九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

学位論文審査報告

波多野，雄治

比嘉，敏勝

立川，明

中山，隆博

https://doi.org/10.15017/17460

出版情報：九州大学大学院総合理工学報告. 20 (1), pp.37-45, 1998-06-01. 九州大学大学院総合理工学研究科
バージョン：
権利関係：

学位論文審査報告

氏　名（本籍）　波多野　雄　治（福岡県）
学位記番号　総理工博乙　第269号
学位授与の日附　平成9年12月24日
学位論文題目　原子炉用金属材料中への水素同位体の溶解・透過挙動に及ぼす酸化膜の影響
論文調査委員
（主　査）　九州大学　教　授　杉　崎　昌　和
（副　査）　〃　〃　沖　憲　典
〃　〃　〃　古　屋　廣　高

論文内容の要旨

原子力工学の分野では，炉心材料の水素脆化や炉心からのトリチウムの漏洩を防止する観点から，金属材料中への水素同位体の溶解・透過挙動を解明することが要望されている．金属材料の表面には，多くの場合環境中の酸素や水と材料が反応することにより酸化膜が形成されており，水素同位体の溶解・透過挙動を解明する上で，この酸化膜の影響を明らかにすることは重要である．

本研究は，軽水炉の燃料被覆管材料であるジルカロイおよび原子力の分野で広く用いられているステンレス鋼について，水素同位体の溶解挙動に及ぼす酸化膜の影響を調べると共に，プラズマ状態の水素同位体のニッケル膜中の透過挙動を酸化膜の影響に注目して調べたものであり，5章から構成されている．

第1章では，本研究の背景と目的を述べた．

第2章では，ジルカロイの水素吸収特性が熱処理条件に強く依存する現象について，その機構をジルカロイ中に析出している金属間化合物の粒径分布に注目して調べ，緻密な酸化膜中を水素が透過する過程における析出物の役割を議論した．析出物（$Zr(Fe, Cr)_2$ および $Zr_2(Fe, Ni)$）の粒径分布が著しく異なる2種類の試料を熱処理により調製し，水蒸気中で623～723Kにおいて酸化した際の水素吸収特性の違いを調べ，析出物の粒径が大きい試料の方が高い水素吸収率を示すことを明らかにした．また，酸化膜中の水素の濃度分布を2次イオン質量分析計で測定し，水素吸収が酸化膜中の水素の輸送過程により律速されていることを見出した．さらに，オージェ電子分光法により析出物の酸化挙動を調べ，析出物は母相ジルコニウムに比べ酸化速度が小さく，金属間化合物の状態で酸化膜中に取り残されたのち徐々に酸化されることを明らかにした．これらの結果より，析出物の粒径が大きい試料が高い水素吸収率を示したのは，大きな析出物の方がより長時間酸化膜中で金属間化合物の状態を保ち，水素の付加的輸送経路として働くためであると結論した．

第3章では，ステンレス鋼中へガス状態の水素が溶解する際の酸化膜の障壁効果とその微細組織との関係について述べた．高真空中で1273Kに加熱した後室温で大気に曝したSUS-316ステンレス鋼試料について，表面に形成された酸化膜をオージェ電子分光法により詳細に分析し，表面には鉄の酸化物，内部にはクロムを大量に含む酸化物という2重構造の酸化膜が形成されていることを明らかにした．また，この試料を水素ガス中で603～853Kに加熱し，酸化膜が還元される様子を調べ，603Kでは還元はほとんど起こらないこと，高温では表面の鉄の酸化物が還元されると共に鉄の一部が内部のクロムを含む酸化物相中へ溶解することを明らかにした．これらの結果と，同様の表面処理を行ったSUS-316ステンレス鋼試料について測定されたトリチウムの溶解速度の報告値を比較することにより，この2重構造の酸化膜は低温で水素の溶解に対し障壁として働くが，高温では鉄の酸化物が還元され酸化膜の再構成が起こるのに伴い障壁効果が消失することを明らかにした．高温で障壁効果が消失するのは，酸化膜の再構成が起こる際に酸化膜中に亀裂等が発生するためであると結論した．

第4章では，高周波放電により生成した低エネルギー重水素プラズマのニッケル膜中の透過挙動を室温から773Kの範囲で詳細に調べた結果と共に，オージェ電子分光法によりプラズマに曝した試料の表面不純物を分析した結果を述べた．透過流量のバイアス電圧依存性を調べ，プラズマ中で分子が電子衝撃により解離した結果生成された原子が透過に支配的な寄与をなしていることを明らかにした．また，放電開始後の透過流量の時間変化を測定し，透過流量が試料の表面状態に依存して複雑な挙動を示すことを見出した．これは，化学的に活性なプラズマに曝すことにより上流側表面における不純物濃度が徐々に低下することと，ニッケル表面に入射した重水素原子がバルク中に溶解する速度とニッケル表面で重水素原子が分子に再結合し再放出される速度が異なる不純物濃度依存性を持つことにより，上流側表面における重水素濃度が複雑に変化するためであると結論した．

第5章では，本研究で得られた結果をまとめた．

論文調査の要旨

原子力工学の分野では，炉心材料の水素脆化や炉心からのトリチウムの漏洩を防止するために，金属材料中への水素同位体の溶解・透過挙動を解明することが要望されている．金属材料の表面には多くの場合，環境中の酸素や水と材料が反応することにより酸化膜が

形成されており，水素同位体の金属材料中への溶解・透過挙動を解明する上で，この酸化膜の影響を明らかにすることは重要である．

本研究はこのような観点から，軽水炉の燃料被覆管材料であるジルカロイおよび原子力の分野で広く用いられているステンレス鋼について，水素同位体の溶解挙動に及ぼす酸化膜の影響を調べると共に，プラズマ状態の水素同位体のニッケル膜中の透過挙動を酸化膜の影響に注目して調べたものである．得られた主な成果は次の通りである．

(1) ジルカロイの水素吸収特性が熱処理条件に強く依存する現象をジルカロイ中に析出している金属間化合物の粒径分布に注目して調べ，酸化膜中を水素が透過する過程において析出物が重要な役割をしていることを明らかにしている．すなわち，析出物（$Zr(Fe, Cr)_2$ および $Zr_2(Fe, Ni)$）の粒径分布が著しく異なる２種類の試料を熱処理により調製し，水蒸気中で623～723Kにおいて酸化した際の水素吸収特性の違いを調べ，析出物の粒径が大きい試料の方が高い水素吸収率を示すことを明らかにするとともに，酸化膜中の水素の濃度分布を２次イオン質量分析法で測定し，水素吸収が酸化膜中の水素の輸送過程により律速されていることを実験的に確認している．さらに，マイクロプローブオージェ電子分光法により析出物の酸化挙動を調べ，析出物は母相ジルコニウムに比べ酸化速度が小さく，金属間化合物の状態で酸化膜中に取り残された後徐々に酸化されることを明らかにしている．これらの結果より，析出物の粒径が大きい試料が高い水素吸収率を示すのは，大きな析出物の方がより長時間酸化膜中で金属間化合物の状態を保ち，水素の付加的輸送経路として働くためであると結論している．

(2) ステンレス鋼中へガス状態の水素が溶解する際の酸化膜の障壁効果とその微細組織との関係について新しい知見を得ている．すなわち，高真空中で1273Kに加熱した後室温で大気に曝した SUS-316 ステンレス鋼試料について，表面に形成それた酸化膜をオージェ電子分光法により詳細に分析し，表面には鉄の酸化物層，内部にはクロムを大量に含む酸化物層が形成されていることを見出すとともに，この試料を水素ガス中で603～853Kに加熱し，酸化膜が還元される様子を調べ，603Kでは還元はほとんど起こらないこと，高温では外層の鉄の酸化物が還元されると共に鉄の一部が内層のクロムを含む酸化物相中へ溶解することを明らかにしている．これらの結果と，同様の表面処理を行った SUS-316 ステンレス鋼試料について測定されたトリチウムの溶解速度の報告値を比較することにより，この２重構造の酸化膜は低温で水素の溶解に対し障壁として働くが，高温では鉄の酸化物が還元され酸化膜の再構成が起こるのに伴い障壁効果が消失することを明らかにしている．高温で障壁効果が消失するのは，酸化膜が完全に還元されるためではなく，酸化膜の再構成が起こる際に酸化膜中にマイクロクラックが発生するためであることを結論づけている．

(3) 高周波放電により生成した低エネルギー重水素プラズマのニッケル膜中の透過挙動を室温から773Kの範囲で詳細に調べると共に，プラズマに曝した試料の表面不純物をオージェ電子分光法により分析することにより，透過速度と表面不純物の関係に関して新しい知見を得ている．まず，透過流量のバイアス電圧依存性を調べ，中性原子が透過に支配的な寄与をなしていることを明らかにしている．また，放電開始後の透過流量の時間変化が最大値をとった後徐々に減少する現象は，ニッケル表面に入射した重水素原子がバルク中に溶解する速度とニッケル表面で重水素原子が分子に再結合し再放出される速度が異なる表面不純物濃度依存性を持つためであることを明らかにしている．

以上要するに，本論文はジルカロイ，ステンレス鋼およびニッケルについて，水素同位体の溶解・透過速度に対する表面酸化物の障壁効果を溶解・透過実験およびオージェ電子分光法により解明したものであり，原子炉材料工学上価値ある業績である．よって，本論文は博士（工学）に値すると認める．

試験の結果の要旨

本論文に関し調査委員から，(1) ジルカロイ中の析出物の化学的形態の確認，(2) ジルカロイ中の析出物がジルコニウムにより遅れて酸化される熱力学的根拠，(3) 室温でステンレス鋼の表面に形成される鉄の酸化物の化学的形態，(4) ステンレス鋼表面の酸化膜が水素同位体の透過障壁効果を失う機構について質問されたが，いずれも著者から的確な回答が得られた．

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．原子炉材料学，金属工学，物理化学，機器分析学，表面科学に関して試問した結果，充分な学力があり，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仏語論文の和訳を提出させ試問した結果および本人が発表した英語論文から判断して，充分な学力を持つものと判断した．

氏　名(本籍)　比　嘉　敏　勝（沖縄県）
学位記番号　総理工博乙　第270号
学位授与の日附　平成10年2月4日
学位論文題目　正弦波電位掃引法によるアルミニウムアノード酸化皮膜へのニッケル電析
論文調査委員
（主　査）　九州大学　教　授　山　添　　昇
（副　査）　〃　　〃　森　永　健　次
〃　　〃　　〃　福　島　久　哲

論文内容の要旨

窓枠などに用いられるアルミニウム建材には，耐候性および装飾性も増すために通常ニッケル電解着色が施されている．これは，まずアノード酸化処理によってアルミニウム表面にハニカム状の微細孔が発達した酸化皮膜を形成し，つぎにこれをカソードとしてニッケル塩浴中で二次電解を行ない，微細孔中にニッケルを電析するもので，ニッケル電析量によって褐色から黒色までの色調が得られる．ニッケル電解着色法は，技術的な面では永年にわたる工夫・改善によって一部の問題を残してほぼ完成の域に達している．しかし，特殊な環境場での反応であるということがあって，基礎的な研究が遅れており，電析機構をはじめとして解明すべき多くの問題をかかえている．本研究は，酸化皮膜カソードの電位を正弦波に添って比較的ゆっくり掃引する実験法を用いて，ニッケル電析過程やそれと競合関係にある水素発生過程を追求するとともに，それらにおよぼす電解条件の影響を詳細に調べたものである．本論文はそれらの成果をまとめたもので，7章から構成されている．

第1章では，アルミニウムアノード酸化皮膜の構造，ニッケル電解着色法に関する既往の研究を概説し，本研究の目的と概要を述べた．

第2章では，酸化皮膜の電位を正弦波掃引（−1.3V〜−18.8V vs. SCE）した際の電解挙動を詳細に追跡した．電位掃引すると開始直後（−2V）に小さな電流ピーク（Is）が現れた後，−10V〜−15V付近に2つの電流ピーク（I_1 および I_2）が現れた．正弦波掃引電位を16分割して，それぞれの電位まで掃引した一連の試験片について，ニッケル電析量および水素発生量を分析して，I_1 および I_2 がいずれもニッケルイオンの放電によるニッケル電析を主，水電解による水素発生を従とするファラデー電流であることや，I_2で見られる長いテーリング部では，専ら水素発生がおこっていることを明らかにする一方，Is は分析精度以下の微量な H^+ の還元電流であると推定した．また，得られるニッケル電析量から I_1 では細孔内のニッケルイオンの放電がおこり，I_2 では細孔外から拡散してきたニッケルイオンの放電がおこると推定されることを指摘した．皮膜の明度（L^*）は，ニッケル全析出量の増大とともに単調に低下することを確認した．

第3章では，正弦波の振幅（最も卑となる電位，$-E_0$）および酸化皮膜の厚さ（微細孔長にほぼ同じ）と電析挙動の関係を調べた．その結果，3つの電流ピークは，厚さ2μm以上の酸化皮膜であれば E_0 によらないほぼ固有の電位で安定に現れることや，それ以下の膜厚では水素発生のみがおこり，ニッケル電析による着色はおこらないことが明らかとなった．また，E_0 を増大させると，ニッケル電析量および水素発生量の分析値がともに E_0＝10V〜15V で急増した後ほぼ飽和するのに対して，全通電量は E_0＝20V〜40V 域でも増大しつづけることを見い出し，電位−20V 以下の電位では，発生した水素が皮膜内部に蓄積されることを推定するとともに，これがスポーリング（皮膜の一部が円形に剥離する現象）の誘発につながる可能性を指摘した．

第4章では，電解浴の pH および温度と電解挙動の関係を調べた．pH については，pH2.5〜5の範囲に L^* 値が低下する（ニッケル電析がおこる）ウインドー領域があり，pH2 以下では水素発生量が急増し，pH 5.5以上では $Ni(OH)_2$ が沈着することを明らかにした．一方温度については20〜40℃に L^* 値が低下するウインドー領域があり，20℃以下ではニッケル電析量が急減し，40℃以上では，水素発生が活発になるとともに $Ni(OH)_2$ が沈着することを明らかにした．

第5章では，正弦波を基本とする種々のパターンで電位掃引を繰り返したときの電解挙動を追跡した．ニッケル電析に関係した2本の電流ピーク（I_1 および I_2）は，第1サイクルでのみ明確に現れ，第2サイクル以降では，低くブロードな1本の電流ピークとなり，サイクル数を多くするとやがてスポーリング発生に到ることがわかった．また，第1サイクルでは，ニッケル電析が水素発生より優勢であるが，第2サイクル以降では，水素発生がはるかに優勢になることや，サイクル間で逆電位を挿入すれば，ニッケル電析比を高めることができることを見い出し，これらの知見をもとに，L^* 値の最小値（L^*＝23）を与える電位掃引法を明らかにした．さらに，電解を繰り返し行うと，皮膜インピーダンスがある電析時間から急増しやがてスポーリングにより急減する経過をたどることを見い出し，これが酸化皮膜／下地アルミニウム界面への水素の侵入蓄積に起因すると推定されることを指摘した．

第6章では，電解浴のニッケル塩（硫酸塩）濃度の影響を詳細に調べた．その結果，ニッケル電析量が塩濃度によって著しく変化し，2.4%で鋭い極大を示す

ことを見い出し，この塩濃度が従来の常用濃度５％よりはるかに小さいことを指摘した．2.4％を越えてのニッケル塩濃度の増大は，かえってニッケル電析を阻害することになる．このような阻害は，水素発生による pH 上昇によって酸化皮膜が溶出してアルミン酸イオンを生成するが，塩濃度の増大とともにその安定性が低下してゲル化をおこし，微細孔をふさぐことに由来すると推定した．また，塩濃度2.4％以下では，I_1 におけるニッケル電析量が微細孔内ニッケルイオン量とよく合致し，この電流ピークでは微細孔内ニッケルイオンの放電がおこることが確かめられた．

第７章では，本論文の要約と今後の課題について述べた．

論文調査の要旨

アルミニウム建材には，耐候性と装飾性を増すために通常ニッケル電解着色が施されている．これは，アルミニウム表面にアノード酸化皮膜を形成した後，ニッケル塩浴中で電解し，酸化皮膜中の微細孔にニッケルを析出させ，析出量によって褐色から黒色までの色調を与える方法である．ニッケル電解着色法は，永年にわたる工夫・改善によって技術的にはかなり高い水準に達しているが，特殊環境場での電解であるため基礎的な面では解明すべき多くの問題をかかえているのが現状である．本論文は，種々の条件下で酸化皮膜の電位を正弦波に沿って比較的ゆるやかに掃引した際のニッケル電析挙動，それと競合関係にある水素発生挙動，着色挙動などを詳細に追求することによって，ニッケル電解着色法に関する多くの基礎的知見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以下の通りである．

１）硫酸ニッケル浴中で酸化皮膜の電位を卑側で正弦波掃引すると，その往路において掃引開始直後（－２V vs SCE）に非常に小さな電流ピーク（Is）が現れた後，－10V および－15V 付近にそれぞれ電流ピーク（I_1 および I_2）があらわれることを示し，詳細な化学分析によってそれらの帰属を行っている．すなわち，多数の試験片を用いて掃引電位領域を順次拡大させた一連の電解実験を行い，それぞれについてニッケル電析量および水素発生量を分析し，それらの挙動から I_1 および I_2 がともにニッケル電析を主，水素発生を従とするファラデー電流であることをはじめて明らかにするとともに，Is は分析精度以下であるが微量の水素発生電流であろうと推定している．皮膜の明度（L*）は，I_1 あるいは I_2 で順次低下し，ニッケル電析量の増大とともに単調に減少することを明らかにしている．

２）正弦波の振幅 E_0（最も卑となる電位－E_0）と電解挙動の関係を調べ，３つの電流ピークは E_0 によらないほぼ固有の電位であらわれ，半周期掃引後のニッケル電析量及び水素発生量は，E_0 の増大に伴い10～15V で急増した後ほぼ飽和することを明らかにしている．一方，通電量は，E_0 が20V を越しても単調に増大しつづけることを見出し，これが発生した水素の皮膜内部への蓄積によるものであり，このような水素の蓄積が E_0 を大きくしたときに頻発するスポーリング（酸化皮膜の一部が円形に剥離する現象）の原因であると推定している．

３）電解浴のニッケル塩（硫酸ニッケル）濃度と電解挙動との関係を詳細に調べ，ニッケル電解量が塩濃度2.4％で鋭い極大を示すことを見出すとともに，従来の常用濃度５％が最適値から大きくはずれていることを指摘している．また，2.4％以上になると塩濃度の増大がかえってニッケル電析を妨害することについて，水素発生（pH 上昇）にともない酸化皮膜の一部の溶出によって生じたアルミン酸イオンが，塩濃度の増大とともにゾル化あるいはゲル化をおこしやすくなり微細孔をふさぐためであると推定している．さらに，塩濃度2.4％以下では，I_1 におけるニッケル電析量が微細孔内ニッケルイオン量とよく合致することを示し，I_1 では主に微細孔内にはじめから存在したニッケルイオンの放電が，また I_2 では微細孔外からのニッケルイオンの放電がおこることを明らかにしている．

４）酸化皮膜の厚さ，電解浴の pH および温度の影響を詳細に調べ，厚さについては２μm 以上であればニッケル電析と黒色化が進むこと，一方 pH および温度については L* 値が極小値となるウィンドー領域（pH 2.5～５，温度20～40℃）があり，従来の常用条件（pH 4.5，温度20℃）はこのウィンドー領域の端部に位置することを明らかにしている．

５）種々のパターンで電位掃引を繰り返したときの電解挙動を追跡し，ニッケル電解に関係した２本の電流ピーク（I_1 および I_2）は，第１サイクルでのみあらわれ，第２サイクル以後ではそれが合体して低くブロードな１本の電流ピークになること，サイクル数を多くするとやがてスポーリング発生に到ることを明らかにしている．またサイクル間に逆電位を挿入すれば，L* 値の減少がより進むことを見出し，黒色化のための電位掃引法を提案している．さらにサイクル数を増大すると，スポーリングの前駆現象としてある時点から皮膜インピーダンスが急増することをはじめて明らかにし，これが酸化皮膜と下地アルミニウムの界面に水素が侵入蓄積することによることを推定している．

以上要するに，本研究はニッケルおよび水素の化学分析を柱とした追究によって，アルミニウムアノード酸化皮膜へのニッケル電析挙動や水素発生挙動をはじ

めて明確にするとともに，電解条件の影響を詳細に調べることによりニッケル電析を妨害する要因及びスポーリング発生機構について有力な知見を得たものであり，電気化学および表面処理工学に寄与することが大きい．よって博士（工学）の学位論文に値するものと認める．

試験の結果の要旨

本論文に関して調査委員から，1）ニッケル電析および水素発生と電解浴 pH の関連，2）浴温度にウィンドー領域があらわれる理由，3）アルミン酸イオンの安定性とニッケル塩濃度の関連，4）細孔内で電析したニッケルの形状，などについて質問がなされたが，いずれも著者から的確な回答がなされた．

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意見がなされたが，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．

学力確認の結果の主旨

口頭により試験を行った．電気化学，無機化学，固体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，本論文に関係した独語論文の和訳を提出させ試問した結果および本人が発表した論文の英語および試問の結果から判断して，十分な学力を持つものと判断した．

氏　名（本籍）　立　川　　明（大分県）
学位記番号　総理工博乙　第272号
学位授与の日附　平成10年2月4日
学位論文題目　シッフ塩基の求核付加反応による非天然型アミノ酸の合成
論文調査委員
（主　査）　九州大学　教　授　金　政　修　司
（副　査）　〃　〃　森　　章
〃　〃　〃　根　本　紀　夫

論文内容の要旨

カルボニル基で活性化された不飽和結合にエノラートのような炭素求核剤を共役付加させる炭素－炭素結合形成反応を，Michael 付加反応と呼ぶ．新しく生成する結合の両端に不斉中心を構築できる，新たに導入された電子求引性置換基を利用して炭素鎖の伸長や官能基の変換を行える点に合成化学的価値がある．しかし，本研究の開始時にはエノラートを用いた Michael 付加反応の反応機構も未解明であり，この反応の立体化学の制御手法は十分には研究されていなかった．このような状況下で申請者は，（アルキリデンアミノ）酢酸エステルのリチウム Z-エノラートと α,β-不飽和カルボニル化合物との間で進行する新規な立体選択的環状付加反応の反応機構の考察に基づいて，この環状付加反応を不斉 Michael 付加反応に展開できる可能性に着眼した．本論文は，キラルなシッフ塩素のエノラートを用いた α,β-不飽和カルボニル化合物への Michael 付加反応の系統的研究，および，アルドール反応やイミン求核付加反応などの関連反応についての研究で得られた成果をまとめたもので，全7章からなる．

第1章緒論では，立体選択的 Michael 付加反応の有機合成化学的意義と将来の展望をまとめ，本研究の背景を述べた．

第2章では，入手容易なキラルな（ボルニリデンアミノ）酢酸エステルのリチウムエノラートと種々の α,β-不飽和カルボニル化合物との反応結果をまとめた．非可逆的条件下で発生させたリチウムエノラートは，α,β-不飽和カルボニル化合物に対して高ジアステレオ選択的に Michael 付加反応を起こし，アンチ付加体を生成する．強い塩基性条件下での反応にも拘わらず，付加体からのエピ化はほとんど観察されず，反応に用いた天然物由来の崇高いカンファー部位が極めて優れた Michael 反応制御基およびキラル補助基として働くことが実証された．反応中間体のエノラートは，水あるいはアルコールのようなクエンチャー存在下でも高い化学安定性を有し，むしろ，適量の t-BuOH の添加はエノラートの反応性を高める効果があり，反応のジアステレオ選択性や収率を改善させる．エステル置換基の崇高さやアクセプター分子の α 位への置換基の導入が，ジアステレオ選択性の向上に効果的であり，基質を適切に選択すれば，反応は完全にジアステレオ面選択的に進行する．

第3章では，ドナーとアクセプター分子双方にキラリティーを有する基質を用いての重複不斉誘導反応を検討した．前章で用いたドナー分子と，β 位に不斉源を導入したアクセプター分子として β-(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソラン-4-イル）アクリラートとの反応では，両基質のキラリティーがマッチングペアをなす場合は単一の付加体ジアステレオマーが生成する．詳細な検討の結果，後者のアクセプター基質による不斉誘導が圧倒的に支配的に働いていると結論された．アクセプター分子のキラリティー支配の必須構造要素は，β 位キラル中心に酸素置換基が存在することであり，

これだけでほぼ完全な不斉誘導が起こる．この事実に基づいて，イミンエステルのリチウムエノラートと不飽和エステルとの Michael 付加反応の遷移状態構造を正確に描くことができ，反応で選択されるジアステレオ面を決める重要因子についての一般的な考察ができた．

第4章では，シッフ塩基のアルデヒドおよびイミンへの求核付加反応について検討した．イミンエステルから発生させた金属エノラートと強い電子求引性基で活性化された芳香族アルデヒドとの反応は熱力学的支配を受けて，主としてアンチ体が生成する．一方，脂肪族アルデヒドとの非可逆条件下での反応では，チタンエノラートを用いた時に最も高いアンチ選択性が観察された．この立体選択的アルドール反応のキラリティー制御を行うために，キラルな2,2-ジアルキルオキサゾリジンのアルキリデンアミノ酢酸のアミドをドナー分子として用いる不斉アルドール反応を行い，高いジアステレオ面選択性が観察された．特に，4位にベンジル基をもつオキサゾリジン不斉補助基が最も優れていて，非可逆的に発生させたチタンエノラートはt-ブチルアルデヒドとの反応で単一のジアステレオマーを与えた．一方，キラルなカンファーイミンエステルのエノラートと活性イミン基質であるN-アルキリデンカルバミン酸エステルとの反応を検討し，反応条件を適切に選択すれば最高シン：アンチ＝94：6のジアステレオ選択性を観察することができたが，シン体の光学純度は期待した程向上せず，今後解決すべき課題を残すこととなった．

第5章では，アルキルチオ基を有するジチオカルボンイミド酸エステルおよび誘導体を用いる共役付加反応および生成物の官能基変換反応を検討した．まず，塩化クロロアセチルを出発物質としたジチオカルボンイミド酸エステルおよびアミドの改良多量合成法を開発した．ジチオカルボンイミド酸エステルと α,β-不飽和カルボニル化合物との共役付加反応では，Michael 付加体と環化体の両方が生成したが，アミド誘導体を用いた反応では，基質の置換基の種類，求核種の発生条件に依存して，Mechael 付加体と環化体を作り分けることができた．本反応で得られた生成物の官能基変換反応を行うことにより，ラクタム誘導体，5位無置換のピロリジン誘導体，4-ヒドロキシメチル誘導体などの種々の置換様式をもつピロリジン誘導体に誘導することができた．

第6章では，計算化学的手法を用いて上記 Michael 付加反応の反応座標を作成した．半経験的分子軌道計算による理論的解析に基づいて，N-アルキリデンアミノ酢酸エステルのリチウムエノラートと α,β-不飽和エステルとの反応は，立体選択的 Michael 付加反応に続く立体選択的な環化過程を経る段階的反応からなること，イミン炭素上の置換基の立体的崇高さの違いに依存して反応停止段階が決まること，Michael 付加反応がアンチ選択的に進行するのは，反応に関与しない不飽和結合間に引力相互作用が効率的に働くためであること，この種のドナー基質が協奏的環状付加反応と段階的 Michael 付加反応のいずれの経路を進むかは，金属イオンの影響を強く受けること，などが示された．

第7章は本論文の総括であり，以上の結果の要約である．

論文調査の要旨

カルボニル基で活性化された不飽和結合に炭素求核剤を共役付加させる炭素—炭素結合形成反応は，連続するキラル中心を構築する有機合成化学上重要な手法であるにも拘わらず，反応の立体選択性を決める因子すら明らかにされていなかった．従って，相対立体化学と絶対立体化学の両方を精密に制御できる手法は殆ど未知であった．本論文は，キラルなシッフ塩基のエノラートを用いた，α,β-不飽和カルボニル化合物およびアルデヒド類への求核付加反応を有用合成手法として展開することを目的として，（アルキリデンアミノ）酢酸エステルの金属エノラートと求電子試薬との立体選択的反応を系統的に研究した結果をまとめたもので，以下の重要な知見を得ている．

1．（ボルニリデンアミノ）酢酸エステルから非可逆的条件下で発生させたリチウムエノラートは，α,β-不飽和カルボニル化合物と高ジアステレオおよびジアステレオ面選択的に反応してアンチ付加体を生成することを示した．強い塩基性条件下でもエピ化はほとんど観察されず，反応に用いた崇高いカンファー基が極めて優れた反応制御・不斉補助・立体保護基として働くこと，反応中間体エノラートはプロトン性添加剤の存在下でも高い化学安定性を有し，適量の t-BuOH の添加はエノラートの反応性を高めるだけでなく反応の収率や立体選択性を改善させること，エステル置換基の崇高さやアクセプター分子の α 位への置換基導入が立体選択性の向上に効果的であること，基質を適切に選択すれば反応は完全にジアステレオ面選択的に進行すること，などの事実を明らかにした．

2．前述のリチウムエノラートと β-(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソラン-4-イル）アクリラートを用いる重複不斉誘導反応を調べ，両基質のキラリティーがマッチングペアをなす場合には単一の付加体ジアステレオマーが生成し，特に，β 位キラル中心上に酸素置換基が存在するアクセプター基質による不斉誘導が圧倒的に支配的に働くことを見い出した．この種の反応におけるジアステレオ面決定因子について，一般的解釈を

提唱している．

3．上記ドナー分子のアルデヒドおよびイミンへの求核付加反応を調べ，チタンエノラートを用いた脂肪族アルデヒドとの反応は高アンチ選択性に進行することを明らかにし，さらに，ドナー分子としてキラルな2,2-ジアルキルオキサゾリジンのアルキリデンアミノ酢酸アミドを用いる不斉アルドール反応で，高いジアステレオ面選択性を達成している．

4．アルキルチオ基を有するジチオカルボンイミド酸エステルおよびアミド誘導体を用いる反応では，基質の置換基，求核種の発生条件を適切に選択すれば，Michael 付加体と環化体の作り分けが可能であることを明らかにした．生成物の官能基変換により，ラクタム誘導体，5位無置換のピロリジン誘導体，4-ヒドロキシメチル誘導体などの種々の置換様式をもつピロリジン誘導体の効率的合成経路を開拓した．

5．半経験的分子軌道計算による理論的解析を行い，N-アルキリデンアミノ酢酸エステルのリチウムエノラートと α,β-不飽和エステルとの反応は，立体選択的 Michael 付加反応に続く立体選択的な環化過程を経る段階的反応からなること，イミン炭素上の置換基の立体的崇高さの違いに依存して反応停止段階が決まること，共役付加反応がアンチ選択的に進行するのは，反応に関与しない不飽和結合間に引力相互作用が効率的に働くためであること，この種のドナー基質が協奏的環状付加反応と段階的 Michael 付加反応のいずれの経路を進むかは，金属イオンの影響を強く受けること，などの重要な知見を得た．

以上に要するに，著者は本研究において，（アルキリデンアミン）酢酸エステルのエノラートを用いる新規な立体選択的な不斉共役付加，カルボニル付加反応を開発し，アミノ酸誘導体の有用合成法を確立した．これらの成果は，有機合成化学，不斉合成化学上寄与するところが大である．よって，本論文は博士（工学）の学位論文に値すると認められる．

試験の結果の要旨

本論文に関し調査委員から，(1)カンファーイミン基の不斉誘導の機構とエピ化阻止の役割，(2)重複不斉誘導における基質の立体化学のマッチングとミスマッチングが反応速度に及ぼす影響，(3)イミンエノラートがプロトン性添加剤存在下で高い立体選択性を示す理由，(4)共役付加と環状付加過程の速度論支配と熱力学支配の解釈，(5)ドナー分子のイミン不飽和結合が立体選択性発現に果たす役割，などについて質問がなされたが，若者の回答はいずれも的確であった．

また公聴会において，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．有機化学，合成有機化学，有機金属化学，立体化学，計算機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研究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，十分な学力をもつものと判定した．

氏　名（本籍）　中　山　隆　博（高知県）
学位記番号　総理工博乙　第271号
学位授与の日附　平成10年1月26日
学位論文題目　共振器構造を有する有機発光素子の研究
論文調査委員
（主　査）　九州大学　教　授　筒　井　哲　夫
（副　査）　〃　〃　沖　憲　典
〃　〃　〃　今　石　宣　之

論文内容の要旨

有機 EL 素子は，半導体層に有機材料を用いる発光ダイオードの一種である．多くの研究グループの精力的な研究開発努力により，この10年間で有機 EL 素子は長足の進歩を遂げ，表示用発光体としてはすでに十分な特性を達成するに至っている．この有機 EL 素子において，その発光を制御する方法として，光共振器の適用が考えられる．光共振器は，特定の間隔の対向する鏡面によって，一定の波長の光のみを選別する機能を有する素子であるが，特にこの特性長を発光波長のオーダーにまで小さくし，発光媒体自身を共振器内部に置いたものを微小光共振器（optical microcavity）と呼ぶ．発光波長のオーダーの特性長の共振器構造では，共振の生じるそれぞれの波長の間隔が十分に広くなるので，これを利用すれば，素子内部で発生する発光を共振構造により制御して素子外部に取り出すデバイスが極めて効果的に実現できる．また，微小共振器内部の場と発光媒体自身の相互作用によって，自然放出係数（A-coefficient），誘導放出係数（B-coefficient）に変調が生じる現象が約50年前から報告されていて，（狭義の）微小共振器効果と呼ばれている．

本研究においては，誘電体多積層膜を導入した光共

振器を有する新規な構造の有機EL素子を提案した．この新規提案の素子構造を利用することで，従来の微小共振器を有する有機EL素子と比較して，発光特性と素子の安定性共に格段に向上させることができた．この高性能化を実現した構造の発光素子において，発光スペクトルのピーク強度の増強を初めとして，従来の有機発光素子にない特性が発現することを見出した．このような，微小共振器型素子の動作原理は，素子内を伝搬する光波の級数展開によって説明できることを，計算と実験の両面から示した．共振器構造による発光スペクトルの制御が可能な発光素子の応用展開として，スペクトルの単色性並びに発光効率において優れた多色発光ディスプレイや，新規な光スイッチ素子が実現できることを示した．

第1章では，本研究の背景と目的及び本論文の構成を述べた．

第2章では，共振器構造を有するEL素子を実現するために必要な素子構成並びにそれを構成する要素について考察を加えた．そして，誘電体多積層膜を導入する必然性について述べ，透明電極を内部に有する光共振器素子（optical resonator with internal transparent anode; ORA）の構造について説明した．

第3章では，アルミキレート（ALQ）を発光層に用いたORA素子の作製とその特性について述べた．従来型のEL素子とORA素子を同時に作製し，その特性を比較することで，共振器の効果により発光スペクトルのピーク強度が増強されるなどの特性が発現することを実証した．並行して，光励起により発光する素子を作製し，純粋に光学的な効果を電気刺激デバイスとしての特性から分離することによって，観測した発光特性が共振器構造によるものであることを明確にした．この新しいデバイスで観測される現象は，素子内を伝搬する光波の級数展開によって説明できることを示した．

第4章では，共振器素子の動作機構を検討するために行った実験結果と考察について述べた．自然空間での発光スペクトルの半値幅が共振器の波長特性より小さい発光材料を用いることで，発光スペクトルのピーク強度が増強される現象を確認し，共振器長（膜厚）が与える効果を明らかにした．また，ALQを発光層に用いた素子について，共振器構造が発光の緩和時間に及ぼす影響を調べた．これらの実験結果から，共振器型素子で生じた発光の増強効果の物理的意味について議論を加えた．

第5章ではORA素子の応用展開について述べた．ORA素子導入によって，多色発光パネル，光スイッチ素子などが実現できることを示し，それらのデバイスの特性についての実測結果および数値計算による検討を通じて，特長と問題点を明確にした．

第6章では，総括として本研究の成果についてまとめた．

論文調査の要旨

有機エレクトロルミネッセンス素子の発光を制御する方法として，光共振器の適用が考えられる．光共振器は，特定の間隔の対向する鏡面によって，一定の波長の光のみを選別する機能を有する素子であるが，特にこの特性長を発光波長のオーダーにまで小さくし，発光媒体自身を共振器内部に置いたものを微小光共振器と呼ぶ．発光波長オーダーの特性長の共振器構造では，共振の生じるそれぞれの波長の間隔が十分に広くなるので，これを利用すれば，素子内部で発生する発光を共振構造により制御して素子外部に取り出すデバイスが容易に実現できる．しかしながら，有機EL素子に共振器構造を組み込むに際しては素子の構造上並びに素子構成材料上の制約が大きく，素子特性の解明に十分な性能は達成されていなかった．本研究では，新規な素子構造を導入することにより，共振器構造有機発光素子の大幅な性能向上を実現し，共振器構造有機発光素子としての数々の新しい特性を明らかにしている．本論文で得られた成果は以下の通りである．

(1) 有機EL素子の前面に誘電体多積層膜の半透明反射鏡を形成する新しい素子構造を提案するとともに，それを実際に作成して，発光波長オーダーの共振器として機能することを実証し，共振器を有する有機EL素子として，飛躍的な特性の向上を実現している．

(2) 新規提案の素子構造を用いて共振器構造有機発光素子の動作特性を測定し，発光スペクトルのピーク強度の増強効果等の多くの新規な特性を初めて見出している．

(3) 自らの測定結果に立脚し，共振器構造有機発光素子の動作原理に関する解析を行っている．即ち，発光を素子内を伝搬する波動の級数として展開する古典光学的解析手法を用いれば実際の素子で観測した現象を説明できることを示し，1次元共振器構造の有機発光素子では，誘導放出，狭義の微小共振器効果等の量子的効果の寄与は小さいことを明らかにしている．

(4) 提案した素子構造によって，有機発光素子の発光の制御が可能となり，多くの応用が展開できることを提言し，実証している．即ち，従来の有機EL素子では困難であった発光スペクトル波形，発光の空間分布などの特性を変更することができることを利用して，個人使用の多色ディスプレイやピューファイダとしての応用が有望であることを提示している．また，多重共振器構造の導入により種々の機能性素子とのハイブリッド化が可能であり，光通信用光スイッチなどの超

高速素子としても期待できることを示している.

以上要するに，本論文は共振器構造有機 EL 素子に関し，新規構造の提案と素子特性の解明，応用展開の提案を行っており，機能材料工学，電子デバイス工学の発展に寄与するところが大きい．よって本論文は博士（工学）に値すると認める.

試験の結果の要旨

本論文に関し調査委員から，(1)誘電体多積層膜の動作原理と作成プロセス，(2)共振器素子発光およびピーク強度の増強の機構，(3)提案している応用デバイスの実現性に関する詳細について質問されたが，いずれも著者から的確な回答が得られた.

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．電子工学，材料化学，物性物理学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有することを認めた.

外国語の学力に関しては，本論文に関連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.