

学位論文審査報告

鬼塚, 剛

田中, 隆三

Anukul, Buranapratheprat

真島, 浩

他

<https://hdl.handle.net/2324/16758>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 27 (1), pp.19-29, 2005-06. 九州大学大学院総合理工学府
バージョン :
権利関係 :

学位論文審査報告

氏名(本籍) 鬼塚 剛(広島県)
学位記番号 総理工博乙 第349号
学位授与の日付 平成16年12月28日
学位論文題目 An ecosystem modeling in the Japan
Sea
(日本海における生態系モデリング)

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 柳 哲雄
(副査) " " 尹 宗煥
長崎大学 " 石坂 丞二

論文内容の要旨

Several ecosystem models were applied to investigate the characteristics of a lower trophic level ecosystem in the Japan Sea. Ecosystem model is a powerful tool for the study of biogeochemical cycles in the ocean. In this study, the phytoplankton dynamics are mainly focused on because it is a starting point in the marine food web, and their production called primary production is also focused on, which is literally most basic process of the marine ecosystem.

The northward migration of spring phytoplankton bloom observed from April to May 1997 by Ocean Color Temperature Scanner on board the Advanced Earth Observing Satellite was simulated using 4-compartment ecosystem model. The northern end of bloom are between middle April and middle May moved northward together with the contour line of 8°C water temperature. The southern end of bloom area throughout this period also moved northward with the contour line of dissolved inorganic nitrogen (DIN) concentration of 0.7 mmol Nm⁻³. These results suggest that the mesoscale development of spring bloom in the Japan Sea is related to those of water temperature and DIN concentration in the surface layer.

Difference of ecosystem dynamics between the northern and southern parts of the Japan Sea was investigated with two nitrogen based ecosystem models forced by climatological mixed layer depth (MLD) and euphotic layer depth. 4 and 9-compartment models with the same biochemical parameters were applied to the northern and southern parts. The difference of the timing is related to the variation of MLD, and the magnitude of blooming is also related to

the concentrations of surface nutrient and herbivorous zooplankton in early spring. The simulated seasonal variations of ecosystem characteristics are not significantly different between two models. The ratio of export flux of organic particles to the primary production is higher in the northern part in both models. Such result shows that the biological pump in the northern part is more active than that in the southern part of the Japan Sea. The results of sensitivity analyses suggest that the difference of ecosystem dynamics between northern and southern parts of the Japan Sea is primarily caused by the physical factors rather than the biological factors.

Nitrogen based 4-compartment ecosystem model had been coupled with the General Circulation model embedded mixed layer model, and the results were compared with observation. The seasonal variability of ecosystem characteristics simulated by the model is in good agreement with that by observations; that is, temporal and spatial variations of chlorophyll a concentration and regional difference of primary production are well reproduced. The result of labeled nutrient experiments suggests that one of the large nutrient sources in the southern part of the Japan Sea is located at the eastern part of the Korean coastal region where the East Korean Warm Current breaks away, and the first branch of the Tsushima Warm Current plays an important role for the near shore region along the Japanese coast as main nutrient source throughout the year.

論文調査の要旨

生態系モデルは海洋の生態系構造の特性を明らかにする有用な手段であるが、本論分では、栄養塩・植物プランクトン・動物プランクトン・デトリタスからなる4コンパートメントモデルと、アンモニア・硝酸・溶存有機物・小型植物プランクトン・大型植物プランクトン・小型動物プランクトン・中型動物プランクトン・大型動物プランクトン・デトリタスからなる9コンパートメントモデルを用いて、日本海における低次生態系の特性を解明しようとしている。論文は以下の三部からなっている。

第一部では1997年4月から5月にかけて人工衛星ADEOS (Advanced Earth Observing Satellite) に搭載されたOCTS (Ocean Color and Temperature Sensor) により観測された日本海の春季ブルームの北上現象を、4コンパートメント・3次元モデルを用いて再現することに成功している。計算結果によると、春季ブルームの北端は海面水温8°Cの等値線にほぼ一致している。また春季ブ

ルームの南端は硝酸濃度 0.7 モルの等値線にほぼ一致している。このことより、著者は日本海の春季ブルームは海面水温が 8℃になることにより発生し、硝酸濃度が 0.7 モルまで低下することにより終了すると結論付けている。

第二部では極前線以北と以南で日本海の低次生態系の特性がどのように異なるかを、簡単な 4 コンパートメント・ボックスモデルと複雑な 9 コンパートメント・ボックスモデルを用いて明らかにしようとしている。計算結果は、観測された栄養塩・植物プランクトン濃度の季節変動をよく再現している。簡単な 4 コンパートメントモデルと複雑な 9 コンパートメントモデルが、栄養塩・植物プランクトン濃度の時間変動や、低次生態系をめぐる物質フラックスに関してほぼ同じ結果を示したことから、著者は日本海の低次生態系研究には簡単な 4 コンパートメントモデルで十分であると結論付けている。また、計算結果によると、日本海の北部と南部の低次生態系特性の相違は混合層と有光層深さの季節変動の違いという物理過程により主に決められていて、生物・化学過程はほとんど関与していない。

第三部では簡単な 4 コンパートメント・3 次元モデルを用いて日本海全域の栄養塩、植物プランクトン濃度の季節変動を計算し、SeaWiFS (Sea-viewing Wide Field-of-view Sensor) による観測結果と対応させて、計算結果が観測結果をよく再現することを確認している。さらに再現されたモデル中で起源の異なる栄養塩にラベルをつけて、その挙動を追跡するという付加実験を行った結果、日本海南部の栄養塩は韓国東岸、対馬西水道、対馬東水道から主に供給されているが、日本の沿岸海域に対しては対馬東水道を通過した対馬海峡第一分枝流が、通年にわたって主な栄養塩起源であることを明らかにしている。

以上の結果を総括すれば、本論分は、数値生態系モデルを用いて、日本海の春季ブルームの北上現象の機構、日本海南北の低次生態系特性の違いとその原因、日本海南部の栄養塩の起源を明らかにしたものであり、海洋学上寄与するところが大きい。よって、本論分は博士(理学)の学位論文に値するものと認める。

造と凝集挙動及びそれらの反応性に対する影響について)

論文調査委員

(主査) 九州大学 助教授 光 来 要 三
(副査) " 教授 今 石 宣 之
" " 永 島 英 夫

論文内容の要旨

石油は、文明化社会における最も重要なエネルギー資源の一つである。資源の少ない我が国にとって、様々な原油を高効率に処理することにより、需要の高い留分(石油製品)を多く製造し、需要の低い留分の得率を抑える精製を行うことが非常に大切である。今後とも軽質でクリーンな輸送用燃料に対する需要の増大と重質油需要の減退が続くと予想されており、重質油のアップグレーディングは石油産業における最重要課題の一つとなっている。重質油のアップグレーディング技術としてはディレド・コーキング、フルード・コーキング、水素化分解、水素化処理と流動接触分解の組み合わせ等が既に商業化されているが、何れの技術においてもプロセス効率を改善するためには、高分子量・高沸点成分であるアスファルテンを軽質留分へ変換すると同時にアスファルテンによる反応阻害を抑制する必要がある。

アスファルテンは非常に重質で極性が高い高沸点留分であり、経験的にヘキサン或いはヘプタン不溶分として定義される非常に複雑な有機混合物である。アスファルテンについてここ数十年来多くの研究者がその化学的特性を解明するための努力を行ってきた。しかしながらその複雑性のため、基本的化学構造に関してすら今だ議論の対象であり、分子量 1000amu 以下の比較的単純なモデルから 10000amu 程度の多数の芳香環核が架橋したモデルまで様々な構造が提案されている。また、アスファルテン分子は原油や残油中では会合してコロイド状の凝集体を形成しているといわれている。もし反応温度付近でも凝集構造が存在した場合、ケージ効果等により反応性に大きく影響することが予想されているが、アスファルテンの分子構造と凝集挙動の関係、及び触媒や温度等の条件が凝集挙動にどのように影響するか明確にされておらず、更に水素化や熱分解等の反応性との関係も明らかではない。このアスファルテンの性質の解明は、エネルギー・環境国際共同研究提案公募事業(NEDO)の一つとして次世代型重質油改質技術を開発するための研究プロジェクト(北海道大学、独立行政法人産業技術総合研究所、アルゴンヌ国立研究所、ペンシルバニア州立大学、アルバータ大学および出光興産株式会社の国際コンソーシアム、これと九州大学及び(株)神戸製鋼所が協力)として取り上げられるほど重要であり、世界最先端の化学分析技術、反応解析技術、及びコンピュータシミュレ

氏名(本籍) 田中隆三(千葉県)
学位記番号 総理工博乙 第350号
学位授与の日付 平成16年12月28日
学位論文題目 MOLECULAR STRUCTURE AND AGGREGATION DYNAMICS OF ASPHALTENE IN VACUUM RESIDUE AND THEIR IMPACT ON ITS REACTIVITIES
(減圧残油アスファルテンの分子構

ーション技術を駆使してアスファルテンの分子構造と凝集挙動を明らかにし、これらと熱分解反応におけるコーク得率との関係が調べられている。4年間に亘るプロジェクトの成果は、重質油の構造と反応性に関する化学的な基礎を提供するものであり、効率良く重質油を分解する次世代型改質技術の開発へと展開される予定である。

本論分は、上記プロジェクトにおいて著者が中心になって実施した研究を纏めたものであり、性状が大きく異なる3種類の原油（マヤ、カフジ、イラニアン・ライト）から抽出したアスファルテンを詳細に分析・解析して、分子構造、凝集挙動、及び反応性を調べ、それらの関係を明確にして効率的な重質油改質技術を開発するための基礎を提供することを目的としている。

第1章では、本研究の背景を述べると共に、本研究の目的を述べた。

第2章では、レーザー脱離質量分析装置（LD-MS）を用いてアスファルテン及びそれらのGPC分画物の分子量分布を測定した。今回検討した3種類のアスファルテンの分子量は500~5000amu程度までの広い範囲に分布し、何れのアスファルテンも数平均分子量は約1500amuであった。また、各アスファルテンは芳香族指数（fa）が0.52以上の高芳香属性分とそれ以下の低芳香属性分の2グループに大別され、それぞれのグループにおいて高分子量成分ほど低芳香属性であることを見出した。また、この分子量-芳香属性マップ上での分布と反応性との関係を論じた。

第3章では、小角中性子散乱（SANS）を用いて溶媒中におけるアスファルテン凝集体の形と大きさを解析した。アスファルテン凝集体は室温付近では数百Å程度の細長い回転楕円体であり、昇温と共にコンパクトな球状となり、350°Cでは半径20Å程度の球状になった。アスファルテンの種類や溶媒と凝集体の大きさとの関係を調べた結果、マヤアスファルテンとデカリン溶媒の組み合わせにおいて最も凝集体が大きくなった。また、この組み合わせでは数百Å程度の凝集体のみならずサブ・ミクロン程度の巨大な凝集体を形成しており、そのフラクタル構造を解析できることを示した。

第4章では、X線回折（XRD）を用いて凝集体内の分子会合状態を調べると共に、小角X線散乱（SAXS）を用いてアスファルテン単独での凝集構造の温度変化を明らかにした。アスファルテン単独では室温付近で粉末（固体）で、数個のアスファルテン分子の会合により形成される核凝集体が更にランダムに二次凝集した巨大なフラクタル凝集体を形成していた。この巨大凝集体は200°C前後の温度で崩壊し、より高温ではアスファルテンの液体成分中に核凝集体が分散しているような自己溶液状態になった。第三章で示した通り、溶媒中ではアスファルテンと溶媒の相互作用によりフラクタル凝集体よりは小

さく長細い中間凝集体を形成しており、昇温により更にコンパクトで球状に近い核凝集体となる。これらのデータを総括して、種々の溶媒・温度条件における凝集挙動をまとめ、核凝集-中間凝集-フラクタル凝集という階層モデルを提案した。

第5章では、オートクレーブ実験を用いてアスファルテン及び減圧残油の熱分解実験を行い、アスファルテン凝集緩和前処理や溶媒添加が分解やコーキング反応にどのように影響するかを調べた。その結果反応前に300°C程度で攪拌・保持することによりアスファルテンの凝集が緩和しておれば分解反応が促進しコーキングを抑制できること、溶媒添加によりその効果を上げることができ、及びアスファルテンの種類により最適な溶媒が異なることを示した。これらの結果は、重質油の改質効率を上げるための基礎として活用できる。

第6章では、本研究の成果を総括した。

論文調査の要旨

石油は、文明化社会における最も重要なエネルギー資源の一つであり、効率的に処理することにより、需要の低い留分の収率を抑え、需要の高い留分を多く製造する精製を行うことが重要である。特に付加価値の低い重質油を改質し、高付加価値の軽質でクリーンな燃料に効率良く転換する技術の確立が最重要課題である。石油中の重質成分（高沸点留分）であるアスファルテンは、基本的化学構造すら、いまだ明確にされていない非常に複雑な有機混合物であり、その分子構造と凝集挙動の関係、及び溶媒や温度等が凝集挙動に及ぼす影響の解明は、重質油を効率良く改質する技術確立のために期待されている研究課題である。

本研究は、性状が大きく異なる3種類の原油から抽出したアスファルテンを詳細に分析・解析して、分子構造、及び凝集挙動を調べ、それらの関係を明らかにしている。この成果に基づき、アスファルテンの凝集構造モデルを提案し、溶剤添加時ならびに加熱時の凝集構造変化を明らかにした。さらに、こうしたアスファルテンの凝集構造変化が分解やコーキング反応にどのように影響するかを明らかにしたもので、本論分の主な成果は以下の通りである。

- (1) レーザー脱離質量分析装置を用いてアスファルテン及びそれらのGPC分画物の分子量分布を測定した。芳香族指数（fa）が0.52以上の高芳香族成分とそれ以下の低芳香族成分の2グループに大別され、それぞれのグループにおいて高分子量成分ほど低芳香族性であることを見出し、分子量と芳香族性相関図上での分布と反応性との関係を明らかにした。
- (2) 小角中性子散乱により、溶媒中におけるアスファルテン凝集体の形と大きさを解析し、アスファルテン

凝集体は室温付近では数百Å程度の細長い回転楕円体であり、350°Cでは半径20Å程度の球状になることを明らかにした。アスファルテンの種類や溶媒と凝集体の大きさとの関係を調べ、アスファルテンと溶媒の組み合わせにより、凝集体の大きさが異なることを見出した。この組み合わせにより、数百Å程度の凝集体のみならず、サブ・ミクロン程度の巨大な凝集体も形成していることを明らかにした。

- (3) X線回折を用いて凝集体内の分子会合状態を調べると共に、アスファルテン単独での凝集構造の温度依存性を明らかにした。室温付近での固体状態では、数個のアスファルテン分子の会合により形成された核凝集体が更にランダムに二次凝集した巨大なフラクタル凝集体を形成しているが、この巨大凝集体は200°C前後の温度で崩壊し、より高温では溶融したアスファルテン中に核凝集体が分散しているような自己溶液状態にあることを明らかにした。
- (4) アスファルテンは、溶媒中では溶媒の相互作用により、上述のフラクタル凝集体よりは小さく長細い中間凝集体を形成し、昇温により更にコンパクトで球状に近い核凝集体となることを見出した。こうした結果を総括して、種々の溶媒・温度条件における凝集挙動をまとめ、核凝集-中間凝集-フラクタル凝集という階層モデルを提案した。
- (5) アスファルテン及び減圧残油の熱分解反応により、アスファルテン凝集緩和前処理や溶媒添加が、分解やコーキング反応にどのように影響するかを調べ、反応前にアスファルテンの凝集が緩和しておれば分解反応が促進し、コーキングを抑制できること、溶媒添加によりその効果を上げることができ、及びアスファルテンの種類により最適な溶媒が異なることを明らかにした。

以上要するに、本論文は原油中の重質成分であるアスファルテンの構造を詳細に分析・解析して、分子構造と凝集挙動を解明し、アスファルテンの凝集構造変化の分解やコーキング反応に対する影響を明らかにしたもので、石油化学、有機工業化学、有機材料化学に寄与するところが大きい。よって博士(工学)の学位に値すると認める。

氏名(本籍) Anukul Buranapratheprat (アヌクル・ブранаプラサプラット) (タイ)

学位記番号 総理工博乙 第351号

学位授与の日付 平成17年1月28日

学位論文題目 Seasonal variations in inorganic nutrient budgets and circulation of the

Bangpakong estuary, Thailand

(タイ・バンパコン河口域における無機栄養塩収支と循環流の季節変動)

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 柳 哲雄

(副査) " " 松野 健

" " 中村 一男

論文内容の要旨

Seasonal variations in the budgets of freshwater, salt, dissolved inorganic phosphorus(DIP), dissolved inorganic nitrogen (DIN) in the Bangpakong estuary, Thailand were investigated using a box model analysis based on the observed data in 1994-1997.

A box model analysis shows that the variation in the interaction among river discharge, wind and tide plays an important role in controlling salinity, the residence time of fresh water, and nutrients concentrations in the estuary. The budget calculation also shows that the residence time of fresh water is short in wet season and dry season, but it is long in the transition period from season to season. DIP and DIN loads depend on river discharge, while their high peak concentrations are related to the load and the long residence time in the transition period between dry and wet seasons, and a strong eutrophication can possibly occur when the concentrations of DIP and DIN are high during the onset of the wet season.

The 3-dimensional circulation in the Bangpakong estuary was investigated using observed salinity and temperature data in 2002, average wind velocity and river discharge, and calculated tidal elevation as significant inputs for the computation by POM(Princeton Ocean Model). The results show that the wind-driven current is predominant and its magnitude is large at the sea surface while the tidal prevalence is observed throughout the water column. Influence of river discharge as an outflow and the density-driven current is also observed near the river mouth during wet season.

The tracer experiment based on the calculated circulation and the Euler-Lagrange method was conducted to investigate the residence time of conservative particles. The experiment indicates that the tidal current plays an important role to move particles out of the estuary in a short time and the seasonal variation in the residence time of particles depends on the variations in the wind-driven current,

tide and river discharge. The residence time of particles varies from the longest to the shortest, from April, June, December to September, respectively, and it corresponds well to that from a box model analysis based on the mass balance of salt using the same salinity and river discharge data of the circulation model.

However, these results disagree in some parts with those from the salinity budget based on the observed data in 1994-1997, where the longest residence time occurs in June. Such discrepancy suggests the possibility of year-to-year variation in river discharge between 1994-1997 and 2002.

論文調査の要旨

タイランド湾北東部にあるバンパコン河口域の環境変動は、雨季(8~10月)と乾季(2~4月)が明瞭なモンスーン気候に支配されていて、河口域への栄養塩(溶存無機態リン: DIP、溶存無機態窒素: DIN) 負荷量は雨季最盛期の、河川流量が最大となる9月に最も大きくなる。しかし、河口域のDIP・DIN濃度、植物プランクトン濃度は乾季から雨季への遷移期である6月に最も高くなる。栄養塩負荷量が最大になる時期と栄養塩濃度・植物プランクトン濃度が最大になる時期がなぜ一致しないのかは、タイでは長い間科学的な謎とされていた。

本論文はボックスモデルを用いたDIP・DIN収支の解析結果と3次元数値モデルを用いた流動解析結果を総合的に考察することにより、この科学的な謎を解明しようとしたもので、論文は以下の二部からなっている。

第一部では、1994年から1997年の間毎月観測された、バンパコン河口域における河川流量、塩分、DIP、DINの観測データを用いて、ボックスモデルを使った物質収支解析を行っている。その結果、河川水の平均滞留時間は雨季と乾季に短くなるが雨季の遷移期に長くなることを明らかにしている。そして6月に栄養塩濃度が最大になる理由は、6月に河川からのDIP・DIN負荷量が増加すると同時に、河川水の平均滞留時間が長くなるためであると結論付けている。河口域における物質濃度は物質の負荷量と物質の平均滞留時間の積によって決まるからである。

第二部では3次元数値モデルを用いて、なぜ乾季と雨季の遷移期に河川水の平均滞留時間が長くなるかを明らかにしようとしている。2002年の4月、6月、9月、12月に著者自らがバンパコン河口域で行って得た水温、塩分観測データと同時期の河川流量、風データを用いて、3次元診断流動モデルによりバンパコン河口域における循環流3次元構造の季節変動を明らかにしている。計算結果は海面付近ではモンスーンによる吹送流が卓越するこ

と、雨季には河口近くで密度流が卓越すること、潮流と潮汐残差流は1年中中層から底層までの循環流に大きな影響を及ぼしていること、を示している。さらに、計算された流動場を用いて、オイラー・ラグランジュ法によって、河口から投入した粒子の追跡計算を行うことにより、河口から流入した物質の平均滞留時間を明らかにすることを試みている。計算結果は、平均滞留時間の季節変動は主に吹送流と密度流の季節変動に依存していることを示唆している。すなわち、乾季には北東季節風による吹送流が表層の粒子をすみやかに河口域外へ輸送するために、平均滞留時間は短くなる。また、雨季には大きな河川流量による密度流が表層の粒子をすみやかに河口域外へ輸送するために、やはり平均滞留時間は短くなる。一方遷移期には密度流も吹送流もあまり卓越しないで、粒子の輸送はおもに往復流である潮流により担われるので、粒子の平均滞留時間は長くなる。また、粒子の平均滞留時間の季節変動とボックスモデル解析により得られた河川水の平均滞留時間の季節変動が定量的にもほぼ一致することを確認している。

以上の結果を統括すれば、本論文は、ボックスモデルと数値モデルを用いて、タイ・バンパコン河口域の栄養収支と循環流の季節変動を解明し、栄養塩負荷量が最大となる9月ではなく、遷移期である6月に赤潮が発生しやすい理由を初めて明らかにしたものであり、海洋学上寄与するところが大きい。よって、本論文は博士(理学)の学位論文に値するものと認める。

氏名(本籍) 真島 浩(佐賀県)
学位記番号 総理工博乙 第352号
学位授与の日附 平成17年1月28日
学位論文題目 ラダー電極を用いたSiH₄/H₂超高周波プラズマの生成と大面積製膜化に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 河合良信
(副査) " " 佐藤浩之助
" " 間瀬 淳

論文内容の要旨

シリコン系薄膜太陽電池の作製においては、プラズマプロセスが生産技術の中核を担っており、SiH₄ガスをベースガスとして用いるプラズマCVD(Plasma Chemical Vapor Deposition)法が広く用いられている。一般に、プラズマCVDにおけるシリコン薄膜の作製プロセスには周波数13.56MHzのRF高周波電源を用いた平行平板型プラズマCVD法が使用されてきた。しかし、製膜速度

が遅いため、大量生産の実用装置として採用することがコスト的に難しい。そこで、近年高速で高品質の薄膜を製膜する方法として、プラズマを生成する電源の周波数に数十～百数十 MHz の超高周波 (Very High Frequency: VHF) を用いる方法、いわゆる VHF プラズマ CVD 法が注目されている。VHF プラズマでは、プラズマの特徴としてプラズマ密度が増すために高速製膜が期待されるためである。また、シリコン薄膜は当初アモルファスシリコンが主流であったが、VHF 化が進むにつれ、シランガスを多量の水素ガスにて希釈して製膜を行う微結晶シリコンが注目を浴びてきている。すなわち、VHF 水素希釈シランプラズマにより、高速で高品質の微結晶シリコン製膜が可能となっており、低コスト・高効率太陽電池への道が開けつつある。

しかしながら、VHF 水素希釈シランプラズマを太陽電池の生産に適用するにはいくつかの課題がある。ひとつは、VHF 帯では電極上に定在波が生じ、大面積基板に均一な太陽電池を製作することができないことである。また、高効率化のためのキーポイントである VHF 水素希釈シランプラズマのプラズマパラメータはほとんど測定されておらず、高効率太陽電池製膜のための水素希釈効果の把握はできていないのが現状である。

これらの状況に対して、高速製膜と大面積化に適したラダー電極が開発され、VHF 周波数帯 (60MHz 級) にて基板サイズ 400mm×500mm の面積にて高速で均一な製膜ができることが示されている。しかしながら、産業界から求められている基板サイズ 1m 角級への適用はまだ行われていない。またラダー電極における水素希釈シランプラズマのプラズマパラメータ計測は十分に行われていないのが実状である。

上記背景の基、本研究の目的は、水素希釈シランプラズマの利点を反映した 1m 角級の大面積高速均一技術を確立することである。このため本研究では、(1)ラダー電極を用いた VHF プラズマにおいて水素希釈 SiH_4 プラズマパラメータを測定し、水素希釈の効果を検証するとともに、(2)1m 角級 VHF プラズマ生成方法を確立し、大面積高速均一製膜を実証した。本論文はこれらの研究成果をまとめたものである。

第 1 章では VHF 水素希釈シランプラズマの CVD プロセス用プラズマ源としてこれまでの研究背景、利点、重要性について述べる。そして本研究の目的と概要、および位置づけについて述べる。

第 2 章では、シリコン系薄膜の製膜で用いられている水素希釈シランガス (SiH_4) のプラズマパラメータについて、パワーおよびシラン濃度をパラメータとして加熱プローブにより計測した結果を示す。ここでは水素希釈シランプラズマでは、水素プラズマに比べ、プラズマ密度が高くなり、電子温度が低下することを示すとともに、

負イオンが存在することがわかった。また、膜質に影響を与えると考えられている電子温度、プラズマポテンシャルはシラン濃度に対して単調な変化ではなく 4~8%程度で最小値をとることがわかった。

第 3 章では、ラダー電極を用いた VHF プラズマ生成状況について、周波数・電極形状・給電位置をパラメータとして Langmuir プローブにより計測した結果を示す。高周波数化に伴いプラズマ分布は悪化するため、従来方式の延長である電極形状・給電位置の適正化では、電極サイズ 1m 角級におけるプラズマ均一化が難しいことが明らかになった。

第 4 章では、電極サイズ 1m 角級でのプラズマ分布均一化のための新たな手法を検討するため、プラズマ分布不均一の現象について、1次元の電圧分布モデルをもとに定在波発生メカニズムを示す。その結果をもとに、位相変調法・2周波法という新たな VHF 大面積均一プラズマ発生方法を考察した。

第 5 章では、4 章にて得られた位相変調法・2周波法の大面積均一プラズマ発光法を検証するため、プラズマ発生状況を効率良く観測できる可視化装置を用いて、プラズマ発光確認試験を行った。その結果、位相変調法・2周波法が VHF 大面積均一プラズマ発生に適している事がわかった。

第 6 章では、5 章にて得られた位相変調法・2周波法の大面積均一プラズマ技術をもとに、高速・大面積製膜実験について述べる。その結果、位相変調法・2周波法の適用により、1.1m×1.4m の大面積基板に、1.2nm/s という高速製膜速度にて膜厚分布±19%の均一製膜を達成することができた。

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

論文調査の要旨

アモルファスシリコン太陽電池は電力用電池として注目されて以来、その低価格化と高性能化が図られてきた。通常、アモルファスシリコンは平行平板型電極を用いた高周波放電プラズマ中にシランガスを供給する気相化学堆積 (Chemical Vapor Deposition: CVD) 法により作製されている。アモルファスシリコン太陽電池の低価格化と高性能化に対応するために、現在、高品質アモルファスシリコンを 1m×1m 級の大面積基板に均一に高速製膜できるプラズマ CVD 装置の開発が望まれている。近年、高速で高品質の薄膜を製膜する方法として、プラズマを生成する電源の周波数に超高周波 (Very High Frequency: VHF) を用いる VHF プラズマ CVD 法が注目されている。また、シリコン薄膜は当初アモルファスシリコンが主流であったが、放電周波数の高周波化が進むにつれ、シランガスを多量の水素ガスで希釈して製膜

を行う微結晶シリコンが注目を浴びている。すなわち、VHF水素希釈シランプラズマにより、高速で高品質の微結晶シリコン製膜が可能となり、低コスト・高効率太陽電池への道が開けつつある。しかしながら、VHF水素希釈シランプラズマを太陽電池の生産に適用するにはいくつかの課題がある。ひとつは、VHF帯では電極上に定在波が生じ、大面積基板に均一な太陽電池を製作することができないことである。また、高効率化に不可欠であるVHF水素希釈シランプラズマのプラズマパラメータはほとんど調べられておらず、高効率太陽電池製膜のための水素希釈効果の把握はできていないのが現状である。

本論文は、プラズマCVD法にガス供給孔の穴詰まりを解決できるラダー電極を採用して、 SiH_4/H_2 超高周波プラズマの生成と大面積・高速製膜化について研究したもので、以下の成果を得ている。

(1) アモルファスシリコンの製膜で用いられている水素希釈シランガス (SiH_4/H_2) のプラズマ特性を加熱Langmuirプローブにより計測している。その結果、水素希釈シランプラズマでは、水素プラズマに比べてプラズマ密度が高く、電子温度が低いことを観測するとともに、負イオンが存在することを示している。また、膜質に影響を与える電子温度およびプラズマポテンシャルがシラン濃度に対して単調ではなく、4~8%程度で最小値をとることを初めて見出している。

(2) VHFプラズマの特性を、周波数・電極形状・給電位置をパラメータとしてLangmuirプローブにより計測している。その結果、電源の高周波数化に伴いプラズマ分布が不均一になるため、従来方式の電極形状・給電位置の適正化では、電極サイズ1m角級におけるプラズマの均一化が困難であることを指摘している。

(3) 電極サイズ1m角級でのプラズマの均一化のための新たな手法を検討するため、1次元の電圧分布モデルによりラダー電極上の定在波発生機構を調べている。その結果、定在波を時間平均して電圧分布を均一化する方法として、位相変調法・2周波数法という新たなVHF帯の大面積均一プラズマ生成法を考察している。

(4) 位相変調法・2周波数法の大面積均一プラズマ生成法を検証するため、プラズマ生成状況を効率良く観測できる可視化装置を用いて、プラズマ発光分布を調べている。その結果、位相変調法では2電源間の位相を高速で変化させることによりプラズマ発光分布を均一化できること、2周波数法では2電源間の周波数を僅かにずらすことによりプラズマ発光分布が均一化できること、すなわち、位相変調法・2周波数法がVHF大面積均一プラズマ生成に適していることを明らかにしている。

(5) さらに、位相変調法・2周波数法を周波数60MHzのシランガスプラズマに適用して、アモルファスシリコンの高速・大面積製膜実験を行っている。その結果、1.1m

×1.4mのガラス基板上に、製膜速度1.2nm/s、膜厚分布±19%の高速・均一製膜に成功している。

以上要するに、本論文はラダー電極を用いて SiH_4/H_2 超高周波プラズマを生成し、その詳細な特性を明らかにするとともに、VHF電力の位相変調法・2周波数法によりアモルファスシリコンの大面積・高速製膜化に成功しており、プラズマ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と認められる。

氏名(本籍) 崔 又 成 (韓国)
 学位記番号 総理工博乙 第353号
 学位授与の日附 平成17年1月28日
 学位論文題目 Development of ultrasensitive gas sensor using Co_3O_4 -modified SnO_2 (Co_3O_4 修飾 SnO_2 を用いた超高感度ガスセンサの開発)

論文調査委員

(主査) 九州大学 助教授 島ノ江 憲 剛
 (副査) " 教授 阿 部 弘
 " " 桑 原 誠

論文内容の要旨

金属酸化物を用いた半導体ガスセンサは、単純なデバイス構造、高い感度、長期安定性などの優れた特徴を有しており、様々な分野で実用化されている。しかし、半導体ガスセンサのさらなる高性能化のためには、まだ検討されなければならないことが多く残されている。これまで半導体ガスセンサの効果について、ベース材料を第二成分で修飾するといった外来レセプタによる増感効果や、半導体酸化物の一次粒子の直径がある臨界値を境にしてそれより小さくなると感度が急激に増大するといういわゆる粒子径効果が提案され、広く認知されている。特に前者の効果では、ppmレベルの極微量ガスを検知するために様々な添加剤について多くの検討がなされている。また最近では、第三の効果として感応膜中のガス拡散性が重要視されてきており、感応膜全体の利用率を高めるために5~50nmの細孔の導入が必要とされている。利用率の向上のためには、粒子径が大きな酸化物を用いる方法や微粒子をクラスター状に凝集させる方法などが報告されているが、これらは SnO_2 単独について行われており、外来レセプタを導入した多元系の材料については未だそのような取り組みはなされていない。そこで本研究では、 SnO_2 を Co_3O_4 で修飾した新規な半導体ガスセンサについて、そのセンサ特性を明らかにするとと

もにその増感効果について検討を行った。

第1章では、本研究の背景を述べるとともに、本研究の目的と概要を示した。

第2章では、n型半導体のSnO₂に外来レセプタとしてp型半導体のCo₃O₄を機械的混合（ボールミリング）法を用いて添加した厚膜型ガスセンサを、アルミナ基板上にスクリーン印刷により作製し、COおよびH₂に対する検知特性を検討した。その結果、Co₃O₄添加量が0.5~1.0wt.%のときに、本素子はCOおよびH₂に対して極めて高いガス感度を示し、COに対して1ppm、H₂に対して10ppbの検知が可能であることがわかった。また、SnO₂へCo₃O₄を添加するとセンサの電気抵抗が増大することから、Co₃O₄による増感効果はCo₃O₄とSnO₂との電子的相互作用によると考えられた。

第3章では、第2章でCo₃O₄が高い増感作用を示すことが明らかになったことから、広範囲のCo₃O₄添加量についてそのセンサ特性を調べた。その結果、少量のCo₃O₄ではn型の特性を示すのに対して、25~100wt.%の添加でp型の特性を示すことがわかった。特に、p型特性を示す50wt.%Co₃O₄添加素子では、100°Cでも比較的高いCO感度を示し、これまでに報告例のないものであった。また、このような広範囲の添加効果についても検討した結果、これまでの電子的相互作用で説明できることがわかった。

第4章では、Co₃O₄-SnO₂素子のCOとH₂に対する選択性を改善するために、第三成分としてのAu添加について検討を行った。その結果、Au添加量が0.05wt.%、0.5wt.%の場合に、COに対する選択性が向上するが、1wt.%添加ではむしろ感度そのものが低下することが明らかになった。これは、Auの少量添加ではAuが選択性に有効なレセプタとして働き、過剰添加では感応膜中の粒子が凝集し、ガス拡散性を阻害しているためと考えられた。

第5章では、Co₃O₄-SnO₂素子がこれまでの修飾型素子と比べ極めて高い感度を示す理由を調べるために、センサ材料の調製に用いたボールミリングの効果について検討を行った。センサ感度が最も高い値を示す条件はボールミリング時間が6時間のときであり、これより長い粉碎ではセンサ感度が低下することが明らかになった。これは、ボールミリングによってSnO₂の粒子径が小さくなるとともに、膜中に20~35nmのメソポアが導入され、膜組織がガス拡散に有利な多孔質になるためであり、ボールミリング時間が長くなるとCo₃O₄とSnO₂の間で化合物を形成するためであると推測された。また、一般に第二成分添加法として用いられる含浸法では、粒子の凝集が強くなり、ボールミルを行ってもそのような凝集は解消できないことがわかった。

第6章では、本研究の成果を総括した。

論文調査の要旨

金属酸化物を用いた半導体ガスセンサの高性能化のためには、レセプタ機能および信号変換機能が重要と考えられている。例えば、SnO₂にレセプタ機能を有する貴金属や酸化物を第二成分として添加すると、被検ガスの選択性や感度が著しく向上すること、また金属酸化物への他元素のドーピングや酸化物の微粒子化が信号変換機能を増幅させることが知られている。これまでこの二つの機能を積極的に活用することにより、多くの優れた半導体ガスセンサが開発されてきた。さらに最近では、センサ素子の細孔構造とガスの反応拡散性について理論的および実験的取り組みがなされ、細孔構造制御が高感度化の因子として重要であることも明らかにされた。

本論文では、Co₃O₄で修飾したSnO₂ガスセンサがH₂やCOに対して著しく高いガス感度を示すことを見出し、組成範囲や調製法がセンサ特性に及ぼす影響を詳細に調べ、それらの関係を明らかにしている。またこの成果に基づき、本センサ素子が超高感度を示す要因を明らかにしたもので、本論文の主な成果は以下の通りである。

- (1) n型半導体であるSnO₂にp型半導体のCo₃O₄をボールミリングにより0.5~3wt.%混合し、これを用いた厚膜型センサ素子のCOおよびH₂の検知特性について検討している。Co₃O₄を添加するに従い、COおよびH₂に対するセンサ感度は著しく向上し、1wt.%添加のときに最も高い感度を示すことを見出している。そのセンサ感度は、作動温度が250°Cのときに10ppmのCOに対して約20、10ppmのH₂に対して約200であり、本センサ素子はこれまでにない超高感度の検知特性を有することを明らかにしている。また、Co₃O₄添加による増感効果は、Co₃O₄を添加すると素子の電気抵抗が増大することから、これまでに報告されているCo₃O₄-In₂O₃系と同じCo₃O₄の電子的増感作用に起因すると推測している。
- (2) 次に、Co₃O₄をさらに添加した素子を作製し、そのセンサ特性を調べている。Co₃O₄添加量が少ない場合には、本センサ素子はn型の特性を示していたが、Co₃O₄を50wt.%以上添加するとp型の特性を示し、そのセンサ特性はn型と大きく異なることを明らかにしている。つまり、p型の特性を示すセンサ素子は100°Cで作動が可能であり、センサ感度は低くなるものの、COに対する選択性が著しく向上することを示している。これは、Co₃O₄の触媒活性が関与していると説明している。
- (3) 1wt.%および50wt.%のCo₃O₄を添加したセンサ素子の感度とCO選択性を改善するために、さらにAuによる修飾を試みている。これらセンサ素子への最適Au添加量は0.5wt.%であり、Co₃O₄を1wt.%添加

したセンサ素子ではAuの添加によりCO選択性は逆に低下するものの、センサ感度が2倍以上になり、 Co_3O_4 を50wt.%添加した素子ではCO選択性がさらに向上することを明らかにしている。

- (4) Co_3O_4 を少量添加した SnO_2 素子は極めて高いガス検知特性を示すが、これは単なるレセプタ機能のみによるものとは考えにくく、その原因を明らかにするために調製方法に用いたボールミリングの条件を詳細に検討している。その結果、ボールミリングがセンサ素子への細孔構造の導入に有用であることを明らかにしている。つまり、ボールミリングにより10~35nmの細孔がセンサ素子に導入され、ガス拡散性が飛躍的に向上するために、レセプタ機能に加え、さらに高いセンサ感度が得られることを示している。最適なボールミリング条件下で調製したセンサ素子は、作動温度が250℃のときに10ppmのCOに対して約100の感度を示し、さらに高感度なセンサが得られている。

以上要するに、本論文は Co_3O_4 で修飾した SnO_2 ガスセンサが、 H_2 やCOに対して著しく高いガス感度を示すことを見出すとともに、組成範囲や調製法がセンサ特性に及ぼす影響を解明し、本センサ素子の高感化にはレセプタ機能の導入および細孔構造制御が重要であることを明らかにしたもので、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、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) 松本拓俊
 学位記番号 総理工博乙 第354号
 学位授与の日付 平成17年2月25日
 学位論文題目 火力発電設備の構造材料信頼性評価に関する研究
 論文調査委員
 (主査) 九州大学 教授 友清芳二
 (副査) " " 本庄春雄
 " " 近藤良之
 " 助教授 中島英治

論文内容の要旨

わが国における電力供給量全体に占める火力発電の割合は平成12年度において56.1%となっており、依然として化石燃料による発電が重要な地位を占めている。しかし、現在の火力発電設備は高度成長期に建設されたものがほとんどであり老朽化が進んでいる。しかも建設当初予定していなかった運用、すなわち電力需要ピーク時に合わせて日単位あるいは週単位で始動・停止を繰り返す

過酷な運転が行われている設備も少なくない。火力設備のうち、ボイラやタービンなど高温高圧条件下で使用される機器は長期運用に伴いクリープ、脆化、腐食などの損傷が進行し、保守計画を誤ると蒸気漏洩などの重大事故を招きかねない。発電効率を上げて燃料費を低減し、さらには炭酸ガス放出量を低減するために、蒸気温度と蒸気圧力は年々上昇傾向にあり、現在600℃、316kgf/cm²にまで達している。蒸気条件が高くなるにつれて、発電設備各部位への負荷が増大するので損傷評価手法がますます重要となってくる。わが国の火力発電プラントは信頼性重視の立場から、従来予防保全の手法がとられており、定期的な検査、部品交換などによる時間保全と類似ユニットでの事故を基にした状態保全が図られてきた。

一方、電力業界においては規制緩和や自由化の流れにより保守費用を最低限に抑える必要があり、設備の信頼性と経済性とを両立させるための保全技術の確立が急務となっている。このような状況の中で欧米を中心としてリスクに基づく保守(RBM: Risk Based Maintenance)法が注目されるようになり、従来航空機などで検討されていたこのRBMを火力プラントへも適用しようとする動きが出てきた。火力発電設備へのRBMの適用に際しては、設備の重要構成要素、重要機器を抽出し、それらの損傷リスク(破損確立)を定量的に評価する必要がある。設備を構成する各部位に対する確率論的評価に基づくリスク評価が必要であるが、火力発電ボイラひとつをとっても発電容量が大きい場合は千個を超えるパーツから成っており主要耐圧部全体を評価できるシステムはまだ開発されていない。RBMに基づく保守を行うには対象プラントの設計データ、運転記録などを含むデータベースの構築から、定量的リスク評価とそれに基づく保守計画最適化まで一貫したシステムの構築が必要である。

本研究では、電力事業で今後必要とされるRBM技術について検討し、火力発電設備に適用できる保守計画支援システムを構築するために、種々の技術開発課題を解決し実際の設備に適用可能なシステムを開発するとともに、その適用性を実証することを目的とした。

第1章では、上述したような本研究の背景と目的を総括的に述べ、第2章において、火力発電設備の主要耐圧部である高温配管溶接部を対象に、RBMを用いた評価に関して重要な評価技術である確率論的寿命評価法について検討した。実際には、設計データを基にした確率論的評価手法および検査結果を基にした確率論的評価法を開発し、これらの比較を行った。検査法として材料表面のレプリカを光学顕微鏡、透過型電子顕微鏡で調べる方法、材料内部欠陥から超音波回折波の飛行時間を測定するTOFD(Time of Flight Diffraction)法を検討した。その結果、レプリカ法およびTOFD法を適用して評価した材料の破損寿命はよく一致すること、これらによる評価と

設計データを基にした評価を利用することにより破損確率の時間推移を予測できることを明らかにした。

第3章では、開発した確率論的寿命評価法の検証として、火力プラント高温配管溶接部を模擬した大型クリープ破断試験を行い、得られた実験結果と、開発した確率論的寿命評価結果と比較検討して評価手法の精度について考察した。その結果、不純物濃度を高くした試験片が実機損傷をよく再現できること、高温配管溶接部の表面レプリカ法および超音波 TOFD による検査結果を基にすれば大型装置のクリープ破断寿命を高精度で評価できることを明らかにした。

第4章では、火力発電設備において主要な損傷要因である灰摩耗あるいは高温腐食等による伝熱管の減肉を対象とした確率論的評価手法について検討した。超音波による実機伝熱管の肉厚計測の結果、摩耗による減肉の最大分布が Gumbel 分布に従うことを見出した。摩耗損傷が直線則に従うことを利用して累積損傷確率と累積時間の関係を図示することができ、これを基にリスク評価が可能であることを明らかにした。さらに、Gumbel 分布により推定した減肉量と設計必要最小肉厚の値から火力ボイラの保守計画最適化が可能であることを指摘した。

第5章では、第2章から第4章で提案した手法を基に、実際の火力発電プラント3機の損傷状況を反映した設備保守計画最適化支援システムの適用について検討した。リスク評価対象として使用燃料、運転時間の異なる3つの火力発電設備を選び、定性・定量的リスク評価から保守計画最適化、保守の実施および保守結果の評価までのシステム開発を試みた。まずボイラを構成するおよそ1千個の部品について定性的リスクランキングデータベースを構築した。次にこの定性的リスクランキングから重要部品を選定し、定量的リスク評価を行い、RBMの考えに基づき保守計画の最適化を行った。リスク低減対策を一種の投資プロジェクトと考え、その価値を DCF (Discounted Cash Flow) 法に基づいて評価し、経済的価値である NPV (Net Present Value) を最大化する保守計画の立案が可能であることを示した。

第6章では RBM に基づく保守計画最適化支援システムの実機への適用を試み、本システムの有効性を検証した。前章で検討した3つの発電設備の他にもう1個の設備を取り上げた。これらの設備の過去の運転履歴および今後の運用計画などを基にリスク評価を行い、破損発生による設備停止日数及び復旧費用、停止期間中の代替設備運用による追加費用などを考慮して NPV を指標とする保守計画最適化を行った。これにより、個々の設備の保守計画はもとより、複数の設備の中から今後の保守の優先付けが可能になることを指摘した。また、本システムの適用により、過去に行った部品交換が適切な時期であったかどうかの検証も可能であることが確認された。

第7章では、以上の結果を総括し、結論としてまとめた。

論文調査の要旨

わが国の電力供給量に対する火力発電の割合は現在も5割を越えており、いぜんとして重要な地位を占めている。しかし、火力発電設備の多くは高度経済成長期に建設されたものがほとんどであり老朽化が進んでいる。火力設備のうち、ボイラやタービンなど過酷な高温高圧条件下で使用される機器は長期運用に伴いクリープ、脆化、腐食などの損傷が進行し、保守計画を誤ると蒸気漏洩などの重大事故を招きかねない。わが国の火力発電プラントでは信頼性重視の立場から、従来、予防保全的手法がとられており、定期的な検査、部品交換などによる時間保全と類似ユニットでの事故を基にした状態保全が図られてきた。一方、電力業界においては規制緩和や自由化の流れにより保守費用を最低限に抑える必要があり、設備の安全・信頼性と経済性とを両立させるための保全技術の確立が急務となっている。

本研究は、従来、航空機などで検討されていたリスクに基づく保守 (RBM: Risk Based Maintenance) 法を火力発電設備へ適用するために、対象プラントの設計データ、運転記録などを含むデータベースの構築から、設備を構成する各部位に対する確率論的評価に基づく定量的リスク評価とそれに基づく保守計画最適化まで一貫したシステムの構築を試みるとともにその適用性を実証したもので、得られた主な成果は以下の通りである。

1. 火力発電設備の主要耐圧部である高温配管溶接部を対象に破損寿命評価を行った。まず、材料表面のレプリカを光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡で調べるレプリカ法と、材料内部欠陥からの超音波回折波の飛行時間を測定する TOFD (Time of Flight Diffraction) 法の両手法から見積もった材料の確率論的破損寿命はよく一致することを明らかにした。次に、これらによる評価と設計データを基にした評価を利用することにより破損確率の時間推移を予測できることを示した。
2. 高温配管溶接部を模擬した大型クリープ破断試験を行い、得られた実験結果と確率論的寿命評価結果とを比較検討して評価手法の精度について考察した。その結果、不純物濃度を高くした試験片が実機損傷をよく再現できること、高温配管溶接部の表面レプリカ法および TOFD 法による検査結果を基にすれば大型装置のクリープ破断寿命を高精度で評価できることを明らかにした。
3. 火力発電設備において主要な損傷要因である灰摩耗あるいは高温腐食等による伝熱管の減肉に注目し、実機伝熱管の超音波肉厚計測を行い、摩耗による減肉の最大分布が Gumbel 分布に従うことを見出した。これを基に

摩耗累積損傷確率と累積時間の関係を定量的に表現することができ、これによりリスク評価が可能であることを明らかにした。さらに、Gumbel 分布により推定した減肉量と設計必要最小肉厚の値から火力ボイラの保守計画最適化が可能であることを指摘した。

4. リスク評価対象として使用燃料、運転時間の異なる3つの火力発電設備を選び、まずボイラを構成する各部品について定性的リスクランキングデータベースを構築した。次にこの定性的リスクランキングから重要部品を選定し、定量的リスク評価を行い、RBM 最適化を行った。リスク低減対策を一種の投資プロジェクトと考え、その価値を DCF (Discounted Cash Flow) 法に基づいて評価し、経済的価値である NPV (Net Present Value) を最大化する保守計画の立案が可能であることを示した。

5. RBM 最適化支援システムの実機への適用を試み、実際に稼働している発電設備の過去の運転履歴および今後の運用計画などを基にリスク評価を行い、破損発生による設備停止日数及び復旧費用、停止期間中の代替設備運用による追加費用などを考慮して NPV を指標とする保守計画最適化を行った。これにより、個々の設備の保守計画はもとより、複数の設備の中から今後の保守の優先付けが可能になることを示した。また、過去に実施した保守対策の検討により、本システムの有効性を検証した。

以上要するに、本論文は電力事業で今後必要とされる、リスクに基づく保守技術について材料科学及び確率論的立場から検討し、火力発電設備に適用できる保守計画支援システムを開発するとともに、その適用性を実証したもので、材料工学、電力工学、安全工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。