

学位論文審査報告

陳, 杭亭

池田, 裕加里

萬, 清隆

牛房, 信之

他

<https://doi.org/10.15017/17369>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 17 (1), pp.57-72, 1995-06-01. 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) 陳 杭亭(中国)
学位記番号 総理工博乙第212号
学位授与の日附 平成6年12月26日
学位論文題目 Highly sensitive detection of aromatic molecules by laser induced ionization method.
(レーザーイオン化法による芳香族分子の高感度検出)

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 小川 禎一郎
(副査) 〃 〃 西村 幸雄
 〃 〃 入江 正浩
 〃 〃 今坂 藤太郎

論文内容の要旨

レーザーは明るく指向性がよいので高感度分光分析の光源として最適である。これまでレーザーを光源とするいろいろな手法が提案されてきたが、2光子でイオン化し電気伝導度法で検出する手法は溶液中や金属表面上で吸光性分子の検出法として特に優れていることが最近見出された。本研究ではこの方法を発展させ、水面上の芳香族分子の検出や、炎の中でのナトリウム原子の検出に適用し新しい知見を得た。この成果をまとめたものが本論文であり、9章より構成されている。

第1章は序論であり、本研究の意義と背景を述べている。

第2章ではネोजウムヤグレーザーの3倍波(355nm)を励起光源に用い、水面上の芳香族分子の光イオン化信号のレーザーパルス強度・レーザー照射条件・レーザー照射時間・レーザー偏光角度・電極間隔・バイアス電圧依存性を測定し、高感度分析のための最適測定条件を定め、その意義を考察した。レーザービームを水面に垂直線から85度で入射すれば検量線の直線範囲が広いことを見出した。9つの芳香族分子の検出限界を求め、検出感度がレーザー波長355nmと337nmとでどう変わるかを考察した。検出感度を定める条件を考察し、モル吸光係数の大きい分子や表面に集まる分子がより高感度に検出できることを見出した。

第3章ではアントラセンの液面上でのレーザー2光子イオン化信号を13種のいろいろな溶媒を用いて測定し、信号強度と溶媒の性質の関係を研究した。溶媒ごとに光イオン化信号のレーザー強度依存性を測定し、どの溶媒でも2光子イオン化過程でアントラセンのイオン化が進行していることを示した。極性溶媒では溶媒の誘電率が大きいほど大きな信号を与えることを見出し、これを光イオン化しきい値と関連つけて説明した。また、無極性溶媒では溶媒の電子易動度が大きいほど大きな信号を与えることを見出し、これを電子の逃避確率と関連つけて説明した。実験した各種の溶媒の中で、水を溶媒とすると信号が最も大きくなり、溶液面上のレーザー2光子イオン化法は水を溶媒として用いれば最も高感度となることを見出した。

第4章ではチタンサファイアレーザーの2倍波(360-440nm)を励起光源に用い、ペリレン・ナフタセン・メチルアントラセンの水面上でのレーザー2光子イオン化スペクトル(光イオン化信号のレーザー波長依存性)を求めた。光イオン化スペクトルは吸収スペクトルとよく対応し、2光子イオン化の中間状態が共鳴状態であることを明確に示した。また短波長側でよりイオン化確率が高いことを見出し、光イオン化の余剰エネルギーと関連つけて説明した。これら3つの化合物の検出限界をいくつかの波長で求め、スペクトルのピーク位置で検出を行えばより高感度な検出が可能であることを示した。

第5章では炎に試料溶液を吹き込んださいの炎の中での試料原子の光イオン化機構について論じ、光イオン化信号の電極構造や電極間隔依存性を考察した。電極構造の変化が光イオン化信号に影響を及ぼすのは電場の変化によることを結論した。

第6章では試料溶液の酸性度と光イオン化信号の大きさの関係を論じた。ナトリウム原子を試料に、硝酸・塩酸・硫酸・リン酸を溶液に添加した効果を調べ、これらの酸がアセチレンフレイムに及ぼす効果を調べた。

第7章では炭素炉を用いたナトリウムの原子化の効果等を調べた。レーザー照射位置・電極間隔・電極電位・レーザーパルスエネルギーの依存性を詳細に解析した。

第8章では空気アセチレンフレイム中でのナトリウム原子の光イオン化機構を詳細に論じ、1段階イオン化過程と2段階イオン化過程の寄与を考察した。半導

体材料として重要なシリカ中のナトリウム原子の分析にこの方法を応用した。

第9章では本研究を総括し結論を述べた。

論文調査の要旨

最近の各種の高感度分析法の発達の中でも、レーザー分光法の発展は際立っている。中でも、レーザーの集光性の良さ大きな強度を利用した光イオン化法は、蛍光法と共に最も高感度な手法の一つに数えられている。しかし、これまでのこの方法による研究対象は、気相や溶液あるいは固体表面であり、溶液表面の研究は未開拓であった。本研究はレーザーイオン化法を新しく溶液表面に適用して水面上の芳香族分子のイオン化過程の解析と超高感度検出を行うほか、炎の中のナトリウム原子の検出を行ったもので、価値ある成果である。

本研究で得られた主な成果は次の通りである。

1. 水面上において芳香族分子を二光子イオン化し、電流信号をいろいろな条件下で測定し、高感度分析のための最適測定条件を決定している。すなわち、信号はレーザーパルス強度が小さい内はパルス強度の2乗に比例するが大きくなると飽和すること、レーザーはある程度集光しなければ大きな信号は得られないが集光しすぎると光分解や蒸発が起こること、レーザーの偏光度により表面分子との相互作用が変化し信号が変化すること、印加電圧はある程度までは大きいほど良いがやがて飽和があることを見出し、光イオン化機構との関連を明らかにしている。9つの芳香族分子の検出感度を求め、アントラセンやその誘導体についてはppbレベル以下の検出限界を得ている。特に、レーザー波長でのモル吸光係数の大きな分子の検出感度が良いことを示している。

2. アントラセンを試料とし、13種の溶媒を用いて液面上での光イオン化を行い、光イオン化過程の溶媒効果を研究している。アントラセンは使用したすべての溶媒で二光子過程でイオン化する。極性溶媒では溶媒の誘電率が大きいほど大きなイオン化効率を与え、これを光イオン化しきい値と表面濃度の違いで説明している。また、無極性溶媒ではその溶媒中の電子易動度が大きいほどイオン化効率が大きくなることを示し、これを電子の逃避確率と関連づけている。実験した13種の溶媒の中で、水が最も大きな電流信号を与えること、および無極性溶媒では溶液中で測定した方が感度

が良いことを示し、溶液表面上のレーザー多光子イオン化法は水溶液試料で最も実用的なことを明らかにしている。

3. ペリレン・ナフタセン・メチルアントラセンを試料とし、チタンサファイアレーザーの2倍波(360-440nm)を励起光源にし、光イオン化による電流信号のレーザー波長依存性を求めて水面上での二光子イオン化スペクトルを測定している。このスペクトルは吸収スペクトルと同じ波長位置にピークを有し、二光子イオン化が励起状態を経由するイオン化であることを示している。また、短波長側では余剰エネルギーが大きくなるため、よりイオン化効率が高くなることを示している。これら3つの化合物の検出感度の波長依存性を求め、高感度分析のための最適測定条件を定めている。

4. 炎の中でのナトリウム原子のイオン化に影響する諸因子を調べ、ナトリウムを検出する最適条件を求めている。すなわち試料溶液を炎の中に吹き込むとき、炎の揺らぎに対する吹き込み条件や電極構造・電極間隔の関係を調べ、電場の効果が最も重要であることを見出している。また、溶液の酸性の効果を調べ、炎への影響を考察している。炎の代わりに炭素炉を用いて同様の研究を行い、レーザー照射の方法や電場のかけ方とイオン化効率の関連を調べ、高感度分析のための最適条件を得ている。これらの結果をシリカ中のナトリウム原子の分析に応用し成果を上げている。

以上、本研究はレーザーを利用して試料の光イオン化機構を解析し、高感度分析のための最適条件を明らかにしたもので、分子計測学・レーザー化学・溶液化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) 池田 裕加里 (大分県)
 学位記番号 総理工博乙第213号
 学位授与の日附 平成6年12月26日
 学位論文題目 非交互共役化合物の回転異性体に関する速度論的研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 竹下 齊
 (副査) 〃 〃 小林 宏
 〃 〃 谷口 栄二
 〃 〃 西村 幸雄

論文内容の要旨

核磁気共鳴 (NMR) の現象が見い出されてから、その発展によって多くの化学的応用が可能になった。単純な分子の構造決定から、最近では複雑なタンパク質や核酸などの生体高分子の構造の研究も NMR を用いて行われている。これら分子の静的な構造の研究と並んで、分子の運動や反応、すなわち、回転、反転、転位、交換反応などのいわゆる動的な構造について重要な情報を与えることも NMR 分光学の大きな利点である。高分解能 NMR の重要な特色は、他の分光法に比べて time scale が遅いことであり、分子の動的構造を観察する上で NMR が最も有用である理由の一つである。従って、NMR を用いて機能性分子の動的構造を追跡し、速度論的立場から検討することは大きな意義がある。

本論文は、この様な観点から非交互共役化合物として代表的な七員環化合物の特異な物性発現に関わる分極構造の寄与を評価することを目的に、動的 NMR による定量的な解析を行った結果をまとめたもので、7章からなっている。

第1章は序論で、本研究の背景と目的及び意義について述べた。

第2章ではアザアズレノンの N-アルキル誘導体を合成し、C-N 結合の周りの回転について検討した。類似化合物と比較することにより、回転に及ぼす分子の立体的効果と電子的效果を定量的に解析し、遠隔位の置換基が及ぼす立体効果が回転異性体の存在比に影響することを見出した。また、N-(2,4-ジメチル-3-ペンジル) 誘導体においてアトロプ異性体を単離することに成功した。

第3章では、8位に電子吸引基を持つヘプタフルベンの環外二重結合の回転において、環外二重結合の近傍に立体障害を持つヘテロ環結合ヘプタフルベン誘導体を用いて検討した。その結果、環外二重結合の回転には、基底状態における二重結合の周りの立体的効果と、遷移状態におけるヘテロ原子 (N, S, O) の電子的效果が影響していることを解明した。

第4章では、ヘプタフルベン誘導体の環外二重結合の回転に及ぼす立体的効果並びに電子的效果を独立に評価するため、二重結合の周りに立体障害を持たない構造異性体であるヘテロ環縮合ヘプタフルベン誘導体を合成し、第3章の結果と比較した。その結果、回転

はヘテロ原子の電子的效果を主に反映していることが判った。また、二重結合の周りの立体障害は基底状態のエネルギーを不安定化させることで、回転を容易にすることが明らかになった。

第5章では、ヘテロ置換基を3位に持つ単環性ヘプタフルベン誘導体を合成し、立体障害を持たないヘテロ環縮合ヘプタフルベン誘導体と比較することで、回転に及ぼすヘテロ環としての効果とヘテロ原子としての効果を検討した。ヘテロ原子の電子的效果が主に遷移状態のエネルギーを安定化させて回転を促進させていることが示された。一方、ヘテロ環の効果は基底状態を安定化させ、遷移状態においても 10π 共鳴構造の形成により大きな安定化エネルギーを与え得るが、実際には 10π 共鳴構造の寄与による安定化は必ずしも大きくないことが示された。換言すれば、ヘプタフルベン骨格自体に 6π 共役構造による芳香族性があり、ヘテロ環結合による 10π 共役構造の寄与は二次的な役割である。この結果は、ヘテロ原子自体をフルベン環に含むヘテロフルベン誘導体のヘテロ原子と対照的な効果を示したことになる。

第6章では、分子起動法計算を用いて、計算化学的立場からヘプタフルベンの環外二重結合の回転について考察し、前章までの実験事実と矛盾しないことを示した。いずれも NMR の解析法の有用性を支持する結果であった。

第7章は、これらの結果を総括し、今後の課題を示した。

論文調査の要旨

有機化合物の物性の大方はその電子構造によって定まる。したがって、新奇な物性を期待して、新奇な構造要素を持つ化合物の探索が今日、きわめて盛んである。中でも、数奇員環からなる、非交互共役化合物はベンゼン系化合物には期待できない大きな分極構造が安定化することから注目されている。本論文は7個の環状 sp^2 -炭素から π 電子を1個環外に出すことにより 6π 閉殻構造になり、芳香族安定化するトロポノイド、アズレノイドにおける物性と構造の関係を分子の異性化の速度論的解析によって究明したもので、以下に示すような興味ある成果を得た。

1. 1-アルキルシクロヘプタ [b]ピロール-2-オン類のアルキル基の崇高さと C-N 単結合の束縛回転の関係を定量的に解析し、1-(2,4-ジメチル-3-ペンジ

ル)シクロヘプタ [b] ピロール-2-オンの場合に2つの回転異性体を単離し、核酸塩基の立体配座との関連で重要な C-N 単結合の回転障壁を算出した。

2. 1-アルキル-2-メチルシクロヘプタ [b] ピロール-8-オンおよびそのチオフェン、フラン類縁体から得られるヘプタフルベン誘導体、8-(シアノメトキシカルボニルメチレン)-1,2-ジメチルシクロヘプタ [b] ピロール、8-(シアノメトキシカルボニルメチレン)-2-メチルシクロヘプタ [b] チオフェン、及び 8-(シアノメトキシカルボニルメチレン)-2-メチルシクロヘプタ [b] フランの環外二重結合の回転異性化の速度から分極の程度を評価した。この際、分極とともに1-位のヘテロ原子の立体環境が異性化に大きな影響を及ぼしていることを見出した。

3. 前項の知見を確かめるべく、環外二重結合の周りの立体環境に差のない6-(シアノメトキシカルボニルメチレン)-1,2-ジメチルシクロヘプタ [b] ピロール、6-(シアノメトキシカルボニルメチレン)-1-メチルシクロヘプタ [b] チオフェン、及び6-(シアノメトキシカルボニルメチレン)-1-メチルシクロヘプタ [b] フランの回転異性化を検討し、上記の考察を支持する結果を得た。

4. 単環性ヘプタフルベンとしての8-シアノ-3-(ジメチルアミノ)ヘプタフルベン-8-カルボン酸メチル、8-シアノ-3-メチルチオヘプタフルベン-8-カルボン酸メチル、及び8-シアノ-3-メトキシヘプタフルベン-8-カルボン酸メチルの解析を行い、ヘテロ原子単独の電子効果とヘテロ環の構成成分としての電子効果を比較し、双環性ヘプタフルベンが 10π 系よりむしろ 6π 構造の芳香族化合物としての寄与が大きいことを示した。

5. 速度論的解析手段としてプロトン核磁気共鳴スペクトルの線形解析が適用できない系において、初めて飽和転移 (saturation transfer) 法を適用し、信頼性の高い異性化速度を測定した。

6. 回転異性化の遷移状態において、双極イオンの寄与が大事であることを核磁気共鳴スペクトルの溶媒効果および双極子モーメントの計算から証明した。

7. 炭素核磁気共鳴スペクトルにおいて、回転に関与する分極二重結合の炭素の化学シフト値が立体障害が大きくない場合には回転異性化の起こり易さと比例していることを見出した。

8. 回転異性化の熱力学的パラメーターの中で、活

性化エントロピーが低極性溶媒であるトルエン中で最も負に大きな値を示すことから、遷移状態における基質と溶媒分子との間で π - π スタッキングによる相互作用があることを示した。

以上要するにこれらの結果は、ヘプタフルベンの分極構造の寄与を系統的に比較解析したもので、近年、有機伝導体や金属錯形成物質などの構成要素として汎用される極性基の基礎物性に新知見を加えたもので、有機構造化学、有機物理化学、有機合成化学、有機分析化学に貢献するところ大である。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。

氏名 (本籍) 萬 清隆 (山口県)

学位記番号 総理工博乙第214号

学位授与の日附 平成6年12月26日

学位論文題目 コバルト (II) 錯体を用いる反応設計に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 田代昌士

(副査) " " 齋藤省吾

" " 持田 勲

" " 金政修司

論文内容の要旨

アルケンの酸素酸化反応及び窒素化反応は、有機合成化学ばかりでなく、工業的にも重要な反応である。例えば、工業的には、エチレンオキシドやアセトアルデヒド等がエチレンの酸化により製造されているが、これらのプロセスでは、適用可能な基質が極めて限定されており、他の基質では十分な収率が得られないのが現状である。すなわち、不活性な酸素分子を活性化するには、高温または高圧の反応条件を必要とするので、様々な副反応が併発したり、オーバーオキシデーションが進行するという問題点が指摘されており、より温和な反応条件での酸素分子による酸化反応の開発が強く望まれている。さて、アルケンの窒素化反応としては、一般に、電子吸引性置換基を有するアルケンにアミンがマイケル付加し、付加体が得られることが知られている。一方、電子吸引性置換基を持たないアルケンにアミンを付加させようとすると、高温高圧下で反応させる必要があり、有機合成的に有用な反応例があまり多くない。本論文は、従来から重要な合成反

応として様々な試みがみなされているアルケンの酸素酸化反応及び窒素化反応とその応用を研究課題として取り上げ、遷移金属錯体の特徴を活用して、合成化学的に有用な反応の開発を行った結果をまとめたものであり、六章からなっている。

第一章は緒論で、本研究の目的、背景、意識等を述べたものである。

第二章では、アルケンを出発原料とする光学活性ジペプチドの新しい合成法について検討した。コバルト(II)錯体触媒存在下、還元剤としてフェニルシランと亜硝酸ブチルを組み合わせて用いると、 α 、 β -不飽和カルボン酸エステル α -オキシム化反応が進行することが報告されている。そこで、この反応を、分子内に光学活性アミノ酸部位をもつ α 、 β -不飽和カルボン酸アミドの α -オキシム化反応に応用したところ、還元剤としてトリエチルシランを用い加熱条件下で反応を行なうと、良好な収率で種々の α -オキシム体が生成することを見いだした。この反応で得られた分子内に光学活性アミノ酸部位をもつ α 、 β -不飽和カルボン酸アミドの α -オキシム体の官能基選択的かつ立体選択的還元反応について検討した。その結果、ヨウ化サマリウム(SmI₂)とメタノールを組み合わせて用い、 -40°C で反応を行なうと、エステル基やアミド基を損なうことなく円滑に還元反応が進行し、非天然型の光学活性ジペプチドが収率良く得られることを見いだした。

第三章では、従来から重要な合成反応の一つとして、様々な試みが行われているアルケンの酸素酸化反応に注目し、選択的な酸素官能基の導入法、特に合成中間体として有用な化合物であるエポキシドをアルケンの酸素酸化により合成する方法について検討した。その結果、コバルト(II)錯体触媒存在下、環状ケトン還元性の溶媒として用いると、種々のアルケンが対応するエポキシドに変換されることを見いだした。

第四章では、中性条件下で進行する新しいアルケンのエポキシ化反応について検討した。分子状酸素を酸化剤とするエポキシ化反応に於いて、中性条件下で進行する反応を行うためには、還元剤として作用する化合物の設計が重要な鍵であると考え、新たな還元剤の探索を行なった。その結果、プロピオンアルデヒドジエチルアセタール等のアセタールを溶媒として用いると、コバルト(II)錯体触媒存在下、常圧酸素 45°C の条件下、アルケンのエポキシ化反応が進行することを見

いだした。さらに、この反応に興味ある事実を明らかにすることができた。即ち、この反応では、エポキシドの生成に伴って、消費されたアセタールは、化学量論的にプロピオン酸エチルとエタノールに変換されることが確認された。その結果、本反応は中性条件下で進行する新しいエポキシ化反応であることが明らかになった。

第五章では、第四章で開発した中性条件下で進行するエポキシ化反応を用いて、酸に不安定なエポキシドの合成に反応した結果、 γ 、 δ -不飽和アルコールのエポキシドの合成に応用した結果、 γ 、 δ -不飽和アルコールのエポキシドやクロメンオキシドの合成に適用できることが分かった。また、酸で分解する基質としてエノラート類の酸化にも適用できることを明らかにした。

第六章は総括で、本研究で得られた結論をまとめたものである。

論文調査の要旨

生体反応をモデルとする金属錯体を触媒として用いる反応は、実験室規模の研究のみならず有機工業化学においても極めて重要かつ有用である。従って、近年それらに関する数多くの研究が盛んになされているが、この分野においてさらに多くの新しい合成反応の発見の可能性が大である。一方、酸化反応は化学における最も基本的反応の一つであって、特に、酸化は工業的には有用な反応である。

以上の背景に基づき、著者は金属錯体を触媒として用いる反応設計開発を目的として、以下に述べる研究を進めて興味ある結果を得ている。

1. 光学活性な α 、 β -不飽和酸アミド類のオキシム化反応において、N,N'-ビス(2-エトキシカルボニル-3-オキソブチリデン)エチレンジアミナトコバルト(II)錯体が触媒活性を示すことを見いだしている。

2. 以上の反応で得られたオキシム体をメタノール中ヨウ化サマリウム(SmI₂)で処理することにより、対応する光学活性な非天然型ジペプチド体が生成することを明らかにしている。

3. 10種類のコバルト(II)錯体を触媒として、11種類のアルケン類の酸化反応をケトン体存在下に行ない、対応するエポキシド体が生成することを見いだしている。ケトン体の中でも2-メチシクロヘキサノンの様に3級炭素をもつ環状ケトン型還元的溶媒が本反応

に有効であることを見いだしている。

4. 1,3-ジケトン配位子とするコバルト(II)錯体よりも、シッフ塩基配位子とするコバルト(II)錯体はより高い収率でエポキシドを与えることを見いだしている。特に、電子供与性配位子であるメトキシル基を配位子上にもつ [N,N'-ビス(4-メトキシサリチリデン)-o-フェニレンジアミナト] コバルト(II)や五座配子を有する [N,N'-ビス(サリチリデン- γ -イミノプロピル)メチルアミナト] コバルト(II)を用いると高収率で対応するエポキシドを与えること及びピリジンを添加するとエポキシドの収率が向上することを明らかにしている。

5. 本エポキシ化反応においてプロピオンアルデヒドジエチルアセタールを溶媒として用いると、反応は容易に進行することともに、反応系は中性で不安定なエポキシドの合成に有利であることを見いだしている。そこで、酸に不安定な為とその合成が困難であった多くのエポキシド類の合成に本反応を適用して成功している。

6. ビス(3-メチル-2,4-ペンタジオナ)コバルト(II)を用いて本反応の機構を詳細に検討して、アルケンが1分子消費され、1分子のエポキシドが生成する際に、プロピオンアルデヒドジエチルアセタールが消費され、それと当量のエステルとアルコールが生成することを明らかにしている。

以上要するに本論文は、コバルト(II)錯体を触媒として用いるオキシム化を経るジペプチドの合成及びアルケン類の空気酸化によるエポキシドの合成に顕著な成果を挙げたもので、有機工業化学、有機合成化学、有機反応化学上価値ある業績である。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。



氏名(本籍) 牛房 信之(福岡県)
 学位記番号 総理工博乙第215号
 学位授与の日附 平成7年1月25日
 学位論文題目 セラミックス多層回路基板材料に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 吉 永 日出男
 (副査) 〃 〃 荒 井 弘 通
 〃 〃 森 永 健 次
 〃 〃 加 藤 昭 夫

論文内容の要旨

近年、高速コンピュータは多方面に利用されるようになり、その性能向上にしのぎが削られている。なかでも、素子の微細化や回路基板の多層化により機能の高密度化が計られているが、一層の高速化のためにはさらに低誘電率の基板材料の開発が必要である。また、信頼性向上のためにはシリコンチップと熱膨張係数の適合する材料でなければならない。

本研究は、多層回路基板について、低誘電率でチップとマッチする低熱膨張係数の酸化セラミックス材料および基板の寸法精度の向上について検討し、実用に耐えるムライトーガラス系材料を開発するとともに、次世代基板材料として有望な低温焼結性材料を試作して、それらの製造法と諸特性の関係を明らかにしたもので、以下の8章より構成される。

第1章では、これまでのセラミックス基板材料の開発の経緯と、今後改善すべき特性を要約し、本研究の目的と意義について述べた。

第2章では、本研究で検討した基板材料の作製法と、特性の評価法について述べた。

第3章では、基板材料として現在広く用いられているアルミナ系材料に比べて誘電率が低く、熱膨張係数が小さいムライトーガラス系材料を開発し、その特性について述べた。

先ず、焼成前のグリーンシートについて、強度、経時寸法変化および穴打抜き加工性を検討し、添加する樹脂の重合度、添加量、熱処理温度を適正化することにより、実用上十分な特性が得られることを明らかにした。

次に、焼結助剤として添加したガラスの組成について検討し、シリカ成分の調整により目標特性を満足する基板材料が得られることを明らかにした。すなわち、ムライト 70~75wt%、ガラス中のシリカ 90~100wt% の組成範囲で、比誘電率 6 以下、曲げ強さ 200MPa 以上、熱膨張係数約 $3.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ の基板が得られることを示した。

また、主成分であるムライトに添加したシリカ、アルミナおよびマグネシヤよりなる焼結助剤の組成とムライトに対する配合比を変えて、焼成温度と収縮率の関係および焼成により生成する結晶相について調べることにより、多層回路基板に要求される寸法精度を確保するための検討を行い、結晶相の変化が焼成収縮率

に及ぼす影響を明らかにするとともに、上述の組成範囲で焼成収縮率が一定となる焼成温度範囲が広く、十分な寸法精度を確保できることを示した。

第4章では、実製造工程で問題となる原料粉末の粒度分布、不純物、および吸湿性が製品の特性に及ぼす効果を調べるとともに、有害なクリストバライト相の晶出防止法について検討した。

いろいろな粒度分布のムライト原料粉末を用いて焼成収縮率を調べ、焼成収縮率が安定化する粒度分布が存在することを示した。主要な不純物である Na_2O と Fe_2O_3 の含有量を変えて、曲げ強さ、比誘電率および電気抵抗を調べ、不純物量の管理基準を明らかにした。焼結助剤中のマグネシヤ成分として塩基性炭酸マグネシウムを添加すると、吸湿により配線材料のタングステン劣化を劣化させることを示し、いろいろな代替物質を検討して、スピネルとイットリアがよいことを見出した。クリストバライト相が晶出すると、その大きな熱収縮のために基板にクラックが発生することから、この相の晶出防止策について検討し、ガラス相の組成と焼成および冷却条件を制御することにより防止できることを示した。

第5章では、低誘電率で低温焼成の可能なシリカー低温軟化ガラス系材料を開発し、配線材料との適合性について検討した。この目的には、低温軟化ガラスとして硼硅酸系ガラスが適することを見出したが、十分な強度の基板は得られなかった。そこで、結晶石英添加の効果を調べ、目標値に近い強度が得られることを示した。また、配線材料との熱膨張係数差による応力を有限要素法で検討し、積層基板中の配線用スルーホールピッチを狭くする程熱応力が低くなることを明らかにして、高密度実装が可能であることを示した。

第6章では、低温焼結が可能で十分な強度を有する基板材料として、シリカー結晶化ガラス系材料を開発した。酸化リチウムアルミナーシリカ系結晶化ガラスを用いることにより、十分な強度で低誘電率の基板が得られることを示した。

第7章では、さらに、低誘電率の基板材料として中空シリカー結晶化ガラス系の材料を開発し、その特性を示した。誘電率は、かさ密度が低いため、4.3と低い、曲げ強度も120MPaと低いため、高い強度を必要としない中層基板として使用可能であることを示した。

第8章では、本研究で得られた主な成果を要約して

述べた。

論文調査の要旨

コンピュータの性能向上のために、素子の微細化や回路基板の多層化による機能の高密度化が計られているが、一層の高速化と信頼性向上のためには、さらに低誘電率で、シリコンチップとマッチする低熱膨張係数の基板材料を開発する必要がある。

本研究は、これらの要件を満たす多層回路基板材料を開発したもので、以下の結果を得ている。

(1) 汎用されているアルミナ系材料に比べて誘電率が低く、熱膨張係数が小さいムライトーガラス系材料を開発し、その諸特性を明らかにしている。

まず、焼成前のグリーンシートについて、強度、経時寸法変化および穴打抜き加工性を検討し、添加する樹脂の重合度、添加量、熱処理温度を適性化することにより、実用上十分な特性が得られることを示している。次いで、主成分であるムライトに添加したシリカ、アルミナおよびマグネシヤより成る焼成助剤の組成とムライトに対する配合比を変えて、焼成温度と収縮率との関係および基板の特性を調べ、配合組成を適性化することにより、必要な寸法精度を確保できること、および目標特性を満足する基板が得られることを示している。

(2) 実製造工程で問題となる原料粉末の粒度分布、不純物、および吸湿性が製品の特性に及ぼす効果を調べ、焼成収縮率が一定となる粒度分布範囲の存在、不純物の基板特性に与える影響、吸湿性の悪影響とその防止法を明らかにしている。

(3) クラック発生の原因となるクリストバライト相の晶出過程について検討し、焼結助剤の組成と焼成および冷却条件の制御によりこの相の晶出を防止できることを示している。

(4) 低誘電率で低温焼成の可能なシリカー低温軟化ガラス系について検討し、硼硅酸系ガラスが適することを見出している。また、配線材料との熱膨張差により発生する応力を有限要素法で検討し、積層基板中の配線用スルーホールピッチを狭くする程熱応力が低下することを明らかにしている。

(5) 低温焼結が可能で十分な強度を有する基板材料として、シリカー結晶化ガラス系材料を検討し、リチウムアルミナーシリカ系結晶化ガラスから、十分な強度を有する低誘電率の基板を得ている。

(6) さらに低誘電率の基板材料として、中空シリカ—結晶化ガラス系材料を検討し、誘電率が4.3と低い優れた特性を有することを示している。

以上要するに、本論文はコンピュータの高速化に必要な低誘電率の酸化セラミックス多層回路基板と次世代基板材料として有望な低温焼成基板を開発したもので、その基板は実用化に結びついており、セラミックス工学、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る。

氏名(本籍) 占部美子(福岡県)
 学位記番号 総理工博乙216第号
 学位授与の日附 平成7年1月25日
 学位論文題目 有機鎖状分子結晶の凝集特性と相転移挙動に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 齋藤省吾
 (副査) 〃 〃 山添 昇
 〃 〃 〃 根本紀夫
 〃 〃 〃 梶山千里

論文内容の要旨

鎖状分子結晶は化学構造単位の一次的な鎖方向の連なりと、分子間結合力の異方性のため多彩な物性の特徴が現れる。

高分子屈曲鎖の結晶化に際して、際立った特色は連鎖の折りたたみ現象である。ポリエチレンの溶液結晶化物の折りたたみについての最初の報告以来、すでに36年になる。その間、ポリエチレン(PE)はじめそのモデル化合物として、長鎖ノルマル—アルカン(以下 C_n と略; n は炭素分子の数)につき結晶化および結晶特性等多くの研究が行なわれてきた。然し、その本質が解明されたわけではない。1985年に英、独の研究グループにより C_{384} 、 C_{390} といった超長鎖物も合成された。このような超長鎖物の合成にも拘らず、折りたたみ現象に関して十分な報告がないのは、合成試料量の制約と同族体純度におも問題があるためと考える。(第1章)

折りたたみ現象を調べるため、その現象をうまく抽出できる低分子量域に注目した。即ち、伸びた分子鎖からなる結晶から、分子鎖を折りたたんだ結晶構造へ

と移行するPE分別区分から得た結晶につき、その高次構造を検討した。PE単結晶のX線長周期と平均分子量の関係から次のことがわかった。①結晶化溶媒に関係せず、低分子量区分では分子鎖長の増加に伴いほぼ計算どおりに長周期 L は増加する。ある分子量を越えると L は急激に低下し、分子鎖の折りたたみを顕著に示した。全体的に見てPE単結晶は分子鎖の整数折りたたみによる高次構造をとることが示唆された。②分子量2000前後の単結晶に関しては、これから著しく外れ、伸びきり鎖結晶と折りたたみ結晶の存在を示した。試料の多分散性が問題であった。かなり分子量分布の狭い($M_w/M_n=1.01\sim 1.03$)分別試料を用いたが、より狭い分布の試料を得るのは困難であり、分別試料ではこれ以上の情報は得られないとして、単分散試料の合成に踏み切った。(第2章)

モデル化合物として高純度、しかも出来るだけ長鎖の n -アルカンの合成法を検討し、基本的に炭素数奇数試料はケテン二量法、偶数試料はウルツ縮合法(二量体化)を改良採用した。ここで原料となる直鎖カルボン(モノ酸およびジ酸)は同族体を含まないこと、特にモノカルボン酸は純度100%を用い、原料精製の必要性および精製法と合成法を第3章において述べた。なお、同族体純度の検定はキャピラリーカラムの高温用ガスクロマトグラフを用いた。 n -アルカンは炭素の偶奇によって結晶構造を異にするが、炭素数26以上では副格子構造は同じ斜方晶構造をとる。室温安定相(A相)として、奇数試料は斜方晶、偶数は単斜晶である。しかし、高純度試料が得られるようになり、短鎖長の n -アルカン結晶は、副格子構造が変化する回転相以外に、これを変えことなく固相—固相転移を経て、高温傾斜構造(C相)をとることが明らかになった。第4章においてこれら転移挙動に及ぼす同族体純度の効果につき述べ n -アルカン結晶の転移熱力学量の炭素数依存性につき検討した。炭素数38まで回転相を経て融解するが、奇数系列は C_{33} 、偶数試料は C_{40} 以上で高温傾斜構造を経て偶奇炭素順にスムーズに融解する。32個の n -アルカンにつき平衡融点を推算し、414.5Kを得た。さらに結晶化様式が及ぼす結晶構造の効果については、高温域を経過する塊状結晶化物に顕著に現れた。X線長周期の測定からメチル末端面の勾配が、 c 軸単位の高さに対して低下の仕方の異なった構造が混在し、斜方晶も存在した。特殊な結晶化法である真空蒸着法では、基板面に対し分子鎖は、

C27 ではまず垂直に成長し蒸着量が増えると水平に配列する。しかもこの水平型組織は室温で10日位で、垂直型へ変換する易動性の鎖状分子結晶を形成する凝集特性を示した。これら極微量試料の熱測定のため、同程度量の溶液および塊状結晶化試料につき検討した。第5章で結晶化における高温相構造の凍結の問題をおもに C51, C52 につき調べた。C51, C52 は低温で希薄溶液から結晶化すると、それぞれ斜方晶、単斜晶として得られるが、高温になると特有の傾斜構造へと変化する。この高温構造は容易に凍結される特長に基づき、高温相域で溶液結晶化し、形態的にも熱的にも室温安定相とは異なる結晶を得た。X線回折の結果、一つの単結晶中 C51 は一種類、C52 では二種類の結晶が存在しており、長周期の測定から得た構造とよく一致していた。分子運動が活発とされる高温相にも拘らずこのような偶奇性がなお保持されているのが注目される。さらに高分子結晶特有の前駆融解現象につき、この高温相構造および同族体純度の関連につき言及した。第6章において、初期の目的である高純度の超長鎖 n -アルカンとして C160, C120 をウルツ法で合成したことを述べた。溶液結晶化により一折れ分子鎖結晶が形成されたことを、形態観察および熱測定から確かめた。菱形結晶のラメラの厚みから、C160 で約 10.0nm, C120 で約 7.8nm を示し其々分子鎖長の半分であり、 n -アルカン分子鎖の折りたたみ現象は C120 程度から起こることがわかった。一折れ鎖結晶の DSC 曲線には、一折れ鎖の融解ピークに続いて伸びきり鎖への再結晶化を示す発熱ピークが現れ、そしてその融解ピークが出現した。長周期測定など量的制約の克服が今後の課題である。

第7章において上記の各章での結論および問題等を総括した。

論文調査の要旨

鎖状分子結晶は、化学構造単位の一次元的な鎖方向の共有結合と分子間結合力との異方性のため、多彩な特徴を持っている。代表的な高分子であるポリエチレンの結晶においては、折りたたみ分子鎖からなる結晶構造、結晶ラメラの厚化現象、複雑な相転移挙動、結晶に関する平衡熱力学量の決定など、正確かつ精密に解明すべき課題が残されている。

本論文は、モデル化合物として炭素数が異なる多種類の n -アルカンの合成、高純度 n -アルカン分子の凝

集挙動に関する精密な研究を展開したもので、以下に示す成果を得ている。

1. ポリエチレン試料をくり返し分別によって分子量分布が非常に狭い成分に分離し、それぞれの単結晶を作成して、その X 線長周期と分子量の関係を明らかにしている。この結果、炭素数120程度で折りたたみ結晶が出現し、炭素数240程度で二折れ分子鎖結晶が出現することを明らかにしている。

2. ポリエチレンの分別処理では分子量分布の狭化に限界があることを指摘し、この問題を避けるため、モデル化合物としての高純度 n -アルカン合成法を確立している。炭素数奇数試料の合成にはケテン二量化法、偶数試料に関してはウルツ縮合法が有効であることを示している。

3. 高純度 n -アルカン単結晶の転移現象を観測し、短鎖長 n -アルカン結晶は伸びきり鎖結晶であり、その副格子構造の変化する回転相の存在、さらに固相転移を経て高温における傾斜構造をとるに至る過程を明らかにしている。

4. n -アルカン単結晶の転移熱力学量の炭素数依存性を正確に決定している。すなわち、全転移熱量及び全転移エントロピーの炭素数依存性を明らかにし、これらに対する融解前の固相転移に関する熱力学量の寄与を明確にしている。さらに、32種類の n -アルカン単結晶の融点と炭素数の関係を定量的に明らかにし、炭素数無限大の場合に対応する平衡融点は 414.5K ± 0.5K であることを示している。

5. 高純度超長鎖 n -アルカンとして炭素数120及び160のものをウルツ縮合法で合成し、その単結晶が一折れ分子鎖単結晶であることを形態観測及び熱測定により明らかにしている。結晶ラメラの厚さは炭素数120で 7.8nm 及び炭素数160で 10.0nm であることを示し、これらはそれぞれの伸びきり分子鎖長の 1/2 であり、 n -アルカン分子鎖の折りたたみ現象は炭素数120程度から起こることを実証している。

また、一折れ分子鎖結晶の融解後に伸びきり鎖結晶への再結晶化、さらにその融解に至る過程を明らかにしている。

以上要するに、本論文は代表的な高分子材料であるポリエチレンの結晶における形態学的特異性、多様な固相転移現象及び平衡熱力学量を明確にするため、分子量分布の問題が回避できるモデル化合物として多数の高純度 n -アルカンの合成とその凝集挙動の詳細を

明らかにしたもので、高分子科学及び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られる。



氏名(本籍) 日高亮太(鹿児島県)
 学位記番号 総理工博乙第217号
 学位授与の日附 平成7年1月25日
 学位論文題目 TE₀₁モードによる電子サイクロトロン共鳴プラズマの大口径化に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 河合良信
 (副査) 〃 〃 伊藤智之
 〃 〃 村岡克紀
 〃 〃 渡辺征夫

論文内容の要旨

半導体デバイスの高集積化に対応して電子サイクロトロン共鳴(ECR)プラズマはエッチングプロセスに有望と目されているが、克服すべき大きな課題が残っている。半導体デバイスの高集積化に伴いチップサイズが増大しており、これに対応してウェーハが益々大口径化の傾向にある。即ち、ウェーハ径は現在6インチ径が主流であるが将来的には8インチ径に移行すると予測されている。従って、大口径のウェーハの処理に対応できるECRプラズマの生成が望まれる。

この点に関しては、現状のECRプラズマは必ずしも適していない。通常ECRプラズマ発生のためのマイクロ波電源周波数は、電子レンジ等で普及している2.45GHzであり、マイクロ波の波長(約122mm)は6インチのウェーハ径と同程度である。現在商用化されているECR装置はマイクロ波の矩形導波管(TE₁₀モード)をそのまま円筒のプラズマ生成室に接続するタイプや矩形導波管を円筒導波管に変換(TE₁₁モード)して円筒のプラズマ生成室に接続するタイプのものである。これらのマイクロ波モードは何れも導波管の中心で電場強度が最大のため、6インチ径でも均一なプラズマを得るために発散磁場によりプラズマを広げている。発散磁場を用いるとプラズマが磁力線に沿って広がり且つプラズマ密度も低下する等の問題がある。このことは8インチ径でのプラズマの均一化では更に顕著となる。

周波数の低い電源を用いることにより、大口径のウェーハに対応できる可能性もあるが、マイクロ波の波長が長くなり装置が大規模になることや電源自体が高価となり工業的に好ましくない。また、アンテナな永久磁石を用いる方法も検討されているがアンテナによる汚染、プラズマの高密度化及びイオンの制御に問題が多い。従って、2.45GHzの周波数で導波管と磁場コイルを用いて、8インチのウェーハ径を均一に処理可能なECRプラズマを得ることがエッチングプロセス用のプラズマの重要な研究課題となっている。

本研究の目的は、上記の課題を克服し、8インチのウェーハ径を均一に処理可能なECRプラズマを得ることで今後のプラズマプロセスの発展に寄与することである。以下、本研究の内容の概要を各章別に述べる。

第一章では本研究の背景と目的及び概要について述べた。

第二章では現状のエッチング用ECRプラズマの分類と特徴を述べ、現状の課題とその解決に向けての具体策について種々の手法を紹介した後、エッチング用ECRプラズマ源の現状を大きく3つに分け、それぞれの特徴を示した。次にエッチングに期待されるECRプラズマの大口径均一化に向けたマイクロ波のモード変換方式の有効性について述べた。

第三章では試作した円筒TE₀₁モード変換器を用いた基礎実験装置の基本構成を述べ、装置機能の評価手段として用いたプラズマ計測手法を説明し、円筒TE₀₁モードを用いてECRプラズマ生成基礎実験を行った。その結果、生成したプラズマはカットオフ密度を上回る 10^{12}cm^{-3} の高密度に達し得ることを実験的に確認した。また、TE₀₁モードを用いた場合でもプラズマ密度は中心部分で高く壁に近づくにつれ減少する傾向があり、TE₀₁モードの電場強度は中心部分で零であるがプラズマ中でのモード変換によりプラズマが中心部分でも生成されていることを示した。更に、磁場配位及びモード変換器特性のプラズマ密度分布に及ぼす影響を調べプラズマの均一分布の方向性を述べた。

第4章では実機のエッチング装置に近い大口径ECRプラズマ生成装置を設計製作し、生成したプラズマの基本特性について示した。即ち、TE₀₁モードを用いることによりマイクロ波入力3KW、窒素ガス圧力 $5 \times 10^{-4}\text{Torr}$ 、マイクロ波導入窓部の磁束密度1500Gaussの条件で、電子温度6eV、電子密度 $6 \times$

10^{11}cm^{-3} 、イオン飽和電流密度 $36\text{mA}/\text{cm}^2 \pm 3\%$ (8インチ径) という世界最高のレベルの均一かつ高密度なプロセス用プラズマの生成が可能であることを示した。また、ファラデーカップによりイオンのエネルギーを評価した結果、数 10eV とプラズマを用いたプロセスに望ましいイオンエネルギー範囲にあることを明らかにした。更に、プラズマ中の波動電波実験を行い、印加したマイクロ波が電子サイクロトロン波として伝播していることを分散式と偏向方向の解析により確認した。更に、共鳴条件を満たす磁束密度の1.54倍の強磁場の状態から波のエネルギーはプラズマ中の粒子に吸収されており、マイクロ中を強磁場条件下でプラズマ中に導入することでプラズマ密度の均一化が可能となることを示した。また、実ガスをを用いた基本的なエッチング特性について触れ、試作した大口径 ECR プラズマ源がハーフミクロンレベルのエッチング用プラズマ源として有効なものであることを実験的に示した。

第五章では本論文の総括を行い、本論文を通じて得られた主要な成果のまとめと将来の展望について示した。

論文調査の要旨

電子サイクロトロン共鳴 (ECR) プラズマは、低圧力にもかかわらず、密度が高いため、プロセッシングプラズマ、特に、半導体デバイスに不可欠なエッチング用プラズマとして期待されている。現在、ウエーハ径は6インチが主流であるが将来的には8インチに移行すると予測されており、大口径化に対応出来る ECR プラズマの生成が要望されている。しかしながら、通常使用されている ECR プラズマ装置では、マイクロ波 (周波数 2.45GHz) の電場強度が導波管の中心軸上で最大となる基本モード (円筒導波管では TE_{11}) が用いられており、一様なプラズマは得られていない。

本研究は、円筒導管の高次モードである TE_{01} モードの電場強度が導波管壁周辺で強い事に着目し、これを用いて ECR プラズマの大口径化及び高密度化の研究を行い、8インチのウエーハに対応出来る均一なプラズマの生成に成功したもので、以下の成果を得ている。

(1) 周波数が 2.45GHz の円筒 TE_{01} モード変換器を試作し、放射される電磁パターンが理論値と良く一致する事を確認している。

(2) TE_{01} モードを用いて ECR プラズマ生成の基礎

実験を行い、プラズマ密度が入力マイクロ波パワーに比例して増加し、 3kW ではほぼ 10^{12}cm^{-3} に達している事を見いだしている。

(3) 以上の基礎実験を基に設計・製作した大口径の ECR プラズマ源は、入力マイクロ波パワー 3kW 、窒素ガス圧力 $5 \times 10^{-4}\text{Torr}$ で、プラズマ密度 $6 \times 10^{11}\text{cm}^{-3}$ 、電子温度 6eV 、8インチ径でのイオン飽和電流密度及びその変動が $36\text{mA}/\text{cm}^2 \pm 3\%$ という世界最高の均一かつ高密度のプラズマを得ている。

(4) ファラデーカップ測定および磁場配位を考慮した計算から求めた基板位置でのイオンエネルギーはいずれもエッチングに好ましい $20\text{--}30\text{eV}$ の値である。

(5) プラズマの生成機構を解明するために干渉法によりプラズマ中のマイクロ波の伝播波形を測定し、 TE_{01} モードのマイクロ波はプラズマ中を電子サイクロトロン波として伝播している事を分散式と偏波方向の解析により明らかにしている。また、波のエネルギーは ω/ω_{ce} が 0.65 以上の時にプラズマ中の粒子に吸収される事を見いだしている。これらの結果から、得られた大口径 ECR プラズマは電子サイクロトロン波により生成されていると結論している。

(6) 膜厚 200nm の SiO_2 にノンドープのポリシリコン 500nm を堆積し、レジスト膜を重ねたサンプルの塩素ガスプラズマエッチングを試み、製作した ECR プラズマ源がハーフミクロンレベルのエッチング用プラズマ源として有効である事を示している。

以上要するに、本研究は TE_{01} マイクロ波モードを用いる事により ECR プラズマの大口径化に大きな貢献をしたと評価され、プラズマ理工学に寄与する所が大きい。よって本論文は博士 (理学) に値すると認められる。

氏名 (本籍) 松元史朗 (鹿児島県)

学位記番号 総理工博乙第218号

学位授与の日附 平成7年2月28日

学位論文題目 非線形光学用有機化合物の探索とその材料化に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 斎藤省吾

(副査) 〃 〃 山添昇

〃 〃 〃 根本紀夫

〃 〃 〃 田代昌士

論文内容の要旨

π 電子の非線形分極を利用し、光非線形成の大きさと高速応答性の両者を満足させ得ると考えられる有機の非線形光学材料は、将来の光スイッチ、光メモリ用材料として期待されている。本研究は光非線形性と分子構造との関係を明らかにしながら、光非線形成が大きな有機分子を見いだすこと、さらにそれらの分子の高分子化、結晶化を行うことによってデバイスへの応用が可能な形状を付与し、その形状での光非線形性を評価することを目的としている。それによって、さらに実用的な材料開発の指針を得ようとしている。

二次非線形光学材料は従来から多く探索が行われており、その開発課題は二次の超分子分極率が大きい分子で、かつ反転対称性のない結晶構造をいかにとらせるかということである。本研究ではそのための手段として、弱いドナーやアクセプターの採用および立体的にバルキーなドナーの導入が有効であることを明らかにした。一方、三次の材料としては、従来ポリジアセチレンのような共役鎖を長くすることだけが設計指針とされていた。本研究では、アゾ色素を導入したポリマーの合成およびそのフィルム形態での光非線形性評価から、アクセプター、ドナーの付与により共役鎖が短い場合でも大きな光非線形性が発現し得ることを明らかにした。また、今後の探索の指針となる、結晶中でのパッキングによっては三次の光非線形性が増大する現象を見いだした。本論文では、以上の研究内容を7章にわたり記述した。概要は以下のとおりである。

第1章では、光非線形現象とは何かについて述べ、この現象がなぜ注目されてきたかを、光スイッチ等の素子、それをを用いた光情報処理技術との関連で説明した。また、この現象を発現する材料の種類と研究の例および有機材料の長所について述べた。

第2章では二次の非線形光学特性を有する化合物の探索結果について述べた。反転対称性のない結晶構造をとらせるための手段として、ここでは弱いドナーやアクセプターの採用と立体的にバルキーなドナーの導入を検討している。ベンゾヘテロ環のヘテロ環が弱いドナー、アクセプターとして働く分子の中から光非線形性が活性な分子を見いだし、またアダマンチルアミノ基をドナーとするピリジン化合物で光非線形性が極めて大きくなることを見いだした。

第3章では、三次の非線形光学材料としてのシアニ

ン色素について述べた。シアニン色素のなかで大きな三次光非線形を示すものを見いだし、これを多量に分散させ得るマトリクスポリマーとしてイオン性ポリマーを提案した。この系を用いてポリマー分散系としては最大の $\chi^{(3)}$ を得ることができた。また、この色素の三次の非線形光学効果には2光子共鳴が作用していることを明らかにした。

第4章では、スチルベン化合物やアゾ色素の高分子化とそのフィルム形態での三次非線形光学特性の評価結果について述べた。従来、三次の材料としては共役高分子だけが検討されていたが、比較的短い π 共役系においても大きな三次の光非線形形成が得られることを明らかにした。また、その π 共役系を高分子の側鎖および主鎖に導入したポリマーを合成し、三次光非線形材料としての有効性を示すとともに、 π 共役系へのドナー、アクセプターの導入は三次の光非線形性の増大にも非常に効果的であることを初めて明らかにした。

なお、このポリマーは分極処理によって大きな二次の光非線形形成を付与できることも示した。

第5章では、本研究で見いだされた二次および三次の光非線形性が大きな有機化合物を結晶化することによって、結晶形態での光非線形性の評価を可能とした例について述べた。

第6章では、三次の光非線形性を増大させるための有機結晶におけるパッキング効果について述べた。三次の光非線形性を高める方法として、これまでは分子中の共役系の長さ、あるいは分子内CTなどが考慮されてきたが、分子間の相互作用はCT錯体を除けばほとんど考慮されなかった。ここでは、三次の光非線形性が結晶のパッキング状態に依存し大きく変化し得ることを、アゾベンゼン、スチルベン、ベンジリデンアニリン化合物を例に初めて明かにし、これが、今後の三次の非線形光学材料探索の指針になり得ることを述べた。

第7章では、本研究で得られた結果を整理し今後の研究の展望を述べた。

論文調査の要旨

有機物質からなる非線形光学材料は、その高速応答性から将来のスイッチや光メモリなど光情報処理システムを構築するデバイスの開発に結びつくものとして、国際的に活発な研究が展開されている。しかし、材料の非線形感受率の大きさ及び有機化合物を材料化する

手法に、解決すべき多くの課題を残している。

本研究は、大きな非線形感受率を与える可能性がある有機化合物の探索から始まり、それを材料化する方法を広い範囲にわたって研究し、二次及び三次非線形感受率が高い幾つかの材料を提示したもので、以下に示す成果を得ている。

1. 二次非線形光学材料の設計指針として分子超分極率の値よりも反転対称性のない結晶構造の実現に重点を置いて化合物を探索し、立体的にかさ高い電子供与原子団としてベンゾヘテロ環及びアダマンチルアミノ基を含む化合物を開発している。これら化合物からなる結晶の光非線形性を測定し、多くの化合物が二次非線形光学結晶を与えることを明らかにし、特にアダマンチルアミノ基を含むピリジン化合物から二次高調波発生 (SHG) 強度が尿素比で350に達する非線形光学結晶を開発している。

2. シアニン色素系化合物の結晶粉末の三次高調波発生 (THG) 強度の測定から大きな三次光非線形性を示すものを見だし、これを材料化することに成功している。イオン性を有するシアニン色素を多量に分散させ得る媒体としてポリスチレンスルホン酸ナトリウムが有効であることを明らかにして材料化に成功し、 10^{-11} esu オーダーの高い三次非線形感受率を有する材料を開発している。これは、色素分散高分子系材料としては最高の性能である。

3. 比較的短い π 共役長を有するスチルベンあるいはアゾ化合物を高分子側鎖あるいは主鎖に導入した新規高分子を合成し、それらのフィルムの中からすぐれた三次非線形光学材料を提示している。すなわち、ポリメタクリル酸メチル系高分子の側鎖にアゾ化合物を結合したフィルムが 10^{-12} esu のオーダー、アゾ化合物を主鎖に組み込んだポリアミック酸及びポリイミドフィルムが 10^{-11} esu オーダーの三次非線形感受率を持つことを明らかにしている。また、これら高分子材料の三次非線形感受率は π 共役長の4.5乗に比例することを示し、非線形感受率に関する理論の正当性を実証している。

4. 上記のアゾ化合物を組み込んだ高分子フィルムは分極処理によって二次非線形性を付与できることを明らかにし、 10^{-8} esu オーダーの二次非線形感受率を得ている。

5. 有機結晶の三次光非線形性は、有機化合物の分子構造のみでなく、結晶中の分子の凝集構造によって

大きく変化することを明らかにしている。特に、アゾベンゼン、スチルベン及びベンジリデンアニリン化合物の結晶では、分子の頭一尾型のJ会合型パッキングが三次非線形感受率を著しく増大させることを明らかにし、今後の材料探索指針の一つを示している。

以上要するに、本論文は大きな超分極率を持つ分子の設計から始まり、二次非線形光学材料としてはかさ高いアダマンチルアミノ基を分子内に導入して反転対称性のない非線形光学結晶を提示し、三次非線形光学材料としては色素分散高分子フィルム系及び色素結合高分子フィルム系ですぐれた新規材料を開発し、さらに分子凝集構造の制御という新しい材料設計指針を示したもので、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) 迫田 忠 則 (鹿児島県)  
学位記番号 総理工博乙第219号  
学位授与の日付 平成7年2月28日  
学位論文題目 産業応用プラズマのレーザー光散乱による計測法の開発

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  
                  〃           〃           前 田 三 男

## 論文内容の要旨

産業応用プラズマの分野は大別して、(1)熱エネルギーを利用した材料加工、熔接、切断、鉄鋼ダンディッシュ過程等、(2)化学反応を利用した半導体エッチング、堆積過程等、(3)光放射過程を利用した各種ガスレーザー、照明、プラズマディスプレイ、光利用(液晶バックライト)等、に分けられる。これらの放電プラズマの利用開発では、これまでプラズマ外部から変化できる放電パラメータの各応用への影響を見て、最適条件を探すという経験的手法がとられてきた。しかし、より高度の応用が求められるにつれて、経験的手法の限界が認識されている。そこで、放電パラメータの変化によってプラズマ内部でどのような物理過程が生じ、それがプラズマ応用へ如何に効いているかを明らかにして、プロセスの最適化を行うという系統的アプローチ

手法が求められている。

プラズマ応用をプラズマ理工学の立場から見れば、放電により供給される電力は、(i)電界としてプラズマに印加され、(ii)その電界により加速された電子がエネルギーを得て高温になり、(iii)その電子により種々の熱・化学反応・電磁波放射が起きて、(iv)その結果種々のプラズマ応用がなされる、と考えることができる。系統的プラズマ研究のためには、これらの全過程を明らかにしなければならないが、その理論的・実験的研究法はそれぞれ困難さを抱えており、最近シミュレーション法や計測法の開発が始まったばかりである。そこで本研究は、プラズマ理工学的に重要な位置を占める(ii)に注目し、電子の温度と密度の計測を通じて現象を明らかにする糸口を得ることを試みた。従来、電子の温度と密度の測定法として、探針法、マイクロ波やレーザーによる干渉法、分光法等があり、これらはプラズマの擾乱、空間分解能など、それぞれが種々の問題点を抱えている。これに対して、レーザー光の散乱法は、プラズマとは非接触で、空間分解能、時間分解能、その場(in situ)測定に優れた測定法である。しかし、前述の各種産業用プラズマは、高温プラズマと異なり、プラズマ寸法が小さい、空気中性気体からの大きなレーザースカッターが測定を妨害する、電子密度が低い、小さな放電容器に囲まれており光学的アクセスが悪い、等の悪条件下にあるため、レーザー散乱法の産業用プラズマへの本格的な適用例はなかった。

このような背景のもとに、著者は産業用プラズマの計測法として、レーザー光のトムソン散乱を用いる方法を開発し、実際のプラズマの電子のエネルギー分布と密度を初めて測定した。また、同じ手法の使えるレーザースカッターを用いて、放電プラズマ形成時の重要なパラメータである圧力を計測する方法を初めて確立した。本論文はこれらの研究成果をまとめたものであり、6章から構成される。

第1章は序論であり、従来の産業用プラズマの研究を概観し、本研究の目的と意義について述べた。

第2章では、レーザー散乱法の測定原理について述べ、本研究へ適用する場合の問題点をそれぞれの研究別に指摘し、それらの解決策を検討した。まず、エキシマレーザー内放電プラズマのトムソン散乱計測法では、ノイズとして信号の $10^3$ 倍も大きいレーザースカッターと装置散乱光(迷光)があり、トムソン散乱信号と

の分離が困難であることが問題である。トムソン散乱光は電子エネルギーに応じたスペクトル広がりをするのに対してレーザースカッターと迷光はレーザー波長のところのみ現われるので、高いリジエクションの分光器、たとえばダブルモノクロメータなら前者のみを区別して観測できる。しかし、高エネルギー電子まで測定するために信号を大きくする必要があり、ダブルモノクロメータの入射スリットと中間スリットを広げるので、リジエクションが悪くなり、測定にはスリット幅選択が測定の可否を左右することを指摘した。次に、ECRプラズマへのトムソン散乱計測法の適用では、電子密度が低いのでトムソン散乱信号が弱いために、ショットノイズおよび背景光の影響が問題であり、測定には信号の積算が必要であることを指摘した。また、レーザースカッターを用いた中真空域の標準真空計の開発では、迷光の低下( $\sim 10^{-3}$ Torr以下)と測定精度に関するショットノイズが問題であり、種々の対策が必要であることを指摘した。

第3章では、エキシマレーザーポンピング用放電プラズマにトムソン散乱による測定法を適用し、信号分離の問題点をダブルモノクロメータの入射スリット(0.1×10mm)、中間スリット(0.32mm等)の調整で解決し、測定可能であることを初めて明らかにした。まず、ナノ秒YAGレーザーの第2高調波を用い、電子エネルギー分布は十分な精度でマックスウェル分布になることを実験で確かめ、従来のシミュレーションの不備を指摘した。次に、放電時間が約50ns内の4点で電子温度、密度の経時変化を測定し、放電のピークにおける電子密度は約 $3 \times 10^{21} \text{m}^{-3}$ で、電子温度は約2.2eVであることを明らかにした。更に、時間分解能の良い測定のため、パルス幅0.3nsのYAGレーザーの第2高調波を用いて、50nsの放電時間内に、10点以上の経時変化を追跡できるシステムの開発に成功した。

第4章では、ECRプラズマにトムソン散乱による測定法を適用し、電子密度が低くトムソン散乱信号が弱いことによるショットノイズの影響および背景光の影響を10ショットの信号積算の方法で解決した。ルビーレーザー光を使用したトムソン散乱測定から、電子温度が約9.3eV、電子密度が約 $9.2 \times 10^{17} \text{m}^{-3}$ の測定結果を初めて得た。このことにより、実際のプロセスプラズマの電子温度、密度のトムソン散乱による測定が可能であることを初めて実証し、計測法を確立し

た。また、より高繰り返しの YAG レーザーの第二高調波を用いれば、その波長では光電子増倍管の量子効率が大きいことと相俟って、SN 比を格段に向上できることを指摘した。

第5章では、レーラー散乱による中真空域の標準真空計の開発について研究し、装置の迷光レベルを窒素圧換算で  $7 \times 10^{-2}$  Torr まで抑制でき、レーラー散乱が圧力測定に利用できることを初めて示した。まず、測定制度については、線形性とばらつきの両面から検討した。線形性については、比較の対象として較正された隔膜真空計の圧力を用いて、それとレーラー散乱信号強度の線形性が  $9 \sim 10^{-2}$  Torr の範囲で約 5% 以内であることを示した。また、各圧力点における測定値のばらつきが  $1 \sim 10^{-2}$  Torr の範囲で標準偏差 2~8% 以内であることが確認された。このばらつきの大きさはショットノイズが主要な原因であり、光子数の増加で小さくできることを明らかにした。次に、大気圧から  $10^{-2}$  Torr までの標準真空計としての利用を検討し、大気圧を基準として検定すれば、1% 以内の制度の実現が可能であることを示した。更に、半導体レーザー光源と PIN フォトダイオードを用いた実用真空計について評価し、実用の可能性があることを明らかにした。

第6章は総括であり、本研究の成果をまとめるとともに、今後の展望を示した。

## 論文調査の要旨

放電プラズマ利用に当っては、これまでは主として経験的手法による開発がとられてきた。しかし、より高度のプラズマ応用が求められるにつれて、このような経験的手法の限界が認識されてきた。そこで、放電パラメータを変化させたときにプラズマ内部でどのような物理過程が生じており、それが最終のプラズマ応用へどのように効いてくるかを明らかにして、プロセスの最適化法を発見するという系統的アプローチ法が求められている。そのためにはまず、電子の温度（もしマックスウェル分布から外れる場合は速度分布関数自体）と密度を求めなければならない。従来から、電子温度と密度の測定法として深針法、マイクロ波やレーザーによる干渉法、分光法等があり、放電プラズマの測定に用いられてきた。しかし、それぞれ一長一短があり、新しい方式の計測法が求められてきた。

本研究は、電子温度と密度の計測法として、レー

ザー励起のための放電プラズマおよびプロセシングプラズマには用いられることのなかったレーザー光のトムソン散乱を、種々の困難を克服して適用できるレベルまで開発したものである。また、レーザー光散乱の手法を用いて産業応用プラズマ生成の重要なパラメータである圧力測定も行えることを示している。これら研究の結果得られた主な成果を列挙すれば、次の通りである。

(1) 紫外光を効率よく発生できることから、今後の光化学その他の光源として注目されるエキシマレーザーは、高圧ガス中での 50ns 程度の短時間の放電を励起源とする。そのため、そこでの電子温度、密度の測定は極めて困難であった。これについて、レーザー光のトムソン散乱信号を測定するため、その  $10^3$  倍もあるレーラー散乱と装置散乱光によるノイズを、ダブルモノクロメータの入口スリットと中間スリットの調整、ビューイングダンプの使用により、測定の許容範囲まで抑制している。その結果、トムソン散乱による電子温度、密度の測定が可能であることを初めて示している。

エキシマレーザー放電過程のシミュレーションでは、電子エネルギー分布はマックスウェル分布から外れることが示されているが、この手法により測定した実験結果は十分な精度でマックスウェル分布になることを示している。その原因としてシミュレーションに取り入れた基礎過程が不十分なことを指摘している。

また、Kr ガスをベースとし、Ne ガスをバッファーとしたエキシマレーザー内放電プラズマの放電電流のピーク時において、電子温度は約 2.2eV、電子密度は約  $3 \times 10^{21} \text{m}^{-3}$  であることを明らかにしている。

(2) 電子産業に应用され始めている電子サイクロトロン共鳴プラズマの計測法として、レーザー光のトムソン散乱による電子温度、密度の測定法を初めて開発し、実際のプラズマに適用している。すなわち、強い信号を得るために入口スリットをレーザーの入射方向に長くし、測定信号の積算により背景光のゆらぎを下げ、10ショットの平均で背景光ゆらぎに対する SN 比が約 2.5 のトムソン散乱信号を初めて得ている。また、SN 比を更に向上させるために、光電子増倍管の量子効率、およびレーザーの繰り返し周波数の増加が有効であることを指摘している。

(3) 大気圧から中真空領域までのレーラー散乱による圧力測定法を初めて開発している。すなわち、レー



リー散乱実験装置の迷光レベル低下のため多くのバッフルを注意深く配置すること、光電子増倍管の前に最適形状のスリットを設置すること、散乱信号波形の積算値を用いる等の工夫により、窒素圧換算で  $7 \times 10^{-4}$  Torr の迷光レベルを得ている。これは  $10^{-2}$  Torr 以上の圧力測定において、支障のない迷光レベルに達している。

この測定系を用いて、圧力とレーリー散乱信号の比例関係を約 5 % 以内で確認している。また、各圧力点において測定値のばらつきを標準偏差  $\sigma$  で評価し、 $1 \sim 10^{-2}$  Torr の 50 ショットの測定において、ばらつき

は 2 ~ 8 % 以内にあることを確認している。さらに、そのばらつきはショットノイズが主要な原因であることを明らかにしている。これらを総合して、真空計に利用できることを示している。

以上要するに、本研究はレーザー光散乱による産業応用プラズマの計測について、トムソン散乱、レーリー散乱を用いて新しい成果を挙げていると評価され、プラズマ工学、レーザー計測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。