

学位論文審査報告

Nurdjaman, Susanna

申, 永植

Abolmasov, Sergey

Ianovski, Dmitri

他

<https://hdl.handle.net/2324/16715>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 25 (4), pp.413-438, 2004-03. 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) Nurdjaman Susanna
(インドネシア)
学位記番号 総理工博甲460号
学位授与の日附 平成15年9月18日
学位論文題目 Lower Trophic
Level Ecosystem in Banten and Ja-
karta Bays, Indonesia
(インドネシアのバンタン湾とジャ
カルタ湾の低次生態系)

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 柳 哲雄
(副査) 〃 〃 松 永 信 博
〃 〃 〃 花 田 和 明

論文内容の要旨

The lower trophic level ecosystem of Banten and Jakarta Bays, Indonesia in wet and dry seasons is studied by using field observation data and numerical model. A box ecosystem model is applied in these bays. The model has five compartments (Phytoplankton (PHY), Zooplankton (ZOO), Particulate Organic Nitrogen (PON), Dissolved Organic Nitrogen (DON) and Dissolve Inorganic Nitrogen (DIN)). Our purposes here are to understand the processes that govern the ocean biogeochemical cycle and to see whether the model can reproduce overall feature of the ecosystem in Banten and Jakarta Bays. To understand detailed characteristics of Banten and Jakarta Bays, the studies are divided into three parts, which are 'Ecosystem of Banten Bay', 'Ecosystem of Jakarta Bay', and 'Comparison between Banten and Jakarta Bays'.

Seasonal variation of ecosystem in Banten Bay and nutrient budget were investigated during the wet and dry seasons. From observation data, the water temperature, the light intensity and the chlorophyll-*a* concentration varied corresponding to the monsoon. The water temperature in wet season was lower than that in dryseason. Nutrient concentration did not show the seasonal variation and was not directly influenced by discharge from the local river. The chlorophyll-*a* concentration was higher in dry season than that in wet season. The model calculations in Banten Bay show a good agreement with the observed results except in dry season 1981

as for high chlorophyll-*a* concentration in dry season and low one in wet season. The chlorophyll-*a* concentration in dry season is higher than that in wet season, because water temperature and light intensity become higher in dry season than in wet season. The observed DIN concentration is also reproduced by the model calculation. Generally, the concentrations of lower trophic level ecosystem compartments are higher in dry season than in wet season. From this study, we can say that Banten Bay water is strongly affected by seasonal variation, Recycling of DIN plays the important role in the increase of chlorophyll-*a* concentration. Compared with Hakata Bay, Japan, which is located in mid-latitude and hyper-eutrophic, Banten Bay, which is located in tropics, is under oligotrophic condition or almost the same as the Central North Pacific. However, the transfer efficiency in Banten Bay is higher than that in the Central North Pacific and almost the same as that in Hakata Bay.

Numerical ecosystem modeling was applied in Jakarta Bay, which is located about 60 km from Banten Bay. From field observations, the nutrient concentration was influenced by discharge from the local river. The chlorophyll-*a* concentration also has seasonal variation and it was lower in dry season than that in wet season. The model calculations in Jakarta Bay show a good agreement with the observed ones except in wet season 1976. The chlorophyll-*a* concentration is higher in wet season than that in dry season. The variation pattern of chlorophyll-*a* concentration coincides with that of DIN concentration. High load of nutrient from industry, domestic and rainfall causes DIN concentration higher in wet season than in dry season. Generally, the concentrations of lower trophic level ecosystem compartments are higher in wet season than in dry season in Jakarta Bay. This study shows that Jakarta Bay water is strongly affected by the seasonal variation. Rainfall and recycling DIN play an important role in the increase of the chlorophyll-*a* concentration.

Comparison between Banten and Jakarta Bays is conducted to know more detailed differences in characteristic of Banten and Jakarta Bays. In Jakarta Bay, the chlorophyll-*a* and DIN concentrations are higher in wet season than in dry season. To the contrary, in Banten Bay chlorophyll-*a* concentration

is higher in dry season than in wet season. Rainfall directly affects the growth of phytoplankton in Jakarta Bay but in Banten Bay rainfall does not directly affect the increasing of chlorophyll-*a* concentration. The primary production in Jakarta Bay (416-830mgC/m²/day) is larger than that in Banten Bay (84-122mgC/m²/day). According to primary production, Jakarta Bay is classified under mesotrophic condition and Banten Bay is oligotrophic condition. In Banten Bay, the regenerated production is higher than the new production, while in Jakarta Bay the new production and the regenerated production have nearly the same importance. This means both nutrient load and recycling DIN play an important role in the increasing of chlorophyll-*a* concentration in Jakarta Bay. Whereas recycling DIN plays an important role in Banten Bay.

論文調査の要旨

本論文は、現在までほとんど研究されることがない、インドネシアのジャワ島北岸にあるバンタン湾とジャカルタ湾の低次生態系の特性を明らかにするために、数値生態系モデル計算を行ったものである。内容は、「モデルの概要」、「バンタン湾における計算」、「ジャカルタ湾における計算」、「両湾の比較」に分けられる。「モデルの概要」においては、今回用いた生態系モデルのコンパートメントが植物プランクトン、動物プランクトン、懸濁態有機窒素、溶存態有機窒素、溶存態無機窒素の5つから成ること、それぞれのコンパートメントの濃度時間変動は物理的な分散過程と生化学過程の結果として生じることを示している。

「バンタン湾における計算」においては、1979-1981年の雨期と乾期に計4回行われた水温、光量、クロロフィル a 濃度、溶存態無機窒素濃度の現地観測データを境界条件として用いて計算を行い、観測結果をよく再現した。雨期より乾期に水温が高く光量が多いため、クロロフィル a 濃度は乾期の方が雨期より高くなる。これは、バンタン湾における溶存態無機窒素濃度が非常に低く、雨期にも高くないためである。溶存態有機窒素、懸濁態有機窒素、動物プランクトン濃度も乾期の方が雨期より高く計算された。またクロロフィル a 濃度の増加には湾内での再生溶存態無機窒素の果たす役割が最も大きいことを明らかにした。

「ジャカルタ湾における計算」では、1976-1977年の雨期と乾期に計4回行われた水温、光量、クロロフィル a 濃度、溶存態無機窒素濃度の現地観測データを境界条件として用いて計算を行い、現地観測結果をよく再現した。雨期の溶存態無機窒素濃度が乾期より高い

ために、クロロフィル a 濃度は雨期の方が乾期より高くなる。これは、雨期の大きい河川流量が陸上から多量の溶存態無機窒素をジャカルタ湾に供給するためである。溶存態有機窒素、懸濁態有機窒素、動物プランクトン濃度も雨期の方が乾期より高く計算された。またクロロフィル a 濃度の増加には河川からの流入溶存態無機窒素と湾内での再生溶存態無機窒素の果たす役割が同程度であることを明らかにした。

「両湾の比較」では、上記の観測・計算結果を比較して、バンタン湾の基礎生産が84-122mgC/m²/dayであるのに対して、ジャカルタ湾のそれは416-830mgC/m²/dayと大きいことを明らかにし、バンタン湾が貧栄養状態であるのに対して、ジャカルタ湾は中栄養状態であること、バンタン湾では再生生産が新生産より大きいものに対して、ジャカルタ湾では再生生産と新生産がほぼ同じ大きさであることを明らかにしている。バンタン湾とジャカルタ湾はジャワ島北岸のほぼ同緯度に位置し、水平距離でわずか60kmしか離れていないにもかかわらず、バンタン湾では乾期にクロロフィル a 濃度が高くなり、ジャカルタ湾では雨期にクロロフィル a 濃度が高くなるという全く異なった低次生態系の季節変動特性を示す。その理由はバンタン湾への陸からの栄養塩負荷量が小さいのに対して、ジャカルタ湾へは大都市ジャカルタから大量の栄養塩が流入するためであることを明らかにした。

以上本論文は、数値生態系モデル計算により現地観測結果を再現して、インドネシアのジャワ島北岸に位置する、バンタン湾とジャカルタ湾の低次生態系の季節変動特性を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) 申 永植(韓国)
学位記番号 総理工博甲461号
学位授与の日附 平成15年9月18日
学位論文題目 酸化物薄膜のCVD合成に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 今石 宣之
(副査) 〃 〃 山木 準一
〃 〃 〃 尾添 紘之

論文内容の要旨

本研究は半導体プロセスの中の絶縁膜として使われるシリカ(SiO₂)膜と光学デバイスへ利用されるLiNbO₃薄膜を、有機金属化合物を原料とするCVD

法によって合成し、CVD 操作条件が成膜速度、膜組成などに及ぼす影響を検討した。

第2章では Si 原料として TEOS あるいは TRIES を、酸化剤としてオゾン (O_3) を用いた常圧熱 CVD による SiO_2 膜の成膜実験を行った。

TRIES を原料とした場合の最低成膜温度は 373K、TEOS を原料とした場合は 423K であった。TEOS を原料とした場合のフロー形状は、原料とオゾンの混合位置から約 2 - 3 cm 下流で、TEOS とオゾンの濃度比が $CO_3/C_{TEOS} = 10.5 \sim 11.2$ の狭い濃度範囲でのみ出現した。一方、TRIES を原料とした場合には、原料ガスと O_3 ガスの混合位置から約 2 ~ 8 cm 下流位置に、 $CO_3/C_{TRIES} = 0.8 \sim 5.7$ の比較的広い濃度比の範囲でフロー形状が出現した。TRIES を原料とした CVD 系におけるステップカバレッジは、TEOS 系 CVD よりも一般に優れている。成膜速度も TRIES 系 CVD の場合が速く、有機物含有量も少ない SiO_2 膜が形成される。

第3章では、TRIES あるいは TEOS を原料とした、アフターグロープラズマエンハンスド CVD (AG-PECVD) により SiO_2 薄膜を作製した。プラズマによる成膜プロセスの低温化、成膜特性、操作条件などを調査するため 3 種類の実験を行った。

1 番目の方法では、原料 (TRIES) / N_2 ガスをプラズマゾーンへ供給し、 O_2/N_2 ガスは成膜ゾーンの直前で供給した。この場合、TRIES/ O_2 減圧 CVD の結果とほぼ同様であった。2 番目の方法では、 O_2/N_2 ガスをプラズマゾーンに供給して、原料/ N_2 ガスを成膜ゾーン直前で混合する方法で、成膜は 373K でも可能であった。また、成膜ゾーン入口での CO_3 は比較的高く、反応管の入口から原料と O_3 の反応が始まり成膜を開始するので、入口近傍での成膜速度は大きく、流れ方向に従って急激に減少する。3 番目の方法では、原料/ O_2/N_2 ガスを全て混合したガスをプラズマゾーンへ供給した。この場合、成膜は 423K から可能であった。成膜ゾーン内での成膜速度分布はほぼ一様である。

TRIES を用いたアフターグロー CVD 薄膜は、TEOS を原料とした場合と比較して、成膜速度も速く、同一成膜温度の場合には、有機物含有量も少ない。この結果から、第2章に述べた TRIES と O_3 を用いた常圧 CVD の結果と同様に、TRIES が SiO_2 薄膜 CVD の原料の有力候補であることが示唆された。

第4章では、 $Nb(OEt)_5$ を原料に用いた熱 CVD による Nb_2O_5 膜の作製について実験を行った。

Nb_2O_5 膜は 773K 以上で作製可能であり、また、結晶サイズは成膜温度と共に大きくなった。原料に用いた $Nb(OEt)_5$ は $Nb(DPM)_2Cl_3$ より反応性が高く、773K でも入口近傍で最大成膜速度を示し、流れ方向に

沿って成膜速度が急峻に減少する。全温度領域でステップカバレッジは悪く、表面反応速度が速いことが示唆された。更に、反応工学的な考察によって、反応器入口・出口の低温度部を除いて、成膜速度は $Nb(OEt)_5$ (または $Nb(OEt)_5$ とほとんど同じサイズを持つ中間体) の物質移動速度で律速されていることが判明した。

第5章では、 $Li(DPM)$ と $Nb(OEt)_5$ を原料に用いた減圧 MOCVD 法による多結晶 $LiNbO_3$ 膜の育成について実験的検討を行った。

2 種の原料 $Li(DPM)$ と $Nb(OEt)_5$ を同時に供給したところ、特定の反応温度、 Li と Nb 原料のモル供給比の範囲 (ウィンドウ) 内で純粋な $LiNbO_3$ 膜が育成される事を確認した。ただし、定比化合物である $LiNbO_3$ システムの成膜速度は、個々の酸化物 (Li_2O と Nb_2O_5) 膜の成膜速度の簡単な加算則では表現できない。 $LiNbO_3$ CVD の反応管内の成膜速度分布およびトレンチ上のステップカバレッジは、 Nb_2O_5 単成分の CVD の場合に類似しており、成膜速度及びその分布は Nb_2O_5 単成分の場合とほぼ同じであることから、 $LiNbO_3$ CVD の成長機構は、 Nb_2O_5 成長過程に強く依存していることが分かった。

第6章では、 $Li(DPM)$ と $Nb(OC_2H_5)_5$ を原料として用いた熱 LPCVD による、 $LiNbO_3$ 膜のエピタキシャル成長の実験を行った。

c 軸のサファイア (006) 基板を用いた場合、反応温度 973K 以上でエピタキシャル成膜が可能であり、純粋な $LiNbO_3$ のエピタキシャル膜が生成した。エピタキシャル成長可能な操作条件範囲を示すウィンドウは、多結晶に対するウィンドウに比して非常に狭い事がわかった。サファイア基板と $LiNbO_3$ 膜との熱膨張係数の差により、厚く成長したエピタキシャル $LiNbO_3$ 膜には、冷却過程においてクラックが生じるので冷却速度の調整が重要である。

論文調査の要旨

光・電子デバイスの導波路、層間絶縁膜、保護膜等には多種類の酸化物の薄膜材料が利用されている。超微細な構造が高密度に配置される電子デバイスでは、最適な物性を持つ酸化物の薄膜を低温度で作製する CVD プロセスが必要不可欠である。多層配線の実現には、層間絶縁膜が μm スケールの微細な凹凸を完全に埋め込み、かつ表面はできるだけ平坦であることが要求されている。その代表例としてのシリカ (SiO_2) 膜の CVD に対しては、従来から使用されてきた TEOS [tetraethoxysilane] より取り扱い易く、反応性の高いシリコン原料の開発と CVD 装置・操作の最適化が要求されている。一方、光変調器の高速・高効

率化を実現するには、 LiNbO_3 などの複酸化物の薄膜を、屈折率がより小さい単結晶材料の基板上に、ヘテロエピタキシャル成長させる必要がある。最適プロセスの候補として金属化合物を原料とするCVD (MOCVD) 法があるが、最適なCVD操作指針に関する十分な情報は既往の研究からは得られない。

本論文は、 SiO_2 薄膜と LiNbO_3 薄膜の、CVD法による成膜プロセスにおける課題を明確にし、CVD操作条件が成膜速度、成膜特性、膜組成などに及ぼす影響を解明し、CVD装置の設計・操作指針を得ることを目的としたものである。得られた結果は下記のとおりである。

- (1) ミクロな凹凸を埋め込み、平坦な表面を実現する SiO_2 薄膜CVD用の新規Si原料の候補としてTEIES [triethoxysilane] を取り上げ、酸化剤としてオゾンを用いた常圧熱CVDによる SiO_2 膜の成膜実験を行い、並行して実験したTEOS系CVDの結果と比較検討している。その結果、TRIESを原料とすることで、最低成膜温度は373Kとなり、TEOS系に比して50Kの低温化が可能であること、また、反応器内のより広範な領域でより広い濃度範囲で、TEOS系よりも優れた段差被覆性と埋め込み特性を実現可能であること、更に、有機物含有量の少ない SiO_2 膜をより高速で育成可能であることを明らかにし、TRIESが SiO_2 用CVD原料の有力候補であることを示している。
- (2) TRIESおよびTEOSを原料としたアフターグロープラズマCVDによる SiO_2 薄膜育成プロセスの低温化、成膜特性について検討し、 O_2 ガスをプラズマゾーンに供給して、原料を成膜ゾーン直前で混合した場合、373Kで SiO_2 を成膜可能で、前項のTRIESオゾン系CVDと類似の傾向を示すことを見出し、このCVD操作においても、TRIESは、TEOSより有機物含有量も少ない SiO_2 膜を高速で育成可能であることを明らかにしている。
- (3) LiNbO_3 薄膜CVD作製の予備実験として、 $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ [niobium pentaethoxide] を原料に用いた Nb_2O_5 膜の減圧MOCVD実験を行い、773K以上で多結晶 Nb_2O_5 薄膜の育成に成功している。微細な凹凸上での膜厚分布の計測と反応工学的解析から、広い温度範囲にわたって表面反応速度は十分速く、成膜速度は $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ とほぼ同じ質量・直径を持つ中間体分子の物質移動速度で律速されていることを明らかにしている。
- (4) 2種類の原料、 $\text{Li}(\text{DPM})$ [$\text{Li}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)$: dipivaloil-methanato lithium] と $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ を同時に供給し、X線回折から純粋な LiNbO_3 と判断される多結晶薄膜の育成に成功し、純粋な LiNbO_3 が生成する温度-原料供給比の範囲(以後ウィンドウと呼ぶ)を定めている。また、 Li_2O の取り込み速度は Nb_2O_5 の表面反応過程に強く依存していることを明らかにしている。
- (5) $\text{Li}(\text{DPM})$ と $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ を原料とする減圧MOCVDによる、C軸配向のサファイア基板での LiNbO_3 膜のヘテロエピタキシャル成長を試み、973K以上で、X線回折的に純粋な LiNbO_3 のエピタキシャル膜の育成に成功している。エピタキシャル成長のウィンドウの厳密なマッピングは未完成であるが、多結晶育成に対するウィンドウに比して非常に狭い事を明らかにし、 LiNbO_3 のエピタキシャルCVD操作に対する指針を明確に示している。

以上、要するに本論文は、次世代の光・電子デバイス製造の重要な材料としての SiO_2 および LiNbO_3 薄膜をCVDで育成するプロセスに対して、実験と反応工学的解析による検討を加えとともに新規原料を提案し、プロセス設計・操作の指針を得たものであり、材料プロセスおよび化学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) Sergey Abolmasov (ロシア)
 学位記番号 総理工博甲462号
 学位授与の日附 平成15年9月18日
 学位論文題目 Effects of Electromagnetic Waves on Low-Pressure PIG Discharge
 (低圧力PIG放電への電磁波の効果)

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
 〃 〃 〃 間瀬淳

論文内容の要旨

Plasma and ion sources are increasingly used in plasma or ion beam assisted deposition of thin films and modification of surfaces. Well-known ion sources include dc hot-filament (Kaufman), rf, microwave, PIG (Penning Ionization Gauge) and end-Hall ion sources. Despite this variety there is a need for ongoing improvements in terms of efficiency, flexibility, compatibility, and cost reduction of ion sources used for materials processing. Thus, the goal of this thesis is to investigate how electromagnetic waves (EMWs) can influence on a cold-cathode PIG dis-

charge at low pressures ($p < 1$ mTorr). Underlying motives are in the following :

1. The main problem in plasma production at low pressures is to eliminate losses of charged particles from the plasma volume. It can be achieved by an improvement of plasma confinement and/or by an additional ionization of the working gas. The PIG geometry provides the electron confinement in both radial (magnetic confinement) and axial directions (electrostatic confinement), whereas its proper magnetic field can lead to enhanced penetration and absorption of EMWs into the plasma at low pressures, resulting in improved ionization efficiencies.
2. Technologically, such a hybrid discharge system might be promising for: (a) production of intense ion beams at very low pressures and (b) low-pressure ignition of sputtering Penning type magnetron systems.

The thesis consists of three parts :

1. The first part (Chapter 2) reports on the theoretical preconditions which are necessary for the optimal coupling of EMWs into a dc PIG discharge, that is, mechanisms of wave penetration and absorption in a collisionless magnetized plasma are considered.
2. The second part (Chapter 3) deals with a novel low-energy ion source in which rf (13.56 MHz) powered electrodes are employed as the cathodes for a dc PIG discharge. In this case, the configuration of electromagnetic fields and the nature of electron motion inside the source are similar to those of an rf magnetron.
3. The third part proposes the ECR (electron cyclotron resonance) coupling of 2.45 GHz continuous wave into a cold-cathode PIG discharge along the anode axis (parallel to the magnetic field). This part consists of two pieces divided into Chapters 4 and 5. Chapter 4 describes an attempt to use this hybrid PIG-ECR discharge system as an ion source. The plasma and current-voltage characteristics of the hybrid PIG-ECR discharge and its mechanism are discussed in Chapter 5.

The main results obtained are summarized as follows :

1. It has been shown that the use of rf powered electrodes as cathodes for a dc PIG discharge

results in a low-pressure (order of 10^{-4} Torr), high-current operation mode. The application of this discharge system as a broad low-energy (gas) ion source has been proposed. The source has the following unique features :

- 1.1. high current efficiency
- 1.2. reactive gas compatible (no hot cathodes)
- 1.3. independent control of ion energy and ion beam current
- 1.4. no high-voltage power supply for ion extraction
- 1.5. self-neutralized (fully or partially) beam
- 1.6. industrial, low-maintenance design
2. It has been established that, due to the ECR coupling of microwaves into a cold-cathode PIG discharge, it is possible to obtain stable high-current discharge with a dominant cathode fall at pressures below 10^{-4} Torr. In this case, the microwave ECR plasma serves as an independent ionization source for a dc PIG discharge, resulting in a shift of the Paschen (breakdown) curve towards lower pressures. This opens further prospects for the development of low-pressure Penning type magnetron sputtering systems.
3. The values of T_e and n_{pl} in the hybrid PIG-ECR discharge mode are somewhat higher than those obtained in the ECR discharge, which may be explained in terms of stochastic heating of trapped electrons.
4. The effect of the PIG electrostatic trap on an ECR discharge leads, in turn, to the change in the radial ion density profile from inherently nonuniform to Gaussian. Since PIG discharges exhibit the similar behaviour in the $l/R \leq 3$ aspect ratio range (l and R are the length and radius of the anode), it might be promising for the development of broad beam (gas) ion sources with a low aspect ratio ($l/R \leq 1$) and an axial ion extraction. The use of this discharge system as a sputtering ion source would require, however, both ion extraction and injection of microwaves in the radial direction due to high erosion of the cathodes.

The obtained results clearly indicate that low-pressure ignition of a cold-cathode dc PIG discharge by an RF / ECR excited plasma allows the plasma

creation under new physical conditions providing a platform for the development of enhanced plasma discharge systems.

論文調査の要旨

グロー放電プラズマは、イオン源やスパッタリング装置などプラズマの工学的応用に広く使われている。なかでも PIG (Penning Ionization Gauge) 放電プラズマは、低圧力で生成されるために圧力測定などに古くから使われている。PIG 放電プラズマは、円筒の陽極と両端に設置した 2 枚の陰極との間の DC 放電により生成される。この場合、放電領域に形成される井戸型電位および磁場により電子が閉じこめられるために、通常のグロー放電より低い圧力で放電が維持される。

マグネトロン型スパッタリング装置は薄膜作製やコーティングなどに不可欠となっているが、マグネトロン放電プラズマの生成には圧力と磁場に強い制限がある。すなわち、ある狭い圧力と磁場領域においてのみプラズマが生成される。さらに、現在、室温程度の低温で製膜可能なスパッタリング装置が産業界から要求されている。このため、低圧力下で広範囲に使用出来るプラズマ生成法の研究が、多くの研究者により行われている。申請者は、PIG 放電プラズマが低圧力で生成されることに着目して、PIG 放電と電磁波によるプラズマ生成を組み合わせ、イオン源およびマグネトロン型放電プラズマの特性を調べている。

本論文は、 10^{-3} Torr 以下の低圧力での冷陰極 PIG 放電への電磁波の効果について研究し、イオン源やマグネトロン型スパッタリング装置などのプラズマ応用に有効なプラズマ生成法を提案したもので、以下の成果を得ている。

- (1) 陰極に高周波電力 (周波数 13.56MHz) を印加し、マグネトロン運動効果により、大電流放電モードを実現している。さらに、引き出し電極から得られるイオン電流をエネルギーアナライザーにより測定し、低エネルギーの PIG イオン源としての特性を詳しく調べている。その結果、(i) イオン源の効率が高周波電力にほとんど依存しないこと、(ii) 2×10^{-4} Torr で効率が 50% に達すること、を見出している。
- (2) PIG 放電型イオン源の一層の低圧力化と大口径化をはかるために、マイクロ波 (周波数 2.45GHz) を印加し、冷陰極 PIG 放電への電子サイクロトロン共鳴 (ECR) 効果を調べている。その結果、まず PIG 放電の圧力特性を測定し、放電モードの遷移を確認している。すなわち、 2×10^{-4} Torr より低い圧力では NSC モード (Negative Space Charge Dominated Mode) で、それより高い圧力では PSC モー

ド (Positive Space Charge Dominated Mode) であることを観測している。

- (3) マイクロ波の PIG 放電への結合の最適化をはかることにより、 $(2-8) \times 10^{-5}$ Torr の低圧力で安定なイオン源を実現している。その結果、圧力が 5×10^{-5} Torr で、直径 200mm、イオンビーム電流 150 mA を得ている。さらに、イオンビーム電流がマイクロ波電力の増加とともに大きくなることを見出している。
- (4) 冷陰極 PIG 放電への ECR 効果を明らかにするために、プローブによりプラズマパラメータを詳細に測定している。その結果、(i) PIG 放電の放電開始電圧と圧力との関係 (Paschen 曲線) が、ECR 効果により低圧力側に遷移すること、(ii) ECR プラズマのみよりも高い電子温度のプラズマが生成されること、(iii) ECR 効果により、電子密度の増加のみならず、その半径方向分布が一様になること、(iv) PIG 放電と ECR 効果を組み合わせることにより、低圧力・大口径イオン源が実現されること、を明らかにしている。

以上要するに、本論文は、PIG 放電プラズマが低圧力で生成されることに着目して、低圧力での PIG 放電への電磁波の効果について研究し、イオン源およびマグネトロン型スパッタリング装置の低圧力・大口径化に有効なプラズマ生成法を提案しており、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) Dmitri Ianovski (ロシア)
 学位記番号 総理工博甲 463号
 学位授与の日附 平成 15 年 9 月 18 日
 学位論文題目 Recovery of Radioactive Gases in Nuclear Fuel Reprocessing Cycle
 (核燃料再処理における放射性気体の回収)

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 西川 正 史
 (副査) 〃 〃 清水 昭比古
 〃 〃 〃 出光 一 哉

論文内容の要旨

Reprocessing of spent nuclear fuel (PUREX process) produces nuclear off-gas that contains various radioactive components in different forms, such as tritium in form of $^3\text{H}_2$ or tritiated water vapor, ^{14}C as

carbon dioxide, ^{85}Kr and ^{133}Xe as chemically inert gases, ^{129}I as I_2 or CH_3I and so forth. Except for ^{129}I and particulates, these gases are being released to the environment. Kr and Xe formed during nuclear fission are radioactive. The two longest-lived isotopes are ^{133}Xe (half-life of 5.3 days) and ^{85}Kr (half-life of 10.7 years). As a chemically inert gas with a long half-life, ^{85}Kr will continue to accumulate in the environment. That is why an effective technology of Kr recovery needs to be developed and promoted.

Various processes have been proposed and investigated for the recovery of ^{85}Kr from the off-gas. The adsorption process is a simple and a reliable method and its operating cost could be made relatively low. Test operations of the adsorption process were carried out at several institutes. However, further development of this technique was suspended due to the explosions caused by volatile reaction between NO_x and the activated charcoal. One alternative is to use incombustible adsorbents such as zeolites.

In this study, the screening test of adsorbents for Kr recovery was conducted. The results revealed that the incombustible H-mordenite adsorbent has a large adsorption capacity for Kr. The adsorption equilibrium of Kr and Xe on the fabricated H-mordenite adsorbent was studied for a wide range of temperatures from 77K to 353K. It was demonstrated that adsorption isotherms of Kr and Xe calculated by the vacancy solution model with temperature dependent Wilson parameters well reproduce the experimental data over wide partial pressure and temperature ranges. The Kr and Xe adsorption dynamics on the H-mordenite was investigated as well. The experimental breakthrough curves were analyzed by conducting direct numerical computation of the mass balance equations. The results of analysis indicate that that adsorption of Kr and Xe is the pore diffusion control.

Due to the difficulties in measurements and analysis, it is almost no data for binary adsorption of Kr and Xe on zeolites in literature. In order to be able to propose efficient method of separation and recovery of Kr and Xe, adsorption properties of H-mordenite for the binary Kr-Xe gas system were thoroughly studied. The numerical calculation model of adsorption dynamics developed in this study well reproduced the experimental breakthrough curves for binary adsorption. Furthermore, the experimen-

tally obtained adsorption amounts of binary Kr-Xe system were well correlated with the vacancy solution model involving parameters accounting for adsorbate-adsorbate interaction. Experimental results showed that while Xe has higher affinity to the adsorbent, the adsorption capacity of the H-mordenite for Kr is almost comparable to that of activated charcoal. This allows us to suggest H-mordenite as perspective adsorbent for recovery of Kr and Xe in the nuclear fuel reprocessing cycle.

The next part of this study is devoted to the recovery of CO_2 . Radioactive ^{14}C , that is also a constituent of nuclear off-gas, has a long half-life (5730 years) and thus will continue to accumulate in the environment. Therefore, an effective recovery system of CO_2 needs to be developed. The adsorption process could be one of the best candidates for effective removal of this gas. The partial pressure of CO_2 in the nuclear off-gas is about several tens Pa, which is lower, than the regular partial pressure in the case of combustion gases. Thus, adsorption of CO_2 on synthetic zeolites and natural mordenites was thoroughly investigated at the low partial pressure range. The nuclear off-gas contains various gaseous components other than CO_2 . These components such as N_2 , NO_x and water vapor may influence on the adsorption behavior of CO_2 . In the present work, influence of water vapor on the co-adsorption of CO_2 was studied as well.

The screening test of adsorbents for recovery of CO_2 was conducted. The adsorbents used in experiments were MS5A, MS4A, MS13X and natural mordenite. In the practical partial pressure range of carbon dioxide in nuclear off-gas, which is about 30Pa, all of adsorbents have same order of magnitude of adsorption capacity for CO_2 . Natural mordenite and MS5A adsorbents have largest adsorption capacity for carbon dioxide. While MS4A have smallest adsorption capacity in the case of pure carbon dioxide adsorption, the result of the adsorption experiments reveals that due to the sieving effect, almost no Kr and Xe is adsorbed on the MS4A adsorbent. Therefore, for the purpose of separative recovery of radioactive gases, the use of MS4A adsorbent for radioactive carbon dioxide recover could be the best choice.

The adsorption equilibrium of carbon dioxide on the MS4A adsorbent was studied for a wide range of temperatures from 195 K to 403 K. The adsorp-

tion isotherms of CO_2 were successfully correlated with vacancy solution model. Influence of water vapor on co-adsorption of carbon dioxide was investigated as well. The dynamics of adsorption of CO_2 and H_2O on the MS4A adsorbent were studied by conducting direct numerical computation of the mass balance equations for the experimental breakthrough curves. It was found that the adsorption of CO_2 is the pore diffusion control. In case of adsorption of H_2O on MS4A, the surface diffusion considerably contributes to the migration of adsorbate molecules. Besides, for engineering calculations, more simple empirical formulas were obtained by fitting experimental breakthrough curves using least squares analysis.

It was also found that coexistent water vapor does not give an inhibition effect on adsorption of carbon dioxide for the MS4A adsorbent. This is a great merit and the MS4A adsorbent could be considered as a very promising adsorbent for the recovery of CO_2 in the nuclear fuel reprocessing cycle.

In this study, the adsorption of binary gas mixtures Kr-Xe and CO_2 - H_2O were extensively studied and the set of parameters required for further engineering calculations were obtained for both H-mordenite and MS4A adsorbents. The both adsorbents studied in this work can be proposed as good candidates for usage in the spent nuclear fuel reprocessing cycle for the recovery of Kr and CO_2 .

論文調査の要旨

使用済み核燃料に含まれる核燃料物質を有効に利用するためには核燃料の再処理が必要であるが、わが国においても PUREX 法による再処理技術の開発が進められている。この方法では、 ^3H 、 ^{14}C 、 ^{129}I 、 ^{85}Kr 、 ^{133}Xe 等多くの気体状放射性各種を含んだせん断オフガスや溶解オフガス等が発生する。このうち、 ^{129}I 以外の気体状放射性核種は環境中に放出されてきたが、国内における再処理量の大幅増加が計画されている現在、放射線防護および原子力の社会的受容性向上の観点からこれらの放射性核種の回収と安全な保管対策の開発が望まれる。

そこで本論文は、使用済み核燃料の再処理オフガスに含まれる気体状放射性核種の回収法として吸着法を提案し、(1) 有効な吸着剤の選定を行い、(2) 気体状放射性核種単成分系および多成分系の平衡吸着式作成に適した理論として空孔溶液理論を選択するとともに、(3) 吸着現象に關与する物質移動特性値を求

めて気体状放射性核種の充填層吸着破過曲線の推定を可能にし、(4) 再処理オフガス中の放射性気体回収装置設計への指針を与えた。

まず著者は、種々の条件において各種の無機系、有機系吸着剤への気体状放射性核種の吸着容量を、安定同位体を用いて実験的に検討し、 ^{85}Kr や ^{133}Xe のような放射性希ガスの回収には H 型モルデナイトが、また炭酸ガスの化学形で含まれる ^{14}C の回収にはゼオライトの一種であるモレキュラーシーブ 4 A (MS 4 A) の使用がもっとも効果的であるとの結論を得ている。

次に著者は、ヘリウムをキャリアガスとして Kr, Xe, CO_2 が単成分含まれる場合について種々の分圧、温度条件で平衡吸着量を求め、幾つかの吸着モデルについて適用制を検討している。その結果、研究に用いたすべての吸着剤において、広い条件範囲にわたって吸着平衡を表すには空孔溶液理論が適していることを明らかにしている。

さらに著者は、キャリアガスであるヘリウム中に Kr と Xe や炭酸ガスと水蒸気の二成分の吸着質が含まれる場合について平衡吸着量を求め、単成分実験で求められた空孔溶液理論特性値を用いて二成分系を構成するそれぞれの成分の吸着量も定量できることを明らかにしている。また、MS 4 A を用いた炭酸ガスの吸着においては同伴する水蒸気による吸着阻害作用が小さいことを確かめているが、これを ^{14}C 回収用吸着剤として MS 4 A を推奨する理由の一つとしている。

最後に著者は研究の総括として、上記の実験で求めた空孔溶液理論に基づく吸着平衡式と吸着剤内の吸着質の移行特性値を用いて、単成分流通時の吸着破過曲線のみならず多成分吸着質の同時流通時に得られる各成分の吸着破過曲線をも推算するための計算モデルを作成しており、そのモデルによる計算結果は実験値とよく一致している。

以上要するに、本論文は、使用済み核燃料の再処理オフガスに含まれる放射性気体成分の回収に有効な方法として吸着操作を提案し、空孔溶液理論を用いて物質移動特性の解析を行い、充填層式多成分吸着回収装置の設計、解析法を確立したもので、エネルギー科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られる。

氏名(本籍) 李 柱 東(韓国)

学位記番号 総理工博甲464号

学位授与の日附 平成15年9月18日

学位論文題目 Experimental Study on the Void

Fraction of Phase Change Process in Microfin Tubes

(マイクロフィン管内相変化過程におけるボイド率に関する実験的研究)

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 小山 繁
(副査) 〃 〃 本田 博 司
〃 〃 〃 福田 研 二

論文内容の要旨

近年、環境・エネルギー問題を解決することが重要な課題となっており、このことは空調・冷凍システムに関しても例外ではなく、冷媒の回収、冷媒や構成部材のリユース・リサイクル、トップランナー方式によるシステム性能の改善が義務付けられている。特に、システムの性能改善のためには要素機器のさらなる高性能化が求められると共に、性能が冷媒充填量に大きく依存するので、その最適量を決定することが不可欠である。

冷媒の最適充填量を決定するためには、熱交換器や圧縮機内の冷媒量を見積ることが必要であるが、熱交換器においては、使用伝熱管内部の気液二相流動におけるボイド率を把握する必要がある。また、ボイド率は伝熱管内の圧力損失や熱伝達特性を検討する上で、基礎的な物理量としても重要である。ボイド率に関する研究は、原子炉の安全性、パイプラインの気液二相流動に関連して1950年頃から開始され、今日まで数多くなされているが、その大部分は平滑な円管内の空気・水系二相流動を対象としたものであり、近年、空調・冷凍システムにおいて広く実用に供されているマイクロフィン管を取り扱ったものはほとんどない。そこで、本論文は、水平マイクロフィン管内の冷媒 R134a のボイド率に関して、断熱気液二相流の場合及び凝縮あるいは蒸発を伴う場合について実験的に検討すると共に、マイクロフィン管内における冷媒のボイド率の予測方法を提案したものであり、6章で構成されている。

第1章では、管内相変化過程におけるボイド率に関して従来なされた実験的及び理論的研究について、最近の現状を明らかにした。さらに本論文の意義、目的及び構成を示した。

第2章では、実験装置、試験伝熱管として用いたマイクロフィン管の仕様、ボイド率測定方法、実験データ整理方法及び実験範囲について説明を行った。また、流量、温度及び圧力測定に用いたセンサの種類と精度、並びにそれらのセンサを用いた測定方法についても説明を行った。さらに、本実験の誤差解析について説明

を行った。

第3章では、断熱状態での冷媒 R134a の平滑管及びマイクロフィン管内でのボイド率とクオリティの関係を、冷媒質量速度及び冷媒圧力をパラメータとして測定した結果を示した。また、マイクロフィン管については冷媒 R134a の二相流動様式の観察結果も示した。まず、マイクロフィン管内の流動状態に関しては、質量速度 $G=95$ 及び $190 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{s})$ のいずれの場合も、クオリティが増加すると、プラグ流、スラグ流、および波状環状流へと流動様式が遷移すること、及び $G=190 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{s})$ の場合はさらに環状流へと遷移することを確認した。 $G=95 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{s})$ では環状流は観察されなかった。次に、平滑管内のボイド率の測定結果を従来の平滑管に関する予測式と比較し、均質流モデルの予測値は本実験値より高い値を示し、Smith の式及び Baroczy の式による予測値は本実験値と $\pm 10\%$ 以内の差違でよく一致することを確認すると共に、マイクロフィン管のボイド率の測定結果は平滑管の測定結果よりも低い値を示し、平滑管に関する従来のボイド率の予測式はマイクロフィン管のボイド率の予測に適用できないこと、並びにマイクロフィン管のボイド率の予測式 (Yashar *et al.*) も本実験値より高い値を示すことを確かめた。

第4章では、マイクロフィン管内の流動様式の観察結果とマイクロフィン管の形状を考慮して、半環状流モデルと環状流モデルを組み合わせたボイド率の予測方法を提案した。まず、 $\varepsilon \leq A_i/A$ (ε : ボイド率, A : マイクロフィン管内断面積, A_i : マイクロフィン管の最小直径基準の断面積) の場合には、管底部には液が流れ、それ以外の溝部では液が充満して流れると仮定した半環状流モデルを導入した。このモデルでは、管底部の液の領域、溝部での液の領域、Vapor core の領域の3つの領域における運動量保存式を組み合わせ、数値的に解き、指定したボイド率における液相と気相の速度及びクオリティを求めた。次に、 $\varepsilon \leq A_i/A$ 場合では、冷媒液はそれぞれの溝部に均一に分配されて流れると仮定した環状流モデルを導入した。このモデルでは、各溝部の液の領域および Vapor core の領域における運動量保存式を組み合わせ、指定されたボイド率に対する液相と気相の速度及びクオリティを求めた。予測モデルの計算値は高クオリティ域ではマイクロフィン管のボイド率の実験値とよく一致したが、低クオリティ域ではマイクロフィン管のボイド率の実験値より低い値を示した。また、液相平均速度の予測値はクオリティの全領域に対してマイクロフィン管のボイド率の実験値から求められた値とよく一致したが、気相平均速度の予測値は低クオリティ域では実験値より高い値を示し、高蒸気クオリティ域では実験値より

も若干低い値を示した。

第5章では、マイクロフィン管内で凝縮・蒸発する冷媒 R134a のボイド率を実験的に検討した。まず、マイクロフィン管内で蒸発及び凝縮過程を伴う冷媒のボイド率を測定するための実験装置及び方法、供試マイクロフィン管の仕様、実験範囲及び誤差解析などについて説明した。次いで、蒸発あるいは凝縮過程を伴う場合のボイド率の測定結果を比較し、同一の圧力及び質量速度においては両者の間には差違はないことを明らかにした。また、それらの結果を同一の圧力及び質量速度の条件で得られた断熱条件での測定結果と比較したところ、蒸発あるいは凝縮過程を伴う場合のボイド率は断熱条件の場合とほぼ同じ値を示すが、若干質量速度の影響が小さいことを見出した。

第6章は、本論文の総括である。

論文調査の要旨

冷凍空調機においては、冷媒充填量が過剰な場合には、凝縮器において冷媒液の増加によって有効伝熱面積が減少し、ある一定の凝縮負荷条件のもとでは凝縮圧力が上昇する。このことは、結果的に、圧縮機動力の増加及び成績係数の低下を引き起こす。また、冷媒充填量が不足している場合には、冷媒循環量が十分には確保できず、所定の冷凍能力あるいは暖房能力（凝縮負荷）を出すことができない。以上のように冷凍空調機の性能は冷媒充填量によって大きく左右されるので、冷凍空調機の最適設計を行うためには、熱交換器、圧縮機、配管などの要素機器内に存在する冷媒量を推定する必要がある。特に、熱交換器内に存在する冷媒量を求めるには、使用伝熱管内部の気液二相流動における冷媒流れ方向のボイド率分布を把握することが重要となる。管内二相流のボイド率に関する研究は、原子炉の安全性、パイプラインの気液二相流動に関連して、今日まで数多くなされているが、その大部分は平滑円管内の空気・水系二相流の比較的低クオリティ域を対象としたものであり、近年、冷凍空調機において広く実用に供されているマイクロフィン管内の冷媒気液二相流を低クオリティ域から高クオリティ域までにわたって取り扱ったものはほとんどない。

本論文は、水平に設置された平滑管内及びマイクロフィン管内の冷媒 R134a の気液二相流におけるボイド率に関する実験的研究であり、断熱気液二相流の場合及び凝縮あるいは蒸発を伴う場合について、質量速度及びクオリティをパラメータとして、一定長さの伝熱管内の平均ボイド率を測定し、その結果に基づき、質量速度、内面のマイクロフィン及び伝熱条件の違いがボイド率に及ぼす影響を考察するとともに、マイクロフィン管内における冷媒のボイド率の予測方法を提

案している。本論文により得られた成果は以下の4点に要約される。

- (1) 平滑管内及びマイクロフィン管内のボイド率測定法として著者が採用した空気圧作動弁による瞬時閉め切り法においては、試験伝熱管長、冷媒回収容器サイズ及び作動弁動作特性がボイド率の測定精度に影響を及ぼす可能性がある。そこで、著者は、まず、これらの影響を確認するための実験を行い、適正な試験伝熱管長及び回収容器サイズを決定している。次いで、誤差解析により、測定されたボイド率の不確かさ（95%包括度）は最大0.06であり、実用的に十分な精度があることを確認している。
- (2) 著者は、断熱状態での冷媒 R134a の平滑管内及びマイクロフィン管内のボイド率を冷媒の質量速度及び圧力をパラメータとして測定し、平滑管の場合には質量速度の影響はほとんどないが、マイクロフィン管の場合にはその影響がわずかに現れること、及びいずれの管の場合もクオリティ一定で冷媒圧力が低下するとボイド率は増加することを確認している。ついで、著者は、平滑管の実験値をいくつかの従来予測式と比較し、実験値は Smith の式及び Baroczy の式と $\pm 10\%$ 以内の差違でよく一致することを確認するとともに、マイクロフィン管の実験値は平滑管の実験値よりも低い値を示すこと、並びに平滑管に関する従来ボイド率の予測式はマイクロフィン管には適用できないこと及び本実験値はマイクロフィン管に対して提案された Yashar らの予測式に比して低い値を示すことを明らかにしている。さらに、著者はマイクロフィン管の試験伝熱管出口に取り付けられたサイトグラスを通して流動様式の観察を行い、クオリティの増加に対する流動様式の遷移の特性を示している。
- (3) 著者は、マイクロフィン管内の流動様式の観察結果とマイクロフィン管の形状を考慮して、半環状流モデルと環状流モデルを組み合わせたボイド率の予測方法を提案している。ここに、半環状流モデルでは、管底部には液が流れ、それ以外の溝部では液が充満して流れると仮定し、冷媒気液二相流を管底部の液、溝部の液、蒸気コアの3つの領域に分けて取り扱い、環状流モデルでは、冷媒液はそれぞれの溝部に均一に分配されて流れると仮定し、冷媒気液二相流を各溝部の液および蒸気コアの2つの領域に分けて取り扱っている。そして、いずれのモデルにおいても各領域における運動量保存式を達成して数値的に解くことによって、指定したボイド率における液相と気相の速度及びクオリティを求めている。著者はこのようにして求められたボイド率の予測計算結果と実験結果とを比較し、ボイド率の予測値は高

クオリティ域では実験値とよく一致するが、低クオリティ域では実験値よりも若干低い値を示すこと、及び液相と気相の平均速度の予測値はいずれもクオリティの全領域に対してボイド率の実験値からの見積り値と比較的よく一致することを確認している。また、著者は、予測計算によって、フィン高さが高くなるほどボイド率が低くなること及びフィン振れ角がボイド率に及ぼす影響は小さいことを示している。

- (4) 著者は、伝熱管の熱的条件がボイド率特性に及ぼす影響を検証するために、マイクロフィン管内で凝縮あるいは蒸発する冷媒 R134a のボイド率の測定も試み、同一の圧力及び質量速度においては、断熱条件の場合、凝縮を伴う場合及び蒸発を伴う場合の三者の間にはほとんど差違はないことを見出している。

以上要するに、本論文は、水平に設置された平滑円管内及びマイクロフィン管内の冷媒 R134a のボイド率を瞬時締め切り法によって精度良く測定することに成功し、マイクロフィン管内のボイド率は平滑管の場合に比して低下すること、伝熱管の熱的条件の違いはボイド率の分布特性にはほとんど影響を及ぼさないことなどマイクロフィン管内のボイド率分布特性に関して有用な知見を得るとともに、半環状流モデルと環状流モデルを組み合わせたボイド率の予測方法を提案したものであり、熱工学及び冷凍空調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) 安田 剛(広島県)
 学位記番号 総理工博甲465号
 学位授与の日附 平成15年9月22日
 学位論文題目 有機電界効果トランジスタのデバイス構造及び新規作製法に関する研究
 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

有機電子デバイスは低コスト生産の可能性、フレキシブルデバイスの実現を特徴とし、近年大きな注目を集めている。中でも活性層に有機半導体を用いる有機電界効果トランジスタ(有機FET)は有機ELの実用化の後に続く対象として研究、開発が行われている。有機電子デバイスに用いられる有機半導体のキャリア

移動度は一般的に低く、多量の電流をコントロールする必要がある有機FETではこれが最も問題とされ、向上が望まれている。また有機FETで議論されるキャリア移動度は物質に固有の物性値ではなく有機半導体と絶縁膜の界面、デバイス構造等の情報を含んだデバイス依存のパラメータとしてのFET移動度であり、デバイスの構造や作製法により大きく変化することが知られている。しかしながら現在においてFET移動度を向上させる明確な指針を得るには至っていない。

本研究では新規な有機半導体の物性値としてのキャリア移動度を上昇させるという立場ではなく、既存の有機半導体を用いて有機絶縁膜の探索、最適化を行い、さらにはデバイス構造、デバイス作製法を工夫することで有機FET特性の向上、新しい展開への検討を行った。

第1章では有機FETの有機半導体、絶縁膜、作製法に関して従来の研究の総括、現状の把握、問題点の抽出を行い、本研究の目的について述べた。

第2章では、有機FETの現状および問題点を実際に把握するため、これまでに報告されてきた素子構造、有機半導体を用いた実験を行った。その結果、純度の高い有機半導体や有機半導体上に電極を有するトップコンタクト構造で高いFET移動度が得られることを明らかにした。さらに高分子絶縁膜を用いて無機絶縁膜であるSiO₂を超える特性の有機FETを作製できることを示し、高分子絶縁膜が有用であることを示した。

第3章では第2章で高い移動度が得られた熱CVD法による高分子絶縁膜においてスタート材料であるパラシクロファン構造を変化させた6種類の誘導体を絶縁膜とした有機FETの作製、評価を行った。また多くの高分子絶縁膜を再現性の良い方法で作製できることから表面粗さ、誘電率、疎水性を調べ、高分子絶縁膜を有機FETに適用したときの特性と併せて議論を行い有機FETに最適な絶縁膜の条件探索を行った。その結果、いずれの高分子絶縁膜を用いても典型的なFET特性を得ることが可能であり、特にpoly-chloro-*p*-xylylene, poly-dichloro-*p*-xylyleneを用いた場合、アモルファスシリコンに匹敵する高い特性が得られることを明らかにした。さらにFET移動度と絶縁膜特性の関係を考察した結果、より疎水性が大きい絶縁膜を有する有機FETにおいて高い移動度が得られることを明らかにし有機絶縁膜の開発指針を示した。

第4章では、熱CVD法による高分子絶縁膜は、基板温度が室温であり、溶媒を用いないで製膜が可能であるという利点を生かして有機FETの作製を行った。これまで困難とされていた低分子有機半導体の真空蒸着膜上にも高分子絶縁膜を積層した素子構造の作製が

可能であり、モノドメインで配向した有機半導体を用いることでキャリア移動度に大きな異方性を付与することに成功した。また同一面上に2つの有機FETを積層することで得られる電流が2倍になり、有機半導体の低い移動度を補うことが可能なデバイスを作製出来ることを示した。さらに絶縁膜の表面修飾材としての可能性を探索するため、高分子絶縁膜の積層膜を用いた有機FETを作製した。この結果、第3章で高い移動度が得られなかった絶縁膜でも、高い移動度が得られた高分子絶縁膜で表面を覆うことで高い移動度が得られることが分り、表面修飾材として利用可能であることを明らかにした。

第5章では有機材料の特徴を生かしたフレキシブル有機FETの作製方法の開発について述べた。有機FET作製法では電極のパターン形成が重要である。特にフレキシブル性を考慮して基板や絶縁膜に有機材料を用いる場合、現在の主流であるフォトリソグラフでのパターン形成はレジスト焼結、金属エッチングにより有機材料へダメージを与える為、使用できないと考えられていた。この問題を解決するため本研究では電極転写法を開発し、有機FETの作製を行った。具体的にはフォトリソグラフ等で微細加工可能なシリコン基板に微細パターン電極を予め作製し、これをデカンチオール・エタノール溶液に浸し金電極上に自己組織化膜を形成した後、熱CVD法で高分子絶縁膜を堆積し、その上面にゲート金電極を蒸着した。これら全体をフレキシブル基板を兼ねた接着剤付プラスチックシートで剥がし取ることで一貫してFET基板を作製する方法である。この方法は作製法として優れているだけでなく、シリコン基板と同等の非常に平坦な高分子絶縁膜が得られるため、フレキシブル基板上でありながら高い移動度を得ることが出来る。

第6章では第2章から第5章までの成果をまとめ、今後の展望にも言及した。

論文調査の要旨

有機電子デバイスは低コスト生産の可能性、フレキシブルデバイスの実現を特徴とし、近年大きな注目を集めている。中でも活性層に有機半導体を用いる有機電界効果トランジスタ(有機FET)は有機ELの実用化の後に続く対象として研究、開発が行われてきた。一般的に有機電子デバイスに用いられる有機半導体のキャリア移動度は低く、多量の電流をコントロールする必要がある有機FETではこれが最も問題とされ、向上が望まれている。また有機FETで議論されるキャリア移動度は物質に固有の物性値ではなく有機半導体と絶縁膜の界面、デバイス構造等の情報を含んだデバイス依存のパラメータとしてのキャリア移動度で

あり、デバイスの構造や作製法により大きく変化することが知られている。しかしながら現在において有機FETにおけるキャリア移動度を向上させる明確な指針を得るには至っていない。

本論文では新規な有機半導体の物性値としてのキャリア移動度を上昇させるという立場ではなく、既存の有機半導体を用いて有機絶縁膜の探索、最適化を行い、さらにはデバイス構造、デバイス作製法を工夫し有機FET特性を向上させる研究を行っている。本論文で得られた成果は以下の通りである。

1. 有機FETの現状および問題点を実際に把握するためこれまでに報告されてきた素子構造、有機半導体を用いた実験を行い、純度の高い有機半導体を用い、有機半導体上に電極を有するトップコンタクト構造を採用することで高いキャリア移動度が得られることを実験的に明らかにしている。さらに高分子絶縁膜を用いて典型的な無機絶縁膜であるSiO₂を超える特性の有機FETが作製可能であることを示している。

2. 熱CVD法により作製した6種類の高分子絶縁膜を用いて有機FETを作製し、いずれの高分子絶縁膜を用いても典型的なFET特性を得られることを示している。特にペンタセンを有機半導体として用い、絶縁膜としてpoly(chloro-*p*-xylylene)又はpoly(dichloro-*p*-xylylene)を用いた場合、アモルファスシリコンFETに匹敵する高い特性が得られることを実証している。さらに高分子絶縁膜の表面粗さ、誘電率、疎水性の測定を行い、キャリア移動度と絶縁膜特性の関係を考察した結果、より疎水性が大きい絶縁膜を有する有機FETにおいて高い移動度が得られることを示し、有機絶縁膜の開発指針を明らかにしている。

3. 熱CVD法は基板温度が室温で、溶媒を用いないで製膜が可能であることから、有機半導体上に絶縁膜を有する構造の有機FETが容易に作製できることを提示している。これまで作製が困難なため報告されていなかった低分子有機半導体の真空蒸着膜上に高分子絶縁膜を積層した素子構造でも典型的なFET特性が得られることを示し、さらにこの素子構造でモノドメイン配向した有機半導体を用い、キャリア移動度に大きな異方性を付与できることを実証している。

4. 有機材料の特徴を生かしたフレキシブル有機FETの作製方法である電極転写法を開発している。この方法はフレキシブル基板上に微細加工された金属電極を転写する方法であり、作製法として優れているだけでなく、作製過程においてシリコン基板と同等の平坦な高分子絶縁膜が得られるため、フレキシブル基板上でありながら高い移動度が得られることを実証している。

以上要するに本論文は、熱CVDで作製した高分子

絶縁膜を用い、絶縁膜の表面状態とキャリア移動度の関係を明らかにし、さらに熱 CVD 製膜の利点を生かしたデバイス構造の有機 FET の作製、有機 FET の新規作製法を提示したものであり、電子デバイス工学、機能材料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）の学位論文に値するものと認める。

氏名(本籍) 岩崎峰人(熊本県)
 学位記番号 総理工博甲466号
 学位授与の日附 平成15年9月22日
 学位論文題目 赤色蛍光・蓄光材料の開発に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 助教授 武部博倫
 (副査) 〃 教授 友清芳二
 〃 〃 〃 三好永作
 〃 〃 〃 山添昇

論文内容の要旨

近年、励起エネルギーを吸収し光を放出する蛍光体は、照明、ディスプレイ、あるいは蛍光表示管などの発光材料として幅広く利用されている。これらの発光デバイスの高機能化に伴い、蛍光体の特性に対する要求はますます厳しくなっている。特に、紫外線励起の蛍光体は、生活に密接した発光デバイスに使用されており、最も特性の向上を望まれる発光材料の一つである。その代表的な照明用の蛍光体には、(1) 演色性の向上、(2) 環境問題による脱水銀化、(3) 小粒径化による蛍光強度の低下などの技術的な課題がある。また、蛍光体の中には励起後も発光する残光を示す蓄光型蛍光体がある。これは、太陽光、あるいは蛍光灯の励起エネルギーを蓄えることによりエネルギー源を供給することなく残光を続けるため省エネルギーの発光材料として期待され、利用されている。しかし、色の種類が少なく特に(4) 赤色の蓄光型蛍光体の開発が切望されている。本研究では上記(1)～(4)の課題を解決するため、一般照明用の3波長形蛍光ランプ用赤色蛍光体、次世代照明として期待されている白色LED用赤色蛍光体、及び赤色蓄光型蛍光体の開発と残光機構の解明について研究を行なった。また、蛍光特性に及ぼす蛍光体粉末のサイズ効果を明らかにするために微粒子蛍光体の作製方法を検討し、粒子径と蛍光強度の関係について考察した。

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、一般用照明として広く普及している3波長形蛍光ランプにおける更なる演色性の向上のために、254nm紫外線励起により、 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ よりも色度のよい赤色蛍光を示す蛍光体を開発することを目的として研究を行った。赤色蛍光体の組成探索の指針となる材料設計を行い、赤色蛍光を担う光アクティブイオンとして Mn^{2+} 、そのマトリクスとしてコランダム構造の $Mg_4Ta_2O_9$ および $Mg_4Nb_2O_9$ を選択した。 $Mg_4Ta_2O_9$ にドーピングした Mn^{2+} の ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ 遷移に基づく色度が良好な赤色蛍光を得ることができた。この $Mg_4Ta_2O_9: Mn^{2+}$ の色度値は $x=0.713$ 、 $y=0.287$ であり、演色性の良い $Mg_4GeO_6: Mn^{2+}$ とほぼ同じ色度値を示し、色度については目標を達成することができた。

第3章では、環境負荷を低減するために、現在幅広く利用されている照明用蛍光ランプの脱水銀化が必須の課題となっており、その解決策として提案されている380nmの紫外線を発するLEDを励起源として用いる白色LED用の高輝度かつ色度の良好な赤色蛍光体の開発を行なった。光アクティブイオンの蛍光特性に及ぼすマトリクス効果を考慮した組成設計に基づいて、 β -アルミナ構造の $CaAl_2O_9$ に Mn^{4+} をドーピングすることで、 Mn^{4+} の ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ 遷移による色度が良好な赤色蛍光を示すことを見出した。この $CaAl_2O_9: Mn^{4+}$ の色度値は $x=0.728$ 、 $y=0.269$ であり、演色性の良い $Mg_4GeO_6: Mn^{4+}$ に近い色度値を示し、色度について目標を達成することができた。良好な赤色蛍光を示した $CaAl_2O_9: Mn^{4+}$ に CaF_2 を0.67mol%、 MgF_2 を0.7mol%共添加することでフラックス効果と電荷補償効果の相乗効果により、 $CaAl_2O_9: Mn^{4+}$ 基本組成に対して約2倍の蛍光強度を向上させることに成功した。しかしながら、輝度の点では現在白色LED用赤色蛍光体の第一候補となっている $La_2O_3S: Eu^{3+}$ の1/10であったので、今後輝度向上のための組成改良に関する研究開発を行なう必要がある。

第4章では、赤色蛍光を示す代表的な材料であるMnイオンドーピング $MgO-GeO_2$ 系化合物を調製し、各試料の残光特性を調べ、赤色残光を示す蓄光型蛍光体の探索を行った。その結果、 $MgGeO_3: Mn^{2+}$ において赤色残光が確認された。 $MgGeO_3: Mn^{2+}$ の残光機構についてドーピングしたMnイオンの原子価とマトリクスに存在する酸素欠損型欠陥の組成依存性に着目して考察した。マトリクスの塩基度が最も小さい $MgGeO_3: Mn^{2+}$ においては、より多くの光酸化によって電子を生成する Mn^{2+} と生成した電子をトラップする Ge^{4+} に配位した酸素が欠損した酸素空孔が存在するために赤色残光を示したと考えられる。 $MgGeO_3: Mn^{2+}$ に MgF_2 および Yb_2O_3 をドーピングすることで Mn^{2+} の光酸化によって生成する電子をトラップするサイトが増大し、

赤色残光強度が増大した。組成を最適化した $\text{MgGeO}_{2.88}\text{F}_{0.24}:\text{Mn}^{2+}, \text{Yb}^{3+}$ ($44\text{MgO}-6\text{MgF}_2-50\text{GeO}_2-0.1\text{MnO}-0.05\text{Yb}_2\text{O}_3$ (mol%)) における残光時間は約30minであった。

第5章では、微粒子 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 蛍光体の作製方法として炭酸塩を共沈させて前駆体とする方法を提案した。これは、共沈炭酸塩の熟成中にミリングを加えることで前駆体を微粒子化し、その前駆体を用いることで目的物である $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 蛍光体を微粒子化する方法である。作製した微粒子 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 蛍光体の粒子径は最も小さいもので DBET=36nm であった。

また、微粒子 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 蛍光体の蛍光特性を明らかにすることで、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 蛍光体は粒子径が180nm以下では蛍光強度の低下は起こらないという新しい知見を得た。

第6章では、本研究を総括し、主な結論を要約した。

論文調査の要旨

近年、発光デバイスを利用する工業製品の多様化や省エネルギー化に伴い、その発光材料である蛍光体の特性の向上が強く望まれている。そのため、蛍光体を利用する工業製品の技術的課題を克服することが必要となっている。照明に関する技術的課題としては、

(1) 演色性の向上と (2) 環境問題からの脱水銀化が挙げられる。また、蓄光型蛍光体を用いた省エネルギー型の暗所表示デバイスの応用展開を行うために (3) 残光色のフルカラー化がある。加えて、多くの工業製品において蛍光・蓄光材料が塗料として使用されることから、粒径のより小さな粉末が望まれていることに対して、(4) 蛍光体粉末の小粒径化による蛍光強度の低下が指摘されている。本論文は上記 (1) ~ (4) の課題を克服するために、一般照明の3波長形蛍光ランプと次世代照明の白色発光ダイオードに用いられる赤色蛍光体と赤色残光を示す蓄光型蛍光体に関する新規組成の開発を行ったものである。さらに、蛍光特性に及ぼす粉体粒子のサイズ効果を明らかにするためにナノオーダーの蛍光体超微粒子を作製し、蛍光強度と粒子径の関係についても検討を行っている。本論文で得られた主な成果は次の通りである。

1. 3波長形蛍光ランプの高演色性のために、現行品よりも色度の良い赤色蛍光体の開発を行なっている。赤色蛍光体の組成探索の指針となる材料設計を行い、光アクティブイオンとして Mn^{2+} 、そのマトリクスとしてコランダム構造の $\text{Mg}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ を選択することで色度の良い赤色蛍光体を見出している。

2. 環境負荷を低減するための脱水銀化照明を実現する次世代照明の白色発光ダイオードに適応した赤色蛍光体の開発を行なっている。光アクティブイオンの蛍

光特性に及ぼすマトリクス効果を考慮した組成設計に基づいて、 β -アルミナ構造の CaAl_2O_9 に Mn^{4+} をドーピングすることで色度の良好な赤色蛍光体を見出している。さらに、 $\text{CaAl}_2\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ に CaF_2 を0.67mol%、 MgF_2 を0.7mol%共添加することでフラックスと電荷補償の相乗効果により、 $\text{CaAl}_2\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ 基本組成に対して約2倍蛍光強度を向上させることに成功している。

3. 蓄光型赤色蛍光体の開発では、蓄元性発現に要請される条件を考慮し、光アクティブイオンとして Mn^{2+} 、マトリクスとして酸素欠損型欠陥が存在する MgO-GeO_2 系化合物を選択し、 $\text{MgGeO}_3:\text{Mn}^{2+}$ において赤色残光が得られることを見出している。 $\text{MgGeO}_3:\text{Mn}^{2+}$ の赤色残光が、 Mn^{2+} の光酸化によって生成した電子が Ge^{4+} 近傍の酸素空孔にトラップされることで発現することを電子スピン共鳴吸収スペクトルおよびグロー曲線の測定に基づいて明らかにしている。また、フラックスとして MgF_2 、賦活助剤として Yb^{3+} を添加した $\text{MgGeO}_{2.88}\text{F}_{0.24}:\text{Mn}^{2+}, \text{Yb}^{3+}$ において暗所中目視によって赤色残光が約30分持続する蓄光型蛍光体の開発に成功している。

4. 蛍光特性に及ぼす粉体粒子のサイズ効果を明らかにするために、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 蛍光体微粒子の作製方法として炭酸塩を共沈させて前駆体とする方法を提案している。共沈炭酸塩の熟成中にミリングを行うことで前駆体を微粒子化し、粒子径36nmの微粒子を調製することに成功している。また、炭酸塩前駆体の焼成条件を変えることにより粒径を変化させた $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 蛍光体の蛍光特性を調べることにより、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 蛍光体では粒子径が180nm以下では蛍光強度の低下が起こらないという新しい知見を見出している。

以上要するに本研究は、現在の蛍光体を利用する工業製品が抱える技術的課題の克服にあたり、必要とされる蛍光特性を有する新規蛍光体の開発のために、蛍光特性を決定する重要な因子である光アクティブイオンとマトリクスの材料設計の指針を示したものであり、さらに蛍光体粉末の蛍光特性向上のために蛍光強度と蛍光体粉末の粒子径との関係に新しい知見をもたらしたものである。これらは、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) 若林 理 (石川県)

学位記番号 総理工博甲467号

学位授与の日附 平成15年9月22日

学位論文題目 リソグラフィー用レーザーのスペクトル評価に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 内野 喜一郎
(副査) 〃 〃 村岡 克紀
 〃 〃 岡田 龍雄

論文内容の要旨

近年、半導体デバイスの高集積回路の製造には光リソグラフィ技術が採用され、高圧水銀ランプやエキシマレーザを光源とする露光装置が用いられている。これまで、高解像力化を達成するための方法として、光源の波長の短波長化と開口数 (Numerical Aperture, NA) を高くすること、すなわち高 NA 化が進められてきた。紫外域 (157nm~248nm) における投影レンズの光学材料は、SiO₂ と CaF₂ のみしかなく、色収差補正は困難である。ところが、エキシマレーザの自然発振のスペクトル幅は350pm と広いので、投影レンズの色収差が無視できるまでレーザスペクトルを狭帯域化することが必要である。投影レンズの色収差の評価は、光源のスペクトルの半値全幅 ($\Delta\lambda_{1/2}$) だけでなく、全エネルギーの95%のエネルギーが入るスペクトル幅 ($\Delta\lambda_{95\%E}$) で評価しなければならない。しかし、上記紫外域の波長でこのように狭いスペクトルを高精度で計測する技術はこれまで十分確立されておらず、リソグラフィ用レーザのスペクトル性能の評価で初めて求められたものである。

本研究は、以上を背景としてリソグラフィ用レーザのスペクトル性能評価法の確立を目的として行ったものである。すなわち、レーザ露光装置の投影レンズの色収差に直接関わる $\Delta\lambda_{95\%E}$ の高精度計測法に関する技術開発を行った。まず狭帯域 KrF エキシマレーザを対象として、直接計測した計測用分光器の装置関数とレーザの観測スペクトルからデコンボリューション処理により、レーザスペクトルを求める方法について詳しく検討した。さらに、このスペクトル評価法の、次々世代のリソグラフィ用光源として期待されている F₂レーザへの適用域拡大についても検討した。

本論文は、これらの研究をまとめたものであり、5章より構成される。

第1章は序論であり、光リソグラフィ光源の動向を示し、光源に要求されるレーザスペクトルとその評価技術の現状と課題について記述した。さらに、本研究の意義と要約を述べた。

第2章では、リソグラフィ用レーザとスペクトル評価に関して述べた。まずエキシマレーザとハロゲン分子レーザの原理に関して述べ、次に露光装置のシステムの説明とリソグラフィ光源のロードマップから、エキシマレーザおよび F₂レーザのリソグラフィ用光源としての位置づけと課題について述べた。さらに、

スペクトル測定法の原理と必要な機器、および従来行われてきた紫外レーザのスペクトル評価法について述べ、本研究の必要性を示した。

第3章では、リソグラフィ用狭帯域 KrF エキシマレーザの出力スペクトルの高精度評価に関して述べた。まず、狭帯域 KrF エキシマレーザのスペクトル測定のために、計測用分光器の装置関数を高精度に測定する技術と装置関数の安定化技術を確立した。前者の装置関数の高精度な計測は、狭帯域 KrF エキシマレーザと同一波長においてシングル縦モードで発振するコヒーレント光源により行った。このコヒーレント光源は、シングル縦モードのアルゴンイオンレーザの第2高調波光を発生するレーザ装置である。同光源のスペクトル線幅は、装置関数広がり比べて十分に狭く、デルタ関数とみなすことができた。また後者の装置関数の安定化技術としては、計測用分光器と上記コヒーレント光源を恒温槽に設置することにより、装置関数広がり評価値の変動を±1.5%以内に安定化させることを初めて可能とした。

さらに、デコンボリューション処理での測定ノイズと装置関数の変動が、スペクトルプロファイルの評価値に及ぼす影響を調べた。その結果、目標とするレーザスペクトルプロファイルの計測精度 (±5%以内) を得るためには、計測積算回数と検出光強度の積を検出器のノイズ特性で決まる値以上にしなければならないことを初めて明らかにした。

第4章では、リソグラフィ用 F₂レーザのスペクトル評価に関して述べた。スペクトル測定の基本的な手法は KrF エキシマレーザと同じであるが、真空紫外域にある F₂レーザの波長 (157nm) においては、コヒーレント光源の開発がまず問題となった。そのため、Xe ガスによる2光子共鳴4光波混合による波長変換を用いた、コヒーレント光発生技術の開発から始めた。その際、F₂レーザ波長の157nmを最初から得るのは装置が複雑となる上に技術的にも困難性が高いため、比較的容易にコヒーレント光発生が可能と考えられる153nmの波長での光源の開発を行った。その結果、シングル縦モードで発振する153nmコヒーレント光源 (153CLS) の実現に初めて成功した。次に、この153CLSを用いて、スペクトル計測用真空紫外分光器の装置関数の計測を行った。153nmにおける実測された装置関数の半値全幅は0.30pmであり、理論装置関数の半値全幅とよく一致した。しかしながら、153CLSの出力が不十分なため、装置関数の裾野まで精度良くプロファイルを測定することができなかった。そこで、理論装置関数をデコンボリューション処理に用いることとした。これによって、デコンボリューション後のスペクトル広がり実際より常に広めとなり、ス

ペクトル性能を過大評価することは避けられる。

このように評価した真空紫外分光器を用いて、 F_2 レーザのスペクトルプロファイルの詳細な測定と評価が初めて可能となった。超狭帯域 F_2 レーザに関しては、スペクトル性能として $\Delta\lambda'_{1/2} \leq 0.29\text{pm}$, $\Delta\lambda'_{95\%E} \leq 0.84\text{pm}$ が得られた。この結果は、目標値 ($\Delta\lambda'_{1/2} \leq 0.2\text{pm}$, $\Delta\lambda'_{95\%E} \leq 0.5\text{pm}$) には達していないが、あと少しの改善で超狭帯域 F_2 レーザが実現できることを示すものである。

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ともに、将来への展望を述べた。

論文調査の要旨

半導体デバイスの高集積化に対応して、そのリソグラフィ工程に用いられる露光装置の高い解像力を達成するための方法として、光源の短波長化と投影レンズの高開口数化が進められている。光源としては、現在 KrF エキシマレーザ (波長248nm) が用いられており、次の世代では ArF エキシマレーザ (193nm)、更に次々世代では F_2 レーザ (157nm) が用いられようとしている。これらの紫外波長域では、投影レンズに使用できる光学材料は極めて限られており、単色レンズを用いざるを得ないので色収差補正はできない。このため、投影レンズの色収差が無視できるまでレーザスペクトル幅を狭くする必要があり、さらに、この色収差は投影レンズの開口数が高くなればなるほど大きくなるので、投影レンズの高開口数化が進むにつれて、レーザスペクトルのさらなる狭帯域化が要求されてくる。このようなレーザスペクトルの狭帯域化に伴って、そのスペクトル性能を評価する方法が必要となっている。しかも、リソグラフィの精細化に対応するためには、スペクトルの半値全幅 ($\Delta\lambda_{1/2}$) だけでなく、全エネルギーの95%が入るスペクトル幅 ($\Delta\lambda_{95\%E}$) を評価することが求められる。このような、紫外域でスペクトル性能を高精度に評価することは、リソグラフィ用レーザで初めて求められるようになったものであり、既存の技術では対応できない状況にあった。

本研究は、そのような背景のもとで、リソグラフィ用レーザのスペクトル性能の高精度な評価法を確立し、そのための計測技術を開発したものである。得られた成果をまとめると、以下の通りである。

(1) リソグラフィ用レーザのスペクトル評価法として、計測用分光器の装置関数をコヒーレント光源を用いて詳細に測定し、実測した装置関数と観測スペクトルからデコンボリューション処理する方法が、最も優れていることを指摘している。その上で、このスペクトル評価法の確立のためには、(i) コヒー

レント光源の開発、(ii) 装置関数の安定化 (分光器とコヒーレント光源の安定化)、(iii) 計測システムのノイズがデコンボリューション処理後のスペクトルに及ぼす影響の抑制、という3つの技術課題の解決が必要であることを明示している。

(2) 狭帯域 KrF エキシマレーザのスペクトル測定のために、上記課題 (i), (ii) に対応して以下の成果を得ている。すなわち、コヒーレント光源として、シングル縦モードのアルゴンイオンレーザの第2高調波光を発生するレーザ装置 (スペクトル線幅は装置関数に比べてデルタ関数と見なせるくらい十分狭い) を用い、KrF エキシマレーザと同一波長において装置関数の高精度な計測を可能としている。また、計測用分光器と上記コヒーレント光源を恒温槽に設置することにより、装置関数広がりの評価値の変動を $\pm 1.5\%$ 以内に安定化することに成功している。

(3) 狭帯域 KrF エキシマレーザのスペクトルプロファイルの評価値に対して、デコンボリューション処理で測定ノイズと装置関数の変動が及ぼす影響を定量的に調べている。その結果、計測積算回数と検出光強度の積を検出器のノイズ特性で決まる値以上とし、同時に分光器の装置関数の安定性を (2) のように維持することにより、KrF エキシマレーザの $\Delta\lambda_{1/2}$ 及び $\Delta\lambda_{95\%E}$ を $\pm 5\%$ の測定精度で計測することを初めて可能としている。

(4) F_2 レーザのスペクトル評価においても、基本的には KrF エキシマレーザと同じ手法を用い得ることを示している。真空紫外域にある同レーザの波長 (157nm) においては、まずコヒーレント光源の開発が問題となったが、Xe ガスによる2光子共鳴4光波混合による波長変換を用いることで、単一縦モードで発振する153nm コヒーレント光源の実現に初めて成功している。しかし、同光源の出力はスペクトル計測用真空紫外分光器の装置関数を裾野まで測定するには十分でないため、理論装置関数をデコンボリューション処理に用いている。これにより、デコンボリューション後のスペクトル広がりを実際より常に広めとなり、スペクトル性能を過大評価することを避けている。このように評価した真空紫外分光器を用いて、 F_2 レーザのスペクトルプロファイルの詳細な測定と評価を初めて可能としている。

以上要するに、本研究は、リソグラフィ用光源として現在開発が進んでいる狭帯域 KrF エキシマレーザと、次々世代の光源として期待されている F_2 レーザのスペクトルプロファイルについての高精度な評価法を確立し、そのための計測技術を開発したもので、レーザ工学、計測工学、半導体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) 早川 弘之(福岡県)
 学位記番号 総理工博甲468号
 学位授与の日附 平成15年9月22日
 学位論文題目 発電用高温設備材料の組織変化の理論的解明と余寿命評価への適用
 論文調査委員

(主査) 九州大学 助教授 中島 英治
 (副査) 〃 教授 阿部 弘
 〃 〃 〃 新川 和夫
 〃 〃 〃 友清 芳二

論文内容の要旨

火力発電設備の高温耐圧部は時間と共に変形して破壊に至るクリープ損傷を受け、設備更新時には大規模な工事を伴う重要設備である。現在、これらの設備の過半数は設計のベースとなる10万時間を超過しており、あとどれくらい安全に使用できるかを判断する余寿命評価技術が必要不可欠となっている。クリープひずみ速度は寿命後半に急激に増加するため、評価部位のひずみ速度を精度良く求めることができれば、寿命後半において信頼性の高い余寿命を予測することができる。しかし、そのためには評価部から非破壊で得られる金属組織や硬さなどの限られた情報からひずみ速度を推定する必要がある。現在、高温耐圧部として使用されている実用耐熱鋼は主にCrやMo元素を添加して析出強化や固溶強化を施し、高温強度を高めている。これらの材料の強化は長時間クリープ変形中に変化することはこれまでに知られているが、その強化の定量的な検討は十分なされていない。

本研究では、実用耐熱鋼を対象にクリープ試験途中で応力を急変する応力急変試験を実施し、これらの材料のクリープ変形機構について明らかにした。また、金属組織との関連を明らかにすることにより、金属組織、応力および温度からクリープひずみ速度を推定し、余寿命評価を行う手法を構築することを目的とした。

本論文の第1章では研究の背景と目的について述べた。

第2章では実用耐熱鋼である改良型9Cr-1Mo鋼と2.25Cr-1Mo鋼を対象にクリープ試験途中で応力を僅かに急変させる応力急変試験を行い、応力急増急減時の瞬間伸びを評価した。その結果、応力急増時に瞬間塑性ひずみは生じないことを明らかにした。このことから、クリープ変形中の転位は運動速度に比例した抵抗

を受ける粘性的な挙動をしているものと結論した。

第3章では判別した変形機構に基づき応力急変試験時の変形挙動について検討し、応力急増急減時にはひずみ速度が大きく変化する遷移域が存在し、特に応力急減時にはひずみ速度が負の遷移が観察されることを明らかにした。この応力急減後の遷移挙動に着目し、応力急増により析出粒子間で張り出して停止した転位が応力を戻すことで逆方向へ運動する挙動を解析した。その結果、実測遷移クリープ曲線を定量的に評価できる転位の易動度を求めることに成功した。また、求めた転位の易動度はクリープひずみには依存せず、温度が高いほど大きくなる傾向のあることが判った。

応力急変前後のクリープひずみ速度の変化から運動転位の内部応力と運動転位密度を評価した結果、負荷応力に占める内部応力分率はクリープひずみや試験条件による影響は少なく、82%~96%であることが認められた。この値は運動転位が析出物間を張り出して運動するのに必要な応力と一致することを理論的に解明した。また、運動転位密度はクリープひずみ速度の変化傾向と一致していることから、クリープ変形中のクリープひずみ速度の増加は運動転位密度の増加によって起こるものと結論した。

第4章では応力急変試験で明らかにしたクリープ変形機構と組織とを対応づけるために、クリープ中断材の組織を透過電子顕微鏡により直接観察した。改良型9Cr-1Mo鋼と2.25Cr-1Mo鋼の粒内では析出粒子にピン止めされた転位が多く観察され、析出粒子界面で消滅していることから、転位と析出粒子の相互作用は引力型であると結論した。さらに、析出粒子間距離の分布を定量化するため、運動転位が粒子間を半円状に湾曲して通過することを考慮して、転位運動に有効に働く析出物の相対頻度分布を解析した。その結果、クリープ変形とともに転位が粒子間を通過するための臨界粒子間隔以上の相対頻度が増加することを明らかにした。

第5章では第3章と第4章の知見に基づき、クリープ変形挙動と組織の関連について考察した。析出粒子間距離の2乗を転位の運動可能領域と考え、この有効運動面積分率と運動転位密度とを比較した結果、試験条件や鋼種の違いによらず、良い相関関係が得られた。この結果は、実用耐熱鋼の余寿命評価に有効なクリープひずみ速度を指標とする場合、析出粒子間隔が重要であることを示唆するものである。

第6章では具体的に組織からクリープひずみ速度を推定する手法を示した。実際に余寿命評価に適用する場合の課題を抽出した。

第7章では、本研究の成果を総括した。

論文調査の要旨

火力発電設備の高温耐圧部は時間と共に変形して破壊に至るクリープ損傷を受け、設備更新時には大規模な工事を伴う重要設備である。現在、これらの設備の過半数は設計のベースとなる10万時間を超過しており、あとどれくらい安全に使用できるかを判断する余寿命評価技術が必要不可欠となっている。クリープひずみ速度は寿命後半に急激に増加するため、評価部位のひずみ速度を精度良く求めることができれば、寿命後半において信頼性の高い余寿命を予測することができる。しかし、そのためには評価部から非破壊で得られる金属組織や硬さなどの限られた情報からひずみ速度を推定する必要がある。現在、高温耐圧部として使用されている実用耐熱鋼は主にCrやMo元素を添加して析出強化や固溶強化を施し、高温強度を高めている。これらの材料の強化は長時間クリープ変形中に変化することはこれまでに知られているが、その強化の定量的な検討は十分なされていない。本研究は、実用耐熱鋼を対象にクリープ試験途中で応力を急変する応力急変試験を実施し、これらの材料のクリープ変形機構について明らかにしたものである。また、金属組織との関連を明らかにすることにより、金属組織、応力および温度からクリープひずみ速度を推定し、余寿命評価を行う手法を構築したものである。本論文で得られた主な成果は以下の通りである。

1. 実用耐熱鋼である改良型9Cr-1Mo鋼と2.25Cr-1Mo鋼を対象にクリープ試験途中で応力を僅かに急変させる応力急変試験を行い、応力急増急減時の瞬間伸びを評価し、応力急増時に瞬間塑性ひずみは生じないことを明らかにしている。このことから、クリープ変形中の転位は運動速度に比例した抵抗を受ける粘性的な挙動をしているものと結論している。
2. 判別した変形機構に基づき応力急変試験時の変形挙動について検討し、応力急増急減時にはひずみ速度が大きく変化する遷移域が存在し、特に応力急減時にはひずみ速度の負の遷移が観察されることを明らかにしている。この応力急減後の遷移挙動に着目し、応力急増により析出粒子間で張り出して停止した転位が応力を戻すことで逆方向へ運動する挙動を解析し、実測遷移クリープ曲線を定量的に評価できる転位の易動度を求めることに成功している。また、求めた転位の易動度はクリープひずみには依存せず、温度が高いほど大きくなる傾向のあることを明らかにしている。
3. 応力急変前後のクリープひずみ速度の変化から運動転位の内部応力と運動転位密度を評価し、負荷応力に占める内部応力分率はクリープひずみや試験条件

- による影響は少なく、82%~96%であることを明らかにしている。この値は運動転位が析出物間を張り出して運動するのに必要な応力と一致することを理論的に示している。また、運動転位密度はクリープひずみ速度の変化傾向と一致していることから、クリープ変形中のクリープひずみ速度の増加は運動転位密度の増加によって起こるものと結論している。
4. 応力急変試験で明らかにしたクリープ変形機構と組織とを対応づけるために、クリープ中断材の組織を透過電子顕微鏡により直接観察し、改良型9Cr-1Mo鋼と2.25Cr-1Mo鋼の粒内では析出粒子にピン止めされた転位が多く観察され、析出粒子界面で消滅していることから、転位と析出粒子の相互作用は引力型であると結論している。さらに、析出粒子間距離の分布を定量化するため、運動転位が粒子間を半円状に湾曲して通過することを考慮して、転位運動に有効に働く析出物の相対頻度分布を解析し、クリープ変形とともに臨界粒子間隔以上の粒子数が増加することを明らかにしている。
 5. クリープ変形挙動と組織の関連について考察して、析出粒子間距離の2乗を転位の運動可能領域と考え、この有効運動面積分率と運動転位密度とを比較し、試験条件や鋼種の違いによらず、良い相関関係が得られることが示されている。この結果は、実用耐熱鋼の余寿命評価に有効なクリープひずみ速度を指標とする場合、析出粒子間隔が重要であることを示唆するものである。
- 以上要するに本論文は、火力発電設備の高温耐圧部耐熱鋼の長時間クリープ変形機構を明らかにし、その基礎的知見をもとに耐熱鋼のクリープ余寿命評価法を開発したもので、価値ある業績と認める。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) 羽村 敏(山口県)
 学位記番号 総理工博甲469号
 学位授与の日附 平成15年11月21日
 学位論文題目 新規なエチレン重合用4族遷移金属錯体の開発研究

論文調査委員
 (主査) 九州大学 教授 永島 英夫
 (副査) " " 根本 紀夫
 " " 金政 修司
 " " 小山 繁

論文内容の要旨

オレフィンの精密重合を可能としたメタロセン触媒

は、高い重合活性を持ち、用いるメタロセン触媒の構造を設計することで、得られるポリオレフィンの構造を制御できるという優れた特徴を有する触媒であり、Ziegler-Natta 触媒に代わる新触媒として商業プラントで用いられつつある。このメタロセン触媒の工業化が行なわれつつある現在、オレフィン重合触媒に関する研究においては、メタロセン触媒の更なる高性能化や、メタロセン触媒に代わる新規な重合触媒（ポストメタロセン触媒）に関して検討が行なわれるようになってきている。このような背景のもと、本論文は、新規なエチレン重合用4族遷移金属錯体の開発を目的として、2種類の新規なオレフィン重合触媒を合成し、そのエチレンおよびエチレンとヘキセンの共重合についての触媒作用を検討した結果をまとめたものである。本研究においては、1つの分子内に2つの金属を有する二核メタロセン錯体の利用、ならびに、ヘテロ原子を配位子として持つ4族遷移金属錯体を構成成分とするポストメタロセン錯体の利用の2つを新触媒設計の指針とした。前者においては、1つの分子内に2つの遷移金属を有する二核錯体においては、2つの金属の間に相互作用が働き、単核錯体とは異なる性質が発現することに着目して、新規な2核ジルコニウム錯体を合成し、金属間相互作用を利用したオレフィン重合の制御を目的として研究を行った。後者においては、ヘテロ原子を配位子とする4族錯体として、電子吸引性の配位子であるスルホンアミドをもつチタン錯体の合成と、その重合触媒としての可能性を明らかにすることを目的として検討を行った。本論文は、これらの研究結果をまとめたものであり全4章からなる。

第1章は緒言であり、本研究の背景と目的、研究全体に共通する事項についてまとめた。

第2章では、二核ジルコニウム錯体に関する検討について述べた。フルバレン構造の二座配位子を持つ二核錯体として、フルバレン構造のIII価ジルコニウム錯体 (Cp-Cp) (CpZrCl)₂と、フルバレン構造のインデニル二核錯体 (Ind-Ind) (CpZrCl)₂について、錯体の合成と構造に関する検討、および、これら錯体を用いたエチレン重合に関する研究結果について述べた。

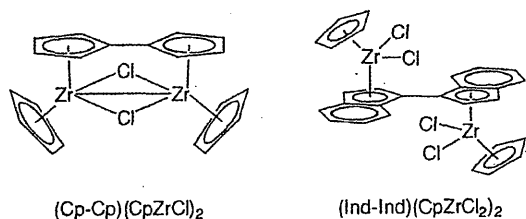
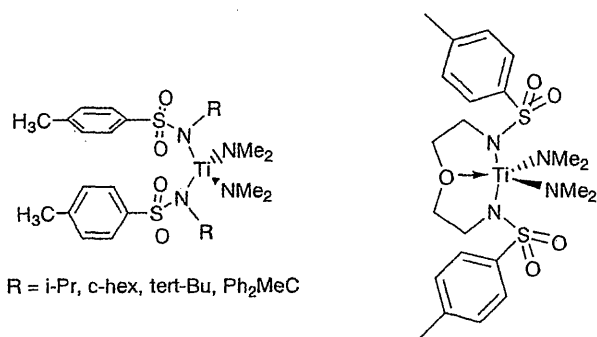


Figure 1 二核錯体の構造

(Cp-Cp) (CpZrCl)₂に MAO を助触媒に用いてエチレンの重合検討を行ったところ、得られるポリマーの

分子量分布が狭く ($M_w/M_n=2.0$)、さらに類似の単核錯体よりも大きな分子量のポリマーが得られた ($M_w=170,000$)。また、(Ind-Ind) (CpZrCl)₂をエチレン重合の触媒成分として用いたところ、得られるポリマーの分子量分布は狭く、類似の単核錯体 (Cp) (Ind) ZrCl₂よりも大きな分子量のポリマーが得られた。本検討で用いた2つの二核錯体は、2つのジルコニウムの距離が近いことを特徴とする。そのため、ジルコニウムの相互作用により、単核錯体とは異なる特異な活性種が生成して重合が進行していると考察した。金属間の距離が近い二核錯体をオレフィン重合の触媒成分として用いた検討は、これまでに報告例がなく、本研究が初めての検討例である。本研究の結果、2つの金属間に相互作用のある二核錯体をオレフィン重合の触媒成分として用いると、金属の協同効果により、二核錯体が、活性種が均一なシングルサイト触媒のように働くことを明らかとした。これは、オレフィン重合の新たな制御法であると共に、遷移金属クラスターをオレフィン重合触媒として用いるための基礎データとして利用可能である。また、本研究で見出した金属間相互作用による重合制御は、メタロセン触媒の置換基による重合制御を補完するために使用されると解釈できる等の用途があり、今後、触媒の最適化を行えば、商業プラントで、ポリマー製造範囲を広げるために使用することが可能と考えられる。

第3章では電子吸引性のスルホンアミドを配位子に持つ4族錯体に着目し、単座スルホンアミド錯体と三座スルホンアミド錯体について、錯体の合成とエチレ



R = i-Pr, c-hex, tert-Bu, Ph₂MeC

Figure 2 スルホンアミド錯体の構造

ン重合に関する研究結果を述べた。スルホンアミド錯体は、対応する配位子とチタニウム錯体を反応させるアミン交換反応により合成を行なった。得られた錯体に MAO を組み合わせて、エチレンの重合検討を行なったところ、重合挙動はスルホンアミド配位子の構造に大きく影響を受け、窒素上に嵩高い置換基を有する錯体ほど高い重合活性を示す傾向があり、特にクミル基を有する錯体 (PhMe₃CNTs)₂Ti (NMe₂)₂ が最も高い重合活性を示した (重合活性0.505Kg/

mmol · h). 三座スルホンアミド錯体を用いたエチレンの重合についても検討を行なったところ、重合活性は重合温度に影響を受け、 $[(\text{TsNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}] \text{Ti}(\text{NMe}_2)_2$ は、重合温度を上げると重合活性が高くなる傾向を示した(重合温度80℃で、0.44Kg/mmol · h). 単座スルホンアミド錯体や三座スルホンアミド錯体を触媒に用いて得られるポリマーは、幅広い分子量分布(Mw/Mn=11)を有しており、これはスルホンアミド錯体と助触媒が反応する際に、スルホンアミド配位子が外れる反応が進行してしまうため、重合系中に複数の活性点が生成したためだと考察した。本検討の結果、スルホンアミド錯体は、エチレンの重合触媒として用いることが可能であり、スルホンアミド錯体のエチレン重合活性は、非メタロセン型の重合触媒の中で、中程度の活性を有することが明らかとなった。これまでポストメタロセン触媒としてのアミド錯体は、電子供与性の配位子が検討の中心であったが、本研究により電子吸引性のスルホンアミド錯体もオレフィン重合触媒として用いることがわかり、ポストメタロセン触媒の設計の幅を広げた点で意義深い。また、分子内に多くのヘテロ原子を持つスルホンアミドがエチレン重合触媒の配位子として用いることが可能であることは、現在、ポリオレフィンメーカーが積極的に研究開発を進めている、エチレンと極性モノマーの共重合を可能とする触媒の設計を行うための基礎データとして利用が可能である。

第4章は総括であり、以上の研究結果をまとめた。

論文調査の要旨

ポリエチレンは多様な用途を持つ現代社会になくしてはならない汎用プラスチックであり、高压でラジカル重合による製造法のほか、Ziegler-Natta触媒と呼ばれるチタンとアルミニウムからなる触媒を用いる工業プロセスが稼働している。近年、これらの従来法に優る新しいポリエチレン製造法として、メタロセン法と呼ばれる触媒プロセスが開発され、現在、その工業化が進められている。メタロセン法の特徴は、触媒としてチタノセンやジルコノセンと呼ばれる有機金属錯体を用い、助触媒としてメチルアルミノキサン(MAO)を添加することにより生じる触媒活性種を用いることであり、その活性点が単一分子であるために、分子量分布の狭いポリエチレンを製造することができる。また、従来の触媒と比較してメタロセン触媒は共重合性に富み、エチレンと1-ヘキセンなどの α -オレフィンとの共重合体を容易に得ることができる。このようなメタロセン触媒の発展を背景に、エチレン重合活性をもつ新規な有機金属錯体の開発が、学術的にも、産業的にも重要課題となっている。また、近年においては、

メタロセン触媒がシクロペンタジエニル基、および、その類縁体を配位子としているのに対し、ヘテロ原子を含む配位子をもつIV族遷移金属錯体がポストメタロセン触媒と位置づけられ、開発研究が活発におこなわれている。

本論文は以上の背景のもとに、IV族遷移金属であるチタンおよびジルコニウムを含む新規な有機金属錯体を設計、合成し、そのエチレン重合活性を検討した結果をまとめたものであり、大別して2種類の新規な骨格をもつ重合触媒の開発に成功している。その主な成果は以下のとおりである。

1. 新規なジルコノセン誘導体としてジルコノセンユニットを2つ含む錯体(複核錯体)の設計、合成をおこない、それらによるエチレンの重合挙動を明らかにしている。まず、2つのジルコニウム原子が近接した触媒として、フルバレンを配位子とし、2つのIII価のジルコニウム種を含む錯体の利用を検討し、ジルコノセンと比較して活性は劣るものの、分子量が大きく、比較的分子量分布の狭いポリエチレンを得ることに成功している。
2. 次に、このフルバレンのインデニル誘導体を合成し、2つのIV価ジルコニウム種を含む複核錯体の合成に成功している。また、構造と活性の比較のために、インデニル基を2つの炭素鎖で連結した配位子を合成し、それを用いて2つのIV価ジルコニウム種を含む複核錯体を合成した。これらのインデニル基を含む複核錯体は、エチレン重合触媒として優れた活性をもつだけでなく、エチレンとヘキセンの共重合にも活性をもつことを明らかにしている。
3. 以上の2つのタイプの複核ジルコニウム錯体の重合触媒としての挙動を、触媒活性、得られたポリエチレンの分子量、分子量分布、ヘキセンとの共重合性等から比較検討し、複核ジルコノセン触媒が分子量分布の狭い、分子量の大きなポリエチレンを共通して与えること、ならびに、その理由として、複核構造における2つのジルコニウム間の電子的相互作用の可能性があり、と結論している。
4. ポストメタロセン触媒として、スルホンアミドを配位子にもつ新規なチタン錯体を合成し、その構造を明らかにするとともに、そのエチレン重合活性を明らかにしている。まず、スルホンアミドとジアルキルアミド配位子が2つずつチタンに結合した4配位錯体では、スルホンアミド上の窒素上のアルキル基が重要な役割を果たし、とくに、立体障害の大きいアルキル基の導入により、良好な重合活性を得ることに成功している。
5. さらに、2, 2'-オキシビスエチルアミンから合成されるスルホンアミドを配位子に用いることにより、

このスルホンアミドがチタンに3座配位し、さらにジアルキルアミノ基またはハロゲン原子が2つチタンに結合した、5配位錯体の合成に成功している。この錯体、とくに、クロロ誘導体において良好な重合活性を得ることに成功している。

6. 以上2つのスルホンアミド配位子をもつチタン錯体の錯体構造とそれらによるエチレンの重合挙動を比較検討し、スルホンアミドの配位子としての特徴を明らかにし、重合中における活性種について考察をおこなっている。また、配位子設計によりポストメタロセン触媒としては高い重合活性が得られていることから、重合に適した構造、電子構造をチタン分子に賦与することが可能であると結論している。

以上要するに、本論文は、従来にない新しい骨格をもつエチレン重合用の新規ジルコニウム、チタン錯体を開発し、その特異的な重合挙動を明らかにしたものであり、価値ある業績と認める。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) 白濱真一(鹿児島県)
 学位記番号 総理工博乙331号
 学位授与の日附 平成15年9月22日
 学位論文題目 自動車用エンジンおよび変速機の潤滑油による耐久性向上の研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 持田 勲
 (副査) 〃 〃 友清 芳二
 〃 〃 〃 高崎 講二
 〃 〃 助教授 光来 要三
 〃 〃 〃 北原 辰巳

論文内容の要旨

地球環境への負荷となる物質のうち、自動車を構成する材料として使用されたのち廃棄されるもの、あるいは自動車から排出されるガスは、量が膨大なため、その低減が大きな課題になっている。

本研究は、自動車を構成する部品のひとつとして重要な潤滑油のうち、エンジン油と手動変速機油に関するものである。自動車の排気ガスの大部分を占める炭酸ガスは、地球温暖化の原因のひとつとして考えられており、燃費向上が課題となっている。このためエンジン油や変速機油にも燃費の改善の機能が求められている。また自動車の排気ガス中の窒素酸化物や炭化水素、一酸化炭素などの、さらなる浄化も課題であり、エンジン油には排気ガス浄化触媒等にできるだけ悪影響を及ぼさないことが求められている。また廃油に

なった場合を考慮し、潤滑油中に重金属などの環境汚染物質を含まないことはもちろん、燃焼処理も可能な基油や添加剤を使用することが求められている。もちろん潤滑油自体の機能の耐久性向上により、廃油になる量を削減する、すなわち潤滑油交換距離を延長することも求められている。

潤滑油は本来それぞれの潤滑部位、たとえばエンジンおよび変速機の性能を十分に発揮させるために使用されるが、機械要素の性能ばかりではなく、その耐久性にも極めて大きな影響を与える。本研究は、前述した背景の下で、エンジン油と手動変速機油の性能の向上により、廃棄物を減らすことが目的である。具体的には自動車の主たる機械要素であるガソリンエンジンおよび変速機における耐摩耗性、摩擦特性、疲労寿命におよぼす潤滑油添加剤の影響を調べることにより、機械要素の耐久性向上を検討した。特にエンジンの動弁系の耐摩耗性向上、手動変速機の変速操作性向上と耐久性向上をめざし、最適添加剤組成を見いだすことを目的とした。さらに変速機の重要な構成要素であるベアリングやギヤの疲労寿命に対する添加剤の影響を調べ、耐久性向上における潤滑油添加剤組成の指針を得ることをめざした。

本論文はこれらの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、まず本研究の対象であるガソリンエンジン油ならびに手動変速機に求められる性能を概説し、本研究の目的と目標について述べた。

第2章では、エンジンのなかで、もっとも潤滑条件が厳しい、吸気弁と排気弁の開閉を司る動弁系のカムとフォロワー間の摺動部の摩耗防止に関し、添加剤の影響について述べた。エンジン油に必須の添加剤である無灰分散剤は、動弁系摩耗に悪影響を与えるが、そのひとつであるコハク酸イミドをホウ素化したものは、逆に優れた耐摩耗性を持つことを示した。その耐摩耗性は、ホウ素が酸化鉄膜の中に拡散することにより、厚い酸化膜が形成されることによるものであることを示した。また金属系清浄剤のうち過塩基性のは優れた耐動弁系摩耗防止性があること、これは過塩基性清浄剤に含まれる炭酸カルシウムによるものであることを示した。さらにエンジン油の油温が低いほど動弁系摩耗が進行しやすいことを認めたが、この現象は、コハク酸イミドがZDTPと共存すること、あるいは過塩基性清浄剤もコハク酸イミドが共存することで、ZDTPの分解温度を上昇させることが原因であることを示した。これらの結果から、バランスに優れたエンジン油の添加剤指針を得た。

第3章では、手動変速機の変速操作性の改善と耐久性の向上を取り上げた。変速操作性はシンクロナイザ

リングとギヤコーン間の摩擦特性に大きく左右される。ここでは変速機油に使用される添加剤が変速操作性に与える影響を検討し、潤滑油による変速機の耐久性向上をめざした。その結果、一般にギヤ油に極圧剤として使用されるポリサルファイドは、静摩擦係数が高く動摩擦係数が低いという、変速操作性に最も悪い特性を持ち、これがギヤ油による不具合の原因であることがわかった。さらにリン系添加剤、金属系清浄剤ならびにZDTPは構造によって摩擦特性はまったくことなること、無灰分散剤は高い動摩擦係数を与えるが、静摩擦係数も高いため、FMの併用が必要になることがわかった。これらの特性は、その構造と摩擦剤への反応性から理解することができることがわかり、手動変速機油の添加剤組成の指針が得られた。

第4章では、ポリサルファイドの摩擦特性の改善を図った結果を述べた。ポリサルファイドはギヤ油の耐摩耗性、焼付防止性に極めて有効な添加剤であるが、変速操作性の耐久性に悪影響を及ぼすため、その摩擦特性改善が強く望まれている。検討の結果、ポリサルファイドのアルキル基の長さが炭素数8以上では摩耗が抑えられること、炭素数18以上では静摩擦係数も低くなることを見出した。この長鎖アルキル基を持つポリサルファイドを使用することにより、変速操作性に優れるといわれる金属系清浄剤を使用した手動変速機油に比べても、耐荷重能が高いことはもちろん、変速操作性においてもさらに優れた手動変速機油の開発が可能であることを明らかにした。

第5章では、転がり軸受の疲労防止について、ギヤ油の重要な添加剤であるリン系添加剤の疲労に与える影響と、そのメカニズムを解明し、添加剤組成がどうあるべきか明確にすることをめざした。その結果、吸着力の強いリン系添加剤を使用した場合、酸化鉄被膜の形成を阻害するため、表面が硬くなりにくいことから、相対的に寿命が短くなることを見出した。したがってギヤ油には適正な吸着力のリン系添加剤を使用することが重要であることがわかった。

第6章では、前章に引き続き、ギヤ油の重要な添加剤である硫黄系添加剤の疲労に与える影響と、そのメカニズムを解明した。その結果、硫黄系添加剤は寿命を延ばす効果があること、さらに、この効果は転がり滑り表面に硫化鉄が形成されることによるものであることがわかった。これらの結果から、ギヤ油には適当な吸着力のあるリン系添加剤と、反応性のある硫黄系添加剤のバランスが必要であることがわかった。

第7章では、以上の結果をまとめ、ガソリンエンジン油と手動変速機油の最適添加剤組成について論じ、論文の結論とした。

論文調査の要旨

自動車の運転を円滑に操作する上で潤滑油の役割は大きく、その性能は基油と添加物の種類と組成によって決定される。従って、自動車の燃費効率あるいは寿命は、潤滑油によって決まるといっても過言でない。本研究は、自動車部材のうち、エンジン動弁、手動変速機、ギヤ、および軸受の操作性、焼付け、摩擦特性、耐摩耗性、および寿命に及ぼす潤滑油添加剤の影響を調べ、耐久性向上のための添加剤組成決定の指針を提案している。主な成果は以下の通りである。

- (1) エンジンの吸気および排気を調節する動弁系のカムとフォロワーの間の摺動部におけるエンジン油中の添加剤の摩耗に対する効果を明らかにしている。特にコハク酸イミドをホウ素化した添加剤の効果が大きいことを見出し、金属表面の解析を通して、その作用機構を明らかにしている。
- (2) 動弁系潤滑油添加剤のひとつである過塩基性清浄剤中の炭酸カルシウムが微小粒子として分散し、摩耗を防止することを明らかにしている。さらに、無灰分散剤、過塩基性清浄剤および典型的摩耗防止剤の3種の添加剤が共存する時の相互作用も解明し、最適添加剤組成を見出している。
- (3) 変速機の操作性がシンクロナイズリングとギヤコーン内の摩擦特性に強く支配されていることを明らかにし、添加剤組成の最適化により、操作性と耐久性の両者を向上できることを見出している。この際、動摩擦特性および静摩擦特性に対する要求を同時に満たす添加剤組成を見出し、組成決定の指針を提案している。
- (4) ポリサルファイドは変速機の耐久性に悪影響をもたらすとされていたが、そのアルキル鎖長を炭素数8以上にすることで、摩耗が抑制でき、操作性と耐久性を同時に満たす新たな可能性を見出している。
- (5) 変速機軸受の摩耗に対するリン系添加剤の効果を系統的に調べ、吸着力の小さいリン系添加剤が疲労防止に有効であることを見出している。この効果は、リン系添加剤が存在しても酸化鉄膜が形成できるため、材料表面の酸化が寿命延長に有効であると結論している。この添加剤により、ギヤ油の粘度を低下して燃費を改善し、同時に耐久性を向上できる重要な知見を示している。
- (6) ギヤ油における硫黄系添加剤の摩耗に与える影響を硫化鉄の形成から説明している。この説明により、油温が適切である必要があることも理解できる。リン系添加剤と共存させる時、前者の吸着力、後者の反応性を同時に調和させる添加剤組成設計の新規な指針を提案している。

以上要するに、本論文は自動車エンジンの動弁系とカムとフォロワー、変速機、ギヤ、軸受の耐久性、操作性の向上に有効な添加剤組成を見出し、その作用機構を明らかにしたもので、石油化学およびトライボロジー、潤滑油工学上寄与するところが大きい。よって博士（工学）の学位に値すると認める。

氏名（本籍） 井上 慎一（神奈川県）
学位記番号 総理工博乙332号
学位授与の日附 平成15年9月22日
学位論文題目 HYDROTREATING FOR DIESEL AND RESIDUAL OILS
(軽油および残油の水素化処理の研究)

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 持田 勲
(副査) 〃 〃 辻 正治
〃 〃 〃 永島 英夫
〃 〃 〃 助教 光来 要三

論文内容の要旨

ディーゼル機関からの排出ガス中の環境負荷物質の中でも、NO_xや粒子状物質は、都市・沿道域の住民の健康に多大な影響を及ぼしており、それらの低減対策としてエンジンの改良や排ガス処理触媒等の検討が鋭意行われている。同時に、この排ガス処理触媒の活性維持のため燃料軽油の品質改善、特に硫黄分規制が強化された。このためより高性能な脱硫触媒およびプロセスの開発が急務となっている。また、昨今、重質油の需要は日本のみならず全世界的にも減少傾向にある。重質油の水素化処理プロセスは、接触分解プロセスの前処理としての役割が要求され、一層の技術的進歩が要求されている。

本論文では、水素化処理プロセスにおける技術需要を背景に、種々の石油留分および広範囲な脱硫条件に適用できる新たな脱硫反応モデルの構築、稼働中の実装置運転データの評価による反応装置設計手法の検討、軽油超深度脱硫のための細孔構造を制御したチタニア担持新規脱硫触媒の開発、高い耐メタル性と高い脱硫活性を持つ残油処理触媒の開発を究明した。

第1章では、本研究の背景を述べるとともに、本研究の目的および各章の概要を述べた。

第2章では、見かけ反応としての従来の取り扱いでは、硫黄濃度数100ppm程度までの脱硫反応にしか対応できないことから、軽油中の個々の硫黄化合物が、ある分布関数の形で存在すると仮定した新たな脱硫反

応モデル、すなわち分布関数反応モデルを構築し、提案した。これにより、最適化した競争力のある反応器設計が可能となった。今後の超深度脱硫プロセスあるいは芳香族の水素化プロセスの設計/検討等に活用できる。

第3章では、水素化脱硫プロセスにおける触媒の寿命を予測するための反応モデルを提案した。本モデルでは、触媒の劣化機構は触媒の比表面積と触媒の細孔内への原料分子の有効拡散係数の減少で表現した。基本的には、触媒の細孔閉塞の原因となる触媒被毒物質を多く含む残油の脱硫プロセスを対象としているが、反応モデルを軽油の深度脱硫プロセスにも適用し、脱硫反応に伴う着色反応モデルを構築した。製品軽油の着色反応は、フレッシュ触媒では大きな活性化エネルギーを持っていたものが、劣化した触媒ではその値が小さくなることを示し、コーク生成による触媒細孔内拡散の影響を示唆した。

第4章では、軽油の新設脱硫装置の深度脱硫運転結果から、反応装置性能や触媒の脱硫活性等について考察し、深度脱硫プロセスの設計手法の妥当性を確認した。今後の規制強化に対応する条件での触媒寿命、製品軽油の色や水素消費量の問題などの課題に対し、一定の見通しを得ることができた。

第5章では、一般に低表面積であるチタニアに多段ゲル化法 (Multi-gelation Method) を用いて高表面積を実現した。多段ゲル化法は、酸化物の合成時に、スラリーの pH を酸化物の溶解領域と析出領域の間をスイングさせることで、酸化物粒子を均一に成長させて、主にメソ細孔を展開制御する技術であり、すでにアルミナ製造に工業実績がある担体の合成法である。この多段ゲル化法で合成したチタニア担体を用いて、軽油脱硫触媒を調製し、その性能を把握し、超深度脱硫用触媒の候補として十分に魅力的であることを確認した。

第6章では、セピオライトに多段ゲル化法で調製したアルミナを混合することにより、実用上使用に耐える強度を有し、アスファルテン分解能とメタルキャパシティが大きい利点を維持したまま、脱硫活性を高めた改良残油処理用触媒を開発し、その性能を確認した。従来のセピオライトのみを担体とした触媒は、細孔径が大きく、メタルキャパシティが大きいため、アスファルテン分解および脱メタル触媒の担体としては有効な触媒であった。しかし、脱硫活性がほとんど無く、昨今のプロセス要求を満たすことができないという欠点を有していた。ここに担体複合という新しい担体調製技術を確立できた。

第7章では、本研究の成果を総括した。

論文調査の要旨

ディーゼル機関からの排出ガス中、粒子状物質とNO_xは都市や沿道域の住民に健康影響を及ぼしており、早急の対処が求められている。その燃料に対しても、厳しい研究規制が強化され、それを満たす深度脱硫プロセスの開発が急務となっている。一方、重質油燃料の需要は減少方向にあり、ガソリンやディーゼル燃料への転換が拡大しつつあるが、その前処理として水素化処理プロセスの改善が重要視されている。

これらふたつの水素化処理プロセスの改善を実現するためには、対象となる各石油成分の反応性を把握し、反応性、反応器内の触媒活性発現の条件および劣化状況を的確に把握して、合理的なプロセス設計を実施することが、商業操作におけるコスト削減に有効である。一方、優れた触媒を開発し、高い反応速度で目的を達成することもコスト削減に有効であるので、併せて期待されている。

本論文は、軽油の脱硫反応性分布をその一般性状、窒素含有量および沸点域から推定して、新しい脱硫反応モデルを構築して、深度脱硫反応の最適な反応を設計する方法を考案している。また、商業運転結果から、触媒の活性低下、製品油の着色状況を解析して、触媒寿命を推定する新しい方法を考案して、最適運転指針を明らかにしている。さらに軽油および重質油の水素化処理の触媒担体として高表面積チタニアおよびセピオライト/アルミナ複合酸化物を提案し、高い活性を実現することにも成功している。主な成果として、以下の項目をあげることができる。

- (1) 軽油中の硫黄化合物およびその反応性を分布関数によって表示することによって、反応モデルを構築し、所定の硫黄含有量への達成速度を正確に求めることに成功している。反応速度の精度の高い推定から、反応器設計精度を大幅に向上でき、最適容量の商業反応器を提供する指針を確立している。
- (2) 水素化脱硫プロセスにおける触媒活性低下を触媒の表面積と細孔内への有効拡散係数の減少で表示し、フィード油中の毒物含有量から触媒寿命を予測する反応モデルを提案している。さらに、脱硫反応に伴う軽油の着色反応モデルを構築している。新触媒および使用済触媒上での着色物質形成の活性化エネルギーを求め、その生成機構を推定している。
- (3) 新設の軽油脱硫装置の運転成績を解析し、反応装置性能、触媒活性および寿命を推定する方法を考案し、今後強化される規制を満たす反応装置および操作法を予測している。
- (4) 多段ゲル化法を応用し、その粒度分布を精度良く最適化して、高表面積チタニア担体の調製に成功している。この担体に硫化コバルトモリブデンを担持し、難脱硫性硫黄化合物に対する活性の高い触媒を

開発している。この新しい触媒により、現在要求されている超深度脱硫が達成できると思われる。

- (5) 繊維状結晶のセピオライトに、多段ゲル化法により調製した粒度の均一なアルミナを混合することにより、新規な残油脱硫触媒担体を開発した。この担体は、細孔径が大きいにも拘らず、十分な強度を有しており、アルミナの酸性との協同効果により、アスファルテンの脱メタル、分解に優れ、脱硫活性も相当高いことを実証し、新しい実用触媒担体として提案している。

以上要するに、本論文は軽油および残油の水素化処理反応において、新規な反応モデルを構築し、商業装置における反応速度および触媒劣化を解析し、新しい触媒担体として高表面積チタニア、セピオライト/アルミナ複合体を開発し、これら油種の深度脱硫プロセスの確立に成功したもので、石油化学また反応工学上寄与するところが大きい。よって博士（工学）の学位に値すると認める。

氏名(本籍) 高田 信夫(福岡県)
 学位記番号 総理工博乙333号
 学位授与の日附 平成15年11月21日
 学位論文題目 非共沸混合冷媒R123/R134aの千鳥配列フィン付き管群内凝縮に及ぼすフィン形状の影響
 論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 本田 博 司
 (副査) 〃 〃 福田 研 二
 〃 〃 〃 小山 繁
 〃 〃 〃 助教授 高松 洋

論文内容の要旨

冷凍・空調および化学工業の分野で作動冷媒として使用されていた、CFCおよびHCFC系フロン冷媒は成層圏オゾン層の破壊に関与しているため、CFC系冷媒は1995年末に全廃され、HCFC系冷媒も2004年からの段階的削減を開始し、2020年に全廃することが国際的に合意されている。現在、それら特定フロンの代替物として、オゾン層を破壊する塩素を含まないHFC系冷媒のR134aや非共沸混合冷媒R407C(R32/R125/R134a=23/25/52wt%)及び擬似共沸混合冷媒R410A(R32/R125=50/50wt%)への移行が始まっている。しかし、非共沸混合冷媒は、単一成分冷媒に比べて凝縮および沸騰熱伝達係数が大幅に低下する。非共沸混合冷媒が凝縮する際には高沸点成分が先に凝縮することで低沸点成分蒸気が気液界面付近に濃縮され濃度境界層を形成し、その拡散抵抗が液膜の熱抵抗に

加わる。そのために単一成分冷媒に比べて熱伝達は低下する。従って、冷凍・空調機の主要素機器である凝縮器および蒸発器の高性能化が一層重要性を増している。

本研究では、遠心式冷凍機の要素機器の一つであるシェルチューブ凝縮器を模擬した、3行15列の水平千鳥配列管群内における非共沸混合冷媒の凝縮熱伝達特性および物質伝達特性を定量的に評価し、使用したフィン付き管のフィン形状、凝縮温度差、凝縮液インテンションおよび蒸気質量速度の複合的な影響を明らかにすることを目的として研究を行った結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、本研究の背景および従来の研究を概観し、本研究の目的と論文構成について述べた。

第2章では、本研究に用いた実験装置、テストセクション、4種類の供試管（管A, B, C, D）の仕様および各種測定方法と測定誤差、ならびに実験手順について詳細を項目別に説明した。

第3章では、本実験データの処理方法の詳細を述べた。また、混合冷媒の蒸気組成、液組成や熱力学的状態量（時には平衡組成）、物性値および輸送的性質の推算法を詳細に述べ、計算を行う上での仮定も記述した。

第4章では、二次元フィン付き管（環状フィン付き管）Aを用いて千鳥管群内における非共沸混合冷媒R123/R134a（蒸気質量分率約9wt% HFC-134a）の凝縮実験の結果について考察した。まず、凝縮液インテンションがない場合の伝熱特性は、非共沸混合冷媒の熱伝達係数 α は単一成分冷媒（HCFC-123, HFC-134a）よりかなり低く、蒸気質量速度 G が小さいほどその差は大きいことを示した。次に、管列数 n と熱伝達係数 α において各実験条件での混合冷媒と純冷媒であるHCFC-123との比較を行い、 n の増加による変化は混合冷媒の方が大きいことを示した。また、凝縮数 Nu と膜レイノルズ数 Re_f による変化を全実験条件において純冷媒と比較し、混合冷媒の Nu は凝縮温度差 ΔT による影響は小さく、蒸気質量速度 G による変化がかなり顕著であることを示した。さらに、混合冷媒の物質伝達係数の無次元整理を行い、物質伝達係数におよぼす凝縮による吸い込み効果は従来提案されている式よりも大きいことを示し、4列目から14列目までのデータは $Sh = 0.38 (1/\omega) Re_f^{0.6} Sc^{0.36}$ で整理できることを示した。

第5章では、4種類の二次元フィン付き管A~Dを用いて非共沸混合冷媒R123/R134a（蒸気質量濃度約14wt% HFC-134a）の凝縮実験におけるフィン形状の影響について考察した。まず、単管（その列より上部で凝縮が起こらないようにした場合）での熱伝達係

数 a と凝縮温度差 ΔT において3種類の蒸気質量速度 G （9, 19, 34kg/m²s）における実験結果を管A~Dで比較し、朱-本田により提案されたフィン形状を有する2種類の管C, Dが、管Aに比べて a がそれぞれ約23%および16%高いことを示した。また、それぞれの管について G による変化を考察し、 G の増加による物質伝達抵抗の減少が伝熱を促進したことを示した。膜レイノルズ数 Re_f と凝縮数 Nu の関係において、各管の Nu は Re_f の増大につれて減少し、その傾向は Re_f の大きい領域ほど顕著になる。これは主として蒸気レイノルズ数 Re_v の減少により蒸気相の拡散抵抗が増大したことが原因であることを考察した。さらに、4種類の管A~Dに関する蒸気相内における物質伝達係数の無次元整理を行い、 $Sh = a (1/\omega)^{0.9} Re_v^{0.6} Sc^{0.36}$ で整理できることを示し、同式の比例係数 a は管によって0.35~0.41の間で変化すること、液膜の熱抵抗はフィンの形状、寸法に強く依存するが、蒸気層の拡散抵抗にはあまり影響しないことを述べた。

第6章では以上の結果を総括し、本論文の結論とした。

論文調査の要旨

従来、地域冷暖房や大型ビル用の空調機として使用されている遠心圧縮式冷凍機の作動媒体として、塩素を含むフロン系冷媒が使用されてきたが、成層圏オゾン層の保護を目的としたフロン規制の強化に伴い、塩素を含まない純冷媒や非共沸混合冷媒への移行が始まっている。非共沸混合冷媒を作動媒体とする場合、その沸点は組成によって変化する。そのため、凝縮器内には凝縮に伴う濃度境界層が生じ、拡散抵抗によって伝熱性能が純冷媒に比べ大幅に低下する。従って、遠心圧縮式冷凍機の高性能化のためには要素機器であるシェルチューブ凝縮器の伝熱促進をはかる事が重要である。その手段としては、伝熱管表面に微細フィンを加工し、表面張力効果を利用してフィン先端部に薄液膜部を作り、凝縮伝熱を促進する方法が有力である。しかし、凝縮器管群内における非共沸混合冷媒の凝縮に関する研究はまだ少なく、フィン形状最適化、凝縮器最適設計の指針を得ることが重要な課題になっている。

本論文は、非共沸混合冷媒R123/R134aの鉛直下降流が千鳥配列フィン付き管群内で凝縮する際の熱伝達特性を調べ、同一装置を用いて行った純冷媒R123に関する実験結果と比較することによって混合冷媒の管群内凝縮熱伝達に及ぼすフィン形状の影響を明らかにしたものであり、得られた主な知見は以下のとおりである。

(1) 転造によって製作した二次元フィン（環状フィ

ン) 付き管の伝熱特性に及ぼす凝縮温度差と蒸気流速の影響を系統的に調べている。まず上部管列からの落下凝縮液の影響がない場合の伝熱特性を調べ、

(a) 非共沸混合冷媒の伝熱性能低下は蒸気質量流速 G が小さいほど顕著なこと, (b) 純冷媒と非共沸混合冷媒の差は凝縮温度差の上昇とともに減少すること, を見出している。ついで管群の伝熱特性に関して, R123と R123/R134a に関する実験結果を比較検討して R123/R134a が凝縮する際の蒸気相の拡散抵抗を求め, その管列方向変化特性を明らかにするとともに, 4 列目から14列目までに適用できる物質伝達の無次元整理式を導いている。また管群内の局所蒸気組成を測定し, 気液相平衡状態の値に近いことを見出している。

(2) 転造によって製作した2種類の二次元フィン付き管と放電加工で製作した2種類の高性能二次元フィン付き管を用いて3行15列の管群を構成し, 非共沸

混合冷媒 R123/R134a の凝縮伝熱性能に及ぼすフィン形状の影響を調べている。そして, (a) R123について最高の伝熱性能を示した管が R123/R134a についても最高の伝熱性能を示すこと, (b) 液膜の伝熱抵抗はフィン形状に強く影響されるが, 蒸気相の拡散抵抗はフィン形状によってあまり変化しないこと, (c) フィン間隔が小さくなると拡散抵抗が増大すること, を見出し, 各管について物質伝達の無次元整理式を導いている。

以上要するに本論文は, 4種類のフィン付き管を供試伝熱管として用い, 凝縮温度差および質量速度を系統的に変えて非共沸混合冷媒 R123/R134a の千鳥配列水平管群内凝縮の実験を行い, 伝熱特性に及ぼすフィン形状の影響を明らかにしたものであり, 熱工学, 冷凍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られる。

