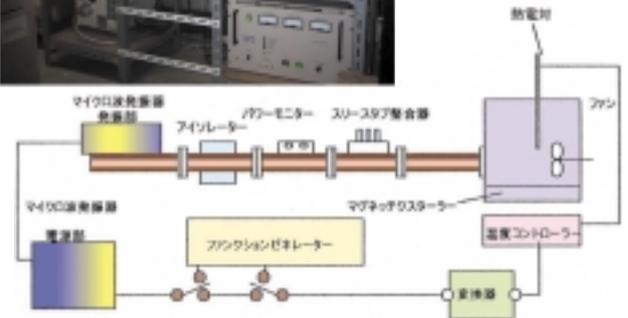


## CONTENTS

- マイクロ波を用いた  
ダイオキシン類・PCBの無害化処理技術
- 海外出張報告  
第3回ハイパワーレーザーアブレーション会議
- 『光と蔭』ワールドサッカーの効用



【表紙図】化学反応に用いる  
マイクロ波照射装置



## マイクロ波を用いた ダイオキシン類・PCBの無害化処理技術

地球環境科学研究会委員(大阪大学工学研究科 物質・生命工学専攻) 和田雄二

### ダイオキシン類・PCBとは

ダイオキシン類とは、ポリ塩化ジベンゾオキシン(PCDD)を意味しますが、環境問題の観点から類似の構造を有することから同等の毒性を示すポリ塩化ジベンゾフラン(PCDF)も含めま(図1:次ページ)。PCBとは、ポリ塩化ビフェニルです。これらの3種の構造を有する分子は、塩素の置換数と位置によって多くの異性体が存在し、毒性、物性も大きく異なります。最も毒性の強力な2,3,7,8-テトラクロロジベンゾジオキシン(TCDD)では、サリンの10倍、青酸カリの1万倍の毒性を示します。PCBの毒性も、TCDDの1/10~1/100,000の範囲とされており、環境中へ放出された場合の影響を真剣にとらえておく必要があります。

### ダイオキシン類・PCBの発生源の相違

ダイオキシン類は、農薬や除草剤に不純物として混入していたもの、化学工場の火災・爆発などの事故、高温燃焼反応による発生、が主です。ダイオキシン類を含む農薬、除草剤は現在、使用されておりませんので、の高温燃焼時のものが最大の問題で、その中では、都市ごみ焼却炉からの発生が最大です。日本では、年間(1990年)、3,100~7,400gのダイオキシン類が発生したとする推定値が報告されています。ここで注意すべきことは、この量が1年間に環境中に放散したわけで、毒性は高いとはいえ、極めて低い濃度であることに注意すべきで

す。

一方、PCBでは事情はまったく異なります。PCBは、日本では、1954年から1972年の間、工業的に生産され、絶縁油、熱媒体として使用されました。この間に国内で使用された量は、54,000tとされ、1972年に製造中止、回収、保管の義務化が定められた後、いろいろな場所に多様な形態で保管されています。これは、他の絶縁油に希釈されたものから高濃度のもの、またトランス・コンデンサ中に入れられたもの、感圧紙中のものなどです。

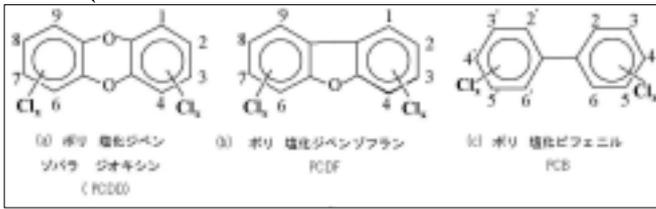
このようにダイオキシン類とPCBは、まったく異なる経路で発生し、また形態・濃度もまったく異なるため、その処理技術は、独立にとらえることが必要なのに気がつきます。

### 含ハロゲン化合物の化学反応による処理

含ハロゲン化合物の処理法には、大きく酸化反応を用いる方法、および還元反応を用いる手法、の二つのカテゴリーに分類できます。現在、主に検討されている燃焼分解法は、酸化反応を用いる手法の代表的なものです。酸化反応による分解では、活性化学種は、ヒドロキシルラジカル、酸素ラジカルなどのラジカル種であり、それらの連鎖の中で脱塩素化と骨格炭素の酸化反応が進行します。その結果、中間あるいは最終副生成物としてダイオキシン類が生成する危険性を免れることができません。

次ページへつづく▶

## マイクロ波を用いたダイオキシン類・PCBの無害化処理技術



【図1】ダイオキシン類とPCBの構造

一方、還元反応による手法では、電子注入に引き続き起こる脱塩化物イオン反応の連続によって最終的に完全に脱ハロゲン化が進行します。この還元的な脱塩素化反応は、選択的に進行し、他の副生成物の生成の危険性がありません。これが、還元的手法の特徴であり、最大のメリットです。

マイクロ波化学とは

マイクロ波は、波長が1mm~1mの電磁波であり、工業用加熱・乾燥装置として発展する一方、家庭用電子レンジとして普及しています。マイクロ波を用いた加熱法では、マイクロ波の振動電場および振動磁場が物質中の永久・誘起双極子あるいは電荷と相互作用することにより、分子レベルで熱発生し、物質を直接加熱します。

化学反応系に利用した場合、迅速な加熱、熱伝導および対流によらない均一な直接加熱、マイクロ波と相互作用をする物質のみの選択的加熱、パルス、連続照射による加熱モードの精密制御、というマイクロ波加熱ならではの特徴が得られます。これらの特徴から、反応器壁や物質移動の影響のない、また熱伝導の良否にかかわらず加熱が可能となり、いままでの外部熱源からの加熱では得られない精密な反応制御プロセスが構成できます。

マイクロ波を用いて還元的に

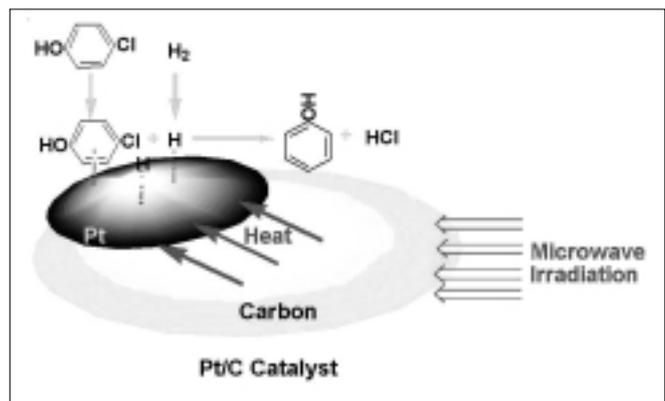
含ハロゲン化合物を脱ハロゲン化する

マイクロ波を照射すると活性炭は、1分で1,200℃まで選択的に急速加熱できます。私たちは、活性炭の表面に白金を還元触媒として担持し、これを用いて水素を還元剤としてマイクロ

波照射下で完全な脱ハロゲン化反応を可能にしました(図2)。実験室では、ダイオキシン類は使いにくいので、モデル化合物として、4-クロロフェノールあるいはヘキサクロロベンゼンを用い、これらの化合物が数十分で完全に脱塩素化されることを確認しました。ここでは、活性炭がマイクロ波を熱に変え、その熱が白金粒子に伝えられ、白金粒子は高温となります。その高温白金表面で水素が原子状に解離し、還元反応を起こします。通常の電気ヒーターで同じ反応を行った場合に比較し、活性は高く、また活性が反応の進行とともに低下する被毒現象も防ぐことができました。

マイクロ波を用いたダイオキシン類・PCB処理技術

この反応系は、そのまま、ダイオキシン類あるいはPCBの処理技術として使うことができます。大切なことは、ダイオキシンは、主な発生源が都市ごみ焼却炉ですから、その発生源で処理プロセスを設置する必要があることです。そして、様々な形態で保管されているPCBでは、多様性に即した小型でしかも、融通性の高いプロセスを作ることです。これらの目的には、小型で制御性の高いマイクロ波技術が非常に有利であることを主張します。



【図2】マイクロ波を用いた還元的脱ハロゲン化反応：触媒に活性炭の担持した白金、還元剤として水素使用

NEWS

海外出張報告

## 第3回ハイパワーレーザーアブレーション会議

レーザービーム伝送研究チームリーダー 内田成明

高出力レーザーと物質の相互作用研究

標記国際会議は高出力レーザーと物質の相互作用に関する基礎科学と産業応用をテーマとしたものである。1998年から隔年でアメリカのニューメキシコ州で開催されている。前2回はニューメキシコの州都であるサンタフェで開催されたが、今回は場所を同州のタオスに移して約150名が参加した。会議はこれまで完全なシングルセッションプログラムをポリシーとしてきたが、今回は発表論文が増え、やむなくフェムト秒レーザーの固体相互作用、レーザー微細加工(MEMSなど)およびポリマー薄膜のアブレーション成膜に関するセッションはパラレルとなった。

会議の主な話題はレーザーアブレーション科学、レーザーアブレーションの加工応用、フェムト秒レーザーと応用、EUVリソグラフィ、高出力レーザーそしてレーザーロケット推進であった。今回はEUVリソが初お目見えながら2セッション、レーザー推進に至っては4セッションが組まれていたのが目を引いた。筆者としてはレーザー推進について報告したいところであるが、この話題についてはアメリカ航空宇宙学会の会議と合わせて次の機会に報告させていただく。

「各国研究者による基調講演」~ 広がるレーザー加工技術 ~

基調講演は南アフリカ・ナタル大のMichaelis、オーストラリア・Johannes-Keplar大のBauerle、フランス・Mediterranee大

のMarine、ドイツ・HannoverレーザーセンターのChichkovらによりレーザー推進研究開拓期の話からレーザープロセスにおける化学、フェムト秒物理、ナノ構造創生まで本会議の根底をなす話題が紹介された。以下に講演から興味あるいくつかの話題を紹介する。

金属の炭化物は硬くて化学的に安定であるため、その薄膜を金属表面にコートし、機械強度や化学耐性を高くすることが試みられている。その製法にはプラズマCVD、イオンスパッタリングなどがあるが、本研究ではポリプロピレン(炭素源)中に置いた金属片にエキシマレーザーパルス照射し、生成した炭素プラズマを利用して炭素原子を金属内に浸透させることにより炭化物を生成する。コーティングに比べて剥離の少ない製法である。

パルスレーザーデポジションで高温超電導体(YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>5</sub>)、難加工性のテフロン加工やArFレーザー照射による生体親和性への改質などが行われている。また、将来のセンサーやスピントロニクスへの応用が期待される酸化亜鉛薄膜の特性制御条件もしだいに解明されつつある。

フェムト秒レーザーは加工、科学、医療、電子工業など広い範囲への応用が期待されるが、その物質との相互作用非線形性を用いて回折限界を超えるようなナノ微細構造を製作する原理が提案され実験が進みつつある。

レーザー加工を中心としたプレナリーセッション

プレナリーセッションでは5件の講演があった。アメリカ空軍ではAir Born Laser(ABL=航空機搭載型レーザー)の開発が進んでいる。目的はレーザーによるミサイル防衛システムの構築であるが、CO<sub>2</sub>、YAG、ヨウ素の三種類のレーザーをB747に搭載し、10kmの上空で標的の捕捉、追尾、攻撃を最適条件で実現しようとする設計である。他の講演はレーザー加工に関するものであった。エキシマレーザーによるポリマー加工のこの二十年間のレビュー、COレーザー高出力化技術の最近の進展、超短パルスを用いた透明材料微細加工の原理と特性、また、レーザーアブレーションに適したポリマー設計の話題も

あった。

レーザー加工用ポリマーの応用は小さなチップ上に集積される化学反応工場、ジェットノズル、回折格子などが紹介された。紫外光による加工や成膜は熱による粒塊のないきれいな生成物が特徴であるが、それに加えてレーザー波長に適した吸収を持つ材料が開発され、20 mJ/cm<sup>2</sup>という低いアブレーションしきい値を持ち、飛散粒塊(Debris)を発生しにくい材料が現れている。

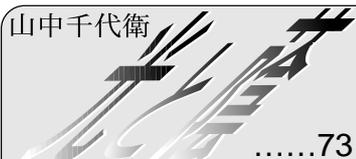
レーザーアブレーションは外部電源を用いずに材料イオンをkeV程度にまで加速可能で、積層する粒子径もナノサイズであり、他の成膜技術に比べて材料(ターゲット材料およびバッファガス)の選択が広いなどの特長を有する。レーザーアブレーションによる成膜技術の中でも摺動面の摩擦を低減し、機器の長寿命化やエネルギー効率の向上を図るトライボロジー材料の製作が上記のレーザーアブレーションの特長が生かせる応用として注目を集めている。DLC(ダイヤモンド様カーボン)、炭化チタン、炭化シリコンなどのトライボロジー材料の成膜が行われており、各種バッファガスやrf放電成膜が研究されている。

フェムト秒レーザーパルスを用いたポンプ-プローブの手法は測定対象をリアルタイムに高い時間分解能で観測できることが特徴で、生物や化学の分野で急速に応用が拡大している。フェムト秒パルスの高強度性を利用したMgO<sub>2</sub>など広バンドギャップ半導体の電子-正孔の時間変化の計測が可能となっている。レーザーアブレーションはこれまで、実験室の中だけで行われる基礎学術的な仕事が多かったが、高感度・時間分解計測が可能なCARSCoherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy)も生成物の解析に応用されており、製作するターゲットが具体的となり、それを評価する道具立ても整いつつある。

注目のリソグラフィー用EUV光源

今回の会議の注目はレーザープラズマを利用したリソグラフィー用EUV光源に関するセッションであった。今回初めてEUVセッションが設けられたが、8件の論文が2セッションに

山中千代衛



## ワールドサッカーの効用

6月に入って、日韓共催のFIFAワールドカップサッカーが始まった。わが日本チームがどこまで戦えるか国中の人々が老いも若きも勝敗に一喜一憂して声援を送っているのに接すると、日本中が日頃抱いている戦後特有の疎外感を越えて日の丸と君が代を心の拠り所にして見えているようにも見える。なんとなく日本民族の一体感が浮かび出るのは面白いものである。テレビの視聴率が60%に達したとか、街行く人影がまばらになったとも言おう。

だいたい昨今の日本には国を挙げて熱狂するような主題が無さ過ぎるのだ。

野球とサッカーを比べると、野球は静と動とからなり、サッカーは一刻の休みも無いゲームで緊迫感が高いと言える。両者ともそれぞれ異なった持ち味で興味があるが、世界的なポピュラリティからすればサッカーに軍配が上がる。野球のワールドシリーズがアメリカでのみ行われるのを見てもそれは肯ける。

サッカーの勝敗は多くの場合1、2得点で決まり、尚且つなかなか得点のチャンスが巡ってこない。そのためかチームへのサポーター的肩入れがゲームに臨んで絶対必要になるのだ。漫然と第三者的に観戦をするなら90分間のうち相当時間、退屈するかもしれない。肩入れがゲーム観戦の条件となり、フリーガンが生まれるのもこのためだろう。

ともあれ柔な日本人が一致して心底応援しているのはいとめずらしきことだ。結局トルシエ日本は優勝トーナメントでトルコに勝てるゲームを失った。韓国はイタリアを破ってなお進撃中である。隣国のコリア魂は天晴なものだ。かつて世界に名をはせた大和魂の復活が待ち遠しい。

【(財)レーザー技術総合研究所 研究所長】

分かれて報告された。大学の基礎研究から企業主導の研究体による発表まで広い範囲の研究活動が米国、ヨーロッパ、日本から報告された。米国、ヨーロッパとも国主導の研究体制から実用システムを目指した企業主導の研究体制に移行しつつある。フロリダ大のM. C. Richardsonによると米国ではインテル社の動きが活発で、いくつかの研究機関を集めてコンソーシアムを形成し2005年ごろの実用機一番乗りを目指すということである。

EUV光源実用化への開発課題は第一に効率の向上、第二にデブリ発生のないターゲットの開発、第三に熱除去である。まず、光発生効率は実用機で2%が必要とされている。現在のところ公表されている最も優れたターゲットは水やXeのクラスターを用いるものであるが、それでも0.5%の効率に留まっている。効率を2%に改善する方法は各研究グループで秘策があるようであるが、数年以内に実現可能とのことである。デブリの問題もターゲットに水やXeスプレーなどを利用することで解決が図られているが、効率との兼ね合いが解決されなければならない。

効率が数%以下の場合には数百kwのパワーがターゲット周辺や光学素子に吸収されるため、実用機では熱除去問題は必ず克服しておかなければならない。光源でのスペクトルの狭帯域化が現在の手法であるが、さらにもう一段階の技術的ブレークスルーが必要であろう。

X線の発生効率を最適化するためにはプラズマ中の原子過程と励起レーザーパルス幅のマッチングが重要である。メリーランド大とサンディア研のグループはアルゴンやクリプトンの液滴から発生するX線を光源としてXeプラズマのポンププローブ計測を数ps分解能で行っている。これまでにプラズマの再結合の様子が観測されているが、今後は励起パルス幅の依存性を10psから100nsの間で明らかにする予定である。

#### フランスと米国の動き

フランスSacrayからは二つのプロジェクト(一つはフランス国家プロ、もう一つはユーロプロジェクト)の紹介があった。フランスの国家プロではターゲットに水または固体Xeを採用している。水システムではデブリ低減を図り、光源サイズ500ミクロンで二年の連続運転を目指している。またXeシステムでは光源効率を上げるために固体を採用している。スループットを上げるため高繰り返しが可能であるYb:YAGレーザーが検討されている。現在は50nsのパルス幅が用いられているが、固体ターゲットに対しては短パルス化によるパルス幅最適化が必要である。

米国(Jmar Research Inc.)ではEUV光源開発を二段階で進めている。すなわちLIGAなどに使用可能な1.1 nmのX線光源をまず実用化し、その後13.5 nmのリソグラフィ光源を実用化するということである。X線光源は3.8 W/srの放射強度を9.9%の効率で発生する。平均パワー140WのLD励起レーザーパルス(500Hz)を銅ターゲットに回折限界の3倍で集光する性能である。今年の夏にはシステムを出荷するという。その後、2003

年に120W/5kHzのリソグラフィ光源を毎時5枚のウェーハ処理能力で達成の予定である。効率0.5%は達成のめどが立っており、ターゲットの最適化により2%まで改善の予定であるが、その方法は公表できないとしている。また、デブリによる集光系の汚染は電界により低減し2年間の連続運転を実現する予定である。2006年までに300Wへのスケールアップの計画もあるという。

#### 効率2%を目指して

中央フロリダ大のCREOLでは固体ターゲット上のレーザープラズマの特性をkHz繰り返しで研究しており、TRWと共同で固体Xeターゲットから2%の効率を達成したと報告した。米国の2%の鍵はCREOLが握っているらしい。デブリの影響を低減できる水ターゲットは物理としては面白いが、EUV発生効率が上がらないので実用向きではないとのこと。固体ターゲットの研究は日本の産総研からも報告されたが、いずれもレーザー照射による熱の蓄積除去が課題である。

ハノーバーのChichkovからはフェムト秒パルスを固体ターゲットに照射し発生する高速電子を用いたX線源の提案があっ

た。レーザーからX線への変換が光子数で千分の一の効率で達成可能という。レーザー照射領域とX線発生源を分離し、熱とデブリの問題を回避できそうであるが、空間電荷により光源サイズが大きくなってしま

うことが課題である。たった二人で運営されているという

#### 会議裏話

毎回テンガロンハットで会議チェアマンとして参加者を迎えるC. Phipps氏はロスアラモス国立研究所OBで、自宅二階にPhotonics Associatesというオフィスを構え、SPIE(米国光技術者協会)のスタッフ

と二人三脚で150名余りの参加者を数えるこの会議を初回から運営してきた。毎回、会議の1ヵ月前は「もうこんなしんどいことはやめておこう」と後悔するそうだが、会議終了後は次回もやろうと情熱がよみがえるそうである。

会議はたった二人で運営されているとは話を聞くまで気がつかなかった。会議の内容は必要最小限ではなく西部劇のアトラクションや民俗学者の講演ありとチェアマンの人柄とネットワークの広さを感じられる会議である。

本会議はレーザーアブレーションの産業応用に特化した話題を集めていることが特長である。フェムト秒レーザーなどの出現によりレーザー加工の最先端も急速に展開しているが、産業応用に確固とした基盤を築くためにはピコ秒、ナノ秒およびマイクロ秒領域の現象に関してもまだまだ体系的な理解と技術の確立が必要であると思われる。本会議への日本からの参加者も増えつつあり、この種の会議を通してレーザーアブレーションの産業応用がさらに発展することを期待する。

本会議の抄録はSPIEのProceedings 4760巻として出版される予定である。C. Phipps氏は先日レーザー総研を訪れた。



【写真】タオス市街中心地の風景：土壁で覆われた建物が目に付く。雨の少ない荒野に建設された街にはインディアンアートの鮮やかな色使いが花を添えている。

レーザー技術総合研究所の「平成13年度事業報告書」をホームページ上に掲載しておりますので、下記URLをご覧ください。

<http://www.ilt.or.jp>