

学位論文審査報告

板倉, 賢

阿武, 裕一

井上, 裕司

兵頭, 健生

他

<https://doi.org/10.15017/17444>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 19 (2), pp.227-294, 1997-09-01. 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) 板倉 賢(広島県)
 学位記番号 総理工博乙第257号
 学位授与の日附 平成9年3月5日
 学位論文題目 Pd-Ce合金の規則構造と電子物性に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 沖 憲典
 (副査) 〃 〃 森 永健次
 〃 〃 〃 友 清彬昶

論文内容の要旨

希土類やアクチノイド元素を含む合金や化合物には、エネルギー的に不安定な f 電子に由来する特異な物性変化を示すものが多い。このうち最も特徴的な現象として高密度近藤効果 (f 電子の独立したスピンによる伝導電子の異常散乱) があり、Ce 系合金を中心に活発な物性研究が行われている。しかしながら、Ce 系合金では物性研究に不可欠な状態図さえも明確でないものが多いため、高密度近藤効果に及ぼす結晶構造や規則状態 (局所的原子配列) などの結晶学的緒因子の影響を系統的に調べた研究はほとんど行われていない。

本論文は、種々の中間相が存在する Pd-Ce 2元合金を対象とし、主に X線回折実験、電子顕微鏡観察、電気抵抗測定、X線吸収端近傍構造 (XANES) スペクトル測定をとおして、f 電子系において発現する高密度近藤効果と規則構造との関連について基礎的な理解を得ることを目的として行った研究をまとめたものであり、以下の8章から構成されている。

第1章では、本研究の背景と目的および本論文の構成を述べた。

第2章では、本研究に用いた試料の作製方法、X線回折実験、透過電子顕微鏡観察、電気抵抗測定ならびに XANES スペクトルの測定法と解析方法などの実験手法について述べた。

第3章では、従来の結晶構造に関する研究において不明瞭な部分が数多く残されている Pd₅Ce 組成付近の相状態について、X線回折法と電子回折法を併用した詳細な構造解析を行い、規則相の同定ならびに各相の格子定数や体積分率の変化から、低 Ce 組成側の Pd-Ce 合金系の状態図を得た。0~25at% Ce 組成域には、面心立方格子を基本とする4種類の規則相 (Pd₇Ce, Pd₆Ce, L-Pd₅Ce, Pd₃Ce) と六方最密格子を基本とする H-Pd₅Ce 相が存在し、Ce 組成や熱処理温度をわずかに変えるだけで規則構造や相状態が多様に変化することを明らかにした。

第4章と第5章では、それぞれ L-Pd₅Ce 相と Pd₇Ce 相をとりあげ、固溶範囲内で合金組成や温度を変えた際の規則状態の変化を原子レベルで解明した。第4章では、L-Pd₅Ce 相を構成する周期的逆位相境界に着目し、その配列間隔 (逆位相周期) の組成および温度依存性について電子回折法による詳細な解析を行った。L-Pd₅Ce 相は組成非保存型の逆位相境界 (APB) が周期的に配列した長周期構造をもつため、各原子のサイト数が逆位相周期によって幾何学的に変化し、平均の逆位相周期は合金組成と共に単調に増大することを見出した。また、平均の逆位相周期は温度上昇に伴う規則度の低下により、温度と共に極めて大幅に増大することを明らかにした。逆位相周期が変化する際の周期的 APB の形態変化についても電子顕微鏡観察を行った結果、周期的 APB の生成・消滅は主にヘアピン状 APB の形成と移動によって起こることや周期的 APB が一斉に折れ曲がったバリエーション界面がヘアピン状 APB の有力な発生個所となること等が明らかとなり、これらの知見より周期的 APB の形成ならびに消滅過程のモデルを提案した。以上の結果より、L-Pd₅Ce 相は極めて特異な長周期規則構造を有しており、合金組成や熱処理条件によって L-Pd₅Ce 相の逆位相構造を様々に制御できることを指摘した。

第5章では、Pd₇Ce 合金における熱処理に伴う局所的な原子配列の変化を高分解能電子顕微鏡により解析した。Pd₇Ce 合金は、約873Kより低温側では Pt₇Cu 型構造を有する Pd₇Ce 相の長範囲規則 (LRO) 状態であるが、973K付近より高温になると規則度が低下して、規則-不規則転移点より高温の1073Kでは、fcc 構造の不規則マトリックス中に L₀ 型を基本とする構造のマイクロドメインが多数分散した短範囲規則 (SRO) 状態となることを明らかにした。また、規則化過程においては、不規則相が最終的に安定な Pd₇Ce 相構造に直接変態せずに、一旦最近接原子対相互作用のみで安定化する単純な規則構造 (L₀ 型) から構成された SRO 状態となった後に、Pd₇Ce 相の LRO 構造が形成されていくという興味深い結果を得た。

第6章では、0~50at% Ce 組成域に存在する6種類の Pd-Ce 中間相について、低温域での電気抵抗および Ce-L_{III}XANES 測定を行い、高密度近藤効果に及ぼす合金組成、温度、結晶構造の影響を系統的に調べた。Pd-Ce 中間相中での Ce 価数は主に合金組成に依存して3.1~3.4価の範囲で変化し、3.2価程度の Ce 価数をもつ中間相において高密度近藤効果が最も顕著に現れることを見出した。また、Ce 価数は温度によってほとんど変化しないことから、各相における電気抵抗の特異な温度変化が 4f 電子が担う局在スピンの孤立状態 (4f 電子と伝導電子のスピン間の交換相互

作用)の温度依存性を反映して生じることを指摘した。同一組成を持つ L-Pd₅Ce 相と H-Pd₅Ce 相では、結晶構造の違いにより Ce 価数が変化して高密度近藤効果の発現を大きく左右することを明らかにした。これらの結果について Anderson モデルに基づく考察を行い、Pd-Ce 合金系では主に Ce 組成の低下と共に Ce-Ce 原子間距離が増大し、伝導バンドとの混成が弱くて 4f 電子が局在している局在系から、混成が強くて 4f 電子が伝導電子となって結晶中を遍歴する価数揺動系へと移り変わり、これら局在と遍歴の中間的な 4f 電子状態をもつ中間相において高密度近藤効果が最も顕著に現れることを述べた。

第 7 章では、第 3～5 章で得た結晶学的情報を基にして、熱処理により規則状態を様々に変化させた 3 種類の規則相 (Pd₇Ce, L-Pd₅Ce, Pd₃Ce 相) について物性測定を行い、第 6 章で得た高密度近藤効果が主に Ce-Ce 原子間距離に依存することについてさらに詳細な検討を行った。Pd₇Ce 相および L-Pd₅Ce 相では、不規則化や規則度の低下に伴い室温での比抵抗値が大きく増加し、電気抵抗の温度係数が小さくなることを見出し、高密度近藤効果の発現に不規則化が大きな影響を与えることを明らかにした。これらの規則相中の Ce は十分に規則化した状態ではいずれも飽和価数(約 3.4 価)程度の著しい混合価数状態にあり、不規則化によって相中の平均の Ce 価数はほとんど変化しないことを見出した。このことから、不規則化に伴う電気抵抗変化は、Ce 原子周辺の局所的な原子配列が不規則化によって変化することにより Ce-Ce 原子対が部分的に生成され、この部分で孤立した局在スピンの増加し、高密度近藤効果が顕著になるというモデルで定性的に説明できることを示した。

第 8 章は結論で、本研究を通じて得られた成果を総括した。

論文調査の要旨

希土類およびアクチノイド合金には特異な物性を示すものが多く、なかでも f 電子の孤立したスピンによる伝導電子の異常散乱である高密度近藤効果についての研究が、Ce 系合金を中心に盛んに行われている。しかしながら、Pd-Ce 合金を初めとするこれらの系では物性研究にとって最も基本的な状態図さえも確立されておらず、高密度近藤効果に及ぼす結晶構造や局所的原子配列などの結晶学的影響を系統的に調べた研究は皆無である。

本論文は、Pd₃Ce 相が高密度近藤効果を示す典型的な合金として知られている Pd-Ce 系に着目し、X 線回折実験、電子顕微鏡観察、電気抵抗測定、X 線吸収端近傍構造 (XANES) スペクトル測定などによって、

f 電子系において発現する高密度近藤効果と結晶構造(規則構造あるいは局所的原子配列)との関係を明らかにしたもので、以下の結果を得ている。

1. 従来の X 線回折法による結晶構造解析に加えて、新たに電子回折法を併用することにより、低 Ce 組成側の Pd-Ce 合金系の状態図を得ることに成功している。0～25at% Ce 組成域には、面心立方格子を基本とする 4 種類の規則相 (Pd₇Ce, Pd₆Ce, L-Pd₅Ce, Pd₃Ce) と六方最密格子を基本とする H-Pd₅Ce 相が存在すること、Ce 組成や熱処理温度をわずかに変えるだけで規則構造や相状態を多様に変化させ得ることを明らかにしている。

2. L-Pd₅Ce 相は Ce 組成および温度によって平均の逆位相周期を変化させる特異な長周期構造をもつことを明らかにしている。すなわち、L-Pd₅Ce 相は組成非保存型の逆位相境界 (APB) を周期的に配列した長周期構造をもち、各原子のサイト数が逆位相周期によって幾何学的に変化するため、平均逆位相周期は、組成に応じた APB 間隔の変化に起因して 3.0～3.2 まで単調に増加すること、また温度上昇に伴う規則度の低下が原因で 3～∞ まで極めて大幅に増加することを明らかにしている。

3. 逆位相周期が変化する際の周期的 APB の生成・消滅は、主としてヘアピン状 APB の形成と移動によって起こることを高分解能電子顕微鏡観察により見出している。消滅過程では隣接した APB が局所的に大きく湾曲して接合することでヘアピン状 APB が形成されること、周期的 APB が一斉に折れ曲がったバリエーション界面がヘアピン状 APB の有力な発生個所となること、生成過程では熱処理温度で安定な逆位相周期をもつヘアピン状 APB が規則度の低いマトリックス中に直接生成されることなどを明らかにしている。また、これらの知見より周期的 APB の形成ならびに消滅過程のモデルを提案するとともに、合金組成や熱処理条件によって L-Pd₅Ce 相の逆位相構造を様々に制御できることを指摘している。

4. 6 種類の Pd-Ce 中間相 (Pd₇Ce, L-Pd₅Ce, H-Pd₅Ce, Pd₃Ce, Pd₅Ce₃, PdCe) 中での Ce 価数は、常温では 3.1～3.4 価の中間価数状態にあり、合金元素である Pd の内部圧力効果により、H-Pd₅Ce を除き Ce 組成の減少につれて増大することを見出している。一方 Ce 価数は温度によってはほとんど変化しないことから、各中間相において観察される電気抵抗の特異な温度変化は 4f 電子が担う局在スピンの孤立状態 (4f 電子と伝導電子のスピン間の交換相互作用) の温度依存性を反映したものであることを指摘している。

5. 高密度近藤効果の発現には最適な Ce 価数が存

在し、Pd-Ce 合金系では3.2価程度の Ce 価数をもつ相において高密度近藤効果が最も顕著に現れることを明らかにしている。また、同一組成を持つ L-Pd₅Ce 相と H-Pd₅Ce 相では、結晶構造の違いにより Ce 価数が増加して高密度近藤効果の発現を大きく左右することを明らかにしている。すなわち、Pd-Ce 合金系では主に Ce 組成の低下と共に Ce-Ce 原子間距離が増大し、伝導バンドとの混成が弱くて 4f 電子が局在している局在系から、混成が強くて 4f 電子が伝導電子となって結晶中を遍歴する価数揺動系へと移り変わり、これら局在と遍歴の中間的な 4f 電子状態をもつ中間相において高密度近藤効果が顕著に現れることを指摘している。

以上要するに、本論文は Pd-Ce 合金系の相状態を確定するとともに、この合金系に出現する高密度近藤効果に及ぼす合金組成、温度、結晶構造、規則状態などの影響を系統的に調べ、その発現機構を明らかにしたもので、金属材料学および固体物性学上寄与するところが大きい。よって、本論文は博士（工学）に値するものと認める。

最終試験の結果の要旨

本論文に関して調査委員から、(1) 各中間相の結晶構造、(2) 長周期規則 L-Pd₅Ce 相の規則度の定義、(3) L-Pd₅Ce 相の逆位相周期が Ce 組成のみならず温度にも依存する理由、(4) 高密度近藤効果と電気抵抗との関係、(5) 高密度近藤効果と通常の近藤効果との差異、(6) XANES スペクトルから Ce 価数を求める方法およびその誤差、などについて質問がなされたが、著者の回答は何れも的確であった。

また、公聴会においては、学内外から多数の出席者があり、活発な質問がなされたが、いずれも著者の説明によって質問者の理解が得られた。

以上の結果より、著者は試験に合格したものと認められた。

学力確認の結果の要旨

口頭により試問を行った。金属組織学、電子顕微鏡学、固体物性学、金属電子論などについて試問を行った結果、十分な学力を有し、研究者として自立して研究活動を行うに必要な能力をもつものと認めた。

外国語の学力に関しては、英語については本人が発表した英語の論文から見て、独語については本論文に関係のある独語の論文の和訳を提出させ、試問を行った結果、十分な学力をもつものと判定した。

氏名(本籍) 阿 武 裕 一 (大分県)

学位記番号 総理工博甲第225号

学位授与の日附 平成9年3月27日

学位論文題目 酸化物半導体を用いた食品評価用においセンサの研究

論文調査委員

(主 査) 九州大学 教授 山 添 昇

(副 査) 〃 〃 根 本 紀 夫

〃 〃 〃 小 川 禎一郎

論文内容の要旨

現代社会における様々な産業生活は種々の計測技術によって支えられているが、その中核をなすのは小型・高性能を特徴とする各種のセンサである。そのなかにあつて化学センサは、最近とみに重要性を増しており、環境汚染物質計測から生体反応計測にいたる大きな拡がりを見せている。人間の嗅覚にあたるガスセンサは、従来 NO_x、SO_x、CO 等の環境汚染ガスの計測に用いられてきたが、食品や香料といった新分野でも品質管理用などとして有用であると期待される。現在食品製造工程における品質管理は、人の嗅覚による官能試験か種々の分析機器による化学物質の分析などに頼るしかないが、前者では鑑定者の体調や熟練度によるデータのばらつきが大きく、後者では測定が煩雑で長時間を要するといった難点があり、これらを代替する新しい評価法が求められている。本研究は、この観点からコンソメスープを食品の例としてガスセンサによる食品評価の可能性を追求したものである。すなわちコンソメスープのフレーバ画分中の代表的なおい成分(メチルピラジン、アセトン、カブロンアルデヒド、二硫化ジメチル)に対して良好な検知特性を示すセンサを開発し、それらにより得られた評価データ(指標)が官能試験の結果といかに対応するかを検討した。本論文は、これらの検討結果を纏めたものである。

第1章においては、序論として人間の嗅覚やおい物質の一般的な性質と両者の関係、本論文でとりあげたコンソメスープをはじめとする食品のフレーバ生成モデルを示し、気相成分の検出を行う半導体ガスセンサの有用性やその設計のための手法について触れ、最後に本論文の目的を述べた。

第2章では、メチルピラジンを被検対象としたセンサ材料の探索を試みた。メチルピラジンが弱い塩基性を示すことから、酸性酸化物である WO₃ をベース材料として用い、センサ特性の改善を目指して種々の第二成分について検討を行った。その結果、300℃においては、Ru、Rh、Gd₂O₃、400℃においては Au、ZrO₂ の添加が有効であることがわかった。特に Rh を添加

することにより、300℃においてメチルピラジンに対する感度が20倍以上増大し、他のにおい物質にはほとんど応答しないという高い選択性を有し、良好な応答特性が得られることがわかった。Rhが適度なメチルピラジン分解活性を有し、またWO₃と良好な電子的接合を形成することがこの特性向上に寄与しているものと考察した。このセンサを実際のコンソメスープサンプルの蒸気に接触させたところ、応答値が人による官能評価が高いものほど大きくなることがわかった。これによりメチルピラジンがコンソメスープの品質の指標の一つになりうる事が確認された。

第3章においてはアセトンが被検対象として検知材料の探索を行った。まず、センサ材料として典型的な種々の金属酸化物のアセトン検知特性を調べたところ、ZnOが比較的高い温度で良好な特性を示したので、これをベース材料とした。種々の第二成分の添加効果を調べたところ、貴金属はそれほど効果はなく、一部の酸化物が特に有効であることがわかった。この金属酸化物を添加した系では、450℃以上の作動温度において第二成分カチオンの電気陰性度が大きなものほどアセトンに対する感度が大きくなる傾向がみられ、WO₃やMoO₃といった酸性酸化物の添加により特に感度が増大することを見出した。この結果は、検知材料表面でのアセトンの逐次反応経路が表面の酸・塩基性により決定され、酸性表面において生成するアセトンの部分酸化物が検知特性に大きく寄与することを示唆している。また、ZnO系材料のアセトン酸化活性について検討したところ、センサ特性が良好であったMoO₃-ZnOおよびWO₃-ZnO試料はむしろ低活性であった。この結果からこれらの系では、多孔質である検知層最内部までアセトンやその部分酸化物などの還元種が拡散でき、検知層全体で吸着酸素種の消費が起るために感度が大きくなったものと考察した。

第4章でもZnOをベース材料としてアセトンと同じカルボニル基を持つカプロンアルデヒドに対して良好な検知特性を示す添加物について検討した。その結果、貴金属を添加した系では感度は増大するものの応答特性は著しく低下することから十分な効果は得られず、むしろEr₂O₃およびGd₂O₃といった希土類酸化物の添加が有効であることがわかった。また、この場合には検知材料表面の酸・塩基性にはそれほど影響されず、カルボニル基の寄与はカプロンアルデヒドの炭素鎖が長くなるためにあまり発現していないことがわかった。特に、Er₂O₃-ZnOセンサは300℃においてカプロンアルデヒドに対して大きな感度と高い選択性を示すことから、実用的な材料として期待できることがわかった。この結果は、カプロンアルデヒドが本研究で被検対象としたにおい物質の中で最も大きい分子

であることから得られたものと考えられる。さらに、希土類酸化物の添加効果が、希土類元素の第4イオン化ポテンシャルと比較的良好な相関を示すことを見出し、4f電子配置の違いがZnOとの電子的な接合形成に影響する可能性を指摘した。

第5章では、二硫化ジメチルを被検対象として、新たな特性の発現を期待して、これまでに比較的報告例の少ないFe₂O₃をベース材料として検討を行った。種々の第二成分の効果について検討したところ、Pr₆O₁₁の添加が最も有効であり、応答性や選択性についてはやや不十分であるものの、添加量が5wt%のときに二硫化ジメチルに対する最大感度が得られ、それはFe₂O₃単独の場合に比べて約6倍高い感度であることがわかった。Pr₆O₁₁の添加量の増大にともない、XPSスペクトルから得られたPr⁴⁺/Pr³⁺比が単調に減少する一方、XRDおよびSEM観察から、過剰のPr₆O₁₁の添加はPrFeO₃の生成とそれにとまなう酸化物粒子の凝集を引き起こすことがわかった。これらのことから、このPr₆O₁₁-Fe₂O₃系における二硫化ジメチル検知の活性点はFe₂O₃表面に微分散したPr⁴⁺種であり、PrFeO₃の生成はむしろセンサ特性を低下させることがわかった。

第6章においては、ここまで提案した4つのセンサを組み合わせたセンサアレイを構築し、実際に官能評価および調理時間の異なるコンソメスープサンプルのヘッドスペースガスに対する応答を測定した。その結果、このセンサアレイのヘッドスペースガスに対する応答は十分大きく、サンプル間で応答値が大きく異なることがわかった。官能評価の異なるサンプルのヘッドスペースガスに対する各センサの示す応答値は評価の高くなるのにとまない増大する傾向を示し、4つのセンサの応答から得られた応答パターンは、おおいの強さと質を反映しており、サンプルの官能評価に対応して変化することがわかった。また、調理時間の異なるサンプルのヘッドスペースガスに対する各センサの応答は、調理時間が長くなるにつれてほぼ単調に増大したが、Rh-WO₃およびEr₂O₃-ZnOの2つのセンサでは4時間調理のサンプルに対する応答値が最大となった。この結果は、経験的な最適調理時間が4時間であることを反映しており、センサアレイの応答パターンからもこの点を識別できることがわかった。これらのことから、このセンサアレイによる実際の食品の評価の可能性は高いものと考えられる。

最後に第7章において本論文を総括した。

論文調査の要旨

調理食品の品質管理は、従来人による官能試験に頼ってきたが、最近省力化や製造工程の自動制御のため

にセンサ計測によりこれを代替することが求められるようになった。これに関して、これまでうまみ成分に着目したセンサ計測が試みられているが、官能試験とのよい相関は得られていない。一方、調理は一連の複雑な化学反応からなっており、調理過程でうまみ成分の他に種々のフレーバ分子が生成することが知られており、それらのフレーバ分子を指標とする品質評価が可能ではないかと考えられる。本研究は、その可能性をコンソメスープの品質評価を例として追求したもので、代表的な4種のフレーバ分子をそれぞれ検知する半導体ガスセンサを開発し、それらを用いたセンサ計測によって官能試験とよく対応する品質評価ができることを初めて実証したものである。本論文で得られた主な成果はつぎの通りである。

1. アミノ酸と糖質から産生され、肉を焼いたときなどに発生する香ばしいフレーバの源であるピラジン類の代表としてメチルピラジン分子を選び、この分子を高感度、高選択的に検知するセンサとして、 WO_3 (ベース材料) に Rh (0.4wt%) を添加した半導体センサを開発している。そしてこのセンサに官能評価の異なる3種のコンソメスープ (実サンプル) のヘッドスペースガスを接触したときの応答を調べ、その出力が官能評価の序列とよく対応することを見出し、メチルピラジンが重要な品質評価の指標の一つとなりうることを明らかにしている。

2. アミノ酸と糖質から産生され草をすりつぶしたようなフレーバを与えるアルデヒド類の代表としてカプロンアルデヒドを選び、その計測用として ZnO に Er_2O_3 (5wt%) を添加した半導体センサの開発に成功している。さらに含硫アミノ酸の分解により産生され、にんにく様のフレーバを与える二硫化物の代表としての二硫化ジメチル、およびアミノ酸あるいは糖質の分解によって産生され甘いフレーバを与えるケトン類の代表としてのアセトンの計測用として、それぞれ Fe_2O_3 に Pr_6O_{11} (5wt%) を添加したセンサおよび ZnO に MoO_3 (5wt%) を添加したセンサを開発している。

3. 上記の4種のセンサを組み合わせたセンサアレイを構築し、官能評価の異なる3種のコンソメスープ (実サンプル) のヘッドスペースガスに対する出力パターンを調べ、これを用いればメチルピラジンだけに注目した場合より、さらに詳細な品質評価が可能となることを明らかにしている。また、調理途中で抜き取ったスープサンプルについても同様な測定を行い、センサ出力の調理時間依存性がセンサにより明確に異なり、特にメチルピラジンセンサとカプロンアルデヒドセンサでは最適調理時間 (4時間) で出力最大となり、それより調理時間が長くなればかえって出力が減少す

ることを見出し、出力パターンによって調理過程の微妙な変化を判定しうることを実証している。

4. 上記4種のセンサの開発を通じて、これまでに検討されたことがないやや特異な構造のガス分子に対しても、ベース半導体および添加剤の組み合わせを適切に選択すれば、数 ppm の低濃度分子を選択的に検知するセンサの構築が可能であることを実証するとともに、センサ特性が表面の酸塩基性、燃焼触媒活性、半導体/添加剤界面の電子的相互作用などにより決定されることを多くの系について明らかにしている。

以上要するに本論文は、コンソメスープに含まれる4種の代表的なフレーバ分子を高感度、高選択的に検知する半導体ガスセンサを開発し、それがコンソメスープのヘッドスペースガスと接触したときに示す出力パターンを測定することによって品質や調理進行状態が評価・判定できることを明らかにしたものである。これによってフレーバ分子を指標とする食品評価が可能であることを実証するとともに具体的なセンサ開発において、多くの有用なセンサ設計指針を明らかにしており、センサ工学および材料科学に寄与するところが大きい。よって、博士 (工学) の学位論文に値するものと認める。

最終試験の結果の要旨

本論文に関して調査委員から、(1) センサ出力の分子濃度依存性を決定する因子、(2) において分子の構造と検知特性との関係、(3) センサの選択性の発現機構、(4) 構造の類似した分子の識別の可能性、(5) センサアレイの出力パターンの高度解析法、などについて質問がなされたが、いずれも著者からの確かな回答が得られた。

また、公聴会においては、学内外より多数の出席者があり活発な質問がなされたが、いずれも著者の説明によって質問者の理解が得られた。

以上の結果より、著者は試験に合格したものと認めた。

氏名 (本籍) 井上裕司 (愛媛県)
学位記番号 総理工博甲第226号
学位授与の日付 平成9年3月27日
学位論文題目 置換型ヘキサアルミネート系化合物の触媒特性と耐熱性厚膜の作成に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 山添 昇
(副査) 〃 〃 筒井 哲夫
〃 〃 〃 持田 勲
〃 〃 助教授 江口 浩一

論文内容の要旨

高温触媒燃焼は従来の均一相火炎燃焼に替わる環境調和型の高効率燃焼法であり、ガスタービン等への応用が期待される。その燃焼器システムの構成や運転条件は、触媒の耐熱性や燃焼特性等に大きく左右されるため、耐熱性、燃焼特性に優れ、長期安定性を有する触媒材料そのものの開発はもとより、それを取り込んだ優れた触媒システムをいかに開発できるかが大きな鍵となっている。本論文は、耐熱性、長期安定性に優れ、高温燃焼用の触媒材料として注目されている置換型ヘキサアルミネート系化合物の触媒特性を解明し、高機能化のための基礎を明確にするとともに、置換型ヘキサアルミネート系化合物を取り込み、かつ成型加工性、耐熱衝撃性に優れた新しい触媒システムを開発することを目的として行った研究をまとめたものであり、全7章から構成される。

第1章では、高温触媒燃焼法の原理や特徴と、触媒システムを構成する各材料の特徴を概説した。またヘキサアルミネート系化合物の結晶構造、結晶形態と高耐熱性との関係や燃焼特性の特徴を述べ、現在の高温触媒燃焼器の開発状況と実用化に向けての課題をまとめた。

第2章では、置換型ヘキサアルミネート系化合物の触媒機能の解明を目的として、Mn置換型Ba-ヘキサアルミネート単結晶を用いた結晶構造解析を行い、酸化還元機構を検討した。その結果、Mn置換型Ba-ヘキサアルミネートは β - Al_2O_3 型の結晶構造を有し、Mnは特定の四配位のAlサイトに Mn^{2+} および Mn^{3+} として選択的に固溶すること、また還元処理により鏡映面に存在する格子酸素が選択的に脱離し、格子中の一部の Mn^{3+} が Mn^{2+} に変化すること、およびヘキサアルミネート格子中で $\text{Mn}^{2+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+}$ の可逆的な酸化還元サイクルが進行することを明らかにした。これらの結果から、置換型ヘキサアルミネート化合物における酸化還元はヘキサアルミネート格子中の特定のAlサイトの一部を置換した遷移金属の可逆的な原子価変化と、鏡映面に存在し、比較的弱い静電ポテンシャル場にある格子酸素の可逆的な欠陥生成によって進行すること、またバルク表面近傍に存在する鏡映面酸素が優先的に触媒反応に関与することを推定した。

第3章では、鏡映面に存在する大型カチオンと酸化還元中心である遷移金属の種類が、置換型ヘキサアルミネート化合物の触媒特性に与える影響を系統立てて検討した。その結果、マグネトプランバイト型結晶構造を有するMn置換型希土類系-、あるいはアルカリ土類系-ヘキサアルミネート触媒の場合は、各系内の触媒特性は鏡映面に存在する大型カチオン種のイオン

半径で整理できることを示した。置換型Ba系-、Sr系-、La系-ヘキサアルミネート触媒の場合は、どの系内においてもMn、およびCu置換型触媒が、またどの遷移金属置換型触媒においても例外無くLa系触媒が高い活性を有し、遷移金属の種類と鏡映面大型カチオンの原子価は燃焼活性に大きな影響を与えることを明らかにした。またメタン燃焼活性の高いMnおよびCu置換型Laヘキサアルミネート触媒をさらに比較検討し、比表面積と低温域における燃焼活性においてMn置換型触媒がより優れていることを明らかにした。

第4章では、Mn置換型Sr-ヘキサアルミネートの鏡映面大型カチオンサイトを、異なる原子価を持つ希土類元素 L_n により複合化した $\text{Sr}_{1-x}L_n\text{MnAl}_{11}\text{O}_{19-a}$ を用い、触媒特性への鏡映面大型カチオンの複合化効果を検討した。1200°Cで焼成した $\text{SrMnAl}_{11}\text{O}_{19-a}$ 試料中には、格子の大きさとMn含有量が違う、2種類のSr-ヘキサアルミネート相がほぼ等量存在した。 $L_n = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ で鏡映面大型カチオンの複合化を行うと、2種類のSr-ヘキサアルミネート相のうち、Mn-poorで、より小さい格子を持つヘキサアルミネート相が著しく増加し、同時にメタン燃焼活性が向上した。 $L_n = \text{Pr}$ の試料を例に取り、ヘキサアルミネート相の変化を詳細に検討した結果、PrはMn-poorでより小さな格子を持つヘキサアルミネート相へ選択的に固溶し、その固溶に伴い結晶子中のMn濃度が増加することがわかった。このMn濃度の増加は格子内へのPrの置換固溶($\text{Sr}^{2+} \Rightarrow \text{Pr}^{3+}$)に伴い発生する過剰電荷を補償するために、 Al^{3+} の代わりに低原子価のMn(Mn^{2+})が同時に導入されるため起こること、および鏡映面大型カチオンの複合化によるメタン燃焼活性の向上はその電荷補償によるMnの原子価変化と結晶構造変化により達成されることを推定した。

第5章では、置換型ヘキサアルミネート系化合物を取り込んだ新しい触媒システムの開発を目的とし、耐熱性、高温強度、耐熱衝撃性を合わせ持つSiCを支持体として、その上へのヘキサアルミネート系触媒膜の調製法について検討した。その結果、この場合、高温焼成時におけるSiCとヘキサアルミネート間の反応をいかに制御するかが重要となることがわかった。コーティング法としてはヘキサアルミネート膜厚を比較的大きくできるスラリーコーティング法が適していた。また反応性は、スラリー原料粉末の結晶性により変わる一方、ヘキサアルミネートの構成カチオンにも依存した。特にMnを含有する膜は高反応性であり、触媒膜とSiCの間に $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ 等の中間層を挿入してはじめて安定化できることがわかった。これらの検討

を踏まえて、高い熱安定性を有する試料として $\text{BaMnAl}_{11}\text{O}_{19-d}/\text{Ba}_{0.75}\text{Al}_{11.0}\text{O}_{17.25}/\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}/\text{SiC}$ という積層構造を提案し、この積層構造の場合、ヘキサアルミネート膜は1400℃での熱処理後においても保たれることを明らかにした。

第6章では、SiC支持体では触媒膜の熱安定性に限界があることから、ヘキサアルミネート化合物と比較的熱膨張係数が近く、熱的性質に優れたいくつかの酸化物セラミックス支持体を用いた触媒膜の調製法についてさらに検討した。その結果、部分安定化ジルコニアおよび高純度アルミナ支持体上ではヘキサアルミネート触媒膜の化学的および物理的熱安定性が高く、これらの支持体を用いた触媒被膜型ハニカムでは、モノリシックハニカムと同等の燃焼性能が期待できることを示した。特に高純度アルミナ支持体の場合には、1600℃においても微構造変化の無い、極めて安定性が高い触媒膜の調製が可能であることを示した。これらの検討を通じて、触媒膜の熱安定性が膜および基板の構成成分の高温における拡散に大きく依存することや、支持体材料種に関係なく、スラリーコーティングされた置換型ヘキサアルミネートの薄板状粒子は1300℃までは無秩序に積み重なっているが、1400℃以上では薄板状粒子底面を基板表面と平行にするように再配列しながら焼結し、その配向の程度は焼結温度の上昇と共に大きくなることを明らかにした。さらに高温では触媒膜表面のMn濃度が熱処理の温度や時間とともに、揮散により減少することを見出し、使用条件を考慮した最適のコーティング工程と焼結条件を選択する必要性があることを指摘した。

第7章では本研究の成果を総括した。

論文調査の要旨

高温触媒燃焼は従来の均一相火炎燃焼に替わる環境調和型の高効率燃焼法であり、ガスタービン等への早期の応用が期待される。その燃焼器の構成や運転条件は、組み込まれる触媒システム（触媒と支持体の複合体）の耐熱性や燃焼特性等に大きく左右されるため、耐熱性、燃焼特性、長期安定性に優れた触媒材料そのものの開発はもとより、それを取り込んだ優れた触媒システムをいかに開発できるかが大きな鍵となっている。本論文は、耐熱性と長期安定性に優れた高温燃焼用触媒材料である置換型ヘキサアルミネート系化合物の触媒特性を解明し、高機能化のための基礎を明確にするとともに、置換型ヘキサアルミネート系化合物を取り込み、かつ成型加工性、耐熱衝撃性に優れた新しい触媒システムの開発を行ったものである。本論文で得られた主な成果は次の通りである。

(1) 高温燃焼用触媒材料として注目されている Mn

置換型 Ba-ヘキサアルミネートの酸化状態及び還元状態の構造を解析し、Mnの固溶する原子位置を明らかにしている。また置換型ヘキサアルミネート化合物における酸化還元は格子中の遷移金属の可逆的な原子価変化と鏡映面の酸素の可逆的な欠陥生成によって進行し、特定の酸素が優先的に触媒反応に関与することを明らかにしている。

(2) 各種遷移金属置換型ヘキサアルミネートにおいて構成元素の触媒特性への影響を系統的に検討し、一連の化合物における高活性触媒の設計指針を得ている。置換型 Ba-, Sr-, La-ヘキサアルミネートの場合、いずれにおいても Mn 置換型および Cu 置換型の触媒が、さらにいずれの遷移金属で置換した触媒においても La-ヘキサアルミネート触媒が Ba-あるいは Sr-ヘキサアルミネート触媒より高いメタン燃焼活性を有することを示し、遷移金属の種類と鏡映面大カチオンの原子価が燃焼活性に大きな影響を与えることを明らかにしている。

(3) Mn 置換型ヘキサアルミネートにおける結晶相と結晶子組成の解析から、構成元素の組成の触媒特性への影響を検討している。その結果、この系には格子サイズと Mn 含有量が違う2種類の Sr-ヘキサアルミネート相が存在し、希土類元素の部分置換によって、各相の組成や相対量は特徴的な変化を見出している。触媒特性の理解にはこのように各結晶相個別の組成等の詳細な解析が必要であることを指摘している。

(4) 耐熱性、高温強度、耐熱衝撃性を合わせ持つ SiC 支持体に置換型ヘキサアルミネート系触媒膜をコーティングしたものを新規な触媒システムとして提案し、その調製法について検討している。熱安定性の高い触媒システムを調製するためには基板と触媒膜間の化学反応を抑制することが重要であることを指摘するとともに、その手段として中間層挿入の効果を提案し、高い熱安定性を実証している。

(5) 熱的性質に優れた SiC 以外の酸化物セラミックス支持体についても同様の検討を加え、特に高純度アルミナ支持体を用いた場合は、1600℃においても微構造変化が無く、極めて熱安定性が高い触媒システムの構築が可能であることを実証している。

以上要するに本論文は、新しい高効率燃焼法として期待が高まっている高温触媒燃焼器の開発に向けて、その開発の鍵となる高温燃焼触媒および触媒システムについて基礎的な検討を加えたもので、触媒については耐熱性と燃焼活性が高い燃焼触媒材料である置換型ヘキサアルミネート系化合物の触媒特性を明確にすることによって、最適な触媒組成を提示する一方、触媒システムについては耐熱性の高いセラミックを支持体

としてその表面に触媒膜を積層した構造のものを提案し、その構築法と有用性を実証しており、触媒化学、無機材料科学および触媒燃焼工学に寄与するところが大きい。よって、博士（工学）の学位論文に値するものと認める。

最終試験の結果の要旨

本論文に関して調査委員から、(1) 触媒特性に及ぼす鏡映面大カチオンのイオン半径の効果、(2) 触媒の表面積とメタン転化率プロファイルの関係、(3) 希土類元素による鏡映面大カチオンの部分置換効果、(4) 触媒膜調製法の影響、(5) バルクと膜における粒子配向の程度、などについて質問がなされたが、いずれも著者からの確かな回答が得られた。

また、公聴会においては、学内外より多数の出席者があり活発な質問がなされたが、いずれも著者の説明によって質問者の理解が得られた。

以上の結果より、著者は試験に合格したものと認められた。

氏名(本籍) 兵頭健生(福岡県)
 学位記番号 総理工博甲第227号
 学位授与の日附 平成9年3月27日
 学位論文題目 ペロブスカイト型酸化物の酸素還元活性とガス拡散型酸素電極への応用

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 山添 昇
 (副査) 〃 〃 杉崎 昌和
 〃 〃 〃 持田 勲

論文内容の要旨

ガス拡散電極は、一般の平板電極と比較して低過電圧・高電流密度での作動が容易であることから、食塩電解などの電解工業や燃料電池、金属-空気電池などのエネルギー変換・貯蔵の分野で実用化が強く求められている。しかし、現在のところ、この電極は低出力タイプのコイン型亜鉛-空気一次電池に実用化されているにすぎない。高電流密度で作動するガス拡散型酸素電極の実用化のためには、電極材料の高い安定性が求められるだけでなく、電極性能の向上、さらには現在使用されている白金に替わる低コストな電極触媒の開発が必要である。そこで、本研究では、酸素還元触媒としてペロブスカイト型酸化物を取りあげ、濃アルカリ水溶液中での安定性や触媒活性を調べるとともに酸素還元機構について検討した。さらに、ガス拡散型酸素電極に適したカーボン基材を選択し、実際の条件

において安定な高性能電極の開発を試みた。以下に、本論文を要約する。

第1章では、ガス拡散型酸素電極や酸素還元触媒の現状や問題点を確認し、本研究の概要と目的を述べた。

第2章では、触媒の調製法や電極の測定法、電極材料のキャラクタリゼーションの方法について述べた。

第3章では、電極基材として用いるカーボン材料として、グラファイト、活性炭、ファーネスブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラックの中から12種を選択し、様々な物理、化学的性質とガス拡散型カーボン電極の性能との相関性について検討した。その結果、カーボンの比表面積が大きいものほど電極性能が高い傾向を示したが、特に細孔径 $0.2\mu\text{m}$ 以下の一次孔の細孔容積と電極性能との間に良好な相関性が見られたことから、反応場である三相界面は一次孔中に多く生成していると考えられる。さらに、同比表面積カーボンに比べて、ぬれ性が小さく過酸化水素イオンに対する化学的安定性が高いケッチェンブラックが、ガス拡散型酸素電極の反応層用カーボン材料として最も適することが分かった。

第4章では、ランタン系ペロブスカイト型酸化物の食塩電解条件下での酸素還元活性や、化学的、電気化学的安定性を評価した。その結果、酸素還元活性の高い LaCoO_3 と中程度の LaNiO_3 は安定性が非常に低いのに対し、活性のかなり低い LaFeO_3 、 LaCrO_3 は非常に安定であることが分かった。そこで、安定な LaFeO_3 のA、B両サイトを他元素で部分置換したところ、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$ が安定性を維持したまま酸素還元活性が高くなることが分かった。この触媒を用いた電極を実際の食塩電解槽に用いると、現在の水素発生電極を用いたときと比較して、酸素流通下で約 0.9V 、空気流通下でも約 0.8V もの槽電圧の大幅な低減が可能とみられる。更に、実際の食塩電解条件のもと電流密度 $500\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ で耐久試験を行ったところ、カーボン単独電極は電極表面に大きな亀裂が生じ過電圧が大幅に増加(100mV 以上)したのに対し、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$ 触媒を用いた電極は70時間ほぼ安定に作動したことから、実用性が高い電極が得られたことが分かった。

第5章では、安定性は高いが活性の乏しいFe系ペロブスカイト型酸化物(LaFeO_3)のAサイトを種々のアルカリ土類元素(Ca, Sr, Ba)で部分置換することにより酸素還元活性の向上を試みた。その中でも、特に活性の高いSr系($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$, $0 \leq x \leq 1.0$)を詳細に検討したところ、 $x=0.5$ で最も活性が高くなることが分かった。さらに、回転リング・ディスク電極(RRDE)および過酸化水素分解活性の測定結果から、Sr置換量が $0.0 \leq x \leq 0.8$ において、主に酸素の

4電子還元活性が電極性能に大きく影響することが分かった。また、昇温脱離法により得られた酸素の脱離挙動から、この4電子還元は酸素が吸脱着しやすい表面のあるサイトで反応が進行するものと推定される。一方、 $0.8 \leq x \leq 1.0$ においては過酸化水素分解活性が大きくなり、電極性能にも影響を及ぼすことが分かった。最も電極性能が高かった $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$ を用いた電極を金属—空気電池の作動条件 (60°C , 8MKOH 水溶液中, 電流密度: $300\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) 下で耐久試験を行ったところ、測定した90時間ほぼ安定に作動し、電極中のペロプスカイト型酸化物も XRD により安定であることが確認できた。

第6章では、酸素還元活性が非常に高いうえ、ある程度安定性を有する Mn 系ペロプスカイト型酸化物 (LnMnO_3) を取り上げ、そのAサイトに希土類金属元素 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}, \text{Y}$) を置換したときの酸素還元活性について検討した。その結果、全ての酸化物の比表面積はほぼ等しいにもかかわらず、ガス拡散型酸素電極の性能はAサイト元素のイオン半径が小さいものほど高くなった。そこで、RRDE などを用いて酸素還元経路を調べた結果、ガス拡散型酸素電極の性能は酸素の4電子還元活性に強く影響を受けることが分かった。また、それらの傾向と酸化物中の 500°C 以上の高温で還元される Mn^{4+} 量 (酸素脱離量) と相関性が認められたこと。更に、最も電極性能の低い YbMnO_3 でさえカーボン単独電極より大幅に性能が向上していることから、酸素の4電子還元は、基本的に Mn^{3+} サイトで進行し、それが Mn^{4+} と隣接することにより更に高活性となるものと考えられる。さらに、最も酸素還元活性が高く Mn^{4+} 量も多い $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ について、 He , H_2 中で還元処理により酸素量 (Mn^{4+} 量) を減らした試料の酸素還元活性も検討した。その結果、 Mn^{4+} 量が減少するとともにガス拡散型酸素電極の性能や酸素の4電子還元反応は単調に減少するが、マンガンの平均価数の小さい試料 ($\text{LaMnO}_{2.97}$) でもカーボン単独電極より性能が高いことが分かり、上記のことが確認された。

第7章では、 PrMnO_3 のAサイトをアルカリ土類元素で部分置換してBサイトの Mn^{4+} 量を増加させることにより酸素還元活性の向上を図った。その結果、置換系で最も活性の高い Ca 系 ($\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, $0 \leq x \leq 1.0$) を用いたガス拡散型酸素電極は $x=0.4$ の時に最も性能が高くなることが分かった。この傾向は RRDE で測定した4電子還元活性と同様の傾向を示しており、この系についても4電子還元活性が電極性能に影響を及ぼすものと考えられる。更に、ESR 分析から Mn^{3+} と Mn^{4+} が隣接するサイトの存在により活性が増大することが示唆された。最も活性の高い

$\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ を用いた電極について、実際の金属—空気電池の作動条件下で耐久試験を行ったところ、測定した200時間以上安定に作動した。また、同電極を用いて亜鉛—空気電池を作製し電池特性を測定したところ、Pt, CoTMPPP を触媒として用いた時よりも高性能となることが分かった。また、コスト的にも Pt 担持電極の約20分の1であることから、この触媒を用いることにより実用的なガス拡散型酸素電極が得られることが分かった。

第8章では、本論文の総括を行った。

論文調査の要旨

ガス拡散電極は、通常の平板電極と比較して低過電圧・高電流密度での作動が容易であることから、食塩電解、燃料電池、金属—空気電池など種々の電気化学分野で実用化が強く要望されているが、まだ低出力のコイン型亜鉛—空気電池に 응용されているにすぎない。高電流密度条件下での実用化にあたっては、電極性能はもとより、電極材料の安定性の向上が求められ、さらに白金に替わる低価格の電極触媒の開発が必要である。このような背景のもとに、本論文は、酸素還元触媒としてペロプスカイト型酸化物を取りあげ、濃アルカリ水溶液中で安定で酸素還元活性の高い触媒系を見出すとともに、ガス拡散型酸素電極に適したカーボン基材と組み合わせることにより、実用性を備えた高性能電極が得られることを明らかにしたものである。本論文で得られた主な成果は次の通りである。

(1) 一連のカーボンについて、種々の物理化学的性質および無触媒で電極としたときの電極性能を調べ、電極性能が特に径 $0.2\mu\text{m}$ 以下の細孔が占める容積とよい相関があることを見出し、このような細孔が反応場である3相界面の生成に有用であると推定している。さらに、この細孔容積も大きく、ぬれ性が小さく、また酸素還元中間体である過酸化水素イオンの攻撃に最も安定なケッチェンブラック (KB) が電極基材として最適であることを明らかにしている。

(2) 各種遷移金属をBサイトに保持するランタン系ペロプスカイト型酸化物 LaMO_3 ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn}$) を触媒として KB に加えた電極について、食塩電解条件下での酸素還元活性と化学的および電気化学的安定性を評価し、活性は $\text{Mn} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Fe}$ の序列となる一方、安定性は $\text{Fe} \cong \text{Cr} > \text{Mn} > \text{Ni} > \text{Co}$ の序列となることを明らかにしている。さらに、これを踏まえて、活性、安定性ともに優れた触媒系の開発を試み、 LaFeO_3 のA, Bサイトを部分置換した $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_6$ を見出し、この触媒を用いた電極を食塩電解槽に適用すれば、水素発生を伴う現行の電解槽にくらべて 0.8V 以上の槽電圧の低減が可能で

あることや、安定性も比較的良好であることを実証している。

(3) LaFeO_3 の A サイトを Sr で置換した系 ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$, $0 \leq x \leq 1.0$) の酸素還元活性が, x の変化に対して $x=0.5$ で最大, $x=0.8$ で最小となる 3 次の依存性を示すことを見出すとともに, 回転リングディスク電極法 (RRDE 法) などによる詳細な解析を行い, このような依存性が, 酸素の 4 電子還元活性 ($0 \leq x \leq 0.8$) および過酸化水素イオンの分解活性 ($0.8 \leq x \leq 1.0$) を介してあらわれることを明らかにしている. さらに, この系で最も高活性な $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_6$ は, 金属-空気電池の条件下で比較的高い酸素還元活性と安定性を示すことを実証している.

(4) 種々の希土類元素を含む一連の Mn 系ペロブスカイト型酸化物 LnMnO_3 ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb, Y}$) について, 酸素還元活性が希土類元素のイオン半径の増大とともに増大することを見出している. そして, RRDE 法や昇温脱離実験によって, この活性序列が, 格子欠陥として含まれる Mn^{4+} の生成量の序列と一致することを明らかにしている.

(5) アルカリ土類元素による PrMnO_3 の A サイト部分置換を行った系 ($\text{Pr}_{0.8}\text{A}'_{0.2}\text{MnO}_3$, $\text{A}' = \text{Ca, Sr, Ba}$) について酸素還元活性を調べ, Ba 置換では効果がないが, それ以外とくに Ca 置換により活性が向上することをみとめ, さらに一連の Ca 置換系 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ では, $x=0.4$ で活性が最大となることを見出している. そして, これが酸素の 4 電子還元活性に由来すること, および活性挙動が, $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$ 間の電子の二重交換相互作用による ESR スペクトルの強度の挙動と合致することを明らかにするとともに, これから, Mn^{3+} と Mn^{4+} が隣接している表面サイトが酸素還元の活性点となることを指摘している. さらに, $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ 系電極を用いた亜鉛-空気電池を試作し, Pt 触媒系電極よりも活性にすぐれ, 安定性も高いことを実証している.

以上要するに, 本論文は, 省エネルギー型食塩電解や大出力金属-空気電池の鍵をにぎるガス拡散型酸素電極の開発を目指して, 電極基材としてのカーボンおよび電極触媒としてのペロブスカイト型酸化物について, 活性, 安定性, 酸素還元機構などに関する基礎的, 系統的な検討を加え, これによって新しい酸素電極を提示, 実証するとともに, 電極触媒の設計指針を明らかにしたものであり, 電気化学, 無機材料化学に寄与するところが大きい. よって, 博士 (工学) の学位論文に値するものと認める

最終試験の結果の要旨

本論文に関して, 調査委員から, (1) カーボンの

細孔分布と電極性能との関係, (2) 酸化物触媒の表面組成とバルク組成との違い, (3) 酸素還元反応機構や活性サイトの状態, (4) 電極中の酸化物触媒とカーボンとの混合状態, (5) ガス拡散型酸素電極の更なる高性能化の手法, などについて質問がなされたが, いずれも著者からの確かな回答が得られた.

また, 公聴会においては, 学内外より多数の出席者があり活発な質問がなされたが, いずれも著者の説明によって質問者の理解が得られた.

以上の結果より, 著者は試験に合格したものと認めた.

氏名 (本籍) 林 信 哉 (熊本県)

学位記番号 総理工博甲第228号

学位授与の日附 平成9年3月27日

学位論文題目 電子ビーム・プラズマ不安定性により生じる分岐現象に関する実験的研究

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

論文内容の要旨

近年, 数値物理学の発展によって生態系, 化学反応系, 流体力学などの分野においてカオス現象が見出されている. プラズマ物理においてもカオス現象に対する関心が高まり, 理論的および実験的研究が行われている. プラズマ中で観測される少数自由度系のカオスとして, これまでシースの非線形性に起因する現象や放電系の不安定性に起因する現象が実験によって観測された. これらの系において周期倍分岐や準周期性, 間欠性カオスなどのカオスが見出されている. プラズマシースの非線形性や放電系の不安定性による現象はシースの形状や放電回路系に強く依存するため, プラズマの波動の非線形性を反映した現象ではない. 一方, 不安定性により励起される不安定波の非線形性に起因するカオス現象はほとんど見出されておらず, その発生機構や物理的機構も検証されていない.

電子ビームがプラズマ中を通過すると, 電子ビーム・プラズマ不安定性により電子プラズマ周波数近傍で不安定波が励起される. この電子ビーム・プラズマ不安定性は対流不安定性であり, 不安定波は空間的に成長する. 電子ビーム・プラズマ不安定性に関するほとんどの実験において, 不安定波は進行波として観測されている. 一方, プラズマ中に境界が存在すると, 境界の間で定在波が生じる場合がある. 定在波を観測

した例は幾つか挙げられるが、定在波形成に必要な正帰還を含めてその発生機構を同定した実験例は報告されていない。定在波の発生機構を解明するためには、定在波を構成する互いに逆方向に伝播する2つの波の存在を確認すること、および2つの波が重なり合うために必要な正帰還の機構を同定することが必要である。そのために、励起される不安定波の分散関係や伝播方向を同定すること、および電子のエネルギー分布関数を詳細に測定することが重要である。

本研究では、電子ビームをプラズマ中に入射することにより生じる電子ビーム・プラズマ不安定性を実験対象として、まず不安定性により励起される波動の定在波形成機構を調べ、さらに不安定波に起因すると考えられる分岐現象の物理的機構を明らかにすることを目的としている。以下に各章の概略を示す。

第1章では、序論として電子ビーム・プラズマ不安定性により励起される定在波および分岐現象やカオス現象に関する研究の現在に至る進展を要約し、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、本実験のパラメータ領域における電子ビーム・プラズマ不安定性の分散関係および成長率の計算結果を述べる。プラズマは多数の荷電粒子からなる多粒子系であり、これらの粒子は集団運動を行う。そのために、プラズマの巨視的な振る舞いの解析には流体方程式が用いられ、微視的な振る舞いの解析には個々の粒子の運動を考慮に入れた粒子運動論が使われる。流体論により分散関係を求める方法は、ブラソフ方程式を用いる運動論よりも取り扱いが容易である。本章では最初に、流体方程式を用いて電子ビーム・プラズマ系における線形波動の分散関係を導出し、実験条件下で不安定となるモードがビームモードであることを確認した。また、電子ビーム密度のバルクプラズマ密度に対する比 n_e/n_b を変化させた場合の分散関係および成長率の変化を調べた。次に、流体論と運動論を用いてそれぞれ導出した電子プラズマ波の分散関係式を示し、さらに運動論によるランダウ減衰率の計算結果を述べた。

第3章では、電子ビーム・プラズマ不安定性によって形成される定在波の発生機構についてダブルプラズマ(D. P.)装置を用いて実験的に調べた結果を述べる。定在波は一般的に入射波と反射波との重ね合わせによって生じる。プラズマ中の不安定波によって定在波が形成される場合には正帰還が必要である。この正帰還の機構は電子ビーム・プラズマ不安定性において最も基本的なプロセスの一つであるが、これまで実験によってその存在が確認されていない。プラズマ内部に正帰還が存在する場合には、境界で反射した不安定波が逆方向に伝播するようになる。そのため不安定波

の伝播方向を調べることは非常に重要である。本実験では、テスト波をプラズマ中に伝播させて干渉波形を測定することにより分散関係を求め、フェイズシフターを用いてテスト波の伝播方向を同定した。その結果、実験領域において入射ビームモードおよびポテンシャル井戸で反射した反射ビームモードが存在することが明らかになった。これらの互いに逆方向に伝播するビームモードの重ね合わせによって定在波が形成されると考えられる。しかしながら反射波が生じる場合でも、反射波は一般的に短い距離で減衰し伝播できない。反射波が伝播するには、反射波が不安定になるような不安定性が生じるために必要な電子ビームが存在しなければならない。従って、電子ビーム・プラズマ系において反射電子ビームの有無を調べることが重要である。そこで、電子ビームの分布関数を詳しく測定した結果、入射電子ビームと逆方向に進む反射電子ビームの存在を確認した。この反射電子ビームが定在波の形成に必要な正帰還を担っていると考えられる。本研究は、電子ビーム・プラズマ系において反射波および反射電子ビームの存在を確認し、定在波の発生機構を明らかにした初めての実験である。

第4章では、電子ビーム・プラズマ不安定性によって励起される不安定波に起因する分岐現象を観測し、その物理的機構に関する考察を行った。さらに、系がカオスへ発展する様子について述べた。D. P. 装置を用いて電子ビーム・プラズマ系を形成し、電子プラズマ周波数近傍で励起される不安定波の周波数スペクトルを観測した結果、2周期、3周期、4周期のサブハーモニクスが存在することが見出された。干渉波形を測定し分散関係を求めた結果、この分岐現象の基本波は電子ビーム・プラズマ不安定性により励起されるビームモードであり、サブハーモニクスはプラズマ全体の振動であると考えられる。分岐現象のコントロールパラメータはD. P. 装置のドライバー領域の放電電流 I_D または放電電圧 V_D であり、電子ビーム密度のバルクプラズマ密度に対する比 n_e/n_b に比例する量である。この値を増加させると、1周期状態から2周期状態、4周期状態、さらに周期性の窓である3周期状態への分岐が生じた。 n_e/n_b はビームモードの成長率を決定するパラメータであり、定常状態における系の比線形性の程度に関する量であると考えられる。以上の結果は、観測された分岐現象が不安定波に起因することを示唆している。この分岐現象が不安定波の非線形性に起因することを確認するために周波数スペクトルを測定した結果、シース領域においては分岐現象を示すピークはノイズレベルと比較して判別できないことが明らかになった。また、放電電流—電圧特性上に放電系カオスに固有のヒステリシスが存在しないこ

とが見出された。従ってこの分岐現象はシースの非線形性や放電系の不安定性に起因するものではない。分岐現象が現れる系は周期倍分岐を経て最終的にカオスに至ると考えられることから、系の振る舞いをカオスの観点から解析した。測定した時系列データから埋め込みの方法を用いて3周期状態近傍および4周期状態近傍における相空間の軌道を再構成した結果、複雑で非周期的なアトラクタが得られた。相関次元を求めたところ、フラクタル性の指標である分数値2.5および3.3が得られた。また最大リヤプノフ指数が1.1および1.9で正の値を示すことから、系は決定論的カオスの特徴である初期条件敏感性を持つことが分かる。従って系は周期倍分岐を経てカオスに至ると考えられる。本研究は、電子ビーム・プラズマ不安定性による不安定波の非線形性に起因する波動形カオスの存在を明らかにした初めての実験である。

第5章において、以上の結果を総括し今後の課題を述べる。

論文調査の要旨

最近、プラズマ中のカオス現象がプラズマ物理のトピックスになっている。これまでにプラズマシースや放電特性に起因したカオス現象が実験室で観測されているが、プラズマ波動のカオスは全く見出されていない。プラズマ中の波動がカオスに至るためには、先ずプラズマ固有の波動（ノルマルモード）が励起されなければならない。プラズマに電子ビームを入射すると、電子ビームプラズマ不安定性により電子プラズマ波が励起される。この電子ビームプラズマ不安定性の成長率が電子ビーム密度の増加とともに大きくなるので、励起される不安定波はビーム密度の増大とともにその振幅が大きくなり、遂には非線形効果が効き始め、周期倍加分岐を経てカオス状態に遷移することが予想される。

本論文は、ダブルプラズマ装置を用いて電子ビームプラズマ系を実現し、電子ビーム密度の制御により電子ビームプラズマ不安定性により生じる分岐現象の観測に成功するとともに、そのカオス的振る舞いを詳細に研究したもので、以下の成果を得ている。

(1) ダブルプラズマ間に電圧を印加することによりドライバープラズマとターゲットプラズマを構成し、電子ビームのエネルギーが両プラズマ間の電位差に等しい電子ビームプラズマ系を実現している。そこで観測された波動は、その周波数が電子プラズマ周波数にほぼ等しく、プラズマ密度の平方根に比例することから、電子ビームプラズマ不安定性により励起された電子プラズマ波であることを明らかにしている。さらに、テスト波を伝播させ、干渉法によりテスト波の分散関

係を求めることにより、励起された不安定波がビームモードであることを示している。

(2) 電子ビームプラズマ系に反射電子ビームが存在すると定在波が形成されることを観測している。反射電子ビームが存在する場合にテスト波を伝播させ、位相計を用いて波動の伝播方向を測定することにより、入射した電子ビームと逆方向に伝播する反射ビームモードが存在することを初めて見出している。さらに、観測された定在波はこの反射ビームモードと入射ビームモードの干渉により形成されたことを明らかにしている。

(3) 次に、電子ビーム密度を高くすることにより不安定波動の分岐現象を見出している。すなわち、電子プラズマ周波数近傍で励起される不安定波の周波数スペクトルを測定し、2周期、3周期、4周期のサブハーモニクスが存在することを見出している。また、(i)このサブハーモニクスはプラズマ中のノルマルモードではなく振動であること、(ii)分岐現象がシース領域では観測されないこと、(iii)ドライバープラズマの放電電流—電圧特性に放電系カオスの特徴であるヒステリシスが存在しないこと、の三点から観測された分岐現象は不安定波の非線形性に起因する周期倍加現象であることを明らかにしている。

(4) ドライバープラズマの放電電流を制御することにより、1周期状態から2周期状態、4周期状態、さらに周期性の窓である3周期状態への分岐現象を観測し、分岐現象のコントロールパラメータが放電電流であることを示している。

(5) 系がカオス状態に至っているかどうかを調べるために、不安定波の時系列データを埋め込み法を用いて解析している。その結果、相空間の軌道の再構成から非周期的なアトラクタを得ていること、3周期及び4周期状態近傍の相関次元がそれぞれ分数値2.5及び3.3であること、さらに最大リヤプノフ指数がそれぞれ1.1及び1.9の正の値を示していることから、系が周期倍加分岐を経てカオスに至っていることを結論している。

以上要するに、本論文は電子ビームプラズマ不安定性により励起された不安定波動に関連した分岐現象について実験を行い、不安定性の励起機構を明らかにするとともに、コントロールパラメータの制御により周期倍加分岐を経てカオスに至る現象を実験的に初めて明らかにしており、プラズマ物理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。

最終試験の結果の要旨

本論文に関して調査委員から、1. 電子ビームプラ

ズマ系の実現方法, 2. 不安定性の同定, 3. 分岐現象のコントロールパラメータ, 4. 埋め込み法, 5. カオスの解析手法, 等について質問がなされたが, いずれも著者により適切な回答があった.

公聴会においては多数の出席者があり, 多くの質問がなされたが, 著者の説明によっていずれも質問者の理解が得られた.

以上の結果から著者は試験に合格したものと認めた.

氏名(本籍) 松本明善(愛媛県)
 学位記番号 総理工博甲第229号
 学位授与の日附 平成9年3月27日
 学位論文題目 $L1_2$ 型規則合金の相転移過程における逆位境界の挙動に関する研究
 論文調査委員
 (主査) 九州大学 教授 沖 憲 典
 (副査) 〃 〃 杉 崎 昌 和
 〃 〃 〃 太 田 道 雄

論文内容の要旨

逆位相境界 (APB) は原子配列の周期にずれが生じた界面であり, 合金の規則化過程に形成される一種の面欠陥である. 近年多くの規則合金の相転移過程において, APB に初期相とは異なる他相が形成される“wetting”現象が観察されている. APB に不規則相が形成されるのはその最も典型的な例であり, APB が不規則化の起点として相転移過程の初期段階に影響を与えていることを示している. これらの現象は APB を一種の面欠陥としてだけでなく, 相転移過程に影響を及ぼす微細な組織として新たな局面からの研究を行う必要があることを示唆している. 合金の規則-不規則相転移は材料のマクロ的性質を大きく左右する材料組織に影響する現象であるため, このような相転移過程における APB の挙動は材料組織制御の観点からも重要である.

Cu_3Pt 合金は, fcc 格子の隅点を Pt 原子, 面心点を Cu 原子が占有した構造の $L1_2$ 型規則相と, $L1_2$ 単位胞を基本とした長周期規則相 $L1_{2-s}$ を持つ合金である. $L1_{2-s}$ 相中には周期的に配列した APB が安定に存在する. 本研究では Cu_3Pt 合金の相転移過程における APB の挙動を明らかにすることを目的とし, 時間依存型ギンツブルグ・ランダウ (TDGL) モデルに基づいたコンピュータシミュレーションを行うと同時に Cu_3Pt 合金の $L1_{2-s}$ 相を含んだ相転移過程の透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた観察により詳細な検討を行った. 本論文はこれらの結果をまとめたものであり, その構成は以下の8章から成っている.

第1章では規則-不規則相転移と APB の関係について述べ, 相転移過程における APB の挙動を示した. 次に, Cu_3Pt 合金のこれまでの研究および APB と周期的 APB について述べた. さらに本研究のシミュレーション実験に用いた TDGL モデルの歴史について説明した. これらの背景を基にして Cu_3Pt 合金の相転移過程における周期的 APB と熱的な APB の関係で不明な点を整理し, 本研究の目的を述べた.

第2章では本研究で用いる TDGL モデルの概要を述べた. まず, Cu_3Pt 合金の相転移過程を記述するために, Cu_3Pt 合金の平衡状態図から得られたデータを基にして Ginzburg-Landau 型自由エネルギー式を得た. Cu_3Pt 合金の持つ $L1_2$ 規則構造が4つの位相を持つことから, 自由エネルギー式には非保存型秩序パラメータ η_i ($i=1, 2, 3, 4$) を導入した. この自由エネルギー式を基にした TDGL 速度方程式を用いて, 規則相と不規則相の2相共存領域における APB でのパラメータ変化の計算を行い, APB が不規則化の起点になっていることを示した.

第3章では4, 5, 6章で行う TEM 観察のための試料の作製および観察方法について述べた.

第4章では Cu_3Pt 合金の $L1_{2-s}$ 相から $L1_2$ 相への相転移過程について, TEM 観察およびシミュレーションを行った結果を述べた. $L1_{2-s} \rightarrow L1_2$ の相転移過程では, ヘアピンの形状をした APB が形成・移動することによって周期的 APB が消滅する. このとき, 相転移は初期状態である $L1_{2-s}$ 相の組織に影響される. $L1_{2-s}$ 相のバリエーション (周期的 APB が1方向にのみ配列した領域) サイズが大きい場合, $L1_{2-s}$ 相は $L1_2$ 相の温度領域においても周期的 APB が消滅せず準安定に存在することを見いだした. この周期的 APB の準安定化は逆位相周期 M (周期的 APB 間に挟まれる $L1_2$ 単位胞の数) と温度に依存することをシミュレーションより明らかにした. すなわち, 周期 M が温度に依存して変化する APB 界面幅 l より十分大きいと M の幅を持った規則ドメインが安定に存在することを示した.

第5章では $L1_{2-s}$ 相から ($A1+L1_{2-s}$) 共存相への相転移過程について, TEM 観察およびシミュレーション結果を示した. $L1_{2-s}$ 相から ($A1+L1_{2-s}$) へ到達するには, 温度に依存して2つの異なる経路 (低温焼鈍, 高温焼鈍) が存在することを明らかにした. 2相共存領域の低温域で焼鈍を行った低温焼鈍では熱的な APB から不規則化 (“wetting” 現象) が始まり, APB での不規則領域が拡大して2相共存状態へ到達する. 一方, 高温域で焼鈍を行った高温焼鈍では, 試料を一旦不規則化し, その後残存した規則相が成長する過程を辿る. この2つの異なる経路は自由エネルギー曲線

から考察することができた。これらの経路が規則ドメインの幅 M と APB 界面幅 l に依存することをシミュレーション結果より明らかにした。すなわち、 M が l に対して十分大きい場合、APB での “wetting” 現象が起こり、2 相共存状態へ到達する。一方、 $M \approx 2l$ では規則ドメインは安定に共存することができなくなり、急激に不規則化が進行し、その後残存した規則相が成長する経路を辿る。以上のことから、APB での “wetting” 現象が相転移過程にも影響を及ぼすことを示した。

第 6 章では $L1_2$ 相から $(A1+L1_{2-s})$ 共存相への相転移過程について示した。その場 TEM 観察の結果、この相転移過程は (a) $L1_2$ 相 \rightarrow $L1_{2-s}$ 相、(b) $L1_{2-s}$ 相の不規則化、の 2 つの素過程が互いに競合しながら進行することを明らかにした。(a) の過程では $L1_2$ 相中に存在する APB からヘアピン状の APB が形成・成長する。(b) の過程では (a) で形成された周期的 APB が不規則化する。シミュレーションモデルとして新たに周期構造が安定となる効果を提案した。これはフーリエ変換を行った規則度 η_k に周期構造が安定となるような逆空間ポテンシャルを与えるモデルである。この効果を TDGL モデルに導入してシミュレーションを行った結果、円形の APB から周期的 APB が形成される様子を再現できた。

第 7 章ではいくつかの TDGL モデルと本研究で用いたモデルの違いを示し、その問題点を考察した。まず、規則度のみで構築した TDGL モデルを用いたシミュレーションを行い、周期的 APB が消滅する様子を示し、周期的 APB の消滅過程が組成に依存しないことを示した。次に規則度と組成を考慮した TDGL モデルを用いたシミュレーション結果では規則相と不規則相の相分離過程を再現することができた。さらに、 $L1_2$ 構造の 4 つの位相を考慮したモデルによって $L1_2$ 構造を詳細に記述することが可能となったことを示した。最後に、6 章で用いた周期性の効果を導入したモデルの問題点を示し、その解決方法を提案した。

第 8 章は本研究の総括であり、TDGL モデルによるシミュレーションと Cu_3Pt 合金の TEM 観察の結果をまとめ、 Cu_3Pt 合金の各相転移過程における APB の挙動について本研究で得られた結論を述べた。

論文調査の要旨

合金の規則-不規則転移は拡散型相転移の代表例であり、物性論はもとより合金の組織制御の面からも大変興味深い。規則化の過程で生じる原子配列の周期のずれ、逆位相境界 (APB) は一種の面欠陥であるが、最近いくつかの合金でこの APB に初期相と異なる相が形成される “wetting” 現象が観察されるなど、

APB は単なる欠陥としてだけでなく相転移過程に影響を及ぼす存在として注目され始めている。

本研究は、fcc 不規則 A1 相、規則 $L1_2$ 相に加えて $L1_2$ 相に APB が周期的に挿入された長周期規則 $L1_{2-s}$ 相をもつ Cu_3Pt 合金に着目し、各相間の転移過程における逆位相境界の挙動と役割を解明したものである。具体的には、(i) $L1_{2-s} \rightarrow L1_2$ 、(ii) $L1_{2-s} \rightarrow (A1+L1_{2-s})$ 、(iii) $L1_2 \rightarrow (A1+L1_{2-s})$ 相転移過程について、透過電子顕微鏡内で直接試料を加熱することによって焼鈍過程を観察する「その場観察」および時間依存型ギンツブルグ・ランダウ (TDGL) モデルによる計算機シミュレーションを用いて調べており、以下の結果を得ている。

1. $L1_{2-s}$ 相から $L1_2$ 相への相転移過程は周期的 APB の消滅過程であり、ヘアピン状 APB の形成・移動によって進行することを見出している。また、この相転移は $L1_{2-s}$ 相の初期状態に強く依存すること、すなわち初期状態中に多くの欠陥やバリエーション境界が存在すると $L1_2$ 相への相転移は容易に進行するが、これらの欠陥が少ないと $L1_{2-s}$ 相が準安定化して、 $L1_2$ 相が安定な温度においてもそのまま残存することを見出している。さらに、ヘアピン状 APB の形成は周期 M と各温度での APB の界面幅 l に依存し、 $M \gg l$ の場合、規則ドメインは準安定化して周期的 APB の消滅は起こらないことを示している。

2. $L1_{2-s}$ 相から $(A1+L1_{2-s})$ 相への相転移過程には 2 つの経路があること、すなわち低温焼鈍では、熱的な APB やバリエーション境界から不規則化 (wetting) が起こり、2 相共存状態へ到達するが、一方高温焼鈍では合金は一旦不規則化し、その後残存した規則相が成長し、2 相共存状態へ到達することを見出している。また、この結果を自由エネルギー曲線を用いて考察し、低温焼鈍では APB における不均一核生成によって、高温焼鈍では APB での一種のスピンodal分解によって相分離が進行することを明らかにしている。

3. $L1_2$ 相から $(A1+L1_{2-s})$ 相への相転移過程において、周期的 APB の形成過程を解明している。第 2 種の APB から周期的揺らぎが発生することでヘアピン状 APB を形成した後、それらが成長して周期的 APB を形成することを見出している。 $L1_2$ 相からの相転移過程には (i) $L1_2 \rightarrow L1_{2-s}$ 、(ii) $L1_{2-s} \rightarrow A1$ の 2 つの素過程が存在すること、この 2 つの素過程は互いに競合して相転移が進行することを明らかにしている。この結果は、熱処理を制御することにより平衡状態図からは予測できない非平衡組織が得られる可能性を示唆している。

4. TDGL モデルに Potts 理論を組み込みことによって、初めて $L1_2$ 構造の 4 つの位相を記述できるモデ

ルの構築に成功している。このモデルを用いて APB 近傍の各秩序パラメータの変化を求め、APB で不規則化が起こる“wetting”現象を理論的に裏付けるとともに、この“wetting”の幅は温度に依存することを明らかにしている。

以上要するに、本論文は Cu_3Pt 合金の長周期相を含む相転移過程を、電子顕微鏡内「その場観察」と時間依存型ギンツブルグ・ランダウモデルによる計算機実験によって調べ、相転移過程に及ぼす逆位相境界の挙動と役割を明らかにしたもので、金属物性学および金属熱処理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。

最終試験の結果の要旨

本論文に関して調査委員から、(1) 長周期規則構造による物性値の変化、(2) TDGL 式における速度定数 K , L の意味、(3) ヘアピン状 APB 形成のエネルギー利得、(4) 高温焼鈍過程のエネルギー論的考察、(5) APB の“wetting”現象における原子の拡散、などについての質問がなされたが、いずれも著者によりの確かな回答がなされた。

また、公聴会においては、学内外から多数の出席者があり、活発な質問が行われたが、いずれも著者の説明によって質問者の理解が得られた。

以上の結果より、著者は試験に合格したものと認めた。

氏名(本籍) 林 清 標 (中国(台湾))
 学位記番号 総理工博甲第230号
 学位授与の日附 平成9年3月27日
 学位論文題目 湿式法を用いる有機エレクトロルミネッセンス素子における材料設計

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 筒井 哲夫
 (副査) “ “ “ 根本 紀夫
 “ “ “ 森 章

論文内容の要旨

キャリア注入型発光素子である有機エレクトロルミネッセンス (EL) においては、陽極から注入された正孔と陰極から注入された電子が有機層内を移動し、それらが再結合中心を介して発光する。電子輸送性の発光層と正孔輸送層の2層からなる機能分離型の積層型素子を用いることにより高い発光効率を得られることが報告されて以来、有機 EL 素子に用いる材料の設計に関する研究は著しい進展を見せている。素子作製

法としては真空蒸着法だけでなく、湿式法を含めた様々な方式が採用され、EL 素子に利用できる材料の範囲は大きく広がってきた。

現在、EL 素子に用いられる材料は低分子色素類、共役系高分子、主鎖ないしは側鎖に発色団を導入した高分子、分子分散高分子、オリゴマーなど多様である。その中で、分子分散高分子系や低分子と高分子の中間体であるオリゴマーを用いる EL 素子の研究例はまだ少なく、そのような材料系の設計は真空蒸着法を用いる低分子色素類の場合と同一の指針が適用できるのかどうか十分に検討されているとは言えない。そこで、本論文では、分子分散高分子系及びオリゴマー系を中心とした材料を用いた場合の材料設計について研究した。

湿式法の利点としては、1) 加熱により蒸着する前に分解する材料の製膜に適する、2) 溶液から簡単に製膜でき、実際にデバイスとして生産する場合、最も低いコストで製膜できる可能性がある、3) 容易に大面積の素子が作製できる、などがある。そこで、本研究での薄膜作製法は主に湿式のスピコート法を採用した。

第1章では、有機薄膜 EL 素子開発の経緯を振り返り、有機 EL 素子の特徴及び現在有機 EL 素子に用いられる材料の現状を述べた。そして、低分子色素類を用いて乾式の真空蒸着法により作製した EL 素子の特長及びその欠点を示し、それに対して分子分散高分子系材料を用いた研究の必要性を述べた。

第2章では、分子分散高分子系 EL 素子を作製しその発光特性を評価した結果をまとめた。分子分散高分子系 EL 素子においてキャリアを有効に再結合させ、高い発光量子効率を達成するための素子設計と材料設計の指針を得るために、用いる材料のキャリア注入/輸送特性並びに素子構造と発光効率の相互関係を調べた。そして、分子分散高分子系と蒸着膜積層型素子においてキャリアの注入、移動及び再結合の各過程の類似性と相異点を考察した。分子分散高分子系 EL 素子においては、バインダー高分子中に必要な機能色素を分散させることで、それぞれの機能色素に電子の注入と輸送、正孔の注入と輸送、再結合と発光の役割を分担させることができる。また、蒸着膜積層型素子では各層が分担してきた役割を分子分散膜に存在する各分子が分担させることができることを明らかにした。分子分散高分子系 EL 素子の発光効率を支配する最大因子は、注入キャリア数のバランスであり、これを添加した機能色素の混合比によりコントロールすることができることもわかった。

第3章では、電気的に不活性な高分子媒体を用いた素子の発光効率は、高分子媒体と正孔輸送物質を兼ね

備える電氣的に活性な高分子を用いる素子と顕著な差異が見られないことから、発光効率は高分子媒体にさほど依存しないことを明らかにした。また、単層型の分子分散高分子系 EL 素子において注入したキャリアが分子分散膜を通り抜ける効果が、どの程度発光効率を支配しているのかをキャリアブロック層導入により調べた。正孔ブロック層と電子ブロック層を積層することにより、発光層に注入された正孔と電子が再結合せず、電極へ到達することが阻止されるため、発光効率は単層型素子より 1 桁向上した。

第 4 章では、分子分散高分子系 EL 素子での発光中心分子を変えると発光色が簡単に变化できるという利点を生かして、多色及び白色の EL 素子を試作した。緑色とオレンジ色の 2 種類の発光中心分子を加えた素子では、これらの発光中心に由来するそれぞれの発光が得られた。さらに、青色、緑色及び赤色の 3 種類の発光中心分子を入れた素子では、高輝度の白色発光が得られたが、それらの発光色は、加えた色素分子間の混合比に強く依存することがわかった。

第 5 章では、有機 EL 材料の新しい展開として、安定なガラス形成能を持つ液晶材料を EL デバイスに用いる可能性を調べた。それらの液晶材料では多量の低分子色素を混ぜても、優れた薄膜形成能を持つことが確認された。液晶材料のみからなる素子では、発光効率は低いが、液晶材料に由来する EL 発光が観測できた。このことから、液晶材料も有機 EL 素子に使用できる有望な材料系の 1 つであることを明らかにした。また、それらの液晶材料と同じシクロヘキサン核を持つ色素類はガラス形成能にも優れ、しかも乾式の真空蒸着法と湿式のスピコート法により製膜が可能であることを見出し、その色素類を用いて両方の製膜法により数種類の単層型及び積層型 EL 素子を作製し、それらの発光特性及び発光効率を比較した。乾式と湿式法で作製した各素子の発光効率には顕著な差異が見られなかったことから、EL 素子の基本性能を左右する因子は製膜法でなく、むしろ用いる材料の特性と素子構造がより重要であることがわかった。また、シクロヘキサン核を有する色素分子から作製した各素子では高い発光効率が得られることから、シクロヘキサン核を持つ環状化合物は、発光分子あるいはキャリア輸送分子としては有望な材料系であることもわかった。

第 6 章では、本研究の成果をまとめた。

論文調査の要旨

有機エレクトロルミネッセンス (EL) 素子に用いられる材料は低分子色素類、共役系高分子、主鎖ないしは側鎖に発色団を導入した高分子、分子分散高分子など多様である。その中で、分子分散高分子系や低分

子と高分子の中間に位置するオリゴマーを用いて湿式法で作製する EL 素子の研究例はまだ少なく、そのような材料系の設計に真空蒸着法を用いる低分子色素類の場合と同一の指針が適用できるかどうか十分に検討されていない。本研究では分子分散高分子系及びオリゴマー系を中心とした材料を用いた EL 素子の材料設計に関して系統的な実験研究を行い、高い発光量子効率を達成するための、用いる材料の電子的性質及び素子構造の最適化の条件を明らかにしている。本論文で得られた主な成果は次の通りである。

1. 分子分散高分子を用いた EL 素子の発光効率は、用いる材料の電子的性質ならびに素子構造に大きく依存することを示し、電子の注入/輸送、正孔の注入/輸送、再結合と発光の各役割を担う色素分子の選択と組み合わせが適切であれば、単層の分子分散膜を用いた EL 素子でも高い発光効率を得ることができることを明らかにしている。また、分子分散高分子系 EL 素子の発光効率を支配する最大因子は注入キャリアのバランスであり、これを添加する機能色素の濃度により制御できることも明らかにしている。

2. 単層型の分子分散高分子系 EL 素子において、注入したキャリアが分子分散膜を通り抜ける効果がどの程度発光効率に影響を与えるかをキャリアブロック層の導入により調べている。電子ブロック層と正孔ブロック層を積層した三層型素子では、正孔と電子は単層型素子の場合より注入しにくくなり、駆動電圧が上昇するにもかかわらず、電流量子効率、エネルギー変換効率ともに向上することを見出し、キャリアブロック層の導入によって正孔と電子が再結合せずに対向電極へ到達することが防止され、キャリアの再結合の確率が向上し、発光効率が增加することを実証している。

3. 青、緑、赤の三原色の発光色素を高分子媒体に発光中心として分散させ、多色及び白色の有機 EL 素子を試作している。緑色の色素分子とオレンジ色の色素分子を発光中心とした素子では、二色を同時に発光させることができること、青、緑、赤の三原色に対応する色素分子を分散して作製した素子では、白色発光が実現できることを示し、高い輝度の白色発光を得るためには各分子間にエネルギー移動を効率よく起こさせるように色素分子の相対濃度を最適化することが必要であることを明らかにしている。

4. 安定なガラス形成能と強い蛍光性を持つ液晶材料が EL デバイスに応用できることを実証している。液晶材料のみからなる素子では、液晶材料に由来する弱い EL 発光が観測でき、液晶材料に適切なキャリア輸送分子を加えた場合は、明るく発光が得られることを明らかにしている。

以上要するに、本論文は有機 EL 素子に利用する分

子分散高分子系及びオリゴマー系を中心とした材料に関して系統的な実験研究を実施し、高効率発光を実現するための材料並びに素子構造の設計指針を提示しており、材料化学および電子デバイス工学に寄与するところが大きい。よって、本論文は博士（工学）の学位論文に値するものと認める。

最終試験の結果の要旨

本論文に関して調査委員から、1) キャリア注入/輸送のバランスを達成するための材料の選択の指針、2) 第3成分色素を発光中心として利用する最大の目的、3) 積層型素子の作製手法の詳細及び各層界面の汚染に関連する問題の有無、4) EL素子の劣化の原因と素子の長期信頼性に関する問題点の検討結果、などについて質問を受けたが、いずれも著者からの確かな回答が得られた。

また公聴会においては学内外より多数の出席者があり活発な質問がなされたが、いずれも著者の説明によって質問者の理解が得られた。

以上の結果より、著者は試験に合格したものと認められた。

氏名(本籍) 森田孝治(熊本県)
 学位記番号 総理工博甲第231号
 学位授与の日附 平成9年3月27日
 学位論文題目 構造材料の粒界構造とその破壊強度に関する研究
 論文調査委員
 (主査) 九州大学 教授 沖 憲 典
 (副査) 〃 〃 森 永 健 次
 〃 〃 〃 根 本 實
 〃 〃 〃 助教授 中 島 英 治

論文内容の要旨

結晶粒界に関するこれまでの研究の多くは、結晶粒界の構造に関するもの、あるいは粒界の力学的性質に関するものなどいずれかに偏ったものが多く、粒界の力学的性質と粒界構造、および粒界エネルギーとの相関を系統的に評価した例は少ない。しかし、これらはそれぞれが独立に存在するのではなく、その間にはある特定の相関があるはずである。さらに、粒界構造や粒界破壊強度は、外的要因である不純物元素の粒界への偏析の影響を強く受けることが知られているが、それらの影響についても系統的に粒界構造の変化を明らかにした研究はない。結晶粒界が関与する諸現象について十分な理解を得るためには、粒界の性格などの内的要因や不純物元素などの外的要因が粒界構造とその

力学的特性に与える影響を系統的に評価する必要がある。

本研究の目的は、結晶粒界の構造および粒界が関与する諸現象について十分な理解を得るため、粒界の性格を制御した双結晶試料を用い、

(1) 透過電子顕微鏡を用いて粒界構造を原子スケールで評価する

(2) 粒界構造を予測するための幾何学モデルを構築する

(3) 粒界の力学的性質と粒界構造および粒界エネルギーとの相関について評価する

(4) 粒界構造とその力学的性質に及ぼす不純物元素の影響について評価する

ことであり、以下に示す8章から構成される。

第1章の序論では、これまでの結晶粒界に関する研究の背景とその問題点、本研究論文の目的および論文の構成について述べた。

第2章では、本研究論文において結晶粒界の構造解析に用いた対応格子理論、O-格子理論および構造ユニットモデルの3種類の幾何学モデルについて説明した。さらに、粒界構造とそのエネルギーの数値計算に用いた Finnis-Sinclair 型の多体間ポテンシャルと分子動力学法およびその計算方法について述べた。

第3章では、本研究で用いたモリブデンの<001>対称傾角粒界および炭化チタンの<110>対称傾角粒界を有する双結晶試料の作製方法、不純物元素を除去するための純化处理、粒界エネルギー評価に用いた Thermal Grooving 法の測定法とその原理、モリブデンの粒界破壊強度測定に用いた4点曲げ試験および結晶粒界の構造観察に用いた透過電子顕微鏡観察法について述べた。

第4章では、モリブデン<001>対称傾角粒界の粒界エネルギーを Thermal Grooving法を用いて測定した結果、粒界エネルギーが傾角に著しく依存して変化すること、特殊な方位関係の粒界においてエネルギーに極小が見出せることを明らかにした。さらに、4点曲げ試験により純化处理を施したモリブデンの粒界破壊強度を測定し、その強度が傾角に著しく依存して変化するとともに、測定した粒界エネルギーとの間に比較的良い相関が成り立っていることを明らかにした。

第5章では、分子動力学法を用いて粒界エネルギーと粒界構造の傾角依存性について評価した。その結果、粒界エネルギーは傾角に依存して変化しており、Thermal Grooving 法を用いて実験的に求めた結果と良く一致すること、粒界構造は安定粒界を基本構造とする構造ユニットの組み合わせで構成されており、傾角に依存して構造ユニットの組み合わせが変化することを明らかにした。さらに、透過電子顕微鏡を用いて

粒界構造の観察を行った結果、観察された周期構造は幾何学モデルからの予測と良く一致すること、粒界面上の原子配列は構造ユニットで構成されており、分子動力学法の結果と良く一致することを明らかにした。また、得られた結果をもとに粒界エネルギーと粒界構造との相関について検討を行った結果、粒界エネルギーの傾角依存性は粒界面上の欠陥構造（回位）の密度変化と良く対応しており、粒界構造とそのエネルギーとの間に良い相関が成り立つことを明らかにした。

第6章では、外的要因である不純物元素（炭素と酸素）がモリブデンの粒界破壊強度と粒界構造に及ぼす影響について検討した。その結果、 $\langle 001 \rangle$ 対称傾角粒界の破壊強度は、不純物元素が粒界に偏析すると大傾角粒界において粒界の破壊強度が一定の値を示し、純化材で観察された傾角依存性がなくなることを明らかにした。また、侵入型不純物元素がモリブデンの粒界構造に及ぼす影響について粒界の性格ごとに比較、検討した結果、侵入型不純物元素はモリブデンの粒界に著しく影響を及ぼすが、その影響は粒界の性格によって著しく異なることを明らかにした。

第7章では、fccを基本構造とする炭化チタンの $\langle 110 \rangle$ 対称傾角粒界の粒界構造を透過電子顕微鏡を用いて系統的に観察し、粒界の周期構造を幾何学モデルを用いて検討した。その結果、粒界構造は傾角に依存して変化しており、その周期性は幾何学モデルで記述可能であることが明らかとなった。さらに、粒界を構成する欠陥構造の密度と粒界エネルギーの傾角依存性の間には、比較的良好な相関関係があることを示した。

第8章の総括では、本研究で得られた結果を総括して示した。

論文調査の要旨

結晶粒の集合体である多結晶材料の力学特性は、板状の欠陥構造である結晶粒界の影響を強く受けるため、粒界構造と粒界が関与する諸現象との関係を解明することが重要である。

本研究は、耐熱構造材料として期待されているモリブデンと炭化チタンについて高分解能電子顕微鏡法と分子動力学法による数値計算を併用した結晶粒界の構造解析を原子レベルで行い、粒界の微細構造を記述するための構造ユニットモデルを構築するとともに、粒界構造と粒界エネルギーおよび粒界破壊強度との相関、さらに外的要因である不純物元素が粒界構造と破壊強度に及ぼす影響について調べたもので、以下の結果を得ている。

(1) Thermal Grooving法を用いてモリブデン $\langle 001 \rangle$ 対称傾角粒界の粒界エネルギーを求め、粒界エネルギーが結晶粒の方位関係に著しく依存して変化するこ

と、ある特殊な方位関係の粒界でエネルギーに極小が見出せることを実験的に明らかにしている。また、4点曲げ試験によりモリブデンの粒界破壊強度の測定を行い、その強度が結晶粒の方位関係に著しく依存して変化するとともに、得られた粒界エネルギーとの間に比較的良好な相関が成り立つことを示している。

(2) 分子動力学法を用いて粒界エネルギーと粒界構造の結晶方位依存性を評価し、粒界エネルギーには測定結果と同様の結晶方位依存性が存在すること、また粒界構造は安定粒界を基本構造とする構造ユニットの組み合わせで構成されており、結晶方位に依存してその組み合わせが連続的に変化していることを明らかにしている。次いで、透過電子顕微鏡を用いて粒界の構造観察を行い、粒界には構造ユニットの微細な周期構造が存在しており、その周期性は幾何学モデルと分子動力学法の結果と良く一致することを示すとともに、粒界エネルギーは粒界面上の欠陥構造の密度に著しく依存していることを見出している。

(3) 外的要因である不純物元素（炭素と酸素）がモリブデンの粒界破壊強度と粒界構造に及ぼす影響について粒界の性格ごとに検討している。不純物元素の粒界偏析と析出の影響により大傾角粒界ではその破壊強度がほぼ一定の値を示すようになること、不純物元素はモリブデンの粒界構造に対しても著しく影響を及ぼすが、その影響は粒界の性格によって著しく異なり、粒界面近傍の原子配列の相違に依存することを明らかにしている。

(4) fccを基本構造とする炭化チタン $\langle 110 \rangle$ 対称傾角粒界の粒界構造を透過電子顕微鏡を用いて系統的に観察するとともに、その周期構造を幾何学モデルを用いて検討し、bccのモリブデン同様その周期性が幾何学モデルで記述可能であることを見出している。さらに、粒界エネルギーと粒界を構成する欠陥構造の密度との間には比較的良好な相関があることを明らかにしている。

以上要するに、本論文は多結晶材料の諸特性に強い影響を及ぼす結晶粒界について系統的な研究を行い、粒界の微細構造を記述するための幾何学理論を確立するとともに、粒界構造と粒界破壊強度および粒界エネルギーとの相関、ならびに粒界構造と粒界破壊強度に対する不純物元素の影響を系統的に明らかにしたもので、構造材料学と計算材料学に寄与するところが大きい。よって、博士（工学）の学位論文に値するものと認める。

最終試験の結果の要旨

本論文に関して調査委員から、(1) 双結晶試料の作製法と純化処理の方法、(2) 粒界の数値計算に用

いた原子間ポテンシャルと計算セルの特徴および問題点, (3) 粒界の破壊強度に対する塑性変形の影響の評価, (4) 幾何学モデルを用いた粒界構造の解析法の詳細, (5) 粒界構造とそのエネルギーとの関係, (6) 不純物元素の粒界構造とその破壊強度に対する影響の評価法の妥当性, などについて質問がなされたが, いずれも著者によりの確かな回答がなされた。

また, 公聴会においては, 学内外から多数の出席者があり, 活発な質問が行われたが, いずれも著者の説明によって質問者の理解が得られた。

以上の結果より, 著者は試験に合格したものと認めた。

氏名(本籍) 藤野 茂(熊本県)
 学位記番号 総理工博甲第232号
 学位授与の日附 平成9年3月27日
 学位論文題目 Refractive Index and Dispersion
 Characteristics of Oxide Glasses

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 森 永 健 次
 (副査) 〃 〃 〃 沖 憲 典
 〃 〃 〃 美 浦 康 宏

論文内容の要旨

屈折率の波長分散性は光を媒体とする次世代の光学デバイスを設計する際, 基礎的かつ重要な性質である。従来, 屈折率はレンズやプリズムなどの光学ガラスにおいて色収差の補正のために可視域の波長のものが用いられてきた。近年, 紫外域から遠赤外波長域までのレーザー光源の発振波長の多種, 多様化が進むにつれ, 透光性, 形状任意性を有するガラス材料は光通信用ガラスファイバーなどこれらの機能性を利用した光学デバイスとして処理情報の大容量化が要求される。従って, 紫外域から赤外域における広範囲波長の屈折率が重要となってきた。例えば, 高屈折率を有する酸化物ガラスは3次の非線形光学ガラス材料として, 特に超高速スイッチング素子への応用が期待されている。また, 屈折率の波長依存性が最小となる波長, 即ち, 材料分散ゼロ波長は $1.3\mu\text{m}$ 光通信用シリカファイバーに代わる赤外域低損失光ファイバーの伝送帯波長の決定に大きく左右される。しかし, ガラスの屈折率はガラス組成に大きく影響されるにも関わらず, これらの関係は明らかにされていない。さらに, 酸化物組成を系統的に変えたガラスを作製し, 紫外域から赤外域までの広範囲波長において正確な屈折率を測定した研究は皆無である。

本論文は, 種々の酸化物ガラスとしてシリカ, ケイ

酸塩, ホウ酸塩, アルミン酸塩, ゲルマン酸塩, テルル酸塩, アンチモン酸塩, 及び重金属含有ガリウム酸塩ガラスの屈折率を系統的かつ紫外域から赤外域における広範囲な波長範囲において最小偏角法により精密に測定し, 屈折率の組成依存性を調べた。その結果, 可視域における屈折率及び材料分散ゼロ波長に対する材料設計指針をそれぞれイオン分極率, 電子分極率の値を用いた組成パラメータとして提案した。

第1章では, 屈折率とガラス材料の相関を記し, その重要性と歴史的背景が述べられた。さらに, 本研究の目的及び本論文の構成を示した。

第2章では, 正確かつ信頼性の高い屈折率を得るために光学研磨の技術を確立した。従来, 屈折率は光の吸収や反射を利用した簡便な手法により測定されてきた。より正確かつ信頼性の高い屈折率を得るためには最小偏角法による測定が有効であり, 測定の際にはガラスプリズムの面精度が高いことが要求される。従って, 本研究において光学研磨を行い, 屈折率測定用ガラスプリズム試料を作製する技術を確立した。さらにガラス表面が平滑になる速度(研磨速度)を支配する因子として従来, 提案されているガラス表面上に形成される水和層を削り取る研磨機構とは異なる別の新しい因子を提案した。即ち, 鉛を含有する酸化物ガラスの研磨速度は体積弾性率を用いて整理されることを弾塑性体を前提としたとした Hill の球殻理論を用いて実験的に説明した。

第3章では, 第2章で確立した研磨技術を用いて, 種々の酸化物ガラス(シリカ, ケイ酸塩, ホウ酸塩, アルミン酸塩, ゲルマン酸塩, テルル酸塩, アンチモン酸塩, 及び重金属含有ガリウム酸塩ガラス)の屈折率を最小偏角法により紫外域から赤外域において精密に測定し, 基礎データとして提供した。可視域における波長(He d-line: $0.587\mu\text{m}$)の屈折率 n_d の組成依存性を調べると, その大きさは $1.45869 \sim 2.4921$ の範囲で上記に挙げたガラス系の順に高くなることが示唆された。可視域における屈折率 n_d を推定するために材料設計指針として屈折率の実測値とガラスの密度を基に算出した各構成イオンのイオン分極率を用いた組成パラメータを提案した。この概念を基に, 3次の非線形光学ガラスとして有望な高屈折率ガラスを得るために, より大きなイオン分極率を有する酸化物ガラスの組み合わせを通常の熔融法によりガラス化するという条件のもとで探索した結果, イオン分極率の高いタリウム, ビスマスを多量に含有し, ガリウムの添加によりガラス化が可能な重金属含有ガリウム酸塩ガラス $40\text{Ti}_2\text{O}-40\text{Bi}_2\text{O}_3-20\text{Ga}_2\text{O}_3$ で $n_d=2.4921$ とこれまで報告されている酸化物ガラスの中で最も高い値が得られた。さらに, 3次の非線形感受率 $\chi^{(3)}$ は $80\text{PbO}-20\text{Ga}_2\text{O}_3$

ガラスにおいて $2.93 \times 10^{-12} \text{esu}$ とシリカガラスの200倍の値が得られた。

第4章では、第3章で得られた屈折率波長分散の実測値を基に算出される材料分散ゼロ波長を支配する因子を明らかにし、材料設計指針としてガラスの組成から計算される電子分極率を用いた組成パラメータを提案した。材料分散ゼロ波長を支配する因子は紫外域における電子遷移及び赤外域における格子振動に基づく吸収が挙げられ、真空紫外域及び赤外域における反射スペクトルの実測値より説明された。これより、材料分散ゼロ波長は主として紫外域における電子遷移に基づく吸収波長の位置に支配され、紫外域における電子遷移に基づく吸収が長波長側に位置するほど長波長側に位置することが明らかとなった。即ち、ガラス中に存在する各振動子の電子遷移に基づく電子分極率の大きな鉛、ビスマス、テルル、アンチモン等の陽イオンのSP遷移を有するガラスの材料分散ゼロ波長は $2.4 \sim 2.9 \mu\text{m}$ に位置することが示された。さらに、屈折率の実測値とガラスの密度を基に各酸化物の電子分極率を算出し、ガラスの組成から計算される電子分極率を用いた組成パラメータにより材料分散ゼロ波長を予測することを可能にした。

第5章では、各章で得られた知見をまとめて総括し、可視域における屈折率及び材料分散ゼロ波長の材料設計指針を酸化物ガラスの組成に対して明示した。

論文調査の要旨

屈折率の波長分散性は次世代の光学デバイスを設計する際に基礎的かつ重要な性質である。従来、屈折率はレンズやプリズムなどの光学ガラスにおいて色収差の補正のために可視域の波長範囲で問題にされてきたが、近年、紫外から遠赤外波長域までのレーザー光源の発振波長の多様化が進むにつれ、紫外から赤外における広範囲波長域の屈折率が重要となってきた。例えば、屈折率の波長依存性が最小となる波長、即ち、材料分散ゼロ波長は $1.3 \mu\text{m}$ 光通信用シリカファイバーに代わる赤外域低損失光ファイバーの伝送帯波長の決定を大きく左右する。しかし、ガラスの屈折率はガラス組成に大きく影響されるにも関わらず、これらの関係は明らかにされていない。本論文は酸化物組成を系統的に変化させたガラスを作製し、紫外から赤外までの広範囲波長域において正確な屈折率を測定し、可視域における屈折率及び材料分散ゼロ波長に対する材料設計指針としてそれぞれイオン分極率、電子分極率を用いた組成パラメータを提案し、その有用性を実証したものである。本論文で得られた主な成果は次の通りである。

(1) 正確かつ信頼性の高い屈折率を得るためにガラ

スの光学研磨技術を確立している。さらに、ガラス表面が平滑になる速度(研磨速度)を支配する研磨機構として、従来、提案されているガラス表面上に形成される水和層を削り取る機構とは異なる新しい機構を見出ししている。即ち、鉛を含有する酸化物ガラスの研磨速度は体積弾性率を用いて整理できることを弾塑性体を前提としたHillの球殻理論を用いて実験的に明らかにしている。

(2) 酸化物ガラスとしてシリカ、ケイ酸塩、ホウ酸塩、アルミン酸塩、ゲルマン酸塩、テルル酸塩、アンチモン酸塩、及び重金属含有ガリウム酸塩ガラスの屈折率を紫外から赤外における広範囲波長域において最小偏角法により系統的かつ精密に測定し、屈折率の組成依存性を初めて実証している。

(3) 可視域における屈折率 n_d を推定するための材料設計指針として、屈折率の実測値を各構成イオンのイオン分極率を用いた組成パラメータで整理できることを示している。この提案を基に、3次の非線形光学ガラスとして有望な高屈折率ガラスを得るために、より高いイオン分極率を有する酸化物組成の組み合わせを通常の溶融法によりガラス化するという条件のもとで探索した結果、 Ga_2O_3 をガラス形成酸化物とする系にイオン分極率の高いタリウム、ビスマスを多量に含有させた重金属含有ガリウム酸塩ガラス $40\text{Tl}_2\text{O}-40\text{Bi}_2\text{O}_3-20\text{Ga}_2\text{O}_3$ の創製に成功し、 $n_d=2.4921$ とこれまで報告されている酸化物ガラスの中で最も高い値を得ている。さらに、鉛やビスマスを含有した高屈折率ガラスの3次の非線形光学効果は、従来、経験的に提案されてきた屈折率と3次の非線形感受率 $\chi^{(3)}$ の一義的な関係のみでは解釈されず、鉛やビスマス等の光学遷移と詳細な解析が必要であることを紫外反射スペクトルの実測値から指摘している。

(4) 材料分散ゼロ波長を支配する因子は紫外域における電子遷移及び赤外域における格子振動に基づく吸収であることを、真空紫外域及び赤外域における反射スペクトルの実測値より明らかにしている。これより、材料分散ゼロ波長は主として紫外域における電子遷移に基づく吸収波長の位置に支配され、吸収波長が長波長ほど長波長側にシフトすることを実証している。即ち、ガラス中に存在する各振動子の電子遷移に基づく電子分極率の大きな陽イオンを含有するガラスの材料分散ゼロ波長は $2.4 \sim 2.9 \mu\text{m}$ と長波長側に位置することを明らかにしている。さらに、屈折率の実測値とガラスの密度を基に各酸化物の電子分極率を算出し、ガラスの組成から計算される電子分極率を用いた組成パラメータにより材料分散ゼロ波長を予測することが可能なことを明確に示し、提案した組成パラメータの有用性を実証している。

以上要するには本論文は、次世代の光学デバイスを設計する際に重要な酸化ガラスの屈折率と波長分散性を紫外から赤外域において精密に測定し、基礎データとして国内外の研究機関に提供する一方、屈折率及び材料分散ゼロ波長の材料設計指針としてガラス組成から計算可能な組成パラメータを提案し、その有用性を実証したもので、無機材料工学、ガラス材料科学、光物性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。

最終試験の結果の要旨

本論文に関して調査委員から、(1) ガラスの研磨機構に及ぼす因子の影響、(2) 屈折率の測定原理及び測定値の精度、(3) 3次の非線形光学ガラスとして有望な高屈折率ガラスの設計原理、(4) 材料分散ゼロ波長に影響を及ぼす真空紫外域の電子遷移に基づく共鳴吸収波長の決定方法、(5) 材料分散ゼロ波長に対する材料設計指針として提案された電子分極率を用いた組成パラメータの適用範囲、などについて質問がなされたが、いずれも著者からの確かな回答がなされた。

また、公聴会において、学内外より多数の出席者があり活発な質問がなされたが、いずれも著者の説明によって質問者の理解が得られた。

以上の結果により、著者は試験に合格したものと認められた。

氏名(本籍) 宋 俊 明 (韓国)
学位記番号 総理工博甲第233号
学位授与の日付 平成9年3月27日
学位論文題目 An application of laser one-photon excited fluorescence and two-photon excited fluorescence to flowing system aiming a single molecule detection

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
〃 〃 〃 今 坂 藤 太郎

論文内容の要旨

単分子の効率的な検出は分析化学の重要な課題である。単分子検出はDNA分析や蛍光immuno assayなど単分子レベルの研究が必要な分野で特に重要である。単分子を検出できれば測定対象の全体的平均的な性質ではなく、特定領域の単分子レベルでの特質を調べることができる。単分子検出を目指す高感度な分析法を

開発することが本研究の目的である。レーザー光子蛍光法と二光子蛍光法をキャピラリー電気泳動に応用し、レーザー二光子イオン化法をLB膜からの電子の脱出深さを調べるために応用した。

本論文は全体8章で構成される。

第1章では本研究を行う背景を述べ、これまで単分子検出などに用いられてきた高感度分析とこれに対する本研究で用いられる分析法を比較し概説した。

第2章では時間分解半導体レーザー蛍光法を用いてキャピラリー電気泳動装置の検出器として用い、三つの色素の高感度分析を行った。キャピラリー電気泳動法は分離能が高く、レーザー蛍光法は単分子検出ができるほど感度が高い。したがって、この両者を組み合わせれば高感度高選択的な定量分析が可能となる。時間分解フォトンカウンティング法はゲートのないフォトンカウンティング法より約6倍以上の感度が高いことを示した。

第3章では時間分解フォトンカウンティング法を高感度分析へ効率的に応用するために、時間分解ゲートの最適条件を調べた。蛍光寿命が長いローダミン700については時間分解光子計数することによって散乱光のバックグラウンドへの寄与を最小化してS/Nを向上させることができた。しかし蛍光寿命が短いOxazine 725はそのような効果はなかった。

第4章ではアバランシェホトダイオードと光電子増倍管の性質を比較した。アバランシェホトダイオードは内部電子増幅率(300)が光電子増倍管(10⁶)より低い、量子効率が高く、電子の飛行時間が短い特長を有する。アバランシェホトダイオードは印加電圧が増加すると内部電子増幅が非常に大きくなり、ガイガ放電パルスを発生する。印加電圧を制御して準ガイガーモードになったアバランシェホトダイオードでは真空管タイプ光電子増倍管よりS/N比が98倍ほど高くなることを見出した。これをキャピラリー電気泳動装置の検出器として応用し、47 amolの高感度検出限界を得た。

第5章ではレーザー二光子蛍光法をキャピラリー電気泳動システムに応用した。最近のレーザーの発展によって非線形効果を利用した高感度分析が注目されているが、本研究はレーザー二光子蛍光法をキャピラリー電気泳動に初めて応用したものである。高感度蛍光分析の最大の障害はレーザー散乱光であるが、レーザー二光子蛍光法によればこれを効率よく除くことができる。これをキャピラリー電気泳動装置の検出器として応用し、8 amolの検出限界を得た。

第6章ではフェムト秒チタンサファイアレーザーを光源に用いレーザー二光子蛍光法をキャピラリーフローシステムに応用した。レーザープロブ体積内で3分子と

いう単分子に近い高感度な検出限界を得た。非常に高いピークパークを持つレーザを用いると二光子励起蛍光法は一光子励起法に匹敵する感度を有することを示した。

第7章ではローダミンB-アラキジン酸 LB 膜での光電子脱出深さを測定した。光電子分光法で表面分析を行うさい、試料内部で発生した電子は散乱を受け必ずしも表面から脱出できない。どの位の深さから脱出できるかは深さ方向分析を行うさいの基本的な量である。本研究では脱出深さを測定する新しい方法として NESAG ガラス表面上の LB 膜にレーザを照射し、二光子イオン化により生成する電子の脱出量が LB 膜の層数にどのように依存するかを調べ、脱出深さの測定を試みた。ローダミンBより生成された光電子は炭化水素の膜に散乱され、運動エネルギーを失いながら一部は膜を脱出し、一部はローダミンBと再結合する。この過程で脱出する光電子強度は膜の厚くなると減少するが、それより光電子の脱出深さを4.2nmと決定した。本研究が脱出深さを測定する新しい方法であることを示した。また脱出深さは電場依存しないことを示した。

第8章では本研究のまとめと今後の課題である。

論文調査の要旨

新しい材料の開発、生命現象の理解、環境問題の正しい解決のためには、高感度でかつ信頼性の高い機器分析手法を確立することが重要である。わけても1個の分子を分離して検出できるほどの高い感度と機能を有する手法は、DNAや生態機能の解析、病気の正確な診断のために必須の技術である。

本論文はレーザ蛍光法を展開して微量試料の高機能分離法として確立しているキャピラリー電気泳動法の超高感度検出器を開発することに主眼がある。特に従来あまり研究されていない二光子蛍光法に注目し、通常法である一光子蛍光法と比較しつつ新しい手法として確立した。

1. 半導体レーザ励起一光子蛍光法によるキャピラリー電気泳動法検出器の開発を試み、時間分解光子計数法の導入により従来より高感度化が可能なことを示している。

2. 時間分解光子計数法の動作条件を解析し、ゲート幅やゲート遅延時間が検出感度にどのように影響するかを詳細に調べ、最適動作条件と試料分子の蛍光寿命の関係を明らかにしている。

3. 光検出器として通常よく使用されている光電子増倍管の代わりにアバランシェホトダイオードの利用を試みている。アバランシェホトダイオードは電子の飛行時間が短いことに着目し、準ガイガーモードを採

用し、適切な動作条件選べば光電子増倍管より高い検出感度が得られることを示している。

4. 高速液体クロマトグラフ法やキャピラリー電気泳動法の超高感度レーザ蛍光検出器には従来一光子蛍光法が利用されてきた。しかし最近のレーザ技術の発展によりピーク強度が大きいかつ発振が安定なレーザが比較的容易に得られるようになったことに着目し、フェムト秒パルスが発生するチタンサファイアレーザを活用し、二光子蛍光法を利用して高感度検出器の開発を試みている。一光子蛍光法の最大の問題点はレーザ散乱光による妨害であるが、二光子蛍光法を利用すればレーザ波長と蛍光波長の差が大きいため散乱光を容易に除くことができることに着目して装置を設計し、蛍光色素を試料として8amolという高い検出感度を得ている。

5. 前章の結果に基づき、試料を単なるフロー試料に置き換えて一分子検出を目指した高感度検出装置の開発を試みている。フルオレセインを試料とし、レーザプローブ体積内に3分子という高い検出感度を得ている。この結果より二光子蛍光法は一光子蛍光法に匹敵する検出感度を持ちうることを証明している。

6. レーザを用いた高感度検出法の応用として、二光子イオン化法を活用してLB膜での電子の脱出深さを測定している。電子の脱出深さがどのような実験上のパラメーターに依存するかを調べ、信頼性の高い結果の得られる方法を追求している。この方法によりローダミンB-アラキジン酸LB膜での電子の脱出深さを4.2nmと決定している。以上要するに本論文はレーザによる高感度検出法の諸条件を実験的に考察し、高感度なレーザ検出器を開発したもので、工業分析化学や光科学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士(学術)に値すると認める。

最終試験の結果の要旨

本論文に関し調査委員から、(1)半導体レーザの特長と利用した理由並びに得られた成果の従来法との比較、(2)アバランシェホトダイオードの検出感度がよい理由、(3)キャピラリー電気泳動のピーク幅が分子に依存している理由、(4)検出限界を3分子と決めている根拠、(5)二光子蛍光法は励起確率が低いのに一光子蛍光法に匹敵する感度が得られた理由、などにつき質問がなされたが、いずれも著者により適切な回答があった。

公聴会には多数の出席者があり、多くの質問が行われたが、著者の説明によりいずれも質問者の理解が得られた。

以上の結果から著者は試験に合格したものと認めた

~~~~~

氏名(本籍) 渡慶次 学(沖縄県)  
 学位記番号 総理工博甲第234号  
 学位授与の日附 平成9年3月27日  
 学位論文題目 電子及びアルゴンイオン—炭化水素衝突によるフラグメントの生成機構

## 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  
 " " " 梶原 浩

## 論文内容の要旨

近年、レーザー光やその周辺測定機器が高度に発達し、レーザーを用いた分子分光学や反応動力学の研究を飛躍的に発展させた。しかし、レーザーに代表される光源が高度に発達した現在においても、分子の高励起状態を研究するための励起源として電子やイオンは、今なお重要な位置を占めている。本研究ではアセチレン・エチレン・エタンの電子衝突による CH ( $A^2\Delta$ ) の生成過程とアルゴンイオン衝突による CH ( $A^2\Delta$ ) と励起水素原子 ( $n=3, 4$ ) の生成過程を取り上げた。これらの分子と電子およびイオンとの反応は反応動力学の興味だけでなく、反応性プラズマ中でも重要な系である。

第一章では、現在の分光研究の流れを概説し、本研究の目的と意義を述べた。

第二章では、本研究に関連する基本的概念および解析法を示した。

第三章では、電子—アセチレン・エチレン・エタン衝突により生成する CH ( $A^2\Delta$ ) の生成過程について述べる。CH ( $A^2\Delta-X^2\Pi$ ) 発光スペクトルを高分解能で測定し、解離生成した CH ( $A^2\Delta$ ) の振動・回転分布をシミュレーション解析から求めた。それぞれの分子から生成した CH ( $A^2\Delta$ ) 状態の振動・回転分布に、これまで報告されていなかった衝突エネルギー依存性を見出し、その依存性を既報のしきい値と関連付けて解離過程の帰属を行い、解離の動力学の視点から考察を行った。生成した CH ( $A^2\Delta$ ) 状態の振動・回転分布の衝突エネルギー依存性を初期励起状態の励起された分子軌道の性質とその構造によって説明した。また、測定した CH ( $A^2\Delta-X^2\Pi$ ) 発光スペクトルのシミュレーション解析と既報の全発光断面積から振動状態別発光および生成断面積を求めた。

第四章では、アルゴンイオン—アセチレン・エチレン・エタン衝突により生成する CH ( $A^2\Delta$ ) の生成過程について述べる。電子衝突と同様な測定と解析を行い、電子衝突の結果と比較することにより CH ( $A^2\Delta$ ) の生成過程を考察した。アルゴンイオン衝突で生成す

る CH ( $A^2\Delta$ ) 状態の振動・回転分布は、励起源の異なる高エネルギー電子衝突 ( $\geq 50\text{eV}$ ) の結果と同様な振動・回転分布をしていることがわかった。両者の一致は、異なる励起過程 (アルゴンイオン衝突と電子衝突) によって生成する中間励起状態が同一の励起イオン状態であるためと結論した。

第五章では、アルゴンイオン—アセチレン・エチレン・エタン衝突により生成する励起水素原子 ( $n=3, 4$ ) の生成過程について述べる。励起水素原子の Balmer- $\alpha$  と  $\beta$  線の Doppler 線形の角度依存性 ( $90^\circ, 45^\circ, 0^\circ$ ) を測定し、その解析から励起水素原子 ( $n=3, 4$ ) の生成機構を考察した。  $90^\circ$  方向で観測した Doppler 線形の解析から、生成した励起水素原子の並進運動エネルギー分布を求めた。得られた並進運動エネルギー分布は、いずれの分子から生成した励起水素原子も大きく二成分、約  $10\text{eV}$  の低エネルギー成分と高エネルギー成分 (衝突エネルギー  $2.5\text{keV}$  で約  $100\text{eV}$ ) から成る。後者のような大きな並進運動エネルギーを持つフラグメントの生成はこれまで報告がなく、本研究で初めて明らかになった。また、高エネルギー成分は衝突エネルギーの減少とともに低エネルギー側にシフトし、衝突エネルギー  $0.5\text{keV}$  で単一成分になる。このエネルギー依存性は弾性衝突のようなモデルで説明することができ、高エネルギー成分はアルゴンイオンと炭化水素分子中の水素原子との直接衝突で生成していると考えられる。低エネルギー成分は電子衝突との比較から親分子の励起状態を経由して生成していると結論した。Doppler 線形の角度依存性から、アルゴンイオン—水素原子、水素原子—R ( $R=C_2H, C_2H_3, C_2H_5$ ) 衝突の二段階で生成する過程があることもわかった。

第六章では、本研究の結果を総括した。

## 論文調査の要旨

電子やイオンと分子の衝突相互作用にもとづく化学反応過程の研究は基礎化学的興味のみならず、プラズマ過程の理解やシミュレーションに必要な重要な課題である。このため、この分野の研究に新しい手法を導入し、従来より一層詳細かつ信頼性の高い情報を得ることが要請されてきていた。

本論文は高分解能発光スペクトル法を駆使してこの課題に取り組んだもので、代表的な炭化水素分子であるアセチレン・エチレン・エタンの電子衝突およびイオン衝突による励起解離過程を解析し、励起 CH ラジカルや励起水素原子の生成過程について有用な知見を得たものである。

得られた成果はおおよその通りである。

1. 電子—炭化水素分子衝突により生成する励起

CH ラジカルの高分解能発光スペクトルを種々の電子エネルギーにおいて測定し、その振動分布および回転分布を求めている。振動状態は電子エネルギーの上昇と共により高い状態に励起されるのに反し、回転状態の分布は逆に回転温度がより低くなることを見出している。この結果を電子エネルギーを変化させると主要な中間励起状態が変化すると説明し、アセチレン・エチレン・エタンのそれぞれについて中間励起状態を推論している。

2. 発光スペクトルのシミュレーションによりアセチレン・エチレン・エタンの電子衝撃により生成する励起 CH ラジカルの振動状態別発光断面積と振動状態別生成断面積を求め、プラズマのシミュレーションのための基礎データを提供している。

3. アルゴンイオン-炭化水素分子衝突により生成する励起 CH ラジカルの高分解能発光スペクトルを種々のイオンエネルギーで測定し、その振動分布および回転分布を求めている。アルゴンイオン衝突で生成する励起の CH ラジカルの振動・回転分布は50eV以上のエネルギーを持つ電子との衝突で得られるものと一致していることを見出している。この結果よりアセチレン・エチレン・エタンいずれの分子でもイオン衝突で生成する励起 CH ラジカルは主として高エネルギー電子衝突の場合と同じ励起状態を経由して生成するものと結論している。

4. 発光スペクトルの線形は発光種の運動にもとづくドプラ効果により決まるが、実験上の困難のため従来イオン衝突でこのような測定が行われた例はなかった。イオン衝突の問題点を検証し、このような新しい測定を行うための測定装置を開発している。

5. アルゴンイオン-炭化水素分子衝突で生成する励起水素原子 ( $n=3, 4$ ) のドプラ線形を衝突軸に対し  $90, 45, 0^\circ$  の3方向から測定し、励起水素原子の並進運動エネルギー分布を近似的に求めている。この結果より、電子励起の時と同様な機構で生成する遅い励起水素原子の他に、並進運動エネルギーが100eVにも及び速い励起水素原子も生成していることを見出している。この速い励起水素原子の並進運動エネルギー分布はアセチレン・エチレン・エタンについて殆ど同じであった。このイオンエネルギーと測定角度依存性の解析より、速い励起水素原子は水素原子以外の分子の残りの部分は傍観者として働くという古典的な玉突き衝突のモデルにより説明している。

以上要するに本論文は基本的な炭化水素分子 (アセチレン・エチレン・エタン) の電子およびアルゴンイオン衝突による励起解離過程を詳細に解析し、その特長を解明したもので、反応物理化学、プラズマ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) に値すると認める。

## 最終試験の結果の要旨

本論文に関し調査委員から、(1) ドプラ線形のエネルギー依存性と角度依存性の解析法、特に低イオンエネルギーの場合の問題点、(2) 励起解離過程の中間状態について、(3) イオン衝突は共鳴的に進むか非共鳴的に進むか、(4) 反応断面積は炭化水素分子内の水素原子数にどのように依存するのか、(5) 得られた結果は表面反応過程に応用できるか、などにつき質問がなされたが、いずれも著者により適切な回答があった。

公聴会には多数の出席者があり、多くの質問が行われたが、著者の説明によりいずれも質問者の理解が得られた。

以上の結果から著者は試験に合格したものと認めた。

氏名 (本籍) 殿 永 哲 (中国)

学位記番号 総理工博甲第235号

学位授与の日附 平成9年3月27日

学位論文題目 1,5-および1,7-アズレンキノンの熱的付加反応に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 森 章

(副査) " " 金 政 修 司

" " " 筒 井 哲 夫

## 論文内容の要旨

p-ベンゾキノンの代表される6員環キノンは特徴ある酸化-還元能を持ち、医薬、染料などのさまざまな分野で幅広く利用されている。アズレンキノンは、5員環と7員環からなるアズレン骨格を基本構造とした新規な非ベンゼノイドキノンの16種の構造異性体が可能である。これらのなかで、トロポン環とシクロペンテノン環から構築されている1,5-および1,7-アズレンキノンは、他の構造異性体に比べて熱安定性に優れていることが、理論的考察から示唆された。このような特異な非交差共役系構造を持つ非ベンゼン系芳香族化合物に関しては、関心が持たれていたにも拘わらず、それらの合成が難しいこともあって、これまで研究例はほとんどなかった。

本論文では1,5-および1,7-アズレンキノンを合成し、これらの熱的付加反応を検討すると共に、ヘプタフルベンとフルベン骨格を同一分子内に持つ新規拡張 $\pi$ 電子系を構築した。

本論文は7章からなり、第1章は序論で本研究の背景と目的について述べた。

第2章では、プロモアズレンキノン類とモノオレフィンとの高圧付加反応について述べた。プロモアズレンキノン類とジエノフィルとの高圧反応では、7員環部で反応した対応する[4+2]型の1:1付加体を与えた。電子不足のオレフィンであるスチレンやアクリロニトリルとの反応では、置換基の立体化学の異なる2種の1:1付加体が生成した。この反応においては、エキソ体が主生成物であり、圧力効果を受けていることが明らかになった。電子吸引基を持つ環状オレフィンとの反応でも、同様な付加体を得、これらの反応位置は生成物の安定性に支配された。アセチレン等価体である2,3-ビス(メトキシカルボニル)-7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2,5-ジエン類との環状付加体を熱分解することにより、プロモアズレンキノン類に二重結合が導入されたホモバレノン誘導体の合成に利用した。

第3章では、プロモアズレンキノン類とイソベンゾフラン類との付加反応について述べた。3-ブromo-1,7-アズレンキノンと1,3-ジフェニルイソベンゾフランとの付加反応では、2種の[2+4]-[6+4]型の立体異性体を与えた。3-ブromo-1,5-アズレンキノンと1,3-ジフェニルイソベンゾフランからは、Woodward-Hoffmann 則には合わない2種の[2+4]-[8+4]型の立体異性体を得られ、これらの異常な反応生成物はプロモ原子とフェニル基間の立体障害のため、段階的に生成したことが示唆された。一方、フェニル基を持たないイソベンゾフランとプロモアズレンキノン類の付加反応では、同じ反応様式の[2+4]-[6+4]型の1:2付加体が複数得られた。したがって、プロモアズレンキノンとイソベンゾフラン類の付加様式は、主に立体効果によって支配されていることが判った。また、3位に電子供与性のメトキシ基を有するアズレンキノン体は、イソベンゾフラン類とは反応しなかった。これはアズレンキノン体の2位と3位のフロンティア軌道の係数が、メトキシ基の導入によって減少したために反応性が低下したと、PM3 理論計算から説明できた。

第4章では、母体のアズレンキノンとイソベンゾフラン類との付加反応について述べた。プロモアズレンキノン類の水素化分解反応によって、従来の合成法より短工程で、好収率で合成できた母体のアズレンキノン類と1,3-ジフェニルイソベンゾフランの環状付加反応を再検討した。その結果、既知の1:2付加体のほかに、新たな付加体を単離した。不明のまま残されていた付加体の立体構造を明らかにすると共に、反応機構を解明した。また、母体のアズレンキノン類とイソベンゾフランとの付加反応も検討して、[2+4]-[6+4]型の1:2付加体の立体異性体が複数得られた。

第5章では、プロモアズレンキノン類とシクロペンタジエン類、6,6-ジフェニルフルベンおよびシクロヘプタトリエンとの付加反応について述べた。プロモアズレンキノン類と環状ジエンおよび環状トリエンとの熱反応では、キノンの7員環部で反応した[4+2]付加体が生成したが、シクロヘプタトリエンとの反応では7員環部でエン反応した生成物も得られ、母体のトロポロンとは異なる反応性を示した。

第6章では、プロモアズレンキノン類とジアリールケテンやマロノニトリルとの反応とそれらの生成物の物性について述べた。プロモアズレンキノン類とジアリールケテンの熱反応では、ケテンがカルボニル基に[2+2]付加した後、脱炭酸してジアリールメチレン置換アズレン誘導体を得られた。生成物は1:1および1:2付加体であり、反応は7員環部のカルボニル基から起こった。この付加様式は母体のトロポロンとは異なっている。しかし、マロノニトリルの反応では、最初に5員環部のカルボニル基に付加することから、アズレン核に異種のジ置換メチレン基を導入した化合物も得ることができた。これらの生成物のクロロホルム中における電子スペクトルおよび<sup>1</sup>H NMR スペクトルは、トリフロロ酢酸を添加することによって変化し、安定なカチオン種の存在が確認された。また、酸化還元電位をCV法で測定したところ、1電子酸化過程は可逆であったが、2電子酸化過程と1電子および2電子還元過程では不可逆性を示した。以上、アズレンキノン類という特異な非交互交差共役系構造を持つ非ベンゼン系芳香族化合物の熱的付加反応を検討すると共に、アズレンキノン類とジアリールケテンやマロノニトリルから、ヘプタフルベンとフルベン骨格を同一分子内に持つ新しい $\pi$ 共役系へ拡張することができた。

第7章では、上述の研究結果に対して総括した。

## 論文調査の要旨

非ベンゼン系芳香族化合物であるトロポノイドは電子環状付加反応において、 $2\pi$ 、 $4\pi$ 、 $6\pi$  および  $8\pi$  成分として関与し得るので、ペリ選択性ならびに立体選択性に関する数多くの反応例が報告されている。トロポロン環とシクロペンテノン環から構築される1,5-および1,7-アズレンキノンには、特異な非交互交差共役系構造を持つ非ベンゼン系芳香族化合物である。その反応性については関心が持たれていたにも拘わらず、合成の難しさのためもあって研究例はほとんどなかった。一方、セミキノラジカルとヒドロキノンとの間に可逆平衡が存在する6員環キノン化合物は、特徴ある酸化還元能を有し、医薬、染料などの種々の分野で幅広く利用されている。ナフトキノンの構造異性体で

あるアズレンキノンは5員環と7員環構造を持つ非ベンゼン系キノンである。

本論文では、トロポノン環とシクロペンテノンから構築されている1,5-および1,7-アズレンキノン体が、環状付加反応において、色々な $\pi$ 成分として関与し得ることに着目し、モノオレフィン、環状ジエン、および環状トリエンなどとの付加反応を系統的に検討してその反応特性を明らかにするとともに、アズレンからヘプタフルベンとフルベン骨格を同一分子内に持つ新規拡張 $\pi$ 電子系の構築に成功した。以下に得られた成果を示した。

1) プロモアズレンキノンと幾つかのモノオレフィンとの高圧反応は、アズレンキノンのトロポノン環部で起こり、不安定なシクロペンタジエノン構造が生じない位置で反応したホモバレノン誘導体の合成を可能にした。立体異性体が生成する反応系では、圧力効果を受けるエキソ体が主生成物になることを確認している。

2) 3-プロモ-1,5-アズレンキノンとイソベンゾフラン類との付加反応では、[2+4]付加体を前駆体とし、続いて7員環へ形成的に[8+4]付加した Woodward-Hoffmann 則に合わない付加体得られることを見出した。この反応はプロモ原子とフェニル基の間の立体障害のため、段階的に起こることを明らかにした。しかし、立体障害の少ない系では複数の[2+4]-[6+4]付加体得られた。また、3位に電子供与性のメトキシル基を有するアズレンキノン体は、イソベンゾフラン類とは反応しなかった。この反応性の低下は、メトキシル基の導入によってアズレンキノン体の2位と3位のフロンティア軌道の係数が減少したことに起因することが、PM3 理論計算から説明でき、顕著な置換基効果があることを明らかにした。

3) 従来の母体アズレンキノンの合成法に代わる方法として、プロモアズレンキノンから水素化分解反応を経て、短工程で、収率よく合成するルートを開発した。母体のアズレンキノンとイソベンゾフラン類との付加反応生成物もプロモ誘導体と同様に複数得られ、それらのなかで、不明のまま残されていた付加体の立体構造を明らかにした。また、1,5-アズレンキノンと1,3-ジフェニルイソベンゾフランとの反応では、先に7員環部で[2+4]付加が起こり、続いて、5員環部へ[2+4]付加する。その後、7員環部のベンゾフラン部が分子内転位して、[2+4]-[6+4]生成物得られる反応機構を提唱した。

4) プロモアズレンキノンと幾つかの環状ジエンや環状トリエンとの反応では、プロモアズレンキノンはトロポノン誘導体として反応した付加体を生成したが、シクロヘプタトリエンとの反応では、エン反応を経由

する生成物も得られるなど、母体のトロポノンと異なる反応性を示した。

5) プロモアズレンキノンとジアリールケテンやマロノニトリルとの反応では、ジアリールケテンはプロモアズレンキノンの7員環部で最初反応するが、マロノニトリルは5員環部で反応し、反応位置が異なった2:1のビス(ジアリールメチレン)基を持つ化合物は微量のトリフロロ酢酸が存在すると、7員環部がカチオンになるが、モノ(ジアリールメチレン)基を持つ化合物は酸濃度の増加によって徐々に変化し、アズレニルジフェニルメチルカチオンになることを観察した。

さらに、上述の化合物の酸化還元電位をサイクリックボルタンメトリー法で測定したところ、1電子酸化過程は可逆であったが、2電子酸化過程と1電子および2電子還元過程では不可逆性を示す電気化学的性質を明らかにした。

以上要するに、本論文はアズレンキノンの熱的な付加反応の系統的な研究から、その反応特性を明らかにするとともに、ヘプタフルベンとフルベン構造を同一分子内に持つ新規拡張 $\pi$ 電子系の構築を可能にし、それらの酸性溶媒中のスペクトル変化や電気化学的挙動を明らかにしたもので、有機合成化学、構造有機化学、有機工業化学上、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られる。

### 最終試験の結果の要旨

本論文に関して調査委員会から1)アズレンの臭素化反応で得られるプロモアズレンキノンの生成機構、2)プロモアズレンキノンのカルボニル基の反応性の違い、3)モノ(ジアリールメチレン)体およびビス(ジアリールメチレン)体の酸性溶液中のスペクトル挙動の違い、4)高圧反応でエキソ体が主生成物になる理由、などについて質問がなされたが、著者の回答はいずれも的確であった。また、公聴会においては、学内外から多数の出席者があり、活発な質問がなされたが、著者の説明により質問者の理解が得られた。以上の結果から、著者は試験に合格したものと認める。

氏名(本籍) 三 苦 好 治 (大分県)  
 学位記番号 総理工博甲第236号  
 学位授与の日付 平成9年3月27日  
 学位論文題目 積層型[3.3][3.3]オルトシクロファン類の合成とスルースペース相相互作用に関する研究

## 論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 田代昌士  
(副査) 〃 〃 森 章  
〃 〃 〃 筒井哲夫

## 論文内容の要旨

従来、積層した芳香環間に働くスルースペース相互作用を研究するモデル化合物として、シクロファン類が汎く用いられている。短い架橋鎖のパラ及びメタシクロファン類では、スルースペース相互作用は層数の増加とともに増大することが知られているが、積層した芳香環がポート型に歪んでいるためスルースペース相互作用と環の歪み効果とが重なって観測されるという欠点がある。これに対して、オルトシクロファン類は、芳香環に歪みを持たないためスルースペース相互作用を研究する格好のモデルである。しかし、これまで4例の2層積層オルトシクロファン類が報告されたのみである。また、多層積層オルトシクロファンでは、中央のベンゼン環に対して同一方向に芳香環が配向した3層積層オルトシクロファンが1例知られているのみで、しかも興味深いことに、この3層オルトシクロファンではスルースペース相互作用の増大が認められない。そこで、著者は、上述の3層ファンと異なり、中央の芳香環に対して上下の環が相反する方向に配向した3層積層 [3.3] [3.3] オルトシクロファン類を合成し、そのスルースペース相互作用について検討した。

本論文は次の6章より構成されている。

第1章は緒論で本研究の背景、目的及び意義について述べた。

第2章では、積層 [3.3] [3.3] オルトシクロファンの前駆体であるジケトン体の合成について述べた。先ず、2分子の芳香環縮環シクロヘプタン-4-オン体と1分子の1,2,4,5-テトラキス(プロモメチル)ベンゼンとの反応により、中央の芳香環に対し架橋カルボニル基の方向が異なる2種類のテトラエステル体を得た。次いで、エステル体を加水分解、脱炭酸して、環成分にベンゼン環とナフタレン環を持つジケトン体を得た。

第3章では、ジケトン体のアセタール化、及びグリニャール試薬との反応による積層型オルトシクロファンの合成ルートを明らかにした。すなわち、*anti*-ジケトン体のアセタール化により3層積層構造の *anti*-ビス(アセタール)体を、グリニャール試薬との反応により *anti*-モノ及び *anti*-ビス(カルビノール)体を合成した。各カルビノール体は、ヒドロキシル基の配置が異なる異性体混合物として得られ、各々の異性体を単離し、同定した。同様に、*syn*-ジケトン体の

アセタール化反応により *syn*-モノ及び *syn*-ビス(アセタール)体を、グリニャール試薬との反応により *syn*-モノ及び *syn*-ビス(カルビノール)体を合成した。

第4章では、積層型オルトシクロファンの芳香環間スルースペース相互作用を電子スペクトル及びX線結晶構造解析により評価した。前述した中央の芳香環に対して同一方向に芳香環が積層した3層積層オルトシクロファンと異なり、ベンゼノファンアセタール類及びカルビノール体の電子スペクトルでは、層が増加するにつれ最大吸収波長が長波長シフトすることが認められたため、スルースペース相互作用の増大が確認された。また、3層積層ナフタレノファンアセタール類の電子スペクトルにおいて、最も長波長領域に吸収を持つジ置換ナフタレン環が両端に位置しているため、*syn*-ビス(アセタール)体は、*syn*-モノ(アセタール)体及び *anti*-ビス(アセタール)体の最大吸収波長とほぼ同じであった。また、X線結晶構造解析より、中央のベンゼン環を両端の芳香環が挟んだサンドイッチ構造を持つ3層ファンは芳香環成分に歪みがなく、スルースペース相互作用が可能な距離に芳香環が積層していることを明らかにした。3層ファンの面間距離は対応する2層ファンより短いこと、及びナフタレノファンはベンゼノファンより面間距離が短いことを見出し、これらを芳香環の分極により説明した。

第5章では、CV法により芳香環間のスルースペース相互作用について検討し、参照化合物である1,2,4,5-テトラメチルベンゼンに比べ2層ファン及び3層ファンの酸化電位はより低電位側に認められたこと、及び、低温で3層積層型 [3.3] [3.3] オルトシクロファン類の第1酸化電位における酸化還元反応は可逆であることを見出した。このことを、積層芳香環のHOMOエネルギーレベルの上昇、カチオンラジカルのスルースペース相互作用による安定化、及び中央芳香環上に発生したカチオンラジカルの両側の芳香環による保護により説明した。また、ナフタレン環によるスルースペース相互作用がより効果的に酸化電位の低下に寄与しているため、3層ナフタレノファンの酸化電位は3層ベンゼノファンよりもより低電位側に観測された。

第6章では、第2章より第5章までの成果をまとめ、総括とした。

## 論文調査の要旨

スルースペース相互作用は、分子の集合状態や物性を決定する重要な因子として、有機化学者及び生物化学者にとって興味ある研究対象となっている。従来、この相互作用を研究するモデル化合物としてシクロファ

ン類が汎く用いられている。短い架橋鎖のパラ及びメタシクロファン類におけるスルースペース相互作用は層数が増すとともに増大することが知られているが、これらシクロファン類の積層した芳香環はボート型に歪んでいるため、スルースペース相互作用と環の歪み効果とが重なって観測されるという欠点がある。これに対して、オルトシクロファン類は、芳香環に歪みを持たないため、スルースペース相互作用を研究する格好のモデル化合物である。しかし、これまで積層オルトシクロファン類としては、2層型が4例報告されたのみであり、また、多層積層オルトシクロファンとしては、中央のベンゼン環に対して同一方向に芳香環が配向した3層積層オルトシクロファンが唯一例知られているに過ぎない。更に、興味深いことに、この3層オルトシクロファンは2層ファンに比べてスルースペース相互作用の増大が認められていない。

以上の背景に基づき著者は、上述の3層ファンと異なり、中央の芳香環に対して上下の環が相反する方向に配向した3層積層[3.3][3.3]オルトシクロファン類を合成し、積層した芳香環間の立体的、電子的要因がスペクトル及びコンホメーションに与える影響について検討し、以下に述べる知見を得ている。

1) 積層型[3.3][3.3]オルトシクロファンの前駆体であるジケトン体の合成法を確立し、そのアセタール化、及びグリニャール試薬との反応を行い、積層型オルトシクロファン類の合成に成功した。

2) 積層型オルトシクロファンアセタール及びカルビノール類の電子スペクトルは、2層ファンのそれに比べて最大吸収波長が長波長シフトすることを見出し、積層数が2から3へ増加するとスルースペース相互作用が増大することを明らかにした。

3) 3層ファンのX線結晶構造解析を行い、歪みの無い芳香環成分はスルースペース相互作用が可能な距離で対面して積層していることを明らかにした。また、3層ファンの面間距離は対応する2層ファンより短いこと、及びナフタレノファンではベンゼノファンより面間距離が短いことを見出し、これらを芳香環の分極により説明した。

4) 3層積層型[3.3][3.3]オルトシクロファン類は低温で可逆な第1酸化還元波を示すことを見出し、中央の芳香環に発生したカチオンラジカルが上下の芳香環によって安定化されていると説明した。

5) 芳香環間のスルースペース相互作用のため、積層芳香環のHOMOエネルギーレベルは上昇し、参照化合物である1,2,4,5-テトラメチルベンゼンに比べ2層ファン及び3層ファンの酸化電位は低下したことを明らかにした。また、ナフタレン環によるスルースペース相互作用は、ベンゼン環より効果的に酸化電位

の低下に寄与していることを明らかにした。

以上要するに本論文は、3層積層型[3.3][3.3]オルトシクロファンを合成してその構造をX線結晶構造解析によって明らかにし、電子スペクトル、<sup>1</sup>H NMR スペクトル及びサイクリックボルタンメトリーによって3つの積層した芳香環間のスルースペース相互作用を明らかにしたもので、有機合成化学、及び有機構造化学上価値のある業績である。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。

### 最終試験の結果の要旨

本論文に関して調査委員から、1) グリニャール反応における異性体生成比、2) 2層、3層ファン及びベンゾ、ナフトファン間の各誘導体の積層芳香環間の面間距離の違い、3) 低温でサイクリックボルタンメトリーが可逆な理由、4) 3層ファンの第一波が可逆な理由などについて質問されたが、いずれも著者からの確かな回答が得られた。また、公聴会においては、学内外より多数の出席者があり活発な質問がなされたが、いずれも著者の説明によって質問者の理解が得られた。以上の結果により、著者は最終試験に合格したものと認めた。

氏名(本籍) 李 原 強 (中国)

学位記番号 総理工博甲第237号

学位授与の日附 平成9年3月27日

学位論文題目 Oxidative Cycloaddition of Thiophenes

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 田代昌士

(副査) 〃 〃 金政修司

〃 〃 〃 筒井哲夫

### 論文内容の要旨

フラン、オキサゾールなどの五員環複素環化合物はDiels-Alder ジエンとして工業化学の重要な中間体の合成に盛んに用いられている。一方、高い芳香族性を持つチオフェン環をジエン成分とする[4+2]環化付加反応では、一般に高温、高圧が必要などの難点がある。チオフェン化合物の酸化生成物であるチオフェン-S-オキシド体は芳香族性が低いためDiels-Alder ジエンとして挙動し、環化付加体は脱スルホキシド反応により様々な誘導体へ変換できることが知られている。このようにチオフェン-S-オキシド化合物は有機合成化学上重要であるが、チオフェン-S-オキシド化合物は不安定なため、そのDiels-Alder 付加反応については幾つかの散発的な報告があるに過ぎない。そこで、筆

者は、穏やかな酸化反応条件下にチオフェン化合物を酸化してチオフェン-S-オキシドを発生させ、その Diels-Alder 付加反応について系統的に検討した。

本論文は次の六章より構成されている。

第一章は緒論で本研究の背景、目的および意義について述べた。

第二章では、チオフェン化合物の酸化的付加環化反応条件を種々検討した。その結果、低温(-20℃)下 *m*-CPBA を用いて酸化することによりチオフェン-S-オキシドを発生できること、ジエノフィル共存下の酸化反応により one-pot でチオフェン-S-オキシドの Diels-Alder 付加体が得られること、及び反応系に添加した  $\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})$  はチオフェン-S-モノオキシドの酸素原子に配位してチオフェン-S,S-ジオキシドへの酸化反応を阻害するとともに、ジエノフィルを活性化して Diels-Alder 付加体の収率を向上させることを見出した。また、チオフェン-S-オキシド化合物の付加反応は立体選択的に進行したが、この選択性の発現を Cieplak 効果、すなわち  $\sigma\text{-}\sigma^*$  相互作用で説明できた。

第三章では、チオフェン化合物の分子内酸化的付加環化反応について検討した。アセチレン基をもつチオフェン化合物の分子内酸化的環化反応でインダノン体を合成した。しかし、アクリレート部あるいは、マレート部がエステル基を介して結合したチオフェン誘導体の場合はチオフェン-S-オキシドの分子内環化付加体は得られず、更に酸化されたチオフェン-S,S-ジオキシド体を得られた。この原因は、S-オキシド体の S,S-ジオキシドへの酸化反応が速いためと考えた。

第四章では、安定で熱的脱スルホキシドの困難なチオフェン-S-オキシドとオレフィンとの付加環化体の光脱スルホキシド反応について検討し、重水素化塩化メチレン溶液中室温で 222nm の紫外光を照射したとき容易に脱スルホキシド反応が進行しアレン体が主生成物として得られることを見出した。また、H-NMR よりヘキサジエン体が本光反応の中間体であると推測し、2,5-ジメチルチオフェンとジエノフィルとの酸化的付加環化体の光反応生成物が別途に合成したヘキサジエン体をベンゼン中で光照射した反応の生成物と一致したことから確認した。

第五章では、[2.2] (2,5) チオフェノファンおよび [n] (2,5) チオフェノファンを合成し、その酸化的付加環化反応を検討した。[2.2] (2,5) チオフェノファン-S-モノオキシド体は、S-オキシド基とベンゼン環の間の分子内立体障害のため不安定で反応条件下で分解し、ジエノフィル体との付加反応は進行しなかった。架橋鎖炭素数が10以上の [n] チオフェノファン-S-モノオキシド体はジエノフィル体と付加反応しパドラン類似の部分構造を持つ付加体を与えたが、架橋鎖炭素

数が8の[8]チオフェノファン-S-モノオキシド体は、二種の二量体を与えたのみで Diels-Alder [4+2] 付加反応を起こさなかった。その原因は [8] チオフェノファン-S-モノオキシドの分子内歪みによると推測した。[8] チオフェノファンのチオフェン環は封筒形に歪んでいることを X-線結晶構造解析より明らかにした。

第六章では、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

高い芳香族性を持つ五員環複素環化合物であるチオフェンの [4+2] 付加環化反応は、一般に高温、高圧を必要とするなどの難点がある。チオフェンの酸化体であるチオフェン-S-モノオキシド体は、高いジエン性を持つため [4+2] 付加環化反応に活性と考えられ、有機合成化学上重要な化合物である。しかし、チオフェン-S-モノオキシド体は不安定なため [4+2] 付加環化反応に関する系統的な研究は皆無に等しい。

以上の背景のもとに、著者は、穏和な条件下にチオフェン化合物を酸化するチオフェン-S-モノオキシドの発生法を開発すると共に、その反応性について系統的に検討し、以下に述べる知見を得ている。

1) チオフェン化合物を低温(-20℃)下、3-クロロ過安息香酸 (*m*-CPBA) を用いて酸化することによりチオフェン-S-モノオキシドを発生できること、及びジエノフィル共存下に上記の酸化反応を行えば、[4+2] 付加環化体が one-pot で得られることを見出した。

2) 反応系に  $\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})$  を添加すると、チオフェン-S-モノオキシドのチオフェン-S,S-ジオキシドへの過剰酸化反応を防止できるのみならず、ジエノフィルを活性化できるので、Diels-Alder 付加体の収率を向上することを明らかにした。

3) [4+2] 付加環化体の X 線構造解析を行って、チオフェン-S-モノオキシド体の [4+2] 付加環化反応は立体選択的に進行することを明らかにし、選択性の発現を Cieplak 効果、すなわち  $\sigma\text{-}\sigma^*$  相互作用で説明している。

4) 上述した酸化的付加環化反応は分子内反応にも適用でき、アセチレン基を側鎖にもつチオフェン化合物よりインダノン体を合成できることを示した。

5) 重水素化塩化メチレン溶液中室温で [4+2] 付加環化体に 222nm の紫外光を照射したとき、容易に脱スルホキシド反応が進行し、アレン体が主生成物として得られることを見出した。また、ヘキサジエン体が光反応の反応中間体であることを明らかにした。

6) 架橋鎖炭素数が10以上の [n] (2,5) チオフェノ

ファン-S-モノオキシド体はジエノフィル体と [4+2] 付加環化反応を行うのに対して, [8] (2,5) チオフェノファンの酸化反応では 2 量反応が進行することを見出し, この反応性の違いを [8] チオフェノファンの分子内歪みにより説明している。

以上要するに本論文は, チオフェン-S-モノオキシドの簡便な発生法を開発し, 分子間及び分子内 [4+2] 付加環化反応を行ってチオフェン-S-モノオキシドの反応性を明らかにしたもので, 有機合成化学, 有機構造化学, 及び理論有機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。

### 最終試験の結果の要旨

本論文に関して調査委員から, 1) チオフェン化合物の酸化的付加環化反応の反応条件, 2) 酸化的付加反応の立体選択性, 3) チオフェン-S-オキシド付加体の光脱 SO 反応機構, 4) チオフェノファン化合物の酸化的付加環化反応に及ぼす分子内歪みの影響などについて質問されたが, いずれも著者からの確かな回答が得られた。また公聴会においては, 学内外より多数の出席者があり活発な質問がなされたが, いずれも著者の説明によって質問者の理解が得られた。

以上の結果により著者は最終試験に合格したものと認めた。

氏名 (本籍) 馬 疆 (中国)  
 学位記番号 総理工博甲第238号  
 学位授与の日附 平成9年3月27日  
 学位論文題目 [3.3] オルトアントラセノファン類の Diels-Alder 反応

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 田代昌士  
 (副査) 〃 〃 金政修司  
 〃 〃 〃 筒井哲夫

### 論文内容の要旨

Diels-Alder 反応は有機合成化学の分野で最も重要で広く応用されている反応の一つに挙げられる。近年, 本反応の反応性, とりわけ反応面選択性を制御する因子の解明は重要な研究課題となっている。積層型 [3.3] オルトシクロファンでは, 歪みを持たない芳香環同士がスルースペース相互作用の可能な距離に接近して固定されている。従って, 活性な Diels-Alder ジエンであるアントラセンを環成分に持つ積層型ベンゾあるいはナフト [3.3] オルトアントラセノファンは, 反応中心から離れた位置にある  $\pi$  系が Diels-Alder

反応に与える影響を検討する格好なモデル化合物である。そこで, 著者は, 積層型ベンゾ及びナフト [3.3] オルトアントラセノファンを合成して種々のジエノフィルとの Diels-Alder 反応を行ない, 反応中心から離れた位置にある芳香環が反応性と反応面選択性に及ぼす効果について検討した。

本論文は次の七章から成っている。

第一章は序論で, 本研究の背景, 目的及び意義について述べた。

第二章では, 柔軟な構造のベンゾ-, ナフト-, あるいはアントラセノ-アントラセノビシクロ [4.1.1] ウンデカノン体をエチレングリコールでアセタール化して剛直な積層 [3.3] オルトアントラセノファンアセタール類へ誘導し,  $^1\text{H}$ NMR スペクトル及び紫外可視吸収スペクトルを測定して積層構造がスペクトルに与える影響を検討した。即ち, アントラセノファンアセタール類の  $^1\text{H}$ NMR スペクトルにおいて, 芳香環水素は積層した芳香環の環電流効果のため高磁場にシフトした。また, アントラセン環に対面したナフトレン環はベンゼン環より大きい環電流効果を及ぼすことが認められた。紫外可視吸収スペクトルにおいても, ベンゼン環あるいはナフトレン環とアントラセン環との間に働くスルースペース相互作用に起因する最長吸収波長の長波長シフトが認められた。

第三章では, 電子不足オレフィンである無水マレイン酸及びマレイミドと [3.3] オルトアントラセノファン類との Diels-Alder 反応における反応速度及び反応面選択性について検討した。本反応は, アントラセン自体の反応より速やかに進行し, スルースペース相互作用により積層 [3.3] オルトアントラセノファンは Diels-Alder ジエンとして活性化されていることが明らかにされた。また, 上記の反応は, 立体的に込み合ったインサイド面で選択的に進行した。この傾向はベンゼン環より更に  $\pi$  系が拡張したナフトファンにおいて顕著である。この結果より, [3.3] オルトアントラセノファン類と無水マレイン酸あるいはマレイミドとの Diels-Alder 反応では, アントラセン環の下側に位置する芳香環の  $\pi$  電子と電子不足オレフィン類との相互作用が面選択性を制御する要因であることが判明した。

第四章では, 窒素原子上に置換基を導入したマレイミド類と [3.3] オルトアントラセノファン類との Diels-Alder 反応を行い, 面選択性の発現とジエノフィル分子の構造との相関を検討した。本反応も高インサイド選択的に進行したが, 窒素原子上置換基の立体効果により反応面選択性は制御されることを明らかにした。即ち, 崇高い置換基を持つマレイミド類との反応では選択性は低下した。また, N-(4-置換フェニ

ル) マレイミド類と [3.3] オルトアントラセノファン類, とりわけナフトファンとの反応において, アウトサイド面における付加反応はエンド選択的であることが見い出された. エンド配向の遷移状態では, ジエノフィル窒素原子上の芳香環, アントラセン環, 及び積層したナフトレン環の三者の間に相互作用が働くためエキソ配向より有利であると考察した.

第五章では, 1,4-ベンゾキノン及び1,4-ナフトキノン類との Diels-Alder 反応を検討し, 付加体は熱的に不安定で, レトロ Diels-Alder 反応を起すことを明らかにした. 即ち, 低温(80°C)では付加反応はインサイド付加体を優先的に与え, 高温(110°C)ではアウトサイド付加体の生成比が増加した.

第六章では, ジメチルアセチレンジカルボキシラート, ジメチルアゾジホーマート及びN-フェニル-1, 2, 4-トリアゾリン-3, 5-ジオンとの Diels-Alder 反応を検討し, 無水マレイン酸およびマレイミド類との反応とは対称的に, これらの反応はいずれもアウトサイド面選択的に進行することを見い出した. この結果を, 静電反発と立体障害により説明した. 即ち, ジメチルアセチレンジカルボキシラートあるいはN-フェニル-1, 2, 4-トリアゾリン-3, 5-ジオンがインサイド面から接近すると, アセチレン結合の  $\pi$ -電子あるいはアザジエノフィルの孤立電子対と反応中心に積層した芳香環の  $\pi$ -電子との間に静電反発が生じる. このため, アセチレン体及びトリアゾリン体はアウトサイド面選択的に反応する. 一方, エステルメチル基の立体障害のため, (E)-配置のアゾジホーマートはアントラセノファンのアウトサイド面から攻撃した.

第七章は総括で, 本研究で得られた知見を要約した.

## 論文調査の要旨

Diels-Alder 反応は重要な有機合成反応の一つであり, 立体選択性, 位置選択性,  $\pi$  面選択性の制御に興味を持たれている.  $\pi$  面選択性を発現する理由として, 軌道相互作用, 静電相互作用, 立体効果などさまざまな制御因子が提案されている. 積層型ベンゾ-あるいはナフト [3.3] オルトアントラセノファンは, Diels-Alder 反応に活性なアントラセン環と芳香環が近距離に対面して固定された構造を持ち, 反応中心から離れた位置にある  $\pi$  系が Diels-Alder 反応の反応性, 反応面選択性に与える効果を検討する恰好なモデル化合物である. そこで, 著者は, Diels-Alder 反応に活性なアントラセン環を組み込んだ積層型 [3.3] オルトアントラセノファンを合成し, 種々のジエノフィルとの Diels-Alder 反応を行なって, 反応部位から離れた位置にある  $\pi$  系が Diels-Alder 反応に与える効果について反応性と反応面選択性を検討し, 以下に述

べる知見を得ている.

1) 積層型 [3.3] オルトシクロファン構造を持つアントラセノベンゾビシクロウンデカノンアセタール及びアントラセノナフトビシクロウンデカノンアセタールを合成し, <sup>1</sup>H-NMR スペクトル及び紫外可視吸収スペクトルより積層した芳香環の間にスルースペース相互作用が存在することを明らかにした.

2) 前駆体であるベンゼン環とアントラセン環, ナフトレン環とアントラセン環, 及びアントラセン環とアントラセン環が縮環したビシクロ [4.4.1] ケトン体は, チェアボート及びボートチェアコンホマーの平衡混合物として存在していること, 及びアントラセン環がボート配座のシクロヘプテノン環に縮環した, ボートチェア型が優位コンホメーションであることを見い出した.

3) ベンゾ-及びナフト [3.3] オルトアントラセノファンと電子不足オレフィンである無水マレイン酸及びマレイミドとの Diels-Alder 反応はインサイド選択的に進行することを見出し, アントラセン環の下側に位置する芳香環  $\pi$  電子と電子不足オレフィン類との引力的相互作用がインサイド面選択性を支配すると説明した. また, ベンゼン環に比ベナフトレン環は, 接近するジエノフィルとの相互作用が大きいことを明らかにした.

4) 窒素原子上に置換基を導入したマレイミド類と [3.3] オルトアントラセノファンとの Diels-Alder 反応は, 無水マレイン酸と同様高いインサイド選択性を発現すること及び窒素上の置換基の立体的効果により選択性が支配されることを明らかにした.

5) N-(4-置換フェニル)マレイミド類と [3.3] オルトアントラセノファン類, とりわけナフトファンとの Diels-Alder 反応において, アウトサイド-エンド付加体の生成比が大きいことを見出し, アントラセン環, マレイミドの窒素原子上の4-置換フェニル基及び下側の芳香環の三者の相互作用のためにエンド配向はエキソ配向より有利であると説明した.

6) 1,4-ベンゾキノン及び1,4-ナフトキノンと [3.3] オルトアントラセノファン類との Diels-Alder 付加反応は低温ではインサイド面優先的に進行し, 一方, 高温では付加体のレトロ Diels-Alder 反応のため, アウトサイド付加体の生成割合が増加することを見出した.

7) 2つの  $\pi$  系が直交したアセチレン体, 及び窒素-窒素二重結合と直交した孤立電子対を持つアザジエノフィルと [3.3] オルトアントラセノファン類との Diels-Alder 反応はアウトサイド面選択性が高いことを明らかにし, アザジエノフィルの孤立電子対またはアセチレン結合の  $\pi$  電子と [3.3] オルトアントラセノ

ファンの下側の芳香環  $\pi$  電子との静電的反発がアウトサイド面選択性発現の要因となっていることを説明した。

以上要するに本論文は、積層型 [3.3] オルトアントラセノファン類の Diels-Alder 反応について、アントラセン環、対面する芳香環及びジエノフィル類の三者間の相互作用が反応面選択性に重要な役割を果すことを解明したもので、有機反応化学、有機構造化学及び超分子化学上価値ある業績と認める。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。

### 最終試験の結果の要旨

本論文に関して調査委員から、1) [3.3] オルトアントラセノファン類の合成とスペクトル特性、2) [3.3] オルトアントラセノファン類の Diels-Alder 反応における高ジアステレオ面選択的反応の反応機構、3) [3.3] オルトアントラセノファンと N-置換フェニルマレイミド類との Diels-Alder 反応について、アウトサイド付加体がエンド優先的に生成した理由、などについて質問されたが、いずれも著者からの確かな回答が得られた。また公聴会においては、学内外より多数の出席者があり活発な質問がなされたが、いずれも著者の説明によって質問者の理解が得られた。

以上の結果により著者は最終試験に合格したものと認めた。

氏名(本籍) 森崎友宏(大分県)  
 学位記番号 総理工博甲第239号  
 学位授与の日附 平成9年3月27日  
 学位論文題目 リチウムビームプローブを用いた  
 周辺プラズマの密度分布と揺動に  
 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

### 論文内容の要旨

磁場でプラズマを閉じ込める方式の制御熱核融合の研究では、高温高密度のプラズマをいかに安定に長時間閉じ込めるかが最大の課題である。しかし、プラズマの閉じ込め性能改善の努力は、研究の初期段階から様々なプラズマの不安定性に阻まれてきた。主に初期段階で問題となった巨視的不安定性は、新しい磁場配位の考案および最適化等によりある程度改善されてきた。しかし現在でも粒子・熱拡散係数は新古典拡散理

論で予想される値よりもはるかに大きい。これまでの研究から、閉じ込め悪化の原因はプラズマ周辺部に励起された揺動による異常輸送に関係していることがわかってきた。

トカマク装置では追加熱時の閉じ込め特性の劣化に永年悩まされてきたが、1982年、Hモードと呼ばれる閉じ込めが改善されたモードが発見された。Hモードでは輸送障壁の形成が重要な役割を演じており、その原因をめぐって理論・実験の双方から現在でもさまざまな議論がなされている。実験的には、周辺プラズマの不安定性が輸送障壁の形成、崩壊と深く関係していることが示唆されており、Hモードの物理を解明する上で周辺プラズマに対する関心は近年ますます高まってきた。

トカマク装置と同じくトラス系装置の一つであるヘリオトロン/トルサトロン型の装置でも追加熱による閉じ込めの悪化が観測されており、トカマク装置のHモードのような閉じ込めの改善が重要な研究課題となっている。周辺プラズマおよび輸送の研究に関しても、ヘリオトロン/トルサトロン型は非軸対称系の装置であるために実験、解析、シミュレーションを行う上で困難な点が多く、これまでに得られている知見は軸対称系のトカマク装置に比べて少ない。ヘリカル装置においてもトカマク装置と同様、プラズマ周辺部での粒子輸送の機構は十分に解明されておらず、周辺プラズマの詳細かつ精力的な研究が要求されている。そのためには周辺プラズマの正確な計測手段の確立も不可欠である。

本研究は、信頼性の高い周辺プラズマ計測法を確立し、密度分布、揺動レベル分布、揺動の周波数・波数を正確に測定することにより、ヘリカル装置における周辺プラズマ挙動と閉じ込めの関係を明らかにすることを目的としている。実験はヘリオトロン/トルサトロン型の小型装置であるコンパクトヘリカルシステム(CHS)において、中性サーマルリチウムビームプローブを主な周辺計測器として用いることにより行った。中性サーマルリチウムビームプローブ法は、ラングミュアプローブに代わる周辺プラズマの計測手段として開発されてきたビームプローブの一種で、ビームの入射によって起こるプラズマとビームの相互作用の結果放出される光を分光学的に観測することにより、プラズマの密度分布や密度揺動分布を計測する手法である。この測定法の特徴は、計測によってプラズマを乱すことが少ないこと、多チャンネルの光学測定系を用いることにより電子密度分布と密度揺動分布の時間発展を同時に高い空間分解能で測定できること等にある。

以下に各章の概略を示す。第1章では、序論として

磁場閉じ込め核融合研究の現在までの成果を要約し、現時点で未解決あるいは問題となっていることを指摘することにより、周辺プラズマ研究の重要性ならびに本研究の意義を述べた。

第2章では、本研究で周辺プラズマの計測手段として用いた中性サーマルリチウムビームプローブ法について述べた。リチウムビームプローブは、そのビームエネルギーによってビームの平均自由行程が異なるために、解析の際考慮すべきリチウムの原子過程も異なってくる。本章では最初に、ビームのエネルギーによりリチウムビームプローブを分類し、その際に必要なリチウムの原子過程について述べた。さらに、本研究で用いたサーマルリチウムビームプローブによる電子密度および電子密度揺動計測の原理と、適用可能な領域の計算機シミュレーションによる評価、ならびに適用可能な領域を拡張する手法について述べた。電子密度計測に関しては、この解析法にビームの速度分布を考慮した補正法を組み合わせることで、観測しているほぼ全領域にわたって正しく密度分布を再構成することが可能であることを示した。また、適用可能な電子密度の上限は、励起状態からの電離が無視できなくなる  $n_e \sim 10^{13} \text{cm}^{-3}$  であることが数値計算により明らかになった。電子密度揺動の計測に関しては、低密度領域で揺動の位相速度がビームの熱速度と一致する場合、揺動レベルは実際の値より低い値として観測されるが、ビームの減衰が著しい高密度領域では揺動の位相速度に関係なく実際の値より大きく観測されることが明らかになった。また、ブロードなスペクトルを持つ密度揺動の方が、コヒーレントな密度揺動よりもビームプローブで正しく揺動レベルを測定できる領域が広いことも明らかになった。さらに、実際の測定で得られた波数、スペクトル、密度分布を用いて計算することにより、揺動レベルの観測値を周辺プラズマのほぼ全領域で補正することが可能であることを示した。

第3章では、第2章で確立した測定原理と解析手法に基づき、文部省核融合科学研究所のコンパクトヘリカルシステム (CHS) に取り付ける中性サーマルリチウムビームプローブシステムの各構成機器およびデータ解析の手法について詳しく述べた。

第4章では、設計・製作した中性サーマルリチウムビームプローブを CHS に取り付けて行った高ベータ放電実験、Hモード放電実験、周辺プラズマ制御実験時の周辺プラズマの振る舞いについて述べた。高ベータ放電実験では、観測されたシャフラノフシフトによる最外殻磁気面のシフト量が、理論値とほぼ一致することを示した。この最外殻磁気面の位置を動的ポロイダル磁場制御により固定する実験も行い、 $t = 80\text{--}135\text{msec}$  の間周辺密度分布がほとんど変化せず、

最外殻磁気面が一定の場所に固定されることを確かめた。また揺動のスペクトルは、 $f > 50\text{kHz}$  の範囲でほぼ  $f^{-2}$  に比例し、 $k_r \sim 3\text{--}5\text{cm}^{-1}$  で壁に向かって伝播していることを明らかにした。Hモード放電実験では、L-H 遷移が起きると  $0.1\text{msec}$  以下の時間スケールで最外殻磁気面外側の密度が減少し、同時に密度勾配が急峻になる現象を観測した。これは最外殻磁気面近傍に、輸送障壁が形成されたことを示唆している。L-H 遷移後はLモード時に励起していたブロードなスペクトルを持つ揺動が全領域にわたって抑制され、径方向のコヒーレンスが小さくなると同時に密度のスケール長が減少することを明らかにした。これは密度揺動と粒子拡散が密接に関係していることを示唆している。さらに MHD 不安定性に関係した磁気揺動の解析から、周辺部の密度揺動も特定の有理面における不安定性を起源とする揺動に影響されることを明らかにした。周辺プラズマ制御実験では、リミターの挿入や高周波 (ICRF) の印加等、積極的に周辺プラズマを制御することを試みた。ICRF の印加実験では周辺プラズマの不安定性が安定化され、密度勾配が急峻になることを示した。これは、最外殻磁気面より外側のエルゴディックな領域に存在する温度の低いプラズマが ICRF によってはぎ取られたためであると考えられるが、この急峻な密度勾配と最外殻磁気面近傍の密度揺動の抑制は、ICRF の印加を止めた後も印加前の状態に戻ることなく継続することを明らかにした。また、ICRF の印加によって、エルゴディックな領域に存在するプラズマが一度はぎ取られて閉じ込めが改善された状態が実現すると、はぎ取られた原因が無くなった後も、再び元の状態に戻ることはないことが示された。さらに、リミターおよび磁気島を用いて周辺磁場構造を制御する実験において、エルゴディックな領域を除去し閉じ込め改善を目指すという目的では、磁気島の印加が効果的であることを示した。これらの実験で、リチウムビームプローブは高い空間・時間分解能を有する有益な情報を提供し、様々な放電時の周辺プラズマの挙動と、それが主プラズマに与える影響を明らかにした。

第5章において、以上の結果を総括し今後の課題を述べた。

## 論文調査の要旨

高温プラズマの閉じ込め性能改善の研究はその初期段階から様々なプラズマの不安定性に阻まれてきたが、最近の研究によってプラズマ周辺部における揺動がプラズマの粒子輸送に強く影響していることが分かってきた。特に、Hモードと呼ばれる閉じ込めが改善されたモードが発見されて以来、周辺プラズマを積極的に

制御することにより閉じ込めを改善する試みがなされている。

周辺プラズマの計測は簡便で空間分解能が高いラングミュアプローブを用いる方法（ラングミュアプローブ法）が広く用いられているが、プラズマに直接さらされることや熱的損傷による不純物混入の源となるので高温プラズマ計測には適していない。ラングミュアプローブ法に代わって開発された中性サーマルリチウムビームプローブ法は、オープンで800K程度に加熱したリチウム原子を熱（サーマル）速度でビーム状に周辺プラズマに入射し、プラズマとビームの相互作用の結果放出される光を分光学的に観測することにより周辺プラズマの密度分布及び密度揺動分布を1放電ショットで同時に測定出来る特徴を持っている。

本研究は、ヘリカル系プラズマ発生装置であるコンパクトヘリカルシステム（CHS）の周辺プラズマ計測用の中性サーマルリチウムビームプローブシステムを製作し、CHS周辺プラズマの密度分布と密度揺動分布を調べたもので、次の成果を得ている。

(1) まず、中性サーマルリチウムビーム法の適用可能領域を明らかにしている。すなわち、密度分布計測については、(i)ビームの速度分布を考慮した補正法を組み合わせることで観測しているほぼ全領域にわたって正しく密度分布を再構成することができること、(ii)励起状態からの電離が無視出来なくなる密度  $n_e \sim 10^{13} \text{cm}^{-3}$  まで適用可能であることを示している。

(2) 次に、密度揺動分布計測については、ビームの減衰が大きくなる高密度領域で誤差が無視出来なくなることから、観測される光子束を計算により求め、仮定した密度揺動レベルと比較することにより密度揺動計測が可能な領域の評価を行っている。その結果、計測される揺動レベルは、低密度領域で揺動の位相速度がビームの熱速度と一致する場合、実際の値より低い値として観測されるが、ビームの減衰が著しい高密度領域では揺動の位相速度に関係なく実際の値より大きく観測されることを見出している。

(3) イオンバーンスタイン波により生成されたプラズマを2基の中性粒子入射装置により加熱して高ベータ放電実験を行い、周辺プラズマを計測している。その結果、(i)観測される揺動はパワースペクトルが周波数  $f > 50 \text{kHz}$  の範囲でほぼ周波数の2乗に逆比例すること、(ii)隣接する2チャンネルの揺動信号の解析から揺動の波数  $k \sim (3-5) \text{cm}^{-1}$  で中心から壁に向かって伝播していることを明らかにしている。

(4) CHS装置で実現されるHモード放電実験を行い、周辺プラズマの挙動を詳しく調べている。その結果、Hモード放電実験においてL-H遷移後は、(i)Lモード時に励起されていた幅の広いスペクトルを持つ

揺動が観測した全空間領域にわたって抑制されること、(ii)径方向のコヒーレンスが小さくなると同時に密度のスケール長が減少することから密度揺動と粒子拡散が密接に関係していることを指摘している。

(5) 中性粒子入射ビームで生成されたプラズマに高周波（ICRF：イオンサイクロトロン周波数領域）を印加することにより周辺プラズマの制御実験を行い、周辺プラズマの不安定性が安定化され、密度勾配が急峻になることを見出している。この原因として、最外殻磁気面より外面のエルゴディックな領域に存在する温度の低いプラズマが高周波（ICRF）の印加によってはぎ取られたためであることを指摘している。また急峻な密度勾配と最外殻磁気面近傍の密度揺動の抑制はICRFの印加を止めた後も印加前の状態に戻ることなく継続することを観測している。

以上要するに、本論文は中性サーマルリチウムビームプローブ法を用いてヘリカル径プラズマの周辺プラズマ計測を行い、計測適用領域の拡張を行うとともに、高ベータ放電実験、Hモード放電実験、周辺プラズマ制御実験において周辺プラズマの密度揺動が主プラズマの閉じ込めに大きく影響していることを明らかにしており、プラズマ物理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。

### 最終試験の結果の要旨

本論文に関して調査委員から、1. 中性サーマルリチウムビームプローブ法による電子密度分布計測原理とその適用領域、2. 電子密度揺動計測法とその適用領域の拡張法、3. 電子密度揺動の解析法、4. 高ベータ放電時の周辺密度分布の変化、5. L-H遷移の周辺プラズマ密度分布の時間発展、等について質問がなされたが、いずれも著者により適切な回答があった。

公聴会においては多数の出席者があり、多くの質問がなされたが、著者の説明によっていずれも質問者の理解が得られた。

以上の結果から著者は試験に合格したものと認められた。

氏名（本籍） 宮崎浩一（福岡県）

学位記番号 総理工博甲第240号

学位授与の日付 平成9年3月27日

学位論文題目 プラズマ中の水素原子計測のための二光子励起レーザー蛍光法に関する研究

## 論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 村岡克紀  
(副査) 〃 〃 田中祀捷  
〃 〃 〃 小川禎一郎

## 論文内容の要旨

プラズマ研究において工業的応用の観点から重要な、i) 高温プラズマ、ii) 産業応用プラズマ、の2つの分野は、現在、プラズマ理工学として大きく発展している。ここでは、プラズマの状態を詳細に把握することが重要であり、種々のプラズマ計測法が開発されてきた。その中の1つとして、プラズマ中の水素原子挙動の把握が強く求められている。すなわち、i) では、水素原子及びその同位体を燃焼として用いるので、粒子リサイクリングやHモード形成と関連して周辺プラズマの理解とそこでの粒子挙動の把握が強く求められている。また、ii) では、重要な応用形態の1つに半導体作製技術に大きな進歩をもたらしたプロセッシングプラズマがあり、分子の構成原子として水素原子を含んだ原料ガスが多く用いられ、放電によりプラズマ中には水素原子が生成される。例えば、アモルファスシリコン薄膜作製のためのシランプラズマでは、膜中のダングリングボンドの終端や微結晶化との関連で、プラズマ中及び成膜表面で水素原子が重要な役割を果たしていると考えられている。

このように、高温プラズマとプロセッシングプラズマとではプラズマの利用形態は大きく異なるが、それらのプラズマ中の水素原子挙動の把握には強いニーズがある。これに対し、水素原子計測法は未だ開発の途上にあり、その確立とそれを用いたプラズマ状態の把握が急務である。レーザー蛍光法は、非接触で時間空間分解能に優れ、これらのプラズマ中の粒子計測法として優れた特徴を有している。本論文は、近年計測技術の確立とプラズマ計測への適用が行われ始めている、水素原子計測のための二光子励起レーザー蛍光法に着目し、種々のプラズマ計測に適した励起スキームの検討、計測技術の確立、及びそのプロセッシングプラズマへの適用を行った研究の結果について述べたものである。

水素原子計測のための二光子励起レーザー蛍光法では、波長205nmのレーザー光を用いた二光子励起と波長656nmの蛍光観測を行う方法がプラズマ計測へ適用された例がある。しかしながら、それに伴い、二光子励起であることに起因する問題点も明らかになってきた。すなわち、強い紫外線のレーザー光をさらに強く集光して用いるため、プロセッシングプラズマ計測への適用では、水素原子を含む分子やラジカルがレーザー光により解離されてその結果生じた水素原子が計

測の妨げになる。また、高温プラズマ計測への適用では、測定対象が大型化してプラズマ装置へのアクセスが困難になる状況下で、強いH $\alpha$ 放射光に打ち勝って十分なSN比で計測を行うために、大出力のレーザー光源が必要である。前者は、種々の励起波長の選択が可能な水素原子の二光子励起過程において、励起用レーザーが測定対象に与える影響を最低限に抑えても十分な蛍光信号を得るための最適な励起スキームの検討の問題、後者は、現在あるいは将来の技術で実現可能な励起用レーザーの性能を考慮して、最も大きな蛍光信号の得られる励起スキームの検討の問題と言い換えられる。本研究では、このような観点から、まず水素原子計測のための二光子励起レーザー蛍光法について、使用可能な種々の励起スキームと測定対象に応じた最適励起スキームを理論的、実験的に検討した。そのような理論と実験との対比は本研究により初めてなされたものである。さらに、そのプロセッシングプラズマ計測への適用の1つとして、シランプラズマ中の水素原子密度計測を行った。

本論文は、これらの結果をまとめたものであり、5章よりなる。

第1章は序論であり、上記のプラズマ中で水素原子の果たす役割とその計測の重要性、従来用いられてきた種々の水素原子計測法とその問題点、及びそれらの中でも優れた計測法であるレーザー蛍光法の現状と解決すべき問題点を明らかにし、本研究の意義と要約について述べた。

第2章では、まず水素原子計測のためのレーザー蛍光法について種々の方法について述べた。その上で、本研究で対象としているプラズマでの計測には、二光子励起による方法が有望であることを示した。さらに、その原理について述べ、二光子励起の可能な種々の励起スキームについて、レーザー強度の関数として蛍光光子数を計算し、蛍光光子数の励起光の偏光、スペクトル幅やレーザー光の強度に対する依存性を示した。

第3章では、第2章で述べた種々の励起スキームに対して、その感度を実験的に明らかにし、比較検討を行った結果について述べた。まず、二光子励起レーザー蛍光法の計測システム、及び蛍光強度を水素原子密度に変換するための方法について述べた。励起用光源には、高出力の得られるエキシマレーザーとガス中での非線形光学効果であるラマンシフトを用いた。また、蛍光強度から水素原子密度を求めるための信号の較正は、滴定反応により水素原子密度を決定可能な水素原子源を用いて行った。これら観測システムを用いて、個々の励起スキームの感度を比較した。プロセッシングプラズマ中には、レーザー光で容易に解離される分子やラジカルが存在する。したがって、それらの解

離を避けるためにレーザー強度をできる限り低くしなければならず、同じレーザー強度でも感度の高いスキームが適している。このような観点からは、波長205nm光による二光子励起と  $H_{\alpha}$  線の波長での蛍光観測を行う方法が最も有利であるとの結果を得た。一方、高温プラズマ中の水素原子計測では、レーザー強度に対する制限はない。しかし、プラズマ装置へのアクセスの問題から長い焦点距離のレンズで励起光を集光せざるを得なくなるので、そのような状況でも高い検出感度の得られる高出力光源を用いることが可能なスキームが適している。そのような観点から、波長205nm, 193nm, 219nmの光による  $n=3$  準位への励起と波長193, 195nmの光による励起の2つが最も有利であるとの結果を得た。

第4章では、まず、第3章で得られた結果を踏まえて、205nm光での  $n=3$  準位への二光子励起をシランプラズマやメタンプラズマに適用して、実際に水素原子の計測を試みた結果について述べた。その結果、同法ではプラズマ中に反応生成物として存在する分子がレーザー光で解離されて水素原子を生じることを示唆する結果が得られた。そのため、シラン及びメタン系のガスについて、レーザー解離により生じる水素原子の密度について定量的検討を行った。その結果、波長205nmでの励起では、反応生成物として生じるジシラン分子やアセチレン分子のレーザー解離の影響を除去できないとの結論を得た。そこで、それらの分子の光吸収断面積がレーザー波長が長くなるとともに減少することに着目し、波長243nmのレーザー光による二光子励起と波長656nmのレーザー光による励起とを組み合わせたレーザー蛍光法の適用を提案した。まず、この励起スキームにおけるジシラン分子の解離について調べ、シランプラズマでの水素原子計測への影響は無視できることを示した。さらに、シランプラズマ中で水素原子と同程度の密度で存在すると考えられる  $SiH_3$  ラジカルの解離の影響について定量的に評価した。その結果、本実験の条件下（ガス流量 5SCCM, ガス圧力 11Pa, RF 電力 2W）でプラズマ中の  $SiH_3$  ラジカルの解離により生じている水素原子からの蛍光信号は、全蛍光信号中の20%であった。この値は信号観測後に十分補正可能な範囲にあり、上記実験条件下のシランプラズマ中の水素原子密度が  $5 \times 10^{17} m^{-3}$  であることを示した。

第5章は総括であり、本研究で得られた結果をまとめるとともに、将来への展望を述べた。

### 論文調査の要旨

プラズマ中で生成される水素原子の振舞は実用上の多くの分野で重要な効果を支配している。たとえば、

高温プラズマを生成・維持して核融合反応を起させ、新しいエネルギー源とする研究においては、燃料となる水素の同位元素の供給、解離・電離、排気において、水素原子挙動の把握は不可欠である。また、炭化水素や珪化水素など水素を含む分子は多くのプラズマプロセスで利用され、そこで生成される水素原子のラジカルとしての化学反応への関与や表面のエッチング作用の理解が、プロセスの把握や最適化には不可欠である。

これらの点から、プラズマ中の水素原子の密度やエネルギー分布関数の測定法の開発が望まれてきた。過去数年間にわたってそのためのレーザー分光法が開発されてきたが、上記実用上の問題に特有の条件下で、種々の方法の選択基準が明らかでなく、また計測例も少なかった。本研究は、二光子励起レーザー蛍光法についてこの二点について研究をすすめ、初めてその有効性を示している。

得られた成果を列挙すれば、次の通りである。

(1) プラズマ計測に最適な励起スキームについて検討の基準を提示している。二光子励起法によるプロセスプラズマ中の計測では、レーザー光による分子やラジカルの解離を避けるために、レーザー強度をできる限り低く抑えなければならない。そのため、水素原子一個当たりでレーザー強度当りの蛍光収率を定義している。この比較基準を基に各種二光子励起波長について評価するとともに自らの実験データの整理を行って、波長205nmの狭帯域光を用いた励起スキームが最も良い選択であることを示している。また、波長が長い励起光を用いることでもレーザー解離の影響を低減できる場合があると考えられるので、二光子励起スキームの中で波長が最も長い243nmのレーザー光を用いて主量子数  $n=2$  へ励起し、蛍光観測のために更に656nmのレーザー光による一光子で励起するスキームについても検討している。

他方、高温プラズマ中の水素原子計測については装置が大型であるために集光レンズの焦点距離が長くなるので、高いエネルギーの励起光が要求される。ここでは、水素原子一個当たりの蛍光収率が大きいことが求められる。その結果、ArFレーザーの強い基本波ビーム（193nm）を有効に使用する、波長205nm, 193nm, 219nmによる  $n=3$  準位への二光子励起と、波長193nm, 195nmによる  $n=4$  準位への励起の2つのスキームが適していることを示している。

(2) 波長205nmの狭帯域レーザー光を用いた励起スキームを、シランプラズマ中あるいはメタンプラズマ中の水素原子計測に適用して、計測上の問題点を摘出している。その結果、プラズマ中に反応生成物として存在する分子がレーザー光によって解離され、計測の妨げとなった。そこで、それらのプラズマ中に反応

生成物として、比較的高い密度で存在する  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$  分子などについて、これらのガスのレーザー解離について調べ、生成された水素原子密度のレーザー強度依存性から、この過程が一光子過程であることを明らかにしている。また、流量 5SCCM, 圧力 12Pa, RF電力 2W のシランプラズマ中では  $\text{Si}_2\text{H}_6$ , メタンプラズマ中では  $\text{C}_2\text{H}_2$  の分圧が、それぞれ 0.8Pa, 1.7Pa と評価され、同法によるこれらのプラズマ中の水素原子計測では、これらの分子のレーザー解離により水素原子が生成されて、それを計測していることを明らかにしている。

(3) 上記反応生成物のレーザーによる解離の影響を避けるため、波長 243nm と 656nm の同時励起によるスキームをシランプラズマ中の水素原子計測へ適用している。その結果、まず、流量 5SCCM, 圧力 11Pa, RF電力 2W のシランプラズマ中で計測された水素原子は、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{H}_8$ ,  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$  などの分子のレーザー誘起解離によるものではないことを確認している。ついで、上記の放電条件で測定された水素原子密度は、 $\text{SiH}_3$  ラジカルのレーザー誘起解離によるものを (20 ± 10) % で含んでいることを示している。この影響を考慮して、プラズマ中での水素原子密度は、(5 ± 2) × 10<sup>17</sup> m<sup>-3</sup> であることを示している。これは、シランプラズマ中での水素原子密度の初の信頼性のある計測結果である。

以上要するに、本研究はプラズマ中の水素原子計測のための二光子励起レーザー蛍光法について系統的な研究を行い、それを用いてシランプラズマ中の水素原子密度の測定に初めて成功しているものとして優れた成果を挙げていると評価され、プラズマ理工学、レーザー理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)に値すると認める。

### 最終試験の結果の要旨

本論文に関し調査委員から、1. 従来の水素原子測定のためのレーザー蛍光法と本法との関係、2. 三光子レーザー励起の可能性、3. 二光子レーザー蛍光法選択の基準、4. 各方法の測定感度、精度、空間分解能、5. プラズマのモデリング、などについて質問がなされたが、いずれも著者により適切な回答があった。

公聴会においては多数の出席者があり、多くの質問が行われたが、著者の説明によっていずれも質問者の理解が得られた。

以上の結果から、著者は試験に合格したものと認めた。

氏名(本籍) 崔 永 旭(韓国)  
学位記番号 総理工博甲第241号  
学位授与の日附 平成9年3月27日  
学位論文題目 レーザー分光法を用いたグロー放電プラズマ中のシース電界に関する研究

### 論文調査委員

(主 査) 九州大学 教授 村 岡 克 紀  
(副 査)           〃           〃           田 中 祀 捷  
                  〃           〃           渡 辺 征 夫

### 論文内容の要旨

プラズマの応用技術を展開する上で、プラズマ中の電離、解離、再結合などの反応を支配する物理および化学過程の理解は不可欠である。プラズマ応用に際して、放電より供給される電力は、まず(1)電界としてプラズマに印加され、(2)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、(3)その電子により様々な熱および化学反応が起きて、(4)その結果様々のプラズマ応用がなされる、と考えることができる。すなわち、この(1)–(3)がプラズマ理工学の研究テーマとなる。系統的プラズマ研究のためには、この三過程を全て明らかにしなければならないが、その理論的および実験的研究法に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を通じた系統的研究が始まったばかりである。そこで本研究では、プラズマ理工学的に重要な位置を占める(1)に注目して、その計測を通じてプラズマ現象を明らかにすることを試みた。

本研究では、まず放電物理過程のシース領域の電界のレーザー分光法を駆使した新計測法を開発した。具体的には、レーザーオプトガルバノ法とレーザー誘起蛍光法を用いてシース領域の電界分布の新しい電界測定法を開発した。また、測定した電界分布からシースの厚さを求め、これを理論値とシミュレーション結果を比較し、シースの構造を明らかにした。

本論文は、これらの研究結果をまとめたものであり6章より構成される。

第1章は序論であり、本研究の背景、目的および意義について記述し、本研究で解決しようとする課題を提起した。

第2章では、高周波放電とマグネトロン放電中の電界測定に適用した電界測定の原理と方法を記述した。また、測定したスペクトルから電界を求めるために、ヘリウム原子のリユードベリ準位が受けるシュタルク効果についての理論的な電界の計算結果を示した。更に、電界測定に用いた実験装置について述べた。

第3章では、ヘリウムガス中の高周波放電中のシ-

ス構造を解明することを目指して、レーザー誘起蛍光法を用いてシース中の電界測定をした結果を述べた。この測定に際し、同方法では高周波一周期の電界の平均は電界の最大値を反映することをシミュレーションで示し、最大の電界に該当するシースの厚さを求めた。次いで、多様なプラズマ条件（圧力：0.2-1.6Torr、パワー：50-200W）で電界分布を測定し、シースの厚さがガスの圧力と  $-0.6 \pm 0.1$  乗の比例関係があることを示した。この実験結果を既存のシース内で原子衝突が支配的な場合の理論値およびシミュレーションの結果と比較分析して、よく一致していることを示した。このような理解およびシミュレーション結果に実験的裏付けを与えるような直接的比較は本研究で初めて行ったものである。

第4章では、マグネトロン放電中のシース領域の電界分布について研究した結果を述べた。すなわち、既に報告された  $\text{BCl}_3$  ガス中のマグネトロン放電の電界分布が完全に理解されていなかった点について考察を深めた。以前の  $\text{BCl}$  ラジカルのシュタルク混合を用いた実験では、シース外での信号値の説明を与えることができなかった。しかし、今回のヘリウムガス中のマグネトロン放電におけるシュタルク分裂法では、シース全領域の電界分布と電界の絶対値を求め、シース外で電界がほぼ0になることを示した。この結果と、移動シュタルク効果 (motional Stark effect) 等に関する考察より、シース外の  $\text{BCl}$  ラジカルの信号は磁界効果であろうと推測した。また、ヘリウムガス中のマグネトロン放電のシース領域の電界測定を、圧力 0.2-1.6Torr、磁場 200, 400gauss、放電電流 20-100mA の多様なプラズマ条件で行った。その結果、マグネトロン放電中のシースの厚さは、ガス圧力と磁場が変わってもあまり変化しないが、放電電流が増えるとやや薄くなることを示した。

第5章では、アルゴンガス中の放電プラズマ中の電界を測定するために開発した新しい電界測定法を記述した。それは、ヘリウム原子に適用したリユードベリ原子の電界によるシュタルク効果の検出の方法をアルゴン電子にも適用可能としたものである。ここでは、電界によるシュタルクシフトをオプトガルバノ信号ばかりでなく蛍光信号でも観測することができた。また、電界中のアルゴン原子のリユードベリ準位が受けるシュタルク効果については理論的計算ができないので、観測されたシフト信号から電界を求めるため、ヘリウムとアルゴンの混合ガスプラズマで電界校正実験を行った。すなわち、同じ空間点でヘリウムとアルゴンの信号を測定して、ヘリウムの電界データを基にアルゴンプラズマの校正曲線を求めた。この校正の結果を基に、純粋なアルゴンガス中の放電のシース電界を測定

できることを示した。

第6章は総括であり、本研究で得られた成果をまとめるとともに、将来の研究展望について述べた。

## 論文調査の要旨

グロー放電は、照明光源、プラズマディスプレイやプロセスプラズマ等に広く用いられている。そこでの放電形成や維持機構を理解し、ひいては最適化を図るためには、電極近傍に形成されるシースの構造の把握が不可欠である。しかし、シース厚は多くの場合 1 mm 前後であり、そこに電界が集中するために急峻な電位こう配が生じる。それらを空間分解能良く、しかもプラズマを乱さず計測する手法がなく、研究が進んでこなかった。ところが、最近数年間でレーザー分光法によるシュタルク効果を用いた電界測定法が大きく進展し、それをグロー放電中のシース電界測定に利用する可能性が開けてきた。

本研究は、グロー放電中のシース電界へのレーザー分光法の初の本格的な適用結果をまとめたもので、計測実施上の諸問題を解決するとともに、シース現象について新しい実験事実を示している。

得られた成果を列挙すれば、以下の通りである。

(1) ヘリウム原子について、準安定準位からリユードベリ準位へレーザー励起し、そこから衝突により移行した後の下準位からの蛍光を観測するレーザー励起衝突蛍光法の有意さに注目し、それを高周波放電のシース構造の解明に適用している。その結果、高周波 1 周期の電界を平均することにより電界の最大値を測定できることを示している。

(2) その電界測定結果からヘリウムガス中の放電のシースの厚さを求めている。この実験結果を、粒子間衝突が支配的な場合のシースの厚さに関する Lieberman の理論式と比較して、この理論式が妥当であることを初めて実験的に明らかにしている。また、測定結果は実験と同一条件下で行われた他研究者のシミュレーションの結果とも一致することを示している。

(3) 以上により、ヘリウムを用いたレーザー励起衝突蛍光法の有効性を示せたので、同法を以前から解明点が残されていた  $\text{BCl}_3$  ガス中のマグネトロン放電のシース電界測定に適用して再考察している。その結果シース外側で測定された  $\text{BCl}$  ラジカルからのレーザー誘起蛍光信号は磁界の影響によるもので、電界効果でないことを示している。同時に、ヘリウムガス中のマグネトロン放電中の電界を測定し、シースの厚さはガス圧力、磁界に関係せずに、電流に依存することを明らかにしている。

(4) リユードベリ準位にある原子が受けるシュタルク効果は、ヘリウム原子以外では数値的評価はできない

そこで、ヘリウム以外の原子に適用する実験的方法論を確立している。一例として、放電気体として広く用いられるアルゴン放電について、まずレーザーオプトガルバノ (LOG) およびレーザー励起衝突蛍光信号へのシュタルクシフトを観測している。ついで、電界がシース中で直線的に変化すると仮定し、同時に印加電圧がシース電圧に等しいとして、電界とシフト量の関係を求めている。また、励起するリユドベリ準位の選択について検討して、シュタルク効果はより高い励起準位で著しくなり、他方信号は小さくなるので、SN比の立場から最適準位があることを明らかにしている。

以上要するに、本研究はレーザー分光法によるグロー放電プラズマ中の電界の計測法の適用ガス種を任意のものに拡張する手法を示すとともに、それを用いてグロー放電のシース構造を明らかにしたものとして優れた成果を挙げていると評価され、プラズマ工学、レーザー分光学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士 (工学) に値すると認める。

### 最終試験の結果の要旨

本論文に関し調査委員から、1. シース構造の従来の研究、2. レーザーオプトガルバノ法とレーザー励起衝突蛍光分光法の優劣、3. 自己バイアスの意味、4. シース厚さの実験則の精度、5. 本法の測定圧力範囲、などについて質問がなされたが、いずれも著者より適切な回答があった。

公聴会においては多数の出席者があり、多くの質問が行われたが、著者の説明によっていずれも質問者の理解が得られた。

以上の結果から、著者は試験に合格したものと認めた。

氏名 (本籍) 宋 一 兵 (中国)  
 学位記番号 総理工博甲第242号  
 学位授与の日附 平成9年3月27日  
 学位論文題目 レーザー光散乱による気体の圧力測定法の開発と産業プラズマへの応用

#### 論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 村岡 克 紀  
 (副査)       〃       〃 松尾 一 泰  
               〃       〃 西村 幸 雄

### 論文内容の要旨

中真空領域 ( $10^{-1} \sim 10^2$  Pa) は、プラズマプロセスなどの産業応用で広く用いられている。産業技術の発展に伴い、同領域の圧力場の測定に対する要求は、圧

力の範囲および精度、さらには全圧にとどまらず構成粒子ごとの分圧などの面で多様化されつつある。本論文では、圧力場測定の新しい要請に対応するため、レーザー光のレーリー散乱を用いた中真空領域の実用真空計の開発について検討した。また、ラマン散乱を中真空領域混合気体の分圧 (または密度) 測定法として開発し、放電プラズマ中の反応生成物分子種密度の選別的測定に初めて適用した。本論文は、これらの研究成果をまとめたものであり、5章より構成される。

第1章は序論であり、本研究の背景、目的および意義について記述し、本研究で解決しようとする課題を提起した。

第2章では、レーザー光の作用による気体中の種々の光学過程の特徴を比較し、レーリー散乱およびラマン散乱が、本研究目的に適する光散乱であることを示した。また、レーリー散乱、およびラマン散乱による気体粒子密度測定の原理をまとめ、これらの光散乱法を中真空領域の実用真空計および分圧力測定へ適用する際の課題と問題点をそれぞれの研究別に指摘し、その解決策について検討した。

第3章では、レーリー散乱を用いた中真空領域の実用真空計の開発を検討するため、(イ) 比較的高出力の半導体レーザー励起 YLF レーザー (出力0.1mJ、波長523nm、パルス幅7 ns) を光源とし、光電子増倍管 (PMT) を検出器として、検出下限の目標値 0.1Pa 程度までの圧力検出の達成と、小型の感圧部での迷光レベル低減の可能性を検討する実験、および (ロ) 更に実用的な真空計に近づけるため、変調をかけた CW 半導体レーザー (出力 (500mW、波長680nm、変調パルス幅0.5ms) を光源とし、内部電流増幅機能を持つアバランシェフォトダイオード (APD) を検出器に用いて、迷光の低減と検出下限などを検討する実験を行った。その結果、まず、(イ) の実験では、小型の感圧部を用いた装置を窒素ガス圧換算で 0.09Pa の迷光レベルを達成した。これにより、0.4Pa 程度までの圧力が検出可能となり、0.4~130Pa の圧力範囲で隔膜真空計による圧力とレーリー散乱信号が9%程度以内の誤差で比例する結果を得た。更に、この誤差はショットノイズで決まることを明らかにした。これらの結果により、小型の測定システムで中真空領域での圧力測定が可能であることを示した。次に、(ロ) の実験では、迷光レベルを窒素ガス圧換算で  $1.3 \times 10^2$  Pa まで低減させた。CW 半導体レーザーを 0.5ms の長いパルス出力に変調することにより散乱光の光子数を確保すること、高繰り返しで信号積算を行うこと、また APD を検出器に用いて負荷抵抗で発生するジョンソンノイズが増幅されず散乱信号のみが増幅されることにより、SN比の向上を図った。その結果、 $1.3 \times$

$10^2 \sim 6.7 \times 10^3 \text{ Pa}$  の範囲でレーリー散乱信号と隔膜真空計による圧力とは 9% 程度以内の誤差で比例することを確認し、実用真空計に利用できることを示した。また、測定誤差は APD の受光面で発生するショットノイズによるレベルにあると評価できることを示した。更に検出下限を改善するためには、APD の冷却、検出回路の周波数帯域幅を狭くすること、および受光光子数を増やすことを提案した。これより、検出下限を 2 桁下げることが期待され、最終的に実用真空計を実現する見通しが得られた。

第 4 章では、(i) ラマン散乱法を中真空領域混合気体の分圧測定に用いる可能性、および(ii) 放電プラズマ中の反応生成物の選別検出へ適用する可能性を検討した。その結果、まず(i)の実験では、ダブルモノクロメータを用いることなどにより、迷光を中真空領域のラマン散乱信号の検出に支障のないレベルに抑えた。試験ガスとしての空気中の窒素及び酸素ガスの分圧とラマン散乱信号との比例関係が、アナログ法（信号のピーク値を観測する方法）を用いることにより、それぞれ 2.1 Pa、1.7 Pa 以上で 10% 程度以内の誤差で確認された。この誤差はショットノイズの光子統計および検出系の分解能（オシロスコープのビットノイズ）により説明できることを示した。光子計数法を用いて検出下限を更に下げたための実験の結果、窒素ガスで  $6 \times 10^{-2} \text{ Pa}$  程度の圧力（粒子密度では  $1.5 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$ ）の検出ができた。以上の結果により、ラマン散乱法による中真空領域の定量的な分圧測定を行えることを示した。

(ii)の実験では、ラマン散乱法を ECR メタンプラズマ中の反応生成物の分子種の選別的測定に適用し、次のことを明らかにした。(a) プラズマ放射光は、メタンガス圧 1.3 Pa、マイクロ波パワー 100 W の放電条件において、ラマン散乱測定に支障のないレベルにあることを示した。(b)  $\text{CH}_4$  とその反応生成物 ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{H}_2$  など) からのラマン信号を検出することができた。これらの 4 種類の分子種の圧力の和は、隔膜真空計による放電中の全圧の約 8 割を占めており、プラズマ中の主な成分であることを示した。(c) プラズマ中のガス組成と流量との関係を調べた結果、ガス流量の増加と共にメタンの解離の割合が減り、水素分子の密度も減少した。これにより、ガス流量がプラズマ組成に大きな影響を与えることを初めて定量的に示した。これらの測定を通じて、ラマン散乱法がプラズマ中の分子密度測定に有効であることを示した。

また、ラマン散乱法を他のタイプのプロセスおよび種々の放電条件へ適用する可能性について検討し、特にシラン ( $\text{SiH}_4$ ) ガス放電プラズマへの適用の見通しが得られた。

第 5 章は総括であり、本研究で得られた成果をまとめると共に、将来への展望を述べた。

## 論文調査の要旨

光の気体状態の媒質による散乱は身近な現象として古くから認識されてきた。それを積極的に計測に利用しようという研究は、特に 1960 年のレーザーの発明を契機にして活発に進められてきた。その結果、各種の分析装置が開発され、研究用装置として利用されている。

本研究はそれを発展させて、気体状態の媒質の分圧を含む圧力測定装置としての可能性を検討したもので、大きく二部に分かれている。その一つは隔膜型ないしは熱伝達型の真空計に代りうる実用真空計として、レーリー散乱現象を用いる可能性を検証したものである。他は、産業プラズマ中で生成される分解生成粒子種の分圧の選別分析器としてラマン散乱現象を用いる方法を実証したものである。

本研究により得られた成果を列挙すれば、次の通りである。

(1) レーリー散乱法を用いた中真空領域の実用真空計の実現には、実用サイズの小型システムとするためにどのような光源や検出器を用いる真空計を構成するかと、器壁散乱による迷光の低減と中真空領域までの圧力検出が同時に達成できるか否かが問題である。それらについて段階を踏んで検討している。まず、小型容器を用いて、半導体レーザー励起 YLF レーザーを光源とし光電子増倍管を検出器として、小型の感圧部を用いた実験システムを構成している。その結果、迷光レベルと信号検出の下限を求めて評価値と比較し、小型の測定システムで中真空領域での圧力測定が可能であることを示している。次いで、光源および検出器を半導体デバイスとし、小型の感圧部を用いたプロトタイプの実用真空計の試作実験を行っている。その結果、ビーム拡がりの大きな半導体レーザーでも、バッフル等の工夫により迷光レベルを窒素ガス圧換算で 130 Pa まで低減させ得ることを示している。また SN 比も、アバランシェフォトダイオード (APD) の検出感度とショットノイズを用いての評価値と合致し、130 Pa  $\sim$  6.7 kPa の範囲でレーリー散乱信号と隔膜真空計による圧力とは 10% 程度以内の誤差で比例することを確認している。これらを基にすれば、APD の冷却、検出回路の周波数帯域幅を狭くすること、およびレーザー開発による受光光子数の 4 倍の増加により、レーザー光のレーリー散乱法を中真空領域の実用真空計へ応用する道が開けたと結論している。

(2) ラマン散乱による中真空領域の混合気体の分圧測定法を開発し、同法を初めて低気圧放電プラズマ中

の反応生成物分子種密度の選別的測定に適用している。すなわち、ラマン散乱信号が非常に弱いことを、高出力の YAG レーザーを光源とし、受光立体角の大きな受光系の使用、積算ショット数の増加による SN 比の向上と、ダブルモノクロメータを用いることなどによる迷光の低減とで解決している。

(i) まず、ラマン散乱による中真空領域の混合気体の分圧測定法については、迷光およびレーザ散乱光をダブルモノクロメータを用いることにより抑え、光子計数法を用いてのラマン散乱信号の圧力に対する線形性を示し、検出下限を窒素ガス換算で  $6 \times 10^{-2} \text{ Pa}$  (粒子密度では  $1.5 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$ ) まで可能なことを確かめている。

(ii) ついで、ラマン散乱法を初めて低気圧放電プラズマ中の反応生成物の分子種の選別的測定に適用している。すなわち、メタンガス中の電子サイクロトロン共鳴プラズマにラマン散乱法を適用し、 $\text{CH}_4$  とその反応生成物 ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{H}_2$  など) からのラマン信号を検出している。これらの4種類の分子種の分圧の和は、隔膜真空計による放電中の全圧の約8割を占めており、これらがプラズマ中の主成分であることを示している。さらに、プラズマ中のガス組成と流量との関係を調べた結果、ガス流量の増加と共にメタンの解離の割合が減り、水素分子の密度も減少することから、ガス流量がプラズマ組成に大きな影響を与えることを初めて定量的に示している。

以上要するに、本研究はレーザー光散乱による気体の圧力および分圧の測定法を開発し、これを放電プラズマに適用してその有効性を示したものと優れた成果を挙げていると評価され、レーザー理工学および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(工学)に値すると認める。

### 最終試験の結果の要旨

本論文に関し調査委員から、1. 全圧の意味、2. 放電プラズマ中の粒子の分圧を求める際の温度の決定法、3. 本法と CARS 法との比較、4. メタン流量を変化させることによる分圧変化のメカニズム、5. 産業プラズマの定義、などについて質問がなされたが、いずれも著者により適切な回答があった。

公聴会においては学内外より多数の出席者があり、多くの質問が行われたが、著者の説明によっていずれも質問者の理解が得られた。

以上の結果から、著者は試験に合格したものと認めた。

氏名(本籍) 門 信一郎(佐賀県)

学位記番号 総理工博甲第243号

学位授与の日附 平成9年3月27日

学位論文題目 レーザー位相差法を用いた高温プラズマ不安定性の実験的研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 村岡 克紀

(副査) 〃 〃 平澤 宏太郎

〃 〃 伊藤 智之

### 論文内容の要旨

磁場によって閉じ込められた高温プラズマ中の輸送係数は、トラス配位における粒子間のクーロン衝突による酔歩過程で決定される新古典理論を用いた予測値より1~2桁大きい。これは異常輸送(anomalous transport)過程として、閉じ込め研究初期の段階より指摘され、研究されてきた。異常輸送に寄与するのは、プラズマ中の様々な不安定性により励起される密度、温度、ポテンシャル、磁場等の乱流状態になった微視的揺動と考えられている。それらについて、理論的及び実験的研究は進んできているものの、両者を総合した形での明確な解答には到達していない。

乱流の統計的性質を特徴づけるパラメータは、主に(1)揺動レベルの局所値、(2)空間的スケール長(空間相関)、(3)時間スケール長(時間相関)である。そこで、揺動計測を行なうに際し要求される性能としては、高感度かつ高空間分解能、測定波数領域の広さと高波数分解能、高時間分解能などである。これらを満足する計測手法の乏しさが、揺動と輸送についての実験的研究の制約となってきた。具体的には、高温プラズマ内部の磁場揺動を直接計測する方法は確立されておらず、ポテンシャル、電子温度揺動については、それぞれ重イオンビームプローブ法、電子サイクロトロン放射計測法が用いられているに過ぎない。測定原理の単純さから、これまで様々な手法が提唱されてきた密度揺動に対する計測法ですら、それぞれ長所とともに短所があり、上記(1)~(3)条件を限られたポートアクセス下で実行できる計測手法は存在しない。そこで本研究では、密度揺動についての新しい計測法を提案し、その性能評価を行なった。その上で高温プラズマ中の密度揺動計測に適用し、揺動の振舞いについて新しい知見を得た。

著者らを含めいくつかのグループが開発を手掛けてきたレーザー位相差法(Laser Phase Contrast Method, 以下LPC法)は、対面した一对の計測ポートしか必要としないため、ポートの要求が他の手法に比べて大幅に軽減されるのに加えて、結像光学系の利用により、直接的な波数計測に極めて優れる。さらに、得られる

信号がプローブビーム光路の線積分値であるという従来の LPC 法の欠点も、シア磁場における揺動伝搬方向の性質を利用することで空間分布を求めることができる、との本研究結果により大きな活路が開けた。

次に、LPC 法により得られた時系列データに統計的処理を施すことによってプラズマ乱流の性質を調べ、プラズマのパラメータの空間分布にどのように応答するかを調べることで、乱流を引き起こす不安定性の解明を試みた。

本論文はこれらの結果をまとめたものであり、4 章と付録とからなる。

1 章は序論であり、現在の揺動研究の背景から要求される計測法の開発項目と現状を述べ、本論文の意義と要約について述べた。

2 章は LPC 法による空間分解計測の原理とその原理を確認するための基礎実験結果の記述である。1 節では LPC 法の概略、及び LPC 法による空間分布計測法（以下改良 LPC 法）の原理について述べた。磁場プラズマ中の揺動は磁力線に垂直な平面上を伝搬する性質を持つことが知られている。そこで、環状型閉じ込め装置のシア磁場（空間各点で磁力線方向が異なる）を利用して、特定の伝搬方向の揺動成分を選択的に抽出できるよう光学系に変更を加えることで、その伝搬方向に対応する空間位置を特定することができる。この原理をもとに、定式化を行なった。2 節では、超音波を用いた模擬実験で 1 節の原理の実験検証を行なった内容を述べ、次にヘリオトロン E プラズマに適用して、空間分解されたスペクトルと線積分スペクトルを比較し、空間的に分離されていることを確認した内容を記述した。3 節にこの章の内容をまとめた。

3 章には、改良 LPC 法を用いたヘリオトロン E プラズマ中の密度揺動の挙動についての解析結果を示した。1 節で実験条件の概要について整理した。2 節には、低パワーの中性粒子加熱（NBI）プラズマに比較的広域のプラズマを加熱する電子サイクロトロン加熱（ECH）を重畳し、その効果について調べた結果を記した。揺動のスペクトルはポロイダル断面の上、中、下部で異なり、NBI 加熱中に上下部において、電子反磁性方向、およびイオン反磁性方向に伝搬する揺動成分の共存が確認された。ECH を重畳した時にみられるこれらの位相速度のイオン反磁性方向シフトは、径電場が正方向にシフトしたことを反映していると考えられる。3 節は、高パワーの NBI プラズマに中心集光の ECH を重畳し、その効果について調べた結果を記した。プラズマの密度分布は NBI 加熱中にピークし、ECH 重畳で平坦になる現象が観測された。その時、密度勾配の変化と呼応して成長、消失するピークが電子反磁性方向のスペクトルに現われた。周波数は

電子ドリフト周波数程度であり、線形理論、衝突周波数の検討から、周回する電子による無衝突ドリフト不安定性である可能性が最も高い、という結果を与えた。4 節では、この 2 条件の実験結果をまとめた。

4 章は総括であり、本研究のまとめと将来的な展望について述べた。

## 論文調査の要旨

核融合研究の当初から、磁場に閉じ込められたプラズマの粒子およびエネルギー輸送係数は衝突過程からの評価値よりも 1～2 桁も大きいことが知られてきた。この、いわゆる異常輸送の原因として、プラズマ中に誘起される揺動が乱流状態となって、粒子に対する見かけ上の衝突効果となっていることが予測され、また一部検証もされてきた。今後、より小型化した経済的な核融合炉を構想するためにはこの異常輸送の原因を明らかにし、その駆動力となっている自由エネルギーを抑制することが必要である。そのための揺動計測法が求められ、種々の方法が開発されてきたが、いずれも一長一短があり十分ではなかった。

本研究では、まずプラズマ中の電子密度揺動に関する新しい計測法の提案と実証を行っている。すなわち、ラマン・ナス回折原理に基づいたレーザー位相差（LPC）法について、環状型閉じ込め装置の特徴である磁力線方向が空間的に変化すること（磁気シア）を利用して空間分解能を持たせている。それによって LPC 法の利点である波数および周波数スペクトルを広い範囲にわたって計測できること、プラズマ装置へのアクセスが良いことと併せて極めて有効な計測法になることを示している。さらに、この方法をヘリカル型閉じ込め装置ヘリオトロン E でのプラズマへ適用し、異なる運転モードでの揺動の特徴を抽出することに成功している。

得られた成果を列挙すれば以下の通りである。

(1) 結像光学系に基づく LPC 法の定式化を確立している。LPC 法は電子密度揺動に起因する入射レーザーの位相変調を振幅の変調に変換することで揺動を検出可能とする手法である。この効果の定式化の結果、結像光学系を利用することにより直接的な波数計測が行なえることが同種の計測法である位相シンチレーション法に勝る点であることを示している。また、検出器位置が結像面に設置されている場合、位相シンチレーション法を用いると信号が検出されないため、この場所を光学系の較正の起点として利用することができることを示している。

(2) LPC 法による空間分布計測法を確立している。従来のレーザー位相差法で得られる信号はレーザービーム路に沿った線積分値であった。著者は本研究に

において、トーラス型装置の特徴の一つであるシア磁場を利用することにより LPC 法でも空間分解計測が可能であることを発案し、その定式化および装置への適用可能性評価を行っている。次に、超音波を用いた模擬実験でこの原理の実験的検証を行っている。さらにヘリオトロン E プラズマに適用して空間分解されたスペクトルと線積分スペクトルを比較し、前者の和が後者に合致することから新しい LPC 法では空間的に分解測定がなされていることを確認している。これらを基に本法を改良 LPC 法として提唱している。

(3) ヘリオトロン E プラズマにおける電子サイクロトロン加熱 (ECH) と中性粒子入射 (NBI) 加熱による複合加熱の放電条件について、改良 LPC 法によって観測した電子密度揺動の実験的研究により以下の点を明らかにしている。

(i) 低パワー NBI による中心でホロウな密度分布の場合、トーラス小半径の外側では電子反磁性方向、イオン反磁性方向の双方向モードが共存するのに対し、中心部では伝搬するモードは明確ではなく、スペクトルはインコヒーレントな広がりを持っていることを観測している。その状態に非集光の ECH パルスを重畳するとトーラス小半径外側の両モードの揺動の位相速度がイオン反磁性方向へシフトすることが観測された。揺動レベル、ポロイダル波数、径方向波数のいずれも変化しないこと、イオン圧力こう配の変化は小さいことより、これは径電場の正方向シフトに伴うイオン反磁性方向へのプラズマの剛体的なポロイダル回転の変化に起因するとの指摘を行っている。

(ii) 高パワー NBI、低密度、低リサイクリングにより生成される急峻なこう配を持つ密度分布においては、電子反磁性方向に伝播する電子ドリフト周波数付近にピークを持つ揺動成分の成長を観測している。これは中心集光の ECH 重畳による密度分布の平坦化に呼応して消滅している。この揺動の最も支配的な駆動要因は密度こう配であり、ドリフト波の線形理論の範疇では周回する電子によるドリフト不安定性である無衝突性周回電子 (ドリフト) モードの可能性が高いことを示している。ECH 重畳による位相速度の変化は観測されなかったが、イオンの圧力こう配が低減していることによりプラズマ内部の電場は(i)と同じく正方向にシフトしていると指摘している。

以上要するに、本研究は高温プラズマの電子密度揺動の計測法として改良レーザー位相差法を提案し有効性を実証するとともに大型プラズマ装置に適用して揺動の空間分布を求めることによりその性質を明らかにしたのものとして優れた成果を挙げていると評価され、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 (工学) に値すると認める。

## 最終試験の結果の要旨

本論文に関し調査委員から、1. 揺動測定法の現状、2. 観測揺動がドリフト波不安定であることの確認、3. 揺動解析における統計的手法、4. 観測された揺動スペクトルとカオスとの関連、5. 測定値の再現性、などについて質問がなされたが、いずれも著者により適切な回答があった。

公聴会においては学内外より多数の出席者があり、多くの質問が行われたが、著者の説明によっていずれも質問者の理解が得られた。

以上の結果から、著者は試験に合格したものと認めた。

氏名 (本籍) 河 淵 祐 二 (愛媛県)  
 学位記番号 総理工博甲第244号  
 学位授与の日附 平成9年3月27日  
 学位論文題目 CONTROL OF POROSITY AND SURFACE FUNCTIONAL GROUPS OVER POROUS CARBONS

論文調査委員

(主 査) 九州大学 教授 持 田 勲  
 (副 査) 〃 〃 西 村 幸 雄  
 〃 〃 〃 諸 岡 成 治

## 論文内容の要旨

エネルギーのクリーン化が要請されるに従って今後天然ガスの高度高効率利用が進むと予想されている。天然ガスは、産地により  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  を多量に含むため  $\text{CH}_4$  の高効率な分離の必要性が益々高まることが予想される。高効率なガス分離法である圧力スイング法の吸着材の一つとして、分子篩炭素 (MSC) が用いられている。この MSC の製造法に関して、多くの論文、特許が報告されているにもかかわらず、細孔規制法に理論的必然性がなく、得られた細孔径あるいは調製法が経験的であり、再現性も低い。

一方、近年、活性炭素繊維、高表面積活性炭といった特徴的な形状、性状を持つ多孔質炭素が開発されており、これらの細孔径ならびに表面官能基を制御することによって高速の吸着能あるいは高容量の新規高性能分子篩が期待できる。

本研究では、市販分子篩炭の熱処理による細孔径の制御、活性炭素繊維の細孔径ならびに細孔壁面の CVD (Chemical Vapor Deposition) による制御を試み、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$  の吸着を中心に選択吸着材としての機能向上および細孔径制御機構を究明した。

第1章では、既存の多孔質炭素の細孔径制御方法な

らびに新規多孔質炭素の製造法について概説し、本研究の意義と目的について述べた。

第2章では、市販の分子篩炭を、熱処理によって細孔径を制御し、 $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  選択吸着能向上効果ならびに  $\text{CO}_2$  吸着能への湿度の影響を調べた。

これらの MSC はそのままでは、 $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  に対する選択吸着能は高くないが、特定の MSC のみ  $1000^\circ\text{C}$  程度の熱処理によって細孔径を縮減し、選択性の向上に成功した。特定の MSC のみが  $1000^\circ\text{C}$  の熱処理で、黒鉛化が進み、MSC のスリット孔を収縮したものと考えられる。さらに高温の熱処理は、選択性を向上させるが、過度の収縮により  $\text{CO}_2$  吸着能を著しく低下させた。

一方、 $1000^\circ\text{C}$  程度の熱処理は、MSC 表面の酸素官能基を除去し、かつ黒鉛化の進行によって疎水性を向上させ、相対湿度 0 ~ 50% では、 $\text{CO}_2$  吸着能への  $\text{H}_2\text{O}$  の影響を低減した。

第3章では、MSC、活性炭素繊維 (ACF)、高表面積活性炭 (S-AC)、ヤシ殻活性炭 (AC) の細孔径をベンゼンから析出する炭素 (CVD) によって制御することを試みた。その結果、MSC、ACF に対して  $725^\circ\text{C}$  付近の温度での CVD によって  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  選択吸着能を飛躍的に向上できることを見出した。CVD による細孔径制御は、マイクロポアで占められた均一な細孔径を持つ多孔質炭素について達成できた。CVD 条件、特に反応温度が均一な細孔径制御を実現するための最も重要因子であることを認めた。

第4章では、ACF の細孔径を CVD によって制御する試剤として、ベンゼン、シクロヘキサンを選択し、析出炭素の特性を析出場所、析出温度に着目して詳細に解析し、細孔径制御機構について検討した。

$700\sim 800^\circ\text{C}$  の温度域で、難黒鉛化性炭素が細孔壁にのみ析出し、11% の炭素の炭素を供給した時点で、飽和状態に達し、その時点が  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  に対して優れた分子篩能を示す最適ポイントであった。細孔径はベンゼン分子の細孔壁での吸着、熱分解、炭素化、積層によって縮減され、析出停止点は細孔内へのベンゼン分子の侵入停止点と対応している。そこで、ベンゼン分子厚以下の均一な細孔径を実現できた。一方、 $800^\circ\text{C}$  以上の高温では、ACF の外表面で炭素が析出、沈着し細孔を被覆し、細孔径制御できなかった。

一方、シクロヘキサンを試剤に用いた場合、 $725^\circ\text{C}$  でも細孔径制御できなかった。シクロヘキサンは、この温度域で熱分解し、生成小分子が、吸着、炭素化、積層するため細孔を閉塞すると考察した。

第5章では、ヘテロ芳香族化合物 (ピリジン、ピロール、フラン、チオフェン) を CVD 試剤に用いて、活性炭素繊維の細孔ならびに表面官能基を制御した。

ピリジン、ピロール、チオフェンで  $700^\circ\text{C}$  で CVD 処理した ACF は、 $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ 、 $\text{O}_2/\text{N}_2$  に対して優れた選択吸着能を示した。これらの試剤は、この温度域でベンゼン同様熱安定で、同一の分子厚を持つため分子篩細孔が誘導できたと考えられる。一方、フランは、この温度で熱分解し、分子篩機能を発現できなかった。

ピリジン、ピロール、チオフェンからの析出炭素はベンゼン同様難黒鉛化性を示し、芳香環内の窒素、硫黄が炭素化後に残存し、ACF の細孔壁面へこれらの元素を含む官能基が付与できた。

第6章では、賦活の程度の違いにより表面積、細孔径分布が異なるピッチ系 ACF を基材としてベンゼンを試剤とする CVD による細孔径制御を行い、基材の細孔構造の分子篩発現への影響について検討した。

すべての ACF について炭素がある程度析出した時点で飽和に達した。しかしながら、 $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  選択吸着能は表面積の小さい繊維にのみ発現し、表面積の大きい繊維では、発現しなかった。表面積の小さい ACF では、表面近傍に存在するマイクロポア壁でベンゼン分子の吸着、炭素化、積層が起こり、細孔径が制御できたと考えられる。一方、メソポア構造を持つ高表面積 ACF では、メソポア壁面上への炭素析出により、マイクロポア入口が閉塞し、メソポアを埋めつくすまで炭素析出が進行したと推定できる。

第7章では、本論文の結論と総括を述べた。

## 論文調査の要旨

活性炭素繊維や高表面積活性炭の細孔径や表面官能基を制御できれば、高機能高容量の分子篩や触媒として期待でき、天然ガスの精製、貯蔵、 $\text{SO}_2$  の捕捉、接触脱塩化水素反応等に広く応用できる。これ迄にもこうした材料の調製を目的とした数多くの研究が報告されているが、機能制御について一般的な方法は提示されるに至っていない。

著者は炭素の細孔壁が大きな表面積と特定の温度域で高い吸着能を持つことに着目し、反応試剤を細孔壁に吸着させた状態のみで熱縮合・炭化を進めれば、細孔壁面だけに炭素質を析出、細孔径を試剤の分子寸法に迄縮減できると考え、活性炭素繊維の細孔径制御に応用している。さらにこの方法において特定の構造を有する反応試剤を選択し、吸着熱分解、炭素質析出を行えば、反応試剤の化合物特徴を有する炭素表面が創出できることも見出し、その機能の利用も試みている。

本論文の主な成果は以下の7点に要約できる。

1. 市販のピッチ系活性炭素繊維、マイクロポラス活性炭に対して  $725^\circ\text{C}$  でベンゼンを気相吸着熱分解し、炭素を析出させる方法 (CVD 法) により、マイクロポアの細孔径をベンゼン分子の厚さ迄に均一に縮減でき

ることを見出している。メタン/二酸化炭素の分離において、後者のみを吸着する分子篩能の発現に成功している。数種のプローブ分子の吸着から細孔径を測定し、ベンゼン分子の厚み0.37nm になっていることを確認している。

2. 725℃におけるベンゼンとシクロヘキサンのCVDを試み、前者では細孔径制御が可能であるのに対して、後者では細孔閉塞により吸着能が消失することを認めている。反応後に生成するガスを分析することによって、前者が気相ではほとんど分解していないことを確かめ、炭素析出が炭素細孔壁表面のみで進行することを推定している。一方シクロヘキサンではこの温度域で気相で熱分解が進むことを認め、その熱分解生成小分子のCVDにより、細孔が閉塞されると推論している。

3. 900℃でベンゼンを反応させると、炭素の外表面に熱分解炭素が堆積し、細孔を閉塞することを高分解能走査電子顕微鏡により確認している。この炭素は易黒鉛化性である。一方、725℃で析出した炭素は黒鉛化処理しても基質繊維と同様の難黒鉛化性を示し、吸着により積層が規制された過程で、炭素が生成していることも明らかにしている。

4. ピリジン、ピロール、チオフェン、フラン等のヘテロ環状化合物を試剤として、700℃で炭素析出を行い、フランを除く試剤によって、細孔径をこれらの試剤の分子厚さに制御できることを検証している。一方フランは、この温度では気相で熱分解し、細孔径は制御できないことを認め、上述の反応機構を支持している。

5. 賦活度の異なる活性炭素繊維について、上述の細孔径制御を試みた場合、1000m<sup>2</sup>/gを越える高表面積の繊維については細孔閉塞が進み、細孔径制御ができないことを見出している。細孔構造の解析からメソポア壁面に炭素が堆積し、ミクロポア径の制御ができないと推論しており、本方法をさらに精密化する方策を提案している。

6. 本方法によって細孔径を制御した活性炭素繊維は、窒素と酸素の分離にも有効な吸着速度分離型分子篩能を発現することを認めている。

7. 本方法によってピリジンあるいはチオフェンから堆積した炭素中には塩基性の窒素基あるいは配位可能な硫黄基が含まれており、新しい触媒、吸着材としての可能性を示唆している。

以上要するに、本論文は活性炭素繊維の細孔径、ならびに表面官能基を制御する目的で、細孔壁面吸着規制熱分解を考案し、高い機能の分子篩炭素および炭素系触媒の調製に成功するとともに、炭素析出機構を解明したもので、工業物理化学、表面化学、炭素科学上

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られる。

## 最終試験の結果の要旨

本論文に関して調査委員から、1) 炭素の細孔の形状的特徴、2) 黒鉛化に伴う炭素の収縮、3) 熱分解物質の反応性と細孔内拡散性と細孔径規則の相関、4) 細孔の径、形状と分子篩能との関連、5) 析出炭素の構造とくに窒素、硫黄の存在状態、6) 塩基触媒能の窒素と存在状態の関連、などについて質問がなされたが、いずれも著者から満足な回答が得られた。また、公聴会においては、学内外から多数の出席者があり、活発な質問がなされたが、著者の説明により質問者の理解が得られた。

以上の結果から、著者は試験に合格したものと認めた。

氏名(本籍) 安 廣 祥 一 (福岡県)  
学位記番号 総理工博甲第245号  
学位授与の日附 平成9年3月27日  
学位論文題目 表面張力対流の基礎的研究  
論文調査委員

(主 査) 九州大学 教授 今 石 宣 之  
(副 査) 〃 〃 尾 添 紘 之  
〃 〃 〃 清 水 昭 比 古

## 論文内容の要旨

現在、電子デバイスの超微細化、高機能化に伴い、基板となるSi単結晶の品質の飛躍的向上が望まれている。結晶品質は、結晶の熱履歴のみならず、融液内の熱対流パターン、温度分布、不純物濃度分布の時間変動挙動など融液の熱流動の影響を強く受ける。従って、融液の熱流動を出来る限り正しく理解することが高品質、大型半導体単結晶育成装置の設計・改良に必要不可欠であるとの認識が強まっている。ところで多くの単結晶育成炉内の融液は密閉系ではなく気液表面を持っており、その表面上には大きな温度勾配が存在している。このような系では、浮力に基づく自然対流と、表面張力差に基づく流れ(表面張力対流あるいはMarangoni対流)とを分類して考察する必要がある。特に結晶品質と関連の強い非定常流に関する理解は未だに十分とはいえない状況にあり、系統だった実験的・理論的研究に対する必要性が高い。

そこで、本研究では定常Marangoni対流、及び非定常Marangoni対流に関する実験及び数値解析による検討を行った。

第1章では緒言及び既往の研究についての文献調査

を記し、研究方針、及び本論文の構成を説明した。

第2章では Hot-thermo-couple 法を使用した熔融  $\text{NaNO}_3$  微小液柱内の熱的 Marangoni 対流の実験及び数値解析による考察を行い、微小液柱内の流れは、自然（浮力）対流の影響の無い、ほぼ純粋な Marangoni 対流の挙動を示すことを確認した。特に、重力加速度ベクトルと中心軸の方向とが一致する配置の場合、軸対称定常流れが生じること、また重力加速度ベクトルと液柱の中心軸とが直交する場合については、簡略化した3次元定常流解析より、浮力の影響を無視することは出来ず、非軸対称流れが発生することを見出した。

第3章では、特異な温度依存性を有することが報告されている溶液  $\text{NaOH}$  の表面張力を、最大泡圧法によって再測定した結果を示した。溶液  $\text{NaOH}$  の表面張力は725Kにおいて極大値を示し、融点（600K）から  $T^*$  までの温度域では  $\sigma_T > 0$ 、 $T^*$  以上の温度域では通常流体と同様  $\sigma_T < 0$  となること、また温度係数の値はいずれの領域でも既往の測定結果の約10分の1程度の値を示すことが分かった。更にこの様な特殊な温度依存性を有する  $\text{NaOH}$  融液の微小液柱内の熱的 Marangoni 対流の挙動を、実験及び数値解析によって定量的に評価し、 $T > T^*$  における Marangoni 対流は、 $\text{NaNO}_3$  などと同様な挙動を示すこと、 $T < T^*$  では  $\sigma_T > 0$  を反映して逆方向に流れ、また、流速も小さいこと、 $T^*$  周辺の温度域では、液柱内に複数のロールセルを持つ Marangoni 対流が生じることを確認した。

第4章では液柱内の定常軸対称 Marangoni 対流が、加熱板間温度差を増大するとやがて振動流に遷移する現象について考察した。有限長軸対称液柱モデルを想定し、 $\text{Pr} = 3.34$  と一定にして、液柱長さと同半径の比（アスペクト比： $As$ ）、周囲との熱交換速度（ $Bi$ ）などを変化させ振動流が発生する条件を明らかにした。周囲流体との熱交換がない場合（ $Bi = 0$ ）について、軸対称定常 Marangoni 対流から、振動型 Marangoni 対流へ遷移する臨界 Marangoni 数と液柱  $As$  との関係は、Shen らが線形エネルギー解析法によって求めた振動流れの発生可能域に比較して、著しく狭い範囲内でのみ成立すること、周囲との熱交換が有る場合（ $Bi \neq 0$ ）、放熱、給熱いずれの場合も、断熱条件よりも振動流は発生し難くなることを見出した。 $As = 3.0$ 、 $Bi = 0$  の場合について、加熱板間温度差を増加させる非定常期間の挙動を数値解析した結果より、昇温過程では臨界 Marangoni 数を超えても振動流は発生せず、温度差が一定になった後に振動流が発生・成長することを示した。

第5章では低プラントル数（ $\text{Pr} = 1.02$ ）域3次元非軸対称振動型 Marangoni 対流を取り上げ、円筒座

標系における3次元非定常対流の解析コードに基づき、振動流への遷移状況、振動パターンの経時変化、定常的振動流の挙動、液柱のアスペクト比の影響、などについて検討した。断熱条件下では、液柱内の軸対称定常流は微小擾乱に対して安定で、自然発生的な3次元非定常流への遷移は生じなかった。表面上に比較的大きな非対称熱交換条件を与えることにより3次元流れを引き起こすことが出来、一旦生じた3次元流れは、境界条件を  $Bi = 0$  に戻した後も成長を続け、非軸対称3次元振動型 Marangoni 対流を生じた。3次元振動型 Marangoni 対流モードは、Marangoni 数やアスペクト比に依存し、 $As = 1.33$ 、 $Ma_r = 3330$  の場合、波数2の擾乱が一定速度で回転するモードとなること、また  $As = 1.6$ 、 $Ma_r = 2220$  の場合、波数1の擾乱が一定速度で回転するモードとなることを示した。また本現象に関し、今後さらに多くの条件下での数値解析を行い、3次元振動型 Marangoni 対流に対する、 $\text{Pr}$  数、アスペクト比、周囲との熱交換速度（ $Bi$  数）、固体板での境界条件あるいは自然対流の共存、など諸因子の影響を明らかにする必要があることがわかった。

第6章では、小型ロケットを用いて行った短時間微小重力環境下でのシリコンオイル液柱内の熱的 Marangoni 対流の実験結果と、軸対称非定常 Marangoni 対流に関する数値解析結果とを比較検討し、高プラントル数流体の振動型 Marangoni 対流の挙動を調べた。その結果、加熱板間温度差が比較的大きい場合（ $\Delta T = 25.4^\circ\text{C}$ （ $Ma = 31,340$ ））でも軸対称 Marangoni 対流が観察された。また加熱板間温度差を  $46^\circ\text{C}$  に昇温させる期間では、対流速度は増大するが、流れは軸対称を保持し、温度差が  $46^\circ\text{C}$  で一定になった直後から、液温および速度の振動が発生し、振幅は増加した。液温および速度の振動周期はいずれも  $0.1\text{Hz}$  であった。実験時に得られた臨界 Marangoni 数は  $Ma = 56,760$  であるが、この値を臨界 Marangoni 数とみなし得るか否かは第4章の理論考察の点から、今後さらに検討を要する。またこの実験で観察された振動モードは、第5章の解析結果得られた流れパターンとの比較から、波数1の回転振動モードであると推察された。

第7章では、濃度差により派生する Marangoni 対流問題を取り上げ、表面張力の異なる液の微小重力下での混合を、混合促進の観点から理論的に考察した。液層の形状、初期体積比、初期表面張力差などの影響を検討し、拡散のみにより混合を進めた場合に比して、濃度差 Marangoni 対流存在下では大幅な混合促進が実現出来る可能性があること、閉じた系での濃度分布は混合の進行とともに減少するため濃度差 Marangoni 対流は時間経過とともにその流れ方向を反転させつつ減衰し、最終的には拡散による混合へと移行すること

を明らかにした。

第8章では本論文を総括するとともに、今後の課題について述べた。

## 論文調査の要旨

光・電子デバイスの超微細化・高機能化に伴い、基板となる単結晶類の品質の飛躍的向上が望まれている。結晶品質は、結晶の熱履歴のみならず、融液内の熱対流パターン、温度分布、不純物濃度分布の時間変動挙動など融液の熱流動の影響を強く受ける。したがって、融液の熱流動を理解することが、高品質、大型半導体単結晶育成装置の設計・改良に必要な不可欠である。融液内の流れは多くの因子が関与する複雑系で、特に結晶品質と関連の強い融液の非定常的流れの発生機構やその効果を理解するには、熱流動の基礎現象に関する系統だった実験的・理論的研究が必要である。多くの単結晶育成炉内の融液は気液界面を持っており、その表面上には大きな温度勾配が存在している。このような系では浮力に基づく自然対流と、表面張力差に基づく流れ（表面張力対流あるいは Marangoni 対流）とが発生する。自然対流に関しては既に体系化が進んでいるが、表面張力対流に関する理解は未だ十分ではない。本研究は実験及び数値解析に基づいて表面張力対流に関する基礎的な検討を行った結果をまとめたものである。

著者はまず、Hot-thermocouple 法と呼ばれる巧妙な加熱・测温手法を用いて、直径3mm、長さ3mm程度の熔融  $\text{NaNO}_3$  の小型液柱内の表面張力対流の実験を行い、加熱板間温度差と対流パターンの関係、液柱内温度分布の測定などを行っている。これらの実験結果を数値解析結果と比較し、両者がよく一致すること、自然対流の効果はわずかであることを確認している。このことから、実験機会の乏しい微小重力環境を用いずとも、地上で表面張力対流の研究を行う実験手段としての微小液柱の積極的利用を推奨している。

著者は次に、熔融  $\text{NaOH}$  の表面張力  $\sigma$  を最大泡圧法によって測定し、 $T^*=725\text{K}$  において極大値を示し、融点 (600K) から  $T^*$  までの温度域では  $\sigma_T \equiv \partial\sigma/\partial T > 0$ 、 $T^*$  以上の温度域では通常流体と同様  $\sigma_T < 0$  となることを確認している。このような特殊な性質を持つ  $\text{NaOH}$  融液の微小液柱に生じる表面張力対流の挙動を、実験及び数値計算によって定量的に解析し、 $T > T^*$  における対流は  $\text{NaNO}_3$  と同様な挙動を示すこと、 $T > T^*$  では、 $\sigma_T > 0$  を反映して  $\text{NaNO}_3$  とは逆方向の流れが生じ、その流速も小さいこと、さらに  $T^*$  周辺の温度域では、液柱内に複数のロールセルを持つ対流が生じることを初めて実証している。

加熱板間温度差を増大すると、液柱内の表面張力対

流が定常軸対称流から振動流に遷移することが知られている。著者はその現象の解析の第一段階として、有限長さの液柱内に生じる軸対称振動流の数値解析を行い、液柱長さと半径の比（アスペクト比： $As$ ）、周囲気体との熱交換の大きさを示すビオ数 ( $Bi$ )、プラントル数 ( $Pr$ ) などが振動流発生の臨界マランゴニ数 ( $Ma_c$ ) に及ぼす影響を明らかにしている。また、加熱板間温度差を経済的に増加させた非定常数値解析から、定常状態における  $Ma_c$  を越えても、昇温期間中には振動流は発生せず、温度差が一定になった後に振動流が発生成長することを見出し、実験的に臨界マランゴニ数を決定する上での問題点を指摘している。

さらに著者は、3次元非軸対称振動への遷移現象について数値解析し、 $Pr=1.02$ 、 $Bi=0$  で界面が変形しない液柱内の表面張力対流の軸対称流から振動流への遷移状況、振動パターンの経時変化、定常的振動流の挙動などに及ぼす液柱の  $As$  の影響を検討している。その結果、液柱内の軸対称表面張力流は標準偏差  $10^{-4}$  程度のランダムな温度擾乱に対して安定であること、大きな擾乱（例：表面上の非対称熱交換条件）を付与することにより3次元流を惹起し得ること、この3次元流は、表面を断熱条件に戻した後も成長を続け非軸対称3次元振動流へと成長すること、3次元振動流の形態は、既往の実験結果と同様に  $Ma$  や  $As$  の値に強く依存し、 $As=1.33$ 、 $Ma=3330$  の場合には周方向の波数2の擾乱が一定速度で回転するモード、 $As=1.6$ 、 $Ma=2220$  の場合には波数1の擾乱が一定速度で回転するモードとなること、などを明らかにしている。

著者はまた、小型ロケットを用いた6分間の微小重力環境下でのシリコンオイル液柱（長さ10mm、直径15mm）内の表面張力対流の実験データと数値解析から、高プラントル数流体の振動型表面張力対流の挙動を調べている。加熱板間温度差  $\Delta T=25.4^\circ\text{C}$  ( $Ma=31340$ ) において軸対称流が観察されること、加熱板間温度差を  $46^\circ\text{C}$  にまで変化させる昇温期間では、対流測度は増大するが流れは軸対称性を保持すること、温度差が  $46^\circ\text{C}$  で一定になった直後から液温および速度の3次元振動が発生すること、を確認している。液温および速度の振動周期はいずれも約  $0.1\text{Hz}$  であり、振動のモードは波数1の回転振動モードであったと推定している。

最後に著者は、濃度差による表面張力対流について、微小重力下での半導体メルトの混合促進に有効利用することを目指して考察している。すなわち、完全相互溶解する2成分系を構成する、表面張力値の異なる2純液が接触した後の非定常濃度差表面張力対流の挙動と成分の混合状態の経時変化を数値解析し、液層の形

状, 初期体積比, 初期表面張力差などの影響を検討している。その結果, 表面張力対流が発生することによって, 拡散のみにより混合を進める場合に比して大幅な混合促進が実現出来ることを明らかにしている。この解析結果は, スペースシャトルを用いて行った, IML-II における「多成分半導体融液のマランゴニ対流による混合促進」実験の基礎理念として応用されている。

以上要するに, 本論文は微小重力環境での流体の挙動や結晶育成に重要な影響を及ぼす, 気液界面上の温度あるいは溶質濃度の分布に基づく表面張力対流について, 定常流に及ぼす諸因子の効果, 定常流から振動流への遷移などの基礎的挙動の解明から微小重力下での混合促進への応用まで, 実験および数値解析に基づいて定量的な検討を行ったもので, 材料プロセス工学, 微小重力下の流体科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と認める。

### 最終試験の結果の要旨

本論文に関して調査委員から, (1) 微小液柱での流速測定法, (2) 地上実験における重力の効果と表面張力対流の効果の分離の可能性, (3) NaOH 系における特殊な表面張力対流パターンの発生機構と表面張力の温度特性および放熱特性との関連, (4) 3次元振動型表面張力対流の発生状況とその結晶品質への影響, (5) 小型ロケットにおける実験法, などについて質問がなされたが, いずれも著者から満足な回答が得られた。

また公聴会においては, 多数の出席者があり, 種々の質問がなされたが, いずれも著者の説明によって質問者の理解が得られた。

以上の結果により著者は試験に合格したものと認めた。

氏名(本籍) 藤本 登(長崎県)  
 学位記番号 総理工博甲第246号  
 学位授与の日附 平成9年3月27日  
 学位論文題目 CVD法による気相成長炭素繊維の生成に関する研究

#### 論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 小山 繁  
 (副査) " " 今石 宣之  
 " " 持田 勲

### 論文内容の要旨

気相成長炭素繊維 (VGCF: Vapor Growth Carbon

Fiber) は, 硫黄や鉄などの触媒を用いて, 高温下での炭化水素類の熱分解反応により気相から直接製造される。この炭素繊維は, PAN やピッチなどの有機材料から製造される従来の炭素繊維 (OPCF: Organic Precursor Carbon Fiber) に比して優れた力学的特性, 高電気伝導性, 高熱伝導性, 易黒鉛化性を有する機能性材料として注目されているが, その生産コストは OPCF に比して10倍以上と高く, 製造炉の大型化によるコストの低減が切望されている。VGCF に関する従来の研究は, VGCF の物性, 鉄や硫黄などの触媒機能, 基板上での VGCF の成長機構については数多くなされているが, 製造炉の寸法や外的操作条件が繊維形状およびその品質に及ぼす影響について詳細に検討した研究は少ない。さらに, VGCF は浮遊する鉄などの金属超微粒子を成長核として生成されると報告されているが, その詳細は十分に解明されたとは言えない。

以上の背景の下に, 本論文は, 触媒として硫黄および鉄系超微粒子を用いて, 高温水素ガス雰囲気中でのベンゼンの熱分解反応により気相中で VGCF を直接製造するプロセスに関して, 外的操作条件と生成物(収率とその形態)の関係および VGCF の生成・成長機構を解明し, VGCF の形態制御と製造炉プロセスの設計指針を得ることを目的とし, 多段加熱方式の小型鉛直管型反応炉を用いて実験を行い, その成果をまとめたものであり, 6章から構成されている。

第1章では, 序論として本研究の背景, 意義および目的について述べるとともに, VGCF に関する従来の研究を総括し, 本研究の必要性を示した。

第2章では, まず, 本研究で用いた多段分割加熱方式の鉛直管型反応実験装置(内径16mm, 最大加熱区間長475mm)の構成と実験方法について説明した。次に, 原料流量, キャリアガス流量, 生成物重量, 温度およびガス組成の測定方法, 電子顕微鏡用の試料作成方法, 固形生成物の元素分析方法について記述した。さらに, 原料として用いるベンゼン, 鉄系超微粒子触媒源として用いるフェロセンおよび硫黄触媒源として用いるチオフェンの組成比, 原料流量, 加熱壁温度などの実験条件について示した。

第3章では, まず, 本実験で得られた固形炭素生成物 (VGCS: Vapor Growth Carbon Solid) の形態を示した。次に, VGCS の収率およびその形態に及ぼす原料組成, 原料流量, キャリアガス流量, 加熱壁温度, 実験時間, 原料供給用ノズル出口温度, 加熱区間長の影響を検討した。そして, 本実験で得られた VGCS は球状, 数珠状, 膜状および繊維状炭素であるが, 実験条件を操作すると選択的に VGCF (直径0.5 $\mu\text{m}$ 以下, 長さ数百 $\mu\text{m}$ 以下)のみが生成されること, VGCF の

直径およびその標準偏差は原料へのフェロセンとチオフェンの添加量により大きな影響を受けること、気相中でのフェロセンモル分率が0.5mol%の場合にVGCFの収率が最大値を取ること、原料供給用ノズル出口温度が400℃の場合にVGCFの収率が最大となることを示した。さらに、フェロセンの熱分解によって生成される鉄系超微粒子の直径(8~18nm)がVGCFの生成において重要な因子であることを考察した。

第4章では、第3章の実験で得られたVGCFをTEMを用いて観察し、その生成・成長機構の解明を試みた。VGCFの成長機構は、遠藤らの基板法で生成されるVGCFと同様に、長さ方向に成長した後、半径方向に成長する2段階成長機構ではあるが、その初期過程(鉄系超微粒子から単層のナノチューブが生成され、それに炭素が軸方向に等間隔に螺旋的に付着し半径方向に成長)は若干異なることを明らかにした。また、鉄系超微粒子からVGCFが生成・成長する理由として、鉄系超微粒子の融点降下とその表面の易炭素析出面の存在およびその表面への炭素の付着に伴う形状の変化を挙げた。さらに、第3章の加熱区間長を変えた実験と反応管内壁面に直径1mmの石英棒を沿わせた実験で得られたVGCFのTEMおよびSEMによる観察結果から、VGCFの半径方向の成長速度FGSrと長さ方向の成長速度FGSxを試算した。そして、FGSrの値はVGCFの直径の増加とともに低下し、VGCFの直径が30~60nmの場合にはFGSrは3~34nm/secであること、およびFGSxは60~300 $\mu$ m/sec程度であることを示した。

第5章では、まず、本反応プロセスとその排ガス成分の経時変化を示し、反応温度にかかわらず滞留時間が長くなるほどベンゼンがより多く消費されること、VGCF、反応管内壁面に析出する膜状炭素およびメタンなどの炭化水素ガス成分の生成量が増加すること、ならびに反応温度が高くなるほど総成分の生成量は減少することを明らかにした。次に、松本らの反応モデルを用いて第3章で行った加熱区間長を変えた実験で得られた各生成物の収率から反応速度定数の算出を試みた。そして、本実験結果より算出された反応速度定数は松本らのそれと大きく異なることを示した。これは、反応炉の形状(加熱面表面積/反応管断面積)が異なること、および反応炉の閉塞のしやすさによるものであることを推察した。

第6章は、本論文の総括である。

## 論文調査の要旨

近年、炭化水素ガスの熱分解によって得られる気相成長炭素繊維(Vapor Growth Carbon Fiber, 以下

VGCFと略す)は、ポリアクリロニトリル、レーヨン、ピッチなどから製造される従来の有機系炭素繊維に比して、優れた力学的・熱的・電気的性質を有する機能材料として注目されている。しかしながら、その製造装置の最適設計指針、プロセスの最適操作条件などは余り明らかにされていない。また、VGCFの物性、鉄や硫黄などの触媒作用、基板法におけるVGCFの成長機構については数多くの研究がなされているが、いまだ不明な点が多い。

本論文は、水素ガス雰囲気中で、触媒(フェロセン及びチオフェン)を含むベンゼンを鉛直管型反応炉内で熱分解させ、VGCFを製造するプロセスに関して実験的研究を行い、VGCFの収率及び形態と反応炉の操作条件との関係、並びにVGCFの生成・成長機構の解明を試みたものであり、以下の成果を得ている。

著者はまず、多段分割加熱方式の鉛直管型反応炉(内径16mm, 最大加熱区間長475mm)を用いて種々の操作条件について実験を行っている。そして、反応炉出口で捕捉された生成炭素の形態を透過型電子顕微鏡で観察し、炭素の収率及び形態に及ぼす原料組成、原料流量、キャリアガス流量、反応炉温度、実験時間、原料供給用ノズル出口温度、加熱区間長の影響を調べている。その結果、(1)操作条件に依存して炭素は球状、数珠状、膜状及び繊維状の形態となり、最適操作条件ではVGCF(直径0.5 $\mu$ m以下、長さ数百 $\mu$ m以下)のみが選択的に生成されること、(2)触媒としてのフェロセン及びチオフェンの添加量によって、VGCFの直径の平均値と標準偏差は大きく異なること、(3)VGCFの収率が最大となる気相中のフェロセンモル分率が存在し、その値は反応炉の大きさによって異なること、(4)原料供給用ノズル出口温度制御はVGCFの収率向上に重要であることなどを見出している。

著者は次に、種々の操作条件下での実験で得られたVGCFを透過型及び走査型電子顕微鏡で詳細に観察し、その構造と生成・成長過程を検討している。そして、VGCFの構造に関して、(1)VGCFは両端が半球状で、その一端にフェロセンの熱分解により生成された鉄系微粒子が存在していること、(2)VGCFの中心部には、面間距離約0.35nmの数層の黒鉛に近い規則構造を有する、内径2~3nmのカーボンナノチューブが存在していること、(3)VGCFの中心部に存在しているカーボンナノチューブの周囲には熱分解炭素が析出していること、(4)操作条件によっては枝分かれ状繊維や複数本のカーボンナノチューブを含む繊維が生成されることを確認している。また、VGCFの生成・成長過程について、(1)まず、フェロセンの熱分解によって粒径8~18nmの鉄系微粒子

が生成され、(2) 次に、その微粒子表面に炭素が析出し、内径 2 ~ 3 nm のカーボンナノチューブが形成され、(3) その後、そのカーボンナノチューブ上に熱分解炭素が直接析出し、VGCF が形成されるとするモデルを提案している。さらに、VGCF の半径方向及び長さ方向の成長速度の算出を行っている。

著者はまた、本反応プロセスにおける排ガス成分の経時変化の測定結果と、実験終了後の固体及び液体状の反応生成物の質量測定結果より、反応炉温度及び滞留時間が炭素、タール成分、ガス成分の生成量に及ぼす影響を明らかにしている。さらに、それらの結果から、従来提案されている一次不可逆反応モデルを用いて反応速度定数の算定を試み、その値が反応炉の形状(加熱面表面積/反応管断面積)に依存することなどの従来の反応モデルの問題点を指摘している。

以上要するに、本論文は VGCF 製造プロセスに関する実験を行い、種々の操作条件が生成される VGCF の収率及び形態に及ぼす影響を明らかにするとともに、VGCF の生成・成長過程の機構及び VGCF の成長速度について有用な知見を得ており、熱工学・反応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られる。

### 最終試験の結果の要旨

本論文に関して調査委員から、(1) 生成炭素の形態、(2) タール成分の定義及び生成機構、(3) VGCF の生成機構と成長速度、(4) 気相中の有機金属触媒濃度と VGCF の収率との関係、(5) 従来的一次不可逆反応モデルと本実験結果との関連などについて質問がなされたが、いずれも著者から満足な回答が得られた。

また、公聴会においては多数の出席者があり、種々の質問がなされたが、著者の説明により質問者の理解が得られた。

以上の結果から、著者は試験に合格したものと認められた。

氏名(本籍) 田川俊夫(佐賀県)  
 学位記番号 総理工博甲第247号  
 学位授与の日附 平成9年3月27日  
 学位論文題目 一様静止磁場による液体金属の自然対流伝熱促進

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 尾添紘之  
 (副査) 〃 〃 藤井丕夫  
 〃 〃 〃 本地弘之

### 論文内容の要旨

本論文では、一様静止磁場による液体金属の自然対流伝熱促進という常識とは相反するテーマを掲げ、まず初めに、低プラントル数流体の数値解析に適する移流項の離散化を行なったのち、磁場下において三次元直接数値解析およびその検証実験により伝熱促進効果を明らかにする一方、壁が電気絶縁されている場合だけでなく、より一般的に壁の電気伝導等がゼロから無限大の任意の場合について、磁場方向も考慮に入れながら熱流動特性に及ぼす影響を調べた。

第一章では、本研究の目的を述べるとともに、磁場下における液体金属の自然対流に関連する既往の研究についてまとめた。

第二章では、鉛直面が加熱・冷却される正方形キャビティ内の自然対流において、移流項の離散化、プラントル数および格子数が、解にどのような影響を及ぼすのかについて、二次元数値解析により比較検討を行なった。格子分割は境界に近くなるほど格子間隔が密となるような不等間隔スタッガード格子を採用し、その格子上で、六種類の移流項の離散化(一次精度風上差分法、Hybrid 法、二次精度中心差分法、Kawamura スキーム、Utopia スキーム、四次精度中心差分法)を行なった。その結果、液体金属のような低プラントル数の流体では、レイリー数の大小に関わらず、比較的多くの格子数で、二次精度以上の高次精度のスキームを用いる必要があることがわかった。Prandtl 数が 1 の場合には、必ずしも高次精度である必要はなく、比較的簡単な Hybrid 法でも、良い結果が得られることがわかった。

第三章では、第二章で得られた数値解析結果をもとに、磁場下における立方体容器内の液体金属自然対流を精度良く解析するために、移流項に不等間隔三次精度風上差分法(Utopia スキーム)を用い、三次元数値解析を行なった。外部磁場の方向については、伝熱促進効果の可能性が示唆されていた Y 方向磁場(加熱面・冷却面に平行でかつ水平な磁場)の場合を主として、検討した。その結果、非磁場下での自然対流は三次元性の強い流れであり、そこへ弱い磁場を印加すると、Lorentz 力により三次元性をもった流れは整流され、二次元的な流れになる。このとき、対流抑制効果よりも整流効果のほうが顕著であるため、熱伝達率が増加する。一方、強い磁場を印加すると、Lorentz 力による整流効果よりも、対流抑制効果が顕著になり、熱伝達率は減少する。つまり、ある弱い磁場強さにおいて、流れの整流はほぼ完了し、それ以上磁場を強くしても主に抑制効果しか働かなくなるということがわかった。Ra=10<sup>5</sup>では、Ha=50の磁場下において、6

パーセントほどの熱伝達率の上昇が見られた。そして磁場の強さの上昇と共に、整流化されるとともに、振動解から定常解へと遷移していった。Ha=1000の強磁場下では、流れ場は二次元的となり、熱伝達率は減少した。Ra=10<sup>6</sup>においては、振動解の振幅は大きく、磁場を強くしていても、振動解であることには変わりなかった。高レイリー数のほうが磁場印加による熱伝達率の上昇率は大きいことが判明し、これまでに行われていた文沢などの実験結果と定性的に一致する結果が得られた。

第四章では、熱伝達特性に及ぼす種々の影響（容器のアスペクト比の影響、加熱条件の影響、磁場方向の影響）について検討した。Y方向に薄い容器の場合には、側壁の影響のため、粘性力支配領域が相対的に大きくなり、そのために磁場を印加しなくても流れ場が整流状態になる。そのために磁場を印加しても熱伝達率の上昇は見られなかった。一様熱流束加熱の場合には、等温加熱の場合と同様に、若干の熱伝達率の上昇が見られた。加熱条件による定性的特性への影響はほとんどないと言える。X方向磁場を印加した場合には、Y方向磁場とは異なり、対流は強く抑制され、同時に振動現象も抑えられることがわかった。

第五章では、第三章での数値解析結果を検証するために、実験流体として液体ガリウムを用い、鉛直側壁をヒーターにより熱流束一定で加熱し、対向する鉛直壁を一定温度で冷却し、立方体容器内における自然対流の磁場印加実験を行なった。その結果、磁場なしでは温度振幅が大きかったが、磁場を印加することにより、その振幅が小さくなった。これは、Lorentz力による流れの整流現象が起こったためと考えられる。また、レイリー数が大きくなるほど、ある弱い磁場強さにおいて、顕著に熱伝達率の上昇が見られることがわかった。この結果は、第三章の数値解析結果と比較して、加熱条件の違いはあるにせよ、ある磁場強度において熱伝達率の上昇がみられるということを実験的に確認することとなった。

第六章では、立方体容器が完全導電壁である場合について、三次元数値解析を行なった。そのとき、磁場の方向、磁場強度の影響を定性的に検討した。第三章では、Y方向磁場を印加しても、対流抑制効果はほとんど起こらないことを述べたが、境界が完全導電壁である場合には、逆にY方向磁場が最も対流抑制に効果的であることがわかった。これは、X方向やZ方向磁場では、磁場の方向に垂直な方向にのみ Lorentz力が働くが、Y方向磁場では、鉛直、水平両方向に Lorentz力が働くためである。どの方向の磁場の場合でも、導電壁であるほうが対流抑制効果は大きい、Y方向磁場では、導電壁であるか否かによって、極端

に対流抑制効果が異なるという結果が得られた。

第七章では、第六章の一般的な場合として、立方体容器壁の電気伝導率がゼロから無限大の場合まで調べ、壁の電気伝導率が対流抑制に及ぼす影響を三次元数値解析により検討した。その結果、壁の電気伝導率が小さい場合には、Y方向磁場は、X方向（あるいはZ方向）磁場と比較して、ずっと小さい対流抑制効果しか有しないことがわかった。それは、電場と誘導起電力が互いに打ち消し合っているためである。しかし、壁の電気伝導率が大きくなるにしたがって、Y方向磁場においても、抑制効果が発揮され、磁場の方向による抑制効果の違いは無くなっていった。また、X方向（あるいはZ方向）磁場では、壁の電気伝導率が無限大の際には、流体内に生じる誘導電場がほとんどゼロになり、第六章の結果と一致することを確認した。

第八章では、第二章から第七章までの研究により得られた知見をもとに、その総括を行なった。

## 論文調査の要旨

液体金属やプラズマのような導電性流体が磁場下において流動すれば流体内に電場を発生させ、ローレンツ力が作用し、流体の流動自身を変えることはよく知られている。これは流体が自然対流下で流動していても同様である。さて、通常、ローレンツ力は流体の流動を抑制する方向に作用するものとして知られているが、本研究ではこれが、全体として促進に作用する場合もあることを取り上げたものである。

まず著者は、鉛直面が加熱、冷却される正方形断面容器内の自然対流を例として、移流項の離散化の方法および格子数が解におよぼす影響について、二次元数値解析により比較検討を行っている。不等間隔スタッガード格子を用い一次精度風上差分法、Hybrid法、二次精度中心差分法、Kawamura法、Utopia法、四次精度中心差分法による差分式を導き、数値解析している。その結果、液体金属のような低プラントル数の流体では、レイリー数の大小に関わらず、二次精度以上の差分近似式を用いる必要があるがプラントル数(Pr)が1の場合には、必ずしも高次精度である必要はなく、比較的簡単なHybrid法で、良い結果が得られることを示している。

次に著者は、移流項に不等間隔三次精度風上差分法(Utopia法)を用い、一様で静止した磁場下における立方体容器内の液体金属の自然対流の三次元数値解析を行なっている。外部磁場の方向は、伝熱促進の可能性のあるY方向磁場(加熱面・冷却面に平行でかつ水平な磁場)の場合を取り上げている。レイリー数(Ra)が10<sup>5</sup>、Pr=0.025で、磁場の無い時の自然対流は三次元性の強い流れであるが、そこへハルトマン数

(Ha) が100以下程度の磁場を印加すると、ローレンツ力により流れは二次元的な流れに整流され、熱伝達率が增加するが、 $Ha=100$  以上程度の強い磁場を印加すると、熱伝達率は減少することを見出ししている。また、熱伝達の促進の程度は、 $Ra=10^5$  では  $Ha=50$  の磁場下において6%、 $Ra=10^6$  では  $Ha=100$  で9%程度であることを示している。さらに、 $Ra=10^6$  では平均ヌセルト数の10%程度の大きな振巾を持つ振動解となり、磁場を  $Ha=1000$  まで強くしていても、振動解であることには変わりはなく、高レイリー数のほうが磁場印加による熱伝達率の上昇率は大きく、文沢の実験結果と定性的に一致することを見出ししている。著者はこのような伝熱促進が発生する原因について、電場分布を用いて説明できることを示し、また流れの整流化も説明できることを示している。

次に著者は、容器のアスペクト比の影響、加熱条件の影響、磁場方向の影響について検討している。Y方向厚さが高さの2倍のとき、平均ヌセルト数は  $Ra=10^5$  では約5%増加したがY方向に薄い容器の場合には、磁場を印加しても熱伝達率の上昇は見られないことを示している。一様熱流束加熱の場合には、等温加熱の場合と同様に、若干の熱伝達率の上昇が見られることを示している。X方向磁場（加熱面・冷却面に垂直で水平な磁場）を印加した場合には、Y方向磁場とは異なり、対流は強く抑制され、同時に振動現象も抑えられることを明らかにしている。

次に著者は、鉛直側壁を一様熱流束で加熱し、対向する鉛直壁を一定温度で冷却した内寸64mmの立方体容器内に液体ガリウムを満たし、自然対流の磁場印加実験を行なっている。その結果、磁場なしでは温度振動が観測されるが、磁場を印加することにより、その振幅が小さくなることを見出ししている。また、 $Ha=100$  近くの磁場強さにおいて、熱伝達率が5%程度上昇することを見出し、ある磁場強度において熱伝達率の上昇がみられることを実証している。

次に著者は、立方体容器壁が完全導電壁である場合を想定しオームの法則中の電場の項を無視したモデルを取り上げ、この条件の下で磁場印加自然対流の三次元数値解析を行なっている。この時Y方向磁場が最も強い対流抑制を示すという結果を得ている。これは、Y方向磁場では、鉛直、水平両方向の流れにローレンツ力が働くためであり、また、磁場の方向によらず、導電壁であるほうが絶縁壁に比べて対流抑制効果が大きいことを見出ししている。

次に著者は、立方体容器壁の電気伝導率がゼロから無限大を含む一般的な場合について、三次元数値解析により検討している。その結果、壁の電気伝導率が小さい場合には、Y方向磁場は、X方向（あるいはZ方

向）磁場と比較して、ずっと小さい対流抑制効果を示し、この原因としては、電場と誘導起電力が互いに打ち消し合っているためであることを明らかにしている。一方、壁の電気伝導率が大きくなるにしたがって、Y方向磁場においても、抑制効果が顕著になり、磁場の方向による抑制効果の違いは小さくなることを示している。

以上のように、著者は、一様で静止した磁場下における液体金属の自然対流について、高精度の非定常三次元数値解析および実験を行い、伝熱促進や整流作用が生じる機構を明らかにしている。また容器側壁の電気伝導率の影響についても一般的に取り扱うことに成功しており、熱エネルギーシステム工学上寄与するところが大きく、博士（工学）の学位論文に値するものと認める。

### 最終試験の結果の要旨

本論文に関して調査委員から、(1) 平均熱伝達率の算出方法、(2) 磁場印加と温度差印加時刻の違いに基づくヒステリシスの有無、(3) 乱流の発現の有無、(4) 磁場印加による伝熱促進に対する温度差の影響、(5) 数値解析に対する格子巾、時間刻み巾の影響、などについて質問がなされたが、いずれも著者から満足な回答が得られた。

また公聴会においては、多数の出席者があり、種々の質問がなされたが、いずれも著者の説明によって質問者の理解が得られた。

以上の結果により著者は試験に合格したものと認めた。

氏名(本籍) 符 森 林 (中国)  
 学位記番号 総理工博甲第248号  
 学位授与の日附 平成9年3月27日  
 学位論文題目 Growth and Characterization of  
 Single Crystals of Bi-based Ox-  
 ides by A Floating Zone Method  
 論文調査委員

(主 査) 九州大学 教授 尾 添 紘 之  
 (副 査) 〃 〃 今 石 宣 之  
 〃 〃 〃 森 永 健 次  
 〃 〃 〃 大 城 桂 作

### 論文内容の要旨

非線形光学材料は情報の大量高速伝達、増巾、記録媒体として益々その重要性を囑望されているが、その特性を飛躍的に増加させるためには、単結晶にして、光や電気の伝達に際しての散乱を最小限にしていく必

要がある。本研究では原料を常温で混合成形し、容器を用いず原料を直接、赤外線や CO<sub>2</sub> レーザーによって加熱融解し、Bi<sub>12</sub>XO<sub>20</sub> (X=Si, Ge, Ti), Bi<sub>2</sub>TeO<sub>5</sub>, Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 単結晶の棒や単結晶ファイバーを作製した。本研究では最適な成長法を探索し、各種成長条件を計測した。この方法はチョクラルスキー法、ブリッジマン法等の結晶成長法と比較し以下の利点がある。

(1) 坩堝は使わないで原料を常温で混合成形するので不特定不純物の混入が避けられる。(2) チョクラルスキー法の約10倍の高速成長のため工業化に適している。(3) 結晶成長速度を増加すると、成長した結晶の直径変動は大きく減少できる。(4) 単結晶ファイバーを容易に作製できる。(5) 融液部の長さを短くし結晶成長を速くすることでチョクラルスキー法等による単結晶成長が特に困難である Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub> (BTO), Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 等分解性融解化合物の単結晶を容易に作製できる。

本論文は全体16章で構成される。

第1章は序論であり、これまでの結晶成長方法、ピスマスに基いた酸化物の特性と本研究の背景と意義を概略的に述べた。

第2章では本研究に用いた結晶成長設備と結晶評価方法を述べた。また原料棒の準備過程を詳細に述べた。

第3章では、Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> (BSO) の単結晶棒の成長方法について詳述した。直径が1.1mmから5.1mmまで長さが15mmから93mmまでの単結晶棒を成長させた。これは単結晶棒のX線回折パターンから体心立方なガンマ構造であることが分かった。FT-IR 赤外線分光分析の結果、上記成長された単結晶棒は良いスペクトルを持っている。重要な知見は以下の通りである。(1) 安定な浮遊帯域成長を行う際の融液部の長さは結晶の直径に依存する。(2) 直径が小さい単結晶棒については、主要な結晶欠陥が結晶の透明度を低くするから、成長速度はある臨界透明速度より小さくする必要がある。(3) 直径が大きい単結晶棒(直径が3mm以上)については、熱応力に誘発されて結晶中にひびが入ることも加わるので、成長速度は臨界透明速度と限界ひび速度の両方より小さくする必要がある。(4) 熱伝導率の大きい種晶(例えば Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶)を使用すれば、直径が3mmより大きい単結晶棒成長において、上記臨界透明速度と臨界ひび速度は劇的に増加する。(5) 浮遊帯域法の安定性について、引き下げ成長方法が引き上げ方法より安定である。これは BSO 化合物の密度が大きく、また表面張力が小さいためである。(6) 直径が均一な成長された単結晶棒を原料棒として使用すれば、次に作製された単結晶棒の直径は変動が大きく減少した。

第4章では、Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> 原料棒合成中の固相反応と

相変化を詳細に調べ、簡単な固相反応モデルを提案した。その固相反応モデルを基にして多段焼成過程を考案した。この焼成過程を利用して、高い品質原料棒を使えば、より優れた性能の BSO 単結晶の成長を期待できる。

第5章では Bi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub> と Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub> 原料棒合成中の固相反応特性を調べ、Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> 原料棒と比較して、それぞれの  $\gamma$ -相で例えば50%の濃度のものを作るためには、焼成温度を BSO-491°C, BGO-608°C, BTO-647°C と増やす必要があることが判った。

第6章では準安定相  $\delta$ -Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> の特性を調べた。 $\delta$ -Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> は面心立方構造であった。相変化  $\delta$ -Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub>  $\rightarrow$   $\gamma$ -Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> は不可逆及び6%以上の体収縮が見い出された。製作した結晶が割れないためには、この準安定相  $\delta$ -Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> 結晶の発生を絶対に避ける必要がある。

第7章では準安定相  $\delta$ -Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> と安定相  $\gamma$ -Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> の結晶化特性を調べ、それぞれの結晶条件が融液温度と冷却速度に依存することを見出した。一般に、高い融液温度と大きい冷却速度の時には  $\delta$ -Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> が融液から直接に結晶する。逆に低い融液温度と小さい冷却速度の時には  $\gamma$ -Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> が融液から直接に結晶する。安定相  $\gamma$ -Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> が直接、融液から結晶する為には、融液温度が935°C以下且つ冷却速度が30°C/s以下を必要とする。

第8章では Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> の白金坩堝内での分解及び分解相の変化特性を調べた。融液を冷却して  $\delta$ -Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> が析出した後、0.3°C/min以下で冷却すれば、 $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> (B<sub>0</sub>), SiO<sub>2</sub> に全部が分解し、0.3°C/minから30°C/minで冷却すれば、さらに  $\beta$ -Bi<sub>54</sub>SiO<sub>83</sub>, Bi<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>11</sub> (B<sub>x</sub>) にも分解し、30°C/minから100°C/minで冷却すれば、 $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\beta$ 相, B<sub>x</sub>相に分解した。このような分解の原因は液相分離とシリカの濃厚な融液が白金坩堝表面に強く化学吸着するためである。

第9章では赤外線加熱浮遊帯域法により作製した BSO 単結晶の結晶方位と成長条件の関係を調べ、白金線から結晶した単結晶の結晶方位は成長速度に依存し、また BSO 単結晶から結晶した単結晶の結晶方位は成長速度により変動することを見出した。また結晶した単結晶棒の断面形状は結晶方位に依存した。

第10章では各種加熱方法の BSO 結晶成長に対する影響を調べ、加熱方法により臨界結晶成長速度が大きく増加できる方法を提案した。即ち、レーザー光源、シャッター、赤外線ヒーターとサファイア種結晶を組み合わせるにより、BSOの臨界結晶成長速度は3倍以上に増加した。またその結果、成長した結晶の直径変動は大きく減少した。

第11章ではレーザー光源と赤外光源加熱を併用した浮遊帯域法によって  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  (BTO) 単結晶を化学量論的融液から恐らく初めて作製した。作製した BTO 結晶は体心立方なガンマ構造である。各種成長条件と挿入化合物の存在関係を詳細に調べた。また BTO 結晶の格子定数と  $\text{TiO}_2$  成分濃度の間の関係性を示した。

第12章では改善した浮遊帯域法によって 0.18~5.2mm 直径で 35~318mm 長さの  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  (BGO) 単結晶を作製した。作製した BGO 結晶は体心立方なガンマ構造であった。各種成長条件と性能及び格子定数の関係を詳細に調べた。例えば非化学量論的融液から BGO 単結晶育成時成長速度を 8.8mm/h と 1.0mm/h の両方で試み、後者では挿入化合物はほとんど出現しなくなった。

第13章では改善した浮遊帯域法によって  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  単結晶棒及びファイバーを作製した。作製した  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  結晶は斜方晶系の構造であった。また、 $\text{TeO}_2$  の蒸発に対処するために、原料棒中の  $\text{TeO}_2$  濃度に依存した適切な焼成温度、融液長、成長速度を求めた。その結果、化学量論的融液から  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  単結晶を恐らく初めて作製した。

第14章では改善した浮遊帯域法によって強誘電体  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  単結晶を作製した。作製した  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  結晶は斜方晶系の構造であった。また  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  の蒸発に対処するために、原料棒中の  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  濃度に依存した適切な焼成温度、融液長、成長速度を求めた。これにより、化学量論的融液から  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  単結晶を恐らく初めて作製した。

第15章では浮遊帯域法によって BSO 単結晶成長中の融液の流動パターンと温度分布を数値計算した。マランゴニ数10以上でマランゴニ対流が発現した。しかし、レイリー数50000以上では自然対流が卓越した。マランゴニ数が約1000以上で計算された流れは不安定となった。

第16章では本研究を総括し結論を述べた。

## 論文調査の要旨

情報の大量・高速伝達、記録等を光学的に行なうための媒体として、現在、種々の光学材料が開発されつつあるが、その特性を飛躍的に向上させるために、光学材料の単結晶化を行ない、光の伝達に際しての散乱を最小限にしていくことが試みられている。本研究ではそのような光学材料の一つとしてのビスマス (Bi) に基づいた種々の酸化物  $\text{Bi}_{12}\text{XO}_{20}$  ( $\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$ ) 等の単結晶の棒やファイバーを浮遊帯域法により成長させることに成功している。

まず著者は、 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  (以下 BSO) の単結晶棒の成

長方法を工夫している。原料棒は  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  を 6 モルと  $\text{SiO}_2$  を 1 モルの割合で混合、成型し、高温焼成したものを、光源としては赤外線ランプを用い、原料棒は 8~18rpm、単結晶棒は 18rpm で回転させている。Bi 系酸化物は融液の密度が大きく、表面張力が小さいため、通常の引き上げ法によっては成長困難であるが、引き下げ法により、安定成長できることを見出ししている。また成長させる単結晶棒の直径に応じて最適の融液部長さがあることを見出ししている。次に、成長速度によっては単結晶棒が不透明になったり、ひび割れすることを明らかにし、これらの欠陥が生じない条件を単結晶棒の直径の関数として求め、臨界透明成長速度曲線、臨界ひび割れ成長速度曲線として表している。さらに、直径 3 mm 以上の単結晶棒については、熱伝導率の大きい  $\text{Al}_2\text{O}_3$  単結晶を種晶として用いることにより 10mm/h という大きな臨界成長速度が得られることを明らかにしている。また、単結晶棒の成長に伴う直径変動を小さくするためには、原料棒として単結晶棒そのものを用いることにより、1.8~2.2mm 直径の棒の変動域を 0.9~1.2%/cm にすることができるが、その際には臨界ひび割れ成長速度が大きく減少してしまうことも指摘している。さらには単結晶棒は体心立方な  $\gamma$  構造であり、 $1600\text{cm}^{-1}$  以上の波数域で 60% 以上の透過率を持つことも見出ししている。このようにして、著者は直径 1.1mm から 5.1mm まで、長さが 15mm から 93mm までの種々の単結晶棒を安定に成長させることに成功している。

次に著者は、原料棒の焼成過程と相変態について、詳細に検討している。まず、原料棒の焼成温度と時間に依存して、目的とする  $\gamma$ -BSO 相の割合が大きく変化することを見出し、単一の温度、時間の組み合わせでなく、多段の焼成法を創案している。6段焼成法によって 618℃ 以下で反応速度をほぼ 0.051/h 以下にでき、その結果、 $\gamma$  相が 97% にも達し、かつひびがなく、引張り強さも大きい原料棒の焼成法を見出ししている。さらに同様の検討を  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  (以下 BGO)、 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  (以下 BTO) 原料棒についても行い、 $\gamma$  相を増やすには BSO、BGO、BTO の順に焼成温度を高くする必要のあることを示している。

次に著者は、BSO の加熱-冷却過程において生成する準安定相  $\delta$  相 (面心立方構造) から  $\gamma$  相への相変態について検討し、この変態が不可逆であり、かつ、6~7% の体積収縮を伴うため、ひび割れや崩壊の原因となりうることを見出ししている。

次に著者は、BSO 融液の冷却に際して発生する  $\delta$  相と  $\gamma$  相について検討している。その結果、融液温度が 953℃ 以上、あるいは冷却速度が 500℃/s 以上ではほとんど  $\delta$  相が析出し、目的とする  $\gamma$  相を得るた

めには、融液温度を935℃以下に保ち、かつ、冷却速度を30℃/s以下に保つ必要のあることを見い出している。

次に著者は、BSO単結晶の結晶方位と成長条件の関係を調べ、白金線を種として成長させた単結晶の方位は成長速度に依存することを明らかにしている。著者は、加熱方法について種々工夫を行い、レーザー光源2台、シャッター、赤外線ランプとシャッター、サファイア種結晶を使うことにより、BSOの臨界成長速度を3倍以上に増加させている。さらに著者は、浮遊帯域法における融液部のマランゴニ対流と自然対流の共存対流について三次元数値解析を行っている。

このようにして著者は、これらの成果に基づいて改善された浮遊帯域結晶成長法を用いることにより、BTO, BGO,  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$ ,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の各単結晶棒を成長させることに初めて成功している。

以上要するに、著者は、レーザー光と赤外光を利用した浮遊帯域法により、ビスマスに基づいた各種酸化物の単結晶棒を安定に成長させる条件を明らかにし、得られた単結晶棒の結晶学的特徴と光学特性を解析したものであり、材料工学、熱エネルギーシステム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。

### 最終試験の結果の要旨

本論文に関して調査委員から、(1)単結晶棒内の温度分布の測定法、(2) $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 原料棒焼成時の $\delta$ 相と $\gamma$ 相生成の原因、(3)原料棒焼成のために多段加熱過程を創案した理由、(4) $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 単結晶棒中の成長縞発生理由、(5)単結晶ファイバーの結晶方位制御の必要性等について、質問がなされたが、いずれも著者から満足な回答が得られた。

また公聴会においては、多数の出席者があり、種々の質問がなされたが、いずれも著者の説明によって質問者の理解が得られた。

以上の結果により著者は試験に合格したものと認めた。

氏名(本籍) 田之上 健一郎(鹿児島県)  
学位記番号 総理工博甲第249号  
学位授与の日附 平成9年3月27日  
学位論文題目 水平コールドウォール型CVD装置内の熱流動に関する研究

#### 論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 今石 宣之  
(副査) " " 藤井 丕夫  
" " " 清水 昭比古  
" " 助教授 佐藤 恒之

### 論文内容の要旨

CVD(化学気相蒸着法)は半導体製造プロセスの主要な要素技術のひとつであり、様々な装置形式が存在する。水平コールドウォール型CVD装置は、気相内での過度な反応の進行を抑制し、基板のみへの固体析出を目的として、矩形流路底部の一部(サセプター)のみを高温に加熱して成膜させる形式の反応器である。そのため装置内における不均一な温度分布の形成が不可避となり、その結果複雑な共存対流場が形成される。このような共存対流は、気相内各所における反応の進行や物質拡散速度などに影響を及ぼし、ひいては基板面上の成膜速度などの不均一性を引き起こす原因となるため、その発生条件等を定量的に理解し、合理的な装置設計や操作条件の最適化を行うことが極めて重要となる。一方、微小重力環境が近年より身近なものとなり、半導体や金属、超伝導材料などの材料プロセスに変革をもたらす可能性が指摘されている。しかし、CVDのようなガス流れ系において重力の影響を定量的に解析した例は少なく、落下塔などにおいて得られる短時間微小重力環境内の共存対流の遷移過程などもほとんど明らかにされていない。一方、コールドウォール装置のように炉内に大きな温度勾配が存在する場合には一般に、高(あるいは重)分子の原料が低温側へ拡散する現象、いわゆる熱拡散現象が生じる。したがって、共存対流場における熱拡散現象を定量的に把握することはCVD装置設計にとって重要である。

以上、本論文は水平コールドウォール法CVD装置内の地上重力場における共存対流機構や熱拡散現象、更に重力変化にともなう共存対流機構の遷移過程について、詳細に検討することを目的とし、実験および理論解析をおこない、その成果をまとめたものであり、8章から構成されている。

第1章では、序論として本研究の背景、意義および目的について述べるとともに、矩形流路底部の一部を加熱した水平コールドウォール法CVD装置内で生じる移動現象について従来の研究を総括し、本研究の必要性を示した。

第2章では、水平矩形流路内で生じる共存対流に及ぼすガス種、基板温度、ガス流量、装置寸法の影響を、流れの可視化実験によって検討した。ヘリウム(He)流では、絶対不安定条件により両側壁近傍に一對の縦渦が発生するものの、流路中心部領域の流れは2次元流とみなしうること、低流速時には高温基板の前・後縁近傍に一對の横渦が発生する事等を確認した。一方、窒素( $\text{N}_2$ )流では、縦渦を主体とする3次元流が形成され、特に高Gr、低Re領域では縦・横渦が共存し、

非定常流化することがわかった。横および縦渦並びにこれらの共存流の発生は、装置高さを代表長さとする Re-Gr 線図上で分類可能なことを明らかにした。

第3章では2次元モデルにもとづく数値解析を行い、第2章実験結果との比較によりその適用範囲を明らかにした。Boussinesq 近似を仮定したモデルと物性値の温度依存性を全て考慮したモデルとの比較をおこない、高温基板と低温面間の温度差が100℃以下ならば、いずれのモデルにおいても流路内の流れパターンに大きな差異が見られないが、基板表面での伝熱速度を予測する場合、Boussinesq モデルの方が10%程度大きな値を予測することを明らかにした。2次元モデルにより、He 流に関しては、低流速の横渦が発生する場合を含め、実験結果を良好に再現される事を示した。一方、窒素 ( $N_2$ ) 流の場合、2次元モデルは非現実的な定常の横渦の発生を予測し、3次元解析の必要性が確認された。

第4章では3次元定常数値解析を行い、低 Gr 域の He 流に対して、横渦の発生条件、位置、大きさ等実験結果を極めて良好に再現できることがわかった。高温基板が流路中心におかれた場合、基板前・後縁部に発生する横渦および側壁の近傍に発生する縦渦は連続的なフレーム構造を成した渦管であることがわかった。一方、高温基板が流路に対して左右非対称に配置された場合、基板前縁に生じる横渦と側壁の縦渦とが結合することによってつくられる渦管と、側壁の縦渦と後縁の横渦とがつくる2種類の渦管により装置内全体の共存対流場が形成されていることがわかった。

第5章では Benard 対流が生じる高 Gr 域の  $N_2$  流に関する3次元定常解析を行い、計算結果が高流速域での縦渦列の形成過程、即ち発生するロールの位置、個数、形状等、実験結果を良好に表現することを確認した。さらに、アスペクト比 (=装置流路幅/流路高さ) が小さくなるほど上流側で縦渦列が流路幅全域に生じること、流速が大きくなると形成される縦渦の個数は減少すること、Gr が大きくなると縦渦列の成長速度は速くなりより上流側で完成されること、高 Gr 下でアスペクト比が大きい流路の場合流路中心付近で Benard 対流が同時に形成することなどを明らかにした。

第6章では急激な重力変化に対応した水平矩形流路内の共存対流の遷移過程を明らかにする目的で、落下塔を利用した可視化実験を行うとともに数値解析により理論的考察を試みた。微小重力環境における2次元および3次元非定常数値解析を行い、He 流、 $N_2$  流何れの場合も  $\mu G$  下では自然対流が消滅するため、単純な流れになるが、熱伝導度によって G 変化に対する共存対流の遷移過程が異なることを示した。He 流

の場合、0.1G で渦は消滅し、落下後わずか0.2秒で  $\mu G$  下の新たな定常流が形成されるものの、 $N_2$  流の場合、重力レベルの低下と共に自然対流は弱まるが、0.1G でも尚消滅せず、完全な渦なし流動パターンが形成されるのに約0.6秒程度を要することがわかった。計算結果は実験結果を良好に表現した。

第7章では共存対流場での熱拡散現象を把握する目的で、実験ならびに数値解析による検討を行った。熱的に安全な六フッ化硫黄を用いて、He-SF<sub>6</sub> および  $N_2$ -SF<sub>6</sub> 系について濃度分布の測定実験を行った。分子量比の大きい He 系では  $N_2$  系に比べ約8倍もの熱拡散分離の起こり得ることを明らかにした。Lenard-Jones ポテンシャルを適用し、入口組成を考慮して推算した熱拡散ファクターを用いた He 系に対する数値解析結果は実験結果を定量的に表現可能なことを示した。一方、 $N_2$  系については実測値より大きな分離度を示した。また、He-SF<sub>6</sub> 系の場合、加熱区間において熱拡散分離によって密度勾配が大きくなり、Benard 対流が発生することを明らかにした。さらに、重力加速度をパラメータとする2次元数値実験を行い、無重力環境では He ならびに  $N_2$  系のいずれにおいても自然対流に起因する循環流が消滅し、滑らかな流れ様式に移行することにより、熱拡散効果も若干強まることを明らかにした。

第8章は、本論文の総括である。

## 論文調査の要旨

CVD (化学気相蒸着法) は半導体製造プロセスなど先端産業における薄膜製造のための主要な要素技術のひとつであり、様々な装置形式が存在する。水平コールドウォール法 CVD 装置は、気相内での過剰な反応の進行を抑制し、基板のみへの固体析出を目的として、矩形流路底部の一部を高温に加熱しその場所に置いた基板上に成膜させる形式の反応器である。そのため装置内の温度分布は不均一となり、複雑な共存対流場が形成され、気相内各所における反応や拡散の速度に影響を及ぼし、基板面上の成膜速度や膜組成の不均一性が生じる可能性がある。そこで、水平コールドウォール型 CVD 装置内の流れ場、温度場、拡散・反応の状況等を定量的に理解することが、CVD 反応工学の確立のために極めて重要である。

本研究では、まず底面の一部を局所加熱してコールドウォール型 CVD 装置を膜凝した水平矩形流路内に生じる共存対流の可視化実験を行い、ガス種、基板温度、ガス流量、装置寸法などが流れに及ぼす影響を検討している。実験条件は、加熱板と上面壁との温度差 200~600K 程度、流路高さ 1~2 cm、流路幅 5~18cm、レイノズル数 (Re) 2~150程度の範囲である。

ヘリウム (He) 流ではグラスホフ数 (Gr) が10~1000程度となり, 両側壁近傍に一对の縦渦が発生するものの, 流路中心部領域の流れは2次元流とみなしうること, 低流速時には高温基板の前, 後縁近傍に一对の横渦が発生すること, などを確認している. 一方, Gr=3000~50000 となる窒素 (N<sub>2</sub>) 流では, 縦渦を主体とする3次元流が形成され, 特に高 Gr・低 Re 領域では縦渦と横渦が共存し, 場合によっては非定常流化することを観察している. これらの横渦, 縦渦および両者の共存流の発生条件は Re-Gr 線図上で一般的に表現できることを明らかにしている.

この実験結果を定量的に検討するために著者はまず, 2次元モデルに基づく数値解析と流路中心軸に沿った断面内での可視化結果の比較を行っている. Gr の値の小さい He 流に関しては, 低流速下での横渦の発生限界および発生状況ともに, 2次元モデルの結果と実験結果との一致は良好であったが, Gr の値が 10<sup>4</sup> のオーダーに達する N<sub>2</sub> 流の場合, 2次元モデルは非現実的な解を与えることを認めている. そこで著者は, 独自に開発した3次元定常熱流動の数値解析コードを与える, 低 Gr 域の He 流における横渦, 基板と側壁の間に生じる縦渦, 高 Gr となる N<sub>2</sub> 流の高 Re 域での縦渦例, などの発生位置, 個数, 形状などが実験結果と良好に一致することから解析コードの健全性を確認している.

続いて著者は, さらに広範な条件下での計算結果から, 高 Gr 域での縦渦列発生機構に関する考察を試み, アスペクト比 (As=装置流路幅/流路高さ) が小さい場合には側壁近傍で発生した縦渦が隣接する流体層を刺激して渦を生じさせる機構によって, 徐々に流路中心に向かって伝播し渦数を増すことを示している. しかし, As が大きな流路中心付近での縦渦発生にはこの伝播機構は関与しない場合もあることを見い出している. しかし, 縦渦発生位置を推定する一般則の導出は今後の課題として残されている.

著者はまた, 重力加速度の値や方向が共存流に及ぼす効果について数値解析をもとに検討している. 地上の重力加速度を 1G とするとき, 0G や -1G (流路の上面から加熱) 下での定常流の解析結果から, 0G 下では流れが極めて単純化するが, -1G 下では横渦や縦渦が存続し, 微小重力環境での流れを地上での上壁加熱という配置で近似することは不可能であることを明確に示している.

また, 短時間微小重力実験で遭遇する 1G から  $\mu$ G への急激な重力変化時の水平矩形流路内の共存対流の過度応答の数値解析と, 落下塔 ( $\mu$ G 継続時間約4.5秒:自由落下距離約100m) を用いた実験結果との比較検討を行い, He 流, N<sub>2</sub> 流何れの場合も  $\mu$ G 下では

自然対流は消滅するが, ガス種 (Gr 数) によって過渡特性が若干異なることを示している.

著者はさらに, CVD 装置などでは混合気体中の成分の分子量に大きな差があることを考慮し, 大きな温度勾配がある流路内での, 共存対流場と熱拡散現象との関係を実験ならびに数値解析によって検討し, CVD 装置内の物質移動速度や反応の予測には熱拡散を考慮することが必要不可欠なことを明らかにしている.

以上要するに, 著者は, 水平コールドウォール型 CVD 装置内の強制対流と自然対流および熱拡散現象間の相互作用について, 共存対流現象の発生限界, 共存対流が熱・物質移動に及ぼす効果などについて定量的な考察を行っており, 熱工学, 反応工学に寄与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.

#### 最終試験の結果の要旨

本論文に関して調査委員から, (1) 底面加熱時と上面加熱時の流動状況の差, (2) 熱泳動, 熱拡散に関する基礎方程式の特徴と各因子の影響, (3) 数値解析コードの特徴とその信頼性, (4) 3次元数値解析時の格子設定の最適化, (5) 落下塔における重力変動と熱流動の過渡特性, などについて質問がなされたが, いずれも著者から満足な回答が得られた.

また公聴会においては, 多数の出席者があり, 種々の質問がなされたが, 著者の回答はいずれも明快で, 質問者の理解が得られた.

以上の結果により著者は試験に合格したものと認めた.

氏名 (本籍) 山元規靖 (長崎県)

学位記番号 総理工博甲第250号

学位授与の日附 平成9年3月27日

学位論文題目 超並列計算機 AMP による並列画像処理に関する研究

#### 論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 雨宮真人

(副査) 〃 〃 安浦寛人

〃 〃 長谷川隆三

〃 〃 今石宣之

#### 論文内容の要旨

高度な視覚能力を計算機で実現する場合, 膨大な画像データを高速に処理する強力な計算機が必要であり, 特にリアルタイムの視覚能力を実現するためには, 高速な並列計算機と並列処理技術が要求される. また, 画像理解システムは, 多種多様なアルゴリズムを含む

ものとなっており、高速な画像処理及び理解の実現のためには、柔軟で高性能な並列計算機と複雑な並列処理を簡潔に記述できるプログラミング言語が必要である。

現在、数十プロセッサ程度の並列計算機は既に実用化されているが、百プロセッサ以上の規模では実用的でかつ十分な性能が得られている計算機はない。また、現在まで研究が進んでいる並列画像処理モデルとしては、低レベルの画像処理におけるデータ並列のモデルであり、画像処理用並列計算機としては、すべてのプロセッサで同一の命令を実行する SIMD (Single Instruction Stream Multiple Data Stream) 方式、または、すべてのプロセッサで同一のプログラムを実行する SPMD (Single Program Multiple Data Stream) 方式をとっているものが多い。中レベル以上の画像処理では、異なるプロセッサで異なる命令を実行する MIMD (Multiple Instruction Stream Multiple Data Stream) 方式が有効であると考えられるため、柔軟で高性能な並列画像処理のためには、SIMD 型の処理も効率的に実行できる MIMD 方式の計算機システムを開発する必要がある。

超並列計算機においては、遠隔メモリ参照や遠隔手続き呼び出しが頻繁に発生する。プロセッサが通信のリクエストを発行してからその結果を受理するまでの時間をレイテンシと呼ぶ。一般にプロセッサ内の処理に比べ、プロセッサ間通信の速度は非常に遅く、遠隔メモリ参照等に伴う大きなレイテンシが深刻な問題となる。レイテンシ問題の解決法として、プロセッサがレイテンシの間に他の実行可能な処理に切替えて処理を継続することによりレイテンシを隠蔽しプロセッサの稼働率の低下を防ぐ方法がある。この方式では、処理の切替え (コンテキストスイッチ) を低コストで行うプロセッサを開発する必要がある。データ駆動型の計算機は、コンテキストスイッチをハードウェアにより高速に実行することができる。また、プログラムに内在する並列性を実行時に自動的に抽出できる等の並列処理に適した性質を持つ。また、画像処理においては、画素レベルの高い並列性が期待できるため、データ駆動計算機の問題点である逐次処理の効率低下も画素に対する並列処理により隠蔽される。

並列画像処理記述言語としては、従来の手続き型言語からの移行を考慮して、C 言語や FORTRAN にデータ並列のための構文を追加した拡張言語が多く開発されてきた。しかし、画像理解の処理では、高レベルの画像処理になるに従い、並列処理の中心がデータレベルの並列から機能 (オブジェクト) レベルの並列に移るため、従来の手続き型言語の拡張では対応できなくなる。関数型言語は、副作用がなく参照透明性が

あるため、プログラムの構造がわかりやすい。また、高階関数を用いた抽象度の高いプログラムが記述できるといった利点がある。並列処理の観点からは、関数型言語で記述したプログラムからはそのプログラムに内在する並列性の自動抽出が容易であるという利点がある。画像の早期処理である低レベル処理から画像理解のための高レベル処理まで、画像処理の並列プログラミング言語として、関数型言語は有効な言語であると考えられる。

本研究は、画像の早期処理から画像理解の処理まで柔軟かつ高速に処理する  $10^4$  規模の画像処理用超並列プロセッサと並列画像処理プログラミング言語の提案、及び、このシステムによる並列画像処理の有効性を検証することを目的とする。

本研究で行ったことは以下の通りである。

1. 低レベルの早期画像処理から高レベルの画像理解処理まで柔軟に対応できる画像処理用の自律型非同期超並列計算機 AMP (Autonomous Multi-Processor) を提案した。

2. AMP 上のプログラミング言語として、低レベルから高レベルの画像処理まで対応できる並列画像処理プログラミング言語 Valid-A を提案した。

3. Valid-A により、フィルタリングのような低レベルの早期画像処理から図形認識のような高レベルの画像理解処理までの並列画像処理を柔軟に記述することができることを示した。また、これら Valid-A で記述した並列画像処理を AMP のシミュレータで実行することにより、AMP が Valid-A で記述した低レベルから高レベルまでの並列画像処理を効率的に実行することができることを示した。

本論文は 5 章からなる。

第 1 章では、本研究を行うに至った背景とその目的、および本研究の成果の概要について述べる。

第 2 章では、本研究で提案する画像処理用の自律型非同期超並列計算機 AMP について述べる。AMP のプロセッサは、データ駆動方式を採用しており、 $10^4$  規模の超並列プロセッサシステムを構築する。また、AMP では非同期に動作するプロセッサ間の大量の画像データの通信を効率的に処理するために通信ポートにおけるデータストリームのバッファ機構を実現している。AMP はデータ駆動方式により、プロセッサ間通信のレイテンシを隠蔽し効率的な画像処理を実現する。

第 3 章では、超並列計算機 AMP 上のプログラミング言語として開発した並列画像処理プログラミング言語 Valid-A について述べる。Valid-A は、関数型言語をベースに、データ並列やオブジェクト並列を簡潔に記述するモジュールの概念を導入している。関数型

言語は、参照透明性があり、高階関数を用いた抽象度の高い記述が可能であることから、複雑になりがちな並列処理の記述を簡潔でわかりやすいものとする事ができる。また、関数型言語はプログラムに内在する並列性を自動抽出できるという特徴を持ち、データ駆動計算機との相性が良い。AMPはValid-Aで記述した並列画像処理プログラムを効率的に実行することができる。

第4章では、Valid-Aによる種々の画像処理の記述を示し、Valid-Aの並列画像処理プログラミング言語としての有効性を述べる。また、そのプログラムをAMPのシミュレータで実行することによりAMPの性能評価について述べる。並列処理が容易な画像の局所的な情報を扱う画像処理では、Valid-Aのモジュール配列の記述を用いて簡潔に記述することができ、AMPはその処理能力を100%近く出すことができる。また、並列処理が困難な画像の大局的な情報を扱う画像処理では、divide-and-conquerの手法によりValid-Aの高度な通信処理記述を用いて並列処理の記述が可能である。この場合多角形認識を例にとると、AMPでは、1280×1280画素の画像に対して、25600台のPE(Processor Element, 1台あたり10MIPS程度の処理能力を有する)を用いてUltra SPARCプロセッサ(160~220MIPSの画像処理能力)301~934台分の処理能力を示した。また、AMPでは、256台のPE(1台あたり10MIPS程度)を用いることにより、128×128画素の濃淡画像(256階調)のステレオマッチングにおいて、Ultra SPARCプロセッサ(160~220MIPSの画像処理能力)15台分の処理能力を示した。

最後に、第5章において、AMPとValid-Aの有効性について述べ、本論文の結論とする。また、超並列計算機による並列画像処理について今後の課題と展望について述べる。

### 論文調査の要旨

実時間の画像認識など高度な画像処理には超高速の画像処理能力をもった計算機が必要であり、その開発には並列処理技術が特に重要となる。画像処理には低レベルの信号処理から高レベルの認識処理までの多種多様なアルゴリズムが含まれており、低レベルから高レベルまでを統一的に処理できる並列処理計算機アーキテクチャとプログラミング言語の開発が必要となる。特に、非同期型の並列処理アーキテクチャおよび言語の開発が重要な課題となる。

現在、画像認識を指向した並列計算機として、数十プロセッサ程度のものが実用化されているが、数百プロセッサ以上の規模では実用的でかつ十分な処理性能

が得られているものはまだない。また、これまでの研究の多くは低レベルの画像処理に焦点を当てた同期型のデータ並列方式のものであり、低レベルから高レベルまでを統一的に処理できる超並列画像処理の研究はほとんどない。

本論文は、低レベルから高レベルまでの処理を統一的に扱える高速画像処理システムに関して、非同期型の超並列画像処理計算機アーキテクチャおよび並列画像処理記述言語に関する研究をまとめたものである。

本研究で得られた主な成果は以下のとおりである。

1. 信号処理などの低レベル画像処理から画像認識などの高レベル画像処理に柔軟に対応できる超並列計算機のアーキテクチャとしてデータ駆動原理に基づく非同期型の超並列計算機AMP(Autonomous Multi-Processor)を提案し、その構成法を示した。

AMPのプロセッサにはデータ駆動実行方式を採用して非同期自律的実行の制御を実現し、 $10^4$ 個プロセッサ規模の非同期型超並列計算機システムの構成を可能としている。また、非同期に動作するAMPプロセッサ間の大量画像データの通信を効率的に処理するために、ストリームバッファ機構を考案し、プロセッサ間通信のレイテンシを隠蔽する効率的な並列画像処理方式を実現している。

2. 低レベルから高レベルの画像処理を柔軟に記述できる言語として、関数型言語をベースにした並列処理記述言語Valid-Aを提案し、その言語仕様を与えた。

Valid-Aは、データフロー意味論をもつ関数型言語に、データ並列やオブジェクト並列を簡潔に記述できるモジュールの概念を導入している。高階関数機能やモジュール機能により、複雑になりがちな並列画像処理のプログラムを簡潔に記述することができる。またValid-Aで記述した並列画像処理プログラムに内在する並列性はAMPで自動的に抽出され、効率的な並列実行が可能である。

3. 低レベルから高レベルまでの各種画像処理ベンチマークプログラムをValid-Aによって記述し、それをAMPのソフトウェアシミュレータによって走行させて性能を評価した。そして、次のような評価結果により、Valid-Aによって簡潔平易な並列処理記述が可能であり、またAMPにより超高速実行が可能であることを示した。

- ・低レベル画像処理に対して、Valid-Aのモジュール配列記述機能を用いてプログラムを簡潔に記述することができる。また、AMPはそれらの処理を60%~90%程度のプロセッサ稼働率で高性能に実行することができる。
- ・多角形認識やステレオ画像認識のような高レベル

画像処理に対しても、Valid-Aの通信処理記述機能を用いて簡潔な並列処理記述ができる。また、10MIPS程度のAMPプロセッサ25,600個からなるAMPシステムは、たとえば1280×1280画素の画像フレームに対して、これらの処理を10~30ミリ秒/フレームの高速で実行できる。

以上要するに、本研究は並列画像処理に関し、低レベルから高レベルまでの画像処理を統一的に扱える非同同期型超並列計算機の方式と並列画像処理記述言語を提案し、その有効性をアーキテクチャ設計およびソフトウェアシミュレーションによって明らかにしたもので、情報システム学上寄与するところが大きい。よって、本論文は博士(工学)に値するものと認める。

### 最終試験の結果の要旨

本論文に関して調査委員から、(1)工学的観点でみたとき10<sup>4</sup>個規模のハードウェアを設計・製作することの意義、(2)画像処理等の超並列処理における負荷制御問題に対する見解、(3)Valid-Aの並列処理記述言語としての一般性について、(4)動的アーキテクチャと静的アーキテクチャの利害損失と適用領域、などについての質問がなされたが、著者の回答はいずれも的確であった。

公聴会においては、学内外から多数の出席者があり、活発な質問が行なわれたが、著者の説明によっていずれも質問者の理解が得られた。

以上の結果から、著者は試験に合格したものと認める。

氏名(本籍) 江里 幸一郎(熊本県)  
 学位記番号 総理工博甲第251号  
 学位授与の日附 平成9年3月27日  
 学位論文題目 高エネルギー密度機器における熱・粒子輸送解析手法に関する研究

#### 論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 清水 昭比古  
 (副査) 〃 〃 村岡 克紀  
 〃 〃 〃 吉田 直亮  
 〃 〃 〃 今石 宣之

### 論文内容の要旨

プラズマや、イオンあるいはレーザービームなどの高量子ビームを用いた高エネルギー密度機器は、材料への高エネルギー密度負荷や化学的高活性という特徴のゆえに、今日、種々の材料加工において既に広く用いられている。さらに、将来のエネルギー源として期

待される核融合炉では、高温プラズマと炉壁材料の相互作用が炉の成立性を左右する重要な鍵となる。これら高エネルギー密度機器の使用条件の最適化や寿命評価のためには、プラズマや高量子ビームと材料間の相互作用や材料の過渡的挙動に関する現象の理解が必要である。一方、そこに見られる熱・粒子輸送現象は、低温から超高温までの広いエネルギーレベルに存在し、非線形性、非平衡性が強く、しかもその時空間スケールもマクロからマイクロにわたる幅広いスペクトル上に分布する。したがって、精緻な装置設計のためには、様々なスケールレベルにわたる熱・粒子輸送現象の理解が不可欠である。

本論文は、以上の熱・粒子輸送現象のうち、プラズマ壁間の熱移動現象と、イオン及びレーザー照射を受ける材料の過渡的挙動に関する、それぞれの時空間スケールに適した数値解析手法の開発を目的とし、4章から構成されている。

第1章では、序論として本研究の背景、目的を述べ、高エネルギー密度機器における熱・粒子輸送に関する従来の解析手法を総括し、本研究の必要性を示した。

第2章では、核融合炉境界プラズマや高圧力プラズマアークのように、比較的密度の高いプラズマが固体壁へ接する場合の熱移動過程の解析手法とその結果について述べた。このようなプラズマは構成粒子間の衝突頻度が高いので、これを連続体とみなした熱流動解析が可能である。一方、壁に接したプラズマでは電子温度と重粒子(原子、イオン)温度が異なる熱非平衡状態が顕著になるので、2温度プラズマモデルの採用が欠かせないが、そのような熱非平衡状態の輸送物性は、実験による評価が非常に難しいこともあって、ほとんど知られていない。本研究ではこの不備を解決するために、これら輸送物性を気体分子運動論に基づいて評価する手法を開発した。求めた輸送物性をボルツマン方程式の摂動論(リゴラス法)によるものと比較し、15,000K以下において、開発したモデルが後者と同精度で輸送物性を評価できることを確認した。この解析モデルを用いて、高圧力アルゴンプラズマアークを模擬した閉空間内の衝突噴流の2次元解析を行った。このとき、高温プラズマに晒される固体壁は冷却される必要があるため、プラズマから冷却壁内部までの熱連成問題としてこれを解析した。その結果、噴流コア内部のプラズマはほぼ熱平衡状態にあるが噴流コア外縁部や壁近傍では熱非平衡状態になっていること、その熱非平衡は電子-重粒子間衝突によるエネルギー交換量の減少や電子、重粒子の輸送物性の相違によること、などが明らかとなった。また、本解析で得られた、8MW/m<sup>2</sup>以上という冷却壁淀み点熱流束値は、水素-窒素-アルゴン混合プラズマアークを用いた伝熱実

験で得られた値と同程度であった。

第3章では、高エネルギーのイオン及びレーザーの照射を受ける材料の過渡的挙動解析の手法を開発し、その結果を述べた。この場合、現象の時空間スケールが微小であることを考慮して分子動力学法を採用し、新たな並列計算アルゴリズムを開発して、従来の手法では取り扱えなかった大規模な原子系の解析を可能にした。

まず第3.2節では、高エネルギーの単原子分子、及び多原子分子（クラスター）の照射を受ける金属原子層の過渡的挙動解析を行った。その際、計算タイムステップを可変とすることで計算効率を大幅に向上させ、さらに、各種原子間ポテンシャルの適否を検討した。単原子分子照射では、進入する照射原子が材料原子に運動エネルギーを付与して内部発熱を惹き起こし、材料内部に熔融状態が現出することを示した。一方、クラスター照射では、材料表面に発生した高温高圧領域が内部へ伝播するプロセスが明らかとなった。さらに、この圧力ピークの伝播速度が既知の固体内音速と非常に近い値となったこと、及び、クラスター衝突による材料の損耗深さが照射エネルギーの約0.33乗に比例する、という既存の実験式を再現し得たことで、解析の信頼性をも確認することができた。

次に第3.3節では、レーザー照射による材料原子層へのエネルギー輸送モデルを開発し、これを用いて、積分照射エネルギーは同一だがその強度と時間が異なる2条件（パルス照射、連続照射）の下で、材料の熔融・蒸発挙動と界面近傍領域にある原子の運動状態を解析した。パルス照射では、原子層内にボイドが発生し、照射終了後もボイドが成長する様子を確認するとともに、原子層表面に高圧力領域が発生して内部へ伝播する過程を明らかにした。一方連続照射条件では、蒸発原子領域と固液層の間に明瞭な界面が形成され、その界面付近にある原子のエネルギー分布が界面温度に基づくマクスウェル分布に近いことを示した。このことは、蒸発を伴う問題を連続体モデルで取り扱う際に、蒸発界面の境界条件として界面温度に対応するマクスウェル分布を使用できることを示している。

第4章では、第2章および第3章において構築した解析手法と解析結果を総括し、高エネルギー密度機器に関連する熱・粒子輸送解析法に関する今後の課題について述べた。

### 論文調査の要旨

近年、プラズマや、イオン或いはレーザービームを用いた高エネルギー密度機器が材料加工の分野で広く用いられ、また機能材料開発の一つの原動力となっている。これらの機器の使用条件の最適化や材料の寿命

評価にはプラズマや高エネルギービームと材料との相互作用の理解が不可欠である。一方核融合炉開発では、炉心プラズマからの高エネルギー中性子、光子、またはプラズマ自身がプラズマ対向壁材料に与える損傷が炉の成立性を左右するために、その評価が重要な課題となっている。これら高エネルギー密度機器やプラズマ対向壁の熱・粒子輸送現象は、比較的低温から超高温までの広いエネルギーレベル上に存在し、非線形性、非平衡性が強く、しかもその時空間スケールもマクロからミクロにわたる幅広いスペクトル上に分布する。従って、既存の連続体的手法の改良も含めて、それぞれのスケールまたはエネルギーレベルに適した熱・粒子輸送現象の解析手法の確立が望まれている。本論文は、プラズマ壁間の熱移動現象と、原子及びレーザー照射を受ける材料の過渡的挙動を対象として、それぞれの現象の特性や時空間スケールに適した数値解析手法の開発を試みたものである。

著者はまず、比較的低温高密度のプラズマが固体壁に接する場合の熱輸送現象の例として、大気圧アルゴンプラズマが2次元閉空間内に噴出して冷却壁に衝突する体系を取り上げ、プラズマの熱非平衡状態を考慮した連続体モデルによって解析している。これは核融合炉ダイバータへの適用を念頭に置いたものであり、プラズマから冷却材までの熱移動過程が連成問題として取り扱われている。著者の採用した1流体2温度モデル自体は既に知られた方法であるが、従来は熱的非平衡状態にあるプラズマの輸送物性を評価する現実的な方法が欠落していた。これに対して著者は、構成粒子毎の平均自由行程と熱速度から局所的にこれを評価する簡便な手法を提唱している。著者は、この評価法が平衡プラズマの輸送物性を十分に再現し得ることを以てその妥当性を確認した上で、噴流コア内部のプラズマはほぼ熱平衡状態にあるがコア外縁部や壁近傍では熱非平衡状態になっていること、その熱非平衡性は電子-重粒子間衝突によるエネルギー交換量の減少及び電子、重粒子の輸送物性の相違によること、などの有用な知見を得ている。

次に著者は、分子動力学を用いて、高エネルギーの単原子（モノマー）及び多原子分子（クラスター）の照射を受ける銅原子層の過渡的挙動解析を行っている。その際、原子間の相互作用の計算に著者が導入した並列アルゴリズムによって、約500層にも及ぶ材料原子層の3次元挙動が、従ってその内部挙動が解析できるようになった。従来の分子動力学法が、主に材料から離脱する原子挙動の再現に留まっていたことに較べるとその意義は大きい。実際これによって、(1)単原子照射では、進入する照射原子が材料原子に運動エネルギーを付与して内部発熱を惹き起こし熔融状態が現

出する過程が、(2) クラスター照射では、材料表面に発生した高温高压領域が内部へ伝播するプロセスが、それぞれ再現されている。なお、解析の信頼性は、クラスター照射において(1) 銅の固体内音速が圧力ピークの伝播速度として再現されたこと、(2) 材料損耗深さのエネルギー依存性が既存の実験式とほぼ一致したこと、の二点を以て十分に確認されている。

最後に著者は、高エネルギーレーザー光の照射を受ける材料原子層の過渡的挙動を解析している。高エネルギー光子と材料原子との相互作用は厳密には量子論的に取り扱われるべきものであるが、著者は、エネルギー担体という概念を導入して光子をこれで置き換え、エネルギー付与過程を古典論的に取り扱うことを提案している。これによって、原子照射の場合と同様、取り扱える被照射側の原子数は飛躍的に増大している。解析は、積分照射エネルギーは同一だがその強度と時間が異なる2条件(パルス照射、連続照射)に対して行われ、材料の熔融・蒸発挙動と界面近傍領域にある原子の運動状態が再現されている。パルス照射では、原子層内にボイドが発生し照射終了後もそれが成長する過程、原子層表面に高圧力領域が発生して内部へ伝播する過程などが明らかにされている。一方連続照射条件では、蒸発原子領域と固液層の間に明瞭な界面が形成され、その界面付近にある原子のエネルギー分布が界面温度に基づくマクスウェル分布に近いことが示されている。

以上要するに、著者は本論文において、1 流体2 温度プラズマモデルを用いたプラズマ固定壁間の熱伝達解析手法を確立し、さらに、アルゴリズムの改良と新概念の導入によって、分子動力学法の欠点であった解析対象原子数の制限を緩和して、微視的挙動の数値解析から材料の巨視的挙動を再現することに成功しており、これらは熱工学及び核融合炉工学上寄与するところが極めて大きい。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。

### 最終試験の結果の要旨

本論文に関し調査委員から、連続体モデルによるプラズマ伝熱解析に関して、(1) 壁面上のシースを無視したことの根拠、(2) 重粒子-電子間の温度差発生機構、分子動力学法による原子ビーム照射解析に関して、(3) 本解析モデルと核融合炉第一壁との関連性、分子動力学法によるレーザー照射解析に関して、(4) 材料原子層へのエネルギー輸送モデルの妥当性、(5) 蒸発面における境界条件の取り扱い、などについて質問がなされたが、著者の回答はいずれも的確であった。

また、公聴会においては、学内外から多数の出席者

があり、種々の質問がなされたが、いずれも著者の説明により質問者の理解が得られた。以上の結果より、著者は最終試験に合格したものと認めた。

氏名(本籍) 金 東 煜(韓国)  
 学位記番号 総理工博乙第258号  
 学位授与の日附 平成9年3月27日  
 学位論文題目 主鎖に機能基を持つ高分子エレクトロルミネッセンス材料の研究  
 論文調査委員  
 (主査) 九州大学 教授 筒井 哲夫  
 (副査) 〃 〃 田代 昌士  
 〃 〃 〃 根本 紀夫

### 論文内容の要旨

近年、有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子の研究開発はディスプレイの実用化へと向けて着実に前進してきている。しかしながら、有機EL素子において高効率の発光を得るための合理的な材料設計の指針はまだ十分に確立されたとは言えないのが現状である。有機EL素子に用いられる材料としては、これまで低分子色素類が重点的に研究されてきたが、単に発光効率が高だけでなくEL素子の製造プロセスや耐久性まで考慮すれば高分子系材料をEL素子に利用することは今後の重要な研究課題のひとつである。高分子系EL材料としては従来 $\pi$ 共役高分子系材料が主として研究されてきたが、分子設計の柔軟性の観点からは機能基を主鎖や側鎖に組み込んだ高分子材料の方に優位性があり、このような高分子材料の研究展開が期待されている。本論文では、発光機能基を主鎖上に持つ高分子材料に焦点を絞り、EL材料としての高分子の材料設計、高分子合成、ELデバイスの作製、発光特性の評価までの一連の系統的な研究の成果をまとめた。

本論文は1章から6章までで構成されている。

第1章では高分子材料をEL材料として用いる背景と本研究の目的、特に高分子材料をEL材料として用いる意義について述べた。

第2章では合成した高分子材料のキャラクタリゼーション、薄膜形成法並びにEL素子の作製法について詳述した。EL素子の陽極電極としてはインジウム-スズ-酸化物(ITO)薄膜、陰極電極としてMg/Ag合金薄膜を用いた。EL素子の構造は単層型素子(ITO/発光層/MgAg)、2層積層型素子(ITO/発光層/電子輸送層/MgAg)の2種類である。また、EL素子の電圧-電流密度-発光強度並びに発光スペクトルの評価のための測定装置、発光効率の評価法についても詳細

な説明を加えた。

第3章ではエーテル結合を連結基とする高分子材料を用いた EL 素子について述べた。4種類の新規エーテル型高分子の分子構造を設計し、実際に合成した。発光機能と電荷輸送機能を合わせ持つ機能基を組み込んだ3種類のエーテル型高分子、ビススチリルベンゼン単位を発光機能基とするエーテル型高分子 (PE-B)、ビススチリルアントラセン単位を発光機能基とするエーテル型高分子 (PE-A)、ビスシアノスチリルベンゼン誘導体が発光機能基とするエーテル型高分子 (PE-CN) を合成した。更に、発光機能基であるビススチリルベンゼン誘導体と正孔輸送機能基のトリフェニルアミン単位とを独立させ、分離したエーテル型高分子 (PE-S) を上記3種類との比較のため合成した。合成した高分子の分子量は1万以上であって、有機溶媒に可溶であり、スピコート法で均質な薄膜を形成できた。ガラス転移温度は何れも約50℃であった。合成された高分子、PE-B、PE-A、PE-CN を用いて作製した EL 素子の発光特性から、これらの高分子材料は正負の電荷を注入、輸送できる優れた両極性材料であると評価された。PE-CN の発光機能基はシアノ基を付加したことで電子輸送機能が強調されており、PE-CN 材料が PE-B、PE-A よりも EL 素子の発光効率が高いこと、PE-A と PE-CN は  $\pi$  共役系が PE-B より大きいので発光ピークは長波長側にシフトすることなどを実験的に明らかにし、これまでの低分子色素系の場合と対比して考察を加えた。また、これらの高分子材料薄膜と電子輸送性薄膜とを組み合わせた2層積層型 EL 素子を作製し、単層型素子と発光特性を比較した。2層積層型素子の方が単層型素子より10倍以上高い発光効率を示すことを実験的に示し、材料設計だけでなく素子構造の設計も重要であることを指摘した。

高分子材料、PE-A と同一発光機能基を持つ低分子材料、BSA 色素を用いた EL 素子を作製し、発光特性を比較評価した。単層型素子で BSA 色素が PE-A 高分子より発光効率が7倍高かったが、積層型素子ではこの差は小さくなり、PE-A 高分子の場合は BSA 色素の場合の約4分の1の値であった。低分子蒸着膜と高分子スピコート膜を用いた EL 素子での発光効率の差は湿式法と乾式法により製膜した薄膜の均質性の差であることを明らかにした。

第4章では発光機能基をウレタン基で連結した2種類の高分子、即ち PU-O (第3章の PE-B と同じ発光機能基を持つ) と PU-CN (第3章の PE-B と同じ発光機能基にシアノ基を導入) を合成し、それらを用いて作製した EL 素子の発光特性について述べた。連結基としてウレタン基を用いることはふたつの点で EL

素子の性能向上に有効であった。第一に、エーテル型高分子とは別の合成経路を設定し、発光を阻害する欠陥部が導入される可能性を除去したこと、第二に新しく導入したウレタン基はガラス転移温度を約30℃上昇させたことである。同一の機能基を持つウレタン型高分子、PU-O とエーテル型高分子、PE-B を用いた素子の発光効率を比較すると、PU-O 素子が3倍以上高く、この結果は分子構造の設計と合成経路の改良の効果であると結論した。ウレタン型高分子を用いた EL 素子相互の発光特性を比較すると、PU-CN 材料が PU-O 材料より3倍以上高い発光効率を示した。この結果は電子親和力が大きいシアノ置換機能基を発光機能基に持つ PU-CN 材料が PU-O より電子注入、輸送特性に優れ、電子と正孔の注入輸送バランスが更に改良されたためと解釈した。

第5章では第3章、第4章の研究成果に立脚して、具体的な高分子材料設計の実践例となる赤色発光高分子材料を対象とする研究を行った。赤色発光のウレタン型高分子、PU-BCN を分子設計、合成した。PU-BCN の発光基の分子構造は第4章で述べた PU-CN の発光基の分子構造を更に改良したものであり、シアノ基をビニレン基に置換するのではなく、ベンゼン環に置換した。PU-BCN のガラス転移温度は PU-CN より約30℃高く、PU-CN よりも熱安定性に優れた高分子材料であることが分かった。PU-BCN ではシアノ基をベンゼン環に置換することによって、 $\pi$  電子の共鳴構造を PU-CN より拡大できた結果、発光ピークは純粋な赤色発光に近づいて629nmにあり、発光効率においても PU-BCN が PU-CN より2倍以上優れることが分かった。

第6章は総括の章であり、本研究をまとめ、今後の残された課題について述べた。

## 論文調査の要旨

有機薄膜エレクトロルミネッセンス (EL) 素子は、次世代の高性能薄膜型ディスプレイの有力候補として期待され、活発な研究が展開されている。これまで有機 EL 素子に用いられる材料としては低分子色素類が重点的に研究されてきたが、素子の作製プロセスや耐久性などを考慮すれば高分子材料を EL 素子に利用することは今後の重要な研究課題のひとつと位置づけられる。従来の高分子系 EL 材料は  $\pi$  共役高分子系を中心として検討されてきたが、分子設計の柔軟性の観点からは機能基を主鎖や側鎖に組み込んだ高分子材料に優位性があり、このような高分子材料の研究は今後の重要な課題である。本論文は、発光機能基を主鎖上に持つ高分子材料に焦点を絞り、これらの高分子材料を EL 素子に応用する場合の分子構造の設計、高分子

合成, EL デバイスの作製と発光特性の評価に関して包括的な研究を実施した研究結果をまとめたものである。本論文で得られた主な成果は以下の通りである。

1. エーテル結合を連結基とし, 発光機能とキャリア輸送機能基を合わせ持つビスチリルアリーレン単位を組み込んだ新規高分子材料を4種類合成し, それらを用いて実際にEL素子を作製し, そのデバイス特性を評価している。EL素子の発光特性の解析から, これらの高分子材料は正負の電荷を注入, 輸送できる優れた両極性材料であること, 発光機能基にシアノ基を付加すると電子輸送機能が強調されること, 機能基の $\pi$ 共役系を広げると発光波長は長波長側にシフトすることなどを実験的に明らかにし, これまでの低分子色素系の場合と対比して考察を加えている。また, これらの高分子材料薄膜と電子輸送性薄膜とを組み合わせた二層積層型EL素子を作製し, 単層型素子と発光特性を比較し, 二層積層型素子が単層型素子より10倍以上高い発光効率を示すことを示し, 材料設計だけでなく素子構造の設計も重要であることを指摘している。

2. 発光機能基をウレタン基で連結した2種類の高分子を合成し, それらを用いて作製したEL素子の発光特性について詳しく調べ, 連結基としてウレタン基を用いることはふたつの点でEL素子の性能向上に有効であることを明らかにしている。即ち, エーテル型高分子とは別の合成経路を選択し, 発光を阻害する欠陥部が導入される可能性を除去できること, 新しく導入したウレタン基はガラス転移温度を約30℃上昇させる効果があり材料の耐熱性向上に有効であることを示している。ウレタン型高分子で発光機能基にシアノ基を導入する効果を調べ, シアノ基を導入した材料が3倍以上高い発光効率を示すこと, 電子親和力大きいシアノ基を発光機能基に導入することで電子注入, 輸送特性に優れ, 電子と正孔の注入輸送バランスが優れた材料を設計できることを明らかにしている。

3. 材料設計上困難が多いとされている赤色発光高分子材料の分子設計に挑戦し, シアノ基をビニレン基に置換するのではなく, ベンゼン環に直接置換したシアノ置換ビスチリルベンゼン単位を発光機能基とするポリウレタンを合成し, この材料が熱安定性に優れ, 発光波長は純粋な赤色領域(629nm)にあり, 発光効率の点でも優れた赤色発光材料であることを示している。

以上本論文は, 発光機能基を主鎖上に持つ高分子材料をEL素子に応用するための材料設計の観点から, 分子構造の設計, 高分子合成, ELデバイスの作製と発光特性の評価に関して系統的な研究を行い, 発光機能基の役割や機能基を連結する連結基の役割について詳細な検討を加え, 薄膜EL素子に利用する高分子材

料の分子設計指針を明確にしており, 材料科学, 電子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。

### 試験の結果の要旨

本論文に関して調査委員から, 1) 発光機能基の選択を行うための具体的な指針, 2) 連結基をエーテル基からウレタン基に変えた理由, 3) エーテル型高分子材料とウレタン型高分子材料の合成経路の違いの意味, 4) 用いる材料のガラス転移温度と素子の耐久性の関係, などについての質問がなされたが, いずれも著者からの確かな回答がなされた。

また公聴会においては学内外より多数の出席者があり活発な質問がなされたが, いずれも著者の説明によって質問者の理解が得られた。

以上の結果により, 著者は試験に合格したものと認めた。

### 学力確認の結果の要旨

口頭により試験を行った。有機化学, 材料科学, 半導体物理学などに関して試問した結果, 十分な学力があり, かつ研究者として自立して研究活動を行うに必要な能力を持つものと認めた。

外国語の学力に関しては, 本論文に関係のある独語論文の和訳を提出させ試問した結果及び本人が発表した英語論文から判断して, 十分な学力をもつものと判断した。

氏名(本籍) 古屋 圭三(熊本県)  
 学位記番号 総理工博乙第259号  
 学位授与の日附 平成9年3月27日  
 学位論文題目 Synthesis and Evaluation of a Novel Anticancer Rhodacyanine Compound (新規制癌性ロダシアニン化合物の合成と評価)

#### 論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 田代 昌士  
 (副査) 〃 〃 森 章  
 〃 〃 〃 筒井 哲夫

### 論文内容の要旨

先進国の4人に1人は癌によって死亡している。癌治療は今や人類の悲願となった。制癌剤で癌を治療する癌化学療法は, 癌治療の重要な地位を占めているにもかかわらず, 未だに癌死亡の85%を占める固形癌(肺癌, 胃癌, 乳癌, 大腸癌等)へは効果が非常に小さく, 深刻な副作用も伴う。固形癌に効き, 癌選択性

を有する新規制癌剤の研究開発の意義は大きい。

著者は、ハーバード大学医学部 Chen 教授の提唱した癌選択性メカニズムの仮説 (DLC 理論) を基に、新規ロダシアニン色素化合物制癌剤を分子設計し、癌細胞やヒト癌動物モデルにおいてその高い制癌効果と癌特異性を証明し、更に癌細胞内での制癌作用機序を研究した。本論文は、この新規制癌化合物の合成と評価についてまとめたものである。

本論文は次の六章から構成されている。

第一章は、緒論で、本研究の背景、目的、意義、並びに研究経緯について述べた。

第二章では、まず、この制癌剤研究の発端となった、Chen 教授の DLC 理論について述べた (固形癌ミトコンドリアの膜電位は正常細胞に比べて大きく、このネガティブな癌細胞ミトコンドリアに選択的に蓄積するような、細胞毒性の DLC 化合物 [Delocalized Lipophilic Cation: 正電荷が分子全体に非局在化している脂溶性化合物] を設計すれば、固形癌選択的な全く新しい制癌剤が開発可能とする説)。これを基に、種々の構造を有する DLC 化合物を選び、細胞増殖抑制効果の評価で、癌選択性の優れたロダシアニン色素を発見した。さらに、このロダシアニン色素は、新規癌選択性制癌剤のリード化合物であることを確認した。次に、このリード化合物である [2.1] 系ロダシアニン色素の最適化を行い、有効な作用を持つ化合物527の合成に成功したが、水溶性に欠け又強い着色物質であることが明らかとなった。さらに動物試験における検討で527の問題点 (水溶性と色) を明らかにし、高次最適化研究の必要性を示した。

第三章では、[0,1] 系ロダシアニン色素が、制癌剤として、より高いポテンシャルを有することを明らかにし、[0,1] 系の最適化検討へ移行した。特に、医薬として必須の複数のファクターを同時に満足させる分子設計のため、活性や水溶性等の構造活性相関検討を駆使して、効果的に研究を行い、MK-077 を設計、合成した。また、医薬としての MKT-077 を、純度、再現性よく合成し、その構造や物性も、詳細に評価した。

第四章では、前述した新規制癌剤の候補化合物である MKT-077 の制癌活性を、癌細胞とヒト癌移植ヌードマウスを用いて評価した。すなわち培養細胞を用いた実験では、多種の癌 (膵癌、前立腺癌、大腸癌、腎臓癌、悪性黒色腫) に強い増殖抑制作用を示し、さらにこれまでの制癌剤では考えられなかった高い癌選択性を有することを明らかにした。また、癌患者からの手術摘出癌細胞を用い、胃癌や大腸癌で他の制癌剤には見られない高いレスポンスレートを示すことが認められた。さらに、癌移植ヌードマウスを用いた制癌効果の検討では、培養細胞だけでなく、動物試験でもヒ

ト膵癌、前立腺癌、大腸癌、腎臓癌、悪性黒色腫の増殖を大きく抑制し、生存率を向上させることを明らかにした。

第五章では、MKT-077 の制癌活性の作用機序を研究し MKT-077 は、DLC 理論に従って、固形癌細胞のミトコンドリアに選択的に蓄積し、癌選択性を発現する。ミトコンドリア内に蓄積した MKT-077 は、ミトコンドリアの膜にダメージを与えた後、ミトコンドリアから出て、細胞質内に拡散し、核を含む細胞内コンポーネントに作用し、特に核内の小核体に蓄積するという細胞内挙動を取る。ミトコンドリアの膜構造の変化は、膜内に存在する電子移動 (呼吸鎖) に影響を与え、細胞エネルギーである ATP 合成が阻害される。その結果、特に RNA、タンパク合成が阻害され、細胞周期が G1 期で停止する。また、細胞によってはこの結果、アポトーシス (プログラム化された細胞死) を起こす。上記のように、既存制癌剤とは全く異なる MKT-077 の制癌メカニズムが明らかにされた。

第六章では、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

死因の3分の1を占める癌に対する治療薬の開発は人類にとって極めて重要な研究課題である。従って、世界各国において多くの研究がなされているが、現在に至るまでそれらに対する特効薬は開発されていない。特に、固形癌に対する治療薬の開発には多くの問題が山積している。

以上の背景に基づき、著者は種々のロダシアニン色素化合物を合成し、その制癌剤としての評価を詳細に検討し以下の新知見を得ている。

1. 種々のロダシアニン色素化合物の合成ルートを新たに開発した。

2. 種々のロダシアニン色素化合物の中でも水溶性でかつ活発な MKT-077 が見いだされその合成ルートの開発に成功した。

3. MKT-077 の制癌活性を癌細胞とヒト癌移植ヌードマウスを用いて評価し、多種の癌に強い増殖抑制作用を示すことを明らかにした。

4. 本化合物は胃癌や大腸癌で他の制癌剤には見られない選択性を示すことを明白にした。

5. 動物実験において、MKT-077 は癌増殖を大きく抑制し、生存率を向上させることに成功した。

6. MKT-077 は細胞中のミトコンドリアの膜を攻撃するため、細胞死を起こすことを明らかにした。すなわち、MKT-077 は、他の制癌剤と全く異なる機序で作用することを明らかにした。

以上要するに本論文は、ロダシアニン色素化合物を

合成し、新規制癌剤の開発を行ったもので有機合成化学、薬品工業化学、生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。

#### 試験の結果の要旨

本論文に関して調査委員から、1) ロダシアニン色素化合物を鍵化合物として選択した理由、2) MKT-077 の大量合成条件と再現性、3) 制癌剤としての評価の方法、4) 生体内における MKT-077 の挙動などについて質問されたが、いずれも著者からの確かな回答が得られた。

また公聴会においては、学内外より多数の出席者があり活発な質問がなされたが、いずれも著者の説明によって質問者の理解が得られた。

以上の結果により著者は最終試験に合格したものと認めた。

### 学力確認の結果の要旨

口頭により試験を行った。有機合成化学、有機反応化学、有機物理化学などに関して試問した結果、十分な学力があり、かつ研究者として自立して研究活動を行うに必要な能力を持つものと認めた。

外国語の学力に関しては、本論文に関係のある独語論文の和訳を提出させ試問した結果及び本人が発表した英語論文から判断して、十分な学力を持つものと判断した。

氏名(本籍) 桜木 俊一 (大分県)  
 学位記番号 総理工博乙第260号  
 学位授与の日附 平成9年5月8日  
 学位論文題目 精密プラズマ切断用アークジェットに関する研究

#### 論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 益田 光治  
 (副査) 〃 〃 松尾 一泰  
 〃 〃 〃 渡辺 征夫  
 〃 〃 〃 鬼鞍 宏猷

### 論文内容の要旨

近年、多品種少量生産の要求の増加にともない、板金を任意の形状に切断する手法として、レーザー切断とプラズマ切断が発展してきた。とくに、板厚 6 mm 以下の薄板加工分野では、加工精度の高さからレーザー切断が利用されている。しかし、レーザー切断はレーザービームの発振効率が低く、大量の補助ガスが必要になることから、切断コストが非常に高い。いっぽう、プラズマ切断では、切断コストが低い反面、アークジェ

ットの保有するエネルギー密度がレーザービームと比べて低いため、切断溝幅が大きく、熱変形やドロスの付着などの問題が生じる。プラズマ切断により薄板の精密切断を行うためには、微小口径のノズルから高エネルギーのプラズマジェットを噴出させて、アークジェットのエネルギー密度を高める必要があるが、この場合、アークの不安定性や切断面傾斜などの問題が発生する。したがって、この方法を薄板の精密切断に適用するためには、これらの問題を解決しなければならないが、精密プラズマ切断用アークジェットに関する基礎的研究は未だほとんど行われておらず、その諸特性については不明な点が多い。

このような観点から、本論文は、薄板の精密加工を行うためのプラズマ切断装置の開発を目的とし、微小口径ノズルから得られる高密度移行式アークの特性とその安定化を中心に研究を行ったもので、6章より構成されている。

第1章では、プラズマ切断技術の現状と薄板精密切断時の問題点を述べるとともに、本論文の内容について概説している。

第2章では、精密プラズマ切断の性能を支配する移行式アークジェットの構造と特性に関する実験的研究の結果を述べている。まず、市販のプラズマトーチから噴出されるアークジェット中の電子密度分布を分光法により測定し、ノズル出口直下に二つの強い衝撃波が形成されることを示すとともに、その挙動を明らかにしている。また、第二衝撃波よりも下流側が亜音速領域であることを示し、この領域での電子密度の特性を得るとともに、サハ方程式による解析から、亜音速領域の温度および電子密度の分布を得ている。さらに、石英ガラス製のピトー管を用いた計測によれば、移行式アークジェットの境界は、亜音速領域の開始点で急激に外方向に発散する。いっぽう、アークジェットの写真の詳細な解析によれば、電流境界形状は小さな頂角を持つ円錐形状で近似され、頂角の大きさは電流密度のみの関数になる。また、プラズマトーチへの供給ガス流量とトーチ運転条件との関係を実験的に調査し、質量流量特性は一次元気体力学におけるチョーク条件下での質量流量の式で説明できることを示している。

第3章では、プラズマ切断性能に直接関与する、移行式アークジェットの損失過程に関する理論的考察を行っている。すなわち、MHD 境界層方程式を基礎方程式とし、これを積分解析することにより、アークジェットの運動量損失をトーチの運転パラメータの関数として定式化している。この解析結果に基づき、トーチの各運転条件に対応したアークジェットの運動量損失量を計算し、その特性を得るとともに、実機による切断実験と本解析の結果を対比させ、最大切断速度は

アークジェット運動量損失の増加に比例して減少することを明らかにしている。さらに、本解析の結果と厚板切断時に最大切断速度が運動量損失の影響を受けにくくなる実験事実とから、厚板切断ではジェットの持つ熱エネルギーが切断速度を支配することを指摘している。

第4章では、高品質切断の達成のための最大の課題であるドロスの付着とアークジェットの流れ状態との関連について検討している。まず、炭素鋼板の切断実験から、トーチの運転状態とドロスの付着状況の関係を調べ、極めて低流量で大きなエネルギーを持つアークジェットでドロスフリー切断が達成されることを明らかにしている。アークジェットの半径方向電子密度分布の測定結果によれば、トーチへの供給ガス流量には臨界値が存在する。ガス流量が臨界値よりも少ないとアークは層流に遷移するが、この場合にドロスフリー切断が達成されることを示すとともに、遷移流量はアーク電流値に比例することを見出している。また、従来のトーチでは不可能であった安定したドロスフリー切断を達成するためには、低いガス流量でアークを安定に保持できる新しい型式のトーチを開発する必要があることを指摘している。

第5章では、第4章の結果をふまえ、ドロスフリー切断のために新しい低流量安定化トーチを開発している。アークの保持効果は、トーチに流入した気流速度に旋回方向成分を与えると促進されることに着目し、ノズルスロートの上流側に混合室を有する特殊な流路を考案した。アーク保持に対するこの流路の最適形状を決定するため、実物の5倍の拡大トーチモデルを用い、ノズル形状を変化させて、それぞれのノズルに対する壁面静圧分布を測定している。その結果に基づき、最適ノズル形状を決定するとともに、混合室がジェットの偏向防止に優れた効果を有することを示している。さらに、実機による切断実験を行い、この最適形状を持つノズルを装着した新型トーチは、高いアークの保持能力と安定したドロスフリー切断性能を持つことを実証している。

第6章では、本論文を総括し、得られた結果を要約した。

## 論文調査の要旨

近年、多品種少量生産の要求の増加にともない、金属板を任意の形状に切断する手法として、プラズマ切断が発展してきた。しかし、プラズマ切断では、アークジェットの保有するエネルギー密度が低いため、切断溝幅が大きく、熱変形やドロス（溶融付着物）の付着などの問題が発生する。プラズマ切断により薄板の精密切断を行うためには、アークジェットのエネル

ギー密度を高めるため、微小口径のノズルから高エネルギーのプラズマジェットを噴出させる必要があるが、この場合、アークの不安定性と切断面傾斜が発生する。したがって、この方法を薄板の精密切断に適用するためには、この二つの問題を解決しなければならないが、そのために必要な精密プラズマ切断用アークジェットに関する基礎的研究はほとんど行われていない。

本論文は、薄板の精密加工を行うためのプラズマ切断装置の開発を目的とし、微小口径ノズルから得られる高密度移行式アークの特性とその安定化を中心に研究した結果をまとめたもので、以下の点を明らかにしている。

まず、分光法による電子密度測定によりプラズマ切断用トーチから噴出されるアークジェットの構造を解析し、ノズル出口下流に形成される衝撃波を含む流れ場の状態を明らかにしている。一方、アークジェットの写真の詳細な解析によれば、電流境界形状は小さな頂角を持つ円錐形状で近似され、切断幅に影響を及ぼす円錐頂角の大きさは電流密度のみの関数になることを示している。

また、移行式アークジェットの損失過程について、MHD境界層方程式を積分解析してアークジェットの運動量損失とトーチの運転パラメータの関係を定式化している。この結果と実機による切断実験結果を対比させ、最大切断速度はアークジェットの運動量損失の増加に比例して減少することを明らかにしている。

つぎに、アークジェット中の電子密度分布の測定結果から、トーチへの供給ガス流量にはアーク電流により決定される臨界値が存在し、ガス流量がこの値よりも少ないとアークは層流になり、ドロスフリー切断が達成されることを明らかにしている。

以上の研究結果に基づき、ドロスフリー切断ができる低流量安定化トーチを開発している。アークの保持効果は、トーチに流入した気流速度に旋回方向成分を与えると促進されることに着目し、ノズルスロートの上流側に混合空間を有する特殊な流路を考案している。この流路の壁面静圧分布測定結果から、気流の遠心力により流路内に最も大きな圧力こう配が形成できる最適流路形状を決定するとともに、混合空間がジェットの偏向防止に優れた効果を有することを示している。さらに、実機による切断実験を行い、この最適形状を持つノズルを装着した新型トーチは、高いアークの保持能力と安定したドロスフリー切断性能を持つことを実証している。

以上要するに、著者は本研究において、プラズマ切断用トーチにおける移行式アークの特性を明らかにするとともに、ドロスの付着しない安定な薄板切断が可能な低流量安定化トーチの開発に成功しており、これ

らの成果はプラズマ流動工学および機械加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られる。

### 試験の結果の要旨

本論文に関し調査委員から、（１）ダブルアーク発生の機構、（２）ドロスフリー切断と作動ガス流量およびアーク特性との関連、（３）アークが存在しない場合の実験結果と実切断時の流れ場との相似性、（４）実切断における被切断材の変質と流れ場との関連などについて質問がなされたが、著者の回答はいずれも的確であった。

また公聴会においては、多数の出席者があり、種々

の質問がなされたが、いずれも著者の説明によって質問者の理解が得られた。以上の結果より、著者は試験に合格したものと認めた。

### 学力確認の結果の要旨

口頭により試問を行った。流体力学、気体力学、プラズマ工学、機械加工学などに関して試問した結果、十分な学力があり、かつ研究者として自立して研究活動を行うのに必要な能力を有するものと認めた。外国語の学力に関しては、英語については本人が発表した英語論文から見て、また独語については本論文に関係のある独語論文の和訳を提出させて試問を行った結果から判断して、十分な学力を持つものと判定した。

