

博士学位授与論文の内容の要旨
および審査の結果の要旨

博士学位授与論文の内容の要旨および審査の結果の要旨

成蹊大学

学位規則（昭和 28 年 4 月 1 日文部省令第 9 号）第 8 条の規定による公表を目的として、本学において博士の学位を授与した者の論文内容の要旨および論文審査の結果の要旨を次のとおり登載する。学位記番号に付した甲は本学学位規則第 3 条第 3 項によるものである。

氏 名	壹岐 浩幸
学 位 の 種 類	博士（工学）
学 位 記 番 号	甲第 57 号
学位授与年月日	2007 年 3 月 31 日
学位授与の用件	学位規則第 4 条第 1 項該当者
学 位 論 文 題 目	産業用電力系統のための系統解析技術に関する研究
論 文 審 査 委 員	主査 瓜生 芳久 委員 石郷岡 猛・齋藤 洋司 三谷 康範(九州工業大学工学部電気工学科教授)

〔論文内容の要旨〕

一般に産業用電力系統（自家用発電設備を持つ需要家を対象）の多くは自家用発電設備を電力会社と系統連系し両電源から産業用電気設備に電力供給が行われている。近年、電力の自由化等に伴い、自家用発電設備は構内あるいは近隣の電力の一部を賄うためだけでなく、IPP（Independent Power Producer; 独立電気事業者）と PPS（Power Producer and Supplier; 特定規模電気事業者）として地域単位での電力融通や電力事業への進出を推進している。このために、電力系統の品質と安定性への関心が従来以上に高まっている。産業用電力系統の特徴は、受変電設備、自家用発電設備、負荷設備の三つの設備が融合していることから非常に複雑なシステムである。このシステムを理解していくうえで、「産業用電力系統の系統解析技術」が重要となってきた。

本研究は、今後「産業用電力系統への系統解析技術」の必要性を示すべく、過去の産業用電力系統のトラブル

事例を交えて、現場の電気技術者におけるハード（現場側から見た装置への専門的知識）とソフト（学問的な理論とモデリング）の両面の課題を想定して研究を行った。この結果より、「産業用電力系統の系統解析技術」の基本的な体系が電気技術者に示すことができたと確信している。

本論文は以下に示す第Ⅰ部、第Ⅱ部及び付録で構成されている。

第 1 章「序論」

序論では、産業用電力系統における様々な技術的な課題に対して現場の電気技術者の問題解決を明らかにするために過去の産業用電力系統のトラブル事例の背景をまとめ、さらに産業用電力系統を取りまく技術的な現状並びに産業用電力系統解析の必要性についてまとめた第Ⅰ部と、シミュレーション技術を用いた系統解析の検討並びに産業用電力系統解析のためのシミュレーション技術の研究についてまとめた第Ⅱ部の構成より説明している。

次に、各章の概要をまとめた。

第2章「産業用電力系統を取り巻く技術的な現状」

産業用電力系統の言葉の定義については、一般的な電力系統の視点から見たシステム的な観点から捉えることにした。次に、産業用電力系統の特徴は、自家用発電設備の有無により送配電網の系統連系技術が異なってくる。この特徴を分析すると、長所は電力系統と用役システムの連系により電気-エネルギーバランスを効率よく運転できる、短所は需要家の電気技術者に対して系統事故の大きさに応じた保護協調設計となっている。このために系統解列システムは需要家の産業用電気設備ごとに設計されており、近年、数多くのトラブル事例が報告されている。次に、産業用電力系統の信頼度と電力品質の現状において述べる。一般的に、トラブル事例の主である落雷は自然現象であり日頃から産業用電力系統の瞬低と停電の危機管理が必要と考えられる。

第3章「産業用電力系統解析の必要性」

産業用電力系統については、電力会社の電力系統と接続されていることから、常に自然災害、オペレーションミスなどにより大小の擾乱が引き起こされる可能性もっている。このために電気技術者の保護協調設計は「系統連系技術要件ガイドライン」に従って構築されるが、実現象については過渡的な要素並びに非線形性が多く非常に難しいため標準的な考え方がもてないのが現状である。そこで、電力系統に大小の擾乱を引き起こしその影響を検証できるものとして、シミュレーションによる系統解析が必要となる。

系統解析を行うために必要な技術にも、解析対象により異なることから系統解析の進め方の手順は重要である。また、系統解析技術を明らかにするため、計算手順を示すと電力系統安定度解析の計算に用いる方程式は、発電機や誘導電動機の内部状態を表す微分方程式と系統状態変化を示す系統方程式とこれらの連携する諸式であり、電力系統動特性モデルとなる。系統解析の種類として一般的に、汎用系統解析ツール並びにシミュレータが代表格である。系統解析用ツール選定を行うには、系統現象と解析規模から判断材料としている。石油学会のトラブ

ル事例「自家用発電設備を有する需要家の系統で、短絡事故により系統連系保護用短絡継電器(DSR)が動作したトラブル」を紹介する。この中で系統及び設備概要、事故の状況を示して、さらに防止策として事故除去時間の高速化によるパワースイングの抑制と短絡方向継電器の電圧特性の見直しについて検討した。これらは、電力系統の過渡現象や発電機制御系の動特性等、種々の要素から現象を定量的に把握することが難しく、電力系統解析が必要となる。また、電力系統解析を実施するにあたり大切なことは、解析の目的を明確にして解析ソフトウェア、シミュレータなどを的確に選択し、また解析の評価と設備への確実な反映を行うことである。さらに、機器定数、制御系定数などの解析データ取扱の問題がある。

第4章「シミュレーション技術を用いた系統解析の検討」

電力系統解析のモデリング技術については、なるべく実系統・実機を正確に再現することを目的とすることが大切であり、理論・実測の特長を生かして行うことが必要である。年々、電力系統自体が複雑化となり系統解析を行う上で、電気機器と電力系統との間の相互作用を考慮してどこまで性能を求めていくかが重要な点となる。特に、電力系統における過渡現象ないしは異常現象の影響を正確に評価することは、重要である。理想的な理論モデルではなく、実システムや電気機器の具体的な構成を取り入れることによって、現象はより精度高く設計に反映できるものであり、そのための手段が求められる。このために、電気機器ベースでの組み合わせによって複雑な電力系統を模擬するシミュレータが開発され、実系統の問題に役立てられている。

次に、「大容量の複合システム（水力発電所と産業用直流電源設備）のモデル研究」についての解析事例を示すことにする。世界的にアルミニウムの生産需要は、年々増加し特にアルミ加工は、新幹線のボディや自動車のアルミホイールさらにエレクトロニクスなど産業として目覚ましい成長を遂げている。アルミニウムは「電気の缶詰」と表現されるほど新地金の生産には、電解が必要のために大容量の直流電源が必要に迫られてきた。大規模なアルミニウム工場建設のためには、大容量(数百MW級)直流電源が建設されている。しかし、電力系統からの視

点に切り替えて見ると、大容量負荷が系統に接続されることにより電力品質が問われてくる。さらに、大容量の電源系統を必要とすることから独立した回線または発電所建設が必要となる。発電所には様々な種類があるが、京都議定書の「Co2の削減」によりクリーンエネルギーとして火力発電でなく水力発電と自然エネルギー発電に注目されている。特に水力発電は大容量も可能なことから、大容量負荷などに適していると考えられる。本研究では、水力発電と大容量直流電源が系統連系した場合を「複合システム」として捉えて、電氣的な外乱に伴う系統安定度について検討を行ったことを示した。

次に「自家発電用ガスタービン発電機の軸ねじれトルク現象の研究」についての解析事例を示すことにする。近年、電気事業規制緩和と電力自由化に伴い需要家において自家用発電設備の導入が多く見られる。特にガスタービン発電設備は、ディーゼルエンジン発電機と比べて排気がクリーンで容量あたりの床面積も小さく、さらにCGSとしても高効率運用が期待できる。一方で、1～10MWクラスの高容量ガスタービン発電設備において軸ねじれトルクによる軸破損を防止するために装備された機構であるシエアピンが破損する現象が多く見られている。シエアピンの特徴は、原動機と発電機間の軸を保護する目的で、発電機の定格トルクに対して瞬時に数倍の軸ねじれトルクが加わると破損するように組み込まれている。しかし、シエアピンが破損を生ずれば、発電機の運転停止から補修まで時間を要することになり、様々なシステムに影響を与えることになる。本研究では、ガスタービン発電機の系統事故に伴うシエアピン破断の軸ねじれトルク現象のプロセス解明について、電氣的並びに機械的の両面から検討をおこなったので報告する。

第5章 「産業用電力系統解析のためのシミュレーション技術の研究」

産業用電力系統については、巨大な電力系統に小さなシステムの集合体（需要家）が系統連系していると言えることから、一部の電力系統事故は事故地点周辺だけでなく、需要家へ大きな影響を与えることになる。このために、近年、産業用電力系統の解析は、一般的に汎用性高い系統解析ツールを用いてシミュレーションを行って

いる。一般に用いられている汎用の系統解析ツールは、国内外で多数存在する。これら解析ツールには同期機の動性を詳細に模擬するため、一般にPark'sモデルが組み込まれているが、ツールがパッケージ化されているため、モデルの詳細な構造が利用者に対してブラックボックスとなっている場合が多い。とくに電力系統解析の初学者にとっては、同期機モデルをはじめとして、潮流計算や各種制御系を含んだ過渡安定度解析等、一連の系統解析に必要とされる各要素について、机上の理論だけでは理解が困難であり、学習が容易でかつ操作性に優れた解析ツールの支援が必要となってくる。

そこで、汎用制御系ツール（Matlab/Simulink）を用いた電力系統安定度解析ツールを開発してきた。本ツールではとくに同期機の動特性解析、同期機モデルの学習用途で用いられることを想定し、Simulinkの特長であるGUIによるモデル作成機能を活用することで、同期機モデルを解析目的に合わせて容易に改変拡張でき、かつ初学者に対しても学問的に容易に理解できるよう配慮してツールの作成を行ったことを報告する。

次に「産業用電力系統へのエネルギー関数法の研究」について述べる。近年、産業用電力系統は、電力市場の規制緩和並びに分散電源導入などにより、電力系統と需要家間の系統連系に対して電力品質が優れた系統を求められている。この要求に対して過渡的な電力系統安定度は、数値積分法とエネルギー関数法に代表される直接法に分けられる。前者は電力系統を電気回路で表現しさらに発電機動揺方程式を数値積分し、発電機内部相差角の動揺の波形を見ながら安定不安定を判別する方法である。しかしながら、電力系統並びに負荷の大規模なモデル構成、そして故障除去時間を試行錯誤に安定限界を求めることは、系統解析を行う上で莫大な労力を必要とする作業である。そこで、時間領域による解析でなく電力安定度を直接評価するエネルギー関数法を用いたアプローチがある。エネルギー関数法では、システムが保有できる一般化エネルギーの限界値（しきい値）からシステムの変動可能な領域を把握する方法論である。産業用電力系統へのエネルギー関数法として、ルーリエ型リアプノフ関数による安定限界法（大阪府立大学一石亀講師による提案）を利用した。しかし、提案者らは部分的に試行錯

誤で解を求めている。そこで試行錯誤で求めている部分に、数学的なアプローチを加え改良し、新しい手法を導きだし良好な結果得たことを報告する。

以下に、本論文で得られた研究成果を、結論としてまとめている。

第6章「結論」

第Ⅰ部の産業用電力系統における様々な技術的な課題に関する研究では、産業用電力系統の現状からトラブル事例を掲げてその中で技術的な課題を示し、今後の産業用電力系統解析の必要性を示した。また、第Ⅱ部の産業用電力系統におけるシミュレーション技術に関する研究では、産業用電力系統の系統解析のためのモデリング技術、並びに産業用電力系統解析の学習用途のために独自の解析ツールを開発することにより、電気技術者へシミュレーション技術の必要性を示した。

本論文は、電力業界の規制緩和などで重要性が増している産業用電力系統の解析技術の重要性について国内で初めて述べたものであり、2006年10月に成蹊大学・九州工業大学と共同開発を行った「Matlab/Simulinkを用いた電力系統安定度解析ツール(第1版)」は、大口需要家、教育機関などに利用され高い評価を頂いている。

以上、本論文は将来の国内需要家の電気技術者並びに研究機関の研究者に向けて「産業用電力系統のための系統解析技術」について、事例と理論解析から詳細に示したものであり、電力系統分野の産業用電力系統への今後の貢献が顕著であると言える。従って、本論文は博士(工学)の学位論文に十分値するものと認められる。

〔論文審査の結果の要旨〕

本論文は、電力業界における自由化、規制緩和の世界的な流れと、省エネルギーへの関心から、近年、その重要性が増してきている産業用電力系統の系統解析において、著者の実際の解析経験を基に事故の事例を示して解析の重要性を示している。また、著者は従来の汎用系統解析システムの欠点を補うべく、独自にシミュレーションによる系統解析システムを開発し、その有効性を示している。また、数値積分法を用いた間接的な解析システムに比較して、解析の高速化が期待できる直接的な解析システムについても、ルーリエ形リアプノフ関数によるエネルギー関数を用いた手法の改良により実現の可能性を示している。

論文審査に当たっては、各審査委員がそれぞれの専門の立場から本学位申請者に対し口頭試問を行った。その結果本学位申請者の学位論文の内容と関連分野に関する知識と学力は、博士(工学)の学位を受けるに充分基準を満たしていると認定した。

博士学位授与論文の内容の要旨および審査の結果の要旨

成蹊大学

学位規則（昭和 28 年 4 月 1 日文部省令第 9 号）第 8 条の規定による公表を目的として、本学において博士の学位を授与した者の論文内容の要旨および論文審査の結果の要旨を次のとおり登載する。学位記番号に付した乙は本学学位規則第 3 条第 4 項によるものである。

氏 名	門 裕之
学 位 の 種 類	博士（工学）
学 位 記 番 号	乙第 64 号
学位授与年月日	2007 年 3 月 7 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当者
学 位 論 文 題 目	超電導限流器を用いた過電流保護に関する研究
論 文 審 査 委 員	主査 石郷岡 猛 委員 瓜生 芳久・齋藤 洋司 石山 敦士（早稲田大学理工学部電気・情報生命工学科教授）

〔論文内容の要旨〕

1. はじめに

電力需要の着実な増大により電力系統が拡大し、それとともに系統の短絡容量は年々増大の傾向にある。これに伴い、系統の短絡故障時に流れる短絡電流も増大する傾向にあり、遮断器の容量のかさ上げの必要性、故障点における電力機器の損傷、通信線への誘導障害などの問題が大きくなってきている。

電力系統の保護装置として、雷や開閉サージの過電圧防止用には避雷器があり、系統内の異常電圧を抑制して機器の絶縁設計の負担の軽減に有効な役割を果たしている。しかし、過電流を抑制する手段としては従来より有効な手段がなく、短絡電流対策として電力機器の対電磁力設計は大きな負担を強いられてきた。現在、我が国の電力系統では、系統に流れる短絡電流が短絡電流を遮断する遮断器の容量を超えないように設計されている。このため、系統の分割などの対策が取られているが、大容

量遮断器の開発や系統構成の工夫にも限界があり、電力機器のコスト増大、安全対策費用の増加等の影響も大きい。このため、短絡電流そのものを抑制する何らかの装置の開発が期待されている。

短絡電流を抑制する装置(以下、限流器)の満たすべき条件としては、その動作が確実であること、直列機器であるため、定常時のインピーダンスがきわめて小さく、定常時の損失がきわめて小さいこと等が挙げられる。

このような状況下で、著者は、電力系統の過電流保護のために用いる超電導限流器の実用化を目指し、①三相限流リアクトル、②磁気遮へい型限流器、③磁気遮へい型限流器の一種である平板状超電導体を用いた限流器の試作、試験、および理論解析結果について述べたものである。

2. 限流器の種類と現状

限流器とは、系統健全時にはインピーダンスを発生させず、事故時には系統の事故電流を瞬時に検出し、限流

インピーダンスを出現させることにより事故電流を抑制する装置と定義する。また、繰り返し使用が可能であることを前提とする。これにより、限流リアクトル、限流ヒューズ単体は、ここでは限流器の分類には含めないこととする。

限流器の開発状況としては、国内では、超電導を用いた限流器と、超電導を用いない限流器が開発されている。超電導を用いるタイプは近年、交流超電導電力機器基盤技術研究開発を中心に kV 級または kA 級の大容量の限流器開発が進められてきた。著者は、①SN 転移型限流器、②リアクトル型限流器、③磁気遮へい型限流器、④アーク駆動式限流器、⑤真空アーク転流式限流器、⑥整流器型限流器、の技術の現状について詳細に述べている。

3. 超電導三相限流リアクトル

本章は、超電導三相限流リアクトルに関するもので、その基本原理を示すとともに、小型モデルを用いて実験および解析を行なった結果について述べたものである。この方式の限流器は、一つの鉄心に三相分の巻線(超電導巻線)を巻いた構造である。通常時には各巻線に三相平衡電流が流れるため、鉄心における起磁力の合計は零となり損失はない。一方、零相電流に対しては電流は励磁電流しか流れず、リアクタンスは極めて大きい値となる。これを利用して、一線地絡故障時の地絡電流を抑制することができる。これに対し、二線地絡、三相短絡故障等では、このリアクタンスによる限流効果はないが、超電導線を用いることにより、臨界電流値以上の電流に対しては SN 転移形限流器として動作し、常電導抵抗により限流効果をもたせることができる。従って、この方式を用いると、電力系統における短絡故障の大部分を占める一線地絡故障に対して、クエンチすることなく動作する。したがって、どのような故障においてもクエンチしてしまう SN 転移型限流器に比べて非常に有利であると考えられる。

本研究では、小型の原理モデルを作製し、実系統を模擬した実験を行った。実際には、送電線の両端に限流器を設置し、その間の送電線で短絡故障を起こす回路とした。実験の結果、一線地絡故障の場合は、超電導巻線がクエンチすることなく地絡電流を抑制できることを確認

した。また、三相短絡故障等の場合は、超電導巻線がクエンチして、常電導抵抗により短絡電流を抑制できることを確認した。

著者は電力系統における地絡や短絡などの系統故障を模擬した実験を行った。山側、里側、2 つの電源を想定し、これを模擬送電線で接続し、その送電線で故障が起きた場合を想定して、2 セットの超電導三相限流リアクトルを、山側、里側それぞれに挿入して、各電流、電圧の変化を観察し、本限流器の動作を確認した。この結果、系統で短絡故障が発生しても、本限流器の効果により送電電力は変化せず、送電を継続できることを確認することができた。

4. 磁気遮へい型限流器

本章は、限流器の方式である磁気遮へい型限流器に関するもので、その基本原理を示すとともに、小型モデルを用いて実験および解析を行なったものである。

磁気遮へい型限流器の基本原理は、磁束を遮へいする超電導円筒体と円筒体の外側に巻かれたコイルから構成されている。定常時はコイルに流れる電流が作る磁束を打ち消すように超電導円筒体に遮へい電流が流れ、超電導円筒体内部に侵入する磁束を排除している。そのため見かけ上コイルのインピーダンスは非常に小さくなっている。しかしながら、コイルに短絡事故等により過電流が流れると、超電導円筒体に誘導される遮へい電流が臨界電流を超え、超電導円筒体が超電導状態から常電導状態へ転移(クエンチ)する。このためコイルの作る磁束が超電導円筒体の内側に侵入してくる。その結果、コイルのインピーダンスが増大し、コイルに流れる電流が抑制される。限流効果を高めるために、円筒体の内側に鉄芯を挿入する場合が多い。

著者は、この磁気遮へい型限流器について二種類の装置を試作して試験を行った。すなわち、金属系の超電導円筒を用いたタイプ、また、高温超電導円筒を用いたタイプの二つである。

これらの装置を用いて実験を行った結果、動作原理通りの実験結果が得られた。また、著者は、超電導円筒のクエンチ後の温度上昇を抑制し、超電導復帰を促進するため、常電導コイルを追加で挿入して、これを制御コイ

ルとして用いることを提案し、実験によりその効果を確認した。また、著者は技術的課題として、大型の超電導円筒の製作を挙げ、将来の実用化に向けての対策を明らかにしている。さらに、有限要素法に基づく理論解析を行い、実験結果が理論解析結果と良く一致していることを確認している。

5. 平板状超電導体を用いた超電導限流器

本章は、著者の提案する誘導形限流器の一方式である超電導平板を用いたリアクトル限流タイプの超電導限流器に関するもので、その基本原理を示すとともに、小型モデルを用いて実験および解析を行なった結果について述べたものである。

この方式の限流器は、一次巻線とそれに密接した円板状もしくはリング状の超電導体(薄膜、バルク何れでも可)を二次巻線とした構造で、必要に応じ、強磁性体で巻線間の磁気結合を強化している。また、本方式の限流器は、超電導体を定電圧下で過電圧レスのスイッチとして使用できるため、絶縁確保が容易であることが特長である。さらに、超電導体を平板としたことで、その製作は容易となり、低コスト化が可能であると考えられる。

著者は、原理モデルを作製し、本方式の妥当性を確認した。原理モデルは最も単純な、巻線と超電導体のみの構成とした。また、巻線間の磁気結合を強くすることで、これらを改善を図った。原理モデルの上下の固定板を磁性体とした場合のインピーダンスを解析により求めた結果、超電導状態の限流器のリアクタンスに対して、超電導体の抵抗が $1\text{m}\Omega$ 程度発生したときのリアクタンスは 10 倍以上になる事が判った。

次に、著者はサファイア基板 YBCO 薄膜を用いた限流器要素モデルによる動作確認実験を行った。巻線間の磁気結合を強めるために、このモデルの上下に鉄を配置し、中心に鉄芯を貫通させた。そして、限流器要素モデルのインピーダンス特性を測定した。そして、限流器のインピーダンスの傾向を確認し、その基本的動作の確認を行った。

また、著者は、Bi2223 厚膜超電導体を用いた限流器要素モデルによるインピーダンスの測定を行った。厚膜超電導体は磁気遮へい型限流器用円筒体に用いられてい

る MgO 基板上に焼成された厚膜である。動作の基本的特性を検証するために小型の限流器要素モデルを作製し、定常運転時および限流動作時におけるインピーダンスを実測した。また、作製した限流器要素モデルを用いて実際に通電試験を行い、限流器のインピーダンスの絶対値を求めた。その結果、過電流が流れることによりインピーダンスが増加し、約 2 倍のインピーダンスが得られることを明らかにした。

さらに、著者は有限要素法を用いた磁界解析により、平板状超電導体を用いた超電導限流器の動作特性を把握するために小型限流器モジュールに対し磁界解析を実施した。

これらの結果を、円筒型限流器のそれと比較検討した。その結果、円板型限流器モジュールの体積は円筒体限流器モジュールの体積よりも小さくなり、同じ容量の限流器を得るにあたり、平板状超電導体を用いた限流器は円筒状限流器よりも少ないスペースで設置出来ることを見いだした。

6. 総 括

社会情勢の変化により、電力品質の維持、設備のコストダウンが要求されている状況で、限流器への期待が一層高まっている。一般に限流器は直列機器であり、損失を大きくしないこと、繰り返し動作可能なこと、既設の機器に影響を与えないこと、信頼性が高いこと、保守が容易なこと、サイズがコンパクトなこと、付加価値を見出せること、コストメリットがあること、などが要求される。仕様の満足度とコストメリットが評価され、これらを満足すれば系統への限流器の導入の期待が高まると考えられる。

本研究では、超電導限流器(三相限流リアクトル、磁器遮へい型限流器、平板状超電導体を用いた超電導限流器)の原理確認と、小型モデルによる動作確認と解析を実施した。

リアクトル型限流器を実現させるためには、臨界電流密度が高く、常電導時に発生する抵抗が大きい超電導体が要求される。現段階では、これらの性能を持つとともに大型の円筒あるいは平板型超電導体の作製には技術的課題が多い。しかし、これらの課題は決して克服できな

い課題ではないと考えられ、本研究の成果を発展させ、エネルギー処理性能の向上、超電導性能の向上、超電導体の大型化技術の開発等を着実に進めることにより限流器の開発は十分可能であると思われる。

〔論文審査の結果の要旨〕

電化率の上昇とともに電力需要は増大して電力系統は拡大し、短絡容量は増大する傾向にある。従って、系統故障時の過電流も増大するが、過電流を抑制する手段としては有効な手段がなく、電力系統を過電流から保護する限流器の開発が期待されている。限流器の満たすべき条件としては、確実な動作や、定常時の低損失等が挙げられる。条件を完全に満たす限流器は未だ完成されておらず、現在、国内外の様々な機関で開発が進められている。その中で超電導技術を用いた限流器は満たすべき条件をクリアする可能性が高く、実用化が期待されている。著者は、このような背景の中で、超電導体を限流器へ応用する研究について述べたものである。

本論文は、序論と総括を含めて 6 章から構成されている。以下、各章について簡潔に述べる。

第 1 章は序論であり、電力系統の現状と課題について触れ、さらに現在研究されている各種限流器の種類と現状について述べたものである。

第 2 章は、電力系統において最も多い一線地絡故障を抑制するための「三相限流リアクトル」について述べたものである。

先ず、概要について述べた後、原理について述べ、次いで、試作した実験装置および実験回路について述べている。実験結果については、一線地絡故障時に、地絡点の電流がほぼ完全に抑制されること、また、同期発電機二台からなるモデル電力系統を用いた実験により、送電電力は故障により低下せず、継続的に送電できることについて述べ、また、二線短絡や三相短絡故障時には、コイルの超電導巻線がクエンチして、その抵抗により短絡電流が抑制されることを述べている。さらに、本三相限流リアクトルを組み込んだ模擬電力系統のシミュレーションを行い、実験結果と理論解析の結果が良く一致していることを示している。

第 3 章は、超電導円筒に流れる超電導遮へい電流を利

用した「磁気遮へい型限流器」について述べたものである。

先ず、本磁気遮へい型限流器の原理について述べている。すなわち、系統電流が流れる主コイルの内側に高温超電導の円筒を挿入し、定常電流レベルでは超電導円筒の遮へい電流により磁束が生ぜず、低インピーダンスでの運転が可能であること、また、系統の短絡故障時には、系統電流の増加の結果、超電導円筒に流れる遮へい電流が臨界電流を越えて増加し、その結果クエンチして遮へい電流が消滅して磁束が急増し、限流器が高インピーダンス状態になるという動作原理を示している。さらに、等価回路を示し、それを用いた解析を行っている。なお、実験は金属系超電導円筒を用いた装置によるものと、高温超電導円筒を用いた装置の二つについて行っている。

そのうちの金属系超電導円筒を用いた場合は、十分な遮へい効果と瞬時の常電導状態への転移による良好な限流効果が得られていることが示されている。

また、高温超電導円筒を用いた装置を試作し、それを用いた実験により、金属系超電導円筒を用いた場合と同様に限流効果が得られることを確認している。なお、著者は、常電導転移後の超電導への復帰特性を改善するため、超電導円筒の他に常電導の制御リングを追加することを考案し、その効果を確認している。さらに、著者は開磁路型の鉄心を挿入したタイプの装置を試作し実験を行い、基本的な限流効果の確認を行っている。

さらに、著者は将来の実用化を念頭に置き、60kV、400A 級の限流器の試設計をおこなった。それによれば、実用器では鉄心のサイズがかなり大きくなること、漏れ磁束による漏れリアクタンスおよび主巻線での損失が無視できないことが今後の課題であることが示されている。

なお、使用した高温超電導体は Bi2223 のバルク材および厚膜材であるが、高温超電導体はセラミック材料であるため、将来の実用器用の大サイズのものを製作することが困難であることも課題であることを明らかにしている。

第 4 章は「磁気遮へい型限流器」の動作特性を有限要素法によって解析した結果を述べたものである。

先ず、著者はシミュレーションの基礎となる超電導体の材料特性を実験により把握した。すなわち、臨界電流

密度と n 値の温度と磁界に対する依存性を実験的に求めた。このようにして求めた電流密度に対する電圧特性 (E - J 特性) を用いてシミュレーションを行った。

また著者は小型の限流器を用いて実験を行い、定常運転時には限流器は低インピーダンスであるのに対し、短絡故障時には超電導円筒内への磁束の侵入によって急激に高インピーダンス状態になることを実験的に確認しており、その結果と有限要素法による解析結果との比較を行っている。それにより、理論解析結果は実験回路と良く一致していることが確認されている。

さらに、著者は本シミュレーションを利用した磁気遮へい型超電導限流器の設計法を提案し、6.6kV 級の限流器の試設計を行っている。

第5章は、高温超電導の円筒を平板状の高温超電導体に置き換えた「平板状超電導体を用いた超電導限流器」について述べたものである。

前述のように、高温超電導体はセラミック材料であるため、大サイズの円筒を作るのが困難である。これに対し、平板状超電導体を用いれば、その製作は容易であり、低コスト化も可能になる。本方式は、系統電流が流れる主コイル(一次巻線)に密接させて平板状の高温超電導二次導体を配置し、定常時は高温超電導体が超電導状態であるため遮へい効果が機能して低インピーダンス状態であるのに対し、短絡故障時には高温超電導体が常電導状態に転移して、磁束が発生して高インピーダンス状態になり、短絡電流を抑制するものである。

本方式は、平板状の高温超電導二次導体を何段も積み重ねることにより容易に大容量化が図れること、主コイルと二次導体との磁氣的結合が良好なため、漏れリアクタンスが小さいこと、等が利点になる。

著者は高温超電導体としてサファイア基板 YBCO 薄膜を用いた限流器要素モデルを試作し、その動作確認実験を行った。その結果、主コイルの電流が一定電流値を超えると高温超電導二次導体がクエンチして限流効果が得られることを確認している。

また、著者は、有限要素法による磁界解析を行ってインダクタンスを求め、これを用いて限流効果を計算している。

第6章は、以上述べた論文全体の総括である。

すなわち、本論文は、「三相限流リアクトル」、「磁気遮へい型限流器」、「平板状超電導体を用いた超電導限流器」の3タイプの限流器の試作と動作確認実験を行った結果について述べたものである。著者は、それぞれの限流器の特性について纏めており、それらの得失についても述べている。

また、著者は理論的解析を行って、その結果を将来の実用器に向けた試設計に適用している。これを通して、実用化に向けての課題として、超電導材料の更なる特性向上と、大サイズの超電導円筒や円板状超電導体の製作を指摘している。

以上、要するに本論文は将来の電力システムのキーコンポーネントとして期待される超電導限流器について、実験と理論解析により、詳細に検討・解明したものであり、超電導限流器分野への貢献が顕著であるといえる。従って、本論文は博士(工学)の学位論文に充分値するものと認められる。

博士学位授与論文の内容の要旨および審査の結果の要旨

成蹊大学

学位規則（昭和 28 年 4 月 1 日文部省令第 9 号）第 8 条の規定による公表を目的として、本学において博士の学位を授与した者の論文内容の要旨および論文審査の結果の要旨を次のとおり登載する。学位記番号に付した甲は本学学位規則第 3 条第 3 項によるものである。

氏 名	名取 静恵
学 位 の 種 類	博士（工学）
学 位 記 番 号	甲第58号
学位授与年月日	2007年 3 月31日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当者
学位論文題目	Amphiphilic Copolymers as Coating Materials for Blood Cell Separation Filters : Synthesis and Performance of Copolymers Containing <i>N, N</i> -Dimethylacrylamide
論文審査委員	主査 栗田 恵輔 委員 加藤 明良・小島 紀徳 永井 一清（明治大学理工学部応用化学学科助教授）

〔論文内容の要旨〕

近年、多くの高分子材料が様々な医療分野で活用されている。例えば、人工臓器や外科用器具のための生体適合性材料、細胞培養やドラッグデリバリーシステムのための機能材料などである。このような医療用高分子材料の新しい展開として細胞分離技術への応用は、非常に魅力ある研究分野の 1 つである。何故ならば、細胞分離技術は移植医療や再生医療などの高度先端医療の分野において非常に重要な位置を占めるからである。細胞分離技術の中でも、フィルターを用いた細胞の分離は、操作の簡便さと時間的効率のよさの点から、最も大きく期待されている。

細胞分離フィルターとして一般に知られているものに、白血球除去フィルターがある。白血球除去フィルターと

は、輸血用血液製剤に混入しているドナーの白血球を除去するためのフィルターのことであり、輸血時の重篤な免疫反応やウイルス感染などの白血球に起因する副作用のリスクを低減する目的で用いられている。フィルターによる白血球除去は、本来採血後のできるだけ早い時期に行われることが望ましいが、従来のフィルターでは全血中の活性化しやすい血小板がフィルター表面に粘着してしまい、血小板成分の回収が困難になるため、全血をいったん各血液成分に遠心分離し保存後、使用直前に各血液成分に対して行われている。従って、採血直後の全血から一度に効率よく血小板を透過させ、白血球のみを除去しうる新しい白血球除去フィルターの開発が望まれている。このような血液細胞の分離選択性にはフィルターの表面特性が大きく影響することが予想される。そこで、全血から効率よく血小板を透過させ、なおかつ白血

球を除去するためのフィルターコート材の開発を目的とし、両親媒性コポリマーの合成とこれらをコートしたフィルターによる血液細胞の分離特性について研究し、得られた結果をまとめたのが本論文である。

本論文は以下のように構成されている。

第1章では、本研究の背景となる輸血分野における白血球除去の動向と従来のフィルターの問題点、さらに本研究のコート材分子設計のねらいを解説している。第2章では、3種の高親水性モノマーと疎水性モノマー[ブチルメタクリレート(BMA)]を用いて3種類の両親媒性コポリマーを合成し、これらをコートした不織布フィルターにより、全血からの血液細胞分離特性を評価している。その結果、血小板の透過に最も有利な親水性モノマー成分として[N, N-ジメチルアクリルアミド(DMA)]を見出している。第3章では、第2章の結果を受けて親水性モノマー成分 DMA と3種の疎水性モノマーを共重合させることにより、3種類の DMA コポリマーを合成し、これらをより実用的な観点から評価している。第4章では、DMA 含有率の高いコポリマーをコート材として評価するために、架橋性官能基を有するモノマーを用いて、架橋性 DMA コポリマーを合成し、性能を評価している。第5章は、第2～4章で得られた研究成果のまとめと今後の展望について記述している。

論文各章の概要は以下の通りである。

第1章では、本研究の意義と位置づけを明確にするために、医療用高分子材料の新しい応用の1つであるフィルターを用いた細胞分離の重要性について述べ、細胞分離フィルターの代表例である白血球除去フィルターについて、背景と現状の問題点を解説している。先に述べたように白血球を除去するタイミングとしては、採血直後のできるだけ早い時期が望ましいが、全血中の血小板は活性化しやすく、そのためにフィルターへの粘着が起こり、血小板成分の回収率が低下するという問題がある。そこで、全血から効率よく血小板を透過しうる新しいフィルター表面を構築することを目的とした。本研究におけるコート材の分子設計にあたり、先行材料であるアミノ基を有する親水性ポリマーコート材と血液細胞との相互作用を参考に考察した結果、高親水性でかつ非荷電な

フィルターコート材の実現を目指すに至った経緯について説明している。

第2章では、高親水性で非荷電な表面設計を目指した新しいフィルターコート材として、3種の高親水性モノマー [N, N-ジメチルアクリルアミド(DMA), N-アクリロイルモルフォリン(AMO), N-ビニルピロリドン(VP)] と疎水性モノマー[ブチルメタクリレート(BMA)]により3種類の両親媒性コポリマーを様々な組成比で合成した。これらの両親媒性コポリマーの表面親水性の指標として接触角を測定した結果、親水性モノマー成分の増加とともに接触角は低下した。また、30秒以内で初期値より大きく低下する傾向が認められたが、この現象は両親媒性高分子の表面における疎水性ドメインと親水性ドメインの再配列によるためと考えられた。この傾向は DMA/BMA コポリマーにおいて最も顕著であった。

次にこれらの3種類の両親媒性コポリマーを不織布ベースフィルターにコートして4枚重ね合わせて血液分離フィルターとし、血液透過実験を行った。その結果、未コート不織布フィルター（血小板透過率 0.2%）に比べて、これらの両親媒性コポリマーでコートしたフィルターの全血からの血小板透過率は大きく改善することが明らかとなった。また、いずれのコポリマーにおいても親水性モノマー成分の増加に伴って、血小板透過率が増加する傾向が見られた。中でも、AMO/BMA コポリマーでコートしたフィルターは、親水性モノマー成分である AMO 含有率が 80 mol%以上の組成においては、90%近い血小板透過率を示したが、AMO 含有率の低下に伴い血小板透過率は急激に低下した（AMO 含有率 61 mol%のとき血小板透過率 41%）。さらに、DMA/BMA コポリマーをコートしたフィルターは、広い組成範囲において 80%近い血小板透過率を維持した（DMA 含有率が 57 mol%の組成のとき血小板透過率 78%）。一方、白血球の透過率は未コートフィルターに比べて、両親媒性コポリマーでコートしたフィルターでは増加する傾向を示したが、DMA/BMA コポリマーをコートしたフィルターは、広い組成範囲において未コートと同等か、もしくは若干増加する程度の性能を示した。

以上の結果から、高親水性で非荷電な3種の両親媒性コポリマーの中では、DMAを高親水性モノマー成分として用いたコポリマーが血小板の透過において最も有効なコート材であると結論づけている。

第3章では、第2章の結果を受けて、高親水性モノマー成分としてDMAを用い、3種の疎水性モノマー[メチルメタクリレート (MMA), BMA, 2-ヒドロキシプロピルメタクリレート (HPMA)]を共重合させることにより、3種類のDMAコポリマーを合成し、これらのコート材としての性能を評価した。本章の研究では第2章よりもコート材としての実用的な観点に重点を置いて検討した。

白血球除去フィルターにおいてコート材の溶出は大きな問題となるため、まず、コポリマーをコートした不織布フィルターからのコポリマーの溶出率を測定した。その結果、疎水性モノマー成分の増加とともに溶出率は低下し、溶出率を1%以下とするためにはDMA/MMAコポリマーでは疎水性モノマー成分としてMMA含有率が60%以上、DMA/BMAコポリマーではBMA含有率が40%以上であることが必要であった。またDMA/HPMAコポリマーは今回合成した組成範囲ではすべて1%以下の溶出率であった。血液透過実験のコート材としては、溶出率が1%以下となる組成のDMAコポリマーを使用した。

本章での血液透過実験では分離性能を実用レベルで評価するため、DMAコポリマーをコートした不織布を32枚重ねてフィルターとし、血小板の透過と白血球の除去能を測定した。白血球に関しては一般的に用いられるlogarithmic reduction $[-\log(\text{分離後の細胞数}/\text{分離前の細胞数})]$ を指標とした。その結果、前章の評価では80%近い血小板透過率を示したDMA/BMAコポリマーをコートしたフィルターは、32枚を用いた実用レベルでの評価では $55 \pm 10\%$ の血小板透過率に留まった。一方、疎水性モノマー成分として、BMAより親水性であるMMAやHPMAを用いたDMAコポリマー (DMA/MMAコポリマー及びDMA/HPMAコポリマー) をコートしたフィルターでは、本章の条件において90%以上の血小板透過率を示し、これらのコート材が全血からの血小板の透過

に最も有利であることを示した。また、白血球のlogarithmic reductionは、未コートの不織布フィルター (4.74 ± 0.4) に比べて、DMAコポリマーでコートしたフィルター (4以下) の方が低く、血小板透過率の高いもののほど白血球の除去能が低下する傾向が認められた。

次にコポリマーの不織布へのコート条件がフィルターの血球分離特性に与える影響を検討する目的で、血小板透過率ならびに白血球のlogarithmic reductionに対するDMAコポリマーのコート量依存性を測定した。その結果、不織布へのコート量の増加に伴い、血小板ならびに白血球の双方の透過が増加することが明らかとなった。これは、コート量の増加に伴って、フィルターの総表面積及び総空隙体積が減少し、かつ平均細孔径が増大するためであることを、コートフィルターの水銀ポロシメトリの結果から明らかにした。

以上のように、本章において第2章よりも実用的な観点からDMAコポリマーのコート材としての特性を評価した結果、DMA/MMAコポリマー及びDMA/HPMAコポリマーは血小板の透過に極めて有効なコート材であることが明らかとなった。しかし、これらのコート材でコートしたフィルターの白血球除去性能はコート量の増大とともに低下する傾向が見られ、今後はフィルター枚数やベースフィルターの細孔分布の最適化など、フィルターコート材の化学的特性だけでなく、フィルターの物理的特性の検討も必要であると提言している。

第4章では、DMA含有率の高いコポリマーをコート材として評価するために、架橋性のトリメトキシシラン基を側鎖に有する3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (MTSi) を共重合した架橋性DMAコポリマーを合成し、架橋によるコート材のフィルターからの溶出の抑制とこれらのフィルターによる血液細胞分離特性を調べた。第3章で述べたようにフィルターからのコート材の溶出は実用上大きな問題となり、DMAコポリマーをコート材とする場合、溶出抑制のためにかなりの量の疎水性モノマー成分の導入が必要であった。一方、DMAホモポリマーによるグラフトなどが材料表面の血液適合性の改善に用いられていることから、DMA含有率の高いコポリマーをコート材としてフィルターに固定

化できれば、高い血小板透過率が期待できると考えた。

合成したトリメトキシシラン基を有する架橋性 DMA コポリマーを不織布ベースフィルターにコートし、非架橋条件下と架橋条件下でコポリマーの溶出率を比較した。その結果、DMA 含有率 96 mol% の DMA/MTSi コポリマーは、架橋しないと 90% 以上が溶出したが、架橋することにより 10% 程度の溶出率に抑えることができた。さらに、疎水性モノマー成分として MMA を導入した三元共重合体 (DMA/MMA/MTSi コポリマー; MMA 含有率 39 mol%) では溶出率を 2 % 以下に抑制することができた。トリメトキシシラン基による架橋反応を利用する本章の一連の研究をとおり、DMA 含有率の高いコポリマーをフィルター上に固定化することが可能となった。そこで、これらのフィルターによる血液分離特性を第 3 章の透過条件と同様の方法で評価したところ、DMA 含有率 96 mol% の DMA/MTSi コポリマーは、予想に反して 0.35% と極めて低い血小板透過率となった。これに対し、疎水性モノマー成分として MMA を導入すると、血小板透過率は飛躍的に改善し、MMA 含有率 61 mol% のコポリマーでは、90% 以上となった。これらの結果から、高い血小板透過性を示すフィルターコート材としては、親水性モノマー成分 DMA だけでなく、MMA などの疎水性モノマー成分をある程度導入する必要があることが判明した。これはフィルター上にコートされたコート材の膨潤や高分子鎖の広がり方がフィルターの血液細胞の透過挙動に影響を与えるためであろうと推測している。

以上の結果から、DMA 含有率の高いコポリマーをコート材として用いる場合、架橋性トリメトキシシラン基を側鎖に有する MTSi を導入することにより、ベースフィルターからの溶出抑制が可能であることが明らかとなった。しかしながら、高い血小板透過率を達成するためには、MMA のような疎水性モノマー成分が重要な役割を果たすと結論づけた。

第 5 章では、総括として本研究での結論と今後の展開の可能性について述べている。

〔論文審査の結果の要旨〕

本論文は、従来困難であった全血から血小板を良好に透過させるためのフィルターコート材の開発を目指して行った研究の結果をまとめたものである。研究の重点は細胞と高分子材料との相互作用の解明に置かれており、医用材料表面の設計に関して多くの成果を得ている。特筆すべきは、親水性モノマーと疎水性モノマーを適切に組み合わせた両親媒性コポリマーをコート材として用いた場合に、高い血小板透過率を達成することに成功した点である。また、高分子材料をベースフィルターにコートするという方法は、血液細胞の透過に密接に関係するフィルターの物理的特性にも同時に影響を与えることを明らかにした。従って、高性能なフィルターを実現するためには、フィルター表面の化学的特性だけでなく、フィルターによるふり効果などの物理的特性の制御が重要な鍵となると示唆している。将来的には、血液細胞の分離特性をフィルターの化学的特性と物理的特性に分けて議論することが可能になり、フィルター表面の改質とベースフィルターの物理的形状の最適化の検討へと向かうであろうと総括されている。すなわち、応用的な側面のみが先行していた血液フィルターの分野において、細胞と高分子材料との相互作用に関する基礎的研究によって得られた多くの有用な知見をまとめた本論文の意義は高く評価できる。よって、この論文は博士 (工学) の学位論文として十分に値するものと認める。

さらに、各審査委員がそれぞれの専門の立場から本学位申請者に対して論文内容および専門科目に関する口述試験を実施した。その結果、本学位申請者の学位論文の内容と関連分野に関する知識と学力は博士 (工学) の学位を受けるに十分な基準を満たしていると認定した。

博士学位授与論文の内容の要旨および審査の結果の要旨

成 蹊 大 学

学位規則（昭和 28 年 4 月 1 日文部省令第 9 号）第 8 条の規定による公表を目的として、本学において博士の学位を授与した者の論文内容の要旨および論文審査の結果の要旨を次のとおり登載する。学位記番号に付した乙は本学学位規則第 3 条第 4 項によるものである。

氏 名	齊藤 健
学 位 の 種 類	博士（工学）
学 位 記 番 号	乙第65号
学位授与年月日	2007年 3 月 7 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当者
学 位 論 文 題 目	11族遷移金属錯体の合成と発光特性
論 文 審 査 委 員	主査 坪村 太郎 委員 小島 紀徳・加藤 明良 森田 眞（成蹊大学名誉教授）

〔論文内容の要旨〕

1. 序

無機物質と有機物質の十字路に位置する遷移金属錯体は、遷移金属イオンの持つ多彩な光学遷移やスピン状態、配位子の持つ次元性の制御機能など無機・有機物質の優れた特徴を併せ持っている。さて、光技術はすでにわれわれの生活に深く関わっているが、これからの社会を考えたときその重要性は増す一方である。IT技術、材料の作製・計測・評価や医療などへも光が用いられている。さらに、環境社会においては光エネルギーを化学エネルギーへ効率良く変換することが求められる。錯体の多様な遷移過程による励起状態の特異的な性質は、錯体が今後のこれらの光技術を支える基幹材料となりうることを示している。

本研究では特に11族遷移金属を含む錯体に注目した。これらのd電子を10個有する1価金属の錯体には d^{1-9} 遷移

金属を含む錯体との間に決定的な差があるためである。すなわち、LaPorte禁制である $d-d$ 遷移が起き得ないので、その励起状態や発光の特性は極めて特異的であり興味深いものとなっている。さて π 電子系芳香族や π 電子系ヘテロ芳香族を含む配位子の有効性は一般に知られるところである。また配位座にリンをもつ配位子は比較的強い配位力を持つ。そこで、新たな発光素子用材料としての応用も視野に入れて、アリールジホスフィンを含む新規 d^{10} 遷移金属錯体を合成し、そのルミネッセンスを詳しく調べることで、本錯体系に対する理解を深めることを本研究の目的とした。

2. ジイミン - ビアリール型ジホスフィン混合配位型銅(I)錯体の合成とそのルミネッセンス

Cu(I)錯体のジイミンとトリフェニルホスフィンの混合配位錯体の光物理は興味深いが、我々はキレートホスフィンを導入することで励起状態を安定化させることを

考えた。

また同じ d^{10} 遷移金属であるPd(0), Pt(0)に2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl (binap)が配位した錯体 $[M(binap)_2]$ はbinapが低エネルギーの π^* 軌道を持っていることに基づくMLCT励起状態が観測され、室温溶液中での発光や、比較的長く強い量子効率を有するなど興味深い素材とであることは申請者の所属研究室で見出されていた。

そこで本研究では d^{10} 電子配置を有するCu(I)を中心金属としてもち、ジホスフィンであるbinapと各種ジイミンを配位子として持つジイミン-binap混合配位型銅(I)錯体を合成しそのルミネッセンスについての研究を行うことを目的とした。

既報の方法によって合成した $[Cu(CH_3CN)_6]PF_6$ に CH_2Cl_2 中でbinapと下記に示す各種ジイミン配位子を加え攪拌することで目的錯体であるジイミン-binap混合配位型銅(I)錯体を得た。同定は元素分析やNMRによって行った。(用いたジイミン配位子: 2,2'-bipyridine (bpy), 2,2'-phenanthroline (phen), 2,9-dimethyl-1, 10-phenanthroline (mp)) また、bpyおよびdmpを用いた錯体は単結晶が得られたのでX線構造解析による構造の決定も行った。

dmpを用いた錯体は457 nmに小さな肩を持ち393 nmに吸収極大を持つバンドが観測でき、bpyおよびphenを用いた錯体も共に350-450 nmに極大を持つバンドが観測された。これらの400 nm付近の極大はCu→ジイミンへのMLCTに由来するバンドであると思われる。

またdmpを用いた錯体は630nm付近にバンドを持つ $\Phi = 1.0 \pm 0.2$ %の発光が室温 CH_2Cl_2 溶液中で観測されたが、bpyおよびphenを用いた錯体については極めて弱い発光しか観測されなかった。またdmpを用いた錯体の発光寿命は $\mu = 600$ nsと比較的長いことから 3MLCT からの発光であると考えられる。

このように、本錯体系においてもジイミンの2,9位にメチル基が配位子を用いるとその錯体の発光特性において有利であることが分かった。これには次の二つの理由が考えられる、すなわち① 2,9位にメチル基があることにより、励起状態における歪みが緩和される② 2,9位にメチル基があることにより、中心金属Cuの周辺のバルキー

さが大きくなるため溶媒と銅との反応が緩和される。つまり、銅周りのバルキネスが銅(I)錯体において極めて重要なファクターであることがわかった。

3. dmp-アルキルジホスフィン混合配位型銅(I)錯体の合成とそのルミネッセンス

ここ数年で混合配位型銅(I)錯体は溶液中においても比較的強い発光を示す等の分光学的優位性から更なる注目を集めている。特に、bis[2-(diphenylphosphino)phenyl]ether (DPEphos)やbis(2-(diisobutylphosphino)phenyl)amideのようにヘテロ原子を含むような特殊なジホスフィン配位子を用いたものは極めて特異的な発光特性を示すことが最近報告されている。しかし、コスト、取り扱いの簡易さ等の面においてはよりシンプルなジホスフィン配位子を用いたほうが有利なのではないかと考え、本研究ではシンプルかつ容易に入手できる各種のジホスフィン配位子とdmp配位子を用いたdmp-ジホスフィン混合配位型銅(I)錯体を合成し、そのルミネッセンスについての研究を行うことにした。中でも $Ph_2P-(CH_2)_n-PPh_2$ ($n = 2-5$)型のジホスフィンを用いた系において極めて興味深い構造的、分光学的挙動を観測することができた。

前述の合成法に則り一連の混合配位型銅(I)錯体を得た。なお、ジホスフィン配位子については、 $n = 2$: 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane (dppe), $n = 3$: 1,3-bis(diphenylphosphino)propane (dppp) $n = 4$: 1,4-bis(diphenylphosphino)butane (dppb), ($n = 5$: 1,5-bis(diphenylphosphino)pentane)を用いた。各々の錯体は元素分析および ^{31}P -NMRによって同定を行った。特にdpppとdppbを含む錯体についてはX線構造解析による構造決定も行った。なお、dppeを含む錯体のX線構造解析は既報であることを付記しておく。

予想外にも、一連錯体においてdppbを含むものは他の錯体と構造的に決定的な違いがあることを観測した。すなわち、dppeやdpppを含む錯体は歪んだ単核四面体構造をとるのに対しdppbを含む錯体は銅周りの構造こそ同様に歪んだ四面体構造をとるが二核錯体であることを明らかにした。また、メチレン鎖が長くなるにつれ $P-Cu-P$ 角の値が大きくなることが示された。

またその分光特性についても興味深い挙動がみられた。

すなわち、 ϵ には大きな差が見られないものの、ジホスフィン配位子のメチレン鎖が長くなるにつれ、UV,EMスペクトル共にブルーシフトし、量子効率(Φ)が大きくなり、発光寿命が長くなるという傾向が見られた。なお、dppb錯体の発光の量子効率は10%と銅錯体としては大きく、特殊なジホスフィン配位子を使用した錯体のものに比肩する値となっていることも注目すべき点である。

以上のことから、一連のシンプルなジホスフィンを用いた銅(I)混合配位錯体で高い量子効率のルミネッセンスを達成した。特に、dppbを含む錯体においては二核構造をとることを明らかにした。さらに、量子効率と銅周りのバルキネスと密接な関係があることは既知であるが特にP-Cu-P角と密接な関わりがあり、その角度が大きくなるにつれ吸収スペクトル、発光スペクトルが共にブルーシフトし、発光寿命が延び、量子効率が增大する傾向を明らかにした。なお、この研究の成果は英国化学会発行の論文誌の表紙に掲載された。

4. ビスジホスフィン型 d^{10} 遷移金属錯体の合成とルミネッセンス

一連の研究によって、ジイミン-ジホスフィン混合配位型錯体では中心金属Mからジイミン配位子へのMLCTによるルミネッセンスが観測されることを明らかにしてきたが、ジホスフィン配位子のルミネッセンスへの寄与を見るために混合配位型錯体ではなくビスジホスフィン型錯体のルミネッセンスを研究することを考えた。また、LEDやELデバイスに用いる錯体として d^{10} 遷移金属錯体、特に銅(I)と同様に d^{10} 電子配置をとる金(I)錯体への期待が寄せられ始めている。しかしながら、四配位単核型金(I)錯体はその報告例は少ない。そこで、銅(I)および金(I)ならびに銀(I)の四配位単核ビスジホスフィン型錯体を合成し、そのルミネッセンスを比較検討することを本研究の目的とした。

ここでは、単核型錯体の合成を目的としたので、架橋配位子にならないジホスフィンとしてbinapおよび2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-biphenyl (biphep)を用いることにし、各錯体を合成し、元素分析で同定を行った。[Ag/Au(biphep)₂]PF₆についてはX線構造解析による構造決定を行った。また[Au₂Cl₂(biphep)]の結晶も得

られたので、この錯体との比較も行った。

銅(I)および銀(I)錯体はbinap, biphep錯体共に室温溶液中で配位子内遷移(IL)性のルミネッセンスが観測された。ビスbiphep金(I)単核錯体については溶液中で $\pi-\pi^*$ および $\sigma-\pi^*$ 遷移に由来すると思われるデュアルエミッションが観測され、興味深い特性を明らかにできた。

5. 総括として

様々な新規 d^{10} 遷移金属錯体を合成、単離し、そのルミネッセンスを調べることに成功した。さらにジホスフィン配位子のメチレン鎖の長さに伴う構造およびそのルミネッセンスの変化など、いくつかの興味深い特性を明らかにできた。

本研究で新たな d^{10} 遷移金属錯体のルミネッセンスの可能性が広がったと考える。また本研究の成果を基にELなど、新たな光技術テクノロジーの応用が期待される。

〔論文審査の結果の要旨〕

本論文は、11族金属元素（銅、銀、金）といくつかの有機物からなる錯体化合物の新規合成を行い、それらの構造と発光特性を系統的に研究した結果をまとめたものである。無機物質と有機物質の十字路に位置する金属錯体は、有機元素だけではなし得ない性質を持ち、かつ有機物のように多彩な構造の化合物を自在に合成できるなど、無機・有機物質の優れた特徴をあわせ持っている。金属錯体の発光は以前より研究されてきてはいるが、世界的に見ても限られた研究者によって主に理学的な見地から研究が行われていた分野であった。ところが新しい発光素子である有機EL用の発光材料として金属錯体の優位性が米国の研究者によって発表されて以後、多くの研究者がこの分野に参入した。また、色素増感型太陽電池などへの応用も期待され、発光性錯体の論文は最近非常に多い。しかし、それらの多くは強発光性が報告された一部の錯体化合物の誘導体の研究であり、他の金属種については研究が進んでいるとは言い難い。そのような状況の中、本申請者は銅を中心とする11族の錯体の発光を系統的に研究して本論文にまとめたのである。

本論文は4章からなる。

第1章は序論である。一般的な錯体の特性と応用の紹

介に引き続き、われわれの生活に深く関わっている光技術と遷移元素化合物の励起状態のかかわりが述べられている。引き続き特に本研究で11族遷移金属を含む錯体に注目した経緯が述べられる。これらの元素で特に1価の金属種を含む錯体化合物はd電子を10個有するものであり、それらはd1-9遷移金属を含む錯体との間に決定的な差があること、また、それらの化合物の発光等の特異な性質が解説されている。さらに本章では本論文で取り扱う錯体化合物とその電子状態の理論、金属に結合する有機化合物である配位子の構造、発光するための励起状態の性質、錯体に独特な分析手段などの解説に比較的多くのページ数が割かれているが、これはそれほど一般的であるとは言い難い11族の錯体の研究を理解するための概論としても、要領よくまとめられているものである。本章の最後には、関連分野の研究動向と、本論文の目的が述べられている。その目的とはジホスフィンを含む新規d10遷移金属錯体を合成し、そのルミネッセンスを系統的に調べ、今後の錯体の設計指針を得ることである。

第2章は「ジイミン - ビアリアル型ジホスフィン混合配位型銅(I)錯体の合成とそのルミネッセンス」と題している。ここでは、野依がノーベル賞を受賞した研究で開発されたbinapと呼ばれる配位子（ビアリアル型ジホスフィン）と、ピピリジン等のジイミンを有する銅錯体の合成と発光特性の研究結果が述べられている。なお、ジイミンは窒素原子を2コ含む配位子であり、ジホスフィンはリン原子を2コ含む配位子である。

本章の研究の目的の1つはキレートホスフィンを導入することで励起状態を安定化させることであり、また、Pd(0)、Pt(0)にbinapが配位した錯体が室温溶液中での発光や、比較的長く強い量子効率を有するなど興味深い素材であることが申請者の所属研究室で見出されたことが背景にあると述べられている。

既報の方法によって合成した[Cu(CH₃CN)₆]PF₆にbinapと各種ジイミンを加え攪拌することで目的錯体であるジイミン-binap混合配位型銅(I)錯体を得ている。ジイミンとして2,2'-ビピリジンおよび2,9-ジメチル-1,10-フェナンスロリン（dmp）を用いた錯体は単結晶が得られたのでX線構造解析による構造の決定も行われている。その結果銅の方向を向いたメチル基を二つ有するdmp

を用いた錯体は630nm付近にバンドを持つ発光が室温の溶液中で観測されたが、bpyおよびphenを用いた錯体については極めて弱い発光しか観測されなかった。またdmpを用いた錯体の発光寿命は $\tau = 600$ nsと比較的長いことからジイミンに電子が移動した³MLCT励起状態からの発光であると考えられた。X線構造解析の結果をあわせて考察した結果、このようなキレート型のホスフィンを用いる銅錯体の発光において中心金属Cuの周辺の配位子の立体的な混み具合が銅錯体の発光に極めて重要なファクターであることがわかったと結論づけている。

第3章は「dmp - アルキルジホスフィン混合配位型銅(I)錯体の合成とそのルミネッセンス」と題している。第2章と同様にジイミンとジホスフィンの混合配位銅錯体の研究である。前章ではジホスフィンにはbinapのみを用いて、ジイミンとしては3種類の配位子を用いてジイミンの構造の効果を検証したのに対し、今度はジイミンはdmpに固定し、単純な炭素鎖で二個のリン原子を連結した一連のジホスフィンを用いて錯体を合成し、その構造と分光特性を評価したのが特徴である。

本章の序文では特殊なジホスフィン配位子を用いたものは極めて特異的な発光特性を示すことがよく知られるようになったこと、しかしコスト、取り扱いの簡易さ等の面においてはよりシンプルなジホスフィン配位子を用いたほうが有利なのではないかと考え、本研究ではシンプルかつ容易に入手できる各種のジホスフィン配位子とdmp配位子を用いたdmp-ジホスフィン混合配位型銅(I)錯体を合成し、そのルミネッセンスについての研究を行うことにした経緯が述べられている。

その結果Ph₂P-(CH₂)_n-PPh₂ (n = 2-5)型のジホスフィンを用いた系において極めて興味深い構造的、分光学的挙動を観測することができ、n=4の場合はn=2や3の場合と比べて構造的に決定的な違いがあることを観測した。すなわち、n=2や3の場合は銅錯体が単核四面体構造であるのに対し、n=4のホスフィンを含む錯体は銅周りの構造こそ他の場合と同様に歪んだ四面体構造をとるが、銅原子を2個含む二核錯体であることを明らかにした。また、メチレン鎖が長くなるにつれP - Cu - P角の値が大きくなることが示された。またそのルミネッセンスについても興味深い挙動がみられた。すなわち、ジホスフ

イン配位子のメチレン鎖が長くなるにつれ、吸収、発光スペクトル共にブルーシフトし、量子効率が大きくなり、発光寿命が長くなるという傾向が見られた。 $n=4$ の場合の量子効率は10%と報告され、これは銅錯体としては注目すべき値である。この錯体において二核構造とホスフィンの芳香環の配向が銅を被うような方向を向いていることが高い発光効率の理由であろうと申請者は推測している。

以上のように、本章ではシンプルなジホスフィンを用いた銅(I)混合配位錯体で高い量子効率のルミネッセンスを達成できることを明らかにした。錯体の立体構造と発光波長や発光効率の関係についても議論がなされ、第2章の結果と合わせて混合配位型銅錯体の発光過程への理解が深まったと言える。なお、この研究の成果は英国化学会発行の論文誌に投稿して掲載されたが、本論文の内容が当該号の表紙に採用された。このことから本章の研究は国際的な視点から見ても高い内容を持ったものと判断される。

第4章は、「ビスジホスフィン型d10遷移金属錯体の合成とルミネッセンス」である。前章までの研究によってジイミン-ジホスフィン混合配位型錯体の発光を支配する要因を研究した。その場合の発光励起状態はジイミンに電子が移動した状態と解釈されたため、今回はむしろジイミンを含まないビスジホスフィン型錯体のルミネッセンスを研究することを申請者は考えた。また、銅のみならず銀や金も比較対象として検討している。金錯体の発光の研究は11族の中では最も多く行われているものであるが、四配位単核型金(I)錯体はその報告例が少ないことから、申請者は銅(I)および金(I)ならびに銀(I)の四配位単核ビスジホスフィン型錯体を合成し、そのルミネッセンスを比較検討することを本章の目的とした。

ここでは単核型錯体の合成を目的としたので、架橋配位子になり得ないジホスフィンとしてbinapおよび2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-biphenyl (biphep)を用いることにし、各錯体を合成している。 $[M(biphep)_2]PF_6$ については金属種MとしてCu(I), Ag(I), Au(I)の3種ともX線構造解析による構造決定に成功している。その結果、いずれの金属を用いても得られた錯体の構造にはほとんど差が見られないにもかかわらず、発

光の性質は金属種によって大きく異なるという興味深い結果が得られた。銅(I)および銀(I)錯体はbinap, biphep錯体共に室温溶液中で配位子内遷移にもとづくルミネッセンスが観測された。ビス(biphep)金(I)単核錯体については溶液中で銅、銀と同様な配位子内遷移に基づく発光と、金属の軌道の寄与が大きい遷移に由来すると思われる発光のデュアルエミッションが観測され、興味深い特性を明らかにできた。

本論文の最後には総括が掲載されている。前半の2, 3章の研究では、一連の新規銅混合配位錯体を合成、単離し、その発光特性と構造との相関を解明したが、そして4章においては金属種の発光特性への影響を三つの金属種について調べたことが述べられている。

本研究の特長は、第1にすべての研究において錯体の構造がX線構造解析によって正確に決定された上で、発光特性が調べられている点である。これにより構造と発光の相関について明確な議論ができています。第2には特に前半の二つの章における混合配位錯体の研究において、一方の配位子であるホスフィン配位子は1つに固定しジイミン配位子の種類をまず変化させた研究を行い(2章)、引き続き逆にジイミン配位子は2章で最もよい結果を与えた配位子に固定してホスフィン配位子の種類を系統的に変化させた研究を行い(3章)、総合的に配位子の構造と発光特性の相関について研究したことである。また第3にはこれまで触れなかったが、すべての考察において密度汎関数法による理論計算も取り入れて発光励起状態の帰属をより確実なものにしていることも挙げられる。

以上本研究は、これまで系統的な研究がまだ行われておらず、その発光機構の解明もようやく始まったばかりの11族錯体の分野において、構造が発光特性に与える影響を系統的に解明したという点で重要なものである。本要旨の冒頭にも述べたとおり、錯体の発光はELなどの新たな光技術テクノロジーの中で重要な位置を占めつつあり、その意味でも本研究は博士(工学)の学位論文として十分な内容と価値を有すると認めるものである。

博士学位授与論文の内容の要旨および審査の結果の要旨

成蹊大学

学位規則（昭和 28 年 4 月 1 日文部省令第 9 号）第 8 条の規定による公表を目的として、本学において博士の学位を授与した者の論文内容の要旨および論文審査の結果の要旨を次のとおり登載する。学位記番号に付した甲は本学学位規則第 3 条第 3 項によるものである。

氏 名	津金澤 洋平
学 位 の 種 類	博士（工学）
学 位 記 番 号	甲第59号
学位授与年月日	2007年 3 月31日
学位授与の用件	学位規則第 4 条第 1 項該当者
学 位 論 文 題 目	薄肉鋼構造の衝突最適設計
論 文 審 査 委 員	主査 弓削 康平 委員 廣田 明彦・三角 正明・前沢 三郎

〔論文内容の要旨〕

構造最適化における位相最適設計ツールは、設計の自由度が高く様々な形状が提案できる反面、非常に多くの設計変数を扱うためこれまでは適用対象は主に線形弾性問題に限られてきた。しかし、近年の計算機の性能向上は目覚ましく、今後は非線形問題への適用が期待される。本研究では CAE の導入が進んでいる自動車衝突安全設計に着目し、これに役立つ位相最適設計ツールの開発を念頭に、自動車車体設計で重要な位置を占めている薄肉鋼構造の衝突変形時の位相最適設計アルゴリズムを提案した。

この最適化アルゴリズムでは最適化を行なう際に繰り返し実施する衝突解析には、自動車の衝突解析で一般的に使われている陽的時間積分法を採用し、要素として陽的時間積分法と組み合わせると非常に計算速度が速いことで知られる Belytschko と Tsay の 1 点積分シェル要素を使用する。位相最適化には設計変数に局所的な密度を採用する密度法を用いる。密度法ではヤング率や降伏応

力を密度のべき乗の関数と仮定し、弾塑性変形には、塑性流れ則を適用する。この方法は計算が簡便である反面、チェッカーボード模様が設計領域内に現れやすいという実際の設計に適用する際の問題がある。この問題の対策として各種のフィルターによる除去のほか、節点に密度を配置して要素内の密度は形状関数による内挿によって決定する方法などが提案されている。本研究では後者の方法を採用し、1 点積分シェル要素に対する有効性を数値例によって検討する。また本研究では構造物のエネルギー吸収量をパラメータとする目的関数を設定し、設計変数に対する感度は節点変位の履歴より差分近似によって計算する。数値例として、エネルギー吸収量最大化設計計算を示し、目的関数の収束状況、得られたトポロジーデザインの明確さなどからアルゴリズムの実用性を検証した。

〔論文審査の結果の要旨〕

本研究では、自動車衝突安全設計に役立つ位相最適設計ツールの開発を念頭に、1)自動車の衝突安全解析等で

多用される陽的時間スキームと1点積分法に基づくシェル要素を組み合わせて使用する、2)弾塑性の位相最適化において塑性流れ則がそのまま適用できる密度法を使用する、3)密度法で問題となるチェッカーボードパターンを抑制するために節点密度法を採用していることなどを特徴とする薄肉鋼構造の衝突最適設計アルゴリズムが提案されている。数値例によって、1)1点積分シェル要素に対して節点に密度を配置する方法が特に面内変形によるチェッカーボードパターンの抑制に有効であること、2)一定密度以下の要素の削除アルゴリズムを節点密度法と組み合わせて使用するとより明確な位相形状が得られること、3)周期構造を有する耐衝突部材の位相最適設計にも有効なこと、4)複数の荷重ケースに対する衝突最適化に対しても明確な位相形状が得られること、5)エネルギー吸収量に目標値を設定し、目的関数とその目標値で収束するような最適設計を解析途中に設けた区間ごとに行うことにより荷重変位曲線に対する最適化が可能であることなどが示されている。本研究で確立した位相最適設計アルゴリズムは実際の自動車の耐衝突部材の設計にも十分適用可能であり、工学的な有用性は非常に高いと判断される。よって本論文は博士（工学）の学位論文として十分に値するものと認める。

博士学位授与論文の内容の要旨および審査の結果の要旨

成蹊大学

学位規則（昭和 28 年 4 月 1 日文部省令第 9 号）第 8 条の規定による公表を目的として、本学において博士の学位を授与した者の論文内容の要旨および論文審査の結果の要旨を次のとおり登載する。学位記番号に付した甲は本学学位規則第 3 条第 3 項によるものである。

氏 名	阿部 貴行
学 位 の 種 類	博士（工学）
学 位 記 番 号	甲第60号
学位授与年月日	2007年 3 月31日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当者
学 位 論 文 題 目	不完全データに関する統計的推測
論 文 審 査 委 員	主査 岩崎 学 委員 上田 徹・渡邊 一衛 山口 和範（立教大学社会学部産業関係学科教授）

〔論文内容の要旨〕

本論文では、様々な問題設定の下、研究者が多くの場面で直面する不完全データ（incomplete data）に関する統計的推測について議論している。不完全データは、分析結果に対して主に以下の 3 つの悪影響を及ぼす：(i) 推定におけるバイアス、(ii) 推定精度の低下、(iii) 完全データを想定した統計ソフトウェアが適用できない。この中で (i) が最も深刻な問題である。それは (i) は真の結論から乖離した誤った結論を導くリスクを持つためである。特に新薬開発の臨床試験では、試験からの被験者の脱落などに起因する不完全データは不可避であり、不完全データが試験結果に与える影響を慎重に検討する必要がある。それは、もしその試験成績から医薬品（候補）の有効性及び安全性が規制当局に認められれば、その薬剤は広く患者に使用されることになるからである。万が一、有効でない或いは安全でない薬剤が患者に投与

されれば社会全体の損失となるため、研究者は不完全データの影響を正しく評価し false positive の確率を適切に制御しなければならない。

本論文の目的は、第 1 に、MI（multiple imputation）の性能評価を行い、MI を実行するためのソフトウェアの機能や特徴を比較検討することであり、第 2 に、不完全データの問題の中で主要なトピックの一つである打ち切りやトランケーションがあるデータに関する統計的推測についての議論である。本論文は全 5 章から構成されている。以下、各章の内容について述べる。

第 1 章はイントロダクションであり、研究の背景、動機及び論文の構成について述べている。また、第 2 章は、表記法及び用語（概念）の定義を与えている。特に、不完全データの解析で重要な概念である、欠測パターン（missing pattern）、欠測メカニズム（missing mechanism）及び無視可能性（ignorability）について要約している。また、不完全データの統計手法としてこ

れまでに提案されている手法の簡単な要約も示している。本論文で主に議論する MI 及び EM (Expectation-Maximization) アルゴリズムについては詳細に手法の説明を行っている。

第3章は、本論文の主題の1つである脱落を伴う小標本の経時的な臨床試験の文脈において、MI の性能評価及びMI ないし EM アルゴリズムを実行するソフトウェアの機能及び特徴の比較検討を行っている。MI はベイズ理論に基づく統計手法であり、「代入」、「解析」、「併合」の3ステップから構成される柔軟性の高い手法である。その柔軟性のために、医学研究への応用例も多く報告されている。MI では、「代入」ステップで欠測の事後・予測分布から m 組の代入値を作成し、「解析」ステップで標準的な統計手法（分散分析モデル、ロジスティック回帰モデル、比例ハザードモデル等）により統計解析を m 回行う。そして最後に、 m 個の解析結果を併合し最終的な統計的推測を行う。

導入部である 3.1 節に続き、3.2 節は、プラセボとの比較により、抗気管支喘息薬の薬効評価を行うことを目的とした脱落を伴う小標本の経時的臨床試験において、FEV1.0（肺機能検査の1つ）に関する実際の臨床試験結果に基づくシミュレーションにより、MI の4種類の代入法の性能評価を行っている。欠測メカニズムが MCAR (Missing Completely At Random) 及びMAR (Missing At Random) の場合に、4種類の共分散構造を想定し各手法の性能を明らかにしている。また、全設定において、バイアスの大きさ、推定精度及び実質の95%信頼区間の被覆確率に関して、LOCF (Last Observation Carried Forward) の性能が最も悪いことを示し、実際上多く用いられている LOCF の適用では細心の注意が必要であることを指摘している。不完全データの統計手法に関しては、近年、コンピュータの計算能力向上及びソフトウェアの充実に伴い、multiple imputation (MI) のような computer intensive な手法が普及しつつある。しかしながら、不完全データの様々な問題設定における性能は完全に調べられているとは言えない。また、MAR の仮定が成り立つ時でも小標本においてはマッチングベースの手法はバイアスを持つことを示している。

3.3 節は MI 或いは EM アルゴリズムを実行できる6種

類のソフトウェアの機能及び特徴を比較検討している。各ソフトウェアの機能と特徴をまとめ、利用者の目的に応じたソフトウェアの選択法に対して提案を行っている。検討を行った数値例においては、MI や EM アルゴリズムの出力結果にソフトウェア間で大きな違いがないことを示している。しかし、MI は欠測メカニズムに MAR を仮定した手法であるため、NMAR (Not Missing At Random) の下では MI の結果もバイアスを持つことが確認されている。FEV1.0 データのシミュレーションを通じて、実測値の統計解析において Complete Case 解析のバイアスが大きいことを示している。以上より、不完全データの統計解析を行う際は、欠測メカニズムの仮定、代入モデルの正しさ及びMCMCの収束のチェック等、その手法の妥当性の評価が重要なプロセスであることを強調している。このことから、データの欠測の理由の吟味、欠測と反応との関連性のチェック、及び様々な仮定に基づく統計手法による感度分析の重要性を示唆している。

第4章は、打ち切りやトランケーションに関する3種類の不完全データの問題設定における統計的推測について議論している。導入部の4.1節に続く4.2節は、イベントが発生するまでの時間を推測の対象とする生存時間データの統計解析で汎用される打ち切りのある指数分布の平均に関する正確な推測法について議論している。特に、Type I の打ち切りが生じる指数分布の平均に関する unconditional な正確な確率分布を導出している。観察されたイベント数が小さい ($m = 3$) 時、conditional な推測と unconditional な推測の違いが大きいことを示している。その場合には unconditional な正確な推測を行うべきである点を指摘している。また、近似法としての尤度比検定に基づく方法は正確法と近い結果を与えることを示している。

4.3 節は、打ち切り又はトランケーションのある正規分布及び指数分布に関する統計的推測に対して切断点 (cut-off point) の影響評価を行っている。打ち切りやトランケーションのある指数分布と正規分布について、切断点の影響を陰関数を用いて視覚的に評価している。欠測がトランケーションにより生じる場合に、切断点により推定精度及び推定値が大きく変わり、結果の安定性が低いことを示していて、トランケーションがあるデー

タに基づく推定には特に注意が必要である点を指摘している。小標本の場合には、データが正規分布に従うならば MI の多変量正規分布に基づく代入法（ベイズ回帰法及び Markov Chain Monte Carlo (MCMC)）の性能が最も良いが、データが非正規分布に従う場合（本論文ではレスポnderとノンレスポnderの混合分布を考えている）、通常の手法ではバイアスが見られることを示している。

4.4 節は、たばこの煙中に含まれる化学物質の量を回帰分析により予測するという問題設定において、定量限界及び検出限界があるデータによる回帰パラメータの推定に関する EM アルゴリズムによる最尤推定法と簡便法について議論している。タバコの煙中に含まれる物質 A から物質 B の量を予測するという例題について考えている。定量限界及び検出限界値を無視した場合、有害物質の量の予測値を過小評価する危険があり注意が必要である点を指摘し、かつ、EM アルゴリズムによる最尤推定と簡便法を提案している。一般のユーザーが EM アルゴリズムのプログラムを個別に書くことは容易なことではないため、実務上はそれほど性能の変わらない簡便法を用いても大きな問題がないことを示している。

最後の第5章は、以上述べた論文全体の総括ならびに今後の課題を述べたものである。

以上のように本論文は、実際のデータ解析の多くの場面で遭遇する不完全データに対する種々の統計解析法ならびにソフトウェアの性能を概観し、統計理論面及びコンピュータシミュレーションを用いた計算面の両方から、各統計手法の利点及び問題点を指摘すると共に、特に医薬品開発の場面での実際的な分析手法を提案している。論文内容は、統計理論と実際の応用の2つの視点をバランスよく意識したもので、博士（工学）の学位にふさわしいものである。なお本論文の内容は、5編の学術論文（うち4編は申請者が筆頭著者）として公刊されている。

〔論文審査の結果の要旨〕

本論文は、不完全データの統計解析法について、理論面及び応用面からその有効性を検証すると共に、いくつかの不完全データの生じる状況における問題点

の指摘ならびに解決法を論じている。統計理論に基づく分析に加え、実際の臨床試験に取材したデータを用い、かつ、コンピュータシミュレーションを効果的に用いた各手法の評価も行なっていて、理論面と実用面をうまくバランスを取った内容となっている。

論文審査に当たっては、各審査委員がそれぞれの専門の立場から、論文内容を精査すると共に、申請者に対し口頭での質疑を行なった。また、公聴会において審査委員以外の参加者との質疑応答も実施した。その結果、申請者の提出した論文は博士（工学）の学位を受けるにふさわしいものと評価認定した。

博士学位授与論文の内容の要旨および審査の結果の要旨

成 蹊 大 学

学位規則（昭和 28 年 4 月 1 日文部省令第 9 号）第 8 条の規定による公表を目的として、本学において博士の学位を授与した者の論文内容の要旨および論文審査の結果の要旨を次のとおり登載する。学位記番号に付した甲は本学学位規則第 3 条第 4 項によるものである。

氏 名	志知 広康
学 位 の 種 類	博士（工学）
学 位 記 番 号	乙第66号
学位授与年月日	2007年 3 月 7 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当者
学 位 論 文 題 目	スパッタ中性粒子質量分析法による半導体表面極微小領域における超高感度計測に関する研究
論 文 審 査 委 員	主査 工藤 正博 委員 馬場 茂・滝沢 國治・佐々木 成朗 二瓶 好正（東京理科大学理工学部工業化学科教授）

〔論文審査の要旨〕

半導体デバイスの高集積化と高性能化には高精度の不純物制御技術が不可欠である。このため不純物の計測は半導体デバイスの開発や製造において最も重要な計測課題の一つとなっており、その要求も年々高度になっている。また、このような極微小領域の超高感度計測への要求は半導体デバイス分野からのみに限られるものではない。金属材料の粒界微量元素分析による金属劣化過程解析、セラミックスの粒内への添加物分布分析を用いた新機能デバイス開発、医学生体分野でも細胞内部の極微量元素分析による制癌剤開発、さらには宇宙科学分野における隕石の微量同位体分析による隕石の起源解析など、極微小領域の超高感度計測技術が必要とされる分野がますます広がっている。

固体表面の元素分析手法としては、二次イオン質量分

析法(SIMS)が最も高感度な分析法である。しかしながら、SIMS では微小領域計測になると感度が分析領域に比例して低下する。このため 計測技術において極微小領域の超高感度計測法の確立は最も重要な研究課題の一つとなっている。本研究では、特に共鳴レーザーイオン化スパッタ中性粒子質量分析装置（SNMS）の開発によって、1 μm 未満の空間分解能を要する微小領域計測における超高感度計測法の確立に取り組んでいる。

本論文は、7 章より構成されている。第 1 章は序論であり、第 2 章ではハロゲン化物をイオン源材料とする Cs 表面電離型イオン源の開発、第 3 章では液体金属イオン源を用いた SIMS 極微小領域計測の高感度化について述べられている。第 4 章から第 6 章までは、極微小領域計測用共鳴レーザーイオン化 SNMS 装置の開発と、同装置による極微小領域のドーパント元素の超高感度計測について詳細に述べられている。第 7 章は総括となっている。

以下に各章の概要を示す。

第1章では、本研究の背景と目的を示すことによって本研究の意義と位置づけが明確になっている。

第2章では、ハロゲン化合物をイオン源材料とする Cs 表面電離型イオン源の開発による SIMS の高感度化について述べられている。SIMS では、リンや砒素などの電気的陰性元素の分析には、一次イオンに Cs を用いて負の二次イオンを検出すると高感度分析が実現する。しかし、金属 Cs は化学的に活性度が高いため、取り扱いが難しいという課題があったため、イオン源材料として化学的に安定で取り扱いの容易なハロゲン化合物 CsCl を用い、さらにイオンエミッタの加熱手段として電子衝撃法を採用した新方式の表面電離型イオン源が開発された。本研究では、本イオン源が SIMS 装置の一次イオン源として必要な条件を満足するかという課題について評価されている。(1)本イオン源から放出されるイオンの放射角電流密度はエミッタ部温度 1500℃で約 $104\mu\text{A/sr}$ が得られる。(2)最大試料電流として約 $10\mu\text{A}$ が得られる。(3)安定度としては $\pm 0.6\%/30\text{min}$ が得られる。など、本イオン源が SIMS 装置の一次イオン源として、必要な条件を満足することが明らかにされている。

第3章では、液体金属イオン源を用いた SIMS 極微小領域計測の高感度化について述べられている。第2章で述べられたような Cs 表面電離型イオン源を用いれば電気的陰性元素の高感度分析は実現する。しかし、表面電離方式のイオン源では輝度が低く、 $0.1\mu\text{m}$ 以下の微細ビームを形成することが困難となる。そこで、 $0.1\mu\text{m}$ 以下の微細ビーム形成が可能な Cs 液体金属イオン源が新たに開発された。本イオン源では Cs のエミッタティップへの濡れ性を良くすることが最大の課題であったが、これについては Cs 供給前にエミッタティップを電子衝撃加熱(約 800 度)で清浄化すれば解決することが明らかにされている。この結果、安定したイオンビームの引き出しに成功し、時間安定性については数%/hour が可能であることが確認されている。また、今回、分析位置の設定が電子ビームで可能となる走査電子顕微鏡と SIMS 装置の複合装置が新たに開発されている。本装置は電子ビームとイオンビームを試料に対して同一方向から照射することができ、予め電子ビームによる走査像

(SEM 像)とイオンビームによる走査像(SIM 像)を用いて電子ビームとイオンビームの試料照射位置を一致させておけば、SEM 像によって所望の分析位置を探し出し、電子からイオンに切り替えることによってその場所を分析することができる。本研究では、本装置に液体金属イオン源が搭載され、極微小領域計測の感度が評価されている。その結果、(1)シリコンに含まれる不純物のうち砒素、リン、炭素などの負の二次イオンになりやすい電気的陰性元素の分析をする場合、Cs・LMISを用いることにより従来の Ga・LMIS に比べ 2 桁以上分析感度が向上する。(2)Ga・LMIS を用いて試料室に酸素ガスを導入した場合、有効イールドから換算したシリコン中のクロムの分析感度は、 $0.1\mu\text{m}\times 0.1\mu\text{m}\times 10\text{nm}$ の測定領域で $1.4\times 10^{19}\text{atoms/cm}^3$ である。等が明らかにされており、液体金属イオン源を用いた SIMS 装置が開発されることにより、半導体表面や金属表面を $0.1\mu\text{m}$ の分解能で、約 0.01 から 0.1%の不純物でも元素分析可能になることが確認されている。すなわち、従来に比べて 1~2 桁高感度な微小領域計測技術が確立されている。

第4章では、レーザイオン化 SNMS による極微小領域計測の高感度化シミュレーションについて述べられている。第3章で述べられているように液体金属イオン源を用いた SIMS 装置により、ミクロンオーダーの極微小領域において特に電気的陰性元素の高感度分析が実現される。しかし ULSI の高集積化に伴い、上記の SIMS でも感度が不足して充分対応できなくなった。そこで中性粒子をレーザ光によってイオン化する SNMS による極微小領域計測の高感度計測の可能性について検討されている。特に、レーザ照射率を高めるためのイオンパルス幅やレーザパルスとイオンパルスとの間隔の最適条件などについて、シミュレーションにより評価され、得られる感度について検討されている。この結果、共鳴イオン化によれば、極微小領域計測において従来に比べて 2 桁ほど高感度化が期待できることが明らかになっている。共鳴イオン化では 10^6W/cm^2 程度の光子密度でほぼ 100% のイオン化が期待できるが、この程度の光子密度は市販のレーザで直径約 3mm 程度にした場合でも十分に達成可能である。直径約 3mm のレーザビームを試料の直上を通過させると、試料から放出された中性粒子の内

50%以上の中性粒子にレーザービームを照射できことが明らかにされている。すなわち共鳴イオン化によれば、高い割合で中性粒子をイオン化できるため超高感度の分析が期待できることが明らかにされている。また、一次イオンビームパルスの幅が長くなるほどレーザー照射率が低下する様子をシミュレーションで求められ、極微小領域計測では極微細で如何に高電流密度のイオンビームを形成できるかということこそが、超高感度計測を実現するための課題となることが明らかにされている。本研究では高電流密度のイオンビームを得ることを目標として、LMIS を用いた一次イオン照射系が新たに設計されている。

第5章では、SIMS では極めて困難であった半導体実デバイス中のドーパント濃度分布分析の実現を目標とした共鳴イオン化を原理とするレーザーイオン化 SNMS 装置の開発について述べられている。本装置では特に極微小領域の分解能を向上させるために、第4章で述べられた Ga-LMIS を用いたイオンビーム照射系が新たに開発された。本イオンビーム照射系ではビーム電流の高密度化を実現するため 6mm という短 WD を採用されたが、光イオンの引き出し電極や試料台などとの干渉回避が課題になった。また、ビーム径の縮小を実現するためイオン加速電圧が 40kV に高電圧化されたため、異常放電を起こさないように絶縁空間距離や沿面距離を確保した構造を実現することが課題になった。これらの課題が解決された結果、極微小領域の超高感度分析に必要なイオンビーム径 10nm およびイオン電流 4pA が得られるイオンビーム光学系が開発された。また、レーザー照射系は共鳴イオン化を実現するため波長可変なダイレーザ 3 台、およびダイレーザ励起用の YAG レーザ 2 台により構成されており、高透過率の質量分離を実現するため飛行時間型質量分析計が搭載された。本装置の基本動作が評価された結果、目標通りの機能・性能を有することが確認されている。これにより、半導体実デバイス中のドーパント濃度分析が実用的な分析時間である 1 時間程度で可能となるレーザーイオン化 SNMS 装置が開発された。

第6章では、共鳴レーザーイオン化 SNMS 装置による極微小領域のドーパント元素の超高感度計測について述べられている。シリコン中のホウ素の超高感度分析法で

は、約 30nm φ に微細化したイオンビーム照射によって試料から放出されるホウ素中性粒子を高効率でイオン化するため、ホウ素の 2 段階の励起準位に各々波長を同調させた 2 本のレーザービームと、励起準位からのイオン化に用いる赤外レーザービームを用いる共鳴イオン化スキームが採用されている。この共鳴スキームを用いて、ULSI デバイス中のトランジスタのゲート直下のホウ素横方向分布の計測が実現されている。さらに、熱処理を加えた試料でトランジスタのゲート直下のホウ素の横方向分布が計測されることにより、熱処理を加えることによってホウ素が横方向に拡散している様子が明らかにされている。

デバイス製造においては、熱処理プロセスによってホウ素を拡散させて、所望のトランジスタ特性が得られるようにする。しかし従来は、ゲート直下のホウ素濃度分布を直接計測する手段がなかったためプロセス条件の決定まで長期間要していたが、今後は本装置でホウ素濃度分布が直接計測されることによりプロセス条件検討期間が短縮されることが期待できる。このように、従来は困難であった半導体実デバイス中のドーパント濃度分析が実現され、さらにこの計測技術がデバイス製造でのプロセス検討に有用であることも実証されている。

第7章では、本研究における結論と今後の展開の可能性が総括されている。

【論文審査の結果の要旨】

以上のように、本研究では、まずは SIMS における Cs イオンビームの細束ビーム形成を目的として、新たな Cs イオン源を開発を行っている。本研究の工業的な意義は、本イオン源が既に市販の SIMS 装置に搭載されて多くの分野で活躍していることにより実証されている。次に、さらに微細なサブミクロン領域の超高感度分析を目的として、共鳴レーザーイオン化を原理とする SNMS 装置が開発された。そして本装置を用い、ULSI 実デバイス中のサブミクロン領域におけるホウ素の横方向分布計測に世界で初めて成功し、サブミクロンオーダーの極微小領域における実用レベルの超高感度計測法を実現することに成功している。すなわち、本研究により、従来技術では困難であった超微小領域の超感度計測の門戸が開か

れたと評価できる。また、本研究の成果は半導体分野のみならず金属やセラミックスなどの材料分野、あるいは医療分野などの広い分野で適用されると期待できるため、本研究の価値は極めて高いと判断される。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として十分に値すると認める。