

氏名（本籍）	鶴我 薫 典（愛知県）
学位の種類	博士（工学）
学位授与番号	甲第 424 号
学位授与日付	平成 24 年 3 月 25 日
専攻	環境エネルギーシステム専攻
学位論文題目	持続可能な社会実現のための高感度リアルタイム質量分析技術の研究 (Investigation of real-time and high-sensitivity smart mass spectroscopy for the human sustainability)
学位論文審査委員	(主査) 教授 守 富 寛 (副査) 准教授 杉 浦 隆 教授 栗 林 志 頭 真

論文内容の要旨

本研究では、持続可能な社会実現のための高感度リアルタイム質量分析技術の検討を行った。具体的には、エネルギー、環境、安全・安心の分野において、以下の(1)～(3)のテーマを設定し、質量分析技術を利用した高感度リアルタイム計測技術の開発を行った。

(1) 太陽電池製膜プラズマ中のラジカル計測

太陽電池の一つである微結晶 Si 薄膜の高速性膜を達成するためには、 SiH_3 のような製膜に寄与もしくは影響を与える各種ラジカルおよびイオンの基板への入射量（フラックス）・入射エネルギーと膜質・製膜速度との関係を明らかにすることが重要である。しかし、現在まで、基板に入射するラジカルやイオンのフラックス・入射エネルギーと製膜速度や膜質との相関を直接検討することは行っておらず、条件の最適化は、主に製膜条件と製膜速度や膜質との相関を検討することで行っていた。

そこで、製膜過程を以下の①プラズマ、②プラズマ-基板間、③基板表面の個々の過程について系統的な実験・解析を行い、製膜条件と膜質との関係を明らかにし、多結晶 Si 製膜条件の適正化を行う必要がある。本研究では、①および②の現象把握のため、基板表面に入射するラジカルフラックス計測ならびに入射イオンのエネルギー分布に及ぼす影響を検討した。

その結果、Ar および H_2 プラズマを対象として、プラズマプロセスモニタを用いた、イオンの入射エネルギー分布の計測技術を確立した。入射エネルギー分布の各種条件依存性（周波数、RF パワー、チャンバー圧力、電極間隔）は、プローブ計測値や報告されている値とよく一致しており、正しく計測されていることを確認した。さらに、 SiH_4/H_2 プラズマを対象として、出現質量分析によるシランプラズマでの SiH_3 ラジカルフラックス、 SiH_3^+ 、 H_3^+ の入射エネルギー分布計測を実施し、以下の知見を得た。①は高速製膜のため、②はシリコン膜のイオンダメージ低減のための指針となると考えられる。

① 周波数増、RF パワー増、 SiH_4 流量減で、 SiH_3 フラックスは増加した。

② 周波数増で、エネルギー分布は低エネルギー側にシフトし、入射イオン量は増加した。

(2) ダイオキシソリアルタイム検出技術の開発

近年、ごみ焼却炉からのダイオキシンの大気への放出・汚染が問題となっている。ダイオキシンは極微量であっても毒性を発揮するが、極微量故にその分析方法は非常に煩雑で膨大な時間を要し、直ちに結果が得られない問題がある（ダイオキシン分析の場合、通常数週間を要する）。そのため、迅速・リアルタイム分析技術の開発が望まれている。本研究では、ごみ焼却炉から排出されるダイオキシン前駆体のリアルタイム検出技術の開発を行った。

イオン化方法には、真空紫外光（VUV）を用いた。VUV 光には、水素の Lyman α を用い、その光子エネルギーは 10.2eV と、前駆体のイオン化ポテンシャルよりわずかに大きい程度であるため、解離を殆ど起こすことなく効率の良いイオン化が可能となった。また、ごみ焼却炉の排ガス中に存在する前駆体は極微量であり、同時に様々な夾雑物も存在するため、イオントラップによるイオン濃縮・不純物除去技術を開発した。これらイオン化技術、高感度化技術と飛行時間型質量分析装置を組み合わせることで、ダイオキシン前駆体検知下限は 10pptv（検知時間 18 秒）を実現した。

(3) 爆発物検出技術の開発

駅改札器内に設置が可能なコンパクトタイプの爆発物検出装置を検討した。テロリストが爆弾を作成する際に爆薬が手に付着するはずである。指紋に入り込んだ爆薬粉は洗浄する程度では簡単に除去することが難しく、テロリストが切符に触れた際には爆薬粉末が切符にも付着する可能性が高い。そこで、駅自動改札機内に設置した検出器で改札機を通過する切符に付着した爆薬の蒸気を検出することで、爆発物の駅構内への持込みを防止するシステムを開発することとした。本装置は(2)にてダイオキシン計測装置として開発済みの VUV-SPI-TOFMS を応用した。

爆発物を迅速に VUV-SPI-TOFMS に導入するために、サンプリング方法として差動排気を用いることにより、爆発物蒸気を迅速に VUV-SPI-TOFMS に導入し、9種類の爆発物について1秒以内の検知を確認した。また、TOFMS にコンパクトかつ高分解能なマルチターン型 TOFMS を適用することにより、装置を駅改札機の幅 300mm に収まる大きさに小型化した(装置本体寸法:幅 300mm×長さ 1750mm×高さ 1000mm)。

論文審査結果の要旨

本学位請求論文は、高感度リアルタイム質量分析技術について持続可能な社会実現のために必須な①薄膜シリコン太陽電池の開発、②環境汚染の防御、③安全・安心の確保の分野を対象に開発研究した成果を述べたものである。

第1章では本研究の位置付けについて述べている。

第2章では太陽電池製膜プラズマ中のラジカル計測について述べ、微結晶 Si 薄膜の製膜過程で重要な①プラズマ中、②プラズマ-基板間、の現象把握について、基板表面に入射するラジカルフラックス計測並びに入射イオンのエネルギー分布に及ぼす影響を検討し、Ar および H₂ プラズマでプラズマプロセスモニタによるイオンの入射エネルギー分布の計測できること、入射エネルギー分布の各種条件依存性(周波数、RF パワー、チャンパー圧力、電極間隔)はプローブ計測値とよく一致し、正しく計測できること、さらに、SiH₄/H₂ プラズマでは、出現質量分析によるシランプラズマでの SiH₃ ラジカルフラックス、SiH₃⁺、H₃⁺の入射エネルギー分布計測により、周波数増、RF パワー増、SiH₄ 流量減で、SiH₃ フラックスが増加する条件があることを明らかにしている。これらの研究成果は以下の質量分析技術の応用研究の基盤となるものである。

第3章ではダイオキシソリアルタイム検出技術の開発について述べている。ごみ焼却炉からのダイオキシソの大気への放出・汚染問題では、ダイオキシソが極微量故にその分析方法は非常に煩雑で膨大な時間を要しており、迅速・リアルタイム分析技術の開発が望まれている。本研究ではごみ焼却炉から排出されるダイオキシソ濃度と相関の良いダイオキシソ前駆体のリアルタイム検出技術開発を行っている。イオン化方法には、真空紫外光(水素の Lyman α)を用い、その光子エネルギーは 10.2eV と、前駆体のイオン化ポテンシャルよりわずかに大きい程度であるため、解離を殆ど起こすことなく効率の良いイオン化が可能であるが、ごみ焼却炉の排ガス中に極微量存在する前駆体や、様々な夾雑物が存在するため、イオントラップによるイオン濃縮・不純物除去技術を検討し、さらに飛行時間型質量分析計(TOFMS)で高分解能分析をし、ダイオキシソ前駆体検出下限 10pptv(検知時間 18 秒)レベルの計測を可能にしている。またごみ焼却炉から排出されるダイオキシソの常時監視システムへ適用し、実用化の可能性を示している。この計測システムは燃焼とダイオキシソ発生メカニズムの関係を明らかにする有効なツールであるという点で学術的価値があり、高く評価できる。

第4章では爆発物検出技術の開発について述べている。テロリストは爆弾を作成する際に爆薬を手が付着させており、いったん指紋に入り込んだ爆薬粉は洗浄する程度では簡単に除去することが難しく、テロリストが切符に触れた際には爆薬粉末が切符にも付着する可能性が高い。駅自動改札機内に検出器を設置して改札機を通過する切符に付着した爆薬の蒸気を検出することで、爆発物の駅構内への持込みを防止するシステムの開発に取り組んでいる。爆発物検出に用いた装置は前項にて開発済みの TOFMS をベースとしている。検出時間の短縮については、独自のサンプリング方法を開発し、9種類の爆発物について1秒以内の検知を可能としている。また同時に、T コンパクトかつ高分解能なマルチターン型 TOFMS を適用することにより、装置を駅改札機の幅 300mm に収まるよう小型化している。

以上、本論文は高感度リアルタイム質量分析技術の学術的進歩をもたらすとともに、環境や安全安心の分野への応用を可能にした意義は高く、学位論文として高く評価できる。

最終試験結果の要旨

(1) 公表論文

本審査委員会は、論文草稿およびその基礎となる査読付論文(出版済み1編および出版決定済み1編)及び参考論文として学術雑誌に既発表の2報を慎重に検討した結果、提出された学位請求草稿は完成された内容を有していると認め、本審査に合格と判定した。

(2) 修得単位

指定された単位を取得していることを確認した。

(3) 公聴会

平成24年2月6日に公聴会を開催して審査し、本審査委員会にて最終試験に合格と判断した。