

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 19 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13279

研究課題名(和文) ナノ細孔薄膜を用いて形成するナノバブルの構造と機能

研究課題名(英文) Structure and function of nano-bubbles formed by a thinfilm with nano-scaled through holes

研究代表者

庭野 道夫 (Niwano, Michio)

東北大学・電気通信研究所・教授

研究者番号：20134075

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：規則的なナノ細孔を有する多孔質アルミナ薄膜を通して高圧ガスを溶液内に噴射することでナノバブル(NB)を発生させる新規手法を提案し、生成したNBの粒径分布と、NBによる有機物洗浄効果を調べた。NBの粒径は50-150nmであり、内包ガスの種類によって粒径が異なることが分かった。有機膜で被覆されたSi基板表面を、NBを含む純水中に浸漬させた結果、基板表面の有機物の減少が観察され、また表面に1ミクロ以下の径の円形膜剥離痕が観察された。円形痕からは炭素元素が検出されず、NBによる有機薄膜除去の効果が確かめられた。

研究成果の概要(英文)：We have proposed a simple method of generating nano-bubbles (NBs) by a porous alumina film with ordered nano-scaled holes. We have investigated the size distribution of NBs generated by our proposed method using the nano tracking analysis (NTA) and the semiconductor surface cleaning effect of NBs using infrared absorption spectroscopy in the multiple internal reflection geometry (MIR-IRAS) and a scanning electron microscope (SEM). We found that the diameter of the NBs is in the range of 50-150 nm and depends on the kind of the gas in NBs. When a Si surface covered with an organic film was exposed to NBs in water, absorption bands originated from the film significantly decreased their absorption intensities. In addition, SEM images showed that after exposure to NBs, there appeared a number of circular traces where no carbon contaminations were observed. These observation clearly indicate the surface cleaning effect of NBs.

研究分野：ナノエレクトロニクス

キーワード：ナノバブル ポーラスアルミナ 洗浄効果 粒径分布

1. 研究開始当初の背景

金属を陽極酸化して作られる酸化皮膜は、その耐久性の高さから、一般的には金属製品の表面保護膜として利用されている。この酸化膜は、作製条件を適当に制御すると、規則的に配列したナノメートルサイズの細孔を有することが知られている(図1参照)。

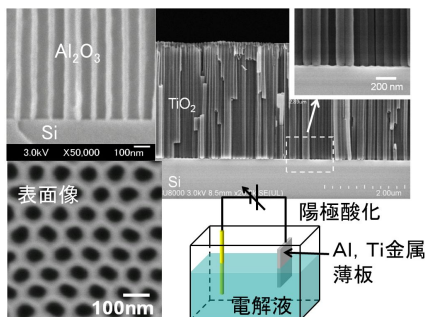


図1：陽極酸化法による金属酸化物ナノポーラス構造の作製。

申請者らは、この酸化物細孔薄膜に気圧をかけることでナノバブルと呼ばれる超微小気泡を発生できる、簡便で制御性の高い新奇な手法を提案している(図2参照)。ナノバブルとは、 $1\mu\text{m}$ 以下の微小な気泡のことで、長寿命であることや内包するエネルギーが大きいことなど、通常ミクロンサイズ以上の気泡とは大きく異なる特性・機能を持つと考えられている。現在、マイクロバブルについては、酸素あるいはオゾンを含めることにより、養殖、水処理、土壌浄化などの環境分野の他、多くの分野で用途開発が進んでいる。しかし、ナノバブル科学は未踏領域であり、泡サイズや発生量の制御法はもとより、ナノバブルの基本特性や機能については、未解明の課題が多々あるのが現状である。

2. 研究の目的

本研究では、申請者らが培ってきた固体表面・界面制御・計測技術を活用し、以下の点を明らかにすることを目的とした。

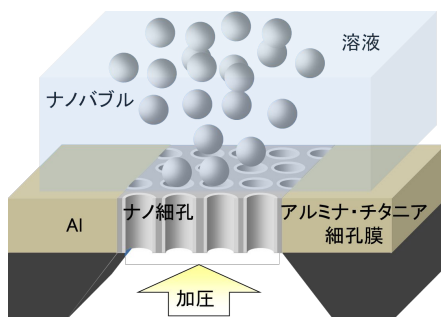


図2：ナノバブル発生方法。

(1) 陽極酸化法を用いて細孔口径が均一なアルミナ及び酸化チタン細孔薄膜を形成し、細孔内壁表面の表面状態、細孔径などの制御パラメーターと、発生するナノバブル量や発生速度の関係を観測し、ナノバブル発生メカニズムを明らかにする。

(2) バブル内包ガス種やバブル溶液の種類を変え、ナノバブルの気液界面構造やバブル間相互作用(融合や解離)などのナノバブルの基本特性を、固液界面反応の解析で威力を発揮する多重内部反射赤外吸収分光法(MIR-IRAS)を用いて明らかにする。

(3) さらに、ナノバブルと表面修飾した半導体表面や細胞表面との相互作用をMIR-IRASや各種顕微鏡法を用いて解明する。

以上により、ナノバブルの発生機構と基本特性・機能が解明されれば、半導体製造プロセスや医療の現場における新たなナノバブル活用が見出され、学術的には、ナノ空間の化学反応やナノ空間中の分子集合状態解明など、ナノテクノロジー・サイエンスの分野に新たな地平が開けると期待される。

3. 研究の方法

本研究では、申請者らのもつ半導体ナノテクノロジー、ナノテクノロジー、分析化学、細胞工学の知識・経験・技術に基づき、初年度は、陽極酸化法で形成したナノ細孔薄膜を用いたナノバブル発生手法を開発し、細孔構造とナノバブルの口径・発生量などとの関係などナノバブルの基本特性の解明に注力する。併せてナノバブルの気液界面構造やナノバブルの特異な化学反応過程を、申請者が長年培ってきた多重内部反射赤外吸収分光法を用いて系統的に解明し、次年度は、初年の研究成果に基づいて、ナノバブルを用いた半導体表面汚染物洗浄効果、細胞培養効果などを検証し、ナノバブルの今後の応用法についての開発指針を策定して研究の締めくくりとする。ナノバブルの発生手法の開発は庭野が主に担当し、後半の応用研究は庭野(半導体関係応用)と平野(細胞関係応用)が担当する。

4. 研究成果

ナノバブル(NB)は気泡サイズが $1\mu\text{m}$ 以下の残留性を持った微小気泡であり、近年、洗浄技術や医療分野など多方面において応用が期待されている。しかしこれまでに提案された方式ではNBの生成に高価な装置が必要であり、これがNBの普及を妨げていた。

そこで本研究では、規則的なナノ細孔を有する多孔質アルミナ薄膜を通して高压ガスを溶液内に噴射することでNBを発生させる新規手法を提案した。

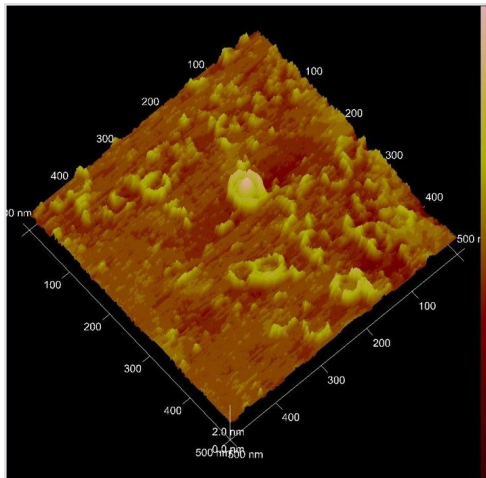


図3: Si 表面に吸着した二酸化炭素ガス内包ナノバブルの吸着痕跡のAFM像。痕跡の口径は50nm程度である。

本研究の準備段階の研究において、疎水性膜を成膜した基板にNBを噴射すると、NB生成に使用した多孔質アルミナフィルタの孔径と同程度の大きさの円形痕が原子間力顕微鏡で観察されること(図3参照)、導入ガスに由来する吸収ピークが多重内部反射型赤外分光法で検出されること、が確認できており、これらの結果から基板表面にNBが存在することが示唆されていた。しかし、この方法で生成したNBが溶液中においてどのように存在するのかが明らかにできていなかった。さらに、上述の結果を再確認する必要があった。

そこで本研究では、生成したNBの粒径分布を、電気抵抗ナノパルス法とナノ粒子ブラウン運動追跡法を用いて解析した。また、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた表面観察とエネルギー分散型X線分光法(EDX)による元素分析を用いて、NBによる有機物洗浄効果を調べた。

(1) ナノバブルの粒径分布

まず電気抵抗ナノパルス法を用いて水の中の窒素ガス内包NBの粒径分布を測定した結果、約160nmと約360nmを中心とする2つのピークを持つ分布が観測されたが、計測不能の場合が多々あった。その原因を調べた結果、NBはプラスチック薄膜に吸着し易く、

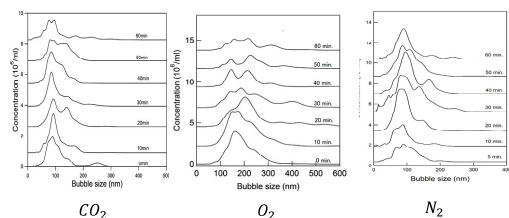


図4: 3種類のガスを内包したナノバブルの粒径分布。ナノ粒子ブラウン運動追跡法で計測。

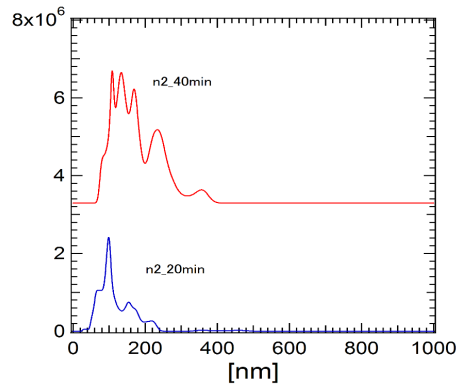


図5: 窒素ガスを内包したナノバブルの粒径分布と発泡時間の関係。発泡時間が長くなると粒径が大きくなる。

電気抵抗ナノパルス法で用いるプラスチックフィルムに設けた貫通細孔の周りに吸着して細孔を塞いでしまう事が分かった。そこで次に、ナノ粒子軌跡解析法を用いて計測した結果、再現性良く粒径分布が計測できた。図4の結果は、3種類の内包ガスのNBの粒径分布の計測結果であり、粒径はガス種によって異なるが、50~150nmの粒径であり、多孔質フィルタの孔径(約150nm)とほぼ同じ大きさであり、フィルタの1つの細孔から生成された気泡であることが確かめられた。また、3種類の内包ガスのうちCO₂の場合が最も粒径が小さくその大きさは100nm以下であり、図3に示したAFMの観察結果と一致した。CO₂は水に対する溶解度が大きく、そのために粒径が小さくなったと考えられる。

発泡時間を長くした時の粒径分布の変化を計測した結果を図5に示す。発泡時間が長くなると、粒径が大きくなることが図から分かる。また、図5の上段の分布図を見ると微細構造が現れており、ナノバブル径が量子化されていることが分かる。単純な計算から、

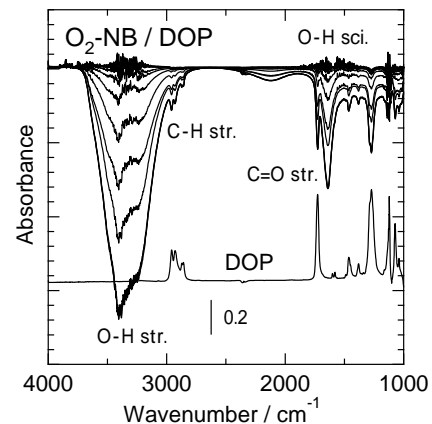


図6: 酸素内包ナノバブルを有機物(DOP)吸着Si表面に曝露したときの赤外吸収スペクトルの時間変化。DOP由来の吸収ピークが曝露時間と共に減少している。

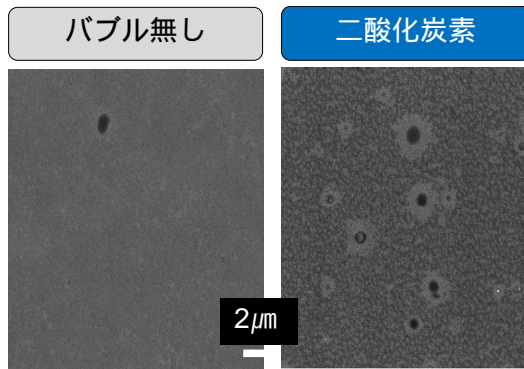


図7：二酸化炭素内包ナノバブルを有機物（P F O T S）吸着 Si 表面に曝露したときのSEM像。バブルが吸着した箇所の有機膜が剥離している。

これらのピークは、バブル径が2倍、4倍、8倍と倍々に大きくなったNBに拠るものであることが示唆され、ナノバブルの径が大きくなるメカニズムを解明する上で極めて重要なデータであるといえる。現在、この結果を基に水中でのナノバブルの挙動（会合・融合機構など）解明の研究を継続中である。

(2) ナノバブルの有機物洗浄効果

有機膜で被覆されたシリコン基板を、二酸化炭素NBを含む純水中に浸漬させ、浸漬後の表面を調べた。赤外吸収分光測定により基板表面の有機物の減少が観察され（図6）、またSEM観察により表面にミクロンサイズの円形のパターンが多数観察された（図7）。EDXによる元素分析した結果、円形パターンの中心部からは有機膜に由来の炭素元素が検出されたが、円形パターンのほぼ全域からは炭素元素が検出されなかった。このことは、NBが一度表面に吸着した後に、NB下にある有機薄膜を巻き込みながら中心に向かって縮小することで、有機物を除去していくと解釈される。この結果はナノバブルの有機物除去のメカニズムを解明する上で極めて有用な知見と言える。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計2件）

Ayumi Hirano-Iwata, Ryosuke Matsumura, Teng Ma, Yasuo Kimura, Michio Niwano, and Kazuo Nishikawa, "Interaction of plasma-generated water cluster ions with chemically-modified Si surfaces investigated by infrared absorption spectroscopy," AIP Advances, 査読有, 6巻, 35017, 2016年, 35017

齋藤栄幸, 馬騰, 山本英明, 平野愛弓, 庭野道夫, 「赤外分光法によるナノバブルの表面洗浄効果のその場観察」、電子情報通信学会技術研究報告、査読無、115-5巻、2015年、47-52.

〔学会発表〕（計3件）

Natsuki Yamada, H. Saito, Teng Ma, Hideaki Yamamoto, Kenichi Ishibashi, Ayumi Hirano-Iwata, and Michio Niwano, Study on Basic Characteristics of Nano-Bubbles Generated by Porous Alumina Thin Film, 7th International Workshop on Nanostructures & Nanoelectronics(国際学会)、2016年03月02日、Laboratory for Nanoelectronics and Spintronics, Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University(宮城県仙台市)

山田夏輝、齋藤栄幸、馬騰、山本英明、平野愛弓、石橋健一、宮澤誠、坂本仁志、庭野道夫、「アルミナ多孔質薄膜を用いたナノバブル発生」、第35回表面科学学術講演会、2015年12月02日、つくば国際会議場(茨城県つくば市)

庭野道夫、表面を裏から見る - 多重内部反射型赤外分光法 -、第35回表面科学学術講演会(招待講演)、2015年12月02日、つくば国際会議場(茨城県つくば市)

〔産業財産権〕

出願状況（計1件）

名称：ナノバブル洗浄装置及びナノバブル洗浄方法

発明者：庭野道夫、坂本仁志

権利者：株式会社半一

種類：特許

番号：特願2015-166166

出願年月日：2015年08月25日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

庭野 道夫 (NIWANO MICHIO)

東北大学・電気通信研究所・教授

研究者番号：20134075

(2) 研究分担者

平野 愛弓 (HIRANO AYUMI)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・教授

研究者番号：80339241