を及ぼしてきた。様々な分野への広がりや要因は、ソリトン方程式の豊富な数学的構造にある。このソリトン方程式の解空間の持つ豊富な代数構造を明らかにする手法として広田の方法が知られており、それを解き明かす数学的理論として佐藤幹夫をはじめとする京都グループによって構築された佐藤理論がある。広田の方法の立場からは、ソリトン方程式は行列式、またはパフィアンの恒等式に帰着され、単なる代数的な関係式と見なすことができる。この単純さを広田は鋭い直感で早くから見抜き、1970年代に離散ソリトン方程式を提出した。その佐藤理論との関係は1980年代はじめに三輪により発見された。その後、1990年代に入ったあたりから、2次元量子重力における離散パルベ方程式の出現など物理への応用、数列の加速法である ϵ アルゴリズムと離散 KdV 方程式の等価性、固有値計算アルゴリズムである LR 法と離散時間戸田分子方程式の等価性の指摘といった数値計算法との関係が見いだされ、多くの研究者によって差分方程式が注目されるようになり、超離散化（セルオートマトン化）の発見とその交通流への応用といった数学、物理、工学への新たな展開を生み、差分方程式それ自体の数学的構造の研究が重要になってきた。

微分方程式の離散化は様々な分野において、長い間研究されてきた。広田はソリトン方程式の差分化の問題に取り組み、厳密にソリトン解をもつようにソリト

ン方程式を離散化する手法を提案した。

その方法はいわば「解の離散化」であり、広田の方法を用いて 1) 適当な従属変数変換で双線形形式を求め、2) ソリトン解を求め、3) 解に現れる指数関数を離散化し、4) 適当な従属変数変換を見出して非線形差分方程式を得る、というステップを踏む。この手法は、代数構造を顕著に表すという広田の方法の利点をうまく生かした方法である。しかし、この方法では、4) のステップの「適当な従属変数変換」を組織的に見つけることが難しいし、また方程式を与えられた非線形方程式のまま扱うことが難しい。つまり、非線形方程式と広田の双線形形式のギャップが大きい。

たとえば「与えられた非線形差分方程式の可積分性を判定し、可積分ならば解を構成せよ」という問題を解くのは非常に難しい。このことが差分方程式の解析を難しくしている一つの要因であり、このギャップを埋めるための研究が必要となる。

本論文では、このようなギャップを特異点閉じ込めテストを用いることにより埋めることができることを示す。「特異点閉じ込め」という概念はパルベ性の離散版とみなされるものであり、差分版の可積分判定テストとして提案されたものである。

第 1 章では、ソリトン理論のこれまでの研究と本研究で用いた手法や概念を概観し、本研究の目的を述べた。

第 2 章では、特異点閉じ込めテストを様々な離散ソリトン方程式に適用する。そこで現れた特異点のパターンから、広田の従属変数変換と双線形形式が容易に見いだせることを示す。これは差分方程式を特徴づけるものが、微分方程式同様、特異点であることを示唆する結果である。また、離散 modified KdV 方程式の有理解を組織的に構成し、その背後には Schur 関数があることを示した。

第 3 章では、離散時間相対論的戸田方程式に対して特異点閉じ込めテストを行い、そこで得られたパターンを用いて双線形形式を構成し、さらにカソラチ行列式解を構成した。また離散時間相対論的戸田方程式を拡張して、不等間隔離散時間相対論的戸田方程式と超離散相対論的戸田方程式を構成した。

第 4 章では、離散時間相対論的ロトカ・ボルテラ方程式に対して特異点閉じ込めテストを行い、そこで得られたパターンを用いて双線形形式に変換し、カソラチ行列式解を構成した。また、連続極限を考えることによって、時間連続の場合の双線形形式とその解が得られた。

第 5 章では、特異点閉じ込めテストとパルベテストを融合させ、それを微差分方程式に適用し、そこで得られた情報から従属変数変換と双線形形式が組織的

に構成できることを示した。

第6章では、以上の内容を総括し将来の展望を述べた。

論文調査の要旨

近年、離散可積分系の研究が活発になってきている。戸田格子を中心とする離散可積分系の研究はソリトン研究の当初から続けられてきており、広田はいちやく連続なソリトン系の可積分な離散化に取り組んだが、離散系が現在のように多くの研究者の関心をひくようになったのは1990年代になってからである。応用数理分野では、離散ソリトン系と、行列の固有値を求めるためのQR法やLR法のような優れた数値計算アルゴリズム、数列の収束に対する加速法、種々の最適化問題を解くためのアルゴリズムなどとの関係が明らかにされ、物理分野では2次元量子重力の研究の中で、離散Painlevé方程式が出現した。また、工学分野でもソリトンセルオートマトンの研究から生じた超離散化の手法を用いて交通流の優れたモデルが提出された。こうした様々な分野で離散可積分系の有用性が認識され、離散可積分系それ自体の数学的構造の研究への関心が高まっている。

一方、ソリトン方程式を扱う有力な方法として広田の双線形化法があり、双線形化された方程式の解(τ 関数)の豊富な代数的構造が佐藤らによって明らかにされた。そのような解の構造を保つような離散化が広田によるソリトン方程式の離散化であった。したがって、双線形化は可積分系の解の構造を知るための重要なカギとなる。連続系の場合には従属変数変換 $u = (\log F)_{xx}$ あるいは $u = F/G$ によってたいてい双線形化できるし、Painlevé解析によって目的の従属変数変換を得ることも可能である。しかし、与えられた非線形離散系を双線形化するための従属変数の変換を見出すことは簡単な問題ではない。本論文は、連続体の場合の可積分性の判定法と考えられているPainlevéテストの離散版としてRamaniらによって提出された「特異点閉じ込めテスト」がこの問題に対して有効であることを実証し、それを利用していくつかの離散非線形系の解をはじめて得たもので、以下の成果を得ている。

(1) 特異点閉じ込めテストによって得られた特異点のパターンから双線形化のための従属変数変換を構成する指針を与え、それが様々な離散ソリトン方程式に対して有効であることを示した。

(2) 離散ポテンシャル mKdV 方程式と離散 mKdV 方程式にこの方法を適用し、得られた双線形方程式を比較することによってこれら2つの方程式の解を結びつける変換を見出した。このような変換は双

線形化しない限り、見出すのが極めて困難である。

(3) 離散 mKdV 方程式の有理解をはじめて組織的に構成し、その背後には Schur 関数があることを示した。

(4) この方法によって離散時間相対論的戸田方程式に対する双線形方程式を構成するとともに、この方程式の Casorati 行列式解をはじめて構成した。また離散時間相対論的戸田方程式を拡張して、不等間隔離散時間相対論的戸田方程式と超離散相対論的戸田方程式を構成した。

(5) この方法によって離散時間相対論的 Lotka-Volterra 方程式を双線形方程式に変換し、Casorati 行列式解をはじめて構成した。また、それらが連続極限では時間連続の場合の双線形方程式とその解に帰着することを示した。

(6) 戸田格子などは時間は連続、空間は離散の微差分方程式であるが、特異点閉じ込めテストは Painlevé テストと融合させることによってこのような系の双線形化にも有効であることを示した。

以上要するに、本論文は、特異点閉じ込めテストが離散非線形可積分系の双線形化に有効であることを実証するとともに離散非線形可積分系に関する新たな知見を得たもので非線形力学上寄与するところが大きい。よって本論文は博士(理学)の学位論文に値するものと認められる。

氏名(本籍) 今井康貴(宮崎県)
 学位記番号 総理工博甲第320号
 学位授与の日付 平成11年3月25日
 学位論文題目 沿岸域における大型浮体式海洋構造物に作用する波力に関する研究
 論文調査委員
 (主査) 九州大学 教授 大楠 丹
 (副査) 〃 〃 小寺山 亘
 〃 〃 〃 速水 洋

論文内容の要旨

国土が狭く人口密度の高いわが国では、大規模な公共施設のための立地条件の良い場所は海上である。最近盛んな海上空港の計画にはこのような背景がある。

海上空港のための浮体構造物には、関西国際空港の浮体工法案において提案された多数の要素浮体で水面上の構造物を支持するセミサブ型(半潜水型)がある。セミサブ型は一定の排水量を保ちながら水線面積をできるだけ小さくし、波浪に対する運動応答を小さくする形式であり、海上空港のような超大型浮体構造物の

有望な形式と考えられる。

セミサブ型海洋構造物は北海における海底石油掘削のために開発された構造物であり、水深の大きい沖合いにおいて作用する波力やそれによって生ずる動揺についての研究が進んでいる。一方、海上空間利用のための海洋構造物は沿岸域に設置されると考えられるが、沿岸域における海洋構造物に関連した流体力学的な研究は十分に行われていない。海上空港のような超大型構造物では、沿岸域の海底地形の変化のスケールと構造物のサイズとが同程度であり、構造物に作用する波力に対する海底地形の影響は無視することができない。

本研究の目的は、海底傾斜のある沿岸域に設置されたセミサブ型浮体式海洋構造物に作用する波力やその他の流体力を正確に推定する理論的方法を開発し、それらの特性を明らかにして、超大型浮体式海洋構造物の安全な設計に資することである。

第 1 章は序論で、研究の背景および目的について述べている。

第 2 章では沿岸域に置かれた多数の要素浮体によって支持された大型海洋構造物に作用する波力の計算理論を示している。構造物の全体のスケールは、水深の変化のスケールと同一のオーダーであるが、構造物を構成する要素浮体の大きさおよび波長は水深の変化のスケールより十分に小さいとして理論を構成している。この考え方によれば要素浮体の近傍の波動を考える場合には水深は一定として取り扱えるが、要素浮体間の相互作用など構造物全体のスケールが関係する現象では水深変化にともなう波長や波高の変化を考慮しなければならない。後者は要素浮体の外部解となるが、それには Mild-slope equation の数値解を用いる。前者は内部解であって、外部解すなわち要素浮体への入射波の影響を考慮した要素浮体からの反射波であり、未知数を含む級数の形であたえられる。両者の解を接合することによって未知数を決定し、構造物に作用する流体の圧力を計算する。

構造物は、その長い辺を海岸線に平行にして設置されるとし、水深は沖合いの一定水深の領域から海岸に向かって一定の勾配で浅くなる地形を仮定している。また超大型構造物は長さが波長に比べて十分に長いので、理論上は無限に長いとして取り扱っている。

沖合から海岸に入射する波は、水深が浅くなるにつれて、水底傾斜の影響を受けて波高が大きくなり、海岸近くで碎波する。海底の傾斜を考慮した波力の計算においては、海岸における碎波等による波の消滅を考慮する必要がある。このために二つのモデルを提案している。一定水深の場合に使われる波吸収ビーチの考え方を Mild-slope equation に導入する方法と、構造物による波の散乱があったときの海岸近くの波形を浅

水理論で求めて海岸からの反射係数を規定する方法である。

あたえられた海底傾斜にたいして水面を三角形要素に分割し、要素内の変化は 1 次関数で近似して、変分法を適用して Mild-slope equation を数値的に解いている。計算方法を任意の数の要素浮体の場合に適用可能にするために要素分割には自動分割の方法を用いている。

数値計算は 2 列の円柱浮体の場合について行われている。まず水平の海底の場合について行われた実験結果と比較して計算方法の精度を検証している。海底傾斜がある場合の周期的な波力と定常的な波力は、海底の傾斜を無視した場合に比べて一般的に大きく、波長による変動が大きいことが数値計算の結果からわかる。

第 3 章では前章と同様な条件下において、波力の作用により動揺する構造物に作用する浮体力の計算方法を示している。理論の考え方は前章の波力の場合とほとんど同じであるが、要素浮体の動揺による浮体上の境界条件を満足する特解を加えて全体の問題を解くところが異なっている。

数値計算は前章と同じ条件で行っている。主な結果は 2 列の要素浮体からなる構造物についてのものである。上下揺れ、横揺れおよび縦揺れの場合について付加質量とダンピング係数が計算されている。海底に傾斜のある場合の流体力は海底の傾斜を無視した場合のそれとは異なることが明らかにされている。また動揺の振動数による流体力の変化が大きいことが示されている。

第 4 章は、前章までに示された波力および動揺による流体力の特性について考察している。波力等の波長による変動を、浮体周囲の波動についての計算結果を用いて、要素浮体間の相互作用との関連において論じている。またいわゆるトラップド・モードによる効果についても言及している。

第 5 章は結論であり、本論文の成果をまとめている。

論文調査の要旨

我が国では大規模な公共施設のための立地条件の良い場所を陸上に求めることが困難である。そこで海上空港や海上都市など海洋空間の利用に関する研究が行われるようになった。特に浮体式の海洋構造物によって海上空港などを実現しようとする考え方が議論されている。このような浮体式海洋構造物は数キロメートルの寸法が予想され、沖合ではなく沿岸域に設置されるはずである。このため構造物のスケールと海底傾斜などの地形のスケールが同じ程度となる。

浮体式海洋構造物は北海における海底石油開発のた

めに開発された構造物である。したがって、水深が大きく海底条件などが構造物のスケールでは一様と見なされる場合についてのみ研究が進められてきた。構造物が相対的に水深の小さい沿岸域にあって、しかも海底傾斜などの地形の影響を無視できない場合における波力や、それによって生ずる動揺などの応答に関する研究はほとんどなされていないのが現状である。

本論文はこのような背景のもとで、浮体式海上空港に代表される大型の浮体式海洋構造物として多数の要素浮体で水面上のプラットフォームを支持するセミサブ型をとりあげて、それが沿岸域に設置された場合に作用する波力やその他の流体力を、海底傾斜の影響による波の変形や海岸における砕波による波のエネルギーの消滅などを考慮して正確に理論計算する方法について研究を行ったものである。本論文で得られた成果は以下のとおりである。

(1) 沿岸域におかれた多数の要素浮体で支持された大型海洋構造物が海岸線に平行に設置され、水深は沖合から一定の傾斜で海岸に向かって小さくなるとする条件のもとで、水深の変化による波の変形を考慮した構造物に作用する波力の計算方法を示した。この方法の基本となる考え方は、構造物全体の大きさが、水深の変化のスケールとは同一のオーダーであるが、構造物を構成する要素浮体および波長に比べると非常に大きいことである。この仮定は、構造物の全体は数キロメートルの大きさであるが、要素浮体の代表的寸法はせいぜい10メートルであり、また問題となる海洋波の波長もそれとほぼ同一のオーダーであることが想定されることから、妥当なものと考えられる。この考え方によれば要素浮体の近傍の波動を考えると水深を一定とすることができる。一方、構造物を構成する多数の要素浮体間に生じる波動を考えると、水深変化にともなう波長や波高の変化を考慮する必要がある。後者の波動は外部解であり、Mild-Slope Equation の数値解によって表現される。前者は内部解であって、外部解が原因となって生じる要素浮体からの反射波である。内部解と外部解を接合することによって浮体周りの波動が決定され、浮体に作用する波力が計算される。

数値計算では、Mild-Slope Equation の数値解を求める場合に水面の自動要素分割を行うようなプログラムを開発し、より複雑な幾何学的な条件にも拡張できるようにしている。

2列の円柱浮体の場合の計算結果から、波高に関して1次のオーダーの周期的な波力、2次のオーダーの定常的な波力ともに海底傾斜がある場合のほうが一定水深の場合に比べて大きいことを示した。

(2) 沖合から入射する波および構造物から反射さ

れる波は海岸に近くなると海底傾斜の影響を受けて傾斜が増大し砕波する。このような海岸における波のエネルギーの消滅の影響を波力の計算に考慮する方法を示した。波吸収の数値モデルを Mild-Slope Equation に組み込む方法と、構造物の反射によって生ずる波形が複雑である場合に海岸近くにおける波形を浅水理論で予想して海岸からの反射波係数を規定する方法である。それぞれの方法が、海岸における波のエネルギーの消滅の効果をほぼ満足すべき精度で表現することができることを示している。

(3) 沿岸域におかれた多数の要素浮体で支持された大型海洋構造物が波力の作用によって動揺する場合に作用する流体力の計算方法を示した。波力の計算に用いた方法を拡張すれば、動揺による流体力に対する海底傾斜の影響を計算することができることを示した。

上下揺れ、左右揺れ、横揺れの場合についての付加質量と減衰係数の計算を行い、海底傾斜のある場合の流体力の特性について明らかにした。特に浮体周囲の波動の形状について計算を実施して、要素浮体間の相互作用によるトラップド・モードとの関連において論じた。

以上要するに本論文は、沿岸域におかれたセミサブ型の大型浮体式海洋構造物の寸法が海底傾斜のスケールとほぼ同一である場合に作用する波力を正確に推定するために、海底傾斜の影響による波の変形や海岸からの反射波の特性を考慮した計算法を開発し、沿岸域において構造物に作用する波力の特性を明らかにしたものであり、海洋工学上寄与するところが大きい。よって博士(工学)の学位論文に値するものと認める。

氏名(本籍) 松尾明洋(長崎県)

学位記番号 総理工博甲第321号

学位授与の日付 平成11年4月30日

学位論文題目 電子一酸素及び一酸化二窒素衝突における解離性イオン化過程に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 小川 禎一郎

(副査) 〃 〃 西村 幸雄

〃 〃 〃 柄原 浩

論文内容の要旨

電子衝撃法は衝突エネルギーを容易に変化させることができ、高励起分子や高励起分子イオンを簡単に作ることができるため、それらの緩和過程を研究する上で有効な手段である。このような高励起状態にある分

子やイオンの研究は、主に放射光を用いて行われている。しかし、複雑な性質を持つ分子の高励起状態の研究は、実験的にも理論的にも未だ不十分である。放射光装置と比べ、電子衝撃測定装置は一研究室で作ることができる。電子衝撃で得られる結果は、光励起で得られる結果と相補的な関係にあるため、今なお重要な位置を占めている。本研究では電子衝撃による超励起酸素分子と超励起一酸化二窒素分子の解離性自動イオン化過程と一酸化二窒素分子イオンの発光を伴う解離過程を取り上げた。これらは大気中に存在する分子であるだけに、電子との相互作用は反応素過程に対する興味のみならず、高層大気の問題やまたプラズマのモデル化にも重要な対象である。

第一章では、高励起分子や高励起分子イオンに対する研究の流れを概説し、本研究の意義と目的を述べた。

第二章では、電子衝撃励起及びイオン化過程の基本概念と測定装置の特徴を示した。

第三章では、酸素の電子衝撃励起で生成する超励起酸素分子の解離性自動イオン化過程について述べた。既存の電子エネルギーロススペクトル測定装置をイオン測定用に改造し、超音速ジェットを組み込んだ。このような電子衝撃と超音速ジェットを用いた、イオンの角度分解並進運動エネルギー測定装置の開発はこれが初めての試みである。酸素原子イオンの並進運動エネルギースペクトルを測定したところ、0 eV に強く現れる成分が効率よく取り除かれ、0.2 eV にこれまでに知られていなかった新しいバンドを見出した。このバンドは電子ビーム方向に対し垂直方向でその強度が最大となる角度分布を示した。このバンドのイオン化効率曲線を測定し、そのしきい値は 19.4 ± 0.5 eV であることがわかった。Dunn の選択則とフラグメントイオンの角度分布から解離の始状態は Π の対称性を持っていることを示した。新たに観測した 0.2 eV の運動エネルギーを持つフラグメントイオンは、そのしきい値と並進運動エネルギー、角度分布から、酸素分子イオンの $B^2\Sigma_g^-$ に収斂する $^3\Pi_u$ -Rydberg 状態の解離性自動イオン化過程によって生成したと結論した。

第四章では、非弾性散乱電子—フラグメントイオンコインシデンス (Scattered Electron-Fragment Ion Coincidence : SEFICO) 測定装置を開発し、一酸化二窒素のフラグメントイオンの生成成分比を決定したことを述べた。本研究は SEFICO 測定装置を用いて超励起状態の解離性自動イオン化を研究した初めての例である。この超励起状態は、電子エネルギーロススペクトルを測定することで観測できる。電子エネルギーロススペクトルに超励起状態のバンドが顕著に現れる一酸化二窒素を用いて、装置の性能を確認した。散乱電子を観測することで特定の超励起状態を指定し、そ

の散乱電子と相関があるフラグメントイオンを観測することにより、解離性自動イオン化で生成したフラグメントイオンの生成成分比を決定した。ここで得られた値は、しきい光電子—光イオンコインシデンス (Threshold Photoelectron-Photoion Coincidence : TPEPICO) 測定で得られた値とは異なっていた。自動イオン化放出電子は数 eV のエネルギー分布を持っており、しきい光電子はその一部を観測しているだけである。従って、TPEPICO 測定は解離性自動イオン化で生成するフラグメントイオンの一部を観測しているにほかならない。両者の測定法で生じた相違は、解離性自動イオン化で生成した全フラグメントイオンを観測できたか否かによるものと結論した。

第五章では、一酸化二窒素の電子衝撃イオン化過程で生成するフラグメントイオンと発光との相関について述べた。120 eV 電子衝撃フラグメントイオン—発光コインシデンス (Fragment Ion-Photon Coincidence : FIPCO) 測定により、250~600 nm 領域の発光と相関があるフラグメントイオンは N_2^+ だけであることがわかった。3種類の光学フィルターを使い分け波長を選別し測定を行った。スペクトルのモンテカルロシミュレーションから、発光種を同定し、発光寿命、解離寿命、フラグメントイオンの並進運動エネルギー分布を見積もった。その結果、発光と相関がある4つの解離性イオン化過程があることがわかった。1つは、フラグメントイオン自身の $N_2^+(B-X)$ 発光と相関があり、残りの過程は N_2O^+ の発光と相関があることがわかった。シミュレーションから得られた N_2O^+ の発光はこれまでに報告がない。しかし、このような発光を考えないとコインシデンススペクトルを合理的に説明することはできなかった。逆の見方をすると、この測定によりこれまでに知られていなかった N_2O^+ の発光を間接的に観測できたといえよう。このような発光を示しさらに解離を起こすようなエネルギーを保有できる状態は、高励起イオン状態であることが考えられる。そこで、この N_2O^+ が発光する過程は、多電子励起 (Multiple Electron Transition : MET) イオン状態を経由しているものと結論した。

第六章では、本研究の結果を総括した。

論文調査の要旨

電子は分子を励起する手法として光とは異なる特異性を有し、その過程を理解することは基礎化学的興味のみならず、プラズマ過程の理解やシミュレーションに必要な重要な課題である。電子衝撃によれば分子をイオン化レベルより上にある超励起状態に容易に励起することができ、超励起状態の緩和過程や、そこからの化学反応はそれ自体興味ある研究課題であった。従

来このような研究のためには発光スペクトル法と質量分析法が用いられてきてはいたが、励起解離過程を明らかにするには不十分で、十分詳細な知見を得るには至らなかった。このため、この分野の研究に新しい手法を導入し、従来より一層詳細かつ信頼性の高い情報を得ることが要請されてきていた。

本論文は新しく超音速ジェットを利用するイオン分析装置と非弾性散乱電子—フラグメントイオンコインシデンス装置を試作し、酸素分子や一酸化二窒素分子の解離性イオン化過程を解析し、有用な知見を得たものである。

得られた成果はおよそ次の通りである。

1. 既設の電子エネルギー損失分光法装置をもとに、試料気体を超音速ジェットとして導入でき、かつイオンのエネルギー分析を可能とするよう装置を開発している。この結果、これまでの装置では不可能であった運動エネルギーが0 eV 程度のフラグメントイオンが測定できるようになり、またその生成過程の角度依存性をも測定できるようになった。この新しい装置を利用し酸素分子の電子衝撃で生成するフラグメントイオンを測定し、従来知られていなかった新しいフラグメントイオンを見出している。角度依存性より生成過程の対称性を決め、生成過程を考察している。

2. 新しく非弾性散乱電子—フラグメントイオンコインシデンス装置を設計し試作している。この装置を用い一酸化二窒素分子の解離性イオン化過程を解析している。この分子は超励起状態のバンドが強く現れるという特色があることを利用し、二つの超励起状態(18.55eV, 14.83eV)と相関しているフラグメントイオン(NO^+ , N_2^+ , O^+)を観測している。この結果をしきい光電子—光イオンコインシデンス測定で得られた結果と比較して、電子衝撃法の特徴を検討している。

3. 電子衝撃フラグメントイオン—発光コインシデンス装置を利用し、一酸化二窒素分子の解離性イオン化過程を解析している。この分子については、発光と相関するフラグメントイオンは窒素分子イオンだけであることを見出している。スペクトルのモンテカルロシミュレーションを行い、発光と相関している窒素分子イオン生成過程には4つの成分があることを結論している。これらの過程の相関する発光やフラグメントイオンの運動エネルギーなどを解析している。

以上要するに本論文は新しい実験装置を試作開発し、酸素分子および一酸化二窒素分子の解離性イオン化過程を詳細に考察し、その機構を解明したもので、計測化学、反応物理化学、プラズマ化学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士(工学)に値すると認める。

氏名(本籍) 金 丙 文(韓国)

学位記番号 総理工博甲第322号

学位授与の日附 平成11年5月20日

学位論文題目 衝突微粒子の跳ね返り運動の粒子画像解析

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 速水 洋

(副査) 〃 〃 〃 本田 博 司

〃 〃 〃 小野 信 輔

論文内容の要旨

衝突微粒子の瞬間速度分布を解析するため PIV (Particle Image Velocimetry) 計測を利用し、運動軌跡を把握するため軌跡可視化手法を導入し実験を行った。微粒子の衝突は微粒子の流量及び粒径選択が容易であり、かつ局所的に高い熱伝達率を与えられるという利点を合わせ持つため広い範囲の工業分野に利用されている。微粒子の衝突は用途によって様々なものが考えられるが巨視的分野として微粒子の流動及び熱伝達のメカニズムを究明するため流体力学及び熱工学的分野で数多くの研究がなされている。しかしこれらを究明するためには微粒子の運動の様相に関する正確な情報が必要であるが、微粒子挙動については予測の段階に留まっている。よって流体力学的及び熱工学的な立場からも微粒子の流れ場及び運動軌跡を知ることが重要であると考えられる。

このような観点から、本研究は流れのノズル出口基準のレイノルズ数 Re を3300, 8700に変化させ、直径0.8, 30, 58, 100 μm 微粒子を平板に衝突させる実験を行い、衝突噴流領域、跳ね返りが最大になる領域及び壁面噴流領域の微粒子運動軌跡及び瞬間速度分布を求めた。さらに粒子運動方程式を使用してノズル軸中心の微粒子の速度及びマグナス効果による跳ね返り微粒子の運動軌跡を計算し、衝突微粒子の運動を明らかにするもので、7章より構成されている。

第1章では、研究の背景と本研究に関連した従来の衝突微粒子に関する研究を記述した上、本論文の目的及び概要を説明した。

第2章では、実験装置、測定装備及び実験方法について記述した。また、本実験に使用した微粒子の形状、粒度分布、物性値、供給量、ローディング比、空気力学的特性及び実験条件を述べた。

第3章では、PIV 計算スキームに関する内容である。濃度パターン相関法の原理の説明とともに計算精度を向上のため導入したサブピクセル演算のアルゴリズム及び最大相関係数の標準偏差の偏差値を基準にした過誤ベクトル除去について述べた。さらに2次元 PIV 標準データを用いて PIV 解析用のプログラムの精度

を調べた。

第 4 章では、PIV 解析を用いて直径 30, 58, 100 μm 微粒子の運動を記述した。PIV システムから得られた画像を用いて濃度パターン相関計算を行い、瞬間速度ベクトルを各々の微粒子に対して示すとともに問題点を述べた。ストークス数が小さい微粒子は気体の流れの影響を受けて平板近傍では半径方向の速度ベクトルが大きくなり、ストークス数が大きい微粒子はほぼ垂直方向の速度ベクトルが現れる。平板へ向かう微粒子及び跳ね返り微粒子が重なっている領域での PIV 計算では、それらの数密度の比によって速度ベクトルが変わるので、今後の PIV 計算においてこれらは解決しておかなければならない課題の一つである。

第 5 章では、Ar⁺ レーザ及びデジタルカメラを用いて、 $Re=3300, 8700$ における異径微粒子の運動軌跡を衝突噴流領域、跳ね返りが最大になる領域、壁面噴流領域にわけて可視化した上、エントレイメント速度による微粒子の運動軌跡を調べた。衝突噴流領域では、微粒子の粒径が小さいほど気体の壁面噴流の影響を受け、平板への入射角度が大きくなる現象が観察された。跳ね返りが最大になる領域では、直径 30 μm 及び 58 μm 微粒子は、周囲流のエントレイメント速度によりノズル軸中心に移動する。しかし直径 100 μm 微粒子はエントレイメント速度による影響が若干見られるが、平板を向かってほぼ直線運動をしていることが観察された。壁面噴流領域では、直径 30 μm 微粒子はストークス数が小さいので気体の流れに影響を受けて様々な軌跡が見られた。また微粒子の粒径が小さいほどエントレイメントの影響が大きく現れた。

第 6 章では、粒子運動方程式を用いて、 $Re=3300, 8700$ における直径 30, 58, 100 μm 微粒子のノズル軸中心の速度及び跳ね返り高さを計算した上、実験結果との比較を行った。一次衝突では、直径 30 μm 微粒子は直径 58, 100 μm 微粒子より速度減少が大きく現れる。 $Re=8700$ における衝突噴流領域での直径 30 μm 微粒子の速度分布は、理論値と実験値が大きく異なる。これは実験において跳ね返り微粒子の数密度が大きいため定量的なデータが得られないのが原因と考えられる。また跳ね返り高さは理論値と実験値がよく一致している。二次衝突では、 $Re=3300$ における微粒子は加速とともに平板との衝突が行われるが、 $Re=8700$ における微粒子は平板近傍でほぼ一定な速度を保ちながら平板と衝突する。またマグナス効果による微粒子の軌跡計算の場合、跳ね返った微粒子がノズル軸中心へ向かう軌跡が現れる角速度 ω は 2000 (rad/s) 以上が必要であることが分かった。

第 7 章では、第 4 章から第 6 章までの研究により得られた結果をもとに、その総括を行う。

論文調査の要旨

流れの可視化手法は流れ場全体の様子をとらえるのに従前より広く適用されている。一方、粒子画像流速計 (Particle Image Velocimetry, 略して PIV) は速度ベクトル場の同時計測が可能なることから最近広範に利用されている。これらの手法はトレーサとしての粒子の供給が元来不可欠であるので、例えば粒子や気泡の運動をとらえるには最適な手法の一つといえる。微粒子の衝突現象は工業分野の広い範囲で見受けられる。微粒子衝突は用途によって様々なものが考えられるが、マクロ的には微粒子の流動あるいは熱伝達機構の解明のために、流体力学あるいは熱工学的に数多くの研究がなされている。しかし、これらの解明には微粒子運動に関する高精度な計測が要求されている。このような観点から本研究は、平板に衝突する微粒子 (直径 30, 58, 100 μm) の瞬間速度分布を PIV 手法で、跳ね返り運動軌跡を流跡線画像解析手法を導入し実験を行ったものである。ここでは、粒子を伴う気流が鉛直円管 (内径 10mm, 長さ 1 m) から下方に流出し、水平平板に衝突する場合を取り扱っている。

著者はまず、PIV 計算スキームに関して、濃度パターン相関法を基準として、最大相関係数の偏差値を利用した過誤ベクトル除去法を導入し、2次元 PIV 標準データを用いて本スキームの精度を調べている。本 PIV 画像解析を用いて、2通りの流れレイノルズ数に対して、直径が異なる 3種類の微粒子の瞬間速度ベクトルを示すと同時に計測上の問題点を述べている。粒子径が小さい微粒子は気体の流れの影響を受けて平板近傍では半径方向の速度成分が大きくなるが、粒子径が大きい微粒子の速度ベクトルの向きはほぼ垂直方向である。一方、平板に衝突する微粒子と跳ね返り微粒子が重なる領域での PIV 計測では、方向が異なる微粒子の数密度比によって、得られる速度ベクトルが変わることなどを示している。

次に、微粒子の跳ね返り運動軌跡を、衝突噴流領域、跳ね返りが最大になる領域、および壁面噴流領域の 3領域にわけて、Ar⁺ レーザによる連続光と長時間露光撮影による流跡線画像解析を行っている。その結果、衝突噴流領域では粒子径が小さいほど気体の壁面噴流の影響を受けて平板への入射角度が大きくなる現象が観察されること、跳ね返りが最大になる領域では直径 30 μm および 58 μm の微粒子は周囲流のエントレイメントにより円管中心軸方向に移動してその影響は微粒子の粒径が小さいほど大きいこと、一方直径 100 μm 微粒子はエントレイメントによる影響は小さく平板に向かってほぼ直線運動をすることなどを明らかにしている。また、壁面噴流領域で、直径 30 μm 微粒子の

場合には、気流の影響によって特異な軌跡が観察されている。

さらに、簡単なモデルに基づく粒子運動方程式を用いて、円管中心軸上の粒子速度分布および跳ね返り高さを計算し、実験結果との比較を行っている。その結果、跳ね返り高さについては計算結果と実験結果がよく一致するが、小径粒子の場合の微粒子速度分布については両者の差異が大きく現れることを示している。逆に、跳ね返り高さが一致することでむしろ平板近傍における粒子速度の高精度計測が困難であることを示唆している。本モデル計算を用いて、二次衝突に及ぼ

す流れレイノルズ数の影響を明らかにしている。また、跳ね返り微粒子が円管軸中心へ向かう現象に及ぼすマグナス効果については、粒子の回転角速度の影響について議論している。

以上要するに、本論文は、平板に衝突する微粒子の跳ね返り運動について、流跡線画像解析などによってその挙動を明らかにするとともに、簡単なモデル化による定量的考察を行ったもので、流体工学上寄与するところが大きい。

よって本論文は博士（工学）の学位論文に値するものと認める。

