

## 学位論文審査報告

王, 俊利

鳥飼, 哲哉

Haghro, Esmail Farshi

植月, 唯夫

他

<https://hdl.handle.net/2324/16650>

---

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 23 (4), pp.345-363, 2002-03. 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) 王 俊 利 (中国)  
 学位記番号 総理工博甲376号  
 学位授与の日附 平成13年9月21日  
 学位論文題目 Studies on Electrical Properties of Low-temperature Epitaxial Si Films Deposited Using a Sputtering-type Electron Cyclotron Resonance Plasma  
 (電子サイクロトロン共鳴プラズマスパッタリングを用いて堆積した低温エピタキシャル Si 薄膜の電気特性に関する研究)

### 論文調査委員

(主 査) 九州大学 教授 村 岡 克 紀  
 (副 査) " " 中 島 寛  
 (副 査) " " 宮 尾 正 信

### 論文内容の要旨

集積回路を始めとする Si 半導体デバイスは、様々な薄膜の積層構造で構成されている。従って、デバイスの性能や特徴は膜質と界面によって大きく影響される。それ故、理想的な界面特性を持つ高品質の薄膜の形成は、将来の高性能デバイスを実現するための鍵となる。更に、高精度なドーパント分布制御を阻害するオートドーピングや不純物移動を最小限にするために、プロセスの低温化が重要となる。そのために、過去20年間にわたって Si 低温エピタキシャルに関する種々の研究が活発に行われてきた。

本論文は、Si デバイスに利用可能な Si エピタキシャル成長の低温プロセスの確立を目的に実施した研究をまとめたものである。ここでは、電子サイクロトロン共鳴 (ECR) プラズマスパッタリングを用いることにより形成される薄膜について、エピタキシャル Si 層並びにエピタキシャル層-結晶基板との界面の電気的特性に焦点をおいて研究を進めた。その結果、515℃以下の低温と  $5 \times 10^{-7}$  Torr の通常到達真空度で高品質 Si エピタキシャル成長を実現した。

第1章では、エピタキシャル成長の開発の歴史、ECR プラズマスパッタリングを含む低温エピタキシャル技術の最近の展望を記述した。更に、本研究の目的を述べた。

第2章では、ECR プラズマスパッタリング装置の詳細を述べた。また、堆積したエピタキシャル層の評価方法として用いたホール (Hall) 効果、分光エリブソメトリー、2次イオン質量分析 (SIMS) の原理について記した。

第3章では、電氣的に高品質な Sb ドープ  $n^+$  エピタキシャル層を温度515℃での低温堆積に成功した内容を述べた。すなわち、装置内のガス圧 ( $P_g$ ) 及び基板バイアス ( $V_s$ ) とエピタキシャル Si 層中のホール移動度との関係を系統的に調べた結果、 $P_g=2.2\sim 2.5$  m Torr,  $V_s=(+)$  10~ (+) 15 V の条件で高品質エピタキシャル層が得られることを示し、高品質化への指針を示した。堆積した  $n^+$  エピタキシャル層のドーパント濃度は、ターゲット中のドーパント濃度とほぼ同じ値  $(3\sim 5) \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  で、ターゲット中のドーパントがエピタキシャル層中に転与できることを示した。また最適条件下では、バルク Si と同等な約  $160 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  の高いホール移動度が得られた。

他方、B ドープエピタキシャル Si 層も ECR プラズマスパッタリングにより形成できた。B 原子のほとんどがエピタキシャル層中に取り込まれるが、その B は電氣的に不活性であった。B を活性化するためにアニーリング効果を調べ、700℃以上で活性化することを明らかにした。その活性化メカニズムとして、B は堆積後のエピタキシャル層中で格子間位置を占め、アニーリングにより格子位置へ移動することを実験結果から推論した。更に、バルク Si と同程度のホール移動度が750℃以上のアニーリングにより達成できることを示した。

第4章では、ECR プラズマスパッタリングを用い、 $n^+$ -p 接合ダイオードを作成し、その電氣的特性について調べた結果を記述した。 $n^+$ -p 接合ダイオードは、低い逆電流密度  $9.5 \times 10^{-9} \text{A/cm}^2$  と順方向の理想因子1.05を示し、理想的な  $n^+$ -p 接合が形成された。

第5章では、結論と今後の展望について記した。

### 論文調査の要旨

単結晶エピタキシャル成長は、これまで高温化学気相堆積法や超高真空下で分子線やスパッタリングを用いて行われてきた。しかし高温に伴う不純物拡散や超高真空による工業生産性が低いことを回避するために、低温で通常の排気装置の到達真空度環境下でのエピタキシャル成長が望ましい。本研究は、電子サイクロトロン共鳴 (electron cyclotron resonance, ECR) プラズマスパッタリングを用いて、515℃以下で  $5 \times 10^{-7}$  Torr の到達真空度下でシリコン基板上への結晶度の高いシリコンエピタキシャル成長を可能とする条件を見出すとともに、その電氣的測定の結果半導体デバイスに利用できる特性を有するものであることを示したものである。

得られた成果を列挙すれば、以下の通りである。

- (1) ECR プラズマスパッタリングにより Sb および B をドーピングしてエピタキシャル成長させた薄膜

に対して、放電ガス圧  $P_g$  及び基板バイアス  $V_s$  とドーパント濃度及びホール移動度との関係について調べている。その結果、Sb ドープの場合には  $P_g = 2.5\text{mTorr}$ ,  $V_s = (+) 10\text{V}$  の条件でドーパント濃度およびホール移動度ともターゲットのそれが維持される高品質薄膜を形成できることを示している。このように  $P_g$  および  $V_s$  が膜質に及ぼす影響について、表面原子の移動度を基に定量的に検討している。他方、B ドープの場合、上記条件でエピタキシャル層内にはターゲットと同じドーパント濃度は維持されるが電気的には不活性であり、その活性化には  $750^\circ\text{C}$  以上のアニーリングが必要なことから、B 原子が堆積後のエピタキシャル層内で格子間位置を占めていると推論している。

(2) ECR プラズマスパッタリングを用いて  $n^+p$  接合ダイオードを作成し、 $P_g$  及び  $V_s$  と電気的特性との関係を調べている。その結果、上記条件と同じ  $P_g = 2.5\text{mTorr}$ ,  $V_s = (+) 10\text{V}$  で、低い逆電流密度  $9.5 \times 10^{-9}\text{A/cm}^2$  と順方向の理想因子 1.05 という理想的な  $n^+p$  接合が得られていることを示している。これより、上記条件での成膜は高品質薄膜形成と理想的界面形成に最適であることを見だしている。

以上要するに、本研究は ECR プラズマスパッタリングを用いて低温および通常到達真空度環境下でエピタキシャル成長を行い、それが電気的に高品質の薄膜であることを示してデバイス応用の基礎を確立したものととしてプラズマ理工学、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)に値すると認められる。



氏名(本籍) 鳥飼哲哉(福岡県)  
 学位記番号 総理工博甲377号  
 学位授与の日付 平成13年9月21日  
 学位論文題目 透光性アルミナ発光管および電極シール材料の開発に関する研究

#### 論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 森永健次  
 (副査) " " 桑野範之  
 (副査) " " 阿部弘

#### 論文内容の要旨

近年、一般照明はもとより、エレクトロニクス、メカトロニクス、ケミカル、バイオ、コミュニケーションなど光の応用分野がますます広がっている。それとともに光源としてのランプの役割も重要度が増し、

高輝度、高効率、高演色性、長寿命などの要求も従来に無くきびしくなっている。これまで、ランプ発光管材料としては主に透明性および耐熱性に優れた特性をもつ石英ガラスが使われてきた。しかしながら、高輝度、高効率化に伴う耐熱性および耐圧力性の要求はもはや石英ガラスの特性の限界まで来ており、更なるランプ特性を向上させるためには、高温で透光性を維持し、さらに耐熱性・化学的安定性に優れた新材料の開発が必要である。高温で透光性を維持し、さらに耐熱性・化学的安定性に優れた材料として、透光性アルミナがある。しかしながら、透光性の低さが問題であり、透光性を向上させるための新しい手法の開発が望まれている。本研究は上記問題を解決するため、ナノサイズの結晶粒子から成る高強度高透光性アルミナの開発、透光性アルミナ発光管およびランプ用リフレクタなどの光学部品表面処理のための r.f. スパッタリング法による薄膜作製についての基礎研究ならび透光性アルミナを発光管に使用したメタルハライドランプ電極導入用サーメットの開発に関する研究をおこなった。

第1章では、従来の研究を概略し、研究の位置付けと目的について述べた。

第2章では、出発原料の微細化するために、アルミナの相転移過程における粒成長抑制法について検討し、その方法について提示した。その方法とは(1) AACH を真空中および水素雰囲気中で相転移させること(2)  $\gamma$ -アルミナ粉末をボールミルで磨砕処理することであった。この2つの方法を組み合わせること、つまり、 $\gamma$ -アルミナ粉末をボールミル処理した後、真空雰囲気中で焼成することにより、平均粒子径が40nmの $\alpha$ -アルミナ微粉末を作製できることを発見した。また、AACH を焼成し $\gamma$ -アルミナまで相転移させた後、室温に戻し、さらに $\alpha$ -アルミナまで相転移させた場合、 $\theta$ -アルミナを経由せず、 $\gamma$ から直接 $\alpha$ へ相転移が生じることが分かった。

第3章では、スリップキャスト法による $\gamma$ -アルミナ微粉末の最適成形条件について、①微粒子の分散条件、②ボールミル時間、③凝集粒子の除去法ならび④CIP成形の付加を検討し、その条件について提示した。その作製条件はPHを1に調製したスラリーにボールミルを5日間行い、1日静置後の上澄みを使用してスリップキャスト成形した後、さらに3000kg/cm<sup>2</sup>のCIP成形を加えることであった。この条件で成形することにより相対密度が61%で隙間のない均一な成形体が作製できた。

第4章では第2章および第3章での結果を基に、 $\gamma$ -アルミナ微粉末を出発原料として使用して結晶粒径が微細な $\alpha$ -アルミナ焼結体を得るため焼結条件を検討し、以下の結論を得た。 $\gamma \rightarrow \alpha$ の相転移をふくむ焼結

過程では、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相転移するとき焼結が著しく促進することを明らかにした。また、 $\gamma$ -アルミナ微粉末を出発原料として緻密な焼結体を作製するためには、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相転移過程での粒成長を抑制することが重要であることを示した。粉末にボールミル処理を施した粉末を出発原料として成形体を作製しさらに真空雰囲気中で焼結させることにより、結晶粒径が $0.3 \mu\text{m}$ の微細で焼結密度が99.7%以上の $\alpha$ -アルミナ焼結体(粒径 $0.8 \mu\text{m}$ 以下)が作製できた。

第5章では、透光性アルミナ表面での光の反射防止膜およびランプ用リフレクタの反射膜作製についての基礎研究として、条件を一定にしたr.f.スパッタリングにより単成分酸化物薄膜を作製し、その膜のモル成膜速度および形態について調べた。その結果、以下の結論を得た。酸化物のモル成膜速度を決定する因子について運動量転移機構、熱蒸発機構、および酸化物の結晶構造に基づいて考察した結果、酸化物をクローンカ(結合エネルギー)依存型、平衡蒸気圧依存型、およびマーデルング定数支配型の3つのグループに分類できることを明らかにした。スパッタ膜のSEM観察およびXRD解析よりその膜の形態を(i)非分解型非晶質膜、(ii)非分解型非晶質+結晶膜、(iii)非分解型結晶膜、(iv)分解型非晶質膜、(v)分解型結晶膜、(vi)分解型副酸化物生成結晶膜の6種類に分類できることを提示した。非晶質薄膜の屈折率は $1.46 \sim 2.7$ の範囲で組成により変化し、その序列は $\text{SiO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Y}_2\text{O}_3 < \text{Ga}_2\text{O}_3 < \text{Ta}_2\text{O}_5 < \text{Nb}_2\text{O}_5$ の順に大きな値を示すことがわかった。屈折率は薄膜を構成する酸化物の電子分極率により決定されることを示した。本研究において最も高い屈折率を示した薄膜組成は $\text{Nb}_2\text{O}_5$ でnDは2.695であった。

第6章では透光性アルミナを発光管に用いたメタルハライドランプの電極導入部材として、Mo/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>系サーメットについて検討し、Mo:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:MgO:SiO<sub>2</sub>の体積混合比が40:35:15:10の粉末を出発原料として、真空中( $10^{-3}\text{Pa}$ )2023Kで20分間焼結して作製したサーメットにおいて、その熱膨張係数は透光性アルミナ( $6.5 \times 10^{-7}$ )の熱膨張率にほぼ一致することを明らかにした。また、その電気抵抗率は約 $4 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ であり、電極導入体として十分な電気伝導性を有していることを確認した。上記サーメットのランプ材料として耐熱衝撃性ならびにDy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系封着ガラスによる透光性アルミナとの接合性の評価を行った結果、以下のことが明らかになった。1223Kの熱サイクルに耐えうる、耐熱衝撃性をもっていることが分かった。また、透光性アルミナ管ならびDy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系封着ガラスとの接合性が良好であることがわかった。封着ガラスとの接合性を良くしているの

はSiO<sub>2</sub>の添加効果であることを明らかにした。作製したサーメットは電極導入材料として十分な特性を有していることがわかった。

第7章では本研究を総括し、主な結論要約した。

## 論文調査の要旨

近年、照明に対する省エネルギー化やディスプレイの多様化に伴い、光源としてのランプの高輝度、高効率、高演色性、長寿命等に関する性能向上が強く望まれている。ランプの高輝度、高効率化のために、1000℃以上の高温でも透光性を示すアルミナセラミックスの発光管が利用されているものの、透光性と機械的強度が十分でないことが問題となっている。本論文は、高強度高透光性アルミナ発光管を作製するために、ナノサイズの結晶粒子を用いた新しい製法を開発するとともに、発光管の表面処理のためのr.f.スパッタリング法による薄膜作製についての基礎研究および発光管に透光性アルミナを使用したメタルハライドランプ電極導入用サーメットの開発を行ったものである。本論文で得られた主な成果は次の通りである。

1. 高強度高透光性アルミナを開発するにあたり、多焼結体の透過率および機械的強度と粒径の関係についてコンセプトを提案し、高い透過率を示すアルミナセラミックスを作製するためにはナノサイズの原料粉体が必要であることを指摘している。

2. このコンセプトに基づき、透光性アルミナ作製に用いる出発粉体を微細化するために、アンモニウムアルミニウム炭酸塩(AACH)からアルミナへの熱分解および相転移過程における粒成長抑制法を明らかにしている。すなわち、AACHを熱分解して得られた $\gamma$ -アルミナ粉末をボールミル処理した後、真空雰囲気中で焼成することにより、平均粒子径が40nmの $\alpha$ -アルミナ微粉末を作製することに成功している。さらに、AACHを焼成し $\gamma$ -アルミナまで相転移させた後、一旦室温に戻し、さらに $\alpha$ -アルミナまで相転移させた場合、 $\theta$ -アルミナを経由せず、 $\gamma$ から直接 $\alpha$ へ相転移が生じることを見出している。

3. スリップキャスト法による $\gamma$ -アルミナ微粉末の成形について、その最適条件を確立している。すなわち、pHを1に調整したスラリーに5日間のボールミリングを行い、1日静置後の上澄みを使用してスリップキャスト法により調製した成形体をさらに3000kg/cm<sup>2</sup>のCIP成形を加えることにより相対密度61%と緻密な成形体を得ることを可能にしている。

4. 2および3で確立した方法に基づいて、結晶粒径が微細な $\alpha$ -アルミナ焼結体を作製するための焼結条件を確立している。すなわち、 $\gamma \rightarrow \alpha$ の相転移が生じるときに焼結が進行し粒成長が著しく促進すること

を見出しており、これを抑制するために真空雰囲気中で焼結させることにより、結晶粒径が $0.3\mu\text{m}$ の微細で焼結密度が99.7%以上の緻密な $\alpha$ -アルミナ焼結体を作製することに成功している。

5. 透光性アルミナ表面での光の反射防止膜およびランプ用リフレクタの反射膜作製についての基礎研究として、条件を一定にしたr.f.スパッタリングにより単成分酸化物薄膜を作製し、モル成膜速度および膜の形態について検討している。酸化物のモル成膜速度を決定する因子について、運動量転移機構、熱蒸発機構、および酸化物の結晶構造に基づいて、酸化物をクーロンカ(結合エネルギー)依存型、平衡蒸気圧依存型、およびマーデルング定数支配型の3つのグループに分類するとともに、スパッタ膜のSEM観察およびXRD解析よりその膜の形態を(i)非分解型非晶質膜、(ii)非分解型非晶質+結晶膜、(iii)非分解型結晶膜、(iv)分解型非晶質膜、(v)分解型結晶膜、(vi)分解型副酸化物生成結晶膜の6種類に分類できることを提案している。さらに、非晶質薄膜の屈折率は $1.46\sim 2.70$ の範囲で $\text{SiO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Y}_2\text{O}_3 < \text{Ga}_2\text{O}_3 < \text{Ta}_2\text{O}_5 < \text{Nb}_2\text{O}_5$ の順に大きな値を示し、屈折率の組成依存性が薄膜を構成する酸化物の電子分極率により決定されることを明らかにしている。

6. 透光性アルミナ発光管を用いたメタルハライドランプの電極導入部材として、Mo/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>系サーメットの開発を行っている。Mo:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:MgO:SiO<sub>2</sub>の体積混合比が40:35:15:10の粉末を出発原料として、真空中( $10^{-3}\text{Pa}$ )2023Kで20min焼結することにより、透光性アルミナと同程度の熱膨張率( $6.5\times 10^{-7}\text{K}^{-1}$ )、電極導入体として十分な電気伝導性( $4\times 10^{-6}\Omega\text{m}$ )、1223Kの熱サイクルに耐え得る耐熱衝撃性、Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub>系封着ガラスとの良好な接合性を兼ね備えたサーメットの作製に成功している。さらに封着ガラスとの接合性を良好にしているのはSiO<sub>2</sub>の添加効果であることを明らかにしている。

以上要するに本研究は、高強度高透光性アルミナセラミックスの開発のコンセプトに基づいた新しい製法を確立するとともに、このアルミナセラミックスをランプ発光管に利用するための光学薄膜形成の基礎ならびにサーメットの開発により新しいランプ材料の材料設計指針を示したものであり、無機材料工学、光機能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) Esmaeil Farshi Haghro (イラン)  
 学位記番号 総理工博甲378号  
 学位授与の日附 平成13年9月21日  
 学位論文題目 Study on Kinetic Processes in the Presence of Electric Fields in Plasmas (プラズマ中に電場が存在する場合の運動論的過程に関する研究)

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 河合良信  
 (副査) " " 佐藤浩之助  
 (副査) " " 村岡克紀

### 論文内容の要旨

The objective of this work is to investigate kinetic processes in the presence of electric fields in plasmas. These processes are very important because of very wide aspects of kinetic phenomena in plasma physics and fusion research. Electric fields affect kinetic processes through appearing in the Boltzmann equation. Therefore, we can say the electric field effects appear approximately in all kinetic processes such as rf heating of plasma, kinetic instabilities, plasma transport, ion and electron temperature through their distribution functions, particle trapping, and so on. Here some aspects of the kinetic processes in the presence of electric fields have been shown.

The work is based on theory and experiments. In the theoretical work, it has been shown that electric fields can affect the conductivity of rf-heated plasmas through the change of electron distribution functions. This effect may produce strong nonlinearity. From other side, a possibility of producing a radial electric field by non-dc toroidal electric fields has been theoretically studied. This behavior appears through the effect of electric fields on the electron distribution function. Therefore, the theoretical calculations and simulations show some hidden aspects of the kinetic process of rf-wave heated plasmas in the presence of electric fields through the effect on the electron distribution function.

In the experimental works, kinetic behaviors have been investigated during disruption instability, during generation of runaway electrons, and in ion acoustic turbulence. In the disruption with increasing electric fields, the instability occurs. In rapid phase of the instability, accelerated ions and a non-Maxwellian shape of ion distribution functions have been observed. From other side in prediruption phase, a very important role of kinetic processes has been experimentally inves-

tigated. In the study of runaway electrons, the generation of runaway electrons has been observed during abrupt changes of electric fields. The effect of MHD oscillations on runaway electrons has also been observed that can be important. In the ion acoustic instability regime, the distribution function of electrons has been measured during the turbulence. This measurement shows a non-Maxwellian shape of distribution function along heating of electrons.

Our main results are summarized as follows:

- (1) In producing a toroidal current by means of intense lower-hybrid waves, the velocity distribution function of electrons may be far from Maxwellian. In this case, the Spitzer-Harm conductivity may not be a useful approximation. It seems the joint action of a constant electric field and a lower-hybrid wave applied to the electrons causes some strong nonlinear phenomena with producing the kinetic instabilities.
  - (2) The transverse energy of ion plasma component  $E_{\perp}$  (averaged over the spectrum) increases by a factor of 1.5-2 at the time of disruption (corresponding to the signal maximum reached within  $20 \mu\text{s}$ ), where the energy  $E_i$  remains nearly constant. The observed acceleration of ions should be of a resonance type. Probably, this ion acceleration may be attributed to the excitation of high frequency radial electric fields in disruption phase. These oscillating fields have frequencies close to the ion-cyclotron frequency.
  - (3) The investigation of electron distribution function obtained in an ion acoustic turbulence shows the plasma heating phenomena by the current-driven turbulence. From other side the distribution function shows a non-Maxwellian nature of electrons during the turbulence.
  - (4) Abrupt changes in loop voltage and the subsequent decrease in plasma current (with a current decay rate of several tens of MA/s or higher) favor the generation of runaway electrons. Runaway electron beams are destroyed in the presence of MHD oscillations when  $\dot{B}/B_T \geq 0.1\%$ . This shows a possibility of interactions of fast electrons and MHD oscillations that can be considered as the secondary effect of the electric field on MHD processes.
  - (5) The effect of additional heating of plasma (such as rf heating) is to distort the distribution function. In this case, the solution of an adjoint equation using a finite element code shows that a non-dc toroidal electric field may generate a radial current. This is related to capacitance property of tokamak plasmas that has been already observed experimentally in macroscopic range.
- Above mentioned results and investigations indicate:
- (i) The appearance of nonlinearity that may be observed in the joint action of lower-hybrid-wave heating in the presence of electric fields, and also in an ion acoustic turbulence. In the lower-hybrid-wave heating, when electric fields increase, the nonlinear property becomes manifest gradually. In ion acoustic turbulence case, when an electric field exceeds a threshold, the ion acoustic instability is excited. With increasing in the electric field the instability grows and the ion acoustic wave becomes turbulent that is nonlinear phenomena. Therefore, the nonlinearity may be a result of large electric fields.
  - (ii) The appearance of kinetic instabilities may be observed in the joint action of the lower-hybrid-wave heating in the presence of electric fields, in the ion acoustic turbulence, and in rapid phase of disruptions. In lower-hybrid-wave heating regimes, with increasing in electric fields the pitch angle scattering causes a backflow of particles toward the bulk leading to the Cerenkov instability, leading to appearing of anomalous Doppler resonant particles in the fast resonant electron region, so that the electrons will increase their transverse energy at the expense of diminishing longitudinal energy and finally leading to the losses of these electrons. From other side in a double plasma machine, when an electric field increases (it means the grid potential  $V_m$  exceeds a threshold), the ion acoustic instability is excited. In disruptions, the observed acceleration of ions in rapid phase of disruptions may be attributed to the excitation of high frequency radial electric fields resulted from the ion-cyclotron instability that could be driven by electrons moving under the action of the electric field. Therefore, the appearing of kinetic instabilities can be considered as an important effect of electric fields.
  - (iii) The ion heating and electron heating phenomena have been observed in rapid phase of disruptions, and in an ion acoustic turbulence, respectively. The ion heating may be attributed to the excitation

of high frequency radial electric fields in disruption time, and the electron heating may be related to a non-Maxwellian shape of the distribution function and the appearance of instabilities. As mentioned before, the distribution function of electrons may change to a non-Maxwellian shape in the presence of electric fields. This change of the distribution function to a non-Maxwellian shape may produce kinetic instabilities that cause heating of both electrons and ions. Therefore, heating is one of the main effects of electric fields in plasmas.

Consequently, the effect of electric fields in the Boltzmann equation causes the change of distribution functions. This change leads to the important phenomena in the kinetic processes: 1) Nonlinearity, 2) Kinetic instabilities, and 3) Ion and electron heating. When an electric field exceeds a threshold, kinetic instabilities are excited and nonlinearity becomes manifest gradually with increasing the electric field.

### 論文調査の要旨

プラズマの振る舞いを記述するには流体的取り扱いのみでは不十分であり、運動論的取り扱いが必要な場合がある。ボルツマン方程式での扱いにおいて速度分布関数が電場によって影響を受けてマックスウェル分布からずれ、不安定性が現われたり速度分布関数に高エネルギーテイルが現われる場合などがその例である。

プラズマ閉じ込めにおける電場の役割については、これまで多くの角度から研究がなされてきた。例えば、新古典輸送、線形安定性、粒子捕捉等々に関して、多くの仕事がなされ進展が見られてきた。しかしながら、運動論的視点からの電場の役割についての研究は、これまで十分にはなされてきていない。

本論文は、電場が存在する場合の運動論的過程、特に直流電場存在下の低域混成波電流駆動、イオン音波における乱流現象、トカマクの電流崩壊時における過渡現象につき実験的・理論的に研究を進め、その結果を纏めたものである。本論文で得られた主な成果は、次の通りである。

- (1) トーラスプラズマの研究において、低域混成波によるトロイダル電流駆動では電子の速度分布関数はマックスウェル分布からかなり離れたものであり、スピッツァー (Spitzer) 導電率は有効な近似ではないことは予想されてきた。本研究の数値計算の結果、このような条件下では一定電場と低域混成波の両方の力が運動論的不安定性をともなう強い非線形現象を引き起こすことを示している。

- (2) トカマクプラズマ (Damavand tokamak,  $R=360$  mm,  $a=70$  mm) における電流崩壊時に、イオンエネルギーの磁場に垂直な成分は  $20 \mu\text{s}$  程度の早い時間スケールで1.5倍から2倍程度に増加するが、磁場に平行な成分のエネルギーはほぼ一定のままであることを見出している。さらに、イオンは共鳴的に加速されることを見出し、それは電流崩壊時に観測されたイオンサイクロトロン周波数近傍の波動により引き起こされたものであることを明らかにしている。
- (3) ダブルプラズマ中において観測された電流駆動型イオン音波乱流の電子エネルギー分布関数の解析から、乱流による電子加熱現象の存在を示している。さらに、そこでは電子エネルギー分布関数は非マックスウェル分布になることを見出している。
- (4) トカマクプラズマ中の電場の効果の一つとして逃走電子の問題がある。ダマヴァンド (Damavand) トカマク及びTVDトカマク ( $R=360$  mm,  $a=70$  mm) を用いた実験の結果、ループ電圧の急激な変化とプラズマ電流の減少は、逃走電子の生成を助長することを指摘している。また、逃走電子ビームは揺動レベルが0.1%以上のMHD振動の出現により消滅することを見出し、それは高速電子とMHD振動の相互作用の可能性によるとの示唆を与えている。
- (5) 高周波電場によるプラズマ加熱の効果をボルツマン方程式の数値計算により調べている。その結果、一定のトロイダル電場の場合には径方向電流は生じないが、トロイダル電場が変化すると径方向電流が発生することを明らかにしている。さらに、径方向電流の発生理由として、プラズマの誘電体的性質に関連づけられることを指摘している。

以上要するに、本論文は運動論的手法により、電場の存在下での低域混成波電流駆動と加熱、イオン音波乱流中の電子加熱、トカマクの電流崩壊時における不安定性とイオン加熱などの諸現象を明らかにしたもので、プラズマ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られる。

氏名(本籍) 植月唯夫(岡山県)  
 学位記番号 総理工博甲379号  
 学位授与の日付 平成13年9月21日  
 学位論文題目 熱陰極放電ランプ点灯周波数の陰極降下領域に及ぼす影響に関する研究

## 論文調査委員

- (主 査) 九州大学 教授 村 岡 克 紀  
 (副 査) " " 内 野 喜 一 郎  
 (副 査) " " 渡 辺 征 夫

## 論文内容の要旨

近年、消費電力の低減に有効な省エネルギー手段の一つとして、蛍光ランプの高周波点灯方式が注目されている。この点灯方式では、従来の商用周波数点灯に比べて陰極降下領域の現象に違いがある。本研究では、希ガスと水銀からなる熱陰極低圧放電の陰極降下電圧が周波数によってどのように変わるかを調べることに、電極温度と点灯周波数が陰極降下電圧に及ぼす影響を明らかにしている。さらに、陰極降下電圧がランプ不点寿命に及ぼす影響を明確にするとともに、高周波点灯において不点寿命に悪影響を及ぼさない手段を提示するための検討を行った。

本論文は6章から構成されている。

第1章では、本研究の背景と目的を述べた。

第2章では、電極近傍プラズマの基本的な性質を理解するために、Ne-Hg 負グローランプを試作し、そのプラズマの性質をラングミュアプローブで測定し、それに基づいた解析を行った結果を述べた。主な成果は以下の通りである。

- (1) 負グロープラズマ中にはビーム状のエネルギーを有する電子とマックスウェル分布した電子との2種類が存在する。前者は陰極降下電圧で加速されたもので初期電子と呼び、それが放電ガスと衝突を行うことにより後者を生成する。
- (2) 負グロープラズマ中には陽光柱に存在するような加速電界は存在せず、両極性拡散に基づく外側が負になる電界が生じている。
- (3) 負グロープラズマ中で放射に使われるエネルギー割合は入力エネルギーの10数%であるが、これは陽光柱プラズマでの約70%に比べずっと小さい。他方、負グロープラズマ中で電離に使われるエネルギー割合は入力エネルギーの約40%もあり、これは陽光柱プラズマ中での数%よりずっと大きい。
- (4) 陰極降下電圧は負グローランプのランプ電圧に等しい。

第3章では、Ne-Hg 負グローランプを交流点灯させ、その諸特性の周波数依存性を調べるとともに、陽光柱を有する Ne-Hg 放電ランプの電極部の観察を行い、以下の結果を得た。

- (1) 50Hz 点灯時のプラズマ特性は、その各位相でのランプ電圧に相当する直流点灯でのプラズマ特性に等しい。
- (2) 50kHz 点灯時にはプラズマ中に初期電子が存在し

ない期間がある。

- (3) Ne-Hg 負グローランプでは、高周波点灯 (50kHz) 時の陰極降下電圧のピーク値が低周波点灯 (50Hz) 時に比較して上昇する。
- (4) Ne-Hg 放電においては、陽光柱の有無によらず高周波点灯時に陰極降下電圧のピーク値が低周波点灯時に比較して上昇する。

第4章では、高周波で点灯される熱陰極低圧希ガス-Hg 放電において、希ガス種が Ne の場合と Ar の場合について電極温度と陰極降下電圧の関係を調べるとともに、低周波点灯時との陰極降下電圧の違いを調べ、以下の結果を得た。

- (1) Ar-Hg 放電でも、Ne-Hg 放電と同様に、高周波点灯時の陰極降下電圧のピーク値が低周波点灯時に比べて上昇し、これは陽光柱の有無によらない。
- (2) Ar-Hg 放電では陰極降下電圧が振動するが、Ne-Hg 放電では振動しない。この違いは電子の平均自由行程の違いとイオンの拡散速度の差によって生じる。

第5章では、高周波点灯時の蛍光ランプの陰極降下電圧を非接触で測定するとともに、放電電流のクレストファクター、陰極降下電圧、電極温度の三者の関係を調べ、以下の結果を得た。

- (1) 放電電流が大きい領域でも、小電流領域と同様に、陰極降下電圧が14Vを超えるとスパッタによるエミッタ物質の消耗が激しくなる。
- (2) 電極が加熱されていない場合は放電電流のクレストファクターが上昇すると陰極降下電圧のピーク値が上昇し、イオンスパッタリングによる電極ダメージが増加し短寿命になる。一方、電極が加熱されるとクレストファクターが高くても陰極降下電圧のピーク値をスパッタリングが悪影響を及ぼさない範囲内に押さえることができる。
- (3) エミッタ物質蒸発防止のための電極温度上限値に関しては、高周波点灯時でも低周波点灯時に報告されている値と変わらず、蒸発による消耗が激しくなる電極温度は1200℃である。

第6章では、得られた結果を総括するとともに、今後の本分野に関する研究の展望に言及した。

## 論文調査の要旨

照明光源 (ランプ) は電気エネルギー消費のかなりの割合を占めることから、その効率向上へ向けて努力が続けられている。その一つの有効な方法として高周波点灯があるが、その際従来用いられてきた商用周波数点灯に比して陰極近傍のプラズマ現象に大きな違いが生ずる。本研究は、希ガスと水銀からなる放電の陰極近傍のプラズマ現象の点灯周波数による変化、およ



びそのプラズマ現象とランプ寿命との関係を明らかにしたものであり、それを通じて高周波点灯ランプの実用化のための有用な指針を与えたものである。

得られた成果を列挙すれば、以下の通りである。

- (1) 陰極近傍の負グロー部のプラズマについて詳細に調べている。その結果、(i) プラズマを構成する電子は電極から放出されたビーム状電子(初期電子)群とそれが放電ガスと衝突することによって生じた熱化電子群により構成されること、(ii) 負グロー部では両極性拡散による電界が生じていること、(iii) 負グロー部では放電エネルギーのうち放射へ寄与するものは10数%程度と小さくて40%程度が電離に消費されること、を明らかにしている。
- (2) Ne および Hg のランプを交流および高周波点灯し、その周波数依存性を調べている。その結果、(i) 高周波(50kHz)点灯時には初期電子が存在しない期間があること、(ii) 陽光柱の有無にはよらず、高周波点灯時の陰極降下電圧のピーク値が低周波点灯時に比して上昇すること、を明らかにしている。
- (3) 高周波点灯ランプにおいて、Hg に混合する希ガス種の違いによる効果を Ne と Ar について、実ランプと同じガス圧条件で低周波点灯時と対比しての陰極降下電圧の特徴的なふるまいを調べている。その結果、(i) Ne-Hg および Ar-Hg とも高周波点灯の陰極降下電圧ピーク値は低周波点灯に比して上昇すること、(ii) 高周波点灯時には Ar-Hg 放電では陰極降下電圧が振動するが Ne-Hg では振動しないこと、これは電子の平均自由行程とイオンの拡散速度の違いに起因する陰極近傍のプラズマ現象によって説明できること、を明らかにしている。
- (4) 高周波点灯時の陰極降下電圧と放電電流とのクレストファクター(=ピーク値/実効値)について調べ、その結果を基にランプ寿命との関係を調べている。その結果、(i) 陰極降下電圧が14Vを超えるとスパッタリングによる電極材料の消耗が激しくなること、(ii) 電極加熱をすることにより放電電流のクレストファクターが大きくてもスパッタ消耗を抑えられること、(iii) エミッタ物質蒸発防止のためには電極温度は1,200℃以下にする必要があること、(iv) 以上を総合して電極温度は800~1000℃が最適であること、を示している。

以上要するに、本研究は蛍光ランプの高周波点灯時の陰極近傍のプラズマ現象を明らかにし、省エネルギー運転下でランプ寿命も確保する設計指針を与えたも

のであり、放電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)に値すると認められる。



氏名(本籍) 長 船 信之介(熊本県)  
 学位記番号 総理工博甲380号  
 学位授与の日附 平成13年9月21日  
 学位論文題目 層状水噴射による非正常噴霧燃焼の改善に関する研究

論文調査委員

(主 査) 九州大学 教授 高 崎 講 二  
 (副 査) " " 三 浦 則 雄  
 (副 査) " 助教授 青 木 俊 之  
 (副 査) " " 田 島 博 士

### 論文内容の要旨

ディーゼル機関は、高効率に加えて低質で安価な燃料が使えるという高い経済性、度重なる経験と改善により培われた高い信頼性により、重車両を始め船舶の原動機を独占し、さらに自家発電プラントの原動機として我々の豊かな社会生活を支えている。

一方、ディーゼル機関はその燃焼形態から NOx と排気微粒子(排気煙、すす、スート)を多く発生するという問題を抱え、近年それを取り巻く環境は厳しくなる一方である。特に NOx と排気微粒子の同時低減は急務となっており、そのためディーゼル機関の特徴である液体燃料の非正常間欠噴霧燃焼の詳細解明と、それに基く画期的で斬新的な燃焼改善策の開発が急がれている。

これらの状況を踏まえ、一般に定置用・船用ディーゼル機関と呼ばれる中・大型ディーゼル機関に的を絞り、噴霧燃焼特性を解明した上で新たな燃焼制御技術を確立し、その高効率化、低公害化に寄与することが本研究の目的である。

本論文の主な内容となっている層状水噴射とは、まさに timely で local な燃焼制御を目的とするものである。NOx 低減のためにシリンダ内に水分を噴射する方法は、水蒸気の高い比熱により火炎温度を下げることをねらうものであるから、燃焼領域に水分が入らなければ全く意味がない。

つまり NOx が最も活発に生成される場所と時期に集中的に水分を噴射することで、少ない水添加量で最大の低減効果が得られる。しかも噴霧内への空気導入の増加により、排気煙(微粒子)の低減を図ることも忘れてはならない。これら噴射を実現するには、従来全く考えられなかった例えば燃料・水・燃料の層状噴射系を開発する必要がある。

本研究はその過程をまとめたもので、以下の6章からなっている。

第1章は序論であり、本研究の背景と特徴について述べた。

第2章では、従来の研究を概観して本研究の意義について述べた。

第3章では、水エマルジョン燃料に関する研究を紹介した。本論文の主なテーマである燃料・水の層状噴射システムの開発に行く前に、水エマルジョン燃料の研究から水（水蒸気）の存在がNO<sub>x</sub>と微粒子の同時低減に至るメカニズムを解明した。ここでは、可視化実験機関、可視化定容燃焼器に2色法、レーザー背景散乱法などを組み合わせた詳細な解析を行った。その結果、水添加によりNO<sub>x</sub>と排気煙濃度の同時低減を実現できることが実験機関で確かめられたほか、可視化実験機関による火炎の観察で2400Kを超えるホットスポットの消滅、可視化定容燃焼器による火炎内部の観察で噴射終了後のスート生成の減少が確認された。

第4章では、層状水噴射システムを提案し、そのコンセプトとシステムの作動原理を詳細に説明した。このシステムを試作し実験機関による運転実験を行い、従来の噴射システムと比較しながらNO<sub>x</sub>、排気煙濃度低減の効果を確認した。さらに噴射率計測を行ってこのシステムの機能を確認した後、可視化実験機関に適用して火炎の燃焼状況を詳細に観察した。特に層状水噴射によるスート低減の状況と後燃えの改善について明らかにした。その結果、水噴射の時期を境にする前半、後半の火炎とも、ピストンへの衝突位置で生成されるスートの減少と燃え切りの早さが顕著に見られた。また水を層状に噴射した場合の噴霧形成の数値計算を行い、噴霧内の燃料と水の液滴の分布を求め燃焼観察結果の裏付けとした。さらに層状水噴射によるNO<sub>x</sub>低減の理由として熱発生率パターンの変化とガス比熱の増加が考えられるが、数値計算の結果その効果は後者が支配的であることを明らかにした。

第5章ではNO<sub>x</sub>生成を含む機関性能シミュレーション計算を行い、層状水噴射によるNO<sub>x</sub>生成量低減の定量的な予測を行った。それにより水エマルジョンに比べて層状水噴射の優れる点、つまりtimelyでlocalな燃焼制御に対するポテンシャルを明確にし、今後のさらなるシステム改善の手がかりとすることができた。

第6章は総括で、以上の研究成果を取りまとめたものである。

## 論文調査の要旨

ディーゼル機関は、高効率に加えて低質で安価な燃料が使えるという高い経済性、長い経験と度重なる改善により培われた高い信頼性により、重車両を始め船

舶の原動機を独占し、さらに自家発電プラントの原動機として我々の豊かな社会生活を支えている。

一方、ディーゼル機関はその燃焼形態からNO<sub>x</sub>と排気微粒子を多く発生するという問題を抱え、近年それを取り巻く環境は厳しくなる一方である。特にNO<sub>x</sub>と排気微粒子の同時低減は急務となっており、そのためディーゼル機関の特徴である液体燃料の非定常間欠噴霧燃焼の詳細解明と、それに基く画期的で斬新的な燃焼改善策の開発が急がれている。

本論文は、層状水噴射と名付ける画期的な水添加燃料噴射システムを開発し、水蒸気の高い比熱による燃焼温度の低下からNO<sub>x</sub>の生成を抑え、水の運動量による燃料噴霧内空気導入量の増加から微粒子の生成を抑える研究を行って、その成果をとりまとめたものである。

著者はまず、本論文の主なテーマである層状水噴射システムの開発に至る前に、水と燃料をミクロスケールで混合した水エマルジョン燃料の燃焼から研究を開始している。ここでは、可視化実験機関、可視化定容燃焼器に2色法、レーザー背景散乱法などを組み合わせた火炎の高速可視化解析を行っている。それによると、燃料の25vol.%の水添加により、火炎温度約200Kの低下と火炎内部のスート生成の大幅な減少を確認し、水（水蒸気）添加によるNO<sub>x</sub>と排気微粒子同時低減の可能性を明らかにしている。ただし水エマルジョン燃料では、着火性の低下という大きな欠点があることも明らかにしている。

次に著者は、水エマルジョン燃料と対照的に、水と燃料を全く混合しないで噴射する新しいアイデアを提案し、そのコンセプトとシステムの作動原理を説明している。このシステムは同一のノズルから燃料、水、燃料の順に噴射するもので、著者は層状水噴射システムと名付けている。著者はこのシステムを試作し、水エマルジョン燃料と同等のNO<sub>x</sub>、排気煙濃度低減を、着火性低下の問題をとまわずに実現している。

著者はこのシステムのNO<sub>x</sub>低減の効果について、特に燃料噴霧内における水蒸気の分布に着目している。ここでは噴射された燃料と水が噴霧を形成する状況を数値計算し、噴霧前面の空気抵抗の作用で水蒸気が燃料噴霧内に広く分布し、燃焼温度を効果的に低下させることを明らかにしている。また微粒子生成の低減に関しては、火炎の高速可視化により詳細に明らかにしたほか、その理由については水の運動量による燃料噴霧内空気導入量の増加から明解に説明している。

さらに著者は2領域モデルサイクル計算を行って、このシステムのさらなる発展の可能性について明らかにしている。すなわちこのシステムでは、NO<sub>x</sub>が最も活発に生成される時期に集中して水を投入することで、

水エマルジョン燃料の場合より少ない水の量(約2/3)で、水エマルジョン燃料と同等のNO<sub>x</sub>低減効果が得られることを明らかにして、今後のさらなるシステム改善の手がかりとしている。

以上要するに、本論文は、層状水噴射システムによる噴霧燃焼の制御について、水エマルジョン燃料との比較に始まり、新しい画期的なシステムの提案、燃焼の高速度可視化による効果の確認とその理由についての数値解析、またこのシステムのもつさらなる可能性について数値計算による予測まで行いシステムの実用化に道を開いたもので、環境エネルギー工学上また熱機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。

~~~~~

氏名(本籍) 安 白(中国)  
 学位記番号 総理工博乙316号  
 学位授与の日附 平成13年9月21日  
 学位論文題目 Investigation on surface structures of carbon materials during graphitization by scanning tunneling microscopy (走査トンネル顕微鏡を用いる黒鉛化過程における炭素表面構造の研究)

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 持田 勲  
 (副査) " " 本庄 春雄  
 (副査) " " 蔵元 英一

### 論文内容の要旨

炭素材料は軽量高強度、熱伝導性、化学的安定性など多様な高機能を有する材料として、省エネルギーや環境保全あるいはハイテクノロジーを支える基盤材料として広く適用されている。最近のフラーレンやナノチューブの発見によって炭素材料は次世代技術の鍵としても期待される。炭素材料の多様な優れた機能は炭素材料表面の原子スケールでの構造を反映しており、その原子スケールの構造は原料および原料から炭素材料に至る加熱プロセスによって決定される。従って、種々の炭素材料の構造と物性を明らかにするためには、黒鉛化過程における表面構造および性能を原子レベルで把握する必要がある。

本研究では、走査型トンネル顕微鏡(STM)によって、Highly oriented pyrolytic graphite(HOPG)表面に析出した炭素ナノチューブ、アルゴンイオン衝撃されたHOPG、フラーレンおよびHOPG表面に蒸着した非晶質炭素クラスターの高温加熱における表面構造を

原子レベルで観察し、これらの炭素材料のいずれもが黒鉛化過程において表面に環状の( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30°超周期構造が形成することに注目し、この表面の環状超構造とバルクの微視的構造との関係およびその形成機構の解明を目的とした。環状超構造は炭素の黒鉛化過程の乱層構造に対応する湾曲した表面に、6員環の全原子が見える円形、6員環の一箇所が切れて五つの原子が見えるU字形、6員環の二箇所が切れて四つの原子が見える括弧形Iと6員環の二箇所が切れているが全原子が見える括弧形IIの4種類を観察した。湾曲による黒鉛面積層のずれと粒界、ステップ、空孔、5員環など欠陥の影響による表面電子超構造であると推定した。 $\alpha$ と $\beta$ の2種類炭素全原子のトンネル電流への寄与を考慮した新しい表面電子波動干渉モデルを提案して、STMで観察した環状超構造像をシミュレーションした。フラーレンを加熱して作った多面体黒鉛化ナノ粒子の錐形先端をSTMで観察することによって、錐形の頂上の原子像とそれを中心に5回対称分布をした環状超構造が観察され、これは6員環シートに配置された1個の5員環によるものと考えられる。本論文はこれらの研究成果をまとめたもので、7章より構成されている。

第1章では、炭素材料に関する従来のSTM研究を概説し、本研究の目的と概要を述べる。

第2章では、HOPG上に析出した炭素ナノチューブを真空中で加熱して、ナノチューブの表面構造に及ぼす加熱温度の影響をSTMによって調べた。環状の( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30°超構造が1593K以上で加熱したナノチューブの表面で観察できた。ナノチューブの先端は加熱によって壊れることと認め、ナノチューブの上壁が崩れて、その上壁と下地のHOPGに付着した下壁の黒鉛構造の積層がずれており、結果として、このような超構造が形成されるものと考えられる。

第3章では、イオン衝撃されたHOPG表面の再結晶過程をSTMによって調べた。イオン衝撃によってHOPG表面に形成された小さな突起は加熱温度の上昇に伴って、より大きい粒子状に融合する。3種類の( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30°環状超構造が1823~2673Kで加熱した後の粒子状の湾曲表面で観察できた。2773K以上の加熱によって、サンプル表面は平らになり、そこでは黒鉛の構造が観察された。粒子状の湾曲表面の環状超構造の形成に対する影響を明らかにした。

第4章では、フラーレンの高温加熱過程における構造をSTMと高分解能透過電子顕微鏡(HR-TEM)によって調べた。円形、U字形、括弧形の3種類の( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30°環状超構造が2073~2673Kで加熱したサンプルの湾曲表面でSTMによって観察できた。湾曲による $\alpha$ と $\beta$ の2種類炭素全原子のトンネル電流への寄

与を考慮した新しい表面電子波動干渉モデルを提案し、このモデルによるシミュレーションによって、STMで観察した3種類の環状超構造イメージをよく再現できた。

第5章では、HOPG表面に蒸着した炭素クラスターの再結晶過程をSTMとHR-TEMによって調べた。少量蒸着された炭素クラスターは1623K以上の加熱によって再結晶される。多量に蒸着した炭素クラスターは1873~2773Kの加熱で、お互い融合しあって幾つもの6員環シートから積層したより大きい黒鉛化ナノ粒子に再結晶した。円形、U字形、括弧形ⅠとⅡの4種類の $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 環状超構造がこれらの黒鉛化ナノ粒子の湾曲表面で観察できた。これらの環状超構造イメージは著者によって提案された干渉モデルによって良く再現できた。

第6章では、フラーレンを加熱して作った多面体黒鉛化ナノ粒子の錐形先端をSTMによって観察した。錐形の頂上の原子像およびそれを中心に5回対称分布をした環状超構造が観察できた。環状超構造の原子配列から錐形の頂上に1個の5員環が配置した構造の可能性が推論できる。5員環に対応すると考えられる炭素原子は周囲の6員環より電荷の集中した電子状態を持つと推論した。

第7章では、本論文の総括を述べた。

### 論文調査の要旨

炭素材料は軽量高強度、高い熱伝導性、化学的安定性など多様な高機能を有する材料として、省エネルギーや環境保全あるいはハイテクノロジーを支える基盤材料として広く利用されている。最近のフラーレンや炭素ナノチューブの発見によって、炭素材料は次世代技術の鍵としても期待される。炭素材料の多様な優れた機能は表面の原子スケールでの構造を反映している場合も多く、そのため炭素材料の表面構造および性能を原子レベルで把握する必要がある。走査トンネル顕微鏡(STM)の進歩は炭素材料の表面構造および表面電子状態の原子レベルでの解明を可能にし、従来、明らかでなかった黒鉛表面の超微細構造が解明できる。

本研究は、黒鉛表面に析出した炭素ナノチューブ、非晶質炭素、アルゴンイオン衝撃された黒鉛表面、およびフラーレンから加熱調製して炭素ナノ粒子表面の黒鉛過程に注目して、STMを駆使して環状超周期構造を観察し、その出現機構を解析、シミュレーションして、黒鉛の微細構造解析を目指したものである。本論文で得られた主な成果は以下の通りである。

- (1) 黒鉛表面上に堆積した炭素ナノチューブの黒鉛化過程を追跡し、観察される環状超構造が括弧型から円形型に変化することから、チューブの先端が

壊れ、胴体が扁平となる過程を明らかにしている。

- (2) アルゴンイオン照射により黒鉛表面に生じた小さな突起が、1550~1400℃の温度域で、3種の環状超構造を示す湾開表面を形成することを認めた。この突起は2500℃以上の加熱により平面になり、平面黒鉛構造へ変化することを見出し、照射による欠陥形成とそのアニーリング過程を構造化学的に解明している。
- (3) 黒鉛表面に蒸着した非晶質炭素クラスターの黒鉛化過程をSTMおよび透過電子顕微鏡によって観察し、1600℃以上の加熱により、ヘキサゴナル面が湾曲して積層することから、4種の環状超構造が出現することを明らかにしている。
- (4) フラーレンを加熱すると、閉殻構造が壊れ非晶質炭素を与え、次いで黒鉛を形成する過程で、3種の環境超構造を見出し、湾曲したヘキサゴナル面積層の炭素原子を考慮した電子波動干渉モデルで、その出現が説明できることを明らかにしている。
- (5) フラーレンから生成した炭素ナノ粒子の錐形先端に注目し、その先端に認められる5回対称の環状超構造から、STMにより5員環炭素原子配列を初めて明らかにした。
- (6) 本研究で観察した4種の超構造は、原子配列の周期的欠陥か表面電子超構造のいずれかに起因すると考えられるが、湾曲した黒鉛表面では、黒鉛ヘキサゴナル面内の炭素原子のトンネル電流に対する寄与が異なることから、フラーレン由来ナノ粒子の錐形先端を除き、変調された表面電子超構造によって出現すると推論している。

以上要するに、本論文は走査型トンネル顕微鏡(STM)を駆使して、湾曲面を有する炭素表面の黒鉛化過程を追跡して、多種の環状超構造を見出し、黒鉛ヘキサゴナル面内の2種の炭素原子のトンネル電極への寄与が異なることを考慮した表面電子波動干渉モデルによって解析し、6員環炭素原子に起因する表面電子超構造であることを明らかにした。さらにフラーレンに由来する黒鉛化ナノ粒子の錐形先端には、炭素5員環が形成されていることをSTMにより初めて明示したもので、炭素科学、構造物理学、トンネル顕微鏡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) 笹津浩司(広島県)  
 学位記番号 総理工博乙317号  
 学位授与の日附 平成13年9月21日  
 学位論文題目 石炭加圧流動床燃焼システムにおける高温ガスクリーニング用セラミックチューブフィルター(CTF)の圧損特性に関する研究

## 論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 持田 勲  
 (副査) " " 今石 宣之  
 (副査) " " 阿部 弘

## 論文内容の要旨

石炭は、地球上の豊富な埋蔵量、均一な分布並びに価格の安定性から、発電用燃料として広く使用されており、産業革命以降今日まで重要な化石エネルギー資源である。一方で石炭は、CO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、SO<sub>2</sub>、煤塵といった排ガス中の排出物による環境負荷が大きい特徴を有しており、排出総量削減が叫ばれている。このため石炭の高度利用発電技術開発により、環境負荷低減の達成が要求されている。加圧流動床複合発電(PFBC)技術は、CO<sub>2</sub>削減10%を目標とした高効率第一世代として位置付けられており、2000年前半に達成される技術として認識されている。高効率化を目指して複合発電を組む場合には、ボイラ後流機器保護の観点から高温脱塵技術が必要不可欠であり、各国で開発が行われてきた。種々の高温脱塵技術の中でも、800℃を超える高温燃焼排ガスの高度クリーンアップにはセラミック製フィルターが用いられる。この目的のフィルター設備に具備されるべき条件として、長期の信頼性、保守の容易さや優れた脱塵性能等が挙げられるが、定期的に灰を払い落す逆洗により、運用中の圧損を低く安定的に制御できることが特に重要となる。

本研究は、71MWe 加圧流動床(PFBC)複合発電実証設備に設置された高温精密脱塵装置(セラミックチューブフィルター:CTF)の脱塵室(多数のフィルターをグループとして収納する部屋)の圧損挙動を詳細に追跡し、取扱う灰の性状、特に灰粒径に着目して圧損挙動との関係について考察し、当該脱塵室の最大圧損の予測式を提案した。次に、実機の排ガス系と等価な電気回路モデルにこれら圧損予測式を組み込んで、CTF圧損解析用シミュレータを構築し、このシミュレータを用いて、多室高温脱塵装置の逆洗条件の最適化を検討した。

第1章ではPFBCの現状と課題、特に高温排ガスクリーニング用セラミック・フィルターの圧損課題の重要性を紹介し、本研究のアプローチを要約した。

第2章では、CTFに流入するダスト粒径に着目し、

CTF圧損の低減・安定化対策を検討した。電源開発(株)若松PFBC実証試験のPhase 1では2段階脱塵システムを採用し、CTFの前段にサイクロンを設置した。サイクロンはCTFへのダスト負荷低減を目的としているが、結果的に少量ではあるが微粒の灰のみをCTFに導入することとなった。このため、期待に反して圧損が高かつ不安定となり、長期の運転が困難であった。そこで排ガスの一部をサイクロンに導入せずにバイパスし、粗粒を積極的にCTFに導入することにより圧損の低減・安定化に成功した。従来サイクロンは、後流に設置する高温精密脱塵装置のダスト負荷量低減を目的としたが、CTFへ送る灰の粒径調整が重要であることを見出した。粗粒導入によるCTF圧損の改善効果をCTF表面堆積層の物理的・化学的性状変化と、粗粒自身の挙動の両面から考察し、粗粒の導入による反比表面積の低下が、灰堆積層の空隙率低下より勝ったこと並びに、粗粒による堆積灰層の掻き落とし及び2次粒子の形成による自然崩落の促進により、CTF圧損の低減・安定化が達成できたと結論付けた。この結果逆洗インターバルが延長でき、所内動力のなかで大きな割合を占める圧縮空気動力の削減を可能とした。

第3章では、ボイラ出口に灰循環サイクロンを設置してフライアッシュを流動層に循環する灰循環型PFBC(Phase 2)の操作結果を解析した。脱硫剤を含む流動媒体(BM)の細粒化により比表面積が増加して脱硫率が向上し、層内熱伝達率12%の向上から、コンパクトな商用機設計が可能となった。フライアッシュの循環により、部分負荷の燃焼効率も改善でき、粒子滞留時間の延長に伴い層高維持性能が向上した。

Phase 2では1次サイクロンを全数撤去して灰循環サイクロンを設置したので、CTFでの処理灰量は大幅に増加したが、灰循環サイクロンの分離限界粒径を適切に設計したことから、CTFを許容圧損以下で安定的に運用できた。

CTFが比較的高圧損又は圧損不安定を示した炭種・条件では、堆積灰の中に1-20 $\mu$ m粒子が顕著多いことから、CTF圧損にとって微粒と粗粒の割合が重要と推定した。さらに、フィルター付着灰層に認められた非常に細かい灰の薄い層も、CTF圧損上昇要因と考えられる。

第4章では上段脱塵室の圧損挙動を詳細に観察し、CTF圧損特性式の導出を試みた。隔壁形式のCTFでは、操作時間とともにダストの堆積により圧損が増加するが、一定時間間隔で堆積したダストを払い落す逆洗により、CTFの圧損挙動は鋸の歯状を呈する。このようなCTFの圧損を逆洗終了直後のベースライン圧損と、付着灰層に関わる圧損(逆洗インターバル間の上昇分)に分けて解析した。前者に関しては、D'Arcy

則をベースとして逆洗直後の残留ダストの影響をダスト濃度で補正し、後者については Kozeny-Carman 式に変化する濾過流速を計算して正確に反映させることにより、両圧損の和として CTF の（最大）圧損を表現した。ここで導出された CTF 圧損特性式はボイラシステムの違いや炭種の違いに依らないので、予測式としても使用できる。本研究の、サイクロン/CTF から成る Phase 1 システムと、ボイラ出口に灰循環サイクロンを設置した Phase 2 システムのいずれにおいても、非常に良い相関を得た。なお、灰層に関する圧損は実ダスト濃度とも非常に良い相関にあることから、実ダスト濃度を用いる簡易式も提案した。

第 5 章では、CTF 圧損解析用シミュレータを開発した。CTF を含む PFBC の排ガス系統の構成機器それぞれを電気抵抗とみなして等価電気回路で表現し、モデル化した。このモデルと第 4 章で導出した CTF 圧損特性式をシミュレーション・ソフトに搭載し、実機データに基づいてチューニングを行った結果、実機挙動を精度良く模擬できた。さらにこのシミュレータを用いて、逆洗の最適化条件を決定した。

第 6 章では本論文の結論をまとめた。

### 論文調査の要旨

加圧流動床複合発電 (PFBC) は、CO<sub>2</sub> 削減10%を目標とした高効率第一世代技術として位置付けられているが、その複合発電では高温脱塵技術が必要不可欠である。600℃を超える高温燃焼排ガスの高度浄化のためのセラミック製フィルターには、長期の信頼性、保守の容易さや優れた脱塵性能とともに、定期的に灰を払い落とす逆洗操作により、運用中の圧損を低く、安定して制御できることが重要となる。

本研究は、71Mwe PFBC 実証設備に設置された高温精密脱塵装置 (セラミックチューブフィルター:CTF) の脱塵室の圧損挙動を詳細に追跡し、取扱う灰の性状、特に灰粒径に着目して圧損挙動との関係を明らかにし、脱塵室の最大正損の予測式を提案し、さらに実証機の排ガス脱塵系と等価な電気回路モデルに圧損予測式を組み込んで、CTF 圧損解析用シミュレータを構築し、このシミュレータを用いて、多室高温脱塵装置の逆洗条件の最適化を可能にすることを目的としている。本論文で得られた主な成果は以下の通りである。

- (1) 電源開発(株)若松の PFBC Phase 1 実証機では、サイクロンと CTF を用いる 2 段脱塵システムを採用したが、排ガスの一部をサイクロンを通さずに粗粒を積極的に CTF に導入することにより圧損の低減・安定化に成功し、CTF へ送る灰の粒径調整の重要性を明らかにしている。
- (2) 粗粒導入による CTF 圧損の改善を CTF 表面堆積

層の物理的・化学的性状の変化と、粗粒の挙動の両面から考察し、粗粒の導入による堆積した灰の比表面積の低下が、灰堆積層の空隙率低下に勝ったこと、粗粒による灰堆積層の掻き落とし及び 2 次粒子の形成による自然崩落の促進により、CTF 圧損の低減・安定化が達成できたと結論している。

- (3) CTF へ送る灰の粒径調整により、逆洗インターバルが延長でき、所内動力のなかで大きな割合を占める圧縮空気動力の削減にも成功している。
- (4) ボイラ出口に灰循環サイクロンを設置した、流動媒体循環型 PFBC (Phase 2) の操作結果を解析し、脱硫剤を含む流動媒体の細粒化により、その比表面積が増加して脱硫率が向上し、層内熱伝達率12%の向上と合わせて商用機の小型化が可能なことを示している。フライアッシュの循環により部分負荷の燃焼効率も改善でき、粒子滞留時間の延長に伴い層高維持性能が向上した。
- (5) 流動媒体循環型 PFBC においては、CTF での処理灰量は大幅に増加したが、灰循環サイクロンの分離限界粒径を適切に設計することによって、CTF を許容圧損以下で、安定して運用できることを示している。
- (6) CTF の圧損を逆洗終了直後のベースライン圧損と、付着灰層に関わる圧損 (逆洗インターバルの上昇分) に分けて、前者に関しては、逆洗直後の残留ダストの影響をダスト濃度で補正した D'Avy 式によって、後者については Kozeny-Carman 式によって各々求め、両圧損の和として CTF の最大圧損を推定できる特性式を導き出している。
- (7) CTF を含む PFBC の排ガス系統の構成機器それぞれを電気抵抗あるいはコンデンサーとみなして等価電気回路でモデルを構築し、実機データに基づいてチューニングすることにより、実機における圧損状況を精度良く模擬できるシミュレータを開発している。これにより逆洗の最適化条件を求めることに成功している。

以上要するに、本論文は石炭の加圧流動床燃焼複合発電システムの実証機試験において、高温排ガスの脱塵に対してセラミックチューブフィルターの実用性を検証、飛散灰の粒度分布制御によって安定操業、省エネルギー運用を実証した上で、フィルター上の堆積灰の状況から圧損予測式を定式化し、等価電気回路モデルにより、逆洗最適操作を決定することに成功したもので、粉体工学、石炭工学、燃焼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) 西田 秀夫(茨城県)  
 学位記番号 総理工博乙318号  
 学位授与の日附 平成13年9月21日  
 学位論文題目 低比速度遠心圧縮機の旋回失速に関する研究

## 論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 速水 洋  
 (副査) " " 松尾 一 泰  
 (副査) " " 井上 雅 弘

## 論文内容の要旨

生産技術の進歩や信頼性の向上に伴い、最近では遠心圧縮機は各種合成ガス圧縮など高圧(吐出圧力の高い)分野にも用いられるようになってきたが、高圧化に伴い取扱いガスの密度が著しく大きくなることから流体力が原因と考えられる振動トラブルの発生が増えてきた。流体力に起因する振動トラブルは、軸受やシールなどの自励振動に起因するものや、旋回失速などの流体の圧力変動による強制振動に起因するものがある。例えば、吐出圧力が約30MPaの尿素合成用炭酸ガス圧縮機において、非同期低周波軸振動が発生したことがある。この圧縮機では振動がある流量以下で発生すること、また卓越した周波数が羽根車回転周波数の約20%であり軸系にはこのような低い固有値が存在しないこと等から、旋回失速による圧力脈動が軸を加振する強制振動であると判断した。

そこで、高圧遠心圧縮機の低周波軸振動の原因と考えられる旋回失速について、旋回失速発生の有無の確認、旋回失速発生原因の究明、旋回失速初生点予測法の確立及び旋回失速抑制法の確立を目的として、低比速度モデル遠心圧縮機(比速度=105~170: rpm, m<sup>3</sup>/min, m)を対象として主に実験的研究を行い、以下の結論を得た。

羽根車入口部と羽根なしディフューザ部に設けた圧力変換器により変動流れを測定した結果、平行壁羽根なしディフューザを用いた4種類の低比速度遠心圧縮機段では、いずれの場合もある流量になると旋回失速が発生することが判明し、高圧圧縮機で観察された非同期低周波軸振動の発生原因は旋回失速であることがわかった。そして、旋回失速発生原因は羽根なしディフューザにあることを明らかにした。

次に、旋回失速が初生するディフューザ流入角つまり限界流入角は、これまで知られている流路幅比(ディフューザ流路幅/羽根車出口半径)だけでなく、絞り比(ディフューザ流路幅/羽根車出口幅)や入口部曲率半径の影響も強く受けることを見出した。そして、軸対称境界層解析に基づく妹尾らの予測法を基に、絞り比の影響も考慮した限界流入角の予測式を提案した。

以上の成果により、低比速度遠心圧縮機の旋回失速初生点が高精度で予測できるようになったが、高圧機で旋回失速が発生すれば軸振動の増加などにより運転が困難となるため、高圧圧縮機に適用可能な可動部がない旋回失速抑制法の検討を行った。

まず、羽根なしディフューザを用いた段では、羽根車マウスラビリンスの隙間を拡大する方法、絞り比を0.4以下にする方法、急拡大ディフューザを用いる方法を検討した。いずれの方法も圧縮機の性能低下を招くものの旋回失速を抑制できることがわかった。これにより、高圧の遠心圧縮機に適用可能な旋回失速抑制法を開発することができた。

しかしながら、省エネルギーの観点から効率向上の要求が強く、可動部がなく効率を低下させない旋回失速抑制法が開発が強く望まれてきた。旋回失速の発生原因は、羽根なしディフューザ側壁面付近の逆流にあるので、ディフューザ内にこの逆流を防止するために案内羽根を設ければ旋回失速が抑制できるのではないかと考え、羽根付ディフューザによる旋回失速抑制法の研究を行った。

羽根付ディフューザとしては、スロートがないため広い作動範囲が確保できる小弦節比羽根付ディフューザを選んだ。そして、小弦節比羽根付ディフューザには、低比速度遠心圧縮機に対しても遠心ファンと同様大きな効率向上効果があるだけでなく、旋回失速を抑制する効果もあることを見出した。

失速抑制効果に重要な影響を及ぼすパラメータは羽根前縁径比(羽根前縁半径/羽根車出口半径)であり、前縁半径を妹尾らの軸対称境界層解析による逆流開始半径よりも小さくすると、失速抑制効果は大きくなる。逆流開始半径は流路幅比の小さいディフューザほど小さくなるので、旋回失速を防止するには流路幅の小さいディフューザほど前縁径比を小さくする必要がある。小弦節比ディフューザを用いた旋回失速抑制法は、効率を向上しながら旋回失速を抑制できる特長があり、高圧の遠心圧縮機に適用できる抑制法である。

上記知見に基づいて設計した小弦節比羽根付ディフューザを、吐出圧力が約20Mpaの尿素合成用炭酸ガス圧縮機に適用したところ、工場内試験では全流量範囲で大きな軸振動は検出されず旋回失速が防止されたことを確認した。この圧縮機はその後現地でも順調に運転されている。

この結果より、旋回失速の抑制技術が確立されたといえる。この抑制技術はその後約20台の高圧の遠心圧縮機に適用され、いずれも振動トラブルが発生することなく順調に運転されている。



## 論文調査の要旨

遠心圧縮機は広く産業用に利用されている。最近、吐出圧力が約30MPaの尿素合成用炭酸ガス圧縮機の例に見られるように、遠心圧縮機は高压分野にも用いられるようになった。ただ、高压化とともにガス密度が著しく大きくなり、振動トラブルの発生も増大している。先の尿素合成用炭酸ガス圧縮機においても、ある流量以下では振動が発生しており、その問題解決が不可欠である。

本論文は、高压低比速度型遠心圧縮機の振動の原因となる空力現象の解明とその対策についての開発研究をまとめたもので、本研究で示された特色ある結果ならびに知見は以下の通りである。

- (1) 振動の原因について、羽根車下流にある羽根なしディフューザにおいて旋回失速の発生を確認し、旋回失速発生原因が羽根なしディフューザにあることを明らかにしている。
- (2) 旋回失速が初生するディフューザ流入角に影響を及ぼすパラメータとして、従来知られていた流路幅比に加えて、ディフューザ通路幅の絞り比、およびディフューザ入口部曲率半径が必要であることを見出し、それらの影響を考慮した旋回失速初生点の限界流入角予測式を提案している。
- (3) 旋回失速抑制法として、羽根車マウスラピリンスの隙間を拡大する方法、絞り比を0.4以下にする方法、急拡大ディフューザを用いる方法の三つの方法を提案し、いずれも効率低下をもたらすものの、抑制効果が期待できることを明らかにしている。
- (4) 小弦節比翼列ディフューザの適用による抑制法は、効率低下を伴うことなく抑制効果が大きいこと、さらに翼列前縁位置が抑制効果に強く影響することを明らかにしている。
- (5) 小弦節比翼列ディフューザを採用することにより、旋回失速がない吐出圧力20MPaの尿素合成用炭酸ガス圧縮機の実用化に成功している。

以上要するに本論文は、高压低比速度型遠心圧縮機の振動の原因となるディフューザにおける旋回失速を解明しその対策について旋回失速初生点予測法を提案するとともに、小弦節比翼列ディフューザを採用することにより旋回失速の抑制に成功して、その効果を空力的に明らかにし、かつ実用化例を示したもので、環境エネルギー工学およびターボ機械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) 水取重司(奈良県)  
 学位記番号 総理工博乙319号  
 学位授与の日附 平成13年11月26日  
 学位論文題目 エアブローイングピッチからの汎用炭素繊維ならびに活性炭素繊維の調製に関する研究

### 論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 持田 勲  
 (副査) " " 山木 準一  
 (副査) " " 藤井 丕夫  
 (副査) " 助教授 光来 要三

### 論文内容の要旨

汎用炭素繊維は、高性能炭素繊維と比較して、機械的強度、熱伝導性等は劣るものの伸度に優れ、賦活処理による高比表面積が発現できる特徴がある。しかし、これまで高軟化点の炭素繊維用ピッチを用い、紡糸、不融化、炭化あるいは賦活処理等の複雑な工程を経て製造される汎用炭素繊維、活性炭素繊維は、性能の発現制御が容易でなく、商業化に際して高品質な汎用炭素繊維、活性炭素繊維が安定して製造、並びに品質管理を行うことが課題である。

本研究では、汎用炭素繊維、活性炭素繊維の製造における原料、エアブローイング反応、紡糸、不融化、炭化、賦活等が繊維特性に及ぼす影響について、商業化を前提に詳細に検討した。更に、用途拡大のため、金属を高分散させた触媒機能付き活性炭素繊維ならびに細孔構造を高度に制御したワイドポア活性炭素繊維についても製造条件ならびにその特性を明らかにした。これらの知見を指針として、汎用炭素繊維、活性炭素繊維の強度、伸び、比表面積、賦活収率、細孔構造を制御する上での原料の選択、反応操作条件の設定の基準を定めた。これらの研究を基に、高品質な汎用炭素繊維、活性炭素繊維の商業的製造が展開できた。

第1章「緒論」これまで知られている炭素繊維、炭素繊維用原料ピッチ、紡糸、不融化、炭化、賦活などの製造方法と品質評価手法を概括し、併せて本研究の目的を述べた。汎用炭素繊維、活性炭素繊維の紡糸、不融化、炭化、賦活が繊維物性に及ぼす影響を、商業化を目指して検討し公開された例は少なく、製造上の指針が明確に示されていないことを記した。

第2章「汎用炭素繊維ならびに活性炭素繊維の調製における原料コールタールの影響」原料コールタールの組成、構造が、エアブローイング反応により生成するエアブロンピッチの組成、化学構造に及ぼす影響を明らかにした。更に、生成したエアブロンピッチの紡糸性、紡糸繊維の不融化性、焼成後の炭素繊維性能、および賦活後の活性炭素繊維の比表面積、収率



等に及ぼす影響と役割を論じた。コールタールの組成、構造は生成したエアブロンピッチに引き継がれ、脂肪族炭素の多い軽質コールタールを原料としたエアブロンピッチほど、炭素繊維の製造を意図した場合、紡糸性、不融化性、炭素繊維性能に望ましいと言えるが、エアブロンピッチの収率は低い。活性炭素繊維については見掛け上、原料として軽質コールタールと、重質コールタールに優劣はなく、コールタール当たりの収率は僅か9%であった。

第3章「汎用炭素繊維用紡糸ピッチならびに汎用炭素繊維の調製におけるエアブローイング条件の影響」エアブローイング反応における反応圧力、反応温度の条件が生成するエアブロンピッチの組成、構造と紡糸性、紡糸繊維の不融化性ならびに焼成後の繊維強度に及ぼす影響を調べた。エアブローイング反応前の前処理として蒸留、および水素化処理の影響について検討し、汎用炭素繊維用のエアブロンピッチの調製におけるそれらの役割を調べた。炭素繊維用のプリカーサーピッチとして性状の優れたピッチを調製するためには、エアブローイング反応における反応圧力と反応温度は共に低い方が望ましく、また前処理としては蒸留で予め原料中の軽質成分を除去することが効果的であることを明らかにした。

一方、水素化処理はエアブロンピッチに異方性組織を発達させ、 $\beta$ -レジン量を減少させるため望ましくないことが明らかとなった。

第4章「汎用炭素繊維ならびに活性炭素繊維の物性に及ぼす不融化深度の影響」コールタールピッチからエアブローイング反応により調製した等方性ピッチの紡糸後の不融化条件が、炭素化後の汎用炭素繊維の強度、ならびに賦活後の活性炭素繊維の表面積、収率に及ぼす影響を調べた。酸素アップテイク量を9~10wt%に調整すると引張り強度、伸びの優れた汎用炭素繊維が製造できる。酸素アップテイク量が少ないと、炭化時に繊維形状ならびにピッチを構成する芳香族環の繊維軸方向の配向が維持できず、高い強度が発現しない。酸素アップテイク量が多すぎると、過剰に導入された酸素がCO、CO<sub>2</sub>として多量に脱離し、構造欠陥を多数導入し、強度が低下する。

一方、高い比表面積の活性炭素繊維を取得するためには、不融化時に酸素アップテイク量を13wt%に調整し、三次元ネットワークを充分発達させ、細孔を発達させるための揮発分量を高めておくことが不可欠であることを明らかにした。

第5章「メソポア活性炭素繊維の調製と特性」Y(acac)<sub>3</sub>、Al(acac)<sub>3</sub>、Fe(acac)<sub>2</sub>、Mn(acac)<sub>3</sub>、Gd(acac)<sub>3</sub>、Pt(acac)<sub>3</sub>等の有機金属錯体とピッチの均一複合体を出発原料として、メソポアが高度に発達し、かつ比表

面積の大きい活性炭素繊維（メソポア活性炭素繊維）の製造を検討した。賦活におけるメソポア誘導に対する、これらアセチルアセトナート錯体の適性を明らかにし、その作用機構を議論した。調製したメソポア活性炭素繊維のビタミン、フミン酸、シクロデキストリン等の巨大分子に対する吸着特性について検討し、巨大分子の吸着に対するメソポアの役割を明らかにした。更には、調製した活性炭素繊維のキャパシタンス（比容量）を測定し、印加電圧の増加に対する比容量の増加におけるメソポアの有効径を見出した。

第6章「結論」本研究を通じて得られた成果を総括した。

## 論文調査の要旨

汎用ピッチ系炭素繊維は、機械的強度、伸度、耐熱性、耐薬品性の優れた材料として、また賦活処理による高比表面積が発現できる表面機能材料として期待されている。しかし、高軟化点のピッチを、紡糸、不融化、炭化さらに賦活処理等の複雑な工程を経て汎用炭素繊維、活性炭素繊維を製造するために、その性能の発現制御が容易でなく、商業化に際して、品質の安定した製造、厳密な品質管理が求められている。

本研究では、汎用炭素繊維、活性炭素繊維の製造において、原料タールおよび紡糸ピッチ製造のためのエアブローイング反応が繊維特性に及ぼす影響について、詳細に検討し、商業化を可能にし、更に、用途拡大のため、紡糸ピッチに金属錯体を高分散させてメソポアを持つ活性炭素繊維を製造する条件ならびにその特性を明らかにしている。これらの研究を基に、高品質な汎用炭素繊維、活性炭素繊維の商業的製造に成功している。以下に、本研究の主な成果を列記する。

- (1) 原料コールタールの組成、構造が、エアブローイング反応により生成する紡糸ピッチの組成、化学構造に及ぼす影響を明らかにし、その紡糸性、不融化性、焼成後の炭素繊維性能、および賦活後の活性炭素繊維の比表面積、収率等に及ぼす影響と役割を明らかにしている。コールタールの組成、構造は生成したピッチに引き継がれ、脂肪族炭素の含有率が高い軽質コールタールは、紡糸性、不融化性、炭素繊維性能の発現上、望ましいが、繊維収率は低い。一方、活性炭素繊維収率はわずか9%で、軽質コールタールと重質コールタールの原料としての優劣はないことを認めている。
- (2) エアブローイング反応における反応圧力、反応温度の条件およびタールの前処理が生成するエアブロンピッチの組成、構造と紡糸性、紡糸繊維の不融化性ならびに焼成後の繊維強度に及ぼす影響を調べ、エアブローイング反応における反応圧力と反応温度は共に低い方が望ましいことを見

- 出し、蒸留であらかじめ原料中の軽質成分を除去することが効果的であることを明らかにしている。
- (3) メソフェーズピッチ製造に不可欠なタールの水素化処理は、軟化点を向上するための熱処理において異方性組織を発達させ、 $\beta$ -レジンを減少させるため、等方性炭素繊維用の紡糸ピッチの製造前処理としては望ましくないことを示している。
- (4) コールタールピッチから調製した等方性ピッチの不融化的際、酸素アップテイク量が少ないと、炭化時に繊維が変形し、酸素アップテイク量が多すぎると、過剰に導入された酸素がCO、CO<sub>2</sub>として多量に脱離し、構造欠陥が多数生ずるため、いずれも強度が低下することを明らかにしている。
- (5) 不融化的時に酸素アップテイク量を13wt%に調製して、高表面積活性炭繊維の調製に成功している。不融化的により三次元ネットワークを充分発達させ、かつ細孔を発達させるために揮発分量を高めておくことが高表面積の発現に不可欠なことを明らかにしている。
- (6) Y(acac)<sub>3</sub>, Al(acac)<sub>3</sub>, Fe(acac)<sub>2</sub>, Mn(acac)<sub>3</sub>, Gd(acac)<sub>3</sub>, Pt(acac)<sub>3</sub>等の有機金属錯体と紡糸ピッチの均一複合体を出発原料として、メソポアが高度に発達し、かつ比表面積の大きい活性炭繊維(メソポア活性炭繊維)の製造に成功している。メソポア活性炭繊維はビタミン、フミン酸、シクロデキストリン等の巨大分子に対して優れた吸着能を示すことを明らかにしている。

以上要するに、本研究はコールタールから、空気吹込処理によって炭素繊維、活性炭繊維を製造できる紡糸ピッチを製造する実用プロセスを開発し、コールタールの特性ならびに構造、空気吹込の条件の影響を明らかにし、また原料タールにイットリウム等の油溶性金属錯体を分散させることで、メソ細孔を有する活性炭繊維の調製に成功し、その用途を見出したもので、有機工業化学、炭素工学、界面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) 竹内良昭(長崎県)  
 学位記番号 総理工博乙320号  
 学位授与の日附 平成13年11月26日  
 学位論文題目 ラダー電極を用いたVHFプラズマの生成とa-Si製膜への応用

#### 論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 河合良信  
 (副査) " " 中村一男  
 (副査) " " 村岡克紀

#### 論文内容の要旨

現在の半導体産業の中で、プラズマプロセスは生産技術の中核を担っている。この分野におけるシリコン系薄膜形成では、シランガス(SiH<sub>4</sub>)をベースガスとして用いるプラズマCVD(Chemical Vapor Deposition)法が広く用いられている。プラズマCVD分野におけるプラズマの生成には、一般的に平行平板型の電極が使用され、プラズマを生成する電源の周波数も13.56MHzが用いられている。しかしながら大量生産による低コスト化という工業的な要請から、大面積基板上に高速で高品質の薄膜を製膜できる新しいプラズマCVD技術の開発が望まれている。特に太陽電池やTFT液晶ディスプレイの製造においては、基板サイズが製品そのものの価格、およびセールスポイントに直結してくるため、大面積・高速製膜への期待は非常に大きいものがある。

このような状況の中、近年高速で高品質の薄膜を製膜する方法として、プラズマを生成する電源の周波数に数十~数百MHzの超高周波(Very High Frequency: VHF)を用いる方法、いわゆるVHFプラズマCVD法が注目されている。しかしながら超高周波プラズマを太陽電池の生産などへ実用化するには、克服すべき大きな課題がある。それは、VHF帯では、電極表面の定在波に起因する電圧分布の存在により大面積基板上に均一に製膜することが困難となる点である。加えて、これらの問題を解決する上で重要となる実際のプロセスガスでのプラズマパラメータの計測は、わずかな報告例を除いてほとんど行われておらず、プラズマCVDにおける周波数の効果の定量的な理解がまだ十分には行われていないのが実状である。

一方、大面積化の要求に対して、平行平板型に代わる大面積プラズマCVD用の新しい電極としてラダー電極が開発され、13.56MHzの周波数を用いたSiH<sub>4</sub>プラズマCVDにおいて大面積均一製膜に適していることが示されたが、VHFプラズマを適用した場合、平行平板型電極で報告されているようなVHFプラズマの効果が十分には得られておらず、実用化には不十分であった。

本研究ではこのような背景の基、VHFプラズマの特徴を十分に反映した大面積高速均一製膜方法を確立することを目的としている。このため本研究では、(1)ラダー電極を用いた水素、およびSiH<sub>4</sub>ガスVHFプラズマのパラメータを測定し、VHFプラズマの特

性を明らかにするとともに、(2) VHF プラズマの特徴を生かした大面積高速均一製膜を実証した。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VHFプラズマのCVDプロセス用プラズマ源としてこれまでの研究背景、利点、重要性について述べる。そして本研究の目的と概要、および位置づけについて述べる。

第2章ではVHFプラズマの特性を考える上で重要である高周波電界による電子の捕捉効果について述べる。電子捕捉効果が現れる高周波電界の周波数条件を解析的に導出し、電子と中性粒子との衝突周波数に着目し水素プラズマの電子捕捉条件を示した。

第3章では水素プラズマのプラズマパラメータの測定を通して、VHFプラズマでは電界変動の高速化に伴う電子捕捉現象により放電が維持されていることを確認した結果を示す。電子捕捉効果により、VHFプラズマでは圧力を低下させると電子密度の上昇が起こることがわかった。またガス圧力を上げると電子捕捉効果が弱まることから、放電を維持するために電子温度の上昇が起こる現象を見出した。この結果、電子温度はあるガス圧力で最小値をとることがわかった。電子密度は製膜速度に、電子温度は膜質に大きく影響を与えることから、実際のプロセスで用いられるSiH<sub>4</sub>ガスを用いたVHFプラズマを生成し、そのプラズマパラメータを計測・把握することがきわめて重要であることがわかった。

第4章では従来殆ど行われていなかったVHF SiH<sub>4</sub>プラズマのパラメータを加熱プローブにより測定し、その特性を把握することが出来たことを示す。SiH<sub>4</sub>プラズマは、水素プラズマに比べ電子密度が高く、電子温度は低いことが明らかとなり、プラズマ密度は100MHzでは $10^{10}\text{cm}^{-3}$ のオーダーに達していることが確認された。SiH<sub>4</sub>プラズマのパラメータ(プラズマ密度、電子密度、負イオン濃度、電子温度、プラズマポテンシャル、フローティングポテンシャル)は、周波数に大きく影響を受けることが明らかになった。各密度は周波数を上げるとともに増大し、負イオン濃度は周波数の増大とともに増大するが、プラズマポテンシャル、およびフローティングポテンシャルは65MHzにて最小となることがわかった。100MHz SiH<sub>4</sub>プラズマにおいて、プラズマパラメータのガス圧力依存性を測定した結果、高密度プラズマを得るためにはガス圧力を低くする必要があることがわかった。

第5章ではVHFプラズマをa-Si:H製膜に適用した結果を示す。13.56MHzから60MHzまでの範囲では、製膜速度はプラズマ生成周波数に比例して増大し、60MHzでは、13.56MHzの10倍の製膜速度が膜質の低下を伴わずに得られることが分かった。またVHFプ

ラズマを大面積化する上で大きな課題のひとつである電極上の電圧分布を抑制する方法として、多点給電と電力分配器を組合せた均等給電技術を創出した。本方法に60MHz SiH<sub>4</sub>プラズマを用いてa-Si:H製膜に適用した結果、400mm×500mmのガラス基板に、平均製膜速度:15Å/sec、膜厚分布±10%の世界トップの大面積高速高品質製膜に成功した。

第6章では更なる予備研究として実施した微粒子レーザー計測結果について述べる。微粒子抑制にはガス流れの制御が重要であること、平行平板型電極に比べ電極の開口部が大きいラダー電極は、電極周囲の流速を速くできることから、微粒子が成長する前に放電域外へ排出することが可能で、本質的に大面積・高速製膜に適した構造であることを明らかにした。ラダー電極を用いた製膜室構造に加熱機構を付加することにより、微粒子の発生・存在を大幅に低減出来る可能性を示した。

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今後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(エアーシャワーと呼ばれる)シランガスを供給する気相化学堆積(Cheical Vapor Deposition: CVD)法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。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、現在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。

このような状況の中、最近高速で高品質の薄膜を製膜する方法として、プラズマを生成する放電電源に超高周波(Very High Frequency: VHF)を用いるCVD法、いわゆるVHFプラズマCVD法が注目されている。しかしながらVHFプラズマを太陽電池の生産へ適用して実用化するには、克服すべき大きな課題がある。すなわち、VHF帯では電極表面の定在波に起因する電圧分布の存在により、大面積基板に均一に製膜することが困難となる点である。さらに、シランガスプラズマ中ではプローブが容易に使えないために、VHFシランガスプラズマ特性がほとんど調べられていない。

本論文は、プラズマ CVD にガス供給孔の穴詰まりを解決出来るラダー電極を採用して、そこでの VHF プラズマの生成とそのアモルファスシリコン製膜への応用について研究したもので、以下の成果を得ている。

(1) VHF プラズマの生成機構として考えられている電子捕捉モデルを実験的に検証するために、VHF 水素プラズマパラメータの圧力依存性をプローブにより測定している。その結果、(i) ガス圧力を減少させると電子密度が上昇すること、(ii) 電子温度があるガス圧力で最小値を取ること、を見出している。これらの結果から、VHF プラズマでは電界変動の高速化に伴う電子捕捉現象により放電が維持されていることを結論している。

(2) VHF シランプラズマの特性を明らかにするために、加熱プローブを用いてプラズマパラメータの電源周波数依存性を測定している。その結果、電源周波数を増加させると、(i) シランプラズマの密度は高くなり、100MHz で  $10^{10}\text{cm}^{-3}$  を越えていること、(ii) 電子温度は低くなり、100MHz で 1.7eV まで減少すること、を見出している。さらに、シランプラズマ中には多量の負イオンが存在し、100MHz で負イオン密度が、全イオンの70%を越えることを明らかにしている。また、プラズマ電位および浮遊電位が65MHz で最小になることから、膜質の点からは65MHz が製膜に最適な電源周波数であることを指摘している。

(3) VHF プラズマ CVD を行い、アモルファスシリコン製膜特性の電源周波数依存性を調べている。その結果、(i) 13.56MHz から60MHz の範囲では、周波数とともに製膜速度が増大し、60MHz での製膜速度

は13.56MHz の10倍の製膜速度となること、(ii) 膜の屈折率および導電率の測定から、VHF プラズマでは高速製膜でも高品質を維持していること、を示している。さらに、VHF 電力のラダー電極への多点給電法を採用して VHF プラズマの大面積化をはかることに成功している。

(4) 以上の結果をもとに、60MHz シランプラズマを用いてアモルファスシリコン製膜を行った結果、400mm x 500mm のガラス基板上に、平均製膜速度1.5n/s 膜厚分布±10%の世界のトップの高速・均一製膜に成功している。また、膜の導電率測定から、膜質が基板全面にわたって高品質・均質であることを確認している。

(5) アモルファスシリコン膜のさらなる高品質化にとって重要となるシランプラズマ中の微粒子の振る舞いをレーザー分光により調べている。その結果、微粒子の抑制にはガスの流れが重要であり、ガス流れの制御性の点で優れているラダー電極を用いたプラズマ CVD 法は大面積・高速製膜・高品質膜の製膜に適していることを指摘している。

以上要するに、本論文はガス供給孔の穴詰まりを解決出来るラダー電極を用いて VHF プラズマを生成しその詳細な特性を明らかにするとともに、VHF 電力の多点給電法により大面積・高製膜速度・高品質アモルファスシリコンの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。

