

学位論文審査報告

黄, 且源

Luu, Hoai Nam

Dang, Buc Vuong

Vchivkov, Konstantin Vitalievich

他

<https://hdl.handle.net/2324/16754>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 26 (4), pp.435-464, 2005-03. 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) 黄 且 源 (韓国)
 学位記番号 総理工博甲 第498号
 学位授与の日附 平成16年9月21日
 学位論文題目 Density, Surface tension, and
 Viscosity of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Glass
 Melts

($\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系ガラス融体の
 密度、表面張力および粘度に関する
 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
 " " " 桑原誠
 " " " 中島邦彦

論文内容の要旨

During recent years, there has been increasing interest in $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (BBS) glasses due to their high refractive index, high infrared transparency, and broad glass forming region. Furthermore, BBS glasses have attracted attention recently as possible alternatives of Pb-based glasses due to their considerable low characteristic temperatures such as glass transition and softening temperatures. However, there is no report on the melt properties of BBS glasses. Glass melt properties are important not only for the melting and manufacture of glasses but also from a scientific point of view. The objectives of this study are to investigate the density, surface tension, and viscosity of BBS melts at high temperatures in the range of 973 to 1573 K and to compare these properties with those of $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (PBS) melts. Emphases have been placed on the following points. (I) The compositional and temperature dependences of BBS melt properties were studied. (II) Empirical equations to predict the relationship between properties and compositions in the BBS system were determined.

This thesis consists of seven chapters as follows:

In chapter 1, the background, previous studies, and purposes of the present study were summarized.

In chapter 2, the experimental procedure of

sample preparation and the measurement methods for the density, surface tension, and viscosity of glass melts were described. The overall errors of density, surface tension, and viscosity measurements were estimated to be $\pm 0.61\%$, $\pm 1.03\%$ and $\pm 6.01\%$ of measured values, respectively.

In chapter 3, the densities of BBS melts were measured using the Archimedean double-bob method. The density increased monotonously with increasing Bi_2O_3 content and decreased with decreasing $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ ratio at constant Bi_2O_3 content. The molar volume ($M.V$) and its deviation from the additivity ($\Delta M.V$) were calculated from the density values based on the assumption that the mixture of Bi_2O_3 , B_2O_3 , and SiO_2 single component melts would form an ideal solution. The $\Delta M.V$ was strongly dependent on the

B_2O_3 content and went through a minimum near 40 mol % Bi_2O_3 in $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ melts. It was inferred from the relationship between the $\Delta M.V$ and the coordination number ($C.N$) change of boron that the $\Delta M.V$ increases in absolute magnitude as the fraction of four coordinated boron (BO_4) increases.

In chapter 4, the surface tensions of BBS melts were measured using the ring method. The surface tension decreased with decreasing $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ ratio and showed a maximum near 50-60 mol % Bi_2O_3 at 1273 K. Based on the linear relationship between surface tension and Bi_2O_3 content in binary bismuth silicate melts, the surface tension factor of Bi_2O_3 was calculated to have a value of $206 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ at 1673 K. The surface tension values, which were calculated using the surface tension factor of each single component, showed a largest deviation near 50~60 mol % Bi_2O_3 from measured surface tension values. This deviation is attributed to the C.N. conversion of BO_3 to BO_4 . The temperature coefficient of surface tension, $d\gamma/dT$, of BBS melts decreased with increasing Bi_2O_3 content up to 50 mol% Bi_2O_3 and increased slightly on the further addition of Bi_2O . The $d\gamma/dT$ of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ binary melt is dependent on the BO_4 fraction, that is, the $d\gamma/dT$ becomes more negative as the BO_4 fraction increases. This tendency may be attributed to the breakdown of the BO_4 unit to the BO_3 unit with increasing temperature. In $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ binary melts, effects of the breakdown of SiO_2 network or the

excess surface concentration of Bi_2O_3 seem to be counterbalanced by the decrease of attraction force between bismuth and oxygen ions with increasing temperature.

In chapter 5, the viscosities of BBS melts were measured using the rotating crucible method. The viscosity decreased steeply and continuously with increasing Bi_2O_3 content and decreased with decreasing $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ ratio. The decrease of viscosity with Bi_2O_3 content is attributed to the breakdown of glass networks with the formation of non-bridging oxygens. The viscosities of binary bismuth silicate and borate melts were compared to those of alkali silicate and borate melts. The viscosity-lowering effect of Bi_2O_3 was larger than those of R_2O (Li_2O , K_2O , and Na_2O) in silicate and borate melts. The large viscosity-lowering effect of Bi_2O_3 may be attributed to the high polarizability of bismuth. The activation energy for viscous flow, E_η , decreased with decreasing $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ ratio and decreased with increasing Bi_2O_3 content over 40 mol % Bi_2O_3 . The E_η of $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$ melts showed a maximum near 20-40 mol % Bi_2O_3 . This trend of E_η may be attributed to the maximization of BO_4 fraction near the same content of Bi_2O_3 .

In chapter 6, the properties of BBS melts were compared to those of $\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ (PBS) melts. Some empirical equations to predict density and viscosity from the corresponding compositions were determined for BBS and PBS melts. Based on the empirical equations for density and viscosity, some converting equations of the properties in between BBS and PBS melts were derived. From the converting equations and ranges of measured melt properties in BBS and PBS systems, it is possible to search for compositions of the BBS melts with the properties being equivalent to those of the PBS melts. The above results and information will be helpful when one designs the Pb-free glass using the BBS system and tries to solve problems that may be encountered in their practical applications.

In chapter 7, the general conclusions of this study were summarized.

論文調査の要旨

$\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ (BBS)ガラスは、高屈折率と赤外光透過性を有し、広い組成範囲でガラス化が可能である

ことから、光学ガラスや電子材料として注目されている。最近ではガラス転移温度や軟化温度などの特性温度が低いという特長から、鉛ガラスの代替材料としても関心を集めている。しかし、BBS ガラスの高温融体物性に関する報告は未だになされていない。ガラス融体の基本的な物性である密度、表面張力および粘度は、ガラス製造の熔融工程や、板ガラス、光ファイバー、微小マイクロレンズ等、所望の形状へのガラスの成形工程において、重要な基礎データとなる。また学問的には高温融体物性はガラス構造と密接に関連している。本論文は BBS ガラス融体の密度、表面張力および粘度の組成および温度依存性を調べ、これらの物性と構造との関係を考察することを主な目的としている。さらに $\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ (PBS)ガラス融体の物性との比較に基づいて、BBS ガラスの鉛フリーガラスとしての可能性を検討している。本論文で得られた主な成果は次の通りである。

1. BBS 融体の系統的な組成について、密度、表面張力および粘度をそれぞれアルキメデス二球法、リング引き上げ法およびルツボ回転法を用いて精度よく測定している。
2. BBS 融体の密度が、 Bi_2O_3 含有量に比例するとともに、同一の Bi_2O_3 含有量では $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 比の減少に伴って減少することを明らかにしている。密度の実測値から分子容、充填率および体積膨張係数を導出し、これらの特性と融体構造との関係について考察している。BBS 融体の構造がホウ素の酸素配位数の変化に密接な関連性を持つことを指摘し、酸素配位数が4であるホウ素（以下四配位ホウ素と記す）の割合が増加するほど、分子容の加減性からの偏差が大きくなることを見出している。 Bi_2O_3 、 B_2O_3 および SiO_2 各単体の部分分子容をGibbs-Duhem式に基づいて求め、分子容が主にホウ素の酸素配位数と Bi^{3+} イオンによる網目構造の修飾に影響を受けることを指摘している。
3. BBS 融体の表面張力が、50-60 mol% Bi_2O_3 で極大値を示すとともに、同一の Bi_2O_3 含有量では、 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 比の減少に伴って減少することを明らかにしている。表面張力が二液相領域で一定の値を示し、二液相の上層が殆ど B_2O_3 単体で構成されていることを明らかとするとともに、その原因が B_2O_3 単体と Bi_2O_3 単体の表面張力差にあることをGibbsの吸着式に基づいて指摘している。 $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 二元系における表面直力と組成の直線的な関係より、 Bi_2O_3 単体の表面張力因子を算出している。さらに表面張力の実測値と表面張力因子から求めた計算値との比較により、四配位ホウ素の割合が増加するほど表面張力が増加することを見出している。表面張

力の温度依存性が、陽イオンと陰イオン間の引力、構造単位の配列、構成成分の表面濃度および融体構造と関係があることを指摘している。B₂O₃ および SiO₂ 融体自体は正の表面張力温度係数 $d\gamma/dT$ を持つが、BBS 融体は、Bi₂O₃ 含有量が 40mol%以下の二液相領域を除く、広い組成範囲で負の $d\gamma/dT$ を持つことを見出している。またこの結果については温度上昇に伴う四配位ホウ素から三配位ホウ素への構造変化と関係があることを明らかにしている。Bi₂O₃-SiO₂ 二元系融体の $d\gamma/dT$ については、陽イオンと陰イオン間の引力が大きく影響することを指摘している。

4. BBS 融体の粘度が、Bi₂O₃ 含有量の増加に伴って急激かつ連続的に減少するとともに、同一の Bi₂O₃ 含有量では SiO₂/Bi₂O₃ 比の減少に伴って減少することを明らかにしている。アルカリケイ酸塩およびホウ酸塩融体と BBS 融体との比較により、アルカリ酸化物と比較して、Bi₂O₃ の低粘性化に及ぼす効果が顕著であることを見出している。特に BBS 融体の粘度と構造との関連性について、Bi₂O₃ の低粘性化への効果のために、四配位ホウ素の形成による網目構造の変化が粘度には顕著に現れないことを指摘している。さらに粘性流動の活性化エネルギーの組成依存性と融体構造との関連性について考察するとともに、BBS 融体の表面張力/粘度比をセラミックス粒界などの細孔への浸透速度に関係する融体物性パラメータとして提出している。

5. BBS ガラスの鉛フリーガラスとしての可能性を検討するために、本研究での結果を PBS 融体の物性と比較している。各物性値の範囲が両系でほぼ重なることから、PBS 系と同等の密度、表面張力および粘度を持つ BBS ガラス融体の組成設計が可能であることを見出している。さらにガラス組成から密度と粘度を予測することが可能な実験式を提案している。この実験式は所望の融体物性を有する BBS ガラス組成を設計する際に有用である。

以上要するに本論文は、Bi₂O₃-B₂O₃-SiO₂ ガラスの融体物性として、密度、表面張力および粘度の組成および温度依存性を明らかにするとともに、同系融体の物性と構造との関連性を考察し、さらに PbO-B₂O₃-SiO₂ 融体の物性との比較に基づいて鉛フリーガラスの組成設計が Bi₂O₃-B₂O₃-SiO₂ 系で可能であることを実証したものであり、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) Luu Hoai Nam (ベトナム)
 学位記番号 総理工博甲 第499号
 学位授与の日付 平成16年9月21日
 学位論文題目 Studies on Low Temperature Growth of Silicon Oxide and Nitride Films using Electron Cyclotron Resonance Plasma Irradiation
 (電子サイクロトロン共鳴プラズマ照射によるシリコン酸化膜と窒化膜の低温成長に関する研究)

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 中島 寛
 (副査) " " 内野 喜一郎
 " " " 黒木 幸令

論文内容の要旨

ULSI の急激な寸法微細化は、ゲート絶縁膜として用いられている Si 酸化膜(SiO₂ 膜)を物理的限界近くまで薄膜化して来た。その結果として、ゲート絶縁膜の物理膜厚が 2 nm 以下となり、直接トンネリングによるリーク電流密度増大の問題が生じている。従って、SiO₂ 膜は近い未来に、少なくとも、低消費電力用 LSI には使用できなくなる。ゲート絶縁膜の薄膜化を更に推進し、LSI 性能を持続的発展させることを目的として、SiO₂ よりも誘電率が高い金属酸化膜(HfO₂, ZrO₂ 等)が次世代 LSI 用ゲート絶縁膜として盛んに研究されている。しかしながら、これら高誘電率膜(high-*k* 膜)をゲート絶縁膜に適用するには、酸化性雰囲気での成膜による Si 基板表面の SiO₂ 膜形成、金属酸化膜の熱的安定性、界面準位の増加等、多くの問題を抱えている。これらを解決する 1 つの方法として、high-*k* 膜/SiN/SiO₂/Si あるいは high-*k* 膜/シリケート膜/Si の様な積層構造ゲート絶縁膜が有望となる。これを実現するには、極薄の高品質 SiO₂ あるいは SiN 膜を低温で形成し、その後真空を破ることなく high-*k* 膜を形成することが必要となる。

本論文は、積層構造 high-*k* 膜形成に不可欠となる極薄 SiO₂ 膜および SiN 膜の低温成長プロセスの確立を目的に実施した研究を纏めたものである。ここでは、電子サイクロトロン共鳴(ECR)プラズマ照射を用いて成長させた SiO₂ および SiN 薄膜の構造と電気特性に対するガス流量効果と基板バイス効果を調べ、形成機構の解明と高品質化に焦点をおいて研究を進めた。その結果、デバイスグレードの SiO₂ 膜および SiN 巻くの低温成長を実現した。

第 1 章は、本研究の背景、ゲート絶縁膜のトレンド、低温成長の必要性、熱酸化膜の使用限界と high-*k* 膜の

必要性を述べた。更に、本研究の目的を述べた。

第2章では、ECRプラズマ照射装置について述べた。また、構造評価に用いた分光エリプソメトリー(SE)、X線光電子分光法(XPS)、高分解能断面透過電子顕微鏡(HRTEM)観察法の原理について簡単に記した。更に、電気特性評価法として容量-電圧、電流-電圧法について述べた。

第3章では、酸素を添加したクリプトン(Kr)プラズマのSi基板への照射により電氣的に高品質なSiO₂膜が130°Cの低温で成長した内容について述べた。まず、Kr希釈O₂プラズマ照射はAr希釈O₂プラズマに比べて電気特性が著しく改善することを示した。次に、Krガス流量F_{Kr}を一定とし、O₂ガス流量(F_{O2})および基板バイアス(V_s)と成長膜厚および電気特性(リーク電流密度、絶縁破壊電界)との関係を系統的に調べた結果、初期酸化における急激な膜厚増加は酸素とSiとの表面化学反応であること、その後の成長はSiO₂膜中で負に帯電した酸化種の拡散で律則されていることを示した。更に、F_{O2}/F_{Kr}=0.1/12sccm、V_s(+)20Vの条件下で高品質膜が得られることを示し、この最適条件下において、絶縁破壊電界は10~12MV/cm、電界5MV/cmにおけるリーク電流密度は10⁻⁹~10⁻⁸A/cm²であり、熱酸化膜に匹敵するSiO₂膜の低温成長が実現した。

第4章では、ECRプラズマのガス種をAr添加N₂とし、400°CでSi基板に照射して成長させたSiN膜について述べた。アルゴン(Ar)と窒素(N₂)との混合比および基板バイアス(V_s)がSiN膜の膜質に重要な効果を持つことを明らかにした。SiN膜質はN₂混合比に敏感であること、膜の構造は混合比が60%の時に最も化学量論比に近いこと、を示した。XPS分析からSiN膜中には不純物としてN₂分子とAr原子が存在し、電気特性に影響を与える不純物はN₂分子であることを示した。更に、基板バイアスはプラズマエッチングにも寄与し、V_s条件を最適化(0<V_s<5V)することによりSiN膜のリーク電流密度が大幅に低減できることを示した。最適条件下で成長したSiN膜は、物理膜厚3.9nmに対してSiO₂換算酸化膜厚(EOT)が2.5nmとなり、比誘電率が1.6倍化したことを明らかにした。これによりSiN膜は同じEOTを持つSiO₂膜よりも2桁以上リーク電流が低減できることを示した。また、HRTEM観測結果よりSiN/Si界面は原子層レベルで平坦であることを示した。

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

大規模集積回路(ULSI)の構成デバイスであるMOSFETにおいて、Si酸化膜(SiO₂膜)はゲート絶縁

膜として極めて重要な役割を果たしてきた。しかしながら、次世代のULSIには、2nm以下のSiO₂膜厚が必要となり、その結果として、トンネル効果によるリーク電流の増大や不純物拡散抑制力の低下、等の問題が顕在化している。これらの問題を解決するには、物理的に厚い膜厚でも容量が大きい薄膜材料(high-*k*膜)の開発が必須であり、HfO₂やZrO₂等のhigh-*k*膜が次世代LSI用ゲート絶縁膜として盛んに研究されている。しかしながら、これらのhigh-*k*膜をゲート絶縁膜に適用しようとする、酸化性雰囲気での成膜によるSi基板表面への誘電率の低いSiO₂膜形成、金属酸化膜の熱的不安定性、界面準位の増加等、多くの問題を抱えている。これらを解決する1つの方法として、high-*k*膜/SiN/SiO₂/Siあるいはhigh-*k*膜/シリケート膜/Siの様な積層構造ゲート絶縁膜が有望視されている。これを実現するには、極薄の高品質SiO₂あるいはSiN膜を低温で形成し、その後真空を破ることなくhigh-*k*膜を形成することが必要となる。

本論文は、積層構造high-*k*膜形成に不可欠となる極薄SiO₂膜及びSiN膜の低温成長を電子サイクロトロン共鳴(ECR)プラズマ照射により実現した結果を纏めたものである。得られた成果は以下の通りである。

- (1)O₂を添加したKrプラズマのSi基板への照射により電氣的に高品質なSiO₂膜を130°Cで成長させることに成功している。その過程において、Kr希釈O₂プラズマ照射ではAr希釈O₂プラズマに比べて電気特性が著しく改善されること、Krガス流量(F_{Kr})を一定とし、O₂ガス流量(F_{O2})および基板バイアス(V_s)と成長膜厚および電気特性(リーク電流密度、絶縁破壊電界)との関係を系統的に調べ、初期酸化における急激な膜厚増加は酸素とSiとの表面化学反応であること、その後の成長はSiO₂膜中で負に帯電した酸化種の拡散で律則されていることを示している。
- (2)F_{O2}/F_{Kr}=0.1sccm/12sccm、V_s(+)20Vの条件下で高品質膜が得られることを示している。この最適条件下において、絶縁破壊電界は10~12MV/cm、電界5MV/cmにおけるリーク電流密度は10⁻⁹~10⁻⁸A/cm²であり、熱酸化膜に匹敵するSiO₂膜の低温成長を実現している。
- (3)ECRプラズマのガス種をAr添加N₂とし、同プラズマを400°CのSi基板に照射して高品質なSiN膜成長を実現している。その過程において、SiN膜質はN₂混合比に敏感であること、膜の構造は混合比[N₂/(N₂+Ar)]が60%の時に最も化学量論比に近いことを示している。
- (4)XPS分析からSiN膜中には不純物としてN₂分子とAr原子が存在し、電気特性に影響を与える不純物は

N₂分子であることを示している。

- (5)基板バイアス V_s はプラズマエッチングにも寄与し、 V_s 条件を最適化($0 < V_s < 5V$)することにより SiN 膜のリーク電流密度が大幅に低減できることを示している。
- (6)最適条件で成長した SiN 膜は、物理膜厚 3.9nm に対して SiO₂ 換算酸化膜厚(EOT)が 2.5nm となり、比誘電率が 1.6 倍となることを明らかにしている。これにより SiN 膜は、同じ EOT を持つ SiO₂ 膜よりも 2 桁以上リーク電流が低減できることを示している。

以上要するに、本研究は、Si 基板への ECR プラズマ照射により SiO₂ および SiN 膜の低温成長を可能とし、それらの膜が電氣的に高品質の絶縁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であり、半導体工学、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)に値すると認められる。



氏名(本籍) Dang Duc Vuong (ベトナム)
 学位記番号 総理工博甲 第500号
 学位授与の日付 平成16年9月21日
 学位論文題目 Design of high performance gas sensor using nano-crystalline SnO₂ by wet processes
 (湿式法による SnO₂ ナノ結晶の合成と高性能ガスセンサの設計)

論文調査委員

(主査) 九州大学 助教授 島ノ江 憲 剛
 (副査) " 教授 寺岡 靖 剛
 " " " 北條 純 一

論文内容の要旨

酸化物半導体を用いたガスセンサは、家庭用のガス漏れ警報機などとして一般に普及しているが、近年、環境問題の観点から微量ガスの高感度検知が強く望まれている。これまで半導体ガスセンサの高感度化には、表面修飾や微粒子化が有効であることが明らかにされてきた。また最近の研究では、ガス拡散性に基づく理論的および実験的報告からセンサ素子の組織構造の制御が重要であることが指摘されている。しかし、ガス拡散性を向上させるための高次構造制御の具体的な取り組みについては、未だなされていない。このような状況を踏まえて本研究では、これまで困難であった異なる粒子径の SnO₂ を水熱処理法を用いて作製し、理論的な設計指針に基づいた SnO₂ 感応体の高次構造制御について検討を行った。

第1章では、SnO₂ の諸物性とこれまでの SnO₂ ガスセンサの取り組みについて述べるとともに、本研究の基本的な考え方であるガス拡散理論、すなわち、被検ガスの一次反応と薄膜内での Knudsen 拡散を仮定した反応-拡散方程式において薄膜中のガス濃度プロファイルが Knudsen 拡散係数(D_K)、反応速度定数(k)および膜厚(L)に依存し、高感度化や高選択性を賦与するためには、 D_K と関連している粒子径を増大させ、メソポアの導入による感応体の微細構造制御が重要であることを示した。また、本研究の目的と概要を述べた。

第2章では、湿式法である水熱処理法を駆使して、異なる粒子径を有する SnO₂ ゴルの作製を行った。SnCl₄ の加水分解より得られた SnO₂ ゴルを、200℃、pH10.5 の条件下で水熱処理することにより、SnO₂ 量を 2wt.%、水熱処理時間を 3 時間とした場合には粒子径 6nm のゴルの SnO₂ 量を 5wt.%、水熱処理時間を 12 時間とした場合には粒子径 8nm のゴルの SnO₂ 量が得られることがわかった。さらに、水熱処理条件を 250℃、pH12.2 とし、SnO₂ 量と処理時間を適時調整することにより、SnO₂ ゴルの粒子径を 10~16nm まで増大できることが明らかになった。得られた SnO₂ ゴル粒子は、レーザー粒子径測定、X 線回析、透過型電子顕微鏡観察の結果から、粒子径分布が狭く、粒子径と結晶子径が一致する単分散ゴルであること、さらに水熱処理条件を規制することで粒子径を 6~16nm の範囲で作り分けが可能であることがわかった。また、粒子径に及ぼす水熱処理の効果について、水熱処理時間に対する粒子径と結晶子径の依存性から検討したところ、粒子径の増大が水熱処理の初期段階で起こっていることから、SnO₂ が溶解したアルカリ水溶液のアルカリ成分が水熱処理によって分解し、SnO₂ の溶解度が低下することにより残存している SnO₂ 粒子上へ析出すると考えられた。

第3章では、粒子径が異なる SnO₂ ゴルを用いて薄膜型センサ素子を作製し、単純な反応系である H₂ ガスについてそのセンサ特性を調べ、ガス拡散に優れたセンサ素子の有効性を評価した。平均粒子径が 6, 8.5, 10nm の各ゴル溶液をくし型電極付アルミナ基板上にスピコーティングし、得られた薄膜のセンサ特性を比較したところ、粒子径の増大に伴い、応答回復速度が速くなるとともにセンサ感度も大きく向上することがわかった。このことから、粒子径を大きくすることにより薄膜中にメソポアが導入され、ガス拡散性が向上し、センサ特性が大幅に改善されることが明らかになった。

第4章では、メソポアを有する微細構造のさらなる優位性を実証するために、H₂ ガスより分子径が大きな H₂S ガスを用いて、上記薄膜型センサ素子を実験的に評価した。

本センサ素子は、膜厚を薄くするに従い、また粒子径の増大に伴い、著しくセンサ感度が向上することがわかった。特に、粒子径 12nm からなる膜厚 200nm のセンサ素子は、応答回復速度も速く、1ppmH₂S に対して感度 100 を有し、濃度 1 桁の変化に対して 3 桁の感度変化を示すほど高感度であることが明らかになった。このセンサ特性はこれまでの SnO₂ 単独素子と比べて飛躍的に向上しており、これらのことから粒子径増大によるガス拡散性の有効性が確認できた。

第 5 章では、本研究を総括するとともに今後の展望を述べた。

論文調査の要旨

酸化物半導体を用いたガスセンサは、ガス漏れ警報機などとして広く普及しているが、近年、悪臭や揮発性有機化合物などの環境計測の分野で飛躍的な高感度化が切望されている。半導体ガスセンサの高感度化のためには、これまで酸化物粒子の微粒子化や増感剤の添加が有効であることが知られていたが、最近、素子の細孔構造とガスの反応拡散性について理論的な研究がなされ、細孔構造制御が第三の高感度化の因子として重要であることが明らかにされた。本研究では、反応-拡散モデルによる半導体ガスセンサの理論解析結果を踏まえて、粒子径分布が狭く、かつ異なる粒子径分布を有する SnO₂ ゴルの合成に成功し、薄膜型センサ素子の高次構造制御の有効性を実験的に検証したものである。本論文で得られた主な成果は以下の通りである。

1. アルカリ水溶液中での SnO₂ 粒子の水熱処理条件を制御することにより、6 から 16nm の単分散 SnO₂ ゴルの合成に成功している。すなわち、pH10.5、水熱処理温度 200℃において、SnO₂ 含有量を 2～5wt.%、水熱処理時間を 3～12 時間とすることで粒子径 6～8.5nm の SnO₂ ゴルが、pH12.2、水熱処理温度 250℃において、SnO₂ 含有量を 7～12wt.%、水熱処理時間を 3～6 時間とすることで粒子径 12～16nm の SnO₂ ゴルが得られることを示し、X 線回析から求めた結晶子径とレーザー粒子径測定および TEM 観察から求めた粒子径が一致することから、水熱処理によって得られた SnO₂ ゴルは単分散状態であることを明らかにしている。
2. 平均粒子径が 6 から 16nm までの粒子径が異なる SnO₂ ゴルを用いて薄膜型ガスセンサを作製し、水素ガス検知の詳細な実験を行い、センサ感度が粒子径の増大、すなわちメソポア孔の導入により大きく向上することを明らかにするとともに、反応-拡散モデルの計算結果から導き出された、拡散係数 D_K を大きく、膜厚 L を小さくするという、高感度化のた

めの設計指針を検証している。

3. 上記薄膜型ガスセンサについて、水素ガスより分子径が大きな硫化水素を用いて、ガス検知特性を詳細に調べ、メソポア孔の導入によるガス拡散の有効性を明らかにしている。すなわち、粒子径の増大に伴い硫化水素のガス感度が著しく増加し、粒子径 16nm のセンサ素子の感度は 6nm の素子と比べ 140 倍まで向上すること、また感度の増大はメソポア孔が大きく発達する粒子径 12nm から顕著になることを見出し、このような分子径が大きなガス種に対してもガス拡散に有効なメソポア孔を導入すれば、サブ ppm のガス濃度が検知可能であることを明示している。

以上要するに本論文は、酸化物半導体薄膜を用いたガスセンサの反応-拡散の理論解析結果を踏まえ、より単純な感応膜を用いてこの理論を実証すべく、粒子径が異なる SnO₂ ゴルの調製に成功し、これを用いた薄膜型ガスセンサにおいて粒子径、感応膜の微細構造と厚み、センサの作動温度、被検ガスの分子径などの因子とセンサ特性との関係を明らかにするとともに、これによって理論的に提案されていたセンサ感応膜の高次構造の重要性を実験的に証明したもので、センサ工学および機能無機材料工学へ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) Konstantin Vitalievich Vchivkov
(ロシア)

学位記番号 総理工博甲 第 501 号

学位授与の日附 平成 16 年 9 月 21 日

学位論文題目 Study of Thrust Conversion Process of Explosive Plasma Source in Dipole Magnetic Field by Using Three-Dimensional Hybrid Code

(3次元ハイブリッドコードを用いたダイポール磁場中の爆発性プラズマ源の推力変換に関する研究)

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 中島 秀紀

(副査) " " 佐藤 浩之助

" " 中尾 安幸

論文内容の要旨

A magnetic thrust chamber using a dipole magnetic field can control the plasma flow resulting from explosive plasma sources such as laser

thermal propulsion and inertial confinement fusion rockets. The chamber has advantage in that its thermalization with the wall structures of the chamber can be avoided.

The main goal of the present study has been investigation of thrust conversion process in the magnetic thrust chamber by using a 3D hybrid Particles-In-Cells (PIC) code. The study is crucial for designing optimal configuration of the magnetic thrust chamber.

Chapter 1 contains a general introduction of computer simulation for plasma physics problems and background of the present study. Chapter 2 reviews the main equations and methods that are used in the 3D hybrid PIC code. A brief description of the main cycle of the code is given. Chapter 3 is devoted to the study on the thrust conversion processes in the magnetic thrust chamber by using comparative analysis of laser-produced plasma experiment and PIC simulation. A study on optimization of thrust efficiency in the chamber by using the 3D hybrid PIC code is presented in Chapter 4. A numerical analysis is performed in Chapter 5 for the direct conversion of the plasma clouds energy into electrical energy during the expansion in a magnetic field. Finally, Chapter 6 contains conclusions and suggestions for the future work.

To investigate the plasma behavior and thrust conversion process in the magnetic thrust chamber, we make a comparison analysis of laser-produced plasma experiment and PIC-simulation in a scaled-down model. The temporal evolutions of laser-produced plasma cloud (LPC) expanding in the dipole magnetic field and the magnetic field disturbances ΔB caused by the diamagnetic cavity of plasma are examined and the thrust conversion efficiency is estimated. An overall qualitative agreement between experimental and simulation data is found.

We optimize the thrust efficiency by the approach that is based on the analysis of retardation model of plasma cloud expansion. The model shows a cone-like geometry. Half angle of the plasma expansion cone α is estimated. Overall qualitative agreement is found between the simulation and the theoretical model of Nikitin for dependences of the thrust efficiency η on α and energetic criterion

κ . From the obtained simulation results the maximum thrust efficiency is about 70%, however in the MHD theoretical work the efficiency reaches about 85%.

In the magnetic thrust chamber, some part of initial plasma energy could be directly transferred into electric energy by the magnetic field disturbance. We have studied the conversion process by comparison analysis between experiment and simulation. The direct energy conversion is realized due to inductive generation of currents in a pickup coil that encloses the plasma. It has been shown that in the experimental result there is the flute instability, but we do not observe the instability in the simulation results. A reasonable agreement is found for dependence of the gap size δ on the similarity criterion of the problem β . The experimental value of conversion efficiency is $4.5 \pm 0.9\%$, while from the simulation results the efficiency is estimated to be 7.9%. To decrease the difference, more sophisticated model with the instability term is required for the model of induced pickup coil current.

In summary, the behaviors of explosive plasmas in the magnetic thrust chamber are analyzed by the 3D hybrid PIC code developed here. Simulation results are compared with the experimental ones, and overall qualitative agreement is obtained, thus validating the usage of the 3D hybrid code in simulating the thrust conversion process in the chamber. From optimization study to maximize the thrust efficiency, the code suggests that a thrust efficiency as high as 70% would be possible in the chamber. These facts would support the assumptions made in the chamber design and would also substantiate the idea of direct and highly effective usage of explosive plasma sources in the form of magnetic thrust chamber for propulsion purposes.

論文調査の要旨

爆発的に膨張するプラズマを磁場により制御し、有効に推力に変換すること、即ち磁気推進室(magnetic thrust chamber)の概念は、レーザー推進、および慣性核融合推進において従来から提案されてきた。その利点は、固体壁と直接接触することなくプラズマを噴出できるので、高い排出速度、即ち、高い推進剤利用効率が得られることである。磁気推進室では、一般に

ダイポール磁場が使用される。これまで、推進効率の評価は主に数値解析に基づくものであった。最近、Zakharov 等により磁気推進室を模擬した実験が行われている。

一方、レーザー等のドライバーへ電気エネルギーを供給するために、磁気推進室で初期プラズマ運動エネルギーの一部を電気エネルギーへ直接変換することが提案されている。その直接変換法の一つとして、ピックアップコイルを用い、プラズマの運動によりコイルに誘起される電流を取り出すことが考えられている。

ここでも、変換効率の評価に対して、従来は、数値解析がなされたが、最近 Zakharov 等により模擬実験が行われるようになった。

本研究では、シミュレーションコードを開発し、最近の実験に適用し、数値解析の結果を実験結果と比較検討しながら、磁気推進室概念の有効性を検討したものであり、以下の知見を得ている。

- (1) まず、開発した 3 次元ハイブリッドコードの適用可能性を検討するために、Zakharov 等により行われた磁気推進室を模擬した実験の解析を行っている。磁気推進室でのプラズマ流の角度分布、磁場揺動の時間変化、推進効率の最終値が実験結果を定性的に再現することから、開発したハイブリッドコードが推進効率の評価に使用可能であることを示している。また、推進効率としては、60%に達することを見出している。
 - (2) このコードを用いて推進効率の最適化を行っている。プラズマ挙動の時間積分図は、円錐状の形状をなすことを見出し、膨張角が 50° において推進効率が最大値をとることを明らかにしている。推進効率の膨張角と相互作用パラメータ (=プラズマエネルギー / ダイポール磁場エネルギー) への依存性は、MHD モデルと定性的に一致することを見出している。MHD モデルでは、推進効率の最大値は、85%であるが、一方数値解析の結果では、70%に達することを明らかにしている。
 - (3) プラズマ運動エネルギーを電気エネルギーへ直接変換する過程を解明するために、ハイブリッドコードを修正し、ピックアップコイル電流の効果を考慮している。数値解析により、磁場は、時間とともにコイルと反磁性キャビティの間で圧縮されることを見出している。磁場とプラズマの境界における構造は実験とシミュレーションで相違はあるが、変換効率の実験値は、 $4.5 \pm 0.9\%$ であり、一方シミュレーションからは、7.9%であることを見出している。
- 以上、要するに本論文は、爆発性プラズマ源の磁気推進室での挙動に関して、3 次元ハイブリッドコードを用いて数値シミュレーションを行い、推進効率を実

験結果と比較することによりハイブリッドコードの妥当性を示し、最適化により推進効率 70%が達成可能であることを明らかにし、推力変換装置としての磁気推進室概念の有効性を明確にしたものであり、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(学術)の学位論文に値するものと認められる。



氏名(本籍) Filar Piotr (ポーランド)

学位記番号 総理工博甲 第 502 号

学位授与の日付 平成 16 年 9 月 21 日

学位論文題目 Convection of paramagnetic fluid in a cylindrical enclosure under a strong magnetic field
(強磁場下における円筒容器内の常磁性流体の対流)

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 尾添 紘之

(副査) " " 益田 光治

" " " 太田 正之輔

" AGH 科学と工業大学 " Janusz

S.Szmyd

論文内容の要旨

Present work is on the magnetic convection of a paramagnetic fluid inside a vertical cylinder heated and cooled from the side wall. This configuration is similar to a single phase closed thermosyphon system which has several applications in various fields of industry such as cooling systems of electronic devices or turbine blades. The contents of the thesis are organized as follows:

Introductory Chapter 1 contains a basic theoretical information related to the studies about natural convection and magnetic field. Then, the review of previous studies and the objective of the thesis is described.

In Chapter 2, a two-dimensional model for numerical calculation of air is presented. The vertical cylinder heated and cooled isothermally from the side wall with an aspect ratio $AR = h/r_0 = 3$ is studied at various parameters. The effect of magnetic field on the paramagnetic fluid flow and on the heat transfer rate is presented. Both non-gravitational and gravitational fields are investigated to determine the individual and joint

effects of the gravitational and magnetizing forces on the air convection. The fluid flow structure and the calculated heat transfer rate are presented. The limitations of the two-dimensional model are pointed out due to oscillatory results.

Chapter 3 describes a three-dimensional model applied to the numerical analysis of air convection in a vertical cylinder of the aspect ratio $AR = h/r_0 = 1$, heated and cooled isothermally from the side wall, under a strong magnetic field. In the first part the Rayleigh number effect without the magnetic field is presented. The pseudo-critical Rayleigh number for convection onset is then estimated for the system heated from the lower part of the side wall and cooled from the upper part of side wall. Then the magnetic convection in a non-gravity field with the electric coil placed at various locations are presented. Subsequently the gravitational effect is investigated. Two systems, i.e. the thermally stable (heated from the upper part of side wall) and the unstable system (heated from the lower part of side wall) are studied and compared. The effect of magnetic field on the heat transfer rate in various configurations is presented. Finally the three dimensional angular patterns are described for the unstable system.

Chapter 4 presents experimental study on the magnetic convection of a paramagnetic liquid under the strong' magnetic field. Prior to the convection experiment, the magnetic susceptibility of the working fluid were measured using a magnetic susceptibility balance. The experimental analysis of magnetic convection in a cylindrical enclosure placed in the bore of a 5 Tesla superconducting magnet is presented. Three orientations of the experimental apparatus and various heating and cooling conditions are studied. A visualization method of the paramagnetic fluid flow inside the enclosure employing a liquid crystal is described. The heat transfer rates at various magnetic and thermal conditions were measured. Transient flow characteristics from almost stagnant state to fully developed convection, due to magnetic field changes were also observed. Substantial effect of magnetic field was noted on the convective flow of the paramagnetic fluid. For the originally unstable system (heated from the lower part of side wall) the convection was enhanced by the magnetic field.

Multiplication of the angular spokes can be observed. For the thermally stratified system (heated from the upper part of side wall), which is almost stagnant in a gravitational field, the induction of convective flow by the strong' magnetic field has been found. In case of the horizontal configuration of the system the influence of magnetic field on the fluid flow was observed. Obtained heat transfer rates are compared with other available data.

Chapter 5 presents the three-dimensional analysis for the same system as the experiment, at three configurations of the system and various magnetic field inductions. Calculated flow patterns agreed with the experimental results. The details of complicated three-dimensional flow structure in the system are described and explained in details. Computed results for the heat transfer rates are also presented and compared with the experimental results.

Chapter 6 summarizes the results.

論文調査の要旨

近年の高温超伝導材料の発見に伴い、小型で取り扱い易い超伝導電磁石が普及し始め、強磁場下における新しい現象が次々と報告されてきている。例えば、反磁性物質を地上において浮遊させたり、常磁性流体を部分的に加熱してポンプなしで駆動させたり、異種粒状物質が混じっているものを分離したりできると報告されている。このような現象のあるものは、今後、新しい工業操作に利用される可能性があり、そのためには関連する移動現象の解明が求められている。

本研究では単相サーモサイホン型の円筒容器内の常磁性流体の磁場下における流動伝熱特性について、実験と数値解析の両面より検討している。

著者はまず、アスペクト比 (=高さ/半径) 3 の円筒容器を取り上げ、容器側面の $1/3$ を加熱、 $1/3$ を冷却、中央 $1/3$ を断熱した場合の容器内の空気(常磁性体)の流動伝熱特性を二次元軸対称モデル式を用いて数値解析している。すなわち、重力加速度の有無、磁場発生コイルと円筒容器との相対位置、磁場強度、加熱冷却面間の温度差などの種々の因子の影響を定量的に検討している。その結果、加熱側面の下端部分にコイルを設置すると、検討条件下で、10倍もの熱伝達上昇をもたらすことを見出している。またコイルを円筒容器上面に設置すると、持続振動することを見出し、二次元流の仮定への疑問も示唆している。

そこで著者は、三次元モデル式を用いた数値解析を

試みている。対象とした系はアスペクト比 1 とし、容器側面の上方 7/15 を加熱、下方 7/15 を冷却、中央 1/15 を断熱した場合およびこれを上下逆向けにした場合を取り上げている。その結果、磁場がない時で、加熱面が下方にある場合、レイリー数(Ra)が 6000 付近で平均熱伝達率が急激に立ち上がるを見出し、下方面加熱のいわゆるレイリーベナール問題に近い特性があることを予測している。また加熱面が下方にある不安定な場合、コイルを容器下面に設置すると、周方向に上下流が交互に発生し、いわゆるスポーク状の流動形態が発生することを予測している。またこのコイル位置以外ではスポーク状流れが発生せず、流動形態も平均熱伝達率も、二次元モデルと三次元モデルではほぼ同じ値を示すことを予測している。

つづいて、著者は半径 2cm、高さ 6cm の円筒容器を作製し、加熱冷却側面長をそれぞれ 7/15、断熱面 1/15 とし、流体として、水とグリセリンの等容混合液に硝酸ガドリニウムを溶解し、常磁性流体を作製し、かつ、温度によって色が変わる液晶カプセルを混入したものを用いている。容器中央断熱面に透明アクリル樹脂を用い、LED 光源により流体を照明し、容器上部面を通して、流体温度分布を撮影している。その結果、下方側面加熱の場合、上下側面間温度差の増加に伴い、スポーク本数が増えることを見出している。また容器中央面を超伝導電磁石（最大 5 ステラ）のコイル上面に設置して、磁場の影響を検討している。すなわち温度差を一定にして、磁場を強くしていくと、スポーク本数が増加することを見出している。一方、本系全体を上下逆向きにした上方側面加熱の場合については、磁場なしでは、ほぼ安定成層をなすので、スポークがみられないが、最大 2 ステラにすると突然スポークが発生し、以後、磁場強度と共にスポーク本数が増えることを観察している。

さらに、著者は、上記系を水平に保ち、水平円筒容器の場合にも可視化を試み、磁場が強くなると、同様スポーク状温度分布が発生することを観察し、磁場が重力場と同様の対流促進効果を示すことを見出している。

つづいて著者は、これらの実験系に対応した常磁性液体を対象とした三次元数値解析を試み、実験とほぼ同様のスポークパターンのシミュレーションが可能であることを見出している。

以上要するに、本研究は、円筒容器内の常磁性流体を円筒側面より加熱、冷却し、かつ、強磁場を印加した場合の流動伝熱特性の詳細を実験ならびに数値解析の両面より検討したものであり、熱工学、輸送現象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) Ten Igor Kicherovich (ロシア)
 学位記番号 総理工博甲 第 503 号
 学位授与の日附 平成 16 年 9 月 21 日
 学位論文題目 Hydrodynamics of a body floating
 in a two-layer fluid of finite depth
 (有限水深の二層流体における浮体の流体力学的研究)

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 柏木 正
 (副査) " " 経塚 雄策
 " " " 及川 正行
 " " " 大屋 裕二

論文内容の要旨

In ship hydrodynamics, the fluid is mostly assumed to be of constant density. However, the density does change in special areas (e.g. a lake, a fjord or an estuary), due to variation in salinity and/or temperature in the vertical direction of the water. In these areas, hydrodynamic characteristics of a ship may greatly be affected, which must be well understood.

The two-layer fluid problem is intriguing not only in ship hydrodynamics (for instance, so-called 'dead water' phenomena) but also in other fields of ocean engineering. Examples are underwater tunnels in Norwegian fjords, or drilling risers in oil producing industries.

Usually, the change in density is confined within a thin layer called pycnocline, and above and below this pycnocline the fluid density is practically constant. In this case, it is appropriate to model the fluid as a two-layer fluid where the pycnocline is infinitesimally small, and there exists a density discontinuity at the interface between the upper (lighter) and lower (denser) fluid layers. The fluid in each layer may be assumed to be inviscid, incompressible, and the flow irrotational.

In the present work, a two-dimensional problem of a general-shaped floating body is considered in a two-layer fluid with finite depth, and the body may penetrate the interface as a general case. The velocity potential on the wetted surface of a body is directly obtained by a boundary integral-equation method in which the Green's function satisfying all

of the homogeneous boundary conditions is used as the kernel function. With the velocity potential on the body surface, hydrodynamic forces are computed from Bernoulli's pressure equation.

To validate the numerical computations and to observe the wave motion in a two-layer fluid, the experiments corresponding to the radiation and diffraction problems are conducted with a 2-D Lewis-form body. Measured results of the added-mass and damping coefficients, wave amplitudes, and wave-exciting forces are compared with computed results, and favorable agreement is found.

The thesis consists of the following contents:

In Chapter 1, a brief introduction on the background of the present work is described and related researches in the past are reviewed.

Chapter 2 consists of theoretical descriptions on the mathematical formulation, the adopted solution method, a proof for various hydrodynamic relations, and so on. First, the governing equation and boundary conditions to be solved are described. Next, derivation of the Green's function is given, which is used as a fundamental kernel function in the boundary integral equation for the velocity potential on the body surface. The incident wave potential in a two-layer fluid is also derived for the diffraction problem. With the dispersion relation obtained in the process of the derivation, it is explained that two different wave components exist both on the free surface and on the interface. The characteristics of the wavelength and the amplitude ratio of two different wave components are also explained.

The integral equation for the velocity potential on the body surface is derived in terms of Green's theorem in a consistent manner for both the radiation and diffraction problems. The derived equation can be applied irrespective of the body geometry and whether a body penetrates the interface or not. With numerical solutions of the velocity potential on the body surface, the added-mass and damping coefficients and the wave-exciting forces can readily be computed. Equations for computing the amplitudes of waves on the free-surface and on the interface are also given here.

The so-called Kochin function is defined as the

complex amplitude of progressive waves in a two-layer fluid, and with this Kochin function, the asymptotic expression for the waves on the free-surface and interface far from a body is shown. Finally, on the basis of Green's theorem and orthogonality in the Sturm-Liouville eigenvalue problem, explicit equations for the energy conservation principle, Haskind-Hanaoka-Newman's relation, and reciprocity relations between transmission and reflection wave coefficients are derived.

Chapter 3 is dedicated to the numerical calculation. The Green's function is numerically evaluated using both of the series-expansion and integral-representation forms. In numerical integrals for evanescent wave terms in the integral-representation form, careful analyses are made to find asymptotic expressions of the integrand for large values of the argument, which is crucial for fast convergence and accurate results. The integral equation is solved by a simple constant-panel and collocation method, converting the integral equation into a linear system of simultaneous equations. The resultant matrix becomes singular at some frequencies which are known as irregular frequencies. A numerical algorithm for getting rid of these irregular frequencies is also described in this chapter. Finally, based on computed results, effects of the density ratio and the vertical position of the interface on the added-mass and damping coefficients are discussed.

To validate the numerical method and observe the phenomena of two-layer fluid, experiments with a Lewis-form body is carried out in a wave channel. The two-layer fluid is realized by isozole 300 (sort of iso-paraffin oil) for the upper-layer fluid, and water for the lower-layer fluid. The details of the experiments are discussed in Chapter 4.

In Chapter 5, the experimental results are compared with corresponding numerical ones. The overall agreement is favorable, but possible reasons for some discrepancies and experimental scatter are also discussed.

Summary and conclusions of the study are presented in Chapter 6.

論文調査の要旨

浮体と水波の流体力学的相互交渉に関する研究の殆

どは、流体の密度を一定としているが、湖や河口付近などの特殊な場所では、塩分濃度や水温の違いによって鉛直方向の流体密度が変化している。このような流体中では、浮体に働く流体力や波浪中動揺特性も密度一定の流体中とは異なることが予想されるが、その詳細はあまり知られていない。

鉛直方向に密度が変化する範囲は非常に薄い層に限定されており、その薄い層の上下における流体密度は、実質的にそれぞれ一定値となっていることが多い。そのような状況下での流体は二層流体として近似できるので、本論文では密度の不連続面を内部界面として取り扱い、その上下における流体はそれぞれ密度が一定であり、ポテンシャル流れの仮定が成り立つものとして、浮体に働く流体力に対する密度比の影響について論じている。理論解析は線形理論であるが、従来の研究では殆ど見られなかった任意形状の浮体が内部界面を貫通しているという一般的な場合を取り扱っており、境界積分方程式法による数値計算、およびその結果を検証するための水槽実験も行っている。それらによって示された主な結果は以下のとおりである。

- (1) 定式化は線形ポテンシャル理論によるものであり、それ自体には新規性はあまりないが、二層流体中での浮体の周期的動揺問題に適用できるグリーン関数をフーリエ変換法によって導き、その高速・高精度数値計算法について詳細な解析を行っている。それによって、流体領域内の点、境界上の積分点の相対的な位置関係のあらゆる組み合わせに対して、信頼性の極めて高い数値計算が可能となっている。また、自由表面と内部界面の存在によって 2 種類の波 (surface-wave モード, internal-wave モード) が発生することは以前から知られているが、それらが上下層の密度比、周波数によってどのように変化するかを明らかにしている。
- (2) 求めたグリーン関数を核関数とし、浮体表面上の速度ポテンシャルに関する境界積分方程式をグリーン関数の公式から出発して理論的に導いている。またその数値解法および計算例を示し、解の収束性や妥当性について考察している。積分方程式は離散化して連立方程式に変換して解いているが、その際、連立方程式の解が不定になる、いわゆる“irregular frequency”と言われる周波数がいくつも存在することを確認するとともに、解が不定になる困難を回避する具体的な数値解法も示している。特に浮体が内部界面を貫通している場合、内部界面に発生する短い波長の波に関連して多くの irregular frequency が存在すること及びその解決法を示している。

- (3) 数値計算結果を単に示しただけではなく、グリーン

の公式を拠り所として、浮体に働く流体力や自由表面、内部界面に発生する波との重要な関係 (付加質量・減衰力係数の対称性、エネルギー保存則、波浪強制力に関する Haskind-Hanaoka-Newman の関係など) を理論的に陽な形で導き、それらが数値計算によって高精度に満足されていることを示している。これらの重要な関係式の導出には、内部界面での境界条件を満足する関数系の直交性を使う必要があるが、その数式変形は本論文で初めて具体的に示されたものである。

- (4) 浮体の強制動揺によって発生する自由表面上の波振幅と内部界面上の波振幅との比は、浮体の形状や動揺モードに関係なく、2 つの波数ごとに、その波数と動揺周波数および水深だけで決まる比較的簡単な式で与えられることが本論文によって示されている。またその結果が実現象でも正しいことを水槽実験結果によって確認している。
- (5) 上層流体としてアイソゾール 300 という無色無臭の精密機械洗浄用オイル、下層流体として水を使って二層流体を実験的に実現させ、その中で浮体の強制動揺実験、波浪強制力の計測実験を行っている。この種の水槽実験も他に殆ど例がなく、本研究で得られた実験結果は貴重なデータである。実験結果と計算結果が比較的良好に一致していることも示されており、また流体力に対する内部界面の上下位置の影響に関しても本論文によって初めて明らかにされたことが多い。

以上の結果を総括すれば、本論文は、有限水深の二層流体における浮体に働く非定常流体力に関して、各種の重要な関係式を理論的に導くとともに、任意形状浮体が内部界面を貫通しているという一般的な場合に対して高精度な数値計算法を確立し、さらに水槽実験によってその妥当性を検証したものであり、海洋流体工学上寄与するところが大きい。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文に値するものと認める。

氏名 (本籍) 張 弼勳 (韓国)
 学位記番号 総理工博甲 第 504 号
 学位授与の日附 平成 16 年 9 月 21 日
 学位論文題目 A Numerical Study on the Behavior of Freshwater from the Changjiang in the Yellow and East China Seas
 (黄海・東シナ海における長江起源水の挙動に関する数値的研究)

論文調査委員

(主査) 九州大学 助教授 磯 辺 篤 彦
(副査) " 教授 経 塚 雄 策
" " " 松 野 健
" 鹿児島大学 " 市 川 洋

論文内容の要旨

The Changjiang, the largest river in Asia in terms of volume discharge, is 'the most important freshwater source' in the Yellow and East China Seas. The Changjiang water debouched into the seas mixes with ambient saline water, and dominates surface water property over the Yellow and East China Seas. In the present study, the behavior of freshwater from the Changjiang is investigated using the Princeton Ocean Model (POM), in which a three-dimensional conservation equation of a passive tracer is incorporated. The investigation is divided into three parts: (a) annual cycle of the behavior of Changjiang diluted water (CDW) and freshwater budget in the study area, (b) interannual variation of the behavior of freshwater from the Changjiang and (c) hindcast modeling of the CDW in summer 2003.

First, an attempt is made to reproduce the annual variation of the CDW behavior, using the model with forcing varying annually. The simulated CDW distributions are fairly consistent with the observed distributions, showing a remarkable seasonal variation. The CDW extends to the northeast toward the Tsushima/Korea Strait during summer, while it hugs the Chinese coast to the southwest within a narrow band in winter. In addition, a tracer experiment is carried out to track freshwater only from the Changjiang, and to evaluate the freshwater budget in the Yellow and East China Seas. The result shows that about 68 % of the Changjiang discharge is transported through the Tsushima/Korea Strait, and that about 27 % is transported through the Taiwan Strait in autumn and winter. To investigate the main process controlling the behavior of the CDW mentioned above, another experiment is carried out without wind forcing. It is found that the eastward extension of the CDW is strongly constrained by the 'Taiwan-Tsushima Warm Current System' over the shelf region. The wind is, however, responsible for the northeastward extension of the CDW in summer. In addition, the southwestward extension

at the Taiwan Strait during winter is caused by strong northeasterly monsoon. The experiment without wind forcing shows that the freshwater transport through the Tsushima/Korea Straits increases to 90 % of the total Changjiang discharge.

Second, the interannual variation of freshwater from the Changjiang is studied by two experiments; the interannual variations of wind field and river discharge are added to each annual variation in the model used in the first investigation. The results of both experiments show that a large-amplitude in interannual variations of the freshwater volume is generally found in the Yellow Sea and along the Chinese coast. A strong oscillation is detected along the Chinese coast, especially when the interannual variation of river discharge is added to the annual variation in the model. However, the total freshwater volume integrated around the Chinese coast is smaller than that over the Yellow Sea because the area of freshwater around the Chinese coast is strongly restricted within a narrow band. No significant interannual variation is found in the East China Sea in both experiments. When the interannual variation of wind field is imposed, interannual variations of the freshwater transport exhibit the small amplitudes of 300 m³/s at the Tsushima/Korea Strait and 700 m³/s at the Taiwan Strait, accounting for about 1.5 % and 9.1 % of annual mean freshwater transport at each strait. On the other hand, the interannual variation of each transport is relatively large when the river discharge varies interannually; the amplitude reaches about 6.6 % at the Tsushima/Korea Strait and 15.6 % at the Taiwan Strait. A simple calculation based on the remnants of freshwater from the Changjiang suggests that the large-amplitude oscillation in the Yellow Sea is mainly caused by a long residence time of freshwater.

Third, a hindcast experiment of the above numerical model is performed to investigate the CDW distributions in summer 2003. For the purpose, daily wind stresses in 2003 are obtained from the QuikSCAT dataset, and are imposed on the model domain. The validation of the model is done by the comparison with observations in summer 2003; the simulated results are compared with the trajectories of six satellite-tracked surface

drifters and surface salinity distribution obtained from CTD observation. The model derived by daily wind stresses based on the QuikSCAT dataset well reproduces the trajectories of surface drifters. Although a remarkable difference between modeled and observed trajectories is found near the shelf edge, the overall feature of modeled trajectories is similar to those of the field observations. When comparing surface salinity distributions of model and observation, it is considered that an extension of less saline water (< 32 psu) to the Kuroshio frontal area shown in the observation is mainly caused by Ekman transport due to strong southwesterly winds during June and July 2003.

論文調査の要旨

長江から流出した河川水は、河川流量が増大する春季から夏季にかけて、黄海や東シナ海に広く分布する。アジア縁辺海域の淡水収支や物質循環を考える際に、長江から流出した河川水の行方という問題は極めて重要である。さらに 1996 年のように、長江起源の低塩分水塊が強い勢力を保持して韓半島周辺に到達すれば、漁場環境が大きく変わることはよく知られている。すなわち長江起源の低塩分水塊の挙動を精度よく予報することは、今日的な社会的要請でもある。最近、長江から流出した淡水量の約 70%は日本海に流入するとの見積もりが、主に対馬海峡での海洋観測から指摘された。本研究では、再現性の高い数値モデリングによってこの見積もりの確からしさを検証している。さらには低塩分水塊の到達時期の精度良い数値予報に資するべく、モデルを人工衛星で得た海上風データで駆動した実験を行っている。

本研究では、最初に POM(Princeton Ocean Model)を用いた数値モデリングを行い、長江起源水の挙動を調べている。モデルを駆動する条件として、現実的な風応力、開境界からの流入出条件、海面からの熱・淡水フラックス、そして長江流量を与えている。黄海・東シナ海の場合で卓越する季節変動を勘案して、これら諸条件にも年周期変動を与えている。まず、観測した表層塩分の月平均分布と比較することで、モデルが非常に高い再現性を有していることを示した。さらに長江河口でトレーサーを流し、このトレーサー分布を見ることで長江起源の低塩分水塊の挙動を追跡した。その結果、本研究の数値モデリングによって、長江から流出する河川水の 68%が対馬海峡を通過することが示された。これは先述した観測値とほぼ同じ結果を与える重要な成果である。さらに、残りのほぼ全ての河川流量は主に冬季に台湾海峡を通過し南シナ海に出

ていくこと、各海峡における長江起源の淡水通過量は季節風によって強く制御されていること、長江を流出した淡水はその年よりもむしろ二年目に多く対馬海峡を通過することなどは、本研究が得た興味深い知見である。

続いて、同じ数値モデルを用いて、黄海・東シナ海での塩分分布や各海峡での淡水通過量の経年変動について検討している。特にこの海域の風応力に卓越する 3.6 年周期と、長江の河川流量に卓越する 8 年周期の変動に着目した。風応力や長江流量の経年変動は、東シナ海よりも黄海の淡水存在量(すなわち塩分分布)の経年変動をもたらすこと、これは海域の平均滞留時間の差異に起因すること、各海峡での淡水通過量の経年変動は、風応力よりもむしろ長江の河川流量の変動に応答がよいことなどは、本研究が得た重要な成果である。

先述したように黄海・東シナ海の海況は大きく季節変動し、その季節変動をもたらす主たる要因は風応力にある。そこで本研究では、モデルを駆動する風応力に人工衛星で得た QuikSCAT データを用い、2003 年 6 月から 8 月にかけて、低塩分水塊の挙動の再現を試みている。さらに、モデルに仮想的な漂流プイを流し、同時期に黄海・東シナ海で観測した人工衛星追尾型の漂流プイの軌跡と比較している。風応力以外は使用できる観測データがないため、長江流量や海峡からの流入出条件などは平均的な年周期変動のみを考慮している。したがって本研究で用いているモデルは、現実の海況を再現するための要件を全て満たしてはいないが、それでも観測とモデルの漂流プイ軌跡は概ねよい一致を見せている。すなわち、本研究は現実的な風応力の重要性を指摘するとともに、低塩分水塊の挙動の精度よい予報に道を拓くものとして高く評価できる。

以上要するに本論文は、短期的変動、季節変動、そして経年変動に注目して、長江起源の低塩分水塊の黄海・東シナ海における挙動を明らかにしたもので、将来的な低塩分水塊の移動経路の予報にも資する有意義な成果である。また全般を通して当人の十分な研究能力を示しており、よって博士(理学)の学位論文に値するものと認める。



氏名(本籍) 林 成燁(韓国)
 学位記番号 総理工博甲 第 505 号
 学位授与の日附 平成 16 年 9 月 30 日
 学位論文題目 STRUCTURAL CONTROL AND ANALYSIS OF CATALYTICALLY GROWN

CARBON NANOFIBERS BASED ON NOVEL STRUCTURAL CONCEPTS

(新規構造概念に基づいたカーボンナノファイバーの構造制御及び分析)

論文調査委員

(主査) 九州大学 助教授 光 来 要 三

(副査) " 教授 辻 正 治

" " " 藤 井 丕 夫

論文内容の要旨

ナノ直径のカーボンナノファイバ(CNF)は、カーボンナノチューブ(CNT)に代表されるように電氣的、熱的、機械的及び表面特性に優れた材料として、複合材料、Liイオン二次電池負極、キャパシタ、半導体デバイス、電子放出源、触媒担体、触媒等様々な分野への応用が期待されている。一方、炭素材料のナノサイエンス、ナノテクノロジーは、多様な応用分野を開拓すると同時に、既存の炭素材料の構造解明、機能の高度化を考える上で有力な原理を提供する。しかし、現時点では目的の応用に十分な機能を発揮する CNF の選択的な製造及び機能強化は不十分であることから、その利用が実用化には至っていない。CNF の物性は、その形状、寸法及び微細構造に深く関係しており、構造の正確な理解は CNF の応用において優れた特性の発現にも不可欠である。これまでの研究は、多様な CNF の構造を黒鉛層の配列に基づいて理解してきたが、その物性との関係でナノ微細構造を含む繊維構造を正しく観察し、描けているのかについては不十分である。

本論文では、種々の応用に最適な特性をもつ CNF の精密な設計から合成及び制御を可能にする基盤として、触媒法で生成する CNF の構造及び後処理による構造の変化を包括的に分析し、黒鉛層を基本単位として、その集合として形成される CNF の構造について新しい概念を構築・提案することを目的とした。

第1章では、炭素材料の歴史とナノカーボンに対する展望を総括し、本研究の背景、目的を述べた。

第2章では、カーボンブラック担特 NiFe 合金触媒を用い、固定床接触 CVD 法で、 C_2H_4/H_2 から直径 40nm 以下の極細 CNF を 600°C 以下の低温で大量合成することを目的とした。比較的比表面積が低いカーボンブラックを担体とし、Ni 含有量 60w/w% 以上の Ni-Fe 触媒で、触媒 1g 当たり CNF100g 以上の高収率合成が達成でき、Ni-Fe(8:2w/w)触媒上で最も均一な極細 CNF を調製できた。CNF の直径は最終触媒粒子のサイズに決まり、Ni-Fe(8:2)触媒は 20nm 前後の合金粒子を形成し、その直径のヘリングボーン型 CNF

が生成した。一方、Ni 触媒は 4~5nm の微粒子が集まった大きい粒子になり、極細繊維束或いは非常に粗い表面を持つ太い繊維が形成した。単位繊維素の多様な集合形によって多様な形状を持つ繊維の製造の可能性を示した。

第3章では、XRD, SEM, TEM 及び STM の分析結果、典型的なプレートレット型 CNF が棒状のカーボンナノ単位(carbon nano-rod, CNR)から形成していることを見出した。単一の CNR は 4~5 層の多層 CNT に類似しているが、内径が平均層間距離(d_{002})であり、断面は多角形、特に六角形であると推定した。この CNR が繊維軸に対して垂直に集合し、プレートレット型の CNF を形成する。こうしたナノ寸法の構造単位から構成される新しい CNF の構造概念を提案した。

第4章では、繊維軸に対する黒鉛層の配列の仕方によって分類したプレートレット、ヘリングボーン、チューブラーの三種類の CNF を触媒法で調製し、それらの構造を総合的に分析した結果、共通の構造単位として CNR を持ち、その特定な集合によってそれぞれの CNF が形成することを見出した。さらに、ナノ寸法の構造単位として CNP(carbon nano-plate)も存在することを確認した。これらの構造単位の特異な配列は、CNF 調整の条件下で、炭素源との相互作用を支配する触媒粒子の形状に関係していると見られる。一般的に認めている CNF 生成機構から考え、一定のサイズのカーボン前駆体クラスターが触媒粒子から形成・析出される機構で CNR 或いは CNP が構成されて CNF が形成されると考えている。黒鉛化によって CNR の両末端は閉じられてドーム状を呈し、TEM 上でも明確に観察できた。さらに、ボールミル処理によって、CNR が繊維の母体から分離した形状としても確認することができた。

第5章では、プレートレット型の CNF を 2800°C で黒鉛化し、さらにボールミル処理及び硝酸酸化処理し、その構造や物性の変化を調べた。2800°C の熱処理では XRD による黒鉛化度の向上がわずかであるが、黒鉛化した CNF をボールミル処理、特に硝酸処理した後、平均積層数($L_c(002)$)が急激に上がる。黒鉛化度による一定なドーム状末端の形成、ボールミル処理によるドーム状末端内の炭素層の配列の歪み、さらに硝酸処理によるドーム状末端炭素の除去等、一連の表面構造変化とそれに対する黒鉛化度、表面積、ラマンの結果から、CNR のような構造単位が CNF の構成と集合の挙動を支配していることを示した。

第6章では、ヘリングボーン型の CNF を KOH 賦活し、高表面積のナノ繊維の調製を試みた。CNF の KOH 賦活では、マイクロ細孔に加え、独特なメゾ細孔が発達し、表面積が向上した。こうした細孔の発達

は梯子状の繊維構造を誘導し、賦活条件が激しくなると繊維の形を再配列・破壊することを見出した。これらの構造変化は繊維を構成している CNR の挙動に基づいていると推測される。キャパシタの測定から、賦活によって CNF に表面分極に適した細孔が導入できることを明らかにした。

第7章では、本研究の成果を総括した。

論文調査の要旨

ナノ直径のカーボンナノファイバ(CNF)は、カーボンナノチューブ(CNT)に代表されるように電気的、熱的、機械的及び表面特性に優れた材料として、複合材料、Li イオン二次電池負極、キャパシタ、半導体デバイス、電子放出源、触媒担体、触媒等、様々な分野への応用が期待されている。一方、炭素材料のナノサイエンス、ナノテクノロジーは、多様な応用分野を開拓すると同時に、既存の炭素材料の構造解明、機能の高度化を考える上で有力な原理を提供する。しかし、現時点では目的の応用に十分な機能を発揮する CNF の選択的な製造法及び機能強化法は不十分であることから、実用化には至っていない。CNF の物性は、その形状、寸法及び微細構造に深く依存しており、構造の正確な理解は CNF の応用において優れた特性の発現にも不可欠である。これまでの研究は、多様な CNF の構造を黒鉛層の配列に基づいて理解してきたが、その物性との関係でナノ微細構造を含む繊維構造を正しく観察し描けているのかについては不十分である。

本論文では、種々の応用に最適な特性を持つ CNF の精密な設計から合成及び制御を可能にする基盤として、触媒法で生成する CNF の構造及び後処理によるその構造の変化を包括的に分析し、黒鉛層を基本単位として、その集合として形成される CNF の構造について新しい概念を構築・提案することを目的とした。

その主な成果は以下の通りである。

(1)カーボンブラック担持 NiFe 合金触媒を用いた固定床接触 CVD 法で、 C_2H_4/H_2 から直径 40nm 以下の極細 CNF を 600°C 以下の低温で大量合成できた。比較的比表面積が低いカーボンブラックを担体とし、Ni 含有量 60w/w% 以上の Ni-Fe 触媒で、触媒 1g 当たり CNF100g 以上の高収率合成が達成でき、Ni-Fe(8:2w/w)触媒上で最も均一な極細 CNF を調製できた。CNF の直径は最終触媒粒子のサイズにより決まり、Ni-Fe(8:2)触媒は 20nm 前後の合金粒子を形成し、その直径とほぼ同径のヘリングボーン型 CNF が生成した。一方、Ni 触媒は 4~5nm の微粒子が集まった大きい粒子になり、極細繊維素束或いは非常に粗い表面を持つ太い繊維が形成した。単位繊維素の多様な集合形によって多様な形状を持つ繊維

の製造の可能性を示した。

(2)XRD, SEM, TEM 及び STM の分析結果、典型的なプレイトレット型 CNF が棒状のカーボンナノ単位(carbon nano-rod, CNR)から形成していることを見出した。単一の CNR は 4~5 層の多層 CNT に類似しているが、内径が平均層間距離(d_{002})であり、断面は多角形、特に六角形であると推定した。この CNR が繊維軸に対して垂直に集合し、プレイトレット型の CNF を形成する。こうしたナノ寸法の構造単位から構成される新しい CNF の構造概念を提案した。

(3)繊維軸に対する黒鉛層の配列の仕方によって分類したプレイトレット、ヘリングボーン、チューブラーの三種類の CNF を触媒法で調製し、それらの構造を総合的に分析した結果、共通の構造単位として CNR を持ち、その特定の集合の仕方によってそれぞれの CNF が形成することを見出した。さらに、ナノ寸法の構造単位として CNP(carbon nano-plate)も存在することを確認した。これらの構造単位の特異な配列は、CNF 調整の条件下で、炭素源との相互作用を支配する触媒粒子の形状に関係していると思われる。一般的に認めている CNF 生成機構から考え、一定のサイズのカーボン前駆体クラスターが触媒粒子から形成・析出される機構で CNR 或いは CNP が構成されて CNF が形成されると考えた。

(4)プレイトレット型の CNF を 2800°C で黒鉛化し、さらにボールミール処理及び硝酸酸化処理し、その構造や物性の変化を調べた。2800°C の熱処理では XRD による黒鉛化度の向上がわずかであったが、黒鉛化した CNF をボールミール処理、特に硝酸処理した後は、平均積層数($L_c(002)$)が急激に増大した。黒鉛化による一定のドーム状末端の形成、ボールミール処理によるドーム状末端内の炭素層の配列の歪み導入、さらに硝酸処理によるドーム状末端炭素の除去等、一連の表面構造変化とそれに対する黒鉛化度、表面積、ラマンによる分析の結果から、CNR のような構造単位が CNF の構成と集合の挙動を支配していることを示した。

(5)ヘリングボーン型の CNF を KOH 賦活し、高表面積のナノ繊維の調製を試みた。CNF の KOH 賦活では、マイクロ細孔に加え、独特なメゾ細孔が発達し、表面積が向上した。こうした細孔の発達を梯子状の繊維構造を誘導し、賦活条件が激しくなると繊維の形を再配列・破壊することを見出した。これらの構造変化は繊維を構成している CNR の挙動に基づいていると推測される。キャパシタの測定から、賦活によって CNF に表面分極に適した細孔が導入でき

ることを明らかにした。

以上要するに、本論文は CNF の合成・変形による構造及び物性の変化を総合的に分析し、CNR や CNP のような中間寸法の構造単位から CNF が形成するという新規構造の概念を確立した上に、こうした構造単位がカーボンナノファイバーの構造及び物性を支配していることを明らかにしたもので、様々な応用に適した CNF の設計、合成及び制御において新しい潜在性を与えるとともに、炭素一般の構造の解析にも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) 李 相益(韓国)
 学位記番号 総理工博甲 第506号
 学位授与の日付 平成16年9月30日
 学位論文題目 PREPARATION OF
 ACTIVATED CARBON AND ITS
 PERFORMANCES IN
 ELECTRIC DOUBLE-LAYER
 CAPACITOR OF HIGH
 PERFORMANCE
 (高性能電気二重層キャパシタ用活性炭の調製及び機能)

論文調査委員

(主査) 九州大学 助教授 光 来 要 三
 (副査) " 教授 山 木 準 一
 " " " 寺 岡 靖 剛

論文内容の要旨

現在、自動車の制動エネルギーを電気エネルギーとして貯蔵し、動力として再利用するハイブリッド車が、非常に優れた燃費から急速に拡大している。ここでの電気貯蔵に、ニッケル水素電池とならんで、キャパシタが利用されている。電池とキャパシタは、貯蔵、エネルギー密度、充放電速度、安定性、使用寿命等が対照的である。今後、燃料電池等のコジェネレーション、太陽光発電等、発電時期と利用時期とが必ずしも一致しない分散電源や、将来的には昼夜の発電と電力需要のギャップを埋める手段として、電気貯蔵の必要性、効率の大幅拡大が不可避であることから、電気貯蔵デバイスの飛躍的性能向上が期待されている。リチウムイオン電池、金属空気電池の飛躍的改善とならんで、活性炭表面に形成される電気二重層によって、電気を貯蔵する超高容量キャパシタにも熱い期待が寄せられている。

上記の電池においてと同様、キャパシタでも炭素材

の役割が大きく、炭素の構造、空隙を含めて3次元的にかつ微視・巨視的にイメージし、炭素表面のキャパシタにおける役割を正確に理解し、より優れた材料を設計・製造することが成功への道である。本論文では、現時点で炭素科学に求められているキャパシタ用炭素の構造と電解質、電解液との相互作用を特に電圧下において正確に理解し、優れた炭素電極料を提供することを目的とした。

第1章では、電気二重層キャパシタの歴史と高性能キャパシタに対する展望を総括し、本研究の背景、目的を述べた。

第2章では、マイクロポーラスカーボンナノスフェア(MCNS)を賦活なしで水溶液中、沈殿法によって調製した。MCNSは直径100から300nmのナノ小球で構成され、3次元網目構造形成し、ナノ小球相互が連結される構造をしていた。ナノカーボン小球中には多くのマイクロポアが、小球間にはメソポアが存在した。こうした構造的特徴から水溶液系キャパシタ電極として、154F/g(サイクリックボルタンメトリー)の高い静電容量と0.62F/m²の表面積当り静電容量が発現することを示した。

第3章では、球状光学的異方性炭素を800°Cで前焼成し、NaOHで700°C、1時間、賦活することによって、36F/gに達する大きな有機電解質キャパシタでの静電容量を実現した。得られた活性炭は表面積500m²/gでKOH賦活した表面積3000m²/gの活性炭と同様の重量当りの静電容量が得られ、1g/mlの高電極密度から35F/mlの静電容量が得られた。高容量キャパシタ用炭素の開発指針を示すことができた。

第4章では、さまざまな表面積を持つピッチ由来の活性炭素繊維(ACF)の水溶液キャパシタ電極としての評価をした。ACFの平均細孔径をレーザー超偏極¹²⁹Xe-NMRを用いて測定した。700m²/g以下、中程度の表面積を持つOG5Aと7Aは、平均細孔径がそれぞれ0.9nmと0.8nmで、大きな体積当りの静電容量を示した。このような平均細孔は硫酸の水和直径とほぼ一致していた。一方、1000m²/g以上の高表面積を持つOG10A、15A、20Aは1.2~1.5nmの平均細孔径を示し、重さ当りの静電容量が大きいにも関わらず、体積当りの静電容量は小さいことを明らかにした。¹²⁹Xe-NMRは短い時間に、電気二重層キャパシタ用活性炭を効率的に選別できる手段であることを提示した。

第5章では、一連の活性炭素繊維の静電容量と²H-NMRで究明した無機系電解質の吸着(H₂SO₄)とを比較した。²H-NMRにより、H₂SO₄は壁に固定された状態(state1)、細孔内にトラップされた状態(state2)、外表面上を自由に移動する状態(state3)の3種の状態が存在することを見出した。大細孔の壁に吸着した硫

酸の分極程度は吸着状態の異なる硫酸間の交換の程度によって影響されるため、電気貯蔵効率が低下すると確認した。

第6章では、 ^{11}B -solid NMRにより電気二重層キャパシタの負極及び正極の電解質(1M四エチルアンモニウム四フッ化ホウ素/PC)の挙動を含浸、充電、放電状態で調べた。NMRのピークはケミカルシフトおよび線幅に従って細孔内の吸着またはフリーイオンに分類した。容積当り高容量を示す活性炭は充電状態で正負イオンが各々出入りすることを確認した。さらに、充電時には吸着したイオンの緩和時間が固体状態に近い時間へ達する程の移動度の大幅な低下が見られた。 ^{11}B -MQMAS-NMRにより、細孔壁内の電解質の三つの吸着種を認め、その充放電時の変化を明らかにした。

第7章では、本研究の成果を総括した。

論文調査の要旨

現在、自動車の制動エネルギーを電気エネルギーとして貯蔵し、動力として再利用するハイブリッド車が、非常に優れた燃費から急速に拡大している。ここでの電気貯蔵に、ニッケル水素電池とならんで、キャパシタが利用されている。電池とキャパシタは、貯蔵、エネルギー密度、充放電速度、安定性、使用寿命等が対照的である。今後、燃料電池等のコジェネレーション、太陽光発電等の分散電源システムにおける発電と電力需要の時間的ギャップを埋める手段として、電気貯蔵の容量及び効率の大幅拡大が不可避であることから、電気貯蔵デバイスの飛躍的性能向上が期待されている。リチウムイオン電池、金属空気電池の飛躍的改善とならんで、活性炭表面に形成される電気二重層によって、電気を貯蔵する超高容量キャパシタに期待が寄せられている。

キャパシタでは炭素材の役割が大きく、炭素原子の配列、空隙構造を含めて3次元的にかつ微視・巨視的にイメージし、キャパシタにおける炭素表面の役割を正確に理解し、より優れた材料を設計・製造することが成功への道である。本論文では、現時点で炭素科学に求められている炭素の構造と電解質、電解液との相互作用を特に電圧下において正確に理解し、優れた炭素材料を提供するための原理を明らかにした。その主な成果は以下の通りである。

1) マイクロポーラスカーボンナノスフェア(MCNS)を賦活なしで水溶液中、沈殿法によって調製した。MCNSは直径100から300nmのナノ小球で構成され、3次元網目構造を形成し、相互に連結していた。ナノカーボン小球中には多くのミクロポアが、小球間にはメソポアが存在した。こうした構造的特徴から水溶液系キャパシタ電極として、154F/g(サイク

リックボルタンメトリー)の高い静電容量と0.62F/m²の表面積当り静電容量が発現することを示した。

2) 球状光学的異方性炭素を800°Cで前焼成し、NaOHで700°C、1時間、賦活することによって、36F/gに達する大きな有機電解質キャパシタでの静電容量を実現した。得られた活性炭の表面積は500 m²/gでKOH賦活した表面積3000 m²/gの活性炭と同様の重量当りの静電容量が得られ、1g/mlの高電極密度から35F/mlの静電容量が得られた。高容量キャパシタ用炭素の開発指針を示すことができた。

3) さまざまな表面積を持つピッチ由来の活性炭素繊維(ACF)の水溶液キャパシタ電極として評価をした。ACFの平均細孔径をレーザー超偏極 ^{129}Xe -NMRを用いて測定した。その結果700 m²/g以下の中程度の表面積を持つOG5Aと7Aは、平均細孔径がそれぞれ0.9nmと0.8nmで、大きな体積当りの静電容量を示した。このような平均細孔は硫酸の水和直径とほぼ一致していた。一方、1000 m²/g以上の高表面積を持つOG10A、15A、20Aは1.2~1.5nmの平均細孔径を示し、重さ当りの静電容量が大きいにも関わらず、体積当りの静電容量は小さいことを明らかにした。 ^{129}Xe -NMRは短時間に、電気二重層キャパシタ用活性炭を効率的に評価できる手段であることを示した。

4) 一連の活性炭素繊維の静電容量と ^2H -NMRで究明した無機系電解質(H_2SO_4)の吸着量とを比較した。 ^2H -NMRにより、 H_2SO_4 は壁に固定された状態(state 1)、細孔内にトラップされた状態(state 2)、外表面上を自由に移動する状態(state 3)の3種の状態が存在することを見出した。大細孔の壁に吸着した硫酸の分極程度は吸着状態の異なる硫酸間の交換の程度により影響されるため、電気貯蔵効率が低下すると確認した。

5) ^{11}B -solid NMRにより電気二重層キャパシタの負極及び正極の電解質(1M四エチルアンモニウム四フッ化ホウ素/PC)の挙動を含浸、充電、放電状態で調べた。NMRのピークはケミカルシフトおよび線幅に従って細孔内の吸着状態またはフリーイオン状態と同定した。容積当り高容量を示す活性炭は充電状態で正負イオンが各々出入りすることを確認した。さらに、充電時には吸着したイオンの緩和時間は固体状態の値に近づく程の移動度の大幅な低下が見られた。 ^{11}B -MQMAS-NMRにより、細孔壁内の電解質の三つの吸着種を認め、その充放電時の変化を明らかにした。

以上要するに、本論文は新規な沈殿法及び前焼成後薬品賦活法による高容量キャパシタ用炭素の開発指針を示すことができ、その炭素の細孔径を新手法で明ら

かにするとともに、多核 NMR で電気化学的操作下、電解質の挙動を交換反応、吸着強度、イオン出入り、吸着種などの概念で明らかにしたもので、炭素科学、炭素材料工学、電気化学に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) 小野 敬(埼玉県)
 学位記番号 総理工博甲 第507号
 学位授与の日附 平成16年9月30日
 学位論文題目 車載用混成電位型 NO_x センサの開発

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 三浦 則雄
 (副査) " " 寺岡 靖剛
 " " " 山木 準一

論文内容の要旨

自動車からの排出ガスによる大気汚染は年々深刻な問題となっており、なかでも有害性の高い NO_x の低減は、自動車メーカーにとって解決すべき最重要課題の一つである。そのため、NO_x を低減するための排出ガスシステムおよび触媒監視システム等の開発が種々検討されている。また、低濃度の NO_x を検出するための検出装置の実用化、ガスセンサの研究・開発等も活発に行われている。しかしながら、小型、安価で、100ppm 以下の低濃度 NO_x を精度良く検出できる高温作動型 NO_x センサは、現在のところ実用化されていない。

そこで本研究では、小型、安価で、低濃度 NO_x を精度良く検出できる固体電解質 NO_x センサを設計、開発するとともに、車載用センサとしての実用化の可能性について種々の検討を行った。

第1章では、NO_x ガスが健康・環境に与える影響、自動車排出ガス規制の動向、排出ガスを低減させるためのシステム、実用化されている NO_x 検出装置や最近の NO_x センサの研究例について概説するとともに、本研究の目的と構成を述べた。

第2章では、固体電解質基板に酸素イオン伝導体であるイットリア安定化ジルコニア(YSZ)を用い、検出電極に5種類の金属酸化物を用いた NO_x 検知セルを作製して検知特性の評価を行い、低濃度 NO_x 検知の可能性について検討した。また、分極特性に基づいて検知セルの応答機構について検討を行った。さらに、NO_x センサを車載用センサとして実用化するために重要な基本特性についても調べた。具体的には、Cr₂O₃、NiCr₂O₄、CoCr₂O₄、ZnCr₂O₄及び FeCr₂O₄の5種類

の NO_x 検知電極材料について検討したところ、いずれも混成電位に基づく応答を示すことが明らかになった。また、これらの中で特に Cr₂O₃ を検知電極に用いた NO_x 検知セルが、600°C の作動温度で 10ppm の NO_x に対しても高い出力が得られたため、車載用センサとしての検知電極に適していることが確かめられた。ただし、この検知電極を用いた検知セルにおいても、車載用として実用化するためには、(1)トータル NO_x の検知、(2)還元性ガスの干渉対策、(3)酸素濃度依存性の改善、(4)温度特性の改善、(5)応答特性の向上などの課題を解決する必要があることがわかった。

第3章では、NO と NO₂ とが混在する雰囲気においてもトータル NO_x の検出ができ、還元性ガスに対する干渉が小さい積層構造を有する混成電位型 NO_x センサを新たに提案した。また、この新規提案の積層型 NO_x センサを作製し、モデルガスにより検知コンセプトの検証を行った。さらに、ストイキエンジンをを用いたエンジン排出ガスによる試験を行い、車載用センサとしての適用の可能性について検討を行った。モデルガスによる評価により、本実験で作製した積層型の NO_x センサは、被検ガス中のトータル NO_x 濃度の検出が可能であることが検証された。また、10ppm 以下の低濃度 NO_x の検出も可能であることがわかった。さらに、ガス応答性も車載用センサとして適用可能なレベルであることを確認した。一方、エンジンベンチを用いた評価試験では、ストイキ領域(空燃比が等量点近傍)での車速ステップ試験、加減速サイクル試験において、センサ出力と NO_x 分析計に基づく濃度は良い相関が得られ、エンジン排出ガスにおいても NO_x の検出が可能であることを検証した。ただし、炭化水素(HC)やCO等の還元性ガスに対する干渉がまだ大きいことが明らかになった。以上の結果から、本実験で作製した積層構造を有する混成電位型 NO_x センサは、還元性ガスに対する干渉をさらに改善すれば、低濃度のトータル NO_x を検出できる車載用センサとして適用可能であることが確認された。

第4章では、第3章で明らかになった還元性ガスの干渉を改善するために、積層構造の混成電位型 NO_x センサに、還元性ガスを酸化・無害化するための酸化触媒電極を新たに付加することを試みた。ここでは、Pt 単独、または Pt をベースとして Rh, Pd, Ru をそれぞれ 5wt% 添加した合金を用いた4種類のチューブ型のポンピングセルを作製し、優れた酸化触媒電極材料の探索を行った。その結果、Pt 単独の酸化触媒電極が最も酸化触媒能が高いことがわかった。さらに、電極の多孔度が酸化触媒性能に与える影響を調べるために、Pt ペースト中に 10~30vol.% の樹脂を添加した電極を作製し、その効果を調べた。その結果、Pt ペース

トに 20vol.%の樹脂を添加した酸化触媒電極が、最も酸化能に優れていることがわかった。20vol.%の樹脂を添加したこの酸化触媒電極では、他の電極材料に比べて三相界面の反応サイト密度が高いために酸化触媒活性が高いことが、複素インピーダンス解析と SEM による形態観察から明らかになった。以上の結果に基づき、酸化触媒能が最も高い 20vol.%の樹脂を添加した Pt ペーストを酸化触媒電極材料として用いて、積層型 NO_x センサを作製し、検知性能の評価を行った。その結果、このセンサでは、10ppm 以下のトータル NO_x も検出可能なことが確認された。また、プロパンおよび CO に対する酸化・無害化効果を調べたところ、プロパンは 3000ppm、CO では 1vol.%の濃度まで NO_x と共存しても、NO_x 感度に対する干渉がほとんど見られないことがわかった。これらの結果から、本実験で作製した酸化触媒電極を付加した積層型 NO_x センサは、A/F が 14 以下の燃料リッチ雰囲気においても、10ppm 以下の低濃度 NO_x を精度良く検出できることが確かめられた。

第 5 章では、本研究により得られた結果について総括するとともに、今後の展望について述べた。

論文調査の要旨

自動車からの排出ガスによる大気汚染は年々深刻な問題となっており、なかでも有害性の高い NO_x の低減は、自動車メーカーにとって解決すべき最重要課題の一つである。そのため、NO_x を低減するための排出ガスシステムおよび触媒監視システム等の開発が種々検討されている。また、低濃度の NO_x を検出するための検出装置の実用化、ガスセンサの研究・開発等も活発に行われている。しかしながら、小型、安価で、100ppm 以下の低濃度 NO_x を精度良く検出できる高温作動型ガスセンサは、現在のところ実用化されていない。

本研究では、小型、安価で、低濃度 NO_x を精度良く検出できる固体電解質 NO_x センサを設計、開発するとともに、車載用センサとしての実用化の可能性について種々の検討を行ったものである。本論文で得られた主な成果は以下の通りである。

1. 固体電解質基板に酸素イオン導電体であるイットリア安定化ジルコニアを用い、検知電極に 5 種類の金属酸化物を用いた NO_x 検知セルを作製して検知特性の評価を行い、低濃度 NO_x 検知の可能性について検討した。また、分極特性に基づいて検知セルの応答機構について検討を行うとともに、この NO_x センサを車載用センサとして実用化するための基本特性についても調べている。具体的には、Cr₂O₃、NiCr₂O₄、CoCr₂O₄、ZnCr₂O₄ 及び FeCr₂O₄ の 5 種

類のクロム系酸化物の NO_x 検知電極材料について検討し、いずれも混成電位に基づく応答を示すことを明らかにしている。また、これらの中で特に Cr₂O₃ を検知電極に用いた検知セルが、600°Cの作動温度で 10ppm の NO_x に対しても高い出力が得られたため、車載用センサとしての検知電極に適していることを確かめている。ただし、この検知電極を用いた検知セルにおいても、車載用として実用化するためには、①トータル NO_x の検知、②還元性ガスの干渉対策、③酸素濃度依存性の改善、④温度特性の改善、⑤応答速度の向上などの課題を解決する必要があることを明確にしている。

2. 上記の検討結果を踏まえて、NO と NO₂ とが混在する雰囲気においてもトータル NO_x の検出が可能で、しかも還元性ガスに対する干渉を低減するために、積層構造を有する混成電位型 NO_x センサを新たに提案している。この新規提案の積層型 NO_x センサを作製し、モデルガスを用いた特性評価により検知コンセプトの検証を行うとともに、実際のストイキエンジンからの排出ガスによる試験を行い、車載用センサとしての適用の可能性について検討している。その結果、積層型 NO_x センサは、被検ガス中のトータル NO_x 濃度の検出が可能であり、10ppm 以下の低濃度 NO_x の検出も可能なことを明らかにしている。さらに、ガス応答性も車載用センサとして適用可能なレベルであることを確認している。一方、エンジンベンチを用いた評価試験では、ストイキ領域（空燃比が等量点近傍）での車速ステップ試験、加減速サイクル試験において、センサ出力と NO_x 分析計に基づく濃度は良い相関が得られ、実際のエンジン排出ガス中でもトータル NO_x の検出が可能であることを検証している。ただし、炭化水素や一酸化炭素等の還元性ガスに対する干渉がまだ大きいことも明らかにしている。

3. 上記の検討結果より明らかになった積層型センサにおける還元性ガスによる干渉を改善するために、還元性ガスを酸化・無害化するための酸化触媒電極を素子内に新たに付加することを試みている。すなわち、Pt 単独、または Pt をベースとして Rh、Pd、Ru をそれぞれ 5wt% 固溶した貴金属を酸化触媒電極材料として用いることにより、チューブ型のポンピングセルを作製して検討した結果、Pt 単独の酸化触媒電極が最も高い酸化触媒能を示すことを見出している。さらに、電極の多孔度が酸化触媒性能に与える影響を調べるために、Pt ペースト中に樹脂を添加したところ、20vol.% 添加の場合が最も酸化能に優れていることを明らかにしている。以上の結果に基づき、酸化触媒能が最も高い 20vol.% の樹脂を添

加した Pt ペーストを酸化触媒電極として用いた積層型 NOx センサを作製し、検知性能の評価を行っている。その結果、このセンサでは、10ppm 以下のトータル NOx の検出が可能であると同時に、プロパンでは 3000ppm まで、一酸化炭素では 1vol.% まで NOx と共存しても、NOx 感度に対する干渉がほとんど見られないことを明らかにしている。これらの結果から、上記の酸化触媒電極を付加した積層型 NOx センサでは、空燃比が 14 以下の燃料リッチ雰囲気においても、10ppm 以下の低濃度のトータル NOx を精度良く検出できることを検証している。

以上要するに本論文は、小型、安価で、低濃度 NOx を精度良く検出できる固体電解質ベースの混成電位型 NOx センサを設計、開発し、車載用センサとして実用化の可能性が高いことを示したもので、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) 森 芳孝(福岡県)
 学位記番号 総理工博甲 第508号
 学位授与の日付 平成16年9月30日
 学位論文題目 Study on light-ion helicon plasma production with high-density in non-uniform magnetic field
 (非一様磁場中における高密度軽イオンヘリコンプラズマ生成に関する研究)

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 中島 秀紀
 (副査) " " 河合 良信
 " " " 間瀬 淳

論文内容の要旨

ヘリコンプラズマ放電は、外部磁場中における誘導結合的な波動吸収により維持され、高いイオン化率において、高密度プラズマ ($\sim 10^{19} \text{m}^{-3}$) が得られる。1980年代より、プラズマプロセスにおける産業界からの高性能なプラズマ源の要望及び高効率プラズマ生成の物理的メカニズム解明のために、実験的及び理論的両面からヘリコン波プラズマの研究が続けられている。近年では、プロセス分野のみならず核融合基礎実験及び宇宙プラズマ模擬実験装置等への応用が広がりつつある。しかしながら、従来のヘリコン波の研究は、基礎研究を意識した、比較的一様な磁場形状さらにアルゴンに代表される重いイオン種での実験が主であった。軽いイオン、特に水素においては、ヘリコン放電は、

磁場形状及び強度に非常に敏感であり、最近まで、高密度水素ヘリコンプラズマを維持することは困難とされてきた。一方、非一様磁場を形成できる Mini-RFTF 実験装置は、磁場形状を調整することにより、高密度 ($\sim 10^{19} \text{m}^{-3}$) 水素ヘリコンプラズマを維持することに成功している。軽いイオン種を用いた非一様磁場形状におけるヘリコン波放電プラズマ源は、高速プラズマ流を生成できることより、イオンサイクロトロン加熱と組み合わせたプラズマ推進(推力可変磁気プラズマロケット: VASIMR)への適用が考えられている。非一様磁場におけるヘリコン波放電の振る舞いと、軽いイオン種における高密度プラズマ維持の最適化は、VASIMR に代表される将来のプラズマ推進や核融合実験で使用するアンテナ及びダイバータなどの試験で求められる強固な高密度プラズマ源の開発に繋がるものである。

本論文では、軽イオンヘリコン放電における非一様磁場の役割について、実験及び数値解析の研究結果について報告する。

以下に各章の概要を述べる。

第1章では、現在にいたるヘリコン波放電の歴史を概観し、ヘリコン波プラズマ源の応用について、プラズマ推進に関連した研究を中心に述べた後、それらの応用を考えた場合、未解決な点を指摘することにより本研究の意義を述べる。

第2章では、プラズマ分散関係に焦点を絞り、ヘリコン波プラズマの理論的取り扱いについて述べる。

第3章では、非一様磁場ヘリコン波プラズマ生成装置(Mini-RFTF)及び計測装置について概要を述べる。

第4章では、プラズマ波動輸送解析コード(EMIR3)について概要を述べた後、Mini-RFTF における実験と数値解析との比較について述べる。その結果、輸送計算を含めた数値解析により、電力吸収及びプラズマ生成の定性的な一致が確認された。測定で得られたプラズマ密度分布において電磁波解析を行ったところ、Mini-RFTF 実験装置における高密度プラズマ生成は、主にヘリコン波の衝突減衰で維持されていることが確認できた。

第5章では、非一様磁場における高密度水素ヘリコンプラズマの実験結果について述べる。高密度 ($\sim 10^{19} \text{m}^{-3}$) 水素プラズマが、従来関連性の指摘されてきた低減混成共鳴の有無に関係なく維持され、いくつかのモードがプラズマ維持に寄与していることが波動計測より示唆された。プラズマ密度の磁場強度依存性は、アンテナ長で限定される波長が、低域混成周波数より低い周波数領域においては、径方向固有モードの基本モードへ結合し、一方高い周波数領域では、高次モードへ結合することで説明できる。

第6章では、ヘリコンプラズマにおける密度上昇に対する非一様磁場の影響を調べた実験について報告する。ここでは、密度 10^{19}m^{-3} を超える水素及びヘリウムプラズマ放電は、磁場強度のみならず磁場形状に強く依存することが示された。磁場強度が下流にしたがって強くなるような磁場形状において、磁場強度を変化させていくと、密度が最大になる領域が2箇所確認された。装置上流と下流におけるプラズマ計測の結果、低磁場側において密度が最大になる第1の領域では、アンテナ近傍におけるプラズマ生成が増大したためであると考えられる。第2の領域では、水素の場合、急激にこの点を過ぎると密度が減少したが、ヘリウムるときには、徐々に減少していった。これは、この領域における高密度プラズマに至るための電力閾値の違いによるものであると考えられる。

第7章では、第6章で述べた実験結果を踏まえ、アンテナ近傍のプラズマ生成領域における磁場形状の影響について調べた実験結果について述べる。その結果、強い磁場勾配がある場合は、比較的緩やかな勾配の場合と比較して、高密度ヘリコン波放電に至るプラズマ密度の入力電力依存性が緩やかであり、明らかな高密度モードへの遷移は存在しなかった。径方向、及び軸方向のプラズマ密度分布を測定した結果、アンテナ近傍の磁場形状が下流方向へ発散している場合では、入射電力を増大させると、プラズマ生成領域が下流側に移動することが確認された。この結果、プラズマ生成領域における磁場形状は下流領域におけるプラズマ維持に強い影響を与えることが明らかとなり、アンテナ領域から離れた位置でのプラズマ密度分布の調整へ応用できることが期待される。

第8章では、研究の総括と今後の課題について述べる。

論文調査の要旨

現在、高周波放電について、プラズマプロセスや核融合分野等において盛んに研究がなされている。中でも、外部磁場を印加することにより維持されるヘリコン波放電は、高いイオン化効率でプラズマが生成されることより、高温プラズマ基礎実験及び宇宙プラズマ模擬実験装置等への応用が広がりつつある。しかしながら、従来のヘリコン波放電の研究は、比較的一様な磁場配位を対象にしており、さらにアルゴンに代表される比較的質量数の大きいガス種を主に取り扱っていた。勾配の強い磁場形状、そして水素に代表される軽いイオンに対するヘリコン波放電プラズマの研究は、核融合工学分野などで重要であるにもかかわらずあまり行われていない。特に、水素においては、他のガス種で得られている様な高いプラズマ密度を維持するこ

とが困難であった。

近年、NASAにおいて推力可変磁気プラズマロケット(VASIMR)の開発が計画され、それに伴い、軽いイオン種そして強い磁場勾配でのヘリコンプラズマの最適化が求められている。

本論文は、軽イオンヘリコン波放電における非一様磁場の役割を明らかにするために、実験及び数値解析を行ったものであり、以下の成果を得ている。

- (1) 先ず、電子密度が 10^{19}m^{-3} を超える水素ヘリコンプラズマの生成が可能であることを見出し、低域混成共鳴磁場よりも高い磁場領域においても高密度水素ヘリコンプラズマが維持されることを明らかにしている。さらに、励起された波動を計測することにより、径方向の複数の固有モードがプラズマ維持に寄与している可能性を示している。具体的には、低域混成共鳴磁場より低い磁場強度では、径方向の高次モードが励起され、高い磁場強度では、基本モードが励起されることで計測結果を説明している。
- (2) ヘリコンプラズマにおける密度上昇に対する非一様磁場の影響を調べた実験について報告している。そこでは、電子密度 10^{19}m^{-3} を超える水素及びヘリウムヘリコン波放電は、磁場強度のみならず磁場形状に強く依存することを明らかにしている。すなわち、磁場強度が下流にしたがって強くなるような磁場形状において、磁場強度を変化させていくと、密度が最大になる領域が2箇所存在することを観測している。装置上流と下流におけるプラズマ密度分布の計測結果から、低磁場側の第1領域で密度が最大になるのは、アンテナ近傍におけるプラズマ生成が増大したためであると説明している。一方、高磁場側の第2領域では、水素の場合、急激にこの点を過ぎると密度が減少したが、ヘリウムるときには、徐々に減少したという結果を得ている。これは、この領域における高密度プラズマ達成のための電力閾値の違いによるものであると説明している。
- (3) さらに、アンテナ近傍のプラズマ生成領域における磁場形状の影響について詳細に調べている。その結果、強い磁場勾配がある場合は、比較的緩やかな勾配の場合と比較して、ヘリコン波放電に至るプラズマ密度の入力電力依存性が緩やかであり、高密度モードへのジャンプが存在しなかったことを観測している。径方向、及び軸方向のプラズマ密度分布を測定した結果、アンテナ近傍の磁場形状が下流方向へ発散している場合では、プラズマ生成領域が下流側に移動することを見出している。すなわち、プラズマ生成領域における磁場形状は下流領域におけるプラズマ維持に強い影響を与えるので、アンテナ領域から離れた位置でのプラズマ密度分布を調整できる

ことを指摘している。

以上要するに、本論文は高密度水素ヘリコンプラズマの生成に成功するとともに、水素及びヘリウムヘリコン波放電における非一様磁場の役割を明確にし、その結果は、現在 NASA において開発が進められている VASIMR 計画の進展へ貢献するものであり、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) クワット トリヤナ (インドネシア)
 学位記番号 総理工博甲 第509号
 学位授与の日付 平成16年11月22日
 学位論文題目 Heterojunction organic photovoltaic devices based on phthalocyanine and perylene (フタロシアニン及びペリレンからなるヘテロ接合型有機光電変換素子に関する研究)

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 筒井 哲夫
 (副査) " " 山木 準一
 " " " 森 章
 " " 助教授 藤田 克彦

論文内容の要旨

A systematic study on the heterojunction (HJ) organic photovoltaic devices based on a perylene derivative (PTCBI) and a phthalocyanine derivative (CuPc) is presented in this thesis. To improve the device performance in single-HJ devices, the thicknesses of organic layers and an active layer composition were optimized without changing the total thickness of the device. Furthermore, the concept of improvement founded in the preceding single-HJ device was implemented in the tandem (dual-HJ and triple-HJ) devices.

Concerning single-HJ devices, two different deposition orders have been studied which was correlated with the device polarity and the favorable top electrode materials. The insertion effect of another perylene derivative (PTCDI) was investigated by varying locations of this layer. It was found that the best device performance can be achieved by inserting the active layer between two PTCBI layers. The benefits of this structure are: the

exciton dissociation site is at the CuPC/PTCBI layer, an ohmic contact is established between top an electrode and a buffer PTCBI layer, and finally, the absorption coefficient of photons was improved by the active layer. Altogether, this structure is well suited for improving the device performance.

The dual-HJ devices were fabricated by stacking two HJ cells in series with an ultra thin metal layer in between as an internal floating electrode (IFE). The device polarity and the favorable top electrode material were well correlated to those of the corresponding single-HJ device. The open circuit voltage (V_{oc}) of the dual-HJ devices was found to be twice higher than that of the single-HJ device when the appropriate IFE was chosen. However, an insertion of an active layer, either in the front or in the back cell (based on sequence from the ITO electrode) gave little change on the photovoltaic properties. On the other hand, the optimum device was obtained by adjusting the layer thickness of PTCBI layer in the front HJ cell and also by decreasing the layer thickness of a buffer layer, PEDOT. It should be attributed to the more balanced photocurrent and the more reduced series resistance.

Concerning triple-HJ device that was formed by stacking three HJ cells in series with ultra thin metal layers in between as IFEs, it has also been clarified that the device polarity and the favorable top electrode of triple-HJ devices also agreed well to those of the single-HJ device. About three times higher V_{oc} was observed in the triple-HJ devices with appropriate IFE. In other cases, the total V_{oc} of the devices was drastically decreased. It might be attributed to lack in the Fermi level alignment between two HJ cells. When a material for IFE other than the top electrode material was chosen, the V_{oc} was also decreased.

In addition, a significant improvement can be achieved by optimizing the combination of layer thickness of organic layers and by inserting an active layer either in the middle HJ cell or in the back HJ cell (based on sequence counted from the ITO electrode). The improvement of tandem HJ devices was found to be achieved by balancing the photocurrent at each HJ cell with optimizing the light absorption, series resistance, and the energy level alignment at the interface.

論文調査の要旨

エネルギー源としての太陽光を低コストで活用するためには、作製プロセスが安価で大面積化が容易である有機光電変換素子が有力な候補である。この高効率化をはかるためには材料や素子構造の最適化、それに先立つ動作原理の理解が欠かせない。p型有機半導体、n型有機半導体を積層したヘテロ接合型有機光電変換素子は動作原理がもっともよく調べられており、ヘテロ接合を積層したタンデム型素子による高効率化が可能であることなど利点が多い。本論文では、ヘテロ接合型有機光電変換素子にn型有機半導体としてペリレン誘導体をp型有機半導体としてフタロシアニン誘導体を使用して、材料選択や積層構造の探索を行い、高効率化のための指針を明らかにすることに取り組んでいる。

本論文で得られた成果は以下の通りである。

- (1) 乾式法（真空蒸着法）によるヘテロ接合型有機光電変換素子について、電極材料並びに有機半導体の種類とそれらの積層順序などの素子構造と、光電変換特性の相関を調べ、素子の極性は有機層の積層順序によって決定されること、上部電極金属は直接接触する有機材料のHOMO準位、LUMO準位に応じて良好な接合が得られるよう選択すべきこと、有機半導体/金属電極の良好な接合を考慮する場合には、エネルギー準位だけでなく有機材料の結晶性やぬれ性などを含む材料同士の適合性を総合的に考慮することが欠かせないことを明らかにしている。
- (2) 単一のヘテロ接合面を持つシングルヘテロ接合型素子について、n型半導体として3種のペリレン誘導体（3,4,9,10-perylenetetracarboxylic bis-benzimidazole (PTCBI), 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide (PTCDI), 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic dianhydride (PTCDA))を使用して、種類と積層順を変えた素子を作製し、PTCBI/PTCDIの積層を採用することで光電変換特性が顕著に向上することを見出した。これは材料の吸光係数、p型材料との吸収スペクトルとの相補性、ペリレン誘導体同士のエネルギー準位配置、金属電極との相性などを総合して説明されることを明らかにしている。
- (3) ヘテロ接合面を2個積層したダブルヘテロ接合型素子について、積層膜の間に適切な金属材料による数nmの内部電極(IFE)を挟み込むことで、開放端電圧が約2倍に向上し、光電変換効率も顕著に向上することを明らかにした。また、膜厚の最適化によりさらなる向上が可能であること、シングルヘテロ接合型素子で得た材料選択則はある程度、ダブルヘテ

ロ接合型素子においても適用可能だが、各接合での光電流のバランスを取ることを主眼に置いた構造選択がより効果的であることを示した。

- (4) ヘテロ接合面を3個持つトリプルヘテロ接合型素子についても、全ての積層膜の間に適切な金属材料によるIFEを挟み込むことで、開放端電圧を約3倍に向上させることに成功している。しかし、各層での光電流バランスを取ることは非常に難しく、シングルヘテロ接合型素子で得られた材料構造選択則を直接適用することは困難であるとしている。さらに各層での光電流バランスをとるために、各層での吸収極大波長をずらし、前面層での吸収の影響低減させるなどの工夫により、ダブルヘテロ接合型素子の光電変換効率には及ばないものの、トリプルヘテロ接合型素子における変換効率の向上を達成している以上要するに本論文は、ヘテロ接合型有機光電変換素子、特にダブル及びトリプルヘテロ接合型素子について、素子の高効率化の指針として有機材料の選択や素子構造の最適化の考え方を提示しており、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) 桂木 洋光(福岡県)
 学位記番号 総理工博乙 第346号
 学位授与の日付 平成16年9月30日
 学位論文題目 Multiscaling analysis on rough surfaces and critical fragmentation
 (荒れた界面および臨界破砕における多重スケール解析)

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 本庄 春雄
 (副査) " " 友清 芳二
 " " 及川 正行
 " " 中西 秀
 " " 助教授 坂口 英継

論文内容の要旨

自然界において普遍的に存在する「べき分布」や自己相似なパターンなどのスケールリング特性は、フラクタルの概念の登場によりにわかには脚光を浴びることとなり、その物理的機構の理解は長足の進歩を遂げている。とくにフラクタル次元を用いた解析手法はここ数十年のうちに急速に発展し、相似次元で特徴づけられる自己相似フラクタル、ハースト指数で特徴づけられ

る自己アフィンフラクタル、関数に拡張されたフラクタル次元によって特徴づけられる多重フラクタル構造など、いくつかの明確で有用な特性を定義する解析手法として定着した。しかしながら、フラクタルパターンの自己相似性の起源、べき分布を生み出す物理的機構などについては未だ明らかにされていない部分も多い。自己組織化臨界現象、Tsallis 統計理論など、いくつかの提案がなされているが、その普遍性や適用可能な範囲は必ずしも明確にはされていない。このような状況を鑑み、多重フラクタルの概念をより一般化した多重スケーリング解析法についての基礎的な研究を本論文では展開している。多重スケーリング解析の有用性を検証するため、解析手法の開発、観測データ解析、数値計算モデルの解析、および実験データ解析のそれぞれを行った。具体的には、山並み、紙の緩やかな燃焼界面、バクテリアコロニーの成長界面などにみられる自己アフィン界面に対して多重スケーリング解析を適用し、そのスケーリング指数の挙動により、データやモデルを分類することが可能であることを明らかにした。また、べき分布を示す典型的な例である脆性固体の衝撃破砕における破片の質量分布について、その臨界挙動を多重スケーリング解析の観点から議論し、いくつかの数値計算による予言の妥当性と単純な二項分枝過程モデルによる説明の可能性について考察を行った。本論文はこれらの成果をまとめたもので、6章から構成されている。

第1章では、本論文全体に通じる研究背景や動機、ならびに本論文の構成について述べた。

第2章では、以降の議論において必要となる基礎理論として、相転移と臨界現象、フラクタル、荒れた成長界面現象、破砕現象、多重フラクタルなどの項目について基礎的事項をまとめて記述した。

第3章では、エントロピースペクトル解析の自己アフィンフラクタルへの応用について論じた。エントロピースペクトル解析は、時間発展して成長するパターンなどの現象の動的な性質を記述する解析法として開発されており、従来はカオスダイナミクスや自己相似フラクタルに応用されていた。本論文では、この手法を自己アフィンフラクタルへ適用することにより、自己アフィンフラクタルにおけるエントロピースペクトルが多重アフィン解析法と同等であることを示した。また、フラクタル次元（ボックス次元およびディバイダ次元）と q 次ハースト指数の関係についても解析的に導いた。続いて、非整数ブラウン運動の軌跡および飛驒山脈の山並み曲線が多重アフィン性を伴わず、エントロピースペクトルが点スペクトルとなることを明らかにした。このことは、非整数ブラウン運動の軌跡および山並み曲線の複雑さが、本質的に異なるハース

ト指数を生起する物理機構の混合によってできたものではないことを表している。

第4章では、 q 次粗さ指数および q 次成長指数を用いて成長する荒れた界面の数値計算モデルの解析を行った。とくに、BDP (Ballistic Deposition with Power-law distributed noise) モデルおよび KPZQ (KPZ growth with Quenched disorder) モデルの2つの数値計算モデルについて解析を行った。その結果、BDP モデルが多重スケーリング特性を示し、KPZQ モデルが単スケーリング特性を示すことを解明した。また、これらの特性が実効的ノイズのサイズ分布の分布型と関係があることを明らかにした (BDP モデルはべき分布型に従い、KPZQ モデルでは指数分布型を示した)。BDP モデルにおいては、 q 次成長指数の振る舞いの漸近形を次元解析により求め、数値計算の結果と一致することを確認した。また、べき分布に従う大振幅のノイズの影響により、本来 BD モデルが従う KPZ ユニバーサリティが満たされなくなっていくことを明らかにした。一方で、KPZQ モデルについては q 次成長指数の値が計測法に依存することを示し、これが界面の成長経路の粗さと関連があることを確かめた。

第5章では、脆性固体の破砕-非破砕転移点近傍の臨界挙動についての実験的研究の報告を行った。一様な衝撃による2次元脆性破砕の低衝撃エネルギー領域の挙動に特に注目し、実験系としては、ガラス管の上端におもりを落として破砕するという極めて単純なものを採用した。まず、破砕-非破砕転移がパーコレーション転移のスケーリング則を満たす臨界指数を持つと数値計算によって予言されていることについて、実験的に検証した。その結果、予言には反し、実験により得られた臨界指数はパーコレーション転移のスケーリング則とは明確に矛盾するという結果を得た。これは破砕転移のユニバーサリティクラスがパーコレーション転移のそれとは異なることを意味している。一方で、破砕の状態を表わす擬コントロールパラメータとしてマルチプリシティを導入し、破砕後の破片の重み付き平均質量がこのマルチプリシティによりスケーリングされることを発見した。また、比較的高い衝撃エネルギーにより十分に破砕されたサンプルの破片質量の累積個数分布が、このスケーリング指数を用いたスケーリング関数により統一的に記述できることを明らかにした。続いて、平均質量の重み付けに破片質量分布の高次モーメントを用い、多重スケーリング特性について調べた。その結果、得られたスケーリング指数が非自明な次数依存性を示し、この特性が単純な二項分枝過程モデルにより説明可能であることを示した。このモデルは多重フラクタルを示す最も簡単なものの一つ

であり、乱流の渦エネルギーカスケードの実験においてもその多重フラクタル性を良く記述することが知られている(多重フラクタル p モデル). しかしながら、このモデルでは破片質量の累積個数分布が、比較的高い衝撃エネルギー領域でべき分布となることを説明することができないので、いくつかの改良を試み、スケールリング特性の比較検討を行った。

第6章では、以上の結果をふまえ、多重スケールリング解析法によって様々なスケールリング現象のより深い理解が可能であることをまとめ、本論文の成果を総括した。

論文調査の要旨

非線形・非平衡系において、スケール不変性をもつべき分布は非常に頻繁に観測される。地震や乱流の統計則、さまざまな系で観測されるフラクタルパターン、生体に心地よいとされる $1/f$ ノイズ、果ては株価の変動に至るまで、その枚挙に暇はない。しかしながらこれらの現象のほとんどにおいて、べき分布が現れる物理的起源は明らかにされていない。近年では、一口にべき分布と言ってもその機構は統一的なものではなく、様々なクラスに分類され、それぞれに適切なモデルを構築する必要があると考えられている。そのような観点に立脚した場合に、現象を詳細に検討するための解析手法の開発が重要となる。本研究では、多重フラクタルの概念を基礎として、荒れた成長界面現象、脆性固体の破砕現象のそれぞれに多重スケールリング解析を行っている。この2つの現象は非常にシンプルでありながら高い普遍性を持つことが知られており、非平衡統計物理学の研究対象としても主要なものである。これらの現象の解析を通し、多重スケールリング解析法の有効性、それぞれの現象の物理的機構の詳細を明らかにしている。

得られた成果をまとめると、以下の通りである。

- (1) エントロピースペクトル解析の独自の手法を考案して自己アフィンフラクタルへ適応し、この手法が多重アフィン解析法と同等であることを明らかにしている。また、フラクタル次元と q 次のハースト指数の関係式も解析的に導出している。これらの結果を実際の現象に適用し、山並み曲線と非整数ブラウン運動の軌跡は点スペクトルであること、株価指数の変動は多重スペクトルとなることを見出し、現象を示す複数のメカニズム(ハースト指数)の存在が多重スペクトルの原因であることなどの物理的意味を明らかにしている。
- (2) 荒れた界面の動力学を議論するにあたって用いられる粗さ指数と成長指数を q 次に拡張して、KPZQ(KPZ growth with Quenched disorder)モデル

と BDP(Ballistic Deposition with Power-law distributed noise)モデルについて数値解析を行っている。その結果、KPZQ モデルは単スケールリングを示し、 q 次成長指数の値は成長経路の粗さで求められた場合と異なり、測定方法に依存することを明らかにしている。また、BDP モデルが多重スケールリングを示すことを明らかにし、 q 次成長指数の漸近形を次元解析から求めて数値実験の結果と一致することを明らかにしている。一方、べき分布ノイズの指数を小さくしていくと、BD モデルが持っている KPZ ユニヴァーサルリティが壊れることを明らかにしている。

- (3) ガラスを用いて脆性固体の破砕-非破砕転移点近傍の臨界挙動の実験を行い、臨界指数がパーコレーションスケールリング則を満たさず、マルチプリシティという概念を導入することによりスケールリングされることを発見している。また、高い衝撃エネルギー領域において、この指数を用いたスケールリング関数で破片質量の累積個数分布が統一的に記述できることも明らかにしている。さらに、破片質量分布の高次モーメントから多重スケールリング特性を調べ、その振る舞いが二項分枝過程モデルと一致することを明らかにし、多重フラクタルを示す乱流の渦エネルギーのカスケード現象との類似性について明らかにしている。

以上要するに、本論文は荒れた界面や破砕現象に関して、解析手法の開発、山並み観測データの解析、数値実験や破砕実験データの解析などを行うことにより、多重フラクタルの概念や、さらにそれを一般化した多重スケールリング特性についての基礎的な知見を明らかにしており、非線形・非平衡系の統計力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) 坪山 明(神奈川県)
 学位記番号 総理工博乙 第347号
 学位授与の日附 平成16年9月30日
 学位論文題目 赤色発光イリジウム錯体の分子設計と発光特性に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 又 賀 駿太郎
 (副査) " " 永 島 英 夫
 " " " 筒 井 哲 夫

論文内容の要旨

最近、燐光発光性金属錯体を用いた有機 Light Emitting Diode(LED)素子が開発され、発光材料とし

て金属錯体の応用研究が盛んに行われている。中心に重金属を持つ金属錯体では、光物理過程において、スピン禁制遷移である燐光発光や項間交差が大きな役割を果たす。その結果、金属錯体は有機化合物には見られない特有の光物理特性を示し、金属と配位子を適切に選択し組み合わせることでさまざまな興味のある発光物性や光機能を発現させることができる。高効率の燐光発光性金属錯体を開発するためには、金属錯体の励起状態の性質や発光過程を詳細に理解することが不可欠であるが、その発光過程は必ずしも十分に理解されているわけではない。

本論文は、これまで困難とされてきた高効率赤色燐光発光を達成するための分子設計指針を得ることを目的として、単核及び2核のシクロメタル化イリジウム錯体を設計・合成し、その発光特性を検討した結果をまとめたものである。

第1章は緒論であり、シクロメタル化金属錯体の光物理特性に関する研究の現状、その応用研究として期待されるエレクトロルミネセンスの歴史と現在の研究動向、及び本研究の目的と意義について述べた。

第2章では、赤色発光単核シクロメタル化イリジウム錯体の分子設計、合成、発光特性について検討した結果をまとめた。配位子の設計にあたっては、分子軌道法による HOMO/LUMO 準位シミュレーションを取り入れ、(a)拡張 π 共役系、(b)置換基効果、(c)低い LUMO 準位を設計指針とした。これに基づいて合成した新規な配位子を単核シクロメタル化錯体構造に導入して、種々の赤色単核シクロメタル化発光イリジウム錯体を得た。それらの錯体の発光・吸収スペクトル、発光寿命、発光の溶媒効果などを詳細に検討して、それぞれの錯体の最低三重項励起状態を帰属し、高効率赤色発光イリジウム錯体の設計指針を明確にすることができた。なかでも MLCT 性最低励起状態を持つ Ir(aryl-isoquinoline)₃ 類は高い燐光発光収率(0.17-0.26)で赤色発光を示すことを明らかにし、従来困難であった高燐光発光収率(0.26)と純赤発光($\lambda_{\max} = 620\text{nm}$)を同時に達成する単核シクロメタル化錯体 Ir(2-phenylisoquinoline)₃ を創成することができた。

第3章では、(a)中心架橋配位子共役系の拡張、(b)剛直性の向上、(c)局在化している励起状態の電子の立体的な保護などが期待できる2核金属錯体の構造に着目し、1,4-bis(pyridine-2-yl)benzene[以下BPBと略す]および2-phenylpyridine[以下ppyと略す]をそれぞれ中心および周辺配位子とする赤色発光性2核シクロメタル化イリジウム錯体(ppy)₂Ir(μ -BPB)Ir(ppy)₂を設計・合成し、その発光特性について検討した。(ppy)₂Ir(μ -BPB)Ir(ppy)₂は、高い発光収率($\Phi_p = 0.04$)と深赤色発光($\lambda_{\max} = 665\text{nm}$)を示し、発光ピークは、

対応する単量体構造の Ir(ppy)₃ のそれに比べて、151nm の顕著な長波長シフトを示した。(ppy)₂Ir(μ -BPB)Ir(ppy)₂ は固体粉末状態においても強く発光し、濃度消光の原因となる分子間相互作用が抑制されたことが示された。また、密度汎関数法による計算結果は、(ppy)₂Ir(μ -BPB)Ir(ppy)₂ 励起状態が中心架橋配位子BPB周辺に局在化していることを示し、実験事実と良く一致した。

第4章では、第2章で合成した単核シクロメタル化イリジウム錯体錯体を発光ドーパントに用いた有機LED素子を作製し、それらのEL特性を検討した結果を述べた。8種のイリジウム錯体を用いた有機LED素子は黄色から深赤色の波長領域で高効率ELを示すことを確認し、本研究で合成したイリジウム錯体が有機LED素子に応用可能であることを示した。さらに、Ir(2-phenylisoquinoline)₃ を赤色発光ドーパントとして用いた素子の構成を最適化し、これまで困難とされた純赤発光[(x,y)=(0.68,0.32)]と高効率[8.0lm/W, $\eta = 10.3\%$ at 100cd/m²]を実現した。このEL効率はこれまで報告されている赤色発光素子の中で最も高く、Ir(2-phenylisoquinoline)₃ が有機LED素子の赤色発光材料として有用であることが明らかとなった。

第5章では、2章から4章までの結果をまとめ、総括とした。

論文調査の要旨

最近、燐光発光性遷移金属錯体の重原子効果を利用した有機 Light Emitting Diode (LED)素子の研究が盛んに行われている。高効率の燐光発光性金属錯体を開発するためには、金属錯体の励起状態の性質の解明と、それに基づいた分子構造の設計が必要である。

本研究は、燐光発光性の単核及び2核シクロメタル化イリジウム錯体の設計、合成、発光特性の詳細な検討により、従来困難とされてきた高効率赤色発光を達成するための分子設計指針を提示して、さらに、合成したイリジウム錯体を発光ドーパントに用いて高効率赤色発光有機LED素子の創製により、指針の有効性を実証したものである。本論文で得られた主な成果は以下の通りである。

(1)低い LUMO 準位及び狭い HOMO-LUMO 間 energy gap を持つ、ジアーリール構造のヘテロ芳香族化合物を設計・合成し、これらを配位子とするシクロメタル化イリジウム錯体 Ir(aryl-isoquinoline)₃ を合成して、高効率(0.17-0.26)の赤色発光に成功する。とりわけ Ir(2-phenylisoquinoline)₃[以下、Ir(piq)₃と略す]において、従来困難であった高燐光発光収率と純赤発光($\lambda_{\max} = 620\text{nm}$)を同時に達成している。

- (2) 赤色発光単核シクロメタル化イリジウム錯体の発光特性を詳細に検討し、これらの錯体の発光特性はその最低励起状態の性質を強く反映することを明らかにしている。特に高効率赤色発光を達成するには、錯体の最低 3 重項励起状態への遷移が MLCT (Metal-to-ligand charge transfer) であることが重要なことを立証している。
- (3) 中心架橋配位子共役系の拡張、剛直な分子構造、及び発光中心の立体的な保護を設計指針として、2 核シクロメタル化イリジウム錯体 $(ppy)_2Ir(\mu-BPB)Ir(ppy)_2$ [$\mu-BPB = 1,4-bis(pyridine-2-yl)benzene$] を合成し、この錯体が赤色発光を発することを示して、上記の指針が有効であることを実証している。
- (4) 2 核シクロメタル化イリジウム錯体 $(ppy)_2Ir(\mu-BPB)Ir(ppy)_2$ の単結晶 X 線構造解析を行い、2 つのイリジウムイオンに配位した中心架橋配位子 BPB は平面性の高いパイ共役系を持つことを確認している。
- (5) 2 核イリジウム錯体 $(ppy)_2Ir(\mu-BPB)Ir(ppy)_2$ は、溶液中で高い発光効率 (0.04) と深赤色発光 ($\lambda_{max} = 665nm$) を示し、さらに、単核構造の $Ir(ppy)_3$ と比較して固体状態においても強く発光することを見出している。この 2 核錯体では、発光中心の MLCT 性最低励起状態は中心架橋配位子 BPB とイリジウムイオン近辺に局在化していること、及び上記した発光特性は発光中心が立体的に保護された分子構造に起因することを明らかにしている。
- (6) 発光ドーパントとして $Ir(piq)_3$ を用いた有機 LED 素子を作成し、これまで困難とされた純赤発光 [(x,y)=(0.68,0.32)] と高効率 [パワー効率 = 8.0lm/W, 外部量子効率 = 10.3% at 100cd/m²] を両立した素子の実現に成功している。この EL 効率はこれまで報告されている赤色発光素子の中で最も高く、 $Ir(piq)_3$ が有機 LED 素子の赤色発光材料として有用であることを明らかにしている。

以上、本論文は、単核および 2 核発光性シクロメタル化イリジウム錯体を設計・合成し、その光物理過程を明らかにして高発光効率の赤色発光イリジウム錯体の分子設計指針を確立するとともに、イリジウム錯体を発光ドーパントとする高効率赤色発光有機 LED 素子の実現に成功したもので、価値ある業績と認める。よって博士 (理学) の学位論文に値するものと認める。



氏名 (本籍) 村瀬義治 (茨城県)

学位記番号 総理工博乙 第 348 号
 学位授与の日附 平成 16 年 9 月 30 日
 学位論文題目 核融合炉構造材料の照射下疲労挙動
 論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 蔵元英一
 (副査) " " 永川城正
 " " " 松村晶

論文内容の要旨

核融合炉構造材料は DT 反応により生成する 14MeV 中性子などの高エネルギー粒子による原子はじき出し損傷と同時に熱応力や磁場応力などの外部応力を受ける。ITER(国際熱核融合実験炉)では炉心プラズマの間欠的な燃焼試験が行われることが想定されるため、これら実験炉の構造材料について高エネルギー粒子による照射損傷特性とともに、間欠的な運転履歴に伴う繰り返し応力に起因する疲労損傷特性が重要な問題となる。従って、核融合炉構造材料の適性を評価する上で照射下における材料疲労特性は重要な判定要素の一つであると言える。しかしながら、材料の照射下疲労挙動研究については試験装置の開発が技術的、経済的に困難であるという理由から試験データの蓄積が未だ不十分であり、照射下疲労強度の解明に至っていないのが現状である。こうした状況をふまえて今後の照射下疲労挙動研究のありかたを考えると、照射下疲労試験データの充実はもちろん重要であるが、同時に照射後疲労試験データの有効活用を視野に入れた研究戦略も必要である。すなわち、様々な制約の多い照射下疲労試験を比較的容易な照射後疲労試験で代替できれば、照射下疲労挙動研究の進展とともに核融合炉構造材料の研究開発にも多大なメリットをもたらすことになる。それゆえ、材料の照射下疲労挙動を評価するに当たっては、照射下疲労挙動を規定する温度、疲労付加条件をパラメトリックに変えて照射下-照射後疲労特性の相関関係を明らかにすることも非常に重要である。

本研究では、高速増殖炉の構造材料として実績のある 316 ステンレス鋼の 20%冷間加工材(以下、316CW 材)と次世代核融合炉構造材料の有力な候補材である F82H 鋼について、NIMS サイクロトロン加速器のビームラインに設置された疲労試験機を用いて 17MeV プロトン照射下で疲労試験を実施した。照射下疲労試験は 316CW 材について 60°C および 300°C、F82H 鋼について 60°C と 500°C で行われ、それぞれの照射下疲労試験に対する対照実験として照射後疲労試験、非照射疲労試験を実施し、そのほか照射後引張試験を行った。さらに、疲労破壊した試料について走査型電子顕微鏡(SEM)観察およびレーザー顕微鏡観察などを実施

した。本研究は照射下疲労挙動への理解を深めるとともに、照射下および照射後疲労挙動についてメカニズムに基づく両者の相関関係を提案することにより、核融合炉構造材料の研究開発に資することを目的としている。

本論文は以下の9つの章からなる。

第1章では、本研究を行うにあたっての社会的背景、核融合炉構造材料の研究開発の現状と展望、本研究の目的について述べた。

第2章では、照射下疲労挙動を理解する上で重要な事柄である疲労破壊現象、照射損傷についてそれぞれ概説するとともに、イオン加速器を用いたシミュレーション照射試験における問題点について述べた。

第3章では、NIMS サイクロトロンビームラインに設置された疲労試験装置、ノッチ付きの微小薄板疲労試料の作製方法、照射条件など第4章から8章まで共通する実験方法について記述した。

第4章では、60°Cにおける316CW材の照射下および照射後疲労挙動について検討を行った。非照射に比べて照射下および照射後で疲労寿命が伸長するなど、疲労挙動における照射下および照射後の効果がみられた。また、照射下の効果は照射後の効果よりも顕著であり、疲労損傷速度に依存することがわかった。照射下および照射後の効果のメカニズムとして、照射下では連続的に導入される点欠陥クラスターと転位との相互作用、照射後ではすでに導入された点欠陥クラスターと転位との相互作用をそれぞれ想定した。

第5章では、第4章で行われた疲労試験の疲労破断試料について、レーザー顕微鏡によるFRASTA解析を実施した。その結果、疲労挙動における照射下および照射後の効果のメカニズムについて、点欠陥クラスターと転位との相互作用が重要な役割を果たすことを支持する有力な証拠が得られた。

第6章では、300°Cにおける316CW材の照射下および照射後疲労挙動について検討した。疲労挙動における照射下および照射後の効果がみられ、特に照射後の効果が60°Cの場合と比べて顕著になった。照射下では試験中に成長する点欠陥クラスター、照射後では予照射によって形成されたフランクループがそれぞれ照射下および照射後の効果に寄与したと推察した。

第7章では、60°CにおけるF82H鋼の照射下および照射後疲労挙動について検討した。疲労挙動における照射下の効果がみられ、照射下効果は疲労損傷速度に依存することがわかった。F82H鋼(BCC構造)と316CW材(FCC構造)では結晶構造に起因する機械的特性に違いがあるものの、両者の60°Cにおける照射下および照射後の効果については点欠陥クラスターと転位の相互作用に基づいた基本的に同様なメカニズムが

働いていると推察した。

第8章では、500°CにおけるF82H鋼の照射下および照射後疲労試験を検討した。ヘリウム中に微量の酸素を含む酸化性雰囲気において、疲労寿命は非照射に比べて照射下でやや減少し、照射後では伸長した。また、すべての疲労試料の表面には酸化層の内部酸化によるピットが形成され、照射下と照射後ではノッチ先端付近でピット形成状況に違いがみられた。酸化性雰囲気における高温での照射下および照射後疲労挙動は、点欠陥クラスターと転位との相互作用よりむしろ酸化と照射の相乗効果をより強く反映していると推察した。

最後に第9章では、本研究で得られた結論を総括した。

論文調査の要旨

核融合炉構造材料は原子はじき出し損傷と同時に、熱応力や磁場応力などの外部応力を受ける。ITER(国際熱核融合実験炉)では炉心プラズマの間欠的な燃焼試験が行われることが想定されるため、繰り返し応力に起因する疲労損傷特性が重要な問題となる。従って、核融合炉構造材料の適性を評価する上で照射下における材料疲労特性は重要な判定要素の一つであると言える。しかしながら、材料の照射下疲労挙動研究については試験装置の開発が技術的、経済的に困難であるという理由から試験データの蓄積が未だ不十分であり、照射下疲労強度の解明に至っていないのが現状である。このような状況をふまえて、本研究においては、高速増殖炉の構造材料として実績のある316ステンレス鋼の20%冷間加工材(以下、316CW材)と次世代核融合炉構造材料の有力な候補材であるF82H鋼について、物質・材料研究機構サイクロトロン加速器のビームラインに設置された疲労試験機を用いて17MeVプロトン照射下で疲労試験を実施し、以下のような成果を得ている。

- 1) 実験装置の構成、実験条件に種々の工夫がなされている。微小薄板試験片の形状とくに厚さ(0.15mm)は、バルク材の特性が再現されること、平面ひずみ条件が満たされること、入射ビームの飛程より十分小さいことなどを考慮して決定されている。また、照射による試料中ガス原子の発生量に関しても照射組織形成に対する影響が小さい範囲で実験が行われ、照射欠陥の疲労挙動に対する影響を明らかにすることを可能にしている。疲労歪の測定精度も $\pm 0.01 \mu\text{m}$ まで上げることに成功している。
- 2) 照射効果に関する情報を得るために、単純引張試験をオーステナイト系ステンレス鋼の316CW材に対して実施し、照射(17MeVプロトン、60°C、0.0143dpa以下)による降伏応力の増加(照射硬化)、

伸びの減少（照射脆化）を確認している。この結果は、原子空孔の移動がない状況下で微小格子間原子集合体が形成され運動転位の障害物になっていると解釈された。

- 3) 応力比 0.44（下応力／上応力）の疲労負荷条件における、照射下（17MeV プロトン，60℃），照射後（0.015dpa），非照射疲労試験を 316CW 材に対して行ったところ，疲労破壊に至るまでの疲労寿命サイクル数は，非照射の 5,000 に対して照射下で 2 倍，照射後で 1.3 倍に伸びるという結果を得ている。また，疲労破面の SEM 観察からストライエーション（微視的な縞模様）の発生が観察され，照射下と照射後の疲労試験においては非照射の場合に比してその間隔が狭くクラック進展が遅いことが観察された。さらに詳しい解析から，照射下試験では疲労クラックの発生過程と伝播過程の両方に遅れが見られるが，照射後試験では伝播過程にのみ遅れが見られることが判明した。
- 4) これらの照射による疲労挙動の変化は，疲労クラックの発生および伝播に必要なクラック先端近傍の転位構造の発達に対して，照射で導入された微小格子間原子集合体の存在が顕著に影響していることの結果と解釈された。すなわち，引張試験の結果から明らかにされている運動転位に対する障害物としての働きが，疲労試験においても有効であると結論している。ただし，照射後試験の場合にクラック発生にはそれほど影響していないのはクラック先端部における転位の往復運動により欠陥の消滅が生じたためと解釈された。
- 5) 疲労クラックの進展に関するさらに詳細な情報を得るために，疲労破面のレーザー顕微鏡観察を実施し，3次元凹凸データの FRASTA法(FRActure Surface Topography Analysis)による解析を行った。その結果，破面引き離し距離 d がクラック進展距離 l の関数（破壊進展曲線）として得られ，この曲線上に d の値が急激に増加する屈折点を見出している。さらに，この屈折点の位置がストライエーションの間隔の急増点と一致していること，照射下試験における急増点の位置は，照射後，非照射の場合に比して遅れて出現することを確認しており，疲労クラック伝播過程における転位組織発達に対する遅延効果はその場照射が一番大きいことを顕著に示している。
- 6) フェライト・マルテンサイト鋼の F82H に対しても同様の実験を行い，BCC，FCC の結晶構造の違いにも関わらずクラック先端部の転位組織発達に対する照射導入欠陥の影響に関しては比較的類似の結果を得ている。ただし，高温(500℃)における照射下，照射後試験においては試験環境であるヘリウムガス

中の微量酸素の影響と解釈される照射下での疲労寿命の低下を観測しており試験環境の重要性を示した。以上要するに，本論文は照射および疲労環境下で使用されるオーステナイト系ステンレス鋼およびフェライト・マルテンサイト鋼に対して，照射下，照射後，非照射の 3 条件下での疲労破壊挙動を，加速器を用いたイオンビーム照射実験から詳細に比較検討し，その相関に関して貴重な知見を得たものであり，原子力材料工学，金属材料工学へ寄与するところが大きい。よって本論文は，博士（工学）の学位論文に値すると認められる。