

学位論文審査報告

駒井, 正雄

原口, 荘太郎

宇加地, 孝志

松尾, 誠太郎

他

<https://doi.org/10.15017/17361>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 16 (4), pp.445-457, 1995-03-01. 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) 駒井正雄(山口県)
 学位記番号 総理工博乙第205号
 学位授与の日附 平成6年9月26日
 学位論文題目 ニッケル-モリブデン複硼化物系
 硬質合金の焼結プロセスとその諸
 性質に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 吉永 日出男
 (副査) 〃 〃 沖 憲 典
 〃 〃 森 永 健 次
 〃 〃 福 島 久 哲

論文内容の要旨

近年、急速な産業技術の発展により材料部品の長寿命化が求められ、より高い耐摩耗性を持った材料に対する要求が増加している。このような環境の下で、高耐摩耗材料として既に開発されているタングステンカーバイド(WC) - コバルト(Co)系の超硬合金は、耐食性や高温特性の点で問題があり、また比重が13~15と大きく、非常に重いという欠点がある。一方、セラミックスは優れた諸性質を有するものの、金属材料に比べて靱性に劣るため、その適用範囲が限定されている。このような硬質材料の脆さを改善するために、種々の系のセラミックスと金属との複合化、すなわちサーメット化が多くの研究者によって試みられている。

金属硼化物を硬質相とするサーメットは既に実用の段階にきているが、開発されたばかりの材料であるため、まだ十分な知識が蓄積されていない。特に、耐食性に優れたニッケル-モリブデン複硼化物(Mo_2NiB_2)系硬質合金についての研究が不足している。例えば、合金組織、 M_3B_2 (M: Metal)型硬質相の結晶構造、硬質相とNi基結合相における合金元素の分配状態、および合金の機械的性質や耐食性を始めとした諸特性に及ぼす合金元素の影響、などの基礎的な研究はほとんど行われていない。また、本硬質合金は反応硼化焼結法によって作製されているが、その焼結過程についてもいまだに不明な点が多く、詳細な研究が要望されている。

本論文はこれらの要望に応えるべく、 Mo_2NiB_2 系

硬質合金の焼結過程と焼結材料の諸性質に関する研究を行ったもので、以下の7章から構成される。

第1章では、高硬度材料として利用されている酸化物、炭化物、窒化物および硼化物の中から硼化物をとり上げ、その特徴を述べるとともに、サーメットとして既に開発されている耐摩耗性と耐食性に優れた鉄-モリブデン複硼化物(Mo_2FeB_2)系硬質合金の組織と諸特性について説明した。さらに、より優れた耐食性と耐熱性を合わせ持った材料として本研究によって新たに開発した Mo_2NiB_2 系硬質合金の開発経緯とその意義について述べた。

第2章では、製造技術の基礎となる焼結機構について研究成果をまとめた。まず、基本となるNi-Mo-B組成の合金について、Ni-6mass% B-58.6mass% Mo合金を用いて固相焼結および液相焼結過程を、示差熱分析および熱膨張の測定により検討した。さらに、焼結途中の各温度から急冷した試料について、X線回析および走査型電子顕微鏡(SEM)観察を行った。また、Ni-Mo-Cr-B組成の合金について、Ni-6mass% B-58.6mass% Mo-10mass% Cr合金を用いて同様の検討を行い、反応硼化焼結法により、Ni-Mo-B系の場合が斜方晶、Ni-Mo-Cr-B系の場合が正方晶系の M_3B_2 型硼化物が形成することを示し、焼結機構を明らかにした。

第3章では、実用化されている本硬質合金の主要構成元素の一つであるCr添加量が、組織と機械的特性に及ぼす影響について研究を行った。とくに、Cr添加によって合金の強度が向上するとともに、硬質相である M_3B_2 型の硼化物の結晶構造が斜方晶 M_3B_2 (すなわち Mo_2NiB_2)から正方晶 M_3B_2 (すなわち $(\text{Mo}, \text{Ni}, \text{Cr})_3\text{B}_2$)に変化することを明らかにするとともに、組織と機械的特性の関係について検討した。

第4章では、Cr以外の添加元素としてV, Fe, Co, Ti, Mn, Zr, Nb, Wを選び、各々10mass%添加したNi-6mass% B-58.6mass% Mo-10mass% X (X: V, Fe, Co, Ti, Mn, Zr, Nb, W)合金の機械的特性および組織を調べた。これらの研究により、本硬質合金は添加元素の違いによって、硬質相である M_3B_2 型の複硼化物相の結晶構造が斜方晶と正方晶の二つに分類されることを明らかにするとともに、その M_3B_2 型の複硼化物粒子の結晶構造と組織との因果関係、および機械的特性との関係について検討した。

第5章では、本硬質合金において認められた斜方晶

Mo₂NiB₂ および正方晶 (Mo, Ni, Cr)₃B₂ 複硼化物の結晶構造を X 線回折測定により詳しく調べるとともにリトベルト構造解析を行い、Mo₂NiB₂ および (Mo, Ni, Cr)₃B₂ 単位格子中での、Mo, Ni, B および Cr の各構成原子の存在位置を明らかにした。

第 6 章では、本硬質合金を、実際に工業用材料として使用する場合に必要な諸特性について調べた。本硬質合金は WC-Co 系超硬合金とほぼ同等の送り摩耗特性を示すばかりでなく、相手材攻撃性が少ないことを明らかにした。さらに、塩酸、フッ酸および硝酸水溶液中において優れた耐食性を示し、特に非酸化性の腐食環境下においてはハステロイ C と同等であることを示した。また、非鉄金属との反応性を調べ、溶融 Al に対して優れた耐食性を示すことを明らかにした。

第 7 章では、以上の成果を総括して述べた。なお、本硬質合金の組織調査に用いた定量的な解析方法に関しては、付記「画像解析による焼結硬質材料の組織定量」に詳述した。

論文調査の要旨

近年、機器部品の長寿命化のために、耐摩耗性の高い材料に対する要求が増加している。耐摩耗性に優れたセラミックスには脆いという欠点があるため、セラミックスと金属とを複合したサーメットの開発研究が進められてきたが、これまでに開発された WC-Co 系の超硬合金には、耐食性や高温特性が十分でなく、また、重過ぎるという問題がある。

本研究は、いろいろの硬質セラミックスの中から金属硼化物に着目し、特にニッケル-モリブデンの複硼化物を硬質相とし、ニッケルを結合相とする比較的軽量のサーメットを開発して、その優れた耐摩耗性や耐食性等の諸特性を明らかにしたもので、以下の結果を得ている。

(1) 製造法の基礎となる焼結機構について、固相焼結及び液相焼結過程を、示差熱分析と熱膨張の測定によって調べ、緻密化機構を明らかにしている。また、焼結途上の各段階から急冷した試料を X 線回折と走査電子顕微鏡で調べることにより、斜方晶の M₃B₂ (M: 金属原子) 型の硬質相が、Ni と Mo と B の反応によって形成されること、これに適量の Cr を添加すると、正方晶の複硼化物が形成されることを明らかにしている。

(2) 斜方晶と正方晶の複硼化物について系統的な

構造解析を行い、それぞれの単位格子中の Mo, Ni, B 及び Cr 原子の存在位置をはじめて明らかにしている。

(3) Cr 添加量をいろいろ変えて焼結を行い、複硼化物が斜方晶から正方晶に変わると、組織が微細化し、機械的性質が向上することを示し、最適 Cr 添加量を明らかにしている。

(4) Cr 添加と同等以上に有効な添加元素を求めて、V, Fe, Co, Ti, Mn, Zr, Nb, 及び W の添加効果について調べ、複硼化物の結晶構造を、Cr 添加と同様に正方晶に変えるものと、変えないものの 2 つのグループに分けられることを示している。また、正方晶に変えるものだけに組織の微細化と機械的性質の向上が認められることを明らかにし、組織を変える原因を、結晶構造と界面エネルギーの立場から説明している。

(5) 実用上要求される諸特性について調べ、開発した硬質合金は、現在広く用いられている WC-Co 系超硬合金と比較して、送り摩耗特性はほぼ同等であるが、相手材に対する攻撃性が少ないこと、各種の酸に対する耐食性に優れていること、アルミニウムのダイキャスト材として用いる場合に重要な溶融アルミニウムに対する耐食性に優れていること、などを明らかにしている。

以上要するに、本論文は新しい耐摩耗材料として、耐食性に優れたニッケル-モリブデン複硼化物系の硬質合金を開発し、その反応焼結過程、複硼化物の構造、組織と機械的性質におよぼす添加元素の効果、及び実用上の諸特性を明らかにしたもので、材料組織学及び材料強度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) 原口 莊太郎 (佐賀県)

学位記番号 総理工博乙第 206 号

学位授与の日附 平成 6 年 9 月 26 日

学位論文題目 散逸積分法による速度分布則および摩擦則の検証に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 速水 洋

(副査) " " 藤井 丕夫

" " 松尾 一泰

" " 井上 雅弘

論文内容の要旨

管路や流体機械などに関わる大部分の流れは乱流であり、乱流現象の解明および乱流挙動の予測に関する研究が重要となるが、一方では研究における幾多の困難さについても広く語られるところである。乱流はまた広くエネルギー、環境、災害科学などにおいても避けて通れない重要な課題のひとつである。

乱流挙動を定量的に予測する立場からは、その時点における研究結果と計算能力でどれだけ精度良く予測できるかが重要な課題とされる。乱流モデルの構築は乱流挙動予測のための具体的な一方法であり、その提案は盛んである。一方、与えられた情報から乱流挙動に関する結果が乱流モデルを用いる計算によって求まるためには、乱流モデルの普遍性が重要になり、その適用範囲の検証が必要になる。

本論文は新たな速度分布則および摩擦則の検証法すなわち乱流モデル検証のための一つの手段の提案を目的とする。

本論文ではまず円管流れに関し断面の散逸積分を壁面速度勾配の影響なく計算する散逸積分法を示す。この散逸積分法で計算した圧力損失から求まる静圧分布を実験結果と比較することによって、散逸積分計算に用いた速度とせん断応力の妥当性の検証ができる。

散逸積分計算の速度とせん断応力に乱流モデルによる計算結果を用いることができる。この場合の散逸積分法は乱流モデルによる計算結果の速度分布則および摩擦則の検証法すなわち乱流モデル検証法になる。その妥当性については具体的円管内流れの例を用いて示す。

本論文は 6 章よりなる。

第 1 章では、壁乱流速度分布に関する従来の研究および乱流モデル検証について概要を述べ、本論文の目的を示した。

第 2 章では、円管流れに関し断面の散逸積分を壁面速度勾配の影響なく計算する散逸積分法を示した。四種の円管内乱流の実験結果の速度分布、せん断応力分布を用いてこの散逸積分法で計算した圧力損失および静圧を実験結果と比較し、この散逸積分法が利用できることを示した。四種の実験結果は① Laufer の円管内の十分発達した乱流、② Pozzorini の断面積がゆるやかに広がる円管内のポテンシャル核がある乱流、③ 本論文の著者の断面積がゆるやかに広がる円管を通り

十分発達した流れになるポテンシャル核がない乱流、④ 本論文の著者の断面積が急激に広がる円管内で十分発達した流れになるポテンシャル核がない乱流である。

第 3 章では、円管流れ実験結果に関して乱流モデルにより速度分布とせん断応力分布を計算し、それらを用いて散逸積分法で計算した圧力損失から求まる静圧分布を実験結果と比較する速度分布則および摩擦則の検証法すなわち一つの乱流モデルを検証法を示し、この検証法が利用できることを②の実験結果を用いて示した。

第 4 章では、管路で用いる流量条件を考慮した散逸積分法による速度分布則および摩擦則の検証法を示した。この検証法に基づいて検証した乱流モデルを用いて①の実験結果を良好に再現して検証法の妥当性を示した。

第 5 章では、平衡乱流境界層実験結果を用いる速度分布相似条件を考慮した散逸積分法による速度分布則および摩擦則の検証法を示した。この検証法に基づいて検証した乱流モデルを用いて Clauser の二種類の逆圧力勾配下の平衡乱流境界層の実験結果を良好に再現して検証法の妥当性を示した。

第 6 章では、本研究の総括を行った。

論文調査の要旨

管路や流体機械などに関わる大部分の流れは乱流であり、乱流現象の解明や予測は重要な、しかし極めて難しい課題の一つである。乱流モデルの構築は乱流現象予測のための具体的な一つの方法であり、数理モデルの提案が盛んに行われている。また、最近のスーパーコンピュータの発達に伴い、LES 法 (Large Eddy Simulation) や DNS 法 (Direct Numerical Simulation) などの乱流計算が展開されている。しかし、乱流モデルを用いる従来の方法も工学的に重要である。

本論文は、乱流速度分布則および摩擦則に着目し、種々の管内流れに対して乱流モデル適用の妥当性を検証する方法として散逸積分による検証法の提案を目的としたもので、以下のような重要な結果を得ている。

(1) 円管内乱流に関して、流れのせん断応力と速度勾配の積すなわち散逸項を円管断面にわたって面積積分する方法 (散逸積分法) を提案している。この方法は壁面速度勾配の影響を直接受けないという特徴を有している。そして、Laufer および Pozzorini の実験に加えて、著者が行った 2 種類の広がり円管内の十分

発達した乱流境界層の詳細な実験の計 4 種類の実験結果について、この散逸積分法で求まる圧力損失あるいは静圧分布を実験結果と比較し、本散逸積分法が適用できることを示している。

(2) 上記の散逸積分法に、乱流モデルによる計算値を用いることによって、速度分布則および摩擦則の検証を行う方法を提案し、この検証法の妥当性を Pozzorini の実験結果との比較により示している。

(3) 管路全体の流量条件を考慮して既存の乱流モデルに修正係数を導入し、このモデルによる計算結果を本散逸積分法に適用することにより修正係数を求めた結果、Laufer の実験結果を良好に再現できることを示している。

(4) さらに同様の手法を平衡乱流境界層に適用し、Clauser の 2 種類の逆圧力勾配下の境界層の実験結果と比較して、本検証法の妥当性を示している。

以上要するに、本論文は管内乱流境界層の速度分布則および摩擦則について、散逸積分法を用いた検証法を提案し、実験結果との詳細な比較によって本検証法の有用性を示したものであり、流動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) 宇加地 孝 志 (神奈川県)
 学位記番号 総理工博乙第207号
 学位授与の日附 平成 6 年10月20日
 学位論文題目 Study on A New Nonlinear-Optical
 Organic Crystal:
 L-N-(5-Nitro-2-Pyridyl) Leucinol
 (新規な有機非線形光学結晶
 L-N (5-Nitro-2-Pyridyl) Leucinol
 に関する研究)

論文調査委員

(主 査) 九州大学 教授 齋 藤 省 吾
 (副 査) 〃 〃 荒 井 弘 通
 〃 〃 沖 憲 典
 〃 〃 入 江 正 浩

論文内容の要旨

2 次の非線形光学効果を利用した波長変換技術によって、可視～紫外領域での操作性に優れたコヒーレント光源を創出しようとする試みが行われてきた。この

中で、共役 π 電子系を有する一連の有機化合物が、優れた 2 次の非線形光学特性を有する材料として注目されている。

我々は、新規でかつ優れた非線形光学性能を持つ L-N-(5-nitro-2-pyridyl)-leucinol (以下 NPLO と略記する) の開発とその単結晶育成を行い、得られた単結晶について、線形、非線形光学特性をはじめ種々の特性を明らかにし、波長変換用の 2 次の非線形光学材料として有用であることを見出した。本論文は 8 章から成っている。

第 1 章は序論として、有機非線形光学材料の分子設計、結晶設計について概略を述べた。

第 2 章では光学不斉置換基を有する種々のニトロピリジン誘導体の合成について述べた。また、得られた種々のニトロピリジン誘導体の中から Powder SHG 法によって高い 2 次の非線形光学活性が認められた NPLO について、EFISH 法による分子超分極率の測定を行い、本化合物が大きい分子超分極率を持つことを明らかにした。

第 3 章では、NPLO の結晶成長について述べた。気相法、融解法、溶液法による結晶成長を試みそれぞれ単結晶を得た。気相法では得られる単結晶のサイズに限られ、非線形光学材料としての評価には適さなかった。また融解状態からの徐冷法では、最大 15mm×5mm×4mm の単結晶領域の成長が確認されたが、結晶内部に熱履歴による欠陥が多く、光学評価に適した単結晶を得るには至らなかった。一方、トルエン/エタノールの 1 対 1 混合溶液からの徐冷法では、最大 18mm×16mm×9mm の、良く発達した自然面を持つ、光学的にクリアーな単結晶が得られた。NPLO 単結晶は適度な機械的強度を有するとともに、湿度に対しても安定であり、融点も 118℃ と高く熱的安定性にも優れている。

第 4 章では得られた単結晶の結晶構造について述べた。NPLO 単結晶は単斜晶系で非中心対称性の空間群 $P2_1$ に属する。平面状の NPLO 分子は結晶の a-b 面内に位置しており、これは結晶のへき開面が (001) 面であることに対応している。

結晶内で NPLO 分子は分子間水素結合を介して相互に結び付けられていることが結合間距離の解析によって明らかにされた。分子間水素結合は NPLO 分子のアミノ基の水素原子と水酸基の酸素原子、および水酸基の水素原子とニトロ基の酸素原子との間に形成さ

れている。これらの水素結合によって、NPLO分子はa-b面内で強く束縛され、かつb軸に沿って強く連結している。NPLO結晶のユニットセルの体積は類縁化合物であるL-N (5-nitro-2-pyridyl) phenylalaninol (NPPA) に比べてよりコンパクトであり、単位体積当たりの電子密度が高く、より高い非線形光学活性の発現が期待できる。

第5章では、NPLO単結晶の線形光学特性について述べた。NPLO単結晶のカットオフ波長は460nmであり、近赤外から赤外域の基本波に対する第2高調波による波長変換材料としての基本的特性を備えている。コノスコープ像の観察と各光学主軸の屈折率測定から各光学主軸の結晶主軸に対する位置関係を明らかにした。また、異なる4波長での屈折率を最小変角法によって測定し、屈折率の波長依存性を明らかにした。

第6章では、NPLO単結晶の非線形光学特性について述べた。Nd:YAGレーザー(発振波長1.064 μm)を基本波としてX-Z面内での角度変調を行い、Type I および Type II, それぞれ $\theta = 51.7^\circ, 33.0^\circ$ での位相整合した第2高調波の発生を確認した。得られた第2高調波の強度から、有効非線形光学定数(d_{eff})を産出し、Type I および Type II, それぞれ37, 3pm/Vという高い値を得た。Type I 位相整合時の37pm/Vという値は、これまで報告されている500nm以下にカットオフ波長を持つ有機非線形光学材料の中では最も高い値である。一方、SHG係数の各テンソル成分を求めるためにMaker-fringe法による測定を行い、それぞれ $d_{23} = 53, d_{22} = 2, d_{14} = 3.5\text{pm/V}$ の値を得た。これらの値から上記の位相整合時の有効非線形光学定数を見積もったところ、強度測定から得られた値とよく一致する結果が得られた。さらにNPLO単結晶の光損傷性の評価を行い、破壊しきい値6GW/cm²という高い値を得た。

大きい有効非線形光学定数(d_{eff})、優れた耐光損傷性、460nmまでのびたカットオフ波長、さらには良好な機械的性質、科学的・熱的安定性から、NPLO単結晶が2次の非線形光学効果を利用した波長変換用材料としてきわめて有望であることを見出した。

第7章では非線形光学結晶を波長変換素子に応用するにあたって結晶に要求される各種特性について考察を加えるとともに、従来知られている非線形光学結晶との比較においてNPLO単結晶の特徴について論じた。

第8章では結論として、本論文の成果を総括した。

論文調査の要旨

レーザー光の波長変換をはじめとする光エレクトロニクス技術を確立するため、非線形光学材料及び素子に関する研究が活発に進められている。有機材料は高い非線形感受率を持つ点で有望視され、単結晶あるいはラングミュア膜の形態で研究が進められているが、素子として完成されるに至っていない。

本研究は、超分極率が大きい有機分子の設計かに始まり、最終的には高性能の単結晶素子を合理的に開発することをめざしたものであり、以下のような成果を得ている。

1. 光学不斉置換基を有する上に、分子内に電子ドナー及び電子アクセプター基を有する分子に着目し、種々のニトロピリジン誘導体を合成している。得られたニトロピリジン誘導体の微結晶の2次非線形光学活性を粉末SHG(二次高調波発生)法によって評価し、L-N-(5-nitro-2-pyridyl) leucinol (NPLO) 微結晶が高い2次非線形感受率を持つことを明らかにしている。また、これは上記分子の大きい分子超分極率に起因することを明らかにしている。

2. NPLOの単結晶成長を試み、気相法、融液法及び溶液法のいずれもが単結晶を与えるが、トルエン/エタノールの1:1混合溶液からの徐冷法が光学的にすぐれた大型の単結晶を与えることを明らかにしている。

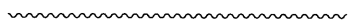
3. NPLO単結晶は単斜晶系で、非中心対称の空間群P2₁に属することを明らかにしている。結晶内のNPLO分子は分子間水素結合を介して相互に結び付けられていることを示し、これが非中心対称性構造の実現と単位体積当たりの電子密度の増大をもたらしていること、結晶の高い非線形光学特性に寄与していることを明らかにしている。

4. NPLO単結晶の線形光学特性を測定し、カットオフ波長の決定のみでなく、屈折率の異方性及び屈折率の異方性成分の波長依存性を明らかにしている。この結果を用いて、NPLOを2次非線形光学結晶に応用する場合の位相整合条件を理論的に明らかにしている。

5. NPLO単結晶の非線形光学特性を測定し、YAGレーザー光を基本波とする2次高調波強度の測定から位相整合条件を実験的に決定し、これが理論的予測にほぼ一致することを明らかにしている。また、位相整合

時の有効非線形光学定数は 37.3pm/V という高い値であることを示し、500nm 以下にカットオフ波長を持つ有機非線形光学材料中では最高の性能を持つことを示している。

以上要するに、本論文は超分極率が大きい分子の設計から始まり、ニトロピリジン誘導体を合成し、その単結晶作製法を確立し、結晶が非中心対象性である原因を明らかにし、結晶構造解析及び線形光学特性の測定から 2 次非線形光学結晶としての位相整合条件を決定し、さらに新規かつ高性能の 2 次非線形光学素子を作製、提示したもので、材料工学及び電子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） 松尾 誠太郎（福岡県）

学位記番号 総理工博乙第208号

学位授与の日附 平成6年10月20日

学位論文題目 プラズマを応用した半導体加工技術の研究

論文調査委員

（主査）九州大学 教授 村岡 克紀

（副査）　　　　〃　　　〃 田中 祀捷

　　　　　　　〃　　　〃 河合 良信

　　　　　　　〃　　　〃 黒木 幸令

論文内容の要旨

プラズマを応用した加工技術としては、スパッタリングを利用した薄膜形成技術が古くから実用化されている。このときのターゲット電極上でのエッチング作用が難加工材料のエッチング法として有望視され始め、スパッタエッチング法またはイオンエッチング法として研究され始めた。しかし、本研究の着手時（昭和47～49年頃）では、加工特性等の詳細、特徴は明らかにされておらず、工業的にはほとんど利用されていなかった。一方、半導体集積回路をはじめとする各種デバイスの高密度化、高集積化の動向に伴って、微細パターン形成技術の重要性が高まってきた。紫外線露光技術等により形成したレジストパターンを材料表面に転写するエッチング工程は、それまでは化学液を用いた方法が主流であったが、加工精度が十分ではなかった。ドライエッチングの半導体プロセスへの適用は、プラズマの化学的作用を利用したプラズマエッチング

（円筒型）が最初であり、これを機にプラズマ応用技術への関心が高まった（昭和49～50年）。本研究は、さらに、その可能性を拡大して実用に供することを目的にして行ったものである。

本論文は12章から構成されている。第Ⅰ部（第2～7章）は高周波（RF）プラズマに関するものであり、第Ⅰ部前半の第2～4章では、イオン衝撃による物理的エッチング法であるスパッタエッチング（イオンエッチング）について論じ、第Ⅰ部後半の第5～7章では、本論文の主要課題である反応性プラズマとイオン衝撃の組み合わせによる方法の新しい可能性、基本特性を論じた。第Ⅱ部（第8～第11章）では、さらに特性向上とプラズマ加工の可能性を拡大すべく、電子サイクロトロン共鳴（ECR）プラズマのエッチング、膜形成への応用を論じた。

第1章は序論であり、プラズマを応用した加工技術の従来の状況、本研究の目的と意義を述べた。

第2章では、イオンエッチング法を除去加工に適用する場合に基礎となるエッチング面の形成特性を、エッチ速度のイオン入射角依存性に基づく解析式により検討し、形状変化を表現する表式を初めて得た。また、エッチ面は一般に球面状くぼみのつなぎ合わせで構成されるなどの解析結果を、石英ガラスの表面あざ変化に関する実験により確認した。

第3章では、イオンエッチングによる、マスクを用いたパターン形成過程を、まず理論解析により検討した。その結果、エッチ断面形状は、エッチ速度のイオン入射角依存性 $V(\theta)$ から決まる基本曲線と直線部により構成されること、さらに基板とマスクのエッチ速度比が1以上で急峻なバタンが得られる等の成果が得られた。またそれを実験により確認した。本解析法は他のドライエッチング法によるバタン形成、断面形状の解析にも有効である。

第4章では、イオンエッチングにおいて酸素雰囲気エッチ速度に及ぼす影響を化学吸着の観点から理論的に考察し、適用性を検討した。その結果、酸素雰囲気によるエッチ速度の減少効果の著しい材料は、酸素吸着エネルギー、付着確率（凝縮係数）の大きい材料であり、マスク材料として Ti などが有望であることを明らかにした。また、Ti マスクの有用性を実験により確認した。

第5章では、RF スパッタエッチング装置にフロンガスを導入するプラズマスパッタ複合エッチングに

ついて、イオン衝撃の化学反応効果の可能性に着目して検討した。その結果、試料台の材質としてテフロンを用いること、また炭化水素を混合することにより、従来困難であった SiO_2 の選択エッチング特性を実現できるを明らかにした。

第6章では、上記反応性イオンエッチングについて、 SiO_2 、PSG、 Si_3N_4 の Si に対するエッチング選択性を向上させるための諸条件を明らかにした。また、その条件下でエッチングを行った結果、マスクパターンが下地材料に、高精度に転写されることを実証した。

第7章では、反応性イオンエッチングの反応制御・加工特性の制御について検討した。その結果、従来 CF_4 プラズマで得られると同様の選択性を持ち、かつ SiO_2 エッチングの時と同様にアングカットの無い高精度エッチングを Si や Mo について行うのに CBrF_3 ガスが有効であることを初めて見いだした。

第8章では、RF プラズマに比較して2桁以上の低ガス圧かつ高イオン化率の特徴を有する電子サイクロトロン共鳴 (ECR) プラズマを利用して反応性イオンシャワー装置を試作し、それを用いれば SiO_2 や Al の高精度加工を実現し得ることを明らかにした。

第9章では、低ガス圧、かつ高活性の ECR プラズマを利用し、発散磁界により引き出して、膜形成反応を促進させる方式の ECR プラズマ CVD 装置を開発した。それにより、基板加熱なしの低温で、高温熱 CVD 膜に匹敵する緻密、高品質の SiO_2 、 Si_3N_4 などの膜を形成し得ることを明らかにした。

第10章では、高活性の ECR プラズマとスパッタリングによる固体から原料供給を組み合わせたスパッタ型 ECR プラズマデポジション装置を試作し、装置特性、膜形成特性を評価した。それにより、高品質の Al_2O_3 、 Ta_2O_5 等の金属酸化物膜を低温で高速度に形成しうることを明らかにした。

第11章では、発散磁界による ECR プラズマ引き出し法の特徴を利用した ECR イオン流エッチング法について検討した。その結果塩素ガスを主成分とした低エネルギーイオンにより (10–30eV)、MOS ゲート材料等の高選択比、高精度、低損傷の加工を実現した。さらに、マイクロ波導入法を工夫して、スループットの向上を図った。

第12章は結論であり、本研究の成果をまとめるとともに今後の展望を述べた。

論文調査の要旨

過去20年にわたる急速な情報化の進展をハード面から支えた技術の一つが半導体集積回路の高密度化である。そこでは、微細加工技術としてプラズマによるドライエッチングプロセスが開発され、その技術が極限に近くまで利用されてきたことが大きな要素技術の一つとなった。しかし、当初はプラズマによる表面のエッチングが進展する過程や、反応性ガス種を含む放電条件と表面物質による選択エッチングの程度について、主として経験的に開発が進められ、その機構の詳細は不明であった。本研究は、高周波 (RF) 放電プラズマ中の不活性ガスイオンによるスパッタエッチング (イオンエッチング) と反応性の分子・ラジカルと反応性イオン衝撃の組み合わせによる反応性イオンエッチング方式の最適条件を求めるために、理論的考察をも重視して実験的研究を進め、基本特性と放電条件の最適化の指針を得ている。さらには、加工特性向上を目指して開発した電子サイクロトロン共鳴 (ECR) プラズマのエッチングへの応用とプラズマ CVD (Chemical Vapour Deposition) スパッタ法による膜形成に適用し、優れた結果を得ている。

得られた主な成果を列挙すれば、次の通りである。

(1) エッチング面の形成特性を、エッチング速度のイオン入射角依存性と基板とマスクのエッチング速度比により解析的および実験的に検討し、エッチング形状変化を表現する表式を初めて得ている。またそれを実験により確認し、解析の有効性を確認している。

(2) イオンエッチング雰囲気中に酸素やフロンガスなどを導入することによるエッチング特性について化学反応論的に考察し、選択比の大きいエッチングを行うためのマスクおよび電極材料選択の基準を与えている。それを基に、酸素雰囲気中でのマスク材料としてチタンが、また従来困難であった SiO_2 の選択エッチングにフロンと炭化水素の導入と試料台としてテフロンを用いることが有効であることを実験により示している。

(3) 反応性イオンエッチングの加工性、選択性、制御性を向上させるための諸条件について実験的に検討している。その結果、 SiO_2 、PSG、 Si_3N_4 の Si に対する選択性向上の条件、および SiO_2 の Si に対する高精度エッチングに CBrF_3 ガスの使用が有効であることを初めて見い出している。

(4) 以上の RF 放電プラズマによる材料の微細加工法は現在広く用いられているが、そこでは本研究の成果が生かされている。また、今後の発展を考えれば、RF 放電に比して 2 桁以上低ガス圧で放電し、かつ高いイオン化効率を有することからプラズマ加工特性の格段の向上が期待される ECR プラズマについて、実験的・理論的に検討している。その結果、反応性イオンシャワー装置による SiO_2 や Al の高精度加工を実現している。更には、発散磁場による ECR イオン流エッチング法により、塩素ガスを用いて MOS ゲート材料の高選択比、低損傷の加工を実現している。

(5) ECR 装置をプラズマ CVD やスパッタ型 ECR プラズマデポジション工程にも適用し、前者により高品質の SiO_2 や Si_3N_4 膜、後者により Al_2O_3 や Ta_2O_5 の金属酸化物膜を形成し得ることを明らかにしている。

以上を要するに、本研究はプラズマを用いたエッチングの選択性、制御性、加工性の向上について大きな貢献をしてきたと評価され、放電工学、半導体工学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士（工学）に値すると認められる。



氏名(本籍) 水原由加子(福岡県)
 学位記番号 総理工博乙第209号
 学位授与の日附 平成6年11月28日
 学位論文題目 珪藻土を原料に用いた窒化ケイ素
 ウィスカの合成と生成機構に関する研究
 論文調査委員
 (主査) 九州大学 教授 荒井弘通
 (副査) 〃 〃 山添 昇
 〃 〃 森永 健次
 〃 〃 加藤 昭夫

論文内容の要旨

Si_3N_4 ウィスカは耐熱衝撃性と引っ張り強度に優れているので、 SiC ウィスカと並んで分散強化繊維材料としてその応用が期待されている。しかしながら原料に高純度のシリコン源を必要とするため製造コストが高く、現状では、応用範囲が一部の特殊な分野に限られている。大別して 4 種類ある Si_3N_4 ウィスカ合成法のうち、 SiO_2 還元法は原料の SiO_2 が工業原料として容易に入手できること、中間生成物を取り出すような

工程がないこと、ガス状の SiO を經由して Si_3N_4 を形成するのでウィスカと原料との分離が容易であるなど優れた点が多い。本研究では天然原料からの Si_3N_4 のウィスカを合成する手法の確立を目的として、原料に SiO_2 を豊富に含有する珪藻土を用いたところ、極めて長いウィスカが合成できることを見出した。

本論文は、安価な天然原料からの Si_3N_4 ウィスカを合成するための合成条件の検討結果と、得られたウィスカの結晶学的な特性についての研究成果をまとめたものである。さらに SiO_2 から Si_3N_4 に至る反応経路、ウィスカ成長点である Fe ドロップレットの構造およびウィスカの成長機構についても詳細に検討、記述しており、8 章より構成される。

第 1 章は Si_3N_4 と珪藻土の特性について述べるとともに、 Si_3N_4 ウィスカ合成研究の現状と問題点を要約し、本研究の目的と意義及び本論文の構成について述べた。

第 2 章では珪藻土を還元雰囲気中で窒化して、これまで報告されたことのない長繊維状単結晶を得た。これらは長さ数 mm の針状の内部ウィスカと長さ数 cm にも及ぶわた状の外部ウィスカの 2 種類で、いずれも未反応の原料から離れた場所に生成した。これよりウィスカと原料との分離は極めて容易であり、原料中の不純物が混入しにくいことが明らかになった。また電子顕微鏡観察の結果、いずれも形状の揃ったかつ構造欠陥の見られない優れた単結晶であることが確認された。

第 3 章ではウィスカの収率の向上のための反応条件の検討を行った。2 種類のウィスカの収率はいずれも反応温度 1350°C で最大となり反応ガス流速が小さいほど増大することがわかった。それぞれのウィスカの最適合成条件は、内部ウィスカでは $\text{NH}_3: \text{N}_2 = 30: 10$ (cm^3 (STP) min^{-1})、 1350°C 、36 時間で収率 36.0%、外部ウィスカでは $\text{NH}_3: \text{N}_2 = 150: 50$ (cm^3 (STP) min^{-1})、 1350°C 、24 時間で収率 8.4% となった。

第 4 章では固体カーボンのほかに H_2 、 CO 、 CH_4 などのガス状還元剤を用いて反応を行い、ウィスカ生成量との関連性について調べた。その結果、反応ガス中の NH_3 は N_2 と H_2 に完全に分解してから反応に関与するのではなく、 NH_3 から生じる活性な窒素種がウィスカ成長に有効であることがわかった。さらに $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiO}(\text{g})$ の還元過程においては、 H_2 や NH_3 とプレート状カーボンとから生成する CH_4 が分解して活性な炭素種を生じ、これが SiO_2 の還元を促進するこ

とを明らかにした。

第5章では珪藻土および比較対照としての高純度 SiO_2 に添加した各種金属酸化物の、ウイスカの収率および形状に与える効果について調べた。その結果、バナジウム、マンガン、イットリウム、コバルトでは内部ウイスカの、またマンガンでは外部ウイスカの収率が增大することを明らかにした。これは本反応条件下での各種金属の蒸気圧および金属と N_2 との親和性に依存していると結論した。いずれの金属酸化物を添加してもウイスカの先端のドロップレットの主成分は Fe であったが、金属の固溶によってドロップレットの直径が変化することを利用して、ウイスカの直径を制御できることが明らかになった。

第6章では珪藻土に含まれる Fe 成分に着目して、合成反応中の反応管内における Fe の所在を ICP および SEM で経時的に追跡した。その結果、内部ウイスカは初期には VLS 機構で生成し、Fe が下流に移動してウイスカの先端から徐々に消失するにつれて VS 機構に移行することがわかった。また外部ウイスカは、Fe が蒸散して移動してくる 4h までは結晶核が十分に生成しないが、それから後は VLS 機構で成長することが明らかとなった。さらに直径数 μm 球体の断面を切り出すという新しい手法を用いて、ウイスカの成長点であるドロップレットの構造を詳細に検討した。その結果、内部ウイスカと外部ウイスカとは構成元素 (Fe, Si, O, N) の分布状態が異なること、そしてウイスカの成長点はドロップレットの表層ではなく、やや内側よりの部分であることが明らかとなった。またドロップレット内での Si 濃度の分布より、Si は雰囲気ガスからドロップレットに溶け込んだあと、濃度勾配によりウイスカ成長点に移動するという供給経路が推定された。

第7章では、大分県産のその他の天然鉱物 (別府白土、四浦珪石)、および鋳物を作るときに用いる珪質の砂 (鋳物砂) の高度利用を目的として合成反応を行った。その結果いずれの原料からも Si_3N_4 のウイスカが得られ、珪藻土をはじめとする一連の天然資源が、ファイセラムックスの合成原料となりうることを明らかにした。

第8章は本研究で得られた成果をまとめ、総括とした。

論文調査の要旨

Si_3N_4 ウイスカは耐熱衝撃性と引張り強度に優れているので、SiC ウイスカと並んで分散強化繊維材料としてその応用が期待されている。しかしながら原料に高純度の SiO_2 源が用いられること、及び工程が長いことなどの理由から製造コストが高く、現状では応用範囲が一部の特殊な分野に限られている。

本研究は高純度の SiO_2 に替えて、天然の珪藻土を原料に用いた Si_3N_4 ウイスカの合成法を確立し、これまでにない長繊維状ウイスカが得られることを実証するとともに、 SiO_2 から Si_3N_4 に至る反応経路、ウイスカ成長点である Fe ドロップレットの構造及びウイスカの成長機構を明らかにしたもので、以下の結果を得ている。

(1) これまで報告されたことのない長繊維状単結晶が、天然の珪藻土から得られることを見出している。これらは、長さ数 mm の針状のウイスカと長さ数 cm にも及ぶわた状のウイスカの2種類で、いずれも原料から離れた場所にそれぞれ生成するため、原料中の不純物との分離が容易であることを示している。

(2) ウイスカ合成反応の最適条件を見出している。その中で、反応ガスとカーボンプレートとから生じる平衡量のメタンが SiO_2 の還元を促進すること、また反応ガス中の NH_3 から生じる活性な窒素種がウイスカ成長に有効であることを明らかにしている。

(3) 珪藻土に各種金属酸化物を添加した場合に、それらの金属酸化物がウイスカの収率および形状に与える影響について明らかにしている。また Fe ドロップレットの大きさが添加金属の溶解によって変化することを見出して、ウイスカの直径を制御できることを明らかにしている。さらに高純度 SiO_2 を用いた合成との比較より、珪藻土はその多孔性の保持力及び SiO_2 以外の微量金属成分含有の故に Si_3N_4 の優れた合成原料であることを確認している。

(4) 珪藻土に含まれる Fe 成分の反応中での移動を ICP および SEM で経時的に追跡し、Fe ドロップレットの有無からウイスカ成長機構の経時変化を明らかにしている。さらに直径数 μm の球体の断面を切り出すという新しい手法を用いて、ドロップレットの構造と構成元素 (Fe, Si, O, N) の分布を測定し、Si 源が雰囲気ガスからドロップレット表面に溶け込んだあとドロップレット内でウイスカ成長点まで移動する

ことを初めて確かめている。

(5) 大分県産のその他の天然鉱物（別府白土、四浦珪石）及び鑄型に用いる珪質の砂（鑄物砂）からも Si_3N_4 のウイスカが得られることを示し、珪藻土をはじめとする一連の天然資源がファインセラミックスの合成原料となりうることを明らかにしている。

以上要するに、本論文は新しい無機材料としてこれまでに見られなかったアスペクト比の非常に大きな Si_3N_4 ウイスカの合成に成功し、珪藻土のような天然原料も十分にファインセラミックスの原料となりうることを実証するとともに、 Si_3N_4 の生成機構及びウイスカの成長機構を明らかにしたもので、無機材料工学及び無機合成化学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士（工学）の学位論文に値するものと認める。



氏名（本籍） 吉江淳彦（東京都）
 学位記番号 総理工博乙第210号
 学位授与の日附 平成6年11月28日
 学位論文題目 加工熱処理による鋼の強靱化過程の定式化に関する研究

論文調査委員

（主査） 九州大学 教授 吉永 日出男
 （副査） 〃 〃 沖 憲 典
 〃 〃 森 永 健 次
 〃 〃 小野寺 龍 太

論文内容の要旨

構造用厚板鋼は建築物、船舶、海洋構造物等の部材として広く使用されているが、これを製造時に強靱化する方法として、加熱、圧延および冷却工程を制御する加工熱処理法が開発されている。この方法に有効な鋼の化学成分や製造条件を決定するためには、各工程で生じる様々な金属学的現象を総合的に考慮する必要があるが、個々の現象の定量化と相互の関係が十分解明されていないため、試行錯誤的に製造条件が決められているのが現状である。

本論文は、高靱性厚板鋼の主要鋼種である Si-Mn 鋼と微量 Nb 添加鋼を対象として、加工熱処理の製造工程で連続的に生じる金属学的現象とそれらの相互作用を定量的に把握し、一貫工程での材質設計法を数式モデルで表わす方法を提示するとともに、このモデル

で製品の金属組織と機械的性質を実用上十分な精度で予測できることを示したもので、以下の8章から構成される。

第1章では、高靱性厚板製造法の開発の歴史を概説し、現在最も優れた製造法と考えられている加工熱処理法に至るまでの経緯を示した。この方法の各工程で生じる金属学的現象について従来の知見をまとめるとともに、本研究の目的について述べた。

第2章では、この方法に有効な添加元素である Nb の役割を実験的に明らかにした。添加 Nb 量の異なる素材を一体に組立てて圧延し、加熱、圧延、冷却の各工程で炭化物として析出する Nb が、加熱時のオーステナイト (γ) の粒生長の抑制、加工誘起析出による γ の再結晶の抑制、および未再結晶温度域の拡大により、変態後のフェライト (α) 結晶粒をどのように微細化するか、また、どの程度の析出強化をもたらすかを示し、Nb 添加の最大の効果は γ の未再結晶温度域の拡大による α 結晶粒の微細化であることを明らかにした。

第3章では、実際の熱間圧延と同様の加工条件で、変形量と加工応力および γ 中の転位密度との関係を明らかにし、加工応力と転位密度を Nb 量と加工条件の関数として定式化した。加工応力は転位密度によって一義的に決まり、加工応力の変化は加工硬化（転位密度の増加）と動的回復（転位密度の減少）の競合によって決まるが、それぞれに及ぼす Nb の効果を分離して求め、Nb 添加により加工硬化は増加し、動的回復は減少することを示した。また、これらの重畳効果によって加工応力が増加することを明らかにした。

第4章では、熱間加工後の保持時間中に生じる γ の静的回復を調べ、回復による転位密度の減少速度に及ぼす Nb 添加、加工条件および加工後の保持温度の影響を明らかにした。2段階圧縮試験により、2パス目の加工応力とパス間時間中に生じる再結晶の進行状況を対比させることにより、回復と再結晶による転位密度の減少を分離して定式化し、回復機構を推定した。その結果、Nb 量が少く加工後の保持温度が高い場合には、主としてシンクへの消滅により転位密度が減少するが、Nb 量が多く加工と加工後の保持温度が低い場合には、主として異符号の転位の合体消滅により減少することが示唆された。しかし、いずれの場合も、 γ 粒径が大きく、加工および加工後の保持温度が低く、Nb 量が多い程、回復が抑制されることを示した。

第5章では、熱間加工後の保持時間中に生じる γ の静的再結晶の進行過程および再結晶粒径に及ぼす Nb 添加および加工条件の影響を明らかにした。加工後焼入れた試験片の組織から再結晶率と再結晶粒径を測定し、再結晶機構が、ある再結晶率を境にして、核生成-成長機構からいわゆるサイト飽和機構に変わることを明らかにした。また、未再結晶部の転位密度が減少するにつれて、核生成速度も粒生長速度も急速に減少することを示し、固溶 Nb 量、析出 Nb 量および加工条件の関数としてこれらの速度および再結晶率と再結晶粒径を定式化した。

第6章では、静的再結晶が生じる臨界条件を予測する手法を示した。2段圧縮試験で、パス間時間中に進行する回復および再結晶と2パス目の加工応力の低下との関係を調べることにより、再結晶の潜伏期間を求めた。その結果に基づき、圧延工程における γ の再結晶温度域と未再結晶温度域の境界温度を Nb 量と圧延条件の関数として定式化した。

第7章では、第3章から第6章までに述べた圧延の効果を表わす数式群に加えて、加熱工程および加速冷却工程における組織変化と最終的に得られる厚板の組織および機械的性質との関係を表わす数式群を求め、加工熱処理工程における一貫数式モデルを構築した。このモデルにより、最終製品の組織と機械的性質を比較的よい精度で予測できることを示した。

第8章では、本論文を総括し、得られた主要な成果を要約してのべた。

論文調査の要旨

建築物、船舶、海洋構造物等の部材として幅広く使用される溶接構造用鋼を強靱化する製造法として、制御圧延と圧延後の加速冷却を組み合わせた加工熱処理法 (TMCP: Thermo-Mechanical Control Process) が広まりつつある。TMCP 鋼の化学成分や製造条件を決定するためには、TMCP の各工程で生ずる様々な金属学的現象を総合的に考慮する必要があるが、個々の現象の定量化とそれらの相互の関係が未だ十分解明されていないため、試行錯誤的に製造条件が決められているのが現状である。

本研究は、TMCP 鋼の新しい品質設計手法を開発したもので、TMCP 鋼の主要鋼種である厚鋼板用の Si-Mn 鋼および微量 Nb 添加鋼を対象として、TMCP の各工程で連続的に生ずる金属学的現象を定式化する

ことにより、組成と製造条件から製品の金属組織と材質を予測する数式モデルを作成したもので、以下の結果を得ている。

(1) TMCP の各工程における金属組織の変化と析出強化に及ぼす Nb 添加の効果を圧延実験により系統的に調べ、Nb 添加の最大の効果は、圧延時のオーステナイト (γ) の未再結晶温度域を拡大し、同温度域での圧延により冷却変態後のフェライト (α) 粒径を微細化させることにあることを明らかにしている。このことから、材質予測には実際の多パス圧延工程での γ の加工硬化過程と冷却工程での変態挙動を定式化することの重要性を指摘している。

(2) 圧延工程で生じる γ の加工硬化およびパス間で生じる静的回復と静的再結晶による γ の内部組織の変化を、特に平均転位密度の変化に着目して定式化している。

加工硬化過程については、高温では動的回復が重畳することを考慮して、加工応力と平均転位密度を Nb 量と加工条件の関数として定式化している。また、Nb 添加により加工応力が増加すること、その原因は加工硬化率を高め動的回復速度を低下させることによる転位密度の増加にあることを明らかにしている。

(3) 静的回復過程について、転位密度の減少過程を Nb 量と加工条件および加工後の保持条件の関数として定式化している。回復機構を調べ、Nb 添加量が少なく加工および加工後の保持温度が高い場合には、主として粒界等のシンクへの上昇運動により転位密度が減少するのに対し、Nb 添加量が多く温度が低い場合には、主として異符号の転位の合体消滅により減少することを推論している。

(4) 静的再結晶過程について、再結晶粒の核生成速度、粒成長速度、再結晶率および再結晶粒径を Nb 量および加工条件の関数として定式化している。加工硬化過程と静的回復過程で計算した転位密度を基に未再結晶部の格子ひずみエネルギーを求め、この減少に伴って核生成速度と粒成長速度が急速に減少することを明らかにしている。また、TMCP では再結晶温度域と未再結晶温度域での圧下量の配分が材質に大きな影響を及ぼすことから、再結晶の潜伏期間を調べることにより、多パス圧延を行う場合の再結晶と未再結晶の境界の圧延条件を明らかにしている。

(5) 加熱工程における γ の粒成長挙動、圧延後の冷却工程における変態挙動、および製品の金属組織と

材質の関係を示す数式群を導き、これと前述の圧延中の γ の内部組織を表す数式群を統合することにより、TMCP 全工程に対する一貫数式モデルを作成している。特に、加工硬化した γ の粒界と粒内から核生成する α の生成速度を γ 中の転位密度の関数として定式化することにより、TMCP 鋼の金属組織と材質を実用上十分な精度で予測できることを示している。

(6) TMCP 製造工程における厚鋼板各位置での温度履歴とひずみ履歴を計算するプログラム群と本モデルを統合することにより、品質設計と品質保証のための計算システムを構築して実生産に適用し、その有効性を確かめている。

以上要するに、本論文は溶接構造用鋼板をその製造工程で強靱化する加工熱処理法について、各工程で生じる様々な金属学的現象とそれらの相互の関係を定量的に記述できる数式群を構築し、これを用いた新しい品質設計手法を開発したもので、金属材料学および材料強度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) 青木 功 荘 (広島県)
 学位記番号 総理工博乙第211号
 学位授与の日附 平成6年11月28日
 学位論文題目 Reversible Alignment Change of
 Liquid Crystals Induced by Photo-
 chromic Molecular Films
 (フォトクロミック分子層による
 液晶分子配向制御に関する研究)

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 入江 正 浩
 (副査) 〃 〃 竹下 齊
 〃 〃 斎藤 省 吾
 〃 〃 小川 禎一郎

論文内容の要旨

フォトクロミック化合物は、次世代の書換え可能光記録材料の有力な候補の一つである。これは、現行のレーザー光の熱を利用した記録方法(ヒートモード)と異なり、光子を利用した記録方式(フォトンモード)により、高密度の記録が可能になるからである。フォトクロミック化合物を光記録材料として用いる際の最も重要な課題の一つは、いかにして非破壊読みだ

しを達成するかである。フォトクロミック光記録において、記録部と未記録部の判別は吸収率あるいは反射率の差を検出するのが一般的であるが、このような再生方法では再生光により光反応が誘起され記録が破壊される。この解決策として、フォトクロミック反応を誘起しない波長の光を用いて記録の再生を行うことが検討されている。本研究はその一つとして、液晶の配向をフォトクロミック反応により変え、配向の違いをフォトクロミック反応を誘起しない長波長域の偏光により検出すると言う非破壊読みだし方法を提案したものである。すなわち、液晶基板表面をフォトクロミック化合物の一種であるアゾベンゼン分子で修飾すると、光異性化により液晶がホメオトロピック(基板に垂直な配向)とパラレル(基板に平行な配向)の間で配向変化すると言う新しい現象を見出し、その機構、特性を明らかにしたものである。

第1章序論では、研究の目的と意義を述べ、論文の構成を説明した。

第2章では、石英製液晶基板表面へのアゾベンゼン分子の修飾方法を述べ、基板表面でアゾベンゼン分子がトランス \rightleftharpoons シスの光異性化を起こすことにより、ネマティック液晶の配向がホメオトロピックとパラレルの間の配向変化を起こす事を見出した。液晶の配向を制御する因子について、置換アリルアゾベンゼン分子の構造、表面における分子の密度、共存する長鎖アルキルシリル化剤の影響、表面エネルギーという観点から調べ、その結果、アゾベンゼン基に結合している疎水性アルキル基が液晶のホメオトロピック配向に重要であることを見出した。置換アリルアゾベンゼン分子の表面密度が低いと液晶の配向を制御できないこと、長鎖アルキルシリル化剤を共存させると、液晶のホメオトロピック配向に有効であることを明らかにした。また、アゾベンゼン分子層の表面エネルギーと液晶配向とに相関があることを認めた。

第3章では、スメクティック液晶を用いて、記録された状態を長期間保存することを試みた。スメクティック液晶をネマティック相において配向変化させ、その後急冷することにより長期間記録状態を保存することが可能になることを見出した。

第4章では、アゾベンゼン分子以外のフォトクロミック化合物により液晶基板表面を修飾し、光反応による液晶配向変化を検討した。その結果、スチルベン誘導体を用いた時は液晶配向制御が可能であることを見

出した。スピロピラン、レチナール、ケイ皮酸、ヘミチオインジゴ誘導体では液晶の配向を制御できないことを確認し、フォトクロミック分子の疎水性と、幾何学的分子構造変化の有無が液晶配向を支配していることを明らかにした。

第5章では、アゾベンゼン分子を導入したポリビニルアルコール (PVA) による液晶の配向制御について論じた。このポリマーのLB膜を調製し液晶の配向を調べた結果、単分子層により液晶配向制御が可能なことおよび最外層のアゾベンゼン分子層が液晶配向に寄与していることを明らかにした。また、PVA膜表面へ置換アリアルアゾベンゼン分子をアシル化あるいはアセタール化により導入すること、アゾベンゼン基をもつPVAをスピコートすることでも、液晶の配向制御が可能な事を見出した。さらに、液晶層の偏光透過率で記録を読み出す以外に、旋光度変化も記録再生に利用できることを明らかにした。

第6章では、フォトクロミック化合物と液晶を利用した光記録システムについて、実用的見地から特性を明確にした。液晶層の厚みとしては、少なくとも20 μm の厚みまでの配向を制御することは可能であり、繰り返し耐久性は1000回以上であった。解像度としては2 μm 以下であり、応答速度は50-300ミリ秒であ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、結論とした。

論文調査の要旨

フォトクロミック材料は書換え可能型光記録材料の候補の一つであり、次世代の超高密度記録材料として期待されている。フォトクロミック光記録材料の最重要課題の一つは、いかにして読み出し破壊を防止するかにある。本研究は、基板表面に結合したフォトクロミック分子の光異性化により液晶分子の配向変化を誘起させ、その屈折率異方性を偏光によって検出するという新しい非破壊読み出し法を提案したものである。以下に主な成果を要約する。

1. 非破壊読み出しの方法として、フォトクロミック化合物とマトリックスとを組み合わせ、フォトクロミック化合物の状態変化をマトリックスの状態変化に

変え、マトリックスの情報を読み出すという手法を提案している。すなわち、基板表面に結合したアゾベンゼン誘導体等のフォトクロミック化合物の光異性化により液晶分子の配向変化が起きるといふ新しい現象を見出し、その結果生じる屈折率異方性をフォトクロミック化合物の光異性化を誘起しない長波長側の偏光により、非破壊的に読み出すことが可能であることを明らかにしている。

2. 基板表面に結合したアゾベンゼン誘導体の光異性化により、液晶分子の配向変化が生じる原因について検討した結果、アゾベンゼン誘導体の構造、特に液晶と接触する部分の置換基の構造、アゾベンゼン誘導体の表面濃度、アゾベンゼン誘導体の光異性化に伴う光エネルギー変化が、効率的に配向変化を引き起こすために重要であることを見出している。

3. 熱的に不安定なフォトクロミック化合物を用いた場合でも、液晶層としてスメクティック液晶を用いれば、記録の長期安定化が達成できることを見出している。

4. 種々のフォトクロミック分子により表面修飾した基板を用いて液晶配向の光制御を検討した結果、疎水性長鎖アルキル基を有する化合物がトランス π - π シス表面エネルギー変化が、効率的に配向変化を引き起こすために重要であることを見出している。

5. 基板表面に対するフォトクロミック化合物の導入法としては、シリル化による方法以外に、ポリビニルアルコール (PVA) 薄膜表面へ修飾する方法、アゾベンゼン誘導体を有するPVAを基板にスピコートする方法などが有効であることを示している。

6. フォトクロミック光記録素子としての特性は、解像度2 μm 以下、繰り返し耐久性1,000回、応答速度50-300ミリ秒であることを示している。

以上要するに本論文は、フォトクロミック分子層の光異性化により液晶分子の配向が変化するという新しい現象を見出し、その機構・特性を明らかにしたものであり、有機化学、材料工学上価値ある成果である。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。