

## 学位論文審査報告

張, 長山

川野, 陽一

伊藤, 響

森本, 昭彦

他

<https://hdl.handle.net/2324/16616>

---

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 22 (4), pp.385-397, 2001-03. 九州大学大学院総合理工学府

バージョン :

権利関係 :

## 学位論文審査報告

氏名(本籍) 張 長 山 (中国)  
学位記番号 総理工博甲第352号  
学位授与の日附 平成12年9月29日  
学位論文題目 フシコクシン生合成初期過程の解明と逆構築半合成法による新規フシコクシン誘導体の創製

### 論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 森 章  
(副査) 〃 〃 金 政 修 司  
〃 〃 〃 桑 野 栄 二

### 論文内容の要旨

本論文は極めて興味ある生物活性を有するジテルペン配糖体・フシコクシンを研究対象に、その誘導体を全く新規な概念に基づく逆構築半合成法によって創製することを目的とした。すなわち、擬生合成中間体を合成的に供給し、それをフシコクシン産生生体の代謝変換能の全てを利用して官能化フシコクシンへ代謝変換させることを狙いとしている。この目的達成のためには、まずフシコクシンの生合成初期過程に介在する真の生合成中間体を解明する必要がある、生合成研究も本論文の対象とした。

本論文は以下の5章から構成される。

第一章においては、フシコクシンの生物活性を概説した。特にフシコクシン類の受容タンパクである14-3-3タンパクファミリーが細胞内信号伝達に対して重要な役割を持つ機能調節タンパクであることを説明し、フシコクシンの誘導体を創製することの意義を明確に位置付けた。同時に、フシコクシンのアグリコン部であるフシコッカ骨格の生合成に対して明らかにすべき問題点を示し、上述の研究目的を達成するために生合成研究が不可欠であることを述べた。

第二章においては、生合成中間体として従来提唱されていたフシコッカ-1,10(14)-ジエンとその二重結合位置異性体・フシコッカ-2,10(14)-ジエンを2つの光学活性なイリド誘導体の縮合を基盤として全合成した。特に、共通合成中間体としてフシコッカ-1,3,10(14)-トリエン誘導体を設定し、その共役ジエン部の部分還元法を使い分けることで、両者の全合成を効率良く達成した。そして、両者を標品としてフシコクシン産生菌・*Phomopsis (Fusicoccum) amygdali* 菌体中に存在するフシコッカ炭化水素が従来生合成中間体とされていたフシコッカ-1,10(14)-ジエンではなく、その二重結合異性体のフシコッカ-2,10(14)-ジエンであることを明らかにした。

第三章では、生合成中間体候補化合物の同位体標識体を含む合成基質のフシコクシン産生菌による代謝変換を検討し、生合成初期過程の解明を行った。まず、フシコッカ-1,10(14)-ジエン-19-オールおよびその異性体フシコッカ-2,10(14)-ジエン-19-オールの代謝変換実験から、8 $\beta$ 水酸化が生合成の初期段階で起こる可能性を見出した。その結果を踏まえて設定した投与基質、すなわち、1,10(14)-ジエン構造を持つ[19- $^2$ H<sub>1</sub>]フシコッカ-1,10(14)-ジエン-8 $\beta$ -オールとその二重結合異性体[19- $^2$ H<sub>1</sub>]フシコッカ-2,10(14)-ジエン-8 $\beta$ -オールの代謝変換実験は、真の生合成に対する決定的な結果を与えた。フシコクシン型の二重結合を有する前者は、天然には見られない配糖体[19- $^2$ H<sub>1</sub>]-6-O-デメトキシ-6'-O-デ-*t*-ペンテニルフシコクシンJに変換されたのに対して、後者を投与基質とした時に得られたフシコクシンJには明確に重水素標識の取込みが見い出されたからである。

この事実は、フシコクシン類に共通して存在する16位メトキシメチル基の形成には、生合成中間体のこの位置のメチル基がアリリックであることが必須であることを示しており、したがって、従来生合成中間体とされていたフシコッカ-1,10(14)-ジエンがフシコクシン類の生合成中間体ではありえないことを明確に示している。

最終的には、やはり合成的に供給した[19- $^2$ H<sub>2</sub>]フシコッカ-2,10(14)-ジエンの代謝実験によって、その同位体標識が、最終代謝産物に取り込まれることを確認することで、その生合成中間体としての正当性を証明した。さらにこの際、先に投与基質として選択した8 $\beta$ -ヒドロキシ体が菌体中に存在するとともに、実際に生合成経路上に介在する中間体であったことも明らかにした。

第四章では、本論文の骨子をなす逆構築半合成法による新規フシコクシン誘導体の創製について述べた。すなわち、前章までの生合成研究によって、生合成中間体であることを証明したフシコッカ-2,10(14)-ジエン-8 $\beta$ -オールのフッ素化誘導体に対する逆構築半合成法の適用によるフッ素化フシコクシンの創製を検討した。ジアステレオメリックな関係にあるC環上のイソプロピル側鎖の19位と20位の立体的な環境に差があることを考慮し、19-および20-フルオロフシコッカ-2,10(14)-ジエン-8 $\beta$ -オールの両者を投与基質として設定した。20-フルオロ体の合成には15位のエピ化が必要であったが、テルペノイドの生合成中間体には官能基が少ない利点を生かし、その合成を達成することができた。これらの代謝に際しては、菌体の生育状況や培地の糖濃度などの条件設定に生体反応特有の困難さがあったが、最終的に良好な代謝変換効率で、いず

れからも相当するフッ素化フシコクシン J を得ることに成功した。

19-フルオロ誘導体と20-フルオロ誘導体に対する代謝変換効率は、明らかに後者に対する方が良好であった。このことは基質設定時に考察した生合成中間体の分子構造からの予測と合致した結果であり、逆構築半合成法に用いる基質設定に対して指針を与えている。

また、新たに得られたフッ化フシコクシン J は、天然のフシコクシン J よりも強く種子の発芽を促進する活性を有することを明らかにした。フシコクシンの受容タンパクである14-3-3タンパク質が細胞内に存在することと合致する結果である。すなわち、フッ素化することで化合物の脂溶性が高まり、細胞膜透過性が向上したためと推定できる。

第五章では以上の結論をまとめて総括した。

### 論文調査の要旨

細胞内信号伝達に対して重要な役割を持つ機能調節タンパクである14-3-3タンパクファミリーは、ジテルペン配糖体・フシコクシンの受容タンパクでもあり、14-3-3タンパク質と標的タンパクの会合に対するフシコクシンの役割について興味をもたれている。本論文では、極めて興味ある生物活性を有するジテルペン配糖体・フシコクシンを研究対象に、まずフシコクシンの生合成初期過程に介在する真の生合成中間体を解明し、次に、その誘導体を全く新規な概念に基づく逆構築半合成法を用いて創製することを狙いとしている。すなわち、特定された生合成中間体の誘導体（擬生合成中間体）を合成的に供給し、それらをフシコクシン産生生体の代謝変換能の全てを利用して官能化フシコクシンへ代謝変換させることを目的としている。本論文で得られた主な成果は次の通りである。

(1) 生合成中間体として従来提唱されていたフシコッカ-1,10(14)-ジエンとその二重結合位置異性体-フシコッカ-2,10(14)-ジエンを、2つの光学活性なイリド誘導体の縮合反応を基盤に全合成している。その際、共通合成中間体としてフシコッカ-1,3,10(14)-トリエン誘導体を設定し、その共役ジエン部の部分還元法を使い分けることで、両者の全合成を効率良く達成することに成功している。

(2) フシコクシン産生菌・*Phomopsis (Fusicoccum) amygdali* 菌体中に存在するフシコクシン炭化水素が、従来生合成中間体とされていたフシコッカ-1,10(14)-ジエンではなく、その二重結合異性体のフシコッカ-2,10(14)-ジエンであることを標品と直接比較することで明らかにしている。

(3) 生合成中間体候補化合物の同位体標識体を含む合成基質について、フシコクシン産生菌による代謝

変換実験から、生合成初期過程に介在する真の生合成中間体を解明している。まず、フシコッカ-1,10(14)-ジエン-19-オールおよびその異性体フシコッカ-2,10(14)-ジエン-19-オールの代謝変換実験から、8 $\beta$ 水酸化が生合成の初期段階で起こる可能性を見出し、この結果を踏まえて、重水素標識 [19- $^2\text{H}_1$ ]フシコッカ-1,10(14)-ジエン-8 $\beta$ -オールとその二重結合異性体 [19- $^2\text{H}_1$ ]フシコッカ-2,10(14)-ジエン-8 $\beta$ -オールの代謝変換実験から、後者が真の生合成中間体であることを証明している。

(4) 生合成中間体であることが証明されたフシコッカ-2,10(14)-ジエン-8 $\beta$ -オールのフッ素化誘導体を逆構築半合成法を適用することによって創製している。ジアステレオメリックな関係にあるC環上のイソプロピル側鎖の19位と20位の立体的な環境に差があることを考慮し、19-および20-フルオロフシコッカ-2,10(14)-ジエン-8 $\beta$ -オールの両者を投与基質として設定した。これらの代謝に際しては、菌体の生育状況や培地の糖濃度などの条件設定に附随する生体反応特有の困難さを克服し、最終的に良好な代謝変換効率で、いずれからも相当するフッ素化フシコクシン J を得ることに成功している。

(5) 19-および20-フルオロ誘導体に対する代謝変換効率は、明らかに後者が良好で、このことは基質設定時に考察した生合成中間体の分子構造からの予測と合致した結果であり、逆構築半合成法に用いる基質設定に対して指針を与えている。

(6) 新たに得られたフッ素化フシコクシン J は、アブシジン酸によって発芽抑制状態にあるレタス種子に対して、天然のフシコクシン J を凌駕する活性を有することも明らかにしているが、フシコクシンの受容タンパクである14-3-3タンパク質が細胞内に存在することと合致する結果であると考察している。すなわち、フッ素化することで分子の脂溶性が高まり、細胞膜透過性が向上したためであると説明している。

以上要するに、本論文は新規な概念に基づく逆構築半合成法を提案し、実際に擬生合成中間体を合成し、それらをフシコクシン産生生体の代謝変換能を利用して官能化フシコクシンへ代謝変換させることに成功したもので、有機合成化学、天然有機化学、植物生理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) 川野陽一(大分県)

学位記番号 総理工博甲第353号

学位授与の日附 平成12年9月29日

学位論文題目 NEW MECHANISM FOR PUFFING INHIBITION OF NEEDLE COKE WITH INHIBITORS

(パフイングインヒビターを用いたニードルコークスのパフイング防止に関する新規メカニズム)

論文調査委員

(主 査) 九州大学 教授 持 田 勲

(副 査)            〃            〃 山 木 準 一

                  〃            〃 蔵 元 英 一

### 論文内容の要旨

電炉製鋼法は高炉・転炉製鋼法より設備投資額が小さく需要の変動に容易に対応できることから、その生産が年々増加している。電炉法において、人造黒鉛電極の性能指標の一つは電極原単位（電炉鋼 1t 製造に必要な電極量）である。電炉の操業法の改善、電極性能の向上により年々減少している。電極はバインダーピッチとニードルコークスを混練し、押し出し成型をした後、約 900℃での焼成、ピッチ含浸、二次焼成、約 3000℃で黒鉛化して製造される。この黒鉛化工程で“パフイング”と言われる膨張がおこり、電極の嵩密度を下げ、強度を低下することが電極原単位に強く影響する。パフイングが大きい場合は電極が破壊することもある。最近黒鉛化時間を短縮し、エネルギーコストを下げるために直接通電法の LWG 炉が採用され、黒鉛化におけるパフイングはさらに深刻な課題になってきている。黒鉛化時に窒素や硫黄を含んだガスがコークスから発生する際にコークス内細孔壁にかかる圧力によってパフイングは起こるとされている。そこで、原料ピッチの窒素や硫黄の低減・除去、ガス圧を下げるためにコークスの細孔拡大も研究されたが、実用化には至っていない。電極製造の混練工程でコークス、バインダーピッチと共に酸化鉄を添加し、パフイングを抑制する対策が広く実行されている。この酸化鉄は石油系コークスには効果が大きい、石炭系コークスに効果の大きいパフイング防止剤は、まだ実用になった例はない。

本研究は、コークス内細孔をバインダーピッチによって閉塞しなければ、パフイング抑制できると考え、細孔内に浸透するパフイング防止剤を開発し、そのパフイング抑制作用機構を明らかにすることを目的としている。

第 1 章ではパフイングに関する研究の背景、意義、目的や過去の研究の紹介を行った。

第 2 章では硼酸水をニードルコークスに含浸し、600℃以上で熱処理して、ニードルコークス内に酸化硼素を析出させることによって、石炭系ニードルコークスのパフイングを極めて効果的に抑制できることを確認した。細孔内の酸化硼素によって、混練又は含浸時にバインダーピッチや含浸ピッチが細孔内に浸入することはなく、酸化硼素は黒鉛化初期に飛散もしくは炭化硼素を形成するために細孔内に空隙を形成する。このためパフイングの原因となる窒素・硫黄を含むガスに対して気道が確保され、これらのガス発生にも関わらず、パフイングは起こらないと理解できる。

第 3 章ではリン酸水素二ナトリウムをパフイング防止剤として検討した。リン酸水素二ナトリウムは前処理時に分解をしてピロリン酸ナトリウムになって細孔を塞ぎ、バインダーピッチや含浸ピッチの浸入を防止し、黒鉛化前に揮発するため、パフイングが抑制できることを確認した。また、ピッチ含浸を繰り返してもパフイングが起こらないことを実証した。

第 4 章では、コークスに硫酸鉄水溶液を含浸し、950℃で熱処理し、酸化鉄に分解させることによってパフイングが抑制できることを明らかにした。コークス細孔内に含浸した硫酸鉄水溶液から発生した酸化鉄は焼成工程、含浸工程でもコークス細孔内に止まり、バインダーピッチや含浸ピッチの細孔内部への浸入を防ぐ。黒鉛化時に酸化鉄は還元されて、セメントタイトや金属になる時に体積が収縮し、コークスとバインダーピッチの間に気道を形成し、パフイングの原因となる、窒素・硫黄を含むガスの揮散を円滑に進め、パフイングを抑制できると考察した。

第 5 章では水溶性の鉄化合物や懸濁液としての鉄化合物をコークスに含浸し、950℃で熱処理することで酸化鉄とした。水溶性の鉄化合物は硫酸鉄と同様なパフイング抑制効果であったが、懸濁液の場合は、捏合時に添加するパフイング防止剤と同様な効果にとどまった。SEM 観察の結果からは、硫酸鉄からの酸化鉄はコークス細孔内にも分散しているのに対して、懸濁液からの酸化鉄はコークス表面に凝集していることを認めた。添加した鉄の触媒黒鉛化能は小さく、それによるパフイング抑制は小さい。なお本研究の新規パフイング防止剤に、従来のパフイング防止剤を使用すれば、バインダーピッチのパフイングも抑制でき、抑制効果は相乗的となる。

第 6 章は本研究で得られた結果をまとめ結論とし、実用化への道を明らかにした。

### 論文調査の要旨

スクラップの増大とともに電炉製鋼のシェアが拡大し、スケールメリット追求のため、黒鉛電極の品質を支配する骨材ニードルコークスに高い品質が求められている。ピッチ系ニードルコークスは我国で開発され、石油系コークスに比較して、熱膨張係数、密度、強度

が極めて優れているが、黒鉛化時に発生する窒素化合物に原因するパフィンングを欠点としている。このパフィンングを抑制するため、原料ピッチの精製、あるいはパフィンング防止剤が研究されているが、これ迄のところ、工業的に適用可能な方法は確立していない。

本研究は、黒鉛化時に発生する窒素化合物がニードルコークス細孔を抵抗が少なく、通過できればパフィンングを抑制できると考え、成型時にバインダーピッチがコークス細孔に侵入することを防止し、かつ黒鉛化までに揮散、あるいは細孔通路を拡大できるパフィンング防止剤を発想、開発し、その効果を検証するとともにその作用機構を解明したものである。その主な成果は次の通りである。

(1) ニードルコークスをホウ酸水に含浸後乾燥焼成することにより、細孔内に酸化ホウ素を析出させ、混練、成型、焼成時にバインダーピッチの細孔への侵入を防止することに成功した。成型体の黒鉛化初期に、酸化ホウ素は還元、揮発又は炭化物を形成して細孔内に空隙を導入し、パフィンングを抑制できることを見出している。

(2) リン酸水素第2ナトリウムの加熱時変化を追跡し、ピロリン酸ナトリウムの細孔閉塞、黒鉛化前揮発によるパフィンング防止機構を再度確認している。成型体の焼成、ピッチ含浸を繰り返す高密度化処理を施しても、本方法によりパフィンングを抑制できることを認めている。

(3) 硫酸鉄をニードルコークスに含浸し、950℃で熱処理して、細孔内に酸化鉄を析出すれば、パフィンングを抑制できることを見出している。酸化鉄は黒鉛化時に還元され、金属鉄あるいはセメンタイトを形成し、体積収縮することがパフィンング防止に有効と考察している。

(4) 微小酸化鉄を懸濁液からコークスに含浸しても、パフィンングを防止できないことを見出している。高分解能走査電子顕微鏡観察により、酸化鉄粒子はニードルコークスの細孔内に侵入できないことを認め、パフィンング防止ができない理由を明らかにしている。

(5) ニードルコークスへの鉄化合物の含浸、酸化鉄のバインダーピッチへの混合を組み合わせることによって、両者に由来するパフィンングを同時に抑制できることを見出し、抑制相乗効果と各作用機構の差異を合理的に説明している。

(6) 黒鉛化工程における窒素化合物の発生状況を究明し、防止剤がその発生プロファイルを変えないことから、その通路抵抗の減少によるパフィンング抑制機構を補強している。黒鉛化の進行も追跡し、パフィンング防止剤がほとんど促進しないことから、黒鉛化によるパフィンング防止の機構を排除している。

(7) 本研究において見出したパフィンング防止剤を实用性の観点から精査し、コスト効果を明らかにして、実用基盤を構築している。

以上要するに、本研究はニードルコークスのパフィンングがバインダーピッチ由来の炭素による細孔閉塞が原因であることに着目し、混練、焼成時に細孔内に位置して、黒鉛化時には揮発変質してパフィンング誘起物質の細孔通路を確保する新しい発想のパフィンング防止剤を開発し、その作用機構解明に成功したもので、有機工業化学、タール化学、炭素科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と認められる。

氏名(本籍) 伊藤 響(愛知県)  
学位記番号 総理工博乙第303号  
学位授与の日付 平成12年9月22日  
学位論文題目 固体電解質燃料電池の実用化の課題とその構成材料に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 江口 浩一  
(副査) 〃 〃 阿部 弘  
〃 〃 〃 山木 準一

## 論文内容の要旨

固体電解質燃料電池(SOFC)は、燃料のもつ化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換でき、しかも高温排熱の有効利用や多様な燃料ガス種への適用が可能など、高効率な発電システムとしての期待が高まっている。これまでの研究開発により、試験的に小規模な発電システムが運転されているが、高温で過酷な雰囲気中で運転されるため、実用化には構成材料及びその製造法、燃料電池構造などに関連した課題が多く残されている。

本論文はSOFCセルあるいはスタックの開発段階における材料面の課題を明確にするとともに、構成材料に要求される性能と様々な問題を解決する手法について検討したものである。開発を要する課題として、アノードの劣化による単セル発電性能の低下、固体電解質、アノード、セパレータ、シール材の各構成材料間の固相反応、熱膨張挙動の整合性、ならびに安価でかつ信頼性のある製造法の選択などをとりあげ、検討した結果を詳述したものである。また材料面における問題を解決でき、かつ高性能なセル及びスタックが実現できるSOFCの形状として支持膜平板型セルを提案した。

本論文は9章から構成されており、各章の内容は以

下のとおりである。

第 1 章では研究の背景や SOFC の国内外における開発状況をまとめ、構成材料の開発・性能向上の重要性を指摘するとともに、本研究の目的について述べた。

第 2 章では、湿式法を用いて自立膜平板型 SOFC 単セルを試作し、発電特性や電極性能を解析することによって、アノード材料の熱劣化が発電性能の経時的低下の原因であることを明らかにした。これは、材料中の Ni 粒子が凝集・緻密化して電流パスが切断され、またガス拡散が阻害されるためであり、アノード材料の耐焼結性の向上が性能の長期安定化に必要であることを指摘した。

第 3 章では、アノードとして用いられる Ni/8YSZ サーマットの熱膨張挙動を解析して NiO/8YSZ 混合比ならびに気孔率などマイクロ構造の制御によって構成材料間の剥離や亀裂発生を抑制する手法について検討した。SOFC 製造工程から発電作動時に至るまでに、アノード材料が経験する焼結、緻密化による収縮、昇降温、Ni の酸化還元にともなう膨張・収縮などの挙動を明らかにするとともに、サーマット組成が膨張・収縮挙動に与える影響について知見を得た。

第 4 章では、SOFC セルとセパレータのスタック化の際に問題となる、アノード材料とランタンクロマイド製セパレータ間の固相反応について解析した。両材料間の固相反応は、主に Ni/8YSZ サーマット中の 8YSZ とランタンクロマイドの間で進行するが、この反応が進行しにくいセパレータ材料の組成を検討した。また、固相反応を抑制するためにスタック化における熱処理温度を低温化する必要があるとの結論を得た。

第 5 章では、アノードの高性能化とその電解質への焼付け温度の低温化のために、Ni/8YSZ への酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) の添加を提案した。特に TiO<sub>2</sub> 添加 Ni/8YSZ の反応性、熱膨張特性、導電性、電極特性を評価した。TiO<sub>2</sub> の添加によって比較的低温の熱処理によって固体電解質—アノード間の接合が可能となり、電極性能も向上する効果を見出した。

第 6 章では、アノードに使用する Ni/8YSZ サーマットのマイクロ構造の改良によって、長寿命化と高性能化が可能であることを明らかにした。仮焼処理して得た粗大 8YSZ 粒子、微粉化した 8YSZ 粒子、NiO 粒子の 3 種の原料粉を用いることが特徴で、YSZ 粒子間の連結による強固かつ安定な微構造組織と大きな電極面積の両方を達成した。各粒子の混合比を変えて電極性能、焼結収縮、気孔率、微構造、導電率等の依存性を明らかにして、各粒子粉末の混合比が最適となる領域を示した。

第 7 章では、SOFC スタック化のためのガスシール材料について検討した。他構成材料との熱膨張係数の

整合、接着が可能な温度範囲、耐熱性の点からマイカ系セラミックスを分散したガラスシール材料を選定し、熱膨張挙動、電解質及びセパレータ材料との反応性を評価した。シール材料中に存在するガラスマトリックスと析出した結晶の組成や形態によって熱膨張挙動の制御やランタンクロマイドとの反応を抑制できる可能性を指摘した。

第 8 章では、7 章までの各構成材料に課せられた各条件や制約を念頭におき、最適な SOFC の形状としてセパレータ膜を取り付けた支持膜平板型セルを提案した。さらに本研究で開発されたアノード材料とシール材料を用いてこの構造の単セルを試作し発電試験を行った。その結果、1.3W/cm<sup>2</sup> 以上の出力密度が得られ、出力密度 0.84W/cm<sup>2</sup> 以上での連続発電が可能であり、試算の結果、他の構造のセルと比較して材料コストも大幅に低減できる等の優位性が明らかになった。

第 9 章では、本論文を総括した。

## 論文調査の要旨

固体電解質燃料電池 (SOFC) は高効率なエネルギー変換が可能で、次世代発電システムとして期待されており、現在小規模発電システムの試験的運転が実施されている。しかし、燃料電池の各構成材料は、高温かつ過酷な雰囲気中で用いられるために、信頼性の高い SOFC の実用化には構成材料及びその製造方法、あるいは単セル・スタック構造などに関連する研究開発課題が多く残されている。

本論文は、SOFC 単セル及びスタックの開発において重要となる構成材料に対する課題を明確にして、各材料に要求される性能や問題を解決する手法について検討し、材料の設計指針を得ることを目的としたものである。本論文で得られた成果は次の通りである。

(1) SOFC の長期寿命試験における発電性能の低下については、アノードとして用いる Ni-8YSZ (8mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 安定化 ZrO<sub>2</sub>) の熱劣化が原因であり、特に材料中の Ni 粒子の凝集・緻密化により電流パスが切断され、燃料の供給が阻害されることを明らかにしている。このような熱劣化現象を防止するために、仮焼処理して粗大化した 8YSZ 粒子、微粉化した 8YSZ 粒子、NiO 粒子の 3 種の原料粉末を混合して用いる手法を提案し、Ni-8YSZ 中の 8YSZ 粒子同士が連結した強固で安定な微構造と広い電極反応面積の両方を達成している。また、気孔率、微構造、導電率、電極性能等と各粒子の混合比との関係を明確にして、最適となる組成領域を求めている。

(2) SOFC セルの製造工程から発電作動時に至るまでに、アノード材料は NiO から Ni への還元にともなう収縮、焼結・緻密化による収縮、昇降温にともな

う熱膨張・収縮などを経験する。これらそれぞれの膨張・収縮挙動と各材料及び接合部の形状安定性を検討することによって、NiO と 8YSZ の混合比及び気孔率を調節して、アノードマイクロ構造を制御し、各構成材料の剥離や亀裂発生を抑制する手法を明らかにしている。

(3) 8YSZ 電解質, アノード, セパレータ, シール材の各構成材料を取り上げ, 各材料間の固相反応の過程とそれともなうセル性能の劣化挙動について検討している。特に, セパレータ材料であるランタンクロマイトとアノード材料中の 8YSZ との間に顕著な固相反応が認められたことから, その防止策としてアノード接合時の熱処理温度の低下が必要であると指摘している。さらに, Ni-8YSZ に  $\text{TiO}_2$  を添加することによって, 8YSZ 電解質-アノード間が低温で接合でき, しかも無添加材料に比べ電極性能が向上する効果を見出している。また, 他の構成材料と熱膨張係数が整合し, 接着温度が適当で, 耐熱性に優れるマイカ系セラミックス分散ガラスをシール材料として選定し, シール材料中に存在するガラスマトリックス相と析出結晶相の組成や形態によって, セパレータ材料との反応を抑制でき, 熱膨張係数も制御できる可能性を示している。

(4) SOFC の各構成材料に要求される諸条件を念頭におき, 最適な SOFC の形状として支持膜平板型 SOFC を提案し, 本研究で開発されたアノード材料とシール材料を使用してこの構造の単セルを試作し, 発電性能を評価している。その結果,  $1.3\text{W}/\text{cm}^2$  以上とこれまで報告された出力密度と比較して高い値が達成され, 高出力密度 ( $0.84\text{W}/\text{cm}^2$ ) 下での連続発電が可能であり, さらにコスト試算により他の構造と比較しても材料コストが大幅に低減できる等の優位性を明らかにしている。

以上, 要するに本論文は, 次世代エネルギー変換技術として近い将来実用化が期待されている固体電解質燃料電池について, 材料面での開発課題を明確にして, その解決方法を検討することによって, 構成材料の設計指針を得たものであり, 固体電気化学, および無機材料化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。

(衛星高度計により解明された日本海表層海流の変動特性)

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 柳 哲雄

(副査) 〃 〃 尹 宗煥

〃 〃 〃 関子 秀樹

## 論文内容の要旨

日本海には4つの海流(対馬暖流, 東韓暖流, 北朝鮮寒流, リマン海流)が存在することが知られている。また, 多くの渦が存在しており, これらの渦により表層海流の時空間変動は非常に大きい。日本海の渦や表層海流の変動については過去多くの研究が行われているが, 日本海全体をカバーした連続的な観測データはほとんどなく, 観測データに基づくそれらの詳細な時空間変動特性に関する研究は少ない。近年, リモートセンシング技術の発達により海面高度, 海表面水温, 海色など海洋に関する様々なデータが時空間に連続的に観測することが可能になった。海表面水温や海色に関しては雲がある場合測定ができないが, 海面高度計により測定される海面高度はその場の天候にほとんど左右されず, 連続的にデータを得ることができる。しかしながら, 空間分解能や潮汐補正の不確かさのため, 日本海のような縁辺海に適用された例は少ない。そこで, 本研究では衛星海面高度計データが日本海に適用可能か, また, 渦場, 表層海流をとらえることが可能かどうかについて検討するとともに, 統計解析により(ラグ相関解析, 主成分分析)渦場と表層循環流の時空間変動特性に関して研究を行った。

まず第1章では本研究の意義・目的を述べ, 過去の研究のレビューを行う。第2章では日本海において海面高度計データを適用する場合, 最も重要な問題である潮汐補正に関して述べる。海面高度計データにより渦や表層海流の変動を研究するためには, 高度計データから潮汐成分を除去し, 海面力学高度を計算しなければならない。外洋域においてこのデータを使用する場合, 全球潮汐モデルの結果を使い潮汐補正を行う。しかしながら, 日本海のような縁辺海ではこれらの潮汐モデルの精度は不十分であり, 一般的な補正方法を適用することができない。そこで, 本研究では海面高度計 TOPEX/POSEIDON (T/P) により測定された海面高度データから調和解析により日本海で卓越する5分潮の調和定数を T/P の各測点において推定し, 全球潮汐モデルによる潮汐補正結果と比較した。スペクトル解析によりエネルギーピークを比較したところ, 日本海においては外洋域で潮汐補正に用いられている潮汐モデルによる補正よりも本研究結果の補正のほうが良いことが明らかになった。また, T/P から求めた

氏名(本籍) 森本昭彦(広島県)  
 学位記番号 総理工博乙第304号  
 学位授与の日附 平成12年9月22日  
 学位論文題目 Variability of sea surface current  
 in the Japan Sea revealed by satellite altimetric data

調和定数と検潮所のデータを使うことにより、T/P よりも空間分解能の良い海面高度計 ERS-2 のデータ（データ数が少ないため調和解析により潮汐補正を行うことができない）の潮汐補正も可能であることがわかった。

第 3 章では潮汐補正後の ERS-2 海面高度計データから海面力学高度の時間変動成分を計算し、渦の変動について解析を行う。高度計から計算した月平均の海面力学高度の分布と水温分布（観測値）は良く一致し、ERS-2 海面高度計データにより日本海の冷・暖水渦を正確にとらえることが可能であることが分かった。また、渦の時空間変動を検討するため、得られた月平均海面力学高度場から RMS (Root Mean Square) を計算した。RMS は大和海盆、大和海嶺、対馬海峡、Ulleung 海盆、北朝鮮沖、ウラジオストック沖で大きく、その海域では冷・暖水渦が卓越していることが明らかになった。RMS の大きい 7 つの海域において客観的に渦の伝播特性、寿命を調べるためラグ相関解析を行った。

第 4 章では第 3 章で計算された海面力学高度の時間変動場と数値計算により求められた平均海面から月平均合成海面力学高度を推定し、表層海流の変動に関して解析を行う。月平均合成海面力学高度場と水温分布を比較すると北海道の西の海域を除き両者はよく一致することが分かり、この結果を使うことにより日本海の表層海流をとらえることが可能であることがわかった。表層海流の時空間変動パターンを検討するため、空間に対する主成分分析 (EOF 解析) を行った。第 1 モードの空間分布は数値計算により求められた平均水面の分布とほぼ同じパターンを示し、この空間分布は季節変動を持つことが分かった。このモードは対馬海峡の流量変動による日本海全体の表層循環の強弱を表しているものと考えられる。第 2 モードは主に対馬海峡と Ulleung 海盆の変動を示しており、このモードも季節変動を示した。これは対馬海峡西水道の流量変動による対馬暖流第 2 分枝および東韓暖流の変動を表していると考えられる。第 3 モードは大和海盆の変動を示しており、このモードは経年変動している。これは Hirose (1999) が報告している大和海盆における準 2 年振動を示しているものと考えられる。

第 5 章では本研究で得られた結果をまとめ結論とした。

## 論文調査の要旨

日本海には 4 つの海流（対馬暖流、東韓暖流、北朝鮮寒流、リマン海流）が存在することが知られている。また、多くの渦が存在しており、これらの渦による表層海流の時空間変動は非常に大きい。日本海の渦や表層海流の変動については過去多くの研究が行われてい

るが、日本海全体をカバーした連続的な観測データはほとんどなく、観測データに基づくそれらの詳細な時空間変動特性に関する研究は少ない。近年、リモートセンシング技術の発達により海面高度、海面水温、海色など海洋に関する様々なデータを時空間的に連続して得ることが可能になった。海面水温や海色に関しては雲がある場合測定ができないが、人工衛星に搭載された海面高度計により測定される海面高度はその場の天候にほとんど左右されず、連続的にデータを得ることができる。しかしながら、空間分解能の低さや潮汐補正の不確かさのため、日本海のような縁辺海に適用された例は少ない。

そこで、本論文では衛星海面高度計データが日本海に適用可能か、また、渦場、表層海流場をとらえることが可能かどうかについて検討するとともに、統計解析により（ラグ相関解析、主成分分析）、渦場と表層海流場の時空間変動特性に関して研究を行っている。主な結果は以下の通りである。

1) 海面高度計 TOPEX/POSEIDON (T/P) により測定された海面高度データから調和解析により日本海で卓越する 5 分潮の調和定数を T/P の各測点において推定し、全球潮汐モデルによる潮汐補正結果と比較した。スペクトル解析によりエネルギーピークを比較したところ、日本海においては外洋域で潮汐補正に用いられている潮汐モデルによる補正よりも、本研究結果の補正のほうが精度が良いことが明らかになった。また、T/P から求めた調和定数と検潮所のデータを使うことにより、T/P よりも空間分解能の良い海面高度計 ERS-2 のデータ（データ数が少ないため調和解析により潮汐補正を行うことができない）の潮汐補正も可能であることが分かった。

2) 潮汐補正後の ERS-2 海面高度計データから海面力学高度の時間変動成分を計算し、渦の変動について解析を行った結果、高度計から計算した月平均の海面力学高度の分布と水温分布（観測値）は良く一致し、ERS-2 海面高度計データにより日本海の冷・暖水渦を正確にとらえることが可能であることが分かった。また、渦の時空間変動を検討するため、得られた月平均海面力学高度場から高度の RMS (Root Mean Square) を計算したところ、大和海盆、大和海嶺、対馬海峡、対馬海盆、北朝鮮沖、ウラジオストック沖で大きく、その海域では冷・暖水渦の発生・消滅・移動が卓越していることが明らかになった。

3) 計算された海面力学高度の時間変動場と数値計算により求められた平均海面から月平均合成海面力学高度を推定し、表層海流の変動に関して解析を行った結果、月平均合成海面力学高度場と水温分布を比較すると北海道の西の海域を除き両者はよく一致すること

が分かり、この結果を使うことにより日本海の表層海流をとらえることが可能であることが分かった。表層海流の時空間変動パターンを検討するため、空間に対する主成分分析 (EOF 解析) を行ったところ、第 1 モードの空間分布は数値計算により求められた平均水面の分布とはほぼ同じパターンを示し、この空間分布は季節変動を持つことが分かった。このモードは対馬海峡の流量変動による日本海全体の表層循環の強弱を表しているものと考えられる。第 2 モードは主に対馬海峡と対馬海盆の変動を示しており、このモードも季節変動を示した。これは対馬海峡西水道の流量変動による対馬暖流第 2 分枝および東韓暖流の変動を表していると考えられる。第 3 モードは大和海盆の変動を示しており、このモードは経年変動している。これは Hirose and Ostrovski (2000) が報告している大和海盆における準 2 年振動を示しているものと考えられる。

以上、本論文は日本海など縁辺海での人工衛星による海面高度計データの潮汐補正法を新たに開発し、潮汐補正された海面高度データを用いて、日本海全域表層の渦・海流場の変動特性を初めて明らかにしたもので、海洋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) 中 茂 樹 (石川県)  
 学位記番号 総理工博乙第305号  
 学位授与の日付 平成12年10月23日  
 学位論文題目 二層型有機エレクトロルミネッセンス素子における動作機構の研究  
 論文調査委員

(主 査) 九州大学 教授 筒 井 哲 夫  
 (副 査)       "       "       村 岡 克 紀  
               "       "       "       根 本 紀 夫

### 論文内容の要旨

有機 EL (electroluminescence) 素子は、自発光型素子であり、高輝度、高効率、高視野角、高コントラストなどの性能を有する次世代のフラットパネルディスプレイとして期待されている。1987年にコダック社の Tang らにより 10 V 以下の低駆動電圧で 1000cd/m<sup>2</sup> を越える積層型薄膜素子が報告され、それ以降の有機 EL 研究の基礎を築いた。ここで高輝度実現の鍵となったのは電子輸送性を持つ発光層とホール輸送層の機能分離膜を積層し、全体の有機層厚を約 130nm と薄膜化したこと、陰極に低仕事関数のマグネシウム合金を用いたことによる電子注入効率の向上などが挙げられる。しかしながら Tang の報告から十数年経過した

現在であっても、有機 EL 素子の動作をすべて理解できたとは言いがたい。上記のなか有機 EL 素子の基礎過程である (1) キャリヤ注入機構、金属/有機層界面での準位の有無と注入現象への影響、(2) 有機層内における電界下での電子およびホールの単独および双極性での輸送性、(3) HOMO, LUMO および捕獲準位とキャリヤ数や伝導現象との相関、(4) 異種材料界面およびドーパントを含む有機材料内での電位障壁と伝導、(5) 前述の様な多種の組み合わせを有する有機材料内での電子・ホール再結合過程と再結合位置、および (6) 励起状態から発光緩和過程にいたる一連の過程におけるエキシトン輸送および寿命などは現在なお議論が必要であり、有機 EL 素子動作機構の理解と動作解析への展開を考える上でより一層の研究の進展が必要とされる。

本論文では二層型有機 EL 素子における動作機構の検討を行った。その結果、有機/金属界面の電子注入過程、陰極電極が発光特性に及ぼす影響、および構成材料の移動度が電気的特性に与える影響について明らかにした。

第 2 章では Li, Ca, Mg といった低仕事関数金属を含むアルミニウム合金および Mg, Al を陰極として用いた有機 EL 素子を作製し、そのアルミニウム合金からの電子注入過程について検討を行った。積層型有機 EL 素子において、陰極材料の仕事関数を低くするに従い、電流密度一印加電圧特性は低電圧側へシフトし、アルミニウム合金を陰極として用いた素子において、合金に含まれる低仕事関数金属が電子注入を担っていることが明らかになった。また、Alq<sub>3</sub> 単層構造において明らかな温度依存性が観測され、電荷注入過程はショットキー注入によることを明らかにした。Alq<sub>3</sub>/金属界面のショットキー障壁高さは、理想的には Alq<sub>3</sub> の電子親和力と金属の仕事関数の差となると考えられるが、単純な差とはならないことを示し、これが金属の仕事関数とショットキー障壁高さの関係から、Alq<sub>3</sub>/金属界面に存在する 10<sup>14</sup> (states/cm<sup>2</sup>/eV) オーダーの界面準位により生じることを説明した。

第 3 章では有機 EL 素子の特性が Mg, Al, Cu 陰極の仕事関数に影響されること、および発光層の膜厚に影響されることに注目し、この特性変化を解析することにより発光機構の検討を行った。発光輝度—電流密度特性において、陰極により顕著な変化が生じ、十分な電子注入が行われない状態において、Alq<sub>3</sub> に注入されたホールの一部は Alq<sub>3</sub> 中を再結合せず通過する可能性を示した。また、電子・ホール再結合は TPD/Alq<sub>3</sub> 界面でのみ起こるわけではなく、Alq<sub>3</sub> 膜内で起こり、その発光位置が陰極の仕事関数によって変化する発光モデル (variable emission site model) を

提案し、発光輝度と膜厚の関係を説明した。

第 4 章では Time-of-Flight (TOF) 法を用いて有機 EL 材料のキャリア移動度を測定した。アルミニウム錯体のホール移動度は非常に小さいが、ホールを輸送する能力を有することを示し、積層型有機 EL 素子において電子・ホール再結合がホール輸送層/Alq<sub>3</sub> 界面だけでなく Alq<sub>3</sub> 内でも起こりうることを明らかにした。積層型素子においてホール輸送材料のホール移動度が電気的特性に与える影響は小さく、電流密度一印加電圧特性は Alq<sub>3</sub> の低い電子移動度に支配されていることが明らかとなった。またバソフェナントロリン (BPhen) が高い電子移動度を有することを見出し、低電圧駆動有機 EL 素子実現の可能性を示した。

第 5 章では総括として二層型有機エレクトロルミネッセンス素子における動作機構に関する本研究の成果についてまとめた。

### 論文調査の要旨

有機エレクトロルミネッセンス (EL) 素子は、高輝度、高効率、高視野角、高コントラストなどの性能を有する次世代のフラットパネルディスプレイに用いられる自発光型素子として期待されている。1987年にコダック社の Tang らにより 10V 以下の低駆動電圧で 1000cd/m<sup>2</sup> を越える積層型薄膜素子が報告され、それ以降の有機 EL 研究の基礎が築かれた。しかしながら Tang の報告から十数年経過した現在でも、有機 EL 素子の動作をすべて理解できたとは言い難いのが実状である。有機 EL 素子の基礎過程である (1) キャリヤ注入機構、金属/有機層界面での準位の有無と注入現象への影響、(2) 有機層内における電界下での電子およびホールの単独および双極性での輸送性、(3) HOMO, LUMO および捕獲準位とキャリア数や伝導現象との相関、(4) 異種材料界面およびドーパントを含む有機材料内での電位障壁と伝導、(5) 多種の組み合わせを有する有機材料内での電子・ホール再結合過程と再結合位置、および (6) 励起状態から発光緩和過程に至る一連の過程におけるエキシトン輸送および寿命などは、現在なお議論が続いており、有機 EL 素子動作機構の理解と動作解析への展開を考える上でより一層の研究の進展が必要とされている。

本論文では典型的な有機 EL 素子の素子構成である二層積層型有機 EL 素子における動作機構の検討を目的として、有機/金属界面の電子注入過程、陰極電極が発光特性に及ぼす影響、および構成材料の移動度が電気的特性に与える影響について研究を行い、以下に示す成果を得ている。

(1) Li, Ca, Mg 等の低仕事関数金属を含むアルミニウム合金, Mg, Al を陰極として用いた有機 EL

素子を作製し、それらの陰極からの電子注入過程について検討を行い、積層型有機 EL 素子において、陰極材料の仕事関数を低くするに従い、電流密度一印加電圧特性は低電圧側へシフトし、アルミニウム合金を陰極として用いた素子においては、合金に含まれる低仕事関数金属が電子注入を担っていることを明らかにしている。また、アルミキノリン錯体 (Alq<sub>3</sub>) 単層構造素子においては電流密度一印加電圧特性に明確な温度依存性が存在することより、電荷注入過程はショットキー注入によることを明らかにしている。更にまた、Alq<sub>3</sub>/金属界面のショットキー障壁高さが Alq<sub>3</sub> の電子親和力と金属の仕事関数の単純な差とはならないことを示し、金属の仕事関数とショットキー障壁高さの関係の解析から、Alq<sub>3</sub>/金属界面には 10<sup>14</sup> (states/cm<sup>2</sup>/eV) オーダーの界面準位が存在することを指摘している。

(2) 有機 EL 素子の特性が Mg, Al, Cu 陰極の仕事関数に影響されること、および発光層の膜厚に影響されることに着目し、この特性変化を解析することから発光機構の検討を行い、十分な電子注入が行われないうちにおいては Alq<sub>3</sub> に注入されたホールの一部は Alq<sub>3</sub> 中を再結合せずに通過する可能性を指摘している。また、電子・ホール再結合はホール輸送層/Alq<sub>3</sub> 界面でのみ起こるわけではなく、Alq<sub>3</sub> 膜内でも起こり、その発光位置が陰極の仕事関数によって変化する発光モデル (variable emission site model) を提案している。

(3) Time-of-Flight (TOF) 法を用いて有機 EL 材料のキャリア移動度を測定し、アルミキノリン錯体はホール移動度は非常に低いが、確かにホールを輸送する能力を有することを示し、積層型有機 EL 素子において電子・ホール再結合がホール輸送層/Alq<sub>3</sub> 界面だけでなく Alq<sub>3</sub> 内でも起こることを明らかにしている。また、積層型素子においてホール輸送材料のホール移動度が電気的特性に与える影響は小さく、電流密度一印加電圧特性は Alq<sub>3</sub> の低い電子移動度に支配されていることを明らかにしている。更に、バソフェナントロリン (BPhen) が高い電子移動度を有することを見出し、低電圧駆動有機 EL 素子実現の可能性を示している。

以上要するに、本論文は有機 EL 素子の動作機構についてより進んだ理解を得ることを目的に、二層積層型有機 EL 素子において、有機/金属界面の電子注入過程、陰極電極が発光特性に及ぼす影響、構成材料のキャリア移動度が電気的特性に与える影響を解明しており、機能材料工学、電子デバイス工学の発展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) 脇本健夫(東京都)  
 学位記番号 総理工博乙第306号  
 学位授与の日附 平成12年10月23日  
 学位論文題目 有機ELディスプレイの高効率、  
 長寿命化による実用化に関する研究

## 論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 筒井哲夫  
 (副査) 〃 〃 中島寛  
 〃 〃 〃 又賀駿太郎

## 論文内容の要旨

有機薄膜を電気刺激で発光させる発光ダイオードの一種である有機エレクトロルミネッセンス(EL)デバイスに関する研究はこの十数年急速な発展を遂げ、小型マルチカラーディスプレイとして実用化されるに至った。本研究は1987年の積層型素子構成の提案により、面発光ディスプレイの研究開発が現実性を持ち始めた時点から、実際に実用ディスプレイが実現するまでの研究開発の課程において、実用化に不可欠の高効率化と長寿命化の課題の研究に取り組み、その間明らかにしてきた有機ELの材料設計並びにデバイス設計に関する研究成果をまとめたものである。有機ELの発光効率を向上させる手法としては発光中心のドーパントを用いる方法、陰極材料の開発、素子構成に工夫を加えるの3種の方法を用いた。長寿命化のためには、耐熱性のバッファ材料の開発、陰極の安定化と低電圧駆動化、発光中心分子の耐久性向上の観点から研究を実施した。

第1章では本研究の背景と目的及び本論文の構成を述べた。

第2章では有機EL素子の高効率化の研究について述べ、考察を加えた。第一に発光中心色素(ドーパント)として溶液中での蛍光量子効率が高いキナクリドン誘導体を用い、ドーパントを用いないものと比較して外部量子効率の2倍以上の向上を達成した。第二に低仕事関数の陰極材料としてLiを含むAl:Li合金を用いて、従来一般的に用いられているMg:Agに比べ素子の駆動電圧を低減させ、外部量子効率も向上させ、高効率化を達成した。第三にアルカリ金属化合物の薄膜を電子注入材料として有機物と陰極電極間に挿入することで低仕事関数のAl:Li合金と同様な特性が得られることを見出した。第四にホール注入材料として導電率の高いスターバーストポリアミンを用い、各材料のエネルギー準位を考慮しつつ素子設計を行い、

従来より素子の駆動電圧を低減し、外部量子効率も向上させることができた。

第3章では有機EL素子の耐久性向上についての研究成果について説明した。第一に、有機ELの駆動時に発生する短絡電流を防ぐためには膜のモフォロジーが平滑でピンホールが少ない非晶質材料であるスターバーストアミンをホール注入材料として用いることが有効であることを見いだした。スターバーストアミンは導電率が高く可視域での透過率が高いため膜厚を厚くすることも可能であり、また分子量を大きくした効果により薄膜のガラス転移温度を高くすることができ、この面でも素子の耐熱性を向上させる効果が大きいことを明らかにした。第二に、有機ELの駆動寿命は定電流駆動した時、陰極の仕事関数の低いものほど長寿命化することを見いだした。また、アルカリ金属化合物電子注入材料を用いた素子はAl:Li合金を用いた素子とほぼ同等の寿命が得られることも分かった。第三に、発光中心をドーパした素子においては、駆動寿命は使用するドーパント種に大きく依存することを明らかにした。即ち、発光色素の基本構造がほぼ同じでも、置換基が異なれば駆動寿命は影響を受けることがわかった。これは色素分子間で形成されるエキサイマーやホスト分子とのエキサイプレックスによる消光(蛍光の量子効率の低下)によるものと考察し、キナクリドン誘導体に水素結合を妨げるような置換基を導入したもののイミノ基の水素を排除することにより、非発光性のエキサイマーおよびエキサイプレックスの生成を防ぎ長寿命化することに成功した。

第4章ではドットマトリックスディスプレイを有機EL素子で構成する際の諸問題についての検討結果をまとめた。有機EL素子を用いて高精細の画素を形成するには電極の高精細パターンニングが必須となる。特に陰極は従来のフォトリソグラフィを用いたエッチング法は、溶剤によって有機膜が溶解してしまうために用いることができない。そこで基板上にあらかじめ陰極パターンニング用のレジストの隔壁を形成させ、陰極蒸着時に自動的に各画素ライン間がつながらない新しい手法を考案した。この手法により緑色単色で256\*64ドットの単純マトリックスディスプレイの試作に成功した。さらにパネル背面に金属缶による封止を施し外部からの水分等の進入を防ぐことで長期寿命を確保できることを実証した。実際、このパネルに用いた素子は1/64 duty 定電流駆動(初期輝度200cd/m<sup>2</sup>)で7000時間以上の半減寿命を達成した。またこの素子を60℃で同様に駆動しても4000時間以上の半減寿命が得られた。また、高温保存試験として85℃の中に500時間保存した素子の特性を調べたが、実用上問題のないレベルであることが確認された。このディスプレイを

さらに改良し、1997年11月には世界初の有機 EL ディスプレイをパイオニア社の製品として発売するに至った。

第 5 章では本研究の成果と実用ディスプレイとしての有機 EL 技術の現在の到達点についてまとめた。

## 論文調査の要旨

有機エレクトロルミネッセンス (EL) デバイスに関する研究はこの十数年急速な発展を遂げ、小型マルチカラーディスプレイとして実用化されるに至っている。申請者は、1987年の C.W.Tang 等の積層型素子構成の提案により、面発光ディスプレイの研究開発が現実性を持ち始めた時点から研究開発を開始し、実際に実用ディスプレイが実現するまでの研究開発の過程において、実用化に不可欠の高効率化と長寿命化の課題の研究に取り組んできている。その間得られた有機 EL の材料設計並びにデバイス設計に関する研究成果を本論文にまとめている。本論文では、有機 EL の発光効率を向上させる手法として発光中心のドーパントを用いる方法、陰極材料の開発、素子構成に工夫を加えるの 3 種の方法を適用し、長寿命化の手法としては、耐熱性のバッファ材料の開発、陰極の安定化と低電圧駆動化、発光中心分子の耐久性向上の 3 つの方向から研究を実施し、以下に示す成果を得ている。

(1) 有機 EL 素子の高効率化に関して以下の 4 つの成果を得ている。(a) 発光中心色素 (ドーパント) として溶液中での蛍光量子収率が高いキナクリドン誘導体を用いることで、ドーパントを用いないものと比較して外部量子効率の 2 倍以上の向上が達成できることを示している。(b) 低仕事関数の陰極材料として Li を含む Al:Li 合金を用いて、従来一般的に用いられてきた Mg:Ag 電極に比べ素子の駆動電圧を低減させ、外部量子効率も向上させ、高効率化を達成している。(c) アルカリ金属化合物の薄膜を電子注入材料として有機物と陰極電極間に挿入することで低仕事関数の Al:Li 合金と同様な特性が得られることを見出している。(d) ホール注入材料として導電率の高いスターバーストポリアミンを用い、各材料のエネルギー準位を考慮しつつ素子設計を行い、従来より素子の駆動電圧を低減し、外部量子効率も向上させている。

(2) 有機 EL 素子の耐久性向上に関して以下の 3 つの成果を得ている。(a) 有機 EL の駆動時に発生する短絡電流を防ぐためには膜のモルフォロジーが平滑でピンホールが少ない非晶質材料であるスターバーストアミンをホール注入材料として用いることが有効であり、素子の耐熱性を向上させる効果が大きいことを明らかにしている。(b) 有機 EL の駆動寿命は定電流駆動した場合、陰極の仕事関数の低いものほど長

寿命化することを見だし、実際にアルカリ金属化合物電子注入材料を用いることで長寿命化を達成できることを実証している。(c) 発光中心をドーパした素子においては、駆動寿命は使用するドーパント種に大きく依存することを明らかにし、発光性ドーパントのキナクリドン誘導体の分子構造に工夫を加えることで素子の長寿命化に成功している。

(3) ドットマトリックスディスプレイを有機 EL 素子で構成する際の電極パターン並びに素子の封止に関して実用上有用な手法を提示している。有機 EL 素子を用いて高精細の画素を形成するには電極の高精細パターン形成が必須となるが、陰極形成には従来のフォトリソグラフィを用いたエッチング法は溶剤によって有機膜が溶解してしまうために用いることができない。そこで基板上にあらかじめ陰極パターン用のレジストの隔壁を形成させ、陰極蒸着時に自動的に各画素ライン間が繋がらない新しい手法を考案し、緑色単色で 256\*64 ドットの単純マトリクスディスプレイの試作に成功している。また、パネル背面に金属缶による封止を施し外部からの水分等の進入を防ぐことで長期寿命を確保できることを実証し、1/64 duty 定電流駆動 (初期輝度 200cd/m<sup>2</sup>) で 7000 時間以上の半減寿命を達成している。

本研究で開発された成果に、更に改良が加えられた結果、1997年11月には世界初の有機 EL ディスプレイがパイオニア社の製品として発売されるに至っている。

以上要するに、本論文は有機 EL ディスプレイを実用化の際に不可欠である発光効率の向上と長寿命化に関して新しい材料設計並びにデバイス設計の指針を提示し、ディスプレイの実用化にまで結びつけた成果を挙げており、機能材料化学、光機能材料工学、電子デバイス工学の発展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) 半 田 太 郎 (島根県)

学 位 記 番 号 総理工博乙第307号

学位授与の日附 平成12年10月23日

学位論文題目 遷音速ディフューザにおける衝撃波の振動現象に関する研究

論文調査委員

(主 査) 九州大学 教授 松 尾 一 泰

(副 査) 〃 〃 益 田 光 治

〃 〃 〃 西 田 迪 雄

## 論文内容の要旨

超音速内部流れに発生する垂直衝撃波は壁面に沿っ

て発達する境界層と干渉する。その結果、衝撃波の上流が時間的に変動しない定常流れであっても、衝撃波は流れの上流と下流の圧力条件から決まる定在位置の前後に振動し、干渉領域およびその下流は時間的に変動する流れとなる。このような垂直衝撃波と境界層の干渉によって誘起される流れの振動は、様々な流体機器でみられ、それらの性能に悪い影響を与える。例えば、超音速空気取入口（低超音速の流れを亜音速に減速する取入口は遷音速ディフューザとよばれる）では、衝撃波の振動が大きくなると、出口部にダイナミックディストーションと呼ばれる、時間的な速度変動が生じ、後方に存在する圧縮機のサージングを引き起こしたり、燃焼器の性能を低下させることが知られている。また、圧縮機およびタービンなどの遷音速翼列内においても衝撃波は大きく振動し、それに伴って翼が振動するなど、回転機械としての性能が悪化することが知られている。したがって、衝撃波の振動機構を明確にし、振動を抑制するような処置をほどこす必要があると考えられる。

従来の研究によれば、遷音速ディフューザ流れは衝撃波直前マッハ数  $M_1$  により四つのパターンに分類できる。 $M_1 < 1.15$  のとき、スロート付近に複数の衝撃波からなる衝撃波群が形成され、時間によってスロート上流にも衝撃波が現れたり、衝撃波が全くみられなくなったりする。 $1.15 < M_1 < 1.3$  では衝撃波群はみられなくなり、一本の垂直衝撃波が立つ。上述の二つのパターンでは、壁面に発達する境界層は衝撃波下流のディフューザ広がり部における逆圧力こう配によってはく離する。 $M_1 > 1.3$  では壁面に発達する境界層は衝撃波の逆圧力こう配により衝撃波の足下からはく離し、衝撃波は下壁側で分枝する。 $M_1 > 1.6$  になると複数の衝撃波（ショックトレイン）が形成される。上述のいずれの流れ場においても衝撃波は時間的に変動し、衝撃波下流は非定常流れになるが、衝撃波の振動機構は非常に複雑で未だに解明されていないのが現状である。そこで、本論文では  $M_1$  を変化させ、上述のように分類したそれぞれの流れにおける振動機構を実験的および理論解析的に調べた。

本論文は8章から構成されている。

第1章では各流体機器の内部流れに発生する衝撃波の振動にともなった諸問題を概説し、本研究の対象となる遷音速ディフューザの流れ状態を衝撃波直前マッハ数  $M_1$  について分類した。

第2章では遷音速ディフューザ流れに生じる垂直衝撃波の自励振動に関する従来の研究について詳細に述べた。遷音速ディフューザ流れの垂直衝撃波と境界層の干渉に起因する流れの振動現象や、これまでに推測されてきた流れの振動機構とそれに基づく振動周波数、

衝撃波下流のじょう乱に対する衝撃波の応答性と安定性についての従来の研究とそれらの問題点について述べ、垂直衝撃波の振動現象に対して、明らかにされていない点を挙げた。

第3章では本研究で用いた実験装置および実験方法について述べた。

第4章では可視化結果からわかる流れの状態および実験で得られる壁面静圧と静圧変動の根二乗平均の流れ方向分布、衝撃波の振動の根二乗平均など、流れの時間平均特性について主に衝撃波直前マッハ数  $M_1$  に対してどのように変化するかを示した。

第5章ではスロート付近に複数の衝撃波群が発生する  $M_1 < 1.15$  における流れの振動現象について詳細に述べた。シュリーレン法を用いた高速度撮影によりスロート付近の衝撃波の挙動を観察し、その結果をディフューザ出口境界に圧力変動を与えた場合の TVD 法による数値解析結果と比較した。その結果、本数値解析により、 $M_1 < 1.15$  における流れの非定常現象を明確に再現できた。また、本数値解析によりディフューザ形状、圧力変動の振幅、周波数による流れの状態の違いについて調べ、スロート付近に複数の衝撃波を伴う流れの振動機構を明らかにした。

第6章ではディフューザ内に1本の垂直衝撃波が発生する  $1.15 < M_1 < 1.6$  の流れの振動について実験的に調べ、主に衝撃波を揺らすじょう乱の発生源に着目して流れの振動機構を詳細に調べた。衝撃波の変位と上壁の各点の圧力との相互相関をとり、衝撃波を揺らす主なじょう乱の発生源の位置をつきとめた。また、その位置は、衝撃波との干渉によりはく離した境界層が大きく変動している位置に対応することを、シュリーレン法による可視化結果および壁面圧力変動測定結果から明らかにした。さらに、衝撃波の振動機構を定性的に説明し、その振動機構が衝撃波足下のはく離の有無によって変わらないことを明らかにした。

第7章では、第6章で述べた振動機構に基づいた理論解析を行い、衝撃波の振動スペクトル分布およびピーク周波数を求め、実験結果と比較し、本理論解析により遷音速ディフューザ内の衝撃波の振動スペクトルを精度良く予測できることを示した。また、本理論解析より、衝撃波の振動スペクトルを決定するパラメータを明らかにした。

第8章では本研究により得られた結論と今後の課題について述べた。

## 論文調査の要旨

近年、超音速航空機用ラムジェットエンジンの開発研究が国内外で盛んに行われている。ラムジェットエンジンでは、外部から超音速の空気を取り入れて亜音

速まで減速圧縮した後、燃料を噴射して燃焼させ、燃焼ガスをノズルで加速して後方に噴出し推力を発生する。このような空気吸込み式エンジンの超音速空気取入れ口はインテークディフューザあるいはインレットディフューザと呼ばれるが、低超音速流れを亜音速に減速する機能を持ち、遷音速ディフューザとも呼ばれる。

従来の研究によれば、遷音速ディフューザの流れはその内部に形成される衝撃波のすぐ上流の主流マッハ数  $M_1$  により大きく三つのパターンに分類される。すなわち  $1.0 < M_1 < 1.15$  ではスロート近傍に流れに垂直な複数の極めて弱い衝撃波が生じ、非定常的挙動をする。  $1.15 < M_1 < 1.6$  ではスロートの少し下流に 1 本の垂直衝撃波が立ち、この衝撃波と境界層の干渉が起こる。  $1.6 < M_1$  では衝撃波と境界層の干渉が激しく、スロートのかなり下流に擬似衝撃波が形成される。いずれの場合においてもこれらの衝撃波は時間的にその位置や形状が変化し、振動することが知られている。しかし、その振動機構は非常に複雑で、振動原因を含め不明な点が多く残されている。本論文は、遷音速ディフューザにおいて、  $1.0 < M_1 < 1.6$  の場合の衝撃波の振動現象を実験と数値解析の両面から研究し、その原因を究明するとともに、振動機構を明らかにしたもので、本論文で得られている主な知見は以下のとおりである。

まず、  $1.0 < M_1 < 1.15$  の場合に生じる複数の弱い衝撃波の形成過程を高速度 CCD カメラで観察した結果、これらの衝撃波はディフューザの亜音速部を下流から上流へ伝播する微小圧力擾乱が伝播過程で切り立って形成されることを見出し、複数の衝撃波が形成される理由を明らかにしている。また、流れ場をモデル化

して数値解析した結果と実験結果を比較し、衝撃波は下流から上流へ伝播する圧力擾乱の周波数が高く、振幅が大きいほど形成されやすいことを示すとともに、形成された衝撃波のスロート近傍における非定常挙動を明解に説明している。

つぎに、  $1.15 < M_1 < 1.6$  の場合、衝撃波が比較的弱い  $1.15 < M_1 < 1.3$  では境界層は衝撃波下流の流れの逆圧力こう配によってはく離するが、衝撃波が比較的強い  $1.3 < M_1 < 1.6$  では衝撃波との干渉によってはく離する。本論文ではこのいずれの場合においても衝撃波を揺らす主な圧力擾乱の発生源は衝撃波の少し下流で境界層が不安定になる個所にあり、衝撃波の振動は境界層のはく離の有無に依存しないことを明らかにしている。また、これらの実験結果に基づき、衝撃波の振動機構を説明する流れモデルを提唱している。

さらに、遷音速ディフューザ内に発生する衝撃波の振動周波数を決定するため、白色微小圧力擾乱、すなわちすべての周波数に対してパワースペクトル密度関数が一定の微小圧力擾乱が衝撃波の下流から作用する際の衝撃波の応答を解析的に調べている。その結果、衝撃波は特定の周波数をピーク周波数とする振動スペクトル分布をもち、そのピーク周波数は実験で得られるピーク振動周波数と一致することを示し、ピーク周波数とディフューザ形状、衝撃波マッハ数の間の関係式を得ている。

以上要するに、本論文は遷音速ディフューザ内に形成される衝撃波の振動現象に関して実験的ならびに数値解析的研究を行い、振動の原因を特定するとともに、振動機構を明らかにしたもので、圧縮性流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。

